

13,18

Применение дефектного силицена и графена для анода литий-ионных батарей: компьютерный эксперимент

© А.Е. Галашев¹, О.Р. Рахманова¹, Ю.П. Зайков²

¹ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

E-mail: Rakhmanova@ihte.uran.ru

(Поступила в Редакцию 24 февраля 2016 г.)

Методом молекулярной динамики изучены механические свойства и устойчивость двух слоев дефектного силицена, поддерживаемых листами графена, при прохождении между слоями иона лития под действием электростатического поля. Дефектами служили моно-, би-, три- и гексавакансии. Края графена и силицена были жестко закреплены. Контактующие с силиценом листы графена принимали выпуклую форму, прогибаясь наружу. Моно- и бивакансии в силицене имели тенденцию к сокращению размера, а более крупные вакансии проявляли лучшую стабильность. Управление движением иона с помощью электрического поля оказалось возможным только при использовании совершенного силицена или силицена с моно- и бивакансиями. Ион проникал сквозь более крупные дефекты, и его движение по силиценовому каналу становилось бесконтрольным. При движении иона по каналу наиболее сильные всплески напряжений появлялись в силицене, содержащем моновакансии. В случае закрепления краев совершенный силицен, интеркалированный ионом лития, склонен накапливать большие напряжения, чем силицен, имеющий дефекты.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-13-00061).

1. Введение

Область применения силицена со структурой пчелиных сот обширна. Например, силицен пригоден для изготовления сверхчувствительных химических сенсоров или электронных „носов“, биологических маркеров, для усовершенствования солнечных ячеек, в области топливных элементов, в том числе для хранения водорода [1–4].

Свободный силицен обладает электронными свойствами, подобными свойствам графена. Однако пока удается синтезировать силиценподобные структуры только на различных подложках, влияющие структуры поверхности которых сильно изменяют свойства силицена. В результате электронная структура и свойства могут значительно отличаться от теоретически предсказанных для свободного силицена. Чтобы получить ожидаемые электронные свойства, силицен должен быть стабилизирован с помощью очень слабо взаимодействующих с ним поверхностей. Ввиду реакционной активности атомов Si такие поверхности подобрать очень сложно. Однако можно попытаться укрепить силицен за счет поддержки со стороны графеновых листов. Предполагается, что обладающий уникальными электронными свойствами графен не будет значительно ухудшать свойства силицена. Есть мнение [5], что удержание двухслойного силицена между плоскими листами графена приведет к уплощению губчатых слоев кремния, т.е. придаст малый изгиб связей в локальном окружении атомов Si, что в вакууме энергетически невыгодно. Такое утверждение не вполне корректно. В действительности свободный

однослойный графен уже не представляет собой идеальную плоскость, а подвержен рифлению в соответствии с теоретическим предсказанием Пайерса [6] и Ландау [7]. Поэтому поддерживаемый графеном силицен также должен изгибаться. Кроме того, для реализации возможности поддержки со стороны графена необходимо, чтобы ближайшее расстояние между графеном и силиценом было небольшим, т.е. сопоставимым с расстоянием между ближайшими соседями в силицене. Но в этом случае взаимодействие между графеном и силиценом не будет слабым, т.е. не будет иметь вандер-ваальсов вид, как это предполагалось в [5]. В случае химической реакции между кремнием и углеродом с образованием карбида кремния взаимодействие между атомами Si и C даже более сильное, чем между атомами в кремнии. Поэтому при сближении листов силицена и графена до малых расстояний Si–C взаимодействие не будет слабым. При сильном взаимодействии между атомами Si и C форма каждого из листов будет подстраиваться под форму прилегающего листа. Однако в силу того, что межатомные связи в силицене существенно длиннее, чем в графене, прилегание между листами графена и силицена не может быть плотным по всей площади. Другими словами, узорчатая цветковая структура силицена типа той, которую он получает на подложке Ag(111) [8], при соприкосновении с графеном не только не должна разрушаться, но может еще более углубляться. Это означает, что вертикальное смещение атомов Si усилится при поддержке силицена графеновым листом. Вместе с тем неполное прилегание графена

Параметры потенциалов Терсоффа и Морзе для представления взаимодействий Si–Si, C–C, Si–C, Li–Si и Li–C

Параметры потенциала Терсоффа								
Взаимодействие	A, eV	B, eV	$\lambda_1, \text{nm}^{-1}$	$\lambda_2, \text{nm}^{-1}$	$\lambda_3, \text{nm}^{-1}$	n		
Si–Si	1830.8	471.18	2.4799	1.7322	0	0.78734		
C–C	1393.6	346.7	3.4879	2.2119	0	0.72751		
	c		d	$R^{(1)}, \text{nm}$	$R^{(2)}, \text{nm}$	β	h	
Si–Si	$1.0039 \cdot 10^5$		16.217	0.27	0.30	$1.1 \cdot 10^{-6}$		–0.59825
C–C	$3.8049 \cdot 10^4$		4.384	0.18	0.21	$1.5724 \cdot 10^{-7}$		–0.57058
Параметры потенциала Морзе								
$D_e^{\text{Si-Si}}, \text{eV}$	$\alpha^{\text{Si-Si}}, \text{nm}^{-1}$	$r_e^{\text{Si-Si}}, \text{nm}$	$D_e^{\text{Li-Si}}, \text{eV}$	$\alpha^{\text{Li-Si}}, \text{nm}^{-1}$	$r_e^{\text{Li-Si}}, \text{nm}$	$D_e^{\text{Li-C}}, \text{eV}$	$\alpha^{\text{Li-C}}, \text{nm}^{-1}$	$r_e^{\text{Li-C}}, \text{nm}$
0.2274	15.390	0.44992	0.30932	11.6445	0.36739	1.25851	17.0745	0.20647

к силицену, вызванное несоответствием длин связей, будет ослаблять взаимодействие между этими листами. Вследствие этого лист силицена не будет в точности повторять форму листа графена.

Очевидно, рельефность силицена, заключенного между графеновыми листами, будет усиливаться, если в нем присутствуют моно- и поливакансии. Это связано с ослаблением Si–Si-связей в дефектном силицене. С практической точки зрения укрепление силицена графеном представляет интерес при использовании двухслойного силицена в качестве анода литий-ионной батареи. Известно, что применение двухслойного силицена снижает с 400 до 24% изменение объема кремниевого анода, происходящее в процессе интеркаляции/деинтеркаляции ионов Li^+ [9]. Это кардинальным образом решает проблему применения кремния в портативных устройствах аккумулярования и хранения энергии. В связи с этим привлекательным оказывается использование усиленного графеном силицена в энергетических электрохимических элементах. Распространенные в реальном силицене дефекты (моно- и поливакансии) влияют на работоспособность силицен-графенового анода. Прежде всего это касается транспортных свойств ионов лития.

Цель настоящей работы — исследовать, насколько сильно изменится миграционная способность иона лития, заключенного между фрагментами двухслойного силицена, поддерживаемого снаружи листами графена, в тех случаях, когда силицен имеет большое число моно- или поливакансий.

2. Компьютерная модель

Межатомные взаимодействия Si–Si, Si–C и C–C представлялись многочастичным потенциалом Терсоффа [10]

$$V_{ij} = f_C(r_{ij}) [A_{ij} \exp(-\lambda^{(1)} r_{ij}) - B b_{ij} \exp(-\lambda^{(2)} r_{ij})], \quad (1)$$

где

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

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

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

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

$$\lambda_{ij}^{(k)} = (\lambda_i^{(k)} + \lambda_j^{(k)})/2, \quad A_{ij} = (A_i A_j)^{1/2}, \quad B_{ij} = (B_i B_j)^{1/2},$$

$$R_{ij}^{(1)} = (R_i^{(1)} R_j^{(1)})^{1/2}, \quad R_{ij}^{(2)} = (R_i^{(2)} R_j^{(2)})^{1/2}. \quad (2)$$

Здесь b_{ij} — многочастичный параметр порядка связи, описывающий, как создается энергия образования связи (притягивающая часть потенциала V_{ij}) при локальном атомном размещении благодаря присутствию других соседствующих атомов, ξ — эффективное координационное число, $g(\theta_{ijk})$ — функция угла между r_{ij} и r_{ik} , стабилизирующая структуру; с помощью индексов i, j, k обозначены атомы углерода, r_{ij} — длина i – j -связи, θ_{ijk} — угол между связями i – j и j – k .

Параметры потенциала Терсоффа для кремния и углерода, представленные в таблице, взяты из работы [11]. Параметры потенциальной функции $\lambda_{ij}^{(k)}, A_{ij}, B_{ij}, R_{ij}^{(k)}$, описывающие взаимодействие между атомами Si и C, вычислялись с помощью арифметических и геометрических средних (см. (2)). Процедура подгонки остальных параметров при использовании оригинального потенциала Терсоффа изложена в работе [12]. Потенциал Терсоффа имеет хорошую переносимость для орбиталей связи, параметры, подогнанные к sp^3 -гибридизации, могут быть использованы для описания взаимодействия в материалах с sp^2 -гибридизацией [13].

Взаимодействие между атомами Si, принадлежащими разным листам силицена, описывалось потенциалом Морзе [14]

$$\Phi(r) = D_e [\exp\{-2\alpha(r - r_e)\} - 2 \exp\{-\alpha(r - r_e)\}], \quad (3)$$

где D_e — глубина потенциальной ямы, α — параметр жесткости, r_e — равновесная длина связи. Также потенциалом Морзе представлялось взаимодействие между ионом Li^+ и атомами Si и C. Параметры этого потенциала (см. таблицу) определялись исходя из соответствующих данных для описания взаимодействий Li–Li [14], Si–Si [15] и C–C [16].

Если известны параметры потенциала Морзе для представления взаимодействий между атомами сорта A и между атомами сорта B, то параметры AB-взаимодействий получаются из простых интерполяционных соотношений [15]

$$\begin{aligned} D_e^{AB} &= (D_A D_B)^{1/2}, \\ \alpha^{(AB)} &= \frac{1}{2} (\alpha_A + \alpha_B), \\ r_e^{AB} &= (r_e^A r_e^B)^{1/2}. \end{aligned} \quad (4)$$

Используемые в настоящей работе параметры потенциала Морзе приведены в таблице.

Наша модель предполагает реконструкцию поверхности 4×4 . Единичная ячейка такой структуры силицена, имеющая форму ромба, содержит 18 атомов Si. Шесть атомов Si единичной ячейки смещены на расстояние 0.074 nm перпендикулярно поверхности, а остальные атомы Si находятся на одной и той же (исходной) плоскости. Исходная структура силицевого листа была близка к поверхности силицена, наблюдаемой на подложке Ag(111) [8]. Если в верхнем листе двухслойного силицена выступающие над исходной поверхностью атомы Si смещены вверх, то в нижнем листе такие атомы выдвигаются вниз. Мы провели ряд расчетов для выбора оптимального расстояния h_g между листами силицена. Расчеты были начаты с зазора 0.60 nm и закончены значением $h_g = 0.80$ nm с шагом $\Delta h_g = 0.05$ nm. Моделировался плоский канал, сформированный из листов совершенного силицена, поддерживаемых снаружи листами графена. Было найдено, что начиная с расстояния $h_g = 0.75$ nm ион Li^+ проходит между листами силицена по всей длине канала. Высокая емкость электрода достижима при быстром перемещении ионов электролита, таком, чтобы коэффициент самодиффузии иона D находился в интервале 10^{-14} – 10^{-17} m^2/s [17]. При зазоре $h_g = 0.75$ nm коэффициент D иона лития попадает в этот интервал значений, когда напряженность электрического поля составляет 10^5 V/m. Это расстояние значительно превышает дистанцию 0.2481 nm между листами двухслойного силицена с AB-укладкой, получаемую из расчетов по теории функционала плотности [5].

Листы совершенного силицена (рис. 1, а), содержащие по 300 атомов, имели прямоугольную форму

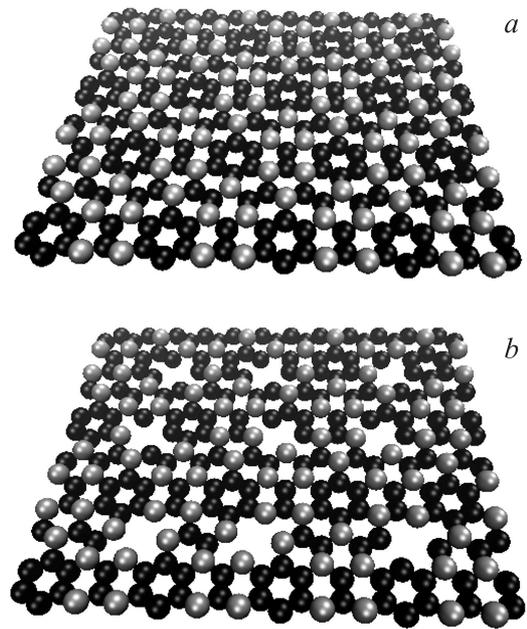


Рис. 1. Конфигурации совершенного силицена (а) и силицена с бивакансиями (б). Более светлые изображения атомов подняты над плоскостью, образованной другими (темными) атомами, на 0.074 nm.

4.7×4.0 nm (вдоль каждой кромки листа располагалось 12 атомов). На рисунке более светлые атомы возвышаются над плоскостью, образованной более темными атомами. Девять моно- и поливакансий располагались приблизительно равномерно по площади силицевого листа, так что число атомов Si в каждом листе составляло 291, 282, 273 и 246 для листов с моно-, би-, три- и гексавакансиями соответственно. Начальная конфигурация листа силицена, содержащего бивакансии, показана на рис. 1, б. Постоянное электрическое поле с напряженностью 10^5 V/m разгоняло ион Li^+ вдоль оси Ox , ориентированной по направлению „зигзаг“ графеновых листов. Силиценовые листы располагались в соответствии с укладкой Бернала (ABAB...) точно таким же способом, как в объемном графите. Листы графена размещались параллельно листам силицена снаружи канала, причем расстояние между листами силицена и графена было таким же, как в работе [5], т.е. 0.222 nm. Фронтальные кромки листов графена и силицена совмещались. Каждый прямоугольный лист графена содержал 820 атомов, и вдоль каждой его кромки размещалось 20 атомов C. Первоначальное местоположение иона соответствовало высоте $h_g/2$. В начальный момент времени (при $t = 0$) ион находился в точке с координатами $x = 0.198$ nm, $y = 2.245$ nm, т.е. был слегка вдвинут в силиценовый канал приблизительно на середине ширины листа.

Численное решение уравнений движения выполнялось методом Рунге–Кутты четвертого порядка с временным шагом $\Delta t = 1 \cdot 10^{-16}$ s. Длительность каждого расчета с величиной зазора h_g составляла 10^6 временных шагов. В расчетах использовался модифициро-

ванный нами код для параллельных вычислений методом молекулярной динамики LAMMPS [18]. Были введены фрагменты программы для расчета кинетических и механических свойств системы. Расчеты выполнены на гибридном вычислителе кластерного типа „УРАН“ при ИММ УрО РАН с пиковой производительностью 216 Tflor/s и 1864 CPU.

Для расчета напряжений, возникающих в графене, графеновый лист разбивался на элементарные площадки. Напряжения $\sigma_{i\alpha}(l)$, возникающие под действием сил направления $\alpha = x, y, z$, вычисляются на каждой площадке с номером l , имеющей ориентацию u . В этих расчетах используются произведения проекций скоростей атомов и проекции сил f_{ij}^α , действующих на l -площадку со стороны других атомов, при соблюдении соответствующих условий [19]

$$\sigma_{i\alpha}(l) = \left\langle \sum_i^k \frac{1}{\Omega} (mv_\alpha^i v_\alpha^i) \right\rangle + \frac{1}{S_l} \left\langle \sum_i^k \sum_{j \neq i}^{(u_i \leq u, u_j \geq u)} (f_{ij}^\alpha) \right\rangle. \quad (5)$$

Здесь k — количество атомов на l -площадке, Ω — объем, приходящийся на атом, m — масса атома, v_α^i — α -проекция скорости атома i , S_l — площадь l -площадки. Условия суммирования по j в последней сумме выражения (5) отражены как в нижнем, так и в верхнем индексе суммы; сила, возникающая при взаимодействии атомов i и j , проходит через l -площадку; u_i — текущая координата атома i ; в верхнем индексе суммы u обозначает координату точки встречи прямой, проходящей через центры атомов i и j , с l -площадкой. Сжимающие напряжения при таком определении могут иметь знак „плюс“ или „минус“ в соответствии с направлениями сил f_{ij}^α . В этом состоит отличие микроскопического напряжения $\sigma_{i\alpha}(l)$ от макроскопического напряжения сжатия $\bar{\sigma}_J < 0$. Суммарные напряжения, действующие в плоскости графена, определялись путем суммирования соответствующих элементарных напряжений [20]

$$\sigma_{zJ} = \sum_{l=1}^{N_l} \sigma_J^z(l), \quad (6)$$

где N_l — число элементарных площадок при разбивке листа графена в выбранном направлении.

3. Результаты расчета

Траектория движения иона Li^+ по силицен-графеновому каналу, образованному из насыщенного моновакансиями силицена, схематично показана на рис. 2. Начальная и конечная точки нахождения иона обозначены цифрами 1 и 2 соответственно. По мере продвижения по каналу ион Li^+ совершает сильные вертикальные пульсации. В средней части нижнего листа движущийся ион сильно прогибает силиценовый лист. В результате жесткого соприкосновения силицена с графеном в месте контакта ион почти мгновенно возвращается

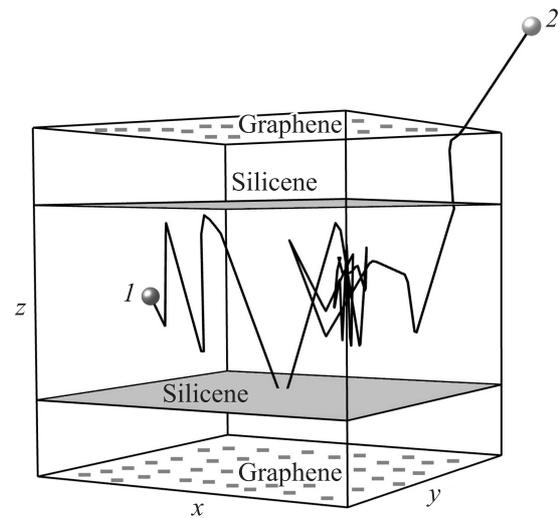


Рис. 2. Траектория движения иона лития по силицен-графеновому каналу в случае, когда дефекты в силицене представлены моновакансиями. 1 и 2 — начальная и конечная точки траектории соответственно.

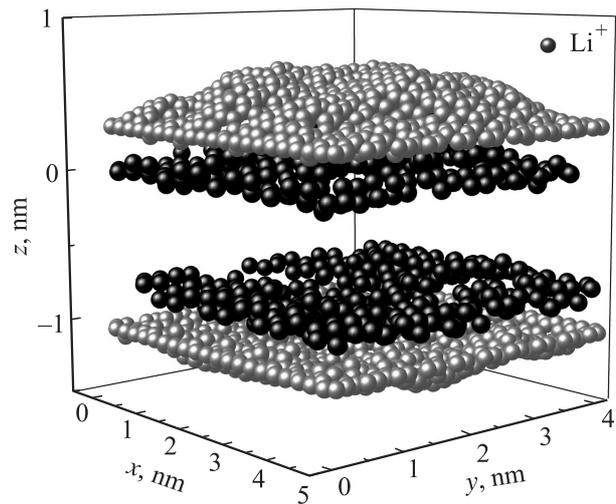


Рис. 3. Конфигурация плоского канала, образованного дефектным силиценом и графеном, отнесенная к моменту времени 28 ps, соответствующему выходу иона лития из канала. Дефекты в силицене представлены моновакансиями.

в силиценовый канал и продолжает поступательно-колебательное движение в направлении электрического поля. На некотором отдалении от выхода из канала ион затормаживает свое поступательное движение, совершая частые вертикальные вибрации. Наконец, он останавливается вблизи выхода из канала и поднимается вверх, проходя вблизи кромки верхнего листа силицена, ударяется о край верхнего листа графена и, слегка изменив траекторию, улетает за пределы устройства. Представленный на рисунке путь иона занял 280 000 временных шагов (или 28 ps). Когда дефектами в силицене были бивакансии, ион очень долго преодолевал

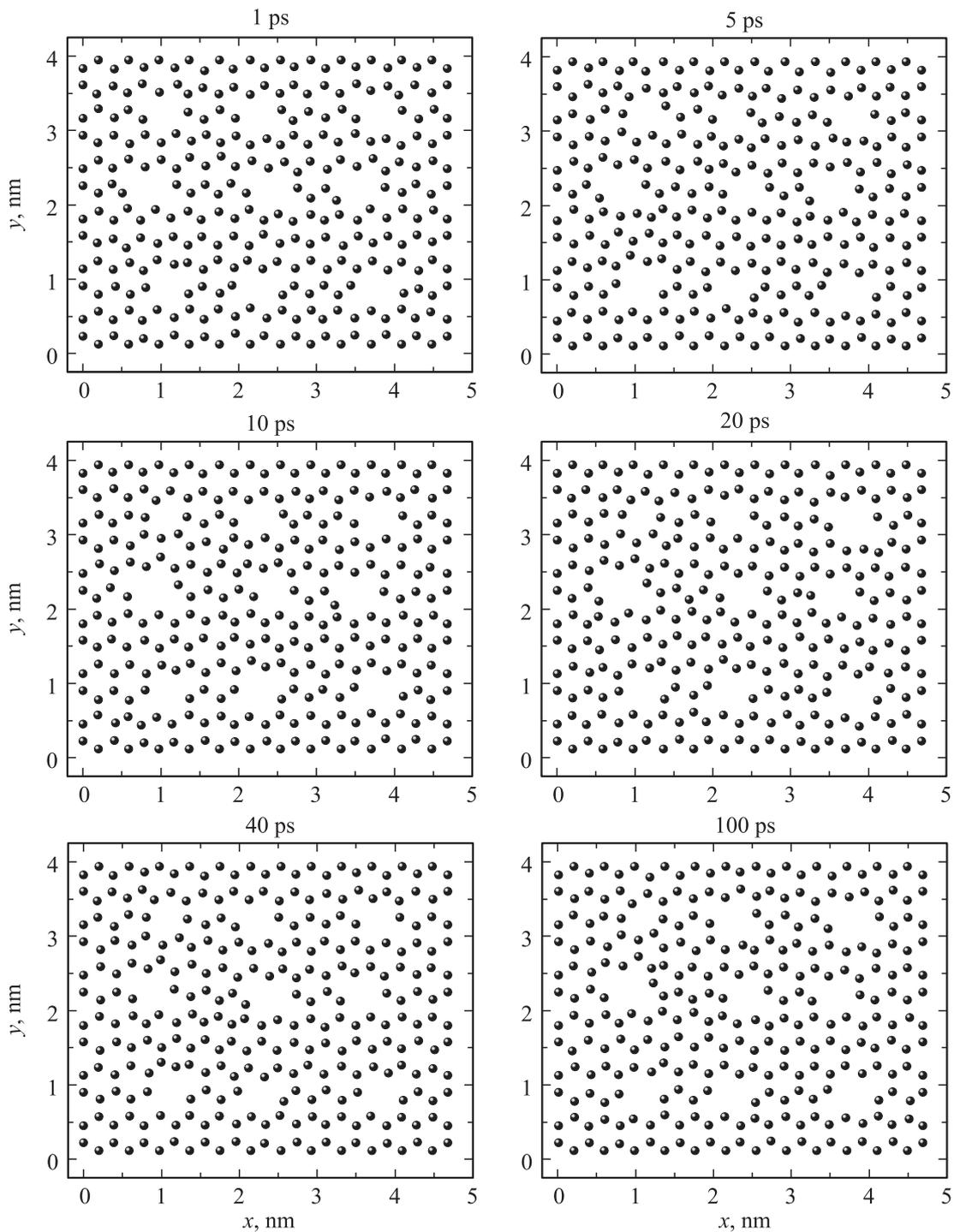


Рис. 4. Проекция верхнего листа силицена, содержащего бивакансии, отнесенные к различным моментам времени.

первую половину пути, однако все же прошел через выход по прямолинейной траектории, начинающейся с первой половины листа силицена. На прохождение канала было затрачено 68 ps. Когда поддерживаемый графеном канал был образован силиценом, наполненным тривакансиями и гексавакансиями, ион Li^+ не мог пройти вдоль канала по всей его длине. В основном он блуждал вне канала, очень недолго находился внутри

него, выходил через верхний или нижний лист силицена и больше не попадал в канал. С начала движения и до того момента, когда ион окончательно удалился из канала, прошло 26 ps в варианте с тривакансиями и 13 ps в том случае, когда дефектами были гексавакансии. Таким образом, управление траекторией иона полностью терялось, если в силицене присутствовали три- или гексавакансии.

Внешне взаимодействие между графеном и силицином проявлялось в том, что графен во всех рассматриваемых случаях принимал выпуклую форму, причем выпуклость выдвигалась наружу. На рис. 3 показана конфигурация плоского силицен-графенового канала, образованного силицином с моновакансиями, сразу после прохождения ионом Li^+ выхода из канала, т. е. в момент времени 28 ps. Видно, что листы графена не могут быть аппроксимированы плоскостью. Силицен более подходит под эту аппроксимацию, однако его листы имеют заметную шероховатость.

Динамика дефектов прослеживается по горизонтальным проекциям листов силицена. На рис. 4 представлены проекции верхнего листа силицена, содержащего девять бивакансий, в различные моменты времени. По прошествии 100 ps число дефектов в силицине осталось таким же, как в начальный момент времени, т. е. 9. Однако не все дефекты сохранили свою первоначальную форму. Так, дефект, находящийся в левом верхнем углу, в конечном итоге трансформировался и приобрел форму эллипса, образованного восьмью атомами Si. При этом его площадь сократилась. В целом силицен сохранил ячеичную структуру, заполненную равномерно отстоящими дефектами. Похожая динамика дефектов прослеживается для листов силицена, заполненных моновакансиями. К моменту времени 100 ps три моновакансии оказались потерянными благодаря перестройке атомов Si, приводящей к затягиванию дефектов. Число более крупных дефектов (три- и гексавакансий) сохранилось к концу расчета. Площадь дефектов сократилась в случае тривакансий и осталась почти неизменной для гексавакансий. Таким образом, мелкие дефекты в силицине, поддерживаемом графеном, имеют тенденцию к самоустранению или по крайней мере к сокращению размеров. В то время как крупные дефекты, такие как гексавакансии, сохраняют форму и размеры в течение значительно более длительного времени.

Стабильное функционирование рассматриваемого элемента электрода обеспечивается его механической прочностью. Наиболее критичной в этом отношении является силициновая часть устройства. Распределение главных напряжений (σ_{zx} , σ_{zy} , σ_{zz}) в силицине по элементарным площадкам, вытянутым по направлению электрического поля, т. е. в направлении оси Ox , показано на рис. 5. На рисунке представлены величины σ_{zx} , σ_{zy} , σ_{zz} , рассчитанные для нижнего листа силицена. Поведение этих характеристик для верхнего силицинового листа во многом подобно. Функции $\sigma_{\alpha\beta}(y)$ имеют осциллирующее и в большинстве случаев знакопеременное поведение. Характерным является то, что напряжения σ_{zx} , σ_{zy} , σ_{zz} , возникающие на элементарных площадках, являются величинами одного порядка. Это является главным отличием от распределения напряжений в листах силицена при дрейфе между ними иона Li^+ в отсутствие поддержки со стороны листов графена, где явно доминировали напряжения σ_{zz} . Таким образом, наличие графеновой поддержки приводит к относительно равномерному распределению напряжений в

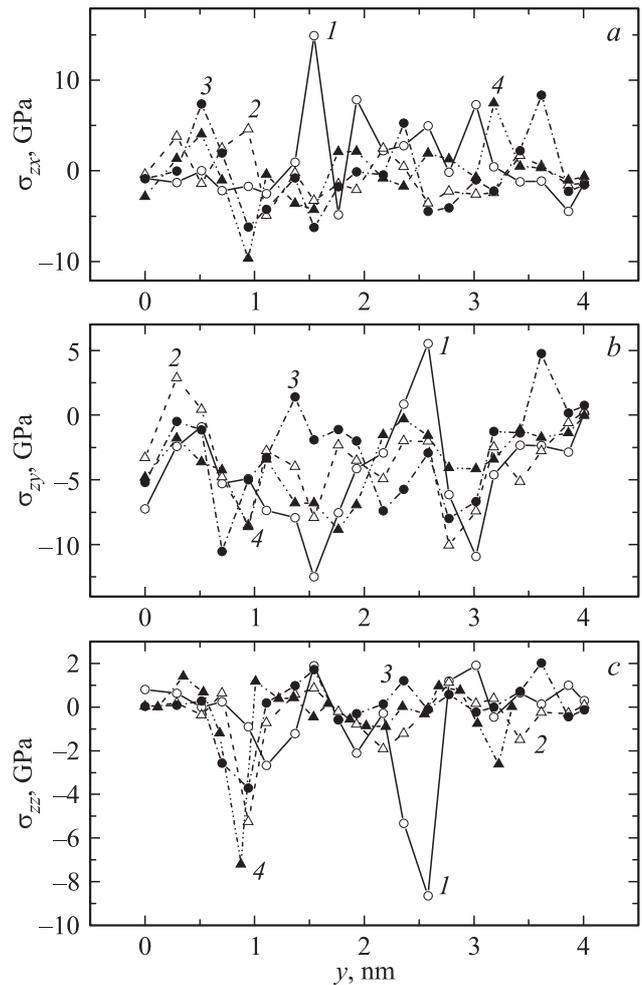


Рис. 5. Напряжения, действующие в плоскости нижнего листа силицена (*a* — σ_{zx} , *b* — σ_{zy} , *c* — σ_{zz}), содержащего различные дефекты: 1 — моновакансии, 2 — бивакансии, 3 — тривакансии, 4 — гексавакансии.

силицине. Сравнивая значения напряжений в силицине, имеющем различный тип вакансий (кривые 1–4), видим, что из-за увеличения размера дефектов однозначно не следует усиление напряжений в силицине, по крайней мере для σ_{zx} , σ_{zy} . Среди всех приведенных на рисунке зависимостей выделяются кривые, соответствующие силицину с моновакансиями. Присутствие в силицине моновакансий обуславливает наиболее сильные выбросы во всех трех зависимостях $\sigma_{\alpha\beta}(y)$. Эти выбросы приходятся на значения y , соответствующие средней части силицинового канала, т. е. той области, по которой проходил ион Li^+ . Прохождение иона Li^+ через гексавакансию в силицине может также сопровождаться появлением значительных напряжений, причем напряжения, вызванные горизонтальными силами (σ_{zx} , σ_{zy}), оказываются даже несколько выше, чем напряжение, обусловленное вертикальными силами (σ_{zz}). В присутствии бивакансий силицен показывает низкие и наиболее ровные значения напряжений среди всех случаев. Поэтому можно ожи-

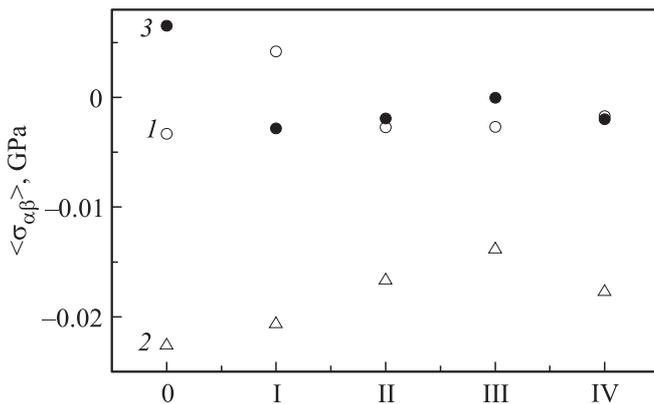


Рис. 6. Полные напряжения ($1 - \sigma_{xx}$, $2 - \sigma_{zy}$, $3 - \sigma_{zz}$), аккумулированные нижним листом совершенного и дефектного силицена. По оси абсцисс: 0 — силицен без дефектов, I — силицен, содержащий моновакансии, II — бивакансии, III — тривакансии, IV — гексавакансии.

дать, что в силиcene, так же как в графене, бивакансии являются наиболее распространенными дефектами.

На рис. 6 проведено сопоставление полных (относящихся ко всему листу) средних значений напряжений в бездефектном силиcene и силиcene, содержащем вакансии разного вида. Напряжения рассчитывались в течение всего времени присутствия иона Li^+ в зазоре между листами силицена. Во всех случаях наиболее значимыми напряжениями являются σ_{zy} . Как правило, в бездефектном силиcene все напряжения более значительны, чем в силиcene, содержащем вакансии или поливакансии. Листы силицена, содержащие тривакансии, имеют самые низкие по абсолютной величине значения напряжений σ_{zy} и σ_{zz} , а наименее значительным напряжением σ_{xx} обладает лист силицена с гексавакансиями. Наиболее сильное воздействие иона Li^+ на бездефектный лист силицена связано с ограниченными возможностями изменения в нем длин связей.

4. Обсуждение результатов

Настоящее исследование было начато с подбора потенциалов взаимодействия, адекватно воспроизводящих поведение моделируемой системы. Потенциал Бреннера [21], дополненный процедурой, исключаяющей влияние нескомпенсированных крутящих моментов, появляющихся в узлах графена [22], в последнее время часто используется для моделирования взаимодействий в графене [23,24]. Однако применение этого потенциала для описания силового поля в поддерживающем графене в рассматриваемой модели привело к неожиданному эффекту попарного расслоения и разворота пар Si+C почти перпендикулярно друг другу при использовании потенциала Морзе для описания взаимодействия между Si-атомами, принадлежащими разным листам силицена, или просто развороту всей конструкции, мешающему направленному движению иона Li^+ , когда взаимодействие

между листами силицена описывалось потенциалом Терсоффа. Использование усовершенствованного потенциала Терсоффа [25] для описания всех типов взаимодействий в системе приводило к повороту системы как целого на 45°C , сильной деформации как графена, так и силицена, внутреннему загибу краев листов. Это не давало возможности изучать направленный дрейф иона Li^+ . Основным недостатком всех предварительно используемых конструкций электрода было заметное разрушение структуры силицена, выявляемое по проекции листов на горизонтальную плоскость. Поэтому исследование было выполнено с закрепленными краями как графена, так и силицена, т.е. движение атомов на краях было заморожено. Потенциал Терсоффа применялся для представления внутрилистных взаимодействий Si-Si, C-C, а также взаимодействий Si-C [10,11], потенциал Морзе использовался для межлистных взаимодействий Si-Si [14-16]. Модель соответствует реальной ситуации, когда графен, несущий лист силицена, закреплен на жесткой рамке и две такие конструкции сближаются между собой, образуя плоский канал между листами силицена. При этом графен практически не препятствует взаимодействию рамки с силиценом.

Мы показали, что используемая конструкция электрода вполне устойчива к процессам интеркаляции/деинтеркаляции иона Li^+ . Листы графена и силицена проявляют большую гибкость и не разрушаются, испытывая значительные деформации при движении иона по каналу. Вследствие взаимодействия с обращенными к графену выступающими из силиценового листа атомами Si графеновый лист (как верхний, так и нижний) прогибался наружу. Примечательно, что структура модифицированного вакансиями силицена, наблюдаемая в горизонтальной плоскости, полностью сохранялась в ходе расчета, что имеет важное значение в технологии изготовления электродов.

В последнее время усилился интерес к созданию силиценовых электродов. В работе [9] на основе квантово-механических вычислений исследован энергетический аспект интеркаляции ионов Li^+ в свободно стоящий силицен. Было показано, что ион Li^+ имеет достаточно низкий барьер ($< 0.6\text{eV}$) для диффузии в силиcene. В работе [26] предсказывается более высокий (0.88eV) энергетический барьер для интеркаляции лития в силицен и соответственно очень низкое значение коэффициента самодиффузии для лития ($10^{-23}\text{m}^2/\text{s}$). Наиболее стабильным местом адсорбции атома Li является положение над центром гексагонального силиценового кольца. Двумерные силицен-графеновые структуры, так же как их трехмерные аналоги [27], могут успешно применяться в литий-ионных устройствах получения и хранения энергии. Однако сильно „сморщенный“ силицен термодинамически не стабилен при повторении циклов литизации и делитизации.

5. Заключение

Замена графитового анода кремниевым аналогом является необходимой для перехода от теоретической

мощности 372 mAh/g к мощности 4200 mAh/g. Основной трудностью для достижения этой цели при использовании объемного кремния является большое изменение объема Si-анода во время процессов литизации/делитизации, что приводит к измельчению электрода, нарушению электрических контактов и в конечном итоге к резкому снижению емкости. Эффективное подавление изменения объема, а следовательно, и сохранение емкости могут быть достигнуты путем применения очень тонких пленок кремния, в том числе силицена. Использование в конструкции анода дефектного силицена ухудшает кинетику, снижая эффективность его работы. Быстрый транспорт ионов лития в тонкопленочном Si-аноде является существенным фактором для возможности высокоскоростной интеркаляции Li^+ и получения значительной емкости электрода. Применение сильно дефектного силицена, поддерживаемого графеном, возможно при закреплении краев (например, с помощью прикрепления их к жесткой рамке). Мы показали, что присутствие в силиcene большого количества моно- и бивакансий еще позволяет контролировать процессы зарядки/разрядки электрода. Однако укрупнение размера дефектов, т.е. замена моно- и бивакансий на три- и гексавакансии, делает соответствующие процессы неконтролируемыми, а следовательно, порождает непригодность анода. Предложенная конструкция силиценового анода с графеновой обкладкой позволяет поддерживать работоспособность электрода при наличии в силиcene большого числа мелких дефектов. Полученные результаты могут найти применение при проектировании Si-анода литий-ионных батарей с высокой емкостью и быстрой зарядкой.

Список литературы

- [1] A. Kara, C. Leandri, M. Davila, P. Padova, B. Ealet, H. Oughaddou, B. Aufray, G. Le Lay. *J. Supercond. Nov. Magn.* **22**, 259 (2009).
- [2] M. Topsakal, S. Ciraci. *Phys. Rev. B* **81**, 024 107 (2010).
- [3] Y.-L. Song, Y. Zhang, J.-M. Zhang. *Appl. Surf. Sci.* **256**, 6313 (2010).
- [4] B. Aufray, A. Kara, S. Vizzini, H. Oughaddou, C. Leandri, B. Ealet, G. Le Lay. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 183 102 (2010).
- [5] M. Neck-Amal, A. Sadeghi, G.R. Berdiyrov, F.M. Peeters. *Appl. Phys. Lett.* **103**, 261 904 (2013).
- [6] R.E. Peierls. *Ann. Inst. H. Poincare* **5**, 177 (1935).
- [7] L.D. Landau. *Phys. Z. Sow.* **11**, 26 (1937).
- [8] K. Kawahara, T. Shirasawa, R. Arafune, C.-L. Lin, T. Takahashi, M. Kawai, N. Takagi. *Surf. Sci.* **623**, 25 (2014).
- [9] G.A. Nritisaris, E. Kaxiras, S. Meng, E. Wang. *Nano Lett.* **13**, 2258 (2013).
- [10] J. Tersoff. *Phys. Rev. B* **38**, 9902 (1988).
- [11] J. Tersoff. *Phys. Rev. B* **39**, 5566 (1989).
- [12] A. Yasukawa. *Jpn. Soc. Mech. Eng.* **39**, 313 (1996).
- [13] F. Benkabou, M. Certier, H. Aourag. *Mol. Simul.* **29**, 201 (2003).
- [14] R. Yu, P. Zhai, G. Li, L. Liu. *J. Electron. Mater.* **41**, 1465 (2012).
- [15] S.K. Das, D. Roy, S. Sengupta. *J. Phys. F* **7**, 5(1977).
- [16] T.-E. Fang, J.-H. Wu. *Comp. Mater. Sci.* **43**, 785 (2008).
- [17] N. Ding, J. Xu, Y.X. Yao, G. Wegner, X. Fang, C.H. Cheng, I. Lieberwirth. *Solid State Ionics* **180**, 222 (2010).
- [18] S. Plimpton. *J. Comp. Phys.* **117**, 1 (1995).
- [19] А.Е. Галашев, Ю.П. Зайков. *ЖФХ* **89**, 1899 (2015).
- [20] А.Е. Галашев, Ю.П. Зайков. *Электрохимия* **51**, 983 (2015).
- [21] D.W. Brenner. *Phys. Rev. B* **42**, 9458 (1990).
- [22] S.J. Stuart, A.B. Tutein, J.A. Harrison. *J. Chem. Phys.* **112**, 6472 (2000).
- [23] А.Е. Галашев, О.Р. Рахманова. *УФН* **184**, 1045 (2014).
- [24] А.Е. Галашев. *ЖТФ* **84**, 4, 1 (2014).
- [25] P. Erhart, K. Albe. *Phys. Rev. B* **71**, 035 211 (2005).
- [26] B. Peng, F. Cheng, Z. Tao, J. Chen. *J. Chem. Phys.* **133**, 034 701 (2010).
- [27] J.K. Lee, K.B. Smith, C.M. Hayner, H.H. Kung. *Chem. Commun.* **46**, 2025 (2010).