

First-Principles Study on Magnetism and Electronic Structures of Slater Insulators

Zhigang Zhao^{1*}, Wenjun Li^{2*}, Bin Li^{2#}, Lei Ti³, Zilong Miao³, Zhixiang Shi⁴

¹College of Engineering, Nanjing Agricultural University, Nanjing Jiangsu

²School of Science, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing Jiangsu

³College of Electronic and Optical Engineering, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing Jiangsu

⁴Department of Physics, Southeast University, Nanjing Jiangsu

Email: #libin@njupt.edu.cn

Received: Feb. 4th, 2019; accepted: Feb. 18th, 2019; published: Feb. 25th, 2019

Abstract

The Slater transition is one of the metal-insulator transitions that occur due to the formation of an antiferromagnetic order. In this dissertation, we use *ab initio* package to study the electronic structures of two Slater insulator materials, NaOsO₃ and Cd₂Os₂O₇, including electron energy bands and density of states by using the first-principle density functional calculation method. Furthermore, the effects of antiferromagnetic order, spin-orbit coupling (SOC) and electron correlation on the electronic structures and transition properties were investigated. We find that the electronic structures of NaOsO₃ in the non-magnetic phase are continuous and showing the behavior of metal; while the G-type antiferromagnetic structure changes the electronic structures of NaOsO₃, resulting in Slater transition. We find that the electronic structures of Cd₂Os₂O₇ in the non-magnetic phase are continuous and showing the behavior of metal. The conditions for the occurrence of Slater transition in frustrated Cd₂Os₂O₇ are very severe. Only the noncollinear all-in-all-out antiferromagnetic structure with the spin-order interactions and 1.8 eV electron correlation can cause 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

Slater绝缘体磁性和电子结构的第一性原理研究

赵志刚^{1*}, 李文君^{2*}, 李斌^{2#}, 提磊³, 缪子隆³, 施智祥⁴

*共同第一作者。

#通讯作者。

¹南京农业大学工学院，江苏 南京

²南京邮电大学理学院，江苏 南京

³南京邮电大学电子与光学工程学院，江苏 南京

⁴东南大学物理学院，江苏 南京

Email: #libin@njupt.edu.cn

收稿日期：2019年2月4日；录用日期：2019年2月18日；发布日期：2019年2月25日

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。研究结果表明，非磁相 NaOsO_3 的具有金属性；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，研究结果表明，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

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

导电性是材料的一种重要物理性质，能带理论认为，由于费米能级处于电子能带中的位置不同导致了金属和绝缘体在导电性方面的巨大差别[1]。实验发现，很多材料在特定的条件下会发生金属 - 绝缘体相变[2]，金属 - 绝缘体相变作为一种新奇的物理现象成为凝聚态物理中的一个研究热点。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 提出[3]，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套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] 和焦绿石结构的 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ [5]。为了进一步揭示该类化合物的基本磁构型和相变机制，找到它们的相同点和不同点，本文我们采用第一性原理密度泛函方法对两种 Slater 绝缘体材料 NaOsO_3 和 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ 的电子结构和相变性质进行了计算研究。目前发现的 Slater 绝缘体材料都属于 5d 过渡金属氧化物，而自旋轨道耦合(spin-orbit coupling, SOC) 的大小与原子序数的四次方成正比[6]-[11]。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[12] [13] [14] [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 Predew-Burke-Ernzerhof (PBE)超软赝势，计算所用的 k 点采用 Monkhorst-Pack 方法生成，平面波截断能设置为 60 eV，电荷密度截断能设置为 600 eV。Os 元素的库伦排斥势 U 的范围为 0 到 1.8 eV。

3. 研究结果与讨论

3.1. Slater 绝缘体材料 NaOsO_3

2009 年，石友国等人首次合成了 NaOsO_3 并对其晶体结构和物理性质进行了测定[4]。其晶体结构如图 1 所示，其晶格参数列在表 1 中。

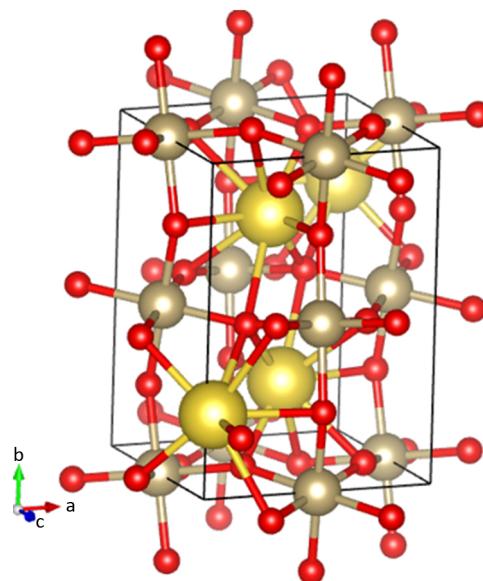


Figure 1. The crystal structure of NaOsO_3 . Yellow balls represent Na, gray balls represent Os, and red balls represent O. There are four Na, four Os, twelve O atoms in the unit cell, and a total of twenty atoms

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

Table 1. The lattice parameters of NaOsO_3

表 1. NaOsO_3 的晶格参数

基矢	$a = 5.3842$	$b = 7.5804$	$c = 5.322$
基矢夹角	$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 90^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
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 的电子性质进行了研究，得到了其态密度和电子能带如图 2 所示。

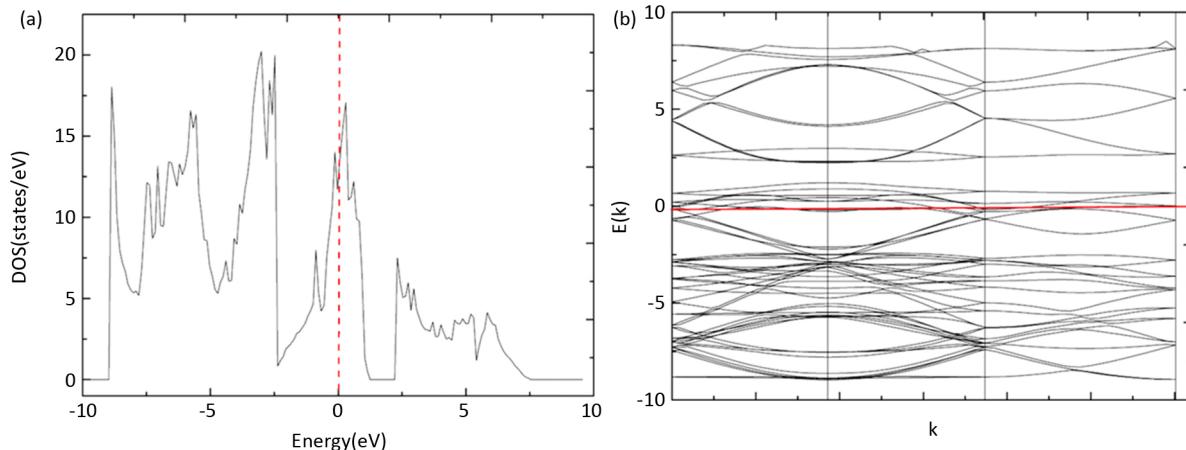


Figure 2. (a) The density of states of non-magnetic NaOsO_3 . (b) The band structure of the non-magnetic NaOsO_3

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

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结构如图 3 所示。

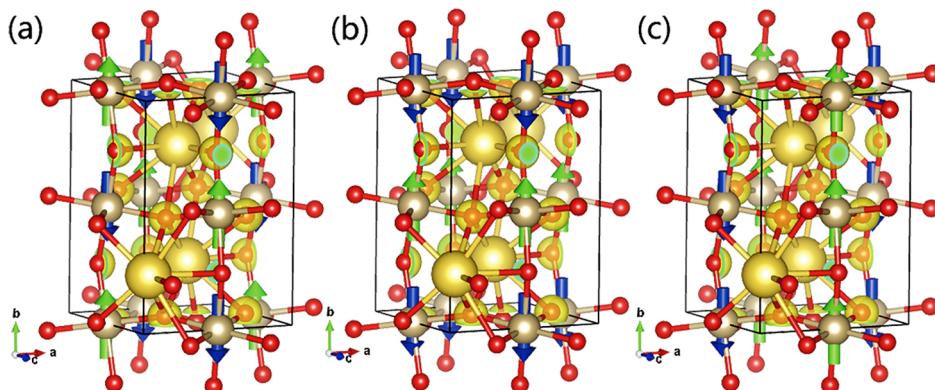


Figure 3. Three linear antiferromagnetic structures of NaOsO_3 . (a) G-type antiferromagnetic structure in which the magnetic directions of adjacent Os are opposite; (b) A-type anti-ferromagnetic structure. Along the direction of the a-axis, the magnetic directions on the same surface of Os is the same,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

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，同一面上的锇原子上的磁序排列方向是一样的，而沿着 b 轴方向，同一面上的锇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，同一面上的锇原子上的磁序排列方向是一样的，而沿着 a 轴方向，同一面上的锇原子上的磁序排列方向是相反的反铁磁结构

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。

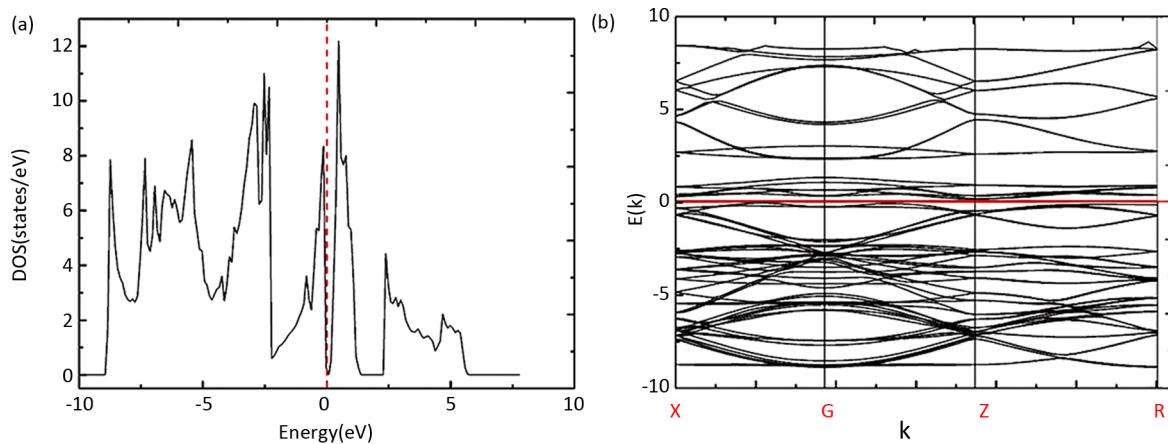


Figure 4. (a) The density of states of NaOsO_3 with the G-type antiferromagnetic structure. (b) The band structure of NaOsO_3 with the G-type antiferromagnetic structure

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

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 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$

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。

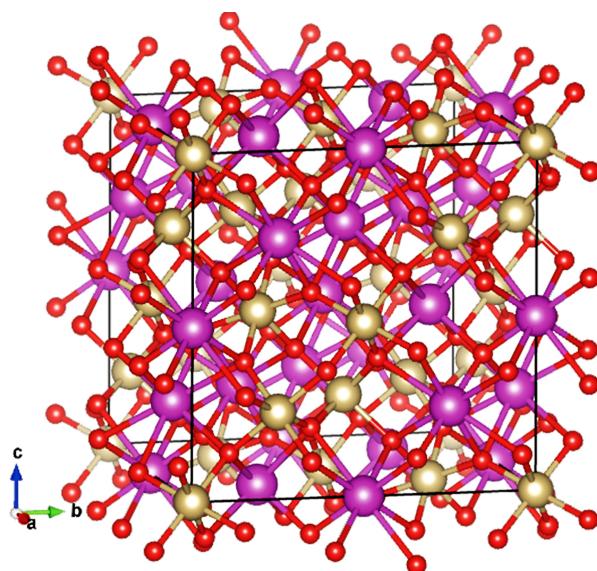


Figure 5. The crystal structure of $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$. In which purple represents Cd, gray represents Os, red represents O. There are sixteen Cd, sixteen Os, fifty-six O in the unit cell, and a total of eighty-eight atoms

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)，灰色表示锇原子(Os)，红色表示氧原子(O)，晶胞中有十六个镉原子，十六个锇原子，五十六个氧原子，共八十八个原子

Table 2. The lattice parameters of Cd₂Os₂O₇
表 2. Cd₂Os₂O₇ 的晶格参数

晶格参数(Å)	a = b = c = 10.1651		
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: Fd ³ m			

1974 年, Sleight 首次制备出了带有磁阻挫焦绿石结构的 Cd₂Os₂O₇, 并发现当温度降低至 225K 时 Cd₂Os₂O₇ 会发生一个连续的二级金属 - 绝缘体相变[5]。随后, Mandrus 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[16]。实验结果表明 Cd₂Os₂O₇ 中发生的相变很可能是 Slater 相变, 而 Slater 相变是由反铁磁序的形成造成的。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[19] [20], Cd₂Os₂O₇ 的晶体结构并没有发生变化。因此我们认为是 Cd₂Os₂O₇ 中存在的反铁磁序消除了磁阻挫, 进而引发 Slater 相变。非磁相 Cd₂Os₂O₇ 的电子结构包括态密度和电子能带如图 6 所示。

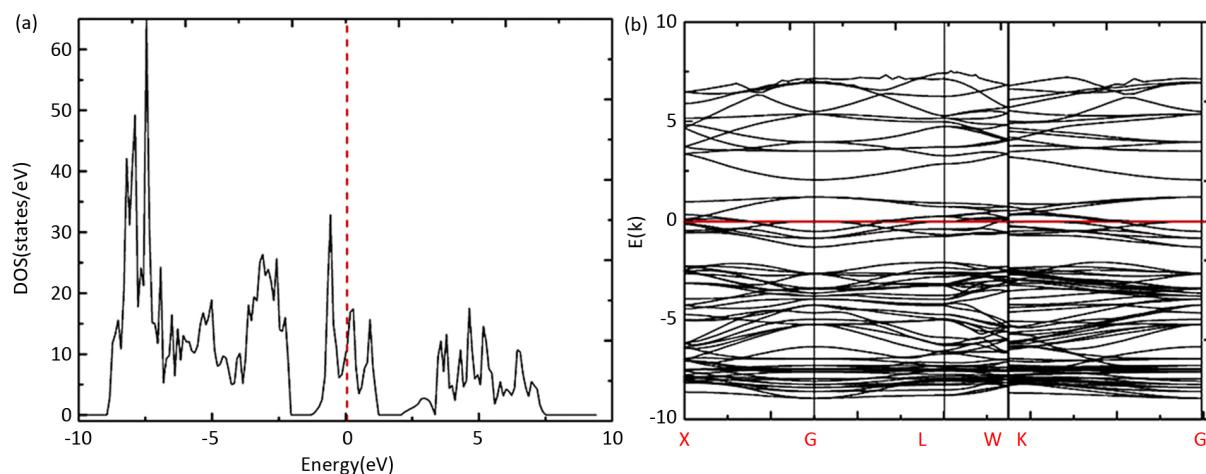


Figure 6. (a) The density of states of non-magnetic Cd₂Os₂O₇. (b) The band structure of the non-magnetic Cd₂Os₂O₇
图 6. (a) 非磁相 Cd₂Os₂O₇ 的态密度图; (b) 非磁相 Cd₂Os₂O₇ 的能带图

从非磁相 Cd₂Os₂O₇ 的态密度图可以看出, 其态密度在费米能级处存在着连续的峰值。通过电子能带我们发现, 非磁相 Cd₂Os₂O₇ 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 Cd₂Os₂O₇ 具有金属性。实验结果表明当温度较高时 Cd₂Os₂O₇ 会表现出金属性, 而且 Cd₂Os₂O₇ 还具有明显的磁阻挫结构, 当温度在 225 K 以上时, Cd₂Os₂O₇ 是顺磁结构。如图 7 所示, 我们对全进 - 全出非线性反铁磁结构下的 Cd₂Os₂O₇ 的电子结构及相变性质进行了研究。

我们研究了在自旋轨道耦合(SOC)和库伦排斥势 U = 1.8 eV 共同作用下, 全进 - 全出非线性反铁磁结构对 Cd₂Os₂O₇ 态密度和电子能带如图 8 所示。计算结果表明, 在库伦排斥势的作用下, 全进 - 全出非线性反铁磁结构使 Cd₂Os₂O₇ 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, 与实验结果相符[5]。

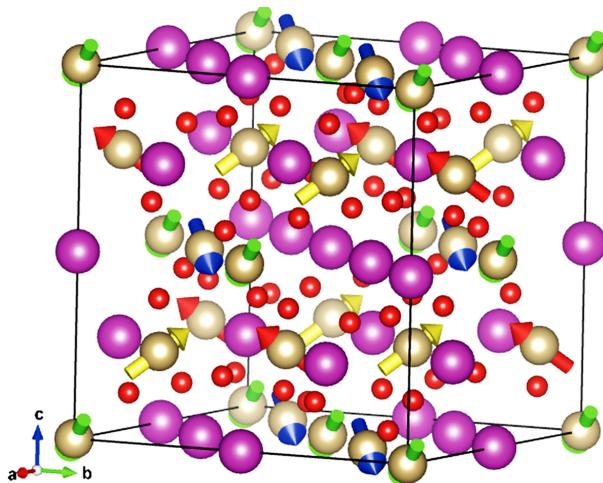


Figure 7. The noncollinear all-in-all-out antiferromagnetic structure. In the tetrahedron consisting of four Os, the magnetic moments point to(all-in) or away(all-out) from the centers of the tetrahedron

图 7. 全进 - 全出非线性反铁磁结构。在由四个锇原子组成的正四面体中，每个锇原子上的磁矩都垂直于另外三个锇原子组成的平面，四个锇原子上的磁矩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

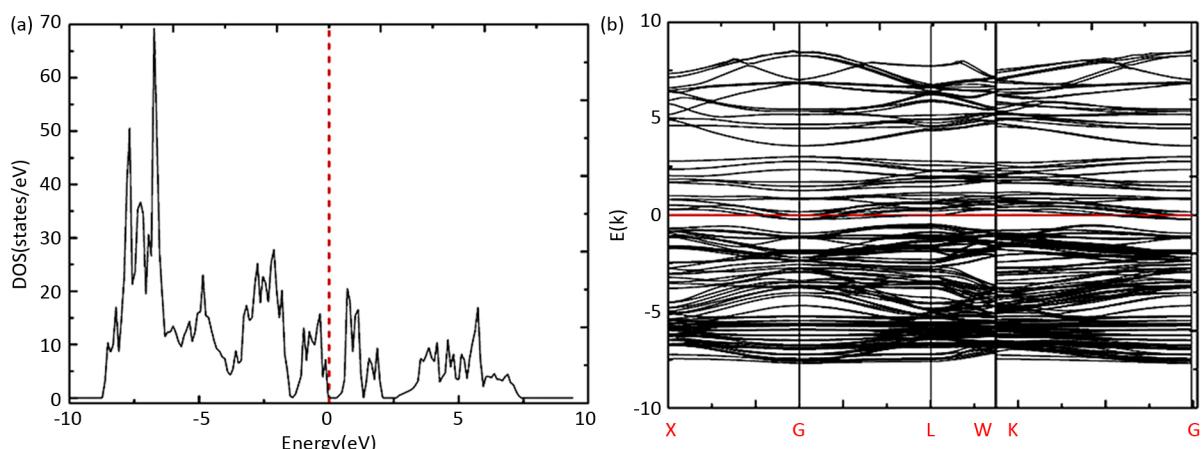


Figure 8. (a) The density of states of $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ with the noncollinear all-in-all-out antiferromagnetic structure, with SOC and $U = 1.8 \text{ eV}$. (b) The band structure of the $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$

图 8. $U = 1.8 \text{ eV}$, 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

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，这与之前的计算结果相一致[21]。在自旋轨道耦合和 $U = 1.8 \text{ eV}$ 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。通过对 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ 与 NaOsO_3 的比较我们发现，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库伦排斥势 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，该反铁磁结构就是使 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ 发生 Slater 相变的磁基态，和 NaOsO_3 不同，自旋轨道耦合和电子关联在 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ 相变过程中也同样起到了关键作用。

基金项目

国家自然科学基金面上项目(批准号: 11674054)、国家自然科学基金青年科学基金(批准号: 11504182)

和江苏省自然科学基金青年基金项目(批准号: BK20150831)资助的课题。

参考文献

- [1] 王矜奉. 固体物理学教程[M]. 山东: 山东大学出版社, 2013: 198-201.
- [2] Imada, M., Fujimori, A. and Tokura, Y. (1998) Metal-Insulator Transitions. *Reviews of Modern Physics*, **70**, 1039. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.70.1039>
- [3] Slater, J.C. (1951) Magnetic Effects and the Hartree-Fock Equation. *Physical Review*, **82**, 538. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.82.538>
- [4] Shi, Y.G., Guo, Y.F., Yu, S., Arai, M., Belik, A.A., Sato, A., Yamaura, K., Takayama-Muromachi, E., Tian, H.F., Yang, H.X., Li, J.Q., Varga, T., Mitchell, J.F. and Okamoto, S. (2009) Continuous Metal-Insulator Transition of the Antiferromagnetic Perovskite. *Physical Review B*, **80**, Article ID: 161104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.161104>
- [5] Sleight, A.W., Gillson, J.L., Weiher, J.F. and Bindloss, W. (1974) Semiconductor-Metal Transition in Novel Cd₂Os₂O₇. *Solid State Communications*, **14**, 357-359. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(74\)90917-X](https://doi.org/10.1016/0038-1098(74)90917-X)
- [6] Witczak-Krempa, W., Chen, G., Kim, Y.B. and Balents, L. (2014) Correlated Quantum Phenomena in the Strong Spin-Orbit Regime. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, **5**, 57-82. <https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-020911-125138>
- [7] Kim, B.J., Ohsumi, H., Komesu, T., Sakai, S., Morita, T., Takagi, H. and Arima, T. (2009) Phase-Sensitive Observation of a Spin-Orbital Mott State in Sr₂IrO₄. *Science*, **323**, 1329-1332. <https://doi.org/10.1126/science.1167106>
- [8] Taylor, A.E., Morrow, R., Fishman, R.S., Calder, S., Kolesnikov, A.I., Lumsden, M.D., Woodward, P.M. and Christianson, A.D. (2016) Spin-Orbit Coupling Controlled Ground State in Sr₂ScOsO₆. *Physical Review B*, **93**, Article ID: 220408. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.220408>
- [9] 杜永平. 强自旋轨道耦合体系的第一性原理研究[D]: [博士学位论文]. 南京: 南京大学, 2016: 37-44.
- [10] 韩涛. 强自旋轨道耦合材料 Sr₂IrO₄ 和 ZrBi₂ 的输运行为研究[D]: [博士学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 2017.
- [11] 金光希. 过渡金属氧化物的电子结构与磁性计算[D]: [博士学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 2015.
- [12] Perdew, J.P., Burke, K. and Ernzerhof, M. (1996) Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, **77**, 3865. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [13] Kresse, G. and Furthmüller, J. (1996) Efficient Iterative Schemes for *ab initio* Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Physical Review B*, **54**, 169. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
- [14] Kresse, G. and Joubert, D. (1999) From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Physical Review B*, **59**, 1758. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>
- [15] Giannozzi, P., et al. (2009) QUANTUM ESPRESSO: A Modular and Open-Source Software Project for Quantum Simulations of Materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **21**, Article ID: 395502. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>
- [16] Mandrus, D., Thompson, J.R., Gaal, R., Forro, L., Chakoumakos, J.C., Woods, L.M., Sales, B.C., Fishman, R.S. and Keppens, V. (2001) Continuous Metal-Insulator Transition in the Pyrochlore Cd₂Os₂O₇. *Physical Review B*, **63**, Article ID: 195104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.195104>
- [17] Lee, S., Park, J.G., Adroja, D.T., Khomskii, D., Streltsov, S., McEwen, K.A., Sakai, H., Yoshimura, K., Anisimov, V.I., Mori, D., Kanno, R. and Ibberson, R. (2006) Spin Gap in Tl₂Ru₂O₇ and the Possible Formation of Haldane Chains in Three-Dimensional Crystals. *Nature Materials*, **5**, 471-476. <https://doi.org/10.1038/nmat1605>
- [18] Yoshida, M., Takigawa, M., Yamamoto, A. and Takagi, H. (2011) Metal-Insulator Transition and Magnetic Order in the Pyrochlore Oxide Hg₂Ru₂O₇. *Journal of the Physical Society of Japan*, **80**, Article ID: 034705. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.80.034705>
- [19] Yamaura, J., Ohgushi, K., Ohsumi, H., Hasegawa, T., Yamauchi, I., Sugimoto, K., Takeshita, S., Tokuda, A., Takata, M., Udagawa, M., Takigawa, M., Harima, H., Arima, T. and Hiroi, Z. (2012) Tetrahedral Magnetic Order and the Metal-Insulator Transition in the Pyrochlore Lattice of Cd₂Os₂O₇. *Physical Review Letters*, **108**, Article ID: 247205. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.247205>
- [20] Shinaoka, H., Miyake, T. and Ishibashi, S. (2012) Noncollinear Magnetism and Spin-Orbit Coupling in 5d Pyrochlore Oxide Cd₂Os₂O₇. *Physical Review Letters*, **108**, Article ID: 247204. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.247204>
- [21] 马晓轩, 胡军. 应力对 5d 过渡金属氧化物 NaOsO₃ 的电子结构的影响的理论研究[J]. 凝聚态物理学进展, 2017, 6(2): 43-50.

知网检索的两种方式：

1. 打开知网首页 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2326-3520，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：cmp@hanspub.org