

掺杂 $\text{Sr}_8\text{CaRe}_3\text{Cu}_4\text{O}_{24}$:一种可能具有半金属性和大的氧磁矩的材料*

万贤纲^{1†} 胡晓²

(1 南京大学固体微结构国家重点实验室 南京大学物理系 南京 210093)

(2 日本国立材料研究所 筑波 305-0047)

摘要 用密度泛函理论方法仔细研究了新型钙钛矿铜氧材料 $\text{Sr}_8\text{CaRe}_3\text{Cu}_4\text{O}_{24}$ 的电子结构和磁性性质,发现掺杂将使得这种材料表现出非常奇特的性质(1)用 W 或 Mo 替代 Re 将使得材料变成半金属,同时它的磁转变温度仍然很高(2)对 $\text{Sr}_8\text{CaRe}_3\text{Cu}_4\text{O}_{24}$ 进行空穴掺杂,也将使它变为具有高磁转变温度的半金属材料.更为奇特的是,空穴掺杂将导致 O 原子上有很大的磁矩.因此, $\text{Sr}_8\text{CaRe}_3\text{Cu}_4\text{O}_{24}$ 很有可能是一种有广阔应用前景的磁性材料.

关键词 密度泛函理论,钙钛矿铜氧材料,半金属,材料设计

Robust half-metallic behavior and large oxygen magnetism in a perovskite cuprate

WAN Xian-Gang^{1†} HU Xiao²

(1 National Laboratory of Solid State Microstructures and Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(2 Computational Materials Science Center, National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0047, Japan)

Abstract The new perovskite cuprate material $\text{Sr}_8\text{CaRe}_3\text{Cu}_4\text{O}_{24}$, which behaves ferrimagnetically and shows an unusually high Curie temperature ($T_c = 440\text{ K}$), is found from density-functional theory calculation to display several surprising properties after hole doping or chemical substitution. Half-metal behavior is realized by replacing Re with W or Mo while T_c remains high. The hole-doped $\text{Sr}_8\text{CaRe}_3\text{Cu}_4\text{O}_{24}$ is also a half-metal with high T_c . Moreover, we find that the O atoms will carry a large magnetic moment after hole doping, which is in sharp contrast to the generally accepted concept that magnetism in solids requires partially filled shells of d or f electrons in cations. The material $\text{Sr}_8\text{CaRe}_3\text{Cu}_4\text{O}_{24}$ is therefore expected to provide a very useful platform for material design and development.

Keywords density-functional theory, perovskite cuprate, half metal, material design

自旋电子学是当前凝聚态物理中的一大热点课题^[1].一种理想的自旋电子学材料是有着高磁转变温度的半金属磁体,它的一个自旋方向表现金属性,另一个自旋方向表现绝缘体性,所以传导电子完全自旋极化.已有大量的理论和实验工作试图寻找具有高磁转变温度的半金属磁性材料.人们主要是在 Mn 基或 Fe 基过渡金属钙钛矿氧化物中探寻可能的半金属磁性材料^[2].因此寻找新型的半金属磁性材

料是非常有意义的.

众所周知,表现出铁磁性行为的钙钛矿铜氧化物材料是非常罕见的,而且它们的 T_c 都很低(通常都小于 30K).所以人们一般都不认为铜氧化物会是好的磁性材料.最近,人们合成了一种全新的钙钛矿

* 国家自然科学基金(批准号 10304007)资助项目

2005-12-20 收到初稿 2006-03-20 修回

† 通讯联系人. Email: ccmp@nju.edu.cn

铜氧化物材料 $\text{Sr}_8\text{CaRe}_3\text{Cu}_4\text{O}_{24}$ [3]. 它有很高的居里温度 ($T_c = 440\text{K}$), 但是是绝缘体, 不能表现任何的磁致电阻效应. 所以我们试图寻找一种可以保持它高 T_c 同时又使得它变为半金属的方法. 我们发现, 适当的 A 或 B 位替代式掺杂, 将使材料表现出极为奇特的物理性质. 本文将简要介绍我们最近对这一问题所作的理论研究 [4].

首先我们考虑 B 位替代式掺杂. 盲目地对 B 位进行替代式掺杂是不可取的, 因为这将花费大量的时间. 所以我们先来分析一下 $\text{Sr}_8\text{CaRe}_3\text{Cu}_4\text{O}_{24}$ 的电子结构性质 [5]. 在图 1 中, 我们给出了 Cu1 和 Cu2 少数自旋的 e_g 轨道, 以及 O2 的 p 轨道的示意图. 其他轨道都离费米能级比较远, 所以并未给出. 如图 1 (a) 所示, 由于 Re 所引起的 Jahn - Teller 畸变, Cu2 的 e_g 轨道分裂为 $d_{x^2-y^2}$ 和 $d_{3z^2-r^2}$, 它们之间有着较大的能隙, 并且 $d_{x^2-y^2}$ 轨道被完全占据. 我们知道 $d_{x^2-y^2}$ 和 $d_{3z^2-r^2}$ 之间劈裂的大小由 Jahn - Teller 畸变决定. 如果用具有较小电负性的 5d 或 4d 元素 (如 W 或 Mo) 来替代 Re 的话, Jahn - Teller 畸变将如图 1 (b) 所示变小, 所以 $d_{x^2-y^2}$ 和 $d_{3z^2-r^2}$ 之间劈裂也将变小, 这时 Cu2 的 e_g 轨道将极有可能如图 1 (b) 一样与费米能级交叠. 因为用 W 或 Mo 替代 Re 对 Cu1 只有小的影响, 所以自旋向上的通道应该还是绝缘性的. 另外, 用 W 或 Mo 替代 Re 后, 和 $\text{Sr}_8\text{CaRe}_3\text{Cu}_4\text{O}_{24}$ 一样, 自旋向上的 Cu1 的 e_g 轨道和自旋向下的 Cu2 的 $d_{3z^2-r^2}$ 轨道仍然是部分被占据, 它们仍然可以和 O2 的 p 轨道形成强的 $pd\sigma$ 杂化, 所以也将有较高的 T_c [5]. 所以, 我们认为, 用 W 或 Mo 替代 Re 将使得材料变成有着高 T_c 的半金属. 这些简单想法被下面精确的密度泛函计算所证实.

在本文, 我们用 WIEN2K 程序包 [6] 研究了掺杂对 $\text{Sr}_8\text{CaRe}_3\text{Cu}_4\text{O}_{24}$ 电子结构和磁性性质的影响. 采用标准的广义梯度近似 (GGA) [7] 作为交换、关联泛函, 用 LSDA + U 方法处理 Cu 上 d 电子之间的电子 - 电子相互作用 [8], 并选取 $U = 10\text{eV}$, $J = 1.2\text{eV}$. 下面给出的结果都是基于优化的结构得到的. 我们也证实本文的主要结果是稳定的, 不会随小的结构的变化而变化.

计算结果表明, $\text{Sr}_8\text{CaW}_3\text{Cu}_4\text{O}_{24}$ 的磁性性质与 $\text{Sr}_8\text{CaRe}_3\text{Cu}_4\text{O}_{24}$ 的非常相似 [5]. 它的自旋向上的 Cu1 的 e_g 轨道和自旋向下的 Cu2 的 $d_{3z^2-r^2}$ 轨道也是部分被占据, 所以也都与 O2 的 p_z 轨道杂化形成很强的 $pd\sigma$ 键, 这导致 Cu1 和 Cu2 的磁矩之间有着很强的超交换相互作用. 所以, $\text{Sr}_8\text{CaW}_3\text{Cu}_4\text{O}_{24}$ 的 FiM 构型

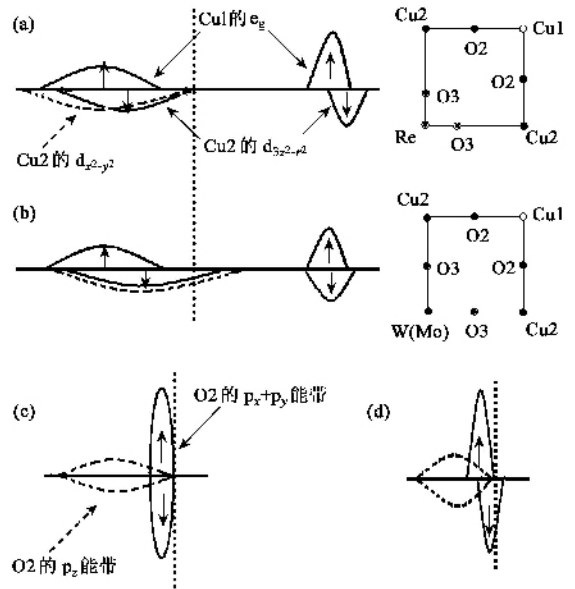


图 1 (a) $\text{Sr}_8\text{CaRe}_3\text{Cu}_4\text{O}_{24}$ 的 Cu1 和 Cu2 少数自旋的 e_g 轨道的示意图和 (010) 面结构示意图 (b) 预期的 $\text{Sr}_8\text{CaW}_3\text{Cu}_4\text{O}_{24}$ 和 $\text{Sr}_8\text{CaMo}_3\text{Cu}_4\text{O}_{24}$ 的 Cu1 和 Cu2 少数自旋的 e_g 轨道的示意图和 (010) 面结构示意图 (c) $\text{Sr}_8\text{CaRe}_3\text{Cu}_4\text{O}_{24}$ 的 O2 的 p 轨道示意图 (d) 预期的空穴掺杂之后 $\text{Sr}_8\text{CaRe}_3\text{Cu}_4\text{O}_{24}$ 的 O2 的 p 轨道示意图

比 FM 构型每个元胞的能量低 0.046Ry. 注意到 $\text{Sr}_8\text{CaRe}_3\text{Cu}_4\text{O}_{24}$ 的 FiM 构型只比 FM 构型低 0.036Ry. 所以 $\text{Sr}_8\text{CaW}_3\text{Cu}_4\text{O}_{24}$ 的 T_c 很有可能比 $\text{Sr}_8\text{CaRe}_3\text{Cu}_4\text{O}_{24}$ 的 T_c (440K) 还要高很多. 计算结果也表明, 用 W 替代 Re 后, 以 Cu2 为中心的氧八面体的 Jahn - Teller 畸变明显变小, 如图 2 所示, 自旋向下的通道变成了金属性, 而自旋向上的通道仍然是绝缘性. 所以, 正如前面预计的一样, $\text{Sr}_8\text{CaW}_3\text{Cu}_4\text{O}_{24}$ 是具有高 T_c 的半金属. Mo 和 W 在周期表的同一列, 所以与 $\text{Sr}_8\text{CaW}_3\text{Cu}_4\text{O}_{24}$ 一样, $\text{Sr}_8\text{CaMo}_3\text{Cu}_4\text{O}_{24}$ 也是有着高 T_c 的半金属.

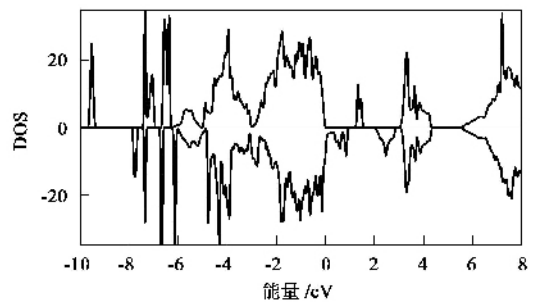


图 2 $\text{Sr}_8\text{CaW}_3\text{Cu}_4\text{O}_{24}$ 的总态密度

如图 1 (c) 所示,我们也注意到在 $\text{Sr}_8\text{CaRe}_3\text{Cu}_4\text{O}_{24}$ 中 O2 的 $p_x + p_y$ 带非常窄,而且刚好在费米能级下面^[9],所以一个很自然的想法是,如果我们能够简单地把空穴掺到材料里,费米能级将往下移动,并且通过 O 的窄带,这时材料很有可能表现出非常奇特的物理性质.在钙钛矿结构氧化物中 A 位一般对费米能级附近的贡献很小,所以我们将通过 A 位掺杂来实现掺空穴.我们用虚晶近似计算了 $(\text{Sr}_{1-x}\text{A}_x)_8\text{CaRe}_3\text{Cu}_4\text{O}_{24}$ (在此 A 代表 K 等一价元素)的电子结构和磁性性质.计算结果表明,空穴掺杂对材料的几何结构影响很小.因为紧靠费米面的主要是 O2 的 $p_x + p_y$ 带,所以 Cu1 和 Cu2 的 d 带几乎不受空穴掺杂的影响.因此, $(\text{Sr}_{1-x}\text{A}_x)_8\text{CaRe}_3\text{Cu}_4\text{O}_{24}$ 的基态仍为 FiM, FM 和 FiM 之间的能量差也很大,材料仍将有很大的 T_c .空穴掺杂将使得 O2 上有很大的磁矩.当空穴掺杂浓度是 0.2 时, O2 上将有 $0.25\mu_B$ 的磁矩,这是目前在文献中可以找到的最大的 O 上的磁矩^[10].而且如表 1 所示,随着空穴掺杂浓度的增加, O2 上的磁矩还将进一步的增加.

表 1 计算的 O2 上的磁矩(单位为 μ_B)随掺杂浓度的变化

| 掺杂浓度 | 0 | 0.1 | 0.2 | 0.75 | 1 |
|------|------|------|------|------|------|
| 磁矩 | 0.07 | 0.16 | 0.25 | 0.59 | 0.70 |

计算结果表明, O2 的 p_z 轨道与 Cu1 和 Cu2 的 d 轨道有很强的杂化,所以形成了宽带,对 O2 磁矩的贡献很小.而 O2 的 $p_x + p_y$ 带有着大的自旋劈裂. O2 的自旋向上的 $p_x + p_y$ 带在费米面之下完全被占据,而自旋向下的 $p_x + p_y$ 带有着更高的能量,并且通过费米面.所以 O2 上磁矩的物理原因是因为费米面通过了 $p_x + p_y$ 这个窄带,这就带来了 Stoner 不稳,从而使得 $p_x + p_y$ 有大的交换劈裂和大的磁矩.

如上所述,有两个因素导致掺空穴后 O 上有大的磁矩:一是 O 的 p 带必须靠近费米面;二是这个靠近费米面的 p 带必须是窄带.众所周知,对于钙钛矿结构过渡金属氧化物材料,随着过渡金属元素由周期表的左边向右边变化,占据的 d 带将向低能方向移动,同时 O 的 p 带将向上移动.这是 $\text{Sr}_8\text{CaRe}_3\text{Cu}_4\text{O}_{24}$ 中 O2 的 p 带靠近费米面的原因^[11].

由于 $\text{Sr}_8\text{CaRe}_3\text{Cu}_4\text{O}_{24}$ 具有立方相的钙钛矿结构, Cu1 - O2 - Cu2 的键角为 180° ,这导致 Cu1 和 Cu2 的 e_g 不能和 O2 的 $p_x + p_y$ 轨道杂化.同时由于 Cu 上有很大的电子关联, Cu1 和 Cu2 的 t_{2g} 轨道的能量较低,与 O2 的 $p_x + p_y$ 轨道只有很弱的杂化.所以 O2 的 $p_x + p_y$ 带成为一个窄带.而在绝大多数的钙钛矿结构过渡金属氧化物中, BO_6 八面体会倾斜,这使得过渡金属的 e_g 轨道与 O 的 p_x 和 p_y 轨道杂化,从而导致 p_x 和 p_y 有较大的带宽,同时失去磁性.一价离子如 K 的半径比 Sr 的稍大,所以用 K 替代 Sr,将增大钙钛矿结构材料的 tolerance factor,这不会导致 CuO_6 八面体发生倾斜.

我们也用 LSDA 计算了空穴掺杂对材料的影响,所得结果与 LSDA + U 的一致,这也表明,空穴掺杂将使得 O2 上出现大的磁矩.所以,我们的结果不依赖于 U 的数值,也不依赖结构的小的变化,所以很有可能被实验所证实.但是应该指出的是,如果空穴掺杂后系统靠近量子临界点,这时将可能出现 triplet 超导而不是大的氧磁矩.

参 考 文 献

- [1] Zutic I, Fabian J, Sarma S D. Rev. Mod. Phys. ,2004 ,76 : 323
- [2] See , for example , Colossal Magnetoresistive Oxides. Ed Tokura T. Gordon & Breach Publishers , New York , 1999.
- [3] Takayama-Muromachi E *et al.* Solid State Chem. ,2003 ,175 : 366
- [4] Wan X , Kohon M , Hu X. Phys. Rev. Lett. , 2005 , 95 : 146602
- [5] Wan X , Kohon M , Hu X. Phys. Rev. Lett. , 2005 , 94 : 087205
- [6] Blaha P *et al.* WIEN2K , An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties , Ed. Schwarz K. TU Wien , Wien , Austria , 2001
- [7] Perdew J P , Burke K , Ernzerhof M. Phys. Rev. Lett. , 1996 , 77 : 3865
- [8] Anisimov V I *et al.* Phys. Rev. B , 1993 , 48 : 16929
- [9] Wan X , Kohon M , Hu X. Tran. Mater. Res. Jpn. , 2005 , 30 : 910
- [10] Weht R , Pickett W E. Phys. Rev. Lett. , 1998 , 81 : 2502
- [11] Zaanen J , Sawatzky G A , Allen J W. Phys. Rev. Lett. , 1985 , 55 : 418