

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОПИРОВАНИЯ
ПОВЕРХНОСТИ Si (100) НА СОРБЦИЮ И ДИФФУЗИЮ ЛИТИЯ**А. А. Кузубов^{1,2}, Н. С. Михалева^{1*}, З. И. Попов², П. О. Краснов³, К. М. Николаева¹

¹Сибирский федеральный университет
Российская Федерация, 660041, г. Красноярск, просп. Свободный, 79
²Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН
Российская Федерация, 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50–38
³Сибирский государственный технологический университет
Российская Федерация, 660049, г. Красноярск, ул. Марковского, 57
*E-mail: natasha.eliseeva90@gmail.com

В настоящее время перспективным анодным материалом нового поколения считается кремний, поскольку он имеет самую высокую теоретическую удельную емкость (4200 мАч/г). Однако одной из проблем, препятствующих широкому использованию данного материала, является медленная диффузия лития с поверхности кремния в объем, которая может быть решена с помощью модификации поверхности кремния. Проведено моделирование поверхностных процессов сорбции и диффузии лития в допированной поверхности Si (100) с помощью метода функционала плотности. В ходе исследования допирования Si (100) одиночными атомами B, Ga, Ge выявлено, что для всех выбранных нами допантов наиболее выгодны положения замещения кремния, а не адсорбции. Энергия связи допанта с пластиной кремния ослабевает в ряду от германия к галлию. Найдено, что атом бора замещает атом третьего слоя кремния, а германий и галлий занимают положение в первом слое. Тенденция первоначальной сорбции атомов лития в канале между димерами по сравнению с чистым материалом сохраняется и при допировании одиночными атомами B, Ga, Ge. Наблюдается значительное снижение (в случае бора) и увеличение (для галлия и германия) энергетических барьеров перехода атома лития по поверхности кремниевой пластины. Величины энергетических барьеров перехода $L-U$ с поверхности в приповерхностные слои при допировании возрастают на 0,05 эВ, что свидетельствует о замедлении данной стадии. В результате работы было обнаружено, что допирование бором, галлием и германием (концентрация составляет 0,3 атомных %) поверхности Si (100) не оказывает значительного влияния на сорбционные и диффузионные параметры.

Ключевые слова: диффузия, литий, кремний, допирование, метод функционала плотности (DFT).

Vestnik SibGAU
Vol. 16, No. 3, P. 743–749**THEORETICAL STUDY OF Si (100) DOPING INFLUENCE
ON LITHIUM SORPTION AND DIFFUSION**A. A. Kuzubov¹, N. S. Mikhaleva^{1*}, Z. I. Popov², P. O. Krasnov³, K. M. Nikoleva¹

¹Siberian Federal University
79, Svobodny Av., Krasnoyarsk, 660041, Russian Federation
²Kirensky Institute of Physics SB RAS
50–38, Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russian Federation
³Siberian State Technological University
57, Markovskogo Str., Krasnoyarsk, 660049, Russian Federation
*E-mail: natasha.eliseeva90@gmail.com

Currently, silicon is the most promising anode material for a new generation of lithium-ion batteries due to its very high theoretical specific capacity (4200 mAh/g). However, one of the problems hindering the wider use of this material is the slow diffusion of lithium from silicon surface into volume that can be solved by modifying silicon surface. The simulation of surface processes of sorption and diffusion of lithium in doped Si (100) was carried out by using the density functional method. In the study Si (100) doped with single atoms B, Ga, Ge, found that the silicon replacement compared to adsorption are more profitable for all dopants. The binding energy of dopant to silicon decreases from germanium to gallium. It was found that boron atom substitutes for the third layer of silicon, germanium and gallium occupy positions in the first layer. In comparison with the pure material the trend of initial lithium sorption in the channel

between silicon dimmers retain for Si (100) doped with single atoms of B, Ga, Ge. Energy barriers of lithium transition on silicon surface substantially reduce (in the case of boron) and increase (in the case of gallium and germanium). The energy barrier of transition from surface to surface layers L-U during the doping increases by 0.05 eV, this shows a moderation of the stage. According to the study, Si (100) doping with boron, gallium and germanium (concentration of 0.3 atomic %) has not significant influence on sorption and diffusion parameters.

Keywords: diffusion, lithium, silicon, doping, DFT.

Введение. Кинетика диффузии Li – вопрос перво-степенной важности для механического разрушения кремниевых электродов, обладающих самой высокой теоретической удельной емкостью 4200 мАч/г, потому что это существенно влияет на устойчивость материала к механическим напряжениям во время литиирования, и коэффициент диффузии Li является ключевым параметром, определяющим, насколько быстро в батарее протекает цикл «заряд–разряд» [1]. Согласно работе [2] лимитирующей стадией процесса является диффузия лития с поверхности кремния в приповерхностные слои, следовательно, нужно ускорить данную стадию.

Одним из основных методов модификации электрохимических свойств электродных материалов является допирование. Поскольку атомы легирующей примеси предпочтительно остаются на поверхности наноматериалов в связи с так называемым эффектом самоочистки [3], основной упор делается на повышение поверхностной интеркаляции лития при помощи легирования.

Для полупроводников IV группы в качестве допантов используют элементы III и V групп, для получения полупроводников *p*-типа и *n*-типа соответственно. Как уже упоминалось в [4], диффузия лития в объеме типична для кремния *p*-типа, а для кремния *n*-типа она становится существенна только при высокой температуре.

Прежде всего, стоит упомянуть о том, что поверхность кремния (100) обладает реконструкцией, при которой соседние атомы кремния на поверхности за счет наличия свободных связей образуют структуры, называемые димерами. Димеры располагаются на поверхности кремния друг за другом линейно с образованием канавок между линиями димеров. Имеются экспериментальные и теоретические работы, посвященные исследованию структуры Si (100), допированной бором, фосфором, алюминием и галием (концентрация адатомов 0,5–1 монослоя), согласно которым атомы занимают подповерхностные слои (B, Al), поверхностные слои (димеры) (Ga, Al, P) [5–8]. При этом, за исключением случая легирования алюминием, когда он располагается в подповерхностных слоях, сохраняется реконструкция поверхности (2×1) [2], но с разной высотой и длиной димеров. Энергия допирования атомами бора и фосфора положительна в отличие от алюминия. Следовательно, термодинамически более выгодно легирование B и P. Стабильность структур уменьшается в ряду B > P > недопированная структура > объемный кристалл > Al > наносу [2].

В работе [9] авторами была изучена энергия сегрегации атомов бора и фосфора в зависимости от глубины расположения допанта в Si (100). Как оказалось,

оба допанта характеризуются сильной движущей термодинамической силой сегрегации (0,4–1,2 эВ), что соответствует ранним экспериментальным [10; 11] и теоретическим данным [8]. Таким образом, ожидается высокая концентрация легирующей примеси атомов вблизи поверхности, несмотря на низкую общую плотность легирования 10^{15} см^{-3} в образцах [9].

Согласно экспериментальным данным легирование кремния бором приводит к незначительным улучшениям в производительности кремниевого электрода с точки зрения циклоустойчивости, процессов заряда-разряда [12].

Влияние допирования Si (100), пассивированного водородом, на диффузию лития было изучено теоретически в работах [2; 9]. В случае допирования бором энергетический барьер перехода атома лития с поверхности в подповерхностный слой слегка увеличивается и составляет 0,96 эВ. В этом случае атому лития более выгодно располагаться на поверхности, чем в приповерхностном положении, и разница между двумя положениями составляет 0,61 эВ [2]. Это делает поверхностную интеркаляцию Li менее предпочтительной. В то время как легирование P и Al (димеры) вносит небольшие улучшения: энергетический барьер снижается до 0,83 эВ и разница между двумя состояниями уменьшается до 0,38–0,39 эВ. При этом по сравнению с нелегированной структурой снижение энергии активации составляет всего 0,05 эВ. Большее снижение энергетического барьера (до 0,48 эВ) наблюдается в случае допирования алюминием, когда атомы занимают подповерхностные слои.

В работе [9] авторами было отмечено, что литию энергетически выгодно располагаться на поверхности и подповерхностных слоях Si (100), допированного бором. В то время как для структуры, допированной фосфором, выгодны только поверхностные положения лития. Эта тенденция сохраняется для обеих структур с пассивацией поверхности водородом и без нее. Недопированная, пассивированная водородом поверхность (100) имеет энергию внедрения лития, близкую к структуре, допированной фосфором, в то время как недопированная, непассивированная поверхность (100) ведет себя аналогично легированной бором. Такое различие в поведении объясняется наличием поверхностных энергетических состояний в Si (100), допированном фосфором.

В качестве еще одного многообещающего допанта может выступать германий. Это связано с тем, что при сравнимых температурах коэффициент диффузии и растворимость лития в германии выше, чем в кремнии [13].

В работе [14] авторами было исследовано влияние содержания германия на диффузию лития в образцах монокристаллов твердых растворов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ *p*-типа

($0 < x < 35$ атомных %). При понижении температуры с ростом содержания германия коэффициент диффузии и предельная растворимость лития резко уменьшаются. Причем с ростом температуры скорость изменения коэффициента диффузии лития в зависимости от состава твердого раствора уменьшается, что обусловлено влиянием упругих напряжений решетки, создаваемых изовалентными атомами германия.

Таким образом, планомерная модификация кремния может привести к созданию материалов, эффективных для использования в аноде литий-ионных батарей.

Целью работы являлась оценка влияния допирования поверхности Si (100) одиночными атомами В, Ga, Ge на параметры сорбции и диффузии лития.

Методика расчетов. Исследования осуществлялись с помощью квантово-химического моделирования в лицензионном программном пакете VASP [15–17] в рамках метода функционала плотности (DFT) [18; 19], с использованием базиса плоских волн и PAW-формализма [20; 21]. Вычисления проводились в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA) – обменно-корреляционного функционала PBE [22]. Для нахождения переходного состояния и энергетических барьеров при переходе атома лития по поверхности и в приповерхностных слоях Si (100) был применен метод упругой ленты (nudged elastic band) [23].

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 $12 \times 12 \times 12$, выбранную по схеме Монхорста–Пака [24]. Далее для изучения сорбции и диффузии атома лития по поверхности и в приповерхностных слоях Si (100) была смоделирована пластина кристаллографического направления (100) с реконструкцией обеих поверхностей $c(4 \times 2)$, которая представляет собой суперячейку $4 \times 4 \times 3$ с параметрами $a = 15,3724 \text{ \AA}$, $b = c = 21,54 \text{ \AA}$. В процессе моделирования суперячейки кремния задавался вакуумный промежуток 27 \AA 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 $2 \times 2 \times 1$.

Толщина пластинки подбиралась исходя из значений поверхностной энергии. Для пластины кремния толщиной $15,3724 \text{ \AA}$ значение поверхностной энергии равнялось $151,6 \text{ мэВ/\AA}^2$, что согласуется с рассчитанными другими авторами значениями $155,9 \text{ мэВ/\AA}^2$ [25] и $149,2 \text{ мэВ/\AA}^2$ [26]. Энергия обрезания плоских волн E_{cutoff} в расчетах была равна $245,3 \text{ эВ}$. При моделировании всех исследуемых структур оптимизация геометрии проводилась до значения максимальных сил, действующих на атомы, равных $0,01 \text{ эВ/\AA}$.

Далее было проведено моделирование структур Si (100), допированных одиночными атомами В, Ga, Ge (рис. 1). При этом нами рассматривались два типа структур: с адсорбированным атомом на поверхности; с атомом, замещающим кремний на поверхности

и в приповерхностных слоях. Для нахождения наиболее выгодной структуры были рассчитаны энергии связи атома-допанта с пластиной Si (100) (табл. 1).

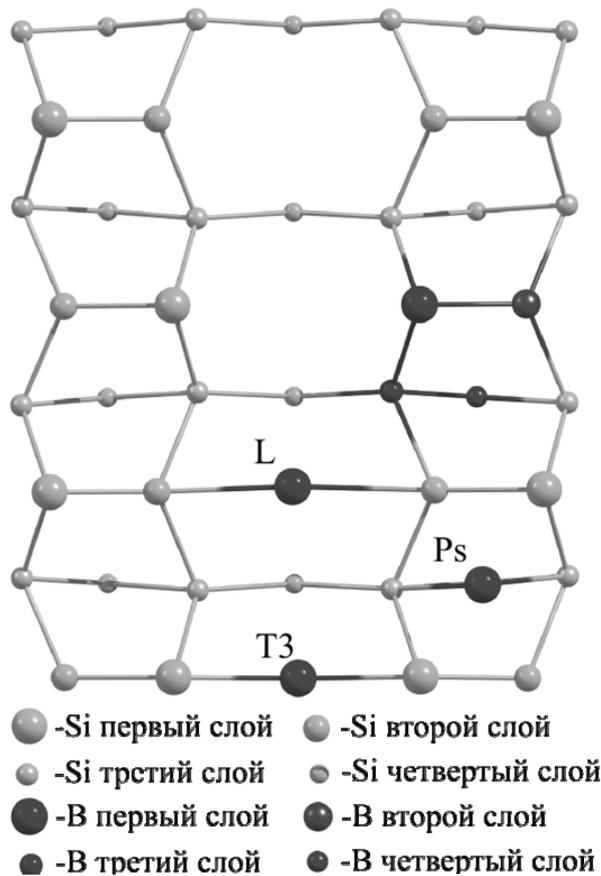


Рис. 1. Различные положения атома бора на поверхности и в приповерхностных слоях Si (100)

Для расчета связи атома с пластиной Si (100) использовалась следующая формула:

$$E = E_{\text{SiX}} - E_{\text{Si(100)}} - E_X, \quad (1)$$

где E_{SiX} – полная энергия системы Si (100), допированной атомом X (X = В, Ga, Ge); E_X – энергия одного атома допанта в его кристаллической решетке.

В случае замещения кремния допантом энергия связи рассчитывалась по формуле

$$E = E_{\text{SiX}} - E_{\text{Si(100)}} - E_X + E_{\text{Si}}, \quad (2)$$

где E_{Si} – энергия одного атома кремния в его кристаллической решетке.

Расчет энергии связи атома лития с поверхностью допированного Si (100) (табл. 2) реализовывался по формуле

$$E = E_{\text{SiLi}} - E_{\text{Si(100)}} - E_{\text{Li}}/n, \quad (3)$$

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

Результаты и обсуждения. Исходя из полученных значений полной энергии, полученных в ходе оптимизации допированных структур кремния, для

всех выбранных нами допантов наиболее выгодны положения замещения кремния (табл. 1).

Энергия связи допанта с пластиной кремния ослабевает от германия к галлию. При этом атом бора замещает атом третьего слоя, а германий и галлий занимают положение в первом слое. Именно эти три структуры использовались для дальнейшего исследования сорбции и диффузии одиночного атома лития (табл. 2).

Согласно полученным значениям энергии связи атома лития с допированной пластиной Si (100) (табл. 2), тенденция первоначальной сорбции атомов лития в канале между димерами по сравнению с чистым материалом [27] сохраняется и при допировании.

Для оценки влияния допирования на диффузию лития были рассчитаны энергетические барьеры различных переходов по поверхности и в приповерхностных слоях допированного Si (100) (табл. 3, рис. 2, 3).

Таблица 1

Величины энергии связи атома-допанта с пластиной Si (100) в зависимости от положения на поверхности и типа допанта

Положение атома-допанта		Энергия связи атома-допанта с пластиной кремния, эВ		
		B	Ga	Ge
Адсорбция	L	0,029	3,074	3,223
	Ps	0,321	0,435	0,461
	T3	0,436	0,349	1,297
Замещение	1-й слой	-2,316	-1,838	-5,108
	2-й слой	-2,119	0,024	-4,972
	3-й слой	-2,429	-1,476	-4,746
	4-й слой – шестиугольник (Ps)	-2,059	-1,439	-4,709
	4-й слой – канал (T4)	-1,930	-1,497	-4,767
	7-й слой	-2,120	-1,454	-4,724

Таблица 2

Величины энергии связи атома лития с пластиной Si (100) в зависимости от положения на поверхности и типа допанта

Положение атома лития	Энергия связи атома лития с пластиной кремния, эВ		
	B	Ga	Ge
B2	-0,656	-1,018	-1,019
L	-1,189	-1,170	-1,172
Ps	-1,177	-0,995	-0,688
T3	-1,121	-1,229	-1,229
T4	-1,079	-1,098*	-1,104*
UB2	-0,746	-0,790	-0,790
UH	-0,793	-0,834	-0,834
TD	-	-0,370	-0,372

* Перешел в положение T3.

Таблица 3

Величина энергетического барьера перехода лития по поверхности и в приповерхностных слоях допированного Si (100) в зависимости от положения на поверхности и типа допанта

Направление миграции	Значение энергетического барьера перехода атома лития, эВ					
	B		Ga		Ge	
	В прямом направлении	В обратном направлении	В прямом направлении	В обратном направлении	В прямом направлении	В обратном направлении
B2-T4	0,00	0,41	-	-	-	-
L-T4	0,26	0,23	-	-	-	-
T4-T3	0,00	0,04	-	-	-	-
B2-T3	-	-	0,02	0,56	0,02	0,56
L-T3	-	-	0,39	0,45	0,39	0,45
B2-L	-	-	0,02	0,50	0,02	0,50
Ps-TD	-	-	0,62	0,62	0,62	0,62
L-U	0,96	0,65	0,94	0,59	0,94	0,59
T3-UH	1,13	0,80	1,13	0,73	1,13	0,73
UH-UB2	0,82	0,77	0,81	0,80	0,84	0,80
U-UB2	0,67	0,68	0,71	0,74	0,71	0,74
Ps-B2	0,40	0,00	0,32	0,29	0,30	0,28

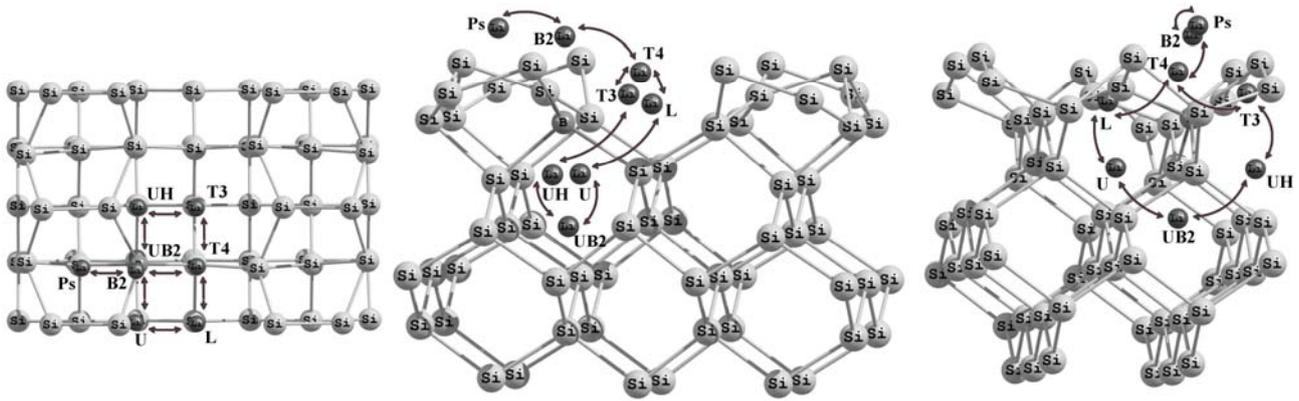


Рис. 2. Пути переходов лития по поверхности и в приповерхностных слоях Si (100), допированного бором

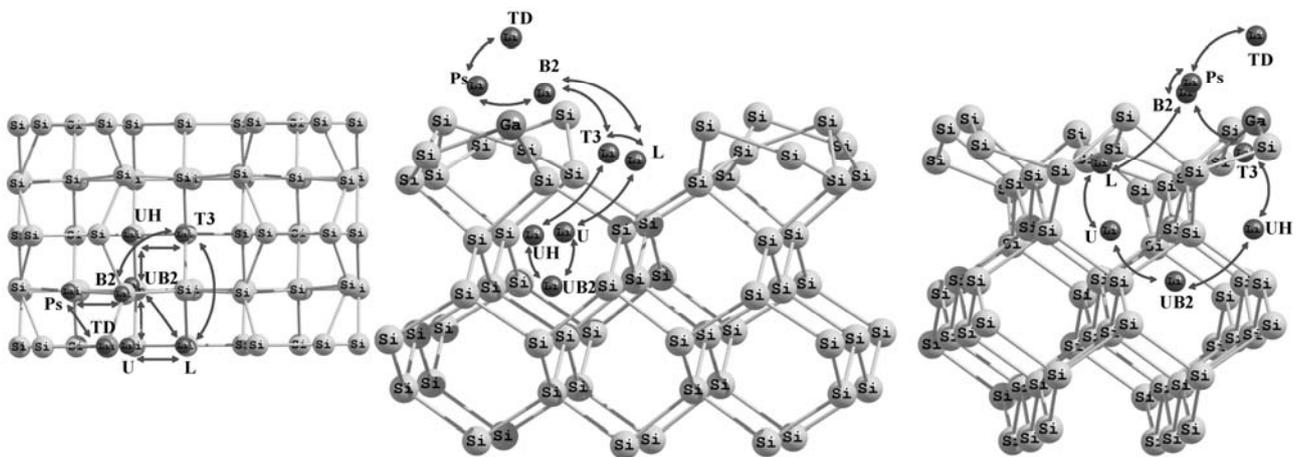


Рис. 3. Пути переходов лития по поверхности и в приповерхностных слоях Si (100), допированного галлием

Согласно полученным результатам, в случае допирования бором происходит значительное снижение энергетических барьеров перехода атома лития по поверхности кремниевой пластины. Для структур, допированных галлием и германием, наблюдается обратная картина, диффузия лития по поверхности замедляется. При этом литию предпочтительнее оставаться в наиболее выгодных сорбционных положениях (T3, L) ввиду высоких энергетических барьеров перехода (T3–B2, L–B2). Что же касается переходов с поверхности в приповерхностные слои (T3–UH, L–U), в то время как энергетический барьер перехода T3–UH уменьшился, для перехода L–U наблюдается обратная картина. Следовательно, допирование бором, галлием и германием при концентрации допанта 0,3 атомных % не решает проблему накопления на поверхности и медленной диффузии лития с поверхности кремния в объем.

Заключение. Проведена оценка влияния допирования поверхности Si (100) на параметры сорбционных и диффузионных процессов. Результаты работы определяют направление дальнейших исследований в этой области, заключающееся в поиске способа модифицирования поверхности Si (100) с целью избежания стадии накопления лития на поверхности

и ускорения диффузии лития с поверхности в объем. Полученные результаты показали, что модификация, заключающаяся в допировании поверхности Si (100) атомами бора, галлия и германия с целью увеличения скорости диффузии лития, при концентрации допанта 0,3 атомных % не может решить проблему высокого энергетического барьера, препятствующего легкому проникновению атомов лития в объем кремния через поверхность.

Благодарности. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 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 НИИЦ МГУ «Лаборатории параллельных информационных технологий» (система СКИФ МГУ «Ломоносов») 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 Technologies of Research Computing Center of Moscow State University (the SKIF MSU “Lomonosov” system) for providing the access to their supercomputers.

Библиографические ссылки

- Inelastic hosts as electrodes for high-capacity lithium-ion batteries / K. Zhao [et al.] // *Appl. Phys.* 2011. Vol. 109. P. 016110.
- Lithium transport at silicon thin film: Barrier for high-rate capability anode / B. Peng [et al.] // *J. Chem. Phys.* 2010. Vol. 133. P. 034701.
- Doping semiconductor nanocrystals / S. C. Erwin [et al.] // *Nature*. 2005. Vol. 436. P. 91.
- Eckhardt M., Kleine H., Fick D. Influence of doping on the bulk diffusion of Li into Si (100) // *Surf. Sci.* 1994. Vol. 319. P. 219.
- Liu Z. H., Zhang Z. H., Zhu X. Atomic structures of boron-induced protrusion features on Si (100) surfaces // *Phys. Rev. B.* 2008. Vol. 77. P. 035322.
- Sen P., Gupta B. C., Batra I. P. Structural studies of phosphorus induced dimers on Si (001) // *Phys. Rev. B.* 2006. Vol. 73. P. 085319.
- Structural determination of the low-coverage phase of Al on Si (001) surface / J. Y. Park [et al.] // *J. Chem. Phys.* 2005. Vol. 122. P. 244723.
- Surface segregation behavior of B, Ga, and Sb during Si MBE: Calculations using a first-principles method / J. Ushio [et al.] // *Phys. Rev. B.* 1998. Vol. 58. P. 3932.
- Dopant Modulated Li Insertion in Si for Battery Anodes: Theory and Experiment / B. R. Long [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* 2011. Vol. 115. P. 18916.
- Grove A. S., Leistiko O., Sah C. T. Redistribution of Acceptor and Donor Impurities during Thermal Oxidation of Silicon // *J. Appl. Phys.* 1964. Vol. 35. P. 2695.
- Observation of phosphorus pile-up at the SiO₂-Si interface / J. S. Johannessen [et al.] // *J. Appl. Phys.* 1978. Vol. 49. P. 4453.
- Synthesis of boron-doped Si particles by ball milling and application in Li-ion batteries / S. Rousselot [et al.] // *J. of Power Sources.* 2012. Vol. 202. P. 262.
- Санчищин Д. В., Львов П. Е., Светухин В. В. Определение термодинамических параметров растворимости примесей в кремнии и германии // *Ученые записки УлГУ. Серия физическая.* 2000. № 1(8). С. 10.
- Атабаев И. Г., Матчанов Н. А., Бахранов Э. Н. Низкотемпературная диффузия лития в твердые растворы кремний-германий // *Физика твердого тела.* 2001. Т. 43, вып. 12. С. 2140.
- Kresse G. J. Hafner Ab initio molecular dynamics for liquid metals // *Phys. Rev. B.* 1993. Vol. 47. P. 558.
- Kresse G. J. Hafner Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium // *Phys. Rev. B.* 1994. Vol. 49. P. 14251.
- Kresse G. J. Furthmüller Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Phys. Rev. B.* 1996. Vol. 54. P. 11169.
- Hohenberg H., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // *Phys. Rev. A.* 1964. Vol. 136. P. B864.
- Kohn W., Sham L. J. Self-Consistent Equations including Exchange and Correlation Effects // *Phys. Rev. A.* 1965. Vol. 140. P. A1133.
- Bloch P. E. Projector augmented-wave method // *Phys. Rev. B.* 1994. Vol. 50. P. 17953.
- Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // *Phys. Rev. B.* 1999. Vol. 59. P. 1758.
- Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalised gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77. P. 3865.
- Henkelman G., Jónsson 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. 9978.
- Monkhorst H. J., Pack J. D. Special points for Brillouin-zone integrations // *Phys. Rev. B.* 1976. Vol. 13. P. 5188.
- Angle-resolved photoemission studies of clean and adsorbed Si (001) surfaces: 2 × 1, c(4 × 2), 2 × 1-Na and 2 × 2-Ga/ Y. Enta, S. Suzuki, S. Kono // *Surf. Sci.* 1991. Vol. 242. P. 277.
- Tabata T., Aruga T., Murata Y. Order-disorder transition on Si (001): c(4 × 2) to (2 × 1) // *Surf. Sci.* 1987. Vol. 179. P. L63.
- Теоретическое исследование сорбции и диффузии атомов лития на поверхности и внутри кристаллического кремния / А. А. Кузубов [и др.] // *Письма в ЖЭТФ.* 2013. № 97, вып. 11. С. 732.

References

- Zhao K., Pharr M., Vlassak J. J., Suo Z. J. Inelastic hosts as electrodes for high-capacity lithium-ion batteries. *Appl. Phys.* 2011, Vol. 109, P. 016110.
- 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.
- Erwin S. C., Zu L., Haftel M. I., Efros A. L., Kennedy T. A., Norris D. J. Doping semiconductor nanocrystals. *Nature*. 2005, Vol. 436, P. 91.
- Eckhardt M., Kleine H., Fick D. Influence of doping on the bulk diffusion of Li into Si(100). *Surf. Sci.* 1994, Vol. 319, P. 219.
- Liu Z. H., Zhang Z. H., Zhu X. Atomic structures of boron-induced protrusion features on Si(100) surfaces. *Phys. Rev. B.* 2008, Vol. 77, P. 035322.
- Sen P., Gupta B. C., Batra I. P. Structural studies of phosphorus induced dimers on Si(001). *Phys. Rev. B.* 2006, Vol. 73, P. 085319.
- Park J. Y., Seo J. H., Whang C. N., Kim S. S., Choi D. S., Chae K. H. Structural determination of the

- low-coverage phase of Al on Si(001) surface. *J. Chem. Phys.* 2005, Vol. 122, P. 244723.
8. Ushio J., Nakagawa K., Miyao M., Maruizumi T. Surface segregation behavior of B, Ga, and Sb during Si MBE: Calculations using a first-principles method. *Phys. Rev. B.* 1998, Vol. 58, P. 3932.
9. Long B. R., Chan M. K. Y., Greeley J. P., Gewirth A. A. Dopant Modulated Li Insertion in Si for Battery Anodes: Theory and Experiment. *J. Phys. Chem. C.* 2011, Vol. 115, P. 18916.
10. Grove A. S., Leistiko O., Sah C. T. Redistribution of Acceptor and Donor Impurities during Thermal Oxidation of Silicon. *J. Appl. Phys.* 1964, Vol. 35, P. 2695.
11. Observation of phosphorus pile-up at the SiO₂-Si interface / J. S. Johannessen [et al.] // *J. Appl. Phys.* 1978. Vol. 49. P. 4453.
12. Rousselot S., Gauthier M., Mazouzi D., Lestriez B., Guyomard D., Roué L. Synthesis of boron-doped Si particles by ball milling and application in Li-ion batteries. *Journal of Power Sources.* 2012, Vol. 202, P. 262.
13. Sanchishhin D. V., L'vov P. E., Svetuhin V. V. [Determination of the thermodynamic parameters of the solubility of impurities in silicon and germanium]. *Scientific notes UIGU.* 2000, Vol. 1(8), P. 10.
14. Atabaev I. G., Matchanov N. A., Bahranov Je. N. Low-temperature diffusion of lithium in silicon-germanium solid solutions. *Physics of solid state.* 2001, Vol. 43, Is. 12, P. 2234.
15. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B.* 1993, Vol. 47, P. 558.
16. 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.
17. 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.
18. Hohenberg H., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. A.* 1964, Vol. 136, P. B864.
19. Kohn W., Sham L. J. Self-Consistent Equations including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev. A.* 1965, Vol. 140, P. A1133.
20. Blochl P. E. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B.* 1994, Vol. 50, P. 17953.
21. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B.* 1999, Vol. 59, P. 1758.
22. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalised gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 1996, Vol. 77, P. 3865.
23. Henkelman G., Jónsson 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. 9978.
24. Monkhorst H. J., Pack J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B.* 1976, Vol. 13, P. 5188.
25. Enta Y., Suzuki S., Kono S. Angle-resolved photoemission studies of clean and adsorbed Si(001) surfaces: 2×1 , $c(4 \times 2)$, 2×1 -Na and 2×2 -Ga. *Surf. Sci.* 1991, Vol. 242, P. 277.
26. Tabata T., Aruga T., Murata Y. Order-disorder transition on Si(001): $c(4 \times 2)$ to (2×1) . *Surf. Sci.* 1987, Vol. 179, P. L63.
27. Kuzubov A. A., Eliseeva N. S., Popov Z. I., Fedorov A. S., Serzhantova M. V., Denisov V. M., Tomilin F. N. Theoretical Study of Sorption and Diffusion of Lithium Atoms on the Surface of Crystalline Silicon and inside It. *JETP Letters.* 2013, Vol. 97, No. 11, P. 634.