

压力及杂质氢对金属锂弹性特性的影响*

陈长波 刘志明 马琰铭 崔 田† 刘冰冰 邹广田

(吉林大学超硬材料国家重点实验室, 长春 130012)

(2006 年 2 月 28 日收到 2006 年 9 月 7 日收到修改稿)

针对六角密堆金属锂 16 个原子超晶胞 (supercell) 填隙一个氢原子的周期单元, 采用基于密度泛函理论的平面波-赝势方法, 研究了零温条件下压力及填隙氢掺杂对体系弹性性质的影响. 结果表明氢掺杂导致体系的体模量增加. 常压下掺杂体系的弹性常数 C_{11} , C_{33} , C_{66} 和 C_{12} 高于单质体系, 剪切模量 C_{44} 有所下降, 而 C_{13} 则与单质体系持平. 压力作用下 C_{11} , C_{33} 和 C_{66} 一直大于单质体系, 但 C_{12} 的值低于单质体系. 在 2 GPa—4 GPa 压力区间内, 弹性常数 C_{13} 呈反常变化, 小于单质体系; 在高压区掺杂体系的 C_{44} 和 C_{13} 则高于单质体系的相应量值, 压力导致掺杂体系和单质体系之间剪切模的偏离加剧. 掺杂体系在压力作用下依然保持压缩模的各向同性, 具有和单质体系相似的特性.

关键词: 第一性原理, 压力效应, 弹性常数, 金属锂

PACC: 6220D, 6170, 6250

1. 引 言

锂是非常重要的金属材料. 锂及其合金广泛应用于现代电子工业、有色冶金、航空航天、化学化工、橡胶工业、核工业等领域. 只有处于 1s 态的两个满壳层电子和一个 2s 价电子的金属锂还是进行金属和凝聚态理论研究的首选体系. 人们已经对常温常压条件下的金属锂体材料^[1-3]、金属锂细小体系^[4,5]、类锂体系^[6]和掺杂体系等^[7-10]有了比较深入的了解, 在外界条件(压力、温度等)对金属锂结构^[11,12]、电学性质^[13]和超导电性^[14]、金属-绝缘体转变等问题的研究方面也做了大量的工作. 压力和杂质对金属弹性的影响一直备受关注^[15,16], 但具有一价金属性和卤族氧化性的氢原子, 如何影响金属锂的结构和性质, 特别是弹性等力学性质, 则一直没有得到很好的解决. Fisher 等人^[17]曾在室温下测得掺氢的过渡族金属钒、镍、钽的弹性常数, 他们的研究表明, 在低浓度掺杂下体模量不变, 剪切模量 C_{44} 增加, $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ 减小. 通过对铌-氢(氘)体系^[18-21]的研究发现, 随着氢(氘)浓度的增加 C_{11}

和 C' 降低, 体模量和 C_{44} 增加. 氢掺杂后金属钽^[20,22]的体模量也有所降低, C_{44} 和 C' 增加. Leisure 等人^[19]把氢掺在稀土元素钪中发现体模量和五个弹性常数都增加. 这些工作说明, 由于杂质氢原子的存在, 不同金属材料的弹性性能受到了不同程度的影响.

以往对金属锂弹性性质的研究集中在常温下的体心立方 (bcc) 结构和面心立方 (fcc) 结构^[23,24]的锂单质体系上. 我们也对零温下六角立方 (hcp) 结构纯锂的弹性性质进行了研究^[25], 但迄今为止杂质氢原子对金属锂弹性性质的影响, 特别是考虑到外界压力变化时的影响, 还未见报道. 本文研究了零温下杂质氢原子对六角密堆结构金属锂弹性性质的影响, 计算了掺杂体系的弹性常数、体模量, 并且讨论了该体系的单向压缩模量的各向异性和相对弹性常数, 同时研究了压力效应.

2. 模型和方法

迄今为止金属锂在低温下的结构仍存有争议^[1-3,26], 仅就 bcc, fcc, hcp 三种结构而言, hcp 更为

* 国家自然科学基金(批准号:10574053, 10674053), 国家自然科学基金委员会-中国工程物理研究院联合资助项目(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), 教育部科技创新工程重大项目培育资金项目(批准号: 2004-295) 资助的课题.

† 通讯作者, E-mail: cuiitian@jlu.edu.cn

稳定。本文选取 hcp 结构的金属锂作为研究对象,晶格参数^[27]选定为 $a = 3.111 \text{ \AA}$, $c = 5.093 \text{ \AA}$, 建立包含 16 个金属锂原子的 hcp 结构超晶胞 (supercell), 应用三维空间中的周期性边界条件以模拟体材料, 该模型能够很好地模拟含较高浓度氢原子杂质时的情形。使用了基于密度泛函第一性原理的赝势平面波方法^[28], 研究压力下含杂质氢原子的金属锂体系的弹性。为了明确杂质氢原子在 hcp 结构锂中的存在方式, 分别考察了替代和间隙两种情况。结构优化之后的单点能的计算结果表明, 氢以间隙方式存在比之于替代方式能量更低, 同 bcc 结构金属锂中氢的存在方式相同^[29]。在进行不同压力条件下的弹性常数计算时, 每次都要进行给定压力条件下的高精度几何优化, 在获得的稳定结构基础上再进行弹性常数的计算。几何结构优化过程在零温条件下进行, 所用的方法为 BFGS^[30]方法。能量、原子受力和体系应力的收敛判据分别限定为 $1.0 \times 10^{-8} \text{ eV}$, $1.0 \times 10^{-8} \text{ eV/\AA}$ 和 $1.0 \times 10^{-5} \text{ GPa}$, 以保证弹性计算的精确。

结构优化过程采用超软 (ultrasoft) 赝势^[31]描述离子实与价电子之间的相互作用。与模守恒 (norm-conserving) 赝势^[32]相比较, ultrasoft 赝势在计算的过程中需要比较小的截断能, 计算资源的需求较低, 节省计算时间, 最重要的是 ultrasoft 赝势能够得到与实验晶格参数更为符合的结果。计算中使用广义梯度 (generalized gradient approximation, GGA) 近似^[33]的 PW91^[34]形式描述电子的交换与关联。收敛性检验的结果表明, 截断能为 330 eV, 在 0 GPa—4 GPa 之间的各个压力下, k 点 Monkhorst-Pack^[35]网格密度宜选取 $5 \times 5 \times 3$, 随着压力的增加, 倒易空间扩张, 所以在 8 GPa—10 GPa 之间的各个压力点计算时使用 $8 \times 8 \times 4$ 网格。

利用第一性原理赝势方法计算晶体的弹性常数通常采用小形变方法, 给定应力/应变, 优化结构中的自由参数, 计算应力-应变平衡时的应变/应力关系。在设定各向同性应变的情况下, 计算体系的内部应力的计算效率较高, 故本文采用这种方法。利用六个应变模型, 设定最大的应变值, 计算得到应力-应变数值关系, 通过线性拟合的方法得到弹性常数。该方法已经有效地应用到其他体系^[36, 37]中。本文中的数值计算都是用 Material Studio 软件中的 CASTEP^[28]模块完成的。在选择最大应变值时, 采用和单质锂 hcp 结构弹性常数计算相当的应变值 0.0005。计算弹性时的赝势与结构优化时相同。

3. 结果和讨论

掺杂体系的对称性为 $P-3M1$ 。应用前述方法和参数设置计算了掺杂体系的弹性常数, 同时探讨了掺杂体系的弹性各向异性以及相对弹性常数, 并且讨论了压力的效应。

体模量是表征材料在静水压力作用下, 体积与压强之间的线性比例关系的重要物理量, 它反映了在静水压下材料被压缩的难易程度。图 1 给出了掺杂体系的体模量随压力的变化关系, 并且与单质体系^[25]的体模量进行了比较。从图中可以看出由于杂质氢原子的存在导致掺杂体系的体模量要高于单质体系, 最大增加了 7.7%。杂质氢原子对体模量的影响类似于立方结构的过渡族金属钪^[1]的情况。掺杂和单质两种体系的体模量随着压力的增加线性都增加, 表明两种体系随着压力的增加而越来越不容易被压缩。

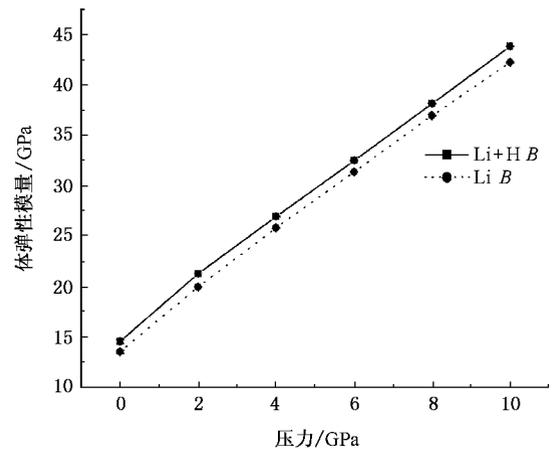


图 1 掺杂体系和单质体系^[25]体模量的比较

为了能够更加清晰地了解杂质氢及压力对金属锂弹性特性的影响, 我们计算了压力下掺杂体系的弹性常数, 结果示于图 2。从图中可以看出, 在常压的情况下, 掺杂体系的弹性常数 C_{11} , C_{33} , C_{66} 和 C_{12} 高于单质体系^[25]; 纯剪切模量 C_{44} 的值则低于单质体系, C_{13} 和单质体系的值接近。随着压力的增加各个弹性常数也在增加, 在我们所研究的压力范围内掺杂体系 C_{11} , C_{33} 和 C_{66} 的值维持高于单质体系的趋势, C_{12} 的值却比单质体系的值小。 C_{13} 的值在 2 GPa—4 GPa 区间比单质体系的值小; 高压下掺杂体系的 C_{44} 和 C_{13} 比单质体系的值大, C_{44} 的值随

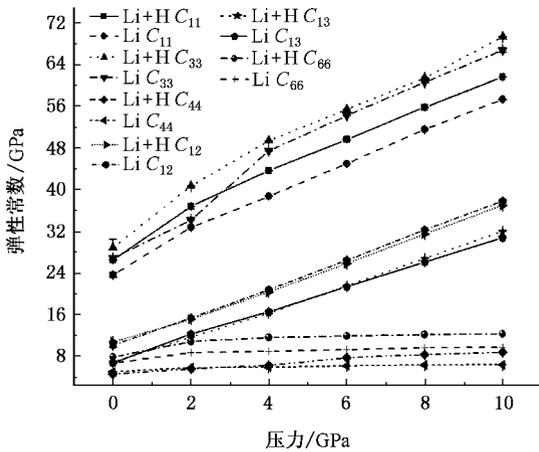
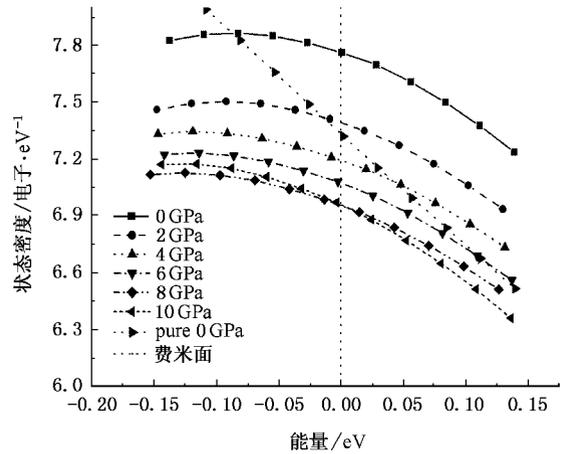
图2 掺杂体系和单质体系^[25]弹性常数的比较

图3 压力对费米面附近状态密度的影响

着压力的增加而呈现逐渐偏离单质体系的趋势。

Hul Koo Kim 等人^[38]认为当氢加入到铝中只有交叠电子之间的相互作用对纯剪切弹性常数的贡献起作用,随着费米面处的状态密度的增加 C_{44} 和 C_{66} 将减小.从图3可以看出单质锂体系在没有外界压力作用的状态密度介于2 GPa—4 GPa 压力下掺杂体系状态密度之间,计算得到的掺杂体系 C_{44} 的值在2 GPa 以后才比单质体系的大,这一点也和上述费米面处状态密度的分析相一致,对于 C_{66} 的值一直较单质体系的大也是因为费米面处状态密度对 C_{66} 的影响更大的缘故.从费米面附近状态密度随压力的变化(图3)中可以知道,压力的增加会导致费米面处状态密度的略微减小,减小的幅度随压力的增加逐渐降低,这可能是 C_{44} 和 C_{66} 对压力效应不敏感的主要原因.在低压和高压下,杂质氢原子对金属锂的弹性常数 C_{12} , C_{13} 和 C_{44} 的影响是不同的, C_{11} 和 C_{33} 在0 GPa—4 GPa 之间并没有呈现出很好的线性关系,在整个压力范围内也没有出现像单质体系 C_{33} 在2 GPa—4 GPa 之间的那样跳跃.

对于对称性为 $P-3M1$ 的晶体而言,弹性各向异性的定义和六角密堆结构相同,即

$$\Delta W = C_{33}/C_{11}. \quad (1)$$

当 $\Delta W = 1$ 时,说明晶体具有受压方向的弹性各向同性.通过研究发现在没有外界压力的情况下 ΔW 的值为1,并且 ΔW 值并没有因为压力的增加而显著偏离1,由此可知晶体在压缩方向表现为弹性的各向同性,这种压缩方向的弹性各向同性与单质体系的特性相同^[25]. ΔW 随压力的变化关系如图4所示.

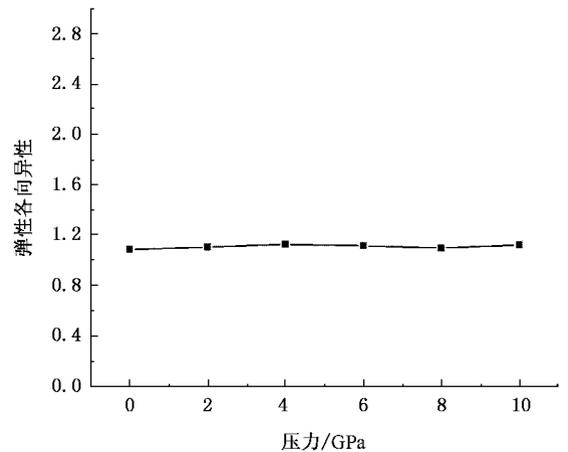


图4 压力对压缩向弹性各向异性的影响

引入相对弹性常数后,可以利用平均恢复力来表征原子间的作用力,从而反映出体系的内部相互作用本质,其表述形式为

$$C'_{ij} = C_{ij}/B. \quad (2)$$

在没有外界压力的情况下,掺杂体系的相对弹性常数 C'_{11} 和 C'_{33} 接近1.8, C'_{44} , C'_{12} 和 C'_{13} 接近0.6,和过渡族金属类似^[39].掺杂体系的相对弹性常数随压力的变化如图5.掺杂体系与单质体系随压力变化情况极为接近,但是在2 GPa—4 GPa 之间 C'_{33} 值没有出现单质体系^[25]的跳跃变化.

4. 结 论

利用第一性原理研究了外压力和杂质氢原子对金属锂弹性性质的影响,结果表明在常压条件下杂

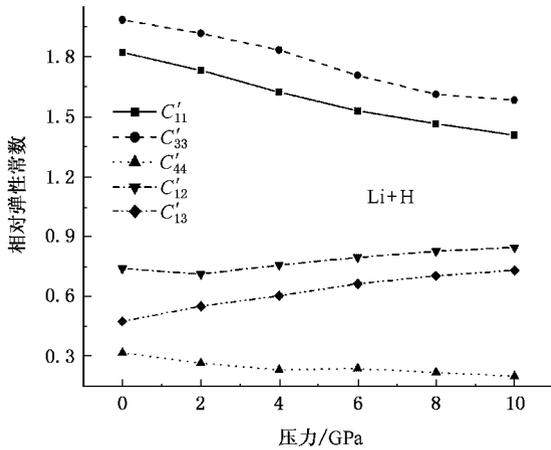


图5 压力对掺杂和单质体系^[25]相对弹性常数

质的存在使得锂的体模量以及弹性常数 C_{11} , C_{33} , C_{66} , C_{12} 升高, 而切模量 C_{44} 的值则有所降低. 随着压力的增加各弹性常数也在增加, 在所研究的压力范围内掺杂体系 C_{11} , C_{33} 和 C_{66} 的值始终高于单质体系, C_{13} 的值在 2 GPa—4 GPa 区间低于单质体系的相应值, 在高压作用下掺杂体系的 C_{44} 和 C_{13} 比单质体系的值大, C_{44} 的值随着压力的增加而逐渐高于单质体系, 压力对掺杂体系的弹性常数 C_{44} 和 C_{66} 的影响较弱. 在整个压力范围内, 体系表现了良好的弹性各向同性, 相对弹性常数随压力的变化关系和单质体系的变化关系基本一致, 但是在 2 GPa—4 GPa 之间 C'_{33} 值没有出现单质体系^[25]的跳跃变化.

- [1] Dacorogna M M, Cohen M L 1986 *Phys. Rev. B* **34** 4996
- [2] Callaway J, Zou X, Bagayoko D 1983 *Phys. Rev. B* **27** 631
- [3] Li S S, Lin G H 1982 *Acta Phys. Sin.* **31** 41 (in Chinese) 李树山、林光海 1982 物理学报 **31** 41]
- [4] Chacko S, Kanhere D G, Paranjape V V 2004 *Phys. Rev. A* **70** 023204
- [5] Joshi K, Kanhere D G 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 12301
- [6] Hu M H, Wang Z W 2004 *Chin. Phys.* **5** 662
- [7] Ray A K, Hira A S 1988 *Phys. Rev. B* **37** 9943
- [8] Vezin B, Dugourd Ph, Bordas C, Rayane D, Broyer M, Bonačić-Koutecký V, Pittner J, Fuchs C, Gaus J, Koutecký J 1995 *J. Chem. Phys.* **102** 2727
- [9] Sun J F, Zhang J C, Wang J M 2006 *Chin. Phys.* **15** 531
- [10] Hu X Q, Hu W J, Kong C Y 2002 *Chin. Phys.* **11** 120
- [11] Neaton J B, Ashcroft N W 1999 *Nature* **400** 141
- [12] Overhauser A W 1984 *Phys. Rev. Lett.* **53** 64
- [13] Stevenson D J 1973 *Phys. Rev. B* **7** 2348
- [14] Shimizu K, Ishikawa H, Takao D, Yagi T, Amaya K 2002 *Nature* **419** 597
- [15] Hu J B, Yu Y Y, Dai C D, Tan H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5750 (in Chinese) 胡建波、俞宇寅、戴诚达、谭 华 2005 物理学报 **54** 5750]
- [16] Peng J X, Jing F Q, Wang L L, Li D H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2194 (in Chinese) 彭建祥、经福谦、王礼立、李大红 2005 物理学报 **54** 2194]
- [17] Fisher E S, Westlake D G, Ockers S T 1975 *Phys. Stat. Sol. (A)* **25** 591
- [18] Mazzolai F M, Birnbaum H K 1985 *J. Phys. F* **15** 507
- [19] Mazzolai F M, Birnbaum H K 1985 *J Phys F* **15** 525
- [20] Geerken B M, Griessen R, Huisman L M *et al* 1982 *Phys. Rev. B* **26** 1637
- [21] Nygen L A, Leisure R G 1988 *Phys. Rev. B* **37** 6482
- [22] Leisure R G, Schwarz R B, Migliori A *et al* 1993 *Phys Rev B* **48** 1276
- [23] Felice R A, Trivisonno J 1977 *Phys Rev B* **16** 5173
- [24] Mehl M J 1993 *Phys Rev B* **47** 2493
- [25] Chen C B, Cui T, Liu Z M, Zou G T, Wei M F, Chen C A 2005 *Chin. J High Press. Phys.* **19** 331 (in Chinese) 陈长波、崔田、刘志明、邹广田、韦孟伏、陈长安 2005 高压物理学报 **19** 331]
- [26] Hanfland M, Syassen K, Christensen N E *et al* 2000 *Nature* **408** 174
- [27] Barrett C S 1956 *Acta Cryst* **9** 671
- [28] Segall M D, Lindan P L D, Probert M J *et al* 2002 *J. Phys. Cond Matt* **14** 2717
- [29] Layton R P, Flynn C P 1978 *Phys. Rev. B* **19** 6020
- [30] Fischer T H, Almlof J 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 9768
- [31] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [32] Lin J S, Qteish A, Payne M C *et al* 1993 *Phys. Rev. B* **47** 4174
- [33] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [34] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H *et al* 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [35] Monkhorst H J, Pack J D 1977 *Phys. Rev. B* **16** 1748
- [36] Karki B B, Stixrude L, Clark S J *et al* 1997 *Am Mineral* **82** 635
- [37] Karki B B, Stixrude L, Clark S J *et al* 1997 *Am Mineral* **82** 51
- [38] Kim H K, Kyun 1984 *J Appl Phys* **55** 2797
- [39] Fast L, Wills J M, Ohansson B J 1995 *Phys. Rev. B* **51** 17431

Influence of pressure and impurity hydrogen on the elastic property of metal lithium^{*}

Chen Chang-Bo Liu Zhi-Ming Ma Yan-Ming Cui Tian[†] Liu Bing-Bing Zou Guang-Tian

(*National Laboratory of Superhard Materials , Changchun 130012 , China*)

(Received 28 February 2006 ; revised manuscript received 7 September 2006)

Abstract

The pressure effects on the elastic properties of lithium doped by hydrogen are studied using first-principles methods based on density functional theory. A supercell including 16 Li atoms in hcp lattice is constructed with a hydrogen atom interstitially doped in. The supercell is fully relaxed at 0 K. The elastic properties of the stable lattice are studied. The result shows that the bulk modulus increases after hydrogen atom is added. The elastic constants C_{11} , C_{33} , C_{66} and C_{12} are larger than those of pure Li, while the shear modulus C_{44} is smaller. The elastic constants increase with external pressure, with C_{11} , C_{33} and C_{66} larger than those of pure Li while C_{12} being smaller. C_{13} is abnormally lower than that of pure Li within the pressure range from 2 GPa to 4 GPa, while C_{44} and C_{13} are greater at higher pressure area. The discrepancy of shear modulus between the doped and the pure system is enhanced by external pressure. The analysis of anisotropy ΔW shows that the doped system maintains isotropic under external pressure as does pure Li.

Keywords : first principles , pressure effect , elastic constant , lithium

PACC : 6220D , 6170 , 6250

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10574053 and 10674053); Natural Science Association Foundation of China (Grant No. 10276016); the 2004 Program for New Century Excellent Talents in University and the 2003 Excellent Young Teachers Program of the Ministry of Education of China ; National Basic Research Program of China (Grant No. 2005CB724400) and The Cultivation Fund of the Key Scientific and Technical Innovation Project (Grant No. 2004-295).

[†] Corresponding author. E-mail : cuitian@jlu.edu.cn.