

УДК 539.216:536.42

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ МОНОСЛОЙНОЙ ПЛЕНКИ SnS_2 , РАСПОЛОЖЕННОЙ НА ГРАФИТОВОЙ ПОДЛОЖКЕ

© 2021 г. А. Е. Галашев^{1,2, *}, К. А. Иваничкина¹, А. С. Воробьев¹¹ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии
Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, Россия²Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
г. Екатеринбург, Россия

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

Поступила в редакцию 01.11.2019 г.

После доработки 20.12.2019 г.

Принята к публикации 24.12.2019 г.

Методом молекулярной динамики исследована термодинамическая устойчивость двумерной системы “дисульфид олова на графитовой подложке” в температурном диапазоне от 200 до 550 К. Хотя термический и механический критерии устойчивости предсказывают отсутствие разрушения этого нанокompозита, связанного с появлением фазового перехода, при температурах $T \geq 450$ К происходит отслоение пленки от подложки. Такое структурное изменение сопровождается небольшим изменением тренда температурной зависимости изобарной теплоемкости. Спектры электронной плотности и зонная структура этой системы рассчитаны с помощью *ab initio* молекулярной динамики. Зонная структура монослоя дисульфида олова значительно трансформируется после помещения пленки на графитовую подложку. Изменения зонной структуры выражаются в значительном сужении запрещенной зоны системы “пленка SnS_2 –графитовая подложка” и переходе нанокompозита в проводящее состояние при $T \geq 450$ К. Применение рассматриваемого нанокompозита в качестве материала анода или в электронных устройствах допустимо, если его рабочая температура не превышает 400 К.

DOI: 10.31857/S0040364420060095

ВВЕДЕНИЕ

Олово, как и кремний, способно формировать с литием интерметаллическое соединение с рекордным содержанием лития (4.4 Li на 1 атом Si). Поэтому Sn и его соединения рассматриваются как главные кандидаты для конструирования анода литий-ионной батареи. Углеродные аноды с медными токосъемниками имеют низкую емкость в расчете на общую массу всего электрода [1]. В настоящее время проводится разработка анодов на основе сульфида олова [2, 3].

SnS_2 относится к дихалькогенидам переходных металлов и имеет слоистую структуру типа “сэндвич” S–Sn–S. В пределах одной атомной плоскости между атомами олова и серы осуществляется сильная ионно-ковалентная связь, в то время как между листами SnS_2 действуют силы Ван-дер-Ваальса. Эта особенность делает возможным получение двумерного материала путем механического отслаивания. Наиболее распространенная модификация соединения относится к тригональной кристаллографической группе $P\text{-}3m1$. Температура плавления объемного SnS_2 такой модификации составляет 600°C. Была также синтезирована кубическая SnS_2 -структура

(с пространственной группой $Fd3m$), алмазоподобная подрешетка олова в которой остается устойчивой в диапазоне температур от –250 до 300°C [4].

Существенное снижение общей емкости батареи происходит из-за использования металлических токосъемников, которые являются наиболее тяжелыми компонентами в анодах. Значительно более легкими и перспективными представляются аноды, выполненные на основе нанокompозитов, включающих полимеры, диоксид олова и углеродные наноструктуры [5]. Углеродные токосъемники, такие как графеновые и углеродные нанотрубки, придают электроду малый вес, превосходящую электрическую проводимость и прекрасные механические свойства. Покрытие SnS – SnS_2 способно превратить пористый углерод с большой площадью поверхности в высокоэффективный анод для ионно-металлических батарей [6]. Стоимость наиболее распространенных на сегодняшний день литий-ионных батарей (ЛИБ) не может быть значительно снижена, что обусловлено малым природным содержанием лития. В то же время натриево-ионные батареи (НИБ) представляются одной из наиболее перспективных

Таблица 1. Параметры потенциала Морзе для описания взаимодействий Sn–C, S–C, C–C

Тип взаимодействия	D_e , eВ	α , нм ⁻¹	r_e , нм
Sn–C	0.4762	15.195	0.35493
S–C	0.2629	17.018	0.34047
C–C	0.2274	15.390	0.44992

альтернатив ЛИБ, особенно для устройств крупномасштабного хранения энергии. Это связано с природным изобилием и низкой стоимостью натрия. Однако в последнее время прогресс в разработке металл-ионных батарей замедлился из-за отсутствия подходящих анодных материалов. Коммерциализации НИБ может способствовать использование обычного активированного угля, покрытого тонкой пленкой SnS–SnS₂, в качестве анодного материала. Стабилизация углеродного материала достигается за счет того, что только ионы натрия после десольватации могут проходить гибридное покрытие SnS–SnS₂ и достигать внутренней углеродной поверхности. При этом воздействие на углеродную среду оказывается избирательным и щадящим. Использование электродов из чистого дисульфида олова затруднено тем, что при литизации материал подвержен значительному разбуханию и сплавообразованию [7]. Также неэффективным оказалось использование гибридного электрода, полученного из восстановленного оксида графена и сульфида олова (rGO–SnS₂) [7]. При температуре 293 К наблюдалось снижение коэффициента диффузии ионов лития более чем на порядок уже после 100 циклов зарядки/разрядки. Однако при увеличении температуры начиная с 370 К величина коэффициента диффузии ионов Li⁺ заметно возрастала вместе с увеличением электропроводности оксида графена [8]. Кроме того, появляющиеся при циклировании пластические деформации влияют на теплоемкость материала электродов. Было показано, например, что у монокристаллического кремния, подвергнутого пластической деформации при $T > 200$ К, увеличивается теплоемкость c_p (по сравнению с недеформированным образцом) [9]. Это во многом обусловлено ростом дефектности структуры. Углеродная подложка зарекомендовала себя как очень перспективный материал для поддержки ультратонких пленок кремния (силицена) в аноде ЛИБ [10, 11], а также при использовании в качестве анода этого композита, подвергнутого нейтронному трансмутационному легированию [12].

Свободностоящий монослой SnS₂ имеет запрещенную зону 1.54 эВ, которая незначительно уменьшается при осаждении на него Na [13]. Даже когда количество осажденного натрия соот-

ветствует составу Na₂SnS₂, величина запрещенной зоны (ЗЗ) составляет 1.19 эВ. Гетероструктура SnS₂–графен более приспособлена для использования в качестве анодного материала за счет увеличения механической стабильности и сокращения величины запрещенной зоны.

Применение тонкой пленки SnS₂ в электрохимических устройствах не является ее единственным предназначением. Этот материал характеризуется превосходным поглощением видимого света, отличными характеристиками *n*-типа и высокой чувствительностью, что предполагает использование SnS₂ в фотоэлектрических устройствах [14] и фотоприемниках [15, 16].

Нижний температурный предел функционирования электронных устройств, использующих металл-ионные батареи, не опускается ниже 250°C, а верхний не поднимается выше 550°C. Предполагается, что двумерный материал “монослойный SnS₂ на графитовой подложке” может быть использован в качестве анодного материала для металл-ионных батарей нового поколения.

Цель настоящей работы – исследовать термодинамическую устойчивость однослойной пленки SnS₂, расположенной на графитовой подложке, в температурном диапазоне $250 \leq T \leq 550$ К.

КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ

В данной работе исследование термической устойчивости системы “SnS₂–графитовая подложка” выполнялось методами как классической, так и первопринципной молекулярной динамики (МД).

Метод классической молекулярной динамики. Расчеты методом классической молекулярной динамики проводились с использованием программного пакета LAMMPS. Интегрирование уравнений движения атомов выполнялось на основе алгоритма Верле [17]. Временной шаг в компьютерном моделировании составлял 1 фс. Взаимодействие атомов в листах SnS₂ представлялось с помощью потенциала Стиллинджера–Вебера [18].

Взаимодействие атомов пленки дисульфида олова с атомами графитовой подложки описывалось потенциалом Морзе

$$\Phi(r) = D_e [\exp\{-2\alpha(r - r_e)\} - 2 \exp\{-\alpha(r - r_e)\}],$$

где D_e – глубина потенциальной ямы, α – параметр жесткости, r_e – равновесная длина связи. Параметры потенциала представлены в табл. 1.

На рис. 1 представлена начальная конфигурация исследуемой системы “пленка дисульфида олова на графитовой подложке”. В процессе моделирования давление повышалось от 0 до 0.5 ГПа.

Моделирование выполнялось следующим образом. Система содержала 350 атомов S, 175 ато-

мов Sn и 3024 атомов S. Монослойная пленка дисульфида олова образована транслированием элементарной гексагональной ячейки, размер полученного листа составлял $4.8 \times 4.8 \text{ нм}^2$ с учетом размера атомов. До начала МД-расчетов системы “графит” и “дисульфид олова (IV)” подвергались геометрической оптимизации, выполненной с помощью программы LAMMPS. В процессе оптимизации SnS_2 длина связи Sn–S уменьшилась от 0.26 нм до 0.251 нм. Далее системы нагревались при нулевом давлении до температуры 100 К в течение 10 пс в условиях *NVE*-ансамбля. Затем пленка SnS_2 переносилась на углеродную подложку, образованную четырьмя слоями графита. Расстояние между подложкой и пленкой составляло 0.297 нм.

На следующем этапе в условиях *NPT*-ансамбля выполнялся непрерывный нагрев объединенной системы SnS_2 –C от 100 до 200 К при давлении 101.3 кПа. Нагрев продолжался в течение 50 пс.

Исследовано восемь систем SnS_2 –C в температурном диапазоне 200–550 К с шагом повышения температуры 50 К. При каждом значении температуры давление увеличивалось от 0.05 до 0.5 ГПа с шагом 0.05 ГПа. В процессе роста давления рассчитывались флуктуации объема системы.

Коэффициент сжимаемости при постоянной температуре можно записать как

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T.$$

При постоянных величинах *T* и *P*, т.е. в условиях *NPT*-ансамбля, изотермическая сжимаемость определяется следующим образом [19]:

$$\beta_T = \frac{\langle \delta V^2 \rangle_{NPT}}{k_B T V}.$$

Здесь $\langle \delta V^2 \rangle_{NPT}$ – квадрат флуктуации объема в условиях *NPT*-ансамбля; $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ Дж К}^{-1}$ – постоянная Больцмана; *T*, *V* – средние величины температуры и объема системы.

Чтобы оценить устойчивость всей системы “ SnS_2 –графитовая подложка” рассмотрим ее в виде изотропного твердого тела, т.е. без учета анизотропии отдельных частей системы.

Условия термодинамической устойчивости для изотропной среды имеют вид [20]

$$(T/c_p) > 0, \quad (1/V\beta_T) > 0,$$

где изобарная теплоемкость системы c_p рассчитывается в соответствии с ее определением $c_p = (\partial H/\partial T)_p$.

Теоретическая гравиметрическая емкость электрода определялась как

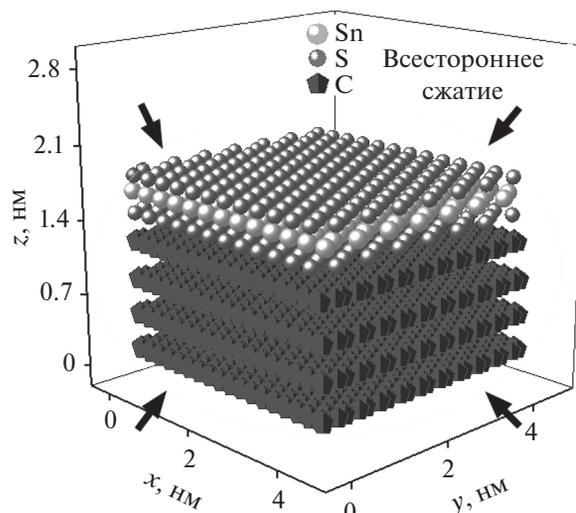


Рис. 1. Начальная конфигурация системы “дисульфид олова–графит”; стрелки – действие всестороннего давления на исследуемую систему.

$$C_{TS} = \frac{xF}{M}, \quad (1)$$

где *x* – количество взаимодействующих электронов, *F* – число Фарадея, а *M* – молярная масса системы.

Величина C_{TS} является мерой того, сколько ионов и электронов может быть отнесено к определенной массе при обычном интеркалировании этих частиц в твердое вещество электрода.

Метод теории функционала плотности. Исследование геометрической и зонной структур системы “ SnS_2 –графитовая подложка” было выполнено методом теории функционала плотности (ТФП) с использованием программного пакета Siesta. Реализуемый программой Siesta метод ТФП основан на использовании адиабатического приближения Хартри–Фока, которое позволяет перейти от многоэлектронной модели к одноэлектронной. Такой трансформации способствует разделение квантовых чисел заряда и спина электрона, которое создает возможность трактовки возбуждения в форме свободного электрона [21]. В случае одиночного листа графена в принципе возможен сильный корреляционный эффект между валентными электронами соседних атомов С, приводящий к некорректности использования аппроксимации среднего поля и адиабатического приближения [22]. Однако присутствие соседствующих листов графена в графите (графит состоит из уложенных стопкой листов графена) создает усредняющий эффект, значительно ослабляя эту электронную корреляцию. В результате использование адиабатического приближения для графена оказывается приемлемым.

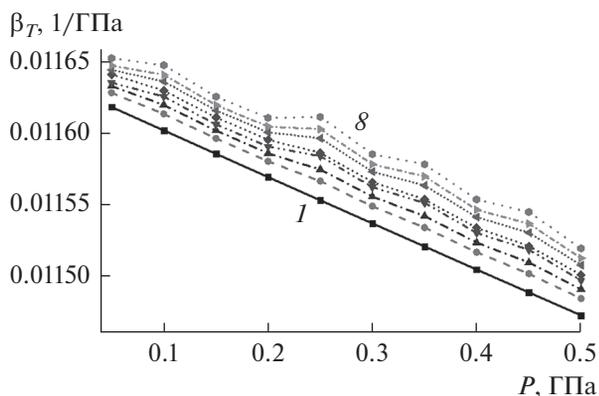


Рис. 2. Поведение коэффициента изотермической сжимаемости для системы $\text{SnS}_2\text{-C}$ при повышении давления и различных температурах: 1 – $T = 200$ К, 2 – 250, 3 – 300, 4 – 350, 5 – 400, 6 – 450, 7 – 500, 8 – 550.

Модель пленки SnS_2 создавалась путем транслирования сверхъячейки 2×2 (расположенной в плоскости xy) в x - и y -направлениях. Эта ячейка включала 8 атомов серы и 4 атома олова. Длина вектора трансляции в направлении оси Oz равна 3 нм. Углеродная подложка задавалась 48 атомами металла, расположенными в трех слоях. В x - и y -направлениях действовали периодические граничные условия, расширяющие систему из 60 атомов. Геометрическая оптимизация (ГО) проводилась для всех рассматриваемых систем “ SnS_2 -подложка” с использованием локальной аппроксимации плотности (ЛАП). Динамическая релаксация атомов продолжалась до тех пор, пока изменение полной энергии системы не становилось меньше 0.001 эВ. Энергия обрезания базиса плоских волн составляла 200 Ry (1 Ry = 13.6 эВ). Зона Бриллюэна задавалась методом Монхорста–Пака [23] с использованием $10 \times 10 \times 1$ k -точек. В ходе расчетов были получены спектры электронных состояний системы (ЭСС), включая соответствующие парциальные спектры (ПЭСС). Также определялись межатомные расстояния при различных температурах.

Исследование термической устойчивости проводилось методом *ab initio* молекулярной динамики. Заданная температура поддерживалась термостатом Нозе–Гувера [24] и изменялась в диапазоне 250–500 К с шагом 50 К. Длительность расчетов составляла 5000 временных шагов при шаге 1 фс.

В результате моделирования получена энергия когезии E_{coh} , определенная согласно выражению

$$E_{\text{coh}} = -\frac{E_{\text{tot}} - E_{\text{SnS}_2} - E_{\text{C}}}{n}, \quad (2)$$

где E_{tot} – полная энергия системы “ SnS_2 -графитовая подложка”, E_{SnS_2} – энергия листа дисульфида

олова, E_{C} – энергия графитовой подложки, n – количество атомов в системе.

ЭСС для представленной полосы m определяются выражением

$$N_m(E) = \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \delta(E - E_m(\mathbf{k})),$$

где дисперсия зоны входит в δ -функцию в виде аргумента $E_m(\mathbf{k})$, а интеграл берется по зоне Бриллюэна. Среднее смещение атомов системы относительно конфигурации, полученной до геометрической оптимизации, определялось как

$$\Delta k = \frac{\sum abs((k_1 - k_0) - \bar{k})}{n}.$$

Здесь k_1 – координата x , y или z после расчета с помощью *ab initio* молекулярной динамики и геометрической оптимизации; k_0 – координата x , y или z , полученная для двумерного идеального дисульфида олова; \bar{k} – среднее значение, полученное для разницы координат $k_1 - k_0$ по всем частицам, введенное, чтобы исключить параллельное смещение системы.

Все расчеты проводились на гибридном вычислителе кластерного типа “УРАН” при ИММ УрО РАН с пиковой производительностью 216 Тфлопс/с и 1864 CPU.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Поведение коэффициента изотермической сжимаемости в зависимости от воздействия внешнего всестороннего сжатия показано на рис. 2. По мере роста давления сжимаемость незначительно падает (не более чем на 2% от первоначального значения), а при повышении температуры β_T также незначительно увеличивается.

Температурная зависимость расстояния между подложкой и нижним слоем атомов серы представлена на рис. 3. Изначально расстояние между SnS_2 и подложкой составляло 0.297 нм, что точно соответствует расстоянию, полученному в работе [25]. В диапазоне температур 200–400 К происходит сближение пленки и подложки. Максимальное сближение соответствует температуре 200 К и составляет 0.292 нм. В диапазоне 450–550 К пленка SnS_2 начинает отходить от графита. Максимальное удаление (0.327 нм) наблюдается при 550 К. *Ab initio* МД-расчеты указывают на иное поведение температурной зависимости этой характеристики (рис. 3). Максимальное расхождение между результатами двух методов расчета расстояния от пленки до подложки составляет около 14%. В данном случае первопринципные расчеты менее точны, чем классические МД-расчеты, из-за малого числа частиц в системе.

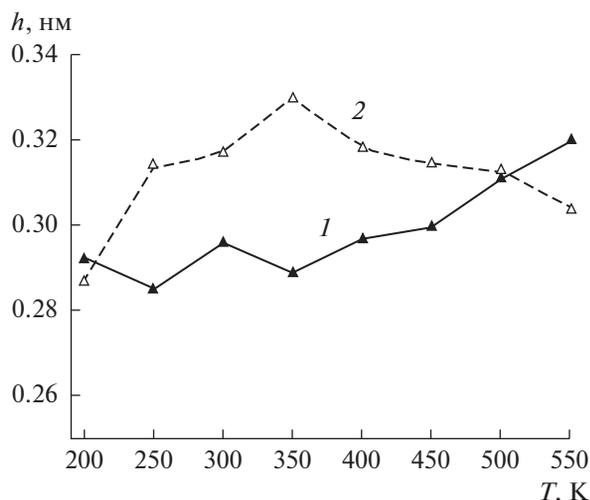


Рис. 3. Зависимости изменения расстояния между графитовой подложкой и пленкой SnS_2 от температуры при $P = 0$, полученные с применением методов классической МД (1) и *ab initio* МД (2).

Температурная зависимость изобарной теплоемкости и критерия термической устойчивости (T/c_p) представлена на рис. 4. Рассчитанная зависимость $c_p(T)$ согласуется с законом Дебая. Видно, что во всем диапазоне температур условие термической устойчивости ($T/c_p > 0$) выполняется. Согласно работе [26], теплоемкость c_p SnS_2 при $T = 298.15$ К равна 70.06 Дж/(моль К). Рассчитанное здесь значение c_p при близкой температуре ($T = 300$ К) составляет 61.99 Дж/(моль К). При повышении температуры c_p растет. Однако низкая теплоемкость графита приводит к тому, что теплоемкость исследуемой системы оказывается ниже, чем экспериментальная величина c_p для чистого дисульфида олова.

Зависимость критерия механической устойчивости от температуры представлена на рис. 5. При повышении температуры наблюдается общий тренд к уменьшению значения ($1/\beta_T$), однако это уменьшение в рассматриваемом температурном интервале не превышает 1%. Отметим, что даже десятикратное увеличение давления не изменяет температурного поведения изодинамического коэффициента устойчивости $1/\beta_T$. Несмотря на снижение $1/\beta_T$, с ростом температуры предел механической устойчивости ($1/\beta_T = 0$) не был достигнут даже при 550 К. Это означает, что при этой температуре не достигается нового фазового состояния. Тем не менее, как было показано выше, критические изменения в структуре твердой фазы все же происходят, и связаны они с отделением пленки SnS_2 от графитовой подложки. В [4] модуль объемного сжатия B при нулевом давлении оценивается как 72.29 ГПа. Рассчитанное

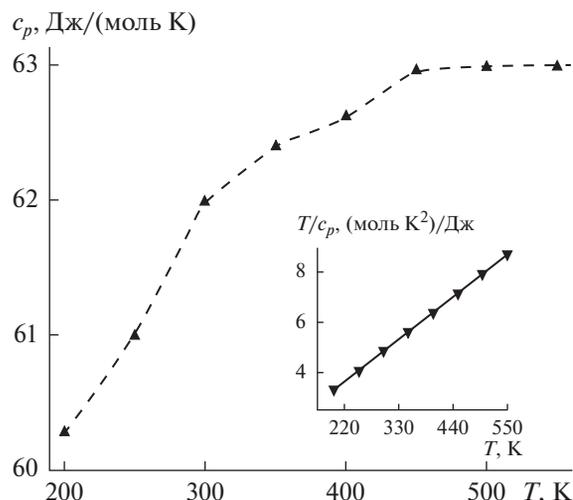


Рис. 4. Температурная зависимость изобарной теплоемкости системы SnS_2 –графит; на вставке – температурная зависимость коэффициента изотермической устойчивости T/c_p .

здесь значение $B = 1/\beta_T$ для исследуемой системы равно 86.06 ГПа (при $P = 0$).

Для оценки гравиметрической емкости на основе ТФП-расчетов использованы следующие соотношения максимального литирования материалов, составляющих электрод: $\text{SnLi}_{4.4}$ [27], Li_2S , C_6Li . Данные соотношения показывают количество взаимодействующих электронов для каждого вида атомов в рассматриваемой системе. Их использование в расчетной формуле (1) приводит к значению гравиметрической удельной емкости 624.9 мА ч/г. Данное значение выше значения

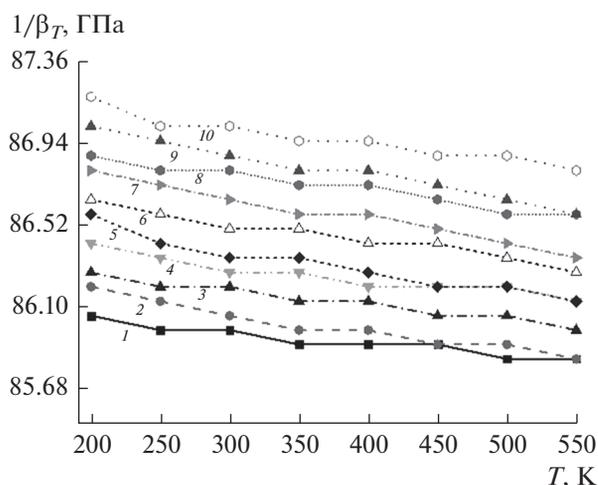


Рис. 5. Температурная зависимость критерия механической устойчивости ($1/\beta_T$) системы SnS_2 –графит: 1 – $P = 0.05$ ГПа, 2 – 0.1, 3 – 0.15, 4 – 0.2, 5 – 0.25, 6 – 0.3, 7 – 0.35, 8 – 0.4, 9 – 0.45, 10 – 0.5.

Таблица 2. Характеристики системы “SnS₂–углеродная подложка”, полученные по окончании геометрической оптимизации

Sn–S, нм	S–C _(int) , нм	S–C _(bond) , нм	C–C, нм	E _{coh} , эВ
0.256	0.287	0.331	0.136	–0.062

Примечание. Sn–S – средняя длина связи между атомами олова и серы, S–C_(int) – среднее расстояние по оси z между атомами серы и углерода, S–C_(bond) – средняя длина связи между атомами серы и углерода, C–C – средние длины связи, полученные между атомами углерода.

Таблица 3. Температурная зависимость физических свойств системы “SnS₂–графитовая подложка”

	ГО	250 К	300 К	350 К	400 К	450 К	500 К	550 К
Sn–S _(top) , нм	0.144	0.140	0.144	0.148	0.146	0.1490	0.1471	0.1453
Sn–S _(bot) , нм	0.148	0.145	0.149	0.148	0.151	0.1501	0.1535	0.1523
33, эВ	0.191	0.062	0.052	0.040	0.036	Проводник	Проводник	Проводник
Δx, 10 ^{–3} нм	1.6	1.4	1.6	1.5	1.6	7.5	7.1	8.7
Δy, 10 ^{–3} нм	1.9	2.2	1.8	1.8	1.8	7.2	7.5	7.8
Δz, 10 ^{–3} нм	0.8	1.2	0.9	0.9	0.9	9.6	10.7	14.4

Примечание. Sn–S_(top) – среднее расстояние по оси z между атомами олова и верхними атомами серы; Sn–S_(bot) – среднее расстояние по оси z между атомами олова и нижними атомами серы; Δx, Δy, Δz, – средние смещения атомов SnS₂ по направлениям x, y, z соответственно, рассчитанные по (2).

372 мА ч/г, полученного для графита [28], но меньше гравиметрической емкости 862 мА ч/г, полученной для квантовой точки SnS₂ [29].

Геометрическая оптимизация не дает “траектории” с каким-либо физическим смыслом. Процедура оптимизации связана с минимизацией сил, действующих на каждый атом, принадлежащий рассматриваемой группе. Различные алгоритмы оптимизации могут приводить к одному и тому же результату получения структуры с минимальной энергией. Однако пути, приводящие к этому результату, могут быть разными. В данной работе выполнена геометрическая оптимизация системы с использованием метода ЛАП. В табл. 2

представлены характеристики системы после геометрической оптимизации. Все полученные геометрические характеристики и энергия когеи согласуются с соответствующими данными работ [30, 31] в пределах 15%.

Ширина запрещенной зоны (2.14 эВ), рассчитанная авторами для совершенного автономного монослоя дисульфида олова, на 28% выше, чем полученная в работе [13], и на 5% ниже, чем соответствующая величина (2.25 эВ), определенная в [32]. Изменение зонной структуры монослоя SnS₂ при его размещении на углеродной подложке демонстрирует рис. 6. Особые точки в k-пространстве первой зоны Бриллюэна отмечены буквами: Г – центр зоны; К – середина ребра, по которому происходит касание двух смежных шестиугольных граней; М – центр прямоугольной грани. Видно, что в присутствии графитовой подложки ширина запрещенной зоны сузилась до 0.191 эВ.

Рассчитанные методом *ab initio* молекулярной динамики геометрические и энергетические характеристики системы “SnS₂–графитовая подложка” представлены в табл. 3 для различных температур. С ростом температуры исследуемая система приобретает проводниковые свойства. В частности, ширина запрещенной зоны сокращается с 0.062 до 0.036 эВ при увеличении температуры от 250 до 400 К. При температуре 450 К и выше запрещенная зона исчезает.

Для температурного диапазона от 250 до 400 К при наличии подложки средние смещения атомов в листе SnS₂ в направлениях x, y, z не превы-

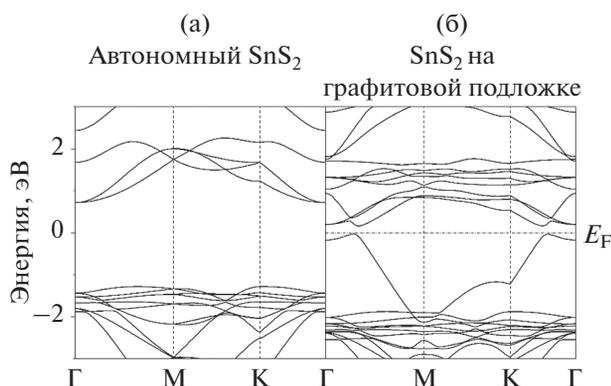


Рис. 6. Зонные структуры автономного монослоя дисульфида олова (а) и дисульфида олова на графитовой подложке (б).

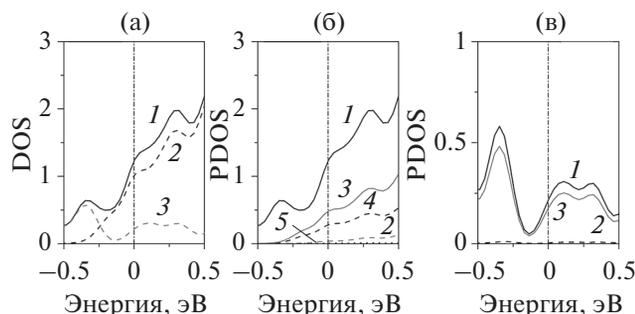


Рис. 7. ЭСС и ПЭСС для системы “SnS₂ на графитовой подложке” (а) и отдельно ее подсистем SnS₂ (б) и графита (в), полученные с помощью *ab initio* молекулярной динамики при температуре 550 К: (а) 1 – полный, 2 – SnS₂, 3 – С; (б) 1 – SnS₂, 2 – 3s-электрон S, 3 – 3p, 4 – 5s-электрон Sn, 5 – 5p; (в) 1 – С, 2 – 2s-электрон С, 3 – 2p; штрихпунктирная вертикаль – E_F.

шают 0.0025 нм. Повышение температуры от 450 до 550 К приводит к увеличению смещений до 0.01 и 0.015 нм в направлениях *x*, *y* и *z* соответственно.

На рис. 7 представлены спектры электронных состояний (в том числе парциальные), полученные для системы “SnS₂–графитовая подложка” при 550 К. Как видно из ПЭСС-спектров, проводимость в данной системе появляется вследствие взаимодействия *p*-электронов углерода и олова с *s*-электронами серы. Ширина запрещенной зоны зависит от расстояния между нижним подслоем, образованным атомами серы, и поверхностью графитовой подложки (табл. 3). При увеличении температуры от 250 до 550 К происходят сближение (от 0.3141 до 0.3036 нм) нижних атомов серы в листе SnS₂ с атомами углерода и одновременное сужение запрещенной зоны. Это приводит к увеличению (от 0.1454 до 0.1523 нм) среднего расстояния между атомами олова и атомами серы нижнего подслоя SnS₂.

Гетероструктура SnS₂–графит более приспособлена для использования в качестве анодного материала, чем однослойная пленка SnS₂, за счет увеличения механической стабильности, сокращения величины запрещенной зоны, проявления высокой термической устойчивости и поверхностной активности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В компьютерном эксперименте исследована термическая и механическая устойчивость двумерного материала “SnS₂ на графитовой подложке”. Определено поведение изотермической сжимаемости и изобарной теплоемкости данного нанокompозита в температурном диапазоне от 200 до 550 К. Показано появление проводниковых свойств пленки SnS₂ на углеродной подложке при

температуре выше 450 К. Графитовая подложка способствует упрочнению структуры SnS₂ и снижению теплоемкости кристалла. Уменьшение удельного веса материала и теплоемкости *c_p* благодаря использованию углеродной подложки имеет важное значение при конструировании анода, поскольку снижение веса приводит к увеличению удельной емкости, а понижение теплоемкости ведет к уменьшению разогрева системы и, как следствие, улучшению эксплуатационных характеристик батареи. Рассмотренный двумерный материал может эксплуатироваться вплоть до рабочих температур ~400 К.

Таким образом, исследованный нанокompозит может служить новым материалом анода, обеспечивающим высокую общую плотность энергии и мощности, длительный срок службы, хорошую гибкость и низкую стоимость литий-ионного аккумулятора.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президиума УрО РАН № 18-10-3-31.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu J., Tang K., Song K., Aken P.A., Yu Y., Maier J. Electrospun Na₃V₂(PO₄)₃/C Nanofibers as Stable Cathode Materials for Sodium-ion Batteries // *Nanoscale*. 2014. V. 6. P. 5081.
2. Saravanan K., Mason C.W., Rudola A., Wong K.H., Balaya P. The First Report on Excellent Cycling Stability and Superior Rate Capability of Na₃V₂(PO₄)₃ for Sodium Ion Batteries // *Adv. Energy Mater.* 2013. V. 3. P. 444.
3. Berthelot R., Carlier D., Delmas C. Electrochemical Investigation of the P₂–Na_xCoO₂ Phase Diagram // *Nat. Mater.* 2011. V. 10. P. 74.
4. Bakhsyayeshi A., Mendi R.T., Sarmazden M.M. Effect of Hydrostatic Pressure on the Structural, Electronic, and Optical Properties of SnS₂ with a Cubic Structure: The DFT Approach // *J. Electron. Mater.* 2018. V. 47. P. 1472.
5. Liu J., Wen Y., van Aken P.A., Maier J., Yu Y. In Situ Reduction and Coating of SnS₂ Nanobelts for Free-standing SnS@Polypyrrole-nanobelt/carbon-nanotube Paper Electrodes with Superior Li-ion Storage // *J. Mater. Chem. A*. 2015. V. 3. Iss. 10. P. 5259.
6. Zhang S.-W., Lv W., Qiu D., Cao T., Zhang J., Lin Q., Chen X., He Y.-B., Kang F., Yang Q.-H. An Ion-conducting SnS–SnS₂ Hybrid Coating for Commercial Activated Carbons Enabling Their Use as High Performance Anodes for Sodium-ion Batteries // *J. Mater. Chem. A*. 2019. V. 7. P. 10761.
7. Modarres M., Lim J.H.-W., George C., Volder M.D. Evolution of Reduced Graphene Oxide–SnS₂ Hybrid Nanoparticle Electrodes in Li-ion Batteries // *J. Phys. Chem. C*. 2017. V. 121. Iss. 17. P. 13018.
8. Бабаев А.А., Зобов М.Е., Корнилов Д.Ю., Ткачев С.В., Теруков Е.И., Левицкий В.С. Температурная зависимость электрического сопротивления оксида графена // *ТВТ*. 2019. Т. 57. № 2. С. 221.

9. *Исмаилов Ш.М., Омаров З.М., Велиханов А.П.* Влияние пластической деформации на теплоемкость кремния // ТВТ. 2019. Т. 57. № 1. С. 140.
10. *Галашев А.Е., Рахманова О.Р., Иваничкина К.А.* Компьютерное исследование применения графеновой и графитовой поддержки для стабилизации силицена // Журн. структ. химии. 2018. Т. 59. № 4. С. 914.
11. *Галашев А.Е., Иваничкина К.А.* Компьютерное моделирование структуры и механических свойств слоев силицена на графите при движении иона лития // ФТТ. 2019. Т. 61. № 2. С. 365.
12. *Galashev A., Ivanichkina K., Katin K., Maslov M.* Computational Study of Lithium Intercalation in Silicene Channels on a Carbon Substrate after Nuclear Transmutation Doping // Computation. 2019. V. 7. P. 60.
13. *Samad A., Noor-A-Alam M., Shin Y.-H.* First Principle Study of a SnS₂/Graphene Heterostructure: a Promising Anode Material for Rechargeable Na Ion Batteries // J. Mater. Chem. A. 2016. V. 4. P. 14316.
14. *Tan F.R., Qu S.C., Wu J., Liu K., Zhou S.Y., Wang Z.G.* Preparation of SnS₂ Colloidal Quantum Dots and Their Application in Organic/Inorganic Hybrid Solar Cells // Nanoscale Res. Lett. 2011. V. 6. P. 1.
15. *Su G., Hadjiev V.G., Loya P.E., Zhang J., Lei S., Maharjan S., Dong P., Ajayan P.M., Lou J., Peng H.* Chemical Vapor Deposition of Thin Crystals of Layered Semiconductor SnS₂ for Fast Photodetection Application // Nano Lett. 2015. V. 15. P. 506.
16. *Zhou X., Zhang Q., Gan L., Li H., Zhai T.* Large-size Growth of Ultrathin SnS₂ Nanoflakes and High Performance for Phototransistors // Adv. Funct. Mater. 2016. V. 26. P. 4405.
17. *Verlet L.* Computer "Experiments" on Classical Fluids. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules // Phys. Rev. 1967. V. 159. P. 98.
18. *Jin-Wu J.* Parameterization of Stillinger-Weber Potential for Two-Dimensional Atomic Crystals. London: Intech Open, 2017. P. 451.
19. *Shwabl F.* Statistical Mechanics. Berlin: Springer, 2006. P. 587.
20. *Семенченко В.К.* Избранные главы теоретической физики. М.: Просвещение, 1966. 396 с.
21. *Лафлин Р.Б.* Дробное квантование // УФН. 2000. Т. 170. № 3. С. 292.
22. *Шека Е.Ф., Попова Н.А., Попов В.А.* Физика и химия графена. Эмерджентность, магнетизм, механика и механохимия // УФН. 2018. Т. 188. № 7. С. 720.
23. *Monkhorst H.J., Pack J.D.* Special Points for Brillouin-zone Integrations // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. P. 5188.
24. *Nose S.* A Molecular Dynamics Method for Simulations in the Canonical Ensemble // Mol. Phys. 1984. V. 52. P. 255.
25. *Chauhan H., Singh M.K., Kumar P., Hashmi S.A., Deka S.* Development of SnS₂/RGO nanosheet Composite for Cost-effective Aqueous Hybrid Supercapacitors // Nanotechnology. 2016. V. 2. P. 025401.
26. *Shafique A., Samad A., Shin Y.-H.* Ultra-low Lattice Thermal Conductivity and High Carrier Mobility of Monolayer SnS₂ and SnSe₂: a First Principles Study // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. P. 20677.
27. *Vaughney J.T., O'Hara J., Thackeray M.M.* Intermetallic Insertion Electrodes with a Zinc Blende-type Structure for Li Batteries: A Study of Li_xInSb (0 ≤ x ≤ 3) // Electrochem. Solid State Lett. 2000. V. 3. Iss. 1. P. 13.
28. *Tritsaris G.A., Kaxiras E., Meng S., Wang E.* Adsorption and Diffusion of Lithium on Layered Silicon for Li-ion Storage // Nano Lett. 2013. V. 13. P. 2258.
29. *Zhang Y., Guo Y., Wang Y., Peng T., Lu Y., Luo R., Wang Y., Liu X., Kim J.-K., Luo Y.* Rational Design of 3D Honeycomb-like SnS₂ Quantum Dots/rGO Composites as High-performance Anode Materials for Lithium/Sodium-ion Batteries // Nanoscale Res. Lett. 2018. V. 13. P. 389.
30. *Gonzalez J.M., Oleynik I.* Layer-dependent Properties of SnS₂ and SnSe₂ Two-dimensional Materials // Phys. Rev. B. 2016. V. 94. P. 125443.
31. *Schlüter M., Cohen M.L.* Valence-band Density of States and Chemical Bonding for Several Non-transition-metal Layer Compounds: SnSe₂, PbI₂, BiI₃, and GaSe // Phys. Rev. B. 1976. V. 14. P. 424.
32. *Burton L.A., Whittles T.J., Hesp D., Linhart W.M., Skelton J.M., Hou B., Webster R.F., O'Dowd G., Reece C., Cherns D., Fermin D.J., Veal T.D., Dhanak V.R., Walsh A.* Electronic and Optical Properties of Single Crystal SnS₂: an Earth-abundant Disulfide Photocatalyst // J. Mater. Chem. A. 2016. V. 4. P. 1312.