

InSb 的Li 替位形成能的从头计算

刘慧英¹, 侯柱锋², 朱梓忠², 黄美纯², 杨勇³

(1. 集美大学计算科学与应用物理系, 厦门 361021; 2. 厦门大学物理系, 厦门 361005;

3. 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

摘要 采用基于平面波展开的第一原理赝势法计算了铈化铟在锂替位到铟位置时的各种情况下的形成能与电子结构, 讨论了锂替位的体积变化, 电荷分布、能带结构及电子态密度等性质。结果表明, 对于闪锌矿结构的 InSb, 锂的各种替位形成能大致在每个锂原子-2.2 eV 左右。该结果表明, 不可能在嵌入初期Li 插入到间隙位置之前发生替位反应, 与实验结果一致。

关键词 InSb; Li 替位形成能; 从头计算

中图分类号 O 481; O 646

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2004)08-1521-04

锂离子电池在要求使用移动电源的场合下呈现出很好的优越性。为进一步提高其性能, 已对其电极材料进行研究, 其中铈化铟具有典型的闪锌矿结构, 是很有应用前景的锂离子电池负极材料^[1~4]。但到目前为止尚未形成对Li 插入过程的统一描述, 因此有必要从理论上对其各种性质尤其是插入过程进行研究, 使用第一原理方法计算锂离子电池电极材料的性质已有一些成功的例子^[5~9]。我们用第一原理赝势法对几种可能情况下锂插入 InSb 间隙位置时的性质进行了研究^[10]。为进一步弄清Li 插入到 InSb 中的反应途径和性质, 本文使用第一原理的方法计算了锂替位到 InSb 中铟的位置并挤出铟的几种情况下的替位形成能和相应体积变化, 并讨论了电子能带结构、电子态密度及电荷分布等性质。

1 理论和方法

理论计算方法基于密度泛函理论, 使用第一原理正则守恒的赝势, 由Hamann 等^[11]给出的方法来构造, 晶体波函数用平面波展开^[12], 交换关联势使用Ceperley-Alder^[13]提出的公式。晶体波函数展开时平面波的数量由平面波动能的切断(Ecut)决定, 在计算中不断增大Ecut, 观察系统能量的变化, 最后确定平面波切断动能为217.69 eV。自洽迭代过程采用简约布里渊区中4×4×4个k点, 该切断动能和k点的数目经优化后, 再增大平面波切断动能或k点数, 体系的总能量差小于0.013 eV。为了确定体系的平衡体积, 改变体系的晶格常数, 计算出相应的总能量, 再通过Rose公式^[14]拟合体系的态方程, 得到相应的平衡晶格常数。由于本文中原子都处在对称位置上, 所以不必优化原子的坐标。计算中, 假设以闪锌矿结构的InSb 化合物为锂离子电池的负极材料, 锂替位到InSb 中铟的位置并挤出铟, 而且替位前后没有改变其闪锌矿结构。计算时使用的原胞为边长等于a₀的立方体(In₄Sb₄), a₀为InSb的晶格常数。Li 替位的反应为



对于这样的体系, 锂在 InSb 材料中替位时的形成能E 可以定义为

$$E = (1/x) [E_{\text{tot}}(\text{In}_4\text{Sb}_4, U_0) + xE(\text{Li}) - E_{\text{tot}}(\text{Li}_x\text{In}_{4-x}\text{Sb}_4, V_0) - xE(\text{In})] \quad (1)$$

式(1)表示锂替位前和替位并挤出铟后的体系总能量之差, 除以x 即代表平均每一个锂替位的形成能。其中E_{tot}(In₄Sb₄, U₀)和E_{tot}(Li_xIn_{4-x}Sb₄, V₀)分别为锂替位之前In₄Sb₄的总能量和锂替位后Li_xIn_{4-x}Sb₄的总能量; U₀和V₀分别为锂替位前In₄Sb₄和替位后Li_xIn_{4-x}Sb₄的平衡体积(即分别对应于各自体系总能量极小时的原胞体积); x 为锂原子的替位数目; 其中E(Li)和E(In)分别表示单个Li 原子和单个In

收稿日期: 2003-08-05

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 10374076, 10274064 和 29925310)和福建省教育厅科学基金(批准号: ZA 02242)资助

联系人简介: 刘慧英(1964 年出生), 女, 硕士, 副教授, 主要从事材料性能的计算机模拟研究。E-mail: hwjie@jmu.edu.cn

原子的能量, 其值在本文使用的赝势下分别为- 5.27 和- 52.60 eV. 由于锂的替位会导致主体材料的体积变化, 相对的体积变化定义为

$$[(V_0 - U_0)/U_0] \times 100\% \quad (2)$$

锂替位前后的体积变化可以作为判断电极材料性能的重要参数

2 结果与讨论

使用立方体的 In_4Sb_4 超元胞, 分别计算了Li 替位In 的个数分别为 $x = 0, 1, 2, 3, 4$ 的几种情况下的体系平衡晶格常数(即平衡体积)、总能量、结合能以及相应的锂替位形成能和体积变化, 结果列在表1中, 锂替位前后相应的原胞如图1所示

Table 1 The lattice constants, total energies, binding energies, changes of unit cell volumes and the formation energies of $\text{Li}_x\text{In}_{4-x}\text{Sb}_4$ after Li substitution

$\text{Li}_x\text{In}_{4-x}\text{Sb}_4$	x	Lattice constant/ nm	Cell volume/ nm^3	Total energy/ eV	Binding energy/ $\text{eV} \cdot \text{cell}^{-1}$	Volume change (%)	Formation energy/eV	Crystal structure
In_4Sb_4	0	0.631	0.25124	-834.87	32.59	—	—	Fig 1(A)
$\text{Li}_1\text{In}_3\text{Sb}_4$	1	0.625	0.24468	-785.37	30.41	-2.61	-2.17	Fig 1(B)
$\text{Li}_2\text{In}_2\text{Sb}_4$	2	0.617	0.23532	-735.82	28.19	-6.34	-2.20	Fig 1(C)
$\text{Li}_3\text{In}_1\text{Sb}_4$	3	0.604	0.22095	-686.23	25.93	-12.06	-2.22	Fig 1(D)
Li_4Sb_4	4	0.574	0.18946	-637.01	24.04	-24.59	-2.14	Fig 1(E)

理想的 InSb 晶体结构具有立方对称性, 其晶格常数的理论计算值为 0.631 nm, 比实验值 0.646 nm^[2] 小 2.4%. 对 InSb 晶体本身的计算得到直接带隙的半导体性质. 当锂替位到 InSb 中同时挤出铟后, 体系的体积变化比为负值, 说明替位导致体积收缩, 替位量较大时所引起体系的体积变化也较大. 当 InSb 中的 In 全部被Li 替换后, 体积收缩达到 24.59%, 这都是由于Li 原子半径远比 In 原子半径小的缘故. 另外, 随着Li 替位量的增加, 体系的结合能随之减少. 尤其是Li 的替位形成能为负值时, 与Li 插入间隙位置的形成能(为正值, 即过程进行时可放出能量)^[10] 比较, 可以推断: 不可能在

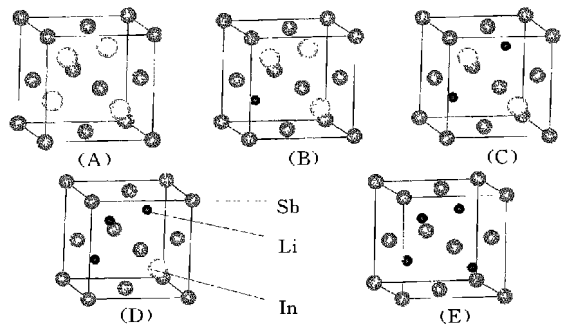


Fig 1 Unit cell of InSb with zinc-blende structure and that of $\text{Li}_x\text{In}_{4-x}\text{Sb}_4$ with Li substitution

Li 插入到间隙位置之前直接发生替位反应. Kropf 和 Hewitt 等^[1,2] 的研究表明, 在嵌入初期先有少量的Li 插入到 InSb 中. 这与我们的推理相一致. 从表1可以看出, 各种情况下平均1个锂的替位形成能大约在-2.22 ~ -2.14 eV 范围内. 由计算得到的原胞中电荷密度分布的情况可以较直观地理解原子间的键合作用性质. 图2给出完整 InSb 晶体超元胞 In_4Sb_4 以及锂替位后的 $\text{Li}_1\text{In}_3\text{Sb}_4$ 和 Li_4Sb_4 在(110)面上的电荷密度分布情况. 在 In_4Sb_4 的(110)面上, 可看到Sb—In 原子间的电荷分布呈现相当明显的极化(形成包含有离子性的共价键). 而在锂替位后的 $\text{Li}_1\text{In}_3\text{Sb}_4$ (110)面上, Li 附近的Sb 原子周围电荷分布的方向性明显减少. 由于Li 的替位, 原有Sb—In—Sb 共价键被破坏, 这样的过程可使体系的能量

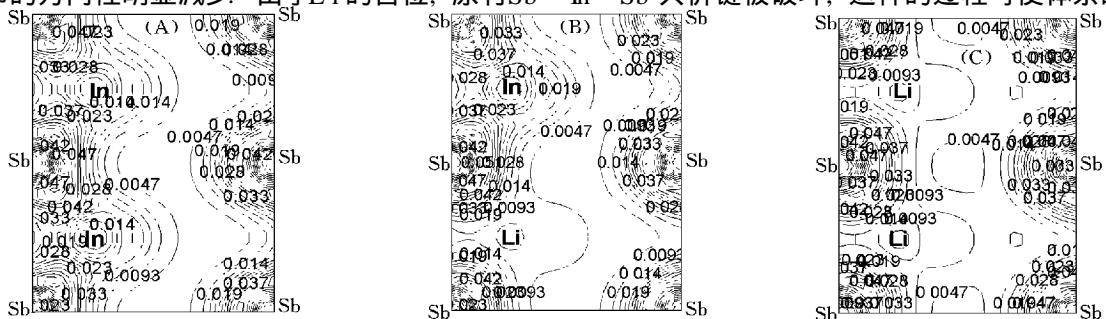


Fig 2 The contour plot of charge densities of the (110) plane of In_4Sb_4 (A), $\text{Li}_1\text{In}_3\text{Sb}_4$ (B) and Li_4Sb_4 (C)

增加,降低其稳定性 而当Li全部替换In后形成的 Li_4Sb_4 (110)面的电荷分布较InSb有很大变化,Sb原子周围电荷呈现明显的圆形分布,其方向性明显减小,所有共价键都被破坏,整体的电荷密度图显示了体系的金属性(体系中存在共有化运动的电子,使材料的导电性增强).

图3和图4分别给出 $\text{Li}_{11}\text{In}_3\text{Sb}_4$ 和 Li_4Sb_4 的能带结构和电子态密度 比较二者的能带结构差别,可加深理解材料的性质 InSb是一种典型的半导体材料^[15],而到替位后的材料则转变为金属性 对

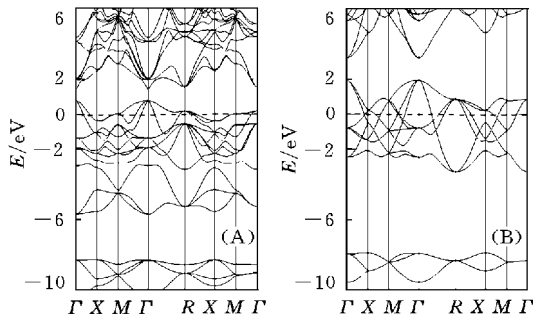


Fig 3 The energy band structures of $\text{Li}_{11}\text{In}_3\text{Sb}_4$ (A) and Li_4Sb_4 (B)

The dashed line refers to Fermi energy level

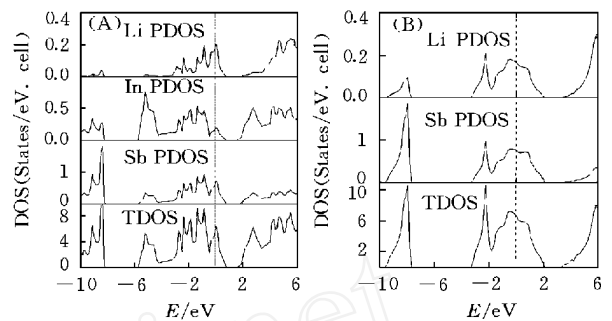


Fig 4 The total and partial states densities of $\text{Li}_{11}\text{In}_3\text{Sb}_4$ (A) and Li_4Sb_4 (B)

$\text{Li}_{11}\text{In}_3\text{Sb}_4$ 的各原子分波态密度的分析可见,费米能级以下能量在 $-10 \sim -8$ eV间的色散主要来自Sb原子的s电子,In原子的s电子和p电子的贡献较少 费米能级下 $-6 \sim -4$ eV之间的能带主要来自In原子的s电子,Sb原子的p电子贡献相对较小 在 -4 eV~费米能级之间的色散则主要来自Sb的p电子和In的p电子的贡献 对于费米能级处的态密度,Sb的p电子贡献较大,In和Li的价电子也有一定贡献,Li原子对费米能级以下电子态密度的贡献很小,其贡献集中在费米能级附近,这体现了Li提供导电电子的特征

当锂全部替换铟形成 Li_4Sb_4 时,从其能带结构以及态密度图[图3(B)和图4(B)]可以看到,与 $\text{Li}_{11}\text{In}_3\text{Sb}_4$ 相比较,费米能级附近的态密度明显增加,表明体系中的电子共有化程度提高,金属性增强 可看到,由于Sb—In—Sb键被破坏,Sb对费米能级处的DOS贡献很大,即Sb和Li都参与了导电 与 $\text{Li}_{11}\text{In}_3\text{Sb}_4$ 情况类似,Li原子对费米能级以下电子态密度的贡献很小,其贡献集中在费米能级附近

使用基于平面波展开的第一原理赝势法,研究了锂离子电池非碳类负极材料InSb在锂替位到原来铟的位置时的形成能与电子结构,给出了锂替位形成能与锂替位量的关系,相应的体积变化、电荷密度分布、能带结构及电子态密度等,并讨论了InSb的锂替位性质 计算结果显示,对于闪锌矿结构的碲化铟,每个锂的替位形成能大致在 -2.2 eV左右,并且在嵌入初期Li插入到间隙位置之前不可能发生替位反应

参 考 文 献

- [1] Kropf A. J., Tostmann H., Johnson C. S. *et al.* Electrochem. Commun. [J], 2001, 3: 244—251
- [2] Hewitt K. C., Beaulieu L. Y., Dahn J. R. Electrochemical Society [J], 2001, 148(5): A402—A410
- [3] Vaughy J. T., Hara J. O., Thackeray M. M. Electrochem. Solid-State Lett. [J], 2000, 3: 13—16
- [4] Vaughy J. T., Johnson C. S., Kropf A. J. *et al.* Journal of Power Sources [J], 2001, 97—98: 194—197
- [5] Benedek R., Vaughy J. T., Thackeray M. M. *et al.* Journal of Power Sources [J], 2001, 97—98: 201—203
- [6] Gerbrand Ceder, Anton Van der Ven. Electrochimica Acta [J], 1999, 45: 131—150
- [7] Courtney I. A., Tse J. S., Mao Ou *et al.* Phys. Rev. B. [J], 1998, 58: 15 583—15 588
- [8] Benco L., Barras J. L., Aтанасов M., Solid State Ionics [J], 1998, 112: 255—259
- [9] HOU Zhu-Feng(侯柱锋), LIU Hui-Ying(刘慧英), ZHU Zi-Zhong(朱梓忠) *et al.* Acta Physica Sinica(物理学报) [J], 2003, 52: 952—957
- [10] LIU Hui-Ying(刘慧英), HOU Zhu-Feng(侯柱锋), ZHU Zi-Zhong(朱梓忠) *et al.* Acta Physica Sinica(物理学报) [J], 2003, 52: 1 732—1 736
- [11] Hamann D. R., Schluter M., Chiang C. Phys. Rev. Lett. [J], 1979, 43: 1 494—1 497

- [12] Louie S. G., Ho K. M., Cohen M. L. . Phys. Rev. B [J], 1979, **19**(4): 1 774—1 782
- [13] Ceperley D. M., Alder B. J., Phys. Rev. Lett [J], 1980, **45**(7): 566—569
- [14] Rose J. H., Smith J. R., Guinea F. *et al.* Phys. Rev. B [J], 1984, **29**(6): 2 963—2 969
- [15] Li Ming-Fu (李名复). Semiconductor Physics (半导体物理学) [M], Beijing: Science Press [M], 2000: 18: 16—18

Ab initio Calculation of the Formation Energies of Lithium Substitutions in InSb

LU Hui-Ying^{1*}, HOU Zhu-Feng², ZHU Zi-Zhong², HUANG Mei-Chun², YANG Yong³

(1. Department of Computational Science and Applied Physics, Jinan University, Xiamen 361021, China;

2. Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 3. State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract An *ab initio* calculation method with plane-wave basis and non-conserving pseudopotentials was employed to investigate the electronic structures and formation energies of lithium substitutions in InSb in several cases. The changes of volumes, charge densities, band structures and electronic density of states for the lithium substitutions in InSb were discussed. The results show that the formation energies of lithium substitutions in zinc-blende InSb were all around - 2.2 eV per Li atom, this results also indicate that the substitution of Li can not occur at the early stage of insertion when Li is not yet intercalated into the clearance space of InSb, which are in consistent with those of experiments.

Keywords InSb; Formation energy of Li substitution; *Ab initio* calculation (Ed: S, X)

(上接第 1494 页)

2.5 摘要采用报道式文体, 包括研究课题的背景、目的和方法, 体现主要创新内容, 给出重要结果和数据以及结论, 并有自明性。

2.6 关键词 3~5 个, 置于摘要之后。

2.7 恰当引用参考文献, 并在正文中注明出处, 且按在文内引用的先后用阿拉伯数字编序。请勿引用非公开出版物、中文书籍, 期刊需译成英文, 作者姓名用汉语拼音。

2.7.1 期刊按作者(超过 3 人以上加 *et al.*)、期刊名称、年、卷(期)、起始页码的顺序, 举例如下:

[1] Yakerson V. I., Vasina T. V., Lafer L. I., *et al.*, *Catal. Lett.*, **1984**, 3(4): 339

[2] JIN Xiang-Lin, TANG Ka-Luo, JIA Shao-Juan, *et al.*, *Chem. J. Chinese Universities*, **1995**, 16(6): 828

2.7.2 专著、译著及会议论文集 按作者、著作名、出版社、出版地、年代、起始页码的顺序书写, 译著的作者需用原文, 举例如下:

[1] TANG Ao-Qing, *Quantum Chemistry*, Science Press, Beijing, **1982**, 385

2.7.3 专利 按作者、专利名称、专利号、年顺序书写, 如:

[1] Konishi M., *JP* 04 235 971, **1992**

2.7.4 学位论文 按作者、学位名称、单位名称、年顺序书写:

[1] TENG You-Wei, *Master Dissertation*, Chem. Dept. Sichuan Univ., 1999

2.8 用星号“*”标明基金资助项目, 用双星号“**”标明联系人, 并在第一页地脚注明: * 基金资助项目类别及批准号; ** “To whom correspondence should be addressed”

2.9 投稿需填写《高等学校化学研究》投稿登记表(从本刊主页上下载, 在《登记表》中作者工作单位处加盖公章可代替投稿介绍信), 并随稿邮寄, 同时交纳审理费。审理费及发表费通过邮局汇款, 汇款时务请注明稿件编号和联系人姓名及通信地址, 以便查询并及时寄回收据。

2.10 来稿一经受理并在收到审理费后一周内寄回执, 并呈同行专家和本刊编辑委员会审定, 3 个月内函告作者审理结果。本刊对拟刊用的稿件将提出修改建议, 并连同稿件一起返回作者。修改稿 2 个月内不返回者, 按自行退稿处理。若不采用, 原稿不再奉还, 请作者自留底稿。修改稿正式发表之前, 本刊有权对其进行必要的修改, 并请作者校对时认定。作者若无特殊声明, 将视为同意被各种文摘刊物和文献数据库摘引。

2.11 稿件一经正式发表, 本刊将付稿费(包含文摘稿酬), 同时赠送 20 份精装抽印本, 希望作者积极赠送国内外同行进行广泛学术交流。