

非球对称势场与轨道有序化：NiO 电子结构再研究^{*}

陶向明 徐小军 谭明秋[†]

(浙江大学物理系 杭州 310027)

(2002 年 3 月 25 日收到, 2002 年 4 月 26 日收到修改稿)

用含有非球对称修正的 FP-LMTO 和 LDA + U^{DFT} 、LDA + U^{SIC} 研究了 NiO 的电子结构, 发现由于非球对称势场的引入, 导致了占据的 3d 轨道 e_g 分量的轨道有序化. 结果表明在这一类复杂的强关联电子中, 原子球内非球对称性多极势场对电子结构的影响已经比较明显. 除了上述的轨道有序化以外, e_g 分量的位置下移, 宽度明显变窄, 呈现局域化的趋势, 两种不同 LDA + U 方法计算得出的电荷转移能隙分别为 3.37 eV (DFT) 和 2.5 eV (SIC). 同时发现在 NiO 中, 上、下 Hubbard 带实际上是由占据的和非占据的 3d e_g 轨道构成. 3d t_{2g} 轨道和 O 2p 轨道的杂化带具有较大的带宽, 因而也具有一定的巡游特性. 结果表明在 NiO 中有特征明显的 3d 电子轨道有序化. 通过研究得出结论: 在 NiO 这一类体系的电子结构计算中, 势场的非球对称性部分和球间区势场的作用, 以及轨道极化等因素都应该恰当地处理.

关键词: 关联电子系统, 过渡金属氧化物, 电子结构

PACC: 7128, 7125P

1. 引言

在强关联电子系统的研究中, 以 NiO 为代表的过渡金属氧化物是一个引人入胜的体系. 历史上, 为了解决过渡金属氧化物的绝缘体导电特性, Hubbard^[1]首次提出了 Hubbard-Mott 转变的概念. 后来, Zaanen 等人^[2]对过渡金属氧化物进行了分类, 发现在这些化合物中有些是 Hubbard-Mott 型绝缘体, 而另一些则是电荷转移型绝缘体. 在这两类绝缘体, 虽然介电能隙的形成具有根本不同的物理起源, 但是引起关联的 3d 态电子的能级劈裂的原因又是一致的. 按照 Zaanen 等人^[2]的分类, NiO 属于电荷转移型属性绝缘体. 在占据的 3d 态和非占据的 3d 态之间, 有主要来源于 O 原子的 2p 态形成的能带. 而此时 O 原子的 2p 态和非占据的 3d 态之间的能隙就是所谓的电荷转移能隙. 在含有 CuO₂ 平面为基本特征单元的高温氧化物超导体发现以后, 过渡金属氧化物的 Hubbard-Mott 转变以及强关联电子系统等问题又重新引起了兴趣, 成为热点问题.

根据密度泛函理论 (DFT) 和局域自旋密度近似

(LSDA) 的计算^[3], 所有的 3d 过渡金属氧化物的计算性质和实验之间有很大的分歧, 如理论计算给出的介电能隙和金属原子的饱和磁矩都一致地偏小. 对于有些化合物, 理论计算得出的结论和实验之间甚至于根本矛盾. Anisimov 等人^[4]系统地提出了在 DFT 的计算框架中, 考虑局域的电子之间强关联的平均场方案, 这个方法也常简称为 LSDA + U (或 LDA + U). 把这样一个基于平均场理论的修正应用于 3d 过渡金属氧化物的电子能态的计算, 得到了和实验结果接近的过渡金属原子的饱和磁矩和能隙. 事实上, 这些结果和用自相互作用修正 (SIC) 的 DFT 计算对于这类体系的计算结果^[5]从数值上也可以互相印证. 但是, Anisimov 等人^[4]对 3d 过渡金属氧化物的 LDA + U 计算有一个特点: 价带顶基本上具有 O 2p - Ni 3d 杂化态的特征, 与电子能谱的实验结果严重分歧^[6]. Shen 等人^[6]曾经测量了 NiO 的角分辨光电子能谱, 研究了在 NiO 电子结构中存在的如下三个问题: 强关联作用、平移对称性和能带, 以及反铁磁序对电子结构的影响. 他们的实验结果表明: 在费米能以下 2eV 范围内, 主要是由 Ni 3d 成分构成的典型能带态; 在 -2—-7eV 范围内是 O 2p 成分的能带. 实际上, Aryasetiawan 等人基于 DFT 的 GWA

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 10174061) 和国家教育部留学回国人员基金 (批准号: 2000-367) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: imqtan@css.zju.edu.cn

计算^[7]也说明在反铁磁(AFM)态的 NiO 中,最高占据电子态具有明显的 Ni 3d 特征。

为了进一步澄清这个问题,解决强关联系统反铁磁态 NiO 电子结构的理论和实验之间的分歧,我们用包含非球对称势场修正的 FP-LMTO 方法和各种不同方式的 LDA + U 进行了研究,发现非球对称势场修正的引入导致了占据的 e_g 分量的性质发生了根本的变化:与先前的计算结论相比, e_g 分量的位置更低,并且带宽变窄,呈现局域化的特征;价带顶基本上由 Ni 3d 构成。我们进一步发现,造成这些分歧的原因有两个:其一是 LMTO-ASA 的原子球近似以及对称势场近似对于具有 NaCl 型结构的 NiO 的计算可以导致可观的计算误差;其二是由于 Anisimov 等人^[4]计算中使用的 LDA + U 形式理论本身所固有的特征。

2. 计算方法

我们使用了全势能 LMTO 方法^[8],其特点是在原子球以内除了包含球对称的原子势场以外,还加入了非球对称的多极势场,这样得到的自洽的原子球内的非球对称势场和电荷分布,实现了真正意义上的全势能 LMTO。在以前的研究中^[9,10],我们也使用了同一计算机代码,同时,也采用了 Liechtenstein 等人^[9]发展的旋转不变的 LDA + U 方法,它除了与 Anisimov 等人^[4]的原始 LDA + U 途径等效以外,理论方法本身对基集的选择没有依赖性,还可以同时考虑自旋极化和轨道极化(由 Slater 积分 $F^{(2)}$, $F^{(4)}$ 表示)作用。为有别于 Anisimov 等人^[4]的 LDA + U 方法,一般在文献中也将 Liechtenstein 等人^[11]的方法称作 LDA + U^{SIC} ,而前者也被称为 LDA + U^{DFT} 。对以上两种 LDA + U 方案,我们对关联电子态(Ni 3d)的占据数都用自洽的方式处理。在自洽计算过程中,电荷密度以及电子磁矩都使用了足够的数值收敛判据,布里渊区(BZ)积分的网格化密度取为 $16 \times 16 \times 16$ 。同时,我们使用了 Vosko 等人^[12]提出的交换关联能和交换关联势的泛函形式。计算中使用的结构模型是 NaCl 型的晶体结构,晶格常数 $a = 0.4177 \text{ nm}$, Ni 3d 态强关联参数 U 和 J 分别取为 8.0 和 0.95 eV。

3. 计算结果

图 1 给出 FP-LMTO 以及 LDA + U^{SIC} 计算的反铁

磁 NiO 电子能态密度及其按照原子和轨道对称性的投影。由于每个固体物理元胞中两个 Ni 原子的自旋相反的子带相同,所以只给出了自旋磁矩向上的 Ni 原子上的电子态密度,能量的零点按照通常的规则置于占据态的顶部。图 1 中将电子态密度按每个原子以及轨道对称性按照立方晶体场进行了划分,给出了相应的投影态密度。

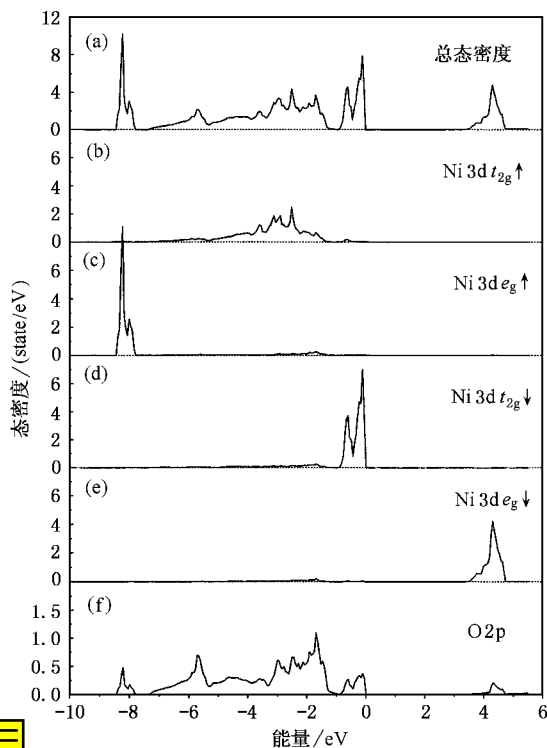


图 1 NiO 的 LDA + U^{SIC} 计算电子态密度及其按各个原子的投影

首先,关注靠近价带顶附近的未占据空态的特征。这一部分电子态位于自旋向下子带中,主要具有 Ni e_g 的特征,与实验中观察到的 $|d^8 \rightarrow |d^9$ 跃迁^[13]以及 LDA + U 计算^[4]的预言符合。而占据态的最低点能部分,基本上由自旋向上子带的 Ni 3d e_g 组成,与价带的其余部分相对分离,并且与 O 2p 的杂化也较小。在能量上介于上述两个部分之间的是 Ni t_{2g} -O 2p 的杂化带,其显著特征是价带顶部分的电子态主要来源于 Ni t_{2g} ,并且形成狭窄的谱峰;O 2p 的态大致分布在价带边以下 $-1.0 \sim -7.5 \text{ eV}$ 范围内,结构较为平坦。每个 Ni 原子上的电子自旋磁矩为 $1.78 \mu_B$,很好地与实验值($1.7 \sim 1.9 \mu_B$)符合。

为了进一步作比较,我们在同样条件下用 Anisimov 等人^[4]的原始 LDA + U^{DFT} 方法进行了计算,相应的结果示于图 2。与 LDA + U^{SIC} (图 1)相比,有一

个非常显著的特征:价带顶部来源于 Ni 3d 的谱峰消失,代之以主要由 O 2p 构成的较为平坦的态密度分布.此时,每个 Ni 原子上的电子自旋磁矩为 $1.72 \mu_B$,仍然大于原子球近似加上 LDA + U^{DFT} 的结果 ($\approx 1.59 \mu_B$)^[4].两种 LDA + U 方法计算得出的电荷转移能隙分别是 3.37 eV (DFT) 和 2.5 eV (SIC).

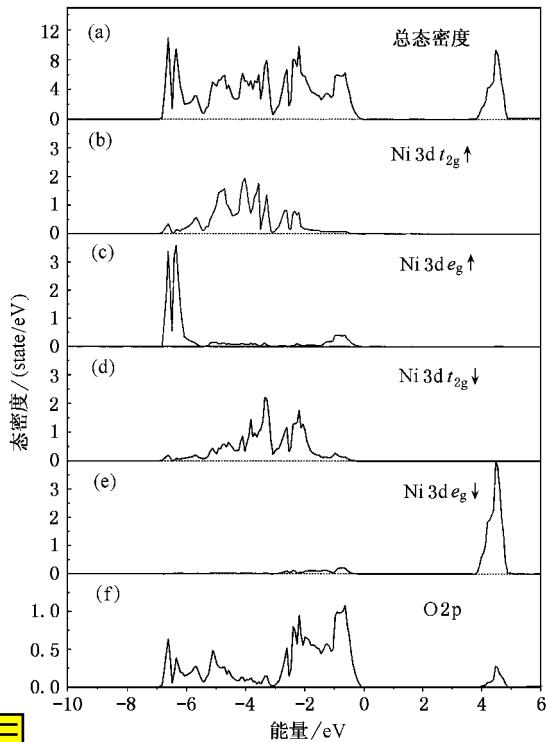


图2 NiO的LDA + U^{DFT} 计算电子态密度及其按各个原子的投影曲线说明同图1

4. 分析与讨论

按照开始提到的 ZSA 分类方案^[2],NiO 应当归属于典型的电荷转移型绝缘体.在这一类材料的电子结构中,绝缘能隙由配位体 O 原子的 2p 态位置和空的 Ni 原子 3d 态的上 Hubbard 带 (HUB) 构成.Ni 原子上占据的 3d 态 (及下 Hubbard 带,简称为 LHB) 的位置应当不高于 O 原子的 2p 态,也就是 LHB 可能由于可观的在位库仑排斥能 U 的作用,表现为相对分离的独立子带,或者与 O 2p 电子态杂化,形成一个由 LHB 和 O 2p 构成的宽杂化带.同时,分析 Ni 的 3d 占据的 LUB 不难发现,每个 Ni 原子上的 3d 电子大致为 8.在立方晶体场中,过渡金属的 3d 轨道分裂为 t_{2g} 和 e_g .对于 NiO 而言,HUB 无疑自旋向下的 e_g ,但是 LUB 并不是全部占据 3d 电子,而是与自

旋向下的 e_g 相对应的自旋向上的 e_g .换言之,Ni 原子的上、下自旋的 t_{2g} 轨道之间并不构成 HUB 和 LUB 的关系.这样就不难理解在 NiO 中,电荷转移能隙实际上是在 O 2p-Ni t_{2g} 的杂化带和空的 e_g 之间打开的.通过这样的分析,再对照上一节中给出的 LDA + U^{SIC} 计算结果,不难看出 ZSA^[2] 图像和本文基于 LDA + U 得出的反铁磁 NiO 的平均场单电子态之间是相容的.

以上涉及的是 NiO 中的 HUB 和 LUB 的指认,与此相关的一个重要问题来自于 Shen 等人^[6] 的实验结果,即在 NiO 中最高占据电子态具有完全的 Ni 3d 电子特征.而根据我们的讨论以及 ZSA 的分类,NiO 中最高占据电子态应当是 O 2p 或者 O 2p-Ni 3d 的杂化态.而按照通常的 LSDA 计算^[3],也可以得出在 NiO 中的价带顶具有 Ni 3d 态为主的结论.本文的研究由 FP-LMTO 加 LDA + U^{SIC} 计算得出的 NiO 价带顶是由 Ni 3d 态构成,表明这些状态的形成与强关联有着密不可分的联系.按照杂化的 Hubbard 模型 (即在 LUB 和 O 2p 之间杂化),可以在无杂化的 Hubbard 模型给出的价带顶引起由 Ni 3d 构成的状态 (见图 3).事实上,在 Aryasetiawan 等人^[7] 的 GWA 方法用于 NiO 电子结构的研究,就发现在 NiO 的价带边附近有明显的 Ni 3d 态特征.

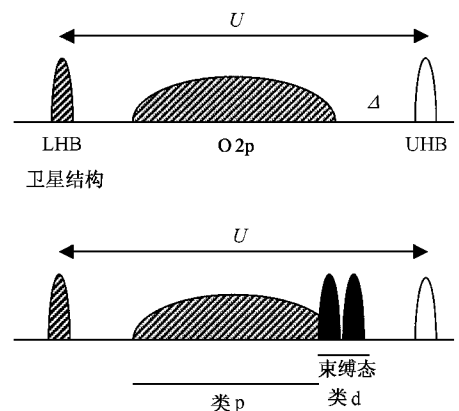


图3 无杂化与杂化的 Hubbard-Mott 模型的平均场电子结构示意图

最近,Novák 等人^[14]用 LDA + U^{SIC} 和 LDA + U^{DFT} 研究了 $(YM)_2\text{BaNiO}_5$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}$) 的电子结构,发现在将 LDA + U^{DFT} 方法中所用的强关联参数 U 和 J 的幅度减少 20%—30% 条件下,其结果与 LDA + U^{SIC} 等价.从本文的结果看,对于典型的关联电子系统 NiO 这两种方法导致的结果有根本的不同.从理论形式上看,LDA + U^{SIC} 与 LDA + U^{DFT} 的根本区别在于

对于轨道极化(OP)^[15]的考虑. 对于强关联系统 $KCuF_3$, Liechtenstein 等人^[11]的研究表明, 轨道极化的引入对于正确描述其电子结构方面至关重要. 同时, 注意到全势能带计算和原子球近似(ASA)之间在于处理原子球内的势场以及球间区势场的差别, 有理由认为本文的研究结果对 NiO 的电子能带结构从

平均场意义上作出了合理的描述.

本文的全部数值计算是在浙江大学理学院数值模拟和科学计算中心的高性能计算服务器上进行的, 谨致谢忱. 对浙江大学物理系叶高翔教授在本文完成过程中提供的有益讨论和帮助表示衷心感谢.

- [1] Hubbard J 1963 *Proc. Roy. Soc. A* **276** 238
Hubbard J 1964 *Proc. Roy. Soc. A* **281** 401
- [2] Zaanen J, Sawatzky G A and Allen J 1985 *Phys. Rev. Lett.* **55** 418
- [3] Terakura K, Oguchi T, Williams A R and Kübler J 1984 *Phys. Rev. Lett.* **52** 1830
Terakura K *et al* 1984 *Phys. Rev. B* **30** 4734
- [4] Anisimov V I, Zaanen J and Andersen O K 1990 *Phys. Rev. B* **44** 943
- [5] Svane A and Gunnarsson O 1990 *Phys. Rev. Lett.* **65** 1148
- [6] Shen Z X *et al* 1990 *Phys. Rev. Lett.* **64** 2442
Shen Z X *et al* 1991 *Phys. Rev. B* **44** 3604
- [7] Aryasetiawan P and Gunnarsson O 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 3221
- [8] Savrasov S Yu 1996 *Phys. Rev. B* **54** 16470
- [9] Tan M Q and Tao X M 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1193 (in Chinese)
[谭明秋、陶向明 2001 物理学报 **50** 1193]
- [10] Tan M Q, Tao X M and He J H 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2207 (in Chinese)
[谭明秋、陶向明、何军辉 2001 物理学报 **50** 2207]
- [11] Liechtenstein A I, Anisimov V I and Zaanen J 1995 *Phys. Rev. B* **52** R5467
- [12] Vosko S H, Wilk L and Nusair M 1980 *Can. J. Phys.* **58** 1200
Ceperley D M and Alder B L 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 566
- [13] Sawatzky G A and Allen J 1984 *Phys. Rev. Lett.* **53** 2399
- [14] Novák P, Boucher F, Gressier P, Blaha P and Schwarz K 2001 *Phys. Rev. B* **63** 235114
- [15] Brooks M S S 1985 *Physica B* **130** 6

Orbital ordering and nonsphericity in potential : LDA + U approach to the electronic structure of nickel oxide *

Tao Xiang-Ming Xu Xiao-Jun Tan Ming-Qiu[†]

(Department of Physics , Zhejiang University , Hangzhou 310027 , China)

(Received 25 March 2002 ; revised manuscript received 26 April 2002)

Abstract

In this article the LDA + U^{SIC} and LDA + U^{DFT} methods are used to calculate the electronic properties of highly correlated compound NiO. It is found that the top of the occupied states consists of mainly Ni 3d states with t_{2g} symmetry in the minor spin direction in LDA + U^{SIC} calculation. The occupied weight of e_g component is located below 8.0 eV relative to the valence-band edge and is also separated from the rest of the occupied valence-band by a small band gap. All these findings are in good agreement with existing GW and SIC calculations for NiO. This study on NiO yields also an orbital ordering description for Ni 3d states and as a further result, leads to the conclusion that the orbital polarization and non-sphericity of potential within atomic spheres have essential impacts on the electronic states in antiferromagnetic(AFM) NiO. Meanwhile, the corresponding LDA + U^{DFT} calculation yields a similar description with LMTO-ASA study especially on the top of valence in NiO. The result suggests that the orbital polarization and the hybridization between O 2p and Ni 3d have essential impacts in describing the essential electronic properties of AFM NiO.

Keywords : correlated electron system , transition metal oxide , electronic structure

PACC : 7128 , 7125P

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10174061), and the Scientific Research Foundation for Returned Chinese Scholars , Ministry of Education of China (Grant No.2000-367).

[†] Author to whom correspondence should be addressed. E-mail : mqtan@css.zju.edu.cn