

Nb₂H 的电子结构和相互作用^{*}

刘志明 崔田[†] 马琰铭 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 8 月 24 日收到, 2007 年 1 月 17 日收到修改稿)

应用基于密度泛函理论的赝势-平面波方法研究了 Nb₂H 的电子结构和 H 原子占据点之间的关系. 计算结果表明: 由 4 个 Nb 近邻构成的四面体中心点 (*T* 点) 为 H 的稳定俘获点, 而由 6 个 Nb 近邻构成的八面体中心点 (*O* 点) 则为相互作用势的极大值点, 是不稳定点. 相邻 *T* 点间存在低能量通道, 具有鞍点 (*S* 点) 结构. 在 *T* 点及近邻低能通道上, H 的 1s 能级展宽较弱, Nb 的 4d, 5s 带部分向下延展, 与 H 带杂化后形成孤立带. 当 H 由 *T* 向 *O* 移动时, 孤立的杂化带向金属价带靠近, 带隙逐渐消失. H 处于完整宿主晶格中的 *T* 点时, 布里渊区 Γ 点处的光学声子结构色散较强, 而在远离 Γ 点处的色散很弱. H 在 *T* 点邻域及 *T-T* 通道上的电子结构稳定性和声子的色散关系表明, H 倾向于以稳定负离子形式存在.

关键词: 第一性原理, 电子结构, 金属氢化物, 相互作用

PACC: 7115A, 1240Q

1. 引言

含氢金属体系(亦称 H-M 合金)一直是理论和实验研究的热点^[1]. 对 H-M 合金的研究有助于深入理解 H 对金属的结构和物理性能的影响, 如氢脆^[2-4]、可逆储氢^[5-7]和新型功能材料的开发等, 其中的基本问题是 H 与金属之间的相互作用和含 H 金属体系的电子结构. 一般情况下, 低浓度的 H 在金属中以填隙方式存在^[1], 高浓度的 H 则与金属形成化合物^[8]. 填隙 H 的占据位置取决于金属宿主种类、H 的浓度、温度、压力和其他较重杂质原子存在与否等多种复杂因素. 在没有其他杂质存在时, 常温常压下的填隙 H 可能占据体心金属中的四面体中心点或面心金属的八面体中心点. 填隙 H 导致的晶格畸变依赖于宿主种类以及体系中 H-H, H 与金属以及金属原子之间的复杂相互作用. 轻而软的金属更易受到 H 杂质的影响而发生晶格畸变, 而对于体模量较大、电子结构稳定的过渡金属, H 杂质只能带来微小的晶格畸变和原子位置弛豫^[9].

在过去的数十年中, 人们对低维金属 Nb^[10]、Nb 表面结构^[11]、含 Nb 化合物以及掺杂的金属 Nb 进行

了大量的研究. 对于 Nb-H(NbH_x)体系而言, 当 $x \leq 1$ 时, H 占据由 4 个 Nb 原子构成的四面体中心^[1,9]. 依据 H 浓度差异以及温度、压力条件的不同, 可能形成 $\alpha, \alpha', \beta, \gamma$ 四种相. 但是对于 Nb₂H 中的 H-Nb 相互作用并不是十分清楚, 尚缺乏电子结构及其相互作用关系等问题的系统研究. 这些基本问题的解决, 不仅有助于深入认识 Nb₂H 体系, 对于庞大的 NbH_x 家族中 H 的存在方式、体系的物理性质和应用等方面的研究都有重要的指导意义.

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法^[12]在交换关联的广义梯度近似(GGA)^[13]下, 研究了 Nb₂H 中的 H-Nb 相互作用势和体系的电子结构, 着重于 H 电子结构和不同占据位置之间的依赖关系及 Nb₂H 的稳定结构. 结果表明, H 在 Nb₂H 中是受主原子, *T* 点为稳定俘获点, 而 *O* 点为相互作用势的极大点, 不能稳定俘获 H. H 之所以偏好 *T* 点, 原因是在 *T* 点附近以及近邻 *T* 点之间的低能通道上易于形成以其 1s 带为主的稳定离子带; H-Nb 相互作用主导着 H 的行为, H-H 之间的相互作用则很微弱. 相对于金属中的价电子而言, 具有稳定负离子属性的 H 成为周围金属 Nb 原子之间相互作用的

^{*} 国家自然科学基金(批准号:10574053, 10674053)、国家自然科学基金委员会和中国工程物理研究院联合基金(批准号:10276016)、教育部优秀青年教师资助计划(批准号:2003355)、教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号:NCET-20052)、国家重点基础研究发展规划(批准号:2005CB724400)和教育部科技创新工程重大项目培育基金(批准号:2004295)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: cuitian@jlu.edu.cn

特殊媒介.

2. 模型与方法

从体心金属 Nb 的初晶胞出发,在(100)面上添加一个 H 构成 Nb_2H 研究单元,如图 1(a)所示.当不考虑 Nb 晶格弛豫时,所有 Nb 原子固定在体心立方(bcc)格点上(晶格常数为实验值 0.33006 nm),H 在(100)面上等步长试探移动.H 的试探放置点密度为 50×50 等分网格,格点间距为晶格参数的 1%,约为 0.003 nm .考虑到体系的对称性,实际计算的 H 配置情形有 408 个(在三角形 OTX 区域内,相当于二维正方倒格子的不可约布里渊区,见图 1(b)),经过 C_{4v} 点对称操作,即可得到图示区域内的 H-Nb 相互作用势分布.考虑到宿主晶格弛豫可能产生的影响,本文同时进行了 H 在 T 点时的宿主晶格弛豫之后相互作用势的计算.为了检验 H 与其镜像之间的相互作用,将图 1 结构进行周期性繁衍,形成超晶胞 Nb_8H_4 ,移动其中的一个 H 进行相互作用和电子结构计算.结果表明 H 与其近邻周期镜像之间的相互

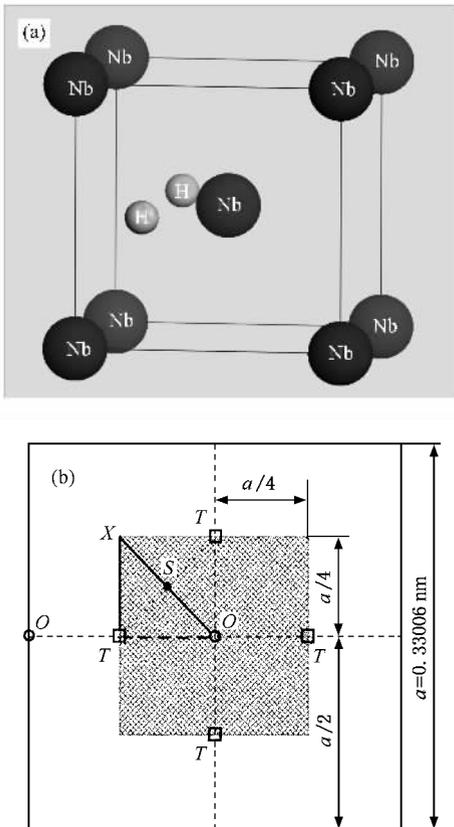


图 1 计算模型结构 (a)晶体结构 (b)H 原子的试探位置分布示意图

作用很弱,图 1 的单胞足以描述当前模型下 H 的行为.为了全面了解体系中的相互作用情况,进一步考察了 H 位于高对称轴上的不同点时的电子结构和无宿主晶格弛豫下体系的声子结构.计算过程中选取模守恒恒势描述离子实势,用 GGA 描述交换关联.收敛性检验表明 880 eV 的截断能和 $8 \times 8 \times 8$ 的 k 空间取样密度已经能够保证总能收敛.为了保证不同 H 位置下总能和电子结构计算精度的一致性,所有 H 配置情形都采取 $P1$ 对称性的单胞结构.相互作用势和电子结构的数值计算工作用第一性原理计算软件包 CASTEP^[12]完成,声子色散谱由 PWscf 软件完成^[14].

3. 结果分析与讨论

3.1. 总能与相互作用势

H-Nb 相互作用势的计算结果如图 2 所示,用等值线表征势函数分布,选取 T 点配置时的势函数值作为参考点.由于进行的是初晶胞计算,计算单元中只有一个 H,不能顾及 H 与其镜像之间的相对位移对相互作用势的影响,因此严格而言图 2 给出的是 H 子晶格与 Nb 子晶格之间的相互作用势,与其他 H 在金属 Nb 中势函数的计算相符^[15],与解析势函数和经验拟合势函数相比较,这种计算方式较为全面地反映了原子运动过程中的多体相互作用^[16,17].然而,采用含多个 H 原子的超晶胞的计算结果表明,H-H 相对位移对相互作用势的影响十分微弱,所以图 2 足以刻画 Nb_2H 中运动着的 H 原子感受到的晶格作用势.图 2 清楚地表明,H 在体心 Nb 初晶胞(100)面上不同点处体系总能的变化情况.H 只有在 Nb 晶格空隙中才能使能量降低,接近 Nb 原子将导致总能急剧升高.在空隙区域内,又以 T 点附近总能最低,形成一个俘获 H 的 T 阱;O 点处为能量极大值点,不能稳定俘获 H;在相邻 T 点连线上存在低于 O 点的势能鞍点 S,显然 H 如果发生迁移, T-S-T 为最可能通道.在 T 点和 O 点中间位置附近,总能梯度最大,因此 H 将感受到最大的作用力,促使其向 T 点移动.

图 2(b)是 H 位于 T 点,对 Nb 晶格弛豫后再移动 H 得到的相互作用势分布.弛豫晶格内的势函数较完整晶格(Nb 晶格无弛豫,以下同)内的势函数略

为平坦,说明完整晶格描述结果的近似程度是可以接受的.

meV,与文献 [15,18] 在一元化合物 NbH 中得到的本征振动频率一致.

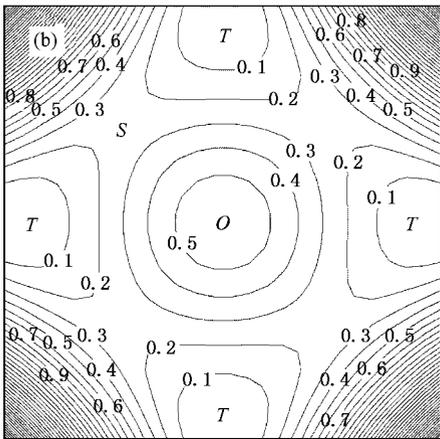
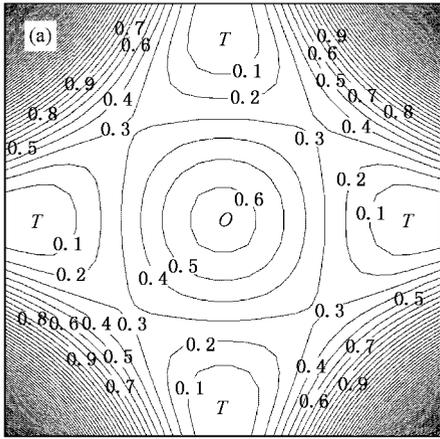


图 2 不同 H 位置下的相互作用势 (a) Nb 晶格无弛豫, (b) H 占据 T 点时弛豫 Nb 晶格.特殊点标示同图 1

除了单胞弛豫影响之外, H 与其周围镜像的相互作用也可能对图 2 的相互作用势分布产生影响. 我们采用 $2 \times 1 \times 1$ 和 $2 \times 2 \times 1$ 倍单胞的较大晶胞模型, 经过所有 H 均为 T 点配置下的充分弛豫后, 移动其中一个 H, 考察了 H-H 相对位移对相互作用势的贡献情况. H 沿特殊轴移动时的相互作用势如图 3 所示. 从图 3 可见, 无论弛豫与否, S 点的高度均远低于 O 点, 超晶胞、晶格弛豫导致鞍点 S 和 O 点分别下降约 0.08 和 0.05 eV, 与各自的高度比较, 鞍点下降的比例远大于 O 点. 需要指出的是, 尽管超晶胞和晶格弛豫使得鞍点 S 和 O 点的高度有所改变, 相互作用势的分布形式并没有变化. 经过数值拟合得到的势能曲线具有与简单周期函数高度符合的形式. 假定 H 沿着 T-S-T 方向振动, 则在 T 点附近作简谐势近似展开, 估计 H 振动本征频率约为 120

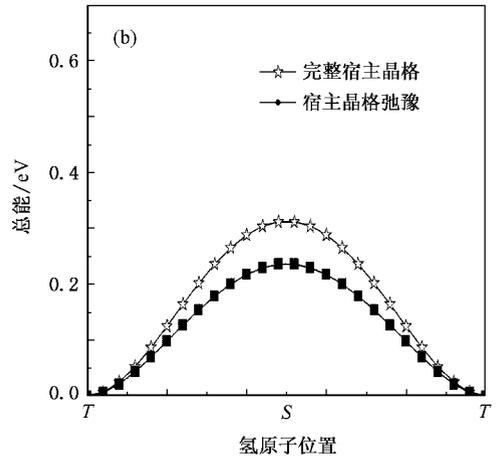
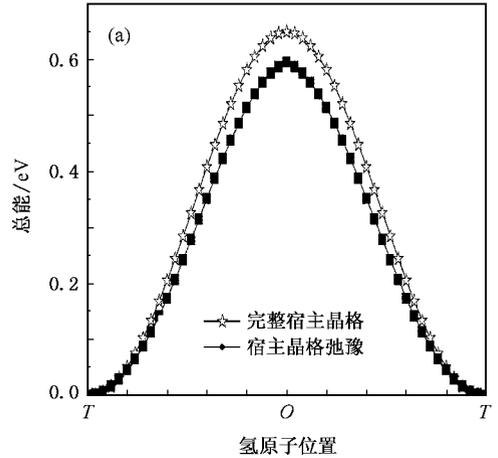


图 3 Nb 宿主晶格弛豫对特殊轴上相互作用势的影响 (a) T-O-T 轴 (b) T-S-T 轴

H 位于 T 点的 Nb₂H 的声子结构如图 4 所示, 体系的对称性降低导致复杂光学模的产生, 位于约 30 meV 的光学模与声学模之间没有带隙, 说明 H 的加入使得 Nb 原子之间存在格波振动意义上的不等价性, 相当于一种“分子内”的振动模式. 两条高频光学模 (位于 130, 200 meV 附近) 描述了 H 相对于 Nb 原子的振动, 图中沿着 3 个高对称轴上的色散关系差异显著 [$\xi 0 0$] [$\xi \xi 0$] 方向上存在无色散区, [$\xi \xi 0$] 方向上的高频光学模发生劈裂 [$\xi \xi \xi$] 方向显著色散且没有劈裂. 声子结构的这些特点表明, H 的振动既有集体行为 (T 附近的色散), 又有独立性 (无色散区) [$\xi \xi \xi$] 方向上的振动将显著改变体系的电子结构, 会导致 H 之间相互关联性增加, 从而使声子结构发生色散.

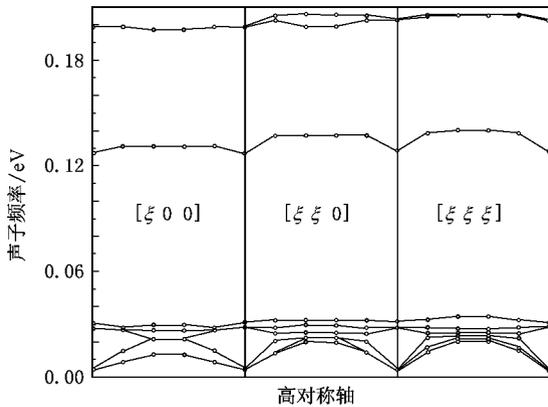
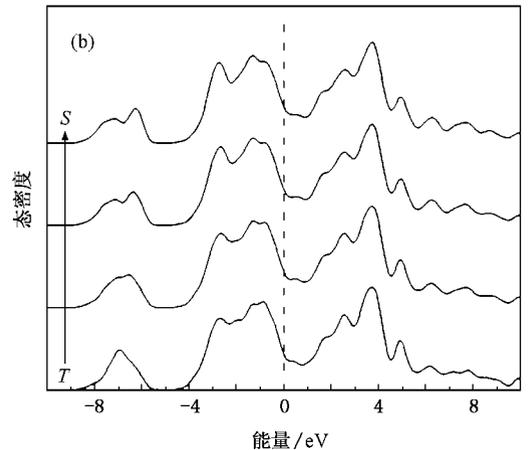
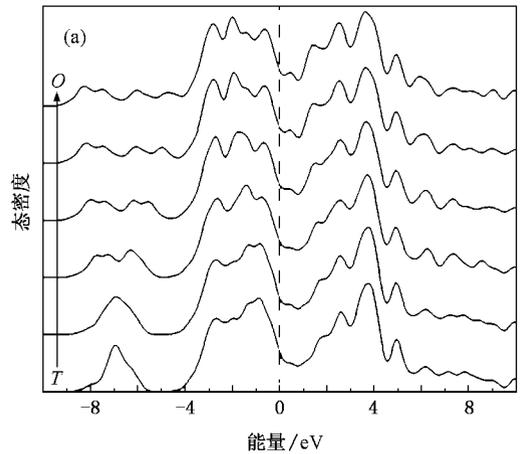


图 4 声子色散关系

3.2. 电子结构

H 原子感受到的晶格势来源于 H-H, H-Nb 之间的复杂相互作用, 理清这种复杂相互作用关系有助于深入理解 H 的存在方式及其成因. 体系的电子结构提供了深入了解其中相互作用特征的基本信息. 为此在特殊路径上的不同点放置 H, 计算体系的电子结构, 考察 H 的电子结构变化的位置相关性. 图 5 给出了 H 位于从 T 到 O 以及从 T 到 S 路径上不同点处体系的电子状态密度分布. 图 5 表明, 费米面附近没有带隙, 因此体系具有金属性质; 低激发带与 H 的位置几乎不具有相关性. H 所处的位置不同主要影响在电子的填充带上. H 处于 T 点时, 主要由其 $1s$ 能级贡献的能带脱离金属价带, 表明 H 不参与金属性键合, 金属自由电子将向下填充到该能带上, 从而使 H 具有离子性. 该能带为离子性的 H 带. 随着 H 向 O 点靠近, 金属价带和离子带分别发生劈裂且进一步展宽, 离子带向金属价带靠拢, 直至带隙消失, 离子带与金属带合为一体. 相反, 在 H 沿着近邻 T - S - T 路径移动时, 尽管金属带和离子带发生峰形变化和劈裂, 但是这种变化较之于 T - O 路径上的变化要弱得多, 而且其间的带隙始终稳定地存在, 宽度维持在 1 eV 左右. 这些分析表明, H 在 T - S - T 路径上移动时, 体系的电子结构均呈现高度的稳定性.

为了进一步分析 H 带的位置相关性, 图 6 给出了 H 从 T 到 O 时体系内不同原子的分类态密度. 结果表明, H 在低价带区只有 s 态贡献, Nb 的 s, p, d 带都在参与 H 离子带的形成. 位于 $-8 \sim -6 \text{ eV}$ 能量区间的离子带及其变化主要取决于 H 的 $1s$ 带展宽特性. 体系电子状态密度在低价带的特性, 如在 T 点的孤立锐峰、 O 点处的劈裂以及带隙的消失等,

图 5 高对称轴上移动 H 原子体系的电子状态密度分布变化 (a) T - O - T (b) T - S - T 轴

都由 H 带主导. 从分类态密度还可以看出, 金属 Nb 的价电子向 H 受主转移, 在 T 点附近区域和 T - S - T 路径上, H 表现为稳定的负离子.

图 7 给出了在 $2 \times 2 \times 1$ 的 Nb_8H_4 体系中, 将其中的一个 H 分别置于 T, S 和 O 点时该原子和其余 H 的 $1s$ 能级展宽. 结果表明, 固定于 T 点的 H, 其能级展宽不受移动原子的影响, 移动着的 H 仅仅改变自身的电子结构. 由此可以推断, 当前浓度下在金属 Nb 中 H 之间的相互影响微弱, 可以忽略.

既然 H 以稳定的负离子存在, 感受到的宿主晶格作用较弱, 具有较强的活动性, 其质量又远小于宿主原子质量, 因此 H 在金属 Nb 中的表现更类似于金属中的价电子, 与金属价电子的区别仅在于其质量较大. 因此, H 在金属 Nb 中不仅仅以一个受主角色存在, 还应当是周围金属原子之间键和的特殊媒介.

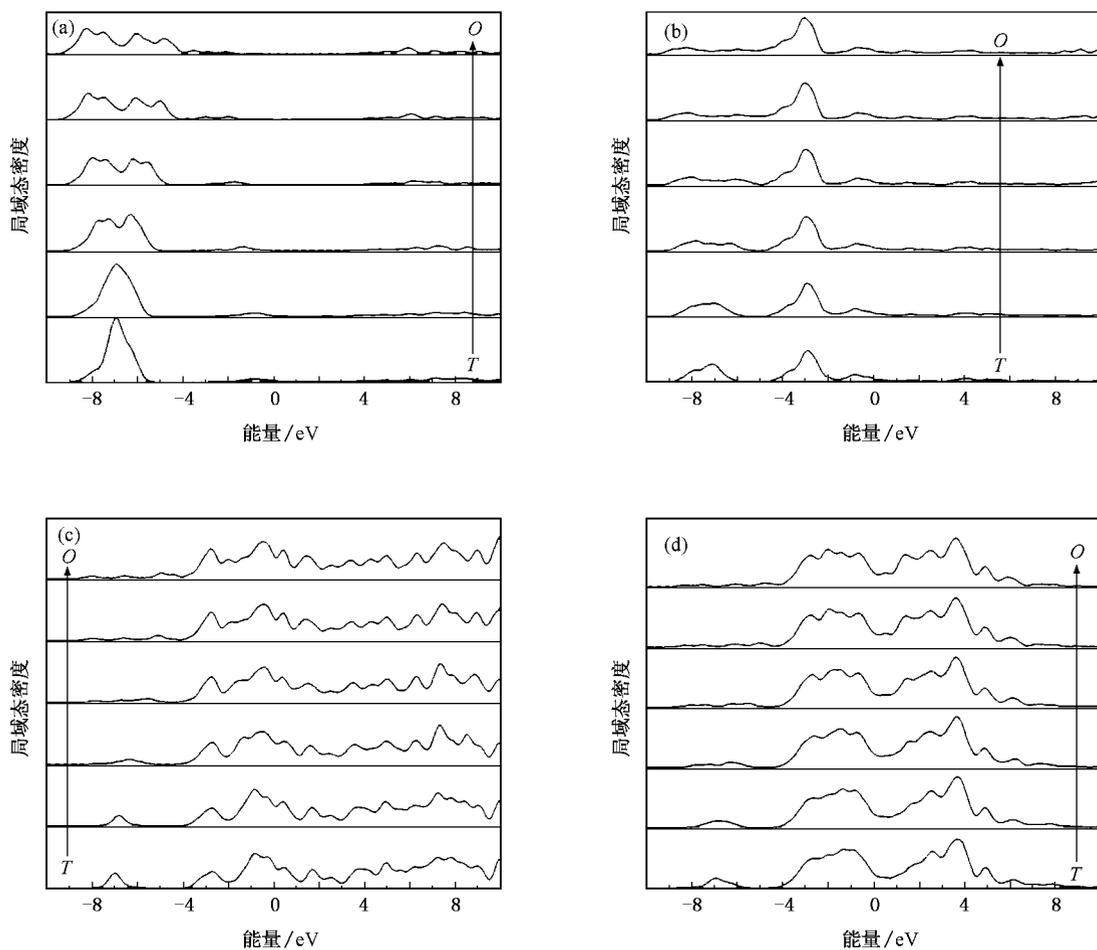


图 6 H 原子和 Nb 原子的分类态密度 (a) H s 带 (b) Nb s 带 (c) Nb p 带 (d) Nb d 带

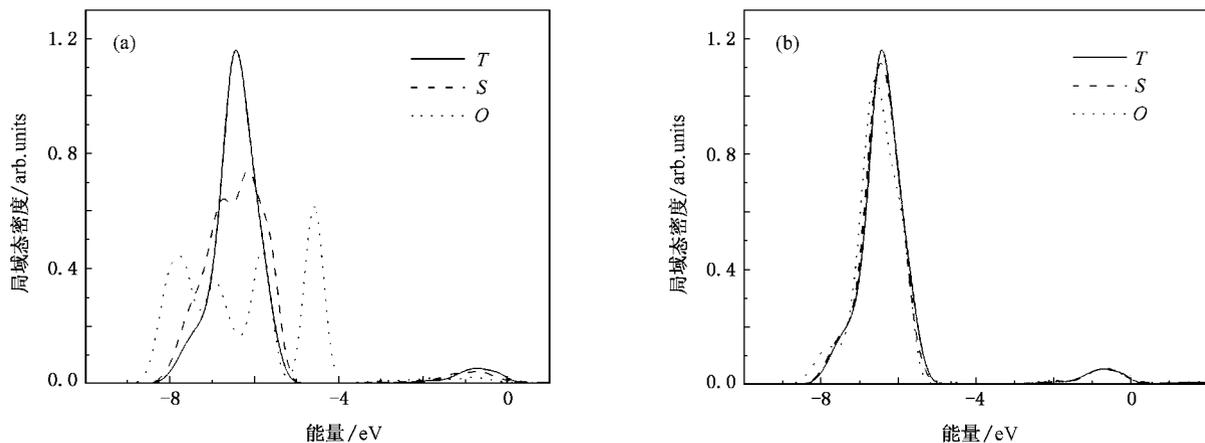


图 7 超晶胞 Nb_8H_4 中 H 的 $1s$ 态 (a) 被移动的 H 分别处于 T, S, O 点时的态密度 (b) 被移动的原子处于 T, S, O 点时其余 3 个固定的 H 的态密度

4. 结 论

采用基于密度泛函理论的赝势-平面波方法研究了 Nb₂H 体系中 H-Nb 之间的相互作用和电子结构与 H 所处位置的关系. 研究结果表明, 四面体 T 点是 H 的稳定俘获点, 相邻四面体点之间的连线为 H 的低能量通道. 在 T 点附近和 T-S-T 通道上, H 表

现为电子结构稳定的负离子. 当接近八面体点 O 时, H 离子的稳定性遭到破坏, 从而引起强烈的相互作用, 使得该点不能成为 H 的稳定俘获点. H 本征振动频率与较高浓度的化合物 NbH 一致, 并且其声子结构中光学模在部分区域无色散, 说明 H 之间的相互影响较弱. 在俘获点附近电子结构的稳定性表明 H 原子的行为对其周围 Nb 原子之间的键合起着重要的作用.

- [1] Alefeld G , Völkl J 1983 *Hydrogen in Metal* (Berlin , Heidelberg , New York : Springer-Verlag) p1
- [2] Daw M S , Baskes M I 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** 1285
- [3] Hillier E M K , Robinson M J 2004 *Corrosion Science* **46** 715
- [4] Lu G , Orlikowski D , Park I , Politano O , Kaxiras E 2002 *Phys. Rev. B* **65** 064102
- [5] Esaka T , Sakaguchi H , Kobayashi S 2004 *Solid State Ionics* **166** 351
- [6] Talyzin A V , Sundqvist B 2004 *Phys. Rev. B* **70** 180101
- [7] Vajeeston P , Ravindran P , Kjekshus A , Fjellvåg H 2004 *Phys. Rev. B* **69** 020104
- [8] Smithson H , Marianetti C A , Morgan D , Van der Ven A , Predith A , Ceder G 2002 *Phys. Rev. B* **66** 144107
- [9] Behr H , Keppler H M , Steyrer G , Metzger H , Peisl J 1983 *J. Phys. F : Met. Phys.* **13** L29
- [10] Shen H X , Cai N L , Wen Y H , Zhu Z Z 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5362 (in Chinese) [沈汉鑫、蔡娜丽、文玉华、朱梓忠 2005 物理学报 **54** 5362]
- [11] Li Y P , Zhang H F , Pan B C 1994 *Acta Phys. Sin.* **43** 623 (in Chinese) [李永平、张海峰、潘必才 1994 物理学报 **43** 623]
- [12] Segall M D , Lindan P L D , Probert M J , Pickard C J , Hasnip P J , Clark S J , Payne M C 2002 *J. Phys. : Condens. Matter* **14** 2717
- [13] Perdew J P , Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [14] Baroni S , Gironcoli S D , Corso A D , Giannozzi P 2001 *Rev. Mod. Phys.* **73** 515
- [15] Christodoulos F , Gillan M J 1991 *J. Phys. : Condens. Matter* **3** 9429
- [16] Zhang X Y , Yang C L , Gao F , Ren T Q 2006 *Chin. Phys.* **15** 1981
- [17] Wang F H , Yang C L , Zhu Z H , Jing F Q 2005 *Chin. Phys.* **14** 317
- [18] Tao H J , Ho K M , Zhu X Y 1986 *Phys. Rev. B* **34** 8394

Interactions in Nb₂H and its electronic structure^{*}

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

(State Key Laboratory of Superhard Materials , Jilin University , Changchun 130012 , China)

(Received 24 August 2006 ; revised manuscript received 17 January 2007)

Abstract

The total energies and electronic structures of differently configured Nb₂H are calculated using pseudopotential plane wave method based on density functional theory and generalized gradient approximation. The results show that hydrogen atom favors tetrahedral (*T*) sites (*T*-wells) rather than octahedral (*O*) ones. There exist lower energy paths along adjacent *T-T* sites and saddle structures at the midpoint of them. When H is at *T*-site or along the *T-T* path, its 1s level is less broadened and the 4d, 5s bands of Nb extend downward from the metallic band area, forming an ionic band (sharp peak) separated by a gap of about 1 eV from the metallic valence bands, showing that the hydrogen atom captures one valence electron to form an anion. This low-lying ionic band loses its *T*-site hybridization features when H moves from *T* to *O* site, where the 1s band of H is widely broadened, extending into the metallic valence bands. The band structure changes only slightly when the hydrogen atom moves from one *T* site to a neighbor one along the lower energy path, keeping the *T*-configuration features. The calculated phonon spectra of H are dispersive only near special q-points for the system with H at a *T* site, showing that the hydrogen atom is probably vibrating locally and weakly interacts with other hydrogen atoms. The behavior of H at a trapping site plays an important role in bonding of the surrounding Nb atoms.

Keywords : first principles , electronic structure , metal hydride , interaction

PACC : 7115A , 1240Q

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10574053 , 10674053) , the National Natural Science Foundation of China and the Science Foundation of China Academy of Engineering Physics (Grant No. 10276016) , the Excellent Young Teachers Program of Ministry of Education , China (Grant No. 2003355) , the Program for the New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education , China (Grant No. NCET-20052) , the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2005CB724400) and the Cultivation Foundation of the Key Program of the Scientific and Technical Innovation of Ministry of Education , China (Grant No. 2004295) .

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