ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2019, том 93, № 4, с. 601–606

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 544.034 : 544.032

КОМПЬЮТЕРНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ЛИТИЕВОЙ ИНТЕРКАЛЯЦИИ И ДЕИНТЕРКАЛЯЦИИ В СИЛИЦЕНОВОМ КАНАЛЕ

© 2019 г. А. Е. Галашев[a,*], К. А. Иваничкина[a]

[a]*Российская академия наук, Уральское отделение, Институт высокотемпературной электрохимии, 620137 Екатеринбург, Россия*

**e-mail: galashev@ihte.uran.ru*

Поступила в редакцию 02.08.2017 г.

Методом молекулярной динамики изучены процессы последовательной интеркаляции/деинтеркаляции Li^+ в силиценовом канале. Достигнута максимальная плотность лития в канале 0.063 атома Li на 1 атом Si при увеличении объема щелевого пространства на 24%. Установлено образование плоского 13-атомного кластера лития на ранней стадии интеркаляции, разрушившегося при последующем прохождении этого процесса. Проанализирован характер движения иона Li^+ при циклировании. Определены коэффициенты самодиффузии атомов лития в ходе протекания обоих процессов. Установлены количество атомов Li, покидающих канал, и время их нахождения в канале после появления в системе очередного иона при деинтеркаляции.

Ключевые слова: деинтеркаляция, интеркаляция, литий, самодиффузия, силицен

DOI: 10.1134/S0044453719040137

Недавно полученный кремний в 2D-конфигурации с неплоской решеткой атомов, называемый “силицен”, представляет значительный интерес благодаря его уникальным свойствам и совместимости с существующими полупроводниковыми технологиями [1]. Силицен проявляет “гофрированность” с достаточно низкой высотой изгиба поверхности [2–4]. Одно из замечательных свойств кремния – способность удерживать при интеркаляции рекордное количество атомов лития (4.4 атома Li на один атом Si) [5]. При этом в объемном кремнии образуется “химическое соединение” $Li_{4.4}Si$. Состав соединения Li–Si был определен спектрометрическими методами и путем гравиметрического анализа. Теоретическая емкость кремниевого анода в 11.3 раза превышает емкость графитового электрода. Поэтому силицен представляется одним из лучших кандидатов на материал анода литий-ионных батарей нового поколения [6]. Было установлено, что переход от использования для этой цели кристаллического кремния к применению наночастиц и тонких пленок Si позволяет в определенной степени решить проблему поломки кремниевого анода в результате выполнения циклов литиирования/делитиирования [7]. Особенно перспективно использование для этой цели двухслойного силицена, получить который легче, чем монослойный силицен [8]. Предполагается, что силицен, подобно функционализированным листам графена, может быть использован в качестве электродов, дающих высокую электрическую емкость [9]. Емкость канала (щелевидной поры) можно рассматривать как дополнение к емкости анода, получаемой от использования для анодных процессов наружной поверхности силиценовых листов.

Цель настоящей работы – изучение заполняемости силиценового канала литием при последовательном внедрении его ионов в канал под действием электрического поля, а также исследование обратного процесса принудительного выхода ионов из канала.

КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ

Расчеты выполнены методом молекулярной динамики. За основу представления взаимодействий в силицене взят потенциал Терсоффа [10]:

$$V_{ij} = f_C(r_{ij})[A\exp(-\lambda^{(1)}r_{ij}) - Bb_{ij}\exp(-\lambda^{(2)}r_{ij})],$$

$$f_C(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & r_{ij} < R^{(1)}, \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\cos[\pi(r_{ij} - R^{(1)})/(R^{(2)} - R^{(1)})], \\ R^{(1)} < r_{ij} < R^{(2)}, \\ 0, & r_{ij} > R^{(2)}, \end{cases}$$

$$b_{ij} = (1 + \beta^n \xi_{ij}^{n_i})^{-1/(2n)}, \quad (1)$$

Таблица 1. Параметры потенциала Терсоффа для представления Si–Si-взаимодействий [10]

A, эВ	B, эВ	λ_1, нм$^{-1}$	λ_2, нм$^{-1}$	n	h
1830.8	471.18	2.4799	1.7322	0.78734	–0.59825
c	d	$R^{(1)}$, нм	$R^{(2)}$, нм	β	q, Кл
1.0039×10^5	16.217	0.27	0.30	1.1×10^{-6}	1.6×10^{-19}

$$\xi_{ij} = \sum_{k \neq i,j} f_C(r_{ij}) g(\theta_{ijk}),$$

$$g(\theta_{ijk}) = 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{[d^2 + (h - \cos\theta_{ijk})^2]}.$$

Здесь с помощью индексов i, j, k обозначены атомы кремния, r_{ij} – длина связи $i - j$, θ_{ijk} – угол между связями $i - j$ и $j - k$. Параметры этого потенциала и электрический заряд иона Li^+ даны в табл. 1.

Взаимодействие между атомами Si, принадлежащими разным листам силицена, описывалось потенциалом Морзе [11]

$$V(r_{ij}) = D_e(\exp[-2\alpha(r_{ij} - r_e)] - \\ - 2\exp[-\alpha(r_{ij} - r_e)]). \quad (2)$$

Здесь D_e – глубина потенциальной ямы, α – параметр жесткости, r_e – равновесная длина связи.

Потенциал Морзе использовался для описания межлистовых Si–Si- и всех Li–Si-взаимодействий с параметрами: $D_e^{Si-Si} = 0.2274$ эВ, $\alpha^{Si-Si} = 15.390$ нм$^{-1}$ $r_e^{Si-Si} = 0.4499$ нм и $D_e^{Li-Si} = 0.30932$ эВ, $\alpha^{Li-Si} = 11.6445$ нм$^{-1}$ $r_e^{Li-Si} = 0.36739$ нм [8, 12, 13]. Численное решение уравнений движения выполнялось методом Рунге–Кутта четвертого порядка с временным шагом $\Delta t = 1 \times 10^{-16}$ с.

В настоящей работе мы рассматриваем случай реконструкции поверхности 4 × 4. Единичная ячейка такой структуры силицена содержит 18 атомов Si. Шесть атомов Si единичной ячейки смещены на расстояние 0.064 нм перпендикулярно поверхности, а остальные атомы Si находятся на одной и той же (исходной) плоскости. Такая структура силиценового листа близка к поверхности силицена, наблюдаемой на Ag(111)-подложке [14]. Если в верхнем листе двухслойного силицена выступающие над исходной поверхностью атомы смещены вверх, то в нижнем листе такие атомы выдвигаются вниз. Изучение внедрения ионов Li^+ в силиценовый канал выполнено при наличии зазора между листами силицена $h_g = 0.75$ нм. Ранее было определено [5], что при такой величине зазора в отсутствие деформации, создаваемой находящимися в канале атомами лития, одиночный ион Li^+ может находиться в силиценовом канале в течение 100 пс при наличии электрического поля напряженностью $E = 10^3$ В/м. При такой эмпирически подбираемой величине E ион имел возможность передвигаться по каналу и закрепиться на одном из листов.

Заметим, что для реального кремниевого анода в случае применения твердого оксидного электролита (LIPON) толщиной около 500 мкм при создаваемом напряжении 1.5 В напряженность электрического поля составляет 3×10^3 В/м [15], что удовлетворительно согласуется со значением E в данной работе. Края листов силицена были закреплены. Это достигалось за счет того, что атомы, образующие края листов, были неподвижны. Фиксирование положений краевых атомов позволяет избежать поворота листов, вызванного появлением результирующего вращательного момента в случае применения потенциала Терсоффа к двумерным системам [16–18]. Лист совершенного силицена имел размеры 4.8 × 4.1 нм (с учетом размера атомов Si) и содержал 300 атомов.

Начальное распределение скоростей частиц устанавливалось с помощью максвелловского распределения, соответствующего температуре 300 K. Расчеты выполнены в *NVT*-ансамбле. За пределами моделируемой системы со всех сторон действовало силовое поле, позволяющее сохранить постоянным число частиц в модели. Такое поле создавалось потенциалом Леннарда–Джонса с параметрами: $\sigma = 0.1$ нм, $\varepsilon = 1$ эВ. Отталкивание частиц, производимое этим потенциалом, осуществлялось на расстояниях $r > 0.25$ нм от краев листов силицена. Перед запуском первого иона в канал проводилась предварительная релаксация системы при температуре 300 K в течение 1.0 млн временных шагов. Эта температура системы сохранялась также в ходе последующего (основного) моделирования.

Моделирование процесса интеркаляции заключалось в периодическом одиночном или двойном испускании ионов Li^+ из точек со случайными координатами y, находящихся на линии, имеющей постоянные координаты $x = 0.55$ нм, $z = 0.375$ нм. Другими словами, линия начальных точек располагалась вблизи входа в канал с небольшим сдвигом внутрь на высоте, равной $h_g/2$. Концевые точки линии находились

внутри канала на расстоянии 0.2 нм от координат y крайних атомов силицена, ограничивающих протяженность листов вдоль направления x. Ион начинал движение в x-направлении и в течение 100000 временных шагов (10 пс) двигался под действием постоянного электрического поля с напряженностью 10^3 В/м. До момента предельного заполнения канала литием ион в течение всего времени своей жизни (10 пс) оставался в канале, так как не мог преодолеть барьер, создаваемый притягивающим взаимодействием других атомов. Полагалось, что вследствие перераспределения заряда, ион Li^+ по истечению 10 пс превращался в атом лития. Различие во взаимодействии (с полем) между ионом и атомом лития состояло только в наличии заряда $+1e$ у иона. При этом характер взаимодействия его с другими атомами (Si и Li) не изменялся. Через каждые 10 пс в канал запускался новый ион Li^+. Эта процедура повторялась до тех пор, пока ионы могли найти место в канале. Сначала в каждый момент времени в системе находился только один ион. Однако, после того как в канале оказалось 24 атома Li, следующие попытки внедрения лития в канал были выполнены с одновременным запуском в канал сразу двух ионов Li^+, которые взаимодействовали друг с другом по закону Кулона. В результате число атомов лития в канале удалось довести до 38.

Процесс деинтеркаляции лития проводился при смене направления напряженности электрического поля на противоположное и существенном увеличении E до 10^5 В/м. Очередность появления ионов в системе также имела обратный порядок, а продолжительность времени жизни иона была увеличена до 20 пс. Эти изменения позволили ионизированным атомам Li под действием поля успешно преодолевать потенциальный барьер, обусловленный межатомным взаимодействием. Деинтеркаляция в модели отличалась более высокой дискретностью, чем интеркаляция. Это связано с тем, что ион Li^+ покидал канал не в одиночестве, но всегда в сопровождении от 2 до 10 атомов лития, причем число удаляющихся атомов Li на начальной стадии деинтеркаляции было больше, чем в ее завершающей стадии.

Коэффициент самодиффузии рассчитывался через средний квадрат смещения атомов $\left\langle [\Delta\mathbf{r}(t)]^2 \right\rangle$

$$D = \lim_{t\to\infty} \frac{1}{2\Gamma t} \left\langle [\Delta\mathbf{r}(t)]^2 \right\rangle, \quad (3)$$

где $\Gamma = 3$ размерность пространства. Через $\langle ... \rangle$ обозначено усреднение по времени. Коэффициент D рассчитывался на временном интервале 2 пс, что позволяло усреднить от 2 до 5 зависимостей $\left\langle [\Delta\mathbf{r}(t)]^2 \right\rangle_{t_0}$, рассчитанных для разных начальных моментов времени t_0, выбранных в течение времени жизни одного иона. Причем на каждом интервале, учитываемом при расчете $\left\langle [\Delta\mathbf{r}(t)]^2 \right\rangle$ ион находился в канале не менее 1 пс. Таким образом, каждому времени жизни иона соответствует свое значение D для атомов Li.

В расчетах использовалась программа LAMMPS [19] для параллельных вычислений методом МД. Расчеты выполнены на гибридном вычислителе кластерного типа “УРАН” при ИММ УрО РАН.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Чтобы показать предельную вместимость рассматриваемого силиценового канала было выполнено 52 испытания, каждое из которых представляло МД-расчет длительностью 10 пс. Результатом исследования процесса интеркаляции было внедрение в канал только 38 ионов Li^+. После этих результативных попыток было выполнено еще 14, которые завершились нахождением иона Li^+ вне канала. Силиценовый канал, заполненный 38 атомами лития показан на рис. 1. Расположенные вне кластера атомы лития и ион на рисунке не показаны. Видно, что размещение атомов Li в канале нерегулярное и неравномерное. Листы силицена оказываются выгнутыми наружу. Такая деформация привела к увеличению первоначального объема системы на 26%. Объем щелевого пространства V рассчитывался путем разбиения площади одного из листов силицена на равные площадки ΔS_i, окружающие места нахождения 300 атомов Si, а также определения высот h_i для этих мест, как разности z-координат соответствующих атомов верхнего и нижнего листов. Тогда V определяется как $V \approx \sum_{i=1}^{300} \Delta S_i h_i$, а $\Delta V = V_2 - V_1$, где V_1 и V_2 – начальный и конечный объемы межщелевого пространства, соответственно.

После прохождения процесса деинтеркаляции мы провели дополнительный расчет длительностью 100 пс со свободным каналом (без лития) с целью установления возможности исправления его формы. В результате этого расчета вспучивание листов силицена уменьшилось, а объем системы сократился всего на 5% от максимального значения, полученного при интеркаляции лития. Другими словами, начальная форма канала не восстанавливалась.

На вставке рис. 1, представлена xy-проекция верхнего листа силицена, в которой выделена область (круг) с образовавшимся 13-атомным кластером Li. Образование кластера устанавливалось по энергетическому и геометрическому критерию совместно. Согласно первому критерию, энергия взаимодействующих пар атомов в кла-

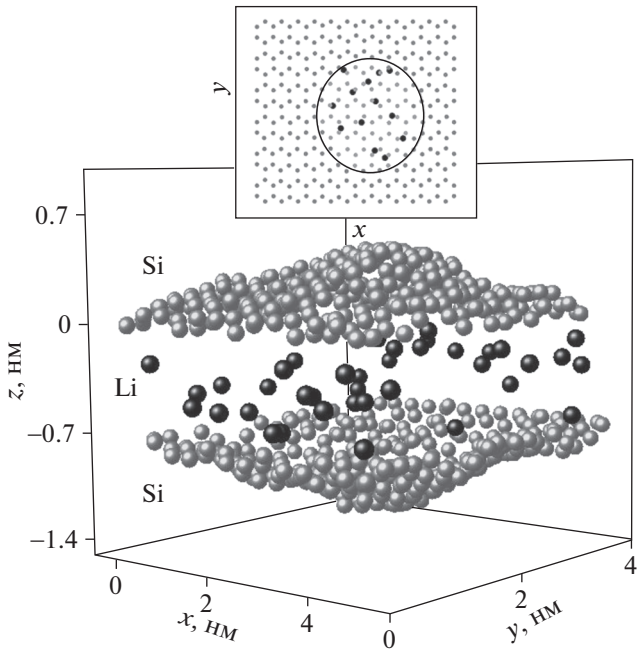

Рис. 1. Размещение 38 атомов лития в силиценовом канале, полученное к моменту времени 0.52 нс. На вставке: *xy*-проекция верхнего листа силицена с выделенной областью расположения плоского 13-атомного кластера лития, относящаяся к моменту времени 0.15 нс.

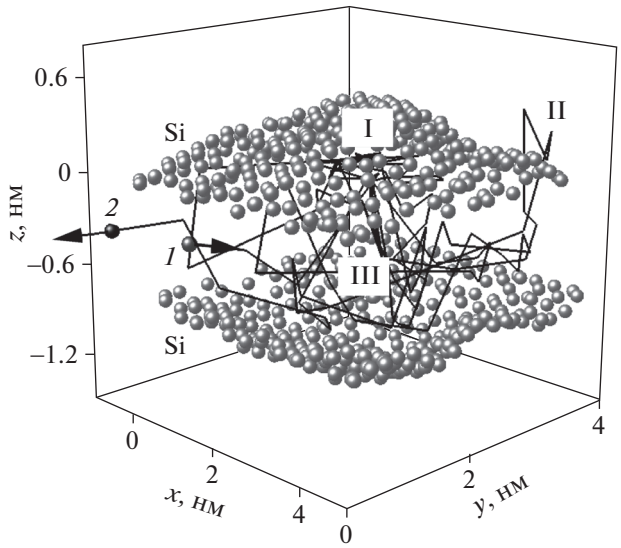

Рис. 2. Траектория движения иона (атома) лития за время прохождения цикла интеркаляция/деинтеркаляция с прохождением областей I–III, описание которых дано в тексте; *1* и *2* – местоположения иона Li^+ в момент входа в канал и выхода из него соответственно.

стере должна быть отрицательной и составлять не менее 10% глубины соответствующей потенциальной ямы. Второй критерий обеспечивал принадлежность атомов к кластеру, когда расстояние между ними не превышало 0.3 нм, что характерно для образующихся пар атомов Li [20]. Кластер из 13 атомов Li сформировался, когда в канале находилось 15 атомов Li, а разрушился приблизительно через 40 пс (при $N = 19$). Так как используемая нами модель не предусматривает формирования химических связей, то присоединение лития к поверхности силицена происходило за счет физической адсорбции. В результате проведенного исследования было обнаружено, что в щелевидной поре, образованной двумя силиценовыми листами (вместе содержащими 600 атомов Si), осаждается и сохраняется 38 атомов Li. Таким образом, мы наблюдали физическую адсорбцию лития в щелевидной поре в отношении 1 Li на 15.7 Si.

Траектория движения (на интервале 0.68 нс) одного из атомов Li, принадлежащего кластеру и вошедшего в канал как ион Li^+ в порядке очереди вторым, показана на рис. 2. Вся траектория разделена на области (обозначенные римскими цифрами), где ион (атом) проявлял характерные особенности поведения.

Области I, II относятся к процессу интеркаляции ионов, область III – к процессу деинтеркаляции. Входящий в канал ион, двигаясь под действием внешнего электрического поля, взаимодействует с атомами как верхнего, так и нижнего листа силицена, в результате чего приобретает осциллирующую траекторию.

Область I отражает промежуток времени длительностью 0.19 нс. В течение этого времени кластер из 13 атомов Li не только сформировался, но и стал разрушаться. Колебания данного атома в кластере происходили преимущественно в горизонтальном направлении, а кластер представлял из себя плоское образование.

Область II соответствует временному интервалу ~ 0.33 нс. По мере увеличения числа атомов Li в канале разрушение кластера продолжилось, а рассматриваемый атом все ближе продвигался к выходу из канала, осуществляя значительные преимущественно вертикальные колебания. Однако сохраняющееся притяжение к атомам кремния не позволяло рассматриваемому атому Li покинуть канал.

Область III включает траекторию движения выбранного атома Li в процессе деинтеркаляции и характеризуется продолжительностью 0.16 нс. Ионы, выходя из канала, увлекают за собой некоторые атомы, что вносит сильное возмущение и изменяет характер движения рассматриваемого атома в разных частях канала.

Интеркаляция, особенно при $N \leq 15$, проходит с более низкими значениями D для атомов Li, чем обратный процесс (рис. 3). Увеличение D при $N > 15$ продолжается и после разрушения 13 атом-

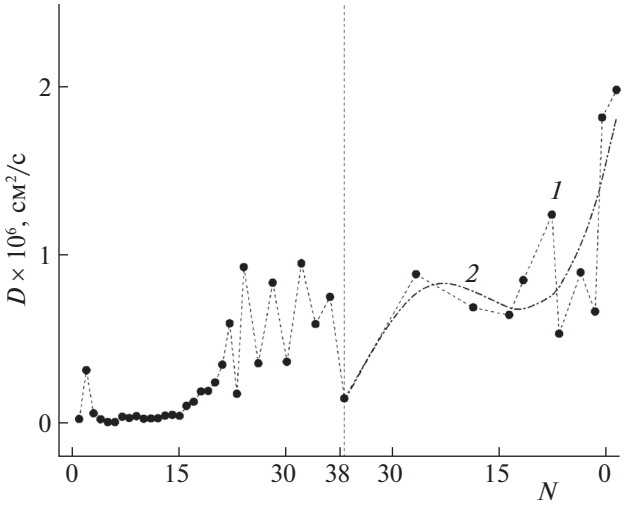

Рис. 3. Коэффициент самодиффузии D атомов лития в зависимости от их числа N в силиценовом канале. Левая часть рисунка отражает процесс интеркаляции, а правая – деинтеркаляции; *1* – зависимость *D(N)*, полученная в МД-модели, *2* – аппроксимация данных МД-расчета полиномом третьей степени.

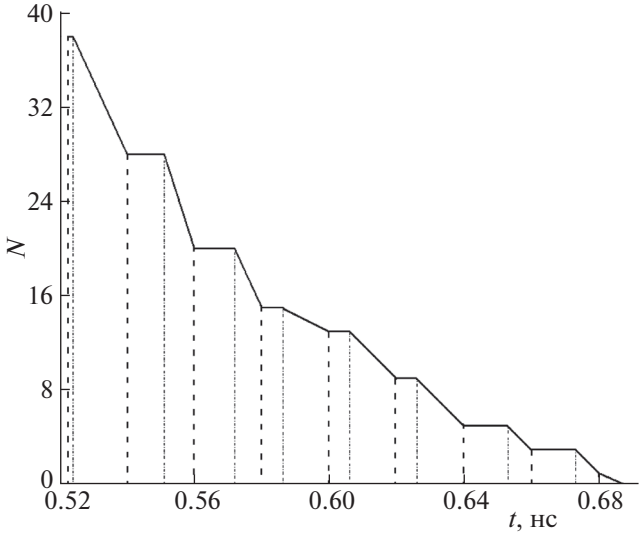

Рис. 4. Зависимость числа атомов лития в силиценовом канале от времени в ходе процесса деинтеркаляции. При $t > 0.68$ нс происходит удаление последнего иона Li^+ из канала.

ного кластера вплоть до значения $N = 22$. Флуктуации величины D при $22 \le N \le 38$ характеризуют структурные перестройки, приводящие к формированию нерегулярной неравномерной упаковки атомов Li в канале. Увеличение коэффициента D на заключительном этапе интеркаляции связано с более быстрым перемещением атомов Li, расположенных ближе к краям листов силицена.

Коэффициент D также увеличивается при деинтеркаляции вследствие уменьшения количества атомов лития в канале (зависимость *1* на рис. 3), Зависимость *2* на рис. 3 отражает наблюдаемую в этом процессе аппроксимацию зависимости $D(N)$ полиномом третьей степени. На каждом из интервалов длительностью 20 пс происходит убыль (ΔN) атомов Li в канале, причем наибольшее значение ΔN (= 10) наблюдается на первом шаге деинтеркаляции, когда плотность атомов Li в канале максимальна. Наиболее сильное увеличение D происходит на первом и предпоследнем шагах деинтеркаляции. В первом случае это связано с большим количеством удаляемых из канала атомов Li, которые при выходе приобретают значительные скорости, а во втором – с более свободным и быстрым движением нескольких оставшихся в канале атомов Li.

Процесс деинтеркаляции начинается с момента времени 0.520 нс и заканчивается к моменту 0.688 нс (рис. 4). Диапазон этого процесса на рис. 4 разделен вертикальными штриховыми линиями на равные участки величиной 20 пс и вертикальными штрих-пунктирными линиями, определяющими время выхода из канала первого атома на данном участке деинтеркаляции. Горизонтальные участки зависимости $N(t)$ показывают сохранение начального количества атомов Li на каждом 20 пс интервале при деинтеркаляции. Наклонные участки характеризуют уменьшение исходной величины N для выбранного интервала и определяют количество (ΔN) атомов Li, покидающих канал в течение времени жизни конкретного иона Li^+. Самое короткое присутствие (4 пс) постоянного количества атомов Li в канале наблюдается на первом интервале, где происходит наиболее многочисленный уход атомов Li из канала (ΔN =10). Наиболее длительным (14 пс) пребыванием неизменного количества атомов Li в канале и одним из самых низких значений ΔN (= 2) характеризуется предпоследний интервал. Последний ион Li^+ выходит из канала в одиночестве.

Выполненное моделирование имитирует заполнение литием труднодоступного участка тонкопленочного кремниевого анода. В ходе прохождения рассматриваемого анодного цикла ион лития мог проходить три специфические области характерных перемещений в канале. Пошаговый процесс деинтеркаляции, определяемый временем жизни иона, характеризуется выходом из канала не только иона Li^+, но и целой группы атомов Li. По мере освобождения канала от лития коэффициент D существенно увеличивался. Таким образом, показана принципиальная возможность применения силицена в качестве материала анода литий-ионной батареи. Исследовано усиление емкости анода за счет присутствия в нем щелевидной силиценовой поры.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-13-00061).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jia T.-T., Zheng M.-M., Fan X.-Y. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. P. 20747.
2. *Cahangirov S., Topsakal M., Akturk E. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102. P. 236804.
3. *Takeda K., Shiraishi K.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 14916.
4. *Houssa M., Poutois G., Afanasev V.V., Stesmans A.* // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 97. P. 112106.
5. *Галашев А.Е., Зайков Ю.П., Владыкин Р.Г.* // Электрохимия. 2016. Т. 52. № 10. С. 1085.
6. *Галашев А.Е., Иваничкина К.А., Воробьев А.С., Рахманова О.Р.* // Физ. тв. тела. 2017. Т. 59. № 6. С. 1218.
7. *Галашев А.Е., Иваничкина К.А.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 12, 2126.
8. *Рахманова О.Р., Галашев А.Е.* // Там же. 2017. Т. 91. № 5. С. 887.
9. *Xiao J., Mei D., Li X. et al.* // Nano Lett. 2011. V. 11. P. 5071.
10. *Tersoff J.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1989. V. 39. № 8. P. 5566.
11. *Yu R., Zhai P., Li G., Liu L.* // J. Electron. Mater. 2012. V. 41. № 6. P. 1465.
12. *Angel E.C., Reparaz J.S., Gomis-Bresco J. et al.* // APL Mater. 2014. V. 2. № 1. P. 012113.
13. *Das S.K., Roy D., Sengupta S.* // J. Phys. F: Metal. Phys. 1977. V. 7. № 1. P. 5.
14. *Kawahara K., Shirasawa T., Arafune R. et al.* // Surf. Sci. 2014. V. 623. № 3. P. 25.
15. *Jones K.S.,* State of Solid-State Batteries. http://ceramics.org/wp-content/uploads/2011/08/energy-ss-batteries-jones.pdf
16. *Галашев А.Е., Зайков Ю.П.* // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 12. С. 1899.
17. *Галашев А.Е., Полухин В.А.* // Физ. тв. тела. 2013. Т. 55. № 8. С. 1620.
18. *Галашев А.Е.* // ЖТФ. 2014. Т. 84. № 4. С. 1.
19. *Plimpton S.* // J. Comp. Phys. 1995. V. 117. № 1. P. 1.
20. *Кузубов А.А., Аврамов П.В., Овчинников С.Г., Варганов С.А. и др.* // Физ. тв. тела. 2001. Т. 43. № 9. С. 1721.