

锂电池负极材料 CuSn 的电子和几何结构^{*}

吴良根, 李爱玉, 朱梓忠^{**}

(厦门大学物理学系, 厦门 361005)

摘要: 使用基于混合基表示的第一原理赝势法, 研究了 CuSn 化合物的电子与几何结构性质. 得出 CuSn 二元化合物在 NaCl 结构、CsCl 结构、闪锌矿结构、WC 结构、NiAs 结构和四角结构(在 CsCl 结构计算的基础上, 再沿 C 轴畸变)下的体系“能量-体积”的关系, 即能量与结构相图; 还给出了最稳定相的能带结构、电子态密度以及电荷密度分布等性质, 也讨论了 CuSn 在最稳定的 NiAs 结构下电子键合性质的特点. 计算得到的 CuSn 能量最低结构为 NiAs 结构, 与实验结果一致.

关键词: CuSn, 电子结构, 晶体结构, 第一原理赝势法

中图分类号: TM 912.9, O 481 文献标识码: A

Electronic Structures and Geometry of CuSn as an Anode Material for Lithium Batteries^{*}

Wu Lianggen, Li Aiyu, Zhu Zizhong^{**}

(Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract The mixed-basis expansion of the wave-function together with the first-principles norm-conserving non-local pseudopotentials method has been used to study the electronic structures and geometric properties of CuSn under various structures, i. e. the NaCl-type, CsCl-type, Zinc-blende-type, WC-type, NiAs-type structures and tetragonal structure, which changes along the C-axis based on the CsCl structure. The relationship between the cohesive energies and the volumes of different structures, i. e. the energy-structure phase diagram, is presented. The result shows the NiAs-structure at low temperature is the most stable structure of CuSn. Furthermore, the band structures, electronic densities of states, charge density contour plots and bonding characters for CuSn crystallized in NiAs structure are also discussed. It is shown that the calculated stable phase for CuSn is consistent with the experiment result.

Key words CuSn, Electronic structures, Crystal structures, First-principles calculations

1 引言

金属间化合物具有长程有序的超点阵结构, 保持很强的金属键结合, 使它们具有许多特殊的物理化学性质和力学性质, 例如: 特殊的电学、磁学、光学和声学性质等. 因此, 对金属间化合物的性质和应用的研究一直受到人们的重视, 有不少金属间化合

物已经发展成各类新型材料, 其中 CuSn 无论作为金属间化合物还是合金, 都具有很多优良的性质^[1, 2].

锂离子电池体系具有高能量、高功率密度及循环寿命长的特点. 以 CuSn 合金为负极的非碳类负极材料在最近的锂离子电池研究中引起相当大的重视^[3-6], 也有着非常重要的实际应用前景. 对铜锡化

^{*} 国家自然科学基金资助项目(10174058). ^{**} 通讯联系人, E-mail: zzhu@xmu.edu.cn

收稿日期: 2002-08-30; 修回日期: 2003-03-28.

合物本身性质的研究,理论和实验上也都很重视,特别是人们对 Cu-Sn 原子间的键合性质在不同结构下体现出的不同特征有很大的兴趣.由于 CuSn 材料在锂电池负极的应用上还存在一些问题,从微观角度出发,从理论上研究该化合物在各种结构相下的电子和晶体结构性质对实际的锂电池负极的实验工作仍有重要的参考价值,我们使用混合基表示的第一原理赝势法,研究了 CuSn 二元化合物在 NaCl 结构、CsCl 结构、闪锌矿结构、WC 结构、NiAs 结构和四角结构(在 CsCl 结构计算的基础上,再沿 c 轴畸变)下的体系“能量-体积”的关系,即能量与结构相图,还给出了最稳定相的能带结构、电子态密度以及电荷密度分布等性质,也讨论了 CuSn 在最稳定的 NiAs 结构下电子键合性质的特点.计算得到的能量最低结构与实验以及其他的理论计算结果相一致.

2 理论计算方法

我们的计算是基于局域密度泛函理论,交换关联势的公式使用由 Ceperley-Alder 给出的形式^[7].离子和电子的相互作用采用第一原理赝势,由 Hamann 等给出的方法来构造^[8].晶体波函数由混合基即平面波加上局域轨道来展开^[9],展开时平面波的数量由平面波动能的切断 E_{cut} 决定.我们在 CuSn 的计算中不断增大 E_{cut} ,观察系统总能量的变化,最后确定 E_{cut} 最佳值,当 E_{cut} 增大到 20 Ry 时,晶体总能的改变量小于 1 mRy.波函数展开时的局域轨道则来自 Cu 原子 d 轨道的赝波函数,局域轨道的构造方法与文献 [10] 相同.自洽迭代过程中使用的布里渊区里的 k 点数也经过优化,对能量最低的 NiAs 结构的计算使用的布里渊区内的 k 点数为 $6 \times 4 \times 6$,它可以使系统的总能收敛到 1 mRy 量级.

3 结果与讨论

3.1 晶体结构性质

为了理解 CuSn 的结构性质,我们计算了 CuSn 在几种不同结构下的“总能量-原胞体积”的曲线(即能量-结构相图),结果见图 1.所计算的 CuSn 的结构包括:NaCl 结构(B1 结构)、CsCl 结构(B2)、闪锌矿结构(B3)、WC 结构、NiAs 结构以及四角结构(在 CsCl 结构计算的基础上,再沿 c 轴畸变).其中 WC 和 NiAs 结构结合能的计算必须优化两个晶格参数,即 a 和 c .我们是通过固定 c 值改变 a ,得到最低总能后,再固定 a 值改变 c ,如此反复,最后得到该结构下的最低总能,这一过程无法在图 1 中给

出曲线,故只给出了最低值.

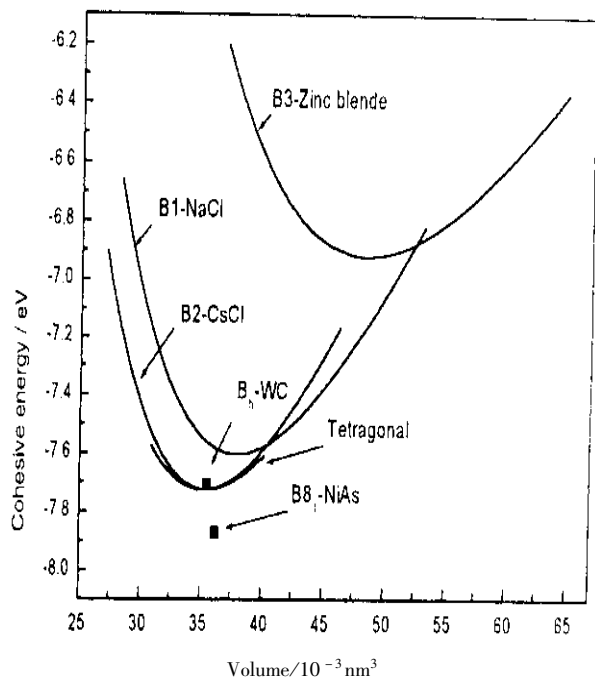


图 1 CuSn 体系的“结合能-原胞体积”关系图

Fig. 1 “Cohesive energy-volume of unit cell” of the CuSn compound

从图 1 中可以看出,在选定的晶体结构中,NiAs 结构的 CuSn 具有最大的结合能(最稳定,所有结合能定义为负值).CsCl 结构和 WC 结构的 CuSn 在能量上相当接近,而 NaCl 结构与闪锌矿结构的 CuSn 则具有较小的结合能,显示了它们的亚稳性,其中闪锌矿结构具有最小的结合能(即最高的原胞总能量).四角结构的计算只是在 CsCl 结构的基础上沿 c 轴畸变,结果显示这种畸变无论是压缩还是伸长都使体系的能量升高,故四角结构不比 CsCl 结构更稳定.所以 NiAs 型结构是 CuSn 化合物低温下的最稳定相,这与实验结果是一致的^[6].将所得的各结构的计算结果,使用 Rose 公式^[11]进行拟合,得到了各结构下的平衡晶格常数、体弹性模量以及结合能值,列于表 1 中.

在确定了 CuSn 的晶体结构之后,以下的讨论均指具有最低能量的 NiAs 结构下的计算结果.NiAs 晶体结构的原胞见图 2,通过优化体系的总能量,得到 NiAs 结构的 CuSn 化合物的晶格原胞参数分别是 $a = 4.09 \text{ \AA}$, $b = \sqrt{3}a$, $c = 5.01 \text{ \AA}$.

3.2 电子结构性质

在图 3 和图 4 中,我们分别给出了 CuSn 的总态密度(TDOS)和原子分态密度(PDOS),以及能带结

表 1 CuSn 在各种不同结构下的平衡体积、结合能和体弹性模量

Table 1 Equilibrium volumes , cohesive energies and bulk moduli of the CuSn under various structures

	$V_0/\text{\AA}^3$	Cohesive energies/eV	Bulk moduli/Mbar
B1-CsCl	35.42	-7.72	0.75
B2-NaCl	36.44	-7.60	0.86
B3-Zinc blende	48.47	-6.91	0.53
B _h -WC	35.53	-7.71	
B8 ₁ -NiAs	36.23	-7.87	

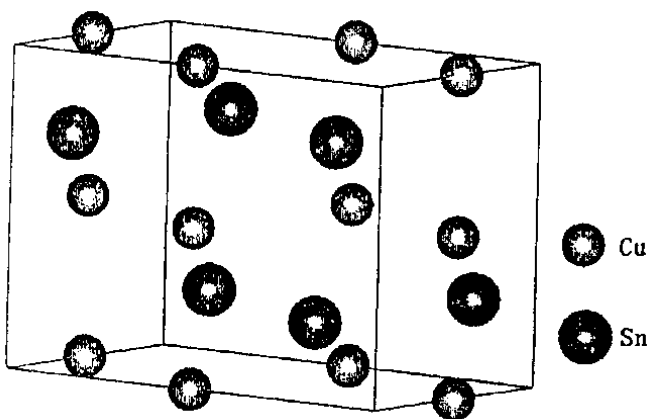


图 2 B8₁-NiAs 结构的原胞图

Fig.2 Unit cell of the B8₁-NiAs structure

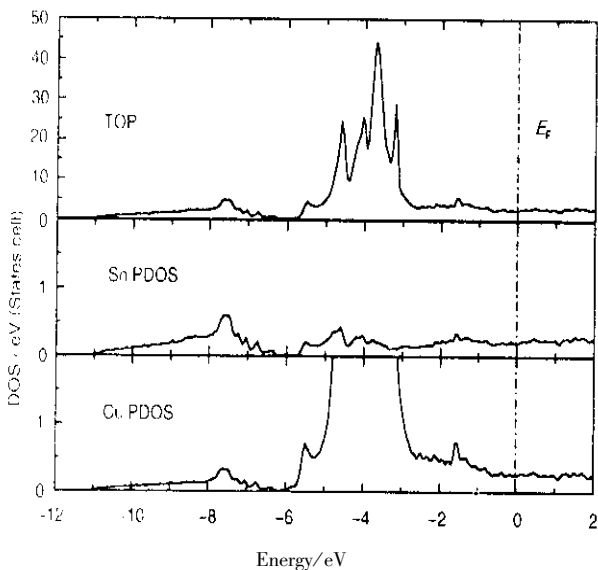


图 3 NiAs 结构下 CuSn 的总态密度和原子分态密度

Fig.3 Total and partial densities of states of CuSn under NiAs structure

构图. 从 CuSn 的能带图以及对分态密度图的分析看到, 费米能级以下 -11 ~ -5 eV 的能带色散比较大, 主要来自 Cu 的 d 价电子和 Sn 的 s 电子的贡献,

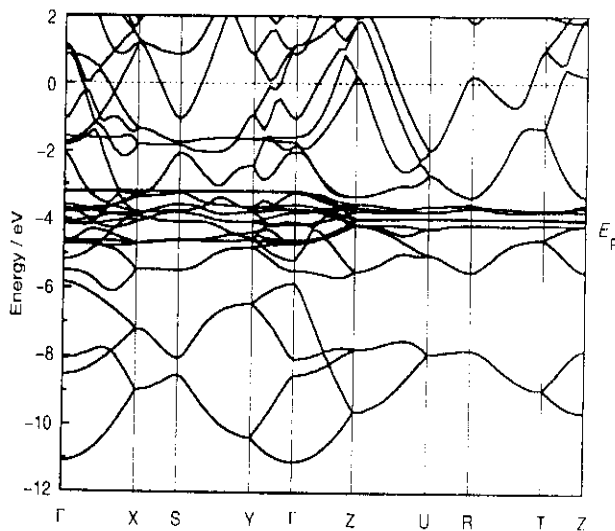


图 4 NiAs 结构下 CuSn 的能带结构

Fig.4 Band structure of CuSn under NiAs structure

且 Sn 的 s 电子对体系态密度的贡献略大些. 在费米能级以下 -5 ~ -3 eV, 能带比较平坦且密集(在态密度图上体现出很高的尖峰), 主要是来自 Cu 的 d 电子的贡献. 在费米能级附近, Cu 和 Sn 原子的电子对体系的态密度都有重要贡献, 其中 Cu 的电子贡献大一些, 主要来自 Cu 的 p 电子和 d 电子的贡献(大致相同); Sn 的贡献则主要来自 p 电子.

为了理解 Cu-Sn 原子间的键合性质, 利用得到的自洽波函数(Kohn-Sham 轨道), 可以得出原胞中的电荷密度分布. 图 5 是 NiAs 结构的 CuSn 化合物

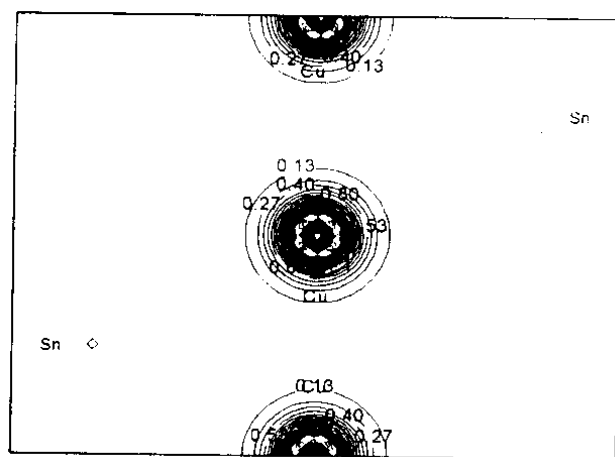


图 5 NiAs 结构的 CuSn(100) 面的价电荷密度等高线图

Fig.5 Contour plot of valence charge density of CuSn(100) under NiAs structure

在(100)面的价电荷密度分布. 在这一平面上, 短边中点以及面的中心是 3 个 Cu 原子, 面上还有 2 个 Sn 原子. 图上显示, 价电子主要分布在 Cu 原子周

围,而 Sn 原子周围的电子很少(虽然 Cu 原子有 11 个价电子,而 Sn 原子只有 4 个价电子),显示 NiAs 结构的 Cu-Sn 原子间的键合作用有相当大部分的离子性成分.

4 结 语

我们使用基于混合基表示的第一原理赝势法,研究了锂电池非碳类负极材料 CuSn 的电子和几何结构性质. 计算了 CuSn 在多种结构下的“结构-能量”相图、各结构的晶格常数、体弹性模量等,讨论了 CuSn 的最稳定结构. 此外,我们还讨论了 CuSn 在最稳定的 NiAs 结构下的电子能带结构、电子态密度和电荷密度分布等性质. 计算得到的能量最低相与实验结果一致.

参 考 文 献

- [1] Ulmer K O , Wert J A. *Scripta Materialia* , 1998 , **38** : 443
 [2] Yilmaz O , Turhan H. *Composites Science and Technology* ,

2001 , **61** : 2349

- [3] Kepler K D , Vaughey J T , Thackeray M M. *J. Power Sources* , 1999 , **82** : 383
 [4] Kepler K D , Vaughey J T , Thackeray M M. *Electrochemical and Solid State Letters* , 1999 , **2** : 307
 [5] Thackeray M M , Vaughey J T , Kahaian A J , Kepler K D , Benedek R. *Electrochemistry Commun.* , 1999 , **1** : 111
 [6] Vaughey J T , Kepler K D , Benedek R , Thackeray M M. *Electrochemistry Commun.* , 1999 , **1** : 517
 [7] Ceplerley D M , Alder B J. *Phys. Rev. Lett.* , 1980 , **45** : 566
 [8] Hamann D R , Schluter M , Chiang C. *Phys. Rev. Lett.* , 1979 , **43** : 1494
 [9] Louie S G , Ho K M , Cohen M L. *Phys. Rev. B* , 1979 , **19** : 1774
 [10] Lsasser E C , Takeuchi H. *J. Phys. : Condensed Matter* , 1990 , **2-4** : 371
 [11] Rose J H , Flannery B P , Smith J R. *Phys. Rev. B* , 1989 , **40** : 371