

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи



Абрамова Ксения Андреевна

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

1.4.4. Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2023

Работа выполнена в лаборатории электрокристаллизации и высокотемпературной гальванотехники Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институте высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук.

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

Официальные оппоненты:

Баимова Юлия Айдаровна, доктор физико-математических наук, профессор РАН, ФГБУН Институт проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук (г. Уфа), заведующий лабораторией физики и механики углеродных наноматериалов;

Купряжкин Анатолий Яковлевич, доктор физико-математических наук, профессор, ФГАОУ ВО Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина (г. Екатеринбург), заведующий учебно-научной лабораторией ЯМР и масспектрометрии кафедры технической физики;

Полухин Валерий Анатольевич, доктор физико-математических наук, ФГБУН Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург), ведущий научный сотрудник лаборатории гетерогенных процессов.

Защита состоится «30» марта 2023 года в 12:00 на заседании диссертационного совета УрФУ 1.4.01.01 по адресу: 620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина 51, зал диссертационных советов, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=4394>

Автореферат разослан «__» февраля 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент



Кочетова Н.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) 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, в том числе, 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.

Возможным решением проблемы деградации анода, может стать применение низкоразмерных структур, где отсутствует эффект объемного расширения, вследствие преимущественной sp^2 гибридизации, когда толщина таких структур не превышает нескольких атомов.

В рамках данной работы была предложена физическая модель, имитирующая поведение двумерного кремния, расположенного на различных подложках, при его заполнение литием. В рамках молекулярно-динамического подхода такая модель описывала процесс литизации и делитизации анода, выполненного на основе двумерного кремния.

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 силицевого 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 силицевого 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 σ_{ia} , 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. К параметрам модели выдвигались следующие требования: наименьшие значения механических напряжений, развивающихся в различных направлениях в силицене при заполнении канала литием; наиболее высокие значения диффузии лития в каналах; наибольшая степень структурированности упаковок лития в силицене. По результатам такого анализа были предложены рекомендации наилучшего сочетания «силицен-подложка» при дальнейшем исследовании материалов для ЛИА, 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 физико-химического 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 подтверждается использованием апробированных эмпирических межчастичных потенциалов, которые обеспечивают воспроизводимость упругих свойств и энергетических характеристик описываемых материалов, выбором надежной схемы интегрирования уравнений движений для компонентов исследуемой системы, а также, сравнением результатов, полученных в настоящем исследовании 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 конференция 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 9 статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, а также в 6 тезисах докладов.

Структура диссертации

Диссертационная работы состоит из введения, литературного обзора (Глава 1), описания методики исследования (Глава 2), результатов исследования и их обсуждения (Глава 3 – 5), заключения, выводов и списка цитируемой литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность работы, формулируются цель и основные задачи, описывается научная новизна, теоретическая и практическая значимость, полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения.

В первой главе выполнен обзор литературы, который разбит на три смысловые части. В первой части обсуждаются теоретически определенные электронные и механические свойства силицена в отсутствие подложки. Так автономный силицен, в отличие от графена, является узкозонным полупроводником, с шириной запрещенной зоны (ЗЗ) 0.027 эВ [1], однако, функционализация поверхности материала водородом позволяет увеличить это значение до ~ 2.25 эВ [2], что переводит силицен в класс широкозонных полупроводников. Также, на ширину запрещенной зоны силицена можно влиять посредством воздействия внешним электрическим полем [3] и приложением механических напряжений [1]. Поскольку одной из ключевых особенностей силицена является его нетривиальная электронная структура и возможность воспроизводить в материале квантовый эффект Холла при экспериментально доступных температурах [4], то исследованию структурной стабильности

силицена, участвующего в различных физико-химических процессах, в литературе уделено меньше внимания. Прочность на разрыв силицена ниже, чем у графена и она становится еще более низкой при функционализации поверхности силицена водородом [5].

Вторая часть обзора является связующим звеном между теоретическим моделированием, расчетом свойств материала и экспериментальным его получением. Здесь кратко освещается возможность получения силицена на различных подложках. В частности, в работах [6-9] силицен и силиценовые наноленты различной ширины были получены экспериментально методом осаждения из паровой фазы в сверхвысоком вакууме на подложках: Ag (ориентации: (111), (100), (110)), Ir(111), ZrB₂(0001). Если электронные свойства материала подложки влияют на характер проводимости, получаемых наноструктур кремния, то ориентация рабочей поверхности подложки оказывает влияние на степень структурного упорядочения силицена и его механические свойства.

В третьей части литературного обзора обсуждаются работы, направленные на теоретическое исследование особенностей взаимодействия силицена с литием [10], а также на моделирование силицена применительно к его использованию в качестве конструкционного материала анода ЛИА [11,12]. В представленных работах с помощью квантово-механических расчетов были получены величина диффузионного барьера для Li, движущегося относительно однослойного и двухслойного силицена, энергия адгезии Li к поверхности силицена, теоретическая емкость силицена по литию. Однако работ, посвященных атомному моделированию динамического процесса заполнения силиценового канала литием в отечественной и зарубежной литературе найдено не было.

Во второй главе дается определение методу молекулярной динамики, обсуждаются особенности метода для моделирования представленных в работе систем, описывается методика проведения компьютерного моделирования процессов литизации и делитизации силиценового канала, а также, даются начальные данные для формируемой системы и исследуемого процесса.

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 1). Силиценовые листы располагались в соответствии с укладкой Бернала *ABAB*, реализуемой в плотной гексагональной упаковке. Длина ребра элементарной ячейки составляла $a = 0.381$ нм, длина связи Si-Si на начальном этапе моделирования была равна 0.219 нм, величина шероховатости автономного

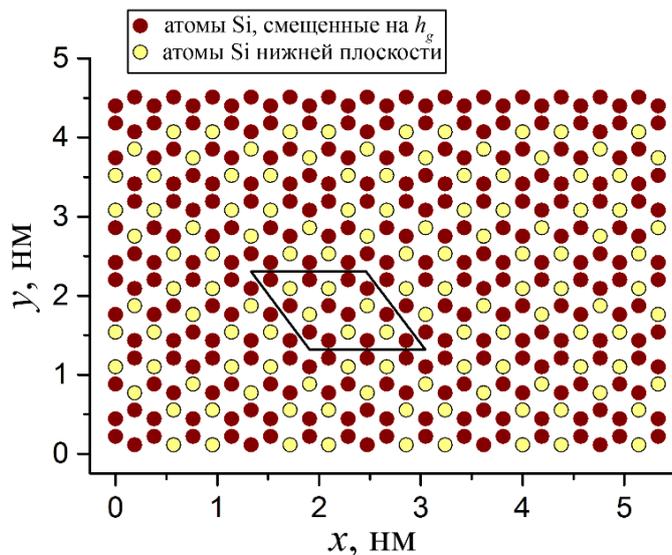


Рисунок 1 – Геометрическая структура суперячейки силицена (4×4) вид сверху (а), вид сбоку (б). Ромбом (рис 1а) отмечена элементарная ячейка; d – расстояние между атомами плоскостей А и В.

силицена $d = 0.064$ нм. Взаимодействие между атомами в модели было реализовано с применением эмпирических потенциалов: Терсоффа (в листах силицена), Морзе (описывались перекрестные взаимодействия: Li-Si, Li-Me, Si-Me, а также взаимодействия между атомами разных листов: $\text{Si}^{(1)}\text{-Si}^{(2)}$, где Me=Ag, Cu, Ni и Al, цифрами обозначены номера листов). Атомы подложки были «заморожены», поэтому потенциал для описания взаимодействия в подложках не применялся. Интегрирование уравнений движений выполнялось с применением скоростной разностной схемы Верле, шаг интегрирования (Δt) составлял 10^{-16} с. Основные МД расчеты были выполнены в условиях NVT ансамбля.

На первом этапе моделирования выполнялась геометрическая оптимизация местоположений атомов, образующих систему, критерием такой оптимизации было достижение наименьшей потенциальной энергии между атомами. Процесс литизации в силициновом канале выполнялся следующим образом: ионы Li^+ начинали движение под действием внешнего электрического поля, величина которого составляла 10^3 В/м. Начальное местоположение ионов определялось случайными y координатами на линии, проведенной вблизи входа в канал ($x \approx 0$ нм) на высоте $z = h_g/2$, где h_g – канальный зазор. Ионы двигались в канале в течении 100 пс ($100000\Delta t$) после чего полагалось, что вследствие перераспределения заряда при взаимодействии положительных ионов Li^+ с листами силицена, ионы становились нейтральными атомами. Металлическая подложка была образована четырьмя (111) плоскостями соответствующего металла (Ag, Al, Cu и Ni). Расстояние между силицином и подложкой (0.270, 0.249, 0.234 и 0.244 для Ag, Al, Cu и Ni, соответственно), определялось из литературных данных [13-16] и геометрически оптимизировалось. Атомы подложки были «закреплены», то есть не совершали тепловых колебаний, но взаимодействовали с листами силицена.

Характерный пример начальной и конечной конфигураций системы представлен на рисунке 2, где также показана величина приложенного электрического поля.

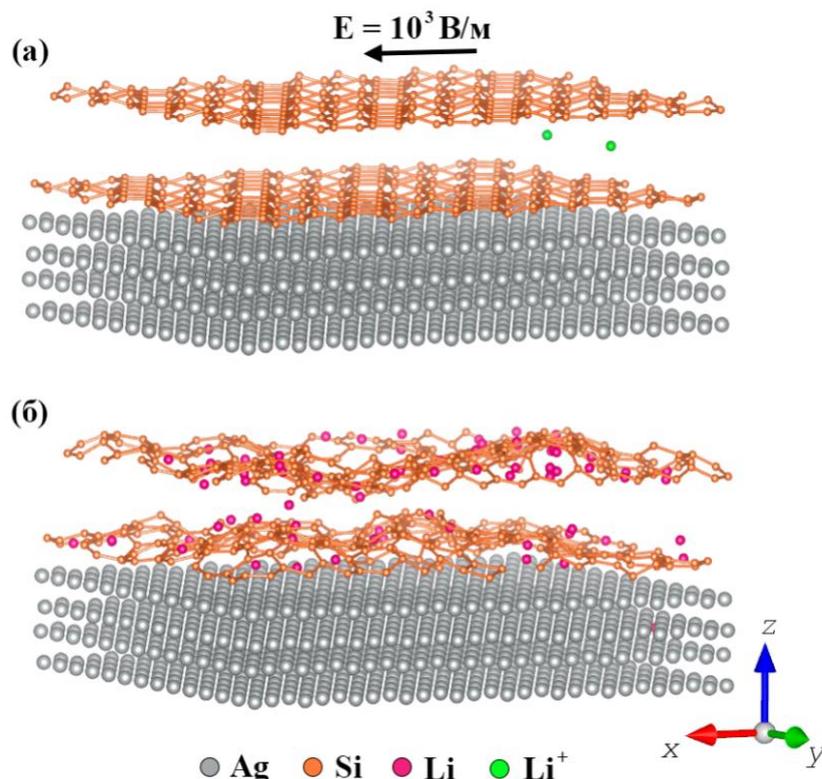


Рисунок 2 – Конфигурация системы «силицен с три-вакансиями на подложке Ag(111)» в момент времени (а) 0 нс и (б) 0.79 нс.

Процесс делитизации выполнялся с помощью последовательного выведения ионов из канала при обратном направлении внешнего электрического поля.

В третьей главе представлены результаты расчета кинетических и энергетических характеристик литиевой подсистемы, а также приводятся распределения атомов лития по длине и высоте силицевого канала.

На рисунке 3 представлены распределения числовой плотности лития, заполняющего силицевой канал, вдоль оси Ox . Наиболее равномерное распределение лития вдоль силицевого канала достигается при наличии в его стенках три-вакансий. Вообще, включение вакансионных дефектов в силицен способствует продвижению лития вглубь канала. Практически во всех случаях, и чаще для силицена, содержащего какие-либо из вакансионных дефектов, в распределении числовой плотности появляются почти

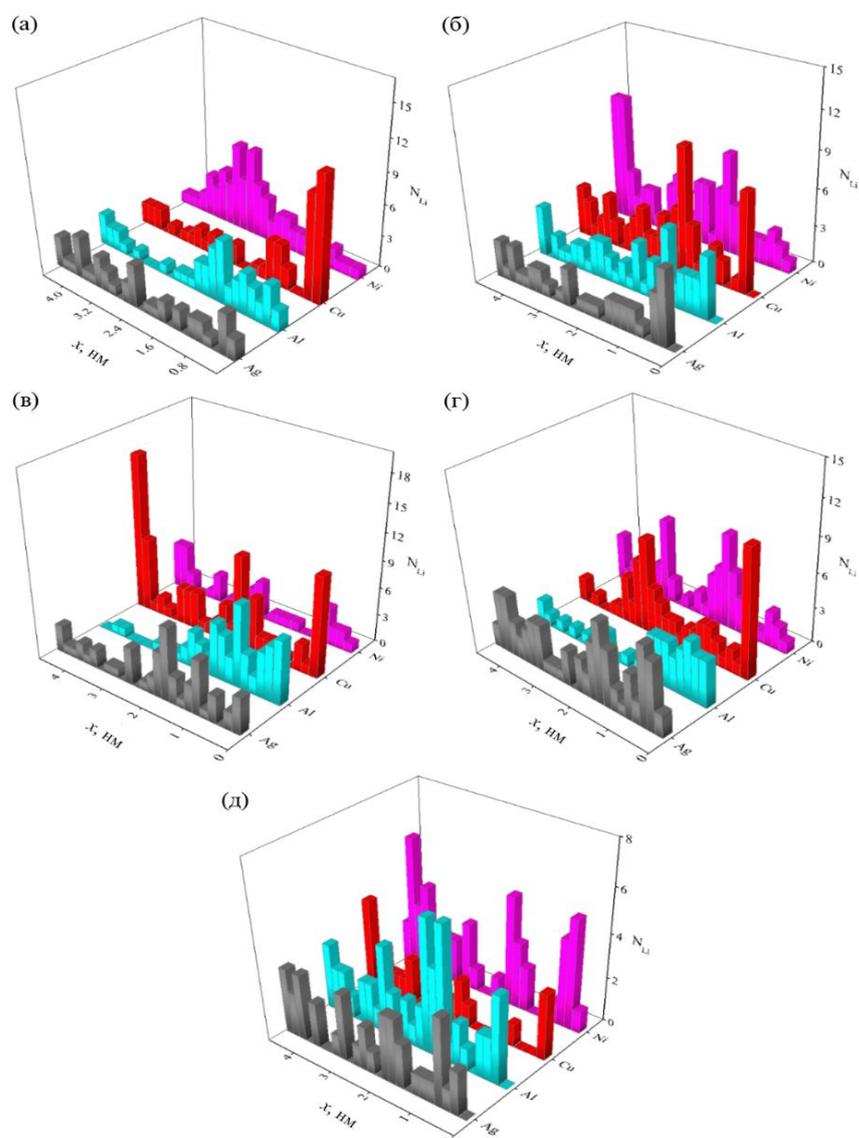


Рисунок 3 – Числовая плотность атомов Li в силициновом канале, определенная вдоль оси Ox по окончании процесса интеркаляции; (а) – бездефектный силицен, (б) – силицен с моновакансиями, (в) – силицен с би-вакансиями, (г) – силицен с три-вакансиями, (д) – силицен с гексавакансиями.

разрешенные пики высокой интенсивности. Эти пики отражают неоднородность числовой плотности лития, которая связана со структурой стенок канала. Неоднородность распределения лития обуславливает неоднородность возникающих в стенках канала напряжений. Следовательно, среди исследованных материалов подложки, Ag(111) оказывает наибольшее «выравнивающее» действие при адсорбции лития на силицен даже в присутствии больших дефектов.

Миграция атомов Li в силициновом канале в процессе его заполнения оценивалась с помощью использования соотношения Эйнштейна, позволяющего рассчитать коэффициент самодиффузии:

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

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

Рисунок 4 отражает характер изменения коэффициента самодиффузии лития (D_{Li}) по мере заполнения силицевого канала. Зависимости $D_{Li}(N_{Li})$ были получены для всех систем (с различными подложками и типами дефектов). Анализ полученных

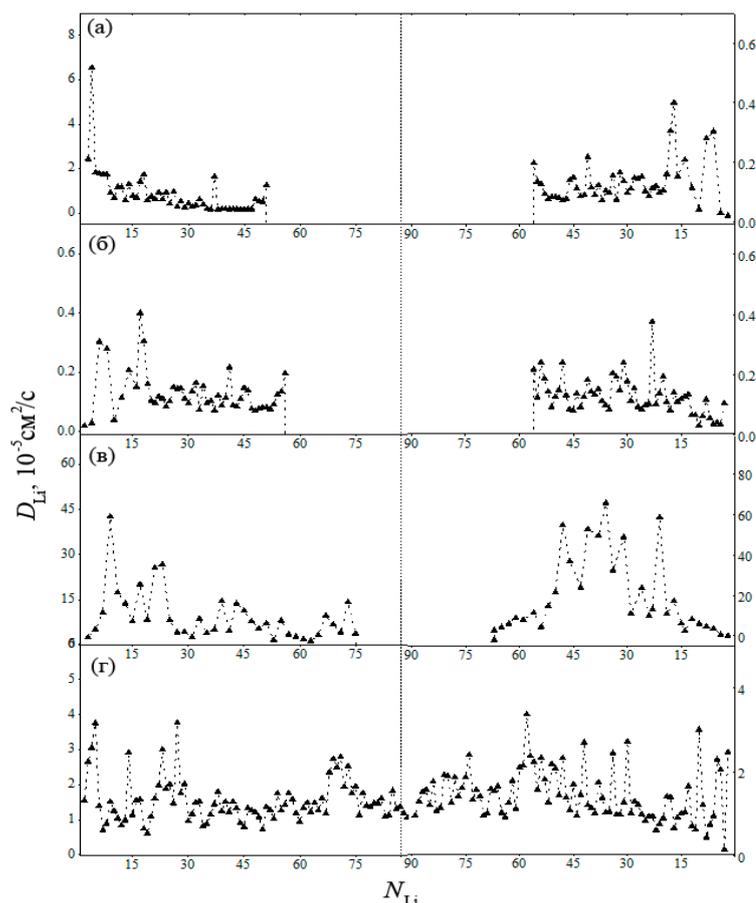


Рисунок 4 – Коэффициент самодиффузии лития в силицевом канале с моно-вакансиями на подложках: (а) Ag, (б) Al, (в) Cu, (г) Ni; левая часть рисунка представляет литизацию, правая – делитизацию.

зависимостей $D_{Li}(N_{Li})$ указывает на значительную чувствительность величины D_{Li} к присутствующим в силицене дефектам. Из рисунка 4 видно, что подложка не только влияет на заполняемость канала, но также оказывает воздействие на диффузию лития. Кроме того, диффузия Li во многом определяется количеством атомов лития, содержащихся в канале.

Анализ зависимости $\langle U \rangle(N_{Li})$, демонстрирующей изменение удельной внутренней энергии литиевой подсистемы в процессе заполнения силицевого канала (см. рисунок 5), показывает, что литий, встраивается в структуру кремниевой пленки. При этом атомы Li формируют все более стабильную упаковку, которая в свою очередь стабилизирует структуру силицена. Это

подтверждается снижением энергии $\langle U \rangle$ с увеличением числа N_{Li} и ее выходом на плато для зависимостей, отражающих литизацию (Рис. 5).

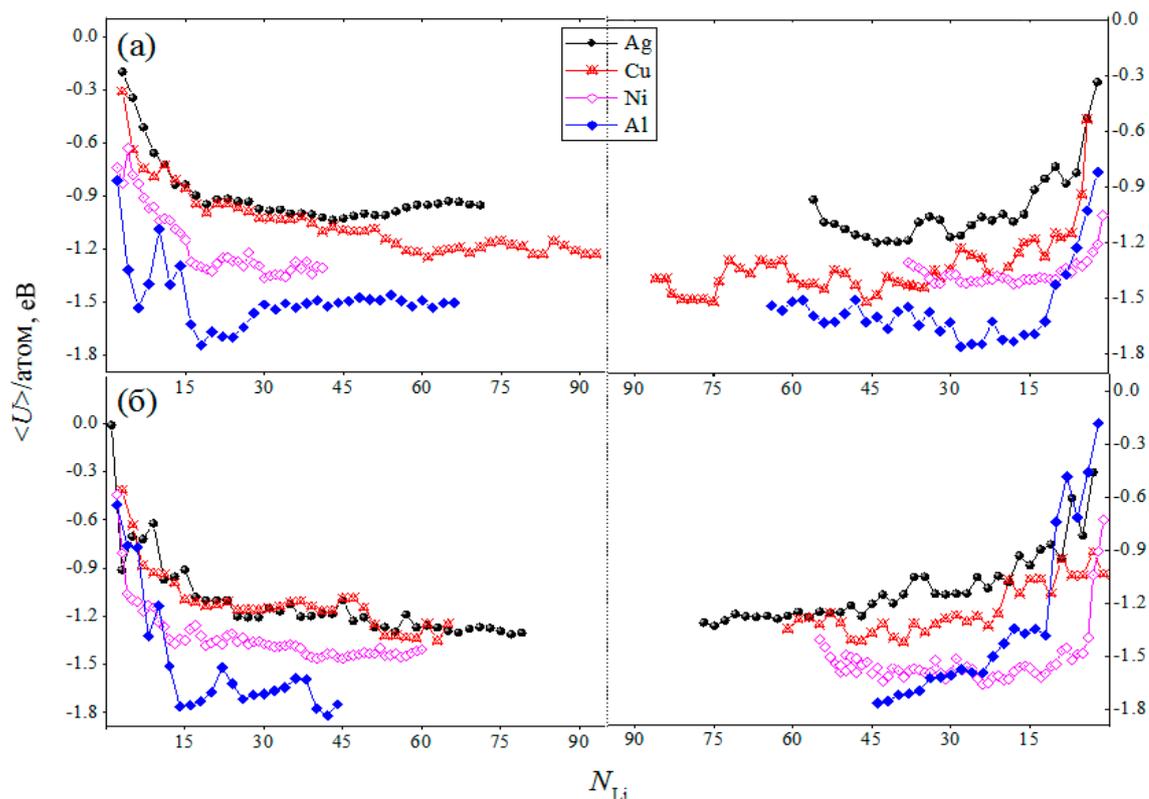


Рисунок 5 – Изменение внутренней энергии литиевой подсистемы в случае наличия в системе: (а) би-вакансий и (б) три-вакансий.

Целостность дефектов, присутствующих в силицене, также коренным образом зависит от материала подложки. Так при наличии гекса-вакансий, силиценовые листы, расположенные на медной подложке, были разрушены, а наиболее стабильными оказались системы на серебряной и никелевой подложках (см. рисунок 6).

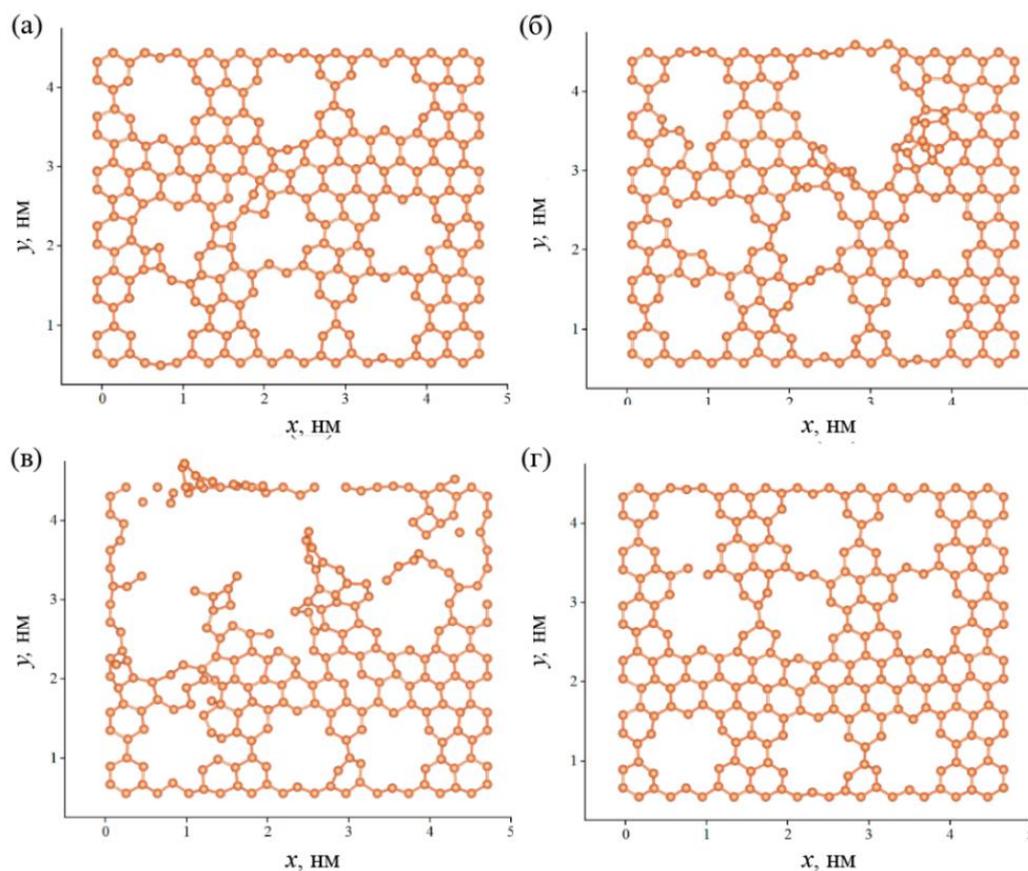


Рисунок 6 – Xy-проекции нижнего листа силицена с гекса-вакансиями на металлических подложках: (а) Ag, (б) Al, (в) Cu, (г) Ni.

В четвертой главе обсуждается метод исследования локальной структуры рассматриваемого двумерного материала путем построения многогранников Вороного вокруг иона Li^+ , приводятся результаты исследования структуры стенок силицевого канала при миграции в нем этого иона. Также, рассчитано изменение объема силицевого канала в процессе его литизации и последующей делитизации.

В таблице 1 представлены относительные изменения объема каналов, находящихся на всех рассматриваемых типах подложек, после завершения литизации и делитизации. Во всех случаях изменение объема оценивалось относительно его начального значения в соответствии с формулой:

$$\Delta = (V_i - V_o) / V_o \cdot 100\%, \quad (2)$$

где $V_o = 12.826 \text{ нм}^3$ исходный объем силицевого канала, V_i – объем канала на i – шаге.

Таблица 1 – Изменение объема канала (относительно начального состояния системы) при его максимальном заполнении литием и после полной делитизации на всех исследуемых типах подложки

Направление процесса	Подложка Ag(111) тип дефектов				
	бездефектный	моно - вакансии	би -вакансии	три - вакансии	гекса- вакансии
литизация	+22%	+3.8%	+12.3%	+8.4%	+4.75%
делитизация	+17%	+2.2%	+11.9%	+8.14%	+3.4%
Направление процесса	Подложка Al(111) тип дефектов				
	бездефектный	моно - вакансии	би -вакансии	три - вакансии	гекса- вакансии
литизация	-23.8%	-8.5%	-28.9%	-28.3%	-32.2%
делитизация	-31.4%	-19.7%	-15.2%	-31.1%	-34.5%
Направление процесса	Подложка Cu(111) тип дефектов				
	бездефектный	моно - вакансии	би -вакансии	три - вакансии	гекса- вакансии
литизация	+4.2%	-13.4%	-19.1%	-14.6%	-13.63%
делитизация	+8.82%	-1.96%	+2.4%	+2.3%	разрушение
Направление процесса	Подложка Ni(111) тип дефектов				
	бездефектный	моно - вакансии	би -вакансии	три - вакансии	гекса- вакансии
литизация	-21.8%	-10.3%	-2.8%	-7.3%	-24.7%
делитизация	-5.8%	+2.34%	+2.28%	-21.6%	-10.4%

Отрицательное изменение объема говорит о сильном взаимодействии силицена с металлической подложкой в процессах литизации/делитизации. Во всех случаях присутствия серебряной подложки изменение объема оказывается положительным. Однако, учитывая более высокую заполняемость канала литием на Ni(111) подложке с моно- и бивакансиями, можно рекомендовать именно этот материал для изготовления анода.

Структура силицевого канала была представлена также функцией радиального распределения $g_{Si-Li}(r)$. Однако построение такой функции, а, следовательно, и выполняемый с ее помощью анализ оказывается не корректными, поскольку рассматриваемые двумерные системы не имеют глобальной сферической симметрии.

Более корректный анализ детальной структуры упаковок Li в силицевых каналах был выполнен с применением метода статистической геометрии. На рисунке 7 представлены угловые распределения ближайших геометрических

соседей (θ – распределения), полученные с помощью построения многогранников Вороного (МВ), когда стенки силиценовых каналов содержат моно- и би- вакансии. При таком анализе рассматривается угол θ , вершина которого совпадает с центром МВ, а стороны проходят через центры двух Li атомов, составляющих ближайшее окружение рассматриваемого атома Li.

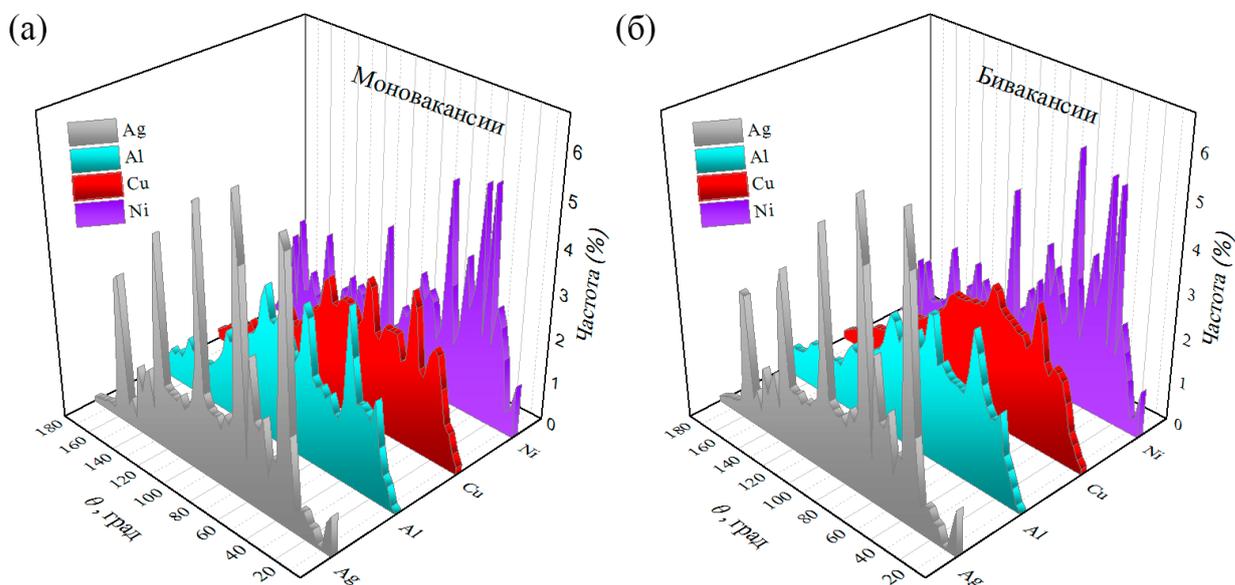
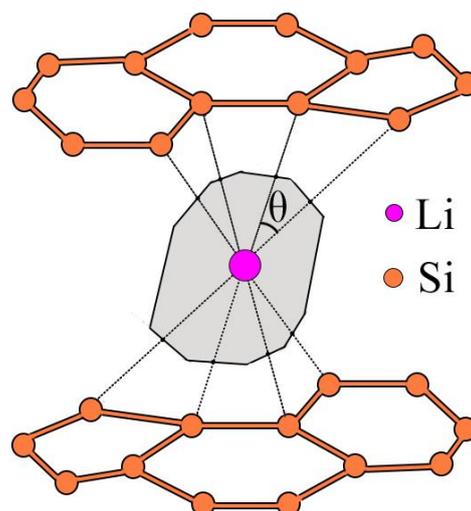


Рисунок 7 – Угловые распределения ближайших геометрических соседей в упаковках лития в силиценовых каналах, находящихся на Ag, Al, Cu и Ni подложках. Стенки каналов содержат (а) моновакансии и (б) бивакансии.

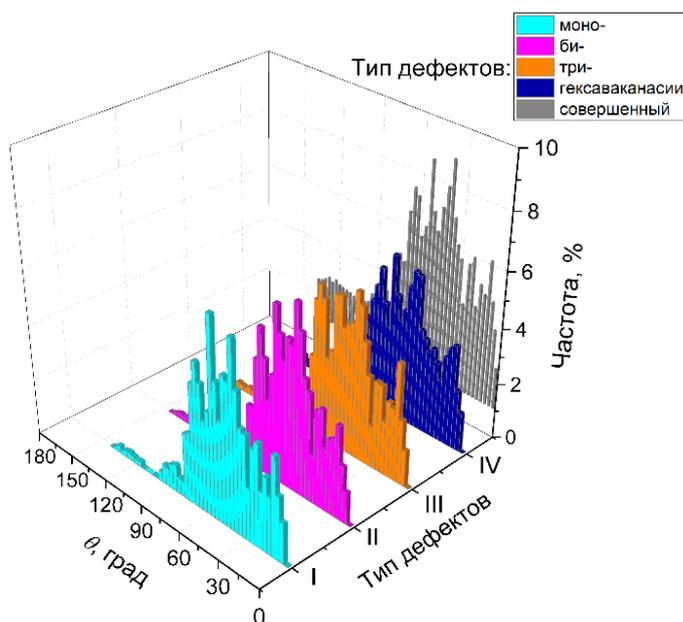
Наличие узких, высоких пиков при углах кратных 30° говорит о степени кристалличности упаковок лития, то есть, чем больше разрешены такие пики, тем ближе упаковка к кристаллической. В обоих случаях наибольшая упорядоченность локальной структуры упаковок атомов лития, достигаемая путем «прилипания» этих атомов к силиценовым листам, создается при размещении канала на серебряной подложке, наименьшая – на медной.

Для исследования структуры стенок канала мы модифицировали обычный метод статистической геометрии, переведя его в «зондирующий» метод. Суть нового метода заключается в построении единичного многогранника Вороного вокруг иона Li^+ , движущегося по силиценовому каналу. Такой многогранник строился через равные промежутки времени (каждый $100000\Delta t$), ближайшими соседями для иона были исключительно атомы кремния, образующие канал. На рисунке 8 схематично представлено такое построение.



Рисунке 8 – Пример построения единичного многогранника для движущегося в электрическом поле иона Li^+ в произвольный момент времени.

На рисунке 9 приведены θ -распределения, полученные для единичного иона, перемещающегося в силициновом канале. Основной особенностью таких распределений является их ограниченная протяженность ($159^\circ > \theta > 0^\circ$). Вид распределения характерен для систем на металлических подложках, и обусловлен высокой адгезией Li к материалу подложки, т. е. «зонд» (ион Li^+) всегда находился вблизи одной из стенок силицинового канала. Для примера, аналогичное построение для графитовой подложки простирается до значения $\theta = 180^\circ$, т.к. ион может находиться вблизи медиальной (по высоте) плоскости канала, т.е. в середине пространства между листами силицена, а адгезия Li-C ниже, чем Li-Me [18].



Рисунке 9 – Угловые распределения ближайших геометрических соседей для силицинового канала, стенки которого содержат дефекты: I – моно-, II – би-, III – три- и IV – гекса-вакансии; на заднюю координатную плоскость спроектировано соответствующее распределение для канала из совершенного силицена.

В пятой главе обсуждается разработанный метод, для анализа локальных напряжений, возникающих в листах силицена при его взаимодействии как с материалом подложки, так и с Li, присутствующим в канале.

Компоненты тензора напряжений рассчитывались следующим образом:

$$\sigma_{u\alpha}(l) = \left\langle \sum_i^k \frac{1}{\Omega} (m v_u^i v_\alpha^i) \right\rangle + \frac{1}{S_l} \left\langle \sum_i^k \sum_{j \neq i}^{(u_i \leq u, u_j \geq u)} (f_{ij}^\alpha) \right\rangle. \quad (4)$$

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) отражены как в нижнем, так и верхнем индексе суммы; вектор силы, возникающей 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.

Была установлена динамическая картина создания распределения напряжений по длине канала путем их определения в различные моменты процесса литизации. Наиболее значимыми напряжениями, появляющимися в листах силицена при литизации, оказываются нормальные напряжения σ_{zz} . Было установлено, что напряжения σ_{zz} не накапливаются в силиcene и, главным образом, зависят от материала подложки, а не от продолжительности процесса литизации.

На рисунке 10 приведены σ_{zz} – распределения, полученные с использованием различных металлических подложек, в случае бездефектного силицена и при наличии в стенках силиценового канала моно- и би-вакансий. Данная характеристика оказывается крайне чувствительной к наличию дефектов в силиценовом канале, а также к материалу подложки. Наиболее значительные напряжения появляются, когда используется медная подложка, а наименьшие – в случае алюминиевой. Причем, при наличии дефектов характерным становится формирование череды пиков, что говорит в пользу более равномерного распределения нагрузки на материал. Однако, следует отметить, что ни в одном случае не превышает предел прочности материала ~ 12.5 ГПа [18].

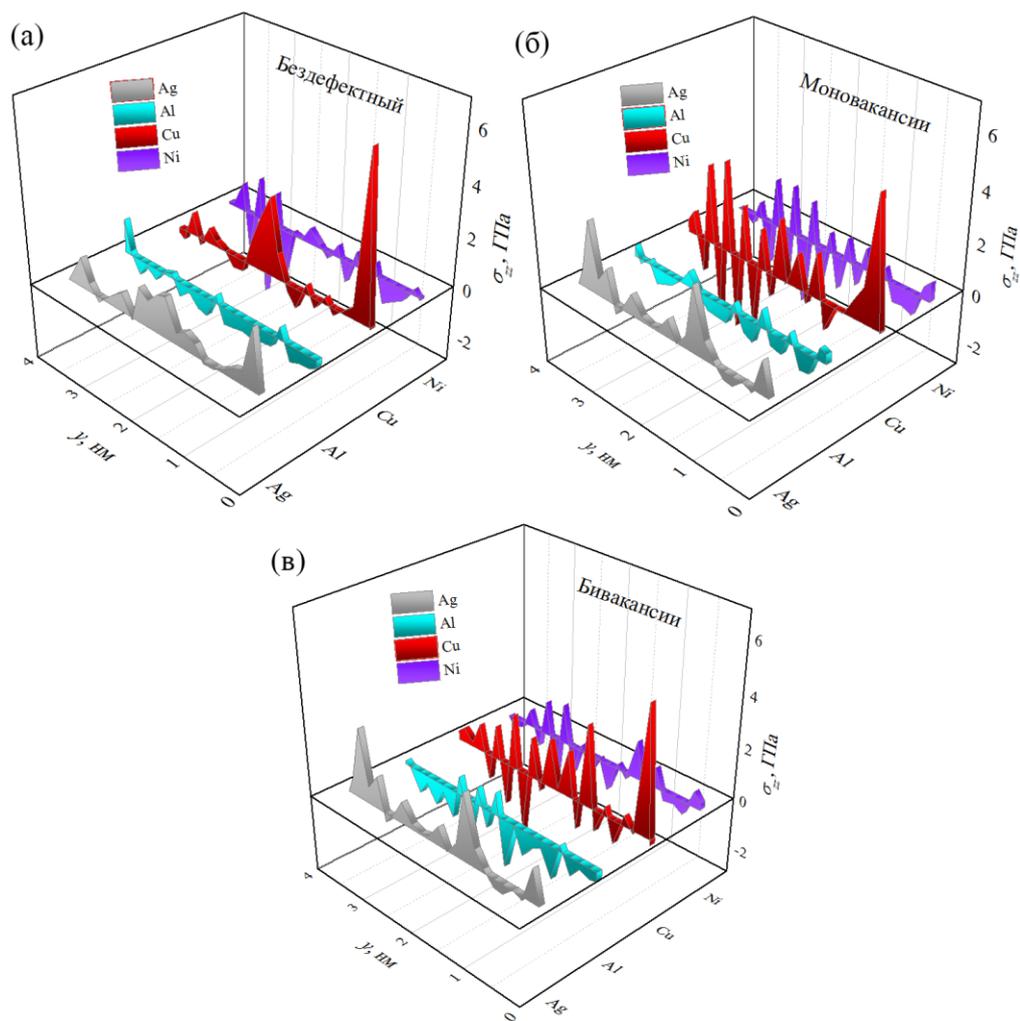


Рисунок 10 – Распределение средних σ_{zz} напряжений в листах силицена вдоль направления oy («кресло») при литизации силицевого канала, находящегося на различных металлических подложках. Элементарные площадки вытянуты вдоль оси ox ; (а) бездефектный силицен, (б) силицен с моновакансиями, (в) силицен с бивакансиями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам, полученным в ходе выполнения работы, были сделаны следующие наиболее важные 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 би-вакансии, соответственно;
2. На медной подложке при включении в силицен моно- и три-вакансий достигается наибольшее значение коэффициента диффузии лития ($4 \cdot 10^{-4}$ см²/с и $9 \cdot 10^{-4}$ см²/с, соответственно), а для системы «бездефектный силицен/ алюминиевая подложка» получено минимальное значение D_{Li} ($2 \cdot 10^{-7}$ см²/с). Высокое значение D_{Li} создает условия для увеличения скорости зарядки ЛИА.
3. Подложка оказывает значительное влияние на стабильность дефектов в функционирующем силицевом аноде. Практически во всех рассмотренных

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 силиcene 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 исполнением анода является двухслойный силицен, размещенный на дефектной серебряной подложке.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zaminpayma, E. Band gap engineering in silicene: A theoretical study of density functional tight-binding theory / E. Zaminpayma, P. Nayebi // *Physica E.* – 2016. – V. 84. – P. 555-563.
2. Osborn, T.H. Ab initio simulations of silicene hydrogenation / T.H. Osborn, A.A. Farajian, O.V. Pupyshva, R.S. Aga, L. Lew Yan Voon // *Chem. Phys. Lett.* – 2011. – V. 511. – P. 101-105.
3. Houssa, M. An electric field tunable energy band gap at silicene/ZnS interfaces / M. Houssa, B. van den Broek, E. Scalise, G. Pourtois, V.V. Afanas'ev, A. Stesmans // *PCCP.* – 2013. – V. 15. – P. 3702.
4. Liu, C.-C. Quantum spin Hall effect in silicene and two-dimensional germanen / C.-C. Liu, W. Feng, Y. Yao // *Phys. Rev. Lett.* – 2011. – V. 107. – P. 076802.
5. Vali, M. Investigating the mechanical properties of graphene and silicene and the fracture behavior of pristine and hydrogen functionalized silicene / M. Vali, S. Safa, D. Diadeban // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* – 2018. – V. 29. – P. 20522-20529.
6. Le Lay, G. Physics and chemistry of silicene nano-ribbons / G. Le Lay, B. Aufray, C. Leandri, H. Oughaddou, J.P. Bibérian, P. De Padova, M.E. Davila, B. Ealet, A. Kara // *Appl. Surf. Sci.* – 2009. – V. 256. – P. 524-533.
7. Lalmi, B. Epitaxial growth of a silicene sheet / B. Lalmi, H. Oughaddou, H. Enriquez, A. Kara, S. Vizzini, B. Ealet, B. Aufray // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – V. 97. – P. 223109.
8. 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. – No. 2. – P. 685-690.

9. 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.
10. Wang, X. Strain enhanced lithium adsorption and diffusion on silicene / X. Wang, Y. Luo, T. Yan, W. Cao, M. Zhang // *PCCP.* – 2017. – V. 19. – P. 6563.
11. Mortazavi, B. Application of silicene, germanene and stanene for Na or Li ion storage: A theoretical investigation / B. Mortazavi, A. Dianat, G. Cuniberti, T. Rabczuk // *Electrochem. Acta.* – 2016. – V. 213. – P. 865-870.
12. Xu, S. Adsorption of Li on single-layer silicene for anodes of Li-ion batteries / S. Xu, X. Fan, J. Liu, D.J. Singh, Q. Jiang, W. Zheng // *PCCP.* – 2018. – V. 20. – P. 8887.
13. 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.
14. 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.
15. Sgro, M. J. Synthesis, structural, characterization and thermal properties of copper and silver silyl complexes / M. J. Sgro, W. E. Piers, P. E. Romero // *Dalton Trans.* – 2015. – V. 44. – P. 3817-3828.
16. 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.
17. Zong, Z. Direct measurement of graphene adhesion on silicon surface by intercalation by nanoparticle / Z. Zong, C.-L. Chen, M.R. Dokmeci, K.-T. Wan // *J. Appl. Phys.* – 2010. – V. 107. – P. 026104.
18. Roman, R. E. Mechanical properties of silicone / R. E. Roman, S. W. Cranford // *Comp. Mater. Sci.* – 2014. – V. 82. – P. 50-55.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В РАБОТАХ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК и Аттестационным советом УрФУ:

1. Galashev, A.Y. Nanoscale simulation of the lithium ion interaction with defective silicene / A.Y. Galashev, **К.А. Иваничкина (Абрамова)** // *Phys. Lett. A.* – 2017. – V.381. – N. 36. – P. 3079-3083; 0.313 п.л. / 0.156 п.л. (WoS, Scopus)
2. Галашев, А.Е. Структура и устойчивость дефектного силицена на подложках Ag(001) и Ag(111). Компьютерный эксперимент. / А.Е. Галашев, О.Р. Рахманова, **К.А. Иваничкина (Абрамова)**, А.С. Воробьев // *ФТТ.* – 2017. – Т.59. – № 6. – С. 1218-1227; 0.625 п.л. / 0.156 п.л.

Galashev, A.E. Structure and stability of defective silicene on Ag(001) and Ag(111) substrates: a computer experiment / A.E. Galashev, **К.А. Иваничкина (Абрамова)**, A.S. Vorob'ev, O.R. Rakhmanova // Phys. Solid State. – 2017. – V. 59. – N. 6. – P. 1242-1252. (WoS, Scopus)

3. Galashev, A.Y. Computer study of atomic mechanisms of intercalation/deintercalation of Li ions in a silicene anode on an Ag (111) substrate / A.Y. Galashev, **К.А. Иваничкина (Абрамова)** // J. Electrochem. Soc. – 2018. – V. 165. – N.9. – P. A1788-A1796; 0.563 п.л. / 0.282 п.л. (WoS, Scopus)

4. Galashev, A.Y. Physical aspects of the lithium ion interaction with the imperfect silicene located on a silver substrate / A.Y. Galashev, O.R. Rakhmanova, **К.А. Иваничкина (Абрамова)**, Yu. P. Zaikov // Letters on Materials. – 2018. – V. 8. – N. 4. – P. 463-467; 0.313 п.л. / 0.0939 п.л. (WoS, Scopus)

5. Galashev, A.Y. Computer test of a new silicene anode for lithium-ion battery / A.Y. Galashev, **К.А. Иваничкина (Абрамова)** // ChemElectroChem. – 2019. – V. 6. – N. 5. – P. 1525-1535; 0.688 п.л. / 0.344 п.л. (WoS, Scopus)

6. Galashev, A.Y. Computational investigation of a promising Si-Cu anode material / A.Y. Galashev, **К.А. Иваничкина (Абрамова)** // PCCP. – 2019. – V. 21. – N. 23. – P. 12310-12320; 0.688 п.л. / 0.344 п.л. (WoS, Scopus)

7. Галашев, А.Е. Компьютерное изучение процессов литиевой интеркаляции и деинтеркаляции в силиценовом канале / А.Е. Галашев, **К.А. Иваничкина (Абрамова)** // ЖФХ. – 2019. – Т. 93. – № 4. – С. 601-606; 0.375 п.л. / 0.188 п.л.

Galashev, A.E. Computer modeling of lithium intercalation and deintercalation in a silicene channel / A.E. Galashev, **К.А. Иваничкина (Абрамова)** // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2019. – V. 93. – N. 4. – P. 765-769 (Scopus, WoS)

8. Галашев, А.Е. Компьютерное исследование применимости силицена в электрохимических устройствах / А.Е. Галашев, **К.А. Иваничкина (Абрамова)** // ЖСХ. – 2020. – Т. 61. – № 4. – С. 691-700; 0.625 п.л. / 0.313 п.л.

Galashev, A.E. Computer study of silicene applicability in electrochemical devices / A.E. Galashev, **К.А. Иваничкина (Абрамова)** // J. Str. Chem. – 2020. – V. 61. – N. 4. – P. 659-667; (WoS, Scopus)

9. Galashev, A.Y. Silicene anodes for lithium-ion batteries on metal substrates / A.Y. Galashev, **К.А. Иваничкина (Абрамова)** // J. Electrochem. Soc. – 2020. – V. 167. – N. 5. – P. 050510 (1-10); 0.625 п.л. / 0.313 п.л. (Scopus, WoS)

10. Галашев, А.Е. Компьютерное исследование структуры силиценового канала с помощью транспорта иона Li^+ в нем / А.Е. Галашев, **К.А. Иваничкина (Абрамова)** // ЖФХ. – 2021. – Т.95. – № 4. – С. 562-567; 0.375 п.л. / 0.188 п.л.

Galashev, A.E. Computer study of silicene channel structure based on the transport of Li^+ / A.E. Galashev, **К.А. Иваничкина (Абрамова)** // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2021. – V. 95. – N.4. – P.724-729. (Scopus, WoS)

Другие публикации:

11. **Иваничкина (Абрамова), К.А.** Интеркаляция/деинтеркаляция ионов Li в системы: свободностоящий двухслойный силицен, силицен на Ag(111) подложке / **К.А. Иваничкина (Абрамова), А.Е. Галашев** // Первая международная конференция по интеллектоёмким технологиям в энергетике – Екатеринбург, Россия. – 2017. – С. 288-291.
12. **Иваничкина (Абрамова), К.А.** Молекулярно-динамическое исследование неравновесных процессов интеркаляции/деинтеркаляции Li в двухслойный силицен / **К.А. Иваничкина(Абрамова), А.Е. Галашев** // Метастабильные состояния и флуктуационные явления, энергетике – Екатеринбург, Россия. – 2017. – С. 23.
13. **Ivanichkina (Abramova), К.А.** Computer design and testing of a silicene anode for a lithium-ion battery / **К.А. Ivanichkina (Abramova), А.У. Galashev** // Фундаментальные основы механохимических технологий – Новосибирск, Россия. – 2018. – С. 95.
14. Rakhmanova, O.R. Computational test of silicene on the copper substrate for its use as anode material of lithium-ion batteries / O.R. Rakhmanova, А.У. Galashev, **К.А. Ivanichkina (Abramova)** // Book of Abstracts of the 16th IUPAC High Temperature Materials Chemistry Conference (НТМС-ХVI) – Екатеринбург, Россия. – 2018. – С. 307.
15. **Ivanichkina (Abramova), К.А.** Molecular dynamics study of the silicene on Cu(111) and Al(111) substrates suitability as anode material for lithium-ion batteries / **К.А. Ivanichkina (Abramova), А.У. Galashev** // XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry – Санкт-Петербург, Россия. – 2019. – С. 370.
16. Галашев, А.Е. Компьютерное исследование применимости силицена в электрохимических устройствах / А.Е. Галашев, **К.А. Иваничкина (Абрамова)** // Третья российская конференция ГРАФЕН молекула и 2D кристалл, Программа и сборник тезисов докладов – г. Новосибирск, Россия. – 2019. – С. 86. (приглашенный).