

文章编号: 1004-0609(2005)07-1092-08

铝合金化对 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ 电子结构的影响^①

高 涛¹, 齐新华¹, 陈 波²

(1. 四川大学 原子与分子物理研究所, 成都 610065;

2. 中国工程物理研究院, 绵阳 621900)

摘 要: 在全电子水平上, 基于广义梯度近似密度泛函和全势能线性缀加平面波方法, 计算了不同 Al 含量 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ ($x=0, 0.5, 1.0$) 的晶体结构、能带结构、状态密度等特征。对 LaNi_5 的计算表明: GGA Perdew96 的计算结果可信, 自旋极化对优化结构和能量的影响不明显; 对 LaNi_4Al 的研究表明 Al 原子最可能取代 3g 位的 Ni 原子; 对 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 的优化结构与实验结果一致。随着 Al 含量的升高, 晶胞能量、费米面能量升高, 如从 LaNi_5 , $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 到 LaNi_4Al , 费米面能量从 -10.591 、 -10.134 eV 升高到 -9.441 eV, 而 E_f 上的态密度和材料对应的低温比热容则急剧下降, 态密度从 11.81、8.86 急剧降低到 1.61 eV/f.u.。并计算给出了 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 的能带结构、状态密度图。

关键词: LaNi_4Al ; $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$; 全势能线性缀加平面波法 (FLAPW)

中图分类号: TG 139.7

文献标识码: A

Alloying effects on electronic structures of $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$

GAO Tao¹, QI Xir-hua¹, CHEN Bo²

(1. Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. Chinese Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: Based on the generalized gradient approximation (GGA) of density of function and the full potential linearized augmented wave (FLAPW), the equilibrium structure, energy bands and density of states were calculated for $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$. The results show that, For LaNi_5 , the calculation by GGA perdew96 is better than those of other methods, and the spin polarization have no obvious effect on the optimized structure and energy. For LaNi_4Al , the result indicates that nickel is most likely substituted by aluminum on the 3g site, and the optimized structure for $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ exactly agrees with the experimental results. With the increasing content of aluminum, the Fermi energy and density of states sharply decrease in the order from LaNi_5 to $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ and LaNi_4Al , the Fermi Energy increases from -10.591 , -10.134 eV to -9.441 eV, and the density of states (DOS) of E_f decreases from 11.81, 8.86 to 1.61 eV/f.u.. The energy band structure and density of states for $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ were firstly calculated.

Key words: LaNi_4Al ; $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$; electric structure; full-potential linearized augmented plane wave

LaNi_5 是 AB_5 型化合物中较为理想的二元储氢材料, 在实验和理论上都得到了较为全面的研究。但是, 这种二元合金的价格高, 密度大, 吸放氢时的平衡压力高, 以及自粉化和循环寿命短, 使其应用受到了一定限制。

通过合金化方法^[1, 2]可以在一定程度上克服 LaNi_5 储氢材料的上述缺点, 由此而获得的多元储氢材料已经实用化。因为 Al 无论从价格、化学稳定性还是熔炼等角度讲, 与其它可代替金属相比都具有优越性, 所以用 Al 取代部分 Ni 是大多数学

① 基金项目: 国家自然科学基金-中国工程物理研究院联合基金资助项目 (10276027)

收稿日期: 2004-12-29; 修订日期: 2005-04-24

作者简介: 高 涛 (1969-), 男, 副教授, 博士。

通讯作者: 高 涛; 电话: 028-85405234; E-mail: gthhl@sina.com

者^[3~6]关注的方向之一。但他们没有能够给出结构的优化结果。对该合金晶体中 Al 原子的具体占位以及不同铝含量对结构参数的影响, 目前还没有一致的结论^[6~9]。

铝在合金中的微观状态对于同类材料成分和性能的优化设计, 降低实验成本具有重要的意义。一般认为 Al 取代的格位分数在 0~ 1.5 之间, 取代后的晶体结构可以保持总体的 P6/mmm 不变。由于尺寸效应, Al 可以取代晶体中的 2c 和 3g 格位, 早期的实验研究认为这种取代有一定的随机性, 但是后来的精细中子衍射解谱认为极有可能取代 3g 格位。而最近彭等^[8]通过 cerius2 软件的理论计算, 发现从能量的角度无法区分这两种取代, 即 Al 可以随机任意取代这两种格位。此外, 目前除了对具有高度对称性的 LaNi₅(P6/mmm) 的晶体结构有过计算优化研究以外, 还没有文献对 LaNi_{4.5}Al_{0.5} 和 LaNi₄Al 的几何结构和能带结构做过完整的研究, 如 Szajek 等^[6]在对 LaNi₄Al 的结构研究中只采用实验晶胞参数。显然, 这种处理的结果并不完美。本文作者将基于广义梯度近似(GGA: generalized gradient approximation)密度泛函和全势能线性缀加平面波(F LAPW: full potential linearized augmented plane wave)方法, 在全电子水平上, 计算研究不同铝含量的 LaNi₅、LaNi_{4.5}Al_{0.5}、LaNi₄Al 晶体的几何结构和电子密度、状态密度(Density of states)等, 从理论计算出发, 考察 Al 含量对晶体结构尺寸、能带及状态密度等的影响, 并简单介绍计算所采用的模型以及计算方法, 给出了结算结果并作详细讨论。

1 计算模型与理论方法

1.1 晶体结构

LaNi₅ 是一种具有 CaCu₅ 型晶体结构的稀土储氢合金, 其中 La 占 1a 位, Ni 占 2c 和 3g 位, 属六方晶系, 空间群为 P6/mmm, 如图 1 所示。其原子坐标如下:

La(1a) (0, 0, 0)

Ni1(2c) $\left[\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0\right]; \left[\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0\right]$

Ni2(3g) $\left[\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right]; \left[0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right];$
 $\left[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right]$

对于 LaNi₄Al, 是由一个 LaNi₅ 晶胞中其一个

Ni 原子格位被 Al 原子取代所致。为了比较两种取代后的能量差异, 本文作者拟采用 Al 原子分别取代 LaNi₅ 晶体中 2c 位和 3g 位的一个 Ni 原子结构, 构造两种模型: 即 LaNi₄Al(3g) 和 LaNi₄Al(2c), 其内坐标参数列于表 1, 其中 La 仍占 1a 位。

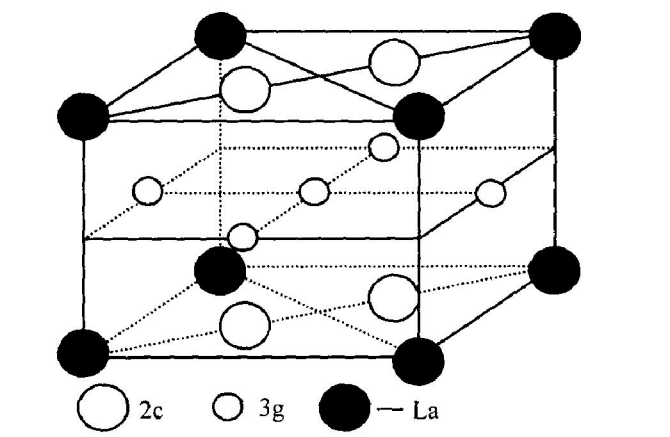


图 1 LaNi₅ 的晶胞结构

Fig. 1 Crystal structure of LaNi₅

表 1 两种 LaNi₄Al 模型的内坐标参数

Table 1 Internal parameters of two models for LaNi₄Al

Atom	LaNi ₄ Al(3g)			LaNi ₄ Al(2c)		
	x	y	z	x	y	z
La(1a)	0	0	0	0	0	0
Ni(2c)	1/3	2/3	0			
	2/3	1/3	0	2/3	1/3	0
Ni(3g)	1/2	0	1/2	1/2	0	1/2
	0	1/2	1/2	0	1/2	1/2
				1/2	1/2	1/2
Al	1/2	1/2	1/2	1/3	2/3	0

对于 LaNi_{4.5}Al_{0.5}, 由于 Al 含量是分数, 可以通过构造沿 z 方向的一个超晶胞包含 2 个晶胞, 这样用一个 Al 原子取代超晶胞中的一个 3g 格位的 Ni 原子后, 便可以获得相应的 Al 分数掺杂, 如可以用这样一个等式说明:

$$2 \times \text{LaNi}_5 - \text{Ni} + \text{Al} = 2 \times (\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5})$$

1.2 理论方法

计算中采用全电子水平下的全势能线性缀加平面波方法。该方法对计算晶体的电子结构是最精确的方法之一, 通过引入线性组合的球谐函数和缀加平面波基函数来求解多电子体系的 Kohn-Sham 方程的基态电子密度、总能量和本征值。它是从以密度泛函理论为基础的第一性原理出发, 首先将晶体

多电子方程化为单电子方程, 即 Kohn-Sham 方程:

$$\left\{ \frac{1}{2} \nabla^2 + [V(r) + U_{xc}(\rho(r))] \right\} \cdot \psi_i(r) = \epsilon \psi_i(r) \quad (1)$$

然后通过引入线性缀加平面波基函数对单电子 Schrödinger (Kohn-Sham) 方程进行计算, 同时也引入了广义梯度近似理论将单电子的交换能表示为电子密度及其梯度的函数, 即:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] \approx \int (\rho \uparrow, \rho \downarrow) \epsilon_c \cdot (\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla \rho \uparrow, \nabla \rho \downarrow) dr \quad (2)$$

不同近似方法对于该项有不同的简化方法, 本计算中使用了 Perdew 96^[7]。

线性缀加平面波 (LAPW) 方法对晶胞内不同区域选用不同的基函数。本文采用如图 2 所示的 “Muffin-tin” 模型。其中, I 区为非重叠的原子区域, II 区为原子间的间隙区。I 区基函数, 即原子的径向与球谐部分的乘积:

$$\phi_n = \sum_{lm} [A_{lm} u_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{u}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) \quad (3)$$

II 区基函数取平面波展开

$$\phi_n = \frac{1}{\sqrt{\omega}} e^{ik_n r} \quad (4)$$

单电子 Kohn-Sham 方程的解, 被表示成上述

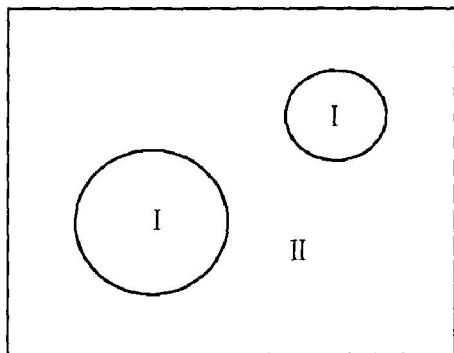


图 2 Muffin-tin 模型的划分

Fig. 2 Schematica of muffin-tin model

两种函数的线性展开:

$$\psi_k = \sum_n c_n \phi_{k_n} \quad (5)$$

在对 Kohn-Sham 方程自洽场求解时, 势能模型的建立仍然采用 “Muffin-tin” 模型, 即:

$$\begin{aligned} \text{球内} \quad V(r) &= \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(r) \\ \text{间隙} \quad V(r) &= \sum_K V_K \exp(iK r) \end{aligned} \quad (6)$$

本文计算采用基于密度泛函理论的晶体结构计算软件 WIEN2k, 上述计算方法已包含在该程序软件中。

2 结果及讨论

在计算 Kohn-Sham 方程时, 采用了 Muffin-tin 模型对不同区域的电子使用不同的波函数, 其中 La、Ni 和 Al 原子的 R_{MT} 都为 0.105 8 nm, $R_{MT} \times K_{max}$ 取 7.0, 球内球谐波函数展开指数 l 取 12.0; 在交换-相关能的计算中, 采用 Perdew 96 方法, 并取 -81.6 eV 将内层电子和价电子分开, 外层电子的电子组态分别为: La-5s²5p⁶5d¹6s²; Ni-3p⁶3d⁸4s²; Al-3s²3p¹。在初始化时, 布里渊区中的采样 K 点数取为 500, 采用四面体方法对动量空间进行积分; 在能量的求解自洽场迭代过程中收敛精度控制为 1.36×10^{-3} eV; 同时应用牛顿力学方法对铝掺杂晶体 LaNi_{4.5}Al_{0.5}、LaNi₄Al 原子平衡位置进行了优化。相对论效应通过标量近似来考虑, 计算中对于内层电子的计算采用了全相对论的密度泛函方法。

2.1 LaNi₅ 的结构优化计算

LaNi₅ 具有高度的对称性, 而且已经有大量的实验和理论数据可查, 但是采用全势能线性缀加平面波方法研究的报道不多见。本文作者首次利用 WIEN2k 软件对 LaNi₅ 的结构进行优化研究, 计算中评估了自旋极化对优化结构的影响作出评估。优化的结构参数列于表 2。

表 2 LaNi₅ 优化的晶体结构参数

Table 2 Optimized crystal structure of LaNi₅

State	Method	a/nm	c/nm	Total energy/13.6 eV
No spin polar	GGA Perdew 96	0.507 0	0.396 7	- 32 203.587 332
	LSDA	0.495 0	0.392 8	- 32 166.555 637
Spin polar*	GGA Perdew 96	0.507 0	0.396 9	- 32 203.590 225
	Ref. [10]	0.501 8	0.398 2	

* —Magnetic moment= 0.622 3

在不虑自旋极化效应的情况下, 表 2 中计算数据与实验数据相比, GGA Perdew96 计算中 a 的误差为 1.238%, c 的误差为 0.376%, 与实验数值非常接近; LSDA 的误差稍大, 且能量数值偏高很多。可见, GGA Perdew96 计算方法给出的能量数值最低, 因此在后续的计算中将采用这种方法。

考虑自旋极化效应后, 由表 2 可知晶格参数沿 a 轴方向没有变化, 沿 c 轴方向有微小的变化, 仅有 0.000 2 nm; 总的能量比没有考虑自旋极化时降低约 4.08×10^{-2} eV。因此, 从总体上来看, 自旋极化对于 LaNi₅ 晶体结构的计算影响不明显。

关于 LaNi₅ 的磁性, 实验认为是顺磁性的, 但没有能够给出可信的实验值。而目前采用有效势和平面波方法的计算结果几乎都表明 LaNi₅ 晶体是铁磁性的, 如 Hector 等^[11] 的磁矩计算结果为 1.1, 而 Malik 等^[12] 的计算值为 0.69。本文的计算表明 La-Ni₅ 为铁磁性的, 计算的磁矩为 0.622 3, 与 Malik 等的计算结果相近。

2.2 LaNi₄Al 的结构优化计算

在 LaNi₄Al 结构优化过程中, 对原子的平衡位置也进行了优化。优化得到的结构参数及能量列于表 3。

表 3 LaNi₄Al 优化后的晶体结构参数

Table 3 Optimized crystal structure parameters of LaNi ₄ Al						
Atom	LaNi ₄ Al(3g) [*]			LaNi ₄ Al(2c) ^{**}		
	x	y	z	x	y	z
La	0	0	0	0	0	0
Ni(2c)	0.330 0	0.669 9	0			
	0.669 9	0.330 0	0	2/3	1/3	0
	1/2	0	1/2	0.500 3	0.000 6	1/2
Ni(3g)	1/2	1/2	1/2	0.500 3	0.499 7	1/2
				0.999 4	0.499 7	1/2
Al	1/2	1/2	1/2	1/3	2/3	0
Exp. ^[7]	$a=0.506\ 4\ \text{nm}, c=0.407\ 0\ \text{nm}$					

* — $a=0.505\ 4\ \text{nm}, c=0.406\ 5\ \text{nm};$
* * — $a=0.518\ 2\ \text{nm}, c=0.386\ 5\ \text{nm}.$

由表 3 中数据知, Al 原子在 3g 位要比在 2c 位低 $19.72 \times 13.6 \times 10^{-3}$ eV, 与 Szajek 等^[6] 计算的 $23.3 \times 13.6 \times 10^{-3}$ eV 基本一致, 可见 Al 原子取代 LaNi₅ 晶体中的 Ni 原子并不是随机的, 且 LaNi₄Al (3g) 优化后的晶格参数与实验数据相近, 而 La-Ni₄Al(2c) 则相差较大, 由此可以认为 Al 在 La-

Ni₄Al 中倾向于取代 3g 位的 Ni^[6, 7]。所以在后面对 LaNi_{4.5}Al_{0.5} 的计算中将只对 Al 取代 3g 位 Ni 原子的晶体模型进行计算。从计算结果还可以发现, Al 原子取代 Ni 原子后使晶格常数增加, 且 c 向的增加量比 a 向的要大, 使得 a 、 c 比值有所减小, 这与文献[4] 实验结果一致。Al 取代 3g 格位的 Ni 后, 相应的中间一层的 Ni 和 Al 格位的微观位置并没有发生变化, 格位微观状态的变化发生在顶面和底面 (basal plane)。Al 使得晶胞体积增大, 其原因可能为 Al 的原子半径比 Ni 的原子半径大, 大原子取代小原子增加了晶格的斥力, 将晶格拉大; 这使其它格位的 Ni 原子受到 3g 格位的 Al 的挤压。

2.3 LaNi_{4.5}Al_{0.5} 的结构计算

在获得 Al 的最可几位置后, 本文作者首次对 Al 占据为分数的情况进行了计算。在构建超晶胞后, 内部各个原子可能由于格位对称性的改变, 会有非对称的受力, 因此在对晶胞参数优化的同时还要对内部原子参数进行驰豫, 才能得到整体上的优化结构。结果列于表 4。

表 4 LaNi_{4.5}Al_{0.5} 的原子微观状态和优化计算结果

Table 4 Original and optimized structures of LaNi _{4.5} Al _{0.5}						
Atom	Original			Optimized		
	x	y	z	x	y	z
La	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0139
	0.0	0.0	0.5	0.0	0.0	0.4861
	0.5	0.0	1/4	0.5	0.0	0.249 9
	0.0	0.5	1/4	0.0	0.5	0.249 9
	0.5	0.0	3/4	0.5	0.0	0.749 9
Ni	0.0	0.5	3/4	0.0	0.5	0.749 9
	0.5	0.5	1/4	0.5	0.5	0.249 9
	1/3	2/3	1.0	0.332 8	0.667 7	0.998 9
	2/3	1/3	1.0	0.667 2	0.332 3	0.995 1
	1/3	2/3	1/2	0.332 8	0.667 7	0.501 1
	2/3	1/3	1/2	0.667 2	0.332 3	0.501 1
	Al	0.5	0.5	3/4	0.5	0.750 0
a	0.504 3 nm			0.502 5 nm		
c	0.403 0 nm			0.803 2 nm		

对 LaNi_{4.5}Al_{0.5} 的结构计算表明, 优化结果与实验结果极为一致, 如 a 和 c 参数的误差约为 0.35%。细致的比较还可以发现, Al 的掺杂还导致晶体结构的不均匀膨胀, 如由于 Al 是处于 (0, 0.5, 0.75), 因此导致与其邻近的两层 La-La 的间

距增大距离为 0.423 9 nm, 与此对应的另外两层 La-La 间距受到挤压而减少, 其数值为 0.379 2 nm。

超晶胞中各原子微观状态的变化与 LaNi_4Al 中的变化情况基本相同, 即 Al 取代 3g 格位的 Ni 后, 相应的“中间”层的 Ni 和 Al 格位的微观位置并没有发生变化, 格位微观状态的变化发生在“顶面”和“底面”(basal plane)。但是由于受到 3g 格位的 Al 的挤压, 各个原子在 z 轴上均有不同程度的位移。

2.4 能带结构及状态密度对比

能带结构以及根据其绘制的状态密度对于分析材料中的原子成键及材料的特性等有重要的意义。能级的状态密度反映了单位能量间隔内的电子可能的状态数。本文作者采用 GGA Pedew96 方法不仅计算给出优化的几何结构, 同时还给出了合金化对能带结构、费密能级以及投影态密度的影响。

2.4.1 LaNi_5 的能带结构及态密度

图 3 所示为 LaNi_5 的能带结构图, 其中以 $E_f = -10.591$ eV 为 0 点。比较图 4(a) 和 (d) 可知, 在 LaNi_5 的 E_f 附近的导带中, Ni 原子的 3d 轨道的投影态密度占有绝大部分, 这与 Hector 等^[11]的结果一致。由图 3(b) 可知, La 原子的 4f 轨道的 DOS 主要出现在大于 E_f 约 3.7 eV 处, 比文献[12] 高约 0.6 eV, 而比文献[13] 低约 1.2 eV。Ni 原子的 3d 轨道导带宽度约为 3.7 eV, 这与紫外线分析^[14] 和 X 射线衍射分析^[15] 基本一致。可见, LaNi_5 的金属键主要来源于 Ni 的电子的共有化运动, 而 Ni 的电子来源主要是 3d 轨道, 如图 4(d) 所示; La 的贡献主要在 4f 轨道形成的价带和 5p 内层满带(15.5 eV), 如图 4(b) 所示。

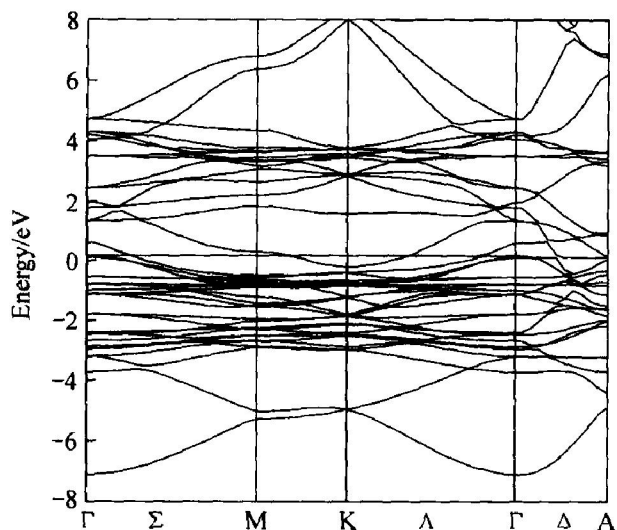


图 3 LaNi_5 的能带图

Fig. 3 Energy band structure of LaNi_5

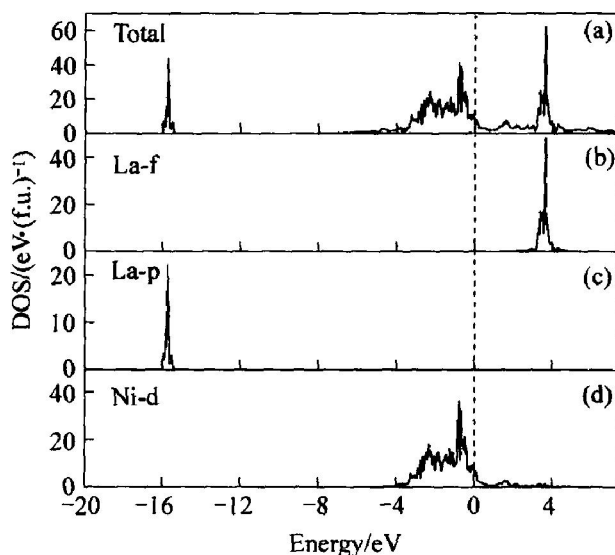


图 4 LaNi_5 总的 DOS 和部分 DOS

Fig. 4 Total and partial DOS of LaNi_5

和(c)。在图 4(a) 中, 由 E_f 处的态密度 $n(E_f) = 10.1$ (11.81) eV/f.u. 据此求得热容量为 23.7 (27.9) mJ/mol, 低于在低温下的实验值 36.5 mJ/mol^[16], 但高于 Hector 等^[11] 的计算值 21.7 mJ/mol。

2.4.2 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 的能带结构及态密度

由于此前还没有关于 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 的晶体电子结构研究的文献, 因此本文作者给出了比较完整的能带结构图(图 5) 和总体以及各个原子的分量态密度图(图 6~9)。必须注意的是, 由于使用双胞胎构建的超晶胞, 因此总体态密度和各分量态密度应该是单胞的两倍。比较 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 和 LaNi_5 的态密度, 可以发现两者的总体形状和构成分量大致相同, 如 Ni 的 3d 电子占据了导带的绝大部分权重, 而 La

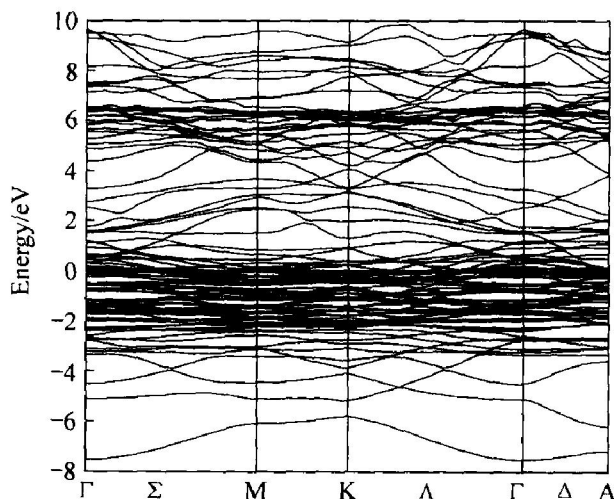


图 5 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 的能带结构

Fig. 5 Energy band structure of $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$

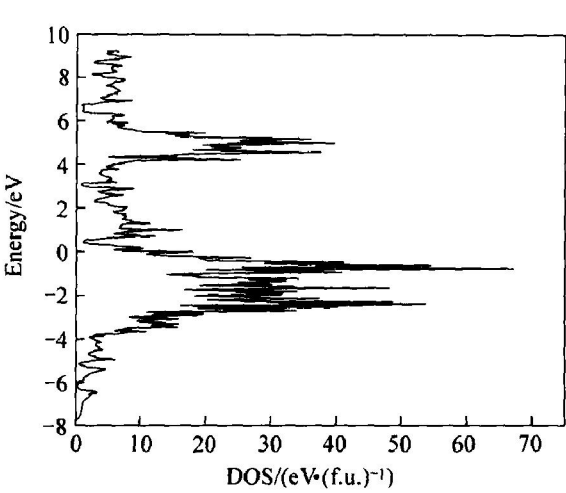


图 6 LaNi_{4.5}Al_{0.5} 的总体态密度

Fig. 6 Total DOS of LaNi_{4.5}Al_{0.5}

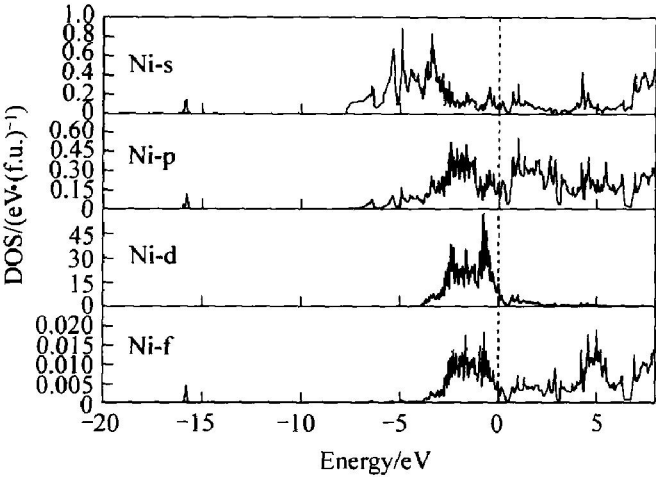


图 9 Ni 的各分量态密度

Fig. 9 Partial DOS of Ni

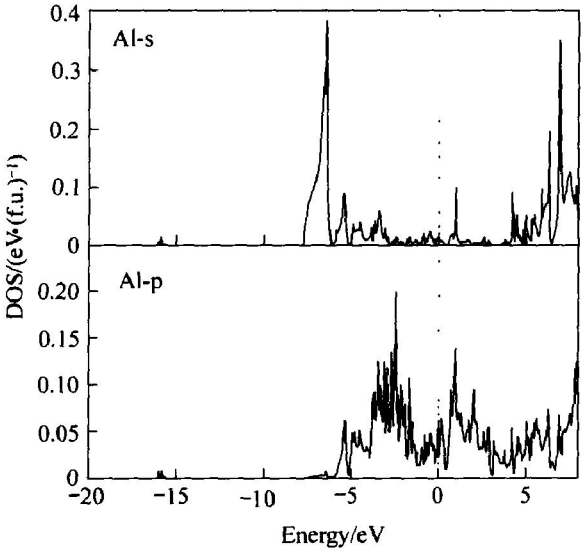


图 7 Al 的各分量态密度

Fig. 7 Partial DOS of Al

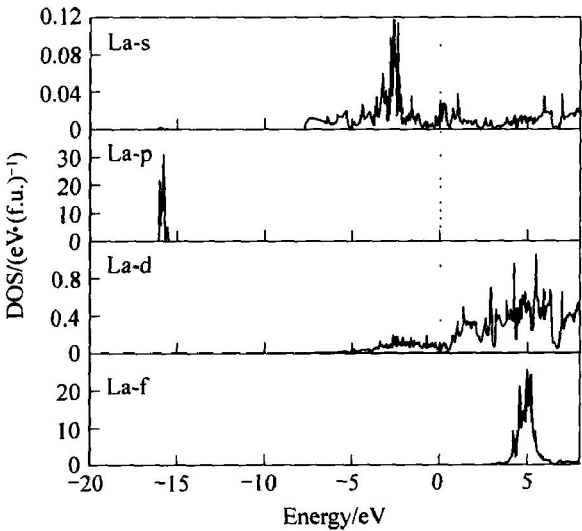


图 8 La 的各分量态密度

Fig. 8 Partial DOS of La

的 f 分量主要构成了价带, La 的 5p 电子构成了 15.5 eV 的满带, Ni 的 s、p、f 分量对这一满带的贡献不可忽视。所不同的是在 LaNi_{4.5}Al_{0.5} 中 Al 的 s 和 p 分量对态密度的各主要特征部分均有不同程度的贡献, 尽管非常小。此外, 还导致了费米面能量升高, $E_f = -10.134$ eV, 这主要是因为 Al 的 s 和 p 提供 3 个价电子少于 Ni 原子的 10 价电子数, 因此导致布里渊区最高能级(费米能级)下降。从图 5 中也可以直接给出费米面的态密度为 8.86 eV/f.u., 据此计算出其热容量为 20.9 mJ/mol。

2.4.3 LaNi₄Al 的能带结构及态密度

图 10 所示为 LaNi₄Al 的能带结构图, 其中以 $E_f = -9.441$ eV 为 0 点, 比 LaNi₅、LaNi_{4.5}Al_{0.5} 晶体的费密能级高, 这也是吸氢坪台压下降的主要原因。图 11、12、13 所示是根据相应的能带结构绘制的态密度图。由图 11 可知, LaNi₄Al 的价带宽度约

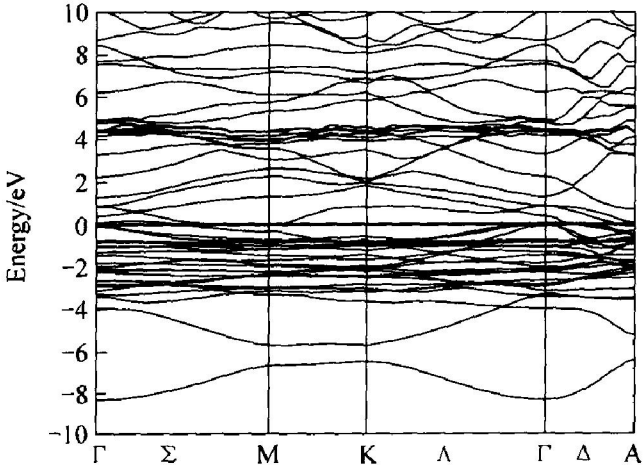


图 10 LaNi₄Al 的能带结构

Fig. 10 Energy band structure of LaNi₄Al

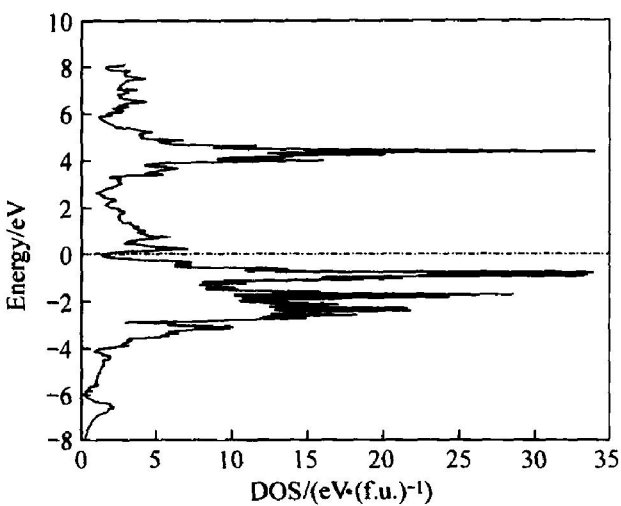


图 11 LaNi₄Al 的总体态密度
Fig. 11 Total of DOS for LaNi₄Al

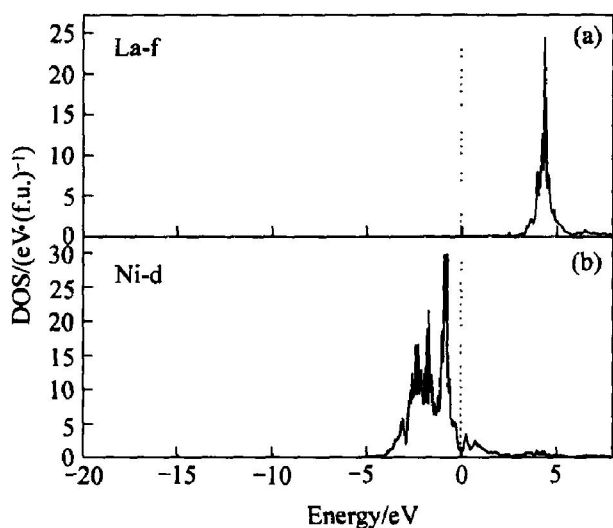


图 12 La 和 Ni 的部分态密度
Fig. 12 Partial DOS of La and Ni

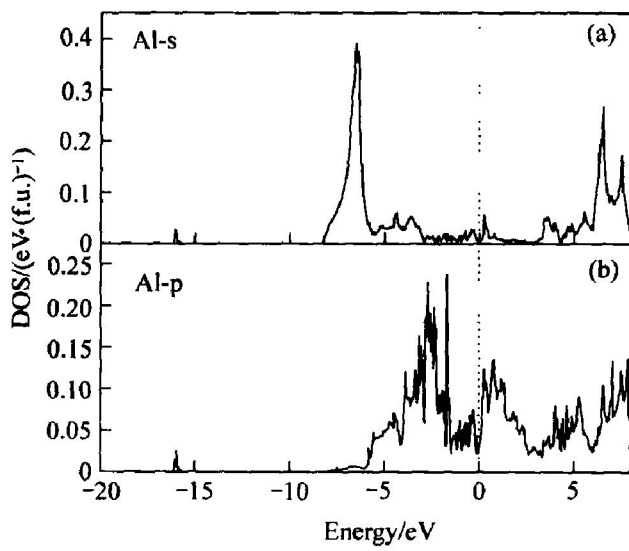


图 13 Al 的各分量态密度
Fig. 13 Partial DOS of Al

为 8.2 eV, 与 Szajek 等^[6] 计算的 8.6 eV 基本一致; 在费密能级处 $n(E_f) = 1.61$; 在 E_F 近的电子主要是由 La 的 4f 轨道、Ni 的 3d 轨道和 Al 的 3s 及 3p 轨道组成, 如图 12、13 所示。

比较图 11 与图 12(b) 可知, 在 LaNi₄Al 的价带中, Ni 原子 3d 轨道的投影态密度占大部分, $n(E_f) = 0.92$, 也与 Szajek 等^[6] 相同。由图 12(a) 可知 La 原子 4f 轨道的投影态密度主要出现在大于 E_F (约 4.382 eV) 处, 比 Hector 等^[11] 计算的 LaNi₅ 中略远离费密能级。由图 13 可知在费密能级处, Al 原子的 3s 轨道和 3p 轨道对成键都有一定的贡献, 但 3p 轨道略大于 3s 轨道。

由图 11 中费密能级处态密度 ($n(E_f) = 1.61$ eV/f.u.) 可得电子比热容约为 3.797 5 mJ/mol, 明显低于 Hector 等^[11] 计算的 LaNi₅ 中电子比热容 23.7 mJ/mol。所以 Al 原子的加入使晶体的生成热发生变化, 从而也可能使 LaNi₄Al 金属间化合物的稳定性发生一定变化。

通过上述计算分析可以发现, LaNi_{5-x}Al_x ($x = 0.0, 0.5, 1.0$) 的能量、费密面能量、费密面的态密度及其对应的低温比热容等参数随 Al 含量的变化非常显著, 比较结果列于表 5。

表 5 Al 含量对 E_f , $n(E_f)$ 和 γ 的影响

Table 5 Effects of Al content on E_f , $n(E_f)$, γ			
Crystal	$E_f/13.6$ eV	$E_F/13.6$ eV	
LaNi ₅	-32 203.590 225	-0.778 48	
LaNi _{4.5} Al _{0.5}	-30 925.544 06	-0.744 34	
LaNi ₄ Al	-29 647.694 862	-0.693 92	
Crystal	$n(E_F)/$ (eV · (f.u.) ⁻¹)	$\gamma/$ (mJ · mol ⁻¹)	$\gamma_{exp}/$ (mJ · mol ⁻¹)
LaNi ₅	11.81	27.9	34.3
LaNi _{4.5} Al _{0.5}	8.86	20.9	—
LaNi ₄ Al	1.61	3.79	—

可见, 随着 Al 含量的增加, 导致晶胞能量、费密面能量的升高, 如 Al 从 0.0、0.5 升高到 1.0 后, 费密面能量从 -10.591 eV、-10.134 eV 升高到 -9.441 eV, 而 E_f 上的态密度和材料对应的低温比热容则急剧下降, 这主要是由于 Al 原子的 s 和 p 只提供了 3 个价电子, 少于 Ni 原子的 10 个价电子所致。对于 LaNi₅, 实验观测的比热容为 34.3 mJ/mol, 计算值低于实验值, 但是高于 Hector 等^[11] 计算的 LaNi₅ 中电子比热容值 (23.7 mJ/mol)。而 LaNi_{4.5}Al_{0.5}、LaNi₄Al 目前尚没有实验给出比热值, 本实验中首次给出了相应的理论值。

3 结论

1) 在全电子水平上, 基于广义梯度近似和全势能线性缀加平面波方法, 计算给出了 LaNi_4Al 晶体的能量、能带结构、电子密度和状态密度。

2) 对于 LaNi_5 , 采用 GGA Perdew96 和 LSDA 两种计算方法进行了计算, 结果表明 GGA Perdew96 给出的晶体空间结构与实验结构数据符合的非常好。而自旋极化对优化结构的影响不明显。

3) 对于 LaNi_4Al , 分析两种模型计算的能量认为, Al 原子只能取代 3g 格位的 Ni 原子。

4) 对 $\text{LaN}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 的结构进行了理论计算, 计算得到的几何结构参数与实验值一致, 计算还给出了完整的能带结构和态密度以及组成原子的各个角动量分量的投影态密度。

5) 随着 Al 含量的升高, 晶胞能量、费密面能量升高, 如从 LaNi_5 , $\text{LaN}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 到 LaNi_4Al , 费密面能量从 -10.591 、 -10.134 升高到 -9.441 eV, 而 E_f 上的态密度从 11.81, 8.86 急剧降低到了 1.61 eV/f.u.。

REFERENCES

[1] Dayan D, Mintz M H. Hysteris effects in cerium-containing LaNi_5 -type compounds [J]. *Less-Common Met*, 1980, 73: 15-24.

[2] Osumi Y, Suzuki H, Kato A, et al. Development of mischmetal-nickel and titanium-cobalt hydrides for hydrogen storage [J]. *Less-Common Met*, 1980, 74: 271-277.

[3] Sakai T, Oguro K, Miyamura H, et al. Some factors effecting the cycle lives of LaNi_5 hydrogen batteries [J]. *Less-Common Met*, 1990, 161: 193-202.

[4] 曹大力, 张瑞静, 冷海燕, 等. Al 替代 Ni 对 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ 性能的影响[J]. *中国稀土*, 2004, 25: 5-8.
CAO Dali, ZHANG Ruijing, LENG Haiyan, et al. Effects of Al substitution for Ni on the properties of $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ [J]. *Chinese Rare Earths*, 2004, 25: 5-8.

[5] 熊义富, 陈虎翅, 罗德礼. Al 效应对 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ 系合金贮氢性能的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2005, 34(2): 240-243.
XIONG Yifu, CHEN Huchang, LUO Delu. Influence of aluminium-effect on absorption/desorption function

of $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ alloys [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2005, 34(2): 240-243.

- [6] Szajek A, Jurezyk M, Rajewski W. The electronic and electrochemical properties of the LaNi_5 , LaNi_4Al and LaNi_3CoAl systems [J]. *Alloys and Compounds*, 2000, 307: 290-296.
- [7] Percheron-Guegan A, Lartigue C, Achard J C. Neutron and X-ray diffraction profile analyses and structure of LaNi_5 , $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ and $\text{LaNi}_{5-x}\text{Mn}_x$ intermetallics and their hydrides (deuterides) [J]. *Less-Common Met*, 1980, 74: 1-12.
- [8] 彭述明, 赵鹏骥. LaNi_4Al 贮氢合金的晶体结构[J]. *原子能科学技术*, 1998, 32: 456-460.
PENG Shu-min, ZHAO Peng-ji. Crystal structure of LaNi_4Al alloy for storing hydrogen [J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 1998, 32: 456-460.
- [9] Perdew J P, Burke S, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3865-3868.
- [10] Mukerjee S, McBreen J, Reilly J J, et al. In-situ X-ray absorption spectroscopy studies of metal hydride electrodes [J]. *Electrochem Soc*, 1995, 142(7): 2278-2285.
- [11] Hector L G Jr, Herbst J F, Capehart T W. Electronic structure calculations for LaNi_5 and LaNi_5H_7 : energetics and elastic properties [J]. *Alloys and Compounds*, 2003, 353: 74-85.
- [12] Malik S K, Arlinghaus F J, Wallace W E. Calculation of the spin-polarized energy-band structure of LaNi_5 and GdNi_5 [J]. *Phys Rev B*, 1982, 25: 6488-6491.
- [13] Nakamura H, Nguyen-Manh D, Pettifor D G. Electronic structure and energetics of LaNi_5 , $\alpha\text{-La}_2\text{Ni}_{10}\text{H}$ and $\beta\text{-La}_2\text{Ni}_{10}\text{H}_{14}$ [J]. *Alloys and Compounds*, 1998, 281: 81-91.
- [14] Weaver J H, Franciosi A, Wallace W E, et al. Electronic structure and surface oxidation of LaNi_5 , $\text{Er}_6\text{Mn}_{23}$, and related systems [J]. *Appl Phys*, 1980, 51: 5847-5851.
- [15] Fuggle J C, Hillebrecht F U, Zeller R, et al. Electronic structure of Ni and Pd alloys (I): X-ray photoelectron spectroscopy of the valence bands [J]. *Phys Rev B*, 1982, 27: 2145.
- [16] Takeshita T, Dublon G, McMasters O D, et al. *The Rare Earths in Modern Science and Technology* [M]. New York: Plenum, 1980. 563.

(编辑 龙怀中)