

梯形化合物 $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$ 电子结构的第一性原理研究*

胡方¹⁾ 明星¹⁾ 范厚刚^{1,2)} 陈岗¹⁾ 王春忠¹⁾ 魏英进¹⁾ 黄祖飞^{1,3)†}

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)

3) 吉林大学物理学院, 长春 130012)

(2008 年 8 月 27 日收到, 2008 年 11 月 5 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理赝势平面波方法,通过自旋极化的广义梯度近似(GGA)电子结构计算对梯形化合物 $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$ 进行了研究. 考虑了四种假想的自旋有序态, 计算结果表明该化合物的磁基态具有二维反铁磁(AFM)结构, 即沿梯阶和梯腿方向都表现为 AFM 作用. 能带结构显示 $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$ 为绝缘体材料, 带隙约为 1.0 eV. 方锥体中的晶体场劈裂使得 VO_4F 方锥体中的 $\text{V}^{4+}(3d^1)$ 离子的未配对电子填充 d_{xy} 轨道. 电负性极强的 F 离子使得梯阶上的共价性减弱, 并导致梯阶上的交换作用减弱. 采用 Noodleman 的对称性破缺方法由 Ising 模型拟合出的自旋交换耦合常数表明 $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$ 的梯间还存在强度与梯阶的 AFM 作用相当的铁磁(FM)相互作用, 说明该梯形化合物很可能不是一种自旋梯材料.

关键词: $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$, 梯形化合物, 第一性原理计算, 电子结构

PACC: 7115A, 7280G, 7130, 7120H

1. 引言

对具有低维结构的过渡金属氧化物(TMO)的研究是众多研究领域中的一个热点, 尤其是具有一维或二维自旋排列的自旋链或自旋梯结构的 TMO 引起了众多科学家的兴趣. 这些 TMO 展现了许多特殊的性质和现象, 例如铜酸盐中的高温超导性, 钒酸盐中的自旋隙^[1,2]. 1996 年 Isobe 等^[3]发现 NaV_2O_5 的磁化率在 $T = 34\text{ K}$ 时出现了明显的降落, 并伴随有自旋隙的出现. NaV_2O_5 被认为是继 CuGeO_3 ^[4-7] 后又一种无机自旋-Peierls 化合物, 这一发现引起了广泛的关注与研究. 但众多的研究发现 NaV_2O_5 并不是简单的自旋-Peierls 化合物. 因其性质与众多自旋-Peierls 化合物有明显的不同, 例如其比热在相变时发生跳跃 ΔC_p 约等于平均值的 10 倍^[8]. 现代精确的单晶衍射(XRD)实验证明 NaV_2O_5 具有中心对称的结构, 空间群为 $Pm\bar{m}n$, V 离子具有唯一的一种价态 $\text{V}^{4.5+}$, 因此 NaV_2O_5 是一种 1/4 填充的自旋梯

材料^[9]. 针对 NaV_2O_5 的新奇结构和丰富的物理性质, 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^[10-12]. 我们最近的理论研究发现 NaV_2O_5 是磁性自旋交换相互作用导致的 Slater 绝缘体, 而不是库仑相互作用导致的 Mott 绝缘体^[13].

用 F 对 NaV_2O_5 中的 O 进行取代可以得到化学式为 $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$ 的化合物^[14]. $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$ 具有正交结构, 空间群为 $Pm\bar{m}n$, 其 XRD 图谱(JCPDS No. 25-1293)与 NaV_2O_5 完全相同, 表明 $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$ 与 NaV_2O_5 具有相同的结构. $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$ 中 V 原子具有均一的价态 V^{4+} , 每个 V 原子有一个电子, 这与 NaV_2O_5 同构的 1/2 填充的自旋梯材料 CaV_2O_5 相似^[15], 因此可以认为 $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$ 是一种 1/2 填充的梯形化合物. 在 $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$ 结构中, F 原子可以取代 5 个 O 原子位置, 取代几率均为 20%. 基于最高对称性的考虑, 在本文所建的模型中, 我们选取了梯阶上的 O 原子作为取代点, 结构如图 1 所示. V 原子与 4 个 O 原子及共顶点的 F 原子共同构成了 VO_4F 方锥体, V 原子位于方锥体中间. 在 a 轴方向, F 原子连接了 2 个

* 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: IRT0625)和吉林省科技发展计划(批准号: 20060511)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: huangzf@jlu.edu.cn

V 原子形成梯阶, 在 b 轴方向上 V—O2—V 形成链形的梯腿. 最近邻的链与链之间由共边的 O2 原子相连接, 在 ab 面, 梯阶和梯腿共同形成了准二维

的梯子结构, 梯子与梯子之间在 b 轴方向上相对漂移了半个周期. 方锥体的顶点用 O1 表示, 钠离子位于层与层之间.

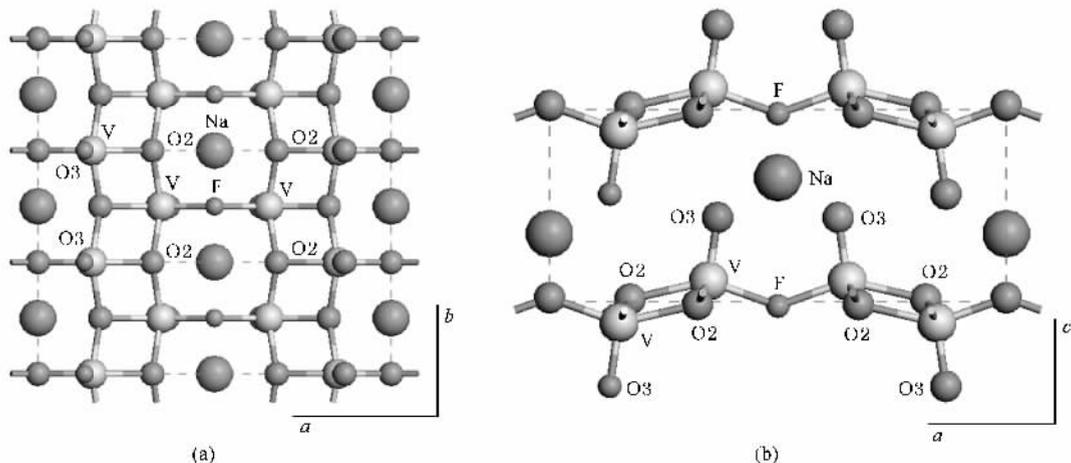


图 1 $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$ 的晶体结构图 (a)垂直于 c 轴的透视结构图, (b)垂直于 b 轴的透视结构图

纯相 $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$ 材料不易合成, 在文献中很少有关于此材料的报道. 本文采用基于密度泛函理论 (DFT) 的平面波赝势法 (PWP) 和自旋极化的广义梯度近似 (GGA), 对 $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$ 的电子结构进行了比较详细的研究, 提供了该材料电子结构和磁结构的初步信息, 有助于从实验和理论上对 $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$ 进行深入的物理性质研究.

2. 计算方法

根据实验数据 (JCPDS No. 25-1293) 建立了 $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$ 的单晶结构模型, 如图 1 所示. 实验的晶格参数是: $a = 1.1318(5) \text{ nm}$, $b = 0.3609(2) \text{ nm}$, $c = 0.4802(3) \text{ nm}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. 单胞包含两个分子式. 沿 a 轴方向的梯阶上的反铁磁 (AFM) 相互作用能在一个晶胞内体现出来. 但由于在一个晶胞内沿 b 轴方向上只有一个 V 原子, 沿 b 轴方向的梯腿上的 AFM 相互作用需在沿 b 轴方向的两个晶胞内考虑. 因此我们构建了一个 $1 \times 2 \times 1$ 超晶胞, 计算过程中考虑了四种假想的自旋有序态, 如图 2 所示.

计算所使用的程序包是集成在 Accelrys 公司 Materials Studio 软件平台上的 CASTEP 模块^[16]. 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

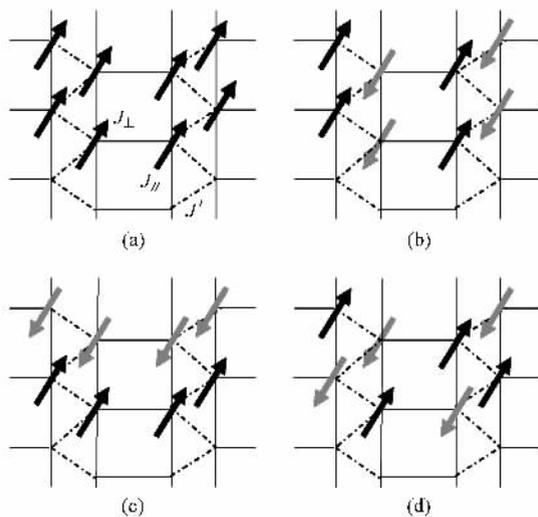


图 2 $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$ 的四种可能自旋有序态 (a)FM (b)AFM1 (c)AFM2 (d)AFM3

算的可靠性, 计算精度设定为“ ultra-fine”, 截断能量设为 410 eV , 倒易空间的 k 点间距为 0.004 nm^{-1} , 网格化密度为 $2 \times 7 \times 5$, k 点的选取遵循 Monkhorst-Pack 方案. 计算时把 O 原子的 $2s^2 2p^4$, Na $3s^1$, V $3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$ 和 F $2s^2 2p^5$ 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

通过 DFT 计算四种自旋有序态的能量, 发现 AFM3 的能量最低, FM 态能量最高, 这四种自旋有序态的能量高低顺序依次为 $\text{FM} > \text{AFM1} > \text{AFM2} > \text{AFM3}$. 从能量的角度来看, 这种沿 a 轴方向和 b 轴方向都呈现自旋反平行的自旋有序态在 $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$ 体系中最稳定. 因此下文主要讨论这种 AFM3 磁基态的电子结构.

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 3(a) 是我们计算得到的沿布里渊区高对称性方向的能带结构图, 图 3(b) 是对应的总 DOS 和相应的 O 2p, F 2p 以及 V 3d 轨道的 PDOS. 图 3(a) 中能量为零位置的虚线对应 E_F . 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. 从能带结构图和 DOS 图中可以看出, 在价带顶和导带底间存在着约 1.0 eV 的带隙, 说明该材料具有绝缘性质. 对比 PDOS 可以确定 E_F 附近四条孤立的价带主要由四个 $\text{V}^{4+}(3d^1)$ 的 V 3d 态组成. 在一个理想方锥体晶体场中, 3d 轨道将劈裂成非简并的 $b_{2g}(d_{xy})$ 轨道, 双重简并的 $e_g(d_{xz}, d_{yz})$ 轨道, 以及非简并的 $a_{1g}(d_{z^2})$ 和 $b_{1g}(d_{x^2-y^2})$ 轨道, 能量最低的轨道具有 xy 对称性^[17]. 如在 NaV_2O_5 和 CaV_2O_5 中, 过渡金属 V 离子位于 O 五面体中, 构成 VO_5 方锥体. 四价 V 的唯一 d 电子占据能量最低的 d_{xy} 轨道^[13]. 在 $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$ 中, V 离子与 4 个 O 原子和 1 个 F 原子构成的 VO_4F 方锥体中, V^{4+} 的未配对电子也将填充 d_{xy} 轨道. 这一结论可以从后面的电子自旋密度分析中得到进一步验证. 从 DOS 图中可以看到在费米面以上的导带能量范围内 F 2p 态密度很少, 几乎为 0, 显示了微小的共价性. 这主要是由于 F 离子的电负性极强, 不易与其他阳离子形成共价键, 它基本上是完全离子化的. 因此, 梯阶上的 V—F—V 交换耦合作用将会较弱, 这将会在后文的交换耦合常数的计算中得到验证. 在 $-6.9 \sim -3.1$ eV 价带区主要是 O 2p 态密度以及部分 V 3d 态密度, 在 $1 \sim 3.8$ eV 区间的导带也主要体现了 V 3d 态密度和部分 O 2p 态密度. 这反应了 $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$ 中 V—O—V 的共价性很强.

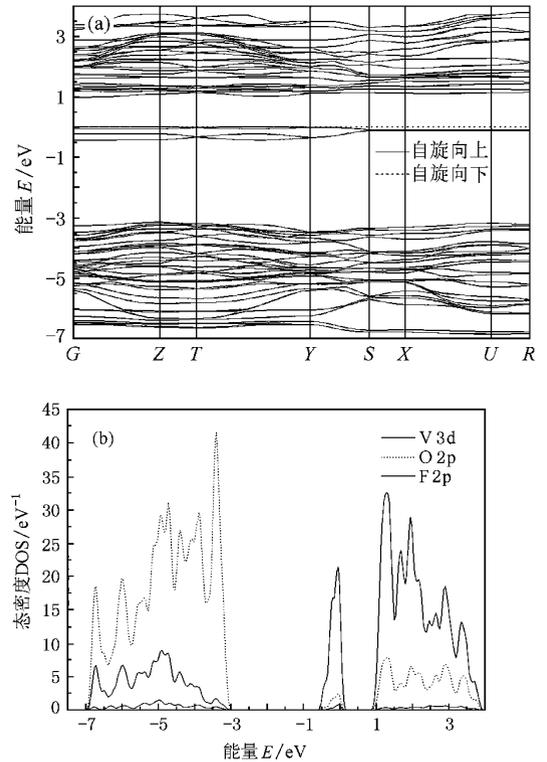


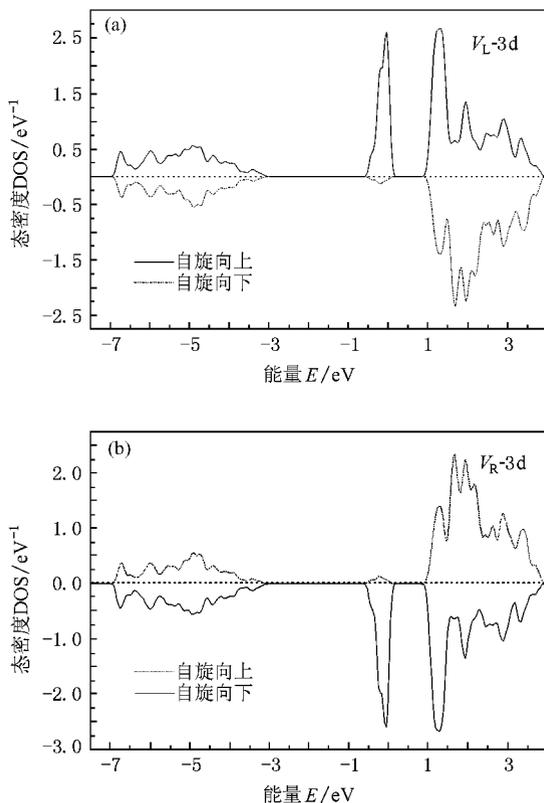
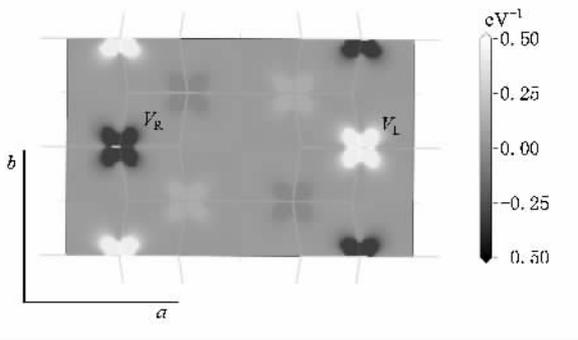
图 3 $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$ 的电子结构 (a) 能带结构图 (b) 总 DOS 和 O 2p, F 2p 以及 V 3d 轨道的 PDOS

图 4 显示了在同一梯阶上两个 V 3d 电子的部分态密度 (PDOS). 图 4(a) 是左边 V 原子的态密度图, 可以看出该 V 3d 电子仅仅占据了自旋向上 d_{xy} 轨道, 而梯子右侧的 V 3d 电子, 如图 4(b), 仅仅占据了自旋向下 d_{xy} 轨道. 这种自旋分布显示了沿梯阶电子的反平行排列. 实际上从沿梯腿的 V 3d 电子的部分态密度 (PDOS) 同样也可以看出电子的反平行排列.

图 5 是 $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$ 的电子自旋密度分布图. 白色表示自旋向上, 而黑色表示自旋向下. 从图中可以看出 V 3d 电子处在 ab 面的 d_{xy} 轨道上, 且 b 轴方向和 a 轴方向电子都是 AFM 排列, 体现了该物质的 AFM3 自旋有序态.

由于 $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$ 在 b 轴方向形成 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可以拟合出自旋交换常数^[18]. 这里定义 J_{\perp} 和 J_{\parallel} 分别为同一梯阶上和梯腿上最近邻的自旋交换耦合常数, J' 为梯间交换耦合常数 (如图 2 所示). 根据 Heisenberg 模型给出下列公式:

$$H = -J_{\perp} \sum_{i,j} S_i \cdot S_j - J_{\parallel} \sum_{i,j} S_i \cdot S_j$$

图4 NaV₂O₄F 梯阶上(a)左(b)右 V 原子的部分 DOS图5 NaV₂O₄F 的自旋态密度分布图

$$-J' \sum_{i,j} S_i \cdot S_j,$$

其中 S_i 表示 i 位置上的自旋量子数, 这里每个 V 离子有一个 3d 电子, 因此 $S = 1/2$. 负号表示反铁磁相互作用. 我们对图 2 的四种自旋有序态(FM, AFM1, AFM2, AFM3)进行了完全自洽的第一性原理计算, 得到了它们的总能量. AFM1 比 FM 能量低 0.1 meV, AFM2 比 AFM1 低 10.6 meV, AFM3 比 AFM2 低 31.3 meV. 根据 Noodleman 的 BS 方法^[19, 20], 四种自旋有序态的总自旋交换作用能(每一个分子式)可以写成如下形式:

$$E_{\text{FM}} = \frac{1}{4}(-J_{\perp} - 2J_{\parallel} - J'),$$

$$E_{\text{AFM1}} = \frac{1}{4}(J_{\perp} - 2J_{\parallel} + J'),$$

$$E_{\text{AFM2}} = \frac{1}{4}(-J_{\perp} + 2J_{\parallel}),$$

$$E_{\text{AFM3}} = \frac{1}{4}(J_{\perp} + 2J_{\parallel}).$$

由以上 4 式可以得到

$$J_{\perp} = \chi(E_{\text{AFM3}} - E_{\text{AFM2}}),$$

$$J_{\parallel} = \frac{1}{2}(E_{\text{AFM2}} - E_{\text{FM}} + E_{\text{AFM3}} - E_{\text{AFM1}}),$$

$$J' = \chi(E_{\text{AFM2}} - E_{\text{FM}} + E_{\text{AFM1}} - E_{\text{AFM3}}).$$

通过计算我们得到自旋交换耦合常数 J_{\perp} 和 J_{\parallel} 分别为 -63 和 -26 meV, J' 为 62 meV. 而在 NaV₂O₅ 中, $J_{\perp} = -410$ meV, $J_{\parallel} = -80$ meV, J' 则可以忽略不计^[9](负号表示 AFM 相互作用, 正号表示 FM 相互作用). 这直接支持了上文中 DOS 分析得出的结论: 电负性极强的 F 离子与 V 离子间的共价作用非常弱, 使得梯阶上的交换相互作用减弱. 此外, J' 是正值反映了梯间的相互作用为铁磁性, $J_{\perp}/J' = -1.01$, $J_{\parallel}/J' = -0.42$ 说明 NaV₂O₄F 中梯间 FM 相互作用与梯阶 AFM 相互作用的强度相当, 而比梯腿 AFM 相互作用强得多, 这显然与自旋梯结构的基本特征不符, 说明 NaV₂O₄F 的磁性将明显区别于 NaV₂O₅ 或 CaV₂O₅ 这些自旋梯材料. 目前还没有研究 NaV₂O₄F 磁性的相关文献报道, 有关 NaV₂O₄F 磁性的具体特征与起源还有待更多、更深入的实验及理论研究. 期待本文的第一性原理研究工作有助于在 NaV₂O₄F 的磁性研究方面获得不同寻常的新发现.

4. 结 论

通过基于 DFT 的第一性原理 PWP 方法和自旋极化的 GGA 电子结构计算对梯形化合物 NaV₂O₄F 进行了研究. 发现该化合物的磁基态具有二维 AFM 结构, 即沿梯阶和梯腿方向都具有 AFM 作用. 能带结构显示 NaV₂O₄F 为绝缘体材料, 带隙约为 1.0 eV. VO₄F 方锥体晶体场劈裂使得 V⁴⁺ 的未配对电子填充 d_{xy} 轨道. 电负性极强的 F 离子使得梯阶上的共价性减弱, 并导致梯阶上的磁相互作用减弱. 采用 Noodleman 对称性破缺方法由 Ising 模型拟合出的自旋交换耦合常数表明 NaV₂O₄F 的梯间还存在

强度与梯阶的 AFM 作用相当的 FM 相互作用, 说明 该梯形化合物很可能不是一种自旋梯材料.

- [1] Elbio D , Rice T M 1996 *Science* **271** 618
- [2] Elbio D 1999 *Rep. Prog. Phys.* **62** 1525
- [3] Isobe M , Ueda Y 1996 *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** 1178
- [4] Hase M , Terasaki I , Uchinokura K 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 3651
- [5] Ming X , Fan H G , Hu F , Huang Z F , Meng X , Wang C Z , Chen G 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2368 (in Chinese) [明 星、范厚刚、胡 方、黄祖飞、孟 醒、王春忠、陈 岗 2008 物理学报 **57** 2368]
- [6] 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]
- [7] 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]
- [8] Schnelle W , Grin Y , Kremer R K 1999 *Phys. Rev. B* **59** 73
- [9] Smolinski H , Gros C , Weber W , Peuchert U , Roth G , Weiden M , Geibel C 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 5164
- [10] Wu H , Zheng Q Q 1999 *Phys. Rev. B* **59** 15027
- [11] Yaresko A N , Antonov V N , Eschrig H , Thalmeier P , Fulde P 2000 *Phys. Rev. B* **62** 15538
- [12] Spitaler J , Sherman E Y , Evertz H G , Ambrosch-Draxl C 2004 *Phys. Rev. B* **70** 125107
- [13] Ming X , Fan H G , Huang Z F , Hu F , Wang C Z , Chen G 2008 *J. Phys. : Condens. Mat.* **20** 155203
- [14] Carpy A , Galy G A 1971 *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **94** 24
- [15] Korotin M A , Anisimov V I , Dasgupta T S , Dasgupta I 2000 *J. Phys. : Condens. Mat.* **12** 113
- [16] Segall M D , Lindan P L D , Probert M J , Pickard C J , Hasnip P J , Clark S J , Payne M C 2002 *J. Phys. : Condens. Mat.* **14** 2717
- [17] Ponniah R , Ravindran V , Olle E , Helmer F 2008 *Adv. Mater.* **20** 1353
- [18] de Moreira I P R , Illas F 2006 *Phys. Chem. Phys.* **8** 1645
- [19] Hermann A , Vest B , Schwerdtfeger P 2006 *Phys. Rev. B* **74** 224402
- [20] Doll K , Wolter A U B , Klaus H H 2007 *Phys. Rev. B* **75** 184433

First-principles study on the electronic structures of the ladder compound $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$ *

Hu Fang¹⁾ Ming Xing¹⁾ Fan Hou-Gang^{1,2)} Chen Gang¹⁾ Wang Chun-Zhong¹⁾
Wei Ying-Jin¹⁾ Huang Zu-Fei^{1,3)†}

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

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

3) (College of Physics , Jilin University , Changchun 130012 , China)

(Received 27 August 2008 ; revised manuscript received 5 November 2008)

Abstract

The electronic structures of ladder structural compound $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$ are studied by first-principles calculations with pseudo-potential plane-wave method and spin-polarized generalized gradient approximation (GGA) based on density functional theory (DFT). Four possible spin-ordered states are simulated and the calculated results reveal that the magnetic ground state of $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$ is the antiferromagnetic (AFM) state with AFM interactions both inside the rungs and along the ladder legs. The insulating behavior is successfully simulated with a band gap of about 1.0 eV. According to crystal-field theory, the d_{xy} orbitals of V atoms located in the VO_4F pyramids have the lowest energy and are split from other d orbitals. The covalent interaction on the rungs becomes weak with the presence of F^- ions. Using the calculated total energies for the various spin-ordered states of $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$, the spin exchange coupling constants are fit out with Noodleman's broken symmetry method. The calculated results indicate that there are ferromagnetic (FM) interactions between the ladders with competitive strength to that on the rungs and thereby $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$ may not be a spin-ladder material.

Keywords : $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$, ladder compound , first-principles calculation , electronic structure

PACC : 7115A , 7280G , 7130 , 7120H

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50672031) , Program for Changjiang Scholar and Innovative Research Team in University (Grant No. IRT0625) and the Science and Technology Research and Development Program of Jilin Province , China (Grant No. 20060511).

† Corresponding author. E-mail : huangzf@jlu.edu.cn