文章编号：1000-5773(2009)01-0031-06

钙钛矿结构材料 $Sr_8CaRe_3Cu_4O_{24}$ 压力效应的研究*

李圣爱[1]，王 玮[1]，刘 甦[1]，万贤纲[2]

(1. 东南大学物理系，江苏南京 211189；
2. 南京大学物理系，江苏南京 210093)

摘要：基于密度泛函理论，运用局域轨道密度近似＋哈伯德相互作用和平均场方法，研究了新型钙钛矿结构材料 $Sr_8CaRe_3Cu_4O_{24}$ 在不同压强下的机械、电磁性质，并探讨该材料的居里温度 T_C 随压强变化的规律。计算结果表明：T_C 随着压强的增加而升高，费米面附近能隙逐渐减小。最后通过海森伯模型对此作出了较为合理的解释。

关键词：压力效应；密度泛函理论；钙钛矿铜氧材料；平均场理论
中图分类号：O521.2 **文献标识码**：A

1 引 言

钙钛矿结构的过渡金属氧化物一直以来备受人们的关注[1-5]。在这类结构的材料中，有的表现出高温超导性[6]，有的表现出庞磁阻性[7-8]，这些性质都是当今物理界热门的研究课题。近年来的理论研究中引入了强关联电子系统[9]，使得该类材料的理论结果更加符合实验测量事实。钙钛矿的一般化学式可以写成 ABO_3，A 位由 3 价的稀土元素或者 2 价的碱土金属占据，B 位由 Mn、Co 等过渡金属占据。同时这类材料还表现出诸如磁场、电场、压力等诱导的绝缘体-金属相变，轨道有序、自旋有序以及相分离等丰富的物理性质。人们普遍认为：双交换相互作用或者超交换相互作用和电声子作用，以及电子之间的强相互作用，使得该类材料有着如此特别的性质。

最近，Takayama-Muromachi E 等人通过高温、高压方法合成了一种新型的钙钛矿结构材料 $Sr_8CaRe_3Cu_4O_{24}$[10]，实验表明，它在常压下表现出较大磁性(每个原胞磁矩为 8.81×10^{-24} A·m^2)，同时还具有很高的居里温度($T_C\approx440$ K)。众所周知，在钙钛矿铜氧化物中，既表现出铁磁性又具有很高居里温度的材料非常少见，可以预见该材料可能具有非常广阔的应用前景[14-15]，所以研究 $Sr_8CaRe_3Cu_4O_{24}$ 材料的微观物理机制是非常有意义的。

理论方面，Wan 等人运用海森堡模型和格林函数方法对此作出了较合理的解释[14]。常压下 $Sr_8CaRe_3Cu_4O_{24}$ 有着如此丰富的物理性质，人们很自然地想到：在压力下它的电磁性质将会发生怎样的改变、会表现出什么样的变化规律呢？本工作在 Wan 等人的基础上，研究该材料在压力下的各种物理性质。具体方法是对该材料进行晶格优化计算，以模拟在不同压强下晶格常数、原子位置以及磁性性质的变化情况，以及由此带来的居里温度的变化及其规律。并且运用海森堡模型和平均场理论给出了较合理的理论解释。

* **收稿日期**：2007-12-24；**修回日期**：2008-03-02
基金项目：国家自然科学基金(10574021，10647114)；高等学校博士学科点专项科研基金(20060286044)
作者简介：李圣爱(1982－)，男，硕士研究生，主要从事凝聚态理论研究. E-mail：sunairli@hotmail.com
通讯作者：王 玮(1982－)，女，博士研究生，主要从事凝聚态理论研究. E-mail：wangweiphysics@yahoo.com.cn

2 计算方法

$Sr_8CaRe_3Cu_4O_{24}$晶格结构为立方相的钙钛矿结构，如图 1 所示，其中 Sr 占据在 A 位，B 位由 Re、Ca、Cu 占据，原胞中 24 个 O 分为 6 个 O1，6 个 O2 和 12 个 O3，4 个 Cu 可以分为 1 个 Cu1 和 3 个 Cu2；对称群为 $Pm\bar{3}m$。晶格优化时，使用实验晶格常数 0.797 1 nm 作为初始值。

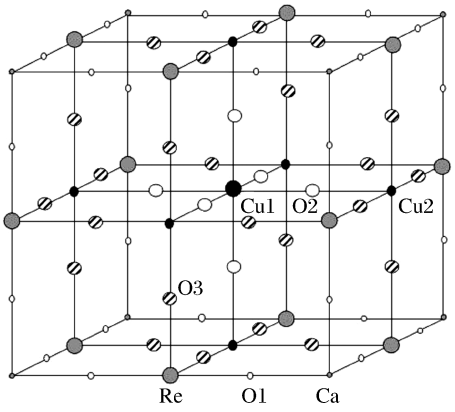


图 1 $Sr_8CaRe_3Cu_4O_{24}$的晶格结构

Fig. 1 The lattice structure of $Sr_8CaRe_3Cu_4O_{24}$

在本研究中，我们运用基于密度泛函理论的线性缀加平面波(LAPW)＋局域轨道(lo)方法的程序包(WIEN2K[11])模拟了 $Sr_8CaRe_3Cu_4O_{24}$随压强变化的电子结构及其电磁性质。计算中 Ca、Cu、Sr、Re 和 O 的 Muffin-tin 球半径分别取为 0.106、0.101、0.106、0.090 和 0.085 nm。截断能取为 $R_{mt}K_{max}=7.0$。布里渊区中选取 700 个 k 点。用局域密度近似＋哈伯德(Hubbard)强相互作用(LDA＋U)方法处理 Cu 位上电子间的强相互作用，取 $U=10$ eV，$J=1.2$ eV[12]。

表 1 $Sr_8CaRe_3Cu_4O_{24}$中各原子的位置(实验数据)

Table 1 The atom positions of $Sr_8CaRe_3Cu_4O_{24}$ (experiment)

Atom	Position	x	y	z	Atom	Position	x	y	z
Ca	1a	0	0	0	Sr	8g	0.269 9	0.269 9	0.269 9
Cu1	1b	0.5	0.5	0.5	O1	6e	0.271	0	0
Cu2	3c	0	0.5	0.5	O2	6f	0.252	0.5	0.5
Re	3d	0.5	0	0	O3	12h	0.234	0.5	0

晶格优化是以 Murnaghan 状态方程[13]为理论依据的，总能(E)和体积(V)存在如下关系

$$E(V)=\frac{B_0V_0}{B'_0}\left[\frac{1}{B'_0-1}\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'_0-1}+\frac{V_0}{V}-\frac{B'_0}{B'_0-1}\right]+E_{coh} \tag{1}$$

式中：E_{coh}是晶格的结合能。而压强 p 由 $p(V)=-\partial E(V)/\partial V$ 给出，进一步计算得到体积对应的压强如公式(2)所示

$$p(V)=\frac{B_0}{B'_0}\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'_0}-1\right] \tag{2}$$

由此可以得到该压强下系统的最低能量状态所对应的晶格常数等参数。

根据 $B=-V(\partial p/\partial V)$，得到不同体积下的体弹性模量

$$B(V)=B_0(V_0/V)^{B'_0} \tag{3}$$

该值是衡量材料机械性质的重要参数。

3 结果与讨论

常压下 $Sr_8CaRe_3Cu_4O_{24}$中以 Cu2 为中心的八面体具有很强的 Jahn-Teller 畸变，Cu2 上的 e_g 轨道能级劈裂成 $d_{3z^2-r^2}$ 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道，而以 Cu1 为中心的八面体没有发生任何畸变[10]。Cu1 的 e_g 和 t_{2g} 轨道依然分别简并。

$Sr_8CaRe_3Cu_4O_{24}$的磁矩主要来自于 Cu1 的 e_g 轨道以及 Cu2 的 $d_{3z^2-r^2}$ 轨道[14]。Cu d 轨道未被完全占据，而 O2 p_z 轨道则处于完全占据态，此时 Cu 的 d 轨道出现了轨道序。如图 2 所示：箭头表示 Cu

上的磁矩方向，白色填充表示 Cu2 的 $d_{3z^2-r^2}$ 轨道和 Cu1 的 e_g 轨道；黑色填充表示 O2 的 p_z 轨道。Cu1 的自旋向下的 e_g 轨道和 Cu2 自旋向上的 $d_{3z^2-r^2}$ 轨道指向它相近邻的 O2，而 O2 的 p_z 轨道也指向它相近邻的 Cu1 和 Cu2。因此，自旋向上的 O2 的 p_z 轨道与自旋向上的 Cu2 的 $d_{3z^2-r^2}$ 轨道存在很大杂化，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超交换相互作用，从而导致了 $Sr_8CaRe_3Cu_4O_{24}$ 有很高的居里温度[14]。

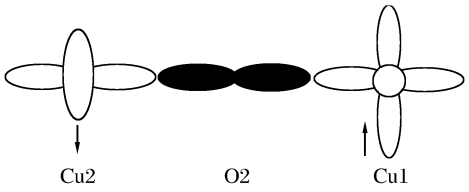


图 2　$Sr_8CaRe_3Cu_4O_{24}$ 的自旋轨道序示意图

Fig. 2　Schematic picture for the spin and orbital orders of $Sr_8CaRe_3Cu_4O_{24}$

接下来讨论材料在压力作用下的变化情况。首先，通过晶格优化计算，得到了各原子间距离（键长）随着压强增大的变化，结果示于图 3 中。从图 3 中可以看出，随着压强的增大，键长不断缩小。由于 Re—O3 比 Cu2—O3 键强，使得 Cu2—O2 较之 Cu2—O3 键长要小[14]，定量考虑畸变参数 $Q_2=2(l-s)/\sqrt{2}$ 和 $Q_3=2(2m-l-s)/\sqrt{6}$（l、s、m 分别代表以铜为中心的氧八面体长、中、短键长），分别由压强为 −6.71 GPa 的 0.021、−0.013 变成 16.74 GPa 的 0.012、−0.008。这说明以 Cu2 为中心的氧八面体的 Jahn-Teller 畸变随着压强的增加逐渐减小，但并没有完全消失。Cu2 上的 e_g 轨道依然劈裂为 $d_{3z^2-r^2}$ 与 $d_{x^2-y^2}$ 轨道。

与此同时，还计算了该材料的体弹模量、体弹模量对压强的一阶导数以及晶格模拟得到的最低能量时的体积，如表 2 所示。

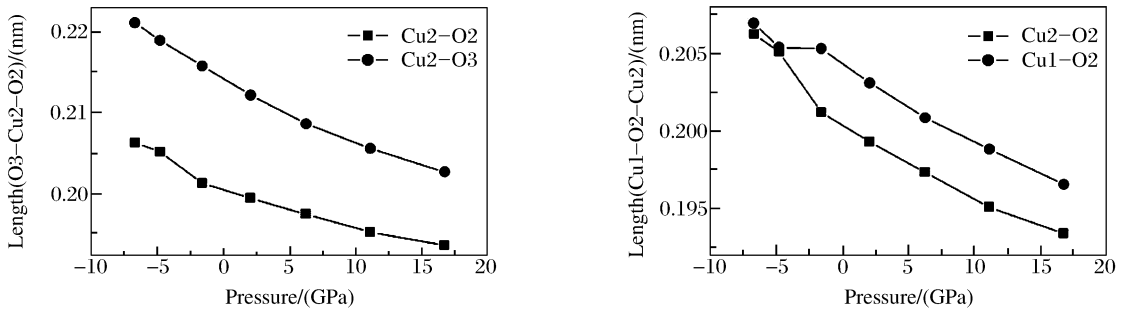


图 3　随着压强的增大，Cu—O 键长的变化情况

Fig. 3　Variety of length of Cu—O with the increasing of pressure

表 2　$Sr_8CaRe_3Cu_4O_{24}$ 的实验和理论模拟得到的体弹模量 B_0、体弹模量对压强的一阶导 B'、最低能量对应的原胞体积，以及与其它铜氧化物实验数据的对比

Table 2　The bulk module of $Sr_8CaRe_3Cu_4O_{24}$ in experiment and theoretical simulation, on the pressure derivative of bulk module, experiment and theoretical volumes and the comparison with other materials under atmospheric pressure

Parameter	$Sr_8CaRe_3Cu_4O_{24}$ (Exp.)	$Sr_8CaRe_3Cu_4O_{24}$ (Theor.)	$CaCuO_2$[16]	$BaCuO_{2.5}$[17]
B_0/(GPa)	—	119.36	181.49	89.97
B'	—	3.53	4	2.476
V_0/(nm^3)	0.5065	0.5368	—	—

从表 2 中可以看到，我们计算得到的能量最低点对应的体积稍大于实验数据。一般来说，LDA 方法由于高估了“杂化”效应，通常计算出来的晶格长度比实验值要小。这里使用 LDA＋U 方法，考虑电子之间的强相互作用，降低了这种杂化程度。同时，列出其它铜氧化物的体弹模量及其对压强的导数与之对比，可以看到：$Sr_8CaRe_3Cu_4O_{24}$ 的硬度和其它铜氧化物差别不大。

为了研究各种磁序构型对系统磁矩的影响以及计算居里温度(亚铁磁到顺磁转变温度),我们还对铁磁和亚铁磁两种结构分别进行了模拟计算,得到的结果列于表 3。可以看到,磁矩主要在 Cu 位,而且不论铁磁还是亚铁磁结构,每个 Cu 原子上的磁矩大小几乎保持不变,也就是说,Cu 原子上的磁矩大小与磁序关系不大。考虑到 Cu 氧化物可以用简单的海森伯模型来描述系统的自旋自由度。系统的有效哈密顿量为

$$H = \sum_{<i,j>} J_{\mathrm{eff}} S_i \cdot S_j$$

式中:J_{eff}是有效的交换耦合常数,S_i、S_j 分别代表 Cu1 和 Cu2 上的自旋磁矩。$\sum_{<i,j>}$表示对最近邻求和。铁磁排列与亚铁磁排列的能量主要来自于 Cu1 和 Cu2 磁矩的超交换相互作用。只考虑最近邻 Cu1 和 Cu2 之间的超交换作用,由计算得到的铁磁排列与亚铁磁排列的系统能量差,可以求出有效交换耦合常数 J_{eff}。然后运用平均场理论,在三维空间对自旋向量求平均,可以得到系统的居里温度为 $T_{\mathrm{C}} = 2\sqrt{3} J_{\mathrm{eff}}/3k$,$k$ 为波尔兹曼常数。

表 3 不同压强下,铁磁和亚铁磁结构的原胞总磁矩和 Cu 原子的磁矩

Table 3 The magnetism of Cu with the structure of ferromagnetism (m_{FM}) and ferrimagnetism(m_{FiM}) under various pressure

Pressure	$m_{\mathrm{FM}}/(10^{-24}\ \mathrm{A\cdot m^2})$			$m_{\mathrm{FiM}}/(10^{-24}\ \mathrm{A\cdot m^2})$		
/(GPa)	Total	Cu1	Cu2	Total	Cu1	Cu2
−6.71	46.37	10.76	8.25	−9.09	9.83	−7.70
−4.81	46.56	10.76	8.16	−9.27	9.92	−7.70
−1.62	46.46	10.76	8.16	−9.18	9.83	−7.60
2.03	46.37	10.94	8.16	−9.18	9.83	−7.60
6.24	46.37	11.13	8.16	−9.18	10.02	−7.51
11.10	46.37	11.31	8.07	−9.18	10.02	−7.51
16.74	46.46	11.41	8.07	−9.18	10.11	−7.41

图 4 是计算得到的不同压强下铁磁排列与亚铁磁排列的能量及其差值。图 4 中,在不同压强下,亚铁磁结构的能量总是小于铁磁结构的能量。说明不同压强下系统的基态一直是亚铁磁。

根据以上推导过程,结合图 4 中的能量差值,我们计算得到的零压时的居里温度为 546 K,略高于实验的 440 K[10]。同时 $Sr_8CaRe_3Cu_4O_{24}$的居里温度随压强的变化列于表 4 中。从计算结果明显可以看到,居里温度随着压强的增大而升高。

为了解释居里温度随着压强的增大而升高,我们计算了不同压强下 Cu2 $d_{3z^2-r^2}$、O2 p_z 和 Cu1 e_g 轨道的态密度,其结果示于图 5,图 5 中 x 轴上下部分分别代表自旋向上和向下态密度。从图 5 中可以看到,在各个压强下,Cu2 $d_{3z^2-r^2}$ 轨道与 O2 p_z 轨道的态密度始终处于相同的能量范围,杂化带宽和参与杂化的电子态密度也在增大。同时还可以看到,随着压强的增大,自旋向上的 O2 的 p_z 轨道与自旋向上的 Cu2 的 $d_{3z^2-r^2}$ 轨道杂化明显增强,两轨道形成的 $pd\sigma$ 键能逐渐增大;同时,自旋向下的 O2 的 p_z 轨道与自旋向下的 Cu1 的 e_g 轨道杂化也在逐渐增强,$pd\sigma$ 键能增大。导致 Cu1—O2—Cu2 之间的超交换作用增强,最终导致 $Sr_8CaRe_3Cu_4O_{24}$的居里温度的升高。

材料的晶体结构或电子结构的改变都将影响其电磁学特性,因此研究材料的输运性质有助于研究材料的相变特点。通过计算总态密度可知:在费米面附近,系统(总态密度)一直保持着较宽的能隙,表明 $Sr_8CaRe_3Cu_4O_{24}$在以上压强范围内都为绝缘体。能隙随着压强的增加逐渐变小,由零压的 1.52 eV 变成 16.7 GPa 时的 1.20 eV,也就是说该化合物的导电性能随着压强的增大而增强。这和一般钙钛矿材料的情况很类似[2]。

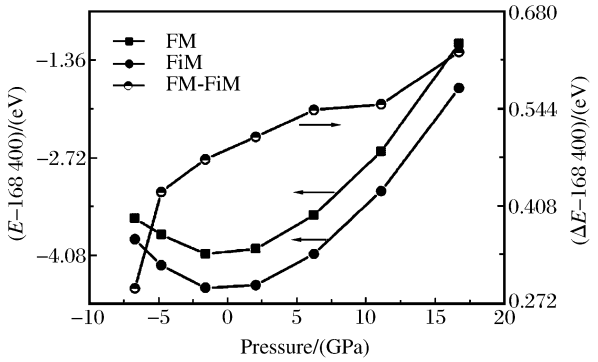


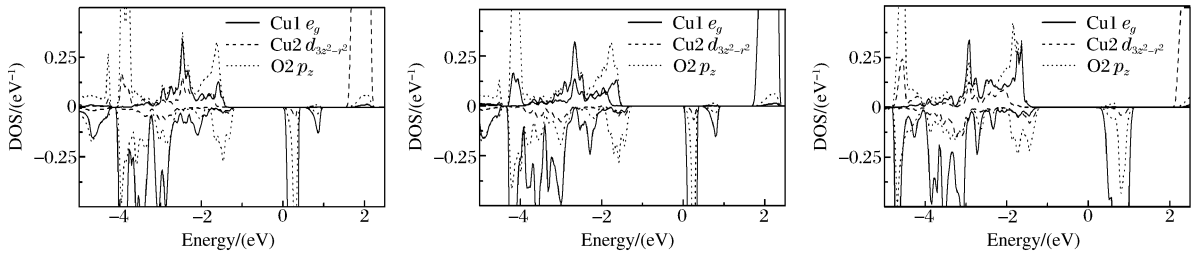
图 4　不同压强下的铁磁结构与反铁磁结构的总能量以及两者的能量差

Fig. 4　Total energy with the structure of FM and FiM and difference between two options under various pressures

表 4　运用平均场理论计算得到各压强下的 $Sr_8CaRe_3Cu_4O_{24}$ 的居里温度

Table 4　Theoretical Curie temperature under various pressure with the theory of mean field

p/(GPa)	T_C/(K)
−4.81	478
−1.62	528
2.03	564
6.24	606
11.10	613
16.74	695



p=−6.71 GPa　　p=−1.62 GPa　　p=16.74 GPa

图 5　不同压强下 Cu2 $d_{3z^2-r^2}$、O2 p_z 和 Cu1 e_g 轨道的态密度图

Fig. 5　Density of state (DOS) Cu2 $d_{3z^2-r^2}$, O2 p_z and Cu1 e_g under various pressures

4　结　论

随着压强的增大，原子与原子之间的距离逐渐减小，以 Cu2 为中心的氧八面体上的 Jahn-Teller 效应逐渐减小，但轨道序仍然存在。外界压强增大之后 Cu2 $d_{3z^2-r^2}$ 轨道与 O p_z 轨道杂化增强，$pd\sigma$ 键能增大；同时，Cu1 e_g 轨道与 O p_z 轨道杂化也增强，导致 Cu1—O2—Cu2 之间的超交换作用增强，最终导致 $Sr_8CaRe_3Cu_4O_{24}$ 的居里温度升高。真正对居里温度的提高起决定性作用的是 Cu1—O—Cu2 之间的超交换相互作用的增强。同时，材料的绝缘性随压强的增大而减弱。

References：

[1]　Dagotto E. Complexity in Strongly Correlated Electronic [J]. Systems Science, 2005, 309(8): 257-262.

[2]　Imada M, Fujimori A, Tokura Y. Metal-Insulator Transitions [J]. Rev Mod Phys, 1998, 70: 1039-1263.

[3]　Tokura Y. Colossal Magnetoresistive Oxides [M]. New York: Gordon & Breach Publishers, 1999.

[4]　Ravindran P, Kjekshus A, Fjellvag H, et al. Ground-State and Excited-State Properties of $LaMnO_3$ from Full-Potential Calculations [J]. Phys Rev B, 2002, 65: 064445.

[5]　Loa I, Adler P, Grzechnik A, et al. Pressure-Induced Quenching of the Jahn-Teller Distortion and Insulator-to-Metal Transition in $LaMnO_3$ [J]. Phys Rev Lett, 2001, 87: 125501.

[6]　Bednorz J G, Muller K A. Possible High T_C Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System [J]. Phys B, 1986, 64: 189-193.

[7] Jin S, Tiefel T H, McCormack M, et al. Thouandfold Change in Resistivity in Magnetoresistive La-Ca-Mn-O Films [J]. Science, 1994, 264: 413.

[8] Schiffer P, Ramirez A P, Bao W, et al. Low Temperature Magnetoresistance and the Magnetic Phase Diagram of $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ [J]. Phys Rev Lett, 1995, 75: 3336-3339.

[9] Li Z Z. Solid State Physics (2nd ed) [M]. Beijing: Higher Education Press, 2002. (in Chinese)
李正中. 固体物理(第 2 版) [M]. 北京: 高等教育出版社, 2002.

[10] Takayama-Muromachi E, Drezen T, Isobe M, et al. New Ferromagnets of $Sr_8ARe_3Cu_4O_{24}$ (A=Sr, Ca) with an Ordered Perovskite Structure [J]. J Solid State Chem, 2003, 175: 366-371.

[11] Schwarz K. WIEN2K [CP]. Austria: [s. l.], 2001.

[12] Anisimov V I. First Principles Electronic Model for High-Temperature Superconductivity [J]. Phys Rev B, 2002, 66: 100502.

[13] Murnaghan F D. The Compressinility of Media under Extreme Pressures [J]. Proc Natl Acad Sci, 1944, 30: 244.

[14] Wan X G, Kohon M, Hu X. Orbital Order and Ferrimagnetic Properties of $Sr_8CaRe_3Cu_4O_{24}$ [J]. Phys Rev Lett, 2005, 94: 087205.

[15] Wan X G, Hu X. Robust Half-Metallic Character and Large Oxygen Magnetism in a Perovskite Cuprate [J]. Phys Rev Lett, 2005, 95: 146602.

[16] Qin X M, Hong M, Zhang G M, et al. [J]. Chinese Science Bulletin, 2003, 48(8): 774-776. (in Chinese)
秦晓梅, 洪 鸣, 张弓木, 等. 高温超导体母体相 $CaCuO_2$ 无限层结构的高压同步辐射结构研究 [J]. 科学通报, 2003, 48(8): 774-776.

[17] Zhang G M, Bao Z X, Li F Y, et al. Equation of State and Electric Properties of $BaCuO_{2.5}$ under High Pressures [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2003, 17(2): 150. (in Chinese)
张弓木, 鲍忠兴, 李凤英, 等. $BaCuO_{2.5}$ 在高压下的状态方程与电学性质 [J]. 高压物理学报, 2003, 17(2): 150.

Properties of $Sr_8CaRe_3Cu_4O_{24}$ with Perovskite Structure under Pressure

LI Sheng-Ai[1], WANG Wei[1], LIU Su[1], WAN Xian-Gang[2]

(1. *Department of Physics, Southeast University, Nanjing* 211189, *China*;
2. *Department of Physics, Nanjing University, Nanjing* 210093, *China*)

Abstract: We have investigated the mechanism and electromagnetic properties of new compound $Sr_8CaRe_3Cu_4O_{24}$ under the hydrostatic pressure by the mean of local spin density approximation and mean field theory. Then we have discussed the internal mechanisms of the high magnetic transition temperature (T_C) and the regularity of T_C with the variety of hydrostatic pressure of this compound. Our calculation shows that the value of the magnetic transition temperature increases and the width of gap around Fermi level in DOS of this material descreases with the increasing of pressure. Our results show that a simple Heisenberg model and the theory of orbital order is suitable for this compound.

Key words: pressure effect; density functional theory; perovskite cuprate; mean field theory