

# 新型钙钛矿铜氧材料 $\text{Sr}_8\text{CaRe}_3\text{Cu}_4\text{O}_{24}$ 的亚铁磁和轨道有序性质\*

万贤纲<sup>1,†</sup> 胡晓<sup>2</sup>

(1 南京大学固体微结构国家重点实验室 南京大学物理系 南京 210093)

(2 日本国立材料研究所 筑波 305-0047)

**摘要** 用密度泛函理论和格林函数方法研究了新型钙钛矿铜氧材料  $\text{Sr}_8\text{CaRe}_3\text{Cu}_4\text{O}_{24}$  的电子结构和磁性性质. 所得结果与实验符合得很好, 表明这种材料是绝缘体, 每个元胞有  $1.0\mu_B$  的磁矩. 磁矩主要在 Cu 原子上, 相邻 Cu 原子上的磁矩反平行排列. 非磁的 Re 原子使得 Cu 上的 d 轨道有序排列, 这导致这种材料有很高的居里温度 ( $T_C \approx 440\text{K}$ ). 基于密度泛函的结果, 用海森伯模型描述了材料的电子自旋自由度, 并用格林函数方法研究了材料有限温度下的磁性行为, 所得结果和实验一致, 表明自旋为 1 和自旋为 1/2 磁矩交错排列的海森伯模型可很好地描述这种材料的磁性性质.

**关键词** 密度泛函理论, 钙钛矿铜氧材料, 轨道有序性质, 磁性性质, 格林函数

## Orbital order and ferrimagnetic properties of the new compound $\text{Sr}_8\text{CaRe}_3\text{Cu}_4\text{O}_{24}$

WAN Xian-Gang<sup>1,†</sup> HU Xiao<sup>2</sup>

(1 National Laboratory of Solid State Microstructures and Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(2 Computational Materials Science Center, National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0047, Japan)

**Abstract** We investigate the electronic and magnetic properties of the new compound  $\text{Sr}_8\text{CaRe}_3\text{Cu}_4\text{O}_{24}$  by means of density functional theory and the Green function method. Our density functional calculation shows that this system is an insulator with a net magnetic moment of  $1.0\mu_B/f.u.$ , which is in good agreement with experiment. The magnetic moments are mainly located at Cu atoms, and at neighboring Cu sites they are aligned antiparallel to one another. It is the non-magnetic Re atoms that induce orbital ordering of the d electrons in the Cu atoms, which is responsible for the strong exchange interaction and the high magnetic transition temperature. Based on these results we introduce an effective model for the spin degrees of freedom, and investigate the finite-temperature properties by the Green function method. The results obtained are consistent with the experimental results, indicating that the spin-alternating Heisenberg model is suitable for this compound.

**Keywords** density functional theory, perovskite cuprate, orbital order, magnetic property, Green function

钙钛矿过渡金属氧化物一直是倍受人们关注的材料. 这种材料的化学式可以写为  $\text{ABO}_3$ . 如果 B 位被 Mn 占据, A 位被三价的稀土元素和二价的碱土金属占据, 钙钛矿氧化物将表现出超大磁电阻效应 (colossal magnetoresistance). 同时, 这类材料还表现出诸如磁场或光诱导的绝缘体-金属转变, 电荷有序、轨道有序以及相分离等十分丰富的物理内

容<sup>[1]</sup>. 人们普遍认为是双交换相互作用以及电声子相互作用导致了钙钛矿锰氧化物材料有着这些非常特别的性质<sup>[2]</sup>.

近来双钙钛矿氧化物材料(即 B 位由两种元素

\* 国家自然科学基金(批准号:10304007)资助项目

2005-04-11 收到

† 通讯联系人. Email: ccmp@nju.edu.cn

占据  $A_2FeMO_6$  ( $A = Ca, Sr$  或  $Ba; M = Mo, Re$  或  $W$ ) 也引起了人们的极大关注<sup>[3]</sup>. 实验发现  $Sr_2FeMoO_6$  和  $Sr_2FeReO_6$  是半金属材料(即一个自旋方向是金属,而另一个自旋方向是绝缘体),并且它们的居里温度  $T_c$  比室温高很多<sup>[3]</sup>. 所以,双钙钛矿氧化物被认为是很好的自旋电子学材料,具有十分广阔的应用前景.

最近,通过高温和高压实验人们合成了一种全新的钙钛矿过渡金属氧化物材料  $Sr_8CaRe_3Cu_4O_{24}$ <sup>[4]</sup>. 如图 1 所示,  $Sr_8CaRe_3Cu_4O_{24}$  有着立方相的钙钛矿结构,它的晶格常数是  $7.971 \text{ \AA}$ , 其中 Sr 在 A 位,与上述的钙钛矿锰氧化物和双钙钛矿氧化物不同的是,这种材料的 B 位被 Ca, Re 和 Cu 这三种元素占据. 根据对称性,元胞里面的 24 个 O 可以分为 6 个 O1, 6 个 O2 和 12 个 O3. 4 个 Cu 可分为 1 个 Cu1 和 3 个 Cu2. 实验表明,  $Sr_8CaRe_3Cu_4O_{24}$  是绝缘体,在零温时每个元胞有  $0.95\mu_B$  的磁矩. 最为特别的是这种材料有很高的居里温度 ( $T_c = 440 \text{ K}$ ). 众所周知,铁磁的钙钛矿铜氧化物材料是非常罕见的,而且它们的  $T_c$  都很低(通常都小于  $30 \text{ K}$ )<sup>[5]</sup>. 所以研究  $Sr_8CaRe_3Cu_4O_{24}$  居里温度高的微观物理机制是很有意义的. 本文将简要介绍我们最近对这一问题所作的理论研究<sup>[6]</sup>.

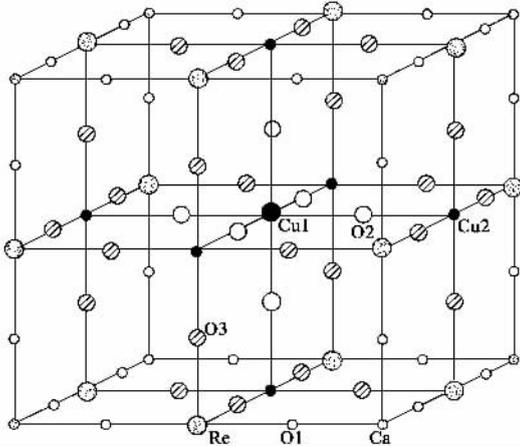


图 1  $Sr_8CaRe_3Cu_4O_{24}$  的晶体结构

WIEN2K 是基于密度泛函理论的完全势(线性)缀加平面波(L)APW + 局域轨道(lo)方法的程序包,它已被广泛用于研究材料的各种物理性质<sup>[7]</sup>. 在本文我们用 WIEN2K 程序包计算了  $Sr_8CaRe_3Cu_4O_{24}$  的电子结构和磁性性质. 在计算中, Ca, Cu, Sr, Re 和 O 的 Muffin-tin 球半径分别被取为  $2.0, 2.0, 2.0, 1.9$  和  $1.5 \text{ a.u.}$ . 截断能取为

$R_{mt}K_{max} = 7.0$ , 这大约对应 5200 个 LAPW 基函数. Muffin-tin 球内基函数球谐函数对应的最大角量子数  $l_{max} = 10$ , 对球间区域,相应的  $l_{max} = 4$ . 在布里渊区中用了 700 个  $k$  点. 采用标准的广义梯度近似(GGA)<sup>[8]</sup>作为交换、关联泛函,用 LSDA + U 方法处理 Cu 上 d 电子之间的电子-电子相互作用<sup>[9]</sup>,并选取  $U = 10 \text{ eV}$ ,  $J = 1.2 \text{ eV}$ <sup>[10]</sup>.

为了研究  $Sr_8CaRe_3Cu_4O_{24}$  的磁结构,我们计算了 Cu1, Cu2 磁矩的铁磁(FM)和反铁磁(FiM)两种排列构型,计算结果见表 1. 我们发现磁矩主要在 Cu1 和 Cu2 上,这个结果与 Cu1, Cu2 磁矩的排列构型无关. 计算表明, Re 上的磁矩非常小(约为  $0.004\mu_B$ )这与双钙钛矿材料  $Sr_2FeMO_6$  ( $M = Mo, W$  或  $Re$ )不同. 在  $Sr_2FeMO_6$  中,由于与 Fe 的 d 轨道有大的杂化,非磁的过渡金属元素  $M$  ( $M = Mo, W$  或  $Re$ )上将有很大的磁矩<sup>[11]</sup>. 如表 1 所示,计算表明 FiM 构型是基态,每个元胞有  $1.00\mu_B$  的磁矩,这个结果与实验符合得非常好<sup>[4]</sup>. 计算表明 FiM 构型是绝缘体,它的能隙是  $1.68 \text{ eV}$ ,这也与实验相符<sup>[4]</sup>. 我们也计算了  $U = 8 \text{ eV}$  和  $U = 12 \text{ eV}$ ,发现我们的结果对  $U$  的具体数值并不敏感.

表 1 计算的总能  $E_{tot}$ (以 FiM 排列构型为能量零点),元胞里的总磁矩,以及在 Cu1, Cu2 和 O2 上的磁矩. 其中能量和磁矩的单位分别为 Ry 和  $\mu_B$

	$E_{tot}$	$\mu_{tot}$	Cu1	Cu2	O2
FM	0.036	5.00	1.15	0.84	0.14
FiM	0	-1.00	1.09	-0.81	0.07

我们在图 2 中给出了计算的电荷密度. 如图 2(a)所示,沿 Re-O3 键的电荷密度远大于沿 Cu2-O3 键的. 这表明 Re-O3 键比 Cu2-O3 键更强, Re-O3 键比 Cu2-O3 键更短. 因此,以 Cu2 为中心的氧八面体(由 4 个 O3 和 2 个 O2 组成)有 Jahn-Teller 畸变,即 Cu2-O2 的键长比 Cu2-O3 的短. 因此, Cu2 上的  $e_g$  轨道劈裂为  $d_{3z^2-r^2}$  和  $d_{x^2-y^2}$  轨道. 因为  $d_{3z^2-r^2}$  轨道指向 O2, 所以它的能量将比  $d_{x^2-y^2}$  轨道的更高. 因此,对于 Cu2 而言,只有少数自旋(即自旋向上)的  $d_{3z^2-r^2}$  轨道未被完全占据,所有其他的 d 轨道都被完全占据. 另一方面,以 Cu1 为中心的氧八面体(由 6 个 O2 组成)没有任何畸变,所以与 Cu2 不同, Cu1 的  $t_{2g}$  和  $e_g$  轨道仍然分别简并. 对于 Cu1,除了少数自旋(即自旋向下)的  $e_g$  轨道外,所有其他的 d 轨道也都被完全占据.

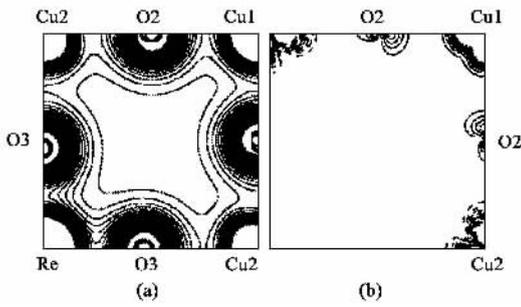


图2 (a)  $\text{Sr}_8\text{CaRe}_3\text{Cu}_4\text{O}_{24}$  (010) 面的电荷密度;(b)  $\text{Sr}_8\text{CaRe}_3\text{Cu}_4\text{O}_{24}$  (010) 面的自旋电荷密度,实线表示自旋向上,虚线表示自旋向下

如图2(b)所示,Cu1和Cu2的磁矩分别主要在它们的  $e_g$  轨道和  $d_{3z^2-r^2}$  轨道上.在图3中,我们给出Cu1和Cu2的未被完全占据的d轨道(即  $e_g$  轨道和  $d_{3z^2-r^2}$  轨道),以及几乎完全被占据的O2的  $p_z$  轨道的示意图.如图3所示,Cu的d轨道出现了轨道序.Cu2的少数自旋(即自旋向上)的  $d_{3z^2-r^2}$  轨道指向它相邻的2个O2,同时Cu1的少数自旋(即自旋向下)的  $e_g$  轨道指向它相邻的6个O2.这些轨道都是未被完全占据的.而O2的  $p_z$  轨道也指向它相邻的Cu1和Cu2.因此,自旋向上的O2的  $p_z$  轨道与自旋向上的Cu2的  $d_{3z^2-r^2}$  轨道有很大的杂化,形成很强的pd $\sigma$ 键.同时,自旋向下的O2的  $p_z$  轨道与自旋向下的Cu1的  $e_g$  轨道也形成很强的pd $\sigma$ 键.这使得Cu1和Cu2磁矩之间产生了很大的交换相互作用,从而导致了  $\text{Sr}_8\text{CaRe}_3\text{Cu}_4\text{O}_{24}$  有很高的居里温度.

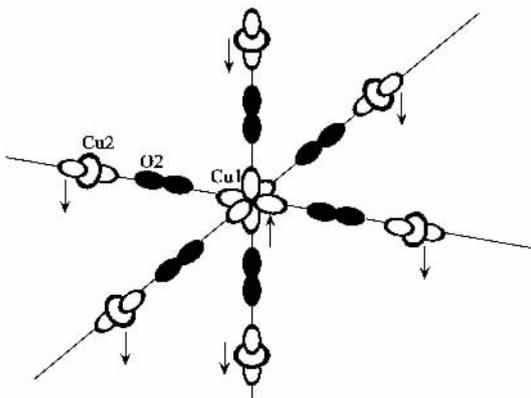


图3  $\text{Sr}_8\text{CaRe}_3\text{Cu}_4\text{O}_{24}$  的自旋、轨道序的示意图.黑色的表示Cu的未被完全占据的d轨道,白色的表示O的完全占据的  $p_z$  轨道.箭头表示Cu上磁矩的方向

为了进一步阐述Re的影响,我们移动O3原子然后做计算.发现即使去掉以Cu2为中心的氧八面

体上的Jahn-Teller畸变,上面所述的d的轨道序仍然存在.所得结果与用真实结构(有Jahn-Teller畸变)的结果非常类似.但是如果把Re替换为Tc(technetium),Cu2上的未被完全占据的d轨道将由  $d_{3z^2-r^2}$  变为  $d_{x^2-y^2}$ .轨道与O2的轨道正交,这大大减小了Cu1和Cu2磁矩之间的交换相互作用.因此,虽然Re上并没有磁矩,但是它诱导了Cu的d轨道的轨道序,从而导致了  $\text{Sr}_8\text{CaRe}_3\text{Cu}_4\text{O}_{24}$  有很高的居里温度.

因为磁矩主要在Cu上,我们用一个简单的海森伯模型来描述系统的自旋自由度.在这个模型中,相邻的Cu磁矩之间有着反铁磁相互作用.由于Cu和O有着很大的杂化,简单的离子模型( $\text{Cu}^{2+} - \text{O}^{2-}$  或  $\text{Cu}^{3+} - \text{O}^{2-}$ )不是很准确.但是,与高温超导材料一样,在此我们仍然取在Cu上的自旋作为好量子数.我们考虑两种情况(1)Cu1上的自旋为1,Cu2上的自旋为1/2;(2)Cu1和Cu2上的自旋都为1/2.对于情况(1),FM和FiM构型的元胞里的总磁矩分别为  $5\mu_B$  和  $1\mu_B$ .对于情况(2),FM和FiM构型的元胞里的总磁矩分别为  $4\mu_B$  和  $2\mu_B$ .如表1所示,密度泛函计算得到的FM和FiM构型的元胞里的总磁矩分别为  $5\mu_B$  和  $1\mu_B$ .所以,取Cu1上的自旋为1,Cu2上的自旋为1/2是合理的.所以,自旋的有效哈密顿可以写为

$$H = J_{\text{eff}} \sum_{ij} S_i \cdot S_j,$$

其中  $J_{\text{eff}}$  为有效的交换相互作用,  $S_i$  代表在Cu1上的  $S=1$  的自旋算符,  $S_j$  代表在Cu2上的  $S=1/2$  的自旋算符.  $\sum_{ij}$  表示对近邻求和.

如表1所示,Cu上磁矩的大小与它们之间是FM排列还是FiM排列几乎无关.所以,FM排列与FiM排列的能量差( $\Delta E = 0.036 \text{ Ry} = 5679 \text{ K}$ )主要来自Cu1和Cu2磁矩的交换作用.通过对角化上面的有效哈密顿,可以得到FM排列与FiM排列的能量差为  $8J_{\text{eff}}$ .因此,可以得到  $J_{\text{eff}} = \Delta E/8 = 710 \text{ K}$ .用格林函数方法,我们研究了系统在有限温度时的磁性行为,并把所得结果显示在图4中.如图4所示,在低温极限,所得的系统的自发极化为  $1\mu_B$ ,这与实验结果( $0.95\mu_B$ )符合得很好.用格林函数方法,我们得到系统的居里温度为  $448 \text{ K}$ ,这与实验结果( $440 \text{ K}$ )符合得非常好.格林函数方法所得的自发极化-温度曲线也与实验结果符合得很好.表明自旋为1和自旋为1/2交错排列的海森伯模型可很好地描述这种材料的磁性性质.人们知道一维的自旋为

1 和自旋为 1/2 交错排列的体系有很特别的磁性性质. 所以, 我们希望除了居里温度高以外,  $\text{Sr}_8\text{CaRe}_3\text{Cu}_4\text{O}_{24}$  (三维的自旋为 1 和自旋为 1/2 交错排列的体系) 还会有其他很特别的磁性性质.

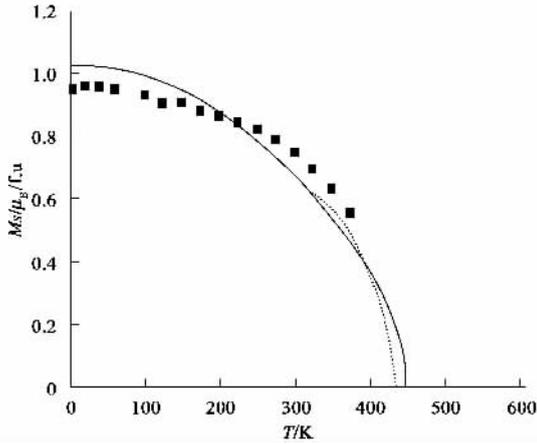


图4 自发极化与温度的关系曲线. 实线是格林函数的结果, 方块和虚线表示实验的结果<sup>[4]</sup>

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Ed Tokura T. Colossal - Magnetoresistive Oxides. Tokyo : Gordon & Breach Science Publishers , 1999
- [ 2 ] Millis A J , Littlewood P B , Shraiman B I. Phys. Rev. Lett. , 1995 , 74 : 5144
- [ 3 ] Kobayashi K I *et al.* Nature , 1998 , 395 : 677
- [ 4 ] Takayama - Muromachi E *et al.* J. Solid State Chem. , 2003 , 175 : 366
- [ 5 ] Mizuno F *et al.* Nature , 1990 , 345 : 788
- [ 6 ] Wan X , Kohon M , Hu X. Phys. Rev. Lett. , 2005 , 94 : 087205
- [ 7 ] Blaha P *et al.* WIEN2K , An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Ed. Schwarz K. Wien , Austria , TU Wien , 2001
- [ 8 ] Perdew J P , Burke K , Ernzerhof M , Phys. Rev. Lett. , 1996 , 77 : 3865
- [ 9 ] Anisimov V I *et al.* Phys. Rev. B , 1993 , 48 : 16929
- [ 10 ] Anisimov V I *et al.* Phys. Rev. B , 2002 , 66 : 100502
- [ 11 ] Fang Z , Terakura K , Kanamori J , Phys. Rev. B , 2001 , 63 : 180407

## · 物理新闻和动态 ·

### 利用阳离子交换反应制备离子纳米晶

离子纳米晶是纳米晶材料的一个重要方面, 它是通过离子性结合形成的大小处于纳米尺度的晶体. 不少离子纳米晶材料已开始从实验室进入应用, 如氧化锆的陶瓷增韧, 氧化钛在环境保护中的应用等. 由于离子在固体中的扩散激活能很高, 典型的固相反应需要在高温高压才能进行, 因此增加了离子纳米晶的制造成本. 然而, 在尺寸只有几个纳米的晶体中, 离子交换反应势垒降低, 无需高温高压也能进行, 从而提供了一条在常温常压下合成新的离子纳米晶的途径.

让 Co 纳米晶在有机溶液中与 O 或硫磺或 Se 反应, Yin 等<sup>[1]</sup>在常温常压下制备出了 Co 的氧化物或硫化物离子纳米晶. 他们利用的是纳米晶中两种成份之间扩散速率的不同而导致孔的形成, 反应过程类似于 Kirkendall 效应. 随后不久, Son 等<sup>[2]</sup>进一步揭示了离子纳米晶形成的机理, 即离子纳米晶中的阳离子交换反应在室温下能够充分而又可逆地以非常快的速度进行, 反应产物的晶体结构和形貌依赖于纳米晶的尺寸和形状.

Son 等的研究<sup>[2]</sup>是将 CdSe 纳米晶的甲苯溶液与  $\text{AgNO}_3$  甲醇溶液混合在一起制备  $\text{Ag}_2\text{Se}$  纳米晶.

生成  $\text{Ag}_2\text{Se}$  纳米晶的反应时间远远小于 1s. 逆反应实验是通过混合  $\text{Ag}_2\text{Se}$  纳米晶与过量的  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  甲苯溶液进行的, 反应速度比正反应慢得多. CdSe 纳米晶在反应前后的尺寸和形状几乎保持不变. 如果将 CdSe 纳米晶换成 CdSe 微米粉, 在同样的条件下, 则阳离子交换反应不能进行. 值得注意的, 阳离子交换反应制备的离子纳米晶存在一个临界尺寸 (CdSe 纳米晶的临界尺寸大约为 5nm), 低于这个尺寸, 在阳离子交换反应过程中阴离子的刚性结构不再保持不变.

虽然 Son 等只研究了  $\text{Ag}^+$  的阳离子交换反应, 但是这种方法还可以推广应用于其他的阳离子, 如 CdSe 纳米晶与  $\text{Cu}^{2+}$  或  $\text{Pb}^{2+}$  离子发生交换反应生成 CuSe 或 PbSe 纳米晶. 因此, 阳离子交换反应是一个用途很广的制备纳米材料的方法.

## 参考文献

- [ 1 ] Yin Y *et al.* Science , 2004 , 304 : 711
- [ 2 ] Son D H *et al.* Science , 2004 , 306 : 1009

( 四川师范大学物理与电子工程学院 徐明 )