

## КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИЛИЦЕНОВОГО АНОДА НА ПОДЛОЖКЕ ИЗ КАРБИДА КРЕМНИЯ

© 2023 г. А. Е. Галашев<sup>1, 2\*</sup>

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет им. первого президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

\*E-mail: galashev@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 12.04.2022;

после доработки 04.07.2022;

принята в печать 20.07.2022

Методом молекулярной динамики исследованы структуры двухслойного силицена и поддерживающей его пленки 4Н-модификации карбида кремния, выполняющих роль анода литий-ионного аккумулятора. Поведение такого комбинированного анода рассмотрено в условиях его вертикального заполнения литием. В листах силицена присутствовали вакансионные дефекты в виде би-, три- и гексавакансий. Ионы лития, направляемые перпендикулярно плоскости силицена, осаждались на листах силицена, оставались в силиценовом канале и частично проникали на поверхность подложки. Вертикальные смещения атомов в верхнем листе силицена после интеркаляции лития существенно превосходили соответствующие смещения в нижнем листе, соприкасающемся с подложкой. Построение многогранников Вороного отдельно для Si- и С-подсистем карбида кремния позволило выявить структурные особенности каждой из подсистем исследуемой двумерной слоистой структуры.

*Ключевые слова:* анод, карбид кремния, многогранник Вороного, молекулярная динамика, силицен, структура.

DOI: 10.31857/S0207401X2302005X, EDN: IWOPGN

### ВВЕДЕНИЕ

Теоретически использование кремния вместо углерода в качестве материала анода литий-ионного аккумулятора (ЛИА) может на порядок увеличить емкость этого электрода [1]. Однако объем кремниевого электрода существенно (в 3 раза) увеличивается после интеркаляции лития [2]. После нескольких циклов зарядки/разрядки происходит растрескивание материала анода, приводящее к выходу из строя всей батареи. Таким образом, кристаллический кремний оказывается непригодным в конструировании литий-ионных источников тока. Казалось бы, ситуацию можно исправить, опираясь на сильную связь углерода с кремнием, т.е. внедряя атомы углерода в кремниевый материал. В частности, углерод можно использовать как герметизирующий слой, покрывающий поверхность кремниевого электрода [3]. Такая конструкция эффективно компенсирует изменение объема и во многом способствует сохранению емкости [4]. Однако такой материал оказывается недостаточно устойчивым к динамическим циклам, сопровождающим работу электрохимического устройства. Кроме того, сильная

склонность к связыванию Si и C создает тенденцию к образованию карбида кремния (SiC) [5]. Исследования показали, что благодаря применению анода из карбида кремния можно достичь достаточно высокой обратимой емкости (например,  $1200 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  за 200 циклов) [6]. Однако по-прежнему остается нерешенной проблема увеличения времени жизненного цикла такого электрода.

Силицен может выдерживать большие “кресельные”, “зигзагообразные” и двухосные деформации ( $>0.15$ ) [7]. Упругие константы второго порядка и модуль Юнга в плоскости также указывают на то, что силицен механически стабилен. Механические свойства силицена демонстрируют изотропное поведение. Модуль Юнга силицена как в направлении “зиг-заг”, так и в направлении “кресло” близок к значению в 199.3 ГПа, а коэффициент Пуассона составляет 0.17 [8]. В то же время кристаллический кремний не является упругоизотропным материалом [9]. Значения модуля Юнга и коэффициента Пуассона для него равны 140–180 ГПа и 0.265–0.275 соответственно. Силицен наследует электрохимические свойства

кремния. Однако емкость силицевого электрода может быть ограничена его прочностью.

Молекулярно-динамические эксперименты показали, что силицен (при его расположении на различных металлических подложках (Ag, Ni, Cu), а также на графене) может оставаться стабильным в ходе циклов литирования/делитирования [10–14]. Силицен не разрушается и возвращается в исходный объем. При этом бездефектный силицен может иметь более значительные напряжения и меньшую емкость, чем силицен, модифицированный вакансионными дефектами [15]. Силицен, легированный фосфором (в результате трансмутации), проявляет необычайную стабильность и улучшенные зарядовые характеристики при литировании, когда он находится на никелевой подложке, легированной медью [16, 17], а также на графитовой подложке, легированной азотом [18]. Заметим, что на графитовой подложке могут быть получены и устойчивые металлические (Au, Cu, Ni, Pd) покрытия, которые сохраняют целостность при адсорбции водорода [19, 20].

Все еще проведено мало работ, посвященных исследованию механизма электрохимической реакции SiC-анода с  $\text{Li}^+$  [6, 21]. Есть мнение, что при взаимодействии SiC с  $\text{Li}^+$  происходит реакция конверсии, т.е. сначала происходит разложение SiC с получением элементарного Si. Это обратимая реакция. Ион  $\text{Li}^+$  может обратимо реагировать с Si [21]. Чаще всего SiC применяется для анодов ЛИА в виде наноразмерных частиц и проволоки [22, 23], в то время как в микроэлектронике больше всего используется пленка SiC. Отметим, что использование пленки SiC в качестве анодного материала имеет ряд преимуществ, среди которых – более высокие однородность и скорость осаждения лития. Однако применение пленки карбида кремния в качестве анода ЛИА требует дополнительного изучения.

В настоящей работе исследуется применимость гибридного материала, полученного совмещением тонкой SiC-пленки с двухслойным силиценом, в качестве анодного материала ЛИА. Для этой цели используется пористый силицен, поры которого представляют собой би-, три- и гексавакансии. При этом интеркаляция системы литием проводится вертикальным способом, т.е. ионы лития, заполняющие в первую очередь двухслойный дефектный силицен, направляются перпендикулярно к его поверхности. Такой способ заполнения силицевого анода литием является более щадящим и почти не исследованным [24].

Цель настоящей работы – изучить интеркаляцию ионов лития в гибридный анод, выполненный в виде дефектного двухслойного силицена, находящегося на подложке из двумерного карби-

да кремния. Основное внимание в этом исследовании уделяется изучению структурных изменений, происходящих в пленке 4H-SiC после проведенной вертикальной интеркаляции.

## КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ

К настоящему времени идентифицировано более 250 полиморфов карбида кремния [25]. Наиболее тщательно исследованы структурные, упругие и электронные свойства политопов 2H-SiC и 4H-SiC. Именно эти политопы имеют наиболее благоприятное структурное, упругое и электронное поведение. Прямую аналогию со структурой вюрцита имеет структура 2H-SiC. Она состоит только из элементов А и В, сложенных в виде АВАВАВ. Структура 4H-SiC обладает вдвое более длинным периодом укладки элементов А и В, вторая половина которого отличается от укладки 2H-SiC. Это отличие выражено в закручивании элементов, так что в модификации 4H-SiC формируется укладка АВСВ [25]. Полная энергия этой модификации незначительно ниже соответствующей модификации 2H-SiC, т.е. структура 4H-SiC более устойчива.

Модель комбинированного “силицен/SiC”-анода была сконструирована следующим образом. Подложка SiC была представлена тонкой пленкой 4H-модификации гексагонального карбида кремния с постоянными решетки  $a = 0.3073$  нм,  $c = 1.0053$  нм и содержала 6000 атомов. Гексагональные кольца С покрывали верхнюю поверхность подложки, на которой размещался двухслойный силицен. Лист совершенного силицена содержал 528 атомов Si. Однако моделирование проводилось с использованием дефектного силицена. В каждом листе силицена примерно равномерно по его поверхности размещалось по девять вакансионных дефектов. Силицевый лист мог быть заполнен би-, три-, или гексавакансиями. Поэтому в зависимости от типа размещенных на листе дефектов он был сформирован 510, 501 или 474 атомами. Силицен имел цветочную структуру, экспериментально наблюдаемую на Ag(111)-подложке [26]. Другими словами, элементарная ячейка силицена содержала 18 атомов, шесть из которых возвышались над остальными, отдаляясь от них на 0.74 Å. Листы силицена укладывались со смещением, воспроизводя укладку Бернала АВАВ... При этом выступающие шесть атомов элементарных ячеек листов силицена были обращены наружу. Зазор между листами силицена составлял 0.75 нм. В работах [27–29] было показано, что такой зазор является оптимальным при горизонтальной интеркаляции лития. Именно при таком зазоре наблюдалось максимальное заполнение канала литием, так как с одной сторо-

ны, осуществлялась возможность перемещения ионов  $\text{Li}^+$  по каналу, а с другой – достигалось высокое сцепление иона со стенками канала, что препятствовало выходу  $\text{Li}^+$  из канала. Зазор между нижним листом силицена и подложкой составлял 0.27 нм, т.е. имел такое же значение как при моделировании системы “двухслойный силицен на графитовой подложке” [30, 31].

Для описания взаимодействий между атомами Si внутри листов силицена и атомами Si и C в соединении SiC был использован апробированный и хорошо зарекомендовавший себя для моделирования двумерных систем [10–13] потенциал Терсоффа [32]. Взаимодействие между атомами Si, принадлежащими разным листам силицена, а также между атомами Si силицена и атомами подложки (C и Si) описывалось потенциалом Морзе с параметрами из работы [33]. Потенциал Леннарда-Джонса был применен для описания взаимодействий Li–Li, Li–Si, Li–C с параметрами из работы [34].

Все частицы в системе, за исключением атомов Si, располагающихся по периметру листов силицена, двигались в соответствии с законом ньютоновской механики. Атомы Si, образующие периметр силиценовых листов, были зафиксированы для поддержания устойчивости в целом очень небольшой системы (от 7094 до 7171 атомов) и проходимости силиценового канала. Интегрирование уравнений движения осуществлялось с временным шагом  $\Delta t = 10^{-16}$  с. В отличие от работ [27–29], в настоящей работе представлены результаты вертикального заполнения силиценового канала литием. Этот метод оказался более предпочтительным перед горизонтальным заполнением, так как приводил к меньшему искажению силиценового канала. Изначально ионы  $\text{Li}^+$  случайным образом размещались над верхним листом силицена на высоте 0.6 нм. Они последовательно отправлялись в сторону моделируемого анода через равные промежутки времени, составляющие 10 пс. В течение этого времени ион обязательно попадал в сферу действия атомов Si. До достижения верхнего листа силицена ион  $\text{Li}^+$  двигался вертикально вниз под действием постоянного электрического поля напряженностью  $10^4$  В/м. Оказавшись на поверхности верхнего листа силицена, ион двигался вдоль нее, пока не находил пору, через которую мог пройти дальше вниз. Далее под действием поля ион мог двигаться вдоль поверхности нижнего листа до встречи с порой, присутствующей в этом листе, и даже попадать под нижний лист, проходя через эту пору. Часть ионов  $\text{Li}^+$  (атомов Li) задерживается в силиценовом канале или закрепляется на каком-либо из листов силицена. Время жизни иона  $\text{Li}^+$  было определено интер-

валом в 10 пс, по прошествии которого он превращался в нейтральный атом и утрачивал способность “чувствовать” электрическое поле. Согласно теоретической теории излучения ион  $\text{Li}^+$  должен превращаться в нейтральный атом в среде с отрицательным электрическим потенциалом всего за 1 пс [35]. Полное время интеркаляции составило 1.51 нс. За это время в сторону системы “силицен/SiC” был запущен 151 ион  $\text{Li}^+$ .

Коэффициент самодиффузии рассчитывали через среднеквадратичное смещение атомов  $\langle [\Delta r(t)]^2 \rangle$ :

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2\Gamma t} \langle [\Delta r(t)]^2 \rangle,$$

где  $\Gamma = 3$  – размерность пространства, а угловые скобки означают усреднение по времени.

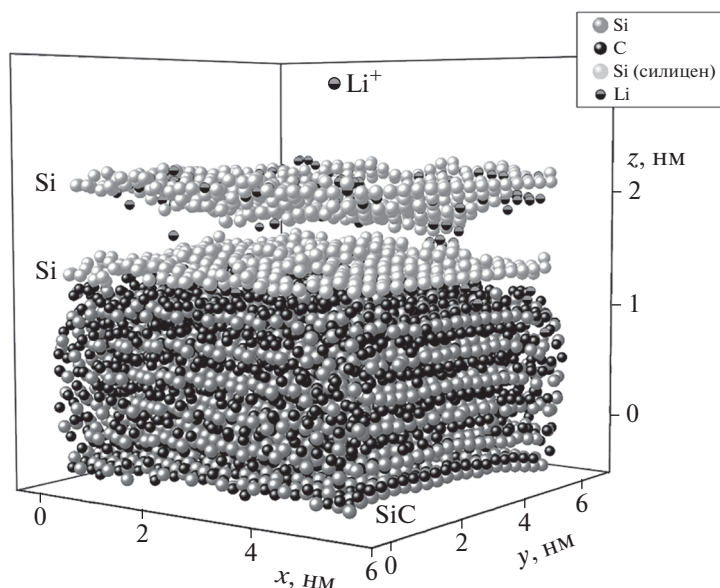
В компьютерном эксперименте информация о детальной структуре малых объектов может быть получена на основе построения многогранников Вороного (МВ). При этом ближний порядок в размещении атомов представляется в форме статистических распределений МВ по числу граней, граней по числу сторон, или в виде распределения углов, образуемых парами геометрических соседей с центральным атомом (центром МВ). Эти распределения в совокупности дают представление о пространственной (трехмерной) структуре атомных упаковок, которое нельзя получить с помощью одномерной функции радиального распределения.

Все расчеты были выполнены методом молекулярной динамики с использованием параллельных вычислений и кода открытого доступа LAMMPS [36]. Расчеты проводились на гибридном вычислителе кластерного типа “УРАН” при ИММ УрО РАН с пиковой производительностью 216 Tflop/s и 1864 CPU.

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Конфигурация системы “силицен/SiC” после интеркаляции 151 иона  $\text{Li}^+$  показана на рис. 1. Видно, что в ходе интеркаляции листы силицена значительно деформировались. На каждом из них появилась выпуклость, направленная внутрь канала, сформированного этими листами. Искривление листов затрудняет движение атомов Li по каналу. Нижний, прилегающий к подложке лист силицена деформируется в меньшей степени, чем верхний. Тепловое движение атомов Si и C привело к искривлению атомных рядов в пленке карбида кремния (подложке). Признаков разрушения системы “силицен/SiC” не наблюдалось.

Горизонтальные проекции листов силицена, построенные после интеркаляции 151 иона лития, свидетельствуют о сохранении дефектов при



**Рис. 1.** Система “силицен/SiC” после вертикального заполнения ее литием за 1.5 нс; каждый лист двухслойного силицена содержит по девять бивакансий.

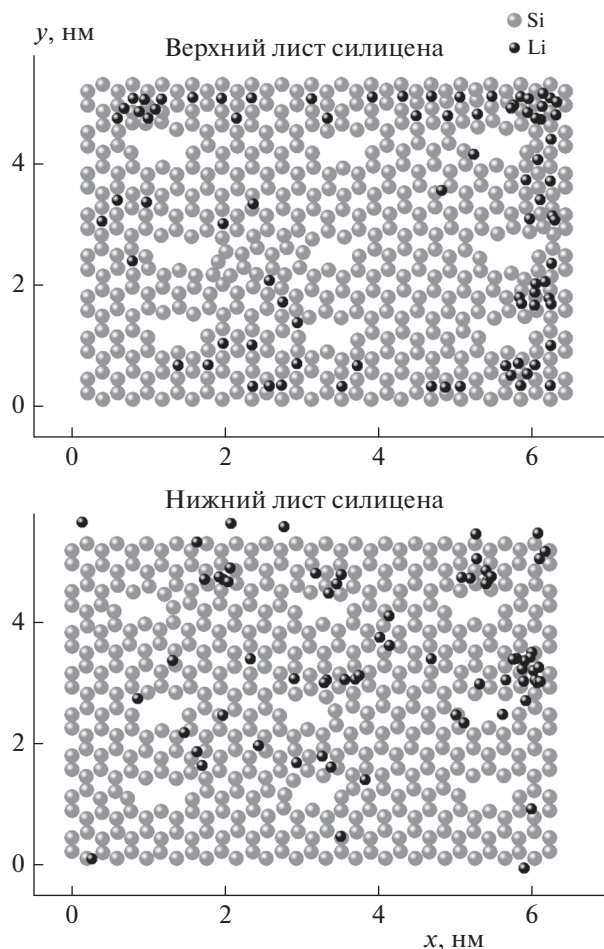
удовлетворительном сохранении их формы после проведенной интеркаляции. На рис. 2 показаны силиценовые листы с тривакансиями вместе с прикрепляемыми к ним атомами Li после завершения интеркаляции. Как видно из этого рисунка, в целом силиценовые листы сохранили свою целостность и атомную структуру. Наблюдается образование островков из атомов лития, которые в основном располагаются на периферии наружной поверхности верхнего и нижнего листов. В последнем случае — внутри силиценового канала. В средней части листов атомы Li в основном распродоточены.

Рисунок 3 показывает, что шероховатость верхнего и нижнего листов силицена неодинакова. Лист силицена, непосредственно соприкасающийся с подложкой, имеет в 2–4 раза более низкую шероховатость, чем вышележащий лист. Причем минимальное значение параметра шероховатости  $R_a$  нижнего листа достигается в случае присутствия в нем тривакансий, а максимальное — тогда, когда дефектами являются бивакансии. Для верхнего листа, напротив, наличие в нем тривакансий создает максимальную шероховатость, в то время как верхний лист с бивакансиями характеризуется минимальной шероховатостью. Такое поведение  $R_a$  вызвано стабилизирующим влиянием подложки на нижний лист силицена и ударным воздействием интеркалируемых ионов лития на верхний лист.

Парциальные функции радиального распределения  $g_{\text{Si-Li}}(r)$  усредненно отражают характер

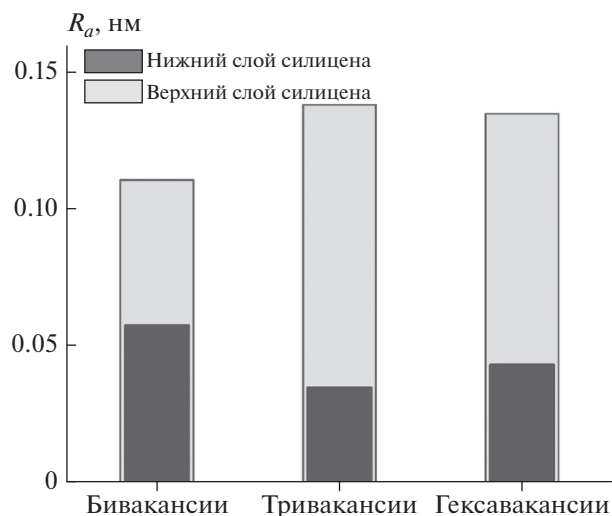
размещения атомов Li вокруг атомов Si. Чем выше первый пик этой функции при близких значениях его полуширины, тем значительно заполнена атомами Li первая координационная сфера атомов Si. Из рис. 4 видно, что интенсивность первого пика функции  $g_{\text{Si-Li}}(r)$  убывает при изменении типа дефектов в силиcene от бивакансий до гексавакансий, т.е. с увеличением их размера. Это означает, что плотность заполнения атомами Li первой координационной сферы Si уменьшается с увеличением размера дефектов в стенках силиценового канала. Высота первого пика функции  $g_{\text{Si-Li}}(r)$  не увеличилась, а полученная зависимость от типа дефектов сохранилась, когда эквивалентное заполнение идентичной “силицен/SiC”-системы литием было выполнено в горизонтальном направлении. На рис. 4 для примера показана функция  $g_{\text{Si-Li}}(r)$ , полученная при горизонтальной интеркаляции, в случае присутствия гексавакансий в силиcene. Таким образом, плотность заполнения литием первой координационной сферы для атомов Si в основном определяется типом дефектов, созданных в листах силицена.

Угловые распределения ближайших геометрических соседей в Si- и C-подсистемах SiC-подложки указывают на значительную разницу в ближнем порядке атомов этих подсистем (рис. 5). Это различие проявляется при всех типах вакансионных дефектов, присутствующих в силиcene. В случае Si-подсистемы наблюдаются четко выраженные пики  $\phi$ -распределения, приходящиеся на углы  $38^\circ$ ,  $51^\circ$ ,  $63^\circ$  и  $94^\circ$ . Здесь есть также не-



**Рис. 2.** Горизонтальные проекции верхнего и нижнего листов силицена с тривакансиями после вертикальной интеркаляции ионов  $\text{Li}^+$  за время 1.51 нс; атомы лития, не прошедшие в силициновый канал (вверху) и попавшие в него (внизу) показаны черными кружками.

сколько слабо выраженных пиков, соответствующих углам большей величины ( $111^\circ$ ,  $123^\circ$  и  $152^\circ$ ). Такой тип углового распределения говорит о присутствии определенной регулярности в упаковке атомов Si. В то же время для C-подсистемы угловые распределения вне зависимости от типа дефектов, присутствующих в силицене, имеют существенно более гладкую форму. Только два слабо выступающих пика, приходящиеся на углы  $63^\circ$  и  $94^\circ$ , присутствуют в этих  $\varphi$ -распределениях. Еще два слабо заметных выступа обнаруживаются при углах  $123^\circ$  и  $153^\circ$ . Эти распределения свидетельствуют о присутствии очень небольшой доли регулярности в упаковке атомов C-подсистемы. В основном упаковка атомов C в подложке выглядит как нерегулярная. Полученные угловые распределения являются однотипными при разных типах вакансий в силицене, поэтому  $\varphi$ -рас-

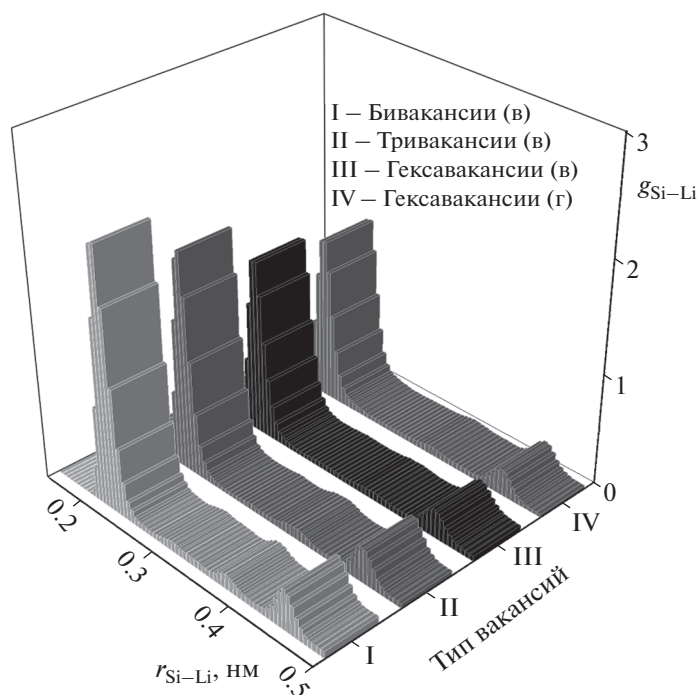


**Рис. 3.** Шероховатость листов силицена, содержащих различные вакансионные дефекты, в системе “силицен/SiC” после ее заполнения литием за 1.51 нс.

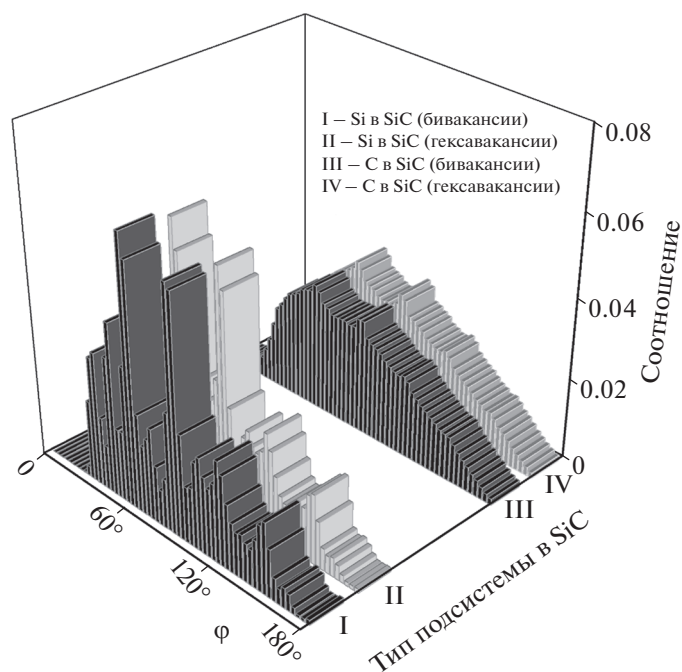
пределения, полученные в присутствии тривакансий, на рис. 5 не показаны.

Важной топологической характеристикой является распределение МВ по числу граней ( $n$ -распределение), которое показывает количественный состав геометрических соседей (рис. 6). Полученные при вертикальном заполнении системы литием  $n$ -распределения говорят о том, что в случае Si-подсистемы чаще всего атомы Si окружаются 11 однотипными соседями, а для C-подсистемы максимальное соседство между однотипными атомами C определяется числом 12. Кроме того,  $n$ -распределения для C-подсистемы простираются до  $n = 18$ , в то время как протяженность таких распределений для Si-подсистемы ограничивается числом  $n = 15$ . Другими словами,  $n$ -спектр для Si-подсистемы беднее, чем для C-подсистемы. Рассчитанные математические ожидания и асимметрии для  $n$ -спектров Si- и C-подсистем различаются значительно (табл. 1). В то же время различие стандартных отклонений  $n$ -распределений таких систем не столь существенно. Отметим, что асимметрия для  $n$ -распределений C-подсистемы имеет противоположный (отрицательный) знак по отношению к этой характеристике для соответствующих распределений Si-подсистемы.

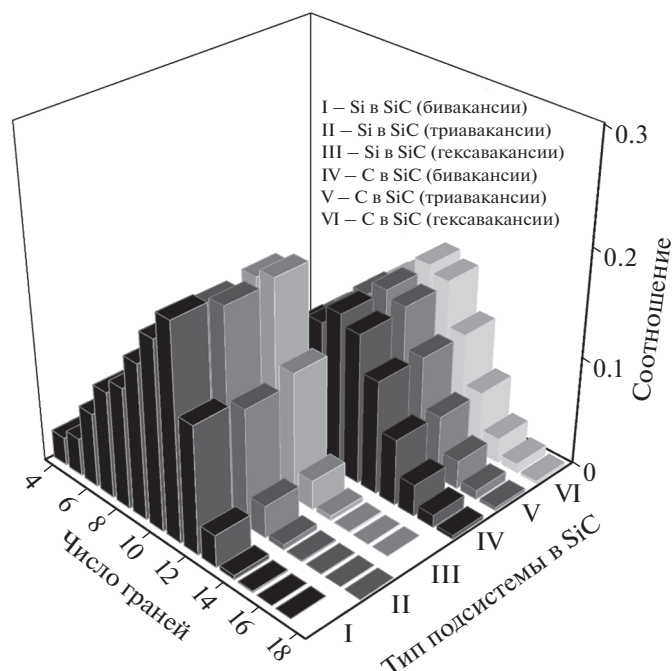
Распределения граней МВ по числу сторон ( $m$ -распределения) имеют еще более слабую зависимость от типа вакансионных дефектов, присутствующих в силицене по сравнению с  $n$ -распределениями (рис. 7). Математические ожидания, стандартные отклонения и асимметрия распределений граней МВ по числу сторон представлены в табл. 1. Как видно из этой таблицы, принадлеж-



**Рис. 4.** Парциальные функции радиального распределения  $g_{\text{Si-Li}}(r)$ , полученные после вертикальной (в) и горизонтальной (г) интеркаляции лития для систем “силицен/SiC”, в стенках силициновых каналов которых присутствуют вакансионные дефекты.



**Рис. 5.** Угловое распределение ближайших геометрических соседей для Si- и C-подсистем карбида кремния, выполняющего роль подложки дефектного двухслойного силицена, вертикально интеркалированного литием в течение 1.51 нс.



**Рис. 6.** Распределение многогранников Вороного по числу граней, построенное для Si- и C-подсистем карбида кремния, после вертикального заполнения системы “силицен/SiC” литием в течение 1.51 нс; в скобках указан тип дефектов в силицене.

ность к C-подсистеме хорошо проявляется по совокупности параметров  $\mu(m)$ ,  $\sigma(m)$  и  $A(m)$ . Однако в случае Si-подсистемы, когда в силицене присутствуют гексавакансии, значения параметров  $\sigma(m)$  и  $A(m)$  отклоняются от характерных значений, присущих этой группе при наличии в силицене би- и тривакансий. Отметим, что во всех случаях максимум  $m$ -распределений приходится на значение  $m = 5$ . Доминирование вращательной симметрии 5-го порядка свойственно для нерегулярной упаковки атомов. Однако в данном случае появление максимума в  $m$ -распределениях при  $m = 5$  связано с высоким уровнем мелкомасштабных тепловых флуктуаций в рассматриваемых подсистемах.

**Таблица 1.** Математическое ожидание ( $\mu$ ), стандартное отклонение ( $\sigma$ ) и асимметрия ( $A$ ) распределений MB по числу граней и граней по числу сторон

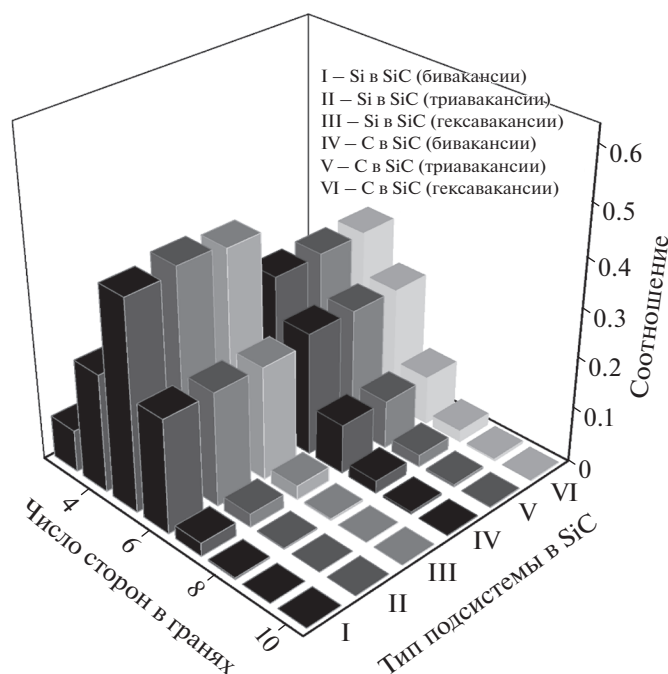
Характеристика подсистемы	$\mu(n)$	$\sigma(n)$	$A(n)$	$\mu(m)$	$\sigma(m)$	$A(m)$
Si (бивакансии)	9.28	3.966	0.490	4.88	2.474	0.976
Si (тривакансии)	9.23	4.385	0.757	4.90	2.463	0.968
Si (гексавакансии)	9.30	3.962	0.478	4.89	2.991	1.099
C (бивакансии)	11.23	4.478	-0.140	5.14	2.848	1.035
C (тривакансии)	11.18	4.476	-0.112	5.14	2.850	1.037
C (гексавакансии)	11.16	4.475	-0.098	5.14	2.850	1.037

После исключения мелких ребер в MB с длиной  $l < 0.5 \bar{l}$ , где  $\bar{l}$  – средняя длина ребра MB, распределение граней по числу сторон принимает вид, показанный на рис. 8. Как видно из этого рисунка, число четырехсторонних граней становится преобладающим в случае Si-подсистемы и по-прежнему уступает числу граней с  $m = 5$  для C-подсистемы. Таким образом, фактор разупорядочения в большей степени проявляется в C-подсистеме, чем в Si-подсистеме.

### ОБСУЖДЕНИЕ

Представленные в настоящей работе результаты показывают, что вертикальная интеркаляция лития не привела к сколько-нибудь существенному разрушению листов силицена, хотя они несколько деформировались. Направление (вертикальное или горизонтальное) проводимой интеркаляции никак не отразилось на степени заполнения анода литием, т.е. при обоих направлениях заполняемость была практически одинаковой. Однако при горизонтальном заполнении небольшая часть лития попадала внутрь SiC-подложки, а профиль силицевого канала искажался сильнее, чем при вертикальной интеркаляции.

Процесс вертикального литирования сопровождается появлением напряжений в материале, в который интеркалируются ионы лития. В ис-



**Рис. 7.** Распределение граней многогранников Вороного по числу сторон, построенное для Si- и C-подсистем карбида кремния, после вертикального заполнения системы “силицен/SiC” литием в течение 1.51 нс; в скобках указан тип дефектов в силицине.

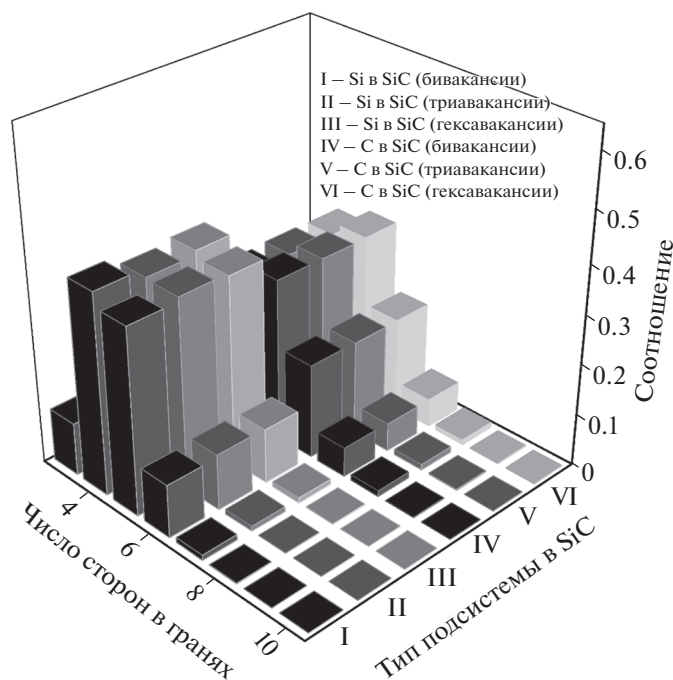
следуемой здесь модели наиболее сильному воздействию лития подвергается верхняя часть анода, т.е. двухслойный силицен. Напряжения в силицине в процессе внедрения лития возникают из-за неоднородности структуры, связанной с присутствием вакансионных дефектов, а также из-за неоднородного сжатия и растяжения силицина, связанного с его взаимодействием с литием, которое проявляется даже в более сильной форме при заполнении литием силицинового канала с совершенными стенками [37]. Литиирование может создавать в силицине как упругие, так и неупругие напряжения. Экспериментально было показано, что напряжение, создаваемое внутри соединения  $\text{Li}_x\text{Si}$  оказывается много ниже, чем предел текучести [38]. Аналогичный вывод был получен при молекулярно-динамическом моделировании заполнения силицинового канала литием при его нахождении на металлических [39] и графитовой [40] подложках.

**Таблица 2.** Средние значения коэффициента самодиффузии лития при вертикальной интеркаляции

Тип вакансий в силицине	$D_{\text{Li}}, 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$
Бивакансии	3.16
Тривакансии	2.88
Гексавакансии	3.05

Существует две точки зрения на механизм диффузии гостевых атомов в материале, находящемся в напряженном состоянии. Описать эти механизмы можно, опираясь на диаграмму свободной энергии. В первом случае диффузия вызывается напряжением, индуцированным сдвигом барьера активационной энергии [41, 42]. При этом скорость реакции зависит от разности свободных энергий основного и переходного состояний, т.е. от энергии активации. Во втором случае диффузия объясняется изменением разницы свободных энергий подложки и материала (т.е. силицином) под действием созданного напряжения [43, 44]. Другими словами, различие в свободной энергии является движущей силой реакции. При рассмотрении диффузии лития в находящемся под напряжением силицине необходимо учитывать оба эти эффекта. Коэффициент диффузии Li в силицине ( $D_{\text{Li}}$ ) является ключевым параметром, определяющим время литиирования. В свою очередь, градиент концентрации Li влияет на интеркаляционное напряжение. Коэффициент самодиффузии лития является сильно флуктуирующей функцией от числа интеркалированных атомов Li. Средние значения этой характеристики, полученные на всем временном интервале интеркаляции (1.51 нс), представлены в табл. 2. Как видно из этой таблицы, самый низкий коэф-





**Рис. 8.** Распределение граней огрубленных многогранников Вороного по числу сторон, построенное для Si- и C-подсистем карбида кремния, после вертикального заполнения системы “силицен/SiC” литием в течение 1.51 нс; в скобках указан тип дефектов в силицине.

коэффициент самодиффузии наблюдается в присутствии тривакансий в силицине.

Замедление диффузии лития в силицине обусловлено фракталообразной формой этих дефектов, что приводит к значительной локальной деформации силицина при внедрении лития. Напротив, в случае дефектов меньшего размера, т.е. бивакансий, локальная деформация силицина является минимальной, а коэффициент самодиффузии достигает наибольшего значения. Гексавакансии хоть и являются самыми крупными из рассматриваемых дефектов, их форма не такая зигзагообразная, как у тривакансий. Ионы  $\text{Li}^+$ , проходящие через гексавакансии, в меньшей степени воздействуют на силицен, чем ионы, проходящие через три- или бивакансии. Однако силицен с гексавакансиями оказывается более ослабленным, чем силицен с бивакансиями, ввиду изъятия при образовании дефектов большего числа атомов Si и сохранения меньшего числа ковалентных связей. Поэтому при интеркаляции лития силицен с бивакансиями испытывает меньшие локальные деформации, чем силицен с гексавакансиями. Отметим, что коэффициент самодиффузии атомов лития, движущихся по отдельно стоящему листу силицина, составляет  $5.0 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$  [45], а выполнение горизонтальной интеркаляции при тех же условиях, что и в настоящем исследовании, приводит к увеличению величины  $D_{\text{Li}}$  в среднем на 38%.

Выполненные нами расчеты указывают на возможность прохождения структурного перехода в пленке карбида кремния, подверженной внешнему воздействию. Такой переход может инициироваться более мобильной C-подсистемой, в которой кристаллический порядок в упаковке атомов менее устойчив, чем в Si-подсистеме. Возможно, что поликристаллическая микроструктура будет отвечать более устойчивому состоянию SiC-пленки, испытывающей воздействие заполняемого литием двухслойного силицина. Экспериментальное исследование кристаллизации, наблюдаемой при отжиге тонких аморфных пленок SiC, позволило установить механизм процесса, который происходит посредством зарождения и роста кристаллических зерен с энергией активации, равной 5.1 эВ [46]. Закристаллизовавшиеся пленки имели поликристаллическое строение.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вертикальная интеркаляция лития в комбинированный “силицен/SiC”-анод исследована методом молекулярной динамики. Показано, что плотность заполнения первой координационной сферы Si тем выше, чем меньше размер пор в листах силицина. В первую очередь осаждающиеся на силицен атомы лития заполняют периферийную часть верхнего листа, располагаясь по его пери-

метру. Однако для нижнего листа сначала происходит заполнение литием его средней части. При интеркаляции верхний лист силицена испытывает значительно большие вертикальные деформации, чем нижний лист. Это проявляется в высокой шероховатости верхнего листа. После интеркаляции шероховатость нижнего листа силицена уменьшается, т.е. становится ниже его первоначальной шероховатости. Кремниевая подсистема SiC-подложки подвержена меньшему разупорядочению, чем C-подсистема. Это подтверждается формой угловых распределений, а также распределениями многогранников Вороного по числу граней и граней по числу сторон. Исключение мелких ребер в МВ приводит к ситуации, когда для Si-подсистемы преобладающей является вращательная симметрия 4-го порядка, в то время как для C-подсистемы сохраняется приоритет вращательной симметрии 5-го порядка. Диффузия атомов лития в системе проходит наиболее интенсивно, когда в листах силицена присутствуют бивакансии, а наиболее слабая диффузия наблюдается при наличии в силицене тривакансий. Вертикальное заполнение литием может быть использовано для комбинированного “силицен/SiC”-анода при зарядке литий-ионного аккумулятора.

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Galashev A.Y., Ivanichkina K.A. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. № 23. P. 12310; <https://doi.org/10.1039/C9CP01571J>
2. Galashev A., Ivanichkina K., Katin K., Maslov M. // Computation. 2019. V. 7. P. 60; <https://doi.org/10.3390/computation7040060Y>
3. Yang Y., Ren J.G., Wang X. et al. // Nanoscale. 2013. V. 5. № 18. P. 8689; <https://doi.org/10.1039/C3NR02788K>
4. Qi C., Li S., Yang Z. et al. // Carbon. 2022. V. 186. P. 530; <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.10.062>
5. Chang X.H., Li W., Yang J.F. et al. // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. № 7. P. 3522; <https://doi.org/10.1039/C4TA06334A>
6. Kumari T.S., Jeyakumar D., Kumar T.P. // RSC Adv. 2013. V. 3. № 35. P. 15028; <https://doi.org/10.1039/C3RA40798E>
7. Peng Q., Wen X.-D., De S. // Ibid. 2013. V. 3. P. 13772; <https://doi.org/10.1039/C3RA41347K>
8. Yoo S.H., Lee B., Kang K. // Nanotechnology. 2021. V. 32. № 29. P. 295702; <https://doi.org/10.1088/1361-6528/abf26d>
9. Wortman J.J., Evans R.A. // J. Appl. Phys. 1965. V. 36. P. 153; <https://doi.org/10.1063/1.1713863>
10. Galashev A.E., Rakhmanova O.R., Ivanichkina K.A., Zaikov Y.P. // Lett. Mater. 2018. V. 8. № 4. P. 463; <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2018-4-463-467>
11. Galashev A.Y., Ivanichkina K.A., Rakhmanova O.R. // Comput. Mater. Sci. 2021. V. 200. P. 110771; <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110771>
12. Galashev A.Y. // Sol. St. Ionics 2020. V. 357. P. 115463; <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2020.115463>
13. Галашев А.Е., Рахманова О.Р., Исаков А.В. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 7. С.72; <https://doi.org/10.1134/S1990793120060044>
14. Галашев А.Е., Рахманова О.Р., Зайков Ю.П. // ФТТ. 2016. Т. 58. № 9. С. 1786; <http://elibrary.ru/item.asp?id=27368752>
15. Галашев А.Е., Рахманова О.Р. // Теплофизика высоких температур. 2016. Т. 54. № 1. С. 13; <https://doi.org/10.7868/S0040364415050129>
16. Galashev A.Y., Ivanichkina K.A., Vorob'ev A.S. et al. // Intern. J. Hydr. Ener. 2021. V. 46. № 32. P. 17019; <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.225>
17. Galashev A.Y. // Intern. J. Comp. Methods. 2021. V. 18. № 09. P. 2150032; <https://doi.org/10.1142/S0219876221500328>
18. Галашев А.Е., Рахманова О.Р., Катин К.П., Маслов М.М., Зайков Ю.П. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 11. С. 80; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20110047>
19. Гришин М.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 7. С. 63; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20070067>
20. Дохликова Н.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 7. С. 67; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21070025>
21. Zhang H.T., Xu H. // Sol. St. Ionics. 2014. V. 263. P. 23; <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.04.020>
22. Hu Y.W., Liu X.S., Zhang X.P. et al. // Electrochim. Acta. 2016. V. 190. P. 33; <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.211>
23. Shiratani M., Kamataki K., Uchida G. et al. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2014. V. 1678. P. 7; <https://doi.org/10.1557/opl.2014.742>
24. Rajapakse M., Karki B., Abu U.O. et al. // Npj 2D Mater. Appl. 2021. V. 5. P. 30; <https://doi.org/10.1038/s41699-021-00211-6>
25. Nuruzzaman Md., Ariful Islam M., Ashrafal Alam M., Hadi Shah M.A., Tanveer Karim A.M.M. // Intern. J. Eng. Res. Appl. 2015 V. 5. № 5. P. 48; ISSN: 2248-9622 (electronic)
26. Kawahara K., Shirasawa T., Arafune R. et al. // Surf. Sci. 2014. V. 623. P. 25; <https://doi.org/10.1016/j.susc.2013.12.013>
27. Галашев А.Е., Иваничкина К.А. // ЖФХ. 2019. Т. 93. № 4. С. 601; <https://doi.org/10.1134/S0044453719040137>
28. Galashev A.Y., Ivanichkina K.A. // ChemElectroChem. 2019. V. 6. № 5. P. 1525; <https://doi.org/10.1002/celc.201900119>
29. Galashev A.Y., Ivanichkina K.A. // J. Electrochem. Soc. 2018. V. 165. № 9. P. A1788; <https://doi.org/10.1149/2.0751809jes>

30. *Галашев А.Е., Рахманова О.Р., Иваничкина К.А.* // ЖСХ. 2018. Т. 59. № 4. С. 914;  
<https://doi.org/10.1134/S0022476618040194>
31. *Galashev A.Y., Ivanichkina K.A., Katin K.P., Maslov M.M.* // ACS Omega. 2020. V. 5. № 22. P. 13207;  
<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01240>
32. *Tersoff J.* // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. № 14. P. 9902;  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.9902>
33. *Fang T.-E., Wu J.-H.* // Comput. Mater. Sci. 2008. V. 43. № 4. P. 785;  
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2008.01.066>
34. *Song M.K., Hong S.D., Kyoung T.N.* // J. Electrochem. Soc. 2001. V. 148. № 10. P. A1159;  
<https://doi.org/10.1149/1.1402118>
35. *Pan Y., Gover Y.A.* // J. Phys. Commun. 2018. V. 2. № 11. P. 115026;  
<https://doi.org/10.1088/2399-6528/aae2ec>
36. *Plimpton S.* // J. Comput. Phys. 1995. V. 117. № 1. P. 1;  
<https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039>
37. *Галашев А.Е., Иваничкина К.А.* // ФТТ. 2019. Т. 61. № 2. С. 365;  
<https://doi.org/10.1134/S1063783419020136>
38. *Zhao K., Tritsarlis G.A., Pharr M. et al.* // Nano Lett. 2012. V. 12. № 8. P. 4397;  
<https://doi.org/10.1021/nl302261w>
39. *Kushima A., J. Huang Y., Li J.* // ACS Nano. 2012. V. 6. № 11. P. 9425;  
<https://doi.org/10.1021/nn3037623>
40. *Levitas V.I., Attariani H.* // Sci. Rep. 2013. V. 3. P. 1615;  
<https://doi.org/10.1038/srep01615>
41. *Sukharev V., Zschech E., Nix W.D.* // J. Appl. Phys. 2007. V. 102. № 5. P. 053505;  
<https://doi.org/10.1063/1.2775538>
42. *Gao Y.F., Cho M., Zhou M.* // J. Mech. Sci. Technol. 2013. V. 27. P. 1205;  
<https://doi.org/10.1007/s12206-013-0401-7>
43. *Bucci G., Nadimpalli S.P.V., Sethuraman V.A., Bower A.F., Guduru P.R.* // J. Mech. Phys. Sol. 2014. V. 62. P. 276;  
<https://doi.org/10.1016/j.jmps.2013.10.005>
44. *Chakraborty J., Please C. P., Goriely A., Chapman S.J.* // Intern. J. Sol. Struct. 2015. V. 54. P. 66;  
<https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2014.11.006>
45. *Mortazavia B., Dianath A., Cunibert G., Rabczuka T.* // Electrochim. Acta. 2016. V. 213. P. 865.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.08.027>
46. *Calcagno L., Musumeci P., Roccaforte F., Bongiorno C., Foti G.* // Appl. Surf. Sci. 2001. V. 184. № 1–4. P. 123;  
[https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(01\)00487-1](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(01)00487-1)