文章编号：1000-5773(2005)01-0005-05

压力下替位氢对金属锂能带结构的影响*

刘志明[1]，崔 田[1]，何文炯[1]，邹广田[1]，韦孟伏[2]，陈长安[2]

(1.吉林大学超硬材料国家重点实验室，吉林长春 130012；
2.中国工程物理研究院，四川绵阳 621900)

摘要：利用第一原理的平面波-赝势密度泛函方法，研究了零温下体心立方(bcc)金属锂由于氢的替位掺杂和外界压力的改变所引起的电子结构变化。结果表明：掺杂体系仍然呈金属性，但是由于氢原子俘获了一个金属自由电子，具有了离子属性，使得费米面以下出现了孤立能带和带隙，最低金属价带偏离了自由电子带，形成鞍型带底，其它价带和导带均出现不同程度的简并解除和带型畸变。在压力的作用下，带隙加宽，费米面下的孤立带趋向于一条直线，成为一条能级。

关键词：第一性原理；能带结构；压力效应；杂质；金属锂
中图分类号：O521；O481.1 **文献标识码**：A

1 引 言

金属锂是自然界中最轻的金属，只有处于1*s*态的两个满壳层电子和2*s*态上的一个价电子，因而一直是进行金属和凝聚态理论研究的首选体系。早在1935年，Wigner和Seitz就采用Wigner原胞法计算了金属锂的电子结构，得到了Wigner原胞上特殊点处的自由电子行为[1]。随着理论方法和计算工具的不断发展和进步，基于第一原理的能带计算已经能够得到极为精细的能带结构和状态密度分布，为物理性质的分析和预言提供了精确可靠的依据。

长期以来，人们在单质金属锂[2~4]、金属锂细小体系[5]和掺杂体系[6]以及含锂体系[7,8]的研究中做了大量的工作，但是兼具一价金属性和卤素氧化性的氢原子，如何影响锂体系的电子结构和物理性质等问题，却一直没有得到很好的解决。这些问题的探索，对于其它类型掺杂体系的研究，也具有重要的科学意义。本工作采用基于密度泛函理论的第一原理数值方法，研究了压力作用下杂质氢原子对体心立方锂体系电子结构的影响。

2 模型和方法

单质锂的初始结构为16个锂原子构成的体心立方结构(bcc)。在此基础上，由一个氢原子替代出一个锂原子构成替位掺杂体系的初始结构。再通过三维空间中的周期性拓展构成体材料。掺杂体系的结构如图1所示，原子氢位于单元的几何中心，其余均为金属锂原子。由于中心锂原子被氢原子替代，体系的对称性从*IM*-3*M*下降到*PM*-3*M*，为了使掺杂体系的计算结果可以和单质金属锂结果进行比较，用掺杂体系的对称群(*PM*-3*M*)对单质锂的电子结构进行计算并加以描述。

使用基于密度泛函理论的第一性原理方法，研究不同压力下体系的能带结构与状态密度分布。

* **收稿日期**：2004-04-21；**修回日期**：2004-06-30
基金项目：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(10276016)；吉林大学创新基金；2003年度教育部优秀青年教师资助计划
作者简介：刘志明(1965—)，男，硕士研究生.
通讯作者：崔田，教授，博士研究生导师，主要研究方向为凝聚态理论与计算机模拟. E-mail：tiancui@sohu.com

采用 Hamman、Schulter 和 Chiang[9] 的模守恒赝势(Norm-Conserving Pseudopotential)描述离子实与价电子之间的相互作用。计算中使用局域密度近似(LDA:Local Density Approximation)的 Perdew-Zunger[10,11] 函数形式描述电子的交换与关联。对于单质体系和掺杂体系分别选取 400 eV 和 800 eV 的截断能来进行平面波展开。依照 Monkhost-Pack[12] 规则进行 K 点取样,在体系第一布里渊区内的不可约空间等密度取点,计算体系的状态密度分布、总能量和能带结构。使用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS)[13] 方案,进行不同压力条件下体系的结构优化,以获得相应压力点的稳定位形结构。为了保证较好地完成自洽过程,总能量收敛精度为 10^{-6} eV。用 PM-3M 对称群的 X-R-M-Γ-R 表象给出前 40 条能带数据,相应的状态密度分布则计算到 68 条带。用 Material Studio 软件中的 CASTEP[14] 模块完成数值计算。

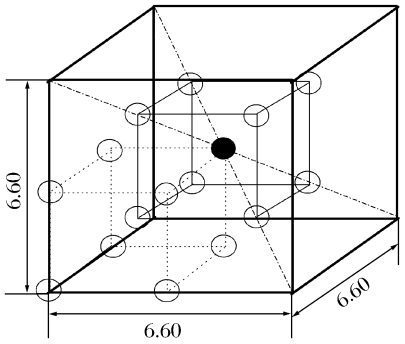


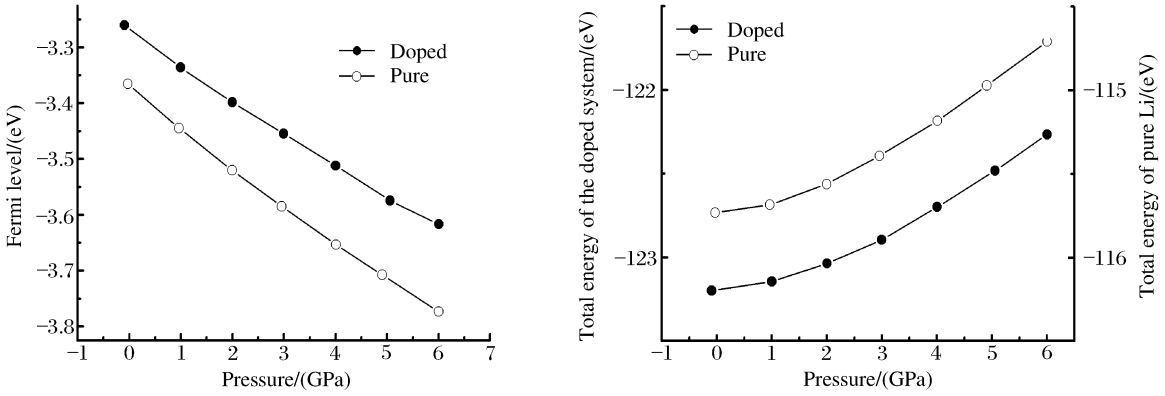
图 1 掺杂体系的几何结构(中心为氢原子,其余为锂原子)

Fig. 1 The geometry of the supercell of the doped system (All atoms are lithium except the central one, which is hydrogen)

3 结果讨论

3.1 体系总能量和费米能级的压力效应

图 2 给出了不同压力下掺杂体系和单质体系费米能级以及总能的计算结果。各压力点掺杂体系的费米能明显高于单质体系。两体系的费米能级随压力的增加而减小的速率不同,导致费米能级的相对移动。氢原子进入到锂中,会俘获一个自由电子(见下面的讨论),从而具有较高的电负性,与自由电子以及金属锂晶格相互作用,释放出能量,因此总能量低于单质鋰。氢原子的存在改变了体系的晶格结构和力学性质,从总能量压力曲线图上可以看出,在接近于零压区域,掺杂体系相对于单质难于压缩,但是在高压下两者的压缩性质趋于一致。



(a) Fermi levels (b) Total energies

图 2 掺杂体系和单质体系的费米能级和总能量随压力的变化

Fig. 2 Pressure effects on Fermi levels and total energies for the doped system and pure system

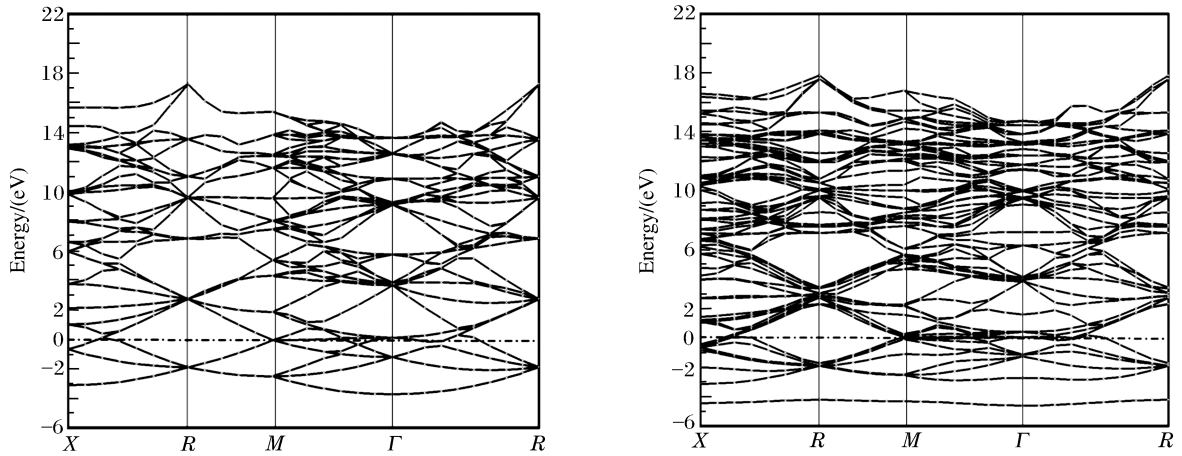
3.2 掺杂对能带结构的影响

图 3 给出零压下单质锂及其掺杂体系的能带结构。由于掺杂体系的对称性低于单质体系,部分简并带解除简并。从能带图直接看出,价带和导带之间没有带隙,因此掺杂体系仍然呈金属性。掺杂体系在费米面以下出现了一条孤立能带,与紧邻能带之间形成了宽度约为 1 eV 的间接带隙,电子一旦填充到孤立带,至少需要约 1 eV 的能量才能够激发,参与自由电子活动,因此,替位于金属锂中的氢原子实

际上俘获一个金属自由电子,以离子方式存在。体系的价带以孤立带和近自由电子带(金属价带)两种形式存在。

体系中氢离子孤立带的存在导致金属带畸变,偏离近自由电子带模型。如在 Γ 点,第一条金属带与孤立带相排斥而导致能量抬高形成一个倒鞍点,在约 2 eV 处的导带则形成一个正的鞍点。而 X 点的价带则偏离简并位置,移动到−2 eV 处。

如图 3 (a)所示,单质体系的能带在特殊点处呈现高度简并,价带和低导带呈近似的抛物形(近自由电子带)而掺杂体系能带则在特殊点处出现不规则的精细劈裂,带形也偏离抛物形状,表明能带的变化不仅仅来源于对称性的改变,氢原子的离子化对能带畸变起到了至关重要的作用。



(a) The pure system　　(b) The doped system

图 3　能带结构图示(图中水平点划线为费米能级)

Fig. 3　Diagrams of band structures (The dashed lines denote Fermi levels)

相应的状态密度分布(DOS)如图 4 所示。体系电子能量的参考零点均选定为费米能量,需要注意的是两个体系的零点是不同的,但是仍然可以从分布状况分析电子结构差异。孤立带的存在使得掺杂体系在费米面下出现一个孤立峰,和金属带之间形成一个约 1 eV 的带隙。掺杂体系的金属价带带宽变窄,一方面是由于自由电子数的减少,另一方面来源于带间排斥。图中可见在费米面附近,单质锂电子状态密度高于掺杂体系,表明掺杂后聚集(填充)于费米面附近的电子数减少,而费米面附近的电子密度直接决定金属体系的低频(低能激发和带内跃迁)电学性质,因此可以定性地判定掺杂后体系直流电导的下降。由于能带简并的解除和氢离子的作用,掺杂体系的状态密度分布和单质体系相比,随能量增加波动趋于平稳,在 2 eV 处表现得最为显著,许可电子状态延展到较大的能量空间。从量子跃迁的角度分析,这种状态分布的平均必然导致体系对电磁场的广谱吸收。

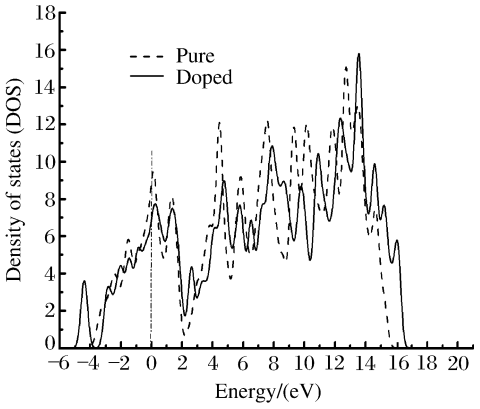


图 4　状态密度(DOS)分布

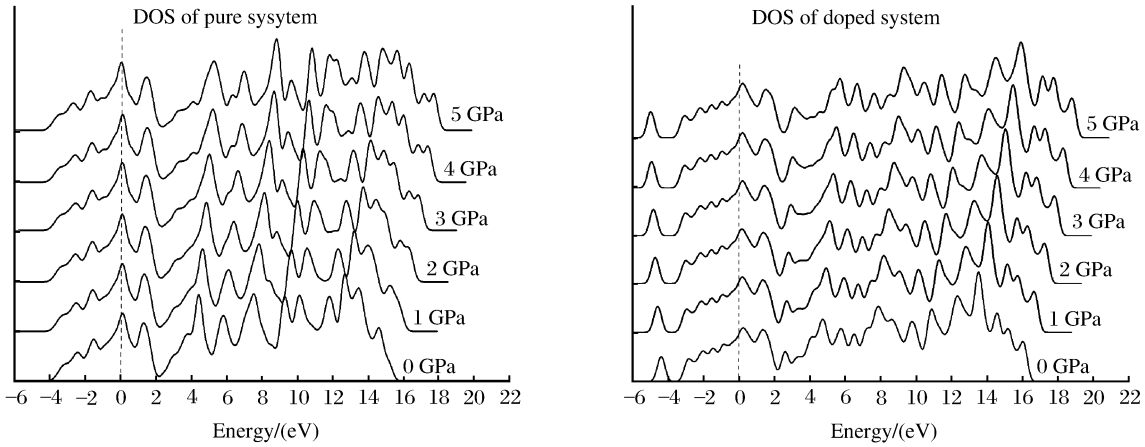
Fig. 4　Density of states (DOS total) of doped (solid line) and pure system (dashed line)

3.3　压力对状态密度的影响

给体系施加外压后,原子间距变小,布里渊区扩张,导致状态密度分布趋于稀疏。图 5 给出压力下单质锂及其掺杂体系状态密度的计算结果。从图上可以直接看出,压力对单质体系和掺杂体系的作用

效果体现在导带的展宽以及低导带状态密度的下降，但对金属价带而言，压力的作用远没有在导带上的效果显著。在压力的作用下，孤立带向远离费米能级的方向移动，由于金属价带的相对稳定，这种移动使得带隙拉宽。但是，各压力下的掺杂金属价带结构不同于单质体系，不仅表现在费米面下的多峰结构，还表现于最高状态峰的上移，高于费米面。

在我们研究的压力范围内，体系金属价带的相对稳定和导带的变化规律性表明，体系的直流和低频电磁响应随压力变化的敏感性会很低，而高频光导特性将会随着压力的增加而显著变化。这些性质方面的细致研究结果，将在后续文章中加以报道。



(a) The pure system (b) The doped system

图 5 体系状态密度分布的压力影响

Fig. 5 Pressure dependence of the total DOS

4 结 论

基于第一原理的研究表明，体心立方锂的替位掺杂氢体系，仍然呈现金属性，在费米面下产生孤立能带和带隙，对称性的降低和氢离子的高电负性使体系的能带发生带形畸变和简并解除。随着压力的增加，孤立带位置远离费米面，带隙加宽。压力作用下导带大幅展宽。因此可以预言，掺杂体系在压力作用下的介电响应主要体现在高频段。

References:

[1] Wigner E, Seitz F. On the Constitution of Metallic Sodium [J]. Phys Rev, 1933, 43: 804－810.

[2] Seitz F. The Theoretical Constitution of Metallic Lithium [J]. Phys Rev, 1935, 47: 400－412.

[3] Callaway J, Zou X, Bagayoko D. Total Energy of Metallic Lithium [J]. Phys Rev B, 1983, 27: 631－635.

[4] Dacorogna M M, Cohen M L. First-Principles Study of the Structural Properties of Alkali Metals [J]. Phys Rev B, 1986, 34: 4996－5002.

[5] Dugourd V B, Bordas C. Electronic Properties and Geometric Structures of Li_4H and Li_9H from Optical Absorption Spectra [J]. J Chem Phys, 1995, 102: 2727－2736.

[6] Ray A K, Hira A S. Many-Body Perturbation Theory Applied to Hydrogen Interaction with Lithium Clusters [J]. Phys Rev B, 1988, 37: 9943－9950.

[7] Li Y C, Guo Y, Tan F L, et al. Equation of State for Al-Li Alloy [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2003, 17(2): 81－87. (in Chinese)
李永池，郭 扬，谭福利，等. 铝锂合金材料状态方程的研究 [J]. 高压物理学报，2003，17(2)：81－87.

[8] Ma Y M,Cui T,He W J,et al. Pressure and Temperature Effects on the System of Lithium Doped in Solid D_2[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,2003,17(2):88－94. (in Chinese)
马琰铭,崔　田,何文炯,等. 压力和温度对固氘掺锂体系的影响[J]. 高压物理学报,2003,17(2):88－94.
[9] Hamann D R,Schlüter M,Chiang C. Norm-Conserving Pseudopotentials [J]. Phys Rev Lett,1979,43:1494－1497.
[10] Ceperley D M,Alder B J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method [J]. Phys Rev Lett,1980,45:566－569.
[11] Perdew J P,Zunger A. Self-Interaction Correction to Density-Functional Approximations for Many-Electron Systems [J]. Phys Rev B,1981,23:5048－5079.
[12] Monkhorst H J,Pack J D. Special Points for Brillouin-Zone Integrations [J]. Phys Rev B,1976,13:5188－5192.
[13] Fischer T H,Almlf J. General Methods for Geometry and Wave Function Optimization [J]. J Phys Chem,1992,96:9768－9774.
[14] Segall A M D,Lindan P L D,Probert M J,et al. First-Principles Simulation:Ideas,Illustrations and the CASTEP Code [J]. J Phys:Conden Matter,2002,14:2717－2743.

Pressure Effects on the Band Structure of BCC Lithium with Substitutional Hydrogen Defect

LIU Zhi-Ming[1],CUI Tian[1],HE Wen-Jiong[1],ZOU Guang-Tian[1],
WEI Meng-Fu[2],CHEN Chang-An[2]

(1. *National Laboratory of Superhard Material,Jilin University,Changchun* 130012,*China*;
2. *China Academy of Engineering Physics,Mianyang* 621900,*China*)

Abstract: The pressure effects on the band structure of bcc lithium with substitutional hydrogen defect are studied by using *ab* initio pseudopotential-plane wave method at 0 K temperature. Even though the impurity hydrogen atom localizes a free electron in the sea of metallic valence electrons,the doped system still acts as metal,but an isolated band and a band gap appear under Fermi level,the lowest metallic band is distorted at Gamma point,and elsewhere in other conduction and valence bands. When pressures applied on the system,the band gap is widened and the isolated band tends to be stretched horizontally into a line,just like an energy level.

Key words: *ab* initio; band structure; pressure effect; impurity; lithium