

BaVS₃ 化合物电子结构、晶格动力学、热力学研究

苗仁德, 李延标, 白 忠, 王 亮

(解放军理工大学理学院, 江苏 南京 211101)

[摘要] 采用基于第一性原理计算的平面波赝势方法, 在局域密度近似下对六角结构的 BaVS₃ 电子结构进行计算, 接着采用线性响应的密度泛函微扰理论研究了 BaVS₃ 化合物的晶格动力学性质以及热力学性质. 获得了自力常数、原子间力常数以及定容比热.

[关键词] 电子结构, 晶格动力学和热力学, 密度泛函扰动理论, BaVS₃

[中图分类号] O481. 1, O482. 2+1 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2010)01-0068-05

Electronic Structure Lattice Dynamics and Thermodynamic Properties of BaVS₃ Compound

Miao Rende, LiYanbao, BaiZhong, Wang Liang

(Institute of Science, PLA University of Science and Technology, Nanjing 211101, China)

Abstract The electronic structure of hexagonal perovskite BaVS₃ compound is studied by first-principles calculations based on the pseudopotential and plane wave basis. Then the lattice dynamics and thermodynamical properties calculations have been done with the linear-response approach, and calculations of the interatomic force constants and specific heat are reported.

Key words electronic structure, lattice dynamics and thermodynamic, density-functional perturbation theory, BaVS₃

钙钛矿型氧化物具有丰富的物理化学性质, 如铁磁性、铁电性、热电性、压电性、超导性、热导性、荧光、催化活性和巨磁电阻效应等, 因而它可以作为功能材料, 具有重要的应用价值. 因此过渡族金属氧化物一直是科研工作者关注的焦点之一. 近年来, 人们开始关注过渡族金属硫化物, 因为这些化合物同过渡族金属氧化物相似, 同样具有丰富的物理化学特性, 如电荷序、轨道序、金属绝缘体转变^[1]等.

室温时, BaVS₃ 具有六角晶体结构, 空间群 $P6_3/mmc$ (194), 原胞中共有 10 个原子, Ba、V、S 分别在原胞中 $2d$ 、 $2a$ 、 $6h$ 的位置, V 和 S 形成密堆积结构, VS₃ 链沿着 c 方向 (链方向) 形成了共面的 VS₆ 八面体^[2], V 原子在八面体中心, 结构如图 1 所示. 沿着 c 方向的 V-V 链内长度约为 2.81\AA 而链间长度 (ab 平面内) 约为 6.73\AA . 因此人们认为其应为准一维导体, 物理特性应具有很强的各向异性, 如电导率应该满足 $\frac{\sigma_c}{\sigma_a} \gg 1$, 而实际上, 在很广泛的温度范围内实验

上测得的电导率各向异性值为 $\frac{\sigma_c}{\sigma_a} \approx 3 \sim 4$ ^[3].

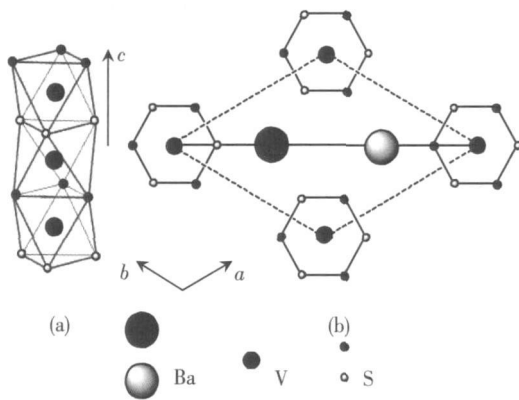


图 1 BaVS₃ 六角晶体结构示意图: (a) 共面的 VS₆ 八面体; (b) 沿着链方向的俯视图; 处于不同层的 Ba、S 原子分别用黑色和灰色球表示

Fig.1 Schematic representation of the hexagonal BaVS₃. (a) face sharing VS₆ octahedra; (b) plan form of BaVS₃ viewed along the V-V chain. Different layers of Ba and S atoms are plotted as black and gray spheres respectively

收稿日期: 2008-03-12

基金项目: 解放军理工大学预研基金 (2009JC02).

通讯联系人: 苗仁德, 讲师, 研究方向: 凝聚态物理. E-mail: ml-81@163.com

晶体在 $T_s = 240\text{K}$ 时发生了二级结构相变, V 原子在 xy 平面内发生振动, V 链发生了 Z 字形弯曲^[4], 致使其对称性降低, 变为正交结构 (空间群 $C_{mc}2_1$). 霍尔系数由负值变为正值^[3, 5], 这被认为是将出现电荷密度波不稳定性先兆. Mattheiss^[2] 使用线性缀加平面波方法计算了 BaVS₃ 化合物处于六角和正交 2 种结构下的电子结构. 在六角相时晶体场将 V 的 $3d$ t_{2g} 原子能级劈裂为 1 个 $d_{3z^2-r^2}$ 能带和 2 个简并的 $e(t_{2g})$ 能带. 其中 $d_{3z^2-r^2}$ 能带较宽, 2 个简并的 $e(t_{2g})$ 能带则相对较窄. 2 种能带都交于费米能级. 载流子既有电子型的又有空穴型的. 当 BaVS₃ 从六角相变为正交相时, 电子结构只有细微的差别. 一方面由于对称性降低, 某些带的简并性消除, 另一方面电子和空穴的载流子浓度增加. 由于宽的 $d_{3z^2-r^2}$ 带和 2 个窄的 $e(t_{2g})$ 带对导电性都有贡献, 这可以说明 BaVS₃ 在六角相和正交相时电导率都具有弱的各向异性. 在 $T_{M1} = 70\text{K}$ 时, BaVS₃ 化合物发生了金属—绝缘体转变, 实验上观察到磁化率峰^[3] 并伴有比热异常^[6]、电阻率异常^[3, 7]、晶格异常^[8]、光反射率异常^[9, 10] 现象等. 关于 BaVS₃ 化合物中金属—绝缘体转变的起因目前仍在讨论研究中^[11]. 在 $T_x = 30\text{K}$ 时, BaVS₃ 化合物发生从顺磁相到反铁磁长程序的磁相变. 当施加压力时, 这一转变温度也随之降低. 尽管 BaVS₃ 材料具有丰富的物理化学性质, 对其的研究主要集中在其电子性质方面, 理论上对其晶格动力学性质研究很少, 最近我们^[12] 研究认为, E_{2u} 模的软化导致了 BaVS₃ 材料由六角相到正交相的结构相变. 而其热力学性质也未见理论上的报道.

本文采用基于密度泛函理论的平面波赝势方法, 在局域密度近似下, 首先对六角相的 BaVS₃ 电子结构进行计算, 获得了和前人应用线性缀加平面波方法一致的结果. 接着在密度泛函微扰理论框架下采用线性响应的方法^[13, 14] 获得了 BaVS₃ 的原子间力常数. 计算了自力常数以及最近邻原子间力常数从而理解其原子间化学键的强弱. 接着研究了其晶格比热, 获得了和实验相近的结果.

1 计算方法

本文采用基于第一性原理计算的 ABINIT 程序包^[16], 计算了六角相下的 BaVS₃ 材料的电子结构及晶格动力学热力学性质. 赝势选用 Troullier-Martins 模守恒赝势^[16], Ba V、S 参与计算的价电子分别为: $5p^6 6s^2$, $3d^3 4s^2$, $3s^2 3p^4$. 在局域密度近似下, 采用 Tetrahedron 参数化 Ceperley-Alder 型交换关联势^[17]. 电子波函数由平面波展开, 截止动能取为 90 Ry. 布里渊区积分是在 $8 \times 8 \times 8$ 的 Monkhorst-Pack 网格^[18] 取样上完成.

2 电子结构

在优化后的晶格结构下进行电子结构的计算, 在自洽迭代过程中势能的差值小于 $5 \times 10^{-26}\text{Hartree}$ 时认为收敛. 沿高对称方向的能量色散关系如图 2 所示, 采用四面体方法^[19] 计算态密度, 取 $12 \times 12 \times 12$ 的 Monkhorst-Pack 网格计算. 计算的电子态密度和部分态密度如图 3 所示.

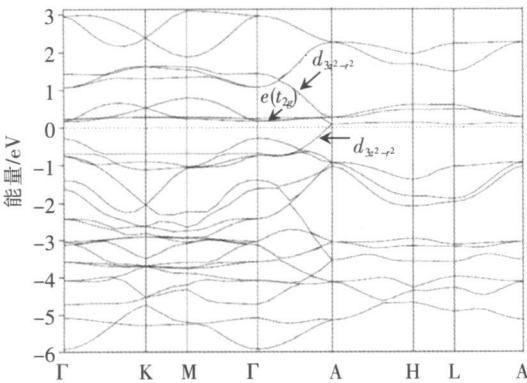


图 2 电子能带结构图
Fig.2 Band structure for BaVS₃

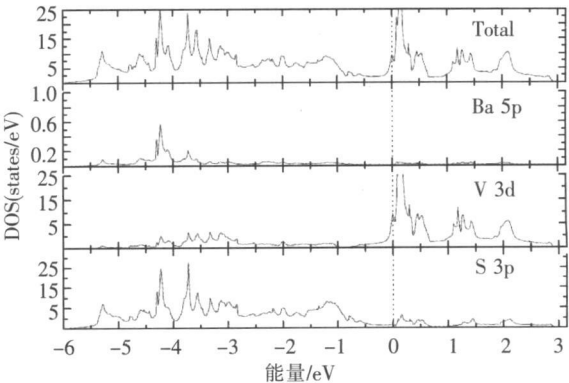


图 3 电子态密度和部分态密度
Fig.3 Total and partial density of states for BaVS₃

从能带图可以看出在费米面 (虚线表示) 以下有 18 个带 (在 $\Gamma\text{KM}\Gamma$ 面内可以看出), 而在 AHLA 面内是双重简并的. 从电子态密度和部分态密度图上可以看出这些能带主要是对应于 S 的 $3p$ 电子轨道, 费米面附近的态密度主要来自于 V 的 $3d$ 电子, 费米面以上的能带也主要对应于 V 的 $3d$ 电子轨道, 因此 V ($3d$) - S ($3p$) 杂化效果并不明显. BaVS₃ 可以认为是离子模型 (Ba^{2+} 、 V^{4+} 、 S^{2-}). 从 $d_{3z^2-r^2}$ 轨道和 $e(t_{2g})$ 轨道形状示

意图可知: $d_{3z^2-r^2}$ 轨道在链方向有直接的交叠, 而 $e(t_{2g})$ 轨道在链内、链间交叠都较小, 因此当形成能带时, 前者所对应的能带在 c^* 方向上会有较大的色散, 在平面内较平坦; 而后者不论在平面还是 c^* 方向上都较为平坦. 因而可以判断费米面以上的态密度陡峰对应于 V 的 $e(t_{2g})$ 能级所形成的窄带, 而穿过费米面的宽的 $d_{3z^2-r^2}$ 带的宽度大约有 2 eV, 更高一些的带则主要对应于 V 的 e_g 带. 在费米面附近没有出现带隙, 价带只是部分填充的, 这可以说明其金属性. 我们的电子结构计算结果同文献 [2] 采用线性缀加平面波方法计算的结果是一致的, 这说明我们所选用的赝势及所取的一些参数是合理的.

3 原子间力常数

为了研究 BaV S₃ 材料在整个布里渊区的振动情况, 需要研究声子色散谱. 在密度泛函微扰理论 (DFPT) 中运用线性响应技术, 我们在 1个 $6 \times 6 \times 6$ 的均匀 q -格点上计算动力学矩阵. 通过对这些动力学矩阵的傅立叶变换可以得到实空间力常数. 分析原子间力常数有助于我们研究原子间化学键的强弱, 我们计算了每个原子同周围 20个原子间的力常数. 其中 Ba、V、S 的自力常数以及最近邻原子间力常数的计算结果分别见表 1、表 2 所示.

从表 1 中可以看出: Ba、V、S¹ 的自力常数张量是对角的, S²、S³ 的自力常数张量有不为零非对角元, 但 3 种位置的 S 本征值都是正值 [0. 102 10 0. 032 62 0. 063 06] (H artee/bohr²), Ba、V、S 中自力常数值最大的是 S (0. 102 10H artee/bohr²), 而其质量又最小, 因此以 S 参与为主的振动频率较 Ba、V 参与为主的振动频率高.

从表 2 中可以看出: 纵向方向是沿着最近邻原子间连线的方向, 因而 Ba-S 原子间 V-S 原子间纵向方向上的最近邻原子间力常数张量的本征值都大于横向方向上的最近邻原子间力常数张量的本征值, 大约都是十几倍. 同时 V-S 原子间纵向力常数值 (- 0. 042 189 H artee/bohr²) 大约是 Ba-S 原子间纵向力常数值 (- 0. 008 127 H artee/bohr²) 的 5 倍. 而纵向方向上的本征值可以表示原子间化学键的强弱, 因而 V-S 键强度大于 Ba-S 键强度, V 和 S 形成了密堆积结构, 因此 V-S 原子间距 (4. 528 bohr) 小于 Ba-S 原子间距 (6. 464 bohr). 我们知道晶格的动力学性质受原子间的力常数以及原子质量影响, V-S 原子间力常数大于 Ba-S 原子间力常数, V 原子质量又小于 Ba 原子质量, 因而 V 和 S 晶格动力学性质对 BaVS₃ 的结构相变起着主导作用. 这和我们研究的结果^[12]是一致的, 即 V 和 S 参与的 E_{2g}¹ 模的软化导致了 BaVS₃ 由六角相到正交相的结构相变.

4 晶格热力学

知道了原子间力常数, 其它任意波矢 q 上的动力学矩阵可以再通过反傅立叶变换得到, 这样就可以得到整个声子谱^[12], 这样定容比热在简谐近似^[120]下可以求出:

$$C_V = \sum_{k,n} t_{\omega_n(k)} \frac{\partial}{\partial T} (e^{\frac{t_{\omega_n(k)}}{k_B T}} - 1)^{-1},$$

表 1 BaVS₃ 原子间自力常数张量沿着直角坐标系方向分量 S¹ 原子的位置包括 (- 2x, - x, 1/4)、(2x, x, 3/4); S² 原子的位置包括 (x, 2x, 1/4)、(- x, - 2x, 3/4); S³ 的位置包括 (x, - x, 1/4)、(- x, x, 3/4). 其中 Ba、V、S¹ 原子的力常数张量是对角的
Table 1 Self-force constants tensor and the component along rectangular coordinate for BaVS₃. S¹ coordinate (- 2x, - x, 1/4)、(2x, x, 3/4); S² coordinate (x, 2x, 1/4)、(- x, - 2x, 3/4); S³ coordinate (x, - x, 1/4)、(- x, x, 3/4). Self-force constants tensor for Ba、V、S¹ are all diagonal

| 原子 | x (H artee/bohr ²) | y (H artee/bohr ²) | z (H artee/bohr ²) |
|----------------|--|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Ba | 0. 034 119 | 0. 034 119 | 0. 027 161 |
| V | 0. 062 404 | 0. 062 404 | 0. 079 25 |
| S ¹ | 0. 102 10 | 0. 032 62 | 0. 063 06 |
| S ² | $\begin{pmatrix} 0. 049\ 99 & 0. 030\ 09 & 0. 000\ 00 \\ 0. 030\ 09 & 0. 084\ 73 & 0. 000\ 00 \\ 0. 000\ 00 & 0. 000\ 00 & 0. 063\ 06 \end{pmatrix}$ | | |
| S ³ | $\begin{pmatrix} 0. 049\ 99 & -\ 0. 030\ 09 & 0. 000\ 00 \\ -\ 0. 030\ 09 & 0. 084\ 73 & 0. 000\ 00 \\ 0. 000\ 00 & 0. 000\ 00 & 0. 063\ 06 \end{pmatrix}$ | | |

表 2 BaVS₃ 最近邻原子间力常数张量的本征值. 纵向方向代表最近邻原子间连线的方向
Table 2 The first-neighbor interaction ic force constants tensor of BaVS₃. The longitudinal direction represents the first-neighbor interatomic direction

| 原子 | 原子间距 (bohr) | 纵向 (H artee/bohr ²) | 横向 (H artee/bohr ²) | 横向 (H artee/bohr ²) |
|------|------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Ba-S | 6. 464 034E + 00 | - 0. 008 127 | - 0. 000 503 | 0. 000 838 |
| V-S | 4. 528 227E + 00 | - 0. 042 189 | - 0. 003 722 | - 0. 001 565 |

其中 k 表示声子波矢, n 表示格波支数, $(e^{\frac{\hbar\omega_n(k)}{k_B T}} - 1)^{-1}$ 表示温度 T 时其平均声子占有数. 计算结果如图 4 所示, 其中的插图为实验测量值^[6], 可以看出理论值与实验值在低温部分符合较好, 而随着温度的升高差别越来越大. 这一点是不难理解的, 本文是采用密度泛函线性响应理论计算的, 即在简谐近似下完成的, 没有考虑到格振动的非谐项, 这在低温时是近似成立的, 而随着温度的升高, 非谐作用项越来越大, 不可忽略. 而同时实验上所采用的是多晶样品, 测量的是定压比热. 如果在准简谐近似下(考虑到格振动频率随晶格参数的变化), 定压比热^[23]可表达为:

$$C_P = C_V + \alpha^2(T) V(T) B T,$$

其中 $\alpha(T)$ 为体膨胀系数, $V(T)$ 为摩尔体积, B 为体变模量. 显然随着温度的升高定压比热与定容比热的差值会越来越大. 在 $T_{MI} = 70\text{K}$ 时, BaVS₃ 化合物发生了金属—绝缘体转变, 实验上观察到比热异常, 磁化率峰等现象, 理论计算未出现比热异常现象, 这说明在低温时电子以及磁(强关联效果)对热容的贡献和影响是不可忽略的, 有待于进一步的研究.

5 总结

本文采用基于第一性原理计算的平面波赝势方法, 在局域密度近似下, 首先对六角相的 BaVS₃ 电子结构进行计算, 获得了和前人应用线性缀加平面波方法一致的结果. 本文的重点则是研究室温时六角相的 BaVS₃ 材料晶格动力学性质及热力学性质. 在密度泛函微扰理论框架下采用线性响应的方法获得了 BaVS₃ 的原子间力常数. 计算了自力常数以及最近邻原子间力常数从而理解其原子间化学键的强弱. 接着研究了其晶格比热, 获得了和实验相近的结果.

[参考文献]

[1] Inada M, Fujimori A, Tokura Y. Metal-insulator transitions[J]. Rev Mod Phys, 1998, 70(4): 1039-1263

[2] Mattheiss L F. Electronic structure of quasi-one-dimensional BaVS₃[J]. Solid State Commun, 1995, 93(10): 791-795

[3] Mihaly G, Kozmáki I, Zmboorsky F, et al. Orbital driven spin pairing in the three-dimensional nonmagnetic Mott insulator BaVS₃: Evidence from single-crystal studies[J]. Phys Rev B, 2000, 61(12): 7831-7834

[4] Fagot S, Foury-Leykian P, Ravy S, et al. Structural aspects of the metal-insulator transition in BaVS₃[J]. Solid State Sci, 2005, 7(6): 718-725

[5] Booth C H, Figueroa E, Lawrence J M, et al. Effect of magnetic fields on the metal-insulator transition in BaVS₃[J]. Phys Rev B, 1999, 60(21): 14852-14856

[6] Hileto Inai Hirofumi Wada Masayuki Shiga. Calorimetric study on metal-insulator transition quasi-one-dimensional BaVS₃[J]. J Phys Soc Japan, 1996, 65(11): 3460-3463

[7] Massenet O, Sine J J, Mercier J, et al. Magnetic and electrical properties of BaVS₃ and BaV_xTi_{1-x}S₃[J]. J Phys Chem Solids, 1979, 40(8): 573-577

[8] Graf T, Mandrus D, Lawrence J M, et al. Suppression of the metal-to-insulator transition in BaVS₃ with pressure[J]. Phys Rev B, 1995, 51(4): 2037-2044

[9] Kozmáki I, Mihaly G, Gal R, et al. Pressure-induced suppression of the spin-gapped insulator phase in BaVS₃: an infrared optical study[J]. Phys Rev B, 2005, 71(19): 193103-193106

[10] Kozmáki I, Mihaly G, Gal R, et al. Separation of orbital contributions to the optical conductivity of BaVS₃[J]. Phys Rev Lett, 2006, 96(21): 186402-186405

[11] Ivek T, Vukčić T, Tomić S, et al. Collective charge excitations below the metal-to-insulator transition in BaVS₃[J]. Phys Rev B, 2008, 78(3): 035110-035114

[12] 苗仁德, 田苗, 黄桂芹. BaVS₃ 晶格动力学研究[J]. 物理学报, 2008, 57(6): 3709-3713

[13] Baroni S, Gironcoli S D, Corso A D, et al. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory[J]. Rev Mod Phys, 2001, 73(2): 515-562

[14] Xavier Gonze, Changyol Lee. Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic

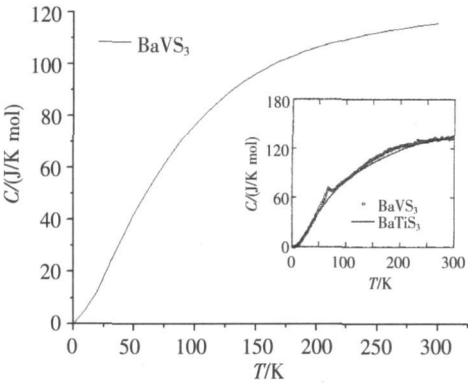


图 4 定容比热 插图为实验测量值

Fig.4 Constant-volume lattice heat capacity for BaVS₃. The inset is the capacity of experimental measurements

force constants from density-functional perturbation theory[J]. Phys Rev B, 1997, 55(16): 10 355-10 368

[15] Gonze X, Beuken JM, Caracas R, et al First-principles computation of material properties the ABINIT software project [J]. Comput Mater Sci, 2002, 25(3): 478-492

[16] Troullier N, Martins J L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations[J]. Phys Rev B, 1991, 43(3): 1 993-2 006

[17] Goedecker S, Teter M, Hutter J. Separable dual-space Gaussian pseudopotentials[J]. Phys Rev B, 1996, 54(3): 1 703-1 710

[18] Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. Phys Rev B, 1976, 13(12): 5 188-5 192

[19] Blchl P E, Jepsen O, Andersen O K. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations[J]. Phys Rev B, 1994, 49(23): 16 223-16 233

[20] Peles A, Chou M Y. Lattice dynamics and thermodynamic properties of NaAlH₄: density-functional calculations using a linear response theory[J]. Phys Rev B, 2006, 73(18): 184 302-184 312

[责任编辑: 顾晓天]

(上接第 43页)

[参考文献]

[1] Kolumb n G, Kennedy M P, Parlitz U, et al Transmission of digital signals by chaotic synchronization[J]. Int J Bif Chaos, 1992, 2: 973-977.

[2] Kolumb n G, Kennedy M P, Chua L O. The role of synchronization in digital communication using chaos—Part II: Chaotic modulation and chaotic synchronization[J]. IEEE Trans Circuits Syst I, 1998, 45(11): 1 129-1 140.

[3] Kolumb n G, Viazari G K, Schwarz W. Differential chaos shift keying: A robust coding for chaos communication[J]. Proceedings of International Workshops on Nonlinear Dynamics of Electronic Systems, 1996, 87-92.

[4] Kolumb n G, Kis G, Jk Z, et al FM-DCSK: a robust modulation scheme for chaotic communications[J]. IEEE Transactions on Fundamentals of Electronics, Communications and Computer Sciences, 1998, E81-A(9): 1 798-1 802.

[5] Kolumb n G, Kennedy M P, Jk Z, et al Chaotic communications with correlator receivers: theory and performance limits [J]. Proceedings of the IEEE, 2002, 90(5): 711-732.

[6] Riaz A, Ali M. Chaotic communications: their applications and advantages over traditional methods of communication[C] // Piscataway: Institute of Electrical and Electronics Engineers Computer Society, 2008, 21-24.

[7] Kolumb n G, Kennedy M P, Chua L O. Theoretical noise performance of correlator-based chaotic communication schemes [J]. IEEE Trans Circuits Syst I, 2000, 47(12): 1 692-1 701.

[8] 李辉. 混沌数字通信[M]. 北京: 清华大学出版社, 2006, 48-52.

[9] Abel A, Schwarz W. Chaos communications: principles, schemes and system analysis[J]. Proceeding of the IEEE, 2002, 90(5): 691-695.

[责任编辑: 顾晓天]