

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Сибирский федеральный университет»

На правах рукописи



Михалёва Наталья Сергеевна

МОДЕЛИРОВАНИЕ СОРБЦИИ И ДИФФУЗИИ ЛИТИЯ В МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ α -ПЛОСКОСТИ БОРА, BC_3 И КРЕМНИЯ

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научные руководители:

доктор химических наук,
профессор Денисов Виктор Михайлович

кандидат физико-математических наук
Кузубов Александр Александрович

Красноярск – 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. МАТЕРИАЛЫ АНОДА ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ	10
2.1 Устройство и принцип работы литий-ионных аккумуляторов	10
2.2 Углеродные материалы	13
2.2.1 Графит	13
2.2.2 Углеродные нанотрубки	15
2.2.3 Графен	18
2.2.4 Углеродные материалы, допированные атомами бора и азота	20
2.3 Материалы на основе бора	23
2.4 Материалы на основе кремния	24
ГЛАВА 2. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ	32
1.1 Метод функционала плотности	32
1.2 Обобщенное градиентное приближение	34
1.3 Псевдопотенциал Вандербилята	38
1.4 PAW потенциалы	46
1.5 Метод упругой ленты	50
ГЛАВА 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ СОРБЦИИ И ДИФФУЗИИ ЛИТИЯ В АНОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ	53
3.1 Кремний (100) с реконструкцией поверхности c(4x2)	53
3.2 α -плоскость бора	66
3.3 Графитоподобный BC_3	73
ВЫВОДЫ	82
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	84

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. В настоящее время проводится большое количество исследований в рамках перспективного направления – ионики твердого тела. Одной из её задач является поиск и изучение новых кристаллических материалов, обладающих ионной проводимостью подобно растворам жидких электролитов. Интерес к твердым электролитам связан с возможностью их применения в виде монокристаллов, плотных керамик, пленочных покрытий в электрохимических устройствах.

Наибольший интерес представляют суперионные проводники с Li^+ -ионной проводимостью, которые могут применяться не только как потенциальные твердые электролиты, но и как электродные материалы для литиевых источников тока. Тем более что ион лития является наиболее легким и малым среди ионов металлов, что может обеспечить большую проводимость и плотность энергии.

Развитие технологии производства литий-ионных и литий-полимерных аккумуляторов является одной из актуальных задач в области электроники и автомобилестроения. Основным материалом для анода в таких батареях служит графит, однако на данный момент продолжается поиск новых материалов с большей сорбционной емкостью ионов лития, что позволит сократить время заряда батареи и увеличить продолжительность ее работы.

В последнее время внимание ученых привлекают полупроводники, обладающие графитоподобной структурой. Наиболее интересными являются борные наноструктуры и проводящие материалы, в которых часть углерода замещена на бор, сходный по свойствам и способный к образованию соединений с развитой поверхностью. Среди различных двухмерных кластеров, образуемых бором, наиболее привлекательна гексагональная α -плоскость, имеющая меньшую энергию среди подобных структур и наибольшую площадь поверхности.

Как известно из литературных данных, не все межслоевое пространство графита максимально использовано (часть гексагонов свободна) для сорбции лития, поскольку при достижении соотношения выше, чем LiC_6 , происходит разрушение графитовой матрицы. Можно предложить его аналог, в котором атомы лития будут располагаться в каждом гексагоне. Один из таких аналогов – VC_3 , который потенциально способен образовывать интеркаляционные соединения с литием (Li_xVC_3).

Помимо графитоподобных материалов не ослабевает внимание к исследованию кремния. Это связано с тем, что сплав $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ обладает самой высокой теоретической удельной емкостью 4200 мАч/г по сравнению с другими известными анодными материалами. Однако, не смотря на это достоинство материала, процесс внедрения лития в кремний сопровождается большим изменением удельного объема, а также фазовыми переходами. Изменение удельного объема приводит к механическим напряжениям и, как следствие, к полному разрушению материала. Выходом здесь может являться использование кремниевых наноструктур (наночастиц, нанотрубок и нанопроволок), обладающих большой удельной поверхностью и малым объемом, недостаточным для разрушения наночастицы в процессе ее рециклирования при сорбции/десорбции лития. Но как оказалось, данные материалы обладают ограниченной емкостью и способностью сохранять емкостные характеристики после нескольких циклов заряда–разряда. Причиной этого могут служить процессы, протекающие на поверхности кремния. Это имеет важное значение при переходе от изучения свойств объемного кристалла к изучению свойств тонких пленок или наноструктур. Для описания процесса литирования для таких наносистем ввиду сложности их получения и измерения крайне важно изучить основные стадии процесса литирования (адсорбирование атомов лития на поверхности, проникновение их в подповерхностные слои и их диффузию внутри кристаллической решетки при различной концентрации лития).

Из всего вышесказанного следует, что проблема, касающаяся поиска новых анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов, а также всестороннее их изучение наряду с имеющимися материалами с целью понимания механизмов сорбции и диффузии в них лития, является актуальной.

Цель работы и задачи исследования.

Целью диссертационного исследования являлось моделирование ионных проводников на основе слоистых гексагональных структур (BC_3 , борной α -плоскости), а также поверхности Si (100) с реконструкцией $c(4 \times 2)$ (как чистой так и допированной одиночными атомами бора, галлия, германия), теоретическое предсказание строения, энергетики и электронных свойств их комплексов с литием с использованием квантово-химических методов, оценка, на основе проведенных расчетов, возможности их дальнейшего применения в литиевых источниках тока.

Для достижения поставленной цели решались следующие научные задачи:

1. Найти наиболее выгодное положение сорбции одиночного атома лития на поверхности и в приповерхностных слоях Si (100). Рассчитать энергетические барьеры перехода одиночного атома лития по поверхности и в приповерхностный слой.
2. Провести моделирование структур Si (100) с различной степенью заполнения поверхности литием. Рассчитать энергетические барьеры перехода атома лития с поверхности в приповерхностные слои в этих структурах. Оценить влияние степени заполнения поверхности литием на процессы сорбции и диффузии. Проанализировать влияние допирования поверхности Si (100) на параметры сорбционных и диффузионных процессов.
3. Определить атомную и электронную структуру слоистых гексагональных соединений на основе BC_3 и α -плоскости.
4. Изучить структурные и энергетические характеристики комплексов BC_3 и α -плоскости с литием. Определить влияние увеличения концентрации лития на энергетическую стабильность, строение и электронную структуру комплексов.

5. Исследовать пути миграции лития по поверхности и в объеме BC_3 и α -плоскости. Оценить величину энергетических барьеров миграции лития.

Научная новизна.

1. Проведена оценка влияния степени заполнения поверхности литием и допирования поверхности Si (100) на параметры сорбционных и диффузионных процессов.

2. Получены представления о механизмах сорбции и диффузии лития в слоистых гексагональных структурах (BC_3 , борной α -плоскости), а также чистого и допированного одиночными атомами бора, галлия, германия Si (100).

3. Обнаружено, что при достижении концентраций лития 3,59–1,83 % в BC_3 происходит переход от структуры со сдвинутыми слоями к структуре без сдвига

4. Установлено, что BC_3 и борная α -плоскость могут использоваться вместо графита в анодах литий-ионных аккумуляторов.

Практическая значимость.

Проведенные исследования свидетельствуют о том, что накопления лития на поверхности кремния является причиной его медленной диффузии в объем кремния, а именно лимитирующей стадии перехода с поверхности в приповерхностные слои Si(100). Результаты диссертационной работы определяют направление дальнейших исследований в этой области, заключающееся в поиске способа модифицирования поверхности Si(100) с целью избежать стадии накопления лития на поверхности. Полученные результаты показали, что модификация, заключающаяся в допировании поверхности Si (100) атомами бора, галлия и германия с целью увеличения скорости диффузии лития, при концентрации допанта 0,3 атомных % не является перспективной.

Результаты исследования могут быть использованы для разработки новых анодных материалов на основе борной α -плоскости и BC_3 .

Методы исследования.

Исследования осуществлялись с помощью квантово-химического моделирования в лицензионном программном пакете VASP (Vienna Ab-initio

Simulation Package) в рамках метода функционала плотности (DFT) с использованием базиса плоских волн и PAW формализма в случае Si (100) и ультрамягких псевдопотенциалов Вандербильта в случае BC_3 и борной α -плоскости. Вычисления проводились в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA) – обменно-корреляционного функционала PW91 и PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof). Для нахождения переходного состояния и энергетических барьеров при переходе атома лития был применен метод упругой ленты (nudged elastic band).

Положения, выносимые на защиту.

1. Определено, что атомы лития предпочтительно сорбируются в поверхностные состояния Si (100), расположенные в канале между димерами кремния, и постепенно их заполняют. Установлено, что миграция лития с поверхности в объем начнется при достижении концентрации лития на поверхности в два монослоя.

2. В ходе исследования допирования Si(100) одиночными атомами B, Ga, Ge выявлено, что для всех выбранных нами допантов наиболее выгодны положения замещения кремния, а не адсорбции. Установлено, что допирование бором, галлием и германием при рассматриваемой концентрации 0,3 атомных % не решает проблему медленной диффузии лития с поверхности кремния в объем.

3. Установлено, что при рассматриваемых концентрациях лития комплексы α -плоскости бора и BC_3 с литием являются энергетически стабильными. Максимальная массовая доля лития на α -плоскости бора и BC_3 составляет 0,32 (Li_6B_8) и 0,23 (Li_2BC_3) соответственно.

4. Показано, что в процессе интрекаляции лития в BC_3 деформация структур является незначительной (0,27–5,79 %), и по мере образования интеркалятов в диапазоне концентраций лития 1,83–3,59 % должен осуществляться переход от структуры со сдвинутыми слоями к структуре без сдвига.

5. Обнаружено уменьшение энергетических барьеров перехода лития в α -плоскости бора и BC_3 по сравнению с графитом.

Апробация работы.

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на:

- V (XXXVII) Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, г. Кемерово, 2010.
- Шестнадцатой Всероссийской научной конференции студентов физиков и молодых ученых, г. Волгоград, 2010.
- XIV Всероссийской научно-методической конференции «Фундаментальные исследования и инновации в технических университетах», г. Санкт-Петербург, 2010.
- VI Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь и наука», г. Красноярск, 2010.
- Всероссийской молодежной научно-технической интернет-конференция «Новые материалы, наносистемы и нанотехнологии», г. Ульяновск, 2010.
- Семнадцатой Всероссийской научной конференции студентов физиков и молодых ученых, г. Волгоград, 2011.
- XVIII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ», г. Москва, 2011.
- VII Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь и наука», г. Красноярск, 2011.
- XLIX Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс», г. Новосибирск, 2011.
- VIII Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь и наука», г. Красноярск, 2013.
- XX Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ», г. Москва, 2013.
- IX Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь и наука», г. Красноярск, 2014.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 18 работ, из которых 6 работ опубликованы в реферируемых журналах из перечня ВАК РФ.

Объем и структура работы.

Диссертация изложена на 105 печатных страницах, содержит 21 рисунок, 12 таблиц. Библиография включает 216 наименования. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы.

Краткое содержание диссертации.

Содержание диссертации изложено в трех главах.

В главе 1 представлен подробный обзор используемых в работе теоретических методов исследования.

Во второй главе проведен анализ литературы по теме диссертационного исследования. Рассмотрены устройство и принципы работы литий-ионного аккумулятора. Приведены результаты исследований различных анодных материалов на основе углерода, бора, кремния, интерметаллидов, оксидов переходных металлов. Проведен анализ проблемы, касающейся использования данных материалов в производстве анодов литий-ионных аккумуляторов.

Глава 3 посвящена моделированию процессов сорбции и диффузии лития в ионных проводниках на основе слоистых гексагональных структур (BC_3 , борной α -плоскости), а также поверхности Si (001) с реконструкцией $c(4 \times 2)$ (как чистой так и допированной одиночными атомами бора, галлия, германия). Описывается влияние увеличения концентрации лития на энергетическую стабильность, строение и электронную структуру комплексов BC_3 и α -плоскости с литием. Проводится оценка величины энергетических барьеров миграции лития в них. Рассматривается влияние степени заполнения поверхности литием и допирования (бором, галлием, германием) на процессы сорбции и диффузии на поверхности и в приповерхностных слоях Si (001).

ГЛАВА 1. МАТЕРИАЛЫ АНОДА ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

2.1 Устройство и принцип работы литий-ионных аккумуляторов

Производство и потребление электроэнергии неразрывно связано с мировой экономикой и экологией. Электрохимические устройства являются серьезными конкурентами другим источникам питания с точки зрения экологии.

Все электрохимические системы для хранения и преобразования энергии можно разделить на три типа: электрохимические конденсаторы, батареи, топливные ячейки. В сравнении с топливными ячейками и электрохимическими конденсаторами батареи находят большее применение в электронике (автомобили, мобильные телефоны, портативные компьютеры и т.д.). Успех батарей на рынке электроники зависит в большей степени от четырех факторов: производительность, стоимость, надежность, внешний вид. В свою очередь эти четыре фактора определяются достоинствами и недостатками системы. Среди преимуществ батарей выделяют следующие: работа в широком диапазоне температур; выбор химической системы и напряжения; работа в любом положении; отсутствие насосов, фильтров; подбираемый размер; совместимость размеров ячеек; обеспечение высоких импульсов тока, выбор наиболее подходящей батареи для имеющейся цели. К недостаткам данных систем относят: низкую удельную емкость и высокую стоимость по сравнению с газOLIном и другими топливами.

Батареи классифицируют на два основных класса: первичные, которые после разрядки не используются; вторичные (аккумуляторы), перезаряжаемые батареи. Первичные батареи по сравнению с вторичными обладают большей удельной емкостью, но при этом значительно уступают в длительности эксплуатации и устойчивости при нагрузках [1].

Самыми энергоемкими аккумуляторами являются литиевые (материалом электрода является металлический литий), однако литий имеет склонность к образованию осадков и дендритов в жидком органическом растворителе. Это приводит к уменьшению количества циклов заряд-разряд до 100-150 циклов при имеющемся требовании к перезаряжаемым батареям не менее 300 циклов и снижению уровня безопасности при эксплуатации [2]. Поэтому среди вторичных батарей наибольшее применение находят литий-ионные аккумуляторы, обладающие высокой удельной мощностью и емкостью [2].

На рисунке 1 представлен механизм заряда-разряда и устройство литий-ионного аккумулятора [3]. В качестве анода в таких батареях наиболее часто применяют углеродные материалы, в качестве катода обычно используют один из трех материалов: слоистый оксид (такой как LiCoO_2); полианион (например, LiFePO_4); шпинель (LiMn_2O_4). Электролит представлен смесью типичных органических карбонатов, таких как этиленкарбонат (EC) или диэтилкарбонат (DEC), содержащие комплексы лития. Эти неводные электролиты как правило, содержат некоординирующие анионы соли, такие как гексафторфосфат лития (LiPF_6), литий гексафторарсенат (LiAsF_6), перхлорат лития (LiClO_4) и тетрафторборат лития (LiBF_4). Для того чтобы отделить анод от катода используют очень тонкий лист микро-перфорированного пластика.

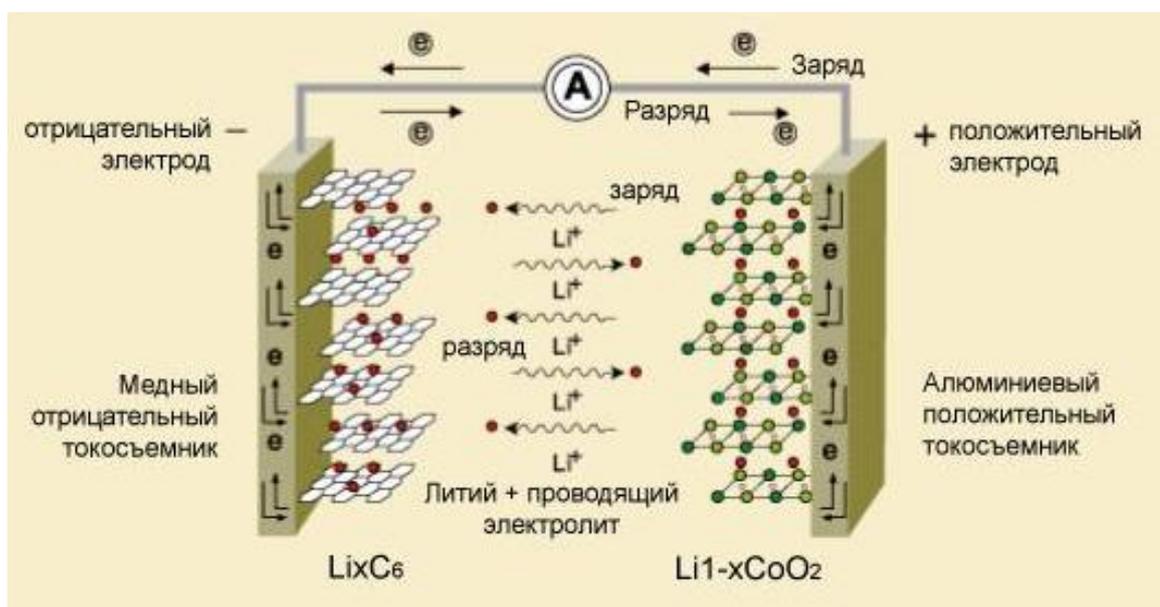
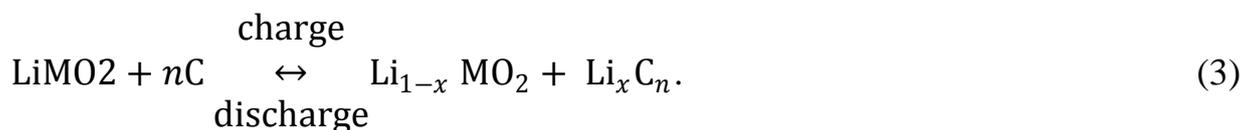
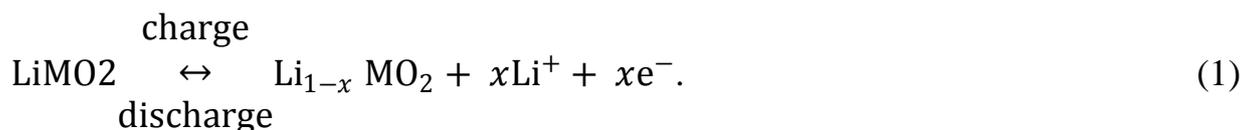


Рисунок 1 Схема процессов заряд-разряд в литий-ионном аккумуляторе

Когда литий-ионная батарея заряжается, ионы лития перемещаются от катода к аноду, в то время как поток электронов течет по внешней электрической цепи. Во время разряда происходит обратный процесс (рисунок 1) [2]. В батарее типа C/LiPF₆ с EC–DMC/LiMO₂ протекает следующая последовательность процессов [4]: полуреакция на катоде (формула 1), полуреакция на аноде (формула 2), полная реакция (формула 3).



Здесь M – Co, Ni, Fe, W, катодными материалами могут быть LiCoO₂, LiNiO₂, LiMn₂O₄, LiFeO₂, LiWO₂, анодными – Li_xC₆, TiS₂, WO₃, NbS₂, V₂O₅.

Не смотря на высокую плотность энергии и долгий срок службы, литий ионные аккумуляторы нуждаются в дальнейшей модернизации, необходимой для расширения области их применения [5]. Такая модернизация осуществляется двумя способами: заменой графита и LiCoO₂ альтернативными недорогими материалами анода и катода, обладающими большей удельной емкостью; использованием более надежных и безопасных систем вместо жидких органических карбонатных электролитов.

В данной работе рассматривалась проблема, касающаяся поиска новых анодных материалов для литий-ионного аккумулятора.

2.2 Углеродные материалы

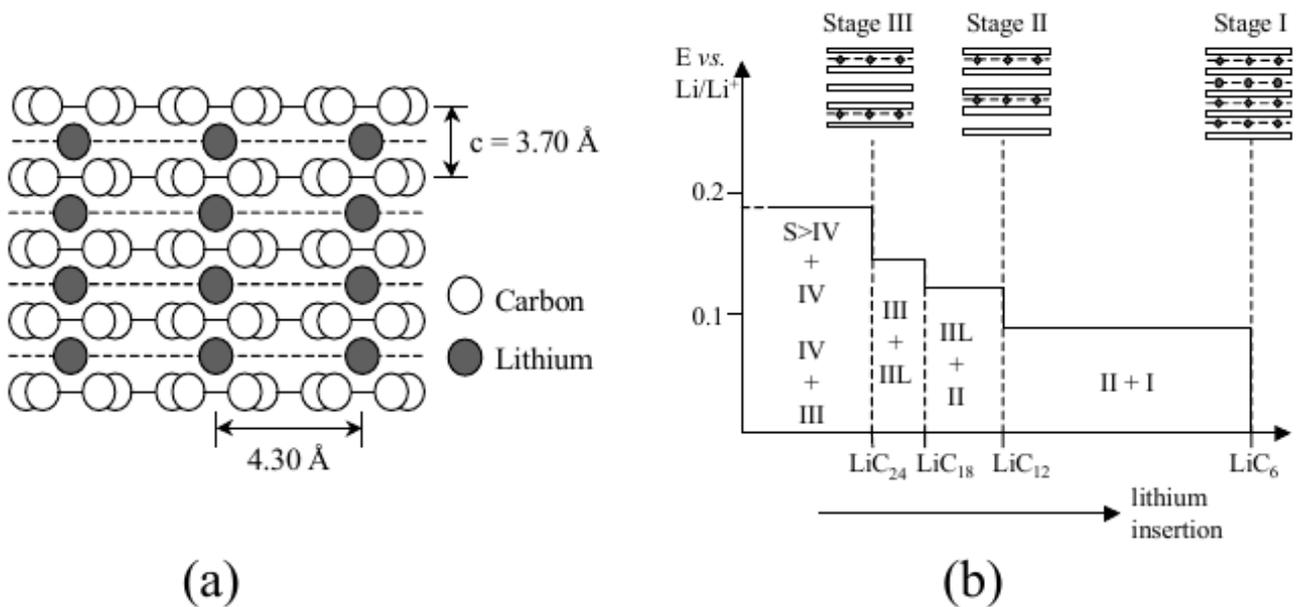
2.2.1 Графит

Углерод играет важную роль в развитии литий-ионных батарей. До графита главным кандидатом на анодный материал был литий. Металлический литий имеет очень высокую удельную емкость (3860 мАч/г), наряду с этим его использованию в качестве материала анода в аккумуляторах, в значительной степени препятствует проблема безопасности, связанная с его низкой температурой плавления (478 К), ростом дендритов во время зарядки и высокой реакционной способностью по отношению к электролитам [6]. Использование графита в аккумуляторах [7] и непосредственно в качестве анодного материала, интеркалированного ионами лития [8], было предложено давно. До настоящего времени анод на основе графита с теоретической удельной емкостью 372 мАч/г по-прежнему является основным анодным материалом для литий-ионных батарей [9].

Процессу электрохимической интеркаляции ионов лития в графит соответствует формула (2). Потенциал графитового электрода очень близок к потенциалу окислительно-восстановительной пары Li/Li^+ (~0.2-0.05 В) [10]. В ныне используемых материалах на шесть атомов углерода приходится не более одного атома лития (LiC_6), чему соответствует теоретическая удельная емкость 372 мАч/г. Структура полностью литированного графита показана на рисунке 2 (а). При формировании этого соединения, графит проходит через ряд последовательных фаз с различной концентрацией лития (рисунок 2 (b)). Некоторые из фундаментальных работ, в которых освещен данный вопрос (по интеркаляции лития в графит) были проведены Dahn с соавторами, например [11-12]. Также возникновение различных фаз и переходов в Li_xC_6 были определены с помощью электрохимических методов [13]. При комнатной температуре, интеркалированной фазой с максимальной концентрацией лития является LiC_6 . Вторая фаза представлена двумя метастабильными соединениями LiC_{12} (фаза II) и LiC_{18} (фаза III) (рисунок 2 (b)) [14, 15]. Наличие двух соединений на втором этапе

связано с различной плотностью упаковки лития. Они имеют различные последовательности укладки и расстояния между слоями, но ионы лития в них располагаются через каждый второй слой графена. В отличие от соединений второй фазы укладка графена на третьей ступени и выше точно не известна. Это связано с тем, что их изучение возможно лишь при условии быстрой диффузии лития [16].

В самом графите присутствуют два типа взаимодействия: ковалентное (внутри слоя) и ван-дер-ваальсово (между слоями). При интеркаляции лития взаимодействие, возникающее между валентными электронами лития и межслоевыми состояниями графита, экранирует ван-дер-ваальсовы силы, о чем свидетельствует переход от АВ гексагональной укладки графита к АА [17, 18]. Таким образом, в зависимости от увеличения содержания лития, природа и прочность межслойной связи в Li-графитовых системах изменяется.



(a) структура LiC_6 , (b) схема смены фаз при интеркаляции лития в графит

Рисунок 2 Структуры интеркаляционных соединений графита [14]

В связи с этим был проведен ряд теоретических исследований электронных и структурных свойств интеркаляционных соединений графита, например [19-21]. Расчеты электронной структуры интеркалированных соединений графита

показали, что литий имеет частично ионный характер, что согласуется с экспериментальными данными [19], и часть отрицательного заряда, переходящего с атомов лития, равномерно распределяется между атомами углерода [22].

Несмотря на высокую производительность литий-ионных батарей и множество посвященных их исследованию экспериментов, наблюдается широкий разброс значений кинетических параметров процесса интеркаляции лития в графит (коэффициент диффузии охватывает широкий диапазон значений 10^{-6} - 10^{-14} см²/с) [23, 24]. Понимание такого разброса значений и выявление ограничения диффузии ионов лития в графит важно для того, чтобы полностью оптимизировать углеродные материалы и улучшить производительность батарей. Verbrugge с соавторами рассматривал диффузию лития как непрерывный транспорт ионов в одномерной матрице анода [25]. В работах [26, 27] авторами был определен из первых принципов коэффициент диффузии лития в упорядоченном LiC₆, рассматривались вакансионный и междоузельный механизмы диффузии. Однако коэффициент химической диффузии лития в зависимости от концентрации рассчитан не был. Persson с соавторами исследовали диффузию лития в Li_xC₆ (x>0,2) в зависимости от концентрации Li [28]. Как оказалось, диффузия медленно уменьшается с ростом концентрации лития. При этом энергетический барьер миграции ионов лития с малым его содержанием сильно зависит от межплоскостного пространства, в то время как при высокой концентрации лития лимитирующим фактором является внутривещная диффузия.

2.2.2 Углеродные нанотрубки

Как один из видов пористых углеродных материалов, углеродные нанотрубки (УНТ) были тщательно исследованы в качестве анодных материалов для литий-ионных батарей в связи с их мезопористым характером (большая площадь контакта электрод/электролит приводит к повышению скорости циклов

заряда/разряда), высокой химической стойкостью, низким сопротивлением (короткие отрезки пути для электронного и Li^+ транспорта), механической прочностью и высоко активированной поверхностью (меньшая деформация при внедрении Li , как следствие, повышение цикличности) [29, 30].

По сравнению с максимальной удельной емкостью графита 372 мАч/г (LiC_6) многослойные и однослойные УНТ обладают обратимой удельной емкостью 80-640 мАч/г ($\text{Li}_{0.2}\text{C}_6 - \text{Li}_{1.7}\text{C}_6$) и 450-600 мАч/г ($\text{Li}_{1.2}\text{C}_6 - \text{Li}_{1.6}\text{C}_6$) соответственно [31]. При этом удельная емкость может быть увеличена до 790 и 1000 мАч/г ($\text{Li}_{2.1}\text{C}_6$ и $\text{Li}_{2.7}\text{C}_6$) путем механического измельчения или химического травления [29-32]. Однако природа углеродных материалов, к которым относятся УНТ ограничивает их удельную емкость, поскольку в их основе лежит графеноподобная структура. При этом некоторые ученые пытались изготовить микроструктуры УНТ с улучшенными электрохимическими свойствами. Например, одномерный массив высокоориентированных УНТ был получен методом химического осаждения (CVD) [33, 34]. Примечательно то, что группа Фишера синтезировала трубку в трубке (УНТ диаметром 20 нм в матрично синтезированных УНТ диаметром 250) с удельной емкостью в два раза выше, чем у матрично синтезированных УНТ [35]. Это связано с тем, что внутренние каналы создают больше электрохимически активных центров для интеркаляции ионов лития.

Очевидно, что прямым путем к увеличению удельной емкости анодов на основе УНТ является изготовление композитных электродов УНТ с другими материалами. В таких гибридных системах, нанотрубки действуют как эффективный буфер ограничивающий влияние механических напряжений, вызванных изменением объема при процессах заряда/разряда. В свою очередь другие наноматериалы обеспечивают высокую производительность. Многие исследователи показали, что электроды на основе таких систем, как М-С ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Bi}$) и $\text{M}_x\text{O}_y\text{-C}$ ($\text{M}_x\text{O}_y = \text{SnO}, \text{SnO}_2, \text{MnO}_2, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4, \text{CuO}$), Si-C, сплавы SnSb, SnCo, SnMn, SnFe, AgFeSn с углеродом, обладают высоким потенциалом заряда и хорошей прочностью [36-41]. Например, обратимая емкость композита УНТ-

$\text{SnSb}_{0.5}$ (56 %) составила 518 мАч/г с дальнейшим уменьшением скорости на 1,1 % за цикл после 30 циклов [36]. Si-C наноккомпозиты привлекли большое внимание, поскольку максимальная теоретическая удельная емкость достигает в сплаве Li-Si 4200 мАч/г ($\text{Li}_{22}\text{Si}_5$). Композит Si-УНТ имеет обратимую емкость 2000 мАч/г с очень малым последующим ее изменением (0,15 % за цикл после 25 циклов) [37].

Однако даже в композитных анодных материалах, основанных на УНТ, их микроструктура по-прежнему остается в центре внимания при дальнейшем увеличении производительных литий-ионных батарей. Например, Редди и соавторами был получен электрод на основе трубчатого коаксиального композита MnO_2 /УНТ с уникальным сочетанием высокой пористости и низким внутренним сопротивлением [42]. Гибкость, пористость и проводимость мембран УНТ дало ученым представление об изготовлении «электродной бумаги» [43-45]. Для изготовления свободно стоящих электродов (без полимерного связующего или металлической подложки) были использованы однослойные УНТ, но их удельная емкость была неудовлетворительна [46]. Позднее для изготовления «электродной бумаги» были взяты УНТ сети и система ориентированные УНТ/проводящий полимер. При этом удельная емкость последних на 50% выше, чем у «электродной бумаги» на основе однослойных УНТ. В частности, группа Сui разработала свободно стоящий электрод УНТ/Si с высокой удельной емкостью 2000 мАч/г и высокой цикличностью [43]. Аналогично, вертикально ориентированный композит Si/УНТ имеет удельную емкость 2000 мАч/г [47]. Таким образом, гибридная «электродная бумага» является перспективным материалом для создания анодов.

Возможно в будущем УНТ будут играть значительную роль в развитии рынка литий-ионных аккумуляторов. Но в данный момент времени существует проблема: как объединить вместе гибридные материалы, чтобы обеспечить безопасность, стабильность, высокую удельную емкость, до сих пор остается проблемой, которую многие исследователи пытаются решить.

2.2.3 Графен

Как самый тонкий углеродный материал, графен и соединения на его основе являются перспективными для применения в электрохимических устройствах, таких как литий-ионные аккумуляторы, топливные элементы и солнечные батареи [48]. В частности, эти материалы имеют превосходную электропроводность, более высокую площадь поверхности $2600 \text{ м}^2/\text{г}$, чем нанотрубки. Таким образом, ряд научно-исследовательских работ, касающихся модернизации литий-ионных батарей, посвящены изучению материалов на основе графена и его оксида.

Некоторые ученые использовали графеновые листы непосредственно в качестве анодного материала для литий-ионных батарей и обнаружили, что они обладают хорошими электрохимическими свойствами [49, 50]. Например, первая обратимая удельная емкость полученных графеновых листов с удельной площадью поверхности $492,5 \text{ м}^2/\text{г}$ была выше, чем 1264 мАч/г при плотности тока 100 мА/г . После сорока циклов, обратимая удельная емкость составляла 848 мАч/г при плотности тока 100 мА/г , что значительно выше, чем для УНТ [50]. Электроды на основе высоко неупорядоченных наноллистов графена обладают высокой обратимой емкостью ($794\text{-}1054 \text{ мАч/г}$) и хорошей циклической стабильностью [51]. Окисление поверхности углеродных материалов могло бы улучшить их электрохимические свойства [52]. Bhardwaj с соавторами подтвердил, что окисленные наноленты графена (зарядовая емкость 1400 мАч/г , обратимая емкость 800 мАч/г) превосходили многослойные УНТ и графен [53].

Однако такого улучшения недостаточно для применения в энергетических технологиях. Как и для электродов на основе УНТ, наиболее эффективным способом улучшения интеркаляционных свойств является получение гибридных наноструктурированных электродов, которые содержат проводящие добавки. Что касается электродов на основе графена (оксида графена), были синтезированы различные гибридные нанокомпозиты например, нанокомпозиты оксида металла (TiO_2 , CuO , CeO_2 , SnO_2 , Mn_3O_4 , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , Co_3O_4) и графена [54-56], гидроксида

металла и графена [177], наноразмерного Si и графена [57] и других гибридные композиты [58].

В частности, были получены трехмерные гибридные графеновые структуры с большей удельной поверхностью с целью увеличения удельной емкости. Некоторые оксиды металлов, УНТ, фуллерены (C_{60}), углеродные нановолокна, и даже органические агенты могут быть введены для изготовления 3D-структур графена [59-61]. Например, Yin и соавторы создали электродный материал на основе графена, модифицированного органическим агентом диметилдиоктадециламмония. Эта новая структура одновременно оптимизировала процесс переноса ионов лития, что способствовало увеличению производительности батареи (обратимая емкости составляет 1600 мАч/г, после 50 циклов уменьшается до 1150 мАч/г) [59].

Несмотря на привлекательные результаты, достигнутые для графена в качестве электродных материалов, детальные механизмы хранения лития по-прежнему не ясны из-за различных возможных мест их расположения в материале: ионы лития могут внедряться подобно механизму интеркаляции в LiC_6 ; адсорбированы и накапливаться на обеих поверхностях, на краях слоя и ковалентных участках, в нанопорах полостях и дефектных местах, в промежуточном слое и пустотах;) ионы лития могут реагировать с кислородсодержащих функциональными группами или гетероатомами, такими как остаточный водород [60-62]. Что касается материалов оксид металла/графен, имеется ряд важных проблем [63]: контроль интерфейса (понимание химии поверхности, хорошее межфазное взаимодействие), что важно для процесса переноса заряда; рациональный дизайн, контроль морфологии и фазового состава; управляемый синтез композиционных материалов с оптимизированными свойствами для улучшения электрохимических свойств. Следовательно, будущие усилия должны быть направлены на контроль размера, морфологии, количества и распределения функциональных компонентов и улучшения взаимодействий в пограничном слое между графеном и функциональным блоком.

2.2.4 Углеродные материалы, допированные атомами бора и азота

Внимание исследователей не раз было обращено к изучению графитоподобных, графеноподобных и трубчатых структур, в которых часть углерода замещена атомами бора или азота, как потенциальных материалов анода в литий-ионных аккумуляторах, например [64-66]. В и N элементы являются наиболее распространенными модификаторами углеродных материалов, потому что их атомные размеры близки к углероду. Zhou с соавторами исследовали адсорбцию лития на N- и B- легированных нанотрубках [66]. Они обнаружили, что допирование бором понижает энергию адсорбции лития, в то время как допирование азотом увеличивает. Ряд исследований показывают, что допированный азотом графен является перспективным анодным материалом, улучшение электрохимических свойств материала происходит за счет сильной электроотрицательности азота по сравнению с углеродом и гибридизации между неподеленной парой электронов азота и π системой графена [67, 68]. Sun с соавторами продемонстрировал, что графеновые листы, допированные азотом, имеют высокую удельную емкость как материал анода 684 мАч/г после 501-го цикла, что значительно выше по сравнению с чистым графеном [69]. В работе [70] авторы получили легированные азотом нанолиты графена с обратимой емкостью до 900 мАч/г и высокой циклируемостью. Reddy с соавторами синтезировал N-легированный графен и изучил его обратимые интеркаляционные свойства [71]. Обратимая емкость разряда составила почти в два раза больше ($0,06 \text{ мАч/см}^2$) по сравнению с чистым графеном.

Не менее перспективными являются проводящие материалы, в которых часть углерода замещена на сходный по свойствам и способный к образованию соединений с развитой поверхностью бор.

Впервые интеркаляцию лития в графитоподобных структурах, где часть углерода замещена на бор исследовали Way и Dahn [72, 73]. В своей работе они изучали интеркаляционные соединения $\text{BC}_5 \text{Li}_x(\text{B}_z\text{C}_{1-z})_6$ ($0 < z < 0,17$). Эти системы характеризуются повышением напряжения по сравнению с чистым графитом, при

этом их удельная емкость выше, например, для $\text{V}_{0.17}\text{C}_{0.83}$ она составляет 437 мАч/г ($\text{Li}_{1.16}(\text{V}_{0.17}\text{C}_{0.83})_6$). Такое поведение материала объясняется электрон-акцепторными свойствами бора.

Позднее исследованию интеркаляции лития в соединение VC_5 типа графена и графита были посвящены работы [74, 75]. В работе [74] авторы работ утверждают, что графеноподобное соединение Li_6VC_5 является стабильным и его максимальная теоретическая удельная емкость составляет 2271 мАч/г. Графитоподобные соединения Li_xVC_5 ($x=1-3$) также стабильны и обладают теоретической удельной емкостью 756 мАч/г при напряжении 1 В против Li^+/Li [75].

Другим графитоподобным материалом, который потенциально может образовывать интеркаляционные соединения с литием является VC_3 . Он был получен в результате химической реакции бензола и VCl_3 при 800°C :



Химический состав синтезированного по этой реакции был установлен путем сжигания во фторе. Относительные пропорции образовавшихся VF_3 и CF_4 в газовой смеси были определены адсорбционной спектроскопией. Соотношение С:В составило 3:1. HF и ClF отсутствовали в продуктах сгорания. Электронный микроснимок показал, что VC_3 – однородный продукт, обладающий слоистой структурой. Методом электронной дифракции была подтверждена графитоподобная симметрия, также было установлено, что расстояние между гексагональными слоями составляет 3 - 4 Å [76]. Также синтезу графитоподобного VC_3 был посвящен ряд других работ, например [77-79]. Несмотря на установленную графитоподобную симметрию, учеными был поставлен вопрос о расположении слоев друг относительно друга в структуре. В работе [80] были рассмотрены различные варианты и выявлены наиболее стабильные из них, но точное расположение слоев так и не было определено, поскольку разница по энергии между структурами достаточно мала. Для части

предложенных структур достаточно хорошо изучены электронные и структурные свойства [81, 82].

Аналогично углероду, были синтезированы нанотрубки BC_3 [83]. В работе [84] авторами с помощью метода функционала плотности была исследована адсорбция и диффузия лития на однослойных нанотрубках BC_3 . В связи с сильными акцепторными свойствами бора электронно-дефицитные нанотрубки BC_3 типа зигзаг и кресло очень хорошо адсорбируют литий. При этом адсорбция происходит с обеих сторон нанотрубки. Энергетический барьер проникновения лития через шестичленное кольцо внутрь трубки для УНТ (8,0) составляет около 9,5 эВ, в то время как для нанотрубок BC_3 барьер гораздо меньше около 4,6 эВ (для (4, 0) нанотрубки). Однако энергетический барьер все еще слишком высок. Тем не менее, сочетание топологических дефектов и примесей В с боков нанотрубок должно снижать энергетический барьер для перехода лития внутрь трубки. Таким образом, авторы предлагают BC_3 нанотрубки как перспективный материал анода литий-ионных аккумуляторов.

Еще один графитоподобный материал, содержащий как бор, так и углерод и интеркалированный литием ($LiBC$), был синтезирован Zhao и соавторами [85, 86], изучению которого посвящен ряд работ [87-91]. Не смотря на заявление Worle с соавторами о том, что 75% Li может быть деинтеркалировано из $LiBC$ без изменения слоистой структуры [92], в работах [93, 94] экспериментально доказана стабильность структуры Li_xBC только при $x > 0.5$. При меньшей концентрации лития происходит фазовый переход [95], в соответствии с электрохимической реакцией:



удельная плотность энергии составляет 1088 Втч/кг [95].

Несмотря на все проведенные исследования, ключевыми моментами, препятствующими использованию данного материала в качестве электрода, остаются изменение кристаллической структуры [96, 97], медленная диффузия лития [98].

2.3 Материалы на основе бора

Среди легких элементов помимо углерода подходящими свойствами и способностью к образованию структур с развитой поверхностью обладает бор. Бор занимает уникальное место среди элементов периодической системы, так как имеет множество разнообразных полиморфных структур, включая квазикристаллы, наноструктуры и нанотрубки.

Будучи легче углерода бор, вероятно, позволит увеличить массовый процент сорбируемого лития на борных кластерах в сравнении с графитом и УНТ. Интерес к кластерам [99, 100] вызван в основном двумя причинами. Первая – способность бора образовывать устойчивые полые сферические соединения, схожие с хорошо известными углеродными фуллеренами, например B_{65} , B_{92} , B_{110} и B_{80} [101, 102]. Подобные структуры могут достаточно успешно сорбировать на своей поверхности атомы других элементов.

Другая причина интереса к бору заключается в том, что он может образовывать различные двухмерные кластеры, предельным случаем которых является α -плоскость [103]. Экспериментально были получены квазиплоские кластеры из 10-15 атомов бора, одиночные борные нанотрубки (БНТ) радиусом около 18Å [104] и нанопроволока [105]. Наиболее устойчивая структура, содержащая кластеры B_{12} – α -ромбоидальный или тетрагональный бор [106]. В данном случае, между борными кластерами существуют полости достаточно большого размера, что указывает на их потенциально высокие сорбционные способности.

В настоящее время известно несколько боридов лития с различной концентрацией лития: Li_2B_3 , LiB_2 , бориды переменного состава $LiB_{0.8-1.0}$, Li_3B_{14} , LiB_{10} . Кроме того, теоретически предсказано существование ряда таких боридов как Li_2B_6 и LiB_{11} [107, 108]. Бориды разделяют на две группы: соединения, содержащие много металла и мало бора (тип 1), и соединения, содержащие много бора и мало металла (тип 2). В бориде типа 1 сохраняется кристаллическая структура металла, но в ее пустотах располагаются атомы бора [109]. Соединения

типа 2, напротив, сохраняют структуру кристаллического бора, и в ее пустотах размещаются атомы металла. Известны соединения промежуточного типа, где кристаллические структуры бора и металла модифицируют друг друга. В таких соединениях найдены чередующиеся плотноупакованные слои атомов бора и металла. В соединениях второго типа и промежуточных соединениях в структурах боридов существуют полости между кластерами бора, что обуславливает появление в данных структурах ионной проводимости [110]. Наличие ионной проводимости позволяет рассматривать данные соединения в качестве кандидатов на роль твердого электролита в литий-ионных батареях.

Теоретическая удельная емкость лития для бора составляет 2846 мАч/г (фазе Li_7B_6) [111], 3046 мАч/г (сплав Li_5B_4 , ромбоэдрическая фаза) [112], 4873 мАч/г (фаза Li_2B) [113], 7309 мАч/г (фаза Li_3B) [114] в пересчете на вес бора. Однако электрохимическая активность бора по отношению к литию очень низкая при комнатной температуре. В безводном электролите 1 М LiPF_6 в смеси 1:1 этиленкарбоната и диметилкарбоната (по объему) Zhou с соавторами обнаружил, что соединение LiB имеет обратимый потенциал 293 мАч/г в диапазоне напряжений 0.0-0.75 В против Li^+/Li [115]. В противоположность этому, сплав Li-B показывает высокую реакционную способность в расплавленной соли электролита при высокой температуре (673-773 К) в литиевых тепловых батареях [116, 117] Однако причина ограниченной электрохимической активности бора по отношению к литию до сих пор не ясна.

2.4 Материалы на основе кремния

На данный момент анодным материалом нового поколения считается кремний, поскольку он имеет самую высокую теоретическую удельную емкость (4200 мАч/г), превышающую в несколько раз удельную емкость графита (372 мАч/г) [118]. Не смотря на это достоинство материала, процесс внедрения лития в кремний сопровождается большим изменением удельного объема, а также

фазовыми переходами. Изменение удельного объема приводит к механическим напряжениям и, как следствие, к полному разрушению материала [119, 120]. После полного литирования, кремний претерпевает объемное расширение до 300% [121]. Кроме того, кремний имеет низкую электронную проводимость (при отсутствии примесей) и низкий коэффициент диффузии для ионов лития. Эти недостатки препятствуют использованию кремния в батареях с большой удельной мощностью. Уменьшение размеров кремния до нм, в значительной степени, решает указанные выше проблемы. Многочисленные исследования тонких пленок кремния [122], кремниевых нанопроводов [123, 124], наночастиц [125, 126], нанотрубок [127, 128] и пористых структур [129-131] показали весьма обнадеживающие результаты при использовании в качестве анодных материалов в литий-ионных аккумуляторах. Тем не менее, эти улучшения незначительны при повторении электрохимических циклов при силе тока близкой к максимальному значению. Например, в работе [132], частицы кремния имеют начальную удельную емкость 3952 мАч/г при 1 С (2000 мАч/г), но после 50 циклов возобновляемая емкость составляет менее 25% от первоначальной. Причиной этого могут служить кинетический и структурный факторы.

Кинетика диффузии Li – вопрос первостепенной важности для механического разрушения кремниевых электродов, потому что это существенно влияет на устойчивость материала к механическим напряжениям во время литирования, и коэффициент диффузии Li является ключевым параметром, определяющим, насколько быстро в батарее протекает цикл заряд-разряд [133]. Существуют различия в определении коэффициента диффузии лития в кремнии, его величина лежит в интервале от 10^{-13} до 10^{-10} $\text{см}^2/\text{с}$ [134-136]. При этом экспериментальные [134, 135] и теоретические [137] исследования показали, что ионы лития могут долгое время находиться внутри наноструктурированного кремниевого анода при коэффициенте диффузии лития равном 10^{-14} - 10^{-10} $\text{см}^2/\text{с}$. В данных работах предполагается, что коэффициент диффузии не зависит от типа электролита, катода, интерфейса электрод-электролит. Время транспорта ионов

лития в кремний через толщину 50 нм в этом случае должно составлять от 0,1 с до нескольких минут. Таким образом, диффузия лития в объеме кремния не может быть лимитирующей стадией. И встает вопрос об изучении данного процесса на поверхности и приповерхностных слоях кремния.

Определение среднего времени пребывания адсорбированного атома на поверхности несет ценную информацию о кинетике его десорбции. В работе [138] Н. Kleine и др. было определено среднее время пребывания адсорбированного лития на поверхности Si (100) и (111) в температурном интервале 800-1250 К. Полное время пребывания лития оказалось в 10 раз больше среднего времени пребывания на поверхности (100), что свидетельствует о диффузии лития в объем кремния через поверхность (100). При этом атомы лития должны проводить большую часть своего времени в объеме. Эти результаты находятся в соответствии с более ранними данными [139], где авторами установлено, что диффузия лития в кремний в основном контролируется его растворимостью, которая увеличивается с одной стороны с ростом температуры и с другой стороны с ростом концентрации акцепторов в объеме кремния. Следовательно, диффузии в объем более характерна для кремния р-типа, но при высокой температуре диффузии в кремнии п-типа также становится заметной. Немаловажным результатом работы [138] является утверждение о том, что атомы лития легче диффундируют вглубь кремния через поверхность (100), чем через Si (111). Возможной причиной может быть тот факт, что поверхность (111) имеет более плотную упаковку, чем (100).

Что же касается структурных изменений, на сорбцию и диффузию лития, протекающие на поверхности кремния, значительное влияние может оказывать реконструкция поверхности. При комнатной температуре на поверхности Si (100) образуются димеры, минимизирующие энергию поверхности, что приводит к реализации реконструкции (2x1). Общепринята антисимметричная модель димеров кремния, которая энергетически более предпочтительна, чем симметричная. Этот факт подтвержден теоретически [140, 141] и

экспериментально [142-145], несмотря на существующие разногласия с работами [146, 147]. Стоит отметить, что согласно расчетам предсказанной антисимметричной модели димеров, реконструкция Si (100) – (2x1) не может быть основным состоянием при комнатной температуре, и в качестве основного состояния могут выступать поверхностные фазы (2x2) или c(4x2). Переход (2x1) реконструкции в c(4x2) был обнаружен экспериментально при понижении температуры до 200 К [142, 143]. Было высказано предположение, что причиной перехода может стать переход порядок-беспорядок, где фазы c(4x2) и (2x1) могут рассматриваться как антиферромагнитная упорядоченная и парамагнитная разупорядоченная структуры [142, 143].

Kim [148], используя дифракцию медленных электронов, изучил реконструированную поверхность Si (100), покрытую литием, при комнатной температуре, и нашел, что увеличение концентрации лития на поверхности приводит к ряду упорядоченных фаз: (2x2):Li → (2x1):Li → c(3√2x√2)R45°:Li → streaky c(3√2x√2)R45°:Li → (4x1):Li → (1x1):Li. Для объяснения этих результатов авторы предложили структурную модель, в которой адсорбированные атомы лития меняют симметрию димеров кремния на поверхности. Это привело к предположению, что фаза c(2x2):Li соответствует антисимметричным димерам кремния, имеющим ферромагнитный и антиферромагнитный порядок вдоль направлений $[\bar{1}\bar{1}0]$ и $[110]$, соответственно.

Адсорбция лития на поверхности Si (100) существенно отличается от адсорбции других атомов щелочных металлов [149-151]. С помощью туннельной сканирующей микроскопии (СТМ) было показано, что щелочные металлы (Li, K) располагаются над атомами кремния, образуя димеры на поверхности Si (100) – (2x1) [150]. Однако в работе [152] установлено, что дефекты С-типа (отсутствие одного из атомов кремния, образующих димер) выступают в качестве первых адсорбционных центров на поверхности Si (100) – (2x1). После того, как все дефекты С-типа оказываются заняты, атомы лития адсорбируются на вершине атомов, образующих димеры, что согласуется с ранними работами [150, 153, 154].

Далее на поверхности Si (100) – (2x1) образуются кластеры лития малых размеров, которые приводят к упорядочению антисимметричных димеров и образованию реконструированной поверхности с (4x2) [152]. Аналогичные результаты были получены в теоретических [155-157] и экспериментальных [158, 159] работах для системы Si (100) (2x1)-Li с адсорбированным покрытием в один монослой и 0,5 монослоя лития. Авторы работ [155-157] установили, что переносимый заряд с адатомов лития на атомы димеров кремния приводят к упорядочению антисимметричных димеров кремния на поверхности (100) с хемосорбированным монослоем лития. Предсказанная электронная структура данной системы [155] также соответствует фотоэмиссионным данным, полученным Kim и др. [160]. В работах [158, 159] показано, что с покрытием менее одного монослоя лития основная структура димеров, характерная для чистой поверхности Si (100), сохраняется, т.е. упорядочивается только часть антисимметричных димеров.

В теоретической работе [161] авторами было установлено, что при увеличении концентрации лития на поверхности Si (100) от 1/16 до одного монослоя происходит смена реконструкции поверхности (2x2) на (2x1). В то время когда при увеличении концентрации лития до двух монослоев реконструкция поверхности отсутствует. При этом среднее расстояние между литиями равно $3,309 \text{ \AA}$, что соответствует расстояниям в кристалле. Таким образом, с увеличением концентрации на поверхности литий агрегируется, способствуя образованию аморфной фазы Li_xSi . Очевидно, что этот процесс тормозит диффузию Li в объем Si. Кроме того, авторами работы [161] рассчитаны энергетические барьеры переходов атома лития с поверхности Si (100) с реконструкцией (2x1) в приповерхностный слой и далее в объем, величины которых равны 0,88 эВ и 0,50 эВ, соответственно. Это означает, что лимитирующей стадией является поверхностная интеркаляция лития. Следовательно, нужно ускорить стадию диффузии лития с поверхности кремния.

Одним из основных методов модификации электрохимических свойств электродных материалов является допирование. Поскольку атомы легирующей примеси предпочтительно остаются на поверхности наноматериалов в связи с так называемым эффектом "самоочистения" [381], основной упор делается на повышение поверхностной интеркаляции лития при помощи легирования.

Для полупроводников IV группы в качестве допантов используют элементы III и V групп, для получения полупроводников p-типа и n-типа соответственно. Как уже упоминалось [162], диффузия лития в объем свойственна для кремния p-типа, для кремния n-типа она становится существенна только при высокой температуре.

Имеются экспериментальные и теоретические работы, посвященные исследованию структур Si (100), допированных бором, фосфором, алюминием и галием (концентрация адатомов 0,5-1 монослоя), согласно которым атомы занимают подповерхностные слои (B, Al), поверхностные слои (димеры) (Ga, Al, P) [163-166]. При этом за исключением случая легирования алюминием, когда он располагается в подповерхностных слоях, сохраняется реконструкция поверхности (2x1) [161], но с разной высотой и длиной димеров. Энергия допирования атомами бора и фосфора положительна в отличие от алюминия. Следовательно, термодинамически более выгодно легирование B и P. Стабильность структур уменьшается в ряду B > P > недопированная структура > объемный кристалл > Al > наносуы [161].

В работе [167] авторами была изучена энергия сегрегации атомов бора и фосфора в зависимости от глубины расположения допанта в Si (100). Как оказалось, оба допанта характеризуются сильной движущей термодинамической силой сегрегации (0,4-1,2 эВ), что соответствует ранним экспериментальным [168, 169] и теоретическим данным [166]. Таким образом, ожидается высокая концентрация легирующей примеси атомов вблизи поверхности, не смотря на низкую общую плотность легирования 10^{15} см^{-3} в образцах [167].

Согласно экспериментальным данным легирование кремния бором приводит к незначительным улучшениям в производительности кремниевого электрода с точки зрения циклоустойчивости, процессов заряда, разряда [170]. Теоретические работы также дают неутешительные результаты.

Влияние допирования Si (100), пассивированного водородом, на диффузию лития было изучено теоретически в работах [161, 167]. В случае допирования бором энергетический барьер перехода атома лития с поверхности в подповерхностный слой слегка увеличивается и составляет 0,96 эВ. В этом случае атому лития более выгодно располагаться на поверхности, чем в приповерхностном состоянии, и разница между двумя состояниями составляет 0,61 эВ [161]. Это делает поверхностную интеркаляцию Li более кинетически и термодинамически неблагоприятным. В то время как легирование P и Al (димеры) вносит небольшие улучшения: энергетический барьер снижается до 0,83 эВ и разница между двумя состояниями уменьшается до 0,38-0,39 эВ. При этом по сравнению с нелегированной структурой снижение энергии активации составляет всего 0,05 эВ. Больше снижение энергетического барьера (до 0,48 эВ) наблюдается в случае допирования алюминием, когда атомы занимают подповерхностные слои.

В работе [167] авторами было отмечено, что литию энергетически выгодно располагаться на поверхности и подповерхностных слоях Si (100), допированного бором. В то время как для структуры допированной фосфором выгодны только поверхностные положения лития. Эта тенденция сохраняется для обеих структур с пассивацией поверхности водородом и без нее. Недопированная, пассивированная водородом поверхность (100) имеет энергию внедрения лития близкую к структуре, допированной фосфором, в то время как недопированная, непассивированная поверхность (100) ведет себя аналогично легированной бором. Такое различие в поведении объясняется наличием поверхностных энергетических состояний в Si (100), допированном фосфором.

В качестве другого многообещающего допанта может выступать германий. Это связано с тем, что при сравнимых температурах коэффициент диффузии и растворимость лития в германии выше, чем в кремнии [171].

В работе [172] авторами было исследовано влияние содержания германия на диффузию лития в образцах монокристаллов твердых растворов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ p-типа ($0 < x < 35$ ат. %). При понижении температуры с ростом содержания германия коэффициент диффузии и предельная растворимость лития резко уменьшаются. Причем с ростом температуры диффузии темп спада коэффициента диффузии лития в зависимости от состава твердого раствора уменьшается, что обусловлено влиянием упругих напряжений решетки, создаваемых изовалентными атомами германия.

Таким образом, планомерная модификация кремния может привести к созданию материалов, эффективных для использования в аноде литий-ионных батареях.

ГЛАВА 2. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ

1.1 Метод функционала плотности

Наиболее удобным, с точки зрения квантовой химии, является метод расчёта структуры и свойств молекул, который использовал бы информацию только о конфигурации электронных оболочек атомов, составляющих систему. Реализация такого метода позволила бы исследователям предсказывать существование и свойства новых материалов, еще не полученных в эксперименте.

Первопринципные методы (*ab-initio*) используют вышеописанный механизм, но из-за высокой сложности расчетов в них также применяются некоторые приближения. При этом точность расчета в большинстве случаев довольно высока.

К основным методам расчета из первых принципов можно отнести следующие: метод Хартри-Фока и его дальнейшие развития; метод функционала электронной плотности.

Метод Хартри-Фока [173, 174] является одним из самых первых методов для расчета атомов и молекул, в связи с чем получил широкое распространение. Однако при использовании метода Хартри-Фока для более крупных систем возникают трудности из-за большого количества перекрестных обменных интегралов. Кроме того, данный метод, учитывая обменное взаимодействие, не учитывает корреляционные эффекты, что делает его использование для расчетов электронной структуры некорректным, причем для поверхностей (а, следовательно, и для наночастиц) эти приближения подходят в еще меньшей степени, чем для объемных кристаллов.

Поэтому в данной работе расчеты производились с использованием метода функционала электронной плотности (DFT).

В основе метода DFT лежит теорема Хоэнберга–Кона [175] о том, что между электронной плотностью ρ в данной системе и ее электронной энергией существует однозначное соответствие, и электронная энергия основного состояния всецело определяется электронной плотностью. В работе Мермина [176] доказательство теоремы типа Кона и Хоэнберга было распространено на системы при произвольной температуре. Однако в этих работах не содержалось конкретного способа построения такого функционала. Применение метода функционала плотности непосредственно в вычислительной химии стало возможным с введением орбитального приближения Кона и Шэма [177, 178].

Поскольку плотность $\rho(\vec{r})$ определяет как число частиц N , так и потенциал взаимодействия электронов с внешним полем $V_{ee}(\vec{r})$ (с точностью до несущественной аддитивной постоянной), с помощью нее можно получить полный гамильтониан H и оператор числа частиц N для электронной системы. Следовательно, $\rho(\vec{r})$ неявно определяет свойства, получаемые из гамильтониана путем решения уравнения Шредингера зависящего или не зависящего от времени.

Таким образом, функционал полной энергии может быть записан в виде:

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + U_{ee}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V_{ee}(\vec{r})d\vec{r}, \quad (6)$$

где $T[\rho(\vec{r})]$ – учитывает кинетическую энергию электронов, $U_{ee}[\rho(\vec{r})]$ – энергию межэлектронного взаимодействия, $V_{ee}(\vec{r})$ – потенциал, описывающий взаимодействие электронов с внешним полем. Минимизируя энергию относительно одноэлектронных орбиталей, можно получить уравнения Кона–Шема аналогичные уравнениям Хартри–Фока:

$$h_{ks}\varphi_i = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ne}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|}dr' + v_{xc}(r) \right) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i, \quad (7)$$

здесь h_{ks} – одноэлектронный оператор Кона–Шема аналогичный оператору Фока в уравнениях Хартри–Фока, ε_i – энергия канонических одноэлектронных орбиталей Кона–Шема, φ_i – канонические одноэлектронные орбитали Кона–Шема, V_{ne} – потенциал электронно-ядерного взаимодействия и v_{xc} – обменно-корреляционный потенциал.

Различные методы функционала плотности отличаются формой обменно-корреляционного функционала. Как правило, этот функционал выражается через плотность корреляционно-обменной энергии ε_{xc} :

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)} = \varepsilon_{xc}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{xc}(r)}{\partial \rho}. \quad (8)$$

Корреляционно-обменная плотность энергии ε_{xc} может быть представлена как сумма корреляционной ε_c и обменной ε_x энергий.

Метод функционала плотности реализуется с помощью одного из трех приближения, от которых зависит вид обменно-корреляционного функционала.

1.2 Обобщенное градиентное приближение

В приближении локальной плотности (LDA) предполагается, что локально электронная плотность может рассматриваться как однородный электронный газ или другими словами, что электронная плотность описывается медленно изменяющейся функцией. В более общем случае, когда α и β плотности не равны друг другу приближение локального DFT замещается приближением локального функционала спиновой плотности (LSDA). Улучшение приближения локального функционала спиновой плотности требует рассмотрения свойств неоднородного электронного газа. Такие эффекты неоднородности учитываются в определенной мере введением зависимости обменной и корреляционной энергий от градиента электронной плотности. Метод DFT с поправками, зависящими от градиента электронной плотности, называется градиентно-корректированным методом или методом обобщенного градиентного приближения (GGA).

Первым рациональным обменно-корреляционным функционалом, надежно описывающим широкий диапазон материалов, является PW91, предложенный Пердью и Вангом в 1991 г. [179]. Градиентная поправка к обменной энергии описывается формулой [180]:

$$\varepsilon_x^{PW91} = \varepsilon_x^{LDA} \left(\frac{1 + x a_1 \sinh^{-1}(x a_2) + (a_3 + a_4 e^{-b x^2}) x^2}{1 + x a_1 \sinh^{-1}(x a_2) + a_5 x^2} \right). \quad (9)$$

Здесь функция $x = \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}}$, a_{1-5} и b – подгоночные константы.

Из известных корреляционных поправок, наибольшее применение находила поправка Пердю предложенная в 1986 году (P86) [181]:

$$\begin{aligned} \varepsilon_c^{P86} &= \varepsilon_c^{LDA} + \Delta\varepsilon_c^{P86}, \\ \Delta\varepsilon_c^{P86} &= \frac{e^{\Phi} C(\rho) |\nabla\rho|^2}{f(\xi) \rho^{7/3}}, \\ f(\xi) &= 2^{1/3} \sqrt{\left(\frac{1+\xi}{2}\right)^{5/3} + \left(\frac{1-\xi}{2}\right)^{5/3}}, \\ \Phi &= a \frac{C(\infty) |\nabla\rho|}{C(\rho) \rho^{7/6}}, \\ C(\rho) &= b_1 + \frac{b_2 + b_3 r_s + b_4 r_s^2}{1 + b_5 r_s + b_6 r_s^2 + b_7 r_s^3}, \end{aligned} \quad (10)$$

где a и b_{1-7} численные константы, $\xi = (n_\uparrow - n_\downarrow)/n$ – относительная спиновая поляризация. Позднее данная поправка была модифицирована и в новом варианте вошла в градиентно-корректированный функционал PW91:

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon_c^{PW91}[\rho] &= H_0(t, r_s, \xi) + H_1(t, r_s, \xi), \\ H_0(t, r_s, \xi) &= b^{-1} f(\xi) \ln \left[1 + a \frac{t^2 + A t^4}{1 + A t^2 + A^2 t^4} \right], \\ H_1(t, r_s, \xi) &= (3\pi^2)^{1/3} [C(\rho) - c] f(\xi)^3 t^2 e^{-d x^2 / f(\xi)^2}, \\ f(\xi) &= \frac{1}{2} \left((1 + \xi)^{2/3} + (1 - \xi)^{2/3} \right) \sqrt{\left(\frac{1+\xi}{2}\right)^{5/3} + \left(\frac{1-\xi}{2}\right)^{5/3}}, \\ t &= \left(\frac{192}{\pi^2}\right)^{1/6} \frac{|\nabla\rho|}{2f(\xi) \rho^{7/6}}, \\ A &= \left[e^{-b \varepsilon_c(r_s, \xi) / f(\xi)^3} - 1 \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (11)$$

Здесь a , b , c , d являются константами, а $\varepsilon_c(r_s, \xi)$ представляет собой параметризацию обменно-корреляционной энергии в LSDA

$$\Delta\varepsilon_{c/a}^{PW91}(x) = -2a\rho(1 + ax^2) \ln \left(1 + \frac{1}{2a(\beta_1 x + \beta_2 x^2 + \beta_3 x^3 + \beta_4 x^4)} \right), \quad (12)$$

где α , a , β_{1-4} – подгоночные константы.

PW91 учитывает ряд эффектов, связанных с электронной неоднородностью, однако, при этом сталкивается с несколькими проблемами.

1 Дифференцирование долгий процесс и зависит он множества факторов.

2 Аналитическая функция f в выражении:

$$E_{XC}^{GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3r f(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow}), \quad (13)$$

где $n_{\uparrow}, n_{\downarrow}$ – электронные спиновые плотности, имеет сложный и до конца неясный вид.

3 Функция f подбирается в зависимости от исследуемой системы.

4 Ограниченность аппроксимации кривой $E_{XC}=f(n)$ приводит к ложным колебаниям $\frac{\delta E_{XC}}{\delta n_{\sigma}(r)}$ в обменно-корреляционном потенциале для малых и больших градиентов плотности, которые могут исказить вид электрон-ионного псевдопотенциала [182-184].

5 Не смотря на то, что функционал обменной энергии ведет себя должным образом вплоть до высоких значений плотности, его аналитическая параметризация не осуществляется [185].

6 Поскольку PW91 сводится к разложению функции градиента до второго порядка, которая слабо и медленно меняется, это приводит к тому, что описание ей линейного отклика плотности однородного электронного газа менее точно, чем в LSDA [185].

Для решения этих проблем в 1996 г. был разработан новый функционал PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) [186], основанный на PW91 и включающий в себя некоторые особенности LDA (LSDA).

Общий вид корреляционной поправки в GGA записывается как [186]

$$E_C^{GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3r n [\varepsilon_c^{unif}(r_s, \xi) + H(t, r_s, \xi)], \quad (14)$$

где ε_c^{unif} – корреляционная энергия на одну частицу однородного электронного

газа, r_s – локальный радиус Зейтца $\left(n = \frac{3}{4\pi r_s^3} = \frac{k_f^3}{3\pi^2}\right)$, $\xi = (n_{\uparrow} - n_{\downarrow})/n$ –

относительная спиновая поляризация, $t = |\nabla n|/2\phi k_s n$ – градиент плотности [.

Здесь $\phi(\xi) = \frac{((1+\xi)^{2/3} + (1-\xi)^{2/3})}{2}$ – спин-масштабирующий коэффициент, $k_s = \sqrt{4k_f/\pi a_0}$ – волновая константа экранирования Томаса Ферми, $k_f = (3\pi^2 n)^{1/3}$, $a_0 = \hbar^2/me^2$ – первый Боровский радиус. Вид градиентного вклада H в РВЕ определяется тремя условиями.

1 При $t \rightarrow 0$,

$$H \rightarrow (e^2/a_0)\beta\phi^3 t^2, \quad (15)$$

где $\beta \approx 0,066725$.

2 При $t \rightarrow \infty$,

$$H \rightarrow -\varepsilon_c^{unif}, \quad (16)$$

т.е. корреляция отсутствует.

3 Если $n(r) \rightarrow \lambda^3 n(\lambda r)$ и $\lambda \rightarrow \infty$, то, соответственно, $r_s \rightarrow 0$ и $t \rightarrow \infty$, при этом

$$H \rightarrow (e^2/a_0)\gamma\phi^3 \ln t^2, \quad (17)$$

где $\gamma = 0,031091$.

Все три условия выполняются, когда H определяется по формуле [186]:

$$H = (e^2/a_0)\gamma\phi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1+At^2}{1+At^2+A^2t^4} \right] \right\}, \quad (18)$$

где

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left\{ \exp \left[\frac{-\varepsilon_c^{unif}}{(e^2/a_0)\gamma\phi^3} - 1 \right] \right\}^{-1}. \quad (19)$$

Вид обменной поправки в функционале РВЕ определяется следующими четырьмя условиями.

1 Если, $\xi = 0$,

$$E_X^{GGA} = \int d^3 r n \varepsilon_x^{unif}(n) F_X(s), \quad (20)$$

где $\varepsilon_x^{unif} = -3e^2 k_f / 4\pi$.

2 Точная энергия обмена определяется формулой:

$$E[n_\uparrow, n_\downarrow] = (E_X[2n_\uparrow] + E_X[2n_\downarrow])/2. \quad (21)$$

3 Функция линейного отклика $F_X(s)$, при условии, когда $s \rightarrow 0$, определяется как:

$$F_X(s) \rightarrow 1 + \mu s^2, \quad (22)$$

где $\mu = 0.21951$ эффективный коэффициент при градиенте для учета обмена в отсутствии корреляции, $s = |\nabla n|/2k_f n$ – градиент плотности.

4 Ограничение

$$E_X[n_\uparrow, n_\downarrow] \geq E_{XC}[n_\uparrow, n_\downarrow] \geq -1,679e^2 \int d^3 r n^{4/3} \quad (23)$$

будет выполняться, если спин-поляризованный множитель $F_X(\xi = 1, s) = 2^{1/3} F_X(s/2^{1/3})$ постепенно увеличивается с s до максимального значения, меньше чем или равного 2,273, т.е. $F_X(s) \leq 1,804$.

Простой $F_X(s)$, удовлетворяющий условиям 4 и 3, имеет вид [186] ($k = 0,804$)

$$F_X(s) = 1 + k - k/(1 + \mu s^2/k). \quad (24)$$

1.3 Псевдопотенциал Вандербильта

Суть теории псевдопотенциала состоит в том, чтобы путем применения некоторой процедуры уменьшить степень осцилляций рассчитываемых валентных волновых функций вблизи ядра атома. При этом рассчитываются только валентные электроны, так как известно, что большинство физических свойств системы зависит именно от поведения валентных электронов [187]. Внутренние же электроны считаются неизменными, т.е. предполагается, что поведение волновых функций внутренних электронов не меняется при изменении внешнего химического окружения атома. Наличие в системе электронов подобного типа будет приводить только к изменению эффективного заряда иона.

Эта процедура эквивалентна замене сильного электрон-ионного потенциала более слабым псевдопотенциалом (рисунок 3), который определяет все явно выраженные свойства валентных электронов, включая релятивистские эффекты. Таким образом, исследуемую систему заменяют системой, состоящей из

псевдовалентных электронов и псевдоионов. Свойства псевдоиона таковы, что его потенциал вне некоторого радиуса обрезания r_c совпадает с потенциалом истинного иона, но внутри этой сферы он гораздо слабее. Как раз слабость внутреннего потенциала и есть главное в теории псевдопотенциала. Уравнение Шредингера в этом случае решается внутри сферы радиуса r_c гораздо легче, т.к. искомая волновая функция разлагается по гораздо меньшему количеству базисных функций.

Существуют четыре общепринятых критерия для выбора наиболее оптимального псевдопотенциала [188]:

1 Псевдоволновая функция не должна содержать узлов. Это необходимо для получения гладкой псевдоволновой функции;

2 Заряды, сосредоточенные внутри сферы с радиусом r_c , для обеих волновых функций должны совпадать;

3 Псевдоволновая функция должна быть непрерывной и дважды дифференцируемой;

4 Собственные значения обеих волновых функций должны быть равны.

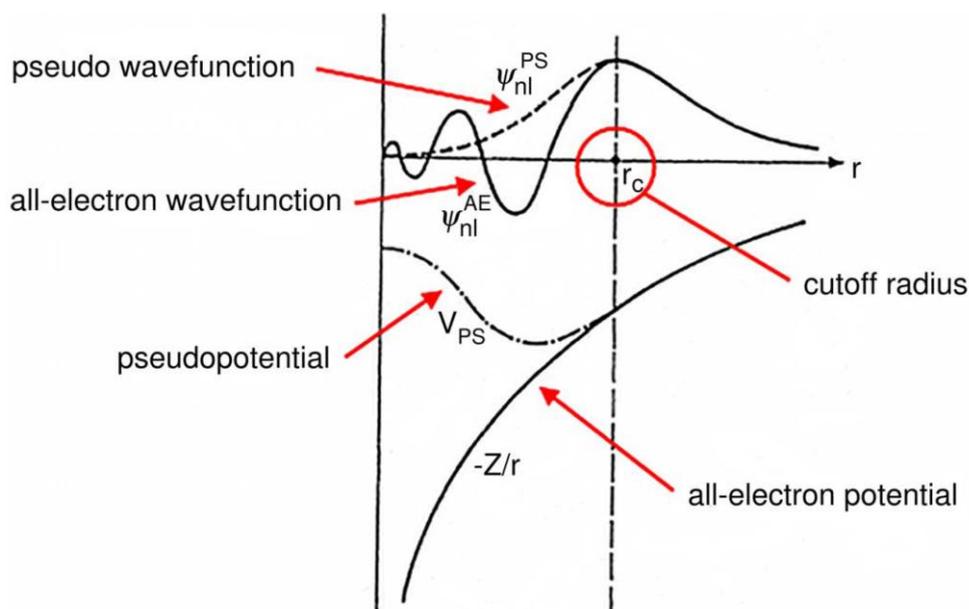


Рисунок 3 – Схематическое изображение истинной волновой функции и псевдоволновой функции [187]

Наиболее общая форма псевдопотенциала выглядит следующим образом:

$$V_{NL} = \sum_{lm} |lm\rangle V_l \langle lm|, \quad (25)$$

где $|lm\rangle$ – сферические гармоники, V_l – псевдопотенциал углового момента l . Действие этого оператора приводит к разложению электронной волновой функции на сферические гармоники, каждая из которых затем умножается на соответствующей псевдопотенциал.

DFT метод с использованием базиса плоских волн и псевдопотенциалов является наиболее успешным в вычислительных исследованиях компьютерной химии и компьютерного материаловедения [187, 189].

Сохраняющий норму псевдопотенциал (norm-conserving pseudopotential) впервые был введен D. R. Hamann, M. Schluter и C. Chiang [190]. В их схеме, внутри некоторого радиуса ядра, волновая функция всех электронов (AE) заменяется мягкой безузловой псевдоволновой функцией (PS). При этом имеется единственное ограничение, что PS волновая функция должна имеют ту же норму и AE волновой функции в выбранном радиусе ядра, а за пределами радиуса ядра PS и AE волновые функции являются идентичными. В настоящее время известно, что для хорошего описания распределения заряда и моментов волновой функции AE волновой функцией PS требуется их соответствие в области максимума вблизи радиуса обрезания. Таким образом, для элементов с сильно локализованными орбиталями (элементы первого периода, переходные металлы, редкоземельные элементы) для построения псевдопотенциала требует большой базисный набор плоских волн. Для того чтобы обойти это, увеличивают интервал радиуса ядра, в который будет входить наибольший максимум AE волновой функции. Но обычно это не удовлетворительное решение, потому что соответствие PS волновой функции AE всегда уменьшается, когда радиус ядра увеличивается. Поэтому для любой новой химической окружающей среды требуется построение надежного мягкого псевдопотенциала.

Поэтому было предпринято большое количество попыток разработать мягкие псевдопотенциалы (soft pseudopotential). Наиболее успешным подходом на сегодняшний день является концепция ультрамягких псевдопотенциалов (ultrasoft pseudopotential, US-PP), предложенная Вандербильтом [191]. В данном подходе нелокальная часть псевдопотенциала генерируется непосредственно. К тому же псевдопотенциал обладает рядом необходимых свойств: записывается в виде суммы нескольких отдельных членов; является локальным и обращается в нуль вне радиуса ядра; имеет возможность плавного изменения рассеивающих свойств с увеличением энергетического интервала охвата псевдопотенциалом занятых состояний; сохраняющие норму ограничение удалены, так что псевдоволновая функция может быть гладкой и вовлекается в самосогласованный процесс расчета, тем самым повышая переносимость по отношению к изменениям в конфигурации заряда. Эти свойства позволяют увеличивать радиус обрезания плоских волн без ущерба для соответствия волновых функций АЕ и PS, даже для случая 2p и d-орбиталей.

Схема построения псевдопотенциала Вандербилята содержит три этапа.

На первом этапе выводится нелокальная часть псевдопотенциала КВ- типа [192], работая с волновой функцией напрямую, минуя строительство полулокального потенциала. Кроме того, это может быть сделано при произвольной энергии ε_i , как это предложил Namann [193]. Как обычно, расчет АЕ волновой функции выполняется для свободного атома в некоторой эталонной конфигурации, что приводит к появлению экранирующего потенциала $V_{AE}(r)$. Далее выбираются радиусы обрезания плоских волн r_{cl} и r_c^{loc} для волновых функций и локального псевдопотенциала, соответственно, при этом диагностический радиус R выбирается достаточно большим, так что все псевдо- и АЕ волновые функции согласовывались внутри и за пределами R . Другой алгоритм используется для создания гладкого локального потенциала $V_{loc}(r)$, который соответствует $V_{AE}(r)$ за пределами r_c^{loc} . Рассмотрим АЕ волновую

функцию $\psi_i(r)$ определенного углового момента lm , которая является решением уравнения Шредингера при произвольной энергии ε_i :

$$[T + V_{AE}(r)]\psi_i(r) = \varepsilon_i\psi_i(r), \quad (26)$$

где i – сводный индекс, $i = \{\varepsilon_i lm\}$, T – оператор кинетической энергии $-\frac{1}{2}\nabla^2$, V_{AE} – потенциал экранирования, то есть ψ_i не определяется самосогласованно. Не смотря на то, что ψ_i , в общем, ненормированная, предполагается, что

$$(T + V_{AE} - \varepsilon_i)|\psi_i\rangle = 0. \quad (27)$$

Величины такие, как $\langle\psi_i|\psi_i\rangle$ не определены. Специальное обозначение $\langle\psi_i|\psi_j\rangle_R$ далее будет обозначать интеграл от $\psi_i^*(r)\psi_j(r)$ внутри сферы радиуса R .

Псевдоволновая функция ϕ_i конструируется с условием, что она плавно присоединяется к ψ_i при r_{cl} и удовлетворяет свойству сохранения нормы $\langle\psi_i|\psi_i\rangle_R = \langle\phi_i|\phi_i\rangle_R$. Поскольку волновая функция является локальной (это не выполняется в и за пределами R , когда $V_{AE} = V_{loc}$ и $\phi_i = \psi_i$)

$$|\chi_i\rangle = (\varepsilon_i - T - V_{loc})|\phi_i\rangle, \quad (28)$$

То оператор нелокального псевдопотенциала имеет вид:

$$V_{NL} = \frac{|\chi_i\rangle\langle\chi_i|}{\langle\chi_i|\phi_i\rangle}. \quad (29)$$

Легко проверить, что $|\phi_i\rangle$ является собственным вектором $(T + V_{loc} + V_{NL})$ и что рассеивающие свойства и их производные энергии, являются правильными при ε_i .

Второй этап в схеме построения псевдопотенциала Вандербилята – обобщение предположений предыдущего этапа на случай двух и более значений энергии ε_i , при которых рассеивающие свойства верны. Расчет приводится для заданного углового момента l , некоторого количества (как правило, от одного до трех) энергий, которые охватывают энергетическую зону занятых состояний (например, объемного кристалла). Псевдоволновые функции $|\phi_i\rangle$ строятся из АЕ волновых функций АЕ $|\psi_i\rangle$ как и прежде, кроме того, что они должны удовлетворять обобщенному условию сохранения нормы $Q_{ij} = 0$, где

$$Q_{ij} = \langle\psi_i|\psi_j\rangle_R - \langle\phi_i|\phi_j\rangle_R. \quad (30)$$

При формировании матрицы $B_{ij} = \langle \phi_i | \chi_j \rangle$ и определении набора локальных волновых функций

$$|\beta_i\rangle = \sum_j (B^{-1})_{ji} |\chi_j\rangle, \quad (31)$$

которые двойственны $|\phi_i\rangle$, оператор нелокального псевдопотенциала может быть определен как

$$V_{NL} = \sum_{ij} B_{ij} |\beta_i\rangle \langle \beta_j|. \quad (32)$$

Отсюда видно, что $|\phi_i\rangle$ удовлетворяет вековому уравнению $(H - \varepsilon_i)|\phi_i\rangle = 0$, где $H = T + V_{loc} + V_{NL}$.

Таким образом, матрица B_{ij} и оператор V_{NL} являются эрмитовыми, когда $Q_{ij} = 0$. Принимая $u_i(r)/r$ в качестве радиальной волновой функции $\phi_i(r)$,

$$B_{ij} = \int_0^R dr u_i^*(r) \left[\varepsilon_j + \frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{2r^2} - V_{loc}(r) \right] u_j(r). \quad (33)$$

Выражение для B_{ji}^* идентично за исключением того, что ε_j заменена на ε_i и $\frac{d^2}{dr^2}$ действует слева. После интегрирования по частям, получаем

$$B_{ij} - B_{ji}^* = (\varepsilon_j - \varepsilon_i) \langle \phi_i | \phi_j \rangle_R + \frac{1}{2} [u_i^*(R) u_j'(R) - u_i'^*(R) u_j(R)]. \quad (34)$$

Подобное выражение может быть получено и для АЕ волновых функций; вычитая из формулы (34) и не учитывая соответствия PS и АЕ волновых функций при R , получаем

$$B_{ij} - B_{ji}^* = (\varepsilon_j - \varepsilon_i) Q_{ij}, \quad (35)$$

которое не выполняется при $Q_{ij} = 0$.

Ограничение $Q_{ij} = 0$ является необходимым, если ему соответствуют обобщенные собственные значения формализма, в котором присутствует оператор перекрывания. Это третий шаг схемы построения псевдопотенциала. Нелокальным оператором перекрывания определяется как

$$S = 1 + \sum_{i,j} Q_{ij} |\beta_i\rangle\langle\beta_j|, \quad (36)$$

тогда оператор нелокального потенциала имеет вид:

$$V_{NL} = \sum_{i,j} D_{ij} |\beta_i\rangle\langle\beta_j|, \quad (37)$$

где

$$D_{ij} = B_{ij} + \varepsilon_j Q_{ij}, \quad (38)$$

и Q_{ij} вычисляется по формуле (51). Из формул (60-62) следует, что

$$\langle\phi_i|S|\phi_j\rangle_R = \langle\psi_i|\psi_j\rangle_R. \quad (39)$$

$|\phi_i\rangle$ удовлетворяет вековому уравнению $(H - \varepsilon_i S)|\phi_i\rangle = 0$. Также из формул (27), (35) и (38) видно, что Q и D являются эрмитовыми матрицами. Таким образом, H и S – эрмитовы операторы, хотя B таковым не является. Кроме того, это вытекает из тождества:

$$0 = \left[\frac{d}{d\varepsilon} \langle\phi_\varepsilon|T + V_{loc} + V_{NL} - \varepsilon S|\phi_\varepsilon\rangle_R \right]_{\varepsilon=\varepsilon_i}, \quad (40)$$

$$-\frac{1}{2} u_i^2 \frac{d}{d\varepsilon} \frac{d}{dr} \ln u_\varepsilon(r) \Big|_R = \langle\phi_i|\phi_i\rangle_R + Q_{ii} = \langle\psi_i|\psi_i\rangle_R, \quad (41)$$

таким образом, происходит согласование PS и АЕ волновых функций.

Выполнение ограничения $Q_{ij} = 0$ означает, что каждой АЕ волновой функции может быть поставлена PS волновая функция с единственным ограничением их согласования в радиусе обрезания. Таким образом, можно выбрать радиус обрезания за пределами максимума радиальной волновой функции. Следствием этого является решение проблемы собственных значений в твердотельных расчетах. Однако, в течение итерационного подхода к задаче на нахождение собственных векторов, время доминирующей стадией является умножение $(H - \varepsilon S)$ на пробный вектор ϕ_{nk} . В этом случае число операций нужно увеличить, потому что одинаковые формы нелокальной части S и H позволяет их объединить в единый оператор. В самосогласованном расчете,

«дефицит» заряда в области ядра, связанный с видом псевдоволновой функции, должен быть восстановлен.

Для решения проблемы нахождения собственных значений следует нормировать в соответствии с

$$\langle \phi_{nk} | S | \phi_{n'k} \rangle_R = \delta_{nn'}. \quad (42)$$

Таким образом, совокупность уравнений (39) и (42) дает гарантию, что псевдорешение имеет такую же амплитуду как и АЕ волновая функция в и за пределами R . Для того чтобы компенсировать дефицит заряда, плотность заряда валентных электронов определяется как:

$$n_v(r) = \sum_{n,k} \phi_{nk}^*(r) \phi_{nk}(r) + \sum_{i,j} \rho_{ij} Q_{ji}(r), \quad (43)$$

где

$$\rho_{ij} = \sum_{n,k} \langle \beta_i | \phi_{nk} \rangle \langle \phi_{nk} | \beta_j \rangle, \quad (44)$$

$$Q_{ij}(r) = \psi_i^*(r) \psi_j(r) - \phi_i^*(r) \phi_j(r). \quad (45)$$

Из формул (36) и (42), следует, что $\int d^3r n_v(r) = N_v$, где N_v – число валентных электронов в элементарной ячейке.

Для выполнения вариационной теории полная энергия должна быть минимизирована при ограничении (42):

$$E_{tot} = \sum_{n,k} \langle \phi_{nk} | \left[T + V_{loc}^{ion} + \sum_{i,j} D_{ij}^{ion} |\beta_i\rangle \langle \beta_j| \right] | \phi_{nk} \rangle + \quad (46)$$

$$+ E_H[n_v] + E_{XC}[n_v + n_c],$$

где n_c – плотность заряда остовных электронов, включенных для точности расчета.

Вычисляя,

$$V_{HXC}(r) = V_H^{[n_v]}(r) + V_{XC}^{[n_v+n_c]}(r), \quad (47)$$

$$D_{il}^{HXC} = \int d^3r V_{HXC}(r) Q_{ij}(r), \quad (48)$$

вековое уравнение примет вид:

$$(T + V_{loc} + V_{NL} - \varepsilon_{nk} S)|\phi_{nk}\rangle = 0, \quad (49)$$

где $V_{loc} = V_{loc}^{ion} + V_{HXC}$ и $D_{ij} = D_{ij}^{ion} + D_{ij}^{XC}$. V_{loc}^{ion} и D_{ij}^{ion} должны быть найдены путем подбора V_{loc} и D_{ij} для общей атомной конфигурации. Зависимость D_{ij} от n_c через V_{HXC} означает, что псевдопотенциал сам должен подбираться в рамках самосогласованного процесса. На практике, как правило, плотности заряда $n_c(r)$ [194] и $Q_{ji}(r)$ ниже некоторого относительно небольшой радиус обрезания r_0 заменяют псевдозначениями. Сам радиус обрезания определяется способностью представлять плотность заряда в твердотельных расчетах.

Подход Вандербильта в настоящее время довольно широко используют особенно для 3d переходных металлов [195-197]. Однако при его использовании сталкиваются с рядом трудностей связанных с конструированием псевдопотенциала, т.е. требуется подобрать множество параметров для достижения необходимой точности расчета. С некоторыми недостатками US-PP может справиться метод Блоха [198].

1.4 PAW потенциалы

В своей работе [198] Блох развил концепцию US-PP, объединив идеи псевдопотенциала и метод линейризованных присоединенных плоских волн (linearized augmented-plane-wave, LAPW) и назвав новый подход проектирование присоединенных плоских волн (projector augmented-wave method, PAW). Хотя Блох и отметил о сходстве US-PP и PAW в своей работе, соотношения между ними он не вывел. Данная взаимосвязь была получена в работе [199], единственным отличием US-PP и PAW являются одноцентровые слагаемые.

Построение PAW потенциала легче, потому что во избежание ошибок в описании заряда, он работает напрямую с АЕ волновой функцией и АЕ потенциалом. Это достигается с помощью использования радиальной опорной сетки вокруг каждого атома, а не регулярной сетки. Разбиение на радиальную и

регулярную сетку является полным, если могут быть оценены члены неповторяющиеся в этих сетках.

В своем методе Блох использует линейное преобразование PS волновой функции в АЕ

$$|\psi_n\rangle = |\tilde{\psi}_n\rangle + \sum_i (|\phi_n\rangle - |\tilde{\phi}_n\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_n \rangle. \quad (50)$$

и затем, применяя это преобразование к уравнению Кона-Шема, получает функционал полной энергии.

PS волновые функции являются варьируемыми. Индекс i является сокращением атомного состояния R с определенным угловым моментом $L = l, m$ и дополнительным индексом k энергии ϵ_{kl} . АЕ парциальные волновые функции ϕ_i получают для избранного атома, PS парциальные волновые функции $\tilde{\phi}_i$ эквивалентны АЕ парциальным волновым функциям вне радиуса остова r_c^1 и непрерывны внутри радиуса остова. Действие оператора проектирования \tilde{p}_i двойственно по отношению к парциальным волновым функциям:

$$\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (51)$$

В методе PAW АЕ зарядовые плотности находят по формуле:

$$n(r) = \tilde{n}(r) + n^1(r) - \tilde{n}^1(r), \quad (52)$$

где \tilde{n} – мягкие псевдозарядовые плотности вычисленные напрямую из PS волновой функции на сетке плоских волн:

$$\tilde{n}(r) = \sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_n | r \rangle \langle r | \tilde{\psi}_n \rangle, \quad (53)$$

где f_n – степень заполнения уровня. Локальные зарядовые плотности n^1 и \tilde{n}^1 , размещенные на радиальной решетке, которая простирается до r_{rad} вокруг каждого иона, определяются как

$$n^1(r) = \sum_{(i,j)} p_{ij} \langle \phi_i | r \rangle \langle r | \phi_j \rangle, \quad (54)$$

и

$$\tilde{n}^1(r) = \sum_{(i,j)} p_{ij} \langle \tilde{\phi}_i | r \rangle \langle r | \tilde{\phi}_j \rangle. \quad (55)$$

p_{ij} – заселенности каждого набора квантовых чисел l, m . Они вычисляются из псевдоволновых функций с применением проектирующей функции:

$$p_{ij} = \sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_n | \tilde{p}_i r \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\psi}_n \rangle. \quad (56)$$

Для полного набора проекторов зарядовая плотность \tilde{n}^1 точно так же как \tilde{n} внутри увеличенных сфер. Кроме того, по сравнению с псевдопотенциалом Вандербиля, определение полных зарядовых плотностей будет аналогично для метода PAW, если \tilde{p}_i одинаковые.

Рассмотрим случай замороженного остова. Для этого вводятся четыре величины, которые будут использоваться для описания плотности заряда остова: $n_c, \tilde{n}_c, n_{Zc}, \tilde{n}_{Zc}$. n_c – плотность заряда замороженного остова АЕ волновой функции избранного атома. Парциальная электронная плотность остова \tilde{n}_c эквивалентна плотности заряда замороженного остова АЕ вне определенного радиуса r_{pc} . r_{pc} лежит внутри расширенной области. Парциальные плотности остова используется для того, чтобы рассчитать основные нелинейные поправки [194].

n_{Zc} определяется как

$$n_{Zc} = n_Z + n_c. \quad (57)$$

Наконец, псевдоплотность остова \tilde{n}_{Zc} представляет собой распределение заряда, эквивалентного n_{Zc} вне радиуса остова и имеющего такой же момент как n_{Zc} внутри остова:

$$\int_{\Omega_r} n_{Zc}(r) d^3r = \int_{\Omega_r} \tilde{n}_{Zc}(r) dr, \quad (58)$$

где \int_{Ω_r} – интегрирование на радиальной сетке. Полный момент n_{Zc} и \tilde{n}_{Zc} эквивалентен ионному заряду $-Z_{ion}$.

Полные зарядовые плотности n_T включают в себя три члена:

$$\begin{aligned}
n_T &= n + n_{Zc} = \tilde{n}_T + n_T^1 - \tilde{n}_T^1 = \\
&= (\tilde{n} + \hat{n} + \tilde{n}_{Zc}) + (n^1 + n_{Zc}) - (\tilde{n}^1 + \hat{n} + \tilde{n}_{Zc}),
\end{aligned} \tag{59}$$

где \hat{n} – компенсирующий заряд.

Исходя из описания зарядовых плотностей, выражение для полной энергии будет выглядеть следующим образом:

$$E = \tilde{E} + E^1 - \tilde{E}^1, \tag{60}$$

где

$$\begin{aligned}
\tilde{E} &= \sum_n f_n \left\langle \tilde{\psi}_n \left| -\frac{1}{2} \Delta \right| \tilde{\psi}_n \right\rangle + E_{xc}[\tilde{n} + \hat{n} + \tilde{n}_c] + E_H[\tilde{n} + \hat{n}] + \\
&+ \int u_H[\tilde{n}_{Zc}][\tilde{n}(r) + \hat{n}(r)]dr + U(R, Z_{ion}),
\end{aligned} \tag{61}$$

$$\begin{aligned}
\tilde{E}^1 &= \sum_{(i,j)} p_{ij} \left\langle \tilde{\phi}_i \left| -\frac{1}{2} \Delta \right| \tilde{\phi}_j \right\rangle + \overline{E_{xc}[\tilde{n}^1 + \hat{n} + \tilde{n}_c]} + \overline{E_H[\tilde{n}^1 + \hat{n}]} + \\
&+ \int_{\Omega_r} u_H[\tilde{n}_{Zc}][\tilde{n}^1(r) + \hat{n}(r)]dr,
\end{aligned} \tag{62}$$

$$\begin{aligned}
E^1 &= \sum_{(i,j)} p_{ij} \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \Delta \right| \phi_j \right\rangle + \overline{E_{xc}[n^1 + n_c]} + \overline{E_H[n^1]} + \\
&+ \int_{\Omega_r} u_H[n_{Zc}]n^1(r)dr.
\end{aligned} \tag{63}$$

Здесь u_H – электростатический потенциал зарядовой плотности n :

$$u_H[n] = \int \frac{n(r')}{|r - r'|} dr', \tag{64}$$

E_H – электростатическая энергия:

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{n(r)n(r')}{|r - r'|}. \tag{65}$$

1.5 Метод упругой ленты

NEB метод используется для нахождения наиболее энергетически выгодного пути протекания реакции (MEP) [200]. Таким образом, любой точке на пути соответствует минимум энергии во всех направлениях перпендикулярных к пути. Этот путь проходит по крайней мере через одну седловую точку.

NEB – цепной метод [201, 202], в котором последовательность геометрических конфигураций системы используется для описания пути реакции. Эти конфигурации связаны силами сжатия, чтобы гарантировать равный интервал вдоль пути реакции. На протяжении сходимости NEB к минимуму энергии пути, конфигурации описывают механизм реакции вплоть до конечного состояния (рисунок 4).

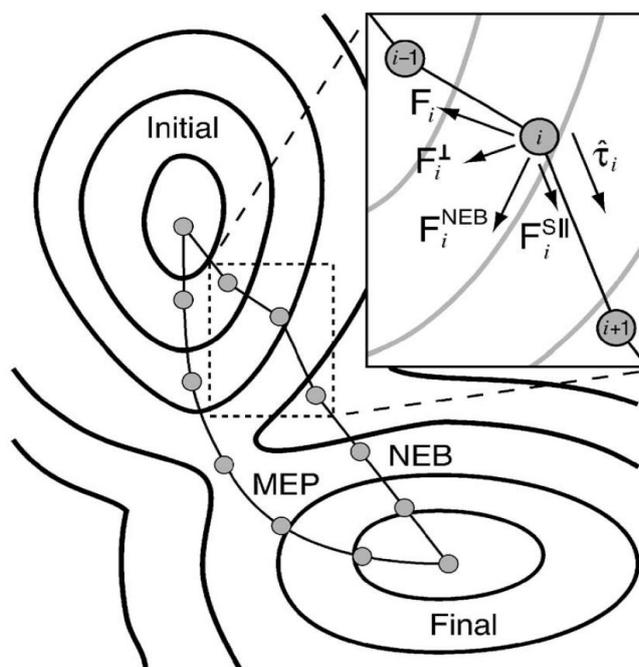


Рисунок 4 Две составляющие компоненты F^{NEB} : упругая сила $F_i^{S||}$ вдоль касательной \hat{t}_i и перпендикулярная ей сила F_i^\perp [201]

Вычисление NEB начинается с исходного пути, соединяющего начальное и конечное состояния. Как правило, линейный начальный путь достаточен, но в некоторых случаях, выбор другого пути лучше. Например, если атомы

расположены рядом друг с другом вдоль линейного пути, геометрическая отталкивающая сила может удалить эти атомы, что приведет к образованию системы с меньшими начальными силами. Интерполяция внутренних координат может также привести к получению более подходящему начальному пути [203], например, если реакция вовлекает вращательное движение. Когда реакция проходит промежуточное состояние, начальный путь может быть построен из участков через промежуточное состояние.

Нахождение геометрических конфигураций вдоль NEB осуществляется с помощью схемы проектирования сил, в которой потенциальные силы действует перпендикулярно и силы сжатия действуют вдоль пути. Для того чтобы выполнить это проектирование, касательная вдоль пути \hat{t} определяется как единичный вектор к соседней конфигурации более высокой по энергии. Линейная интерполяция между векторами соседних конфигураций используется вблизи экстремума для того, чтобы направление \hat{t} не изменялось резко. Эта касательная улучшает стабильность NEB и избегает развития искусственных петель в области высоких сил вдоль пути [204]. В NEB методе силы i -й конфигурации содержат две независимые компоненты:

$$F_i^{NEB} = F_i^\perp + F_i^{S\parallel}, \quad (66)$$

где F_i^\perp – компонента силы перпендикулярной к пути,

$$F_i^\perp = -\nabla(R_i) + \nabla(R_i) \cdot \hat{t}_i \hat{t}_i, \quad (67)$$

и $F_i^{S\parallel}$ – упругая сила вдоль касательной \hat{t}_i :

$$F_i^{S\parallel} = k(|R_{i+1} - R_i| - |R_i - R_{i-1}|)\hat{t}_i. \quad (68)$$

В этом выражении R_i – положение i -й конфигурации, и k – константа упругости.

Седловая точка наиболее важна для характеристики переходного состояния. Различие между энергиями седловой точки и начального состояния определяет экспоненциальный член в уравнении Аррениуса, и МЕР может быть получен с помощью минимизации из седловой точки. Эффективный метод нахождения седловой точки между известными состояниями заключается в грубой

оптимизации NEB расчета и затем сделать пошаговую оптимизацию, позволяющую определить седловую точку [205, 206] как наивысшую по энергии конфигурацию (переходное состояние) [204, 207].

Другим методом, который позволяет избежать двойной оптимизации или интерполяции при нахождении седловой точки, является CI-NEB (climbing-image method) [208]. В этом методе, самая высокая по энергии конфигурация не чувствует сил и восхождение к седловой точке осуществляется с помощью отражения симметричной ей силы вдоль касательной,

$$F_l^{CI} = F_l - 2F_l \cdot \hat{t}_l \hat{t}_l . \quad (69)$$

Как только седловая точка найдена, можно рассчитать частоты нормальных колебаний для того, чтобы вычислить множитель реакции для формулы Аррениуса.

Качественно, восходящие и нисходящие положения по потенциальной поверхности энергии движутся вдоль и перпендикулярно пути, соответственно. Другие конфигурации на пути служат для определения одной степени свободы, для которой осуществляется максимизация энергии. Таким образом, последовательность конфигураций постепенно сходится к МЕР, давая хорошее приближение к координатам реакции вокруг седловой точки.

ГЛАВА 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ СОРБЦИИ И ДИФФУЗИИ ЛИТИЯ В АНОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ

3.3 Кремний (100) с реконструкцией поверхности $c(4 \times 2)$

Исследования осуществлялись с помощью квантово-химического моделирования в лицензионном программном пакете VASP [209-211] в рамках метода функционала плотности (DFT) с использованием базиса плоских волн и PAW формализма. Вычисления проводились в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA) – обменно-корреляционного функционала PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof). Для нахождения переходного состояния и энергетических барьеров при переходе атома лития по поверхности и в приповерхностных слоях Si (100) был применен метод упругой ленты (nudged elastic band).

На начальном этапе работы была смоделирована элементарная кубическая ячейка кремния. При оптимизации ее геометрии для интегрирования по первой зоне Брлюэна (1BZ) эта зона автоматически разбивалась на сетку $12 \times 12 \times 12$, выбранную по схеме Монхорста-Пака [212]. Далее для изучения сорбции и диффузии атома лития по поверхности и в приповерхностных слоях Si (100) была смоделирована пластина кристаллографического направления (100) с реконструкцией обеих поверхностей $c(4 \times 2)$ (рисунок 5), которая представляет собой суперячейку $4 \times 4 \times 3$ с параметрами $a=15,3724 \text{ \AA}$, $b=c=21,54 \text{ \AA}$. В процессе моделирования суперячейки кремния задавался вакуумный промежуток 27 \AA вдоль нормали к поверхности. Его величина подбиралась исходя из предположения, что при таком расстоянии соседние поверхности не будут взаимодействовать друг с другом. При нахождении оптимальной геометрии суперячейки, ввиду достаточно больших ее размеров, количество k -точек вдоль каждого из направлений составляло $2 \times 2 \times 1$.

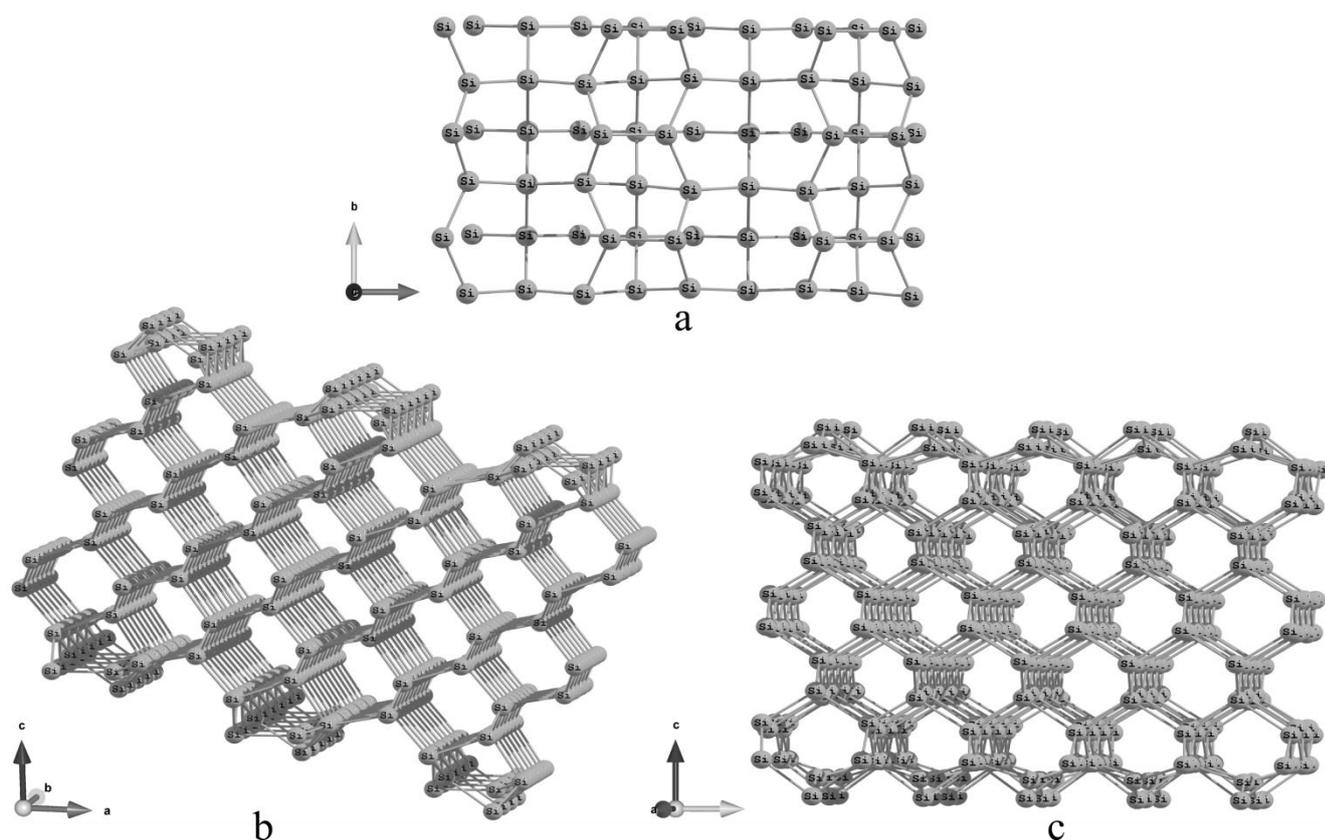


Рисунок 5 Пластина кремния кристаллографического направления (100) с реконструкцией обеих поверхностей $c(4 \times 2)$. а – вид сверху, б – вид сбоку вдоль направления (010), с – вид сбоку вдоль направления (001)

Толщина пластинки подбиралась исходя из значений поверхностной энергии. Для пластины кремния толщиной $15,3724 \text{ \AA}$ значение поверхностной энергии равнялось $151,6 \text{ мэВ/\AA}^2$, что согласуется с рассчитанными другими авторами значениями $155,9 \text{ мэВ/\AA}^2$ [142] и $149,2 \text{ мэВ/\AA}^2$ [143]. Энергия обрезания плоских волн E_{cutoff} в расчетах была равна $245,3 \text{ эВ}$. При моделировании всех исследуемых структур оптимизация геометрии проводилась до значения максимальных сил, действующих на атомы, равных $0,01 \text{ эВ/\AA}$.

Для определения наиболее выгодных позиций атома лития на поверхности и в приповерхностных слоях Si (100) были рассчитаны структуры с различным его расположением (рисунок 6). Расчет энергии связи атома лития с поверхностью Si (100) (таблица 1) реализовывался по формуле:

$$E = (E_{\text{SiLi}} - E_{\text{Si}(100)} - nE_{\text{Li}}) / n, \quad (70)$$

где E_{SiLi} – полная энергия системы Si (100) с адсорбированным атомом лития, $E_{Si(100)}$ – полная энергия суперячейки кремния с реконструированными поверхностями (100), E_{Li} – энергия одного атома лития в его кристаллической решетке, n – количество атомов лития.

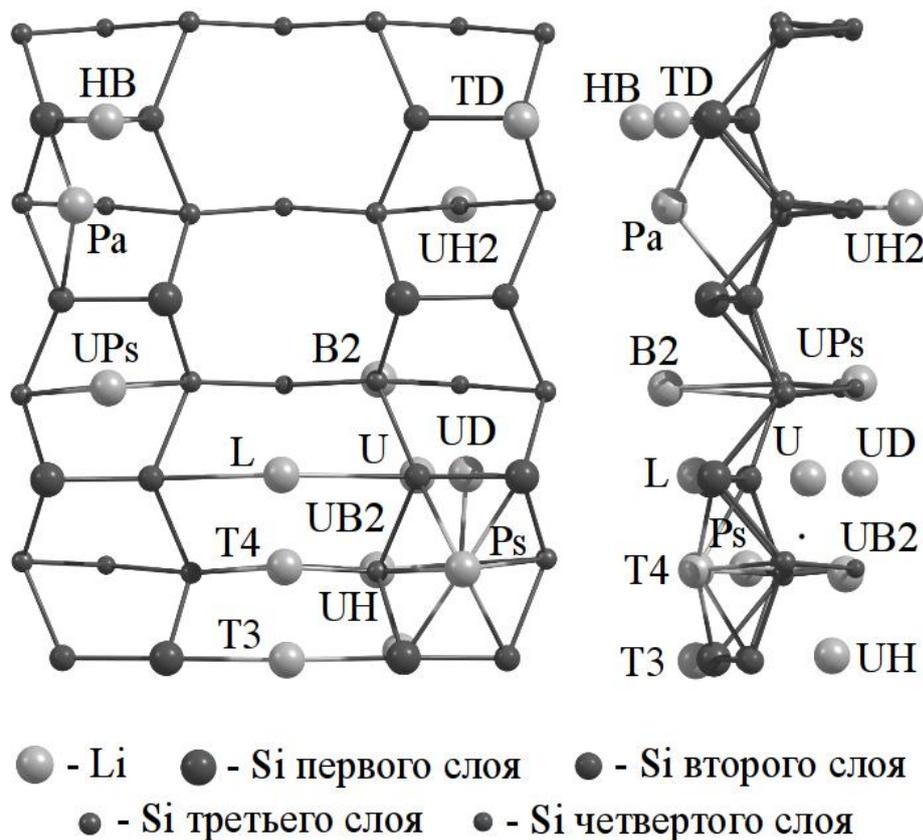


Рисунок 6 Различные положения атома лития на поверхности и в приповерхностных слоях Si (100) а) вид сверху, б) вид сбоку

Согласно таблице 1 наиболее энергетически выгодными положениями атома лития является T3, когда он находится в канале между димерами кремния (рисунок 6), что согласуется с другими теоретическими данными [213]. Стоит отметить, что при продвижении лития в объем (положения UD, UH, UH2, UB2, U) или выходе из канала на поверхность (положения HB, TD) энергия связи атома лития с кремнием уменьшается. Таким образом, можно сделать вывод, о предпочтительном первоначальном расположении атомов лития в канале между димерами кремния.

Таблица 5 Величины энергии связи атома лития с поверхностью Si (100) в зависимости от его расположения

Положение атома лития		Энергии связи, эВ
Поверхностные	T3	-1,240
	L	-1,177
	T4 ^{**}	-1,160
	Ps	-1,045
	B2 [*]	-1,045
	Pa [*]	-1,040
	HB	-0,518
	TD	-0,517
Приповерхностные	UPs [*]	-1,037
	UH	-0,810
	UB2	-0,809
	U	-0,793
	UH2	-0,761
	UD	-0,110

* атом лития переходит в положение Ps

** атом лития переходит в положение T3

Для подтверждения данного факта, в работе были смоделированы переходы (рисунок 7) атома лития по поверхности и в приповерхностных слоях Si (100). Полученные в ходе расчетов величины энергетических барьеров различных переходов атома лития представлены в таблице 2.

Как видно из таблицы 2, миграция лития по поверхности осуществляется довольно легко. Однако продвижение атома лития с поверхности в приповерхностные слои затруднено, что обусловлено высокими энергетическими барьерами перехода. Следовательно, атому лития выгоднее оставаться в исходном поверхностном сорбционном состоянии. Также стоит обратить внимание на

уменьшение энергетических барьеров миграции атома лития в приповерхностных слоях. При этом величина барьера уже сопоставима с рассчитанным 0,85 эВ (для кубической ячейки кремния, состоящей из 64-х атомов) и экспериментальным 0,8 эВ [214] значениями барьера миграции лития в объеме кремния.

Таблица 2 Величина энергетического барьера перехода атома лития по поверхности и в приповерхностных слоях Si (100)

Направление миграции		Значение энергетического барьера перехода атома лития, эВ	
		в прямом направлении	в обратном направлении
по поверхности	T3-L	0,43	0,37
	L-Ps	0,44	0,31
с поверхности в приповерхностные слои	T3-UH	1,22	0,79
	Ps-UH	2,46	2,23
	L-U	0,89	0,52
в приповерхностных слоях	UH-UB2	0,78	0,85
	UH-UD	0,84	0,13
	U-UB2	0,76	0,76

Далее нами было выдвинуто предположение, что уменьшение энергетических барьеров перехода атома лития в объем кремния будет происходить при большей степени заполнения поверхности за счет дестабилизации поверхностных состояний. Поэтому в работе были рассмотрены структуры с большей степенью заполнения поверхности Si (100).

Для моделирования структур с различной степенью заполнения поверхности литием преимущественно были выбраны его наиболее выгодные сорбционные положения T3, L, Ps (рисунок 6, таблица 3).

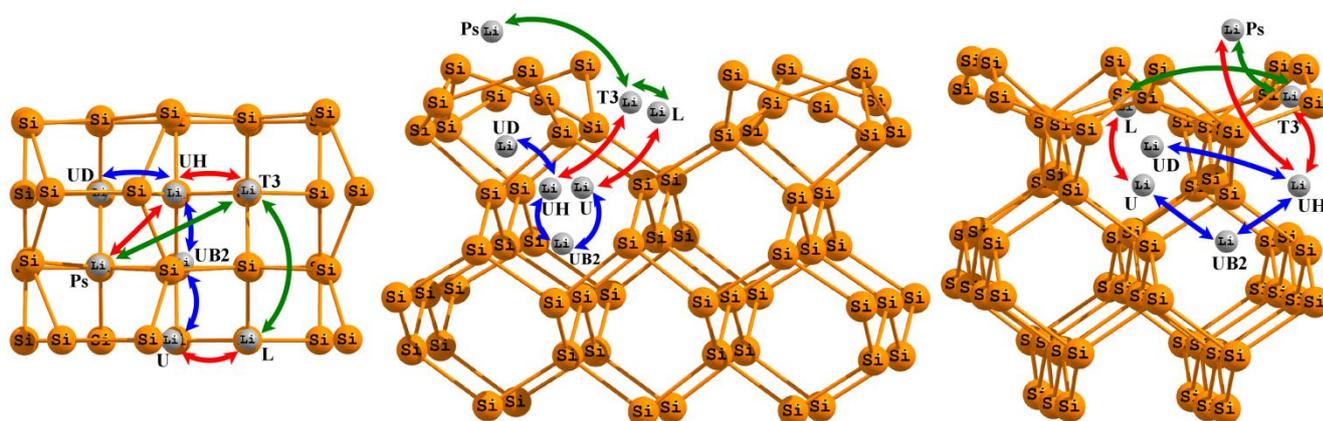


Рисунок 7 Пути переходов лития по поверхности и в приповерхностных слоях Si (100). Зелеными стрелками обозначены переходы лития по поверхности, красным – переходы с поверхности в приповерхностные слои, синим – переходы лития в приповерхностных слоях

Таблица 3 Величины энергии связи лития с поверхностью Si (100) в зависимости от его расположения и степени заполнения поверхности литием

Положения атомов лития	Доля заполнения поверхности, ML (монослой)	Энергия связи, приходящаяся на один атом лития, эВ
L*	0,25	-0,989
T3*	0,25	-0,996
Ps*	0,50	-0,778
T3, L*	0,50	-0,936
T3, Ps*	0,75	-0,990
L, Ps*	0,75	-0,990
T3, L, Ps**	1,00	-1,084
T3, L, Ps, HB**	1,50	-0,564
T3, L, Ps, 0.5TD**	1,50	-0,518
T3, L, Ps, TD**	2,00	-0,454

* антисимметричная модель димеров, ** симметричная модель димеров

Согласно полученным данным, энергия связи лития с поверхностью Si (100) в целом уменьшается при увеличении концентрации лития на поверхности, то есть происходит дестабилизация поверхностных состояний (таблица 3). Это обусловлено образованием небольших кластеров лития (минимальное расстояние Li-Li составляет 2.75 \AA), что согласуется с экспериментальными [152, 158, 159] и теоретическими данными [155-157, 161]. Стоит обратить внимание на то, что при увеличении концентрации лития на поверхности происходит смена антисимметричной модели димеров симметричной (рисунок 8), данное явление наблюдали ранее и в экспериментальных работах [155-157].

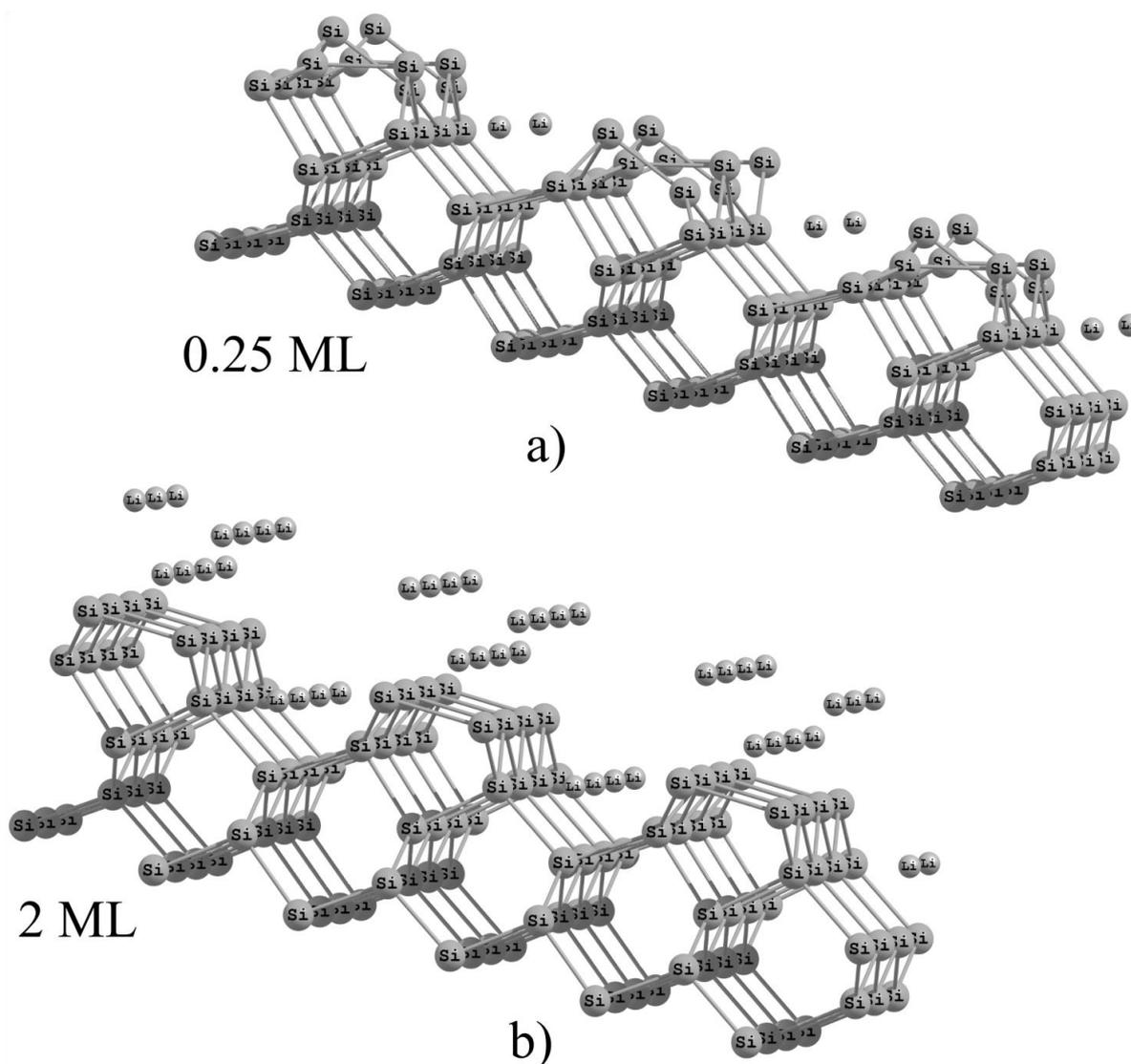


Рисунок 8 Si (100) со степенью заполнения поверхности 0,25 монослоя и 2 монослоя лития. а) антисимметричная модель димеров, б) симметричная модель димеров

Для оценки влияния степени заполнения поверхности литием на его диффузию в объем кремния были рассчитаны энергетические барьеры переходов T3-UH и L-U для структур с различной концентрацией лития на поверхности (таблица 4). Для структур с симметричной моделью димеров эти два перехода являются эквивалентными.

Таблица 4 Величина энергетического барьера перехода T3-UH и L-U атома лития в Si (100) в зависимости от степени заполнения поверхности литием

Положения соседних атомов лития в системе	Доля заполнения поверхности, ML (монослой)	Значение энергетического барьера перехода атома лития, эВ	
		в прямом направлении	в обратном направлении
T3 (один атом, T3-UH)	0,03	1,22	0,79
L (один атом, L-U)	0,03	0,89	0,52
T3, L (T3-UH)	0,50	1,39	0,61
T3, L (L-U)	0,50	0,88	0,71
T3, Ps (T3-UH)	0,75	1,07	0,84
L, Ps (L-U)	0,75	1,09	0,85
T3, L, Ps (T3-UH)	1,00	1,02	0,68
T3, L, Ps, HB (T3-UH)	1,50	0,98	0,72
T3, L, Ps, TD (T3-UH)	2,00	0,99	1,10

Как видно из таблицы 4 с повышением концентрации лития на поверхности Si (100) энергетические барьеры перехода с поверхности в объем в целом уменьшаются. Это объясняется тем, что начиная с конфигурации T3, L, Ps с симметричной моделью димеров на поверхности происходит усреднение начальных состояний T3 и L, приводящее к появлению нового менее стабильного состояния (энергия связи -1,084 эВ). Также стоит отметить, что при меньших

концентрациях ($<0,75$ монослоя) незначительные изменения барьера могут быть связаны с перестройкой димеров на поверхности. Необходимо обратить внимание и на то, что при достижении концентрации лития на поверхности в два монослоя энергетический барьер миграции лития с поверхности в объем немного ниже (на $0,11$ эВ) в виду большей энергетической стабильности объемного состояния, чем поверхностного. Следовательно, начнет преобладать диффузия лития в объем. Таким образом, для того чтобы ускорить переход лития с поверхности в приповерхностные слои нужно избежать его накапливания на поверхности. С этой целью проводилось исследование допированных структур Si (100).

Были изучены структуры Si (100), допированные одиночными атомами В, Ga, Ge (рисунок 9). При этом нами рассматривалось два типа структур: с адсорбированным атомом на поверхности; с атомом, замещающим кремний на поверхности и приповерхностных слоях. Для нахождения наиболее выгодной структуры были рассчитаны энергии связи атома-допанта с пластиной Si(100) (таблица 5).

Таблица 5 Величины энергии связи атома-допанта с пластиной Si(100) в зависимости от положения на поверхности и типа допанта

Положение атома-допанта		Энергия связи атома-допанта с пластиной кремния, эВ		
		В	Ga	Ge
адсорбция	L	0,029	3,074	3,223
	Ps	0,321	0,435	0,461
	T3	0,436	0,349	1,297
замещение	1-й слой	-2,316	-1,838	-5,108
	2-й слой	-2,119	0,024	-4,972
	3-й слой	-2,429	-1,476	-4,746
	4-й слой шестиугольник (Ps)	-2,059	-1,439	-4,709
	4-й слой канал (T4)	-1,930	-1,497	-4,767
	7-й слой	-2,120	-1,454	-4,724

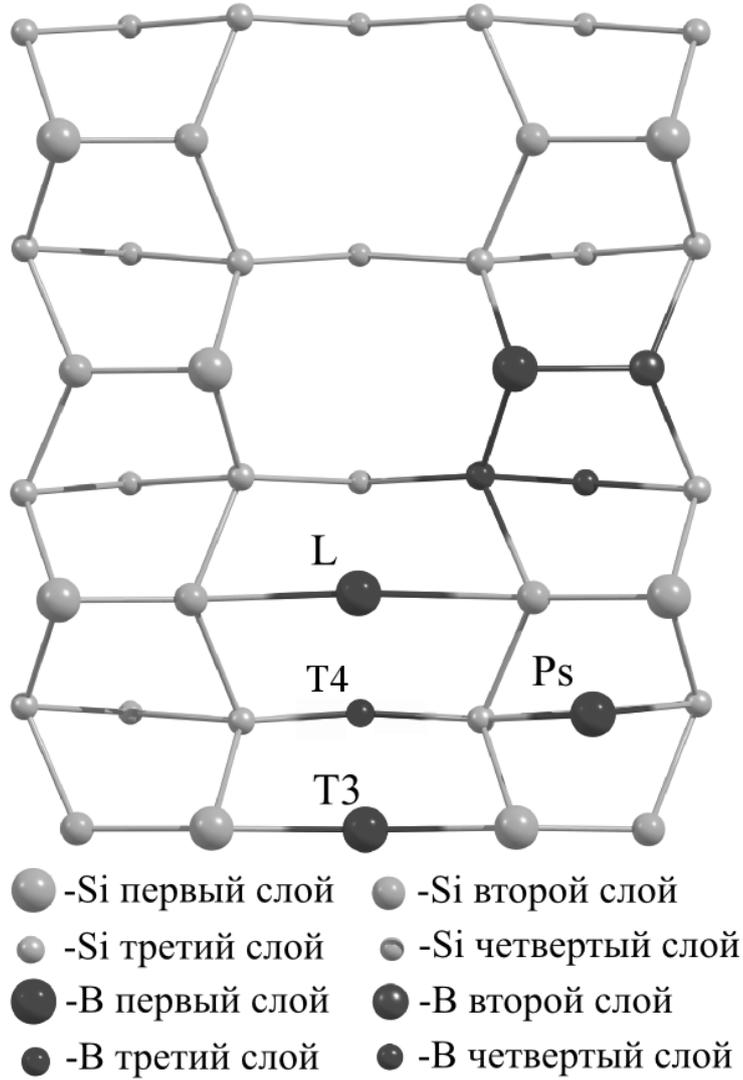


Рисунок 9 Различные положения атома бора на поверхности и в приповерхностных слоях Si (100)

Для расчета связи адатома с пластиной Si(100) использовалась следующая формула:

$$E = E_{SiX} - E_{Si(100)} - E_X, \quad (71)$$

где E_{SiX} – полная энергия системы Si (100), допированной атомом X (X=B, Ga, Ge), E_X – энергия одного атома допанта в его кристаллической решетке.

В случае замещения кремния допантом энергии связи рассчитывалась по формуле:

$$E = E_{SiX} - E_{Si(100)} - E_X + E_{Si}, \quad (72)$$

здесь E_{Si} – энергия одного атома кремния в его кристаллической решетке.

Как видно из таблицы 5, для всех выбранных нами допантов наиболее выгодны положения замещения кремния. Энергия связи допанта с пластиной кремния ослабевает от германия к галлию. При этом атом бора замещает атом третьего слоя, а германий и галлий занимают положение в первом слое. Именно эти три структуры использовались для дальнейшего исследования сорбции и диффузии одиночного атома лития (таблица 6).

Согласно полученным значениям энергии связи атома лития с допированной пластиной Si (100) (таблица 6), тенденция первоначальной сорбции атомов лития в канале между димерами сохраняется и при допировании.

Для оценки влияния допирования на диффузию лития были рассчитаны энергетические барьеры различных переходов по поверхности и в приповерхностных слоях допированного Si (100) (рисунки 10 и 11, таблица 7).

Таблица 6 Величины энергии связи атома лития с пластиной Si(100) в зависимости от положения на поверхности и типа допанта

Положение атома лития	Энергия связи атома лития с пластиной кремния, эВ		
	B	Ga	Ge
B2	-0,656	-1,018	-1,019
L	-1,189	-1,170	-1,172
Ps	-1,177	-0,995	-0,688
T3	-1,121	-1,229	-1,229
T4	-1,079	-1,098*	-1,104*
UB2	-0,746	-0,790	-0,790
UH	-0,793	-0,834	-0,834
TD	–	-0,370	-0,372

* перешел в положение T3

Таблица 7 Величина энергетического барьера перехода атома лития по поверхности и в приповерхностных слоях допированного Si (100) в зависимости от положения на поверхности и типа допанта

Направление миграции	Значение энергетического барьера перехода атома лития, эВ					
	B		Ga		Ge	
	в прямом направлении	в обратном направлении	в прямом направлении	в обратном направлении	в прямом направлении	в обратном направлении
B2-T4	0,00	0,41	–	–	–	–
L-T4	0,26	0,23	–	–	–	–
T4-T3	0,00	0,04	–	–	–	–
B2-T3	–	–	0,02	0,56	0,02	0,56
L-T3	–	–	0,39	0,45	0,39	0,45
B2-L	–	–	0,02	0,50	0,02	0,50
Ps-TD	–	–	0,62	0,62	0,62	0,62
L-U	0,96	0,65	0,94	0,59	0,94	0,59
T3-UH	1,13	0,80	1,13	0,73	1,13	0,73
UH-UB2	0,82	0,77	0,81	0,80	0,84	0,80
U-UB2	0,67	0,68	0,71	0,74	0,71	0,74
Ps-B2	0,40	0,00	0,32	0,29	0,30	0,28

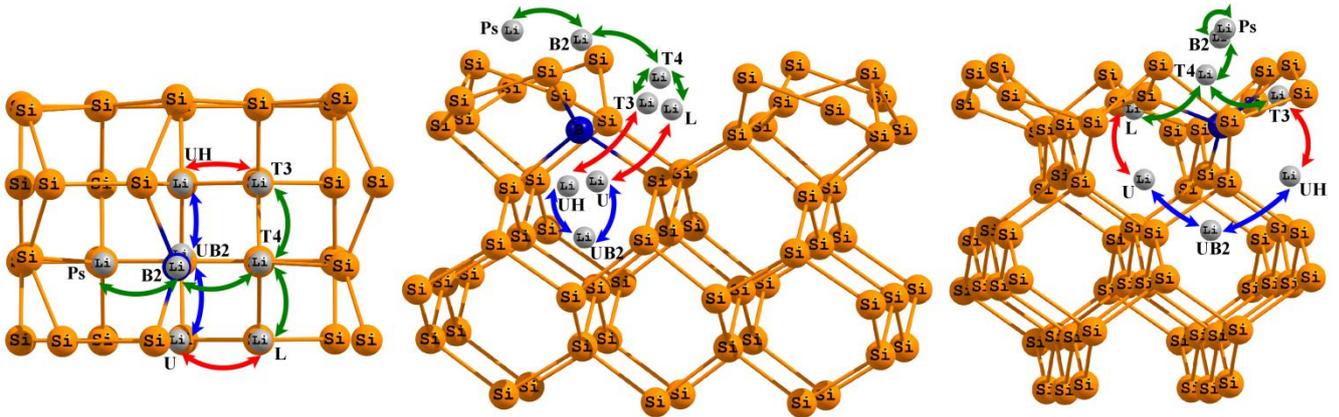


Рисунок 10 Пути переходов лития по поверхности и в приповерхностных слоях Si (100) допированного бором. Зелеными стрелками обозначены переходы лития по поверхности, красным – переходы с поверхности в приповерхностные слои, синим – переходы лития в приповерхностных слоях

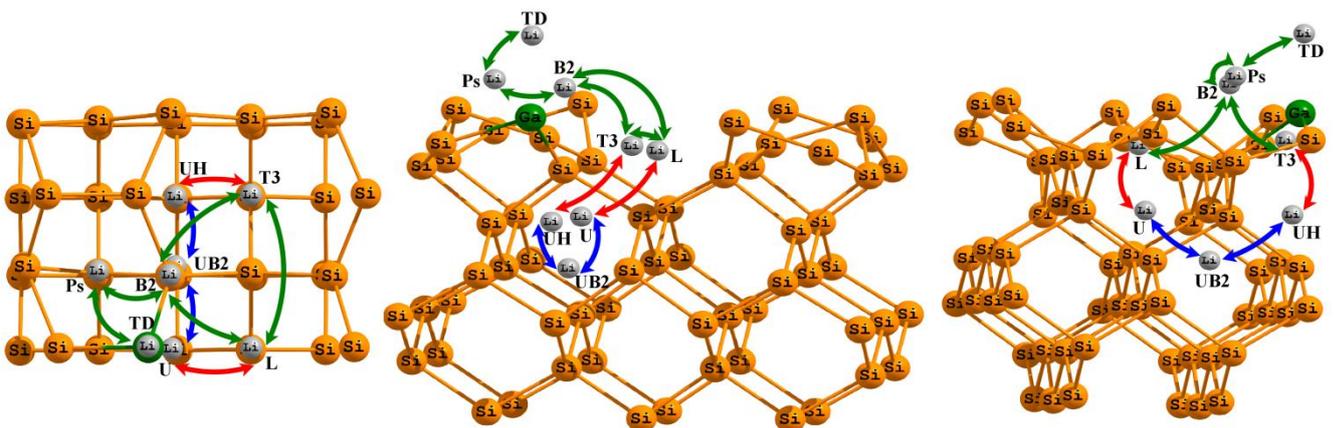


Рисунок 11 Пути переходов лития по поверхности и в приповерхностных слоях Si (100) допированного галлием. Зелеными стрелками обозначены переходы лития по поверхности, красным – переходы с поверхности в приповерхностные слои, синим – переходы лития в приповерхностных слоях

Согласно полученным результатам, в случае допирования бором происходит значительное снижение энергетических барьеров перехода атома лития по поверхности кремниевой пластины. Для структур, допированных галлием и германием, наблюдается обратная картина, диффузия лития по поверхности замедляется. При этом литию намного выгоднее оставаться в

наиболее выгодных сорбционных положениях (T3, L) ввиду высоких энергетических барьеров перехода (T3-B2, L-B2). Что же касается переходов с поверхности в приповерхностные слои (T3-UH, L-U), в то время как энергетический барьер перехода T3-UH уменьшился, для перехода L-U наблюдается обратная картина. Следовательно, допирование бором, галлием и германием при концентрации допанта 0,3 атомных % не решает проблему диффузии лития с поверхности кремния в объем.

3.2 α -плоскость бора

Вычисления были проведены с помощью квантово-химического пакета VASP в рамках формализма функционала локальной плотности (DFT), с использованием ультрамягких псевдопотенциалов Вандербильта. Вычисления проводились с применением обобщенного градиентного приближения (GGA) – обменно-корреляционного функционала PW91. Для нахождения переходного состояния и энергетических барьеров при перескоке атома лития по поверхности был применен метод упругой ленты (nudged elastic band).

В процессе работы исследовалась адсорбция атомов лития на поверхности элементарной гексагональной ячейки борной α -плоскости (рисунок 12), имеющей вектор трансляции 5 Å, и двумерной суперячейки, включающей 9 элементарных ячеек по три вдоль каждого из периодических направлений (рисунок 12). Применение суперячейки исключало взаимодействие между образами атомов лития, которые находятся в соседних ячейках, что было необходимо для расчетов параметров сорбции систем с низкой концентрацией лития (либо одиночных, либо пары атомов лития в суперячейке). Для случаев более полного заполнения сорбционных положений использовалась элементарная ячейка борной плоскости. Для отделения образов плоскостей, находящихся в соседних ячейках, в условиях расчетов с периодическими условиями, задавался вакуумный промежуток 15 Å, вдоль нормали к плоскости.

Пространство обратной ячейки в первой зоне Брюллюэна, вдоль периодических направлений автоматически разбивалось по схеме Монхорста-Пака на сетку $6 \times 6 \times 1$, в случае элементарной ячейки, и $4 \times 4 \times 1$, в случае расчета суперячейки размером $3 \times 3 \times 1$ элементарных ячеек. Энергия обрезания в расчетах составляла $E_{\text{CUTOFF}} = 257$ эВ.

Удельные энергии связи атомов лития с поверхностью борной α -плоскости рассчитывались по формуле:

$$E = \frac{E_{\alpha\text{-sheet-nLi}} - E_{\alpha\text{-sheet}} - nE_{\text{Li}}}{n}, \quad (73)$$

где $E_{\alpha\text{-sheet-nLi}}$, $E_{\alpha\text{-sheet}}$, E_{Li} – полные энергии борной α -плоскости с n атомами лития, без атомов лития и самого атома лития, соответственно, полученные в результате расчётов.

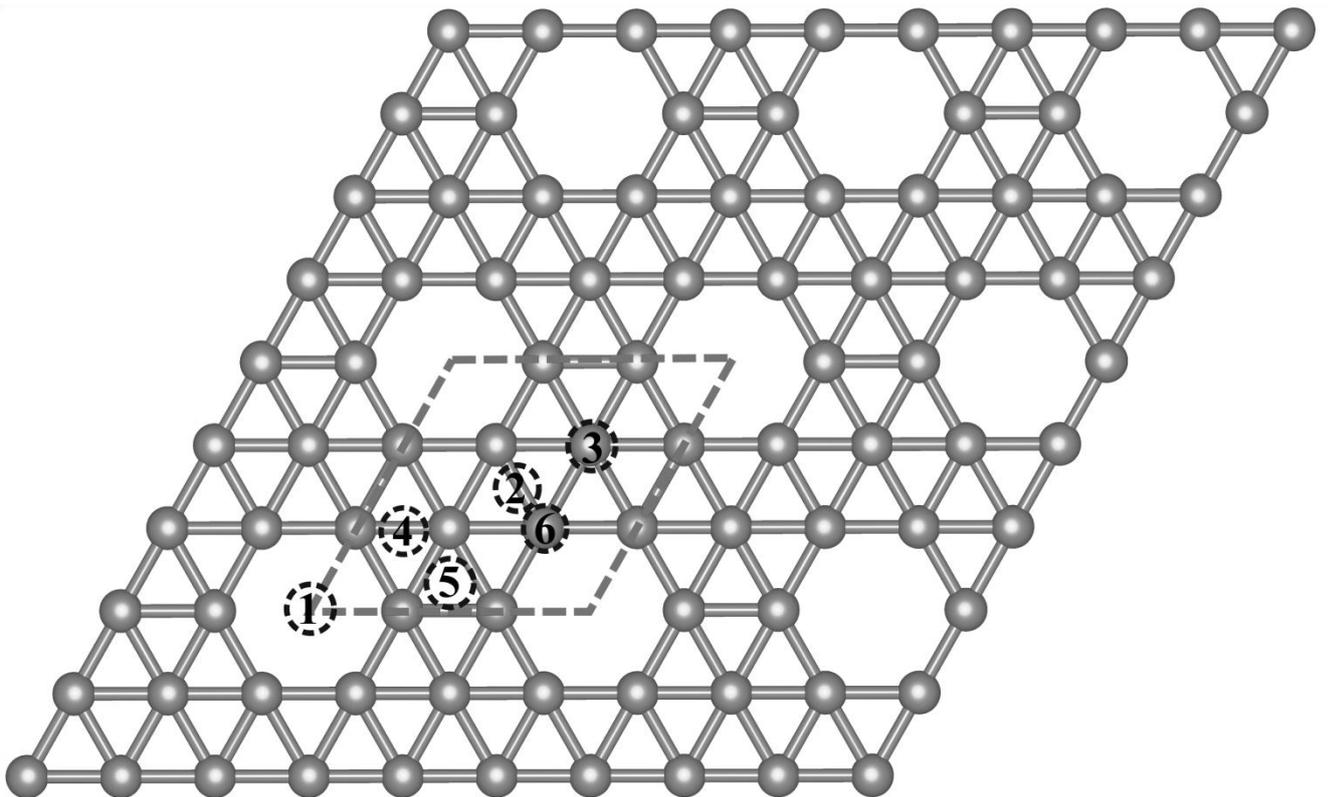


Рисунок 12 Суперячейка α -плоскости бора. Пунктирной линией выделена элементарная ячейка. Цифрами указаны различные положения атомов лития

На начальном этапе определялось наиболее выгодное положение одиночного атома лития на α -плоскости, для этого была использована выше

описанная суперячейка (массовая доля лития лития составляет 0,008). Рассматривались следующие положения атома лития (рисунок 12): над различными атомами бора (положения 3 и 6), над серединой связи В-В (2 и 4), над центром треугольника (5) и шестиугольника(1). Результаты расчетов показали (таблица 8), что наиболее выгодным оказалось положение лития над центром шестиугольника (положение 1 рисунок 12).

Таблица 8 Значения энергии связи Li-B в зависимости от положения одиночного атома лития на поверхности суперячейки α -плоскости бора*

Положение атома лития	Энергия связи Li-B, эВ
1	-2,10
2	-1,57
3	-1,89
4	-1,64
5	-1,56
6	-1,66

С учетом полученных результатов о наиболее выгодных положениях одиночного атома лития на поверхности α -плоскости бора были исследованы различные взаимоположения двух атомов лития, при этом была рассмотрена возможность двусторонней сорбции (таблица 9). Как и в предыдущем случае для этого использовалась суперячейка.

Согласно полученным данным (таблица 8 и 9), наибольший интерес представляют различные комбинации 1 и 3 положения атома лития на α -плоскости. Поэтому дальнейшие действия были сведены к изучению структур различного состава, в которых атомы лития находятся именно в этих положениях.

С использованием элементарной ячейки были смоделированы структуры следующих составов: LiB_8 , LiB_4 , Li_3B_8 , LiB_2 , Li_3B_4 . Рассчитанные удельные энергии связи Li-B (таблица 10) свидетельствуют о том, что с увеличением числа

атомом лития на поверхности α -плоскости наблюдается уменьшение значения энергии связи Li-B. В данном случае это объясняется электростатическим отталкиванием между атомами Li. Однако, несмотря на уменьшение величины энергии связи при больших степенях заполнения поверхности интеркалированные структуры по-прежнему остаются выгодными. Это позволяет говорить о возможности эффективной сорбции лития на поверхность α -плоскости. При этом массовая доля лития на сорбенте составляет более 0,24 (в соединениях LiB₂, Li₃B₄).

Таблица 9 Значения энергии связи двух атомов лития в зависимости от их положения (рисунок 5) на поверхности суперячейки α -плоскости бора

Положение атомов лития	Энергия связи Li-B, эВ/атом
1, 1 (двусторонняя сорбция)	-2,00
1, 3	-1,88
1, 1 в разных шестиугольниках	-2,06
1, 3 (двусторонняя сорбция)	-1,95
1, 1 в разных шестиугольниках (двусторонняя сорбция)	-2,07
3, 6	-1,52
3,3 (двусторонняя сорбция)	-1,31
3, 6 (двусторонняя сорбция)	-1,39
3, 3 в разных шестиугольниках (двусторонняя сорбция)	-1,97
3, 3	-1,73

Для сравнения была рассмотрена сорбция атомов лития внутрь периодических многослойных структур, построенных из α -плоскостей. Для их моделирования была использована элементарная ячейка, с предварительно оптимизированным расстоянием между ними. В одном случае слои располагались

точно друг над другом (структура AA), во втором – были смещены таким образом, чтобы положение 3 в одной из плоскостей совпадало с положением 1 в другой (структура AB) (рисунок 13). Для первой структуры вектор трансляции вдоль нормали к плоскости составил $3,96 \text{ \AA}$, для второй – $7,92 \text{ \AA}$ (так как в данном расчете элементарная ячейка содержала в себе две плоскости). Результаты оптимизации геометрии показали, что многослойные поверхности α -плоскости имеют одинаковую энергию, приходящуюся на атом бора ($-6,29 \text{ эВ/атом}$).

Таблица 10 Значения энергии связи Li-B в зависимости от структуры и положения атомов лития на поверхности элементарной ячейки α -плоскости бора

Структура	Массовая доля лития	Положение атомов лития	Энергия связи Li-B, эВ/атом
LiB ₈	0,0737	1	-1,94
		3	-1,80
LiB ₄	0,1373	3	-1,55
		1, 1 (двусторонняя сорбция)	-1,86
		1, 3 (двусторонняя сорбция)	-1,54
		1, 3	-1,77
Li ₃ B ₈	0,1927	1, 3	-1,57
LiB ₂	0,2414	1, 3 в разных шестиугольниках (двусторонняя сорбция)	-1,50
		1, 3 (двусторонняя сорбция)	-1,59
Li ₃ B ₄	0,3231	1, 3 (заняты все возможные положения) (двусторонняя сорбция)	-1,49

Для изучения сорбции атомов лития в периодической структуре была смоделирована фаза состава Li_3B_8 , который рассматриваемая ранее для отдельной плоскости. При этом рассматривались два варианта, с различным расположением борных плоскостей друг относительно друга. Рассчитанные удельные энергии связи Li-B составили $-0,16$ эВ/атом (структура AA) и $-0,26$ эВ/атом (структура AB), что позволяет говорить о преимуществе многослойной структуры α -плоскости со смещенными слоями.

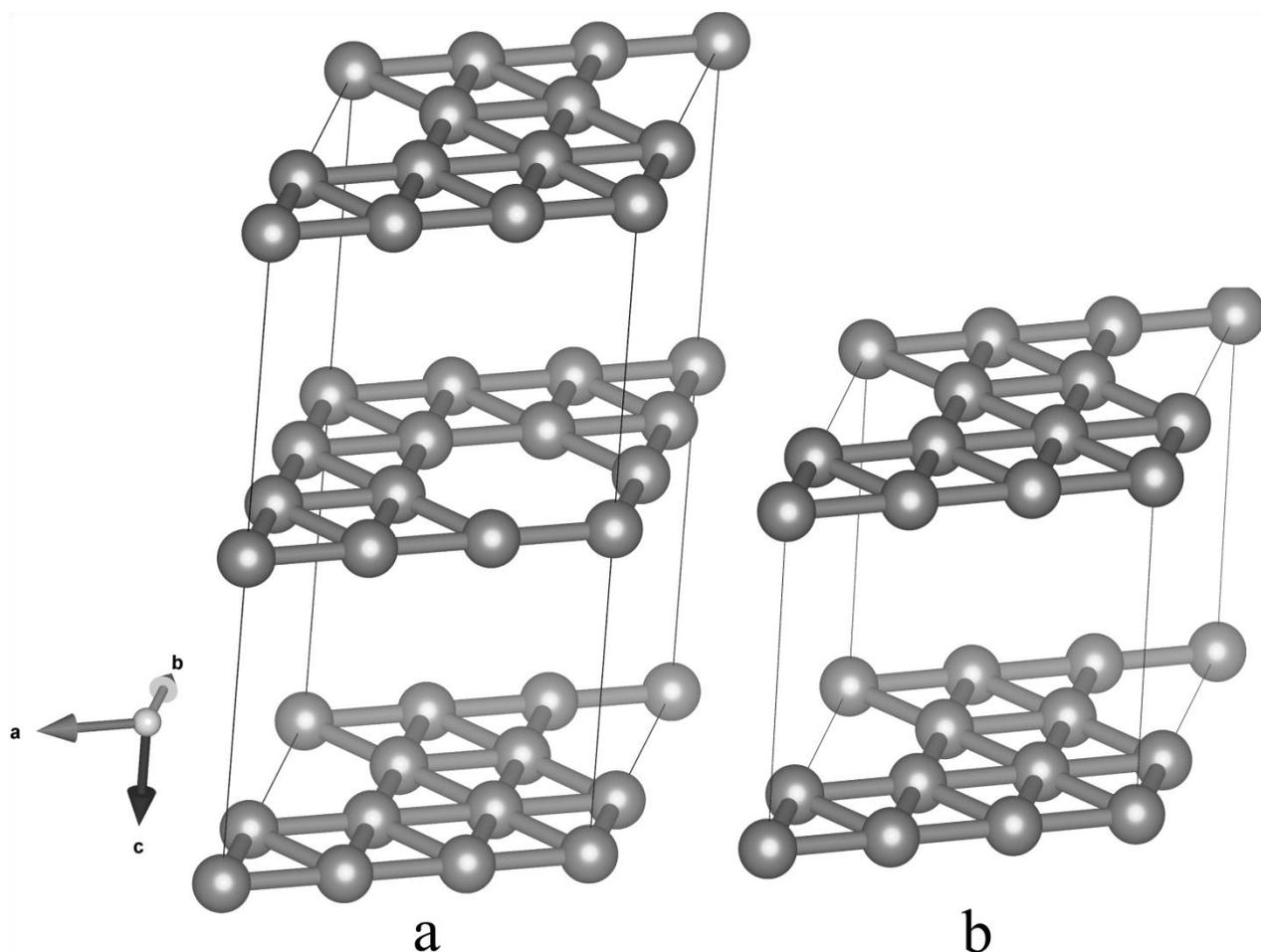


Рисунок 13 Элементарные гексагональные ячейки периодической структуры из борных α -плоскостей. b – структура AB, a – структура AA

Далее, для изучения возможности свободной диффузии лития по поверхности α -плоскости бора был рассчитан процесс миграции одиночного атома лития из одного стационарного состояния в другое (рисунок 14 и 15).

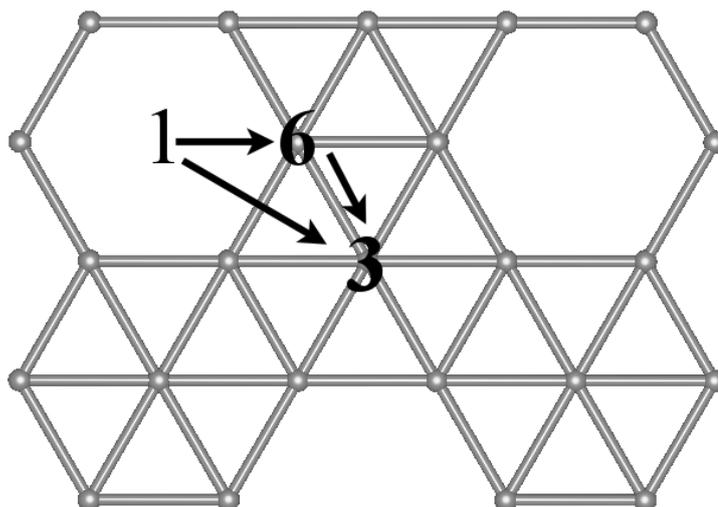


Рисунок 14 Путь миграции лития по поверхности α -плоскости бора

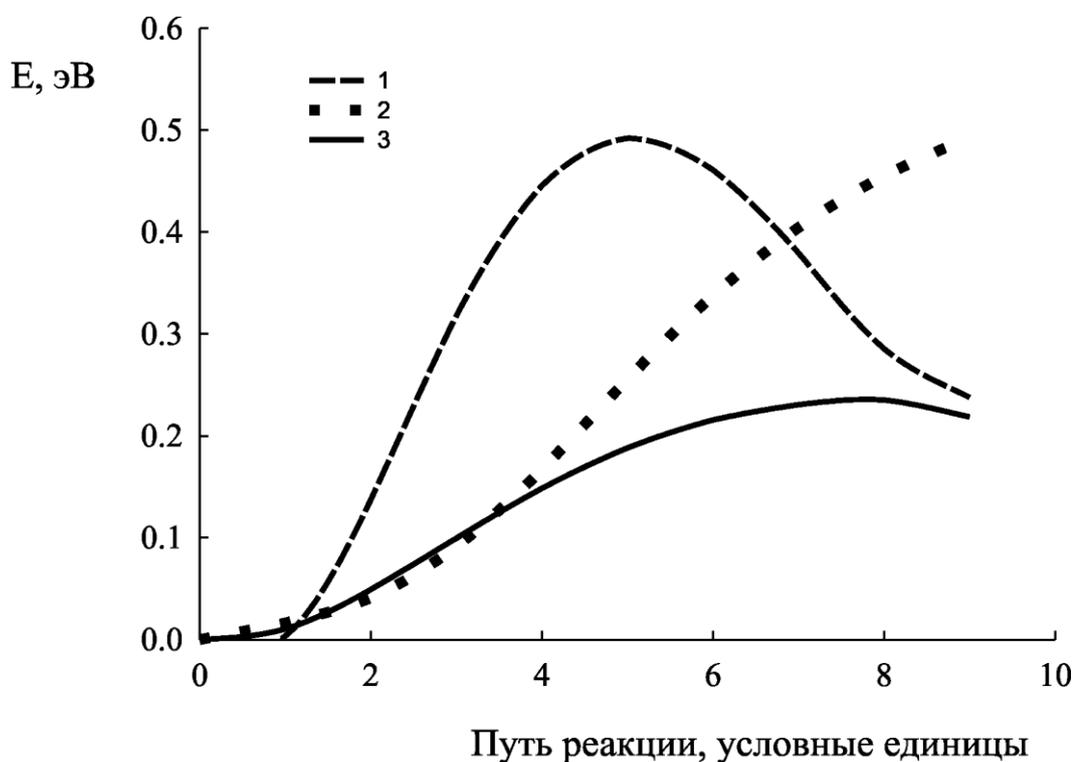


Рисунок 15 Энергетические барьеры переходов атома лития. 1 – переход атома лития из положения 1 в 3; 2 - переход атома лития из положения 1 в 6; 3 – переход атома лития из положения 3 в 6

Максимальная величина полученных энергетических барьеров процесса диффузии составляет $\sim 0,5$ эВ. Это свидетельствует о возможности свободного перемещения атома лития по поверхности α -плоскости бора.

3.3 Графитоподобный BC_3

В настоящей работе исследования осуществлялись с помощью квантово-химического моделирования в программном пакете VASP в рамках формализма функционала плотности (DFT) с использованием базиса плоских волн и ультрамягких псевдопотенциалов Вандербильта. Вычисления проводились с применением обобщенного градиентного приближения (GGA) – обменно-корреляционного функционала PW91. Для нахождения переходного состояния и энергетических барьеров при переходе атома лития в BC_3 был применен метод упругой ленты (nudged elastic band).

Расчет энергии связи атомов лития в исследуемых структурах реализовывался по формуле:

$$E = (E_{Li_xBC_3} - E_{BC_3} - xE_{Li}) / x, \quad (74)$$

где $E_{Li_xBC_3}$ – полная энергия интеркалированного соединения, E_{BC_3} – полная энергия наиболее энергетически выгодного поли типа BC_3 , E_{Li} – энергия атома лития в кристаллической структуре, x – число атомов Li в системе.

На начальном этапе была рассчитана оптимальная геометрия элементарных гексагональных ячеек графита (типа ABAB) и BC_3 (рисунок 16 а), которые далее были использованы для изучения стабильности соединений-внедрений, образующихся при интеркаляции лития. В данном случае, вычисления проводились для трех политипов соединения BC_3 . В одной из структур плоскости гексагонального BC_3 располагались друг над другом. В двух других один из слоев был сдвинут относительно второго слоя вдоль направления AC на величину 1,58 Å (рисунок 16 b) и 2,83 Å (рисунок 16 c) соответственно.

Обратное пространство в первой зоне Брюллюэна автоматически разбивалось на сетку по схеме Монхорста-Пака, количество k-точек вдоль каждого из направлений составляло 6 x 6 x 2. Энергия обрезания плоских волн в расчетах была равна 257 эВ.

После расчета оптимальной геометрии, была исследована электронная структура BC_3 . Согласно полученным результатам данное соединение является

узкозонным полупроводником (запрещенная зона составляет $\sim 0,5$ эВ), что совпадает с экспериментальными данными [215].

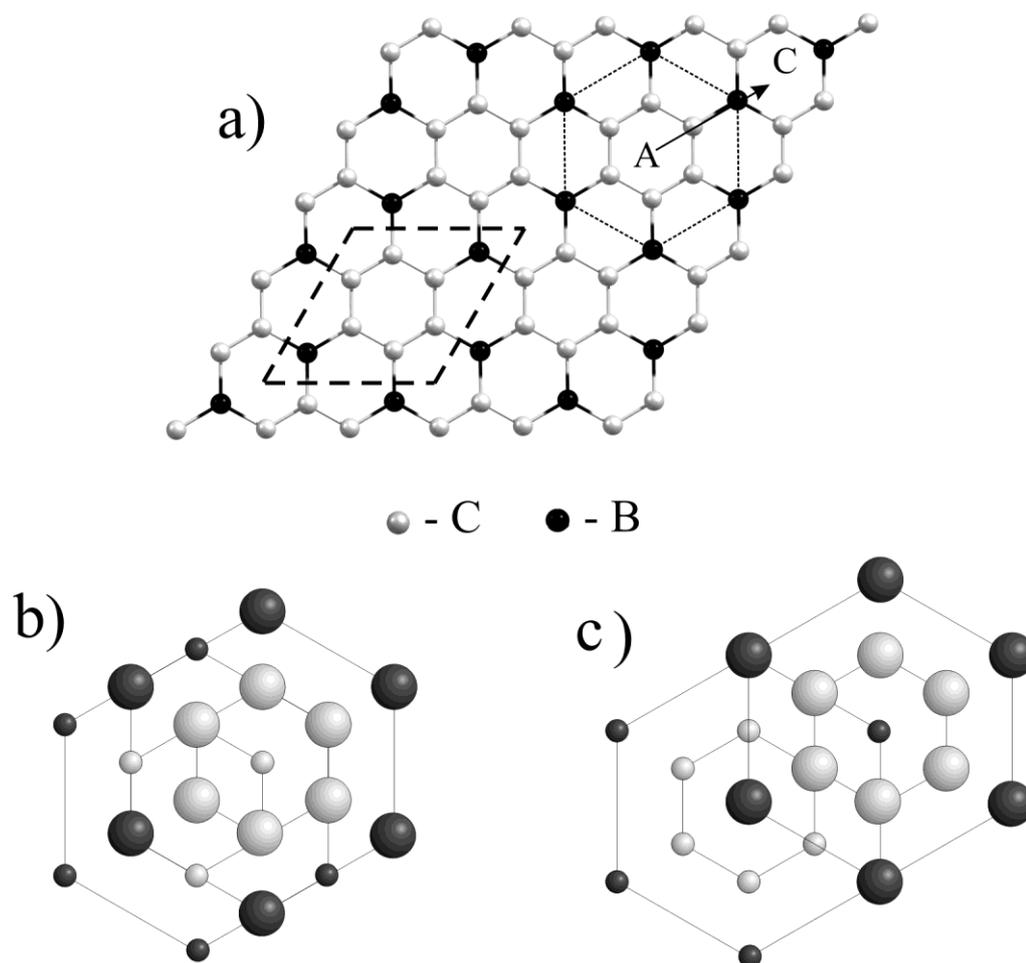


Рисунок 16 а) Элементарная ячейка VC_3 (выделена пунктиром), б) структура со сдвигом слоев в направлении AC на $1,58 \text{ \AA}$, в) структура со сдвигом слоев в направлении AC на величину $2,83 \text{ \AA}$

Далее изучался процесс интеркаляции лития в суперячейку VC_3 размером $3 \times 3 \times 4$ элементарных ячеек. Для этого были смоделированы структуры соединений Li_xVC_3 с различной концентрацией лития, начиная с полного заполнения, когда атомы лития находятся в каждом шестиугольнике ($Li \sim 22,95 \%$). Для каждой концентрации, кроме максимального заполнения, было рассчитано несколько конфигураций, которые различались расстояниями между атомами

лития в как разных слоях, так и в одном. Во всех случаях наиболее выгодной получалась конфигурация с максимальным удалением атомов лития друг от друга. При этом для каждой структуры рассматривались три способа укладки слоев. В первом случае слои находились ровно друг над другом. Во втором – один из слоев сдвигался относительно второго слоя вдоль оси AC на величину 1,58 Å (рисунок 16 б). В третьем – проводилось смещение одного слоя вдоль того же направления AC, но уже на 2,83 Å (рисунок 16 с). Результаты расчетов энергии связи лития представлены в таблице 11.

Таблица 11 Значения энергии связи в зависимости от концентрации и укладки слоев

Сдвиг	Энергия связи, эВ		
	Li ₂ BC ₃ (Li~22,95%)	LiB ₄ C ₁₂ (Li~3,59%)	LiB ₈ C ₂₄ (Li~1,83%)
Вдоль AC на 1,58	–	-1,51	-1,86
Вдоль AC на 2,83	–	-1,61	-1,75
Без сдвига	-0,77	-1,86	-1,38

В структуре LiB₄C₁₂ (~3,59 %) укладка слоев остается такой же, как и в структуре с полным заполнением. При концентрации Li~1,83 % выгодной оказалась структура с укладкой подобной BC₃, т.е. со сдвигом вдоль направления AC на величину 2,83 Å. Это свидетельствует о том, что в промежутке концентраций 3,59–1,83 % происходит переход от структуры со сдвинутыми слоями к структуре без сдвига.

При оптимизации геометрии структуры с полным заполнением было обнаружено, что в отличие от самого BC₃, наиболее выгодна конфигурация без сдвига слоев (таблица 11). Следовательно, в процессе интеркаляции должен происходить переход от структуры со сдвинутыми слоями к структуре без сдвига.

На следующем этапе проводилась оценка энергетической стабильности интеркалированных соединений на основе BC_3 с различной концентрацией лития, а также их сравнение с графитовыми аналогами. На рисунке 17 представлена зависимость энергии связи лития от его массовой доли. Как видно из графика, структуры на основе графита с концентрацией лития большей, чем в соединении LiC_6 энергетически невыгодны, что согласуется с известными экспериментальными данными. В случае BC_3 с повышением концентрации лития энергетическая стабильность интеркалированных соединений уменьшается. Однако даже при высоких концентрациях соединения Li_xBC_3 остаются более выгодными по энергии по сравнению с отдельно существующим металлическим литием и графитоподобным BC_3 .

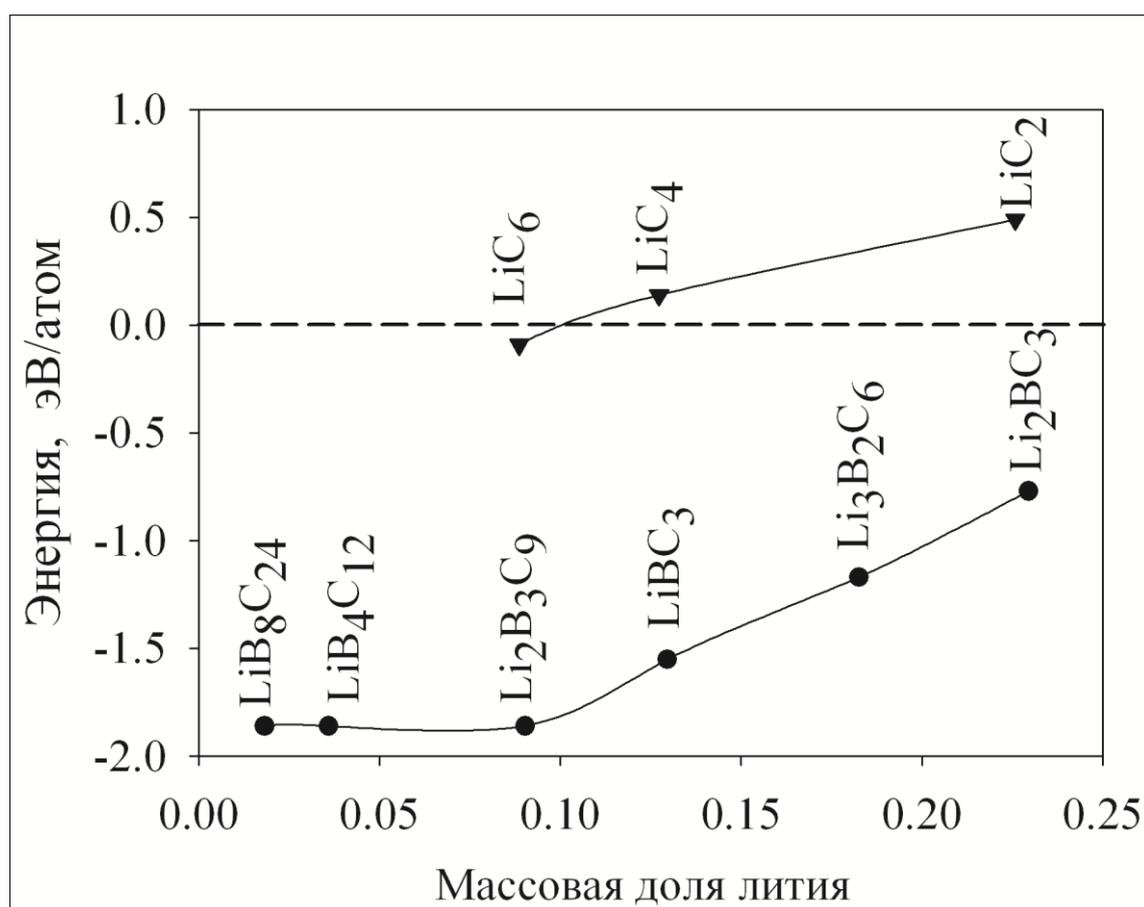


Рисунок 17 Зависимость величины энергии связи от массовой доли лития в интеркалированных соединениях графита и BC_3

В процессе поиска состояния, отвечающего минимуму энергии, проводилась оптимизация объема ячейки, что позволило оценить возможность деформации структуры в процессе интеркаляции (таблица 12). Согласно приведенным в таблице 12 значениям объема элементарных ячеек при интеркаляции лития деформации структуры практически не происходит (не более 6% при максимальном заполнении). Стоит также обратить внимание на то, что скачки величины деформации Li_xBC_3 при концентрациях лития 9,03 % и 18,26 % связаны с равномерным распределением лития по всему межслоевому пространству в BC_3 по сравнению остальными концентрациями (рисунок 18).

Таблица 13 Значение величины деформации элементарной ячейки (относительно объема BC_3) для структур Li_xBC_3 с разной концентрацией лития

$C_{\text{Li}},\%$	Относительная величина деформации элементарной ячейки, %
0,00	0,00
1,83	2,60
3,59	2,46
9,03	0,62
12,96	2,57
18,26	0,27
22,95	5,79

После оптимизации были исследованы электронные свойства соединений Li_xBC_3 , построены плотности состояний и зонные структуры для каждой системы. В расчете зонной структуры число промежуточных точек вдоль исследуемых направлений равнялось 10. На рисунке 19 изображены зонная структура и плотность состояний для соединения с максимальным заполнением атомами лития Li_2BC_3 (рисунок 20). Из рисунка 19 видно, что соединение является

проводником. Для соединений с другими концентрациями лития были получены аналогичные результаты.

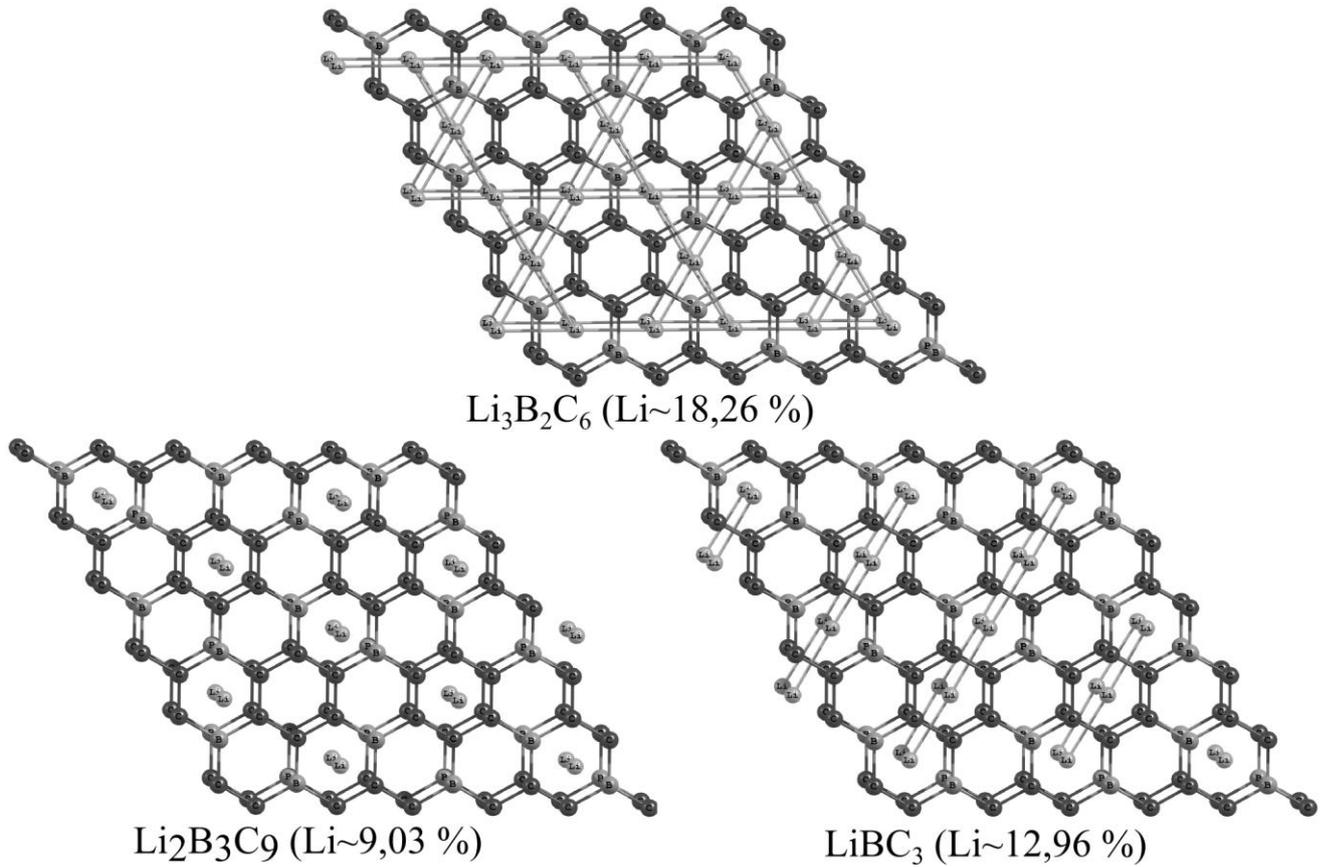


Рисунок 18 Интеркалированные соединения BC_3 с различным содержанием Li

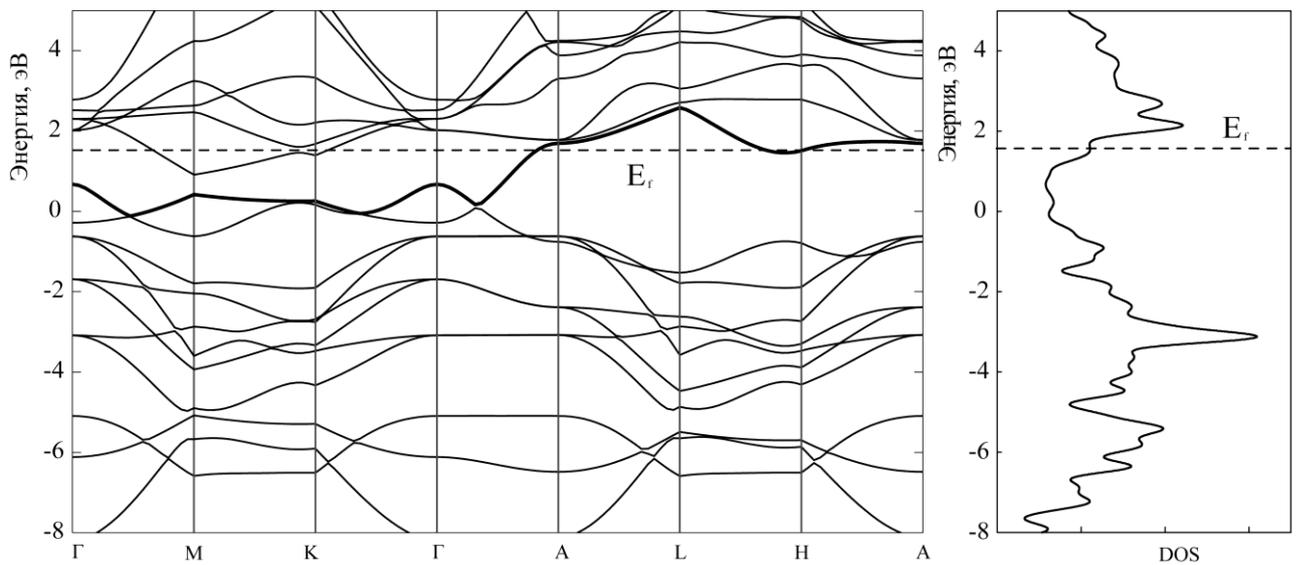
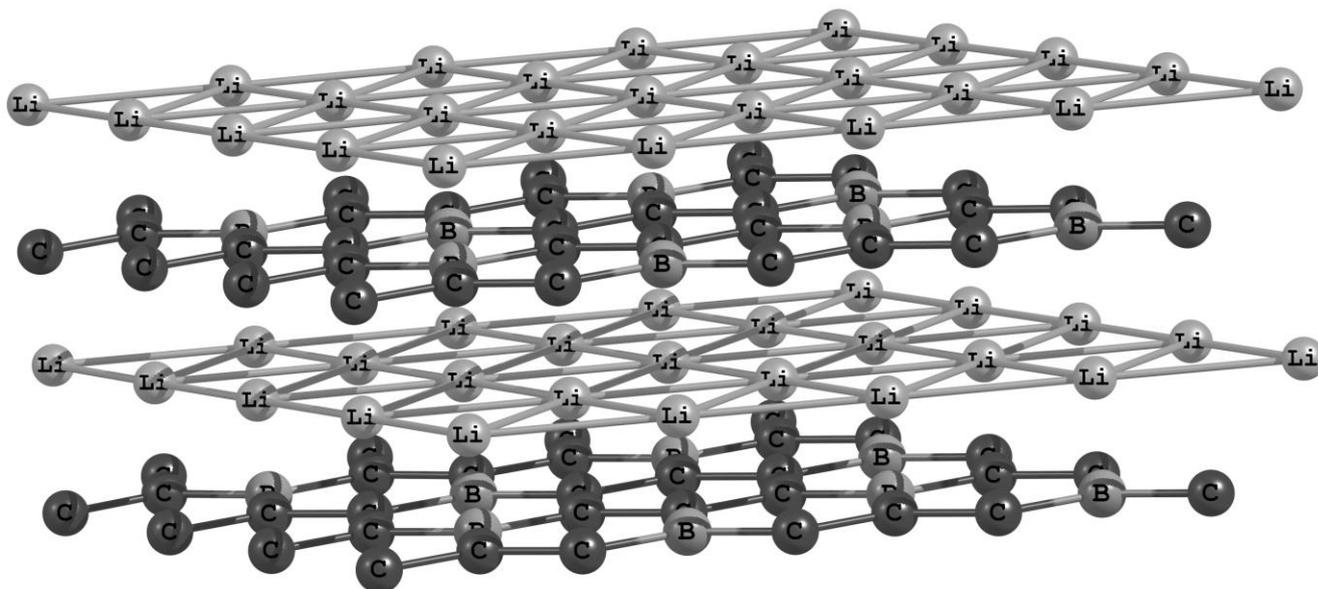


Рисунок 19 Зонная структура и плотности состояний соединения Li_2BC_3

Рисунок 20 Li_2BC_3

На заключительном этапе был изучен процесс диффузии лития в исследуемых материалах. Рассматривались три способа миграции (рисунок 21 b, c, d): одиночного атома лития в BC_3 (рисунок 21 b), вакансии по литию в соединении с максимальной концентрацией Li_2BC_3 (рисунок 21 c), атома лития в соединениях-внедрениях с промежуточным заполнением – $\text{Li}_2\text{V}_3\text{C}_9$ (рисунок 21 d). Для сравнения подобный расчет проводился и в структурных аналогах на основе углерода, а именно переход лития в различные положения в графите и в соединении LiC_6 . Для исследования процесса диффузии в графите и LiC_6 использовалась суперячейка размером $6 \times 4 \times 4$ элементарных прямоугольных ячеек графита.

Согласно расчетам одиночный атом лития более свободно перемещается в BC_3 ($\Delta E_{1-2}=0,19$ эВ, $\Delta E_{1-3}=0,15$ эВ), чем в графите ($\Delta E=0,44$ эВ). Миграция лития в междуузлие, образованное атомами углерода в $\text{Li}_2\text{V}_3\text{C}_9$, протекает легче, чем в образованное совместно атомами бора и углерода, поскольку энергетические барьеры данных процессов составляют $\Delta E_{1-3}=0,57$ эВ и $\Delta E_{1-2}=0,66$ эВ соответственно. Стоит отметить, что обратные барьеры переходов в данном случае очень низкие $\Delta E_{3-1}=0,07$ эВ и $\Delta E_{2-1}=0,19$ эВ. Это связано с тем фактом, что атомам лития выгоднее располагаться в максимально удаленных друг от друга

положениях, чем в соседних шестиугольниках. Следовательно, можно сделать вывод о наличии склонности лития к равномерному распределению на начальном этапе интеркаляции в VC_3 . Также нужно обратить внимание на то, что скорость миграции лития в междоузлие в LiC_6 будет немного выше по сравнению со скоростью в его аналоге $\text{Li}_2\text{V}_3\text{C}_9$ (разница энергетических барьеров равняется 0,1 эВ). Это позволяет говорить о высокой подвижности лития в $\text{Li}_2\text{V}_3\text{C}_9$.

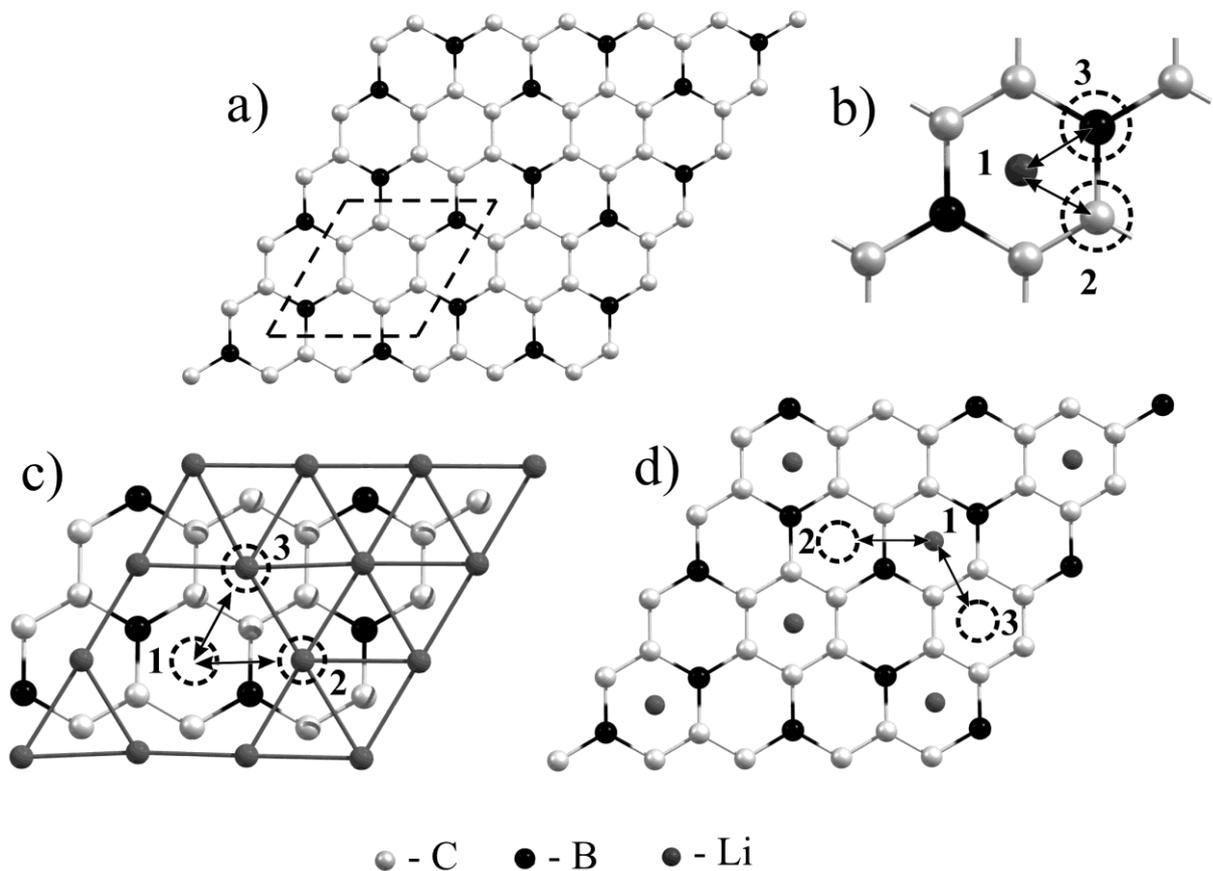


Рисунок 21 а) – суперячейка VC_3 , пунктиром выделена элементарная ячейка; б) – миграция одиночного атома лития в VC_3 ; в) – миграция вакансии лития в Li_2VC_3 ; д) – миграция лития в междоузлие в $\text{Li}_2\text{V}_3\text{C}_9$

Для изучения миграции вакансии лития были рассмотрены два перехода: из центра шестиугольника, образованного атомами бора и углерода в эквивалентное ему положение и в центр шестиугольника, образованного атомами углерода (рисунок 21 в). Переход 3-1 осуществляется сравнительно легче. Его

энергетический барьер в 4 раза меньше, чем при переходах 1-2 и 1-3 ($\Delta E_{1-3}=0,60$ эВ и $\Delta E_{1-2}=0,76$ эВ), и составляет 0,19 эВ. При этом энергетические барьеры переходов 1-2, 1-3 и диффузии лития в междуузлии в LiC_6 ($\Delta E=0,70$ эВ) по величине сопоставимы между собой. Таким образом, учитывая склонность к равномерному распределению лития и энергетические барьеры переходов вакансии, можно сделать вывод о свободной диффузии лития и полном заполнении межслоевого пространства VC_3 с образованием Li_2VC_3 .

Позднее авторами работы [216] были рассчитаны теоретические удельные емкости для ${}^{2\text{D}}\text{VC}_3$ ($\text{Li}_{1,25}\text{VC}_3$) и ${}^{3\text{D}}\text{VC}_3$ ($\text{Li}_{1,5}\text{VC}_3$), которые соответственно составляют 714 мАч/г и 857 мАч/г и более чем в два раза выше по сравнению с графитом. Таким образом, материалы на основе VC_3 представляют собой перспективные электродные материалы.

ВЫВОДЫ

1. Исследована поверхностная сорбция и диффузия лития на Si (100). Атомы лития предпочтительно сорбируются на поверхности в канале между димерами кремния (положения T3, L) и постепенно их заполняют. При этом по мере увеличения концентрации лития происходит дестабилизация поверхностных состояний и переход от антисимметричной модели димеров кремния к симметричной. В результате изучения поверхностной диффузии лития на Si(100) обнаружено, что миграция одиночного атома лития в объем кремния затруднена в связи с высокими энергетическими барьерами перехода (0,89-2,46 эВ). Энергетический барьер миграции лития из приповерхностного слоя в объем Si (100) сопоставим с экспериментальным значением 0,8 эВ. Установлено, что при достижении концентрации лития на поверхности в два монослоя энергетический барьер миграции лития с поверхности в объем немного ниже (на 0,11 эВ), то есть, этот процесс будет преобладать.

2. Проведено моделирование поверхностных процессов сорбции и диффузии лития в допированном Si (100). В ходе исследования допирования Si(100) одиночными атомами B, Ga, Ge выявлено, что для всех выбранных нами допантов наиболее выгодны положения замещения кремния, а не адсорбции. Энергия связи допанта с пластиной кремния ослабевает от германия к галлию. Найдено, что атом бора замещает атом третьего слоя кремния, а германий и галлий занимают положение в первом слое. Тенденция первоначальной сорбции атомов лития в канале между димерами сохраняется и при допировании одиночными атомами B, Ga, Ge. Наблюдается значительное снижение (в случае бора) и увеличение (для галлия и германия) энергетических барьеров перехода атома лития по поверхности кремниевой пластины при допировании бором. Величины энергетических барьеров перехода L-U с поверхности в

приповерхностные слои при допировании возрастают на 0,05 эВ. Допирование бором, галлием и германием при концентрации допанта 0,3 атомных % до не решает проблему диффузии лития с поверхности кремния в объем.

3. Теоретически исследована сорбция и диффузия лития на монослое и внутрь периодических многослойных структур из α -плоскостей бора. Показано, что при больших степенях заполнения поверхности, несмотря на уменьшение энергии связи Li-B, комплексы α -плоскости бора с литием по-прежнему остаются выгодными. Максимальная массовая доля лития на α -плоскости составляет 0,32 % в соединении Li_3B_4 . По результатам расчетов установлено, что наиболее выгодна многослойная структура α -плоскости типа АВ (удельная энергия связи с литием составила -0,26 эВ/атом). Максимальная величина энергетических барьеров процесса диффузии составила 0,49 эВ, что свидетельствует о возможности достаточно свободного перемещения атома лития по поверхности α -плоскости бора.

4. Проведено моделирование интеркалированных структур состава Li_xBC_3 ($\text{Li}\%$ ~23,3; 4,1; 2,1; 0,1). Все изученные соединения Li_xBC_3 энергетически стабильны, при этом в процессе интрекаляции относительное изменение объема структур является незначительным (0,27–5,79 %). Проведенные расчеты показали, что по мере образования интеркалятов в диапазоне концентраций лития 1,83–3,59 % осуществляться переход от структуры со сдвинутыми слоями к структуре без сдвига. Все интеркалированные соединения Li_xBC_3 обладают проводящими свойствами, что позволяет говорить о возможности использования графитоподобного BC_3 в качестве ионного проводника.

5. Установлено, что одиночный атом лития легче перемещается в BC_3 ($\Delta E_{1-2}=0,19$ эВ, $\Delta E_{1-3}=0,15$ эВ), чем в графите ($\Delta E=0,44$ эВ) в виду низких энергетических барьеров. Энергетические барьеры миграции лития в междоузлие и вакансии лития в BC_3 сопоставимы с энергетическим барьером перехода в междоузлие в LiC_6 . Следовательно, существует перспектива использования BC_3 вместо графита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li, H. Research on Advanced Materials for Li-ion Batteries/ H. Li, Z.X. Wang, L.Q. Chen, X.J. Huang// *Adv. Mater.* – 2009. – Vol. 21 (45). – P. 4593–4607.
2. Winter, M. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?/ M. Winter, R.J. Brodd// *Chem. Rev.* – 2004. – Vol. 104. – P. 4245- 4269.
3. Endo, M. Anode performance of a Li ion battery based on graphitized and B-doped milled mesophase pitch-based carbon fibers/ M. Endo, C. Kim, T. Karaki, Y. Nishimura, M.J. Matthews, S.D.M. Brown, M.S. Dresselhaus// *Carbon.* – 1999. – Vol. 37. – P. 561.
4. Etacheri, V. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review/ V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, D. Aurbach// *Energy Environ. Sci.* – 2011. – Vol. 4. – P. 3243–3262.
5. Manthiram, A. Materials Challenges and Opportunities of Lithium Ion Batteries/ A. Manthiram// *J. Phys. Chem. Lett.* – 2011. – Vol. 2. – P. 176–184.
6. Pistoia, G. Lithium Batteries/ G. Pistoia. – New York: Elsevier, 1994. – 115.
7. Rudorff, W. Über Graphitsalze/ W. Rudorff, U. Hofmann, *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie.* – 1938. – Vol. 238. – P. 1.
8. Armand, M. Graphite intercalation compounds as cathode materials/ M. Armand, P. Touzain// *Materials Science and Engineering.* – 1977. – Vol. 31. – P. 319.
9. Kaskhedikar, N.A. Lithium Storage in Carbon Nanostructures/ N.A. Kaskhedikar, J. Maier// *Advanced Materials.* – 2009. – Vol. 21. – P. 2664.
10. Winter, M. Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries/ M. Winter, J.O. Besenhard, M.E. Spahr, P. Novák// *Advanced Materials.* – 1998. – Vol. 10. – P. 725.

11. Dahn, J.R. Suppression of staging in lithium-intercalated carbon by disorder in the host/ J.R. Dahn, R. Fong, M.J. Spoon// *Phys. Rev. B.* – 1990. – Vol. 42. – P. 6424.
12. Dahn, J.R. Phase diagram of Li_xC_6 / J.R. Dahn// *Phys. Rev. B.* – 1991. – Vol. 44. – P. 9170.
13. Billaud, D. Electrochemical Intercalation of Lithium into Carbon Materials/ D. Billaud, F.X. Henry, P. Willmann// *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A.* – 1994. – Vol. 245. – P. 159.
14. Billaud, D. New results concerning the lithium-pyrographite system/ D. Billaud, B. Mcrae, J. F. Mareche, A. Herold// *Synth. Met.* – 1981. – Vol. 3. – P. 21.
15. Rossat-Mignod, J. Neutron scattering study of lithium-graphite intercalation compounds/ J. Rossat-Mignod, D. Fruchart, M.J. Moran, J. W. Milliken, J. E. Fischer// *Synth. Met.* – 1980. – Vol. 2. – P. 143.
16. Billaud, D. Electrochemical synthesis of binary graphite-lithium intercalation compounds/ D. Billaud, F.X. Henry, P. Willmann// *Mater. Res. Bull.* – 1993. – Vol. 28. – P. 477.
17. Solin, S.A. The Nature and Structural Properties of Graphite Intercalation Compounds/ S.A. Solin// *Adv. Chem. Phys.* – 1982. – Vol. 49. – P. 455.
18. Imai, Y. Energetic evaluation of possible stacking structures of Li-intercalation in graphite using a first-principle pseudopotential calculation/ Y. Imai, A. Watanabe// *J. Alloys Compd.* – 2007. – Vol. 439. – P. 258.
19. Komoda, S. Assessment of lithium ion doping into low crystallized carbonaceous materials using molecular orbital calculations/ S. Komoda, M. Watanabe, S. Komaba, T. Osaka, S. Kikuyama, K. Yuasa// *Electrochim. Acta.* – 1998. – Vol. 43. – P. 3127.
20. Kganyago, K.R. Structural and electronic properties of lithium intercalated graphite LiC_6 / K.R. Kganyago, P.E. Ngoepe// *Phys. Rev. B.* – 2003. – Vol. 68. – P. 205111.

21. Kohanoff, J. Theoretical study of LiC_6 / J. Kohanoff, G. Galli, M. Parrinello// *Journal de Physique IV*. – 1991. – Vol. 01. – P. C5-351.
22. Holzwarth, N.A.W. Lithium-intercalated graphite: Self-consistent electronic structure for stages one, two, and three/ N.A.W. Holzwarth, S.G. Louie, S. Rabi// *Phys. Rev. B*. – 1983. – Vol. 28. – P. 1013.
23. Yang, H. Evaluation of Electrochemical Interface Area and Lithium Diffusion Coefficient for a Composite Graphite Anode/ H. Yang, H.J. Bang, J. Prakash// *J. Electrochem. Soc.* – 2004. – Vol. 151. – P. A1247.
24. Yu, P. Determination of the Lithium Ion Diffusion Coefficient in Graphite/ P. Yu, B.N. Popov, J.A. Ritter, R.E. White// *J. Electrochem. Soc.* – 1999. – Vol. 146. – P. 8.
25. Verbrugge, M.W. Electrochemical Analysis of Lithiated Graphite Anodes batteries and energy conversion/ M.W. Verbrugge, B.J. Koch// *J. Electrochem. Soc.* – 2003. – Vol. 150. – P. A374.
26. Toyoura, K. Effects of Off-Stoichiometry of LiC_6 on the Lithium Diffusion Mechanism and Diffusivity by First Principles Calculations/ K. Toyoura, Y. Koyoma, A. Kuwabara, I. Tanaka// *J. Phys. Chem. C*. – 2010. – Vol. 114. – P. 2375.
27. Toyoura, K. First-principles approach to chemical diffusion of lithium atoms in a graphite intercalation compound/ K. Toyoura, Y. Koyama, A. Kuwabara, F. Oba, I. Tanaka// *Phys. Rev. B*. – 2008. – Vol. 78. – P. 214303.
28. Persson, Y. Thermodynamic and kinetic properties of the Li-graphite system from first-principles calculations/ K. Persson, Y. Hinuma, Y. S. Meng, A. Van der Ven, G. Ceder// *Phys. Rev. B*. – 2010. – Vol. 82. – P. 125416.
29. Claye, A.S. Solid- State Electrochemistry of the Li Single Wall Carbon Nanotube System/ A.S. Claye, J.E. Fischer, C.B. Huffman, A.G. Rinzier, R.E. Smalley// *Journal of Electrochemical Society*. – 2000. – Vol. 147. – P. 2845.
30. Zhao, J. First-Principles Study of Li-Intercalated Carbon Nanotube Ropes/ J. Zhao, A. Buldum, J. Han, J.P. Lu// *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – Vol. 85. – P. 1706.

31. Chew, S.Y. Flexible free-standing carbon nanotube films for model lithium-ion batteries/ S.Y. Chew, S.H. Ng, J. Wang, P. Novák, F. Krumeich, S.L. Chou, J. Chen, H.K. Liu // *Carbon*. – 2009. – Vol. 47. – P. 2976.
32. Gao, B. Enhanced saturation lithium composition in ball-milled single-walled carbon nanotubes/ B. Gao, C. Bower, J.D. Lorentzen, L. Fleming, A. Kleinhammes, X.P. Tang, L.E. McNeil, Y. Wu, O. Zhou // *Chemical Physics Letters*. – 2000. – Vol. 327 (1-2). – P. 69-75.
33. Zhao, J. Preparation of multi-walled carbon nanotube array electrodes and its electrochemical intercalation behavior of Li ions/ J. Zhao, Q.Y. Gao, C. Gu, Y. Yang// *Chemical Physics Letters*. – 2002. – Vol. 358. – P. 77.
34. Zhang, H. Carbon nanotube array anodes for high-rate Li-ion batteries/ H. Zhang, G. Cao, Z. Wang, Y. Yang, Z. Shi, Z. Gu// *Electrochimica Acta*. – 2010. – Vol. 55. – P. 2873.
35. Che, G.L. Carbon nanotubule membranes for electrochemical energy storage and production/ G.L. Che, B.B. Lakshmi, E.R. Fisher, C.R. Martin// *Nature*. – 1998. – Vol. 393. – P. 346.
36. Chen, W.X. The nanocomposites of carbon nanotube with Sb and SnSb_{0.5} as Li-ion battery anodes/ W.X. Chen, J.Y. Lee, Z.L. Liu// *Carbon*. – 2003. – Vol. 41. – P. 959.
37. Wang, W. Nanostructured Hybrid Silicon/Carbon Nanotube Heterostructures: Reversible High-Capacity Lithium-Ion Anodes/ W. Wang, P.N. Kumta// *ACS Nano*. – 2010. – Vol. 4. – P. 2233.
38. Li, Y.M. Preparation of SnO₂-Nanocrystal/Graphene-Nanosheets Composites and Their Lithium Storage Ability/ Y.M. Li, X.J. Lv, J. Lu, J.H. Li// *Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – Vol. 114. – P. 21770.
39. Xia, H. Nanoflaky MnO₂/carbon nanotube nanocomposites as anode materials for lithium-ion batteries/ H. Xia, M.O. Lai, L. Lu// *Journal of Materials Chemistry*. – 2010. – Vol. 20 (33). – P. 6896.

40. He, Y.-S. A Co(OH)₂-graphene nanosheets composite as a high performance anode material for rechargeable lithium batteries/ Y.-S. He, D.-W. Bai, X. Yang, J. Chen, X.-Z. Liao, Z.-F. Ma// *Electrochemical Communications*. – 2010. – Vol. 12. – P. 570.
41. Zheng, S.F. Introducing Dual Functional CNT Networks into CuO Nanomicrospheres toward Superior Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries/ S.F. Zheng, J.-S. Hu, L.-S. Zhong, W.-G. Song, L.-J. Wan, Y.-G. Guo// *Chemical Materials*. – 2008. – Vol. 20. – P. 3617.
42. Reddy, A.L.M. Coaxial MnO₂/Carbon Nanotube Array Electrodes for High-Performance Lithium Batteries/ A.L.M. Reddy, M.M. Shaijumon, S.R. Gowda, P.M. Ajayan// *Nano Letters*. – 2009. – Vol. 9. – P. 1002.
43. Cui, L.F. Light-Weight Free-Standing Carbon Nanotube-Silicon Films for Anodes of Lithium Ion Batteries/ L.F. Cui, L. Hu, J.W. Choi, Y. Cui// *ACS Nano*. – 2010. – Vol. 4. – P. 3671.
44. Kiebele, A. Carbon nanotube based battery architecture/ A. Kiebele, G. Gruner// *Applied Physics Letters*. – 2007. – Vol. 91. – P. 144104.
45. Chen, J. Flexible, Aligned Carbon Nanotube/Conducting Polymer Electrodes for a Lithium-Ion Battery/ J. Chen, Y. Liu, A.I. Minett, C. Lynam, J. Wang, G.G. Wallace// *Chemical Materials*. – 2007. – Vol. 19. – P 3595-3597.
46. Wang, Q. Facilitated Lithium Storage in MoS₂ Overlayers Supported on Coaxial Carbon Nanotubes/ Q. Wang, J.H. Li// *Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. – Vol. 111. – P. 1675.
47. Wang, W. Vertically aligned silicon/carbon nanotube (VASCNT) arrays: Hierarchical anodes for lithium-ion battery/ W. Wang, R. Epur, P.N. Kumta// *Electrochemical Communications*. – 2011. – Vol. 13. – P. 429.
48. Brownson, D.A.C. An overview of graphene in energy production and storage applications/ D.A.C. Brownson, D.K. Kampouris// *Journal of Power Sources*. – 2011. – Vol. 196. – P. 4873.

49. Liu, J. Two-Dimensional Nanoarchitectures for Lithium Storage/ J. Liu, X.-W. Liu// *Adv. Mater.* – 2012. – Vol. 24. – P. 4097–4111.
50. Lian, P. Large reversible capacity of high quality graphene sheets as an anode material for lithium-ion batteries/ P. Lian, X. Zhu, S. Liang, Z. Li, W. Yang, H. Wang// *Electrochimica Acta.* – 2010. – Vol. 55. – P. 3909.
51. Pan, D. Li Storage Properties of Disordered Graphene Nanosheets/ D. Pan, S. Wang, B. Zhao, M. Wu, H. Zhang, Y. Wang, Z. Jiao// *Chemical Materials.* – 2009. – Vol. 21. – P. 3136.
52. Fu, L.J. Surface modifications of electrode materials for lithium ion batteries/ L.J. Fu, H. Liu, C. Li, Y.P. Wu, E. Rahm, R. Holze, H.Q. Wu // *Solid State Science.* – 2006. – Vol. 8. –P. 113.
53. Bhardwaj, T. Enhanced Electrochemical Lithium Storage by Graphene Nanoribbons/ T. Bhardwaj, A. Antic, B. Pavan, V. Barone, B.D. Fahlman// *Journal of American Chemical Society.* – 2010. – Vol. 132. – P. 12556.
54. Wang, H. Mn_3O_4 -Graphene Hybrid as a High-Capacity Anode Material for Lithium Ion Batteries/ H. Wang, L.-F. Cui, Y. Yang, H.S. Casalongue, J.T. Robinson, Y. Liang, Y. Cui, H. Dai// *Journal of American Chemical Society.* – 2010. – Vol. 132. – P. 13978.
55. Mai, Y.J. CuO/graphene composite as anode materials for lithium-ion batteries/ Y.J. Mai, X.L. Wang, J.Y. Xiang, Y.Q. Qiao, D. Zhang, C.D. Gu, J.P. Tu// *Electrochimica Acta.* – 2011. – Vol. 56. – P. 2306.
56. Zhu, J. Facile synthesis of metal oxide/reduced graphene oxide hybrids with high lithium storage capacity and stable cyclability/ J. Zhu, T. Zhu, X. Zhou, Y. Zhang, X.W. Lou, X. Chen, H. Zhang, H.H. Hnga, Q. Yan// *Nanoscale.* – 2011. – Vol. 3. – P. 1084.
57. Xiang, H. Graphene/nanosized silicon composites for lithium battery anodes with improved cycling stability/ H. Xiang, K. Zhang, G. Ji, J.Y. Lee, C. Zou, X. Chen, J. Wu // *Carbon.* – 2011. – Vol. 49. – P. 1787.

58. Kim, H. Graphene-Based Hybrid Electrode Material for High-Power Lithium-Ion Batteries/ H. Kim, S.-W. Kim, J. Hong, H.-D. Lim, H.S. Kim, J.-K. Yoo, K. Kang// *Journal of Electrochemical Society*. – 2011. – Vol. 158. – P. A930.
59. Yin, S. Assembly of Graphene Sheets into Hierarchical Structures for High-Performance Energy Storage/ S. Yin, Y. Zhang, J. Kong, C. Zou, C.M. Li, X.Lu, J. Ma, F.Y.C. Boey, X. Chen// *ACS Nano*. – 2011. – Vol. 5. – P. 3831.
60. Fan, Z.-J. Nanographene-Constructed Carbon Nanofibers Grown on Graphene Sheets by Chemical Vapor Deposition: High-Performance Anode Materials for Lithium Ion Batteries/ Z.-J. Fan, J. Yan, T. Wei, G.-Q. Ning, L.-J. Zhi, J.-C. Liu, D.-X. Cao, G.-L. Wang, F. Wei// *ACS Nano*. – 2011. – Vol. 5. – P. 2787.
61. Wang, J.-Z. Graphene-Encapsulated Fe₃O₄ Nanoparticles with 3D Laminated Structure as Superior Anode in Lithium Ion Batteries/ J.-Z. Wang, C. Zhong, D. Wexler, N.H. Idris, Z.-X. Wang, L.-Q. Chen, H.-K. Liu// *Chemistry - A European Journal*. – 2011. – Vol. 17. – P. 661.
62. Liang, M.H. Graphene-based electrode materials for rechargeable lithium batteries/ M.H. Liang, L.J. Zhi// *Journal of Materials Chemistry*. – 2009. – Vol. 19. – P. 5871–5878.
63. Wua, Z.-S. Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage/ Z.-S. Wua, G. Zhoua, L.-C. Yina, W. Rena, F. Lia, H.-M. Cheng// *Nano Energy*. – 2012. – Vol. 1. – P. 107–131
64. Wu, Z.-S. Doped Graphene Sheets As Anode Materials with Superhigh Rate and Large Capacity for Lithium Ion Batteries/ Z.-S. Wu, W. Ren, L. Xu, F. Li, H.-M. Cheng// *ACS Nano*. – 2011. – Vol. 5. – P. 5463–5471.
65. Jaliliab, S. Study of the electronic properties of Li-intercalated nitrogen doped graphite/ S. Jaliliab, R. Vaziri// *Molecular Physics*. – 2011. – Vol. 109, No. 5. – P. 687–694.
66. Zhou, Z. Enhanced Lithium Absorption in Single-Walled Carbon Nanotubes by Boron Doping/ Z. Zhou, X. Gao, J. Yan, D. Song, M. Moringaga// *J. Phys. Chem. B*. – 2004. – Vol. 108. – P. 9023.

67. Geng, D. Nitrogen doping effects on the structure of graphene/ D. Geng, S. Yang, Y. Zhang, J. Yang, J. Liu, R. Li, T.-K. Sham, X. Sun, S. Ye, S. Knights// *Appl. Surf. Sci.* – 2011. – Vol. 257. – P. 9193– 9198.
68. Panchakarla, L.S. Synthesis, Structure, and Properties of Boron- and Nitrogen-Doped Graphene/ L.S. Panchakarla, K.S. Subrahmanyam, S.K. Saha, A. Govindaraj, H.R. Krishnamurthy, U.V. Waghmare, C.N.R. Rao// *Adv. Mater.* – 2009. – Vol. 21. – P. 4726.
69. Li, X. Superior cycle stability of nitrogen-doped graphene nanosheets as anodes for lithium ion batteries/ X. Li, D. Geng, Y. Zhang, X. Meng, R. Li, X. Sun// *Electrochem. Commun.* – 2011. – Vol. 13. – P. 822.
70. Wang, H. Nitrogen-doped graphene nanosheets with excellent lithium storage properties/ H. Wang, C. Zhang, Z. Liu, L. Wang, P. Han, H. Xu, Kejun Zhang, S. Dong, J. Yao and G. Cui// *J. Mater. Chem.* – 2011. – Vol. 21. – P. 5430.
71. Reddy, A.L.M. Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene Films for Lithium Battery Application/ A.L.M. Reddy, A. Srivastava, S.R. Gowda, H. Gullapalli, M. Dubey, P.M. Ajayan// *ACS Nano.* – 2010. – Vol. 4. – P. 6337–6342.
72. Dahn, J.R. Density of states in graphite from electrochemical measurements on $\text{Li}_x(\text{B}_z\text{C}_{1-z})_6$ / J.R. Dahn, J.N. Reimers, A.K. Sleight, T. Tiedje// *Phys. Rev. B.* – 1992. – Vol. 45, No. 7. – P. 3773
73. Way, B.M. The Effect of Boron Substitution in Carbon on the Intercalation of Lithium in $\text{Li}_x(\text{B}_z\text{C}_{1-z})_6$ / B.M. Way, J.R. Dahn// *J. Electrochem. Soc.* – 1994. – Vol. 141. – P. 907.
74. Wang, X. First-principles study on the enhancement of lithium storage capacity in boron doped grapheme/ X. Wang, Z. Zeng, H. Ahn, G. Wang// *Applied Physics Lett.* – 2009. – Vol. 95. – P. 183103.
75. Doh, C.-H. Structures and Formation Energies of Li_xC_6 ($x=1-3$) and its Homologues for Lithium Rechargeable Batteries/ C.-H. Doh, B.C. Han, B.-S. Jin, H.-B. GuBull// *Korean Chem. Soc.* – 2011, Vol. 32, No. 6. – P. 2045-2050.

76. Kouvetakis, J. Novel Graphite-Like Material of Composition BC_3 , and Nitrogen-Carbon Graphites/ J. Kouvetakis, R.B. Kaner, M.L. Sattler, N. Bartlett// J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1986. – P.1758-1759.
77. Kaner, R.B. Boron-carbon-nitrogen materials of graphite-like structure/ R.B. Kaner, J. Kouvetakis, C.E. Warble, M.L. Sattler, N. Bartlett// Mat. Res. Bull. – 1987. – Vol. 22. – P. 399.
78. Yanagisawa, H. Phonon Dispersion Curves of a BC_3 Honeycomb Epitaxial Sheet/ H. Yanagisawa, T. Tanaka, Y. Ishida, M. Matsue, E. Rokuta, S. Otani, C. Oshima// Phys. Rev. Lett. – 2004. – Vol. 93. – P. 177003.
79. Tanaka, H. Novel macroscopic BC_3 honeycomb sheet/ H. Tanaka, Y. Kawamata, H. Simizu, T. Fujita, H. Yanagisawa, S. Otani, C. Oshima// Solid State Commun. – 2005. – Vol. 136. – P. 22.
80. Hong Sun Ab initio pseudopotential studies of equilibrium lattice structures and phonon modes of bulk BC_3 / Hong Sun, F.J. Ribeiro, Je-Luen Li, D. Roundy, M.L. Cohen, S.G. Louie// Phys. Rev. B. – 2004. – Vol. 69. – P. 024110.
81. Tomanek, D. Calculation of electronic and structural properties of BC_3 / D. Tomanek, R.M. Wentzovitch, S.G. Louie, M.L. Cohen// Phys. Rev. B. – 1988. – Vol. 37. – P. 3134.
82. Yong-Sok Lee The Electronic Structure of BC_3 / Yong-Sok Lee, Mikios Kertesz// J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1988. – P. 75.
83. Weng-Sieh, Z. Synthesis of $B_xC_yN_z$ nanotubules/ Z. Weng-Sieh, K. Cherrey, N.G. Chopra, X. Blase, Y. Miyamoto, A. Rubio, M.L. Cohen, S.G. Louie, A. Zettl, and R. Gronsky// Phys. Rev. B. – 1995. – Vol. 51. – P. 11229.
84. Zhou, Z. Do Composite Single-Walled Nanotubes Have Enhanced Capability for Lithium Storage/ Z. Zhou, J. Zhao, X. Gao, Z. Chen, J. Yan, P. von Rague Schleyer, M. Morinaga// Chem. Mater. – 2005. – Vol. 17. – P. 992-1000.
85. Zhao, L. Synthesis and properties of hole-doped $Li_{1-x}BC$ / L. Zhao, P. Klavins, Kai Liu// J. Appl. Phys. – 2003. – Vol. 93. – P. 8653.

86. Worle, M. LiBC — ein vollständig interkalierter Heterographit/ M. Worle, R. Nesper, G. Mair, M. Schwarz, H.G. von Schnering// *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1995. – Vol. 621. – P. 1153.
87. Pronin, A.V. Electronic and optical properties of LiBC/ A.V. Pronin, K. Pucher, P. Lunkenheimer, A. Krimmel, A. Loidl// *Phys. Rev. B.* – 2003. – Vol. 67. – P. 132502.
88. Fogg, A.M. LiBC electronic, vibrational, structural, and low-temperature chemical behavior of a layered material isoelectronic with MgB_2 / A.M. Fogg, P.R. Chalker, J.B. Claridge, G.R. Darling, M.J. Rosseinsky// *Phys. Rev. B.* – 2003. – Vol. 67. – P. 245106.
89. Bharathi, A. Synthesis and Search for Superconductivity in LiBC/ A. Bharathi, S.J. Balaselvi, M. Premila, T.N. Sairam, G.L.N. Reddy, C.S. Sundar, Y. Hariharan// *Solid State Commun.* – 2002. – Vol. 124. – P. 423–428.
90. Nakamori, Y. Synthesis and Characterization of Single Phase Li_xBC ($x = 0.5$ and 1.0), Using Li Hydride as a Starting Material/ Y. Nakamori, S.I. Orimo// *J. Alloys Compd.* – 2004. – Vol. 370. – P. L7–L9.
91. Souptel, D. Synthesis and Physical Properties of LiBC Intermetallics/ D. Souptel, Z. Hossain, G. Behr, W. Loser, C. Geibel// *Solid State Commun.* – 2003. – Vol. 125. – P. 17–21.
92. Worle, M. LiBC - A Completely Intercalated Heterographite/ M. Worle, R. Nesper, G. Mair, M. Schwarz, H.G. Vonschnering// *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1995. – Vol. 621. –P. 1153–1159.
93. Nakamori, Y. Synthesis and Characterization of Single Phase Li_xBC ($x = 0.5$ and 1.0), Using Li Hydride as a Starting Material/ Y. Nakamori, S.I. Orimo// *J. Alloys Compd.* – 2004. – Vol. 370. – P. L7–L9.
94. Souptel, D. Synthesis and Physical Properties of LiBC Intermetallics/ D. Souptel, Z. Hossain, G. Behr, W. Loser, C. Geibel// *Solid State Commun.* – 2003. – Vol. 125. – P. 17–21.

95. Xu, Q. First-Principles Study of Lithium Borocarbide as a Cathode Material for Rechargeable Li Ion Batteries/ Q. Xu, C. Ban, A.C. Dillon, S.-H. Wei, Y. Zhao// *J. Phys. Chem. Lett.* – 2011. – Vol. 2. – P. 1129–1132.
96. Lazicki, A. Search for Diamond anvilsuperconductivity in LiBC at high pressure: cell experiments and first-principles calculations/ A. Lazicki, C.-S. Yoo, H. Cynn, W. J. Evans, W. E. Pickett, J. Olamit, Kai Liu, and Y. Ohishi// *Phys. Rev.B.* – 2007. – Vol. 75. – P. 054507.
97. Rosner, H. Prediction of High T_c Superconductivity in Hole-Doped LiBC/ H. Rosner, A. Kitaigorodsky, W. E. Pickett// *Phys. Rev. Lett.* – 2002. – Vol. 88. – P. 127001.
98. Renker, B. Lattice dynamics of LiBC/ B. Renker, H. Schober, P. Adelman, P. Schweiss, K.-P. Bohnen, R. Heid// *Phys. Rev.B.* – 2004. – Vol. 69. – P. 052506.
99. Meng, X.M. Boron nanowires synthesized by later ablation at high temperature/ X.M. Meng, J.Q. Hu// *Chem. Phys. Lett.* – 2002. – Vol.370. – P.825.
100. Szwacki, N.G. B_{80} fullerene:an Ab Initio prediction of geometry, stability and electronic structure/ N.G. Szwacki, A.Sadrzadeh// *Phys.Rev.Lett.* – 2007. – Vol.98. – P.166804.
101. Grimes, R.N. Boron Clusters Come of Age/ R.N. Grimes// *J. Chem. Educ.* – 2004. – Vol. 81. – P.657.
102. Tang, H. Novel precursors for boron nanotubes: the competition of two-center and three-centre bonding in boron sheets/ H. Tang, S. Ismail-Beigi// *Phys.Rev.Lett.* – 2007. – Vol.99 – P. 115501.
103. Beck, J.S. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates/ J.S. Beck, J.S. Vartuli// *J.Am.Chem.Soc.* – 1992. – Vol.114. – P. 10834.
104. Ciuparu, D. Synthesis of pure boron single-wall nanotubes/ D.Ciuparu, R.F.Klie// *J.Phys.Chem.* – 2004. – Vol.108. – P.3967.

105. Masago, A. Crystal stability of α - and β -boron/A. Masago//Phys. Rev. B. – 2006. – Vol.73. – P.104102.
106. Dudenkov, I.V. Theoretical prediction of the new high-density lithium boride LiB_{11} with polymorphism and pseudoplasticity/ I.V. Dudenkov, K.A. Solntsev// Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2009. – Vol.54, No 8. – P. 1261–1272.
107. Dudenkov, I. V. Solntsev K. A. Theoretical Prediction of the New High-Density Lithium Boride LiB_{11} with Polymorphism and Pseudoplasticity // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2009. – Vol.54, No 8. – P. 1261–1272.
108. Gunther, M. von Schnering Dilithium Hexaboride, Li_2B_6 // Z. Anorg. Allg. Chem. -1999. – Vol.625. – P. 1207–1211.
109. N. Vojteer, H. Hillebrecht. $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{C}_2$ and $\text{LiB}_{13}\text{C}_2$: Colorless Boron-Rich Boride Carbides of Lithium //Angewandte Chemie International Edition. –2006. –Vol. 45, – P.165 – 168.
110. Dudenkov, I. V. Theoretical Prediction of a New Noncluster Lithium Boride $\text{Li}_{1-x}\text{B}_9$ with One-Dimensional Ionic and Two-Dimensional Electronic Conductivity in Mutually Perpendicular Directions // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2009. – Vol. Vol.54, No 7. – pp. 1105–1113.
111. Dallek, S. Thermal-analysis of lithium-boron alloys/ S. Dallek, D.W. Ernst, B.F. Larrick// Journal of the Electrochemical Society. – 1979. – Vol. 126. – P. 866.
112. Wang, F.E. Crystal-structure study of a new compound Li_5B_4 / F.E. Wang, M.A. Mitchell, R.A. Sutula, J.R. Holden, L.H. Bennet// Journal of Less-Common Metals. – 1978. – Vol. 57. – P. 1618.
113. James, S.D. Structure and anodic discharge behavior of lithium-boron alloys in LiCl-KCl eutectic melt/ S.D. James, L.E. DeVries// Journal of the Electrochemical Society. – 1976. – Vol. 123. – P. 321.
114. Meden, A. Dissolution of boron in lithium melt/ A. Meden, J. Mavri, M. Bele, S. Pejovnik// Journal of Physical Chemistry. – 1995. – Vol. 99. – P. 4252.

115. Zhou, D.B. Electrochemical studies of LiB compound as anode material for lithium-ion battery/ D.B. Zhou, Z.J. Liu, X.K. Lv, G.S. Zhou, J. Yin// *Electrochimica Acta*. – 2006. – Vol. 51. – P. 5731.
116. Devries, L.E. Structure and anodic discharge behavior of lithium-boron alloys in the LiCl-KCl eutectic melt/ L.E. Devries, L.D. Jackson, S.D. James// *Journal of the Electrochemical Society*. – 1979. – Vol. 126. – P. 993.
117. Sanchez, P. Preparation and characterization of lithium-boron alloys: electrochemical studies as anodes in molten salt media, and comparison with pure lithium-involving systems/ P. Sanchez, C. Belin, G. Crepy, A. Deguibert// *Journal of Materials Science*. – 1992. – Vol. 27. – P. 240.
118. Kasavajjula, U. Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells/ U. Kasavajjula, C. Wang, A.J. Appleby// *J. Power Sources*. – 2007. – Vol. 163. – P. 1003–1039.
119. Wen, C.J. Chemical diffusion in intermediate phases in the lithium-silicon system/ C.J. Wen// *J. Sol. St. Chem.* – 1981. – Vol. 37. – P. 271.
120. Li, H. The crystal structural evolution of nano-Si anode caused by lithium insertion and extraction at room temperature/ H. Li, X.J. Huang, L.Q. Chen, G. Zhou, Z. Zhang, D. Yu, Y.J. Mo, N. Pei// *Solid State Ionics*. – 2000. – Vol. 135. – P. 181.
121. Beaulieu, L.Y. Colossal Reversible Volume Changes in Lithium Alloys/ L.Y. Beaulieu, K.W. Eberman, R.L. Turner, L.J. Krause, J.R. Dahn// *Electrochem. Solid-State Lett.* – 2001. – Vol. 4. – P. A137–A140.
122. Yin, J.T. Micrometer-Scale Amorphous Si Thin-Film Electrodes Fabricated by Electron-Beam Deposition for Li-Ion Batteries/ J.T. Yin, M. Wada, K. Yamamoto, Y. Kitano, S. Tanase, T. Sakai// *J. Electrochem. Soc.* – 2006. – Vol. 153 (3). – P. A472–A477.
123. Chan, C.K. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires/ C.K. Chan, H.L. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X.F. Zhang, R.A. Huggins, Y. Cui// *Nat. Nanotechnol.* – 2008. – Vol. 3 (1). – P. 31–35.

124. Liu, X.H. Ultrafast Electrochemical Lithiation of Individual Si Nanowire Anodes/ X.H. Liu, L.Q. Zhang, L. Zhong, Y. Liu, H. Zheng, J.W. Wang, J.-H. Cho, S.A. Dayeh, S.T. Picraux, J.P. Sullivan, S.X. Mao, Z.Z. Ye, J.Y. Huang// *Nano Lett.* – 2011. – Vol. 11 (6). – P. 2251–2258.
125. Kim, H. A Critical Size of Silicon Nano-Anodes for Lithium Rechargeable Batteries/ H. Kim, M. Seo, M.-H. Park// *J. Angew. Chem., Int. Ed.* – 2010. – Vol. 49 (12). – P. 2146–2149.
126. Chan, C.K. Solution-Grown Silicon Nanowires for Lithium-Ion Battery Anodes/ C.K. Chan, R.N. Patel, M.J. O’Connell, B.A. Korgel, Y. Cui// *ACS Nano.* – 2010. – Vol. 4. – P. 1443–1450.
127. Park, M.H. Silicon Nanotube Battery Anodes/ M.H. Park, M.G. Kim, J. Joo, K. Kim, J. Kim, S. Ahn, Y. Cui, J. Cho// *Nano Lett.* – 2009. – Vol. 9 (11). – P. 3844–3847.
128. Song, T. Arrays of Sealed Silicon Nanotubes As Anodes for Lithium Ion Batteries/ T. Song, J. Xia, J.-H. Lee, D.H. Lee, M.-S. Kwon, J.-M. Choi, J. Wu, S.K. Doo, H. Chang, W. Park, D.S. Zang, H. Kim, Y. Huang, K.-C. Hwang, J.A. Rogers, U. Paik// *Nano Lett.* – 2010. – Vol. 10 (5). – P. 1710–1716.
129. Kim, H. Three-Dimensional Porous Silicon Particles for Use in High-Performance Lithium Secondary Batteries/ H. Kim, B. Han, J. Choo, J. Cho// *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2008. – Vol. 47 (52). – P. 10151–10154.
130. Yao, Y. Interconnected Silicon Hollow Nanospheres for Lithium-Ion Battery Anodes with Long Cycle Life/ Y. Yao, M.T. McDowell, I. Ryu, H. Wu, N. Liu, L. Hu, W.D. Nix, Y. Cui// *Nano Lett.* – 2011. – Vol. 11 (7). – P. 2949–2954.
131. Ge, M. Porous doped silicon nanowires for lithium ion battery anode with long cycle life/ M. Ge, J. Rong, F. Xin, C. Zhou// *Nano Lett.* – 2012. – Vol. 12. – P. 2318–2323.
132. Ma, H. Nest-like Silicon Nanospheres for High-Capacity Lithium Storage/ H. Ma, F.Y. Cheng, J. Chen, J.Z. Zhao, C.S. Li, Z.L. Tao, J. Liang// *Adv. Mater.* – 2007. – Vol. 19. – P. 4067.

133. Zhao, K. Inelastic hosts as electrodes for high-capacity lithium-ion batteries/ K. Zhao, M. Pharr, J.J. Vlassak, Z.J. Suo// *Appl. Phys.* – 2011. – Vol. 109. – P. 016110.
134. Ding, N. Determination of the diffusion coefficient of lithium ions in nano-Si/ N. Ding, J. Xu, Y.X. Yao, G. Wegner, X. Fang, C.H. Chen, I. Lieberwirth// *Solid State Ionics.* – 2009. – Vol. 180. – P. 222–225.
135. Ruffo, R. Impedance Analysis of Silicon Nanowire Lithium Ion Battery Anodes/ R. Ruffo, S.S. Hong, C.K. Chan, R.A. Huggins, Y. Cui// *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – Vol. 113. – P. 11390–11398.
136. Yoshimura, K. Measurement of the diffusion rate of Li in silicon by the use of bipolar cells/ K. Yoshimura, J. Suzuki, K. Sekine, T. Takamura// *J. Power Sources.* – 2007. – Vol. 174. – P. 653–657.
137. Chan, T.L. Controlling Diffusion of Lithium in Silicon Nanostructures/ T.L. Chan, J.R. Chelikowsky// *Nano Lett.* – 2010. – Vol. 10. – P. 821.
138. Kleine, H. Mean residence time of Li atoms adsorbed on Si(100) and Si(111) surfaces/ H. Kleine, M. Eckhardt, D. Fick// *Surface Science.* – 1995. – Vol. 329. – P. 71.
139. Eckhardt, M. Influence of doping on the bulk diffusion of Li into Si(100)/ M. Eckhardt, H. Kleine, D. Fick// *Surf. Sci.* – 1994. – Vol. 319. – P. 219.
140. Hansson, G.V. Photoelectron spectroscopy of surface states on semiconductor surfaces/ G.V. Hansson, R.I.G. Uhrberg// *Surf. Sci. Rep.* – 1988. – Vol. 9. – P. 197.
141. Zhu, Z. Electronic states of Si(100) reconstructed surfaces/ Z. Zhu, N. Shima, M. Tsukada// *Phys. Rev. B.* – 1989. – Vol. 40. – P. 11868.
142. Enta, Y. Angle-resolved photoemission studies of clean and adsorbed Si(001) surfaces: 2×1 , $c(4 \times 2)$, 2×1 -Na and 2×2 -Ga/ Y. Enta, S. Suzuki, S. Kono// *Surf. Sci.* – 1991. – Vol. 242. – P. 277.
143. Tabata, T. Order-disorder transition on Si(001): $c(4 \times 2)$ to (2×1) / T. Tabata, T. Aruga, Y. Murata// *Surf. Sci.* – 1987. – Vol. 179. – P. L63.

144. Wiesenganger, R. Local structure of the Si(100) surface studied by scanning tunneling microscopy/ R. Wiesenganger, D. Burgler, G. Tarrah, H.-J. Güntherodt// Surf. Sci. – 1990. – Vol. 232. – P. 1.

145. Landemark, E. Core-level spectroscopy of the clean Si(001) surface: Charge transfer within asymmetric dimers of the 2×1 and $c(4\times 2)$ reconstructions/ E. Landemark, C.J. Carlsson, Y.C. Chao, R.I.G. Uhrberg// Phys. Rev. Lett. – 1992. – Vol. 69. – P. 1588.

146. Tang, S. Structure of the Si(100) 2×1 surface: Total-energy and force analysis of the dimer models/ S. Tang, A.J. Freeman, B. Delley// Phys. Rev. B. – 1992. – Vol. 45. – P. 1776.

147. Batra, I.P. Atomic structure of the Si(001)-(2×1) surface/ I.P. Batra// Phys. Rev. B. – 1990. – Vol. 41. – P. 5048.

148. Kim, C.Y. Lithium-induced reconstructions of the Si(001) surface/ C.Y. Kim, K.S. Shin, K.D. Lee, J.W. Chung// Surf. Sci. – 1995. – Vol. 324. – P. 8.

149. Greene, E.F. Silicon (111) and (100) surfaces and their interactions with Cs, K, Na and Li; phase changes and kinetics of desorption studied by surface ionization/ E.F. Greene, J.T. Kelley, M.A. Pickering, D.K Stewart// Surf. Sci. – 1984. – Vol. 139. – P. 185.

150. Hasegawa, Y. Adsorption of Li (K) on the Si(001)-(2×1) surface: Scanning-tunneling-microscopy study/ Y. Hasegawa, I. Kamiya, T. Hashizume, T. Sakurai, H. Tochiyama, M. Kubota, Y. Murata// Phys. Rev. B. – 1990. – Vol. 41. – P. 9688.

151. Morikawa, Y. First-principles molecular dynamics study of alkali-metal adsorption on a Si(001) surface/ Y. Morikawa, K. Kobayashi, K. Terakura// Surf. Sci. – 1993. – Vol. 283. – P. 377.

152. Johansson, M.K.-J. Low coverages of lithium on Si(001) studied with STM and ARUPS/ M.K.-J. Johansson, S.M. Gray, L. S. O. Johansson// Phys. Rev. B. – 1996. – Vol. 53. – P. 1362.

153. Hashizume, T. FI-STM study of alkali metal adsorption on Si surfaces/ T. Hashizume, Y. Hasegawa, I. Sumita, T. Sakurai// Surf. Sci. – 1991. – Vol. 246. – P. 189.
154. Hashizume, T. Alkali-metal adsorption on silicon surfaces studied by field ion-scanning tunneling microscopy (FI-STM)/ T. Hashizume, Y. Hasegawa, T. Sakurai// Appl. Surf. Sci. – 1991. – Vol. 48/49. – P. 119.
155. Shi, H.Q. Atomic and electronic structure of the Si(0 0 1) 2×1 -Li chemisorption system at 1.0 monolayer coverage/ H.Q. Shi, M.W. Radny, P.V. Smith// Surf. Sci. – 2005. – Vol. 574. – P. 233.
156. Ko, Y.-J. Atomic and electronic structure of Li-adsorbed Si(100) surfaces/ Y.-J. Ko, K.J. Chang, J.-Y. Yi// Phys. Rev. B. – 1997. – Vol. 56. – P. 9575.
157. Shi, H.Q. Atomic and electronic structure of the Si(001) 2×2 -Li chemisorption system at 0.5 monolayer coverage/ H.Q. Shi, M.W. Radny, P.V. Smith// Phys. Rev. B. – 2004. – Vol. 69. – P. 235328.
158. Johansson, L.S.O. High resolution core-level spectroscopy study of low-coverage lithium adsorption on the Si(100) 2×1 surface/ L.S.O. Johansson, T.M. Grehk, S.M. Gray, M. Johansson, A.S. Flodström// Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. – 1995. – Vol. 97. – P. 364.
159. Grehk, T.M. Adsorption of Li on the Si(100) 2×1 surface studied with high-resolution core-level spectroscopy/ T.M. Grehk, L.S.O. Johansson, S.M. Gray, M. Johansson, A.S. Flodström// Phys. Rev. B. – 1995. – Vol. 52. – P. 16593.
160. Kim, C.Y. Electronic properties of the single-domain Li/Si(001) surface/ C.Y. Kim, H.W. Kim, J.W. Chung, K.S. An, C.Y. Park, A. Kimura, A. Kakizaki// Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. – 1997. – Vol. 64. – P. 597.
161. Peng, B. Lithium transport at silicon thin film: Barrier for high-rate capability anode/ B. Peng, F. Cheng, Z. Tao, J. Che //J. Chem. Phys. – 2010. – Vol. 133. – P. 034701.
162. Erwin, S.C. Doping semiconductor nanocrystals/ S.C. Erwin, L. Zu, M.I. Haftel, A.L. Efros, T.A. Kennedy, D.J. Norris// Nature. – 2005. – Vol. 436. – P. 91.

163. Liu, Z.H. Atomic structures of boron-induced protrusion features on Si(100) surfaces/ Z.H. Liu, Z.H. Zhang, X. Zhu// *Phys. Rev. B.* – 2008. – Vol. 77. – P. 035322.
164. Sen, P. Structural studies of phosphorus induced dimers on Si(001)/ P. Sen, B.C. Gupta, I.P. Batra// *Phys. Rev. B.* – 2006. – Vol. 73. – P. 085319.
165. Park, J.Y. Structural determination of the low-coverage phase of Al on Si(001) surface/ J.Y. Park, J.H. Seo, C.N. Whang, S.S. Kim, D.S. Choi, K.H. Chae// *J. Chem. Phys.* – 2005. – Vol. 122. – P. 244723.
166. Ushio, J. Surface segregation behavior of B, Ga, and Sb during Si MBE: Calculations using a first-principles method/ J. Ushio, K. Nakagawa, M. Miyao, T. Maruizumi// *Phys. Rev. B.* – 1998. – Vol. 58. – P. 3932.
167. Long, B.R. Dopant Modulated Li Insertion in Si for Battery Anodes: Theory and Experiment/ B.R. Long, M.K. Y. Chan, J.P. Greeley, A.A. Gewirth// *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – Vol. 115. – P. 18916–18921.
168. Grove, A.S. Redistribution of Acceptor and Donor Impurities during Thermal Oxidation of Silicon/ A.S. Grove, O. Leistiko, C.T. Sah// *J. Appl. Phys.* – 1964. – Vol. 35. – P. 2695.
169. Johannessen, J.S. Observation of phosphorus pile-up at the SiO₂- Si interface/ J.S. Johannessen, W.E. Spicer, J.F. Gibbons, J.D. Plummer, N.J. Taylor// *J. Appl. Phys.* – 1978. – Vol. 49. – P. 4453.
170. Rousselot, S. Synthesis of boron-doped Si particles by ball milling and application in Li-ion batteries/ S. Rousselot, M. Gauthier, D. Mazouzi, B. Lestriez, D. Guyomard, L. Roué// *Journal of Power Sources.* – 2012. – Vol. 202. – P. 262–268.
171. Санчищин, Д.В. Определение термодинамических параметров растворимости примесей в кремнии и германии/ Д.В. Санчищин, П.Е. Львов, В.В. Светухин// *Ученые записки УлГУ, серия физическая.* – 2000. – №1(8) – С. 10-12.
172. Атабаев, И.Г. Низкотемпературная диффузия лития в твердые растворы кремний–германий/ И.Г. Атабаев, Н.А. Матчанов, Э.Н. Бахранов// *Физика твердого тела.* – 2001. – том 43, вып. 12. – С. 2140-2141.

173. Hartree, D.R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods/ D.R. Hartree// Proc. Cambridge Philos. Soc. – 1928. – Vol. 24. – P. 89-110.
174. Fock, V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems/ V. Fock// Z. Phys. 1930. – Vol. 61. – P. 126-148.
175. Hohenberg, H. Inhomogeneous Electron Gas/ H. Hohenberg, W. Kohn// Phys. Rev. A. – 1964. – Vol. 136. – P. B864-B871.
176. Mermin, D. Thermal Properties of the Inhomogeneous Electron Gas/ D. Mermin// Phys. Rev. – 1965. – Vol. 137. – A1441.
177. Kohn, W. Self-Consistent Equations including Exchange and Correlation Effects/ W. Kohn, L.J. Sham// Phys. Rev. A. – 1965. – Vol. 140. – P. A1133-A1138.
178. Sham, L.J. One-Particle Properties of an Inhomogeneous Interacting Electron Gas / L.J. Sham, W. Kohn// Phys. Rev. A. – 1966. – Vol. 145. – P. 561-567.
179. Perdew, J.P. Unified Theory of Exchange and Correlation Beyond the Local Density Approximation, in Electronic Structure of Solids/ J.P. Perdew// Electronic Structure of Solids/ edited by P. Ziesche, H. Eschrig// Akademie Verlag – Berlin, 1991. – P. 11-20
180. Perdew, J.P. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy/ J.P. Perdew, J. Wang// Phys. Rev. B. – 1992. – Vol. 45. – P.13244-13249.
181. Perdew, J.P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas/ J.P. Perdew// Phys. Rev. B. – 1986. –Vol. 33. – P. 8822-8824.
182. Filippi, C. Comparison of exact and approximate density functionals for an exactly soluble model/ C. Filippi, C. J. Umrigar, M. Taut// J. Chem. Phys. – 1994. – Vol. 100. – P. 1290.
183. Neumann, R. Exchange functionals and potentials/ R. Neumann, R.H. Nobes, N.C. Handy// Mol. Phys. – 1996. – Vol. 87. – P. 1-36.

184. Ortiz, G. Pseudopotentials for non-local-density functionals/ G. Ortiz, P. Ballone// *Phys. Rev. B.* – 1991. – Vol. 43. – P. 6376.
185. Umrigar, C.J. High Performance Computing and its Application to the Physical Sciences/ C.J. Umrigar, X. Gonze// *Proceedings of the Mardi Gras 93 Conference*// edited by D.A. Browne// World Scientific – Singapore, 1993. – P. 16.
186. Perdew, J.P. Generalised gradient approximation made simple/ J.P. Perdew, K. Burke, M Ernzerhof// *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – Vol. 77. – P. 3865.
187. Payne, M.C. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients/ M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias and J.D. Joannopoulos// *Rev. Mod. Phys.* – 1992. – Vol.64. – P.1045.
188. Troullier, N. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations/ N. Troullier, J.L. Martins// *Phys. Rev. B.* – 1991. – Vol. 43. – P. 1993.
189. Singh, D.J. Planewaves, pseudopotentials and the LAPW Method/ D.J. Singh. – Norwell: Kluwer Academic, 1994 – 50.
190. Hamann, D.R. Norm-Conserving Pseudopotentials/ D.R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang// *Phys. Rev. Lett.* – 1979. – Vol. 43. – P. 1494.
191. Vanderbilt, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism/ D. Vanderbilt// *Phys. Rev. B.* – 1990. – Vol. 41. – P. 7892.
192. Kleinman, L. Efficacious Form for Model Pseudopotentials/ L. Kleinman, D.M. Bylander// *Phys. Rev. Lett.* – 1982. – Vol. 48. – P. 1425.
193. Hamann D.R. Generalized norm-conserving pseudopotentials/ D.R. Hamann// *Phys. Rev. B.* – 1989. – Vol. 40. – P. 2980.
194. Louie, S.G. Nonlinear ionic pseudopotentials in spin-density-functional calculations/ S.G. Louie, S. Froyen, M.L. Cohen// *Phys. Rev. B.* – 1982. – Vol. 26. – P. 1738.
195. Kresse, G. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set/ G. Kresse, J. Furthmüller// *Phys. Rev. B.* – 1996. – Vol. 54. – P. 11169.

196. Sawada, H. Jahn-Teller distortion and magnetic structures in LaMnO_3 / H. Sawada, Y. Morikawa, K. Terakura, N. Hamada// *Phys. Rev. B.* – 1997. – Vol. 56. – P. 12154.
197. Dal Corso, A. Density-functional perturbation theory for lattice dynamics with ultrasoft pseudopotentials/ A. Dal Corso, A. Pasquarello, A. Baldereschi// *Phys. Rev. B.* – 1997. – Vol. 56. – P. R11369.
198. Blochl P.E. Projector augmented-wave method/ P.E. Blochl// *Phys. Rev. B.* – 1994. – Vol. 50. – P. 17953.
199. Kresse, G. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method/ G. Kresse, D. Joubert// *Phys. Rev. B.* – 1999. – Vol. 59. – P. 1758-1775.
200. Jónsson, H. Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations/ H. Jónsson, G. Mills, K. W. Jacobsen/ Singapore: World Scientific, 1998. – P. 385.
201. Pratt, L.R. A statistical method for identifying transition states in high dimensional problems/ L.R. Pratt// *J. Chem. Phys.* – 1986. – Vol. 85. – P. 5045.
202. Elber, R. A method for determining reaction paths in large molecules: Application to myoglobin/ R. Elber, M. Karplus// *Chem. Phys. Lett.* – 1987. – Vol. 139. – P. 375.
203. Xie, L. Adapting the nudged elastic band method for determining minimum-energy paths of chemical reactions in enzymes/ L. Xie, H. Liu, W. Yang// *J. Chem. Phys.* – 2004. – Vol. 120. – P. 8039.
204. Henkelman, G. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points/ G. Henkelman, H. Jónsson// *J. Chem. Phys.* – 2000. – Vol. 113. – P. 9978.
205. Henkelman, G. A dimer method for finding saddle points on high dimensional potential surfaces using only first derivatives/ G. Henkelman, H. Jónsson// *J. Chem. Phys.* – 1999. – Vol. 111. – P. 7010.
206. Munro, L.J. Defect migration in crystalline silicon/ L.J. Munro, D.J. Wales// *Phys. Rev. B.* – 1999. – Vol. 59. – P. 3969.

207. Trygubenko, S.A. A doubly nudged elastic band method for finding transition states/ S.A. Trygubenko, D.J. Wales// *J. Chem. Phys.* – 2004. – Vol. 120. – P. 2082.
208. Henkelman, G. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths/ G. Henkelman, B.P. Uberuaga, H. Jónsson// *J. Chem. Phys.* – 2000. – Vol. 113. – P. 9901.
209. Kresse, G. Ab initio molecular dynamics for liquid metals/ G. Kresse, J. Hafner// *Phys. Rev. B.* – 1993. – Vol. 47. – P. 558.
210. Kresse, G. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium/ G. Kresse, J. Hafner// *Phys. Rev.* – 1994. – Vol. B49. – P.14251.
211. Kresse, G. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set/ G. Kresse, J. Furthmüller// *Phys. Rev.* – 1996. – Vol. B54. – P.11169.
212. Monkhorst, H.J. Special points for Brillouin-zone integrations/ H.J. Monkhorst, J.D. Pack// *Phys. Rev.* – 1976. – Vol. B13. – P.5188.
213. Sung Chul Jung Facet-dependent lithium intercalation into Si crystals: Si(100) vs. Si(111)/ Sung Chul Jung, Young-Kyu Han // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – Vol. 13. – P. 21282–21287.
214. Allen, C.E. Diffusion in Semiconductors/ C.E. Allen, D.L. Beke, H. Bracht// *Group III: Condensed Matter.* – 1997. – Vol. 3. – P. 2-12.
215. Kouvetakis, J. A novel graphite-like material of composition BC₃, and nitrogen–carbon graphites/ J. Kouvetakis, R.B. Kaner, M.L. Sattler, N. Bartlett// *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1986. – Vol. 24. – P.1758-1759.
216. Liu, Y. Feasibility of Lithium Storage on Graphene and Its Derivatives/ Y. Liu, V. I. Artyukhov, M. Liu, A. R. Harutyunyan, B.I. Yakobson// *J. Phys. Chem. Lett.* – 2013. – Vol. 4. – P. 1737–1742