

ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ГЕНЕРАЦИЯ И АККУМУЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГИИ
ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

УДК 544.034:544.032.1

КОМПЬЮТЕРНОЕ ИСПЫТАНИЕ “СИЛИЦЕН/КАРБИД КРЕМНИЯ” -
АНОДА ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННОЙ БАТАРЕИ

© 2022 г. А. Е. Галашев^{a,b,*}

^aИнститут высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия

^bУральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

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

Поступила в редакцию 21.03.2022 г.

После доработки 06.05.2022 г.

Принята к публикации 19.05.2022 г.

Методом молекулярной динамики исследовано заполнение литием анода, представленного в виде дефектного двухслойного силицена, находящегося на тонкой подложке из карбида кремния (ионы лития запускали из различных мест над верхним листом силицена перпендикулярно его плоскости, дефектами в силицене служили би-, три- и гексавакансии). Установлено, что силиценовые листы деформировались при интеркаляции лития, однако структура силицена сохранялась, а дефекты каждого вида не сильно изменяли свою форму после завершения интеркаляции. Структура SiC-подложки исследована путем построения упрощенных многогранников отдельно для подсистем Si и C; в кристаллическом карбиде кремния C-подсистема оказывается более разупорядоченной, чем Si-подсистема. Показано, что тип вакансий в силицене не оказывает сколько-нибудь значительного влияния на структуру подложки. Сделан вывод, что вертикальное заполнение анода литием допустимо в случае применения комбинации “силицен/карбид кремния” в качестве материала анода литий-ионной батареи.

Ключевые слова: многогранник, молекулярная динамика, силицен, карбид кремния, литизация, структура

DOI: 10.31857/S0044453722120123

Силицен имеет огромный потенциал для множества самых разных приложений. При этом в первую очередь принимаются во внимание его удивительные электронные свойства [1]. Чувствительность электронной структуры силицена к взаимодействию с подложкой, ее химическому составу и спин-орбитальной связи открывает перспективы для изготовления силиценовых топологических битов и квантовых датчиков. Однако силицен служит также материалом для производства высокоэффективных энергетических устройств.

В последнее время был выполнен ряд работ по подбору подложки для силицена, используемого в качестве материала анода для литий-ионного аккумулятора (ЛИА). Было установлено, что для этой цели следует использовать силицен, содержащий вакансионные дефекты. В этом случае емкость силиценового электрода заметно увеличивается, а нормальные напряжения, вызванные внедрением в силиценовый канал атомов лития, напротив, уменьшаются [2–4]. Однако сильная адгезия силицена к металлам (Ag, Al, Cu, Ni) отрицательно влияет на устойчивость дефектного силицена к выполнению циклов зарядки/разряд-

ки [5–7]. Так, силицен, содержащий крупные дефекты (гексавакансии), разрушается. В предыдущих молекулярно-динамических исследованиях возможности использования силиценового анода его заполнение литием проводилось в горизонтальном направлении, т.е. ионы Li^+ запускались в плоский силиценовый канал параллельно его стенкам, точно так же под действием электрического поля ионы выводились из канала [8–10]. Однако при таком способе интеркаляции лития в канал и деинтеркаляции ионов Li^+ существует большая вероятность сминания не имеющих поддержки листов силицена. Вертикальный способ зарядки силиценового анода, т.е. когда ионы Li^+ направлялись в силиценовый канал перпендикулярно его стенкам, ранее детально не рассматривался.

В настоящее время материал SiC нашел широкое применение в электронике [11]. Он используется для изготовления высокотемпературных выпрямительных диодов и полевых транзисторов, светодиодов и детекторов ультрафиолетового излучения. Карбид кремния (SiC) — потенциальный материал для применения в термо- и радиа-

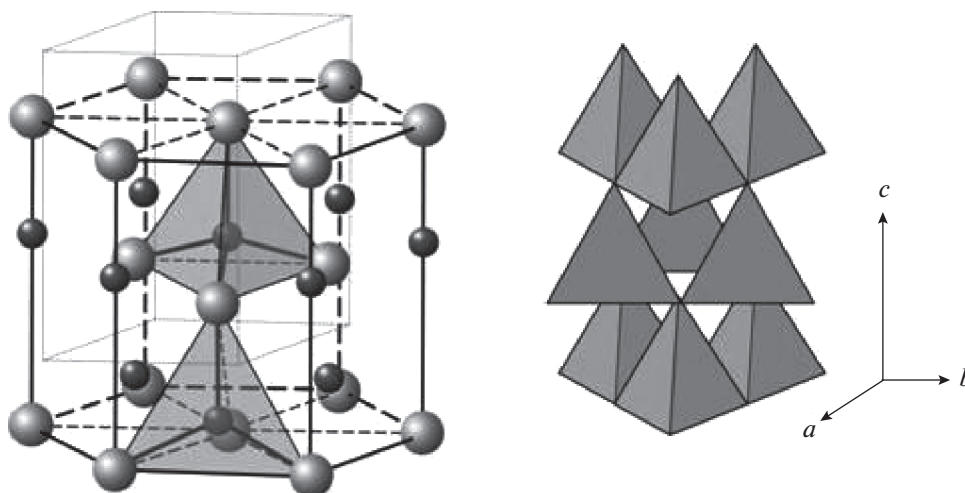


Рис. 1. Общий вид структуры вюрцита (слева), которую имеет α -SiC-модификация карбида кремния; справа выделены тетраэдрические узлы, занятые одним из видов атомов и представлена система координатных осей.

ционностойких интегральных схемах и для создания мощных СВЧ-приборов. Он может быть использован в качестве анода самостоятельно, однако его емкость по отношению к литию оказывается недостаточно высокой [12]. Увеличение емкости электрода может быть достигнуто за счет соединения SiC-пленки с двухслойным силицином, т.е. за счет использования комбинированного анода “силицен/SiC”.

Цель настоящей работы – исследование поведения комбинированного “силицен/SiC”-анода при его заполнении вертикально направляемыми ионами лития. При этом основное внимание будет уделяться структурным изменениям, которые происходят в исследуемом аноде.

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Тонкая пленка карбида кремния (α -SiC), поддерживающая двухслойный дефектный силицен при его заполнении литием, имела структуру вюрцита (рис. 1). Гексагональная поверхность α -SiC-пленки или катионная базальная поверхность (0001) ориентирована параллельно листам силицена, образующим плоский канал с зазором 0.75 нм. Пленка была образована 6000 атомами Si и C. В структуре вюрцита каждый атом одного элемента окружен четырьмя атомами другого элемента. Замена атомов Si в этой структуре атомами C превращает α -SiC полиморфной модификации в гексагональный алмаз, который может быть получен из кубической структуры алмаза с помощью незначительной модификации. В природе гексагональный алмаз встречается в некоторых метеоритах. В каждом листе силицена содержалось по девять поливакансий, которые пред-

ставлялись в виде би-, три- и гексавакансий. В зависимости от типа присутствующих вакансионных дефектов лист силицена мог содержать 510, 501 и 474 атомов Si. При этом соответствующий лист совершенного силицена был образован 528 атомами Si.

Первоначально заданное расстояние между нижним листом силицена и SiC-подложкой составляло 0.27 нм. Взаимодействия между атомами Si внутри листов силицена и атомами Si и C в соединении SiC представлялись с помощью потенциала Терсоффа [13, 14]. Взаимодействие между атомами Si, принадлежащими разным листам силицена, а также между атомами Si силицена и атомами подложки (C and Si) описывалось посредством потенциала Морзе с параметрами из работы [15]. Потенциал Леннарда-Джонса был применен для описания взаимодействий Li–Li, Li–Si, Li–C с параметрами из работы [16].

Запуск ионов Li^+ в силиценовый канал производился поочередно через каждые 10 пс при величине временного шага $\Delta t = 10^{-16}$ с. По прошествии этого времени новый ион Li^+ запускался с новой позиции, в то время как предыдущий ион лишался электрического заряда, т.е. становился нейтральным атомом. Всего был запущен 151 ион. Последние пять попыток были безуспешными, т.е. выпущенный ион так и не адсорбировался системой. Во время зарядки батареи ион лития приобретает электрон на аноде, так как этот электрод имеет отрицательный электрический потенциал. Запускаемые в модели ионы Li^+ двигались в электрическом поле E , имеющем напряженность 10^4 В/м. Все расчеты выполнены при температуре ~ 300 К в NVE-ансамбле. Для расширенной системы SiC + Li в совокупности использовались свободные граничные условия.

Естественный прием компьютерного исследования структуры наноразмерных систем — использование метода построения многогранников Вороного (МВ). МВ выступают непосредственным геометрическим образом ближнего окружения атома. Статистически устанавливаемыми топологическими характеристиками служат распределения МВ по числу граней и распределение граней по числу содержащихся в них сторон. Существуют разные подходы к использованию метода статистической геометрии, основанного на построении МВ или их модификаций. Если система состоит из атомов двух и более сортов, можно строить “парциальные” многогранники, в построении которых участвуют только атомы одного сорта. Часто тепловое движение атомов затрудняет расшифровку локальной структуры. В случае построения МВ оно проявляется в том, что в многогранниках появляются мелкие геометрические элементы, т.е. мелкие грани и ребра. Чтобы увеличить эффективность метода статистической геометрии, разумно исключить из рассмотрения мелкие элементы в многогранниках. Такой подход в действительности приводит к рассмотрению огрубленных или упрощенных многогранников (УМ) [17]. В настоящей работе для детального анализа структуры SiC-подложки используются оба указанных выше приема, т.е. проводится анализ “парциальных” упрощенных многогранников.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Дефектный силицен, находящийся на SiC-подложке, проявляет достаточную устойчивость при вертикальном заполнении системы “силицен/SiC” литием. На рис. 2 показаны горизонтальные проекции фрагментов обоих листов силицена, имеющих поливакансии, после запуска и продвижения к системе 151 иона Li^+ . Рисунок также отражает атомы Li, адсорбированные на каждом из фрагментов силиценовых листов. Видно, что дефекты в силицене к моменту времени 1.51 нс достаточно хорошо сохранили свою форму, особенно в верхнем листе силицена. Как видно из рисунка, независимо от типа вакансионных дефектов, атомы Li, присутствующие снаружи на верхнем листе, стремятся в первую очередь разместиться по его периметру. В то же время атомы Li, попавшие в канал, размещаются на нижнем листе силицена либо в форме кластера, располагаясь в окрестности поливакансии, либо рассеиваются в средней части листа, в том числе располагаясь на границах поливакансий.

Верхний лист и силиценовый канал пока еще не полностью заполнены литием. При вертикальном осаждении атомов Li верхний лист силицена прогибается, а нижний, напротив, становится выпуклым. Таким образом, силиценовый канал

сужается, что затрудняет проникновение внутрь него новых атомов Li. Но небольшая часть атомов Li все же проходит под нижний лист. Однако внутрь SiC-подложки литий не попадает. Происходящая деформация силиценовых листов в значительной форме подобна деформации, наблюдаемой, когда канал, располагаемый на графитовой подложке, горизонтально заполняется литием [18].

Подложка, выполненная из плотного материала (карбида кремния), не прогибается при вертикальном заполнении системы литием. Однако структура используемого SiC-материала подложки изменяется. Эти структурные перестройки можно описать, проводя структурный анализ, основанный на построении упрощенных многогранников (УМ).

Исключение мелких геометрических элементов (граней и ребер), т.е. переход от многогранников Вороного к упрощенным многогранникам, позволяет упростить структурный анализ исследуемых упаковок атомов. Распределения (рис. 3 и 4), полученные при вертикальном заполнении системы литием, относятся к моменту времени 1.51 нс. Чтобы проверить надежность полученных результатов, мы продлили МД-расчет еще на 1 млн временных шагов (на 0.1 нс) без добавления ионов лития к системе. При этом распределения, представленные на рис. 3 и 4, не претерпели сколько-нибудь существенных (отклоняющихся более, чем на 1%) изменений. Следовательно, рассчитанные распределения УМ по числу граней (n -распределения) и граней по числу сторон (m -распределения) достоверны. Каждая из подсистем SiC-подложки имеет специфические n -распределения. Так, для n -распределений Si-подсистемы характерно наличие максимума при $n = 5$, тогда как для C-подсистемы максимум таких распределений приходится на $n = 7$. Чтобы прояснить совокупный эффект, производимый присутствием дефектов в силицене и заполнением канала литием, мы рассчитали n -распределения УМ для Si- и C-подсистем объемного карбида кремния с идентичной структурой и SiC-подложки, когда находящийся на ней силиценовый канал не имел дефектов и не заполнялся литием. Каждый из этих расчетов имел длительность 0.15 нс. Результаты этих расчетов представлены на вставках к рис. 3 и 4. В целом n -распределения для Si- и C-подсистем в отсутствие заполнения системы литием оказались во много подобными распределениям, полученным для заполняемых литием систем с дефектами в силиценовом канале. Небольшие отличия между ними выразились в незначительно более высоком главном пике (при $n = 5$) в распределении для Si-подсистемы и более “ровном спуске” (после прохождения максимума при $n = 7$) в распределении для C-подсистемы в отсутствие заполнения литием. Более существенные отличия появляются в n -распределениях, по-

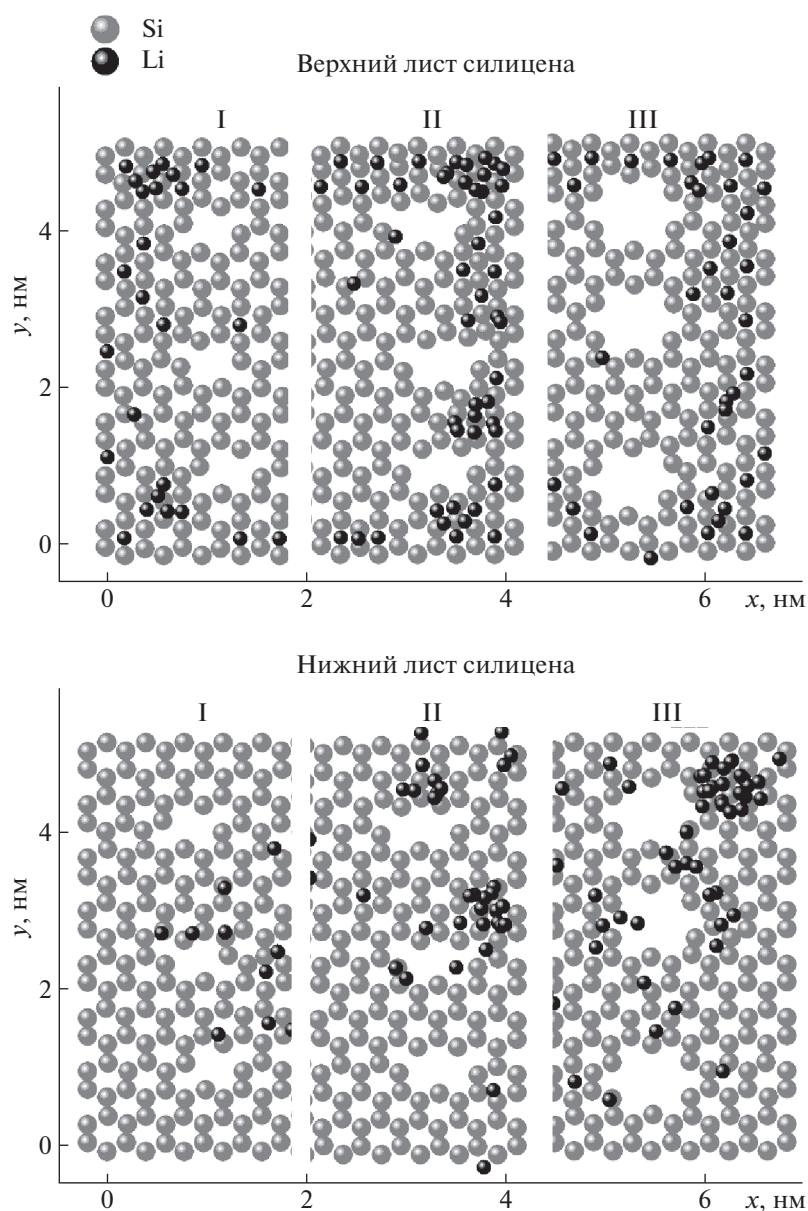


Рис. 2. xy -Проекции фрагментов верхнего и нижнего листов силицена с би-(I), три-(II) и гексавакансиями (III) при размещении силицевого канала на подложке SiC после адсорбции лития ($t = 1.51$ нс); цифры на координатных осях отражают длину и ширину всего силицевого листа.

лученных для объемного SiC. Здесь происходит смещение основных пиков на $n = 4$ и $n = 5$ для n -спектров Si- и C-подсистем, соответственно.

Таким образом, изменения формы n -распределений свидетельствует о том, что основные структурные отличия между представленными здесь системами появляются при переходе от $3d$ -структуры к $2d$ -структуре SiC. Структурные изменения, связанные с присутствием дефектов в силицевом канале и влиянием лития, заполняющего канал, можно рассматривать как второстепенные. Вид n -распределений указывает на то, что C-подсистема в SiC-подложке разупорядоче-

на сильнее, чем Si-подсистема. Это связано с более высокой подвижностью C-атомов, масса которых в 2.3 раза уступает массе атомов Si. Кроме того, из полученных n -распределений видно, что структура SiC-подложки очень слабо зависит от типа вакансий, присутствующих в стенках силицевых каналов.

Распределения числа сторон в гранях УМ, полученные для Si- и C-подсистем SiC-подложки отличаются формой спектров и местоположением их максимумов. В случае Si-подсистемы максимум m -распределения приходится на $m = 4$, в то время как для C-подсистемы максимум распола-

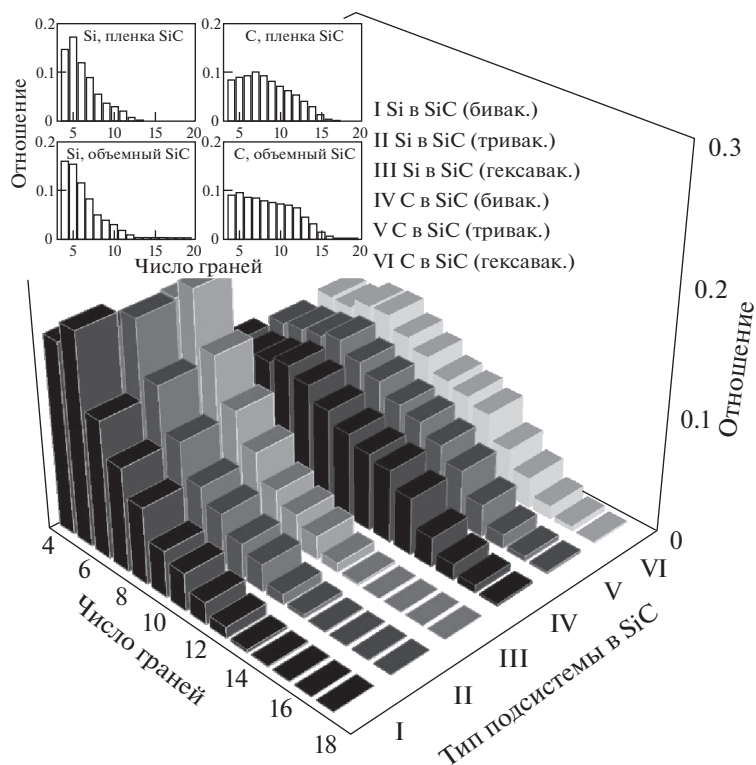


Рис. 3. Доля граней упрощенных многогранников, построенных для атомов Si и C в подложке из карбида кремния, несущей силициновый канал с дефектными стенками, вертикально заполняемый литием; на вставке – соответствующие распределения УМ, полученные для углеродной и кремниевой подсистем при наличии и SiC-подложке пустого бездефектного силицинового канала, а также n -распределения УМ, рассчитанные для объемного SiC.

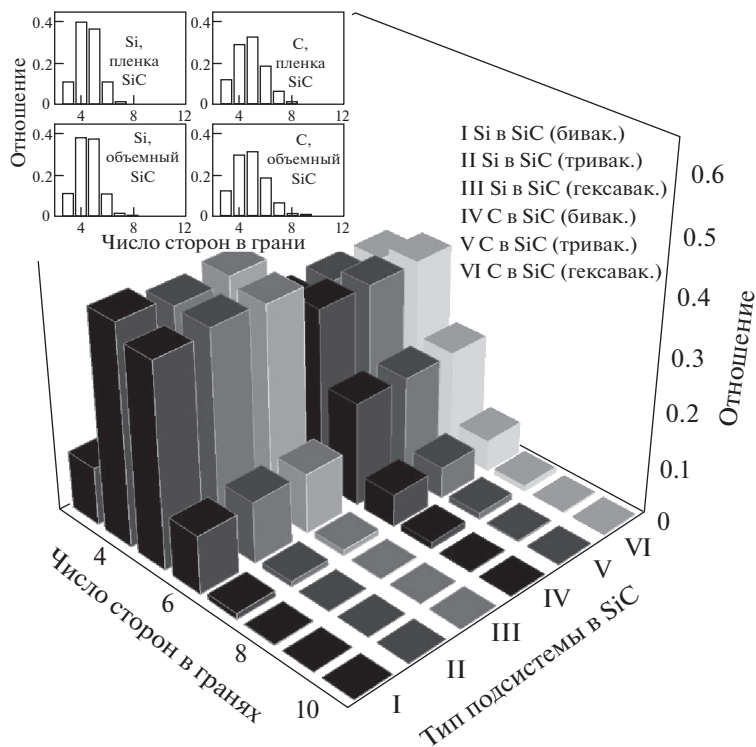


Рис. 4. Доля сторон в гранях упрощенных многогранников, построенных для атомов Si и C в подложке из карбида кремния, несущей силициновый канал с дефектными стенками, вертикально заполняемый литием; на вставке показаны m -распределения для SiC-подложки, поддерживающей бездефектный силициновый канал в отсутствие заполнения системы литием, а также соответствующие распределения для объемного SiC.

гается на $m = 5$. Присутствие значительной доли симметрии пятого порядка в структуре С-подсистемы указывает на ее более сильную разупорядоченность, чем в структурном устройстве Si-подсистемы. Можно видеть, что зависимость m -распределений от типа присутствующих в стенках силицевого канала вакансионных дефектов очень слабая. Местоположение максимумов m -распределений для Si- и С-подсистем не изменяется, если система не заполняется литием, а в стенках силицевого канала отсутствуют поливакансии (см. вставку на рис. 4). Это также справедливо в случае m -распределений, полученных для объемной системы SiC. Изменения в m -распределениях, происходящие при переходе к системам, не заполняемым литием (в том числе к объемному SiC), оказываются менее заметными, чем для n -распределений. Поэтому для исследуемых систем рассматриваемые n -распределения служат более точным индикатором структурных изменений, чем соответствующие m -распределения.

Таким образом, компьютерные испытания показывают, что двухслойный дефектный силицен вместе с поддерживающей его тонкой SiC-подложкой, может рассматриваться в качестве кандидата для материала анода литий-ионной батареи при вертикальной интеркаляции лития. При этом тип дефектов в стенках силицевого канала слабо влияет на структуру SiC-подложки.

Работа выполнена по теме гос. задания № 122020100205-5 (FUME-2022-0005) и в рамках соглашения № 075-03-2022-011 от 14.01.2022 (FEUZ-2020-0037).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Molle A., Grazianetti C., Tao L. et al.* // Chem. Soc. Rev., 2018. V. 47. P. 6370.
2. *Галашев А.Е., Рахманова О.Р., Иваничкина К.А.* // Журн. структур. химии 2018. Т. 59. № 4. С. 914.
3. *Галашев А.Е., Иваничкина К.А.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 4. С. 562.
4. *Galashev A.Y.* // Int. J. Comp. Meth. 2021. V. 18. № 09. P. 2150032.
5. *Galashev A.Y., Ivanichkina K.A.* // J. Electrochem. Soc. 2020. V. 167. P. 050510.
6. *Galashev A.Y., Ivanichkina K.A.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. P. 12310.
7. *Galashev A.Y., Ivanichkina K.A.* // ChemElectroChem 2019. V. 6. № 5. P. 1525.
8. *Галашев А.Е., Иваничкина К.А.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 4. С. 601.
9. *Galashev A.Y.* // Solid State Ionics 2020. V. 357. P. 115463.
10. *Galashev A.Y., Rakhmanova O.R.* // Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures. 2021. V. 126. P. 114446.
11. *Li Y.-J., Li Y.-L., Li S.-L. et al.* // Chinese Physics B 2017. V. 26. № 4. P. 047309.
12. *Huang X.D., Zhang F., Gan X.F. et al.* // RSC Adv., 2018. V. 8. P. 5189.
13. *Tersoff J.* // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. P. 9902.
14. *Das D.K., Sarkar J.J.* // Appl. Phys. 2018. V. 123. P. 044304.
15. *Fang T.-E., Wu J.-H.* // Comput. Mater. Sci. 2008. V. 43. P. 785.
16. *Song M.K., Hong S.D., Kyoung T.N.* // J. Electrochem. Soc. 2001. V. 148. P. A1159.
17. *Brostow W., Dussault J.-P., Fox B.L.* // J. Comput. Phys. 1978. V. 29. P. 81.
18. *Галашев А.Е., Иваничкина К.А.* // Журн. структур. химии. 2020. V. 61. № 4. P. 691.