

# 阻挫三角反铁磁 $\text{AgCrO}_2$ 螺旋自旋序的第一性原理研究<sup>\*</sup>

刘先锋<sup>1)</sup> 韩玖荣<sup>1)</sup> 江学范<sup>2)†</sup>

1) (扬州大学物理科学与技术学院, 扬州 225002)

2) (江苏省新型功能材料重点建设实验室, 常熟理工学院, 常熟 215500)

(2009 年 12 月 18 日收到; 2009 年 12 月 30 日收到修改稿)

基于密度泛函理论的广义梯度近似 (GGA) 和投影缀加波 (PAW) 方法, 分别从共线和非共线磁性结构出发, 研究了自旋阻挫三角反铁磁  $\text{AgCrO}_2$  的基态、磁性以及电子结构, 从理论计算的角度给出了基态磁性结构. 计算结果表明:  $\text{AgCrO}_2$  具有  $120^\circ$  螺旋自旋序反铁磁基态, 其自旋螺旋面平行于  $(110)$  面或  $(1\bar{1}0)$  面; 由于 Cr 离子间的自旋几何阻挫, 导致沿晶体的  $a, b$  和  $a+b$  方向上均形成了螺旋自旋转动角为  $120^\circ$  的相互平行的螺旋自旋链; 对非共线磁性电子结构分析发现自旋阻挫效应使得 Cr-3d 态局域性增强, 体系中 Cr-Cr 磁性相互作用变大, 而自旋轨道耦合作用对电子结构影响微弱.

**关键词:** 第一性原理, 交换相互作用, 阻挫, 反铁磁

**PACC:** 7115M, 7520H, 7120H

## 1. 引言

几何阻挫磁性系统是指由于阻挫相互作用的存在, 近邻自旋的取向变得“不知所措”从而导致低能态简并 (即阻挫或失挫现象) 的系统. 该系统的自旋有序和自旋无序基态能产生诸多奇异的物理性质, 如自旋液体、自旋玻璃、多铁现象和非共线磁性序等<sup>[1-3]</sup>, 近年来引起人们极大的关注. 准二维三角格子铬酸盐反铁磁材料  $\text{ACrO}_2$  ( $A$  为碱金属元素 Li, Na, K 或贵金属元素 Ag, Cu) 是最典型的自旋几何阻挫系统, 最近三年来在实验和理论上都被广泛地报道<sup>[4-8]</sup>.

实验研究表明<sup>[9]</sup>,  $\text{AgCrO}_2$  的尼尔温度为 24 K, 低温下具有螺旋自旋磁性结构, 相邻的三个 Cr 金属元素的基态自旋夹角为  $120^\circ$ , 属于非共线磁性结构. 这种非共线磁性结构导致的阻挫效应可以产生一些新颖的物理性质, 如手性强磁电作用. 最近, Seki 等人<sup>[6]</sup> 在  $\text{AgCrO}_2$  中还观察到明显的极化现象,  $\text{AgCrO}_2$  属于磁有序导致铁电的多铁材料, 是实现磁电耦合效应<sup>[10]</sup> 实际应用的合适候选材料. Kan 等人<sup>[7]</sup> 通过对  $\text{AgCrO}_2$  极化的第一性原理计算分析

指出, 各个单条螺旋自旋链并不能产生极化, 极化主要是由沿着链的方向传播的螺旋自旋结构整体所导致, 但就其铁电微观起源而言至今仍不清楚, 作为与极化关系密切的详细磁性结构至今尚未见报道. 另外, 由于非共线磁性结构的复杂性, 过去常用共线磁性系统来研究它的电学、磁学性质, 至今未见有过非共线磁性结构的计算报道. 为了解释  $\text{AgCrO}_2$  的铁电微观起源问题, 对磁性结构更为详细的研究显得尤为必要. 因此, 本文在共线和非共线磁性结构基础上, 应用基于广义梯度近似的密度泛函理论<sup>[11]</sup>, 计算了  $\text{AgCrO}_2$  的基态、磁性作用和电子结构. 我们从理论计算的角度给出了  $\text{AgCrO}_2$  基态磁性结构具体的空间排列, 着重分析了磁性结构及磁性相互作用.

## 2. 晶体结构和计算方法

具有铜铁矿结构的三角反铁磁  $\text{AgCrO}_2$  材料的晶体结构如图 1 所示, 所属空间群为  $R\bar{3}m$ , 实验测得的晶格常数为  $a = 2.984 \text{ \AA}$ ,  $c = 18.515 \text{ \AA}$ <sup>[12]</sup>. 具有三角结构的 Ag, O 和 Cr 离子层沿着  $c$  方向按照 Ag-

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金 (批准号: 10874021) 和扬州大学自然科学基金 (批准号: GK0513102) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: xfjiang@cslg.edu.cn

O-Cr-O-Ag 顺序依次堆积, Cr 与其邻近的 O 形成  $\text{CrO}_2$  三角状层, 并构成  $\text{CrO}_6$  八面体结构. 材料的磁性主要来源于自旋  $S = 3/2$  的  $\text{Cr}^{3+}$  ( $d^3$ ). 从晶体结构上看, 这种 Ag, O 和 Cr 离子层依次堆积的结构预示着该材料具有准二维特性, 这一猜测已被能带结构计算所证实<sup>[7]</sup>.

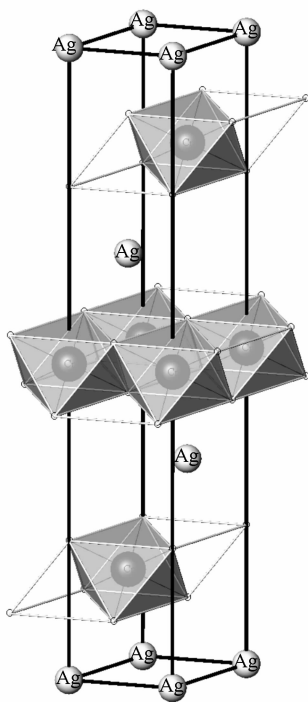


图1  $\text{AgCrO}_2$  的晶体结构

本文采用密度泛函理论 (DFT) 结合投影缀加波 PAW (projector augmented wave) 方法<sup>[13, 14]</sup> 的 VASP (Vienna *ab-initio* simulation package) 程序包<sup>[15]</sup>, 电子之间的交换关联势采用广义梯度近似 GGA (gradient generalized approximation)<sup>[11]</sup>, 对  $\text{AgCrO}_2$  考虑包括共线磁性结构和非共线磁性结构进行了高精度计算. 经过收敛性测试, 平面波截断能量取为 500 eV, 系统能量收敛精度取为  $10^{-4}$  eV. 为反映完整的磁构型, 对于共线磁性结构体系计算时采用  $3 \times 2 \times 1$  含 72 个原子的超晶胞,  $k$  网络由 Monkhorst-Park 方法产生, 大小取为  $4 \times 6 \times 2$ ; 对于非共线磁性结构体系计算时选取  $3 \times 3 \times 1$  含 108 个原子的超晶胞,  $k$  网络大小取为  $4 \times 4 \times 2$ .

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 基态

为了研究  $\text{AgCrO}_2$  的基态, 我们同时考虑了共

线磁性结构和非共线磁性结构两种体系. 按照 Cr 离子层层内及层间的铁磁或反铁磁相互作用不同, 将共线磁性结构构造成以下五种磁性构型: 铁磁态 FM, 反铁磁态 AFM1, AFM2, AFM3 和 AFM4, 如图 2 所示. 同时, 根据 Seki 等人<sup>[6]</sup> 的实验分析,  $\text{AgCrO}_2$  的自发极化只可能产生于平行于二重旋转轴方向或位于镜面内, 因而, 实质上只存在着两种可能的平面外  $120^\circ$  自旋构型 (其螺旋面分别与  $(110)$  面和  $(1\bar{1}0)$  面平行), 对于非共线磁性结构, 我们采用上述两种磁性构型, 分别用 TAFM1 (螺旋面平行  $(110)$  面) 和 TAFM2 (螺旋面平行  $(1\bar{1}0)$  面) 表示.

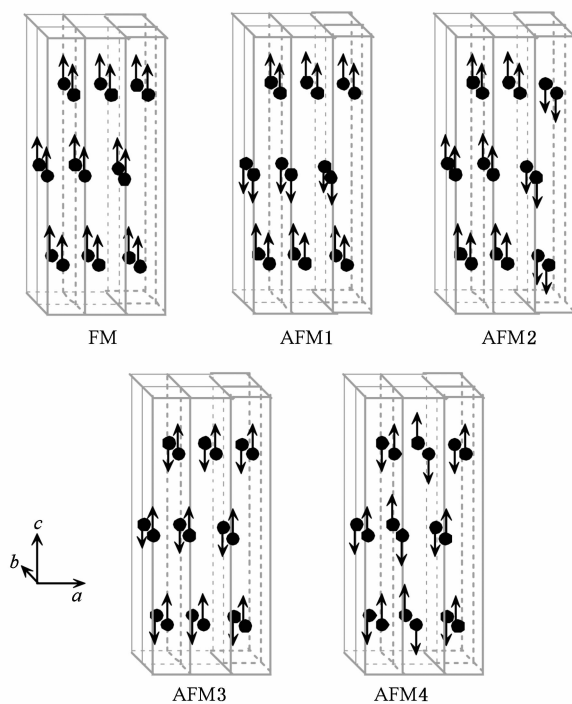


图2  $\text{AgCrO}_2$  的五种不同共线磁性构型 (黑色小球代表 Cr 离子, 箭头代表磁矩排列方向)

表 1 列出了上述总共七种不同磁性构型结构优化计算得到的晶体结构参数和自洽计算得到的单位分子能量以及带隙. 晶格常数理论计算值与实验值相比, 变化为 1% 左右, 表明理论计算精确度高, 计算结果可靠. 从表 1 中可看出, 从 FM 态到 TAFM2 态, 晶格常数计算值逐次减小, 并且逐渐趋近于实验值; 带隙计算值大致上逐渐增大, 并越来越接近实验值, 由于 GGA 存在计算值偏低的普遍性问题, 所有的理论计算值均低于实验值 1.68 eV<sup>[16]</sup>. 值得注意的是, 计算得到的体系能量由 FM 态到 TAFM2 态依次降低, 非共线磁性结构 TAFM1 或 TAFM2 具

有最低能量值. 这些结果表明, 与其他磁性构型体系相比,  $120^\circ$  螺旋自旋磁构型最为稳定, 成为  $\text{AgCrO}_2$  的磁性基态. 但是由于 TAFM1 态和 TAFM2

态两者的计算结果近乎一致, 因此并不能准确判定  $\text{AgCrO}_2$  基态具体属于其中哪一种. 我们的计算结果与目前已有的理论分析及实验结果相符合.

表 1  $\text{AgCrO}_2$  在不同磁构型下结构优化参数、单位分子能量  $E$  及带隙  $E_g$  的计算结果及其实验测量值

|                 | 实验值                     | FM      | AFM1    | AFM2    | AFM3    | AFM4    | TAFM1   | TAFM2   |
|-----------------|-------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| $a/\text{\AA}$  | 2.984 <sup> [12]</sup>  | 3.014   | 3.013   | 3.011   | 3.010   | 3.010   | 3.003   | 3.003   |
| $c/\text{\AA}$  | 18.515 <sup> [12]</sup> | 18.700  | 18.695  | 18.683  | 18.672  | 18.675  | 18.635  | 18.635  |
| $E/\text{eV}$   | —                       | -27.453 | -27.459 | -27.470 | -27.471 | -27.476 | -27.484 | -27.484 |
| $E_g/\text{eV}$ | 1.68 <sup> [16]</sup>   | 0.45    | 0.65    | 0.82    | 0.75    | 0.85    | 0.86    | 0.86    |

3. 2. 磁性结构及自旋交换相互作用

表 2 列出了  $\text{AgCrO}_2$  分别在 TAFM1 和 TAFM2 态时计算得到  $3 \times 3 \times 1$  超晶胞中位于不同位置处的 Cr 离子 (见图 3 (a)) 的磁矩及其分量大小. 根据表 2 数据, 画出  $\text{AgCrO}_2$  基态空间详细磁性结构, 如图 3 (b) 和 (c) 所示.

如图 3 (b) 所示, 在 TAFM1 结构下, 所有的磁矩位于平行于 (110) 面的螺旋面内. 任意三个相邻的

自旋夹角彼此呈接近  $120^\circ$  排列, 由此形成的自旋螺旋链沿着  $a$  方向传播, 并且沿  $b$  方向伴随着  $120^\circ$  螺旋转动依次重复出现, 而沿着每一条自旋螺旋链本身, 各个格点处的自旋逐个呈逆时针  $120^\circ$  转动排列. 考虑到  $\text{AgCrO}_2$  的三角对称性,  $b$  方向和  $a + b$  方向与  $a$  方向具有等同性, 因此在  $b$  方向和  $a + b$  方向上同样存在类似的自旋螺旋链. 利用相同讨论方法, 对于 TAFM2 结构分析可以得到上述类似的结论.

表 2 非共线磁性基态  $\text{AgCrO}_2$  的 Cr 离子磁矩分量 ( $m_x, m_y, m_z$ ) 及其总磁矩 ( $m_i$ ) 计算结果 (单位:  $\mu_B$ )

| Cr | TAFM1  |        |        |       | TAFM2  |        |        |       |
|----|--------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|-------|
|    | $m_x$  | $m_y$  | $m_z$  | $m_i$ | $m_x$  | $m_y$  | $m_z$  | $m_i$ |
| 1  | -0.012 | -0.018 | 2.758  | 2.758 | -0.002 | -0.005 | 2.758  | 2.758 |
| 2  | -1.175 | 2.068  | -1.400 | 2.760 | -2.070 | -1.171 | -1.400 | 2.760 |
| 3  | 1.166  | -2.071 | -1.404 | 2.760 | 2.076  | 1.171  | -1.392 | 2.760 |
| 4  | -1.177 | 2.071  | -1.394 | 2.760 | -2.064 | -1.177 | -1.404 | 2.760 |
| 5  | 1.176  | -2.102 | -1.352 | 2.762 | 2.096  | 1.188  | -1.351 | 2.762 |
| 6  | -0.004 | 0.001  | -2.762 | 2.762 | -0.006 | -0.010 | 2.762  | 2.762 |
| 7  | 1.168  | -2.070 | -1.403 | 2.760 | 2.068  | 1.166  | -1.408 | 2.760 |
| 8  | 0.003  | 0.004  | 2.762  | 2.762 | -0.002 | 0.006  | 2.762  | 2.762 |
| 9  | -1.187 | 2.100  | -1.346 | 2.762 | -2.092 | -1.193 | -1.354 | 2.763 |
| 10 | -0.011 | 0.001  | 2.764  | 2.764 | -0.005 | -0.006 | 2.764  | 2.764 |
| 11 | -1.177 | 2.073  | -1.405 | 2.767 | -2.069 | -1.177 | -1.412 | 2.768 |
| 12 | 1.179  | -2.086 | -1.378 | 2.764 | 2.086  | 1.177  | -1.381 | 2.765 |
| 13 | -1.188 | 2.084  | -1.380 | 2.767 | -2.085 | -1.186 | -1.379 | 2.767 |
| 14 | 1.184  | -2.083 | -1.391 | 2.770 | 2.094  | 1.184  | -1.373 | 2.770 |
| 15 | 0.006  | -0.014 | 2.767  | 2.767 | 0.018  | -0.001 | 2.767  | 2.767 |
| 16 | 1.184  | -2.069 | -1.398 | 2.764 | 2.077  | 1.176  | -1.392 | 2.763 |
| 17 | -0.020 | -0.002 | 2.767  | 2.767 | -0.004 | -0.020 | 2.767  | 2.767 |
| 18 | -1.186 | 2.080  | -1.381 | 2.764 | -2.074 | -1.200 | -1.378 | 2.764 |
| 19 | -0.017 | 0.004  | 2.764  | 2.764 | -0.002 | -0.022 | 2.764  | 2.764 |
| 20 | -1.179 | 2.088  | -1.380 | 2.767 | -2.087 | -1.185 | -1.376 | 2.766 |
| 21 | 1.184  | -2.078 | -1.384 | 2.763 | 2.081  | 1.180  | -1.382 | 2.763 |
| 22 | -1.191 | 2.070  | -1.399 | 2.768 | -2.068 | -1.190 | -1.402 | 2.767 |
| 23 | 1.169  | -2.090 | -1.393 | 2.770 | 2.090  | 1.160  | -1.400 | 2.770 |
| 24 | -0.004 | 0.004  | 2.767  | 2.767 | 0.001  | -0.002 | 2.767  | 2.767 |
| 25 | 1.181  | -2.078 | -1.389 | 2.764 | 2.080  | 1.183  | -1.385 | 2.765 |
| 26 | 0.003  | -0.033 | 2.767  | 2.767 | 0.020  | -0.010 | 2.767  | 2.767 |
| 27 | -1.177 | 2.083  | -1.384 | 2.764 | -2.086 | -1.186 | -1.371 | 2.764 |

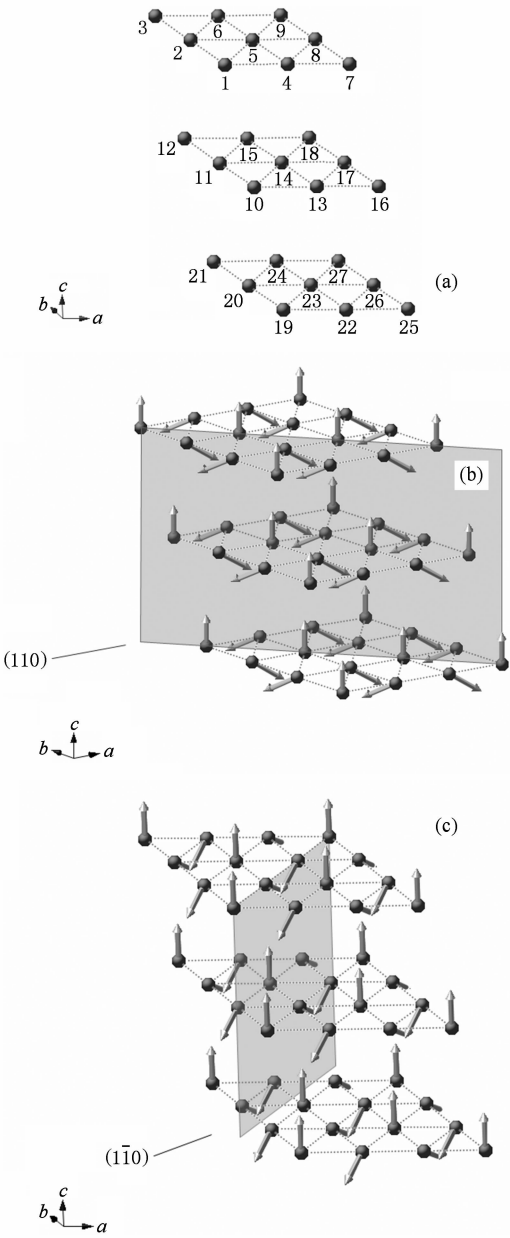


图3 AgCrO<sub>2</sub> 基态磁性结构 (a) Cr 离子层中处于不同位置的 Cr 离子; (b) TAFM1 态, 自旋螺旋面平行于 (110) 面; (c) TAFM2 态, 自旋螺旋面平行于 (1 $\bar{1}$ 0) 面

在图 4 中,  $J_{NN}$ ,  $J_{ab}$  和  $J_{NNN}$  分别表示层内 Cr 离子最近邻、次近邻及次次近邻耦合作用系数,  $J_c$  表示层间最近邻相互作用大小. 对上述五种不同共线磁性结构体系, 采用 Heisenberg 自旋模型  $\hat{H} = - \sum_{i,j} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j$  [17, 18], 得到

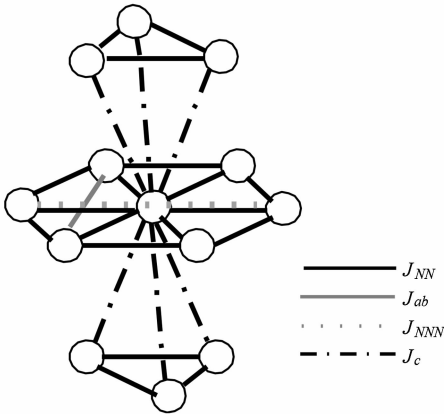
$$E_{\text{FM}} = E_0 - 9(54J_{NN} + 54J_{ab} + 54J_{NNN} + 54J_c)/4,$$
$$E_{\text{AFM1}} = E_0 - 9(54J_{NN} + 54J_{ab} + 54J_{NNN} - 18J_c)/4,$$
$$E_{\text{AFM2}} = E_0 - 9(6J_{NN} - 18J_{ab} + 6J_{NNN} + 22J_c)/4,$$


图4 AgCrO<sub>2</sub> 中各个 Cr-Cr 磁性耦合作用,  $J_{NN}$ ,  $J_{ab}$  和  $J_{NNN}$  分别表示层内最近邻、次近邻和次次近邻相互作用,  $J_c$  表示层间最近邻相互作用

$$E_{\text{AFM3}} = E_0 - 9(-18J_{NN} - 18J_{ab} + 54J_{NNN} + 6J_c)/4,$$
$$E_{\text{AFM4}} = E_0 - 9(-18J_{NN} + 6J_{ab} + 6J_{NNN} + 6J_c)/4.$$

在上述 Heisenberg 自旋模型中,  $J_{ij} > 0$  表示铁磁作用,  $J_{ij} < 0$  则表示反铁磁作用. 将计算得到的五种共线磁性构型  $3 \times 2 \times 1$  超晶胞体系的总能量值代入上面五个式中, 求解方程组得到  $J_{NN} = -1.58$  meV,  $J_{ab} = 0.05$  meV,  $J_{NNN} = -0.86$  meV 以及  $J_c = -0.67$  meV, 这表明 Cr 离子在层内与层间均存在很强的反铁磁作用, 计算结果符合于实验报道 [6], 与上述基态为反铁磁的结论一致, 也与文献 [7] 利用局域密度近似 LDA +  $U$  方法计算的磁性相互作用基本相符. 层内最近邻自旋交换作用为直接反铁磁交换, 这主要是由直接 Cr-Cr 的 d-d 轨道重叠所导致 [19]. AgCrO<sub>2</sub> 在晶体结构空间上 Cr 离子层与层之间的 Cr-Cr 空间距离 ( $\sim 6.2$  Å) 远大于层内的情况 ( $\sim 3.0$  Å), 由此推断层间 Cr-Cr 磁性作用理应比较微弱, 但计算结果却表明层间依然存在较强的磁性相互作用, 这意味着 AgCrO<sub>2</sub> 磁相互作用并不具有简单的二维特性, 究其原因主要是由于层间存在着作用路径为 Cr-O-Cu-O-Cr 的超交换作用, 这与同构化合物 CuFeO<sub>2</sub> 的磁性相互作用性质相似 [20]. 一方面, 由于层内最近邻及次次近邻皆为反铁磁相互作用, 使得 CrO<sub>2</sub> 三角状层每个由  $J_{NN}$ ,  $J_{NNN}$  各自构成的正三角格子以及沿着每一条共边链产生了自旋阻挫; 另一方面, 由于层间存在较强的反铁磁相互作用, 使得相邻 CrO<sub>2</sub> 层之间由  $J_{NN}$  和  $J_c$  构成的等腰三角格子也发生了自旋阻挫. 因此, 螺旋自旋链的产生主要来源于层内及层间存在较强的自旋几何阻挫所致.

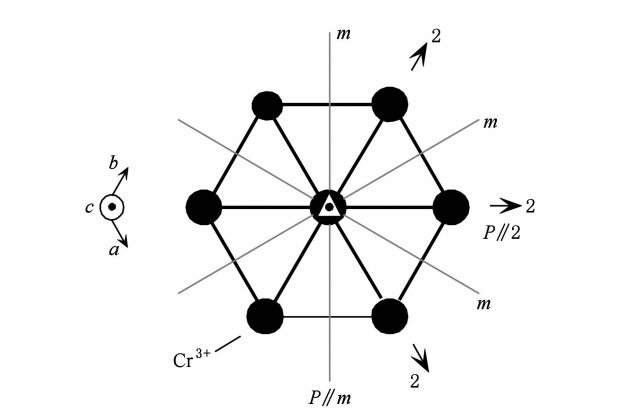


图5 (001)方向投影下 Cr<sup>3+</sup> 三角层及其群对称元素:二重旋转轴(2)、反射镜面(*m*)、三重旋转轴(白色三角形)及反对称中心(中心小黑点)

图5为(001)方向投影下 AgCrO<sub>2</sub> 的 Cr 离子三角层及其群对称元素. 从对称性角度, 铁电性需要空间反演对称性的破缺, 但时间反演对称性保持不变<sup>[21]</sup>. 在 TAFM1 相下, 仅围绕着[110]轴的二重旋转轴的对称性操作时间反演没有破缺, 因此该情况下自发极化产生于平行于二重旋转轴的方向. 在 TAFM2 相下, 自旋螺旋面平行于(110)面, 仅镜面 *m* 对称性操作时间反演没有破缺, 相应地, 自发极化仅可能存在于该镜面内. 由此可见, 极化总是产生于垂直于自旋螺旋面的方向, 因此主流铁电微观起源机理 Dzyaloshinskii-Moriya (DM) 模型<sup>[22]</sup> 及 KNB 模型<sup>[23]</sup> (同时也称为自旋电流模型) 都难以解释 AgCrO<sub>2</sub> 铁电起源问题. 最近, Arima 提出<sup>[24]</sup>, 自旋有序排列通过具有自旋轨道耦合作用的金属与配位基 d-p 轨道杂化作用的变化可以产生极化, 这一理论能很好地解释具有三斜、单斜和三角对称结构多铁材料体系, 然而该模型是否适用于 AgCrO<sub>2</sub> 仍有待去证实.

### 3.3. 电子结构

图6为 TAFM1 态的总态密度和分波态密度图(PDOS). TAFM2 态的态密度计算结果与 TAFM1 态的结果近乎一致, 在此不妨就 TAFM1 态的情况进行讨论. 态密度结果表明, AgCrO<sub>2</sub> 为一绝缘体. 在 -7.5 eV—-1.3 eV 能量范围内, Ag-4d 轨道和 O-2p 轨道间存在较强的共价杂化, 同时参与杂化的还包括 Cr-3d 态; 在费米面附近, 导带和价带部分都主要被 Cr-3d 态占据, Ag-4d 态和 O-2p 态贡献极少, 这意味着 AgCrO<sub>2</sub> 的物理性质与磁性 Cr 离子密切相关. 将其电子结构与共线磁性结构系统结果比较发

现, 非共线磁性结构(TAFM1 和 TAFM2) 由于自旋阻挫作用使得费米面上下的 Cr-3d 态局域性加强, Cr-Cr 磁性作用增大.

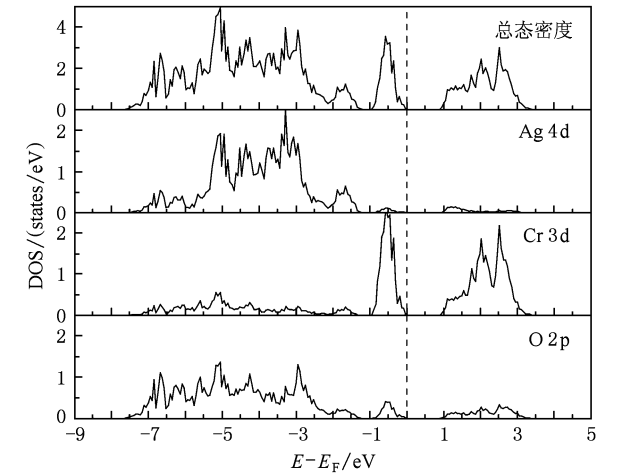


图6 AgCrO<sub>2</sub> 的总态密度和分波态密度

此外, 就 TAFM1 和 TAFM2 态, 在考虑了体系中存在自旋轨道耦合 SOC (spin-orbit coupling) 作用后, 我们还进行了 GGA + SOC 计算, 然而, 与 GGA 计算结果相比, 电子结构并未发生明显变化, 说明自旋轨道耦合作用对电子结构影响微弱, 但是体系能量有所改变, 如表3所示. 由表3可见, 无论是 TAFM1 态还是 TAFM2 态, 由于自旋轨道耦合作用, 系统能量都有所降低, 体系更加稳定.

表3 处于两种可能磁性基态 TAFM1 和 TAFM2 的 AgCrO<sub>2</sub> 分别在 GGA 以及考虑自旋轨道耦合作用 GGA + SOC 下各自计算得到的单位分子总能量

|              | TAFM1   | TAFM1 + SOC | TAFM2   | TAFM2 + SOC |
|--------------|---------|-------------|---------|-------------|
| <i>E</i> /eV | -27.484 | -27.516     | -27.484 | -27.516     |

## 4. 结 论

本文采用第一性原理的投影扩充波的从头计算方法, 在考虑共线磁性结构和自旋阻挫非共线磁性结构基础上, 运用 GGA 及 GGA + SOC 方法计算了平面三角反铁磁多铁材料 AgCrO<sub>2</sub> 的基态磁结构、磁性和电子结构. 总能量的计算验证了 AgCrO<sub>2</sub> 具有 120° 自旋反铁磁基态, 自旋螺旋面平行于(110)面或(110)面. 磁性 Cr 离子层的层内及层间都存在着较强的磁性耦合作用, 层间与层内的自旋几何阻挫作用是导致螺旋自旋链产生的根本原因. 对称性分析表明, 在 TAFM1 态, 自发极化产生于平行二重旋转轴方向, 而在 TAFM2 态, 自发极化产生

于镜面内. 非共线磁性电子结构计算表明, 自旋阻挫作用使得 Cr-3d 态局域性加强, Cr-Cr 磁性相互作用

增大, 自旋轨道耦合作用有利于体系的稳定而对电子结构影响却甚微.

[ 1 ] Ramirez A P 1994 *Annu. Rev. Mater. Sci.* **24** 453

[ 2 ] Collins M F, Petrenko O A 1997 *Can. J. Phys.* **75** 605

[ 3 ] Qiu M Q, Fang M H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4912 ( in Chinese) [ 邱梅清、方明虎 2006 物理学报 **55** 4912 ]

[ 4 ] Olariu A, Mendels P, Bert F, Ueland B G, Schiffer P, Berger R F, Cava R J 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 167203

[ 5 ] Alexander L K, Büttgen N, Nath R, Mahajan A V, Loidl A 2007 *Phys. Rev. B* **76** 064429

[ 6 ] Seki S, Onose Y, Tokura Y 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 067204

[ 7 ] Kan E J, Xiang H J, Zhang Y, Lee C, Whangbo M H 2009 *Phys. Rev. B* **80** 104417

[ 8 ] Kimura K, Nakamura H, Kimura S, Hagiwara M, Kimura T 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 107201

[ 9 ] Oohara Y, Mitsuda S, Yoshizawa H, Yaguchi N, Kuriyama H, Asano T, Mekata M 1994 *J. Phys. Soc. Jpn.* **63** 847

[ 10 ] Zhong C G, Jiang Q, Fang J H, Ge C W 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3491 ( in Chinese) [ 仲崇贵、蒋 青、方靖淮、葛存旺 2009 物理学报 **58** 3491 ]

[ 11 ] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865

[ 12 ] Angelov S, Doumerc J P 1991 *Solid State Comm.* **77** 213

[ 13 ] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953

[ 14 ] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758

[ 15 ] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15

[ 16 ] Ouyang S X, Li Z S, Ouyang Z, Yu T, Ye J H, Zou Z G 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 3134

[ 17 ] Zagoulaev S, Tupitsyn I I 1997 *Phys. Rev. B* **55** 13528

[ 18 ] Luo Z H, Loan M, Liu Y, Liu J R 2009 *Chin. Phys. B* **18** 2696

[ 19 ] Mazin I I 2007 *Phys. Rev. B* **75** 094407

[ 20 ] Ye F, Fernandez J A, Fishman R S, Ren Y, Kang H J, Qiu Y, Kimura T 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 157201

[ 21 ] Wang K F, Liu J M, Ren Z F 2009 *Advances in Physics* **58** 321

[ 22 ] Sergienko I A, Dagotto E 2006 *Phys. Rev. B* **73** 094434

[ 23 ] Katsura H, Nagaosa N, Balatsky A V 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 057205

[ 24 ] Arima T 2007 *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** 073702

# First-principles studies of helical-spin order in frustrated triangular antiferromagnet $\text{AgCrO}_2$ \*

Liu Xian-Feng<sup>1)</sup> Han Jiu-Rong<sup>1)</sup> Jiang Xue-Fan<sup>2)†</sup>

1) (College of Physics Science and Technology, Yangzhou University, Yangzhou 225002, China)

2) (Jiangsu Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Changshu Institute of Technology, Changshu 215500, China)

(Received 18 December 2009; revised manuscript received 30 December 2009)

## Abstract

Based on the collinear and non-collinear magnetic structures, the ground state, magnetism and electronic structure of the frustrated triangular antiferromagnet  $\text{AgCrO}_2$  have been investigated using the density functional theory (DFT) within the generalized gradient approximation (GGA) with the projected augmented wave (PAW) method. Detailed magnetic structure has been elucidated vividly from the theoretical view. The calculations show that  $\text{AgCrO}_2$  magnetic ground state has  $120^\circ$  helical-spin order with its spiral plane parallel to the (110) or  $(1\bar{1}0)$  plane. Due to the strong intra- and interlayer geometric spin frustration, parallel helical-spin chains arise along the  $a$ ,  $b$  or  $a + b$  direction with the screw-rotation angle  $120^\circ$ . From the non-collinear electronic structure calculation, it is found that due to the spin frustration Cr-3d orbital states near the Fermi level become more localized, indicating an enhanced interaction between Cr-Cr. Nevertheless, the spin-orbit coupling has weak influence on the electron structure.

**Keywords:** first-principles, exchange interaction, frustration, antiferromagnet

**PACC:** 7115M, 7520H, 7120H

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10874021) and the Natural Science Fund of Yangzhou University (Grant GK0513102).

† Corresponding author. E-mail: xfjiang@cslg.edu.cn