

О ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ В НЕКОТОРЫХ ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ГРАФИТА

Г. В. Уймин

Предложена модель, описывающая структурные свойства внедренных в графит атомов металла (случай сильного интеркалирования). Рассмотрены фазовые переходы между упорядоченными фазами. Теоретическое рассмотрение сопоставляется с экспериментальными данными.

Среди большого класса интеркалированных веществ соединения на основе графита характеризуются высокой степенью внутри- и межплоскостного упорядочения. Настоящая работа касается структурных свойств сильно интеркалированного щелочными металлами графита. К этим соединениям относятся C_8K , C_8Cs , C_8Rb , C_6Li . В них между двумя последовательными слоями углерода располагается слой атомов металла. При этом гексагональные плоскости углерода образуют пространственную упаковку типа ААА ..., т.е. эти слои располагаются в точности друг над другом. Атомы внедренного металла размещаются над центрами гексагонов графитового слоя, их упорядоченное состояние в плоскости показано на рис. 1 и рис. 2. Из рисунков видно, что в плоскости существует четыре эквивалентных положения (α , β , γ , δ) подрешетки щелочных атомов для соединений типа C_8K и три для C_6Li . Экспериментально известно¹⁻³, что при комнатной температуре в C_8Rb осуществляется $\alpha\beta\gamma\delta$ последовательность слоев рубидия. Такая же стыковка в низкотемпературной фазе характерна для C_8K . Другая последовательность — типа $\alpha\beta\gamma$ — найдена в C_8Cs . Высокотемпературная фаза C_8Rb ($T \sim 700$ К) соответствует упорядочению $\alpha\beta$. Здесь мы обсудим возможные типы пространственных упаковок слоев металла, а также фазовые переходы между ними.

Плоская структура атомов металла, показанная на рис. 1, описывается четырехкомпонентной моделью Поттса^{4,5}. Межплоскостное взаимодействие обуславливается в основном двумя механизмами. Это электростатическое взаимодействие⁶, а также упругое⁷. Последнее связано с тем, что атомы металла в графитовом сэндвиче создают пару сил с нулевым моментом, направленных по нормали к слоям. Взаимодействие щелочных атомов, образующих регулярные плоские структуры, довольно существенно на расстояниях, не сильно превышающих размер их элементарной ячейки. На больших расстояниях взаимодействие начинает убывать экспоненциально. Существенно, что межплоскостное взаимодействие зависит только от того, одинаковые ли положения занимают слои металла, а потому относится к тому же типу модели Поттса. Так, энергия взаимодействия типа aa отличается от $\alpha\beta$, но последнее одинаково для $\alpha\gamma$, $\beta\delta$, и т.д.

Гамильтониан, описывающий систему щелочных атомов, удобно представить в виде

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1, \quad \mathcal{H}_0 = - \sum_{j, \mathbf{r}, \mathbf{r}'} I_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \Delta(a_j(\mathbf{r}), a_j(\mathbf{r}')), \quad (1)$$

$$\mathcal{H}_1 = \frac{1}{2} \sum_{l \neq 0, j, \mathbf{r}} I_l \Delta(a_j(\mathbf{r}), a_{j+l}(\mathbf{r})),$$

где j нумерует слои, \mathbf{r} — координата узла в плоской подрешетке атомов металла. Первое слагаемое представляет внутриплоскостное притяжение, а второе — межплоскостное отталкивание. Также будем предполагать существование анизотропии, обусловленной слоистой структурой графита: $I_0 \gg I_1, I_2 \dots$. Входящая в гамильтониан (1) переменная Δ связана с бесследовым параметром порядка в четырехкомпонентной модели Поттса:

$$\Delta(a_j(\mathbf{r}), \mu) = \delta(a_j(\mathbf{r}), \mu) - 1/4. \quad (2)$$

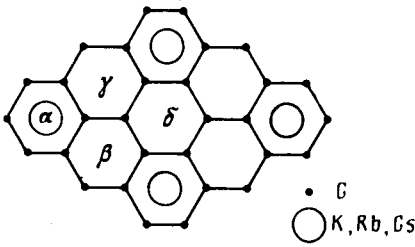


Рис.1

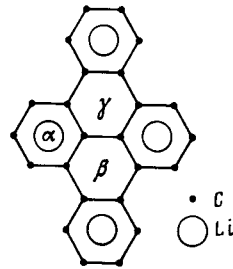


Рис.2

Здесь $a_j(\mathbf{r})$ может принимать одно из четырех значений: $\alpha, \beta, \gamma, \delta$. Следующее соотношение справедливо для параметра порядка:

$$\Delta(\alpha, \beta) = \sum_{\mu} \Delta(\alpha, \mu) \Delta(\beta, \mu). \quad (3)$$

В работе ⁸ было показано на примере анизотропной модели Изинга, что наиболее адекватным методом в такого рода моделях является высокотемпературное разложение по межплоскостному взаимодействию. При этом пространственное упорядочение оказывается функцией таких плоскостных характеристик, как спонтанное упорядочение в слое, неприводимая двумерная восприимчивость и т.д. Этот метод оказывается справедливым не только при высоких T , но во всей температурной шкале за исключением узкой области вблизи температуры перехода отдельного слоя. Реальный параметр разложения будет приведен ниже.

Свободную энергию можно представить в виде ряда по неприводимым средним (они обозначены скобками $\langle \dots \rangle$):

$$F = F_0 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \langle \mathcal{H}_1^n \rangle / T^{n-1} n! \quad (4)$$

Первый порядок этого разложения соответствует приближению самосогласованного поля в гамильтониане \mathcal{H}_1 . Усреднение параметра порядка проводится независимо в каждой плоскости:

$$\overline{\Delta(a_j(\mathbf{r}), \mu)} = \Delta_0(T) (\delta(a_j, \mu) - 1/4). \quad (5)$$

Вклад межплоскостного взаимодействия в свободную энергию при использовании (3) – (5) можно записать так:

$$F_1 = N_p \sum_{p_l \neq 0, j} I_l \Delta_0^2 (\delta(a_j, a_{j+l}) - 1/4) \quad (6)$$

N_p – число узлов в плоской подрешетке атомов металла.

Пусть I_l имеют характер отталкивания ($I_l > 0$). В нулевом приближении все плоскости являются независимыми, и, хотя параметры порядка в них отличны от нуля, их последовательность хаотична. Учет ближайшей связи I_1 приводит к частичному снятию вырождения – становятся запрещены конфигурации типа aa . Взаимодействие I_2 ведет к запрету последовательностей $a\beta a$ и др. Только I_3 снимает вырождение – задание первой тройки, например $a\beta\gamma$, однозначно определяет всю последовательность $a\beta\gamma a\beta\gamma a \dots$ для $I_3 < 0$ и $a\beta\gamma da\beta\gamma da \dots$ для $I_3 > 0$.

Следующие порядки высокотемпературного разложения свободной энергии связаны с учетом термофлуктуационного взаимодействия между плоскостями ⁸. Введем величину, аналогичную неприводимой восприимчивости в модели Изинга:

$$\chi(T) = \frac{1}{3T} \sum_{\mathbf{r}} \langle \Delta(a_j(0), a_j(\mathbf{r})) \rangle. \quad (7)$$

Наше рассмотрение справедливо при выполнении условия $\chi I_1 \ll 1$. Зависимость χ от температуры так же, как в модели Изинга, очень медленная при низких температурах

$\sim \exp(-\text{const}/T)$, и быстро меняющаяся в окрестности температуры двумерного фазового перехода. Эффективные константы взаимодействия I_2, I_3 оказываются зависящими от температуры следующим образом:

$$I_2(T) = I_2 - \chi I_1^2, \quad (8)$$

$$I_3(T) = I_3 - 2\chi I_1 I_2 + \chi^2 I_1^3. \quad (9)$$

Считая, что $I_1 \gg I_2 \gg I_3$ мы можем различить возможности, иллюстрируемые рис.3. На нем показана фазовая диаграмма рассматриваемой модели и приведены "траектории" эффективных констант (8) – (9). Одной паре начальных значений I_2, I_3 соответствует последовательность фазовых превращений типа $\alpha\beta\gamma\delta \rightarrow \alpha\beta\gamma \rightarrow \alpha\beta$, другой – последовательность $\alpha\beta\gamma\delta \rightarrow \alpha\beta$. Последнему случаю отвечает неравенство $I_3 \geq I_2^2/I_1$. Этот простой механизм объясняет те фазовые превращения между упорядоченными конфигурациями слоев, наблюдаемые в сильно интеркалированных соединениях графита.

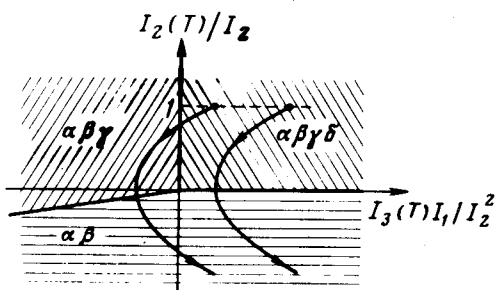


Рис. 3

В конце следует сделать несколько замечаний. В C_8Rb и C_8K фазовые превращения идут по схеме $\alpha\beta\gamma\delta \rightarrow ? \rightarrow \alpha\beta$. Промежуточная область здесь исследована недостаточно. Вопрос о том, существует ли в этих веществах промежуточная фаза $\alpha\beta\gamma$ остается открытым.

Такая стыковка ($\alpha\beta\gamma$) осуществляется в C_8Cs в низкотемпературной фазе. Это должно означать, что в этом веществе константа непосредственного взаимодействия I_3 мала, и флуктуационное взаимодействие превышает ее. В этом соединении следует ожидать при повышении температуры переход $\alpha\beta\gamma \rightarrow \alpha\beta$.

Также следует ожидать, что в окрестности переходов типа $\alpha\beta\gamma\delta \rightarrow \alpha\beta\gamma$ и $\alpha\beta\gamma \rightarrow \alpha\beta$ происходит расщепление линии вырождения фаз с образованием ячеек большего периода, например, $\alpha\beta\gamma\delta\alpha\beta\gamma$ или $\alpha\beta\gamma\alpha\beta$. Область существования таких фаз, однако, мала по параметру χI_1 . Следует обратить внимание на то, что рассмотренные здесь фазовые переходы являются переходами первого рода и сопровождаются явлениями гистерезиса и макроскопического массопереноса, что затрудняет их наблюдение.

И последнее замечание. В соединении C_6Li экспериментально найдено существование фазы типа aaa . Видимо, химическая связь лития и углерода приводит к притяжению ($I_1 < 0$) между соседними слоями.

Автор благодарен В.Л.Покровскому, Э.И.Рашба и Г.М.Элиашбергу за полезные обсуждения и критику.

Литература

1. Parry G.S. Mater. Sci. Eng., 1977, 31, 99.
2. Ellenson W.D., Semmingsen D., Guerard D., Onn, D.G., Fischer J.E. Mater. Sci., Eng., 1977, 31, 137.
3. Kambe N., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Phys. Rev., 1980, B21, 3491.
4. Alexander S. Phys. Lett., 1975, A54, 353.
5. Domany E., Schick M., Walker J.S. Phys. Rev. Lett., 1977, 38, 1148.
6. Pietronero L., Strässler S., Zeller H.R., Rice M.J. Phys. Rev. Lett., 1978, 41, 7631.

7. *Safran S.A., Hamann D.R. Phys. Rev. Lett., 1979, 42, 1410.*

8. *Покровский В.Л., Уймин Г.В. ЖЭТФ, 1982, 82, 1640.*

**Институт теоретической физики им. Л.Д.Ландау
Академии наук СССР**

Поступила в редакцию
20 апреля 1982 г.
