

# 铁磁材料 GdN 的电子结构和磁学性质的理论研究

段纯刚<sup>†</sup> 梅维宁

(内布拉斯加州立大学奥马哈分校物理系 奥马哈 内布拉斯加 68182 美国)

**摘要** 作为寻找新型自旋电子学功能材料的尝试,文章详细研究了稀土化合物 GdN 的电子结构和磁学性质.通过第一性原理的理论计算,作者发现该材料的导电性质随体积增加有很大变化:从半金属态到准金属态,最后成为半导体.同时,施加压力能改变其载流子浓度和位于多数自旋态的电子和空穴的迁移率.对其磁交换参数随晶格常数变化的进一步研究和蒙特卡罗模拟表明,这个铁磁体系的居里温度可以通过加压或掺杂得到进一步提高,从而成为很有实用价值的自旋电子材料.

**关键词** 半金属铁磁材料,第一性原理计算,自旋电子学

## Theoretical studies on the electronic and magnetic properties of GdN

DUAN Chun-Gang<sup>†</sup> MEI Wei-Ning

(Department of Physics, University of Nebraska at Omaha, Omaha, Nebraska 68182-0266, USA)

**Abstract** As an attempt to find suitable materials for spintronic devices we have investigated the electronic structure and magnetic properties of rare-earth compound GdN as a function of unit cell volume. Based on a first-principles calculation we observe that there is a transformation in the conduction properties associated with the volume increase, first from half-metallic to semimetallic, then ultimately to semiconducting. We show that applying stress can alter the carrier concentration as well as mobility of the holes and electrons in the majority spin channel. In addition, we find that the exchange parameters depend strongly on lattice constant, thus the Curie temperature of this system can be enhanced by applying stress or doping impurities. This demonstrates that GdN is a potentially excellent spintronic material.

**Keywords** half-metallic ferromagnetic material, first-principles calculations, spintronics

最近几年来,自旋电子学的研究逐渐成为凝聚态物理研究的一个重要方向<sup>[1]</sup>,而寻找和开发新型自旋电子材料也就成为一个紧要课题.半金属(half-metallic)铁磁体<sup>[2]</sup>,由于它在费米面附近的高度自旋极化,自然成为自旋电子学器件的理想选择.通常的半金属铁磁体主要是过渡金属氧化物,如 CrO<sub>2</sub>,而考虑到稀土族化合物一般具有较大磁矩,从而在纳米量级尺寸上仍然保持很好磁性,于是能否在稀土族化合物中寻找找到半金属铁磁体物质便成为研究者的一个迫切关心的问题.

事实上稀土族金属及化合物的电子结构和输运性质一直是科学界的一个挑战性课题,其中很重要的原因就是它们很难被制成高纯的单相晶体,因此实验上对其电子结构的了解不够清晰.例如,通常发

现具有铁磁性的稀土氮化物大多是准金属(semi-metal),但对于 GdN,实验上则存在很大分歧:从绝缘体、准金属到半导体都有报道<sup>[3-5]</sup>.

在理论上研究稀土材料的主要困难来自于稀土元素未闭合的 4f 电子壳层,这使得研究成为很棘手的强关联多体问题<sup>[6-8]</sup>.而基于局域自旋密度近似(LSDA)的密度泛函计算通常会低估研究体系的能隙,这样就很难准确描述类似于 GdN 这样的高度关联系统.但是如果借助于 Hubbard 关联项来反映 4f 电子间的在场库仑排斥作用,我们就能在 LSDA 的框架内(LSDA + U)<sup>[9]</sup>较好地描述 4f 体系.

2005-07-19 收到

<sup>†</sup> 通讯联系人. Email: wxbdcg@gmail.com

基于以上分析,我们对稀土氮化物 GdN 的电子结构和磁学性质进行了全面的理论研究.我们的工作表明,施加压力能显著影响 GdN 的能带结构和磁学性质.具体说来,我们发现在理论晶格常数下该体系具有半金属态的能带结构,随着体积的增加,该系统则逐渐反映出准金属乃至半导体的能带特征;与此同时,该体系的磁学性质也对体积变化十分敏感,其居里温度将随体积减小而显著增加.

我们的第一原理总能计算利用的是全势线性缀加平面波及局域轨道方法<sup>[10]</sup>,具体计算细节参见文献[11].计算结果给出 GdN 的理论晶格常数为 4.92 Å,十分接近实验值 4.97 Å.我们发现,此时的能带图[见图 1(a)]显示在  $\Gamma$  点和 X 点费米面附近分别存在一个空穴带和电子带,而在 X 点附近可以观察到很强的 Gd 5d 和 N 2p 自旋多数态( spin majority )的杂化,而在自旋少数态( spin minority )之间则没有这样的杂化,表明 GdN 此时处于半金属态,自旋少数态的能隙位于 X 点,大小约为 0.6 eV.而随着晶格常数的增加,该体系逐渐表现出准金属特征(例如自旋多数态在 X 点附近的 d-p 杂化消失,在  $\Gamma$  点费米能级上升到空穴带顶[图 1(b)],直至最后变成半导体[图 1(c)].虽然不能从 LSDA 的计算中准确预言究竟在晶格常数多大时发生从金属到准金属,再到半导体的相变,但是这种演变趋势应该是能被实验观察到的.

从图 1 中我们还可以注意到施加压力或体积膨胀能用来控制载流子浓度和迁移率( mobility ).在体积增大时,电子和空穴带在费米能级处都变浅变窄,导致该能量范围态密度显著降低,而在  $\Gamma$  和 X 点附近  $dE_k/dk$ (表征空穴或电子迁移率)也随之减少,从而使材料的导电性能下降.

我们同时研究了该体系在双轴压下的能带结构和电子性质的变化,实验上这对应于在具有不同晶格常数的衬底材料上外延生长 GdN.在这种情况下, GdN 的立方对称性被破坏,成为四方体.通过计算不同  $c/a$  对应的晶体总能,我们可由关系式:

$$\frac{\Delta c/c_0}{\Delta a/a_0} = -\frac{2\nu}{1-\nu}$$

得出泊松率  $\nu = 0.2$ ,这个值比一般金属的要小,但和 TiN 的相似.我们同时发现 GdN 在双轴压作用下的能带结构变化趋势和其在体积变化时的行为基本一致,这其实可以从该材料的小泊松率中预见到.

为了研究 GdN 的磁学性质随施加压力的变化,我们采用了海森伯磁交换模型哈密顿量:

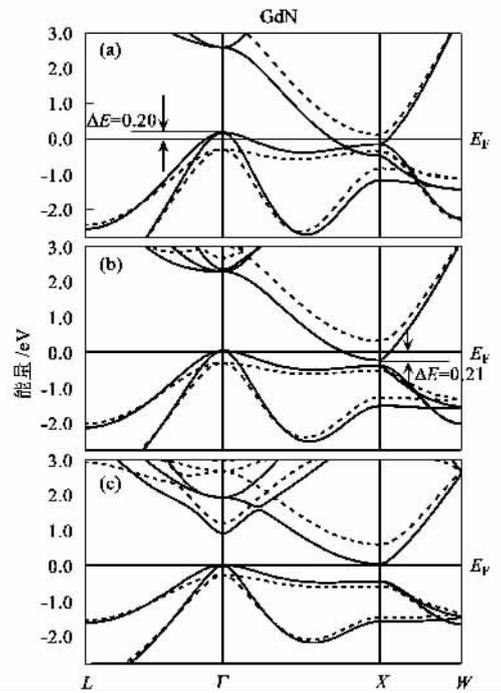


图 1 GdN 在不同晶格常数下费米能级附近的能带结构 (a)  $a = 4.92 \text{ \AA}$  (b)  $a = 5.16 \text{ \AA}$  (c)  $a = 5.63 \text{ \AA}$ (实线代表自旋多数态,虚线代表自旋少数态)

$$H = -\sum_n J_n \sum_{i>j} S_i \times S_j,$$

其中  $J_n$  是磁交换作用参数,  $n$  是近邻壳层指标,这里从 1 取到 3.这样,我们通过对不同磁组态下(铁磁相和三种反铁磁相)的第一原理总能计算就能够求解出上述磁交换作用参数  $J_1, J_2$  和  $J_3$ .然后改变系统体积,就能得到  $J_n$  随晶格常数变化的关系,如图 2 所示.

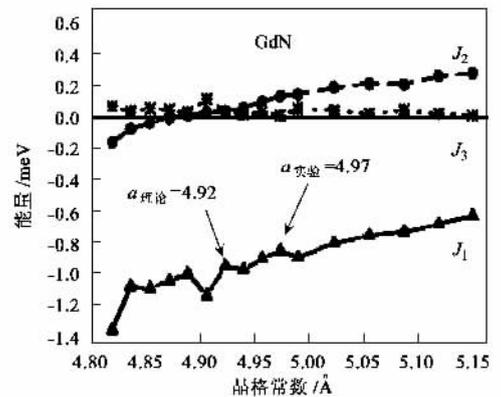


图 2 GdN 的磁交换关联参数随晶格常数的变化关系,可以看到其中  $J_1$  和  $J_2$  对体积变化十分敏感

从图 2 中可以看出,与 3d 过渡金属铁磁体相比, GdN 的磁交换关联参数较小,导致其临界温度

较低(58K左右)。这些参数,尤其是 $J_1$ 和 $J_2$ 对体积变化十分敏感:在小于平衡晶格常数时,铁磁性的 $J_1$ 占主导地位,但随着晶格常数增加,其绝对值逐渐减小,而 $J_2$ 则从铁磁作用逐渐发展成为反铁磁作用,相比之下 $J_3$ 的变化不大,而且数值很小。根据平均场理论,GdN磁交换参数的这种变化趋势直接导致其居里温度(正比于 $12J_1 + 6J_2 + 24J_3$ )将十分依赖于体积(压力)变化。

人们通常认为RKKY(Rudermann-Kittel-Kasuya-Yosida)模型是讨论稀土元素的磁性时十分有效的理论。根据以上讨论,GdN的载流子浓度随着晶格常数的变小会显著增加,从而使体系变得更“金属化”,而众所周知,RKKY作用对载流子浓度十分敏感,这样载流子浓度的增加就加强了邻近磁格的相互作用,这样就解释了 $J_1$ 的变化规律。而对于 $J_2$ ,随晶格常数增大,载流子浓度减小将成为影响RKKY作用的主要因素,即RKKY作用亦将减小。然而 $J_2$ 却由铁磁变为反铁磁并逐渐加强,这表明当体系逐渐失去金属性质时,体系中的反铁磁超交换作用将由于铁磁的RKKY作用的减弱而逐渐被显示出来(图3)。基于以上分析,我们预测GdN,由于其内部存在的强烈的铁磁和反铁磁竞争,在不同外界条件作用下,可能会存在不同磁组态,甚至是十分复杂的磁结构,如自旋玻璃<sup>[12]</sup>。

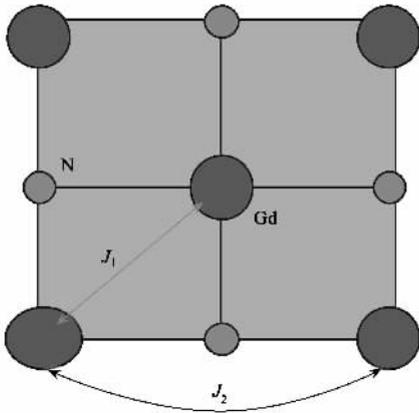


图3 面心立方最近邻( $J_1$ )和次近邻( $J_2$ )的磁交换关联参数示意图,注意GdN在次近邻磁交换中有较大超交换作用的成分

最后,我们在上述模型哈密顿量的基础上利用第一性原理得到的磁交换参数进行了蒙特卡罗模拟。模拟采用的超级晶胞尺寸为 $10a \times 10a \times 10a$ ,并利用了周期性边界条件。我们成功地模拟出GdN的基态为铁磁态,所得到的平衡晶格常数下的理论居里温度为38K,接近实验值58K。考虑到该体系的强关联性质和对外界条件的敏感性,理论值和实验值的这种吻合度十分令人鼓舞,也直接证明了我们的第一性原理计算的合理性。

综上所述,我们发现GdN的电子结构和磁学性质对其晶体结构变化十分敏感。在平衡晶格常数时,它是一个理论能隙为0.6eV的半金属,处于铁磁态,因此是很有潜力的自旋电子学材料,其居里温度可以通过衬底施压或进行掺杂<sup>[13]</sup>来提高。

致谢 感谢Sabiryanov R F博士,Dowben P A教授,刘建军博士的成功合作,感谢Petukhov A G教授与作者进行的启发性的讨论。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Wolf S A , Awschalom D D , Buhrman R A *et al.* Science , 2001 , 294 : 1488
- [ 2 ] de Groot R A , Mueller F M , van Engen P G *et al.* Phys. Rev. Lett. , 1983 , 50 : 2024
- [ 3 ] Xiao J Q , Chien C L. Phys. Rev. Lett. , 1996 , 76 : 1727
- [ 4 ] Kaldis E , Zurcher C. Helv. Phys. Acta , 1974 , 47 : 421
- [ 5 ] Wachter P , Kaldis E. Solid State Commun. , 1980 , 34 : 241
- [ 6 ] Hasegawa A , Yanase A. J. Phys. Soc. Jpn. , 1997 , 42 : 492
- [ 7 ] Petukhov A G , Lambrecht W R L , Segall B. Phys. Rev. B , 1996 , 53 : 3646
- [ 8 ] Lambrecht W R L. Phys. Rev. B , 2000 , 62 : 13538
- [ 9 ] Anisimov V I , Solov'ev I V , Korotin M A *et al.* Phys. Rev. B , 1993 , 48 : 16929 ; Anisimov V I , Zaanen J , Andersen O K. Phys. Rev. B , 1991 , 44 : 943
- [ 10 ] Blaha P *et al.* Comput. Phys. Commun. , 2002 , 147 : 71
- [ 11 ] Duan C G , Sabiryanov R F , Liu J *et al.* Phys. Rev. Lett. , 2005 , 94 : 237201
- [ 12 ] Li D X , Sumiyama K , Suzuki K *et al.* Phys. Rev. B , 1997 , 55 : 6467
- [ 13 ] Coey J M , Venkatesan M , Fitzgerald C B. Nat. Mater. , 2005 , 4 : 173