

На правах рукописи



Попов Захар Иванович

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СОРБЦИИ
ВОДОРОДА И ЛИТИЯ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Красноярск – 2013

Работа выполнена в Федеральном Государственном бюджетном учреждении науки Институте физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской Академии наук

Научный руководитель доктор физико-математических наук,
Федоров Александр Семенович

Официальные оппоненты: Булушева Любовь Геннадьевна, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Федерального Государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск;

Булгаков Евгений Николаевич, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Федерального Государственного бюджетного учреждения науки Института физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, г. Красноярск.


Ведущая организация: Федеральное Государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа имени Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, г.Новосибирск.

Защита диссертации состоится "___" _____ 2013 года в ___ часов на заседании диссертационного Совета Д 003.055.02 при Институте физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской Академии наук по адресу: 660036, г. Красноярск, Академгородок 50, стр38.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской Академии наук.

Автореферат разослан "___" _____ 201 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
д.ф.-м.н


Втюрин А.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Увеличение потребления углеводородного топлива привело к росту его стоимости. Это вызвало новый всплеск интереса к альтернативным источникам энергии. Один из двух аспектов водородной энергетики, а именно, преобразование химической энергии, выделяющейся при окислении водорода кислородом, в электроэнергию в большей степени уже решен благодаря развитию водородных топливных элементов. Другой же аспект - хранение и, соответственно, транспортировка водорода с большой удельной плотностью находится в начальной стадии своего решения. Использование криогенных баллонов и баллонов высокого давления не относятся к удовлетворительным решениям, прежде всего из-за большой массы вспомогательного оборудования. Это приводит к малой плотности запасенного водорода, а также не обеспечивает безопасные условия эксплуатации. Поэтому в настоящее время прилагаются большие усилия для нахождения эффективных сорбентов, позволяющих обеспечить признанную норму содержания аккумулированного водорода, составляющую 6.5 вес. %, согласно требованиям DOE (департамент энергетики США).

Большое количество работ посвящено поиску возможности создания эффективных аккумуляторов водорода на основе новых композитов гидридообразующих металлов, в том числе и в виде нанокластеров. Перспективным металлом для абсорбции водорода является магний ввиду его малого молярного веса, низкой стоимости, доступности и отсутствия токсичности. Известно, что магний образует гидрид MgH_2 , в котором массовое содержание водорода составляет 7.6 вес. %. Одной из существенных проблем, препятствующих использованию магния, является низкая скорость процессов абсорбции и десорбции. Причина медленной абсорбции водорода магнием связана с затрудненностью диссоциации молекул водорода на поверхности магния, предшествующей диффузии водорода внутрь. Хорошими каталитическими свойствами по отношению к диссоциации молекул H_2 обладают многие d-металлы, например Ni. Присутствие такого металла в частицах магния, особенно в поверхностных слоях, должно существенно ускорить процесс диссоциации. На основе сказанного выше можно предположить, что перспективными и многообещающими материалами для хранения водорода могут выступать композитные наночастицы, содержащие Mg и Ni, т.е. содержащие металл-катализатор и металл-гидридообразователь. В этом случае катализатор может в тысячи раз ускорять процессы сорбции и десорбции.

Другой класс материалов, способных запастись водородом, базируется на принципе физической адсорбции. В теоретической работе [1] методом функционала плотности рассчитывалась энергия связи молекулы водорода с поверхностью титан-борной нанотрубки. Авторы показали, что энергия сорбции находится в пределах 0.4 эВ на молекулу водорода. Теоретическое исследование металл-борных наноструктур с атомами d-металлов для сорбирования водорода

может представлять интерес для дальнейшего синтеза и экспериментального изучения.

Кроме аккумуляторов водорода существует потребность в накоплении и хранении электрической энергии. Для этой цели ведутся разработки литий-ионных аккумуляторов. Основным материалом анодов в таких аккумуляторах на сегодняшний день является графит. Однако, теоретическая емкость для батарей с кристаллическим кремниевым анодом может составить величину в 10 раз большую. Так же кремний является вторым самым распространенным элементом в земной коре. К сожалению, большое увеличение объема кристаллической решетки кремния при его интеркалировании литием (~300%) ведет к быстрой деградации материала и к малому количеству циклов сорбция-десорбция. Одной из возможностей обойти данную проблему является использование наноструктур из кремния (наночастицы, наносулы) покрытых аморфным кремнием, которые могут эффективно выращиваться, например - из газовой фазы методом CVD и др.

Теоретические исследования абсорбирования в кремниевых наноструктурах, покрытых аморфным кремнием в настоящий момент практически отсутствуют, хотя можно ожидать, что такая абсорбция будет существенно отличаться от абсорбции в кристаллическом кремнии из-за значительного отношения поверхность-объем и способности к реконструкции у таких структур. Также в литературе практически отсутствует информация о скорости абсорбирования атомов в этих структурах, допированных примесями. Предполагается, что такое допирование может существенно улучшить скорость абсорбирования лития и увеличить количество рабочих циклов заряд-разряд. Поэтому теоретические исследования в этом направлении являются весьма актуальными и востребованными технологией.

Цель работы заключалась в анализе квантово-химическими методами из первых принципов различных материалов для хранения и транспортировки водорода, а так же материалов которые, возможно, будут использованы в качестве анодов высокоёмких литий-ионных аккумуляторов. Для достижения этой цели решались следующие **задачи**:

1. расчет энергии сорбции молекул водорода на поверхности металл-борных фуллеренов;
2. расчет величины высоты потенциального барьера перескока атомов водорода в окрестности атома никеля в гидриде магния;
3. разработка методики расчета диффузии лития в аморфном кремнии;
4. применение разработанного метода для расчета диффузии атома лития в кристаллическом и аморфном кремнии;
5. исследование влияния атомов примесей {Al, B, C, Ge, P} на скорость диффузии лития в кристаллическом кремнии.

Научная значимость и новизна. В работе впервые:

- Показана потенциальная возможность хранения водорода на поверхности металл-борных фуллеренов состава $M_{30}B_{60}$ где в качестве металла выступают атомы Ti и Sc.

- Исследовано влияние атомов никеля на процесс перескока атомов водорода в

гидриде магния.

- Разработан новый метод расчета диффузии атомов лития в аморфном кремнии.

- С применением нового метода рассчитан коэффициент диффузии атома лития в кристаллическом и аморфном кремнии.

- Рассчитана высота профиля потенциального барьера перескока атома лития в кристаллическом кремнии с примесью атомов {Al, B, C, Ge, P}.

Практическая значимость. Расчеты, проведенные в рамках DFT, показали понижение высоты потенциального барьера перескока водорода в гидриде магния в окрестности атомов никеля на 0.15 эВ во второй координационной сфере и на 0.7 эВ в первой координационной сфере атома никеля. Данное изменение свидетельствует о значительном увеличении скорости перескоков атомов водорода вблизи примеси. Вычисление энергии связи атомов никеля на поверхности магния соответствуют об его конденсации по островковому механизму роста.

Показана возможность хранения водорода на поверхности металл-борных фуллеренов состава $M_{30}B_{60}$ где в качестве металла выступают атомы Ti и Sc. Максимальное количество водорода при полном заполнении фуллерена водородом составляет 5.4 % (масс.) для $Ti_{30}B_{60}$ и 5.6 % (масс.) для $Sc_{30}B_{60}$. Рассчитаны энергии связи молекул водорода с поверхностью данных фуллеренов в зависимости от концентрации молекул водорода на поверхности. В фуллерене $Sc_{30}B_{60}$ при полном заполнении водородом (2 молекулы водорода над атомом металла) энергия связи на 0.05 эВ/(молек. H_2) меньше, чем в $Ti_{30}B_{60}$.

На примере расчета диффузии лития в аморфном кремнии представлен новый метод для нахождения коэффициента диффузии в аморфных и кристаллических средах. В отличие от стандартного MD подхода, данный метод применим для случая больших величин потенциальных барьеров для движения диффундируемых частиц в аморфных и кристаллических веществах, что делает его весьма актуальным и востребованным технологией. Разработанный метод значительно сокращает время расчета коэффициента диффузии атома лития в аморфном кремнии, когда диффузия происходит по активационному механизму. Проведенные расчеты показали, что коэффициенты диффузии лития в кристаллическом кремнии могут изменяться под влиянием близкорасположенных атомов примесей. При этом для ускорения диффузии лития могут применяться добавки в виде германия.

Личный вклад автора. Диссертация является самостоятельной работой, обобщившей результаты, полученные лично автором и в соавторстве. Построением большей части молекулярных моделей, квантово-химическими расчетами и анализом полученных данных автором занимался лично.

Положения, выносимые на защиту.

1. При помощи квантово-химических расчетов показана возможность использования металл-борных фуллеренов состава $Sc_{30}B_{60}$ в качестве аккумуляторов водорода. Максимальное содержание водорода на поверхности этого фуллеренов составляет 5.6% (масс.). Энергия сорбции водорода находится в диапазоне 0.2-0.3 эВ в зависимости от его концентрации;

2. Показано, что введение атомов никеля понижает энергию барьеров перескоков атомов водорода в гидриде магния в окрестности атомов никеля на 0.15 эВ по сравнению с чистым гидридом магния;
3. Разработан новый метод расчета коэффициента диффузии атомов лития в аморфном кремнии, когда диффузия происходит по активационному механизму;
4. Рассчитан коэффициент диффузии атома лития в кристаллическом и аморфном кремнии;
5. Исследовано влияние атомов примесей {Al, B, C, Ge, P} в кристаллическом кремнии на высоту барьера перескока атома лития.

Апробация работы. Результаты, включенные в диссертацию, были представлены на следующих конференциях: X, XI, XII и XIII Всероссийская молодежная школа семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества», Екатеринбург, 2009, 2010, 2011 и 2012 гг.; XLVIII Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс», Новосибирск, 2010г.; Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials, Владивосток, 2011 г.; Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems, Украина, Ялта, 2011 г.

Результаты работы так же обсуждались на научных семинарах в следующих организациях: Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН (г. Красноярск), Институт химии и химической технологии СО РАН (г. Красноярск), Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 6 статей в зарубежных и реферируемых отечественных журналах из списка ВАК.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Объем работы составляет 106 страниц, включающих 26 рисунков, 8 таблиц и список литературы из 152 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе представлены основные сведения о материалах, способных обратимо запасать водород.

Показан принцип работы литий-ионного аккумулятора. Обсуждаются преимущества и недостатки различных видов анодов для таких аккумуляторов. Формулируется цель работы.

Во второй главе дана общая характеристика расчетных методов квантовой химии. Описаны основные используемые в работе методы: метод псевдопотенциала, теория функционала плотности, рассмотрены их возможности и ограничения. Показано, что для оптимизации геометрии и расчета свойств наноструктур был использован пакет VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package). Описаны методы расчета диффузии происходящей по активационному механизму в кристаллических и аморфных средах, показаны их преимущества и недостатки.

В третьей главе представлено теоретическое исследование материалов для аккумулялирования водорода.

Теоретическое исследование геометрической и электронной структуры неуглеродных фуллеренов состава $M_{30}B_{60}$ {M=Ti,Sc}, а также адсорбции водорода на их поверхности

Фуллерен $M_{30}B_{60}$ состоит из 12 пяти- и 20 шестичленных колец из атомов бора в составе икосаэдральной симметрии, аналогично углеродному фуллерену, 30 атомов металла располагаются над центрами 10 пентагонов и 20 гексагонов. В первую очередь была выполнена оптимизация геометрии металл-диборидных фуллеренов. После этого над каждым атомом металла в составе фуллерена помещали по одной молекуле водорода и производили оптимизацию геометрии. Расчёты барьеров были проведены в рамках формализма функционала плотности (DFT) с градиентными поправками PBE [2] в программе VASP. В структуре, где каждый атом титана содержит одну молекулу водорода (Рисунок 1а), энергия связи с водородом составляет -0.34 эВ/(молек. H_2).

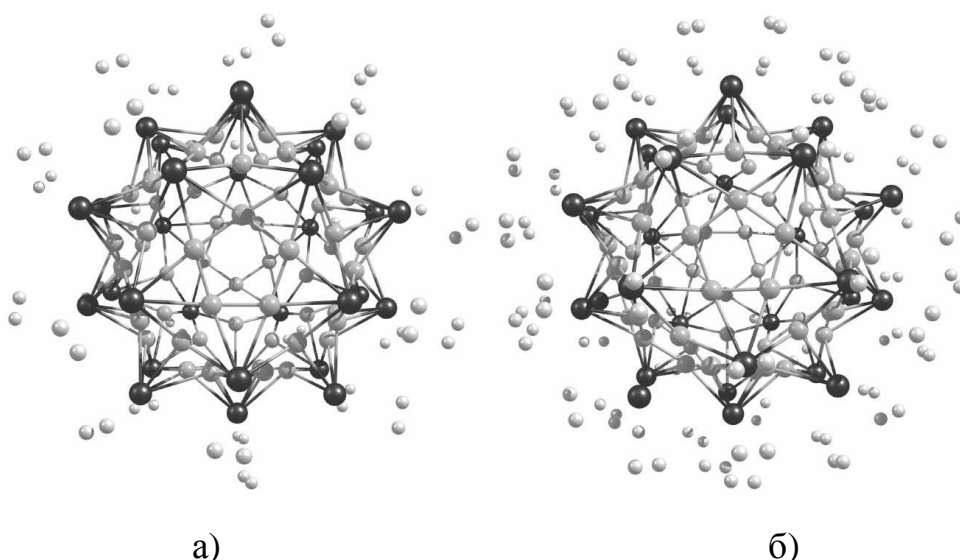


Рисунок 1. Геометрическая структура $M_{30}B_{60}H_{60}$ (а) и $M_{30}B_{60}H_{120}$ (б)

В структуре, где над каждым атомом титана находится по две молекулы водорода (Рисунок 1б) энергия связи с H_2 составляет -0.24 эВ/(молек. H_2). При этом масса сорбируемого водорода составляет 5.4 %(масс.) от массы сорбента. Расчет энергии связывания на молекулу водорода выполнялся по формуле:

$$E = \frac{E(M_{30}B_{60}H_{2x}) - E(M_{30}B_{60}) - xE(H_2)}{x} \quad (1)$$

где x - число молекул водорода. Аналогичные расчеты для фуллерена $Sc_{30}B_{60}$ показали, что энергия связывания одной молекулы водорода будет приблизительно -0.23 эВ/(молек. H_2), что ниже, чем в случае с Ti, также ниже и энергия на одну молекулу водорода, когда над каждым атомом скандия находится по две молекулы водорода, и составляет -0.19 эВ/(молек. H_2). При этом масса сорбируемого водорода будет равна 5.6 %(масс.) от массы сорбента. Меньшая энергия связывания водорода предполагает его более легкое отщепление от фуллерена, что снижает температуру, при которой будет происходить процесс десорбции водорода. Водород над атомами металлов находится в преддиссоциированном

состоянии, это видно из длины связи Н-Н в молекуле водорода, которая составляет 0.79 Å. Расстояние от металла до молекулы водорода в фуллерене с Ti меньше, чем в фуллерене со Sc на – 0.3Å. Большая длина связи Sc-Н обусловлена радиусом.

Таблица 1. Энергия сорбции и длины связей

Тип связи	1 H ₂ над атомом М		2 H ₂ над атомом М	
	Длина связи (Å)	Энергия сорбции (эВ)	Длина связи (Å)	Энергия сорбции (эВ)
Ti-Н	2.111	-0.34	2.209	-0.24
Н-Н	0.794		0.785	
Sc-Н	2.298	-0.23	2.342	-0.19
Н-Н	0.781		0.781	

Для изучения природы связывания водорода на фуллеренах M₃₀B₆₀ были построены графики парциальной плотности электронных состояний (PDOS) для случаев M₃₀B₆₀ и M₃₀B₆₀H₁₂₀, M={Ti,Sc} (рисунок 2). Из этих рисунков видно, что без водорода π-система электронов борного каркаса и d-электроны атомов переходного металла образуют отдельный пик в плотностях состояний в области уровня ферми E_{fermi}.

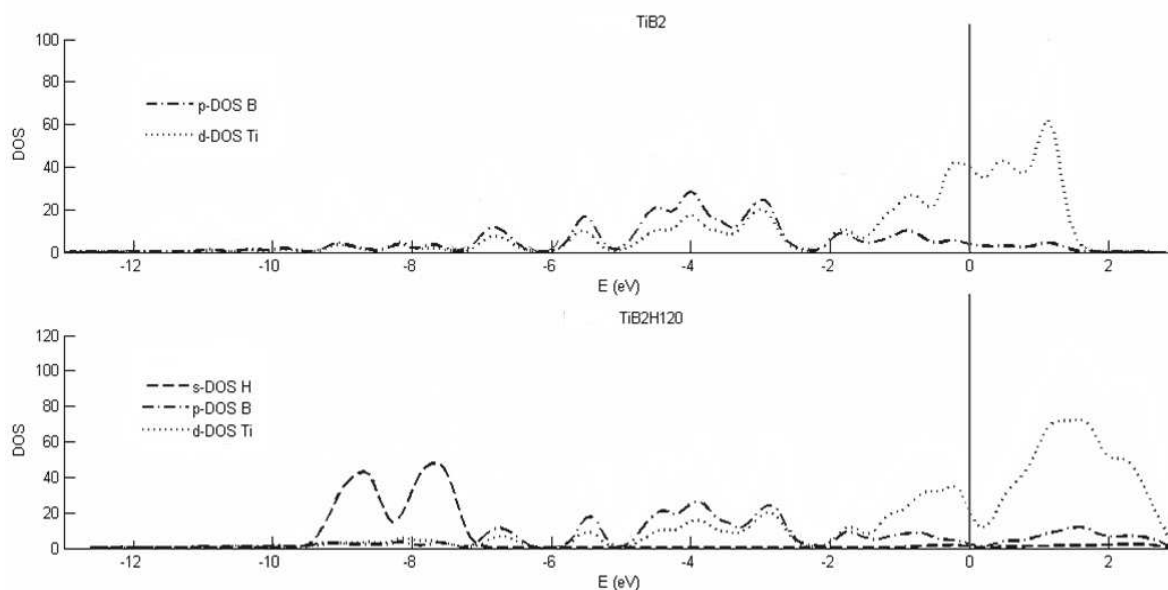


Рисунок 2. Парциальная DOS Ti₃₀B₆₀ и Ti₃₀B₆₀H₁₂₀

График плотности состояний для Ti₃₀B₆₀H₁₂₀ показывает, что в диапазоне энергий от -10 до 0 эВ основной вклад вносят только d-электроны атомов титана. В области от -9 до -7 эВ есть отдельные пики водорода, которые соответствуют сигма-связывающим орбиталям атомов водорода. На рисунке 2 также показано, что в области энергий вблизи E_{fermi} основной вклад вносят d-электроны атомов титана с небольшим вкладом от p-электронов атомов бора. При адсорбировании молекул водорода вблизи E_{fermi} происходит понижение общей плотности состояний с пропорциональным уменьшением вкладов d-электронов атомов титана и p-электронов атомов бора, а также малым вкладом от s-электронов атомов водорода. Для структуры Sc₃₀B₆₀H₁₂₀ наблюдается похожая картина.

Смещение уровня Ферми относительно пиков плотности состояний и изменение их формы можно объяснить поляризацией молекул водорода и близлежащих атомов металла. При этом происходит перенос электронной плотности с атомов металла на молекулу водорода, причем заполняется ее разрыхляющая орбиталь, что подтверждается увеличением длины связи Н-Н (таблица 1) и присутствием на молекуле водорода частичного отрицательного заряда (Таблица 2).

Таблица 2. Распределение зарядов в структуре $Ti_{30}B_{60}$ с различным содержанием водорода

Атом	Без H_2	1 H_2	2 H_2
Ti	+1.78	+1.84	+1.84
B	-0.89	-0.83	-0.78
H	-	-0.09	-0.07

Максимальное количество водорода при полном заполнении фуллера водородом составляет 5.4 % (масс.) для $Ti_{30}B_{60}$ и 5.6 % (масс.) для $Sc_{30}B_{60}$. В фуллере $Sc_{30}B_{60}$ при полном заполнении водородом (2 молекулы водорода над атомом металла) энергия связи на 0.05 эВ/(молек. H_2) меньше, чем в $Ti_{30}B_{60}$. На основании полученных данных можно предполагать перспективность использования в качестве аккумуляторов водорода металл-дигборидных фуллеренов.

Исследование влияния примеси Ni на скорость перескоков атомов водорода в гидриде магния

Магний является перспективным материалом для хранения водорода. Его преимущества заключаются в низкой стоимости, доступности и отсутствие токсичности, а главное в способности образовывать гидрид с содержанием водорода до 7.6 вес %.

В процессе гидрирования наночастиц магния водород заполняет внешний слой частицы, и кристаллическая структура магния переходит в гидрид магния. В гидриде магния диффузия водорода затруднена из-за высокого энергетического барьера перескока атома водорода. Существует несколько устойчивых фаз гидрида магния, но при стандартных условиях преимущественно образуется только α фаза.

Моделировалось внедрение малого числа атомов никеля в магний. При этом детали вычислений были схожи с вычислениями, приведенными в работе [3] где авторами был предложен расчет перескоков атомов водорода по вакансионному механизму (рисунок 3 а). Энергия связи атома никеля E_{Ni-Mg} в решетке магния, равная 1.27 эВ была вычислена для изолированного атома никеля в суперячейке, состоящей из 53 атомов магния. Энергия связи E_{Ni-Mg} определялась как

$$E_{Ni-Mg} = E_{Mg53Ni} - 53E_{Mg} - E_{Ni}, \quad (2)$$

где энергии связи в расчете на атом магния E_{Mg} , как и для случая никеля, определялись из вычислений энергии связи для кристалла. Положительная величина энергии связи никеля означает, что атомы никеля могут быть встроены в

решетку магния только в малой концентрации, так как вклад конфигурационной энтропии

$$-TS = T[\theta \ln(\theta) + (1 - \theta) \ln(1 - \theta)] \quad (3)$$

(θ - концентрация атомов Ni в матрице Mg) в свободную энергию Гиббса $G = E_{\text{bind}} + P\Omega - TS$ становится существенным и ведет к проникновению атомов Ni в решетку Mg.

Исследовалось влияние атомов никеля на процесс миграции атомов водорода в решетке MgH_2 с вакансиями (рисунок 3 б).

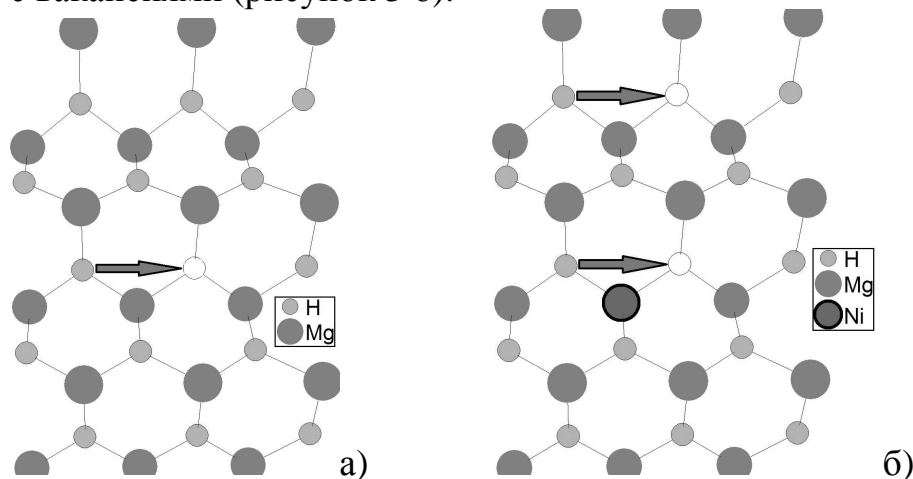


Рисунок 3. Переход атома водорода в вакансию: а) в структуре гидрида магния; б) вблизи атома Ni в структуре гидрида магния (1 и 2 координационная сфера)

Вычисленная величина потенциального барьера для прыжка атома водорода E_{bar} в MgH_2 составила 1.05 эВ. После замещения любого атома магния на никель величины потенциальных барьеров для прыжка водорода в окрестности атома никеля изменялись. Потенциальные барьеры для прыжков атома H между минимумами во второй координационной сфере атома Ni (0.90 эВ) и особенно в первой координационной сфере (0.35 эВ) существенно меньше, чем для случая чистого гидрида магния MgH_2 . При этом энергия связи атома водорода в первой координационной сфере никеля примерно на 1 эВ ниже, чем для второй координационной сферы. Это означает, что атомы водорода должны концентрироваться в ближайшей окрестности атомов никеля, при этом частота прыжков водорода в окрестности атомов никеля будет значительно возрастать.

Также в расчетах была смоделирована структура покрытия Ni поверхности Mg (0001). Была вычислена энергия связи кластера, состоящего из одного или двух слоев никеля по 16 атомов в слое, на поверхности Mg, выбранной в виде периодической и бесконечной пластины (slab geometry). Для вычисления энергии связи никеля E_{Ni} в слоях использовались формулы, аналогичные (2). Были вычислены величины E_{Ni} для одного и двух слоев из атомов Ni, равные соответственно 1.42 и 1.25 эВ/атом. Из сравнения этих величин с рассчитанной энергией связи для объемного кристалла никеля E_{Ni} , соответствующей покрытию

бесконечной толщины и равной -5.10 эВ/атом, следует, что никель на поверхности магния вместо однослойного эпитаксиального покрытия должен образовывать многослойные кластеры по механизму островкового роста. При этом с увеличением толщины никелевого покрытия на поверхности, энергия связи никеля E_{Ni} будет стремиться к значению E_{Ni} для объемного кристалла.

Четвертая глава посвящена исследованию диффузии лития в аморфном и кристаллическом кремнии.

Моделирование структуры аморфного кремния

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. Для построения псевдо-аморфной структуры была разработана следующая методика. Вначале была выбрана большая кубическая суперячейка кристаллического кремния, состоящая из 8 элементарных кубических ячеек. Далее из суперячейки в произвольном порядке убиралось семь атомов, и выполнялся 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 проводилась оптимизация объема суперячейки квази-ньютоновским методом для компенсации образовавшегося отрицательного давления, возникающего из-за уменьшенной плотности аморфного кремния. Далее поочередно повторялись шаги по оптимизации объема суперячейки и последующей оптимизации координат всех атомов и 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 [4].

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, $g(r \rightarrow \infty) = 1$. $g(r)$ определялась из уравнения:

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

где M - число атомов в суперячейке, N - общее число атомов в выделенной сфере с выбранным максимальным радиусом $R_{\max}=10\text{\AA}$. Построение RDF (рисунок 4(a)) проводилось, исходя из координат атомов кремния в суперячейке путем усреднения по количеству атомов на данном расстоянии от каждого атома суперячейки [5]. Максимальный радиус рассчитываемого распределения составлял 10\AA с шагом интегрирования $dr = 0.2\text{\AA}$. Полученная функция радиального распределения качественно согласуется с экспериментальными данными (рисунок 4(b)) [6]. Количественные различия можно объяснить малым размером моделируемой суперячейки.

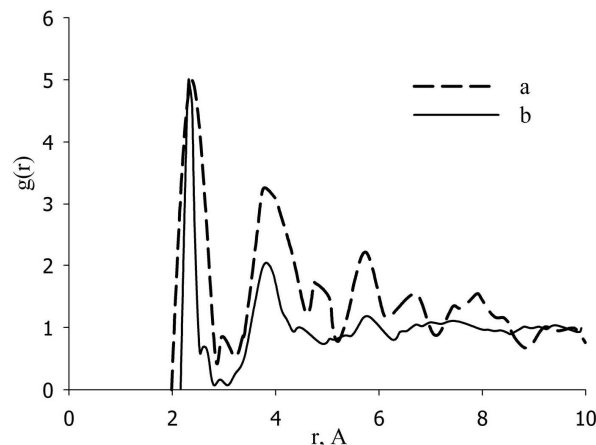


Рисунок 4. Радиальная функция распределения а) для рассчитанной аморфной структуры кремния б) полученная из эксперимента

Еще одним фактом релевантности полученной структуры является вычисленное значение среднеквадратичного отклонения угла между ближайшими ковалентными связями каждого атома кремния. Данное значение (11.18°) очень хорошо совпало с экспериментальным значением ($\sim 11^\circ$) и теоретически рассчитанными значениями (10.9° и 11.4°)[7].

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.

Разработка нового метода расчета диффузии лития в кристаллическом и аморфном кремнии

Методом *ab initio* DFT расчетов проведено исследование влияния деформации решетки на величины потенциальных барьеров для движения атома лития в кристаллическом кремнии. С использованием этих данных предложен новый универсальный метод расчета коэффициента диффузии примеси в аморфных твердых средах, происходящей по активационному механизму [8]. Метод основан на вычислении статистического распределения величин потенциальных барьеров для движения атома примеси между минимумами в зависимости от положения соседних атомов. При этом вначале проводится моделирование аморфной структуры, генерируемой методом отжига из кристаллической структуры с вакансиями. Далее, с помощью линейной регрессии с

параметрами, определяемыми для барьеров в кристаллическом кремнии, подвергаемом различной деформацией, вычисляется статистическое распределение потенциальных барьеров в аморфной структуре для различных локальных окружений атома примеси. Из полученного распределения с применением формулы Аррениуса вычисляется коэффициент диффузии примеси. Представленный метод протестирован на примере кристаллического и аморфного кремния с примесью атомов лития. Расчеты этим методом показали существенное ускорение диффузии лития в аморфном кремнии по сравнению с кристаллическим, что подтверждается экспериментами.

Предложенный метод основан, прежде всего, на нахождении распределения потенциальных барьеров для прыжков атомов примеси между потенциальными минимумами в периодической или аморфной среде. С учетом того, что в аморфной среде данное распределение имеет континуальный характер, очевидно, необходима методика, позволяющая определять такие потенциальные барьеры исходя только из геометрии локального окружения атома примеси.

При разработке такой методики для кристаллического кремния (с-Si) с примесными атомами лития нами, на основе DFT расчетов, были рассчитаны энергии переходных состояний, т.е. потенциальные барьеры для прыжков атома лития между потенциальными минимумами в деформированной кристаллической решетке. При этом, использовался экспериментальный факт того, что атомы лития в кремнии всегда находятся внутри тетраэдров из атомов кремния и при диффузии могут совершить скачок в любом из возможных четырех направлений в центр одного из соседних тетраэдров [9]. Также при построении методики предполагалось, что ввиду малого размера иона лития, его присутствие в центре любого кремниевого тетраэдра существенно не искажает геометрию данного тетраэдра, т.е. геометрия каждого тетраэдра и в аморфной структуре должна однозначно определять высоты потенциальных барьеров для прыжков атома лития из него в соседние тетраэдры.

Далее, для расчета потенциальных барьеров для прыжков лития вначале были рассчитаны барьеры внутри кристаллического кремния, подвергаемого различным видам деформации - осевой, объемной и сдвиговой.

Расчёты барьеров были проведены в рамках формализма функционала плотности (DFT) с градиентными поправками PBE [2] в программе VASP с использованием псевдопотенциал Вандербильта [10].

Для описания волновых функций во всех расчетах были использованы 27 k-точек в неприводимой части первой зоны Бриллюэна (1BZ), которые выбирались по схеме Монхорста-Пака [11]. При проведении оптимизации геометрии координаты всех атомов в суперячейке варьировались, пока силы, действующие на каждый атом, не становились менее 0.05 эВ/Å.

Высоты потенциальных барьеров $V_{\text{barrier}}(R_i^{\text{fix}})$ для каждой геометрии локального окружения примеси R_i^{fix} рассчитывались методом эластичной упругой ленты ('Nudge elastic band'-NEB) [12], позволяющим определять потенциальный рельеф для перехода атома из одного потенциального минимума в соседний (путь реакции). В результате вычислений величина высоты барьера перехода атома лития в неискаженном с-Si составила $V_{\text{barrier}}=0.60$ эВ, что хорошо согласуется с

экспериментальными данными [13] и теоретическими расчетами (0.58 эВ), недавно выполненными в работе [14]. Величины же энергетических барьеров для перехода атома лития между соседними тетраэдрическими пустотами в различно деформированных структурах в зависимости от деформации находились в интервале 0.3-0.6 эВ.

Полученные величины $V_{\text{barrier}}(R_i^{\text{fix}})$ для различных деформированных структур были использованы для построения линейной регрессии (5), позволяющей для любой геометрии локального окружения примеси (тетраэдра) определять барьер:

$$V_{\text{barrier}}(R_i^{\text{fix}}) = a_1 * R_1 + a_2 * R_2 + a_3 * R_3 + a_4 \quad (5)$$

В качестве переменных регрессии были выбраны: R_1 - радиус окружности, описанной через вершины грани тетраэдра, через которую атом лития переходит в соседний тетраэдр, R_2 - радиус окружности, описанной через вершины грани тетраэдра, в который попадает атом лития после перехода. Третья переменная R_3 определялась как расстояние между центрами этих окружностей. После вычисления параметров линейной регрессии для всех рассчитанных 22 деформированных кристаллических структур, значения a_1, a_2, a_3, a_4 равнялись $\{-4.62 \ 3.13 \ -0.26 \ 4.00 \ \text{эВ/Å}\}$ соответственно.

Далее было проведено моделирование структуры аморфного кремния (a-Si). Для моделирования такой аморфной структуры был использован метод демпфированной молекулярной динамики.

При моделировании псевдоаморфной структуры a-Si, содержащей атомы лития, для определения ближайшего окружения лития было выбрано нахождение вершин тетраэдра из ближайших 4-х к данному литию атомов кремния. При этом для кристаллического кремния все такие тетраэдры должны совпадать, а для аморфного кремния они могут различаться из-за локального искажения геометрического окружения каждого атома. Тем не менее, определение тетраэдров из атомов кремния, окружающих атом лития, всегда возможно, хотя и может приводить к достаточно искаженным тетраэдрам. Следует отметить, что данное определение тетраэдров для последующего нахождения диффузии, отличается от подхода, предложенного в [15], где авторы при моделировании лития в аморфном кремнии использовали определение n-атомных циклов из атомов кремния.

Применение понятия искаженных тетраэдров, содержащих атом лития внутри, позволило нам использовать процедуру интерполяции в виде линейной регрессии, включающей параметры тетраэдров, для нахождения распределения высот потенциальных барьеров $V_{\text{barrier}}(R_i, R_j)$ при перемещении атома лития между ближайшими тетраэдрами с координатами центров R_i и R_j .

Далее, для вычисления коэффициента диффузии была предложена эффективная методика, основанная на вычислении временной эволюции распределения атомов примеси $P(R_i, t_n)$ в дискретном времени t_n и пространстве R_i , которое первоначально выбиралось в виде гауссового распределения

$$P(\vec{R}_i, t_n = 0) \sim \exp\left(-\frac{|\vec{R}_i - \vec{R}_0|^2}{2\sigma^2(t_n)}\right) \quad (6)$$

Данная эволюция описывается дискретным (заменяющим непрерывное уравнение диффузии) производящим уравнением (master equation) марковского процесса для степени заполнения узла i в момент времени t_k :

$$\frac{dP(\vec{R}_i, t_n)}{dt} = \sum_{\vec{R}_j} W(\vec{R}_i, \vec{R}_j) P(\vec{R}_j, t_n) (1 - P(\vec{R}_i, t_n)) - W(\vec{R}_j, \vec{R}_i) P(\vec{R}_i, t_n) (1 - P(\vec{R}_j, t_n)) \quad (7)$$

Здесь $W(\vec{R}_i, \vec{R}_j)$ - частота перескока атома примеси из минимума \vec{R}_j в минимум \vec{R}_i . Данные величины для прыжка атома в любом направлении $\vec{R}_i \rightarrow \vec{R}_j$ через барьер $V_{\text{barrier}}(R_i, R_j)$ при температуре T рассчитывались с помощью уравнения аррениусского типа

$$W(\vec{R}_i, \vec{R}_j) = W_0 \exp\left(-\frac{V_{\text{barrier}}(R_i, R_j)}{kT}\right) \quad (8)$$

Предэкспоненциальный множитель (эффективная частота колебаний) W_0 вычислялся с помощью известной формулы Веньярда [16], также учитывающего энергию нулевых колебаний E_0 :

$$W_0 = \frac{kT}{\hbar} \frac{\prod_{i=1}^{3N-3} \left(1 - e^{-\frac{\hbar\nu_i}{kT}}\right)}{\prod_{i=1}^{3N-4} \left(1 - e^{-\frac{\hbar\nu'_i}{kT}}\right)} \quad (9)$$

где ν'_i - частоты колебаний N атомов системы при нахождении перемещаемого атома в седловой точке, а ν_i - в точке минимума.

При вычислении частот колебаний ввиду большого размера системы учитывались степени свободы только перемещаемого атома и его ближайшего окружения в начале и конце перехода, т.е. $N=9$. Данная методика расчета частот перескоков была подробно изложена и апробирована ранее в [17]. При вычислении временной эволюции производящее уравнение (10) решалось для всех узлов R_i с шагом по времени τ , выбираемом для устойчивости так, что произведение $\max(W(R_i, R_j))\tau \sim 0.01$. С течением времени дисперсия $\sigma^2(t_n)$ пространственного распределения вероятности $P(R_i, t_n)$ расширялась из-за прыжков лития в пустые тетраэдры, представляя собой постепенно размывающуюся гауссову функцию. После выполнения N временных шагов ($N \sim 50$) коэффициент диффузии D вычислялся как:

$$D = \frac{\sum_{\vec{R}_j} P(\vec{R}_j, t_N) \vec{R}_j^2}{\tau N} \quad (10)$$

Рассчитанный таким методом эволюции распределения коэффициент диффузии лития в c -Si был равен

$$D=2.7 \cdot 10^{-3} \cdot \exp[-0.603[\text{eV}/\text{kT}]]. \quad (11)$$

Измеренный экспериментально [18] коэффициент диффузии имеет вид:

$$D=2.5 \cdot 10^{-3} \cdot \exp[-0.655[\text{eV}/\text{kT}]]. \quad (12)$$

Результаты вычисления коэффициента диффузии $D(T)$ при различных температурах приведены на рисунке 5. На нем показана зависимость $D(T)$, вычисленная методом MD, в котором $D(T)$ асимптотически вычисляется из среднеквадратичного отклонения $\langle \Delta R^2(t) \rangle$ атома лития с увеличением времени t :

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \Delta R^2(t) \rangle}{2Zt} \quad (13)$$

где Z -размерность пространства. Данный коэффициент диффузии равнялся $D=1.9 \cdot 10^{-3} \cdot \exp[-0.605[\text{eV}/\text{kT}]]$. Также отображена зависимость $D(T)$, полученная при помощи стандартного уравнения аррениусовского типа для диффузии:

$$D = \frac{W(\bar{R}_i, \bar{R}_j) l^2}{2Z}, \quad (14)$$

где l^2 - квадрат длины прыжка атома лития между соседними минимумами, а $W(R_i, R_j)$ - частота перескоков. Данный коэффициент диффузии равнялся $D=3.1 \cdot 10^{-3} \cdot \exp[-0.605[\text{eV}/\text{kT}]]$.

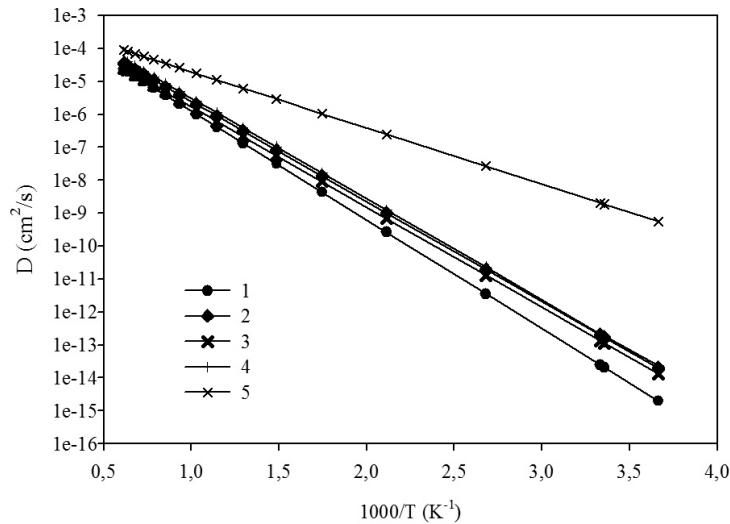


Рисунок 5. Зависимость коэффициента диффузии от температуры $D(T)$ лития в кристаллическом (1-4) и аморфном (5) кремнии. 1-экспериментальная зависимость[18]; 2-вычисление $D(T)$ с помощью метода эволюции распределения; 3-с помощью MD метода; 4- прямое вычисление $D(T)$ с помощью уравнения аррениусовского типа; 5-вычисление $D(T)$ в a-Si методом эволюции распределения

Анализируя полученные величины, можно утверждать, что все три метода дают аналогичные результаты для расчета коэффициента диффузии $D(T)$ лития в кристаллическом кремнии. Рассчитанный методом эволюции распределения $D(T)$ в аморфном кремнии:

$$D=1 \cdot 10^{-3} \cdot \exp[-0.339[eV]/kT] \quad (15)$$

на 1-3 порядка превосходит $D(T)$ в кристаллическом кремнии. Данный факт, косвенно подтвержденный экспериментально [19], очевидно, объясняется тем, что в аморфном кремнии присутствует множество различных потенциальных барьеров для прыжков атомов лития, и данные атомы легко диффундируют через барьеры минимальной высоты.

Влияние атома примеси на скорость диффузии лития в кристаллическом кремнии

Одновременно с изучением системы Si-Li существуют экспериментальные работы в которых проводилось изучение диффузии лития в твердых растворах Ge-Si [20]. Авторами было показано, что допирование кремния атомами германия приводит к увеличению скорости диффузии. Таким образом, допированные системы представляют интерес для дальнейших исследований. Их теоретическое исследование необходимо для лучшего понимания процесса сорбции в них лития и преодоления проблемы деградации материала в процессе циклической перезарядки. Целью данного раздела являлось теоретическое исследование влияния атомов примесей на скорость диффузии лития в кристаллическом кремнии, которая в основном определялась величиной энергетического барьера для перехода атома лития между ближайшими минимумами энергии.

Все расчеты проводились в рамках формализма функционала плотности (DFT) [21] с градиентными поправками Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [22]. Для эффективного уменьшения количества базисных функций и увеличения скорости расчетов в программе для всех атомов использовались псевдопотенциалы Вандербиля с энергией обрезания $E_{\text{cutoff}}=240\text{эВ}$. Для выбора оптимальных параметров расчета и точности интегрирования по первой зоне Бриллюэна был использован набор k -точек, сгенерированный с помощью метода Монхорста-Пака [11] на равномерной сетке $3 \times 3 \times 3$, так как было обнаружено, что увеличение числа k -точек не приводит к увеличению точности расчета, но значительно увеличивает время расчета.

В первую очередь была оптимизирована геометрическая структура ячейки кремния в виде куба, включающая 64 атома и 1 атом лития, который располагался в потенциальном минимуме энергии - тетраэдрической поре. Далее были рассчитаны высоты потенциальных барьеров (переходные состояния) для прыжков атомов лития. Данные расчеты были выполнены методом эластичной упругой ленты (NEB) [12]. 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 через седловую точку потенциального профиля.

Было исследовано влияние атомов примесей $\{Al, B, C, Ge, P\}$ на высоты потенциальных барьеров при движении атома лития около близкорасположенного атома примеси. На рисунке 6 представлены энергетические профили реакции перехода атома лития между тетраэдрическими пустотами вблизи этих примесей. При этом атом примеси располагается поперечно и принадлежит одному из тетраэдров, поэтому начальная и конечная энергия для перехода атома лития неэквивалентны. Из графика видно, что величина барьера прямого и обратного перехода лития различна за счет разной энергии систем в начальном и конечном положении.

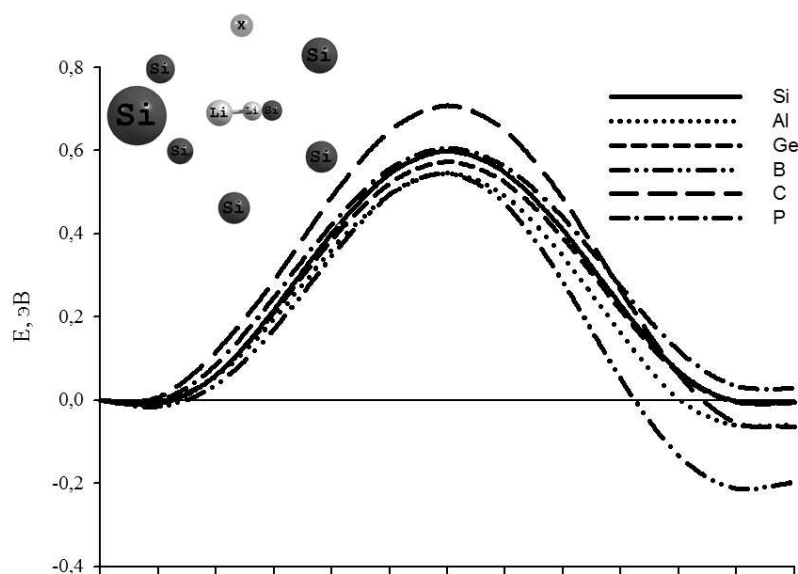


Рисунок 6. Профиль потенциального рельефа для перехода атома лития между ближайшими минимумами в структуре $XSi_{63}Li$, $X = \{Al, B, C, Ge, P, Si\}$. Атом примеси находится перпендикулярно к направлению прыжка.

Для кристаллической структуры кремния без примеси энергии перехода атома лития во всех направлениях была равна $\Delta E_{пр} = \Delta E_{обр} = 0.605$ эВ. Для дальнейшего рассмотрения в качестве примеси были выбраны атомы Al и Ge, так как для них величины барьера были минимальны: барьер для прямого перехода атома лития с примесью алюминия составил $\Delta E_{пр}(Al) = 0.546$ эВ, а обратный - $\Delta E_{обр}(Al) = 0.605$ эВ. В присутствии примеси германия барьеры равнялись $\Delta E_{пр}(Ge) = 0.573$ эВ $\Delta E_{обр}(Ge) = 0.580$ эВ. Наличие атомов фосфора не приводило к снижению энергии барьера перехода, а в случае B и C барьеры значительно увеличивались (на 0.14-0.17 эВ).

Далее было исследовано влияние на величину барьера для перехода лития двух близкорасположенных атомов примесей. Два атома примеси располагались в поперечном положении к атому лития напротив друг друга. В данном случае начальное и конечное состояние системы были эквивалентны по энергии, поэтому профиль потенциального рельефа перехода атома Li был симметричным, см. рисунок 7.

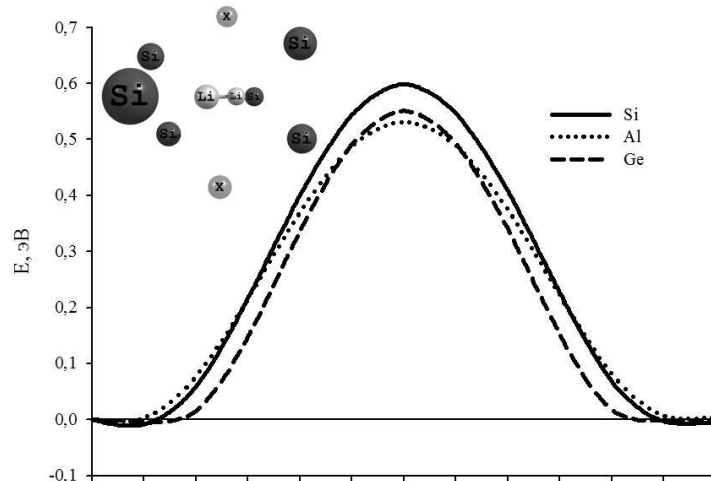


Рисунок 7. Профиль потенциального рельефа для перехода атома лития между ближайшими минимумами в структуре $X_2Si_{62}Li$, $X = \{Al, Ge, Si\}$. Атомы примеси находятся перпендикулярно к направлению прыжка.

Также было исследовано влияние на величину барьера перехода близкорасположенных атомов примеси, которые находились вдоль направления перемещения атома лития, см. рисунок 8.

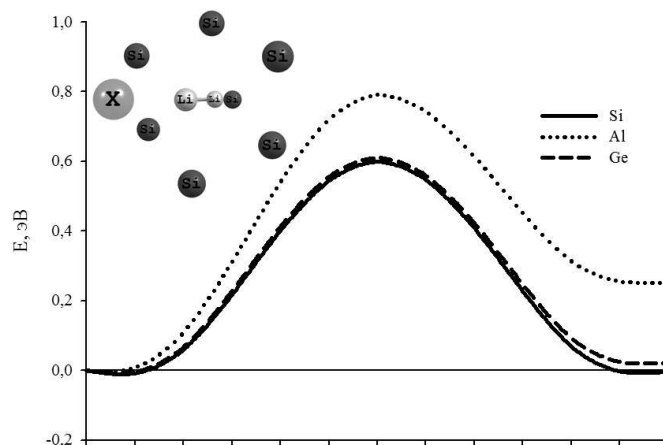


Рисунок 8. Профиль потенциального рельефа для движения атома лития между ближайшими минимумами в структуре $XSi_{63}Li$, $X = \{Al, Ge, Si\}$. Атом примеси находится в продольном положении к направлению прыжка.

При этом данный барьер также соединяет неэквивалентные положения в минимумах. Однако при использовании в качестве примеси атома Ge начальное и конечное состояния отличаются на 0.02 эВ. Такое незначительное изменение можно объяснить тем, что Ge, как и Si имеют схожую электронную конфигурацию и одинаковую алмазоподобную решетку. Только параметр решетки германия ($a = 5.66 \text{ \AA}$) больше чем параметр для кремния ($a = 5.43 \text{ \AA}$). Только примесь в виде атома Al в данном положении значительно увеличивает энергетический барьер.

Выполненные квантово-химические расчеты показывают, что высота потенциального барьера перескока атома лития в кристаллическом кремнии может

изменяться под влиянием близкорасположенных атомов примесей. Для увеличения частоты перескоков атома лития могут применяться добавки германия. Внесение атомов германия в кремний понижают высоту потенциального барьера на 0.025 эВ. При этом показано, что увеличение концентрации германия, т.е. возможность существования двух атомов примеси в окрестности атома лития понижают энергию барьера перескока на 0.052 эВ.

ВЫВОДЫ

1. При помощи квантово-химических расчетов показана возможность использования металл-борных фуллеренов состава $Sc_{30}B_{60}$ в качестве аккумуляторов водорода. Максимальное содержание водорода на поверхности этого фуллеренов составляет 5.6% (масс.). Энергия сорбции водорода находится в диапазоне 0.2-0.3 эВ в зависимости от его концентрации;
2. Показано, что введение атомов никеля понижает энергию барьеров перескоков атомов водорода в гидриде магния в окрестности атомов никеля на 0.15 эВ по сравнению с чистым гидридом магния;
3. Разработан новый метод расчета коэффициента диффузии атомов лития в аморфном кремнии, когда диффузия происходит по активационному механизму;
4. Рассчитан коэффициент диффузии атома лития в кристаллическом и аморфном кремнии. При $T=300K$ коэффициент диффузии в кристаллическом кремнии составил $2.06 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$, а в аморфном кремнии $2.05 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$;
5. Исследовано влияние атомов примесей {Al, B, C, Ge, P} в кристаллическом кремнии на высоту барьера перескока атома лития. Расчеты показали, что добавка германия понижет барьер перескока лития на 0.025 эВ.

Список основных публикаций по теме диссертационной работы:

1. Попов, З.И. Теоретическое исследование абсорбирования лития в аморфном и кристаллическом кремнии / З.И. Попов, А.С. Федоров, А.А. Кузубов, Т.А. Кожевникова // Журнал структурной химии. – 2011. - Т.52. - №5. - С.879-887.
2. Федоров, А.С. Теоретическое исследование диффузии лития в кристаллическом и аморфном кремнии / А.С. Федоров, З.И. Попов, А.А. Кузубов, С.Г. Овчинников // Письма в ЖЭТФ. – 2012. – Т.95. – С. 159-163.
3. Чурилов, Г.Н. Гидрирование нанодисперсных порошков, образующихся в потоке углеродно-гелиевой плазмы при введении Ni и Mg / Г.Н. Чурилов, И.В. Осипова, Е.В. Томашевич, Г.А. Глущенко, А.С. Федоров, З.И. Попов, Н.В. Булина, С.Н. Верещагин, А.М. Жижаев, А.В. Черепяхин // ЖЭТФ. – 2011. – Т.140. - С.1211-1217.
4. Попов, З.И. Влияние атомов примеси на скорость диффузии лития в кристаллическом кремнии / З.И. Попов, А.С. Федоров, А.А. Кузубов, Т.А. Кожевникова // Вестник СибГАУ. – 2011. – Т.36. – С.146-150.
5. Попов, З.И. Теоретическое исследование геометрической и электронной структуры неуглеродных фуллеренов состава $Me_{30}B_{60}$ {Me=Ti,Sc}, а также

- адсорбции водорода на их поверхности / З.И. Попов, А.А. Кузубов, А.С. Федоров // Журнал СФУ. Математика и физика. - 2011. - Т.4. - С.168-174.
6. Churilov, G.N. Small size particles of different metal alloys with protective shell for hydrogen storage / G.N. Churilov, G.A. Glushenko, A.S. Fedorov, Z.I. Popov, A.M. Zhizhaev, A.V. Cherepahin, I.V. Osipova, Ye.V. Tomashevich, and S.N. Vereshchagin // Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems - II, NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security. – 2011. - V.2. - P. 167–175.
7. Fedorov, A.S. First principal investigation of Fe- and Li- silicon compounds / A.S. Fedorov, Z.I. Popov, A.A. Kuzubov, T.A. Kojevnikova, S.G. Ovchinnikov // Physics Procedia. – 2012. – V.23. – P.17–20.

Цитированная литература

- 1 Meng, S. Metal–Diboride Nanotubes as High-Capacity Hydrogen Storage Media / S. Meng, E. Kaxiras, Z. Zhang // Nano lett. – 2007. – V.7. – P.663–667.
- 2 Perdew, J.P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Phys. Rev.Lett. - 1996. - V.77. - P. 3865-3868.
- 3 Федоров, А. С. Исследование адсорбции водорода внутри и на поверхности магниевых наночастиц / А. С. Федоров, М. В. Сержантова, А. А. Кузубов // ЖЭТФ. – 2008. – Т.134. – С.156.
- 4 Moss, S. C. Evidence of Voids Within the As-Deposited Structure of Glassy Silicon / S. C. Moss, J. F. Graczyk // Phys. Rev. Lett. – 1969. – 23. – P.1167–1171.
- 5 Fortner, J. Radial distribution functions of amorphous silicon / J. Fortner, J. S. Lannin // Phys. Rev. B. – 1989. – 39. - P.5527–5530.
- 6 Kugler, S. Structure of evaporated pure amorphous silicon: Neutron-diffraction and reverse Monte Carlo investigations / S. Kugler, L. Pusztai, L. Rosta et al. // Phys. Rev. B. – 1993. – 48. - P. 7685–7688.
- 7 Wooten, F. Computer Generation of Structural Models of Amorphous Si and Ge / F. Wooten, K. Winer, D. Weaire // Phys. Rev. Lett. – 1985. - V.54. – P. 1392–1395.
- 8 Федоров, А.С. Теоретическое исследование диффузии лития в кристаллическом и аморфном кремнии / А.С. Федоров, З.И. Попов, А.А. Кузубов, С.Г. Овчинников // Письма в ЖЭТФ. – 2012. – Т.95. – С. 159-163.
- 9 Zhang, Q. Lithium Insertion In Silicon Nanowires: An ab Initio Study / Q. Zhang, W. Zhang, W. Wan, Yi Cui, E. Wang // Nano Lett. – 2010. – V.10. – P.3243-3249.
- 10 Vanderbilt, D. Soft self-consistent pseudopotentials in generalized eigenvalue formalism / D. Vanderbilt // Phys.Rev. B. – 1990. - V.41. - P.7892.
- 11 Monkhorst, H.J. Special points for Brillouin-zone integrations / H.J. Monkhorst, J.D. Pack // Phys. Rev. B. – 1976. - V.13. - P. 5188-5192.
- 12 Henkelman, G. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points / G. Henkelman, H. Jonsson // J. Chem. Phys. – 2000. - V.113. - P.9978-9985.

13 Canham, L. T. Properties of Silicon / L.T. Canham, ed K V Ravi, N Hecking, W Fengwei, Z Xiangqin, L N Alexandrev - London: INSPEC Electronic Materials Information Service (EMIS) Datareviews Series No. 4, 1988. – 455p.

14 Wan, W. First principles study of lithium insertion in bulk silicon / W. Wan, Q. Zhang, Y. Cui, E. Wang // J. Phys.: Condens. Matter – 2010. – V.22. – P.415501.

15 Huang, S. Atomistic mechanisms of lithium insertion in amorphous silicon / S. Huang, T. Zhu // Journal of Power Sources – 2011. - V.196 - P.3664–3668.

16 Vineyard, G.V. Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes / G.V. Vineyard // J. Phys. Chem. Solids. -1957. - V.3. - P. 121-127.

17 Fedorov, A. S. Ab initio study of hydrogen chemical adsorption on platinum surface/carbon nanotube join system / A. S. Fedorov, P. B. Sorokin, A. A. Kuzubov // Phys. Stat. Sol. (b) – 2008. – V.245. – P.1546.

18 Pell E. M. Diffusion Rate of Li in Si at Low Temperature // Phys. Rev. – 1960. -V.119. - P. 1222–1225.

19 Кулова, Т.Л. Интеркаляция лития в тонкие пленки аморфного кремния: исследование методом спектроскопии электрохимического импеданса / Т. Л. Кулова, Ю. В. Плесков, А. М. Скундин и др. // Электрохимия. – 2006. - Т. 42. - С. 791-798.

20 Атабаев, Н.Г. Низкотемпературная диффузия лития в твердые растворы кремний-германий / Н.Г. Атабаев, Н.А. Матчанов, Э.Н. Бахранов // ФТТ. - 2001. - Т.43. - С. 2040-2041.

21 Kohn, W. Self-consistent equations including exchange and correlation effects / W. Kohn, L.J. Sham // Phys. Rev. – 1965. – V.140, №4A. – P.1133-1138.

22 Perdew, J.P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Phys. Rev.Lett. - 1996. - V.77. - P. 3865-3868.

Подписано в печать 27.12.2012

Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1.5. Тираж 70 экз. Заказ № 106

Отпечатано в типографии Института физики СО РАН

660036, Красноярск, Академгородок 50, стр. 38