

正交多铁性材料 DyMnO_3 的磁性质研究*王美娜¹⁾ 李英^{1)†} 王天兴²⁾ 刘国栋¹⁾

1) (河北工业大学材料科学与工程学院, 天津 300130)

2) (河南师范大学物理与电子工程学院, 新乡 453007)

(2013年6月29日收到; 2013年9月2日收到修改稿)

基于密度泛函理论结合投影缀加平面波方法, 通过 VASP 软件包执行计算, 在分别考虑电子自旋阻挫共线与非共线的磁性结构基础上, 研究了正交结构下多铁性 DyMnO_3 材料在不同磁性构型下的晶格参数、总能、磁性、电子态密度和能带结构. 计算过程中选取广义梯度近似赝势, 同时使用局域自旋密度近似 + U 方法处理强关联作用下 3d 电子的计算结果. 计算结果表明: Mn 离子为 A 型反铁磁态磁性构型的情况下能量最低结构最为稳定, Dy 稀土离子磁性甚微, 可忽略不计; 当考虑电子自旋为非共线排列时, 正交 DyMnO_3 的总能提高、磁矩增大; 从电子结构图分析可知, 材料为间接能隙绝缘体, 能隙宽度约为 0.38 eV, 加 U 后为 1.36 eV, 导致晶格畸变的主要原因为 Mn-3d 与 O-2p 电子之间强烈的杂化作用.

关键词: 多铁性, 反铁磁, 密度泛函理论, 非共线

PACS: 71.20.-b, 75.10.Jm, 75.50.-y

DOI: 10.7498/aps.62.227101

1 引言

多铁性材料由于其本身兼具铁电、铁磁等多种铁性有序而受到国内外材料学者的关注. 随着科学技术的进步, 对于器件小型化与多功能化的要求越来越高, 使得具有磁电耦合效应的多铁性材料成为国际上材料研究中的一大热点^[1-4]. DyMnO_3 是多铁性材料研究中低温稳定态为正交结构的一个非常重要且有代表性的物质. 同其他稀土钙钛矿锰酸盐类似, DyMnO_3 具有极低的反铁磁有序相变温度 (约为 40 K). 由于其在低温下具有丰富的电子轨道、磁性质等物理性质, 引起了凝聚态物理和材料科学领域的广泛关注.

目前已有部分研究工作显示, 稀土钙钛矿锰酸盐实验方面早在 1997 年就已利用柠檬酸盐前驱体方法成功制备出^[5,6], 近些年实验制备工作中水热法较固相合成等方法更具优势^[7]. 暂不考虑铁电性对磁性的影响, 通过对正交单晶 DyMnO_3 的磁性测试发现^[8], 在温度为 40 K 时体系由顺磁态结构向

沿着 b 轴共线的反铁磁有序结构转变, 当温度降低到 25 K 时, 磁结构由共线的反铁磁有序结构转变为非共线的螺旋形反铁磁有序结构, 化合物进入多铁态. 温度在此基础之上降低大约 9 K, 在磁化曲线上将出现最大值, 推测这个相变与稀土元素 Dy 子晶格的反铁磁有序相关, 在温度降为约 4.2 K 时, $M-H$ 曲线表现出比较明显的回线, 表明在此温度下体系很可能为铁磁有序. 理论计算大部分集中在对 3d 过渡金属 Mn 离子的轨道电子分布^[9]、稀土 Dy 离子螺旋阻挫以及外加强场情况下的磁性序研究, 但总体而言理论工作还相对较少. 同时, 现在研究更多也更为成熟的是六角结构的多铁稀土锰酸盐^[10-13].

本文使用基于密度泛函理论 (DFT) 结合投影缀加平面波 (PAW) 方法, 通过 VASP 软件包执行计算, 计算选取广义梯度近似 (GGA) 赝势, 在分别考虑电子基态自旋阻挫共线与非共线的磁性结构基础上, 研究了正交结构下多铁性稀土锰酸盐材料 DyMnO_3 在不同磁性构型下的晶体参数、总能、磁性、电子和能带结构, 并使用局域自旋密度近似

* 国家自然科学基金 (批准号: 11204064, 51271071) 和教育部新世纪创新人才支持计划 (批准号: NCET-10-0126) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: liyingphy@126.com

(LSDA) + U 方法处理强关联作用下 3d 电子的计算结果, 发现 Mn 离子为 A 型反铁磁构型情况下最为稳定, 同时发现考虑非共线自旋阻挫情况会使能量提升, 磁矩增加. 由电子结构图可以推知研究材料为间接能隙绝缘体, 能隙宽度 0.38 eV, 导致晶格畸变的主要原因为 Mn-3d 与 O-2p 电子之间强烈的杂化作用.

2 晶体结构、磁性构型和计算方法

2.1 低温晶体结构

理想状态下 DyMnO_3 的钙钛矿结构为立方相, 空间群 $221\text{-}Pm3m$, 晶格结构如图 1(a) 所示. 其中, 稀土原子 Dy 占据立方体的八个顶角, 3d 过渡金属原子 Mn 占据立方体的体心, 六个 O 原子占据立方体六个面心位置. 六个面上的 O 原子与体心位置的 Mn 原子构成一个 Mn-O 正八面体.

在实际环境中, 立方相钙钛矿型稀土锰酸盐结

构会由于三价 Mn 离子的 Jahn-Teller 效应以及半径失配等因素而导致 Mn-O 八面体倾斜拉伸或者压缩, 晶胞中的 Mn—O—Mn 键长以及相关键角等发生变化, 即发生了晶格畸变. 根据稀土离子半径大小可将畸变后结构划分为正交结构和六角结构. 稀土离子半径小于 Tb 离子半径的划归为六角结构, 反之大于 Tb 离子半径的稳定相则为正交结构. 本文研究材料 DyMnO_3 在通常条件下为正交结构.

正交 DyMnO_3 空间群为 $62\text{-}Pnma$, 其晶格结构如图 1(b) 所示, 其中晶胞中 Mn, Dy 原子各有 4 个, O 原子有 12 个. 以体心位置的 Mn 原子为中心, 与近邻六个 O 原子形成 Mn-O 八面体, 两个 O1 原子分别位于八面体上下顶点, 构成的 O1-Mn-O1 相对于 b 轴稍微有一定的倾斜, 而四个 O2 原子几乎和 Mn 原子处于同一平面内, 其中两个在平面偏上, 另外两个在平面偏下, 从而形成一个扭曲的八面体. DyMnO_3 的实验晶格常数^[14] $a = 0.5843 \text{ nm}$, $b = 0.7378 \text{ nm}$, $c = 0.5279 \text{ nm}$, 晶胞体积为 227.96 \AA^3 .

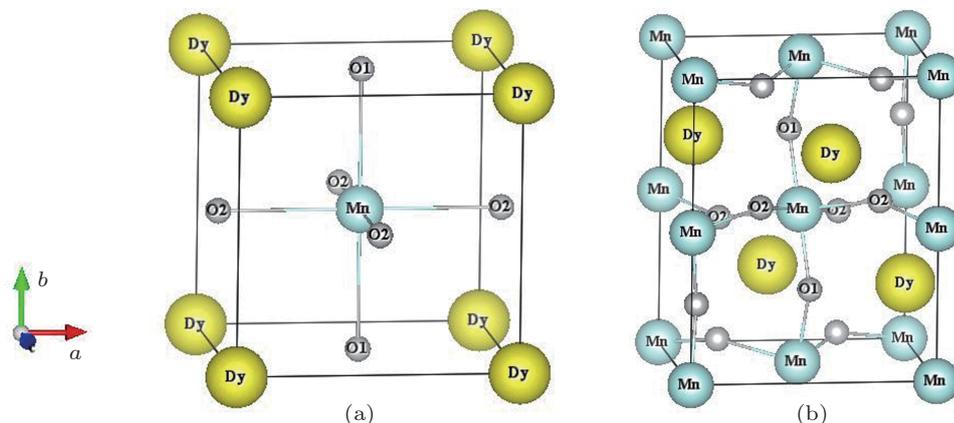


图 1 晶体结构 (a) 理想立方钙钛矿结构; (b) 正交钙钛矿结构

2.2 磁性构型

低温下在 DyMnO_3 晶体中, 磁性主要来自于 B 位过渡族 Jahn-Teller 磁性离子 Mn^{3+} , 小部分源自 $4f$ 轨道的 Dy^{3+} 离子. 由于自旋排列的类型较多, 而且还有非共线排列的情况^[15], 导致磁学现象更加丰富. 图 2 给出了 Mn 离子为反铁磁排列时六种可能的磁性构型, 箭头表示自旋取向, 各类磁性组合名称的顺序根据 $\text{Mn}^{3+}\text{-Dy}^{3+}$ 离子的磁性序命名, 符号意义分别为: AAFM 代表 A 类反铁磁, GAFM 代表 G 类反铁磁, CAFM 代表 C 类反铁磁, FM 代表铁磁. 此外, 用 NM 代表非磁, NL 代表非共线排列,

下面将继续沿用此种命名代号方法. 本文分别考虑了体系中 Mn 和 Dy 离子都是 NM, FM 以及 Mn 为反铁磁而 Dy 为非磁或铁磁或反铁磁的不同磁结构组合的情况, 并逐渐筛选出最稳定的磁结构进行物理性质的计算研究.

2.3 计算方法

本文所有的计算都是通过 VASP 软件包^[16,17] 执行, 一个很大的平面波截断能量取为 750 eV, 系统能量和电荷密度在布里渊区内使用标准的 Monkhorst-Pack 方法选择 k 空间的网格点进行积分

计算, 取 $5 \times 5 \times 5$, 晶胞能量收敛到 10^{-6} eV, 每个原子上的作用力不超过 0.01 eV. 使用 PAW 势研究电子-离子作用时, Dy5s5p6s, Mn3d4s 以及 O2s2p 电子被作为价电子考虑, 而 Dy 的 4f 电子作为芯电子

考虑. 将力、应力张量、弛豫离子、晶胞形状、晶胞体积的变化全部考虑在内, DyMnO₃ 晶体内部原子的分数坐标以及晶胞参数取自于实验值^[14]. 计算所用超胞大小为 $\sqrt{2} \times 2 \times \sqrt{2}$, 共包含 20 个原子.

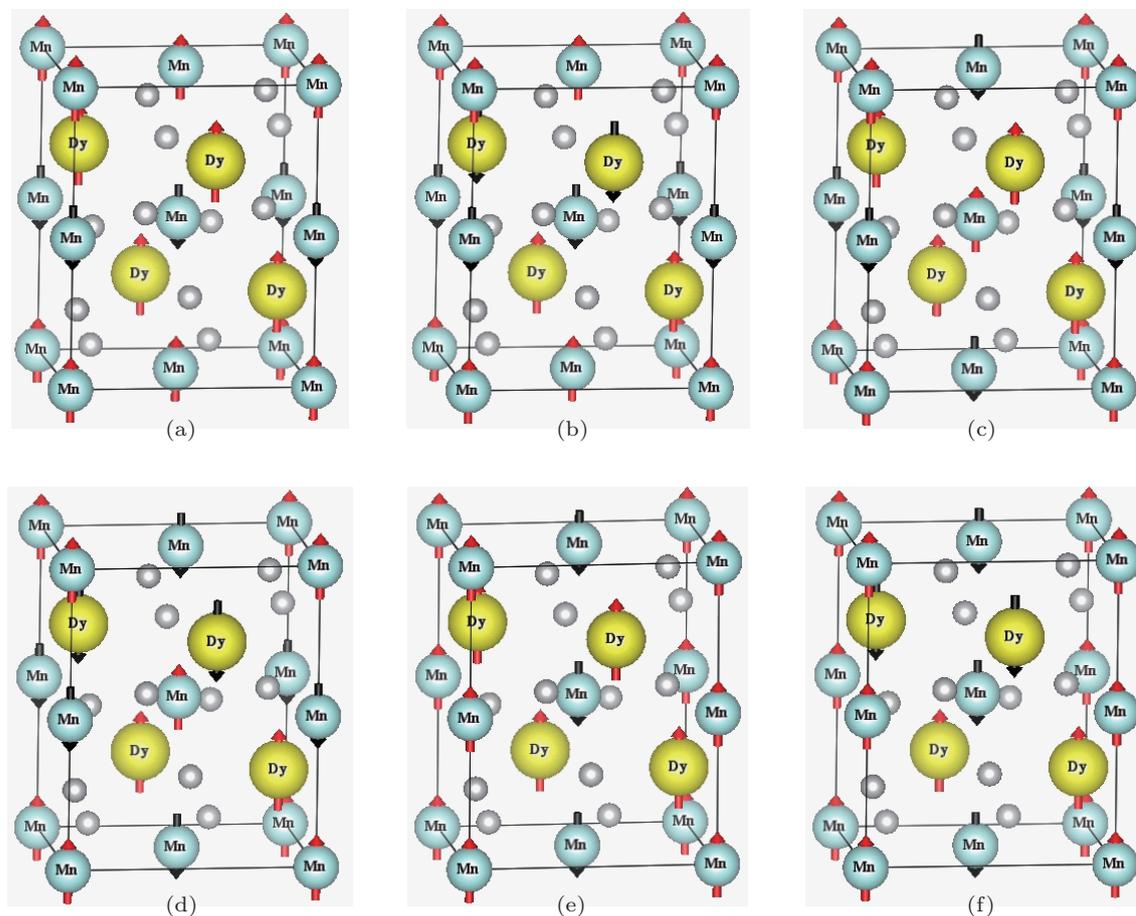


图 2 DyMnO₃ 的六种可能的磁结构 (a) AAFM-FM; (b) AAFM-AAFM; (c) GAFM-FM; (d) GAFM-AAFM; (e) CAFM-FM; (f) CAFM-AAFM

3 结果与讨论

3.1 晶体参数

为得出相对准确的基态磁性稳定结构, 并比较分析不同自旋磁性构型对原子位置的影响, 本文首先对不同磁性结构的超晶胞进行了晶胞参数和原子的内部位置的全面优化. 表 1 给出了对不同磁性结构体系进行几何优化计算后得到的相对能量、晶胞体积和磁矩, 其中相对能量计算取能量最低构型值为零.

从表 1 可见, 在 Mn 离子为 AAFM 磁序排列时体系的总能量最低, 同时 Dy 离子的磁性结构对晶胞的总能、体积、总磁矩影响都非常小, 可以忽略不计. 因此, 认为 Mn 为 AAFM 磁结构类型为正交

DyMnO₃ 材料体系的基态稳定磁结构, 基态的平衡晶胞体积 (230.03 \AA^3) 略大于实验值 (227.96 \AA^3). 同时, 在 AAFM-NM 磁性构型下计算得到的单个 Mn 离子磁矩为 $3.833\mu_B$, 这也可以从电子分布的角度进行解释. 晶胞中 O 离子为非磁性离子, 其周围分布着金属磁性离子 Mn. 当 O 离子的 2p 轨道扩张到磁性离子的电子轨道范围, 就有可能进入到磁性离子的 3d 轨道, 也就是会发生所谓 p 轨道与 d 轨道轻微重叠造成的电子交换 (pd 相互作用), 此时由于 O 离子的介入, 其两侧的 Mn 离子将借助虚拟跃迁实现超交换相互作用^[18,19], 从而产生反铁磁性. 由于 DyMnO₃ 材料中 Mn 离子价态只有一种即 +3 价, 不会存在双交换相互作用, 或者说双交换作用相当微弱, 反铁磁性占主导优势. 而 A 类反铁磁序的排列为层内铁磁层间反铁磁, 这种排列模式有利

于增强畸变导致的键长增加后的磁稳定性, G 类反铁磁最近邻反铁磁和次近邻铁磁的排列相对 A 类反铁磁排列, 对于晶胞主要键长变大后的晶格稳定性不具优势. 不同磁结构对 Mn 离子的磁矩影响不大. 另外, 对比不同磁结构的晶胞体积可以看出, 当考虑 Mn 离子的磁性时, 晶胞体积变大, 而反铁磁体系的晶胞体积比铁磁体系的晶胞体积大. 晶胞体积的增大表明体系内部键长和键角发生了变化.

表 1 不同磁结构的相对能量 (最低能量为 0)、晶胞体积、晶胞总磁矩

磁性构型	相对能量/meV	晶胞体积/Å ³	晶胞总磁矩/μ _B
NM	4327.80	212.280	0
FM-FM	24.203	228.520	16.000
AAFM-NM	0.047	230.030	0
AAFM-FM	0.022	230.090	0
AAFM-AAFM	0	230.110	0
GAFM-NM	29.868	230.790	0
GAFM-FM	29.862	230.750	0
GAFM-AAFM	29.870	230.750	0
CAFM-NM	65.479	231.020	0
CAFM-FM	65.480	231.070	0
CAFM-AAFM	65.504	231.000	0

表 2 三种磁性结构的优化结果——键长 (Å)

键长类型	实验值 ^[14]	AAFM-NM	GAFM-NM	CAFM-NM
Mn—O1	1.952 × 2	1.960 × 2	1.948 × 2	2.006 × 2
Mn—O2	1.916 × 2	1.932 × 2	1.910 × 2	1.912 × 2
	2.221 × 2	2.217 × 2	2.284 × 2	2.164 × 2
Dy—O1	2.329	2.327	2.331	2.338
	2.240	2.261	2.264	2.222
	3.684	3.714	3.803	3.568
	3.228	3.230	3.225	3.152
Dy—O2	2.520 × 2	2.506 × 2	2.520 × 2	2.505 × 2
	2.572 × 2	2.593 × 2	2.561 × 2	2.680 × 2
	3.677 × 2	3.703 × 2	3.772 × 2	3.655 × 2
	2.297 × 2	2.312 × 2	2.303 × 2	2.285 × 2

表 2 和表 3 给出了三种 Mn 离子反铁磁结构 (即 AAFM-NM, GAFM-NM, CAFM-NM) 优化得到的键长、键角, 为了比较也给出了实验测量值^[14]. 由于 Dy 离子的磁构型对总能的影响很小, 并且对体系的磁性贡献非常小, 因此不考虑 Dy 离子的磁性. 从表 2 中可以看出, 三种反铁磁磁结构的理论计算值与实验值基本较为一致, 绝对误差在 5% 以内. 但是, 不同的磁性构型中键长键角均发生变化, 一般表现为增大晶格畸变的程度, 只是 Mn-O 八面

体畸变的呼吸模式有所不同.

表 3 三种磁性结构的优化结果——键角 (°)

键角类型	实验值 ^[14]	AAFM-NM	GAFM-NM	CAFM-NM
O ₁ —Mn—O ₁	180.0	180.0	180.0	180.0
O ₂ —Mn—O ₂	180.0	180.0	180.0	180.0
	88.7	88.5	88.1	89.1
	91.3	91.5	91.9	90.9
O ₁ —Mn—O ₂	94.4	94.0	94.4	92.2
	89.9	89.8	90.0	88.0
	85.6	86.0	85.6	87.8
	90.1	90.2	90.0	92.0
Mn—O ₁ —Mn	141.7	141.8	141.4	144.2
Mn—O ₂ —Mn	144.2	144.2	142.8	144.0

3.2 非共线计算讨论磁矩取向问题

在实际正交 DyMnO₃ 材料中, 磁矩取向有可能是非共线的, 即会出现所谓的自旋倾斜 (spin-canted state). 这种概念在 1960 年由 de Gennes 应用平均场近似的方法提出^[20], 具体说来就是在自旋平行排列的铁磁相互作用和自旋反平行排列的反铁磁相互作用之间会存在一种过渡状态, 此时双交换作用仍然会起作用, 但是自旋不再平行或反平行排列, 而是在相邻自旋之间存在一定的夹角. 在随后的理论发展中, 有人提出了 Dzyaloshinskii-Moriya (DM) 相互作用是导致自旋倾斜非共线的诱因^[21], 但也有人持不同观点^[22], 认为 DM 作用相当微弱, 即使足够大, 还有待进一步研究. 此处应当指出 Dermot Coffey 研究表明 DM 的交换积分 D_{ij} 为一常数, 由其导致的不是倾斜而是自旋螺旋状态, 这也是很多材料研究学者关注的领域. 目前已有研究工作对螺旋状自旋序锰氧化物的磁电耦合领域做出成绩^[21], 表明在这种材料中多铁性之间的相互耦合是本征的作用且是可逆的, 这对研究小型器件是很有帮助的.

本文也对 Mn 离子的非共线磁结构进行了计算, 结果如表 4 所示. 从表 4 可以发现, 考虑非共线情况后, 体系的总能增加, 总磁矩增大, 晶格畸变程度缩小. 图 3 为非共线时晶胞中 Mn 离子的自旋取向在立体空间和和在 ab 平面上的示意图. 可以看到, Mn 离子磁矩均向共线情况下的 b 轴方向偏移, 表现出一定的倾斜, 但磁矩投影仍沿 b 轴最大, 约达到 1.7 μ_B.

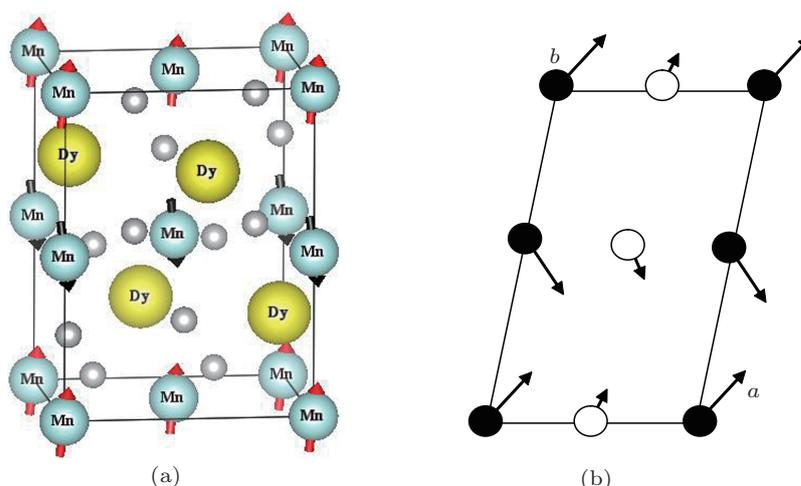


图3 非共线情况下 Mn 离子自旋取向 (a) 立体空间; (b) *ab* 平面

表4 共线和非共线磁性计算结果

磁性构型	总能量/eV	总磁矩/ μ_B	晶胞体积/ \AA^3
AAFM-NM	-167.7895920	0	230.00
NL	-165.3831830	1.0953766	212.31

3.3 能带结构

通过前面的研究发现, 正交结构 DyMnO_3 中自旋取向为共线排列时总能量更低, 也就是说在正交结构中 Mn 离子的磁矩倾向于共线排列, 这一点和六角结构的稀土锰酸盐的磁结构排列研究不同^[10].

为了更精确地考虑 Mn 离子中 3d 电子的强关联效应^[23], 采用 GGA+*U* 的方法计算了基态稳定结构 AAFM-NM 的能带结构和态密度, 其中 $U_{\text{eff}} = U - J$, $U = 5 \text{ eV}$, $J = 0.87 \text{ eV}$ ^[9]. 图 4(a) 和 (b)

分别为 GGA 和 GGA+*U* 计算得到的能带结构. 可以看出, 在不考虑 3d 电子的强关联效应时, 费米能隙较小, 约为 0.38 eV, 当加 *U* 计算时, 库仑排斥势使能隙增大, 约为 1.36 eV. 对能带形成进行分析, 在 Mn^{3+}O_6 八面体中, 在 O^{2-} 配合基的作用下 Mn-3d 轨道的五重简并的轨道能级将发生劈裂, 形成三个低能级的 $t_{2g}(\text{d}_{xy}, \text{d}_{yz}$ 和 $\text{d}_{zx})$ 轨道和两个高能级的 e_g 轨道. 三价 Mn 离子的四个电子将有三个占据 t_{2g} 轨道, 另外一个占据 e_g 轨道, 从而形成 $t_{2g}^3 e_g^1$ 电子组态. 在 Jahn-Teller 效应之下, e_g 轨道将继续劈裂为两个亚轨道 e_g^1 和 e_g^2 , 此时在 e_g 轨道的这个电子对两个亚轨道的贡献显得尤为重要. 有研究者对其进行 LDA+*U* 计算发现, 在 Jahn-Teller 劈裂下的 e_g^1 和 e_g^2 能带间存在带隙, 占据态 e_g^1 和非占据态 e_g^2 主要决定于 Mn 轨道的各向异性^[9].

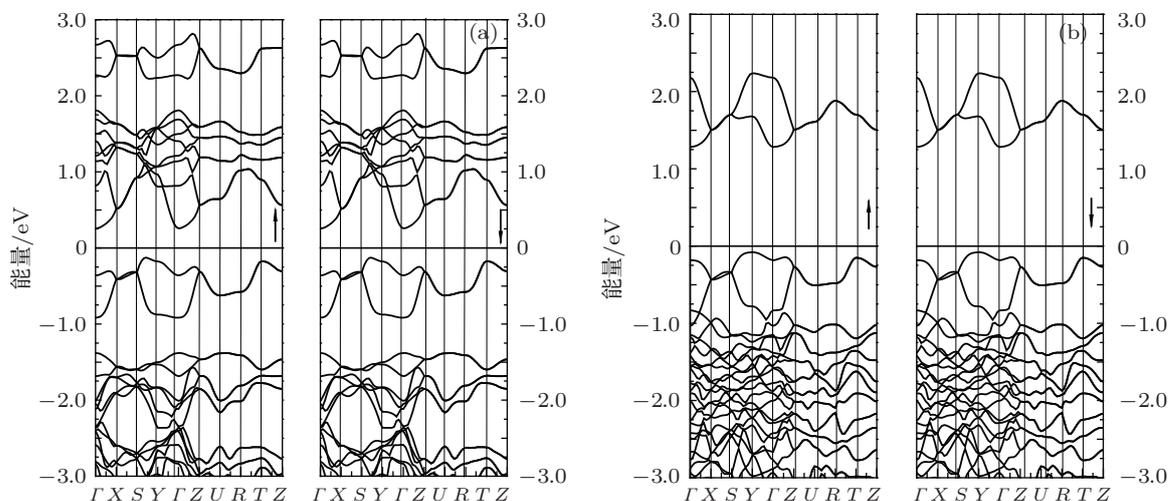


图4 AAFM-NM 磁性构型能带结构 (a) GGA; (b) GGA+*U*

根据能带的分布还可以发现, 正交 DyMnO_3 材料表现出典型的间接性能隙绝缘体特征, 其价带顶在 Y 点附近位置而其导带底位于 Γ 点处, 能隙大小为 0.38 eV . 如此之小的能隙宽度, 可以认为与 DyMnO_3 材料的多铁性能有关, 推测在低温下有磁电耦合相互作用的存在.

3.4 电子态密度

图 5 为 AAFM-NM 磁结构的电子总态密度和分波态密度, 其中包括 O-2p, Mn-3d 以及总的态密度, 横坐标采用系统总能与费米能的差值. 从图中

可以看出, O-2p 电子态密度重心作用区间主要为 $-6 \sim 0 \text{ eV}$ 以及 $1.3 \sim 2 \text{ eV}$ 能量区间范围, 而 Mn-3d 主要作用能量区间较 O-2p 多增加一个 $3 \sim 5 \text{ eV}$ 的自旋向下区间. 总体来说, O-2p 与 Mn-3d 的杂化作用较为强烈, 作用范围较广且 d 电子更为活跃. 在费米面以上未被电子占据的空带主要分裂为两个部分, 一部分在 1.8 eV 附近, 且这部分被局域在大约 1.02 eV 的能量范围内, 第二部分能量区间大约起始于 3.08 eV , 终止于 7.91 eV , 这两个部分均源自 Mn-3d 和 O-2p 轨道电子, 且 Mn-3d 为主要贡献来源.

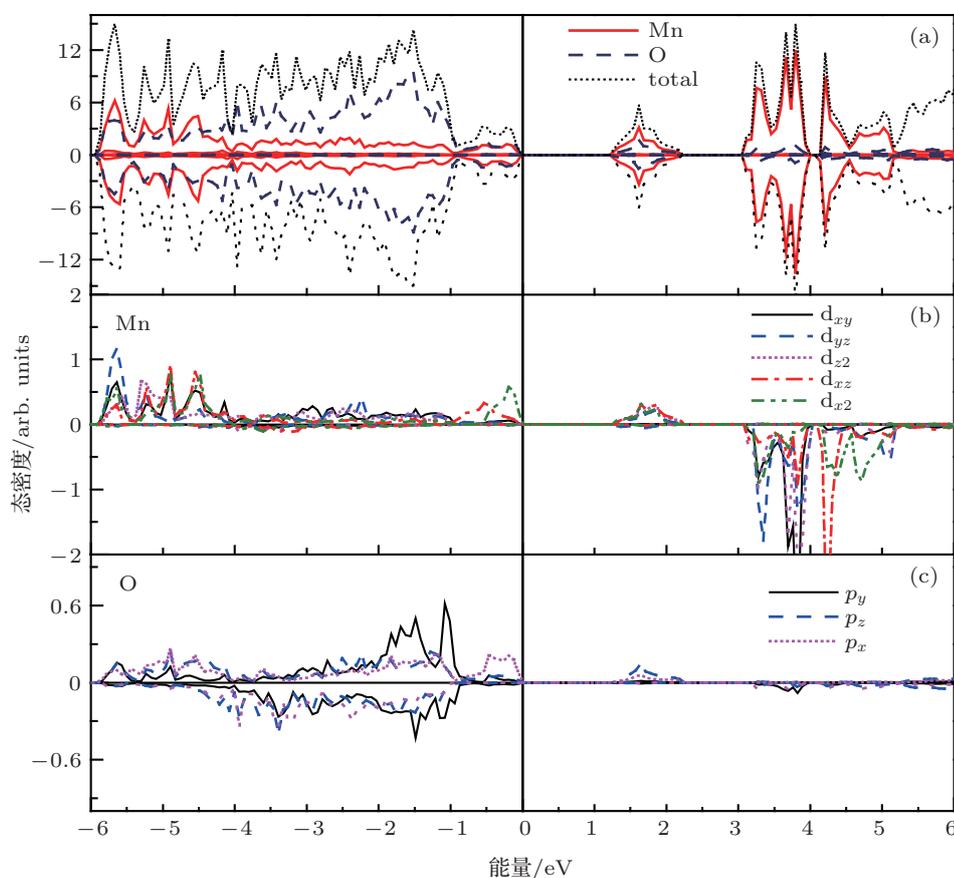


图 5 AAFM-NM 磁结构体系态密度 (a) 总态密度; (b) 单个 Mn 原子分波态密度; (c) 单个 O 原子分波态密度

从上面分析来看, 在被电子占据的价带和未被填充的空带之间的电子跃迁可能形成两个宏观光学吸收峰, 也就是电子从价带跃迁到费米面上导带的过程, 其中能隙宽度 1.36 eV 左右 (较未加 U 计算的 0.38 eV 大得多, 归因于增加库伦排斥势能, 但不影响定性分析结果 [24]), 或者使电子从价带直接跃迁到较高能级的空带, 则在 3.08 eV 左右形成吸收峰. 态密度图中 O-2p 与 Mn-3d 电子强关联杂化

作用也恰为晶体结构的畸变提供理论依据, 分析结果与能带结构分析结果相互验证.

4 结论

运用第一性原理的投影缀加平面波的头计算方法, 通过 VASP 软件包执行计算, 研究了正交结构下多铁性稀土锰酸盐 DyMnO_3 材料的基态磁性性质, 同时使用了 LSDA+ U 方法处理强关联作用

下 3d 电子的计算结果, 并对非共线情况做了相关研究, 得出系列分析结论. 计算结果表明: Mn^{3+} 离子为 AAFM 磁性构型的情况下, 能量最低结构最为稳定, Dy 稀土离子磁性甚微, 可忽略不计; 当考虑电子基态自旋为非共线排列时, 正交 DyMnO_3 的

总能提高、磁矩增大; 材料为间接能隙绝缘体, 能隙宽度约为 0.38 eV, 加 U 后为 1.36 eV, 导致晶格畸变的主要原因为 Mn-3d 与 O-2p 电子之间强烈的杂化作用.

- [1] Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F 2006 *Nature* **442** 759
- [2] Duan P, Tan G T, Dai S Y, Chen Z H, Zhou Y L, Lü H B 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2061 (in Chinese) [段苹, 谈国太, 戴守愚, 陈正豪, 周岳亮, 吕惠宾 2003 物理学报 **52** 2061]
- [3] Zhong C G, Jiang Q, Fang J H, Ge C W 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3491 (in Chinese) [仲崇贵, 蒋青, 方靖淮, 葛存旺 2009 物理学报 **58** 3491]
- [4] Liu F M, Feng H J 2008 *Chin. Phys. Lett.* **27** 087401
- [5] Brinks H W, Fjellvag H, Kjekshus A 1997 *Solid State Chem.* **129** 334
- [6] Alonso J A, Martinez-Lope M J, Casais M T, Fernandez-Diaz M T 2000 *Inorg. Chem.* **39** 917
- [7] Dalslet B T, Sagaard M, Hendriksen P V 2009 *Solid State Ionics* **180** 1050
- [8] Dong Z P, Zhang Y 2012 *J. Inner Mongolia Univ. Sci. Tech.* **31** 154 (in Chinese) [董忠平, 张胤 2012 内蒙古科技大学学报 **31** 154]
- [9] Chen J M, Hu Z, Jeng H T 2011 *Mater. Phys.* **81** 23
- [10] Zhong C G, Fang J H, Yang J H, Dong Z C, Jiang X F 2011 *Acta Phys. Chim. Sin.* **27** 388 (in Chinese) [仲崇贵, 方靖淮, 杨建华, 董正超, 江学范 2011 物理化学学报 **27** 388]
- [11] Zhong C G, Jiang Q, Jiang X F, Fang J H, Luo L J, Cao H X 2008 *J. Atom. Molecul. Phys.* **25** 1189 (in Chinese) [仲崇贵, 蒋青, 江学范, 方靖淮, 罗礼进, 曹海霞 2008 原子与分子物理学报 **25** 1189]
- [12] Feng S M, Wang L J, Zhu J L, Liu Q Q, Li F Y, Jin C Q 2011 *Chin. J. High Pressure Phys.* **25** 143 (in Chinese) [冯少敏, 王丽娟, 朱金龙, 刘青青, 李凤英, 靳长青 2011 高压物理学报 **25** 143]
- [13] Chen Q, Zhong C G, Yuan G Q, Dong Z C, Fang J H 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 127502 (in Chinese) [陈强, 仲崇贵, 袁国秋, 董正超, 方靖淮 2013 物理学报 **62** 127502]
- [14] Mori T, Aoki K, Kamegashira N, Shishido T, Fukuda T 2000 *Mater. Lett.* **42** 387
- [15] Zhang B L, Wang D H, Yang Z, Liu R P, Li X Y 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 143601 (in Chinese) [张宝龙, 王东红, 杨致, 刘瑞萍, 李秀燕 2013 物理学报 **62** 143601]
- [16] Kresse G, Furthmuller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [17] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [18] Goodenough J B 1958 *Phys. Chem. Solids* **6** 287
- [19] Kanamori J 1959 *Phys. Chem. Solids* **10** 87
- [20] De Gennes P G 1960 *Phys. Rev.* **118** 141
- [21] Wang K F, Liu J M, Wang Y 2008 *Chin. Sci. Bull.* **53** 1098 (in Chinese) [王克峰, 刘俊明, 王雨 2008 科学通报 **53** 1098]
- [22] Solovvey I, Hamada N, Terakura K 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 4825
- [23] Song Z W, Liu B G 2013 *Chin. Phys. B* **22** 047506
- [24] Li Q Q, Hao Q Y, Li Y, Liu G D 2013 *Computat. Mater. Sci.* **72** 32

Magnetic properties of multiferroic material DyMnO_3 in orthorhombic structure*

Wang Mei-Na¹⁾ Li Ying^{1)†} Wang Tian-Xing²⁾ Liu Guo-Dong¹⁾

1) (School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

2) (College of Physics and Electronic Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

(Received 29 June 2013; revised manuscript received 2 September 2013)

Abstract

The lattice parameters, total energy, magnetism, density of states, and band structure in the multiferroic material DyMnO_3 with orthorhombic structure are investigated by using different magnetic models, and the non-collinear magnetism and the collinear magnetism are taken into account by using density functional theory combined with the projector augmented wave method via the software package of VASP. The generalized-gradient approximation (GGA) pseudo potential is used in the calculation, and the local spin density approximation + U method is also adopted to deal with the strong correlation effect of the 3d electrons. The results show that Mn ion in the AAFM magnetic model has the lowest energy and is the most stable, while the weak magnetism of the rare earth ion Dy can be neglected, and that the total energy and the magnetic moment of DyMnO_3 in orthorhombic structure increase when the non-collinear magnetic structure of Mn ion is considered and that the DyMnO_3 material is an indirect-gap insulator with an energy gap value of 0.38 eV obtained from GGA or 1.36 eV from GGA+ U , and the lattice distortion should be considered to be due to the hybridization between Mn-3d and O-2p electrons, which can be analyzed from the density of state.

Keywords: multiferroic, antiferromagnetism, density functional theory, non-collinear

PACS: 71.20.-b, 75.10.Jm, 75.50.-y

DOI: 10.7498/aps.62.227101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11204064, 51271071) and the Ministry of Education Program for New Century Excellent Talents, China (Grant No. NCET-10-0126).

† Corresponding author. E-mail: liyingphy@126.com