

Gd₂Co₂Al 电子结构和磁性的第一性原理研究*

张加宏^{1)†} 刘 1)‡ 顾 芳^{2)‡} 杨丽娟^{1)‡} 刘 楣^{1)‡}

1) 东南大学物理系, 南京 210096)

2) 南京理工大学理学院, 南京 210094)

(2005 年 10 月 9 日收到, 2006 年 1 月 7 日收到修改稿)

从第一性原理出发, 在局域自旋密度近似(LSDA)和 LSDA + U (在位库仑能)近似下, 采用 FPLAPW 密度泛函能带计算方法研究了 Gd₂Co₂Al 的电子结构和磁性. 从平均场近似出发, 估算了体系的居里温度, 并分析了导致体系居里温度偏低的原因. 研究结果显示 Gd₂Co₂Al 为金属导体, 其强的铁磁性的提供者主要是 Gd, 且 Co 的局域铁磁性是不稳定的. 基于 LSDA 近似的计算表明 Gd₂Co₂Al 呈现亚铁磁性, 因为 Co 与 Gd 两者磁矩反平行排列. 考虑在位库仑能修正的 LSDA + U 方法则发现一个适当的在位库仑能 ($U = 3.0\text{eV}$)使体系从亚铁磁态转变为铁磁态, 此时 Co 原子磁矩基本为零与实验结果更为相符. 在位库仑能的变化对 Co 原子磁矩以及磁性原子的能级分布影响较大, 但对 Gd 的磁性基本无影响. 由于体系 5d-3d 态杂化和在位库仑排斥作用竞争使得 Co 原子磁矩呈现出波动性的特性.

关键词: 稀土过渡族金属间化合物, 密度泛函理论, 电子结构, 磁性性质

PACC: 7120, 7500, 7530, 7550

1. 引言

稀土过渡族 ($R-T$) 金属间化合物因在技术应用及基础研究领域的重要作用而倍受关注^[1-8]. 首先在技术应用上大多数性能优良的稀土永磁材料, 室温磁制冷材料以及磁光材料都归属 $R-T$ 化合物; 其次 $R-T$ 化合物的合成对于传统电子能带理论提出了挑战, 因为它们的性质是由 R 原子高度关联、局域的 4f 态和关联相对较弱但巡游性强的 T 原子的 3d 态共同决定. 两个完全不同类型的电子态混合使体系磁性性质变得非常复杂, 应用传统能带结构计算方法从理论上去研究显得比较困难. 本文研究的新材料 Gd₂Co₂Al^[9]就是一种稀土过渡族金属间化合物. 首先, 内部稀土局域磁矩与过渡巡游磁矩耦合可能使该化合物展现有趣的磁性质. 其次, Gd 的居里温度 ($T_C = 293\text{K}$) 是所有稀土金属中最高的, 又因磁矩高、磁晶各向异性强、磁熵变大而成为了人们研究的焦点; 由于电子间强相互作用 Co 的居里温度则高达 1400K. 但令人惊讶的是实验上 Gd₂Co₂Al 的居里温度却不足 80K, 是什么因素驱使其居里温度

明显下降? 本文另一出发点基于如下事实: 关联影响用基于密度泛函理论的 L(S)DA 或广义梯度近似 (GGA) 作交换关联泛函去处理可能会产生不可靠的结果. 譬如, 在 LSDA 近似下 La₂CuO₄ 被认为是非磁性金属, 但实际上它是反铁磁绝缘体^[10]; 而在 GGA 近似下, 反铁磁绝缘体 Sr₈CaRe₃Cu₄O₂₄ 也被误认为是金属材料^[11]. 众所周知, 导致计算结果偏差的主要原因在于 LSDA 和 GGA 近似低估了电子间的多体关联效应. 一般认为, 不纯或亚铁磁的强关联体系 (包含 4f, 5f 或 3d 电子), 应该用 L(S)DA + U 方法处理^[12,13]. 该方法将电子分为两个子系统, 考虑 Coulomb 相互作用的局域化 d 或 f 电子, 在模型 Hamilton 量中该项含有 U ; 非局域化的 s 和 p 电子, 可由与轨道无关的单电子势 (L(S)DA) 描述.

到目前为止, 还未见到有关这一新材料理论方面的报道, 本文通过自旋极化计算非磁态 (NM) 和铁磁态 (FM) 的晶胞总能量并进行几何优化. 利用优化参数在 LSDA 和 LSDA + U 近似下对该材料基态电子结构、磁性性质以及居里温度进行了研究. 这些结果对于更好地理解 Gd₂Co₂Al 的物性是有益的.

* 国家自然科学基金 (批准号: 10274008) 和江苏省自然科学基金 (批准号: BK2002050) 资助的课题.

† 联系人, E-mail: zhangjiahong6666@sohu.com

‡ 永久联系人, E-mail: sliu@seu.edu.cn

2. 晶体结构及计算细节

稀土过渡材料 Gd_2Co_2Al 具有 Pr_2Ni_2Al 类型的正方体心晶体结构(空间群为 $Immm$, No 71). 如图 1 所示, 这种晶体结构的特殊性在于它具有层状结构. X 射线实验^[9]测定原胞中含有 3 个不等价原子(Gd,

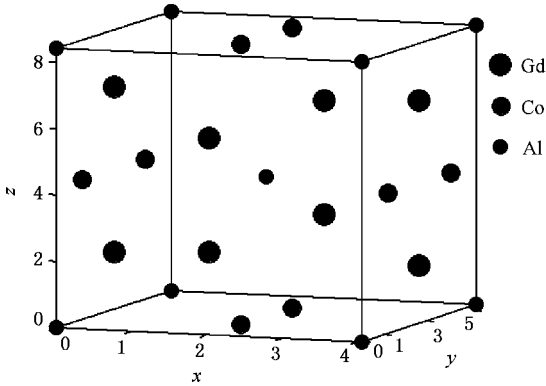


图 1 Gd_2Co_2Al 原胞结构

Co, Al). Gd 原子位于 $(1/2, 0, 0.296135)$, Co 原子位于 $(0, 0, 0.22433, 1/2)$, Al 原子位于 $(0, 0, 0)$. 全部计算由 WIEN2K 程序包完成. 它是基于密度泛函理论的全势能线性缀加平面波 LAPW + 局域轨道(LO)方法的程序包, 已被广泛用于研究材料的各种物理性质^[14]. 由于 Gd 有 f^7 半填满的电子构型, 其轨道角动量对磁矩的贡献为 0, 又因 d 电子轨道角动量在晶体场的作用下发生“冻结”, 轨道和自旋之间的耦合作用很弱, 所以本文没有考虑自旋-轨道耦合项的作用. 本文采用了如下价态: Gd ($5s^2, 5p^6, 4f^7, 5d^1, 6s^2$), Co ($3s^2, 3p^6, 3d^7, 4s^2$), Al ($3s^2, 3p^1$). 在计算中 Gd, Co, Al 的 Muffin-tin 球半径均取为 2.1 (au). 截断

能取 $R_{mt} K_{max} = 7.0$, 这大约对应 3896 个 LAPW 基函数. Muffin-tin 球内基函数球谐函数对应的最大角量子数 $l_{max} = 10$, 球间区域相应的 $l_{max} = 4$. 电荷密度采用四面体积分的方法来计算, 第一布里渊区取 3000 个 K 点(不可约布里渊区含 427 个 K 点), 按 $14 \times 14 \times 14$ 分格. 在整个计算过程中我们检查了晶格的总能和电荷的收敛性, 反复迭代直至能量收敛到 10^{-4} Ry/au³, 电荷收敛到 10^{-3} e/au³ 以内.

3. 计算结果和讨论

3.1. 几何结构优化

图 2 显示了用 Murnaghan's 态方程

$$E_{tot}(V) = \frac{BPV}{B} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{BP} \frac{1}{BP-1} + 1 \right] + E_0 \quad (1)$$

拟合的 Gd_2Co_2Al 化合物 NM(不考虑自旋极化)和 FM(考虑自旋极化)总能量随体积变化的曲线. 计算结果表明 NM 最低能量比 FM 最低能量大很多, 定性地说 Gd_2Co_2Al 具有稳定的铁磁性基态, 与实验结果一致^[9]. 通过最小化能量我们得到平衡晶格常数, 如表 1 所示. 与实验数据相比, FM 基态下优化晶格常数的误差约为 1.2%, 说明该理论方法计算的结果具有很高的可靠性.

表 1 实验和优化的晶格参数

	实验(XPD)	计算(NM)	计算(FM)
a/nm	0.410(2)	0.3996	0.4052
b/nm	0.550(2)	0.5357	0.5433
c/nm	0.853(3)	0.8312	0.8429

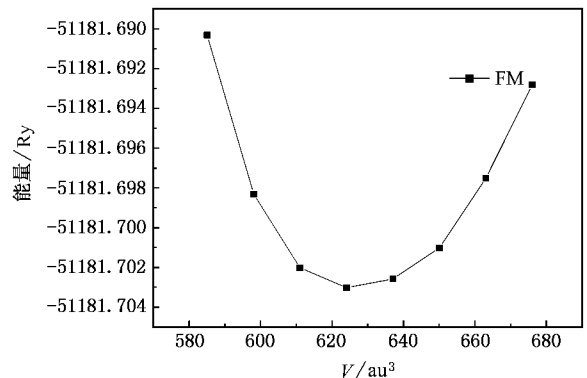
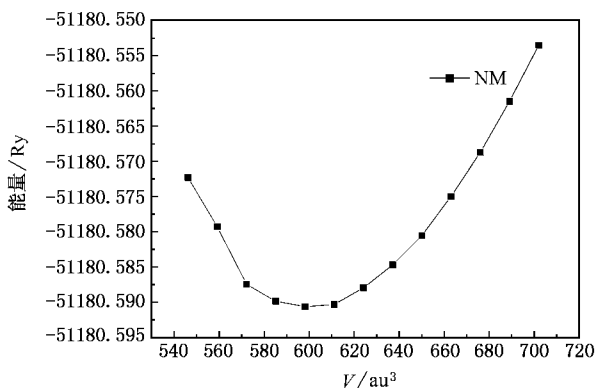


图 2 通过自旋极化计算所得 NM 和 FM 态能量随晶胞体积的变化曲线

3.2. LSDA 近似下的计算结果

图 3 是采用优化数据(FM)计算得到的 TDOS 和 PDOS. DOS 跨越了费米能级使 Gd_2Co_2Al 表现出完全的金属性,这与实验结果相符⁹¹. 同时由费米面 DOS 推导出的电子比热系数($\gamma = 9.02mJ/K^2 \cdot mol$)则反映 Gd_2Co_2Al 非重电子金属. 除去间隙区对费米面 DOS 的贡献外,部分局域化的 Co3d 态的贡献最大,约占 46.4%,其次是曲线分布较宽的 Gd5d 态. 可见不仅 s, p 电子参与导电,部分 d 电子也参与导电. 图 3 中 Gd5d 电子 DOS 远小于 Co3d 电子 DOS,但费米面附近两者的 DOS 分布具有相似的特征,说明 Gd5d 态与 Co3d 态存在较强的 5d-3d 杂化. 该杂化降低了费米面 DOS 从而限制了 Co 能带劈裂的大小. 如图 3(d)所示,Co3d 能带仅有小的反向劈裂(下旋态的电子数比上旋态的多),与金属钴中大的正向劈裂存在很明显的差异. 在图 3(b)中上旋和下旋的 Gd 4f 态被 5.0eV 的交换劈裂能分开. 它们处在费米面两侧狭小的能量范围内,具有尖锐峰形且峰值很大,表现出了很强的局域性. 这是由于 Gd 磁性壳层的 4f 电子深埋在原子内部,受到外层价电子屏蔽,使得相邻 Gd 原子的 4f 电子波函数之间几乎不存在交叠,而局域的波函数不足以形成具有良好定义的能带,从而导致 f 电子的局域化. 然而在导带的低能级区域下旋的 Gd4f 态与 Gd5d 态及 Co3d 态存在一定强度的杂化. 上旋的 Gd4f 态被填满而下旋的 Gd4f 态仅有少量电子占据,导致 DOS 分布不对称,使 Gd 表现出强的铁磁性特征. 从图 3 中还能看到 Al 原子 DOS 峰很低,表明 Al 和其他原子之间有很高的离子键合特征.

由于电荷密度更能反映费米面附近成键和杂化

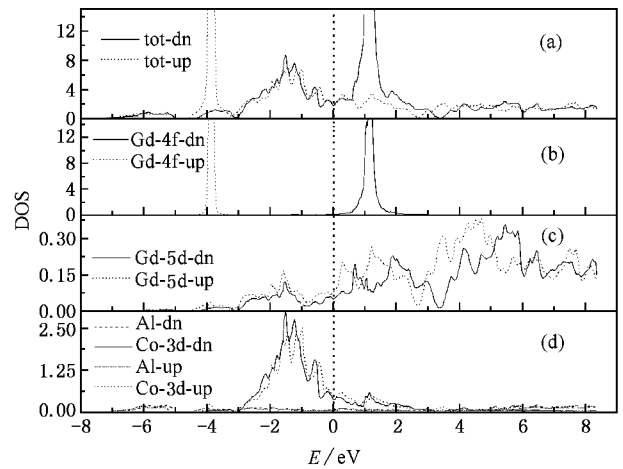


图 3 LSDA 计算的总态密度(TDOS)和分态密度(PDOS)(费米面在 0eV 处) (a) total, (b) Gd 4f, (c) Gd 5d, (d) Co 3d, Al tot

的性质. 我们计算了与 Z 轴平行的(100)面的电荷密度. 为了考虑内层电子的影响,我们取能量的极小值为 $-9.0 eV$. 这样,原子间的相互作用可以直接通过价电荷密度的轮廓显示,如图 4 所示,下旋和上旋的电荷密度分布中各原子间的杂化成键基本相同,原子间键合都不再是纯净的金属键. Gd 与 Gd 之间虽然没有直接杂化,但它们通过与紧邻的相同 Co 原子杂化(如箭头所示)而形成间接的交换作用,该杂化可以表示成 $4f-5d-3d-5d-4f$. 从基平面可以看到 4 个 Gd 之间的 Co-Co(1 处)杂化很强,Co-Co 之间存在明显的电荷,表现了很强的共价键相互作用. 而处在 Gd 两侧的 Co-Co(2 处)杂化却很弱. 这既反映 Co-Co 杂化强烈依赖于 Gd 晶格的分布,又说明 Gd 与 Co 杂化会减弱 Co-Co 的键相互作用. 相反地,Al 原子周围的电荷分布是孤立的,其周围有较大的空位,表示 Al 与其他原子之间主要是离子键相互作用.

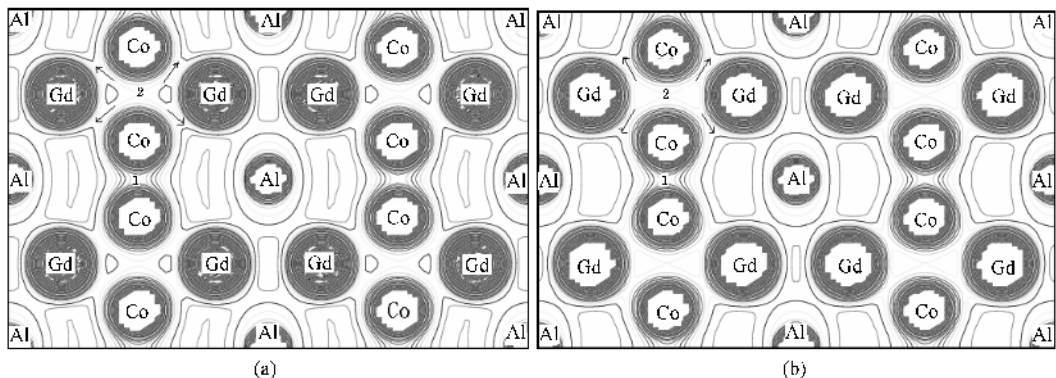


图 4 LSDA 计算的(100)面电荷密度平面分布图(单位:电子/(0.1nm)²) (a) 自旋向下 (b) 自旋向上

Al 有电荷库的作用,提供 s, p 传导电子,从而使系统的键合得到强化,有利于体系的稳定. 另外从间隙区的电子分布不难发现下旋的电子数目与上旋的电子数目不等,这样由 $M = (N_+ - N_-)\mu_B$ 可知体系对外会表现出净磁矩. 其中 M 为磁矩, N_+ 和 N_- 分别为体系上旋和下旋的总电子数.

从磁学的观点看, Gd_2Co_2Al 由两套不同的次晶格构成,即 Gd 次晶格和 Co 次晶格构成. 通过自旋极化计算发现它们都处于铁磁有序状态. GGA 近似下用实验数据计算得到 Gd 的磁矩为 $6.89\mu_B$, Co 的磁矩为 $-0.33\mu_B$ (与 Gd 的磁矩反平行排列). 用优化数据计算得到 Gd 原子磁矩为 $6.88\mu_B$, Co 原子磁矩为 $-0.27\mu_B$. 这一结果反映压力对体系磁矩,尤其对 Co 原子磁矩有影响,压力增强使 Co 原子磁矩减小了 20%. 而 LSDA 近似下 Gd 原子磁矩为 $6.84\mu_B$, Co 原子磁矩为 $-0.12\mu_B$,说明交换关联势函数选取的不同对体系磁性也有较大影响. 但上述计算中磁矩都主要在 Gd 原子上,且 Co 与 Gd 原子磁矩一直保持反平行排列. 该结果表明 Gd_2Co_2Al 具有亚铁磁基态. 这符合重稀土元素 HR 离子磁矩与过渡 T 离子磁矩反铁磁耦合的规律^[15]. 主要通过公有化 5d 电子的自旋传递的交换作用使得 3d 电子和 4f 电子的自旋动量的方向相反. 而且我们注意到 Co 与 Gd 原子磁矩反平行也存在于其他一些 Gd-Co 化合物中,例如 $GdCo_2$ ^[2], $Gd_3Co_{11}B_4$ ^[16]. 但是 Canepa 等人通过实验研究发现 Gd_2Co_2Al 处于铁磁相^[9], Gd 原子饱和磁矩为 $6.6\mu_B$,而 Co 原子提供的磁矩几乎为零. 我们计算的 Gd 原子磁矩与实验值相近,但 Co 原子上出现了负磁矩. 我们认为这一偏差很可能是 LSDA 近似带来的. 鉴于该体系既有广延的 Al 的 s, p 电子,又有稀土原子 Gd 的局域 4f 电子及过渡金属 Co 的部分局域的 3d 电子,因而在 LSDA 计算的基础上,我们采用 LSDA + U 方法来考虑体系强关联效应.

3.3. LSDA + U 近似下的计算结果

我们对 Gd4f 态和 Co3d 态附加了在位库仑能 U . 由于体系中屏蔽效应和轨道杂化效应存在,很难严格求解局域轨道间 U 作用参数. 因此固定交换积分 $J_{Gd} = 0.75eV$, $J_{Co} = 6.0eV$ 后我们研究了 U 取 1eV 到 10eV 的情形. 如图 5 所示,随着 U 的增大, Gd 的局域磁矩几乎没有变化. 因而体系总磁矩

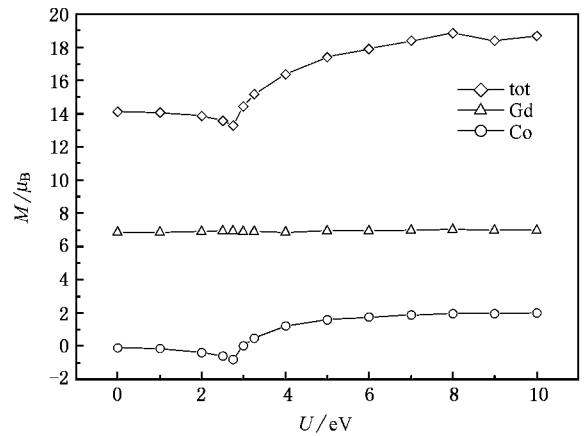


图 5 磁矩 M 随在位库仑能 U 的变化

与 Co 的磁矩呈现出基本一致的变化趋势,都是先减小后增大再趋于一个饱和值. 但从计算的结果看,整个化合物的磁性主要是由 Gd 提供. 因为 Gd 的磁有序程度远大于 Co 的磁有序程度. 当 $U = 2.75eV$ 时, Co 的磁矩达到了最小值,约为 $-0.805\mu_B$. 随后其磁矩迅速增大. 当 $U = 3.0eV$ 时,体系仍显示金属性特征, Gd 的局域磁矩为 $6.907\mu_B$,但 Co 的磁矩变为 $0.024\mu_B$,几乎不对体系提供磁矩, Co 的磁有序崩溃. 体系由亚铁磁态转变为铁磁态. 这样的结果与实验结论更为相符,表明了 Gd_2Co_2Al 中强电子关联效应的作用是不可忽略的.

为了形象地反映在位库仑能 U 对体系电子性质和磁性产生的影响,我们给出了 $U = 2.5, 3.0, 6.0eV$ 的 DOS 变化图. 如图 6 所示,随着 U 的增加,同一格点周围的相反自旋电子间的库仑排斥作用增大,使 Gd4f 占据态和非占据态分别向低能和高能方向移动,远离了费米面,降低了电子的能量. Gd 的局域磁矩产生于 4f 电子窄能带的劈裂. 上旋的 4f 态完全被填满,而下旋的 4f 态几乎无电子占据. 因此能带的进一步劈裂基本不改变净自旋电子数的大小,所以 Gd 原子磁矩基本不变化. 而 Co 的能带劈裂显得比较复杂,经历了 $U = 0eV$ 时小的反向劈裂, $U = 2.5eV$ 时较大的反向劈裂, $U = 3.0eV$ 时基本不劈裂和 $U = 6.0eV$ 时很大的正向劈裂的过程,相应 Co 的磁矩分别为 $-0.12\mu_B, -0.62\mu_B, 0.024\mu_B, 1.74\mu_B$. 从这些数据可以归纳到如下几点结论: 1) Co 的磁性也主要产生于能带的劈裂,在强库仑排斥作用下, Co 能带由反向转为正向劈裂,部分下旋态的电子转移到上旋态从而有利于降低了体系的能量而获得稳定的态. 2) Co 的磁矩是不稳定的,它随

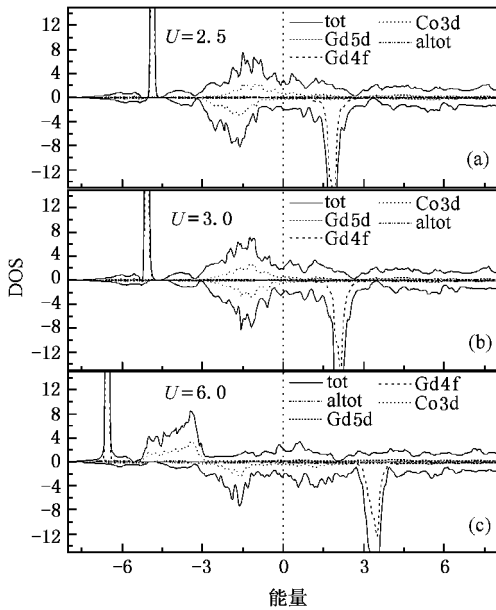


图6 LSDA+ U 计算的TDOS和PDOS的变化 (a) $U=2.5$ eV, (b) $U=3.0$ eV, (c) $U=6.0$ eV

着 U 的增大而剧烈变化. 3) 在 $U=6.0$ eV 时, Co 的能带劈裂大小与纯金属 Co 的能带劈裂大小相近, 其态变得越来越局域化.

我们知道 U 的作用在于降低上旋电子的能量, 同时提高下旋电子的能量. 从磁矩及 DOS 的变化能看出随着 U 的增加, Co3d 能带并不像 Gd4f 能带一样单调劈裂, 转为正向劈裂前, 其反向劈裂曾一度增加, 这说明除了在位库仑能 U 作用外, 还有其他因素影响了 Co 的磁性变化, 暗示体系经历了一个竞争的过程. 我们猜测 Co 的磁矩呈现出先减小后增大的波动性与体系 5d-3d 态杂化和在位库仑排斥作用竞争有关. 我们通过分析 Gd5d 和 Co3d 电子 DOS 的变化发现随着在位库仑能 U 的增大, 体系 5d-3d 态杂化的确发生了变化. 如图 7 所示, 当 U 从 0 eV 增大到 2.5 eV 时, 上旋的 3d 态存在向费米面上移动的趋势, 在 $U=2.5$ eV 时, 在费米面上方形成了一个峰值, 同时, 在费米面以下 5d 态的峰值也有所增大, 这反映上旋的 5d-3d 态杂化在增强. 而下旋的 3d 态的移动方向刚好相反, 有偏离费米面的趋势, 费米面以上的一个峰值明显被抑制, 可以看到下旋的 5d-3d 杂化有所减弱. 当 U 从 2.5 eV 增大到 3.0 eV 时, 上旋的 3d 态向低能方向移动, 而下旋的 3d 态则向费米面移动. 这一变化过程与 U 从 0 eV 增大到 2.5 eV 时的情况正好相反, 不难发现相应的杂化也呈相反的变化趋势. 杂化的起伏变化导致上下自旋态的电

子转移出现了波动, 从而使净自旋电子数出现相应的波动, 最终导致 Co 原子磁矩呈现出先减小后增大的波动性特征. 由此可见, 在位库仑能 U 的引入并不是总能增强 Co-Co 间的直接交换作用, 体系内复杂的杂化也会非常显著影响体系的磁性. 正是由于 Co 次晶格内在位库仑排斥作用和 5d-3d 态杂化的竞争使得 Co 原子磁矩出现了先减小后增大的波动.

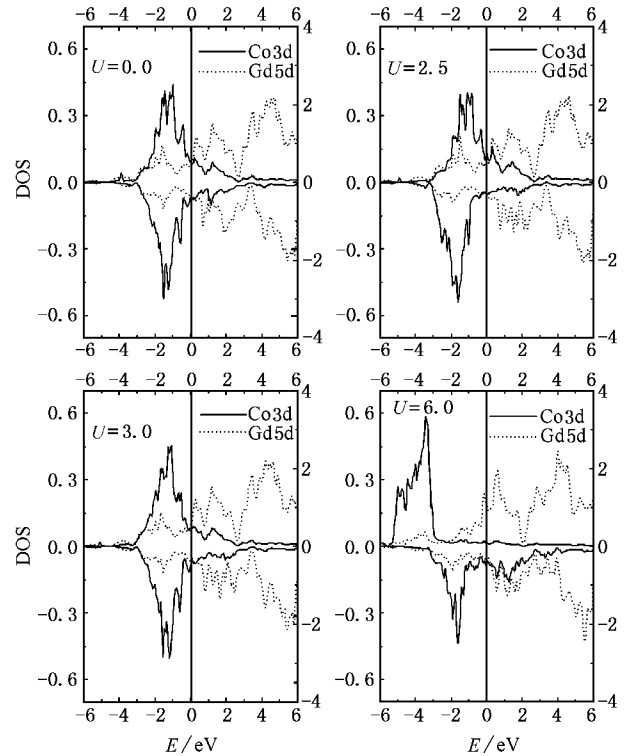


图7 LSDA+ U 计算的Gd5d和Co3d态密度曲线, Gd5d以左边的坐标为参考

尽管在位库仑能 U 对 Gd_2Co_2Al 的电子结构和磁性性质产生了较大的影响, 但我们发现有些结果没有变化: 1) 直到 $U=10$ eV 我们也没有发现费米面有能隙产生, 说明在位库仑能的引入并不会改变 Gd_2Co_2Al 的金属本质. 2) 费米面附近的 DOS 主要是由 Co3d 态和 Gd5d 态贡献. 3) 由于 Al 无磁性, 与其他原子的杂化弱, 其 DOS 的分布几乎没有随 U 的增大而变化.

3.4. 体系的居里温度

表 2 中是 $U=3.0$ eV 磁性原子价电子数及磁矩的理论计算结果. 可以看到 5d 态上失去了部分电子. 4f-5d-3d 杂化使其具有 $0.09\mu_B$ 自旋磁矩. 6s 5p 态也具有小的自旋磁矩, 分别为 $0.01\mu_B$ 和 $0.06\mu_B$.

表 2 磁性原子价电子数及原子磁矩的理论值

磁性原子	自旋	s	p	d	f	M/μ_B
Gd	↑	0.9781	2.5725	0.2620	6.8013	6.907
	↓	0.9685	2.5112	0.1767	0.0485	
Co	↑	1.1660	3.0864	3.5283	0.0024	0.024
	↓	1.1710	3.0774	3.5494	0.0019	

这些小的自旋磁矩基本上来源于 4f 电子对导带的自旋极化效应. 从磁矩的大小可以判断这些杂化作用较弱. 6s 态上是传导电子, 从微弱的磁矩可知, s 态和 4f 电子的极化不明显, 说明 RKKY 作用在 Gd_2Co_2Al 中不是最重要的因素. 但 Gd 原子磁矩同纯 Gd 金属中的磁矩相近, 说明 4f-5d-3d-5d-4f 杂化对应的 Gd-Co-Gd 交换作用在体系中的作用不可低估. 利用能带计算结果, 我们从平均场理论出发, 用下面两个公式^[3]来计算体系的居里温度.

$$KT_C = X_d J_{4f5d}^2 (g_J - 1)^2 J(J+1)/3, \quad (2)$$

$$M_{5d} = X_d J_{4f5d} M_{4f}/2, \quad (3)$$

其中, X_d 为有效稀土原子 d 带的磁化率, J_{4f5d} 为 4f 带和导带的交换积分, 由于该量几乎是原子的固有属性, 这里, 我们取文献[3]中的值 6.67mRy, 对于 Gd^{3+} , 由于轨道角动量为 0, 根据 Hund 法则得到 $J = 7/2$, $g_J = 2$. 再根据我们的能带计算 M_{5d} 和 M_{4f} 磁矩值估算得到 Gd_2Co_2Al 的居里温度为 139.5K, 比实验值(78.2K)来得大, 这符合平均场下计算的居里温度值都会偏高的规律. 我们认为产生这一误差的主要原因在于平均场理论忽略了体系时间和空间的涨落. 另一可能的原因是我们取了近似的 4f 带和导带的交换积分 J_{4f5d} . 尽管我们计算的居里温度比实验值高, 但还是很好的证实了体系的居里温度较低这一实验事实.

在 Gd_2Co_2Al 中存在 Gd-Gd, Gd-Co, Co-Co 3 种与自旋取向相关的交换作用. 一般认为 Co-Co 直接交换作用最强, 体系的居里温度主要由它决定. 但通过前面的分析发现 Co3d 态基本上位于 Gd4f 态之间, 3d 电子主要局限在 3eV 的能量范围内, 电子态巡游性不强, 表明 Co-Co 交换作用较弱. 众所周知该交换作用与最近邻 Co-Co 原子间距和 Co 的局域环境有关. 相对于通常的稀土过渡永磁体 (Sm_2Co_{17} , Gd_2Co_{17}), 在 Gd_2Co_2Al 中 Co 含量明显降低, 在形成晶体时, 又会产生一些缺陷, 这些因素使得磁性原子 Co 的分布稀松, 原子间距增大, 减小了 Co-Co 的交

换作用能, 导致 Co 原子磁矩和体系居里温度减小. 而从电荷密度的分析可知, Co 晶格的磁矩还强烈依赖于的 Gd 晶格分布, 反映了 Gd-Co 交换作用相对于 Co-Co 交换作用是不可忽略的. 一般认为, 稀土磁矩和过渡金属磁矩的交换作用是稀土原子 4f 电子通过其 5d 电子与过渡原子 3d 电子产生的间接交换作用所导致的^[17], 即通过 4f-5d-3d 杂化产生的. 该杂化降低了费米面 DOS 从而减小 Co-Co 交换作用. 从 $GdCo_2$ (395K)^[31], Gd_2Co_2Al (78.2K)^[9], $GdCo_2H_4$ (90K)^[31], Gd_3Cd (129K)^[4] 可以看到, 随着 Co 含量的降低, 居里温度并不是单调下降的, 这说明了非磁原子的作用. 它们的掺杂除了使磁性原子间距变化外, 也改变了磁性原子的周边环境, 掺杂一般会带来晶体缺陷和晶格畸变, 而这些都会降低体系居里温度. 在 Gd_2Co_2Al 中非磁原子 Al 还有电荷库的作用, 它提供 s, p 电子填充 Co3d 态, 使费米面右移下滑到 DOS 较低的位置, 减小了 3d 电子的交换作用和 3d 态的劈裂, 从而减弱了 Co 的铁磁性, 也是体系居里温度降低的原因. 为证实这一点, 我们开展虚晶近似计算, 用一个虚原子占据 Al 原子的正常格点位置, 令其电荷数为 11.5. 计算结果表明费米面发生了向左的偏移, 正好落在自旋态的一个峰值上. 这说明 Al 的掺杂也是体系居里温度降低的一个原因.

4. 结 论

基于 LSDA 和 LSDA + U 近似, 通过自旋极化的 FPLAPW 方法研究了新型稀土过渡族化合物 Gd_2Co_2Al 的电子结构和磁性质. 得到以下几点结论:

(1) Gd_2Co_2Al 是具有强铁磁性基态的金属导体. 费米面 DOS 主要来源于 Co3d 态和 Gd5d 态, 理论电子比热系数表明该材料为非重电子体系. 体系磁矩主要在 Gd 原子上, 而 4f-5d-3d-5d-4f 杂化对于 Gd 的局域磁性产生有不可低估的作用. Co 的磁矩则强烈依赖于局域环境.

(2) 由电荷密度分布可证实 Gd_2Co_2Al 中不再是纯净金属键, 有离子键和共价键成分, 它们使系统的键合得到了强化, 有利于体系的稳定.

(3) 考虑强关联效应后发现在位库仑作用对磁性原子的能带劈裂影响较大. 一个适当的在位库仑能 ($U = 3.0eV$) 使 Co 原子磁矩接近零, 体系由亚铁磁态转变为铁磁态, 与实验结果相符. 且 Co 的局域

铁磁性是不稳定的,体系 5d-3d 态杂化和在位库仑排斥作用的竞争使 Co 的磁矩出现了先减小后增大的波动.

(4) 利用平均场近似结合能带计算的结果估算到体系的居里温度为 139.5K,较好地反映了体系居

里温度较低这一实验事实. 体系居里温度偏低的主要原因是 Co-Co 交换作用的减小. 而导致 Co-Co 交换作用减小的因素有: 1) Co 含量低导致的 Co-Co 原子间距增大; 2) Gd-Co 的杂化降低了 Co 费米面 DOS; 3) 非磁性原子 Al 的掺入引起的复杂变化.

-
- [1] Oesterreicher H *et al* 1984 *J. Appl. Phys.* **55** 4334
- [2] Lee S J, Kim K J 2001 *Solid State Communications* **118** 269
- [3] Lukas Severin, Gasche T 1993 *Phys. Rev. B* **48** 13547
- [4] Talik E, Slebarski A 1995 *J. Alloys Comp.* **223** 87
- [5] Tang Cheng-Chun, Wu Guang-Heng, Li Yang-Xian *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **54** 133 [唐成春、吴光恒、李养贤等 2001 物理学报 **54** 133]
- [6] Thang C V, Duc N H, Tan M M *et al* 1998 *J. Magn. Magn. Mater.* **177** 819
- [7] Zhang Chang-Wen, Li Hua, Dong Jian-Min *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1814 [张昌文、李 华、董建敏等 2005 物理学报 **54** 1814]
- [8] Wang Guang-Jun, Wang Fang, Shen Bao-Gen 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2868 [王光军、王 芳、沈保根 2005 物理学报 **54** 2858]
- [9] Canepa F, Napoletano M, Fornasini M L *et al* 2002 *J. Alloys Comp.* **345** 42
- [10] Czyzyk M T, Sawatzky G A 1994 *Phys. Rev. B* **49** 14211
- [11] Wan X, Kohon M, Hu X 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 087205
- [12] Punkkinen M P J, Kokko K, Vayrynen L J 2003 *J. Alloys Comp.* **350** 5
- [13] Anisimov V, Aryasetiawan F, Lichtenstein A 1997 *J. Phys. Condens. Matter.* **9** 767
- [14] Blaha P *et al* 2001 WIEN2K, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for calculating Crystal Properties (Schwarz K. Wien Ed, Austria TU Wien)
- [15] Jaswal S S 1990 *Phys. Rev. B* **41** 9697
- [16] Kowalczyk, Smardz L, Jezierski A 1998 *J. Magn. Magn. Mater.* **190** 205
- [17] Belorizky E, Fremy M A, Gavigan J P *et al* 1987 *J. Appl. Phys.* **61** 199

First-principles calculations of electronic structure and magnetism of Gd_2Co_2Al *

Zhang Jia-Hong^{1)†} Liu Su^{1)‡} Gu Fang²⁾ Yang Li-Juan¹⁾ Liu Mei¹⁾

¹⁾ *Department of Physics, Southeast University, Nanjing 210096, China*

²⁾ *Department of Physics, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China*

(Received 9 October 2005 ; revised manuscript received 7 January 2006)

Abstract

We investigate the electronic and magnetic properties of the new compound Gd_2Co_2Al by using a self-consistent full-potential linearized augmented plane-wave method within the local spin-density approximation (LSDA) and the LSDA + U approximation to the exchange-correlation potential of the spin-density functional theory. We have also discussed the reason of system to have low Curie temperature, and made use of the average field theory to calculate the Curie temperature in combination with the results of density functional calculation. Our calculation shows that this system is a metallic conductor. The local Gd magnetic moment provides predominately the strong ferromagnetism and the Co-site local moment is unstable. Gd_2Co_2Al is shown to be a ferrimagnetic phase due to the moment of Gd sublattice being aligned antiparallely to the Co moment in the LSDA. After considering the on-site Coulomb interaction by an additional Hubbard parameter U , it is found that the ground state becomes ferromagnetic at a moderate value of U (3.0eV), with a Co ion magnetic moment of $0.024\mu_B$, which is in good agreement with experiment. The moment of Co changes much and the density of states of Gd and Co are significantly redistributed with the change of U , while the magnetic moment of Gd does not change much. The competition of 5d-3d hybridization and the on-site Coulomb interaction leads to the fluctuation of the moment of Co.

Keywords : rare earth-transition metal compound, density functional theory, electronic structure, magnetic property

PACC : 7120, 7500, 7530, 7550

* Project supported by the National Nature Science Foundation of China (Grant No. 10274008) and the Natural Science Foundation of Jiangsu Province (Grant No. BK2002050).

† Corresponding author. E-mail : zhangjiahong6666@sohu.com

‡ Permanent Corresponding author. E-mail :slu@seu.edu.cn