

2003-11-28

Electronic Structures and Geometries of LiAl

Liang-gen Wu

Rong-qin Wu

Li-juan Chen

Zi-zhong Zhu

Yong Yang

Recommended Citation

Liang-gen Wu, Rong-qin Wu, Li-juan Chen, Zi-zhong Zhu, Yong Yang. Electronic Structures and Geometries of LiAl[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2003 , 9(4): 439-444.

DOI: 10.61558/2993-074X.1530

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol9/iss4/10>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471(2003)04-0439-06

LiAl 的电子与几何结构

吴良根¹, 吴荣钦¹, 陈丽娟¹, 朱梓忠^{*1}, 杨勇²

(1. 厦门大学物理系, 福建 厦门 361005; 2. 厦门大学固体表面物理化学重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 应用平面波展开和第一原理赝势法研究了锂铝单晶的电子和几何结构, 给出 LiAl 各种可能结构的能量~体积关系图以及相关的能带结构, 电子态密度和电荷密度分布等各种性质变化关系. 讨论了 B32 结构与其他结构电子键合性质的不同, 指出 B32 结构之所以成为 LiAl 最稳定的结构是由于 Al-Al 原子形成了类似于 Si-Si 的共价键合. 计算得到的能量最低的稳定结构与实验以及其它的理论计算结果一致.

关键词: LiAl; 电子结构; 晶体结构; 理论计算

中图分类号: O 646.54

文献标识码: A

锂铝合金是非常典型的金属间化合物. 以锂铝合金为阳极的电池体系具有高能量, 高功率密度及循环寿命长等特点, 显现出相当重要的实际应用前景. 关于锂铝合金性质的研究已有许多报道^[1~5], 人们对 Li-Al 以及 Al-Al 原子间的键合性质在不同结构下表现出迥异的特征具有很大兴趣. Christensen 使用 LMTO 方法^[3], Hafner 和 Weber 使用第一原理的 LCAO 方法^[4], Guo 等使用 FLAPW 方法^[5]从第一原理的微观电子角度研究了 LiAl 二元化合物及该合金在某些结构相下的电子以及几何结构性质, 包括对 B32 到 B2 结构相变的讨论.

由于锂铝合金在锂电池阳极的应用上还存在一些问题, 因而从电子结构的角度研究该合金在各种结构相下的电子和结构性质对实际锂电池阳极的实验设计仍有重要的参考价值. 本文应用平面波展开和第一原理赝势法, 研究了 LiAl 二元化合物在 B1, B2, B3, B_h 以及 B32 结构下的体系“能量~体积”变化关系, 即能量与结构相图; 还给出了各个相的能带结构, 电子态密度以及电荷密度分布等性质变化关系. 讨论了 LiAl 最稳定的 B32 结构与其它结构的电子键合性质之不同, 指出 B32 为何是 LiAl 最稳定结构的原因. 计算得到的能量最低结构与实验结果以及其它的理论计算相一致.

1 理论和方法

本计算以局域密度泛函理论为基础, 使用第一原理赝势, 晶体波函数由平面波展开, 正则守恒的从头赝势由 Hamann 等^[6]提出的方法构造. 交换关联势借用 Ceperley 等^[7]建立的公式.

收稿日期: 2002-10-21, 修订日期: 2003-02-08

* 通讯联系人, Tel: (86-592) 2182248, E-mail: zzhu@xmu.edu.cn

国家自然科学基金(10174058), 国家杰出青年基金(29925310)资助

波函数展开所需要的平面波数量由观察晶体总能量与平面波切断动能的关系给出,计算中平面波的切断动能为 19.5 Ry. 对 B32 结构,该平面波切断能量可使晶体的总能量收敛至 mRy 的量级. 在各结构下自洽迭代求解过程所使用的简约布里渊区内 k -点数经过优化,再增大 k -点数,总能量差将 < 0.1 mRy. 例如,在 B32 结构计算的简约布里渊区内 k -点数为 28.

2 结果与讨论

2.1 晶体结构性质

为判别 LiAl 相对稳定结构的性质,分别计算了 B1-NaCl, B2-CsCl, B3-闪锌矿, B_h-WC 和 B32-NaTl 等 5 种不同结构的体系“结合能~原胞体积”变化关系,即能量与结构相图,如图 1 示出. B3 闪锌矿和 NaCl 两种结构的体系结合能较小(即系统总能较高),而 WC, CsCl, NaTl 3 种结构的体系结合能则相互接近,其中以具有 NaTl 结构的 LiAl 体系结合能为最大. 计算中还发现,当 WC 结构的 LiAl 沿着 c 轴畸变(伸长或压扁)时,都会使系统总能量增加,即结合能减小. 由此可知,锂铝二元单晶的能量最稳定结构应是 B32-NaTl 结构,这与 Sluiter 等人^[2]对 LiAl 合金相变研究的结果是一致的.

按图 1 结果,使用 Rose 公式^[8]对体系的态方程进行拟合,由此得出 LiAl 各主要结构的晶格常数,体弹性模量和结合能等性质,列于表 1. 表中同时列出 X. Q. Guo 等应

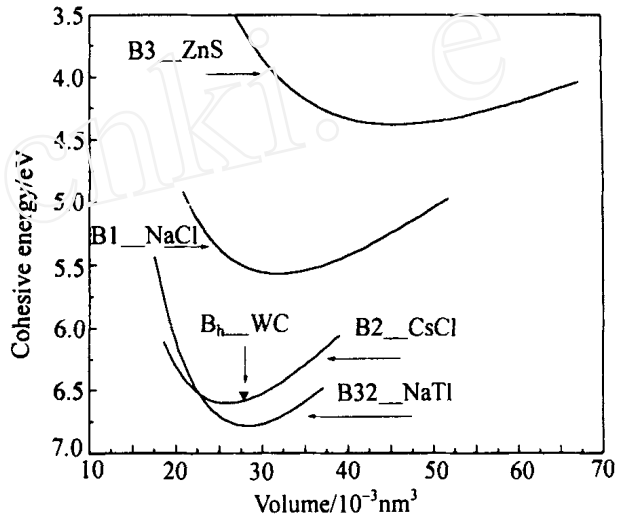


图 1 LiAl 各主要结构的结合能与原胞体积变化关系
Fig. 1 Variation of the cohesive energies with volumes of unit cell for LiAl in various structures

表 1 各种结构的平衡体积,体弹性模量及结合能
Tab. 1 Equilibrium volumes, bulk moduli and cohesive energies

Crystal structures	Lattice constant/ nm	Bulk moduli/ GPa	Cohesive energy/ eV
B1 (NaCl)	0.56	31.48	5.06
B3 (ZnS)	0.57	16.77	3.88
B _h (WC)	$a = 0.27, c/a = 1.58$	34.07	5.53
B2 (CsCl)	0.29 0.31 *	41.40 42.55 *	6.60 6.61 *
B32 (NaTl)	0.60 0.63 *	54.46 58.75 *	6.78 6.79 *

* FLAPW method^[5]

用 FLAPW 方法^[5]计算的结果.在 X. Q. Guo 等的计算中, CsCl 结构的 LiAl 结合能为 6.61 eV,体弹性模量为 42.55 GPa;NaTi 结构的 LiAl 结合能为 6.79 eV,体弹性模量为 58.75 GPa,这与本文由第一原理赝势法所得符合较好.但由 FLAPW 法给出的 CsCl 结构的 LiAl 晶格常数为 0.308 nm;NaTi 结构的 LiAl 晶格常数为 0.63 nm,而本文的相应值分别为 0.294 nm 和 0.604 nm,较之前者约偏小 4%,此一偏差当可归结为计算中 Li 原子使用的赝势.本文将主要讨论 CsCl 结构与 NaTi 结构 LiAl 的两者相对差别.

2.2 电子结构性质

图 2 示出 LiAl 各主要结构典型晶面的电荷分布.由图可见,在不同的 LiAl 晶体结构中,其原子间的成键性质差异很大,例如,对 B₃ 结构(图 2a)和 B_h 结构(图 2c),晶体中锂铝原子间没有出现明显的电荷转移或共价结合特征,原子间主要以金属键结合.而在 B₁(图 2b)结构中,锂原子则失去了部分电子,铝原子周围的电子云也发生较明显的极化,并

显示出离子晶体的部分特征. B₂(图 2d)和 B₃₂(图 2e)是结合能接近的两种结构,相差约为 0.18 eV,但相应的平衡晶格常数却有明显差别(平均一对锂铝原子的平衡体积依次为 $25.53 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ 和 $28.13 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$).从电荷的分布特征看,二者的原子间键合性质也有很大不

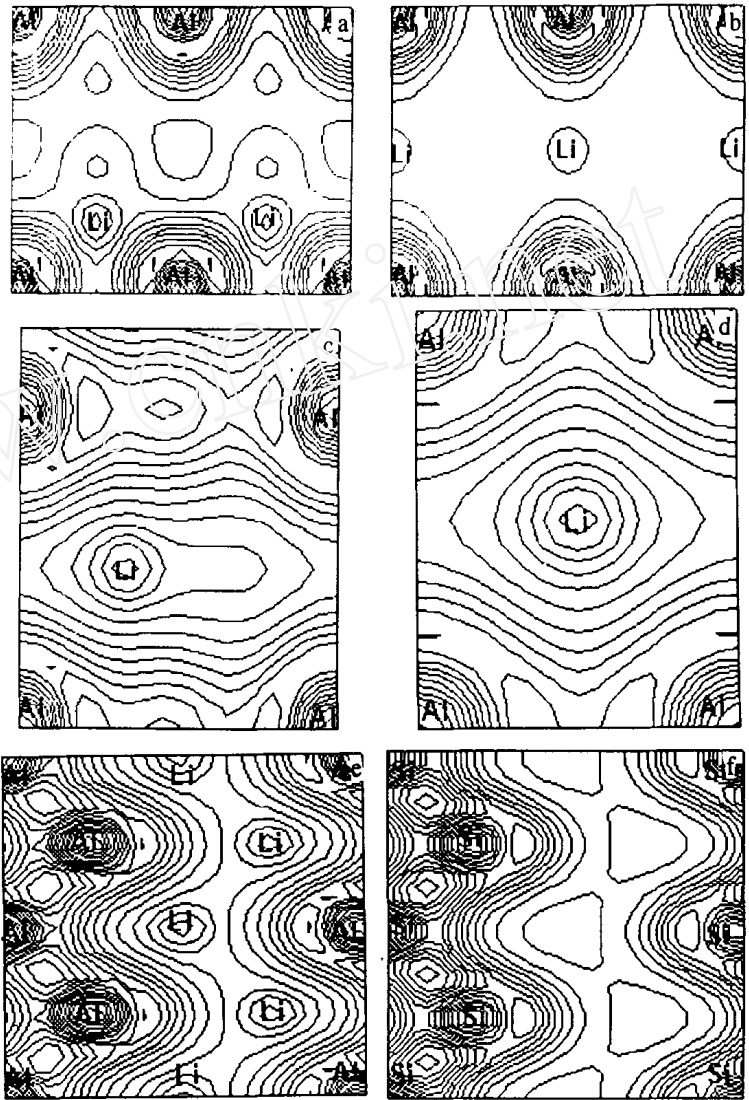


图 2 LiAl 各主要结构典型面的电荷密度分布图

Fig. 2 Plot of the charge density contour for LiAl at various structures
a) LiAl B₃(110), b) LiAl B₁(110), c) LiAl B_h(210), d) LiAl B₂(110), e) LiAl B₃₂(110), f) Si(110)

同. 在 LiAl 的 B2 结构中, 锂原子周围虽呈现一些电荷极化现象, 但程度不大, 整体上是金属键与共价键的混合, 且金属键的程度更明显些. 而在 LiAl 的 B32 结构中, 则 Al-Al 原子间形成了相当明显的共价键, 与金刚石或 Si 晶体中的共价结合完全一样. 作为比较, 图 2f 示出金刚石结构的 Si(110) 面电荷分布. 显然, 图 2e 除了 LiAl 晶体中因为有锂原子而体现出金属性外 (一个锂原子提供了 1 个导电电子), 其余的电荷分布特征都和图 2f 十分相似. 也正是由于 Al-Al 原子间形成了相当强共价键结合, 才使得 B32 结构成为 LiAl 的最稳定结构. 据此便可解释 B32 结构比 B2 结构具有更大的体弹性模量. B32 结构的 Al-Al 原子间最小键长为 0.271 nm, 比面心结构的铝原子间距 0.282 nm 小了 0.011 nm, 足见该结构 Al-Al 间的共价键是相当强的. 对 B2 结构其铝原子间的电荷分布没有表现出明显方向性, 相应的最近邻锂铝原子间距离为 0.267 nm, 铝-铝原子间的最小距离为 0.309 nm, 比单晶铝中 Al-Al 键长略大, 原因是这时的 Al-Al 原子间距并非该结构下的最小原子间距.

图 3 是 LiAl 的 B32 和 B2 两种结构的总态密度及其原子分波态密度图. 在 B32 结构 (图 3a) 的总态密度图上, 费米能级以下出现 3 个主峰, 能量最低的峰由一个带隙与能量次低的峰分开, 类似于金刚石的态密度分布. 该结构费米能级处的态密度为 0.80 states/eV/原胞. 而对 B2 结构, 其总态密度图费米能级以下只显示 2 个主峰, 相应的电子态分布曲线类似于自由电子的抛物线, 费米能级处的态密度为 0.95 States/eV/2*原胞, 略大于 B32 结构的相应值, 这也体现了 B32 结构应该比 B2 结构更稳定一些.

LiAl 处于最稳定的 B32 结构的能带如图 4 所示. 显然, 在费米能级以下沿着 $-x$ 方向, 该

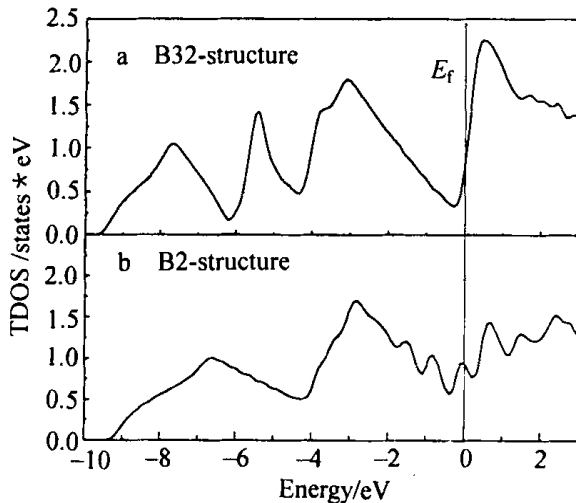


图 3 B32-NaTl 结构(a) 和 B2-CsCl 结构(b) 的 LiAl 总态密度

Fig.3 Total density of states (TDOS) of LiAl at B32-Na Tl structure(a) and B2-CsCl structure(b)

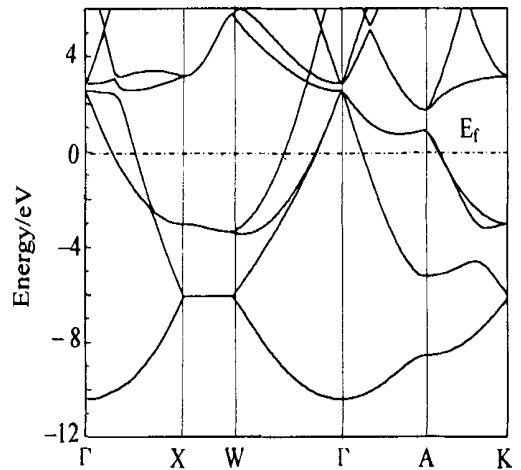


图 4 LiAl 单晶在 B32 结构的能带图

Fig.4 Band structure of LiAl at B32-structure

能带的分布完全类似于 Si 晶体中的 sp -杂化带;而在 $X-W$ 方向上,也与 Si 一样形成二度简并的带.这正是 Al-Al 原子间形成了相当的强共价键结合的结果(对照图 2e 和图 2f 就可清楚看出这一类似的原因).在费米能级附近及以上,由于 LiAl 中 Li 原子价电子的贡献,使其能带与 Si 的能带有所不同.本文得到的能带结构与 Guo 等^[5]使用 FLAPW 方法的结果是一致的.

3 结 语

依据平面波展开的第一原理赝势法,研究了锂电池非碳类负极材料 LiAl 的电子和几何结构.计算了 LiAl 的结构~能量相图以及 LiAl 各种可能结构的晶格常数,体弹性模量,电子能带结构,电子态密度和电荷密度等性质变化关系.说明了 B32 结构是 LiAl 最稳定结构乃因 Al-Al 原子间形成了类似金刚石强结合的共价键.本理论计算得到的最稳定结构与其它理论方法以及实验结果相一致.

Electronic Structures and Geometries of LiAl

Wu Liang-gen, Wu Rong-qin, Chen Li-juan, Zhu Zi-zhong*, Yang Yong

(1. Dept. of phys., Xiamen Univ., Xiamen 361005, China,

2. State Key Lab. for Physical of Solid Surfaces, Xiamen Univ., Xiamen 361005, China)

Abstract: LiAl is an important anode material for lithium batteries. Based on the plane-wave method and first-principles pseudopotentials, the electronic and geometric properties of LiAl have been studied. The cohesive energies versus volumes of unit cell, energy band structures, electronic density of states and charge density distributions of LiAl under some important structures are presented. The reason of B32-structure as the ground-state of LiAl crystal has also been elucidated, which is owing to Al-Al atoms in B32-structure form strong diamond-type covalent bonds. The present theoretical ground state structure of LiAl is consistent with the experimental and other theoretical results.

Key words: LiAl, Electronic structures, Crystal structures, Ab initio calculations

References:

- [1] Reimers J N, Dahn J R. Application of ab initio methods of calculation of voltage as a function of composition in electrochemical cells[J]. Phys. Rev. B, 1993, 47: 2 995.
- [2] Sluiter M, de Fontaine D. First-principles calculation of phase equilibria in the aluminum lithium system[J]. Phys. Rev. B, 1990, 42: 10 460.
- [3] Christensen N E. Structural phase stability of B2 and B32 intermetallic compounds[J]. Phys. Rev. B, 1985,

32 :207.

- [4] Hafner J , Weber W. Total-energy calculations for intermetallic compounds with a first-principles linear combination of atomic orbitals method[J]. Phys. Rev. B ,1986 ,33 :747.
- [5] Guo XQ , Podloucky R , Freeman A J. Structural and electronic structural properties of ordered LiAl compounds[J]. Phys. Rev. ,1989 ,40 :2 793.
- [6] Hamann D R , Schluter M , Chiang C. Norm-conserving pseudopotentials[J]. Phy. Rev. Lett. ,1979 ,43 : 1 494.
- [7] Ceperley D M , Alder B J. Ground state of the electron gas by a stochastic method[J]. Phys. Rev. Lett. , 1980 ,45 :566.
- [8] Rose J H , Flannery B P , Smith J R. First-principles calculations of equilibrium ground-state properties of Au and Ag[J]. Phys. Rev. B ,1989 ,40 :1 565.

www.cnki.net