

电子间关联作用对过渡金属 氧化物磁矩的影响*

胡文英 曾 雄 郑庆祺 黄美纯[†]

(中国科学院固体物理研究所, 合肥 230031)

[†](厦门大学物理系, 厦门 361005)

(1993年11月11日收到)

采用局域自旋密度近似(LSDA)下的线性丸盒轨道原子球近似(LMTO-ASA)能带方法, 通过计入在位库仑作用 U 的方法来考虑电子间的多体关联作用(简写成LSDA+ U 方法), 同时还进一步使用了平均占有数近似. 用这种方法对过渡金属氧化物NiO和MnO进行了计算, 结果表明如果仅着眼于考虑磁性则可以采用本文中的近似方法, 但当涉及能隙问题时, 则必须考虑不同 m 态的不同占有情况.

PACC: 7110; 7280G; 7550G

1 引 言

局域(自旋)密度近似(LDA或LSDA)在对很多材料的理论计算中都取得了很好的结果, 但由于在这种近似中没有充分考虑电子间的关联作用, 因此当所处理的体系的电子间关联作用比较强时, 有时就会给出错误的结果. 例如对过渡金属氧化物(NiO, MnO, CoO, FeO等)的计算就是一个明显的例子. 实验表明, 具有NaCl结构的氧化物为反铁磁绝缘体, 它们的能隙在2—4eV之间, 而LSDA下的能带计算却得出CoO, FeO为金属, 而对NiO和MnO, 虽然计算结果表明它们是绝缘体, 但得到的能隙值却比实验测量值约小一个数量级. 即使考虑到实际存在的结构畸变, 也不能得到与实验相符的结果. 另外, 计算出来的磁矩通常比实验值要小. 其它如对高 T_c 超导体的计算, 也遇到类似的问题. 因此在对这些体系的研究中, 在常规的LDA(LSDA)理论中将电子间关联作用充分考虑进去是十分必要的.

对LDA(LSDA)进行改进的工作已有很多, 例如自相互作用修正^[1]、扩展的梯度展开近似^[2]、自能修正等. 这些方法是涉及对LDA的不同方面的改进, 例如自相互作用修正就是为了改进在交换、库仑作用中本应互相抵消的电子自己与自己的相互作用的项, 由于局域密度近似而出现的不能完全相消的问题; 扩展的梯度展开改进了在金属性材料中由电子间相互作用表现出来的交换空穴的描述; 自能修正有如何正确计算自能的作用问题等等. 而对于计算而言, 希望在方法上既能建立在一个正确的理论基础上, 又便于进行计

* 国家自然科学基金、磁学国家重点实验室及中国科学院理论物理特别支持费资助的课题.

算,而且还要注意到由于在 LDA(LSDA) 中对电子间关联作用并不是完全忽略,因此在计算中必须避免出现重复计算的问题。最近,Anisimov 等^[3]提出了在局域密度近似中加入电子间的库仑作用的办法来考虑电子间关联效应。这种方法的优点是很容易纳入密度泛函理论的框架,但其中影响很大的参数 U 和 J 尚缺乏理想的、从整个第一原理计算直接得到的方法。他们用这种方法对过渡金属氧化物、高 T_c 超导材料计算,取得了与实验相近的结果。这种方法便是所谓的 LDA + U 方法。它实际上强调了由于在位库仑作用而使占有态与未占态之间具有不同的势。对于磁性问题,主要不在于考虑是否存在有能隙,而重要的是有正确的电荷转移情况和自旋劈裂的程度。因而我们以 NiO 和 MnO 为对象,探讨一种方便的能得到与实验更接近的磁矩等磁性的计算方法。

2 计算方法

Anisimov 等提出的在 LDA(LSDA) 中计入强关联电子间的在位库仑能 U 作用,他们将体系的总能表示为

$$E = E^{\text{LDA}} + \frac{1}{2} \sum_{m,m',\sigma} U(n_{i,m\sigma} - n^0)(n_{i,m'\sigma} - n^0) + \frac{1}{2} \sum_{m,m',\sigma}^{m \neq m'} (U - J)(n_{i,m\sigma} - n^0)(n_{i,m'\sigma} - n^0), \quad (1)$$

E^{LDA} 是通常的 LDA 总能, n^0 是一个 d 轨道的平均占有数。相应的单电子势则为

$$V_{m\sigma} = V^{\text{LDA}} + U \sum_{m'} (n_{m'\sigma} - n^0) + (U - J) \sum_{m'(\neq m)} (n_{m'\sigma} - n^0), \quad (2)$$

其中 V^{LDA} 是 LDA 势。该理论方法中主要考虑了在 LDA 中用的属于平均场性质的交换关联作用没有充分地计及 d, f 电子间的强关联作用,它们可以用在位库仑相互作用来表达。这个模型的一个重要参数就是库仑作用能参数 U

$$U = E(d^{n+1}) + E(d^{n-1}) - 2E(d^n). \quad (3)$$

对于磁性问题,我们应该用局域自旋密度近似 (LSDA) 来代替 LDA, 此时将得到由于关联作用导致的不同自旋的能带劈裂,从而不同自旋 σ 有不同的占有数,这相当于 Stoner 交换劈裂。LSDA 中这一相当于平均场加分子场的作用,给出了每个原子的总 d 电子数 N_d 和磁矩 $m = N_+ - N_-$,前者由库仑作用决定,后者由交换劈裂决定。当计入在位库仑作用时,应该将在 LSDA 中已经以类似于平均场形式的部份扣除,这样系统的总能为

$$E = E^{\text{LSDA}} + \frac{1}{2} \sum_{m,m',\sigma} U(n_{i,m\sigma} - n^0)(n_{i,m'\sigma} - n^0) + \frac{1}{2} \sum_{m,m',\sigma}^{m \neq m'} U(n_{i,m\sigma} - n^0)(n_{i,m'\sigma} - n^0) - \frac{1}{2} \sum_{m,m',\sigma}^{m \neq m'} J(n_{i,m\sigma} - n^0)(n_{i,m'\sigma} - n^0), \quad (4)$$

相应地, Kohn-Sham 方程中的作用势为

$$V_{m\sigma} = V^{\text{LSDA}} + U \sum_{m'} (n_{m'\sigma} - n^0) + U \sum_{m'(\neq m)} (n_{m'\sigma} - n^0)$$

$$-J \sum_{m'(\neq m)} (n_{m'\sigma} - n_{m'\sigma}^0). \quad (5)$$

由于磁性主要与不同自旋的状态间的差别有关,因而在上式中进一步用平均占有数 $n_{\sigma} = N_{\sigma}/(2l+1)$ 来代替实际轨道的占有数 $n_{m\sigma}$,这时,对 m 求和就很容易进行,作用势便简化为

$$V_{\sigma} = V_{\sigma}^{\text{LSDA}} + U(N - N^0) - \frac{U}{2l+1} (N_{\sigma} - \frac{N^0}{2}) - \frac{2lJ}{2l+1} (N_{\sigma} - N_{\sigma}^0), \quad (6)$$

$$N = N_{+} + N_{-},$$

N_i 是第 i 类原子的总的 3d 电子数, $N^0 = N_{+}^0 + N_{-}^0$, N_{+}^0 , N_{-}^0 分别为这类原子的 3d 的两种自旋的平均电子数。

3 计算结果与讨论

我们使用以(6)式势函数形式的势来代替 LSDA 中的势,即 LSDA+ U 方法,对 NiO 和 MnO 做了计算。Ni(Mn) 的价态为 3d,4s,4p,而 O 的价态取为 2s,2p。NiO 和 MnO 的晶体结构为 NaCl 结构,晶格常数分别是 16.13 和 15.78au。由于它们是反铁磁绝缘体,计算中采用的是磁单胞,它是晶体单胞的 8 倍,计算中, Ni(Mn) 与 O 半径之比为 1.2。参数 U 和 J 取文献[3]中的数值。

作为比较,用一般的 LMTO-ASA 方法得到的 NiO 的总态密度及投影态密度如图 1,2 所示。根据计算结果,在费密能级处 NiO 的总态密度值为零,但在态密度图中几乎看不出有能隙存在,这表明 LSDA 给出了 NiO 是能隙很小的半导体的结论,这是与实验不符的。并且 LSDA 计算出来的 NiO 中 Ni 的磁矩为 $1.3\mu_B$,也比实验值(约 $1.9\mu_B$)要小。图 3,4 是 LSDA+ U 方法的计算结果,从图 3,4 中可以

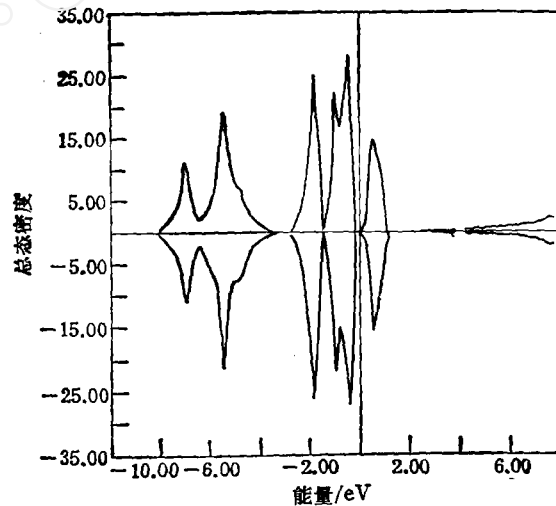


图1 LSDA 下的 NiO 的总态密度 由于计算取的是反铁磁(AFM)磁单胞,含有自旋向上和自旋向下的次晶格,图中两种自旋完全相同,反映了 AFM 两种次晶格等价而自旋相反。

看出,并没有出现如文献[3]中所示的较大的能隙,这是由于采用了平均占有数 n_{σ} 来代替不同 m 态的不同占有 $n_{m\sigma}$ 的近似。在立方晶场下,对 NiO 中的 Ni^{2+} 离子而言,其 $T_{2g}\uparrow$, $E_g\uparrow$ 和 $T_{2g}\downarrow$ 是占满的,而 $E_g\downarrow$ 态是空的,因此费密能级以及能隙处在 $T_{2g}\downarrow$ 和 $E_g\downarrow$ 带之间。如果考虑的是 $n_{m\sigma}$, $n_{m\sigma}$ 对不同的 m 态不同, U 修正将使占据的 $T_{2g}\uparrow$, $E_g\uparrow$ 和 $T_{2g}\downarrow$ 态和空的 $E_g\downarrow$ 态分别向费密能级以下和以上移动,这时便会出现一个较大的能隙。而由于我们使用了平均占有数 n_{σ} 近似,对自旋向下的 $E_g\downarrow$ 和 $T_{2g}\downarrow$ 态 n_{σ} 是相同的, U

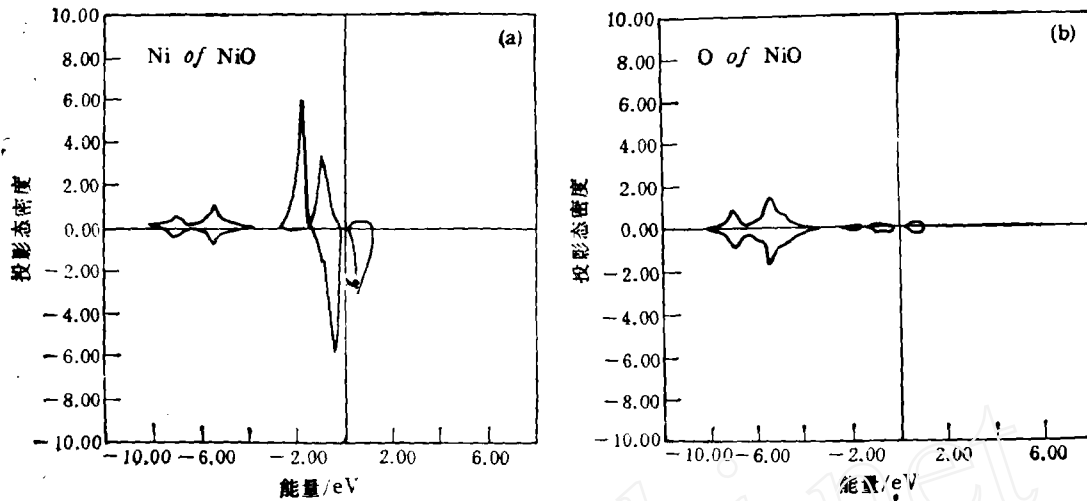


图2 LSDA 下的 NiO 的投影态密度,为一种次晶格(自旋向上)的 Ni 态密度

修正不能使这两个态分开,预期的能隙也就没有出现。但从图2与图4的比较可以看出,由于 n_{σ} 对不同的自旋态不同,因而不同自旋间的劈裂有较大的变化,因此 U 修正将对 n_{+} 和 n_{-} 有影响,从而会影响 s, d 的转移和 n_{+} 与 n_{-} 间的差别。这种差别就表现在计入 U 修正后 NiO 中 Ni 的磁矩从 $1.3\mu_B$ 增大到了 $1.85\mu_B$, 这个值与实验值是相当接近的。在文献[3]中, LDA + U 方法不仅能得到较大的能隙,磁矩值也得到改善。我们对磁矩的计算结果与文献[3]是一致的。

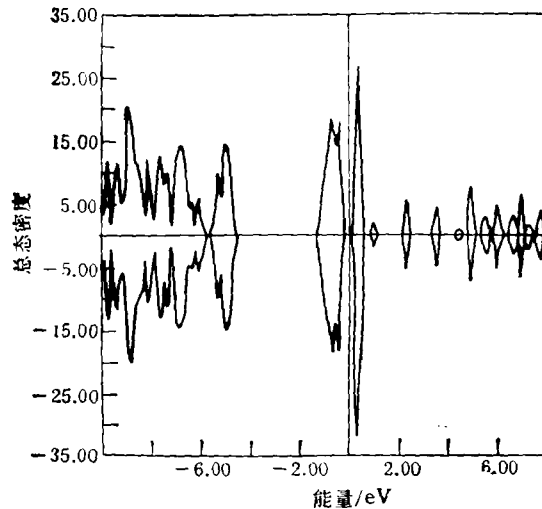


图3 LSDA + U 方法计算的 NiO 的总态密度 图注同图1

MnO 的情况与 NiO 稍有不同,其总态密度和投影态密度如图5—8所示。图5,6是 LSDA 的计算结果,图7,8是考虑 U 修正后的情形。没有考虑 U 修正时,计算表明

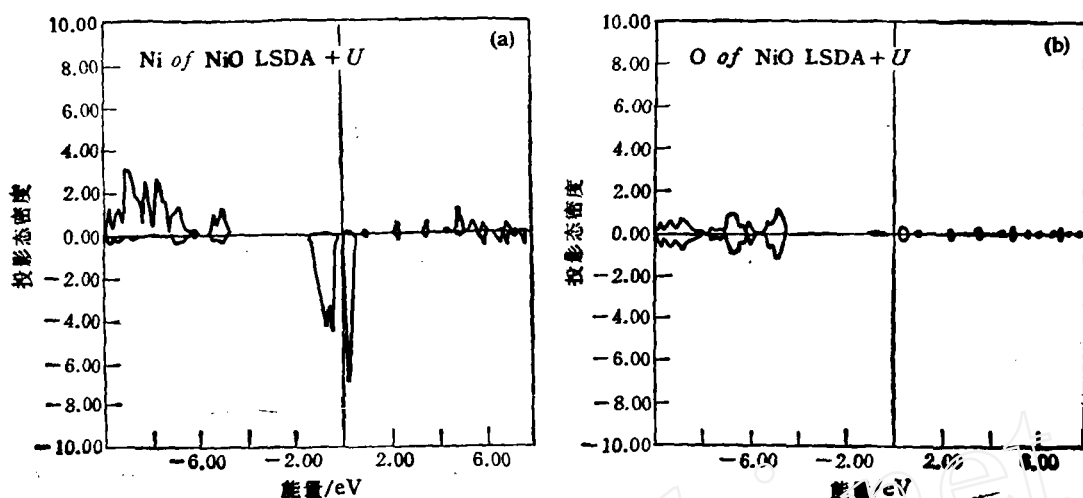
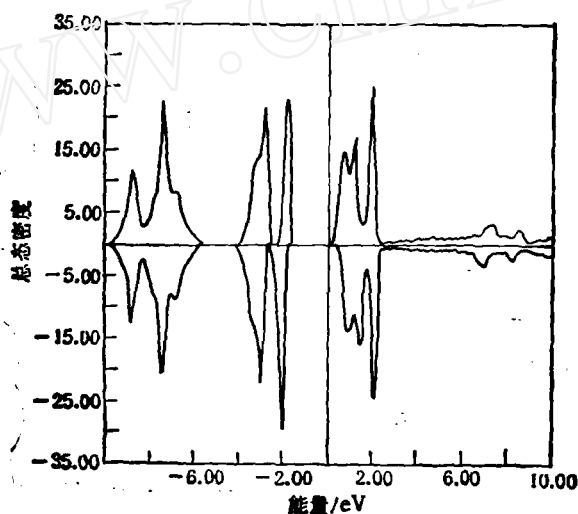
图4 LSDA + U 方法计算的 NiO 的投影态密度 图注同图 2

图5 LSDA 下的 MnO 的总态密度 图注同图 1

MnO 有一个很窄的能隙,约为 1.5eV. 由于 MnO 中的 Mn^{2+} 离子的 $T_g\uparrow$ 和 $E_g\uparrow$ 是占据的而自旋向下的 $T_g\downarrow$ 和 $E_g\downarrow$ 态都是空的,其费密能级处于 $E_g\uparrow$ 与 $T_g\downarrow$ 之间. 计入 U 修正后,由于 n_d 对不同的自旋态不同,自旋向上的 $T_g\uparrow$ 和 $E_g\uparrow$ 态向费密能级以下移动,而自旋向下的 $T_g\downarrow$ 和 $E_g\downarrow$ 则向费密能级以上移动,结果这时就出现了一个较大的能隙 (4.0eV). 同时 Mn 的磁矩也从 $4.63\mu_B$ 增大到了 $5.08\mu_B$. 这些都与文献 [3] 的结果相近.

从上面的讨论可以看出,当涉及能隙问题时,必须考虑不同 m 态的不同占有情况. 但如果仅着眼于磁性,则本文所提出的近似方法,可以得到一样好的结果而计算更为简单.

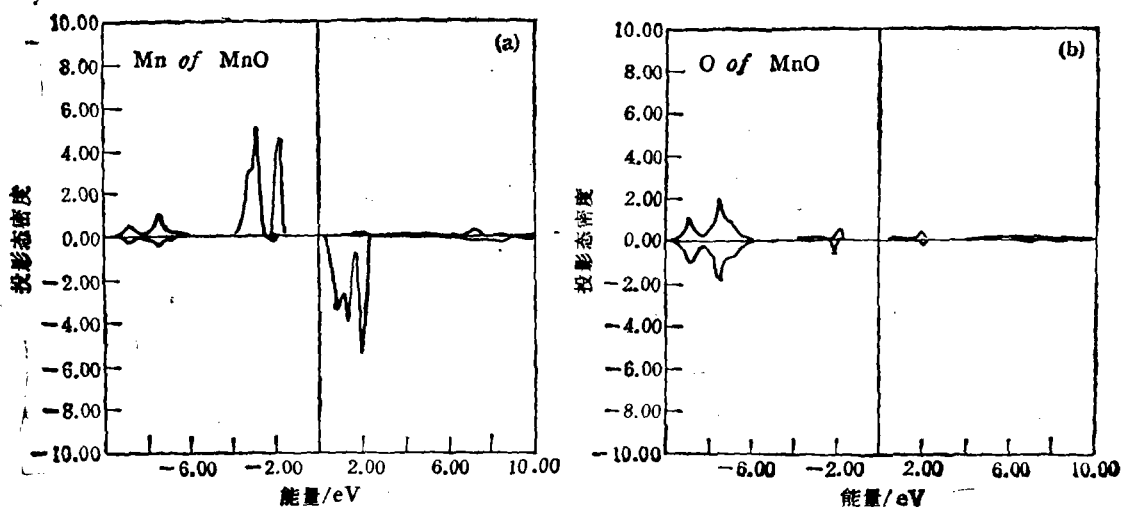


图6 LSDA 下的 MnO 的投影态密度 图注同图2

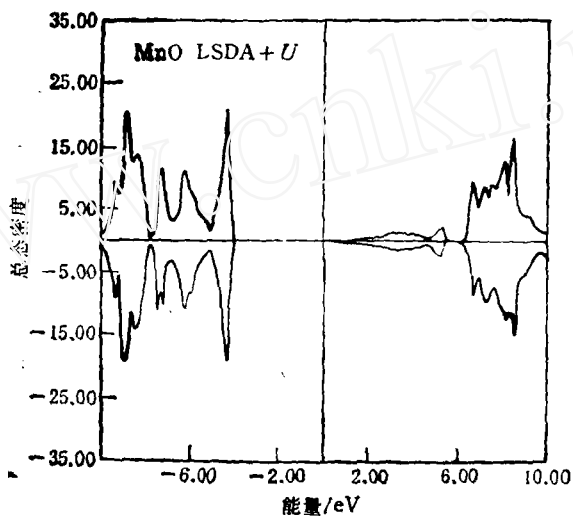


图7 LSDA + U 方法计算的 MnO 的总态密度 图注同图1

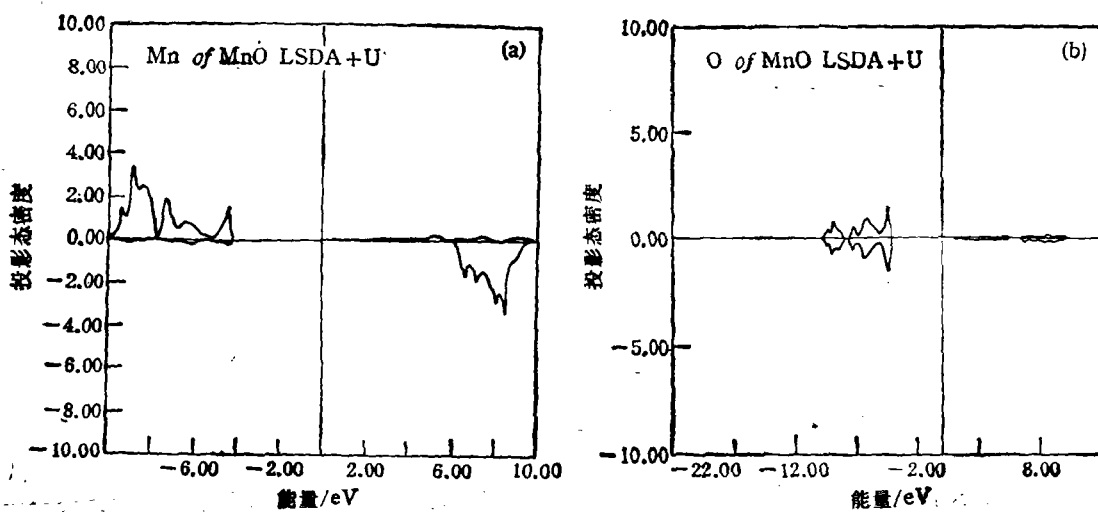


图8 LSDA + U 方法计算的 MnO 的投影态密度 图注同图2

感谢韩汝珊教授有益的讨论.

- [1] A. Svane, *Phys. Rev. Lett.*, **68**(1992), 1900.
[2] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev.*, **B33**(1986), 8800; J. P. Perdew, *Phys. Rev.*, **B33**(1986), 8822.
[3] V. I. Anisimov, J. Zaanen and O. K. Anderson, *Phys. Rev.*, **B44**(1991), 943.

EFFECT OF MANY-BODY CORRELATION INTERACTION ON THE MAGNETIC MOMENTS OF 3d-TRANSITION-METAL OXIDES

HU WEN-YING ZENG ZHI ZHENG QING-QI HUANG MEI-CHUN[†]

(*Institute of Solid State Physics, Academia Sinica, Hefei 230031*)

[†](*Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005*)

(Received 11 November 1993)

ABSTRACT

The many-body correlation interaction between electrons has been considered by introducing the on-site Coulomb interaction in the local-spin-density approximation LMTO-ASA band method (LSDA + U). A further average occupied number approximation is used to study the magnetic moments of 3d-transition-metal oxides NiO and MnO in the LMTO-ASA method. An effective improvement of the agreement of magnetic moment between theory and experiment is obtained. The calculations reveal that it is necessary to consider the different occupied number for different m orbital to get correct energy-gaps.

PACC: 7110; 7280G; 7550G