

SrRuO₃ 的电子结构与磁性研究^{*}

谭明秋 陶向明 何军辉

(浙江大学物理系 杭州 310027)

(2000 年 12 月 16 日收到 2001 年 6 月 15 日收到修改稿)

用自洽的全势能线性丸盒轨道能带方法计算了氧化物体系 SrRuO₃(SRO)的电子结构和磁性. 对于理想的立方钙钛矿结构的计算得出的电子结构明显改善了已有的计算结果: 每个元胞的磁矩为 1.29 μ_B , 按原子球划分为 0.84 μ_B /Ru 原子和 0.11 μ_B /O 原子; Sr 原子上的自旋磁矩几乎为零; 费米能级处的态密度 $N(E_F)$ 为 43.5 (states/Ryd/f.u.). 关于实际的正交结构 SRO, 计算得出磁矩为 1.08 μ_B /f.u. 的铁磁性基态, 费米能级处的态密度 $N(E_F)$ 为 61.0 (states/Ryd/f.u.), 电子线性比热系数 γ 为 10.60 mJ/mol·K². 结果说明 SRO 是一宽能带的巡游铁磁性体系.

关键词: 过渡金属氧化物, 电子结构, 磁性

PACC: 7100, 7500, 7510L

1 引 言

近年来, 在高温氧化物超导体的研究过程中, 一大类具有钙钛矿结构和畸变钙钛矿结构(ABO₃)化合物的电子结构和物理性质又重新引起了广泛的兴趣. 在这些化合物中, 有些具有反常的磁性相变并伴随导电特性的变化, 如巨磁阻材料 La(Ca, Mn)O₃. 还有在 20 世纪 60 年代左右就被广泛研究过的具有过渡金属原子 Co 的磁矩在 90K 附近发生了从低自旋(LS)状态到高自旋(HS)状态转变的化合物 LaCoO₃. 此外, 强关联材料 SrRuO₃, Sr₂RuO₄(SRO)和 SrCoO₃(Co 原子磁矩为 3.0 μ_B)的物理性质和相关的电子态特征的研究也引起了相当程度的关注. 实验上发现, 与含有 Cu 的高温氧化物超导体相同的是, 这些氧化物呈现出明显的金属导电性, 同时也具有磁性(铁磁或反铁磁). 普遍认为, 在这些含有过渡金属原子作为中心配位体的窄带强关联氧化物中, 基本电子价带结构由 O 原子 2p 态和过渡金属原子 d 态的杂化决定.

按照 Zaanen 等人^[1]的分类, 根据 O 原子 2p 态和过渡金属原子 d 态的能量差别和过渡金属原子 d 态电子关联能(U)之间的大小, 这些过渡金属氧化物可以是 Hubbard 绝缘体, 或者是电荷转移型绝缘体(CT insulator). 而在这些体系中出现的高温超导

电性和金属磁性的微观机制, 又引发了新的研究热点. 如含有 4d 过渡金属 Ru 的氧化物 SrRuO₃^[2]和 Sr₂RuO₄^[3], 分别具有铁磁性($T_C = 150$ K)和超导电性($T_C = 1.5$ K). 处于金属性铁磁态 SrRuO₃ 的饱和磁矩约为 1.1—1.6 μ_B ^[4], 为所有 4d 过渡金属铁磁体之冠.

由比热测量^[4,5]给出的电子质量放大因子表明电子之间的关联行为相当明显. 此外, 在临界温度附近电阻率的行为也隐含着临界磁性散射的可能^[6,7]. 最近的红外光电导测量^[8]发现, 直至 40 K 的低温, SRO 的光电导谱具有反常的频率依赖关系. 但是电阻率从室温的 230 $\mu\Omega$ cm 随温度上升至 1000 K 而不显示饱和行为. 很明显, 这些实验观察现象总体上倾向于支持 SRO 中电子性质具有非费米液体特征的观点. 但是, Mackenzie 等人^[9]在高品质 SRO 薄膜上进行的电阻率量子振荡(Shubnikov-de Haas effect)的实验结果给出了相反的结论. 他们发现, 低温下 SRO 中有明显的证据表明长寿命的费米子型准粒子存在, 说明 SRO 中电子性质具有费米液体的基态.

从理论方面, Singh 和 Santi 等人^[10,11]分别用线性缀加平面波(LAPW)和线性丸盒轨道原子球近似(LMTO-ASA)第一性原理局域自旋密度近似(LSDA)研究了 SRO 的电子结构和磁性. 上述两个计算结果不仅在一些有关的细致能带结构特征上有明显分

^{*} 国家教育部留学回国人员科研启动基金(批准号 2000-367)资助的课题.

歧,而且在一些大的方面也有差距. 在用于计算的两种晶体结构(简单立方相和正交相),Singh 的 LSDA 计算得出的磁矩分别为 1.17 和 1.59 μ_B . Santi 等人对于简单立方 SRO 的计算得出的磁矩为 1.7 μ_B ,而正交结构的磁矩则更大(约为 2.0 μ_B). Singh 的计算表明,金属态的 SRO 的价带总宽度约为 8.0 eV 与 Santi 等人^[11]的结果(约为 9.0 eV)基本上符合. 但是在 Santi 等人^[11]的计算结果中,价带在费米能级以下 -2.2 至 -3.7 eV 之间,有一个能隙,将价带分成相对独立的两部分. 与此不同的是, Singh 计算出的价带虽然态密度的变化相当剧烈,但却联成一片,形成一个复杂的宽杂化能带. 一般认为,从头计算得出的磁性晶体的磁矩随计算中涉及的交换关联能和交换关联势的具体形式不同而略有差别. 对于常用于密度泛函计算的 Vosko 等人^[12]和 von Barth, Hedin^[13]的形式对于 3d 过渡金属的计算给出的差别在 0.10 μ_B 以下. 综合以上各点,我们发现 Singh 和 Santi 等人^[10,11]的计算无论是磁性还是电子结构,都存在相当大的分歧. 按照 Santi 等人^[11]的结果,费米能级以下能隙的大小以及磁矩的数值对于 LMTO-ASA 计算中用到的 Ru 原子球半径,有一定的依赖性. 此外,有关磁矩的实验结果也有一定的离散性,从 1.1 到 1.5 μ_B 不等^[14,15]. 一般认为,造成目前实验上饱和磁矩实验值离散的根本原因在于 SRO 本身所具有的强烈磁晶各向异性,使得实验中难于达到饱和的磁化状态.

为了加深对 SRO 的电子结构的认识,解决目前实验和理论计算中存在的各种矛盾,本文对这一关联体系的电子能带结构重新进行了第一性原理的计算,并与有关的实验和理论计算进行了比较. 结果表明,从 Ru 原子的磁矩数值上看与实验上公认的结果完全一致,与 Singh 的 LAPW 计算结果^[11]接近. 进而还发现,造成目前理论计算之间差距的根本原因在于某些局域态密度计算中原子球近似使用不当. 本文同时计算了索末菲(Sommerfeld)常数 γ 等参量,并与有关输运和比热测量以及理论计算进行了对比.

2 计算方法

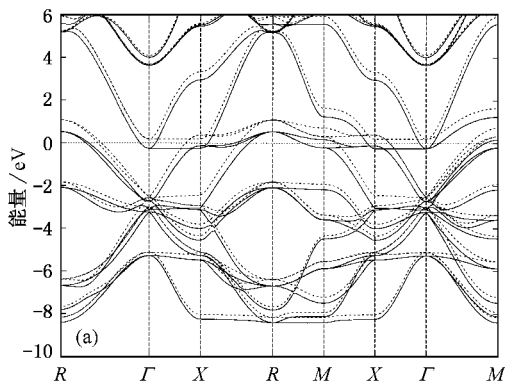
本文采用全势能的线性丸盒轨道(FP-LMTO)方法计算了 SRO 的电子结构. 与通常 LMTO-ASA 方法不同的是,本文的 FP-LMTO 计算方法采用了“尾巴”

能量 E_κ 分别为 -0.05, -1.00 和 -2.50 Ryd. 的结构矩阵,采用不重叠原子球和球间区丸盒(MT)轨道的傅里叶变换构造电荷密度,比通常 LMTO-ASA 方法中采用的 $E_\kappa = 0.0$ Ryd 的结构矩阵增加了变分自由度,具有更高的准确性. 计算中用到的基集以及原子球半径见表 1. 关于交换关联能和关联势,本文采用了 Vosko 等人^[12]用量子 Monte Carlo 方法确定的形式. 电荷与总能量的自洽性计算是在不可约布里渊区中 500 个以上的 k 点进行,以保证足够的收敛性. 计算中使用了两种晶格常数,分别对应于理想的简单立方结构(空间群代码为 221,符号为 $Pm3m$, $a = 0.392$ nm)和畸变钙钛矿结构(空间群代码为 62,符号为 $Pnma$, $a = 0.557$ nm, $b = 0.785$ nm, $c = 0.553$ nm)^[16].

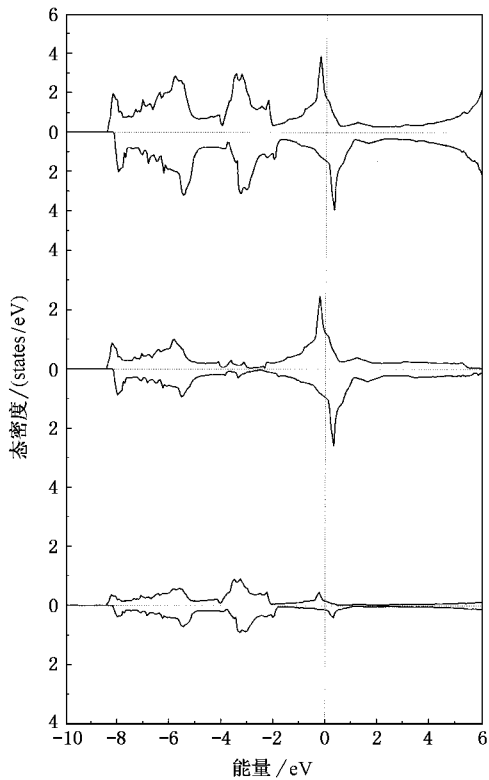
表 1 LSDA 计算中用到的轨道基集和原子球半径				
原子	$E_\kappa = -0.05\text{Ryd}$	$E_\kappa = -1.00\text{Ryd}$	$E_\kappa = -2.50\text{Ryd}$	原子球半径/nm
Sr	5s4p4d4f	5s4p4d4f	5s4p4d4f	0.190
Ru	5s5p4d4f	5s5p4d4f	5s5p4d4f	0.108
O	2s2p	2s2p	2s2p	0.087

3 计算结果

图 1 给出理想钙钛矿结构 SrRuO_3 的 LSDA 能带结构和电子态密度. 由图 1 不难发现 SrRuO_3 基本上是一种具有金属性导电特征的铁磁氧化物,费米能级附近的电子态具有空穴特征. 从电子能带色散和态密度曲线可以得出如下结论:价带宽度约为 8.5eV,对于价带的基本贡献来自于 O 原子的 2p 态和 Ru 原子的 4d 态,并且它们之间有强烈的杂化作用. Sr 原子的 5s 态对于价带基本上没有贡献. 由于 O2s 态和 Sr4p 态能量远低于费米能级约 18.0 eV,因此它们对费米能附近的价带影响较小(图 1 中未示出). 整个价带分为相对分离的两部分,低能部分含有较多的 O2p 成分,具有较小的自旋极化;靠近费米能的占据态基本上由 Ru4d 构成,这一部分能带在费米能上下存在着强烈的自旋劈裂. 费米能处态密度为 43.5 states/Ryd/f.u.,整个元胞的基态自旋磁矩约为 1.29 μ_B . 自旋磁矩主要分布在 Ru 原子上(0.84 μ_B),在每个 O 原子上约有 0.11 μ_B 的磁矩,球间区的电荷也有微弱的自旋极化(约为 0.10 μ_B),表明在 Ru 与 O 之间的结合基本上是强共价键的特征. 同时也用 LMTO-ASA 作了计算,计算出的能带



(a)



(b)

图1 立方结构 SrRuO_3 的自旋极化 LSDA 能带结构(a)和电子态密度(b) 能量零点为费米能

结构和磁矩与 Santi 等人^[11]的结论很接近. 这一事实表明, Santi 等人^[11]的计算中用到的原子球近似大有可疑. 这个问题可以从钙钛矿结构本身找到答案. 正交 SRO 结构中 Sr 原子附近有相当大的球间区. 如果不使用空球, 仅靠格点上原子的填充, 要使原子球的体积和等于元胞体积, 原子球之间的重叠达 24%. Andersen 等人^[17]对于原子球近似, 曾经证明了一个结果: 对于原子球重叠在 20% 以内的情

形, 通过并合校正(combined correction)是可以消除重叠原子球带来的误差, 而 20% 以上的原子球重叠是不能通过并合校正从根本上消除. 因此, 不难看出, 相对 LMTO-ASA 而言, 本文的全势 LMTO 计算结果与 LAPW 方法的结果更为接近, 直接的 LMTO-ASA 计算结果(如 Santi 等人^[11])显然过于粗糙. 为了方便比较, 表 2 列出将占据态分解为各个原子, 并投影到各个角动量和自旋取向的分量.

表 2 简单立方 SrRuO_3 的 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

原子	自旋	s	p	d	f	μ_s/μ_B
Sr	↑	0.198	3.101	0.321	0.165	0.026
	↓	0.189	3.099	0.316	0.162	
Ru	↑	0.079	0.119	2.921	0.016	0.844
	↓	0.078	0.118	2.097	0.016	
O	↑	0.713	2.054			0.106
	↓	0.713	1.950			

实际的 SrRuO_3 是以畸变钙钛矿结构形式存在于自然界^[16]. 在这种结构中, 布拉伐格子属正交结构, 每个元胞含有 4 个形式单元($Z = 4$). 格点原子共分成 4 类: 第 1 类是 Sr 原子, 第 2 类是 Ru 原子,

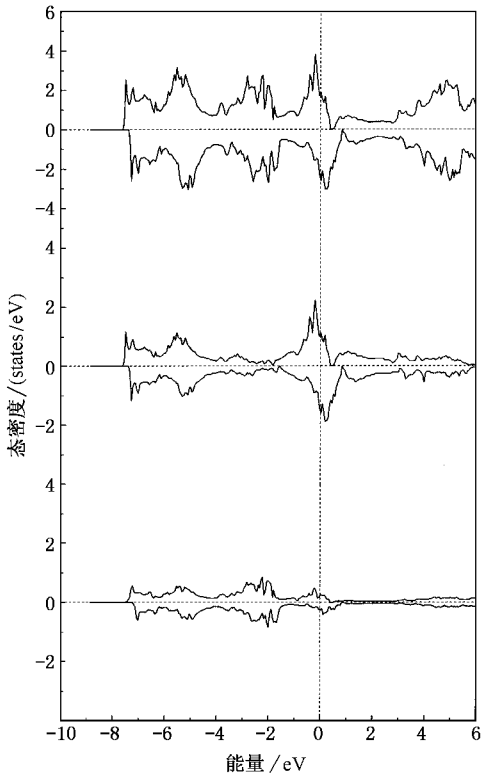


图2 畸变钙钛矿结构 SrRuO_3 的 LSDA 电子态密度

第 3 和第 4 类是 O 原子的两种不等价占据. 根据实验的晶格常数对 SRO 的正交相也进行了能带结构的计算, 其主要结果示于图 2. 根据本文的全势能 LMTO 计算, 正交 SRO 具有铁磁性基态, 饱和磁矩约为 $1.08\mu_B/\text{Ru}$ 原子. 磁矩中有 $0.68\mu_B$ 分布在 Ru 原子上, 每个 O 原子上约有 $0.11\mu_B$ 的自旋磁矩, 表明在 Ru 与 O 之间是共价结合的特征. 由于正交 SRO 每个元胞中包含多达 20 个原子, 因此不难想像其能带结构非常复杂. 为简便起见, 图 2 仅给出 LSDA 计算的电子态密度及其按原子的投影. 不难看出, 与理想的立方结构 SRO 相比, 正交 SRO 的能带结构相差不多. 我们认为这个结果是可信的. 其原因在于: 从晶体结构看, 正交 SRO 与立方 SRO 的畸变只有百分之几, 这种幅度的畸变对电子能带结构的影响自然是有限的. 相应的 Ru 原子的自旋磁矩与立方结构的结果相比, 相差并不悬殊. 值得一提的是, 本文关于有效磁矩的计算结果 $1.08\mu_B$ 与 Kanbayashi^[15] 的零场测量值 $1.10\mu_B$ 符合. 与立方 SRO 相似, 正交 SRO 的价带宽度也为 8.0 eV 左右, 而且整个占据态不发生分裂. 费米能处态密度分别为 $N_{\uparrow}(E_F) = 24.0 \text{ states/Ryd/f.u.}$ 和 $N_{\downarrow}(E_F) = 37.0 \text{ states/Ryd/f.u.}$

4 讨 论

由上述计算的费米能处态密度 $N(E_F)$ 可以推

算出相应的电子线性比热系数 $\gamma = 10.60 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$. Allen 等人^[5] 的理论计算和实验数值分别为 8.24 和 $30.02 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$. 由此可以计算出电子质量放大因子 $(1 + \lambda_\gamma) = 2.8$, 这个数值基本上可以从电子之间以及电子-声子相互作用导致的有效质量得到解释, 基本上排除了将 SRO 作为强关联系统的可能.

此外本文的第一性原理的能带计算给出的占据态为 8.0 eV 左右的宽杂化能带, 与 Singh^[10] 的 LAPW 计算结果接近. 在这个能带中, 费米面附近的电子态基本上具有 Ru 的 4d 特征, 整个价带是由 O2p 和 Ru4d 的杂化形成的. 这一结果说明, SRO 的能带特征与最近在尖晶石结构的 LiV_2O_4 中首次发现的由 3d 电子支配的重费米子体系^[18,19] 不同, 是宽能带体系. 值得注意的是, 到目前为止, 用 LMTO-ASA 计算的结果^[5,11] 都给出费米面处有由 Ru 原子的 4d 构成的窄带与费米能以下 -3.0—-8.0 eV 的 O2p 带相对分离的图像. 这一事实提醒我们, 对于钙钛矿类结构的化合物, 用原子球近似进行电子结构计算时, 必须对结构是否具有恰当的密堆积加以注意.

作者之一感谢 H. Eschrig 教授 (IFW, Dresden) 给予的有益帮助. 本文数值计算工作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完成的. 此外, S. Yu. Savrasov 博士 (MPI, Stuttgart) 提供了用于本项研究的部分计算机代码. 在本文完成过程中得到了浙江大学物理系叶高翔教授和诸葛向彬教授的帮助. 在此一并表示谢意.

-
- [1] J. Zaanen, G. A. Sawatzky, J. Allen, *Phys. Rev. Lett.*, **55** (1985), 418.
 - [2] J. J. Randal, R. Ward, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**(1959), 2629.
 - [3] Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yosida, S. Nishizaki, T. Fujita, J. G. Bednorz, E. Lichtenberg, *Nature (London)*, **372**(1994), 532.
 - [4] G. Cao, S. McCall, M. Shepard, J. E. Crow, R. P. Guertin, *Phys. Rev.*, **B56**(1997), 321.
 - [5] P. B. Allen, H. Berger, O. Chauvet, L. Forro, T. Jarlbog, A. Junod, B. Reavz, G. Santi, *Phys. Rev.*, **B53**(1996), 4393.
 - [6] L. Klein, J. S. Dodge, C. H. Ahn, G. J. Snyder, T. H. Geballe, M. R. Beasley, A. Kapitulnik, *Phys. Rev. Lett.*, **77** (1996), 2774.
 - [7] L. Klein, J. S. Dodge, C. H. Ahn, J. W. Reiner, L. Mieville, T. H. Geballe, M. R. Beasley, A. Kapitulnik, *J. Phys. : Condens. Matter*, **8**(1996), 10111.
 - [8] P. Kostic, Y. Okada, Z. Schlesinger, J. W. Reiner, L. Klein, A. Kapitulnik, T. H. Geballe, M. R. Beasley, *Phys. Rev. Lett.*, **81**(1998), 81.
 - [9] A. P. Mackenzie, J. W. Reiner, A. W. Tyler, L. M. Galvin, S. R. Julian, M. R. Beasley, T. H. Geballe, A. Kapitulnik, *Phys. Rev.*, **B58**(1998), R13318.
 - [10] D. J. Singh, *J. Appl. Phys.*, **79**(1996), 4818.
 - [11] G. Santi, T. Jarlborg, *J. Phys. : Condens. Matter*, **9**(1997), 9563.
 - [12] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **58**(1980), 1200.
 - [13] U. von Barth, L. Hedin, *J. Phys.*, **C5**(1972), 1629.
 - [14] J. I. Neumier, A. L. Cornelius, J. S. Schilling, *Physica*, **B198** (1994), 324.
 - [15] A. Kanbayashi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **44**(1978), 108.
 - [16] M. Shikano, T. K. Huang, Y. Inaguma, M. Itoh, T. Nakamura, *Solid State Commun.*, **90**(1994), 115.

[17] O. K. Andersen , A. V. Postnikov , S. Yu. Savrasov , in Applications of Multiple Scattering Theory to Materials Science , eds. W. H. Butler , P. H. Dederichs , A. Gonis , R. L. Weaver(Materials Research Socieity Symposium Proceedings , Pittsburgh , 1992).

[18] S. Kondo , D. C. Johnston , C. A. Swenson *et al.* , *Phys. Rev. Lett.* , **78**(1997) , 3829.

[19] V. I. Anisimov , M. A. Korotin , M. Zölfl , T. Pruschke , K. Le Hur , T. M. Rice , *Phys. Rev. Lett.* , **83**(1999) , 364.

FIRST-PRINCIPLES STUDY ON THE ELECTRONIC AND MAGNETIC

PROPERTIES OF PEROVSKITE RUTHENATE SrRuO₃ *

TAN MING-QIU TAO XIANG-MING HE JUN-HUI

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

(Received 16 December 2000 ; revised manuscript received 15 June 2001)

ABSTRACT

We report a self-consistent full-potential linear muffin tin orbital(LMTO) band structure calculation on the electronic and magnetic properties of Ru-based perovskite SrRuO₃(SRO) in this article . For the assumed simple cubic SRO with lattice constant $a = 0.392\text{nm}$, the calculated spin moment per SrRuO₃ unit is $1.29\mu_{\text{B}}$. Most part of this spin moment(approximately 65%) is located on the Ru site within a unit cell . The density of states(DOS) of electrons near the Fermi energy is 43.5 (states/Ryd/ f.u.). For real orthorhombic SRO , our LSDA calculation predicts a ferromagnetic ground state with $1.08\mu_{\text{B}}$ moment per unit formula . The Sommerfeld constant is $10.6\text{ mJ/mol}\cdot\text{K}^2$ deduced from the calculated DOS near the Fermi energy . All these findings showed that SRO is an itinerant ferromagnet with wide energy bands .

Keywords : transition metal oxide , electronic structure , magnetism

PACC : 7100 , 7500 , 7510L

* Project supported by the Science Foundation of the Chinese Ministry of Education for Returned Scholars(Grant No.2000-367).