

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

Красноярск – 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор
Денисов Виктор Михайлович

кандидат физико-математических наук
Кузубов Александр Александрович

Официальные оппоненты:

Чулков-Савкин Евгений Владимирович,
доктор физико-математических наук, профессор,
(Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский
политехнический университет», лаборатория
наноструктурных поверхностей и покрытий, ведущий
ученый)

Наслузов Владимир Алексеевич,
доктор химических наук,
(Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт химии и химической
технологии Сибирского отделения Российской
академии наук, лаборатория молекулярной
спектроскопии, главный научный сотрудник)

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт катализа
им. Г.К. Борескова Сибирского отделения
Российской академии наук г. Новосибирск.

Защита состоится «___» месяц 2014 в ___ часов на заседании диссертационного совета Д 003.055.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук (ИФ СО РАН) по адресу: 660036, г. Красноярск, ул. Академгородок 50, строение 38.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФ СО РАН.

Автореферат разослан «___» _____ 2014г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 003.055.02,
доктор физико-математических наук, профессор
Втюрин Александр Николаевич



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 двумерных кластеров, образуемых бором, наиболее привлекательна гексагональная α -плоскость (boron α -sheet), 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 – BC_3 , который потенциально способен образовывать интеркаляционные соединения с литием (Li_xBC_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 наносуспензий), 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 приповерхностных слоях.

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 накапливание 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 накапливания лития на поверхности. Полученные результаты 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 Вандербиля 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 В, 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 интеркаляции 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), XVI и XVII Всероссийской научной конференции студентов физиков и молодых ученых (г. Волгоград, 2010 и 2011), XIV Всероссийской научно-методической конференции «Фундаментальные исследования и инновации в технических университетах» (г. Санкт-Петербург, 2010), VI, VII и IX Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь и наука» (г. Красноярск, 2010, 2011 и 2014), Всероссийской молодежной научно-технической интернет-конференция «Новые материалы, наносистемы и нанотехнологии» (г. Ульяновск, 2010), XLIX Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (г. Новосибирск, 2011), XVIII и XX Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ» (г. Москва, 2011 и 2013).

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 рисунков, 12 таблиц. Библиография включает 216 наименования. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности выбранной темы, сформулированы цели и задачи исследования, показаны новизна и практическая значимость полученных результатов, перечислены положения, выносимые на защиту, изложено краткое содержание работы.

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).

В § 3.1 рассматривалось влияние степени заполнения поверхности литием и допирования (бором, галлием, германием) на процессы сорбции и диффузии на поверхности и в приповерхностных слоях Si (100).

Для определения наиболее выгодных позиций атома лития на поверхности и в приповерхностных слоях Si (100) были рассчитаны структуры с различным его расположением (рисунок 1). Согласно полученным результатам (таблица 1) атому лития первоначально выгоднее располагаться в канале между димерами. Для подтверждения данного факта, в работе были смоделированы переходы атома лития по поверхности и в приповерхностных слоях.

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 [1] значениями барьера миграции лития в объеме кремния.

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).

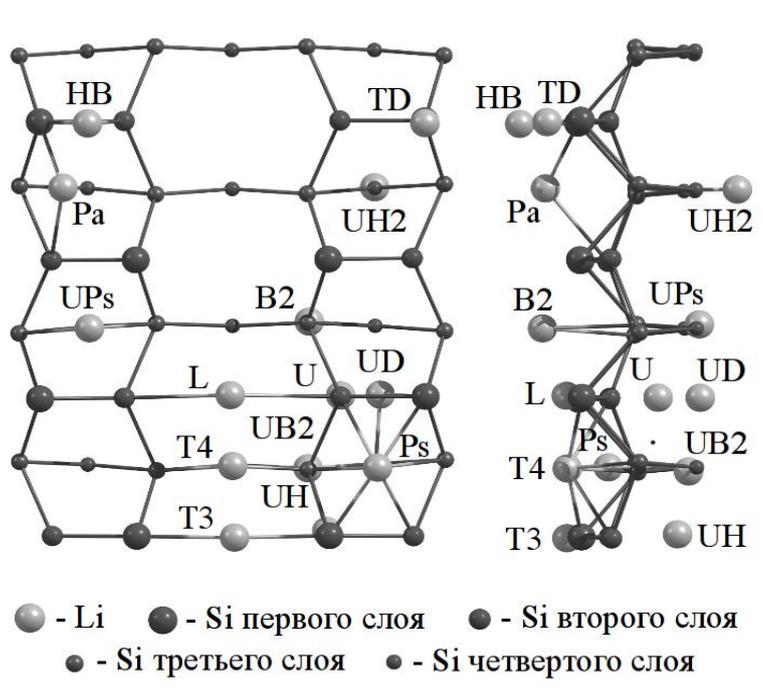


Рисунок 1 Различные положения атома лития на поверхности и в приповерхностных слоях Si (100) а) вид сверху, б) вид сбоку

Таблица 1 Величины энергии связи атома лития с поверхностью Si (100) в зависимости от его расположения

Положение атома лития		Энергии связи, эВ
Поверхностные	T3	-1,24
	L	-1,12
	T4 ^{**}	-1,16
	Ps	-1,05
	B2 [*]	-1,05
	Pa [*]	-1,04
	HB	-0,52
	TD	-0,52
Приповерхностные	UPs [*]	-1,04
	UH	-0,81
	UB2	-0,81
	U	-0,79
	UH2	-0,76
	UD	-0,11

* атом лития переходит в положение Ps, ** атом лития переходит в положение T3

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

Для моделирования структур с различной степенью заполнения поверхности литием преимущественно были выбраны его наиболее выгодные сорбционные положения T3, L, Ps. Согласно полученным данным, энергия связи лития с поверхностью Si (100) в целом уменьшается при увеличении концентрации Li 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 [2-4] и теоретическими данными [5-8]. Стоит обратить внимание, что при увеличении концентрации Li на поверхности происходит смена антисимметричной модели димеров симметричной, данное явление наблюдали ранее и в экспериментальных работах [6-8].

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. Показано, что 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 $-1,084 \text{ эВ}$). Также стоит отметить, что при меньших концентрациях ($<0,75$ монослоя) изменения барьера могут быть связаны с перестройкой димеров на поверхности. Необходимо обратить внимание на то, что при достижении концентрации лития на поверхности в два монослоя энергетический барьер миграции лития с поверхности в объем немного ниже (на $0,11 \text{ эВ}$) в виду большей энергетической стабильности объемного состояния, чем поверхностного.

Следовательно, начнет преобладать диффузия лития в объем. Следовательно, для того чтобы ускорить переход лития с поверхности в приповерхностные слои нужно избежать его накапливания на поверхности. С этой целью проводилось исследование допированного Si (100).

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	-0,99
T3*	0,25	-1,00
Ps*	0,50	-0,78
T3, L*	0,50	-0,94
T3, Ps*	0,75	-0,99
L, Ps*	0,75	-0,99
T3, L, Ps**	1,00	-1,08
T3, L, Ps, HB**	1,50	-0,56
T3, L, Ps, 0.5TD**	1,50	-0,52
T3, L, Ps, TD**	2,00	-0,45

* антисимметричная модель димеров, ** симметричная модель димеров

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

Были изучены структуры Si (100), допированные одиночными атомами B, Ga, Ge. Для нахождения наиболее выгодной структуры были рассчитаны энергии связи атома-допанта с пластиной Si(100) (таблица 5).

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

$$E = E_{SiX} - E_{Si(100)} - E_X, \quad (1)$$

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:

$$E = E_{SiX} - E_{Si(100)} - E_X + E_{Si}, \quad (2)$$

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

Для всех выбранных нами допантов наиболее выгодны положения замещения кремния (таблицы 5), чем адсорбции. Энергия связи допанта с пластиной кремния ослабевает от германия к галлию (таблица 6). 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 7).

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		
		B	Ga	Ge
адсорбция	L	0,03	3,07	3,22
	Ps	0,32	0,44	0,46
	T3	0,44	0,35	1,30
замещение	1-й слой	-2,32	-1,84	-5,11
	2-й слой	-2,12	0,02	-4,97
	3-й слой (B2)	-2,43	-1,48	-4,75
	4-й слой шестиугольник (Ps)	-2,06	-1,44	-4,71
	4-й слой канал (T4)	-1,93	-1,450	-4,77
	7-й слой	-2,12	-1,45	-4,72

Для оценки влияния допирования на диффузию лития были рассчитаны энергетические барьеры переходов по поверхности и в приповерхностных слоях допированного Si (100) (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	-0,66	-1,02	-1,02
L	-1,19	-1,17	-1,17
Ps	-1,18	-1,00	-0,69
T3	-1,12	-1,23	-1,23
T4	-1,08	-1,10*	-1,10*
UB2	-0,75	-0,79	-0,79
UH	-0,79	-0,83	-0,83
TD	–	-0,37	-0,37

* 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 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

Согласно полученным результатам, в случае допирования бором происходит значительное снижение энергетических барьеров перехода атома лития по поверхности Si (100). 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 (ТЗ, L) ввиду высоких энергетических барьеров перехода (ТЗ-В2, L-В2). Что же касается переходов с поверхности в приповерхностные слои (ТЗ-УН, L-У), в то время как энергетический барьер перехода ТЗ-УН уменьшился, для перехода L-У 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.

В § 3.2 приведены результаты исследования энергетической стабильности комплексов борной α -плоскости с литием, исследованы пути миграции лития по поверхности и в объеме.

Для нахождения наиболее выгодного положения одиночного атома лития были рассмотрены различные положения, представленные на рисунке 2. Результаты расчетов показали (таблица 8), что наиболее выгодным оказалось положение лития над центром шестиугольника (положение 1 рисунок 2).

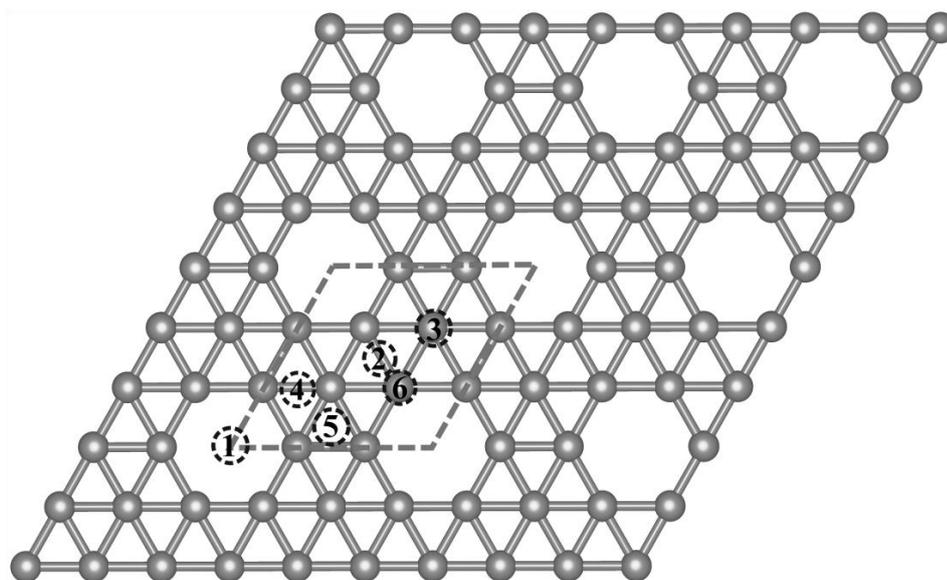


Рисунок 2 Суперячейка α -плоскости бора. Пунктирной – линией выделена элементарная ячейка. Цифрами указаны различные положения атомов лития

С учетом полученных результатов о наиболее выгодных положениях одиночного атома лития на поверхности α -плоскости бора были исследованы различные взаимоположения двух атомов лития (таблица 9). Согласно полученным данным (таблица 9, нижние индексы «а» и «б» в таблицах и далее у положений атомов означают, что атомы лития расположены с противоположных сторон поверхности), наибольший интерес представляют различные комбинации 1 и 3 положения атома лития на α -плоскости. Поэтому дальнейшие действия были

сведены к изучению структур различного состава (таблица 10), в которых атомы лития находятся именно в этих положениях.

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

Таблица 9 Значения энергии связи двух атомов лития в зависимости от их положения 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

С использованием элементарной ячейки были смоделированы структуры следующих составов: LiB_8 , LiB_4 , Li_3B_8 , LiB_2 , Li_3B_4 . С увеличением числа атомов лития на поверхности α -плоскости наблюдалось уменьшение значения энергии связи Li-B (таблица 10). 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 LiB_2 , Li_3B_4).

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 сравнения была изучена сорбция атомов лития внутрь периодических многослойных структур состава Li₃B₈, построенных из α -плоскостей. При этом были рассмотрены 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 говорит о преимуществе многослойной структуры α -плоскости со смещенными слоями (положение 3 в одной из плоскостей совпадало с положением 1 в другой).

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 3). Максимальная величина полученных энергетических барьеров процесса диффузии составила ~0,5 эВ. Это свидетельствует о возможности свободного перемещения атома лития по поверхности α -плоскости бора.

§ 3.3 посвящен исследованию влияния увеличения концентрации лития на энергетическую стабильность, строение и электронную структуру комплексов BC₃ с литием, была проведена оценка величины энергетических барьеров миграции лития в них.

Процесс интеркаляции лития изучался с использованием суперячейки BC₃ размером 3 x 3 x 4 элементарных ячеек. Для этого были смоделированы структуры соединений Li_xBC₃ с различной концентрацией лития, начиная с полного заполнения, когда атомы лития находятся в

каждом шестиугольнике ($\text{Li} \sim 22,95\%$). При этом для каждой структуры были рассмотрены три способа укладки слоев (рисунок 4, таблица 11). По результатам расчета было показано, что в промежутке концентраций 3,59–1,83 % происходит переход от структуры со сдвинутыми слоями к структуре без сдвига.

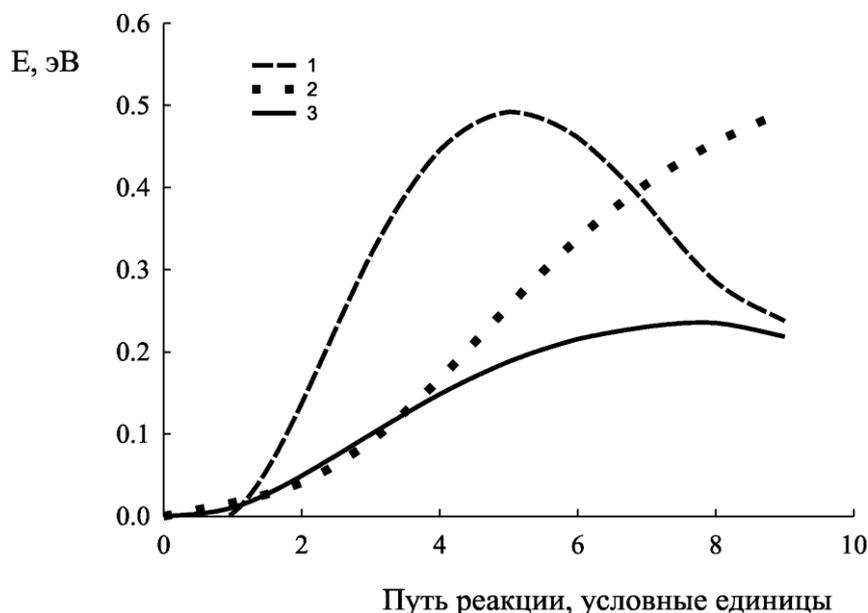


Рисунок 3 Энергетические барьеры переходов атома лития. 1 – переход атома лития из положения 1 в 3; 2 - переход атома лития из положения 1 в 6; 3 – переход атома лития из положения 3 в 6

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

Сдвиг	Энергия связи, эВ		
	Li_2BC_3 ($\text{Li} \sim 22,95\%$)	$\text{LiB}_4\text{C}_{12}$ ($\text{Li} \sim 3,59\%$)	$\text{LiB}_8\text{C}_{24}$ ($\text{Li} \sim 1,83\%$)
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

Для оценки влияния концентрации лития на энергетическую стабильность комплексов Li_xBC_3 , был проведен расчет энергии связи лития с графитовыми аналогами. Установлено, что с повышением концентрации лития в BC_3 энергетическая стабильность интеркалированных соединений уменьшается (рисунок 5). Однако даже при высоких концентрациях соединения Li_xBC_3 остаются более выгодными по энергии по сравнению с LiC_6 и отдельно существующим металлическим литием и графитоподобным BC_3 .

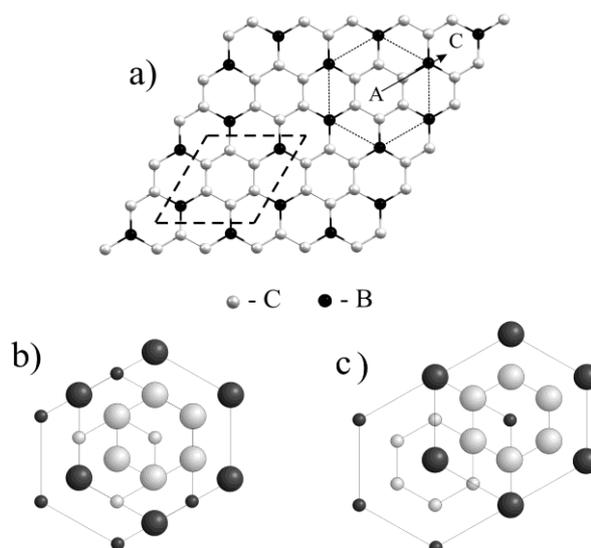


Рисунок 4 а) Элементарная ячейка BC_3 (выделена пунктиром), б) структура со сдвигом слоев в направлении AC на $1,58 \text{ \AA}$, в) структура со сдвигом слоев в направлении AC на величину $2,83 \text{ \AA}$

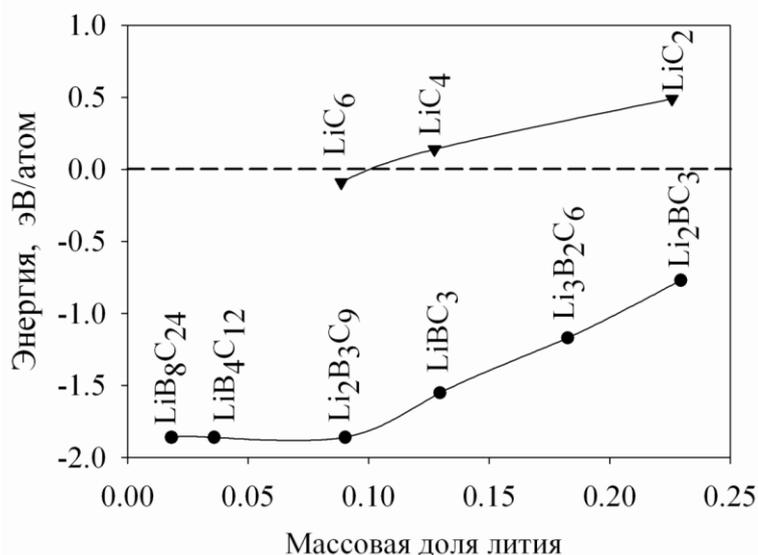


Рисунок 5 Зависимость величины энергии связи от массовой доли лития в интеркалированных соединениях графита и BC_3

В процессе поиска состояния, отвечающего минимуму энергии, была проведена 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.

После оптимизации были исследованы электронные свойства соединений Li_xBC_3 , построены плотности состояний и зонные структуры для каждой системы. Из рисунка 6 видно, что соединение Li_2BC_3 является проводником. Для соединений с другими концентрациями лития были получены аналогичные результаты.

Таблица 12 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

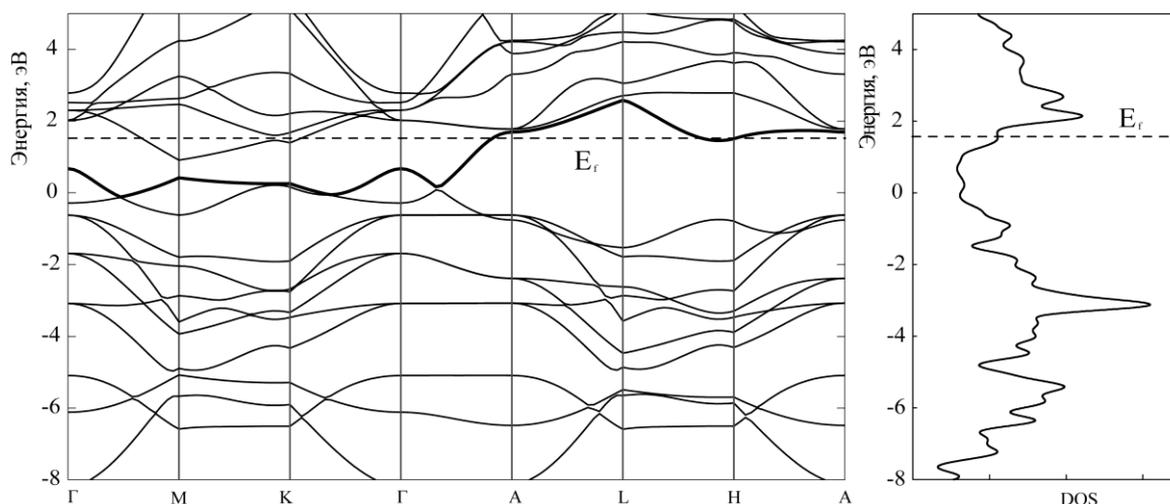


Рисунок 6 Зонная структура и плотности состояний соединения Li_2BC_3 (Li~22,95%)

Для изучения процесса диффузии лития в BC_3 были рассмотрены три различных способа миграции (рисунок 7). 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 была использована 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 [9]). Миграция лития в междуузلية, образованное атомами углерода в $\text{Li}_2\text{B}_3\text{C}_9$, 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 BC_3 . Также нужно обратить внимание на то, что скорость миграции лития в междуузлии в LiC_6 будет немного выше по сравнению со скоростью в его аналоге $Li_2B_3C_9$ (разница энергетических барьеров равняется 0,1 эВ). Это позволяет говорить о высокой подвижности лития в $Li_2B_3C_9$.

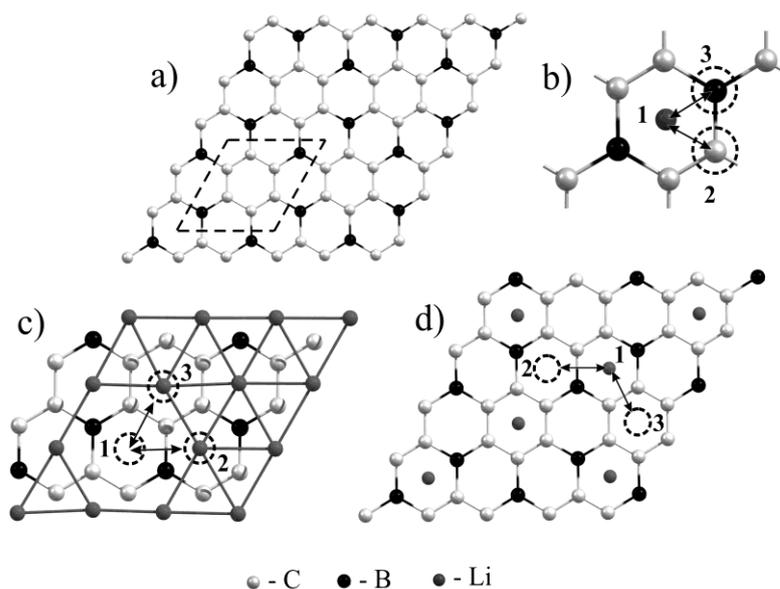


Рисунок 7 а) – суперячейка BC_3 , пунктиром выделена элементарная ячейка; б) – миграция одиночного атома лития в BC_3 ; в) – миграция вакансии лития в Li_2BC_3 ; г) – миграция лития в междуузлии в $Li_2B_3C_9$

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 7 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 BC_3 с образованием Li_2BC_3 .

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 (001) 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 ($\text{Li}\% \sim 23,3; 4,1; 2,1; 0,1$). 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 % осуществляется 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 междуузلية и вакансии лития в BC_3 сопоставимы с энергетическим барьером перехода в междуузلية в LiC_6 . Следовательно, существует перспектива использования BC_3 вместо графита.

Список цитируемой литературы

- 1 C Allen, C.E. Diffusion in Semiconductors/ C.E. Allen, D.L. Beke, H. Bracht// Group III: Condensed Matter. – 1997. – Vol. 3. – P. 2-12.
- 2 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.
- 3 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.
- 4 Grehk, T.M. Absorption 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.
- 5 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.
- 6 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.
- 7 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.
- 8 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.
- 9 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.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Кузубов, А.А. Теоретическое исследование структуры и свойств комплексов лития с α -плоскостью бора/ А.А. Кузубов, **Н.С. Елисеева (Михалёва)**, П.О. Краснов, Ю.Е. Ананьева, Ф.Н. Томилин// Журнал физической химии. – 2011. – Т. 58, №8. – С. 1506–1509.
2. Кузубов, А.А. Теоретическое исследование атомной и электронной структуры интеркалированных соединений Li_xBC_3 / А.А. Кузубов, **Н.С. Елисеева (Михалёва)**, П.О. Краснов, Ф.Н. Томилин, А.С. Федоров, А.О. Лыхин// Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2012. – Т.141, выпуск 6. – С. 1162-1166.
3. Kuzubov, A.A. High-capacity electrode material BC_3 for lithium batteries proposed by ab initio simulations/ А.А. Kuzubov, А.С. Fedorov, **N.S. Eliseeva (Mikhaleva)**, F.N Tomilin, P.V. Avramov, D.G. Fedorov// Phys. Rev. B. – 2012. – Vol. 85. – P. 195415.
4. Кузубов, А.А. Теоретическое исследование интеркалированных соединений Li_xBC_3 / А.А. Кузубов, **Н.С. Елисеева (Михалёва)**, П.О. Краснов, Ф.Н. Томилин, А.С. Федоров// Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2012. – №5. – С. 209-215.
5. Кузубов, А.А. Теоретическое исследование сорбции и диффузии атомов лития на поверхности и внутри кристаллического кремни/ А.А. Кузубов, **Н.С. Елисеева (Михалёва)**, З.И. Попов, А.С. Федоров, М.В. Сержантова, В.М. Денисов, Ф.Н. Томилин// Письма в ЖЭТФ. – 2013. – Т. 97, вып.11. – С. 732-736.
6. Fedorov, A.S. Theoretical study of the lithium diffusion in the crystalline and amorphous silicon as well as on its surface/ A.S. Fedorov, А.А. Kuzubov, **N.S. Eliseeva (Mikhaleva)**, Z.I. Popov, M.A.Visotin, N.G. Galkin// Solid State Phenomena. – 2014. – Vol. 213. – P. 29-34.
7. Елисеева (Михалёва) Н.С. Теоретическое исследование адсорбции атомов лития на поверхности борной плоскости/ Н.С. Елисеева (Михалёва)// Материалы V (XXXVII) Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Кемерово, 2010. – С. 393.
8. Елисеева (Михалёва) Н.С. Теоретическое исследование адсорбции атомов лития на поверхности α -плоскости бора/ Н.С. Елисеева (Михалёва)// Материалы Шестнадцатой Всероссийской научной конференции студентов физиков и молодых ученых. – Волгоград, 2010. – С. 457.
9. Елисеева (Михалёва) Н.С. Квантово-химическое изучение адсорбции атомов лития на борных поверхностях/ Н.С. Елисеева (Михалёва)// Материалы XIV Всероссийской научно-методической конференции «Фундаментальные исследования и инновации в технических университетах». – Санкт-Петербург, 2010. – С. 260-261.
10. Елисеева (Михалёва) Н.С. Теоретическое изучение адсорбции атомов лития на борных поверхностях/ Н.С. Елисеева (Михалёва)// Молодежь и наука: Сборник материалов VI-й Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Красноярск, 2010. – URL: <http://conf.sfu-kras.ru/sites/mn2010/>
11. Елисеева (Михалёва) Н.С. Квантово-химическое изучение адсорбции атомов лития на борных поверхностях/ Н.С. Елисеева (Михалёва)// Материалы Всероссийской молодежной научно-технической интернет-конференция «Новые материалы, наносистемы и нанотехнологии». – Ульяновск, 2010. – URL: <http://nano-world.ulstu.ru/users/projects/516>

12. Елисеева (Михалёва) Н.С. Изучение ионной проводимости в интеркалированных соединениях BC_3 с литием с помощью квантово-химических методов/ Н.С. Елисеева (Михалёва)// Материалы Семнадцатой Всероссийской научной конференции студентов физиков и молодых ученых. – Волгоград, 2011. – С. 136-137.
13. Елисеева (Михалёва) Н.С. Теоретическое исследование новых материалов для литий-ионных аккумуляторов на основе Li_nBC_3 / Н.С. Елисеева (Михалёва)// Материалы XVIII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ». – Москва, 2011. – URL: http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2011/structure_32_1353.htm
14. Елисеева (Михалёва) Н.С. Теоретическое изучения литий-ионной проводимости в интеркалированных соединениях на основе BC_3 / Н.С. Елисеева (Михалёва)// Молодёжь и наука: сборник материалов VII Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Красноярск, 2011. – URL: <http://conf.sfu-kras.ru/sites/mn2011/>
15. Елисеева (Михалёва) Н.С. Теоретическое изучение стабильности интеркалированных соединений Li_xBC_3 и процессов миграции лития в них/ Н.С. Елисеева (Михалёва)// Материалы XLIX Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс». – Новосибирск, 2011. – С. 163-164.
16. Елисеева (Михалёва) Н.С. Моделирование процесса миграции лития в интеркалированных соединениях Li_xBC_3 / Н.С. Елисеева (Михалёва)// Молодёжь и наука: сборник материалов VII Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Красноярск, 2011. – URL: <http://conf.sfu-kras.ru/sites/mn2011/>
17. Елисеева (Михалёва) Н.С. Теоретическое изучение сорбции и диффузии атома лития на поверхности $Si(001)$ / Н.С. Елисеева (Михалёва)// Материалы XX Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ». – Москва, 2013. – URL: http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/structure_31_2349.htm
18. Елисеева (Михалёва) Н.С. Моделирование сорбции и диффузии атома лития на поверхности $Si(001)$ / Н.С. Елисеева (Михалёва)// Молодёжь и наука: сборник материалов IX Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Красноярск, 2013. – URL: <http://conf.sfu-kras.ru/sites/mn2013/>
19. Михалёва Н.С. Квантово-химическое исследование влияния степени заполнения поверхности на диффузию лития в $Si(001)$ // Молодёжь и наука: сборник материалов X Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Красноярск, 2014. – URL: <http://conf.sfu-kras.ru/sites/mn2014>