

LiFePO₄晶格动力学性质的第一性原理研究*

忻晓桂 陈 香 周晶晶 施思齐†

(浙江理工大学物理系, 光电材料与器件中心, 杭州 310018)

(2010年5月12日收到; 2010年6月13日收到修改稿)

基于考虑了 Fe-3d 电子间的库仑作用 U 和交换作用 J 的 GGA + U 方案, 应用第一性原理计算系统研究了 LiFePO₄ 的晶格动力学性质. 我们计算并分析了玻恩有效电荷张量、布里渊区中心的声子频率和声子色散曲线. 玻恩有效电荷张量显示各向异性, 佐证了 LiFePO₄ 中锂离子沿一维通道 [010] 方向迁移的机理. 布里渊区中心点声子频率的计算值和相应的实验结果符合得比较好.

关键词: LiFePO₄, 晶格动力学, 第一性原理计算

PACS: 82.47. Aa, 63.20. D-, 31.15. A-

1. 引言

锂离子电池与传统的二次电池相比保持了电压高、能量密度高、重量轻, 又具有安全性能好、自放电小等优点, 已得到了广泛的应用^[1-4]. 在几种典型的锂离子电池正极材料 LiCoO₂, LiMn₂O₄, LiFePO₄ 中, Goodenough 等^[5] 发现的橄榄石结构的 LiFePO₄ 由于其具有能量密度高、安全性好、成本低并且对环境友好等优点, 已引起研究者极大的兴趣. 橄榄石结构包括封闭的锂氧六面体, Fe 离子处于氧离子构成的近似八面体的中心, P 处于四面体的 1/8 处, 扭曲的 FeO₆ 八面体以一定的角度和 PO₄ 共边, 构成一个三维的网络^[6]. LiFePO₄ 的放电平台是 3.5 V, 理论容量是 170 mA · hg⁻¹^[7], 而且热稳定性极好. 另外, 它拥有着低成本的优点, 有利于应用在大型的动力电池系统中, 比如便携式电器、电动汽车和分散式电源设备等. 然而, 由于 LiFePO₄ 以小极化子跳跃为机制的电子导电性非常差, 低于 10⁻⁹ S/cm^[8-13], 限制了其倍率性能, 进而影响了其应用. 为了解决这个困难, Chung 等^[8] 认为通过采用高价金属离子 Mg, Zr, Nb 占据 Li⁺ 位, 可以提高 LiFePO₄ 的电子电导, 这已经得到实验和理论上的验证^[14]. 然而, 电子电导率的提高是否是由于掺杂引起的还存

在争议^[15-18]. 此外还有一些解决 LiFePO₄ 低电子电导率报道, 如减小颗粒的尺寸^[19]、在 LiFePO₄ 表面包覆碳^[5] 以及在晶格中弥散金属颗粒等^[20]. 另一个关键的问题是 LiFePO₄ 中低的锂离子迁移率, Ouyang 等^[21,22] 和 Morgan 等^[23] 的第一性原理计算预测 LiFePO₄ 中锂离子只能沿一维通道 [010] 方向进行迁移, Islam 等^[18] 做了经验势模型计算. 最近 Nishimura 等^[24] 从实验上观测到锂离子迁移通道的一维特性, 很好地验证了上面的理论预测.

从基础研究的角度来看, 材料的很多性质经常是彼此关联的, 因此, 系统地了解诸如 LiFePO₄ 的磁性和电子结构等基本物理性质是必要的. 已有许多关于 LiFePO₄ 磁结构和性质的理论和实验研究^[25-29], 例如, 利用中子衍射研究 LiFePO₄ 多晶样品, 结果显示其磁性构型空间群是 *Pnma*^[26]. 关于 LiFePO₄ 的电子能带结构, 早期基于局域密度近似 (LDA) 和广义梯度近似 (GGA) 泛函的第一性原理计算给出的带宽在 0—1 eV 之间^[10,30], 但与实验结果相互矛盾. Zhou 等^[31] 认为 DFT + U 方法比较适合处理这种电子关联体系, 基于此, 他们预测 LiFePO₄ 的带宽为 3.8 eV, 这与利用光学反射测量手段实验测得的 3.8—4.0 eV 基本上是一致的. Hunt 等^[32] 利用 X 射线非弹性散射共振光谱仪 (RIXS) 研究了 LiFePO₄ 的电子结构, 发现光谱数据与仅仅基于

* 国家自然科学基金(批准号: 50802089)、浙江省“钱江人才计划”(批准号: 2007R10028)、教育部留学回国人员科研启动基金(批准号: [2008]890)和浙江省自然科学基金(批准号: Y4090280)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: siqishihz@gmail.com

LDA 泛函的原子轨道理论正交线性组合方法给出的分波态密度 (PDOS) 符合得非常好. Augustsson 等^[33]借助软 X 射线吸收谱和散射光谱实验揭示了 LiFePO₄ 中 Fe-3d 电子的高度局域性, 这表明, LiFePO₄ 基态性质的精确描述需要考虑 3d 电子间的强关联效应.

为了全面深入地理解影响 LiFePO₄ 电化学性能的可能因素, 研究其振动性质是非常必要的. 在该工作中, 基于考虑了 Fe-3d 电子间的库仑作用 U 和交换作用 J 的 GGA + U 方案, 应用第一性原理计算系统研究了 LiFePO₄ 的晶格动力学性质并和相应的实验结果进行了比较, 包括玻恩有效电荷张量、拉曼和红外振动频率等.

2. 计算细节

计算应用的是基于密度泛函理论的第一性原理方法, 离子核和电子之间的相互作用采用凝聚芯投影缀加波法 (PAW)^[34], 使用的计算软件包是 VASP^[35]. Li-2s²2p⁰, O-2s²2p⁴, P-3s²3p³, Fe-3d⁷4s¹ 电子被视为价电子. 计算中考虑了自旋极化并采用沿着 b 方向的反铁磁有序^[23]. 电子波函数用平面波展开, 平面波动能的截断能为 520 eV, 采用 $3 \times 5 \times 7$ (单胞) 或 $2 \times 2 \times 2$ ($1 \times 2 \times 2$ 超晶胞) Monkhorst-Pack 类型^[36]的 k 点进行布里渊区的积分, 其高斯展宽为 0.20 eV^[37], 这些参数使得总能量收敛到 0.01 meV/atom.

采用 GGA^[38]描述电子交换-关联能. 为描述 Fe-3d 电子之间的库仑作用, 采用 Liechtenstein 等^[39]提出的旋转不变方法 (rotationally invariant approach) 在 GGA 中增加了 Hubbard 参数 U (GGA + U), 这里库仑作用 U 和交换作用 J 是独立的参数. U 和 J 值分别取为 4.7 eV 和 1.0 eV, 它是由 Zhou 等^[31]用 Cococcioni 等^[40]提出的线性回归方法通过自洽计算而得到的. 表 1 是 LiFePO₄ 的晶格参数、带宽计算值与实验值比较, O1, O2 和 O3 分别代表着 3 种类型 O 原子不同的 Wyckoff 常数, 结果符合得非常好.

为了计算声子色散关系, 我们采用 Parlinski 等^[42]提出的直接从头力场常数方法. 由指定的原子位移 0.03 Å (1 Å = 0.1 nm) 导致周围原子上的受力可以通过 Hellmann-Feynman 定理算出. 一般而言, 移动包括所有不等价的原子和所有不等价的移动方向. 为了提高计算的精确度, 我们增加了反方向

表 1 LiFePO₄ 的晶格常数、能带的计算结果和实验数据比较

		计算值	实验值 ^[31,41]
$a/\text{Å}$		10.4564	10.3324
$b/\text{Å}$		6.0521	6.0105
$c/\text{Å}$		4.7471	4.6922
u	Fe	0.2820	0.2822
	P	0.0955	0.0949
	O1	0.0961	0.0968
	O2	0.4585	0.4571
v	Fe	0.9769	0.9747
	P	0.4219	0.4182
	O1	0.7461	0.7428
	O2	0.2066	0.2060
x	O3	0.1673	0.1656
y	O3	0.0457	0.0465
z	O3	0.2900	0.2848
E_g/eV		3.2	3.8—4.0

的移动, 这是由于即使是非常小的正负移动也会导致 Hellmann-Feynman 力不完全相同, 由此产生的位移数目为 36. 整合这些受力可以构建力场常数矩阵和动力学矩阵, 采用基于简谐近似的直接方法能够求解动力学矩阵. 为了避免因周期性边界条件而产生的两个位移原子之间的相互作用, 采用相对大超晶胞进行力场矩阵的计算是必要的, 这里, 我们尝试使用 $1 \times 2 \times 2$ 超晶胞 (112 个原子).

3. 结果与讨论

3.1. 玻恩有效电荷张量

对于离子晶体, 第 i 个原子的位移 ($\Delta \mathbf{u}$) 导致一个有限的偶极矩 \mathbf{p}

$$\mathbf{p} = \mathbf{Z}_{i,\alpha,\beta}^* \times \Delta \mathbf{u}, \quad (1)$$

式中的 $\mathbf{Z}_{i,\alpha,\beta}^*$ 是玻恩有效电荷张量, $\Delta \mathbf{u}$ 是第 i 个原子在单胞中的位移. 根据极化理论^[43], 结构发生扭曲引起的极化为

$$\Delta \mathbf{P} = \Delta \mathbf{P}_e + \Delta \mathbf{P}_{\text{ion}}, \quad (2)$$

式中的 $\Delta \mathbf{P}_e$ 是由 Berry 相位极化方法^[43]得到的电子部分的贡献, 而 $\Delta \mathbf{P}_{\text{ion}}$ 是离子部分的贡献,

$$\Delta \mathbf{P}_{\text{ion}} = \frac{|e| z_i \Delta \mathbf{u}}{V}, \quad (3)$$

式中的 z_i 是第 i 个原子的原子序数, V 是单胞的体积, $\Delta \mathbf{u}$ 是第 i 个原子在单胞内的位移. 只要 $\Delta \mathbf{P}$ 知

道,那么对于 β 组分的玻恩有效电荷也就可以通过下面公式得到

$$\mathbf{Z}_{i,\alpha,\beta}^* = \frac{\mathbf{V}}{|e|} \frac{(\Delta\mathbf{P})_\alpha}{\Delta\mathbf{u}}, \quad (4)$$

式中 α 表示极化方向. 在 Berry 相位极化方法计算中,为了计算电子极化,我们选择了 0.05 \AA 的位移和一组 6 个 k 点(并行于某个倒易的晶格矢量),设置这些参数保证了结果的收敛性.

表 2 LiFePO₄ 的玻恩有效电荷张量的计算结果

位置	Li 4a	Fe 4c	P 4c	O1 4c	O2 4c	O3 8d
Z_{xx}^*	1.0364	1.9684	3.6926	-1.3918	-2.5604	-1.3618
Z_{yx}^*	0.1746	0.00	0.00	0.00	0.00	0.3408
Z_{zx}^*	-0.0038	0.11506	-0.3054	-0.259	-0.026	0.2788
Z_{xy}^*	0.2268	0.0182	-0.0214	0.0014	0.022	0.2524
Z_{yy}^*	1.0448	1.9252	3.182	-1.0694	-1.1428	-1.9644
Z_{zy}^*	0.045	0.0088	0.0144	-0.0118	-0.0036	0.164
Z_{xz}^*	0.0468	0.0926	0.1378	-0.383	0.2232	0.3364
Z_{yz}^*	0.1076	0.00	0.00	0.00	0.00	0.012
Z_{zz}^*	1.3074	1.7138	3.4682	-2.3748	-1.2676	-1.4308

LiFePO₄ 玻恩有效电荷张量的计算结果列于表 2 中. Li, Fe, P, O 元素名义上的离子电荷分别是 +1, +2, +5, -2. Li 和 Fe 沿 x, y, z 方向的有效电荷值接近于其名义上的离子电荷,表明 LiFePO₄ 中 Li 和 Fe 呈现强的离子性. 然而, P 和 O 的有效电荷似乎小于其名义上的离子电荷,这应该与 P—O 键的共价性有关.

另一方面,从表 2 可以看出,尽管由于 LiFePO₄ 体系的低对称性导致 Li, Fe, P, O 的玻恩有效电荷张量不为零,但位于 4c Wyckoff 位置的 Fe, P 和两种 O 原子的 Z_{yx}^* 和 Z_{yz}^* 值为零. 换句话说,沿着 a 或者 c 方向的极化没有导致沿着 b 方向的玻恩有效电荷张量,这与我们以前所做的 LiFePO₄ 中锂离子只能沿一维通道[010]方向进行迁移的理论预测结果^[21,22]是一致的. Nishimura 等^[24]结合高温粉末中子衍射和最大熵值法,从实验上观测到 LiFePO₄ 中锂离子迁移通道的一维特性,这与我们以前的理论预测^[21,22]和玻恩有效电荷张量结果相符.

3.2. 声子色散曲线

图 1 给出了 LiFePO₄ 沿着第一布里渊区几条高对称线的声子色散曲线,这里没有考虑依赖于光学介电常数和玻恩有效电荷张量的 LO/TO 分裂. 单胞中有 28 个原子,因此有 3 支声学模和 81 支光学模.

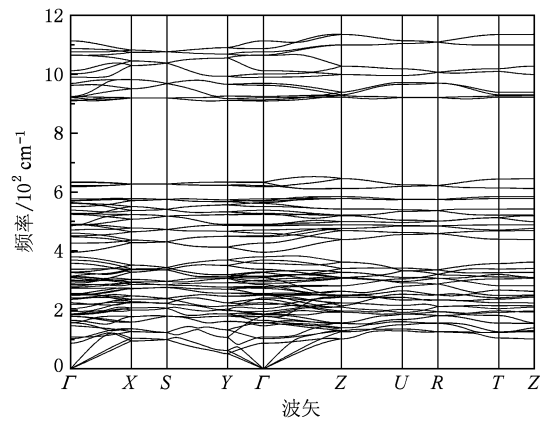


图 1 LiFePO₄ 沿着第一布里渊区几条高对称线的声子色散曲线

依照对称性分析(晶体点群: D_{2h}),光学模在 Γ 点可分解为如下形式:

$$\Gamma_{\text{opt}} = 11A_g(\text{R}) + 7B_{1g}(\text{R}) + 11B_{2g}(\text{R}) + 7B_{3g}(\text{R}) + 13B_{1u}(\text{I}) + 9B_{2u}(\text{I}) + 13B_{3u}(\text{I}) + 10A_u,$$

这里,符号 R 和 I 分别表示拉曼活性和红外活性模. A_u 表示对拉曼和红外均不显示活性. 三支声学模型分别标记为 B_{1u}, B_{2u} 和 B_{3u} . 表 3 和 4 总结了计算所得的红外活性模、拉曼活性模的计算结果以及可获得的实验值^[44,45]. 可以看出,除了几支模有 12% 的偏差外,计算结果和实验值^[44,45]在 5% 的误差范围内符合得比较好.

表3 LiFePO₄ 在布里渊区 Γ 点的红外活性和无活性振动模式频率

(单位: cm^{-1})

模式	计算值	测量值 ^[45]	模式	计算值	测量值 ^[45]
红外活性					
$B_{1u}(1)$	179.925		$B_{2u}(6)$	420.525	
$B_{1u}(2)$	203.841		$B_{2u}(7)-\nu_2$	461.553	
$B_{1u}(3)$	241.300		$B_{2u}(8)-\nu_4$	520.461	
$B_{1u}(4)$	273.856		$B_{2u}(9)-\nu_3$	914.500	
$B_{1u}(5)$	298.006		$B_{3u}(1)$	151.105	
$B_{1u}(6)$	370.390		$B_{3u}(2)$	191.433	
$B_{1u}(7)$	473.028		$B_{3u}(3)$	234.496	
$B_{1u}(8)-\nu_2$	481.400		$B_{3u}(4)$	294.604	
$B_{1u}(9)-\nu_4$	554.351		$B_{3u}(5)$	320.188	
$B_{1u}(10)-\nu_4$	611.023	636	$B_{3u}(6)$	354.379	
$B_{1u}(11)-\nu_1$	922.239	964	$B_{3u}(7)$	462.053	
$B_{1u}(12)-\nu_3$	1058.600	1065	$B_{3u}(8)-\nu_2$	493.642	
$B_{1u}(13)-\nu_3$	1116.373	1139	$B_{3u}(9)-\nu_4$	552.683	
$B_{2u}(1)$	189.965		$B_{3u}(10)-\nu_4$	626.000	647
$B_{2u}(2)$	196.736		$B_{3u}(11)-\nu_1$	921.572	945
$B_{2u}(3)$	242.601		$B_{3u}(12)-\nu_3$	1015.470	1046
$B_{2u}(4)$	264.016		$B_{3u}(13)-\nu_3$	1080.148	1096
$B_{2u}(5)$	358.348				
无活性					
$A_u(1)$	87.194		$A_u(6)$	313.084	
$A_u(2)$	193.167		$A_u(7)$	413.687	
$A_u(3)$	207.210		$A_u(8)-\nu_2$	429.464	
$A_u(4)$	221.153		$A_u(9)-\nu_4$	531.201	
$A_u(5)$	253.642		$A_u(10)-\nu_3$	965.936	

表4 LiFePO₄ 在布里渊区 Γ 点的拉曼活性振动模式频率

(单位: cm^{-1})

模式	计算值	计算值	模式	计算值	计算值
$A_g(1)$	104.706		$B_{2g}(1)$	158.843	
$A_g(2)$	166.415	147 ^[44]	$B_{2g}(2)$	169.484	
$A_g(3)$	216.817		$B_{2g}(3)$	237.531	
$A_g(4)$	276.792		$B_{2g}(4)$	302.776	
$A_g(5)$	282.029		$B_{2g}(5)$	317.687	
$A_g(6)-\nu_2$	437.903	499 ^[45]	$B_{2g}(6)-\nu_2$	443.741	513 ^[45]
$A_g(7)-\nu_4$	545.778	571 ^[44]	$B_{2g}(7)-\nu_4$	568.060	572 ^[45]
$A_g(8)-\nu_4$	608.588	628 ^[44] , 631 ^[45]	$B_{2g}(8)-\nu_4$	623.999	657 ^[45]
$A_g(9)-\nu_1$	925.608	949 ^[44]	$B_{2g}(9)-\nu_1$	925.608	
$A_g(10)-\nu_3$	993.888	995 ^[44] , 999 ^[45]	$B_{2g}(10)-\nu_3$	1005.763	
$A_g(11)-\nu_3$	1057.299	1067 ^[44] , 1071 ^[45]	$B_{2g}(11)-\nu_3$	1069.975	1079 ^[44]
$B_{1g}(1)$	140.431		$B_{3g}(1)$	105.340	106 ^[44]
$B_{1g}(2)$	180.792		$B_{3g}(2)$	164.347	
$B_{1g}(3)$	246.337		$B_{3g}(3)$	252.208	
$B_{1g}(4)$	294.237		$B_{3g}(4)$	332.931	
$B_{1g}(5)-\nu_2$	388.869		$B_{3g}(5)-\nu_2$	445.042	447 ^[45]
$B_{1g}(6)-\nu_4$	571.696	612 ^[45]	$B_{3g}(6)-\nu_4$	564.524	595 ^[45]
$B_{1g}(7)-\nu_3$	972.407		$B_{3g}(7)-\nu_3$	918.269	

LiFePO₄ 的摇摆振动分为内动和外动模式,前者包括 15 支红外活性模,18 支拉曼活性模以及 3 支非活性模. 在 LiFePO₄ 中,内动模式指的主要是大于 350 cm⁻¹ 且呈现拉曼活性或 PO₄³⁻ 四面体中大于 420 cm⁻¹ 且呈现非活性的分子内摇摆振动. 关于红外活性模,频率大于 480 cm⁻¹ 的 B_{1u} 和 B_{3u} 模或频率大于 460 cm⁻¹ 的 B_{2u} 模描述的是 PO₄³⁻ 四面体的分子内摇摆振动. 另一方面,我们采用 Herzberg 标记可对自由 PO₄ 四面体分子^[46] 的摇摆内动模式进行指认. 自由 PO₄ 基团可分解为 T_d 点群的不可约表示: A₁ + E + F₁ + 3F₂, 其中,摇摆内动模式包括对称的 P—O 拉伸 A₁ (v₁)、对称的 O—P—O 键长弯曲 E (v₂)、反对称的 P—O 拉伸 F₁ (v₃) 和反对称的 O—P—O 的键弯曲 F₂ (v₄). 同时,单胞中 PO₄³⁻ 阴离子的摇摆振动是相互关联的,导致了丰富的摇摆振动多重态结构,具体表现为标准模式包含了来自不同类型的分子内摇摆振动贡献. 由于基于 PO₄³⁻ 阴离子分子内拉伸振动 (v₁ 和 v₃) 模式引起的带是高度退耦合的,以至于能对它们进行比较精确的指认. 然而,要对关于 PO₄³⁻ 弯曲振动模式 (v₂ 和 v₄) 进行清晰的指认还是比较困难的,因为这些模式之间存在强力的耦合并且涉及了 Li 离子的振动.

在 LiFePO₄ 中,由于单胞膜-自转 (标记为 L) 和平动 (标记为 T) 诱导的外动模式通常发生在 350 cm⁻¹ 以下,它们主要由 PO₄³⁻ 离子的整体平动和转动以及 Fe²⁺ 离子的平动构成,可标记为 T (PO₄), L (PO₄), T (Fe). 我们认为,这个区域也包含了锂离子“笼”模式,在“笼”模式中,基于 PO₄³⁻ 中的最近邻氧原子决定的势能背景,锂离子产生平动摇摆. 然

而,因为没有一支单独的带会呈现巨大的移动,所以不允许我们将这个区域的任何一支模式指认为锂离子“笼”模式. 事实上,由于绝大部分外动模式被指认都是没有可信度的,因此,表 3 和表 4 对这些模式都没有进行指认.

在 LiFePO₄ 中,有 8 支呈现拉曼活性的带分布在 900 和 1100 cm⁻¹ 之间,其中,两支位于 925.608 cm⁻¹ 的带被指认为 v₁ 的 A_g 和 B_{2g} 模式,其他的 6 支模被认为是属于 PO₄³⁻ 离子的反对称伸缩振动 (v₃). v₃ 振动比 v₁ 振动具有更高的频率. 在第一布里渊区的 Γ 点处,我们计算预测 v₄ 产生 6 支拉曼振动模式 (2A_g + B_{1g} + 2B_{2g} + B_{3g}), v₂ 产生 4 支拉曼振动模式 (A_g + B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}), 它们的频率在 350—650 cm⁻¹ 之间,如表 4 所示. 一般来说, v₄ 振动比 v₂ 振动具有更高的频率. 频率介于 500—650 cm⁻¹ 之间的 6 支振动模式被指认为主要来自 v₄ 振动并伴有 v₂ 的一些贡献. 388.869, 437.903, 443.741 和 445.042 cm⁻¹ 是 v₂ 的 4 个拉曼活性振动频率,类似于红外振动光谱的分析,我们没有对频率更低的拉曼活性模式进行指认.

4. 结 论

利用基于密度泛函理论并考虑了 Fe-3d 电子强关联效应的第一性原理计算,系统地研究了 LiFePO₄ 的晶格动力学性质. 给出了玻恩有效电荷张量,布里渊区中心的声子频率和声子色散曲线. 结果显示,玻恩有效电荷张量呈现各相异性,而且,布里渊区中心 Γ 点的声子频率与可获得的实验结果符合得非常好.

- [1] Zhong Z Y, Nie Z X, Du Y L, Ouyang C Y, Shi S Q, Lei M S 2009 *Chin. Phys. B* **18** 2492
- [2] Ouyang X F, Shi S Q, Ouyang C Y, Jiang D Y, Liu D S, Ye Z Q, Lei M S 2007 *Chin. Phys. Soc.* **10** 3042
- [3] Xu X G, Wei Y J, Meng X, Wang C Z, Huang Z F, Chen G 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 210 (in Chinese) [徐晓光、魏英进、孟醒、王春忠、黄祖飞、陈岗 2004 物理学报 **53** 210]
- [4] Li J, Yang C Z, Zhang X G, Zhang J, Xia B J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6573 (in Chinese) [李佳、杨传铮、张熙贵、张建、夏保佳 2009 物理学报 **58** 6573]
- [5] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B 1997 *J. Electrochem. Soc.* **144** 1188
- [6] Geller S, Durand J L 1960 *Acta Crystallogr.* **13** 325
- [7] Huang H, Yin S C, Nazar L F 2001 *Electrochem. Solid-State Lett.* **4** A170
- [8] Chung S Y, Bloking J T, Chiang Y M 2002 *Nat. Mater.* **1** 123
- [9] Takahashi M, Tobishima S, Takei K, Sakurai Y 2002 *Solid State Ionics* **148** 283
- [10] Xu Y N, Chung S Y, Bloking J T, Chiang Y M, Ching W Y 2004 *Electrochem. Solid State Lett.* **7** A131
- [11] Delacourt C, Laffont L, Bouchet R, Wurm C, Leriche J B, Morcrette M, Tarascon J M, Masquelier C 2005 *J. Electrochem. Soc.* **152** A913
- [12] Maxisch T, Zhou F, Geder G 2006 *Phys. Rev.* **B 73** 104301
- [13] Ellis B, Perry L K, Ryan D H, Nazar L F 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 11416

- [14] Shi S Q, Liu L J, Ouyang C Y, Wang D S, Wang Z X, Chen L Q, Huang X J 2003 *Phys. Rev. B* **68** 195108
- [15] Chung S Y, Chiang Y M 2003 *Electrochem. Solid-State Lett.* **6** A278
- [16] Ravet N, Abouimrane A, Armand M 2003 *Nat. Mater.* **2** 702
- [17] Herle P S, Ellis B, Coombs N, Nazar L F 2004 *Nat. Mater.* **3** 147
- [18] Islam M S, Driscoll D J, Fisher C A J, Slater P R 2005 *Chem. Mater.* **17** 5085
- [19] Prosin P P, Karewska M, Scaccia S, Wisniewski P, Pasquali M 2003 *Electrochem. Acta* **48** 4205
- [20] Croce F, D'Epifanio A, Haussoun J, Deptula A, Olczac A, Scrosati B 2005 *Electrochem. Solid-State Lett.* **5** A47
- [21] Ouyang C Y, Shi S Q, Wang Z X, Huang X J, Chen L Q 2004 *Phys. Rev. B* **69** 104303
- [22] Ouyang C Y, Shi S Q, Wang Z X, Li H, Huang X J, Chen L Q 2004 *J. Phys. : Condens. Matter* **16** 2265
- [23] Morgan D, van der Ven A, Geder G 2004 *Electrochem. Solid-State Lett.* **7** A30
- [24] Nishimura S I, Kobayashi G, Ohoyama K, Kanno R, Yashima M, Yamada A 2008 *Nat. Mater.* **7** 707
- [25] Shi S Q, Ouyang C Y, Xiong Z H, Liu L J, Wang Z X, Li H, Wang D S, Chen L Q, Huang X J 2005 *Phys. Rev. B* **71** 144404
- [26] Vaknin D, Zarestky J L, Miller L L, Rivera J P, Schmid H 2002 *Phys. Rev. B* **65** 224414
- [27] Rousse G, Carvajal J R, Patoux S, Masquelier C 2003 *Chem. Mater.* **15** 4082
- [28] Luo Z, Di N L, Kou Z Q, Cheng Z H, Liu L J, Chen L Q, Huang X J 2004 *Chin. Phys.* **13** 2158
- [29] Liang G, Park K, Li J, Benson R E, Vaknin D, Markert J T, Croft M C 2008 *Phys. Rev. B* **77** 064414
- [30] Tang P, Holzwarth N A W 2003 *Phys. Rev. B* **68** 165107
- [31] Zhou F, Kang K, Maxisch T, Ceder G, Morgan D 2004 *Solid State Commun.* **132** 181
- [32] Hunt A, Chiang W Y, Moewes A 2006 *Phys. Rev. B* **73** 205120
- [33] Augustsson A, Zhuang G V, Butorin S M, Osorio-Guillen J M, Dong C L, Ahujia R, Chang C L, Ross P N, Nordgren J, Guo J H 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 184717
- [34] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [35] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [36] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [37] Methfessel M, Paxton A T 1989 *Phys. Rev. B* **40** 3616
- [38] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D J, Fiolhais C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [39] Liechtenstein A I, Anisimov V I, Zaanen J 1995 *Phys. Rev. B* **52** R5467
- [40] Cococcioni M, de Gironcoli S 2005 *Phys. Rev. B* **71** 035105
- [41] Streltsov V A, Belokoneva E L, Tsirelson V G, Hansen N K 1993 *Acta Crystallor. Sect. B; Struct. Sci.* **49** 147
- [42] Parlinski K, Li Z Q, Kawazoe Y 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 4063
- [43] King-Smith R D, Vanderbilt D 1993 *Phys. Rev. B* **47** 1651
- [44] Paraguassu W, Freire P T, Lemos V, Lalam S M, Montoro L A, Rosolen J M 2005 *J. Raman Spectrosc.* **36** 213
- [45] Burba C M, Frech R 2004 *J. Electrochem. Soc.* **151** A1032
- [46] Herzberg G 1975 *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules* (New York: Van Nostrand)

A first principles study of the lattice dynamics property of LiFePO_4 *

Xin Xiao-Gui Chen Xiang Zhou Jing-Jing Shi Si-Qi[†]

(Center for Optoelectronics Materials and Devices, Department of Physics, Zhejiang Science Technology University, Hangzhou 310018, China)

(Received 12 May 2010; revised manuscript received 13 June 2010)

Abstract

Lattice dynamical properties of LiFePO_4 were studied using first principles density functional theory taking into account the on-site Coulomb interaction within the GGA + U scheme. The Born effective charge tensors, phonon frequencies at the Brillouin zone center and phonon dispersion curves were calculated and analyzed. The Born effective charge tensors exhibit anisotropy, which gives an indirect evidence for the one-dimensional Li migration tunnel along the $[010]$ direction in LiFePO_4 , which has been proposed by other theoretical calculations and experimental observations. The calculated phonon frequencies at the Γ point of the Brillouin zone agree well with the available experimental results.

Keywords: LiFePO_4 , lattice dynamics, first principles calculations

PACS: 82.47. Aa, 63.20. D – , 31.15. A –

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50802089), Qianjiang Talent Project of Zhejiang Province of China (Grant No. 2007R10028), the Scientific Research Starting Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars of Ministry of Education, China (Grant No. [2008] 890) and the Natural Science Foundation of Zhejiang Province of China (Grant No. Y4090280).

[†] Corresponding author. E-mail: siqishihz@gmail.com