

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВНЕДРЕНИЯ АТОМОВ ЛИТИЯ В КРЕМНИЙН. С. Михалева^{1*}, А. А. Кузубов¹, З. И. Попов², А. Д. Еремина¹, М. А. Высотин¹¹Сибирский федеральный университет, Институт цветных металлов и материаловедения
Российская Федерация, 660025, г. Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 95²Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН
Российская Федерация, 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50

*E-mail: natasha.eliseeva90@gmail.com

Рассматривается процесс диффузии атомов лития в приповерхностные слои кремния (001). Расчеты выполнялись в рамках теории функционала плотности. Показано, что при малой концентрации лития на реконструированной поверхности кремния (001) энергия связи в подповерхностном слое ниже, чем на поверхности, что препятствует диффузии лития внутрь кристалла. Подобная ситуация существенно не меняется при увеличении температуры. Анализ частот перескока одиночных атомов лития с поверхности в приповерхностные слои показал, что в случае малых концентраций миграция атомарного Li будет осуществляться практически по одному пути реакции (из положения L-состояния, в котором литий находится в канале между димерами).

При концентрации лития в два монослоя, наоборот, диффузия в подповерхностные слои становится более предпочтительна. Поскольку при достижении концентрации в один монослой происходит изменение симметрии димеров, диффузия лития внутрь кристалла также облегчается вследствие увеличения плотности положений в каналах между димерами.

Таким образом, результат моделирования позволил объяснить причину экспериментального факта затруднения диффузии лития при прохождении через данную поверхность и определить пути возможной модификации поверхности, которая должна увеличить энергию связи атомов лития в приповерхностных состояниях при низких степенях заполнения им поверхности.

Ключевые слова: диффузия, литий, кремний, DFT.

Vestnik SibGAU
Vol. 16, No. 2, P. 456–463**THEORETICAL STUDY OF LITHIUM ATOMS PENETRATION INTO SILICON**N. S. Mikhaleva^{1*}, A. A. Kuzubov¹, Z. I. Popov², A. D. Eremina¹, M. A. Visotin¹¹Siberian Federal University, Institute of Nonferrous Metals and Materials
95, Krasnoyarsky Rabochy Av., Krasnoyarsk, 660025, Russian Federation²L. V. Kirensky Institute of Physics SB RAS
50, Akademgorodok Str., Krasnoyarsk, 660036, Russian Federation

*E-mail: natasha.eliseeva90@gmail.com

The article deals with a theoretical investigation of lithium diffusion through silicon (001) surface within density functional theory formalism. It was shown that it is more energetically favorable for dilute lithium atoms to stay atop fully-relaxed silicon (001) surface than beneath it. This fact hampers the diffusion into the silicon crystal and the situation doesn't change significantly with increase in temperature. The frequencies of lithium atom hopping from the surface to the subsurface layers of silicon crystal were estimated. The analysis of frequencies for different transition paths indicates that in the case of dilute concentration Li atoms are likely to migrate through the surface from one type of sites (site L-located in channels between silicon dimers).

With increasing of lithium concentration up to 1 monolayer and further, the silicon (001) surface swaps the asymmetric dimers reconstruction model for symmetric, leading to doubling of number of the sites in between silicon dimers. After the concentration reaches 2 monolayers, the binding energy of Li atoms on the surface becomes less than binding energy beneath the surface, so the diffusion turns to be thermodynamically allowed.

As a result of the investigation, the ab-initio modeling puts light on the cause of experimentally observed decelerated lithium diffusion through silicon (001) surface and delivers an opportunity to determine possible techniques for surface modification, which will increase lithium atom binding energies in sites beneath silicon surface at low lithium concentrations.

Keywords: diffusion, lithium, silicon, DFT.

Введение. На данный момент анодным материалом нового поколения считается кремний, поскольку он имеет самую высокую теоретическую удельную емкость (4200 мАч/г), превышающую в несколько раз удельную емкость графита (372 мАч/г) [1–5]. Несмотря на это достоинство материала, процесс внедрения лития в кремний сопровождается большим изменением удельного объема, а также фазовыми переходами. После полного литирования кремний претерпевает объемное расширение до 300 % [2; 6; 7]. Изменение удельного объема приводит к механическим напряжениям и, как следствие, к полному разрушению материала [8–11]. Кроме того, кремний имеет низкий коэффициент диффузии для ионов лития [12; 13]. Эти недостатки препятствуют использованию кремния в батареях с большой удельной мощностью.

Многочисленные исследования тонких пленок кремния [14–16], кремниевых нанопроводов [17–19], наночастиц [20–22], нанотрубок [23–26] и пористых структур [27–33] показали неутешительные результаты при использовании их в качестве анодных материалов в литий-ионных аккумуляторах. Это влечет за собой необходимость исследовать кинетический и структурный факторы, которые могут служить причиной медленной диффузии лития и фазовых переходов.

Определение среднего времени пребывания адсорбированного атома на поверхности несет ценную информацию о кинетике его десорбции. В работе Н. Kleine и др. [34] было определено среднее время пребывания адсорбированного лития на поверхности Si (001) и (111) в температурном интервале 800–1250 К. Полное время пребывания лития оказалось в 10 раз больше среднего времени пребывания на поверхности (001), что свидетельствует о предпочтительной диффузии лития в объем кремния через поверхность (001).

Также на сорбцию и диффузию лития, протекающие на поверхности кремния, значительное влияние может оказывать реконструкция поверхности. В теоретической работе [35] авторами было установлено, что при увеличении концентрации лития на поверхности Si (001) от 1/16 до одного монослоя происходит смена реконструкции поверхности (2×2) на (2×1). В то время когда при увеличении концентрации лития до двух монослоев реконструкция поверхности отсутствует. При этом среднее расстояние между литиями равно 3,309 Å, что соответствует расстояниям в кристалле. Кроме того, авторами работы [35] рассчитаны потенциальные барьеры переходов атома лития с поверхности Si (001) с реконструкцией (2×1) в приповерхностный слой и далее в объем, величины которых равны 0,88 и 0,50 эВ соответственно. Однако влияние большей концентрации лития на энергетические барьеры диффузии еще не было исследовано.

Целью данной работы явилось исследование влияния различной степени заполнения поверхности кремния (001) литием на параметры сорбции и диффузии.

Объекты и методы исследования. Исследования осуществлялись с помощью квантово-химического моделирования в лицензионном программном пакете VASP 5.3 (Vienna Ab-initio Simulation Package) [36–38] в рамках метода функционала плотности (DFT)

[39; 40] с использованием базиса плоских волн и PAW-формализма [41; 42]. Вычисления проводились в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA) – обменно-корреляционного функционала PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) с коррекцией Grimme, учитывающей вандерваальсово взаимодействие [43]. Для нахождения переходного состояния и потенциальных барьеров при переходе атома лития по поверхности и в приповерхностных слоях Si (001) был применен метод упругой ленты (nudged elastic band) [44].

На начальном этапе работы была смоделирована элементарная кубическая ячейка кремния. При оптимизации ее геометрии для интегрирования по первой зоне Бриллюэна (1BZ) эта зона автоматически разбивалась на сетку 12 × 12 × 12, выбранную по схеме Монхорста–Пака [45]. Далее для изучения сорбции и диффузии атома лития по поверхности и в приповерхностных слоях Si (001) была смоделирована пластина кристаллографического направления (001) с реконструкцией обеих поверхностей c(4 × 2), которая представляет собой суперячейку 4 × 4 × 3 (a = 15,3724 Å, b = c = 21,54 Å). В процессе моделирования суперячейки кремния задавался вакуумный промежуток 27 Å вдоль нормали к поверхности. Его величина подбиралась исходя из предположения, что при таком расстоянии соседние поверхности не будут взаимодействовать друг с другом. При нахождении оптимальной геометрии суперячейки, ввиду достаточно больших ее размеров, количество k-точек вдоль каждого из направлений составляло 2 × 2 × 1. Толщина пластинки подбиралась исходя из значений поверхностной энергии. Для пластины кремния толщиной 15,3724 Å значение поверхностной энергии равнялось 151,6 мэВ/Å², что согласуется с рассчитанными другими авторами значениями 155,9 мэВ/Å² [46] и 149,2 мэВ/Å² [47].

Энергия обрезания плоских волн E_{cutoff} в расчетах была равна 245,3 эВ. При моделировании всех исследуемых структур оптимизация геометрии проводилась до значения максимальных сил, действующих на атомы, равных 0,01 эВ/Å.

Для определения наиболее выгодных позиций атома лития на поверхности и в приповерхностных слоях Si (001) были рассчитаны структуры с различным его расположением (рис. 1).

Расчет энергии связи атома лития с поверхностью Si (001) (табл. 1) реализовывался по формуле

$$E = (E_{\text{SiLi}} - E_{\text{Si(001)}} - nE_{\text{Li}})/n, \quad (1)$$

где E_{SiLi} – полная энергия системы Si (001) с адсорбированным атомом лития; $E_{\text{Si(001)}}$ – полная энергия суперячейки кремния с реконструированными поверхностями (001); E_{Li} – энергия одного атома лития в его кристаллической решетке; n – количество атомов лития.

Обсуждение полученных результатов. Согласно табл. 1 наиболее энергетически выгодными положениями атома лития является ТЗ, когда он находится в канале между димерами кремния (рис. 1), что согласуется с другими теоретическими данными [48]. Стоит отметить, что при продвижении лития в объем (положения

UD, UH, UH2, UB2, U) или выходе из канала на поверхность (положения HB, TD) энергия связи атома лития с кремнием уменьшается. Таким образом, можно сделать вывод о предпочтительном первоначальном расположении атомов лития в канале между димерами кремния.

Для подтверждения данного факта в работе были смоделированы переходы атома лития по поверхности и в приповерхностных слоях Si (001). Полученные в ходе расчетов величины потенциальных барьеров различных переходов атома лития представлены в табл. 2.

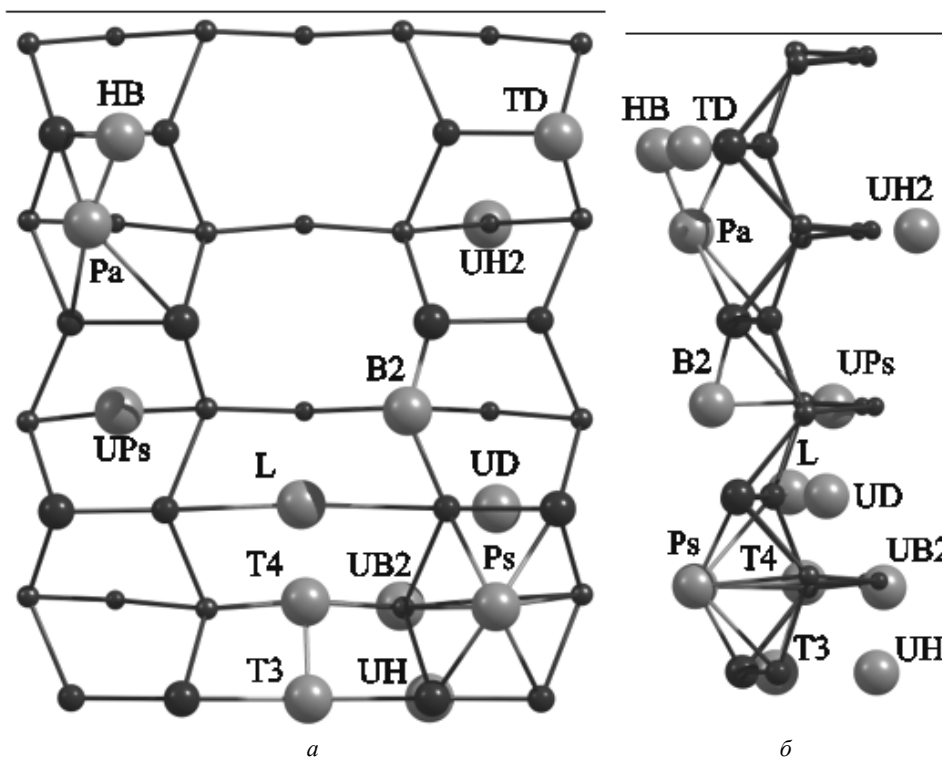


Рис. 1. Различные положения атома лития на поверхности и в приповерхностных слоях Si (001) (темным цветом обозначены атомы кремния, светлым – атомы лития):
 а – вид сверху, б – вид сбоку

Таблица 1

Величины энергии связи атома лития с поверхностью Si (001) в зависимости от его расположения

Положение атома лития		Энергии связи атома лития с поверхностью Si (001), эВ
Поверхностные	T3	-1,240
	L	-1,177
	T4**	-1,160
	Ps	-1,045
	B2	-1,045
	Pa*	-1,040
	HB	-0,518
	TD	-0,517
Приповерхностные	UPs	-1,037
	UH	-0,810
	UB2	-0,809
	U	-0,793
	UH2	-0,761
	UD	-0,110

Примечание. * Атом лития переходит в положение Ps; ** атом лития переходит в положение T3.

Таблица 2

Величина потенциального барьера перехода атома лития по поверхности и в приповерхностных слоях Si (001)

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
	U→UB2	0,76	0,76

Как видно из табл. 2, миграция лития по поверхности осуществляется довольно легко. Однако продвижение атома лития с поверхности в приповерхностные слои затруднено, что обусловлено высокими потенциальными барьерами перехода. Следовательно, атому лития выгоднее оставаться в исходном поверхностном сорбционном состоянии. Также стоит обратить внимание на уменьшение потенциальных барьеров миграции атома лития в приповерхностных слоях. 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 [49] значениями барьера миграции лития в объеме кремния.

При малой концентрации атомов лития можно выделить два пути перехода атома лития с поверхности в приповерхностные слои:

- 1) T3 → UH → UB2, обозначим как [T3 → UB2];
- 2) L → U → UB2, обозначим как [L → UB2].

Начальными положениями атома лития на поверхности кремния считаются T3 и L, между которыми также возможен перескок с энергией активации 0,43 эВ в прямом и 0,37 эВ в обратном направлении. При этом полная энергия системы, когда атом лития находится в положении T3, на 0,063 эВ ниже, а барьеры проникновения под слой лития T3 → UH и L → U составляют величину намного большую, чем скачки по поверхности. Схематическое изображение движения атома лития представлено на рис. 2.

Распределение Гиббса для положений лития T3 и L рассчитано по формуле

$$w(E_i) = \frac{e^{-\Delta E_i/k_b T}}{e^{-\Delta E(T3)/k_b T} + e^{-\Delta E(L)/k_b T}}, \quad (2)$$

где k_b – постоянная Больцмана; T – температура, составляющая значения: $w(T3) = 0,5157$ и $w(L) = 0,4843$.

Когда атом лития находится в положении UB2, считается, что он находится в объеме кремния, так как атом лития находится в тетраэдрической поре, как и в структуре кристаллического кремния.

Константы скорости перескока атомов лития между положениями X1 и X2 рассчитывались по уравнению

$$K(X1 \rightarrow X2) = A \exp\left(-\frac{E_b}{k_b T}\right), \quad (3)$$

где

$$A = \frac{k_b T}{h}, \quad (4)$$

k_b – постоянная Больцмана; h – постоянная Планка; T – температура.

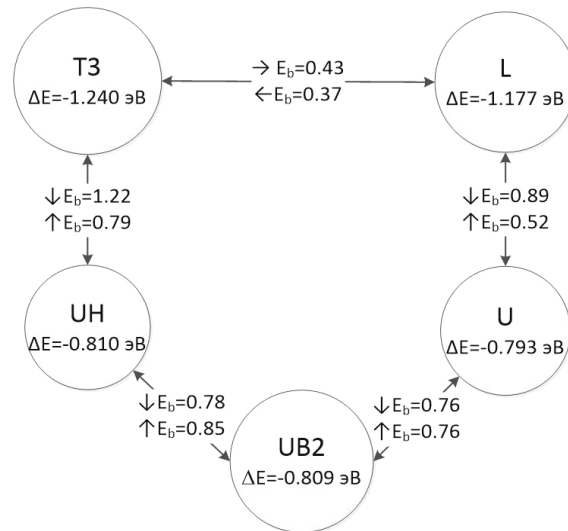


Рис. 2. Схематическое изображение путей движения атома лития с поверхности в объем кремния

Расчет вероятности перескока в прямом направлении определялся как

$$p(X1 \rightarrow X2) = \frac{K(X1 \rightarrow X2)}{K(X2 \rightarrow X1)}. \quad (5)$$

Для сравнения были выбраны четыре пути прохождения атома лития вглубь поверхности кремния:

$$[L \rightarrow UB2] = w(L)p(L \rightarrow U)p(U \rightarrow UB2), \quad (6)$$

$$[T3 \rightarrow UB2] = w(T3)p(T3 \rightarrow UH)p(UH \rightarrow UB2). \quad (7)$$

А отношение вероятности перехода к сумме всех возможных переходов вычислялось как

$$P_1 \{[L \rightarrow UB2]\} = \frac{[L \rightarrow UB2]}{\sum [X1 \rightarrow X2]}, \quad (8)$$

$$P_2 \{[T3 \rightarrow UB2]\} = \frac{[T3 \rightarrow UB2]}{\sum [X1 \rightarrow X2]}, \quad (9)$$

где сумма вероятностей прохождения по каждому из путей

$$\sum [X1 \rightarrow X2] = [L \rightarrow UB2] + [T3 \rightarrow UB2]. \quad (10)$$

На рис. 3 представлены результаты зависимости вероятности перескока лития от пути и температуры.

При использовании кремния в качестве анодного материала все процессы протекают при температурах, не превышающих 400 К, поэтому из приведенных на рис. 3 зависимостей следует, что предпочтительным путем миграции атома лития из электролита в положение UB2 будет, вероятнее всего, путь $L \rightarrow U \rightarrow UB2$.

Далее нами было выдвинуто предположение, что уменьшение потенциальных барьеров перехода атома лития в объем кремния будет происходить при большей степени заполнения поверхности. Поэтому в работе были рассмотрены структуры с большей степенью

заполнения поверхности Si (001). Для моделирования структур с различной степенью заполнения поверхности литием преимущественно были выбраны его наиболее выгодные сорбционные положения T3, L, Ps (см. рис. 1).

Согласно полученным данным, энергия связи лития с поверхностью Si (001) в целом уменьшается при увеличении концентрации лития на поверхности (табл. 3). Это обусловлено образованием небольших кластеров лития (минимальное расстояние Li–Li составляет 2,75 Å), что согласуется с экспериментальными [50–52] и теоретическими данными [53; 54]. 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 [53; 54].

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 (табл. 4). Для структур с симметричной моделью димеров эти два перехода являются эквивалентными.

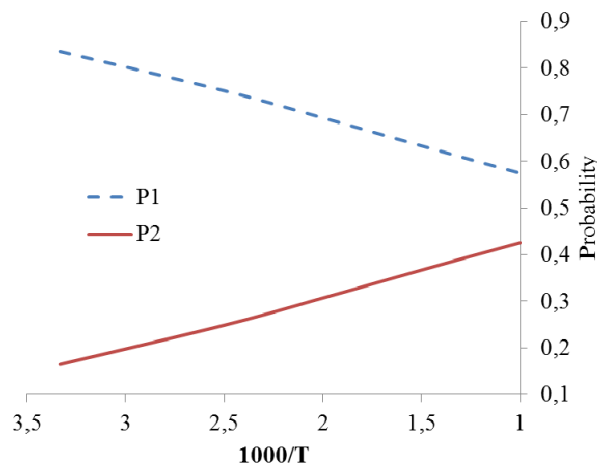


Рис. 3. Зависимость вероятности перескока лития от пути и температуры

Таблица 3

Величины энергии связи лития с поверхностью Si (001) 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

Примечание. * Антисимметричная модель димеров; ** симметричная модель димеров.

**Величина потенциального барьера перехода T3–UH и L–U атома лития в Si (001)
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 табл. 4, с повышением концентрации лития на поверхности Si (001) энергетические барьеры перехода с поверхности в объем в целом уменьшаются. Это объясняется тем, что начиная с конфигурации T3, L, Ps с симметричной моделью димеров, на поверхности происходит усреднение начальных состояний T3 и L, приводящее к появлению нового, менее стабильного состояния (энергия связи $-1,084$ эВ). Также стоит отметить, что при меньших концентрациях ($< 0,75$ монослоя) незначительные изменения барьера могут быть связаны с перестройкой димеров на поверхности. Необходимо обратить внимание и на то, что при достижении концентрации лития на поверхности в два монослоя энергетический барьер миграции лития с поверхности в объем немного ниже (на $0,11$ эВ), ввиду большей энергетической стабильности объемного состояния, чем поверхностной. Следовательно, начнет преобладать диффузия лития в объем.

Заключение. Результаты проведенных расчетов показывают, что при относительно малых концентрациях лития на реконструированной поверхности кремния (001) миграция одиночных атомов лития в объем оказывается маловероятной, поскольку его положения в приповерхностных слоях оказываются менее выгодными по сравнению с поверхностными состояниями. При этом величина потенциального барьера перескока атома лития с поверхности в приповерхностный слой при температурах эксплуатации литиевых элементов будет соответствовать барьеру лимитирующей стадии, а именно, пути миграции L–UB2. Его величина немного превышает аналогичное значение для величины перескока одиночного атома лития в периодическом кристалле кремния ($0,89$ и $0,85$ эВ соответственно). При заполнении поверхности кремния двумя слоями лития мы имеем предпосылки с точки зрения термодинамических показателей для перехода атома лития вглубь, поскольку в данном случае стабилизируется положение атома лития в приповерхностном слое. Одновременно с увеличением заполнения поверхности литием меняется реконструкция поверхности кремния и начинает преобладать симметричная модель димеров, что приводит к тому, что возможные пути миграции в объем

(T3 \rightarrow UH и L \rightarrow U) становятся эквивалентными, и в результате приводит к увеличению числа возможных переходов. Таким образом, квантово-химическое моделирование объясняет экспериментальный факт затрудненной диффузии лития на первых этапах процесса, связанного с преодолением поверхности.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 14-02-31071, 14-02-31309. Авторы выражают благодарность информационно-вычислительному центру (ИВЦ) Новосибирского государственного университета (Новосибирск), Институту компьютерного моделирования СО РАН (Красноярск), Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН (Москва), компьютерному центру СФУ, а также НИВЦ МГУ «Лаборатория параллельных информационных технологий» (система СКИФ МГУ «Чебышев») [55] за предоставление возможности использования вычислительных кластеров, на которых были проведены все расчеты.

Acknowledgments. This work was supported by the Russian Scientific Fund, Project No. 14-02-31071, 14-02-31309.

The authors would like to thank Institute of Computational Modelling of SB RAS, Krasnoyarsk; Joint Supercomputer Center of RAS, Moscow; the HPC Research Department and Center of Equipment for Joint Use of Siberian Federal University, Krasnoyarsk; Siberian Supercomputer Center (SSCC) of SB RAS, Novosibirsk; and Laboratory of Parallel Information Technologies²¹ of Research Computing Center of Moscow State University (the SKIF MSU “Chebyshev” system [55]) for providing the access to their supercomputers.

References

1. Nikolaev V. P., Morachevskii A. G., Demidov A. I., Bairachnyi E. V. Thermodynamic properties of solid alloys of lithium-silicon. *Russ. J. Appl. Chem.* 1980, Vol. 53 (9), P. 1549–1551.
2. Boukamp B. A., Lesh G. C., Huggins R. A. All-Solid Lithium Electrodes with Mixed-Conductor Matrix. *J. Electrochem. Soc.* 1981, Vol. 128, P. 725–729.

3. Okamoto H. The Li-Si (Lithium-Silicon) system. *Journal of Phase Equilibria*. 1990, Vol. 11, P. 306.
4. Obrovac M. N., Christensen L. Structural changes in silicon anodes during lithium insertion/extraction. *Electrochim. Solid-State Lett.* 2004, Vol. 7, P. A93–A96.
5. Kasavajjula U., Wang C., Appleby A. J. Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells. *J. Power Sources*. 2007, Vol. 163, P. 1003–1039.
6. Huggins R. A. Lithium alloy negative electrodes. *J. Power Sources*. 1999, Vol. 81–82, P. 13–19.
7. Beaulieu L. Y., Eberman K. W., Turner R. L., Krause L. J., Dahn J. R. Colossal Reversible Volume Changes in Lithium Alloys. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2001, Vol. 4, P. A137–A140.
8. Anani A., Crouch-Baker S., Huggins R. A. Kinetic and Thermodynamic Parameters of Several Binary Lithium Alloy Negative Electrode Materials at Ambient Temperature. *Journal of the Electrochemical Society*. 1987, Vol. 134, P. 3098.
9. Wen C. J. Chemical diffusion in intermediate phases in the lithium-silicon system. *J. Sol. St. Chem.* 1981, Vol. 37, P. 271.
10. Li H., Huang X. J., Chen L. Q., Zhou G., Zhang Z., Yu D., Mo Y. J., Pei N. The crystal structural evolution of nano-Si anode caused by lithium insertion and extraction at room temperature. *Solid State Ionics*. 2000, Vol. 135, P. 181.
11. Besenhard J. O., Yang Y., Winter M. Will advanced lithium-alloy anodes have a chance in lithium-ion batteries. *J. Power Sources*. 1997, Vol. 68, P. 87.
12. Fedorov A. S., Popov Z. I., Kuzubov A. A., Ovchinnikov S. G. Theoretical study of the diffusion of lithium in crystalline and amorphous silicon. *JETP Letters*. 2012, Vol. 95, Iss. 3, P. 143–147.
13. Allen C. E., Beke D. L., Bracht H. *Group III: Condensed Matter*. 1997, No. 3, P. 2.
14. Takamura T., Ohara S., Uehara M., Suzuki J., Sekine K. A vacuum deposited Si film having a Li extraction capacity over 2000 mAh/g with a long cycle life. *J. Power Sources*. 2004, Vol. 129 (1), P. 96–100.
15. Yin J. T., Wada M., Yamamoto K., Kitano Y., Tanase S., Sakai T. Micrometer-Scale Amorphous Si Thin-Film Electrodes Fabricated by Electron-Beam Deposition for Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 2006, Vol. 153 (3), P. A472–A477.
16. Zhang Q., Zhang W., Wan W., Cui Y., Wang E. Lithium Insertion In Silicon Nanowires: An ab Initio Study. *Nano Lett.* 2010, Vol. 10, P. 3243–3249.
17. Chan C. K., Peng H. L., Liu G., McIlwrath K., Zhang X. F., Huggins R. A., Cui Y. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nat. Nanotechnol.* 2008, Vol. 3 (1), P. 31–35.
18. Peng K. Q., Jie J. S., Zhang W. J., Lee S. T. Silicon nanowires for rechargeable lithium-ion battery anodes. *Appl. Phys. Lett.* 2008, Vol. 93 (3), P. 033105–033107.
19. Liu X., Zhang H. L. Q., Zhong L., Liu Y., Zheng H., Wang J. W., Cho J.-H., Dayeh S. A., Picraux S. T., Sullivan J. P., Mao S. X., Ye Z. Z., Huang J. Y. Ultrafast Electrochemical Lithiation of Individual Si Nanowire Anodes. *Nano Lett.* 2011, Vol. 11 (6), P. 2251–2258.
20. Dimov N., Kugino S., Yoshio M. Carbon-coated silicon as anode material for lithium ion batteries: advantages and limitations. *Electrochim. Acta*. 2003, Vol. 48 (11), P. 1579–1587.
21. Kim H., Seo M., Park M.-H. A Critical Size of Silicon Nano-Anodes for Lithium Rechargeable Batteries. *J. Angew. Chem., Int. Ed.* 2010, Vol. 49 (12), P. 2146–2149.
22. Chan C. K., Patel R. N., O’Connell M. J., Korgel B. A., Cui Y. Solution-Grown Silicon Nanowires for Lithium-Ion Battery Anodes. *ACS Nano*. 2010, Vol. 4, P. 1443–1450.
23. Park M. H., Kim M. G., Joo J., Kim K., Kim J., Ahn S., Cui Y., Cho J. Silicon Nanotube Battery Anodes. *Nano Lett.* 2009, Vol. 9 (11), P. 3844–3847.
24. Song T., Xia J., Lee J.-H., Lee D. H., Kwon M.-S., Choi J.-M., Wu J., Doo S. K., Chang H., Park W., Zang D. S., Kim H., Huang Y., Hwang K.-C., Rogers J. A., Paik U. Arrays of Sealed Silicon Nanotubes As Anodes for Lithium Ion Batteries. *Nano Lett.* 2010, Vol. 10 (5), P. 1710–1716.
25. Zhou S., Wang D. W. Unique Lithiation and Delithiation Processes of Nanostructured Metal Silicides. *ACS Nano*. 2010, Vol. 4 (11), P. 7014–7020.
26. Ng S. H., Wang J. Z., Wexler D., Konstantinov K., Guo Z. P., Liu H. K. Highly Reversible Lithium Storage in Spheroidal Carbon-Coated Silicon Nanocomposites as Anodes for Lithium-Ion Batteries. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2006, Vol. 45, P. 6896–6899.
27. Kim H., Han B., Choo J., Cho J. Three-Dimensional Porous Silicon Particles for Use in High-Performance Lithium Secondary Batteries. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2008, Vol. 47 (52), P. 10151–10154.
28. Yao Y., McDowell M.T., Ryu I., Wu H., Liu N., Hu L., Nix W. D., Cui Y. Interconnected Silicon Hollow Nanospheres for Lithium-Ion Battery Anodes with Long Cycle Life. *Nano Lett.* 2011, Vol. 11 (7), P. 2949–2954.
29. Wang X. L., Han W. Q. Graphene Enhances Li Storage Capacity of Porous Single-Crystalline Silicon Nanowires. *ACS Appl. Mater. Inter.* 2010, Vol. 2 (12), P. 3709–3713.
30. Sun C. Y., Qin C., Wang C. G., Su Z. M., Wang S., Wang X. L., Yang G. S., Shao K. Z., Lan Y. Q., Wang E. B. Chiral Nanoporous Metal-Organic Frameworks with High Porosity as Materials for Drug Delivery. *Adv. Mater.* 2011, Vol. 23 (47), P. 5629.
31. Qu Y. Q., Liao L., Li Y. J., Zhang H., Huang Y., Duan X. F. Electrically conductive and Optically Active Porous Silicon Nanowires. *Nano Lett.* 2009, Vol. 9, P. 4539–4543.
32. Magasinski A., Dixon P., Hertzberg B., Kvit A., Ayala J., Yushin G. High-performance lithium-ion anodes using a hierarchical bottom-up approach. *Nat. Mater.* 2010, Vol. 9, P. 353–358.
33. Ge M., Rong J., Xin F., Zhou C. Porous doped silicon nanowires for lithium ion battery anode with long cycle life. *Nano Lett.* 2012, Vol. 12, P. 2318–2323.
34. Kleine H., Eckhardt M., Fick D. Mean residence time of Li atoms adsorbed on Si(100) and Si(111) surfaces. *Surface Science*. 1995, Vol. 329, P. 71.
35. Peng B., Cheng F., Tao Z., Che J. Lithium transport at silicon thin film: Barrier for high-rate capability

- anode. *J. Chem. Phys.* 2010, Vol. 133, P. 034701.
36. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B.* 1993, Vol. 47, P. 558.
37. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium. *Phys. Rev. B.* 1994, Vol. 49, P. 14251.
38. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B.* 1996, Vol. 54, P. 11169.
39. Hohenberg H., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. A.* 1964, Vol. 136, P. B864–B871.
40. Kohn W., Sham L. J. Self-Consistent Equations including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev. A.* 1965, Vol. 140, P. A1133–A1138.
41. Blochl P. E. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B.* 1994, Vol. 50, P. 17953.
42. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B.* 1999, Vol. 59, P. 1758–1775.
43. Grimme S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J. Comp. Chem.* 2006, Vol. 27, P. 1787.
44. Henkelman G., Uberuaga B. P., Jonsson H. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points. *J. Chem. Phys.* 2000, Vol. 113, P. 9901.
45. Monkhorst H. J., Pack J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B.* 1976, Vol. 13, P. 5188.
46. Battaglia C. Structure and stability of the Si (331)-(12 × 1) surface reconstruction investigated with first-principles density functional theory. *Physical Review B.* 2009, Vol. 80, P. 214102.
47. Stekolnikov A. A., Furthmüller J., Bechstedt F. Absolute surface energies of group-IV semiconductors: dependence on orientation and reconstruction. *Physical Review B.* 2002, Vol. 65, P. 115318.
48. Jung S. C., Han Y. K. Facet-dependent lithium intercalation into Si crystals: Si (100) vs. Si (111). *Physical Chemistry Chemical Physics.* 2011, Vol. 13, P. 21282–21287.
49. Bracht H., Stolwijk N. A. Diffusion in Si. Diffusion in Semiconductors. Springer Berlin Heidelberg, 1998, P. 16.
50. Johansson M.K.-J., Gray S. M., Johansson L. S. O. Low coverages of lithium on Si(001) studied with STM and ARUPS / M.K.-J. Johansson. *Phys. Rev. B.* 1996, Vol. 53, P. 1362.
51. Johansson L. S. O., Grehk T. M., Gray S. M., Johansson M., Flodström A. S. High resolution core-level spectroscopy study of low-coverage lithium adsorption on the Si(100)2 × 1 surface. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* 1995, Vol. 97, P. 364.
52. Grehk T. M., Johansson L. S. O., Gray S. M., Johansson M., Flodström A. S. Adsorption of Li on the Si(100)2×1 surface studied with high-resolution core-level spectroscopy. *Phys. Rev. B.* 1995, Vol. 52, P. 16593.
53. Shi H. Q., Radny M. W., Smith P. V. Atomic and electronic structure of the Si(0 0 1)2 × 1–Li chemisorption system at 1.0 monolayer coverage. *Surf. Sci.* 2005, Vol. 574, P. 233.
54. Ko Y.-J., Chang K. J., Yi J.-Y. Atomic and electronic structure of Li-adsorbed Si(100) surfaces. *Phys. Rev. B.* 1997, Vol. 56, P. 9575.
55. Voevodin V. V., Zhumatii S. A., Sobolev S. I., Antonov A. S., Bryzgalov P. A., Nikitenko D. A., Stefanov K. S., Voevodin Vad. V. [Practice supercomputer “Lomonosov”]. *Otkrytye sistemy.* 2012, No. 7, P. 36.