

# 巧用 Wannier 函数分析局域坐标系下的晶体场劈裂

李树宗, 司君山, 吴绪才, 李洪星, 张卫兵

(长沙理工大学 物理与电子科学学院 湖南 长沙 410114)

**摘要:** 平面波和 Wannier 函数是固体电子结构的两种常用基组, 灵活变换基组和坐标系可以方便理解晶体的电子结构. 本文以铁磁半导体单层  $\text{CrI}_3$  为例, 通过最大局域化 Wannier 函数方法把平面波基组变换到局域坐标系下的 Wannier 基组, 并在八面体局域坐标系下清楚地讨论单层  $\text{CrI}_3$  的晶体场劈裂, 阐明了体系电子结构和磁性. 论文让学生加深了对不同基组概念的理解, 并增强了其解决实际问题的能力.

**关键词:** 电子结构; 平面波; Wannier 函数; 晶体场

中图分类号: O 482

文献标识码: A

文章编号: 1000-0712(2022) 12-0031-05

【DOI】10.16854/j.cnki.1000-0712.220192

能带理论是“固体物理”中非常重要的一章, 奠定了现代半导体技术的基础. 根据 Bloch 定理, 周期性势场中薛定谔方程的解是周期性函数调制的平面波. 自然地, 平面波方法成为了求解固体能带的主流方法, 其基组可以通过增大截断能来收敛, 且并行效率高, 得到了广泛应用.

除此之外, Wannier 函数也是一类被广泛使用的基组. Wannier 函数局域性强, 基函数和原子轨道有更好的对应关系, 物理图像清晰, 计算量小, 已被大量应用于分析材料的化学键<sup>[1]</sup>、输运性质<sup>[2]</sup>、电子结构以及拓扑性质<sup>[3-5]</sup>等. 然而在传统的固体物理书<sup>[6]</sup>中, 对 Wannier 函数介绍较简短粗略. 早期的 Wannier 函数理论由于其在简并状态下不能唯一确定, 从而限制了其应用. 1997 年, Marzari 和 Vanderbilt 提出了最大局域化 Wannier 函数<sup>[7]</sup>, 使得 Wannier 函数在电子结构计算和分析中得到广泛的应用<sup>[8-10]</sup>.

Wannier 函数和平面波基组各具优点, 适用于研究不同体系和不同问题. 如何根据实际情况实现不同基组之间的变换, 对理解材料的电子结构具有十分重要的意义. 本文以近来备受关注的铁磁半导体  $\text{CrI}_3$  单层为例, 从平面波基组构建了局域坐标系下的最大局域化的 Wannier 函数, 同时实现基组和坐标系的变换, 并构造紧束缚模型, 讨论了在局域坐标系下八面体晶体场中  $\text{Cr}^{3+}$  的电子态. 将凝聚态物

理前沿科研成果和方法引入固体物理和固体电子结构相关的课程教学是十分重要的<sup>[11, 12]</sup>. 本文加深了学生对基组概念的理解, 同时提高了学生运用基组变换解决实际问题的能力.

## 1 基本理论简介

对于具有周期性结构的材料, 由于存在平移对称性, 体系电子本征态可用  $k$  和能级序号  $n$  来标定, 其波函数可写成布洛赫函数:

$$\psi_{nk} = u_k(r) e^{ikr} \quad (1)$$

其中  $u_k(r)$  为周期性函数, 其周期跟晶格一致, 可以用傅里叶级数展开为

$$u_k(r) = \sum_{G_n} a_k(G_n) e^{iG_n r} \quad (2)$$

波函数  $\psi_{nk}$  可以写成一系列波函数的叠加, 即

$$\psi_{nk}(r) = \sum_{G_n} a_k(G_n) e^{i(G_n + k)r} \quad (3)$$

平面波构成完备基矢, 可展开任意体系波函数.

而以格点  $R$  为中心的 Wannier 函数  $w_{nR}(r)$  可以用布洛赫函数表示为

$$w_{nR}(r) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{BZ} \psi_{nk} e^{-ik \cdot R} dk \quad (4)$$

其中  $V$  为原胞体积, 积分区域为整个布里渊区. 根据量子力学, Bloch 态存在相位不确定性  $e^{-i\phi(r)}$ . 不同的相位因子不会改变 Bloch 态的性质, 但是将改变 Wannier 函数. 因此, Wannier 函数不是唯一的.

对于与低能和高能能带通过禁带分开的  $N$  条

收稿日期: 2022-04-14; 修回日期: 2022-05-06

基金项目: 湖南省普通高等学校教学改革研究项目(2018-204)资助

作者简介: 李树宗(1999—), 男, 广东湛江人, 长沙理工大学物理与电子科学学院 2021 级直博生.

通信作者: 张卫兵, E-mail: zhangwb@csust.edu.cn

大学物理

孤立能带,其内部通常存在能带简并和杂化的情况.但电子的能量泛函对这  $N$  条能带的幺正变换保持不变,因此对这  $N$  条能带进行不同的幺正变换,可以得到类 Bloch 态为

$$\psi_{nk} = \sum_{m=1}^N U_{mn}^k \psi_{mk} \quad (5)$$

其中  $U^{(k)}$  为幺正矩阵,不是唯一确定的,不同的  $U^{(k)}$  决定不同的 Wannier 函数<sup>[4]</sup>.

针对如何选择  $U^{(k)}$  构建合理有效的 Wannier 函数,科研人员也进行了很多探索.这其中,Marzari 和 Vanderbilt 提出了“最大局域化”的原则来确定  $U^{(k)}$ ,近年在第一性原理方法中得到了广泛应用.在这种方法中,人们需要选择合适的  $U^{(k)}$  最小化 Wannier 函数的二阶展宽的总和  $\Omega$ ,有

$$\Omega = \sum_n [\langle r^2 \rangle_n - r_n^2] \quad (6)$$

## 2 铁磁单层 $\text{CrI}_3$ 的晶体结构与对称性

单层铁磁半导体  $\text{CrI}_3$  是首例实验制备成功的二维伊辛铁磁材料<sup>[13]</sup>.如图 1(a)所示,单层  $\text{CrI}_3$  结构包含一个 Cr 原子层和二个 I 原子层, Cr 原子形成六角蜂窝状晶格,并与周围的六个 I 原子形成有畸变的八面体.

根据配位场理论,在局域八面体晶体场作用下,  $\text{Cr}^{3+}$  的 d 轨道分裂成能量较高的两重简并  $e_g$  ( $d_{z^2}$  和  $d_{x^2-y^2}$ ) 和能量较低的重三重简并  $t_{2g}$  ( $d_{xz}$ 、 $d_{yz}$  和  $d_{xy}$ ) 两组轨道[如图 1(c)所示]. Cr 原子的核外电子排布为 ( $[\text{Ar}].3d^5 4s^1$ ),  $\text{CrI}_3$  的  $\text{Cr}^{3+}$  具有 3 d<sup>3</sup> 核外电子排布,三个电子将填充在低能的  $t_{2g}$ ,体系的总自旋角动量  $S=3/2$ ,自旋磁矩为  $3\mu_B$ .

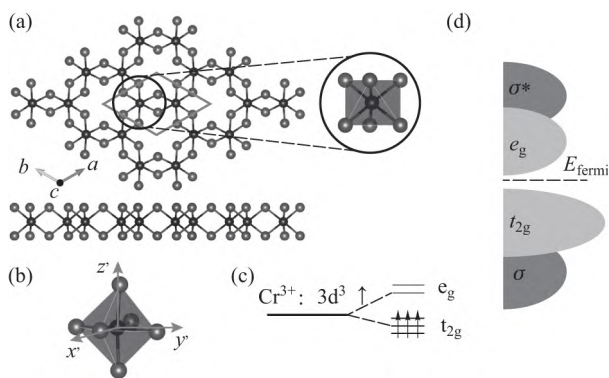


图 1 (a) 单层  $\text{CrI}_3$  的俯视图和侧视图,以及局部放大图.菱形表示为原胞,深色代表 Cr 原子,浅色代表 I 原子; (b) 处于局域八面体晶体场的  $\text{Cr}^{3+}$  和周围的六个 I 原子,箭头表示局域坐标; (c)  $\text{Cr}^{3+}$  的八面体晶体场作用下 d 轨道的劈裂; (d)  $\text{Cr}^{3+}$  的 d 轨道成键示意图.

单层  $\text{CrI}_3$  具有  $D_{3d}$  点群,在笛卡儿坐标系下分裂成  $A_{1g}$  ( $d_{z^2}$ )、 $E_g$  ( $d_{xy}$  和  $d_{x^2-y^2}$ ) 和 ( $d_{xz}$  和  $d_{yz}$ ) 三组轨道.显然,两种坐标系的投影轨道具有不同的简并性.笛卡儿坐标系不能直观分析电子在常用的八面体晶体场下的占据情况,因而得不到清晰的物理图像.

## 3 $\text{CrI}_3$ 电子态

本文首先通过使用基于平面波密度泛函理论的 VASP 软件包<sup>[14,15]</sup>进行电子结构计算.计算采用了投影缀加波 (PAW) 方法<sup>[16]</sup> 和 PBE 交换关联泛函<sup>[17]</sup>.还使用选择 PBE + U 方法<sup>[18]</sup> ( $U_{\text{eff}} = 2.1 \text{ eV}$ )<sup>[19,20]</sup> 考虑了 Cr 原子的强电子关联效应.

### 3.1 笛卡儿坐标系 $\text{CrI}_3$ 电子态

通过计算,发现  $\text{CrI}_3$  表现出一种典型的半导体特征,一个原胞具有  $3\mu_B$  的自旋磁矩.图 2 给出了在笛卡儿坐标系下单层  $\text{CrI}_3$  的投影能态密度.图中可以看出,  $\text{Cr}^{3+}$  的 d 轨道分成三组,分裂成  $d_{z^2}$ 、 $d_{xy}$  和  $d_{x^2-y^2}$  以及  $d_{xz}$  和  $d_{yz}$ .与之前晶体点群  $D_{3d}$  下 d 轨道分裂一致.显然,在笛卡儿坐标系下,很难分析  $\text{Cr}^{3+}$  的局域化情况,从而不能清楚揭示处于八面体中的  $\text{Cr}^{3+}$  的电子态、晶体场轨道分裂和化学键情况.

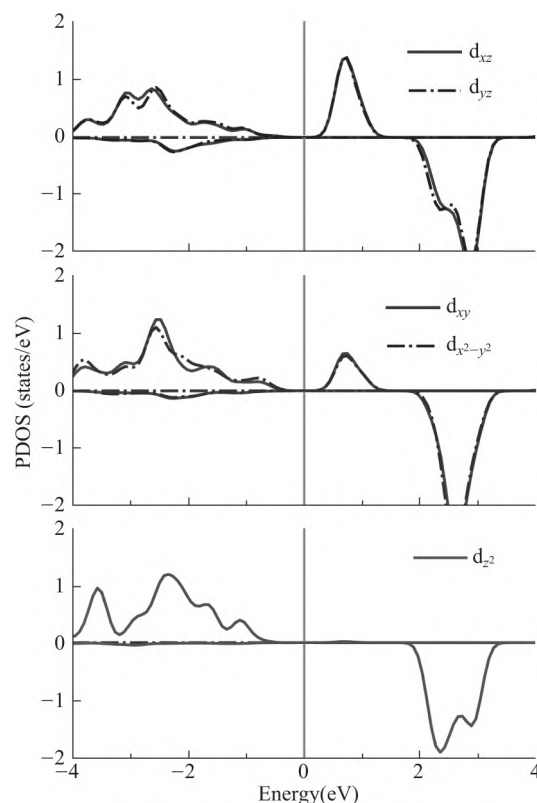


图 2 在笛卡儿坐标系中  $\text{Cr}^{3+}$  的不同轨道的投影能态密度

3.2 局域坐标系的构造

为了更清楚地理解  $\text{CrI}_3$  的电子结构和磁矩, 笔者使用 Wannier90 软件包<sup>[21]</sup> 构造局域最大局域化 Wannier 函数, 并基于 Wannier 函数基组构建的紧束缚模型计算体系的电子结构. 由前面的平面波电子结构可知, 费米能级附近主要由  $\text{Cr}^{3+}$  的 d 轨道和 I 原子的 p 轨道贡献, 因此选择  $\text{Cr}^{3+}$  的 d 轨道和 I 原子的 p 轨道用于构造基于 Wannier 函数基组的紧束缚模型. 同时建立以 Cr 为原点, 三个 Cr-I 键为  $x'$ 、 $y'$  和  $z'$  轴的局域坐标系 [如图 1 (b) 所示]. 局域坐标系的基矢方向分别为  $x' = (-1, -1.78, 1.6)$ ,  $y' = (1.6, 0, 1)$ ,  $z' = (-1, 2, 1.6)$ .

如图 3 所示, 基于平面波计算得到的能带结构与局域坐标系下 Wannier 函数基组的紧束缚模型能带结构相符合, 说明 Wannier 函数有效性和紧束缚模型计算的正确性. 其它文献<sup>[22, 23, 19, 24]</sup> 也给出类似的计算结果. 对应的 Wannier 轨道如图 4 所示.

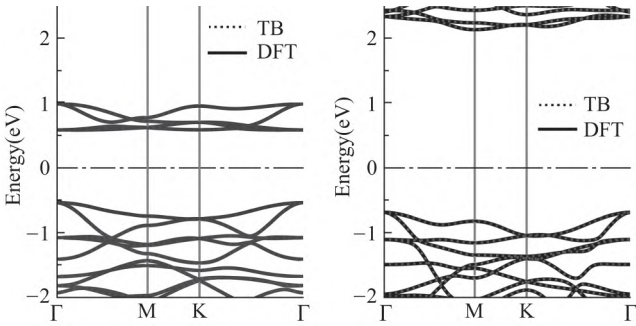


图 3 第一性原理计算和紧束缚模型计算得到的能带结构对比. 左、右图分别表示自旋向上和自旋向下的能带结构, 其中实线表示第一性原理计算, 虚线表示紧束缚模型计算.

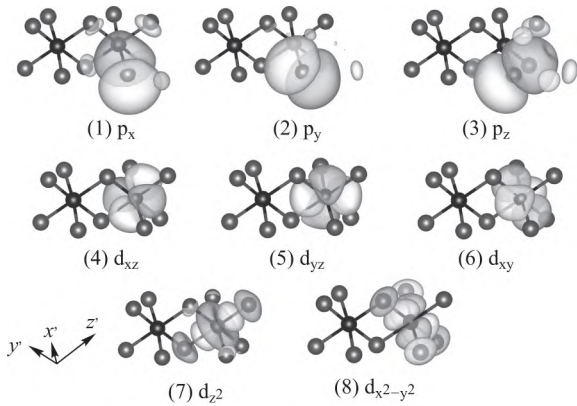


图 4 不同轨道的 Wannier 函数

3.3 局域坐标系下  $\text{CrI}_3$  的电子态

图 5 和图 6 给出了在局域坐标系下的  $\text{Cr}^{3+}$  的 3d 轨道和 I 原子的 p 轨道投影能态密度. 如图所示,  $\text{Cr}$  原子的  $t_{2g}$  轨道 ( $d_{xz}$ 、 $d_{yz}$  和  $d_{xy}$ ) 和  $e_g$  轨道 ( $d_{z^2}$ 、 $d_{x^2-y^2}$ ) 分别为三重和两重简并, 与之前的局域坐标下的晶体场劈裂一致. 在不考虑杂化的情况下, 按照洪特定则和泡利不相容原理, 电子趋向于同一自旋方向排列 (自旋向上), 占据 3 个  $t_{2g}$  轨道, 形成高自旋态, 每个原子  $\text{Cr}^{3+}$  因而具有  $3\mu_B$  的局域磁矩. 早期的实验测出  $\text{Cr}^{3+}$  约为  $3\mu_B$  磁矩, 与本文的结果极相符<sup>[25]</sup>. 这表明了局域坐标系下 Wannier 基组能更加直观分析局域八面体场的晶体劈裂, 更清晰分析电子结构和磁矩形成的物理机理. 由于体系存在较大的交换劈裂, 费米能级附近自旋向下的  $t_{2g}$  和  $e_g$  轨道并没有被占据. 显然,  $\text{Cr}^{3+}$  在局域坐标系下的电子态物理图像更清晰. 值得注意的是, 由于  $e_g$  与 I- $p_\sigma$  轨道杂化,  $e_g$  轨道在低能级存在部分占据的情况,  $\text{Cr}^{3+}$  的 d 轨道成键情况如图 1 (d) 所示.

不仅如此, 采用 Wannier 函数基组的局域坐标系后, 计算还得到了不同轨道的在位 (On-site) 能  $\langle n | H | n \rangle$ . 如表 1 所示, 可以明显出现能量较高的两重简并  $e_g$  和能量较低三重简并的  $t_{2g}$ , 且  $t_{2g}$  的能量比  $e_g$  低 1.5 eV 左右. 如图 4 所示, I 原子与邻近的 Cr 原子形成共价键, 非局域性的轨道在其它位置也有分布, 但基本保持 p 轨道的形状, 而  $\text{Cr}^{3+}$  的  $t_{2g}$  轨道与邻近的 I- $p_\pi$  成键, 相互作用较弱, 保持原来的 d 轨道的形状. 同时  $e_g$  轨道与邻近的 I 原子距离更近, 与 I- $p_\sigma$  轨道成键, 相互作用更强, 因此  $e_g$  轨道在 I 原子附近也有分布, 这也跟图 5 和图 6 态密度分析一致.

表 1  $\text{CrI}_3$  的  $\text{Cr}^{3+}$  的自旋向上的轨道在位能

$e_g$ / eV			$t_{2g}$ / eV	
$d_{z^2}$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$	$d_{xy}$
-3.679	-3.682	-5.127	-5.121	-5.121

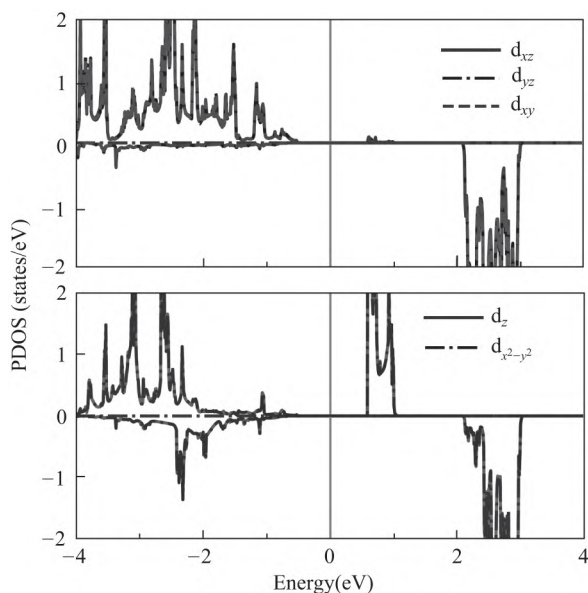


图5 在局域坐标系下 Cr 原子的不同轨道的投影态密度

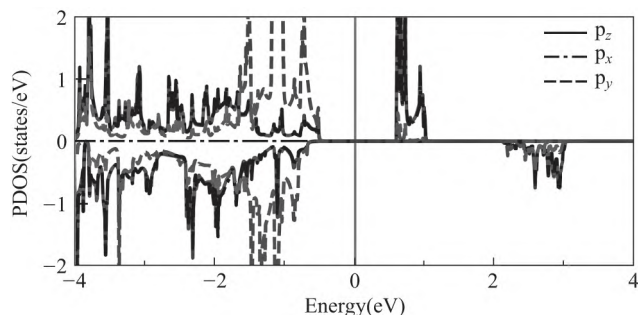


图6 在局域坐标系下 I 的不同轨道的投影态密度

#### 4 小结

本文以铁磁单层  $\text{CrI}_3$  为例,通过 wannier90 实现笛卡儿坐标系平面波基组到八面体局域坐标系 Wannier 函数基组的等价变换,揭示了  $\text{Cr}^{3+}$  在八面体晶体场下的 d 轨道的晶体场劈裂、电子填充情况和原子成键,得到清晰的轨道图像,更深入地揭示  $\text{CrI}_3$  的电子态。论文通过最大局域化 Wannier 函数方法同时实现了基组和坐标系变换,加深了学生对不同基组的理解,同时也有力地促进了学生创新能力的培养。

#### 参考文献:

- [1] Marzari N, Mostofi A A, Yates J R, et al. Maximally localized Wannier functions: Theory and applications [J]. *Reviews of Modern Physics*, 2012, 84(4): 1419-1475.
- [2] Lee Y S, Nardelli M B, Marzari N. Band Structure and Quantum Conductance of Nanostructures from Maximally Localized Wannier Functions: The Case of Functionalized Carbon Nanotubes [J]. *Physical Review Letters*, 2005, 95(7): 076804.
- [3] Soluyanov A A, Vanderbilt D. Computing topological invariants without inversion symmetry [J]. *Physical Review B*, 2011, 83(23): 235401.
- [4] Wu S C, Shan G, Yan B. Prediction of Near-Room-Temperature Quantum Anomalous Hall Effect on Honeycomb Materials [J]. *Physical Review Letters*, 2014, 113(25): 256401.
- [5] You J Y, Chen C, Zhang Z, et al. Two-dimensional Weyl half-semimetal and tunable quantum anomalous Hall effect [J]. *Physical Review B*, 2019, 100(6): 064408.
- [6] 黄昆. 固体物理学 [M]. 韩汝琦, 改编. 北京: 高等教育出版社, 1988: 200-202.
- [7] Marzari N, Vanderbilt D. Maximally localized generalized Wannier functions for composite energy bands [J]. *Physical Review B*, 1997, 56(20): 12847-12865.
- [8] Zhang J, Zhao B, Ma C, et al. Bipolar ferromagnetic semiconductors and doping-tuned room-temperature half-metallicity in monolayer  $\text{MoX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ): An HSE06 study [J]. *Physical Review B*, 2021, 103(7): 075433.
- [9] Cheng H-X, Zhou J, Ji W, et al. Two-dimensional intrinsic ferrovalley  $\text{GdI}_2$  with large valley polarization [J]. *Physical Review B*, 2021, 103(12): 125121.
- [10] Soluyanov A A, Vanderbilt D. Wannier representation of  $\text{Z}_2$  topological insulators [J]. *Physical Review B*, 2011, 83(3): 035108.
- [11] 陈明星. 双层转角石墨烯结构的构建方法浅析 [J]. *大学物理*, 2021, 40(8): 8-10.
- [12] 杜林, 田宏玉, 任重丹. 固体物理教学中电子态密度的计算 [J]. *大学物理*, 2022, 41(4): 77-80.
- [13] Huang B, Clark G, Navarro-Moratalla E, et al. Layer-dependent ferromagnetism in a van der Waals crystal down to the monolayer limit [J]. *Nature*, 2017, 546(7657): 270-273.
- [14] Kresse G, Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set [J]. *Computational Materials Science*, 1996, 6(1): 15-50.
- [15] Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. *Physical Review B*, 1996, 54(16): 11169-11186.
- [16] Blöchl P E. Projector augmented-wave method [J]. *Physical Review B*, 1994, 50(24): 17953-17979.
- [17] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple [J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18): 3891-3894.

- view Letters, 1996, 77(18): 3865-3868.
- [18] Dudarev S L, Botton G A, Savrasov S Y, et al. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA + U study [J]. Physical Review B, 1998, 57(3): 1505-1509.
- [19] Zhang J, Zhao B, Zhou T, et al. Strong magnetization and Chern insulators in compressed graphene/CrI<sub>3</sub> van der Waals heterostructures [J]. Physical Review B, 2018, 97(8): 085401.
- [20] Rehman M U, Dong X, Hou T, et al. Quantum anomalous Hall effect by coupling heavy atomic layers with CrI<sub>3</sub> [J]. Physical Review B, 2019, 100(19): 195422.
- [21] Pizzi G, Vitale V, Arita R, et al. Wannier90 as a community code: new features and applications [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2020, 32(16): 165902.
- [22] Zhang W-B, Qu Q, Zhu P, et al. Robust intrinsic ferromagnetism and half semiconductivity in stable two-dimensional single-layer chromium trihalides [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2015, 3(48): 12457-12468.
- [23] Liu J, Sun Q, Kawazoe Y, et al. Exfoliating biocompatible ferromagnetic Cr-trihalide monolayers [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18(13): 8777-8784.
- [24] Garrity K F, Vanderbilt D. Chern Insulators from Heavy Atoms on Magnetic Substrates [J]. Physical Review Letters, 2013, 110(11): 116802.
- [25] Dillon J F, Olson C E. Magnetization, Resonance, and Optical Properties of the Ferromagnet CrI<sub>3</sub> [J]. Journal of Applied Physics, 1965, 36(3): 1259-1260.

## Crystal field splitting in local coordinate system analyzed by using maximally localized Wannier functions

LI Shu-zong, SI Jun-shan, WU Xu-cai, LI Hong-xing, ZHANG Wei-bing

(Hunan Provincial Key Laboratory of Flexible Electronic Materials Genome Engineering, School of Physics and Electronic Sciences, Changsha University of Science and Technology, Changsha, Hunan 410114, China)

**Abstract:** Plane wave and Wannier function are two commonly-used basis sets in electronic structure of solid. The transformation between different basis sets and coordinate systems is helpful for understanding electronic structure. Taking 2D single-layer ferromagnetic semiconductor CrI<sub>3</sub> as an illustration example, the present work performs a basis set transformation from plane-wave and Wannier function in localized coordinate system. And then, crystal field splitting of single-layer CrI<sub>3</sub> is discussed in localized coordinate system. Moreover, the underlying mechanism of electronic structure and magnetism are also discussed clearly. Our work not only lets student understand the difference between two basis sets, but also increases the ability to solve physical problems.

**Key words:** electronic structure; plane wave; maximally localized Wannier functions; crystal field

(上接 30 页)

homogeneous plane waves. However, for complex electromagnetic waves with vortex phase or inhomogeneous polarizations, Poynting vector can exhibit more characteristics about the momentum density. Based on the phasor representation, we decompose the Poynting vector into orbital and spin momenta, in addition to the usual longitudinal momentum, and paraxially discuss the characteristics of transverse orbital momentum and spin momentum, by listing some cases of typical complex electromagnetic waves with physically different transverse flows, which are also explained by corresponding phase gradient pictures.

**Key words:** Poynting vector; density of momentum; orbital momentum; spin momentum; complex electromagnetic waves

物理学报