

# LiAl 中空位形成能的第一原理计算\*

陈丽娟<sup>1)</sup> 侯柱锋<sup>1)</sup> 朱梓忠<sup>1,2)</sup> 杨 勇<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 厦门大学物理系, 厦门 361005

<sup>2)</sup> 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005

(2002 年 9 月 18 日收到, 2003 年 1 月 24 日收到修改稿)

LiAl 是一种非常典型和有重要用途的金属间化合物. 采用平面波展开和第一原理赝势法, 计算了 LiAl 化合物中 Li 空位和 Al 空位的形成能和空位周围的原子弛豫, 讨论了空位形成时电荷密度的重新分布、相应的电子态密度以及能带结构等性质.

关键词: LiAl, 空位形成能, 第一原理计算

PACC: 6170B, 7115A, 7115H

## 1. 引 言

空位是固体中最简单和常见的一种缺陷, 然而固体的许多物理和机械性质都与空位的存在有着很大的关系. 详细地研究空位形成和性质对理解材料的微观和宏观性能都有重要作用. 锂铝合金是一种非常典型的金属间化合物, 它不仅在航天航空和电子工业中应用相当广泛, 做为锂电池体系的负极材料也受到人们的高度重视<sup>[1,2]</sup>.

关于 LiAl 本身性质的理论研究, 对实际的锂电池等实验工作可以有重要的参考价值. 理论和实验上对 Al 及 LiAl 二元化合物的研究已有许多报道<sup>[3-8]</sup>, 人们对 Li—Al 原子间的键合性质在不同结构下体现出的相当不同的特征有很大的兴趣. 对 LiAl 化合物中空位形成能的计算, 也是研究 LiAl 本身性质的一部分, 过去对空位或缺陷性质的计算大都采用经验或半经验的相互作用模型, 通常是假设原子或离子间的对势相互作用形式, 而把电子的极化完全用经验理论描述. Ellis 最早使用 Hartree-Fock-Slater 理论和分子团簇模型研究了 LiAl 的电子结构以及电荷转移等性质<sup>[3]</sup>. 后来 Asada 等使用 LMTO-ASA 方法计算了其能带结构和态密度等性质, 同时还得出含空位时费米能级的变化情况<sup>[4]</sup>. Lindgren 等也采用 Hartree-Fock-Slater 理论计算了空位引起的

Knight 位移以及空位周围原子弛豫引起的效应<sup>[5]</sup>. Nakamatsu 等则使用不连续变分的 DV-Xa 方法讨论了有空位情况时的 Li—Li, Li—Al, Al—Al 之间的键合作用性质<sup>[6]</sup>. Guo 等使用 FLAPW 方法系统地讨论了 LiAl 完整晶体的电子和几何结构<sup>[7]</sup>. 在这里, 我们采用平面波展开和第一原理赝势法, 分别计算了 NaTi 型结构(该结构是 LiAl 的最稳定结构)的 LiAl 二元化合物中 Li 空位和 Al 空位的形成能和空位周围的原子弛豫, 对比讨论了 Li 空位和 Al 空位存在时的相应的能带结构, 电子态密度和电荷密度分布等性质. 结果显示 Li 空位的形成能要比 Al 空位的形成能小得多, 与实验结果相一致.

## 2. 计算方法

本文的计算是基于局域密度泛函理论<sup>[9]</sup>的第一原理从头计算, 采用正则守恒的第一原理赝势<sup>[10]</sup>和平面波展开晶体波函数, 并使用 Ceperley-Alder 等给出的交换关联势公式<sup>[11]</sup>.

对金属中缺陷形成能的从头计算有两个方面, 一是电子态的自洽计算, 二是各离子(主要是空位附近的离子)须弛豫到它们的平衡位置. 对于格点的弛豫, 我们在电子态的自洽计算后进行了 Hellmann-Feynman 力的计算, 然后根据此力的大小调整格点的位置, 再进行电子态的计算, 重复这个过程直到获

\* 国家自然科学基金(批准号: 10174058)资助的课题.

得原胞中各原子的平衡位置(同时也得到自洽的电子波函数)。

在使用第一原理方法计算锂铝合金中的空位形成能时,通常是在立方结构的合金中取出一块含有  $N$  个原子的系统作为原胞,去除一个原子,再把该系统做周期性排列.这样的系统中所模拟的空位也是周期性排列的,所以要研究单个空位的形成能时,应尽量增大相邻空位间的距离,以使空位间的相互作用尽量小.本文计算中取的完整原胞中的原子格点数为 16,即含有 8 个 Li 和 8 个 Al 格点,原胞如图 1 所示.我们先进行完整晶体的计算,求得其平衡体积和原胞总能量,再去掉原胞中心(即图 1 的中心原子)的一个 Li 原子或 Al 原子进行空位形成能的计算(使用了两种不同的原胞进行计算).该形成能的计算必须求得含空位原胞的总能量,这必须求得带空位原胞的平衡体积以及原胞中各原子的平衡位置,原子平衡位置的获得如上述的通过计算 Hellmann-Feynman 力来进行.计算中,我们对平面波动能的切断是  $20Ry$ ,使用这样的切断,已可以相当好地描述 Li 和 Al 单晶的基本性质.对 LiAl 的计算表明,再增加平面波动能的切断,其原胞总能量的改变量可小于  $0.01eV$ .迭代过程所使用的布里渊区中的  $k$  点数也经过优化,例如对含空位原胞的计算,我们使用了布里渊区中  $8 \times 8 \times 8$  个  $k$  点进行迭代,再增大  $k$  点数,总能量差小于  $0.001eV$ .

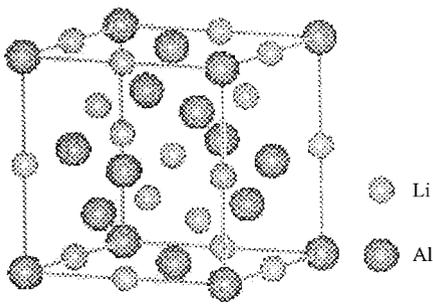


图 1 NaCl 结构的 LiAl 的晶体原胞

### 3. 结果与讨论

单个空位的形成能定义为

$$E_f^{vac} = [E_{rel}^{vac}(n-1, V') + E_c] - E_{rel}(n, V),$$

其中  $n$  为计算所用的完整原胞中的格点位置总数;  $E_{rel}^{vac}$  和  $E_{rel}$  分别为含一个空位和不含空位的原胞总能量,其中  $V$  为不含空位的完整晶体(即  $n$  个原子)

的原胞体积,  $V'$  为含空位的原胞(即  $n-1$  个原子和一个空位)的平衡体积.平衡体积是指当原胞中的原子以及原胞本身大小都弛豫到能量极小点时的体积.  $E_c$  表示一个独立原子的能量,当计算一个 Li 空位的情况时,  $E_c$  就表示单个独立 Li 原子的能量;当计算一个 Al 空位的情况时,则  $E_c$  就表示单个独立 Al 原子的能量.含空位的原胞总能量的计算既要弛豫原胞中的各原子的位置,又需要弛豫原胞本身的大小.原子弛豫过程通过计算 Hellmann-Feynman 力来进行,如上节所述.从我们第一原理势和 16 个格点的完整原胞的计算,完全由锂铝合金组成的无缺陷原胞的总能量为  $-519.9eV$ ,少一个 Li 原子而形成空位时的原胞总能量是  $-511.76eV$ ,单个 Li 原子的能量为  $-5.508eV$ ,所以,锂铝合金中单个 Li 空位的形成能是  $2.63eV$ .另外,少一个 Al 原子而形成空位时的原胞总能量是  $-461.76eV$ ,单个独立 Al 原子的能量为  $-53.325eV$ ,所以,锂铝合金中单个 Al 空位的形成能是  $4.81eV$ .空位形成能的结果连同平衡晶格常数,体积等数据列入表 1 中.可见, Li 空位形成能约为 Al 空位形成能的  $1/2$ ,说明 LiAl 材料中形成锂空位比形成铝空位要容易得多.

表 1 LiAl 材料的晶格常数、体积、总能量和空位形成能

原胞	晶格常数/nm	体积/nm <sup>3</sup>	总能量/eV	空位形成能/eV
Li <sub>8</sub> Al <sub>8</sub>	0.608	0.224785	-519.90	—
Li <sub>7</sub> Al <sub>8</sub>	0.610	0.227011	-511.76	2.63(Li 空位)
Li <sub>8</sub> Al <sub>7</sub>	0.600	0.216028	-461.76	4.81(Al 空位)

为了直观地理解原子间的键合作用性质,我们画出了原胞中的电荷密度分布情况.图 2 给出了 LiAl 完整晶体(计算时使用的元胞为 Li<sub>8</sub>Al<sub>8</sub>)和含有一个 Li 空位的情况(即 Li<sub>7</sub>Al<sub>8</sub>)时的电荷密度分布情况.图 2(a)和(b)是沿(100)面的电荷密度分布图,(a)是理想晶体的情况,该图上各角和中心位置是 Li 原子,各边中点处是 Al 原子.图 2(b)与(a)相比,中心是一个 Li 的空位.可以看到,形成 Li 空位时体系整体的电荷密度分布改变非常小.图 2(c)和(d)是沿(110)面的电荷密度分布图,也可以看到,除了在空位的位置有较明显的电荷减少外,形成 Li 空位对材料中整体的电子分布的影响是较小的.图 3 给出的是完整晶体 Li<sub>8</sub>Al<sub>8</sub> 和带有一个 Al 空位的原胞 Li<sub>8</sub>Al<sub>7</sub> 沿(100)面和(110)面的电荷密度分布情况.比较图 3(a)和 3(b)以及和含有 Li 空位的情况(图 2)相比,可以看到当形成 Al 空位时,体系中的电荷密

度分布有了很大的改变,说明形成 Al 空位将对材料的结构和电子性质会产生较大的影响;再比较图 3 中(c)和(d),同样也看到电荷密度分布变化得很明显.总之,当形成 Al 空位时,整个材料的电子和结构

性质会产生较大的变化,而 Li 空位的形成则对材料的影响比较小.这也是 Li 空位形成能比 Al 空位形成能小的体现,也是这种材料较适合作锂电池负极材料的部分原因.

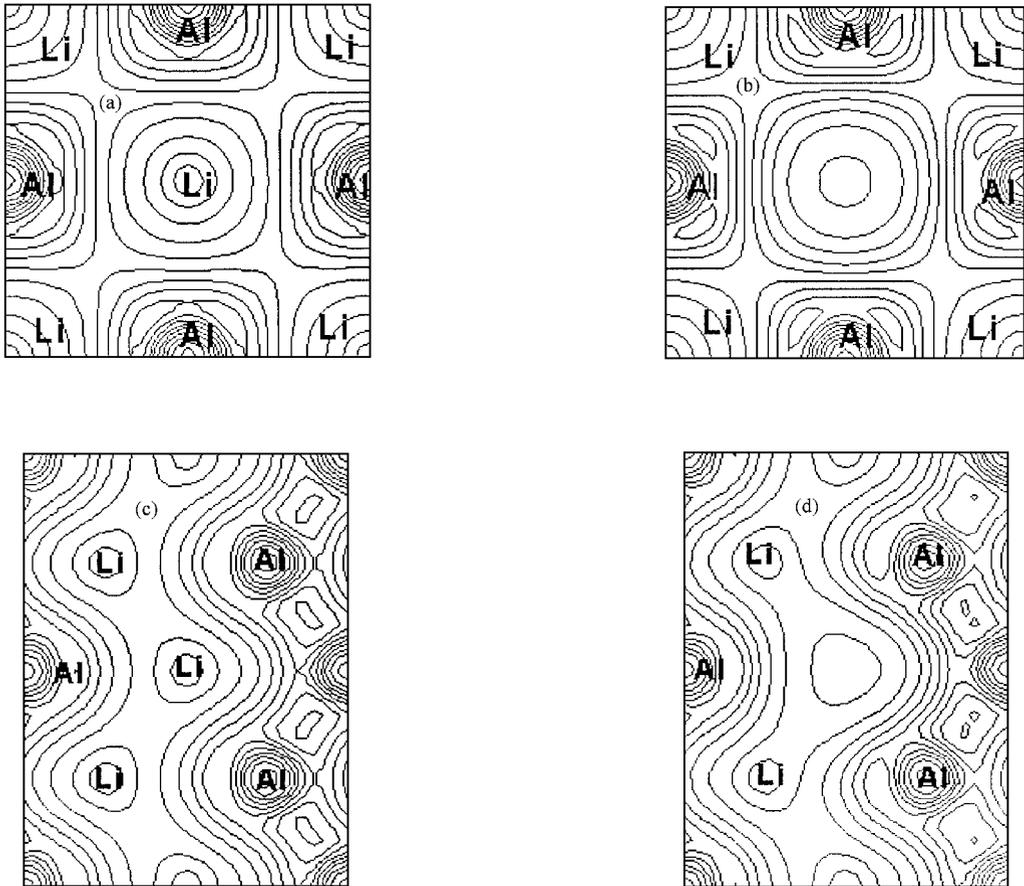


图 2 (a)  $\text{Li}_8\text{Al}_8(100)$  面的电荷密度分布(即完整晶体的情况)(b)  $\text{Li}_7\text{Al}_8(100)$  面的电荷密度分布(面中心位置是 Li 的空位)(c)  $\text{Li}_8\text{Al}_8(110)$  面的电荷密度分布(即完整晶体的情况)(d)  $\text{Li}_7\text{Al}_8(110)$  面的电荷密度分布(面中心位置是 Li 的空位)

图 4 和图 5 分别给出了 NaTi 结构下的 LiAl 在完整晶格、含有 Li 空位以及含有 Al 空位时电子态密度和能带结构图.从态密度图中可以看到,形成 Li 空位的情况对体系整体的态密度图像只是产生微扰而已.由于有了 Li 空位而使原胞中电子数减少了一个,故费米能级与完整晶格的情况相比未能填满第三个主峰.而对于形成 Al 空位的情况,体系的电子态密度产生了很大的改变.表 2 给出了在费米能级处各种情况下的电子总态密度.锂空位的产生使费米能级处的态密度明显减小,即导电电子数明显减少,而铝空位的产生并没有较大地改变费米能级处的态密度,说明 LiAl 中的导电电子主要来自

Li 原子的价电子.同样,从能带结构图看到,完整晶格的能带(其能带图以  $\text{Li}_8\text{Al}_8$  的元胞计算)与含 Li 空位情况的能带结构基本一样,只是由于原胞中少了一个 Li 原子,故总电子数少了一个,价电子占据的能带数较少.由于空位的产生使整个晶体的对称性减低,能带发生了分裂,但是 Li 空位的形成对整个晶体的能带结构变化很小,也说明形成 Li 空位对整个晶体的结构和电子结构性质影响不大.另一方面,将完整晶格的能带与含 Al 空位的能带图相比(图 5(c)与(b)),可以看到能带结构发生了较大的改变,少一个 Al 原子,原胞中总电子数少了 3 个,形成铝空位将对体系的性质产生较大影响.

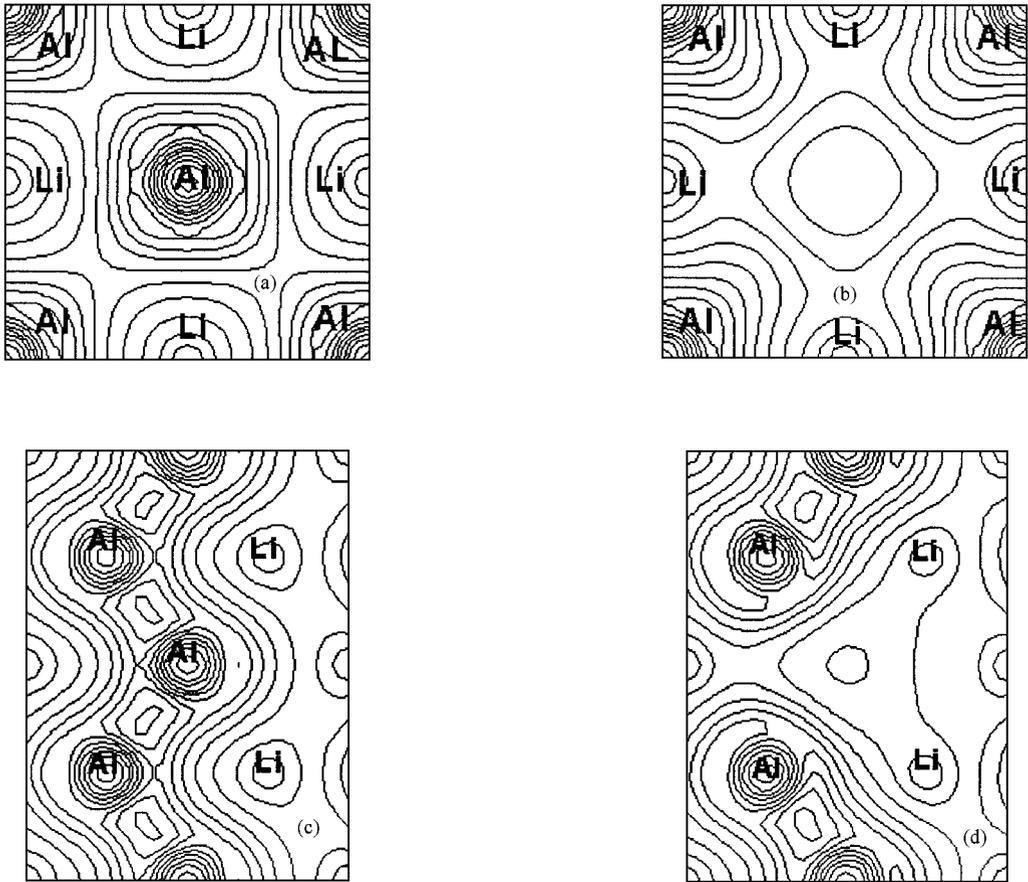


图3 (a)  $\text{Li}_8\text{Al}_8(100)$  面的电荷密度(即完整晶体的情况)(b)  $\text{Li}_8\text{Al}_7(100)$  面的电荷密度(面中心位置是 Al 的空位)(c)  $\text{Li}_8\text{Al}_8(110)$  面的电荷密度分布(即完整晶体的情况)(d)  $\text{Li}_8\text{Al}_7(110)$  面的电荷密度分布(面中心位置是 Al 的空位)

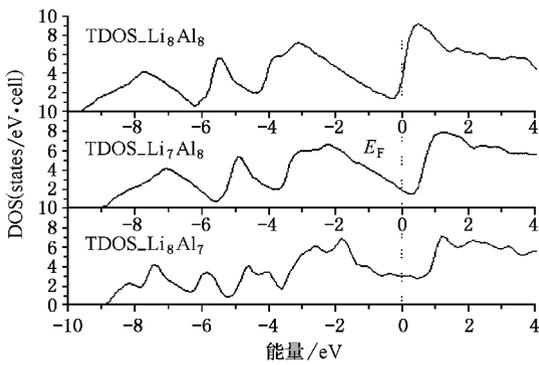


图4 LiAl 完整晶体, 含 Li 空位以及含 Al 空位时的电子态密度图(费米能级的位置已设为能级零点)

表2 费米能级处的总电子态密度

原胞	总电子态密度( states/eV·cell )
$\text{Li}_7\text{Al}_8$	1.90
$\text{Li}_8\text{Al}_7$	3.01
$\text{Li}_8\text{Al}_8$	3.19

综上所述, 我们使用平面波展开的第一原理赝势法, 研究了锂电池非碳类负板材料 LiAl 二元化合物在最稳定的 NaTiI 结构下的 Li 空位以及 Al 空位的形成能, 讨论了相应情况下的能带结构, 电子态密度和电荷密度分布等性质. 结果显示, Li 空位的形成能要比 Al 空位的形成能小得多, 与实验结果相一致. 这些对 LiAl 化合物本身性质的理论研究, 对实际的锂电池等实验工作可以有参考价值.

## 4. 结 论

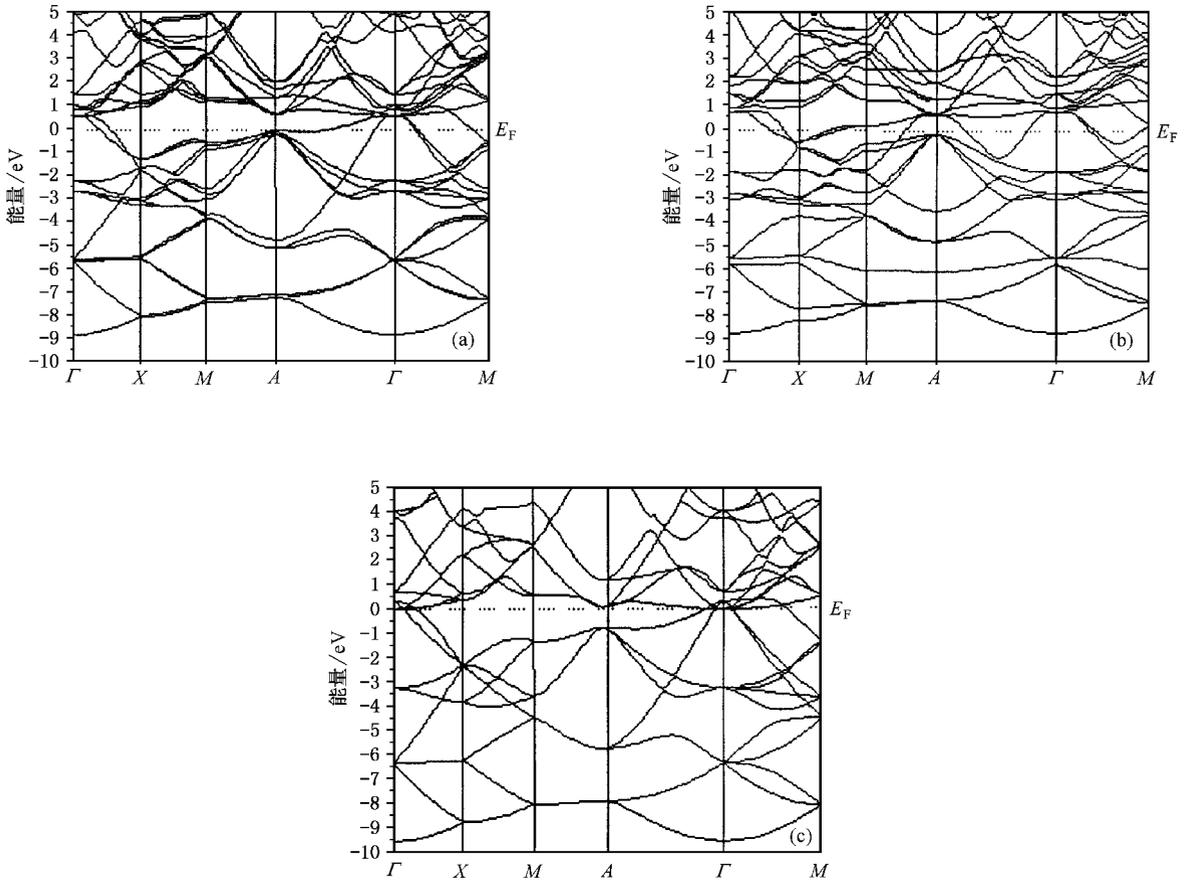


图 5 (a)  $\text{Li}_7\text{Al}_8$  的能带结构图 (b)  $\text{Li}_8\text{Al}_7$  的能带结构图 (c)  $\text{Li}_8\text{Al}_8$  的能带结构图

- [ 1 ] Chen L Q 1998 *Physics* **26** 354 ( in Chinese ) 陈立泉 1998 物理 **26** 354 ]
- [ 2 ] Wu Y P , Wang C R , Jiang C Y , Li J J *et al* 1999 *Chinese Journal of Power Sources* **23** 191 ( in Chinese ) 吴宇平、万春荣、姜长印、李建军等 1999 中国能源杂志 **23** 191 ]
- [ 3 ] Ellis D E , Benesh G A and Byrom E 1977 *Phys. Rev. B Solid State* **16** 3308
- [ 4 ] Asada T , Jarlborg T and Freeman A J 1981 *Phys. Rev. B-Condensed Matter* **24** 510
- [ 5 ] Lindgren B and Ellis D E 1983 *Journal of Physics F : Metal Physics* **13** 1471
- [ 6 ] Nakamatsu H , Azuma Y , Adachi H and Kawai S 1985 *Journal of the Physical Society of Japan* **54** 2229
- [ 7 ] Guo X Q , Podlucky R and Freeman A J 1989 *Phys. Rev. B* **40** 2793
- [ 8 ] Zhu Z Z 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 784 ( in Chinese ) 朱梓忠 1998 物理学报 **47** 784 ]
- [ 9 ] Hohenberg P and Kohn W 1964 *Phys. Rev. B* **136** B894  
Kohn W and Sham L J 1965 *Phys. Rev. B* **140** A1133
- [ 10 ] Louie S G , Ho K M and Cohen M L 1979 *Phys. Rev. B* **19** 1774
- [ 11 ] Ceplerey D M and Alder B J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 566

# First-principles calculation of the vacancy formation energies in LiAl<sup>\*</sup>

Chen Li-Juan<sup>1)</sup> Hou Zhu-Feng<sup>1)</sup> Zhu Zi-Zhong<sup>1,2)</sup> Yang Yong<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>( Department of Physics , Xiamen University , Xiamen 361005 , China )

<sup>2)</sup>( State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces , Xiamen University , Xiamen 361005 , China )

( Received 18 September 2002 ; revised manuscript received 24 January 2003 )

## Abstract

The LiAl is a typical intermetallic compound which has many important applications. We have employed the first-principles pseudopotentials and the plane wave energy band method to calculate the vacancy formation energies of Li and Al vacancies in LiAl intermetallic compound as well as the atomic relaxations around the vacancies. The charge redistribution around the vacancies , electronic density of states and their band structures are also discussed.

**Keywords** : LiAl , vacancy formation energy , first-principles calculation

**PACC** : 6170B , 7115A , 7115H

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10174058 ).