

Чернівецьке відділення Інституту проблем матеріалознавства НАН України, Чернівці

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ УТВОРЕННЯ СТРУКТУР В ІНТЕРКАЛЬОВАНИХ ШАРУВАТИХ КРИСТАЛАХ

Проведено аналіз можливості утворення впорядкованих станів різного типу в інтеркальованих шаруватих кристалах при низьких температурах. Показано, що при достатньо слабкому потенціалі рельєфу енергетично вигідним є утворення несумісних з основною граткою трикутних двовимірних структур інтеркальованих іонів. Проаналізовано також можливість утворення подвійних структур різного типу.

We perform an analysis of the possibility of formation of ordered states in intercalated layered crystals at low temperatures. It is shown that in the case of sufficiently weak potential relief, the creation of incommensurate two-dimensional triangular structures of the intercalated ions is energetically favorable. We also analyze a possibility of creation of double structures of different kinds.

Комп'ютерне моделювання процесів в інтеркальованих шаруватих кристалах допомагає оптимізувати параметри матеріалів для їх використання в джерелах живлення високої ємності [1-3].

Важливим елементом моделювання процесу інтеркаляції є врахування можливості утворення впорядкованих структур та фазових переходів, що супроводжують процеси утворення структур. Експериментальні і теоретичні дослідження [4-8] показали, що існують різні можливості упорядкування – утворення двовимірних структур в окремому ізольованому шарі, структур типу надграток з альтернативними шарами інтеркалянту, а також структур з заміщенням аніонів в основній гратці на атоми інтеркальованих елементів. З точки зору технічного використання матеріалів, в яких відбуваються такі перетворення, це, як правило, приводить до суттєвого погіршення їх робочих параметрів. Тому слід шукати можливості уникнення утворення структур.

В даній роботі приведено результати комп'ютерного моделювання утворення двовимірних структур в окремому шарі та в подвійних структурах з двома зв'язаними шарами.

Спочатку ми розглядаємо один окремий шар інтеркальованих атомів, які заповнюють ван-дер-ваальсівську щілину. В більшості випадків, наприклад для атомів літію в дихалькогенідах перехідних металів, відбувається іонізація інтеркальованих атомів. Атоми основного кристалу, що оточують ван-дер-ваальсівську щілину з двох боків, утворюють потенціальний рельєф, в якому руха-

ються інтеркальовані іони. Суттєвим є те, що потенціальний рельєф не може повністю локалізувати іони – їх рухливість залишається досить високою навіть при температурах порядку кімнатної. З іншого боку, кулонівська взаємодія між інтеркальованими іонами завжди є сильною, що пов'язано з відносно невисоким рівнем її екранування.

Такі якісні міркування і проведені оцінки є основою прийнятої нами моделі для опису шару інтеркалянту.

Аналіз можливості утворення певної структури базується на розрахунку її повної енергії та порівнянні з енергіями інших структур та повністю неупорядкованого стану.

Розглянемо заповнення щілини іонами певної середньої густини N_0 . В результаті кулонівського відштовхування енергетично вигідним є зміщення всіх інтеркальованих іонів на максимально можливу відстань, що виключає утворення повністю неупорядкованого стану при низьких температурах. В найпростішому випадку може утворитись двовимірна квадратна гратка з параметром гратки a , що визначається середньою концентрацією іонів, $a=(2N_0)^{-1/2}$. Слід відзначити, що квадратна гратка ніяк не може бути узгодженою з потенціалом рельєфу для кристалу гексагональної симетрії, але її стабільність визначається кулонівськими силами відштовхування.

При можливому утворенні трикутної гратки з параметром гратки b умова незмінної середньої

густини приводить до такого співвідношення між параметрами квадратної і трикутної ґраток: $b = 2a/3^{1/4} \approx 1,52a$. Отже, при однаковій середній концентрації відстань між найближчими сусідами збільшується для трикутної ґратки у порівнянні з квадратною (що зменшує енергію взаємодії іонів), але кількість сусідів при цьому відповідно зростає – для найближчих сусідів від 4 до 6, тобто у 1,5 рази. Безумовно, при не дуже сильному екрануванні важливу роль починають відігравати також взаємодії в межах великої кількості координаційних сфер, але включення в розгляд кожної наступної сфери сприяє вигідності упорядкування в трикутній ґратці. Наприклад, для другої координаційної сфери кількість включених атомів у трикутній ґратці зростає також у 1,5 рази, але відстань відповідно зростає приблизно в 1,86 рази.

При довільній концентрації іонів інтеркалянту узгодженість трикутної ґратки з рельєфом відсутня, але при певних значеннях концентрацій

$$N_n = N_{\max} / n^2,$$

де $N_{\max} = 2/\sqrt{3} b_0^2$, b_0 – параметр ґратки рельєфу, $n \in \mathbb{Z}$, така узгодженість має місце.

Отже, загальні якісні міркування показують, що основну роль повинно відігравати структурне упорядкування іонів інтеркалянту в несумісній з потенціалом рельєфу трикутній ґратці. При цьому основним конкурентом є утворення сумісної з рельєфом трикутної ґратки, яке супроводжується відповідною зміною середньої концентрації іонів інтеркалянту в окремому шарі. Надлишок іонів при цьому може переходити у сусідні шари.

Принципову роль при розрахунках повної енергії окремих станів відіграє енергія взаємодії інтеркальованих іонів. Ми провели розрахунок взаємодії, виходячи з моделі суттєво неоднорідного розподілу концентрації вільних носіїв у межах двовимірних провідних шарів [9]. При такому розподілі кулонівський потенціал взаємодії іонів інтеркалянту екранується перерозподілом носіїв у двовимірному електронному газі.

Розглянемо два іони всередині окремої ван-дер-ваальсівської щілини на певній відстані r . Між цими іонами діють сили кулонівської взаємодії. Екранування потенціалу пов'язано із збудженням електрон-діркових пар в електронному газі, що локалізований у провідних шарах [10, 11]. Тому для обчислення ефективної взаємодії заряджених іонів необхідно також розглядати повну ефективну взаємодію заряджених пар іон-електрон та електрон-електрон.

Введемо позначення $v_0(q, d)$ для Фур'є-компоненти перетворення по двовимірній координаті r неекранованого потенціалу кулонівської взаємодії двох зарядів, що знаходяться на певній відстані r вздовж шару та на відстані d впоперек шарів,

$$v_0(q, d) = \int d^2x \exp(-i\vec{q}\cdot\vec{x}) \frac{e^2}{\epsilon_0 \sqrt{x^2 + d^2}}, \quad (1)$$

де ϵ_0 – середня статична діелектрична проникливість. У наближенні хаотичних фаз [12] повна взаємодія включає поляризаційний оператор двовимірної електронної підсистеми $\Pi(\vec{q})$.

Опускаючи для скорочення формул імпульс q в аргументах функцій, після всіх розрахунків ми знайшли потенціал повної екранованої взаємодії двох іонів у ван-дер-ваальсівській щілині у такому вигляді:

$$V_i = \frac{v_0 - 2\Pi A + \Pi^2 B}{(1 - v_0 \Pi)^2 - v_0^2 (2d) \Pi^2},$$

$$A = v_0^2 - v_0^2(d),$$

$$B = v_0^3 - v_0 v_0^2(2d) - 2v_0 v_0^2(d) + 2v_0^2(d) v_0(2d),$$

де $v_0 \equiv v_0(\vec{q}, 0)$, $v_0(d) \equiv v_0(\vec{q}, d)$, $\Pi \equiv \Pi(\vec{q})$.

Поляризаційний оператор у статичному наближенні $\Pi(\vec{q}) = \text{const} = -v$, де $v = m^* / \pi \hbar^2$ – густина електронних станів для двовимірних електронів. Розрахунок неекранованого потенціалу згідно формули (1) дає

$$v_0(q, d) = \frac{2\pi e^2}{\epsilon_0 q} e^{-dq}. \quad (3)$$

Тоді повна ефективна взаємодія іонів приймає вигляд:

$$V_i = \frac{2\pi e^2 (\kappa + q)^2 + \kappa e^{-2dq} (\kappa e^{-2dq} - 2q - 2\kappa)}{\epsilon_0 q (\kappa + q)^2 - \kappa^2 e^{-4dq}}, \quad (4)$$

де $\kappa = 2\pi e^2 v / \epsilon_0 = 2/a_B^*$, $a_B^* = \epsilon_0 \hbar^2 / m^* e^2$ – ефективний радіус Бора. Оцінка величини κ з характерними значеннями ефективної маси $m^* = 0,2m_0$ і діелектричної сталої $\epsilon_0 = 10$ дає $1/\kappa \approx 12 \text{ \AA}$. Для інтеркальованого шаруватого кристалу тоді можна прийняти $d \ll 1/\kappa$. В цьому наближенні екранування відсутнє при $q \gg 1/d$

$$V_i \approx \frac{2\pi e^2}{\epsilon_0 q} (1 - 2e^{-2dq}), \quad (5)$$

в той час як при малих імпульсах $q \ll 1/d$,

$$V_i(q) = \frac{2\pi e^2 d}{\epsilon_0} = \text{const}. \quad (6)$$

Постійна d відіграє роль ефективного радіусу екранування у шаруватому кристалі для іонів інтеркалянту.

За допомогою ефективного потенціалу взаємодії іонів можна розрахувати повну енергію кристалічної ґратки, яка може бути утворена у ван-дер-ваальсівському просторі шаруватого кристалу.

Приведемо тепер результати чисельних розрахунків енергії впорядкованих станів. Розглянемо випадки квадратної і трикутної ґраток. Для екранованої взаємодії повна енергія знаходиться шляхом сумування по всіх вузлах ґратки.

Розглянемо іон у положенні (x_0, y_0) в квадратній ґратці. Енергія взаємодії в розрахунку на один іон дорівнює

$$E_{\text{KB}} = 2 \sum_{i=1}^N V(y_i) + 2 \sum_{i=1}^N \left[V(x_i) + 2 \sum_{j=1}^N V\left(\sqrt{x_i^2 + y_j^2}\right) \right] \quad x_i = ia, \quad y_j = ja, \quad (7)$$

де $V(r)$ – екранований потенціал взаємодії. Всі суми збігаються через наявність екранування.

Чисельний розрахунок суми по ґратці показує, що її величина як функція від числа вузлів N при обмеженні в (7) певним шаром x_N швидко виходить на насичення. Фактично достатньою є відстань $x_N \approx 20a$. В результаті ми знайшли, що для квадратної ґратки повна енергія взаємодії в розрахунку на один іон дорівнює $E_{\text{KB}} \approx 0,921$ еВ.

Аналогічним чином обчислюється сума по ґратці для двовимірної трикутної ґратки. У цьому випадку використаємо неортогональні координати вузлів (x_i, y_i) . Тоді знаходимо

$$E_{\text{mp}} = 2 \sum_{i=1}^N V(y_i) + 2 \sum_{i=1}^N \left[V(x_i) + 2 \sum_{j=1}^N V\left(\sqrt{x_i^2 + y_j^2 + 2x_i y_j \cos \alpha}\right) \right], \quad (8)$$

де $\alpha = \pi/3$ для трикутної ґратки. В результаті знаходимо, що енергія трикутної ґратки на один іон дорівнює $E_{\text{mp}} \approx 0,345$ еВ.

В прийнятому наближенні енергетично вигідною є трикутна ґратка, що збігається з вище наведеними якісними оцінками.

Розглянемо тепер дві двовимірні ґратки у сусідніх шарах.

Для квадратної ґратки слід розглядати випадки незміщених підґраток і зміщених на половину періоду a .

У першому випадку енергія взаємодії підґраток в розрахунку на один іон

$$E_{\text{KB},1}^{\text{int}} = 2 \sum_{i=1}^N V(y_i) + 2 \sum_{i=1}^N \left[V(x_i) + 2 \sum_{j=1}^N V\left(\sqrt{4d^2 + x_i^2 + y_j^2}\right) \right], \quad (9)$$

$$x_i = ia, \quad y_j = ja.$$

У другому випадку зміщених підґраток енергія їх взаємодії обчислюється за допомогою

$$E_{\text{KB},2}^{\text{int}} = 4 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N V\left(\sqrt{4d^2 + x_i^2 + y_j^2}\right), \quad (10)$$

$$x_i = (i+1/2)a, \quad y_j = (j+1/2)a.$$

Аналогічним чином розраховуються енергії взаємодії у випадку зміщених і незміщених трикутних підґраток, а також у інших більш складних випадках.

Ми також провели розрахунки для енергії взаємодії двох сусідніх трикутних ґраток, зміщених та незміщених на половину періоду.

Енергія незміщених ґраток є нижчою, що відповідає відштовхуванню іонів: по порядку величини ефективна взаємодія складається з енергії на відстані найближчих сусідів, помноженої на кількість таких сусідів. Остання, в свою чергу, вище для зміщених ґраток.

Отже, як показують проведені дослідження і розрахунки, існує сильна тенденція до впорядкування іонів інтеркалянту в окремих шарах і між шарами. Взаємодія між іонами інтеркалянту сприяє утворенню трикутної ґратки, період якої визначається повним числом інтеркальованих іонів. Взаємодія між іонами у сусідніх шарах сприяє впорядкуванню впоперек шарів, причому незміщені ґратки є більш енергетично вигідними.

Проте реалізація того чи іншого типу впорядкування залежить від переважаючого механізму взаємодії. Насправді, достатньо сильний потенціальний рельєф, в якому рухаються іони, може визначати допустимі типи симетрії ґраток. З іншого боку, повна енергія інтеркальованого шаруватого кристалу включає також деформації ґратки. Якщо переважає деформаційний механізм, виникає впорядкування іншого типу, що не дозволяє великих макроскопічних деформацій – інтеркальовані іони взагалі не заповнюють сусідні шари, а входять, наприклад, через один шар або навіть через декілька, що приводить до виникнення доменних структур [6].

Висловлюю подяку Українському науково-технологічному центру за фінансову підтримку даної роботи через грант №591.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. West K., Jakobsen T., Atlung S. Modeling of porous insertion electrodes with liquid electrolyte // J. Electrochem. Soc. - 1982. - **129**, No.7. - P.1480-1485.
2. Atlung S., Zachau-Christiansen B., West K., Jakobsen T. The composite insertion electrode. Theoretical part. Equilibrium in the insertion compound and linear potential dependence // J. Electrochem. Soc. - 1984. - **131**, No.5. - P.1200-1207.
3. Поляков И.О., Дугаєв В.К., Ковалюк З.Д., Литвинов В.И. Моделирование процесса разряда литиевого источника тока // Электрохимия. - 1997. - **33**, № 1. - С.26-30.
4. Dahn D.C., Haering R.R. Phase mixtures and staging in intercalated Li_xNbSe_2 // Solid State Commun. - 1982. - **44**, No.1. - P.29-32.
5. McKinnon W.R., Dahn J.R. Lithium order-disorder transitions in $2\text{H-Li}_x\text{TaS}_2$ // Solid State Commun. - 1983. - **48**, No.1. - P.43-45.
6. Safran S.A. Stage ordering in intercalation compounds // Solid State Physics. - 1987. - **40**. - P.183-246.
7. Wolwerton C., Zunger A. Cation and vacancy ordering in Li_xCoO_2 // Phys. Rev. B. - 1998. - **57**, No.4. - P.2242-2252.
8. Van der Ven A., Aydinol M.K., Ceder G., Kresse G., Hafner J. First-principles investigation of phase stability in Li_xCoO_2 // Phys. Rev. B. - 1998. - **58**, No.6. - P.2975-2987.
9. Pietronero L., Strassler S. Dispersion relations of the intercalate modes in graphite intercalation compounds // Solid State Commun. - 1979. - **32**, No.12. - P.1337-1339.
10. Hiramoto H., Sekiguchi T., Nakao K.. Screening of Coulomb potential by 2-dimensional band electrons in intercalated layered materials // J. Phys. Soc. Japan. - 1987. - **56**, No.6. - P.2168-2173.
11. Дугаєв В.К., Петров П.П. Диффузия ионов в слоистом кристалле // ФТТ. - 1995. - **37**, № 2. - С.318-323.
12. Dmitriev A.I., Kovalyuk Z.D., Lazorenko V.I., Lashkarev G.V. Two-dimensional character of electron gas in layered InSe crystals // Phys. Status Solidi (b). - 1990. - **162**, No.1. - P.213-225.
13. Gallos L.K., Anagnostopoulos A.N., Argyrakis P. Conduction anisotropy in layered semiconductors // Phys. Rev. B. - 1994. - **50**, No.19. - P.14643-14646.
14. Mahan G.D. Many-particle physics. - New York: Plenum Press, 1981.