

文章编号: 0258-7025(2009)08-2126-04

NaPd₃O₄ 的电子结构和光学性质

程正则¹ 徐 斌² 吴四清¹

(¹ 咸宁学院电子与信息工程学院, 湖北 咸宁 437100; ² 华北水利水电学院, 河南 郑州 450011)

摘要 用第一性原理对金属化合物 NaPd₃O₄ 进行了电子结构与光学性质的理论研究。结果表明该材料导电的主要原因是由于 Pd 原子 d 轨道电子的贡献, 氧原子 p 轨道电子对导电性也有影响, 实质上钠原子对这种材料的导电性几乎没起作用, 并且在 O 原子和 Pd 原子之间存在着离子键。基于电子能带结构并对介电函数的虚部作相应的解释, 同时对 NaPd₃O₄ 的反射系数、吸收系数、能量损失系数、折射系数和湮灭系数等光学性质进行了研究。

关键词 材料; 第一性原理; 光学特性; 能带结构

中图分类号 TN304.2 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL20093608.2126

Electronic Structure and Optical Properties of NaPd₃O₄

Cheng Zhengze¹ Xu Bin² Wu Siqing¹

(¹ School of Electronic and Information Engineering, Xianning University, Xianning, Hubei 437100, China)
(² North China Institute of Water Conservancy and Hydroelectric Power, Zhengzhou, Henan 450011, China)

Abstract With the help of abinitio full-potential linearized augmented plane wave (FPLAPW) method, the calculations of the electronic structure and linear optical properties are carried out for NaPd₃O₄ for the first time. The results show that the conductive of this material is mainly due to the contribution of Pd atom d orbital. The p orbits of the oxygen atom have also important influence for the conductivity. In essence, sodium atoms on the conductivity of the materials have played almost no role. There exists the ionic bond between O atom and Pd atom. Meanwhile, the spectral peaks at the transitions are analyzed from the imaginary part of the dielectric function. Furthermore, the origin of the different optical properties has been discussed.

Key words materials; first-principles; optical properties; band structure

1 引 言

合成的氧化物包括正二价或正四价氧化态的钡不是很多。在这些化合物中, 钡的氧化态的形成对合成技术有着强烈的依赖性。对于二价钡化合物, 如 Ba₂PdO₃^[1], MPd₃O₄ (M=Ca, Sr, Cd)^[2] 和 Lu_{0.5}Na_{0.5}Pd₃O₄^[3], 是由一般的传统固态反应或氢氧羟熔化的方法制备的。一种高压技术被应用到合成更复杂、价态更高的钡氧化物, 例如, LnPd₂O₄ (Ln=La, Pr, Nd, Gd, Y)^[4], LaPdO₃^[5], Zn₂PdO₄ 和 M₄PdO₆ (M=Ca, Sr)^[6]。已有报道认为在碱土金属存在的情况下, 钡很容易被氧化^[7,8]。然而, 对于 A-Pd-O (A 为碱土金属) 这类钡的氧化物目前还没有

被系统研究。在 Na-Pd-O 体系中, 只有 Na₂Pd₃O₄ 这种化合物的特性被全面地描述过, 而对包括钡类化合物 Na_xPd₃O₄ 和 Na₂PdO₃ 只是作了简要的描述^[7,8]。到目前为止对化合物 Na_xPd₃O₄ 和 Na₂PdO₃ 的结构还没有任何的报道。化合物 K₂PdO₃ 被报道为顺磁性, 并假设为以混合价钡形式存在, 这与所给的化学式是一致的。为了探究钡氧化物的化学式, 研究了几个 A-Pd-O 体系, 合成了 NaPd₃O₄, Na₂PdO₃ 和 K₃Pd₂O₄ 等几种复杂的氧化物, 并且对其结构特征也进行了描述, 在同样的环境条件下对这些不同氧化态钡的化合物的结构进行了讨论。但对这类化合物的光学特性却很少研究,

收稿日期: 2008-06-03; 收到修改稿日期: 2009-01-09

基金项目: 湖北省教育厅研究项目(B20092805)、学院博士研究生启动项目(BK0710)和校级教育研究项目(JY0817)资助课题。

作者简介: 程正则(1965—), 男, 博士, 副教授, 主要从事材料光学方面的研究。E-mail: czz8986@126.com

这不利于光学特性应用的发展。为了更好地理解这类化合物的物理特性,本文基于线性缀加平面波方法(FPLAPW)计算了 NaPd₃O₄ 化合物的电子能带结构、总的态密度(DOS)、分的态密度和光学特性,并解释了介电函数虚部主要峰形成的原因,同时计算了一些光学常数并做了相应的解释。

2 计算方法

基于密度函数理论的广义梯度近似(GGA)^[9],采用线性缀加平面波方法的WIEN2K-06^[10]软件包进行了计算,这种计算没有对势或者电子电荷密度作任何形状近似处理。为了提高它的线性化,对半芯态和价电子态作自洽性处理,因此,确保了适当的正交性。在线性缀加平面波方法中,单胞被分到两个部分,无重叠原子球体(在原子位置中心)和一个原子间的空隙空间。在 NaPd₃O₄ 的立方相中,空间群是 pm $\bar{3}$ n,所用的晶格常数是 $a=0.564979(6)$ nm^[11],所用的原子坐标和等方性位移参数^[9]如表 1 所示。

表 1 NaPd₃O₄ 的原子坐标和等方性位移参数

Table 1 Atom positions and isotropy displacement

Parameters of NaPd₃O₄

Atom	Position	x/a	y/b	z/c
Na	2a	0	0	0
Pd	6c	0.25	0	0.5
O	8e	0.25	0.25	0.25

Na, Pd 和 O 原子球形半径分别为: 2.0 a. u., 1.5 a. u. 和 2.0 a. u. 在计算中,控制基函数集大小的收敛参数 RK_{\max} 为 8.0, 能量收敛标准 0.00001 Ryd, 经测试这一数值可以很好地保证计算结果的收敛。在布里渊区积分里使用的是四面体方法,取 $6 \times 6 \times 6$ 的空间网格,相应于布里渊区 300 个 K 点,这对于自洽运算是足够的。一般来说,介电函数与电子响应有密切的关系,带间跃迁对介电函数虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 的贡献,可以通过计算在布里渊区内所有的 K 点处电子从价带跃迁到导带对介电函数虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 贡献的总和而得到。介电函数的虚部可表示为^[12,13]

$$\epsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \right) \sum_{i,f} \int_{\text{BZ}} \frac{2d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} |\langle \varphi_{i\mathbf{k}} | e \cdot \mathbf{p} | \varphi_{f\mathbf{k}} \rangle|^2 \times \delta[E_f(\omega) - E_i(\omega) - \hbar\omega],$$

式中 \mathbf{k} 为波矢, ω 为频率, e 为电子电荷, m 为自由电子质量, p 为动量算符。介电函数 $\epsilon(\omega)$ 的实部 $\epsilon_1(\omega)$ 可以由 Kramers-Kronig 关系获得。用正交相

的介电函数 $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ 作为输出^[14],用简单独立的程序计算了各种光学常数,例如反射系数 $R(\omega)$,吸收系数 $I(\omega)$,湮灭系数 $K(\omega)$,折射系数 $n(\omega)$ 和能量损失系数 $L(\omega)$ 。

3 结果和讨论

NaPd₃O₄ 的带结构、总的态密度和分态密度见图 1 和图 2 所示,从图中可以看出,这种材料在费米面附近没有带隙,所以和预期的一样它是金属化合物。还发现,这种材料导电的主要原因是由于 Pd 原子的 4d 轨道电子的贡献,氧原子的 2p 轨道电子对导电性也有影响,而实质上钠原子对这种材料的导电性几乎没有作用。

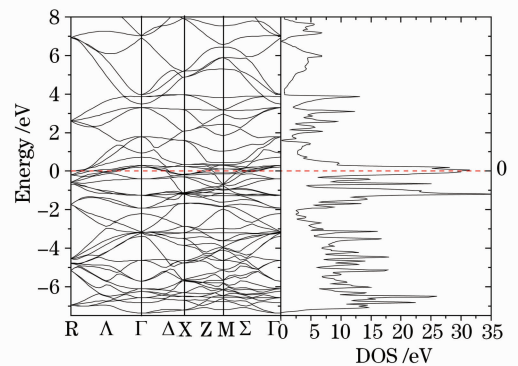
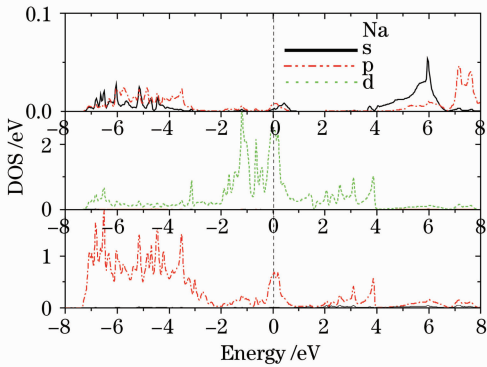


图 1 在布里渊区里沿着高对称方向的带结构和总态密度

Fig. 1 Band structure along the high symmetry directions in the Brillouin zone and the total density of states (DOS)

在图 2 中,从 -7.4 eV 到 -3 eV 的价带主要由 O 原子的 2p 态和 Pd 原子的 4d 态组成。从 -7.4 eV 到 1 eV 也主要由 O 原子的 2p 态和 Pd 原子的 4d 态组成,但是可以看到在费米面附近 O 原子的 2p 轨道和 Pd 原子的 4d 轨道存在着强烈的杂化作用,这表明在 O 原子和 Pd 原子之间存在着离子键。同样从 2 eV 到 4 eV 也主要由 O 原子的 2p 态和 Pd 原子的 4d 态组成,同样也可以看到在 O 原子和 Pd 原子之间存在着离子键作用。然而,从 4 eV 到 8 eV,可以看到钠原子 s 和 p 电子对能带也有较为明显的贡献。

一些理论计算的光学特性^[14~20]已经和实验结果取得了很好的一致,因此本文用同样的理论来预测 NaPd₃O₄ 的光学性质。图 3 给出了计算的 NaPd₃O₄ 的介电函数虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 。介电函数作为沟通带间跃迁微观物理过程与固体电子结构的桥梁,

图 2 NaPd₃O₄ 的偏态密度Fig. 2 Partial density of state for NaPd₃O₄

反映了固体能带结构及其他各种光谱信息^[21]。据作者所知,目前还没有有关 NaPd₃O₄ 的介电函数虚部的实验数据。图 3 给出了计算的 NaPd₃O₄ 能量从 0 到 20 eV 范围内的介电函数虚部。其中, A, B, C 和 D 这 4 个峰主要来自 O 的 2p 价带到 Pd 的 4d 导带的电子跃迁; 峰 E 和 F 主要来自 O 的 2p 价带和 Na 的 2p, 3s 导带轨道之间的电子跃迁; 峰 G, H 和 I 是近价带的半芯态内部电子 Pd 的 4d 和 O 的 2p 电子跃迁到导带形成的。而且, 对于金属材料, 带内跃迁对产生这些峰也起着重要的作用。应该注意到, $\epsilon_2(\omega)$ 中的任何一个峰并不是对应于一个单独的带间跃迁, 因为在能带结构上相同的能量点有许多直接或带间跃迁。

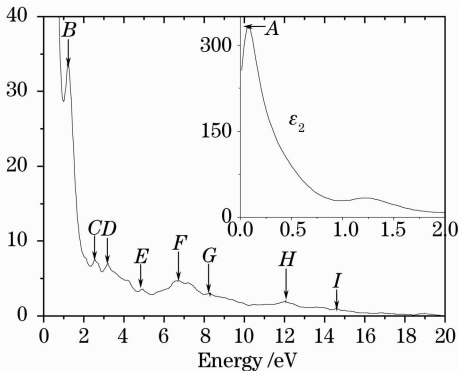
图 3 NaPd₃O₄ 介电函数的虚部 $\epsilon_2(\omega)$ Fig. 3 Imaginary part $\epsilon_2(\omega)$ of the dielectric function for NaPd₃O₄

图 4 分别给出了 NaPd₃O₄ 反射系数 $R(\omega)$, 吸收系数 $I(\omega)$, 湮灭系数 $K(\omega)$, 折射系数 $n(\omega)$ 和能量损失系数 $L(\omega)$ 。损失函数光谱峰表明了等离子体共振的特征, 相应的频率是所谓的等离子体频率, 在这个频率之上材料表现介电行为 ($\epsilon_1(\omega) > 0$), 然而在这个频率之下材料表现金属特性 ($\epsilon_1(\omega) < 0$)。同时, 损失光谱的峰位置也表明一种

材料从金属特性到介电特性的跃迁点。在能量损失光谱里在低能范围内并没有看到明显的增高, 并且随着能量的增长 $\epsilon_2(\omega)$ 有一个慢的增长。然而在高能范围内 $\epsilon_2(\omega)$ 较小, 能量损失光谱变得更大, 在 17.8 eV 处, 在能量损失光谱里产生了一个最高峰。一个令人非常感兴趣的现象是 $I(\omega)$ 和 $K(\omega)$ 的幅度虽然不同, 但峰的位置和形状非常相似, 例如在 0.14 eV 和 1.37 eV, $I(\omega)$ 和 $K(\omega)$ 都有相似的峰。作者认为以目前的结果可以对这个化合物作一个预测研究, 希望目前的工作能引发其他工作者对这种材料的研究。

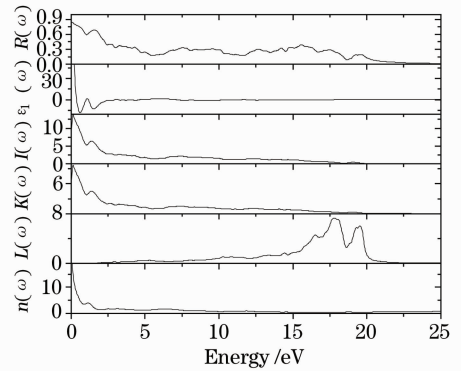


图 4 频率独立的光学特性

Fig. 4 Frequency-independent optical properties of NaPd₃O₄

4 结 论

运用全电势线性缀加平面波的方法, 对 NaPd₃O₄ 材料的电子结构和光学性质进行了研究, 并给出了更为具体的第一性原理计算。结果表明, 这种材料在费米面附近没有带隙, 所以和预期的一样, 它是金属化合物, 而且还发现, 这种材料导电的主要原因是由于 Pd 原子的 4d 轨道电子的贡献, 氧原子的 2p 轨道电子对导电性也有影响, 实质上钠原子对这种材料的导电性几乎没有起到作用, 并且, 在 O 原子和 Pd 原子之间存在着离子键。同时解释了介电函数虚部不同峰的形成原因, 进一步讨论了不同的光学特性。

参 考 文 献

- 1 Y. Lalignat, A. Le Bail, G. Ferey *et al.*. Synthesis and ab-initio structure determination from X-ray powder data of Ba₂PdO₃ with sevenfold coordinated Ba²⁺. Structural correlations with K₂NiF₄ and Ba₂NiF₆ [J]. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 1998, **25**: 237~247
- 2 P. L. Smallwood, M. D. Smith, H. C. Zur Loye. Flux synthesis of alkaline earth palladates [J]. *J. Crystal Growth*, 2000, **216**: 299~303

- 3 S. J. Mugavero III, M. D. Smith, H. C. Zur Loye. Hydroxide flux synthesis and crystal structure of the ordered palladate, $\text{LuNaPd}_6\text{O}_8$ [J]. *J. Solid State Chemistry*, 2006, **179**: 3586~3589
- 4 G. Kramer, E. Hagele, N. Wagner *et al.*. Untersuchungen zu struktur und physikalischen eigenschaften von oxiden der LaPd_2O_4 -familie[J]. *Allg. Chem.*, 1996, **622**: 1027~1034
- 5 S. J. Kim, S. Lemaux, G. Demazeau *et al.*. LaPdO_3 : the first pdIII oxide with the perovskite structure[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**: 10413~10414
- 6 Y. Wang, D. Walker, B. H. Chen *et al.*. High-pressure synthesis of one-dimensional alkaline-earth palladates [J]. *J. Alloys and Compounds*, 1999, **285**: 98~104
- 7 J. J. Scheer, A. E. van Arkel, R. D. Heyding. Oxide complexes formed in the systems platinum metals; alkali carbonates; oxygen[J]. *Can. J. Chem.*, 1955, **33**: 683~686
- 8 Von M. Wilhelm, R. Hoppe. High-pressure synthesis of one-dimensional alkaline-earth palladates [J]. *Allg. Chem.* 1976, **424**: 5
- 9 J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko *et al.*. Atoms, molecules, solids, and surfaces; Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation[J]. *Phys. Rev. B*, 1992, **46**: 6671~6687
- 10 P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin *et al.*. Full-potential linearized augmented plane wave programs for crystalline systems [J]. *Computer Physical Communications*, 1990, **59**: 399~404
- 11 Rodion V. Panin, Nellie R. Khasanova, Artem M. Abakumov *et al.*. Synthesis, crystal structure of the palladium oxides NaPd_3O_4 , Na_2PdO_3 and $\text{K}_3\text{Pd}_2\text{O}_4$ [J]. *J. Solid Chem.*, 2007, **180**: 1566~1574
- 12 W. D. Lynch. in; E. D. Paliked. Handbook of Optical Constants of Solids[M]. New York: Academic Press, 1985
- 13 F. Bassani, G. Pastori Parravicini, R. A. Ballinger. Electronic States and Optical Transitions in Solids[M]. Oxford: Pergamon Press, 1975
- 14 S. Saha, T. P. Sinha, A. Pourghai. Electronic structure, chemical bonding, and optical properties of paraelectric BaTiO_3 [J]. *Phys. Rev. B*, 2000, **62**: 8828~8834
- 15 M. Dadsetani, A. Pourghazi. Optical properties of strontium monochalcogenides from first principles[J]. *Phys. Rev. B*, 2006, **73**: 195102
- 16 Garima Gupta, Tashi Nautiyal, Sushil Auluck. Optical properties of the compounds BaTiO_3 and SrTiO_3 [J]. *Phys. Rev. B*, 2004, **69**: 052101
- 17 Z. Z. Cheng, Z. Cheng, M. H. Wu. Magnetic properties, electronic structure and optical properties of the filled skutterudite $\text{BaFe}_4\text{Sb}_{12}$ [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2008, **320**: 2591~2595
- 18 Cheng Zhengze. First-principles study on electronic structure and optical properties of aragonite(CaCO_3) [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(11): 2187~2190
程正则. 第一性原理研究霏石的电子结构和光学性质[J]. *光学学报*, 2008, **28**(11): 2187~2190
- 19 Zhang Fuchun, Deng Zhoufu, Yan Junfeng *et al.*. First-principles calculation of electronic structure and optical properties of ZnO [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(8): 1203~1209
张富春, 邓周虎, 阎军锋 等. ZnO 电子结构与光学性质的第一性原理计算[J]. *光学学报*, 2006, **26**(8): 1208~1209
- 20 Xiao Qi, Qiu Guanzhou, Tan Wen&ing *et al.*. Density functional calculation of electronic structure and optical properties of FeS_2 (pyrite)[J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(12): 1501~1506
肖 奇, 邱冠周, 覃文庆 等. FeS_2 (黄铁矿) 电子结构与光学性质的密度泛函计算[J]. *光学学报*, 2002, **22**(12): 1501~1506
- 21 Shen Xuechu. The Spectrum and Optical Property of Semiconductor[M]. Beijing: Science Press, 1992. 76~94
沈学础. 半导体光谱和光学性质[M]. 北京: 科学出版社, 1992. 76~94