

以第一原理計算尋找新型態磁性半金屬材料計畫

張慶瑞(Ching-Ray Chang)¹, 傅蒼如(Huei-Ru Fuh)², 王銀國(Yin-Kuo Wang)³

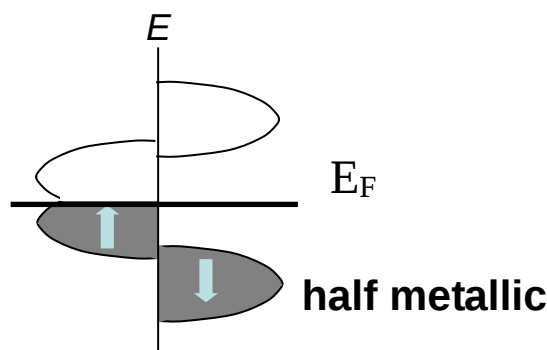
1. 國立台灣大學物理系

2. 國立台灣大學應物所

3. 國立台灣師範大學物理系暨通識中心

磁性半金屬 (half-metallic magnets) 被認為是下一世代利用電子自旋自由度製造微電子元件的主要材料之一。自 1998 年, Kobayashi 等人首先發現雙鈣鈦礦結構的 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 是亞鐵磁半金屬, 而且具有高於室溫的磁相變溫度並在室溫下達 10 % 的磁阻穿隧效應 (TMR) [1], 此重要的物理特性及其研究成果, 揭示了雙鈣鈦礦結構中的兩個過渡金屬的可能變換組合, 可以提供理論工作者預測新穎磁性半金屬材料的廣闊空間。

早在 20 世紀 80 年代, 荷蘭 Nijmegen 大學的 Rob de Groot [2] 等人對三元合金 NiMnSb 和 PtMnS 等化合物進行計算時發現了一種新型的能帶結構, 並稱這類化合物為「半金屬導電」(half metallic) 磁性材料 (註: half metal 又譯為單自旋金屬)。這些材料是一種新型的功能材料, 其新穎之處在於具有兩個不同的自旋子能帶: 一種自旋取向的電子 (例如: 設定為自旋向上的電子) 其能帶結構呈現金屬性, 即在費米面上有傳導電子存在, 具有金屬的特性; 而另一自旋取向的電子則呈現絕緣體性質或半導體性質, 即費米能級恰好落在價帶與導帶的能隙中, 所以半金屬材料是以電子的兩種自旋行為 (即金屬性和非金屬性) 為特徵的新型功能材料, 從而實現了金屬性與絕緣性的共存 (如下圖一所示)。



圖一：單自旋金屬的態密度 (DOS)。

自旋現象及其極具潛力的應用受到國際學術界的極大重視。在與之相關自旋電子學與電子自旋元件的研究中, **磁性半金屬 (half-metallic magnets)** 被認為是下一世代利用電子自旋自由度製造微電子元件的主要材料之一。半金屬磁性材料至今仍是一種新型的功能自旋電子學材料, 它具有 100 % (完全) 自旋極化 (fully spin-polarization)、磁矩量子化 (magnetic moment quantization) 與零磁化率 (zero susceptibility) 等特殊物理性質 [2-3], 這三種主要特性可導致許多有趣的磁、電及光學等性質, 因而具有非常重要的應用價值。具有理論與商業價值的磁阻穿隧 (TMR) 效應或巨磁阻 (GMR) 效應, 其最本質皆源於高自旋極化率的傳輸, 因此, 人們期待著希望能盡可能的提高載流子的

自旋極化率，以獲得更大的 TMR 效應，而半金屬磁性材料無疑是傳導電子自旋完全極化的最佳候選者。半金屬磁性材料具有相當多的應用前景：如自旋相關傳輸和巨磁阻等器件的開發，而這種特殊電子傳輸現象已很成功地被應用於磁感應元件及磁碟機中的讀頭。此外，對於一般電腦所處理的計算與儲存僅為兩種狀態 0 或 1，利用半金屬的單自旋特性所製作的穿隧元件可擁有的四種狀態，將來可作為一種嶄新的非揮發性記憶體，運用這四種狀態的可行性已在 $\text{NiMnSb}/\text{Al}_2\text{O}_3$ / $\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$ / CoO 的半金屬複合結構中被證實[15,16]。

半金屬磁性材料在理論和實驗的研究都有很大的進展，理論方面，主要是以能帶理論計算來預測設計出新的半金屬鐵（亞鐵）磁體，並探討其產生的物理機制，為實驗合成提供方向與理論依據有力。迄今為止，已經發現的半金屬磁性材料主要有以下幾大類：

（1）以 Half-Heusler 和 Heusler 架構的三元金屬化合物，如： NiMnSb 、 PtMnSb [4]、 FeVSb 、 NiTiSn 、 CoMnSb [5]、 Co_2MnSi 、 Co_2MnGe [6]和 Co_2CrAl [7]等。由於 Half-Heusler 對稱性的破缺，伴隨有電子的鍵合和電子態的耦合及對點群對稱性的修正，是產生半金屬性的重要原因 [8]。

（2）金紅石型類，如： CrO_2 [9]、 CoS_2 。尖晶石型類，如： Fe_3O_4 [10]、 CuV_2S_4 等磁性金屬氧化物。 CrO_2 早在七零年代，人們就對其磁學性質和光學性質做了十分詳細的研究，但直到 1986 年，才由 Schwarz 給出了 CrO_2 的能帶結構，並指出它也是一種半金屬鐵磁體，而其他的一些能帶計算工作也得出同樣的結論，其磁矩為 $2.0 \mu_B$ 。

（3）摻雜的鈣鈦礦型錳氧化物 $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ （Ln 為三價稀土族元素，A 為 Ca、Sr、Ba），如： $\text{Ln}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ [11]、 $\text{Ln}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [12]，此錳氧化物除了半金屬性外，還具有一系列豐富的物理現象和與高溫超導體類似的結構，因而成為近幾年來人們研究的熱門材料。

（4）雙鈣鈦礦化合物 $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ （A = Ca、Sr、Ba；B'、B''為過渡金屬元素），如： $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ 、 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 、 $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$ 、 $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ [13,14]等，這類半金屬鐵（亞鐵）磁體的自旋向上的能態在費米面附近有一個能隙，而自旋向下的能態是金屬性的，這與其他的半金屬鐵磁體剛好相反。由於雙鈣鈦礦結構可交錯著兩種不同的過渡金屬元素，而可能形成不同類型的半金屬（gap 大小不同），是現今實驗與理論爭相探索的重要自旋電子學材料之一。

目前，人們對半金屬磁性材料的研究主要有以下三個方向：

- （1）利用磁性理論來解釋和探討半金屬磁性體的起源。
- （2）隨著電腦性能的急速提高，固態物理及其相關的理論方法的不斷完善，利用電腦類比設計新材料已經成為可能。與人工實驗相比，計算機模擬所需時少、費用更

低。因此，人們試圖通過電腦類比設計出新的半金屬磁性材料。

(3) 從實驗上合成半金屬鐵磁體，進而製備出可行的自旋電子學元件。經過二十餘年的發展，特別是最近幾年，人們對半金屬鐵磁體的形成機制已有相當的認識，通過計算類比，發現了一些新的半金屬鐵磁體材料，在實驗上也合成了一些半金屬鐵磁體薄膜和多層膜。

由於申請者過去五年來從事上千個材料的搜尋計算以及觀察週期表外層電子的週期性，推測 Ca、Sr、Ba 等 II A 族與 Si、Ge、Sn、Pb 等 IVA 族與有相似外層電子結構，而計算結果也的確證實了兩者的電子結構非常相似（尤其是在費米面附近幾乎與 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (*Nature* (1998) [11]) 相似，於是 101 年度提出研究計畫為：『以第一原理計算研究新型磁性半金屬氧化物： $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ ($\text{A}=\text{Si, Ge, Sn, Pb}$ ； $\text{B}'=\text{Fe, Cr}$ ； $\text{B}''=\text{Mo, Re, W}$)』。其成果：「First principle research of half-metallic materials in double perovskites A_2FeMO_6 ($\text{M}=\text{Mo, Re and W}$) with IVA group elements set on the A-site position」，如今已發表在 JPCCC 期刊，並受審查者相當的認同。也因此，我們過去一年來，擴展了 $\text{Pb}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ 系列中 435 個材料的初步收尋計算 ($\text{B}'\text{B}''=3d、4d$ 或 $5d$)，初步結果如下表二所示。從過去經驗所知 $\text{Pb}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ 系列與 $\text{Sr}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ 系列因電子結構非常相似，因此，我們會盡可能的以過去 $\text{Sr}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ 系列中最常被實驗與理論所證實的半金屬，來作為我們研究重點主題，並將所知穩定的 $\text{Pb}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ 半金屬，將 Pb 取代其他的 Si、Ge、Sn 等 IVA 族，因不同大小的 IVA 元素，造成能隙、費米能級上的電子數等不同，而可能有程度上差異不同的半金屬材料功能。

由於磁性半金屬最早是從能帶結構上加以定義的，能帶計算始終是判斷一種材料是否具有半金屬性的最初重要依據。第一原理能帶理論計算為現今人們提供了對材料科學上最正確、最精確的驗證與解釋的理論工具之一。雖然由於能帶本身計算的複雜性以及加上半金屬磁體多為強關聯電子體系，使得有些理論與實驗產生很大的誤差，甚至得到自相矛盾的結果。即便如此，能帶理論對預測新材料，何嘗不也是一種最簡單、最快速、甚至是最便宜尋找及發現新材料的最佳方法。尤其是雙鈣鈦礦結構這類氧化物材料可以提供更加豐富變換組合的可能且結構易於生長或合成，給了理論工作者預測新穎特殊材料的廣闊空間。所以，未來兩年本計畫即是將 $\text{La}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ 和 $\text{Pb}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ (B' 和 B'' 為 $3d-4d$ 和 $3d-5d$ 可能組合) 二個系列初步所預測的磁性半金屬來做進一步的研究：結構和磁相態的穩定性、電子結構及其力學、電學、磁學等各種可能的物理性質，並從理論上盡可能的精確且完整的探討與描述。申請者相當有信心對所預測出的新型穩定的半金屬磁性材料，將可提供實驗上尋找室溫自旋電子學材料開闢了一條新的途徑，更期待它們未來可發展出新一代多功能的自旋電子元件，在未來的科技應用與發展能有所貢獻。

本研究計畫即是以第一原理能帶理論計算，在**理想立方雙鈣鈦礦結構**的基本架構 $\text{Pb}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ 系列中尋找可能的磁性半金屬材料（ B' 和 B'' 為過渡金屬元素）。在過去三年完成了 841 個材料的初步計算中，發現 $\text{Pb}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ 系列中有 31 個鐵磁半金屬、60 個亞鐵磁半金屬。而其能帶結構亦有近十種不同的可能型態而造成半金屬材料自旋極化率程度上可能的差異。

面對如此眾多的磁性半金屬，我們必須進一步的從事更完整精確的理論預測，來確認初步發現的 201 個磁性半金屬，哪些材料才是**真正穩定的**磁性半金屬。具體且有效的檢驗方法步驟為：（1）考慮結構的最優化（full structural optimization）；（2）結構合成的穩定度的檢驗；（3）不同磁相態的能量比較；（4）自旋軌道耦合（SOC）、關聯能修正（LDA+U）等計算檢驗。這些更完整的探討面向能夠為所發現的穩定新型磁性半金屬提供更正確的理論依據以及可能的新物理圖象，也將為實驗上尋找與合成**新型室溫自旋電子學材料開闢一條新的契機**，更期待它們在未來可發展出新一代多功能的自旋電子元件，並被廣泛應用到實際生活中。

- [1] K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura, **Nature** **395**, 677 (1998).
- [2] 張慶瑞、衛榮漢，物理雙月刊 25 卷，3 期，390 頁 (2003).
- [3] W. E. Pickett and J. S. Moodera, Physics Today 54, No. 5, 39 (2001)
- [4] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow, Phys. Rev. Lett. 50, 2024 (1983).
- [5] B R K Nada and I Dasgupta, L Phys.: Condens. Matter 15, 7307(2003)
- [6] Ishida S, Fujiis S, Nagayoshi H, Asnao S, Physica B, 254, 157(1998)
- [7] Ming Zhang, Haining Hu et al, J. Magn. Magn. Mater, 277, 130(2004)
- [8] van Leuken H, de Groot R A. Phys. Rev. Lett, 74, 1171(1995)
- [9] Steven P. Lewis, Philip B. Allen, Taizo Sasaki, Phys. Rev. B, 55, 10253(1997).
- [10] F.J. Jedema, A.T. Phillip, B. Van Wees, et al, Nature, 410, 345(2001) ; Ji Y, Srtijkers J, Tang F Y, et al. Phy. Rev. Lett, 86, 5585(2001) ; Anguelouch A, Phys. Rev. B, 64, 180408(2001).
- [11] Coey J M D, Viret M, von Molnar S, Adv. Phys, 48, 167(1999).
- [12] Leeor Kronik, Manish Jain, et al, Phys. Rev. B. 66, 041203(2002).
- [13] T. Saitoh, M. Nakatake, A Kakizaki, et al, Phys. Rev. B, 66, 035112(2002).
- [14] P.K. de boer, H. Van Leuken et al, Solid State Communications, 102, 621(1997)
- [15] C. Tanaka, J. Nowark, J. S. Moodera, J. Appl. Phys. 89, 6239 (1999)
- [16] W. Black, B. Das, J. Appl. Phys. 87, 6674 (2000)
- [17] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow, Phys. Rev. Lett. 50, 2024 (1983).
- [18] K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura, Nature 395, 677 (1998).

本計畫將以第一原理（first-principle）能帶計算方法來探討雙鈣鈦礦結構氧化物中的磁性半金屬的電子結構及其物理特性。所謂的第一原理能帶計算寓意在理論處理過程中，原則上不引用實驗數據，即不借助任何經驗的和實驗的導出量，甚至不用或盡可能少用近似方法，而從材料的原子組成及其晶體結構出發，直接由第一(性)原理（Schrodinger 方程和 Poisson 方程）出發，對固體材料作定量的計算微觀或宏觀等物理性質的理論工作。第一原理的運作機制，實際上就像以電腦為儀器工具來對材料做實驗；如同實驗一樣，能探測得到材料的任何物理性質，舉凡塊材、表面與奈米等材料的電子結構、力學性質、光學性質、磁學特性以及 X 光吸收光譜皆可計算得知。第一原理能帶理論計算可說是當今研究材料最準確、最快速、最便宜的探測工具之一。

密度泛函理論（Density Functional Theory, DFT）。密度泛函理論的基本想法是原子、分子和固體的基態物理性質可以用粒子密度函數來描述，淵源於 H. Thomas 和 E. Fermi 1927 年的工作，其理論基礎是建立在 1964 年 P. Hohenberg 和 W. Kohn 的關於非均勻電子氣理論基礎上的工作，它可歸結於兩個基本定理：

定理一：一個多電子系統（原子、分子、固體）的基態電子密度 $\rho(\vec{r})$ 唯一地對應外勢 V_{ext} ，而此系統的任何觀察量 $\hat{O}$ ，其基態的期望值僅是基態密度函數的唯一泛函：

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O[\rho]。$$

(1)

定理二：若 $\hat{O}$ 為 Hamiltonian $\hat{H}$ ，則系統基態的總能泛函為 $H[\rho] \equiv E_{V_{ext}}[\rho]$ ，其形式如下：

$$\begin{aligned} E_{V_{ext}}[\rho] &= \underbrace{\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle}_{F_{HK}[\rho]} + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \\ &= F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \end{aligned}$$

(2)

此 Hohenberg-Kohn 密度泛函 $F_{HK}[\rho]$ 是普遍適用於任何多電子系統。若得到外勢 V_{ext} 所對應的基態密度，則確定了 $E_{V_{ext}}[\rho]$ 的極小值，此極小值即等於基態的總能。

發表於 1965 年的 Kohn-Sham 方程式使得 DFT 成為實際有用的工具，可經實際

計算而獲得基態密度。Kohn-Sham Hamiltonian，形式如下：

$$\begin{aligned}\hat{H}_{KS} &= \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext}\end{aligned}$$

(3)

這裡的交換關聯勢由泛函所導出：

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho}$$

總結上面所言，我們將 Kohn 和 Sham 理論表述如下：

有 N 個電子系統的精確基態密度 $\rho(\vec{r})$ 是

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i(\vec{r})^* \psi_i(\vec{r})$$

(4)

其單粒子波函數 $\psi_i(\vec{r})$ 是 Kohn-Sham 方程式：

$$\hat{H}_{KS} \psi_i = \epsilon_i \psi_i$$

(5)

的 N 個最低能量態的解。

因此，若我們要求得基態密度，只要解上式類似 Schrodinger 方程的無交互作用的單電子方程即可，但所解得的單粒子波函數 ψ_i 並非是電子的波函數，常被稱為”準粒子” (quasi-particles)，由準粒子所構成的密度等於系統真實電子的密度。

在 Hohenberg-Kohn-Sham 理論的框架下，將相互作用多電子系統的基態特性問題轉化成等效的單電子問題，雖簡潔且嚴格，但這只有在找出交換關聯勢能泛函 $E_{xc}[\rho]$ 的具體形式才有實際意義。一般來說，由於泛函 $E_{xc}[\rho]$ 是非局域的依賴於整體的電子密度，亦即當某處的電子密度有少量改變，不但會引起該處狀態的改變，還會導致整個系統其它部分狀態的改變，使得問題變得很複雜而難以處理。不過，若非均勻電子氣體分布是緩變的，則我們可以對泛函作一級近似；此近似即為局域密度近似 (Local Density Approximation, LDA)。該近似要點是將非均勻電子氣體系中某處的交換關聯能密度，用與該處電子密度相同的均勻電子氣的交換關聯能來代替，這樣就有：

$$E_{xc}^{LDA} \cong \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}$$

(6)

$\epsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$ 是均勻電子氣交換關聯能密度，是 ρ 的函數，而非泛函，是可知的數字（足

夠小的體積其密度為常數)。常用的交換關聯勢有 Wigner (1934) 和 Hedin-Lundgrist (1971) 勢等。為了進一步合理的修正 LDA 近似，我們可知在極小體積中除了依賴此體積中的局域密度外，還有附近體積的密度的影響，因此須加入密度的梯度來改進，此即所謂的廣義梯度近似法 (Generalized Gradient Approximation, GGA)，其表示法如下：

$$E_{xc}^{GGA} \cong \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla \rho(\vec{r})|) d\vec{r}$$

(7)

在 WIEN2K 程式裡所採用的是 Perdew-Wang (1992) 和 Perdew-Burke-Ernzerhof (1996) 所發展的 GGA 近似理論，而在本計畫所計算的雙鈣鈦礦結構氧化物材料 (有 d 電子過渡金屬化合物)，一般來說 GGA (把 E_{xc} 與電子密度梯度的關係精確表示出來) 來得比 LDA 更加準確。

固態物理建立起來的單電子近似的能帶理論，在區分和解釋絕緣體、半導體、半金屬、金屬及其物理性質已經取得了相當的成功。然而，把包含大量電子和離子構成的多體系統看成單電子在週期勢場中的運動，這中間做了巨大的物理簡化。如我們知道 DFT 的 LDA 近似下能量 E 是電子數 N 的函數：

$E(N)$ ，是連續且緩變的；但是對於較劇變的位勢或較窄能帶 $3d$ ($4d$ 、 $5d$)、 $4f$ 下存在著電子間的庫倫排斥 (特別是同一格點的庫倫排斥)，使得電子的局域性增強，也因此電子的行為不能僅由單電子理論給予解釋或描述。諸如：莫特絕緣體 (Mott insulator)、過渡金屬氧化物 (CuO 、 NiO) 以及稀土元素等複合物，其能隙的計算值一般說來比實驗值偏小或甚至沒有。由於人們認識到某些系統中的電子間庫倫排斥較強，一個電子的運動狀態與另外電子的運動狀態存在關聯，從而使得單電子近似不能成立。我們把這些必須考慮電子間庫倫關聯的物理體系統稱為「**強關聯電子系統**」。所以，為了克服 LDA (或 GGA) 近似的不足，在對雙鈣鈦礦結構氧化物材料計算時，我們必須添加與 $3d$ 、 $4d$ 和 $5d$ 軌域相關的項，修正到 LDA (GGA) 位勢上，此即為 LDA (GGA) + U 方法。雖然，LDA+ U 方法仍然是建構在電子基態的能量泛函理論上，但由於在選擇 U 與 J 的大小卻須依賴於實驗數據以及其他理論結果，故 LDA+ U 方法並不完全是從實的 (*ab-initio*) 計算，而是帶有一定**經驗性**的。LDA+ U 方法雖並非完善，然而，此修正在很大程度上對具有磁性體系的能隙、磁矩等性質的計算會更符合實際材料的特性。

晶體中電子間的電磁相互作用還應考慮電子自旋磁矩和軌道磁矩之間的磁性交互作用而造成的影響，即**自旋軌道耦合 (SOC)** 效應。晶體通過軌道和自旋的耦合對於磁性離子的自旋角動量產生間接作用。電子的自旋軌道耦合源於電子繞原子核運動的相對

效應，其作用對於靜電交互作用來說只是一種微小的擾動，所以這類問題都是用微擾理論來處理。當磁性金屬離子被非磁性金屬離子所隔離（如過渡金屬氧化物），電子可以看作局域化的，此時可以不考慮某一離子的自旋與其他離子的軌道耦合作用，只考慮自身的自旋軌道耦合作用和晶體場效應。晶體電場使軌道「凍結」並能通過自旋軌道耦合作用影響離子的磁矩。當自旋軌道耦合有利於自旋磁矩和軌道磁矩平行時，則離子的總磁矩比自旋磁矩大，反之則小。

本計畫即以密度泛函理論之全位勢線性擴增平面波（FLAPW, WIEN2K code）和投影擴增平面波（PAW, VASP code）及其廣義梯度近似法（GGA 以及 GGA+U 等方法，來研究雙鈣鈦礦結構氧化物材料（ $\text{Pb}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ ($\text{B}'=3d$; $\text{B}''=4d,5d$)) 中的磁性半金屬的電子結構及其力學、電學、磁學等性質。

- [1] Perdew J. P., Burke S. and Ernzerhof M. *Phys. Rev. Let.* **77** (1996) 3865.
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz et al., WIEN2K, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [23] Georg Kresse and Jurgen Furthmuller et al., VASP, Institute of material physics, University Wien, Austria, 2003.
- [4] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyzyk, and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 16929.
- [5] I. V. Solovyev, P. H. Dederichs, and V. I. Anisimov, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 16861.
- [6] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, and J. Zaanen, *Phys. Rev. B* **52** (1995) 5467.
- [7] A. B. Shick, A. I. Liechtenstein, and W. E. Pickett, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 10763.