

Використовуючи метод проєкцій приєднаних хвиль (PAW), встановлено парціальні та загальну густини електронних станів тальку ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$), положення рівня Фермі, мінімуми потенціальної енергії. Проаналізовано значення загальної енергії комірки тальку із впровадженням в неї атомом Li. Встановлено, що термодинамічно вигідні положення Li є у ван-дер-ваальсовій щільній структурі тальку

Ключові слова: тальк, електронні характеристики, інтеркаляція, літій, ABINIT, PAW, мінімуми потенціальної енергії

Используя метод проєкций присоединенных волн (PAW), установлены парциальные и общая плотности электронных состояний талька ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$), положение уровня Ферми, минимумы потенциальной энергии. Проанализированы значения общей энергии ячейки талька с внедренными в нее атомами Li. Установлено, что термодинамически выгодные положения Li есть в ван-дер-ваальсовой щели структуры талька

Ключевые слова: тальк, электронные характеристики, интеркаляция, литий, ABINIT, PAW, минимумы потенциальной энергии

ВПЛИВ ІНТЕРКАЛЬОВАНОГО ЛІТІЮ НА ЕЛЕКТРОННУ СТРУКТУРУ ТАЛЬКУ

О. В. Балабан
Аспірант*

E-mail: ksjsa502@gmail.com

Б. А. Лукіянець

Доктор фізико-математичних наук, професор*

E-mail: lukbogster@gmail.com

С. В. Сиротюк

Кандидат фізико-математичних наук, доцент**

E-mail: svsnpe@gmail.com

*Кафедра прикладної фізики і
наноматеріалознавства***

Кафедра напівпровідникової електроніки*

***Національний університет «Львівська політехніка»
вул. Котляревського, 1, м. Львів, Україна, 79013

1. Вступ

Природні мінерали широко використовуються у металургійній і скляній промисловості, нафтохімії, каталізі і оптоелектроніці в якості фільтрів, катализаторів, оптичних покриттів. Вони є дешевим, а тому економічно вигідним матеріалом у промисловому застосуванні. Модифікація структури силікатів органічними сполуками дозволяє використовувати мінерали як сорбенти, полімерні наповнювачі і хімічні сенсори [1].

Особлива увага приділяється дослідженню властивостей такого мінералу з класу силікатів як тальк. Крім його застосування у вищезазначених галузях, присутність в його структурі гостьових позицій між слабо зв'язаними алюмосилікатними шарами робить можливою інтеркаляцію в них атомів літію [2]. А така можливість є необхідною умовою процесу струмоутворення в джерелах живлення.

Експериментально доведено [3, 4], що деякі природні мінерали можна використовувати як катодні матеріали для Li^+ -інтеркаляційних джерел живлення. Проте низка таких мінералів поки не досліджена через довготривалість експериментів і непередбачуваність результатів. Тому актуальними залишаються теоретичні дослідження, котрі забезпечать глибше розуміння явища інтеркаляції, швидко дадуть відповідь на питання, чи матеріал є ефективним в літєвих джерелах живлення.

Результати розрахунків спонукатимуть до цілеспрямованого використання явища інтеркаляції і

будуть застосовуватися у промисловому виробництві джерел живлення.

2. Аналіз літературних джерел і постановка проблеми

Тальк має триклинну ґратку з просторовою симетрією C-1 [5]. Його шарувата структура складається з валентно-насичених тришарових (Т-О-Т) пакетів, пов'язаних між собою слабкими ван-дер-ваальсовими зв'язками. Двовимірні тетраедричні сітки складаються зі з'єднаних вершинами тетраєдрів (Т), а октаєдричні (О) – з октаєдрів, з'єднаних боковими ребрами. У структурі тальку всі октаєдри заповнені магнієм [6]. Аналізований мінерал не є наноструктурою, але присутність в ньому ван-дер-ваальсових нанорозмірних щільні дозволєє провести деяку аналогію з нанопористими матеріалами, наприклад, з вуглецевими нанотрубками [7], в які також можливо інтеркалювати атоми чи іони.

В науковій літературі існують роботи, присвячені дослідженню тальку або подібним матеріалам. Так, наприклад, в роботі [8] за допомогою методу теорії функціонала електронної густини та теорії псевдопотенціалів в рамках пакету ABINIT аналізується розміщення групи ОН в структурі тальку, атомна структура і розподіл заряду. В роботі [9] аналогічним методом автори досліджують розміщення домішкових атомів у структурі пористих наносилікатів, а також визначають як домішки F та Fe змінюють атомну і електронну

структуру SiO₂ та Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂, відповідно. В результаті заміщення групи OH в структурі тальку на атом F ширина забороненої зони E_g зменшується від 5,26 eВ до 5,2 eВ. При заміні у структурі SiO₂ атома Si на Fe чи Zr, чи Ti [10] E_g зменшується від 4,77 eВ до 1,84 eВ, 4,73 eВ, 4,26 eВ, відповідно. Зауважимо, що у цих роботах досліджується вплив атомів заміщення, а не інтеркальованих атомів. В роботі [11] в рамках формалізму псевдопотенціалу у пакеті CASTEP досліджується інтеркаляція в титанатних структурах. Проте електронні характеристики силікатних мінералів інтеркальованих літієм залишаються не дослідженими. Тому це і спонукало до проведення нижче представлених розрахунків.

3. Мета і завдання досліджень

На основі аналізу літературних даних мету роботи можна визначити як визначення розміщення атому літію в структурі тальку та його вплив на електронні характеристики цього мінералу.

Для досягнення даної мети необхідно розрахувати парціальні та загальні густини електронних станів вихідного тальку, визначити положення рівня Фермі, енергетичні зони, а також координати мінімумів потенціальної енергії вихідного тальку. У координати цих мінімумів по черзі поміщати атом літію і відслідковувати, як змінюються електронні характеристики та загальна енергія структури тальку з впровадженням літієм. На основі аналізу отриманих результатів визначити енергетично вигідне положення літію.

4. Методика проведення теоретичних розрахунків з використанням методу PAW

Розрахунки електронної будови були проведені з використанням методу PAW [12], в якому хвильова функція електрона з його повною вузловою структурою $|\psi_n(\vec{r})\rangle$ представлена через згладжену безвузлову

функцію $|\tilde{\psi}_n(\vec{r})\rangle$ як

$$|\psi_n(\vec{r})\rangle = \tau |\tilde{\psi}_n(\vec{r})\rangle, \tag{1}$$

де τ – оператор перетворення

$$\tau = 1 + \sum_a \sum_\alpha \left(|\phi_\alpha^a(\vec{r})\rangle - |\tilde{\phi}_\alpha^a(\vec{r})\rangle \right) \langle \tilde{p}_\alpha^a(\vec{r}) |, \tag{2}$$

а $|\phi_\alpha^a(\vec{r})\rangle$ і $|\tilde{\phi}_\alpha^a(\vec{r})\rangle$ – все-електронна та псевдо-потенціальна базисні функції, відповідно; $|\tilde{p}_\alpha^a(\vec{r})\rangle$ – проектор, що розраховується за допомогою програми atomrpa [13]. Індекс $\alpha = \{n, l, m\}$ задає набір квантових чисел, а індекс a нумерує сферу приєднання.

Підставляючи (1) і (2) у рівняння Кона-Шема [14]:

$$\hat{H} |\psi_{\alpha\bar{k}}(\vec{r})\rangle = \epsilon_{\alpha\bar{k}} |\psi_{\alpha\bar{k}}(\vec{r})\rangle, \tag{3}$$

отримуємо систему лінійних рівнянь

$$\tau^\dagger \hat{H} \tau |\tilde{\psi}_{\alpha\bar{k}}(\vec{r})\rangle = \tau^\dagger \epsilon_{\alpha\bar{k}} |\tilde{\psi}_{\alpha\bar{k}}(\vec{r})\rangle, \tag{4}$$

де $\epsilon_{\alpha\bar{k}}$ – закон дисперсії зони; α, \bar{k} – хвильовий вектор електрона в першій зоні Брілюена; τ^\dagger – ермітово спряжений оператор τ .

Обмінно-кореляційний потенціал був представлений апроксимантами у вигляді суми обмінної та кореляційної компонент [15–17].

Парціальні і загальні густини електронних станів були розраховані за допомогою методу тетраєдрів [18].

Функції PAW були отримані за допомогою програми *atomrpa* для наступних базисних валентних станів: $\{2s^2 2p^6 3s^2 3p^0\}$ Mg, $\{2s^2 2p^6 3s^2 3p^2\}$ Si, $\{2s^2 2p^4\}$ O, $\{1s^1\}$ H і $\{1s^2 2s^1 2p^0\}$ Li. Значення радіусів сфер приєднання для Mg, Si, O, H, Li наступні: 1,7; 1,6; 0,9; 0,68; 1,6 а.о., відповідно.

Моделлю для проведення розрахунків була елементарна комірка тальку, що складається з 21 атома. Параметри її наступні: $a=5,2910 \text{ \AA}$, $b=9,4600 \text{ \AA}$, $c=5,2900 \text{ \AA}$, $\alpha=98,6800^\circ$, $\beta=119,9000^\circ$, $\gamma=85,2700^\circ$ [5]. Координати атомів у комірці тальку наведено в табл. 1. Електронні енергетичні зони і густини станів були розраховані за допомогою програми ABINIT [19] із підсумуванням на k -сітках $4 \times 4 \times 4$ та $6 \times 6 \times 6$. Базис плоских хвиль визначався кінетичною енергією $E_{\text{cut}} = 544 \text{ eВ}$. Для швидкого перетворення Фур'є використано сітку $45 \times 72 \times 45$, а для розрахунку кристалічної електронної густини і потенціалу використано густішу $90 \times 144 \times 90 k$ -сітку. Це відповідає максимальній енергії 1088 eВ. Система рівнянь (4) розв'язувалась самоузгоджено. Контролюючим параметром для оцінки точності була повна енергія кристала E_{tot} . Завершення ітераційних циклів відбувалось за умови дворазового послідовного виконання нерівності $|\Delta E_{\text{tot}}| < 10^{-10} \cdot \text{eВ}$.

Таблиця 1

Декартові координати атомів у структурі Mg₃[Si₄O₁₀](OH)₂, (Å)

№	Атом	x	y	z
1	Mg	0,0000	0,0000	0,0000
2	Mg	5,0048	-0,3652	2,8641
3	Mg	0,0107	-0,7345	5,7317
4	Si	-0,1846	12,3534	2,2117
5	Si	4,8179	11,9798	5,0715
6	Si	6,6740	4,3610	6,3840
7	Si	1,6715	4,7346	3,5243
8	O	4,7721	15,0100	5,5469
9	O	-0,1801	14,7410	8,3413
10	O	-0,1861	15,3868	2,6062
11	O	5,0050	10,6132	7,8118
12	O	7,2289	11,1607	3,3584
13	O	2,2302	11,1385	3,6704
14	O	1,7173	1,7045	3,0489
15	O	6,6695	1,9735	0,2544
16	O	6,6756	1,3276	5,9895
17	O	1,4844	6,1013	0,7839
18	O	-0,7395	5,5537	5,2374
19	O	4,2592	5,5759	4,9254
20	H	-0,1797	13,1529	8,1660
21	H	6,6691	3,5616	0,4298

Описана методика була обрана для розрахунків, оскільки вона не потребує значних затрат потужнос-

тей комп'ютерів і не є довготривалою для калькуляції. Така особливість дозволяє проведення аналогічних розрахунків навіть на персональних комп'ютерах, а не на спеціально оснащених суперкомп'ютерах чи кластерах. Крім цього результати розрахунків за цією методикою є достатньо точними і достовірними.

5. Результати теоретичних розрахунків електронної структури, положення атому літію і аналіз механічних змін

В даній роботі розрахунки для вихідного матеріалу виконувалися в сітці 4x4x4 та 6x6x6. Проте, після порівняння результатів, виявили співпадіння значення мінімумів потенціальної енергії E_{pot} та їхніх координат, а розбіжності для густини електронних станів не перевищували 5 %. Тому наступні розрахунки виконували в сітці 4x4x4.

Отримані загальна і парціальні густини станів та енергія Фермі E_F для вихідного тальку представлені на рис. 1. Енергетична зона нижча E_F (валентна зона) та вища (зона провідності) розділені шириною забороненої зони 5,08 еВ. Результати розрахунків (рис. 1) показують, що стеля валентної зони формується в основному р-станом O, в меншій мірі – s-станом Si, і ще в меншій – р-станом Si та Mg, а дно зони провідності формується s-станом Si, O та Mg.

Координатами для розміщення атомів літію були координати мінімумів потенціальної енергії вихідної комірки тальку. На рис. 2 представлені значення потенціальної енергії у цих мінімумах (крива 1) та загальна енергія (крива 2) тальку з впровадженням літієм.

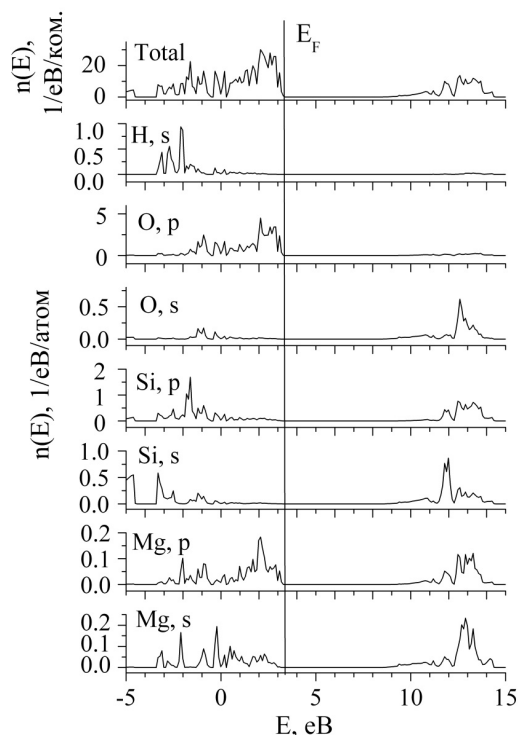


Рис. 1. Залежність загальної та парціальних густин ($n(E)$) електронних станів вихідної комірки тальку від енергії зон. E_F – енергія Фермі

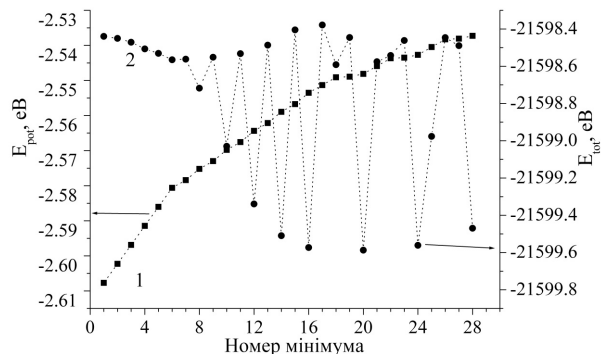


Рис. 2. Потенціальна енергія вихідної комірки тальку (1) та загальна енергія комірки тальку з інтеркальованим літієм у координати точок мінімумів потенціальної енергії вихідного матеріалу (2)

З рис. 2 випливає, що перебування літію в першому мінімумі потенціальної енергії вихідного тальку реалізує метастабільний стан системи. Видно, що стабільний стан (найменше значення загальної енергії) реалізується, коли літій поміщений в положення 20-го мінімуму (рис. 3). Координати його та двох сусідніх метастабільних станів (16 та 24 мінімуми загальної енергії), значення потенціальних енергій вихідної комірки та загальна енергія системи тальк/літій з літієм у 16-, 20-, 24-у мінімумах представлені в табл. 2. Оскільки різниця значень загальної енергії в цих точках незначна, то ймовірність попадання літію в мінімуми 16 та 24 також висока. Слід зауважити, що всі точки мінімумів потенціальної енергії знаходяться в ван-дер-ваальсовій щілині (рис. 3). Таким чином, отриманий результат характеризує інтеркаляцію, згідно з якою літій попадає в ван-дер-ваальсову щілину [20]. Таким чином, «введений літій» можна ототожнювати з «інтеркальованим літієм».

Таблиця 2

Значення мінімумів потенціальної енергії вихідної комірки, їх координати та загальна енергія системи тальк/літій з літієм у цих мінімумах

№ мінімуму	E_{pot}	x,	y,	z	E_{tot} , eV
16	-2,5535	0,1480	8,5003	7,8298	-21599,5731
20	-2,5481	0,2717	8,5003	8,3691	-21599,5870
24	-2,5427	0,3954	8,5003	8,8240	-21599,5611

Впровадження літію в точки локальних мінімумів потенціальної енергії (табл. 2) спричиняє зсув дна зони провідності та стелі валентної зони, зменшення ширини забороненої зони на 2,02 еВ та зростання енергії Фермі (рис. 4). Інтеркальований в 16-, 20- та 24-ий мінімуми атом літію істотніше змінює валентну зону, ніж зону провідності (рис. 4).

Інтеркалювання літію в тальк супроводжується зміною механічної напруги. В табл. 3 представлені компоненти тензора напруг σ_{ij} у випадку попадання літію в 16-, 20-, 24-ий мінімуми потенціальної енергії. Із отриманих значень видно, що значення недиагональ-

них компонент у порівнянні з діагональними значно менші.

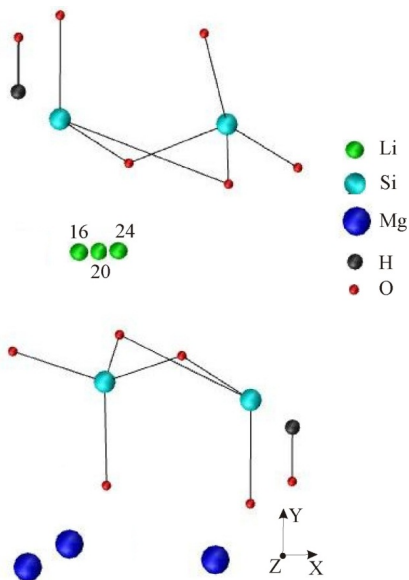


Рис. 3. Позиції атомів у комірці тальку з інтеркальованим літієм

Серед діагональних компонент максимальною є напруга вздовж осі ОУ (σ_{22}), тобто між шарами тальку. Проте її значення менше для положення літію в 20-му (термодинамічно вигідному стані) мінімумі потенціальної енергії у порівнянні з відповідними для літію в метастабільних станах 16- і 24-му.

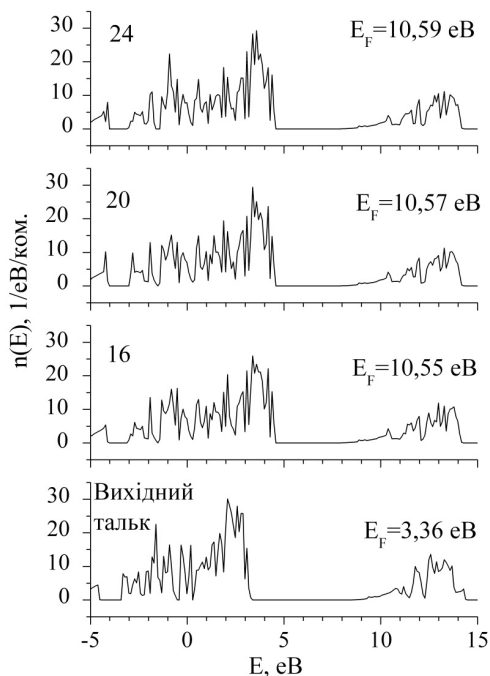


Рис. 4. Загальні густини електронних станів та енергія Фермі: для вихідного тальку, 16, 20, 24 - для тальку з інтеркальованим літієм у відповідні координати 16-, 20-, 24-го мінімумів потенційної енергії

Таблиця 3

Декартові компоненти тензора напруг σ_{ij} (eB/a.o.³)

№ мінімуму	σ_{11}	σ_{22}	σ_{33}	$10^2 \cdot \sigma_{32}$	$10^2 \cdot \sigma_{31}$	$10^2 \cdot \sigma_{21}$
16	-0,1847	-0,4020	-0,1895	-0,2351	-0,0403	-0,0351
20	-0,1841	-0,4010	-0,1894	-0,2231	-0,0408	-0,0269
24	-0,1845	-0,4012	-0,1921	-0,2335	-0,0512	-0,0297

У табл. 4 представлені координати та максимальне значення густини заряду у вихідному тальку і в термодинамічно стабільному стані системи тальк/літій.

Таблиця 4

Максимальні значення густини заряду і її декартові координати

Комірка з:	Густина заряду, e/a.o. ³	x	y	z
вихідним матеріалом	3,2926	3,3325	5,2146	4,1096
літієм у 20-му мінімумі	3,2387	0,0000	5,1396	7,4975

Зі значень густини заряду та відповідних координат видно, що інтеркаляція атома літію викликає зміни як максимального значення густини заряду (зменшення після інтеркаляції на 0,0539 e/a.o.³), так і його положення. Варто зауважити, що значення координати у при цьому майже не змінюється.

6. Висновки

1. Встановлено, що валентна зона тальку формується в основному р-станом O, а зона провідності s-станом Si, O, Mg. Ширина забороненої зони становить 5,08 eV.
2. З аналізу повної енергії інтеркальованого літієм тальку випливає, що термодинамічно стабільний стан реалізується при попаданні літію у ван-дер-ваальсову щілину, що узгоджується з висновками експериментальних досліджень.
3. Введення літію в координати мінімумів потенціальної енергії вихідного тальку призводить до зменшення ширини забороненої зони і значного збільшення енергії Фермі.
4. Максимальні механічні напруги, спричинені введенням літію, спостерігаються вздовж нормалі до шарів структури тальку.
5. Отримані результати дозволяють краще зрозуміти явище інтеркаляції та вплив інтеркальованого атому на структуру матеріалу та можуть бути використані у виробництві літієвих джерел живлення. Окрім цього представлений в роботі метод розрахунків може використовуватись для низки інших мінералів, щоб перевірити їх придатність до використання в якості катодних матеріалів Li⁺-інтеркаляційних джерел живлення.

Література

1. Смольянинов, Н. А. Практическое руководство по минералогии [Текст] / Н. А. Смольянинов. - М. : Недра, 1972. - 360 с.

2. Pidluzhna, A. Y. Li⁺-intercalation in talc doped by oxygen and sulphur [Text] / A. Y. Pidluzhna, I. I. Grygorchak, M. V. Nykypanchuk, B. K. Ostafiychuk, I. M. Budzulyak, M. M. Mitsov, L. S. Yablon // PCSS. - 2010. -Vol. 11, № 2.- P. 447-452.
3. Grygorchak, I. I. Talc as a new host material in intercalation nanotechnologies [Text] / I. I. Grygorchak // Reports of NAS of Ukraine. - 2002. -Vol. 6.- P. 110-113.
4. Sehin, M. Thermodynamic parameters of the intercalation reaction in thermal and laser modified nanodispersed anatase [Text] / M. Sehin, I. Budzulyak, O. Morushko, L. Yablon // Mater. Sci. Eng., B. - 2013. -Vol. 3, №4.- P. 244-246.
5. Perdikatsis, B. Strukturverfeinerung am Talk Mg₃[Si₄O₁₀](OH)₂ [Text] / B. Perdikatsis, H. Burzlaff // Zeits. Krist. - 1981. - Vol. 156.- P. 177-186.
6. Кристаллохимия [Текст]: Краткий курс : учеб. пособие для студентов, обучающихся по специальности 020303 "Геохимия" / под ред. В. С. Урусов, Н. Н. Еремин. - М. : Изд-во Моск. ун-та, 2010. - 254 с.
7. Rummeli, M. H. Carbon Nanotubes and Related Structures: Synthesis, Characterization, Functionalization, and Applications [Text] / M. H. Rummeli, P. Ayala, Th. Pichler; editors D. M. Guldi, N. Martín. - Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. - 539 p.
8. Чибисов, А. Н. Атомная структура, распределение заряда и свойства Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂: по данным квантово-механических расчетов [Текст] / А. Н. Чибисов // Химическая физика и мезоскопия. - 2009. -Т. 11, №4.- С. 528-533.
9. Чибисов, А. Н. Влияние примесных атомов на атомную и электронную структуру нанопористых силикатов [Текст] / А. Н. Чибисов, М. А. Чибисова // Вестник ТГУ. - 2012. -Т. 3, №26.- С. 41-48.
10. Чибисов, А. Н. Моделирование атомной и электронной структуры мезопористого SiO₂, содержащего ионы Ti⁴⁺, Zr⁴⁺ [Текст] / А. Н. Чибисов, М. А. Чибисова // Журнал технической физики. - 2011. -Т. 81, №4.- С. 138-140.
11. Koudriachova, M. V. Mechanism of lithium intercalation in titanates [Text] / M. V. Koudriachova // J. Solid State Electrochem. - 2010. -Vol. 14.- P. 549-553.
12. Tackett, A. R. A Projector Augmented Wave (PAW) code for electronic structure calculations, Part II: pwpaw for periodic solids in a plane wave basis [Text] / A. R. Tackett, N. A. W. Holzwarth, G. E. Matthews // Comput. Phys. Commun. - 2001. -Vol. 135, №3.- P. 348-376.
13. Holzwarth, N. A. W. A Projector Augmented Wave (PAW) code for electronic structure calculations, Part I: atom-paw for generating atom-centered functions [Text] / N. A. W. Holzwarth, A. R. Tackett, G. E. Matthews // Comput. Phys. Commun. - 2001. -Vol. 135, №3.- P. 329-347.
14. Kohn, W. Self-consistent equations including exchange and correlation effects [Text] / W. Kohn, L. J. Sham // Phys. Rev. - 1965. -Vol. 140, №4A.- P. A1133-A1138.
15. Vosko, S. H. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis [Text] / S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair // Can. J. Phys. - 1980. -Vol. 58.- P. 1200-1211.
16. Perdew, J. P. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems [Text] / J. P. Perdew, A. Zunger // Phys. Rev. B. - 1981. -Vol. 23, №10.- P. 5048-5079.
17. Ceperley, D. M. Ground state of the electron gas by a stochastic method [Text] / D. M. Ceperley, B. J. Alder // Phys. Rev. Lett. - 1980. -Vol. 45, №7.- P. 566-569.
18. Немошкаленко, В. В. Методы вычислительной физики в теории твёрдого тела [Текст] / В. В. Немошкаленко, В. Н. Антонов. -К.: Наукова думка, 1985.- 408 с.
19. Gonze, X. ABINIT: First-principles approach of materials and nanosystem properties [Text] / X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade, ets // Comput. Phys. Commun.- 2009. -Vol. 180.- P. 2582-2615.
20. Grygorchak, I. I. Intercalation: achievements, problems, outlook (Review) [Text] / I. I. Grygorchak // PCSS. - 2001. -Vol. 2, №1.- P. 7-57.