

以第一原理理論計算探討多鐵材料 TbMn₂O₅ 的電荷-軌域有序及鐵電極化

文 / 張泰裕、鄭弘泰



固體材料在人類的歷史中扮演著非常重要的角色，從最早期開始使用石頭、木材，到了數千年前進步到使用銅器、鐵器。數百年前大量使用煤、鋼的工業革命更把人類的科技文明帶到了另外一個境界。二十世紀電子產業盛行，當初被人們拋棄的半導體成了科技材料的主流，無論手機還是電腦，都和半導體產業的發展息息相關。那二十一世紀呢？是高溫超導體，巨磁阻材料，半金屬(half-metal)材料，多鐵(multiferroic)材料，還是 graphene 較有潛力？而在這些發現的新材料中，多鐵材料則被認為是能帶給自旋電子學(spintronics)重要發展的熱門候選人

一、重要名詞解釋

(一) 多鐵材料

多鐵材料是指在材料同時存在鐵磁或反鐵磁((anti-)ferromagnetism)和鐵電性(ferroelectricity)。它最明顯的應用是你能用電場(electric field)去控制磁化強度(magnetization)，用磁場(magnetic field)控制電極化強度(electric polarization)。但在大多數的材料，這種效應都很小，電性和磁性的耦合(couple)都非常的微弱，因此應用價值大為降低。但近幾年出現轉機，RMnO₃和RMn₂O₅結構的材料，因為有很強的磁電耦合效應(magnetoelectric coupling effect)而廣受注目[1,2]。

(二) 電荷-軌域有序

電荷有序(charge ordering)是指電荷載子(charge carrier)因庫倫斥力(Coulomb repulsion)、晶格扭曲(lattice distortion)、電荷波密度(charge density wave)、聲子效應

(phonon effect)等因素而造成電荷侷限(localized)在實空間(real space)特定離子晶格點(ionic site)上，形成相同元素在不同晶格點上有不同的離子價數(ionicity)[3]。軌域有序(orbital ordering)則是電荷載子在特定離子晶格點上，佔據(occupied)特定的軌域而使實空間中電荷分佈呈現特定的秩序[4]。

在過渡金屬氧化物(transition-metal oxide)中這兩種有序常常伴隨著一起出現，影響晶格扭曲和自旋排列，因此這兩種有序在對於了解過渡金屬氧化物的電性、磁性和傳輸性質扮演著很重要的角色[5]。

(三) TbMn₂O₅

TbMn₂O₅ 是正交晶格結構(orthorhombic structure)，裡面的錳(Mn)離子具有兩種配位環境(ligand environment)，分別是 Mn⁴⁺O₆ 八面體(Mn_{oct})和 Mn³⁺O₅ 金

張泰裕，國立清華大學物理系博士班研究生
指導教授為鄭弘泰博士。

E-mail : g943318@phys.nthu.edu.tw

鄭弘泰，中央研究院物理所助研究員

國立清華大學物理系合聘助理教授。

E-mail : jeng@phys.sinica.edu.tw

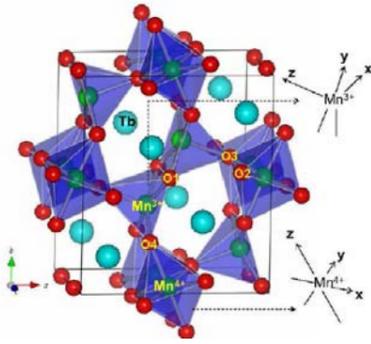


圖 1. TbMn_2O_5 的晶格結構。藍、綠、及紅球分別代表鈹、錳、及氧離子。

字塔(Mn_{pyr})結構(圖 1)[6]。 TbMn_2O_5 具有豐富的相轉變(phase transition)，在室溫時， Mn_{Oct} 和 Mn_{pyr} 上的電子可以自由移動，形成電荷無序的導電態。當溫度低於 43K 時 TbMn_2O_5 呈現反鐵磁相[7-9]，當溫度到達 38K，系統呈現相稱磁相(commensurate magnetic phase)並且產生自發極化(spontaneous polarization)[2,7-9]。到了 24K 時系統進入非相稱磁相(incommensurate magnetic phase)，自發磁化強度快速下降，介電常數(dielectric constant)呈現階梯式成長[7,8]。最後到了 9K，Tb 產生很大的磁矩[2,7,8]。

根據中子散射實驗(neutron diffraction experiment)， TbMn_2O_5 的空間群(space group)是 Pbam [6]，這空間群具有空間反轉對稱(spatial inversion symmetry)。因為自發極化是空間反轉對稱破壞導致正負電荷中心分離所造成，因此 TbMn_2O_5 的晶格對稱性並不允許產生自發極化，然而實驗卻在晶格 b 方向測量到非零的極化強度[7-10]。最近，X 光散射實驗(x-ray scattering experiment)[11]、遠紅外聲子光譜(infrared phonon spectra)[12]，還有中子散射實驗[7]都指出 TbMn_2O_5 在多鐵相時的對稱性(symmetry)應該低於 Pbam ，最有可能是 Pb21m [7]，因為這種空間群不具有空間反轉對稱，所以允許在 b 方向產生非零的極化強度[7-10]。

本文中我們將利用第一原理(first principles)方法來決定 TbMn_2O_5 的電子結構(electronic structure)，探討電荷-軌域有序，並進一步解釋鐵電極化的來源。

二、計算方法

我們運用密度泛函理論(density functional theory)架構下的廣義梯度近似法(generalized gradient approximation: GGA)[13]及目前被廣泛運用在強相關(strong correlated)過度金屬氧化物的 GGA+晶格點上庫倫斥能(on-site Coulomb repulsion) U (GGA+ U)方法[14]計算 TbMn_2O_5 在多鐵相中的電子結構。我們所使用的晶格點庫倫斥能 $U=1\sim 8$ eV，交換參數(exchange parameter) $J=0.88$ eV。在計算鐵電極化(ferroelectric polarization)部分我們是使用貝里相位(Berry-phase)方法[15]。

三、結果與討論

(一) TbMn_2O_5 的電子結構

圖 2 是用 GGA 方法計算出反鐵磁相的狀態密度(density of states)。GGA 顯示 TbMn_2O_5 在低溫時是一個絕緣體，能隙大約是 0.6 eV。從費米能下到 -2 eV 主要是 Mn 的 3d 能帶，之後主要是 O 的 2p 能帶。由圖 2 亦可看出在費米能下約 0.5 eV 內的 3d 能帶主要是屬於 Mn_{pyr} 的， Mn_{Oct} 在這能量範圍並沒有明顯貢獻，如此 Mn_{pyr} 比 Mn_{Oct} 多占據了一個能帶，這表示 Mn_{pyr} 和 Mn_{Oct} 有不一樣多的電荷，暗示了電荷有序的可能性。

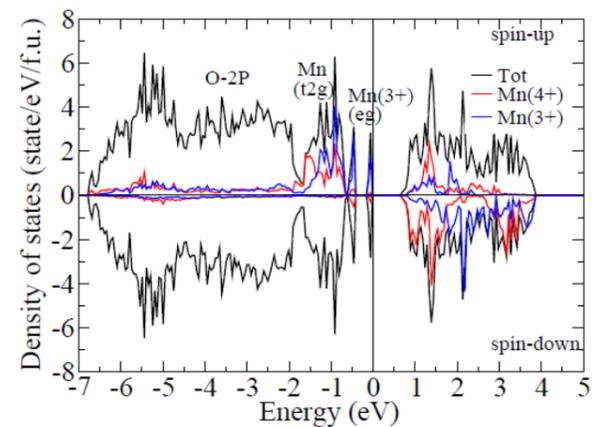


圖 2. 以 GGA+ U 的方法計算出的 TbMn_2O_5 的狀態密度。費米能已設為零。

表 1. TbMn_2O_5 中的能隙(eV)、電荷(e)和磁矩(μB)

	Gap	Charge (oct)	Charge (pyr)	Moment (oct)	Moment (pyr)
EXP	1.7	2.98	3.83	1.81	2.40
U=0	0.6	3.64	3.72	2.22	2.82
U=6	1.6	3.59	3.70	2.54	3.17

(二) TbMn_2O_5 中的電荷有序

要證明電荷有序是否存在可經由計算 Mn 的價電荷 (valence charge) 來檢驗。由表 1 所示, Mn_{pyr} 為多電荷群, 電荷價數約為+3.3, 而 Mn_{oct} 為少電荷群, 電荷價數約為+3.4, 其電荷差值約為 0.1 個電子。因為很強的屏蔽效應(screening effect), 計算所得 Mn_{oct} 和 Mn_{pyr} 的電荷差遠小於 1 的電子, 但已足以證明電荷有序的存在, 至少定性上是如此[16,17]。電荷有序也常常伴隨著自旋磁矩(spin moment)有序。由表 1 可以發現, 根據洪德定則(Hund's rule), 雖然 Mn_{oct} 和 Mn_{pyr} 都是高自旋態(high spin state), 但因為 Mn_{pyr} 比 Mn_{oct} 多了一個額外的電子, 所以 Mn_{pyr} 的磁矩比 Mn_{oct} 來的大。此結果與中子繞射實驗(neutron diffraction experiment)[7]是符合的。理論所得到的磁矩比實驗值大了約 20%, 這主要是因為實驗磁矩有些無序(disorder)和非共線(non-collinear)所造成的[7]。

(三) TbMn_2O_5 中的軌域有序

為了更進一步了解 TbMn_2O_5 中電荷有序的來源, 我們把費米能級附近的狀態密度投影到 Mn 侷域座標 x-y-z(圖 1)的五個 d 軌域上。 Mn_{pyr} 和 Mn_{oct} 有不同的侷域座標。 Mn_{oct} 是八面體(octahedral)結構, 我們選擇 Mn-O4 軸為侷域的 z 軸, MnO_2 平面則為侷域的 xy 平面。 Mn_{pyr} 則不同, 它是金字塔(pyramidal)結構, 我們選擇 Mn-O3 軸為侷域的 z 軸, 金字塔底面為侷域的 xy 平面。從圖 3 可以很清楚的看出在費米能級下(-0.5 eV-0.0 eV) Mn_{pyr} 有 3d- e_g 能帶, 而這條能帶在 Mn_{oct} 是空的。我們對 Mn_{pyr} 那條額外的 e_g 能帶積分所得的電子數約為 0.58 個電子, 因此, 就概念上我們可以說 Mn_{pyr} 有一個額外的電子佔據(occupied)了 3d- e_g 能帶, 而 Mn_{oct} 在這個能帶是空

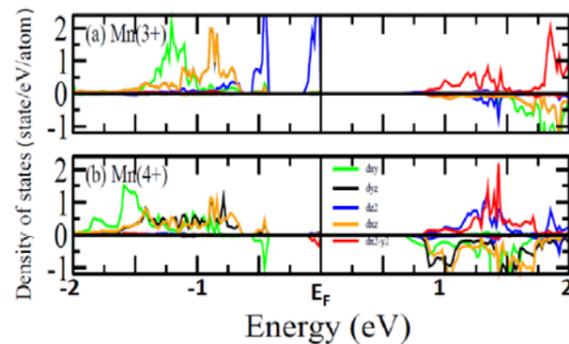


圖 3. TbMn_2O_5 的狀態密度投影到 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的五個 d 軌域。費米能已設為零。

的, 這亦是電荷有序表現。然而因為很強的屏蔽效應, 所以 Mn_{oct} 和 Mn_{pyr} 的電荷差遠小於 1 個電子。

我們進一步描繪出費米能級下(-0.5 eV-0.0 eV)的電荷分佈圖(圖 4), 電荷-軌域有序清楚可見。圖 4 可以清楚看出 Mn_{pyr} 具有 d_{z^2} 的電荷分佈圖形, 但在 Mn_{oct} 上是空的。這和近期的光響應實驗(optical response experiment) [18]是一致的。 d_{z^2} 的電荷分佈和 $d_{3z^2-r^2}$ 略有不同, 因為在金字塔結構中 d_{z^2} 的電子雲(electron cloud)只有一葉會指向 O, 為了平衡庫倫排斥能, d_{z^2} 兩葉的電荷分佈是不相等的。而這種不對稱的結構正是造成電荷-軌域有序的主因。

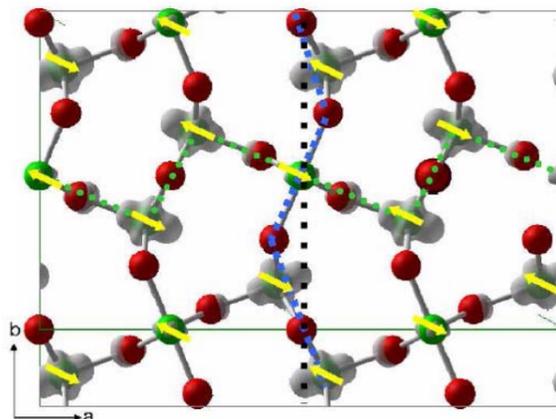


圖 4. TbMn_2O_5 的軌域有序。綠色和紅色球分別代表錳和氧離子。黃色箭頭是共線自旋方向。

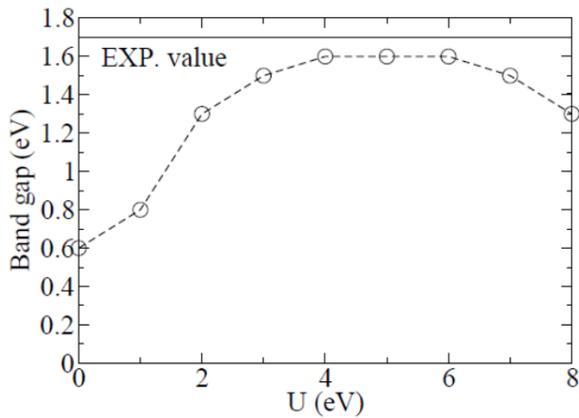


圖 5. U 和能隙大小的關係圖。實線是代表實驗值。

在很多過度金屬氧化物中，例如 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ [16]，晶格點上庫倫斥能 U 和姜-泰勒扭曲(Jahn-Teller distortions)是造成電荷-軌域有序的重要條件。但是我們的計算結果顯示在 TbMn_2O_5 中電荷-軌域的成因和傳統的過度金屬氧化物有很大的不同。根據我們計算的結果，GGA 和 GGA+U 都會顯示出電荷-軌域有序，晶格點上庫倫斥能 U 只會在定量上影響電荷-軌域有序(表 1)，這指出晶格點上庫倫斥能 U 不是造成電荷-軌域有序的主因。為了探討軌域有序的來源，我們測試了(1)鐵磁態(ferromagnetic state)，(2)除去晶格扭曲(lattice distortion)，(3)同結構下計算其他稀土(rare earth)元素，例如把 Tb 替換成 Ho、Dy，(4)考慮自旋軌道耦合效應(spin-orbital coupling effect)，這些計算結果都顯示出類似的電荷-軌域有序，因此我們認為在 TbMn_2O_5 中晶格結構才是造成 dz₂ 軌域有序的主因。

(四) 晶格點上庫倫斥能 U 的影響

就經驗上來說，GGA 所計算出的能隙(gap)都會比實驗值來的小，這現象在過度金屬氧化物中又特別的明顯，而這個能隙問題(gap problem)我們可以用 GGA+U 的方法來加以修正。圖 5 顯示能隙隨著 U 增加而上升，到 U = 4 eV 時則會趨於平緩。在理論計算下，當 U = 4 eV 時所得到的能隙值大約是 1.6 eV，理論所得的結果和實驗值[18]是一致的。有個值得注意的地方是當

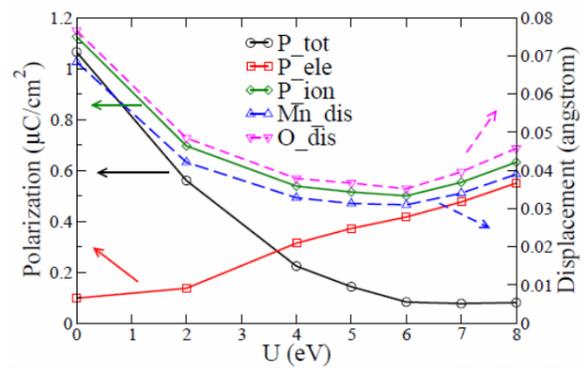


圖 6. P_{tot}、P_{ele}、P_{ion}、錳、氧位移和 U 的關係圖。黑實線、紅實線和綠實線分別代表 P_{tot}、P_{ele} 和 P_{ion}。藍色和粉紅色虛線代表錳和氧離子的位移。其中 P_{ele} 的值是負的。

U 超過 6 eV 的時候能隙值不再向上升反而向下降，表示 U 的合理值約在 4eV 到 6eV 之間。

(五) TbMn_2O_5 的鐵電極化

現在我們來探討一下 TbMn_2O_5 的鐵電極化(ferroelectric polarization)。雖然實驗上 TbMn_2O_5 的晶格具有空間反轉對稱照理說應該不會有自發極化，但實驗上所測量到的自發極化值在 b 方向不為零。在理論的觀點上，如果考慮自旋磁結構(圖 4)，可以發現因為超交換作用(superexchange interaction)[19]使得在 a 方向的 Mn 全為反鐵磁排列，依照對稱性這不會誘發極化。但在 b 方向則有很大的不同， Mn^{3+}_\uparrow 、 $-\text{Mn}^{4+}_\uparrow$ 、 $-\text{Mn}^{3+}_\downarrow$ 形成一個自旋不穩定鏈(frustrated spin chain)，這條自旋不穩定鏈會破壞空間反轉對稱，再者，因為磁致伸縮(magnetostriction)， Mn^{3+}_\uparrow 、 $-\text{Mn}^{4+}_\uparrow$ 的鍵長會和 $\text{Mn}^{3+}_\downarrow$ 、 $-\text{Mn}^{4+}_\downarrow$ 不同，因此增強了極化現象[20]。

GGA 計算沿著 b 方向所得到的總極化值 $P_{\text{tot}} = 1027 \text{ nC/cm}^2$ ，但這個值比實驗值($P \sim 42 \text{ nC/cm}^2$ [7-10])大了約 25 倍。這樣的差別到底是自旋軌道耦合效應、還是晶格點上庫倫斥能 U 所造成的影響？根據我們計算的結果，發現自旋軌道耦合效應並不會對極化值 P 造成太大的影響，但 U 則不然。圖 6 顯示，隨著 U 增加 P_{tot} (鐵電極化的原子部分)下降， P_{ele} (鐵電極化的電子部份)上升，又因為 P_{ion} 和 P_{ele} 方向相反互相抵消，我們發現在

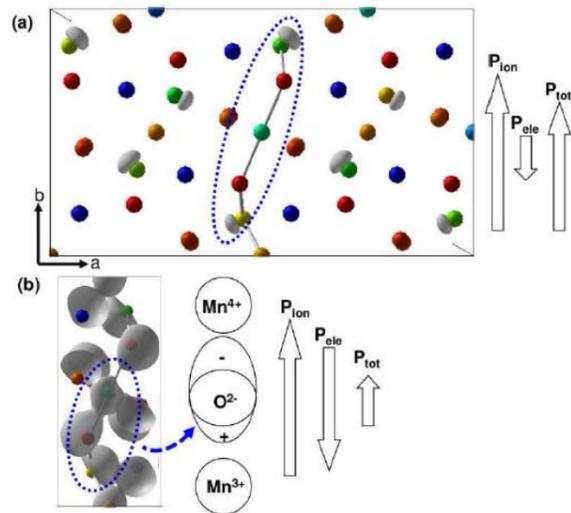


圖 7. (a) 鐵電相減去順電相的電荷分佈圖。(b) GGA+U 減去 GGA 的電荷分佈圖。

$U = 6 \text{ eV}$ 時所得的 $P_{\text{tot}} = 83 \text{ nC/cm}^2$ ，這和實驗值[7-10]符合得很好。

(六) TbMn_2O_5 中極化鐵電性的來源

鐵電極化可分成兩部分， P_{ion} 和 P_{ele} 。 P_{ion} 來源是 Mn 和 O 離子偏離對稱位置和電荷有序所造成的極化效應。當晶格點上庫倫斥能 U 增強時會抑制 Mn 和 O 離子間電子的虛擬跳動(virtual hopping)，Mn 和 O 的偏移量因此減少(圖 6 虛線)，如此 GGA+U 計算出的結構會比 GGA 具有對稱性，因此 P_{ion} 隨著 U 增加而下降(圖 6 綠線)。當 U 超過 6 eV 時，因為庫倫斥力太強造成結構過度扭曲， P_{ion} 也因此回升。 P_{ele} 的來源和 P_{ion} 不同，它是由自旋不穩定鏈加上晶格扭曲所造成的電荷重新分佈所誘發的。圖 7(a) 是鐵電相(ferroelectric phase)減去順電相(paraelectric phase)的電荷分佈，可以很明顯的看出 a 和 c 方向的電荷分佈會互相抵消，但 b 方向則沒有。因為磁致伸縮所造成的電荷重新分佈，b 方向兩個 Mn 的電荷並沒有完全抵銷(圖 7(a) 虛線藍圈)，依然殘留很小的電荷量，因此只有 b 方向會有淨(net)鐵電極化值。表 2 也顯示這兩種 Mn 的波爾有效電荷(Born effective charge)比它們的靜態電荷(static charge)大很多，這證明了 TbMn_2O_5 中 P_{ele} 的來源。當考慮晶格點上庫倫斥能 U ，此時系統會變得比較侷域(波爾有效電

表 2. TbMn_2O_5 中錳的波爾有效電荷(e)。

	$\text{Mn}^{3+} \uparrow$	$\text{Mn}^{4+} \uparrow$	$\text{Mn}^{3+} \downarrow$
$U=0$	3.89	4.52	4.43
$U=6$	3.76	3.74	3.96

荷變得和靜態電荷差不多)，電荷有序效應比 GGA 時更明顯，此時 O 離子的價電子會比 $U = 0 \text{ eV}$ 時更想靠近 Mn^{4+} 離子(圖 7(b) 虛線藍圈)造成電荷重新分佈，進而誘發 P_{ele} 。而又因為 P_{ele} 和 P_{ion} 方向相反，抵消掉一部分 P_{ion} 而得到和實驗符合的鐵電極化值。

結 論

總結之前所說的，我們可以解釋結構、自旋、電荷-軌域有序和鐵磁極化之間的關係。在順磁相(paramagnetic phase)中 Mn_{ocf} 和 Mn_{ovr} 都是 +3.5 價，價電子沒有侷限在原子上而是可以在原子之間自由移動。透過 GGA 的計算，在順磁相中 TbMn_2O_5 是處於金屬態(metallic state)，但這狀態是不穩定的。藉由能帶計算我們發現在費米能級(Fermi level)附近 Mn_{ocf} 和 Mn_{ovr} 的 t_{2g} 能帶是半填滿的，根據洪德規則和史東尼不穩定性(Stoner instability)，系統喜歡處於自旋極化(spin polarized)的基態(ground state)，即自旋向上(spin up)的 t_{2g} 能帶填滿而自旋向下(spin down)的 t_{2g} 能帶是空的。藉由晶體場(crystal field)的作用， Mn_{ovr} 的 e_g 能帶自發性(spontaneous)分裂成 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ ，而 Mn_{ocf} 的 e_g 能帶則是處於簡併態(degenerate state)。因此，多出來的那一顆電子會比較傾向於佔據能量較低的 Mn_{ovr} 的 d_{z^2} 軌域使得 TbMn_2O_5 呈現絕緣的電荷-軌域有序態(insulating charge-orbital ordered state)。軌域有序會影響磁交互作用[21]，因此系統的 a 方向全為反鐵磁，但 b 方向形成自旋不穩定鏈而引發鐵磁極化。但理論所得的鐵磁極化值卻遠大於實驗值，必須要考慮晶格點上庫倫斥能 U 加以修正才能得到和實驗符合的值。藉由理論計算，我們得知電子關聯效應(electron correlation effect)雖然不會定性上影響電荷-軌域有序，但對鐵電極化卻有很大的影響。因此我們認為強關聯作用(strong correlation)在 TbMn_2O_5 中也扮演了重要的角色。

參考文獻

- [1] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura, *Nature (London)* **426**, 55 (2003)
- [2] N. Hur, S. Park, P. Sharma, J. Ahn, S. Guha, and S. W. Cheong, *Nature (London)* **429**, 392 (2004)
- [3] J. Q. Li, Y. Maysui, S. K. Park, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 297 (1997)
- [4] H. Sawada, K. Terakura, *Phys. Rev. B* **58**, 6831 (1998)
- [5] S. Mori, C. H. Chen, and S. W. Cheong, *Nature (London)* **392**, 473 (1998)
- [6] J. A. Alonso, M. T. Casais, M. J. Martinez-Lope, J. L. Martinez, and M. T. Dernandez-Diaz, *J. Phys. Condens. Matter* **9**, 8515 (1997)
- [7] L. C. Chapon, G. R. Blake, M. J. Gutmann, S. Park, N. Hur, P. G. Radaelli, and S. W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 177402 (2004)
- [8] G. R. Blake, L. C. Chapon, P. G. Radaelli, S. Park, N. Hur, S. W. Cheong, J. Rodriguez-Carvajal, *Phys. Rev. B* **71**, 214402 (2005)
- [9] J. Okamoto, D. J. Huang, C. Y. Mou, K. S. Chao, H. J. Lin, S. Park, S. W. Cheong, and C. T. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 157202 (2007)
- [10] N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, S. Guha, S. W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 107207 (2004)
- [11] J. Koo, C. Song, S. Ji, J. S. Lee, J. Park, T. H. Jang, C. H. Yang, J. H. Park, Y. H. Jeong, K. B. Lee, T. Y. Koo, Y. J. Park, J. Y. Kim, D. Wermeille, A. I. Goldman, G. Srajer, S. Park, and S. W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 197601 (2007)
- [12] R. Valdes Aguilar, A. B. Sushkov, S. Park, S. W. Cheong, and H. D. Drew, *Phys. Rev. B* **74**, 184404 (2006)
- [13] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996)
- [14] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, and J. Zaanen, *Phys. Rev. B* **52**, R5467 (1995)
- [15] R. D. King-Smith and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **47**, 1651 (1993)
- [16] D. J. Huang et al, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 87202 (2004)
- [17] Horng-Tay Jeng, G. Y. Guo, and D. J. Huang, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 156403 (2004)
- [18] A. S. Moskvina and R. V. Pisarev, *Phys. Rev. B* **77**, 060102(R) (2008)
- [19] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **115**, 2 (1959)
- [20] S. W. Cheong, M. Mostovoy, *Nature Mat.* **6**, 13 (2007)
- [21] John. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955)