

自旋-Peierls 化合物 GeCuO_3 电子结构的 第一性原理研究*

明星¹⁾ 范厚刚^{1)†} 胡方¹⁾ 王春忠¹⁾ 孟醒¹⁾ 黄祖飞¹⁾ 陈岗^{1)‡}

1) 吉林大学材料科学与工程学院, 长春 130012)

2) 吉林师范大学凝聚态物理研究所, 四平 136000)

(2007 年 8 月 2 日收到 2007 年 9 月 18 日收到修改稿)

采用平面波赝势方法对自旋-Peierls 化合物 GeCuO_3 的电子结构进行了第一性原理研究. 计算结果表明 Cu^{2+} 的 3d 轨道自由度被冻结, 未配对电子填充 $d_{x^2-y^2}$ 轨道. 自旋向上和向下的 $d_{x^2-y^2}$ 轨道间的交换劈裂导致了体系的绝缘性. 费米能级附近的 Cu 3d 态与 $\text{O}(2p)$ 态存在很强的杂化作用, GeCuO_3 属于共价绝缘体. 这种强共价性使得 Cu^{2+} 的自旋磁矩偏离理想值, 并且使得体系在 Cu—O—Cu 键角接近 90° 情况下形成稳定的一维反铁磁(AFM)有序. 计算得到 GeCuO_3 不同自旋态的总能量, 采用 Noodleman 的对称性破缺方法拟合出的自旋交换耦合常数表明 GeCuO_3 沿 c 轴的一维 AFM 作用非常强, 这是导致该体系在低温发生自旋-Peierls 相变的根本原因.

关键词: GeCuO_3 , 自旋-Peierls 相变, 第一性原理计算, 共价绝缘体

PACC: 7115A, 7125, 7130, 7550E

1. 引 言

一维绝缘自旋体系的自旋-Peierls (SP) 相变一直是研究的热点. 自旋和声子的耦合导致二聚化体系形成非磁自旋单重态基态. 在磁激发谱里观察到的单重态-三重态能隙以及晶格结构的畸变是这种基态存在的重要证据. SP 相变首先是在准一维的有机物以及电荷转移盐里发现的^[1]. 1993 年, Hase 等^[2]通过磁化率的测试首次发现无机化合物 GeCuO_3 在 14.3 K 时发生 SP 相变. 这一发现引起了广泛的关注和研究, 并得到了 X 射线和中子散射等实验的证实^[3,4]. 在对 GeCuO_3 的掺杂或者取代实验中, 人们观测到了丰富的新奇物理现象和性质^[5,6].

针对 GeCuO_3 , 人们开展了广泛的基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理研究^[7-10]. 基于局域(自旋)密度近似(LSDA), Mattheiss 采用线性缀加平面波(LAPW)方法首次计算了 GeCuO_3 的电子结构, 但是得到的是非磁金属态^[7]. 使用线性赝模轨道(LMTO)法对 GeCuO_3 的能带结构计算得到了非磁和

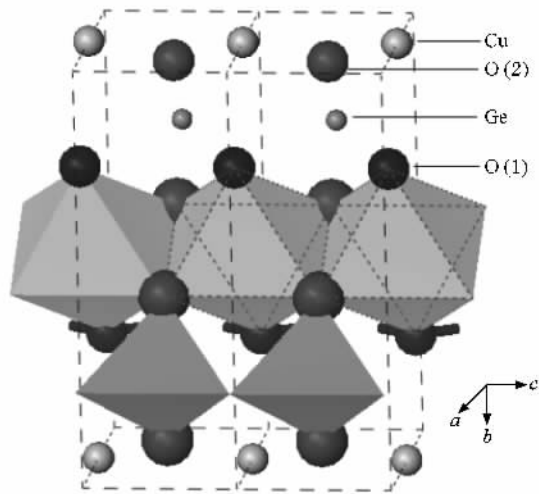
反铁磁(AFM)金属态^[8]. 显然这些计算结果与 GeCuO_3 实验上的绝缘行为相矛盾^[7]. 由于低估了局域的 d 电子的库仑作用, LSDA 经常不能正确描述强关联体系的绝缘基态, 如往往把铜酸盐的磁性绝缘态描述成非磁的金属态^[11]. 对 LSDA 进行了强关联修正的所谓 LSDA+U 方法被认为是一种有用的方法, 对一些强关联体系(如 3d 过渡金属氧化物以及高温超导体)给出了满意的结果^[12]. 采用 LMTO 和原子轨道线性组合(LCAO)法, LSDA+U 方法成功给出了 GeCuO_3 的 AFM 绝缘态^[9,10].

GeCuO_3 具有正交结构, 空间群为 $Pbmm$. 如图 1 所示, Cu 原子与 6 个 O 原子形成 CuO_6 八面体, Ge 原子则与 4 个 O 原子形成 GeO_4 四面体. 共边的 CuO_6 八面体以及共顶点的 GeO_4 四面体都沿 c 轴方向排列形成一维链(图 1(a)). 实际上, 这些 CuO_6 八面体的赤道面形成了一条类似于高温超导铜酸盐中的 CuO_2 带(图 1(b))^[13]. CuO_2 带内的 Cu—O(2)—Cu 通过接近 90° 的键角的超交换路径形成沿 c 轴方向的一维 AFM 链, 它对 GeCuO_3 的 SP 相变起着决定性的作用. 在本文中, 我们采用基于 DFT 的

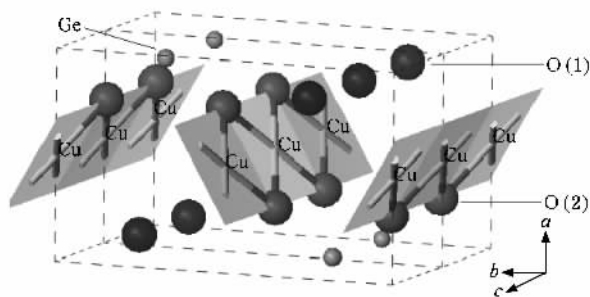
* 国家自然科学基金(批准号: 50672031)、教育部长江学者和创新团队发展计划(批准号: JRT0625)和吉林省科技发展计划(批准号: 20060511)资助的课题.

† E-mail: gchen@jlu.edu.cn

平面波赝势法(PWP)和自旋极化的广义梯度近似(GGA),建立了一个 $1 \times 1 \times 2$ 超晶胞,对 GeCuO_3 在发生 SP 相变前的电子结构进行了比较详细的研究,从而对 GeCuO_3 的电子结构和磁结构有了更深入的认识,这有助于对该体系 SP 转变的深入理解.



(a)



(b)

图1 GeCuO_3 的晶体结构($1 \times 1 \times 2$ 超晶胞) 虚线长方体对应于一个原胞。(a)共边的 CuO_6 八面体和共顶点的 GeO_4 四面体,(b) CuO_6 八面体的赤道面形成的 CuO_2 带

2. 计算方法

我们首先根据实验数据建立 GeCuO_3 的单胞晶体结构模型^[4],然后将单胞沿 c 轴方向扩大 2 倍建立如图 1 所示的 $1 \times 1 \times 2$ 超晶胞.计算所使用的程序包是集成在 Accelrys 公司 Materials Studio 4.0 软件平台上的 CASTEP 模块^[14].采用基于第一性原理的 DFT-PWP 进行计算,使用自旋极化的 GGA(PW91)处理交换关联势,离子实与价电子之间的相互作用用超软赝势来描述.为了保证计算的可靠性,计算精度设定为“ultra-fine”,对应的能量截断点为 380 eV,倒

易空间的 k 点间距为 0.004 nm^{-1} ,对 Brillouin 区的积分计算使用 Monkhorst-Pack 方案来选择 k 点网格为 $5 \times 3 \times 4$.计算时把 O 原子的 $2s^2 2p^4$,Cu 原子的 $3d^{10} 4s^1$,Ge 原子的 $4s^2 4p^2$ 当作价电子处理.我们首先计算了体系的总能量,然后进行能带结构、态密度(DOS)、部分态密度(PDOS)以及电子自旋密度的分析,最后采用 Noodleman 的对称性破缺(BS)方法计算出了体系的自旋交换耦合常数.

3. 计算结果和讨论分析

由于费米能级 E_F 附近的电子结构对材料的物理性质起决定性作用,因此我们重点关注 E_F 附近的能带结构.图 2(a)所示是我们计算得到的能带结构图,图 2(b)是对应的总 DOS 和相应的 O 2p 轨道以及 Cu 3d 轨道的 PDOS.图 2(a)中能量为零位置的虚线对应 E_F .从能带结构图和 DOS 图中可以看出,在价带和导带间存在着 1.2 eV 的带隙,这与实验上的绝缘行为是符合的^[7,13].但是理论计算的带隙值明显小于实验值(3.7 eV)^[15,16].对绝缘过渡金属氧化物带隙值的过低估计是基于 DFT 的第一性原理计算普遍存在的问题.但是相对于文献[7,8],我们在不考虑晶体结构二聚化的情况下就可以成功得到 GeCuO_3 的绝缘基态.并且在没有对电子间的强库仑排斥作用进行修正的情况下本文计算得到的带隙值比文献[8]在考虑晶体结构畸变后采用 LMTO 计算得到的 0.1 eV 带隙值大很多,也比文献[10]采用 LCAO 计算得到的带隙值(0.57 eV)大.因此,我们认为晶体结构的二聚化和电子间的在位库仑排斥作用都不能打开 GeCuO_3 的绝缘带隙.能带结构图中自旋向上(实线)与向下(虚线)的子带完全重合,说明我们成功模拟出了体系的 AFM 基态.从总 DOS 和 PDOS 图可以看出, E_F 以下能量较低的价带主要体现了 O 2p 轨道性质,而能量较高的价带则主要体现了 Cu 3d 轨道性质.值得注意的是, E_F 附近的 O 2p 轨道与 Cu 3d 轨道之间存在着非常强的杂化.

根据晶体场理论,处于 O 八面体晶体场中心的过渡金属离子 M 的五重简并的 3d 轨道会劈裂成能量较低的重三重简并的 t_{2g} 轨道(d_{xy} , d_{yz} , d_{zx})和能量较高的二重简并的 e_g 轨道(d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$).如果这个 MO_6 八面体进一步发生结构畸变,这些 3d 轨道的能量就会发生相应的变化.例如在具有钙钛矿结构

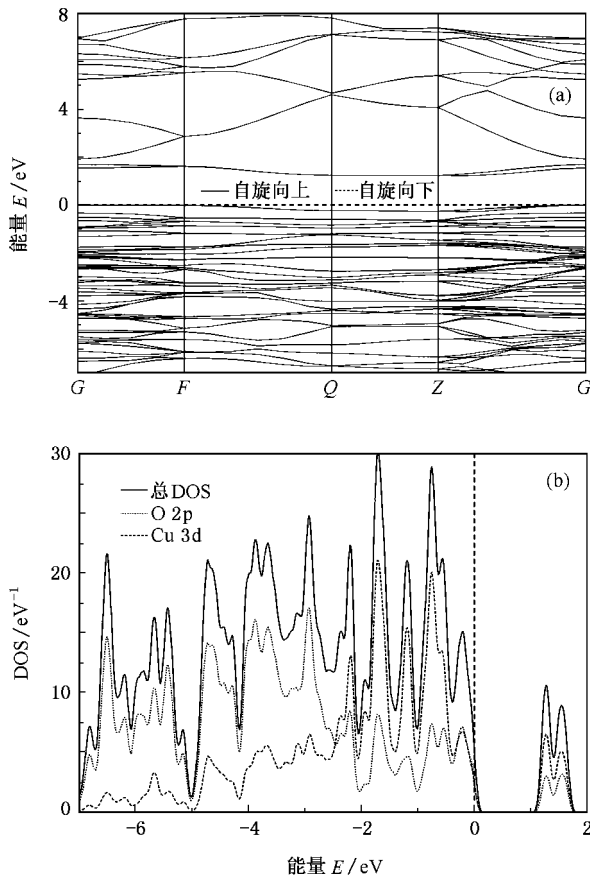


图2 GeCuO₃的电子结构 (a)能带结构图 (b)总DOS和O2p以及Cu3d轨道的PDOS

(ABO_3)的化合物里经常发生 Jahn-Teller 畸变,二重简并的 e_g 轨道进一步劈裂,能量发生相对变化:如果 MO_6 八面体沿 z 轴被拉长, d_{z^2} 相对于 $d_{x^2-y^2}$ 能量降低,如果被压缩, d_{z^2} 相对于 $d_{x^2-y^2}$ 能量升高^[17].如图3所示,定义 GeCuO₃ 中 CuO_2 带所在的平面为 xy 平面,而与它垂直的方向定为 z 轴方向.根据 GeCuO₃ 的晶体结构数据, $Cu-O(1)$ 键长为 0.2618 nm, $Cu-O(2)$ 键长为 0.1920 nm. CuO_6 八面体明显发生了结构畸变,沿 z 轴方向的 $Cu-O(1)$ 键被拉长, $O-Cu-O$ 键角也偏离了理想的 90° . GeCuO₃ 中的 Cu^{2+} 具有 $3d^9$ 电子构型,显然有一个 $3d$ 轨道半满或存在一个空穴. CuO_6 八面体的这种结构畸变导致 d_{z^2} 与 $d_{x^2-y^2}$ 轨道间出现能量劈裂, d_{z^2} 相对于 $d_{x^2-y^2}$ 能量降低.因此轨道自由度被冻结, Cu^{2+} 的未配对电子填充 $d_{x^2-y^2}$ 轨道.这一结论从后面的电子自旋密度分析可以进一步得到验证.

对于 GeCuO₃ 的能带结构(图2),价带顶的两对能带与能量更低的价带之间有一个很小的能隙,同

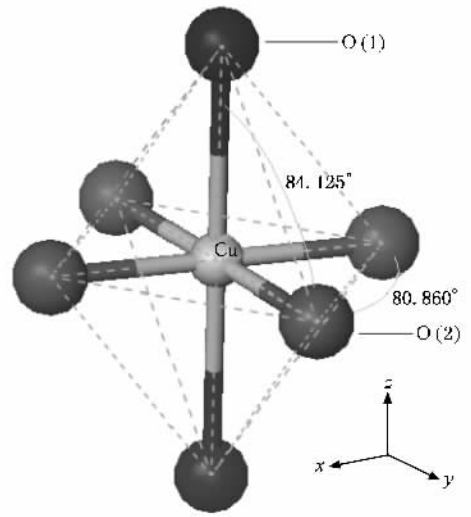


图3 GeCuO₃ 的 CuO_6 八面体 图中标注的角度是 $O-Cu-O$ 键角

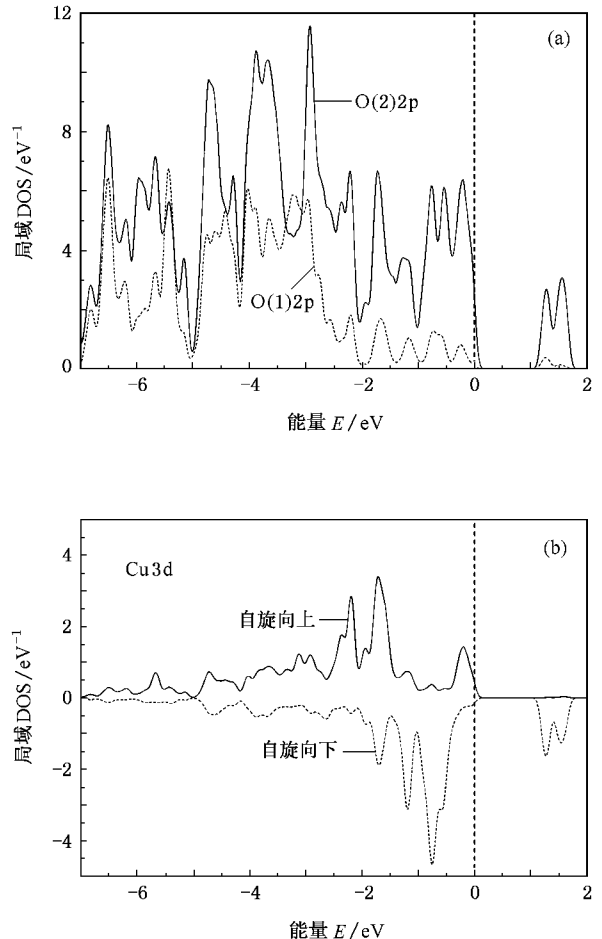


图4 局域DOS (a)O原子 (b)Cu原子

时导带底的两对能带与能量更高的导带之间也有一个很小的能隙.根据以上的晶体场分析,显然价带顶

和导带底的这 4 对能带主要来源于 Cu 的 $d_{x^2-y^2}$ 轨道. 而 PDOS 图(图 2(b))显示 Cu 3d 态与 O 2p 态之间存在很强的杂化. 通过对 O 的局域 DOS(图 4(a))分析表明,价带顶和导带底的 O 2p 态主要来源于 CuO_2 带内的 $\alpha(2)$. 我们对价带顶和导带底的 DOS 积分,结果显示在价带顶 Cu 3d 态与 $\alpha(2)$ 2p 态各占 50%,在导带底 $\alpha(2)$ 2p 态占 35%. 根据 Samma 修正的 ZSA 相图^[18], GeCuO_3 属于共价绝缘体. 实际上在其他铜酸盐体系(如 Ca_2CuO_3 和 Sr_2CuO_3)中也观察到了这种共价绝缘性^[19]. 从 Cu 的局域 DOS(图 4(b))分析可知, GeCuO_3 的绝缘带隙来源于 Cu 的自旋向上和向下的 $d_{x^2-y^2}$ 轨道间的交换劈裂. 我们可以推测在第一性原理计算中进行了库仑作用修正以后,这一绝缘带隙会进一步增大,文献[9,10]的 I(S)DA + U 计算证明了这个推断.

图 5 是计算得到的电子自旋密度分布,图中深颜色对应自旋向上,浅颜色对应自旋向下. 显然 Cu^{2+} 的未配对电子具有 $d_{x^2-y^2}$ 对称性,与以上基于晶体场分析所获得的猜测一致. 沿 c 轴方向(CuO_2 链内) Cu^{2+} 的未配对电子自旋反平行排列形成一维 AFM 链,而在垂直于链的方向上(CuO_2 链间)电子自

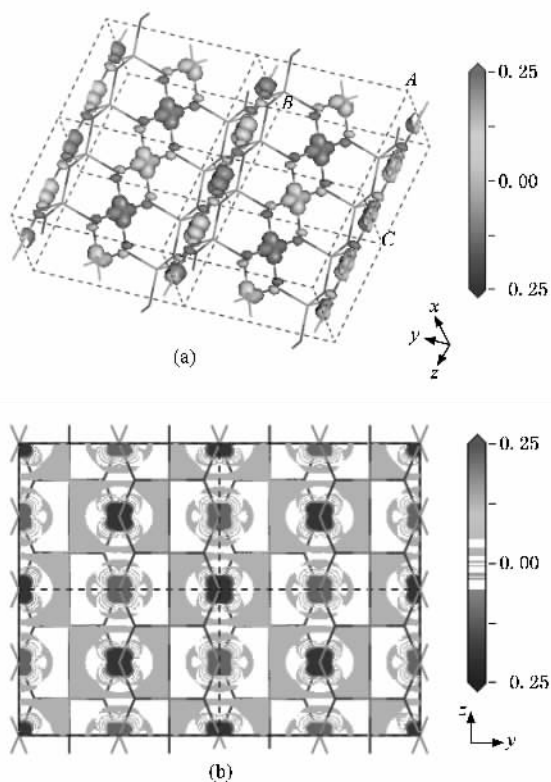


图 5 GeCuO_3 的自旋密度 (a)三维立体图 (b)平行于 bc 面的切面图

旋也是反平行的. 但由于链间距离大,这种链间 AFM 作用相对于链内的 AFM 作用很弱. 为了说明这一点,我们将在下面采用 Noodleman 的 BS 方法对 GeCuO_3 中的交换耦合常数进行定量计算^[20]. 从图 5 还可以看到,在沿 c 轴方向的 CuO_2 带内的 $\alpha(2)$ 位置也存在着部分的残留磁距,说明 $\alpha(2)$ 不是完全离子性的,它没有达到满壳层结构($2p^6$). 这与上述的 PDOS 分析表明的 Cu— $\alpha(2)$ 间的强烈共价作用是符合的.

Mulliken 布居分析表明计算得到的 Cu^{2+} 的自旋磁矩为 $0.58\mu_B$,偏离了 Cu^{2+} 的理想自旋磁矩值 ($1\mu_B$). 文献 8 考虑晶体结构的二聚化,采用 LMTO 方法计算得到的 Cu^{2+} 的自旋磁矩为 $0.13\mu_B$,而文献 [10] 采用 LCAO 方法计算得到的 Cu^{2+} 的自旋磁矩为 $0.46\mu_B$. 显然,本文的计算结果更接近实验测得的自旋磁矩 ($0.7\mu_B$)^[21]. 自旋磁矩偏离 Cu^{2+} 的理想值印证了 PDOS 中 Cu 3d 与 $\alpha(2)$ 2p 态间的强烈杂化. 根据超交换作用的 Goodenough-Kanamori-Anderson 定则, $M-O-M$ 在 90° 键角的情况下趋向于铁磁 (FM) 耦合,而在 180° 键角的情况下趋向于 AFM 耦合^[22-25]. 我们认为,正是因为 Cu— $\alpha(2)$ 间的强烈共价作用使得 Cu— $\alpha(2)$ —Cu 在接近 90° 键角情况下形成稳定的 AFM 耦合.

由于 GeCuO_3 在 c 轴方向形成一维 AFM 链,因此可以采用 Ising 模型来描述. 对不同自旋态的总能量进行计算就可以拟合出自旋交换常数^[20]. 这里定义链内和链间最近邻自旋交换常数分别为 J_1 和 J_2 . 我们对图 6 所示的 3 种自旋有序态 (FM, AFM1 和 AFM2) 进行了完全自洽的第一性原理计算,得到了它们的总能量. FM 态比 AFM1 态能量高 31 meV/f.u., 而 AFM1 态比 AFM2 态能量高 5 meV/f.u. 根据 Noodleman 的 BS 方法,3 种自旋有序态的总自旋交换作用能(每一个分子式单位)表达式可以写成如下形式:

$$E_{\text{FM}} = -\chi (J_1 + J_2) S^2, \quad (1)$$

$$E_{\text{AFM1}} = -\chi (-J_1 + J_2) S^2, \quad (2)$$

$$E_{\text{AFM2}} = -\chi (-J_1 - J_2) S^2. \quad (3)$$

这里的 S 对应于每个 Cu^{2+} 的自旋量子数. 由 (1) — (3) 式我们可以得到

$$J_1 = \frac{1}{4} [(E_{\text{AFM1}} - E_{\text{FM}}) / S^2], \quad (4)$$

$$J_2 = \frac{1}{4} [(E_{\text{AFM2}} - E_{\text{AFM1}}) / S^2]. \quad (5)$$

因此我们得到了 GeCuO_3 中链内和链间的自旋交换耦合常数 J_1 和 J_2 分别为 31 和 5 meV ($J_1/J_2 > 6$). 显然链内的 AFM 作用(沿 c 轴方向)比链间的强很多. 正是这种强的一维 AFM 作用导致了 GeCuO_3 在

低温下发生 SP 相变. 值得注意的是, 本文的理论计算值是实验值的 2 倍^[5], 这是采用基于 DFT 的第一性原理计算来估计交换耦合常数普遍存在的问题, 但是计算结果还是值得信赖的^[20].

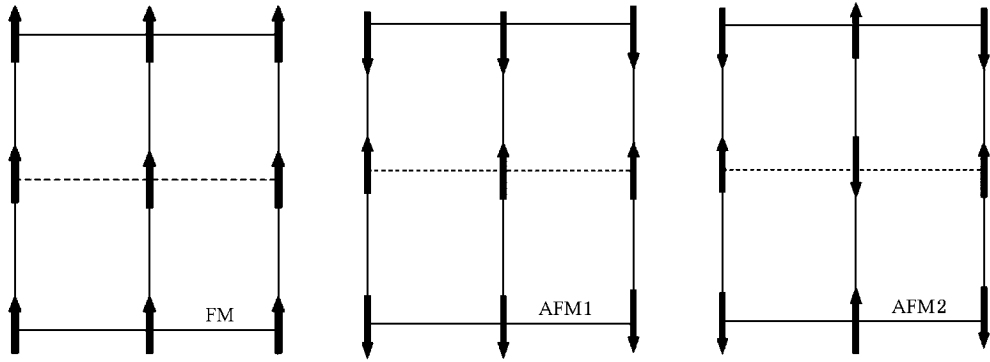


图 6 GeCuO_3 的 FM, AFM1 和 AFM2 三种自旋有序态

4. 结 论

本文采用基于 DFT 的第一性原理 PWP 方法, 通过自旋极化的 GGA 电子结构计算对 SP 化合物 GeCuO_3 进行了研究. CuO_6 八面体的局域结构畸变导致轨道自由度被冻结, Cu^{2+} 的未配对电子填充 $d_{x^2-y^2}$ 轨道. Cu^{2+} 的自旋向上和向下的 $d_{x^2-y^2}$ 轨道间的交换劈裂导致了 GeCuO_3 的绝缘性. Cu 3d 与 $\alpha(2)$

2p 态在价带顶和导带底存在很强的杂化作用, GeCuO_3 属于共价绝缘体. Mulliken 布居分析表明 Cu^{2+} 的自旋磁矩为 $0.58\mu_B$, 与实验值接近, 也反映了 Cu— $\alpha(2)$ 间的强共价性. 正是这种共价性使得接近 90° 的 Cu— $\alpha(2)$ —Cu AFM 超交换作用稳定存在. 采用 Noodleman 的 BS 方法, 结合第一性原理计算的总能量由 Ising 模型拟合出的自旋交换耦合常数表明 GeCuO_3 沿 c 轴的一维 AFM 作用非常强, 这正是导致该体系在低温下发生 SP 相变的根本原因.

- [1] Bray J W , Itterante L V , Jacobs I S , Bonner J C 1983 *Extended Linear Chain Compounds* (New York : Plenum Press) pp 353—415
- [2] Hase M , Terasaki I , Uchinokura K 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 3651
- [3] Wang Z G , Ding G H , Xu B W 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 296 (in Chinese) [王治国、丁国辉、许伯威 1999 物理学报 **48** 296]
- [4] Shu L , Chen Y G , Chen H 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 902 (in Chinese) [晏 蕾、陈宇光、陈 鸿 2002 物理学报 **51** 902]
- [5] Lemmens P , Güntherodt G , Gros C 2003 *Phys. Rep.* **375** 1
- [6] Yang H S , Wang Y X , Li P C , Chai Y S , Hou B H , Cao L Z 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 126 (in Chinese) [杨宏顺、王宇行、李鹏程、柴一晟、侯碧辉、曹烈兆 2001 物理学报 **50** 126]
- [7] Manheiss L F 1994 *Phys. Rev. B* **49** 14050
- [8] Popovic Z S , Vukajlovic F R , Slijivancanin Z V 1995 *J. Phys. : Condens. Matter* **7** 4549
- [9] Šljivančanin Ž V , Popović Z S , Vukajlović F R 1997 *Phys. Rev. B* **56** 4432
- [10] Wu H , Qian M C , Zheng Q Q 1999 *J. Phys. : Condens. Matter* **11** 209

- [11] Pickett W 1989 *Rev. Mod. Phys.* **61** 433
- [12] Anisimov V , Zaanen J , Andersen O 1991 *Phys. Rev. B* **44** 943
- [13] Braden M , Büchner B , Klotz S , Marshall W G , Behruzi M , Heger G 1999 *Phys. Rev. B* **60** 9616
- [14] Segall M D , Lindan P L D , Probert M J , Pickett C J , Hasnip P J , Clark S J , Payne M C 2002 *J. Phys. : Condens. Matter* **14** 2717
- [15] Bassi M , Camagni P , Rolli R , Samoggia G , Parmigiani F , Dhahenne G , Revcolevschi A 1996 *Phys. Rev. B* **54** R11030
- [16] Parmigiani F , Sangaletti L , Goldoni A , del Pennino U , Kim C , Shen Z X , Revcolevschi A , Dhahenne G 1997 *Phys. Rev. B* **55** 1459
- [17] Feng D , Jin G J 2003 *Condensed Matter Physics* (Volume 1) (Beijing : Higher Education Press) p341 (in Chinese) [冯 端、金国钧 2003 凝聚态物理学(上卷)(北京·高等教育出版社)第 341 页]
- [18] Seva N , Sarma D D , Krishnamurthy H R , Ramasesha S 1993 *Phys. Rev. B* **48** 7355

- [19] Maiti K , Sarma D D , Mizokawa T , Fujimori A 1998 *Phys. Rev. B* **57** 1572
- [20] de Moreira I P R , Illas F 2006 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8** 1645
- [21] Petrakovski G A , Sablina K A , Vorotynov A M , Kruglik A I , Klimenko A G , Balayev A D , Aplesnin S S 1990 *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **98** 1382
- [22] Goodenough J B 1955 *Phys. Rev.* **100** 564
- [23] Goodenough J B 1958 *Phys. Chem. Solids* **6** 287
- [24] Kanamori J 1959 *Phys. Chem. Solids* **10** 87
- [25] Anderson P W 1963 *Solid State Phys.* **14** 99

First-principles study on the electronic structures of spin-Peierls compound GeCuO_3 *

Ming Xing¹⁾ Fan Hou-Gang¹⁾²⁾ Hu Fang¹⁾ Wang Chun-Zhong¹⁾ Meng Xing¹⁾ Huang Zu-Fei¹⁾ Chen Gang^{1)†}

¹⁾ College of Materials Science and Engineering , Jilin University , Changchun 130012 , China)

²⁾ Institute of Condensed Matter Physics , Jilin Normal University , Siping 136000 , China)

(Received 2 August 2007 ; revised manuscript 18 September 2007)

Abstract

The electronic structures of spin-Peierls (SP) compound GeCuO_3 have been studied by first-principles calculations with plane wave pseudo-potential method. The calculated results indicate that the 3d orbital degree of freedom for the Cu^{2+} has been frozen , and the unpaired electrons occupy the $d_{x^2-y^2}$ orbitals. The exchange splitting of the spin-up and spin-down $d_{x^2-y^2}$ orbitals leads to the insulating nature of the system. GeCuO_3 belongs to the category of covalent insulators , since there are very strong hybridizations between the Cu 3d and $(X 2)2p$ states around the Fermi level. These strong covalent interactions lead to not only the deviation of the ideal spin moment of the Cu^{2+} , but also the stabilization of the one-dimensional antiferromagnetic (AFM) ordering. We fit the spin exchange coupling constants within the Noodleman 's broken symmetry methods through the calculated total energy for the various spin ordered states of GeCuO_3 . The calculated results indicate that the one-dimensional AFM interactions along the c axis are very strong in GeCuO_3 , which is the essential reason that brings on the SP transition at low temperature.

Keywords : GeCuO_3 , spin-Peierls transition , first-principles calculation , covalent insulator

PACC : 7115A , 7125 , 7130 , 7550E

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50672031) , the Cheung Kong Scholars and Innovative Research Team Program in University from Ministry of Education , China (Grant No. IRT0625) and the Scientific and Technologic Research and Development Program of Jilin Province , China (Grant No. 20060511) .

† E-mail : gchen@jlu.edu.cn