

第一原理理論計算作為科學發現的工具： 磁鐵礦(magnetite)之電荷-軌道秩序 (charge-orbital ordering)和 Verwey 相變

文/鄭弘泰

1. 前言

磁鐵礦 (Fe_3O_4) 是人類最早發現也最早學會使用的磁性物質，數千年來人類一直將其用於羅盤之類的方向指引工具上，以不致於迷失在荒野中和大海上，近年來亦有報告指出部分候鳥遷徙定向機制亦與其體內微量磁鐵礦有關。上個世紀以來科學家開始運用現代科學方法對磁鐵礦作詳細研究，最重要的發現首推 1940 年代 Verwey 發現在溫度降至絕對溫度 120K 時， Fe_3O_4 的電阻升高兩個數量級而由導電材料變成絕緣體[1]，這個金屬-絕緣(metal-insulator) 一階相變 (first-order transition) 即稱為 Verwey 相變。Verwey 認為這個金屬-絕緣相變是個電荷有序-無序相變(charge order-disorder transition)，然而 60 多年來，實驗與理論物理學家一直無法證實磁鐵礦低溫相中之電荷是否有序排列而有無數爭論[2]，因此磁鐵礦之 Verwey 相變機制可說是個世紀之謎。最近幾年我們發現在 Fe_3O_4 低溫相中不但有電荷有序排列的現象，更有軌域有序排列(orbital ordering)的現象，而且後者更有穩定前者之作用[3]，將詳述於本文中。另外 1984 年理論物理學家亦發現 Fe_3O_4 高溫相是個半金屬(half-metal)[4]：自旋向上及自旋向下兩種電子只有一種能導電。這種半金屬性質更可運用到近十年來非常熱門的自旋電子學(spintronics)中，而使最近數年對磁鐵礦之研究蓬勃發展[2]。

2. 電荷有序排列及軌域有序排列

電荷有序排列 (charge ordering) 及軌域有序排列 (orbital ordering) 是近年來實驗與理論物理學家都很感興趣的熱門課題。電荷有序排列常見於過渡金屬氧化物如具磁阻效應之錳氧化物 [5] (magnetoresistive manganites)，或是超導銅氧化物 [6] (superconducting cuprates)。此現象為電荷載子 (charge carrier) 因庫倫斥力 (Coulomb repulsion)，晶格扭曲 (lattice distortion)，電荷密度波 (charge density wave)，聲子效應 (phonon effect)，...等因素而造成其侷域(localize)在實空間(real space)中之特定離子晶格點(ionic site)上，而形成相同元素在不同晶格點上卻有不同之離子價數(ionicity)。例如 Fe_3O_4 低溫相中，不同晶格點上即有二價鐵及三價鐵之不同。而常伴隨著電荷有序排列出現的軌域有序排列則是電荷載子不但因上述原因侷域在特定離子位子上，更佔據特定軌域而使實空間之電荷分佈呈現特定秩序。例如 Fe_3O_4 低溫相之二價鐵中，自旋向下之 3d-t_{2g} 電子在不同晶格點佔據不同之 d_{xy}, d_{yz} 及 d_{zx} 軌域[3]。將詳述於下。

3. 磁鐵礦及 Verwey 相變

磁鐵礦被認為是混合價(mixed-valence) 3d 過渡金屬氧化，其化學式為 $\text{Fe}_A^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_B\text{O}_4$ 。室溫時磁鐵礦是立方尖晶石結構 (cubic spinel structure) (如圖 1)，其中鐵有 A 及 B 位子 (site) 之區別，1/3 的鐵佔據 A-site，為三價鐵，2/3 的鐵佔據 B-site，二價

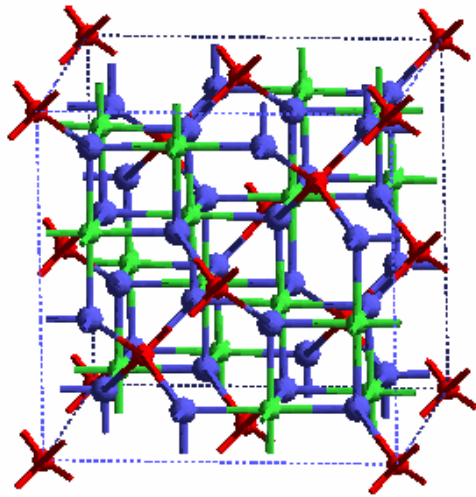


圖 1. 磁鐵礦高溫相立方尖晶石結構，紅，綠，及藍球代表 A-site 鐵，B-site 鐵，及氧離子。

鐵及三價鐵各半，A-site 及 B-site 鐵的磁矩方向相反，但未完全抵消，形成亞鐵磁態(ferrimagnetic state)。室溫時二價鐵及三價鐵在不同 B-site 上迅速跳躍，而形成電荷無序導電態。低於 120K 時，二價鐵及三價鐵即侷域在特定 B-site 上，不再跳躍，而形成電荷有序絕緣態。伴隨著 Verwey 金屬-絕緣相變，其晶格亦從立方尖晶石結構轉變成如圖 2(a)之單斜晶體結構(monoclinic lattice structure)。Verwey 曾提出二價鐵及三價鐵侷域在接續的(001)面上，然而此模型並未被實驗證實。60 多年來已有無數相關磁鐵礦之研究，然而電荷有序排列的存在與否，及 Verwey 相變機制卻始終沒有解答。

4. 磁鐵礦低溫相之晶格結構及計算方法

幾年前 Wright [7]等人詳細量測磁鐵礦低溫相之晶格結構，發現 Fe(B)-O 鍵長可分成兩組，可據以推斷 B-site 鐵可大體分成多電荷(charge-rich)與少電荷(charge-poor)兩群，其電荷差異僅有 0.2 個電子，相對應價數為+2.4 與+2.6。細分則可分成四類(B1, B2, B3, B4)六種 (B1a, B1b, B2a, B2b, B3, B4)，其中 B1 與 B4 屬於多電荷群，而 B2 及 B3 屬於少電荷群。磁鐵礦低溫相之晶格結構為複雜的單斜 P2/c 結構，包含了

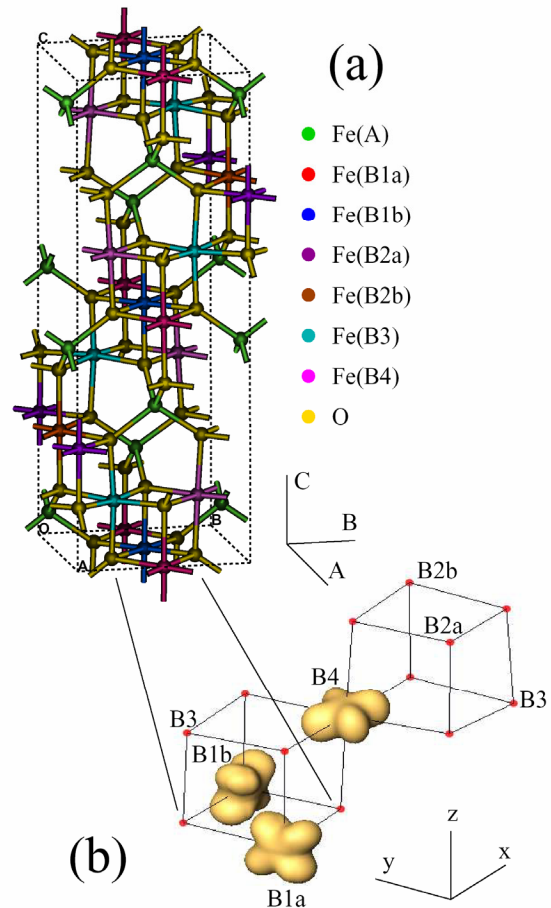


圖 2. (a) 磁鐵礦低溫相單斜晶體結構，(b) B-site Fe 軌道秩序，a-b-c 為晶胞座標，x-y-z 為 FeO₆ 八面體侷域座標(local coordinates)。

56 個原子在單位晶胞(unit cell)中。我們運用密度泛函理論(density functional theory)架構下的侷域密度近似(local-density approximation: LDA)及目前被廣泛運用在強相關(strongly correlated) 3d 過渡金屬氧化物的 LDA+晶格點上庫倫斥能(on-site Coulomb repulsion) U (LDA+U)方法[8]，以計算磁鐵礦低溫相之電子結構(electronic structure)。所使用的晶格點庫倫斥能 $U = 4.5$ eV，交換參數(exchange parameter) $J = 0.89$ eV 均來自文獻上相關研究 [9]。

5. 磁鐵礦之電子結構

圖 3 為以 LDA+U 方法計算出來的磁鐵礦高溫

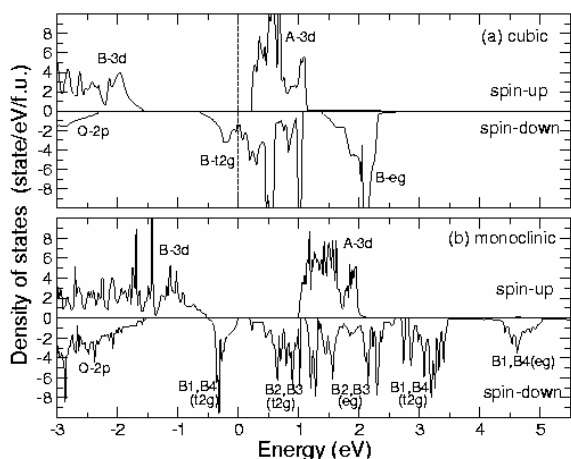


圖 3. 以 LDA+U 方法計算出來的磁鐵礦高溫相 (a)與低溫相 (b)狀態密度。費米能已設為零。

相 (a) 與低溫相 (b) 在費米能(Fermi energy)附近的狀態密度(density of state)。高溫相狀態密度(圖 3(a))顯示其為典型的半金屬：自旋向上(spine up)狀態密度在費米能附近為零，即自旋向上電子處於絕緣態，然而費米能卻通過自旋向下(spine down) B-site 鐵的 3d-t2g 能帶(band)，而使自旋向下電子處於導電態。像這樣自旋向上及自旋向下兩種電子只有一種能導電，即是所謂的半金屬態。而圖 3(b)低溫相狀態密度就不一樣了，最明顯的變化是自旋向下 B-site Fe 的 3d 能帶因晶格扭曲與庫倫斥力 U 加乘效應下撕裂成好幾個不同的 t2g 及 eg 能帶，分屬於不同的 Fe(B)。而且在費米能上因為能帶撕裂而產生一個約 0.2 電子伏特(eV)的能隙(gap)，進而造成金屬-絕緣 Verwey 相變。此計算所得的能隙與實驗測得的能隙 (~0.14 電子伏特)符合。圖 3(b)中亦可看到在費米能下約 0.5 電子伏特內的 3d-t2g 能帶是屬於 B1 及 B4 鐵，B2 及 B3 鐵在此能帶並無貢獻，如此 B1 及 B4 較 B2 及 B3 多了一個佔據能帶(occupied band)，即暗示了這兩群 B-site 鐵擁有一樣多的電荷，也隱含電荷有序排列的可能性。

6. 磁鐵礦之電荷有序排列

電荷有序排列是否存在的證據可由計算 Fe(B)

表 1. Fe₃O₄ 低溫相的 Fe(B) 離子半徑 1.0Å 內之電荷 (e) 與磁矩 (μ_B)。

	Expt.(Ref.[7]) valence charge	LDA+U valence charge	LDA+U spin moment
Fe(B1)	5.6	5.57	3.45
Fe(B2)	5.4	5.41	3.90
Fe(B3)	5.4	5.44	3.81
Fe(B4)	5.6	5.58	3.39

離子半徑 1.0Å 內之價電荷(valence charge)獲得。如表 1 所示，根據價電荷之多寡，低溫相 Fe₃O₄ 中，B-site Fe 可被分為多電荷群 B1 和 B4，以及少電荷群 B2 和 B3。LDA+U 計算所得多電荷群之價電荷約 5.6 個電子，少電荷群之價電荷約 5.4 個電子，其電荷差約 0.2 個電子。此結果與實驗量測數據相符 [7]。雖然實驗量測與理論計算均獲得 B-site Fe 可被分為 +2.4 價與+2.6 價鐵，其電荷差因顯著的屏蔽效應(screening effect)而只有預期+2 價與+3 價鐵電荷差的 1/5，但已足以證實電荷有序排列的存在，至少定性上是如此。因此下文中我們將稱多電荷群 B1 和 B4 為 2 價鐵，而稱少電荷群 B2 和 B3 為 3 價鐵。另外伴隨著電荷有序排列現象，自旋磁矩(spin moment)亦存在相應的有序排列。如表 1 所示，根據洪德定則(Hund's rule)，多電荷群因為多了自旋向下的電子，而抵消了部分自旋向上電子的磁矩，其總磁矩要比少電荷群之總磁矩來得小。並且理論計算所獲得電荷有序排列及磁矩有序排列(spin ordering)亦與實驗量測所得[001]_c 及 [001/2]_c 之疊加(superposition)電荷密度波(charge density wave)相符[7]。

7. 磁鐵礦之軌域有序排列

由於 B1 及 B2 均可再細分成 B1a, B1b, B2a, 及 B2b, 故低溫相 Fe₃O₄ 中 B-site Fe 其實具有六種鐵(B1a, B1b, B2a, B2b, B3, B4)。更進一步分析此六種鐵的能帶特質將有助於了解電荷有序排列現象的來源。我們將費米能附近的能帶投影到 B-site 侷域座標 x-y-z (如圖 2(b))的五個 d 軌域(dxy, dyz, yzx, dx²-y², dz²) 上

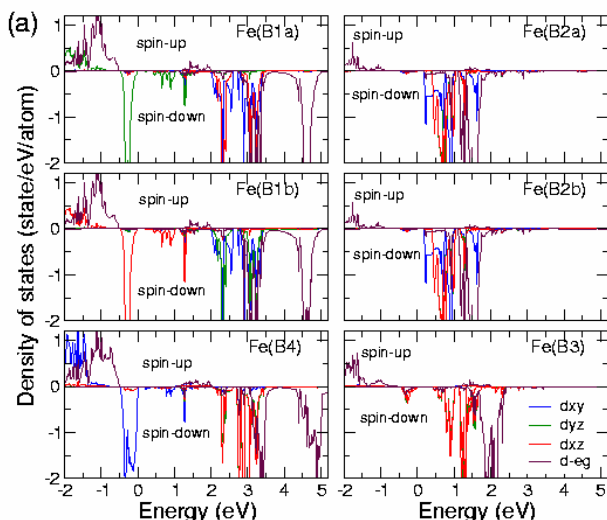


圖 4. 磁鐵礦低溫相狀態密度投影到六種 B-site 的五個 d 軌域。費米能已設為零。

去，並將之呈現於圖 4。其中左半圖為 2 價鐵(B1a, B1b, B4)，右半圖為 3 價鐵(B2a, B2b, B3)。左半 2 價鐵狀態密度均互相類似，而右半 3 價鐵狀態密度亦均類似，然而左半 2 價鐵與右半 3 價鐵最大差別即是前述 2 價鐵在費米能下 0.5 電子伏特內較 3 價鐵多一個能帶，這亦是電荷序的表現。專注於左半 2 價鐵費米能下 0.5 電子伏特之能帶即可發現 3 種 2 價鐵顯然具有不同能帶特徵。其中 B1a, B1b 及 B4 之額外自旋向下電子分別佔據 dyz, dxz 及 dxy 軌域。此結果強烈指出自旋向下 3d-t_{2g} 軌道秩序(orbital ordering)的形成。我們進一步將此能帶電荷密度三維輪廓圖配合晶胞中最基本兩個 Fe₄O₄ 方塊畫於圖 2(b)，則其電荷-軌域有序排列(charge-orbital ordering)即清晰可見。圖 2(b)右上 Fe₄O₄ 方塊中僅有 B4 為 2 價鐵，其餘 B2a, B2b 及 B3 均為 3 價鐵，然而左下 Fe₄O₄ 方塊中僅有 B3 為 3 價鐵，其餘 B1a, B1b 及 B4 均為 2 價鐵(電荷序)。而且左下 Fe₄O₄ 方塊中 3 種 2 價鐵的 3d-t_{2g} 電子雲(electron cloud)均將其十字架形(cross-like)電子雲之一葉指向此方塊中唯一的 3 價鐵，而形成圖 2(b)中的軌域有序排列(orbital ordering)。此軌域有序排列模式與電荷序，晶格扭曲及安得生條件(Anderson condition)[10]均有密切關聯，將詳述於下。

8. 安得生條件

軌域有序排列之所以如圖 2(b)所示，是因為在左下 Fe₄O₄ 方塊中，3 價鐵(B3)對 2 價鐵(B1a, B1b 及 B4)之額外自旋向下電子雲具有晶格點際庫倫吸引力(inter-site Coulomb attraction)，因此將 3 個 2 價鐵的自旋向下 3d-t_{2g} 電子雲之一葉吸引向這個 3 價鐵，以降低總能量。反過來說，3 個 2 價鐵的自旋向下電子雲亦吸引著這個 3 價鐵，而造成了一個最明顯的晶格扭曲：B3 這個 3 價鐵強烈地從理想的位子往這個 Fe₄O₄ 方塊中心位移，也更加強了其晶格點際庫倫吸引力，總能量也得以降到最低。然而圖 2(b)所示電荷-軌域序卻不符合半個世紀以來，大家可以廣泛接受的安得生條件[10]：1956 年安得生提出每一個 B-site 共角四面體(corner-sharing tetrahedron)必須包含兩個 2 價鐵及兩個 3 價鐵以降低總靜電能(electrostatic energy)。追溯安得生的計算，我們發現安得生條件乃建立在點電荷(point charge)的概念上，因此總靜電能只與 2 價 -3 價鐵離子對(divalent-trivalent cation-pairs)的總數有關，於是在每一個 B-site 四面體放兩個 2 價鐵及兩個 3 價鐵將得到最多的 2 價 -3 價鐵離子對，及最低總靜電能。我們的計算也提供了何以安得生條件其實並不適用的解釋：因為低溫相 Fe₃O₄ 中存在軌域序，電子雲的分佈不再是球對稱，因此點電荷概念不再適用，安得生條件自然就不對了。由此我們可以結論雖然所發現的電荷序按照安得生條件並不穩定，但是軌域序卻提供了額外的晶格點際庫倫吸引力，並穩定了所發現的電荷序。

9. 結論

本文介紹了我們最近以 LDA+U 方法研究磁鐵礦之電荷-軌道秩序和 Verwey 相變的結果。我們發現磁鐵礦低溫相具有電荷有序排列絕緣基態，此與實驗量測吻合。我們更發現 B-site 鐵自旋向下電子具有 3d-t_{2g} 軌域有序排列態。這個軌域序不但穩定了所發現的電荷序，也解釋了一些有關於 Verwey 相變的基本問題，如低溫相的電子結構，電荷有序排列的原

因，以及何以廣泛被接受的安得生條件並不適用於磁鐵礦。

參考文獻：

- [1] E. J. W. Verwey, P. W. Haayman, and F. C. Romeijn, J. Chem. Phys. **15**, 181 (1947).
- [2] J. García and G. Subías, J. Phys. Condens. Matter **16**, R145 (2004); F. Walz, J. Phys. Condens. Matter **14**, R285 (2002).
- [3] H. T. Jeng, G. Y. Guo, and D. J. Huang, Phys. Rev. Lett. **93**, 156403 (2004).
- [4] A. Yanase and K. Siratori, J. Phys. Soc. Japan **53**, 312 (1984).
- [5] S. Mori, C. H. Chen, and S. W. Cheong, Nature (London) **392**, 473 (1998).
- [6] J. M. Tranquada, *et al.*, Nature (London) **375**, 561 (1995).
- [7] J. P. Wright, J. P. Attfield, and P. G. Radaelli, Phys. Rev. Lett. **87**, 266401 (2001); Phys. Rev. B **66**, 214422 (2002).
- [8] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, and J. Zaanen, Phys. Rev. B **52**, R5467 (1995).
- [9] V. I. Anisimov, *et al.*, Phys. Rev. B **54**, 4387 (1996); V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, Phys. Rev. B **44**, 943 (1991).
- [10] P. W. Anderson, Phys. Rev. **102**, 1008 (1956).

作者簡介

本文作者鄭弘泰任職於國家理論科學中心物理組，94年8月1日起將任職於中央研究院物理研究所

鄭弘泰

國家理論科學中心物理組

Email: htjeng@phys.cts.nthu.edu.tw