

## ІНТЕРКАЛЯЦІЯ АТОМІВ Na В ПЛІВКИ SnS<sub>2</sub>: РОЗРАХУНКИ З ПЕРШИХ ПРИНЦИПІВ

Р. М. Балабай, Ю. О. Прихожа

Криворізький державний педагогічний університет, пр. Гагаріна, 54, 50086, Кривий Ріг,  
e-mail: balabai@i.ua, prihozhaya.yuliya93@gmail.com

(Отримано 16 січня 2019 р.; в остаточному вигляді — 28 березня 2019 р.)

Методами функціонала електронної густини та псевдопотенціалу з перших принципів виконано обчислювальні експерименти на атомних моделях, що відтворювали 2-D шарувату структуру халькогенідів олова з інтеркальованими в її міжшаровий простір атомами Na. Розраховано просторові розподіли густини валентних електронів та їх перетини, енергетичні бар'єри міграції атомів Na в міжшаровому прошарку SnS<sub>2</sub> за різної наповненості його атомами Na. Установлено, що рух атомів Na супроводжувався доланням енергетичних бар'єрів, величина яких залежала від ступеня наповнюваності прошарку SnS<sub>2</sub> атомами металу. Зафіксовано оптимальну наповненість прошарку SnS<sub>2</sub> атомами Na в 75%, за якої рух атомів Na супроводжувався найменшими енергетичними затратами.

**Ключові слова:** атоми Na, плівки SnS<sub>2</sub>, функціонал електронної густини, псевдопотенціал із перших принципів, енергетичні рельєфи міграції.

DOI: <https://doi.org/10.30970/jps.23.3703>

PACS number(s): 71.15.Mb, 73.61.At, 71.20.Be, 72.80.Ga, 73.50.Bk

### I. ВСТУП І ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ

Одним із видів пристроїв зберігання енергії є літій-йонні акумулятори, які є дуже важливими джерелами живлення для різних електронних пристроїв та електричних транспортних засобів у сучасному світі. Враховуючи малу вартість, низьку токсичність та велику кількість у природі натрію, альтернативою літій-йонним батареям можуть стати натрій-йонні батареї. Однак дефіцит анодних матеріалів для натрій-йонних акумуляторів не дає змогу широкомасштабно застосувати їх [1].

Сульфіди металів, як матеріали для анодів натрій-йонних батарей, демонструють високу електропровідність, а також слабший зв'язок метал-сірка, що приводить до високої ємності зберігання натрію. Серед таких матеріалів дисульфід олова має високу теоретичну ємність до 1136 мА·год·г<sup>-1</sup> [2]. SnS та SnS<sub>2</sub> орторомбічної та гексагональної структури відповідно — шаруваті халькогеніди, структурно подібні до халькогенідів перехідних металів, таких, що в межах атомних площин існує сильне ковалентне зчеплення, а між шарами відбуваються слабкі взаємодії Ван дер Ваальса. 2-D шарувата структура халькогенідів олова має достатньо великі обсяги для руху інтеркальованих атомів. Оснащені такими кристалографічними особливостями, халькогеніди Sn важливі як матеріали електродів для акумуляції йонів літію та натрію [3–5].

### II. МОДЕЛІ ТА МЕТОДИ ОБЧИСЛЕННЯ

Розрахункові результати одержано за допомогою авторського програмного коду [6], що реалізує алго-

ритм квантової динаміки, якщо одночасно оптимізуються змінні електронної та ядерних підсистем багатоатомної структури або алгоритм самоузгодженого розв'язку рівнянь Кона–Шема в локальному наближенні, якщо визначаються тільки електронні змінні за фіксованих атомних остовів. Ідучи за Коном і Шемом [7, 8], електронну густину записували в термінах зайнятих ортонормованих одночастинкових хвильових функцій:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (1)$$

Точку на поверхні потенціальної енергії в наближенні Борна–Оппенгаймера визначали мінімумом енергетичного функціонала стосовно до хвильових функцій:

$$\begin{aligned} E[\{\psi_i\}, \{R_j\}, \{a_\nu\}] \\ = \sum_i \int_{\Omega} d^3r \psi_i^*(r) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right] \psi_i(r) \\ + U[\{n(r)\}, \{R_j\}, \{a_\nu\}], \end{aligned} \quad (2)$$

де  $R_j$  — координати атомних остовів,  $a_\nu$  — всі можливі зовнішні впливи на систему. У загальноприйнятому формулюванні мінімізація енергетичного функціоналу (2) стосовно до одночастинкових орбіталей за накладених на них додаткових умов ортонормування приводить до одночастинкових рівнянь Кона–Шема [9]:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{\partial U}{\partial n(r)} \right\} \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r). \quad (3)$$

У розв'язку цих рівнянь можна використовувати формалізм псевдопотенціалу Бечелета–Геменна–



Шлетера [10, 11], згідно з яким тверде тіло розглядають як набір валентних електронів та йонних остовів. У псевдопотенціальному наближенні оператор псевдопотенціалу  $V_{ps}$ , що описує взаємодію валентних електронів з остовом, є малим, а відповідна йому псевдохвильова функція гладкою. Псевдохвильові одноелектронні функції розкладали в ряд за плоскими хвилями:

$$\psi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_0}\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} b_j(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}), \quad (4)$$

де  $N_0$  — кількість одиничних комірок в об'ємі кристалу,  $\mathbf{G}$  — вектори оберненої ґратки,  $\mathbf{k}$  — хвильовий

вектор із зони Бріллюена кристала або штучної суперґратки,  $\Omega$  — об'єм одиничних комірок, з яких складається періодичний кристал або штучна суперґратка під час відтворення неперіодичних об'єктів.

Повний кристалічний потенціал конструюється як сума йонних псевдопотенціалів, які не перекриваються та пов'язані з йонами (ядра + остовні електрони), розташовані в позиціях ( $R_S$ ):

$$V_{\text{крист}}(\mathbf{r}) \rightarrow V^{ps}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{p}} \sum_S \widehat{V_S^{PS}}(\mathbf{r} - \mathbf{p} - \mathbf{R}_S) \quad (5)$$

Рівняння (3) після Фур'є-перетворення в обернений простір має вигляд:

$$\sum_{\mathbf{G}} \left[ \left\{ \frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 - \varepsilon_j \right\} \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} + V_{KS}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') \right] b_j(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = 0 \quad (6)$$

де  $b_j(\mathbf{k} + \mathbf{G})$  — загалом комплексний коефіцієнт із розкладу хвильової функції (див. формулу (4)),  $V_{KS}$  — потенціал Кона–Шема, що визначається як

$$V_{KS}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') = V_{ps}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') + V_H(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) + V_{XC}(\mathbf{G}' - \mathbf{G}), \quad (7)$$

де  $V_{ps}$  — псевдопотенціал,  $V_H$  — кулонівський потенціал,  $V_{XC}$  — обмінно-кореляційний потенціал, розрахований за схемою Сіперлі–Олде, параметризованою Пед'ю і Зунґе.

Загалом вирази, що описують потенціали взаємодій, є комплексними. Використання атомних базисів, які містять у точковій групі симетрії операцію інверсії, приводить до того, що Фур'є-компоненти в розкладі всіх виразів є дійсними [12].

Основною величиною у формалізмі функціонала електронної густини є густина заряду. Її оцінюють із самоузгодженого розв'язку рівнянь (6), який має бути проведений у всіх точках незвідної частини зони Бріллюена:

$$\rho(\mathbf{G}) = \frac{2}{N_T} \quad (8)$$

$$\times \sum_k \sum_j \sum_{\alpha \in T} \sum_{G'} b_j^*(k + G' + \alpha G) b_j(k + G'),$$

де  $j$  означає додавання за всіма зайнятими станами,  $N_T$  — число операторів у точковій групі  $T$  атомного базису та множник 2 враховує виродження за спіном.

Розрахункові зусилля можна скоротити, якщо використовувати метод спеціальних точок. Існують різні підходи щодо вибору цих точок. Так, можуть використовуватися рівномірні або нерівномірні сітки  $\mathbf{k}$ -точок, що з прийнятною точністю замінюють інтегрування за зоною Бріллюена на сумування за кінцевим числом спеціальних точок [13]. При цьому можна обмежитися лише однією  $\Gamma$ -точкою в зоні Бріллюена, особливо це стосується штучних періодичних систем

[14] з великою одиничною коміркою, яку і використовували у цих розрахунках.

Повна енергія на одну елементарну комірку має вигляд:

$$\frac{E_{\text{total}}}{\Omega} = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{G}, i} |b_i(\mathbf{k} + \mathbf{G})|^2 \frac{(\hbar/2\pi)^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2$$

$$+ \frac{1}{2} 4\pi e^2 \sum_{\mathbf{G}} \frac{|\rho(\mathbf{G})|^2}{G^2} + \sum_{\mathbf{G}} \varepsilon_{XC}(\mathbf{G}) \rho^*(\mathbf{G})$$

$$+ \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{G}, \mathbf{G}', i, l, s} S_s(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \Delta V_{l,s}^{NL}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') b_i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) b_i^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}')$$

$$+ \sum_{\mathbf{G}', s} S_s(\mathbf{G}) V_s^L(\mathbf{G}) \rho^*(\mathbf{G})$$

$$+ \left\{ \sum_s \alpha_s \right\} \left[ \Omega^{-1} \sum_s Z_s \right] + \Omega^{-1} \gamma_{\text{Ewald}}, \quad (9)$$

де  $\mathbf{k}$  має значення з першої зони Бріллюена,  $\mathbf{G}$  — вектор оберненої ґратки,  $\psi_i(\mathbf{k} + \mathbf{G})$  — коефіцієнт з розкладу хвильової функції,  $i$  — позначає зайняті стани для певного  $k$ ,  $\rho(\mathbf{G})$  — коефіцієнт з розкладу густини

валентних електронів,  $s$  нумерує атоми в елементарній комірці,  $S_s(\mathbf{G})$  — структурний фактор,  $V_{SL}$  — локальний ( $l$ -незалежний) сферично-симетричний псевдопотенціал,  $l$  — позначає квантове орбітальне число,  $\Delta V_{l,s}^{NL}$  — нелокальна ( $l$ -залежна) добавка до  $V_{SL}$ ,  $Z_S$  — заряд йона,  $\gamma_{\text{Ewald}}$  — це енергія Маделунґа точкових йонів.

У цьому розрахунку для одержання адекватних значень повної енергії, спектра та електронної густини валентних електронів включали в рівняння (4), (6), (7), (8), (9) всі плоскі хвилі, для яких кінетична енергія  $\frac{1}{2}(\mathbf{k}_l + \mathbf{G}_n)^2$  не перевищує деякої заданої величини. Так, обрано таку енергію обрізання для розкладу (4), щоб на один атом припадало 20–30 плоских хвиль.

Для відтворення матеріалу електродів для акумуляції атомів Na у вигляді двох нескінченних моноша-

рів SnS<sub>2</sub>, що складаються з двох атомних шарів сірки, розділених атомним шаром олова, використано прийом побудови суперґратки. Просторова будова такої суперструктури була тетрагональною ( $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) з атомним базисом на примітивну комірку, що складався з 8 атомів сірки та 16 атомів олова і визначався об'єктом дослідження. При цьому в міжшаровому просторі SnS<sub>2</sub> могли бути від 0 до 16 атомів натрію на комірку, розміщених відповідно до їх розташування у твердому тілі за низьких температур. На рис. 1 показано ймовірний шлях міграції двох атомів Na один від одного в прошарку моношарів SnS<sub>2</sub>.

Атомні конфігурації, для яких обчислювались повна енергія та властивості електронної підсистеми, не оптимізувались.

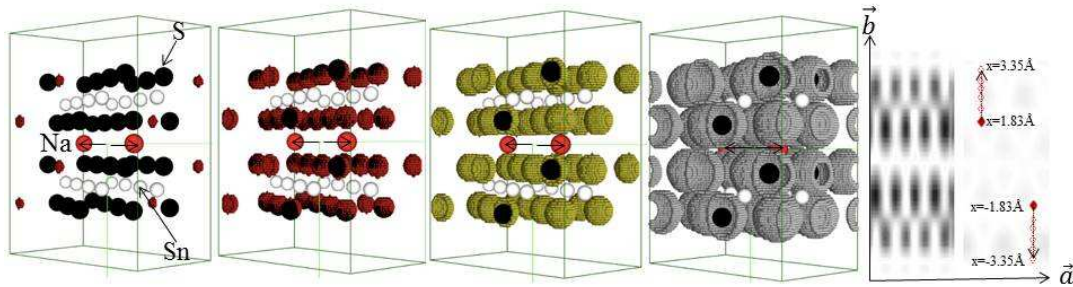


Рис. 1. Просторові розподіли густини валентних електронів для ізозначень 1.0–0.9, 0.8–0.7, 0.6–0.5, 0.2–0.1 від максимального зліва направо у межах комірки суперґратки; переріз [100] просторового розподілу валентних електронів у межах комірки на рівні  $c/2$ , з вказуванням траєкторії міграції атомів Na в міжшаровому прошарку SnS<sub>2</sub>.

### III. РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ

Виконано обчислювальні експерименти з використанням авторського програмного комплексу, на атомних моделях, що адекватно відтворювали 2-D шарувату структуру халькогенідів олова з інтеркальованими в міжшаровий обсяг атомами металу і були описані вище.

Розраховано просторові розподіли густини валентних електронів та їх перетини у межах примітивної комірки, енергетичні бар'єри міграції (переносу) атомів Na в міжшаровому прошарку SnS<sub>2</sub>. Алгоритм обчислення енергетичних бар'єрів переносу був таким: для кожної атомної конфігурації, що відповідала елементарному кроку просторової міграції (див. рис. 1), обчислювали повну енергію за формулою (9), тим самим генеруючи енергетичний рельєф уздовж траєкторії руху атомів Na довжиною 1.52 Å та з кроком зміщення 0.304 Å. При цьому такий перенос досліджували за різних ступенів наповненості прошарку атомами металу. Відраховок енергії під час побудови енергетичних рельєфів здійснювали від положення, що збігалось із значенням повної енергії системи за нульової наповненості, тобто енергії системи з порожнім прошарком SnS<sub>2</sub>, яка становила (–340.45 eV/атом).

Процеси, що відбувалися всередині прошарку SnS<sub>2</sub> під час міграції атомів Na, визначалися взаємодіями

атомів металу один з одним, що наповнювали прошарок, а також взаємодією атомів Na з поверхневим шаром SnS<sub>2</sub>, що складалися з атомів сірки. На рис. 3 показано результати розрахунків під час міграції двох атомів Na один від одного за різної наповненості прошарку атомами Na. Так, зі збільшення кількості атомів Na в прошарку SnS<sub>2</sub> повна енергія системи збільшувалась від значень 23.41eV/атом до 111.77eV/атом.

При цьому рух атомів Na супроводжувався долаванням енергетичних бар'єрів, величина яких залежала від ступеня наповнюваності прошарку SnS<sub>2</sub> атомами металу. Величину бар'єра визначали різницею мінімального і максимального значень на кривій енергетичного рельєфу (див. рис. 3). При цьому міграційні енергетичні рельєфи атомів Na мали один вигляд за наповненості прошарку SnS<sub>2</sub> до 12.5% та 25%, та інший — за наповненості від 37.5% та більше. Так, для першої групи зафіксовано декілька максимумів і мінімумів на енергетичній кривій руху атомів Na (рис. 3, а, б) вздовж однієї й тієї ж траєкторії. Для другої групи (рис. 3, в–ж) зафіксовано по одному максимуму та мінімуму на енергетичній кривій руху. Видно, що на кінцевому кроці траєкторії руху атомів Na за значної наповненості прошарку (понад 37.5%, див. рис. 3, в–ж) значення повної енергії стрімко зростало, що можна пояснити наявністю енергії відштовхування під час наближення атома Na, що рухається, до іншого, який уже перебував у прошарку.

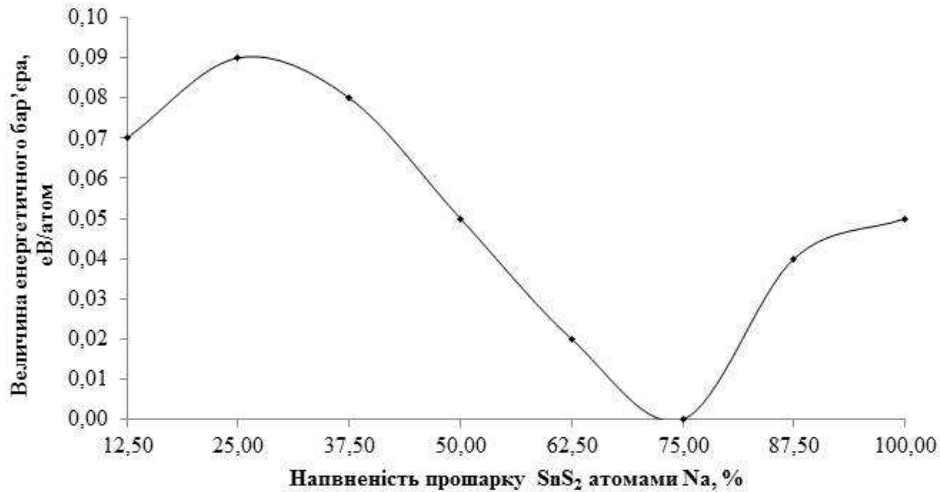
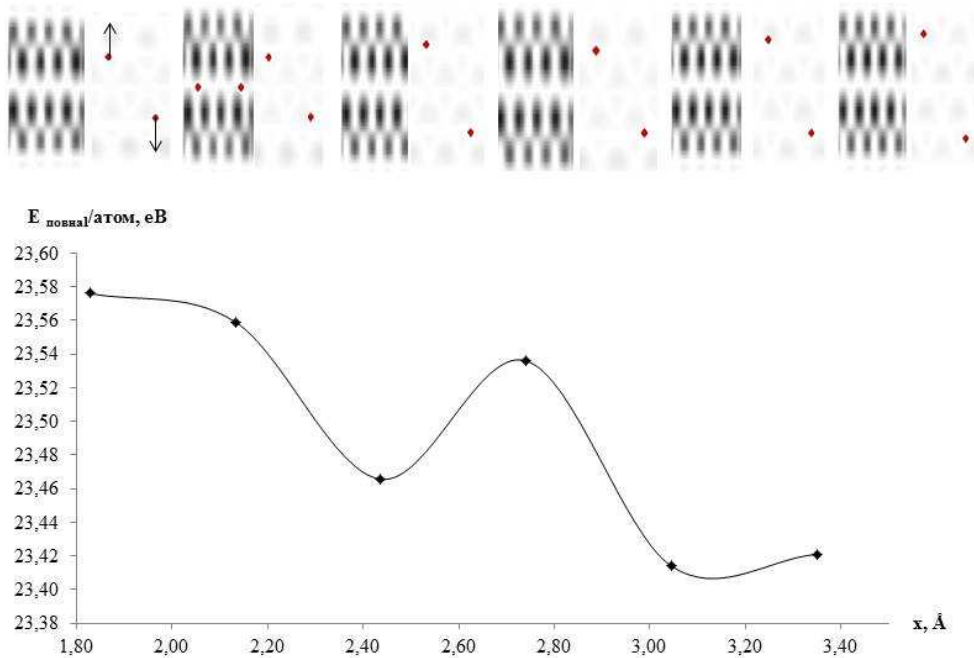


Рис. 2. Залежність величини енергетичного бар'єра від наповненості атомами Na в міжшаровому прошарку SnS<sub>2</sub>.

Аналізуючи енергетичні бар'єри, що виникали на шляху руху атомів Na у прошарку SnS<sub>2</sub> (рис. 2) видно, що їх величини немонотонно змінювались із ступенем наповненості прошарку. Існує оптимальна наповненість прошарку SnS<sub>2</sub> атомами Na, що складає 75%, коли атоми при русі практично не витрачають енергії. При наповненостях менших 75% рух атомів супрово-

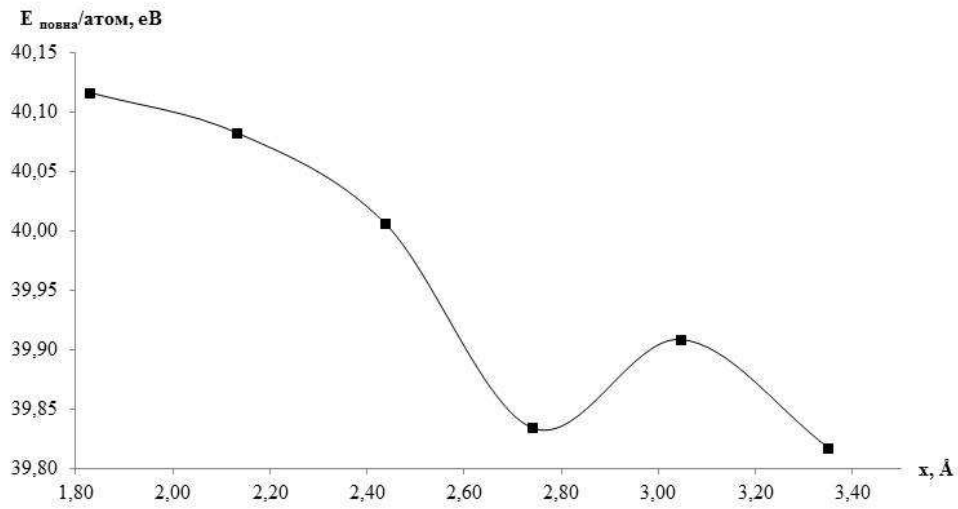
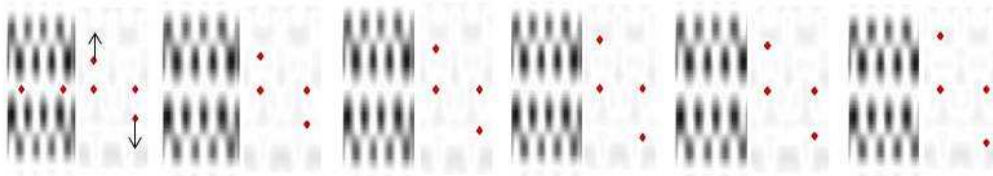
джувався долаттям енергетичних бар'єрів, що мали для наповненостей у 12,5% - 37,5% близькі значення біля 0,08 eV/атом, з подальшим збільшенням наповненості до 75% величини бар'єрів знижувалися до 0 eV/атом. При наповненостях більших від 75% рух атомів знов супроводжувався долаттям енергетичних бар'єрів.

12,5%



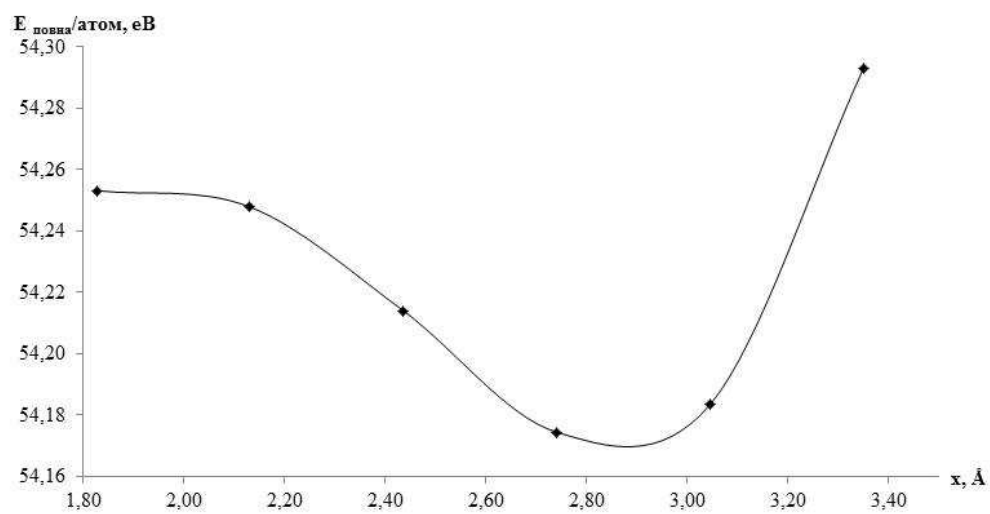
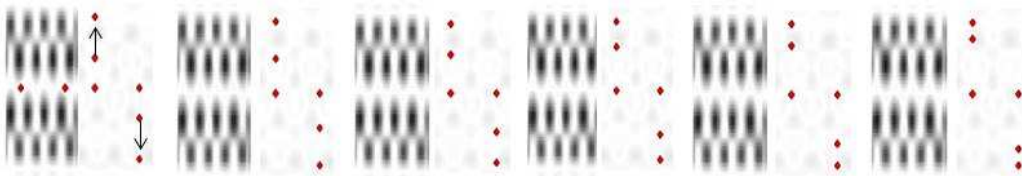
а)

25%



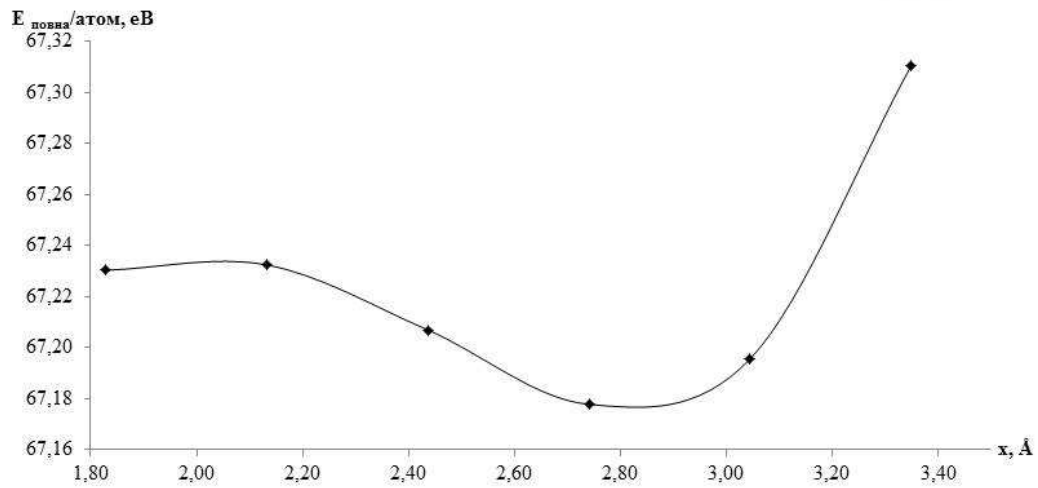
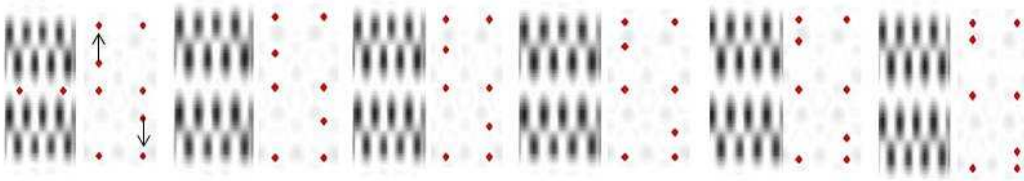
б)

37,5%



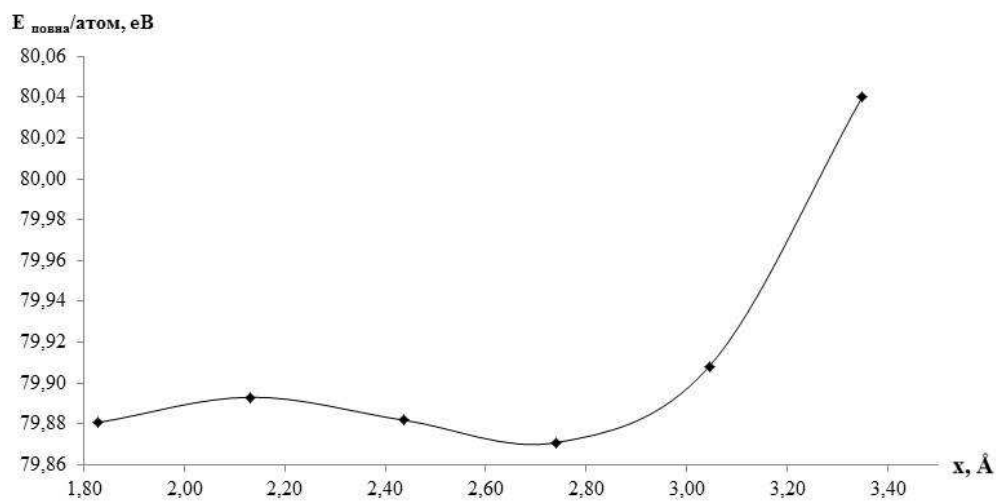
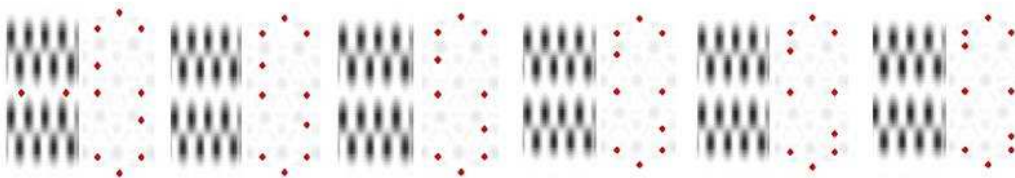
в)

50%



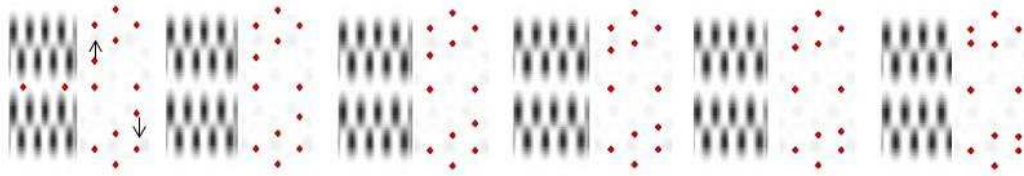
г)

62,5%

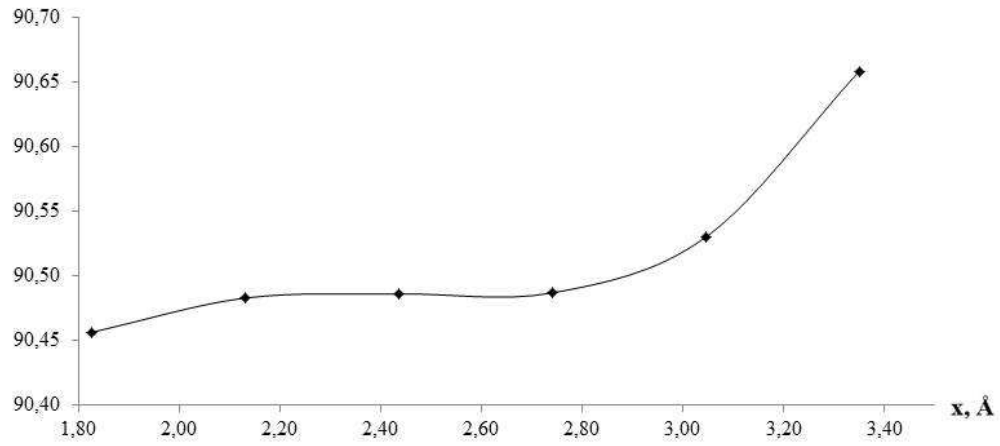


д)

75%

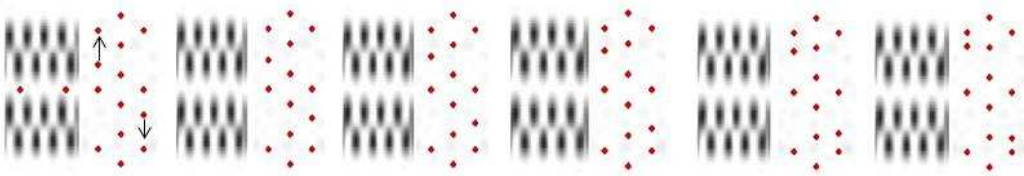


$E_{\text{повна}}/\text{атом, eV}$

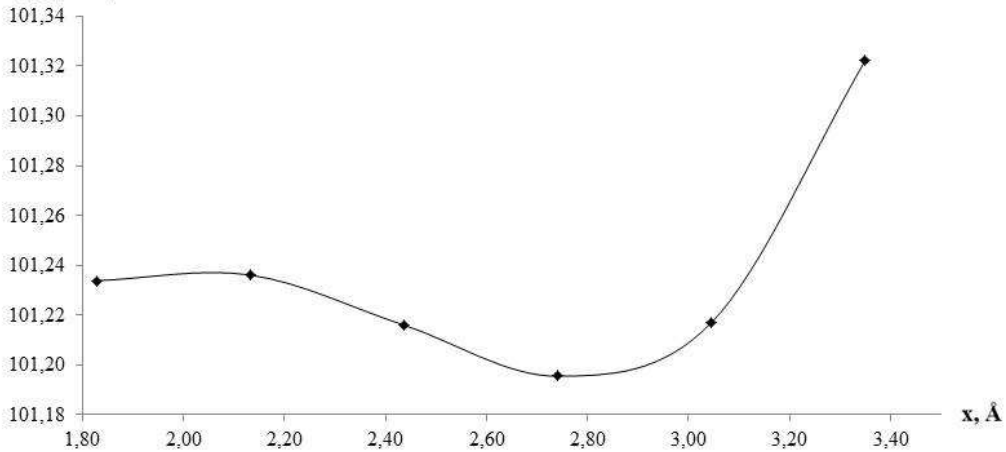


e)

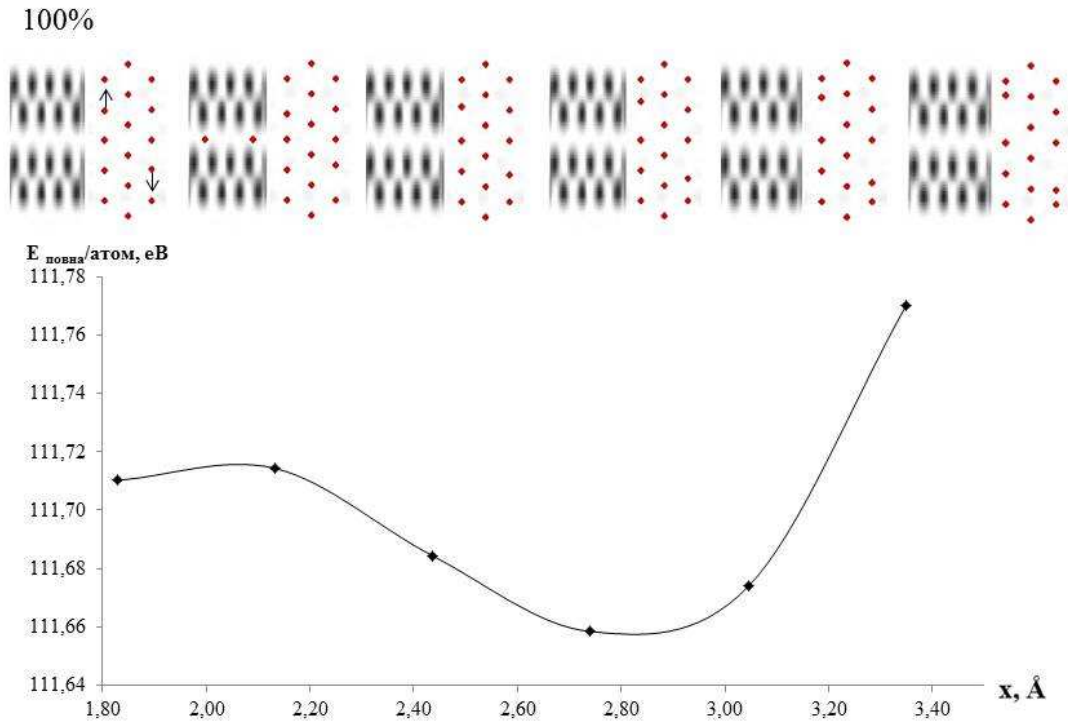
87,5%



$E_{\text{повна}}/\text{атом, eV}$



є)



ж)

Рис. 3. Перерізи площинами [110] та [100] на рівні просторових розподілів густини валентних електронів у межах комірки, що відповідають різним положенням атомів Na під час руху. Енергетичні рельєфи, що супроводжують рух атомів Na в міжшаровому прошарку  $\text{SnS}_2$  за його наповненості 12.5% (а), 25% (б), 37.5% (в), 50% (г), 62.5% (д), 75% (е), 87.5% (є), 100% (ж).

Наявність значних енергетичних бар'єрів на міграційній траєкторії атомів Na у прошарку  $\text{SnS}_2$  до наповненості в 37.5% можна пояснити взаємодією атомів Na з поверхневим шаром  $\text{SnS}_2$ , що складається з атомів сірки. Наявність такої взаємодії підтверджувалась виглядом перерізів просторових розподілів густини валентних електронів для названих ступенів наповненості (див. рис. 3. а, б, в). Так, видно по інтенсивному сірому, що на області атомів сірки, близьких до атомів Na, приходиться більша густина валентних електронів, до того ж "хмари" цих електронів сірки витягнуті у напрямку прошарку. Починаючи з наповненості від 62.5% і більше, густини валентних електронів, що приходяться на шари  $\text{SnS}_2$  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  $\text{SnS}_2$ .

#### IV. ВИСНОВКИ

Методами функціонала електронної густини та псевдопотенціалу з перших принципів розраховано просторові розподіли густини валентних електронів та їх перетини у 2-D шаруватій структурі халькогенідів олова з інтеркальованими в її міжшаровий простір атомами Na. Оцінено енергетичні бар'єри міграції (переносу) атомів Na в міжшаровому прошарку  $\text{SnS}_2$ . Установлено, що зі збільшенням кількості атомів металу в міжшаровому просторі  $\text{SnS}_2$  повна енергія атомної системи збільшувалась. При цьому рух атомів Na супроводжувався доданням енергетичних бар'єрів, величина яких залежала від міри наповнюваності прошарку  $\text{SnS}_2$  атомами металу. Встановлено, що міграційні енергетичні рельєфи атомів Na мали один вигляд за наповненості прошарку  $\text{SnS}_2$  до 12.5% та 25%, та інший при наповненості від 37.5% та більше. Зафіксовано оптимальну наповненість прошарку  $\text{SnS}_2$  атомами Na, що становила 75%, коли рух атомів супроводжувався найменшими енергетичними затратами.



- [1] Y. Jiang *et al.*, Energy Environ. Sci. **9**, 1430 (2016); <https://doi.org/10.1039/C5EE03262H>.
- [2] D. Larcher, J. Tarascon, Nat. Chem, **7**, 19 (2015); <https://doi.org/10.1038/nchem.2085>.
- [3] Z. Li, J. Ding, D. Mitlin, Acc. Chem. Res. **16**, 1657 (2015); <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00114>.
- [4] S. Chu, Y. Cui, N. Liu, Nat. Mater. **16**, 16 (2017); <https://doi.org/10.1038/nmat4834>.
- [5] C. P. Grey, J. M. Tarascon, Nat. Mater. **16**, 45 (2017); <https://doi.org/10.1038/nmat4777>.
- [6] *Ab initio calculation*, <http://sites.google.com/a/kdpu.edu.ua/calculationphysics/>.
- [7] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965); <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964); <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [9] R. Dreizler, E. Gross, *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem* (Springer, Berlin, 1990).
- [10] G. Bachelet, D. Hamann, M. Schluter. Phys. Rev. B **26**, 4199 (1982); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.26.4199>.
- [11] D. Hamann, M. Schluter, C. Chiang. Phys. Rev. Lett. **43**, 1494 (1979); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.43.1494>.
- [12] P. J. H. Denteneer, W. van Haeringen, J. Phys. C: Solid State Phys. **18**, 4127 (1985); <https://doi.org/10.1088/0022-3719/18/21/010>.
- [13] D. J. Chadi, M. L. Cohen, Phys. Rev. B **8**, 5747 (1973); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.8.5747>.
- [14] G. Makov, R. Shah, M. Payne, Phys. Rev. B **53**, 15513 (1996); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.15513>.

## INTERCALATION OF Na ATOMS IN SnS<sub>2</sub> FILMS: CALCULATIONS FROM THE FIRST PRINCIPLES

R. M. Balabai, Yu. O. Prykhozha  
*Kryvyi Rih State Pedagogical University,*  
*54, Gagarina Ave., Kryvyi Rih, UA-50086, Ukraine*  
*e-mail: balabai@i.ua, prihozhaya.yuliya93@gmail.com*

To reproduce the material of the electrodes for the accumulation of Na atoms in the form of 2-D monolayers SnS<sub>2</sub>, consisting of two atomic layers of sulfur separated by an atomic layer of tin, the method of the construction of a super-lattice was used.

Using the methods of the functional of electronic density and pseudopotential, computational experiments on atomic models that reproduce the 2-D layered structure of tin chalcogenides with Na atoms intercalated in its interlayer space were performed from the first principles. The spatial distributions of the density of valence electrons and their intersections, the energy barriers of the migration of Na atoms in the interlayer space SnS<sub>2</sub>, have been calculated, under different filling conditions during the movement of two metal atoms away from each other.

It has been established that the motion of Na atoms was accompanied by the collapse of energy barriers, whose magnitude depended on the degree of filling of the SnS<sub>2</sub> layer with metal atoms. Analyzing the energy barriers that arise in the path of a Na atom movement in the intermediate layer of the SnS<sub>2</sub>, it was recorded that their values changed nonmonotonically with the degree of the filling of the layer. With an increase in the number of Na atoms, the total energy of the system increased from values 23.41 eV/atom to 111.77 eV/atom. It has been established that the migration energy reliefs of the Na atoms had one appearance with the filling of the SnS<sub>2</sub> layer from 12.5% to 25%, and another with fullness of 37.5% and more. The optimum filling of the SnS<sub>2</sub> layer with Na atoms in 75% was observed, when the motion of Na atoms was accompanied by the lowest energy costs.