

SrCoO₃ 电子结构和磁学性质的第一性原理研究*吴海平 陈栋国 黄德财[†] 邓开明[‡]

(南京理工大学应用物理系, 南京 210094)

(2011 年 4 月 13 日收到; 2011 年 6 月 12 日收到修改稿)

通过基于密度泛函理论的广义梯度近似 GGA+U 方法对铁磁相 SrCoO₃ 的电子结构和磁学性质进行了系统研究. 结果表明: 随着 U 值的增大, 对于 Co 离子, 主自旋方向的 t_{2g} 和 e_g 态向低能级移动, 而次自旋方向的 t_{2g} 和 e_g 态向高能级移动; O 2p 电子态的分布基本不随 U 变化. 能带结构表明, U 大约在 7—8 eV 之间时, SrCoO₃ 由金属性转变为半金属性. U 值小于 7 eV 时, Co 离子的磁矩随着 U 值的增大几乎成线性增大, 而当 U 大于 7 eV 后基本保持不变. 结合实验结果, 本文认为 U 取 8 eV 时得到的计算结果更为合理, Co 离子的磁矩为 3.19 μ_B , 且 SrCoO₃ 表现出半金属特性.

关键词: 密度泛函理论, 电子结构, 磁学性质

PACS: 71.15.Mb, 71.20.-b, 75.47.Lx

1 引言

过渡金属类钙钛矿氧化物材料由于奇特的物理特性, 如庞磁电阻、半金属性等, 使其具有巨大的潜在应用价值, 比如用作读头中的磁性传感器等^[1,2], 因此此类氧化物材料成为当前的研究热点^[3-7]. 类钙钛矿氧化物就是目前备受关注的材料之一, 如 Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3- δ} , La _{x} Sr_{1- x} Co _{y} Fe_{1- y} O_{3- δ} , LaCoO₃^[8-11] 等, 由于可用作透氧隔膜材料、催化剂和燃料电池的电极材料等而被广泛研究.

SrCoO₃ 作为另一种类钙钛矿氧化物也一直是研究者的关注热点. 如研究发现: 由于室温铁磁性使其更加具有实用价值^[12-18]; 高温相时拥有相当高的氧渗透能力使其成为潜力巨大的氧渗透隔膜材料^[19] 等. 但是, 对于 SrCoO₃ 的电子结构和磁学性质还存在着一些争议. 目前的研究结果可分为两种观点, Jaya 等^[15] 认为 SrCoO₃ 具有金属特性, 他们采用自洽 muffin-tin 轨道线性组合和原子球近似 (self-consistent linear muffin-tin orbital and

the atom-sphere approximation) 方法计算发现, 铁磁相 SrCoO₃ 具有金属特性, Fermi 能级处的态密度主要是来源于 Co 3d 态和 O 2p 态的贡献; 磁性计算发现 Co 和 O 的磁矩分别为 1.691 μ_B 和 0.190 μ_B , Co 和 O 位上的磁矩平行排列. Takeda 等^[16] 亦通过磁性测量得到 Co 和 O 的磁矩分别为 1.25 μ_B 和 0.3 μ_B . 不难发现, 这两者的研究结果是相当吻合的.

然而, Zhuang 等^[17] 通过能带计算却发现: SrCoO₃ 具有半金属特性, 即其中一个自旋方向的能带结构表现为金属性, 而另外一个自旋方向的能带结构表现为绝缘体性质, 基态铁磁相 SrCoO₃ 的电子结构为中间自旋态 (intermediate-spin state, IS), 电子组态为 ($t_{2g}^4 e_g^1$); 同时, 磁性计算结果显示, 基态铁磁相 SrCoO₃ 的磁矩为 2.96 μ_B . 在实验上, Taguchi 等^[18] 通过磁性测量得到 SrCoO₃ 的磁矩为 3.0 μ_B . 显然, Taguchi 等所得的实验值与 Zhuang 等的理论计算结果也十分吻合, 但是这与上述 Jaya 和 Takeda 等的研究结果相差甚远.

基于上述对 SrCoO₃ 的电子结构和磁学性质还

* 国家自然科学基金 (批准号: 10974096) 和国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 10904070) 资助的课题.

[†] E-mail: hdc@mail.njust.edu.cn

[‡] E-mail: kmdeng@mail.njust.edu.cn

存在争议的原因, 本文采用基于密度泛函理论的广义梯度近似 GGA+ U 和投影缀加波 (PAW) 方法对 SrCoO_3 的电子结构和磁学性质进行系统研究, 为 SrCoO_3 在电子领域中的应用提供理论依据.

2 计算方法

基于局域密度近似 (local-density approximation, LDA) 或广义梯度近似 (generalized-gradient approximation, GGA) 的从头算能带结构方法已被广泛用来计算过渡金属钙钛矿氧化物的电子性质、磁学性质等^[20–22]. 但是对于强关联体系, 此方法并非十分有效^[21,22]. 而 LDA+ U 或 GGA+ U 近似对于计算强关联体系更为精确, 其中 U 为 Hubbard Coulomb 排斥相互作用参数^[23–26]. SrCoO_3 作为一种过渡金属氧化物强关联体系, 考虑 Hubbard Coulomb 排斥相互作用参数进行计算会更加有效. 因此, 本文采用 GGA+ U 和 PAW 方法, 程序包采用了 VASP 软件包^[27–29]. 在计算过程中, 选取基于 SrCoO_3 单胞的 $2 \times 2 \times 2$ 超胞作为计算单位, Brillouin 区采用 $8 \times 8 \times 8$ 的 Monkhorst-Pack 型 k 网格, 平面波的截断能为 500 eV. 收敛判据为总能变化小于 10^{-5} eV. 在结构弛豫计算中, 原子位置都得到了弛豫, 收敛判据是超胞内所有原子的 Hellmann-Feynman 力均小于 0.01 eV/Å.

3 结果与讨论

3.1 SrCoO_3 的电子结构

首先, 我们计算了 SrCoO_3 的电子结构. Solovyev 等^[30] 认为 Coulomb 排斥相互作用能 U 在强关联系统中能使被填充轨道能量减小, 而未填充轨道的能量增大, 这就使 d 能带形成了与 U 关联的带隙^[31], 即 U 的值将在较大程度上影响计算结果. 因此, 本文对 U 从 0 至 9 eV 十个取值分别进行了计算. 图 1 为 U 从 0 至 9 eV 十个取值所对应的总态密度图, 其中 Fermi 能级已移至横坐标的 0 eV 处. 从总态密度图可以看出, 当 U 的取值为 0 至 7 eV 范围时, 电子结构显示 SrCoO_3 表现为金属性, 即主自旋方向和次自旋方向在 Fermi 能级处都有电子态存在; 当 U 取值为 8 和 9 eV 时, SrCoO_3 则开始表现为半金属性, 即主自旋方向在 Fermi 能级

处没有电子态存在, 而次自旋方向在 Fermi 能级处有电子态存在. 上述结果说明, U 的取值为 7–8 eV 之间的某一值时, SrCoO_3 的电子结构将有金属性转变为半金属性. 从总态密度图中还可以发现, 随着 U 值的增加, 主自旋方向的电子态逐渐向低能级方向移动, 而次自旋方向的电子态逐渐向高能级方向移动. 这说明, 随着 U 的增加, 两种自旋方向的电子间的排斥作用逐渐增强.

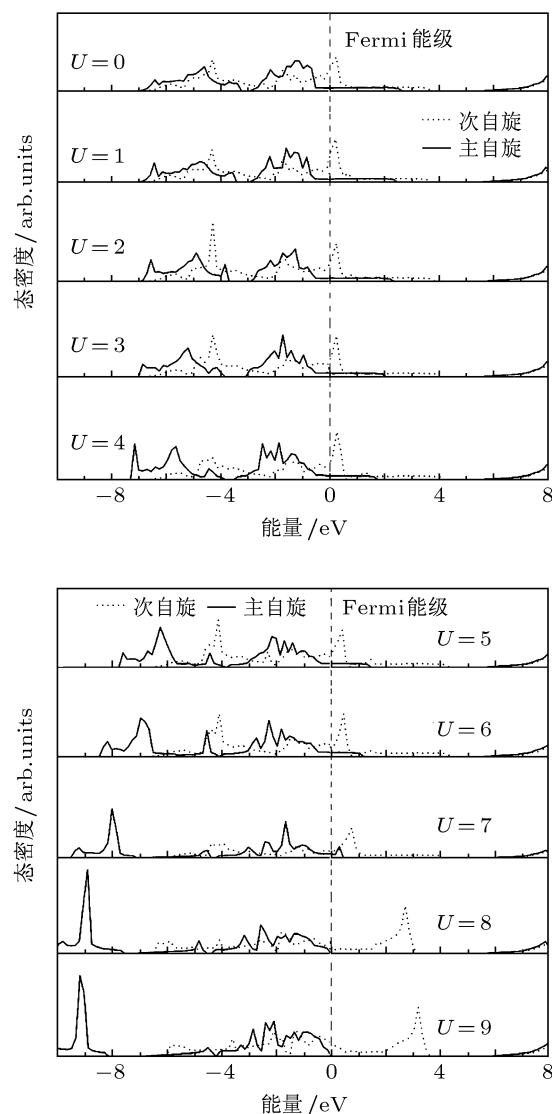


图 1 SrCoO_3 的总态密度图 U 的取值为 0–9 eV 十个整数; 点虚线为次自旋方向的电子态, 实线为主自旋方向的电子态, 0 eV 点为 Fermi 能级

为进一步研究 U 值对 SrCoO_3 的电子结构的影响, 我们给出了 SrCoO_3 在不同 U 值下的部分态密度图 (图 2). 由于 Sr 的电子态几乎不受 U 的影响, 即对 SrCoO_3 电子结构的变化影响不起显著作用, 因此, 在部分态密度图中只给出了 O 离子和过

渡金属 Co 离子的部分态密度. 同样, Fermi 能级已移至横坐标的 0 eV 处.

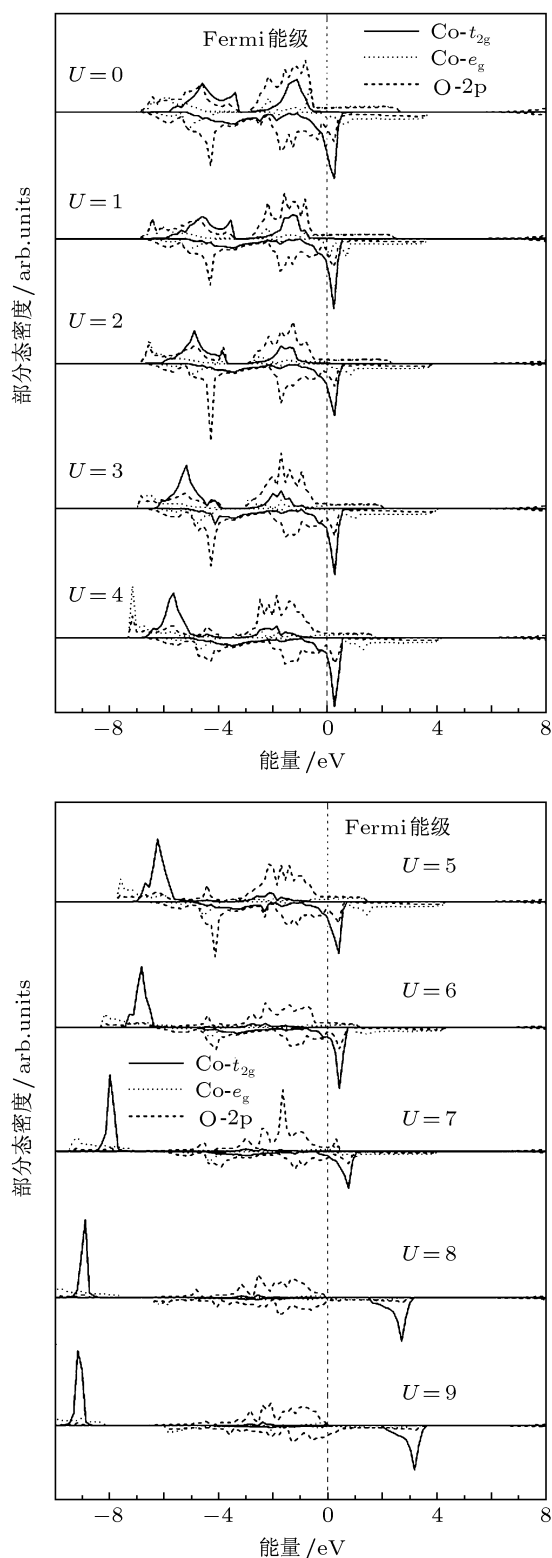


图2 SrCoO₃ 的 O 和 Co 离子的部分态密度图 U 的取值为 0—9 eV 十个整数; 虚线为 Co 的 t_{2g} 轨道, 点虚线为 Co 的 e_g 轨道, 实线为 O 的 2p 轨道, 横坐标上方为主自旋方向的电子态, 横坐标下方为次自旋方向的电子态, 0 eV 点为 Fermi 能级

综合比较各个 U 值所对应的部分态密度图, t_{2g} 和 e_g 受 U 的影响变化很大, 主自旋方向的 t_{2g} 和 e_g 轨道随着 U 值的增大而不断向低能级方向移动, 在 Fermi 面附近的状态数也不断减少, 态密度值逐渐趋向于零. 而次自旋方向的 t_{2g} 和 e_g 随着 U 的增大而向高能级方向移动.

另外, 观察不同 U 值所对应的部分态密度图中 t_{2g} 和 e_g 的峰值变化, 在 $U = 0$ eV 时, 尽管两者都有不同程度的峰值, 但是整体上比较平均, 而且峰值相对而言也不够明显, 这说明 Co 离子的 3d 轨道局域化程度较弱. 但是随着 U 的增加, 主自旋方向在低能级区域逐渐出现了很明显的尖峰, 而且尖峰对应的能带宽度亦很窄, 且集中了大部分的 3d 态. 这说明 3d 轨道具有相对较强的局域性, 由此说明 3d 轨道的局域性随着 U 的变大而增强. 再看 O 2p 的部分态密度, O 2p 轨道主要分布在 -6 eV 至 Fermi 能级附近, 受 U 值变化的影响较小. 从整体而言, 主自旋方向在 Fermi 能级处的态密度主要来自 O 2p 轨道, 且随 U 值得增加愈加明显. 在次自旋方向, 这一现象则不是很明显.

Co 3d 轨道与 O 2p 轨道之间的杂化程度亦随 U 值的变化而变化. 如 $U = 0$ eV 时, 3d 轨道和 2p 轨道峰值大量重合, 说明两种轨道间杂化很强. 但是随着 U 的增加, 这种杂化程度会有所变弱, 说明 U 的增加会有所削弱轨道的杂化程度. 这是由于 Co 的 3d 轨道受 U 值影响较大, 而 O 的 2p 轨道受 U 值得影响较小, 从而使 3d 和 2p 轨道间的重叠区域有所变小.

对于 Co 离子的电子组态亦进行了研究. 我们知道, 5 个 3d 轨道由于受晶体场的作用会分裂为 t_{2g} 和 e_g , 其中 t_{2g} 三个轨道的能量相对较低, e_g 两个轨道的能量相对较高. 从 Co 的部分态密度图发现, 在 $U = 0—7$ eV 中, 对于主自旋方向, 高于 Fermi 能级的轨道主要由 e_g 轨道组成, 说明 e_g 都未排满; 对于次自旋方向, 低于 Fermi 能级的轨道主要由 t_{2g} 轨道组成. 在 $U > 8$ eV 范围, 对于主自旋方向, 3d 轨道都处于 Fermi 能级以下, 说明主自旋方向的 3d 轨道已全部排满; 对于次自旋方向, 低于 Fermi 能级的轨道主要由 t_{2g} 轨道组成. 同时, 考虑到 Co 3d 轨道与 O 2p 轨道之间的杂化效应, 我们认为 Co 的电子组态应为中间自旋态 ($S = 3/2, t_{2g}^4 e_g^1, 3d^6 L$). 这一结果与 Potze 等 [32] 采

用 atomic-multiplet 计算得到的结果是一致的. 那么到底 U 应该取何值得到的结果是合理的, 我们还需要从 SrCoO_3 的磁学性质上来确定.

3.2 SrCoO_3 的磁学性质

我们计算了 SrCoO_3 中过渡金属 Co 离子的磁矩. 图 3 分别给出了不同 U 下 Co 的磁矩值变化曲线, 可以看出 Co 磁矩随着 U 的增大呈增大趋势. 其原因可以由 U 值对 3d 轨道的影响进行解释. 主自旋方向的 3d 轨道随着 U 的增大向低端移动时, 它们变得更加难以失去电子. 而且在 U 增大的过程中有更多的电子占据在主自旋方向轨道上, 同时导致次自旋方向的 3d 轨道上的电子逐渐减少, 从而导致 Co 离子磁矩的增大.

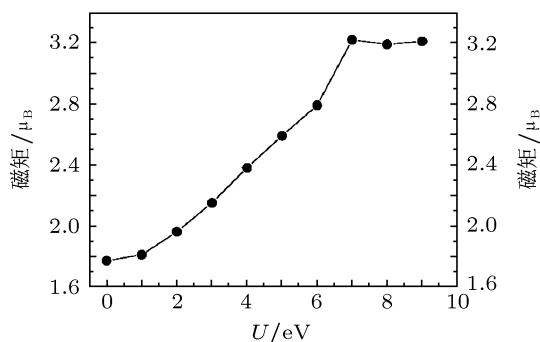


图 3 Co 离子的磁矩随 U 值的变化曲线

在电子结构计算中, 当 $U = 8 \text{ eV}$ 时, SrCoO_3 由金属性转变为半金属性, 而此时 Co 的磁矩为 $3.19 \mu_B$, 这与实验值 $3.0 \mu_B$ 符合较好^[18]. 再由 SrCoO_3 的电子组态 ($S = 3/2, t_{2g}^4 e_g^1, 3d^6 L$) 可以得到 Co 的

理论磁矩应为 $3 \mu_B$. 当 U 大于 7 eV 后, Co 的磁矩变化不大; 而在 U 小于 7 eV 时, Co 的磁矩几乎与 U 值成线性关系. 我们认为, 其原因是当 U 小于 7 eV 时, 由于 Co 主自旋方向的 3d 轨道未满, 使得随 U 的增加而不断有电子转移到主自旋方向的 3d 轨道, 从而磁矩变化较明显; 当 U 大于 7 eV 后, Co 主自旋方向的 3d 轨道已几近充满, 电子基本不再转移, 因此磁矩变化不明显. 另外, 计算得到 O 位亦存在一定磁矩, 约为 $0.14 \mu_B$. O 位的磁矩是由 Co 3d 轨道和 O 2p 轨道间的杂化作用引起的. 杂化使得有部分 O 2p 电子进入 Co 3d 轨道, 从而在 O 位引起磁矩.

从电子结构和磁学性质计算结果综合分析来看, 不难发现 $U = 8.0 \text{ eV}$ 时计算得到的 SrCoO_3 性质与以前研究得到的实验和理论值相比较是一致的, 也是合理的, 而这个 U 值与 Anisimov 得到的值 ($U = 7.8 \text{ eV}$) 是一致的^[33]. 因此, 我们认为 SrCoO_3 具有中间自旋态的半金属特性, Co 位磁矩约为 $3.19 \mu_B$.

4 结 论

本文通过密度泛函理论计算系统研究了铁磁相 SrCoO_3 的电子结构和磁学性质. U 的取值不同会直接影响计算得到的 SrCoO_3 的性质. 通过与已有的实验和理论研究结果相比较, 我们认为 U 取 8.0 eV 是比较合适的; 采用 $U = 8.0 \text{ eV}$ 计算得到的结果显示 SrCoO_3 是一种半金属导体, 其电子组态体现为中间自旋态 ($S = 3/2, t_{2g}^4 e_g^1, 3d^6 L$), Co 位上的磁矩约为 $3.19 \mu_B$.

- [1] Yin H Q, Zhou J S, Zhou J P, Dass R, McDevitt J T, Goodenough J B 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 2812
- [2] Tomioka Y, Okuda T, Okimoto Y, Kumai R, Kobayashi K I, Tokura Y 2000 *Phys. Rev. B* **61** 422
- [3] Yuan C L, Liu X Y, Huang J Y, Zhou C R, Xu J W 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 025201 (in Chinese) [袁昌来, 刘心宇, 黄静月, 周昌荣, 许积文 2011 物理学报 **60** 025201]
- [4] Shang J, Zhang H, Cao M G, Zhang P X 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 016802 (in Chinese) [尚杰, 张辉, 曹明刚, 张鹏翔 2011 物理学报 **60** 016802]
- [5] Hu N, Liu Y, Cheng L, Shi J, Xiong R 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 017503 (in Chinese) [胡妮, 刘雍, 程莉, 石兢, 熊锐 2011 物理学报 **60** 017503]

- [6] Wu H P, Deng K M, Tan W S, Xiao C Y, Hu F L, Li Q X 2009 *Chin. Phys. B* **18** 5008
- [7] Zhao J B, Du H L, Qu S B, Zhang H M, Xu Z 2011 *Chin. Phys. B* **20** 067701
- [8] Shao Z, Yang W, Cong Y, Dong H, Tong J, Xiong G 2000 *J. Membr. Sci.* **172** 177
- [9] Suzuki T, Jasinski P, Petrovsky V 2004 *J. Electrochem. Soc.* **151** A1473
- [10] Suzuki T, Jasinski P, Anderson H U 2004 *J. Electrochem. Soc.* **151** A1678
- [11] Gryaznov D, Evarestov R A, Maier J 2010 *Phys. Rev. B* **82** 017503

- 224301
- [12] Bezdzicka P, Wattiaux A, Grenier J C, Pouchard M, Hagenmuller P 1993 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **619** 7
- [13] Kawasaki S, Takano M, Takeda Y 1996 *J. Solid State Chem.* **121** 174
- [14] Balamurugan S, Yamaura K, Karki A B, Young D P, Arai M, Muromachi E T 2006 *Phys. Rev. B* **74** 172406
- [15] Jaya S M, Jagadish R, Rao R S, Asokamani R 1991 *Phys. Rev. B* **43** 13274
- [16] Takeda T, Watanabe T, Komura S, Fujii H 1987 *J. Phys. Soc. Jpn.* **56** 731
- [17] Zhuang M, Zhang W Y, Hu A, Ming N B 1998 *Phys. Rev. B* **57** 13655
- [18] Taguchi H, Shimada M, Koizumi M 1978 *Mater. Res. Bull.* **13** 1225
- [19] Kruidhof H, Bouwmeester H J M, Doorn R H E, Burggraaf A J 1993 *Solid State Ionics* **63** 816
- [20] Satpathy S, Popovic Z S, Vukajlovic F R 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 960
- [21] Sarma D D, Shanthi N, Barman S R, Hamada N, Sawada H Terakura K 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 1126
- [22] Pickett W E, Singh D J 1996 *Phys. Rev. B* **53** 1146
- [23] Mahadevan P, Terakura K, Sarma D D 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 066404
- [24] Popovic Z, Satpathy S 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 197201
- [25] Calderon M J, Millis A J, Ahn K H 2003 *Phys. Rev. B* **68** 100401
- [26] Wang J, Zhang W Y, Xing D Y 2002 *J. Phys. Condens. Matter* **14** 4659
- [27] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558(R)
- [28] Kresse G, Hafner J 1994 *Phys. Rev. B* **49** 14251
- [29] Blochl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [30] Anisimov V I, Solovyev V I, Korotin M A, Czyzyk M T, Sawatzky G A 1993 *Phys. Rev. B* **48** 16929
- [31] Anisimov V I, Zaanen J, Andersen O K 1991 *Phys. Rev. B* **4** 943
- [32] Potze R H, Sawatzky G A 1995 *Phys. Rev. B* **51** 11501
- [33] Anisimov V I, Zaanen J, Andersen O K 1991 *Phys. Rev. B* **44** 943

Electronic and magnetic properties of SrCoO_3 : the first principles study*

Wu Hai-Ping Chen Dong-Guo Huang De-Cai[†] Deng Kai-Ming[‡]

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

(Received 13 April 2011; revised manuscript received 12 June 2011)

Abstract

Using density functional calculations within the generalized gradient approximation and Hubbard U framework, the electronic and the magnetic properties of SrCoO_3 are investigated. The result shows that the spin-up t_{2g} and e_g states of Co shift toward the lower energy with the increase of the U value, whereas the spin-down t_{2g} and e_g states of Co shift toward the higher energy. The O 2p state almost does not shift with the increase of U value. The electronic structure of SrCoO_3 changes from metal state into half-metal state around U of 7–8 eV. The magnetic moment of Co ions increases linearly with U increasing for $U < 7.0$ eV, and almost does not change for $U > 8.0$ eV. Compared with the experimental results, $U = 8.0$ eV is thought to be suited for the study of SrCoO_3 . The result shows that with $U = 8.0$ eV, the magnetic moment on Co site is $3.19 \mu_B$ and SrCoO_3 has the half-metallic nature.

Keywords: density-functional theory, electronic structure, magnetic property

PACS: 71.15.Mb, 71.20.-b, 75.47.Lx

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10974096) and the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10904070).

[†] E-mail: hdc@mail.njust.edu.cn

[‡] E-mail: kmdeng@mail.njust.edu.cn