# СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.034:544.032

# КОМПЬЮТЕРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СИЛИЦЕНОВОГО КАНАЛА С ПОМОЩЬЮ ТРАНСПОРТА ИОНА Li<sup>+</sup> В НЕМ

© 2021 г. А. Е. Галашев<sup>*a,b,\**</sup>, К. А. Иваничкина<sup>*a,b*</sup>

<sup>а</sup> Российская академия наук, Уральское отделение, Институт высокотемпературной электрохимии, 620137 Екатеринбург, Россия

<sup>b</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия

\*e-mail: galashev@ihte.uran.ru Поступила в редакцию 25.05.2020 г. После доработки 25.05.2020 г. Принята к публикации 10.06.2020 г.

Выполнено молекулярно-динамическое моделирование движения иона лития под действием электрического поля в силиценовом канале, находящемся на подложке Ag(111). Стенки силиценового канала образованы как совершенным силиценом, так и силиценом, заполненным вакансионными дефектами разного типа. Установлено, что площадь поверхности силицена при движении иона Li<sup>+</sup> по силиценовому каналу, как правило, увеличивается. Показано, что при наличии в силицене моно- и бивакансий шероховатость его поверхности оказывается более низкой, чем в присутствии три- и гексавакансий, а также в случае совершенного силицена. Движущийся ион лития использован в качестве зонда для исследования структуры внутренних стенок канала. Вокруг местоположений иона в разные моменты времени построены многогранники Вороного; одна из главных особенностей полученных распределений элементов многогранников – укороченный спектр угловых размещений геометрических соседей с углами  $\theta$ , образуемыми парами атомов Si и центром (вершиной угла) многогранника. Такой тип  $\theta$ -спектра объяснен постоянным близким расположением иона Li<sup>+</sup> к одному из образующих канал листов силицена.

*Ключевые слова:* литий, молекулярная динамика, многогранники Вороного, силицен, структура **DOI:** 10.31857/S0044453721040063

Большая теоретическая емкость (4200 мАч/г) ставит кремний в ряд самых перспективных анодных материалов для литий-ионных батарей (ЛИБ) [1]. В настоящее время самый распространенный анодный материал – графит, имеющий емкость 372 мАч/г. Однако в ходе процессов литирования и делитирования кремниевый анод повреждается, при этом контакт между активным материалом и токосъемником может исчезнуть, в результате чего батарея приходит в негодность [2]. Новый двумерный кремниевый материал – силицен – значительно лучше сопротивляется циклическим нагрузкам, связанным с интеркаляцией и деинтеркаляцией лития. Емкость двухслойного силицена (1384 мАч/г) меньше, чем у кристаллического кремния (с-Si), но все же заметно выше, чем у графита [3]. В перспективе можно ожидать использование в качестве материала анода многослойного силицена [4]. Многослойный силицен был получен путем крупномасштабного синтеза силицена за счет жидкого окисления и отшелушивания CaSi<sub>2</sub> [5]. С помощью просвечивающего электронного микроскопа (TEM), удалось показать, что силицен имеет несколько слоев, которые сохраняют исходную структуру даже после 1800 циклов зарядки.

Силицен впервые был получен на серебряной подложке, в настоящее время его чаще всего осаждают на подложку Ag(111) [6, 7]. Силицен имеет сильное взаимодействие с подложкой Аg(111) [8]. Энергия адгезии между ними составляет 0.585 эВ [9]. Полученный таким способом силицен оказывается гофрированным с величиной изгибов ~0.74 Å [10]. Для ослабления взаимодействия с серебряной подложкой в [7] между силиценом и подложкой создавался буферный слой из однослойного SiO<sub>2</sub>. Высокие гофры в силицене и сильная связь с металлической подложкой снижают заполняемость силиценового канала литием [11, 12]. Состояние поверхности стенок канала имеет важное значение для проникновения иона Li<sup>+</sup> в канал и его последующего перемещения по каналу в присутствии электрического поля. Характер перемещения иона влияет на заполняемость анодного силиценового канала литием, а, следовательно, на емкость анода и батареи в целом.

Цель настоящей работы — изучить структуру стенок силиценового канала при движении по этому каналу иона лития.

#### КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ

Двухслойный силицен с увеличенным зазором служил каналом для интеркалирования лития. Каждый лист силицена содержал 300 атомов. Атомы в нижнем слое силицена располагались точно под центром правильных шестиугольников, принадлежащих верхнему слою. Среднее расстояние между ближайшими атомами Si в одном и том же силиценовом листе составляло 0.233 нм. В качестве подложки использовались восемь кристаллических плоскостей ГЦК-решетки серебра. Как и в случае двухслойного силицена, порядок упаковки плоскостей Ag(111) определялся по типу АВАВ. Взаимодействие между атомами Si, находящимися в одном и том же листе силицена, осуществлялось с помощью потенциала Терсоффа [13]. Для описания взаимодействия между атомами металла в подложке использовался потенциал внедренного атома (ЕАМ) [14]. Перекрестные взаимодействия, в том числе взаимодействие между атомами Si, принадлежащими разным листам силицена, осуществлялись на основе применения потенциала Морзе [15-17]. Расчеты выполнялись при температуре 300 К. Атомы Ад взаимодействовали с атомами Si и ионом Li<sup>+</sup>, но не участвовали в тепловом движении. Это позволяет более точно отразить макроскопическую подложку Ag(111), так как в модели не используются периодические граничные условия (ПГУ). Неподвижность атомов Ад не вносит сколько-нибудь сильных искажений в результаты моделирования [8]. Отсутствие ПГУ позволяет проследить за нахождением иона Li<sup>+</sup> в канале в ходе его дрейфа под действием электрического поля.

Элементарная ячейка силицена имела ромбическую форму и содержала 18 атомов, шесть из которых были подняты относительно базисной плоскости [18]. Листы силицена были ориентированы друг относительно друга так, чтобы выступы на их поверхности были направлены наружу. Расчеты были выполнены для зазора между листами силицена  $h_g = 0.75$  нм. Такой зазор позволял производить заполнение силиценового канала литием и использовался для исследования интеркаляции/деинтеркаляции лития в канале на металлических подложках [1, 2, 19]. В настоящей работе начальное расстояние между нижним слоем силицена и верхним слоем подложки Ag(111) составляло 0.247 нм и соответствовало определен-

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 4 2021

ному с помощью расчета DFT в [20]. Канал не имел материальных боковых стенок, но был окружен искусственным силовым барьером, затрудняющим выход атомов через боковые и задние поверхности [19].

Через вход (фронтальная поверхность) ион Li<sup>+</sup> вводился в канал. Ион "втягивался" в канал благодаря приложенному электрическому полю, имеющему напряженность 10<sup>3</sup> В/м. Время нахождения иона в канале составляло 150 пс или 1.5 млн временных шагов ( $\Delta t = 0.1 \, \text{фc}$ ). Стенки канала были представлены либо листами идеального силицена, либо силицена, содержащего дефекты. Размер листа составлял 4.8 × 4.1 нм. Девять дефектов были примерно равномерно распределены на каждом из листов силицена. Дефектами служили моно-, би-, три- и гексавакансии. Движущийся ион Li<sup>+</sup> использовался в качестве зонда для определения структуры внутренних стенок канала. Через каждые 10000 временных шагов (1 пс) вокруг центра иона строился многогранник Вороного (МВ). При этом геометрическими соседями иона служили атомы Si. Метод построения таких (гибридных) МВ описан в [21, 22].

В настоящей работе использован стандартный код LAMMPS для выполнения молекулярно-динамического (МД) моделирования [23]. Расчеты проводились на гибридном компьютере кластерного типа УРАН в ИММ УрО РАН с пиковой производительностью 216 Tflop/s и 1864 CPU.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Конфигурацию системы, полученную после 150 пс дрейфа иона Li<sup>+</sup> по силиценовому каналу, отражает рис. 1. В этом случае каждый лист силицена содержал по девять бивакансий. Как видно из рисунка, как верхний, так и нижний лист силицена приобрели форму невысокого купола с выпуклостью, направленной вверх. Только отдельные атомы Si в том и другом листах получили значительные смещения, но лишь два из них практически оторвались от верхнего листа. Значительное искажение силиценовых листов связано не только с сильным взаимодействием с подложкой, но и с их относительно малым размером. Искажение формы листов по истечению 150 пс отразилось на площади S их поверхности. Почти для всех листов силицена площадь S увеличилась при движении иона Li<sup>+</sup> по каналу. Исключение составил верхний лист силицена с моновакансиями, где наблюдали очень незначительное (0.3%) сокращение площади поверхности. Наибольшее



**Рис. 1.** Силиценовый канал на подложке Ag(111) в момент времени 150 пс (в течение всего этого времени ион Li<sup>+</sup> находился в канале); каждый лист силицена содержит девять бивакансий.

увеличение S было установлено для нижних листов силицена с гексавакансиями (6.9%) и бивакансиями (6.3%).

Среднее арифметическое из абсолютных значений отклонений профиля или шероховатость поверхности определялось как

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| z_i - \overline{z} \right|$$

где  $z_i$  — текущая z координата атома  $i, \overline{z}$  — среднее значение z координат n атомов.

Полученные значения шероховатости  $R_a$  для верхнего и нижнего листов силицена отражает рис. 2. Очевидно, что значение  $R_a$  листов определяется не только гофрированной формой силицена, но и их деформацией. В целом листы силицена, содержащие вакансионные дефекты, имеют более низкую шероховатость, чем листы совершенного силицена. Исключение составляют стенки канала, имеюшие тривакансии. Структура этих листов силицена была подвержена наибольшему разрушению. Более низкая шероховатость силиценовых листов с моно- и бивакансиями обусловлена снижением количества межатомных связей и большей податливостью, снимающей напряженное состояние, по сравнению с листами совершенного силицена. В результате глобальная деформация листов в этих случаях не столь велика. Появление оторванных от стенок канала атомов Si при наличии в листах тривакансий вызывает увеличение  $R_a$ . При наличии гексавакансий в

листах силицена разрыв значений шероховатости между нижним и верхним листом оказывается самым большим. Так как в среднем связи в этой структуре оказываются наиболее слабыми, то здесь наглядно проявляется сильное влияние подложки Ag(111) на состояние поверхности листов.

Рассчитанные угловые распределения ближайших геометрических соседей для каналов, имеющих стенки из совершенного и дефектного силицена, показаны на рис. 3. Основная особен-



**Рис. 2.** Шероховатость нижнего и верхнего листов силицена, относящаяся к моменту времени 150 пс; римские цифры обозначают тип дефектов в стенках канала.

**Таблица 1.** Площади верхнего и нижнего листов силицена (нм<sup>2</sup>) в начальный момент времени (I) и после 150 пс дрейфа иона лития (II)

Тип дефектов	Ι		II	
	верхний	нижний	верхний	нижний
Совершенный	18.572	18.578	18.7	18.631
Моновакансии	18.524	18.523	18.468	19.112
Бивакансии	18.468	18.463	19.196	19.639
Тривакансии	18.448	18.447	18.809	18.823
Гексавакансии	18.013	18.326	18.996	19.589

ность этих распределений — их укороченная протяженность. Ни одно из представленных здесь распределений не имеет значимых (не нулевых) значений при углах  $\theta > 159^\circ$ . Это может быть связано с тем обстоятельством, что "зонд", в качестве которого используется ион Li<sup>+</sup>, всегда находится вблизи какой-либо из стенок канала. В силу сильной деформации стенок канала и большой высоты силиценовых гофр все геометрические Si-соседи для иона Li<sup>+</sup>, дающие грани MB, преимущественно принадлежат тому же самому листу, к которому "прикрепился" ион. Другими словами, МВ, построенный для иона, может не иметь грани, образованной от атома Si, принадлежашего противоположному листу. В этом случае лишняя "грань" от атома Si противоположного листа отсекается от МВ двумя или большим числом граней, полученных от атомов Si, принадлежащих листу, удерживающему ион. Такое укороченное  $\theta$ -распределение свойственно только для каналов, имеющих металлические подложки. Аналогичное построение  $\theta$ -распределения для каналов, расположенных на графитовой подложке, дает угловое распределение, простирающееся до значения  $\theta = 180^\circ$ , так как ион может находиться в середине канала между листами силицена [24]. Алгезия силицена с графитовой подложкой много слабее, чем с металлическими подложками. Экспериментально установленная энергия адгезии между графеном и кремнием составляет 0.047 эВ [25].

Ненулевые значения распределения MB по числу граней (*n*-распределения) могут простираться от n = 9 до n = 25 (рис. 4). Наибольшее стандартное отклонение  $\sigma$  этого распределения наблюдается для канала, в стенках которого есть моновакансии, благодаря присутствию в *n*-спектре отличного от нуля значения при n = 25. Наименьшим значением  $\sigma$  обладает *n*-спектр, полученный для канала, стенки которого содержат гексавакансии. Для силиценового канала, имею-



**Рис. 3.** Угловые распределения ближайших геометрических соседей для силиценового канала, стенки которого содержат дефекты: І – моно-, ІІ – би-, ІІІ – три- и IV – гексавакансии; на заднюю координатную плоскость спроектировано соответствующее распределение для канала из совершенного силицена.

## ГАЛАШЕВ, ИВАНИЧКИНА



**Рис. 4.** Распределение MB по числу граней для силиценового канала, стенки которого содержат дефекты: I – моно-, II – би-, III – три- и IV – гексавакансии; на заднюю координатную плоскость спроектировано соответствующее распределение для канала из совершенного силицена.



**Рис. 5.** Распределение граней МВ по числу сторон для силиценового канала, стенки которого содержат дефекты: I – моно-, II – би-, III – три- и IV – гексавакансии; на заднюю координатную плоскость спроектировано соответствующее распределение для канала из совершенного силицена.

щего совершенные стенки, величина  $\sigma$  меньше, чем для канала с моновакансиями, но больше, чем для каналов со всеми другими типами дефектов. Чаще всего максимум *n*-распределения приходится на  $n^* = 16$ . Однако, если стенки канала имеют моновакансии, значение  $n^* = 14$ , а при наличии в них бивакансий –  $n^* = 17$ .

Распределение граней МВ по числу *т* сторон отражает вероятности наблюдения *т*-членных циклических образований из центра МВ [26, 27], а максимумы этих распределений показывают наиболее вероятную вращательную симметрию рассматриваемой системы [28]. В представленном здесь методе исследования структуры канала т-членные циклические образования формируются за счет близкого контакта иона Li<sup>+</sup> с атомами Si какого-либо из листов силицена (рис. 5). Следует отметить, что все без исключения полученные *т*-распределения имеют максимум при m = 4, т.е. чаще всего ион Li<sup>+</sup> непосредственно контактировал с четырьмя атомами Si. Однако в случае стенок из совершенного силицена частота появления пятичленных образований также достаточно высока и только на 0.5% ниже, чем для образований с m = 4. Для силиценовых листов с вакансионными дефектами важность присутствия циклических образований с m = 5 снижается. Отставание от числа образований с m = 4 здесь может составлять от 25 до 46%. Очевидно, что наличие в листах силицена вакансионных дефектов приводит к снижению числа наиболее вероятных близких контактов между ионом Li<sup>+</sup> и атомами Si.

Таким образом, исследование перемещения иона Li<sup>+</sup> под действием электрического поля показало, что силиценовые стенки канала могут подвергаться значительной деформации, а в некоторых случаях и незначительному разрушению. Эти эффекты в основном появляются вследствие сильного влияния серебряной подложки на силиценовые листы (стенки канала). Это вместе с большой атомной массой серебра и его дороговизне по сравнению, например, с графитом, делает использование такого композита в качестве анодного материала для ЛИБ нецелесообразным. Высокая электропроводность серебра остается чуть ли не единственным положительным моментом при таком применении исследованного композитного материала. Возможно, что такой материал будет более перспективным для конструкций имплантируемой электроники [29, 30].

Работа выполнена в рамках соглашения № 075-03-2020-582/1 от 18.02.2020 (номер темы 0836-2020-0037).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Galashev A.Y., Ivanichkina K.A.* // J. Electrochem. Soc. 2018. V. 165. P. A1788.
- 2. *Galashev A.Y., Ivanichkina K.A.* // ChemElectroChem. 2019. V. 6. P. 1525.
- 3. Галашев А.Е., Иваничкина К.А. // Журн. структур. химии. 2020. Т. 61. № 4. С. 691.
- Liu J.J., Yang Y., Lyu P.B. et al. // Adv. Mater. 2018.
  V. 30. P. 1800838.
- 5. *Tritsaris G.A., Kaxiras E., Meng S., Wang E.G.* // Nano Lett. 2013. V. 13. P. 2258.
- Aufray B., Kara A., Vizzini S.B. et al. // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 96. P. 183102.
- Du Y., Zhuang J., Wang J. et al.// Sci. Adv. 2016. V. 2. P. e1600067.
- 8. Галашев А.Е., Иваничкина К.А., Воробьев А.С., Рахманова О.Р. // ФТТ. 2017. Т. 59. С. 1218.
- Wei W., Dai Y., Huang B. // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5. P. 18128.
- Kawahara K., Shirasawa T., Arafune R. et al. // Surf. Sci. 2014. V. 623. P. 25.
- Galashev A.Y., Ivanichkina K.A. // Phys. Lett. A 2017. V. 381. P. 3079.
- 12. *Galashev A.Y., Ivanichkina K.A.* // J. Electrochem. Soc. 2020. V. 167. P. 050510.
- *Tersoff J.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1989. V. 39. P. 5566.
- 14. Foiles S.M., Baskes M.I., Daw M.S. // Phys. Rev. B 1986. V. 33. P. 7983.
- Yu R., Zhai P., Li G., Liu L. // J. Electron. Mater. 2012. V. 41. P. 1465.
- 16. *Chiang K.-N., Chou C.-Y., Wu C.-J. et al.* // ICCES 2009. V. 9. P. 130.
- 17. *Das S.K., Roy D., Sengupta S.* // J. Phys. F: Metal. Phys. 1977. V. 7. P. 5.
- Галашев А.Е., Рахманова О.Р., Иваничкина К.А. // Журн. структур. химии. 2018. Т. 59. С. 914.
- Galashev A.Y., Ivanichkina K.A. // PCCP 2019. V. 21. P. 12310.
- Qin Z., Xu Z., Buehler M.J. // J. Appl. Mech. 2015. V. 82. P. 101003.
- 21. Галашев А.Е., Рахманова О.Р., Чуканов В.Н. // Коллоидн. журн. 2005. Т. 67. С. 308.
- 22. Новрузов А.Н., Рахманова О.Р., Галашев А.Е. // Там же. 2008. Т. 70. С. 71.
- 23. Plimpton S. // J. Comp. Phys. 1995, V. 117. P. 1.
- 24. Галашев А.Е., Иваничкина К.А. // ФТТ. 2019. Т. 61. С. 365.
- 25. Zong Z., Chen C.-L., Dokmeci M.R., Wan K.-T. // J. Appl. Phys. 2010. V. 107. P. 026104.
- 26. Галашев А.Е. // Коллоидн. журн. 2014. Т. 76. С. 327.
- 27. Галашев А.Е. // ФММ. 2016. Т. 117. С. 258.
- 28. Галашев А.Е. // Хим. физика 2014. Т. 33. С. 32.
- 29. *Kim D.H., Viventi J., Amsden J.J. et al.* // Nat. Mater. 2010. V. 9. P. 511.
- 30. Stoykovich M.P., Song J.Z., Malyarchuk V. et al. // Nature 2008. V. 454(7205). P. 748.