

МОДЕЛИРОВАНИЕ СОРБЦИИ И ДИФФУЗИИ АТОМА ЛИТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ Si(001)

Елисеева Н.С.

научный руководитель д-р хим. наук Денисов В.М.

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 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).

Согласно полученным результатам наиболее энергетически выгодными положениями атома лития является T3, когда он находится в канале между димерами кремния (рисунок 1).

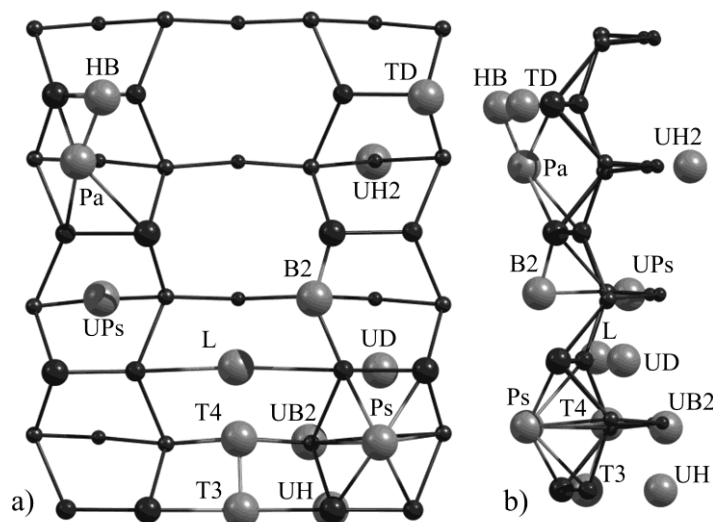


Рис.1. Различные положения атома лития на поверхности и в приповерхностных слоях Si (100) (темным цветом обозначены атомы кремния, светлым – атомы лития) а) вид сверху, б) вид сбоку

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 (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 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. 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.

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	-1.2399
	L	-1.1767
	T4**	-1.1598
	Ps	-1.0453
	B2*	-1.0453
	Pa*	-1.0397
	HB	-0.5177
	TD	-0.5165
Приповерхностные	UPs*	-1.0372
	UH	-0.8101
	UB2	-0.8089
	UH2	-0.7613
	UD	-0.1104

* атом лития переходит в положение Ps

** атом лития переходит в положение T3

Табл.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
в приповерхностных слоях	UH_UB2	0.78	0.85
	UH_UD	0.84	0.13

Согласно полученным результатам можно сделать вывод о предпочтительной сорбции атомов лития в поверхностные состояния расположенные в канале между

димерами кремния (ТЗ, L) и постепенном их заполнении. Миграция одиночных атомов лития в объем кремния дополнительно затруднена в связи с высокими потенциальными барьерами перехода, уменьшение которых, как можно предположить, будет происходить при большей степени заполнения поверхности.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.В37.21.0163 и гранта РФФИ № 12-02-00640.