

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТЕПЕНИ ЗАПОЛНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ НА ДИФФУЗИЮ ЛИТИЯ В Si(100)

Щугорева И.А., Михалёва Н.С.

научный руководитель канд. физ.-мат. наук Кузубов А.А.

*Сибирский федеральный университет*

Аноды на основе кремния могут быть использованы вместо графитовых в высокоемкостных литий-ионных аккумуляторах. Максимальная концентрация сорбированного лития достигается в сплаве  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ , который имеет высокую теоретическую удельную емкость  $4200 \text{ мАч г}^{-1}$ . Диффузия лития в объеме кремния достаточно изучена в отличие от протекания данного процесса на поверхности. Однако при переходе от объемных кристаллов кремния к малым наночастицам и пленкам важную роль имеют процессы сорбции и диффузии лития на поверхности.

Целью данной работы являлось изучение механизмов сорбции и диффузии лития на поверхности и в приповерхностных слоях Si (100) с реконструкцией  $c(4 \times 2)$ .

Исследования осуществлялись с помощью квантово-химического моделирования в программном пакете VASP в рамках метода DFT-D2 с использованием базиса плоских волн и PAW формализма. 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).

Расчет энергии связи атома лития с поверхностью Si (100) (таблица 1, 3) реализовывался по формуле:

$$E = (E_{\text{SiLi}} - E_{\text{Si}(100)} - nE_{\text{Li}}) / n, \quad (1)$$

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

Согласно полученным результатам наиболее энергетически выгодными положениями атома лития является ТЗ, когда он находится в канале между димерами кремния (рисунок 1).

Стоит отметить, что при продвижении лития в объем (положения UD, УН, УН2, UB2) или выходе из канала на поверхность (положения НВ, TD) энергия связи атома лития с кремнием уменьшается (таблица 1). Таким образом, можно сделать вывод, о предпочтительном первоначальном расположении атомов лития в канале между димерами кремния. Для подтверждения данного факта, в работе были смоделированы переходы атома лития по поверхности и в приповерхностных слоях Si (100).

Как видно из таблицы 2, миграция лития по поверхности осуществляется довольно легко (переход ТЗ–Ллибо L–Ps). Однако продвижение атома лития с поверхности в приповерхностные слои затруднено (ТЗ–УН и Ps–УН), 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. Также стоит обратить внимание на уменьшение потенциальных барьеров миграции

одиночного атома лития в более глубоко 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 эВ значениями барьера миграции лития в объеме кремния.

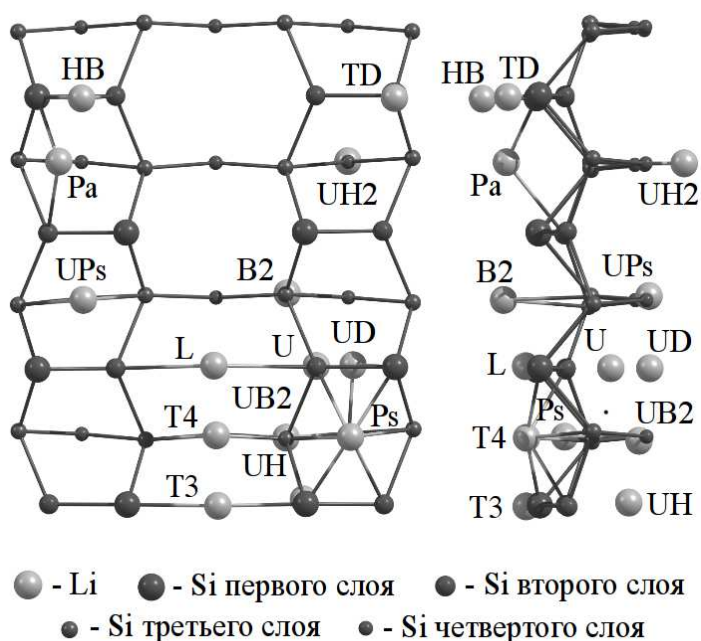


Рисунок 1 Различные положения атома лития на поверхности и в приповерхностных слоях Si (100) а) вид сверху, б) вид сбоку

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

Положение атома лития		Энергии связи атома лития с поверхностью Si (100), эВ
Поверхностные	T3	-1.240
	L	-1.177
	T4 <sup>**</sup>	-1.160
	Ps	-1.045
	B2 <sup>*</sup>	-1.045
	Pa <sup>*</sup>	-1.040
	HB	-0.518
	TD	-0.517
Приповерхностные	UPs <sup>*</sup>	-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

Далее нами было выдвинуто предположение, что уменьшение потенциальных 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 1, таблица 3).

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

Направление миграции		Значение потенциального 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

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 Å), что согласуется с экспериментальными [1-2] и теоретическими данными [3-5]. Стоит обратить внимание на то, что при увеличении концентрации лития на поверхности происходит смена антисимметричной модели димеров симметричной, данное явление наблюдали ранее и в экспериментальных работах [3-5].

Для оценки влияния степени заполнения поверхности литием на его диффузию в объем кремния были рассчитаны потенциальные 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 потенциального 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 потенциального 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 (T3-UH)	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 с повышением концентрации лития на поверхности Si (100) потенциальные барьеры перехода из T3 в UH уменьшаются, в отличие от перехода L-U. Однако стоит обратить внимание на то, что при достижении концентрации лития на поверхности в два монослоя потенциальный барьер миграции лития с поверхности в объем немного ниже (0,11 эВ), следовательно, этот процесс будет преобладать. Таким образом, можно предположить, что насыщение кремния литием будет происходить послойно. Это в свою очередь может привести к послойному разрушению структуры кремния и его полной аморфизации.

Согласно полученным результатам можно сделать вывод о предпочтительной сорбции атомов лития в поверхностные состояния расположенные в канале между димерами кремния (T3, L) и постепенном их заполнении. Миграция одиночных атомов лития в объем кремния дополнительно затруднена в связи с высокими потенциальными барьерами перехода. Однако при достижении концентрации два монослоя лития будет преобладать диффузия его в объем с последующим послойным заполнением и аморфизацией структуры. Таким образом, наши результаты объясняют причины кластерообразования лития на поверхности Si(100) и процесса аморфизации.

Исследование выполнено при поддержке гранта РФФИ № 14-02-31071.

#### Список литературы

- 1 .L.S.O. Johansson, T.M. Grehk, S.M. Gray at al., Phys. Res. B 97, 364 (1995).
- 2 T.M. Grehk, L.S.O. Johansson, S.M. Gray at al., Phys. Rev. B 52, 16593 (1995).
- 3 .H.Q. Shi, M.W. Radny, P.V. Smith, Surf. Sci. 574, 233 (2005).
- 4 Y.-J. Ko, K.J. Chang, J.-Y. Yi, Phys. Rev. B 56, 9575 (1997).
- 5 H.Q. Shi, M.W. Radny, P.V. Smith, Phys. Rev. B 69, 235328 (2004).