

# GdN, GdP 和 GdAs 的电子结构: 第一性原理研究 \*

陶向明 谭明秋 叶高翔

(浙江大学物理系 杭州 310027)

(1999 年 10 月 10 日收到; 1999 年 11 月 12 日收到修改稿)

用从头计算第一性原理对 Gd-V 化合物进行了电子结构与磁性的理论研究。计算的理论基础是密度泛函理论和局域(自旋)密度近似, 并应用了相对论性 LMTO-ASA 计算方法。结果表明 Gd-V 的非自旋极化能带均为半金属特征。在进行宽能带的自能修正后 GdN 的非自旋极化能带是半导体行为 ( $E_g \approx 0.19$  eV)。自旋极化的 LSDA 计算结果表明 Gd-V 均为半金属属性的能带结构, 即空带与价带有微弱的交叠。在布里渊区的 X 点和  $\Gamma$  点, 分别有 n 型和 p 型色散的能带穿过费米面。对于 GdN 而言, 它的上自旋子带为半金属能带, 而下自旋子带却是半导体特征 ( $E_g \approx 0.36$  eV)。

PACC: 7125C; 7125T; 7510L; 7530

## 1 引言

镧系稀土元素与第五族元素形成的化合物(用 R-V 表示)尽管具有简单的岩盐(NaCl)型晶体结构, 但是却形成了一大类具有广泛电磁特性的物质<sup>[1]</sup>。这些化合物的一个共同特点是它们均含有局域的强关联的 4f 电子, 而对 f 电子的恰当处理对于量子多体理论和固体能带理论仍然是一个挑战。此外, 这些化合物中 4f 电子与价带及导带之间的交换作用也导致了有趣的磁性质。例如 R-As 和 R-P 具有反铁磁的基态, 而 R-N 却是铁磁体<sup>[2]</sup>, 不过相变温度只有几 K。目前从实验上研究的比较充分的 R-V 体系是  $Er_xSc_{1-x}As$ 。Palmstrom 等<sup>[3]</sup>在半导体材料 GaAs 上异质成功地生长了  $Er_xSc_{1-x}As$ , 为新的电子学器件如金属基晶体管提供了可能性。Hasegawa 和 Yanase<sup>[4]</sup>第一次用 APW 方法对 R-V 化合物的非自旋极化能带结构进行了第一性原理计算, 涉及到的化合物有 GdSb, GdAs, GdP 和 GdN。Liechtenstein 等<sup>[5]</sup>和 Lim 等<sup>[6]</sup>分别对 CeSb, DyBi 和 DyP 进行了能带结构的研究。夏建白等<sup>[7]</sup>利用文献[4]的从头计算的结果进行参量化对 Gd-V 进行了紧束缚计算。最近, Petukhov 等<sup>[8, 9]</sup>对 Gd-V 和 Er-V(V=N, P, As)进行了第一性原理的能带结构计算, 给出了能带结构、平衡晶格常数、结合能、体弹性

模量及自旋磁矩等物理参量的理论计算值, 并与现有的实验结果进行了比较。他们发现在所有情形下, 所有上述化合物的能带结构为半金属。在进行了准粒子修正后 GdN 在自旋极化情形下(铁磁相)的能带结构表现为半金属行为, 在非自旋极化情形下则呈现为半导体型能带结构。

本文将对 Gd-V(V=N, P, As)进行了第一性原理的研究, 比较不同的元素 V 所导致的能带结构的改变, 同时与文献[4, 6, 8]的结果进行比较。有关这些化合物的导电属类是半金属还是半导体, 从理论上和实验上都不是十分清楚。理论上最大的困难在于密度泛函理论(density functional theory, DFT)计算中所遭遇到的能隙问题(band gap problem), 即对于具有半导体型能带结构的固体而言, DFT 的计算给出能隙的理论值要小于实际的半导体能隙, 一般说来需要进行超越 DFT 或局域密度近似(local density approximation, LDA)的准粒子修正。此外, 对于有些明显表现出半导体特性而能隙比较小的物质, DFT(或 LDA)计算甚至于给出的能隙为负值。

## 2 计算方法

本文采用原子球近似下的线性蛋糕模子轨道(LMTO-ASA)方法<sup>[10, 11]</sup>。关于 LMTO-ASA 方法的

\* 浙江省自然科学基金(批准号: 197023)和国家自然科学基金(批准号: 19874016)资助的课题。

基本理论在文献[10,11]中有比较详尽的描述,提请注意的是我们使用的计算程序与文献[11]第8章所给出的有相当大的区别。在用于本研究的计算代码中,已包含了并合校正(combined corrections)和重原子核的标量相对论修正。我们在计算中采用了单个 $\kappa$ ( $\kappa=0$ )的基集(basis set)。按照文献[10],这样的基集与 $\kappa$ 给出的能带能量本征值的误差 $\sim 1\text{mRyd}$ ( $\sim 14\text{ meV}$ )。对于Gd和N,我们选择Gd(6s,6p,5d)和N(2s,2p)为自洽迭代的轨道基。对于Gd-V( $V=P$ 和As),P和As原子的轨道基取P(3s,3p,3d)和As(4s,4p,4d)。并且将Gd的4f能级作“开芯”处理(即部分占据的芯态),其余Gd和V原子的更低能量的轨道作冻结处理。4f电子的“冻芯”处理对于Gd原子而言应该是一个比较好的处理方法,这是由于:1)Gd的4f电子是半满填充,按照洪特规则这是一种相对稳定的电子构型;2)4f电子的有效半径比较小,可以基本上忽略它与其余价电子的杂化。自洽计算是在不可约布里渊区(相当于整个布里渊区的1/48)中的897个 $k$ 点进行,电荷的自洽收敛性判据为 $10^{-6}\text{ e/a.u.}^3$ 。费米能 $E_F$ 由 $k$ 空间中的线性四面体积分法<sup>[12,13]</sup>确定,用于总能量计算和布里渊区积分的四面体总数为4342个。此外,我们还在用于计算的NaCl结构(空间群国际代码225,符号 $Fm\bar{3}m$ )的(1/4,1/4,1/4)和(3/4,3/4,3/4)位置上加入两个空原子球(E),以增强晶体结构的原子密集程度。关于计算所用的有关参量如晶格常数原子球半径以及基集在表1中进行了详细描述。我们在计算过程中使用的交换关联能是由von Barth和Hedin<sup>[14]</sup>所给出的函数形式。

表1 LAD计算中用到的晶格常数基集和原子球半径

化合物	晶格常数/nm	基 集	原子球半径/nm
GdN	0.4997	Gd(6s,6p,5d), $R_{\text{Gd}}=0.167$ , $R_N=0.120$ , N(2s,2p) $R_E=0.081$	
GdP	0.5729	Gd(6s,6p,5d), $R_{\text{Gd}}=0.173$ , $R_P=0.152$ , P(3s,3p,3d) $R_E=0.108$	
GdAs	0.5954	Gd(6s,6p,5d), $R_{\text{Gd}}=0.175$ , $R_{\text{As}}=0.156$ , As(4s,4p,4d) $R_E=0.112$	

### 3 计算结果

图1给出了Gd-V( $V=N$ , $P$ 和As)的非自旋极化的LDA能带结构。由图1不难发现,这三种化合物的能带结构,特别是占据态部分的特征具有非常大的相似性。例如GdP与GdAs,两者都具有典型

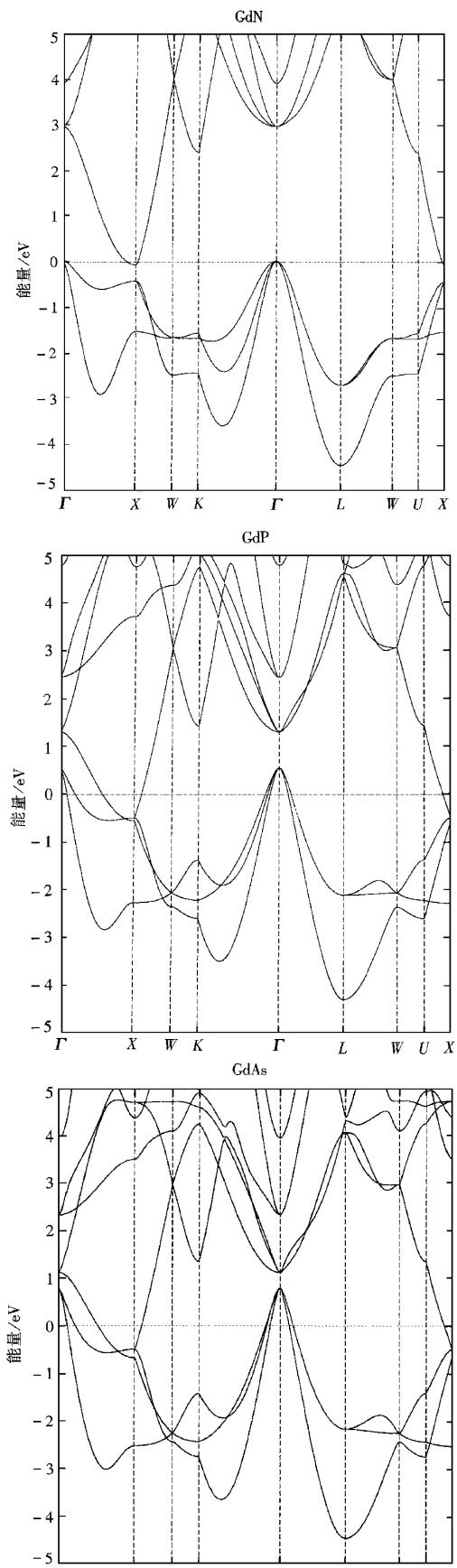


图1 Gd-V的非自旋极化(LDA)能带结构

的半金属的能带特征,价带部分几乎难以区分.在  $\Gamma$  点附近有一空穴性的部分,而在  $X$  点则有另一个电子包存在.虽然从表观上看,GdN 也具有半金属性的非自旋极化能带结构,但是由于空带与价带的交叠基本上为零,实际上由于 DFT 中固有的能隙问题的存在,在进行适当的修正之后,空带的位置将会向高能量方向移动,最后将导致一个半导体型的能带结构.因此,对于我们所计算的三种化合物而言,最终的能带结构可以分为两种:半导体型(GdN)和半金属型(GdP 和 GdAs).这些结果与文献[4,8,9]基本吻合.

在我们计算中,实际上最低的价带应该是 V 的  $n_s$  能带.实际上这些  $n_s$  能带分别位于费米能以下  $-8.5$  至  $-13$  eV 的范围内,与费米面附近基本上以 V 的  $n_p$  为特征的能带杂化较小,所以未在能带结构图中绘出.还有,由于 Gd 原子的  $4f$  电子以  $4f^7$  的形式作“开芯”处理,与价电子的杂化被忽略,因而也未在图 1 中表示出来.实际上这些  $f$  电子的能带位于费米能以下某一位置,并且具有非常狭窄的能带特征.这些由于  $4f$  电子的有效半径小,它们基本上不与价电子杂化,实际上是以局域态的形式存在.

此外,在我们所有计算出的 Gd-V 能带结构中,费米能以上部分能带的特征基本上是 Gd 的  $5d$  特征.为了把这个问题表示清楚,我们在图 2 中给出了上述三种化合物的总态密度(DOS)以及 V  $n_p$  和 Gd  $5d$  电子的分波态密度(pDOS).因此我们不难得出结论:在 Gd-V 的能带结构中,V  $n_p$  和 Gd  $5d$  的杂化作用具有最基本的贡献.

还有一些需要提请注意的是,虽然在以上对 Gd-V 作了 LDA 计算时将 Gd-V 作非自旋极化处理,但实际上它们描述的应该是 Gd-V 的顺磁相,即有局域磁矩( $Gd4f^7 (S = 7/2)$ ),但是没有宏观的自发磁化,即自旋磁矩的杂乱无章的空间取向.对于磁性物质而言,一般说来非自旋极化的能带计算给出的结果并不描述相应化合物的顺磁相.但是由于稀土元素如 Gd 等元素的特殊性,在其非磁化合物中, $4f$  电子的局域磁矩依然存在,只不过它们并不是朝某一方向定向排列.将 Gd 的  $4f$  电子用“开芯”的方式处理,实际上就是承认了这些电子的局域性.但是同时,用非自旋极化的方式处理,就是忽略了不同 Gd 原子  $4f$  电子之间的交换作用,因而其宏观的自发磁化为零.

Gd-V( $V = N, P, As$ )的铁磁相(自旋极化)的能

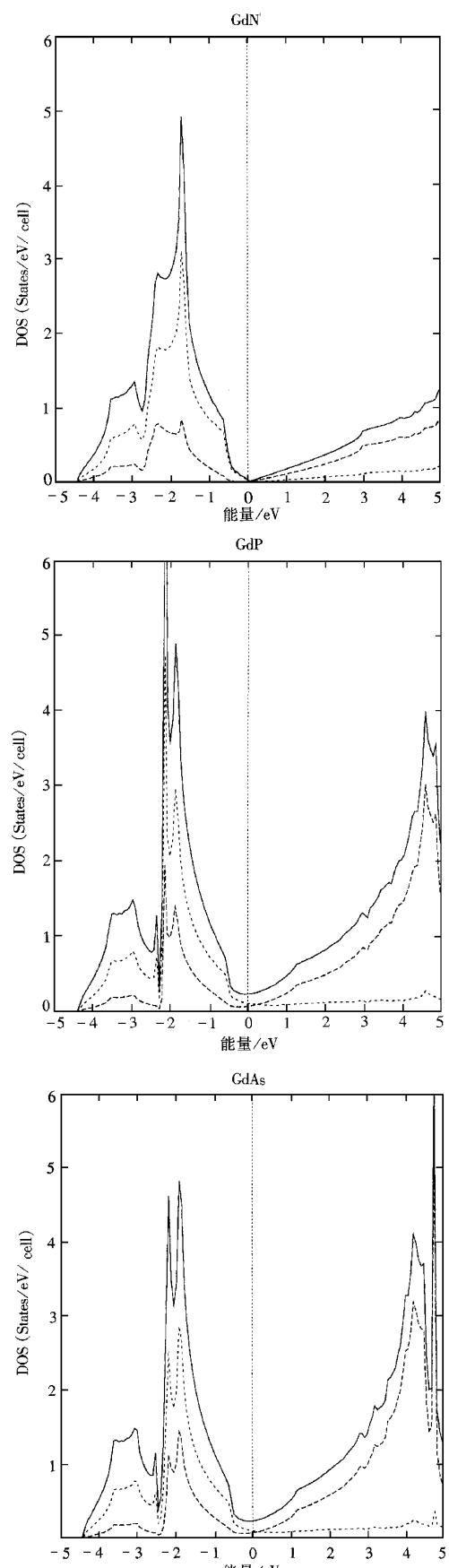


图 2 Gd-V 的非自旋极化的态密度

带结构示于图 3. 在作自旋极化(LSDA)的计算时, 将 Gd 的 4f 电子作了与前述的 LDA 计算相同的处理, 因而在最后的有关价带的能带结构与自旋磁矩的有关结果中均不包含 Gd 原子 4f 电子的贡献. 虽然从能带结构图上看似乎 Gd-V 中的自旋极化的幅度相当可观, 但是实际上由于这些能带的极化而导致的自旋磁矩的数值几乎为零. 为了清楚地说明这一结果, 在表 2 中将 Gd-V 的自旋极化能带按各个原子的不同轨道角动量  $l$  和自旋取向进行了投影. 这一结论与六角密堆结构的金属 Gd(也是铁磁体)的能带计算结果相当不同: 在金属 Gd 的情形, 由于自旋劈裂而导致的除 4f 电子以外的价电子的极化而产生的自旋磁矩为  $0.37 \mu_B$ . 从图 3 可以看出: 除 GdN 以外, 其余两种化合物的自旋极化能带在两种自旋取向的子能带上均有半金属的特征, 即空带与价带有微弱的交叠; 而 GdN 的上自旋子能带是半金属特征, 自旋向下的子能带是半导体行为, 这与我们先前研究过的一个例子铁磁氧化物  $\text{CrO}_2$ <sup>[15]</sup> 的自旋极化能带有一些相似之处.

## 4 讨 论

本文虽然使用了与文献[9]不同的原子球半径, 但是得到了与文献[9]基本相同的结果. 按照我们的原子球半径得出的原子球的最大交叠在 11% 以内. 根据 Andersen 等的一个结果<sup>[16]</sup>, 20% 以内的原子球交叠带来的误差是可以通过并合校正加以消除的, 而超过 20% 的原子球交叠带来的误差是不能完全由并合校正加以消除. 依据这一原则, 我们对文献[9]使用的原子球半径进行了估计, 发现他们计算过程中使用的原子球最大交叠接近 14%. 一般说来, 在 LMTO-ASA 的计算中, 在将单胞的体积用原子球的体积填充(blown up)的过程中, 应当尽量减少原子球之间的交叠. 因此有理由认为, 在计算精度上本文的结果应当优于文献[9]. 通过计算, 发现在本文涉及到的三种 Gd-V 化合物中, Gd 与 V 之间的电荷转移都比较小(小于一个电子电量), 说明 Gd 与 V 之间的结合主要是以共价键为特征. 此外, 与文献[9]不同的是, 我们关于 GdP 的计算中得到的电子占据态的宽度要窄一些; 而对于 GdN, 我们的计算得到的价带又比文献[9]的要大一些. 同时, 我们对 GdN 的 LDA 能带进行了修正, 发现能隙经过修正后的最终结果是 0.19 eV, 与文献[9]的结果(0.10 eV)也有明显的分歧(见表 3).

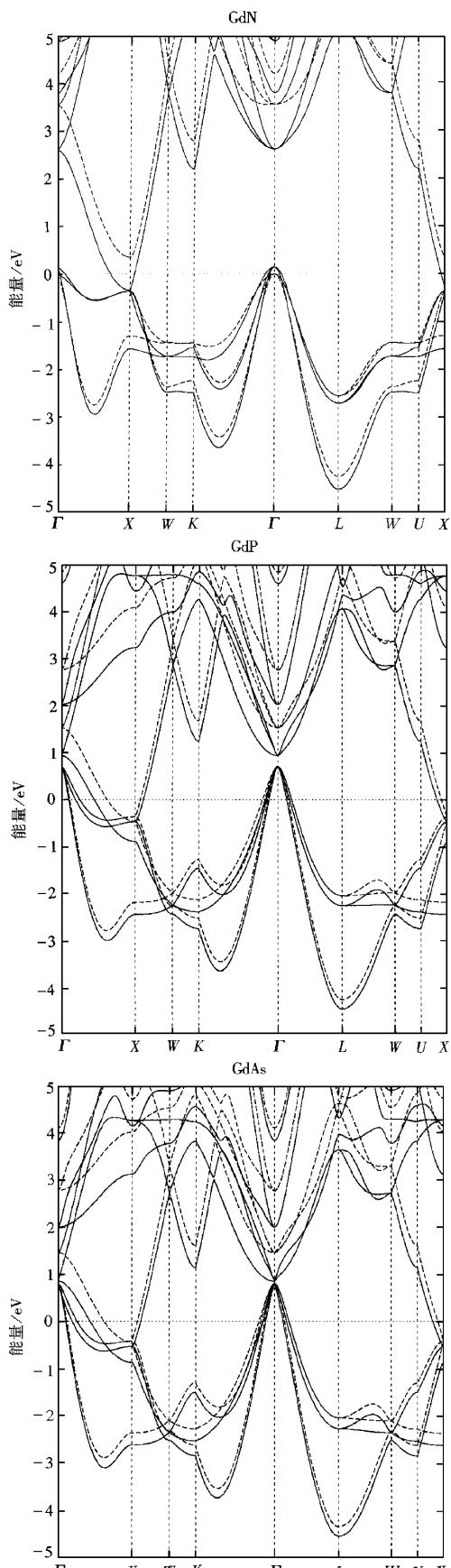


图 3 Gd-V 的自旋极化(LSDA)能带结构(实线表示向自旋向上的子带, 虚线表示向自旋向下的子带)

表 2 Gd-V( V=N, P 和 As) 和 LSDA 计算结果按各个原子以及轨道角动量和自旋取向的投影

GdN					
自旋	s	p	d	$\mu_s (\mu_B)$	
Gd	↑	0.171	0.268	0.758	0.052
	↓	0.169	0.267	0.707	
N	↑	0.842	1.830		-0.053
	↓	0.845	1.880		
E	↑	0.068			0.003
	↓	0.065			

GdP					
自旋	s	p	d	$\mu_s (\mu_B)$	
Gd	↑	0.181	0.243	0.784	0.109
	↓	0.175	0.243	0.682	
P	↑	0.835	1.658	0.050	-0.053
	↓	0.842	1.749	0.043	
E	↑	0.132			0.006
	↓	0.126			

GdAs					
自旋	s	p	d	$\mu_s (\mu_B)$	
Gd	↑	0.184	0.240	0.772	0.107
	↓	0.178	0.240	0.672	
As	↑	0.859	1.642	0.044	-0.084
	↓	0.864	1.727	0.038	
E	↑	0.137			0.005
	↓	0.132			

同时,我们也采用了文献 9 的原子球半径重新进行了计算,在可以分辨的精度内,发现两种原子球半径并未导致计算结果的明显改变。

表 3 本文的主要结果与文献 4 和 9 的比较

	本文结果	相关结果
价带宽度/eV	GdN( ~4.44 ), GdP( ~4.28 ), GdAs( ~4.44 )	GdN( ~4.15 ), GdP( ~4.45 ), GdAs( ~4.55 )( [9] )
GdN 能隙( eV, 非自旋极化 )	-0.09 <sup>1)</sup> , 0.19 <sup>2)</sup>	-0.18 <sup>1)</sup> , 0.10 <sup>2)</sup> ( [9] )
态密度( states/eV, 非自旋极化 )	GdN( ~0.03 ), GdP( ~0.24 ), GdAs( ~0.25 )	GdN( ~0.00 ), GdP( ~0.22 ), GdAs( ~0.22 )( [4] )

1) 未作宽能带修正 2) 宽能带修正。

如前所述 4f 电子的“冻芯”处理 对于 Gd 原子是一个恰当的处理方法。考虑到 4f 电子本身的特殊性,“冻芯”处理应当是可靠和有效的。如果将 4f 电子包含在基集中,会在费米面附近形成一个主要由 f 电子形成的复杂能带,从而导致错误的计算结果。

当然,如果有可能的话,对 4f 电子进行自相互作用修正( SIC )可能会得出稍微不同的计算结果。由于 Gd-V 的能带结果已经处于半金属和半导体的边缘,我们猜测对于 4f 电子的不同处理可能会导致能带结构的显著改变。由于对本文中涉及到的几种化合物 到目前为止的有关电子能带结构的实验几乎未见报道,因此有关的实验结果实际上就是对 4f 电子不同处理方法有效性的检验。希望本文中给出的研究结果能够刺激相关的实验研究。

作者之一( 谭明秋 )感谢联邦德国德累斯顿固体和材料研究所( IFW Dresden )H. Eschrig 教授提供的有益帮助。

- [1] G. Hullinger, in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare earths, edited by K. A. Gschneidner and L. Eyring ( North-Holland, Amsterdam, 1979 ), Vol. 4, p. 153.
- [2] H. R. Child, M. K. Wilkinson, J. W. Cable, W. C. Koehler, E. Wollen, *Phys. Rev.*, **131**( 1963 ), 922.
- [3] J. Palmstrom, N. Tabatabaie, S. J. Allen, Jr., *Appl. Phys. Lett.*, **53**( 1988 ), 2608.
- [4] A. Hesegawa, A. Yanase, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **A2**( 1977 ), A92.
- [5] A. I. Liechtenstein, V. P. Antropov, B. Harmon, *Phys. Rev.*, **B49**( 1994 ), 10770.
- [6] S. P. Lim, B. R. Cooper, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **39**( 1994 ), 394.
- [7] J. B. Xia, S. F. Ren, Y. C. Chang, *Phys. Rev.*, **B43**( 1991 ), 1692.
- [8] A. G. Petukhov, W. R. L. Lambrecht, B. Segall, in Advanced Metallization for Devices and Circuits-Science, Technology, and Manufacturability, edited by S. P. Murarka, A. Katz, K. N. Tu, and K. Maex, MRS Symposia Proceedings No. 337( Materials Research Society, Pittsburgh, 1994 ), p. 583.
- [9] A. G. Petukhov, W. R. L. Lambrecht, B. Segall, *Phys. Rev.*, **B53**( 1996 ), A324.
- [10] O. K. Andersen, *Phys. Rev.*, **B12**( 1975 ), 3060.
- [11] H. L. Skriver, The LMTO Method( Springer, Berlin, 1984 ).
- [12] O. Jepsen, O. K. Andersen, *Solid State Commun.*, **9**( 1971 ), 1763.
- [13] G. Lehmann, M. Taut, *Phys. Status Solidi*, **B54**( 1972 ), A469.
- [14] U. von Barth, L. Hedin, *J. Phys.*, **C5**( 1972 ), 1629.
- [15] M. Q. Tan, X. M. Tao, *Chin. Phys. Lett.*, **16**( 1999 ), 199.
- [16] O. K. Andersen, A. V. Postnikov, and S. Yu. Savrasov, in Applications of Multiple Scattering Theory to Materials Science, eds. W. H. Butler, P. H. Dederichs, A. Gonis, and R. L. Weaver( Materials Research Society Symposium Proceedings, Pittsburgh, 1992 ).

# FIRST-PRINCIPLES STUDY ON THE ELECTRONIC STRUCTURES OF Gd PNICTIDES<sup>\*</sup>

TAO XIANG-MING TAN MING-QIU YE GAO-XIANG

( Department of Physics Zhejiang University Hangzhou 310027 ,China )

( Received 10 October 1999 ;revised manuscript received 12 November 1999 )

## ABSTRACT

In this article we present a first-principles calculation on the electronic structures and magnetism of Gd pnictides. Calculations are based on the local( spin- ) density approximation of the density functional theory( DFT ). The calculation method we used in this study is the linear muffin-tin orbitals in the atomic-sphere approximation( LMTO-ASA ). Our result shows that in the non-spin polarized case the calculated band structures of Gd-V( V=N ,P and As )exhibit characteristics of semimetals. After performing a wide band self-energy corrections ,only the band structure of GdN is found to be a semiconductor with a narrow band gap(  $\sim 0.19$  eV ). Within the local-spin density approximations ,the majority and minor spin bands of GdN display different features ,i. e. ,the spin up band is semimetallic and the spin down band is semiconductor-like with a narrow gap(  $E_g \approx 0.36$  eV ). All systems studied except GdN were found to be semimetallic with a hole section of the Fermi surface near  $\Gamma$  and an electron section near  $X$  .

PACC :7125C ;7125T ;7510L ;7530

<sup>\*</sup>Project supported by the Natural Science Foundation of Zhejiang province ( Grant No. 197023 ) and the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 19874016 ).