Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (ИВТЭ УрО РАН)

На правах рукописи

Абрамова Ксения Андреевна

Компьютерное моделирование литизации/делитизации силиценового анода для литий-ионных батарей

1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

> Научный руководитель: доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, Галашев Александр Евгеньевич

Екатеринбург – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ
1 Электронные и механические свойства силицена, его структура 11
1.1 Теоретическое описание свободностоящего (СС) силицена
1.2 Получение силицена на металлических подложках
1.2.1 Экспериментальное получение силицена на Ag(111) поверхности 14
1.2.2 Силицен на поверхности Au(110) 17
1.2.3 Силицен на подложке Ir(111) 18
1.2.4 Силицен на подложке ZrB ₂ (0001)19
1.3 Перспективы использования силицена в качестве анодов для литий-ионных аккумуляторов
2 Метод молекулярной динамики (МД) для описания двухмерных и трехмерных систем
2.1 Схема интегрирования уравнений движений частиц
2.2 Метод контроля температуры системы
2.3 Описание межатомных взаимодействий в исследуемой системе
2.4 Методика МД моделирования в приложении разработанной модели
2.5 Определение оптимальной ширины зазора между слоями силицена (<i>h_g</i>) для интеркаляции и деинтеркаляции ионов Li ⁺ в плоский канал
2.6 Определение оптимальной величины постоянного поля (<i>E</i>), действующего на ионы Li ⁺
3 Влияние подложки на свойства силицена
3.1 Числовая плотность распределения атомов лития в силиценовом канале 48
3.2 Самодиффузия лития в плоском силиценовом канале
3.3 Изменение внутренней энергии Li-подсистемы в процессе интеркаляции и деинтеркаляции
3.4 Дефектная структура силицена
Выводы по главе 3:
4 Изменение геометрических характеристик силиценового канала в процессе литизации
4.1 Изменение объема силиценового канала 64
4.2 Изменение межплоскостного расстояния «силицен-подложка» 66
4.3 Структурный анализ стенок силиценового канала

4.4 Метод статистико-геометрического анализа
4.4.1 Применение метода построения многогранников Вороного для исследования упаковок лития в силиценовых каналах
4.4.2 Силиценовый канал на Ni(111) подложке. Структура упаковок атомов лития, полученная после интеркаляции
4.4.3 Силиценовый канал на Ni(111) подложке. Структура упаковок атомов лития, полученная в процессе деинтеркаляции
4.4.4 Метод «зонда» для исследования рельефа силиценового канала
Выводы по главе 4:
5 Исследование механической прочности силиценового анода при циклировании
5.1 Метод расчета локальных напряжений для многоатомных систем
5.2 Расчет напряжений, возникающих в силицене, расположенном на различных типах подложки
5.2.1 Расчет компоненты <i>σ</i> _{zz} тензора напряжений, в случае расположения силицена на Ag(111) подложке
5.2.2 Распределение главных напряжений в стенках силиценового канала на Ni(111) подложке при интеркаляции и деинтеркаляции лития
5.2.3 Распределение главных напряжений в силиценовых листах при интеркаляции лития в каналах на Al(111) подложке
5.2.4 Распределение главных напряжений в силиценовых листах при интеркаляции лития в каналах на Cu(111) подложке
Выводы по главе 5: 104
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 106
СПИСК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ 108
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 109

введение

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Создание электрохимических экологически безопасных источников тока, способных работать в условиях низких и средних температур и обеспечивать высокие значения удельной энергии, в частности, энергоемких батарей и аккумуляторов, является актуальной научной и инженерной задачей. Решение вопросов, связанных с хранением энергии необходимо для развития целого ряда областей техники, в первую очередь, для обеспечения электропитания мобильных устройств различного рода управления, связи И создания эффективного электротранспорта. На сегодняшний день наиболее перспективными литий-ионные аккумуляторы (ЛИА). В ЛИА являются ионы лития перемещаются от отрицательного электрода через электролит К положительному электроду во время разряда и обратно при зарядке. Возможности подобных источников тока до конца не реализованы, и работы по их совершенствованию ведутся во многих исследовательских центрах.

Литий-ионные батареи получили широкое распространение в качестве источников питания для бытовой электроники благодаря получению высоких плотностей энергии, относительно высоких напряжений и малого отношения веса к объему. Они также применяются в промышленности, транспорте, а также, для хранения энергии. Теоретическое моделирование в сочетании с экспериментальной проверкой позволяет разработать самые разнообразные конструкции батарей, охватывающие широкий круг условий эксплуатации при низкой стоимости. Современная электроника, микроэлектроника базируются на основе кремния. Плотность энергии в значительной степени зависит от удельной мощности электродов, аноды на основе кремния привлекают значительный интерес в связи с тем, что их теоретическая производительность, по сравнению с графитовыми, выше примерно в 10 раз. Основным недостатком анодов на основе кремния является то, что в процессе циклов литирования/делитирования они значительно разбухают и, как следствие, разрушаются [1, 2]. Возможным решением проблемы деградации анода, может стать применение низкоразмерных структур, где отсутствует эффект объемного расширения, вследствие преимущественной sp² гибридизации, когда толщина таких структур не превышает нескольких атомов [3].

В 2007 году был получен моноатомный слой графита - графен. Графен представляет собой образованный из атомов углерода двумерный лист с сотовой структурой. Особенностью графеновых материалов является наличие линейной дисперсии вблизи зоны Брилюэна, определяемой как конус Дирака. Эта особенность приводит к тому, что эффективная масса носителей заряда в данной области стремится к нулю, в то время как скорость возрастает до $10^5 \div 10^6$ м/с, что приводит к большим показателям проводимости материала. Однако, графен не является полупроводником, то есть, не может переключаться между проводящим и непроводящим состоянием. Это свойство затрудняет его применение в области транзисторной техники и электроники. В связи с описанными особенностями графена, в последнее время научное сообщество проявляет значительный интерес к двумерным кристаллическим структурам. Элементы IV группы, такие как кремний германий, и олово, в некоторых аспектах химически подобны углероду. Двухмерные структуры на основе этих элементов получили название силицен, германен, и станен, соответственно. Наличие как sp^2 так и sp^3 гибридизации в таких материалах делает затруднительным их экспериментальное получение [4, 5].

В данной работе методом классической молекулярной динамики (МД) исследовались процессы литизации и делитизации анодов ЛИА, выполненных на основе двухслойного силицена, расположенного на металлических подложках. Полученные результаты, отражают поведение энергетических и кинетических характеристик лития в силиценовом канале. Исследование локальной структуры силиценовых листов и построение картины локальных напряжений, возникающих в силиценовом канале вследствие взаимодействия лития как с атомами подложки, так и с литием, присутствующим в канале, важны для прогнозирования ёмкости анодов готовых изделий. Кроме того, эти данные могут быть полезными при

выборе материала подложки для двухслойного силицена, имея ввиду наибольшую эффективность функционирования готовых изделий.

Цель работы: на основании молекулярно-динамического (МД) моделирования сделать заключение о возможности использования двухслойного силицена в качестве материала анода для ЛИА при условии, что силицен может быть как бездефектным, так и содержать различные дефекты вакансионного типа, и располагаться на различных металлических подложках.

Задачи работы:

1. Определить степень влияния материала подложки на предельное заполнение силиценового канала атомами лития и их распределение по объему канала;

2. Получить кинетические (коэффициент самодиффузии лития – D_{Li}) и энергетические (удельная внутренняя энергия – $\langle U \rangle$ /атом) характеристики литиевой подсистемы в зависимости от количества Li в силиценовом канале;

3. Исследовать вопрос сохранения целостности дефектов в силицене в процессе литизации и делитизации в силиценовом канале;

4. Исследовать локальную структуру стенок силиценового канала методом построения многогранников Вороного при взаимодействии атомов Si с ионом лития, присутствующим в канале;

5. Получить картину, локальных напряжений, возникающих в листах силицена в результате взаимодействия атомов кремния с атомами материала подложки и литием.

Научная новизна и теоретическая значимость работы:

1. Разработана МД модель, описывающая динамический процесс литизации тонкопленочного анода, выполненного на основе двухмерного материала;

2. Рассчитаны зависимости коэффициента диффузии лития, внутренней энергии Li, объема силиценового канала от заполнения этого канала литием;

3. Разработан метод зондирования, позволяющий исследовать рельеф и структуру двухмерных кристаллических поверхностей с помощью движущегося по каналу иона;

4. Рассчитаны компоненты тензора напряжений $\sigma_{u\alpha}$, характеризующие прочностные характеристики двухмерного материала.

Практическая значимость работы:

В работе был выполнен многопараметрический анализ систем, включающих двухмерный кремний, при его использовании в качестве анодного материала ЛИА. Среди таких параметров: наименьшие значения механических напряжений, развивающихся в различных направлениях в силицене при заполнении канала литием; наиболее высокие значения диффузии лития в каналах; высокая степень структурированности упаковок лития в силицене. По результатам такого анализа были сделаны рекомендации наилучшего сочетания «силицен-подложка», а также определена предельная концентрация и тип дефектов в силицене, при которой материал сохраняет целостность.

В качестве объекта исследования были выбраны системы, образованные двухслойным силиценом, расположенным на металлических подложках. Был рассмотрен как бездефектный силицен, так и силицен, оба листа которого, включали моно-, би-, три-, и гекса-вакансии. В качестве материалов подложки рассматривались: Ag(111), Cu(111), Ni(111), Al(111).

Методология и методы исследования:

В представленной работе было выполнено моделирование физикохимического процесса литизации композиционного анодного материала методом классической молекулярной динамики. Данный метод был реализован в среде компьютерного кода открытого доступа LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular

Massively Parallel Simulator). Для расчета свойств материалов стандартный код был дополнен написанными для данного исследования программными блоками.

Положения, выносимые на защиту:

1. Разработана методика МД моделирования процессов литизации/делитизации в силиценовых анодах с кремний-металлическими компонентами;

2. Выполненный на основе МД расчетов сравнительный анализ показал преимущества и недостатки анодов, сконструированных из двухслойного силицена, в том числе содержащего дефекты вакансионного типа, когда силицен располагался на серебряной, медной, никелевой и алюминиевой подложках;

3. В рамках метода статистической геометрии разработан метод зондирования внутренней поверхности плоского силиценового канала, а детальная структура упаковок атомов лития в канале определена с помощью построения многогранников Вороного;

4. Разработан алгоритм расчета напряжений, появляющихся в стенках силиценового канала в процессах литизации/делитизации, использование которого позволяет делать заключение о механической устойчивости анода;

5. Выполненные расчеты кинетических, дилатометрических, структурных, энергетических и механических свойств функционирующего анода определяют двухслойный силицен на никелевой подложке как лучший материал анода среди исследованных.

Личный вклад автора

Соискатель самостоятельно делал выбор методов решения задач, создавал дополнительные к LAMMPS алгоритмы программных комплексов, проводил модельные расчеты, интерпретировал и анализировал результаты, формулировал выводы. Соискатель также активно участвовал в обсуждении результатов и написании статей, самостоятельно подготавливал и представлял доклады на

научных конференциях. Написанная им диссертация является завершенной работой, обобщающей результаты, полученные лично автором.

Степень достоверности и апробация результатов

Исследования апробированных подтверждается использованием обеспечивают эмпирических межчастичных потенциалов, которые свойств воспроизводимость упругих И энергетических характеристик описываемых материалов, выбором надежной схемы интегрирования уравнений движений для компонентов исследуемой системы, а также, сравнением исследовании результатов, полученных В настоящем С существующими теоретическими и экспериментальными данными, описывающими кинетические и энергетические характеристики лития, взаимодействующего с кремнием и кремния, взаимодействующего с металлами.

Результаты работы были доложены и обсуждены на конференциях российского и международного уровня, а именно «Первая международная конференциия по интеллектоемким технологиям в энергетике» (Екатеринбург – 2017), «Метастабильные состояния и флуктуационные явления» (Екатеринбург – 2017), «Фундаментальные основы механохимических технологий» (конференция с международным участием, Новосибирск – 2018), Открытой школе-конференции стран СНГ «Ультра-мелкозернистые и наноструктурные материалы» (Уфа – 2018), 16 конференция **IUPAC** «Химия высокотемпературных материалов» (Екатеринбург – 2018), XXI Меделеевский съезд по общей и прикладной химии (конференция с международным участием, Санкт-Петербург – 2019), «Второй и Третьей Российской конференции ГРАФЕН молекула и 2D кристаллы» (Екатеринбург – 2019).

Публикации

Основные результаты диссертации отражены в 10 статьях в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, а также в 6 тезисах докладов.

Структура диссертации

Диссертационная работы состоит из введения, литературного обзора, пяти глав, заключения и списка литературы.

1 Электронные и механические свойства силицена, его структура

1.1 Теоретическое описание свободностоящего (СС) силицена

Первое сообщение о силицене было сделано в работе [6], а более подробная информация появилась в работе [7]. Монослой кремния с сотовой геометрией, т.е. силицен, был предсказан теоретически [6–11] и синтезирован экспериментально [12–20]. Согласно вычислениям по теории функционала плотности отдельно стоящий лист силицена, как и графен, образован гексагональными кольцами, но имеет рифлёную структуру, высота такого рифления составляет около 0.044 нм [8]. Свободно стоящий (СС) силицен пока остается гипотетическим материалом, сильно отличающимся от своего кремниевого аналога, полученного на металлической подложке.

Теоретические работы, направленные на исследование электронных свойств СС силицена, показывают, что материал обладает топологически нетривиальной электронной структурой, так что в нем может воспроизводиться квантовый спиновый эффект Холла в области экспериментально доступных низких температур [21]. Запрещенная зона силицена, необходимая для использования в области транзисторной техники, может быть создана на уровне Ферми путем применения внешнего электрического поля [22–25], либо за счет химической функционализации водородом [26–29] или галогенами [29,30].

Также следует отметить, что силицен обладает более низкой теплопроводностью, в отличии от графена (20-60 Вт/(м·К) и 2500-5300 Вт/(м·К), соответственно) [31]. Это связано с меньшим количеством возбудимых фононов в материале. Исследования межфазного теплопереноса между силиценом и различными материалами подложки (такими как: кристаллический кремний, аморфный кремний, кристаллический диоксид кремния, аморфный диоксид кремния) показали, что межфазное теплосопротивление уменьшается почти на 40% с ростом температуры [31]. На рисунке 1.1 (а – г) представлены структуры отображает силицен/подложка, рисунок 1.1д временную зависимость (50 сверхбыстрого фc) температурного воздействия на конфигурацию

силицен/объемный Si. Видно, что, за счёт небольшой теплопроводности силицена кремний «не чувствует» такого воздействия.



Рисунок 1.1 – МД конфигурации силицена на различных подложках: (a) – силицен/кристаллический Si, (б) – силицен/аморфный Si, (в) – силицен/кристаллический SiO₂, (г) – силицен/ аморфный SiO₂. Конфигурация (д) представляет собой температурную зависимость, соответствующую методу ультрабыстрого теплового воздействия (на конфигурации (a)) [31].

В целом, межфазное тепловое сопротивление с ростом температуры уменьшается. Помимо всего прочего, были получены зависимости,



Рисунок 1.2 – Типичный лист силицена, используемый в МД моделировании (укладка «зигзаг» – в поперечном направлении 0у, «кресло» – в направлении 0х), напряжение прикладывается вдоль у, общая длина ячейки составляет 1000 элементарных ячеек, края жестко зафиксированы (выделены красным цветом) [32].



Рисунок 1.3 – Зависимость относительной теплопроводности от прикладываемого одноосного напряжения для различных структур. (SLS – монослой силицена, SNR – силиценовые наноленты, SLG – монослой графена, GNR – графеновые наноленты, Si NW – силиценовая нанопроволка) [32].

указывающие на то, что тепловое сопротивление на аморфных поверхностях значительно ниже, чем на кристаллических.

В работе [32] авторами было показано, что силицен проявляет аномальные свойства теплопроводности, а именно – теплопроводность силицена и силиценовых нанолент возрастает с увеличением приложенного к структуре напряжения (одноосного растяжения). Структура такой системы представлена на

рисунке 1.2. Можно отметить, что для графеновых наноструктур во всех случаях теплопроводность падает при приложении внешнего напряжения к материалу, а в случае силиценовых наноструктур (за исключением силиценвых нанолент) теплопроводность повышается с ростом прикладываемого напряжения.

Механическая прочность материала исследовалась авторами в работе [33]. С использованием методов теории функционала плотности (ТФП) и МД авторами были получены равновесные характеристики силиценовой ячейки (длины связи Si-Si d = 0.23 нм, величина рифления $h_g = 0.067$ нм, величина развертки угла гексагонального силиценового кольца $\alpha = \beta = 112^{\circ}$), а также рассчитан модуль Юнга при действии напряжений в направлениях «зигзаг» и «кресло». Было установлено, что вдоль направления «кресло» (вдоль 0*x*), такое напряжение действует вдоль химической связи Si-Si (по ребру гексагонального кольца), в случае направления «зигзаг» такого наложения не происходит. В связи с этим наибольшая прочность силицена достигается в направлении «зигзаг», где рост приложенного полного напряжений не создает увеличение длины химической связи Si-Si.

Сочетание sp^2 и sp^3 гибридизации в силицене делает материал высокоактивным относительно среды и материала подложки. Гибридизация силицена с металлическими подложками, приводит к тому, что монослои силицена металлизуются и приобретают специфические электронные взаимодействия, не характерные для автономных силиценовых и графеновых листов. Однако, в отличии от графена силицен имеет запрещенную зону, а взаимодействие с подложкой позволяет влиять на свойства проводимости материала.

1.2 Получение силицена на металлических подложках

1.2.1 Экспериментальное получение силицена на Ag(111) поверхности

Плоскость (111) переходных металлов, как правило, состоит из гексагонального плотноупакованного (ГПУ) массива атомов. Эта плотная упаковка близка к изотропной и имеет гладкую потенциальную поверхность. Такие поверхности идеально подходят для формирования двумерных тонких пленок

Ад(111) поверхность [34,35]. Чистая является плотной гексагональной поверхностью, как это видно из сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) изображения (см. рисунок 1.4а). Отложение одного монослоя кремния на чистую Ag(111) подложку приводит к образованию ($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$)R30° сверхструктуры. СТМ показывает образование изображение поверхности непрерывного, почти бездефектного, двухмерного (2D) листа силицена [36]. Рисунок 1.4б иллюстрирует СТМ-изображение с атомным разрешением сформировавшейся двумерной гексагональной решетки кремния.



Рисунок 1.4 – (а) Заполненные состояния СТМ изображения с атомарным разрешением чистой Ag (111) поверхности. (б) Заполненные состояния СТМ изображения с атомарным разрешением одного и того же образца (без какого-либо вращения) после осаждения одного монослоя кремния. (в) Линейный профиль присоединения соседних атомов Si вдоль направления (А), указанного на рисунке (б) [34].

В работе [37] утверждалось, что СТМ-изображение ($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$)R30° структуры не относится к слою силицена, а отражает чистую Ag(111) поверхность. Объяснение строилось на том, что наблюдаемая сотовая структура появляется изза инверсии контраста, т.е. графически перевернутого изображения. Однако при более тщательном рассмотрении этого изображения можно сделать следующее заключение. Во-первых, базальные цепи листа силицена, образованного «пчелиными сотами», явно повернуты на угол (30-19.1)° = 10,9° относительно осей Ag(111) поверхности, точно представляя ($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$)R30° сверхструктуру. В случае инверсии контраста СТМ-изображения чистой поверхности серебра, угол между наблюдаемой сотовой структурой и Ag(111) поверхностью будет 0° а не 10,9°. Вовторых, линейный профиль вдоль линии (A) дает проектируемое боковое Si-Si расстояние (0.2 нм), обусловленное наличием изгибов в Si-Si связях (см. рисунок 1.1в). В-третьих, разница высот между верхними и нижними атомами Si каждой Si-Si связи составляет 0.02 нм. Поверхность (111) серебра имеет гладкую плотность состояний, что приводит к небольшой «гофрированности» (0.02 нм) и воспринимается как выпучивание величиной 0.002 нм [37]. Это в 10 раз меньше, чем гофра и искривление, наблюдаемые в СТМ-изображениях сотовой ($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$) R30° структуры [36]. Существование ($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$) R30° сверхструктуры, выявленное с помощью СТМ [17] и дифракции медленных электронов (ДМЭ) [38,39], также подтверждается другими авторами.

Вслед за новаторской работой [36] исследования роста силицена на Ag(111) подложке выявили наличие других упорядоченных фаз. Дополнительно к ($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$)R30°, описанной выше, были найдены 4×4 и ($\sqrt{13} \times \sqrt{13}$) R13.9° фазы [16,17,19, 38, 39-42]. Эти упорядоченные фазы могут быть получены путем изменения температуры подложки во время роста силицена. Детальные исследования показали, что они соответствуют различным ориентациям листа по отношению к поверхности Ag(111) [40,43]. силицена Наблюдаемые периодические структуры силицена чаще всего рассматриваются относительно элементарной ячейки подложки Ag(111). Однако иногда привязка производится по отношению к гексагональной структуре силицена. Поэтому, полезно воспроизвести соответствие между двумя наборами сверхструктур силицена: 4×4 сверхструктура по отношению к Ag(111) поверхности эквивалентна 3×3 организации по отношению к листу силицена, ($\sqrt{13} \times \sqrt{13}$) R13.9° сверхструктура относительно Ag(111) поверхности эквивалентна ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$) R19.1° реконструкции, связанной с листом силицена и $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$ R30° сверхструктура по отношению к Ag(111) поверхности эквивалентна ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$) R19.1° сверхструктуре силиценового листа.

1.2.2 Силицен на поверхности Au(110)

Исследования по получению силицена эволюционировали в поисках других отличных от серебряных подложек. Первым критерием выбора подложки являлся размер элементарной ячейки. Такой выбор основывается на учете нестабильности свободно стоящего силицена. Поиск привел к ряду исследований, выполненных на металлических и даже диэлектрических поверхностях с размерами элементарной ячейки, аналогичными размеру ячейки для поверхности из серебра. Если на поверхности подложки разница между энергиями разных элементарных ячеек силицена мала, то напряжения или деформации в плоскости будут минимальными, что должно способствовать стабильности силиценового слоя.

Учитывая, что экспериментальное открытие силицена было сделано на серебряных поверхностях, вполне логично предположить, что силицен можно выращивать и на золотых поверхностях. Физическое взаимодействие золота с кремнием во многом подобно взаимодействию серебра и кремния. Во-первых, кремний на поверхности должен создавать собственный слой, а не сплав с золотом. Причем формирование этого слоя должно быть энергетически стабильным [44]. Во-вторых, золото имеет очень близкую с серебром по размеру элементарную ячейку [44]. В среднем растущий лист силицена не слишком сильно связывается с серебряной подложкой [43]. Так в случае образования структуры 4×4 средняя энергия связи на атом кремния составляет 0.46 эВ. При этом создается низкое поле деформаций, что влияет на стабильное формирование силицена. Аналогичный эффект следовало ожидать для силицена на золотой подложке.

В работе [45] для осаждения кремния Au(110) подложка выдерживалась при 400°С. По мере того, как осаждение прогрессировало, 2×1 реконструкция сменялась сложной сверхструктурой, которая занимала только часть поверхности. СТМ изображения атомного разрешения, полученные в процессе формирования силицена, показывали новую сверхструктуру. Эта структура состояла из двух доменов, ее косые единичные элементы были повернуты относительно [-1 1 0] направления. Поверхностная плотность состояний имела сложную структуру.

Чтобы понять атомное строение, были проведены ТФП расчеты, результаты которых, однако плохо согласовались с СТМ изображениями [46]. При температуре 400°С поверхность Au оказалась подвижной, так что мог происходить обмен между адатомом Si и атомом Au. В итоге формировалась 2D сверхструктура, представляющая сплав со стехиометрией, близкой к Au₃Si. На другой части поверхности Au(110) при температуре 400°С на подложке была получена сеть лент, находящихся примерно на равном расстоянии друг от друга и расположенных параллельно [-1 1 0] направлению. Каждая нанолента имела ширину 1.6 нм, соответствующую 4 постоянным решетки Au.

По CTM изображению поверхности картине сплава И по низкоэнергетической дифракции электронов можно заключить, что адатомы Si и атомы Si, находящиеся непосредственно за наружными, вместе интегрированы в наноленту. Это действительно подтверждается по исследованию валентной зоны с помощью фотоэмиссии. С помощью полученной информации удается построить наноленты, образованной гексагональной структурную модель решеткой силицена. Решетка силицена может генерировать шаблоны с большими периодичностями, чем размер единичной ячейки. Края структуры Si наноленты имеют важное значение. Теоретические расчеты предсказывают, что путем создания различных краевых структур [47], или путем приложения неоднородного электрического поля к таким нанолентам можно снять вырождение спина, что позволит создать каналы проводимости, локализованные в пределах наноленты [48]. Конечно, это требует формирования нанолент на соответствующей подложке.

1.2.3 Силицен на подложке Ir(111)

Другим материалом металлической подложки для роста силицена, которому уделяется много внимания в последнее время, является иридий. Первое исследование кремния на поверхности Ir(111) показало образование ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19° сверхструктуры после осаждения и отжига монослоя кремния на Ir(111) поверхности [49]. Сверхструктура ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19° отчетливо видна как с помощью ДМЭ, так и СТМ-изображений. СТМ-изображения показывают правильную

шестиугольную структуру с шагом 0.72 нм и высотой гофра 0.07 нм. Подробные ТФП расчеты и моделирование СТМ-изображения по Терсоффу и Хамману позволили понять, как устроена структура слоя кремния. Наиболее стабильной конфигурацией, дающей наилучшее качество изображения СТМ, является изогнутый кремниевый слой, состоящий из нерегулярной гексагональной решетки из атомов Si. Ромбоэдрическая элементарная ячейка содержит 6 атомов Si. Те, что расположены по углам (с периодичностью $\sqrt{3}$) подняты над плоскостью решетки Si, потому что они расположены над атомами Ir. Остальные атомы Si в пределах элементарной ячейки находятся в мостиковом положении или в местах расположения полостей. Вычисление функции локализации электронов [50,51] показывает, что связь Si-Si является сильной и нет ковалентных связей между атомами Si и Ir.

1.2.4 Силицен на подложке ZrB₂(0001)

В работе [52] было высказано предположение, что на реконструкцию поверхности силицена на поверхности серебра оказывает влияние его ориентация по отношению к подложке, так что все наблюдаемые сверхструктуры силицена имеют разную ориентацию. В противоположность этому, эпитаксиальный силицен на $ZrB_2(0001)$ имеет единую ориентацию по всей поверхности подложки и заполняет ее однородно. Структура силицена на этой подложке хорошо воспроизводится. Последнее обстоятельство является прямым следствием спонтанного и саморегулируемого режима роста. Эпитаксиальный силицен на $ZrB_2(0001)$ характеризуется реконструкцией $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, которая обеспечивается соизмеримым соотношением $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ единичной ячейки силицена и 2×2 единичной ячейки $ZrB_2(0001)$.

Спонтанное образование силицена на $ZrB_2(0001)$ сопровождается реконструкцией, имеющей важное значение для стабильности покрытия. Природа $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ реконструкции обсуждалась на основе вычислений по теории функционала плотности [20]. Однако следует отметить, что рассматриваемая фаза, для которой рассчитаны структурные и электронные свойства, находится лишь в частичном

согласии с экспериментальными данными [20,53] и является метастабильной структурой. Она отличается от свободно стоящего силицена положением одного из атомов, образующих нижнюю подструктуру, который поднимается почти до высоты верхней подрешетки [20]. Свойства основного состояния, также не согласуются с экспериментальными результатами. В основном состоянии предложенная с помощью ТФП структура является структурой "планарного типа", т.е. ближе соответствует плоскому графену, чем метастабильной фазе. В этой структуре, пять из шести атомов Si-шестиугольника, находящихся в плоскости, характеризуется остаточным «гофрированием» всего 0.001 нм, а остальные атомы выступают на высоту 0.158 нм. В работе [54] выполнено теоретическое $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ исследование конкуренции между структурными изменениями реконструированного силицена под влиянием ZrB₂ (0001) подложки и при сжатии в плоскости деформации. Расчеты ТФП в рамках обобщенно-градиентного приближения (ОГП) [55, 56] были выполнены с использованием OpenMX кода, сохраняющих псевдопотенциалах [57], который основан на норму С оптимизированным базисом псевдоатомных функций [58].

Рассмотрим устойчивость силицена планарного типа, связанную С некомпланарным перемещением некоторых атомов. На рисунке 1.5 показано изменение полной энергии ΔU от смещения двух атомов Si, принадлежащих подрешетке с выступающими атомами Si, относительно остальных четырех атомов Si реконструированной элементарной ячейки. Смещение равной величины для обоих атомов связывается с Г точечной вибрацией, которая может привести к двум структурным модификациям с различным типом продольного изгиба. Как показано на рисунке 1.5, энергия планарно-подобной структуры становится ниже, когда атомы СС силицена смещаются. Однако такая неустойчивость может исчезнуть при



Рисунок 1.5 — Изменение полной энергии ΔU , представленной в виде функции атомного смещения d_{ij} для (1) свободной плоскоподобной фазы и (2) плоскоподобного силицена на ZrB₂ (0001) поверхности. Значение энергии в экстремуме принято равным нулю [54].

определенных обстоятельствах, например, в присутствии подложки. Представление об изменении полной энергии дает стабильная поверхность Борна-Оппенгеймера. Она определялась для силицена планарного типа, релаксирующего на поверхности ZrB₂(0001). Резкое изменение полной энергетической поверхности указывает на то, что подложка играет решающую роль в стабилизации эпитаксиальных структур силицена.

Эпитаксиальное получение слоев кремния путем химического осаждения из паровой фазы пока остается единственным методом. Это достаточно затратный и малопроизводительный способ создания двумерного Si. Для производственных целей требуется развивать более простые и дешевые методы получения силицена, например, электрохимический. До недавнего времени силиценообразные пленки удавалось получить только на металлических (Ag, Au, Ir) или полупроводниковых (ZrB₂, MoS₂) подложках. Для практического использования в электронике и электрохимических устройствах важно разработать технологию получения силицена на подложках, представляющих изолятор. Только в этом случае появляется возможность использовать все лучшие электронные свойства силицена.

1.3 Перспективы использования силицена в качестве анодов для литийионных аккумуляторов

В настоящей работе основное внимание концентрируется на исследованиях, связанных с возможностью использования силицена в качестве материала анода литий-ионных батарей. Это направление применения силицена не достаточно полно отражено в существующих на сегодняшний день работах, которые в основном посвящены методу получения силицена и исследованиям (в том числе ab initio и молекулярно-динамическим) его электронных, тепловых и механических Важным является вопрос о влиянии подложки свойств. (как правило, металлической) на устойчивость силицена и его физические свойства. В связи с этим мы не могли оставить без внимания новую работу [59], где как экспериментально, так и с помощью ab initio вычислений показана возможность взаимодействующего получения силицена, очень слабо c изолирующей подложкой. Этого эффекта удалось достичь путем интеркаляции атомов кислорода в ближайший к серебряной подложке слой двухслойного силицена.

Поскольку плотность энергии ЛИА в первую очередь зависит от удельной ёмкости электродов [60,61], среди всех прочих можно выделить электроды, выполненные на основе кремния, поскольку теоретически рассчитанная удельная ёмкость кремния составляет 4200 мАч/г (против 372 мАч/г для графита) [61-67]. Однако, существует ряд проблем, связанных с коммерциализацией анодов, выполненных на основе кремния [68-71]. В первую очередь это касается разбухания и растрескивания объемного кремния в процессе литизации в ходе работы ЛИА [72]. С другой стороны, поиск альтернативных конструкций анодов на основе наноразмерного кремния продолжается, в частности, речь идёт о двухмерном слоистом кремнии, поскольку такой материал имеет большую удельную адсорбционную поверхность [73,74] для носителей заряда в ЛИА. На сегодняшний день, как было показано ранее, силицен получают на металлических поверхностях и нет возможности отделить его от подложки.

В работе [75] представлены результаты ТФП расчетов и молекулярнодинамического моделирования, направленные на поиск стабильного полупроводникового материала на основе силицена. Здесь исследовалась природа взаимодействия Li с однослойным силиценом, а также оценивались энергетические характеристики и устойчивость литированного силицена. Для соединений Li_xSi_{1-x} была выполнена оценка прочности связи Si-Li по рассчитанным значениям энергии адсорбции. Значения свободной энергии формирования Гиббса были использованы для оценки стабильности соединения Li_xSi_{1-x} по отношению к аналогичным значениям для объемного лития и кремния. Эта энергия была рассчитана для различного содержания Li (x = 0.11, 0.2, 0.3 и 0.5) в соединении Li_xSi_{1-x}. Так полностью литированный лист силицена соответствовал соединению Li_{0.5}Si_{0.5}, где восемь атомов Li были адсорбированы на обеих сторонах однослойного силицена. Энергия адсорбции (*E_a*) варьировалась в диапазоне 2.21 – 2.52 эВ/Li что свидетельствует о сильном связывании лития на силицене. Изменение энергии Гиббса указывает на рост стабильности силицена с увеличением адсорбированного Li. При высоком содержании лития стабильность таких двухмерных структур приближается к стабильности объемных соединений аналогичного соотношения Si/Li. Наиболее устойчивое соединение Li_xSi_{1-x} имеет такую же свободную энергию формирования Гиббса как и объемная структура с аналогичным содержанием Li.

Дополнительная прочность материалу быть может придана путем гидрогенизации поверхности, это может быть также решением проблемы деградации силицена в отсутствии подложки. Также была проведена оценка устойчивости литиированного силицена в присутствии кислорода. Оказывается, что литий, присутствующий в таких системах, сильнее связывается с кислородом (энергия адгезии Li-O $E_a = 3.25$ эB/Li), чем с кремнием. Следовательно, десорбция Li в кислородной среде, соответствующей среде эксплуатации ЛИА, может быть затруднительна. Согласно ТФП расчетам структурная деформация силицена начинает проявляться с 1500 К. Зонная структура полностью литиированной структуры отражает переход материала из класса полупроводника с чрезвычайно узкой (0.027 эВ) запрещенной зоной в полупроводник с шириной запрещенной зона 0.37 эВ, в отличии от графена, где литизация приводит к металлизации материала [76]. ТФП расчеты, выполненные в работе [77] говорят в пользу перспективности применения двухслойного и однослойного силицена в качестве материала анода ЛИА.

Одной из главных проблем кремниевых анодов является их разбухание (практически на 400% от первоначального объема) при выполнении циклов литизации. В работах [78,79] было рассчитано изменение объёма двухслойного силицена, анализ показал, что при полной литизации объем увеличивается на 24%, а после полной делитизации объем силиценовой системы возвращается к первоначальному значению, в отличие от кристаллического кремния. Величина диффузионного барьера для Li в двухслойном силицене (0.6 эВ) оказывается ниже, чем аналогичная величина в объемном кремнии (2.5 эВ) [80].

Основываясь на результатах, полученных различными авторами, можно сделать заключение о том, что главным преимуществом силицена является его устойчивость при литизации, то есть в отличии от объемного кремния, можно ожидать, что емкость электродов не будет уменьшаться, а поверхность растрескиваться. Также следует отметить, что увеличение слоев силицена не приводит к значительному влиянию на адсорбционную способность лития (в отличие от графена), а низкий диффузионный барьер способствует более свободной миграции лития в плоских силиценовых структурах. Все эти качества делают материал перспективным для применения в качестве анодного материала ЛИА. Однако, главная проблема – деградация СС силицена в воздушной среде остается нерешенной. В разрезе данной проблемы, большой интерес представляет определение влияния подложки на механические свойства силицена, а также на ёмкость силиценовых каналов в процессе литизации.

2 Метод молекулярной динамики (МД) для описания двухмерных и трехмерных систем

Исследование конденсированных систем низкой размерности, воздействие внешних условий на физико-химические свойства таких систем представляет

значительный интерес в области теоретической и экспериментальной химии и физики. Однако, в силу таких факторов как дороговизна исследуемого материала и чрезвычайная сложность проведения испытаний в лабораторных условиях, зачастую прибегают к помощи компьютерного моделирования, которое дает первичные представления о структуре исследуемого материала и необходимые начальные условия для постановки эксперимента.

Метод классической молекулярной динамики (МД) стал таким же традиционным инструментом исследования 2D-систем, каким он был и остается для 3D-систем. Молекулярная динамика – метод компьютерного моделирования, где эволюция во времени ансамбля взаимодействующих атомов определяется интегрированием уравнений их движения [81]. Поведение микрочастиц подчиняется законам классической механики, их траектории движений описываются динамикой Гамильтона. Атомная система (ансамбль) в произвольный фиксированный момент времени характеризуется набором обобщенных координат (q_i) и обобщенных импульсов (p_i) . Для системы частиц, взаимодействующих через эффективный потенциал, который зависит только от взаимного расположения обобщенные координаты, импульсы частиц друг относительно друга, И Гамильтониан системы (H(q,p)) определяются как:

$$q_i = r_i; p_i = mv_i; H(q, p) = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} + U(r)$$
 (1.1)

где U(r) – полная потенциальная энергия частиц системы, зависящая только от пространственных координат, m – масса частицы; суммирование проводится по числу частиц N в системе. Дифференцирование обобщенных координат и импульсов по времени дает N обобщенных сил и скоростей, аналитические выражения которых представляют собой систему уравнений движения Ньютона. Возможность описания эволюции системы микрочастиц (атомов, молекул) с применением классических уравнений движения определяется условием $\lambda \ll a$ (где λ – длина волны де-Бройля рассматриваемой частицы, a – характерное расстояние между частицами, например, постоянная решетка в кристалле) [82]. Полученные в результате МД моделирования траектории и скорости движения частиц позволяют получить информацию о термодинамических и кинетических свойствах вещества, переход от микроскопических характеристик к свойствам материала осуществляется методами статистической механики [81].

В приложении наноразмерных структур, таких, например, как кластеры, фуллерены, сверхтонкие пленки, компьютерное моделирование играет значительную роль, так как экспериментальное их получение и исследование затруднено. В настоящей работе исследование было посвящено сверхтонким пленкам кремния (силицен), расположенным на различных подложках.

Силицен – аллотропная модификация кремния, представляющая собой пленку одноатомной ширины. Аналогично графену [83] силицен имеет сотовую структуру, которая, однако не является истинно двухмерной. Силицен представляет собой кристаллическую, периодическую структуру с большим количеством не скомпенсированных, «оборванных», связей. В плоскости атомы координируются таким образом, что основным типом гибридизации является *sp*² – гибридизация, однако, не скомпенсированные связи приводят к возникновению тенденции к трехмерному росту материала, что выражается в активном взаимодействии силицена с материалом подложки и кислородом, находящемся в воздухе [84,85].

2.1 Схема интегрирования уравнений движений частиц

Как было отмечено ранее, суть метода МД заключается в задании уравнений движений для всех частиц системы, интегрирование таких уравнений движений даёт нам траектории для каждой частицы, а также набор сил, действующих на систему частиц. В основном схемы интегрирования уравнений движений основаны на методе конечных разностей, суть которого в дискретизации временного интервала на малые, конечные интервалы Δt . Таким образом, зная положение и скорость частицы в момент времени *t* можно найти положение и скорость частицы в момент времени *s*той процедуры на итерации можно проследить эволюцию системы на большом промежутке времени [86].

Для численного решения уравнений движений атомов нами использовалась скоростная разностная схема Верле (Velocity Verlet). Шаг интегрирования уравнений составлял $\Delta t = 1$ фс, кратко суть метода изложена ниже:

• В начале каждого шага задаются (или рассчитываются на предыдущем шаге) нестационарные величины: r(t), v(t), f(t) (радиус-вектор, скорость и сила, действующая на конкретный атом, соответственно);

• На следующем этапе вычисляются значения скоростей частиц в момент времени $t + \frac{\Delta t}{2}$, а также, координаты нового положения частиц;

• Далее пересчитываются силы, действующие на частицу в момент времени $t + \Delta t$;

• На заключительном этапе рассчитываются значения скоростей на следующем шаге:

$$v(t+\Delta t) = v\left(t+\frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{\Delta t}{2} \cdot \frac{f(t+\Delta t)}{m},$$
(1.2)

Учитывая, что радиус-вектор частицы, ее скорость и ускорение связаны производными: $\ddot{\mathbf{r}}(t) = \dot{\mathbf{v}}(t) = \mathbf{a}(t)$, можно записать следующие выражения, определяющие положение частицы в момент времени ($t + \Delta t$), а также новые силы, действующие на частицу (ускорения):

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\Delta t^2,$$
 (1.3)

$$\vec{a}(t+\Delta t) = -\nabla U(\vec{r}(t+\Delta t)) / m.$$
(1.4)

2.2 Метод контроля температуры системы

В молекулярной динамике температуры молекулярной системы вводится через среднее значение кинетической энергии, а поддерживается с помощью специальных алгоритмов – термостатов.

В настоящей работе моделирование проводилось в условиях постоянства: температуры (T), объема системы (V) и числа частиц в системе (N), в каноническом NVT-ансамбле. Поддержание температуры осуществлялось путем задания термостата Нозе-Гувера (интегральный метод) [87]. Идея такого метода термостатирования заключается в следующем: исследуемая система находится в контакте с тепловым резервуаром, с помощью которого в системе поддерживается желаемая температура, а тепловое взаимодействие между резервуаром и системой приводит к обмену кинетической энергией между ними. Для описания виртуального резервуара, вводятся обобщённые координаты и импульсы, описывающие систему в отсутствии резервуара { p_i , q_i } и набор виртуальных переменных, описывающих состояние системы при наличии термостата { π_i , ρ_i }. Гамильтониан системы в виртуальных координатах будет иметь следующий вид:

$$H^* = \sum_{i=1}^{N} \frac{\pi_i^2}{2ms} + U(\rho_1, \rho_2 \dots \rho_N) + \frac{\pi_s^2}{2M_s} + gk_B T \ln(s), \qquad (1.5)$$

где π_s – дополнительная степень свободы, $s = \frac{dt}{d\tau}$ – коэффициент масштабирования, связывающий реальное время *t* и виртуальное время τ ; g = (3N + 1) – число степеней свободы для *N*-частиц и одной дополнительной степени свободы, связанной с термостатированием, $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана.

Тогда уравнения движения, соответствующие виртуальной системе, можно представить следующим образом:

$$\frac{d\mathbf{\rho}_i}{d\tau} = \frac{\partial H^*}{\partial \boldsymbol{\pi}_i} = \frac{\boldsymbol{\pi}_i}{ms^2},\tag{1.6}$$

$$\frac{d\boldsymbol{\pi}_i}{d\tau} = -\frac{\partial H^*}{\partial \boldsymbol{\rho}_i} = -\frac{\partial U}{\partial \boldsymbol{\rho}_i},\tag{1.7}$$

$$\frac{ds}{d\tau} = \frac{\partial H^*}{\partial \pi_s} = \frac{\pi_s}{M_s},\tag{1.8}$$

$$\frac{d\pi_s}{d\tau} = -\frac{\partial H^*}{\partial s} = \frac{gk_BT}{M_s} + \sum_{i=1}^N \frac{\pi_i^2}{2ms},$$
(1.9)

Вводя следующее обозначение:

$$\zeta = s \frac{ds}{dt} = s \frac{ds}{d\tau} \frac{d\tau}{dt} = s \frac{\partial H^*}{\partial \pi_s} \frac{d\tau}{dt} = s^2 \frac{\pi_s}{M_s},$$
(1.10)

Имеем соотношения для обобщённых координат и импульсов исследуемой системы:

$$\frac{d\mathbf{q}_i}{dt} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i},\tag{1.11}$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{d\tau} = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{q}_i} - \zeta \mathbf{p}_i, \qquad (1.12)$$

$$\frac{\partial \ln(s)}{\partial t} = \zeta, \tag{1.13}$$

$$\frac{d\zeta}{dt} = \frac{1}{M_s} \left(\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} - gk_B T \right),$$
(1.14)

причем $p_i \equiv |\mathbf{p}_i|$.

Выражение (1.14) является математическим представлением термостата Нозе-Гувера. Параметр *M_s* можно определить как величину тепловой инерции, который определяет скорость передачи тепла от термостата системе.

2.3 Описание межатомных взаимодействий в исследуемой системе

Основным этапом МД моделирования является выбор и обоснование закона, по которому в данных условиях будут взаимодействовать между собой частицы исследуемой системы. Формульным представлением этого взаимодействия является так называемый, межатомный потенциал взаимодействия (второе слагаемое в (1.1)). Рассматриваемые в работе системы представляют собой объемные и двухмерные кристаллические структуры, для которых значительный вклад в энергию взаимодействия атомов вносит локальное окружение.

Описание ковалентных структур основывается на концепции локального окружения, что подразумевает явную зависимость силы взаимодействия двух

атомов от конфигурации атомов окружения. Такой подход позволяет моделировать комбинированные системы, включающие смешанные типы гибридизации. Разработанная нами модель, описывает процесс протекания литизации/делитизации в двухмерном кремниевом канале, расположенном на различных подложках. Процесс интеркаляции и деинтеркаляции лития в кремниевый канал осуществляется последовательным введением в канал ионов Li⁺, движущихся под воздействием внешнего электрического поля постоянной величины.

Рассмотрим типы потенциального взаимодействия, представленные в модели. Полную потенциальную энергию системы в процессе интеркаляции лития можно представить, как сумму величин:

$$U_{tot} = U_{Si} + U_{Sicross} + U_{Li} + U_{pair}$$
(1.15)

где первое слагаемое U_{Si} – потенциал взаимодействия между атомами кремния в пределах одного листа силицена, $U_{Si\ cross}$ – потенциал взаимодействия между атомами кремния разноименных листов силицена, U_{Li} – взаимодействие, возникающее между присутствующими в системе ионами и атомами лития. Последнее слагаемое U_{pair} возникает вследствие наличия перекрестного взаимодействия Si – подложка, Si – Li⁺, Si – Li, подложка – Li⁺, подложка – Li.

В представленной модели атомы подложки были «заморожены», т.е. не принимали участия в тепловом движении, но взаимодействовали с остальными компонентами системы, поэтому взаимодействие между атомами подложки не описывалось.

Выбор потенциального взаимодействия в силицене

На предварительном этапе были выполнены постановочные расчеты, направленные на выбор оптимального потенциального взаимодействия в силицене в рамках поставленных задач. Из литературы известно, что за основу таких взаимодействий в большинстве случаев используются потенциалы Терсоффа [88] и Стиллинджера-Вебера [89], менее распространены потенциалы типа ЕАМ [90]. Нами было сформировано две системы «силицен-серебряная подложка» и выполнена релаксация таких систем при температуре 300 К, в течении 100 пс (1000000∆*t*) в условиях NVT ансамбля. Было проведено сравнение систем, где взаимодействие в силицене описывалось потенциалом Стиллинджера-Вебера (система I) либо Терсоффа (система II). Общий вид таких систем на заключительном этапе моделирования показан на рисунке 2.1.

Можно отметить, что деформации, возникающие в силицене в системе I оказываются более значительными, чем в случае системы II. Также мы рассчитали удельную энергию связи как внутреннюю энергию силицена, приведенную к общему числу атомов Si. B случае системы I удельная энергия связи Si-Si составила -2.858 эВ в случае системы II – -2.186 эВ. B работах [91, 92] были выполнены расчеты аналогичной характеристики с применением теории функционала плотности, согласно полученным в работах результатам, полученные значения энергия связи Si-Si для свободностоящего силицена как для чистого, так и с низкой концентрацией адсорбированных атомов (Li, Na, K и т.д.), составляет примерно 2.1 эВ. Таким образом, в случае применения потенциала Стиллинджера-Вебера для описания взаимодействия в силицене значения энергии связи оказываются на 25% ниже, чем рассчитанные значения для аналогичной системы с потенциалом Терсоффа. Высокое абсолютное значение энергии связи Si-Si связано с сильным притяжением, возникающим между атомами в листе силицена, что делает модель неадекватной.

В работе [93] обсуждается МД моделирование кремния при температуре 300 К с использованием различных потенциалов, в том числе потенциала Терсофф, Стиллинджера-Вебера, ЕАМ. Было рассчитано напряжение, возникающее в кремнии под действием внешнего гидростатического давления, а также его теплопроводность. Отмечается, что использование потенциала Стиллинджера-Вебера приводит к расчетным данным, несогласующимся с предыдущими теоретическими работами. Таким образом, потенциал Терсоффа представляется более предпочтительным для описания взаимодействий в силицене.



Рисунок 2.1 – Общий вид системы «силицен-Ag(111) подложка» после релаксации в NVT ансамбле при 300 К в случае использования в МД модели силицена потенциала Стиллинджера-Вебера (вверху) и Терсоффа (внизу).

Потенциал Терсоффа

За основу представления взаимодействий в кремниевых пленках (слагаемое U_{Si} в (1.15)) взят многочатсичный потенциал Терсоффа [94,95]

$$U^{Ter} = \frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{j \neq i} f_{c}(r_{ij}) \left\{ a_{ij} f_{R}(r_{ij}) + b_{ij} f_{A}(r_{ij}) \right\}, \quad (1.16)$$

$$f_{R}(r) = A \exp(-\lambda_{1}r),$$

$$f_{A}(r) = -B \exp(-\lambda_{2}r)$$

$$f_{c}(r) = \begin{cases} 1, & r < R, \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos \frac{\pi(r-R)}{S-R}, & R < r < S, \\ 0 & r > S, \end{cases}$$

$$a_{ij} = (1 + \alpha^{n} \eta_{ij}^{n})^{-1/2n}, \quad \eta_{ij} = \sum_{k (\neq i, j)} f_{C}(r_{ij}) \exp\left\{\lambda_{3}^{3}(r_{ij} - r_{ik})^{3}\right\}$$

$$b_{ij} = \left(1 + \beta^{n} \varsigma_{ij}^{n}\right)^{-1/2n}, \quad \varsigma_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_{c}(r_{ik}) g(\theta_{ijk}),$$

$$g(\theta) = 1 + \frac{c^2}{d^2} + \frac{c^2}{d^2 + (h \cos \theta)^2}.$$

где r_{ij} – расстояние между атомами $i, j; f_R(r)$ – парный потенциал сил отталкивания; $f_A(r)$ – парный потенциал сил притяжения; $f_c(r)$ – функция «обрезания» действия потенциала; a_{ij}, b_{ij} – монотонно убывающие функции координационных чисел атома, который образует связь; θ_{ijk} – пространственный угол между атомами i, j, k.

Потенциальная функция данного типа основана на концепции порядка связи, т.е. связь между двумя атомами не постоянна, а зависит от локального окружения (слагаемые a_{ij} , b_{ij} зависят от взаимного расположения атомов *i-j*, а также от угла, образованного данными атомами). Такой подход оказывается полезным при моделировании ковалентных связей в системах, содержащих кремний, углерод и германий. Значения параметров потенциала Терсоффа, используемые в модели приведены в таблице 2.1.

Параметры	Ед. изм.	Значение
Α	eB	1830.8
В	eB	471.18
λ_I	HM ⁻¹	2.4799
λ_2	HM ⁻¹	1.7322
n		0.78734
С		$1.0039 \cdot 10^5$
d		16.217
R	НМ	0.27
S	НМ	0.30
β		1.1 · 10-6
h		-0.59825

Таблица 2.1 – Параметры потенциала Терсоффа для кремния.

Потенциал Морзе

Для описания взаимодействия между листами силицена (слагаемое $U_{Sicross}$ в (1.15)), а также Si – подложка, Si – Li⁺, Si – Li, подложка – Li⁺, подложка – Li (слагаемое U_{Li}, U_{pair} в (1.15)) был выбран парный потенциал Морзе, который можно представить, как:

$$U^{Morse} = D_e \left[\exp\{-2\alpha(r - r_e)\} - 2\exp\{-\alpha(r - r_e)\} \right], \qquad (1.18)$$

где D_e – глубина потенциальной ямы, α – параметр жесткости, r_e – равновесная длина связи. Параметры потенциала Морзе для чистых материалов Ag, Cu, Ni, Li[96], Al[97], Si[98] были взяты из литературных данных. Перекрестные взаимодействия между атомами сорта A и B для парных потенциалов можно получить путем применения правила Лоренца-Бертло для парного взаимодействия [99,100]:

$$D_{e}^{AB} = (D_{A}D_{B})^{\frac{1}{2}},$$

$$\alpha^{AB} = \frac{1}{2}(\alpha_{A} + \alpha_{B}),$$

$$r_{e}^{AB} = (r_{e}^{A}r_{e}^{B})^{\frac{1}{2}}$$
(1.19)

Параметры потенциала Морзе для различных подложек представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Параметры потенциала Морзе для описания перекрестных взаимодействий (зависящие от типа подложки).

Тип	D_e , мэ ${ m B}$	σ , HM ⁻¹	r_e , HM
взаимодействия			
	Ag – по	одложка	
Li – sub	373.92	30.57	0.108
sub – Si	274.89	14.54	0.374
A1 – подложка			
Li – sub	258.5	9.598	0.320

sub – Si	482.4	13.220	0.292
Си – подложка			
Li – sub	379.84	10.743	0.293
sub – Si	279.24	14.489	0.359
Ni – подложка			
Li – sub	420.63	11.049	0.288
sub – Si	309.20	14.794	0.353

Взаимодействие между атомами кремния (принадлежащих разным листам), атомами лития, а также между атомами кремния и лития оставались неизменными для различных подложек и представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Параметры потенциала Морзе для описания перекрестных взаимодействий (не зависящие от типа подложки).

Параметры	D_e ,	σ , HM ⁻¹	<i>r</i> _e , нм
Тип	мэВ		
взаимодействия			
Si ⁽¹⁾ – Si ⁽²⁾	227.4	44.992	0.154
Li – Li	420.76	7.899	0.300
Li – Si	309.3	36.739	0.116

2.4 Методика МД моделирования в приложении разработанной модели

Настоящее компьютерное исследование было выполнено методом молекулярной динамики. Объектами исследования были системы, образованные двухслойным силиценом, расположенным на серебряной (Ag), алюминиевой (Al), медной (Cu) и никелевой (Ni) подложках.

Моделируемая система имела размеры 4.8×4.1 нм (с учетом размера атомов Si), в одном листе бездефектного силицена содержалось 300 атомов Si (см. рисунок

2.2). Силиценовые листы располагались в соответствии с укладкой Бернала АВАВ,

что



Рисунок 2.2 – Геометрическая структура бездефектного силицена. Желтым выделены атомы Si, относящиеся к плоскости B, красным – атомы Si, относящиеся к плоскости A. Ромбом выделена элементарная ячейка, ниже показан лист силицена сбоку. h_g – величина рифления между атомами плоскостей A и B.

соответствует плотной гексагональной упаковке. Постоянная решетки элементарной ячейки составляла a = 0.381 нм, длина связи Si-Si на начальном этапе моделирования была равна 0.219 нм. Особенностью материала является его гофрированная структура, то есть, материал не является идеально двухмерным, и атомы Si выступают над плоскостью z на $h_g = 0.064$ нм.

Все подложки были обращены к силицену плоскостью (111) и представляли собой четырехслойную структуру. Начальные расстояния между атомами нижнего силиценового листа и верхним слоем атомов подложки приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 — Межплоскостное расстояние между листами силицена и различными подложками на начальном этапе МД моделирования.

Δr , нм	Тип подложки
0.270	Ag[101]
0.249	A1[102]
0.234	Cu[103]
-------	---------
0.244	Ni[104]

Для отыскания положения потенциального минимума системы после её формирования и расположения двухслойного силицена на поверхности подложки, выполнялась геометрическая оптимизация такой системы. Процедура заключалась в следующем: на текущем и последующем шаге рассчитывалась потенциальная энергия системы, находилась разность этих двух величин, критерием достижения локального равновесия системой являлось не превышение такой разности значения 10⁻⁵ eB. Далее, в условиях микроканонического ансамбля (NVE), выполнялся нагрев системы до рабочей температуры T = 300 K, такой нагрев происходил в течение $160000\Delta t$ (где $\Delta t = 1 \times 10^{-16}$ с – шаг моделирования). Далее, на протяжении $300000\Delta t$, проводилась финальная релаксация в условиях NVT ансамбля. Ha рисунке 2.3 представлена картина сходимости параметра T(t), в процессе моделирования (рисунок соответствует системе «бездефектный силицен – Ag»). Римскими цифрами обозначены участки, соответствующие различным условиям термостатирования (I – нагрев в условиях NVE ансамбля, II – релаксация при T = 300 К в условиях NVT ансамбля). По окончании процедуры нагрева и релаксации выполнялась основная часть МД моделирования.



Рисунок 2.3 – Сходимость параметра *T*(*t*) при нагревании системы до 300 К и релаксации.

Основные МД расчеты (процесс интеркаляции и деинтеркаляции Li в плоский силиценовый канал) были выполнены в NVT ансамбле при температуре 300 К. Моделирование проводилось с использованием как совершенного, так и дефектного силицена. Дефекты вакансионного типа были распределены по листу силицена приблизительно равномерно, один лист содержал 9 моно- или поливакансий. Обозначим через n количество изъятых из обоих листов силицена атомов Si. Тогда n = 0 соответствует бездефектному силицену, n = 18 силицену содержащему моновакансии, n = 48 – бивакансии, n = 54 – тривакансии, n = 108 – гексавакансии. На рисунке 2.4 представлены начальные конфигурации совершенного силицена, а также, силицена, содержащего бивакансии. Общее время расчета при моделировании для каждой системы представлено в таблице 2.5.



Рисунок 2.4 – Начальные конфигурации: совершенного силицена (верхнее изображение) и силицена с бивакансиями (нижнее изображение). Светлым выделены атомы, относящиеся к нижней плоскости силиценового листа, темносерым отмечены атомы Si смещенные вверх по оси *z* на 0.064 нм, чёрным отмечены фиксированные атомы Si.

Моделирование заполнения канала, образованного двумя листами силицена, требует создания специальных граничных условий. При использовании потенциала Терсоффа для плоской конечной системы из-за присутствия нескомпенсированных вращающих моментов в отдельных узлах системы листы могут поворачиваться в ходе расчета. Для устранения этого артефакта края листов силицена фиксировались, т.е. атомы, принадлежащие периметру листов, не участвовали в термодинамическом ансамбле, но взаимодействие между такими атомами и другими компонентами системы описывалось соответствующей потенциальной

Таблица 2.5 – Продолжительность МД расчетов для каждой системы в зависимости от присутствующих в силицене дефектов.

n	Ag	Al	Си	Ni			
	<i>t</i> , <i>HC</i>						
0	0.75	0.98	0.99	1.41			
18	0.98	1.12	1.43	0.77			
48	1.27	1.31	1.8	1.8			
54	1.56	0.91	1.26	1.2			
108	0.74	1.06	0.46	0.84			

функцией. В случае заполнения канала ионами Li⁺ вдоль направления «зигзаг» (вдоль ∂x , отмечено на рисунке 2.5) действовало постоянное электрическое поле напряженностью 10⁻³ эВ/м. Ширина канала h_g и напряженность электрического поля E_x (нижний индекс отражает направление действия электрического поля – вдоль ∂x) подбирались эмпирически в отдельных предварительных расчетах, процедуры выбора ширины зазора между листами силицена и величины внешнего поля будут обсуждаться далее. Критерием пригодности этих параметров служили вхождение иона в канал и пребывание в нем не менее 100 пс.

На рисунке 2.5 представлен общий вид системы «силицен-подложка» по окончании процесса литизации, слева белыми отмечены начальные местоположения ионов Li⁺.

Процедура интеркаляции выполнялась следующим образом: в подготовленную систему извне поступал единичный ион лития, такая частица двигалась под действием внешнего поля, каждая новая частица поступала в канал каждые 100000∆*t* (или 10 пс) и этот промежуток времени соответствовал одному расчету. Конечная конфигурация системы для текущего расчета использовалась в



Рисунок 2.5 – Силиценовый канала, сформированный на Ni(111) подложке, канал представлен по окончании процесса литизации.

качестве начальной конфигурации на следующем шаге и при аналогичных условиях в систему запускалась новая частица, которая двигалась в канале под действием внешнего поля, в то же время ион с предыдущего шага переставал ощущать воздействие поля и динамично размещался в силиценовой матрице в статусе нейтрального атома. Заметим, что в силу специфического взаимодействия лития с кремнием в кремниевой матрице реально диффундируют атомы, а не ионы Li⁺ [105]. В противоположность этому, в графите диффундируют ионы лития.

Таким образом, в интервале длительностью 10 пс, т.е. в течение времени жизни иона Li⁺, число частиц в системе оставалось неизменным. Этого времени было достаточно для расчета таких свойств как полная энергия системы, компоненты тензора напряжений и коэффициенты самодиффузии лития. Ионы имели случайную у координату и фиксированные x = 0.55 нм и z = 0.375 нм

координаты. Следует отметить, что поскольку интеркаляция лития в силиценовый канал выполнялась из вакуума, для преодоления диффузионного барьера на входе начальные местоположения Li по *х*-координате были вдвинуты в силиценовый канал на 0.1-0.2 нм.

Обратный процесс (деинтеркаляция) выполнялся аналогично: выход ионов из канала выполнялся последовательно и поочередно, но при противоположном направлении действующего поля. При выходе из канала литий отдалялся за пределы действия потенциального взаимодействия с системой, и при следующем расчете удалялся из списка атомов, составляющих систему.

2.5 Определение оптимальной ширины зазора между слоями силицена (*h_g*) для интеркаляции и деинтеркаляции ионов Li⁺ в плоский канал

Оптимальный для заполнения литием размер зазора h_g в силиценовом канале на подложке Ag(111) был установлен в работе [106]. Рассмотрим определение этой характеристики в силиценовом канале, имеющем двухстороннюю графеновую поддержку. Расстояние между слоями силицена составляет 0.386 нм [107]. Для моделирования процесса интеркаляции это расстояния необходимо было увеличить, так как ионы не входили в узкий канал из-за наличия большого энергетического барьера.

Для проведения расчетов была использованы системы «бездефектный силицен-графен», а также, «силицен с моновакансиями-графен», было выполнено моделирование канала при четырех различных величинах зазора: 0.6, 0.7, 0.75 и 0.8 нм. На рисунке 2.6 представлена объемная конфигурация системы, при наличии h_g = 0.75 нм, соответствующая моменту времени 9 пс. Расположение подложки в данном случае способствует сохранению формы канала.

При различных величинах h_g благоприятным является исход, когда ион Li⁺ проникает в канал, задерживается в канале, в состоянии нейтрального атома, и беспрепятственно выходит из канала под действием обратного внешнего электрического поля. В таблице 2.6 представлены варианты исходов испытаний

для различных зазоров между силиценовыми листами для случая бездефектного силицена и при наличии моновакансий. Из таблицы видно, что при зазорах 0.75



Рисунок 2.6 – Конфигурация графен-силиценового канала, соответствующая моменту времени 9 пс, когда ион лития покидает канал. Величина зазора 0.8 нм.

и 0.8 нм иону удавалось преодолеть канал как в случае бездефектного силицена, так и при наличии моновакансий. Наличие моновакансий в силицене создает дополнительное препятствие для продвижения иона, оказывая тормозящее действие: время, необходимое Li⁺ для прохождения канала в этом случае в 2-3 раза больше, чем в случае бездефектной кремниевой структуры.

Наличие	Величина зазора между листами силицена, нм					
дефектов в	0.6 0.7		0.75	0.8		
силицене						
нет	не входит в не выход		12.6	8.6		
	канал	из канала				
моновакансии	не входит в	не входит в	27.7	31.8		
	канал	канал				

Таблица 2.6 – Время выхода иона лития из графен-силиценового канала, пс.

На рисунке 2.7 схематично представлены траектории движения иона лития по бездефектному силиценовому каналу (а) и по силиценовому каналу, содержащему моновакансии (б) при величине зазора 0.75 нм. Точки 1 и 2

соответствуют местам входа иона Li⁺ в канал и выхода из него. В случае бездефектного силицена (рисунок 6а), движение лития по каналу под действием горизонтального постоянного



Рисунок 2.7 – Траектория движения иона Li⁺ в графен-силиценовом канале: (а) бездефектный силицен, (б) листы силицена заполнены моновакансиями. Величина зазора 0.75 нм.

электрического поля *E*, прямолинейно. При наличии моновакансий в силицене траектория иона в канале становится ломаной, Li⁺ стремится выйти из канала через вакансии (см. рисунок 2.7б). Таким образом, величина зазора была выбрана как наименьшая доступная для преодоления литием силиценового канала.

2.6 Определение оптимальной величины постоянного поля (E), действующего на ионы Li⁺

Принцип действия ЛИА основан на обратимом встраивании (интеркаляции и деинтеркаляции) ионов Li⁺ в материал положительного (анод) и отрицательного (катод) электродов. Проводящей средой для ионов в таких устройствах служит электролит, причем существуют конструкции как с жидким электролитом, так и с твердым полимерным электролитом. Наиболее распространёнными на сегодняшний день материалами катода являются соединения: кобальтат лития (LiCoO₂), литий-марганцевая шпинель (LiMn₂O₄), литий-феррофосфат LiFePO₄, в качестве анодного материала используется графит. Схематично принцип работы ЛИА с жидким электролитом представлен на рисунке 2.8, при зарядке ЛИА литий теряет электроны, которые переходят на металлический токосъёмник катода,

выполненный из меди. Ионы Li⁺ под действием внешнего поля, образующегося в пространстве между электродами, движутся через среду ион-проводящего электролита к аноду, сепаратор в таких конструкциях нужен для того, чтобы предотвратить контакт между электродами. Достигнув анода ионы лития встраиваются в материал электрода. Графит используется, поскольку сила связи между слоями графита значительно меньше, чем в плоскости материала, поэтому литий беспрепятственно проникает в межслоевое пространство, по этой причине



Рисунок 2.8 – Принципиальная схема работы литий-ионной батареи.

в настоящей работе предлагается использование альтернативного слоистого материала (силицен). При подключении внешней нагрузки происходит обратный процесс разрядки, при котором ионы Li⁺ движутся в направлении катода, а в электрической цепи появляется ток.

В разработанной нами модели движущая сила для ионов Li⁺ задавалась как электрическое поле постоянной величины 10³ В/м. Вклад в скорость движения ионов Li⁺, связанный с воздействием внешнего поля был оценен следующим образом.

Уравнение движения для частицы с зарядом *q* под действием силы Лоренца **F**, обусловленной электрическим (**E**) и магнитным индукционным (**B**) полями, можно записать как:

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{p}}{\mathrm{d}t} = \mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}), \qquad (1.11)$$

где **р** представляет импульс частицы, а **v** ее скорость.

Согласно (1.11) движение заряженной частицы в электрическом поле подчиняется следующему дифференциальному уравнению

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{p}}{\mathrm{d}t} = q\mathbf{E}\,.\tag{1.12}$$

Для постоянного поля **E** формула (1.12) может быть проинтегрирована непосредственно

$$\mathbf{p}(t) = q\mathbf{E}t + \mathbf{p}_0, \qquad (1.13)$$

где $\mathbf{p}_0 = \mathbf{p}(0)$ обозначает начальный импульс частицы. Используя нерелятивистское выражение

$$\mathbf{p} = m\mathbf{v} = m\frac{\mathrm{d}\mathbf{r}}{\mathrm{d}t}\,,\tag{1.14}$$

и выполнив второе интегрирование в (1.13), получим выражение для положения частицы как функция времени

$$\mathbf{r}(t) = \frac{1}{2} \left(\frac{q\mathbf{E}}{m} \right) t^2 + \mathbf{v}_0 t + \mathbf{r}_0, \qquad (1.15)$$

где \mathbf{r}_0 обозначает начальное положение частицы, а \mathbf{v}_0 – ее начальную скорость.

Следовательно, частица движется с постоянным ускорением, $\frac{q\mathbf{E}}{m}$, в направлении **E**, если q > 0, и в противоположном направлении, если q < 0. В направлении, перпендикулярном электрическому полю, нет ускорения и состояние движения частицы остается неизменным.

Чтобы отделить влияние электрического поля от других факторов, оказывающих влияние на движение иона, исследуем ситуацию, когда ион начинает свое движение в постоянном электрическом поле. На рисунке 2.9 показана траектория движения иона Li⁺ в электрическом поле напряженности 10³ В/м. Ион не имеет внешнего окружения и обладает нулевой скоростью при t = 0. Движение иона прямолинейное, равноускоренное. За первые 100 пс он проходит отрезок 0.44 нм, а путь, пройденный им за 200 пс равен 1.77 нм. Рассмотрим теперь движение иона в плоском канале, образованном листами силицена, при температуре 300 К (см. рисунок 2.10). Зазор h_g между листами составляет 2 нм. Изначально ион находится



Рисунок 2.9 – Траектория движения свободного иона Li^+ в электрическом поле напряженности 10^3 В/м. Местоположения иона в моменты времени 0, 100 и 200 пс отмечены на рисунке специальными символами (расстояния на координатных осях приведены в нм).

вблизи входа в канал (x = 0), но уже внутри него с равным удалением вдоль оси у от краев плоскостей и с *z*-координатой, равной $h_g/2$. Другими словами, при t = 0 ион находился в окрестности «средней точки» входа в плоский канал. В этот момент времени ион обладал уже случайно направленной скоростью, величина которой соответствовала средней скорости атомов. найденной движения ИЗ максвелловского распределения при T = 300 К. Испытав несколько отражений от плоскостей (листов силицена), ион через 10 пс прибыл в точку, отстоящую по оси х от исходной точки на 5.01 нм. Таким образом, совершая тепловое движение, и получая «подмогу» от листов силицена в виде отражения от них, при том же самом электрическом поле (10^3 B/м) ион Li⁺ преодолел вдоль оси *x* расстояние в 115 раз большее и за время в 10 раз более короткое, чем это было в отсутствии канала и при Т = 0 К., следовательно, при движении иона через плоский канал электрическое

поле выполняет только роль некоторой направляющей силы. В основном же динамика движения иона (в том числе, траектория) определяется тепловым движением атомов (включающим ион) и столкновениями иона с ними.



Рисунок 2.10 – Траектория движения иона Li⁺ в плоском силиценовом канале, имеющем зазор 2 нм, под действием электрического поля напряженности 10³ В/м. Местоположения иона в моменты времени 0 и 10 пс отмечены на рисунке специальными символами. Расстояния на координатных осях даны в ангстремах.

По литературным данным диффузионный барьер ионов лития в объемном кремнии составляет ~ 2.2 eB/aтом, однако, для двухслойного силицена эта величина несколько ниже и составляет ~ 0.6 eB/aтом [77]. В результате наших МД расчетов, было установлено, что ионы, обладающие энергией 0.5 - 2.0 eB/aтом, способны беспрепятственно входить и перемещаться по графит – силиценовому каналу при величине $h_g = 0.75$ нм. Также, в работе [108] показано, при величине внешнего электрического поля 10^3 B/м ион Li⁺ беспрепятственно проходит двухслойный графеновый канал длиной ~ 4 нм, при величине зазора ~ 0.6 нм, для того, чтобы наблюдать подобный эффект в кремниевом канале необходимо увеличить величине 10^3 B/м ион свободно мигрирует по каналу, но не может преодолеть энергетический барьер, создаваемый атомами Si, на выходе из канала.

3 Влияние подложки на свойства силицена

Глава посвящена обсуждению результатов, полученных в рамках МД исследования влияния различных металлических подложек на целостность листов бездефектного силицена и силицена, включающего вакансионные дефекты, при заполнении плоского канала литием. Также были получены кинетические и энергетические характеристики литиевой подсистемы и проведена оценка равномерности распределения лития по кремниевому каналу.

3.1 Числовая плотность распределения атомов лития в силиценовом канале

Равномерность распределения атомов Li, интеркалированных в силиценовый канал, исследовалась с помощью построения горизонтального (в направлении «зигзаг», вдоль оси ox) и вертикального (вдоль оси oz) профилей числовой плотности. Такие распределения получали следующим образом: пространство между листами силицена разбивалось на элементарные объемы вдоль осей 0x и 0z, далее определялось число атомов лития, содержащихся в этих объемах. В случае продольного разбиения (вдоль 0x) ширина такого элементарного объема составляла $\Delta x_i = 0.19$ нм, в случае поперечного разбиения (вдоль 0z) высота элементарного объема была равна $\Delta z_i = 0.06$ нм.

На рисунке 3.1 представлены распределения числовой плотности в направлении «зигзаг» в зависимости от типа подложек для всех типов дефектов. Распределение для бездефектного силицена представлено на рисунке 3.1а. Видно, что при отсутствии дефектов в силицене в случае алюминиевой и медной подложек наблюдается смещение пиков распределения к началу канала, в то время как, для подложки Ni(111) большинство атомов лития сконцентрировано в дальней части канала, в присутствии подложки Ag(111) размещение атомов лития почти равномерное.

За исключением небольшого смещения плотности заселения атомами лития к началу силиценового канала при наличии в нем моновакансий, равномерное распределение числовой плотности для подложки Ag(111) сохраняется в присутствии дефектов другого типа. В этом случае наличие дефектов не приводит

48

к возникновению существенных напряжений в структуре силицена, и, как следствие, материал деформируется незначительно. Поэтому здесь нет затруднений для прохождения атомов лития вглубь канала.



Рисунок 3.1 – Числовая плотность атомов Li в силиценовом канале, определенная вдоль оси ∂x по окончании процесса интеркаляции. Буквами обозначены случаи: (а) – бездефектный силицен; (б) – силицен, включающий моновакансии; (в) – бивакансии; (г) – тривакансии (д) – гексавакансии.

При наличии вакансионных дефектов в силиценовом канале на других металлических подложках, как правило, в числовой плотности распределения появляются почти разрешенные пики высокой интенсивности. Эти пики отражают неоднородность структуры стенок канала и неоднородность возникающих в них напряжений. Следовательно, среди исследованных материалов подложки, подложка Ag(111) оказывает наиболее «выравнивающее» действие на адсорбцию лития на силицен даже в присутствии больших дефектов.

Распределение числовой плотности по высоте силиценового канала, т.е. относительно оси ог представлено на рисунке 3.2. Видно, что в случае подложки Ag (111) наибольшая интенсивность распределения плотности Li, как правило, приходится на верхнюю и нижнюю части канала, непосредственно прилегающие к листам силицена. В этом случае средняя по высоте часть канала слабо заполняется атомами Li. Похожая картина распределения атомов Li по высоте канала наблюдается, когда подложкой является Al(111) при наличии совершенных стенок канала, или в присутствии силиценовых стенок с моновакансиями. В случае подложки Cu(111) происходит достаточно равномерное по высоте заполнение канала литием как при наличии совершенных, так и дефектных стенок. Наибольшую вариативность среди всех представленных распределений имеет спектр числовой плотности, полученный при заполнении литием каналов, находящихся на подложке Ni (111). В случае совершенных стенок наиболее плотно по высоте заполняется средняя часть канала. Для канала с моновакансиями лучше заполняются области, непосредственно прилегающие к листам силицена. В присутствии бивакансий в стенках канала распределение плотности лития по высоте почти равномерное. Дальнейшее увеличение размера дефектов делает распределение плотности лития по высоте более сложным. Таким образом, распределение атомов Li по высоте канала зависит как от материала подложки, на которой располагается канал, так и от типа дефектов, которые содержатся в стенках канала.

50



Рисунок 3.2 – Числовая плотность атомов Li в силиценовом канале, определенная вдоль оси *0z* по окончании процесса интеркаляции. Буквами обозначены случаи: (а) – бездефектный силицен; (б) – силицен, включающий моновакансии; (в) – бивакансии; (г) – тривакансии (д) – гексавакансии.

3.2 Самодиффузия лития в плоском силиценовом канале

Рассмотрим движение произвольной броуновской частицы. Положим, что на *i*-шаге частица приобрела смещение *l* (в случайно выбранном направлении), тогда радиус-вектор частицы можно записать как:

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 + \sum_{i=0}^{N} \mathbf{l}_i \tag{3.1}$$

где \mathbf{r}_0 – положение частицы в начальный момент времени, суммирование ведется по N шагам.

Тогда квадрат смещения частицы можно представить в виде:

$$\Delta \mathbf{r}_N^2 = (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) = \left(\sum_{i=0}^N \mathbf{l}_i\right)^2 = \sum_{i=0}^N \mathbf{l}^2 + \sum_{i,k=1;i\neq k} (\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_k)$$
(3.2)

Первое слагаемое даёт Nl^2 , векторное произведение во втором слагаемом равно нулю, поскольку векторы ориентированы в пространстве произвольно. Вводя обозначение $D = l^2/_{2\Gamma\tau}$ (где τ – время релаксации частицы) можно получить соотношение (3.3).

Поскольку среднее квадратичное отклонение рассчитывалось для каждого атома каждые 100 пс и усреднялось по числу частиц, коэффициент самодиффузии атомов лития в силиценовом канале был рассчитан с применением соотношения Эйнштейна:

$$D_{Li} = \lim_{t \to \infty} \frac{1}{2\Gamma t} \left\langle \left[\Delta \mathbf{r}(t) \right]^2 \right\rangle, \qquad (3.3)$$

где $\langle [\Delta \mathbf{r}(t)]^2 \rangle$ – средний квадрат смещения атомов, через $\langle ... \rangle$ обозначено усреднение по времени, $\Gamma = 3$ – размерность пространства.

На рисунках ниже представлено поведение коэффициентов самодиффузии лития *D*_{Li} в процессе интеркаляции (левое поле) и деинтеркаляции (правое поле) для систем на различных подложках.

Рисунок 3.3 отражает поведение коэффициента самодиффузии лития в случае отсутствия дефектов в силиценовом канале. Во всех случаях на начальном этапе присутствуют выраженные пики, связанные с высокой подвижностью лития в



Рисунок 3.3 – Коэффициент самодиффузии атомов лития в бездефектном силиценовом канале на подложках: (a) Ag, (б) Al, (в) Cu, (г) Ni; левая часть рисунка представляет интеркаляцию лития, правая – деинтеркаляцию.

силиценовом канале и большим доступным пространством для перемещения в По пределах канала. мере наполнения каналов, силицен связывается потенциальным взаимодействием с интеркалированным Li, что приводит к выходу коэффициента диффузии на плато. Наиболее четко это прослеживается при наличии Ag(111) подложки, в случае Ni(111) подложки этот эффект также присутствует, однако, наблюдается возрастающий тренд. На алюминиевой и медной подложках поведение D_{Li} более хаотично. При отсутствии дефектов в силицене это может быть связано с тем, что для систем на алюминиевой и медной подложках продвижение Li по каналу затруднено из-за искажения его формы (см.

рисунок 3.1). В случае серебряной подложки литий равномерно распределяется по каналу, а при никелевой подложке атомы Li продвигаются вглубь силиценового канала и концентрируются в дальнем его конце (вдоль оси 0x). Следует отметить, что для подложки с большей степенью упорядочения упаковки лития в (серебряная подложка) можно силиценовом канале видеть превышение самодиффузии в прямом процессе в несколько раз по отношению к аналогичной характеристике в обратном процессе. Такое поведение Li-подсистемы можно объяснить следующим образом: в случае серебряной подложки литий надежно закрепляется в листах силицена, его выход из канала оказывается затруднен, что выражается низкими значениями D_{Li} в обратном процессе для данного типа подложки; вместе с тем, возмущения, вызванные поочередным выходом ионов Li⁺ на литий, присутствующий канале, оказывают слабое влияние, поэтому самодиффузия литиевой подсистемы оказывается значительно ниже при деинтеркаляции, чем в прямом процессе, когда литий активно мигрирует и еще не разместился в междоузельных положениях в силицене.

He зависимо ОТ подложки деинтеркаляция лития происходит co флуктуациями $D_{\rm Li}(N_{\rm Li}),$ особенно значительными зависимости на ee заключительном этапе. Увеличение коэффициента D_{Li} в конце деинтеркаляции связано с появлением достаточной свободы для движения атомов Li при достижении определенной степени атомной разрядки.

Характер изменения коэффициента самодиффузии на этапах интеркаляции и деинтеркаляции при наличии в силиценовом канале моновакансий отражает рисунок 3.4. В данном случае наибольшее значение *D*_{Li} соответствует системе с медной подложкой (рисунок 3.4в), а наименьшее – с алюминиевой (рисунок 3.4б).



Рисунок 3.4 – Коэффициент самодиффузии лития в силиценовом канале с моновакансиями на подложках: (a) Ag, (б) Al, (в) Cu, (г) Ni; левая часть рисунка представляет интеркаляцию лития, правая – деинтеркаляцию.

При наличии в силицене моновакансий процесс деинтеркаляции сопровождается появлением хаотичных пиков среди значений коэффициента диффузии. Такие пики могут появляться и на начальной стадии деинтеркаляции, как, например, это имеет место в случае медной подложки (рисунок 3.4в). Наибольшее заполнение силиценового канала литием происходит при наличии

никелевой подложки, где существенным становится взаимное влияние атомов лития в канале как в прямом, так и в обратном процессах.

Во многом идентичная картина поведения величины *D*_{Li} в ходе интеркаляции и деинтеркаляции наблюдается при наличии в силицене других дефектов (би- и три- вакансий).

3.3 Изменение внутренней энергии Li-подсистемы в процессе интеркаляции и деинтеркаляции

В соответствии с термодинамическим представлением внутренняя энергия системы частиц (E) рассчитывалась как сумма потенциальной и кинетической энергии для каждого атома Li, а затем усреднялась по числу атомов лития, присутствующих в системе ($\langle E \rangle$ /атом). Как было отмечено в главе 2, потенциальная энергия для литиевой подсистемы описана с помощью потенциальной функции Морзе.

Ниже представлено изменение внутренней энергии атомов Li по мере их накопления в системах «силицен-подложка». На рисунке 3.5 приведены кривые для систем, включающих бездефектный силицен и силицен с моновакансиями, на рисунке 3.6 – силицен с би- и тривакансиями. Рисунки разделены пунктирной линией на два поля, где левое поле во всех случаях соответствует процессу интеркаляции, правое – деинтеркаляции. По оси абсцисс отложено количество атомов лития в канале, по оси ординат – удельная внутренняя энергия, приходящаяся на атом Li. Как правило, процесс интеркаляции сопровождается значительными флуктуациями параметра $\langle E \rangle$ /атом, амплитуда таких флуктуаций уменьшается после интеркалирования в канале как в случае бездефектного силицена,



Рисунок 3.5 – Изменение внутренней энергии системы «силицен-подложка» в случае отсутствия в силицене дефектов (а), моновакансий (б).

так и в случае наличия в материале дефектов, характеристика выходит на плато. Такое поведение обусловлено связыванием лития с атомами верхнего и нижнего листов силицена.

Процесс деинтеркаляции также сопровождается флуктуациями величины $\langle E \rangle$ /атом, главным образом это обусловлено разрушением структуры лития, образовавшейся в силиценовом канале. Начальный этап процесса деинтеркаляции для бездефектного силицена сопровождается уменьшением характеристики для всех представленных типов подложек. Когда в канале остается менее 20 атомов, начинается рост внутренней энергии и наблюдается картина, аналогичная начальному этапу интеркаляции. В случае присутствия в силицене дефектов в процессе деинтеркаляции внутренняя энергия лития возрастает на всём временном отрезке деинтеркаляции. В случае, когда в силиценовом канале остаётся менее 10 атомов Li, практически во всех случаях возникают существенные флуктуации величины $\langle E \rangle$, что обусловлено увеличением кинетической энергии литиевой



Рисунок 3.6 – Изменение внутренней энергии системы «силицен-подложка» в случае бивакансий (а) и тривакансий (б).

подсистемы. Также можно видеть, что характеристика оказывается более чувствительной к обратному процессу, по мере увеличения дефектов в листах силицен, нежели к прямому.

Следует отметить, что в случае Al(111) подложки, выход удельной внутренней энергии Li-подсистемы на плато менее выражен, чем в случае других исследованных подложек, а колебания зависимости оказываются наиболее значительными, особенно в случае бездефектного силицена (см. рисунок 3.5а). Стабилизация (быстрый выход на плато зависимости) наблюдается только в случае моно- и би- вакансий в силицене (при интеркаляции).

3.4 Дефектная структура силицена

В настоящее время бездефектный силицен скорее представляет собой абстракцию, чем реальность. Дефекты могут существенно изменить физические свойства совершенного силицена. Наиболее очевидными дефектами в силицене являются вакансии и поливакансии.

В работе [109] приведены данные по концентрации моно- и бивакансий в силицене, полученном на подложке Ag(111), эта величина составляет 4.4×10^{13} см⁻ 2 и 5.0 × 10¹³ см⁻², соответственно. Эти данные означают, что в среднем на площади силиценовой поверхности величиной 2 нм² содержится по крайней мере один из представленных дефектов. Кроме того, взаимодействие силицена с металлической поверхностью является сильным возмущением, способным разрушить структуру дефектной поверхности силицена, a несовпадение периодов И типов кристаллической решетки силицена и металлической подложки приводит к формированию рельефа поверхности силиценового листа, отличного от рельефа автономного силицена.

Ниже приведены, полученные на различных поверхностях *ху* проекции верхних и нижних листов двухслойного силицена, включающего различные типы дефектов. Изначально каждый лист моделируемого силицена содержал девять равномерно распределенных по поверхности поливакансий. Приведенные конфигурации соответствуют моменту завершения интеркаляции, когда силиценовый канал был предельно заполнен литием (Li не показан на рисунках).

На рисунке 3.7 показаны системы, представляющие силицен с моновакансиями на различных типах подложек. Эти дефекты достаточно хорошо сохраняются во всех случаях, однако, на подложке Al(111) появление оборванной связи нарушает типичный рельеф края листа «кресло», а в случае Ag(111) в области дефектов формируется большое количество пятизвенных колец, образованных атомами Si.

Несколько иная ситуация наблюдается для нижнего листа силицена (см. рисунок 3.8), который находится в непосредственном контакте с поверхностью подложки.



Рисунок 3.7 – *Ху*-проекции верхнего листа силицена с моновакансиями, на металлических подложках: (a) Ag, (б) Al, (в) Cu, (г) Ni.

Видно, что в случае Ag(111) и Cu(111) подложки появляются рекомбинантные структуры, вакансии в листах силицена сливаются друг с другом, возникают нескомпенсированные связи, пятизвенные кольца и наложения, достигаемые совместным горизонтальным и вертикальным смещением атомов. В случае Al(111) и Ni(111) подложек дефекты, как и для верхнего листа, сохраняют свою целостность.



Рисунок 3.8 – *Ху*-проекции нижнего листа силицена с моновакансиями, на металлических подложках: (a) Ag, (б) Al, (в) Cu, (г) Ni.

Увеличение дефектов в силиценовом листе продемонстрировано на рисунках 3.9, 3.10. Включение тривакансий в силицен приводят к значительному разрушению двумерных кремниевых систем, представляемых обоими листами, на алюминиевой и медной подложках. Значительно лучше сохраняется структура силицена в случае серебряной подложки. На никеле дефекты также сохраняются, однако по кромке листа можно наблюдать появление оборванных связей, что говорит в пользу потери прочности такой структуры. Здесь не приведены проекции подложки, тогда как оборванные в силицене связи можно интерпретировать, как связи, образованные между силиценом и подложкой.



Рисунок 3.9 – *Ху*-проекции верхнего листа силицена с тривакансиями на металлических подложках: (a) Ag, (б) Al, (в) Cu, (г) Ni.



Рисунок 3.10 – Ху-проекции нижнего листа силицена с тривакансиями на металлических подложках: (a) Ag, (б) Al, (в) Cu, (г) Ni.

Выводы по главе 3:

- Наибольшее число лития, то есть, наибольшая емкость анода на основе тонкопленочного кремния, реализуется в случае применения в качестве материала подложки Ni(111) и Cu(111), содержащих моно- и бивакансии, соответственно. Равномерность распределения атомов Li в плоскости канала увеличивается по мере увеличения дефектов в силицене. Наибольшее влияние на распределение лития по высоте канала оказывает серебряная подложка, в такой системе Li концентрируется у верхнего и нижнего листов силицена, оставляя среднее пространство незаполненным;
- Из полученных зависимостей коэффициента самодиффузии $D_{\text{Li}}(N_{\text{Li}})$ можно сделать вывод о том, что характеристика оказывается крайне чувствительной к присутствующим в силицене дефектам. В данном случае подложка оказывает косвенное воздействие на характеристику, так как главным образом влияет на заполняемость канала. Самодиффузия Li во много определяется предельным числом атомов лития, содержащихся в канале. Наибольшее значение $D_{\rm Li}$ соответствует системе на медной подложке при включении в силицен моно- и тривакансий (4·10⁻⁴ см²/с и 9·10⁻⁴ см²/с, соответственно), диффузия лития минимальна случае В системы «бездефектный силицен – алюминиевая подложка» (2·10⁻⁷ см²/с);
- На основании полученных зависимостей удельной внутренней энергии литиевой подсистемы от числа лития в силиценовом канале, можно сделать предположение, что литий, встраиваясь в структуру кремниевой пленки может ее стабилизировать. Связывание лития в силиценовом канале выходом на плато характеристики (<E>/атом) Средняя отражается абсолютная величина достигает максимального значения для систем на медной и серебряной подложках и составляет ~ -0.9 еВ для процесса интеркаляции, в присутствии в силицене бивакансий. Во всех случаях для систем никелевой подложке сохраняется наименьшее на значение внутренней энергии и достигает минимума в случае бездефектного силицена.

Аналогичные зависимости на алюминиевой подложке проявляют более хаотичный характер. В работе [110] обсуждается высокая адгезионная способность Li-Al, более активное взаимодействие Li с материалом подложки приводит к дестабилизации литиевой подсистемы в кремниевом канале;

 Подложка также оказывает значительное влияние на целостность дефектов в силицене. Верхний лист силицена на различных подложках практически во всех случаях оказывается более устойчивым чем нижний лист. Наиболее стойкой к увеличению дефектов в силицене оказалась система на никелевой подложке, в то время как на медной подложке силицен был разрушен. Система на серебряной подложке оказалась также достаточно устойчивой при увеличении дефектов, ввиду малой активности материала подложки.

4 Изменение геометрических характеристик силиценового канала в процессе литизации

4.1 Изменение объема силиценового канала

Заполнение силиценовых каналов литием может сопровождаться как увеличением, так и сокращением их объема после завершения интеркаляции. Увеличение объема происходит при предельном заполнении канала литием, когда атомы Li распирают канал, приводя его форму к выпуклой. Эффект сокращения объема заполненного литием канала может быть связан с достаточно высокой энергией адсорбции лития к силицену (~ 2.1 эВ) и значительной энергией связи Li-Li (~ 0.8 эВ для атомов Li, находящихся в поре) [111]. Другими словами, сформировавшийся в объеме силиценового канала каркас из атомов Li притягивает к себе стенки канала, сжимая его.

В таблице 4.1 представлены относительные изменения объема каналов, расположенных на всех типах подложек, после завершения интеркаляции и деинтеркаляции лития. Во всех случаях изменение объема ΔV оценивалось относительно начального значения V_o в соответствии с формулой:

$$\Delta V = (V_i - V_o) / V_o \cdot 100\%, \tag{4.1}$$

где $V_o = 12.826$ нм³ исходный объем исследуемой системы, V_i – объем силиценового канала на *i* – шаге.

Канал из совершенного силицена на Ag(111) подложке имеет наибольшее расширение объема как после полного заполнения канала литием (+22%), так и после деинтеркаляции (+17%). Кроме того, в случае размещения силиценового канала на Ag(111) подложке наблюдается увеличение объема для всех типов дефектов. Соответствующий канал на подложке Cu(111) также сильнее остальных изменил свой размер сразу после интеркаляции (+4.2%) и деинтеркаляции (+8.82%). Сужение канала как в прямом, так и в обратном процессе характерно для Al(111) подложки, наибольшее сужение соответствует системе, содержащей гексавакансии как в прямом (-32.2%) так и в обратном (-34.5%) процессе.

Таблица 4.1 – Изменение объема канала (относительно начального состояния системы) при максимальном заполнении канала литием и после полной делитизации силиценового канала на всех типах подложки.

Направление	Подложка Ag(111)					
процесса	тип дефектов					
	бездефектный	моновакансии	бивакансии	тривакансии	гексавакансии	
интеркаляция	+22%	+3.8%	+12.3%	+8.4%	+4.75%	
деинтеркаляция	+17%	+2.2%	+11.9%	+8.14%	+3.4%	
Направление	Подложка Al(111)					
процесса		ŗ	гип дефектов			
	бездефектный	моновакансии	бивакансии	тривакансии	гексавакансии	
интеркаляция	-23.8%	-8.5%	-28.9%	-28.3%	-32.2%	
деинтеркаляция	-31.4%	-19.7%	-15.2%	-31.1%	-34.5%	
Направление	Подложка Cu(111)					
процесса		,	гип дефектов			
	бездефектный	моновакансии	бивакансии	тривакансии	гексавакансии	
интеркаляция	+4.2%	-13.4%	-19.1%	-14.6%	-13.63%	
деинтеркаляция	+8.82%	-1.96%	+2.4%	+2.3%	разрушение	
	Подложка Ni(111)					

Направление	тип дефектов					
процесса	бездефектный	моновакансии	бивакансии	тривакансии	гексавакансии	
интеркаляция	-21.8%	-10.3%	-2.8%	-7.3%	-24.7%	
деинтеркаляция	-5.8%	+2.34%	+2.28%	-21.6%	-10.4%	

4.2 Изменение межплоскостного расстояния «силицен-подложка»

Расстояния между подложкой и нижним слоем силицена приведены в таблице 2.4. В таблице 4.2 приведено изменение этой величины, полученное в результате МД расчета для систем, содержащих различные металлические (Ag, Cu, Al, Ni) подложки. Для всех систем наибольшее сближение силицена с подложкой наблюдается в случае системы «Si-Cu». В процессе интеркаляции лития, в канал, стенки которого содержат гексавакансии, расстояние силицен - подложка уменьшается очень сильно (+72.25%) в то время, как при деинтеркаляции данная система разрушается. Очевидно, что разрушение связано с сильным ослаблением Si-Si связей в силицене, насыщенном такими дефектами, а также деформацией силиценовых листов, вызванной внедрением в канал лития. На серебре и алюминии практически во всех случаях наблюдается отдаление силиценовой пленки от подложки в среднем на 15% от первоначального расстояния. В случае расположения силицена на Ni-подложке, для всех систем можно отметить сближение нижнего слоя силицена с поверхностью подложки. Наибольшее значение $\Delta r_{\text{Si-Ni}}$ для данного типа систем наблюдается в случае бездефектного силицена как в прямом (+25.18%), так и в обратном процессе (+27.7%).

Таблица 4.2 – Изменение расстояния между подложкой и силиценовым каналом (относительно начального состояния системы до момента заполнения канала литием) при максимальном насыщении канала литием и после его полной делитизации.

Направление	Подложка Ag(111)					
процесса	тип дефектов					
	Первоначал	бездефект	моновака	бивакан	тривака	гексаваканси
	ьное	ный	нсии	сии	нсии	И
	расстояние					
	Ag-Si, нм					
интеркаляция	0.242	-5.78%	-11.98%	-11.57%	-5.78%	-9.5%
деинтеркаляц		-14.05%	-14.46%	-5.78%	-11.15%	-6.19%
ИЯ						
Направление			Подложка	Cu(111)		
процесса			тип деф	ектов		
	Первоначал	бездефект	моновака	бивакан	тривака	гексаваканси
	ьное	ный	нсии	сии	нсии	И
	расстояние					
	Cu-Si, нм					
интеркаляция	0.398	+30.7%	+59.25%	+53.3%	+50.37%	72.25%
деинтеркаляц		+64.4%	+51.85%	+45.9%	+46.29%	Разрушение
ИЯ						силицена
Направление	Подложка Al(111)					
процесса			тип деф	ектов		
	Первоначал	бездефект	моновака	бивакан	тривака	гексаваканси
	ьное	ный	нсии	сии	нсии	И
	расстояние					
	Al-Si, нм					
интеркаляция	0.345	-8.14%	-14.44%	-22.59%	+1.11%	-8.8%
деинтеркаляц		-10.74%	-10.74%	-12.96%	-15.92%	-8.7%
ИЯ						
Направление	Подложка Ni(111)					
процесса	тип дефектов					
	Первоначал	бездефект	моновака	бивакан	тривака	гексаваканси
	ьное	ный	нсии	сии	нсии	И

	расстояние					
	Ni-Si, нм					
интеркаляция	0.398	+25.18%	+10.37%	+4.07%	+15.92%	+15.55%
деинтеркаляц		+27.7%	+2.2%	+8.14%	+5.18%	+9.25%
ИЯ						

Таким образом, исследуемые металлические подложки по характеру изменения их расстояния до нижнего листа силицена можно разделить на две группы. С одной стороны, это Ag и Al подложки, как правило, отдаляющиеся от силиценового канала, а с другой – Cu и Ni подложки, которые сближаются с каналом. Такое различие в поведении подложек может быть связано с различием энергий адгезии между силиценом и соответствующей подложкой. Так, DFT расчеты показывают, что энергия адгезии между металлической подложкой и совершенным силиценовым листом составляет 0.41, 0.34, 0.85 и 0.89 эВ/атом для (Ag, Al, Cu и Ni)(111) подложек, соответственно [112]. Более, чем двукратное увеличение значения энергии адгезии для Cu и Ni подложек обусловливают сильное притяжение к ним силицена.

4.3 Структурный анализ стенок силиценового канала

Упрощенно анализ структуры жидкостей или кристаллических систем может быть проведен путем построения функции радиального распределения (ФРР) или парной корреляционной функции для атомов, составляющих исследуемую систему. Такая функция имеет вид:

$$g(r) = \frac{V}{4\pi r^2 N^2} \left\langle \sum_{i=1}^{N} \frac{\Delta n_i(r)}{\Delta r} \right\rangle , \qquad (4.2)$$

где N – число частиц (атомов), функция g(r) определяет вероятность расположения атомов на расстоянии от r до $r+\Delta r$ относительно выбранного атома, $\Delta n_i(r)$ – число частиц в сферическом слое толщины Δr на расстоянии r от i-частицы.

Так, системы, обладающие ближним порядком, имеют один ярко выраженный пик ФРР, а значение g(r) для них убывает с осцилляциями до достижения постоянного значения, равного 1, при больших расстояниях. Кристаллические системы, обладающие дальним порядком, имеют череду пиков, отстоящих друг от друга на характерные расстояния, определяемые как радиусы соответствующих координационных сфер.

На рисунке 4.1 приведены ФРР для двухслойного силицена, находящегося на Ag и Cu подложках, полученные к моменту окончания интеркаляции лития в силиценовый канал. Пики обеих функций практически наложились друг на друга,



Рисунок 4.1 – Функции радиального распределения ($g(r)_{\text{Si-Si}}$), относящиеся к обоим листам совершенного силицена, находящимся на подложках: 1 – Ag (111), содержащим моновакансии, 2 – Cu (111) содержащим бивакансии.

интенсивность первого пика на медной подложке незначительно ниже, чем в случае серебряной подложки. В обоих случаях присутствует второй пик, который в несколько раз менее интенсивный чем первый. Третий, слабо выраженный пик обусловлен ограниченностью размера системы.

На рисунке 4.2 представлены парциальные ФРР Si-Li, соответствующие системам «двухслойный силицен на Ag(111) и Al(111) подложках».



Рисунок 4.2 – Функции радиального распределения ($g(r)_{\text{Si-Li}}$) для верхнего (1) и нижнего (2) листов силицена, расположенного на подложках: (а) Ag(111) и (б) Al(111); в случае (а) силицен содержит моновакансии; (б) – бивакансии.

В обоих случаях в листах силицена присутствуют дефекты (моно- и бивакансии). ФРР, описывающие распределение атомов Li вокруг атомов Si, для системы данного размера имеют только два явно различимых пика. Пик, отражающий первую координационную сферу из Li-соседей ярко-выражен, в то время как второй пик в этих ФРР выглядит существенно менее интенсивным и соответствует расстоянию 0.47 нм.

ФРР является характеристикой, усредненной по значительному временному интервалу, и отражает наиболее вероятное распределение атомов относительно центрального, причем наилучшие результаты при таком анализе могут быть получены для систем, обладающих глобальной сферической симметрией. Такой анализ традиционно проводится для исследования структуры жидких и разупорядоченных систем [113,114].

В работе исследовалась двухмерная система, где область между двумя слоями кристаллической гексагональной структуры, образованной атомами Si, заполнялась атомами Li. Такая система не имеет глобальной сферической симметрии, необходимой для корректного расчета ФРР. Поэтому анализ детальной структуры упаковок Li в силиценовых каналах был выполнен с применением метода построения многогранников Вороного (MB).

70

4.4 Метод статистико-геометрического анализа

Детальная структура кристаллов, жидкостей и стёкол [115,116] в МД модели наиболее точно может быть определена с помощью метода статистической геометрии. Метод основан на построении многогранников Вороного (MB). Принцип построения МВ основан на предположении, что для любого центра системы обособленных точек {А} можно указать область пространства, все точки которого ближе к данному центру, чем к любому другому центру системы. Такая область будет называться областью Вороного [117]. В случае трехмерного пространства (в декартовой системе координат) область Вороного представляется выпуклым многогранником Вороного. Обычно МВ строятся путем отсечения плоскостями части пространства, относимого к «территории» атома. Плоскости проводятся перпендикулярно отрезкам, соединяющим выделенный центр с центрами других частиц, находящихся в окрестности избранного атома. Обычный МВ получается от пересечения плоскостей, проведенных через середины указанных отрезков. МВ содержит не меньше четырех граней. МВ построить нельзя в двух случаях: 1) число атомов, окружающих центр, менее четырех; 2) при разбиении пространства на два полупространства произвольной плоскостью, проходящей через центр МВ, не обнаруживается ни одного атома в одном из полупространств. Если все центры атомов находятся в одной плоскости, и их число не менее четырех, то МВ вырождается в многоугольник [118].

4.4.1 Применение метода построения многогранников Вороного для исследования упаковок лития в силиценовых каналах

В случае многоатомных систем существует несколько возможностей построения многогранников. Кроме обычных MB, когда сорта атомов и их размеры не берутся в счет, могут быть построены гибридные (комбинированные) многогранники. Например, атомы одного сорта могут играть роль центров MB, а атомы другого сорта могут использоваться для определения граней MB. В случае «литий-кремниевых» каналов удобно использовать атомы Li в качестве центра и исследовать ближайшее окружение среди атомов Si. Такие комбинированные

многогранники в большинстве случаев могут быть построены, так как атомы Si находятся по обе стороны от атомов Li, а деформированные силиценовые листы не представляют идеальную плоскость. Однако, в данном случае комбинированные многогранники, построенные с учетом размеров атомов каждого сорта, не будут являться МВ, т.к. заполнение исследуемой области такими многогранниками нельзя будет провести без перекрытий и создания полостей. В случае МВ их поверхности (стороны) будут определяться циклическими структурами, образованными атомами того же сорта, что и центральный атом, тогда как количество граней рассматриваемых комбинированных многогранников будут определять кольца, имеющие в своих узлах атомы Si. В многокомпонентной системе МВ могут быть построены в том случае, когда размеры всех атомов одинаковы, поэтому в нашей модели различие атомных радиусов Li и Si не учитывалось.

Мы использовали различные варианты построения МВ при исследовании упаковок атомов Li в силиценовом канале, а также при изучении рельефа канала. Так, в качестве геометрических соседей для атомов Li могли рассматриваться не только атомы Li, но и атомы Li и Si совместно. В случае интеркаляции лития для построения многогранников использовались все конфигурации, полученные после введения в канал 30 атомов Li, а в случае деинтеркаляции – когда в канале оставалось 30 атомов Li. Многогранники строились следующим образом: центр каждого атома Li соединялся отрезками с 30 ближайшими соседями, через середины этих отрезков строились перпендикулярные плоскости, каждая такая плоскость делила область моделирования на два полупространства, тогда искомый МВ находился как пересечение всех полупространств, которые содержали центральный атом.

Для исследования атомного рельефа силиценового канала, нами впервые применен метод построения комбинированного МВ вокруг иона Li⁺. Этот метод основан на выборе в качества центра МВ движущегося иона Li⁺, а в качестве его геометрических соседей выбирались атомы Si, образующие канал. Многогранники строились через равные промежутки времени, до тех пор, пока Li⁺ не покидал
канал. Сопоставление распределений, полученных для каналов, стенки которых включали различные типы дефектов, дало представление о причинах производимого каналом «тормозного» эффекта.

На рисунке 4.3 схематично представлен принцип построения комбинированного МВ вокруг центрального иона Li⁺.

В работе были получены распределения MB по числу граней (n – распределения), распределение по числу сторон (m – распределения), а также угловые распределения геометрических соседей (θ – распределения).

Далее подробно будут рассмотрены указанные типы распределений, полученные для упаковок атомов Li в силиценовом канале, расположенном на Ni(111) подложке в процессе литизации и делитизации. Затем мы представим результаты исследования «зондирования» рельефа силиценового канала на подложке Ag(111) с помощью построения MB для движущегося по нему иону Li⁺.



Рисунок 4.3 – Пример построения единичного многогранника для движущегося в электрическом поле иона Li в произвольный момент времени.

4.4.2 Силиценовый канал на Ni(111) подложке. Структура упаковок атомов лития, полученная после интеркаляции

Угловые распределения ближайших соседей для атомов Li, заполнивших силиценовый канал на Ni(111) подложке, содержат характерные пики, отнесенные

к углам 30°, 60°, 90°, 120° и 150°, что свидетельствует о размещении части атомов Li над центрами гексагональных ячеек в силицене (см. рисунок 4.4). Острые пики θ -распределения в силицене с бивакансиями на Ni(111) подложке выражены четче,



Рисунок 4.4 – Угловое распределение ближайших соседей для атомов лития после полного заполнения силиценового канала, находящегося: (а) – (д) на Ni(111) подложке, (е) на – Ag(111) подложке. Сплошные (окрашенные) гистограммы – соседи представлены только атомами Li, пунктирные гистограммы – соседи отобраны как из атомов Li, так и атомов Si. Типы дефектов в силицене и рассматриваемые соседи (в скобках) указаны в подписях на полях рисунков (а) – (е).

чем соответствующие пики в однотипном силицене на Ag(111) подложке. Это свидетельствует о большем числе Li атомов, адсорбированных над центрами гексагональных Si-ячеек в первом случае, по сравнению со вторым. Только *θ*-распределения для силицена с три- и гексавакансиями содержат выраженный

малоугловой пик (с $\theta \le 6^{\circ}$). Во всех остальных случаях, представленных на рисунке 4.4, этот пик слабо выражен.

Распределения MB и KM по числу граней для упаковок лития в силиценовом канале на Ni(111) подложке распространяются в интервале от n = 4 до n = 30 (см. рисунок 4.5). Как было отмечено ранее, такие распределения отражают количество



Рисунок 4.5 – Распределение многогранников Вороного по числу граней (*n*). МВ построены для атомов лития после полного заполнения силиценового канала, находящегося: (a) – (д) на Ni(111) подложке, (е) на – Ag(111) подложке. Сплошные (окрашенные) гистограммы – соседи представлены только атомами Li, пунктирные гистограммы – соседи отобраны как из атомов Li, так и атомов Si. Типы дефектов в силицене и рассматриваемые соседи (в скобках) указаны в подписях на полях рисунков (a) – (е).

ближайших соседей (выбранных как из числа атомов Si, так и Li+Si), расположенных в вершинах MB, для центрального атома. Эти спектры для KM имеют более интенсивно заполненную среднюю часть *n* – распределения, чем

соответствующие спектры для MB. Рассматриваемые спектры для упаковок атомов Li в силицене с бивакансиями, находящемся на Ni(111) подложке, значительно отличаются от соответствующих спектров, когда используется Ag(111) подложка. Следовательно, используемые металлические подложки оказывают влияние на формирование упаковки атомов Li в канале. Такие распределения говорят о равномерности распределения лития по силиценовому каналу, если в случае серебряной подложки можно отметить, что в канале вокруг лития формируется преимущественно многогранники, имеющие 15-20 граней, то в случае Ni(111) подложки можно видеть большее разнообразие MB и меньшую интенсивность таких распределений.

Распределение граней МВ по числу сторон (*m*-распределения) представленные далее отражают наиболее вероятные циклические образования (*m*-звенные кольца) относительно центрального атома Li. Распределения оказываются малочувствительными к добавлению Si-соседей при построении многогранников (см. рисунок 4.6). Кроме того, это распределение также незначительно реагирует на тип металлической подложки, на которой размещается силиценовый канал, заполненный атомами Li. Это подтверждает вид *m*-распределений, полученных для упаковок атомов лития в каналах, помещенных на Ni(111) и Ag(111) подложки.

Данные о структуре упаковок лития в канале после интеркаляции, представленные *n*- и *m*-распределениями, оказываются «слишком подробными» (что мешает интерпретации), т.к. принимают во внимание наличие тепловых флуктуаций атомов. Чтобы устранить влияние тепловых флуктуаций атомов, строились усеченные многогранники (УМ) и комбинированные усеченные многогранники (УКМ), которые предполагают исключение малых граней и ребер MB, образующихся вследствие флуктуаций (n_{tr} – распределения по числу граней и m_{tr} – распределения по числу сторон). Метод построения усеченных многогранников, основанный на выделение прямых и непрямых соседей изложен в работе [119]. Метод заключается в исключении граней, для которых не выполняется соотношение: $l \le 0.5 \overline{l}$ (где l – длина ребра MB, \overline{l} – средняя длина всех ребер MB).



Рисунок 4.6 – Распределение граней МВ по числу сторон (*m*). МВ построены для атомов лития после полного заполнения силиценового канала, находящегося: (a) – (д) на Ni(111) подложке, (e) на – Ag(111) подложке. Сплошные (окрашенные) гистограммы – соседи представлены только атомами Li, пунктирные гистограммы – соседи отобраны как из атомов Li, так и атомов Si. Типы дефектов в силицене и рассматриваемые соседи (в скобках) указаны в подписях на полях рисунков (a) – (e).

Распределения УМ и УКМ по числу граней для упаковок атомов Li в силиценовом канале на Ni(111) подложке, как правило, имеют более интенсивную левую часть спектра и распространяются до $n_{tr} \leq 19$ (рисунок 4.7). В этом случае включение Si-соседей изменяет *n*-спектры в значительно меньшей степени, чем это имеет место для соответствующих спектров, построенных с использованием MB и KM. Исследуемые спектры (n_{tr} -распределения) для атомов Li в силицене с бивакансиями на Ni(111) подложке имеют иную форму, чем соответствующие



Рисунок 4.7 – Распределение усеченных многогранников по числу граней (n_{tr}). УМ построены для атомов лития после полного заполнения силиценового канала, находящегося: (a) – (д) на Ni(111) подложке, (е) на – Ag(111) подложке. Сплошные (окрашенные) гистограммы – соседи представлены только атомами Li, пунктирные гистограммы – соседи отобраны как из атомов Li, так и атомов Si. Типы дефектов в силицене и рассматриваемые соседи (в скобках) указаны в подписях на полях рисунков (a) – (е).

спектры, полученные, когда силицен находился на Ag(111) подложке. Это также подтверждает влияние типа металлической подложки на упаковку атомов Li в силиценовом канале.

Включение дополнительных Si-соседей также не вносит существенных изменений в *m*-спектры УМ (рисунок 4.8). Однако в этом случае *m*_{tr}-распределения УМ, полученные для упаковок атомов Li в силиценовых каналах (с бивакансиями),



Рисунок 4.8 – Распределение граней УМ по числу сторон (m_{tr}). УМ построены для атомов лития после полного заполнения силиценового канала, находящегося: (а) - (д) – на Ni(111) подложке, (е) – на Ag(111) подложке. Сплошные (окрашенные) гистограммы – соседи представлены только атомами Li, пунктирные гистограммы – соседи отобраны как из атомов Li, так и атомов Si. Типы дефектов в силицене и рассматриваемые соседи (в скобках) указаны в подписях на полях рисунков (а) - (д).

расположенных на Ni(111) и Ag(111) подложках, имеют заметное отличие. Максимум m_{tr} – распределения для атомов Li, заполняющих имеющий бивакансии силиценовый канал с Ni(111) подложкой приходится на $m_{tr} = 4$, в то время как при наличии Ag(111) подложки этот максимум смещается на $m_{tr} = 3$. При этом максимум соответствующего распределения для УКМ при наличии той и другой подложки остается при $m_{tr} = 4$. Формы m_{tr} – спектров, построенных с помощью как УМ, так и УКМ для различных металлических подложек не имеют заметных отличий.

4.4.3 Силиценовый канал на Ni(111) подложке. Структура упаковок атомов лития, полученная в процессе деинтеркаляции

Аналогичным образом исследовалась структура упаковок атомов Li при деинтеркаляции, когда в канале находилось одно и то же число атомов Li ($N_{\text{Li}} = 30$). Стенки канала были образованы силиценом, не имеющем вакансионных дефектов, а также содержащем дефекты в виде моно-, би-, три- и гексавакансий.

Характерные острые пики, указывающие на размещение атомов Li над центрами гексагональных Si-ячеек, присутствуют в θ -распределении каждой из исследуемых систем (см. рисунок 4.9). Несмотря на то, что число атомов Li в исследуемых при деинтеркаляции системах было одинаковым, угловое распределение ближайших соседей в силиценовом канале (с моновакансиями) на Ni(111) подложке имеет специфические черты по отношению к соответствующему распределению для канала на Ag(111) подложке.

Широкий диапазон спектра *n*-распределений для исследуемых систем связан не только с богатой вариативностью размещения атомов Li во внутриканальных упаковках, но также со значительными деформациями стенок канала при деинтеркаляции. Добавление Si-соседей преобразует и смещает интенсивную область *n*-спектров вправо к большим значениям *n* для всех исследуемых систем без исключения (рисунок 4.10). Оба типа *n*-распределений (от MB и KM) для упаковок атомов Li в каналах с моновакансиями оказываются различными при помещении канала на Ni(111) и Ag(111) подложки. В случае серебряной подложки наблюдаются пики высокой интенсивности при n = 15, n = 22, в случае никеля распределение оказывается менее интенсивным и более равномерным во всех случаях, при наличии в качестве соседей атомов Li при построении MB и KM затрудняет интерпретацию локальной структуры в упаковках атомов Li в силиценовых каналах.



Рисунок 4.9 – Угловое распределение ближайших соседей для атомов лития в присутствии 30 Li атомов при деинтеркаляции в силиценовом канале, находящемся: (а) – (д) на Ni(111) подложке, (е) на – Ag(111) подложке. Сплошные (окрашенные) гистограммы – соседи представлены только атомами Li, пунктирные гистограммы – соседи отобраны как из атомов Li, так и атомов Si. Типы дефектов в силицене и рассматриваемые соседи (в скобках) указаны в подписях на полях рисунков (а) – (е).

В целом все *m*-распределения для рассматриваемых здесь систем однотипны (см. рисунок 4.11). Включение в рассмотрение Si-соседей для атомов Li не приводит к существенным изменениям вида спектров. Все же есть некоторые указания, видные из *m*-спектров, на различие в упаковках атомов Li в каналах, находящихся на разных металлических подложках. В основном это касается присутствия пика большой интенсивности при m = 3 для распределения, полученного на основе построения MB и описывающего упаковку атомов Li в

силиценовом канале с моновакансиями, находящемся на Ni(111) подложке. Включение в рассмотрение Si-соседей нивелирует это различие.



Рисунок 4.10 – Распределение многогранников Вороного по числу граней (*n*). МВ построены для атомов лития в присутствии 30 Li атомов при деинтеркаляции в силиценовом канале, находящемся: (a) – (д) на Ni(111) подложке, (е) на – Ag(111) подложке. Сплошные (окрашенные) гистограммы – соседи представлены только атомами Li, пунктирные гистограммы – соседи отобраны как из атомов Li, так и атомов Si. Типы дефектов в силицене и рассматриваемые соседи (в скобках) указаны в подписях на полях рисунков (а) – (е).

Исключение мелких геометрических элементов, т.е. переход к усеченным многогранникам, позволяет находить явные структурные отличия в упаковках атомов Li в силиценовых каналах на различных металлических подложках. Так n_{tr} -спектры для каналов на Ni(111) и Ag(111) подложках сильно отличаются по своей

форме (составу) (см. рисунок 4.12). На Ag(111) подложке *n*_{tr}-спектры для УМ и УКМ оказываются более однородными и не имеют резких перепадов среди смежных дифференциальных показателей интенсивности спектра. Наиболее резкие всплески этих показателей демонстрирует *n*_{tr}-распределение, построенное с



Рисунок 4.11 – Распределение граней МВ по числу сторон (*m*). МВ построены для атомов лития в присутствии 30 Li атомов при деинтеркаляции в силиценовом канале, находящемся: (a) – (д) на Ni(111) подложке, (е) на – Ag(111) подложке. Сплошные (окрашенные) гистограммы – соседи представлены только атомами Li, пунктирные гистограммы – соседи отобраны как из атомов Li, так и атомов Si. Типы дефектов в силицене и рассматриваемые соседи (в скобках) указаны в подписях на полях рисунков (а) – (е).

помощью УМ для упаковки атомов Li в силиценовом канале на Ni(111) подложке. Пик интенсивности наблюдается для $n_{\rm tr}$ =6 для бездефектного силицена. Далее по мере укрупнения дефектов интенсивность данного пика снижается, в случае

тривакансий значимыми становятся многогранники, удовлетворяющие условию $n_{tr} \leq 5$. Включение в качестве геометрических соседей атомов Si не приводит к значительному изменению формы гистограмм, однако, в случае гексавакансий такое включение делает появление многогранников с $n_{tr}=3$ и $n_{tr}=6$ более вероятным.



Рисунок 4.12 – Распределение усеченных многогранников по числу граней (n_{tr}). УМ построены для атомов лития в присутствии 30 Li атомов при деинтеркаляции в силиценовом канале, находящемся: (a) – (д) на Ni(111) подложке, (е) на – Ag(111) подложке. Сплошные (окрашенные) гистограммы – соседи представлены только атомами Li, пунктирные гистограммы – соседи отобраны как из атомов Li, так и атомов Si. Типы дефектов в силицене и рассматриваемые соседи (в скобках) указаны в подписях на полях рисунков (а) – (е).

Полученные $m_{\rm tr}$ -распределения для упаковок атомов Li, обнаруживаемых при деинтеркаляции, также однотипны (см. рисунок 4.13). Наиболее значительной особенностью здесь является близость интенсивностей $m_{\rm tr}$ -спектров, получаемых

на основе построения УМ, при $m_{tr} = 3$ и $m_{tr} = 4$ для силиценовых каналов с три- и гексавакансиями, когда каналы размещаются на Ni(111) подложке.

Таким образом, материал металлической подложки, на которой находится силиценовый канал, оказывает влияние на упаковку атомов Li в канале в ходе процессов интеркаляции и деинтеркаляции лития.



Рисунок 4.13 – Распределение граней УМ по числу сторон (m_{tr}). УМ построены для атомов лития в присутствии 30 Li атомов при деинтеркаляции в силиценовом канале, находящемся: (а) – (д) на Ni(111) подложке, (е) на – Ag(111) подложке. Сплошные (окрашенные) гистограммы – соседи представлены только атомами Li, пунктирные гистограммы – соседи отобраны как из атомов Li, так и атомов Si. Типы дефектов в силицене и рассматриваемые соседи (в скобках) указаны в подписях на полях рисунков (а) – (е).

4.4.4 Метод «зонда» для исследования рельефа силиценового канала

Данный метод заключается в построении комбинированного многогранника вокруг единичного иона Li⁺, движущегося по силиценовому каналу (см. рисунок 4.3). Построения выполнялись через каждые $10000\Delta t$ (1 пс), геометрическими соседями служили атомы кремния, образующие канал. Силиценовый канал в данном случае был расположен на серебряной подложке.

Рассчитанные угловые распределения ближайших соседей представлены на рисунке 4.14. Основной особенностью этих распределений является их укороченная протяженность. Ни одно из представленных здесь распределений не имеет



Рисунок 4.14 – Угловые распределения ближайших геометрических соседей для силиценового канала, стенки которого содержат дефекты: І – моно-, ІІ – би-, ІІІ – три- и ІV – гексавакансии; на заднюю координатную плоскость спроектировано соответствующее распределение для канала из совершенного силицена.

значимых (не нулевых) значений при углах $\theta > 159^{\circ}$. Это может быть связано с тем обстоятельством, что «зонд», в качестве которого используется ион Li⁺, всегда находится вблизи какой-либо из стенок канала. В силу сильной деформации стенок канала и наличия силиценовых гофр все геометрические Si соседи для иона Li⁺,

дающие грани MB, преимущественно принадлежат тому же самому листу, к которому «прикрепился» ион. Другими словами, MB, построенный для иона, не имеет грани, образованной от атома Si, принадлежащего противоположному листу. В этом случае лишняя «грань» от атома Si противоположного листа отсекается от MB двумя или большим числом граней, полученных от атомов Si, принадлежащих листу, удерживающему ион.

Распределение граней МВ по числу *т* сторон отражает вероятности наблюдения *m*-членных циклических образований из центра MB [120] и приведено на рисунке 4.15, а максимумы этих распределений показывают наиболее вероятную вращательную симметрию рассматриваемой системы [121]. В представленном здесь методе исследования структуры канала *т*-членные циклические образования формируются за счет близкого контакта иона Li⁺ с атомами Si какого-либо из листов силицена. Следует отметить, что все без исключения полученные *m*-распределения имеют максимум при m = 4, т.е. чаще всего ион Li⁺ непосредственно контактировал с 4 атомами Si. Однако в случае стенок из совершенного силицена частота появления пятичленных образований также достаточно высока и только на 0.5% ниже, чем для образований с m = 4. Для силиценовых листов с вакансионными дефектами популяция циклических образований с m = 5 снижается. Отставание от числа образований с m = 4 здесь может составлять от 25% до 46%. Очевидно, что наличие в листах силицена вакансионных дефектов приводит к снижению числа наиболее вероятных близких контактов между ионом Li⁺ и атомами Si.



Рисунок 4.15 – Распределение граней МВ по числу сторон для силиценового канала, стенки которого содержат дефекты: І – моно-, ІІ – би-, ІІІ – три- и ІV – гексавакансии; на заднюю координатную плоскость спроектировано соответствующее распределение для канала из совершенного силицена.

Выводы по главе 4:

- Представленные в таблице 4.1 изменения объема силиценового канала при интеркаляции и деинтеркаляции лития показывают, что, как правило, объем канала уменьшается в ходе этих процессов, особенно сильно в случае использования подложки из алюминия. Вследствие этого, канал на подложке Al(111) будет уменьшать свою емкость для внедрения лития при последующих циклах интеркаляции/деинтеркаляции. Поэтому алюминий не может быть удачным материалом для использования в качестве подложки силиценового электрода в литий-ионных батареях.
- Расстояние между подложкой и основанием силиценового канала после предельного заполнения канала литием и последующей делитизации сокращается (см. таблицу 4.2) для всех вариантов силиценовых стенок канала, если канал находится на подложках Ag(111) и Al(111). Канал значительно отдаляется от подложки Cu(111) по окончанию

рассматриваемых процессов. Рассматриваемая дистанция, как правило, не значительно увеличивается, когда канал находится на подложке Ni(111);

- Интенсивность пиков углового распределения во всех случаях сохраняется в диапазоне от 0 до 60 и далее убывает, можно отметить, что внутренний рельеф канала характеризуется ограниченностью таких распределений (θ < 180°), поскольку Li размещается вблизи одной из стенок, а между стенками канала соседи отсутствуют, в силу особой геометрии 2D-слоистого кристалла;
- Исключение малых граней приводит к смещению максимума m_{tr}распределений к значению m_{tr} = 4, также значимыми остаются пики при m_{tr} = 3 и m_{tr} = 5, таким образом, можно отметить, что в силиценовом канале литий располагается преимущественно над центрами четырех- и пятизвенных Siколец, что соответствует формированию наиболее энергетически выгодного состояния системы. Причем, концентрация кремния (т.е. укрупнение дефектов в силицене) не влияет на такое расположение;
- Предложен метод изучения структуры 2D материала по перемещению вдоль его плоскостей пробной частицы, роль которой в данном случае выполняет ион лития. Метод основан на построении многогранников Вороного, центры которых совпадают с местоположениями иона Li⁺. Сканирование листов совершенного силицена и силицена, содержащего дефекты вакансионного типа с помощью перемещения иона лития в канале показало, что образованный листами канал имеет специфическую структуру, не похожую на структуру 3D упорядоченных или разупорядоченных материалов.

5 Исследование механической прочности силиценового анода при циклировании

Дефекты вакансионного типа создают проницаемость силиценовых мембран, что способствует увеличению скорости зарядки силиценовых электродов. Кроме того, введение таких дефектов приводит к увеличению электрической емкости электрода, т.к. дефектные силиценовые электроды часто могут принять и удерживать большее количество атомов Li, чем электроды из совершенного силицена. Однако нужно помнить, что создание дефектов вакансионного типа в силицене приводит к сильному ослаблению межатомных связей, вследствие чего силицен может оказаться недостаточно прочным для проведения циклической перезарядки [122]. В литий-ионных батареях такая перезарядка производится путем интеркаляции и деинтеркаляции лития. Для того, чтобы анод ЛИА сохранял целостность необходимо следить за тем, чтобы напряжения, возникающие в силицене в процессе циклирования, не превышали предела прочности этого материала при растяжении, т.е. величину ~12.5 ГПа [118].

5.1 Метод расчета локальных напряжений для многоатомных систем

Рассмотрим методику расчета напряжений, действующих на площадке *S* в направлении α (= *x*, *y*, *z*) (см. рисунок 5.1). Напряжение создается силами, возникающими между частицами *i* и *j* при переборе этих индексов для всей системы. Результирующее напряжение складывается из двух составляющих: $\sigma_i = \sigma_{i1} + \sigma_{i2}$. Схематическое изображение (см. рисунок 5.1) показывает, что первое слагаемое связано с тем, что межатомная сила f_{ij} действует на площадку S в точке *x*, если радиус обрезания действия межатомного потенциала r_{cut} больше, чем ширина такой элементарной площадки. Таким образом, сила f_{ij} определяется двумя группами атомов, разделенными поверхностью *S* [124].



Рисунок 5.1 – Одномерная система, схематично представляющая действие межатомных сил через поверхность *S*.

В данном случае компонента тензора напряжений может быть определена как сумма таких сил:

$$\sigma_{i1}^{\alpha} = \frac{1}{S} \sum_{r_{cut}} f_{ij}^{\alpha}$$
(4.1)

Знак «+» или «-» определяет направление действия силы, т.е. *f_{ij}* = -*f_{ji}*. Суммирование проводится по всем атомам, находящимися в пределах радиуса обрезания действия потенциала *i*-атома.

Наличие слагаемого σ_{i2} продиктовано следующими соображениями. Если на временном интервале (t; $t + \Delta t$) частица пересечет плоскость S со скоростью v_i , тогда плоскость S «почувствует» действие силы, связанной с изменением импульса частицы:

$$\sigma_{i2}^{\alpha} = \frac{1}{S} \sum_{k} \frac{m_i |v_i|}{\Delta t}$$
(4.2)

где суммирование проводится по всем атомам, которые пересекли площадку S за время Δt . Такое пересечение границы в кристаллах может быть обусловлено осцилляциями атомов вблизи равновесных положений, либо при возникновении деформации. Усредняя (4.1), (4.2) по малому интервалу времени, в малом объеме, окружающем рассматриваемую *i*-частицу можно получить картину напряжений, возникающих в моделируемой системе.

Для расчета напряжений, возникающих в силицене, листы полупроводника разбивались на элементарные площадки. Напряжения $\sigma_{y\alpha}(l)$, возникающие под действием сил направления α (= x, y, z), вычислялись на каждой площадке с номером l, имевшей ориентацию γ . В этих расчетах использовались произведения проекций скоростей атомов и проекции сил f_{ij}^{α} , действующих на l-площадку со стороны других атомов. $\sigma_{\gamma\alpha}(l)$

Таким образом, полное напряжение $\sigma_{\gamma\alpha}$, приходящееся на элементарную ячейку, ограниченную поверхностью *S*, действующее в течении времени *t* определяется суммированием локальных напряжений:

$$\sigma_{\gamma\alpha}(l) = \left\langle \sum_{i}^{k} \frac{1}{\Omega} \left(m v_{\gamma}^{i} v_{\alpha}^{i} \right) \right\rangle + \frac{1}{S_{l}} \left\langle \sum_{i}^{k} \sum_{j \neq i}^{(u_{i} \leq u, u_{j} \geq u)} \left(f_{ij}^{\alpha} \right) \right\rangle.$$
(4.3)

Здесь k – количество атомов на l-площадке, Ω – объем, приходящийся на атом, m – масса атома, v_{α}^{i} – α -проекция скорости i атома, S_{l} – площадь l-площадки. Условия суммирования по j в последней сумме выражения (4.3) отражены как в нижнем, так и 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.

На рисунке 5.2 представлена схема разбиения силиценового листа на элементарные площадки, которая была использована для расчета возникающих локальных напряжений. При заполнении силиценового канала литием наиболее значительными являются напряжения σ_{zz} , возникающие в плоскости силиценового листа, вызванные силами, направленными вдоль оси Oz. Для каждого типа подложки, используемой для размещения силиценового канала, нами рассчитывалась величина σ_{zz} как для бездефектного силицена, так и силицена, включающего моно- и поли-вакансии. Среди поливакансий повышенное внимание уделялось моно- и бивакансиям, поскольку такие типы дефектов являются



Рисунок 5.2 – схематичное представление разбиения листа бездефектного силицена на элементарные площадки вдоль направления «зигзаг» на момент предельного заполнения канала литием. Тенью отмечена исходная конфигурация бездефектного листа силицена на момент времени 0 пс. Направление нормали вдоль оси *0z* отмечено на рисунке.

наиболее распространёнными для рассматриваемых двумерных кристаллических структур [125,126], а укрупнение дефектов может привести к потере стабильности материала и его разрушению.

В настоящей работе расчет напряжения σ_{zz} осуществлялся в двух вариантах, т.е. элементарные площадки могли быть вытянуты вдоль направления ∂y (кресло) или ∂x (зигзаг). Представленные ниже на рисунках компоненты напряжения усреднены по обоим листам силицена.

5.2 Расчет напряжений, возникающих в силицене, расположенном на различных типах подложки

Известно, что при наличии в кристалле дефектов атомы смещаются из своих равновесных положений, что приводит к возникновению сил, стремящихся вернуть атомы на свои места. В результате, таких деформаций, в кристалле возникают напряжения. Кроме того, напряженное состояние может поддерживаться при контакте двух кристаллов, чьи периоды или структуры решеток не совпадают. В настоящей работе нами были рассчитаны напряжения, возникающие в силицене при наличии вакансионных дефектов, также был определен вклад материала подложки в формируемые в силицене распределения напряжений. Данный вопрос исследовался при интеркаляции и деинтеркаляции лития в двухслойный силиценовый канал.

5.2.1 Расчет компоненты σ_{zz} тензора напряжений, в случае расположения силицена на Ag(111) подложке

На рисунке 5.3 представлены компоненты тензора напряжения σ_{zz} соответствующие различным этапам интеркаляции: верхнее изображение – начальному моменту времени, когда в силиценовом канале присутствовало 2 атома Li; среднее изображение – промежуточному этапу интеркаляции, при наличии в канале половины от предельного числа интеркалированных атомов Li; нижнее изображение –заключительному этапу интеркаляции, когда силиценовый канал был полностью заполнен атомами Li.

Можно отметить, что заполнение канала литием не привело к значительному изменению локальных значений компоненты σ_{zz} . В процессе заполнения канала литием, напряжение в силиценовых листах не только не накапливалось, но даже незначительно уменьшилось. Наиболее сильные напряжения возникали в случае бездефектной структуры силицена. Они незначительно спадали со временем (по мере заполнения канала литием). В случаях наличия моно- и бивакансий в силицене увеличивалось предельное число интеркалированных в канал атомов Li. Однако эти дефекты снижают прочность силицена, что приводит к росту вертикальных смещений атомов Si. Для совершенного силицена наиболее значимые напряжения формируются в начале второй половины канала, а для систем, содержащих моно- и бивакансии, характерно наличие пиков напряжений в начале, середине и в конце (в присутствии бивакансий) силиценового канала.



Рисунок 5.3 – Распределение вдоль оси 0*x* компоненты тензора напряжений σ_{zz} в бездефектном силицене и силицене, включающем вакансии при нахождении силиценового канала на подложке Ag(111): вверху – в начале интеркаляции (с 2 атомами Li), в середине – в канале находится половина от предельного числа атомов Li; внизу –канал полностью заполнен литием.

Далее приводятся результаты расчета главных напряжений для каналов на подложках Ni(111), Al(111), Cu(111) и дается сравнение с соответствующими значениями, полученными на подложке Ag(111).

5.2.2 Распределение главных напряжений в стенках силиценового канала на Ni(111) подложке при интеркаляции и деинтеркаляции лития

В результате заполнения силиценового канала литием, а также при удалении лития из канала в листах силицена создаются напряжения. На рисунках 5.4 – 5.9 приводятся распределения наиболее значимых компонент напряжения (σ_{zx} , σ_{zy} и σ_{zz}), когда разбивка площади листов на элементарные площадки проводится вдоль направлений «кресло» и «зигзаг». Первый индекс указывает направление нормали

к площадке, к которой приложена результирующая сила, а второй – направление этой силы.

Рассмотрим сначала вариант разбивки листов силицена на элементарные площадки вдоль оси 0x. Из рисунка 5.4 видно, что ни в одном из случаев использования совершенного или дефектного силицена на Ni(111) подложке при полном заполнении канала литием возникающие в листах силицена напряжения не



Рисунок 5.4 – Распределение средних σ_{zx} и σ_{zz} напряжений в листах силицена вдоль направления 0*x* («зигзаг») при интеркаляции лития в силиценовом канале, находящемся на Ni(111) подложке. Элементарные площадки вытянуты вдоль оси 0*y*. Типы дефектов в силицене и рассматриваемые напряжения (в скобках) указаны в подписях на полях рисунков (а) – (е).

достигают максимального локального напряжения ($\sigma_{zz} = 3.85 \ \Gamma \Pi a$), получаемого на подложке Ag(111). Теперь обратимся к варианту разбивки листов силицена вдоль оси 0у.

В случае нахождения канала на Ni(111) подложке, более значительные σ_{zz} напряжения возникают при интеркаляции лития в совершенный силиценовый канал, а также в канал со стенками, имеющими моно- и тривакансии (рисунок 5.5).



Рисунок 5.5 – Распределение средних σ_{zy} и σ_{zz} напряжений в листах силицена вдоль направления 0y («кресло») при интеркаляции лития в силиценовом канале, находящемся на Ni(111) подложке. Элементарные площадки вытянуты вдоль оси 0x. Типы дефектов в силицене и рассматриваемые напряжения (в скобках) указаны в подписях на полях рисунков (а) – (е).

Эти напряжения сопоставимы с напряжением σ_{zz} , возникающим при Li интеркаляции в силиценовом канале с бивакансиями, который расположен на подложке Ag(111) (см. рисунок 5.5е).

Рассмотрим теперь распределение напряжений при деинтеркаляции лития из силиценового канала, находящегося на Ni(111) подложке (см. рисунок 5.6). Сначала обратимся к расчету напряжений с разбивкой листов на элементарные площадки



Рисунок 5.6 – Распределение средних σ_{zx} и σ_{zz} напряжений в листах силицена вдоль направления 0x («зигзаг») при деинтеркаляции лития в силиценовом канале, находящемся на Ni(111) подложке. Элементарные площадки вытянуты вдоль оси 0y. Типы дефектов в силицене и рассматриваемые напряжения (в скобках) указаны в подписях на полях рисунков (а) – (е).

вдоль оси 0x. Деинтеркаляция лития происходит с появлением значительно меньших σ_{zz} напряжений, чем это имеет место в ходе деинтеркаляции в силиценовом канале с моновакасиями, находящемся на Ag(111) подложке. Однако ситуация изменяется при смене направления разбивки силиценовых листов на элементарные площадки (см. рисунок 5.7). Когда такая разбивка производится в направлении оси 0у, напряжение σ_{zz} , появляющееся в силиценовом канале на Ni(111) подложке, при наличии в Si-листах моно-, би- и тривакансий или вообще без вакансий, оказывается заметно выше соответствующего напряжения в



Рисунок 5.7 – Распределение средних σ_{zy} и σ_{zz} напряжений в листах силицена вдоль направления 0y («кресло») при деинтеркаляции лития в силиценовом канале, находящемся на Ni(111) подложке. Элементарные площадки вытянуты вдоль оси 0x. Типы дефектов в силицене и рассматриваемые напряжения (в скобках) указаны в подписях на полях рисунков (а) – (е).

силиценовом канале с моновакансиями, находящемся на Ag(111) подложке (см. рисунок 5.7е). Тем не менее, в случаях использования Ni(111) подложки максимальные значения напряжения σ_{zz} уступают предельному значению напряжения (12.5 ГПа) в силицене, появляющемуся при деформации одноосного растяжения [123].

Можно отметить, что как в прямом, так и в обратном процессе во всех случаях напряжения, возникающие вдоль направления Оу выше, чем вдоль Ох. Исключением является система с гексавакансиями, где компоненты тензора σ_{za} оказываются сопоставимы. Наибольшую значимость напряжения приобретают на выходе из силиценового канала. Отрицательные значения на представленных зависимостях соответствуют проекциям тензора, противонаправленным выбранному направлению нормали. Преимущественно положительные значения σ_{za} , полученные для подложки Ag(111), коррелируют с представленными данными по изменению объема силиценового канала для различных подложек (см. таблицу 4.1): во всех случаях на серебряной подложке изменение объема положительное, что соответствует распуханию канала, соответственно, напряжения, рассчитанные для данного типа подложки будут по большей части сонаправлены с нормалью к поверхности. В случае подложки Ni(111) для всех типов систем наблюдается незначительное сужение канала в процессе моделирования, следовательно менее однородная деформация силиценовых листов дает в результате зигзагообразные, амплитудные пики зависимости $\sigma_{z\alpha}$.

Также можно отметить, что напряжения, развивающиеся в направлении «кресло» оказываются ниже и являются более однородными, чем в направлении «зигзаг» (за исключением бездефектного силицена, где во всех случаях $\sigma_{zy} < \sigma_{zx}$, а максимальное значение составляет $\sigma_{zy} = 2.1$ ГПа в случае интеркаляции). Как было показано в работе [122], это связано с тем, что в случае растяжения вдоль *0у* приложение силы, совпадает с направлением связи Si-Si, в то время как при растяжении вдоль *0x* действующая на площадку сила оказывается под углом к связи Si-Si. Таким образом, в бездефектном силицене проекция действующей силы на связь Si-Si оказывается ниже, в случае растяжения вдоль *0x* направления.

Картина меняется при введении в силиценовые листы дефекты. Как показано на рисунке 5.8, при образовании в силицене вакансий, вдоль направления зигзаг теряется большее количество связей Si-Si, следовательно при растяжении в этом направлении материал будет менее устойчивым, а развивающиеся в силицене напряжения будут более значимыми, чем при растяжении вдоль направления *0*у.



Рисунок 5.8 – Пример бивакансии в силицене, пунктиром отмечены потерянные при формировании вакансии связи.

5.2.3 Распределение главных напряжений в силиценовых листах при интеркаляции лития в каналах на Al(111) подложке

На рисунке 5.9 представлены изменения компонент σ_{zx} и σ_{zz} вдоль длины силиценового канала, расположенного на Al(111) подложке, в непосредственной временной окрестности его предельного заполнения литием. Интенсивность колебаний величин σ_{zx} и σ_{zz} связана с распределением атомов Li на поверхности силиценовых листов. Наибольшие напряжения развиваются в первой половине канала для систем с моно-, би- и гексавакансиями, максимальное значение достигается в случае гексавкансий и составляет 1.45 ГПа. Наиболее однородное распределение можно выделить для системы с моно- и тривакансиями. Также можно отметить, что поперечные напряжения σ_{zz} в случае Al(111) подложки становятся менее значимыми по сравнению с продольными напряжениями σ_{zx} , чем для Ni(111). Однако, такие напряжения сопоставимы с представленными на

рисунке 47е характеристиками, рассчитанными для бездефектного силицена на Ag(111) подложке. Можно сказать, что в данном случае на развивающиеся в силиценовом канале напряжения большее влияние оказывает не его заполнение Li (расширение), а присутствующие (возникающие) в силицене дефекты.



Рисунок 5.9 – Распределение средних σ_{zx} и σ_{zz} напряжений в листах силицена вдоль направления 0x («зигзаг») при интеркаляции лития в силиценовом канале, находящемся на Al(111) подложке. Элементарные площадки вытянуты вдоль оси 0y. Типы дефектов в силицене и рассматриваемые напряжения (в скобках) указаны в подписях на полях рисунков (а) – (е).

5.2.4 Распределение главных напряжений в силиценовых листах при интеркаляции лития в каналах на Cu(111) подложке

На рисунке 5.10 представлено распределение напряжений σ_{zx} и σ_{zz} , возникающих в силиценовом канале, расположенном на медной подложке.



Рисунок 5.10 – Распределение средних σ_{zy} и σ_{zz} напряжений в листах силицена вдоль направления ∂x («зигзаг») при интеркаляции лития в силиценовом канале, находящемся на Cu(111) подложке. Элементарные площадки вытянуты вдоль оси ∂y . Типы дефектов в силицене и рассматриваемые напряжения (в скобках) указаны в подписях на полях рисунков (а) – (е).

Для канала на медной подложке во всех случаях напряжения σ_{zz} испытывают большие флуктуации, чем напряжения σ_{zx} . Наиболее сильные поперечные локальные напряжения возникают в средней части канала в случае бездефектного силицена (σ_{zz} = 4.1 ГПа). По мере укрупнения вакансий в листах силицена, интенсивность пиков зависимостей σ_{zz} смещается к середине и концу канала, наиболее равномерное распределение можно отметить для системы, включающей моновакансии. Если рассматривать напряжения, формирующиеся в направлении действия электрического поля (компонента σ_{zx}), то по мере увеличения дефектов наблюдается усиление амплитуды флуктуаций этой величины, что, по-видимому, вызвано смещением атомов Si в область пустот, присутствующих в силицене как вследствие наличия вакансий, так и образованных в процессе заполнения канала литием. Следует отметить, что в случае расположения силиценового канала со стенками, содержащими гексавакансии, на медной подложке, силицен разрушается при интеркаляции лития

Выводы по главе 5:

- Использование силицена с моно- и бивакансиями позволяет увеличить емкость силиценового анода на каждой из рассмотренных металлических подложек, однако при этом вследствие ослабления Si-Si связей снижается механическая прочность электрода;
- Расчеты показывают, что ни одно из локальных напряжений в силиценовых листах, возникающих как при интеркаляции, так и деинтеркалировании лития, не превышает предела прочности силицена при одноосном растяжении;
- Присутствие относительно незначительных (по отношению к пределу материала) флуктуаций прочности локальных напряжений σ_{77} при перемещении вдоль силиценового канала на никелевой подложке и высокий уровень заполнения канала литием при интеркаляции делают материал «двухслойный силицен/никель» наиболее удачным сочетанием для применения в качестве материала анода литий-ионной батареи;
- Силицен на медной подложке также достаточно привлекателен для конструирования анода ЛИБ из-за достижения высокой емкости электрода, но более высокие локальные *σ*_{zz} напряжения (чем для других исследованных подложек) служат предостережением к использованию его в качестве анодного материала. Также следует иметь ввиду неустойчивость силицена на данном типе подложки при наличии в нем крупных дефектов;
- В целом появляющиеся при однократном циклировании локальные напряжения в силицене на Al(111) подложке сопоставимы с соответствующими напряжениями в стенках силиценового канала,

расположенного на Ag(111) подложке. Однако различие в подложках оказывает влияние на характер распределения напряжений в силицене.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом молекулярной динамики исследовано заполнение плоского кремниевого канала со стенками одноатомной толщины литием и обратный процесс освобождения силиценового канала от этого металла при нахождении силицена на различных металлических подложках.

Была проведена оценка сохранения целостности стенок силиценового канала как в отсутствии, так и при наличии в них вакансионных дефектов. Были рассчитаны значения коэффициентов самодиффузии Li-подсистемы в процессе интеркаляции и деинтеркаляции лития в силиценовые каналы, получены картины распределения атомов лития при заполнении ими пространства в силиценовом канале, установлено изменение внутренней энергии Li-подсистемы в процессах литизации и делитизации. Было показано влияние материала подложки на дефектную структуру силицена, а также на ёмкость по отношению к заполнению силиценового канала литием. Структура упаковок лития в силиценовых каналах исследована методом построения многогранников Вороного. Механическая прочность стенок такого канала определялась путем расчета возникающих в них напряжений при заполнении канала литием.

На основании результатов, полученных в ходе выполнения работы, можно сделать следующие выводы:

1. Лучшая зарядовая емкость анода, выполненного на основе тонкопленочного кремния, реализуется при нахождении активного материала на подложках Ni(111) и Cu(111), когда силицен содержит моно- и бивакансии, соответственно;

2. На медной подложке при включении в силицен моно- и тривакансий достигается наибольшее значение коэффициента самодиффузии лития ($4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$ и $9 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$, соответственно), а для системы «бездефектный силицен/ алюминиевая подложка» получено минимальное значение D_{Li} ($2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$). Высокое значение D_{Li} создает условия для увеличения скорости зарядки ЛИА.

3. Подложка оказывает значительное влияние на стабильность дефектов в функционирующем силиценовом аноде. Практически во всех рассмотренных

106

случаях вакансионные дефекты в верхнем листе силицена на различных подложках оказывается более устойчивыми, чем в нижнем листе. Наилучшее сохранение формы и размера дефектов наблюдается в силицене на никелевой подложке, в то время как на медной подложке дефектный силицен проявляет наибольшую неустойчивость.

4. Присутствие относительно незначительных (по отношению к пределу прочности материала) флуктуаций локальных напряжений σ_{zz} при перемещении вдоль силиценового канала на никелевой подложке и высокий уровень заполнения канала литием при интеркаляции делают вариант «двухслойный силицен/никель» наиболее удачным сочетанием для применения в качестве материала анода литий-ионной батареи.

5. С точки зрения сохранения механической прочности при циклировании также удачным материалом анода является двухслойный дефектный силицен, используемый вместе с серебряной подложкой.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

1. Полученные и апробированные в представленном исследовании модели, методы расчета характеристик могут быть применены для описания аналогичных систем, сформированных другими двухмерными материалами (фосфорен, станен, дихалькогениды переходных металлов);

2. Поскольку основная проблема двухмерных кристаллов – их неустойчивость в воздушной среде и высокая адгезия к материалу подложки, данное исследование может быть расширено исследованием механизмов упрочнения матрицы таких материалов (например, исследование влияния легирующих примесей на механические свойства двухмерных кристаллов);

3. Представляет значительный научный и практический интерес выполнить аналогичные исследования поиска материалов анода для аккумуляторов, носителями заряда в которых выступают ионы Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ и Al³⁺.

107

СПИСК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

МД – метод молекулярной динамики;

ТФП – метод теории функционала плотности;

СС – свободностоящиый силицен;

d – длины связи;

*h*_g - величина рифления в листах силицена;

ЛИА – литий-ионный аккумулятор;

ГПУ – гексагональная плотноупакованная решетка;

СТМ- сканирующая туннельная микроскопия;

НЭДЭ – низкоэнергетическая дифракция электронов;

ОГП – обобщенно-градиентное приближение;

*Е*_{*a*} – энергия адгезии;

*q*_{*i*} – обобщенная координата;

 p_i – обобщенный импульс;

H(q,p) – гамильтониан системы;

U(*r*) – полная потенциальная энергия системы;

т – масса частицы;

N – число частиц в системе;

λ – длина волны де-Бройля;

*r*_{cut} – радиус обрезания действия межчастичного потенциала;

 Δt – временной шаг интегрирования уравнений движений;

 Δr – межплоскостное расстояние «силицен-подложка»;

Т – температура;

Е – вектор напряженности внешнего электрического поля;

*h*_g-ширина силиценового канала;

 $\left< \left[\Delta \mathbf{r}(t) \right]^2 \right>$ – средний квадрат смещения атомов;

*D*_{Li} – коэффициент самодиффузии атомов лития;

<*E*>/атом – удельная внутренняя энергия Li-подсистемы;

 ΔV – изменение объема силиценового канала в процессе циклирования;
- g(r) функции радиального распределения;
- МВ многогранник Вороного;
- КМ комбинированный многогранник;
- УМ усеченный многогранник;
- УКМ усеченный комбинированный многогранник;
- *n* распределение МВ по числу граней;
- *m* распределение MB по числу сторон;
- *θ* угловые распределения MB;
- *n*_{tr} распределение усеченных многогранников по числу граней;
- *m*_{tr} распределение усеченных многогранников по числу сторон;
- f_{ij} сила, действующая между *i-j* атомами;
- v_i скорость *i*-атома;
- *σ*_{*ua*} компонента тензора напряжений.

Dai, F. Minimized volume expansion in hierarchical porous silicon / F. Dai, R. Yi,
 H. Yang, Y. Zhao, L. Luo, M. L. Gordin, H. Sohn, S. Chen, C. Wang, S. Zhang, D. Wang
 // ACS Appl. Mater. Interfaces – 2019. – V. 11. – P. 13257-13263.

2. Schmidt, H. Volume expansion of amorphous silicon electrodes during potentiostatic lithiation of Li-ion batteries / H. Schmidt, B. Jerliu, E. Hüger, J. Stahn // Electrochem. Commun. – 2020. – V. 115. – P. 106738.

Glavin, N.R. Emerging applications of elemental 2D materials / N. R. Glavin, R.
 Rao, V. Varshney, E. Bianco, A. Apte, A. Roy, E. Ringe, P. M. Ajayan // Adv. Mater. –
 2020. – V. 32. – No. 7. – P. 1904302.

4. Synthesis of Silicene // NanoScience and Technology / G. Le Lay, D. Solonenko,
P. Vogt. – Cham: Springer, 2018. – P. 99-113.

5. Lin, H. Silicene: wet-chemical exfoliation synthesis and biodegradable tumor nanomedicine / H. Lin, W. Qiu, J. Liu, L. Yu, Sh. Gao, H. Yao, Y. Chen, J. Shi // Adv. Mater. – 2019. – V. 31. – No. 37. – P. 1903013.

6. Takeda, K. Theoretical possibility of stage corrugation in Si and Ge analogs of graphite / K. Takeda, K. Shiraishi // Phys. Rev. B. – 1994. – V.50. – P. 14916.

Guzma'n-Verri, G.G. Electronic structure of silicon-based nanostructures / G.G.
 Guzma'n-Verri, L.C. Lew Yan Voon // Phys. Rev. B. – 2007. – V.76. – P. 075131.

 Cahangirov, S. Two- and one-dimensional honeycomb structures of silicon and germanium / S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Aktürk, H. Şahin, S. Ciraci // Phys. Rev. Lett. – 2009. – V.102. – P. 236804.

Morishita, T. Formation of single- and double-layer silicon in slit pores / T.
 Morishita, K. Nishio, M. Mikami // Phys. Rev. B. – 2008. – V. 77. – P. 081401.

10. Yang, X. Electronic properties of single-walled silicon nanotubes compared to carbon nanotubes / X. Yang, J. Ni // Phys. Rev. B. – 2005. – V.72. – P. 195426.

Le'andri, C. Growth of Si nanostructures on Ag(001) / C. Le'andri, H. Oughaddou,
 B. Aufray, J.M. Gay, G. Le Lay, A. Ranguis, Y. Garreau // Surf. Sci. – 2007. – V. 601. –
 P. 262-267.

12. Aufray, B. Graphene-like silicon nanoribbons on Ag(110): a possible formation of silicene / B. Aufray, A. Kara, S. Vizzini, H. Oughaddou, C. Leandri, B. Ealet, G. Le Lay // Appl. Phys. Lett. – 2010. – V. 96. – P. 183102.

13. De Padova, P. Evidence of graphene-like electronic signature in silicene nanoribbons / P. De Padova, C. Quaresima, C. Ottaviani, P.M. Sheverdyaeva, P. Moras, C. Carbone, D. Topwal, B. Olivieri, A. Kara, H. Oughaddou, B. Aufray, G. Le Lay // Appl. Phys. Lett. - 2010. - V.96. - P.261905.

14. De Padova, P. Strong resistance of silicene nanoribbons towards oxidation / P. De Padova, C. Quaresima, B. Olivieri, P. Perfetti, G. Le Lay // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2011. – V.44. – P. 312001.

P. De Padova, P. sp²-like hybridization of silicon valence orbitals in silicene nanoribbons / P. De Padova, C. Quaresima, B. Olivieri, P. Perfetti, G. Le Lay // Appl. Phys. Lett. – 2011. – V.98. – P.081909.

Lin, C.-L. Structure of silicene grown on Ag(111) / C.-L. Lin, R. Arafune, K. Kawahara, N. Tsukahara, E. Minamitani, Y. Kim, N. Takagi, M. Kawai // Appl. Phys. Express. – 2012. – V.5. – P. 045802.

17. Feng, B. Evidence of silicene in honeycomb structures of silicon on Ag(111) / B.
Feng, Z. Ding, S. Meng, Y. Yao, X. He, P. Cheng, L. Chen, K. Wu // Nano Lett. – 2012.
- V.12. – P. 3507.

 Vogt, P. Silicene: compelling experimental evidence for graphenelike twodimensional silicon / P. Vogt, P. De Padova, C. Quaresima, J. Avila, E. Frantzeskakis, M.C. Asensio, A. Resta, B. Ealet, G.L. Lay // Phys. Rev. Lett. – 2012. – V.108. – P.155501.

Jamgotchian, H. Growth of silicene layers on Ag(111): unexpected effect of the substrate temperature / H. Jamgotchian, Y. Colignon, N. Hamzaoui, B. Ealet, J.Y. Hoarau, B. Aufray, J.P. Bib'erian // J. Phys. Condens. Matter. – 2012. – V.24. – P. 172001.

20. Fleurence, A. Experimental evidence for epitaxial silicene on diboride thin films /
A. Fleurence, R. Friedlein, T. Ozaki, H. Kawai, Y. Wang, Y. Yamada-Takamura // Phys.
Rev. Lett. - 2012. - V.108. - P. 245501.

21. Liu, C.-C. Quantum spin hall effect in silicene and two-dimensional germanium /
C.-C. Liu, W. Feng, Y. Yao // Phys. Rev. Lett. – 2011. – V.107. – P. 076802.

Ni, Z. Tunable bandgap in silicene and germanene / Z. Ni, Q. Liu, K. Tang, J. Zheng, J. Zhou, R. Qin, Z. Gao, D. Yu, J. Lu // Nano Lett. – 2011. – V.12. – P. 113-118.
Drummond, N.D. Electrically tunable band gap in silicene / N.D. Drummond, V. Zo'lyomi, V.I. Fal'ko // Phys. Rev. B. – 2012. – V.85. – P.075423.

24. Houssa, M. Silicene, silicene derivatives, and their device applications / M. Houssa,
B. van den Broek, E. Scalise, G. Pourtois, V.V. Afanas'ev, A. Stesmans // Phys. Chem.
Chem. Phys. - 2013. - V.15. - P. 3702.

25. O'Hare, A. A stable "flat" form of two-dimensional crystals: could graphene, silicene, germanene be mningap semiconductors? / A. O'Hare, F.V. Kusmartsev, K.I. Kugel // Nano Lett. – 2012. – V.12. – P.1045-1052.

26. Osborn, T.H. Ab initio simulation of silicene hydrogenation / T.H. Osborn, A.A.
Farajian, O.V. Pupysheva, R.S. Aga, L. Lew Yan Voon // Chem. Phys. Lett. - 2011. V. 511 - P.101-105.

27. Houssa, M. Electronic properties of hydrogenated silicene and germanene / M. Houssa, E. Scalise, K. Sankaran, G. Pourtois, V. V. Afanas'ev, A. Stesmans // Appl. Phys. Lett. – 2011. – V.98. – P. 223107.

 Wang, X.-Q. Induced ferromagnetism in one-side semihydrogenated silicene and germanene / X.-Q. Wang, H.-D. Li, J.-T. Wang // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2012. – V. 14. – P. 3031-3036.

29. Ding, Y. Electronic structure of silicene fluoride and hydride / Y. Ding, Y.Wang //
Appl. Phys. Lett. – 2012. – V.100. – P. 083102.

30. Gao, N. Density functional theory calculations for two-dimensilnal silicene with halogen factualization / N. Gao, W.T. Zheng, Q. Jiang // Phys. Chem. Chem. -2012. - V.14. - 257-265.

31. Zhang, J. Molecular dynamics study of interfacial thermal transport between silicene and substrates / J. Zhang, Y. Hong, Z. Tong, Z. Xiao, H. Bao, Y. Yue // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2015. – V.17 – P. 23704-23710.

32. Hu, M. Anomalous thermal response of silicene to uniaxial stretching / M. Hu, X.
Zhang, D. Poulikakos // Phys. Rev. B. – 2013. – V.87. – P. 195417(11).

Botari, T. Mechanical properties and fracture dynamics of silicene membranes / T.
Botari, E. Perim, P. A. S. Autreto, A. C. T. van Duin, R. Paupitz, D. S. Galvao // Phys.
Chem. Chem. Phys. – 2014. – V.16. – P. 19417-19423.

34. Enriquez, H. Atomic structure of the $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^{\circ}$ of silicene on Ag(111) surface / H. Enriquez, A. Kara, A.J. Mayne, G. Dujardin, H. Jamgotchian, B. Aufray, H. Oughaddou // J. Phys: Conf. Ser. – 2014. – V.491. – P.012004.

35. Repp, J. Molecules on insulating films: scanning-tunneling microscopy maging of individual molecular orbitals / J. Repp, G. Meyer, S.M. Stojkovic, A. Gourdon, C. Joachim // Phys. Rev. Lett. – 2005. – V. 94. – P. 026803.

36. Lalmi, B. Epitaxial growth of silicene sheet / B. Lalmi, H. Oughaddou, H. Enriquez, A. Kara, S. Vizzini, B. Ealet, B. Aufray // Appl. Phys. Lett. – 2010. – V. 97. – P. 223109.

37. Le Lay, G. Epitaxial silicene: can it be strongly strained? / G. Le Lay, G. P. De Padova, A. Resta, T. Bruhn, P. Vogt // J. Phys. D Appl. Phys. – 2012. – V. 45. – P. 392001.

38. Moras, P. Coexistence of multiple silicene phases in silicon grown on Ag(111) / P.
Moras, T.O. Mentes, P.M. Sheverdyaeva, A. Locatelli, C. Carbone // J. Phys.: Condens.
Matter. - 2014. - V. 26. - P. 185001.

39. Acun, A. The instability of silicene on Ag(111) / A. Acun, B. Poelsema, H.J.W. Zandvliet, R. van Gastel // Appl. Phys. Lett. – 2013. – V. 103. – P. 263119.

40. Majzik, Z. Combined AFM and STM measurements of a silicene sheet grown on the Ag(111) surface / Z. Majzik, M.R. Tchalala, M. Svec, P. Hapala, H. Enriquez, A. Kara, A.J. Mayne, G. Dujardin, P. Jelinek, H. Oughaddou // J. Phys.: Condens. Matter. – 2013. – V. 25. – P. 225301.

41. Chen, L. Evidence for Dirac fermions in a honeycomb lattice based on silicon / L.
Chen, C.-C. Liu, B. Feng, X. He, P. Cheng, Z. Ding, S. Meng, Y. Yao, K. Wu // Phys.
Rev. Lett. - 2012. - V. 109. - P. 056804.

42. Kawahara, K. Determination of molecular orientation of very thin rubbed and unrubbed polyimide films / K. Kawahara, T. Shirasawa, R. Arafune, C.-L. Lin, T. Takahashi, M. Kawai, N. Takagi // Surf. Sci. – 2014. – V. 623. – P. 25-28.

43. Enriquez, H. Silicene structure on silver surface / H. Enriquez, S. Vizzini, A. Kara,
B. Lalmi, H. Oughaddou // J. Phys.: Condens. Matter. – 2012. – V. 24. – P. 314211.

44. Okamoto, H. The Au-Si (Gold-Silicon) system / H. Okamoto, T.B. Massalski //
Bull. Alloy Phase Diagram. – 1983. – V. 4. – P. 190-198.

45. Enriquez, H. Adsorption of silicon on Au(110): an ordered two dimensional surface alloy / H. Enriquez, A.J. Mayne, A. Kara, S. Vizzini, S. Roth, B. Lalmi, A.P. Seitsonen, B. Aufray, Th. Greber, R. Belkhou, G. Dujardin, H. Oughaddou // Appl. Phys. Lett. – 2012. – V. 101. – P. 021605.

46. Oughaddou, H. Silicene, a promising new 2D material / H. Oughaddou, H. Enriquez, M.R. Tchalalaa, H. Yildirim, A.J. Mayne, A. Bendounan, G. Dujardin, M. Ait Ali, A. Kara // Surf. Sci. – 2015. – V. 90. – P. 46-83.

47. Ding, Y. Electronic structure of reconstructed zigzag silicene nanoribbons / Y.
Ding, Y. Wang // Appl. Phys. Lett. - 2014. - V. 104. - P. 083111.

Becke, A.D. A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems / A.D. Becke, K.E. Edgecombe // J. Chem. Phys. – 1990. – V. 92. – P. 5397.

49. Meng, L. Buckled silicene formation on Ir(111) / L. Meng, Y. Wang, L. Zhang, S. Du, R. Wu, L. Li, Y. Zhang, G. Li, H. Zhou, W.A. Hofer, H.-J. Gao // Nano Lett. – 2013.
– V. 13. – P. 685-690.

50. Savin, A. Electron localization in solid-state structures of the elements: the diamond structure / A. Savin, O. Jepsen, J. Flad, O.K. Andersen, H. Preuss, H.G. von Scherning // Angew. Chem. Int. Ed. Eng. – 1992. – V. 31. – 185-187.

51. Gao, M. Epitaxial growth and structural property of graphene on Pt(111) / M. Gao,
Y. Pan, L. Huang, H. Hu, L. Zhang, H. Guo, S. Du, H.-J. Gao // Appl. Phys. Lett. – 2011.
- V. 98. – P. 033101.

52. Chen, L. Spontaneous symmetry breaking and dynamic phase transition in monolayer silicene / L. Chen, H. Li, B. Feng, Z. Ding, J. Qiu, P. Cheng, K. Wu, S. Meng // Phys. Rev. Lett. – 2013. – V. 110. – P. 085504.

53. Friedlein, R. Tuning of silicene-substrate interaction with potassium adsorption /
R. Friedlein, A. Fleurence, J. T. Sadowski, Y. Yamada-Takamura // Appl. Phys. Lett. –
2013. – V. 102. – P. 221603.

54. Lee, C.-C. First-principles study on competing phases of silicene: effect of substrate and strain / C.-C. Lee, A. Fleurence, R. Friedlein, Y. Yamada-Takamura, T. Ozaki // Phys. Rev. B. – 2013. – V. 88. – P. 165404(10).

55. Kheyri, A. First principle calculations of thermodynamic properties of pure graphene sheet and graphene sheets with Si, Ge, Fe and Co impurities / A. Kheyri, Z. Nourbakhsh // Chin. Phys. B. -2016. - V. 25. - No. 9. - P. 093102.

Perdew, J. P. Generalized gradient approximation made simple / J. P. Perdew, K.
 Burke, M. Ernzerhof / Phys. Rev. Lett. – 1996. – V. 77. – No. 18. – P. 3865-3868.

57. Morrison, I. Nonlocal Hermitian norm-conserving Vanderbilt pseudopotential / I.
Morrison, D.M. Bylander, L. Kleinman // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 47. – P. 6728-6731.
58. Ozaki, T. Variationally optimized atomic orbitals for large-scale electronic structures / T. Ozaki // Phys. Rev. B. – 2003. – V. 67. – P. 155108(5).

59. Du, Y. Quasi-freestanding epitaxial silicene on Ag(111) by oxygen intercalation /
Y. Du, J. Zhuang, J. Wang, Z. Li, H. Liu, J. Zhao, X. Xu, H. Feng, L. Chen, K Wu, X.
Wang, S.X. Dou // Sci. Adv. - 2016. - V. 2. - No. 7. - P. e1600067(7).

60. Armand, M. Building better batteries / M. Armand, J.M. Tarascon // Nature. – 2008. – V. 451. – No. 7. – P. 652-657.

61. Jeong, G. Prospective materials and applications for Li secondary batteries / G. Jeong, Y.-U. Kim, H. Kim, Y.-J. Kim, H.-J. Sohn // Energy Environ. Sci. – 2011. – V. 4. – P. 1986-2002.

Kasavajjula, U. Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells / U. Kasavajjula, C. Wang, A.J. Appleby // J. Power Sources. – 2007. – V. 163. – P. 1003-1039.

63. Chan, C.K. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires / C.K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X.F. Zhang, R.A. Huggins, Y. Cui // Nat. Nanotech. – 2008. – V. 3. – P. 31-35.

64. Zhao, K. Reactive flow in silicon electrodes assisted by the insertion of lithium / K. Zhao, G.A. Tritsaris, M. Pharr, W.L. Wang, O. Okeke, Z. Suo, J.J. Vlassak, E. Kaxiras // Nano Lett. – 2012. – V. 12. – No. 8. – P. 4397-4403.

65. Zhang, W.J. A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries / W.J. Zhang // J. Power Sources – 2011. – V. 196. – P. 13-24.

66. Wen, C.J. Chemical diffusion in intermediate phases in the lithium-silicon system / C.J. Wen, R.A. Huggins // J. Solid State Chem. – 1981. – V. 37. – P. 271-278.

67. Beaulieu, L.Y. Reaction of Li with alloy thin films studied by in situ AFM / L.Y. Beaulieu, T.D. Hatchard, A. Bonakdarpour, M.D. Fleischauer, J.R. Dahn // J. Electrochem. Soc. – 2003. – V. 150. – P. A1457-A1464.

Park, M.-H. Silicon nanotube battery anodes / M.-H. Park, M.G. Kim, J. Joo, K.
 Kim, J. Kim, S. Ahn, Y. Cui, J. Cho // Nano Lett. – 2009. – V. 9. – P. 3844-3847.

69. Chan, T.-L. Controlling diffusion of lithium in silicon nanostructures / T.-L. Chan,
J.R. Chelikowsky // Nano Lett. – 2010. – V. 10. – No. 3. – P. 821-825.

Wu, H. Stable cycling of double-walled silicon nanotube battery anodes through solid-electrolyte interphase control / H. Wu, G. Chan, J.W. Choi, I. Ryu, Y. Yao, M.T. McDowell, S.W. Lee, A. Jackson, Y. Yang, L. Hu, Y. Cui // Nat. Nanotech. – 2012. – V. 7. – No. 5. – P. 310-315.

71. Zhao, K. Large plastic deformation in high-capacity lithium-ion batteries caused by charge and discharge / K. Zhao, M. Pharr, S. Cai, J.J. Vlassak, Z. Suo // J. Am. Ceram. Soc. -2011. - V.94. - s226-s235.

Wu, H. Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries /
H. Wu, Y. Cui // Nano Today. - 2012. - V. 7. - P. 414-429.

73. Coleman, J.N. [et al.] Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials / J.N. Coleman [et al.] // Science. – 2011. – V. 331. – P. 568-571.

74. Lee, J.K. Silicon nanoparticles graphene paper composites for Li ion battery anodes
/ J.K. Lee, K.B. Smith, C.M. Hayner, H.H. Kung // Chem. Commun. – 2010. – V. 46. –
No. 12. – P. 2025-2027.

75. Osborn, T.H. Stability of lithiated silicene from first principles / T.H. Osborn, A.A.
Farajian // J. Phys. Chem. C. - 2012. - V. 116. - No. 43. - P. 22916-22920.

Yang, C.-K. A metallic graphene layer adsorbed with lithium / C.-K. Yang // Appl.
Phys. Lett. - 2009. - V. 94. - P. 163115(6).

77. Tritsaris, G.A. Adsorption and diffusion of lithium on layered silicon for Li-ion storage / G.A. Tritsaris, E. Kaxiras, S. Meng, E. Wang // Nano Lett. – 2013. – V. 13. – P. 2258-2263.

78. Zhao, K. Lithium-assisted plastic deformation of silicon electrodes in lithium-ion batteries: a first-principles theoretical study / K. Zhao, W.L. Wang, J. Gregoire, M. Pharr, Z. Suo, J.J. Vlassak, E. Kaxiras // Nano Lett. – 2011. – V. 11. – P. 2962-2967.

79. Sethuraman, V.A. In situ measurements of stress evolution in silicon thin films during electrochemical lithiation and delithiation / V.A. Sethuraman, M.J. Chon, M. Shimshak, V. Srinivasan, P.R. Guduru // J. Power Sources. – 2010. – V. 195. – P. 5062-5066.

80. Zhang, Q. Lithium insertion in silicon nanowires: an ab initio study / Q. Zhang, W. Zhang, W. Wan, Y. Cui, E. Wang // Nano Lett. – 2010. – V. 10. – No. 9. – Р. 3243-3249.
81. Селезнев, А.А. Основы метода молекулярной динамики: Учебно-методическое пособие / А.А. Селезнев// Саров, СарФТИ, 2017.– 72 с.

82. Ландау, Л. Д. Краткий курс теоретической физики / Л. Д. Ландау, Е.
М. Лифшиц – М.: Наука, 1972. Т. 2. – 368 с.

83. Cheng, S.-H. Reversible fluorination of graphene: Evidence of a two-dimensional wide bandgap semiconductor / S.-H. Cheng, K. Zou, F. Okino, H.R. Gutierrez, A. Gupta, N. Shen, P. Eklund, J. Sofo, J. Zhu // Phys. Rev. B – 2010. – V. 81. – P. 205435.

84. Lin, C. L. Substrate-induced symmetry breaking in silicene / C.L. Lin, R. Arafune,
K. Kawahara, M. Kanno, N. Tsukahara, E. Minamitani, Y. Kim, M. Kawai, N. Takagi //
Phys. Rev. Lett. – 2013. – V.110. – P. 076801.

85. Cahangirov, S. Electronic structure of silicene on Ag(111): Strong hybridization effects / S.Cahangirov, M.Audiffred, P.Tang, A.Iacomino, W.Duan, G.Merino, A.Rubio // Phys. Rev. B – 2013. – V.88. – P. 035432.

86. Назаров, А. А. Атомистическое моделирование материалов, наноструктур и процессов нанотехнологии: Учебное пособие для студентов физиков /А. А. Назаров, Р. Р. Мулюков // Уфа, РИО БашГУ, 2010. – 156с. 87. Evans, D. J. The Nose-Hoover thermostat / D. J. Evans, B. L. Holian // J. Chem.
Phys. – 1985. – V.84. – P. 4069-4074.

Ohiro, T. Molecular dynamics simulation of amorphous silicon with Tersoff potential / T. Ohiro, T. Inumuro, T. Adachi / Sol. Energy Mater. Sol. Cells. // 1994. – V. 34. – P. 565-570.

89. Pizzagalli, L. A new parametrization of the Stillinger-Weber potential for an improved description of defects and plasticity of silicon / L. Pizzagalli, J. Godet, J. Guenole, S. Brochard, E. Holmstrom, K. Nordlund, T. Albaret // J. Phys.: Condens. Matter. 2013. V. 25. P. 055801(12).

90. Daw, M.S. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals / M.S. Daw, M.I. Baskes // Phys. Rev. B – 1984. – V. 29. – P. 6443.

91. Osborn, T.H. Stability of lithiated silicene from first principles / T.H. Osborn, A.A.
Farajian // J. Phys. Chem. C. - 2021. - V. 116. - P. 22916-22920.

92. Lin, X. Much stronger binding of metal adatoms to silicene than to graphene: A first-principles study / X. Lin, J. Ni // Phys. Rev. B. – 2012. – V. 86. – P. 75440.

93. Kuryliuk, V. Thermal conductivity of strained silicon: molecular dynamics insight and kinetics theory approach / V. Kuryliuk, O. Nepochatyi, P. Chantrenne, D. Lacroix, M. Isaiev // J. Appl. Phys. – 2019. – V. 126. – P. 55109.

94. Tersoff, J. Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties / J. Tersoff // Phys. Rev. B – 1988. – V. 38. – P. 9902.

95. Tersoff, J. Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems // Phys. Rev. B. – 1989. – V. 39. – P. 5566.

96. Das, S.K. Volume change in some substitutional alloys using Morse potential function / S.K. Das, D. Roy, S. Sengupta // J. Phys. F, Met. Phys. – 1977. – V. 7. – P. 5-13.

97. Komanduri, R. Molecular dynamics (MD) simulation of uniaxial tension of some single-crystal cubic metals at nanolevel / R. Komanduri, N. Chandrasekaran, L. M. Raff // IJMS – 2001. – V. 43. – P. 2237-2260.

98. Yu, R. Molecular dynamics simulation of the mechanical properties of singlecrystal bulk Mg₂Si / R. Yu, P. Zhai, G. Li, L. Liu // J. Electron. Mater. – 2012. – V. 41. – N. 6. – P. 1465–1469.

99. Lorentz, H.A. Uber die Anwendungen des satzes vom virial in der kinetischen theorie der gase / Annalen der Physik – 1881. – V. 12. – P. 127-136.

100. Berthelot, D. Sur le mélange des gaz / Comptes Rendus de l'Académie des Sciences
- 1889. – V. 126. – P. 1703-1706.

101. Kono, S. Study of Ag/Si(111) submonolayer interface II. Atomic geometry of Si(111)(3×3)R30° - Ag surface / S. Kono, H. Sakurai, T. Sagawa // Surf. Sci. Lett. – 1983. – V.130(1), P. L299-L306.

102. Bag, P. A stable neutral compound with an aluminum-aluminum double bond / P. Bag, A. Porzelt, P.J. Altmann, Sh. Inoue // J. Am. Chem. Soc. – 2017. – V. 139. – P. 14384-14387.

103. Sgro, M. J. Synthesis, structural, characterization and thermal properties of copper and silver silyl complexas / M. J. Sgro, W. E. Piers, P. E. Romero // Dalton Trans. – 2015. – V. 44. – P. 3817-3828.

104. Lindroos, J. Nickel: A very fast diffuser in silicon / J. Lindroos, D. P. Fenning, D.J.
Backlund, E. Verlage, A. Gorgulla, S.K. Estreicher, H. Savin, T. Buonassisi // J. Appl.
Phys. – 2013. – V. 113. – P. 204906.

105. Persson, K. Lithium diffusion in graphitic carbon / K. Persson, V.A. Sethuraman, L.J. Hardwick, Y. Hinuma, Y.S. Meng, A. Ven, V. Srinivasan, R. Kostecki, G. J. Ceder // Phys. Chem. Lett. – 2010. – V. 1. – No. 8. – P. 1176-1180. 106. Галашев, А.Е. Структура и устойчивость дефектного силицена на подложках Ag(001) и Ag(111): компьютерный эксперимент / А.Е. Галашев, К.А. Иваничкина,

А.С. Воробьев, О.Р. Рахманова // ФТТ – 2017. – Т. 59. – N. 6. – С. 1218-1227.

107. Mykhailenko, O.V. Structure and Thermal Stability of Co- and Fe - Intercalated Double Silicene Layers / O.V. Mykhailenko, Yu.I. Prylutskyy, I.V. Komarov, A.V. Strungar // Nanoscale Res. Lett. – 2017. – V. 12. – P. 110-115.

108. Muller, K. Atomic electric fields revealed by a quantum mechanical approach to electron picodiffraction / K. Muller, F.F. Krause, A. Beche, M. Schowalter, V. Galioit, S.

Loffler, J. Verbeeck, J. Zweck, P. Schattschneider, A. Rosenauer // Nat. Commun. – 2014. – V. 5. – P. 5653.

109. Liu, H. Point defect in epitaxial silicene on Ag(111) surfaces / H. Liu, H. Feng, Y.
Du, J. Chen, K. Wu, J. Zhao // 2D Materials – 2016. – V. 3. – P. 025034.

110. Li, J. Improverment of aluminum lithium alloy adhesion performance based on sandblasting techniques / J. Li, Y. Li, M. Huang, Y. Huang, Y. Xiang, Y. Liao // International Journal of Adhesion and Adhesive_- 2018.- V. 84.- P. 307-316.

111. Deng, J. Enhanced lithium adsorption and diffusion on silicene nanoribbons / J.
Deng, J.Z. Liu, N.V. Medhekar // RSCAdv. – 2013. – V. 3. – P. 20338.

112. Galashev, A. Y. Silicene anodes for lithium-ion batteries on metal substrates / A.
Y. Galashev, K. A. Ivanichkina // J. Electrochem. Soc. – 2020. – V. 167. – P. 050510 (10).

113. Lv, X. Ionic structure and transport properties of KF–NaF–AlF3 fused salt: a molecular dynamic study // X. Lv, Z. Han, H. Zhang, Q. Liub, J. Chen, L. Jiang // PCCP. – 2019. – V. 21. – P. 7474-7482.

114. Lin, X. A molecular dynamics study on heat conduction of crosslinked epoxy resinbased thermal interface materials for thermal management / X. Liu, Z. Rao // Comp. Mater. Sci. – 2020. – V. 172. – P. 109298.

115. Yang, Y. Understanding the molar volume of alkali-alkaline earth-silicate glasses via Voronoi polyhedra analysis / Y. Yang, H. Tokunaga, M. Ono, K. Hayashi, J. C. Mauro // Scr. Mater. – 2019. – V. 166. – P. 1-5.

116. Reddy, K.V. Evaluation of glass forming ability of Zr-Nb alloy systems through liquid fragility and Voronoi cluster analysis / R.V. Reddy, S. Pal // Comp. Mater. Sci. – 2019. – V. 158. – P. 324-332.

117. Медведев, Н.Н. Метод Вороного-Делоне в исследовании структуры некристаллических систем / Н.Н. Медведев. – Новосибирск.: Изд. СО РАН, 2000. – 214 с.

118. Галашев, А.Е. Компьютерное моделирование водных систем: Учебное пособие / А.Е. Галашев // Екатеринбург, 2007. – 120 с.

119. Brostow, W. Construction of Voronoi polyhedral / W. Brostow, J.-P. Dussault,
B.L. Fox // J. Comp. Phys. - 1978. - V. 29. - P. 81-92.

120. Галашев, А.Е. Структурные изменениея кластеров воды при адсорбции метана / А. Е. Галашев // Коллоидн. Журн. – 2014. – Т. 76. – С. 327.

121. Галашев А.Е. Структура кластеров воды, захвативших молекулы метана / А.
Е. Галашев // Хим. Физика. – 2014. – Т. 33. – №. 11. – С. 32-40.

122. Le, M.-Q. The role of defects in the tensile properties of silicone / M.-Q. Le, D.-T. Nguyen // App. Phys. A. – 2015. – V. 118. – P. 1437-1445.

123. Pei, Q.-X. Effects of temperature and strain rate on the mechanical properties of silicene / Q.-X. Pei, Z.-D. Sha, Y.-Y. Zhang, Y.-W. Zhang // J. Appl. Phys. – 2014. – V.115. – P. 023519.¹

124. Tsai, D. H. The virial theorem and stress calculation in molecular dynamics / D. H. Tsai // J. Chem. Phys. – 1979. – V. 70. – No. 3. – P. 1375-1382;

125. Ozçelik, V.O. Self-healing of vacancy defects in single-layer graphene and silicene
/ V. O. Ozçelik, H. H. Gurel, S. Ciraci // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. –
2013. – V. 88. – P. 045440.

126. Li, R. Self-healing monovacancy in low-buckled silicene studied by first-principles calculations / R. Li, Y. Han, T. Hu, J. Dong, Y. Kawazoe // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. – 2014. – V. 90. – P. 045425.