

1003 - 7713/2001/06 - 0663 - 6

重费米子化合物 LiV_2O_4 电子结构的第一性原理研究*

谭明秋**，陶向明

(浙江大学物理系, 杭州 310027)

摘要：用第一性原理的 FP-LMTO 能带计算方法研究了重费米子化合物 LiV_2O_4 的电子结构。结果表明：费米面附近的导带是由 V 原子的 3d 电子形成的宽度为 2.5 eV 的窄能带，是 3d 态在立方晶体场中具有 t_{2g} 对称性的子带，它与 O 的 2p 轨道构成的能带有近 1.9 eV 的能隙。计算得出的费米能处电子态密度和线性电子比热系数分别是 11.1 states/eV f.u. 和 26.7 mJ/mol K²。费米面处的能带色散具有电子型和空穴型两种，呈现出一种复杂的费米面结构。LSDA 以及 LDA + GGA 计算表明， LiV_2O_4 有一个磁矩为每个钒原子 $1.13\mu_B$ ，总能比 LDA 基态低约 148 meV/f.u. 的铁磁性基态。由目前的能带结构计算的结果无法确定这一类 Kondo 体系的局域磁矩的来源，表明这一化合物中的重费米子行为可能有别于在含有 4f 和 5f 稀土的重费米子合金中观察到的局域磁矩与传导电子的交换作用机制，其中存在量子相变的可能。

关键词：电子结构；重费米子；过渡金属氧化物

中图分类号：O481.1, O481.3 文献标识码：A

1 引言

最近，随着一大类具有强关联电子性质的过渡金属氧化物的发现，尖晶石结构 LiV_2O_4 的有趣物理性质引起了广泛注意。Kondo 等研究了低温下 LiV_2O_4 的比热和磁性^[1]，发现它是一种具有金属导电性质的化合物，在室温至几度的温度范围内未发现任何宏观磁有序的迹象。最令人感到惊讶的是， LiV_2O_4 的电子比热系数 γ (Sommerfeld 常数) 高达 420 mJ/mol K²，与重费米子化合物 UPt_3 ^[2] 接近。也就是说， LiV_2O_4 是一种仅含有过渡金属 V 的重费米子体系。目前，从实验上确定的具有金属导电性的尖晶石结构氧化物还有 LiTi_2O_4 ，它是一种超导转变温度 T_c 为 13.7 K 的 BCS 超导体^[3]。

LiV_2O_4 具有简单的面心立方结构(空间群符号 $Fd\bar{3}m$ ，国际代码 227)，12 K 时测定的晶格常数 $a_0 = 8.2393\text{\AA}$ ($x = 0.26125$) (参量 x 表征 O 原子在晶格中位置)。最近，Urano 等对 LiV_2O_4 单晶进行了系统地输运性质和比热的测量^[4]，发现在一个特征相干温度 $T^* = 2030$ K 以下，直流电阻率、 γ 、磁化率和霍耳系数等和在 T^* 以上的行为相异。值得一提的是，这些单晶样品中的反常行为与多晶样品中的结果^[5,6] 是一致的，表明这些行为均是 LiV_2O_4 的内禀性质。与以往发现的重费米子体系不同的是， LiV_2O_4 中不含有任何稀土元素，因此 LiV_2O_4 中

* 国家自然科学基金(10174061)和教育部留学回国人员启动基金资助项目。

** 通讯联系人, Email: mqtan@css.zju.edu.cn

收稿日期: 2001-04-29; 修回日期: 2001-08-04。

的放大的电子比热系数 γ 的起源是一个具有挑战性的问题。

目前理论上对 LiV_2O_4 的共识性看法是重质量的费米液体行为。根据实验结果, LiV_2O_4 在相干温度 T^* 以下的行为与中等密度的 Kondo 系统极其相似。但是, 如何在 LiV_2O_4 中鉴别出两个独特的子系统, 即 Kondo 系统中的传导电子和局域磁矩, 仍然是一个争论焦点。局域密度近似(LDA)的能带计算给出 LiV_2O_4 导带宽度约 2 eV, 费米面附近的态基本上是 V 原子的 t_{2g} 特征。由此可以得出: LiV_2O_4 的重费米子行为可以归结为非 Kondo 机制, 如由于几何阻挫导致的反铁磁(AF)自旋涨落^[7,8]。Anisimov 等在 LDA + U 图像^[9,10]的框架下^[11], 将 LiV_2O_4 的电子结构映射为一稠密 Kondo 系统: 由于 VO_6 八面体的小幅度三角畸变, 钒原子 t_{2g} 轨道劈裂为 A_{1g} 和双重简并的 E_g 轨道, 而 E_g 轨道的特征比 A_{1g} 轨道更加离域, 从而形成一个由高度局域化的 A_{1g} 轨道和巡游性的 E_g 轨道构成的 $S = 1/2$ 的 Kondo 系统。

虽然 Kondo 现象是一种能量尺度远小于电子能带能量尺度的电子相干行为, 但是电子能带结构从大范围内为此种相干现象的发生提供了一个背景。在含有 f 电子为价电子的 Kondo 系统中, f 电子的局域磁矩和导带电子的相互作用导致 Kondo 行为。而在 LiV_2O_4 中, 由于明显的显示局域磁矩的电子子系统的存在, 因此电子能带结构本身所具有的特殊性就有可能导致这种奇异的行为。为了从电子结构上对 LiV_2O_4 有进一步认识, 特别是其在费米面处的电子行为特征, 我们用全势 LMTO 方法^[12](FP-LMTO)进行了第一性原理能带结构的计算。首次发现了一个新的 LSDA 基态, 讨论了这个磁性基态与实验结果之间的关联, 提出 LiV_2O_4 的重费米子行为可能是由于其中存在量子相变的观点。

2 计算方法

基于 FP-LMTO 的自洽计算在不可约布里渊区中的 47 个 k 点进行(相当于整个布里

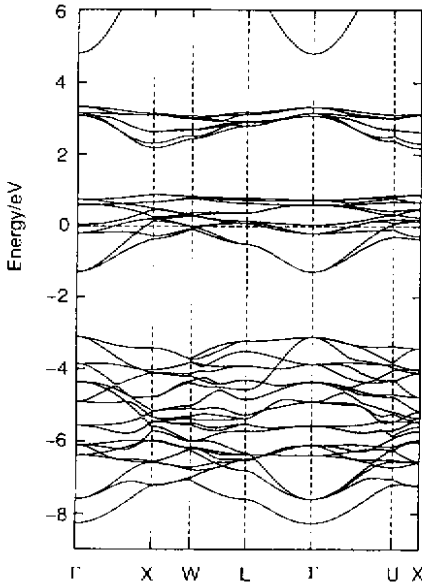


图 1 LiV_2O_4 的局域密度(LDA)能带计算沿布里渊区高对称方向的能带色散(能量零点为费米能)
Fig.1 LDA electronic band structure along selected BZ symmetry lines for LiV_2O_4 (Energy zero is fixed at Fermi Energy)

渊区中有 1000 个 k 点), 使用了 Vosko 等基于量子 Monte Carlo 的交换关联能和交换关联势^[13]。自洽收敛判据的电荷密度是 10^{-8} e/a. u.³, 总能量是 10^{-8} Ryd。计算中涉及到的三种原子的 MT 球半径取值分别是: $R_{\text{Li}} = 1.90$ a. u., $R_{\text{V}} = 1.96$ a. u. 和 $R_{\text{O}} = 1.76$ a. u.。这些原子球半径略小于接触半径, 球间区的电荷密度由 MT 轨道的富氏变换构造, MT 轨道的“尾巴”能量 $E_k = -0.10, -1.0$ 和 -2.50 Ryd, 球间区的电荷密度与电势展开至 $l_{\text{max}} = 6$ 。Li ($2s^1 2p^0$), V ($4s^2 4p^0 3d^4 4f^0$) 和 O ($2s^2 2p^4$) 作为价电子处理, 其余能级更低的束缚态作为芯态电子用冻芯近似加以处理。

3 计算结果

在图 1 中, 我们给出了布里渊区中一些高对称方向上的能带色散。由于 O2s 带能量上远低于费米能级约 -18 eV, 因此与我们关注的费米能级附近的电子性质关系不大, 所以未在图 1 中绘出。在图 1 中

最低能量的能带是 $\text{O}2p$ 能带,其扩展范围从 $-8.1 - 3.4 \text{ eV}$ 。在费米面附近是一个主要由 $\text{V}3d$ 构成的宽度为 2.0 eV 的能带。在费米能以上 $2.03.4 \text{ eV}$ 又是由 $\text{V}3d$ 构成的能带。整个能带的结构表现为相对分离的三块,各个子能带之间有能隙存在。

在图 2 中我们将电子态密度按各个原子以及对称性进行了划分。不难看出,费米能附近和以上的 $\text{V}3d$ 带分别是 V 的 d 态在立方晶体场中分裂形成的 t_{2g} 和 e_g 。其中在费米面附近对称性为 t_{2g} 的能带是部分占据的能带,而更高能量的 e_g 则是空带。费米面附近的态具有复杂的色散关系,表现出电子与空穴的复杂费米面特征。

如前所述, LiV_2O_4 的 Sommerfeld 常数 γ 高达 420 mJ/mol K^2 。从计算得出的费米面处的电子态密度 $N(E_F) = 11.1 \text{ states/eV f.u.}$ 得出的 γ 是 26.7 mJ/mol K^2 ,与实验值相比小近 16 倍。一般而言,由于电子之间以及电子与声子的相互作用导致的电子有效质量的增大的数值在 35 左右或更小一些。因此, LiV_2O_4 的电子有效质量的反常增大的原因应当不属于上述范畴,而且也不同于 $4f$ 和 $5f$ 稀土化合物中由于强局域特征的 f 电子引起的重费米子行为,可能是由其它到目前为止未知的物理机制引起。

4 分析与讨论

Matsumo 等报道了用 FLAPW 方法也计算了 LiV_2O_4 的 LDA 能带^[8]。从态密度和能带色散的结果看,Matsumo 等的 FLAPW 计算与我们的 FP-LMTO 之间无根本分歧。但是文献 [8] 得出的 $N(E_F)$ 的数值为 $7.5 \text{ states/eV f.u.}$ 。相应的 γ 是 7.5 mJ/mol K^2 。造成这种差异的可能性有两种:一是 FLAPW 计算中用到的不可约布里渊区的 10 个 k 点,大致相当于整个布里渊区中取 64 个 k 点进行自治;其二可能是交换关联能和交换关联势的形式有所区别(Matsumo 等使用^[8]了 Wigner 的 LDA 关联能和关联势^[14])。

目前从理论上解释重费米子行为的理论模型有两个,即 Anderson 点阵和 Kondo 杂质模型^[15]。由于 Kondo 模型在低维情形下是严格可解的,因而可以解析地得到许多有关物理性质的规律,在许多场合用于对重费米子体系的研究。其实验结果表明^[6]: LiV_2O_4 的低温比热规律相当于 $S = 1/2, g = 2$ 的 Kondo 体系。为了对 LiV_2O_4 可能的具有自旋极化的基态进行探索,我们作了同上述 LDA 计算平行的 LSDA 计算,发现了一个有趣的现象:存在一个比 LDA 能量更低的铁磁解,其中每个钒原子的自旋磁矩约为 $1.13\mu_B$ (其中 $0.95\mu_B$ 的自旋磁矩位于钒原子的原子球以内),并且这个铁磁解的总能比 LDA 基态低约 148 meV/f.u. 。在图 3 中我们给出了

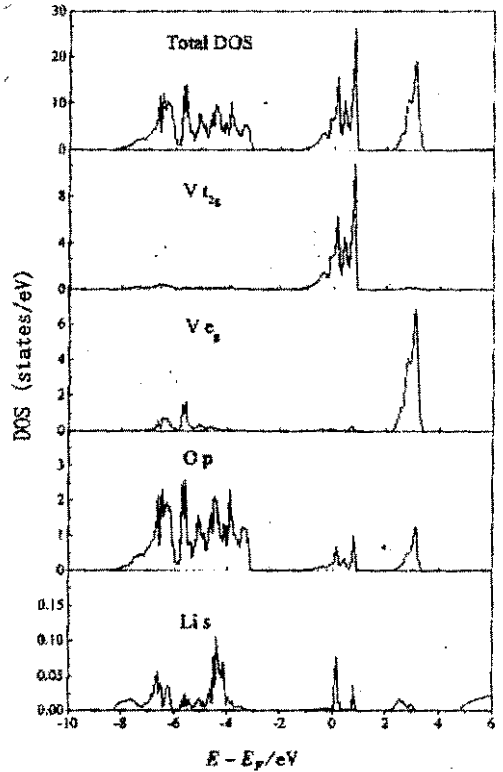


图 2 LiV_2O_4 的局域密度(LDA)能带计算电子态密度及其按各个原子的投影

Fig.2 Total DOS and projected contributions to the DOS from the muffin-tins of V, O and Li for LiV_2O_4

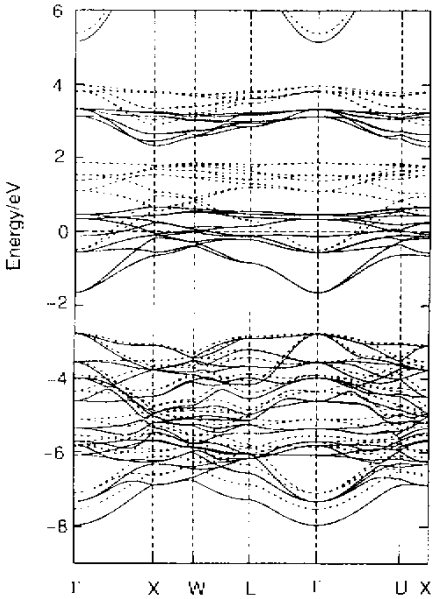


图3 LiV_2O_4 的局域自旋密度(LSDA)能带色散图
 实线:自旋向上的子带;虚线:自旋向下的子带,能量零点为费米能。

Fig.3 LSDA electronic band structure along selected BZ symmetry lines for LiV_2O_4
 Solid line: major - spin band;
 dashed line: minor - spin band;
 Energy zero is fixed at Fermi energy as is Fig.1.

LiV_2O_4 的自旋极化的能带色散曲线。我们可以看出,对自旋极化贡献最大的部分是费米能级附近的 V 原子的 $3d$ 态的 t_{2g} 成份。

在有关金属铁电子结构计算的历史上,曾经发现:仅仅在 LSDA 近似下,铁的基态应该是面心立方结构,且不具有铁磁性;而实际上自然界中存在的铁是体心立方的铁磁体。即 LSDA 计算得出面心立方结构的铁应比体心立方中的铁自由能更低,因而更加稳定。后来,Perdew 等提出了对于交换能的广义梯度近似(GGA)修正^[16],即在交换能中加入与电荷密度的梯度或高阶梯度有关的项,基本动机是在完全局域的 I(S)DA 交换能中引入电子交换与关联的非局域的贡献。据此计算铁的结果得到了和 LDA 完全相反的结论:即在 GGA 修正下,体心立方的磁性铁是基态。

现在问题是,在 LiV_2O_4 中 LDA 给出的自旋极化的基态在 GGA 近似下是否依然存在?我们又重新进行了非自旋极化和自旋极化的 GGA 计算,结果与 LDA 的完全一致,自旋极化的基态依然存在,只是每个 V 原子的自旋磁矩略有增大(约为 $1.15\mu_B$),同时自旋极化的基态比非自旋极化的解具有更低的总能量,因而更加稳定。我们也发现,在 $V4f$ 态和 $O3d$ 加入后,这两个状态的电荷占据数相当之小,说明它们的引入对 GGA 的计算结果没有根本性的影响或“改善”。这个结果表明:无论是 LDA 或 GGA 计算,给出的

的有关 LiV_2O_4 自旋极化的基态总是比非磁解更稳定。上述 Perdew 等的 GGA^[16]一般也称为 GGA 91,与此不同的是 Perdew、Burke 和 Ernzerhof 于 1996 年提出的 GGA^[17],通常也称为 GGA 96 或 GGA(PBE)。为了彻底澄清这个有趣的现象,我们在与前述 GGA 91 计算同样的条件下,又重新用 GGA 96 进行了 LSDA 计算,得到的结果与 GGA 91 一致,即磁性解比非磁解的总能量更低,排除了用 GGA 得到非磁基态的可能性。看起来,在 LiV_2O_4 中铁磁基态解的流失不可能在 GGA 的框架内得到解决。为了更进一步的证明 LSDA 基态的存在,我们采用了目前为止在能带计算方面精度最高的全势能 LAPW 方法(FLAPW)^[18,19]进行了验算,结果与 FP-LMTO 给出的完全一致,看起来我们的结果与具体的能带计算方法无关,是一个普遍结论。

按照本文的计算结果, LiV_2O_4 似乎应该表现为铁磁性(至少在低温下应当如此)。我们认为,在 LiV_2O_4 中这个铁磁性基态的流失可以给我们提供一个寻求其中重费米子行为的起因的线索。从我们的计算结果,无法直接找出与 Kondo 模型相对应的局域磁矩。但是,LSDA 基础上的 GGA 计算明确地表明自旋极化基态的存在,并且自旋磁矩的大小(约为 $1.13\mu_B$)与顺磁化率的实验中得到的磁矩(约为 $1.0\mu_B$)接近。我们推测,这可能是由于在 LiV_2O_4 中存在着类似于最近提出的电子态的量子相变理论,即由 LSDA 计算得出的自旋极化基态在有限温度下失稳,而有限温度下的行为又受到在零温自旋极化基态的控制。量子相变的理论最近又广

泛地应用于高温铜氧化物超导体的物理机制的研究中。

虽然 LDA + U 的图像^[9]可以定性地说明 LiV_2O_4 的局域磁矩和导带的形成, 当是其本身也有致命的缺陷: LDA + U 的提出是为了解决 3d 过渡金属氧化物(基本上是反铁磁化合物)的磁矩与能隙的 LSDA 计算与实验结果相比过小的问题, 而 U 项存在的前提是 3d 原子本身有自旋极化的基础上加上了强关联的平均场, 而 LiV_2O_4 从宏观上并不显示任何的宏观磁有序。换言之, 在 LiV_2O_4 并不存在与其它 3d 过渡金属氧化物中相同的平均场意义上静态的强关联作用。

为了对 LDA 的计算结果作出合理评价并对 LiV_2O_4 的电子结构从实验上进一步认识, 对 LiV_2O_4 的价带进行紫外光电子谱的研究是必要的。因为这些实验可以提供我们有关价带的大致谱型结构, 可以帮助我们了解在 LiV_2O_4 中实际电子结构究竟与 LDA 计算(或 GGA)之间有多大差别以及寻找量子相变的间接证据。

致谢:感谢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。本文包含的全部数值计算是在浙江大学理学院数值模拟与科学计算中心的高性能计算服务器上进行的, 谨致谢忱。感谢奥地利维也纳工业大学(Vienna University of Technology)的 K. Schwarz 教授的小组提供了 FLAPW 计算程序 Wien 97。

参 考 文 献

- [1] Kondo S, Johnston D C, Swenson C A, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **78**: 3729
- [2] Stewart G R. *Phys. Rev. Lett.*, 1984, **52**: 579
- [3] Johnston D C. *J. Low. Temp. Phys.*, 1976, **25**: 145
- [4] Urano C, Nohara M, Kondo S, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, **85**: 1052
- [5] Kondo S, Johnston D C, Miller L L. *Phys. Rev.*, 1999, **B59**: 2609
- [6] Johnston D C, Swenson C A, Kondo S. *Phys. Rev.*, 1999, **B59**: 2627
- [7] Eyert V, Hück K-H, Horn S, et al. *Europhys. Lett.*, 1999, **46**: 762
- [8] Matsuno J, Fujimori A, Mattheiss L F. *Phys. Rev.*, 1999, **B60**: 1607
- [9] Anisimov V I, Zaanen J, Andersen O K. *Phys. Rev.*, 1991, **B44**: 943
- [10] Anisimov V I, Aryasetiawan F, Lichtenstein A I. *J. Phys. Condens. Matter*, 1997, **9**: 233
- [11] Anisimov V I, Korotin M A, Zhelezovskii M, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, **83**: 364
- [12] Andersen O K. *Phys. Rev.*, 1975, **B12**: 3060
- [13] Vosko S H, Wilk L, Nusair M. *Can. J. Phys.*, 1980, **58**: 1200
- [14] Wigner E. *Phys. Rev.*, 1934, **46**: 1002
- [15] Hewson A C. *The Kondo Problem to Heavy Fermions*, Cambridge University Press, Cambridge, 1993
- [16] Perdew J P, Wang Y. *Phys. Rev.*, 1992, **B45**: 13244
- [17] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**: 3865
- [18] Singh D J. *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method*, Kluwer Academic Publishers, Boston, 1994
- [19] Blaha P, Schwarz K, Luitz J. *Computer Code Wien 97*, Vienna University of Technology, Vienna, 1997, Improved and updated of original code published by Blaha P, Schwarz K, Sorantin P, Trickey S B. *Comput. Phys. Commun.*, 1990, **59**: 399
- [20] Tan Mingqiu (谭明秋), Zhang Qirui (张其瑞). *High- T_c Superconductivity*, Chapter 6 (高温超导电性, 第六章), Zhang Qirui (张其瑞), Ed., Zhejiang University Press (浙江大学出版社), Hangzhou (杭州), 1992

Ab initio Electronic Structure Study for Heavy Fermion Spinel LiV_2O_4 *

Tan Mingqiu**, Tao Xiangming

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

Abstract We performed a self-consistent full-potential LMTO LDA calculation for heavy fermion compounds LiV_2O_4 . The present results show that the conduction bands in this compound are formed from V 3d states with a bandwidth of 2.5 eV. The symmetric characters of conduction bands are of t_{2g} in principle. The energy gap between conduction bands and fully occupied O2p bands is 1.9 eV. The band dispersions near Fermi energy display complicated structures. Furthermore, the $N(E_F)$ and γ are 11.1 states/eVf.u. and 26.7 mJ/molK² determined numerically by LDA calculation, respectively. It is insufficient to clarify the origin of local moment in LiV_2O_4 from plain LDA calculations. In addition to the above LDA calculation, we also find a LSDA solution of LiV_2O_4 that is lower in total energy than that of LDA calculation. Similarly, LSDA + GGA calculation yields almost the same results as that in LSDA. It is concluded that the mechanism responsible for heavy fermion properties in LiV_2O_4 might be somewhat different from the plain Kondo mechanism in conventional 4f and 5f heavy fermion compounds and perhaps the quantum transition plays an adequate role to heavy fermion behavior in LiV_2O_4 .

Key words Electronic structure, Heavy fermion, Transition metal oxide

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (10174061) and the Scientific research Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars, State Education Ministry.

** To whom correspondence should be addressed, Email: mqtan@css.zju.edu.cn