

α -SrMnO₃ 电子结构的第一性原理研究

张士晶^{1,2}, 李光华², 华佳², 施展², 张刚华², 袁宏明², 姚斌¹, 冯守华²

(1. 吉林大学物理学院, 2. 无机合成与制备化学国家重点实验室, 长春 130012)

摘要 采用平面波赝势方法对钙钛矿型锰酸盐氧化合物 α -SrMnO₃ 的电子结构进行了第一性原理研究. 六方钙钛矿型结构 α -SrMnO₃ 化合物为磁性绝缘体, 磁基态对应于共面八面体及共顶点八面体间的磁性交换作用均为反铁磁性 (AFM), 其禁带宽度为 1.6 eV; 费米能级附近的 Mn_{3d} 态与 O_{2p} 态存在很强的杂化作用, 属于共价绝缘体, 这种强共价性使得 Mn⁴⁺ 的自旋磁矩偏离理想值. 采用 Noodleman 的对称性破缺方法, 根据 α -SrMnO₃ 不同磁有序态的总能量拟合出 α -SrMnO₃ 中的自旋交换耦合常数. α -SrMnO₃ 的局部微结构 (Mn—O—Mn) 决定了整个体系的特殊磁性交换作用. 共面及共顶点的八面体间均存在 AFM 交换作用, 并且共顶点八面体间的 AFM 作用比较强.

关键词 α -SrMnO₃; 第一性原理计算; 共价绝缘体

中图分类号 O611

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)02-0227-04

过渡金属氧化物通常具有不同寻常的性质, 例如, 钙钛矿型铜酸盐具有超导电性, 而许多锰酸盐则表现出巨磁阻效应, 因而在技术应用上备受关注^[1]. 在钙钛矿型锰酸盐中, 化学组成、掺杂以及温度的变化会引起晶格、自旋、电荷以及轨道自由度之间发生复杂的微观相互作用, 进一步导致锰酸盐表现出丰富与复杂的结构、磁性和输运性质. 由 MnO₆ 八面体构成的三维网络骨架结构对锰酸盐体系的性质具有决定性作用.

六方 α -SrMnO₃ 具有复杂的晶体结构和磁性交换作用^[2~4]. X 射线和中子衍射^[5,6] 确认它具有六方结构, 空间群为 $P6_3/mmc$, 每个结晶学单胞包含 4 个 SrMnO₃. 4 层密堆积的 SrO₃ 以 ABAC 方式沿六方的 c 轴堆积, Mn 原子与 6 个 O 原子形成 MnO₆ 八面体, 占据层间位置. 两个共面的 MnO₆ 八面体形成 Mn₂O₉ 二聚体 (Dimer), Mn₂O₉ 二聚体共顶点互相连接在一起. 共面及共顶点的八面体中的 Mn 原子间通过 O 原子连接形成 Mn—O—Mn 键, 分别存在超交换作用 J_1 和 J_2 .

红外和拉曼光谱研究表明, 随着温度的降低, α -SrMnO₃ 发生结构相变, 单胞由 4 层变成 6 层, 但是晶体结构对称性保持不变^[2]. 而高分辨同步加速 X 射线衍射发现, α -SrMnO₃ 在 350 K 以下发生六方到正交对称性的二级结构相变^[4]. 中子粉末衍射实验表明, α -SrMnO₃ 在 278 K 发生反铁磁有序相变^[6]. SrMnO₃ 的结构稳定性以及复杂的磁性行为已被广泛研究, 但目前还缺少对六方结构 α -SrMnO₃ 的磁性交换作用定量的理论研究.

我们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), 对六方结构 α -SrMnO₃ 的电子结构进行了比较详细的研究. 在此基础上采用 Noodleman 的对称性破缺 (BS) 方法^[7] 定量研究了体系的磁性超交换作用, 从而对六方 SrMnO₃ 的电子结构和磁结构有了更深入的认识, 这有助于对该体系性质的深入研究.

1 计算方法

根据实验数据建立了如图 1(A) 所示的 α -SrMnO₃ 晶体结构模型^[5]. 由于 α -SrMnO₃ 中 Mn⁴⁺ 离子的电子构型为 3d³, 所以在实际计算中考虑了 3 种磁有序态: 自旋取向完全一致的铁磁态 (FM), 以及如

收稿日期: 2008-07-09.

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 20631010) 资助.

联系人简介: 冯守华, 男, 博士, 教授, 中国科学院院士, 主要从事无机材料化学研究. E-mail: shfeng@mail.jlu.edu.cn

图 1(B) 所示的两种反铁磁态 (AFM). 计算采用 Accelrys 公司的商业软件 Materials Studio 4.1 平台上的 CASTEP 模块^[7]. 计算采用基于第一性原理的 DFT-PWP, 使用自旋极化的 GGA (PBE) 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“超精细”, 对应的平面波展开能量截断点为 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 方案选择 k 点网格为 $5 \times 5 \times 3$. 计算时将 O 原子的 $2s^2 2p^4$ 、Mn 原子的 $3d^5 4s^2$ 和 Sr 原子的 $4s^2 4p^6 5s^2$ 当作价电子处理. 首先对晶体模型在 3 种磁有序态下进行结构优化, 并计算优化后的理论模型的总能量, 然后进行能带结构、态密度 (DOS) 以及部分态密度 (PDOS) 分析, 最后采用 Noodleman 的对称性破缺 (BS) 方法^[8] 计算出体系的自旋交换耦合常数.

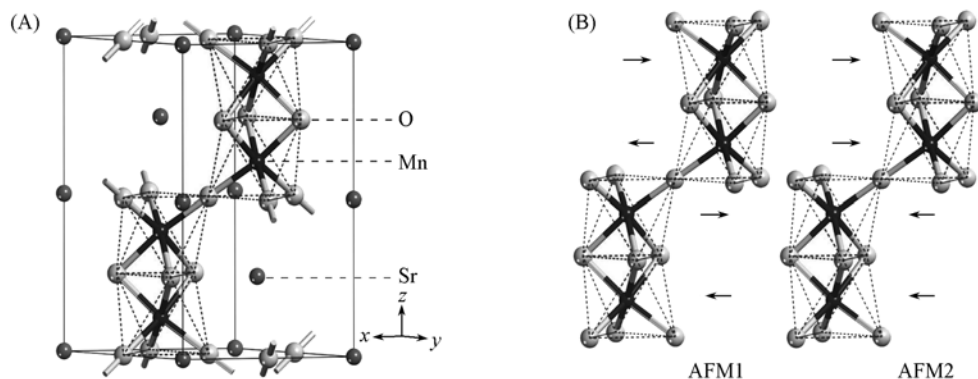


Fig. 1 Four-layer hexagonal perovskite structure of α -SrMnO₃ (A) and two AFM configurations considered for α -SrMnO₃ (B)

2 结果与讨论

从表 1 可以看出, 经几何优化后得到的 3 种不同自旋态的晶胞参数与实验数值非常接近, 误差小于 3%, 本文几何优化值与以往报道的实验值和理论值符合得很好^[3,5,6,9~11], 说明该计算结果精确度高. 从表 1 给出的不同自旋态的单点能量也可以看出, AFM1 态的能量最低, 从能量最低原理来看, 它应该是最稳定的电子结构, 是 α -SrMnO₃ 的磁基态. 因此以下关于能带结构、密度 (DOS) 以及部分态密度 (PDOS) 等电子结构的分析均采用 AFM1 模型.

Table 1 Total per energy formula unite, unit-cell dimensions, magnetic moment of α -SrMnO₃ and the Mn—O—Mn angles of the corner sharing and face-sharing MnO₆ octahedra*

| Self-spin state | E/meV | a/nm | c/nm | $M_{\text{Mn}}(\mu_{\text{B}})$ | $\theta_1/(\text{°})$ | $\theta_2/(\text{°})$ |
|-----------------|----------------|---------------|---------------|---------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| FM | 0 | 0.5568 | 0.9368 | 2.86 | 180 | 81.23 |
| AFM1 | -129 | 0.5556 | 0.9293 | 2.68 | 180 | 80.73 |
| AFM2 | -109 | 0.5556 | 0.9315 | 2.72 | 180 | 80.72 |

* The experimental values in references for a are 0.5454 ^[5], 0.5443 ^[6], 0.5449 ^[9], 0.5449 ^[10] and 0.5449 nm ^[11], for c are 0.9092 ^[5], 0.9070 ^[6], 0.9080 ^[9], 0.9078 ^[10] and 0.9085 nm ^[11], respectively; the simulated values of a , c and M_{Mn} in reference [3] are 0.5489 , 0.9114 nm and $2.47\mu_{\text{B}}$, respectively.

由于费米能级 (E_{F}) 附近的电子结构对材料的性质起决定性作用, 因此重点关注 E_{F} 附近的能带结构. 图 2(A) 是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 Mn_{3d} 轨道的 PDOS. 图 2 中能量为 0 位置的虚线对应 E_{F} . 从能带结构图和 DOS 图中可以看出, 在价带顶和导带底之间存在着 1.6 eV 的带隙, 这与文献[3]的理论计算结果一致, 与实验上的绝缘行为吻合^[2]. 能带结构图[图 2(A)]中自旋向上 (实线) 与向下 (虚线) 的子带完全重合, 说明已成功模拟出体系的 AFM 基态. 从图 2(B) 可以看出, E_{F} 附近的 O_{2p} 轨道与 Mn_{3d} 轨道之间存在着非常强的杂化. 对 E_{F} 附近的 DOS 积分, 结果显示在 E_{F} 附近的价带主要体现 O_{2p} 态的特征 (占据 75%), Mn_{3d} 态占 25%. 在 E_{F} 附近的导带则主要体现 Mn_{3d} 的特征 (占据 75%), O_{2p} 态占 25%. 根据 Sarma 等^[12] 修正的 ZSA 相图, α -SrMnO₃ 属于共价绝缘体. Mulliken 布居分析也表明计算得到的 Mn^{4+} 的自旋磁矩为 $2.68\mu_{\text{B}}$, 中子衍射实验测得的实

验磁矩为 $2.27\mu_B$ ^[4], 都偏离了 Mn^{4+} 的理想自旋磁矩值 ($3\mu_B$). PDOS 中所展现的 Mn_{3d} 与 O_{2p} 态间的强烈杂化, 即共价效应导致了这一偏离.

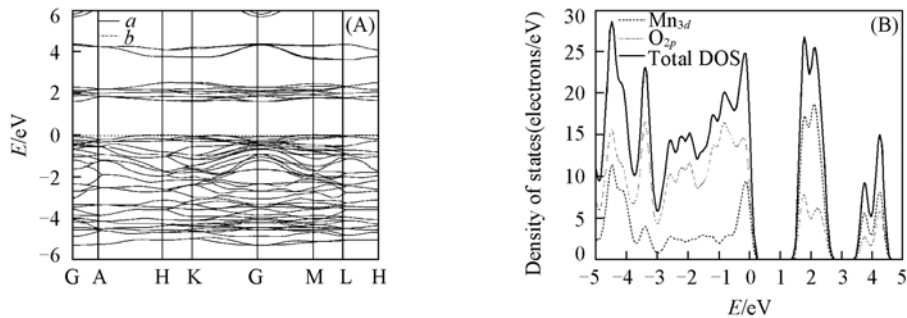


Fig. 2 Electronic structures maps of α -SrMnO₃

(A) The band structures; *a*. self-spin up; *b*. self-spin down. (B) The total density of states (DOS) and the partial density of states (PDOS) of O_{2p} and Mn_{3d} .

根据超交换作用的 Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA) 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^[13-16]. 对 α -SrMnO₃ 中不同自旋态的总能量进行计算就可以采用 Noodleman 的 BS 方法定量拟合出自旋交换常数^[8]. 这里定义共面八面体中以及共顶点八面体间的 Mn 原子间通过 O 原子连接 ($Mn-O-Mn$), 分别存在超交换作用 J_1 和 J_2 . 对 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 (如表 1 所示). AFM1 态比 AFM2 态能量低 20 meV, 而 AFM2 态比 FM 态能量低 109 meV. 根据 Noodleman 的 BS 方法, 3 种自旋有序态的总自旋交换作用能 (每一个分子式单位即 f. u.) 表达式可以写成如下形式:

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

$$E_{AFM1} = -(1/2)(-J_1 - J_2)S^2 \quad (2)$$

$$E_{AFM2} = -(1/2)(J_1 - J_2)S^2 \quad (3)$$

式中, S 对应于每个 Mn^{4+} 的自旋量子数 $3/2$. 由式 (1) ~ (3) 可以得到:

$$J_1 = (4/9)(E_{AFM1} - E_{AFM2}) \quad (4)$$

$$J_2 = (4/9)(E_{AFM2} - E_{FM}) \quad (5)$$

因此计算得到 α -SrMnO₃ 中共面及共顶点的八面体间的自旋交换耦合常数 J_1 和 J_2 分别为 9.10 和 48.25 meV. 显然共顶点的八面体间的 AFM 作用比共面八面体中的作用强很多. 由于共顶点八面体间的 $Mn-O-Mn$ 键角为 180° , 根据 GKA 定则, 应该存在典型的 AFM 交换作用. 而理想的共面八面体中 $Mn-O-Mn$ 的键角为 90° , 两个 Mn 通过两个正交的氧的 p 轨道相连接, 根据 GKA 定则, 存在弱的 FM 相互作用^[13-16]. 而在 α -SrMnO₃ 中, 共面八面体中的 $Mn-O-Mn$ 键角为 80.73° , 明显偏离了 90° , 从 PDOS 中已经看到 Mn_{3d} 与 O_{2p} 态间存在强烈杂化作用, 这些都有助于二聚体中 AFM 耦合作用的稳定. 但文献[4]认为, 在 α -SrMnO₃ 的共面八面体中应该存在很强的 AFM 作用, 我们的计算结果表明, 这种 AFM 作用不是来源于 $Mn-O-Mn$ 的间接超交换作用. 因为在 α -SrMnO₃ 的共面八面体中 $Mn-Mn$ 的间距约为 0.24 nm, 这种强的 AFM 作用应来源于 $Mn-Mn$ 间的直接交换作用.

3 结 论

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 α -SrMnO₃ 进行了研究. 从能量角度来看, 能量最低的磁性有序态对应于共面八面体以及共顶点的八面体间的磁性交换作用均为 AFM 的磁结构. 电子结构计算表明, α -SrMnO₃ 在费米能级处存在 1.6 eV 的带隙, Mn_{3d} 与 O_{2p} 态在价带顶和导带底存在很强的杂化作用, α -SrMnO₃ 属于共价绝缘体. Mulliken 布居分析表明, Mn^{4+} 的自旋磁矩为 $2.68\mu_B$, 与实验值接近, 但是偏离了理想理论值, 印证了 $Mn-O$ 间的强共价性. 采用 Noodleman 的 BS 方法, 结合第一性原理计算的总能量拟合出的 α -SrMnO₃ 中共面八面体以及共顶点八面体间的自旋交换耦合常数 J_1 和 J_2 分别为 9.10 和 48.25 meV, 表明共面八面体以及共顶点八面体间均

存在 AFM 交换作用, 并且共顶点八面体间的 AFM 作用比较强. Mn_{3d} 与 O_{2p} 态间的强烈杂化作用稳定了共面八面体内的 AFM 交换作用. α - $SrMnO_3$ 的局部微结构(Mn—O—Mn)决定了整个体系的特殊磁性交换作用. 我们的理论计算结果与有场和零场磁化率的宏观结果是一致的. α - $SrMnO_3$ 的微观精确磁结构需要采用中子衍射方法做进一步验证.

参 考 文 献

- [1] Haghiri-Gosnet A. M. , Renard J. P. . J. Phys. D: Appl. Phys. [J], 2003, **36**: R127—R150
- [2] Sacchetti A. , Baldini M. , Crispoldi F. , *et al.* Phys. Rev. B[J], 2005, **72**: 172407-1—172407-4
- [3] Sphndenã R. , Ravindran P. , Stölen S. . Phys. Rev. B[J], 2006, **74**: 144102-1—144102-12
- [4] Sphndenã R. , Stölen S. , Ravindran P. . Phys. Rev. B[J], 2007, **75**: 104417-1—104417-8
- [5] Kuroda K. , Ishizawa N. , Mizutani N. , *et al.* J. Solid State Chem. [J], 1981, **38**: 297—299
- [6] Battle P. D. , Gibb T. C. , Jones C. W. . J. Solid State Chem. [J], 1988, **74**: 60—66
- [7] Segall M. D. , Lindan Philip. L. D. , Probert M. J. , *et al.* J. Phys. : Condens. Matter[J], 2002, **14**: 2717—2744
- [8] Moreira I. P. R. , Illas F. . Phys. Chem. Chem. Phys. [J], 2006, **8**: 1645—1659
- [9] Chamberland B. L. , Sleight A. W. , Weiher J. F. . J. Solid State Chem. [J], 1970, **1**: 506—511
- [10] Negas T. , Roth R. S. . J. Solid State Chem. [J], 1970, **1**: 409—418
- [11] Syono Y. , Akimoto S. I. , Kohn K. . J. Soc. Jpn. [J], 1969, **26**: 993—999
- [12] Nimkar S. , Sarma D. D. , Krishnamurthy H. R. , *et al.* Phys. Rev. B[J], 1993, **48**: 7355—7363
- [13] Goodenough John B. . Phys. Rev. [J], 1955, **100**: 564—573
- [14] Goodenough John B. . Phys. Chem. Solids[J], 1958, **6**: 287—297
- [15] Kanamori J. . Phys. Chem. Solids[J], 1959, **10**: 87—98
- [16] Anderson P. W. . Solid State Phys. [J], 1963, **14**: 99—214

First-Principles Study on the Electronic Structures of α - $SrMnO_3$

ZHANG Shi-Jing^{1,2}, LI Guang-Hua², HUA Jia², SHI Zhan², ZHANG Gang-Hua²,
YUAN Hong-Ming², YAO Bin¹, FENG Shou-Hua^{2*}

(1. College of Physics, 2. State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry,
Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract The electronic structures of hexagonal α - $SrMnO_3$ were studied by first-principles calculations within plane wave pseudopotential method. The calculated results indicate that the α - $SrMnO_3$ is antiferromagnetic (AFM) magnetic insulator at 0 K, and the band gap is about 1.6 eV. The most stable magnetic ground state of hexagonal layered $SrMnO_3$ displays the spin configuration of AFM coupling both within the face-sharing Mn_2O_9 dimer entity and between the corner-sharing octahedron. There are very strong hybridizations between the Mn_{3d} and O_{2p} states around Fermi level. α - $SrMnO_3$ belongs to covalent insulator, and these strong covalent interactions lead to the deviation from the ideal spin magnetic moment of the Mn^{4+} . The spin exchange coupling constants are fit within the Noodleman's broken symmetry methods through the calculated total energy for the various spin ordered states of α - $SrMnO_3$. The local microstructures(Mn—O—Mn) of α - $SrMnO_3$ determine the special magnetic exchange interaction. There are AFM exchange interactions both within the Mn_2O_9 entities and between the Mn ions in the corner-sharing octahedron of α - $SrMnO_3$, and the latter AFM exchange interaction is stronger than the former one.

Keywords α - $SrMnO_3$; First-principles calculation; Covalent insulator

(Ed. : M, G)