

兰州大学

毕 业 论 文

(本科生)

中文标题 强关联电子体系的数值研究

英文标题 The numerical study of strongly correlated electron systems

学生姓名 武振超

指导教师 杨义峰 罗洪刚

学 院 物理科学与技术学院

专 业 物理学基地班

年 级 2014

兰州大学教务处

诚信责任书

本人郑重声明: 本人所呈交的学位论文, 是在导师的指导下独立进行研究所取得的成果。毕业论文(设计)中凡引用他人已经发表或未发表的成果、数据、观点等, 均已明确注明出处。除文中已经注明引用的内容外, 不包含任何其他个人或集体已经发表或在网上发表的论文。

本声明的法律责任由本人承担。

论文作者签名: 武振超 日期: 2018.05.23

关于毕业论文(设计)使用授权的声明

本人在导师指导下所完成的论文及相关的职务作品, 知识产权归属兰州大学。本人完全了解兰州大学有关保存、使用毕业论文的规定, 同意学校保存或向国家有关部门或机构送交论文的纸质版和电子版, 允许论文被查阅和借阅; 本人授权兰州大学可以将本毕业论文的全部或部分内 容编入有关数据库进行检索, 可以采用任何复制手段保存和汇编本毕业论文。本人离校后发表、使用毕业论文或与该论文直接相关的学术论文或成果时, 第一署名单位仍然为兰州大学。

本学位论文研究内容:

可以公开

不宜公开, 已在学位办公室办理保密申请, 解密后适用本授权书。

(请在以上选项内选择其中一项打“√”)

论文作者签名: 武振超 日期: 2018.05.23 导师签名: 杨文峰 日期: 2018.05.23

强关联电子体系的数值研究

摘 要

强关联电子体系是凝聚态物理中一个十分重要的研究方向。在传统的能带理论中，利用单电子近似，将电子的运动看作是在由理想周期性晶体形成的周期场中运动，我们可以漂亮地解释物质的金属、导体和半导体之分。但是能带理论有其局限性，能带理论在解释过渡金属氧化物、重费米子体系均出现失误，这些材料中电子与电子之间存有很强的关联相互作用，不能简单地用单电子近似来处理。

虽然物理学家对强关联电子体系的研究已经有很长的一段历史，科学家提出了很多近似的物理模型，但是严格解析求解强关联电子系统哈密顿量一般都十分困难。随着计算机技术的飞速发展，发展数值计算方法成为强关联研究领域一个很重要的研究方向。

以第一性原理计算为基础科学家发展了很多有效的计算软件。在本文中，作者利用计算软件 WIEN2K 和 WIENNCM 分别做了共线与非共线的计算，分别对 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$ 、MnP 和 CrAs 这三种材料做计算，计算并确定材料的能带结构、电子态密度及费米面等一系列性质。通过与实验上的探测结果相比较，计算结果可以为每个材料在实验上的观察提供物理上的解释，显示了数值计算在凝聚态物理研究中强大的作用。

关键词： 强关联电子体系 磁性 第一性原理计算 密度泛函理论 WIEN2K WIENNCM

THE NUMERICAL STUDY OF STRONGLY CORRELATED ELECTRON SYSTEMS

Abstract

Strongly correlated electron system is a very important research direction in condensed matter physics. In the traditional energy band theory, using the single electron approximation, the motion of electrons is seen as moving in a periodic field formed by ideal periodic crystals. We can explain beautifully the metal, conductor and semiconductor of matter. However, the energy band theory has its limitations. The band theory explains the errors in the transition metal oxides and heavy fermion systems. There is a strong correlation between electrons and electrons in these materials, which cannot be treated simply by single electron approximation.

Although physicists have a long history of research on strongly correlated electronic systems, scientists have proposed many approximate physical models, but it is generally very difficult to strictly solve Hamiltonians for strongly correlated electronic systems. With the rapid development of computer technology, the development of numerical methods has become a very important research direction in the field of strong associative research.

Based on first-principles calculations, scientists have developed a lot of effective computing software. In this paper, the author uses computational software WIEN2K and WIENNCM to do collinear and non-collinear calculations, respectively for $\text{CaCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$, MnP, and CrAs. The materials are used to calculate and determine a series of properties such as energy band structure, density of states of electrons and Fermi surface. Comparing with the experimental detection results, the calculation results can provide a physical explanation for the observation of each material in the experiment, and show the powerful role of numerical calculation in condensed matter physics research.

Key Words: Strongly correlated electron systems, Magnetic, First-principles calculations, Density functional theory, WIEN2K, WIENNCM

目 录

中文摘要	i
英文摘要	ii
第一章 绪论	1
1.1 强关联电子体系	1
1.2 磁性	1
1.2.1 抗磁性	2
1.2.2 顺磁性	3
1.2.3 铁磁性	4
1.2.4 反铁磁性	4
1.2.5 亚铁磁性	5
1.2.6 螺旋磁性和散磁性	5
1.2.7 磁性起源微观机制	5
1.3 密度泛函理论与计算软件 WIEN2K	9
1.3.1 密度泛函理论	9
1.3.2 WIEN2K 软件	11
1.3.3 LDA+U	12
1.3.4 WIENNCM 软件	13
第二章 共线计算:CaCu ₃ Fe ₂ Os ₂ O ₁₂	15
2.1 CaCu ₃ Fe ₂ Os ₂ O ₁₂ 结构与物理性质	15
2.2 计算方法	15
2.3 计算结果与分析	16
2.4 总结与展望	18
第三章 非共线计算 1:MnP	19
3.1 MnP 结构与物理性质	19
3.2 计算方法	21
3.3 计算结果与分析	21
3.4 总结与展望	26
第四章 非共线计算 2:CrAs	27

4.1 CrAs 结构与物理性质	27
4.2 计算方法	28
4.3 计算结果与分析	29
4.4 总结与展望	31
参考文献	33
致 谢	35

第一章 绪论

1.1 强关联电子体系

传统的固体能带理论，在考虑电子在晶体中的运动时，利用单电子近似，将单个电子在晶体中的运动看作是在整个固体中运动，将其他电子对其的影响用等效的周期场来处理，从而将复杂的多体问题转化为单电子近似问题，在此近似的基础上发展出的能带理论可以将晶体划分为金属、绝缘体和半导体。

但是简单的将其他电子对单个电子的作用看作等效场在模型上的处理有时候过于简化，因为这种处理认为价电子在晶体中的运动是彼此独立的，忽略了电子声子之间的相互作用，因此电子之间的关联作用也被忽略了。能带理论在处理过渡金属氧化物时往往是失败的，最为典型的例子莫过于莫特绝缘体 (Mott Insulator)。例如 MnO 晶体，平均每个元胞中有 5 个未填满的 3d 电子构成未填满的 3d 带，而 O^{2-} 的 2p 能带是满带，且与 3d 带不重叠。根据能带理论的预言，MnO 的 3d 带将具有金属导电性，但是在实验上的测量却表示其为绝缘体，其导电率仅有 $10^{-15}\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。又如 ReO_3 ，能带论预言其为绝缘体，实际上它是良导体^[1]。这些错误显示了能带论的局限性，原因是过于简化的模型忽略了窄能带中的电子强关联效应。莫特绝缘体就是典型的强关联材料，在这些材料中，电子与电子之间的相互作用非常大，其往往与电子的动能在一个数量级上，以至于在处理实际的物理过程时不能将这些强大的相互作用忽略，这些相互作用导致了很多新奇的物理现象，如高温超导、重费米子超导，但也使得我们处理问题的难度大大增加。

探寻铜氧化物、铁基超导等高温超导的物理成因是当今凝聚态物理研究中十分重要的一个方向，自 1986 年、2008 年科学家分别发现铜氧化物、铁基化合物出现高温超导现象后，科学家已经展开了长达数十年的研究，但至今仍然未能发现一个普适的高温超导理论。原因就在于上面提到的材料中出现的电子与电子之间强烈的相互作用，系统哈密顿量中电子与电子之间的库伦相互作用项使得系统成为一个复杂的多体系统，所以至今可以严格求解的强关联电子体系哈密顿量十分少，发展合适的数值计算方法在强关联材料的研究中十分重要。通过对实际材料或者物理近似模型的数值计算，可以为理论上建立高温超导理论提供帮助或者解释实验上探究到的丰富的现象。

1.2 磁性

磁性是表征一个固体材料物理性质的重要参数。根据量子力学和固体物理理论，固体中磁性来源主要是两个方面：电子磁性和原子核磁性^[2]。一般而言，由于原子核磁性相比于电子磁性小 3 个数量级，所以不加以考虑。物质的磁性是由其内部原子磁矩排布所决定的。而自由原子磁矩来源主要有三个：电子固有自旋、电子绕核旋转的轨道角动量和外加

磁场感生的轨道矩改变。根据磁化率的符号、大小及磁化率随温度、磁场的变化关系，我们可以将一个材料的磁性分为以下几种状态：抗磁性、顺磁性、铁磁性、反铁磁性、亚铁磁性、螺旋磁性和散磁性。以下将分别展开对这几种磁性的物理性质的描述^[3]，最后给出物质中磁性起源的现代的量子力学解释。

1.2.1 抗磁性

抗磁性表示物质拥有为负值的磁化率，一般与温度和磁场无关，磁化强度与磁场方向相反，磁化率 $\chi < 0$ ，而且 χ 的数值非常小，约为 10^{-7} - 10^{-6} 。实际上，所有材料包括金属如 Cu、Zn、Au 都具有抗磁性。一般情况下，物质中抗磁性来源有以下两种，分列如下。

首先是外加磁场感生的轨道矩的改变引起的抗磁性。对于一个磁矩为 μ_f 的电子轨道，在磁场 B 中受到的力矩为 $\mu_f \times B$ ，其角动量 ℓ 随时演化方程为

$$\frac{d\ell}{dt} = \mu_f \times B \tag{1.1}$$

ℓ 或 μ_f 将绕磁场作 Larmor 进动^[4]（见下图），频率为

$$\omega = \frac{eB}{2m} \tag{1.2}$$

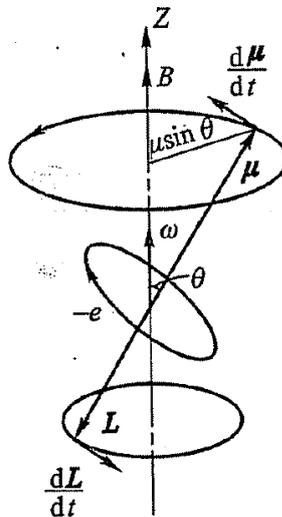


图 1.1: 磁矩绕磁场进动示意图

ℓ 的进动又产生附加的角动量 $\Delta\ell$,

$$|\Delta\ell| = m\omega\rho^2 \tag{1.3}$$

为其中 $\rho^2 = \bar{x}^2 + \bar{y}^2$ 是电子到 z 轴距离平方的平均值。由此产生了一项附加磁矩

$$\Delta\mu_l = -\frac{e}{2m}\Delta\ell = -\frac{e^2}{4m}(\bar{x}^2 + \bar{y}^2)B \tag{1.4}$$

与磁场方向反向，从而产生抗磁性。

任何原子中都存在电子轨道运动，所以抗磁性普遍存在于物质中。但是这种附加磁矩一般都十分微小，所以一般都为更强的原子磁矩所掩盖掉而不加以考虑。

还有一种抗磁性称为朗道抗磁性，最先由朗道指出。朗道认为，在外加磁场中自由运动的电子也存在着一种抗磁性。在磁场作用下，自由电子的能量在磁场方向下保持不变。但是在垂直磁场运动方向上，其能量是按照下式量子化的：

$$E = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + (n + \frac{1}{2})\hbar\omega_c \quad (1.5)$$

其中 $\omega_c = eB/m$ 为回旋频率， n 为整数。电子能量随磁场增加而增加表示出了电子的抗磁性。为了更加直观的理解，可以将上式改写成：

$$E = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + (n + \frac{1}{2}) \frac{e\hbar}{2m} B = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} - \mu_{eff} B \quad (1.6)$$

其中

$$\mu_{eff} = -(2n + 1)\mu_B \quad (1.7)$$

为沿磁场方向所产生的有效磁矩，为负，与磁场方向相反，表现为抗磁性。

1.2.2 顺磁性

顺磁性的物质，磁化率一般都很小，量级约为 10^{-6} - 10^{-7} ，磁化强度与外磁场方向相同。顺磁一般出现在以下 3 种状态中。首先是自由电子的顺磁性，亦称泡利顺磁性；其次是物质中原子或离子固有磁矩，他们之间相互作用很弱，无法形成有序排列，称为正常顺磁性。比较典型的物质包括含有过渡金属或稀土元素的绝缘化合物、一些含稀土元素的合金及有机化合物中的自由基；还有一种是温度超过临界温度，系统发生自发性时间反演对称破缺的物质中呈现出来的顺磁性，往往与铁磁、反铁磁及亚铁磁物质相联系，在临界温度处发生由顺磁相到铁磁相或者反铁磁相等磁性相变，呈现出丰富的物理现象。下面我们简单介绍下前两种，第三种可以暂时略过，留到与铁磁、反铁磁等一并讨论。

由于自由电子自旋磁矩而产生的顺磁性，又称泡利顺磁性。无磁场时，自由电子气两种自旋态电子数目相等，能带可以分为正负自旋磁矩的两个子带，两种自旋磁矩的电子填充至同一能量 E_f ，但是外加磁场后，自旋磁矩方向与磁场方向相同的子带中的电子能量下降，而自旋磁矩方向与磁场方向反平行的子带中电子能量上升。平衡后虽然两种电子还是填充至同一能量高度，但是处在不同自旋方向的电子数目不再相同，从而使物质在整体上产生与方向与外磁场方向同向的磁化强度，物质显示出顺磁性。

第二种关于物质的顺磁理论是自由原子磁矩的顺磁理论。出现在具有固有磁矩的原子或分子所组成的气体、含过渡元素或稀土元素离子的化合物或合金中。自由空间中，原子或离子磁矩具有磁矩

$$\mu = \gamma\hbar l \quad (1.8)$$

无磁场时，磁矩方向无序导致物质整体上磁矩为零。当存在一个为 B 的磁场时，在外磁场作用下， μ_l 沿磁场方向有 $(2l+1)$ 种可能取值，在磁场中能量为

$$E = -\mu_l \times B = m_l g \mu_B B \quad (1.9)$$

体系的磁化强度决定于原子磁矩沿磁场方向投影的统计平均。按照统计物理理论，体系的

配分函数为

$$Z = \left(\sum_{m_l=-l}^l e^{-\frac{m_l g \mu_B B}{k_B T}} \right)^N \quad (1.10)$$

其中 N 为单位体积中的原子数。则我们可以得到磁化强度为

$$M = k_B T \frac{d}{dB} \ln Z = N g l \mu_B \frac{d}{d\alpha} \left(\sum_{-l}^l e^{-m_l \alpha / \ell} \right) \quad (1.11)$$

其中

$$\alpha = \frac{g l \mu_B B}{k_B T} \quad (1.12)$$

经过一系列数学处理最终我们可以得到

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{N g^2 l(l+1) \mu_B^2 \mu_0}{3 k_B T} = \frac{C}{T} \quad (1.13)$$

我们得到了物理上著名的 Curie 定律， χ 与 T 成反比，比例系数 C 称为 Curie 常数。

1.2.3 铁磁性

典型的铁磁性材料，例如过渡金属铁、钴、镍等，它们有许多共性。首先它们的饱和磁化强度一般都非常大，属于强磁性物质。在许多材料中，不需要施加很强的磁场就能磁化至饱和，在同样的磁场作用下显示出比普通顺磁性物质高得多的磁化强度。其次他们都具有临界温度，称为居里温度。高于居里温度时，系统显示出顺磁性，顺磁磁化率与温度的关系服从 Curie-Weiss 定律

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (1.14)$$

只有在低于居里温度时系统才表现出铁磁性，且在此区间内饱和磁化强度随温度升高而减少，温度远离 T 时变化比较缓慢，但是当温度上升至 T 时，饱和磁化强度快速下降为零，物质铁磁性消失。

铁磁性材料还存在磁滞现象，表现为磁化曲线是非线性而且存在磁滞回线。磁化强度随磁场 H 非线性增加直至饱和后减小外加磁场强度直至为零，然后可以发现材料这时仍保留一定的磁化强度，称为剩余磁化强度，只有加上一个反向磁场才能使磁化强度变为零，这种现象称为磁滞现象。

1.2.4 反铁磁性

1932 年，奈尔发展了物质反铁磁和亚铁磁性的理论。奈尔认为，某些物质中原子磁矩可以反平行有序排列。将晶体分为两个子晶格，在每个晶格内磁矩是平行的，而不同子晶格的磁矩反平行，相互抵消，在宏观上不显示净磁矩。奈尔将这种磁有序状态称为反铁磁性。与铁磁性类似，反铁磁性也存在着临界温度，称为奈尔温度。小于奈尔温度时呈现反铁磁性，是一种弱磁化性，随着温度降低，磁化率逐渐减小。大于奈尔温度时呈现顺磁性，磁化率与温度关系仍具有 Curie-Weiss 定律的形式

$$\chi = \frac{C}{T + \theta} \quad (1.15)$$

C 为 Curie 常数， θ 为奈尔温度。与式 (1.14) 不同的是，分母中符号为正值。

1.2.5 亚铁磁性

亚铁磁性作为一种特殊的强铁磁性物质，其原子或离子中磁矩为反平行有序排列，但是由于反平行磁矩大小数量不相等，不能完全抵消，因而在宏观上显示出铁磁性的特点。与铁磁性相似，亚铁磁性物质也存在 Curie 温度、有磁滞现象等，但是其磁化强度一般小于铁磁性物质，所以称之为亚铁磁性。亚铁磁性作为一种未完全抵消的反铁磁性，它具有不同于铁磁性的性质。当温度高于居里温度时，物质呈现顺磁性，其磁化率为

$$\chi = \frac{C}{T + \theta} \quad (1.16)$$

上面提到，与反铁磁性类似，亚铁磁性物质可以分成两个或多个子晶格，磁化强度分别为 M_A 和 M_B ，总的磁化强度是二者相加的结果。在零温下为饱和，随着温度的上升 M_A 和 M_B 随 T 变化可能出现特殊的形状，导致 M 随 T 的变化可能出现特殊的形状。

1.2.6 螺旋磁性和散磁性

过渡金属的某些元素、合金和盐类中存在螺旋磁性：它们的原子磁矩在足够低的温度下排列成蜷线或螺旋线。本文主要计算材料中的 CrAs 和 MnP 在低温和高压下都出现螺旋磁性，确定它们在一定温度和不同压强下螺旋磁性的分布状态是本文的重要组成部分。除了螺旋磁性，在某些非晶态材料中，原子磁矩排布的无规则性导致近邻原子间交换相互作用表现为不同程度的混乱排布，原子磁矩方向为发散状，这种状态下的磁有序结构在物理上称之为散磁性。

1.2.7 磁性起源微观机制

为了从微观机制上了解物质内部纷纭复杂的磁性结构，物理学家在此方面展开了旷日持久的研究。局域磁矩理论和巡游电子理论都在一定层面给出了有力的解释。在这里我们着重于利用局域磁矩理论来讲述铁磁性、反铁磁性等磁性微观物理图像。1907 年，外斯将分子场的概念引入到铁磁性的研究中，奈尔用分子场理论系统的研究了反铁磁性和亚铁磁性。分子场的引入认为每个自旋受到正比于晶体内磁化强度的有效场的作用。海森伯于 1928 年给出铁磁性第一个微观理论。假定过渡金属中 d 电子是局域的，束缚在各原子周围，不参与输运过程而对电导热导没有贡献，d 电子间的交换作用导致 d 电子自旋磁矩的有序排列，从而产生铁磁性。我们接下来就利用海森伯的理论来讨论物质磁性的微观物理图像^[5]。

我们用 Heisenberg Model 来引出分子场理论。Heisenberg Model 的 Hamilton 为

$$H_i = -JS_i \cdot \sum_j S_j \quad (1.17)$$

其中 j 只取最近邻原子，定义有效场如下：

$$g_L \mu_B \mu_0 H_{eff} = J \sum_j S_j = J \sum_j \langle S_j \rangle = zJ \langle S_j \rangle \quad (1.18)$$

理论处理关键是用平均值 $\langle S_j \rangle$ 代替 S_j 。接下来我们可以将单原子哈密顿量写为

$$H_i = -g_L \mu_B \mu_0 S_i \cdot H_{eff} \quad (1.19)$$

磁化强度为

$$M = N g_L \mu_L \mu_B \langle S_j \rangle \quad (1.20)$$

其中 N 为单位体积自旋的个数。则有效场为

$$H_{eff} = \frac{2zJ}{g_L \mu_B \mu_0} \langle S_j \rangle = \frac{2zJ}{N g_L^2 \mu_B^2 \mu_0} M = \gamma M \quad (1.21)$$

其中, 加入磁场后总场为

$$H_T = H + H_{eff} = H + \gamma M \quad (1.22)$$

假定沿 h 方向, 由于各向同性的原因, 可写为

$$H_i = -g_L \mu_B \mu_0 S_{iz} H_T \quad (1.23)$$

我们可以得到 H_i 的本征值为

$$E_v = -g_L \mu_B \mu_0 v H_T, v = -S, \dots, S \quad (1.24)$$

利用配分函数

$$Z = \sum_{v=-S}^S e^{-\frac{E_v}{k_B T}} = \sum_{v=-S}^S e^{\frac{v g_L \mu_B \mu_0 H_T}{k_B T}} \quad (1.25)$$

求和, 可以得到

$$Z = \frac{\sinh\left[\frac{g_L \mu_B \mu_0 H_T (2S+1)}{2k_B T}\right]}{\sinh\left[\frac{g_L \mu_B \mu_0 H_T}{2k_B T}\right]} \quad (1.26)$$

从而我们可以得到磁化强度为

$$M = N k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial H_T} = N g_L \mu_B S B_s(x) \quad (1.27)$$

其中 B_s 是 Brillouin 函数, 定义为

$$B_s(x) = \frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{2S+1}{2S} x\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{1}{2S} x\right) \quad (1.28)$$

而

$$x = \frac{g_L \mu_B \mu_0 S H_T}{k_B T} \quad (1.29)$$

定义约化磁化强度最大值为

$$M_0 = N g_L \mu_B S \quad (1.30)$$

我们可以得到约化磁化强度为

$$m = \frac{M}{M_0} = B_s(x) \quad (1.31)$$

其中 B_s 在 x 从 0 变到无限时, 取 0 到 1, 令 $x_0 = g_L \mu_B \mu_0 S H / k_B T$, 我们可以得到

$$x = x_0 + \left(\frac{zJS^2}{k_B T}\right)m \quad (1.32)$$

与 (1.31) 式组成自洽方程组。通过分析这两个方程我们就能得到物质磁性转变的过程中具体的物理图像。

在外场为零且 x 很小的情况下，将 Brillouin 函数展开为

$$B_s(x) = \frac{S+1}{3S}x - \frac{[(S+1)^2 + S^2](S+1)}{90S^3}x^3 + \dots \quad (1.33)$$

将此式的一级近似代入到 (1.31) 式中，我们可以得到

$$T_c = \frac{J_2 S(S+1)}{3k_B} \quad (1.34)$$

将 (1.32) 式小量展开，有

$$x = x_0 + \frac{T_c}{T}x \quad (1.35)$$

从而得到磁化率随温度的变化关系

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T - T_c} \quad (1.36)$$

其中

$$C = \frac{Ng_L^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B} \quad (1.37)$$

为 Curie 常数，而上式就是前面在铁磁性介绍时的 Curie-Weiss 定律。当 T 趋于 T_c 时，磁化率趋于无穷，从而产生自发磁化。

我们上面由 Heisenberg Model 引出的铁磁性的理论中，交换积分为正值，当交换积分为负值时则可以得到关于反铁磁的理论。引入次近邻模型来探讨反铁磁性。在两种自旋间引入两种不同的相互作用常数，不同子格之间耦合 $J_{12}=J_{21}$ ，但是对于相同子格之间的相互作用常数，有 $J_{11}=J_{22}$ 。由于存在两个子格系统，所以会出现两个有效场

$$H_i = H + \sum_j \gamma_{ij} M_j \quad (1.38)$$

每个有效场都需要计入不同子格系统的耦合，耦合常数为

$$\gamma_{ij} = \frac{z_{ij} J_{ij}}{Ng_L^2 \mu_B^2 \mu_0} \quad (1.39)$$

这里 z_{ij} 为 i 子格上某原子附近处于 j 子格的近邻原子数，以交换积分所联系。重复对铁磁性讨论的步骤，可以得到下式

$$m_i = B_s(x_i) \quad (1.40)$$

其中 $x_i = g_L \mu_B \mu_0 H_i S / k_B T$ ， $M_{0i} = Ng_L \mu_B S / 2$ 。温度较高时，系统处于顺磁相，只有在引入外场后，物质才会沿外场方向磁化。对 (1.40) 式做展开，保留一次项，有下式

$$m_i = B_s(x_i) = \frac{S+1}{3S} x_i = \frac{(S+1)g_L \mu_B \mu_0 H_i}{3k_B T} \quad (1.41)$$

代入到 (1.38) 式中，我们可以得到

$$M_i - \frac{C}{2T} \sum_j \gamma_{ij} M_j = \frac{C}{2T} H \quad (1.42)$$

其中 C 就是 (1.37) 式中定义的 Curie 常数，利用系数的对称性，也就是 $\gamma_{ii} = \gamma_{jj}$ 及 $i \neq j$ 时， $\gamma_{ij} = \gamma_{ji}$ ，我们对上式求和，可以得到下式

$$M(1 - \frac{C}{2T} \sum_j \gamma_{ij}) = \frac{C}{T} H \quad (1.43)$$

从上式中可以直接得到顺磁磁化率为

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T + \theta_A} \quad (1.44)$$

其中

$$\theta_A = -\frac{C}{2} \sum \gamma_{ij} = -\frac{S(S+1)}{3k_B} \sum_i z_i J_i \quad (1.45)$$

反铁磁性的特征是 J 值为负值，所以 θ_A 为一正值，所以反铁磁体在顺磁区的磁化率也遵循 Curie-Weiss 定律，只不过与铁磁体不同的是 Curie 温度 $T_C = -\theta_A$ 为一负值。

接下来我们继续导出有关亚铁磁性的理论。与反铁磁性类似，亚铁磁体也可以认为是系统中存在两种子格，不同子格系统磁矩方向相反，但是与反铁磁体不同的是虽然不同子格间磁矩方向相反，但是大小不一样，所以系统总的磁矩并不能完全抵消。我们在公式推导时仍然可以从 (1.38) 和 (1.39) 式出发，但是需要留意的是虽然子格与子格之间相互作用常数还存在 $\gamma_{12} = \gamma_{21}, \gamma_{12} < 0$ ，但是 $M_1 \neq M_2$ 且 $\gamma_{11} \neq \gamma_{22}$ ， $|\gamma_{11}|$ 和 $|\gamma_{22}|$ 一般远小于 $|\gamma_{12}|$ ，将热平衡时系统磁化强度列于下

$$M_i = N_i g_L \mu_B S_i B_{(s_i)}(x_i) \quad (1.46)$$

其中 N_i 为单位体积自旋量子数为 S_i 的原子数， $B_{(s_i)}(x)$ 与 x_i 的定义与 (1.28) 式和 (1.29) 式相同，只不过将自旋和总场做相应改变即可。根据 (1.33) 式，将此式作展开，取一级近似，可以得到

$$M_i = \frac{C_i}{T} H_i \quad (1.47)$$

这里 Curie 常数可以将 (1.37) 式将 N 和 S 加上下标 i 即可。然后把有效场 H_i 按照 (1.38) 式的标量形式代入可以得到下列方程：

$$(T - C_1 \gamma_{11}) M_1 - C_1 \gamma_{12} M_2 = C_1 H \quad (1.48)$$

$$-C_2 \gamma_{12} M_1 + (T - C_2 \gamma_{22}) M_2 = C_2 H \quad (1.49)$$

解此方程组，可以分别得到两个子格的磁化强度分别为

$$M_1 = \frac{C_1(T - C_2 \gamma_{22}) + C_1 C_2 \gamma_{12}}{(T - C_1 \gamma_{11})(T - C_2 \gamma_{22}) - C_1 C_2 \gamma_{12}^2} H \quad (1.50)$$

$$M_2 = \frac{C_2(T - C_1 \gamma_{11}) + C_1 C_2 \gamma_{12}}{(T - C_1 \gamma_{11})(T - C_2 \gamma_{22}) - C_1 C_2 \gamma_{12}^2} H \quad (1.51)$$

系统总的磁化强度是上两式相加的结果，写出磁化率的倒数形式

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} - \frac{1}{\chi_0} - \frac{\sigma}{T - \theta} \quad (1.52)$$

此处 $C = C_1 + C_2$ ，而其他常数都可以材料常数确定。方程 (1.52) 在 $T \rightarrow \infty$ 时可以化简为下式

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} - \frac{1}{\chi_0} \quad (1.53)$$

一般在亚铁磁材料中， $-1/\chi_0$ 为正值，所以可以定义一个正的温度

$$\theta = -\frac{C}{\chi_0} \quad (1.54)$$

那么 (1.53) 式就可以化为下式

$$\chi = \frac{C}{T + \theta} \quad (1.55)$$

我们得到了亚铁磁物质的磁化率随温度变化的关系，不过需要注意的是，此式是我们取高温极限下情况近似得来，这说明在足够高温情况下，亚铁磁物质的 $1/\chi$ 与温度的关系是线性的。

以上我们花了大段篇幅介绍了物质磁性的微观物理图像，出发点是利用分子场的想法来从 Heisenberg Model 出发来导出铁磁、反铁磁、亚铁磁的磁化率随温度的变化关系，最终我们都以推导出 Curie-Weiss 定律而结尾。但是需要说明的是，正如在本小节一开头所说，局域磁矩理论是建立在我们假定 3d 电子是局域的这一立场上而展开讨论的，所以在对于碱性金属中的磁性，局域磁矩理论并不能像在解决绝缘体磁性那么成功，原因就是在于碱金属中价电子是巡游的而不是局域在离子实附近，所以势必要发展关于巡游电子磁性的微观理论，在这一方面取得很好结果的就是巡游电子磁性理论，它可以有力地解释巡游电子磁性来源的物理图像，在此我们不做过多讨论。

1.3 密度泛函理论与计算软件 WIEN2K

本次论文所做计算是依托 WIEN2K 和 WIENNCM 软件，WIEN2K 计算软件背后的物理学原理是密度泛函理论，所以有必要在此介绍下密度泛函理论。

1.3.1 密度泛函理论

密度泛函理论 (DFT) 是上世纪 80 年代由霍亨伯格和孔恩等人发展起来的理论。这是一个描述关联多体问题的理论，它将复杂的多体问题转化为了处理一个独立粒子系统的问题，在这个系统中所有相互作用效应和关联效应都被包含在一个交换-关联泛函中。由于极大的简化了处理多体问题的难度，密度泛函理论成为凝聚态物理中计算物质电子结构、磁性及其他物理量的重要工具。在实际材料的研究中，在 Kohn-Sham 框架下引入的局域密度近似和广义梯度近似取得了巨大的成功。

1964 年，霍亨伯格和孔恩提出了密度泛函理论，在他们的论文中，在他们证明的两个定理的基础上，他们建立了密度泛函理论。他们认为，在外加场中相互作用的束缚电子系统，决定势场的唯一因素是基态电子态密度，而基态能量则可以由此基态电子态密度变分取极值而得来。

根据他们的理论，系统的基态能可以写成如下的泛函形式

$$\begin{aligned} E[\rho, V] &= \langle \Psi[\rho] | T + V_{ee} + V_{eff} | \Psi[\rho] \rangle \\ &= T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int d^3r V(r)\rho(r) \\ &= F[\rho] + \int d^3r V(r)\rho(r) \end{aligned} \quad (1.56)$$

其中存在一个仅仅随基态电子数密度变化的泛函

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (1.57)$$

在这里

$$T[\rho] = \langle \Psi[\rho] | T | \Psi[\rho] \rangle \quad V_{ee}[\rho] = \langle \Psi[\rho] | V_{ee} | \Psi[\rho] \rangle \quad (1.58)$$

称为 HK 能量泛函。从 HK 定理我们可以知道除定域外势场外，还存在由一项仅仅由电子基态态密度所决定的泛函，正是这一项唯一的决定了系统的基态性质，虽然这一项的具体的物理表达式我们也不知道，但是后来物理学家找到了诸多关于基态密度泛函的近似方法，著名的有局域密度近似和广义梯度近似。从 HK 定理我们还知道的是对电子态密度做变分，泛函极小值就是系统的基态。对 HK 泛函做变分，将多体问题转化为单电子问题则涉及到 1965 年孔恩和沈吕九的工作^[9]，在他们的论文中，经过一系列数学上的处理和物理上的近似，他们最终得到了物理上著名的 KOHN-SHAM 方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (1.59)$$

这个方程在形式上与量子力学中的薛定谔方程极其类似，只是将薛定谔方程中的势能项换为在此问题下单电子在系统内受到的有效作用势，而这个有效作用势又严格依赖于电子基态态密度

$$\rho(r) = \sum_i |\phi_i(r)|^2 \quad (1.60)$$

所以称之为 KS 自洽方程组。

前面提到，密度泛函理论十分重要的一点就是在与交换关联能泛函如何选取的问题，霍亨伯格和孔恩认为电子态密度能量泛函的形式为

$$G[\rho] = \int d^3r g_r[\rho] \quad (1.61)$$

其中 $g_r[\rho]$ 为 r 处的能量密度泛函。观察此方程，可以发现， G 对 ρ 的依赖是非定域的，空间中任意一处电子态密度的改变，不仅引起此处能量密度泛函的改变，而且还将引起系统的能量密度的改变。但是一般情况下。对于一个多体系统而言，知道空间中各处的电子态密度几乎是不可能的事情，所以一般只能做物理上各种合理的近似来得到电子态密度的表达式。在电子态密度在空间中变化比较平缓的情况下，我们可以对上式中的电子态密度进行展开而得到

$$g_r[\rho] = g_0[\rho(r)] + g_1[\rho(r)] \nabla \rho(r) + \dots \quad (1.62)$$

当我们仅取首项的时候就是密度泛函理论中的局域密度近似 (LDA)，接着便可以将交换关联能泛函写成定域形式

$$E_{xc}^{(LDA)}[\rho] = \int d^3r \varepsilon_{xc}(\rho(r)) \rho(r) \quad (1.63)$$

其中 $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$ 是密度等于定域密度的相互作用均匀电子气体中每个电子的多体交换关联能，现在我们可以把 LDA 交换关联能泛函所对应的交换关联势写为

$$V_{xc}^{(LDA)}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{(LDA)}[\rho]}{\delta \rho[r]} = \varepsilon_{xc}(\rho(r)) + \rho(r) + \rho(r) \frac{d\varepsilon_{xc}(\rho(r))}{d\rho(r)} \quad (1.64)$$

然后利用物理学家之前在均匀电子气模型中得到的交换关联能，通过插值拟合的方法，就最终可以得到交换关联势的解析形式进而得到多体系统的基态能。目前，LDA 已经在凝聚态物理和计算化学研究中得到了及其广泛的应用，利用 LDA，我们可以以令人满意的精

度来求解各种物质的基态性质。LDA 已经成为计算分子和固体中电子结构及总能量的有力工具。

广义梯度近似是另一种为了得到电子基态密度而广泛应用的近似方法。考虑到局域密度近似将电子态密度做理想均匀电子气处理过于简化，为了进一步提高计算精度，考虑到实际材料中电子态密度不可能是均匀分布的，广义梯度近似在处理电子基态密度时用电密度的梯度函数来做近似，由此导出的多电子交换关联能基本表达式为

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int d^3r \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] + \int d^3r F_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)] \quad (1.65)$$

在引入的广义梯度近似时我们要对交换密度和关联密度做额外修正，常用广义梯度近似泛函有 Perdew-Wang91 和 PBE 泛函。在实际材料的计算当中，局域密度近似和广义梯度近似都有各自的优缺点，由于都做了近似处理，所以对电子之间交换关联能的处理和实际情况存在着一定误差，所以在计算材料的基态能量时根据自己的实际需要来选择合适的计算方法。

1.3.2 WIEN2K 软件

第一性原理计算，有时候也称为从头计算 (ab initio)，是凝聚态物理中计算材料性质的十分重要的手段。其基本思想是把固体看成是由原子核和电子共同组成的多粒子系统，应用量子力学中的方法对系统内粒子的运动进行“非经验”的计算，在计算时只需要确定构成微观体系各元素的原子类型及原子位置，进行理论模拟计算时不需要任何其他参数 (包括经验、拟合)，计算结果可以得到微观体系的总能量、电子结构等性质来预测宏观物质的性质。其中比较有代表性的利用第一性原理的计算软件就有即将展开介绍的本次论文工作开展期间主要使用的计算软件，分别是计算 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$ 时用到的做共线计算的 WIEN2K 软件和计算 MnP 和 CrAs 时用到的做非共线计算的 WIENNCM 软件。

下面介绍下本次论文工作开展期间主要使用的计算软件，分别是计算 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$ 时用到的做共线计算的 WIEN2K 软件和计算 MnP 和 CrAs 时用到的做非共线计算的 WIENNCM 软件。

作为第一性原理计算的软件，WIEN2K 软件利用的原理主要是线性化缀加平面波。线性化缀加平面波几乎是所有计算晶体电子结构最有效的方法。它建立在密度泛函理论的基础之上，使用的近似方法有局域自旋密度近似 (LSDA) 和广义梯度近似 (GGA) 等。为了得到 Kohn-Sham 方程的基态密度、总能量、本征值等，线性化缀加平面波方法认为在晶体内部的波函数根据实际情况而可以分别用两种基矢展开。一种是在非重叠的原子球半径内展开，中心是原子核，另一种是在远离原子核的中间区域，在这两种区域根据物理实际，我们可以分别用两种基矢展开波函数。

在半径为 R_t 原子球内部，也就是下图^[10]中的区域 I，我们可以将波函数表示为球谐函数线性组合的形式

$$\phi_{k_n} = \sum_{lm} [A_{lm,k_n} u_l(r, E_l) + B_{lm,k_n} \dot{u}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) \quad (1.66)$$

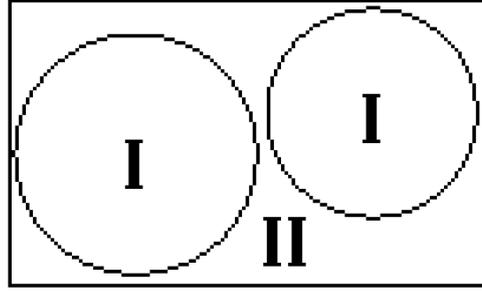


图 1.2: 区域 I 是原子球内部，区域 II 是原子核与原子核中间位置

其中 $u_l(r, E_l)$ 是本征能量为 E_l 的径向薛定谔方程的一般解。

而在远离原子核位置的原子与原子中间位置的区域，也就是图（1.1）中标记为 II 的区域。考虑到所受原子核的相互作用比较小，我们可以用平面波的形式表示波函数

$$\phi_{k_n} = \frac{1}{\sqrt{\omega}} e^{ik_n \cdot r} \quad (1.67)$$

其中 $k_n = k + K_n$ ， K_n 是倒易矢量， k 是第一布里渊区的波矢。每一个平面波在原子球区域都被增广为类球谐函数。

通过对不同区域采用不同基矢的方法，我们可以最终将 Kohn-Sham 方程的解表示为这两种基矢叠加的形式。如下所示

$$\psi_k = \sum_n c_n \phi_n \quad (1.68)$$

其中系数 c_n 是由 Rayleigh-Ritz 变分法所确定的。基矢的收敛性是由一个截断参数 $R_{mt} K_{max}$ 所保证的。其中 R_{mt} 是单位晶胞中最小的原子球半径，而 K_{max} 则是在（1.68）式中最大的 K 值。

1.3.3 LDA+U

之前在介绍密度泛函理论时，在对特定系统具体选择交换关联势的时候，我们介绍了两种方法：局域密度近似（LDA）和广义梯度近似（GGA）。但是在实际材料的计算中，我们通常使用的方法是 LDA+U 或者 GGA+U。本次毕设我们就使用了 GGA+U 的方法作为交换关联势。所以在此我们有必要介绍下 LDA+U 或者 GGA+U 的有关知识。

我们之前提到过，依照局域密度近似和广义梯度近似等一系列寻找交换关联势的近似方法，密度泛函理论在材料基态性质计算方面取得了巨大成功，但是在处理强关联电子体系，例如过渡金属氧化物等莫特绝缘体时，第一性原理下的局域密度近似和广义梯度近似计算并不是很成功。对于莫特绝缘体来说，物质基态的绝缘性质来源于电子之间强烈的库伦排斥作用，这促使电子局域在类原子轨道上（莫特局域化）。对这个物理现象的精准描述需要计及由多种自由度决定的多电子波函数和电子与电子之间相互作用多体项。当电子强烈地局域化时，它们的运动就变得关联起来，它们的波函数也获得了一个显著的多体性质。所以哈特里-福克近似并不能很好的解释莫特绝缘体的物理性质。之前也有提到，能带理论在解释莫特绝缘体时也出现了问题。由于很难找到一个精准的电子-电子相互作用表

达式作为电子密度泛函，我们很难找到一个单粒子表述来描述整个系统，所以密度泛函理论在解释莫特绝缘体并不精确。局域密度近似（LDA）和广义梯度近似（GGA）在预测这些物质的绝缘性质、平衡态晶体结构及磁性时都出现了一些失误。所以在实际计算时，我们需要发展更精确的计算手段来将电子之间的关联效应也考虑进去。

我们知道描述强关联电子体系最简洁有效的一个模型是赫伯德模型。它的哈密顿量如下所示

$$H_{Hub} = t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + h.c.) + U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} \quad (1.69)$$

其中 $\langle i, j \rangle$ 代表最近邻原子位置。 $c_{i,\sigma}^\dagger$, $c_{j,\sigma}$, 和 $n_{i,\sigma}$ 分别是在原子位置为 i 、自旋为 σ 的电子生成算符、电子湮灭算符及电子数算符。当电子处于强烈的局域态时，电子从一个原子位置运动到临近位置时可以被描述为一个跳跃过程，其幅度正比于价电子态的带宽。由于强烈的局域化，库伦排斥力只需要计算在同一原子位置内的电子，通过一项正比于在同一位置的原子态的占据数的乘积，其强度为 U （也称作 Hubbard U ）。“跳跃”幅度和在位库伦排斥代表了计算莫特绝缘体的最小的一系列参数。事实上，在这些系统中，基态绝缘性质一般出现在能量的单粒子项被短程库伦相互作用项所抑制的时候： $t \ll U$ 。换句话说，即使是在能带半满，能带理论预言物质为金属态时，因为电子没有足够的能量去克服近邻位置电子的库伦排斥作用而移动，导致物质表现出绝缘体的性质。因此， U 和 t 之间的相对大小决定了系统电子基态性质。总的来说，当系统主要是由能量的单粒子项所决定时 ($t \gg U$)，系统可以被密度泛函理论很好的描述，但是当出现相反状况时 ($t \ll U$) 时，问题就变得复杂了。

在描述关联电子材料基态性质的方法中，LDA+ U 是提高密度泛函理论准确性最简洁有效的方法。它的思想很简单，就是利用赫伯德模型的哈密顿量描述强关联电子态（典型代表是局域的 d 电子或 f 电子），与此同时，剩余的价电子即非定域化的 s 电子和 p 电子，用与轨道无关的单电子势来描述。在 LDA+ U 的框架下，系统的总能量可以写成如下形式

$$E_{LDA+U}[\rho(r)] = E_{LDA}[\rho(r)] + E_{Hub}[n_{mm}^{I\sigma}] - E_{dc}[n^{I\sigma}] \quad (1.70)$$

在这个方程中， E_{Hub} 包括了电子与电子之间的相互作用，正如在赫伯德模型中那样。由于修正的附加性质，为了避免双重计算问题（Double-counting），我们有必要在 E_{LDA} 中消除相互作用能这一部分，因为这一部分已经包含在 E_{Hub} 这一项中了。通过减去一个所谓的“双重计算项” E_{dc} 来达到这个目的。由于我们并不清楚 DFT 能量的具体形式，所以 dc 这一项的具体形式需要根据具体情况所定。

1.3.4 WIENNCM 软件

WIEN2K 软件在处理物质中磁性时主要是共线计算，可以对铁磁、反铁磁等磁性物质做精确的计算。但是对于一些晶体内部含有复杂的磁性排布例如螺旋态的磁矩排布的材料计算时，WIEN2K 就无能为力了，这里就需要用到 WIENNCM 软件了，它们原理相似，只有细微的差别，实际上它可以被看作是 WIEN2K 的非共线版本。由于磁性排布较于共

线计算更为复杂，所以在材料计算时耗用时间与 WIEN2K 相比要增加许多。

第二章 共线计算: $\text{CaCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$

$\text{CaCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$ 是本次论文计算工作的第一个材料,其晶体内部各原子磁矩排布是平行或者反平行的,也就是我们做的是共线磁性计算。本次计算主要是为了得到 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$ 的磁基态、能带图和电子态密度图,通过分析其磁基态中原子磁矩排布、能带性质和电子态密度图来分析其异常高居里温度的物理来源。

2.1 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$ 结构与物理性质

我们首先在此介绍下 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$ 的晶体结构,由此导出其特殊的物理性质以用来说明为什么我们对它有兴趣。 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$ 属于 ABO_3 型钙钛矿,其空间群号为 291, Pn-3 型。其结构可也见下图^[11]。如图所示的结构中, Ca 原子占据体心和正方体的 8 个顶点,而 Cu 原子则占据面心和正方体 12 条棱的中心,将大正方体分为 8 个小正方体,则 Fe 和 Os 原子则分别占据 8 个小正方体的体心位置,且分别与最近邻的 O 原子构成正八面体。对于 $\text{AA}'_3\text{B}_2\text{B}'_2\text{O}_{12}$ 型钙钛矿而言, A 位掺杂的半径较小的过渡金属 Ca 有力的降低了平均离子半径,导致 Fe/OsO₆ 构成的八面体有了严重的倾斜。

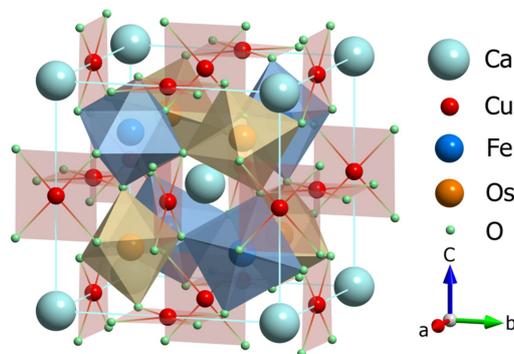


图 2.1: $\text{CaCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$ 晶体结构示意图

虽然同属于 ABO_3 型钙钛矿,但是相比于 $\text{Ca}_2\text{FeOsO}_6$, $\text{CaCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$ 有着异常高的居里温度, $\text{Ca}_2\text{FeOsO}_6$ 的居里温度是 320K,而 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$ 的居里温度则高达 580K,为了找出其反常居里温度的原因,可以通过第一性原理计算求解磁基态、求出基态能量绘制能带图和电子态密度图的方法来探寻其物理成因。

2.2 计算方法

利用之前在实验上获得的 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$ 的晶格常数、空间群及原子位置等信息,我们可以利用 WIEN2K 来构造输入的结构文件。通过查阅文献,我们选用的晶格常数是

$a = 7.523\text{\AA}$, O 原子的位置为 0.254、0.426 和 0.555。设置的 muffin-tin 球半径分别是 Ca 设置为 2.00a.u.、O 设置为 1.60a.u.、而 Cu、Fe、Os 都设置为 1.90a.u.。对倒易矢量最大模 K_{max} 的选取是 $R_{MT}K_{max} = 7.0$ 。我们使用广义梯度近似下的 Perdew-Burke-Ernzerhof 交换关联能方法作为电子基态密度的近似。布里渊区格点数的设置为 1000 个。我们使用了 GGA+U 的方法, 对不同原子所加 U 为对 Cu 的设置值为 $U_{eff} = 5eV$, 对 Fe 的设置值为 $U_{eff} = 4eV$, 对 Os 的设置值为 $U_{eff} = 2eV$ 。

生成结构文件后, 我们首先开展了自洽计算, 在设置晶体内部原子磁矩排布的时候, 对于 O 原子和碱金属 Ca, 在 WIEN2K 设置磁性时我们将它们设置为无磁性, 然后根据 Heisenberg Model 来设置 Cu、Fe、Os 这 3 个原子的磁矩排布。我们统共设置了 4 组不同的磁性排布作为最初假设的磁基态, 然后通过自洽计算来最终判定磁基态究竟是我们预设的哪一组: 拥有最低能量状态的那一组就是 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$ 的磁基态。在自洽计算结束后, 我们又分别对各个预设的磁性状态分别做能带计算和电子态密度计算, 分别绘出不同磁性状态下 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$ 的能带图分布和电子态密度分布图, 但是我们主要还是分析自洽计算确定出的磁基态的能带图和电子态密度图, 通过分析这两幅图显示的物理信息及磁基态来试图找出导致 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$ 反常高居里温度的物理成因。

2.3 计算结果与分析

自洽计算结束后, 通过比对得到的各个预设的磁性结构的能量, 我们可以最终确定 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$ 的磁基态。我们设置的四组不同的磁构型表示如下

	Cu^{2+}	Fe^{3+}	Os^{5+}
FIM1	↑	↑	↓
FIM2	↑	↓	↓
FIM3	↓	↑	↓
FM	↑	↑	↑

表 2.1: 设置初始的磁构型

其中箭头向上表示设置为磁矩朝向向上, 向下箭头表示设置为磁矩朝向向下。其中每组磁基态设置对应的能量用公式表示如下。

$$\begin{aligned}
E(\text{FIM1}) &= E_0 + 12J_{\text{Cu-Fe}}S_{\text{Cu}}S_{\text{Fe}} - 12J_{\text{Fe-Os}}S_{\text{Fe}}S_{\text{Os}} - 12J_{\text{Cu-Os}}S_{\text{Cu}}S_{\text{Os}} \\
E(\text{FIM2}) &= E_0 - 12J_{\text{Cu-Fe}}S_{\text{Cu}}S_{\text{Fe}} + 12J_{\text{Fe-Os}}S_{\text{Fe}}S_{\text{Os}} - 12J_{\text{Cu-Os}}S_{\text{Cu}}S_{\text{Os}} \\
E(\text{FIM3}) &= E_0 - 12J_{\text{Cu-Fe}}S_{\text{Cu}}S_{\text{Fe}} - 12J_{\text{Fe-Os}}S_{\text{Fe}}S_{\text{Os}} + 12J_{\text{Cu-Os}}S_{\text{Cu}}S_{\text{Os}} \\
E(\text{FM}) &= E_0 + 12J_{\text{Cu-Fe}}S_{\text{Cu}}S_{\text{Fe}} + 12J_{\text{Fe-Os}}S_{\text{Fe}}S_{\text{Os}} + 12J_{\text{Cu-Os}}S_{\text{Cu}}S_{\text{Os}} \quad (1.71)
\end{aligned}$$

现在我们将所设磁构型自洽计算结束后得到的能量列如下, 为了做对比, 我们分别

计算了两组能量，其中第一组在 WIEN2K 中设置收敛能量精度为 0.0001，作为对比，第二组我们设置的能量收敛精度为 0.00001。现在我们将两次自洽计算得到的结果列表于下

	第一次自洽计算能量	第二次自洽计算能量
FIM1	-174630.35303929	-174630.61885349
FIM2	-174630.27004211	-174630.53600958
FIM3	-174630.35304054	-174630.61885643
FM	-174630.27004198	-174630.53601011

表 2.2: 两次自洽计算能量表

表中能量单位为里德伯 (Ry)。可以发现，虽然两次计算的精度不同，但是它们都显示出了相同的规律：FIM1:Cu²⁺(↑)Fe³⁺(↑)Os⁵⁺(↓) 和 FIM3:Cu²⁺(↓)Fe³⁺(↑)Os⁵⁺(↓) 对应的磁构型能量最低，所以我们可以得出 Cu²⁺(↑)Fe³⁺(↑)Os⁵⁺(↓) 就是我们要找出的 CaCu₃Fe₂Os₂O₁₂ 的磁基态，而 FIM3:Cu²⁺(↓)Fe³⁺(↑)Os⁵⁺(↓) 虽然是另一种磁构型，但是两次计算的最终结果显示 FIM3:Cu²⁺(↓)Fe³⁺(↑)Os⁵⁺(↓) 最终还是要收敛到 FIM1:Cu²⁺(↑)Fe³⁺(↑)Os⁵⁺(↓) 这个磁构型上的。

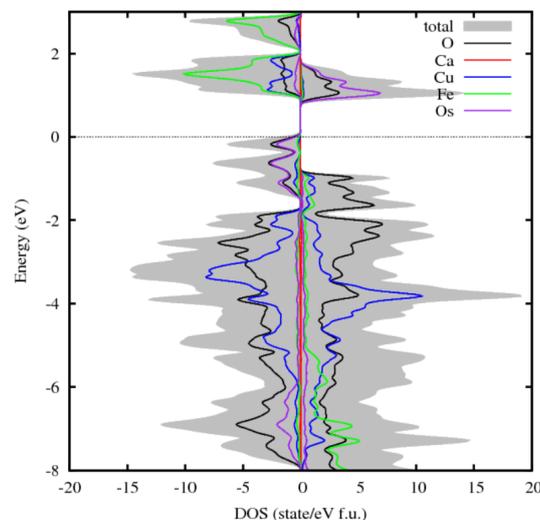


图 2.2: 磁基态电子态密度图

在自洽计算结束后，我们又分别对各个磁构型做能带计算和电子态密度计算，以求从得到的能带图和电子态密度图来分析 CaCu₃Fe₂Os₂O₁₂ 出现高居里温度的原因。我们将磁基态 FIM1:Cu²⁺(↑)Fe³⁺(↑)Os⁵⁺(↓) 的电子态密度图图展示在上面

磁基态下的能带图绘制见下图，其中右边为上自旋态能带图，左边为下自旋态能带图

根据这些图上的信息，我们能够解释导致 CaCu₃Fe₂Os₂O₁₂ 为绝缘体的原因。从图中不难看出，上自旋态拥有一个能量大约为 1.8eV 的能隙，同时下自旋态在基态出现一个大小约为 1.0eV 的能隙，这一点与之前在实验上的观测相符合。至于如何解释能带图上出现的能隙，我们可以这样认为：Cu²⁺ 在它的 b_{1g} 轨道上有一个局域化的空穴，由于拥有

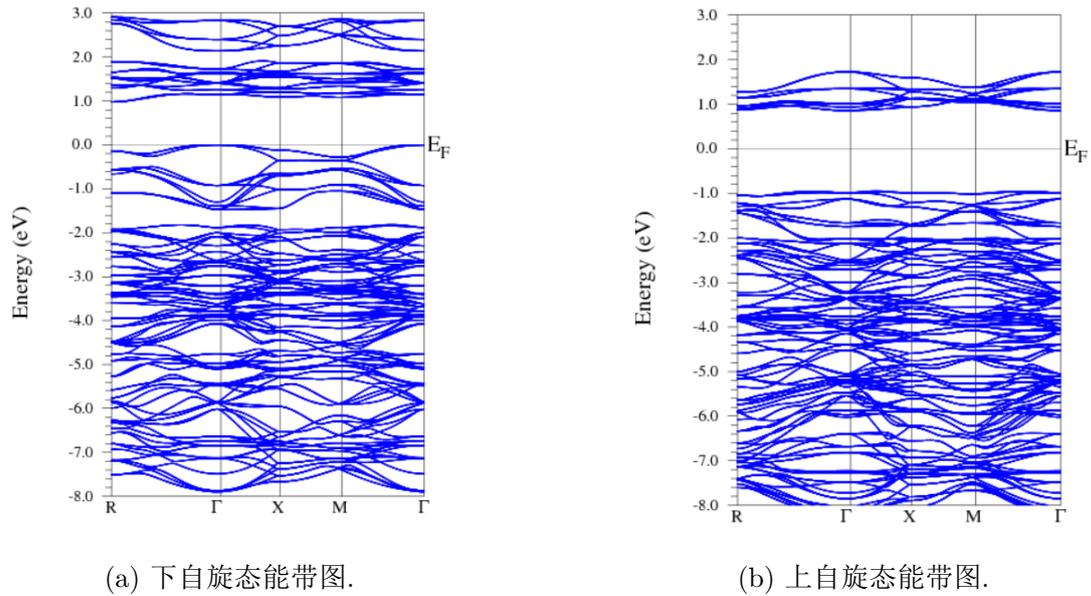


图 2.3: 磁基态能带图.

一个半满的 3d 电子轨道壳层, Fe^{3+} 是完全极化的, 与此同时, Os^{5+} 拥有半满的 t_{2g} 轨道。由此导致的强烈的在位库伦排斥作用和洪特规则的限制导致了出现了能带图中所示的能隙。需要注意的是, 在 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$ 中, 靠近费米面附近的电子态主要是由与 O 的 2p 轨道有强烈杂化作用的 Os 的 5d 轨道上的电子。因此, 可以得出的结论是, 导致 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$ 成为一个拥有高居里温度的绝缘体的原因是由适当掺杂的 Os 原子导致的。

另外还需要说明的是, 我们在绘画其他三组磁构型的能带图时发现, 之前在自洽计算过程中能量收敛为同一个值大小的两个组态的能带图是一样的, 这是应该可以预期到的。

2.4 总结与展望

以上我们利用实验中测得的 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$ 的晶格结构常数等参数, 利用 WIEN2K 计算确定了 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$ 的磁基态, 得到了 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$ 的电子态密度图及能带图, 藉此解释了其反常高居里温度的物理成因, 显示了数值计算对于凝聚态物理中计算确定材料性质的巨大作用, 应该看到, 我们的计算可以为构建更微观的物理模型提供帮助, 如何有效精确解释第一性原理计算得到的数据也是理论研究的一个方向。

第三章 非共线计算 1:MnP

2015 年, 来自中国科学院物理研究所的科学家发现了 MnP 在高压低温的极端情况下出现超导特性^[12]。他们的研究显示在温度为 1K、压强 7-8 GPa 附近, MnP 的长程磁有序被抑制而出现超导相。至此作为第一个 Mn 基超导体, MnP 超导特性的来源吸引了大量物理学家的兴趣, 跟进了大量实验和理论上的研究^[14-18]。由于 MnP 在不同温度及压强下展现出复杂的磁性结构, 由其在高压低温下的磁基态转变的复杂性使得物理学家至今还难以确定导致其超导出现的物理原因。所以在理论上通过计算 MnP 在超导转变压力附近磁基态的转变确定磁基态随压力转变的相图进而分析其超导性质的来源成为一种解决问题的思路。通过第一性原理计算, 我们可以得出在超导转变压力附近 MnP 存在由铁磁性到螺旋磁性的磁性结构的转变的结论。通过与超导随压力的相图的对比, 我们最终可以初步得到超导出现的原因是压力下结构相变导致磁基态的转变进而导致反铁磁序被超导态所抑制, 超导出现在量子临界点附近的结论。可以为理论上建立 MnP 的超导理论给出计算上的帮助。

3.1 MnP 结构与物理性质

在常温常压下, MnP 的结构是斜方晶系 B31 结构, 通常我们也将他称作 MnP 型结构。具体晶体结构可以参考下图^[13]。

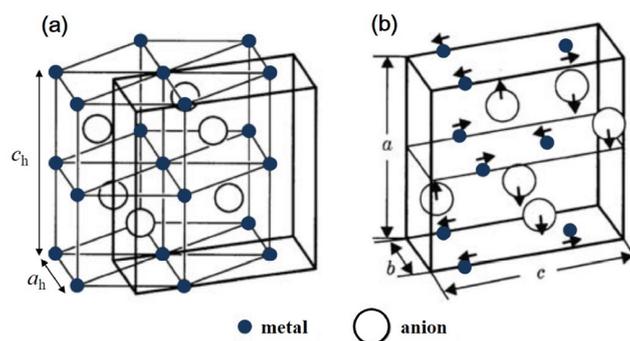


图 3.1: MnP 晶体结构

这个结构可以被看作是由理想的 NiAs 型 ($B8_1$) 结构通过晶体内原子的位移而得到。按照惯例, 在 $Pnma$ 空间群中斜方晶系的结构参数一般取为 $c > a > b$ 。在 NiAs 型结构中, 过渡金属原子组成了一个简单的六角形晶格, 磷族元素离子组成了六边形封闭格子。由 NiAs 型结构过渡到 MnP 型结构可以由 5 个参数来确定: $\delta, u, \epsilon, v, w$ 。其中斜方晶系的改变可以由下式量度: $\delta = (c - \sqrt{3})/\sqrt{3}b$, 而对于过渡金属, 其沿着 c 轴和 a 轴的位移分别为 uc 和 ϵa , 对于磷族原子, 则分别为 va 和 wc 。这些参数在 NiAs 型结构中全部为零。因

为 ε 和 w 比 u 和 v 小了一个数量级，所以过渡金属原子和磷族原子主要的位移方向分别是 c 和 a 轴。

下面我们我们会提到，随着温度和压强的变化，MnP 晶体存在着复杂的磁性结构转变。同样的，MnP 晶体的晶格常数随着温度和压强的改变也有着显著的变化，这有可能是导致 MnP 出现复杂的磁性相图的一个重要原因。按照实验上观测，MnP 晶格常数随压强变化具体可以见下图^[17]。

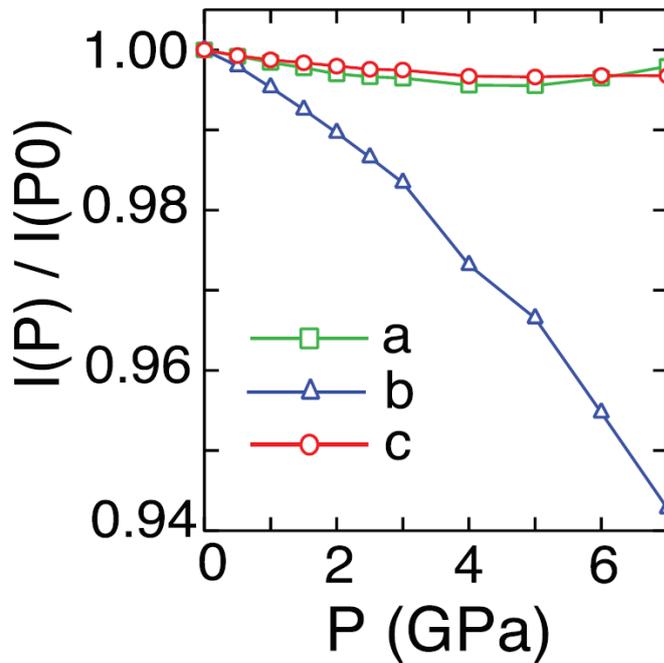


图 3.2: MnP 晶体晶格参数随压力变化

在常温常压下，MnP 的晶格常数为 $a = 5.26\text{\AA}$, $b = 3.17\text{\AA}$, $c = 5.29\text{\AA}$ ，但是随着外界压强的不断增大，从上图中我们可以看到，晶格参量 a 和 c 都有较小的改变，相比较的，晶格参量 b 随着压强的增大有着很明显的减小。但是，需要说明的是，虽然随着压力的改变，MnP 晶格参数也有着一定的改变，但是实验探测表明，MnP 的晶体结构对称性并没有发生改变，也就是说并没有发生结构相变。这样我们在构造结构文件时就减少了很多麻烦。

接下来我们具体讲述 MnP 晶体复杂的磁性结构，1963 年，Huber 和 Ridgley 的研究表明，根据他们生长的晶体，他们发现 MnP 在 $T_C = 291.5\text{K}$ 时存在有顺磁到反铁磁性的转变，对顺磁区磁化率按照居里-外斯定律拟合后可以得到居里温度为 312K ，有效磁化率为 $2.9\mu_B M_n$ ，根据外推法得到的 $M_s = 1.3\mu_B$ 。在铁磁性区域，MnP 晶体存在有强烈的磁性各向异性：磁性方向趋于 b 轴，而 c 轴方向最难出现磁性排布。另外，在他们的实验中，他们还发现在温度大约为 50K 附近，MnP 还存在有一个磁性转变。1964 年，古德诺福根据窄 $3d$ 能带模型对实验上观测到的饱和磁矩减小的现象做出了正确的解释，而且他还预言了在 50K 时 MnP 发生的是铁磁性到螺旋磁性的转变。后来的一系列实验表明了古德诺福理论的正确性。现在我们知道，在 $T_s < T < T_c$ 的区域内，MnP 处于铁磁性，Mn 离子磁矩约为 $1.3\mu_B$ ，方向是 b 轴方向。在 T_s 以下，MnP 是双螺旋磁性结构，Mn 离子磁矩

在 ab 平面内翻转，沿 c 轴方向传播，传播矢量为 $q = 0.112 \times 2\pi c^*$ 。正如下图 [19] 展示了 MnP 的磁性结构。

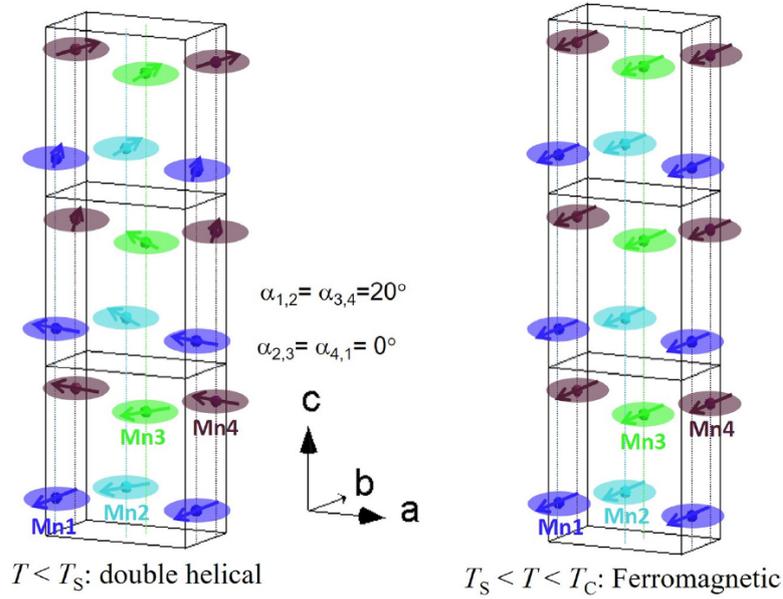


图 3.3: MnP 磁性结构示意图

3.2 计算方法

与 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$ 那一章结构类似，我们首先介绍下我们具体开展的计算方法。在构造结构文件时，我们使用的是先前实验上得到数据，但是先在 WIEN2K 中做结构弛豫然后用以 WIENNCM 的非共线计算中。与计算 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$ 时类似，我们使用的交换关联势方法仍然是广义梯度近似，具体方法则是 Perdew-Burke-Ernzerhof。在布里渊区内，考虑到非共线计算耗时较长，同时也考虑到精度，我们选取了 1000 个点。Mnffin-tin 球半径的则是将 Mn 设置为 2.17a.u.，而 P 原子半径则设置为 1.93a.u.。对于 WIENNCM 非共线计算而言，我们采用的螺旋自旋结构的广义布洛赫函数如下，其中自旋向上的方程为

$$\psi_{\mathbf{k}}(r) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{-\frac{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}}{2}} u_{\mathbf{k}}^{\uparrow}(r) \quad (1.68)$$

自旋向下的方程为

$$\psi_{\mathbf{k}}(r) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{-\frac{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}}{2}} u_{\mathbf{k}}^{\downarrow}(r) \quad (1.72)$$

这两个方程已经将晶体结构的周期性和自旋结构的周期性都考虑在内了。

3.3 计算结果与分析

在不同的压力下不同的周期自洽计算完成后，我们可以得到不同压力不同周期的基态能量，通过对比这些基态能量，我们就可以确定不同压力下 MnP 晶体的磁基态，从而绘

制不同压力下 MnP 随压力的改变的磁性转变相图。由于非共线计算耗时较之共线计算更

q 值	周期	a	b	c
0	无穷	-12006.39326227	-12006.39476766	-12006.39477441
0.0001	10000	-12006.39476139	-12006.39485313	-12006.39481950
0.001	1000	-12006.39481016	-12006.39480650	-12006.39482471
0.01	100	-12006.39490391	-12006.39478025	-12006.39474967
0.05	20	-12006.39487374	-12006.39473159	-12006.39479282
0.058823	17	-12006.39485885	-12006.39471304	-12006.39478392
0.0625	16	-12006.39485270	-12006.39468618	-12006.39478885
0.066666	15	-12006.39490396	-12006.39468101	-12006.39476836
0.090909	11	-12006.39472441	-12006.39448578	-12006.39469351
0.117	8.5	-12006.39467684	-12006.39415138	-12006.39461179
0.142857	7	-12006.39474003	-12006.39389004	-12006.39446042
0.166667	6	-12006.39471708	-12006.39339339	-12006.39441281
0.2	5	-12006.39481502	-12006.39261577	-12006.39418612
0.25	4	-12006.39480390	-12006.39079643	-12006.39378431
0.333333	3	-12006.39483468	-12006.38771633	-12006.39279877

表 3.1: 3.8 GPa 自洽计算能量表

久，所以我们只是选择了两个比较有代表性的压强来做计算，分别是 3.8 GPa 和 6.0 GPa。在分别计算这两组压强处的磁基态时，由于我们预先并不知道在这些压强下的磁基态究竟是怎样：它究竟是处于铁磁态还是螺旋磁态？如果是铁磁态的话，那么磁矩方向是沿着 a、b、c 中哪一个轴？如果是更复杂的螺旋磁态，那么螺旋磁矩是排布在哪个平面？传播矢量的大小又是多少？这些都是需要我们计算才能最终确定的事情。对于每个压强，我们都预设了 3 组：a、b、c，每组代表了螺旋磁性的传播方向。在每一组内，我们又预设了 7 到 10 个不等的矢量作为假设可能是磁基态的传播矢量，其中有一个是专门设置的铁磁态，也就是说磁性传播周期是无穷大。由于对每个周期我们都不知道 MnP 晶体内部各个 Mn 离子的磁矩排布，所以在 WIENNCM 计算里面，我们将表明各个磁性原子磁矩排布方向的文件 struct.inncm 文件内初始设置值为 0，然后等到最终自洽计算完成后，最后我们得到的 struct.inncm 文件中就是这个特定压强、磁性传播方向的 MnP 晶体内部各个磁性原子的磁矩排布方向。但是需要指出的是，由于预设的方向都是 0，那么最初的几次自洽计算往往会报错或者计算结果不收敛，这就需要再在计算基础上接着做自洽计算直到最终的能量收敛为止，这个情况在我们计算 CrAs 时也出现过，这个过程也耗费了大量的时间。总的来说，对于每一个压强，我们都要设定大约 20 组来做计算。所以虽然只有两组压强，总体计算量还是比较惊人的。

下面我们将压强分别为 3.8 GPa 和 6.0 GPa 处的自洽计算各个组的结果分别列表展示，分别如表 (3.1) 和表 (3.2) 所示。

表中第一列是设置的传播矢量大小，第二列是相对应的在 MnP 晶体内部的周期值，第 4、5、6 列分别对应在这些预设的传播矢量值下自洽计算结束后得到的能量值，其单位为里德伯 (Ry)。

q 值	周期	a	b	c
0	无穷	-12006.38811349	-12006.38962583	-12006.38964734
0.000001	1000000	-12006.38965732		
0.0001	10000	-12006.38962169		
0.001	1000	-12006.38956956		
0.01	100	-12006.38970707		
0.05	20	-12006.38963291		
0.090909	11	-12006.38957742	-12006.39006289	-12006.38950632
0.117	8.5	-12006.38953314	-12006.39028503	-12006.38946848
0.142857	7	-12006.38953851	-12006.39051236	-12006.38932337
0.166667	6	-12006.38961211	-12006.39059492	-12006.38920490
0.2	5	-12006.38957555	-12006.39043027	-12006.38899325
0.25	4	-12006.38973330	-12006.38991923	-12006.38865179
0.333333	3	-12006.38958950	-12006.38803675	-12006.38767328
0.5	2	-12006.38958719	-12006.38595356	-12006.38434917

表 3.2: 6.0 GPa 自洽计算能量表

需要说明的是，在 6.0 GPa 自洽计算能量表中有几栏是空的，那是由于考虑到每次计算耗时较长，而且已经得到的数据已经包含足够的信息来解释 MnP 晶体的一些物理现象了，故没有接着计算所有可能的组别。自洽计算结束后，我们需要做的是根据自洽计算得到的能量表查找每个压强的磁基态。所以我们将上两张表绘制成 MnP 晶体基态能量随磁构型变化的图。其中压强为 3.8 GPa 的绘制为图 (3.4) a。

我们在输入数据绘制图形时以各个传播方向上的铁磁态作为基底能量，也就是将图表上每一个能量都减去铁磁态能量再绘出。我们可以直观的分析图 (3.4) a，从图中我们可以看出 3 条曲线中能量最低的态是磁矩传播方向为 a 方向的磁性组态。但是从图中可以看出磁矩传播方向为 a 方向的能量曲线几乎与 x 轴重合，也就是说压强为 3.8 GPa 的基态是铁磁性，其晶体内部磁矩指向为 a 方向。与之前类似，我们将绘制的压强为 6.0 GPa 的能量随磁矩传播矢量的变化图展示在图 (3.4) b 中。

观察图 (3.4) b，我们可以发现能量最低的点是磁矩传播方向为 b 方向，传播矢量大小可以通过对比之前得到的能量表来读出，我们确定是 0.167，也就是说，在压强为 6.0

GPa 下, MnP 晶体的磁基态是螺旋磁性, 其磁矩位于 ac 平面内, 传播方向沿着 b 轴, 其磁性传播矢量为 $(0, 0.167, 0)$ 。将得到的结论与实验对比, 我们发现其符合实验的预期。

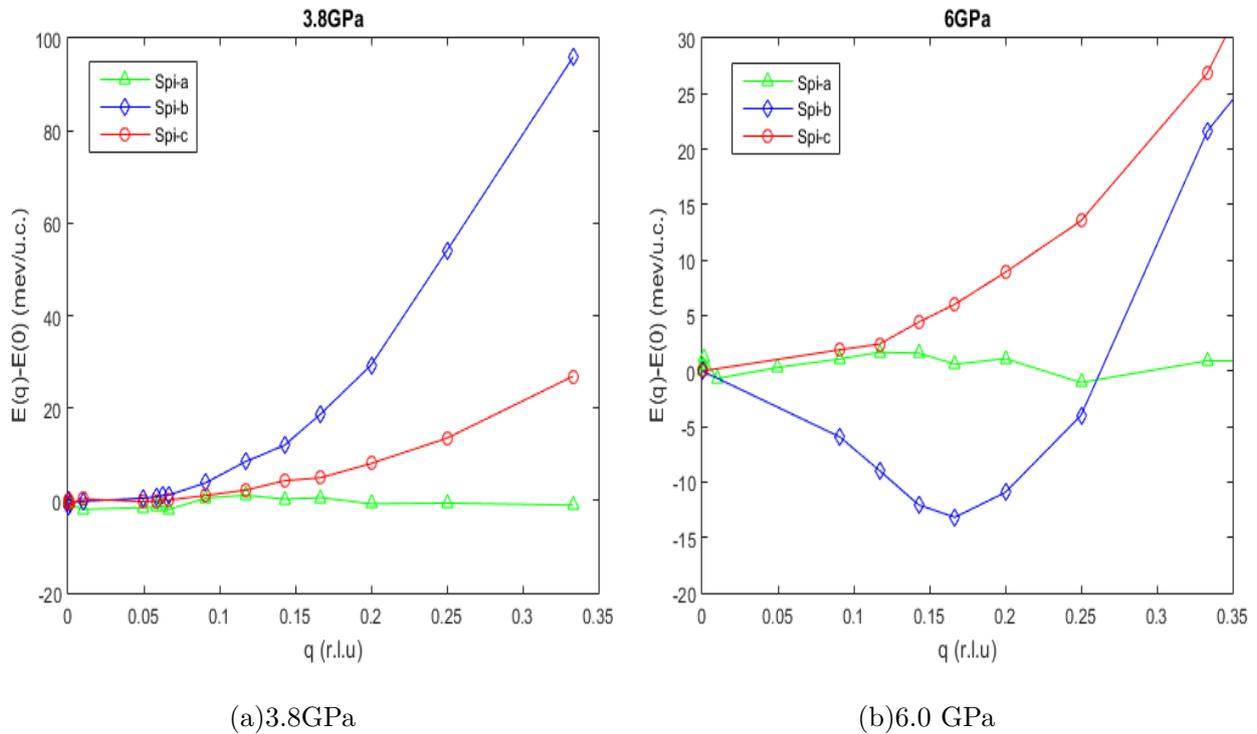


图 3.4: 磁构型能量随温度变化曲线

至此, 我们计算并确定了 MnP 晶体在压强为 3.8 GPa 和 6.0 GPa 下的磁基态, 发现计算结果与之前实验上的结论分析相同, 说明利用第一性原理计算的方法, 我们确实可以研究 MnP 晶体磁性结构随温度和外界压强的变化情况, 为 MnP 在高压低温下超导相与磁性相的竞争与转变提供理论与计算上的解释, 可以预想, 我们上面只是计算了压强为 3.8 GPa 和压强为 6.0 GPa 下 MnP 的磁基态, 这并不能涵盖 MnP 晶体在高压下的磁性转变行为, 如果我们多设置几组压强值, 探求在这些不同压强下 MnP 的磁基态, 那么重复上述步骤, 我们就应该可以得到 MnP 晶体在压力下磁性结构转变的完整相图, 这样我们再与实验上观测的 MnP 在高压下磁性与超导的竞争与转变, 就可以定性的解释 MnP 晶体在高压下出现超导相的物理原因。在这里, 根据我们之前调研的文献, 已经有类似的工作发表, 他们的工作显示, 根据第一性原理计算, MnP 高压下超导相出现的原因应该是高压抑制了铁磁性从而导致了超导相的出现。

有了自洽计算出的能量, 为了确定 MnP 晶体在外界压强变化下的物理性质的改变, 我们绘制了不同压强下 MnP 的费米面和能带图, 以试图从 MnP 随外界压强下费米面和能带的变化来进一步探寻其超导性质的来源。外界压强的改变导致 MnP 晶体的物理性质变化应该能在计算得到的不同压强处能带图和费米面图看出。我们分别对压强为 0 GPa 和 6 GPa 的 MnP 在 WIEN2K 中做自洽计算, 然后绘制出他们的费米面图。其中图 (3.5) 展示的是压强为 0 GPa 处的费米面图。

其中左边的为上自旋态费米面图, 右边为下自旋态费米面图, 相应的, 压强为 6 GPa

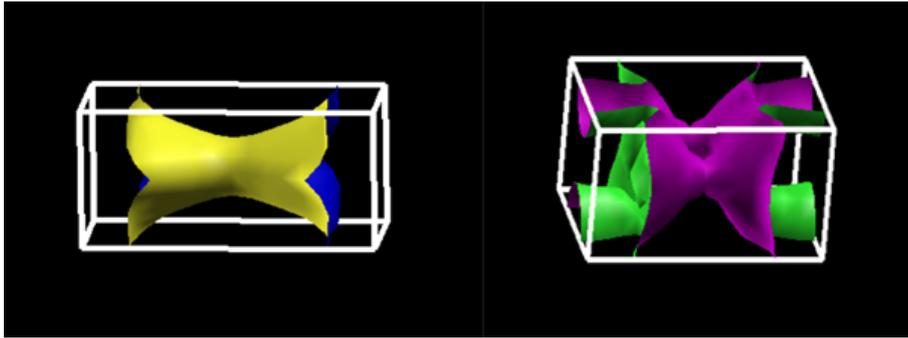


图 3.5: 0 GPa 压强 MnP 费米面

处的费米面图绘制如下，其左右物理量的表述与 0 GPa 压强处一致。

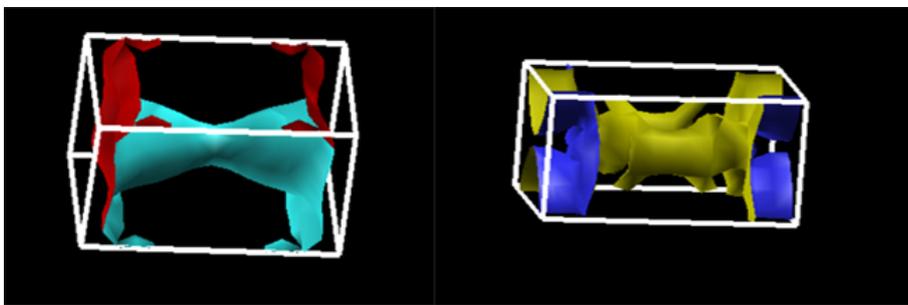


图 3.6: 6 GPa 压强 MnP 费米面

为了进一步的探查压强的改变对 MnP 电子结构的改变，我们也绘制了典型压强处的能带图。我们绘制了压强为 6 GPa、螺旋磁性、传播矢量方向沿 c 轴、大小为 0.167 处 MnP 的能带图，结果为 (3.10) 图，其中高对称点从左至右依次为： Γ 、Z、T、Y、S、X、U、R。

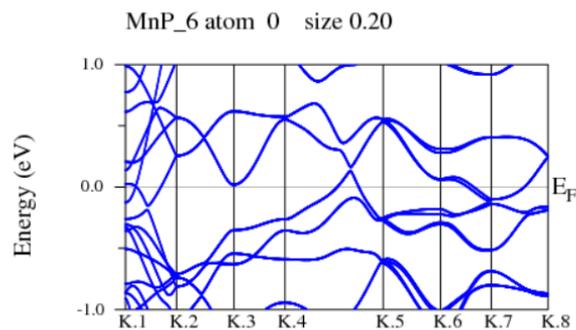


图 3.7: 6 GPa、螺旋磁性能带图

如果我们能够绘制更多不同压强、不同磁性的 MnP 的费米面图和能带图，我们就会建立起对不同压强处不同磁性下 MnP 电子结构物理图像的立体认识。从我们绘制的有限的费米面图和能带图，我们确实可以得到不同压强下 MnP 会发生电子结构改变的初步结论。

3.4 总结与展望

至此我们的第二个材料的计算告一段落，我们计算并确定了 MnP 在 3.8 GPa 和 6 GPa 的磁基态，证实了在不同压力下 MnP 确实出现了磁性结构的改变。通过对比不同压力下 MnP 的能带图、费米面图，我们可以清晰地看到在不同压力下 MnP 物理性质的改变，藉此可以得出超导态的出现是由于外界压强抑制了铁磁序，导致超导相出现的初步结论。但是应该指出，受制于非共线计算耗时较长这个特性，我们没有大范围的计算并确定不同压力点下的磁基态。通过设置较为密集的压力点，重复上述流程，我们应该能得到在常压到高压等不同压力下 MnP 磁性转变的相图，绘制出不同压强处的能带和费米面图可以进一步的研究压强对 MnP 电子结构的影响，这应该就是我们下一步需要做的工作。我们看到，通过第一性原理计算，我们确实能够得到与实验相同的结论，这说明了计算对于确定材料物理性质的作用。

第四章 非共线计算 2:CrAs

在计算完 MnP 后,我们对同属于 MnP 型结构的 CrAs 也做了计算。几乎与发现 MnP 存在高压下的超导转变同时,来自中国科学院物理研究所和日本的科学家各自独立地发现了 CrAs 在施加高压和低温的情况下也可以进入超导态^[20-21]。由于 CrAs 与 MnP 晶体结构上的相似性,而且 CrAs 在高压下也有与 MnP 相类似的螺旋磁性结构。这使得物理学家对它们在高压下的超导来源有了很大兴趣:二者超导形成机制是否一样?高压下超导相与磁性结构的关系究竟是什么?CrAs 和 MnP 中出现超导为探究超导与螺旋磁性的关系提供了很好的平台,所以,在 CrAs 被发现在高压下出现超导相后立刻引起了物理学家广泛的关注,跟进的一系列实验和理论上的研究希望能发现其超导来源机制^[22-29]。与 MnP 相似,在这里我们利用之前实验上测量到的 CrAs 的晶体结构参数等^[26],利用第一性原理计算,通过研究 CrAs 在不同压力下的磁性结构的转变相图,以试图来探寻磁性结构的转变在 CrAs 高压低温下出现超导态究竟扮演了什么角色。

4.1 CrAs 结构与物理性质

先前在 MnP 那一章提到过, CrAs 的结构为 NiAs 型。在高温下为六角密堆积,低温下(小于 800K)则为正交结构。室温下 CrAs 的晶格常数为: $a = 5.649\text{\AA}$, $b = 3.463\text{\AA}$, $c = 6.2084\text{\AA}$ 。具体的结构示意参见下图^[8]

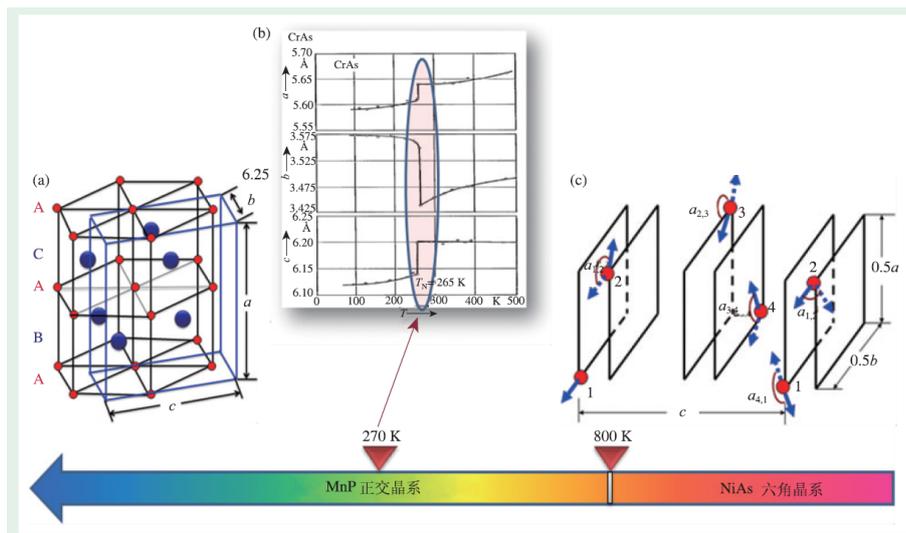


图 4.1: CrAs 晶体结构示意图

a 图显示了 CrAs 在不同温度下的两种结构。800K 以上, CrAs 由黑线表示,为六角密堆积 NiAs 型;800K 以下, CrAs 结构由蓝线表示,为正交 MnP 型(B31)。中间图和右面的图显示了 CrAs 的磁学性质。实验探究表明,常压下当温度下降到 265K 时, CrAs 会

发生由顺磁到反铁磁的相变，同时还发生一级等结构相变，但是晶体结构依然为 MnP 型，表现为晶格参数出现一定幅度的不连续改变，其中 b 轴长度变化最大，大约为 4%。从上图最右边可以看到，根据中子散射等实验研究，我们发现 CrAs 晶体的磁有序结构为双螺旋。磁矩在 ab 面内旋转，传播矢量在 c 轴方向，实验上探测到 Cr 磁矩为 $1.7\mu_B$ 。

2014 年，中科院物理所的科学家发现了在温度为 2K、外界压强为 0.8 GPa 下，CrAs 被探测到出现超导状态 [20]。根据他们在实验上对不同压力下 CrAs 的电阻率和磁化率的测量得到的数据，他们绘制的温度与压力相图如下所示，其中 b 图、c 图、d 图是实验上具体测量的数据，我们主要关心 a 图，a 图为 CrAs 的压力-温度相图。由此图我们可以看出，在常压下 265K 处的一级反铁磁相变被施加压力很快抑制，在 0.3 GPa 到 0.8 GPa 的压力区间范围内，超导态与反铁磁态共存，随着压力不断上升，反铁磁相逐渐减弱，同时超导体体积因子不断上升，表现出超导态和反铁磁态的相互竞争，超导出现在量子临界点附近。

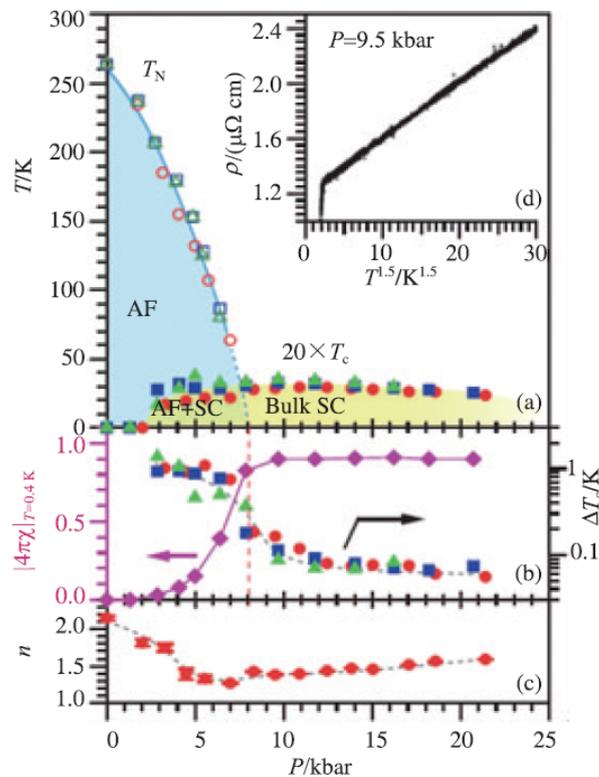


图 4.2: CrAs 温度压力相图

4.2 计算方法

与 MnP 计算流程相似，我们调研之前的文献 [26-30]，根据实验得到的数据生成我们初始的结构文件。然后先在 WIEN2K 中做结构弛豫然后用到 WIENNCM 的计算当中。我们使用的交换关联势仍然是广义梯度近似下的 Perdew-Burke-Ernzerhof 方法。在布里渊区选取点数为 1000 个点。Mnffin-tin 球半径的则是将 Cr 设置为 2.08a.u，而 As 原子半径则设置为 2.35a.u。采用的螺旋广义布洛赫函数与计算 MnP 时相同。

4.3 计算结果与分析

考虑到由常压到超导出现的压强区间较大，而对于特定压强、特定螺旋波矢传播矢量下每次非共线计算耗时均比较长，计算比较密集的压强不是很现实。所以我们首先重点计算了常压和超导相附近比较典型的压强 0.6 GPa，通过比较他们的物理性质来做第一阶段的工作，进而得到经验来指导接下来的计算。自洽计算后得到的 0 GPa 压强处各个设置磁性态的能量见下表。

q 值	周期	a	b	c
0	无穷	-26495.89541593	-26495.89807633	-26495.89889226
0.111111	9	-26495.89978084	-26495.89897922	-26495.89942844
0.125	8	-26495.89917554	-26495.89848656	
0.141857	7	-26495.89870900	-26495.89786507	
0.166666	6	-26495.89847368	-26495.89894330	-26495.89829034
0.2	5	-26495.89837036	-26495.89804932	-26495.89921807
0.25	4	-26495.89814121	-26495.89865150	-26495.89834287
0.333333	3		-26495.89843148	-26495.89852260
0.5	2	-26495.90087055	-26495.90147321	-26495.89864268

表 4.1: CrAs - 0 GPa 各个磁构型基态能量表

表中空缺处成因源于计算仍未收敛，故先分析已经得到的数据，根据此表得到的直观的磁基态能量-磁性传播矢量图见图（4.4），其中与计算 MnP 时类似，我们在输入数据绘

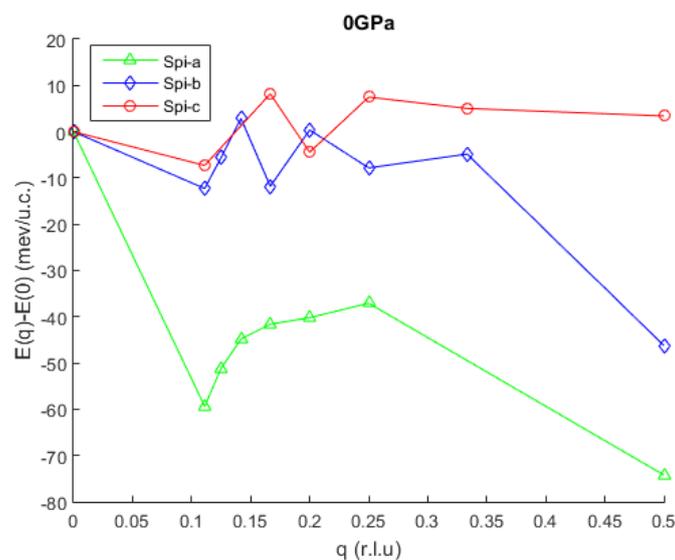


图 4.3: CrAs - 0 GPa 磁基态能量-磁性传播矢量

制图形时以各个传播方向上的铁磁态作为基底能量，也就是将图表上每一个能量都减去铁磁态能量再绘出。可以看到，在有限计算的数据点中，我们可以发现常压下 CrAs 在低温

下磁性结构为螺旋磁性，磁矩在 bc 平面内旋转，传播方向沿着 a 轴，传播矢量大小为 0.5，也就是说在晶体内的周期性为 2 个晶格。但是需要说明的是，受限于计算时间，我们并未没能选取足够多的数据点，已有数据并不能确定 0.5 就是 CrAs 的磁基态，事实上，实验得到的结果显示此时的 q 值大小为 0.35643^[26]，所以我们需要设置更多的点来进一步确定 CrAs 的磁基态。我们对压强为 0.6 GPa 处 CrAs 的自洽计算得到的能量表见下

q 值	周期	a	b	c
0	无穷	-26495.89941595	-26495.90308946	-26495.90253508
0.111111	9	-26495.90259031	-26495.90274025	-26495.90285733
0.125	8	-26495.90326516	-26495.90350937	-26495.90288773
0.141857	7	-26495.90258259	-26495.90291994	
0.166666	6	-26495.90269170	-26495.90306193	
0.2	5	-26495.90258945	-26495.90326351	-26495.90241497
0.25	4	-26495.90249837	-26495.90294747	-26495.90313543
0.333333	3	-26495.90277808	-26495.90331841	-26495.90272983
0.5	2	-26495.90246963	-26495.90278256	-26495.90357457

表 4.2: CrAs - 0.6 GPa 各个磁构型基态能量表

由此得到的磁基态能量-磁性传播矢量图为

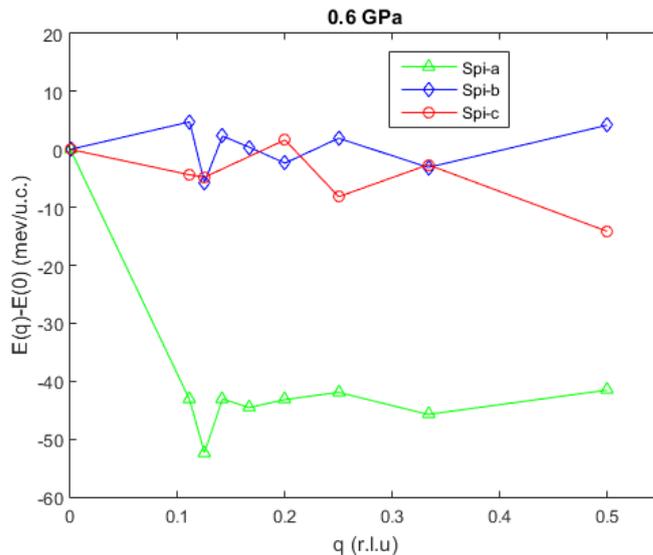


图 4.4: CrAs - 0.6 GPa 磁基态能量-磁性传播矢量

从上图可以看出，在 0.6 GPa 的外界压强下，根据我们的计算结果，CrAs 的磁基态仍然为螺旋磁性，磁矩位于 bc 平面内，传播方向沿着 c 轴，大小为 0.111，在晶体内周期为 9 个晶格，与实验上得到的结果 0.2080 很接近^[26]。这说明我们应该进一步的提高精度来精确测量结果，以探寻数值计算与实验探测出现偏差的原因所在。与计算 MnP 时情况

类似，我们也试图从计算得出 CrAs 能带、费米面来直观比对不同压强对 CrAs 晶体内部电子行为的影响。通过在 WIEN2K 上的自洽计算，我们首先计算并得到了压强分别为 0 GPa 和 0.6 GPa 处的费米面。其中 0 GPa 处费米面显示如下

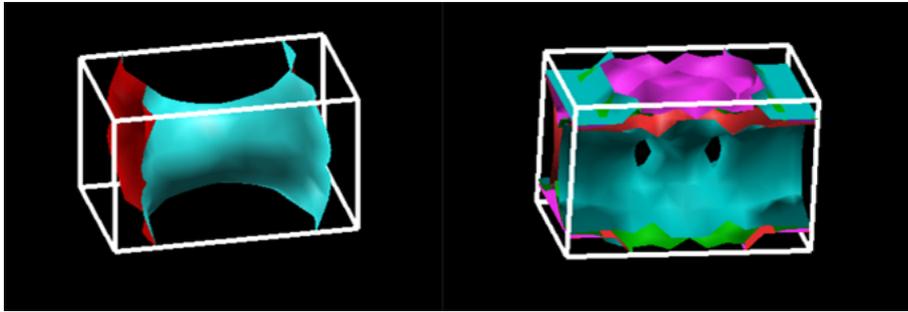


图 4.5: CrAs - 0 GPa 费米面图

与 MnP 类似，左边为上自旋态，左边为下自旋态。0.6 GPa 压强，磁基态设置为铁磁态时得到的费米面图如下所示

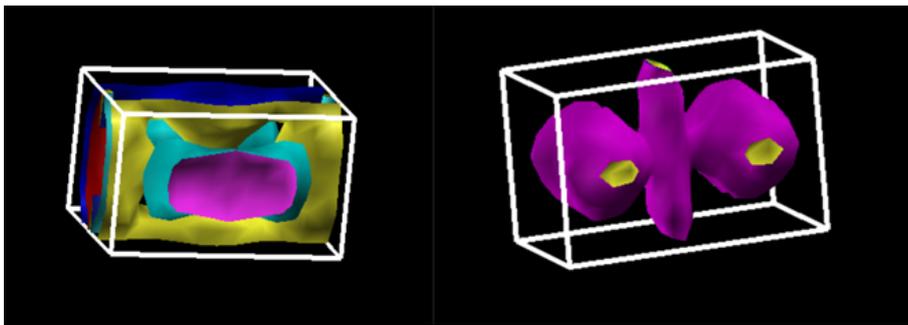


图 4.6: CrAs - 0.6 GPa 费米面图

我们接下来的任务就应该是计算更多的压力点，得到完整的 CrAs 磁基态随压力的演变关系图，分析得到的费米面图及能带图来探寻导致 CrAs 超导的物理成因。

4.4 总结与展望

CrAs 作为新近发现的超导体，其丰富的磁性转变与超导的出现吸引了很多科学家的研究兴趣，探究螺旋磁性、与超导态的关系导致出现了一系列实验和理论的文章。我们利用 WIEN2K 和 WIENNCM 软件，对 CrAs 做了第一性原理的计算，试图计算得到在不同压力下 CrAs 的磁性结构的转变，找出螺旋磁性和超导态在物理上的联系。之后我们利用先前在实验上得到的 CrAs 晶体结构的数据，在 WIENNCM 上做了非共线的计算，通过自洽计算来确定不同压力下的磁基态，由于时间的限制我们尚未能计算足够多的压力点，所以还不能绘制出完整的 CrAs 磁性结构随压力的演化关系，但是从目前得到的数据显示我们是可以通过第一性原理的计算方法来确定 CrAs 磁基态-压力相图，为理论上分析 CrAs 高压下超导态出现的成因来提供数值计算上的帮助。接下来，我们就应该与计算 MnP 时类似，计算确定多组不同压力下的 CrAs 的磁基态，绘制出完整的 CrAs 磁基态-压力结构

相图，同时选取比较有代表性的压力点，如常压、超导出现点处的压强等，计算各自的能带、费米面并分析比较，通过对比不同压力下费米面、能带的变化来进一步查找不同压力 CrAs 物理性质的改变，通过建立、分析可行的模型来寻找可能的超导配对机制。

参考文献

- [1] 李正中. 固体理论 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2002:287-483.
- [2] C. 基泰尔. 固体物理导论 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2015:206-245.
- [3] 吴代鸣. 固体物理基础 [M] 北京: 高等教育出版社, 2007:236-271.
- [4] 杨福家. 原子物理学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2008:151-155.
- [5] 冯端, 金国钧. 凝聚态物理学 (第一卷) [M]. 北京: 高等教育出版社, 2013:329-524.
- [6] 吴伟, 程金光, 雒建林. CrAs——第一个 Cr 基化合物超导体的发现 [J]. 物理, 2016, 45:73-79.
- [7] 程金光. 高压调控的磁性量子临界点和非常规超导电性 [J]. 物理学报, 2017, 66:037401-1-037401-13
- [8] 吴伟, 雒建林. CrAs 超导体的研究和展望 [J]. 科学通报, 2017, 62: 4037-4053.
- [9] Kohn W, Sham JL. Self-consistent equations including exchange and correlation effects.[J] Physical Review, 1965, 140:A1133-A1138.
- [10] Blaha P, Schwarz K, Madsen GKH, et al. WIEN2k: An Augmented PlaneWave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties[Z].2017:7-11.
- [11] Deng HS, Liu M, Dai JH, et al. Strong enhancement of spin ordering by A-site magnetic ions in the ferrimagnet CaCu₃Fe₂O₈[J]. PHYSICAL REVIEW B, 2016, 94:024414.
- [12] Cheng JG, Matsubayashi K, Wu W, et al. Pressure Induced Superconductivity on the border of Magnetic Order in MnP[J]. PRL, 2015, 114:117001.
- [13] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, et al. Iron-Based Layered Superconductor La_{0.1-x}F_xFeAs (x = 0.05–0.12) with T_c = 26 K[J]. Am. Chem. Soc. 2008, 130:3296.
- [14] Yu ZH, Wu W, Lu PC, et al. Structural evolution behavior of manganese monophosphide under high pressure: experimental and theoretical study[J]. J. Phys.: Condens, 2017, 29:254002.
- [15] Matsuda M, Ye F, Dissanayake SE, et al. Pressure dependence of the magnetic ground states in MnP[J]. PHYSICAL REVIEW B, 2016, 93:100405(R).
- [16] Cheng JG, Luo JL. Pressure-induced superconductivity in CrAs and MnP[J]. J. Phys.: Condens. Matter, 2017, 29:383003.
- [17] Xu YJ, Liu M, Zheng P, et al. First-principles calculations of the magnetic and electronic structures of MnP under pressure[J]. J. Phys.: Condens. Matter, 2017, 29:244001.
- [18] Wang YS, Feng YJ, Cheng JG, et al. Spiral magnetic order and pressure-induced superconductivity in transition metal compounds[J]. Nat. Commun, 2016, 7:13037.
- [19] Forsyth JB, Pickart SJ, Brown PJ. The structure of the metamagnetic phase of MnP[J]. Proc. Phys. Soc, 1966, 88:333-339.

- [20] Wu W, Cheng JG, Matsubayashi K, et al. Superconductivity in the vicinity of antiferromagnetic order in CrAs[J]. *Nat. Commun.*, 2014, 5:5508.
- [21] Kotegawa H, Nakahara S, Tou H, et al. Superconductivity of 2.2K under Pressure in Helimagnet CrAs[J]. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2014, 83:093702.
- [22] Yu ZH, Wu W, Hu QY, et al. Anomalous anisotropic compression behavior of superconducting CrAs under high pressure[J]. *PNAS*, 2015, 112:14766-14770.
- [23] Selte K, Kjekshus A, Jamison WE, et al. Magnetic structure and properties of CrAs[J]. *Acta Chemical*, 1971, 25:1703-1714.
- [24] Kotegawa H, Matsushima K, Nakahara S, et al. Superconductivity and magnetic fluctuations developing in the vicinity of strong first-order magnetic transition in CrAs[J]. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2017, 29:234002.
- [25] Keller L, White JS, Frontzek M, et al. Pressure dependence of the magnetic order in CrAs: A neutron diffraction investigation[J]. *PHYSICAL REVIEW B*, 2015, 91:020409(R).
- [26] Shen Y, Wang Q, Hao Y, et al. Structural and magnetic phase diagram of CrAs and its relationship with pressure-induced superconductivity[J]. *PHYSICAL REVIEW B*, 2016, 93:060503(R).
- [27] Wang BS, Lu Q, Ge YF, et al. Magnetic diversity in stable and metastable structures of CrAs[J]. *PHYSICAL REVIEW B*, 2017, 96:134116.
- [28] Kotegawa H, Nakahara S, Akamatsu R, et al. Detection of an Unconventional Superconducting Phase in the Vicinity of the Strong First-Order Magnetic Transition in CrAs Using ^{75}As -Nuclear Quadrupole Resonance[J]. *PRL*, 2015, 114:117002.
- [29] Wu W, Zhang XD, Yin ZH, et al. Low temperature properties of pnictide CrAs single crystal[J]. *Sci China Phys Mech Astron*, 2010, 53:1207-1211.
- [30] Khasanov R, Guguchia Z, Eremin I, et al. Pressure-induced electronic phase separation of magnetism and superconductivity in CrAs[J]. *Sci. Rep.*, 2015, 5:13788.
- [31] Selte K, Kjekshus A, Jamison WE, et al. Magnetic structure and properties of CrAs[J]. *Acta Chemical*, 1971, 25:1703-1714.

致 谢

时光荏苒，岁月如梭，毕业论文写完，也宣告了毕业季的来临，在此不禁感慨万千。首先我要感谢兰州大学，四年前我选择了她，现在想来这仍然是当时我最好的选择。在兰大的四年，我经历了许多，收获了许多，兰大的四年是我成长乃至成熟的四年，感谢兰州大学对我的栽培。

我还要感谢物理科学与技术学院，四年来，物理学院的老师带领着我真正踏入物理学这座宏伟的殿堂，让我切身体会到物理学的美。物理学院扎实严谨的学风让我在四年来不断充实自己，提高自己，清晰认识自己的不足。感谢物理学院老师和工作人员的付出，尤其是罗洪刚老师，在我大三、大四选择未来方向时提供了很多帮助，谆谆教诲，深为感激。

感谢物理学（基地）2班的所有同学，四年间从你们那里我获得了很多帮助。

我的毕业设计是在中科院物理所完成的，我要感谢物理所的杨义峰研究员，杨老师的指导使我对凝聚态物理学前沿科研有了直接的认识与了解，日常的讨论让我意识到良好的科研习惯在物理研究中的重要性。感谢 EX9 组的所有师兄、师姐与同学，与你们的相处使我收获了许多，在此我要特别感谢徐远骥师兄，在做毕设期间，徐师兄对我进行了很多的指导，使我受益颇多。

最后我要感谢我的父母，在我大学 4 年乃至 20 余年人生路上都竭尽全力地支持我、鼓励我。没有你们我不会获得今天的成绩。