

ДЛИННОПЕРИОДНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Ю. Р. Забродский, К. А. Катрунов, В. М. Кошкин

Одним из интересных явлений, наблюдаемых в интеркалированных соединениях сложных кристаллов, является длиннопериодное упорядочение внедренных атомов и молекул, как в плоскости слоев кристалла-хозяина [1-3], так и в перпендикулярном направлении [1, 4, 5]. Несмотря на значительное количество экспериментальных работ, ясное понимание причин этого явления до настоящего времени отсутствует. Первый шаг в теоретическом исследовании фазовой диаграммы системы хозяин-интеркалянт сделан Шафраном [5]. Области существования упорядоченных фаз в [5] очень малы как по температуре, так и по концентрации. Это является следствием того, что в использованном в [5] гамильтониане не учитываются члены, отвечающие за образование связей между матрицей и интеркалянтом, которые определяют не только сам факт интеркаляции, но и, как показано ниже, существенно сказываются в термодинамике упорядочения.

Рассмотрим одномерную изинговскую модель интеркалированного соединения с гамильтонианом

$$H = \sum_i (E(q_i) - \mu) \sigma_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ij} \sigma_i \sigma_j q_i q_j, \quad (1)$$

где i — номер слоя; $\sigma_i \in [0, 1]$ — числа заполнения слоев; μ — химический потенциал; $E(q_i)$ — энергия взаимодействия интеркалянта со слоем решетки-хозяина, связанного с переносом доли заряда $q_i \in (0, 1)$ от внедренного атома или молекулы к слою, которое в приближении ЛКАО (см., например, [6]) может быть представлено в виде

$$E(q) = E_1 q + E_2 \sqrt{q - q^2},$$

где $E_1 < 0$. Отметим, что именно благодаря выигрышу в энергии системы ($E(q) < 0$) при образовании химической связи интеркалянт—слой решетки-хозяина и осуществляется явление интеркалирования. Последний член в (1) учитывает электростатическое взаимодействие диполей, образовавшихся вследствие указанного выше переноса заряда

$$V_{ij} = \frac{2e^2}{a\epsilon} \left[\frac{1}{R(i-j)} - \frac{1}{R(i-j) + \Delta} \right],$$

где e — заряд электрона, ϵ — диэлектрическая проницаемость, a — межатомное расстояние, а $\Delta = \delta/a$ (δ — расстояние между максимумами плотности заряда на решетке и на интеркалянте).

Основным отличием (1) от гамильтониана, использованного в [5], является учет зависимости перенесенных зарядов q_i от чисел заполнения σ_i . В [5] предполагалось, что $q_i = \text{const}$, а следовательно, $E(q_i) = \text{const}$ и может быть включено в μ . Между тем q_i определяется из минимума свободной энергии системы и является константой только для изолированной молекулы интеркалянта в матрице. В интеркалированном соединении плотность таких молекул значительна, пренебречь вкладом их взаимодействия V_{ij} в энергию системы нельзя.

Таким образом, задача об отыскании термодинамически равновесного состояния системы (1) в приближении самосогласованного поля сводится к нахождению решения системы уравнений

$$\left. \begin{aligned} \sigma_i^{-1} &= \exp \left[\beta \left((E(q_i) - \mu) + \sum_j V_{ij} \sigma_j q_j \right) \right] + 1, \\ q_i &= \frac{\int_0^1 q \exp[-\beta H_i] dq}{\int_0^1 \exp[-\beta H_i] dq}, \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

где $\beta = 1/kT$, $H_i = (E(q) - \mu) \sigma_i + q \sum_j V_{ij} \sigma_j q_j$.

Решение (2) искалось с помощью ЭВМ на множестве периодических функций с периодами $n=1, 2, 3, 4, 6$, т. е. с циклическими граничными условиями

$$R(i-j) = \begin{cases} |i-j| & \text{при } |i-j| \leq 6, \\ 12 - |i-j| & \text{при } |i-j| \geq 6, \end{cases}$$

где $i, j \in [1, 12]$.

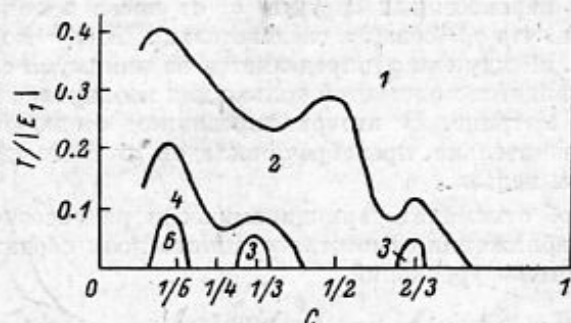
Из второго уравнения системы (2) видно, что с ростом концентрации интеркалянта (т. е. с ростом чисел заполнения σ) доля перенесенного заряда q должна уменьшаться. Численное решение системы (2) подтверждает этот вывод. Подтверждением этого вывода может служить и интереснейший структурный результат [7], где показано, что при высокой концентрации интеркалянта в слое перенос заряда к матрице становится равным нулю. Вообще говоря, этот результат можно рассматривать как некую аналогию явления, наблюдаемого в некоторых других ковалентных матрицах с рыхлой кристаллической структурой, когда атомы примесей, локализуясь в структурных пустотах, остаются в неконизированном, атомарном состоянии и не вступают в связь с атомами матрицы [8].

Несомненно, аналогичное уменьшение перенесенного заряда имеет место и при хемосорбции при достаточно высокой концентрации адатомов.

Фазовая диаграмма, полученная при решении (2), представлена на рисунке. Отметим, что несмотря на то что для ограничения объема вычислений на ЭВМ была рассчитана одномерная модель, гамильтониан (1) содержит все основные члены, ответственные за создание длиннопериодной сверхрешетки в интеркалированном соединении. Таким образом, результаты, полученные для этой модели, должны качественно сохраниться и

для систем более высокой размерности. Из рисунка видно, что фазы с длиннопериодным упорядочением занимают значительную часть и температурного, и концентрационного интервалов в отличие от диаграммы [5]. Следует отметить, что характер перехода между фазами с кратными периодами ($n=1, 2, 4$) и фазами с некратными периодами ($n=4, 6$) различен. Если переход от фазы с $n=4$ в фазу с $n=2$ происходит путем увеличения c в ранее не занятой позиции, равноотстоящей от двух занятых, и наступает при $\sigma_{4k} = \sigma_{4k+2}$, то переход из фазы с $n=6$ в фазу с $n=4$ происходит не с увеличением коррелятора $\langle \sigma_{4k} \sigma_{4k+2} \rangle$, а через полностью неупорядоченное состояние.

Таким образом, как следует из приведенных выше результатов и их сопоставления с результатами [5], ясно, что длиннопериодное упорядоче-



Схематическая фазовая диаграмма системы хозин-интеркалянт.

c — отношение числа молекул интеркалянта к общему числу узлов, T — температура, E_1 — значение энергии (см. формулу (1)), цифры 6, 4, 3, 2, 1 — области фаз с соответствующим периодом сверхрешетки 6a, 4a и т. д.

ние интеркалянта в интеркаляционных соединениях осуществляется благодаря взаимодействию интеркалянтов, приводящему к зависимости перенесенного заряда от расстояния между ними.

В [3] было показано, что в системе TaS_2 —Li существует несколько интеркаляционных соединений с различной стехиометрией, отвечающей различным типам упорядочения в межслоевом промежутке.

Проведенное здесь рассмотрение с учетом чисто кулоновского взаимодействия интеркалянтов, применимое, естественно, только к полупроводникам и диэлектрикам, дает, однако, возможность изучить практически все мыслимые структурные и термодинамические свойства интеркаляционных соединений. В этом рассмотрении принципиально возможен и самосогласованный учет искажений структуры самого слоя при интеркаливании. При очень высоких концентрациях в слое может быть учтена также возможность образования ковалентных связей между атомами или молекулами интеркалянта, что соответствует результату [7], описанному выше.

Наличие длиннопериодных сверхрешеток приводит к появлению квантового размерного эффекта и образованию минизонного спектра электронов, что продемонстрировано в [9] на примере интеркалированного кристалла PbJ_2 .

Л и т е р а т у р а

- [1] В. М. Кошкин. Изв. АН ЛатвССР, № 6, серия физ. и техн. наук, 90, 1981.
- [2] В. М. Кошкин, Ю. Р. Забродский, В. В. Куколь, А. П. Мильнер, К. А. Катрунов. ФТТ, 19, 1608, 1977.
- [3] А. Н. Томпсон. Phys. Rev. Lett., 40, 1511, 1978.
- [4] М. Е. Вольпин, Ю. Н. Новиков, Ю. Т. Струкчков, В. А. Семион. Изв. АН СССР, сер. физ., 11, 2609, 1970.
- [5] S. A. Safran. Phys. Rev. Lett., 44, 937, 1980.
- [6] Ч. Коулсон. Валентность. М., Мир, 1965.
- [7] F. J. Di Salvo, Jr., E. W. Hull, L. H. Schwartz. J. Chem. Phys., 59, 1922, 1973.
- [8] В. М. Кошкин, Л. В. Атрощенко, Ю. А. Фрейман. ДАН СССР, 183, 83, 1968; В. М. Кошкин, Е. Е. Овечкина, В. П. Романов. ЖЭТФ, 69, 2218, 1975.
- [9] В. М. Кошкин, К. А. Катрунов. Письма ЖЭТФ, 29, 205, 1979.

Харьковский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило в Редакцию
26 октября 1982 г.