

ScH₂ 及 HfH₂ 的电子结构

徐 建 华

(中国科学院上海冶金研究所)

1985年3月4日收到

提 要

用自洽 LMTO-ASA 方法研究了 ScH₂ 及 HfH₂ 的电子结构, 毋需在面心晶格的八面体中心位置上加入一个额外的球作为 muffin-tin 势的修正. 关于 ScH₂, 本结果与 Peterman 及 Harmon 的计算结果及光电子谱结果十分一致; 除去 T'_2 的位置处在 Fermi 能级之下, 因而在 ScH₂ 中 H 也可能占据八面体位置. HfH₂ 状态密度的大致轮廓定性上与光电子谱结果是符合的. H 原子带有 1.2—1.3 个电子电荷.

关于氢在金属中的作用以及金属氢化物的研究不仅在科学上是一个颇有吸引力的问题, 而且在技术上有相当重要的意义, 诸如: 钢的氢脆, 固态氢化物作反应堆的减速剂及贮氢材料——关系到氢能源的研究. 人们希望继续改进贮氢材料的配方, 发掘新材料, 进行了关于过渡金属氢化物化学(包括键合及电子结构)的研究^[1]. 研究较多的是过渡金属双氢化合物. 通常认为 H 原子喜占由金属原子构成的 fcc 晶格的四面体间隙位; 随着 H 含量的增加, H 原子也可能占据八面体间隙位直至构成三氢化合物²⁾; 或者可能通过立方到四方的结构畸变维持正分的双氢化合物.

具有 CaF₂ 结构的 ScH₂ 的电子结构, Peterman 及 Harmon^[2] 曾用自洽 KKR 方法研究过, 为了得到与实验数据较好的符合, 必需在八面体中心加入一个空球作为采用 muffin-tin 势近似的一个修正(简称中心球修正). 本文用原子球近似(ASA)下的自洽 LMTO 方法^[3], 无需中心球修正对于具立方 CaF₂ 结构的 ScH₂ 可以得到定量上与文献[2]一致的结果, 进而本工作表明在遵循 Switendick 的解释前提下, 在八面体间隙位也可能容纳氢原子. 本工作报告了 HfH₂ 的能带结构³⁾.

ScH₂ 及 HfH₂ 具有立方 CaF₂ 结构, 它们的点阵参数分别为 4.783 Å 及 4.882 Å³⁾. 计算中采用了原子球近似; 对于 Sc 及 Hf 的 Wigner-Seitz 球半径分别取为 1.66 Å 及 1.69 Å, 十分接近于它们各自的金属性原子半径值⁴⁾, 因而有可能估计它们的电荷转移. 交换-关联势采用 Hedin-Lundqvist 公式^[8]. 计算在 fcc 的 1/48 简约 Brillouin 区内取 89 个规则 k

1) Switendick 曾考虑过八面体间隙位占有度对带结构的影响. 他提出用 T'_2 相对于 Fermi 能级的位置解释为什么在 ScH₂ 中不存在八面体位 H, 而在 YH₂ 中出现的原因^[4].

2) 关于 HfH₂ 的带结构仅见一摘要^[5].

3) HfH_{1.78-1.86} 面心立方及面心四方相共存, $a = 4.882 \pm 0.002$ Å, $c = 4.384 \pm 0.002$ Å^[6], 为简化计算, 取 $a = 4.882$ Å 立方胞.

4) 配位数为 12 的金属性半径^[7].

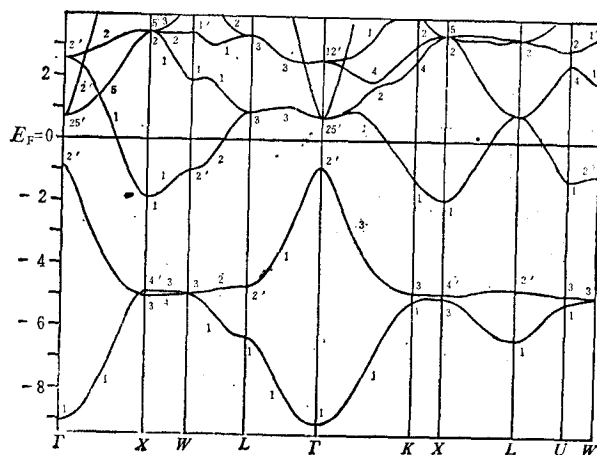


图 1

点。

图 1 给出 ScH_2 沿 fcc 简约 Brillouin 区内诸高对称轴的能带结构。除去 Γ'_2 点的位置外,它的一般特色与文献 [2] 的结果在定量上十分一致(表 1)。 Γ'_2 不是处在 Fermi 能级之下,而是处在 Fermi 能级之上。已经知道, Γ'_2 的位置对于 H—H 间距及所选用的交换-关联势场十分敏感。在与文献 [2] 选用了相同的交换-关联势的情况下,有理由认为本文计算所得 Γ'_2 的位置较为可信。首先它符合 Switendick 关于生成双氢化合物的经验判据^[9],即要求从最低金属空态到由 H 产生的最高满态间的能量差需大于 0.1 Ry,与文献 [2] 的结果 (~ 0.05 Ry) 成对照的本文结果为 0.12 Ry。另外,根据 Switendick 的解释认为, ScH_2 的 Γ'_2 能级高出 Fermi 能级以上,使得它不能像 YH_2 一样在八面体间隙位能容纳 H 原子。然而,最近的实验表明:在 ScH_2 中八面体间隙位可能容纳 H^[10]。 Γ'_2 的位置低于 Fermi 能级在 Switendick 解释的意义下表明了 H 占八面体位的可能性。由于 Γ'_2 的位置因而 $\Gamma'_2-\Gamma'_1$ 宽度较文献 [2] 结果为窄(表 1)。然而,无论价带或导带的宽度计算所得的结果(分别为 7eV 及 2eV)与光电子谱实验结果^[11]定量上很好地一致(图 2)。计算所得状态密度的峰值位置比光电子谱相应峰值位置系统地向 Fermi 能级偏过 0.2—0.4 eV。相应于光电子谱中在 Fermi 能级以下 5.1eV 处的主峰为 Sc3d-Hsp 杂化态的贡献(通常称作成键-反键带),而 0.8eV 处的峰则为 Sc3d- t_{2g} 态的贡献,由图 1 可见它主要是平坦的 $K_1-W'_2$ 带的贡献。

表 1 在 fcc 简约 Brillouin 区内几个特殊对称点上的能量(相对)值及实验值^[2](eV)

	d 带宽 $W'_2 - W_1$	d 带间初始跃迁 $Q_2 - Q_1$	$W_1 - E_F$	$X_1 - E_F$	$\Gamma'_2 - \Gamma_1$	$\Gamma'_2 - \Gamma'_{2s}$
本文	2.86	1.43	1.89	1.87	8.06	1.71
文献 [2]	2.85	1.4	~ 2.0	~ 1.8	~ 9.1	~ 0.5
实验值	2.95	1.3			—	—

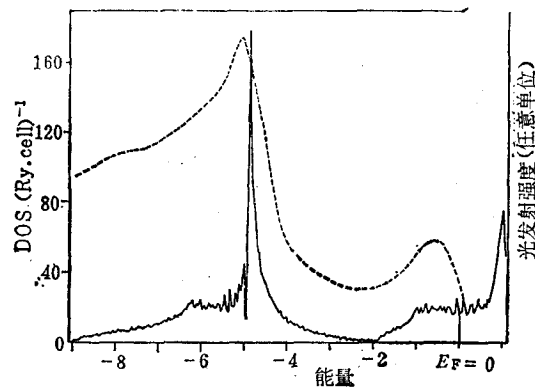


图 2 ScH_2 的总状态密度曲线(实线)及光电子能量分布曲线(虚线)^[4]

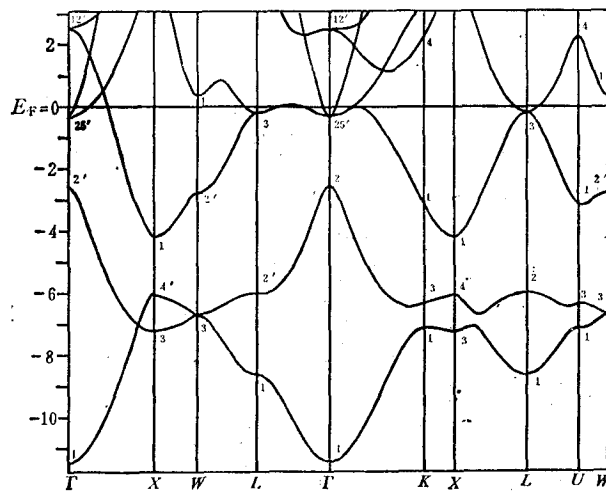


图 3 HfH_2 沿 fcc 简约 Brillouin 区内诸高对称轴的能带结构

HfH_2 有与 ZrH_2 十分相似的能带结构(图 3), Γ'_{25} 处在 Fermi 能级以下 21mRy 处, 它的主要特征是 Fermi 能级非常接近 $\Gamma'_{25}-A_3-L_3$ 带, 正是它们对于状态密度曲线中近 Fermi 能级处的峰作出主要的贡献。与 ScH_2 带结构唯一明显不同之处是它的成键-反键带沿 X-W 及 K-X-L-U 存在明显的分裂, 因而造成了在状态密度图中相应的在 Fermi 能级以下 6.3eV 及 7eV 处存在两个十分清晰的分裂结构(图 4)。计算所得价带及导带宽度(分别为 7eV 及 4eV)定量上与 Weaver 等人的光电子谱数据(分别为近 7eV 及 3.5eV)相符。然而, 计算所得状态密度诸峰值位置尚不能与光电子谱相应主要结构的位置作定量的比较。此种差别定性上不难理解, 因为实验所用样品含 H 量不同于正分结构而是 $\text{HfH}_{1.36}$, 另外, 从 ZrH_x 随正分度变化的规律^[11] 中也能得到一些启示。 ZrH_x ($x = 1.63$ 及 1.94) 的价带及导带宽度近乎不受正分度影响(见文献 [11] 的图 3, 5 及 6), 而峰值位置则有明显的移动。这是由于随含 H 量增加时, 电子最终填充到 $\Gamma'_{25}-A_3-L_3$ 双重退化能级, 此种组态对

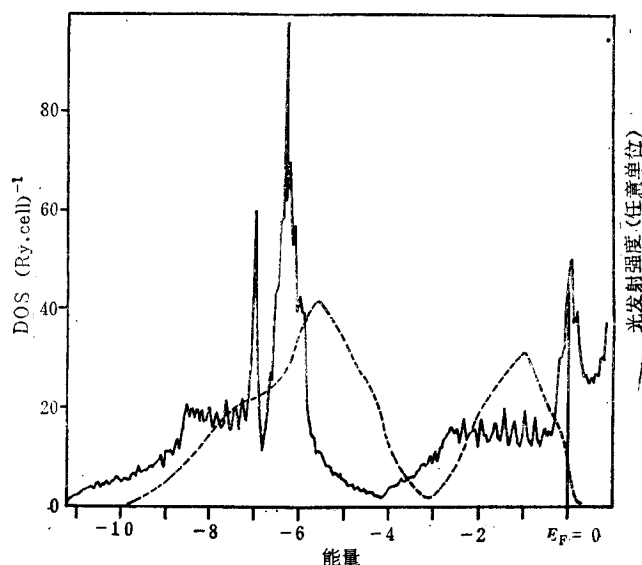


图4 HfH_2 的总状态密度曲线(实线)及 $\text{HfH}_{1.96}$ 的光电子能量分布曲线(虚线)^[10]

于微小的四方畸变是极不稳定的。定性上一致于 HfH_x ($x = 1.8-1.98$) 出现四方相^[12]。

金属性纯 Sc 及 Hf 具有六方结构,它们的双氢化合物是立方结构,并且由于引入了 H 原子使金属-金属原子间距也略有增大¹⁾,因而在氢化物中金属原子间的 d-d 键合受到一定程度的修正,尽管如此,在 ScH_2 中 Scd 带大部分处在 Fermi 能级以上保持着金属性 Sc 的金属性键合(非键态)。它可以从 ScH_2 中关于 Sc 的部分状态密度得到理解(图 5),与文献 [13] 中 fcc Sc 的 DOS 曲线比较,可以发现它近乎保持了金属性 Sc 的基本特色(包括诸峰间的相对位置)。唯一不同点是在 Sc d 带之下出现了新的 Sc d-H s 杂化成键带(相应于 Fermi 能带以下 $\sim 5\text{eV}$ 处峰),因而,在 ScH_2 中除去 Sc 原子间的 d-d 金属键外,还存在着强的 Scd-Hs 共价键合。表 2 给出依原子种类及角量子数 l 分解的在每一 Wigner-Seitz 球内的电子数,它清楚地表明电子是由过渡金属原子球向 H 原子作转移的。在 ScH_2 及 HfH_2 中, H 可以看作 $\text{H}^{-0.2-0.3}$ 。由于氢化物是金属性的因而会有良好的屏蔽特性,似应以带有较小的离子性为合理²⁾。然而,与 NiSi_2 及 CoSi_2 ^[15] 相比,氢化物 ScH_2 显出

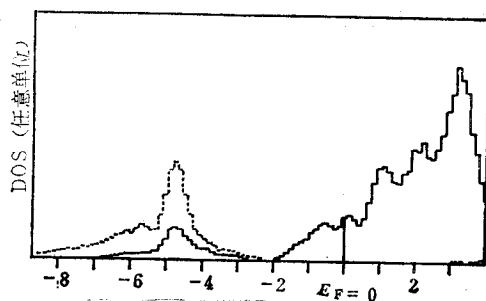


图5 ScH_2 的部分状态密度曲线 Sc-d 实线; $2x\text{H-s}$ 虚线

1) fcc Sc 的点阵参数为 $8.49\text{\AA}$ ^[13]。

2) 文献 [14] 曾给出在 TiH_2 中 H 为 $\text{H}^{-0.3}$ 。

表 2 ScH_2 及 HfH_2 在每一 Wigner-Seitz 球内的电子数,依原子种类及角量子数 l 分类 (电子)

	M_s	M_p	M_d	H_s	H_p
ScH_2	0.42	0.73	1.38	1.14	0.10
HfH_2	0.47	0.68	2.24	1.11	0.19

较强的离子性,定性上它与电负性标度是一致的。

感谢谢希德教授的热情指导,以及谢雷鸣、施天生、陈廷国同志阅读了文稿。

参 考 文 献

- [1] G. Alefeld and J. Vokl, *Hydrogen in Metals*, Springer, Berlin. (1978);
J. H. Weaver and D. J. Peterman, *J. Less-Comm. Met.*, **74**(1980), 207.
- [2] D. J. Peterman and B. N. Harmon, *Phys. Rev.*, **B20**(1979), 5313.
- [3] O. K. Anderson, *Phys. Rev.*, **B12**(1975), 3060.
- [4] J. H. Weaver, D. T. Peterson and R. L. Benbow, *Phys. Rev.*, **B20**(1979), 5301.
- [5] D. A. Papaconstantopoulos, A. C. Switendick, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, **29**(1984),
- [6] S. S. Sidhu and J. C. McGurie, *J. Appl. Phys.*, **23**(1952), 1257.
- [7] Table of Periodic Properties of the Elements, Sargent-Welch Scientific Company, Skokie, Illinois.
- [8] L. Hedin, B. I. Lundqvist and S. Lundqvist, *Solid State Commun.*, **9**(1971), 537.
- [9] A. C. Switendick, 'Electronic Structure of Transition Metal Hydrides', in *Transition Metal Hydrides*, ed. by Robert Ban, American Chemical Society, Wash. D. C. (1978).
- [10] E. L. Venturini and P. M. Richards, *Solid State Commun.*, **32**(1979), 1185;
E. L. Venturini, *J. Appl. Phys.*, **50**(1979), 2053.
- [11] J. H. Weaver, D. J. Peterman, D. T. Peterson and A. Franciosi *Phys. Rev.*, **B23**(1981), 1692.
- [12] *The Metallurgy of Hafnium*, ed. by Thomas and E. T. Hayes, United States Atomic Energy Commission, (1960).
- [13] V. L. Moruzzi, J. F. Janak and A. R. Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals*, Pergamon Press Inc., New York, (1978).
- [14] A. Fujimori and N. Tsuda, *Solid State Commun.*, **41**(1982), 491.
- [15] 徐建华、谢雷鸣、徐永年, *物理学报*, **33**(1984), 1480.

THE ELECTRONIC STRUCTURE OF ScH_2 AND HfH_2

XU JIAN-HUA

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica)

ABSTRACT

The electronic structure of ScH_2 and HfH_2 have been calculated by using the self-consistent LMTO-ASA method, without placing an extra muffin-tin sphere at the octahedral site in the fcc lattice to make a correction for muffin-tin potential. In the case of ScH_2 , the result is in good agreement with that of Peterman and Harmon and the photoemission data, the only discrepancy is the position of Γ'_2 , which is located below the Fermi level rather than above it, therefore, the occupancy of proton in the octahedral site is quite possible. The general feature of the calculated density of states of HfH_2 is in reasonable agreement qualitatively with the photoemission data. The electronic charge within the hydrogen sphere is about 1.2—1.3.