Письма в ЖЭТФ, том 97, вып. 11, с. 732 – 736 © 2013 г. 10 июня

Теоретическое исследование сорбции и диффузии атомов лития на поверхности и внутри кристаллического кремния

А. А. Кузубов[+*1)], *Н. С. Елисеева*[+×], *З. И. Попов*[+*×], *А. С. Федоров*[*×], *М. В. Сержантова*[×], *В. М. Денисов*[+], *Ф. Н. Томилин*[*]

[+]*Сибирский федеральный университет, 660028 Красноярск, Россия*

[*]*Институт физики им. Киренского СО РАН, 660036 Красноярск, Россия*

[×]*Сибирский государственный аэрокосмический университет, 660014 Красноярск, Россия*

Поступила в редакцию 23 апреля 2013 г.

В рамках теории функционала плотности изучены энергия сорбции и диффузия атомов лития по реконструированной (4×2) поверхности (100) кремния при их переходе в подповерхностные слои, а также внутри кристаллического кремния при различной концентрации лития. Показано, что одиночные атомы лития легко мигрируют по поверхности (100), постепенно заполняя поверхностные состояния (T3 и L), расположенные в каналах между димерами кремния. Диффузия лития в подповерхностные слои кремния затруднена в связи с высокими потенциальными барьерами перехода (1.22 эВ). Также исследованы зависимости энергии связи, потенциальных барьеров и коэффициента диффузии атомов лития внутри кремния от расстояний до ближайших атомов лития. Показано, что увеличение его концентрации до состава $Li_{0.5}Si$ существенно снижает энергию перехода (с 0.90 до 0.36 эВ) и вызывает значительное (на 1–3 порядка) увеличение скорости диффузии лития.

DOI: 10.7868/S0370274X13110064

1. Введение. Использование анодных материалов на основе кремния для литий-ионных аккумуляторов представляется гораздо более перспективным по сравнению с материалами на основе графита, де-факто стандартно используемыми в таких батареях [1, 2]. Максимальная концентрация сорбированного лития в кремнии достигается в сплаве $Li_{22}Si_5$, который по сравнению с другими известными анодными материалами имеет самую высокую теоретическую удельную емкость (4200 мА·ч·г$^{-1}$) [3]. При этом теоретическая емкость графита при интеркалировании лития между его слоями составляет всего 370 мА·ч·г$^{-1}$. К сожалению, процесс внедрения атомов лития в кремний сопровождается изменением удельного объема до 300%, а также фазовыми переходами с образованием промежуточных фаз Li_xSi_y. Большое изменение удельного объема приводит к механическим напряжениям и, как следствие, к полному разрушению материала [4]. Выходом здесь может являться использование кремниевых наноструктур (наночастиц, нанотрубок и наноусов), обладающих большой удельной поверхностью и малым объемом, недостаточным для разрушения наночастицы в процессе ее рециклирования при сорбции/десорбции лития. В работе [1] авторами были рассмотрены различные типы пленок и наночастиц кремния как потенциальных материалов для анода. Было показано, что данные материалы обладают ограниченной емкостью и способностью сохранять емкостные характеристики после нескольких циклов заряда–разряда. Причиной этого могут служить процессы, протекающие на поверхности кремния. Последнее имеет важное значение при переходе от изучения свойств объемного кристалла к изучению свойств тонких пленок [5, 6].

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) [1].

Необходимо отметить, что диффузия лития в объеме кремния при небольших его концентрациях в отличие от диффузии на поверхности достаточно хорошо изучена [7]. Однако при переходе от объемных кристаллов кремния к малым наночастицам и пленкам особое значение приобретают процессы диффузии лития на поверхности и их переход в приповерхностные слои.

1)e-mail: alex_xx@rambler.ru

Путем сравнения среднего времени пребывания адсорбированного лития на поверхностях (100) и (111) в [8] было показано, что диффузия лития в объем кремния происходит преимущественно через поверхность (100), а не через (111). Возможной причиной здесь может быть тот факт, что поверхность (111) имеет более плотную упаковку, чем (100). На основании этого в нашей работе рассчитывались пластины с поверхностью (100). Известно, что на сорбцию и диффузию лития, протекающие на поверхности кремния, значительное влияние может оказывать реконструкция поверхности. При комнатной температуре на поверхности Si (100) образуются димеры, вызывающие реконструкцию (2×1). Общепризнанной является модель антисимметричных димеров, которые энергетически выгоднее, чем симметричные димеры. Этот факт был подтвержден теоретически [10] и экспериментально [11]. Стоит отметить, что согласно расчетам предсказанной антисимметричной модели димеров реконструкция Si (100) – (2×1) не может быть основным состоянием при комнатной температуре. В качестве основного состояния могут выступать поверхностные фазы (2×2) или (4×2). Переход (2×1)-реконструкции в (4×2) был обнаружен экспериментально при понижении температуры до 200 K [11, 12]. Необходимо отметить, что диффузия лития в кремнии при конечных концентрациях лития практически не изучена. В [13] были получены значения коэффициента диффузии лития в кремнии, но эффективные значения концентрации, соответствующие измеренному значению коэффициента диффузии, определены не были. Это можно объяснить сложностью измерения нестационарного процесса диффузии в условиях постоянной концентрации лития, а также богатством фазовой диаграммы составов $\mathrm{Li}_x\mathrm{Si}$, что может вызывать перестройку кристаллической структуры даже в условиях электрохимического насыщения кремния литием [14].

Цель данной работы – изучение механизмов сорбции и диффузии атомов лития на поверхности кремния (100) с реконструкцией (4×2), перехода их в приповерхностные слои кремния, а также определение зависимости скорости диффузии лития внутри объемного кремния от концентрации лития.

2. Объекты исследования и методика расчетов. Все исследования в работе осуществлялись с помощью квантово-химического моделирования в лицензионном программном пакете VASP 5.3 (Vienna *Ab-initio* Simulation Package) [15–17] в рамках метода функционала плотности (DFT) с использованием базиса плоских волн и PAW-формализма [18]. Энергия обрезания плоских волн E_{cutoff} в расчетах была равна 245.3 эВ. Вычисления проводились в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA) – обменно-корреляционного функционала PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) [19] с коррекцией Grimme, учитывающей ванн-дер-ваальсово взаимодействие [20]. Для нахождения переходного состояния и потенциальных барьеров при переходе атома лития по поверхности и в приповерхностных слоях Si (100) был применен метод упругой ленты (*nudged elastic band*; NEB) [21]. При моделировании всех исследуемых структур оптимизация геометрии проводилась до значения максимальных сил, действующих на атомы (0.01 эВ/Å).

Для изучения сорбции и диффузии атома лития по поверхности и в приповерхностных слоях кремния была смоделирована пластина (*slab*) с поверхностью (100). Пластина представляла собой суперячейку $4 \times 4 \times 3$ с размерами $a = 15.372$ Å и $b = c = 21.543$ Å с возможностью реконструкции (4×2) обеих поверхностей. Для исключения влияния на данные поверхности атомов соседних пластин задавался вакуумный промежуток 27 Å вдоль нормали к поверхности пластины. Ввиду достаточно больших размеров суперячейки для интегрирования по первой зоне Брюллюэна (1BZ) она автоматически разбивалась на равномерную сетку $2\times2\times1$, выбранную по схеме Монхорста–Пака [22]. Минимальная толщина пластинки подбиралась исходя из вычисленного значения поверхностной энергии. Для пластины кремния толщиной 15.372 Å, состоящей из трех элементарных кубических ячеек, значение поверхностной энергии равнялось 151.6 мэВ/Å^2, что хорошо согласуется с рассчитанными другими авторами значениями 155.9 [23] и 149.2 мэВ/Å^2 [24].

3. Исследование энергии адсорбирования и диффузии поверхностных атомов лития. Для определения наиболее выгодных позиций одиночного атома лития на поверхности и в приповерхностных слоях Si (100) были рассчитаны структуры с различным его расположением (рис. 1). Обозначения всех таких расположений приведены в [25, 26].

Расчет энергии связи атома лития с поверхностью Si (100) (табл. 1) реализовывался по формуле $E = E_{\mathrm{SiLi}} - E_{\mathrm{Si}} - E_{\mathrm{Li}}$, где E_{SiLi} – полная энергия системы Si (100) с адсорбированным атомом лития, E_{Si} – полная энергия суперячейки кремния с реконструированными поверхностями (100), E_{Li} – энергия одного атома лития в его кристаллической решетке.

Согласно табл. 1 наиболее энергетически выгодными положениями одиночного атома лития являются T3 и L, в которых он находится в канале между димерами кремния (рис. 1). Чуть менее стабильными

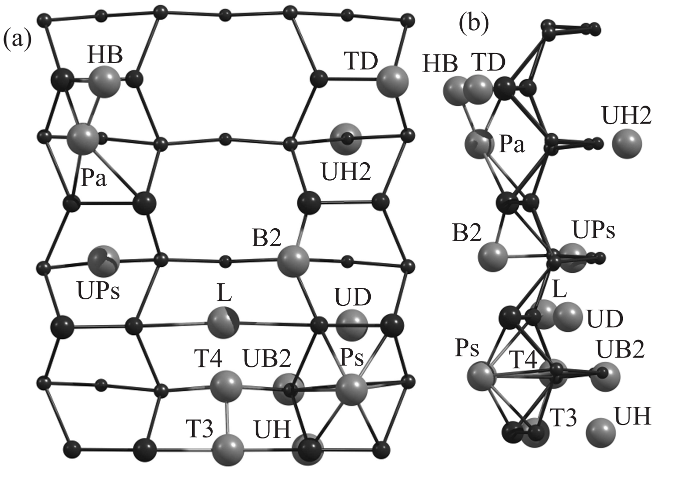

Рис. 1. Различные положения атома лития на поверхности и в приповерхностных слоях Si (100) (темным цветом обозначены атомы кремния, светлым – атомы лития). a) – Вид сверху. b) – Вид сбоку

Таблица 1

Энергии связи атома лития с поверхностью Si (100) в зависимости от его в поверхностных или приповерхностных положений

Поверх.	$E_{\rm bond}$, эВ	Приповерх.	$E_{\rm bond}$, эВ
T3	−1.240	UPs**)	−1.037
L	−1.177	UH	−0.810
T4*	−1.160	UB2	−0.809
Ps	−1.045	UH2	−0.761
B2**	−1.045	UD	−0.110
Pa**)	−1.045		
HB	−0.518		
TD	−0.517		

*Атом лития при оптимизации переходит в положение T3.
**Атом лития переходит в положение Ps.

являются поверхностные состояния Ps и B2 (разница по энергии между ними и положениями в канале ∼0.1 эВ).

Стоит отметить, что при продвижении лития в объем (положения UD, UH, UH2, UB2) 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.

Для подтверждения данного предположения нами были смоделированы переходы атома лития по поверхности и в приповерхностных слоях Si (100). Полученные в ходе расчетов значения потенциальных барьеров для различных путей миграции одиночного атома лития представлены в табл. 2.

Таблица 2

Величина потенциального барьера для прямого ($U_{\rm dir}$) и обратного ($U_{\rm inv}$) переходов атома лития по поверхности и в приповерхностных слоях Si (100)

Тип миграции	Направление	$U_{\rm dir}$, эВ	$U_{\rm inv}$, эВ
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
В приповерхностных слоях	UH–UB2	0.78	0.85
	UH–UD	0.84	0.13

Как видно из табл. 2, миграция лития по поверхности осуществляется довольно легко (переход T3–L либо L–Ps). Однако продвижение атома лития с поверхности в приповерхностные слои затруднено (T3–UH и Ps—UH), что обусловлено высокими потенциальными барьерами перехода. Следовательно, атому лития не только выгоднее оставаться в исходном поверхностном сорбционном состоянии, но и его миграция в объем дополнительно замедляется высоким значением барьера перескока.

Стоит обратить внимание и на уменьшение потенциальных барьеров миграции одиночного атома лития в глубже расположенных приповерхностных слоях (переходы UH–UB2 и UH–UD). При этом величина барьера уже сопоставима с рассчитанным (0.85 эВ для кубической ячейки кремния, состоящей из 64-х атомов) и экспериментальным 0.8 eV [27] значениями барьера миграции лития в объеме кремния.

4. Исследование зависимости скорости диффузии лития внутри кремния от концентрации лития. На данном этапе была смоделирована суперячейка кремния из 216 атомов в виде куба, состоящего из $3 \times 3 \times 3$ элементарных кубов. Для интегрирования по 1BZ k-точки строились на сетке $3 \times 3 \times 3$. Известно [28], что в кристаллической структуре кремния атомы лития располагаются в центрах тетраэдров из атомов кремния (тетраэдрических порах) (T_d). При этом число таких пор равно числу атомов кремния. Для нахождения потенциальных барьеров и энергий связи атомов лития в суперячейку помещалось от одного до четырех атомов лития. Их расположение выбиралось таким образом, чтобы расстояние между ними было минимальным. Далее проводилась оптимизация этой начальной геометрии системы. После этого один из атомов лития перемещался в финальное положение – центр соседнего с ним тетраэдра. Затем координаты атомов опять оптимизировались. В случае с тремя и четырьмя атомами Li изменялось положение атома лития, равноудаленного от других таких же атомов. Далее с помощью метода NEB были рассчитаны высоты потенциального барьера (переходное состояние) для прыжка атома лития из начального в финальное положение. В величине барьеров учитывались энергии нулевых колебаний E_0, рассчитываемых с помощью нахождения фононных частот. Данные частоты вычислялись с помощью метода замороженных фононов. При этом для вычисления силовой матрицы атомы отклонялись от положения равновесия на ± 0.02 Å вдоль всех направлений.

Полученные высоты барьеров составили 0.903, 0.735, 0.477, 0.362 эВ в зависимости от количества ($N = 1, 2, 3$) других атомов лития в центрах соседних тетраэдров. Данные величины были использованы при нахождении интерполяционной полиномиальной зависимости высоты потенциального барьера $V_{\rm barrier}$ от количества P соседних с ним таких же атомов: $V_{\rm barrier} = E_{b0} - 0.07P^3 + 0.277P^2 - 0.375P$, где $E_{b0} = 0.903$ эВ – рассчитанное значение $V_{\rm barrier}$ для перескока атома лития из тетраэдрической поры в соседнюю без окружающих атомов лития.

Кроме того, были проведены расчеты структур состава $\mathrm{Li}_x\mathrm{Si}$, где x изменялся вплоть до $x = 0.5$. Обнаружено, что при составе $\mathrm{Li}_{0.5}\mathrm{Si}$ при смещении любого атома лития система скачком переходит в новое аморфоподобное состояние. Такое поведение подтверждается экспериментально, хотя значение концентрации перехода в аморфное состояние неоднозначно [14].

Для вычисления зависимости скорости диффузии лития в кремнии от его концентрации была использована оригинальная методика. Она основана на вычислении временной эволюции функции распределения атомов лития $P(R_i, t_n)$, задаваемой как вероятность заполнения атомом Li в момент времени t_n минимума (центра тетраэдра) с координатами R_i. Данная эволюция описывается дискретным (заменяющим непрерывное уравнение диффузии) производящим уравнением (*master equation*):

$$\frac{dP(R_i,t_n)}{dt} = \sum_{R_i} W(R_i,R_j)P(R_j,t_n)[1-P(R_i,t_n)] - W(R_j,R_i)P(R_i,t_n)[1-P(R_j,t_n)]. \quad (1)$$

Здесь $W(R_j, R_i)$ – частота перескока атома примеси из минимума R_i в минимум R_j. Данные величины для прыжка атома через барьер $V_{\rm barrier}(R_i, R_j)$ при температуре T рассчитывались с помощью уравнения аррениусовского типа: $W(R_i, R_j) = W_0 \exp[-V_{\rm barrier}(R_i, R_j)/kT]$. Для устойчивости поведения эволюции $P(R_i, t_n)$ временной шаг τ выбирался так, что его произведение на максимальную величину $W(R_i, R_j)_{\max}$ равнялось 0.01. Предэкспоненциальный множитель (эффективная частота колебаний) W_0 вычислялся с помощью известной формулы Веньярда [29]:

$$W_0 = \frac{kT}{\hbar}\frac{\prod_{i=1}^{3N-3}[1-\exp(-h\nu_i/kT)]}{\prod_{i=1}^{3N-4}[1-\exp(-h\nu_i'/kT)]}, \quad (2)$$

где ν_i' – частоты колебаний N атомов системы при нахождении перемещаемого атома в седловой точке, а ν_i – в точке минимума. После проведения 100 итераций временной эволюции $P(R_i, t_n)$ рассчитывался коэффициент диффузии D. Для этого численно решалось уравнение Фика: $J = -D\partial C/\partial x$, где поток J – результирующее число атомов лития, прошедших в единицу времени через единичную площадь плоскости, перпендикулярной оси, вдоль которой направлен градиент C концентрации атомов лития в этой плоскости. Рассчитанные с помощью описанной методики при различных температурах зависимости коэффициентов диффузии D от начальной концентрации лития представлены на рис. 2. Вид-

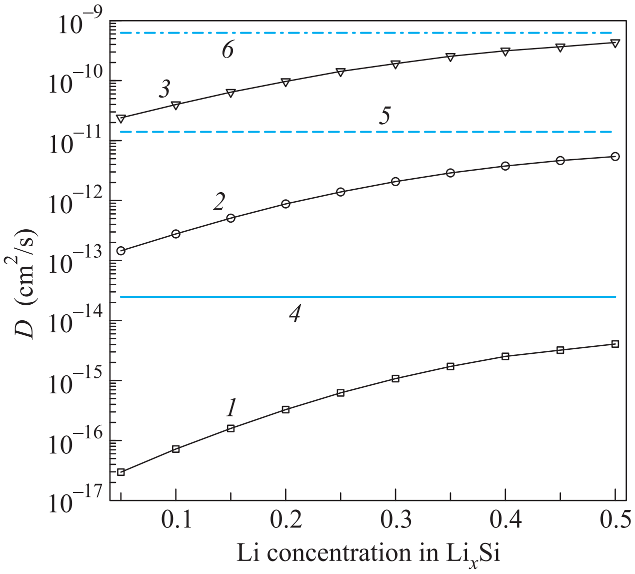

Рис. 2. Зависимости коэффициента диффузии D от концентрации лития в структуре $\mathrm{Li}_x\mathrm{Si}$. Линии с маркерами представляют рассчитанные значения D при температурах 300 (*1*), 400 (*2*) и 500 K (*3*). Линии без маркеров условно показывают значения D, полученные из экспериментов [13] при 300 (*4*), 400 (*5*) и 500 K (*6*)

но, что рассчитанные при различных температурах и концентрации лития, соответствующей соединению

$Li_{0.45}Si$, коэффициенты диффузии неплохо согласуются с экспериментальными данными. К сожалению, в экспериментах невозможно определить эффективные концентрации лития, соответствующие измеренным значениям D. Резкое увеличение (на 1–3 порядка) коэффициента диффузии лития при увеличении его концентрации до состава $Li_{0.45}Si$ можно объяснить резким уменьшением потенциального барьера для прыжка атома лития в соседний тетраэдр при наличии соседних атомов лития. Это уменьшение можно связать с электростатическим отталкиванием близко расположенных атомов лития, имеющих частичный положительный заряд из-за разницы электроотрицательностей лития и кремния.

5. Заключение. В настоящей работе исследована первоначальная стадия адсорбирования атомов лития на реконструированной поверхности (100) кремния. Показано, что атомы лития предпочтительно сорбируются на поверхностных состояниях (T3, L), расположенных между димерами кремния, легко мигрируя между ними и постепенно их заполняя. При этом миграция атомов лития с поверхности в объем кремния затруднена в связи с высокими потенциальными барьерами перехода, уменьшение которых предположительно будет происходить при большей степени заполнения поверхности. Также исследована зависимость коэффициента диффузии лития от его концентрации внутри объемного кремния. Установлено снижение потенциальных барьеров для прыжков атома лития при увеличении концентрации лития и, соответственно, значительное увеличение (на 1–3 порядка при $T \leq 500\,\mathrm{K}$) коэффициента диффузии лития при увеличении его концентрации до состава $Li_{0.5}Si$. Подтверждены экспериментальные данные, согласно которым при дальнейшем увеличении концентрации лития структура переходит в аморфное состояние.

Авторы выражают благодарность Институту компьютерного моделирования СО РАН (Красноярск), Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН (Москва), компьютерному центру СФУ, а также НИВЦ МГУ за предоставление возможности использования вычислительных ресурсов. Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение 14.B37.21.0163) и гранта РФФИ # 12-02-00640-а.

---

1. U. Kasavajjula, C. Wang, and A. J. Appleby, Journal of Power Sources **163**, 1003 (2007).
2. G. Cohn, D. Starosvetsky, R. Hagiwara et al., Electrochemistry Communications **11**, 1916 (2009).
3. H. Okamoto, Journal of Phase Equilibria **11**, 306 (1990).
4. H. Li, X. J. Huang, L. Q. Chen et al., Solid State Ionics **135**, 181 (2000).
5. A. Magasinki, P. Dixon, B. Hertzberg et al., Nature Materials **9**, 353 (2010).
6. L.-F. Cui, Y. Yang, Ch.-M. Hsu, and Y. Cui, Nano Letters **9**(11), 3844 (2009).
7. *Landolt-Bornstein, Semiconductors. Physics of Group IV Elements and III-V Compounds Group III*, Springer, Berlin, 1984, p. 17.
8. H. Kleine, M. Eckhardt, and D. Fick, Surface Science **329**, 71 (1995).
9. M. Eckhardt, H. Kleine, and D. Fick, Surf. Sci. **319**, 219 (1994).
10. E. Kruger and J. Pollmann, Phys. Rev. B **47**, 1898 (1993).
11. L. S. O. Johansson, R. I. G. Uhrberg, E. Martensson et al., Phys. Rev. B **42**, 1305 (1990).
12. Y. Enta, S. Suzuki, and S. Kono, Surf. Sci. **242**, 277 (1991).
13. E. M. Pell, Phys. Rev. **119**(4), 1222 (1960).
14. P. Limthongkul, Y. Jang, N. J. Dudney, and Y. Chiang, J. of Power Sources **119–121**, 604 (2003).
15. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **47**, 558 (1993).
16. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **49**, 14251 (1994).
17. G. Kresse and J. Furthmller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
18. P. E. Blechl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
19. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
20. S. Grimme, J. Comp. Chem. **27**, 1778 (2006).
21. G. Henkelman and H. Jonsson, J. Chem. Phys. **113**, 9978 (2000).
22. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
23. C. Battaglia, G. Onida, K. Gaal-Nagy et al., Phys. Rev. B **80**, 214102 (2009).
24. A. A. Stekolnikov, J. Furthmuller, and F. Bechstedt, Phys. Rev. B **65**, 115318 (2002).
25. A. Horsfield, S. Kenny, and H. Fujitani, Phys. Rev. B **64**, 245332 (2001).
26. А. А. Кузубов, Т. А. Кожевникова, А. С. Федоров и др., Journal of Siberian Federal University. Mathematics and Physics **3**(1), 125 (2010).
27. C. E. Allen, D. L. Beke, H. Bracht et al., Group III: Condensed Matter **3**, 2 (1997).
28. W. Wan, Q. Zhang, Y. Cui, and E. Wang, J. Phys.: Condens. Matter **22**, 415501 (2010).
29. G. V. Vineyard, J. Phys. Chem. Solids **3**, 121 (1957).