

新半金属 Fe_2LaO_4 磁电性能的第一性原理计算

刘 俊^{*,1,2} 陈希明¹ 董会宁¹

(¹ 重庆邮电大学应用物理研究所, 重庆 400065)

(² 重庆大学数理学院, 重庆 400030)

摘要: 利用基于密度泛函理论的第一性原理赝势法设计并优化了含稀土元素的新半金属 Fe_2LaO_4 。详细计算了其电荷分布, 分子磁矩等磁电性能, 并结合配位场理论分析了其电子结构。结果表明, Fe_2LaO_4 是一种含稀土元素的铁磁性的新 II B 型半金属; 它的稳定相晶格常数约为 0.623 nm, 分子磁矩约为 $1.0\mu_{\text{B}}$; Fe_2LaO_4 属软铁磁性半金属; La 较多的外层电子增强了 Fe_2LaO_4 内部的库仑斥力, 导致了配合物 ML_4 和 ML_6 均受强场作用, 从而使 Fe_2LaO_4 具有软铁磁性; 考虑自旋分布后 ML_4 和 ML_6 的电子结构分别为 $a_{1g}^1 \uparrow a_{1g}^1 \downarrow t_{1u}^3 \uparrow t_{1u}^3 \downarrow e_g^2 \uparrow e_g^2 \downarrow t_{2g}^3 \uparrow t_{2g}^3 \downarrow$ 和 $a_{1g}^1 \uparrow a_{1g}^1 \downarrow t_{1u}^3 \uparrow t_{1u}^3 \downarrow t_{2g}^3 \uparrow t_{2g}^3 \downarrow e_g^2 \uparrow e_g^2 \downarrow e_g^{*1} \uparrow$, 这些电子属于分子轨道。

关键词: Fe_2LaO_4 ; 新半金属; 磁电性能; 电子结构; 分子磁矩

中图分类号: O614.81⁺1; O614.33⁺1; O641.12⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)11-1857-07

First-principle Calculation on the Magnetic and Electric Properties of New Half-metal Fe_2LaO_4

LIU Jun^{*,1,2} CHEN Xi-Ming¹ DONG Hui-Ning¹

(¹Institute of Applied Physics, Chongqing University of Posts and Telecommunications, Chongqing 400065)

(²College of Mathematics and Physics, Chongqing University, Chongqing 400030)

Abstract: New rare-earth half-metal Fe_2LaO_4 is designed, and then is geometrically optimized with the first-principle pseudo-potentials based on the density functional theories. The magnetic and electric properties including the charge order and the molecular magnetic moments of Fe_2LaO_4 are calculated in system. Then the electronic structures of Fe_2LaO_4 are analyzed from coordinate field theories. From our calculation, Fe_2LaO_4 is a new rare-earth ferromagnetic II B-type half-metal. For Fe_2LaO_4 , the stable lattice constant is about 0.623 nm and the molecular magnetic moment is about $1.0\mu_{\text{B}}$. The mechanism of soft magnetism of Fe_2LaO_4 is that La has more outermost electrons than Fe so that the crystal field of the coordinate compounds ML_4 and ML_6 of Fe_2LaO_4 is very strong. The average electronic structures of ML_4 and ML_6 can be approximatively written as $a_{1g}^1 \uparrow a_{1g}^1 \downarrow t_{1u}^3 \uparrow t_{1u}^3 \downarrow e_g^2 \uparrow e_g^2 \downarrow t_{2g}^3 \uparrow t_{2g}^3 \downarrow$ and $a_{1g}^1 \uparrow a_{1g}^1 \downarrow t_{1u}^3 \uparrow t_{1u}^3 \downarrow t_{2g}^3 \uparrow t_{2g}^3 \downarrow e_g^2 \uparrow e_g^2 \downarrow e_g^{*1} \uparrow$, respectively.

Key words: Fe_2LaO_4 ; new half-metal; magnetic and electric properties; molecular magnetic moment; electronic structures

近年来, 具有新型能带结构的半金属材料的发现使将电子的荷电性和自旋性从材料内部进行有机结合成为可能^[1-5]。在自旋电子材料及器件研发中, 增添一自由度意味着可以增添无数新性能和新应用, 从而研发出具有更大应用前景的新自旋电子

器件^[6-8]。因此, 半金属已成为新材料和新器件研究的新热点。在已发现的半金属材料中, 具有尖晶石结构的半金属材料(如 Fe_3O_4 、 NiFe_2O_4 、 CoFe_2O_4 等)因性能稳定、室温自旋极化率高、居里温度高、制备简单等优点而更受青睐^[2,9-11]。对尖晶石结构半金属材

收稿日期: 2007-05-22。收修改稿日期: 2007-08-30。

重庆市自然科学基金(No.CSTC 2005BB4070)和重庆市教委项目(No.kj060515, kj050502)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: liujun@cqupt.edu.cn

第一作者: 刘 俊, 男, 33 岁, 讲师, 在读博士生; 研究方向: 自旋电子材料。

料的实验和理论研究均已取得一定的成果。实验方面,人们已对 MnFe_2O_4 、 ZnFe_2O_4 和 CoFe_2O_4 等铁氧体的分子磁矩,居里温度等磁电性能进行了测量^[10,11]; Verwey 等发现 Fe_3O_4 的电阻率相变温度约为 120 K,当温度高于 120 K 时 Fe_3O_4 为立方尖晶石结构的导体,当温度低于 120 K 时则为单斜尖晶石结构的绝缘体^[12,13]; de Teresa 等发现 Fe_3O_4 在低温下具有磁电阻效应,但高温下磁电阻较小^[9,10,14,15]; Chen 等在 Fe_3O_4 中掺入 Zn 元素,以 Zn 原子部分取代 Fe 原子制备成 $\text{Zn}_{0.41}\text{Fe}_{2.59}\text{O}_4$ -(α - Fe_2O_3) 复合结构,使室温下 Fe_3O_4 的磁电阻得到较大改善^[16];等等。理论方面,Goodenough 及 Kanamori 分别改进 Anderson 的间接交换模型后对多种铁氧体的磁电性能作了半定量计算^[10,11]; Szotek 等以 Ni, Co 等铁磁性过渡元素部分取代 Fe_3O_4 的 B 位 Fe 原子,然后对 XFe_2O_4 (X=Ni, Co) 的电子结构、电荷分布等进行了从头计算^[17-20],发现它们均具有半金属性;等等。

然而,对尖晶石结构半金属材料的磁电性能的研究仍处于初步探索阶段。例如,它的磁电阻仍不够大而较难达到实际应用的要求;在理论方面,其磁电阻效应,Verwey 相变等性能的微观机制尚不清楚;对其应用研究更尚未开始;等等。因此发现新尖晶石结构半金属,并探索改善其磁电性能的途径是当前研究的主要任务之一。鉴于稀土元素有丰富的磁性和第一性原理在设计新材料、新器件,研究材料性能的微观机制方面比较成熟的应用^[21-26],本文将在 Fe_3O_4 中掺入适量稀土元素 La,以 La 原子取代 A 位 Fe 原子后形成 Fe_2LaO_4 ,然后对其磁电性能进行详细的第一原理计算,以探寻新半金属材料并探索尖晶石结构半金属材料磁电性能的微观机理。

1 模型和计算方法

本文以高温相尖晶石结构(立方晶系)的 Fe_3O_4 作基质。为简化计算,在 Fe_3O_4 晶胞中任意选取一个原胞,该原胞共有 14 个原子,其中 A 位 2 个 Fe 原子, B 位 4 个 Fe 原子。将 La 适量掺入 Fe_3O_4 ,以 La 原子完全取代 A 位 Fe 原子形成 Fe_2LaO_4 。优化前 Fe_2LaO_4 原胞见图 1。图 1 中,晶格常数约为 0.593 nm,晶格倾角 60° ,空间群为 $m\bar{3}m$,体积为 0.148 1 nm^3 ; A 位 2 个 La 原子的分数坐标分别为 (0.125, 0.125, 0.125) 和 (0.875, 0.875, 0.875); B 位 Fe 原子分布在 6 个面的面心和原胞体心。改变 Fe_2LaO_4 原胞的晶格参数,分别对其进行几何结构优

化,并计算优化后的能量。比较各种晶格参数对应的能量,选取能量最低对应的原胞结构,即稳定相结构。然后对优化后稳定相原胞的磁电性能进行计算。优化和计算均采用美国 Accelrys 公司的 Materials Studio 软件中基于密度泛函理论的量子力学模块 CASTEP。自洽迭代过程中,布里渊区积分采用 k-点方案,为提高计算精度,我们使用 $4 \times 4 \times 4$ 个 k-网格。波函数使用赝势平面波展开,交换关联函数采用广义梯度近似 GGA 中的 PBE 形式,赝势取倒易空间表征中的 PBE 超软赝势,切断动能为 470 eV,能量收敛采取超精细模式。

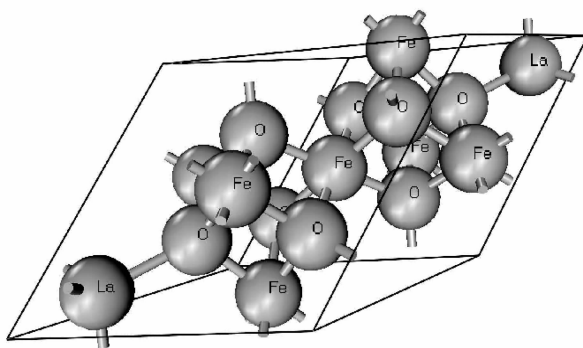


图 1 Fe_2LaO_4 的原胞结构图

Fig.1 Primitive cell of Fe_2LaO_4

2 结果与讨论

为检验该软件的精度,我们曾用它计算高温相尖晶石结构 Fe_3O_4 的自旋极化总态密度并分析了它的磁电性能^[26]。我们的计算结果(包括 Fe_3O_4 的半金属类型为 II-B 型,分子磁矩约为 $4.0\mu_B$,费米面处电子态密度约 -4.9 electrons/eV,费米面附近自旋向上的能隙约 0.75 eV 等重要性能)均与 Jeng 及 Szotek 等的计算结果和实验非常接近^[17-20,26]。表明本文使用的软件在计算高温相尖晶石结构半金属材料的磁电性能时是相当成功的。

稀土元素 La 与过渡元素 Fe 的原子结构有较大差别,必然导致 Fe_2LaO_4 与 Fe_3O_4 原胞的结构和磁电性能存在较大差别,因此我们首先对不同晶格参数的 Fe_2LaO_4 原胞进行几何结构优化,同时计算相应的自旋极化状态下的稳定能量。 Fe_2LaO_4 原胞的能量随其晶格常数的变化见图 2。从图 2,当晶格常数约为 0.623 nm 时原胞能量最低,约为 -8707.255 eV,表明此时材料最稳定。 Fe_2LaO_4 的晶格常数 0.623 nm 略大于 Fe_3O_4 的 0.593 nm,这是因为 La 原子的核外电子数 57 和半径 0.188 nm 远大于 Fe 的

26 和 $0.124\text{ nm}^{[27]}$,使得 La 原子取代 A 位 Fe 原子后在构成四面体的 O 与中心离子 La 之间有更多的电子云重叠。较强的库仑斥力导致了原胞的膨胀。膨胀后原胞的倾角仍为 60° ,空间群仍为 $m\bar{3}m$,但体积变为 0.1714 nm^3 ,约增加了 15.73%。

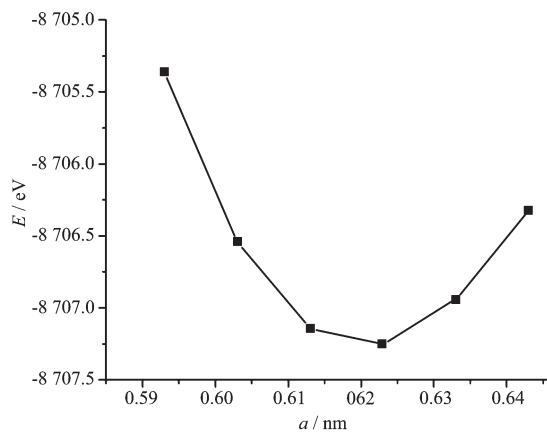


图 2 Fe_2LaO_4 原胞的能量随其晶格常数的变化
Fig.2 Dependence of the energy of a Fe_2LaO_4 primitive cell on its lattice constants

当晶格常数为 0.623 nm 时,优化前后 Fe_2LaO_4 原胞中各原子的位置发生不同程度的变化,见表 1。从表 1,优化后 La 和 Fe 的分数坐标均没有任何改变,而 O 原子则整体靠近 Fe 原子,而远离 La 原子。例如,1 号 O 的分数坐标从 $(0.255,0.255,0.255)$ 变为 $(0.274,0.274,0.274)$,明显远离了 1 号 La $(0.125,0.125,0.125)$,这导致了优化后 O-Fe 较优化前缩短。

表 1 优化前后 Fe_2LaO_4 原胞中各原子的分数坐标

Table 1 Un-optimized and optimized fractional coordinates of atoms in a Fe_2LaO_4 primitive cell							
Element	Atom number	Un-optimized fractional coordinates of atoms			Optimized fractional coordinates of atoms		
		<i>u</i>	<i>v</i>	<i>w</i>	<i>u</i>	<i>v</i>	<i>w</i>
O	1	0.254 9	0.254 9	0.254 9	0.273 9	0.273 9	0.273 9
O	2	0.254 9	1.254 9	-0.264 7	0.273 9	1.273 9	-0.321 8
O	3	1.254 9	-0.264 7	0.254 9	1.273 9	-0.321 8	0.273 9
O	4	-0.264 7	0.254 9	1.254 9	-0.321 8	0.273 9	1.273 9
O	5	-0.254 9	0.745 1	1.264 7	-0.273 9	0.726 1	1.321 8
O	6	-0.254 9	-0.254 9	-0.254 9	-0.273 9	-0.273 9	-0.273 9
O	7	0.745 1	1.264 7	-0.254 9	0.726 1	1.321 8	-0.273 9
O	8	1.264 7	-0.254 9	0.745 1	1.321 8	-0.273 9	0.726 1
Fe	1	0.500 0	0.500 0	0.500 0	0.500 0	0.500 0	0.500 0
Fe	2	0.500 0	1.500 0	-1.000 0	0.500 0	1.500 0	-1.000 0
Fe	3	1.500 0	-1.000 0	0.500 0	1.500 0	-1.000 0	0.500 0
Fe	4	-1.000 0	0.500 0	1.500 0	-1.000 0	0.500 0	1.500 0
La	1	0.125 0	0.125 0	0.125 0	0.125 0	0.125 0	0.125 0
La	2	-0.125 0	0.875	0.875 0	-0.125 0	0.875 0	0.875 0

再次表明 La 与 O 原子之间存在较强的库仑斥力。

图 3 是 Fe_2LaO_4 自旋极化的能带结构,其中(a)对应自旋向上的子带,(b)对应自旋向下的子带,虚线为费米能级。从图 3, Fe_2LaO_4 只有自旋向下的子带穿过费米面,表明在费米面附近只有自旋向下的电子,即费米面处传导电子的自旋极化率为-100%。同时,自旋向上的价带顶距离费米面约-0.25 eV,导带底离费米面约+0.72 eV,表明高温相 Fe_2LaO_4 具有比较稳定的半金属性。另外穿过费米面的自旋向下子带的斜率较低,表明 Fe_2LaO_4 虽能导电,但电导率非常小。因此, Fe_2LaO_4 与 Fe_3O_4 类似,仍属 II -B 型半金属材料,其微弱导电的机制是 La 和 Fe 外层电子被较强的 La-O 和 Fe-O 共价键高度局域化,只有

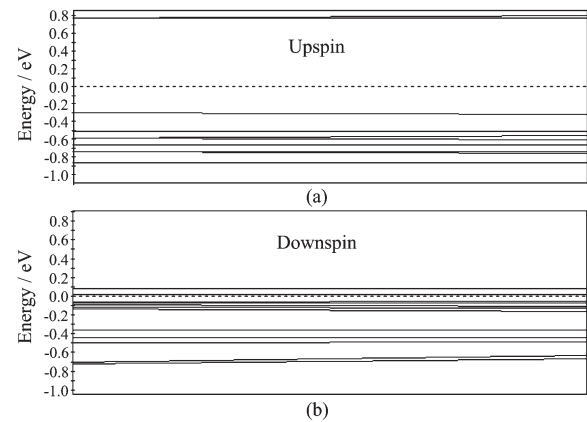


图 3 自旋向上(a)和自旋向下(b)的能带结构
Fig.3 Energy band structures of up-spin (a) and down-spin (b) sub-bands

自旋向下的电子形成极化子,在 B 位范围内跃迁而导电。

图 4 给出了 Fe_2LaO_4 自旋极化的总态密度 (图中的 sum 曲线)和分态密度(图中的 s, p 和 d 曲线)。计算涉及到的原子外层电子包括 $\text{O}2s^22p^4, \text{Fe}3d^64s^2$ 和 $\text{La}5s^25p^65d^16s^2$ 。从图 4, Fe_2LaO_4 在费米面处只有自旋向下的总态密度,而且态密度曲线窄而尖锐,表明费米面附近的电子受到高度局域化,因此 Fe_2LaO_4 导电,但电导率很小。再次表明 Fe_2LaO_4 与 Fe_3O_4 相似,是典型的 II-B 型半金属材料,与图 3 给出的结论一致。另外,从总态密度放大图,自旋向上价带顶能量约为 -0.25 eV ,导带底约为 0.72 eV ,它们的能隙约为 0.97 eV ,高于 Fe_3O_4 的 0.75 eV 。 Fe_2LaO_4 在费米面处的总态密度约为 $-17.7 \text{ electrons/eV}$,数值上远大于 Fe_3O_4 的 $-4.9 \text{ electrons/eV}$ 。由于半金属材料的磁电性能主要由费米面附近电子态密度决定,因此这表明 Fe_2LaO_4 的分子磁矩、电子结构等磁电性能与 Fe_3O_4 有很大的差别,将在下文进行详细讨论。

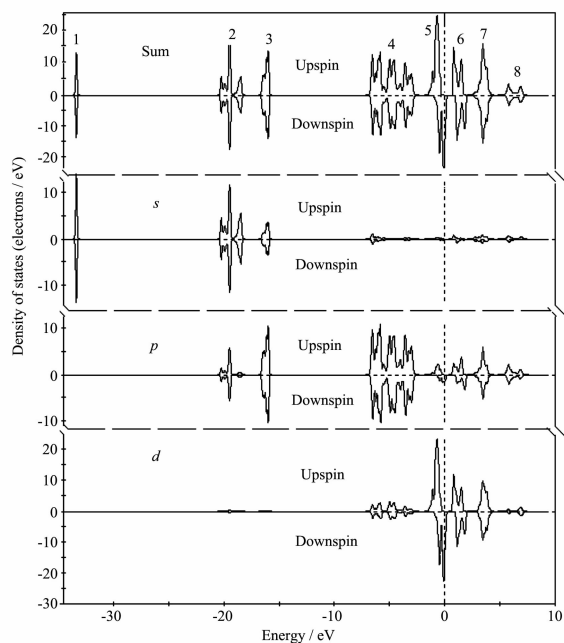


图 4 LaFe_2O_4 的自旋极化的总态密度和分态密度

Fig.4 Spin-polarized state total and partial densities of LaFe_2O_4

表 2 给出了 Fe_2LaO_4 原胞中所有原子处于 s, p 和 d 轨道的电子数,电荷及原子磁矩等磁电参数。从表 2, O 原子的磁矩为零,这与 Fe_3O_4 中 O 原子有微弱磁矩(约为 $0.10\mu_B$)不同^[26],估计原因在于 La 取代 A 位 Fe 原子后原胞中很强的库仑斥力迫使 Fe-O 和 La-O 配位键上的电子对更靠近 $\text{O}2p$ 轨道,增加

了 p 电子在配位电子对中的成分。从 O 的电子数也可得出类似的结论,表 2 给出的 Fe_2LaO_4 中 O 的电子数为 6.64 个电子,而 Fe_3O_4 中 O 的电子数为 6.71 个电子^[26],后者比前者多 0.24 个电子。A 位 La 的原子磁矩仅为 $-0.04\mu_B$,几乎可忽略不计。B 位 Fe 的原子磁矩为 $0.52\mu_B$,且大小和方向均相同,表明 Fe_2LaO_4 的分子磁矩主要来源于 Fe,因此 Fe_2LaO_4 是铁磁性半金属,而 Fe_3O_4 则是亚铁磁性的,即 A 位和 B 位原子间存在不等的相反的磁矩。将所有原子磁矩相加可得原胞磁矩为 $2.00\mu_B$,1 个原胞中有 2 个 Fe_2LaO_4 分子,因此 Fe_2LaO_4 的分子磁矩为 $1.00\mu_B$,这表明 Fe_2LaO_4 属于软铁磁性物质。一般地,软铁磁性物质(如各种组分的坡莫合金, MgAlO_4 和 CdFe_2O_4 等)的磁导率较高,导致它们随磁场变化的灵敏度较高,从而在精密电子仪器(如磁性传感器,自旋晶体管,自旋阀等)中具有较强的应用前景^[2,6,26,27]。因此我们可预测 Fe_2LaO_4 在新自旋电子器件的研发中具有较大的应用前景。

表 2 LaFe_2O_4 原胞中各原子的磁电参数

Table 2 Magnetic and electric parameters of atoms in a LaFe_2O_4 primitive cell

Spec.	Ion	s	p	d	Total	Char. / e	Spin / μ_B
O	1	1.85	4.79	0	6.64	-0.64	0
O	2	1.85	4.79	0	6.64	-0.64	0
O	3	1.85	4.79	0	6.64	-0.64	0
O	4	1.85	4.79	0	6.64	-0.64	0
O	5	1.85	4.79	0	6.64	-0.64	0
O	6	1.85	4.79	0	6.64	-0.64	0
O	7	1.85	4.79	0	6.64	-0.64	0
O	8	1.85	4.79	0	6.64	-0.64	0
Fe	1	0.4	0.51	6.57	7.48	0.52	0.52
Fe	2	0.4	0.51	6.57	7.48	0.52	0.52
Fe	3	0.4	0.51	6.57	7.48	0.52	0.52
Fe	4	0.4	0.51	6.57	7.48	0.52	0.52
La	1	1.77	6.22	1.53	9.52	1.48	-0.04
La	2	1.77	6.22	1.53	9.52	1.48	-0.04

图 4 中, Fe_2LaO_4 的能带被分割成 8 个间断区域,远多于 Fe_3O_4 ^[17-20,26],估计主要原因是费米能级附近的 $\text{Fe}3d$ 或 $\text{La}5d$ 能带被 Fe_2LaO_4 中存在的较强的库仑斥力撕裂。比较图 4 和表 2,结合原子外层电子分布的特点可知,能带 1 的中心能量约为 -34.0 eV ,主要来自 $\text{La}5s$;能带 2、3 的中心能量分别约为 -19.5 eV 和 -16.5 eV ,它们主要来自 $\text{La}5p$ 与 $\text{O}2s$ 的杂化;能带 4 主要来自 $\text{O}2p$ 及其与非常少量的 $\text{La}5d$ 和

$\text{Fe}3d$ 的杂化; 能带 5 处于费米面附近, 主要来自 $\text{Fe}3d$ 和 $\text{La}5d$ 及其与少量 $\text{O}2p$ 的杂化。能带 6、7 的中心能量分别约为 1.3 eV 和 3.7 eV, 它们主要来自 $\text{O}2p$ 与 $\text{La}5d$ 和 $\text{Fe}3d$ 杂化; 能带 8 的中心能量约为 6.2 eV, 主要来自 $\text{O}2p$ 。因为能带 6 到 8 均为空带, 而能带 1 到 4 中的自旋向上的与自旋向下的电子数基本相等, 因此它们对 Fe_2LaO_4 的磁电性能基本没有影响。在能带 5 中, 自旋向上的子带完全处于费米能级之下, 已被全部填充, 对电导率没有影响。自旋向下的子带虽然通过费米面且仍然有少部分空穴, 但电子被高度局域化, 表明 Fe_2LaO_4 主要因为自旋向下的电子形成极化子后在 $3d$ 空穴中跃迁而导电。另外, 能带 5 中自旋向上的电子数多于自旋向下的电子数, 表明对所有电子, 自旋极化为正。这导致了 Fe_2LaO_4 的分子磁矩约为 $1.00\mu_{\text{B}}$ 。在费米面处, 自旋极化为 -100%, 这对自旋电子器件的应用研究极为重要。

为了分析 Fe_2LaO_4 磁电性能的微观机理, 我们进一步利用配位场理论来分析 Fe_2LaO_4 的电子结构。根据配位场理论^[28-30], 配合物的中心离子或原子 (M) 与配位体 (L) 之间存在静电作用形式的晶体场。晶体场的存在使分子中各原子间互相对应的原子轨道发生重叠或杂化, 形成分子轨道。根据对称性不同可将原子 d 轨道分为 $d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, d_z^2, d_{x^2-y^2}$ 。当中心离子或原子与配体的轨道发生重叠时, d 轨道将发生分离, 其中 d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} 容易与对称性匹配的 π 配体

的群轨道形成 π 型配合物轨道 (包括 3 个成键轨道 t_{2g} 和 3 个反键轨道 t_{2g}^*), 而 $d_z^2, d_{x^2-y^2}$ 则形成具有 σ 对称性的 σ 轨道 (包括 2 个成键轨道 e_g 和 2 个反键轨道 e_g^*)。类似地, 中心离子或原子的 s, p 轨道与配体的轨道重叠形成 σ 轨道 (其中成键轨道包括 1 个 a_{1g} 和 3 个 t_{1u} , 以及它们对应的反键轨道)。在 O 八面体构成的 O_h 群晶体势场中, t_{2g} 的能量低于 e_g 。它们之间的能量间隔被称为分离能 (Δ_o)。电子按能量最低原理填充到分子轨道中后属整个分子。当电子配对时, 由于库仑相互作用而需要能量, 该能量被称为电子成对能 (P)。当 P 大于 Δ_o 即弱场作用时, 电子尽可能分别占据不同 d 轨道, 形成较大的分子磁矩; 若 P 小于 Δ_o 即强场作用时, 电子更容易配对, 形成较弱的分子磁矩。根据前文分析, Fe_2LaO_4 原胞的晶格常数虽然比 Fe_3O_4 稍大, 但 La 原子比 Fe 原子具有更多的电子, 导致 Fe_2LaO_4 中存在较强的库仑排斥作用, 它的晶体场比 Fe_3O_4 强得多, 属强场作用。B 位 Fe 与其周围 6 个 O 原子构成的配位物 ML_6 (M 为中心离子, L 为配体) 的晶体场属 O_h 群势场。结合 O 原子和 Fe 原子的原子轨道及其能量分布特点, 可近似得出 ML_6 的分子轨道的轨道能级, 见图 5(a)。图 5(a) 中分子轨道包括 1 个 a_{1g} , 3 个 t_{1u} , 3 个 t_{2g} , 2 个 e_g 等成键轨道及它们的反键轨道。从表 2, B 位 Fe 的平均电荷数为 +0.52, 表明作为 O 八面体中心的 Fe 以离子形式存在。它的平均电子数为 7.48, 近似为 7。另外, 每个配位体贡献 2 个电子, 使得 ML_6 的分子轨

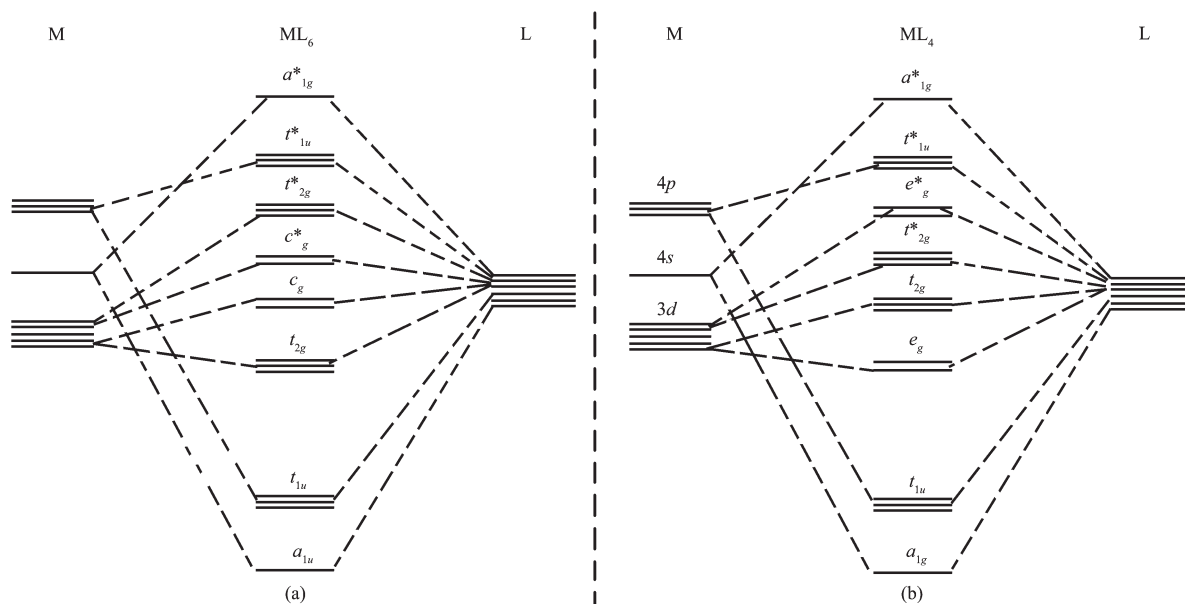


图 5 ML_6 和 ML_4 的能级图

Fig.5 Energy levels of ML_6 and ML_4

道中共有 19 个电子。根据能量最低原理, ML_6 的电子排布为: $a_{1g}^1 \uparrow a_{1g}^1 \downarrow t_{1u}^3 \uparrow t_{1u}^3 \downarrow t_{2g}^3 \uparrow t_{2g}^3 \downarrow e_g^2 \uparrow e_g^2 \downarrow e_g^{*1} \uparrow$ 。从该电子结构求出的 Fe 原子磁矩与表 2 给出的基本一致。

La 作为 O 四面体的中心, 与其周围 4 个近邻 O 配体构成配合物 ML_4 。尽管该配合物中配位数少于 ML_6 , 但它的库仑排斥力仍然较大导致晶体场仍为强场。但是, 此时 d 轨道没有直接指向配位体导致 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_z^2 处于低能态。相反, d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} 则处于高能态, 而其他分子轨道与 ML_6 相似。 ML_4 的分子轨道见图 5(b)。从表 2, La 电子数为 9.52, 近似为 10。 ML_4 中共 4 个配位键, 每键贡献 2 个电子, 因此 ML_4 共 18 个电子。根据能量最低原理, ML_4 的电子分布可近似写为: $a_{1g}^1 \uparrow a_{1g}^1 \downarrow t_{1u}^3 \uparrow t_{1u}^3 \downarrow e_g^2 \uparrow e_g^2 \downarrow t_{2g}^3 \uparrow t_{2g}^3 \downarrow$ 。从该电子结构, 自旋向上的电子数与自旋向下的相等, 因此 La 没有原子磁矩, 与表 2 中给出的 $-0.04\mu_B$ 基本一致。因此 Fe_2LaO_4 分子磁矩小于 Fe_3O_4 的原因是 La 较多的外层电子增强了 La 与 Fe 作为中心离子的配合物的晶体场, 使分离能高于电子成对能, 导致电子分子轨道排列时趋向于成对排列。

3 结 论

Fe_2LaO_4 是一种含稀土元素的高温相新 II B 型半金属, 它具有铁磁性。它的稳定相晶格常数约为 0.623 nm, 分子磁矩约为 $1.0\mu_B$ 。La 原子具有比 Fe 更多的外层电子, 使得 Fe_2LaO_4 内部具有较强的库仑斥力, 导致了配合物 ML_4 和 ML_6 均受强场作用, 从而使 Fe_2LaO_4 具有软磁性。 ML_4 和 ML_6 的电子结构可近似写为 $a_{1g}^1 \uparrow a_{1g}^1 \downarrow t_{1u}^3 \uparrow t_{1u}^3 \downarrow t_{2g}^3 \uparrow t_{2g}^3 \downarrow e_g^2 \uparrow e_g^2 \downarrow$ 和 $a_{1g}^1 \uparrow a_{1g}^1 \downarrow t_{1u}^3 \uparrow t_{1u}^3 \downarrow t_{2g}^3 \uparrow t_{2g}^3 \downarrow e_g^2 \uparrow e_g^2 \downarrow e_g^{*1} \uparrow$, 这些电子属于整个配合物。可预测 Fe_2LaO_4 在高精密度的自旋电子器件有较大的应用前景。

参考文献:

- [1] FU Yin(傅 英), XU Wen-Lan(徐文兰), LU Wei(陆 卫). *Wulixue Jinzhan(Progress in Physics)*, **2001**, **21**(3):255~277
- [2] REN Shang-Kun(任尚坤), ZHANG Fang-Ming(张凤鸣), DU You-Wei(都有为). *Wulixue Jinzhan(Progress in Physics)*, **2004**, **24**(4):381~397
- [3] Fang C M, de Wijs G A, de Groot R A. *J. Appl. Phys.*, **2002**, **91**(10):8340~8343
- [4] Fong C Y, Qian M C, Pask J E, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, **84**(2):239~241
- [5] Dowben P A, Skomski R. *J. Appl. Phys.*, **2004**, **95**(11):7453~7458
- [6] CAI Jian-Wang(蔡建旺), ZHAO Jian-Gao(赵建高), ZHAN Wen-Shan(詹文山), et al. *Wulixue Jinzhan(Progress in Physics)*, **1997**, **17**(2):119~149
- [7] Wu X W, Niu D L, Liu X J. *Chin. Phys. Lett.*, **2006**, **23**(11):3072~3075
- [8] YU Dun-Bo(于敦波), FENG Jia-Feng(丰家峰), DU Yong-Sheng(杜永胜), et al. *Wuli Xuebao(Acta Physica Sinica)*, **2005**, **54**(10):4903~4908
- [9] Coey J M D, Venkatesan M J. *Appl. Phys.*, **2002**, **91**(10):8345~8350
- [10] Hwang H Y, Cheong S W, Ong N P. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, **77**(10):2041~2044
- [11] DAI Dao-Sheng(戴道生), QIAN Kun-Ming(钱昆明). *Ferromagnetics(铁磁学)*. Beijing: Science Press, **2000**.
- [12] Penicaud M, Silberchiot B, Sommers C B. *J. Magn. Magn. Mater.*, **1992**, **103**:212~215
- [13] Kamper K P, Schmitt W, Guntherodt G et al. *Phys. Rev. Lett.*, **1987**, **59**(24):2788~2791
- [14] Li X H, Huang Y H, Wang Z M. *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, **81**(2):307~309
- [15] Woonchul Kum, Kenji Kawaguchi, Naoto Koshizaki. *J. Appl. Phys.*, **2003**, **93**(10):8032~8034
- [16] Chen P, Xing, D Y, Du Y W. *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, **87**(10):107202:1~4
- [17] Szotek Z, Temmerman W M, Svane A, et al. *Phys. Rev. B*, **2003**, **68**:104411:1~6
- [18] Jeng H T, Guo G Y. *Phys. Rev. B*, **2002**, **5**:094429:1~9
- [19] Anisimov V I, Elfimov I S, Hamada N et al. *Phys. Rev. B*, **1996**, **54**(7):4387~4390
- [20] Wright Jon P, Attfield J Paul, Paolo G Radaelli et al. *Phys. Rev. B*, **2002**, **66**(21):214422:1-15
- [21] LIU Hui-Ying(刘慧英), HOU Zhu-Feng(侯柱峰), ZHU Zhu-Zhong(朱梓忠), et al. *Wuli Xuebao(Acta Physica Sinica)*, **2003**, **52**(7):1732~1737
- [22] LIN Qiu-Bao(林秋宝), LI Ren-Quan(李仁全), ZENG Yong-Zhi(曾永志), et al. *Wuli Xuebao(Acta Physica Sinica)*, **2006**, **55**(2):873~878
- [23] Aerts C M, Strange P, Horne M et al. *Phys. Rev. B*, **2004**, **69**:045115:1~6
- [24] LIU Guo-Dong(刘国栋), WANG Xin-Qiang(王新强), DAI Xue-Fang(代学芳), et al. *Wuli Xuebao(Acta Physica Sinica)*, **2006**, **55**(9):4883~4887
- [25] DONG Hui-Ning(董会宁), WU Xiao-Xuan(吴晓轩), WU Shao-Yi(邬劭轶), et al. *Wuli Xuebao(Acta Physica Sinica)*,

- 2002,51**(3):616~619
- [26]Liu J, Wang X Q, Liu Y et al. *Chin. J. Chem. Phys.*, **2007**, **20**(3):291~296
- [27]TIAN Bo-Ming(田波明). *Magnetic Materials* (磁性材料). Beijing: Tsinghua University Press, **2001**.
- [28]Dong H N, Wu S Y, Luo X B, et al. *Spectrochimica Part A*, **2005,61**:637~639
- [29]XIE Lin-Hua(谢林华), QIU Ming(丘 岷). *Wuli Xuebao* (*Acta Physica Sinica*), **2005,54**(12):5845~5848
- [30]YIN Chun-Hao(殷春浩), HAN Kui(韩 奎), YE Shi-Wei(叶世旺). *Wuli Xuebao*(*Acta Physica Sinica*), **2003,52**(9):2280~2283