

Slater 绝缘体的磁性和能带计算研究^{*}

缪子隆¹, 提磊¹, 宋紫菀¹, 李斌^{2,3†}, 赵志刚⁴, 施智祥⁵

1. 南京邮电大学电子与光学工程学院, 南京 210023;

2. 南京邮电大学理学院, 南京 210023;

3. 江苏省新能源技术工程实验室, 南京 210023;

4. (南京农业大学工学院, 南京 210031;

5. 东南大学物理学院, 南京 211189

收稿日期: 2018-10-15; 接收日期: 2019-03-12

【摘要】 Slater 相变是一种由于反铁磁序形成而导致的金属—绝缘体相变. 本文采用第一性原理密度泛函计算方法研究了两种 Slater 绝缘体材料 NaOsO_3 和 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ 的电子结构, 进而研究了反铁磁序排列、自旋轨道耦合和电子关联对其电子结构以及相变性质的影响. 研究表明, 非磁相的 NaOsO_3 具有金属性; 而 G 型线性反铁磁结构是驱动 NaOsO_3 发生 Slater 相变的磁基态. 此外, 研究表明, 非磁相的焦绿石 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ 的能带结构在费米能级处是连续的, 表现为金属性; 并且带有磁阻挫的 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ 发生 Slater 相变的条件十分苛刻, 只有在自旋轨道耦合和 1.8 eV 电子关联的共同作用下一种全进—全出非线性反铁磁结构才能使其发生 Slater 相变. 说明全进—全出非线性反铁磁结构是使 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ 发生 Slater 相变的磁基态, 而自旋轨道耦合和 1.8 eV 的电子关联在消除磁阻挫上起到了关键作用.

关键词: 能带结构; 反铁磁序; 第一性原理计算

PACS: 74.25.Jb, 75.50.Ee, 63.20.dk

DOI: 10.13380/j.ltpl.02019.01.010

引用方式: 赵志刚, 李文君, 李斌, 提磊, 缪子隆, 施智祥, Low. Temp. Phys. Lett. **41**,0062 (2019)

Calculation Study on Magnetism and Band Structures in Slater Insulators

MIAO Zilong¹, TI Lei¹, SONG Ziwan¹, LI Bin^{2,3†}, ZHAO Zhigang⁴, SHI Zhixiang⁵

1. College of Electronic and Optical Engineering, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing, China, 210023;

2. School of Science, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing, China, 210023;

3. New Energy Technology of Jiangsu Province, Nanjing, China, 210023;

4. College of Engineering, Nanjing Agricultural University, Nanjing China, 210031;

5. Department of Physics, Southeast University, Nanjing 211189

Received date: 2018-10-15; accepted date: 2019-03-12

【Abstract】 The Slater transition is one of the metal-insulator transition that occurs due to the formation of an antiferromagnetic order. In this dissertation, We using *ab initio* package to study the electronic structures of two Slater insulator materials, NaOsO_3 and $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$, including electron energy bands and density of states by using the first-principle density functional calculation method. Furthermore, the effects of antiferromagnetic order, spin-

^{*} 国家自然科学基金青年科学基金(批准号:11504182)、江苏省自然科学基金青年基金项目(批准号:BK20150831)和国家自然科学基金面上项目(批准号:11674054)资助的课题.

[†] libin@njupt.edu.cn

orbit coupling(SOC) and electron correlation on the electronic structures and transition properties were investigated. We find that the electronic structures of NaOsO_3 in the non-magnetic phase is continuous and showing the behavior of metal; while the G-type antiferromagnetic structure changes the electronic structures of NaOsO_3 , resulting in Slater transition. We find that the electronic structures of $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ in the non-magnetic phase is continuous, and showing the behavior of metal. The conditions for the occurrence of Slater transition in frustrated $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ is very severe. Only the noncollinear all-in-all-out antiferromagnetic structure with the spin-order interactions and 1.8 eV electron correlation can causes the Slater transition. It shows that the noncollinear all-in-all-out antiferromagnetic structure is the magnetic ground state of Slater transition, and the spin-orbit coupling and the 1.8 eV electron correlation play a key role in eliminating the magnetic frustration.

Keywords: band-structure, antiferromagnetic order, first-principles calculation

PACS: 74.25.Jb, 75.50.Ee, 63.20.dk

DOI: 10.13380/j.ltpl.02019.01.010

Reference method: ZHAO Zhigang, LI Wenjun, LI Bin, TI Lei, MIAO Zilong, SHI Zhixiang, Low. Temp. Phys. Lett. **41**,0062 (2019)

1 引言

能带理论认为,正是由于费米能级位于能带中的位置不同导致了金属和绝缘体导电性的巨大差别^[1].实验发现,一些材料在特定的条件下却可以发生金属—绝缘体相变^[2],金属—绝缘体相变作为一种新奇的物理现象吸引了大批科学家的研究热情.引起金属—绝缘体相变的机制有很多,本文中我们主要研究 Slater 相变.

上世纪 50 年代 J.C.Slater^[3] 提出,在弱耦合系统中,由于反铁磁序会导致 Slater 相变,即由于反铁磁序的形成导致两个自旋相反的格点形成嵌套,晶格常数加倍,布里渊区减半,从而使能带发生折叠,在布里渊区边界打开带隙,发生 Slater 相变.尽管 Slater 相变的机制早已提出,但是实际上发现的 Slater 绝缘体材料却屈指可数,可能的 Slater 绝缘体材料包括钙钛矿结构的 NaOsO_3 ^[4]、焦绿石结构的 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ ^[5].本文我们采用第一性原理密度泛函方法对 NaOsO_3 和 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ 两种 Slater 绝缘体材料的电子结构和相变性质进行了计算研究.

目前认为可能是 Slater 绝缘体的这几种材料都属于 5d 过渡金属氧化物,而自旋轨道耦合 (spin-orbit coupling, SOC)^[6-10] 的大小与原子序数的四次方成正比.对于含有重元素的材料,比如 5d 过渡金属氧化物,自旋轨道耦合相互作用不可以被忽略.因此,除了反铁磁序,我们可能还需要进一步考虑自旋轨道耦合和电子关联作用对 Slater 绝缘体材料的影响.

2 研究方法

本文主要利用 Quantum Espresso 软件包^[11-15],采用第一性原理密度泛函计算方法研究了两种 Slater 绝缘体材料 NaOsO_3 和 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ 的电子结构,包括电子能带,态密度等,进而研究了反铁磁序排列、自旋轨道耦合和电子关联对其能带结构以及相变性质的影响.

计算过程中采用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)超软赝势,计算所用的 k 点采用 Monkhorst-Park 方法生成,平面波截断能 ecutwfc 设置为 60 eV,电荷密度截断能 ecutrho 设置为 600 eV. NaOsO_3 的 G 型线性反铁磁结构设置为 $[12 \times 0.4 \times 0.1 - 1 - 1.1]$; $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ 的全进—全出非线性反

铁磁结构设置为 $[4 \times 0.4 \times 0.4 \times 0.11100 - 1.0 - 1.0 - 1.0014 \times 0.14 \times 0.14 \times 0]$. $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ 中 Hubbard U 大小的设置范围是 0—1.8 eV.

3 研究结果与讨论

3.1 Slater 绝缘体材料 NaOsO_3 的相变实质

石友国^[4]等人首次合成了 NaOsO_3 并对其晶体结构和物理性质进行了测定.其晶体结构如图 1 所示,其晶格参数列在表 1 中.

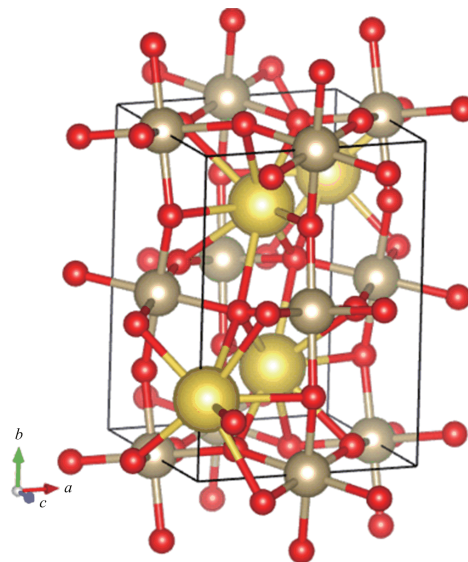


图 1 NaOsO_3 晶体结构.其中黄色表示钠原子(Na),灰色表示铱原子(Os),红色表示氧原子(O),晶胞中有四个钠原子,四个铱原子,十二个氧原子,共二十个原子

Fig.1. The crystal structure of NaOsO_3 . Yellow balls represent Na, gray balls represent Os, red balls represent O. There are four Na, four Os, twelve O atoms in the unit cell, and a total of twenty atoms

表 1 NaOsO_3 的晶格参数

Table 1 The lattice parameters of NaOsO_3

基矢	$a=5.3842 \text{ \AA}$	$b=7.5804 \text{ \AA}$	$c=5.322 \text{ \AA}$
各原子坐标	x	y	z
Na	0.0328	0.25	-0.065
Os	0	0	0.5
O1	0.2881	0.0394	0.7112
O2	0.4834	0.25	0.0808
空间群: Pnma			

实验结果表明:随着温度的降低, NaOsO_3 的电阻率和磁化率在 410 K 时会急剧变化,这说明磁转变和相变是同时发生的.而热容随着温度的降低连

续下降,没有突变,这说明 NaOsO_3 中发生的是一个连续的二阶相变.这些实验结果都表明 NaOsO_3 很可能是一种 Slater 绝缘体.

为了探究 NaOsO_3 发生相变的实质,我们首先对非磁相 NaOsO_3 的性质进行了研究,得到了其态密度和电子能带如图 2 所示.

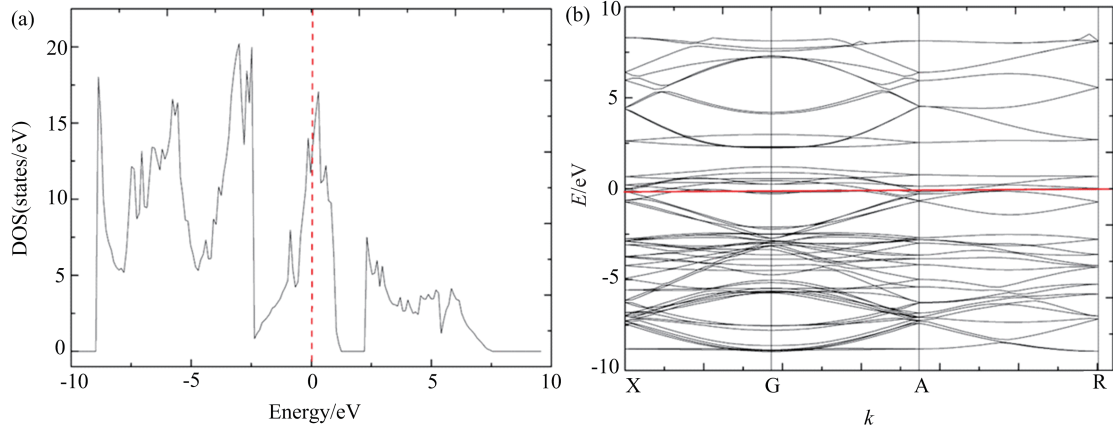


图 2 (a) 非磁相 NaOsO_3 的态密度图.(b) 非磁相 NaOsO_3 的能带图

Fig.2. (a) The density of states of non-magnetic NaOsO_3 . (b) The band structure of the non-magnetic NaOsO_3

通过 NaOsO_3 的态密度图我们发现,在能量值为零的费米能级处, NaOsO_3 的态密度存在一个峰值.通过 NaOsO_3 的电子能带图我们发现,在费米能级处, NaOsO_3 的能带是连续的,这些结果都说明非磁相的 NaOsO_3 具有金属性.实验结果表明当温度

在 410 K 以上时 NaOsO_3 会表现出金属性,此时的 NaOsO_3 是顺磁结构.

接下来,我们通过对 NaOsO_3 的线性反铁磁磁结构搜索发现, NaOsO_3 共有三种不同的线性反铁磁磁结构如图 3 所示.

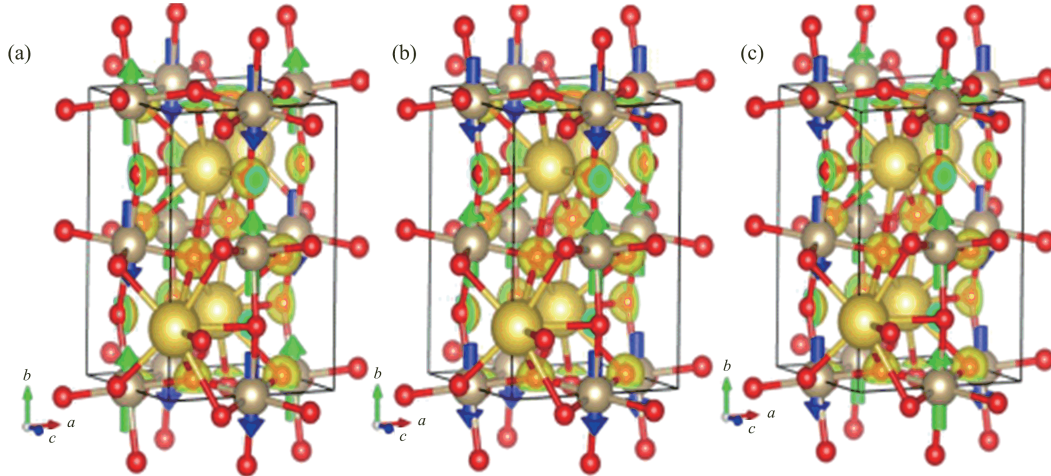


图 3 NaOsO_3 的三种线性反铁磁结构示意图.(a)表示 G 型反铁磁结构,相邻 Os 原子上的磁序排列方向都相反的反铁磁结构;(b)表示 A 型反铁磁结构,沿着 a 轴方向,同一面上的钇原子上的磁序排列方向是一样的,而沿着 b 轴方向,同一面上的钇原子上的磁序排列方向是相反的反铁磁结构;(c)表示 C 型反铁磁结构,沿着 b 轴方向,同一面上的钇原子上的磁序排列方向是一样的,而沿着 a 轴方向,同一面上的钇原子上的磁序排列方向是相反的反铁磁结构.

Fig.3 Three linear antiferromagnetic structures of NaOsO_3 . (a) G-type antiferromagnetic structure in which the magnetic directions of adjacent Os are opposite; (b) A-type anti-ferromagnetic structure. Along the direction of the a -axis, the magnetic directions on the same surface of Os is the same, and along the b -axis, the magnetic directions of Os on the same plane is opposite; (c) C-type antiferromagnetic structure. Along the direction of the b -axis, the magnetic directions on the same surface of Os is the same, and along the a -axis, the magnetic directions of Os on the same plane is opposite

我们计算了三种线性反铁磁结构下 NaOsO_3 的态密度和电子能带,发现只有 G 型反铁磁结构才

能使 NaOsO_3 的能带打开带隙,发生 Slater 相变.其态密度和电子能带如图 4 所示.

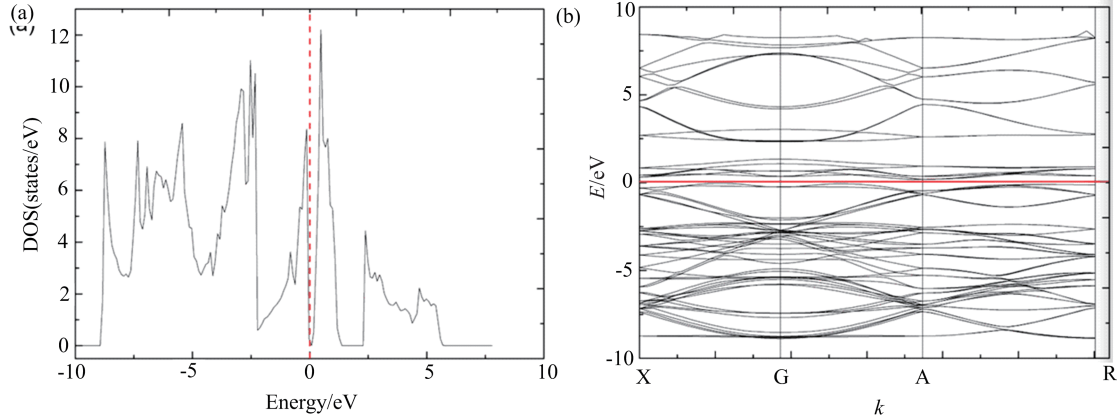


图 4 (a) G 型反铁磁结构下 NaOsO_3 的态密度图, (b) G 型反铁磁结构下 NaOsO_3 的能带图

Fig.4 (a) The density of states of NaOsO_3 with the G-type antiferromagnetic structure.

(b) The band structure of NaOsO_3 with the G-type antiferromagnetic structure

通过 G 型反铁磁结构下 NaOsO_3 的态密度图我们发现,在能量值为零的费米能级处,态密度消失.通过能带图我们发现,在费米能级处, NaOsO_3 的能带打开带隙,导带和价带互相分离.这些结果都说明 NaOsO_3 是一种 Slater 绝缘体,G 型反铁磁结构是使 NaOsO_3 发生 Slater 相变的磁基态.

3.2 Slater 绝缘体材料 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ 的相变实质

我们还对另外一种可能的 Slater 绝缘体材料 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ 进行了研究,其晶体结构如图 5 所示,其晶格参数如表 2 所示.

表 2 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ 的晶格参数

Table 2 The lattice parameters of $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$

晶格参数($\text{\AA}$)	$a=b=c=10.1651 \text{ \AA}$		
原子内坐标	x	y	z
Cd	0.5	0.5	0.5
Os	0	0	0
O1	0.3192	0.125	0.125
O2	0.375	0.375	0.375
空间群: $\bar{F}d3m$			

1974 年,Sleight^[5]首次制备出了带有磁阻挫焦绿石结构的 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$,并发现当温度降低至 225 K 时 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ 会发生一个连续的二阶金属—绝缘体相变.随后,Mandrus^[16]等人通过 X 射线衍射实验对该晶体的物理性质进行了详细测定.实验结果表

明 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ 中发生的相变很可能是 Salter 相变,但是 Slater 相变是由反铁磁序的形成造成的,而 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ 结构中的磁阻挫会抑制反铁磁序的形成.一般情况下,大规模的晶格畸变会消除磁阻挫^[17-18],而实验结果表明相变过程中 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ 的晶体结构并没有发生变化,说明磁阻挫没有因为大

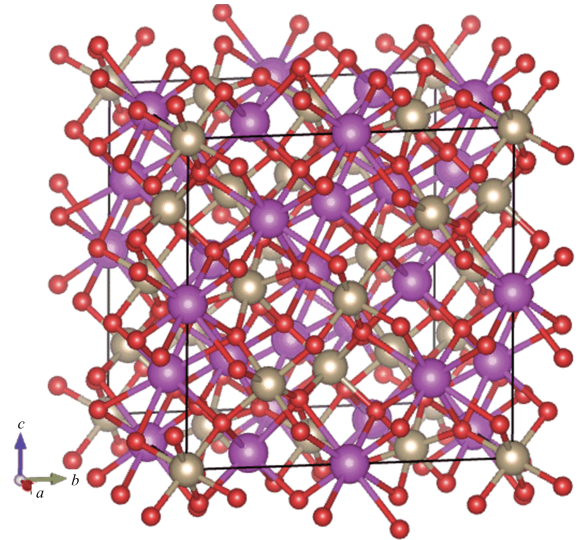


图 5 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ 晶体结构.其中紫色表示镉原子(Cd),灰色表示铱原子(Os),红色表示氧原子(O),晶胞中有十六个镉原子,十六个铱原子,五十六个氧原子,共八十八个原子

Fig.5 The crystal structure of $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$. In which purple represents Cd, gray represents Os, red represents O. There are sixteen Cd, sixteen Os, fifty-six O in the unit cell, and a total of eighty-eight atoms

磁序,引发 Slater 相变.

为了探究 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ 发生相变的实质,我们首

先对非磁相 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ 的电子结构进行了研究,得到了其态密度和电子能带如图 6 所示.

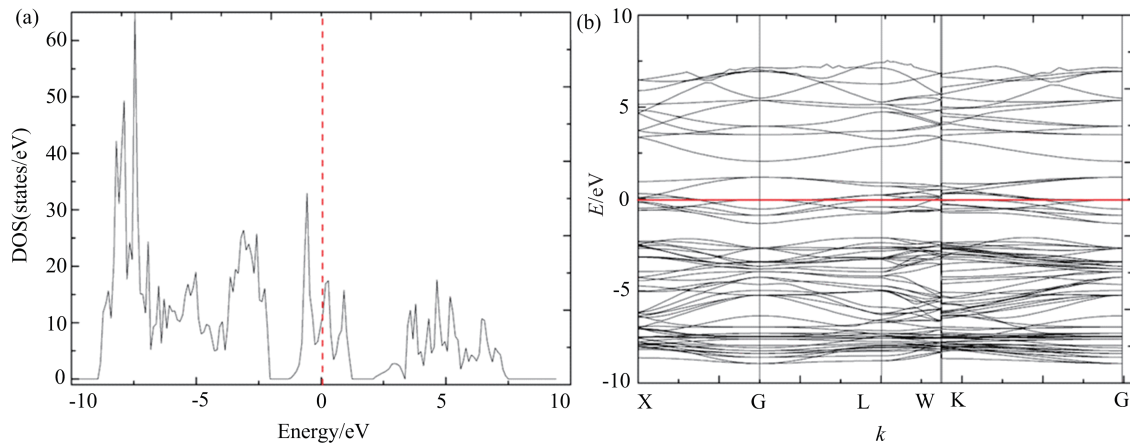


图 6 (a) 非磁相 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ 的态密度图; (b) 非磁相 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ 的能带图

Fig.6 (a) The density of states of non-magnetic $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$. (b) The band structure of the non-magnetic $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$

我们研究了在自旋轨道耦合 (SOC) 和 Hubbard $U=1.8$ eV 共同作用下,全进-全出非线性反铁磁结构对 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ 态密度和电子能带如图 8 所示.计算结果表明,在 $U=1.8$ eV 作用下,全进-全出非线性反铁磁结构使 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ 的态密度和能带在费米能级处完全劈裂,出现绝缘体的特征,与实验相符.

从非磁相 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ 的态密度图可以看出,非磁相 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ 的态密度在费米能级处存在着连续的峰值.通过电子能带图我们发现,非磁相 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ 的电子能带在费米能级处是连续的.这些结果都说明非磁相的 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ 具有金属性.实验结果表明当温度较高时 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ 会表现出金属性,而且 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ 还具有明显的磁阻挫结构,当温度在 225 K 以上时, $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ 是顺磁结构.

接下来,如图 7 所示,我们对全进-全出非线性反铁磁结构^[19-20]下的 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ 的电子结构及相变性质进行了研究.

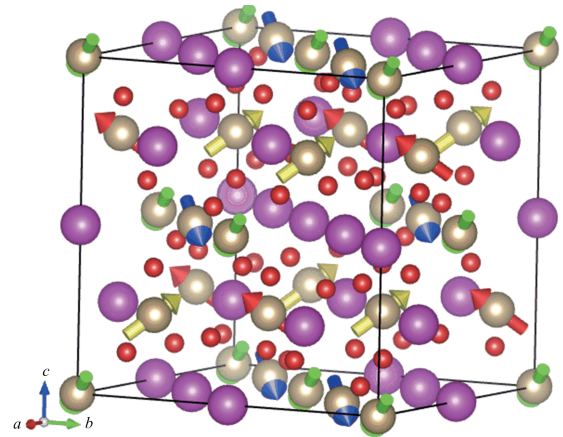


图 7 全进-全出非线性反铁磁结构.在由四个钇原子组成的正四面体中,每个钇原子上的磁矩都垂直于另外三个钇原子组成的平面,四个钇原子上的磁矩或都指向四面体外侧或都指向四面体内侧,形成了一种全进-全出非线性反铁磁结构

Fig.7 The noncollinear all-in-all-out antiferromagnetic structure. In the tetrahedron consisting of four Os, the magnetic moments point to (all-in) or away (all-out) from the centers of the tetrahedron

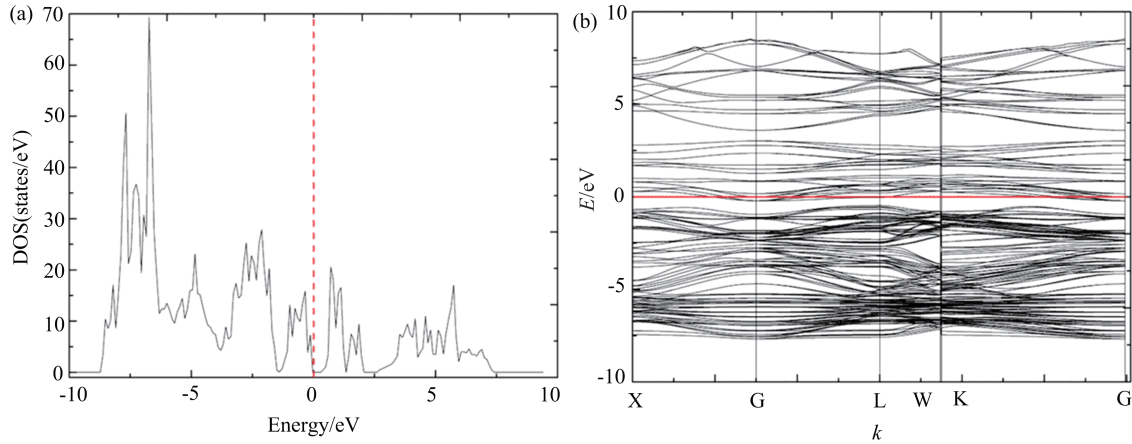


图 8 $U=1.8$ eV,全进—全出非线性反铁磁结构下 (a) $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ 的态密度图, (b) $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ 的能带图

Fig.8 (a) The density of states of $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ with the noncollinear all-in-all-out antiferromagnetic structure, with SOC and $U=1.8$ eV. (b) The band structure of the $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$

4 结 论

我们计算了三种线性反铁磁结构下 NaOsO_3 的态密度和电子能带,发现只有 G 型反铁磁结构才能使 NaOsO_3 的能带打开带隙,发生 Slater 相变.在自旋轨道耦合和 Hubbard $U=1.8$ eV 的电子关联共同作用下,全进—全出非线性反铁磁结构可以使 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ 的电子结构发生变化,引发相变.通过将

$\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ 与 NaOsO_3 比较我们发现,由于 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ 结构中磁阻挫的存在,致使其发生相变的条件非常苛刻.只有在自旋轨道耦合和 Hubbard U 的共同作用下,全进—全出非线性反铁磁结构才能使其发生相变,我们推测全进全出非线性反铁磁结构就是使 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ 发生 Slater 相变的磁基态,而自旋轨道耦合和 1.8 eV 的电子关联在消除磁阻挫上起到了关键作用.

参 考 文 献

- [1] J. C. Slater, *Phy. Rev.*, **82** (1951), 538.
- [2] Y. G. Shi, Y. F. Guo, S. Yu, M. Arai, A. A. Belik, A. Sato, K. Yamaura, E. Takayama-Muromachi, H. F. Tian, H. X. Yang, J. Q. Li, T. Varga, J. F. Mitchell, S. Okamoto, *Phy. Rev. B*, **80** (2009), 161104.
- [3] A. W. Sleight, J. L. Gillson, J. F. Weiher, W. Bindloss, *Solid State Commun* **14** (1974), 357.
- [4] Q. F. Wang, *Solid State Physics Tutorial*, **8** (2013), pp198-201.
- [5] M. Imada, A. Fujimori, Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.*, **70** (1998), 1039.
- [6] W. Witczak-Krempa, G. Chen, Y. B. Kim, L. Balents, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, **5** (2014), 57.
- [7] B. J. Kim, H. Ohsumi, T. Komesu, S. Sakai, T. Morita, H. Takagi, T. Arima, *Science*, **323** (2009), 1329.
- [8] A. E. Taylor, R. Morrow, R. S. Fishman, S. Calder, A. I. Kolesnikov, M. D. Lumsden, P. M. Woodward, A. D. Christianson, *Phy. Rev. B*, **93** (2016), 220408.
- [9] Y. P. Du, Strong spin-orbit coupling System: First principles study. *Ph. D. Dissertation* (2016).
- [10] T. Han, The transport study of strong spin orbit coupling material of Sr_2IrO_4 and ZrBi_2 . *Ph. D. Dissertation* (2017).
- [11] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M, *Phys. Rev. Lett.*, **77** (1996), 3865.
- [12] Kresse G, Furthmüller J, *Phys. Rev. B*, **54** (1996), 169.
- [13] G. X. Jin, First principles study of electronic structures and magnetic properties of transition metal oxides. *Ph. D. Dissertation* (2015).
- [14] Kresse G, Joubert D, *Phys. Rev. B*, **59** (1999), 1758.
- [15] P. Giannozzi, et al. *J. Phys.: Condens. Matter*, **21** (2009), 395502.
- [16] D. Mandrus, J. R. Thompson, R. Gaal, L. Forro, J. C. Chakoumakos, L. M. Woods, B. C. Sales, R. S. Fishman, V. Kephens, *Phy. Rev. B*, **63** (2001), 195104.
- [17] S. Lee, J. G. Park, D. T. Adroja, D. Khomskii, S. Streltsov, K. A. McEwen, H. Sakai, K. Yoshimure, V. I. Anisimov, D. Mori, R. Kanno, R. Ibberson, *Nature Materials*, **5** (2006), 471.
- [18] M. Yoshida, M. Takigawa, A. Yamamoto, H. Takagi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **80** (2011), 034705.
- [19] J. Yamaura, K. Ohgushi, H. Ohsumi, T. Hasegawa, I. Yamachi, K. Sugimoto, S. Takeshita, A. Tokuda, M. Takata, M. Udagawa, M. Takigawa, H. Harima, T. Arima, Z. Hiroi, *Phys. Rev. Lett.*, **108** (2012), 247205.
- [20] H. Shinaoka, T. Miyake, S. Ishibashi, *Phys. Rev. Lett.*, **108** (2012), 247204.