

УДК 541.6:546.28:546.34

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АБСОРБИРОВАНИЯ ЛИТИЯ
В АМОРФНОМ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КРЕМНИИ**© 2011 **З.И. Попов^{1,3*}, А.С. Федоров^{1,3}, А.А. Кузубов², Т.А. Кожевникова¹**¹Учреждение Российской академии наук Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск²Сибирский Федеральный университет, Красноярск³Сибирский государственный аэрокосмический университет им. акад. М.Ф. Решетнева, Красноярск

Статья поступила 11 февраля 2011 г.

В рамках формализма DFT исследован процесс абсорбирования лития в кремнии. При помощи разработанной методики моделирования структуры аморфного кремния, в том числе с примесями, показано, что по мере увеличения содержания лития в кристаллическом кремнии образуются промежуточные аморфные фазы Li_xSi_y , вплоть до кристаллической фазы $Li_{15}Si_4$. Вычислено увеличение объема ячейки кремния по мере заполнения ее литием. Найдена нелинейная зависимость напряжения интеркаляции кремния литием. Рассчитан коэффициент диффузии лития в кристаллическом кремнии в пределе малой концентрации и продемонстрировано значительное ускорение диффузии лития при наличии деформации решетки, что происходит в аморфном кремнии. Рассчитанные величины могут быть использованы при создании высокотоковых литий-ионных аккумуляторов с кремниевым анодом.

Ключевые слова: диффузия, квантово-химические расчеты, аморфный кремний.**ВВЕДЕНИЕ**

Развитие литий-ионных аккумуляторов в настоящее время является одной из самых актуальных задач в области источников тока ввиду их перспективности, широкого использования в электронных устройствах и даже в автомобилестроении ближайшего будущего. По сравнению с другими перезаряжаемыми батареями, такими как кислотные-свинцовые, никель-кадмиевые и никель-металл-гидридные, литий-ионные обладают большим зарядом, рабочим напряжением и меньшим током саморазряда. На сегодняшний день основным материалом анодов современных батарей является графит, который обладает адсорбционной емкостью по литию 372 мА·ч/г, а также материалы на его основе. Ионы лития при внедрении слегка раздвигают слои углеродной матрицы и располагаются между ними, образуя интеркалаты. Благодаря слабости Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий между слоями sp^2 -гибридизированного углерода, удельный объем углеродных материалов в процессе интеркаляции—деинтеркаляции ионов лития меняется незначительно, что является положительной чертой данных материалов. К сожалению, в таких материалах происходит значительный перенос электрического заряда с атомов лития на слои графита, что ведет к существенному отталкиванию ионов лития. Это приводит к тому, что максимальное содержание лития в графите отвечает фазе LiC_6 , соответствующей вышеупомянутой адсорбционной емкости. Однако уже известно, что теоретическая емкость для батарей с кристаллическим кремниевым анодом может составить величину в 10 раз большую, чем для углеродных материалов [1]. Учитывая и то, что кремний является вторым по распространенности элементом в земной коре, неудивительно, что материалы на основе кремния сейчас широко изучаются как анодный материал для следующего поколения литий-ионных

* E-mail: zipcool@bk.ru

батарей [2—5]. Основной проблемой для широкого применения кремния в таких батареях является огромное увеличение объема кристаллической решетки кремния при его интеркаляции литием (~300%), что приводит к быстрой деградации материала и к малому количеству циклов сорбция—десорбция [6]. Одной из возможностей обойти данную проблему является использование наноструктур из кремния (наноусы и наночастицы), которые могут эффективно выращиваться, например, из газовой фазы методом CVD и др. В последних экспериментальных работах [7, 8] было убедительно продемонстрировано, что экспериментальные образцы с использованием кремниевых наноусов уже обладают в ~3 раза большими абсорбционными свойствами по сравнению с лучшими углеродными наноматериалами. Содержание лития в кремниевых наноусах и покрывающем их аморфном кремнии доходило до состава $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, причем кулоновская эффективность составляла ~90% после 100 циклов зарядки. При этом именно использование наноусов, растущих в виде "леса" с выделенным направлением роста, позволило добиться малой деградации материала при значительном количестве циклов зарядка—разрядка. Малая деградация материала объяснялась тем, что значительные промежутки между отдельными наноусами (диаметром ~50 нм) не мешало "разбуханию" материала уса, внешняя оболочка которого за счет высокой скорости роста состояла из аморфного кремния, составлявшего в общей массе уса ~99%. Тонкая кристаллическая сердцевина уса обеспечивала ему необходимую прочность и гибкость, а аморфное покрытие позволяло абсорбировать литий без разрушения структуры даже при большом разбухании решетки. Данные впечатляющие экспериментальные работы показывают, что фундаментальное, в том числе теоретическое изучение систем состава Li—Si необходимо для того, чтобы лучше понимать процессы абсорбирования и преодолеть проблему деградации материала и потери емкости анодом в процессе циклической перезарядки литием.

Недавние экспериментальные исследования показали, что кристаллический кремний трансформируется в аморфный в процессе интеркаляции литием [9—13]. Результаты дифракции рентгеновский лучей (XDR) кристаллической фазы кремния максимально насыщенной литием при комнатной температуре показали, что состав этой фазы не $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$, как предполагалось ранее, а $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$. Теоретическая адсорбционная емкость этой фазы равна $3579 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$, что хорошо согласуется с имеющимися экспериментальными результатами. При этом известно, что фазовая диаграмма систем Si—Li содержит достаточно большое количество кристаллических фаз [14, 15]. Известны фазы $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ [16], $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ [17], $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$ [18], $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ [19, 20] и LiSi [21, 22], однако эти фазы не возникают в процессе электрохимической интеркаляции/деинтеркаляции лития в кристаллический кремний [9—11]. Такие термодинамически стабильные фазы Si—Li обычно получают в синтезе при высоких температурах (~700 К). Фазы, полученные электрохимическим методом и стабильные при комнатной температуре, не обязательно являются термодинамически стабильными, а предположительно являются аморфными сплавами чистого кремния и фазы кристаллического $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ [23].

При имеющихся экспериментальных исследованиях необходимо отметить, что теоретические исследования абсорбирования в кремниевых наноструктурах, покрытых аморфным кремнием, в настоящий момент практически отсутствуют. Хотя можно ожидать, что такая сорбция будет существенно отличаться от сорбции в кристаллическом кремнии из-за значительного отношения поверхность—объем и способности к реконструкции у таких структур. Целью данной работы является теоретическое исследование абсорбирования лития в аморфном и кристаллическом кремнии.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Все расчеты в работе проводились в рамках формализма функционала плотности (DFT) [24] с градиентными поправками Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) с использованием лицензионного пакета VASP (Vienna *Ab initio* Simulation Package) [25—28]. Данная программа для проведения *ab initio* расчетов использует метод псевдопотенциала и разложение волновых функций

по базису плоских волн. Для эффективного уменьшения количества базисных функций и увеличения скорости расчетов в программе для всех атомов использовали псевдопотенциалы Вандербиля (Vanderbilt ultrasoft pseudopotential) [29] с энергией обрезания $E_{\text{cut}} = 240$ эВ. Для выбора оптимальных параметров расчета и точности интегрирования по первой зоне Бриллюэна (1BZ) был использован набор k -точек внутри 1BZ, сгенерированный с помощью метода Монхорста—Пака на равномерной сетке 3X3X3, так как было обнаружено, что увеличение числа k -точек не приводит к увеличению точности расчета, но значительно увеличивает время расчета.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ АМОРФНОГО КРЕМНИЯ

Прежде всего в работе было проведено моделирование структуры аморфного кремния. Как известно, аморфное тело характеризуется отсутствием дальнего порядка при сохранении геометрии ближайшего окружения, хотя и немного искаженной. Также известно, что аморфный кремний характеризуется несколько меньшей (на 10—15 %) плотностью по сравнению с кристаллическим ввиду большого количества дефектов структуры.

Поэтому для построения псевдоаморфной структуры была разработана следующая методика. Вначале была выбрана большая кубическая суперъячейка кристаллического кремния, состоящая из восьми элементарных кубических ячеек. Далее из суперъячейки в произвольном порядке убирали часть атомов и выполняли расчет демпфированной молекулярной динамики с начальной температурой $T = 2000$ К. В этом методе, в отличие от обычного молекулярно-динамического подхода, в уравнения движения для всех атомов вводятся силы трения (демпфирование), пропорциональные скорости атома. Из-за наличия демпфирования скорости атомов постепенно понижаются, и в итоге атомы застывают вблизи положений локальных минимумов энергии. Из-за уменьшенной плотности аморфного кремния после снижения кинетической энергии всех атомов до температуры $T \sim 0$ К проводили оптимизацию объема суперъячейки квазиньютоновским методом для компенсации образовавшегося отрицательного давления, возникающего из-за уменьшенной плотности аморфного кремния. Далее поочередно повторяли шаги по оптимизации объема суперъячейки и последующей оптимизации координат всех атомов до тех пор, пока силы, действующие на все атомы, не становились меньше 0,05 эВ/атом, а модуль давления вдоль каждой из осей — меньше 3 кБар. После такой полной оптимизации плотность рассчитанной структуры аморфного кремния составила 2,08 г/см³ при плотности кристаллического кремния 2,33 г/см³. Вычисленная плотность моделируемого аморфного кремния хорошо согласуется с экспериментальными данными [30].

Для определения ближнего порядка в аморфном кремнии была вычислена радиальная функция распределения (RDF) $g(r)$, которая показывает отношение среднего числа пар атомов разделенных расстоянием r в интервале от r до $r + dr$ к среднему числу атомов в данном сферическом слое толщиной dr , вычисленному из средней плотности материала ρ . По определению, $g(r \rightarrow \infty) = 1$. Величину $g(r)$ определяли из уравнения

$$g(r)dr = \frac{1}{\rho 4\pi r^2 dr} \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \sum_{k=1}^N r \langle |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_k| \leq r + dr, \quad (1)$$

где M — число атомов в суперъячейке; N — общее число атомов в выделенной сфере с выбранным максимальным радиусом $R_{\text{max}} = 10$ Å. Построение RDF (рис. 1, а) проводили, исходя из координат атомов кремния в суперъячейке путем усреднения по количеству атомов на данном расстоянии от каждого атома суперъячейки [31]. Максимальный радиус рассчитываемого распределения составлял 10 Å с шагом интегрирования $dr = 0,2$ Å. Полученная функция радиального распределения качественно согласуется с экспериментальными данными (см. рис. 1, б) [32]. Количественные различия можно объяснить малым размером моделируемой нами суперъячейки.

В работе также была рассчитана электронная структура для кристаллического и аморфного кремния. На рис. 2 показана плотность электронных состояний этих структур. Из рисунка видно, что аморфный кремний имеет нулевую диэлектрическую щель на уровне Ферми, т.е. проявляет металлические свойства.

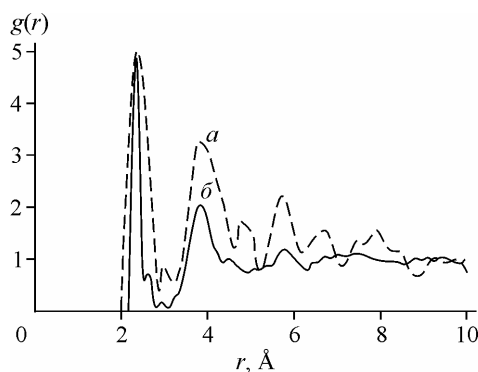


Рис. 1. Радиальная функция распределения: *a* — для рассчитанной аморфной структуры кремния, *б* — полученная из эксперимента

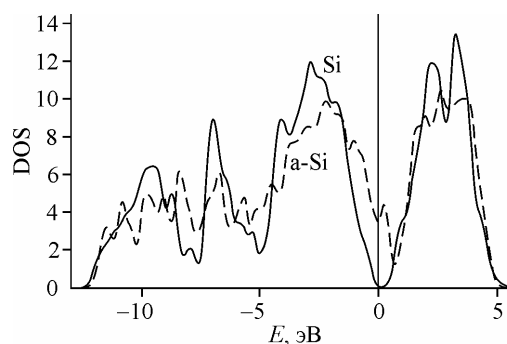


Рис. 2. Плотность состояний для кристаллического Si и аморфного a-Si кремния ($E_{\text{Fermi}} = 0$)

Таким образом, в ходе проведенных расчетов была показана возможность моделирования аморфных структур, обладающих только ближним порядком, что было также использовано при расчете систем кремний—литий с различным содержанием атомов лития.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЭНЕРГИИ В ПРОЦЕССЕ АБСОРБИРОВАНИЯ ЛИТИЯ КРЕМНИЕМ

Моделирование ячейки кремния с различным содержанием лития проводили вплоть до стехиометрии соответствующей фазе $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ [23]. В качестве начальной исследованной структуры была выбрана структура, максимально заполненная литием и имеющая состав $\text{Li}_{60}\text{Si}_{16}$. Согласно [23], элементарная кристаллическая ячейка такой структуры включает 16 атомов кремния и 60 атомов лития, размещенных в ячейке, принадлежащей пространственной группе $I43d$. Для данной структуры была вычислена равновесная геометрия и полная энергия связи. Далее, аналогично расчету аморфного кремния, были выполнены расчеты энергии связи для девяти промежуточных соединений со стехиометрией SiLi_x . Для этого от начальной структуры $\text{Li}_{60}\text{Si}_{16}$ произвольным образом последовательно отнимали по 6 атомов лития и проводили расчет методом демпфированной молекулярной динамики. После определения равновесной геометрии было рассчитано напряжение интеркаляции лития $V(x)$, определяемое по аналогии с [33, 34] как

$$V(x) = -\frac{\Delta G(x)}{xF}, \quad (2)$$

где F — константа Фарадея; $\Delta G(x)$ — изменение свободной энергии Гиббса в ходе реакции интеркаляции $\text{Si} + x\text{Li} \rightarrow \text{Li}_x\text{Si}$. Изменение свободной энергии Гиббса $\Delta G(x)$ вычисляли как изменение полной энергии связи $E[\text{Li}_x\text{Si}]$ фазы Li_xSi относительно полной энергии связи кристаллического кремния $E[\text{Si}]$ и металлического лития $E[\text{Li}]$:

$$\Delta G(x) = \Delta E_{\text{св}} = E[\text{Li}_x\text{Si}] - E[\text{Si}] - xE[\text{Li}]. \quad (3)$$

Для определения $\Delta G(x)$ из расчета кристалла Li была рассчитана полная энергия связи лития $E[\text{Li}] = -1,733$ эВ/атом и аналогично — энергия связи кремния $E[\text{Si}] = -4,812$ эВ/атом. Результаты для полной энергии связи всех исследованных фаз $E[\text{Li}_x\text{Si}]$ представлены во втором столбце табл. 1.

Так как проникновение лития в кремний приводит к его аморфизации [8], в расчетах также были определены изменения свободной энергии Гиббса $\Delta G_a(x)$ при интеркаляции относительно энергии аморфного кремния:

$$\Delta G_a(x) = E[\text{Li}_x\text{Si}] - E[\text{Si}_{\text{аморф}}] - xE[\text{Li}], \quad (4)$$

где $E[\text{Si}_{\text{аморф}}]$ — энергия связи аморфного кремния. Для аморфного кремния, полученного путем десорбции лития, энергия составила $E[\text{Si}_{\text{аморф}}] = -4,493$ эВ/атом, т.е. рассчитанная энергия

Т а б л и ц а 1

Энергия связи (E_{tot}), напряжение интеркаляции $V(x)$ и изменение объема кристаллического кремния dV

Система	E_{tot} , эВ	$V(x)$, В	$V_{diff}(y)$, В	V_a , В	dV , %	Система	E_{tot} , эВ	$V(x)$, В	$V_{diff}(y)$, В	V_a , В	dV , %
α -Si ₁₆	-71,896	—	—	—	105,1	Si ₁₆ Li ₃₆	-148,009	0,239	0,011	0,381	265,7
Si ₁₆ Li ₆	-83,569	-0,637	0,013	0,212	131,1	Si ₁₆ Li ₄₂	-159,355	0,228	0,010	0,349	291,8
Si ₁₆ Li ₁₂	-97,697	-0,008	0,039	0,417	158,5	Si ₁₆ Li ₄₈	-170,916	0,223	0,012	0,330	317,8
Si ₁₆ Li ₁₈	-111,783	0,199	0,038	0,483	187,5	Si ₁₆ Li ₅₄	-185,996	0,285	0,049	0,380	360,4
Si ₁₆ Li ₂₄	-123,614	0,209	0,015	0,422	213,6	Si ₁₆ Li ₆₀	-200,205	0,320	0,040	0,405	366,4
Si ₁₆ Li ₃₀	-136,529	0,251	0,026	0,421	239,6						

аморфизации составляет 0,319 эВ/атом. Зависимости изменения свободной энергии Гиббса $\Delta G(x)$ и $\Delta G_a(x)$ от степени насыщения литием показаны на рис. 3, а, б.

Для исследования изменения напряжения интеркаляции в процессе увеличения степени интеркаляции было введено дифференциальное напряжение интеркаляции $V_{diff}(y)$, определяемое как изменение свободной энергии Гиббса $\Delta G(y) - \Delta G(x)$ при изменении относительного содержания лития $x \rightarrow y$:

$$V_{diff}(y) = \frac{\Delta G(y) - \Delta G(x)}{(y - x)F} = \frac{E[Li_xSi] + (y - x)E[Li] - E[Li_ySi]}{(y - x)F}. \tag{5}$$

График зависимости $\Delta G(y) - \Delta G(x)$ от степени насыщения литием y показан на рис. 3, в.

Известно, что в процессе интеркаляции кремния литием происходят значительные объемные изменения [35] в структуре кремния. Поэтому был проведен расчет относительного изменения объема ячейки dV , определяемый как

$$dV = \frac{V(SiLi_x)}{V(Si)} \times 100 \%. \tag{6}$$

Данные по рассчитанному нами относительному изменению объема ячейки dV для всех частично литированных структур Li_xSi представлены в табл. 1.

РАСЧЕТ ДИФФУЗИИ АТОМОВ ЛИТИЯ В СТРУКТУРЕ КРЕМНИЯ С РАЗЛИЧНОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ

В работе также были рассчитаны коэффициенты диффузии атомов лития в кристаллическом кремнии, в полностью литированной кристаллической структуре $Li_{15/4}Si$, а также исследовано изменение коэффициента диффузии под действием различных деформаций кристаллического кремния. Такие расчеты представляются важными для нахождения изменения коэффициентов диффузии лития в процессе его постепенного абсорбирования в кремнии. Исследование изменения коэффициентов диффузии лития при различной деформации кристаллической структуры кремния может помочь при определении коэффициента диффузии в аморфном кремнии. При этом можно предположить, что вероятности прыжков атомов лития в аморфном кремнии будут аналогичны вероятностям таких прыжков в кристаллическом кремнии, локально подвергаемом различным видам деформации. Использование данного предположения и полные данные по расчету диффузии лития в аморфном кремнии, в том числе при различной концентрации лития, будут приведены в нашей следующей статье.

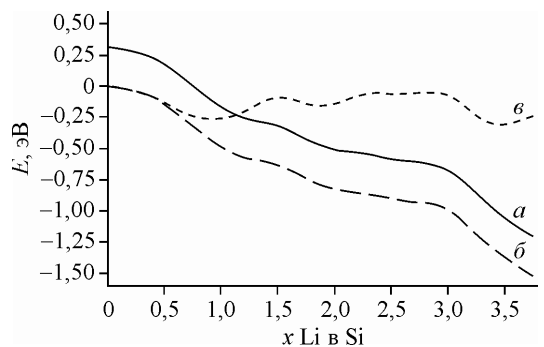


Рис. 3. Зависимость энергии связи от концентрации лития рассчитанная: а — по отношению к кристаллическим фазам (формула 3); б — по отношению к аморфному Si и металлическому Li; в — дифференциальное изменение энергии

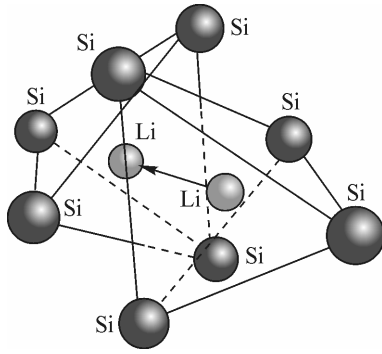


Рис. 4. Переход атома лития из одной тетраэдрической поры кремния в соседнюю

В данной работе были проведены расчеты вероятности прыжков атома лития в структуре кристаллического кремния, подвергаемого различным видам деформации. Для этого были рассчитаны переходные состояния, т.е. потенциальные профили для движения атома лития из положения одного потенциального минимума в соседний. Во всех расчетах переходного состояния использовали суперъячейку, включающую 64 атома кремния и один атом лития, находящийся внутри тетраэдрической поры. Как известно, в алмазоподобной структуре кристаллического кремния атом лития изначально может перемещаться только по таким тетраэдрическим порам (рис. 4).

Расчеты энергий переходных состояний были выполнены методом эластичной упругой ленты (NEB) [36]. Для этого были проведены оптимизации двух систем, где атом лития последовательно находился в соседних тетраэдрических порах (потенциальных минимумах), и после этого найдена траектория движения атома лития (путь реакции) при переходе из одной поры в соседнюю. При этом были вычислены потенциальный профиль и величина барьера перехода атома лития при его переходе через седловую точку потенциального профиля. Вычисленная высота барьера перехода атома лития составила $\Delta E = 0,46$ эВ.

Для вычисления коэффициента диффузии лития в кремнии было использовано обобщение известного уравнения Виеньярда (7) [37], учитывающее энергию нулевых колебаний E_0 . Данное уравнение позволяет рассчитывать частоту ν перескока атома через потенциальный барьер с высотой $E_{\text{барьер}}$:

$$\nu = A e^{-\frac{E_{\text{барьер}}}{kT}}, \quad (7)$$

где A — предэкспоненциальный фактор, определяемый как

$$A = \frac{kT \prod_{i=1}^{3N-3} \left(1 - e^{-\frac{\hbar\nu_i}{kT}}\right)}{\hbar \prod_{i=1}^{3N-4} \left(1 - e^{-\frac{\hbar\nu'_i}{kT}}\right)}. \quad (8)$$

Здесь T — температура; $\prod_{i=1}^{3N-3} \left(1 - e^{-\frac{\hbar\nu_i}{kT}}\right)$ и $\prod_{i=1}^{3N-4} \left(1 - e^{-\frac{\hbar\nu'_i}{kT}}\right)$ — произведения всех собственных

частот ν_i и ν'_i колебаний системы с расположением атома лития в локальном минимуме и седловой точке соответственно. При этом в положении седловой точки атом лития находится в максимуме энергетического барьера между двумя локальными минимумами — центрами тетраэдрических пор кремния. При вычислении произведения частот $\prod_{i=1}^{3N-4} \left(1 - e^{-\frac{\hbar\nu'_i}{kT}}\right)$ для седловой

точки из него исключали вклад мнимой частоты. В данной работе ввиду большого количества атомов в системе произведения $\prod_{i=1}^{3N-3} \left(1 - e^{-\frac{\hbar\nu_i}{kT}}\right)$ и $\prod_{i=1}^{3N-4} \left(1 - e^{-\frac{\hbar\nu'_i}{kT}}\right)$ были рассчитаны исходя из

частот колебаний атома лития и его ближайшего окружения, включающего первую координационную сферу начального и конечного положения (9 атомов). Данное физически оправданное

Т а б л и ц а 2

Вычисленная высота потенциального барьера, частота перескока и коэффициент диффузии атомов лития при $T = 298$ К в зависимости от величины деформации растяжения

Направление деформации	Увеличение объема, относительно кристаллического Si, %	Энергия барьера перехода ΔE , эВ	Частота перескока атома Li, с^{-1}	Коэффициент диффузии D , $\text{см}^2/\text{с}$
x	3	0,43	$1,80 \cdot 10^5$	$9,40 \cdot 10^{-12}$
x	6	0,39	$6,75 \cdot 10^5$	$3,52 \cdot 10^{-11}$
x	9	0,35	$2,91 \cdot 10^6$	$1,51 \cdot 10^{-10}$
y	3	0,42	$2,18 \cdot 10^5$	$1,13 \cdot 10^{-11}$
y	6	0,39	$9,87 \cdot 10^5$	$5,15 \cdot 10^{-11}$
y	9	0,35	$3,56 \cdot 10^6$	$1,85 \cdot 10^{-10}$
z	3	0,42	$2,28 \cdot 10^5$	$1,18 \cdot 10^{-11}$
z	6	0,39	$9,90 \cdot 10^5$	$5,15 \cdot 10^{-11}$
z	9	0,35	$3,72 \cdot 10^6$	$1,93 \cdot 10^{-10}$
xyz	3	0,41	$4,41 \cdot 10^5$	$2,29 \cdot 10^{-11}$
xyz	6	0,38	$1,39 \cdot 10^6$	$7,25 \cdot 10^{-11}$
xyz	9	0,34	$5,84 \cdot 10^6$	$3,04 \cdot 10^{-10}$

приближение было нами успешно использовано ранее [38]. Далее, зная частоту ν перескока атома лития и длину его прыжка l , был рассчитан коэффициент диффузии D :

$$D = \frac{1}{2Z} k_0 \nu l^2, \quad (9)$$

где $Z = 3$ — размерность пространства; k_0 — поправочный коэффициент, учитывающий отличие коэффициента диффузии в данной алмазоподобной решетке по сравнению с диффузией в простой кубической решетке. Следуя [39], было выбрано значение $k_0 = 0,5$.

При исследовании зависимости коэффициента диффузии от деформации решетки были использованы различные виды деформации: растяжения по одной оси, по трем осям (изотропная объемная деформация), а также деформация сдвига. Деформацию растяжения создавали увеличением размеров суперъячейки в направлении каждой из осей координат x , y , z , а также увеличением объема ячейки во всех направлениях на одинаковую величину одновременно от 0 до 9 % объема с шагом 3 %. Сдвиговую деформацию создавали изменением угла β по различным направлениям: xy , yz , zx с шагом 3° до $\beta = 9^\circ$. Выбор только положительного изменения объема при деформации растяжения диктовался тем, что плотность аморфного кремния всегда ниже плотности кристаллического кремния, следовательно, локальное окружение в аморфном кремнии можно моделировать локальным окружением в кристаллическом кремнии при действии только деформации растяжения и сдвига.

Вычисляя высоты барьеров при перескоках атома лития между соседними тетраэдрическими пустотами, а также полные наборы частот колебаний локального окружения лития в зависимости от вида и величины деформации, были получены значения высот барьеров, частот перескока и коэффициенты диффузии атомов лития, представленные в табл. 2 и 3.

Анализируя полученные данные, видно, что при увеличении деформации растяжения по любой оси величины частот перескоков и коэффициента диффузии растут, при этом минимальные значения реализуются для недеформированного кремния, где эти значения составляют $K_{\text{Li}} = 5,47 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ и $D_{\text{Li}} = 2,84 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$ соответственно. В случае же сдвиговой деформации изменения могут быть разного знака. В общем случае можно предположить, что диффузия лития в аморфном кремнии будет происходить значительно легче, чем в кристаллическом (в ~ 10 — 100 раз при $T = 298$ К), что сопоставимо с экспериментальными наблюдениями [40].

Т а б л и ц а 3

Вычисленная высота потенциального барьера, частота перескока и коэффициент диффузии атомов лития при $T = 298$ К в зависимости от величины сдвиговой деформации

Ось деформации	Угол наклона β относительно кристаллического Si, град.	Энергия барьера перехода ΔE , эВ	Частота перескока атома Li, с^{-1}	Коэффициент диффузии D , $\text{см}^2/\text{с}$
xy	3	0,46	$5,47 \cdot 10^4$	$2,85 \cdot 10^{-12}$
xy	6	0,51	$6,12 \cdot 10^3$	$3,19 \cdot 10^{-13}$
xy	9	0,53	$3,49 \cdot 10^3$	$1,82 \cdot 10^{-13}$
yz	3	0,48	$4,37 \cdot 10^4$	$2,27 \cdot 10^{-12}$
yz	6	0,44	$1,83 \cdot 10^5$	$9,50 \cdot 10^{-12}$
yz	9	0,38	$1,86 \cdot 10^6$	$9,70 \cdot 10^{-11}$
zx	3	0,47	$5,48 \cdot 10^4$	$2,85 \cdot 10^{-12}$
zx	6	0,44	$2,06 \cdot 10^5$	$1,07 \cdot 10^{-11}$
zx	9	0,38	$2,00 \cdot 10^6$	$1,04 \cdot 10^{-10}$

ВЫВОДЫ

В работе были проведены *ab initio* расчеты электронной и геометрической структуры аморфного кремния и продемонстрирована возможность эффективного моделирования аморфной структуры кремния в рамках расчета периодической структуры. Также были проведены расчеты энергии адсорбирования лития в кристаллическом и аморфном кремнии с различным содержанием лития и показано, что данная энергия изменяется неравномерно и уменьшается по абсолютной величине по мере роста содержания лития. Для случая кристаллического кремния рассчитанное напряжение интеркаляции составляет 0,32 В, а для полностью литированной фазы аморфного кремния $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ — 0,41 В. Нелинейность напряжения в зависимости от концентрации лития можно объяснить образованием промежуточных фаз Li_xSi . При этом было продемонстрировано значительное изменение объема ячейки (почти в 3 раза) при максимальном содержании лития, что подтверждается экспериментальными данными.

В работе были рассчитаны коэффициенты диффузии для кристаллического кремния, подвергаемого различным видам сдвиговой и объемной деформации. Было показано, что при деформации растяжения до 9 % скорость диффузии увеличивается в ~ 10 раз и более.

Авторы выражают большую признательность Межведомственному суперкомпьютерному центру Российской академии наук, г. Москва за предоставление вычислительных возможностей суперкомпьютера МВС-100К, а также Институту вычислительного моделирования Сибирского Отделения Российской академии наук, г. Красноярск.

Работа была выполнена в рамках реализации федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2010 г. (П138).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kasavajjula U., Wang C.S., Appleby A.J. // J. Pow. Sourc. – 2007. – **163**. – P. 1003.
2. Yang J., Winter M., Besenhard J.O. // Solid State Ion. – 1996. – **90**. – P. 281.
3. Huggins R.A. // Solid State Ion. – 1998. – **113-115**. – P. 57.
4. Winter M., Besenhard J.O. // Electrochim. Acta. – 1999. – **45**. – P. 31.
5. Huggins R.A. // J. Pow. Sourc. – 1999. – **81-82**. – P. 13.
6. Lithium Batteries Science, Technology / ed. G.-A. Nazri, G. Pistoia. – New York: Kluwer Academic, 2004. – P. 113.
7. Cui Li-Feng, Ruffo R., Chan C.K. et al. // NanoLetters. – 2009. – **9(1)**. – P. 491.
8. Chan C.K., Peng H., Gao Liu et al. // Nature Nanotechnology. – 2008. – **3**. – P. 31.
9. Li H., Huang X., Chen L. et al. // Solid State Ion. – 2000. – **135**. – P. 181.
10. Maranchi J.P., Hepp A.F., Kumta P.N. // Electrochem. Solid. State Lett. – 2003. – **6**. – P. A198.
11. Obrovac M.N., Christensen L. // Electrochem. Solid. State Lett. – 2004. – **7**. – P. A93.

12. *Limthongkul P., Jang Y.I., Dudney N.J. et al.* // J. Pow. Sourc. – 2003. – **119-121**. – P. 604.
13. *Limthongkul P., Jang Y.I., Dudney N.J. et al.* // Acta Mater. – 2003. – **51**. – P. 1103.
14. *Wen C.J., Huggins R.A.* // J. Solid State Chem. – 1981. – **37**. – P. 271.
15. *van der Marel C., Vinke G.J.B., Lugt W.V.D.* // Solid State Commun. – 1985. – **54**. – P. 917.
16. *Nesper R., von Schnering H.G.* // J. Solid State Chem. – 1987. – **70**. – P. 48.
17. *Frank U., Müller W., Schäfer H.* // Z. Naturforsch. B. – 1975. – **30**. – S. 10.
18. *von Schnering H.G., Nesper R., Tebbe K.F., Curda J.* // Z. Metallkd. – 1980. – **71**. – S. 357.
19. *Nesper R., von Schnering H.G., Curda J.* // Chem. Ber. – 1986. – **119**. – P. 3576.
20. *von Schnering H.G., Nesper R., Curda J. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 1980. – **19**. – P. 1033.
21. *Evers J., Oehlinger G., Sextl G.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 1993. – **32**. – P. 1442.
22. *Stearns L.A., Gryko J., Diefenbacher J. et al.* // J. Solid State Chem. – 2003. – **173**. – P. 251.
23. *Kubota Y., Escaño M., Nakanishi H. et al.* // J. Appl. Phys. – 2007. – **102**. – P. 053704.
24. *Kohn W., Sham L.J.* // Phys. Rev. – 1965. – **140**. – P. 1133.
25. *Kresse G., Hafner J.* // Phys. Rev. B. – 1993. – **47**. – P. 558.
26. *Kresse G., Hafner J.* // Phys. Rev. B. – 1994. – **49**. – P. 14251.
27. *Kresse G., Furthmüller J.* // Comput. Mater. Sci. – 1996. – **6**. – P. 15.
28. *Kresse G., Furthmüller J.* // Phys. Rev. B. – 1996. – **54**. – P. 11169.
29. *Vanderbilt D.* // Phys. Rev. B. – 1990. – **41**. – P. 7892.
30. *Moss S.C., Graczyk J.F.* // Phys. Rev. Lett. – 1969. – **23**. – P. 1167 – 1171.
31. *Fortner J., Lannin J.S.* // Phys. Rev. B. – 1989. – **39**. – P. 5527 – 5530.
32. *Kugler S., Pusztai L., Rosta L. et al.* // Phys. Rev. B. – 1993. – **48**. – P. 7685 – 7688.
33. *Chouvin J., Olivier-Fourcade J., Jumas J.C. et al.* // Chem. Phys. Lett. – 1999. – **308**. – P. 413.
34. *Aydinol M.K., Kohan A.F., Ceder G. et al.* // Phys. Rev. B. – 1997. – **56**, N 3. – P. 1354.
35. *Xu Y.H., Yin G.P., Zuo P.J.* // Electrochim. Acta. – 2008. – **54**. – P. 341 – 345.
36. *Henkelman G., Jonsson H.* // J. Chem. Phys. – 2000. – **113**. – P. 9978.
37. *Vineyard G.V.* // J. Phys. Chem. Solids. – 1957. – **3**. – P. 121.
38. *Fedorov A.S., Sorokin P.B., Kuzubov A.A.* // Phys. Stat. Sol. B. – 2008. – **245**. – P. 1546.
39. *Manning J.R.* // Phys. Rev. – 1959. – **116**. – P. 819.
40. *Кулова Т.Л., Плесков Ю.В., Скундин А.М. и др.* // Электрохимия. – 2006. – **42**, № 7. – С. 791 – 798.