

# 钙钛矿型 $\text{HoNiO}_3$ 中电荷歧化的第一原理研究

孟 醒 徐晓光 刘 伟 孙 源 陈 岗<sup>†</sup>

(吉林大学汽车材料教育部重点实验室,材料科学与工程学院,长春 130012)

(2003 年 10 月 8 日收到,2004 年 3 月 8 日收到修改稿)

应用第一原理的密度泛函方法,研究钙钛矿型过渡金属氧化物  $\text{HoNiO}_3$  的电子结构.  $\text{HoNiO}_3$  在正交结构(空间群为  $Pbnm$ )和单斜结构(空间群为  $P2_1/n$ )的电子密度图表明 Ni 在正交相中只存在  $\text{Ni}^{3+}$  一种组态,而在单斜相中则存在  $\text{Ni}^{(3-\delta)+}$  和  $\text{Ni}^{(3+\delta)+}$  两种不同的组态. 电荷歧化特征值  $\delta$  可由 Ni3d 电子态密度中非键  $t_{2g}$  部分反映. 通过  $t_{2g}$  态密度在正交和单斜相的相对变化,可以算得  $\delta$  值为  $0.34 \pm 0.01$ .

关键词:  $\text{HoNiO}_3$ , 电荷歧化, 电子结构, 第一原理计算

PACC: 7115M, 7120C, 7125

## 1. 引 言

钙钛矿型 3d 过渡金属氧化物  $R\text{NiO}_3$  ( $R$  为稀土元素)的电子结构和物理特性一直为人们所关注.  $R\text{NiO}_3$  在  $T_M$  时发生金属-绝缘体相变( $T_M$  为金属到绝缘体转变温度)<sup>[1-10]</sup>.  $\text{HoNiO}_3$  即属此类氧化物. 它在  $T$  为 573K 时发生金属-绝缘体相变,同时发生结构相变,从高温区正交结构(空间群为  $Pbnm$ )转变到低温区单斜结构(空间群为  $P2_1/n$ ). Alonso 等人仔细分析了同步辐射 x 射线衍射(XRD)和中子粉末衍射实验数据,得出在单斜结构的  $\text{HoNiO}_3$  中, Ni 离子占据两个独立的等效点系. Ni—O 键平均键长不同,构成两种类型的  $\text{NiO}_6$  八面体,即扩展的  $\text{NiO}_6$  八面体和收缩的  $\text{NiO}_6$  八面体. 它们沿着三个结晶学方向交替排列,构成单斜结构. 人们认为是 Ni 离子位置的分裂造成晶体对称性的降低,从而导致  $\text{Ni}^{3+}$  阳离子出现电荷歧化现象,即  $2\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{(3-\delta)+} + \text{Ni}^{(3+\delta)+}$ <sup>[6,8,9]</sup>. 为了弄清这种歧化现象的本质,本文用第一原理方法从理论上研究  $\text{HoNiO}_3$  的电子结构.

## 2. 计算方法

本文应用运行于 SGI IRIX 工作站系统上的

Accelrys Cerius<sup>2</sup> 软件. 通过 Cerius<sup>2</sup> 图形用户界面来完成基于密度泛函理论(DFT)的 CASTEP 量子力学计算. 基于第一原理赝势计算方法的 DFT 理论被广泛地应用于固体电子结构的计算<sup>[11-15]</sup>. 采用第一原理平面波超软赝势方法来拟合电子-离子相互作用. 平面波截止能量设为 380eV,倒易空间中  $k$  点间的距离选为  $0.005\text{nm}^{-1}$ . 计算使用的  $\text{HoNiO}_3$  的正交和单斜结构的结晶学参数取自 Alonso 等人的 XRD 和中子粉末衍射结果<sup>[9]</sup>.  $\text{HoNiO}_3$  的配位多面体模型如图 1 所示. 对两种结构采用局域密度近似方法先计算体系的单电子能量,然后计算体系的态密度. 最后计算二者在正空间中价电子密度分布.

## 3. 结果与讨论

图 2 和图 3 为电子密度图,清晰地显示出在金属-绝缘体转变前后电荷分布的变化. 用 Ni 表示正交相中的 Ni 离子,用 N(I)和 N(II)分别表示单斜相中的两种 Ni 离子. 在  $\text{HoNiO}_3$  正交相中(图 2), Ni 离子均匀地分布,呈现单一的电子组态. 而在单斜相中(图 3), Ni 离子明显地呈现两种组态 N(I)和 N(II), N(I)周围具有较低电子密度, N(II)周围具有较高的电子密度.

图 4 为  $\text{HoNiO}_3$  中 Ni3d 轨道的部分态密度图. 图 4 中从  $-6.8$  到  $-1.9\text{eV}$  区间标记为  $e_g^b$  带,从

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: jzhan@mail.jlu.edu.cn

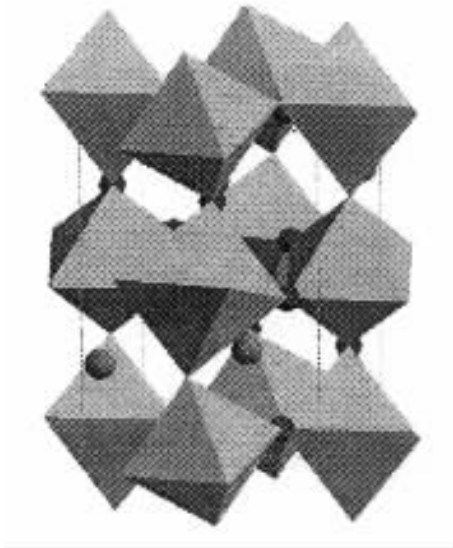


图 1 HoNiO<sub>3</sub>的配位多面体模型

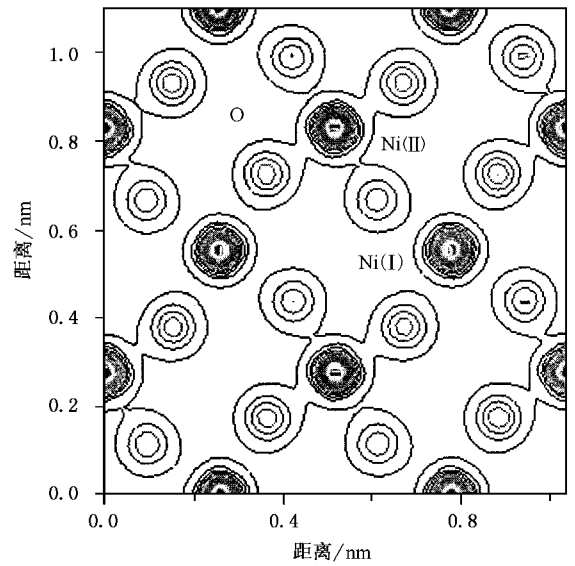


图 3 单斜相(001)平面电子密度图

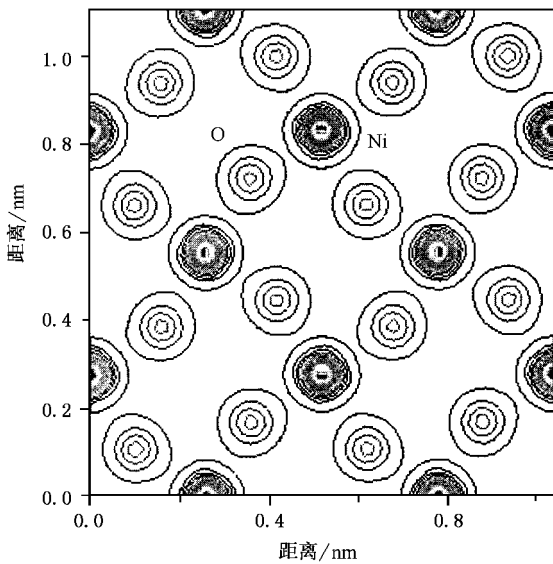


图 2 正交相(001)平面电子密度图

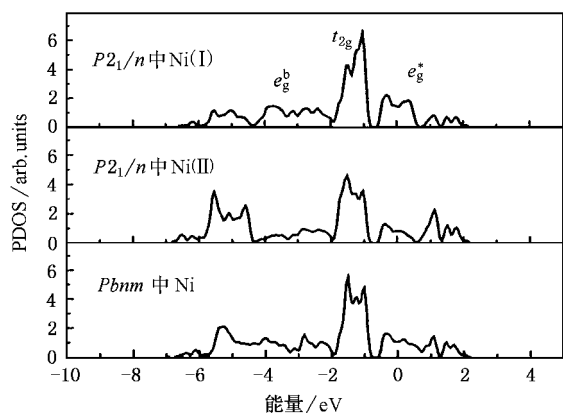
属于 Ni 原子所有,填充在  $e_g^b$  带中. Ni 的另外三个 d 轨道  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  和  $d_{yz}$  轨道处于三重简并的  $t_{2g}$  能级,这里的 d 电子不参与与 O 的成键,因此, Ni3d 电子在  $t_{2g}$  能级的占据数就是不参与成键的电子数. 对于同种 Ni 原子, d 电子数一定,根据不参与成键的电子数(即  $t_{2g}$  带占据数)的变化,可以推知参与成键电子数的变化. 所以可以用  $e_g^b$  带、 $t_{2g}$  带和  $e_g^*$  带的态密度的相对变化来反映 Ni 价态的变化. 对部分态密度曲线在  $-6.8$  到  $2.2\text{eV}$  整个区间及各分区间分别进行积分,就能定量地计算 d 电子的状态,从而对 Ni 价态的改变有准确的了解. 由于 CASTEP 程序所给出的计算是针对每一个 Ni 和 O 原子的,所以有几组 Ni 的部分态密度结果列于表 1. 对每组数据进行平均可以得到相应的电子密度,其计算结果列于表 2.

$-1.9$  到  $-0.7\text{eV}$  区间标记为  $t_{2g}$  带,从  $-0.7$  到  $2.2\text{eV}$  区间标记为  $e_g^*$  带. 按照 Aydinol 的结论<sup>[16]</sup>,  $e_g^b$  带对应于成键的电子轨道,  $t_{2g}$  带对应于非键的电子轨道,  $e_g^*$  带对应于反键的电子轨道. 在 NiO<sub>6</sub> 八面体中, Ni 的 5 个 3d 轨道中的两个  $d_z^2$  和  $d_{x^2-y^2}$  轨道处在二重简并的  $e_g$  能级,这两个轨道中的电子云与 O2p 轨道发生  $\sigma$  交叠成键,即参与 p-d 轨道杂化. 成键后,  $e_g$  能级劈裂为两个能级,即反键的  $e_g^*$  和成键的  $e_g^b$  能级. 原来在  $e_g$  能级的 3d 电子其中一部分电子进入 O2p 轨道中,使  $e_g^*$  空态增加,另一部分电子还

表 1 HoNiO<sub>3</sub> 中 Ni3d 电子部分态密度图各部分积分结果

原子	总数	$e_g^b$	$t_{2g}$	$e_g^*$
Ni(I) <sup>a)</sup>	9.87898	3.64702	3.8022	2.42976
	9.87877	3.61163	3.84724	2.4199
Ni(II) <sup>a)</sup>	9.79065	4.52915	3.10785	2.15366
	9.79023	4.46343	3.18076	2.14604
Ni <sup>b)</sup>	9.84621	4.11816	3.44706	2.28098
	9.84595	4.0579	3.51758	2.27047
	9.8462	4.10914	3.44604	2.29102
	9.84566	4.08006	3.49515	2.27045

a) 表示在单斜相中的 Ni 离子; b) 表示在正交相中的 Ni 离子.

图4  $\text{HoNiO}_3$  中 Ni3d 电子的部分态密度图表2  $\text{HoNiO}_3$  中 Ni3d 电子部分态密度图各部分积分平均值

原子	总数	$e_g^b$	$t_{2g}$	$e_g^*$
Ni(I) <sup>b</sup>	9.878875	3.629325	3.82472	2.42483
Ni(II) <sup>b</sup>	9.79044	4.49629	3.144305	2.14985
Ni <sup>b</sup>	9.846005	4.091315	3.4764575	2.27823

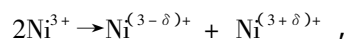
注: a)和b)说明同表1.

积分结果显示: Ni(I)中  $e_g^b$  成键轨道所对应的态数(简称为  $e_g^b$  态数)比 Ni 中  $e_g^b$  态数有所减少, Ni(I)中  $t_{2g}$  非键轨道所对应的态数(简称为  $t_{2g}$  态数)比 Ni 中  $t_{2g}$  态数有所增多. 相反 Ni(II)中  $e_g^b$  态数多于 Ni 中  $e_g^b$  态数, Ni(II)中  $t_{2g}$  态数少于 Ni 中  $t_{2g}$  态数. Ni(II)中  $e_g^b$  态数增加和  $t_{2g}$  态数减少意味着 Ni(II) 离子的价态高. 同理可知 Ni(I)具有较低的价态.

单斜相中 Ni(I)和 Ni(II)的价态可通过计算 Ni3d 电子在  $t_{2g}$  带中的分布获得. 表2中对比于正交相中 Ni3d 电子各项积分值, 单斜相中 Ni(II)3d 与

O2p 杂化后  $e_g^b$  态数增加 0.4, 而 Ni(II)3d 电子的  $t_{2g}$  态数减少 0.33, 说明存在的局域化非键 Ni(II)3d 电子少了 0.33, 亦即 Ni(II)成键电子数增加 0.33. 由于 Ni3d 电子中参与 p-d 杂化的电子同时填充在 Ni3d 轨道和 O2p 轨道, 所以  $e_g^b$  和  $e_g^*$  的态密度都受成键状态(即轨道杂化情况)的影响, 而且  $e_g^b$  和  $e_g^*$  态数的变化还与成键的性质有关. 同在氧配位环境中,  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{(3-\delta)+}$  和  $\text{Ni}^{(3+\delta)+}$  离子吸引电子的能力不同, 导致电子云分布不同, 也就是键的共价性不同. 亦即价态的变化使得键的共价性发生变化, 从而导致电子在各能带的占据情况发生变化. 总之,  $e_g^b$  不仅与成键有关, 而且与 Ni 3d-O 2p 轨道杂化及键的共价性有关, 而  $t_{2g}$  只与 Ni3d 电子成键与否有关, 所以  $e_g^b$  带与  $t_{2g}$  带积分值变化不同. 这样, 通过计算  $t_{2g}$  带的积分值变化来确定  $\delta$  值更准确. 计算得知 Ni(II)3d 电子的  $t_{2g}$  带的积分值比 Ni3d 电子(在正交相中)的  $t_{2g}$  带的积分值少 0.33. 同样 Ni(I)3d 电子的  $t_{2g}$  带的积分值比 Ni3d 电子的  $t_{2g}$  带的积分值增加 0.35, 这说明 Ni(I)成键电子数减少 0.35.

如果把歧化效应写成为<sup>[6,8,9]</sup>



则 Ni(I) =  $\text{Ni}^{(3-\delta)+}$ , Ni(II) =  $\text{Ni}^{(3+\delta)+}$ . 根据前面的计算可知  $\delta$  值等于  $0.34 \pm 0.01$ .

## 4. 结 论

本文用第一原理的密度泛函方法对  $\text{HoNiO}_3$  的电子结构进行研究, 结果表明, 在正交结构中只存在  $\text{Ni}^{3+}$  离子组态, 而在单斜结构中存在  $\text{Ni}^{(2.66 \pm 0.01)+}$  和  $\text{Ni}^{(3.34 \pm 0.01)+}$  两种不同的 Ni 离子组态.

[1] García-Muñoz J L, Rodríguez-Carvajal J, Lacorre P and Torrance J B 1992 *Phys. Rev. B* **46** 4414  
 [2] Medarde M L 1997 *J. Phys.: Condens. Matter* **9** 1679  
 [3] Yamamoto S and Fujiwara T 2002 *J. Phys. Soc. Japan* **71** 1226  
 [4] Alonso J A, García-Muñoz J L, Fernández-Díaz M T, Aranda M A G, Martínez-Lope M J and Casais M T 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 3871  
 [5] Fernández-Díaz M T, Alonso J A, Martínez-Lope M J, Casais M T and García-Muñoz J L 2001 *Phys. Rev. B* **64** 144417

[6] Alonso J A, Martínez-Lope M J, Casais M T, Aranda M A G and Fernández-Díaz M T 1999 *J. Am. Chem. Soc.* **121** 4754  
 [7] de la Cruz F P, Piamonteze C, Massa N E, Salva H, Alonso J A, Martínez-Lope M J and Casais M T 2002 *Phys. Rev. B* **66** 153104  
 [8] Alonso J A, Martínez-Lope M J, Casais M T, García-Muñoz J L and Fernández-Díaz M T 2000 *Phys. Rev. B* **61** 1756  
 [9] Alonso J A, Martínez-Lope M J, Casais M T, García-Muñoz J L, Fernández-Díaz M T and Aranda M A G 2001 *Phys. Rev. B* **64** 94102

- [ 10 ] Fernández-Díaz M T , Alonso J A , Martínez-Lope M J , Casais M T , García-Muñoz J L and Aranda M A G 2000 *Physica B* **276** 218
- [ 11 ] Tong H Y , Gu M , Tang X F , Liang L and Yao M Z 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1545 ( in Chinese ) [ 童宏勇、顾 牡、汤学峰、梁 玲、姚明珍 2000 物理学报 **49** 1545 ]
- [ 12 ] Jiang Z Y , Xu X H , Wu H S , Zhang F Q and Jin Z H 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1586 ( in Chinese ) [ 姜振益、许小红、武海顺、张富强、金志浩 2002 物理学报 **51** 1586 ]
- [ 13 ] Tan M Q , Tao X M , Xu X J , He J H and Ye G X 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 463 ( in Chinese ) [ 谭明秋、陶向明、徐小军、何军辉、叶高翔 2003 物理学报 **52** 463 ]
- [ 14 ] Xu X G , Wei Y J , Meng X , Wang C Z , Huang Z F and Chen G 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 210 ( in Chinese ) [ 徐晓光、魏英进、孟醒、王春忠、黄祖飞、陈 岗 2004 物理学报 **53** 210 ]
- [ 15 ] Xu X G , Meng X , Wang C Z , Wu F and Chen G 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 1165
- [ 16 ] Aydinol M K , Kohan A F , Ceder G , Cho K and Joannopoulos J 1997 *Phys. Rev. B* **56** 1354

## First-principles investigation of charge disproportionation in $\text{HoNiO}_3$ perovskite

Meng Xing Xu Xiao-Guang Liu Wei Sun Yuan Chen Gang<sup>†</sup>

( Key Laboratory of Automobile Materials , Ministry of Education of China , College of Materials Science and Engineering , Jilin University , Changchun 130012 , China )

( Received 8 October 2003 ; revised manuscript received 8 March 2004 )

### Abstract

We have investigated the electronic structure of  $\text{HoNiO}_3$  perovskite using first principles based on the density-functional theory. A comparison of electron-density map between orthorhombic and monoclinic structures indicated that there is only one type of  $\text{Ni}^{3+}$  state in the orthorhombic-metallic phase ( space group  $Pbnm$  ), and there are two types of  $\text{Ni}^{(3-\delta)+}$  and  $\text{Ni}^{(3+\delta)+}$  states in the monoclinic-insulating phase ( space group  $P2_1/n$  ). The characteristic parameter of charge disproportionation  $\delta$  is concerned with the non-bonding  $t_{2g}$  band of partial density of states of Ni3d electron.  $\delta$  is calculated to be  $0.34 \pm 0.01$  , based on the changes of  $t_{2g}$  band from orthorhombic to monoclinic phase.

**Keywords** :  $\text{HoNiO}_3$  , charge disproportionation , electronic structure , first-principles

**PACC** : 7115M , 7120C , 7125

<sup>†</sup>Corresponding author. E-mail : jzhan@mail.jlu.edu.cn