

NiAl 的几何与电子结构^{*}

沈汉鑫¹⁾ 朱梓忠²⁾³⁾ 黄美纯²⁾

¹⁾(龙岩师专物理系, 福建 364000)

²⁾(厦门大学物理系, 福建 361005)

³⁾(厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 361005)

(2000 年 7 月 4 日收到; 2000 年 8 月 9 日收到修改稿)

使用基于混合基表示的第一原理赝势法, 研究了过渡金属铝化合物 NiAl 的电子与几何结构. 给出了其结构—能量相图、能带结构、电子态密度以及电荷密度分布等. 所得的晶体结构、晶格常数、体弹性模量、电子结构等都与其他计算方法的结果以及实验值符合良好.

关键词: NiAl, 电子结构, 理论

PACC: 7120, 7125P, 6190

1 引 言

对简单金属 Al 与 3d 过渡金属化合物的研究在材料科学领域得到了相当的重视, 其原因主要是它们有很强的耐腐蚀、良好的抗氧化性能以及很好的强度/重量比. 它们做为高温结构材料、形状记忆合金、软磁材料等得到了非常广泛的应用. 具有 B2 结构的 NiAl 体系是研究这类化合物的内禀性质、电子结构、电荷转移和化学键等性质的典型材料. Connolly 和 Johnson 最早使用非自洽的 LCAO 方法对这些金属间化合物进行了计算^[1]. 后来, 对 NiAl 进行自洽计算的有 Moruzzi 等使用 KKR 方法^[2]; Nagel 等使用 APW 方法(采用了 $X\alpha$ 交换势)^[3]. Eibler 和 Neckel^[4] 等则使用 APW 加上“杂化的近自由电子—紧束缚”模型, 对这类材料的电子和光学性质进行了系统的研究, 所得的复介电函数虚部与实验符合良好. 使用 LMTO 方法计算的有 Min^[5] 等, Fu 和 Yoo^[6] 则使用了 FLAPW 方法研究了 NiAl 的弹性性质、形变行为以及氢引起的脆弱效应等. 最近, Sundararajan^[7] 等则用 TB-LMTO 方法对 FeAl, CoAl 和 NiAl 的电子和磁学性质进行了计算. 使用赝势方法方面, 有 Ogut 和 Rabe^[8] 对 CoAl 进行了研究. 本文中使用了基于混合基展开的第一原理赝势法, 研究 NiAl 的晶体结构和电子性质, 给出了 NiAl

的结构—能量相图、能带结构、电子态密度以及电荷密度分布等性质.

2 理论计算方法

我们的方法基于局域密度泛函理论, 使用第一原理赝势, 晶体波函数由混合基即平面波加上局域轨道来展开^[9]. 第一原理正则守恒的赝势由 Hamann 等^[10] 给出的方法来构造. 交换关联势的公式则使用由 Ceperley-Alder 给出的形式^[11], 晶体波函数展开时平面波的数量由平面波动能的切断 E_{cut} 决定, 我们在 NiAl-B2 结构的计算中不断增大 E_{cut} , 观察系统能量的变化, 最后确定 $E_{\text{cut}} = 17\text{Ry}$ 时已经可以使系统总能量收敛到 0.1mRy 左右. 展开的局域轨道则来自 Ni 原子的 d 轨道的赝波函数, 其构造方法同文献[12]. 自洽迭代过程中使用了简约布里渊区中 16 个特殊 k 点(k 点的数目也经过优化, 再增大 k 点数, 能量也收敛在 0.1mRy 左右).

3 结果与讨论

3.1 晶体结构

为了得到 NiAl 的结构, 我们计算了 NiAl 在几种不同晶体结构下的“总能量—原胞体积”的曲线

(即能量—结构相图), 所选择的结构是: NaCl 结构 (B1 型)、CsCl 结构 (B2 型)、闪锌矿结构 (B3 型)、WC 结构、四角结构(在 CsCl 结构计算的基础上, 再沿 c 轴畸变). 所得结果如图 1 所示. 从图 1 可以看出, 在选定的几个晶体结构中, 除四角结构的能量与 B2 型结构的能量较接近之外, 其他结构的单位原胞能量均明显高出 B2 型结构. 还可看到, B2 型结构的曲线对应能量最低, 当原胞沿 c 轴畸变时, 即 B2 型结构变为四角结构时, 系统的能量会增高. 所以 B2 型结构是 NiAl 化合物低温下的最稳定相. 这与实验结果是一致的. 从所得的 B2 型结构的曲线上, 通过 Rose 公式^[13] 拟合所得的平衡晶格常数, 体弹性模量以及结合能值列于表 1, 同时列入的还有其它理论方法的结果以及实验数据. 表中所得的理论值与实验值的差别一般认为是典型的局域密度近似所造成的.

在确定了晶体结构之后, 以下的讨论均指 B2 型结构下的计算结果.

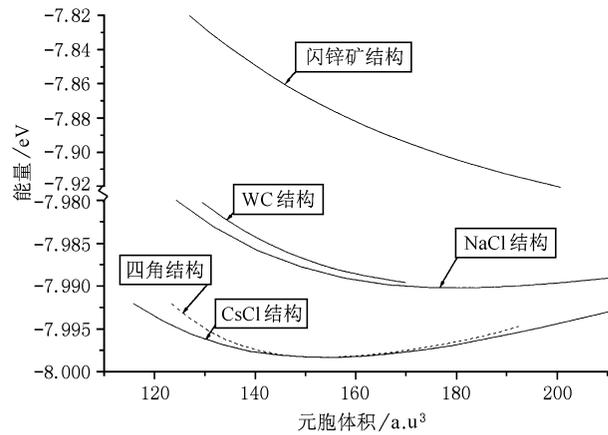


图 1 结合能—元胞体积曲线

表 1

	实验值 ^[14]	ASW ^[15]	TB-LMTO ^[7]	本文的计算值
晶格常数/au	5.456	5.406	5.377	5.375
体模量/MPa	1.89×10^5	2.00×10^5	1.92×10^5	1.81×10^5
结合能/(eV/atom)	—	—	-7.04	-7.52

3.2 电子结构

图 2 和图 3 分别给出了 NiAl 的电子态密度 (DOS) 和能带结构图.

从态密度图可以看到, 费米能级 E_F 处的态密

度贡献主要来自过渡金属原子 Ni (如图中划线所示), Al 原子对费米能级处的 DOS 基本没有贡献, 而且在整个能量范围内贡献都相对很小 (如图中点线所示). 另外, 还可以看到 NiAl 中 d 带基本上已经被占满, 这一特征与其他过渡金属铝化合物 FeAl, CoAl 有很大不同^[7]. 在 FeAl, CoAl 中 d 反键态基本上未被占据. (Fuggle 的 XPS 实验对这一点有清楚的表征^[16]). 我们的计算得到费米能级处的态密度值为 $6.80 \text{ states/cell} \cdot \text{eV}$ Eible 和 Neckel^[4] 等的计算值为 $7.25 \text{ states/cell} \cdot \text{eV}$, 而最近 Sundararajan^[7] 等的 TB-LMTO 方法计算值为 $11.08 \text{ states/cell} \cdot \text{eV}$.

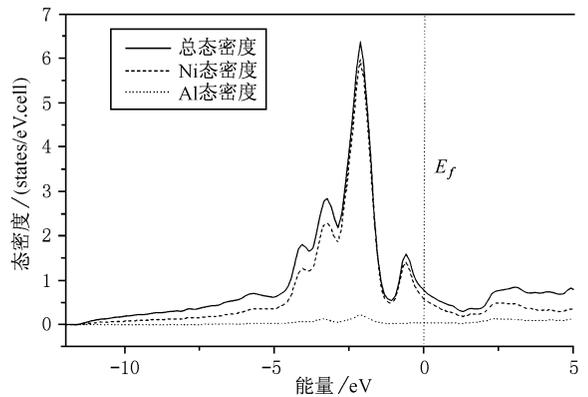


图 2 态密度图

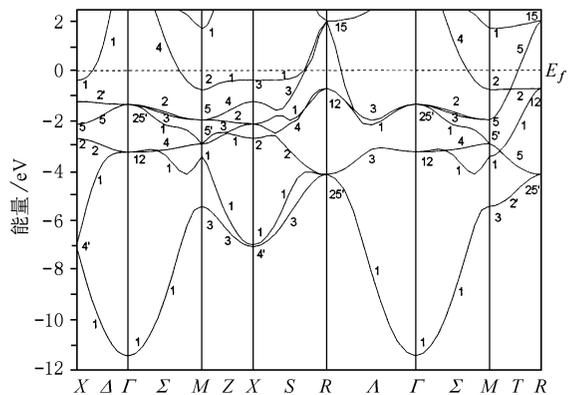


图 3 能带结构图

能带由图 3 给出, 而各主要高对称点的能量值则总结在表 2 中, 同时列入表的有实验值^[14] 和其他的理论结果^[7, 14, 15]. 我们的结果与最近的 TB-LMTO 结果符合良好. 整体色散关系也和实验值^[15] 和 FP-LASTO 结果相符合. 将对称点能级 R12 与 R25' 的差值定义为 d 带宽度, 那么我们得到的 d 带宽值为 3.47 eV , TB-LMTO 计算得到的值为

3.27eV, 而实验值为 2.6 ± 0.25 eV. 如果定义 Γ_{12} 与 $\Gamma_{25'}$ 的能级差为 d 带宽度, 那么我们的结果为 1.93eV, 而 TB-LMTO 的结果为 2.04eV, APW 的结果为 1.78eV. Moruzzi 等发现 NiAl 化合物中的 d 带宽度与纯过渡金属晶体相比要变窄.

表 2 能带在高对称点的值

能带高对称点值	LASTO ^[7]	EXP ^[7]	TB-LMTO ^[7]	本文的计算结果
Γ_1	10.74	11.00	11.69	11.50
Γ_{12}	3.02	2.72	3.62	3.29
$\Gamma_{25'}$	1.49	1.44	1.58	1.36
$\Gamma_{12} - \Gamma_{25'}$	1.5	—	2.04	1.93
R12	0.97	0.91	1.05	0.72
R25'	3.88	3.5	4.32	4.19
R12 - R25'	2.91	2.5	3.27	3.47

在得出自洽的晶体波函数之后, 就可以计算出原胞中的电荷密度分布. 图 4 中给出了体心立方原胞中过渡金属 Ni 原子所在平面的价电荷密度分布图. 图中 Ni 原子位于 $X-Y$ 平面的中心.

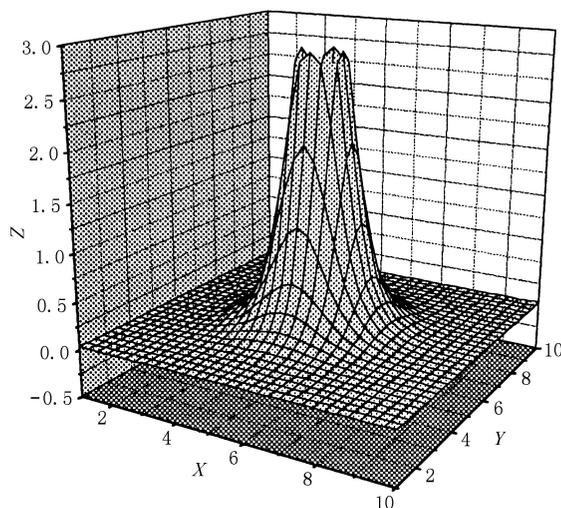


图 4 Ni 所在平面的价电荷密度图

4 结 语

我们采用了混合基表示的第一原理赝势法, 研究了过渡金属铝化合物 NiAl 的结构以及电子性质. 计算了 NiAl 的部分结构与能量相图. 所得晶体结构、晶格常数、体模量、能带结构、电子态密度等与其他理论结果和实验值相符合.

[1] J. W. D. Connolly, K. H. Johnson, 1971 Electronic Density of States (NBS(USA), Spec. Publ. 323, 1971) ed L. H. Bennett (Washington: National Bureau of Standards), 19.

[2] V. L. Moruzzi, A. R. Williams, J. F. Janak, *Phys. Rev.*, **B10** (1974), 4856.

[3] D. J. Nagel, L. L. Boyer, D. A. Papaconstantopoulos, B. M. Klein, 1978 Proc. Int. Conf. on Transition Metals (Inst. Phys. Conf. Ser. 39, 1978) ed M. G. Lee, M. Perz and E. Fawcett (Bristol: Institute of Physics), 104.

[4] R. Eibler, A. Neckel, *J. Phys. F; Met. Phys.*, **10** (1980), 2179.

[5] B. I. Min, T. Oguchi, H. J. F. Jansen, A. J. Freeman, *J. Magn. Magn. Mater.*, **54-57** (1986), 1091.

[6] C. L. Fu, M. H. Yoo, *Acta Metall.*, **40** (1992), 703.

[7] V. Sundararajan, B. R. Sahu, D. G. Kanhere, P. V. Panat, G. P. Das, *J. Phys.: Condens. Matter*, **7** (1995), 6019.

[8] S. Ogut, K. M. Rabo, *Phys. Rev.*, **B50** (1994), 2075.

[9] S. G. Louie, K. M. Ho, M. L. Cohen, *Phys. Rev.*, **B19** (1979), 1774.

[10] D. R. Hamann, M. Schluter, C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.*, **43** (1979), 1494.

[11] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.*, **45** (1980), 566.

[12] E. C. Lsasser, H. Takeuchi, *J. Phys.: Condensed Matter*, **2-4** (1990), 371.

[13] J. H. Rose, B. P. Flannery, J. R. Smith, *Phys. Rev.*, **B40** (1989), 1565.

[14] G. L. Zhao, B. N. hamon, *Phys. Rev.*, **B45** (1992), 2818.

[15] V. P. Zhukow, V. A. Gulano, O. Jepsen, N. E. Christensen, O. K. Andersen, *J. Phys. Chem. Solids*, **49** (1988), 841.

[16] J. C. Fuggle, F. U. Hillebrecht, R. Zeller, Z. Zolnierrek, P. A. Bennett, Ch. Freiburg, *Phys. Rev.*, **B27** (1983), 2145.

THE GEOMETRY AND ELECTRONIC PROPERTIES OF NiAl^{*}

SHEN HAN-XIN¹⁾ ZHU ZI-ZHONG^{2,3)} HUANG MEI-CHUN²⁾

¹⁾*(Department of Physics, Longyan Teachers College, Fujian 364000, China)*

²⁾*(Department of Physics, Xiamen University, Fujian 361005, China)*

³⁾*(State Key Lab. for Physical Chemistry of Solid Surface, Xiamen University, Fujian 361005, China)*

(Received 4 July 2000; revised manuscript received 9 August 2000)

ABSTRACT

An ab initio method with mixed-basis norm-conserving non-local pseudopotential has been employed to study the geometry and electronic properties of transition metal aluminide NiAl. The structure-energy phase diagram, band structure, electronic density of states and valence electron charge density contours have been shown. The crystal structure, lattice constant, bulk modulus and band structures obtained by our calculation are in good agreement with other theoretical results and experimental data.

Keywords: NiAl, electronic structure, theory

PACC: 7120, 7125P, 6190

^{*}Project supported by the National High Technology Development Program of China(Grant No. 863-715-010-0022).