

杂质氢原子对金属锂物理性质的影响 和压力效应 *

刘志明 马琰铭 何 志 崔 田** 何文炯 刘冰冰 邹广田

(吉林大学超硬材料国家重点实验室, 长春 130012)

摘要 采用基于密度泛函理论的平面波-赝势方法, 研究了零温和高压下由 16 个体心锂原子和一个杂质氢原子构成的体系的结构和物理性质. 结果表明, 氢原子的引入使锂宿主晶格发生显著的畸变. 尽管无宿主晶格弛豫下的计算显示, 体心锂中的四面体空位(4 个近邻锂原子构成的四面体中心, T 点)是氢原子的最可能俘获点, 但是在晶格充分弛豫的情况下, 氢原子实际占据的是由 6 个锂原子构成的八面体中心(O 点), 体系具 $P4/mmm$ 对称性. 在所计算的压力范围内(0 ~ 6 GPa), 该体系保持对称性不变, 但是在 3 GPa 附近晶格参数比(a/c)发生明显的跃变. 氢原子带位于价带底, 与金属价带分离, 表明氢呈现负电性. 杂质氢原子导致了体系的带间跃迁光谱呈现低频高反射, 并且在低频区约 0.4 eV 处出现特征反射低谷, 当压力升高到约 4 GPa 时, 又在约 4.3 eV 处形成另一反射低谷.

关键词 第一性原理 金属锂 杂质与压力效应 介电响应

在过去数十年中, 人们已经对金属锂进行了广泛的理论和实验研究 [1~13]. 近年来, 为了探询杂质的作用和对基体的影响, 含杂质的金属锂越来越受到关注, 如细小体系 Al_nLi_m [14], Li_6Sn [15], 以及锂-氢体系 [16~19] 等, 其中 Ray 和 Hira 采用多体微扰方法研究了氢原子和体心/面心金属锂小体系之间的相互作用问题, 给出了从 Li_2-H 到 $Li_{10}-H$ 相对稳定结构和化学吸附特性 [16]. Vezin 等人则研究了细小体系 Li_4H 和 Li_9H 的吸收光谱, 给出了体系的可能几何结构 [17]. Casassa 和 Pisani [18] 采用嵌入 CLUSTER 方法研究了体材料锂中氢和锂之间的相互作用、表面吸附和扩

收稿日期: 2006-02-16; 接受日期: 2006-07-15

* 国家自然科学基金(批准号: 10574053)、国家自然科学基金委员会 NSAF 联合基金(批准号: 10276016)、2003 年度教育部优秀青年教授资助计划、2004 年度教育部新世纪优秀人才支持计划、国家重点基础研究发展计划项目(批准号: 2005CB724400)和教育部科技创新工程重大项目培育资金(批准号: 2004-295)资助项目

** 联系人, E-mail: cuitian@jlu.edu.cn

散等问题, 结果表明氢原子将吸附于(001)面, 吸附能约为 $0.67 \sim 0.89$ eV/原子, 并且可能在表面层内自由迁移. Layton和Flynn^[19]通过实验测定残余电阻和光吸收谱等方法, 确定了在碱金属中杂质氢和氧原子将以填隙的方式存在.

到目前为止, 尽管已经开展了一些关于锂氢体系的物质结构的研究工作, 但是杂质氢原子如何影响体系的性能等问题仍然悬而未决, 尤其缺乏外界压力作用下含杂质体系的响应分析. 由于压力作用将导致原子间距的缩短, 同时又可能带来原子相对位置的进一步弛豫, 常常会导致不同于常压的物理现象出现. 因此, 本文基于体材料构造了含杂质氢原子的金属锂体系, 采用平面波-赝势方法, 计算了不同压力下体系的几何结构、电子结构和光学响应特性, 以揭示氢-锂之间的相互作用机制. 研究结果有助于搞清杂质结构和状态的形成、作用机理, 同时在寻求具有新物性的新型材料和改善材料性能等方面也有潜在的意义.

1 理论方法与模型

宿主为体心金属锂. 计算单元中含 16 个锂原子, 应用周期性边界条件将体系扩展为体材料. 为了确定杂质氢原子在金属锂中的存在方式, 首先在零温常压条件下, 进行氢原子初始位置的检验. 固定所有锂原子, 沿着四面体中心格点(T 点)到八面体中心点(O 点)移动氢原子, 计算了氢原子感受到的宿主晶格作用势, 结果如图 1. 如果不考虑宿主原子弛豫, 氢原子位于 T 点较 O 点体系的总能量低约

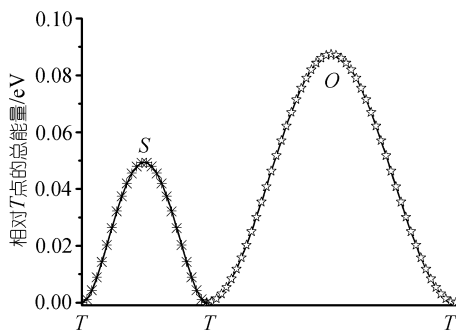


图 1 不考虑宿主晶格弛豫, 氢原子在特殊轴上受到的宿主作用势

0.09 eV, 因而氢原子占据 T 点的可能性更大, 与体心过渡金属VB族相似^[20].

然而, 氢原子在特殊轴上的相互作用势阱深远低于过渡金属情形, 以 S 点(最近邻 T 点连线的中点)或 O 点作为参考点, 分别是VB族中势阱深度的约 $1/8$, 由于锂是最轻、最软的金属, 晶格弛豫过程易于改变势阱形状和位置, 从而导致氢原子俘获点的改变. 在晶格充分放开($P1$ 对称性)的条件下进行几何优化, 即同时优化原子位置和晶格, 即使氢原子初始位置位于 T 点, 优化后也将移动到 O 点, 因此各压力下的几何优化过程均直接选取 O 点作为氢原子的初始占据点. 本文采用的零温几何优化方法为BFGS方法^[21].

本文研究的压力范围为常压到 6 GPa, 每间隔 2 GPa进行几何优化, 得到该压力下的稳定结构, 然后在稳定结构下计算了体系的电子结构和光学响应函数. 优化过程选取超软赝势, 电子结构和光学响应计算过程选取模守恒赝势. 计算过

程中选取 $8 \times 8 \times 6$ Monkhorst-Pack^[22] k 点网格. 光学响应函数的计算只考虑带间跃迁贡献^[23]. 数值计算工作是由CASTEP软件完成的^[24].

2 结果与讨论

2.1 压力下体系的结构

图2为在零温零压条件下体系的稳定结构. 对称性归属于四方系的 $P4/mmm$. 与初始晶格($a = b = c$)比较, 发生了很大的晶格畸变. 氢原子位于八面体中心, 其6个近邻锂原子倾向于等价分布. 在压力的增加过程中, 体系被压缩, 对称性不发生变化. 但是在3 GPa附近, 晶格参数比 a/c 发生跳跃性变化, 如图3, 其中的微观原因有待于进一步研究.

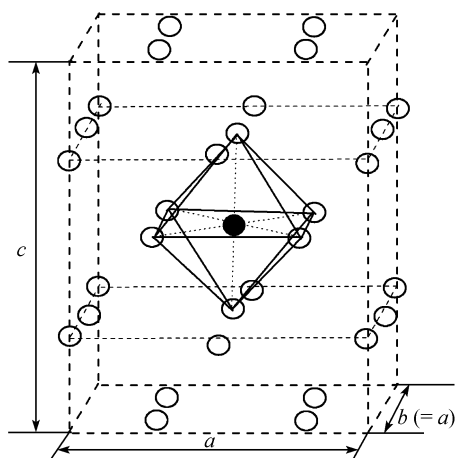


图2 零压下优化之后的结构
实心点为氢原子, 空心点为锂原子

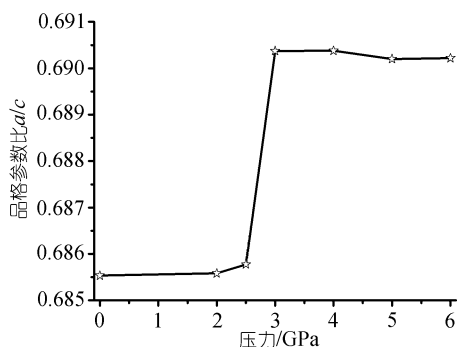


图3 压力下晶格参数比的不规则变化

2.2 电子结构

图4为零压下体系第一 Brillouin 区内两条高对称轴(c_2 轴和 c_4 轴)上的简约价带图示. 由于体系的对称性从 O_h^1 降低到 D_{4h}^1 , 能带的简并呈现各向异性, 导致能级劈裂和多个局域带隙的产生. 沿 Γ -Z 轴向较 Γ -X 轴向能带具有更高的简并度. 在价带底部出现一个宽约 2 eV 的带隙. 最低价带(标号 B_0)与价带主体分离, 呈现离子带特性, 主要由氢原子的 1s 轨道贡献. 显然该状态上填充的两个电子中, 一个来源于氢原子, 另一个则从金属自由电子海中攫取, 表明氢原子将金属自由电子局域化后, 成为离子, 与文献[16]和[17]的结论相符合. 图4中, 标号 B_2 , B_3 , B_5 , B_7 和 B_{10} 的带因氢原子的存在而发生畸变. 另一方面, 沿着 Γ -Z 轴走向, 价带呈近

似的抛物形, 与金属自由电子体系类似. 最为重要的能带畸变显示在 Γ -X 走向中的 Fermi 面附近, 3 条交于 Fermi 面的能带近似平行.

图 5(a)为 Γ -X 走向能带随压力的变化趋势. 随着压力的增加, 离子带相对于 Fermi 面下移, 在压力达到 4 GPa 时部分局域带隙(-2 eV, 1.8 eV 附近)消失. 在压力的作用下高空带上移. 需要特别注意的是 Fermi 面附近的那些近似平行的能带, 随着压力的增加, 略有下移, 但是其相互平行的特点没有变化, 这一特点将决定电子体系的激发行为.

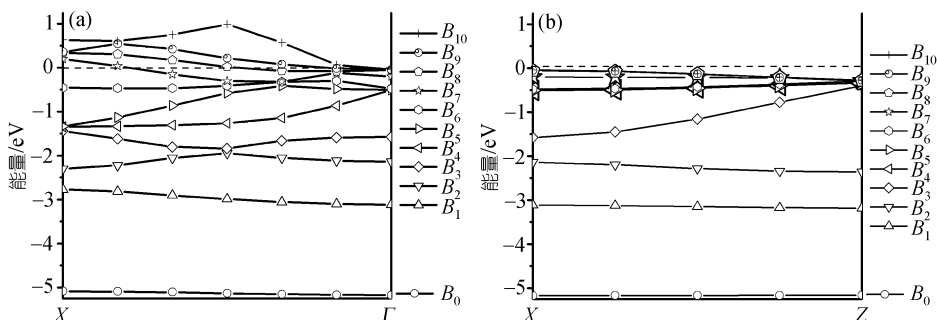


图 4 零压、0K 条件下沿着特殊轴的能带图示

(a) X- Γ 轴, (b) Γ -Z 轴

电子体系的总体状态密度分布及其随压力的变化规律示于图 5(b). 由于状态密度的计算顾及了第一 Brillouin 区内所有不等价点, 因此得到的电子结构信息更为全面. 图 5(b)表明, 氢原子导致的低价带与金属价带之间完全分离, 形成一个孤立的状态峰, 充分证明了氢的离子属性. 状态峰的形状和位置表征了能带的位移和畸变. 金属价带占据约 5.5 eV 的能量区间, 具有压力稳定性, 离子带则略有下移, 远离金属带. 对于零压时约 2 eV 以上的空带发生显著的上移. 位于约 3.5

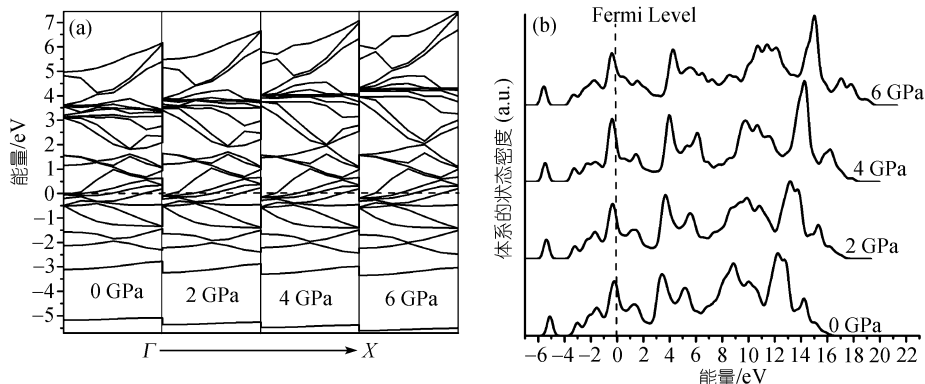


图 5 Γ -X 走向能带随压力的变化和压力对体系状态密度的影响

和 12 eV 的主峰(相当于原胞法能带中的第一、第二激发带)的移动具有近似的线性特征. 某些伴峰, 如 0 ~ 2 eV 之间的小状态峰, 则在高压作用下退化为肩结构.

2.3 介电响应函数

介质的光学响应函数的相互关联性导致其计算可以归结为介电响应函数虚部 ϵ_i 的计算, 而 ϵ_i 强烈依赖于电子结构的计算精度和空带的数目. 因此我们首先进行了介电函数对空带数的收敛性进行了检验, 结果表明对于低激发谱(0 ~ 30 eV)的计算, 60 和 100 条空带得到的低激发谱已经吻合得很好. 所以本文中所有的激发谱计算都是在 60 条空带条件下进行的.

图 6 给出了压力导致的体系介电函数虚部变化规律. 从图中可见, 在不计及电子带内跃迁贡献时, 体系的介电响应特性既不同于纯金属(低频高吸收), 也不同于绝缘体或半导体(特征吸收边结构). 介电函数的计算结果表明, 杂质氢原子引起的能带畸变和体系的对称性降低导致的能带劈裂, 使得介电响应特性发生了根本的改变, 即使不考虑带内移动, 仍然存在丰富的低频跃迁和下降边结构. 由于压力导致体系结构参数(a/c)变化的不规律性, 介电响应函数在相应压力区间(2 ~ 3 GPa)出现了跃变现象.

2.4 反射特性

图 7 为从折射率计算得到的体系反射谱. 入射电磁波方向沿着 100 面, 无偏振. 尽管只考虑了带间跃迁贡献, 体系仍然具有低频高反射特性和反射下降边结构. 在低频区(< 4 eV), 0.4 eV 处存在一个反射率低谷; 当压力增加到 4 GPa 以上时, 在 4.3 eV 处产生另一个反射低谷, 这两个反射低谷和反射下降边的蓝移成为体系中存在杂质氢原子的重要标识. 除了反射低谷外, 体系反射特性的压力敏感性显现在 3 个不同的频率区间. 在 0 ~ 4 eV 区间内, 反射率随压力的增加而上升, 在

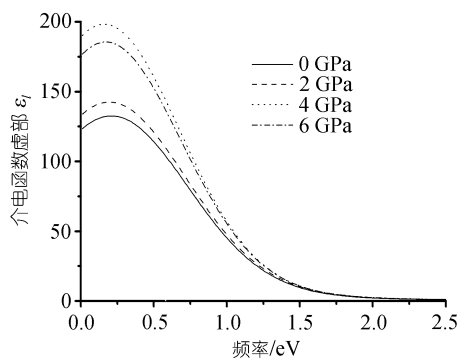


图 6 介电函数虚部 ϵ_i 的压力相关性

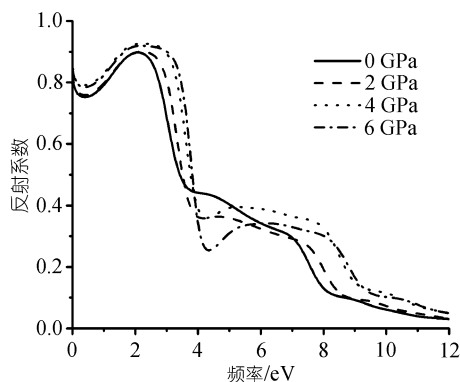


图 7 不同压力下的反射谱

大于 4.5 eV 的区间内则呈现相同的变化趋势. 而在 4 ~ 4.5 eV 的频率范围内, 反射系数对压力的依赖具有特殊性, 随着压力的升高, 反射率明显下降, 伴随着第二反射低谷的产生和加深, 与之相反, 第一反射低谷则呈现较弱的压力敏感性.

反射谱中的特征谱结构来源于相应的能带结构, 如电子结构图 4 和 5. 压力导致的 Brillouin 区扩张和 Fermi 面附近主状态峰距离的增加是反射下降边蓝移的

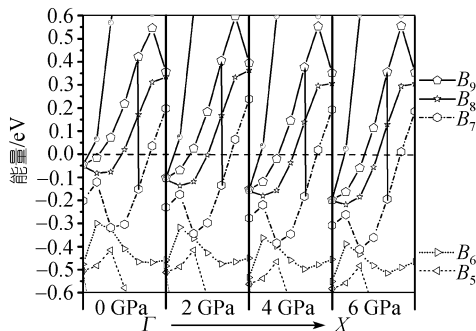


图 8 不同压力下的平行能带

根本原因. 而位于 0.4 eV 附近的反射低谷则来源于平行能带效应 [25]. 图 8 为 Fermi 面附近的高对称轴 Γ -X 能带图示. 杂质氢原子导致的能带劈裂效应使得原来的简并能带分居于 Fermi 面的两测, 并且在较大的简约动量空间中保持互相平行, 满足 Van Hove 奇点条件 $\nabla E_V(k) = \nabla E_C(k)$, 对相应频率的跃迁产生较大贡献, 最终导致第一反射低谷的产生. 这种平行带效

应曾经在三价电子金属铝中观察到并得到了很好的解释 [26]. 本文的结果表明, 一价的碱金属在掺杂氢后, 也形成了与金属铝类似的反射谱结构.

3 结论

采用第一原理方法研究了压力作用下含杂质氢原子的金属锂体系的结构和光学响应函数. 体系的对称性归属于 $P4/mmm$ (D_{4h}^1). 金属锂自由电子向氢原子转移, 使得氢呈现负电性, 在金属锂中形成负电中心. 杂质氢原子的引入导致锂的电子结构变化, 使体系具有低频高反射带间跃迁结构, 伴随 0.4 eV 处的反射低谷. 在 3 GPa 压力附近, 体系的结构和能带发生跳跃性变化; 压力达到 4 GPa 以上时, 出现了另一个反射低谷.

参 考 文 献

- Seitz F. The theoretical constitution of metallic lithium. *Phys Rev*, 1935, 47: 400—412
- Silverman R A. Fermi energy of metallic lithium. *Phys Rev*, 1951, 85: 227—230
- Parmenter R H. Electronic energy bands in crystals. *Phys Rev*, 1952, 86: 552—560
- Perdew J P, Vosko S H. Calculation of the band structure, Fermi surface and interband optical conductivity of lithium. *J Phys F: Met Phys*, 1974, 4: 380—393
- Ching W Y, Callaway J. Band structure, cohesive energy, optical conductivity and compton profile of lithium. *Phys Rev B*, 1974, 9: 5115—5121
- Callaway J, Zou X, Bagayoko D. Total energy of metallic lithium. *Phys Rev B*, 1983, 27: 631—635 [DOI]
- Overhauser A W. Crystal structure of lithium at 4.4 K. *Phys Rev Lett*, 1984, 53: 64—65 [DOI]
- Dacorogna M M, Cohen M L. First-principles study of the structural properties of alkali metals. *Phys Rev*

- B, 1986, 34: 4996—5002[DOI]
- 9 Sigalas N, Bacalia N C, Switendick A C. Total-energy calculations of solid H, Li, Na, K, Rb and Cs. *Phys Rev B*, 1990, 42: 11637—11643[DOI]
 - 10 Schwartz W, Blaschko O. Polytype structures of lithium at low temperatures. *Phys Rev Lett*, 65: 3144—3147
 - 11 Neaton J B, Ashcroft N W. Pairing in dense lithium. *Nature*, 1999, 400: 141—144[DOI]
 - 12 Doll K, Harrison N M, Saunders V R. A density functional study of lithium bulk and surfaces. *J Phys: Condens Matter*, 1999, 11: 5007—5019[DOI]
 - 13 Hanfland M, Syassen K, Christensen N E, et al. New high-pressure phases of lithium. *Nature*, 2000, 408: 174—178[DOI]
 - 14 Chacko S, Kanhere D G, Paranjape V V. Evolution of the structural and bonding properties of aluminum-lithium clusters. *Phys Rev A*, 2004, 70: 023204—023212[DOI]
 - 15 Joshi K, Kanhere D G. Finite temperature behavior of impurity doped Lithium cluster, Li_6Sn . *J Chem Phys*, 2003, 119: 12301—12307[DOI]
 - 16 Ray A K, Hira A S. Many-body perturbation theory applied to hydrogen interaction with lithium clusters. *Phys Rev B*, 1988, 37: 9943—9950[DOI]
 - 17 Vezin B, Dugourd Ph, Bordas C, et al. Electronic properties and geometric structures of Li_4H and Li_9H from optical absorption spectra. *J Chem Phys*, 1995, 102: 2727—2736[DOI]
 - 18 Casassa S, Pisani C. Atomic-hydrogen interaction with metallic lithium: An *ab initio* embedded-cluster study. *Phys Rev B*, 1995, 51: 7805—7816[DOI]
 - 19 Layton R P, Flynn C P. Investigation of hydrogen and oxygen impurities in alkali metals. *Phys Rev B*, 1979, 19: 6020—6027
 - 20 Alefeld G, Völkl J. *Hydrogen in metals I*. Berlin: Springer, 1978. 1—4
 - 21 Fischer T H, Almlöf J. General methods for geometry and wave function optimization. *J Phys Chem*, 1992, 96: 9768—9774[DOI]
 - 22 Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys Rev B*, 1976, 13: 5188—5192
 - 23 Brust D. Electronic spectra of crystalline germanium and silicon. *Phys Rev*, 1964, 134: A1337—A1353
 - 24 Segall A M D, Lindan P L D, Probert M J, et al. First-principles simulations: ideas, illustrations and the CASTEP code. *J Phys: Condens Matter*, 2002, 14(11): 2717—2743[DOI]
 - 25 Harrison W A. Parallel-band effects in interband optical absorption. *Phys Rev*, 1966, 147: 467—469[DOI]
 - 26 Ehrenreich H, Philip H R, Segall B. Optical properties of aluminum. *Phys Rev*, 1963, 132: 1918—1928