

МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ЛИТИЯ В 4Н–SiC, ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНОВ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМЫ Si–C–Li

© 2024 г. С. М. Асадов^{а, б, *}, С. Н. Мустафаева^б, В. Ф. Лукичев^г

^аМинистерство науки и образования Азербайджана, Институт катализа и неорганической химии им. М. Ф. Нагиева, AZ-1143 Баку, Азербайджан

^бМинистерство науки и образования Азербайджана, Научно-исследовательский институт “Геотехнологические проблемы нефти, газа и химия (НИИ ГПНГХ АГУНП)”, AZ-1010 Баку, Азербайджан

^гМинистерство науки и образования Азербайджана, Институт физики, AZ-1143 Баку, Азербайджан

^гРоссийская академия наук, Физико-технологический институт им. К. А. Валиева, 117218 Москва, Россия

*e-mail: salim7777@gmail.com; mirasadov@gmail.com

Поступила в редакцию 29.06.2023 г.

После доработки 31.05.2024 г.

Принята к публикации 02.06.2024 г.

Используя теорию функционала плотности (DFT) исследованы адсорбционные, электронные и термодинамические свойства $2 \times 2 \times 1$ и $3 \times 3 \times 1$ суперъячеек бинарных соединений $A_nB_m = 4\text{H-SiC}$, $\alpha - \text{Li}_2\text{C}_2$, Li_nSi_m) системы Si–C–Li. Установлено, что теоретическая емкость гексагонального политапа 4Н–SiC, больше, чем у графита (370 мА·ч/г), используемого в качестве анодного материала для литий-ионных аккумуляторов. Кристаллические соединения A_nB_m обладают электронной проводимостью. При DFT-расчетах использовали обменно-корреляционный функционал в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA PBE). Рассчитаны параметры кристаллической структуры, энергия адсорбции адатома Li_{ads} на подложке 4Н–SiC, электронная зонная структура и термодинамические свойства суперъячеек соединений A_nB_m . Определены термодинамически выгодное расположение Li_{ads} и стабильная конфигурация суперъячеек $4\text{H-SiC} < \text{Li}_{\text{ads}} >$. Проведены DFT-расчеты энтальпии образования соединений A_nB_m в тройной системе Si–C–Li. Вычисленные характеристики соединений A_nB_m согласуются с экспериментальными данными. Используя стандартные термодинамические потенциалы соединений A_nB_m и изменение энергии в твердофазных реакциях обмена между этими соединениями установлены равновесные конноды в концентрационном треугольнике Si–C–Li. Построено изотермическое сечение фазовой диаграммы Si–C–Li при 298 К.

Ключевые слова: DFT-, GGA-, PBE-расчет, суперъячейки бинарных соединений, Si–C–Li, энергия адсорбции лития, электронная структура и термодинамические свойства

DOI: 10.31857/S0044453724110039, **EDN:** FAMTQG

ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе бинарных соединений ($A_nB_m = 4\text{H-SiC}$, $\alpha - \text{Li}_2\text{C}_2$, Li_nSi_m , где n и m – стехиометрические коэффициенты) тройной системы Si–C–Li представляют практический интерес, в частности, для перезаряжаемых Li-ионных батарей (LIB). Политапы полупроводникового SiC [1], а также полуметаллические соединения Li_2C_2 [2] и Li_nSi_m [3] являются ионными проводниками и ионообменниками. Соединения A_nB_m используются в качестве материалов электрода (анода) для LIB [4]. Однако, характеристики LIB сильно зависят от структуры, состава и свойств материалов

электрода. Фазовые равновесия, термодинамические свойства и структура бинарных и некоторых тройных сплавов системы Si–C–Li изучены [5–8] недостаточно. Анализ известных работ по системе Si–C–Li показывает следующее.

Система Si–C. SiC является единственным соединением в системе Si–C. SiC имеет несколько политапов: кубический (3C–SiC цинковая обманка), гексагональные политапы (2H–SiC вюрцит, 4H–SiC, 6H–SiC) и ромбоэдрический (15R) [9–11]. Политапия, которая является частным случаем полиморфизма, усложняет синтез соединения SiC с заданной структурой и свойствами. В частности, нанодисперсные слои 4H–SiC имеют электронный

тип проводимости и обладают заметными адсорбционными свойствами [1].

Система Li–C. В этой системе образуются несколько бинарных соединений Li_nC_m (Li_4C , Li_6C_2 , Li_2C_2 , Li_8C_3 , Li_6C_3 , Li_4C_3 , LiC_6 , LiC_{12} и LiC_{18}) [12]. За исключением Li_2C_2 указанные составы Li_nC_m термодинамически метастабильны. Рассчитанная по рентгеновским данным длина связи C–C в Li_2C_2 , равная 1.226 Å, согласуется с межатомным расстоянием для тройной связи C≡C. Фаза Li_2C_2 имеет фазовый переход ($\alpha \leftrightarrow \beta$) при $T \approx 725$ К [13].

Параметры решетки низкотемпературной орторомбической модификации $\alpha - \text{Li}_2\text{C}_2$ (пространственная группа *Immm*, № 71), $Z = 2$, 298 К) следующие [12]: $a = 363.0(1)$ пм, $b = 483.8(1)$ пм, $c = 540.6(2)$ пм, $V = 0.09494(9)$ нм³. Параметр элементарной ячейки кубической гранецентрированной модификации $\beta - \text{Li}_2\text{C}_2$ составляет $a = 596.5$ пм.

Структурные изменения $\alpha - \text{Li}_2\text{C}_2$ при высоком давлении исследованы методом рамановской спектроскопии до давлений 30 ГПа при комнатной температуре [14]. Около 15 ГПа $\alpha - \text{Li}_2\text{C}_2$ претерпевает переход в ацетиленовую фазу высокого давления, около 25 ГПа эта фаза аморфизуется. В $\alpha - \text{Li}_2\text{C}_2$ ионы Li координируются четырьмя связями C–C, а каждое гантелеобразное звено из C–C – восемью ионами Li.

Соединение $\alpha - \text{Li}_2\text{C}_2$ имеет высокую теоретическую удельную емкость (1400 мА·ч/г) среди литийсодержащих материалов для LIB. В работе [15] указано, что половина лития может быть извлечена из $\alpha - \text{Li}_2\text{C}_2$, и обратимая удельная емкость составит 700 мА·ч/г. Методом DFT изучена кристаллическая ячейка, полная и локальная плотность состояний, а также зонная структура $\alpha - \text{Li}_2\text{C}_2$. Указано, что электронная и ионная проводимость отвечают за потенциальный зазор между зарядом и разрядом в LIB.

Низкая электропроводность $\alpha - \text{Li}_2\text{C}_2$ затрудняет его применение в LIB. Условие синтеза нанолитов на основе Li_2C_2 , состоящих из sp^2 -гибридизированных атомов углерода, описано в работе [16]. Нанолиты Li_2C_2 формируются непосредственно из элемента Li и углерода в процессе измельчения в шаровой мельнице. Указано, что вертикально ориентированная нанолитовая фольга Li_2C_2 , полученная прессованием измельченного порошка, может использоваться в качестве материала электродов в LIB. После удаления лития из фольги Li_2C_2 получают нанолиты аморфного углерода. Электрохимические характеристики указывают на высокую обратимость поглощенного Li в аморфных углеродных нанолитах.

Система Li–Si. Материалы системы Li–Si для анода LIB считаются одними из альтернативных графиту [17, 18]. Это связано с их высокой теоретической емкостью (например, для

$\text{Li}_{15}\text{Si}_4 - 3579$ мА·ч/г) при комнатной температуре [19], концентрацией Si в земной коре и низким плато среднего напряжения (≈ 0.4 В против Li/Li^+) в LIB [20].

Фазовая диаграмма и термодинамические свойства твердых сплавов и бинарных соединений Li_nSi_m системы Li–Si изучены во многих работах [20, 21]. Рассмотрено также применение Li_nSi_m в среднетемпературных силовых элементах различного назначения в LIB [17, 22]. В системе Li–Si образуются несколько соединений (LiSi , $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$). Методом DFT изучена зонная структура, электронные и механические свойства кристаллических и аморфных сплавов Li–Si [23–25].

Кремниевый анод, как и графит обладает высокой удельной емкостью хранения Li в LIB. Однако, поглощение Li кремниевым анодом в LIB может приводить к образованию интерметаллических соединений Li_nSi_m [5]. Соединения Li_nSi_m резко увеличивают удельную емкость хранения Li в LIB. В этом случае объемное расширение анода Li_nSi_m увеличивается, что вызывает быструю деградацию анода и LIB при циклировании [6]. Термодинамические свойства Li_nSi_m также исследованы. Известны данные, в частности, по энтальпии образования и теплоте сплавов и соединений $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ [26], $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ [27], $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ [26, 28], $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{16.42}\text{Si}_4$ [29], LiSi [30], $\text{Li}_{1-x}\text{Si}_x$: $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Li_7Si_3 [31], $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{16.42}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ [32].

Система Si–C–Li. Фазовая диаграмма и термодинамические свойства сплавов тройной системы Si–C–Li изучены в работе [6]. Приведены результаты экспериментов по отжигу сплавов Si–C–Li и дифференциальной сканирующей калориметрии. Установлены области трехфазных равновесий при 903–923 К. Проведено термодинамическое описание тройной системы Si–C–Li с учетом данных по двойным граничным системам Si–Li, C–Li и Si–C. Показано, что растворимость Li в соединениях систем Li–C, Li–Si, а также в SiC в твердом состоянии незначительна [5–7].

С учетом парциальных давлений компонентов системы Si–C–Li анализированы данные по температурной зависимости свободной энергии образования Гиббса фаз SiC и $\alpha - \text{Li}_2\text{C}_2$ ($\beta - \text{Li}_2\text{C}_2$). Для изученных сплавов системы Si–C–Li использована модель ассоциированных растворов. Термодинамическим методом рассчитаны отдельные участки фазовой диаграммы Si–C–Li [5, 6].

Из анализа вышеуказанных работ следует, что вопросы, связанные с адсорбцией лития в полилите 4H–SiC, электронной структурой, энтальпией образования ($\Delta_f H^0$) соединений A_nB_m и фазовыми равновесиями в системе Si–C–Li до конца не решены. При синтезе и подборе материалов

электродов для LIB необходимы также данные по термодинамическим величинам, в частности, $\Delta_f H^0$ соединений $A_n B_m$ и фазовым равновесиям в системе Si–C–Li.

Целью настоящей работы является моделирование и ab initio расчет плотности адсорбции атомов лития на поверхности 4H–SiC, электронного переноса и термодинамических функций фаз и структур на основе суперъячеек Si–C–Li.

МЕТОДОЛОГИЯ РАСЧЕТОВ

Структурные, адсорбционные, электронные и термодинамические свойства бинарных соединений ($A_n B_m = 4H\text{--}SiC$, $\alpha\text{--}Li_2C_2$, $Li_n Si_m$) системы Si–C–Li нами определены на основе расчета полных энергий предварительно релаксированных параметров кристаллических решеток $2 \times 2 \times 1$ и $3 \times 3 \times 1$ суперъячеек соединений. Расчеты зонной структуры $A_n B_m$ проводили методом теории функционала плотности (DFT) с использованием программы ATK [33, 34]. DFT-расчеты проводили разложением волновых функций в базисном наборе в виде плоских волн с использованием модели “суперъячейки”. Количество плоских волн определяли обрезанием кинетической энергии с учетом валентных электронов атомов (Si – $[Ne]3s^2 3p^2$, C – $[He]2s^2 2p^2$, Li – $[He]2s^1$) в основном состоянии компонентов Si–C–Li. Кинетическая энергия отсечки была установлена равной 500 эВ. Обменно-корреляционные эффекты рассчитаны в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA PBE) [35, 36].

Допуски сходимости при DFT-GGA-PBE-оптимизации постоянных кристаллических решеток соединений системы Si–C–Li составляли 10^{-5} эВ/атом для изменения энергии и 0.03 эВ/Å для изменения электрической силы, действующей на ядра молекул в веществе, соответственно. DFT-расчетами суперъячеек соединений $A_n B_m$ оптимизировали параметры кристаллических решеток. Элементарные ячейки соединений $A_n B_m$ рассчитывали в обратном пространстве. С учетом этого в первой зоне Бриллюэна были выбраны k-точки с высокой симметрией.

Сходимость релаксированной энергии по отношению к выборке k-точки составляла, в частности, ~5 мэВ на формульную единицу SiC. В зоне Бриллюэна в обратном пространстве интегрирование проводили схемой Монхорста–Пака с сеткой из $5 \times 5 \times 5$ k-точек.

DFT-GGA-PBE-расчеты энергии адсорбции Li_{ads} на подложке 4H–SiC, электронной структуры и энергии образования соединений $A_n B_m$ сравнивали с известными данными.

Энергия адсорбции Li_{ads} . Энергию адсорбции лития ($E_{Li_{ads}}$) на поверхности гексагонального

политипа 4H–SiC рассчитывали по методике DFT GGA PBE, описанной в [37]. Расчет $E_{Li_{ads}}$ проводили для трех разных центров адсорбции (сайт) атома Li_{ads} на подложке 4H–SiC. Места расположения атома Li_{ads} на подложке 4H–SiC соответствовали В-, Н- и Т-сайтам.

Здесь В-сайт – мостиковое расположение атома на подложке 4H–SiC, Н-сайт – углубление в центре структуры 4H–SiC и Т-сайт – расположение атома Li_{ads} сверху атомов Si и/или C подложки. Другими словами, в В-сайте атом Li_{ads} расположен в мостиковом участке между Si–C связи, Н-сайте Li_{ads} расположен в центре шестичленного кольца Si–C связи и Т-сайте атом расположен сверху атомов Si и/или C в структуре карбида кремния, включающего атом лития 4H–SiC< Li_{ads} >. Энергию адсорбции $E_{Li_{ads}}$ атома Li_{ads} на подложке 4H–SiC вычисляли по формуле

$$E_{Li_{ads}} = \frac{1}{n_{Li}}(E_{SiC\langle Li_{ads} \rangle} - E_{SiC} - n_{Li}E_{Li}), \quad (1)$$

где $E_{SiC\langle Li_{ads} \rangle}$ и E_{SiC} , – полные энергии системы 4H–SiC< Li_{ads} > с Li-адсорбатом и чистой поверхности 4H–SiC, соответственно, n_{Li} – количество атома лития, E_{Li} – энергия изолированных атомов лития. Сначала DFT GGA PBE вычисляли энергии E_{SiC} , E_{Li} и $E_{SiC\langle Li_{ads} \rangle}$, а затем из (1) рассчитывали энергию адсорбции $E_{Li_{ads}}$.

Расположение Li_{ads} на подложке 4H–SiC и равновесное расстояние (d_{eq}) между Li_{ads} и атомами подложки, т.е. длина адсорбционной связи, заметно влияют на величину $E_{Li_{ads}}$. В различных адсорбционных центрах (сайтах) подложки 4H–SiC до и после релаксации системы 4H–SiC< Li_{ads} > вычисленные значения $E_{Li_{ads}}$ отличаются друг от друга.

Энергия образования $A_n B_m$. Энергию образования устойчивой конфигурации соединений ($A_n B_m = 4H\text{--}SiC$, $\alpha\text{--}Li_2C_2$, $Li_n Si_m$) в Si–C–Li методом DFT GGA PBE рассчитали при нулевой температуре по уравнению:

$$E_f = \left(\frac{1}{m+n} \right) [E_{A_m B_n}^{total} - (mE_A + nE_B)], \quad (2)$$

где $E_{A_m B_n}^{total}$ – полная энергия соединения на формульную единицу $A_n B_m$; m , n – количество атомов Si, C и/или Li в элементарной ячейке соответственно; E_A и E_B – энергии элементов A и B соответственно (в расчете на один атом).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Атомная структура. В наноразмерных поверхностях адатомы и размерные эффекты могут вносить вклад в общий энергетический баланс подложки. В DFT-расчетах малый вклад (по сравнению с кинетическими и кулоновскими членами)

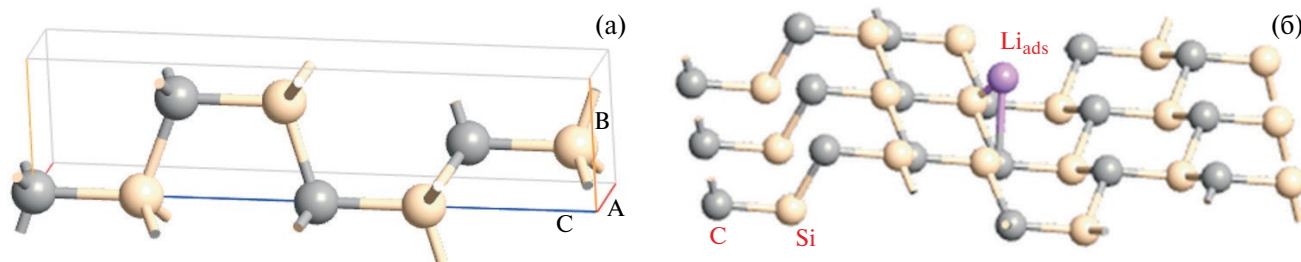


Рис. 1. Атомная структура $2 \times 2 \times 1$ суперъчеек 4H-SiC (а) и $4\text{H-SiC}<\text{Li}_{\text{ads}}>$ (б).

квантово-механического обмена и корреляции энергии в функционал полной электронной плотности частиц учитывали с использованием стандартного функционала GGA PBE.

На рис. 1 приведены оптимизированные атомные структуры $2 \times 2 \times 1$ суперъчеек гексагонального политипа 4H-SiC и $4\text{H-SiC}<\text{Li}_{\text{ads}}>$.

DFT-GGA-PBE-рассчитанные оптимизированные параметры решеток бинарных соединений граничных систем в Si-C-Li приведены в табл. 1.

Сравнение DFT-GGA-расчетных (табл. 1) и экспериментальных данных для 4H-SiC ($a = 3.0798$, $b = 3.0798$, $c = 10.0820$ Å [1]; $a = 3.08051(6)$, $b = 3.08051(6)$, $c = 10.08480(4)$ Å [38], $\alpha - \text{Li}_2\text{C}_2$ $a = 3.6520(1)$, $b = 4.8312(2)$, $c = 5.4344(1)$ Å [12]; $a = 3.669$, $b = 4.8851$, $c = 5.468$ Å [39]; и LiSi $a = 9.353$, $b = 9.353$, $c = 5.753$ Å [23]) показывает, что параметры кристаллических решеток этих фаз хорошо согласуются между собой.

В суперъчейке $4\text{H-SiC}<\text{Li}_{\text{ads}}>$ длина адсорбционной связи d_{ads} зависит от вида атомов подложки и положения Li_{ads} на подложке. В суперъчейке $4\text{H-SiC}<\text{Li}_{\text{ads}}>$, где Li_{ads} находится в трех положениях (Н-, Т- и В-сайты), длина связи d имеет три различных значения. Например, в мостиковом положении (В-сайт) адатома Li_{ads} длина связи d имеет следующие значения: Si-C (1.9 Å), Li-C (2.19 Å), Li-Si (1.37 Å) соответственно.

Энергия адсорбции Li_{ads} . DFT-GGA-PBE-расчеты энергии адсорбции ($E_{\text{Li}_{\text{ads}}}$) в случае адсорбции одного атома лития Li_{ads} на подложке 4H-SiC показывают, что адсорбция Li_{ads} является экзотермической реакцией. Это означает, что на поверхности 4H-SiC литирование термодинамически возможно. Результаты расчетов $E_{\text{Li}_{\text{ads}}}$ в системе $4\text{H-SiC}<\text{Li}_{\text{ads}}>$ приведены в табл. 2.

Значение $E_{\text{Li}_{\text{ads}}}$ кроме положения адатома Li_{ads} на SiC -подложке, зависит также от межатомных расстояний. Различное расположение адатома Li_{ads} на сайтах подложки 4H-SiC приводит к отличиям в значениях $E_{\text{Li}_{\text{ads}}}$. Наиболее стабильным положением адатома Li_{ads} в системе $4\text{H-SiC}<\text{Li}_{\text{ads}}>$ является Н-сайт, т.е. когда адатом Li_{ads} расположен в полном положении на подложке 4H-SiC . Как видно

Таблица 1. DFT-GGA-PBE-оптимизированные параметры элементарной ячейки соединений суперъчеек 4H-SiC (гексагональная сингония), $\pm - \text{Li}_2\text{C}_2$ (орторомбическая сингония) и LiSi ($Z = 16$, тетрагональная сингония)

Соединение	Пространственная группа (пр. гр.)	Параметры элементарной ячейки, Å		
		a	b	c
4H-SiC	$P6_3, mc$, (№ 186)	3.092	3.092	10.117
$\alpha - \text{Li}_2\text{C}_2$	$Immm$, (№ 71)	3.647	4.845	5.411
LiSi	$I4_1/a$, (№ 88)	9.352	9.352	5.752

Таблица 2. DFT-GGA-PBE-рассчитанные значения длин адсорбционных связей $d_{\text{SiC-Li}_{\text{ads}}}$ (Å) и энергии адсорбции $E_{\text{Li}_{\text{ads}}}$ (эВ) в различных положениях Li_{ads} на подложке 4H-SiC (n-тип)

Положение Li_{ads} на подложке 4H-SiC	DFT-GGA-PBE-расчет		Расчет [40]
	d , Å	$-E_{\text{Li}_{\text{ads}}}$, эВ	$-E_{\text{Li}_{\text{ads}}}$, эВ
T (top C)	1.67	0.27	0.45
T (top Si)	1.69	0.11	0.41
B	2.17	0.12	
H	2.19	0.37	

из табл. 2, дефектность структуры повышает адсорбционные свойства подложки, и энергия адсорбции Li_{ads} Стоуна-Уэльса (SW) дефектного карбида кремния SW-SiC уменьшается по сравнению с бездефектным 4H-SiC .

Плотности электронных состояний (DOS). В наших DFT-GGA-PBE-расчетах электронной структуры соединений A_nB_m системы Si-C-Li энергия разделения основных и валентных состояний потенциала GGA составляла -7.11 эВ. Вычисленные значения постоянной решетки A_nB_m совпадали с экспериментальными значениями. Рассмотрим DOS $4\text{H-SiC}<\text{Li}_{\text{ads}}>$ (гексагональная сингония, пр. гр. $P6_3, mc$, № 186, $Z = 6$).

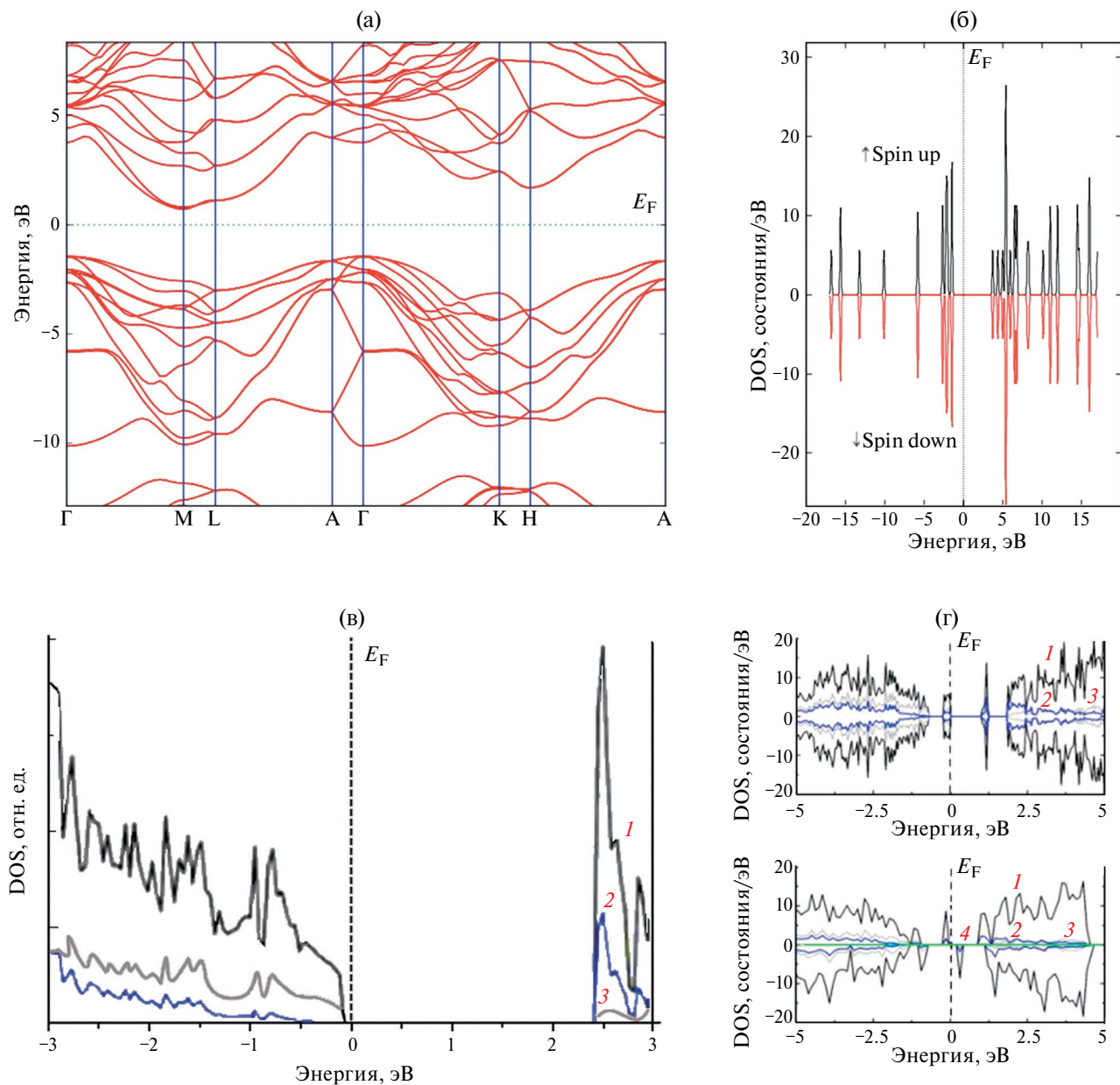


Рис. 2. DFT-GGA-PBE-расчитанные электронная зонная структура (а), полная DOS (б) и частичная плотности состояний PDOS (в) $3 \times 3 \times 1$ суперъячеек на основе 4H-SiC и SW-SiC-Li_{ads} (г). PDOS, показывая отдельные вклады каждой атомной орбитали без учета эффекта спин-орбитальной связи. 1 – полная DOS, 2 – PDOS для Si, 3 – PDOS для C, 4 – PDOS для Li. Уровень Ферми установлен на ноль эВ.

DFT-GGA-PBE-расчетные изменения зонной структуры и плотности электронных состояний (DOS) суперъячеек 4H-SiC и 4H-SiC<Li_{ads}> качественно аналогичны. Это связано с тем, что зоны Бриллюэна для этих структур имеют идентичные размеры элементарной ячейки.

Расчитанные DFT-GGA-PBE без учета эффекта спин-орбитальной связи, зонная структура и DOS суперъячеек на основе 4H-SiC показывают следующее. Из зонной структуры 4H-SiC<Li_{ads}>

следует, что он, как и 4H-SiC, является полупроводником n -типа с непрямой шириной запрещенной зоны $E_g = 2.16$ эВ (рис. 2а). Здесь же (рис. 2б–г) приведены расчитанные общая (б) и частичная плотности состояний PDOS (в) $3 \times 3 \times 1$ суперъячеек на основе 4H-SiC и для сравнения PDOS системы SW-SiC-Li_{ads} (г), содержащей дефект Стоуна-Уэльса (SW) [8].

Вышеуказанное значение $E_g = 2.16$ эВ 4H-SiC без учета эффекта спин-орбитальной связи,

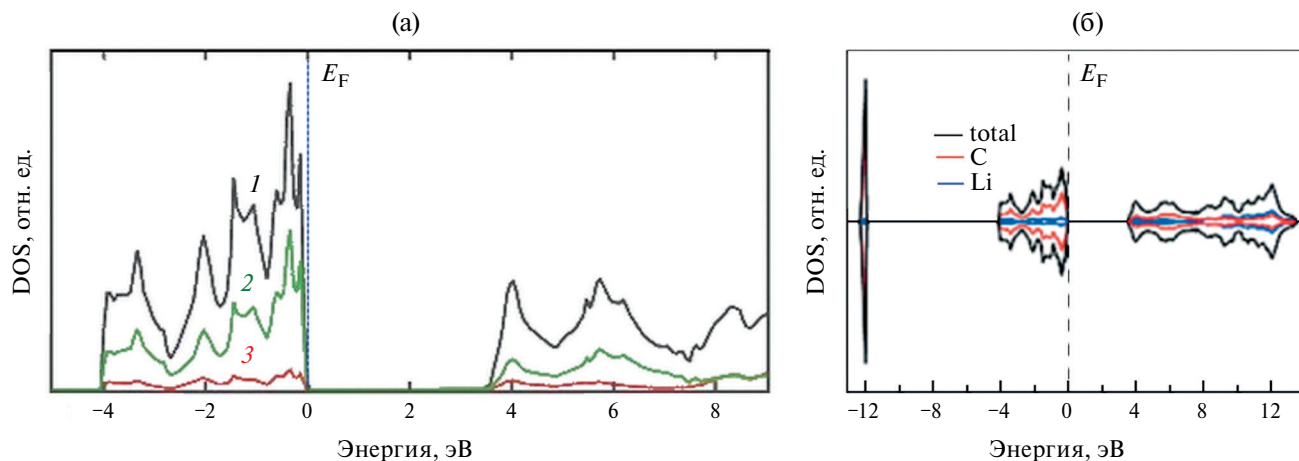


Рис. 3. Полная (DOS) и парциальная электронная плотность состояний (PDOS) α – Li_2C_2 с орторомбической сингонией: а) – 1 – DOS, 2 – PDOS C2s-2p-состояние, 3 – PDOS Li 1s-состояние; б) – DOS α – Li_2C_2 . Уровень Ферми установлен на ноль эВ.

рассчитанное нами, отличается от экспериментальной величины $E_g = 3.26$ эВ для чистого 4H–SiC [1] и близко к стандартному DFT расчетному значению $E_g = 2.2$ эВ для 4H–SiC [41,42].

Сужение запрещенной зоны n -типа 4H–SiC< Li_{ads} > в расчетах, кроме ограничения метода DFT-GGA, может быть связано также с малым вкладом адатома Li_{ads} в электронную структуру. Экспериментальные данные для легированных полупроводников, в частности, 4H–SiC также показывают сужение E_g . В модифицированных вариантах ab initio расчетов используют различные квазичастичные коррекции собственной энергии электрона, которые позволяют получить значения E_g , согласующиеся с экспериментальными [33, 34].

DFT-GGA-расчеты показывают отсутствие магнитного момента в 4H–SiC< Li_{ads} >. Для электронов со спином вверх и со спином вниз PDOS оказываются одинаковыми (рис. 2б). Это указывает на отсутствие магнитной поляризации атомов лития в данной структуре.

Абсорбция Li_{ads} на подложке 4H–SiC сдвигает пики DOS относительно уровня Ферми E_F чуть вправо (рис. 3а). По сравнению с 4H–SiC такой сдвиг пиков DOS суперъядейки 4H–SiC< Li_{ads} > означает, что адатом Li_{ads} передает часть электронов в 4H–SiC, и за счет этого энергетические состояния атомов слабо смещаются.

Когда адатом Li_{ads} адсорбируется на поверхности 4H–SiC интенсивность пиков DOS s -состояния электронов атомов становится слабой. В спектре DOS наблюдаются только сдвиги и уширения пиков p -состояния. За счет очень низкой концентрации лития (<1 ат.%) полная плотность электронных состояний суперъядейки 4H–SiC< Li_{ads} > сохраняет форму DOS чистого 4H–SiC (рис. 3а).

В этом случае вблизи энергии Ферми основной вклад в DOS вносят $2p$ -состояния углерода (C– $2p$) и узкое $2p$ -состояние кремния (Si– $2p$). Таким образом, за счет передачи электронов s -состояния адатома Li_{ads} в 4H–SiC пики DOS p -состояния смещаются.

Локальная плотность состояний атомов в низкотемпературной модификации α – Li_2C_2 состоит из парциальных вкладов PDOS орбиталей как лития, так и углерода (рис. 3а, б). PDOS Li 1s-состояния незначительная, проявляется вблизи уровня Ферми (4–8 эВ) и при низких энергиях (от 0 до –4 эВ). Вклад гибридизации атомных орбиталей C2s-2p (sp^1) в спектре PDOS α – Li_2C_2 в указанном интервале энергий характеризуется более сильными пиками. PDOS-орбитали углерода C2s соответствуют в основном отрицательным энергиям. А парциальные электронные состояния углерода вблизи уровня Ферми соответствуют C2p-состояниям. В спектре DOS α – Li_2C_2 спин вверх и спин вниз плотности состояний симметричны, и поэтому в α – Li_2C_2 локальный магнетизм не обнаружен. Указанное выше соответствует DFT-данным DOS α – Li_2C_2 [15].

Согласно фазовой диаграмме Li–Si среди вышеуказанных соединений Li_nSi_m три состава ($\text{Li}_{22}\text{Si}_5$, $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ и LiSi) образуются по перитектической реакции [21]. В частности, LiSi плавится инконгруэнтно при 743 К. Рассчитанные параметры кристаллической структуры LiSi (табл. 1), межатомные расстояния (Li–Li, 2.67 Å; Si–Si 2.47 Å; Li–Si 2.63 Å) и валентные углы согласуются с экспериментальными данными (DOS LiSi (тетрагональная сингония, пр. гр. $I4_1/a$, № 88, $Z = 16$)). В LiSi 16 атомов Li и 16 атомов Si упорядочены в элементарной ячейке. Так как LiSi имеет узкую запрещенную

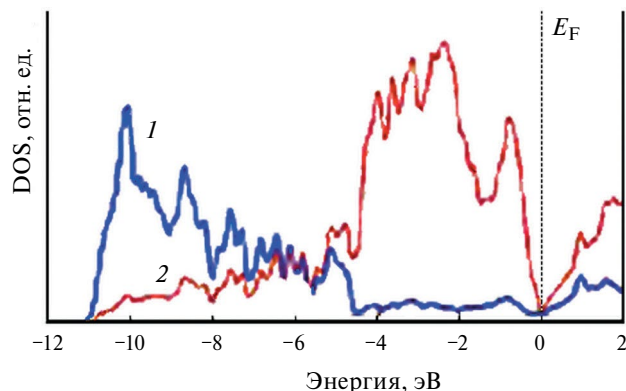


Рис. 4. Электронная плотность состояний DOS соединения LiSi. 1 – Si 3s-состояние, 2 – Si 3p-состояние. Уровень Ферми установлен на ноль эВ.

зону 0.057 эВ в полном DOS запрещенная зона LiSi не обнаруживается. Сильная *s-p*-гибридизация, приводящая к тетраэдрической структуре sp^3 , в фазе LiSi дает меньшую ширину запрещенной зоны, чем в кристаллической фазе чистого Si. В спектре DOS LiSi энергии $1s^2 2s^1$ состояний для Li незначительные. Однако, присутствие Li в фазе LiSi снижает степень *s-p*-гибридизации.

Плотность состояний электронов LiSi в области энергий от –12 до 2 эВ показана на рис. 4. Расщепление между 3s- и 3p-состояниями Si увеличивается при переходе от LiSi к более высоким литированным состояниям $Li_{1-x}Si$ [23].

Энергия образования A_nB_m . Рассмотрим энтальпию образования бинарного соединения A_nB_m . Изменение стандартной энтальпии образования одного моля данного химического соединения из входящих в него компонентов при температуре T в термодинамике записывается как

$$\Delta_f H_T^\circ = \Delta_f H_0^\circ + \int_0^T \Delta C_p dT, \quad (3)$$

где $\Delta_f H_0^\circ$ – энтальпия образования химического соединения при 0 К, ΔC_p – мольная теплоемкость вещества при постоянном давлении. Принимается, что в соединении A_nB_m отсутствует фазовое превращение.

Тогда величину $\Delta_f H_0^\circ$ соединения A_nB_m можем вычислить уравнением

$$\begin{aligned} \Delta_f H_T^\circ(A_nB_m) = & H_T^\circ(A_nB_m) - (1-x)H_0^\circ(A) - \\ & - (x)H_0^\circ(B) + \int_0^T [C_p(A_nB_m) - (1-x)C_p(A) - \\ & - (x)C_p(B)]dT. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь энтальпии образования простых веществ элементов А и В, т.е. величины $H_0^\circ(A)$ и $H_0^\circ(B)$

равны нулю. Величина C_p соединений A_nB_m системы Si–C–Li не сильно отличается от суммы справочных данных C_p атомарных элементов А и В при 298 К [4, 34, 35], что соответствует правилу Неймана–Коппа. Поэтому в расчетах энергии образования $A_{1-x}B_x$ при 298 К изменение $\Delta C_p = f(T)$ в интервале 0–298 К принимали равным нулю.

Учитывая вышеуказанные, можно принять, что, $\Delta_f H_T^\circ(A_nB_m) \approx \Delta_f H_0^\circ(A_nB_m)$ и эту величину можем заменить изменением внутренней энергии $\Delta_f U_0^\circ(A_nB_m)$

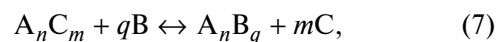
$$\Delta_f H_0^\circ(A_nB_m) = \Delta_f U_0^\circ(A_nB_m). \quad (5)$$

С другой стороны величина $\Delta_f U_0^\circ(A_nB_m)$ характеризует энергию образования устойчивой конфигурации соединения A_nB_m . С учетом этого для DFT расчетов энергии образования $E_f(A_nB_m)$ на один атом можем написать

$$\begin{aligned} \Delta_f U_0^\circ(A_nB_m) = E_f(A_nB_m) = \\ = \left(\frac{1}{m+n} \right) [E_{A_nB_m}^{\text{total}} - (nE_A + mE_B)] \end{aligned} \quad (6)$$

DFT-GGA-вычисленные нами по формуле (6) энтальпии образования соединений A_nB_m системы Si–C–Li приведены в табл. 3.

Анализ фазовых равновесий граничных подсистем Si–C, C–Li, Si–Li трехкомпонентной системы Si–C–Li и термодинамических свойств соединений A_nB_m показывает, что в Si–C–Li не образуются тройные промежуточные фазы. Конноды в субсолидусной области на концентрационном треугольнике системы Si–C–Li определили с учетом расчетных $\Delta_f H_{298}^\circ$ (табл. 3) и справочных [43] стандартных термодинамических потенциалов $\Delta_f G_{298}^\circ$ ($\Delta_f H_{298}^\circ$) бинарных соединений (A_nB_m). По методике, аналогично описанной в работе [46], оценили возможность протекания обратимых реакций замещения (7) или обмена (8) между компонентами системы Si–C–Li:



Согласно правилу фаз Гиббса в трехкомпонентных системах в термодинамическом равновесии могут находиться не более пяти фаз. В случае системы Si–C–Li этому отвечает возможность протекания твердофазных обменных реакций типа “2 = 2” (т.е. два исходных реагента и два продукта взаимодействия). Таким образом, с учетом вышеуказанных для фазовой диаграммы Si–C–Li построили изотермический разрез при 298 К (рис. 5) с использованием DFT-GGA-PBE-расчетов. Анализ изменения свободной энергии Гиббса для

твердофазных обменных реакций $\text{Li}_n\text{Si}_m\text{—Li}_2\text{C}_2$ и $\text{Li}_n\text{Si}_m\text{—SiC}$ показывает, что последняя реакция протекает слева направо (значения ΔG , $\Delta H < 0$), и продукты взаимодействия сосуществуют между собой. То есть термодинамически стабильные комбинации фаз составляют исходные реагенты разрезов $\text{Li}_n\text{Si}_m\text{—SiC}$. Таким образом, в Si—C—Li установлены и другие стабильные конноды в твердом состоянии.

ВЫВОДЫ

Методом DFT-GGA-PBE проведены ab initio исследования адсорбции лития Li_{ads} на подложке 4H—SiC , зонной и атомной структуры, а также термодинамических свойств $2 \times 2 \times 1$ и $3 \times 3 \times 1$ суперъячеек бинарных соединений ($\text{A}_n\text{B}_m = 4\text{H—SiC}$, $\alpha\text{—Li}_2\text{C}_2$, Li_nSi_m) системы Si—C—Li . Оптимизированные параметры элементарной ячейки соединений суперъячеек 4H—SiC , $\alpha\text{—Li}_2\text{C}_2$ и LiSi хорошо согласуются с экспериментальными данными. Установлено, что наиболее стабильным положением адатома Li_{ads} на подложке 4H—SiC является такое положение, когда адатом Li_{ads} находится в полем положении (Н-сайт). В этом случае энергия адсорбции $E_{\text{Li}_{\text{ads}}}^{\text{H}} = -0.37$ эВ по абсолютной величине наибольшая по сравнению с расположением Li_{ads} сверху атомов Si (и/или C) (Т-сайт; $E_{\text{Li}_{\text{ads}}}^{\text{T,C}} = -0.27$ эВ; $E_{\text{Li}_{\text{ads}}}^{\text{T,Si}} = -0.11$ эВ) и мостиковой позиции (В-сайт; $E_{\text{Li}_{\text{ads}}}^{\text{B}} = -0.12$ эВ). Из указанных следует, что расположение Li_{ads} на подложке 4H—SiC в углублениях в центре шестичленного кольца Si—C связи (Н-сайт) более предпочтительно, чем в мостиковых участках между Si—C связями (В-сайт) и сверху (тетраэдрическая конфигурация; Т-сайт) атомов подложки 4H—SiC .

В суперъячейке 4H—SiC длина адсорбционной связи d_{ads} адатома Li_{ads} зависит от положения Li_{ads} и вида атомов (Si и/или C-грань) на подложке. В полем (Н-сайт), сверху атомов (Si и/или C-грань; Т-сайт) и мостиковом (В-сайт) положениях адатома длина адсорбционной связи имеет значение d_{ads} , Å): 2.19, 1.67–1.69 и 2.17 соответственно. Энергия адсорбции адатома структуры 4H—SiC по абсолютной величине меньше, чем у дефектного карбида кремния. Для структуры 4H—SiC значение $E_{\text{Li}_{\text{ads}}}^{\text{H}}$ составляет -0.37 эВ (Н-сайт) и -0.85 эВ для SW—SiC , соответственно.

Согласно DFT-GGA-PBE-расчетам зонной структуры 4H—SiC является полупроводником n -типа с непрямой шириной запрещенной зоны (E_g). Без учета эффекта спин-орбитальной связи рассчитанная ширина запрещенной зоны $3 \times 3 \times 1$ суперъячейки 4H—SiC составляет $E_g = 2.16$ эВ. Это значение близко к DFT-LDA расчетному значению $E_g = 2.2$ эВ и меньше экспериментальной $E_g = 3.26$ эВ для 4H—SiC .

Таблица 3. DFT-GGA-вычисленные нами энтальпии образования соединений (на формульную единицу) системы Si—C—Li . Использованы стандартные состояния элементов — чистый Li (пр. гр. № 229 — $Im\bar{3}m$, Si (пр. гр. № 227 — $Fd\bar{3}m$) и C (графит, пр. гр. № 194 — $P6_3/mmc$) при 298.15 K

Соединение	$\Delta_f H^0$, кДж/моль	$\Delta_f H^0$ (298.15 K), кДж/моль
	DFT-GGA-PBE	Ссылки
$\alpha\text{—SiC}$	64.1	62.2 [43], 62.8 [6]
$\alpha\text{—Li}_2\text{C}_2$	61.1	68.4 [6]
$\text{Li}_{17}\text{Si}_4$	462.1	460 [44]
$\text{Li}_{21}\text{Si}_5$	597.1	634.4 [26]
$\text{Li}_{14,13}\text{Si}$	133.4	
$\text{Li}_{13}\text{Si}_4$	307.1	304 [28]
Li_7Si_3	260.5	294 [28], 253 [31]
$\text{Li}_{12}\text{Si}_7$	237.2	256 [28], 235 [44]
LiSi	39.4	39 [44], 38 [45]

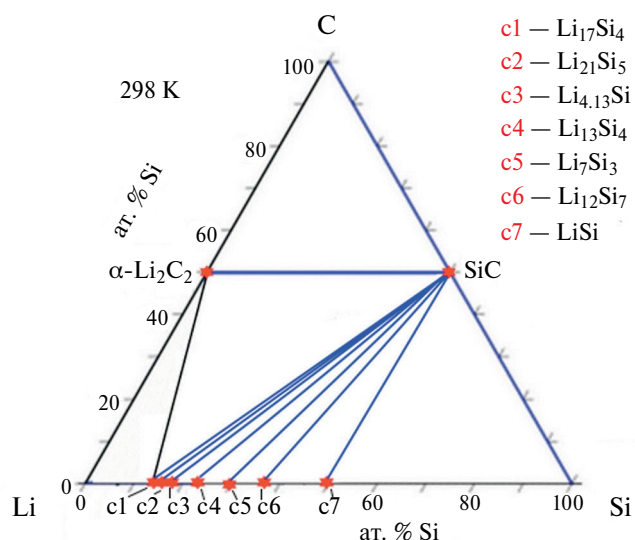


Рис. 5. Изотермический разрез системы Si—C—Li при 298 K, построенный на основе DFT-GGA-PBE-расчетов с учетом известных термодинамических и экспериментальных данных.

Согласно DFT-GGA-PBE-расчетам равновесное состояние структуры 4H—SiC определяется перераспределением заряда в основном между атомами Si и C из-за орбитальной гибридизации. В этом случае электронная плотность (DOS) переносится в выгодную адсорбционную область (Н-сайт) в структуре $4\text{H—SiC—Li}_{\text{ads}}$, где расстояния между атомами короткие. Адсорбция Li_{ads} сдвигает пики DOS суперъячейки 4H—SiC относительно уровня Ферми E_F чуть вправо. Такой сдвиг

в DOS означает, что Li_{ads} передает часть электронов в матрицу $4\text{H}-\text{SiC}$ и за счет этого энергетические состояния атомов слабо смещаются.

Парциальные вклады PDOS орбиталей как лития, так и углерода формируют плотность состояний атомов в широкозонном $\alpha - \text{Li}_2\text{C}_2$ $E_g = 3.2$ эВ). Спектр PDOS $\alpha - \text{Li}_2\text{C}_2$ характеризуется пиками гибридинизированных атомных орбиталей $\text{C}2s-2p$ (sp^1), где $\text{C}2s$ -состояния соответствуют в основном отрицательным энергиям. $\text{C}2p$ -состояния располагаются вблизи уровня Ферми. В $\alpha - \text{Li}_2\text{C}_2$ спин вверх и спин вниз состояния DOS симметричны и локальный магнитный момент не обнаружен. В полном DOS соединения LiSi запрещенная зона не обнаруживается; по экспериментальным данным LiSi имеет запрещенную зону 0.057 эВ. Отсутствие E_g в LiSi связано с $s-p$ -гибридизацией, приводящей к тетраэдрической структуре sp^3 . Энергии $1s^2 2s^1$ -состояний лития в спектре DOS LiSi незначительные. Присутствие Li в фазе LiSi снижает степень $s-p$ -гибридизации.

Вычисленная энтальпия образования бинарных соединений ($A_n B_m = \alpha - \text{SiC}$, $\alpha - \text{Li}_2\text{C}_2$, $\text{Li}_n \text{Si}_m$) системы $\text{Si}-\text{C}-\text{Li}$ при температуре 298 К, в среднем отличается от экспериментальных данных на ~ 4%. С учетом этого и данных в граничных подсистемах $\text{Si}-\text{C}$, $\text{C}-\text{Li}$ и $\text{Si}-\text{Li}$, построено изотермическое сечение фазовой диаграммы твердого состояния $\text{Si}-\text{C}-\text{Li}$ которое, позволяет определить области возможных трехфазных равновесий.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Настоящая работа выполнена при частичной поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (проект EIF-BGM-4-RFTFI/2017-21/05/I-M-07) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 18-57-06001 № Az a 2018).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kimoto T., Cooper J.A. Fundamentals of Silicon Carbide Technology. Growth, Characterization, Devices, and Applications. John Wiley & Sons Singapore Pte. Ltd. 2014. 538 p. ISBN 978-1-118-31352-7. <https://doi.org/10.1002/9781118313534>
- Fan Y., Deng C., Gao Y. et al. // Carbon. 2021. V. 177. P. 357. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.02.095>
- Guo J., Dong D., Wang J. et al. // Adv. Funct. Mater. 2021. 2102546. P. 1. <https://doi.org/10.1002/adfm.202102546>
- Huggins R.A. Advanced Batteries – Materials Science Aspects. 1st ed., Science+Business Media, LLC. New York. 2009. 474 p. ISBN-13: 978-0387764238
- Drüe M., Kozlov A., Seyring M. et al. // J. Alloys Compd. 2015. S0925838815309312. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.08.235>
- Liang S.-M., Drüe M., Kozlov A. et al. // Ibid. 2017. V. 698. P. 743. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.271>
- Drüe M., Liang S.-M., Seyring M. et al. // Int. J. Mater. Res. 2017. V. 108. No 11. 146.111559. P. 933. <https://doi.org/10.3139/146.111559>
- He X., Tang A., Li Y., Zhang Y. et al. // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 563. 150269. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150269>
- Vasilevskiy K., Wright N.G. Ch. 1. In book: Advancing Silicon Carbide Electronics Technology II. Materials Research Foundations. 2020. V. 69. P. 1. <https://doi.org/10.21741/9781644900673-1>
- Kong L., Chai C., Song Y. et al. // AIP Advances. 2021. V. 11. 045107. P. 1. <https://doi.org/10.1063/5.0044672>
- Petersen R.J., Thomas S.A., Anderson K.J. et al. // J. Phys. Chem. C. 2022. P. 1. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c03948>
- Ruschewitz U., Pöttgen R. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1999. V. 625. No 10. P. 1599. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1521-3749\(199910\)625:10<1599::aid-zaac1599>3.0.co;2-j](https://doi.org/10.1002/(sici)1521-3749(199910)625:10<1599::aid-zaac1599>3.0.co;2-j)
- Kozlov A., Seyring M., Drüe M., et al. // J. Mater. Res. 2013. V. 104. No 11. P. 1066. <https://doi.org/10.3139/146.110960>
- Johanna N., Sumit K., Peter L. et al. // J. Chem. Phys. 2012. V. 137. No 22. 224507. P. 1. <https://doi.org/10.1063/1.4770268>
- Tian N., Gao Y., Li Y. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 5. No 2. P. 644. <https://doi.org/10.1002/anie.201509083>
- Ali S. // Madridge J. Nanotechnol Nanosci. 2017. V.2. No 1. P. 73. <https://doi.org/10.18689/mjnn-1000113>
- Gu M., He Y., Zheng J., Wang C. // Nano Energy. 2015. S221128551500350X. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.08.025>
- Guo J., Dong D., Wang J. et al. // Adv. Funct. Mater. 2021. P. 1. <https://doi.org/10.1002/adfm.202102546>
- Obrovac M.N., Christensen L. // Electrochem. Solid-State Lett. 2004. V. 7. No 5. P. A93. <https://doi.org/10.1149/1.1652421>
- Wu H., Cui Y. // Nano Today. 2012. V. 7. No 5. P. 414. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2012.08.004>
- Morachevskii A.G., Demidov A.I. // Rus. J. Appl. Chem. 2015. V. 88. No 4. P. 547. <https://doi.org/10.1134/S1070427215040011>

22. Wang P., Kozlov A., Thomas D. et al. // *Intermetallics*. 2013. V. 42. P. 137.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.06.003>
23. Kim H., Chou C.-Y., Ekerdt J.G., Hwang G.S. // *J. Phys. Chem. C*. 2011. V. 115. P. 2514.
<https://doi.org/10.1021/jp1083899>
24. Chiang H.-H., Lu J.-M., Kuo C.-L. // *J. Chem. Phys.* 2016. V. 144. 034502. P. 1.
<https://doi.org/10.1063/1.4939716>
25. Chiang H.-H., Lu J.-M., Kuo C.-L. // *Ibid.* 2017. V. 146. No 6. 064502. P. 1.
<https://doi.org/10.1063/1.4975764>
26. Dębski A., Zakulski W., Major Ł. et al. // *Thermochim. Acta*. 2013. V. 551. P. 53.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.10.015>
27. Thomas D., Abdel-Hafiez M., Gruber T. // *J. Chem. Thermodynamics*. 2013. V. 64. P. 205.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.05.018>
28. Dębski A., Gąsior W., Góral A. // *Intermetallics*. 2012. V. 26. P. 157.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2012.04.001>
29. Thomas D., Zeilinger M., Gruner D. et al. // *J. Chem. Thermodynamics*. 2015. V. 85. P. 178.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2015.01.004>
30. Taubert F., Schwalbe S., Seidel J. et al. // *Int. J. Mater. Res.* 2017. V. 108. 146.111550. P. 943.
<https://doi.org/10.3139/146.111550>
31. Thomas D., Bette N., Taubert F. et al. // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 704. 0925–8388. P. 398.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.010>
32. Taubert F., Thomas D., Hüttl R. et al. // *Ibid.* 2022. V. 897. 163147. P. 898.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163147>
33. Asadov M.M., Mustafaeva S.N., Guseinova S.S., Lukichev V.F. // *Rus. Microelectronics*. 2022. V. 51. No. 2. P. 83.
<https://doi.org/10.1134/S1063739722010024>
34. Asadov M.M., Mustafaeva S.N., Guseinova S.S., Lukichev V.F. // *Phys. Solid State*. 2022. V. 64. No. 5. P. 528.
<https://doi.org/10.21883/000000000000>
35. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. No 18. P. 3865.
<https://doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865>
36. Asadov S.M., Mustafaeva S.N., Huseinova S.S., Lukichev V.F. // *Russ. J. Phys. Chem A*, 2024. V. 98. No 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1134/S0036024424010023>
37. Asadov M.M., Mammadova S.O., Guseinova S.S. et al. // *Rus. Microelectronics*. 2022. V. 51. No 6. P. 413.
<https://doi.org/10.1134/S10637397220700159>
38. Madelung O. *Semiconductors: Data Handbook*. 3rd edition. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York. 2004. 690 p. ISBN978-3-642-62332-5.
39. He J., Song X., Xu W. et al. // *Mater. Lett.* 2013. V. 94. P. 176.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2012.12.045>
40. Davydov S. Yu., Posrednik O.V. // *Semicond.* 2020. V. 54. Is. 11. P. 1197.
41. Zhang Y.J., Yin Z.-P., Su Y., Wang D.-J. // *Chin. Phys. B*. 2018. V. 27. No 4. 047103.
42. Zhao G.L., Bagayoko D. // *New J. Phys.* 2000. V. 2. P. 1. <http://www.njp.org/>
43. CRC Handbook of Chemistry and Physics. D.R. Lide. Ed. CRC Press, Boca Raton, FL. 2005.
<http://www.hbcpnetbase.com>
44. Braga M.H., Dębski A., Gąsior W. // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 616. P. 581.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.06.212>
45. Morris A.J., Grey C.P., Pickard C.J. // *arXiv: 1402.6233v1 [cond-mat.mtr-sci]* 25 Feb 2014. P. 1.
46. Asadov M.M., Kuli-zade E.S. // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 842. 155632.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155632>