

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КРИВОРІЗЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

ПРИХОЖА ЮЛІЯ ОЛЕКСАНДРІВНА

УДК 538.9

ДИСЕРТАЦІЯ
«ПЛІВКИ ДИХАЛЬКОГЕНІДІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ ДЛЯ АНОДІВ
НАТРІЙ- ТА ЛІТІЙ-ІОННИХ БАТАРЕЙ»

104 Фізика та астрономія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Прихожа Ю.О.

Науковий керівник–Балабай Руслана Михайлівна,
доктор фізико-математичних наук, професор

АНОТАЦІЯ

Прихожа Ю. О. Плівки дихалькогенідів перехідних металів для анодів натрій- та літій-іонних батарей. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 Фізика та астрономія (Фізика конденсованого стану). – Криворізький державний педагогічний університет, Кривий Ріг, 2021.

Дисертацію присвячено вивченню плівок дихалькогенідів перехідних металів для анодів натрій- та літій-іонних батарей. Дослідження виконано методами функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів.

Зберігання енергії є найважливішою складовою у розвитку стійких енергетичних ресурсів, інформаційних технологій, електричних транспортних засобів, а також побутової електроніки. Існує багато різних технологій зберігання енергії для різних систем. Літій-іонні батареї – пристрої для перетворення та зберігання електричної енергії – використовуються найчастіше та інтенсивно досліджуються для широкого спектру застосувань. Наділені привабливими властивостями, такими як висока густина енергії, довгий термін експлуатації, невеликий розмір і мала вага, літій-іонні батареї були визнані найбільш ймовірним засобом, який використовуватиметься для зберігання електроенергії в майбутньому. Для задоволення потреб у недорогих матеріалах для зберігання енергії, багато дослідників виявляють інтерес також до натрій-іонних батарей. Подібність механізмів накопичення енергії між літій- та натрій-іонними батареями дала змогу відносно швидкого їх розвитку.

Анод відіграє вирішальну роль, оскільки саме його характеристики безпосередньо впливають на електрохімічні показники батарей. Однак,

анодні матеріали для літій-іонних батарей на основі графіту та кремнію не підходять для системи натрій-іонних батарей. Графіт забезпечує низьку ємність системи через невідповідність величини графітового прошарку радіусу іонам натрію. Що стосується кремнію, то зберігання іонів натрію досягається лише в аморфному кремнію. Ключовим фактором є розробка високоефективних електродних матеріалів для натрій-іонних батарей та оптимізація архітектури матеріалу анодів літій-іонних батарей. Таким чином, проблема дослідження матеріалів для анодів натрій- та літій-іонних батарей є актуальною та має суттєве значення для досягнення їх високих характеристик. Так, плівки дихалькогенідів перехідних металів можуть використовуватися в якості матеріалу аноду для натрій- та літій-іонних акумуляторів.

Зафіксовано оптимальну наповненість прошарку плівкового анодного матеріалу на основі SnS_2 атомами Na та Li, що складала 75%, коли рух атомів металів супроводжувався найменшими енергетичними затратами. Встановлено, що в анод на основі матеріалу SnS_2 більш доцільно інтеркалювати атоми Na, а не Li, адже повна енергія системи при інтеркаляції атомів Na в прошарку SnS_2 менша, ніж при інтеркаляції атомів Li.

Встановлено особливості перерозподілу заряду на атомах Se плівок TaSe_2 з молекулами полімерних електролітів LiClO_4 або (та) PEO як матеріалу аноду, що контролюють рух іонів літію та модифікації потенціальних бар'єрів для руху; виявлено, що аноди на основі плівок TaSe_2 з молекулами полімерного електроліту PEO, TaSe_2 з молекулами полімерних електролітів $\text{LiClO}_4/\text{PEO}$ має найменшу енергозатратність системи при доданні інтеркальованими атомами Li енергетичних бар'єрів у порівнянні із аноду, виконаного на основі плівок TaSe_2 без додавання полімерного електроліту.

Ключові слова: плівки дихалькогенідів перехідних металів, анод літій-іонних батарей, анод натрій-іонних батарей, атоми Li, атоми Na, електронні властивості, функціонал електронної густини, псевдопотенціал із перших принципів.

ABSTRACT

Prykhozha Yu. O. Dichalcogenide Transient Metal Films for Anodes of Sodium- and Lithium-Ion Batteries. – Qualifying scientific work on the manuscript.

Thesis for philosophy doctor's degree by specialty 104 Physics and astronomy (Condensed matter physics) – Kryvyi Rih State Pedagogical University, Kryvyi Rih, 2021.

The dissertation is devoted to the study of dichalcogenide transition metal films for anodes of sodium- and lithium-ion batteries. Methods of density functional theory and pseudopotential from the first principles have been used.

Energy storage is a critical component in the development of sustainable energy resources, information technology, electric vehicles, and consumer electronics. There are many different energy storage technologies for different systems. Lithium-ion batteries - devices for converting and storing electricity - are used most often and are intensively studied for a wide range of applications. Endowed with attractive properties such as high energy density, long service life, small size and light weight, lithium-ion batteries have been identified as the most likely means to be used to store electricity in the future. To meet the demand for low-cost energy storage materials, many researchers are also interested in sodium ion batteries. The similarity of energy storage mechanisms between lithium and sodium ion batteries allowed their relatively rapid development. The anode plays a crucial role in batteries because its characteristics directly affect its electrochemical performance. However, anode materials for graphite and silicon lithium-ion batteries are not suitable for the sodium-ion battery system. Graphite provides low system capacity due to the mismatch of the size of the graphite layer of radius to sodium ions. As for silicon, the storage of sodium ions is achieved only in

amorphous silicon. A key factor is the development of high-performance electrode materials for sodium ion batteries and the optimization of the architecture of the material of the anodes of lithium-ion batteries. Thus, the problem of studying materials for anodes of sodium and lithium-ion batteries is relevant and is essential to achieve their high performance. Thus, transition metal dichalcogenide films can be used as an anode material for sodium and lithium-ion batteries.

The optimal filling of the SnS_2 - based film anode material with Na and Li atoms was recorded, which was 75% when the movement of metal atoms was accompanied by the lowest energy costs. It is established that it is more expedient to intercalate Na atoms than Li at the anode on the basis of SnS_2 material, because the total energy of the system during intercalation of Na atoms in the SnS_2 layer is less than during intercalation of Li atoms. Peculiarities of charge redistribution on Se atoms of TaSe_2 films with molecules of polymer electrolytes LiClO_4 or (and) PEO as an anode material controlling the motion of lithium ions and modification of potential barriers to motion have been established; found that anodes based on TaSe_2 films with molecules of polymer electrolyte PEO, TaSe_2 with molecules of polymer electrolytes $\text{LiClO}_4/\text{PEO}$ has the lowest energy consumption of the system when overcoming energy barriers with intercalated Li atoms compared to the anode made of TaSe_2 films without adding poly.

Keywords: dichalcogenide transition metal films, anode lithium-ion batteries, anode sodium-ion batteries, Li atoms, Na atoms, electronic properties, electron density functional, pseudopotential from the first principles.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

В яких опубліковано основні наукові результати:

1. Balabai R. Electronic, Dielectric, and Optical Properties of Photonic Crystals Composed of TiO_2 Nanoparticles 3D Arrays: the First Principles Calculations / R. Balabai, D. Kravtsova, P. Merzlykin, Yu. Prihozhaya // *Journal Nanophotonics*. – 2018. Vol.12(3). P. 036003. (Scopus)

2. Балабай Р. М. Детектування концентрації атомів Na шаруватими халькогенідами олова: розрахунки із перших принципів / Р. М. Балабай, Ю. О Прихожа, О. Х. Тадеуш // *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*. – 2019. – Т.16, № 1. – С. 50-58. (Фаховий)

3. Балабай Р. М. Інтеркаляція та акумуляція атомів Na в плівках SnS_2 : розрахунки із перших принципів / Р. М. Балабай, Ю. О. Прихожа // *Журнал фізичних досліджень*. – 2019. – Т.23, №3. С. 3703-1–3703-9. (Web of science, Scopus)

4. Balabai R. M. Intercalation of Li Atoms in a SnS_2 Anode of Battery: ab initio Calculation / R. M. Balabai, Yu. O. Prikhozha // *Physics and Chemistry of Solid State*. – 2019. – V.20, №2. P. 120-126. (Web of science)

Які засвідчують апробацію матеріалів:

1. Балабай Р. Електронні властивості фотонних кристалів, створених із масивів TiO_2 -наносфер або нанотрубок: розрахунки із перших принципів / Р. Балабай, Д. Кравцова, П. Мерзликін, Ю. Прихожа // *Тези доповідей на II Всеукраїнській науково-практичній конференції «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем»*, Дніпро, 22-24 листопада 2017 р. – Кременчук: ПП Щербатих О. В., 2017. – С.233-234.

2. Балабай Р. Детектування концентрації атомів шаруватими халькогенідами олова: розрахунки із перших принципів / Р. Балабай, Ю. Прихожа, О. Тадеуш // *Тези VIII Міжнародної науково-технічної конференції «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології»* (з

виставкою розробок та промислових зразків сенсорів), Одеса, 28 травня – 1 червня 2018. – С.146.

3. Балабай Р. Інтрекаляція та акумуляція атомів Na в плівках SnS₂: розрахунки із перших принципів / Р. Балабай, Ю. Прихожа // *Тези VIII Української наукової конференції з фізики напівпровідників*, Ужгород, 2 – 4 жовтня, 2018. – С.129.

4. Balabai R. Intercalation of Li Atoms in a SnS₂ Anode of Battery: ab initio Calculation / R. Balabai, Yu. Prikhozha // *Abstract Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems XVII Freik International Conference*, Yaremche, May 20-25, 2019. – P.92.

5. Balabai R. The Comparison of Intercalation of Na and Li Atoms in a SnS₂ Anode of Battery: ab initio Calculation / R. Balabai, Yu. Prikhozha // *Abstract 7th International Conference Nanotechnologies and Nanomaterials*, Lviv, August 27-30, 2019. – P.148.

6. Балабай Р. Порівняння інтрекаляції атомів Na та Li в аноді акумулятора, виконаного із SnS₂: розрахунки із перших принципів / Р. Балабай, І. Олійник, Ю. Прихожа // *Тези IV Всеукраїнської науково-практичної конференції «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем»*, Дніпро, 27-29 листопада, 2019. – С.240-241.

7. Yu. Prikhozha Li Atoms Intercalation in the Crystals of 2H-TaSe₂ Gated by a Polymer Electrolyte LiClO₄/PEO: First Principles Calculation / Yu. Prikhozha, R. Balabai // *Тези V Всеукраїнської науково-практичної конференції «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем»*, Дніпро, 25-27 листопада, 2020. – С.167-168.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ	2
ABSTRACT	5
СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ.....	7
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	11
ВСТУП	12
РОЗДІЛ 1. МАТЕРІАЛИ ЕЛЕКТРОДІВ ІОННИХ БАТАРЕЙ.....	17
1.1. Фізичні механізми роботи твердотільних іонних батарей	17
1.2. Матеріали для електродів іонних батарей.....	22
1.3. Дихалькогеніди перехідних металів у якості матеріалів для анодів натрій- та літій-іонних батарей.....	23
1.3.1. Дисульфід олова.....	25
1.3.2. Диселенід танталу	27
1.4. Дихалькогеніди перехідних металів з твердим полімерним електролітом як матеріали для анодів іонних батарей.....	29
Висновки до розділу 1	32
РОЗДІЛ 2. ОЦІНКА ВЛАСТИВОСТЕЙ ОСНОВНОГО СТАНУ ПЛІВКОВИХ СТРУКТУР З ЕЛЕКТРОННОЇ ГУСТИНИ.....	33
2.1. Теоретичні положення розрахунку електронно-структурних характеристик багаточастинкових систем.....	33
2.2. Застосування теорії функціоналу електронної густини для дослідження матеріалів	38
2.3. Опис структури програмного коду	56
2.4. Дослідження достовірності результатів, отриманих за допомогою програмного коду	63
Висновки до розділу 2	67
РОЗДІЛ 3. ПЛІВКИ ДИХАЛЬКОГЕНІДІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ ДЛЯ АНОДІВ НАТРІЙ- ТА ЛІТІЙ-ІОННИХ БАТАРЕЙ	68
3.1. Інтеркаляція атомів Li у плівки SnS ₂ як анодів іонних батарей.....	68
3.2. Інтеркаляція атомів Na у плівки SnS ₂ як анодів іонних батреї	79

3.3. Контроль ступеня наповненості шаруватих анодів на основі SnS ₂ атомами Na.....	89
3.4. Порівняння інтеркаляції атомів Na та Li в аноді акумулятора, виконаного із SnS ₂	95
3.5. Інтеркаляція атомів Li в плівковий анод на основі 2H-TaSe ₂ з полімерним електролітом LiClO ₄ /PEO.....	97
3.6. Порівняльний аналіз власних та літературних даних щодо енергетичних бар'єрів руху атомів Li та Na в аноді батарей.....	121
Висновки до розділу 3	123
ВИСНОВКИ.....	125
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	128
ДОДАТКИ.....	138
<i>Додаток А</i>	138

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

- БХШ – Бечелет, Хеменн, Шльотер
МД – молекулярна динаміка
НМ – наноматеріали
НЧ – наночастинки
ФЕГ – функціонал електронної густини
2D – двовимірний
ПП – псевдо потенціал
НС – наноструктура
ДПМ – дихалькогеніди перехідних металів
ЛІБ – літій-іонна батарея
НІБ – натрій-іонна батарея
РЕО – поліетиленоксид (polyethyleneoxide)

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. Зберігання енергії є найважливішою складовою у розвитку стійких енергетичних ресурсів, інформаційних технологій, електричних транспортних засобів, а також побутової електроніки. Існує багато різних технологій зберігання енергії для різних систем [1-5]. Літій-іонні батареї (ЛІБ) - пристрої для перетворення та зберігання електричної енергії - використовуються найчастіше та інтенсивно досліджуються для широкого спектру застосувань. Наділені привабливими властивостями, такими як висока густина енергії, довгий термін експлуатації, невеликий розмір і мала вага, ЛІБ були визнані найбільш ймовірним засобом, який використовуватиметься для зберігання електроенергії в майбутньому. Для задоволення потреб у недорогих матеріалах для зберігання енергії, багато дослідників виявляють інтерес також до натрій-іонних батарей (НІБ). Подібність механізмів накопичення енергії між ЛІБ та НІБ дала змогу відносно швидкого розвитку НІБ [6, 7].

Анод відіграє вирішальну роль в батареях, оскільки його характеристики безпосередньо впливають на її електрохімічні показники. Однак, анодні матеріали для ЛІБ на основі графіту та кремнію не підходять для системи НІБ. Графіт забезпечує низьку ємність системи через невідповідність величини графітового прошарку радіусу іонам натрію. Що стосується кремнію, то зберігання іонів натрію досягається лише в аморфному кремнію. Ключовим фактором є розробка вискоелективних електродних матеріалів для натрій-іонних батарей та оптимізація архітектури матеріалу анодів літій-іонних батарей. Таким чином, проблема дослідження матеріалів для анодів НІБ та ЛІБ є **актуальною** та має суттєве значення для досягнення їх високих характеристик [8, 9]. Так, плівки дихалькогенідів перехідних металів можуть використовуватися в якості матеріалу аноду для натрій- та літій-іонних акумуляторів [11-13].

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є тестування нових анодних архітектур іонних акумуляторів, наділених кращими загальними характеристиками, шляхом комплексної оцінки матеріалів для анодів на основі плівок дихалькогенідів перехідних металів за допомогою комп'ютерного моделювання та квантово-хімічних обчислень.

Для досягнення мети поставлено та розв'язано такі **завдання**:

- обґрунтувати перехід дослідників від літій-іонних акумуляторів до натрій-іонних, пояснити фізичні механізми роботи твердотільних іонних батарей;

- проаналізувати теоретичні положення щодо розрахунку електронно-структурних характеристик багаточастинкових систем;

- розробити моделі анодів на основі плівок дихалькогенідів перехідних металів, придатних для натрієвих та літій-іонних акумуляторів;

- проаналізувати просторові розподіли електронної густини, енергетики досліджуваних анодних матеріалів, енергетичних бар'єрів для міграції атомів Na та Li в прошарку анода батареї на основі плівок дихалькогенідів перехідних металів;

- встановити залежність ефективності анода від заповнення його прошарків інтеркальованими атомами металу, що визначаються їх взаємодіями один з одним, а також взаємодією атомів Li або Na з поверхневим шаром анодного матеріалу.

Об'єкт дослідження – інтеркаляція атомів металу в прошарках анодного матеріалу натрій- та літій-іонних батарей.

Предмет дослідження – плівки дихалькогенідів на основі SnS_2 , TaSe_2 з полімерними електролітами LiClO_4 , PEO, $\text{LiClO}_4/\text{PEO}$ як аноди батарей з інтеркальованими у міжшаровий простір плівок атомами Na та Li.

Наукова новизна одержаних результатів. У роботі вперше:

- зафіксовано оптимальну наповненість прошарку плівкового анодного матеріалу на основі SnS_2 атомами Na та Li, що складала 75%, коли рух атомів металів супроводжувався найменшими енергетичними затратами.

Встановлено, що в анод на основі матеріалу SnS_2 більш доцільно інтеркалювати атоми Na, а не Li, адже повна енергія системи при інтеркаляції атомів Na в прошарку SnS_2 менша, ніж при інтеркаляції атомів Li.

- встановлено особливості перерозподілу заряду на атомах Se плівок TaSe_2 з молекулами полімерних електролітів LiClO_4 або (та) PEO як матеріалу аноду, що контролюють рух іонів літію та модифікації потенціальних бар'єрів для руху; виявлено, що аноди на основі плівок TaSe_2 з молекулами полімерного електроліту PEO, TaSe_2 з молекулами полімерних електролітів $\text{LiClO}_4/\text{PEO}$ має найменшу енергозатратність системи при доланні інтеркальованими атомами Li енергетичних бар'єрів у порівнянні із аноду, виконаного на основі плівок TaSe_2 без додавання полімерного електроліту.

Практичне значення одержаних результатів полягає у розробці рекомендацій при:

- виготовленні нових анодних матеріалів для натрій- та літій-іонних батарей на основі SnS_2 . Визначено, що наповненість прошарку SnS_2 атомами Na та Li у 75% є оптимальною, так як рух атомів металу супроводжувався найменшими енергетичними затратами. Встановлено, що анод на основі плівок SnS_2 вигідніше заповнювати атоми Na, адже повна енергія системи при інтеркаляції атомів Na в прошарку SnS_2 менша, ніж при інтеркаляції атомів Li;

- розробці нових анодних матеріалів для літій-іонних батарей на основі плівок TaSe_2 з молекулами полімерного електроліту PEO, TaSe_2 з молекулами полімерних електролітів $\text{LiClO}_4/\text{PEO}$. Встановлено, що такі плівкові структури мають меншу енергозатратність системи при міграції інтеркальованих у міжшаровий простір атомів Li, ніж плівки TaSe_2 та плівки TaSe_2 з молекулами полімерного електроліту LiClO_4 . Зафіксовано, що у моделі аноду акумулятора на основі плівки TaSe_2 з полімерним електролітом LiClO_4 та (або) PEO спостерігається рівномірність електричних зарядів на

атомах Se, що не може не відбитися на енергозатратності міграційних рухів атомів Li в аноді.

Достовірність представлених результатів забезпечується застосуванням перевірених і широко апробованих методів обчислення спектральних і електронних властивостей багаточастинкових систем, обґрунтованим вибором чисельних наближень і узгодженням обчислених фізичних характеристик із експериментальними і теоретичними даними інших авторів.

Особистий внесок здобувача. У дисертаційній роботі представлено результати наукових досліджень, що проведені автором за його безпосередньої участі. У роботах, що опубліковані у співавторстві, здобувачем зроблено наступні внески:

- розробка атомних моделей плівкових структур SnS_2 , TaSe_2 , TaSe_2 з молекулами полімерних електролітів $\text{LiClO}_4/\text{PEO}$;
- проведення обчислювальних експериментів, систематизація та аналіз отриманих результатів, оформлення наукових публікацій.

Апробація матеріалів дисертації. Основні положення й результати наукових досліджень, що представлені у дисертаційній роботі, доповідалися і обговорювалися 7-ми конференціях Міжнародного та Всеукраїнського рівнів: Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем (Дніпро, 22 – 24 листопада, 2017 р.), 8-ма Міжнародна науково-технічна конференція «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології» (Одеса, 28 травня – 1 червня 2018 р.), VIII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (Ужгород, 2 – 4 жовтня, 2018 р.), XVII Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок наносистем (Яремче, 20-25 травня, 2019 р.), VII Міжнародна конференція «Нанотехнології та наноматеріали» (Львів, 27-30 серпня, 2019 р.), Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем (Дніпро, 27 – 29 листопада, 2019 р.), Перспективні

напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем (Дніпро, 25 – 27 листопада, 2020 р.).

Обґрунтованість та достовірність одержаних результатів. Достовірність представлених результатів забезпечується застосуванням перевірених і широко апробованих методів обчислення спектральних і електронних властивостей багаточастинкових систем, обґрунтованим вибором чисельних наближень і узгодженням обчислених фізичних характеристик із експериментальними і теоретичними даними інших авторів.

Публікації. Основні матеріали дисертаційної роботи висвітлено в 11 наукових працях, серед яких у реферованих наукових міжнародних та вітчизняних виданнях опубліковано 4 статі, 3 з них – у виданнях, які індексуються наукометричними базами Scopus та Web of Science.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційну роботу викладено на 140 сторінках машинописного тексту, складається із вступу, 3 розділів, висновків, списку використаних джерел, 1 додатку. Обсяг основного тексту дисертації складає 112 сторінок. Робота ілюстрована 10 таблицями, 71 рисунком. Список використаних джерел містить 98 найменувань.

РОЗДІЛ 1. МАТЕРІАЛИ ЕЛЕКТРОДІВ ІОННИХ БАТАРЕЙ

1.1. Фізичні механізми роботи твердотільних іонних батарей

Батареї (акумулятори) – електрохімічні джерела живлення, в яких реалізується функція накопичення електричного заряду багаторазового використання. В акумуляторах під час зарядки електрична енергія перетворюється в хімічну і система знаходиться в рівновазі до тих пір, доки між електродами протікає навіть дуже малий струм. При підключенні контактів акумулятора до споживача електричної енергії відбувається зворотний процес: хімічна енергія перетворюється в електричну – при цьому частина її перетворюється в тепло. Сьогодні використовують акумулятори п'яти різних електрохімічних систем: нікель-кадмієві, нікель-металгідридні, свинцево-кислотні, літій-іонні, літій-полімерні [14, 15].

Літій є активним легким металом і має негативний електрохімічний потенціал. Завдяки цьому літій характеризується найбільшою теоретичною питомою електричною енергією. Вторинні джерела струму на основі літію мають високу напругу розряду і значну ємність. Практично всі джерела живлення, що мають високу питому густину, використовують літій завдяки його хімічним властивостям. Кілограм літію здатний зберігати 3860 ампер-годин. Для порівняння, показник цинку – 820, а свинцю – 260 [17].

Так, із розвитком портативної електричної техніки, саме літій-іонні акумулятори набули широкого застосування. Вони є одними із найбільш перспективних джерел живлення для пристроїв різного застосування від мобільних телефонів до електромобілів. Літій приваблює розробників тим, що акумулятори, побудовані з його використанням, мають підвищену напругу, і залежно від матеріалів електродів, вона складає величину від 1,5 до 3,6 В, що вище, ніж у будь-яких інших елементів. Основні переваги літієвих елементів:

- можливість одержання більш високої напруги;

- малий саморозряд не більше 5% на місяць;

- значна питома енергоємність на одиницю ваги, понад $100 \frac{\text{Вт} \cdot \text{год}}{\text{кг}}$ [0].

Літій-іонні батареї мають високу енергетичну густину і забезпечують приблизно 300-500 циклів заряд/розряд і мають дуже низьку швидкість саморозряду [14].

Табл.1.1.

Літієві елементи різних електрохімічних систем [14]

Характеристики	Джерело струму					
	Li/MnO ₂	Li/SO ₂	Li/SOCl ₂	Li/CF _x	Li/CuO	Li/I ₂
НРЛ, В	3,5	3,0	3,67	3,3	1,6	2,8
Робоча напруга, В	3,0	2,6 – 2,9	3,3 – 3,5	-	1,2 – 1,5	-
Кінцева напруга, В	2,0	2,2	2,2	2,0	0,9 – 1,0	2,2
Питома енергія						
Вагова, Вт/год/кг	До 250	300 – 400	До 600	250	300	-
Об'ємна, Вт/год/дм ³	500	500 – 560	До 1100	600	600	До 1000
Діапазон робочих температур, °С	-20 +55	-60 +70	-50 +70	-20 +60	-10 +70	-10 +60
			До +130			
Саморозряд, % в год	2 – 2,5	1 – 2	1,5 – 2	1 – 2	1 – 2	1

Літій-іонні джерела струму не потребують спалювання будь-якої речовини; принцип їх дії ґрунтується на реакціях поглинання та виділення (інтеркалювання та деінтеркалювання) іонів літію матеріалами, що слугують

електродами джерела струму. Одиначна комірка ЛІБ складається, на сьогоднішній день, з оксидного катода та графітового анода, в яких відповідні електродні матеріали нанесено на металеві струмопроводи, та із сепаратора, просоченого розчином солі літію, що перешкоджає короткому замиканню електродів та забезпечує перенесення іонів літію від катода до анода при зарядженні і навпаки – при розрядженні (рис.1.1.) [17].

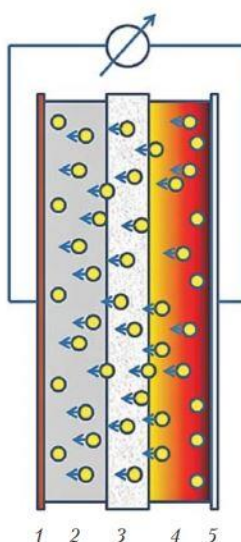
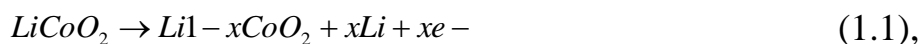


Рис.1.1. Схематичне зображення однієї комірки літій-іонного джерела струму під час розрядження: 1 – мідний струмопровід, 2 – анодний матеріал, 3 – сепаратор, просочений електролітом, 4 – катодний матеріал, 5 – алюмінієвий струмопровід. Кружечками означено іони літію, стрілки вказують напрямок їх руху [17]

Принцип роботи ЛІБ заснований на переміщенні позитивно заряджених іонів літію між позитивними й негативними електродами в процесі розрядження й зарядження батареї. Наявність негативного електрода, який приймає і віддає іони, є загальною для всіх систем, але існує широкий вибір матеріалів, придатних для реалізації позитивного електрода й здатних забезпечувати різницю потенціалів між електродами до 3 В [18].

Отже, при розрядженні ЛІБ відбувається деінтеркаляція літію з вуглецевого матеріалу (на негативному електроді) й інтеркаляція літію на позитивному електроді. При заряді акумулятора процеси проходять у

зворотному напрямку. При заряді ЛІБ відбуваються реакції на позитивних пластинах [18]:



на негативних пластинах:



Інтеркаляція літію у вуглецевих матеріалах – складний процес, кінетика якого істотно залежить від природи вуглецевого матеріалу і природи електроліту. Вуглецева матриця, яка застосовується в аноді, має впорядковану шарувату структуру таку, яку у природного або синтетичного графіту, неупорядковану аморфну або частково впорядковану. Іони літію при інтеркаляції розштовхують шари вуглецевої матриці і розташовуються між ними, утворюючи інтеркалати різноманітних структур. Питомий обсяг вуглецевих матеріалів у процесі інтеркаляції/деінтеркаляції іонів літію значно не змінюється. Крім вуглецевих матеріалів, як матриця негативного електрода, використовуються структури на основі олова, срібла та їх сплавів, сульфідів олова, фосфорити кобальту, композити вуглецю з наночастинками кремнію.

Позитивні електроди ЛІБ створюються винятково з літійованих оксидів кобальту або нікелю і з літій-марганцевих шпінелей [18].

Полімерно-літійовані акумулятори складаються з секцій, кожна з яких містить три електроди і сепаратор з полімером, який виконує функції електроліту і зв'язуючої речовини (рис.1.2). Негативний електрод розташований між двома позитивними. За допомогою термального впливу всі компоненти об'єднані у стек. Зовні джерело живлення згортають в полімерно-алюмінієву плівку. Принципово іонно-літійовані і полімерно-літійовані акумулятори не розрізняються, але останні мають одну значну перевагу.

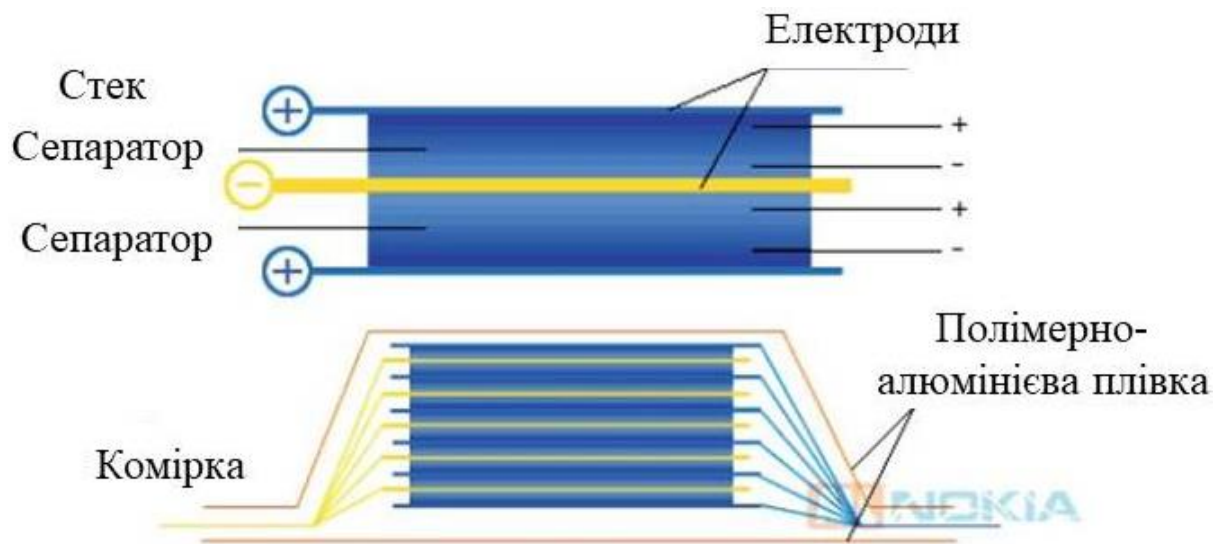


Рис.1.2. Схема внутрішньої структури літій-полімерного акумулятора [14]

В основі ідей літій-полімерного акумулятора покладено явище переходу деяких полімерів у напівпровідниковий стан при впровадженні в них іонів електроліту. Провідність полімерів при цьому зростає більш ніж на порядок. До сьогодні розроблено джерела струму з електролітами, які можна поділити на три групи:

- сухі полімерні електроліти (найчастіше на основі поліетиленоксиду (PEO), в який вводять різні солі Li);
- гель-полімерні гомогенні електроліти, які утворюються при впровадженні в полімер (або суміш полімерів) солей Li з пластифікатором-розчинником;
- неводні розчини солей Li, сорбовані в мікропристрій полімерної матриці [14].

1.2. Матеріали для електродів іонних батарей

Комерційні ЛІБ використовують LiCoO_2 , LiFePO_4 , LiMn_2O_4 , а також матеріали на основі $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ у якості катодів для акумуляторів [19], в яких іони літію завдяки малим розмірам доволі рухливі [15]. Але такі катодні матеріали володіють поганою провідністю, коротким строком роботи і спадом початкової номінальної напруги [19].

Спочатку в якості від'ємних пластин застосовували кам'яновугільний кокс, надалі став застосовуватися графіт. На сьогодні найбільш комерційно популярним анодним матеріалом виступає графіт, завдяки його відмінним характеристикам, таким як: низький робочий потенціал, низька ціна та гарний строк роботи. Він має ємність 372 мАч^{-1} . У графіті іони літію інтеркалюють між його шарами [15]. Однак, графіт дає змогу інтеркалювати лише одному іону Li з шістьма атомами карбону. Крім того, швидкість дифузії літію в графітовому матеріалі обмежена, що призводить до низької густини потужності, яка не може задовольнити постійно зростаючу необхідність у більших значеннях енергії [19, 20].

Так, плівки шаруватих халькогенідів перехідних металів групи 14 можуть стати альтернативною заміною графітовим анодам у літій-іонних батареях. Крім того, ди-халькогеніди олова можуть бути корисними у різних застосуваннях – від анодів іонних батарей і суперконденсаторів до сонячних елементів [21-23]. Оксиди олова та композити оксидів олова з вуглецевими матеріалами можуть стати альтернативними матеріалами для негативного електрода літій-іонних та натрій-іонних батарей [24].

Отже, важливими факторами, які впливають на електротехнічні характеристики акумуляторів є: питома площа поверхні, форма і структура анодного матеріалу ЛІБ. Наявність високої питомої площі поверхні у випадку вуглецевих матеріалів призводить до високої спроможності у накопиченні заряду на границі розділів електродів та електроліту [19].

1.3. Дихалькогеніди перехідних металів у якості матеріалів для анодів натрій- та літій-іонних батарей

Ефективною заміною графітових анодів можуть стати дихалькогеніди перехідних металів (ДПМ). Перш за все це пов'язано з їх унікальними кристалографічними властивостями, обумовленими двомірним характером даних сполук. Плівки дихалькогенідів перехідних металів називають навіть «графеноподібними», через їх схожі фізичні, електричні та теплові властивості. Такі матеріали механічно розшаровують від об'ємних кристалів методом скотча, хімічним відшаруванням або ультразвуком [25].

ДПМ описуються хімічною формулою MX_2 де М – атом перехідного металу IV-VI групи періодичної системи елементів (наприклад: Nb, Ta, V, Mo, W, Nb, Ta, Ti, Tc, Re, Co, Ni, V, Zr, Hf, Pt, Pd,) [26-29], а X – атом халькогеніда (Se, S Te). Кристали цих сполук мають шарувату структуру, яка представляє собою набір «сендвічів», укладених один на один у напрямку перпендикулярному шарам. Кожен із сендвічів складається з трьох шарів, середній з яких утворений атомами металу, а крайні – атомами халькогена. Такі сендвічі можуть бути легко відколеними від кристала, адже наступні один за одним шари атомів халькогену зв'язані між собою слабкими силами Ван-дер-Ваальса [30]. Моношари М-Х-М зазвичай мають товщину від 6 Å до 7 Å [31]. Така шарувата структура ДПМ дає можливість використання таких матеріалів у якості негативних електродів ЛІБ.

Дихалькогеніди перехідних металів можуть існувати у різних кристалографічних політипних станах [32]. Кожен політип являє собою унікальну послідовність укладки окремих шарів. Так, наприклад, елементарна комірка 2H-політипу формується двома сендвічами, всередині сендвіча перехідний елемент оточений шістьма атомами халькогена, взаємне розташування атомів у координаційній комірці всередині сендвіча є тригональним [30, 33-35].

На електронні властивості таких матеріалів більш впливає металевий центр, ніж халькоген, проте, кристалічна структура та розмірність дихалькогеніда перехідного металу відіграють певну роль у значеннях енергії системи [36].

Масивні ДПМ мають також цікаві електронні властивості, такі, наприклад, як перехід Мотта (перехід від металу до неметалу), що зберігається при зменшенні розмірів кристалу до плівки [37, 38]. Однак, не всі електронні властивості ДПМ зберігаються при зменшенні від 3D до 2D. Наприклад, об'ємний MoS_2 є провідником із непрямою енергетичною забороненою зоною, тоді як моношар MoS_2 є напівпровідником із прямою енергетичною забороненою зоною [39]. У моношарах MoS_2 фіксується збільшення фотолюмінесценції порівняно з його об'ємним або багатошаровим аналогом [40]. При обмеженні таких матеріалів двовимірними масштабами, породжується цілий ряд додаткових електронних явищ, таких як: надвисока густина струму та провідність, що залежать від температури [41-43]. Враховуючи такі властивості, моношари дихалькогенідів перехідних металів можуть бути використаними як матеріали для анодів натрій- та літій-іонних акумуляторів [44].

Отже, дослідження інтеркаляції атомів металів Li та Na в дихалькогеніди перехідних металів викликає значний інтерес, через його потенційне використання в якості матеріалу для анода іонних батарей.

1.3.1. Дисульфід олова

Дисульфід олова (SnS_2) є конкурентоспроможним матеріалом для анодів ЛПБ через достатню кількість у природі олова, його невелику вартість на ринку та високу теоретичну питому ємність [20].

Дихалькогеніди олова визначаються характеристиками окислення Sn і халькогеном, так в олово-сіркову серію входять сполуки SnS , Sn_2S_3 , Sn_3S_4 , Sn_4S_5 та SnS_2 . Серед них, SnS та SnS_2 походять від одиночного стану окислення Sn тоді як решта містять змішані фази SnS та SnS_2 . Дисульфід олова кристалізується в гексагональній структурі. В SnS_2 чотиривалентне олово шестикратно координоване атомами сірки. Атоми олова перебувають у центрі ідеальних октаедрів, останні зв'язані між собою спільними ребрами і формують тришарові «сендвічі» S-Sn-S, які періодично повторюються вздовж осі \vec{c} [45].

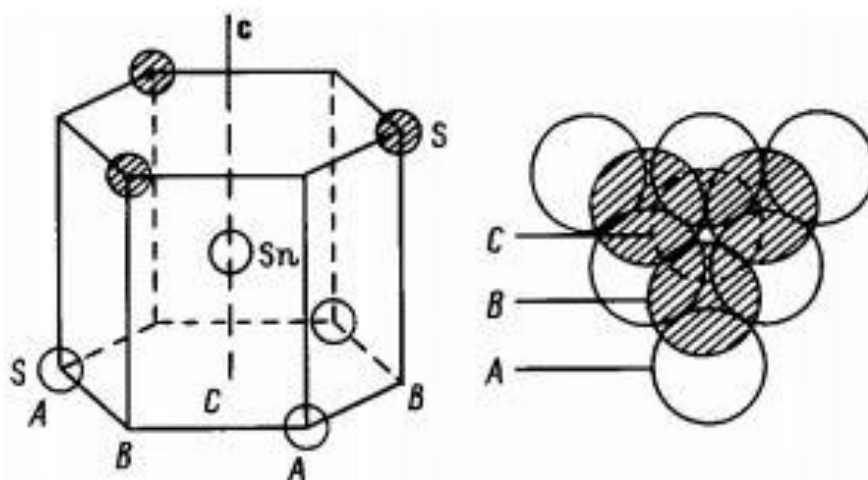


Рис.1.3.1.1. Розташування атомів в мономолекулярному шарі SnS_2 . Зліва – елементарна комірка, справа – вигляд зверху [46]

Фрагмент структури тришарового сендвіча S-Sn-S схематично показано на рис.1.3.1.1. Елементарна комірка такої структури являє собою гексагональну призму, в центрі якої знаходиться атом Sn. Кожен атом сірки належить одночасно трьом елементарним коміркам. Усі атоми структури лежать на трьох потрійних вісях симетрії, що перпендикулярні до площини

шару й проходять через бічні ребра і центр гексагональної призми: що зазвичай позначають A, B, C (для атомів металу ці вісі позначають відповідно α, β, γ). Послідовність чергування вздовж вісі \vec{c} атомних шарів у цій структурі має вигляд $(A\gamma B)$. Такий сендвіч являє собою не що інше, як плоский мономолекулярний шар з насиченими ковалентними зв'язками, що є мінімальною структурною одиницею кристалу SnS_2 у напрямку, що перпендикулярний до шарів. Кристали, що утворюються у результаті послідовного укладання таких мономолекулярних шарів уздовж вісі \vec{c} без участі валентних зав'язків, є молекулярними в одному вимірюванні, причому саме в напрямку, що визначає політіпізм [46].

1.3.2. Диселенід танталу

Найперспективнішим серед селенідів танталу є диселенід (TaSe_2) [47-49]. Диселеніду танталу притаманні такі властивості як надпровідність [48], анізотропія оптичних властивостей [51] та аномальна зміна магнітних властивостей при низьких температурах [52]. Ряд фізичних властивостей кристала TaSe_2 можна змінити шляхом зменшення товщини матеріалу. Наприклад, теплова провідність TaSe_2 зменшується із зменшенням товщини шару [53]. Особливо цікавою електричною властивістю, притаманною ряду ДПМ, включаючи TaSe_2 , є хвильова густина заряду [54].

TaSe_2 має шарувату структуру, що складається з повторюваних двовимірних сендвічів, укладених як Se-Ta-Se, які ковалентно зв'язані між собою. Кожен такий окремих моношар Se-Ta-Se зв'язан із наступним моношаром силами Ван-дер-Ваальса, що дають змогу легко відшаровувати матеріал у двовимірні моношари. Невеликі за розмірами йони або молекули можуть бути інтеркальованими у міжшаровий простір, що дає змогу використовувати такий матеріал як анод літій-іонних батарей [55-57].

Диселенід танталу існує у семи політипах: 1T- TaSe_2 , 2H- TaSe_2 , 3R- TaSe_2 , 4H(a)- TaSe_2 , 4H(b)- TaSe_2 , 4H(c)- TaSe_2 , 6R- TaSe_2 , де ціле число вказує на кількість моношарів в елементарній комірці вздовж осі \vec{c} (рис.1.3.2.1) [58, 59]. T, H, R вказує на тригональну, гексагональну, ромбоєдричну кристалічні структури з $a = 3,34 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $c = 6,33 \pm 0,06 \text{ \AA}$. Наприклад, у політипі 1T- TaSe_2 атом Ta октаедрично координується атомами Se, тоді як у фазі 2H- TaSe_2 координація тригональна призматична. В 4H(b) і 6R політипах, координація в послідовних шарах чергується між октаедричною і тригональною призматичною [60, 61]. Кожен політип має різні електричні та фізичні властивості. Наприклад, 1T- і 2H- TaSe_2 , як правило, стають надпровідниками при низьких температурах, тоді як 3R- TaSe_2 має температуру надпровідного переходу в 6-17 разів вищу, ніж 2H- TaSe_2 [62]. **Ошибка! Источник ссылки не**

найден.]. Основна різниця між трьома видами політипів полягає в координаційній геометрії перехідного металу і халькогену.

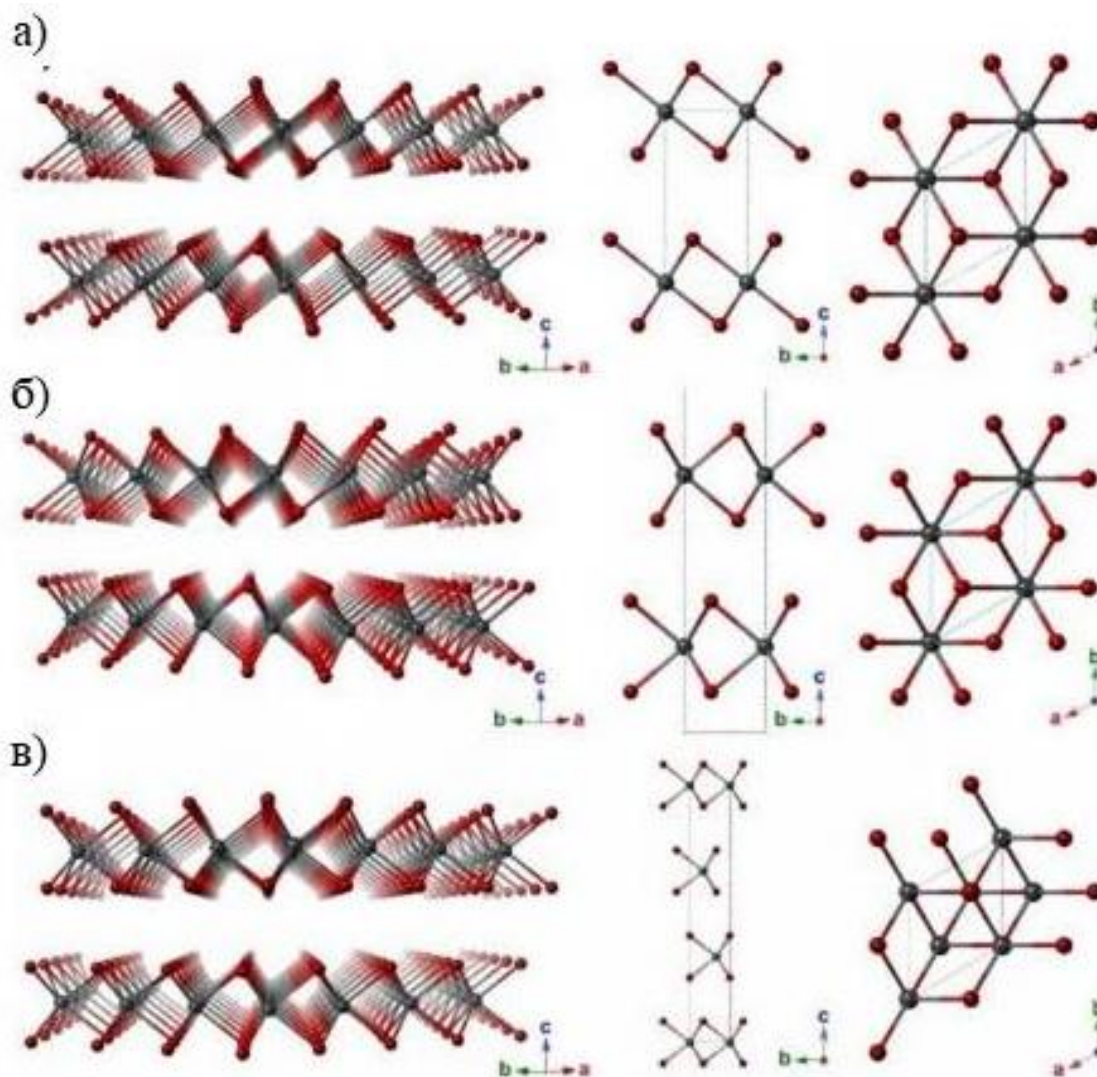


Рис.1.3.2.1. Різні види політипів TaSe₂: 1T-TaSe₂ (а), 2H-TaSe₂ (б), 3R-TaSe₂ (в), чорним кольором позначено атоми Ta, червоним – атоми Se. Шарувата структура TaSe₂ (вигляд зліва), розташування атомів TaSe₂ уздовж кристаліграфічних вісей \vec{a} та \vec{c} (вигляд посередині та справа) [62]

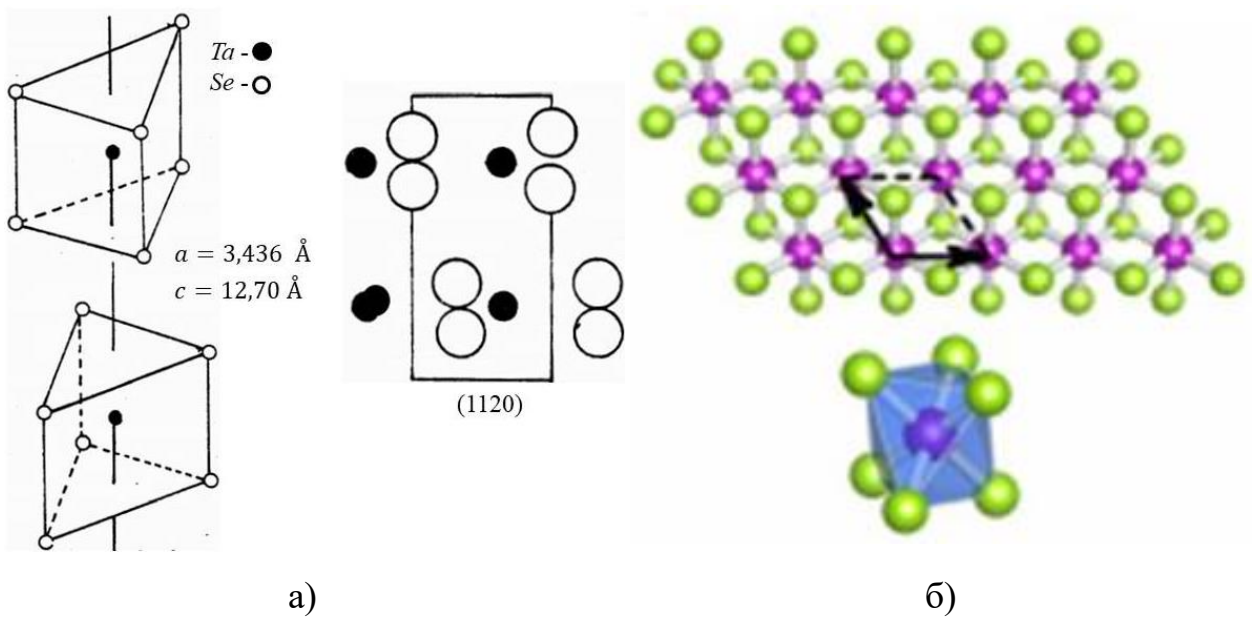


Рис.1.3.2.2. Кристалографічна структура 2H-TaSe₂ з параметрами решітки (зліва); переріз (1120) у межах елементарної комірки [63] (а); кристалічна структура моношару 2H-TaSe₂ [64] (б)

Структуру 2H-TaSe₂ з кристалічними параметрами показано на рис.1.3.2.2. У 2H фазі два шари Se утворюють трикутну призматичну координацію (рис.1.3.2.2.б), яка може розглядатися як АВА укладання [65].

Сполука 2H-TaSe₂ має тип упаковки просторової групи $R\bar{6}_3/mmc$ Слабкі зв'язки між сендвічами, що сформовані силами Ван-дер-Ваальса, дозволяють проводити інтеркаляцію розглянутих сполук шляхом інтеркаляції атомів інших перехідних металів, лугових металів або органічних молекул [30-35].

1.4. Дихалькогеніди перехідних металів з твердим полімерним електролітом як матеріали для анодів іонних батарей

Поза всякою конкуренцією виявляється нова розробка – літій-полімерні батареї [15].

Для збільшення строку роботи і терміну стабільності літій-іонних батарей розробники все частіше проходять до необхідності заміни рідких полімерних електролітів на тверді, котрі відрізняються низкою переваг, таких як відсутність витікання електроліту, мала вага, гнучка геометрія, простота виготовлення [66]. Тому сьогодні відкрите питання пошуку альтернативних способів отримання енергії, а також підвищення ефективності роботи існуючих хімічних джерел струму (літєві джерела струму). Перезаряджаємі літій-іонні хімічні джерела струму є лідерами на комерційному ринку [19].

Хоча назва «літій-полімерні акумулятори» застосовується до літій-іонних акумуляторів у гнучкому корпусі, що містить рідкий електроліт, існують також і акумулятори зі справжнім полімерним електролітом, які так і не були комерціалізовані та досі є темою досліджень. Прототипами таких акумуляторів можна вважати ті, що є проміжними між традиційними літій-іонними та повністю пластиковими акумуляторами. Інший термін, що застосовується у літературі для даної системи включає назву «гібридний полімерний електроліт», у якому слово «гібрид» позначає комбінацію полімерної матриці, рідкого розчинника та солі [15].

Простіший підхід – це використання полімерної матриці з полівініліденфториду або поліакрилонітрилу, заповненою гелієм зі звичайними солями та розчинниками (наприклад LiPF_6 в етиленкарбонаті, диметилкарбонаті або деїтилкарбонаті). Щільним полімерним електролітом може бути, наприклад, суміш літій-біс-(флорсульфоніл)іміду (LiFSI) з високомолекулярним полі етиленгліколем, чи високомолекулярним політриметил карбонатом (PTMC). Ефективність таких електролітів зазвичай вимірюється в півелементній конфігурації з використанням як другого

електрода металічного літію, створюючи систему подібну до літієвої батареї, але також виконують тести з типовими катодними матеріалами для літій-іонних акумуляторів, таких як LiFePO_4 . Інший підхід до створення акумулятора з полімерним електролітом у використанні неорганічної іонної рідини, наприклад, 1-бутил-3-метилімідазоліум тетрафлороборат як пластифікатора в мікропристрій полімерній матриці з поліметилметакрилату [15].

Полімерні електроліти на основі високомолекулярного поліетиленоксида (PEO), що містять солі літію, привертають особливий інтерес завдяки утворенню літій-полімерних комплексів з високою рухливістю іонів літію. Однак, основним недоліком PEO є його тенденція до кристалізації при температурі навколишнього середовища, що призводить до низької іонної провідності, оскільки локальна релаксація і сегментарний рух полімерного ланцюга, що допускає рух іонів літію, можливий тільки в аморфному стані. Так, для зниження кристалічності полімерно-солевих комплексів застосовують такі підходи, як включення інертних наповнювачів на основі оксидів TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 і пластифікаторів у вигляді апротонних, полярних розчинників у полімерну матрицю [66].

Використовуванні в ЛІБ рідкі апротонні електроліти на основі етиленкарбоната, диметилкарбоната, пропиленкарбоната можуть деградувати при багаторазовому циклуванні літієвого джерела струму. При цьому здатність до деградації визначається у значній мірі природою активного матеріалу, а також їх кристалічною активністю. Тому актуальною є заміна рідкофазового електроліту в літієвих та літій-іонних хімічних джерелах струму на твердофазові полімерні електроліти, електрично стабільними в інтервалі напруг $2,80 - 0,02$ В відносно літію, які характеризуються гарною роботоздатністю у широкому інтервалі температур. Застосування полімерних електролітів також дає змогу розв'язати проблему створення екологічно чистих та безпечних в експлуатації хімічних джерел струму за рахунок

запобігання витікання з ЛІБ компонентів електроліту при розгерметизації [67].

Значні зусилля спеціалістів у галузі розробки та виробництва хімічних джерел струму сьогодні націлені на створення мініатюрних автономних джерел струму. Дослідження останніх років показали, що розв'язання цієї проблеми можливе при використанні плівкових полімерних електролітів, ефективних плівкових анодів. Основні переваги таких акумуляторів – це майже повна безпечність експлуатації, можливість виготовлення батарей будь-якої форми, відсутність рідких і газоподібних компонентів, висока стійкість до механічних впливів, роботоздатність при високих температурах [66, 68].

Висновки до розділу 1

Літій- та натрій-іонні батареї є одними із найбільш перспективних джерел живлення для пристроїв різного застосування від мобільних телефонів до електромобілів.

Комерційні літій-іонні батареї в якості анодного матеріалу використовують графіт, але швидкість дифузії літію в графітовому матеріалі обмежена, що призводить до низької густини потужності, яка не може задовільнити постійно зростаючу необхідність портативних пристроїв у більших значеннях електричної енергії.

Плівки дихалькогенідів перехідних металів можуть стати альтернативною заміною графітовим анодам у натрій- та літій-іонних батареях. Кристалічна структура таких матеріалів – шарувата, яка складається з повторюваних двовимірних сендвічів X-M-X, що ковалентно зв'язані між собою, а кожен такий окремий моношар зв'язан із наступним моношаром силами Ван-дер-Ваальса. Невеликі за розмірами йони або молекули можуть бути інтеркальованими у міжшаровий простір, що дає змогу використовувати дихалькогеніди перехідних металів як анод для натрій- та літій-іонних батарей.

Перспективним джерелом зберігання електричної енергії є літій-полімерні батареї. Полімерні електроліти, що містять солі літію, привертають особливий інтерес завдяки утворенню літій-полімерних комплексів з високою рухливістю іонів літію.

Застосування полімерних електролітів дає змогу розв'язати проблему створення екологічно чистих та безпечних в експлуатації хімічних джерел струму.

РОЗДІЛ 2. ОЦІНКА ВЛАСТИВОСТЕЙ ОСНОВНОГО СТАНУ ПЛІВКОВИХ СТРУКТУР З ЕЛЕКТРОННОЇ ГУСТИНИ

2.1. Теоретичні положення розрахунку електронно-структурних характеристик багаточастинкових систем

Дослідження рівняння Шредінгера з періодичним потенціалом у роботах Ф. Блоха (1928), Р. Пайерлса (1930) та ін. привело до створення зонної теорії енергетичного спектру електронів у кристалі. Було виявлено, що енергетичні рівні електронів у кристалах розташовані в зонах, які відділені одна від одної інтервалами заборонених значень енергії. Більшість явищ у твердих тілах пов'язані з поведінкою валентних електронів, тому обчислення їх енергетичного спектра є фундаментом практично всіх досліджень у фізиці твердого тіла.

Можна виділити три підходи до розв'язку рівняння Шредінгера в кристалі. У першому підході шукалась відповідна система базисних функцій для розкладання хвильової функції валентного електрона і потім рівняння Шредінгера розв'язувалось за теорією збурень. У методах другого підходу намагались найбільш повно врахувати симетрію кристалічного потенціалу, яка складається з сферичної симетрії атомного потенціалу і трансляційної симетрії в розташуванні атомних потенціалів. Третій підхід, який виник дещо пізніше, описує взаємодію валентного електрона з остовом як розсіяння і використовував потужний апарат функцій Гріна до розв'язку рівняння Шредінгера.

Перший підхід до знаходження енергетичних зон був пов'язаний з розкладанням хвильової функції валентного електрона за плоскими хвилями, тобто в ряд Фур'є. З фізичної точки зору розклад за плоскими хвилями (метод плоских хвиль) спирався на модель майже вільних електронів, згідно якої потенціал кристалічної ґратки $V(\vec{r})$ малий і може розглядатися як

збурення. Основи такого підходу були закладені Н. Моттом і Г. Джонсоном у 1936 р.

Насправді ж $V(\vec{r})$ в області остова (область локалізації хвильових функцій внутрішніх оболонок) настільки великий, що утворюються зв'язані стани. Умова ортогональності хвильової функції валентного електрона до всіх функцій зв'язаних станів приводить до виникнення у першої швидких осциляцій в області остова. Для опису цих осциляцій треба багато плоских хвиль, що веде до поганої збіжності розкладення.

Проаналізувавши метод плоских хвиль, К. Херрінг у 1940 р. запропонував нову систему базисних функцій. Він помітив, що віднімаючи від хвильової функції валентного електрона підходящу комбінацію хвильових функцій остова відповідної симетрії, її можна зробити гладкою, без різких максимумів і мінімумів поблизу ядра. Ця функція гарно описувалась декількома плоскими хвилями.

Метод Херрінга (метод ортогоналізованих плоских хвиль) дозволив привести ряд кількісних розрахунків, які узгоджувались з експериментальними даними. Але треба підкреслити, що значення роботи Херрінга далеко виходить за рамки часного розрахункового методу. З аналізу формалізму ортогоналізованих плоских хвиль, який провів В. Хейне в 1957 р., стало зрозуміло, що умова ортогональності хвильової функції валентного електрона до хвильових функцій зв'язаних станів приводить до появи додаткової кінетичної енергії валентного електрона в області остова, що практично повністю компенсує велику від'ємну потенційну енергію, якої набуває електрон поблизу ядра. Таким чином валентний електрон «не відчуває» весь потенціал $V(\vec{r})$, а знаходиться в полі набагато слабшого ефективного потенціалу.

Ці ідеї отримали своє математичне завершення в роботі 1959 р. «Новий метод обчислення хвильової функції в кристалах і молекулах» Дж. Філіпса і

Л. Клеймана. В цій роботі автори показали, що замість рівняння Шредінгера з сильним потенціалом $V(\vec{r})$ можна розв'язувати хвильове рівняння зі слабким псевдопотенціалом і отримувати при цьому вірні власні значення енергії. Псевдохвильова функція при цьому буде співпадати з хвильовою функцією в між-вузловому просторі, але вона буде без осциляцій усередині остова.

Різниця між методами Філіпса-Клеймана і методів ортогоналізованих плоских хвиль в тому, що процедура послідовної ортогоналізації хвильових функцій до всіх хвильових функцій нижніх станів була замінена введенням ефективного відштовхуючого потенціалу, що діє на валентний електрон. Якщо в методі ортогоналізованих плоских хвиль валентний електрон – це просто електрон, що займає вищий рівень енергії, тобто різниця між валентним електроном і електроном остова лише кількісна, то в методі Філіпса-Клеймана підкреслюється окреме розташування валентного електрона. Це відповідає дійсному положенню в твердому тілі, де валентний електрон набуває якісно нові властивості [69].

Подальші дослідження методу Філіпса-Клеймана в роботах Ф. Бассані, В. Челлі, М. Коена, В. Хейне показали, що конкретний вид псевдопотенціалу, наведений Філіпсом і Клейманом, не є єдином можливим і існує широкий клас операторів, що можуть грати роль псевдопотенціалу. Всі псевдопотенціали співпадають з дійсним потенціалом всюди, крім області остова, де вони значно слабші.

Отже, на шляху розкладення хвильової функції (далі – псевдохвильової функції) валентного електрона по плоских хвилях було виявлено, що всередині остова сильний потенціал притягання практично повністю компенсується ефективним потенціалом відштовхування, в результаті чого валентний електрон опиняється в полі слабого псевдопотенціалу, до якого можна застосувати теорію збурень.

Вид псевдопотенціалу можна вибрати порівняно довільно, при цьому розв'язок хвильового рівняння дасть вірний енергетичний спектр валентних електронів [69].

Другий підхід до знаходження зонної структури орієнтувався на найбільш повне врахування симетрії кристалічного потенціалу і точний розв'язок рівняння Шредінгера в деякій області навколо кожного ядра.

Принципи такого підходу було сформульовано в 1933 р. Ю. Вігнером і Ф. Зейтцем. У методі Вігнера-Зейтца весь простір усередині кристалу розбивається на комірки. В кожній з цих комірок потенціал решітки замінюється сферично симетричним потенціалом окремого атому, і рівняння Шредінгера розв'язується точно з граничними умовами на гранях комірки, враховуючи симетрію кристалічної ґратки.

Основна складність методу комірок була в тому, щоб безперервно «зшити» розв'язки в різних комірках. Цю складність подолав Дж. Слетер (1937 р.) шляхом заміни комірки Вігнера-Зейтца сферою. За цією сферою потенціал вважався постійним. І розв'язки всередині сфери «зшивалися» з плоскими хвилями, що знаходились поза сферою. Значення постійного потенціалу підбиралося таким чином, щоб забезпечити неперервність всієї хвильової функції в кристалі.

Третій підхід – підхід з точки зору теорії розсіяння. Математичний апарат цього підходу був розвинений в 1954 р. В. Коном і Н. Ростокером. Вони використовували уявлення про неодноразове розсіяння хвиль, яке ввів Дж. Коррінга в 1947 р. Метод Коррінгі-Кона-Ростокера є одним з найфундаментальніших і надійніших в теорії зонної структури. Оскільки задача твердого тіла – це задача багатьох тіл, яка в загальному вигляді не розв'язується, то лише врахування конкретних властивостей твердого тіла, що спрощують задачу, дає надію на її розв'язок. Ця специфіка найбільш послідовно враховується з точки зору теорії розсіяння.

В 1964 р. Дж. Займан і В. Хейне з'ясували місце псевдопотенціалу в теорії розсіяння. Виявилось, що дійсний сильний потенціал можна замінити більш слабким, амплітуда розсіяння на якому співпадає з амплітудою розсіяння на дійсному потенціалі. Псевдопотенціал, таким чином, це слабкий потенціал, який дає вірну картину розсіяння.

Ці уявлення використані І. В. Абаренковим і В. Хейне в методі модельного потенціалу (1965 р.). Вони запропонували взяти потенціал атома в простій аналітичній формі з декількома параметрами, які підбираються так, щоб потенціал давав вірну картину розсіяння, яку можна побачити в експерименті. В підході Абаренкова-Хейне тверде тіло моделюється як сукупність «чорних ящиків» (атомів чи молекул), що мають декілька зовнішніх характеристик, єдина вимога до яких – забезпечити вірний вигляд перерізу розсіяння. В більшості процесів в твердих тілах ми маємо справу з енергіями, які дозволяють розглядати остов як ціле, а інформація, яку описуємо в експерименті стосується саме валентного електрону і остову як цілого. Процеси в твердих тілах можна уявити як взаємодію плоских хвиль (валентних електронів) з «чорними ящиками».

Метод Абаренкова-Хейне є найбільш зрілим і результативним методом, який містить досягнуте в ході розвитку всіх трьох підходів до проблеми обчислення зонної структури. В ньому використовується і нечуйність валентного електрона до виду потенціалу всередині остову, і інтерпретація псевдопотенціалу в теорії розсіяння, і можливість використання легкодоступних експериментальних даних.

На перший погляд, включення експериментальних даних може показатись недоліком методу. Насправді ж параметри в методі модельного потенціалу можуть бути отримані і теоретично, правда в результаті довгого багато-етапного розрахунку, точність якого важко оцінити. В цьому плані надійніше отримати параметри більш безпосереднім шляхом, використавши уже отримані дані по спектроскопії вільних атомів. В той же час необхідно

мати на увазі, що задача обчислення зонної структури являє не чисто теоретичний інтерес, але має важливе практичне значення. Тому надійність отримання результатів є одною з головних переваг методу. Разом з тим включення експериментальних даних відбиває загальну рису розвитку фізики твердого тіла, яка полягає в тому, що експеримент йде попереду теорії [69].

Ще однією принципово важливою перевагою методу модельного потенціалу є висока степінь формалізації його застосування. Розвиваючи метод модельного потенціалу, А.Анімалу і В.Хейне отримали в 1965 році узгоджений набір псевдопотенціалів для 29 елементів, що значно спростило практичне застосування цього методу і розширило коло його користувачів.

Введення поняття модельного потенціалу (самого широкого класу псевдопотенціалів) відіграло важливу роль у з'ясуванні взаємозв'язку різних методів обчислення енергетичного спектру валентних електронів в кристалі і тим самим привело до досягнення внутрішньої цілісності теорії зонної структури. Це не означає, що всі методи звелися до одного. За допомогою поняття модельного потенціалу як раз і пояснюється сам факт існування такої множини методів обчислення зонної структури – всі ці методи відповідають різним видам псевдопотенціалу.

Поняття псевдопотенціалу, яке склалося в рамках методу розв'язку рівняння Шредінгера, виявилось дуже зручним як для якісного розуміння, так і для кількісного розрахунку багатьох явищ в твердих тілах, фононного спектру, стійкості сплавів, тощо. В результаті на наш час теорія псевдопотенціалів завоювала майже загальне визнання і є практично єдиною квантовою теорією побудови твердого тіла.

В наш час разом з традиційними теоретичними і експериментальними дослідженнями з'явився метод крупно-масштабних модельних розрахунків, який стало можливо застосовувати завдяки сучасним комп'ютерам.

Можливості реалізації розрахунків великого об'єму стимулюють розвиток в фізиці твердого тіла методів *ab initio*. В цих розрахунках не

використовується інформація з експерименту (за винятком деяких фундаментальних констант, атомного номеру, тощо) і властивості твердого тіла (кристалічного, аморфного) характеризуються певними числовими значеннями. Але якість розрахунків *ab initio* визначається не стільки можливостями комп'ютерів, скільки концептуальними засадами тої теоретичної моделі, яка використовується. Прогрес в теоретичних дослідженнях напівпровідників також пов'язаний з розвитком методів *ab initio* [69].

Величезний внесок у дослідження властивостей різних твердотільних систем: кристалічних, разупорядкованих, аморфних і інших – вносять електронно-структурні розрахунки, основані на теорії функціонала електронної густини і комп'ютерного моделювання методом молекулярної динаміки при кінцевій температурі. Молекулярно-динамічні розрахунки можуть передбачити рівноважні і не рівноважні властивості конденсованих систем. Однак, у більшості своїх практичних застосувань молекулярно-динамічні розрахунки використовують емпіричні міжатомні потенціали. Це наближення, розвинуте і найбільш законне для кристалізованих інертних газів, з меншою точністю використовується для ковалентних і металевих систем. Крім того, ці розрахунки не дають інформації про властивості електронної підсистеми досліджуваного об'єкта. З іншого боку, розрахунки, орієнтовані на теорію функціонала електронної густини, забезпечують точність, використовують тільки фундаментальні наближення, описують хімічні зв'язки практично всіх систем, але вимагають величезних рахункових зусиль. Це заважає застосуванню схеми функціонала електронної густини при вивченні дуже великих чи разупорядкованих систем і при розрахунку міжатомних сил для МД моделювання.

У 1985 р. Кар і Парринелло запропонували новий метод, здатний перебороти вищезазначені труднощі і досягти таких результатів:

1) розрахувати електронні властивості основного стану великих і разупорядкованих систем на рівні state-of-the-art електронно-структурних розрахунків;

2) виконати ab initio молекулярно-динамічне моделювання, у якому використовуються тільки закони класичної механіки для опису руху іонів, і наближення Борна-Оппенгеймера, щоб розділити електронні і ядерні змінні.

Проблеми дослідження дефектів, границь розподілу, поверхонь, структурних змін в об'ємі, фононів – з успіхом розв'язуються з застосуванням методів розрахунку повної енергії. Розрахунки повної енергії не є чимось новим в дослідженні структури твердого тіла. Хоча цікавість до них в зросла в останній час, що можна пояснити зростанням можливостей комп'ютерів, їх розвиток почався ще в 30-ті роки ХХ століття. Після становлення квантової теорії в 20-тих роках минулого століття були спроби застосувати цей нових підхід і в фізиці твердого тіла. Тоді намагались розв'язати можливо найфундаментальніше питання фізики твердого тіла – причини зв'язку вільних атомів у вигляді періодичної твердої структури. Якісно нове дослідження енергії когезії лужних металів (натрію і літію) було з успіхом проведено Вігнером і Зейтцем (1933-1935) [70]. Зонна структура була отримана за допомогою наближення сферичної «комірки Вігнера-Зейтца» [70]. Вперше було коректно враховано ефект “обмінної дірки”, що виникає через анти-симетрію електронних хвильових функцій. Фукс використав подібний підхід для дослідження благородних металів, міді.

У випадку молекулярних та іонних кристалів успішно використовувались емпіричні методи, де вважалось, що атоми або молекули є класичними частинками, які розташовані в рівноважних позиціях. Ці позиції визначаються рівнодійною сил міжатомного відштовхування та електричного притягання. Для молекулярних кристалів, таких як аргон, джерелом притягання є сили Ван-дер-Ваальса, що виникають через спонтанні (динамічні) поляризації атомів або молекул, тоді як для іонних кристалів – це

кулонівські сили взаємодії між іонами (коли є електронний фон). Кінетична енергія для цих матеріалів є незначною добавкою.

Так як кулонівська взаємодія є дальнодійною, то виникає проблема сумування електростатичної енергії решітки (енергія Маделунга). Техніка сумування енергії решітки розроблялась багатьма авторами – Евальд 1921, Борн і Місра 1940, Колдвел – Хорсфел і Марадудін 1960 [71]. Їх результати використовуються не лише для іонних кристалів, але й для металів і напівпровідників.

Дуже серйозні проблеми виникають при дослідженні енергії зв'язку ковалентних напівпровідників. Жоден з наведених вище підходів не є коректним у випадку описання ковалентних (строго направлених) зв'язків, і кількісні дослідження енергії когезії матеріалів, подібних кремнію, досі залишаються актуальною проблемою.

Важливість поправки власних значень електронів, що пов'язана з періодичністю потенціалу (зонно-структурний ефект), було усвідомлено ще на початку розвитку квантової теорії твердого тіла, і її можна реалізувати шляхом використання метода комірок, який ввели Вігнер і Зейтц. Так як безпосередньо сам цей метод не застосовується в дослідженнях більшості матеріалів, то розвивались нові підходи для отримання точної зонної структури твердого тіла. Фактично, розвиток повно-енергетичних розрахунків пов'язаний з еволюцією зонно-структурних методів. Це метод – ортогоналізованих плоских хвиль (Херрінг 1940), метод псевдопотенціала (Філліпс і Клейман 1959, Коген і Хейне 1970), метод сильного зв'язку або лінійної комбінації атомних орбіталей (Слетер і Костер 1954), метод приєднаних плоских хвиль (Слетер 1937), метод функцій Гріна (Коррінга 1947, Кон і Ростокер 1954), метод лінійної комбінації muffin-tin орбіталей (Андерсен, 1975).

Іншим істотним фактором при отриманні повної енергії є адекватний опис обмінно-кореляційної енергії. Обмінна енергія описує взаємодії, що

впливають з принципу Паулі для електронів з однаково направленим спіном, а кореляційна енергія охоплює багаточастинкові ефекти взаємодії між електронами з однаковим спіном. Фактично, істотною частиною зонно-структурної енергії є обмінно-кореляційна енергія. Важливим кроком в розвитку цієї області було припущення Коенберга і Кона (1964) [72] про те, що основні стани системи (атомів, молекул чи твердого тіла) однозначно визначається розподілом електронної густини. Цей висновок було застосовано Коном і Шемом для опису обмінно-кореляційної енергії в припущенні, що потенціал визначається лише локальною густиною. Пізніше Слетер і Джонсон розробили статистичний обмінний метод, так званий X_α метод, що значно скоротило обсяг розрахунків. Кореляційна енергія інтенсивно досліджувалась іншими авторами (Вігнер 1934, Сінгві та ін. 1970, Хедін і Ліндквіст 1971).

Використовуючи дослідження техніки зонно-структурних розрахунків і теоретичного аналізу обмінно-кореляційних членів енергії, в середині 70-х років ХХ століття було розраховано з високою точністю властивості більш складних матеріалів. Так, розрахунки повної енергії в muffin-tin наближенні були проведені Авериллом (1972) для лужних металів, Сноу (1973) для міді, Сабіном (1975) для неону і Янаком (1976) для великої кількості металів, включаючи перехідні. Це наближення, однак, обмежується дослідженням щільно-упакованих матеріалів, для яких можна застосувати muffin-tin модель зарядової густини (тобто припущення сферичної симетрії атомного заряду). Доповнення цього методу non-muffin-tin поправками значно ускладнює розрахунки (Данес 1974). Звичайно в розрахунках когезивної енергії необхідно підрахувати енергію остовів, яка складає більшу частину повної енергії (наприклад для вольфраму – більш ніж 99,9%), але вносить настільки малий вклад в енергію когезії, що ним можна знехтувати. Якщо прийняти muffin-tin наближення, то можна реалізувати безпосереднє алгебраїчне знищення цих великих енергій (Янак, 1974). Однак, коли для зарядової

густини не передбачається сферична симетричність, то повно-електронні розрахунки треба проводити з екстремальною точністю. Всупереч цим складностям для цілого ряду систем було проведено самоузгоджені розрахунки повної енергій без muffin-tin наближення. Вони включають Хартрі-Фоківські розрахунки кристалу водню (Харріс і Монкорст 1971) і алмазу (Гороф і Клейман 1970, Вапфер 1974). Для структурних розрахунків кремнію використовувався метод псевдопотенціалу (Вейер, 1970). Псевдопотенціальна теорія вдосконалювалась і застосовувалась до широкого набору матеріалів (Моріарті 1974, 1977). З використанням модельного псевдопотенціалу (Аппельбаум і Хеменн 1973) було досліджено фононні моди в кремнію.

Псевдопотенційний формалізм, зведений до оберненого простору, в рамках теорії локальної густини не має обмежень на форму заряду і може успішно застосовуватись до вивчення структурних властивостей простих металів, перехідних металів, діелектриків і напівпровідників. В цих розрахунках початковою інформацією є лише атомний номер елемента досліджуваної речовини і його можлива структура [69].

Формалізм функціонала електронної густини (ФЕГ), який було розроблено Коенбергом і Шемом, є потужним методом розрахунку електронної енергії молекул і твердих тіл. Вважається, що повна енергія електронів, які рухаються в даному зовнішньому потенціалі, може бути отримана, якщо відома самоузгоджена електронна густина. Формалізм оснований, головним чином, на двох теоремах.

Теорема 1. Повний багаточастинковий основний стан Ψ є функціоналом $\Psi[n(\vec{r})]$ густини електронів в основному стані $[n(\vec{r})]$.

Функціонал $\Psi[n(\vec{r})]$ не відомий. Визначається інший функціонал $F[n]$

$$F[n] = \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle \quad (2.1),$$

де T і V_{ee} - оператори кінетичної і електрон-електронної енергії взаємодії, відповідно. Вони залежать від густини заряду. Якщо електронна система знаходиться в зовнішньому полі з потенціалом $V_{ext}(\vec{r})$, то енергію електронів E_{ee} можна виразити у вигляді функціонала:

$$E_{ee}[V_{ext}, n] = \int d\vec{r} V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) + F[n] \quad (2.2),$$

який також є унікальним функціоналом електронної густини $[n(\vec{r})]$ і являє собою повну енергію багатоелектронної системи за умови присутності зовнішнього потенціалу.

Теорема 2. Функціонал $E_{ee}[V_{ext}, n]$, що виражається рівнянням (2.2), визначається варіаціями по густині заряду.

Якщо $n = \rho(\vec{r})$ мінімізує цей функціонал, то $\rho(\vec{r})$ є густиною заряду електронної системи в основному стані, а $E_{ee}[V_{ext}, \rho]$ - енергією, що записується у вигляді:

$$E_{ee}[V_{ext}, \rho] = T[\rho] + \int d\vec{r} V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + \frac{e^2}{2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[\rho] \quad (2.3).$$

З оцінкою виразу (2.3) пов'язані три головні проблеми:

- 1) вибір методу розрахунку самоузгодженої $\rho(\vec{r})$, яка мінімізує E_{ee} ;
- 2) визначення $T[\rho]$;
- 3) визначення універсального функціоналу від $\rho(\vec{r})$, що описує неklasичні багаточастинкові ефекти обміну і кореляції – $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

Перші дві проблеми розв'язуються зі застосуванням градієнтного методу Кона і Шема ($\frac{\partial E}{\partial \Psi} = 0$), який приводить до набору одночастинкових рівнянь:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS}[\rho(\vec{r})] \right\} \Psi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \Psi_j(\vec{r}) \quad (2.4),$$

де Ψ_j і ε_j - одночастинкові хвильові функції і власні значення гамільтоніану електронної системи, і $V_{KS}[\rho(\vec{r})]$ - інтегродиференціальний оператор потенціалу:

$$V_{KS}[\rho(\vec{r})] = V_{ext}(\vec{r}) + e^2 \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \rho(\vec{r})} = V_{ext}(\vec{r}) + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (2.5).$$

Тут V_H і V_{XC} - кулонівський і обмінно-кореляційний потенціали, відповідно, а $\rho(\vec{r})$ визначається як:

$$\rho(\vec{r}) = \sum |\Psi_j(\vec{r})|^2 \quad (2.6),$$

де $\Psi_j(\vec{r})$ - самоузгоджені розв'язки рівняння (2.4).

Тоді $T[\rho]$ оцінюється за допомогою виразу:

$$T[\rho] = \sum \langle \Psi_j | \varepsilon_j - V_{KS}[\rho] | \Psi_j \rangle \quad (2.7).$$

Третя проблема - визначення $E_{KS}[\rho]$ - розв'язується шляхом використання наближення локальної густини, що буде описано нижче.

Повна кристалічна енергія в рамках функціонала електронної густини визначається як сума ґраткової (іонної) та електронної енергій:

$$E_{tot} = E_{ion-ion} + E_{ee}[V_{ext}, \rho] = E_{ion} + E_{kin} + E_{ei-ion} + E_H + E_{XC} = \frac{e^2}{2} \sum_{\vec{p}, S, S'} \frac{Z_S Z_{S'}}{|\vec{p} - \vec{R}_S - \vec{R}_{S'}|} + T[\rho] + \int d\vec{r} V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + \frac{e^2}{2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}') \rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \int d\vec{r}(\rho) E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (2.8),$$

де \vec{p} - вектори решітки Браве і $R_S(R_{S'})$ - вектори координат ядер з зарядом $Z_S(Z_{S'})$ в елементарній комірці.

В розрахунках решітчастої енергії передбачається, що іонні заряди мають сферично-симетричну форму і не перекриваються. Якщо самоузгоджена електронна густина $\rho(\vec{r})$ вуже визначена, то розрахунок E_{ee} легко зробити. На практиці, однак, доводиться долати проблеми, пов'язані з незбіжністю першого, третього та четвертого членів рівняння (2.8).

Знаючи повну енергію, можна дослідити рівноважні конфігурації простим розрахунком сил, що діють на ядра (остови, іони), і зміщенням ядер

(остовів, іонів) у відповідності з цими силами. Сили, що діють на ядра \vec{R}_S , визначаються як аналітичний градієнт повної енергії:

$$\vec{F}_S = -\frac{d}{d\vec{R}_S} E_{tot} = e^2 \sum_{p,S,S'} \frac{Z_S Z_{S'} \rho(\vec{r}, \vec{R}_S, \vec{R}_{S'})}{|\vec{p} - \vec{R}_S - \vec{R}_{S'}|} - \int d\vec{r} \frac{d}{d\vec{R}} (V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r})) = F_S^{ion} + F_S^{el} \quad (2.9).$$

Перший член з правого боку в рівнянні (2.9) являє собою силу, яка діє на іон в позиції, що визначається вектором \vec{R}_S , з боку інших іонів. Розрахунок її не викликає труднощів. Розрахунок сили, яка діє на іон з боку електронів достатньо складний. Зовнішній потенціал V_{ext} безпосередньо залежить від координат іонів $\vec{R} = \{\vec{R}\}$, що визначає залежність зарядової густини $\rho(\vec{r}, \vec{R})$ від \vec{R} . Враховуючи сказане, другий член правої частини рівняння (2.9) можна виразити у вигляді:

$$\begin{aligned} \vec{F}_S &= -\int d\vec{r} \frac{\partial V_{ext}(\vec{r}, \vec{R})}{\partial \vec{R}_S} \rho(\vec{r}, \vec{R}) - \int d\vec{r} V_{ext}(\vec{r}, \vec{R}) \frac{\partial \rho(\vec{r}, \vec{R})}{\partial \vec{R}_S} = \\ &= -\int d\vec{r} \frac{\partial V_{ext}(\vec{r}, \vec{R})}{\partial \vec{R}_S} \rho(\vec{r}, \vec{R}) - \int d\vec{r} \frac{\partial E_{ee} \partial \rho(\vec{r}, \vec{R})}{\partial \vec{R}_S} = \vec{F}_S^{el(1)} + \vec{F}_S^{el(2)} \end{aligned} \quad (2.10).$$

Комбінуючи рівняння (2.9) і (2.10), можна отримати повну силу, яка діє на іон S:

$$\vec{F}_S = \vec{F}_S^{ion} + \vec{F}_S^{ei(1)} + \vec{F}_S^{ei(2)} = \vec{F}_S^{hf} + \vec{F}_S^{ei(2)} \quad (2.11),$$

де \vec{F}_S^{hf} – сила Геллмана-Фейнмана, яка дорівнює від'ємному градієнту класичного електростатичного потенціалу, який виникає при розподілі додатньо заряджених іонів і квантово-механічного електронного заряду.

Член $\vec{F}_S^{ei(2)}$ пов'язаний з неточностями в розрахунку електронної густини; тобто з неточностями варіаційного розв'язку рівняння (2.4), його можна назвати варіаційною силою. З допомогою рівнянь (2.3) – (2.7) цей член можна записати у вигляді:

$$\begin{aligned}
\vec{F}_S^{ei(2)} &= -2 \operatorname{Re} \sum_J \int d\vec{r} \frac{\partial \Psi_J^*}{\partial \vec{R}_S} \left(\frac{\partial E_{ee}}{\partial \rho} \right) \Psi_J = -2 \operatorname{Re} \sum_J \int d\vec{r} \frac{\partial \Psi_J^*}{\partial \vec{R}_S} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS} - \varepsilon_J \right] \Psi_J = \\
&= -2 \operatorname{Re} \sum_J \int d\vec{r} \frac{\partial \Psi_J^*}{\partial \vec{R}_S} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \widehat{V}_{KS} - \varepsilon_J \right] \Psi_J - \int d\vec{r} \frac{\partial \rho}{\partial R_S} [V_{KS} - \widehat{V}_{KS}] = \vec{F}_S^{ibs} + \vec{F}_S^{nsc}
\end{aligned} \tag{2.12},$$

Де \widehat{V}_{KS} - ефективний «вхідний потенціал» Кона-Шема, розрахований після кінцевого числа ітерацій.

Таким чином, варіаційна сила складається з двох частин. Перша - \vec{F}_S^{ibs} виражає добавку, пов'язану з неповнотою базисного набору. Якщо Ψ_J - це точний власний стан рівняння Кона-Шема (2.4) з ефективним «вхідним» потенціалом, то $\vec{F}_S^{ibs} = 0$. Також ця сила рівна нулеві у випадку делокалізованості хвильових функцій, тобто для плоских хвиль. Друга частина \vec{F}_S^{nsc} є мірою несамоузгодженості розв'язків рівнянь (2.4), якщо ефективний потенціал \widehat{V}_{KS} точно дорівнює потенціалу Кона-Шема; тоді $\vec{F}_S^{nsc} = 0$.

Будемо розглядати тверде тіло як набір валентних електронів і іонних остовів. Іонний остов являє собою ядро із сильно зв'язаними електронами. У псевдопотенціальному наближенні іонні остови вважаються «замороженими», оператор псевдопотенціала \widehat{V}_{ps} , що описує взаємодію валентних електронів з остовом, - малим, а відповідна йому псевдохвильова функція - гладкою. Існує багато альтернативних підходів у визначенні таких слабких ефективних потенціалів, що приводять до псевдопотенціалів різних категорій: емпіричним псевдопотенціалам, напівемпіричним псевдопотенціалам, модельним псевдопотенціалам і псевдопотенціалам з перших принципів. Нормозберігаючі першопринципні псевдопотенціали «переносяться» від однієї атомної конфігурації до іншої і можуть бути використані в самоузгоджених розрахунках електронної структури атомів, молекул і твердих тіл.

У загальному випадку псевдопотенціали не локальні, і не тільки в тому значенні, що вони не є функціями тільки $|\vec{r}|$, а й в силу залежності від орбітального моменту. Псевдопотенціал для атома сорту S записується у вигляді:

$$\widehat{V}_{ps} = \sum_l V_{s,l}^{ps}(\vec{r}) \widehat{P}_l \quad (2.13),$$

де \widehat{P}_l - оператор проектування на стан з орбітальним квантовим числом l . Він може бути довільно розкладений на локальну частину і нелокальну:

$$\widehat{V}_s^{ps}(\vec{r}) = V_s^{ps}(\vec{r}) + \sum_l \Delta \widehat{V}_s^{NL}(\vec{r}) \widehat{P}_l \quad (2.14),$$

де $\Delta \widehat{V}_s^{NL}(\vec{r}) \widehat{P}_l$ - короткодійчий потенціал.

Псевдохвильові функції можуть бути розкладені по-різному: по плоских хвилях, по псевдоатомним хвильовим функціям (гауссіани й ін.) чи по змішаному базисі (плоскі хвилі плюс гауссіани). Якщо Ψ_i розкладаються тільки по плоских хвилях, то вирази для повної енергії і сил приймають особливо прості форми в оберненому просторі.

Псевдохвильова функція електрона в періодичному потенціалі залежить від \vec{k} і в оберненому просторі має вигляд:

$$\Psi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_0}} \sum_{\vec{G}} b_j(\vec{k} + \vec{G}) \exp(i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}) \quad (2.15),$$

де N_0 - кількість одиничних комірок, з яких складається періодичне тверде тіло, а Ω - їх об'єм, \vec{G} - вектори оберненої решітки.

Повний кристалічний потенціал конструюється як сума іонних псевдопотенціалів, які не перекриваються і пов'язані з іонами (ядра плюс основні електрони). Вони розташовані в позиціях \vec{R}_s :

$$V_{ext}(\vec{r}) \rightarrow V_{ps}(\vec{r}) = \sum_{\vec{p}} \sum_S \widehat{V}_S^{ps}(\vec{r} - \vec{p} - \vec{R}_s) \quad (2.16).$$

Рівняння (2.4) після Фур'є-перетворення в обернений простір матиме вигляд:

$$\sum_{\vec{G}} \left[\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{G})^2 - \varepsilon_j \right\} \delta_{\vec{G}, \vec{G}'} + V_{KS}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') \right] b_j(\vec{k} + \vec{G}) = 0 \quad (2.17),$$

$$V_{KS}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') = V_{ps}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') + V_h(\vec{G}' - \vec{G}) + V_{xc}(\vec{G}' - \vec{G}) \quad (2.18).$$

В рамках формалізму функціоналу густини $V_h(\vec{q} = \vec{G}' - \vec{G})$ і $V_{xc}(\vec{q})$ виражаються через Фур'є-компоненти зарядової густини і визначаються виразом:

$$\rho(\vec{q}) = 2 \sum_k \sum_j^{CC} \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} b_j^*(\vec{k} + \vec{G}') b_j(\vec{k} + \vec{G}') \delta_{\vec{G} - \vec{G}', \vec{q}} \quad (2.19),$$

де j означає сумування по всім зайнятим станам і множник 2 враховує виродження по спіну.

Після Фур'є-перетворення рівняння Пуассона:

$$\nabla^2 V_h = -4\pi e^2 \rho \quad (2.20),$$

отримаємо вираз для V_h

$$V_h(\vec{q}) = \frac{4\pi e^2 \rho(\vec{q})}{q^2} \quad (2.21).$$

Фур'є-компоненти $V_{xc}(\vec{q})$ можна отримати шляхом дискретного Фур'є-перетворення. Матричні елементи іонного псевдопотенціалу в оберненому просторі мають вигляд:

$$\begin{aligned} V_{ps}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') &= \frac{1}{N_0 \Omega} \int d\vec{r} \exp[-i(\vec{k} + \vec{G}')\vec{r}] V_{ps} \exp[i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}] = \\ &= \frac{1}{N_0 \Omega} \sum \sum \int d\vec{r}' \exp[-i(\vec{k} + \vec{G}')(\vec{r} + \vec{p} + \vec{R}_s)] \widehat{V}_s^{ps}(\vec{r}') \exp[i(\vec{k} + \vec{G})(\vec{r} + \vec{p} + \vec{R}_s)] = \\ &= \left\{ \frac{1}{N_0} \sum \exp(i(\vec{G} - \vec{G}')\vec{p}) \right\} \frac{1}{\Omega} \sum \exp(i(\vec{G} - \vec{G}')\vec{R}_s) \int d\vec{r} \exp[-i(\vec{k} + \vec{G}')\vec{r}] \widehat{V}_s^{ps}(\vec{r}) \exp[i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}] = \\ &= \frac{1}{M} \sum_s \exp(i(\vec{G} + \vec{G}')\vec{R}_s) \left\{ \frac{1}{\Omega_{at}} \int d\vec{r} \exp[i - (\vec{k} + \vec{G}')\vec{r}] * \widehat{V}_s^{ps}(\vec{r}) \exp[i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}] \right\} = \\ &= \frac{1}{M} \sum_s S_s(\vec{G} - \vec{G}') \widehat{V}_s^{ps}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') \end{aligned} \quad (2.22)$$

При отриманні вище наведеного результату була використана заміна $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{p} - \vec{R}_S$ і використано той факт, що різниця векторів $\vec{G} - \vec{G}'$ співпадає з одним з векторів оберненої решітки. M – означає кількість базисних атомів в одиничній комірці. Ω_{at} – атомний об'єм, $S_S(\vec{q})$ – структурний фактор для атомів типу S і $T[\rho]$ – атомний формфактор, який для нелокального псевдопотенціалу має вигляд:

$$V_S^{ps}(\vec{q}, \vec{q}') = \frac{1}{\Omega_{at}} \sum_l \int d\vec{r} \exp(-i\vec{q}'\vec{r}) \Delta V_{S,l}^{ps}(\vec{r}) \hat{P}_l \exp(i\vec{q}\vec{r}) \quad (2.23).$$

Основною величиною в формалізмі функціоналу густини є густина заряду. Її оцінюють з самоузгодженого розв'язку (2.17). Сума по \vec{k} в рівнянні (2.19) включає власні функції, обчислені в усіх точках неприведеної частини зони Бріллюена. Розрахункові зусилля в цьому випадку можна скоротити, якщо використовувати метод потенційних точок, $\rho(\vec{q})$ тоді матиме вигляд:

$$\rho(\vec{q}) = 2 \sum_{\vec{k}}^{\text{special points}} \sum_j^{\text{occ}} W(\vec{k}, j) b^*(\vec{k} + \vec{G}') b(\vec{k} + \vec{G}) \delta_{\vec{G} - \vec{G}', \vec{q}} = 2 \sum_{\vec{k}}^{\text{special points}} W(\vec{k}) \rho(\vec{k}) \quad (2.24),$$

де $W(\vec{k})$ ваговий фактор, а $\rho(\vec{k})$ – зарядова густина, симетризована по перетворенням з повної точкової групи вектора \vec{k} .

Після проведених обчислень і перетворень вираз для повної енергії, що випадає на одну комірку, матиме вигляд:

$$E_{tot} = \frac{e^2}{2} \sum_{p,s,s'} \frac{Z_S Z_{S'}}{|\vec{p} + \vec{R}_S + \vec{R}_{S'}|} + \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\vec{k}, j} W(\vec{k}, j) |b_j(\vec{k} + \vec{G})|^2 (\vec{k} + \vec{G})^2 + \frac{1}{M} \sum_{\vec{k}, j} W(\vec{k}, j) \sum_{\vec{G}, \vec{G}', s} b_j^*(\vec{k} + \vec{G}') b_j(\vec{k} + \vec{G}) \exp(i(\vec{G} - \vec{G}')) + 4\pi e^2 \sum_{\vec{G}} \frac{|\rho(\vec{G})|^2}{G^2} + \sum_{\vec{G}} \rho(\vec{G}) \varepsilon_{xc}(\vec{G}) \quad (2.25)$$

Використовуючи висновки роботи [83, 84], вираз (2.25) можна спростити і розбіжні члени переформулювати так, що ця особливість зникає:

$$E_{tot} = \sum_j \varepsilon_j - E_H' + \Delta E_{xc} + \gamma_E + E_0 \quad (2.26),$$

де

$$E'_H = \frac{1}{2} \sum_{\vec{G} \neq 0} \frac{4\pi e^2}{|\vec{G}|^2} |\rho(\vec{G})|^2 \quad (2.27),$$

$$\Delta E_{xc} = \sum_{\vec{G}} \rho^*(\vec{G}) [\varepsilon_{xc}(\vec{G}) - V_{xc}(\vec{G})] \quad (2.28),$$

$$\gamma_E = \frac{e^2}{2} \sum_{\substack{s,s' \\ p \neq 0}} \frac{Z_s Z_{s'}}{|p + \vec{R}_s - \vec{R}_{s'}|} - \frac{1}{2\Omega_{at}} \sum_s \int d\vec{r} \frac{Z_s^2 e^2}{r} \quad (2.29),$$

$$E_0 = \frac{1}{\Omega_{at}} \sum_s \int d\vec{r} \left(V_s^{ps}(r) + \frac{Z_s e^2}{r} \right) \quad (2.30),$$

$$V_H(\vec{G} = 0) = V_s(\vec{G} = 0) = 0 \quad (2.31).$$

Доданок γ_E можна оцінити, використовуючи метод сумування Евальда:

$$\gamma_E = \frac{e^2}{2} \sum_{s,s'} Z_s Z_{s'} \left\{ \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\vec{G} \neq 0} \cos[\vec{G}(\vec{R}_s - \vec{R}_{s'})] \exp\left(-\frac{G^2}{4\eta^2}\right) \frac{1}{G^2} - \frac{\pi}{\eta^2 \Omega} + \sum_p \frac{\text{erfc}(\eta x)}{x} \right\}_{x=|\vec{p} + \vec{R}_s - \vec{R}_{s'}|} - \frac{2\eta}{\sqrt{\pi}} \delta_{s,s'} \quad (2.32)$$

де η – параметр, що контролює збіжність при сумуванні [69].

2.2. Застосування теорії функціоналу електронної густини для дослідження матеріалів

Ефективні алгоритми, розроблені Коном і Шемом для розв'язання рівняння Шредінгера, були впроваджені у різні програмні коди. Нові можливості відкриваються для інноваційних досліджень матеріалів у галузях фізики, хімії, матеріалознавства, нанотехнологій, молекулярної біології, а також промисловості [73].

Для успішного застосування ФЕГ необхідно:

- . перенести інженерну задачу на обчислювальну атомарну модель;
- . провести необхідні фізико-хімічні розрахунки;
- . перевірити результати моделювання шляхом відповідності отриманих результатів лабораторним експериментам [73].

Сьогодні розроблено ряд програм для квантової хімії, що дають змогу розв'язувати широкий спектр стандартних задач для різних молекулярних систем. Нижче наведено основні можливості та недоліки деяких із великої кількості існуючих програм, що доступні досліднику. Більшість програм орієнтовані на розрахунки у базисі атомних орбіталей.

ABINIT (<http://www.abinit.org>) – програма, що дозволяє виконувати розрахунки молекул і періодичних систем у базисі плоских хвиль зі використанням псевдопотенціалів. Є можливість оптимізації молекулярної геометрії, молекулярно-динамічного моделювання, розрахунку збуджених станів тощо.

ACES II (<http://www.qtp.ufl.edu>) – дає змогу виконувати розрахунки із перших принципів. Особливістю програми є врахування електронної кореляції у рамках різних методів.

ADF (<http://www.scm.com>) – дозволяє виконувати розрахунки для молекул і періодичних систем, включаючи оптимізацію молекулярної геометрії, пошук перехідних станів, дослідження спектральних

характеристик, зонної структури для періодичних систем. Має ряд засобів для дослідження великих систем.

CASTEP дає змогу виконувати розрахунки із перших принципів у базисі плоских хвиль з використанням псевдопотенціалу для кристалів і поверхонь. Можна розраховувати повну енергію, сили, напруги, проводити релаксацію геометричних параметрів, розраховувати пружні константи, фононні спектри і різні термодинамічні властивості об'єктів. Програма дозволяє проводити молекулярно-динамічні моделювання та пошук перехідного стану для реакцій у твердій фазі, розраховувати зонну структуру і оптичні властивості.

CPMD (<http://www.cpmid.org>) дозволяє виконувати розрахунки із перших принципів ізольованих молекул і систем з періодичними граничними умовами у базисі плоских хвиль з використанням методу псевдопотенціалу. Можливі розрахунки хвильових функцій, у тому числі, збуджених станів, молекулярних властивостей, фононних спектрів, оптимізацію геометрії, молекулярно-динамічне моделювання.

CRYSTAL (<http://www.crystal.unito.it>) – розраховує структури і властивості атомних систем (враховуючи періодичні) першопринципними методами квантової хімії. Розрахунки можуть проводитися методами ХФ і ФЕГ з використанням Гауссіанів у якості базисних функцій. Використовуються різні базисні набори, включаючи ПП. Можливі розрахунки зонної структури, густини станів, інших властивостей молекул і кристалів, а також оптимізація геометрії.

FHI98MD (<http://www.fhi-berlin.mpg.de>) – програма розрахунків із перших принципів у базисі плоских хвиль. Дозволяє досліджувати широкий спектр кристалічних систем від ізоляторів до перехідних металів. Можлива геометрична оптимізація, молекулярно-динамічне моделювання, у тому числі, заряджених систем і в зовнішньому електричному полі. Ефективність алгоритмів дозволяє знизити розрахункові затрати. Є версія для персональних комп'ютерів.

GAUSSIAN – комерційний багатофункціональний квантово-механічний програмний комплекс. У 90-х роках фактично був стандартом при квантово-механічних дослідженнях. Дає змогу виконувати розрахунки із перших принципів методами Хартрі Фока, функціоналу густини у рамках більш точних багатодетермінованих моделей. Крім того, дозволяє використовувати різноманітні напівемпіричні моделі і методи молекулярної механіки. У рамках вказаних моделей дає змогу проводити пошук оптимальних молекулярних геометрій, шукати перехідні стани для хімічних реакцій, розраховувати різні спектральні характеристики молекул, досліджувати збуджені стани. Для моделювання великих систем можуть використовувати періодичні граничні умови, моделі розчинників, змішані моделі типу ONIOM. Програма може використовуватися на різноманітних розрахункових системах, у тому числі, на персональному комп'ютері.

MOPAC-2002 (<http://www.fujitsu.co.jp>) розрахована для квантово-механічних розрахунків у рамках різноманітних напівемпіричних методів. Є параметри для багатьох атомів та перехідних металів. У рамках програми можливо досліджувати ізольовані молекули, молекули у розчинах, періодичних тіл з урахуванням умов Борна-Кармана. У програмі використовується алгоритм MOZYME для протеїнів і ДНК, у якому розрахункові затрати зростають лінійно з кількістю атомів. Дає змогу досліджувати властивості систем, серед яких електронні і коливальні спектри, оптичні та інфрачервоні спектри, збуджені стани, параметри хімічних реакцій, термодинамічні властивості, поведінку систем в електричному полі. Дає змогу проводити оптимізацію молекулярної геометрії та моделювати методом молекулярної динаміки. Наявні версії, адаптовані для роботи на персональних комп'ютерах.

NWCHEM (<http://www.emsl.pnl.gov>) – універсальний пакет програм для моделювання різноманітних атомних систем, включаючи молекули, кластери, молекули у розчинах із різною періодичністю. Використовуються різноманітні підходи із перших принципів: варіанти метода Хартрі-Фока,

різні способи враховування електронної кореляції, методи функціоналу густини. Розрахунки можна проводити у різних базисах атомних орбіталей, у тому числі з використанням ефективних потенціалів, враховуючи вплив внутрішніх оболонок. Крім того, у програмі враховано декілька емпіричних молекулярно-механічних моделей. Можливе використання періодичних граничних умов, врахування впливу розчинника у рамках моделі COSMO. У названих моделях можна проводити оптимізацію геометрії, дослідження параметрів хімічних реакцій, коливальних спектрів, електронних властивостей, поведінку системи у зовнішньому електричному полі, врахування релятивістських ефектів, спин-орбітальних взаємодій. У програмі можна проводити дослідження періодичних систем у рамках методу функціоналу густини у базисі плоских хвиль з використанням псевдопотенціалів. Nwchem також забезпечує можливість молекулярно-динамічного моделювання у рамках різноманітних енергетичних моделей [74, 75].

SIESTA – назва методу і програмного пакету, що реалізує цей метод, який дає змогу виконувати швидкі обчислення електронної структури і моделювання методом першепринципної молекулярної динаміки різних систем у рамках теорії ФЕГ. Тобто пакет SIESTA дає змогу розв'язати задачі, які відносяться лише до властивостей системи в основному електронному стані, такі як визначення рівняння стану, побудова фазових діаграм, знаходження фононних спектрів. SIESTA може використовувати два методи для визначення електронної структури системи. Однією з них є стандартна діагоналізація, яка працює для всіх систем та має кубічну залежність складності алгоритму від розмірів моделі. Інший заснован на мінімізації функціоналу на наборі локалізованих функцій. Розрахунок зонної структури виконується після завершення оптимізації геометрії. Результат зписується у файл [88].

2.3. Опис структури програмного коду

Процедура визначення повної енергії та електронної густини реалізується в комп'ютерній програмі відповідно теорії, що наведена вище. Програма написана на мові програмування Object Pascal 8.0, яка підтримується середовищем Delphi і являє собою багатовіконний проект. Послідовність виконання кроків програми здійснюється згідно схеми (рис.2.3.1).

Робота з програмами здійснюється через типовий Windows-інтерфейс, який надає доступ до будь-якого етапу обчислень (рис.2.3.2). Вхідні дані (інформація про об'єкт) включають кількість і сорт атомів, тип елементарної комірки і координати атомів у ній. Окрім того, в число вхідних даних входять координати спеціальних точок із зони Бриллюена з відповідними вагами і тип псевдопотенціалу. Вибір досліджуваного об'єкту визначає базис, по якому розкладається кристалічна хвильова функція. Якщо в об'єкт не входять атоми перехідних металів, то базис обмежується плоскими хвилями.

Далі, якщо застосовується молекулярно-динамічне моделювання, згідно алгоритму Верлета ініціалізується система невідомих величин, до якої входять: $\Psi_i(\vec{G})$ – коефіцієнти розкладу псевдохвильових одночастинкових функцій валентних електронів по базису плоских хвиль, $\{R_j\}$ – координати ядер, $\{a_\nu\}$ – усі можливі зовнішні впливи на систему, а також λ_{ij} – множники Лагранжа; їх швидкості зміни (згідно розподілу Максвелла) та величини типу маса, які підтримують динаміку, згідно рівнянь руху [67].

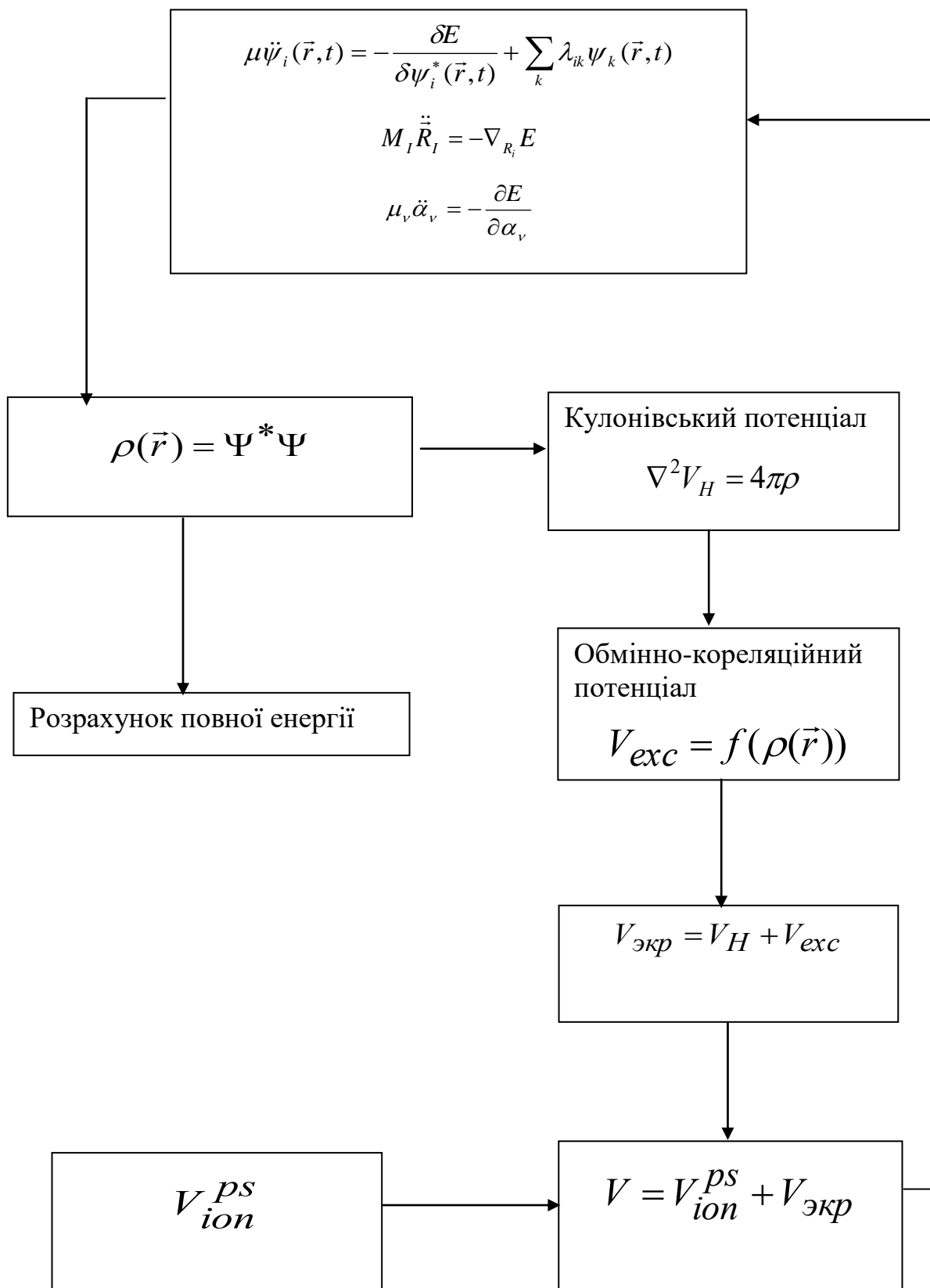


Рис.2.3.1. Схема алгоритму молекулярної динаміки з квантово-механічним визначенням сил [69]

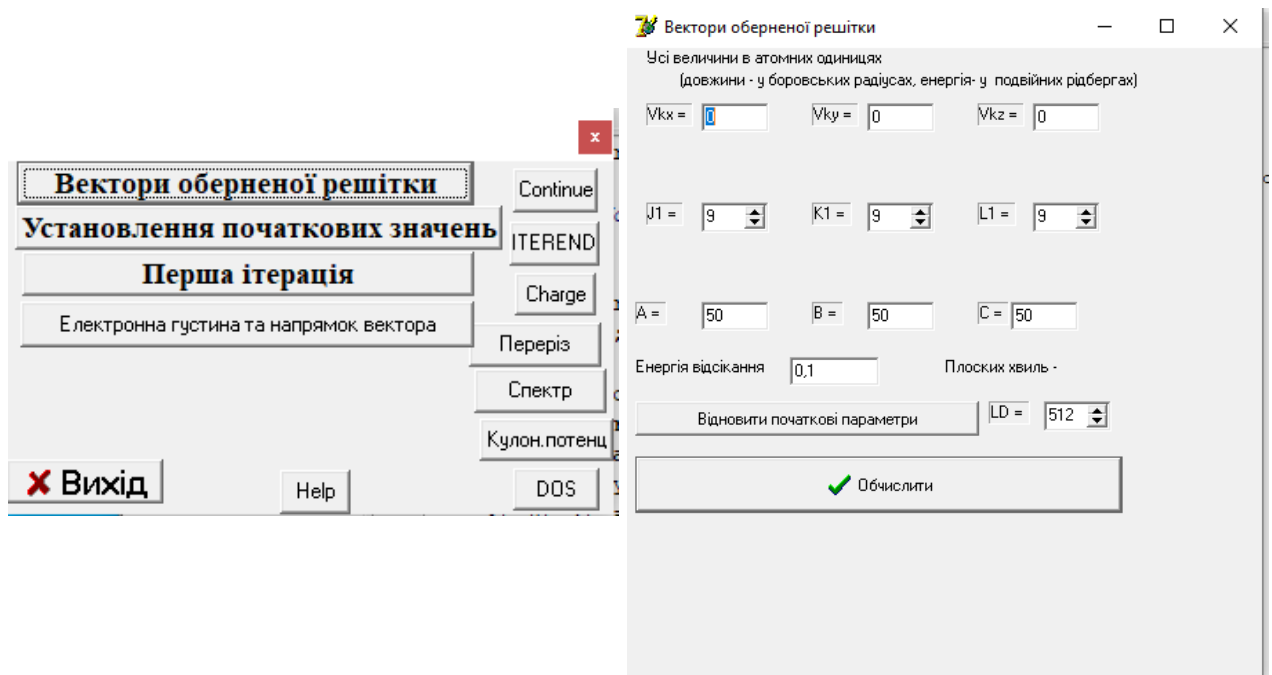


Рис.2.3.2. Типовий Windows інтерфейс програми

N ^o	G _x	G _y	G _z	
1	0	0	0	0
2	0	0	-0,125664	0
3	0	0	0,125664	0
4	0	-0,125664	0	0
5	0	0,125664	0	0
6	-0,125664	0	0	-50
7	0,125664	0	0	50
8	0	-0,125664	-0,125664	0
9	0	-0,125664	0,125664	0
10	0	0,125664	-0,125664	0
11	0	0,125664	0,125664	0
12	-0,125664	0	-0,125664	-50
13	-0,125664	0	0,125664	-50

Рис.2.3.3. Значення розрахованих векторів оберненої решітки

У зв'язку з тим, що всі величини виражалися в оберненому просторі, на першому кроці алгоритму генерувалися вектори оберненої ґратки (рис.2.3.3). Визначалася кількість плоских хвиль у базисі розкладання псевдохвильових одночастинкових функцій валентних електронів відповідно енергії обрізання. Визначався набір спеціальних точок з ваговими коефіцієнтами з зони Бриллюена.

Далі або реалізується молекулярна динаміка, згідно наступних кроків алгоритму Верлета. Окремою проблемою є визначення кроку в часі для ефективної збіжності алгоритму. Множники Лагранжа визначаються методом Рікета, Цікотти і Берендзена. Для досягнення задовільної збіжності треба через деяку кількість часових кроків гасити швидкості зміни невідомих величин. Умовою закінчення циклу самоузгодження (циклу Верлета) є досягнення попередньо заданою точності в визначенні вищезгадуваних невідомих величин.

Або визначаються електронні змінні при фіксованих атомних остовах за допомогою самоузгодженого рішення рівнянь Кона-Шема, алгоритм якого наведений на рис. 2.3.4.

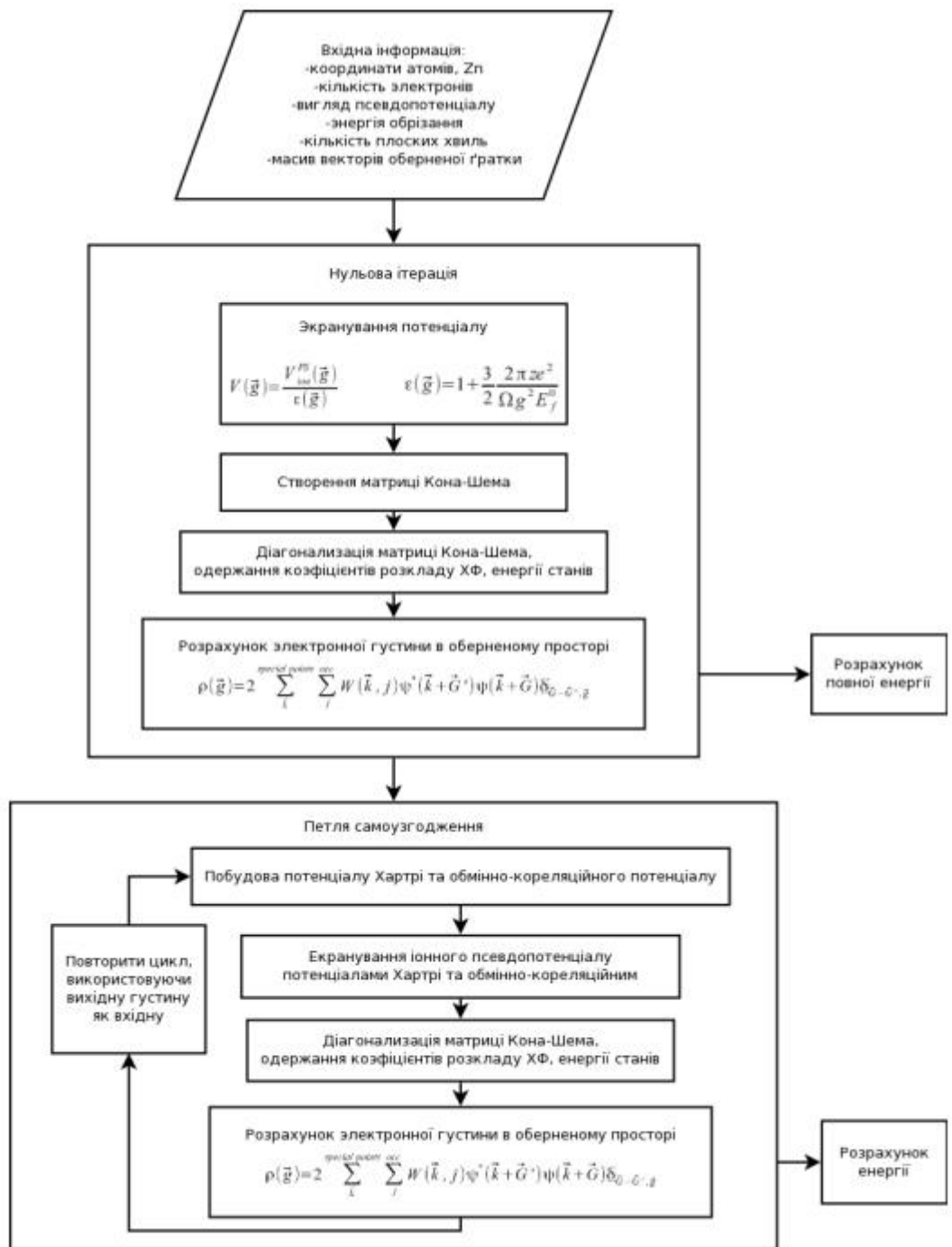


Рис.2.3.4. Схема алгоритму самоузгодженого рішення рівнянь Кона-Шема

Знаючи коефіцієнти Фур'є розкладу хвильової функції можна розрахувати Фур'є-компоненти електронної густини, за допомогою сумування по спеціальним точкам зони Бриллюена симетризованої зарядової густини. За відсутності в групі непримітивних трансляцій, симетризація за операціями точкової групи зводиться просто до визначення середнього

арифметичного по зірці векторів оберненої решітки (зірка містить вектори, які трансформуються одне в одного через операції точкової групи).

Використання елементарних комірок, атомний базис яких містить в точковій групі перетворення інверсії, приводить до того, що Фур'є-коефіцієнти в розкладі всіх величин є дійсними.

Знаючи Фур'є-компоненти електронної густини можна розрахувати значення повної енергії досліджуваної багаточастинкової системи.

2.4. Дослідження достовірності результатів, отриманих за допомогою програмного коду

Вірогідність наукових висновків і результатів теоретичного дослідження зумовлена коректністю постановки розв'язуваних завдань, вибором сучасних першопринципних методів, добре апробованих для розрахунку електронної структури об'ємних і низько-розмірних структур, взаємною узгодженістю й несуперечністю отриманих результатів і висновків, також якісною й кількісною згодою отриманих результатів з результатами інших авторів та з експериментом.

Перевіримо достовірність наших обчислень електронних характеристик багаточастинкових систем шляхом порівняння радіусів деяких атомів, оцінених нами та відомих із інших джерел.

Для розрахунків радіусів відповідних атомів було використано прийом побудови суперґратки, просторова будова якої була кубічною ($a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Атомний базис на примітивну комірку складався з двох досліджуваних атомів. Розмір примітивної комірки обирався таким чином, щоб трансляційно повторювальні досліджувані атоми були ізольованими один від одного (рис.2.4.1).

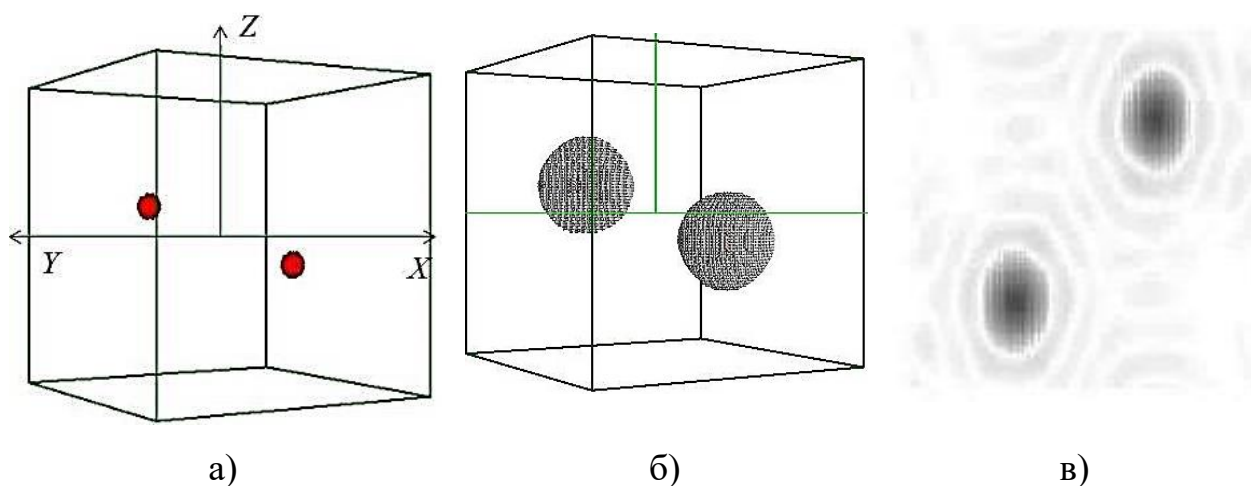


Рис.2.4.1. Вигляд примітивної комірки з досліджуваними атомами (а); просторовий розподіл валентних електронів для ізозначення 0.2-0.1 (б); поперечний переріз густини валентних електронів атомів у площині [110] (в)

Для одержання адекватних значень електронної густини валентних електронів включали у розв'язуванні рівняння всі плоскі хвилі, для яких кінетична енергія $\frac{1}{2}(\vec{k}_l + \vec{G}_n)^2$ не перевищує деякої заданої величини. Так, було обрано таку енергію обрізання для розкладу $\Psi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_0} \sqrt{\Omega}} \sum_G b_j(\vec{k} + \vec{G}) \exp(i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r})$ (де N_0 – кількість одиничних комірок в об'ємі кристалу, \vec{G} – вектор оберненої ґратки, \vec{k} – хвильовий вектор із зони Бриллюена кристала або штучної суперґратки, Ω – об'єм одиничних комірок, з яких складається періодичний кристал або штучна суперґратка під час відтворення періодичних об'єктів) щоб на один атом припадало близько 250 плоских хвиль.

Розраховано просторові густини валентних електронів та їх перетини у межах примітивної комірки (рис.2.4.2). Алгоритм розрахунку радіуса атому полягав у тому, що досліджувалась зміна електронної густини в сферичному околі атома з різним радіусом, який змінювався від значення радіуса остова, до значення при якому електронна густини валентних електронів зникала. Крок дослідження складав $0,01 \text{ \AA}$. Ознакою обмеження даного простору атомом вважався момент, коли сумарне значення заряду іонного остова та валентних електронів біло меншим ніж $0,2e$.

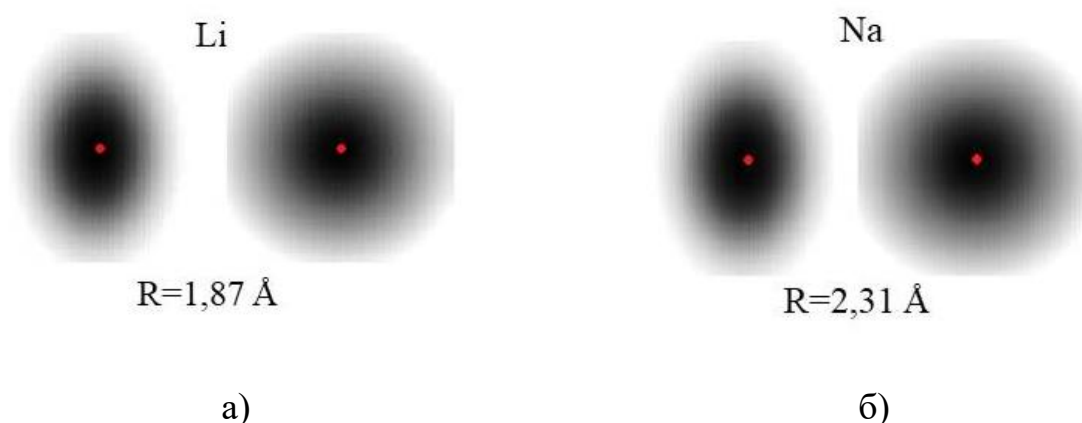


Рис.2.4.2. Поперечний переріз густини валентних електронів атомів Li (а), Na (б) у площинах $[110]$ та $[100]$ (зліва направо)

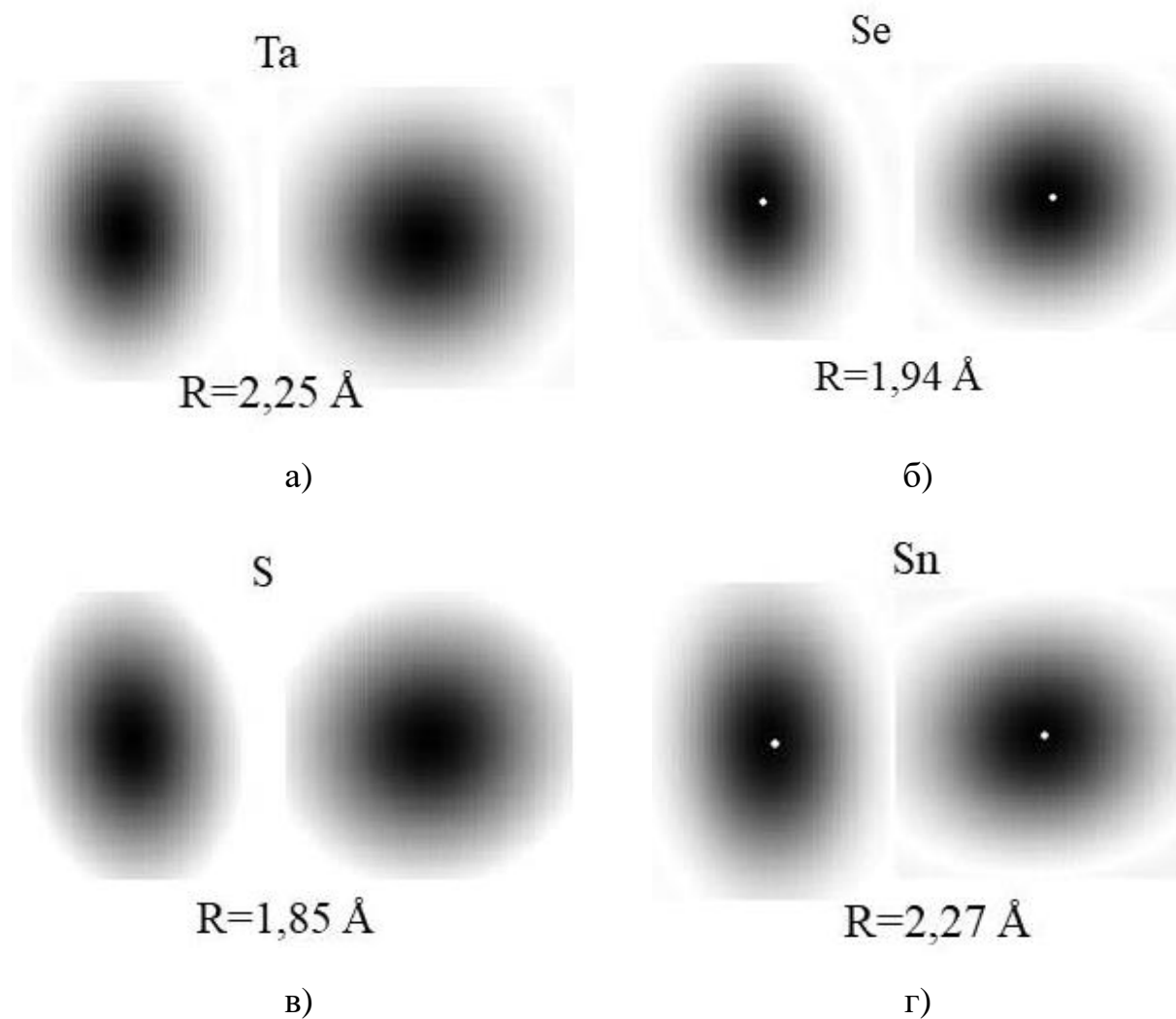


Рис.2.4.3. Поперечний переріз густини валентних електронів атомів Ta (а), Se (б) S (в) Sn (г) у площинах [110] та [100] (зліва направо)

Табл. 2.4.1.

Значення радіусів атомів, що використовувалися у дисертації

Атом	Кількість валентних електронів	Розрахований радіус R, Å	Табличне значення радіус R, Å [74]
Li	1	1,87	1,82
Na	1	2,31	2,27
Ta	5	2,25	2,20
Se	6	1,94	1,90
S	6	1,85	1,80
Sn	4	2,27	2,25

В табл. 2.4.1. наведено значення розрахованих та табличних значень радіусів атомів Li, Na, Ta, Se, S, Sn. Видно, що отримані розрахункові та літературні дані узгоджуються. Це дає змогу вважати, що результати всіх проведених розрахункових досліджень мають високий ступінь достовірності.

Висновки до розділу 2

Описано формування методів розв'язку рівняння Шредінгера у фізиці твердого тіла, обчислювальні методи здобуття повної енергії багаточастинкових систем, схему розрахунку повної енергії кристалу в основному стані методом функціоналу електронної густини. Наведено використання теорії функціоналу електронної густини у різних програмних кодах.

Здійснено перевірку достовірності обчислювального експерименту електронних характеристик багаточастинкових систем шляхом порівняння радіусів атомів Li, Na, Ta, Se, S, Sn, оцінених нами та відомих із інших джерел.

РОЗДІЛ 3. ПЛІВКИ ДИХАЛЬКОГЕНІДІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ ДЛЯ АНОДІВ НАТРІЙ- ТА ЛІТІЙ-ІОННИХ БАТАРЕЙ

3.1. Інтеркаляція атомів Li у плівки SnS₂ як анодів іонних батарей

Висока ефективність літій-іонних акумуляторів досягається за рахунок покращення внутрішніх властивостей конструктивних матеріалів. Конструкція анодів значно впливає на загальну продуктивність такої системи, тому оптимізація архітектури матеріалу анодів батарей має суттєве значення для досягнення високих характеристик. Кристалографічна структура плівок SnS₂ може бути придатною для виготовлення на її основі аноду батареї [85-87]. Так, задля доповнення інформації щодо оптимізації розробок та експлуатації іонних батарей, було проведено розрахункове дослідження матеріалу SnS₂ з інтеркальованими у його міжшаровий прошарок атомами Li.

Для відтворення матеріалу аноду для інтеркаляції атомів Li у вигляді двох нескінчених моношарів SnS₂, використовувався прийом побудови суперґратки. Просторова будова такої суперґратки була тетрагональною ($(a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ)$) з атомним базисом на примітивну комірку, що складався з 48 атомів. Для уникнення взаємодії між плівками уздовж кристалографічної вісі \vec{c} , використовувався вакуум. На рис.3.1.1 показано ймовірний шлях міграції двох атомів Li у напрямку протилежному один від одного всередині міжшарового прошарку двох нескінчених у площині \vec{ab} моношарів SnS₂ при різних ступенях наповненості (концентрації) прошарку атомами металу Li. Слід зазначити, що ми досліджували інтеркаляцію в анод саме атомів Li, а не їх іонів. Ми вважали із значною імовірністю, що іони Li, котрі потрапляли у простір негативно зарядженого аноду, далі уже рухалися як нейтральні атоми.

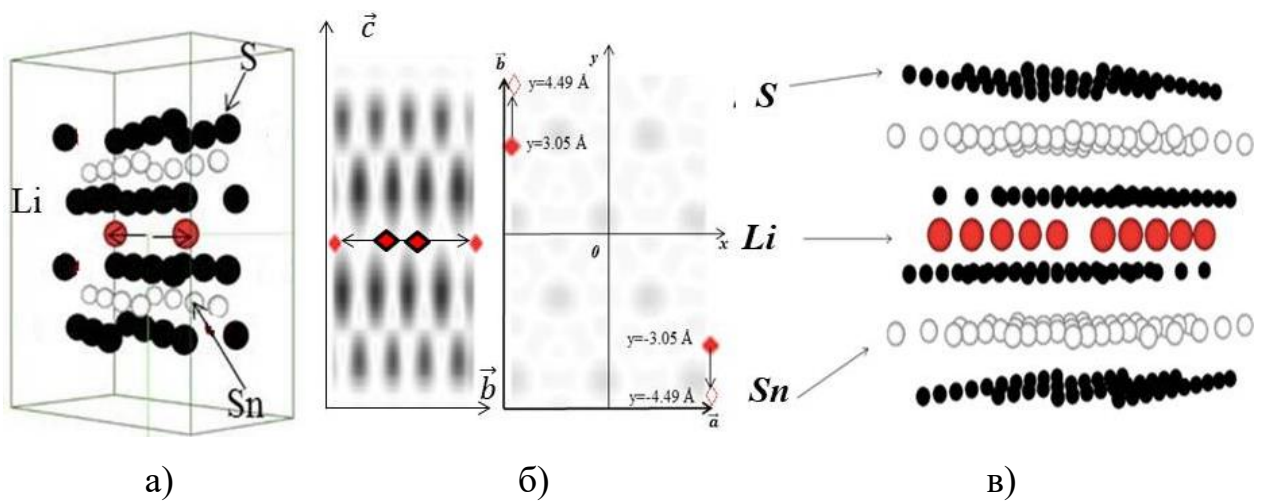


Рис.3.1.1. Напрямок міграції атомів Li один від одного в міжшаровому прошарку SnS_2 у межах комірки: (а) вид на примітивну комірку з атомним базисом; (б) переріз комірки із вказуванням траєкторії міграції атомів Li у міжшаровому прошарку SnS_2 ; (в) фрагмент нескінченної плівки SnS_2 з інтеркальованими в її міжшаровий простір атомами Li

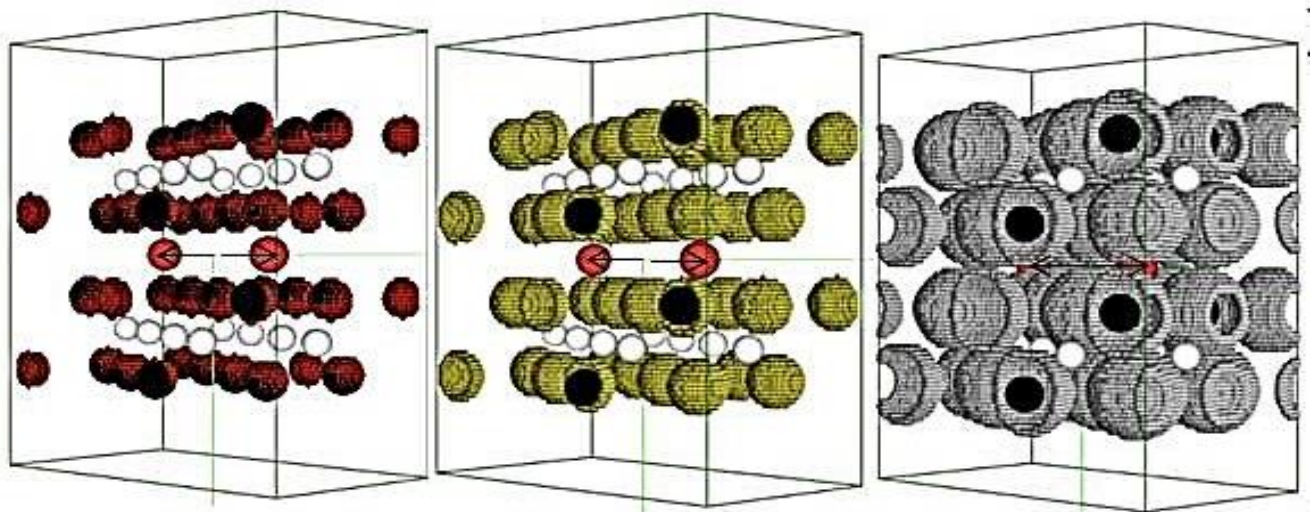


Рис.3.1.2 Просторові розподіли валентних електронів для ізоначень 1.0-0.9, 0.8-0.7, 0.6-0.5, 0.2-0.1 від максимального зліва направо у межах комірки суперрешітки

Розраховано енергетичні бар'єри міграції атомів Li у межах міжшарового прошарку плівок SnS_2 при різних ступенях його наповненості атомами металу та просторові розподіли густини валентних електронів та їх перетини у межах примітивної комірки (рис.3.1.2).

Алгоритм обчислення енергетичних бар'єрів міграції атомів Li полягав у наступному: для кожної атомної конфігурації, що відповідала елементарному кроку просторового переміщення двох симетрично розташованих атомів Li (див. рис.3.1.1), було обчислено повну енергію за формулою (3.1), тим самим генеруючи енергетичний рельєф уздовж траєкторії руху атомів Li довжиною 1.44 Å та з кроком зміщення 0.36 Å.

$$\begin{aligned} \frac{E_{total}}{\Omega} = & \sum_{\vec{k}, \vec{G}, i} |b_i(\vec{k} + \vec{G})|^2 \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{G})^2 + \frac{1}{2} 4\pi e^2 \sum_{\vec{G}} \frac{|\rho(\vec{G})|^2}{\vec{G}^2} + \sum_{\vec{G}} \varepsilon_{xc}(\vec{G}) \rho^*(\vec{G}) + \\ & + \sum_{\vec{k}, \vec{G}, \vec{G}', i, l, s} S_s(\vec{G} - \vec{G}') \Delta V_{l,s}^{NL}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') b_i(\vec{k} + \vec{G}) b_i^*(\vec{k} + \vec{G}') + \sum_{\vec{G}, s} S_s(\vec{G}) V_s^L(\vec{G}) \rho^*(\vec{G}) + \quad (3.1.) \\ & + \left\{ \sum_s a_s \right\} [\Omega^{-1} \gamma_{Ewald}] \end{aligned}$$

де \vec{k} має значення із першої зони Бриллюена, \vec{G} – вектор оберненої ґратки, $\Psi_i(\vec{k} + \vec{G})$ – коефіцієнт з розкладу хвильової функції, i – позначає зайняті стани для певного \vec{k} , $\rho(\vec{G})$ є коефіцієнт з розкладу густини валентних електронів, s нумерує атоми в елементарній комірці, $S_s(\vec{G})$ є структурним фактором, V_s^L є локальний (l – незалежний) сферично симетричний псевдопотенціал, l – позначає квантове орбітальне число, $\Delta V_{l,i}^{NL}$ є нелокальна (l -залежна) добавка до V_s^L , Z_s – заряд іона, γ_{Ewald} – це енергія Маделунга точкових іонів.

При цьому такий перенос досліджувався при різних ступенях наповненості (концентрації) прошарку атомами металу. Відрахунок енергії при побудові енергетичних рельєфів здійснювався від положення, що співпадало із значенням повної енергії системи при нульовій наповненості, тобто енергії системи з порожнім прошарком SnS₂, яка складала (-391.02 еВ/атом).

Для кожної атомної конфігурації, що відповідала елементарному кроку просторової міграції було обчислено повну енергію, тим самим генеруючи енергетичний рельєф уздовж траєкторії руху атомів Li (рис.3.1.2 – рис.3.1.9).

На рис.3.1.2 – рис.3.1.9 приведено енергетичні криві міграції двох атомів Li у межах комірки SnS₂ у напрямку руху один від одного, при різному ступені концентрації атомів металу в міжшаровому прошарку SnS₂. Рух атомів Li супроводжувався долаттям енергетичних бар'єрів, вигляд яких змінюється у залежності від кількості інтеркальованих атомів Li у міжшаровому просторі півок SnS₂.

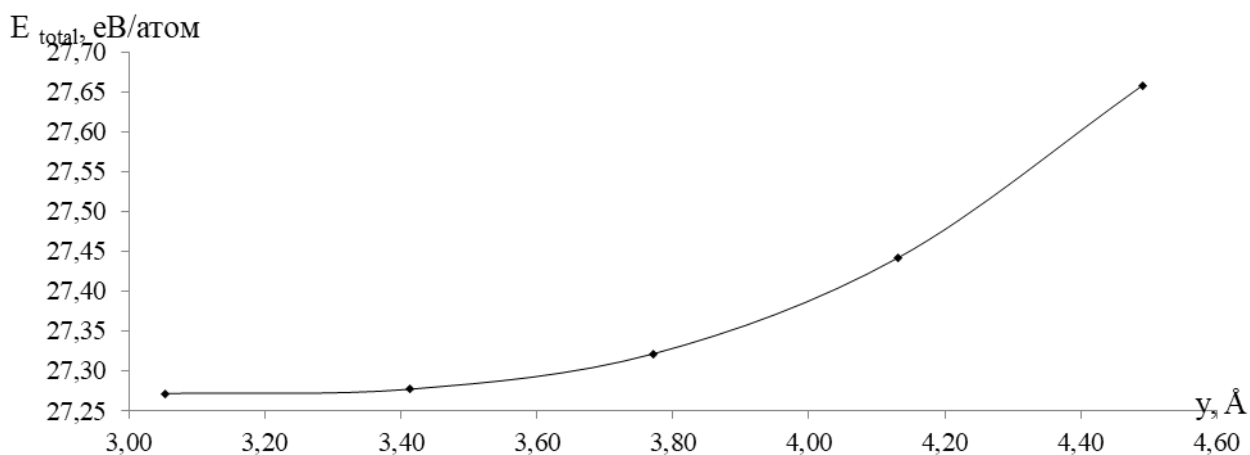


Рис.3.1.2. Міграційні енергетичні рельєфи атомів Li при ступенях наповнюваності прошарку SnS₂ в 12,5%

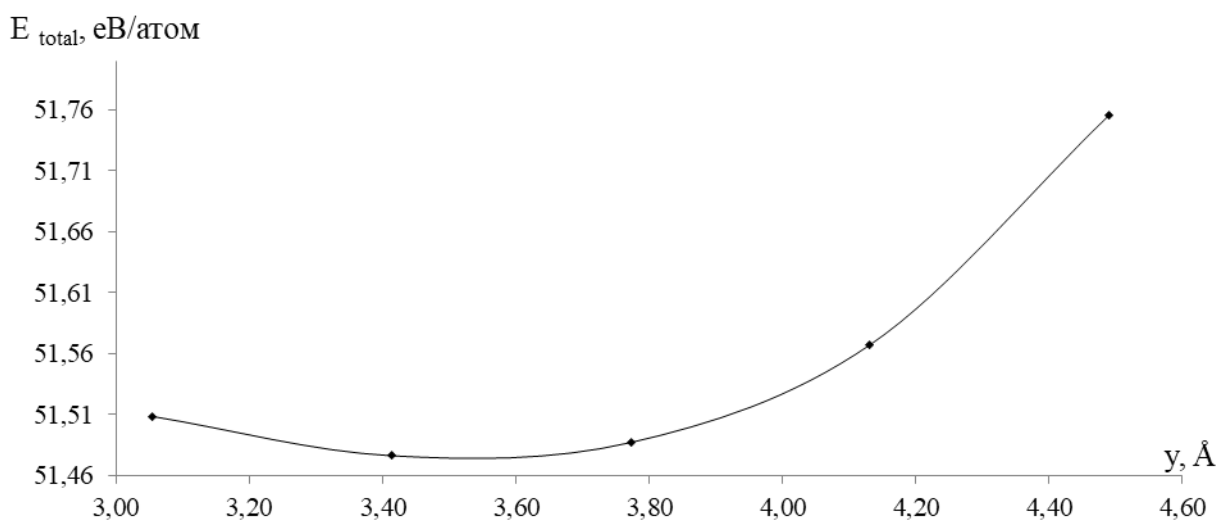


Рис.3.1.3. Графік міграційних енергетичних рельєфів атомів Li при ступенях наповнюваності прошарку SnS₂ в 25%

Схожий вигляд міграційні енергетичні рельєфи атомів Li мали при наповненості прошарку SnS₂ в 12.5-25% (див. рис.3.1.2, рис.3.1.3), та інший – при наповненості від 37.5% та більше (див. рис.3.1.4 – рис.3.1.9). Отже, для першої групи (див. рис.3.1.2, рис.3.1.3) видно, що на кінцевому кроці

траєкторії руху атомів Li при значній наповненості прошарку значення повної енергії системи стрімко зростало, тоді, як для другої групи (див. рис.3.1.4 – рис.3.1.9) повна енергія зменшувалась.

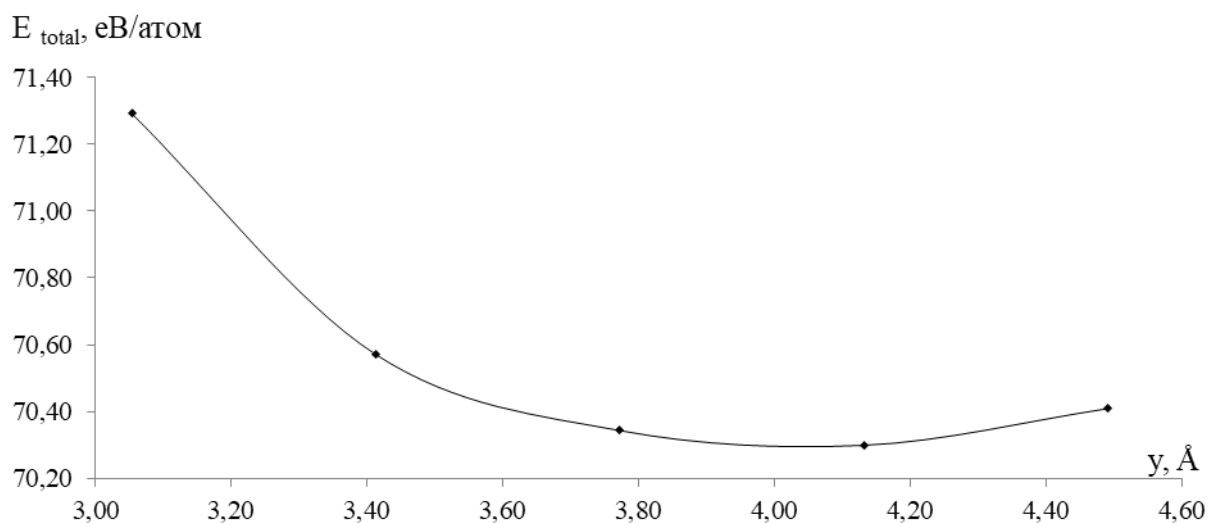


Рис.3.1.4. Графік міграційних енергетичних рельєфів атомів Li при ступенях наповнюваності прошарку SnS_2 в 37,5%

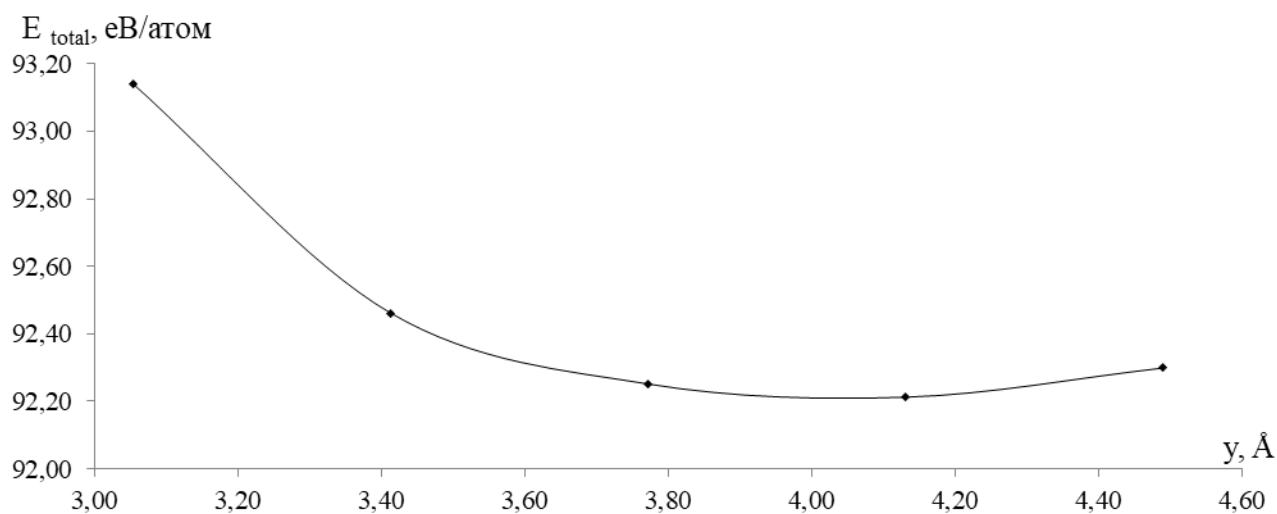


Рис.3.1.5. Графік міграційних енергетичних рельєфів атомів Li при ступенях наповнюваності прошарку SnS_2 в 50%

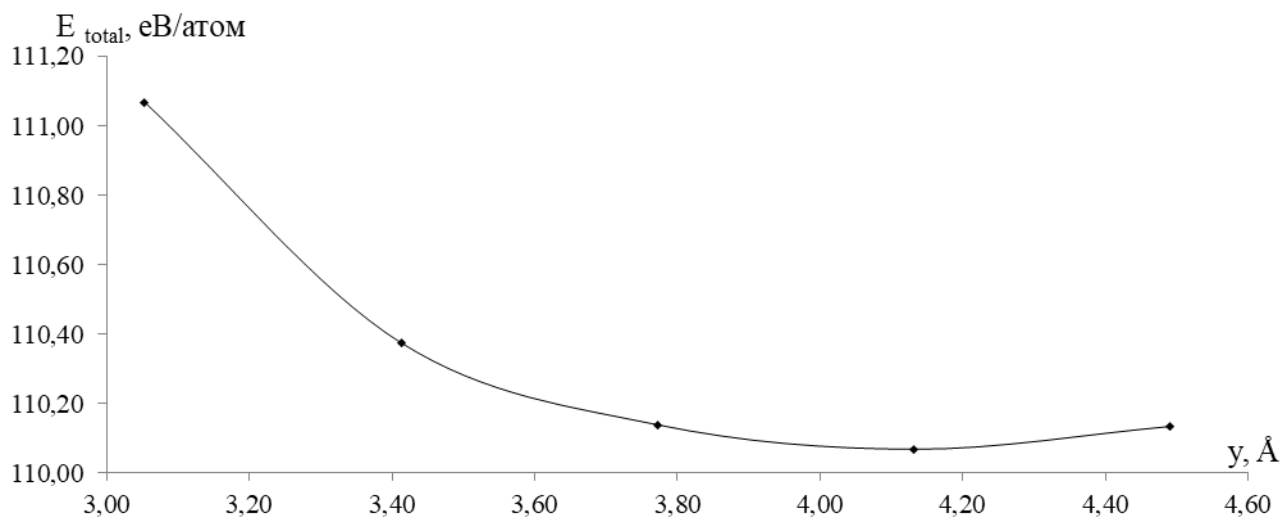


Рис.3.1.6. Графік міграційних енергетичних рельєфів атомів Li при ступенях наповнюваності прошарку SnS₂ в 62,5%

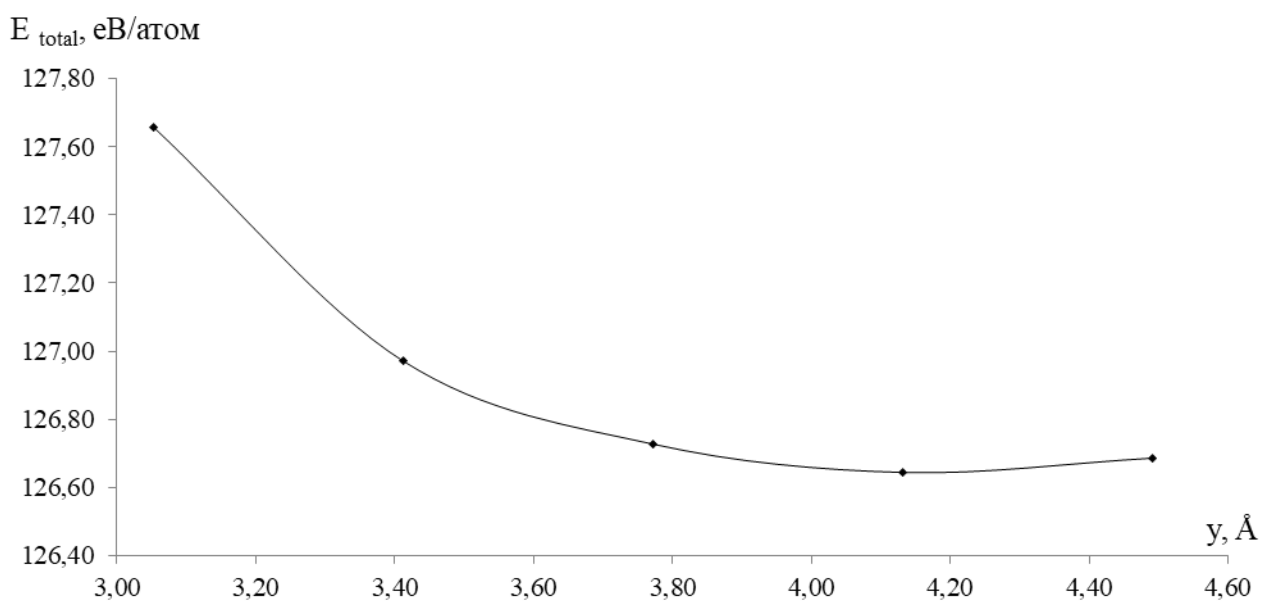


Рис.3.1.7. Графік міграційних енергетичних рельєфів атомів Li при ступенях наповнюваності прошарку SnS₂ в 75%

Наявність значних енергетичних бар'єрів на міграційній траєкторії атомів Li у прошарку SnS₂ до наповненості 37,5% можна пояснити взаємодією атомів Li з поверхневим шаром плівки SnS₂. Наявність такої взаємодії підтверджувалось виглядом перерізів просторових розподілів густини валентних електронів для названих ступеней наповненості (рис.3.1.11). По інтенсивному сірому кольору видно, що на

області атомів сірки, близьких до атомів Li, приходилась більша густина валентних електронів. Починаючи від наповненості міжшарового прошарку в 62.5% і більше, густина валентних електронів, що приходяться на шари SnS₂ вже не мали особливостей, описаних вище.

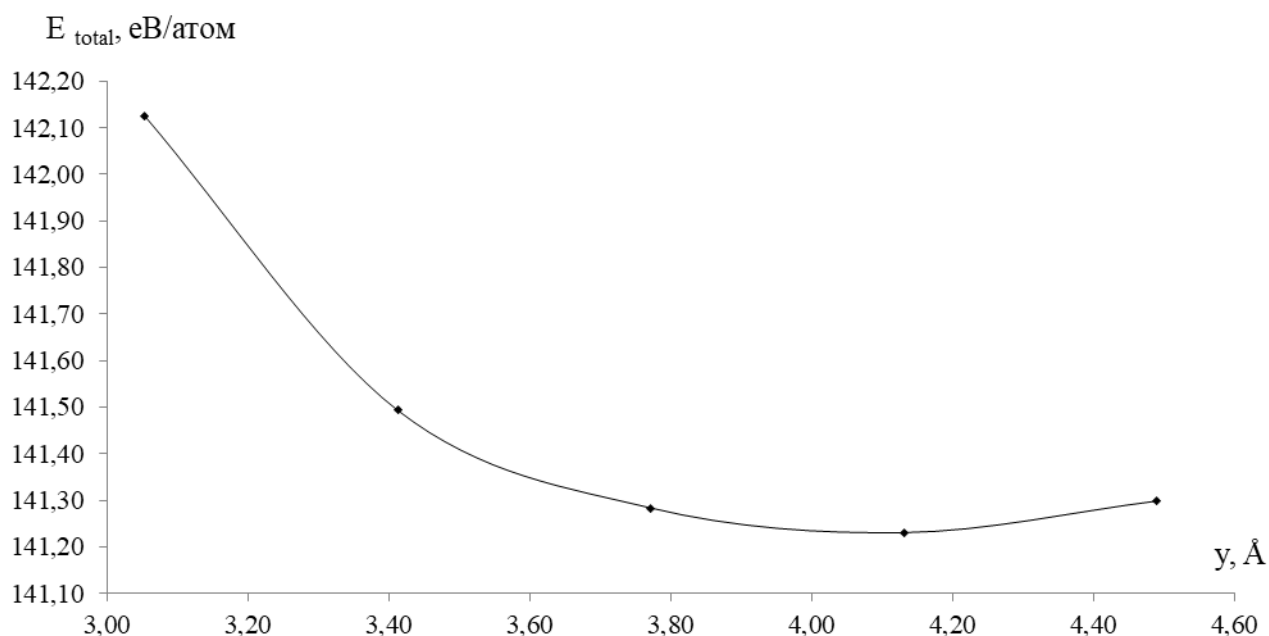


Рис.3.1.8. Графік міграційних енергетичних рельєфів атомів Li при ступенях наповнюваності прошарку SnS₂ в 87,5%

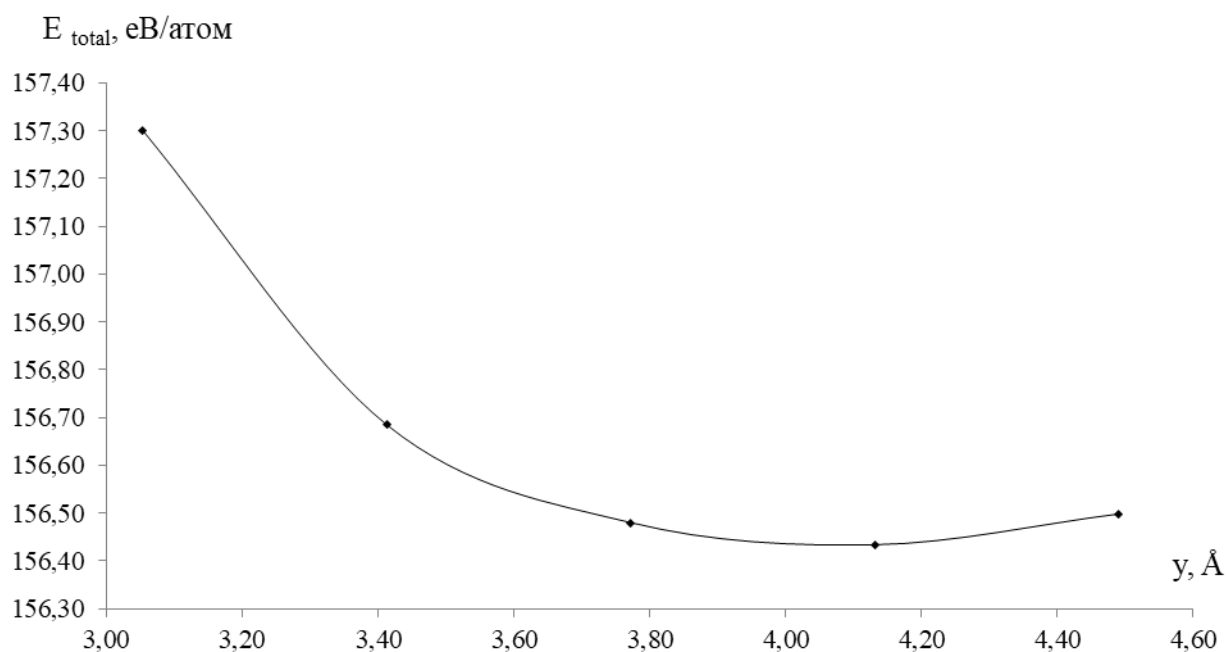


Рис.3.1.9. Графік міграційних енергетичних рельєфів атомів Li при ступенях наповнюваності прошарку SnS₂ в 100%

Табл.3.1.1.

Значення повної енергії системи в залежності від положення атома Li та наповненості між шарового простору анодного матеріалу

Наповненість прошарку SnS ₂ атомами Li, %	Положення атома Li в прошарку SnS ₂ , Å	Повна енергія на комірку, eV/Å ³	Повна енергія на 1 атом, eV/атом
12,5	3,05	0,0176	27,27
	3,41	0,0176	27,28
	3,77	0,0176	27,32
	4,13	0,0176	27,44
	4,49	0,0176	27,66
25	3,05	0,0185	51,51
	3,41	0,0185	51,48
	3,77	0,0185	51,49
	4,13	0,0185	51,57
	4,49	0,0185	51,76
37,5	3,05	0,0180	71,29
	3,41	0,0180	70,57
	3,77	0,0180	70,34
	4,13	0,0180	70,30
	4,49	0,0180	70,41
50	3,05	0,0170	93,14
	3,41	0,0170	92,46
	3,77	0,0170	92,25
	4,13	0,0170	92,21
	4,49	0,0170	92,30
62,5	3,05	0,0165	111,07
	3,41	0,0166	110,38
	3,77	0,0166	110,14
	4,13	0,0166	110,07
	4,49	0,0166	110,13
75	3,05	0,0161	127,66
	3,41	0,0161	126,97
	3,77	0,0162	126,73
	4,13	0,0162	126,64
	4,49	0,0162	126,69
87,5	3,05	0,0157	142,13
	3,41	0,0158	141,49
	3,77	0,0158	141,28
	4,13	0,0158	141,23
	4,49	0,0158	141,30
100	3,05	0,0152	157,30
	3,41	0,0153	156,68
	3,77	0,0153	156,48
	4,13	0,0153	156,43
	4,49	0,0153	156,50

Залежність величини енергетичних бар'єрів від наповненості міжшарового прошарку SnS₂ атомами Li

Наповненість прошарку SnS ₂ атомами Li, %	E _{max} , еВ/атом	E _{min} , еВ/атом	Величина енергетичного бар'єра, еВ/атом
12,5	0,00	0,00	0,00
25,0	51,51	51,48	0,03
37,5	70,41	70,30	0,11
50,0	92,30	92,21	0,09
62,5	110,13	110,07	0,06
75,0	126,69	126,64	0,05
87,5	141,30	141,23	0,07
100,0	156,50	156,43	0,07

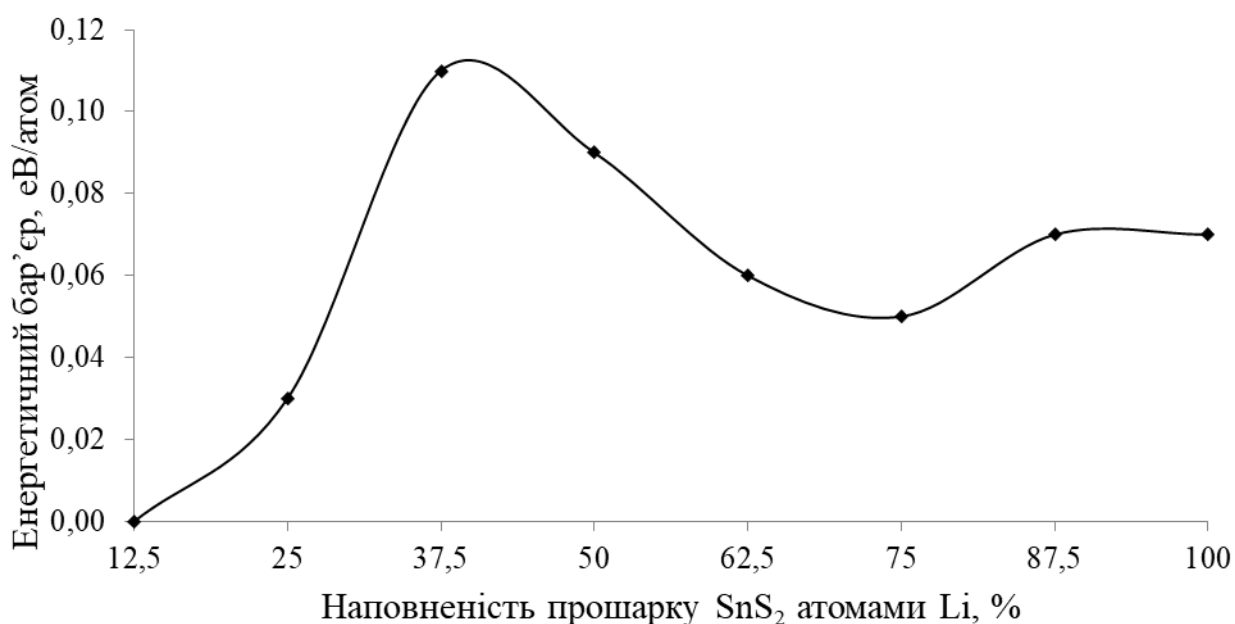


Рис.3.1.10. Залежність величини енергетичних бар'єрів від наповненості міжшарового прошарку SnS₂ атомами Li

Аналізуючи енергетичні бар'єри, що виникали на шляху руху атомів Li у прошарку SnS₂ (табл.3.1.1, рис.3.1.10) видно, що їх вигляд змінювався у залежності від кількості інтеркальованих атомів Li у прошарку двох плівок. При наповненостях Li у 37,5, 50% рух атомів супроводжувався доланням енергетичних бар'єрів, що мали значення біля 0.1 еВ/атом. З подальшим

збільшенням наповненості у 62,5%, 87,5%, 100%, величини бар'єрів знижувалися до значення, близько 0,65 еВ/атом.

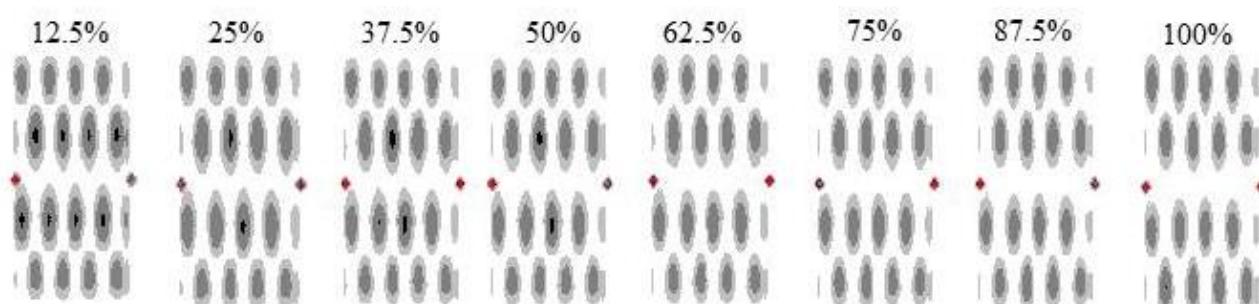


Рис.3.1.11. Перерізи [110] просторових розподілів густини валентних електронів у межах примітивної комірки для наповненості міжшарового прошарку SnS_2 атомами Li при ступенях наповненості в 12.5%, 25%, 37.5%, 50%, 62.5%, 75%, 87.5%, 100% зліва направо

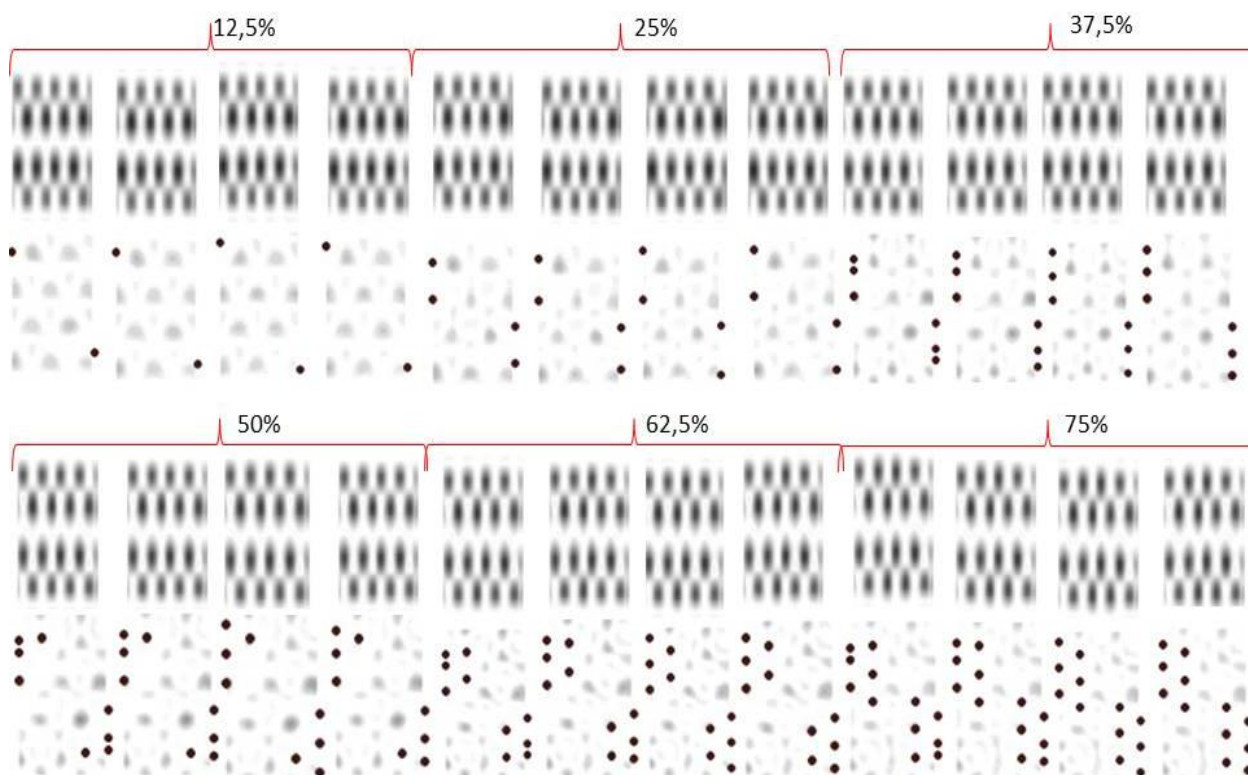


Рис.3.1.12. Перерізи [110] та [100] просторових розподілів густини валентних електронів у межах примітивної комірки для наповненості міжшарового прошарку SnS_2 атомами Li при ступенях наповненості від 12.5% до 75% при різному положенні атомів Li від $y=3.05342 \text{ \AA}$ до $y=4.13108 \text{ \AA}$ зліва направо

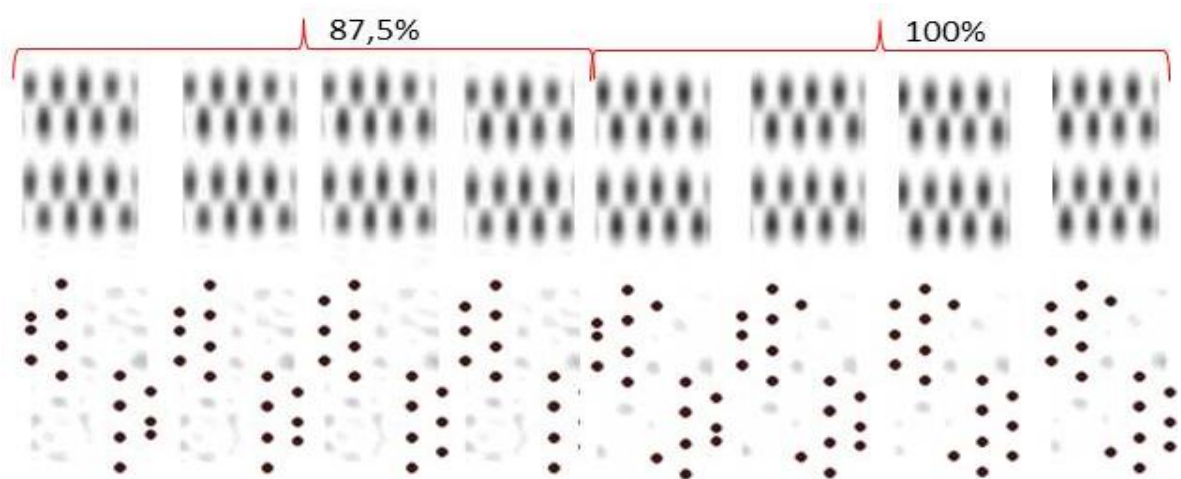


Рис.3.1.13. Перерізи $[110]$ та $[100]$ просторових розподілів густини валентних електронів у межах примітивної комірки для наповненості міжшарового прошарку SnS_2 атомами Li при ступенях наповненості від 87.5% до 100% при різному положенні атомів Li від $y=3.05342 \text{ \AA}$ до $y=4.13108 \text{ \AA}$ зліва направо

З аналізу рис.3.1.10 – рис.3.1.12 можна зробити висновок про оптимальну наповненість прошарку SnS_2 в 75%.атомами Li , коли атоми металу при русі витрачають мінімальну кількість енергії. Також спостерігаємо зростання повної енергії системи від значень 27,3 еВ/атом до 157,3 еВ/атом.що при збільшені кількості атомів Li в прошарку SnS_2 .

3.2. Інтеркаляція атомів Na у плівки SnS₂ як анодів іонних батарей

Натрій-іонні батареї (НІБ) – одні з найперспективніших кандидатів для заміни літій-іонних батарей. Адже літій є хімічно активним і пожаронебезпечним. Розрахунки вчених показують, що при сьогоdnішньому використанню літію, його запасів достатньо буде не більше, ніж на 150 років. У той час, запасів натрію буде достатньо більше, ніж на 825 років. Окрім того, світові ціни на основну сировину для матеріалів ЛІБ – карбонат літію – у 20-30 разів перевищують ціни на карбонат натрію [75]. Ключовою проблемою, з якою стикаються при розробці НІБ є пошук відповідних анодних матеріалів, які здатні швидко та стабільно накопичувати та вивільнювати іони відповідних твердотільних електролітів [76]. Графіт, зазвичай, використовують у якості аноду в ЛІБ, однак такий матеріал не може бути придатним при інтеркаляції атомів Na в такий анод. Ця проблема пов'язана із порівняно великим окислювально-відновним потенціалом та несприятливою термодинамікою введення Na у графіт. Друга з основних причин поганої інтеркаляції атомів Na у графітовий прошарок – порівняно великий розмір атомів Na [77]. Так, у натрій-іонних батареях в якості анодного матеріалу може бути олово, яке має високу ємність до накопичування і зберігання іонів Na. З літературних джерел відомо, що максимальна ємність батареї з анодом на основі олова становить 847 мАч⁻¹, що є більшою майже у 2 рази за ємність батарей, що містить графіт, який використовується як анодний матеріал [79]. В якості анодного матеріалу для НІБ може стати SnS₂, що має шарувату структуру. Дихалькогенід олова – напівпровідник n-типу, який має гексагональну кристалічну структуру, що складається з одного шару олова, який розташований між двома шарами сірки (моношар), котрі транслюються у кристалографічному напрямку \vec{c} [78, 80]. Такий матеріал буде придатним для інтеркаляції атомів Na, що прогнозує високу ємність для зберігання іонів Na [77]. Серед двох можливих фаз 1Т-

SnS₂ та 2H-SnS₂, нами для розрахунку було обрано фазу 1T, оскільки вона є більш енергетично стабільною, ніж 2H-SnS₂ [77].

Нами змодельовано анод із SnS₂ для інтеркаляції атомів Na, що має вигляд двох нескінчених моношарів SnS₂. Атомний базис примітивної комірки складався з 16 атомів олова, 32 атомів сірки. Так, у міжшаровому прошарку аноду на основі SnS₂ могло знаходитись до 16 інтеркальованих атомів Na на примітивну комірку, що розміщувалися відповідно до їх розташування в твердому стані при низьких температурах. Для уникнення взаємодії між плівками уздовж кристалографічної вісі \vec{c} , використовувався вакуум.

Для кожної атомної конфігурації, що відповідала елементарному кроку просторової міграції було обчислено повну енергію, тим самим генеруючи енергетичний рельєф уздовж траєкторії руху атомів Na довжиною 1.52 Å та з кроком зміщення 0.304 Å. (рис.3.2.1 – рис.3.2.8) Алгоритм обчислення енергетичних бар'єрів міграції атомів металу описано в параграфі 3.1. При цьому такий перенос досліджувався при різних ступенях наповненості прошарку атомами Na. У табл.3.2.1 наведено значення повної енергії, розрахованої на одиничну комірку та на один атом.

Табл.3.2.1.

Значення повної енергії атомної конфігурації на комірку, що відповідала елементарному кроку просторової міграції двох атомів Na у міжшаровому прошарку SnS₂ із різним ступенем наповненості атомами металу

y, Å	Ступінь наповненості прошарку SnS ₂ атомами Na							
	12,5%	25%	37,5%	50%	62,5%	75%	87,5%	100%
	E _{total} , eV							
1,83	497,90	724,26	886,96	1041,29	1228,57	1341,97	1510,32	1702,50
2,13	497,06	722,49	886,49	1041,41	1229,29	1343,56	1509,08	1700,58
2,44	494,38	718,54	718,54	1039,98	1228,64	1343,75	1507,80	1698,92
2,74	495,90	709,56	709,56	1038,35	1228,00	1343,79	1509,14	1699,91
3,05	489,80	713,43	713,43	1039,35	1230,17	1346,39	1515,67	1706,08
3,35	490,15	708,70	708,70	1045,79	1237,83	1354,11	1702,23	1702,50

Табл.3.2.2.

Значення повної енергії атомної конфігурації на атом, що відповідала елементарному кроку просторової міграції двох атомів Na у міжшаровому прошарку SnS₂ із різним ступенем наповненості атомами металу

y, Å	Ступінь наповненості прошарку SnS ₂ атомами Na							
	12,5%	25%	37,5%	50%	62,5%	75%	87,5%	100%
	E _{total} /атом, eV							
1,83	23,58	40,12	54,25	67,23	79,88	90,46	101,23	111,71
2,13	23,56	40,08	54,25	67,23	79,89	90,48	101,24	111,71
2,44	23,47	40,01	54,21	67,21	79,88	90,49	101,22	111,68
2,74	23,54	39,83	54,17	67,18	79,87	90,49	101,20	111,66
3,05	23,41	39,91	54,18	67,20	79,91	90,53	101,22	111,67
3,35	23,42	39,82	54,29	67,31	80,04	90,66	101,32	111,77

Табл.3.2.3.

Значення повної енергії атомної конфігурації на комірку, що відповідала елементарному кроку просторової міграції двох атомів Na у міжшаровому прошарку SnS₂ із різним ступенем наповненості атомами металу

y, Å	Ступінь наповненості прошарку SnS ₂ атомами Na							
	12,5%	25%	37,5%	50%	62,5%	75%	87,5%	100%
	E _{total} /V _{комір} , eV/Å ³							
1,83	0,41	0,60	0,73	0,86	1,01	1,10	1,24	1,40
2,13	0,41	0,59	0,73	0,86	1,01	1,10	1,24	1,40
2,44	0,41	0,59	0,59	0,85	1,01	1,10	1,24	1,40
2,74	0,41	0,58	0,58	0,85	1,01	1,10	1,24	1,40
3,05	0,40	0,59	0,59	0,85	1,01	1,11	1,25	1,40
3,35	0,40	0,58	0,58	0,86	1,02	1,11	1,40	1,40

Процеси, що відбувалися всередині прошарку SnS₂ під час міграції двох атомів Na контролюються взаємодіями атомів металу один з одним, що наповнюють прошарок, а також взаємодією атомів Na з поверхневими шарами SnS₂, що обмежували прошарок та склалися з атомів сірки. На рис.3.2.4 приведено результати розрахунків енергетичних рельєфів під час

міграції двох атомів Na один від одного при різній наповненості прошарку атомами Na та перерізів просторових розподілів валентних електронів площинами [110], [100] у межах комірки. Так, при зростанні концентрації атомів Na у прошарку SnS₂ повна енергія системи збільшувалась від значень 23.41 еВ/атом до 111.77 еВ/атом. При цьому рух атомів Na супроводжувався доданням енергетичних бар'єрів, величина яких залежала від ступеня наповнюваності прошарку SnS₂ атомами металу. Величина бар'єру визначалася нами як різниця мінімального і максимального значень на кривій енергетичного рельєфу (див. рис.3.2.4). При цьому міграційні енергетичні рельєфи атомів Na, мали один вигляд при наповненості прошарку SnS₂ до 12.5% та 25%, та інший – при наповненості від 37.5% та більше. Так, для першої групи рельєфів зафіксовано декілька максимумів і мінімумів на енергетичному рельєфі руху атомів Na (рис.3.2.4.а, б) вздовж однієї і тієї ж траєкторії. Для другої групи (рис.3.2.4.в-ж) – зафіксовано по одному максимуму та мінімуму на енергетичному рельєфі руху. Видно, що на кінцевому кроці траєкторії руху атомів Na при значній наповненості прошарку (більше 37.5%, див. рис.3.2.4.в-ж) значення повної енергії стрімко зросло, що можна пояснити наявністю енергії відштовхування при наближенні атома Na, що рухається, до іншого, котрий вже перебуває у прошарку.

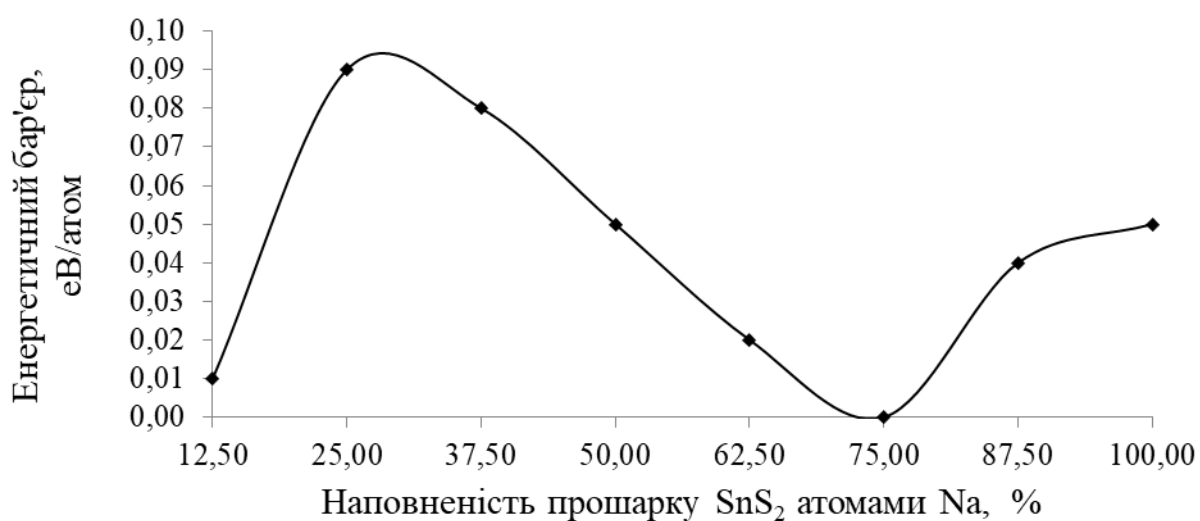


Рис.3.2.3. Залежність величини енергетичного бар'єра від наповненості атомами Na міжшарового прошарку SnS₂

Аналізуючи енергетичні бар'єри, що виникали на шляху руху атомів Na у прошарку SnS_2 (рис.3.2.3) видно, що їх величини немонотонно змінювались із ступенем наповненості прошарку. З графіку очевидно, що існує оптимальна наповненість прошарку SnS_2 атомами Na, що складає 75 %, коли атоми металу при русі практично не витрачають енергії. При наповненостях менших за 75% рух атомів Na супроводжувався доданням енергетичних бар'єрів, що мали для наповненостей у 12.5% - 37.5% близькі значення біля 0.08 еВ/атом, з подальшим збільшенням наповненості до 75% величини бар'єрів знижувалися до 0 еВ/атом. При наповненостях більших від 75% рух атомів знов супроводжувався доданням енергетичних бар'єрів.

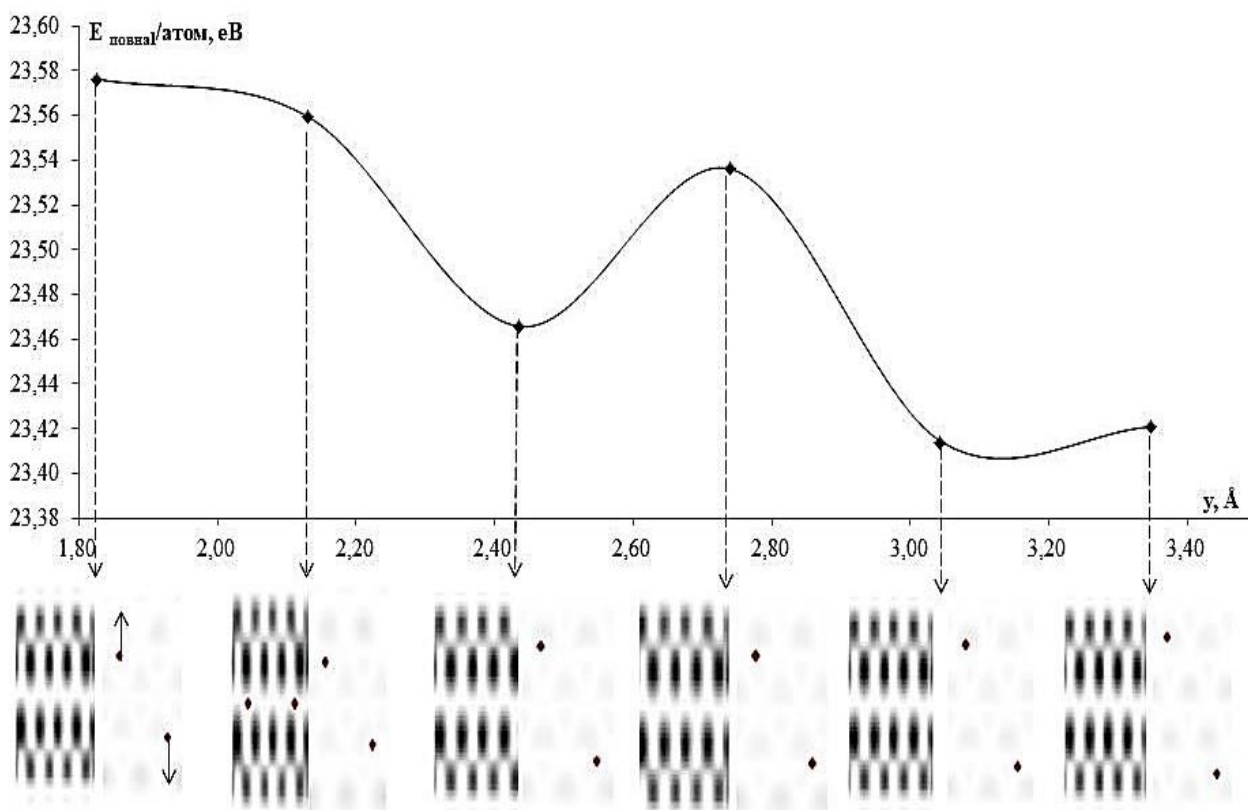


Рис.3.2.4. Енергетичні рельєфи, що супроводжують рух атомів Na в міжшаровому прошарку SnS_2 при його наповненості 12,5%. Перерізи площинами [110] та [100] на рівні с/2 просторових розподілів валентних електронів в межах комірки, що відповідають різним положенням атомів Na при русі

Наявність значних енергетичних бар'єрів на міграційній траєкторії атомів Na у прошарку SnS₂ до наповненості в 37.5% можна пояснити взаємодією атомів Na з поверхневим шаром SnS₂, що складається з атомів сірки. Наявність таких взаємодій підтверджувались виглядом перерізів просторових розподілів густини валентних електронів для названих ступенів наповненості (рис.3.2.4, рис.3.2.5, рис.3.2.6). Так, видно по інтенсивному сірому, що на області атомів сірки, близьких до атомів Na, приходить більша густина валентних електронів, до того ж «хмари» цих електронів сірки витягнуті у напрямку прошарку.

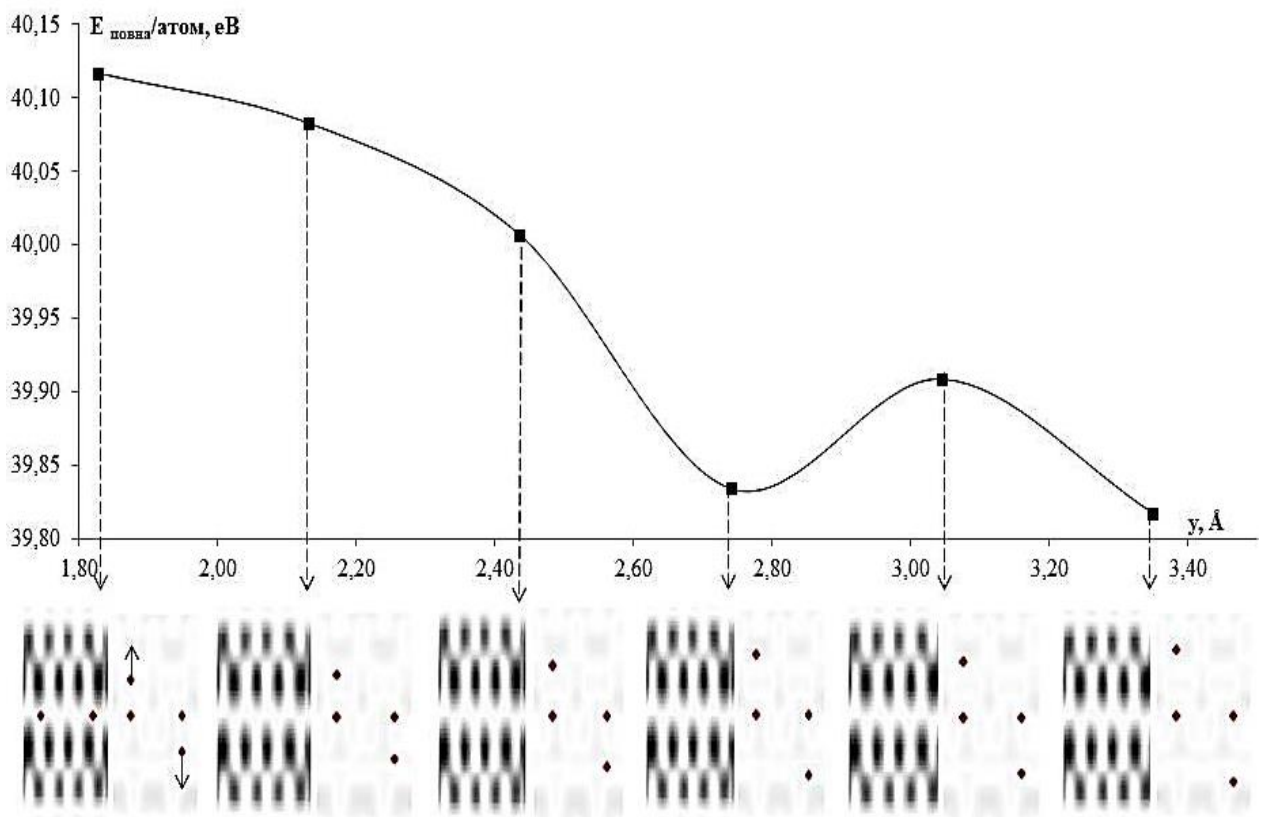


Рис.3.2.5. Енергетичні рельєфи, що супроводжують рух атомів Na в міжшаровому прошарку SnS₂ при його наповненості 25%. Перерізи площинами [110] та [100] на рівні $c/2$ просторових розподілів валентних електронів в межах комірки, що відповідають різним положенням атомів Na при русі

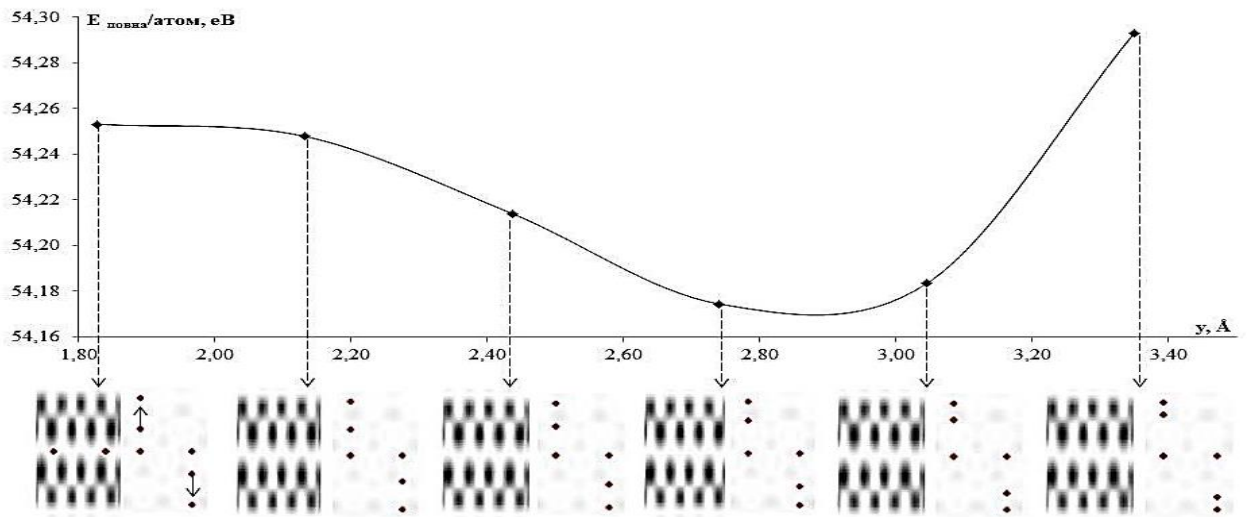


Рис.3.2.6. Енергетичні рельєфи, що супроводжують рух атомів Na в міжшаровому прошарку SnS₂ при його наповненості 37,5%. Перерізи площинами [110] та [100] на рівні $c/2$ просторових розподілів валентних електронів в межах комірки, що відповідають різним положенням атомів Na при русі

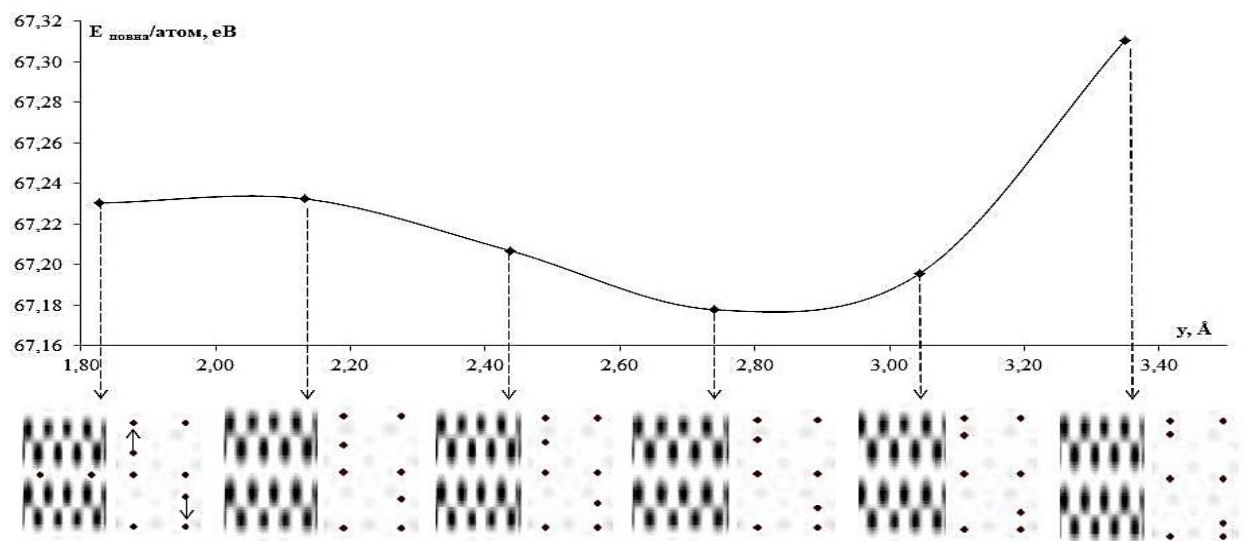


Рис.3.2.7. Енергетичні рельєфи, що супроводжують рух атомів Na в міжшаровому прошарку SnS₂ при його наповненості 50%. Перерізи площинами [110] та [100] на рівні $c/2$ просторових розподілів валентних електронів в межах комірки, що відповідають різним положенням атомів Na при русі

Починаючи з наповненості від 62.5% і більше (рис.3.2.8 – рис.3.2.11), густини валентних електронів, що приходяться на шари SnS_2 вже не мають особливостей, описаних вище, і виглядають рівномірно розподіленими між внутрішнім та зовнішнім підшарами сірки. Тобто при таких наповненостях, міграція атомів Na контролюється, в більшій мірі, взаємодіями атомів металу один з одним, ніж з атомами шарів SnS_2 .

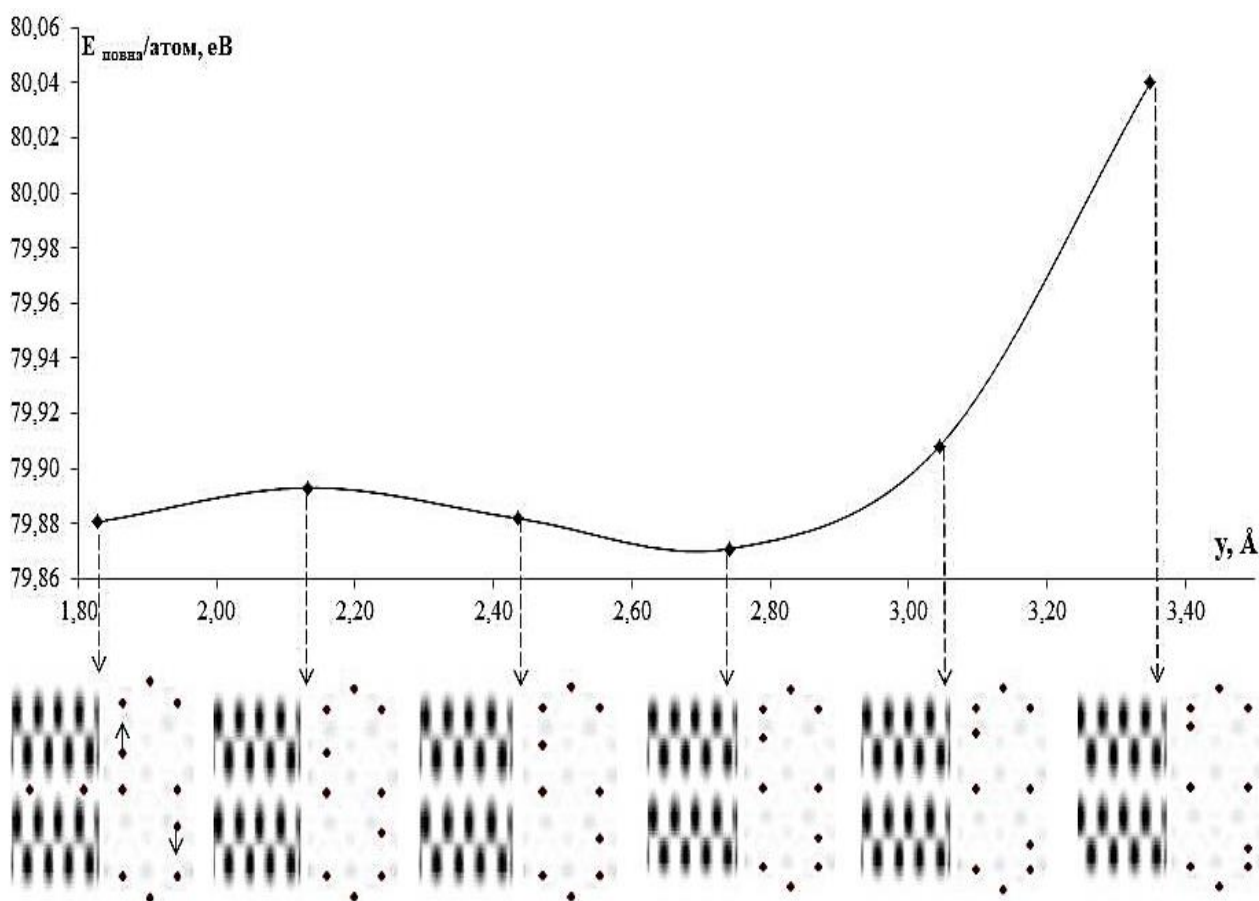


Рис.3.2.8. Енергетичні рельєфи, що супроводжують рух атомів Na в міжшаровому прошарку SnS_2 при його наповненості 62,5%. Перерізи площинами [110] та [100] на рівні $c/2$ просторових розподілів валентних електронів в межах комірки, що відповідають різним положенням атомів Na при русі

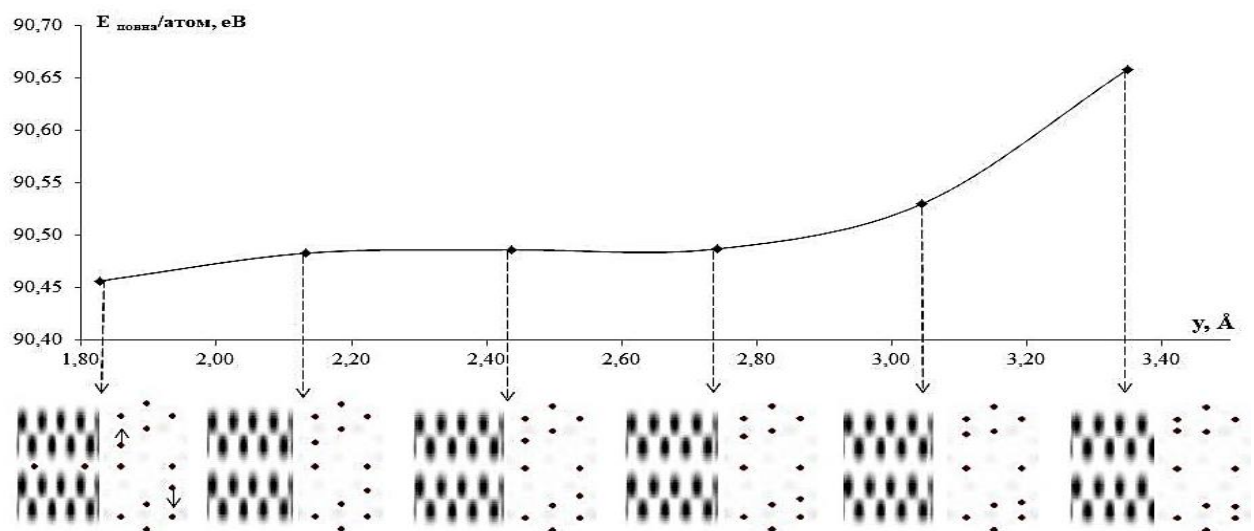


Рис.3.2.9. Енергетичні рельєфи, що супроводжують рух атомів Na в міжшаровому прошарку SnS₂ при його наповненості 75%. Перерізи площинами [110] та [100] на рівні $c/2$ просторових розподілів валентних електронів в межах комірки, що відповідають різним положенням атомів Na при русі

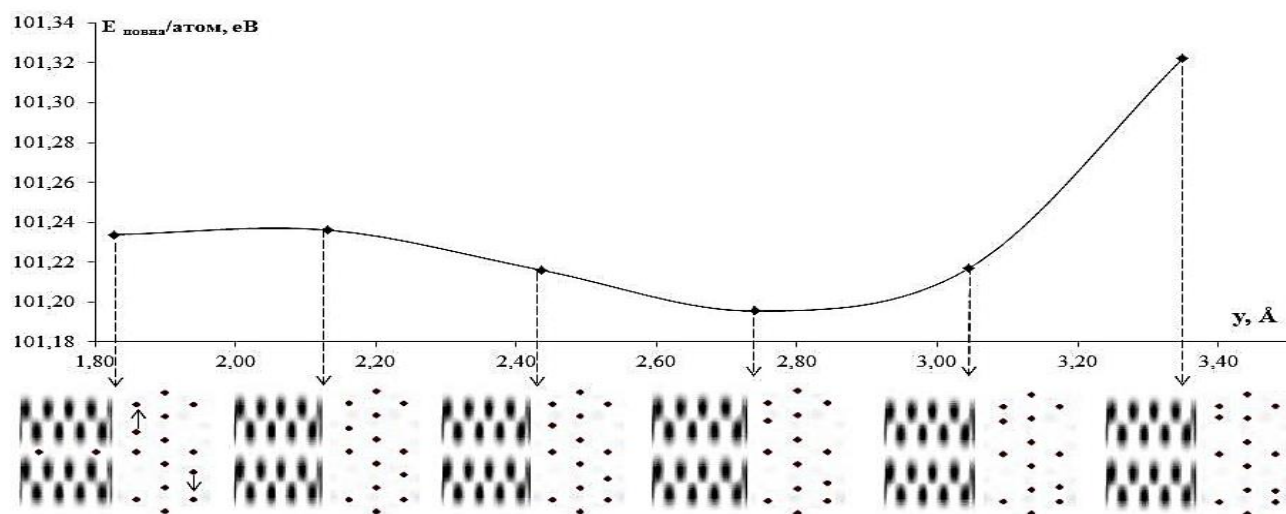


Рис.3.2.10. Енергетичні рельєфи, що супроводжують рух атомів Na в міжшаровому прошарку SnS₂ при його наповненості 87,5%. Перерізи площинами [110] та [100] на рівні $c/2$ просторових розподілів валентних електронів в межах комірки, що відповідають різним положенням атомів Na при русі

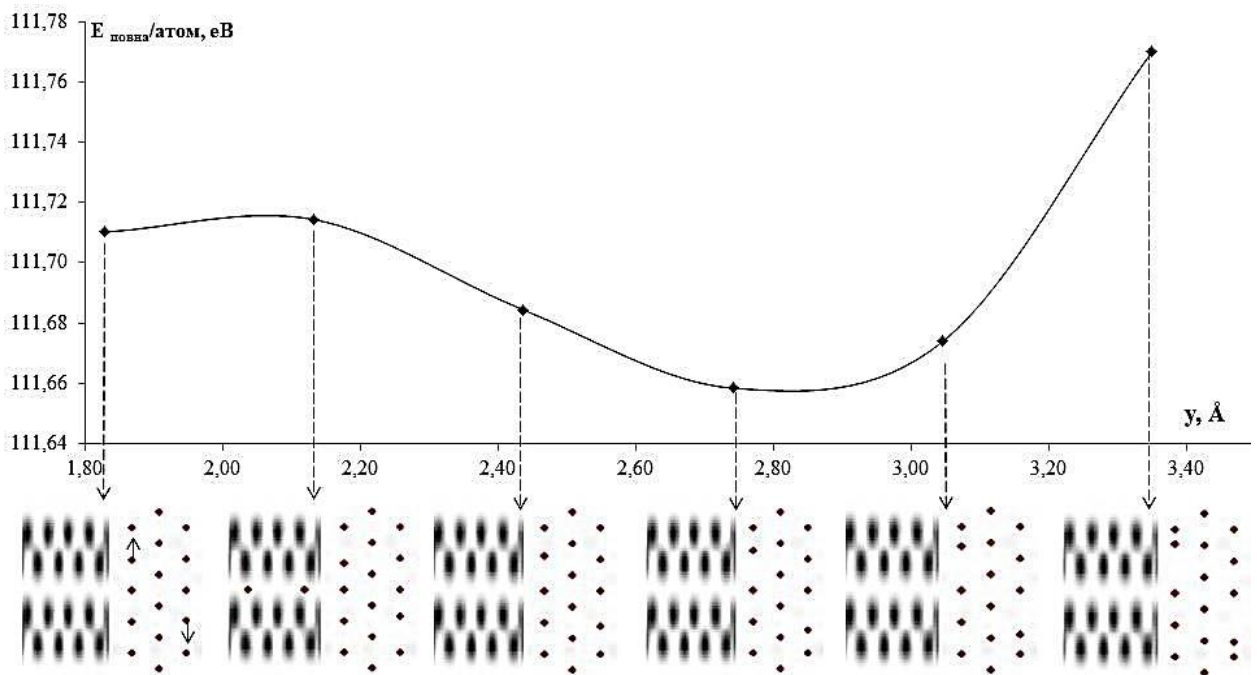


Рис.3.2.11. Енергетичні рельєфи, що супроводжують рух атомів Na в міжшаровому прошарку SnS₂ при його наповненості 100%. Перерізи площинами [110] та [100] на рівні $c/2$ просторових розподілів валентних електронів в межах комірки, що відповідають різним положенням атомів Na при русі

Отже, встановлено, що при збільшенні кількості атомів металу в міжшаровому просторі півки SnS₂ як аноду, повна енергія атомної системи збільшувалась. При цьому рух атомів Na супроводжувався доланням енергетичних бар'єрів, величина яких залежала від ступеня наповнюваності прошарку SnS₂ атомами металу. Встановлено, що міграційні енергетичні рельєфи атомів Na, мали один вигляд при наповненості прошарку SnS₂ до 12,5% та 25%, та інший при наповненості від 37,5% та більше. Зафіксовано оптимальну наповненість міжшарового прошарку півки SnS₂ як аноду атомами Na, що складала 75%, коли рух атомів супроводжувався найменшими енергетичними затратами.

3.3. Контроль ступеня наповненості шаруватих анодів на основі SnS_2 атомами Na

Натрій-іонні акумулятори працюють за тим самим принципом, що й літій-іонні. При зарядці такого акумулятора іони натрію переходять із матеріалу позитивного електрода через електроліт у матрицю негативного електрода, при розрядженні ці процеси змінюються на протилежні [75]. З іншого боку, SnS_2 може бути використаний як сенсор для контролю ступеня наповненості аноду, виконаного з цього матеріалу, атомами Na.

Для розширення інформації щодо властивостей SnS_2 як аноду при його наповненні атомами Na, було виконано розрахунки за алгоритмом, що представлений у розділі 2 та параграфі 3.1. Враховуючи використання в алгоритмі розрахунку трансляційної симетрії досліджуваної системи (природної або штучної), було створено штучну суперґратку ромбічного типу, примітивна комірка якої являє собою прямокутний паралелепіпед. Розмір примітивної комірки було обрано таким чином, щоб трансляційно повторюваний її атомний базис, створював у площині \vec{ab} нескінченні плівки SnS_2 , а його трансляція в напрямку \vec{c} не дозволяла впливати плівкам одна на одну (рис.3.3.1).

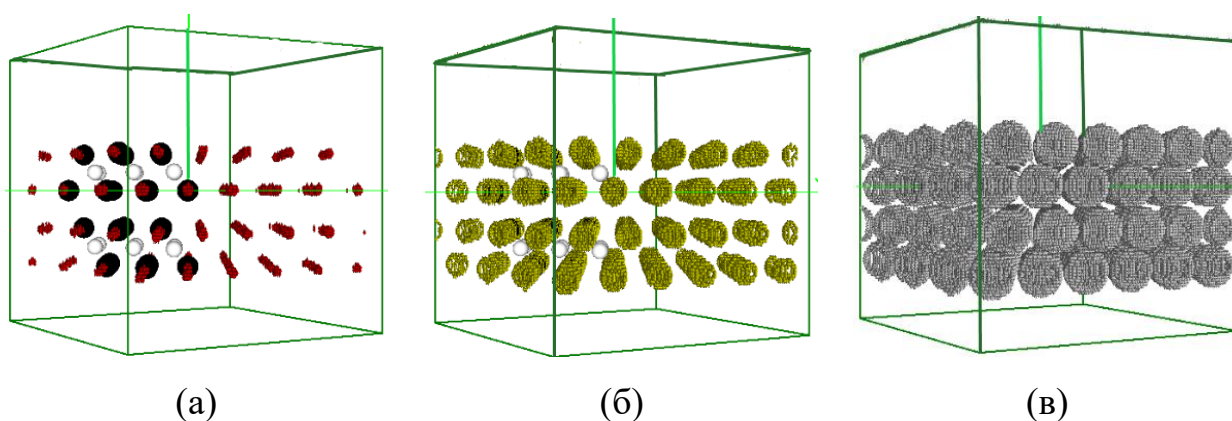


Рис.3.3.1. Вигляд нескінченної у площині \vec{ab} плівки SnS_2 для ізозначень 1.0-0.9 (а), 0.6-0.5 (б), 0.2-0.1 (в) від максимального

Атомний базис для відтворення плівки, що складається з двох нескінчених в площині \vec{ab} моношарів SnS_2 містив 8 атомів олова та 16 атомів сірки. Між моношаровий простір модельної плівки SnS_2 як анода заповнювався атомами натрію (від 0 до 16 на комірку), що розташовувалися в міжшаровій площині, відповідно до їх положення в твердому стані при низьких температурах. Ступінь наповненості міжшарового про шарку плівки SnS_2 атомами Na оцінювалася нами через двовимірну концентрацію від 0 до 100%. (рис.3.3.2)

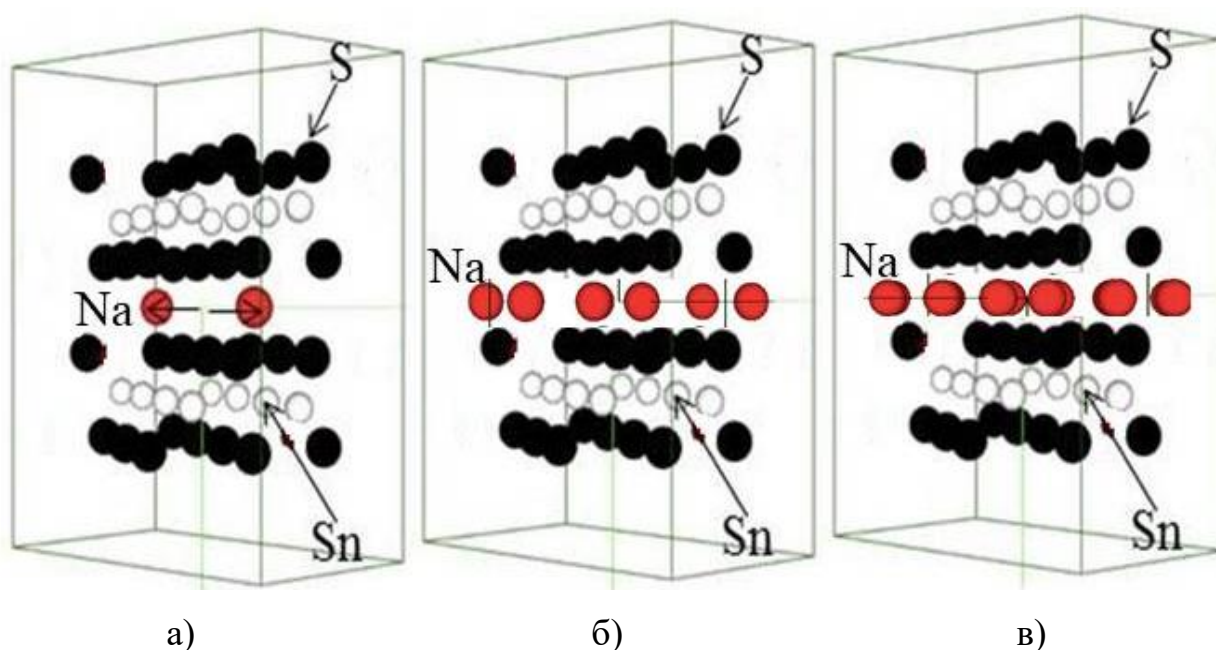


Рис.3.3.2. Вигляд примітивної комірки плівки SnS_2 з інтеркальованими атомами Na при наповненості в 12,5% (а), 50% (б), 100% (в)

Із розрахункового експерименту отримано самоузгоджені за певну кількість ітерацій просторові розподіли валентних електронів, енергетичні розподіли валентних електронів.

Так на рис.3.3.3 наведено просторові розподіли валентних електронів для ізозначень 0.2-0.1 від максимального у межах комірки суперрешітки та їх перетини площиною $[110]$ (рис.3.3.4). Атомний базис комірки відтворював два нескінчених моношари SnS_2 з атомами Na у міжшаровому про шарку з концентрацією від 0 до 100%. Із аналізу перетинів (див. рис.3.3.4 а, б) бачимо

особливості розподілу валентних електронів між двома моношарами SnS_2 , які не містять атомів натрію або містять їх мінімальну кількість. Вони полягають у наявності більшої інтенсивності густини валентних електронів в околі атомів сірки, що належать внутрішнім шарам, тобто тих, що обмежують прошарок між моношарами SnS_2 . Такий перерозподіл густини валентних електронів демонструє певний характер взаємодії між атомами в кристалі SnS_2 : всередині моношару спостерігаються області спільної електронної густини між атомними шарами олова та сірки, що відповідають ковалентному типу зв'язку між атомами олова та сірки з певною долею йонності, та відсутність спільних електронних «хмар» в прошарку між моношарами, але з наявністю характерних для диполів перерозподілів густини, що відповідають Ван-дер-Ваальсовим взаємодіям між атомами сірки та сірки з різних моношарів SnS_2 . З рис.3.3.4.(в) – (д), що містять просторові розподіли електронної густини моношарів SnS_2 з більшою кількістю атомів натрію в прошарку, видно зникнення характерних для диполів перерозподілів густини і формування рівномірного розподілення валентних електронів у межах шару, викладених атомами Na, тобто Ван-дер-Ваальсова взаємодія між атомами сірки та сірки з різних моношарів ослаблюється.

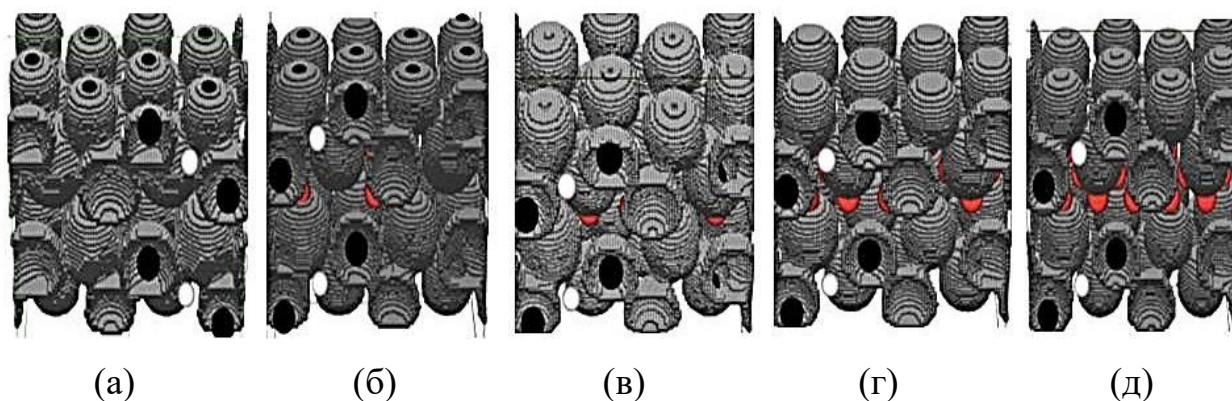


Рис.3.3.3. Просторові розподіли валентних електронів для ізозначень 0.2-0.1 від максимального у межах комірки суперґратки, атомний базис якої відтворював два нескінчених у площині \vec{ab} моношари SnS_2 з атомами Na у міжшаровому прошарку при концентрації 0% (а); 25% (б); 50% (в); 75% (г); 100% (д)

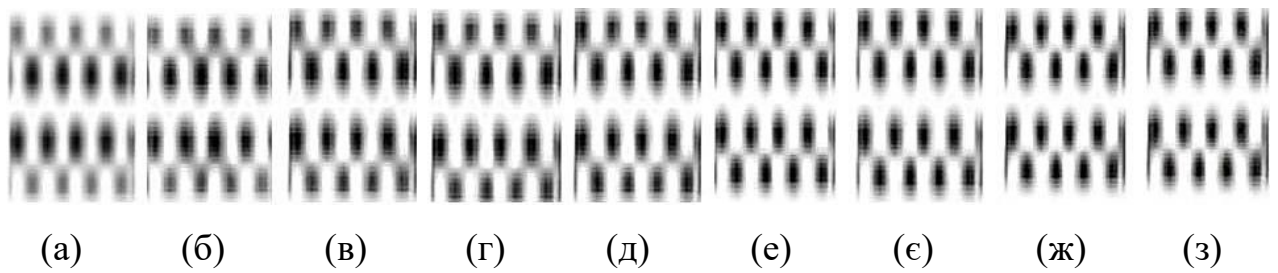


Рис.3.3.4 Перетини площиною $[110]$ просторових розподілів валентних електронів для концентрації атомів Na 0 % (а); 12.5% (б); 25% (в); 37.5% (г); 50% (д); 62.5% (е); 75% (є); 87.5% (ж); 100% (з)

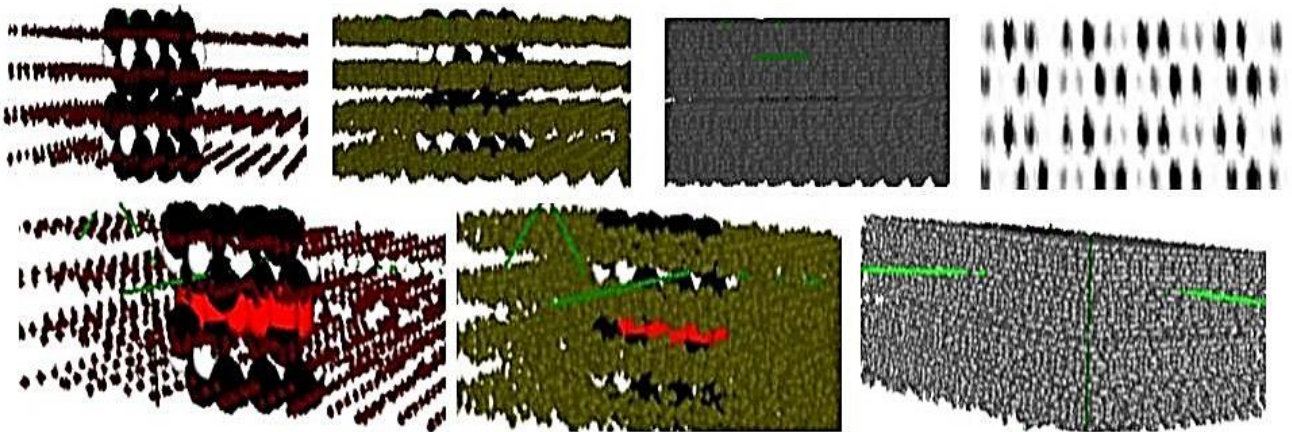


Рис.3.3.5. Фрагменти просторового розподілу валентних електронів та їх перетину двох нескінчених у площині \vec{ab} моношарів SnS_2 : з концентрацією атомів Na 0% верхній ряд: просторові розподіли для ізозначень 1.0-0.9, 0.6-0.5, 0.2-0.1 від максимального та переріз просторового розподілу в площині $[110]$ зліва направо; з концентрацією атомів Na 100% нижній ряд: для ізозначень 1.0- 0.9, 0.6-0.5 та 0.2-0.1 від максимального зліва направо

У табл.3.3.1 та на рис.3.3.6 приведено значення енергій стелі валентної зони (E_v) та дна зони провідності (E_c), які дали змогу розрахувати ширину забороненої зони (E_{gap}) двох нескінчених моношарів SnS_2 , як матеріалу аноду, що містив атоми Na у прошарку в різних концентраціях.

Табл.3.3.1.

Енергії стелі валентної зони (E_v) та дна зони провідності (E_c), ширина забороненої зони (E_{gap}) двох нескінчених моношарів SnS_2 , як матеріалу аноду, що містив атоми Na у прошарку в різних концентраціях

E_v , а.о.е.	E_c , а.о.е.	E_{gap} , а.о.е.	E_{gap} , eV	Концентрація, %
-13,07136	-13,02412	0,05	1,29	0,00
-13,11121	-13,07773	0,03	0,91	12,50
-12,78998	12,76737	0,02	0,62	25,00
-12,42919	-12,42357	0,01	0,15	37,50
-12,30386	-12,28248	0,02	0,58	50,00
-12,41589	-12,38198	0,03	0,92	62,50
-12,12000	-12,10680	0,01	0,36	75,00
-11,79050	-11,76121	0,03	0,80	87,50
-11,58910	-11,56930	0,02	0,54	100,00

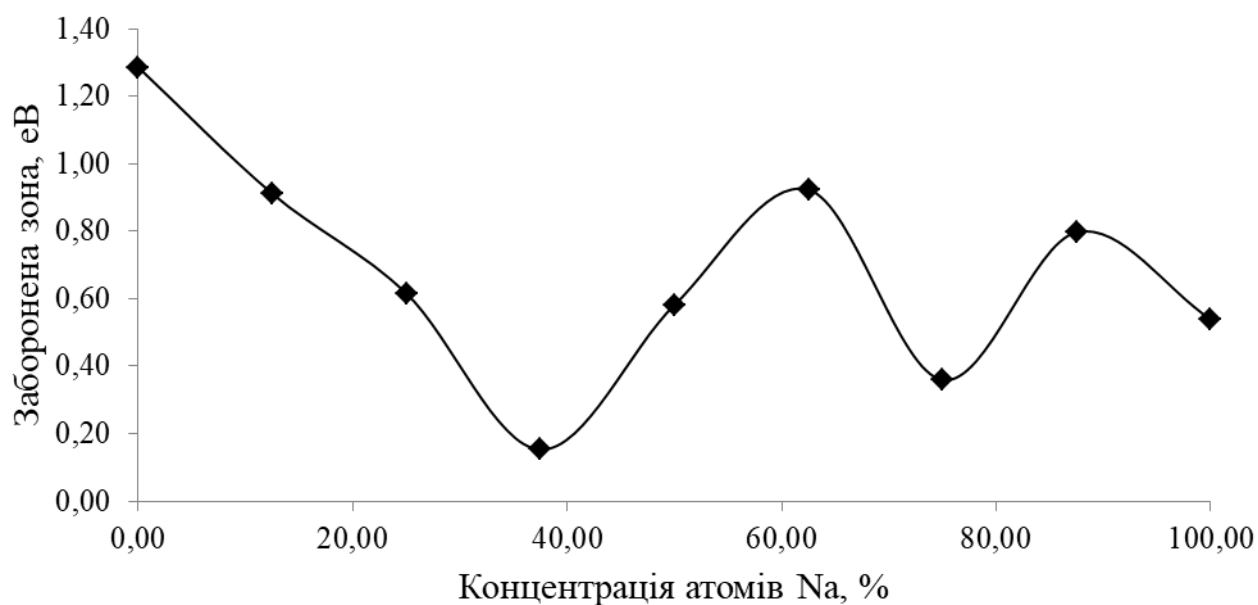


Рис.3.3.6. Залежність ширини забороненої зони двох нескінчених моношарів SnS_2 , що містять атоми Na у їх прошарку, від концентрації атомів Na

Аналізуючи зміст табл.3.3.1 та рис.3.3.6, встановлено зв'язок між провідністю матеріалу, що оцінювалася через величину забороненої зони

дослідженої атомної структури, та концентрацією інтеркальованих атомів натрію в плівки SnS_2 як матеріал аноду. Тобто, зміна ширини забороненої зони двох нескінчених моношарів SnS_2 при наявності атомів металу в їх прошарках дозволяє використовувати такий матеріал у якості детектування концентрації атомів натрію. Так, при відсутності атомів натрію у прошарку, ширина забороненої зони є найбільшою, рівною 1,29 eV, що наближається до значень 0,81-3,38 eV [0], характерних для кристалу SnS_2 . Із збільшенням концентрації атомів натрію до концентрації 40%, що були інтеркальованими у міжшаровий простір моношарів SnS_2 величина ширини забороненої зони монотонно знижується. При подальшому збільшенню концентрації атомів натрію в прошарку така монотонність зникає, що знижує однозначність резистивної реакції моношарів SnS_2 на вміст ними атомів натрію. Щодо осциляційного характеру зміни величини ширини забороненої зони двох нескінчених моношарів SnS_2 від концентрації атомів Na в їх прошарку, то він визначається тим, в яке атомне оточення попадають атоми Na, тобто навпроти атомів S, що викладають внутрішній шар прошарку SnS_2 , чи навпроти міжатомних пустот.

3.4. Порівняння інтеркаляції атомів Na та Li в аноді акумулятора, виконаного із SnS₂

На рис.3.4.1 сапоставлено перерізи [110] просторових розподілів густин валентних електронів Na та Li в міжшаровому прошарку аноду акумулятора, виконаного із SnS₂ при різній наповненості його атомами металів, що було описано вище у параграфах 3.2 та 3.3.

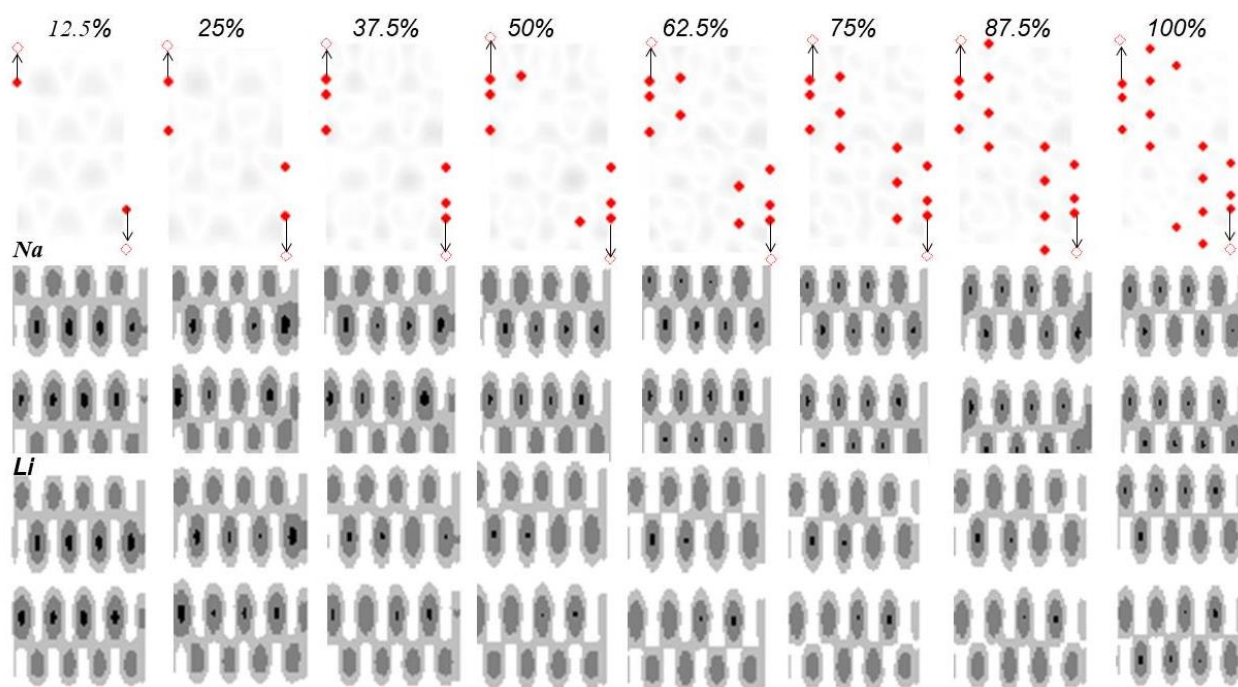


Рис.3.4.1. Перерізи [110] просторових розподілів густини валентних електронів у межах комірки, атомний базис якої моделює два бішари SnS₂, з інтеркальованими у міжшаровий прошарок SnS₂ атомами Na (верхній ряд) та Li (нижній ряд) при наповненості прошарку від 12,5% до 100%

Отже, з рис.3.4.1 видно, що густина валентних електронів моношарів SnS₂, у межах комірки при наповненості до 25% атомами металу, більша ніж при заповненні міжшарового прошарку SnS₂ тими ж атомами з 37.5% і більше. Поступово, по мірі заповненості простору між плівками SnS₂, густини валентних електронів виглядають більш рівномірно розподіленими між внутрішнім та зовнішнім підшарами сірки.

Порівнюючи енергетичні бар'єри міграції атомів Na (рис.3.2.3) та Li (рис.3.3.1, рис.3.3.2) бачимо, що при наповненості міжшарового прошарку SnS_2 атомами Na у 12.5 - 25% наявні два енергетичні максимуми та мінімуми, тоді як, при наповненості атомами Li – один. Відрізняються також траєкторії долання енергетичних бар'єрів, при наповненості від 37.5% і більше, прошарків SnS_2 (див. рис. 3.2.3, 3.3.1, 3.3.2): у випадку інтеркаляції атомів Na – повна енергія системи стрімко збільшується, тоді як у випадку інтеркаляції атомів Li – навпаки, зменшується.

З рис.3.4.2. можна зробити висновок, що при наповненості прошарку SnS_2 атомами Na та Li в 75%, енергетичні затрати повної системи є найменшими. Загалом, повна енергія системи є більшою при інтеркаляції атомів Li, ніж Na.

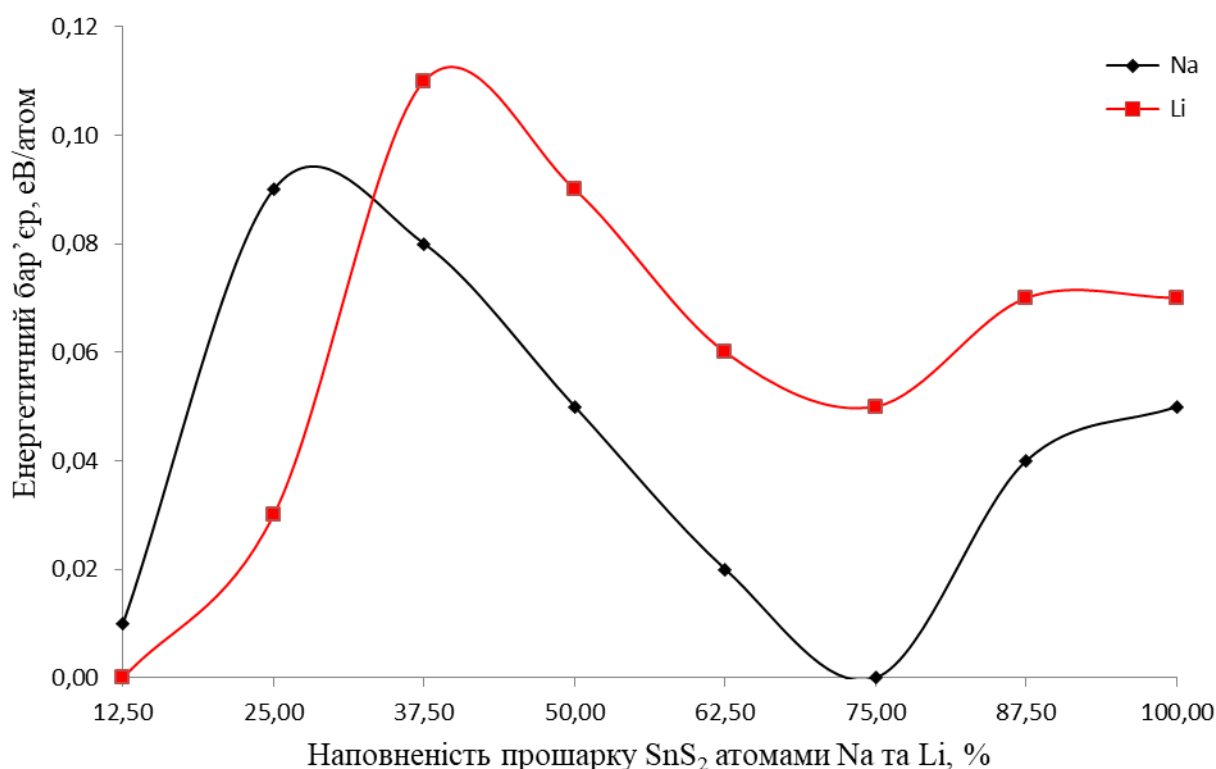


Рис.3.4.2. Графік залежності величини енергетичного бар'єру від наповненості міжшарового прошарку SnS_2 атомами Li або Na

3.5. Інтеркаляція атомів Li в плівковий анод на основі 2H-TaSe₂ з полімерним електролітом LiClO₄/PEO

Для покращення властивостей аноду літій-іонних батарей на основі дихалькогенідів перехідних металів їх доповнюють іонною рідиною, наприклад, полімерним електролітом LiClO₄/PEO [81]. Задля мінімізації недоліків при виготовленні таких композитів із комбінацією різних структур для анодних матеріалів, слід наперед скористатися обчислювальним експериментом, в основі якого покладено квантовий розрахунок із перших принципів.

Для обчислювального експерименту за алгоритмом, що описано у розділі 2 та параграфі 3.1, розроблено атомні моделі анодів у вигляді:

- двох нескінчених моношарів 2H-TaSe₂;
- двох нескінчених моношарів 2H-TaSe₂ з двома молекулами полімерного електроліту LiClO₄ на примітивну комірку, що розташовані на зовнішніх поверхнях, яка відповідає поверхневій концентрації молекул $2,27 \cdot 10^{15}$;
- двох нескінчених моношарів 2H-TaSe₂ з двома молекулами полімерного електроліту PEO на примітивну комірку, що розташовані на зовнішніх поверхнях, яка відповідає поверхневій концентрації молекул $4,44 \cdot 10^{15}$;
- двох нескінчених моношарів 2H-TaSe₂ з двома молекулами полімерного електроліту PEO та двома молекулами полімерного електроліту LiClO₄ на примітивну комірку, що розташовані на зовнішніх поверхнях, яка відповідає поверхневій концентрації молекул $6,82 \cdot 10^{15}$

Для відтворення атомних моделей анодів TaSe₂ з полімерними електролітами PEO, LiClO₄ з інтеркальованими атомами Li у прошарок між моношарами TaSe₂ використовувався прийом побудови суперґратки, що описано у розділі 2 та параграфі 3.1. Просторова будова такої суперґратки була тетрагональною з відповідним атомним базисом, що відтворював атомні

моделі анодів. Для уникнення взаємодії між трансльованими плівками TaSe_2 уздовж кристалографічної вісі \vec{c} , використовувався вакуумний проміжок. Атомні базиси примітивних комірок склалися з:

- . 16 атомів Se та 32 атомів Ta (для моделювання аноду на основі плівки 2H-TaSe_2 (рис. 3.5.1.а));

- . 32 атомів Se, 16 атомів Ta, 2 атомів Li, 2 атомів Cl та 8 атомів O (для моделювання аноду на основі плівки 2H-TaSe_2 з молекулами полімерного електроліту LiClO_4 (рис. 3.5.1.б));

- . 32 атомів Se, 16 атомів Ta, 4 атомів O, 4 атомів C та 12 атомів H (для аноду на основі плівки 2H-TaSe_2 з полімерним електролітом PEO (рис. 3.5.2.а));

- . 32 атомів Se, 16 атомів Ta, 2 атомів Li, 2 атомів Cl, 12 атомів O, 4 атомів C та 12 атомів H (для аноду на основі плівки 2H-TaSe_2 з полімерними електролітами LiClO_4 , PEO (рис. 3.5.2.б)).

Що стосується розміру примітивної комірки, то вона зберігалася однаковою для всіх атомних конфігурацій.

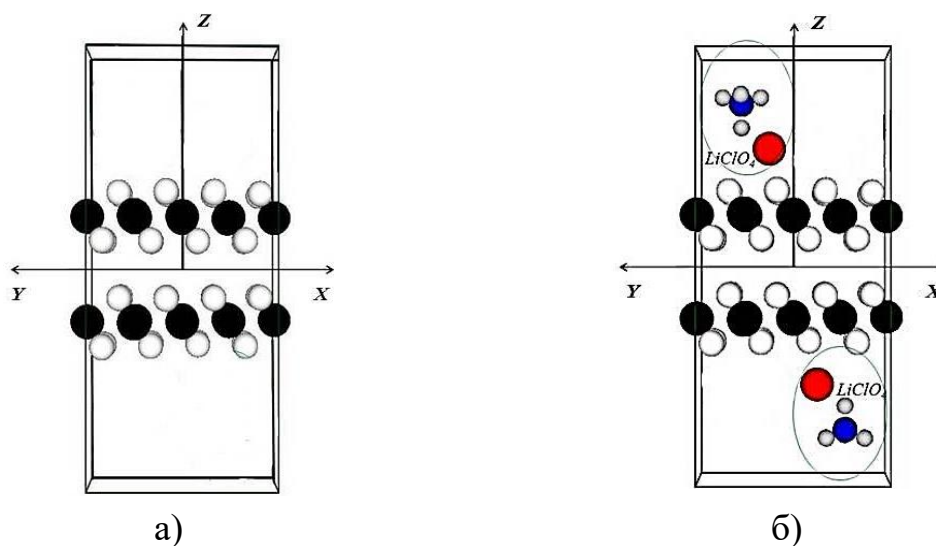


Рис.3.5.1. Вигляд примітивної комірки з атомним базисом двох нескінчених моношарів 2H-TaSe_2 (а), 2H-TaSe_2 з молекулами полімерного електроліту LiClO_4 (б)

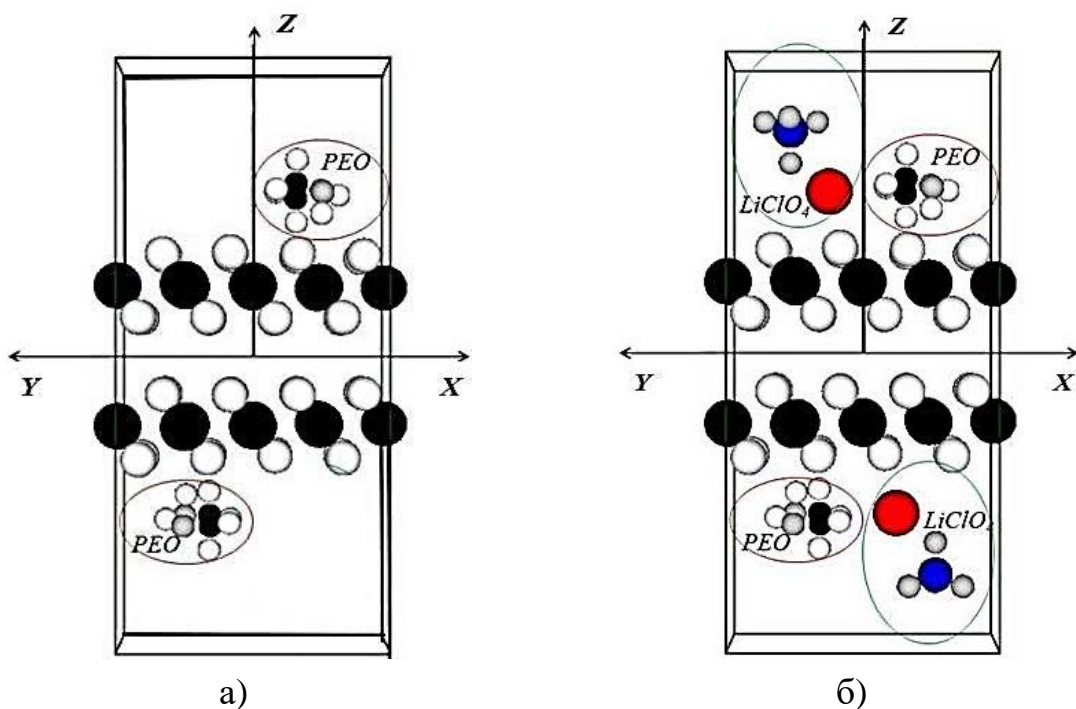


Рис.3.5.2. Вигляд примітивної комірки з атомним базисом двох нескінчених моношарів 2H-TaSe_2 з молекулами полімерного електроліту PEO (а), 2H-TaSe_2 з молекулами полімерних електролітів LiClO_4 та PEO (б)

Для розроблених моделей анодів ЛББ розраховано повну енергію, енергетичні рельєфи та бар'єри міграції атомів Li у міжшарових прошарках моношарів: 2H-TaSe_2 , 2H-TaSe_2 з молекулами полімерних електролітів LiClO_4 , PEO та $\text{LiClO}_4/\text{PEO}$, заряди на атомах Se 2H-TaSe_2 , що обмежують міжшаровий простір, просторові розподіли густини валентних електронів та їх перетини.

Для оцінки енергетичного рельєфу міграції атомів Li з кроком переміщення $0,3111 \text{ \AA}$ уздовж міжшарового прошарку анодного матеріалу (чотири атомні моделі анодів) при його різній наповненості 2, 4 та 6 атомами Li , обчислювалась повна енергія відповідних модельних атомних конфігурацій (див. рис.3.5.1, рис.3.5.2). Так, в нашому міграційному експерименті, інтеркальовані атоми Li переміщувались уздовж вісі OY , що співпадає із кристалографічним напрямком \vec{ab} суперкомірки. На рис.3.5.3, рис.3.5.4 показано ймовірний шлях міграції двох атомів Li у напрямку протилежному один від одного всередині міжшарового прошарку двох

нескінченних у площині \vec{ab} моношарів TaSe_2 при різних ступенях наповненості прошарку атомами Li .

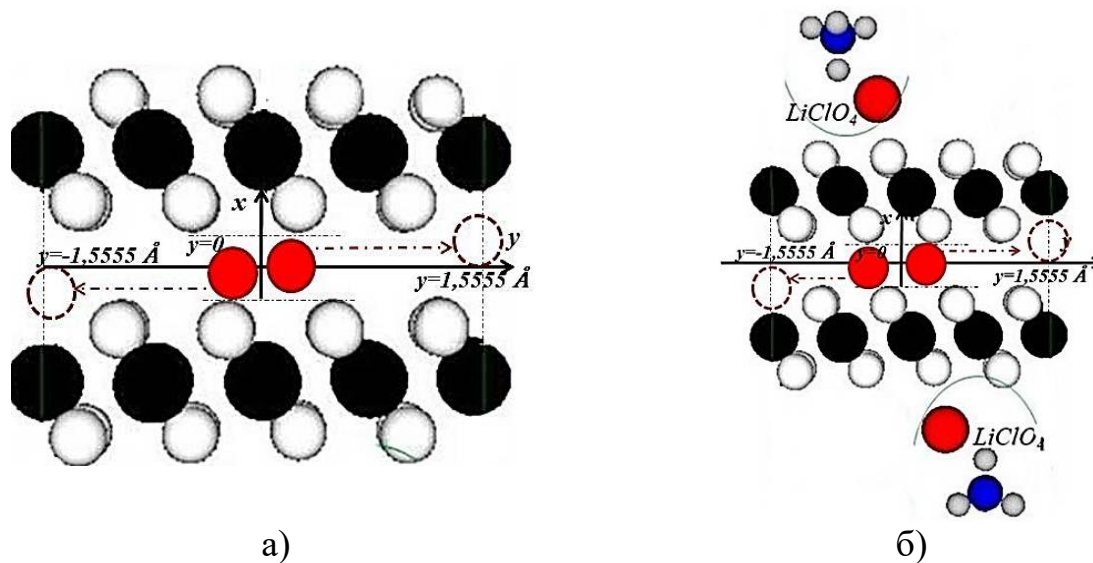


Рис.3.5.3. Траєкторія та напрямок переміщення інтеркальованих атомів Li у міжшарових прошарках анодів, виконаних із плівок 2H-TaSe_2 (а), 2H-TaSe_2 з молекулами полімерного електроліту LiClO_4 (б)

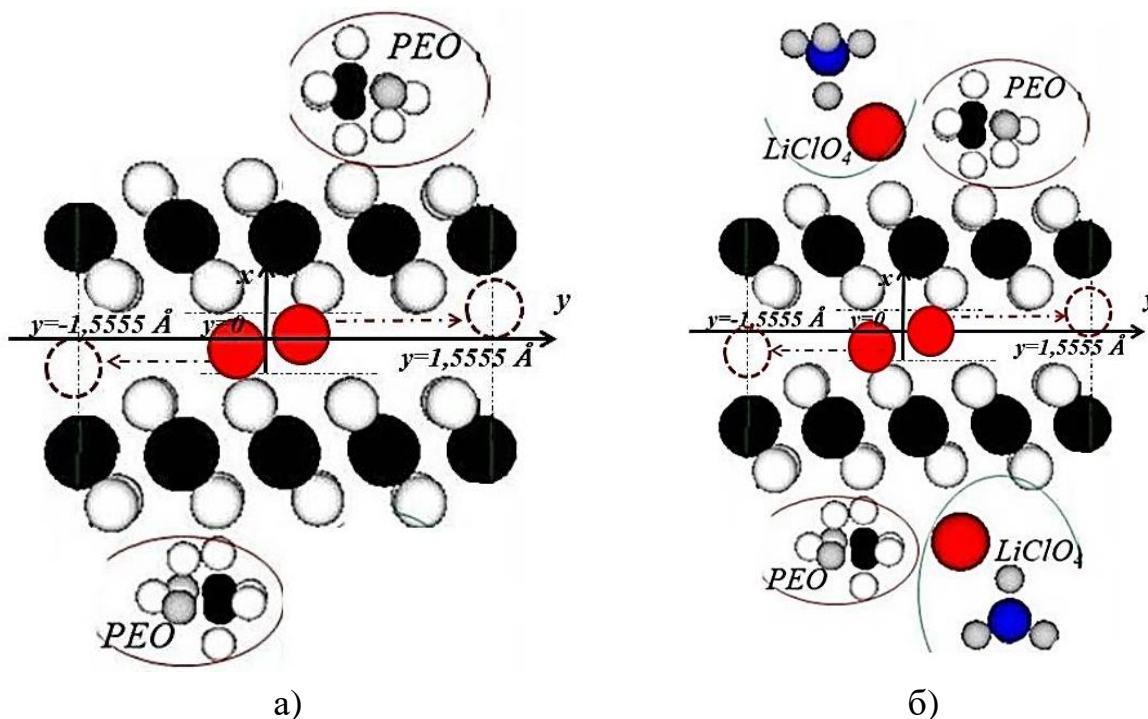


Рис.3.5.4. Траєкторія та напрямок переміщення інтеркальованих атомів Li у міжшарових прошарках анодів, виконаних із плівок 2H-TaSe_2 з полімерним електролітом PEO (а), 2H-TaSe_2 з молекулами полімерних електролітів LiClO_4 та PEO (б)

На рисунках 3.5.5 – 3.5.16 наведено обчислені енергетичні рельєфи, що супроводжували рух інтеркальованих атомів Li в прошарки TaSe₂ (див. рис.3.5.5 – 3.5.7), TaSe₂ з молекулами полімерного електроліту LiClO₄ (див. рис.3.5.8 – 3.5.10), TaSe₂ з молекулами полімерного електроліту PEO (див. рис.3.5.11 – 3.5.13), TaSe₂ з молекулами полімерних електролітів LiClO₄ та PEO (див. рис.3.5.14 – 3.5.16) при їх наповненості в 2, 4, 6 атомами Li. Так, з графіків видно, що при русі атомів Li уздовж вісі OY у міжшарових просторах чистого TaSe₂ (див. рис.3.5.5 – 3.5.7) та TaSe₂ з доданими молекулами полімерного електроліту LiClO₄ або PEO (див. рис.3.5.8 – 3.5.13) присутні декілька енергетичних мінімумів та максимумів (табл.3.5.1), тоді, як при русі атомів металу вздовж міжшарового простору TaSe₂ з доданими молекулами полімерних електролітів LiClO₄ та PEO у тому ж напрямку присутній тільки один енергетичний бар'єр (див. рис.3.5.1 – 3.5.16).

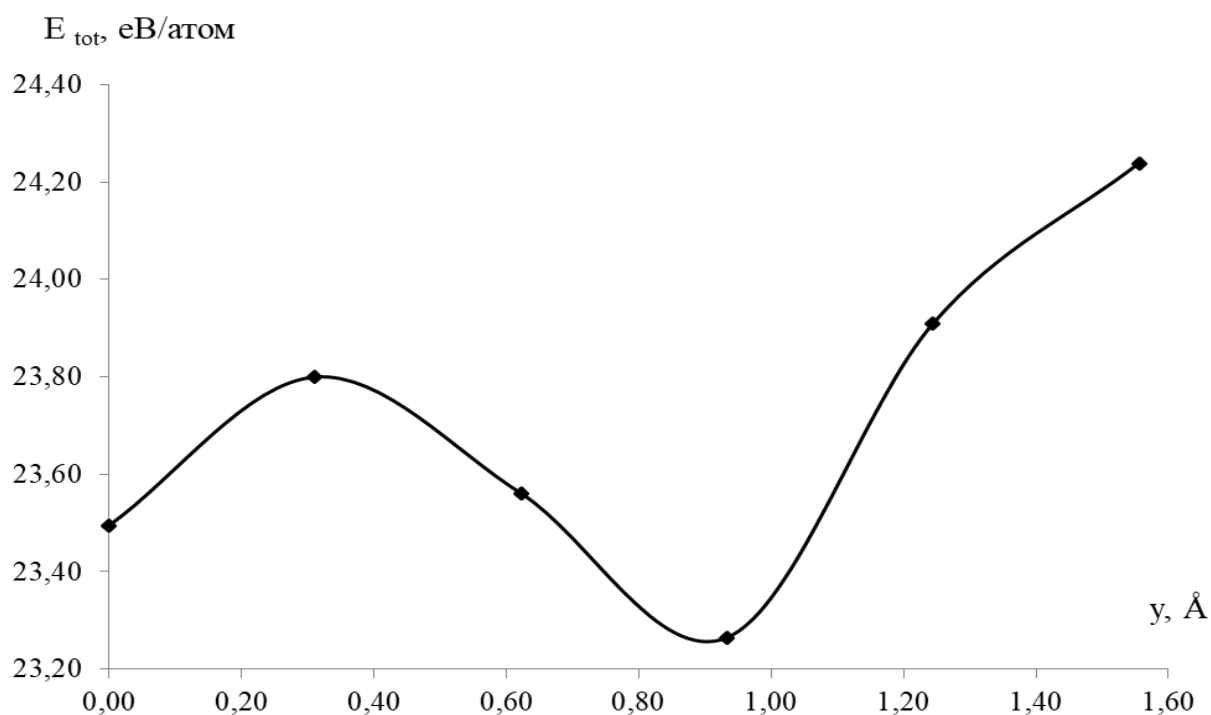


Рис.3.5.5. Міграційні енергетичні рельєфи атомів Li у міжшаровому прошарку TaSe₂

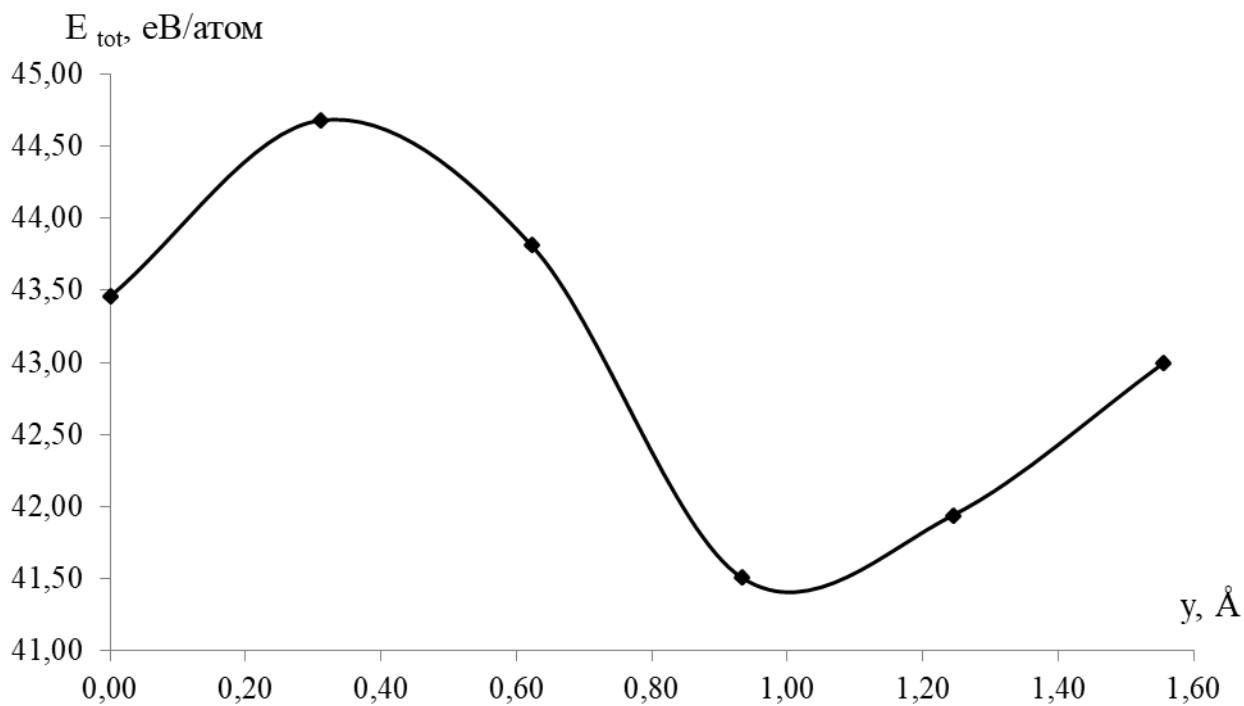


Рис.3.5.6. Міграційні енергетичні рельєфи атомів Li у міжшаровому прошарку TaSe₂, що містить вже 2 інтеркальовані атоми Li

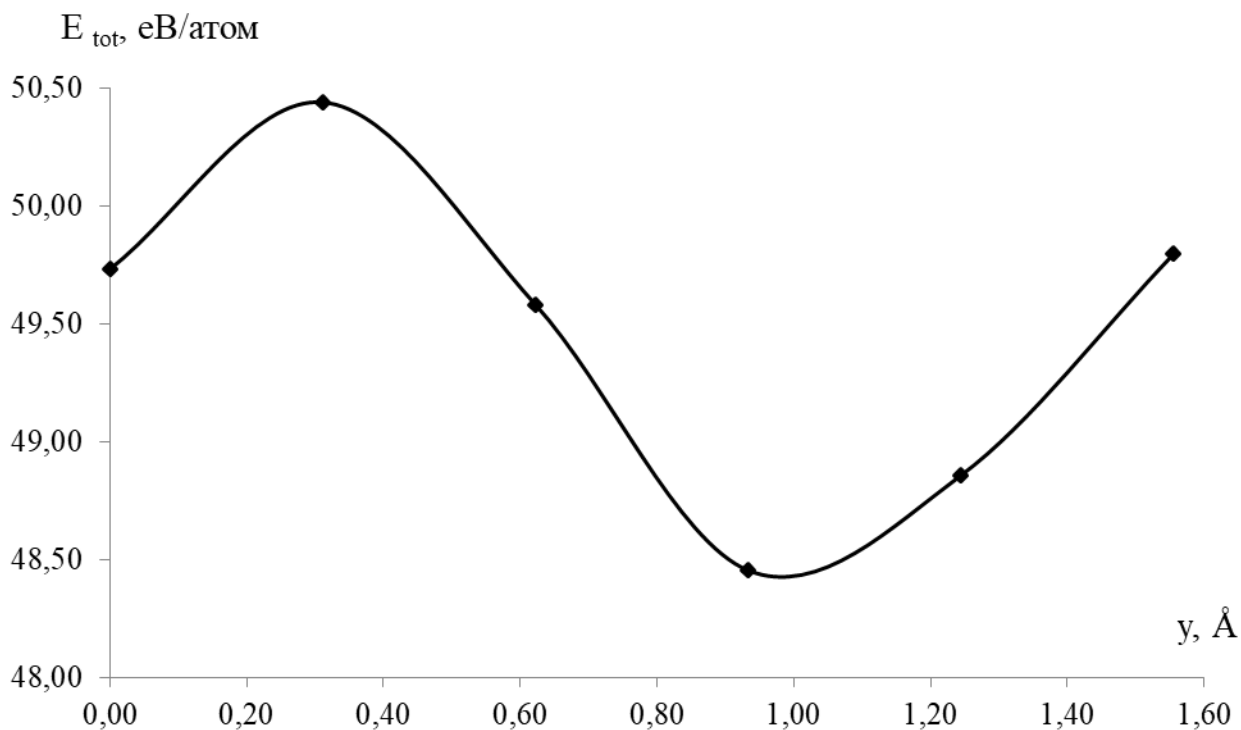


Рис.3.5.7. Міграційні енергетичні рельєфи атомів Li у міжшаровому прошарку TaSe₂, що містить вже 4 інтеркальовані атоми Li

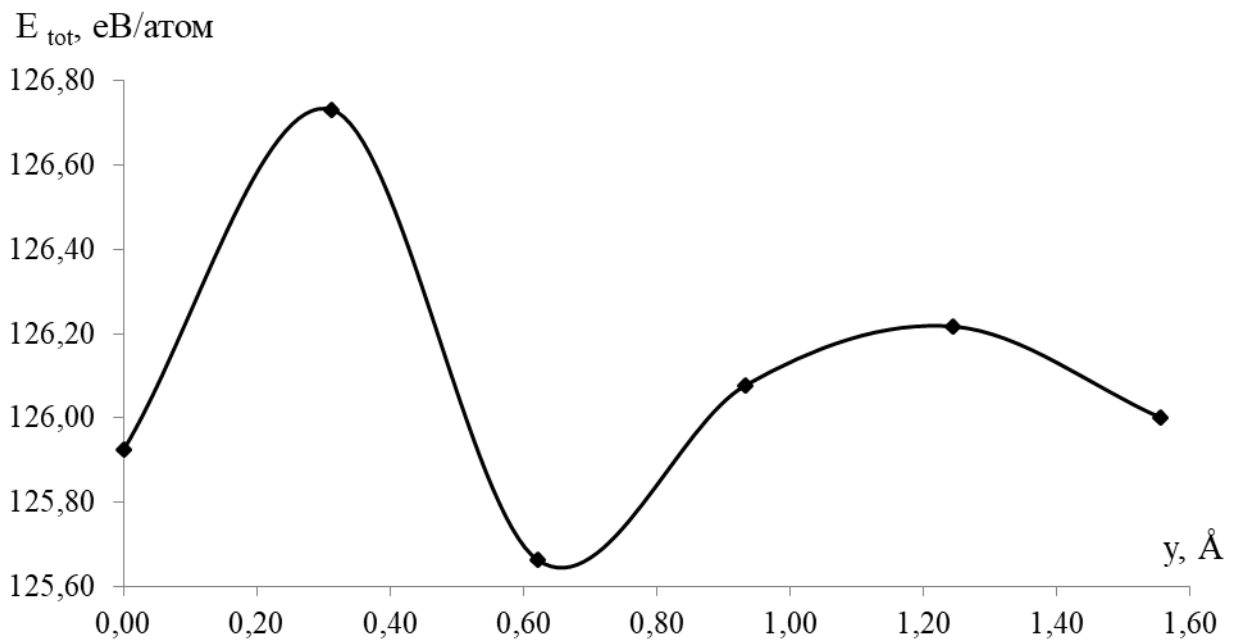


Рис.3.5.8. Міграційні енергетичні рельєфи атомів Li у міжшаровому прошарку TaSe₂ з молекулами полімерного електроліту LiClO₄

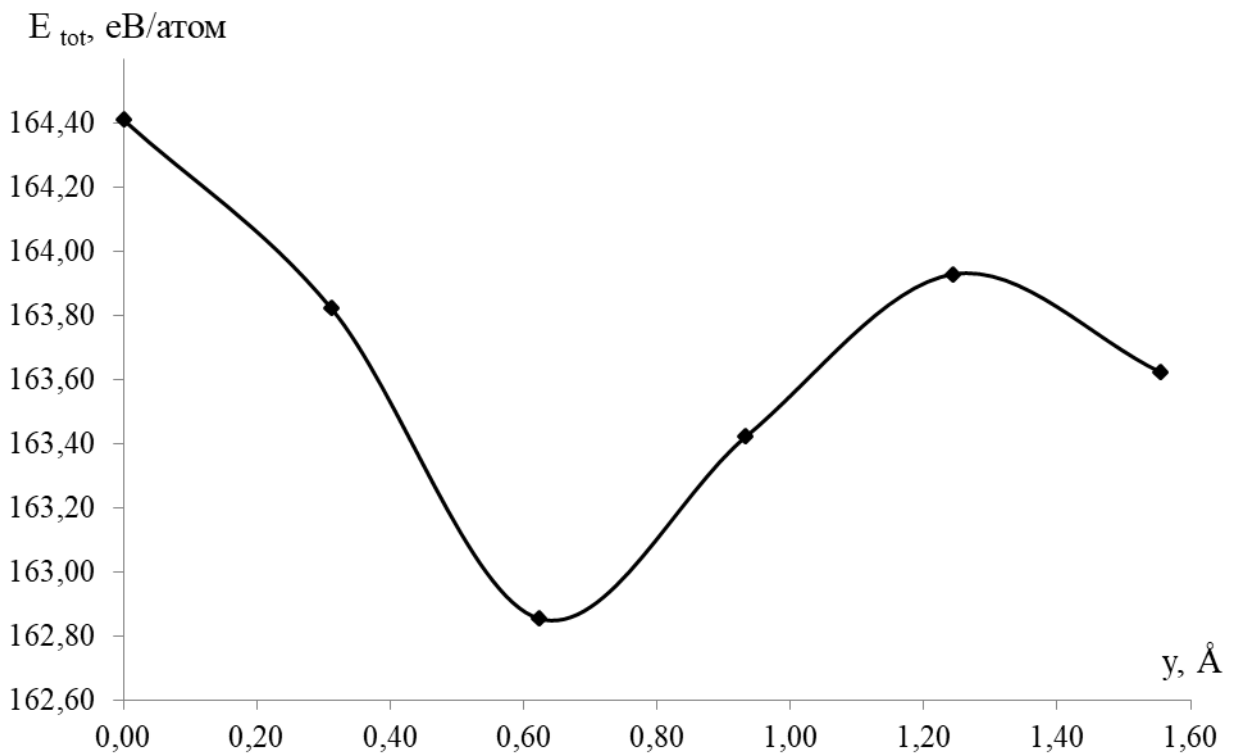


Рис.3.5.9. Міграційні енергетичні рельєфи атомів Li у міжшаровому прошарку TaSe₂ з молекулами полімерного електроліту LiClO₄, що містить вже 2 інтеркальовані атоми Li

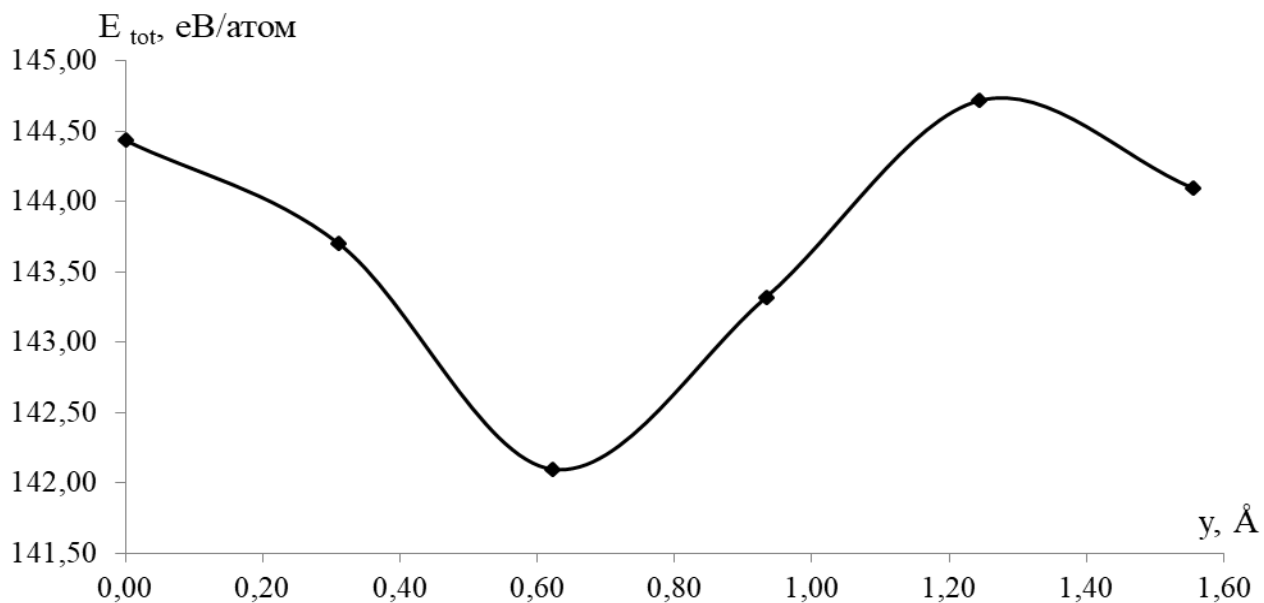


Рис.3.5.10. Міграційні енергетичні рельєфи атомів Li у міжшаровому прошарку TaSe₂ з молекулами полімерного електроліту LiClO₄, що містить вже 4 інтеркальовані атоми Li

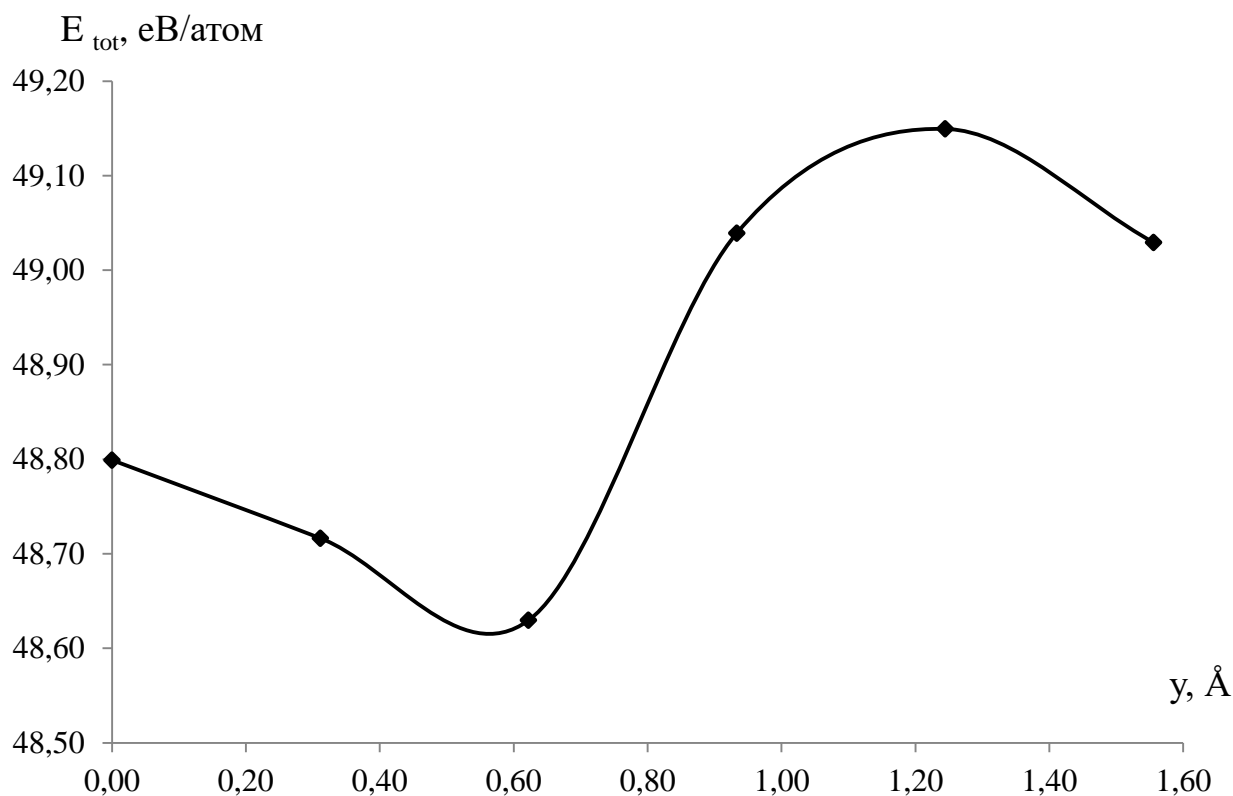


Рис.3.5.11. Міграційні енергетичні рельєфи атомів Li у міжшаровому прошарку TaSe₂ з молекулами полімерного електроліту PEO

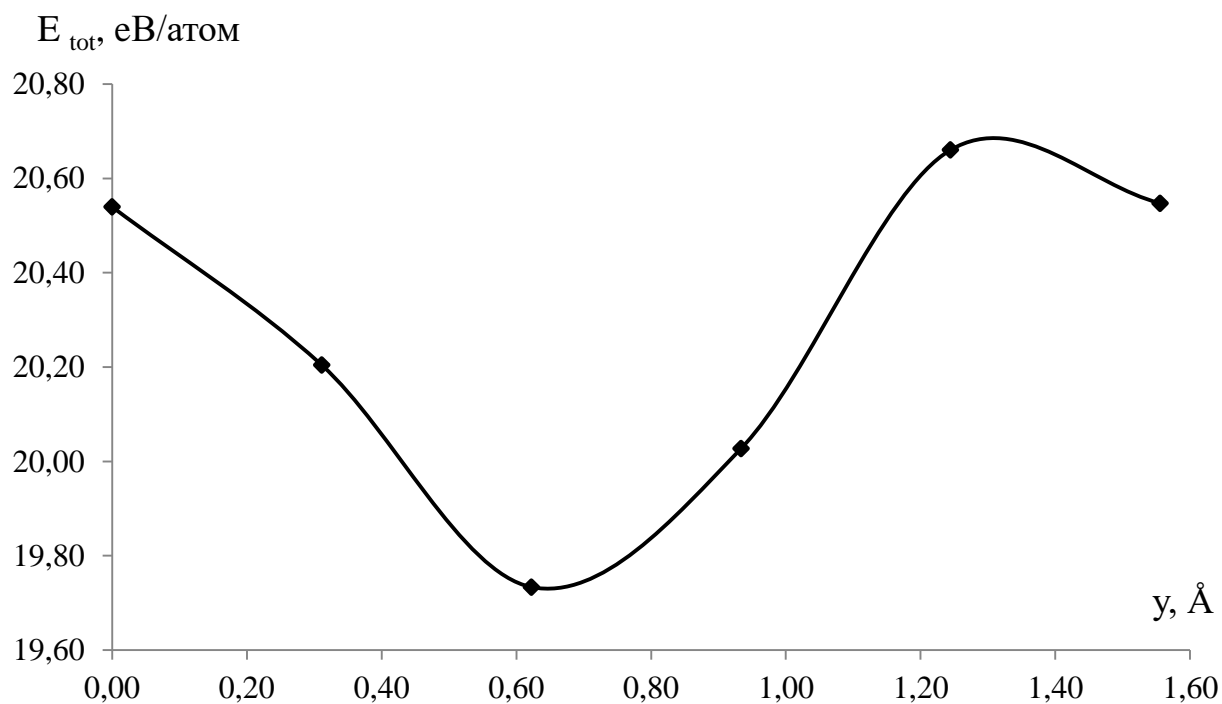


Рис.3.5.12. Міграційні енергетичні рельєфи атомів Li у міжшаровому прошарку TaSe₂ з молекулами полімерного електроліту PEO, що містить вже 2 інтеркальовані атоми Li

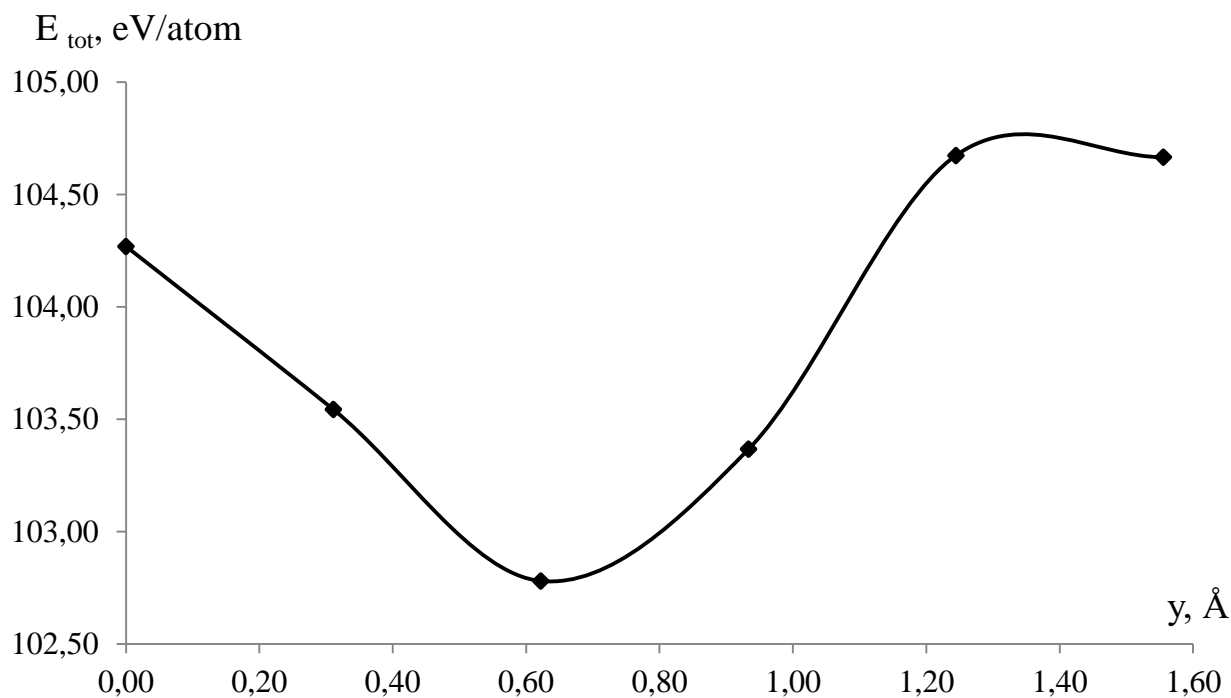


Рис.3.5.13. Міграційні енергетичні рельєфи атомів Li у міжшаровому прошарку TaSe₂ з молекулами полімерного електроліту PEO, що містить вже 4 інтеркальовані атоми Li

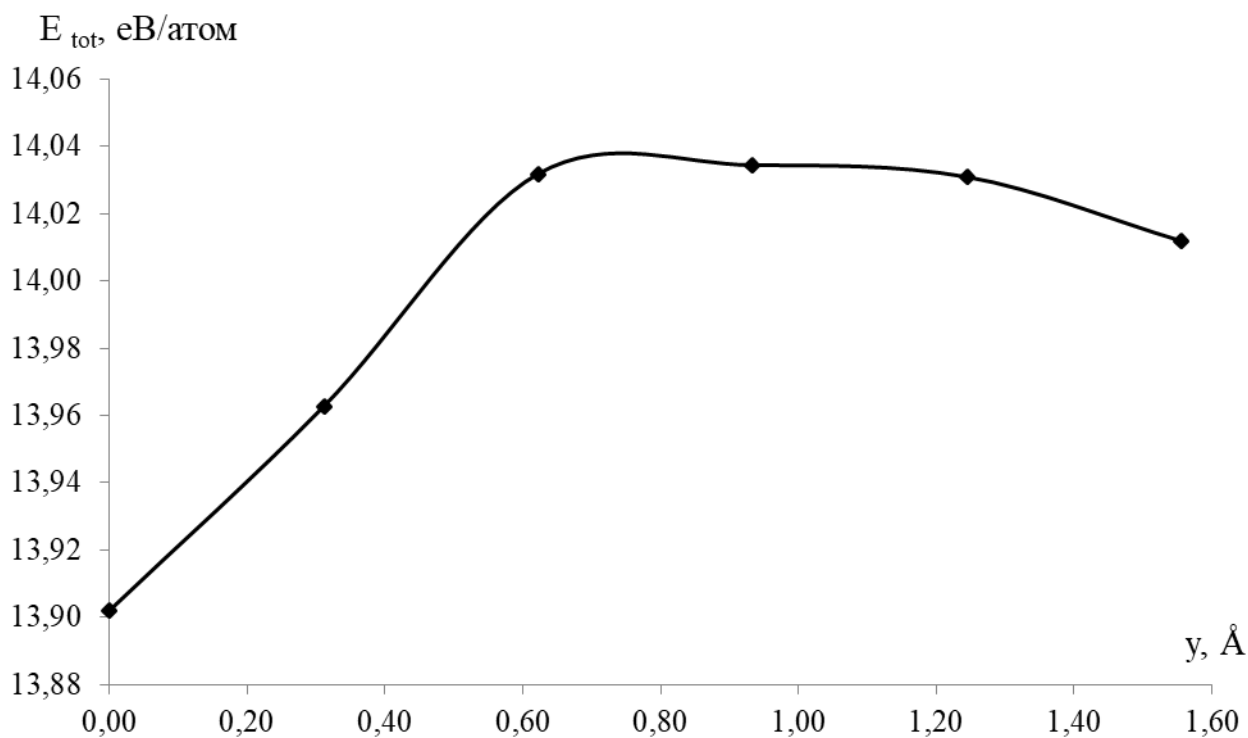


Рис.3.5.14. Міграційні енергетичні рельєфи атомів Li у міжшаровому прошарку TaSe₂ з молекулами полімерних електролітів LiClO₄ та PEO

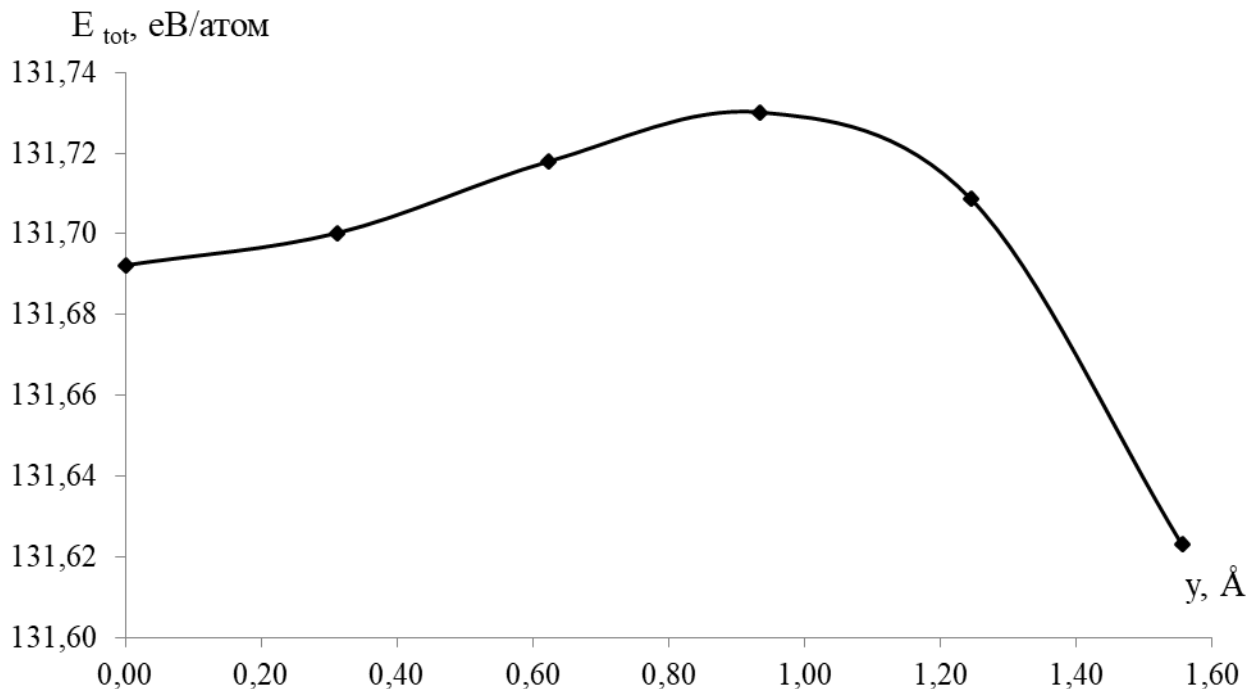


Рис.3.5.15. Міграційні енергетичні рельєфи атомів Li у міжшаровому прошарку TaSe₂ з молекулами полімерних електролітів LiClO₄ та PEO, що містить вже 2 інтеркальовані атоми Li

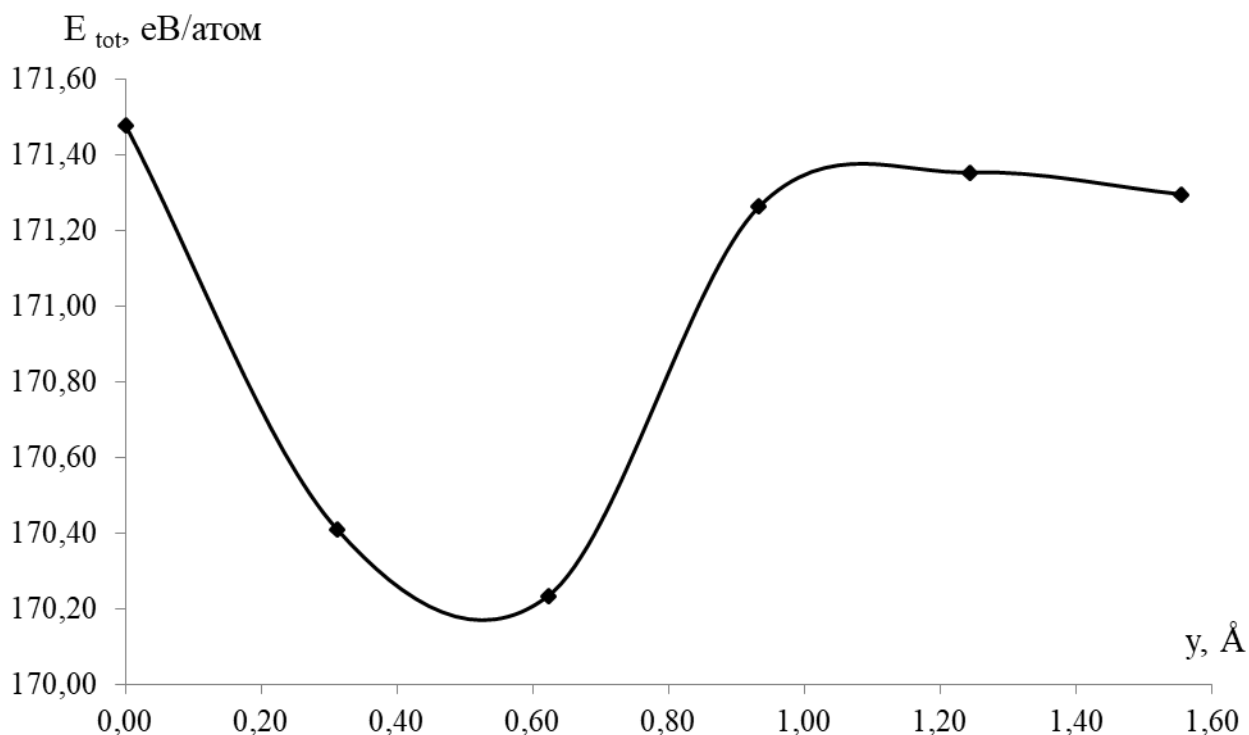


Рис.3.5.16. Міграційні енергетичні рельєфи атомів Li у міжшаровому прошарку TaSe₂ з молекулами полімерних електролітів LiClO₄ та PEO, що містить вже 4 інтеркальовані атоми Li

Використовуючи енергетичні рельєфи руху інтеркальованих атомів Li у міжшаровому прошарку TaSe₂ з різними композитними добавками (молекули полімерних електролітів LiClO₄ або (та) PEO) та при різних його наповненостях атомами Li, було обчислено енергетичні бар'єри міграції інтеркальованих атомів за алгоритмом, описаним у параграфі 3.1 (табл.3.5.1., рис.3.5.17).

З табл.3.5.1 та рис.3.5.17 видно, що найменша енергозатратність при русі атомів Li спостерігається при їх інтеркаляції в анод, виконаного із матеріалу TaSe₂ із доданими молекулами полімерного електроліту LiClO₄ або PEO, при пустому прошарку та попередньо наповненому двома атомами Li.

Табл.3.5.1.

Величини енергетичних бар'єрів руху інтеркальованих атомів Li у міжшаровому прошарку TaSe₂ з різними композитними добавками (молекули полімерних електролітів LiClO₄ або (та) PEO) при різних наповненостях

Ступінь наповненості прошарку атомами Li (кількість атомів Li)	E _{max} , eВ/атом	E _{min} , eВ/атом	Величина енергетичного бар'єра, eВ/атом	Анодний матеріал
2	23,80	23,50	0,30	TaSe ₂
4	44,68	43,46	1,22	
6	50,44	43,97	6,47	
2	23,80	23,26	0,54	
4	43,00	41,94	1,06	
6	49,80	48,86	0,94	
2	126,73	125,92	0,81	TaSe ₂ з молекулами полімерного електроліту LiClO ₄
4	163,93	162,85	1,08	
6	144,44	142,10	2,34	
2	126,22	126	0,22	
4	163,93	163,62	0,31	
6	144,72	144,10	0,62	
2	48,80	48,63	0,17	TaSe ₂ з молекулами полімерного електроліту PEO
4	20,54	19,73	0,81	
6	104,27	102,78	1,49	
2	49,15	49,03	0,12	
4	20,66	20,55	0,11	
6	104,67	104,66	0,01	
2	14,03	14,01	0,02	TaSe ₂ з молекулами полімерних електролітів LiClO ₄ та PEO
4	131,73	131,69	0,04	
6	171,26	170,23	1,03	

Так, величини енергетичних бар'єрів, при русі інтеркальованих атомів Li у міжшаровому прошарку TaSe₂ з молекулами полімерних електролітів LiClO₄ та PEO, склали значення 0,02 eВ/атом, 0,04 eВ/атом при русі в пустому прошарку та попередньо наповненому двома атомами Li відповідно. Порівняно невелику енергозатратність бачимо при міграції атомів Li в анодному матеріалі TaSe₂ з молекулами полімерного електроліту PEO, вздовж вісі *y* на ділянці траєкторії, що відповідає діапазону переміщення між

$y=0,9333 - 1,2444 \text{ \AA}$. Тут величина енергетичних бар'єрів майже не змінюється і дорівнює $0,12 \text{ eV/атом}$, $0,11 \text{ eV/атом}$, а при $y=1,5555 \text{ \AA}$ стрімко падає до значення в $0,01 \text{ eV/атом}$. Найбільше значення величини енергетичного бар'єру ($6,47 \text{ eV/атом}$) при міграції атомів Li в чистому анодному матеріалі TaSe_2 вздовж вісі y на ділянці траєкторії, що відповідає діапазону переміщення від $y=0 \text{ \AA}$ до $y=0,6222 \text{ \AA}$ з подальшим спаданням ($0,94 \text{ eV/атом}$) при $y=0,9333 - 1,5555 \text{ \AA}$.

Спостерігалось зростання значення величини енергетичного бар'єра із збільшенням кількості інтеркальованих атомів Li, що заповнювали міжшаровий простір усіх досліджуваних анодних матеріалів, окрім TaSe_2 з молекулами полімерного електроліту PEO при міграції атомів Li на ділянках $y=0,9333 - 1,5555 \text{ \AA}$. Тут повна енергія системи значно зменшилась до значення $0,01 \text{ eV/атом}$. Так, наявність значних енергетичних бар'єрів на початкових кроках міграції атомів Li можна пояснити взаємодією внутрішнього шару Se з атомами Li.

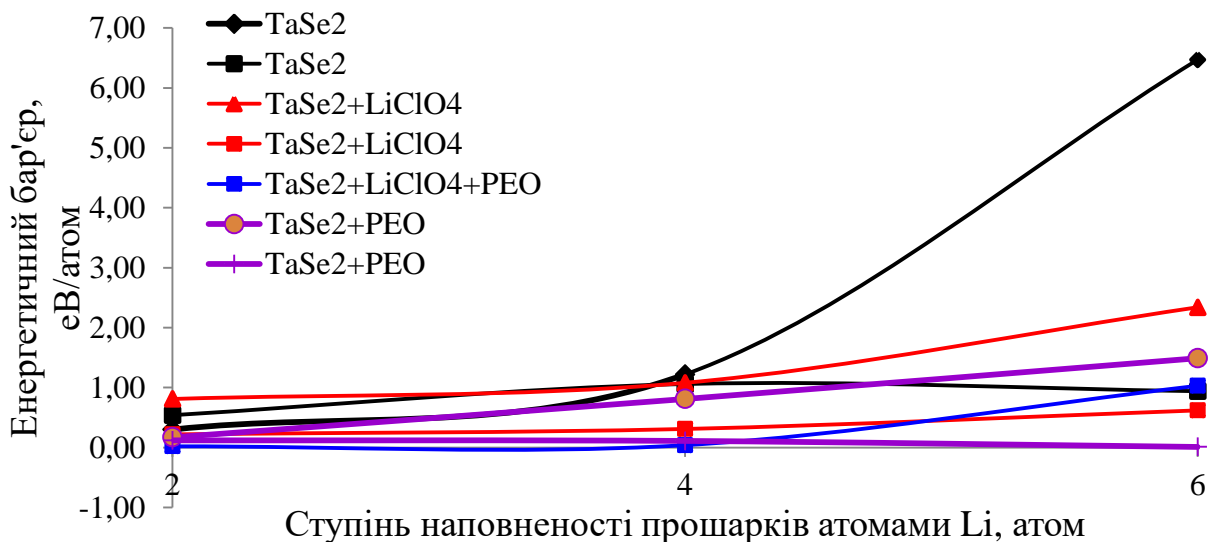


Рис.3.5.17. Енергетичні бар'єри руху інтеркальованих атомів Li у міжшаровому прошарку TaSe_2 з різними композитними добавками (молекули полімерних електролітів LiClO_4 або (та) PEO) та різними наповненостями

Слід замітити, що повна енергія досліджених атомних систем, віднесена до 1 атома, значно зростає із збільшенням кількості атомів в атомному базисі примітивної комірки. Так, повна енергія системи на

кінцевому кроці траєкторії міграції атомів Li у пустому прошарку TaSe₂ складала значення 24,24 еВ/атом, тоді, як при попередній наповненості прошарку у 4 атоми – 49,80 еВ/атом. Аналогічна картина спостерігалася й у випадках з композитними анодами: TaSe₂ з молекулами полімерних електролітів LiClO₄ або (та) PEO (див. рис.3.5.5 – 3.5.15).

На рис.3.5.19 – 3.5.21, 3.3.23 – 3.5.26 наведено просторові розподіли густини валентних електронів у межах комірки з інтеркальованими у міжшаровий простір атомами Li у прошарки TaSe₂ (рис.3.5.18), TaSe₂, з молекулами полімерного електроліту LiClO₄ (рис.3.5.19), TaSe₂, з молекулами полімерного електроліту PEO (див. рис.3.5.19), TaSe₂, з молекулами полімерних електролітів LiClO₄ та PEO (див. рис.3.5.19) та їх перерізи [110] (рис.3.5.20 – 3.5.25)

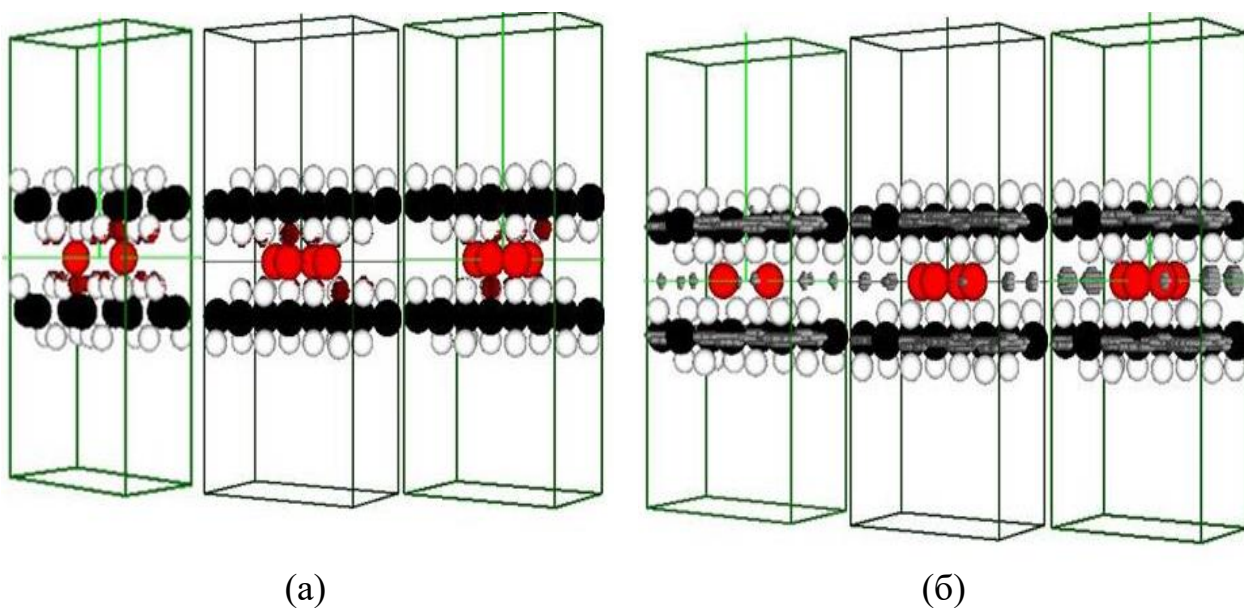
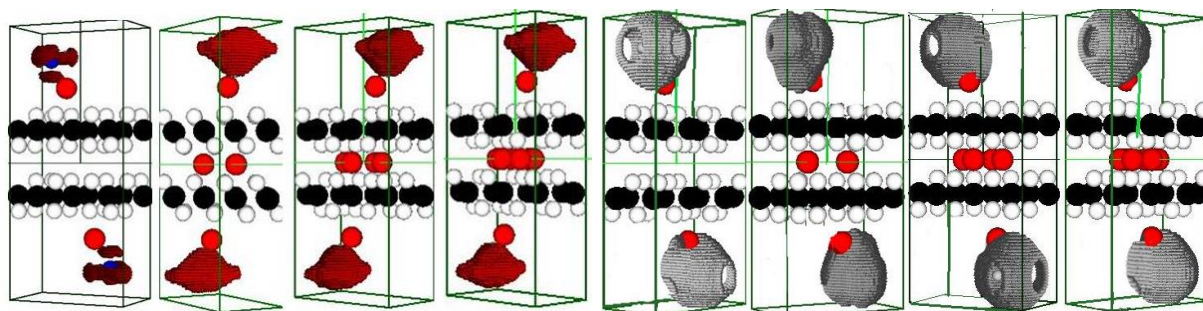


Рис.3.5.18 Просторові розподіли валентних електронів для ізозначень 1.0-0.9 (а) та 0.2-0.1 (б) у межах комірки TaSe₂ при різній ступені наповненості міжшарового простору атомами Li



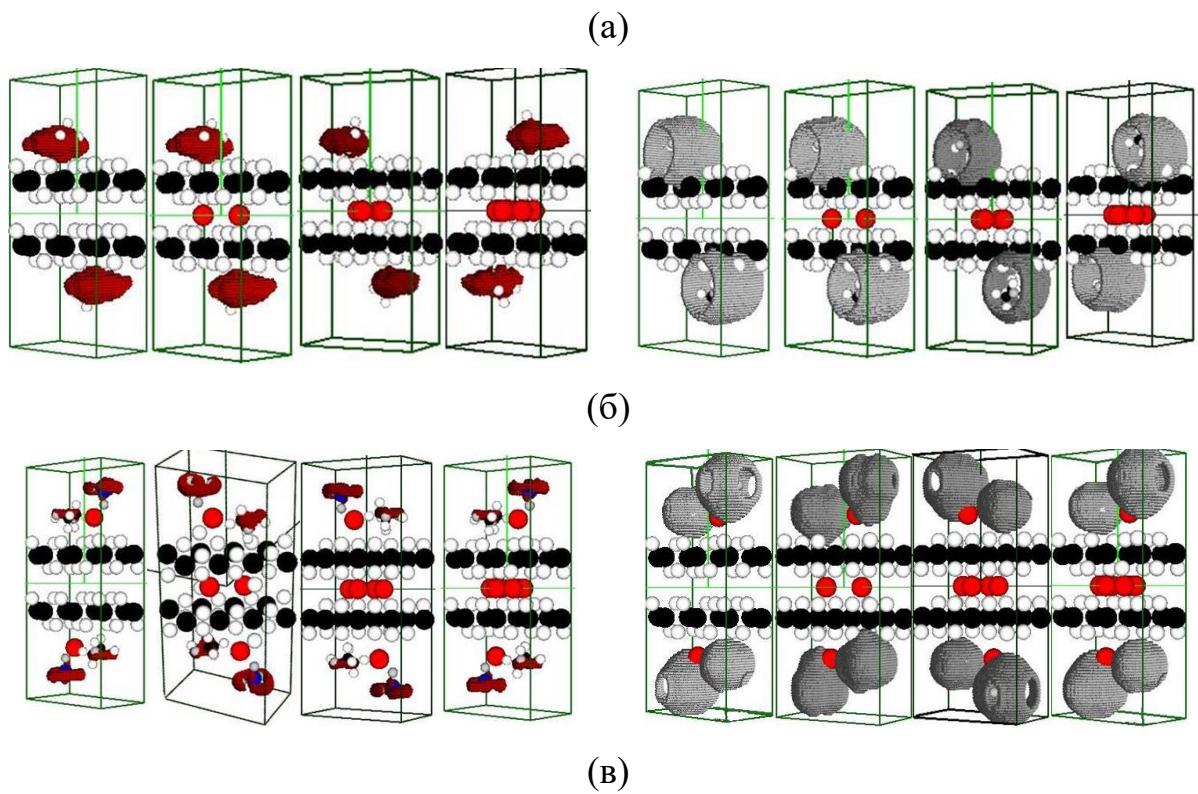
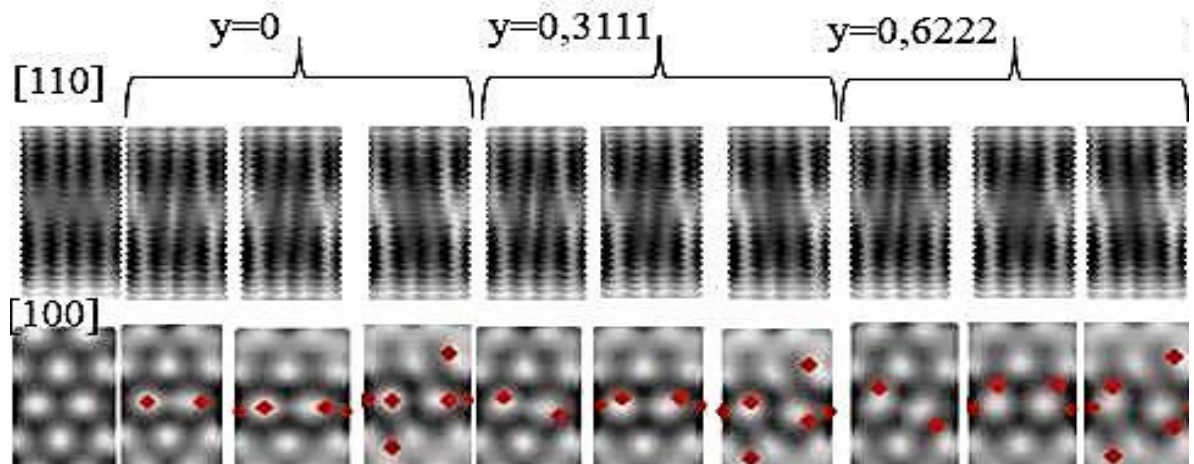


Рис.3.5.19 Просторові розподіли валентних електронів для ізозначень 1.0-0.9 та 0.2-0.1 (зліва направо) у межах комірки TaSe_2 з полімерним електролітом LiClO_4 при різній ступені наповненості міжшарового простору атомами Li (а), TaSe_2 з полімерним електролітом PEO при різній ступені наповненості міжшарового простору атомами Li (б); TaSe_2 з полімерним електролітом $\text{LiClO}_4/\text{PEO}$ при різній ступені наповненості міжшарового простору атомами Li (в)



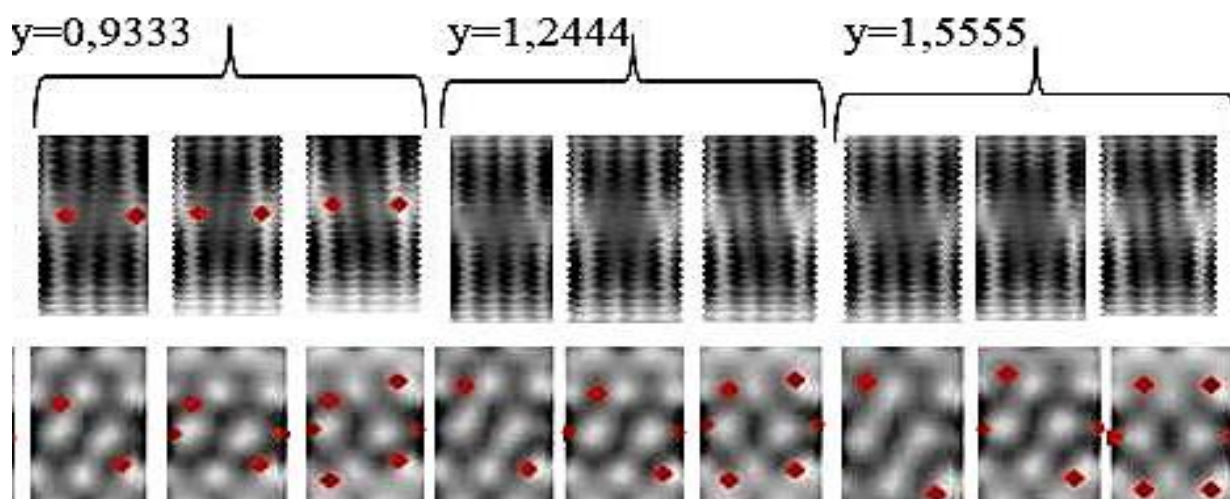


Рис.3.5.20. Перерізи [110] та [100] просторових розподілів густини валентних електронів у межах комірки, атомний базис якої моделює два моношари TaSe_2 , з інтеркальованими у міжшаровий простір атомами Li , при наповненості в 2, 4, 6 атомів для $y=0 - 0,6222 \text{ \AA}$ (верхній ряд) та $y=0,9333 - 1,5555 \text{ \AA}$ (нижній ряд))

Так, з рис.3.5.20 по інтенсивному сірому кольору бачимо, що найбільше значення електронної густини припадає на області взаємодії атомів Li з внутрішнім шаром Se плівки TaSe_2 , тоді як у незаповненому міжшаровому просторі TaSe_2 , електронна густина розподілена рівномірно вздовж усього прошарку. Аналізуючи перерізи [110] просторових розподілів густини валентних електронів у межах комірки (див. рис.3.5.20), видно, що при збільшенні інтеркальованих атомів Li у міжплівочному просторі TaSe_2 , електронна густина припадає більше на ту область у межах координатної вісі y , де перебуває атом Li . З табл.3.5.2 видно, що значення електричних зарядів на атомах Se збільшуються при наявності молекул полімерного електроліту в плівках SnS_2 .

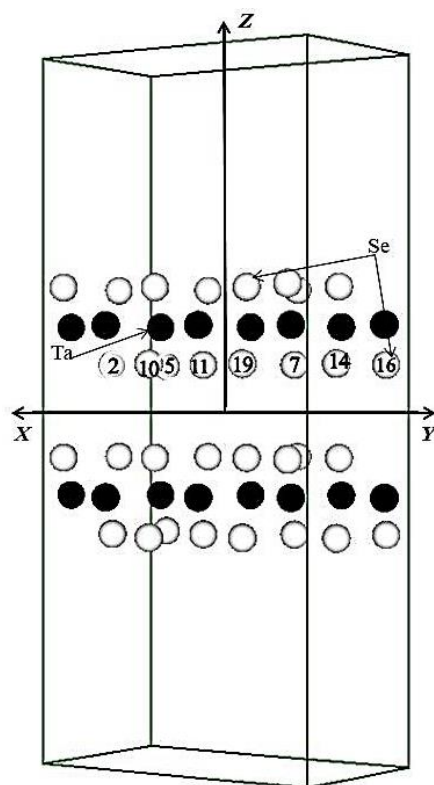


Рис.3.5.21. Атоми Se 2H-TaSe₂, що обмежують міжшаровий простір, та їх нумерація у межах примітивної комірки для розрахунку ефективних зарядів

З рис.3.5.23 бачимо, що розподіли електронної густини в околах радіусом 1 Å атомів Se (рис.3.5.21), що знаходились у внутрішній частині плівки TaSe₂, при різній наповненості прошарку TaSe₂ атомами металу була рівномірною. При цьому розташування рухливих атомів Li було на кінцевому кроці міграції ($y=1,5555$ Å) у межах примітивної комірки. Що не можна сказати про досліджуваний анодний матеріал на основі TaSe₂ з молекулами полімерних електролітів LiClO₄ або (та) PEO (рис. 3.5.22 – 3.5.25). Тут розподіл електронної густини мав різні конфігурації в околах радіусом 1 Å атомів Se у залежності від ступеня наповненості міжшарового прошарку атомами Li та наближеності цих атомів Se (див. рис.3.5.21) до молекул полімерного електроліту PEO (номери 7, 14, 16 у межах примітивної комірки (див. рис. 3.5.3.б)).

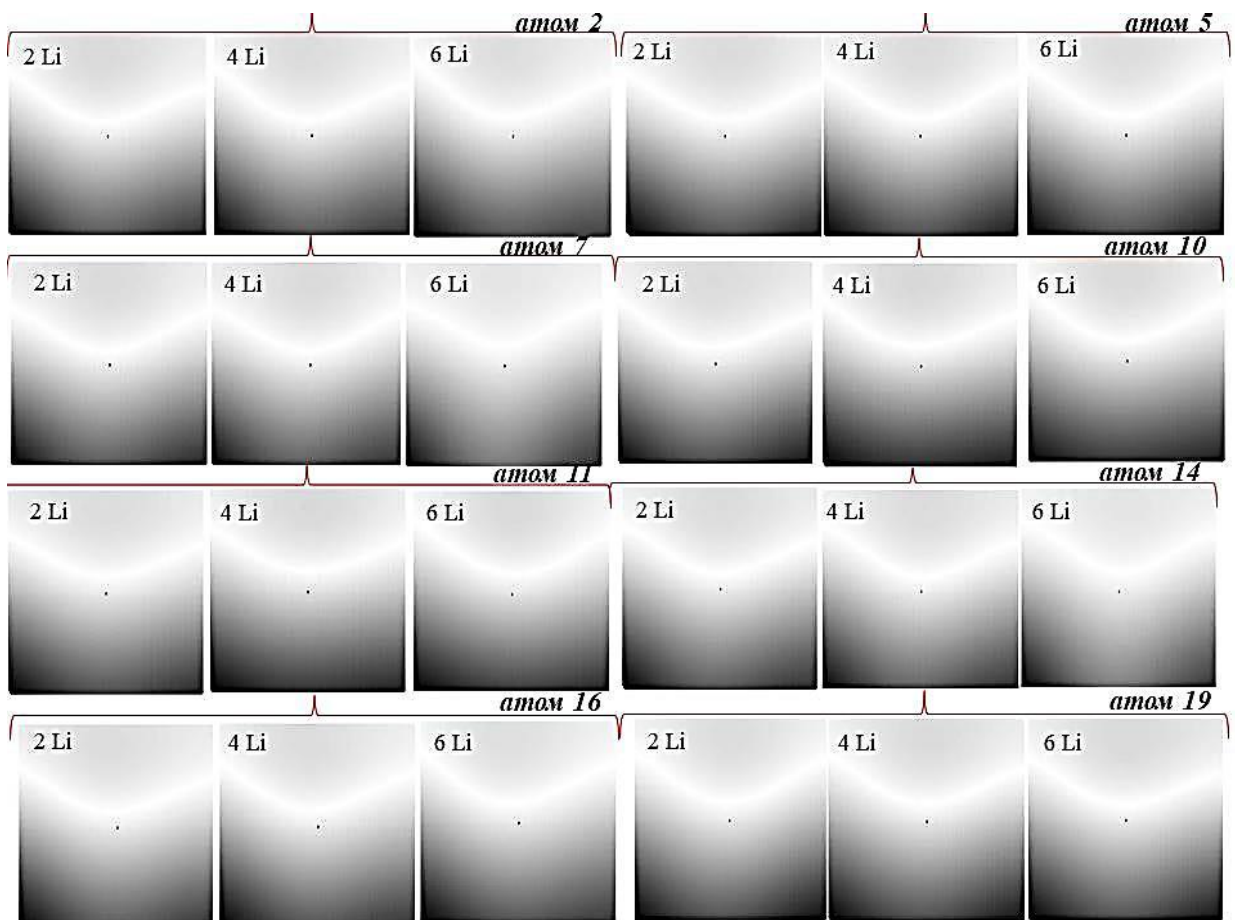


Рис.3.5.22. Перерізи [110] просторових розподілів густини валентних електронів в околах радіусом 1 \AA атомів Se, що знаходились у внутрішній частині плівки TaSe_2 , при різній її наповненості атомами металу та розташуванні рухливих атомів Li на кінцевому кроці міграції ($y=1,5555 \text{ \AA}$ див. рис.3.5.21)

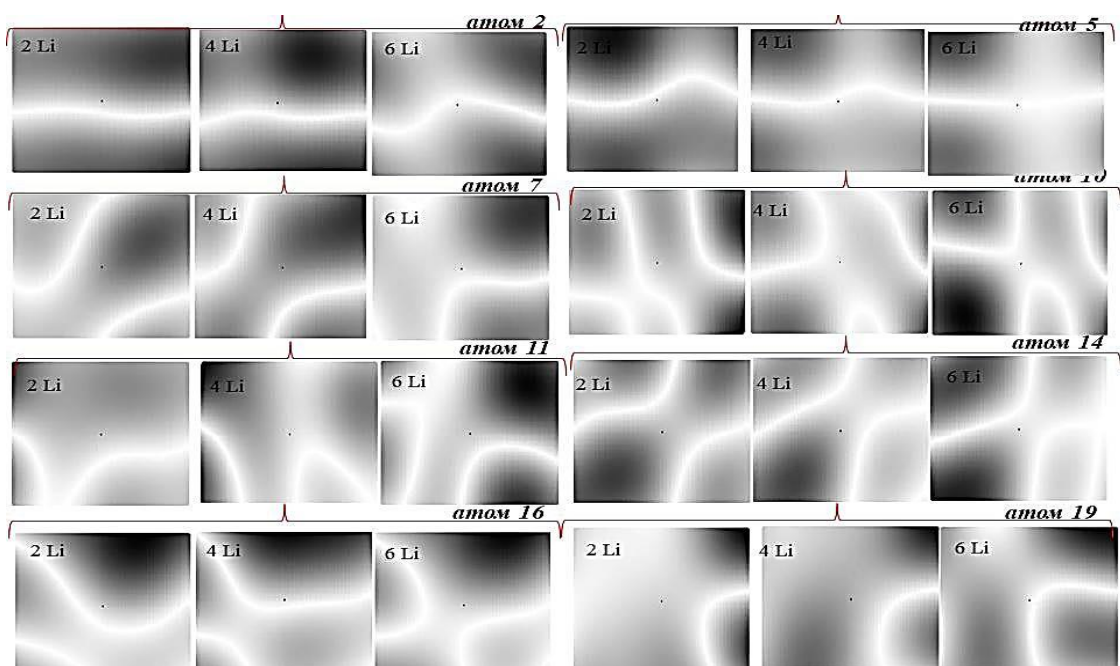


Рис.3.5.23. Перерізи [110] просторових розподілів густини валентних електронів в околах радіусом 1 \AA атомів Se, що знаходились у внутрішній частині плівки TaSe_2 з молекулами полімерного електроліту LiClO_4 , з інтеркальованими у міжшаровий прошарок атомів Li на кінцевому кроці міграції

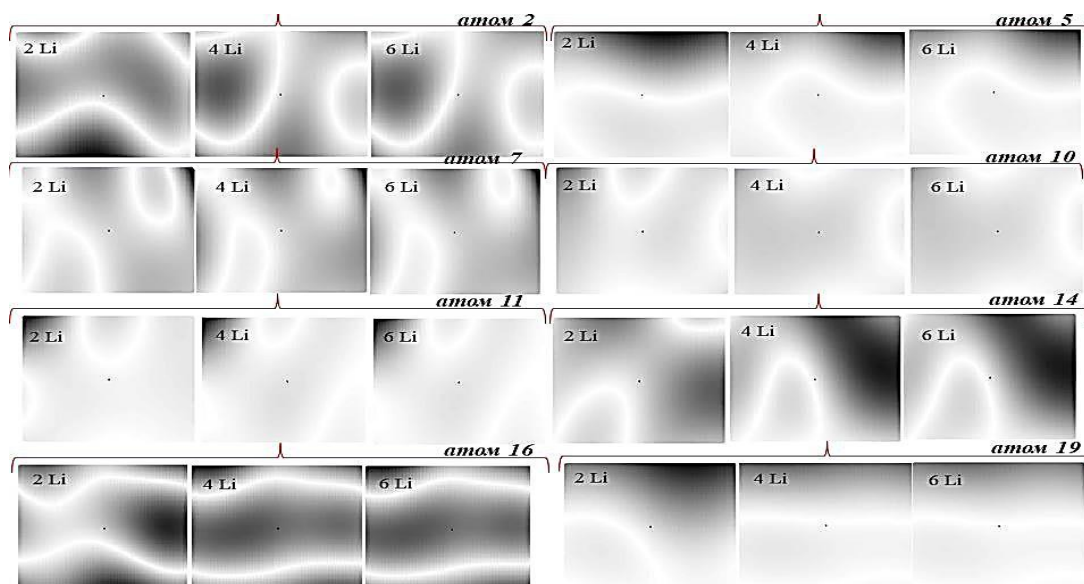


Рис.3.5.24. Перерізи [110] просторових розподілів густини валентних електронів в околах радіусом 1 \AA атомів Se, що знаходились у внутрішній частині плівки TaSe_2 з молекулами полімерного електроліту PEO, з інтеркальованими у міжшаровий прошарок атомів Li на кінцевому кроці міграції

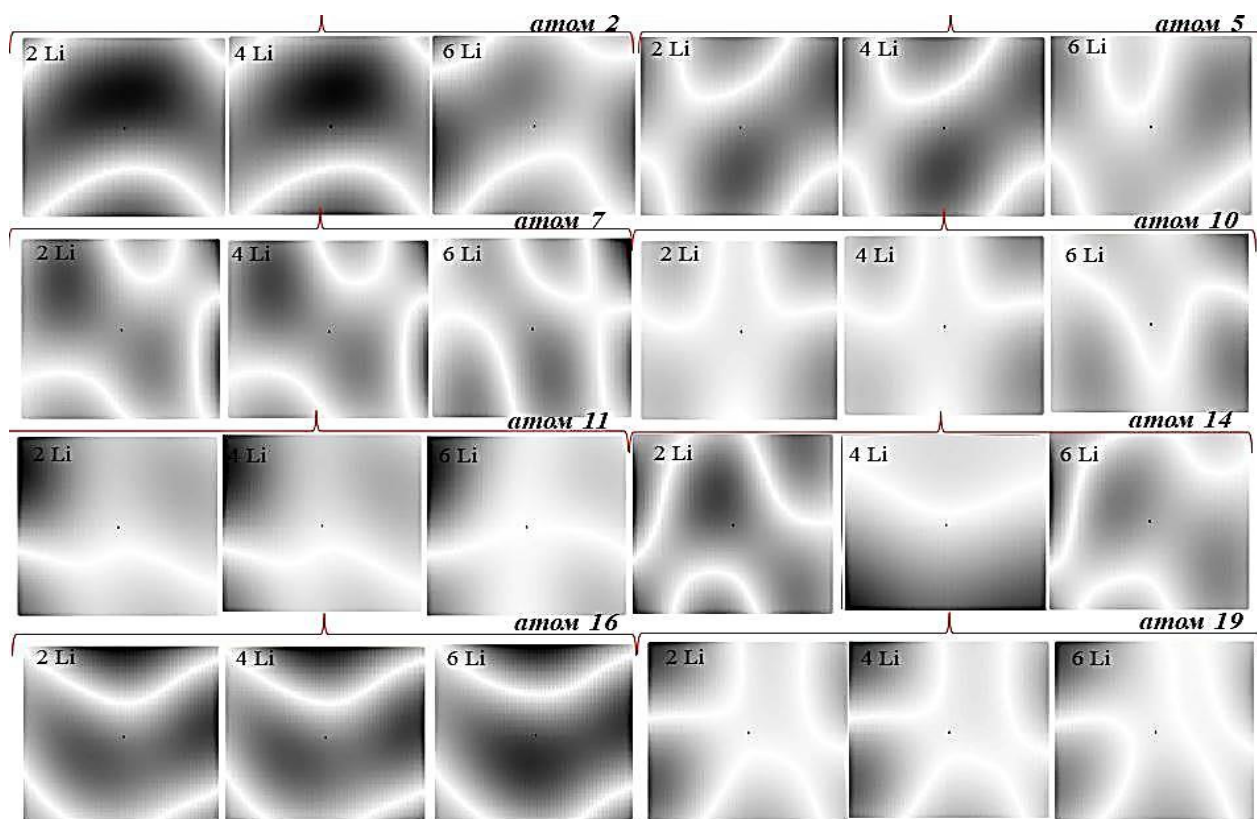


Рис.3.5.25. Перерізи [110] просторових розподілів густини валентних електронів в околах радіусом 1 Å атомів Se, що знаходились у внутрішній частині плівки TaSe₂ з молекулами полімерного електроліту LiClO₄ та PEO з інтеркальованими у міжшаровий прошарок атомів Li на кінцевому кроці міграції

Нерівномірний вигляд мають також перерізи [110] просторових розподілів густин валентних електронів в околі внутрішніх атомів Se для анодного матеріалу на основі TaSe₂ з доданими молекулами полімерного електроліту LiClO₄ (рис.3.5.22), та з додаванням молекул двох типів електролітів LiClO₄ та PEO (рис.3.5.24). При цьому вигляд розподілів електронної густини валентних електронів мало змінювався із різним ступенем наповненості прошарку TaSe₂ атомами Li (див. рис. 3.5.22, 3.5.24).

Для більш глибокого розуміння фізичних механізмів, що супроводжують рух атомів Li в міжшаровому просторі анодного матеріалу та перерозподілу заряду валентних електронів усіх атомів – учасників процесу,

були розраховані ефективні електричні заряди на атомах Se плівки 2H-TaSe₂, що обмежують міжшаровий простір (рис.3.5.21).

На рис.3.5.26, рис.3.5.27 наведено значення ефективних електричних зарядів, розрахованих в околиці радіусом 1 Å біля атомних остовів Se з номерами 2, 5, 7, 10, 11, 14, 16, 19 (у межах атомного базису) (див. рис.3.5.21), що викладають міжшаровий прошарок моношарів TaSe₂ (рис.3.5.26.а-в), TaSe₂ з молекулами полімерного електроліту LiClO₄ (рис.3.5.26.г-е), TaSe₂ з молекулами полімерного електроліту PEO (рис.3.5.27.а-в), TaSe₂ з молекулами полімерних електролітів LiClO₄ та PEO (рис.3.5.27.г-е). Бачимо, що значення ефективних електричних зарядів на атомах Se у плівці TaSe₂ змінюються залежно від номера атома Se, положення інтеркальованого атома Li відносно атома Se, для якого розраховується ефективний електричний заряд та залежно від наповненості прошарку атомами Li (див. рис.3.5.26.а-в). В анодному матеріалі батареї, до якого додано полімерний електроліт, значення зарядів на атомах Se, із зміною положення атому Li, майже не змінюються. Тобто, у моделі аноду акумулятора на основі плівки TaSe₂ з полімерним електролітом LiClO₄ та (або) PEO спостерігається рівномірність електричних зарядів на атомах Se, що не може не відбитися на енергозатратності міграційних рухів атомів Li в аноді (див. рис.3.5.17). Це підтверджується нашими розрахунками енергетичних бар'єрів, оцінених при русі атомів металу вздовж міжшарового простору TaSe₂ з доданими молекулами полімерних електролітів LiClO₄ та PEO, який має практично монотонний характер у порівнянні з іншими типами модельних анодів (див. рис. 3.5.14- 3.5.16). З табл.3.5.2 видно, що значення ефективних зарядів, обчислених на атомах Se, що обмежують чистий міжшаровий прошарок TaSe₂ та міжшаровий прошарок TaSe₂ з молекулами полімерних електролітів LiClO₄ або (та) PEO відрізняються на величину, що близька до значення 0,75e. Так, значення ефективних зарядів на атомах Se в аноді, виконаного із чистих плівок TaSe₂ становили 4,05e,

тоді як для композитних анодів $TaSe_2$ з молекулами полімерних електролітів $LiClO_4$ або (та) PEO це значення збільшилось до $4,8ee$.

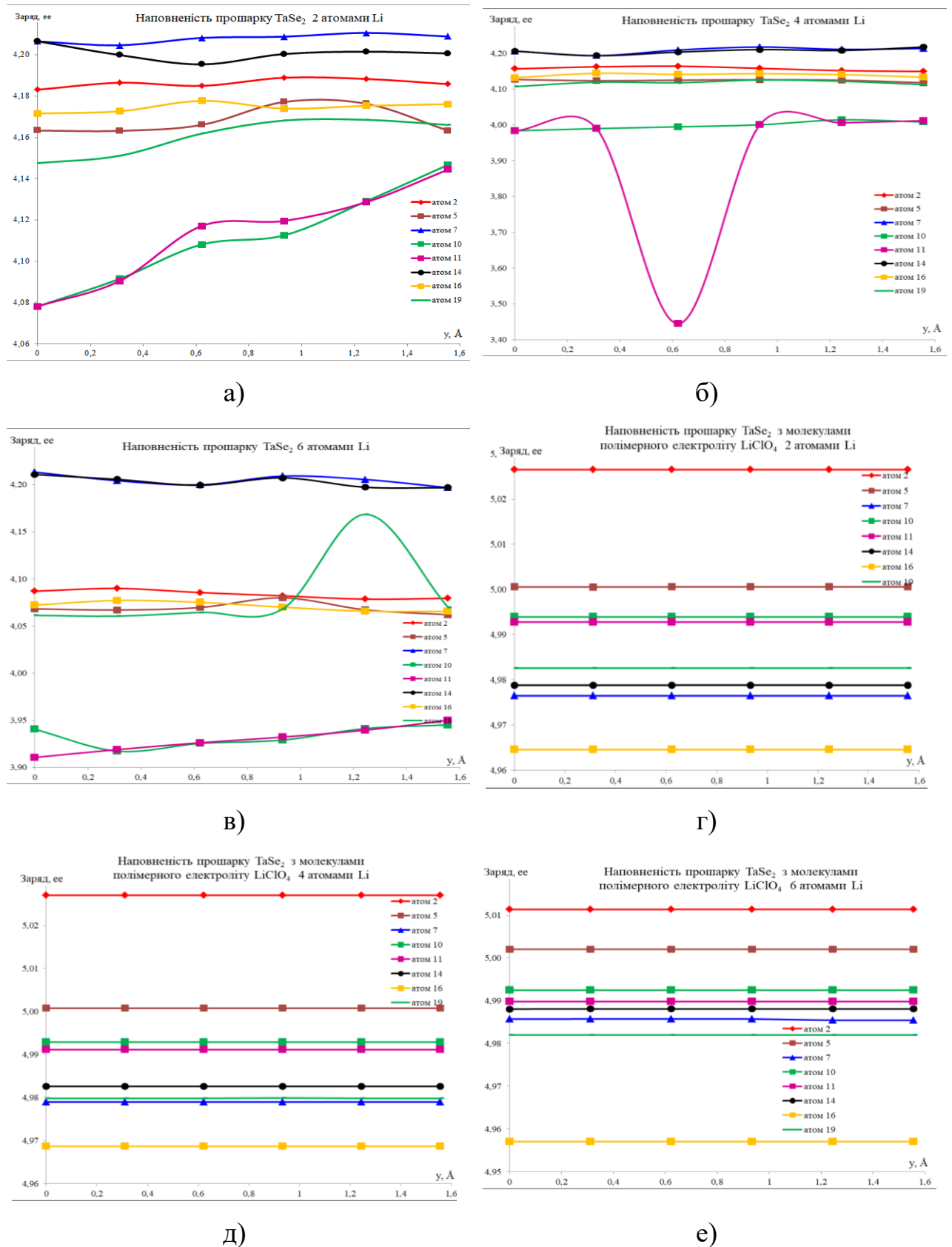
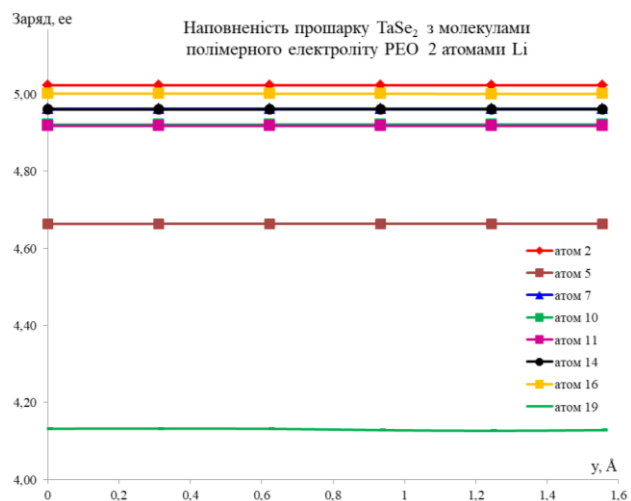
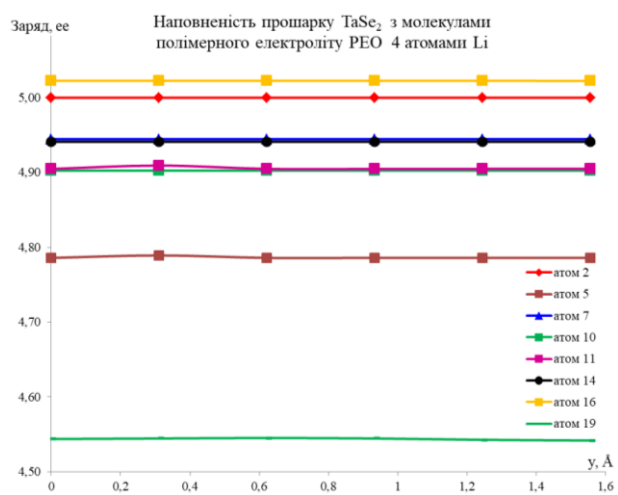


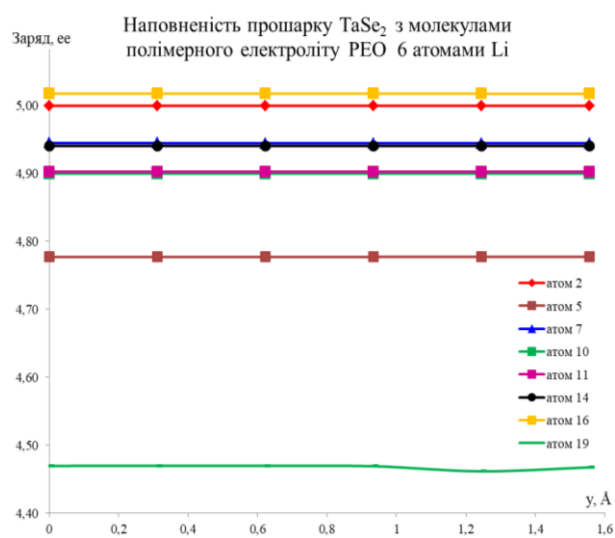
Рис.3.5.26. Значення електричних зарядів на атомних остовах Se для: $TaSe_2$ (а-в), $TaSe_2$ з молекулами полімерного електроліту $LiClO_4$ (г-е)



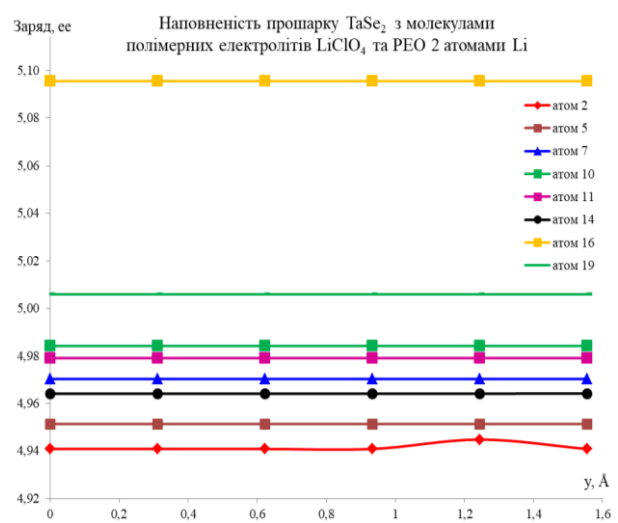
а)



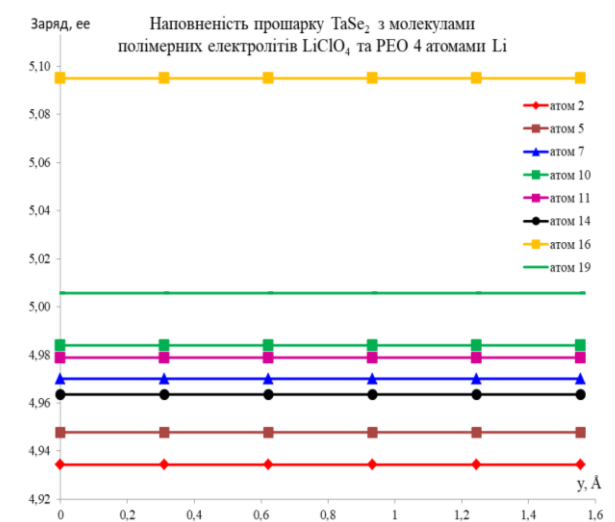
б)



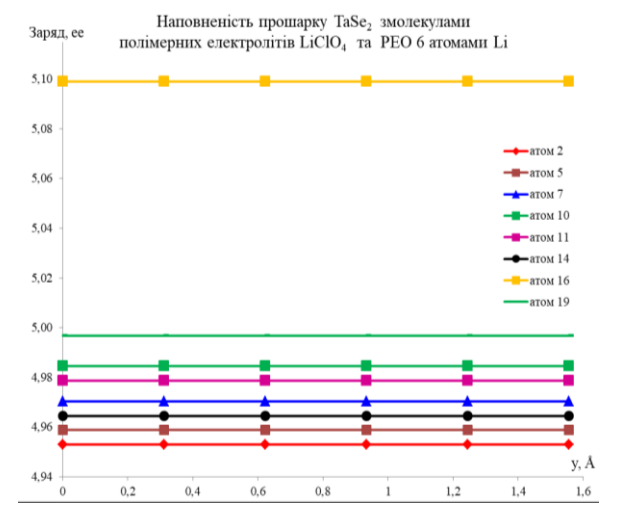
в)



г)



д)



е)

Рис.3.5.27. Значення електричних зарядів на атомних остовах Se для: $TaSe_2$ з молекулами полімерного електроліту PEO (а-в), $TaSe_2$ з молекулами полімерних електролітів $LiClO_4$ та PEO (г-е)

Значення зарядів на атомах Se на кінцевому кроці міграції атомів Li
($y=1,5555 \text{ \AA}$) залежно від типу анодного матеріалу

Номер атома Se	Заряд, ee	Заряд, ee	Заряд, ee	Заряд, ee
TaSe ₂				
	Порожній прошарок	Наповненість прошарку 2 атомами Li	Наповненість прошарку 4 атомами Li	Наповненість прошарку 6 атомами Li
2	4,020812	4,185801	4,149317	4,079412
5	4,011354	4,163270	4,117679	4,062081
7	4,029822	4,208887	4,213425	4,196816
10	4,014123	4,146755	4,008055	3,944986
11	4,014219	4,144442	4,011618	3,949930
14	4,029904	4,200690	4,217696	4,196820
16	4,007084	4,176107	4,133276	4,065615
19	4,002818	4,166039	4,112542	4,069962
TaSe ₂ з молекулами полімерного електроліту PEO				
2	5,019559	5,022983	5,000147	4,999738
5	4,643792	4,663858	4,786035	4,777329
7	4,964219	4,962260	4,944664	4,944675
10	4,924350	4,921297	4,902715	4,899896
11	4,922870	4,917670	4,905098	4,902763
14	4,962511	4,960387	4,941160	4,940439
16	4,991114	5,000878	5,022669	5,017344
19	4,101882	4,128461	4,541804	4,967250
TaSe ₂ з молекулами полімерного електроліту LiClO ₄				
2	5,026054	5,026522	5,027030	5,011385
5	4,998418	5,000552	5,000754	5,002060
7	4,973298	4,976433	4,978934	4,985447
10	4,994641	4,993887	4,992868	4,992471
11	4,993595	4,992768	4,991126	4,989834
14	4,975174	4,978789	4,982598	4,988096
16	4,968583	4,964526	4,968650	4,957053
19	4,977863	4,982581	4,979794	4,982013
TaSe ₂ з молекулами полімерних електролітів LiClO ₄ та PEO				
2	4,933664	4,940877	4,933436	4,952982
5	4,949544	4,951386	4,947882	4,958869
7	4,974578	4,970283	4,970103	4,970353
10	4,98726	4,984213	4,983985	4,984573
11	4,980834	4,979134	4,978905	4,978638
14	4,968501	4,964191	4,963547	4,964447
16	5,076402	5,095651	5,095085	5,099072
19	4,986552	5,005945	5,005730	4,996763

3.6. Порівняльний аналіз власних та літературних даних щодо енергетичних бар'єрів руху атомів Li та Na в аноді батареї

Інформація щодо енергетичних бар'єрів міграції атомів металу в аноді іонних батарей важлива, адже саме від їх величини залежить швидкість зарядження та розрядження відповідних батарей. У роботах [89-98], використовуючи розрахунки із перших принципів, оцінені енергетичні бар'єри руху атомів Li та Na в прошарках анодів батарей, на основі дихалькогенідів перехідних металів. Зупинимося на деяких із них.

Так, у роботі [89] з проаналізовано енергетичні бар'єри руху атомів Li та Na в міжшаровому прошарку анодного матеріалу, виконаного із моношарів TaCS₂. Отримане авторами [89] мінімальне значення енергетичного бар'єра при русі атому Li в міжшаровому просторі TaCS₂ складало 0,21 еВ, тоді як при русі атому Na– 0,09 еВ (рис.3.6.1).

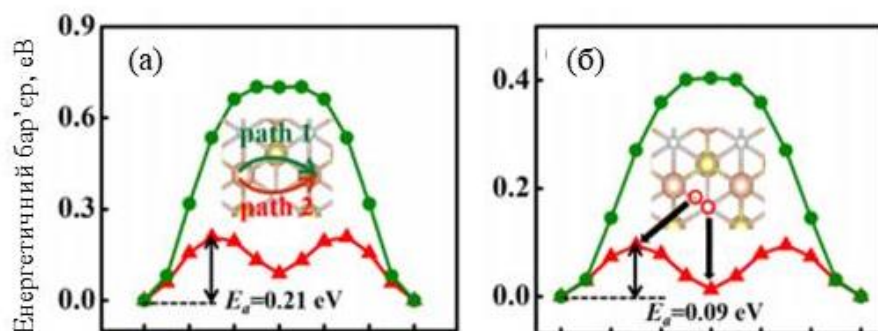


Рис.3.6.1. Енергетичні бар'єри руху атомів Li (a) та Na (b) в міжшаровому прошарку анодного матеріалу, виконаного із моношарів TaCS₂ [89]

У роботі [90], розраховано енергетичні бар'єри руху атомів Na в анодах батарей, виконаних як на основі плівок SnS₂ так і на основі гетероструктури SnS₂/графен. Встановлено, що найменший енергетичний бар'єр (0,6 еВ) руху атомів Na спостерігався при їх русі в плівковковому аноді, виконаного із SnS₂. При інтеркаляції атомів Na в анод, що виконаний на основі гетероструктури SnS₂/графен, мінімальне значення енергетичного бар'єру

збільшилось до 1,5 еВ. Аналізуючи результати роботи [91], бачимо, що отримані авторами [91] енергетичні бар'єри руху інтеркальованих атомів Li в аноді батареї, на основі MoS₂, мали значення – 0,6 еВ, тоді як при інтеркаляції атомів Li в анод батареї, що виконаний із WS₂ та VS₂ енергетичні бар'єри були 1,3 еВ.

У вищезазначених роботах досліджувались енергетичні бар'єри руху поодиноких атомів Li та Na. Тобто залежність енергетичного бар'єра руху інтеркальованих атомів Li та Na від ступеня наповненості анодного прошарку авторами робіт [89-98] не аналізувалась на відміну від наших розрахунків. Порівнюючи величини бар'єрів руху поодиноких атомів Li та Na в прошарку SnS₂ (тобто при наповненості в 12,5%), отриманих нами (див. рис.3.4.2) та авторами [89] (див. рис.3.6.1), фіксуємо однаковість висновків, що рух атомів Li більш енергозатратний, ніж рух атомів Na. Щодо чисельних значень величин енергетичних бар'єрів руху атомів Li та Na в прошарку SnS₂, отриманих нами та авторами [90-91], то вони мали досить гарні співпадіння, так бар'єри дорівнювали 0,5 еВ, 1 еВ та 0,6 еВ, 1,3 еВ відповідно.

Висновки до розділу 3

Методами функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів досліджено плівки дихалькогенідів перехідних металів, а саме – SnS_2 та TaSe_2 , TaSe_2 з полімерним електролітом $\text{LiClO}_4/\text{PEO}$, для анодів літій- та натрій-іонних батарей. Для розроблених моделей анодів іонних батарей розраховано:

- повну енергію, енергетичні рельєфи та бар'єри міграції атомів Li та Na в міжшаровому прошарку аноду акумулятора, виконаного із плівок SnS_2 при різній наповненості їх атомами Na та Li;

- повну енергію, енергетичні рельєфи та бар'єри міграції атомів Li в міжшаровому прошарку аноду акумулятора, виконаного із плівок TaSe_2 , TaSe_2 з молекулами полімерних електролітів LiClO_4 або (та) PEO , при різній наповненості їх атомами Li;

- просторові розподіли густини валентних електронів та їх перетини;

- заряди на атомах Se плівок TaSe_2 , що обмежують їх міжшаровий простір.

Виявлено, що при збільшенні кількості атомів Na або Li в міжшаровому просторі SnS_2 повна енергія атомної системи збільшувалась. При цьому рух атомів металу супроводжувався доданням енергетичних бар'єрів, величина яких залежала від ступеня наповнюваності прошарку SnS_2 атомами Na або Li. Встановлено, що міграційні енергетичні рельєфи атомів Na, мали один вигляд при наповненості прошарку SnS_2 до 12.5%, 25%, та інший при їх наповненості від 37.5% та більше. Зафіксовано оптимальну наповненість прошарку SnS_2 атомами Na та Li, що складала 75%, коли рух атомів супроводжувався найменшими енергетичними затратами. Процеси, що відбувалися всередині прошарку SnS_2 під час міграції атомів Na або Li визначалися взаємодіями атомів металу один з одним, що наповнювали прошарок, а також взаємодією атомів Na або Li з поверхневим сірковим шаром SnS_2 . Встановлено, що анод на основі матеріалу SnS_2 краще

заповнювати атомами Na, адже повна енергія системи при інтеркаляції атомів Na в прошарку SnS₂ менша, ніж при інтеркаляції атомів Li.

Зафіксовано зростання значення величини енергетичного бар'єра із збільшенням кількості інтеркальованих атомів Li, що заповнювали міжшаровий простір усіх досліджуваних анодних матеріалів, окрім TaSe₂ з молекулами полімерного електроліту PEO при міграції атомів Li. Встановлено, що значення ефективних електричних зарядів на атомах Se у плівці TaSe₂ з композитними добавками різні і залежать від положення атома Se відносно молекул полімерів, положення інтеркальованого атома Li відносно атома Se та від наповненості прошарку атомами Li. В аноді акумулятора на основі плівки TaSe₂ з полімерним електролітом LiClO₄ та (або) PEO спостерігається рівномірність електричних зарядів на атомах Se, які обмежують прошарок, в якому рухаються атоми Li, що відбивається на характері енергозатратності міграційних рухів атомів Li в аноді – він становиться монотонним.

Порівняння величин бар'єрів руху поодиноких атомів Li та Na в прошарку SnS₂ (тобто при наповненості в 12,5%), отриманих нами та іншими авторами досліджень, підтверджувало наш висновок, що рух атомів Li більш енергозатратний, ніж рух атомів Na.

Встановлено гарні співпадіння чисельних значень величин енергетичних бар'єрів руху атомів Li та Na в прошарку SnS₂, отриманих нами та іншими авторами, так бар'єри дорівнювали 0,5 eV, 1 eV та 0,6 eV, 1,3 eV відповідно.

ВИСНОВКИ

Літій- та натрій-іонні батареї є одними із найбільш перспективних джерел живлення для пристроїв різного застосування від мобільних телефонів до електромобілів.

Комерційні літій-іонні батареї в якості анодного матеріалу використовують графіт, але швидкість дифузії літію в графітовому матеріалі обмежена, що призводить до низької густини потужності, яка не може задовільнити постійно зростаючу необхідність портативних пристроїв у більших значеннях електричної енергії.

Плівки дихалькогенідів перехідних металів можуть стати альтернативною заміною графітовим анодам у натрій- та літій-іонних батареях. Кристалічна структура таких матеріалів – шарувата, яка складається з повторюваних двовимірних сендвічів X-M-X, що ковалентно зв'язані між собою, а кожен такий окремих моношар зв'язан із наступним моношаром силами Ван-дер-Ваальса. Невеликі за розмірами йони або молекули можуть бути інтеркальованими у міжшаровий простір, що дає змогу використовувати дихалькогеніди перехідних металів як анод для натрій- та літій-іонних батарей.

Перспективним джерелом зберігання електричної енергії є літій-полімерні батареї. Полімерні електроліти, що містять солі літію, привертають особливий інтерес завдяки утворенню літій-полімерних комплексів з високою рухливістю іонів літію.

Застосування полімерних електролітів дає змогу розв'язати проблему створення екологічно чистих та безпечних в експлуатації хімічних джерел струму.

Описано формування методів розв'язку рівняння Шредінгера у фізиці твердого тіла, обчислювальні методи здобуття повної енергії багаточастинкових систем, схему розрахунку повної енергії кристалу в основному стані методом функціоналу електронної густини. Наведено

використання теорії функціоналу електронної густини у різних програмних кодах, у тому числі і авторському.

Здійснено перевірку достовірності наших обчислень електронних характеристик багаточастинкових систем шляхом порівняння радіусів атомів Li, Na, Ta, Se, S, Sn, оцінених нами та відомих із інших джерел.

Методами функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів досліджено плівки дихалькогенідів перехідних металів, а саме – SnS_2 та TaSe_2 з полімерним електролітом $\text{LiClO}_4/\text{PEO}$, для анодів літій- та натрій-іонних батарей. Для розроблених моделей анодів іонних батарей, використовуючи авторський програмний комплекс, розраховано:

- повну енергію, енергетичні рельєфи та бар'єри міграції атомів Li та Na в міжшаровому прошарку аноду акумулятора, виконаного із плівок SnS_2 при різній наповненості їх атомами Na та Li;

- повну енергію, енергетичні рельєфи та бар'єри міграції атомів Li в міжшаровому прошарку аноду акумулятора, виконаного із плівок TaSe_2 з молекулами полімерних електролітів LiClO_4 або (та) PEO , при різній наповненості їх атомами Li;

- просторові розподіли густини валентних електронів та їх перетини;

- заряди на атомах Se плівок TaSe_2 , що обмежують їх міжшаровий простір.

Виявлено, що при збільшенні кількості атомів Na або Li в міжшаровому просторі SnS_2 повна енергія атомної системи збільшувалась. При цьому рух атомів металу супроводжувався доланням енергетичних бар'єрів, величина яких залежала від ступеня наповнюваності прошарку SnS_2 атомами Na або Li. Встановлено, що міграційні енергетичні рельєфи атомів Na, мали один вигляд при наповненості прошарку SnS_2 до 12.5%, 25%, та інший при їх наповненості від 37.5% та більше. Зафіксовано оптимальну наповненість прошарку SnS_2 атомами Na та Li, що складала 75%, коли рух атомів супроводжувався найменшими енергетичними затратами. Процеси, що відбувалися всередині прошарку SnS_2 під час міграції атомів Na або Li

визначалися взаємодіями атомів металу один з одним, що наповнювали прошарок, а також взаємодією атомів Na або Li з поверхневим сірковим шаром SnS_2 . Встановлено, що анод на основі матеріалу SnS_2 краще заповнювати атомами Na, адже повна енергія системи при інтеркаляції атомів Na в прошарку SnS_2 менша, ніж при інтеркаляції атомів Li.

Зафіксовано зростання значення величини енергетичного бар'єра із збільшенням кількості інтеркальованих атомів Li, що заповнювали міжшаровий простір усіх досліджуваних анодних матеріалів, окрім TaSe_2 з молекулами полімерного електроліту PEO при міграції атомів Li. Встановлено, що значення ефективних електричних зарядів на атомах Se у плівці TaSe_2 з композитними добавками різні і залежать від положення атома Se відносно молекул полімерів, положення інтеркальованого атома Li відносно атома Se та від наповненості прошарку атомами Li. В аноді акумулятора на основі плівки TaSe_2 з полімерним електролітом LiClO_4 та (або) PEO спостерігається рівномірність електричних зарядів на атомах Se, які обмежують прошарок, в якому рухаються атоми Li, що відбивається на характері енергозатратності міграційних рухів атомів Li в аноді - він становиться монотонним.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. M-S Balogun, W. Qiu, J. Jian, Vanadium Nitride Nanowire Supported SnS₂ Nanosheets With High Reversible Capacity as Anode Material for Lithium Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2015) 1-32. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b07044>.
2. G Crabtree, E Kocs, L. Trahey, The Energy-Storage Frontier: Lithium-Ion Batteries and Beyond, *MRS Bull* 40 (2015) 1067-1076. <https://doi.org/10.1557/mrs.2015.259>.
3. M. S. Whittingham, Lithium Batteries and Cathode Materials, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4271-4301. <https://doi.org/10.1021/cr020731c>.
4. B. Diouf, R. Podes Potential of Lithium-Ion Batteries in Renewable Energy, *Renew. Energy* 76 (2014) 375-380. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.11.058>.
5. C. M. Hayner, X. Zhao, H. H. Kung Materials for Rechargeable Lithium-Ion Batteries, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 3 (2012). 445-471. <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-062011-081024>.
6. O. Schmidt, A. Hawkes, A. Gambhir, I. Staffell, *Nat. Energy* 6 (2017) 17110-17115.
7. J. Lu, C. Zhan, T. Wu, J. Wen, Y. Lei, A. J. Kropf, H. Wu, D. Miller, J. W. Elam, Y.-K. Sun, X. Qiu, K. Amine, *Nat. Commun* 5 (2014) 5693-5672.
8. M. Thackeray, C. Wolverton, E. Isaacs, Electrical Energy Storage for Transportation – Approaching the Limits of, and Going Beyond, Lithium-Ion Batteries, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 7854-864. <https://doi.org/10.1039/C2EE21892E>.
9. J Jiang, Y. Li, J. Liu. Recent Advances in Metal Oxide-Based Electrode Architecture Design for Electrochemical Energy Storage, *Adv. Mater.* 24 (2012) 5166-5180. <https://doi.org/10.1002/adma.201202146>.

10. X. Wang, X. Li., Q. Li, Improved Electrochemical Performance Based on Nanostructure SnS₂@CoS₂-rGO Composite Anode for Sodium-Ion Batteries, Nano-Micro Lett. 3 (2018) 1-12. <https://doi.org/10.1007/s40820-018-0200-x>.

11. Y. Zhao , X. Li, B. Yan, D. Li, S. Lawes, X. Sun, Power Sources (2015) 869-974.

12. R. Seshadri, C. Martin, M. Hervieu, Structural Evolution and Electronic Properties of La_{1+x}Sr₂Mn₂O₇, Chem. Mater. 9 (1997) 270-277. <https://doi.org/10.1021/cm960342x>.

13. J-W. Seo, J-T. Gang J-T., S-W. Park , C. Kim, B. Park, J. Cheon, Adv. Mater. 20 (2008) 4269. <https://doi.org/10.1002/adma.2007.03122>.

14. А. П. Щербань, В. Ю. Ларін, Принцип роботи та особливості використання літій-полімерних акумуляторів, Technology Audit and Production Reserves 3/2(23) (2015) 83-88. <https://doi.org/10.15587/2312-8372.2015.42517>.

15. М. В. Бик, С. В. Фроленкова, О. І. Букет, Технічна електрохімія 2: Хімічні джерела струму [Електронний ресурс]: підручник для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», спеціалізації «Електрохімічні технології неорганічних та органічних матеріалів» (2018) 321 с.

16. А. А. Таганова, Ю. И. Бубнов, С. Б. Орлов, Герметичные химические источники тока: Элементы и аккумуляторы. Оборудование для испытаний и эксплуатации: справочник Химиздат (2005) 264 с.

17. С. О. Криллов, Перезаряджуваний світ. нобелівська премія з хімії 2019 року, Вісн. НАН України 12 (2019) 33-42. <https://doi.org/10.15407/visn2019.12.033>.

18. В. А. Білогуров, Порівняння основних характеристик хімічних джерел струму різних електрохімічних систем, Сучасна спеціальна техніка 3(50) (2017) 124-134.

19. А. Б. Турганбай, Б. Т. Лесбаев, М. Нажипкызы, Создание наноструктурированных композитных материалов для хранения энергии, Горение и плазмохимия 17 (2019) 158-166.
20. L. Zhixiao, H. Deng, P. Partha, Evaluating Pristine and Modified SnS₂ as a Lithiumion Battery Anode: First-Principles Study, ACS Appl. Mater. Interfaces 36 (2017) 1. <https://doi.org/10.1021/am5068707>.
21. А. Г Морачевский, А. А. Попович, А. И. Демидов, Натрий-серный аккумулятор: новые направления развития, Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки 23(4) (2017) 110-117 <https://doi.org/10.18721/JEST.230410>.
22. S. Su, W. Wu, J. Gao, J. Luand, C. Fan, J. Mater, Chem.22 (2012) 18101-18110.
23. Y. Sun, S. Liu, F. Meng, M. Liu, Z. Jin, L. Kongand, J. Liu, Sensors 12 (2012) 2610-2631.
24. J. A. Wilson, F. J. Di Salvo, S. Mahajan, Charge-Density Waves and Superlattices in the Metallic Layered Transition Metal Dichalcogenides, Adv. Phys. 24 (1975) 117-201. <https://doi.org/10.1080/00018737500101391>.
25. Д. І. Блекан, В. В. Фролова, Вплив методів та умов на електричні властивості кристалів SnS₂, Науковий вісник Ужгородського університету. Серія: Фізик 37 (2015) 12-14.
26. L. A Chernozatonskii, A. A. Artukh, Phys. Usp. 61 (2018) 2-28.
27. V. L. Kalikhman, Ya. S. Umanskii, Sov. Phys. Usp. 15 (1973) 728-741.
28. X. Duan, C. Wang, A. Pan, R. Yu, X. Duan, Chem. Soc. Rev. 44 (2015) 8859.
29. В. П Пономаренко, В. С. Попов, Е. Л. Чепурнов, Фото- и наноэлектроника на основе двумерных 2D-материалов (обзор) (Часть I. 2D-материалы: свойства и синтез), Успехи прикладной физики 7 (2019) 10-48.
30. Г. В. Камарчук, А. В. Хоткевич, А. В. Савицкий, Функция электрон-фононного взаимодействия в слоистом дихалькогениде 2Na-TaSe₂, Физика низких температур 35(7) (2009) 687-693.

31. Z. Li, J. Ding, D. Mitlin, Tin and Tin Compounds for Sodium Ion Battery Anodes: Phase Transformations and Performance, *Acc. Chem. Res.* 16,48(b) (2015) 1657-1665.

32. М. А. Брюшинин, Г. Б. Дубровский, А. А. Петров, Нестационарная фотоэдс в кристаллах дисульфида олова в условиях сильного приповерхностного возбуждения, *Физика твердого тела* 44 (В7) (2002) 1203-1205.

33. A. Leblanc, M. Danot, J. Rouxel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1 (1969) 87-90.

34. J. Rouxel, A. Leblanc, A. Royer, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 6 (1971) 20-29.

35. S. Wittingham, *Solid State Chem.* Pergamon press UK 12 (1978) 41-57.

36. D. Larcher, J. M. Tarascon J. M., *Nat. Chem.* 7 (2015) 19 -25.

37. B. Sipos, A. F. Kusmartseva, A. Akrap, H. Berger, L. Forro, E. Tutis, *Nat Mater* 7(12) (2008) 960-965.

38. A. Kuc, N. Zibouche, T. Heine, *Phys. Rev.* 83(24) (2011) 245213.

39. M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L.-J. Li, K. P. Loh, H. Zhang, *Nat Chem.* 5(4) (2013) 263-275.

40. Y. Jaing, M. Wei, J. Feng, Y., Enhancing the Cycling Stability of Na-Ion Batteries by Bonding SnS₂ Ultrafine Nanocrystals on Amino-Functionalized Graphene Hybrid Nanosheets, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 1430-1438.

41. B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, A. Kis, *Nat. Nanotec* 6(3) (2011) 147-150.

42. D. Lembke, A. Kis, *ACS Nano* 6 (2012) 10070-10081.

43. B. Radisavljevic, A. Kis, *Nat. Mater* 12 (2013) 815-827.

44. B. Radisavljevic, M. B. Whitwick, A. Kis, *ACS Nano* 5 (2011) 9934-9943.

45. G. Fine, L. Cavanagh, A. Afonja, R. Binions, *Sensors* 10 (2010) 5469-5502.

46 Г. Б. Дубровский, Кристаллическая структура и электронный спектр SnS₂, *Физика твердого тела*, 40(9) (1998) 1712-1718.

47. H. Leming, Discussion of the Relationship Between the Structure of the Transition Metal Dichalcogenides and Their Lubrication Performance, ASLE 36th Annual Meeting, Pittsburgh (1981) 121-149.
48. T. H. Geballe, Layered Transition Metal Dichalcogenides in: Superconductivity in D- and F-Band Metals, New York-Rochester (1971) 237-242.
49. A. D. Jobbe, Electronic Properties of Two-Dimensional Solids: the Layer-Type Transition Metal Dichalcogenides, in: Festtk Srperproblem, XIII (1973) 1-29.
50. H. Luo, W. Xie, J. Tao, H. Inoue, A. Gyenis, J. W. Krizan, A. Yazdani, Y. Zhu, R. Cava, Journal Proceedings of the National Academy of Sciences 112(11) (2015) E1174-E1180.
51. S. V. Dordevic, D. N. Basov, R. C. Dynes, B. Ruzicka, V. Vescoli, L. Degiorgi, H. Berger, R. Gaál, L. Forró, E. Bucher, Eur. Phys. J. B. 33(1) (2003) 15-23.
52. H. Lee, M. Garcia, H. Mckinzie, A. Wold, Journal Solid State Chem. 1(2) (1970) 190-194.
53. Z. Yan, C. Jiang, T. R. Pope, C. F. Tsang, J. L. Stickney, P. Goli, J. Renteria, T. T. Salguero, A. A. Balandin, Appl. Phys. 114(20) (2013) 204301.
54. Gruner G. // Rev. of Modern Phys. – 1988. – V.60(4). –P. 1129 – 1182.
55. T. Stephenson, Z. Li, B. Olsen, D. Mitlin, Energy & Environmental Science 7(1) (2014) 209-231.
56. A. Ambrosi, Z. Sofer, M. Pumera, Small 11(5) (2015) 605-612.
57. J. Zheng, H. Zhang, S. Dong, Y. Liu, C. Tai Nai, H. Suk Shin, Young, Nat Commun 5 (2014) 28-40.
58. F. Kadijk, R. Huisman, F. Jeillinek, Niobium and Tantalum Diselenides, Recueil 83(7) (1964) 768-775. <https://doi.org/10.1002/recl.19640830718>.
59. J. Shi, X. Chen, L. Zhao, Chemical Vapor Deposition Grown Wafer-Scale 2D Tantalum Diselenide With Robust Charge-Density-Wave Order, Adv. Mater. (2018) 1-9. <https://doi.org/10.1002/adma.201804616>.

60. R. Huisman, F. Jellinek, On the Polymorphism of Tantalum Diselenide, *Journal of the Less Common Metals* 17(1) (1969) 111-117. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(69\)90041-1](https://doi.org/10.1016/0022-5088(69)90041-1).

61. R. Samnakay, D. Wickramaratne, T. Pope, The Zone-Folded Phonons and the Commensurate – Incommensurate Charge-Density-Wave Transition in 1T-TaSe₂ Thin Films, *Nano Lett.*, Just Accepted Manuscript 30 (2015) <https://doi.org/10.1021/nl504811s>.

62. T. R. Pope, Synthesis and Reactivity of Two-Dimensional Materials: Layered Transition Metal Dichalcogenides and Templated Bismuth Tungstate, Dissertation Submitter to the Graduate Faculty of the University of Georgian in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree (2015) 127 p.

63. G. Sabaratnasingam, Thermopower of Tantalum Diselenide in the Chargewave Regime, Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science (1985) 106 p.

64. J.-A. Yan, M. Cruz, B. Cook, Structural, Electronic and Vibrational Properties of Few-layer 2H- and 1T-TaSe₂, *Sci. Rep.* 5 (2015) 16646. <https://doi.org/10.1038/srep16646>.

65. B. Brown, B. E. Beernts., Layer Structure Polytypism Among Niobium and Tantalum Selenides, *Acta Cryst.* 18 (1965) 31-36. <https://doi.org/10.1107/S0365110X65000063>.

66. К. Ш. Рабаданов, М. М. Гафуров, М. А. Ахмедов, Электропроводность полимерного электролита ПВС-ПТК-LiClO₄, *Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1. Естественные науки* 34(2) (2019) 98-104.

67. М. В. Андриянова, Р. Д. Апостолова, Л. И. Недужко, Полимерные электролиты на основе аммониевых интерполимерных комплексов для тонкослойных литий-ионных источников тока, *Вопросы химии и химической технологии* 1 (2008) 119-123.

68. W. G. Syromyatnikow, L. P. Paskal, O. A. Mashkin, Polymeric electrolytes for lithium-containing chemical power elements, *Успехи химии* (1995) 265-274.

69. Балабай Р. М. Обчислювальні методи із перших принципів у фізиці твердого тіла: квантово-механічна молекулярна динаміка: монографія. Кривий Ріг: Видавничий дім (2009) 124 с.

70. П Цише, Г. Леманн, Достижения электронной теории металлов в 2-х томах, Мир (1984) 150 с.

71. У Харрисон, П. Краско, Р. Суриша, Псевдопотенциалы в теории металлов, Мир (1986) 366 с.

72. W. Kohn, L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.* 140 (1965) 1133-1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.

73. J. Hafner, A. Wolverton, G. Ceder, Toward Computational Materials Design: the Impact of Density Functional Theory on Materials Research Christopher, *MRS Bullrtin* 31 (2006) 659-668.

74. В. И. Кодолов, Н. В. Хохряков, Химическая физика процессов формирования и превращения наноструктур и наносистем, Ижевск (2008) 723 с.

75. В. И. Кодлов, Н. В. Хохряков, В. В. Тринеева, Активность наноструктур и проявление ее в нанореакторах полимерных матриц и в активных средах, *Химическая физика и мезоскопия* 10(4) (2008) 448-460.

76. J. I-C. Wu, Y. Mo, F. A. Evangelista, Is Cyclobutadiene Really Highly Destabilized by Antiaromaticity 11 (2012) 1-4. <https://doi.org/10.1039/c0xx00000x>.

77. A. Samad, M. Noor-A-Alam, Y-H Shin, First Principles Study of a SnS₂/Graphene Heterostructure: a Promising Anode Material for Rechargeable Na Ion Batteries, *Mater. Chem. A.* 4 (2016). 14316-14323. <https://doi.org/10.1039/c6ta05739j>.

78. L. Zhi, J. Ding, D. Mitlin, Tin and Tin Compounds for Sodium Ion Battery Anodes: Phase Transformations and Performance, *Acc. Chem. Res.* 4 (2015) A-I. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00114>.

79. S. Yang, C. Jiang, S. Wei, Gas Sensing in 2D Materials, *Appl. Phys. Rev.* 4 (2017) 021304-1-021304-34. <https://doi.org/10.1063/1.4983310>.

80. A. Giberti, A. Gaiardo, B. Fabbri, Tin (IV) Sulfide as a New Gas Sensing Materials, *Sensors and Actuators B: Chemical* (2015) 1-20. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.10.007>.

81. Wu. Yueshen, H. Lian, J. He, Lithium Ion Intercalation in Thin Crystals of Hexagonal TaSe₂ Gated by a Polymer Electrolyte, *Appl. Phys. Lett.* 112 (2018) 023502-1-023502-6. <https://doi.org/10.1063/1.5008623>.

82. Ab initio calculation [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: <http://sites.google.com/a/kdpu.edu.ua/calculationphysics>.

83. R. Pawellek, M. Fahnle, C. Elsasser, First Principles Calculation of the Relocation Around a Vacancy and the Vacancy Formation Energy in BCC Li, *Phys. Condens. Matter* 3(14) (1991) 2451-2455.

84. C. Hartwigsen, S. Goedecker, J. Hutter, Relativistic Separable Dual-Space Gaussian Pseudopotentials From H to Rn, *Phys. Rev.* 58(7) (1998) 3641-3662.

85. K. Yin, M. Zhang, Z. D. Hood, Self-Assembled Framework Formed During Lithiation of SnS₂ Nanoplates Revealed by in Situ Electron Microscopy, *Acc. Chem. Res.* 50 (2017) 1513-1520. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00086>.

86. S. Xio, C. Shan-Liang, F. Haining, Metallic State SnS₂ Nanoshrrts With Expanded Lattice Spacing for High Performance Sodium-Ion Battery, *Chem. Sus. Chem.* (2019) 1-19. <https://doi.org/10.1002/cssc.201901355>.

87. A. Zhu, L. Qiao, P. Tan, Template-Free Synthesis of Novel SnS₂ Array and Its Superior Performances for Lithium Ion Battery, *Solid State Chem.* 18 (2018) 30049-5. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2018.02.004>.

88. С. А. Созыкин, А. Н. Соболев, Физика наноразмерных систем. Часть 1, ЮУрГУ, (2016) 113 с.

89. M. Wu, B. Xin, W. Yang, B. Li, H. Dong, Y. Cheng, W. Wang, F. Lu, W.-H. Wang, H. Liu, Metallic Monolayer Ta₂Cs₂: An Anode Candidate for Li⁺, Na⁺, K⁺, and Ca²⁺ Ion Batteries, Appl. Energy Mater., (2020) A-G, <https://dx.doi.org/10.1021/acsaem.0c01748>.

90. A. Samad, M. Noor-A-Alam, Y.-H. Shin, First Principles Study of a SnS₂/grapheme heterostructure: A Promising Anode Material for Rechargeable Na Ion Batteries, J. Mater. Chem. A (2016), 14316-14323, <https://doi.org/10.1039/c6ta05739j>.

91. T. Liu, Z. Jin, D-X Liu, C. Du, L. Wang, H. Lin, Y. Li, A Density Functional Theory Study of High-Performance Pre-Lithiated MS₂ (M=Mo, W, V) Monolayers as the Anode Material of Lithium Ion Batteries, Scientific Reports (2020), 1-7, <https://doi.org/10.1038/s41598-020-63743-9>.

92. Q. He, B. Yu, Z. Li, Y. Zhao, Density Functional Theory for Battery Materials, Energy Environ. Mater (2019), 264-279, <https://doi.org/10.1002/eem2.12056>.

93. T. J. Willis, F. G. Porter, D. J. Voneshen, S. Uthayakumar, F. Demmel, M. J. Gutmann, M. Roger, K. Refson, J. P. Goff, Diffusion Mechanism in the Sodium-Ion Battery Material Sodium, Scientific Reports (2018) 1-10, <https://doi:10.1038/s41598-018-21354-5>.

94. K. Volgman, V. Epp, J. Langer, B. Stanje, J. Heine, S. Nakhil, M. Lerch, M. Wilkening, P. Heitjans, Solid-State NMR to Study Translational Li Ion Dynamics in Solids with Low-Dimensional Diffusion Pathways, Phys. Chem (2017) 1215-1241, <https://doi:10.1515/zpch-2017-0952>.

95. Y. S. Meng, M. Elena Arroyo-de Dompablo, First Principles Computation Materials Design for Energy Storage Materials in Lithium Ion Batteries, Energy Environ. Sci. (2009), 589-609, <https://doi:10.1039/b901825e>.

96. L. Simon, G. Lastra, J. Maria, V. Tejs, A Density Functional Theory Study of the Ionic and Electronic Transport Mechanisms in LiFeBO₃ Battery

Electrodes, J. of Phys. Chem. C (2016) 18355-18364, <https://doi:10.1021/acs.jpcc.6b03456>.

97. S. Ullah, P. A. Denis, F. Sato, Unusual Enhancement of the Adsorption Energies of Sodium and Potassium in Sulfur-Nitrogen and Silicon-Boron Codoped Graphene, ACS Omega (2018) 15821-15828, <https://doi:10.1021/acsomega.9b02500>.

98. Y. Cao, F. Pan, H. Wang, Z. Yang, J. Sun, Density Functional Theory Calculations for the Evaluation of FePS₃ as a Promising Anode for Mg Ion Batteries (2020) <https://doi:10.1007/s12209-020-0025309>.

ДОДАТКИ

Додаток А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

В яких опубліковані основні наукові результати:

1. Balabai R. Electronic, Dielectric, and Optical Properties of Photonic Crystals Composed of TiO_2 Nanoparticles 3D Arrays: the First Principles Calculations / R. Balabai, D. Kravtsova, P. Merzlykin, Yu. Prihozhaya // *Journal Nanophotonics*. – 2018. Vol.12(3). P. 036003. (*Scopus*)

2. Балабай Р. М. Детектування концентрації атомів Na шаруватими халькогенідами олова: розрахунки із перших принципів / Р. М. Балабай, Ю. О Прихожа, О. Х. Тадеуш // *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*. – 2019. – Т.16, № 1. – С. 50-58. (*Фаховий*)

3. Балабай Р. М. Інтеркаляція та акумуляція атомів Na в плівках SnS_2 : розрахунки із перших принципів / Р. М. Балабай, Ю. О. Прихожа // *Журнал фізичних досліджень*. – 2019. – Т.23, №3. С. 3703-1–3703-9. (*Web of science, Scopus*)

4. Balabai R. M. Intercalation of Li Atoms in a SnS_2 Anode of Battery: ab initio Calculation / R. M. Balabai, Yu. O. Prikhozha // *Physics and Chemistry of Solid State*. – 2019. – V.20, №2. P. 120-126. (*Web of science*)

Які засвідчують апробацію матеріалів:

1. Балабай Р. Електронні властивості фотонних кристалів, створених із масивів TiO_2 -наносфер або нанотрубок: розрахунки із перших принципів / Р. Балабай, Д. Кравцова, П. Мерзликін, Ю. Прихожа // *Тези доповідей на II Всеукраїнській науково-практичній конференції «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем»*, Дніпро, 22-24 листопада 2017 р. – Кременчук: ПП Щербатих О. В., 2017. – С.233-234.

2. Балабай Р. Детектування концентрації атомів шаруватими халькогенідами олова: розрахунки із перших принципів / Р. Балабай, Ю. Прихожа, О. Тадеуш // *Тези VIII Міжнародної науково-технічної конференції «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології» (з виставкою розробок та промислових зразків сенсорів)*, Одеса, 28 травня – 1 червня 2018. – С.146.

3. Балабай Р. Інтрекаляція та акумуляція атомів Na в плівках SnS_2 : розрахунки із перших принципів / Р. Балабай, Ю. Прихожа // *Тези VIII Української наукової конференції з фізики напівпровідників*, Ужгород, 2 – 4 жовтня, 2018. – С.129.

4. Balabai R. Intercalation of Li Atoms in a SnS_2 Anode of Battery: ab initio Calculation / R. Balabai, Yu. Prikhozha // *Abstract Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems XVII Freik International Conference*, Yaremche, May 20-25, 2019. – P.92.

5. Balabai R. The Comparison of Intercalation of Na and Li Atoms in a SnS_2 Anode of Battery: ab initio Calculation / R. Balabai, Yu. Prikhozha // *Abstract 7th International Conference Nanotechnologies and Nanomaterials*, Lviv, August 27-30, 2019. – P.148.

6. Балабай Р. Порівняння інтеркаляції атомів Na та Li в аноді акумулятора, виконаного із SnS₂: розрахунки із перших принципів / Р. Балабай, І. Олійник, Ю. Прихожа // *Тези IV Всеукраїнської науково-практичної конференції «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем»*, Дніпро, 27-29 листопада, 2019. – С.240-241.

7. Yu. Prikhozha Li Atoms Intercalation in the Crystals of 2H-TaSe₂ Gated by a Polymer Electrolyte LiClO₄/PEO: First Principles Calculation / Yu. Prikhozha, R. Balabai // *Тези V Всеукраїнської науково-практичної конференції «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем»*, Дніпро, 25-27 листопада, 2020. – С.167-168.