

# 含铀化合物 $UAl_3$ 和 $USn_3$ 电子结构的密度泛函研究\*

谭明秋 陶向明 徐小军 蔡建秋

(浙江大学物理系 杭州 310027)

(2003 年 1 月 18 日收到, 2003 年 3 月 13 日收到修改稿)

用第一性原理的全势能 LMTO 密度泛函能带计算方法研究了具有简单立方  $Cu_3Au$  结构的含 U 化合物  $UX_3$  ( $X = Al, Sn$ ) 的电子结构. 对于重原子 U 的相对论效应, 除了用标量相对论加以修正外, 还加入了自旋-轨道耦合的修正. 研究结果定性地说明了由于不同的交换关联电子势场的作用, 在这两种结构相同的含 U 合金中, U 的 5f 电子态具有完全不同的性质, 即在  $UAl_3$  和  $USn_3$  中 U 的 5f 态分别表现为巡游扩展态和局域态行为. 通过 Stuttgart-fatband 分析, 定量地对上述结论予以佐证. 同时, 还解决了现存的有关理论研究之间的分歧, 得出了与实验结果更为相符的上述两种含 U 合金体系电子结构的计算结果.

关键词: 铀化合物, 电子态, 密度泛函理论, 自旋-轨道耦合

PACC: 7128, 7125P, 7520E

## 1. 引 言

最近, 铀化合物  $UX_3$  ( $X$  为 III A 或 IV A 元素) 由于具有丰富多彩的磁学性质引起了广泛的兴趣. 在这些化合物中, U-U 之间的距离  $d_{U-U}$  在 0.40 和 0.43 nm 之间<sup>[1]</sup>, 远远大于铀化合物的 Hill 极限 0.34 nm<sup>[2]</sup>. 例如,  $UAl_3$ ,  $USi_3$ ,  $UGe_3$  和  $URh_3$  显示出放大的泡利顺磁性. 与上述化合物不同的是  $USn_3$  和  $URu_3$ , 它们分别表现为重费米子行为和低温超导电性. 一般认为,  $UX_3$  化合物的不同物理行为取决于 U 的 5f 电子与 X 的 s, p 和 d 轨道杂化的程度<sup>[3]</sup>. 由于 U 属于 5f 元素, 其孤立中性原子的价电子构型为  $5f^3 6d^1 7s^2$ , 因此 5f 电子在形成合金或化合物时属于价电子, 对于化学成键具有可观的贡献. 与 4f 稀土元素相比, 镧系元素的 5f 电子有效分布半径要大得多, 因此 5f 电子(特别是对于前镧系元素)受到外层价电子的屏蔽弱, 因而显示出较强的巡游性. 但是, 对于这些  $d_{U-U}$  明显大于 Hill 极限的体系, 相邻 U 原子之间的 5f 电子的波函数之间的交叠应当是非常小, 因而不足以形成具有良好定义的能带, 从而导致 f 电子的局域化. 当然, 在这些复杂电子体系中, 原子内的 f 电子与其他较为扩展的电子态之间的杂化作用(hybridization)对电子能带结构也有一定的影

响. 因此可以想见, 上述各种因素之间的微妙平衡是导致 U 系化合物和合金本身物理性质多样性的根本原因<sup>[4]</sup>.

最近, Cornelius 等<sup>[5]</sup>研究了高品质  $UX_3$  单晶 ( $X = Ga, Al$  和  $Sn$ ) 的比热容和电阻率, 目的在于澄清这些含 U 化合物的电子结构, 特别是 5f 电子的基本特征. 根据他们的结果,  $UGa_3$  为巡游性的 5f 电子系统, 而  $UAl_3$  的 5f 电子具有局域化的趋势,  $USn_3$  则是一典型重费米子系统. 为了支持上述观点, 他们在文中包含了德国德累斯顿工业大学(TU Dresden)的 Oppeneer 用 ASW 方法<sup>[6]</sup>所作的第一性原理 I(S)DA 能带结构的计算结果. 虽然 Oppeneer 提供的计算结果似乎可以解释实验结果, 但是计算结果本身又引出了两个问题: (1) 对于在布里渊区的一些高对称方向上, 与现存的计算结果有明显分歧; (2) 未能很好地阐明这些含 U 化合物的电子能带结构中 f 电子与价电子杂化的定量特征.

为了完整地理解这些 U 化合物的物理性质, 解决现存的第一性原理计算之间的分歧, 对 U 5f 态与不同金属原子 s, p, d 价态电子的杂化作定量的分析, 我们在本文中重新对  $UAl_3$  和  $USn_3$  进行了第一性原理 I(S)DA 的计算. 我们的计算结果解决了如下问题: (1) 定性地说明了由于不同的交换关联电子势场的作用, 在这两种结构相同的含 U 合金中, U

\* 国家自然科学基金(批准号: 10204018, 10174061)资助的课题.

的  $5f$  电子态具有完全不同的性质,即在  $UAl_3$  和  $USn_3$  中  $U$   $5f$  态分别表现为巡游扩展态和局域态行为。(2)通过 Stuttgart-fatband 分析,定量地对上述结论予以佐证。我们的电子结构计算结果解决了现存的有关理论研究之间的分歧,得出了与实验结果之间有更为相符的理论计算结果。

## 2. 计算方法

在自洽计算中,我们使用了全势能线性糕模轨道(full-potential linear muffin-tin orbital, 简称 FP-LMTO)<sup>[7,8]</sup>的相对论版本的计算代码。对于像  $U$  这样的重元素,由于自旋-轨道耦合效应已经比较重要,因此在计算程序中除了包含标量相对论修正外,还包含了自旋-轨道耦合项。对于强关联电子体系也可以加入 LDA +  $U$  修正<sup>[9]</sup>。对于  $UAl_3$  和  $USn_3$  的计算,我们采用了实验中确定的晶格常数。在本文中,采用了如下的局域轨道基作为价轨道: $U(7s, 6p, 6d, 5f)$ ,  $Al(3s, 3p, 3d)$  和  $Sr(5s, 5p)$ 。对于费米能级的确定和电子体系总能量的计算,使用了通常的不可约布里渊区(IBZ)中的四面体线性积分方法<sup>[10]</sup>。此外,我们使用的 LSDA 交换关联能和交换关联势是 Vosko 等<sup>[11]</sup>用量子 Monte Carlo 方法得出的形式。根据我们的经验,这种形式的交换关联能和交换关联势在用于一般金属和合金的电子结构和磁性计算中,能给出比较满意的结果。

## 3. 计算结果

图 1、图 2 给出了  $UAl_3$  的 LDA 能带结构以及含有  $U$   $5f$  态的 Stuttgart-fatband 表示(能带色散区线在竖直方向的展宽表示  $U$   $5f$  态的权重)的能带结构。从图 2 可以看出, $U$   $5f$  态在费米能级附近形成了一个宽度约为  $3.0$  eV 的扩展能带(其分布范围大致从  $-1.0$  至  $2.0$  eV,能量零点为费米能级)。在此区域以外的少量  $U$   $5f$  态分布可以视为球间区中的电子态,这是因为在 FP-LMTO 方法中,球间区的电荷分布是用原子球内局域轨道的糕模轨道构造,因而在电子态密度的计算时,所有球间区的电子态都归结为相应的中心原子球的局域轨道。在图 3、图 4 中,我们将  $UAl_3$  的电子态密度及其按照组成原子的原子球以及轨道对称性表示出来。由于在  $UAl_3$  的结构中, $U$  和  $Al$  原子分别占据 Weckoff 标记  $1a$  和  $3c$  位置<sup>[12]</sup>,因而分别具有立方和四方的局部对称性。在计算过程中我们也发现了一个有趣的现象:如果先不考虑自旋-轨道耦合项, $UAl_3$  的 LSDA 计算收敛于一个具有铁磁性的基态,其中  $U$  原子上的自旋磁矩约为  $2.54 \mu_B$ ,每个  $Al$  原子球上有  $0.10 \mu_B$  左右的磁矩;在加入自旋-轨道耦合修正后,最后的自洽结果收敛于一个非自旋极化的状态,说明自旋-轨道耦合的作用是压制自旋极化的。我们认为,这个计算中的意外结果和实验中发现的  $UAl_3$  具有放大的泡利顺磁性是相容的。

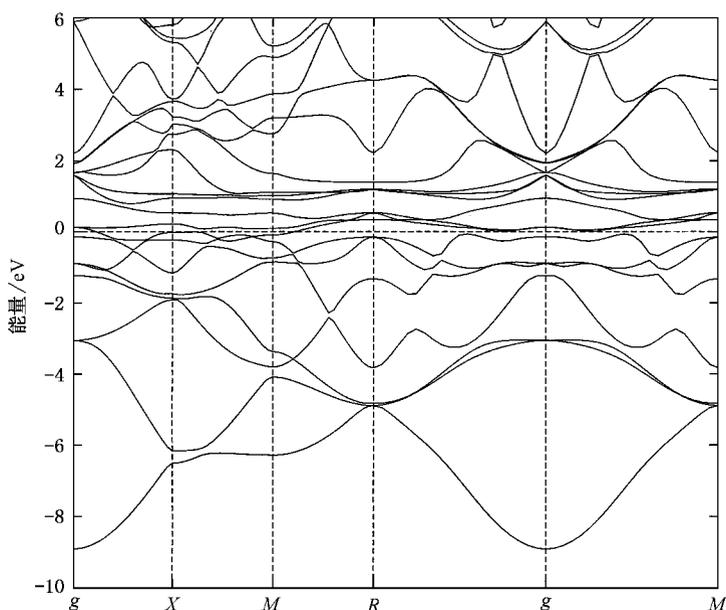


图 1  $UAl_3$  的局域密度近似(LDA)能带计算沿布里渊区高对称方向的能带色散

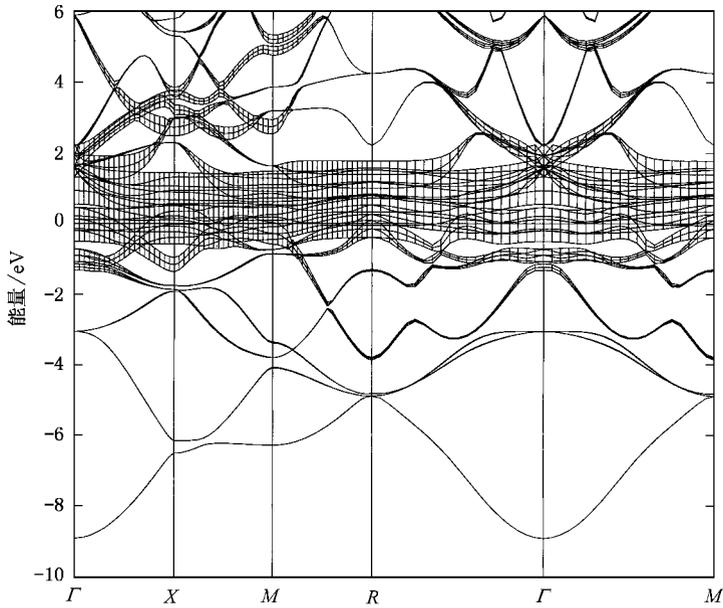


图2 U 5f 电子态的 Stuttgart-fatband 表示 图中垂直方向的宽度代表相应的 U 5f 的权重, 能量零点为费米能  $E_F$

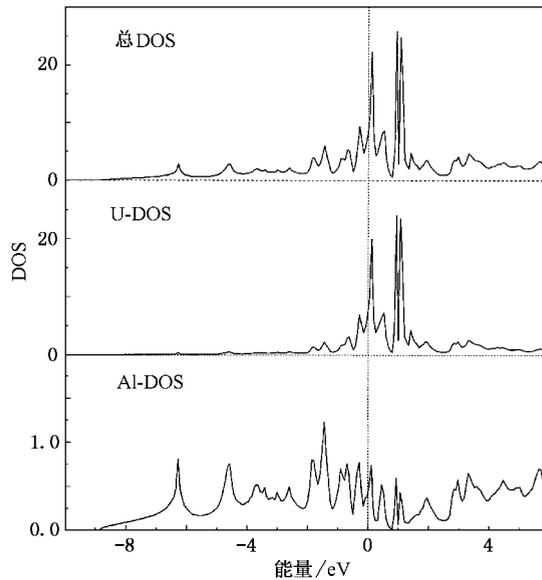


图3  $UAl_3$  的总电子态密度

从能带结构上看,只有很少几条具有微弱色散的能带穿过费米面.根据态密度的曲线,可以判断出这些状态基本上是 U 5f 的贡献.在 R 点附近,本文计算出的电子态本征值与文献 [5] 相比有明显的差别.特别是在 R— $\Gamma$  方向上费米面是闭合的,这一点与文献 [5] 的结果有明显的不同.至于其他一些对

称点或对称方向上的能带色散,本文的结果与文献 [5] 基本上一致.根据我们的计算数据, $UAl_3$  费米面处的电子态密度是  $9.0$  (states/eV/f. u.),由此计算得出的电子比热系数  $\gamma$  约为  $21.3$  mJ/K<sup>2</sup>mol,再由实验比热数据 [5] 推算出的电子质量放大因子  $Z$  为  $2.0$ .

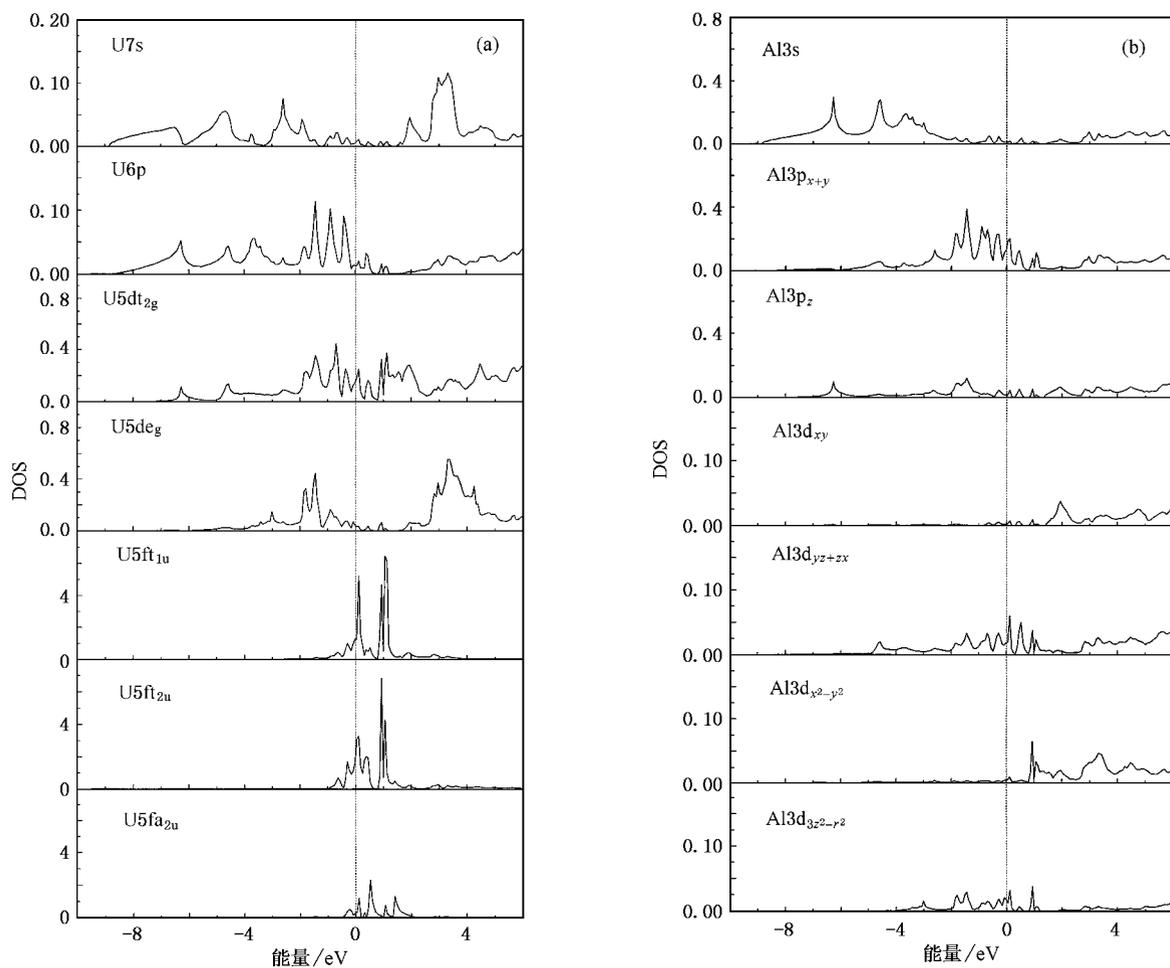


图4  $UAl_3$  的总电子态密度在 U (a) 和 Al (b) 原子球内的投影态密度 (由于 U 和 Al 具有不同的局部对称性, 在投影电子态密度时选择了不同的对称性轨道标志)

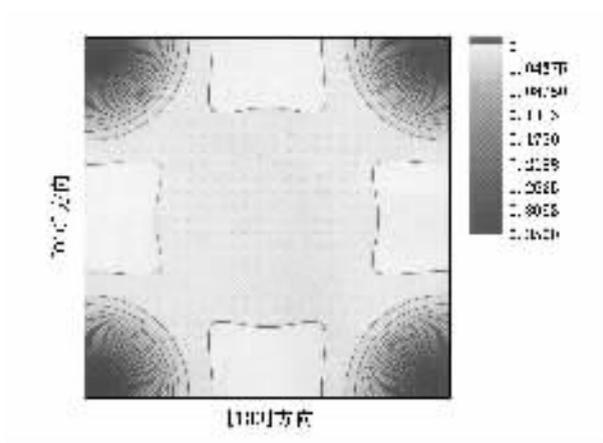


图5  $UAl_3$  在 (001) 平面内的电势能等高线图

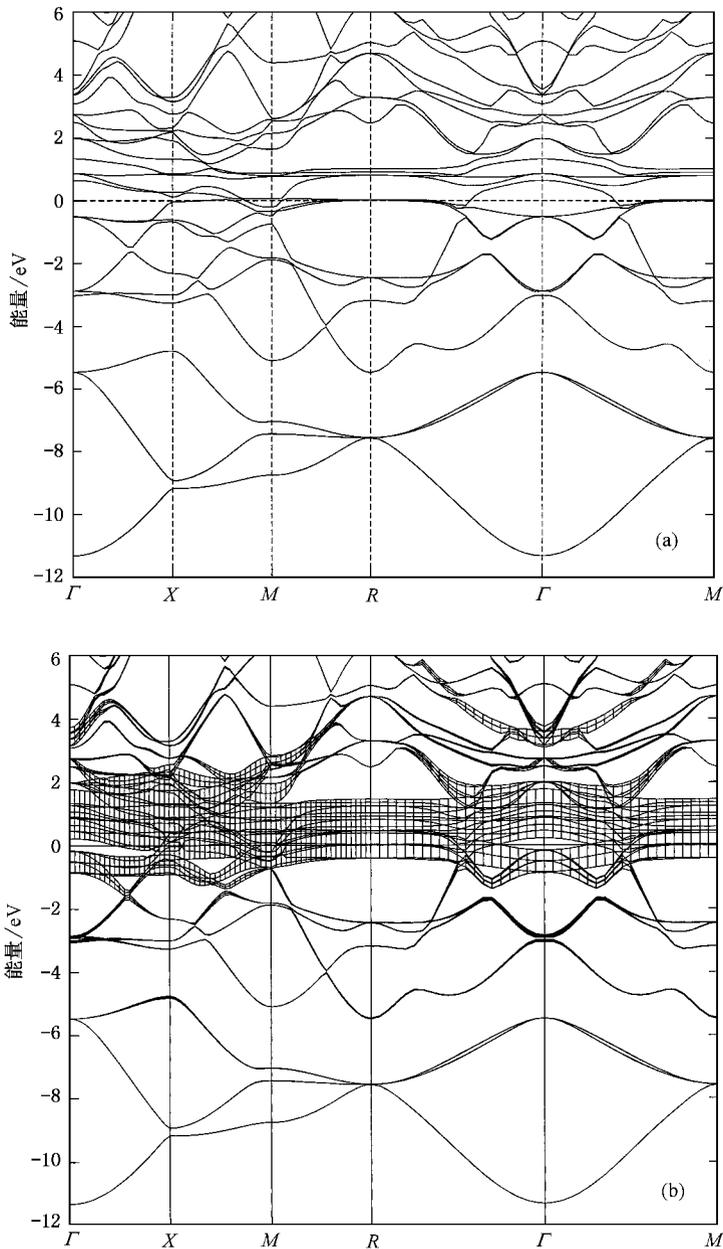
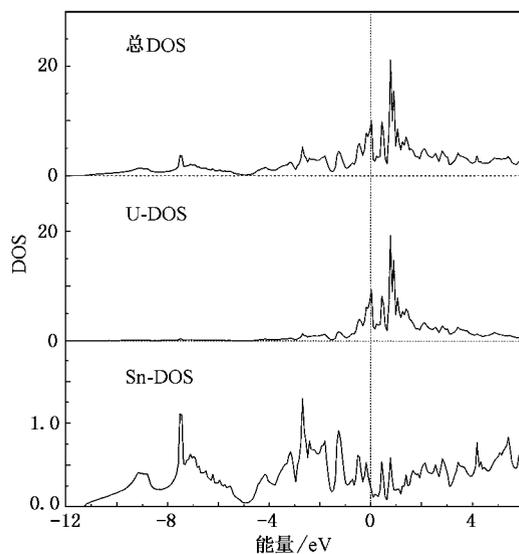
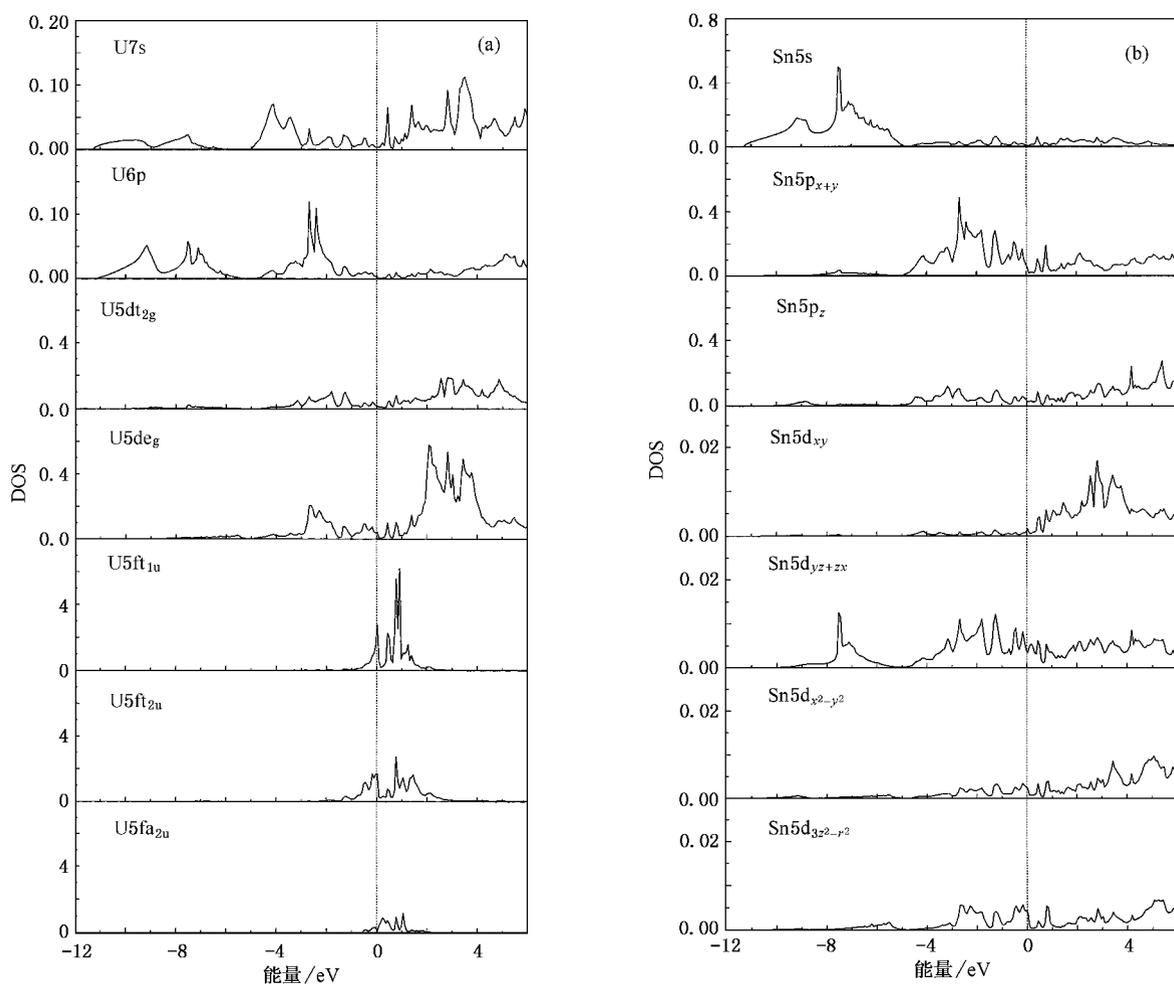


图 6  $USn_3$  的局域密度近似(LDA)能带计算沿布里渊区高对称方向的能带色散(a)和U 5f电子态的 Stuttgart-fatband表示(b)

从费米能附近的电子态密度曲线可以发现:U的电子态主要分布在费米能附近一个狭窄的能量范围内,在费米能的态密度呈尖锐的峰形;Al原子上的电子态具有相对宽得多的分布范围,而且与通常面心立方结构金属Al的电子态密度<sup>[13]</sup>曲线也有很大的不同,说明在该合金体系中U与Al之间存在比较强烈的杂化作用.图5给出了在(001)平面内电势能的等高线图.

对于 $USn_3$ 进行的LDA计算给出的电子能带色散和电子态密度的结果分别示于图6、图7和图8中.计算得出的费米能处电子态密度是11.87 (states/eV/f. u.)相应的理论电子比热系数 $\gamma$ 约为28.2 mJ/K<sup>2</sup>·mol.对 $USn_3$ ,电子质量放大因子 $Z$ 为13.5.除了电子质量放大因子的数值略有不同外,其余与文献5的结果基本一致.在图9中,我们给出了 $USn_3$ 在(001)平面内电势能的等高线图.

图7  $USn_3$  的总电子态密度图8  $USn_3$  的总电子态密度在 U (a) 和 Sn (b) 原子球内的投影态密度

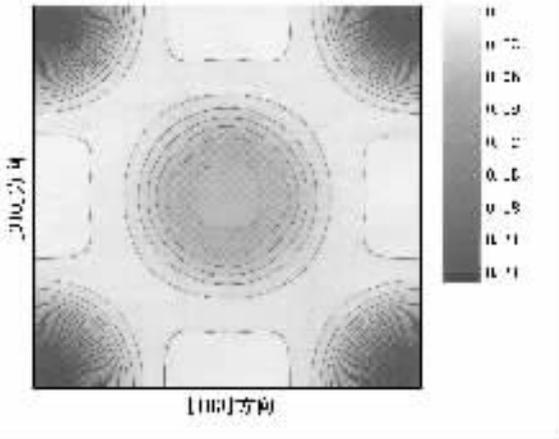


图9  $USn_3$  在(001)平面内的电势能等高线图

## 4. 讨论及结论

文献 14 和 [15] 曾经对  $USn_3$  和  $UAl_3$  做了 LDA 的计算. 文献 5 ] 关于  $USn_3$  的计算结果与文献 14 ] 有一些不同, 主要是在 BZ 内  $M-X$  方向上的费米面结构. 按照文献 14 ] 的计算结果, 在此方向上的费米面由两部分组成(记号为  $\gamma$  和  $\delta$ , 分别位于  $M$  点和  $M-X$  中点附近), 而文献 5 ] 的计算结果只证实了  $\gamma$  的存在. 本文在  $M-X$  方向上的电子色散行为, 与文献 14 ] 是接近的, 只是计算得出的  $\delta$  尺寸比文献 14 ] 的要大一些. 我们也用 LMTO-ASA 方法计算了  $USn_3$  的电子能带结构, 结果与文献 14 ] 是相符的. 从计算原理上看, 以全势能第一性原理为基础的 FP-LMTO 得出的数值结果应当更加可信. 到目前为止, 仍然没有关于  $USn_3$  的角分辨光电子谱或 dHvA 的实验数据对这一分歧进行澄清.

文献 15 ] 通过实验和理论计算的途径研究了  $UAl_3$  的反常压缩性质, 并且对  $UAl_3$  的电子能带结构

作了 LDA 的计算. 可惜的是, 文献 15 ] 的电子结构计算只考虑了标量相对论的修正, 而根本没有对自旋-轨道耦合进行有效的处理, 从而使得其计算结果的可靠性大打折扣. 事实上, 文献 5 ] 的计算是考虑了标量相对论和自旋-轨道耦合的修正, 但是其方法却采用了原子球近似, 不可避免地使得计算结果的精确度降低. 我们对上述两种合金分别用全势能和原子球近似下的 LMTO 的计算结果进行了对比, 发现两种结果之间存在着明显的差异, 与我们对过渡金属氧化物  $SrRuO_3$  的研究 [16] 得出的结论相似.

本文的计算结果表明, 在  $UAl_3$  和  $USn_3$  中,  $U 5f$  电子分别表现为巡游态和局域态的特征, 从而说明了在这两种 U 合金中的  $U 5f$  电子态的行为可以归结为电子交换和关联的作用. 在这两种结构完全相同的含 U 合金中, 由于 U 与近邻原子的电子态杂化有着明显的差别, 从而导致  $U 5f$  电子态的能带宽度不同. 一般而言,  $U 5f$  电子态的能带宽度反映了  $U 5f$  电子态与近邻原子电子态的交叠参量(在紧束缚近似下也称为 Slater-Koster 参量)的大小. 在电子态比较扩展的巡游电子体系中, 往往有比较宽的能带(即比较大的交叠参量). 同时, 我们的结果对已有的密度泛函计算之间存在的分歧, 从计算方法的差异上给予了统一的说明. 同时, 与  $USn_3$  的实验比热数据相对照, 得出其电子质量重正化因子  $Z$  为 13.5, 是  $5f$  电子重费米子系统. 由于在  $UGa_3$  中存在着反铁磁有序和相关的自旋-轨道耦合、磁晶各向异性等复杂问题, 我们将另文报道有关  $UGa_3$  的详细研究结果.

感谢浙江大学物理系叶高翔教授、夏阿根教授以及何军辉副教授对本研究工作的支持和有益的讨论, 同时对浙江大学理学院提供的并行计算服务器的机时表示感谢.

- [ 1 ] Fournier J M, Troć R 1985 *Handbook on the Physics and Chemistry of Actinides* ( Vol. 2 ) Amsterdam : North-Holland )p29
- [ 2 ] Hill H H 1970 *Plutonium and Other Actinides* Miner W N ed( New York : AIME )p2
- [ 3 ] Koelling D D, Dunlap B D, Crabtree G W 1985 *Phys. Rev. B* **31** 1329
- [ 4 ] Cao L Z, Yan S S, Chen Z J 1999 *Low Temperature Physics*( Hefei : University of Science and Technology of China Press ) Chap 10( in Chinese ) [ 曹烈兆、阎守胜、陈兆甲 1999 低温物理学(合肥 :

中国科学技术大学出版社)第 10 章]

- [ 5 ] Cornelius A L, Arko A J, Sarrao J L et al 1999 *Phys. Rev. B* **59** 14473
- [ 6 ] Williams A R, Kübler J, Gelatt C D 1979 *Phys. Rev. B* **19** 6094
- [ 7 ] Andersen O K 1975 *Phys. Rev. B* **12** 3060
- [ 8 ] Savrasov S Y 1996 *Phys. Rev. B* **54** 16470
- [ 9 ] Tao X M, Xu X J, Tan M Q 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2602 [ 陶向明、徐小军、谭明秋 2002 物理学报 **51** 2602 ]
- [ 10 ] Jepsen O, Andersen O K 1971 *Solid State Commun.* **9** 1763

- [ 11 ] Vosko S H , Wilk L , Nusair M 1980 *Can. J. Phys.* **58** 1200
- [ 12 ] Hahn T 1983 *International Tables for Crystallography* ( Vol. A ) ( Dordrecht : D. Reidel Publishing Company )
- [ 13 ] Cracknell A P 1984 *LANDOLT-BÖRNSTEIN Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology* ( Vol. 13 Subvolume C ) Berlin : Springer-Verlag )
- [ 14 ] Strange P 1986 *J. Phys. F* **16** 1515
- [ 15 ] Chandra Shekar N V , Sahu P C , Rajagopalan M *et al* 1997 *J. Phys. : Condens. Matter* **9** 5867
- [ 16 ] Tan M Q , Tao X M , He J H 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2203 [ 谭明秋、陶向明、何军辉 2001 物理学报 **50** 2203 ]

## Density functional theory study on the electronic structure of $UAl_3$ and $USn_3$ \*

Tan Ming-Qiu Tao Xiang-Ming Xu Xiao-Jun Cai Jian-Qiu

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

( Received 18 January 2003 ; revised manuscript received 13 March 2003 )

### Abstract

We report an ab initio study on the electronic properties of 5f states in  $UX_3$  ( $X = Al, Sn$ ) by full-potential linear muffin tin orbitals (L-MTO) calculations. The relativistic effects which are quite remarkable for heavy atoms such as U, have been treated by using scalar relativistic and spin-orbital coupling corrections. The calculations presented in this article have addressed following issues: firstly, the numerical results illustrate the different U 5f itineracy in  $UAl_3$  and  $USn_3$  qualitatively, and then the heavy fermion behavior of  $USn_3$ ; secondly, using Stuttgart-fatband analysis, we have confirmed the above conclusion quantitatively. In addition to the above results, the calculation involved in this research has resolved the discrepancy between previous density functional theory studies on these compounds, especially the band structure dispersion in  $M-X$  direction of simple cubic  $USn_3$ . In conclusion, this study has approached a more precise description for these uranium compounds on the basis of modern density functional theory calculation and described  $USn_3$  as a heavy fermion system due to its localized U 5f electronic states theoretically.

**Keywords** : uranium compound , electronic state , density functional theory , spin-orbital coupling

**PACC** : 7128 , 7125P , 7520E

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 10204018 and 10174061 ).