

后钙钛矿 CaRhO_3 的电子结构和磁学性质的第一性原理研究*

王江龙[†] 葛志启 李慧玲 刘洪飞 于 威

(河北大学物理科学与技术学院, 保定 071002)

(2010年7月4日收到; 2010年8月6日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的投影平面波方法, 对后钙钛矿结构 (Ppv) 的 CaRhO_3 的电子结构和磁学性质进行了研究. 广义梯度 (GGA) 近似下的计算表明, $Ppv\text{-CaRhO}_3$ 的基态为铁磁性半金属, Rh^{4+} 离子的磁矩大小为 $0.57\mu_B$, 具有低自旋态构型; 而考虑在位库仑作用修正的 $\text{GGA} + U$ 计算, 得到了与实验结果相符的反铁磁绝缘体基态, 表明后钙钛矿结构中 4d 电子之间的关联效应对体系性质有着重要影响.

关键词: 电子结构, 磁学性质, 金属绝缘体转变

PACS: 71.20.-b, 75.30.-m, 71.30.+h

1. 引言

近年来, 4d 族过渡金属氧化物的复杂磁性行为、金属绝缘体转变以及轨道序引起了人们极大的兴趣. 例如, 层状结构的 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ 体系随着掺杂浓度变化出现反铁磁 Mott 绝缘体到超导态的转变^[1,2], ARuO_3 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 系列化合物随着元素替代或者晶格结构变化也会发生顺磁态到铁磁态转变^[3,4]. 与局域性很强的 3d 轨道相比^[5,6], 4d 轨道更为扩展, 电子的巡游性增强, 因此许多 4d 过渡金属氧化物具有顺磁金属性基态. 但是扩展的 4d 轨道和 O 2p 轨道之间存在着很强的 p-d 杂化^[7,8], 共价性增强造成了较大的晶格畸变; 晶格畸变使 4d 轨道之间的能级劈裂增加, 能带宽度也会随着过渡金属离子和氧离子之间的键角偏离 180° 而减小, 以上这些因素使得 4d 过渡金属氧化物的物理性质对晶体结构变化非常敏感. 例如, 钙钛矿结构 (Pv) 的 SrRuO_3 和 CaRuO_3 虽然都具有金属导电性, 但 SrRuO_3 表现出 $T_c \sim 164 \text{ K}$ 的巡游铁磁性, 而晶格畸变更大的 CaRuO_3 却保持顺磁性. 对于 4d 过渡金属

氧化物的金属绝缘体转变、各种磁有序的转变, 以及 4d 电子之间的库仑作用的影响, 各种理论和实验还存在着分歧, 值得进一步深入研究^[9-18].

与钇系氧化物类似, 元素周期近邻的铈氧化物多数也表现出金属导电特性. 例如, $Pv\text{-CaRhO}_3$, $Pv\text{-SrRhO}_3$ 以及层状化合物 Sr_2RhO_4 等都具有金属基态^[19,20]. 然而, 具有后钙钛矿 (Ppv) 结构的 CaRhO_3 却表现出绝缘体性质^[20]. 磁性测量表明, 以上四种化合物中仅 $Ppv\text{-CaRhO}_3$ 具有反铁磁有序基态, 其余则表现出顺磁特性. 对于 $Ppv\text{-CaRhO}_3$, 基于局域密度近似的能带计算得到了金属性基态, 这与实验结果并不一致^[21]; 另外, 对于其磁有序态以及金属—绝缘体转变的原因, 就作者所知, 目前还缺少系统的理论研究. 从晶体结构上看, Pv 结构的 CaRhO_3 具有 GdFeO_3 类型畸变, 但 RhO_6 八面体在 a, b, c 三个晶轴方向上仍共享顶点, 形成三维结构; 而 $Ppv\text{-CaRhO}_3$ 中的 RhO_6 八面体仅在 a 轴方向共享边、 c 轴方向共享顶点、具有二维层状结构. 本文的主要目的是利用自旋极化的 GGA 以及 $\text{GGA} + U$ 方法, 研究钙钛矿和后钙钛矿结构的 CaRhO_3 的能带特征, 金属绝缘体转变, 以及晶体结构和磁性的关系.

* 国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 10904030) 和河北大学人才引进基金资助的课题.

[†] E-mail: jlwang@hbu.edu.cn

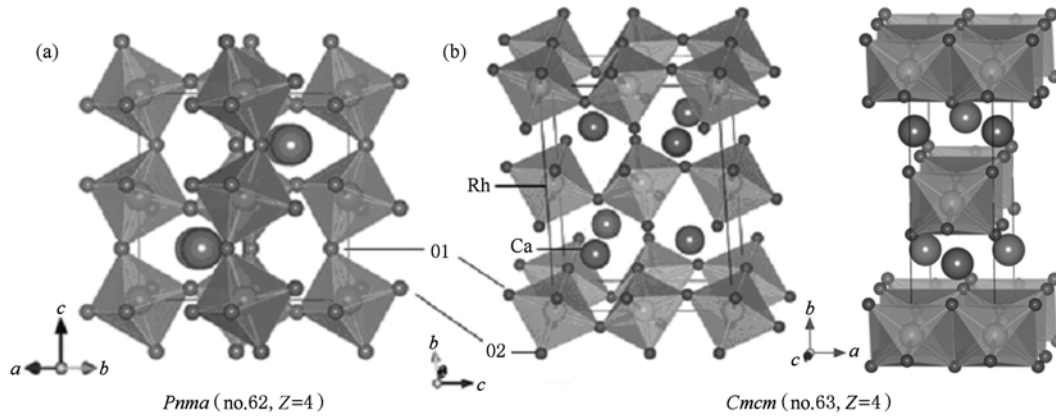


图1 CaRhO_3 的晶体结构(原子从大到小分别代表 Ca, Rh 和 O. 01 和 02 分别为 RhO_6 八面体沿 c 轴方向氧原子, 和沿 ab 面方向氧原子) (a) $Pnma$ (Pv); (b) $Cmcm$ (Ppv)

2. 模型与计算方法

钙钛矿和后钙钛矿结构的 CaRhO_3 都属于正交晶系: $Pv\text{-CaRhO}_3$ 属于 $Pnma$ 空间群, 其晶格结构如图 1(a) 所示. $Ppv\text{-CaRhO}_3$ 属于 $Cmcm$ 空间群, 其晶格结构可以看成是由沿着 a 轴方向共边和沿着 c 轴方向共顶点的 RhO_6 八面体层, 与 Ca 离子层沿着 b 轴方向堆积成的层状结构(图 1(b)).

本文采用基于赝势平面波方法的第一性原理计算程序 (vienna ab-initio simulation package, VASP)^[22,23], 研究了 CaRhO_3 的电子结构和磁学性质. 计算中离子实与价电子间的相互作用采用 PAW 势来描述, 电子之间的交换关联势采用 Perdew-Burke-Ernzerhof 参数化的 GGA-PBE96, 平面波截断动能为 500 eV. 对于研究后钙钛矿结构不同磁构型

的超单胞计算, 布里渊区积分采用以 Γ 为中心的 $6 \times 6 \times 6$ (monkhorst-pack MP) k 空间网格点; 对于原子数较少的单胞计算, 分别采用更加稠密的 k 点以保证收敛精度. 对于单胞形状和体积的优化以及内部坐标的优化, 收敛标准为晶胞剩余应力小于 0.1 GPa, 原子受力小于 $0.01 \text{ eV}/\text{\AA}$.

3. 计算结果与分析

3.1. 晶体结构分析

表 1 是对 $Pv\text{-CaRhO}_3$ 和 $Ppv\text{-CaRhO}_3$ 的晶格常数和原子坐标的几何优化结果. 与实验值相比, GGA 计算的晶格常数通常略微增大 (Pv 相 0.5%—1.5%, Ppv 相 0.5%—1.7%), 但 Ppv 相的体积要比 Pv 相小 1.6%, 这与实验结果相一致 ($\sim 1.8\%$).

表 1 (a): 计算和实验上测得的 Pv -和 Ppv - CaRhO_3 的结构参数

		$Pv \text{ CaRhO}_3 (Pnma)$			$Ppv \text{ CaRhO}_3 (Cmcm)$		
晶格常数		实验值	计算值	实验值	计算值	实验值	计算值
$a/\text{\AA}$		5.5631	5.6439	3.1013	3.1547		
$b/\text{\AA}$		7.6308	7.7177	9.8555	9.9082		
$c/\text{\AA}$		5.3267	5.3536	7.2643	7.338		
原子坐标		x	y	z	x	y	z
Ca	实验值	0.0594	0.25	0.9858	0	0.2521	0.25
	计算值	0.0667	0.25	0.9815	0	0.2504	0.25
Rh	实验值	0.5	0	0	0	0	0
	计算值	0.5	0	0	0	0	0
O1	实验值	0.4809	0.25	0.1151	0.5	0.4279	0.25
	计算值	0.4612	0.25	0.1082	0.5	0.4250	0.25
O2	实验值	0.3133	0.0495	0.7201	0.5	0.1226	0.0548
	计算值	0.3038	0.0541	0.69	0.5	0.1284	0.0511

表1 (b)优化后 Pv -和 Ppv - CaRhO_3 的键长和键角

$\text{CaRhO}_3 Pv (Pnma)$		$\text{CaRhO}_3 Ppv (Cmcm)$	
原子间距/ \AA			
Rh—O1 $\times 2$	2.02632	Rh—O1 $\times 2$	1.97949
Rh—O2 $\times 2$	2.03686	Rh—O2 $\times 4$	2.06093
Rh—O2' $\times 2$	2.03830		
键角/ $^\circ$			
O1—Rh—O2	92.2118	O1—Rh—O2	93.6336
O1—Rh—O2'	91.2109	O2—Rh—O2	80.1238
O2—Rh—O2'	90.5001	Rh—O1—Rh	135.870
Rh—O1—Rh	144.4189		
Rh—O2—Rh	145.2814		

根据对称性分析, Ppv (空间群: $Cmcm$), Pv (空间群: $Pnma$) 和立方钙钛矿结构 (简称为 Cpv , 空间群: $Pm\bar{3}m$) 具有相似的局域结构. 理想 Ppv , Pv 与 Cpv 结构的晶格常数间的关系可以表示为^[24]

$$a \sim \sqrt{2}a_0, b \sim 2a_0, c \sim \sqrt{2}a_0 \quad Pv \quad Z = 4, \quad (1)$$

$a \sim a_0/\sqrt{2}, b \sim 2\sqrt{2}a_0, c \sim 2a_0 \quad Ppv \quad Z = 4, \quad (2)$
其中 a_0 为 Cpv ($Z = 1$) 的晶格常数, Z 代表单胞中所包含的 ABO_3 单元的个数. 因此, 我们可以采用下面的参数来表征 Pv 结构和 Ppv 结构相对于 Cpv 结构的畸变程度

$$\alpha = 1 - (\sqrt{2}a_0)/a, \quad \beta = 1 - (2a_0)/b,$$

$$\gamma = 1 - (\sqrt{2}a_0)/c \quad Pv, \quad (3)$$

$$\alpha = 1 - a_0/(\sqrt{2}a), \quad \beta = 1 - (2\sqrt{2}a_0)/b,$$

$$\gamma = 1 - (2a_0)/c \quad Ppv, \quad (4)$$

其中的 $a_0 = (V/4)^{1/3}$, V 为单胞的体积. α, β, γ 分别代表 a, b, c 轴畸变的程度. 对于 Cpv 结构, 可以得出 $\alpha = \beta = \gamma = 0$, 而 α, β 和 γ 的绝对值越大, 说明晶格畸变越严重.

表2 采用(3), (4)式计算得到的 Pv -和 Ppv - CaRhO_3 的 α, β 和 γ 值

	实验值		计算值	
	Pv	Ppv	Pv	Ppv
$V/\text{\AA}^3$	226.12	222.03	233.19	229.366
a_0	3.838	3.815	3.877	3.856
α	0.024	0.130	0.029	0.136
β	-0.006	-0.095	-0.005	-0.100
γ	-0.019	-0.050	-0.024	-0.051

表2 给出了根据实验与优化后的晶体结构数据, 按(3), (4)式计算得到的 α, β 和 γ 的值. 实验和

理论计算的结果都表明后钙钛矿结构的畸变程度要大于钙钛矿结构. 其中, Ppv 结构中 a 轴的畸变最大 ($\alpha \sim 0.136$), 这是因为 RhO_6 八面体 a 轴方向共边, 而不是共顶点.

两种结构中键长和键角的数据如表1(b)所示. Pv 结构中的 RhO_6 八面体的畸变较小. 而 Ppv 结构中, Rh—O1 与 Rh—O2 的键长差别较大, O—Rh—O 键角与理想 Cpv 结构 (90°) 偏离的程度也大于 Pv 结构, 表明 Ppv 结构中 RhO_6 八面体的畸变较大. 其中, O2—Rh—O2 键角从 90° (Cpv) 变为 80° (Ppv) 左右, 这主要是由于在 a 轴方向上, 较高价态的 Rh^{4+} 阳离子间存在较大的库仑排斥作用, 导致 RhO_6 八面体发生畸变. 此外, 相比于 Cpv 和 Pv 结构, Ppv - CaRhO_3 中的 RhO_6 八面体仅在 ac 面内相互连接, 表现为二维的层状结构 (如图1(b)所示).

3.2. 电子结构分析

图2 给出了优化后的 Pv 结构和 Ppv 结构 CaRhO_3 的顺磁相总态密度 (TDOS) 和 4d 电子的分波态密度 (PDOS). 根据晶体场理论, 处于八面体配位场中的 Rh^{4+} 的五重简并的 4d 轨道, 将分裂成为能量较高的两重简并的 e_g 轨道和能量较低的三重简并的 t_{2g} 轨道; 在 $Pnma$ 和 $Cmcm$ 结构中, 由于 RhO_6 八面体畸变和旋转, e_g 轨道和 t_{2g} 轨道有一定程度的混合. 在 GGA 计算中, Pv 结构的 t_{2g} 能级中心和 e_g 能级中心的劈裂大约为 3.3 eV, 而 Ppv 结构的劈裂大约为 3.4 eV, 费米能级穿过主要成分为 Rh 4d t_{2g} 轨道的价带顶部, 两种结构都具有金属特性. 由于 Rh^{4+} 4d 电子的洪特耦合能小于晶场劈裂能, 在自旋极化计算中 Rh^{4+} 的五个 d 电子将填充能量较低的 t_{2g} 轨道, 表现为低自旋态. 对于 Pv - CaRhO_3 ,

价带底部主要由 O 的 2p 态组成,但也有部分 Rh $e_g - O p$ 杂化态的贡献,而相应的 e_g 反键轨道则位于费米能级之上; $-3.6 \text{ eV} - -1.6 \text{ eV}$ 对应于 O 2p 的非键态; $-1.8 \text{ eV} - -0.2 \text{ eV}$ 区间主要由 Rh t_{2g} 轨道组成,也包含 O 2p 轨道的贡献,这些结果和 Ppv 结构 SrRhO_3 的能带计算结果非常接近^[25].

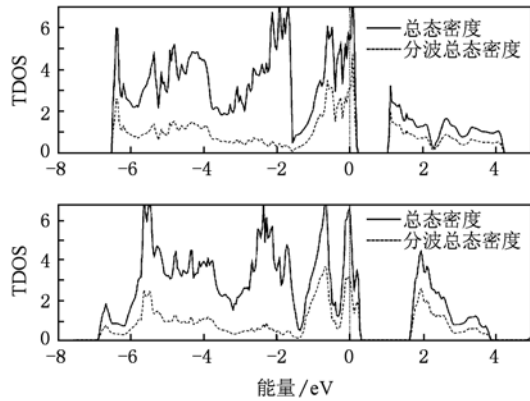


图2 Pv 结构和 Ppv 结构 CaRhO_3 的顺磁态密度分布

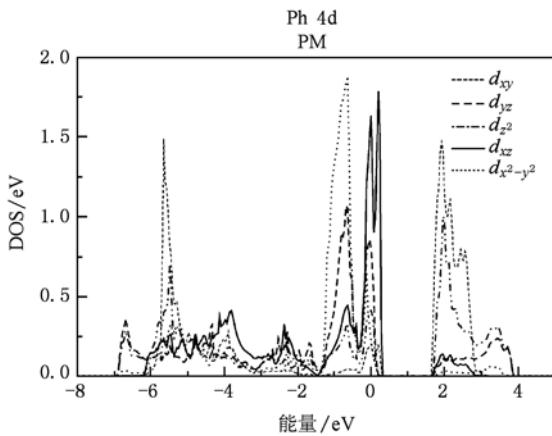


图3 $Ppv\text{-CaRhO}_3$ PM 态, Rh 的 PDOS 图

$Ppv\text{-CaRhO}_3$ 的能级分布与 $Pv\text{-CaRhO}_3$ 相似,但位于导带底的 Rh e_g 轨道变窄,价带和导带的能隙增加到 1.3 eV (Pv 0.8 eV). 此外价带顶部的 Rh t_{2g} 态也分裂为两部分,这是由于晶格畸变导致 RhO_6 八面体的对称性降低, t_{2g} 轨道之间发生了劈裂. 由于 RhO_6 八面体存在较大的畸变,通过坐标系旋转得到局域坐标系的实球谐函数只能和理想八面体的 t_{2g} 和 e_g 轨道近似对应,因此我们采用晶轴坐标系 (x, y, z 分别沿 a, b, c 轴) 下的实球谐函数描述 d 电子态. 图3为 Rh 4d 电子的分波态密度,由于 RhO_6 八面体绕 c 轴转动, Ppv 结构的 d_{xy} 轨道和 Cpv 结构的 $d_{x^2-y^2}$ 轨道相对应,该结构中 Rh 的 d_{xy} 和 d_{z^2} 轨道对应

e_g 态, $d_{x^2-y^2}, d_{xz}$ 和 d_{yz} 轨道对应 t_{2g} 态. 在 Ppv 结构的 RhO_6 八面体中,沿 c 轴方向的 Rh—O1 键长为 1.98 \AA , ab 面方向的 Rh—O2 键长为 2.06 \AA , 而且四个 O2 原子形成 a 方向长度为 2.65 \AA , b 方向长度为 3.15 \AA 的矩形. 这种晶格畸变导致 $d_{x^2-y^2}$ 轨道能量最低,位于费米能级以下的 -0.8 eV 处, d_{xz} 轨道能量最高,集中分布在费米能级附近,而 d_{yz} 轨道在 -0.8 eV 和费米能级处都有分布.

表3 不同 U 值磁构型能量 (FM 相为参考零点) 和 Rh 离子磁矩

$U=0$	$\Delta E / (\text{meV/f. u.})$	带隙/eV	Rh 磁矩/ μ_B
$g\text{-AFM}$	36.7	金属	0.0
FM	0.0	半金属	0.568
$a\text{-AFM}$	36.8	金属	0.042
$c\text{-AFM}$	16.7	金属	0.434
$U=2$	$\Delta E / (\text{meV/f. u.})$	带隙/eV	磁矩/ μ_B
$g\text{-AFM}$	27.0	0.12	0.627
FM	0.0	半金属	0.589
$a\text{-AFM}$	30.4	金属	0.604
$c\text{-AFM}$	27.5	金属	0.614
$U=3$	$\Delta E / (\text{meV/f. u.})$	带隙/eV	磁矩/ μ_B
$g\text{-AFM}$	-1.4	0.45	0.696
FM	0.0	半金属	0.613
$a\text{-AFM}$	-1.0	0.20	0.663
$c\text{-AFM}$	-1.6	0.25	0.680
$U=3.5$	$\Delta E / (\text{meV/f. u.})$	带隙/eV	磁矩/ μ_B
$g\text{-AFM}$	-10.5	0.6	0.730
FM	-0.0	半金属	0.650
$a\text{-AFM}$	-10.6	0.35	0.693
$c\text{-AFM}$	-10.6	0.40	0.713

为了研究 $Ppv\text{-CaRhO}_3$ 体系的磁相互作用,我们计算了磁矩的极化方向平行于晶格 c 轴的不同磁构型的总能. 由于 RhO_6 层沿 b 轴方向具有较大的间距 $\sim 5 \text{ \AA}$, 总能计算也表明 b 方向层间磁耦合能量非常小,因此只考虑沿 a 方向, c 方向为 AFM 排列以及 a, c 同为 AFM 排列的反铁磁构型,分别记为 $a\text{-AFM}, c\text{-AFM}, g\text{-AFM}$, 如图4所示. 对于 $Ppv\text{-CaRhO}_3$, GGA 计算的顺磁态 (PM) 与铁磁态 (FM) 的总能差 $\Delta E = E_{\text{PM}} - E_{\text{FM}}$ 约为 16.5 meV/f. u. , FM 相具有最低的能量. 然而 $a\text{-AFM}$ 相和 $g\text{-AFM}$ 相是不稳定的,总是收敛到 Rh 离子磁矩接近为零的顺磁态构型,这是由于在这两种反铁磁构型中氧离子对体系磁极化以及磁稳定能的贡献减少. FM 相

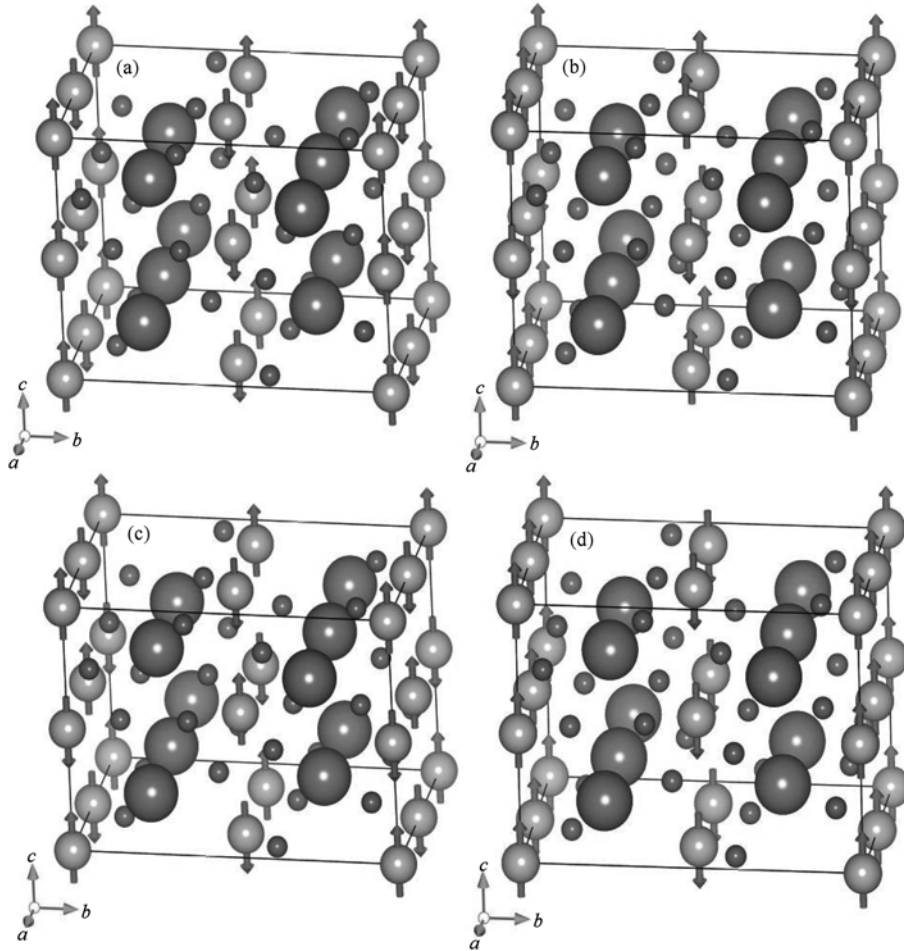


图4 Ppv 结构 $CaRhO_3$ 超晶格 AFM 的四种构型 (a) a -AFM 构型; (b) c -AFM 构型; (c) g -AFM 构型; (d) b -AFM 构型

$CaRhO_3$ 具有半金属的能带结构, 整个单胞的磁矩为 $1.0\mu_B$, Rh 离子的磁矩为 $0.57\mu_B$, O1 磁矩为 $0.16\mu_B$, O2 磁矩 $0.1\mu_B$, 表明 Rh 4d 和 O 2p 之间具有较强的杂化. 考虑到采用基于平均场近似的 GGA 计算并不能很好的处理电子之间的库仑关联作用, 我们进行了包含在位库仑相互作用的 GGA + U 形式的计算, 表 3 给出不同 U 值磁构型的能量和 Rh 离子磁矩. 在 $U = 3.0$ eV 时, c -AFM 相具有最低的能量, 但反铁磁绝缘体态和铁磁半金属态的能量差别较小, 大约为 1 meV; 当 U 值进一步增加时, 反铁磁绝缘体态的能量远低于铁磁半金属态, 这和大的在位库仑相互作用有利于反铁磁绝缘体基态是一致的. 图 5 给出了 $U = 3.0$ eV 时 c -AFM 相的能带结构, 费米能级处出现了约为 0.2 eV 的带隙, 体系表现出绝缘体特征, 与实验结果相符. 表明 Ppv - $CaRhO_3$ 属于 Mott 型绝缘体类, 这在 Rh 氧化物中是很少见的.

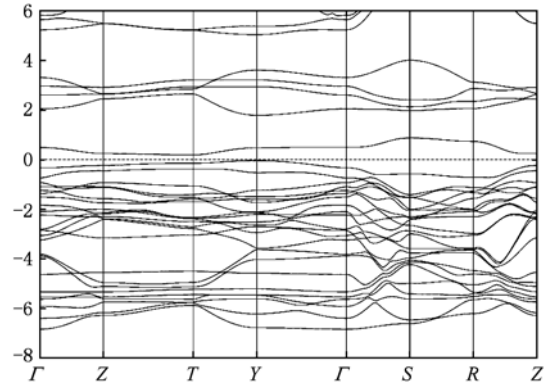


图5 GGA + U AFM 计算, Ppv - $CaRhO_3$ 的能带结构

GGA + U 计算得到 Rh 4d 态密度分布如图 6 (a) 所示, 通过与 GGA 计算的 Rh-PDOS 相比较可以发现, 在位库仑相互作用的引入, 使得分布在费米能级附近的 Rh-4d 轨道的占据态与非占据态分别向低能和高能方向移动. 位于费米能级附近的 d_{xz} 轨道

的多数自旋态和少数自旋态的能级劈裂增加,少数自旋态上移成为带隙态,费米能级处出现带隙,从

而导致金属—绝缘体转变. 在 GGA + U 计算中, Rh 离子的磁矩主要由 d_{xz} 轨道贡献, 图6(b) 自旋密度

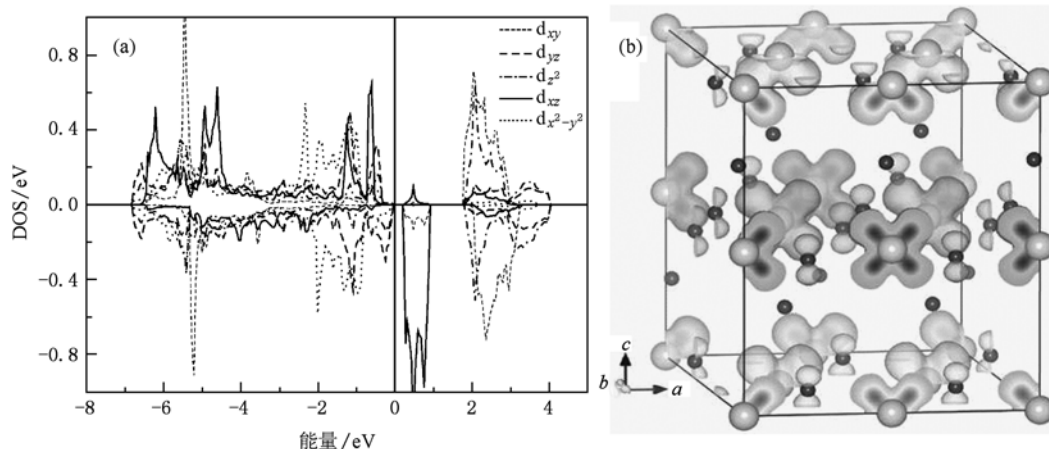


图6 GGA + U AFM 态 (a) Ppv - $CaRhO_3$ 的 Rh 的 PDOS; (b) Ppv - $CaRhO_3$ 的自旋密度分布

分布具有明显的 d_{xz} 轨道特征.

4. 结 论

本文利用基于密度泛函理论的第一性原理计算,对钙钛矿和后钙钛矿结构的 $CaRhO_3$ 系统的电子结构进行了研究. 相比于钙钛矿结构, Ppv - $CaRhO_3$ 的晶格畸变增加, e_g 轨道变窄导致 t_{2g} 和 e_g

能带之间的带隙变大. GGA 计算表明, Rh^{4+} 离子的磁矩约为 $0.57\mu_B$, 具有 $t_{2g}^5 e_g^0$ 的低自旋态构型, 铁磁半金属态具有最低的能量. 然而, GGA 近似下没有得到 Ppv - $CaRhO_3$ 的 AFM 绝缘体相, 只有考虑了在位库仑关联作用后体系才表现出反铁磁绝缘体性质. 该结果表明后钙钛矿结构的 $CaRhO_3$ 属于 Mott 型绝缘体, 电子间的关联效应对体系的性质具有重要的影响.

- [1] Maeno Y, Hashimoto H, Yoshida K, Nishizaki S, Fujita T, Bednorz J G, Lichtenberg F 2002 *Nature (London)* **372** 532
- [2] Nakatsuji S, Maeno Y 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 2666
- [3] Longo J M, Raccach P M, Goodenough J B 1968 *J. Appl. Phys.* **399** 1327
- [4] Jin C Q, Zhou J S, Goodenough J B, Liu Q Q, Zhao J G, Yang L X, Yu Y, Yu R C, Katsura T, Shatskiy A, Ito E 2008 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A* **105** 7115
- [5] Maekawa S, Tohyama T, Barnes S E, Ishihara S, Koshibae W, Khaliullin G 2004 *Physics of Transition Metal Oxides* (Berlin: Springer Series in Solid State Sciences, Springer-Verlag)
- [6] Imada M, Fujimori A, Tokura Y 1998 *Rev. Mod. Phys.* **70** 1039
- [7] Lee Y S, Lee J S, Noh T W, Byun D Y, Yoo K S, Yamaura K, Takayama-Muromachi E 2003 *Phys. Rev. B* **67** 113101
- [8] Moon S J, Kim M W, Kim K W, Lee Y S, Kim J Y, Park J H, Kim B J, Oh S J, Nakatsuji S, Maeno Y, Nagai I, Ikeda S I, Cao G, Noh T W 2006 *Phys. Rev. B* **74** 113104
- [9] Mazin I I, Singh D J 1997 *Phys. Rev. B* **56** 2556
- [10] Anisimov V I, Nekrasov I A, Kondakov D E, Rice T M, Sigrist M 2002 *Eur. Phys. J. B* **25** 191
- [11] Fang Z, Nagaosa N, Terakura K 2004 *Phys. Rev. B* **69** 045116
- [12] Maiti K 2006 *Phys. Rev. B* **73** 235110
- [13] Jeng H T, Lin S H, Hsue C S 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 067002
- [14] Okamoto J, Mizokawa T, Fujimori A, Hase I, Nohara M, Takagi H, Takeda Y, Takano M 1999 *Phys. Rev. B* **60** 2281
- [15] Kim H D, Noh H J, Kim K H 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 126404
- [16] Maiti K, Singh R S 2005 *Phys. Rev. B* **71** 161102(R)
- [17] Pchelkina Z V, Nekrasov I A, Pruschke T, Sekiyama A, Suga S, Anisimov V I, Vollhardt D 2007 *Phys. Rev. B* **75** 035122
- [18] Tan M Q, Tao Q M, He J H 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2203 (in Chinese) [谭明秋、陶向明、何军辉 2001 物理学报 **50** 2203]
- [19] Yamaura K, Takayama-Muromachi E 2001 *Phys. Rev. B* **64** 224424
- [20] Yamaura K, Takayama-Muromachi E 2006 *Physica C* **445-448** 54
- [21] Yamaura K, Shirako Y, Kojitani H, Arai M, Young D P, Akaogi M, Nakashima M, Katsumata T, Inaguma Y, Takayama-Muromachi E 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 2722

[22] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558

[24] Fang C M, Ahuja R 2006 *Phys. Earth Planet In.* **157** 1

[23] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169

[25] Singh D J 2003 *Phys. Rev. B* **67** 054507

Electronic structure and magnetic properties of post-perovskite CaRhO_3 *

Wang Jiang-Long[†] Ge Zhi-Qi Li Hui-Ling Liu Hong-Fei Yu Wei

(College of Physics Science & Technology, Hebei University, Baoding 071002, China)

(Received 4 July 2010; revised manuscript received 6 August 2010)

Abstract

Electronic structure and magnetic properties of Post-perovskite CaRhO_3 have been studied by density functional theory calculations through using the projected augmented wave method. The Generalized-gradient approximation (GGA) calculations indicate a half-metallic ferromagnetic ground state and a low-spin configuration of Rh^{4+} ion with a magnetic moment of $0.57\mu_B$. While the experimental insulating antiferromagnetic ground state can be obtained only by GGA plus on-site Coulomb interaction U (GGA + U) calculations, which indicates the crucial role of correlation effect of 4d electron for the Post-perovskite CaRhO_3 .

Keywords: electronic structure, magnetic properties, metal-insulator transition

PACS: 71.20.-b, 75.30.-m, 71.30.+h

* Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10904030), the Talent Program of Hebei University.

[†] E-mail: jlwang@hbu.edu.cn