

5d 过渡金属氧化物中的奇异量子物性研究

杜永平 刘慧美 万贤纲

Novel properties of 5d transition metal oxides

Du Yong-Ping Liu Hui-Mei Wan Xian-Gang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 187201 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.187201

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.187201>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I18>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Mg-Y-Zn 合金三元金属间化合物的电子结构及其相稳定性的第一性原理研究

First-principles study of electronic structures and phase stabilities of ternary intermetallic compounds in the Mg-Y-Zn alloys

物理学报.2015, 64(18): 187102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.187102>

高温氢退火还原 V_2O_5 制备二氧化钒薄膜及其性能的研究

Properties in vanadium dioxide thin film synthesized from V_2O_5 annealed in H_2/Ar ambience

物理学报.2013, 62(22): 227201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.227201>

金属 Pt 薄膜上二氧化钒的制备及其电致相变性能研究

Growth of vanadium dioxide thin films on Pt metal film and the electrically-driven metal-insulator transition characteristics of them

物理学报.2013, 62(21): 217201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.217201>

下电极对 ZnO 薄膜电阻开关特性的影响

Effects of bottom electrode on resistive switching characteristics of ZnO films

物理学报.2013, 62(7): 077202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.077202>

二氧化钒薄膜低温制备及其太赫兹调制特性研究

VO_2 low temperature deposition and terahertz transmission modulation

物理学报.2013, 62(1): 017202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.017202>

专题: 计算物理的近期发展和应用

5d过渡金属氧化物中的奇异量子物性研究*

杜永平¹⁾ 刘慧美¹⁾ 万贤纲^{1)2)†}

1) (南京大学物理学院, 南京大学固体微结构国家实验室, 南京 210093)

2) (南京大学人工微结构与量子调控协同创新中心, 南京 210093)

(2015年6月30日收到; 2015年8月18日收到修改稿)

相比于3d和4d过渡金属元素, 5d过渡金属元素既具有很强的自旋轨道耦合相互作用, 同时它们的电子关联作用也不可忽略. 因而5d过渡金属氧化物体系具有许多奇异的量子特性. 这篇综述主要介绍我们在5d过渡金属氧化物中的一些理论进展. 首先介绍烧绿石结构铱氧化物($A_2\text{Ir}_2\text{O}_7$, $A=Y$ 或稀土元素)中的Weyl拓扑半金属性. 我们确定出 $A_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ 这一类具有阻挫结构材料的磁基态, 并预言其是Weyl半金属; 其Weyl点受到拓扑保护而稳定, 而且它的表面态在费米能级形成特别的费米弧. 其次预言尖晶石结构钷氧化物(AOs_2O_4 , $A=\text{Ca}, \text{Sr}$)是具有奇异磁电响应的Axion绝缘体; 然后分析了电子关联、自旋轨道耦合对钙钛矿结构的钷氧化物(NaOsO_3)的影响, 并成功定出它的基态磁构型, 最终确定其为Slater绝缘体. 最后介绍了 LiOsO_3 中铁电金属性的成因.

关键词: Weyl半金属, Axion绝缘体, Slater绝缘体, 铁电金属

PACS: 72.80.Ga, 71.20.-b, 85.75.-d, 03.65.Vf

DOI: 10.7498/aps.64.187201

1 引言

众所周知, 在含有3d和4d过渡金属元素的体系中, 电子关联对它们的电子结构和物理性质起着非常重要的作用^[1]. 这些体系也表现出非常丰富而特别的物理性质: 金属-绝缘体转变^[2]、铁电性^[3]、巨磁电阻^[4-6]、高温超导等^[7]. 相比于这些体系, 5d过渡金属元素的5d电子在实空间的轨道半径更大, 它的电子受到更强的屏蔽作用, 电子间库仑关联作用较小. 但是, 最近的理论和实验结果都表明, 在5d体系中, 电子关联扮演着非常重要的角色, 并不可忽略^[8-12]. 另一方面, 5d过渡金属的原子序数很大, 因此它们都具有很强的自旋轨道耦合相互作用^[13]. 因此, 在强自旋轨道耦合和不可忽略的电子关联的相互竞争、相互作用下, 5d体系往往会表

现出很多奇异的量子特性^[14].

这篇综述主要总结了我们在5d过渡金属氧化物中的理论进展. 第二小节系统地讨论了烧绿石结构的铱氧化物($A_2\text{Ir}_2\text{O}_7$, $A=Y$ 或稀土元素)^[15,16], 成功预言了这一体系的基态磁结构为全进/全出非共线公度的磁结构, 并进一步预言该体系是Weyl半金属, 其Weyl点受到拓扑保护, 微扰只能移动而不会消除Weyl点, 并且它的表面态在费米能级形成奇特的费米弧; 第三小节研究了尖晶石结构的钷氧化物(AOs_2O_4 , $A=\text{Ca}, \text{Sr}$), 并且预言它们是具有特别磁电响应的Axion绝缘体^[17]; 第四小节系统地讨论了钙钛矿结构的 NaOsO_3 , 分析了它的电子结构和磁结构, 成功地确定了它的磁基态, 并最终确定它是Slater绝缘体^[18]; 第五小节讨论铁电金属 LiOsO_3 , 发现高度各向异性电子屏蔽是该金属体系表现类铁电结构相变的微观原因^[19].

* 国家自然科学基金(批准号: 11374137, 11174124)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xgwan@nju.edu.cn

2 Weyl半金属和烧绿石铱氧化物

有着烧绿石结构的铱氧化物—— $A_2Ir_2O_7$ ($A=Y$ 或者稀土元素)^[20–30], 其结构具有高度的几何阻挫. 实验上发现, 随着 A 位元素的变化, $A_2Ir_2O_7$ 表现出丰富的电子性质^[20–26]: $Y_2Ir_2O_7$ 是一个绝缘体^[20], 随着 A 位原子半径的增大, $Nd_2Ir_2O_7$ 表现出金属行为^[21], $Pr_2Ir_2O_7$ 表现出Kondo效应并且具有自发的霍尔效应^[26]. 同时, 实验也发现这类体系在温度的变化下发生金属-绝缘体转变. 并且随着金属-绝缘体转变, 磁性发生反常, 而结构却没有变化^[21]. 为了研究 A 位原子的效应, 我们采用全势全电子线性Muffin-tin轨道方法^[31], 通过控制轨道杂化方法分析了 $4f$ 电子轨道的影响^[32,33]. 计算结果表明, 稀土元素对费米面附近的能带结构的影响可以忽略不计. 因此, 下面主要基于 $Y_2Ir_2O_7$ 来讨论 $A_2Ir_2O_7$ 体系的奇异性.

2.1 All-in/all-out 磁构型

在 $Y_2Ir_2O_7$ 中, 每个Ir原子被六个氧包围, 形成Ir-O八面体. 在这个八面体晶场中, Ir的 $5d$ 轨道劈裂成两度简并的 e_g 轨道和三度简并的 t_{2g} 轨道. 由于Ir- $5d$ 轨道在实空间的半径比较大, 它感受的八面体晶场也比较大, 因此 e_g 和 t_{2g} 之间的劈裂也会很大. 我们的计算结果发现, e_g 能带比费米能级高出 2 eV 左右, 所以费米能级附近的能带主要是Ir的 t_{2g} 带. 对于 $5d$ 过渡金属元素, 自旋轨道耦合很强, 这使得简并的Ir- t_{2g} 能带发生劈裂. 理论和实验结果都表明, 在 $5d$ 体系中电子关联很重要^[8–11], 例如层状材料 Sr_2IrO_4/Ba_2IrO_4 ^[12], 铱氧化物中电子关联 U 的数值大约为 $1.4\text{--}2.4\text{ eV}$ 之间. 局域自旋密度近似(LSDA)+SO+ U ($U = 2\text{ eV}$)对 $Y_2Ir_2O_7$ 铁磁构型的计算得到具有较大费米面的金属态. 按照经验, 加大电子关联会打开能隙. 但是如果保持铁磁结构的设置, 把 U 加大到 5 eV 也不会使得该体系变为绝缘体.

在 $Y_2Ir_2O_7$ 中, Ir原子构成的子格是由共顶点的四面体连接起来的网络, 这个结构具有很大的几何阻挫, 其磁结构尤为复杂. 为了寻找其磁基态, 研究磁结构对电子结构的影响, 我们首先设置了几

类磁结构. (001), (110), (120), (111)方向的铁磁结构和四面体中两个Ir原子沿着这四个方向, 另外两个Ir原子沿着相反方向的反铁磁结构. 计算结果表明, 以上设置的磁结构都表现出金属态, 而实验结果是绝缘体^[22–25]. 另一方面, 它们都具有不可忽略的净磁矩, 这一点和实验结果也是不相符合的^[22–25]. 仔细检查计算结果, 我们发现所有前文提出的线性磁结构在收敛的过程中, 磁矩都会向着四面体中心旋转. 根据这些结果, 我们设置非线性磁结构的计算. 我们设置了三类磁结构, 分别是: “all-in/all-out”(AIAO)——所有的磁矩指向/指离四面体中心, 如图1所示; “2-in/2-out”——其中两个原子的磁矩指向四面体中心, 另外两个指离四面体中心, 也就是自旋冰的磁构型^[34,35]; “3-in/1-out”——三个原子的磁矩指向四面体中心, 另外一个的磁矩指离四面体中心. 和其他的磁构型不同, AIAO磁构型在自洽的过程中一直很稳定, 这就表明它处于能量极小值. 至于其他的磁构型, 虽然能量收敛了但是磁矩还是慢慢地旋转, 也就是说磁构型处于不稳定状态. AIAO磁构型的能带在 $U = 2\text{ eV}$ 时, 打开能隙变成绝缘体, 如图2所示, 这一点和实验符合得很好. 而其他磁构型却是金属态. 另一方面, 实验测得的体系的净磁矩为零^[25], AIAO的磁构型没有净磁矩而其他的磁构型都有净磁矩. 为了探寻 q 不为零的磁构型, 我们也计算了其费米面. 局域密度近似(LDA)+SO计算结果没有发现强的费米面嵌套行为. 基于磁力理论和线性

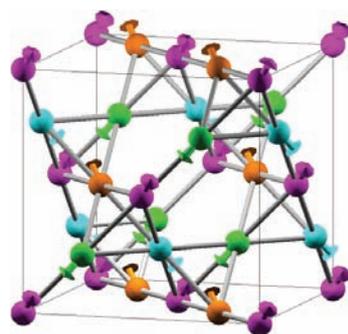


图1 烧绿石结构的 $Y_2Ir_2O_7$ 中Ir原子构成的共顶点的四面体网络结构, 箭头表示all-in/all-out的磁结构, 这个磁结构是四面体的Ir原子的磁矩全部指向/指离四面体中心(引自参考文献[15])

Fig. 1. The pyrochlore crystal structure showing the Ir corner sharing tetrahedral network. The configuration that is predicted to occur for iridates with all-in/all-out magnetic order (from Ref. [15]).

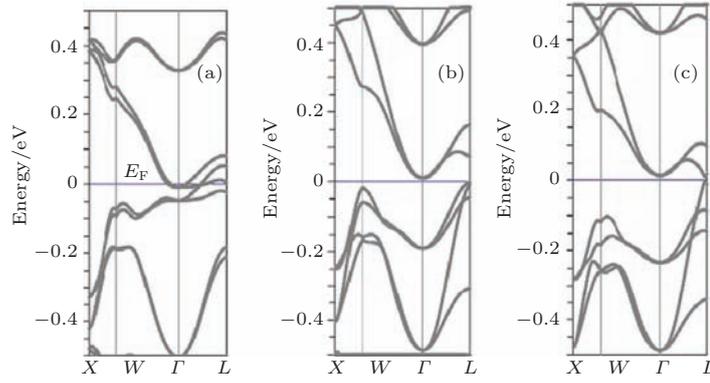


图2 LSDA+SO+U 计算得到 $Y_2Ir_2O_7$ 的能带结构随着 U 的变化而演化 (a) $U = 0$ eV 的能带, 它是一个金属; (b) $U = 1.5$ eV 时的能带; (c) $U = 2$ eV 时的能带, 是一个绝缘体; Weyl 点出现在图 (b), 但是不在高对称线上 (引自参考文献 [15])

Fig. 2. Evolution of electronic band structure of $Y_2Ir_2O_7$ shown along high-symmetry directions, calculated using the LSDA + SO + U method with three different values of U equal (a) 0 (metallic), (b) 1.5 eV, and (c) 2 eV (insulator with small gap). The Weyl point that is present in case (b), is not visible along high-symmetry lines (from Ref. [15]).

响应理论 [36], 也计算了与波矢 \mathbf{q} 相关的磁交换作用 $J(\mathbf{q})$, 发现这个量在 $\mathbf{q} = 0$ 处有极值. 综合上面的理论结果分析, 我们预期烧绿石结构的铱氧化物的基态磁构型为 AIAO 公度的长程序.

烧绿石结构具有很强的几何阻挫, 另外 5d 电子也有很大的巡游性, 所以只考虑自旋的有效磁模型很可能不适合描述烧绿石结构的铱氧化物 [37]. 因此, 如何确定这大类材料基态磁构型一直是一个难题 [38]. 我们预言的 AIAO 的磁构型被多个实验结果验证 [39–42]. 特别需要提及的是, 我们的这一结果对定出其他烧绿石结构的磁构型也有启示作用. 比如长期以来人们一直没有定出 $Cd_2Os_2O_7$ 的基态磁构型 [38], 所以一直不能证实 $Cd_2Os_2O_7$ 确实是第一个 (而且也是到 2011 年前人们知道的惟一个) 三维的 Slater 绝缘体 [43]. 在我们的工作之后, 2012 年, $Cd_2Os_2O_7$ 的磁构型也被发现是 AIAO [44], 该体系也因此被确认为 Slater 绝缘体.

尽管磁构型对 $Y_2Ir_2O_7$ 在费米面附近的能带影响很大, 但是如表 1 所列, 不同磁结构的总能差

距却很小. 可以预期, 外加磁场对 $Y_2Ir_2O_7$ 的导电性有很大影响. 当体系从 AIAO 的绝缘体变到线性磁结构的金属时, 体系会表现出很大的磁阻效应. 数值计算结果验证了这一推论. 从 AIAO 基态磁构型出发, 沿着 (001) 方向外加一个磁场. 计算结果表明外加的磁场会旋转磁矩方向, 但是磁矩大小改变得很小. 在 (001) 方向施加 5 T 大小的外磁场, 会使得体系具有 $0.07 \mu_B$ 的净磁矩, 同时费米面附近也有不可忽略的态密度. 实验测得 $Sm_2Ir_2O_7$ 在 4 T 外磁场下会有 $0.05 \mu_B$ 的总磁矩 [25], 和我们的理论计算结果相近. 当外加磁场达到 40 T 时, 数值计算结果表明, 会有能带穿过费米面使得体系发生金属-绝缘体转变. 正是因为基态和激发态的能量差很小 (如表 1 所列), 对于同一体系的 $Y_2Ir_2O_7$, Taira 等 [25] 观测到这一体系不具备铁磁序, 而 Yanagishima 等却声称这一体系有一个净磁矩 [22–24]. 同样我们也可以理解由温度导致的金属-绝缘体转变以及零场降温 (ZFC) 和加场降温 (FC) 磁化曲线之间的较大的差异.

表 1 利用 LSDA+SO + U ($U = 1.5$ eV) 计算 $Y_2Ir_2O_7$ 几种不同磁构型的结果, 其中 $\langle S \rangle$ 和 $\langle O \rangle$ 分别表示 Ir 离子上的自旋磁矩和轨道磁矩, E_{tot} 是总能量, 基态能量设为零 (引自参考文献 [15])

Table 1. The spin $\langle S \rangle$ and orbital $\langle O \rangle$ moment (in μ_B) and the total energy E_{tot} per unit cell (in meV) for several selected magnetic configurations of $Y_2Ir_2O_7$ as calculated using the LSDA+ SO+ U method with $U = 1.5$ eV (E_{tot} is defined relative to the ground state) (from Ref. [15]).

磁构型	(001) 铁磁	(111) 铁磁	2-in/2-out	IDM	AIAO
$\langle S \rangle / \mu_B$	0.08	0.10	0.09	0.06	0.13
$\langle O \rangle / \mu_B$	0.09	0.10	0.07	0.06	0.12
E_{tot} / meV	5.47	1.30	3.02	2.90	0

2.2 Weyl半金属

根据前文的分析, 费米能级附近的能带主要由Ir的 t_{2g} 轨道贡献. 六重简并(考虑自旋)的 t_{2g} 轨道在自旋轨道耦合作用下劈裂为四度简并的 $J_{\text{eff}} = 3/2$ 和两度简并的 $J_{\text{eff}} = 1/2$ 的能带, 其中 $J_{\text{eff}} = 1/2$ 的能带的能量高于前者^[8,9]. 从另一个角度出发分析也可以得到相同的结果. 首先考虑自旋轨道耦合对5d轨道的作用. 自旋轨道耦合把10度简并的5d轨道分解为四度简并的 $J = 3/2$ 和六度简并的 $J = 5/2$ 的能带. 再考虑立方对称的晶体场的劈裂, 六度简并的 $J = 5/2$ 能带劈裂成两度简并的 Γ_7 和四度简并的 Γ_8 . 在 $\text{Y}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ 中, Ir的价态为+4价, 所以Ir离子有5个d电子. $J = 3/2$ 的能带被全填满, 而两度简并的 Γ_7 带只填充了一个电子为半满的带. 这个半满的窄带在很小的电子关联 U 的作用下会打开一个能隙^[8,9].

基于紧束缚模型, 理论预言烧绿石结构铱氧化物的非磁相是拓扑绝缘体^[45,46]. 与简单的有效模型计算不一致, 我们用LDA+SO计算得到的 $\text{Y}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ 的非磁态是金属. 通过分析 Γ 点费米能级附近的8条窄带我们可以理解这两个结论之间的差异. 在文献^[45]中, 这8条能带按能量从低到高的顺序排列简并度依次为4, 2, 2. 所以填充4个电子以后, 得到绝缘体. 而LDA+SO的计算发现这8条带的简并度依次为2, 4, 2. 所以填充4个电子以后, 中间的能带为半填充, 因此体系呈现出金属行为. 如果想得到绝缘体解, 需要出现磁序或者结构相变^[47]. 基于我们得到的AIAO磁构型, 进行了LSDA+SO计算, 结果如图2(a)所示, 体系依然为

金属. 所以仅仅依靠磁序是打不开能隙的. 接着将电子关联考虑进来, 进行了LSDA+SO+ U 计算, 结果如图2(b)和图2(c)所示. 从图中可以看出, 加上电子关联以后, $\text{Y}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ 沿着高对称线打开能隙变为绝缘体. 我们知道, LDA+ U 方法对电子关联的Coulomb排斥是用Hartree Fock平均场方法近似, 一般而言, 能隙随着 U 的增加总是增加^[48]. 有趣的是, 如图2(b)和图2(c)所示, 在 $\text{Y}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ 中, 能隙随着 U 的增加反而减小.

因为AIAO的磁结构不打破中心反演对称性, 所以可以通过能带的宇称来探究能带结构的演化和能带反常带来的可能的新奇性质. 在时间反演不变点, 可以用宇称的本征值 $\xi = \pm 1$ 来标记能带. 在面心立方的布里渊区中, 时间反演不变点依次为 $\Gamma(0, 0, 0)$; $X, Y, Z(2\pi/a(1, 0, 0))$ 和相应的对称点, 以及四个 L 点($\pi/a(1, 1, 1)$ 和相应的对称点). 表2所列是费米能级以下四条带的宇称. 需要注意的是, 虽然从对称性分析四个 L 点是等价的, 但是选择某个Ir原子为反演中心会把其中一个 L' 点和剩余的三个 L 点区分开来. 所以 L' 和其他三个 L 点的宇称相反(如表2所列). 当 $U > U_c \sim 1.8$ eV时, 具有AIAO磁结构的 $\text{Y}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ 的宇称保持不变. 当 U 减小时, 宇称发生了变化, 说明体系出现了相变. 如表2所列, 在 L 点, 有着相反宇称的占据态和非占据态发生了翻转. 可以证明, 这两个相中只有一个绝缘体相(具体讨论见参考文献^[15,16]). 当 U 很大时, 体系是Mott绝缘体相, 所以当 U 很小的时候, 体系属于金属相. 在这个相变点的微扰分析结果显示有24个由导带和价带接触形成的能量简并点(具体讨论见参考文献^[15,16]).

表2 计算得到的 $\text{Y}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ 在时间反演不变点的宇称, 表中给出4个占据 $J_{\text{eff}} = 1/2$ 带的宇称(从左向右能级能量增加)(引自参考文献^[15])

Table 2. Calculated parities of states at TRIMs for several electronic phases of the iridates. Only the top four filled levels are shown, in order of increasing energy (from Ref. ^[15]).

相	Γ	X, Y, Z	L'	$L \times 3$
$U = 2.0$ eV, AIAO(Mott)	++++	+- -+	+ - - -	- + + +
$U = 1.5$ eV, AIAO(Weyl)	++++	+- -+	+ - - +	- + + -

因为体系没有时间反演对称性, 所以形成交点的能带都是非简并的. 那么在交点附近的低能有效哈密顿量可以写为 $H_w = \sum_{i=1}^3 \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{q} \sigma_i$, 费米能级设置为零, 其中 $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$, σ_i 是Pauli矩阵. 速度矢

量 \mathbf{v}_i 是线性独立的. 所以在交点附近, 体系具有一个锥形的线性色散关系 $\Delta E = \pm \sqrt{\sum_{i=1}^3 (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{q})^2}$. 这个方程和粒子物理中的Weyl方程形式一样^[49], 我们也可以定义一个手征(手性电荷) $c = \pm 1$. 此

处手性电荷为: $c = \text{sign}(\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}_2 \times \mathbf{v}_3)$. 两个有中心反演联系的交点具有相反的手征. 和四分量的 Dirac 费米子不一样, 这里的 Weyl 费米子是两分量的, 所以不可能引入质量项使得体系打开能隙. 只有当两个相反手征的 Weyl 点相遇, 才会使得 Weyl 点湮没从而使体系打开能隙.

Weyl 点的稳定性可以通过下面的方式来讨论. 对于两能带的系统, 有效哈密顿量可写为

$$H = \begin{pmatrix} A(k) & B(k) + iC(k) \\ B(k) - iC(k) & -A(k) \end{pmatrix},$$

它的本征值为 $E(k) = \pm\sqrt{A^2(k) + B^2(k) + C^2(k)}$. 从这个表达式中可以看出, 如果出现交点则需要 $A(k) = 0, B(k) = 0, C(k) = 0$ 这 3 个方程成立. 在一个三维的系统中, 可变的参数有三个 (k_x, k_y, k_z). 这虽然不能保证一定出现能量交点, 但是一旦出现了交点, 这个交点就会很稳定. 微扰只会改变交点的位置, 不会打开能隙, 因为调整三个参数 (k_x, k_y, k_z) 总会满足上述三个条件 [50]. 除非两个手性相反的 Weyl 点相遇, 这时 Weyl 点才能消失.

得到 Weyl 点的关键是非简并的能带, 所以为了得到 Weyl 点, 需要打破时间反演 [15,16] 或者空间反演对称性 [51-53]. 在三维空间里, Weyl 费米子和 Dirac 费米子很不一样. 如上面所述 Weyl 点受到拓扑保护而稳定存在, 微扰不会破坏 Weyl 点. 而对于三维的 Dirac 点, 还需要额外的晶格对称性才会保持稳定 [54-57].

对于烧绿石结构的铱氧化物, 在每个 L 点附近都有三个由三度旋转对称联系的 Weyl 点, 它们具有相同的手征. 再加上由空间反演联系的相反手征的 Weyl 点, 一共可以有 24 个 Weyl 点分布在布里渊区. 在这 24 个点附近, 能带的色散关系是线性的. 由于对称性, 所有的 Weyl 点都在同一个能量点上, 所以费米能级会穿过这些点. 因此, 在合适的电子关联 U 的作用下, $\text{Y}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ 的基态是 Weyl 半金属. 在零温和零频的条件下, 费米面附近的小的态密度使得它变成绝缘体. 在 LSDA+SO+ U ($U = 1.5$ eV) 计算得到的能带中, 三维的能带交点出现在 $k = (0.52, 0.52, 0.30)2\pi/a$. 同时有另外 23 个有对称性联系的 Weyl 点落在 L 点附近. 当电子关联 U 提高时, 这些 Weyl 点相互靠近, 直到 $U = 1.8$ eV 时, 这些点都在 L 点相遇并相消, 体系

因此从 Weyl 半金属演化成 Mott 绝缘体. 另外当 U 减少到 1 eV 时, 两个相反手征的 Weyl 点在 X 点相遇, 并且相消. 如果体系依然变为绝缘体, 这时就进入了 Axion 绝缘体相, 如图 5 所示. 可惜的是, 在 LSDA+SO+ U ($U < 1$ eV) 的计算下, 有其他能带通过费密面体系表现出金属态. 对于 Ir-5d 电子, 真实的电子关联 U 的值应该在 1—2 eV 之间. 所以 $\text{Y}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ 体系应该处于拓扑半金属相, 而不是 Mott 绝缘体相. 如前文所述, 如果对体系加上外场, 这两个相都会变成普通金属.

2.3 表面态——费米弧

下面我们来讨论 Weyl 半金属 $\text{Y}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ 的表面态. Weyl 点在动量空间里的行为相当于磁单极子, 它的“磁荷”由手征决定, 它们是 Berry 曲率的源点 [58]. 在动量空间中, “矢量”Berry 连接定义为 $\mathbf{A}(k) = \sum_{n=1}^N i\langle u_{nk} | \nabla_k | u_{nk} \rangle$, 其中 N 是占据的能带数. 这里 Berry 曲率是 $F = \nabla_k \times \mathbf{A}$.

现在我们来证明 Weyl 半金属具有新奇的表面态. 在布里渊区取一个圆柱面包含 Weyl 点, 如图 3(a) 所示. 在此圆柱面上, 取 $\mathbf{k} = (k_\lambda, k_z)$, 其中 $k_\lambda = (k_x(\lambda), k_y(\lambda))$, 而 λ 沿着顺时针从 $0-2\pi$ 变化. 在这个圆柱面上, 哈密顿量可以写成 $H(\lambda, k_z) = H(k_\lambda, k_z)$, 这个哈密顿量可以看成二维绝缘系统的哈密顿量. 在这个圆柱面上 λ 和 k_z 都具有周期性, 所以这个圆柱面可以看成闭合曲面. 这个二维体系的陈数是 Berry 曲率的积分

$$C = \frac{1}{2\pi} \int F dk_z d\lambda.$$

根据 Stokes 定理, 这个陈数就是闭合曲面包含的 Weyl 点的“磁”荷的总和. 如果圆柱面包含一个 Weyl 点, 这个二维子体系的陈数为 1, 即为量子霍尔绝缘体. 如果这个系统在 $z = 0$ 有开边界, 量子霍尔效应要求在这个子体系中有一个手性的金属边缘态, 如图 3(b) 所示. 如果圆柱面在动量空间中变化, 包含零个 Weyl 点或者两个手性相反的 Weyl 点, 这个圆柱面形成的二维体系的陈数为零, 这时上述受拓扑保护的金属边缘态就会消失. 这样就证明了表面态在费米能级形成一个费米弧, 这个费米弧与常见的费米面不一样, 是一条不闭合的线段, 如图 3(c) 所示. 这个开放的线段连接着两个手性相反的 Weyl 点在这个表面的投影.

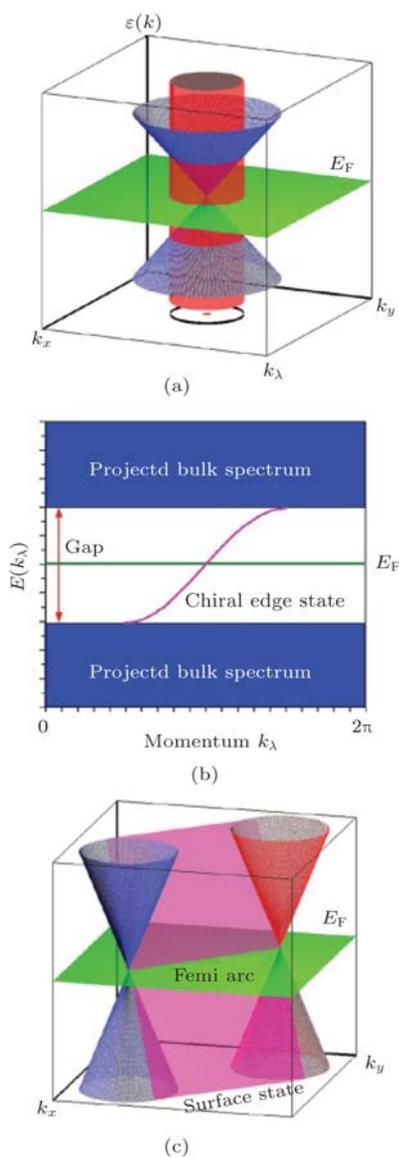


图3 Weyl半金属的表面态 (a)圆锥是体系的Weyl点,圆柱是布里渊区里面的一个闭合曲面; (b)把圆柱面展开成有开边界的二维子系统 $H(\lambda, k_z)$, 由于体系具有非零的陈数, 在体带中间有一条具有手征的表面态; (c)图中显示表面态和费米弧, 费米弧从一个Weyl点出发, 终于另一个手征相反的Weyl点 (引自参考文献 [15])

Fig. 3. Illustration of surface states arising from bulk Weyl points: (a) the bulk states as a function of (k_x, k_y) (and arbitrary k_z) fill the inside of a cone, a cylinder whose base defines a one-dimensional circular Brillouin zone is also drawn; (b) the cylinder unrolled onto a plane gives the spectrum of the two-dimensional subsystem $H(\lambda, k_z)$ with a boundary, on top of the bulk spectrum, a chiral state appears due to the nonzero Chern number; (c) meaning of the surface states back in the three-dimensional system, the chiral state appears as a surface connecting the original Dirac cone to a second one, and the intersection between this plane and the Fermi level gives a Fermi arc connecting the Weyl points (from Ref. [15]).

对于 $U = 1.5$ eV, $Y_2Ir_2O_7$ 中的Weyl点落在动量 $(0.52, 0.52, 0.30)2\pi/a$ 和它的对称点. 这些点可以构成一个立方体, 立方体的每个边上都有一对手性相反的Weyl点. 比如 $(0.52, 0.52, 0.30) 2\pi/a$ 和 $(0.52, 0.52, -0.30)2\pi/a$. 所以在 $U = 1.5$ eV时, 这个立方体的边长为 $0.52(4\pi/a)$. 可以看到在(111)面和(110)面上有拓扑保护的费米弧, 这些费米弧连接投影在这个面上的具有不同手征的Weyl点, 如图4所示. 如果考虑垂直于(001)方向的面, 手性相反的两个Weyl点会投影到同一个点, 所以在这个面上没有拓扑保护的费米弧.

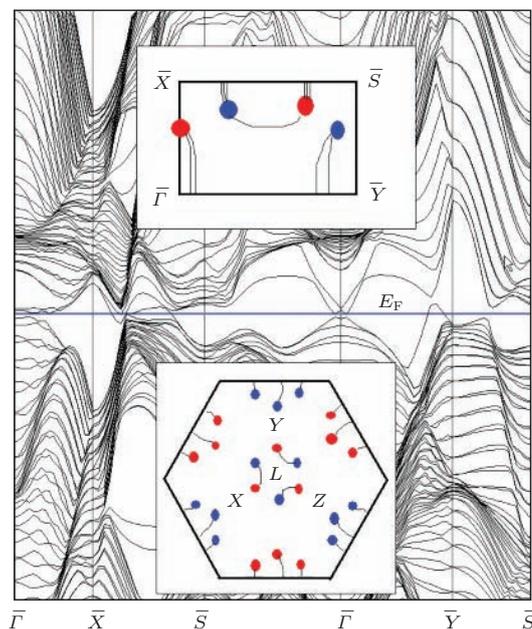


图4 紧束缚模型计算得到 $Y_2Ir_2O_7$ 的(110)面的表面态以及费米弧, 所用过的紧束缚模型可以模拟出LSDA+U+SO计算得到的体能带, 图中表面态是基于128个原子的原子层计算得到的上下两个面的表面态, 上面的插图是(110)表面连接手征相反的体Weyl点的投影的费米弧, 下面的插图是(111)表面上连接手征相反的体Weyl点的投影的费米弧, 红点和蓝点代表手性不同的Weyl点在这些面上的投影点 (引自参考文献 [15])

Fig. 4. Surface states. The calculated surface energy bands correspond to the (110) surface of the pyrochlore iridate $Y_2Ir_2O_7$. A tight-binding approximation has been used to simulate the bulk band structure with three-dimensional Weyl points as found by our LSDA + U + SO calculation. The plot corresponds to diagonalizing 128 atoms slab with two surfaces. The upper inset shows a sketch of the deduced Fermi arcs connecting projected bulk Weyl points of opposite chirality. The inset below sketches the theoretically expected surface states on the (111) surface at the Fermi energy (surface band structure not shown for this case) (from Ref. [15]).

为了检验上面的理论, 我们构造了一个紧束缚模型来分析 $Y_2Ir_2O_7$ 的表面态. 这个紧束缚模型只考虑 $Ir-t_{2g}$ 轨道. 铱原子形成共点的四面体网格(如图 1 所示), 所以最近邻的铱原子形成 σ 和 π 键, 它们的跃迁系数分别为 t 和 t' . 如果模型需要模拟 Weyl 点, 则必须考虑次近邻的跃迁 (t''). 令 $t = 0.2$, $t' = 0.5t$, $t'' = -0.2t$, 另外自旋轨道耦合强度为 $2.5t$. 为了模拟 AIAO 磁构型, 对于不同的铱原子取指向/指离正四面体中心为量子化轴, 并且加入了强度为 $0.1t$ 的 Zeeman 劈裂. 这些参数可以描述 Weyl 半金属. 为了计算表面态, 构建一个沿着 (110) 面含有 128 个原子的晶层. 这个晶层的表面态如图 4 所示. 图中显示了晶层上表面和下表面的费米弧, 所以费米弧的数量是单个表面的两倍, 图中下方插图是 (111) 面的费米弧. 而 (001) 面没有特别的表面态.

在 AIAO 的磁构型下根据能带计算和有效模型分析, U 从小到大变化, 体系经历金属 (U 很小)—Weyl 半金属 ($U \sim 1.5$ eV)—Mott ($U > 2$ eV) 绝缘体等不同的相. 如果按照 U 的变化把不同的相对应出来就可以得到烧绿石结构的铱氧化物的相图, 如图 5, 横轴是电子关联 U 的强度, 纵轴是施加的外磁场. 当外磁场大于临界值时, 体系变为普通金属. 对体系加压或者进行元素替换都会改变电子屏蔽以及能带宽度, 从而改变其电子关联强度. 所以我们期望未来的实验可以观测到前文提到的不同的相.

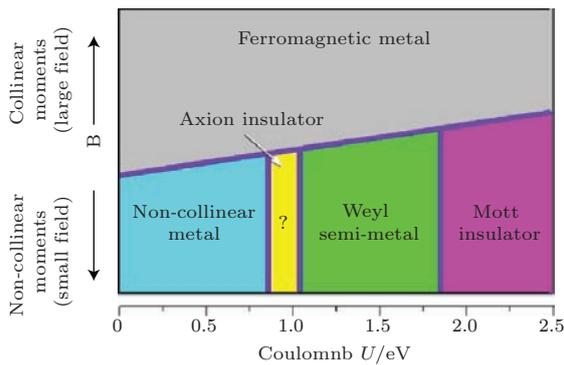


图 5 烧绿石结构铱氧化物 ($A_2Y_2O_7$) 的相图: 横轴为电子关联, 纵轴为外磁场 (引自参考文献 [15])

Fig. 5. Sketch of the predicted phase diagram for pyrochlore iridates. The horizontal axis corresponds to the increasing interaction among Ir 5d electrons while the vertical axis corresponds to external magnetic field, which can trigger a transition out of the noncollinear “all-in/all-out” ground state, which has several electronic phases (from Ref. [15]).

3 Axion 绝缘体和尖晶石钽氧化物

在三维固体中, 电子轨道的运动会产生电磁耦合 θ , 这个 θ 就是 Axion 电动力学拉格朗日量 ($L_\theta = \frac{\theta e^2}{2\pi h} \mathbf{E} \cdot \mathbf{B}$) 中的 θ [59–65]. 由这个拉氏量可以看出电场会导致磁化, 而磁场也会导致电极化. 线性的电极化张量 α_{ij} 定义为:

$$\alpha_{ij} = \left. \frac{\partial M_j}{\partial E_i} \right|_{B=0} = \left. \frac{\partial P_j}{\partial B_i} \right|_{E=0},$$

其中 \mathbf{E} 和 \mathbf{B} 分别为电场和磁场, 而 \mathbf{P} 和 \mathbf{M} 分别为电极化矢量和磁化矢量. α_{ij} 也可以写为: $\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^0 + \frac{\theta e^2}{2\pi h} \delta_{ij}$. 所以这个无量纲的 Axion 场 θ 对于磁电耦合是一个非常重要的参数. 拉氏量 L_θ 中 $\mathbf{E} \cdot \mathbf{B}$ 在时间反演下是奇函数, 而当 $\theta \rightarrow \theta + 2\pi$, 拉氏量保持不变 [60,62]. 所以具有时间反演不变的绝缘体可以根据 θ ($\theta = 0, \pi$) 分为两类, 一类是拓扑绝缘体 ($\theta = \pi$), 另一类是普通绝缘体 ($\theta = 0$) [60,62]. 而拉氏量 L_θ 在非正当转动下是奇的, 比如镜面对称和中心反演对称. 所以 $\theta = \pi$ 的绝缘体不仅可以是时间反演不变的体系, 也可以是没有时间反演但是具有中心反演或者镜面对称的体系. 当时间反演对称或者空间对称性被打破, θ 不再是量子化的 [63–65]. 对于常规的一些材料 θ 都比较小, 比如 Cr_2O_3 , $BiFeO_3$, 它们的 θ 分别为 10^{-3} , 10^{-4} [63–65]. 所以寻找具有非常大的 θ 的材料是一个挑战性课题 [66].

理想的磁性拓扑绝缘体结合了能带拓扑和内在的磁序, 从而会有比较大的表面能隙. 许多已知或者预言的拓扑绝缘体都是 p 电子体系, 它们的电子关联都很小, 而且都是非磁的. 3d 和 4d 过渡族金属元素有很大的电子关联, 但是它们的自旋轨道耦合比较小. 而包含 4f 和 5f 元素的体系具有很大的电子关联和强自旋轨道耦合, 但是它们的能带都很窄, 所以这些性质也使得它们很难实现拓扑绝缘体 [67].

前文已经讨论过, 5d 体系具有强自旋轨道耦合和不可忽略的电子关联. 所以 5d 过渡金属氧化物是寻找 Axion 绝缘体的理想材料. 如图 5 所示, 在弱关联区域 ($U \sim 1$ eV), $A_2B_2O_7$ 中 Weyl 点在布里渊区的 X 点相遇并且相消. 但是这时有其他的能带穿过费米面, 所以 $A_2B_2O_7$ 是金属而不是 Axion 绝缘体. 和烧绿石结构的 $A_2B_2O_7$ 一样, 尖晶石结

构的化合物 AB_2O_4 , B 位过渡金属离子也具有共顶点的四面体网络结构. 相比于烧绿石结构的 $5d$ 化合物, 尖晶石结构的 $5d$ 化合物更容易被压力, 外场和掺杂调控. 因此我们研究了 AOs_2O_4 (A 是碱土金属: Mg, Ca, Sr, Ba).

表3 理论计算得到的 AOs_2O_4 的结构信息, 作为对比也把 $Y_2Ir_2O_7$ 的结构列出, 其中 Os—Os 和 Os—O 键长是指最近邻的 Os—Os 和 Os—O 的键长 (引自参考文献 [17])
Table 3. Theoretically determined lattice parameters of spinel osmates. Angle denotes the Os—O—Os bond angle; Os—O and Os—Os denote the nearest neighbor Os—O bond length and Os—Os bond length, respectively (from Ref. [17]).

	Os—O—Os 键角 / ($^\circ$)	Os—Os 键长 / \AA	Os—O 键长 / \AA
$CaOs_2O_4$	98.5	3.07	2.04
$SrOs_2O_4$	94.6	3.12	2.05
$BaOs_2O_4$	103.1	3.28	2.11
$Y_2Ir_2O_7$	129.7	3.60	1.99

尖晶石结构 AOs_2O_4 的空间群是 $Fd\bar{3}m$. 因为没有实验晶格参数的结果, 所以我们通过计算来搜索稳定的结构. 计算结果表明小的电子关联对晶格参数影响很小, 表 3 中列出了 LDA+SO 的结果. 我

们也通过其他几种方法来验证结构的稳定性: 包括搜索不同的能量曲面、化学反应稳定性以及其他可能的晶体结构和声子谱. 所有的结果都表明尖晶石结构的 AOs_2O_4 是稳定的. 作为对比, 我们也把 $Y_2Ir_2O_7$ 的晶格常数列在了表 3 中, 可以看到 A 位原子对 Os—O 键长和键角有较大的影响, 这个特性使得我们可以调控 AOs_2O_4 的电子结构并且可以设计特别的拓扑相.

我们首先计算 $MgOs_2O_4$ 的电子结构, 发现它始终呈现出金属态. 接下来的工作主要讨论 $CaOs_2O_4$. 尽管 $CaOs_2O_4$ 电子关联 U 的值还不确定, 但是可以肯定的是三维系统中的屏蔽会比像 Sr_2IrO_4 [12] 这样的二维系统中的屏蔽大. 另一方面 Os—Os 的键长比 $Y_2Ir_2O_7$ 中的 Ir—Ir 的键长短, 所以在 $CaOs_2O_4$ 中的电子关联 U 比 $Y_2Ir_2O_7$ 中的小. 总结来说, $CaOs_2O_4$ 的电子关联 U 在 0.5—1.5 eV 之间. 和烧绿石结构的 $Y_2Ir_2O_7$ 一样, 尖晶石结构的 $CaOs_2O_4$ 中 Os 也是高度几何阻挫的. 但是经过仔细的理论计算, 我们发现与 $Y_2Ir_2O_7$ 不同的是沿着 (010) 方向的铁磁态是 $CaOs_2O_4$ 的基态, 而且基态和激发态的能量差很大.

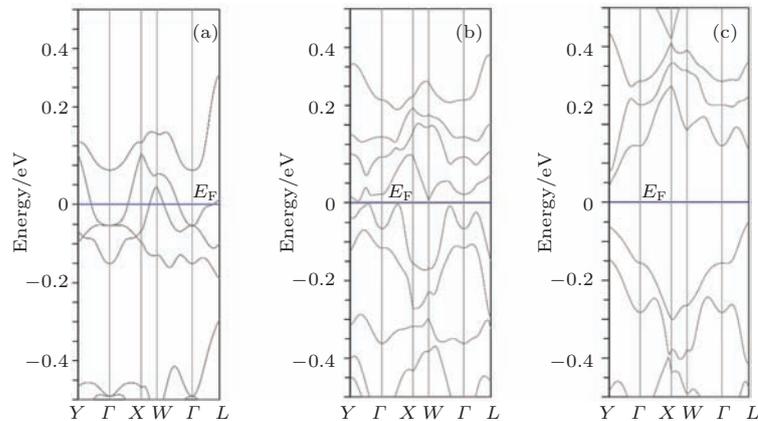


图6 沿着高对称线的 $CaOs_2O_4$ 的能带结构 (a) LDA+SO; (b) LSDA+SO+ U , $U = 0.5$ eV; (c) LSDA+SO+ U , $U = 1.5$ eV (引自参考文献 [17])

Fig. 6. Electronic band structure of $CaOs_2O_4$ shown along high symmetry direction: (a) LDA+SO; (b) LSDA+SO+ U , with $U = 0.5$ eV; (c) LSDA+SO+ U , with $U = 1.5$ eV (from Ref. [17]).

$CaOs_2O_4$ 的能带如图 6 所示, 在 LSDA+SO+ U ($U = 0$ eV) 时体系为金属, 电子关联 U 可以打开能隙. 为了找到准确的能隙大小, 我们在布里渊区打了 $100 \times 100 \times 100$ 的网格点. 对于这样一个非常密的网格点, 我们采用两种不同的电子关联值: $U = 0.5$ eV 和 $U = 1.5$ eV, 它们对应的能隙

分别是 0.01 eV 和 0.08 eV.

Fu 和 Kane [68] 提出一个判据来判断具有中心反演对称的非磁体系是否拓扑绝缘体. 人们发现对于具有中心反演对称的磁性绝缘体, 还是可以用宇称对其分类, 并且计算其磁电耦合系数 [69,70]: $\theta = \pi M(\text{mod}2)$, 这里 $M = \left(\sum_k N_i\right)/2$, 而 N_i 是

在时间反演不变点 i 具有奇宇称的能带占据数. 尖晶石中的 Os 原子的局域环境是氧八面体, Os 的 5d 轨道受到很强的晶场劈裂, 因此 e_g 轨道比费米能级高 2 eV. 费米面附近的能带主要是由 Os 的 t_{2g} 构成. 一个元胞里面有 4 个 Os 原子, 所以一共有 24 条 t_{2g} 轨道. 如果这 24 条 t_{2g} 带都被电子填满, 则整个体系不可能具有特别的拓扑性质. 而 Os 在尖晶石结构的 CaOs_2O_4 中是 +3 价, 所以如果体系是绝缘体, 则有 20 条带被填充而 4 条带是未占据的. 所以我们可以研究 4 条空带的宇称来分析其拓扑性质.

对于尖晶石结构的 CaOs_2O_4 , 八个时间不变点是 Γ, X, Y, Z 和四个 L 点. 在 Γ 点, 所有的 t_{2g} 能带都是偶宇称. 而在 X, Y, Z 点, 四条占据能带中两条是奇宇称, 另外两条是偶宇称. 所以无论 U 的值如何, Γ, X, Y, Z 点的能带的奇宇称的和是 6. 而另一方面, 库仑相互作用对 L 点的宇称有很大的影响, 结果如表 4 所列. 奇宇称的和对于 $U = 0.5, 1.5$ eV 分别为 4 和 6. 所以对于 $U = 1.5$ eV 来说我们得到 $\theta = 0$, 体系是普通绝缘体, 而 $U = 0.5$ eV 时, $\theta = \pi$, 体系处于 Axion 绝缘体态, 这个绝缘体相具有特别的磁电响应.

表 4 LSDA+SO+ U 计算得到的 CaOs_2O_4 的 4 个空的 t_{2g} 带在时间反演不变点的宇称, 其中 L_x 为 $(-0.5, 0.5, 0.5)2\pi/a$; L_y 为 $(0.5, -0.5, 0.5)2\pi/a$; L_z 为 $(0.5, 0.5, -0.5)2\pi/a$; L 为 $(0.5, 0.5, 0.5)2\pi/a$ (引自参考文献 [17])

Table 4. Calculated parities of states at TRIM for CaOs_2O_4 . Only 4 empty t_{2g} bands are shown in order of increasing energy. L_x denotes $2\pi/a(-0.5, 0.5, 0.5)$, L_y denotes $2\pi/a(0.5, -0.5, 0.5)$, L_z denotes $2\pi/a(0.5, 0.5, -0.5)$, and L denotes $2\pi/a(0.5, 0.5, 0.5)$ (from Ref. [17]).

	L_x	L_y	L_z	L
$U = 0.5$ eV	++++	++++	++++	----
$U = 1.5$ eV	-+++	-+++	-+++	+---

拓扑绝缘体和普通绝缘体之间的过渡态是半金属态 [15,16]. 为了寻找半金属和 Axion 绝缘体的相边界以及半金属和 Mott 绝缘体的相边界, 我们改变 U 的值做了一系列计算. 在 U 处于 1—1.3 eV 之间时, CaOs_2O_4 是三维 Weyl 半金属. 它的 Weyl 点处在 $k = (0.02, x, 0.02)2\pi/a$ 以及它的对称点. 这里的 x 随着 U 的值改变而改变. 减小或者增大 U 的值, Weyl 点会相互移动最终相遇而相消, 进

而打开一个能隙变成 Axion 绝缘体和 Mott 绝缘体. SrOs_2O_4 和 CaOs_2O_4 一样具有相同的性质. 和 $\text{Y}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ 一样, SrOs_2O_4 和 CaOs_2O_4 随着电子关联强度的变化也呈现出丰富的相图 (如图 7 所示).

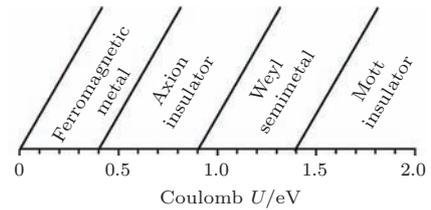


图 7 尖晶石钷氧化物 ($\text{AOs}_2\text{O}_4, A = \text{Ca, Sr}$) 的相图 (引自参考文献 [17])

Fig. 7. Sketch of the predicted phase diagram for spinel osmates ($\text{AOs}_2\text{O}_4, A = \text{Ca, Sr}$) (from Ref. [17]).

最后我们研究了具有最大键角和键长的 BaOs_2O_4 , 上述变化非常明显地影响了它的能带结构. 与 CaOs_2O_4 和 SrOs_2O_4 不一样的是, LDA+SO 计算发现在 Γ 点 8 条 $J_{\text{eff}} = 1/2$ 带具有简并顺序 4-2-2, 而不是 2-4-2. 这个结果与 Pesin 和 Balents [45] 的结果一样. 对于 BaOs_2O_4 , 费米面有其他的能带穿过, 并且费米面不会随着小的晶格常数的改变而消失. 考虑电子关联 U 之后, BaOs_2O_4 也表现出磁性, 但是在合理的 U 的范围内, 在 BaOs_2O_4 中没有发现 Axion 绝缘体相和 Weyl 半金属相.

4 Slater 绝缘体 NaOsO_3

前文介绍了 5d 过渡金属氧化物的新奇的而特别的拓扑量子相 [15–17]. 而在 5d 过渡金属氧化物中, 特别的金属绝缘体转变也引起了人们的关注. 早在 1951 年, Slater 提出反铁磁序也会使得体系发生金属绝缘体相变 [43]. 随着温度的降低, 体系产生了反铁磁序, 导致原来的晶胞被扩大成两倍, 所以布里渊区缩小为原来的一半. 在布里渊区边界, 能带发生劈裂, 如图 8 所示. 我们把这种由于磁序导致的金属绝缘体转变称为 Slater 绝缘体转变, 很多一维、二维等低维体系的金属绝缘体转变可以用这个理论解释. 但是三维的 Slater 绝缘体却非常罕见, 这是因为三维材料的费米面往往很复杂, 单单通过磁序的改变, 很难把费米面都消除, 产生绝缘体. 在 AIAO 磁结构被发现并确定以后, 第一个三维的 Slater 绝缘体 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ 最终得到确认 [38,44,71].

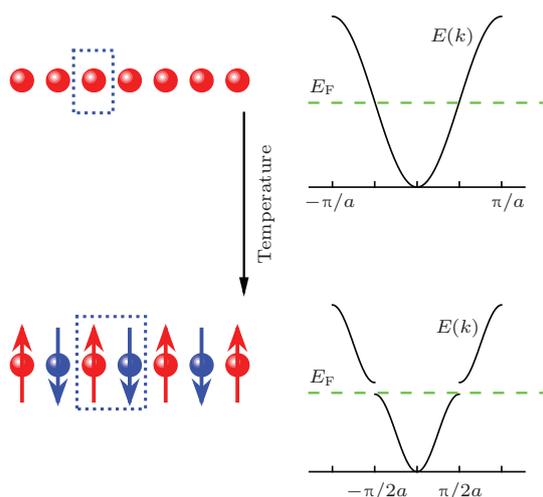


图8 Slater 绝缘体示意图 随着温度的降低, 系统出现反铁磁序, 布里渊区缩小一倍; 能带在布里渊区边界发生劈裂, 打开能隙, 实现金属绝缘体转变

Fig. 8. Sketch of the Slater metal-insulator transition. As the temperature decreasing, antiferromagnetic order appears and doubles the unit cell. Band structure is split at the edge of Brillouin zone. Metal-insulator transition is occurred.

2009年, Shi等^[72]利用高压技术合成了NaOsO₃, 并且测定了它的结构以及其他的物理性质. 根据X-射线衍射测量结果, NaOsO₃的结构是正交的钙钛矿结构. Os原子周围有六个O原子, 形成Os-O八面体, Os感受到八面体晶体场. NaOsO₃的电阻曲线在高温表现出金属行为, 但是在410 K时, 发生了金属绝缘体转变, 而结构没有发生相变. 另外, 在室验精度内, 电阻的降温曲线和升温曲线几乎重叠在一起, 说明此处相变是一个二级相变. 热容的测量结果也表明它的相变是一个二级连续相变. 在410 K时, 磁化率的行为表明在这个温度以下体系具有长程的反铁磁序. 磁转变温度和金属-绝缘体转变温度是一致的. 基于能带

理论Shi等也计算了它的电子结构, 理论和实验结果都表明, 反铁磁序是体系的金属绝缘体转变的根源. 因此深入系统地研究这个材料, 确定其基态磁结构具有重要的意义.

在密度泛函框架下, 我们利用全势线性化缀加平面波方法的程序包WIEN2K^[73], 基于实验测得的晶体结构常数, 优化原子的内坐标. 结果如表5所列. 从表中可以看出数值计算的结果和实验测量值非常符合.

为了考察该体系的基本能带信息, 我们首先基于LDA近似计算了NaOsO₃的电子结构. 如前文所述, Os原子处于O八面体中, 受到很大的晶场劈裂. Os的5d轨道劈裂为e_g和t_{2g}轨道, 费米面上分布的主要是Os-t_{2g}轨道. LDA近似下计算得到金属解(能带如图9(a)所示), 这与实验结果不符^[72]. 如前文所述, 对于5d元素, 自旋轨道耦合效应比较大, 而且强自轨耦合给5d体系带来了许多新奇的物理性质. 比如Sr₂IrO₄的Mott转变^[8,9], A₂Ir₂O₇是Weyl半金属^[15,16], AO₂O₄是Axion绝缘体^[17]. 所以随后我们在计算电子结构中加上自旋轨道耦合作用. 图9是用LDA和LDA+SO计算得到的NaOsO₃的能带结构. 从图中可以看出, LDA+SO计算的能带与单纯的LDA的结果相比变化非常小, 说明这个体系中的自旋轨道耦合相互作用并不大. 这是由于NaOsO₃中Os是+5价, 即5d³排布; t_{2g}是半填充的, 表现为轨道单态, 此时自旋轨道耦合作用的一级效应为零, 需要通过二阶微扰才能影响能带. 所以与Sr₂IrO₄, A₂Ir₂O₇, AO₂O₄等5d⁵体系不同, 自旋轨道耦合对NaOsO₃的物理性质影响甚微.

表5 理论优化得到的原子内坐标和实验值的对比 (引自参考文献^[18])

Table 5. Numerical and experimental internal coordinates of NaOsO₃ (from Ref. ^[18]).

原子	理论计算 ^[18]			实验测量 ^[72]		
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Na	0.0392	0.25	0.9910	0.0328	0.25	-0.0065
O1	0.4919	0.25	0.0885	0.4834	0.25	0.0808
O2	0.2940	0.0428	0.7046	0.2881	0.0394	0.7112

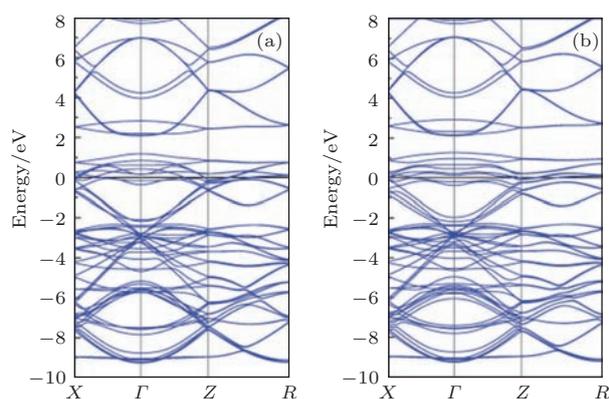


图9 LDA和LDA+SO计算的NaOsO₃的能带 (a) LDA计算得到的能带; (b) LDA+SO计算得到的能带 (引自参考文献[18])

Fig. 9. Band structure of NaOsO₃, shown along the high-symmetry directions: (a) LDA; (b) LDA + SO (from Ref. [18]).

然后, 我们基于LSDA+SO研究了磁对该体系电子结构的影响. 先选取铁磁构型作为初态, 最后计算总是收敛到非磁态, 说明在LSDA+SO的框架下铁磁态是不稳的. NaOsO₃是一个三维体系, 电子屏蔽会比二维体系大. 所以我们可以预期在NaOsO₃中电子关联 U 比准二维体系Sr₂IrO₄/Ba₂IrO₄[12]小. 所以对于NaOsO₃, 我们将电子关联 U 取为0.5—2 eV. 随后采用LSDA+SO+ U 计算铁磁结构, 依然没有出现预期的绝缘体. 甚至一直把 U 提高到6 eV这样一个不合理的数值, NaOsO₃的铁磁态也没有出现能隙. 这个结果清晰地表明NaOsO₃不是Mott绝缘体.

自旋轨道耦合作用和电子关联相互作用都不是NaOsO₃金属绝缘体转变的微观原因. 而另一方面, 实验上发现NaOsO₃的磁转变温度和金属绝缘体转变温度是一样的[72], 说明磁转变起到了至关重要的作用. 下面研究磁结构对系统的金属绝缘体转变的影响. 除了铁磁结构, 我们还设置了另外四种磁构型: A型反铁磁, 在(001)面上的Os原子的磁矩平行排列, 相邻(001)面的Os原子的磁矩反平行排列; C型反铁磁, (001)链上的Os原子的磁矩平行排列, 相邻(001)链上的Os原子的磁矩反平行排列; G型反铁磁, 最近邻的Os原子磁矩反平行排列; D型反铁磁, 相邻(001)面的Os原子的磁矩如果在(010)或在(100)方向上平行排列, 其他方向反平行排列.

计算结果表明, 磁结构对电子结构影响很大.

当电子关联 $U < 1$ eV时, 所有考虑在内的磁结构在LSDA+SO+ U 下都是金属. 当 U 在合理的范围内($U = 1—2$ eV), 有且只有G型反铁磁构型是绝缘体, 如图10所示. 计算表明当 U 在这个范围内, G型反铁磁的总能也是最低的, 说明G型反铁磁是NaOsO₃的基态磁构型.

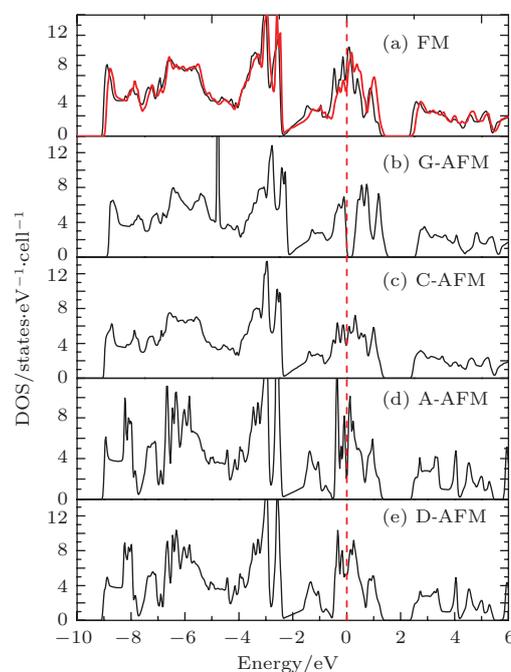


图10 LSDA+SO+ U ($U = 2$ eV)计算得到的五种磁构型的总态密度 (a) 铁磁构型的总态密度, 黑色代表自旋向上, 红色代表自旋向下; (b) G型反铁磁构型的总态密度; (c) C型反铁磁构型的总态密度; (d) A型反铁磁构型的总态密度; (e) D型反铁磁构型的总态密度 (引自参考文献[18])

Fig. 10. Electronic density of states (DOS) from LDA + SO + U ($U = 2.0$ eV) calculation, Fermi energy E_F is set to zero: (a) FM configuration; (b) G-AFM; (c) C-AFM; (d) A-AFM; (e) D-AFM. The black (red) line is for up- (down-) spin. For AFM configurations, spin-up is the same as spin-down; thus only one spin channel is plotted (from Ref. [18]).

计算发现磁矩主要来自Os原子. 由于Os-5d和O-2p之间的杂化作用, 使得O也带有一定的磁矩. 但是O上的磁矩很小, 可以忽略不计. 前面讨论了自旋轨道耦合作用对于5d系统来说很重要. Sr₂IrO₄/BaIrO₃等材料的轨道磁矩往往是自旋磁矩的两倍[8–10,15,16], 显示了很强的自旋轨道耦合相互作用. 但是NaOsO₃的轨道磁矩却很小. 这也从另一个方面说明了自旋轨道耦合相互作用在NaOsO₃这个体系中很小. 结果如表6所列.

表6 用LSDA+SO+ U ($U = 2$ eV) 计算得到的每种磁构型的总能和Os原子上的自旋磁矩 $\langle S \rangle$ 和轨道磁矩 $\langle O \rangle$, 其中G型反铁磁的总能设置为零点(引自参考文献[18])

Table 6. Spin $\langle S \rangle$ and orbital $\langle O \rangle$ moment (in μ_B), as well as the total energy E_{tot} per unit cell (in eV), for several magnetic configurations, as calculated using LDA + U + SO method with $U = 2.0$ eV. E_{tot} is defined relative to the G-AFM configuration (from Ref. [18]).

磁构型	G型反铁磁	铁磁	C型反铁磁	A型反铁磁	D型反铁磁
总能/eV	0	0.243	0.186	0.282	0.205
自旋磁矩/ μ_B	0.94	0.22	0.54	0.29	0.20
轨道磁矩/ μ_B	-0.11	-0.01	-0.04	-0.03	-0.03

从表6中可以看到, 磁矩的大小随着磁构型的变化很大, 这说明Os上的磁矩是巡游磁矩, 即NaOsO₃中电子具有很大的巡游性. 我们计算得到的磁矩是0.83 μ_B , 远小于5d³构型 $S = 3/2$ 的磁矩, 实验由居里外斯定律拟合出有效磁矩是2.74 μ_B . 对于巡游磁性体系, 其顺磁磁化率-温度曲线有时可以用居里-外斯或校正的居里-外斯定理来拟合, 但是这时给出的外斯温度和有效磁矩往往不具有多少物理意义[74]. 考虑到G型反铁磁是惟一的绝缘体的解, 所以很容易理解在同一个温度既发生磁性转变又发生金属-绝缘体转变. 这些结果进一步确认了NaOsO₃是Slater绝缘体[18].

我们的理论结果随后被实验证实. 美国橡树岭国家实验室的Calder等[75]的中子散射结果证实了NaOsO₃的磁基态是G型反铁磁, 而且他们发现, 自旋轨道耦合在这个体系中不重要, Os上的磁矩为1.01 μ_B . 这些结果都与我们的计算结果一致[18], 进一步确定了NaOsO₃是一个三维的Slater绝缘体.

我们计算得到不同磁构型下, G型磁构型的NaOsO₃是惟一的绝缘体, 计算结果证明了NaOsO₃是一个新型的三维Slater绝缘体. 我们的理论结果随后被实验证实. 相比于第一个三维Slater绝缘体Cd₂Os₂O₇, NaOsO₃具有更简单的晶体结构和基态磁结构. NaOsO₃提供了一个非常好的平台, 可进一步研究三维Slater绝缘体的性质.

5 铁电金属与LiOsO₃

由前文讨论得知5d过渡金属氧化物含有丰富的物理性质[15-18]. 2013年, LiOsO₃被成功制备并且第一次确认了金属性与铁电性的共存[76]. LiOsO₃在 $T_s = 140$ K时发生一个结构相变, 通

过中子散射以及X-射线衍射实验可以看出这一结构相变主要与Li离子的位移有关. 此后, 很多理论计算小组对LiOsO₃进行了研究[77-79]. 然而, LiOsO₃中铁电金属性存在的微观机理仍未为人所知: 1) LiOsO₃的结构相变是位移性的还是有序无序相变? 2) 金属中自由电子的屏蔽效应如此强, 又是什么使得LiOsO₃中的电偶极子在较高温度(140 K)下能偶有序排列? 利用基于赝势和平面波基组的软件包VASP[80,81], 我们探究了LiOsO₃的金属铁电的微观机理.

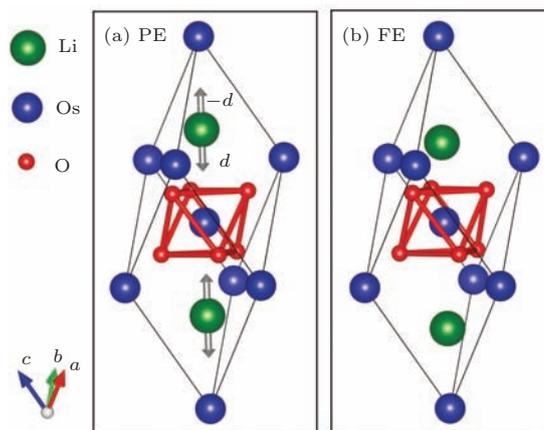


图11 LiOsO₃的结构示意图 (a)高温相 $R\bar{3}c$; (b)低温相 $R3c$; 其中绿色, 蓝色和红色球代表分别是Li, Os和O离子; 灰色箭头代表的是Li离子沿着极化方向的位移(引自参考文献[19])

Fig. 11. Primitive unit cell of (a) PE and (b) FE phases of LiOsO₃. The green, blue, and red balls are the Li, Os, and O ions, respectively. d and $-d$ correspond to the displacements of Li ions along the polar axis (from Ref. [19]).

LiOsO₃的高温相结构的空群是 $R\bar{3}c$ (下文称之为顺电相), 如图11(a)所示. LiOsO₃在 $T_s = 140$ K时发生一个结构相变, 空间结构群转变到 $R3c$ (下文称之为铁电相), 这一结构相变主要是由于Li离子从平衡位置沿着极化轴位移

$d \sim 0.46 \text{ \AA}$ (图 11 (a) 中灰色箭头) 造成, 同时伴随着 O 离子的一点位移. 基于实验给出的晶格参数 ($a = 5.06 \text{ \AA}$, $c = 13.20 \text{ \AA}$) [76], 我们优化了铁电相

的原子内坐标. 计算表明自旋轨道耦合以及电子关联对其结构影响不大, 表 7 给出了优化的内坐标, 可见理论和实验值符合得很好.

表 7 理论 [19] 计算得到的原子内坐标和实验测量值 [76] 比较 (引自参考文献 [19])

Table 7. Atomic positions (in primitive rhombohedral coordinates) in PE and FE phases. The experimental results are from Ref. [76] (from Ref. [19]).

原子 内坐标	Li			Os			O		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z
顺电相	0.25	0.25	0.25	0	0	0	0.8798	-0.3798	0.25
铁电相 (理论)	0.2149	0.2149	0.2149	0	0	0	0.8855	-0.3842	0.2557
铁电相 (实验)	0.2147	0.2147	0.2147	0	0	0	0.8785	-0.3837	0.2627

首先在广义梯度近似 (GGA) 下, 我们计算了 LiOsO_3 顺电相以及铁电相的电子结构. 如图 12 所示, 顺电相和铁电相的 LiOsO_3 都表现出金属行为, $-9 \sim -2.4 \text{ eV}$ 能量区间范围的态密度主要来源于 O-2p 轨道的贡献, 此外 Os-5d 轨道也有一小部分的贡献. Li 具有很强的离子性, 它的电子态主要分布在费米面上. 结构上, Os 周围是 O 形成的正八面体, 因此 Os 的 5d 轨道劈裂成 t_{2g} 和 e_g 轨道. Os 的 5d 轨道在实空间展宽较大, 有着很大的晶场劈裂, 从图中可以看到 Os- t_{2g} 主要分布在费米面 $-2.2 \sim -1.2 \text{ eV}$ 能量区间内, 而 Os- e_g 轨道主要分布在费米面 3.0 eV 上. 正如图 12 所示, LiOsO_3 顺电相以及铁电相的电子结构相差无几, 这与传统的铁电材料 BaTiO_3 极为不同, 轨道杂化不是 LiOsO_3 结构相变的主要诱因.

如前所述, 5d 电子有着很大的自旋轨道耦合, 对 Sr_2IrO_4 , $\text{A}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$, AOs_2O_4 等 $5d^5$ 电子构型系统的电子结构和磁性性质有重要的影响 [8,9,15-17]. 因此我们比较了 GGA 和 GGA+SO 的能带. 如图 13 所示, 费米面附近 Os- t_{2g} 轨道的带宽有些许增加, 此外自旋轨道耦合效应对 LiOsO_3 电子结构的影响很小, 这一点与 NaOsO_3 极为相似 [18]. 在 LiOsO_3 中, Os 以 +5 价的形式存在, 其电子排布为 $5d^3$. 因此 Os- t_{2g} 轨道为半占据是一个轨道单态, 此时自旋轨道耦合的一级效应为零, 需要引入二阶微扰才会影响能带. 因此相比于 $5d^5$ 体系, 自旋轨道耦合对 LiOsO_3 性质的影响甚微.

电子关联在一些 5d 过渡金属氧化物中亦是至关重要的 [8,9,15-18]. LiOsO_3 中 Os—Os 键长小于 NaOsO_3 中 Os—Os 键长, 因此 LiOsO_3 中

电子关联 U 应小于 NaOsO_3 中电子关联 ($U \sim 1 \text{ eV}$) [18]. 此外, 我们利用 LiOsO_3 费米面上的态密度估算出其 Sommerfeld 系数 ($\gamma \sim 6.1 \text{ mJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$) 与实验上测得的 Sommerfeld 系数 ($\gamma \sim 7.7 \text{ mJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$) 值相当 [76], 同样也说明了 LiOsO_3 中的电子关联作用不强.

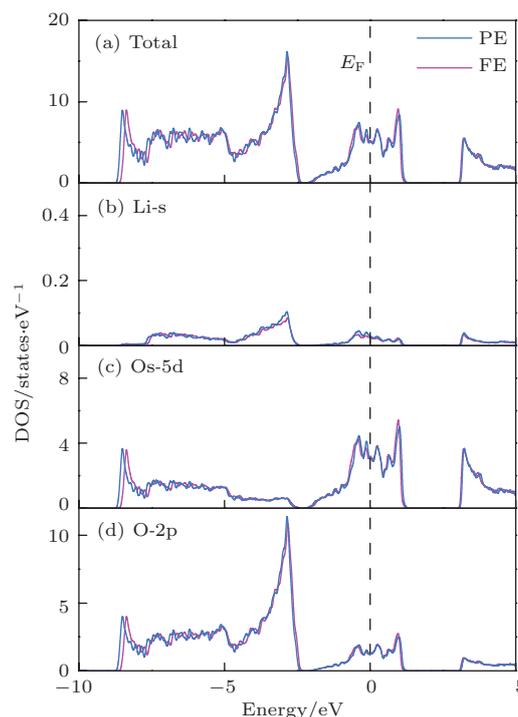


图 12 LiOsO_3 顺电相 (蓝色) 以及铁电相 (红色) 的态密度 (a) 总的态密度; (b) Li-1s 轨道的态密度分布; (c) Os-5d 的态密度分布; (d) O-2p 轨道的态密度 (引自参考文献 [19])

Fig. 12. (a) The total DOS patterns of LiOsO_3 in PE (blue) and FE (pink) phases. The partial DOS of (b) Li-1s, (c) Os-5d, and (d) O-2p states in PE (blue) and FE (pink) phases, respectively. The Fermi energy is positioned as zero (from Ref. [19]).

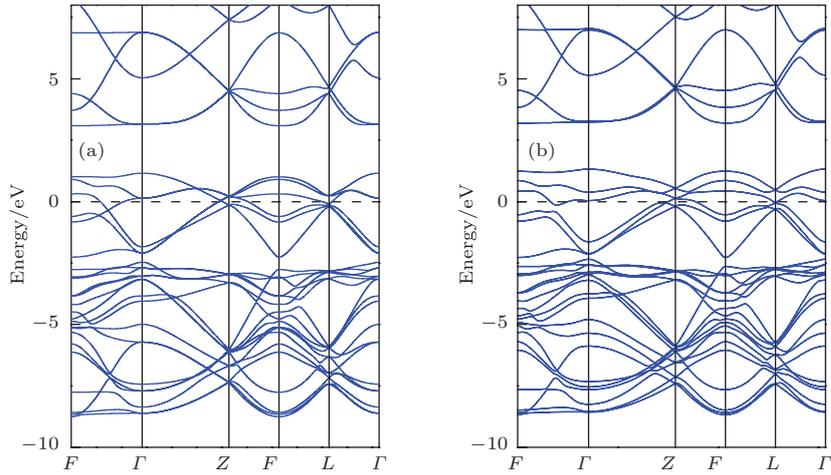


图 13 沿着高对称线的 LiOsO₃ 的能带 (a) GGA 计算的结果; (b) GGA+SO 计算的结果; 费米面设为 0 (引自参考文献 [19])

Fig. 13. Band structure of LiOsO₃, shown along the high-symmetry directions: (a) GGA; (b) GGA+SO (From Ref. [19]).

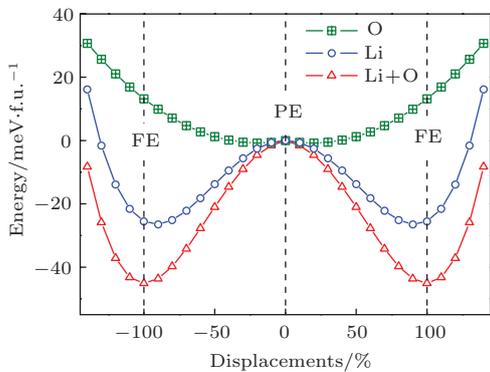


图 14 LiOsO₃ 中铁电相 (红色), Li 离子位移 (蓝色) 以及 O 离子位移 (绿色) 对应的双势阱曲线 (引自参考文献 [19])

Fig. 14. The olive, blue, and red curves represent the potential-energy changes with respect to O displacements only, Li displacements only, and the coupled displacements of the Li and O ions. The total energy and displacements of PE states are set as zero. The displacements of corresponded FE states are set as 100% (from Ref. [19]).

为了研究 LiOsO₃ 的结构相变类型, 我们计算顺电相到铁电相转变的势能曲面, 结果如图 14 所示. 从计算得到的双势阱结果可以看出, 铁电相和顺电相的能量差为 44 meV, 只考虑了 Li 离子位移的相与顺电相的能量差为 27 meV, 显而易见的是铁电相和顺电相的能量差主要是由于 Li 离子位移造成的. 实验上观测到的结构相变温度为 140 K (~ 12 meV), 远远小于双势阱的阱深, 说明 LiOsO₃ 中的结构相变是有序无序相变^[82]. 这也从侧面解释了实验上观测到的高温相的电阻行为可能是由于电子受到 Li 离子无序散射造成的. 高温相

下, Li 离子就已经偏离平衡位置, 在双势阱两端振荡, 形成一个个电偶极子, 电偶极子方向无序排列 (图 11 (a) 中灰色箭头); 直到 T_s 以下, 所有的 Li 离子不再振荡而是固定在偏离平衡位置的另一方向, 电偶极子之间长程有序, 最终形成铁电相. 因此实验在相变温度附近观测不到声子谱的软化, 这一推断有赖于未来的 Raman 实验等来验证.

既然 LiOsO₃ 的结构相变是有序无序相变, 这就引入一个至为关键的问题: 众所周知, 金属中自由电子会屏蔽库仑作用, LiOsO₃ 表现出金属行为, 又是什么作用使得其中电偶极子能够有序排列? LiOsO₃ 中电偶极子之间的距离很远 (> 3.5 Å), 费米面上的态密度也较高 (图 12), 这也不利于 LiOsO₃ 中铁电相的存在. 屏蔽效应可以看成是电偶极子变化或者外场作用对电荷分布的影响^[83]. 因此为了研究电子对电偶极子的响应, 我们分析了 LiOsO₃ 实空间的电荷分布. 在费米面 -10 eV 以下的能带的带宽都较窄而且比较局域, 和其他带之间的杂化几乎可以忽略不计. 这些带上的电子都被束缚在各自离子附近, Li 离子的位移对其造成的影响微乎其微. 简而言之, 这些电子对屏蔽效应几乎毫无贡献. 另一方面, 如图 12 所示, Li 离子位移仅仅影响 Os-5d 以及 O-2p 电子. 图 15 (a) 和图 15 (b) 显示了顺电相 LiOsO₃ 中, 能量从 -10 eV 到费米能级的电荷的实空间分布. 从这两幅图中可以看出 Os 与 O 离子之间存在着较大的电荷分布, 同样说明了 Os-5d 与 O-2p 之间存在很强的杂化. 此外, Li 离子周围几乎没有电荷分布, 说明 Li 是一个净离子.

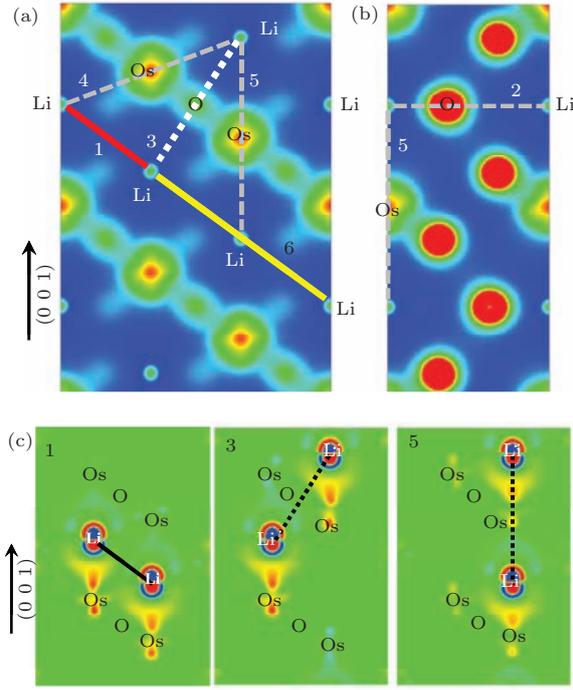


图 15 顺电相 LiOsO₃ 电荷分布 (a) [110] 截面图; (b) [210] 截面图, 等高线从 0(蓝色) 取到 0.3 e/Å³ (红色); (c) 铁电和顺电相电荷密度变化 [110] 截面图, 三幅小图依次是 1, 3 和 5 号 Li 电偶极子对. 等高线从 -0.004 (蓝色) 取到 0.004 e/Å³ (红色) (引自参考文献 [19])

Fig. 15. Partial electron densities contour maps for PE LiOsO₃ taken through (a) [110] and (b) [210] planes, contour levels shown are between 0 (blue) and 0.3 e/Å³ (red); (c) charge density difference between FE and PE structures for Li pair 1, 3, and 5 through the [110] plane, see text for details, contour levels shown are between -0.004 (blue) and 0.004 e/Å³ (red) (from Ref. [19]).

如上所述, 为了研究屏蔽效应, 我们计算了电荷密度差. 由于结构相变主要是由于 Li 离子造成的, 因此我们将 Li 偏离平衡位置看成一个个电偶极子, 我们将电偶极子之间的相互作用标成一对对, 用符号 1, 2, 和 3 等代表着最近邻、次近邻和次次近邻等电偶极子对. 如图 15 (a) 中红色实线所示, 1 号电偶极子对之间几乎没有电荷分布, 也就是整个体系对 1 号最近邻电偶极子的屏蔽效应很弱. 这一结论同样被电荷密度变化的计算证实. 首先基于六角相构建一个包含 270 个原子 3 × 3 × 1 超胞. 从顺电相出发, 移动 1 号电偶极子对到它们相应铁电相的位置上, 其他的电偶极子对保持在顺电相不动, 计算顺电相和移动之后铁电相的电荷密度变化, 结果显示在图 15 (c) 中. 可以看出, 移动 1 号电偶极子对之后, Os 离子上的响应较大, 对应的 Os 离子同样

形成电偶极子来抵消 Li 电偶极子的作用, 这也就是金属中的屏蔽效应; 另一方面, O 离子周围的电荷分布几乎不变, 这也就说明了 Os-5d 和 O-2p 之间的杂化不受 Li 电偶极子的影响同样也不影响电偶极子之间的相互作用. 有趣的是, 位移前和位移后 Li 电偶极子附近的电荷密度变化不大, 说明 1 号电偶极子对之间的偶极相互作用几乎未被屏蔽. 对剩下的电偶极子对如法炮制, 2 号电偶极子对之间的偶极相互作用被 O 离子屏蔽了, 而 3 号电偶极子对未被完全屏蔽, 这是因为附近的 O 离子距离它们之间的交换路径为 0.65 Å. 剩下的电偶极子对之间的相互作用基本都被全部屏蔽.

上文已经定性分析过 LiOsO₃ 中电荷密度变化的情况, 下面定量分析 LiOsO₃ 中电偶极子之间的交互作用. 为了估算中电偶极子之间的交互作用 J_i ($i = 1-6$), 我们采用上文描述的超胞, 计算局域铁电 FE 和反铁电相 AFE (第 i 对电偶极子反铁电排列) 之间的能量差: $J_i = (E_{FE} - E_{AFE})/2$, 结果如表 8 所列. 与前面定性分析的一致, J_1 与 J_3 较大, 说明电偶极子之间的相互作用各向异性很强. 从表 8 中不难看出, 电偶极子之间的相互作用不再是单纯地随着距离的增加而衰减, 虽然 d_6 要大于 d_2 , d_4 和 d_5 , 但是 J_6 反而大于 J_2 , J_4 和 J_5 , 同样也说明了电偶极子之间相互作用的各向异性. 在得到的耦合常数的基础上, 采用一个类 Ising 哈密顿量 $H = \sum_i J_i D_m D_n$, 其中 J_i 是电偶极子 D_m 和 D_n 之间的相互作用, 通过蒙特卡罗计算可以得到 LiOsO₃ 的相变温度. 仅仅考虑 J_1 时, 相变温度为 210 K; 同时考虑 J_1 和 J_3 , 则相变温度为 330 K. 可以类比于实验上测得的值 (实验转变温度为 140 K), 数值误差可能是源于模拟计算过程中采取的电偶极子是固定大小. 综上, 也说明了我们对金属 LiOsO₃ 中铁电性来源的解释是自洽的.

表 8 电偶极子之间的距离以及耦合常数 (引自参考文献 [19])

Table 8. The distances d_i ($i = 1-6$) and coupling parameters J_i ($i = 1-6$) between i th Li ion pairs (from Ref. [19]).

近邻	1	2	3	4	5	6
距离 $d_i/\text{Å}$	3.66	5.06	5.28	6.25	6.61	7.32
J_i/meV	-4.2	-0.16	-1.9	-0.17	-0.06	-0.27

通过第一性原理计算, 对比于其他 5d 过渡金属氧化物, 自旋轨道耦合以及电子关联效应对 LiOsO_3 性质的影响不大. 我们验证了 LiOsO_3 中结构相变的类型是有序无序相变. 通过计算电荷密度差等直接的手段, 研究了 LiOsO_3 中的电屏蔽效应. 与其他金属材料不同的是, LiOsO_3 中的屏蔽具有很强的各向异性, 其中有一些电偶极子相互作用未被屏蔽, 最终电偶极子之间线性排列导致长程铁电序, 这一结论也侧面验证了 LiOsO_3 有序无序结构相变. 不同于传统的 ABO_3 钙钛矿位移性铁电材料, B 位离子与 O 离子之间的杂化亦或是 A 位离子的孤对电子在其铁电起源中扮演了不可或缺的角色. 这两种情况下电偶极子的改变都会极大地影响到电荷重新分布. 因此在一个位移性结构相变材料中, 电偶极子之间的相互作用会受到很大程度的屏蔽, 因此很难形成铁电金属.

6 总结

本综述简单地介绍了我们在 5d 体系中的一些理论工作. 讨论了烧绿石结构的铌氧化物 ($\text{A}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$, $A = \text{Y}$, 稀土元素) 中新奇的磁结构以及拓扑保护的 Weyl 半金属. 并且研究了 Weyl 半金属的特别的表面态和费米弧. 理论上也预言了尖晶石结构的钒氧化物 (AOs_2O_4 , $A = \text{Ca}, \text{Sr}$) 是具有特别的磁电响应的 Axion 绝缘体. 系统地研究了 NaOsO_3 的磁结构和电子结构, 确定了它的磁基态, 最终确认它是由磁结构导致金属-绝缘体相变的 Slater 绝缘体. 最后我们讨论了铁电金属 LiOsO_3 , 指出形成金属铁电性的两个关键是高度各向异性的屏蔽和偶极相互作用.

除了这些奇异的物理性质, 在 5d 体系中也发现了很多其他新奇有趣的电子性质. 比如 $J_{\text{eff}} = 1/2$ 的 Mott 绝缘体^[8-11]、巨磁电阻^[84]、高温超导^[85]、拓扑绝缘体^[45-47,86]、关联金属^[87,88]、Kitaev 模型^[89] 以及自旋液体^[90-92]. 在 5d 过渡金属氧化物中, 电子关联和自旋轨道耦合相互竞争, 相互作用使得这一体系具有特别的物理性质. 继续寻找这个体系中新奇的物理性质是一个有趣而重要的课题.

感谢 Ashvin Vishwanath, Sergey Y. Savrasov 等参与讨论.

参考文献

- [1] Imada M, Fujimori A, Tokura Y 1988 *Rev. Mod. Phys.* **70** 1039
- [2] Kotliar G, Savrasov S Y, Haule K, Oudovenko V S, Parcollet O, Marianetti C A 2006 *Rev. Mod. Phys.* **78** 865
- [3] Cohen R E 1992 *Nature* **358** 136
- [4] Jin S, Tiefel T H, McCormack M, Fastnacht R A, Ramesh R, Chen L H 1994 *Science* **264** 413
- [5] Schiffer P, Ramirez A P, Bao W, Cheong S W 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 3336
- [6] Tokura Y, Nagaosa N 2000 *Science* **288** 462
- [7] Pickett W 1989 *Rev. Mod. Phys.* **61** 433
- [8] Kim B J, Jin H, Moon S J, Kim J Y, Park B G, Leem C S, Yu J, Noh T W, Kim C, Oh S J, Park J H, Durairaj V, Cao G, Rotenberg E 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 076402
- [9] Kim B J, Ohsumi H, Komesu T, Sakai S, Morita T, Takagi H, Arima T 2009 *Science* **323** 1329
- [10] Jin H, Jeong H, Ozaki T, Yu J 2009 *Phys. Rev. B* **80** 075112
- [11] Watanabe H, Shirakawa T, Yunoki S 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 216410
- [12] Arita R, Kunes J, Kozhevnikov A V, Eguiluz A G, Imada M 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 086403
- [13] Mattheiss L F 1976 *Phys. Rev. B* **13** 2433
- [14] Witczak-Krempa W, Chen G, Kim Y B, Balents L 2014 *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **5** 57
- [15] Wan X, Turner A M, Vishwanath A, Savrasov S Y 2011 *Phys. Rev. B* **83** 205101
- [16] Balents L 2011 *Physica A* **4** 36
- [17] Wan X, Vishwanath A, Savrasov S Y 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 146601
- [18] Du Y, Wan X, Sheng L, Dong J, Savrasov S Y 2012 *Phys. Rev. B* **85** 174424
- [19] Liu H M, Du Y, Xie Y L, Liu J M, Duan C G, Wan X 2015 *Phys. Rev. B* **91** 064104
- [20] Singh R S, Medicherla V R R, Maiti K, Sampathkumar E V 2008 *Phys. Rev. B* **77** 201102
- [21] Matsuhira K, Wakeshima M, Nakanishi R, Yamada T, Nakamura A, Kawano W, Takagi S, Hinatsu Y 2007 *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** 043706
- [22] Yanagishima D, Maeno Y 2001 *J. Phys. Soc. Jpn.* **70** 2880
- [23] Fukazawa H, Maeno Y 2002 *J. Phys. Soc. Jpn.* **71** 2578
- [24] Soda M, Aito N, Kurahashi Y, Kobayashi Y, Sato M 2003 *Physica B* **329** 1071
- [25] Taira N, Wakeshima M Hinatsu Y 2001 *J. Phys.: Condens. Matter* **13** 5527
- [26] Nakatsuji S, Machida Y, Maeno Y, Tayama T, Sakakibara T, Duijn J, Balicas L, Millican J N, Macaluso R T, Chan J Y 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 087204
- [27] Subramanian M A, Aravamudan G, Subba Rao G V 1983 *Prog. Solid St. Chem.* **15** 55
- [28] Bramwell S T, Gingras M J P 2001 *Science* **294** 1495
- [29] Ramirez A P 1994 *Ann. Rev. Mater. Sci.* **24** 453
- [30] Gardner J S, Gingras M J P, Greedan J E 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 53
- [31] Savrasov S Y 1996 *Phys. Rev. B* **54** 16470

- [32] Wan X, Zhou J, Dong J 2010 *Europhys. Lett.* **92** 57007
- [33] Du Y, Ding H, Sheng L, Savrasov S Y, Wan X, Duan C 2014 *J. Phys.: Condens. Matter* **26** 025503
- [34] Siddharthan R, Shastry B S, Ramirez A P, Hayashi A, Cava R J, Rosenkranz S 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 1854
- [35] Harris M J, Bramwell S T, McMorrow D F, Zeiske T, Godfrey K W 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 2554
- [36] Wan X, Yin Q, Savrasov S Y 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 266403
- [37] Elhajal M, Canals B, Sunyer R, Lacroix C 2005 *Phys. Rev. B* **71** 094420
- [38] Mandrus D, Thompson J R, Gaal R, Forro L, Bryan J C, Chakoumakos B C, Woods L M, Sales B C, Fishman R S, Keppens V 2001 *Phys. Rev. B* **63** 195104
- [39] Disseler S M, Dhital C, Amato A, Giblin S R, Cruz C, Wilson S D, Graf M J 2012 *Phys. Rev. B* **86** 014428
- [40] Disseler S M 2014 *Phys. Rev. B* **89** 140413
- [41] Tomiyasu K, Matsuhira K, Iwasa K, Watahiki M, Takagi S, Wakeshima M, Hinatsu Y, Yokoyama M, Ohoyama K, Yamada K 2012 *J. Phys. Soc. Jpn.* **81** 034709
- [42] Lefrancois E, Simonet V, Ballou R, Lhotel E, Hadj-Azzem A, Kodjikian S, Lejay P, Manuel P, Khalyavin D, Chapon L C 2015 *arXiv*: 1502.00787
- [43] Slater J C 1951 *Phys. Rev.* **82** 538
- [44] Shinaoka H, Miyake T, Ishibashi S 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 247204
- [45] Pesin D A, Balents L 2010 *Nature Phys.* **6** 376
- [46] Guo H M, Franz M 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 206805
- [47] Yang B J, Kim Y B 2010 *Phys. Rev. B* **82** 085111
- [48] Anisimov V I, Aryasetiawan F, Lichtenstein J 1997 *J. Phys.: Condens. Matter* **9** 767
- [49] Weyl H 1929 *Zeitschrift für Physik* **56** 330
- [50] Turner A M, Vishwanath A 2013 *arXiv*:1301.0330
- [51] Murakami S 2007 *New J. Phys.* **9** 356
- [52] Halasz G B, Balents L 2012 *Phys. Rev. B* **85** 035103
- [53] Weng H, Fang H C, Fang Z, Bernevig B A, Dai X 2015 *Phys. Rev. X* **5** 011029
- [54] Young S M, Zaheer S, Teo J C Y, Kane C L, Mele E J, Rappe A M 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 140405
- [55] Wang Z, Sun Y, Chen X Q, Franchini C, Xu G, Weng H, Dai X, Fang Z 2012 *Phys. Rev. B* **85** 195320
- [56] Wang Z, Weng H, Wu Q, Dai X, Fang Z 2013 *Phys. Rev. B* **88** 125427
- [57] Du Y, Wan B, Wang D, Sheng L, Duan C G, Wan X 2014 *arXiv*:1411.4394
- [58] Xiao D, Chang M C, Niu Q 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 1959
- [59] Wilczek F 1987 *Phys. Rev. Lett.* **58** 1799
- [60] Qi X L, Hughes T, Zhang S C 2008 *Phys. Rev. B* **78** 195424
- [61] Li R, Wang J, Qi X L, Zhang S C 2010 *Nature Phys.* **6** 284
- [62] Wang J, Li R, Zhang S C, Qi X L 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 126403
- [63] Malashevich A, Souza I, Coh S, Vanderbilt D 2010 *New J. Phys.* **12** 053032
- [64] Essin A M, Turner A M, Moore J E, Vanderbilt D 2010 *Phys. Rev. B* **81** 205104
- [65] Essin A M, Moore J E, Vanderbilt D 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 146805
- [66] Teo J C Y, Kane C L 2010 *Phys. Rev. B* **82** 115120
- [67] Dzero M, Sun K, Galitski V, Coleman P 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 106408
- [68] Fu L, Kane C L 2007 *Phys. Rev. B* **76** 045302
- [69] Turner A M, Zhang Y, Mong R S K, Vishwanath A 2010 *arXiv*:1010.4335
- [70] Hughes T L, Prodan E, Bernevig B A 2010 *arXiv*:1010.4508
- [71] Padilla W J, Mandrus D, Basov D N 2002 *Phys. Rev. B* **66** 035120
- [72] Shi Y G, Guo Y F, Yu S, Arai M, Belik A A, Sto A, Yamaura K, Takayama-Muromachi E, Tian H F, Yang H X, Li J Q, Varga T, Mitchell J F, Okamoto S 2009 *Phys. Rev. B* **80** 161104
- [73] Blaha P, Schwarz K, Madsen G K H, Kvasnicka D, Luitz J 2001 *WIEN2K, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Austria: Karlheinz Schwarz, Technische Universität Wien)
- [74] Moriya T 1985 *Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism* (New York: Springer-Verlag)
- [75] Calder S, Garlea V O, McMorrow D F, Lumsden M D, Stone M B, Lang J C, Kim J W, Schlueter J A, Shi Y G, Yamaura K, Sun Y S, Tsujimoto Y, Christianson A D 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 257209
- [76] Shi Y, Guo Y, Wang X, Princep A J, Khalyavin D, Manuel P, Michiue Y, Sato A, Tsuda K, Yu S, Arai M, Shirako Y, Akaogi M, Wang N, Yamaura K, Boothroyd A T 2013 *Nature Mat.* **12** 1024
- [77] Simand H, Kim B G 2014 *Phys. Rev. B* **89** 201107
- [78] Xiang H J 2014 *Phys. Rev. B* **90** 094108
- [79] Giovannetti G, Capone M 2014 *Phys. Rev. B* **90** 195113
- [80] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [81] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [82] Inbar I, Cohen R E 1996 *Phys. Rev. B* **53** 1193
- [83] Duan C G, Velev J P, Sabirianov R F, Zhu Z, Chu J, Jaswal S S, Tsymbal E Y 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 137201
- [84] Chikara S, Korneta O, Crummett W P, DeLong L E, Schlottmann P, Cao G 2009 *Phys. Rev. B* **80** 140407(R)
- [85] Wang F, Senthil T 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 136402
- [86] Shitade A, Katsura H, Kunes J, Qi X L, Zhang S C, Nagaosa N 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 256403
- [87] Maiti K, Singh R S, Medicherla V R R, Rayaprol S, Sampathkumaran E V 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 016404
- [88] Cheng J G, Zhou J S, Alonso J A, Goodenough J B, Sui Y, Matsubayashi K, Uwatoko Y 2009 *Phys. Rev. B* **80** 104430
- [89] Jackeli G, Khaliulin G 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 017205
- [90] Okamoto T, Nohara M, Aruga-Katori H, Takagi H 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 137207
- [91] Lee P A 2008 *Science* **321** 1306
- [92] Balents L 2010 *Nature* **464** 199

SPECIAL ISSUE—Recent developments and applications of computational physics

Novel properties of 5d transition metal oxides*

Du Yong-Ping¹⁾ Liu Hui-Mei¹⁾ Wan Xian-Gang^{1)2)†}

1) (National Laboratory of Solid State Microstructures and Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

2) (Collaborative Innovation Center of Advanced Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(Received 30 June 2015; revised manuscript received 18 August 2015)

Abstract

The spin-orbit coupling (SOC) in the 5d transition metal element is expected to be strong due to the large atomic number and ability to modify the electronic structure drastically. On the other hand, the Coulomb interaction in 5d transition is non-negligible. Hence, the interplay of electron correlations and strong spin-orbit interactions make the 5d transition metal oxides (TMOs) specially interesting for possible novel properties. In this paper, we briefly summarize our theoretical studies on the 5d TMO. In section 2, we systematically discuss pyrochlore iridates. We find that magnetic moments at Ir sites form a non-collinear pattern with moment on a tetrahedron pointing to all-in or all-out from the center. We propose that pyrochlore iridates be Weyl Semimetal (WSM), thus providing a condensed-matter realization of Weyl fermion that obeys a two-component Dirac equation. We find that Weyl points are robust against perturbation and further reveal that WSM exhibits remarkable topological properties manifested by surface states in the form of Fermi arcs, which is impossible to realize in purely two-dimensional band structures. In section 3, based on density functional calculation, we predict that spinel osmates (AOs_2O_4 , $A = Ca, Sr$) show a large magnetoelectric coupling characteristic of axion electrodynamics. They show ferromagnetic order in a reasonable range of the on-site Coulomb correlation U and exotic electronic properties, in particular, a large magnetoelectric coupling characteristic of axion electrodynamics. Depending on U , other electronic phases including a 3D WSM and Mott insulator are also shown to occur. In section 4, we comprehensively discuss the electronic and magnetic properties of Slater insulator $NaOsO_3$, and successfully predict the magnetic ground state configuration of this compound. Its ground state is of a G-type antiferromagnet, and it is the combined effect of U and magnetic configuration that results in the insulating behavior of $NaOsO_3$. We also discuss the novel properties of $LiOsO_3$, and suggest that the highly anisotropic screening and the local dipole-dipole interactions are the two most important keys to forming $LiOsO_3$ -type metallic ferroelectricity in section 5. Using density-functional calculations, we systematically study the origin of the metallic ferroelectricity in $LiOsO_3$. We confirm that the ferroelectric transition in this compound is order-disorder-like. By doing electron screening analysis, we unambiguously demonstrate that the long-range ferroelectric order in $LiOsO_3$ results from the incomplete screening of the dipole-dipole interaction along the nearest-neighboring Li-Li chain direction.

Keywords: Weyl semimetal, Axion insulator, Slater insulator, metallic ferroelectricity**PACS:** 72.80.Ga, 71.20.-b, 85.75.-d, 03.65.Vf**DOI:** 10.7498/aps.64.187201

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11374137, 11174124).

† Corresponding author. E-mail: xgwan@nju.edu.cn