

BaVS₃ 晶格动力学研究^{*}

苗仁德¹⁾²⁾ 田 苗¹⁾ 黄桂芹^{1)†}

1) 南京师范大学物理科学与技术学院, 南京 210097)

2) 解放军理工大学理学院, 南京 211101)

(2007 年 6 月 30 日收到, 2007 年 10 月 30 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的平面波赝势方法, 在局域密度近似下采用线性响应的密度泛函微扰理论研究了具有六角结构的 BaVS₃ 化合物的晶格动力学性质, 得到了整个声子谱. 计算得到的 Γ 点拉曼频率和实验数据进行了比较, 其中 E_{2g}^2 模、 A_{1g} 模和实验测量值符合得比较好. 对于 E_{2g}^3 模, 采用线性响应计算的结果与实验值差别较大. 对该模应用冻结声子方法研究后认为差异主要是由于 E_{2g}^3 模的较强的非谐性引起的. 此外 V 原子在平面内的振动模 E_{2u}^1 出现了虚频, 虚频的出现预示着六角相的 BaVS₃ 结构的不稳定性, 从而很好地解释了该材料由六角相到正交相的结构相变.

关键词: 晶格动力学, 密度泛函, 赝势方法, BaVS₃

PACC: 6320, 7115H, 7115M

1. 引言

具有钙钛矿型结构的过渡族金属氧化物由于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^[1,2]等, 而一直是科研工作者关注的焦点之一. 近年来, 人们也开始把研究领域延伸到与金属氧化物具有类似的结构和电子性质的过渡族金属硫化物上面^[3]. 其中 BaVS₃ 化合物就具有非同寻常的电和磁性质^[4,5].

室温时, BaVS₃ 具有六角晶体结构, 空间群 $P6_3/mmc$ (194), Ba, V, S 的 Wyckoff 位置分别是 $2d$, $2a$, $6h$. 每个原胞中有两个化学式单元共 10 个原子. VS₃ 链沿着 c 方向 (链方向) 组成一个共面的 VS₆ 八面体, V 原子占据八面体空隙的中心, 结构如图 1 (a) 所示. 相邻链被与 S 处在同一层的 Ba 离子隔开. BaVS₃ 六角晶体结构的俯视图如图 1 (b) 所示. 沿着 c 方向的 V—V 链内长度约为 0.281 nm, 而链间长度 (ab 平面内) 约为 0.673 nm. 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 $\sigma_c/\sigma_a \gg 1$, 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 $\sigma_c/\sigma_a \simeq$

3—4^[6]. Jiang 等人^[7]使用线性缀加平面波方法计算了 BaVS₃ 化合物的电子结构. 在六角相时晶体场将 V 的 $3d$ t_{2g} 原子能级劈裂为一个 $d_{3z^2-r^2}$ 能带和两个简并的 $e(t_{2g})$ 能带. 其中 $d_{3z^2-r^2}$ 能带较宽, 两个简并的 $e(t_{2g})$ 能带则相对较窄. 两种能带都交于费米能级, 对导电性都有贡献, 从而导致了该材料具有弱的各向异性.

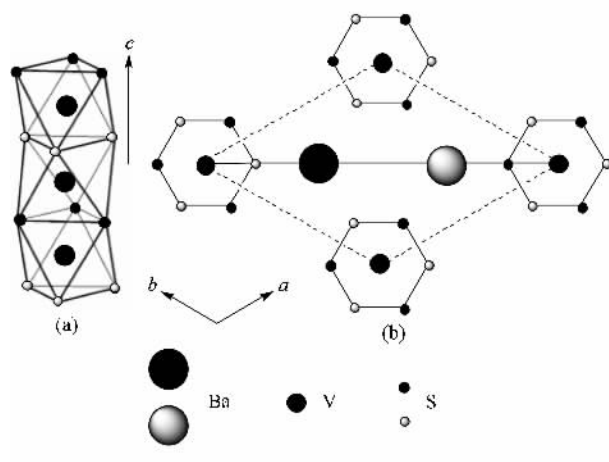


图 1 BaVS₃ 六角晶体结构示意图 (a) 共面的 VS₆ 八面体; (b) 六角晶体结构的俯视图 (处于不同层的 Ba, S 原子分别用黑色和灰色球表示)

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 10447115) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: huanguiqin@njnu.edu.cn

从室温到低温, BaVS_3 化合物经历了三个不同的相变. 第一个相变发生在 $T_s = 240 \text{ K}$, 晶体对称性从六角结构降低为正交结构. 在 T_s 以上沿着 c 方向的 V—V 链是线型的, 在 T_s 以下 V 原子位置在 ab 平面内发生畸变, 沿着 c 方向的 V—V 链发生了 Z 字形弯曲^[8], 致使对称性降低, 变为正交结构(空间群为 $Cmc2_1$). 这一结构相变并没有带来物理性质大的改变. 在 $T_{\text{MI}} = 70 \text{ K}$ 时, BaVS_3 化合物发生了金属—绝缘体转变^[9], 实验上观察到磁化率峰^[6]并伴有比热异常^[10], 电阻率异常^[6, 11, 12], 晶格异常^[13], 光反射率异常^[14, 15]现象等. 关于 BaVS_3 化合物中金属—绝缘体转变的起因目前仍在讨论研究中^[16]. 在 $T_x = 30 \text{ K}$ 时, BaVS_3 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.

Popović 等人^[17]在 $15\text{—}300 \text{ K}$ 的温度范围内观测了 BaVS_3 拉曼光谱. 在室温六角相时, 得到了三个拉曼活模, 频率分别为 $193, 350, 366 \text{ cm}^{-1}$. 对于 $T_s = 240 \text{ K}$ 的结构相变及 $T_{\text{MI}} = 70 \text{ K}$ 的金属绝缘体相变, BaVS_3 的拉曼光谱没有发生明显的变化. 但温度低于 30 K 时, 350 cm^{-1} 模的强度显著增大, 同时谱线出现非对称性, 这被认为可能与 BaVS_3 在低温时存在自旋序与轨道序有关^[17]. 理论上对 BaVS_3 材料的研究主要集中在其电子性质方面^[4, 7, 18, 19], 到目前为止, 还未见对该材料的晶格动力学性质的研究报道.

本文采用基于密度泛函理论的平面波赝势方法, 研究了六角相的 BaVS_3 材料的晶格动力学性质. 声子谱中最为显著的特征是 E_{2u}^1 模出现了虚频. E_{2u}^1 模的振动方式对应于 V 原子沿 x 轴或 y 轴的相向滑移, 即 V 链发生了 Z 字形弯曲. 虚频的出现预示着六角相的不稳定性. 因此我们研究认为, E_{2u}^1 模的软化导致了 BaVS_3 材料由六角相到正交相的结构相变. 此外, 我们还把计算得到的 Γ 点拉曼频率和实验数据进行了比较.

2. 计算方法

本文采用基于第一性原理计算的 ABINIT 程序包, 计算了室温六角相的 BaVS_3 材料的晶格动力学性质. 对 $\text{Ba}, \text{V}, \text{S}$ 参与计算的价电子分别为 $5p^6 6s^2$, $3d^3 4s^2$, $3s^2 3p^4$, 赝势选用 Troullier-Martins 模守恒赝势^[20]. 在局域密度近似下, 采用 Teter 参数化

Ceperley-Alder 型交换关联势^[21]. 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^[22]取样上完成. 自洽迭代过程中输入与输出势能差的平方收敛标准为 $43.6 \times 10^{-43} \text{ J}$. 在线性响应的密度泛函微扰理论^[23]框架下计算离子的微小位移对基态产生的微扰. 求出微扰后的电子波函数及体系总能量, 再利用 Hellman-Feynman 定理求出离子所受的力及实空间的力常数, 再利用快速傅里叶变换方法就可求出倒空间的动力学矩阵. 我们计算了基于 $6 \times 6 \times 6$ 网格产生的不可约布里渊区中 28 个波矢处的动力学矩阵. 对动力学矩阵进行对角化即可求出晶格振动的本征矢和本征频率. 此外, 为了研究振动模中可能存在的非谐性, 我们还用冻结声子的方法对某些特定声子模在 Γ 点的情况进行了详细研究.

3. 结果及讨论

BaVS_3 材料的实验晶格常数为^[8] $a = 0.672 \text{ nm}$, $c = 0.562 \text{ nm}$. 我们通过总能量最小化原理对 BaVS_3 材料的晶格常数及原子内部坐标优化. 得到的晶格常数 $a = 0.684 \text{ nm}$, 比实验值偏大 1.7% ; 晶格常数 $c = 0.561 \text{ nm}$, 与实验值比较接近. 对 $\text{Ba}, \text{V}, \text{S}$, 它们的原子内部坐标分别为 $(1/3, 2/3, 3/4)$; $(0, 0, 0)$; $(x, 2x, 1/4)$. 我们优化得到的 $x = 0.164$, 与理想值 $1/6$ 非常接近.

六角相的 BaVS_3 原胞中有 10 个原子, 共有 30 个振动模, 根据对称性分析^[24], BaVS_3 在 Γ 点总振动模式可分解为

$$\Gamma = 1A_{1g} + 1A_{2g} + 3A_{2u} + 2B_{1g} + 1B_{1u} + 2B_{2u} + 2E_{2u} + 3E_{2g} + 4E_{1u} + 1E_{1g},$$

其中 3 个 A_{2u} 模和 4 个 E_{1u} 模是红外活性的, 1 个 A_{1g} , 3 个 E_{2g} 模和 1 个 E_{1g} 模是拉曼活性的, 其他的为哑模. 同一对称性的振动模式可以相互耦合^[17].

通过施加声学求和规则^[25]可以使三个声学模的频率严格等于零而满足平移对称性要求. 计算得到的 Γ 点的光学模的频率以及每个模的振动方式的具体说明见表 1 所示. 其中“理论 A”代表晶格结构优化后的计算结果; “理论 B”代表用实验上的晶格参数计算的结果; 同时表中也列出了 Popović 等人^[17]在室温时观测到的拉曼频率.

表 1 中 18 个振动模中有实验数据可比较的是 E_{2g}^2 , E_{2g}^3 , A_{1g} 这三个拉曼活模. 对于其他两个拉曼活

模 E_{2g}^1 和 E_{1g} , 由于它们的强度较弱, 实验上并没有观察到^[17]. 对于 E_{2g}^2 模, 实验上测得其频率为 193 cm^{-1} , 本文采用优化后的晶格常数及实验晶格常数计算得到的频率分别是 $184, 198\text{ cm}^{-1}$. 对于 A_{1g} 模, 实验上测得其频率为 366 cm^{-1} , 本文采用优化后的晶格常数及实验晶格常数计算得到的频率分别是 $354, 371\text{ cm}^{-1}$. 对于这两个拉曼活模, 可看出本文计算结果与实验数据符合得比较好, 其中采用实验晶格常数的计算的结果与实验测量值更为接

近. 对于 E_{2g}^3 模, 实验上测得其频率为 350 cm^{-1} , 本文采用两种晶格常数下计算得到的频率分别是 $277, 296\text{ cm}^{-1}$, 理论结果与实验值差别较大. 实验上观察到该模在低温时具有异常现象, 如随着温度的降低, 这个模的强度显著增强, 谱线显示出非对称性. 我们初步分析认为 E_{2g}^3 模可能具有较强的非谐性, 而线性响应理论并没有考虑到非谐性, 导致了理论和实验较大的差异. 下文我们将用冻结声子方法对该模进行详细研究.

表 1 BaVS ₃ 在 Γ 点的声子频率“理论 A”为用优化后的晶格参数计算的结果; “理论 B”为用实验上的晶格参数计算的结果					
模式	对称性	理论 A/ cm^{-1}	理论 B/ cm^{-1}	实验/ cm^{-1}	振动方式
拉曼活模	E_{2g}^1	73	78		相邻 Ba 层沿 x 轴或 y 轴的相向滑移
	E_{2g}^2	184	198	193	相邻 S 层沿 x 轴或 y 轴的相向滑移
	E_{1g}	206	216		S 原子沿 z 轴的相向运动
	E_{2g}^3	277	296	350	S 正三角沿 x 轴或 y 轴拉长, 相邻 S 层相向运动
	A_{1g}	354	371	366	S 正三角形的呼吸模(相邻 S 层同相运动)
红外活模	A_{2u}^1	88	91		Ba 与 VS ₆ 八面体沿 z 轴的相向运动
	E_{1u}^1	98	106		Ba 与 VS ₆ 八面体在 xoy 平面内的相向运动
	E_{1u}^2	176	186		S 正三角沿 x 轴或 y 轴拉长, 相邻层同向运动
	A_{2u}^2	221	243		V 与 S 沿 z 轴相向运动
	E_{1u}^3	347	369		V 与 S 在 xoy 平面内的相向运动
	E_{2u}^1	70 <i>i</i>	83 <i>i</i>		相邻 V 层沿 x 轴或 y 轴的相向滑移
	B_{1g}^1	72	75		相邻 Ba 层沿 z 轴的相向运动
哑模	B_{1u}^1	82	82		相邻两层 S 正三角形绕 z 轴的反向旋转
	A_{2g}^1	93	105		S 三角形在平面内的转动, 相邻 S 层反向转动
	B_{2u}^1	197	209		相邻 V 层沿 z 轴的相向运动
	E_{2u}^2	250	264		相邻两层 S 正三角绕 x 轴或 y 轴同相旋转
	B_{1g}^2	298	309		相邻两层 S 正三角沿 z 轴的相向运动
	B_{2u}^2	361	394		S 正三角形的呼吸模(相邻 S 层反相运动)

表 1 中尤为值得关注的是 E_{2u}^1 模. 本文采用优化后的晶格常数及实验晶格常数计算得到的频率均为虚频, 数值分别是 $71i, 83i\text{ cm}^{-1}$. E_{2u}^1 模代表相邻 V 原子层沿 x 轴或 y 轴的相向滑移, 虚频的出现预示这种振动模式是不稳定的. 此外, 从表 1 中还可看出 S 原子参与振动的模的频率都较大, 而 Ba 原子参与振动的模的频率都较小. 这是因为 S 原子质量较小, Ba 原子质量较大的缘故.

为了考虑部分声子模可能存在的非谐性, 我们必须超越线性响应理论的范畴. 为此, 我们应用冻结声子方法对上文中出现异常情况的 E_{2g}^3 模和 E_{2u}^1 模进行详细研究. 冻结声子方法^[26]是根据振动模式计

算原子在不同位置下系统的总能量, 然后将畸变能拟合成

$$\Delta E = a_2(u/a)^2 + a_3(u/a)^3 + a_4(u/a)^4$$

形式, 其中 u 为位移, a 为晶格常数. 拟合后的系数见表 2 所示. 由于模的位移为 $\pm u$ 时系统是对称的, 所以三次方非谐系数为零. 对于 E_{2g}^3 模, 拟合得到的四次幂系数是个很大的正数, 说明该模的非谐性是比较强的. 非谐效应将会提高模的频率. 因此, 如果

表 2 E_{2u}^1, E_{2g}^3 模畸变能量按原子相对位移展开拟合后的系数

模式	a_2	a_3	a_4
E_{2g}^3	43.30491	0	1794.82543
E_{2u}^1	-0.44415	0	1653.97025

考虑到非谐性后, 计算得到的 E_{2g}^3 模频率值将与实验值更为接近.

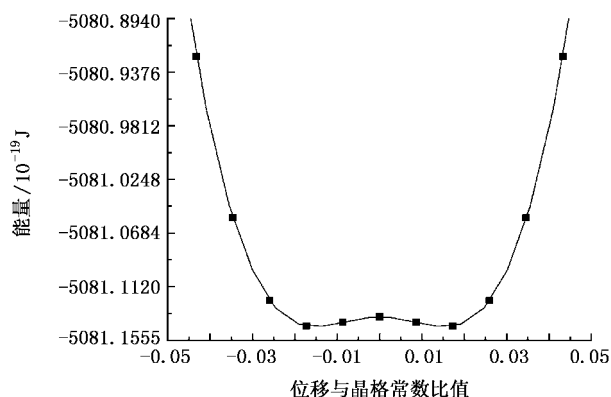


图2 E_{2u}^1 模总能量和位移的函数关系

对于 E_{2u}^1 模, 计算得到的总能量随该模振动位移的函数关系如图2所示. 图2中显示出双阱行为, 预示着 V 原子处于平衡位置时是不稳定的. 从表2中可看出, 拟合得到的二次幂项系数为负. 因此若只考虑到简谐项, 频率将变为虚数. 这与前面用线性响应理论计算的结果是一致的. 而拟合得到的四次项系数是个很大的正数, 说明该模非谐作用也是比较强的.

为了研究 BaVS₃ 材料在整个布里渊区的振动情况, 需要研究声子色散谱. 我们在一个 $6 \times 6 \times 6$ 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里叶变换可以得到实空间力常数, 其他任意波矢 q 上的动力学矩阵可以再通过反傅里叶变换得到. 计算得到的声子色散谱如图3所示. 声子谱中频率较低的声子大都对应于以 Ba 原子参与为主的振动, 频率较高的声子则主要以 S 原子振动为主. 声子谱中最显著的特征是 E_{2u}^1 模在 Γ -K-M- Γ 方向上出现了虚频. 出现虚频预示着六角相的不稳定性.

E_{2u}^1 模的振动方式对应于 V 原子在 xy 平面内的振动, 相邻 V 原子层沿 x 轴或 y 轴的相向滑移, 导致 V 链发生了 Z 字形弯曲. E_{2u}^1 模具有强的非谐性这一特性, 有利于我们理解 BaVS₃ 材料从六角相到正交相的结构相变. 在高温时, 晶格振动的非谐作用项大, 稳定了 E_{2u}^1 软模. 随着温度的降低非谐作用效果下降, 不足以稳定 E_{2u}^1 软模. 当温度低于 $T_s = 240$ K 时, V 链发生了 Z 字形弯曲后形成的正交相在能量上更为有利, 因此发生了结构相变.

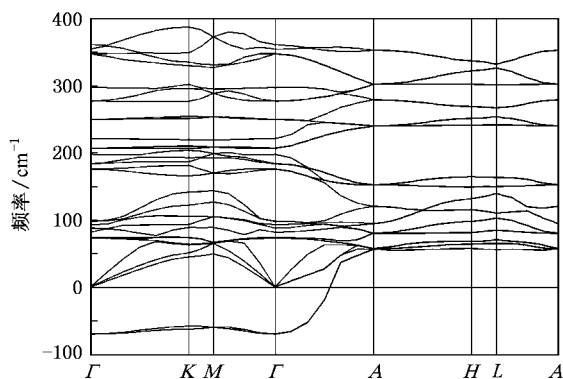


图3 BaVS₃ 声子色散谱(注: 声子虚频率以负值代替)

4. 结 论

本文采用基于密度泛函理论的平面波赝势方法计算了 BaVS₃ 材料的晶格动力学性质. 得到的主要结论有: 1) 对于 E_{2g}^2, A_{1g} 两个拉曼模, 计算得到的频率值和实验数据符合得比较好. 对于 E_{2g}^3 拉曼模, 计算的结果与实验值较大差别主要是由于 E_{2g}^3 模的较强的非谐性引起的. 2) V 原子在平面内的振动模 E_{2u}^1 出现了虚频, E_{2u}^1 模的软化导致了 BaVS₃ 材料从六角相到正交相的结构相变.

- [1] Imada M, Fujimori V, Tokura Y 1998 *Rev. Mod. Phys.* **70** 1039
- [2] Wang Y X, Zhong W L, Wang C L, Zhang P L, Su X T 2002 *Chin. Phys. Soc.* **11** 0714
- [3] Zhou K J, Yasuhisa Tezuka, Cui M Q, Ma C Y, Zhao Y D, Wu Z Y, Akira Yagishita 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2986 (in Chinese) [周克瑾、Yasuhisa Tezuka、崔明启、马陈燕、赵屹东、吴自玉、Akira Yagishita 2007 *物理学报* **56** 2986]
- [4] Whangbo M H, Koo H J, Dai D, Villesuzanne A 2003 *J. Solid State Chem.* **175** 384

- [5] Booth C H, Figueroa E, Lawrence J M, Hundley M F, Thompson J D 1999 *Phys. Rev. B* **60** 14852
- [6] Mihaly G, Miljak M, Penc K, Fazekas P, Berger H, Forro L 2000 *Phys. Rev. B* **61** 7831
- [7] Jiang X F, Guo G Y 2004 *Phys. Rev. B* **70** 035110
- [8] Fagot S, Foury-Leykian P, Ravy S, Pouget J P, Anne M, Popov G, Lobanov M V, Greenblatt M 2005 *Solid State Sci.* **7** 718
- [9] Imada M, Fujimori A, Tokura Y 1998 *Rev. Mod. Phys.* **70** 1039
- [10] Imai H, Wada H, Shiga M 1996 *J. Phys. Soc. Jpn.* **15** 3460

[11] Massenot O , Since J J , Mercier J , Avignon M , Buder R , Nguyen V D , Kelber J 1979 *J. Phys. Chem. Solids* **40** 573

[12] Takano M , Kosugi H , Nakanishi N , Shimada M , Wada T , Koizumi M 1977 *J. Phys. Soc. Jpn.* **L 43** 1101

[13] Graf T , Mandrus D , Lawrence J M , Thompson J D , Canfield P C , Cheong S W , Rupp L W 1995 *Phys. Rev. B* **51** 2037

[14] Kézmárki I , Mihály G , Gaál R , Barisic N , Berger H , ForróL , Homes C C , Mihály L 2005 *Phys. Rev. B* **71** 193103

[15] Kézmárki I , Mihály G , Gaál R , Barisic N , Akrap A , Berger H , ForróL , Homes C C , Mihály L 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 186402

[16] Lechermann F , Biermann S , Georges A 2007 *Phys. Rev. B* **76** 85101

[17] Popović Z V , Mihály G , Kézmárki I , Berger H , ForróL , Moshchalkov V V 2002 *Phys. Rev. B* **65** 132301

[18] Mattheiss L F 1995 *Solid State Commun.* **93** 791

[19] Lechermann F , Biermann S , Georges A 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 166402

[20] Troullier N , Martins J L 1991 *Phys. Rev. B* **43** 1993

[21] Goedecker S , Teter M , Hutter J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 1703

[22] Monkhorst H J , Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188

[23] Gonze X , Changyol L 1997 *Phys. Rev. B* **55** 10355

[24] Kroumova E , Aroyo M I , Perez-Mato J M , Kirov A , Capillas C , Ivantchev S , Wondratschek H 2003 *Phase Transitions* **76** 155

[25] Born M , Huang K 1954 *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford : Oxford University Press) p121

[26] Baroni S , Gironcoli S D , Corso A D 2001 *Rev. Mod. Phys.* **73** 515

The lattice dynamics of BaVS₃ compound^{*}

Miao Ren-De^{1,2)} Tian Miao¹⁾ Huang Gui-Qin¹⁾†

1) Department of Physics , Nanjing Normal University , Nanjing 210097 , China)

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

(Received 30 June 2007 ; revised manuscript received 30 October 2007)

Abstract

The lattice dynamics of hexagonal perovskite BaVS₃ compound is studied by first-principles calculations based on the *ab initio* pseudopotential and plane wave basis. Phonon spectra throughout the Brillouin zone are obtained using the density-functional perturbation method within the framework of linear response theory. The calculated frequencies of the Raman active modes are compared with the experimental measurements. For E_{2g}^2 and A_{1g} modes , our calculated values are in good agreement with the experiment. But for E_{2g}^3 mode , the value of the calculated frequency differs significantly from the experiment. After further calculation using the frozen-in phonon method , we suggest that this difference is caused by the large anharmonicity of E_{2g}^3 mode. The most prominent feature of the phonon spectrum is that there appears the imaginary frequency for E_{2u}^1 mode , which involves the planar vibration of the vanadium atoms. The appearance of imaginary frequency for E_{2u}^1 mode indicates the planar instability of hexagonal BaVS₃ crystal structure. We believe that this soft mode is responsible for the observed hexagonal-orthorhombic phase transition.

Keywords : lattice dynamics , density-functional theory , pseudopotential method , BaVS₃

PACC : 6320 , 7115H , 7115M

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10447115).

[†] Corresponding author. E-mail : huangguiqin@njnu.edu.cn