

量子材料 GaTa_4Se_8 的基态研究

邓宏芑, 张建波, 王 东, 胡清扬, 丁 阳

(北京高压科学研究中心, 北京 100094)

摘要: 量子材料 GaTa_4Se_8 (GTS) 不仅展现出绝缘体到金属相变、 J_{eff} 量子态以及拓扑超导等多种有趣的物理性质, 而且还是电阻开关和存储介质材料, 一直以来备受关注。当前科学家们对其绝缘基态的结构仍存在争议, 基态结构的不确定阻碍了对其各种物理性质的深入理解。 GaTa_4Se_8 的绝缘基态长期被认为具有立方对称结构 (空间群 $F\bar{4}3m$), 其电子能隙是由自旋轨道耦合效应和电子关联共同作用形成的 Mott 型能隙。最近第一性原理计算表明, 立方结构的声子谱存在虚频而不稳定, 并预测立方对称存在结构畸变会形成更稳定的三方结构 ($R3m$) 或四方结构 ($F\bar{4}2_1m$)。为此, 本研究通过压力调节该材料的电子能隙, 结合 Raman 光谱、X 射线衍射、电阻测量等多种实验表征手段, 对比实验得到的数据与第一性原理计算结果, 进一步探索 GaTa_4Se_8 的基态结构。研究表明三方对称结构 ($R3m$) 更符合实验观察结果。

关键词: Mott 绝缘体; 金属-绝缘体相变; 高压 Raman 光谱

中图分类号: O521.2; O469

文献标识码: A

量子材料 GaTa_4Se_8 (GTS) 的基态晶体结构通常被认为是含空位的立方尖晶石结构, 空间群为 $F\bar{4}3m$ ^[1-12]。在此结构中, 一半 Ga 位置出现空缺, 导致 Ta 的位置偏离 TaSe_6 八面体中心而引起八面体畸变。其中 Ta_4Se_4 团簇可以看成最小的结构单元, 该团簇与 GaSe_4 八面体交替排列形成 $(\text{GaSe}_4)^{5-}(\text{Ta}_4\text{Se}_4)^{5+}$ 盐岩型结构, 如图 1(a) 所示。此材料最显著的特性之一是在电场脉冲作用下电阻可在微秒时间尺度内出现类似绝缘体到金属相变的不可恢复骤减, 因此 GTS 被认为是一种重要的电阻开关和存储介质材料^[3, 6, 13-16]。然而 GTS 从绝缘体到金属化转变的机制一直存在争议, 其中的关键问题是其基态绝缘体的能隙是如何形成的。

根据分子轨道理论, 具有立方结构的 GTS 中, Ta_4Se_4 团簇可以分裂成由低到高的二重简并 a_1 轨道、四重简并的 e 轨道以及六重简并的 t_2 轨道 (考虑自旋), 如图 1(b) 中间示意图所示。 $\text{Ta}_{3,25}^{4+}$ 最外层具有 7 个自由电子, 其中 2 个电子填满 a_1 轨道, 4 个电子占据 e 轨道, 因此在 t_2 轨道剩余 1 个净自由电子^[1, 2, 10]。根据能带理论, 此立方结构 GTS 的价带未被填满, 应该表现为金属的性质, 然而电阻测量却显示出绝缘体电导行为^[1-4, 7, 9]。通常认为 GTS 中 Fermi 面附近的能隙只能是由 Ta_4Se_4 团簇间的电子关联效应导致的, 因而立方结构的 GTS 被归类为 Mott 绝缘体。但实际测量表明, GTS 中电子-电子库伦作用一般约为 2 eV, 远小于 t_2 轨道的带宽 (约 5 eV), 所以立方相 GTS 的能隙仅靠电子-电子相互作用是无法形成的。事实上, 以下两种情况可导致 t_2 轨道进一步分裂, 使得电子-电子库伦作用与 Fermi 面附近价电子的带宽相当, 从而满足 Mott 绝缘体能隙的形成条件。

第 1 种情况: 由于立方对称的 GTS 中 Ta 的 5d 轨道存在较强的自旋-轨道耦合 (spin-orbit coupling,

* 收稿日期: 2021-05-14; 修回日期: 2021-06-12

基金项目: 国家重点研发计划 (2018YFA0305703); 国家自然科学基金委-中国工程物理研究院 NSAF 联合基金 (U1930401); 国家自然科学基金 (11874075); 科学挑战专题 (TZ2016001); 中国工程物理研究院创新与发展基金 (CX20210048); 腾讯“科学探索奖”

作者简介: 邓宏芑 (1991—), 男, 博士研究生, 主要从事高压凝聚态物理研究. E-mail: hongshan.deng@hpstar.ac.cn

通信作者: 丁 阳 (1968—), 男, 博士, 研究员, 主要从事高压凝聚态物理研究. E-mail: yang.ding@hpstar.ac.cn

SOC)作用,可将 t_2 轨道进一步劈裂为 $J_{\text{eff}}=3/2$ 的低轨道和 $J_{\text{eff}}=1/2$ 的高轨道,电子占据 $J_{\text{eff}}=3/2$ 的四重简并低轨道(如图1(b)左图所示),因此在考虑合适的电子关联作用后,可以满足 Mott 绝缘体形成条件^[10,17]。这种由电子-电子关联作用以及自旋-轨道耦合效应共同诱导的绝缘体又被称为自旋-轨道耦合辅助型 Mott 绝缘体。

第2种情况:由于立方对称的GTS中六重简并的 t_2 轨道存在 Jahn-Teller 效应,进一步分裂为二重简并的 a_1^* 低轨道和四重简并的 e^* 高轨道,电子占据二重简并的 a_1^* 轨道^[18-19],如图1(b)右图所示,这种结构畸变引起的能带劈裂直接导致 Fermi 面上电子能带变窄,因此促成 Mott 能隙的形成。利用密度泛函理论计算 GTS 基态时发现,立方结构($F\bar{4}3m$)的声子谱因存在软模^[20-21]而不稳定,然而略有畸变的 $R\bar{3}m$ 三方结构不仅具有稳定的声子谱,而且总能量也比立方结构更低。虽然 $R\bar{3}m$ 三方结构中的带宽变窄至约 2 eV,但是仍是个半充满的价带,需要有 2 eV 的电子关联作用才能打开能隙。由于 $R\bar{3}m$ 三方结构的能隙是在结构畸变和电子-电子相互作用的共同影响下形成的,所以具有 $R\bar{3}m$ 三方结构的 GTS 又被称为 Peierls-Mott 型绝缘体。

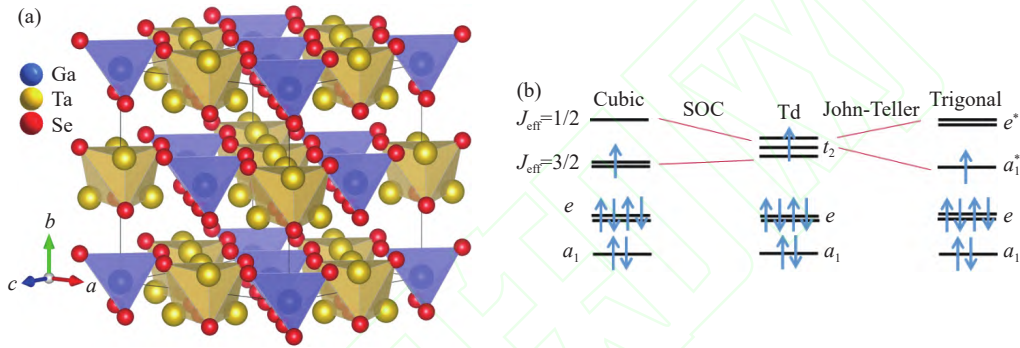


图1 GaTa₄Se₈的晶体结构(a)与其立方结构在分别考虑自旋轨道耦合(SOC)效应以及 Jahn-Teller 效应下的能级分裂示意图(b)(从图1(a)可以看出,Ta₄Se₄和GaSe₄形成交替排列结构。图1(b)中间是立方结构Ta₄Se₄配位场的能级分裂示意图;图1(b)左边是立方结构的Ta₄Se₄团簇考虑自旋轨道耦合效应的能级图,其中 t_2 分裂为四重简并的 $J_{\text{eff}}=3/2$ 轨道以及二重简并的 $J_{\text{eff}}=1/2$ 轨道,电子占据了更低的 $J_{\text{eff}}=3/2$ 轨道;图1(b)右边是三方结构的Ta₄Se₄团簇在 Jahn-Teller 效应下的能级图,这里 t_2 分裂为二重简并的反键轨道 a_1^* 以及四重简并的反键轨道 e^* ,电子占据了更低的 a_1^* 轨道)

Fig. 1 (a) Crystal structure of GaTa₄Se₈ forming a rock-salt type alternating arrangement; (b) schematic diagram of the splitting of the energy level of cubic symmetric structure of GaTa₄Se₈ (Fig. 1(a) shows the alternating arrangement of clusters Ta₄Se₄ and GaSe₄. Fig.1(b) middle: energy level split diagram of cubic Ta₄Se₄ ligand field; Fig. 1(b) left: energy level diagram of the cubic structure of the Ta₄Se₄ cluster considering the spin-orbit coupling effect, t_2 splits into the quadruple-degenerated $J_{\text{eff}}=3/2$ orbital and the dual-degenerated $J_{\text{eff}}=1/2$ orbital, with the electrons occupying the lower $J_{\text{eff}}=3/2$ orbital; Fig. 1(b) right: energy level diagram of the trigonal structure of the Ta₄Se₄ cluster under the Jahn-Teller effect, with t_2 splitting into the dual-degenerated anti-bonding orbital a_1^* and the quadruple-degenerated anti-bonding orbital e^* , with the electron occupying the lower a_1^* orbital.)

除此之外,Zhang 等^[20]还提出了一种无需考虑电子关联作用的绝缘体模型。他们认为Ta₄团簇的 Jahn-Teller 畸变可导致Ta₄四聚化而形成四方对称的晶体结构($F\bar{4}2_1m$),四方对称结构计算得到的声子谱没有虚频,总能量也比三方结构和立方结构更低。通过计算该结构的态密度,可以直接得到能隙约为 20 meV,而无需考虑电子关联作用。

以上结果表明,GTS的基态晶体结构并不是之前研究认为的纯立方结构那么简单,受X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)实验仪器的限制,实验上很难分辨细微的结构扭曲甚至畸变^[22],GTS确切的基态结构仍然是个谜。深入研究GTS基态的晶体结构及其对应的电子结构对于理解GTS丰富的物理性质的内在本质至关重要。

为了进一步探讨GTS的晶体结构和电子能隙,本研究通过压力调控能隙,结合Raman光谱、XRD以及密度泛函第一性原理计算,对以上几种假说加以检验。

1 实验方法

1.1 样品合成

首先将纯度大于 99.8% 的单质 Ta、Ga 以及 Se 按照化学配比混合, 然后通过封管系统密封在长约 10 cm 的石英管中, 最后在马弗炉内逐渐升温(温升速率 300 K/h)到 1200 K, 并于 1200 K 保温 24 h, 最终生成 GaTa₄Se₈ 样品。通过 X 射线粉末衍射仪测得样品的 XRD 谱, 与以前报道的该材料(*F* $\bar{4}$ 3*m*结构)的衍射谱完美吻合^[1-4], 表明成功制备出高纯度的粉末 GaTa₄Se₈ 样品(见附录 A)。

1.2 高压 Raman 实验

高压 Raman 实验采用 CuBe 合金 Mao-Bell 型对称金刚石对顶压砧(diamond anvil cell, DAC)和一对台面直径为 300 μm 的超低荧光 II 型金刚石实现。垫片材料选用 T301 钢, 通过红宝石压标校准压力, 选择氖作为传压介质。利用 MonoVista CRS+显微共聚焦 Raman 系统, 通过背散射方式, 实现高压 Raman 光谱数据采集, 其中探测光波长为 633 nm, 光栅选择 2400 grating/mm, 以获得最佳的能量分辨率, 光斑直径约为 4 μm 。

1.3 高压电输运测量实验

高压电学性质测量在 CuBe 合金 DAC 中完成, 以便更好地导热。压力是通过一对台面直径为 400 μm 的金刚石产生。选用不锈钢垫片, 在垫片中心打一个直径略小于金刚石台面的小孔。在不锈钢垫片上制备立方氮化硼(c-BN)环氧绝缘层, 以保护电极引线, 避免引线接触金属垫片。在 c-BN 垫片中心钻一个直径为 280 μm 的孔, 采用硅油作为压力传递介质, 保证其相对良好的静水压^[23]。采用范德堡法布置 4 根与样品接触导电的 Pt 线。高压电阻测量是利用实验室设计的电输运测量系统实现的, 该测量系统包括 Keithley 6221 电流源、2182A 纳伏表和 7001 矩阵开关。

1.4 高压 XRD 实验

高压角分辨 X 射线衍射(angle dispersive X-ray diffraction, ADXRD)实验是在美国先进光子源(Advanced Photon Source, APS)的 HPCAT 16-BM-D 线站(能量为 30 keV, 波长约为 0.4133 Å)上开展的。采用 Boehler 型金刚石和 Mao-Bell 型 DAC、T301 不锈钢垫片, 压力传递介质选择可维持良好静水压的 Ne。通过可移动低温恒温器实现 30 K 的低温。入射 X 射线束的光斑大小约为 10 μm , 采用 Mar345 CCD 探测器收集衍射信号, 通过红宝石荧光信号确定压力。运用 DIOPTAS 软件, 对衍射图像进行积分^[24], 获得衍射强度与 2θ 之间的关系。使用 General Structure Analysis System(GSAS)程序, 通过 Rietveld 方法进行精修^[25], 对样品的晶体学参数和结构模型进行拟合和分析。

2 结果与讨论

图 2(a) 展示了温度为 7 K 时 GTS 的高压 Raman 谱。如图 2(a) 中黑色虚线所示, 5.4 GPa 下 220 cm^{-1} 处的 Raman 峰 I 随着压力增加逐渐软化(压力增大, Raman 峰的能量降低), 与之前的报道结果^[1] 类似。当压力达到 32.7 GPa 时, 该峰消失, 此压力也是报道的 GTS 从绝缘体到单斜金属化相变的压力点^[26]。图 2(b) 中的黑色方形数据点直观地展示了 Raman 峰 I 随压力的演变: 随着压力增大, Raman 峰的能量降低(即 Raman 峰软化)。与此 Raman 峰对应的是 Ta₄Se₄ 团簇中 Ta-Se 的振动模式^[1], 该压力下的软化意味着 Ta₄Se₄ 团簇结构在高压下变得极不稳定^[27]。根据本课题组此前报道的电输运结果, 高压下 GTS 中 Raman 峰的偏移量与能隙宽度呈线性关系(能隙通过热激活模型拟合, 公式为 $\rho(T) = \rho(0) + e^{\frac{E_A}{k_B T}}$, 其中 E_A 为热激活能, 能隙 $E_g = 2E_A$, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为温度, ρ 为由杂质与缺陷散射产生的剩余电阻率)^[26]。该高压实验结果为深入研究 GTS 的绝缘体能隙形成机制提供了机会。另外, 从图 2(a) 和图 2(b) 中能明显观察到 Raman 峰 II 的强度随压力的增加而减弱, 直至 13.1 GPa 消失, 容易联想到同结构 GaV₄Se₈ 的 Raman 振动模式劈裂伴随着结构畸变^[28], 表明在 GTS 中同样存在局域结构的改变。

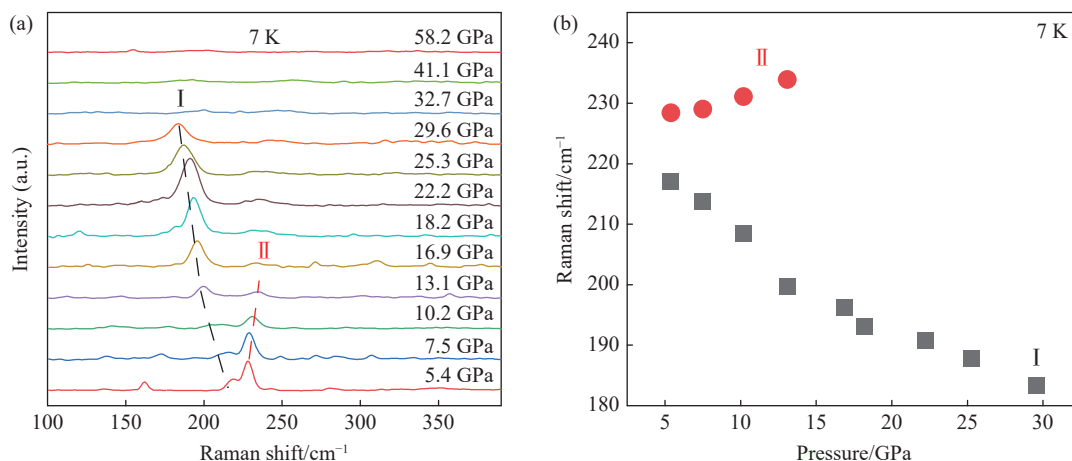


图 2 GaTa₄Se₈ 在 7 K 低温下的高压 Raman 谱 (a) 以及 Raman 特征频率随压力的变化 (b) (图 2(a) 中峰 I 随着压力增大出现软化, 预示着其低温下基态结构极不稳定; 峰 II 强度的逐渐减弱以及消失表明其结构对称性转变。

图 2 (b) 中峰 I 随着压力增加逐渐软化, 而峰 II 随着压力增加出现常规的硬化并在 13.1 GPa 消失)

Fig. 2 (a) High-pressure Raman spectra of GaTa₄Se₈ at low temperature (7 K); (b) Raman characteristic frequency of GaTa₄Se₈ varies with the pressures (In Fig.2(a) peak I softens when the pressure increases, which predicts its ground state structure mechanically unstable at low temperature; the intensity of peak II gradually weakens and disappears, that indicates the change in the structural symmetry. In Fig. 2(b) peak I gradually softens with the increasing pressures, while peak II shows the regular hardening and the disappearance after 13.1 GPa.)

Raman 光谱测量结果虽然显示出在压力增加过程中 Raman 振动峰 I 的软化和峰 II 的消失, 但是相应的结构变化却无法通过 XRD 观察到^[1, 26], 表明 Raman 谱探测到的是非常细微的结构畸变。理论计算显示, 已知的两种 GTS 结构畸变 (三方相 ($R\bar{3}m$) 和四方相 ($F\bar{4}2_1m$)) 都更利于绝缘态的形成^[20], 并非实验上观察到的更趋金属化的转变^[26]。而且, 高压下 Raman 峰 II 的强度减弱和消失也说明 GTS 的晶体结构在压力下逐渐向高对称演化。另外, 立方结构需要在考虑自旋轨道耦合效应的基础上将 t_2 轨道劈裂后才可能在合适的电子关联作用下打开能隙; 计算的立方结构声子谱不可避免地出现虚频, 也表明立方相的基态极其不稳定; 计算得到立方结构的总能量比三方相和四方相更高^[20]。这些迹象一致表明 GTS 基态的晶体结构可能不是立方结构, 而是一个具有微弱畸变的近立方结构, 近立方结构在压力作用下逐渐向立方金属相过渡。为此, 本研究结合高压电阻实验测量结果, 运用密度泛函第一性原理计算了三方相 ($R\bar{3}m$) 和四方相 ($F\bar{4}2_1m$) 的 GTS 的能隙以及 Raman 谱随压力的演化, 以明确三方相和四方相两种畸变中哪种畸变与实验结果更加吻合。

图 3 给出了 GTS 在不同压力下电阻随温度的变化结果。从图 3(a) ~ 图 3(f) 可以看出, 随着压力的增加, 整体上电阻出现常规性减小, 从室温下 0.8 GPa 的兆欧量级减小到 18.2 GPa 时的欧姆量级。在压力不大于 11.9/18.2 GPa (其中 11.9 GPa 为 300 K 时测得的压力值, 18.2 GPa 为 7 K 时测得的压力值, 测量方法参见文献 [26]) 时, 电阻随着温度的降低逐渐增加, 表现出正常的绝缘体电阻行为。当压力不小于 22.0/29.6 GPa 时, 出现了明显的金属化相变, 与附录 A 图 A1 中室温下 GTS 结构相变压力点 (21.5 GPa) 相对应。在 32.0/41.1 GPa 之后, 低温下电阻瞬间减小, 出现了与之前文章报道类似的超导行为^[1, 26]。

图 4(a) 显示了第一性原理计算获得的三方相 $R\bar{3}m$ 的电子态密度 (density of state, DOS) 和能带结构。此计算中没有考虑电子相互作用, 因此在 Fermi 面上存在一定的态密度而表现出金属态的电子结构, 能带宽度约为 0.25 eV^[20]。根据动力学平均场理论 (dynamical mean field theory, DMFT) 计算, Mott 能隙 (Δ) 的形成需要 1.6 倍带宽能量的电子间相互作用, 即 0.3~0.4 eV。由于 Mott 能隙随着压力 p 的缩小速率 $d\Delta/dp$ 可以近似表示为 $d(U-w)/dp \approx -dw/dp$ (其中 U 为电子关联能, w 为带宽), 因此该能带随着压力的展宽可近似为 Mott 能隙随着压力的减小。计算结果如图 4(b) 所示, 可以看出, 随着压力的增加, GTS 在 Fermi 面附近的带宽从常压下的 0.25 eV 展宽到 31 GPa 时的 0.56 eV (红线所示), 对应的归一化能隙则随着压力的增加逐渐变小 (蓝线), 与图 3 中电阻实验测得的结果 (黑线) 有良好的一致性, 最后在低温、约 32.4 GPa 压力下能隙关闭, 出现了绝缘体到金属的相变^[26]。

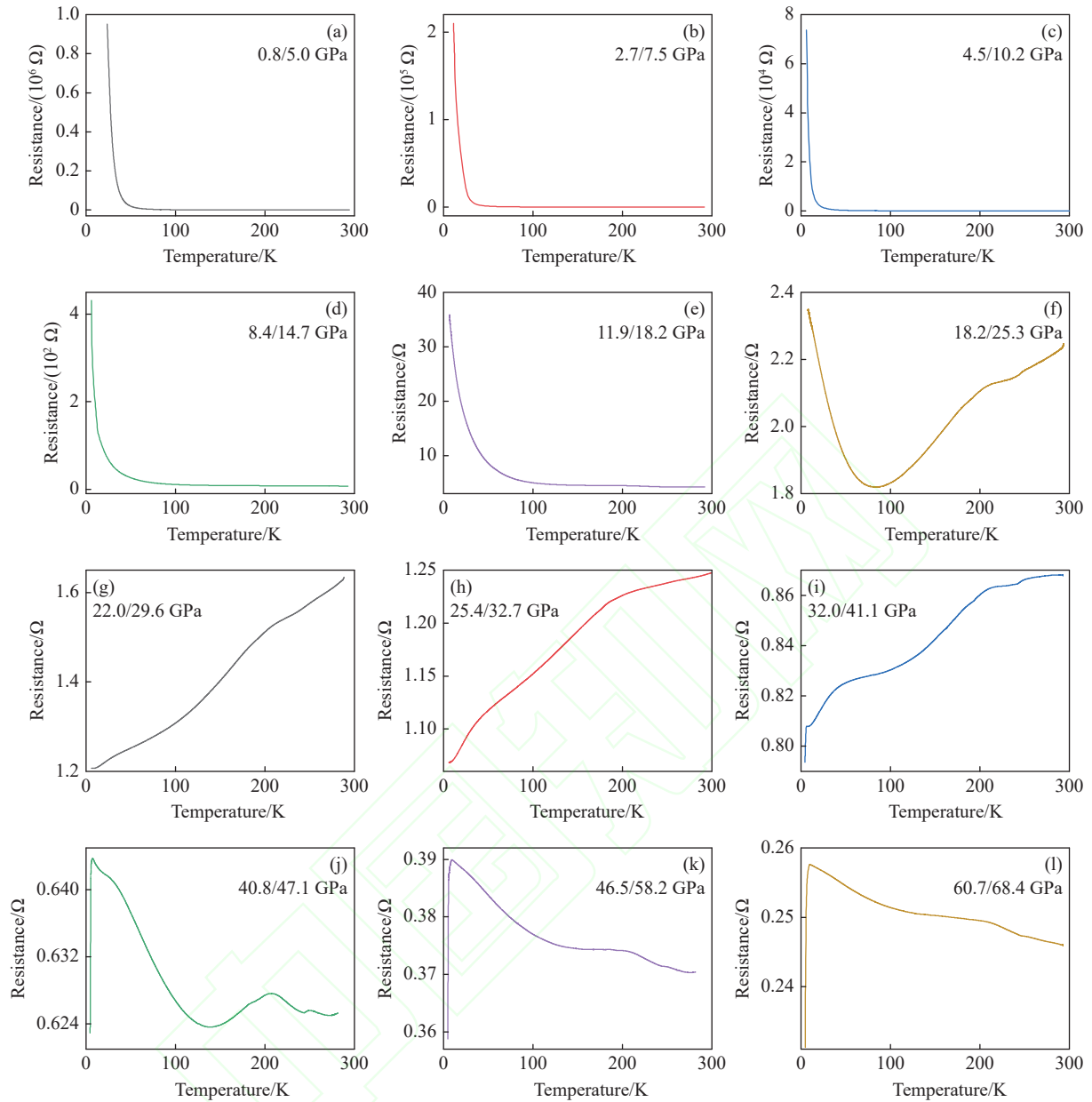


图 3 300/7 K 下压力从 0.8/5.0 GPa 到 60.7/68.4 GPa 范围内 GTS 的电阻测量结果(当温度从室温降到 7 K 时, 压力增加了 5~7 GPa, 图中显示了 GTS 在 22.0/29.6 GPa 压力下 GTS 经历的绝缘体到金属的相变)

Fig. 3 Resistance results of GTS at the pressures ranging from 0.8/5.0 GPa to 60.7/68.4 GPa under 300/7 K (When the temperature decreases from room temperature to 7 K, the pressure increases 5~7 GPa, these figures demonstrate GTS experiences an insulator to metal transition around 22.0/29.6 GPa.)

四方相 $F42_1m$ 的态密度计算结果显示, 常压下无需考虑电子关联作用, 四方相的 GTS 就是绝缘体的能带结构, 其能隙约为 20 meV。如图 4(c) 所示, 随着压力的增加, 能隙逐渐减小, 当晶格参数相对其常压下的比例 $a=0.96$ 时(对应的压力约 15 GPa), 能隙关闭。图 4(d) 显示了电阻实验测得的能隙随压力的演变过程以及由四方结构计算得到的能隙随压力的演变情况。通过对比可以直观地看出, 基于四方结构计算得到的能隙随压力的变化情况无法重现实验结果。因此, 推测 GTS 的基态应是更符合本实验结果的三方结构。在电子关联作用下, 三方结构将形成 Mott 绝缘体的基态能隙^[20], 而高压下的能带展宽诱导绝缘体能隙关闭, 驱动金属化相变^[29]。

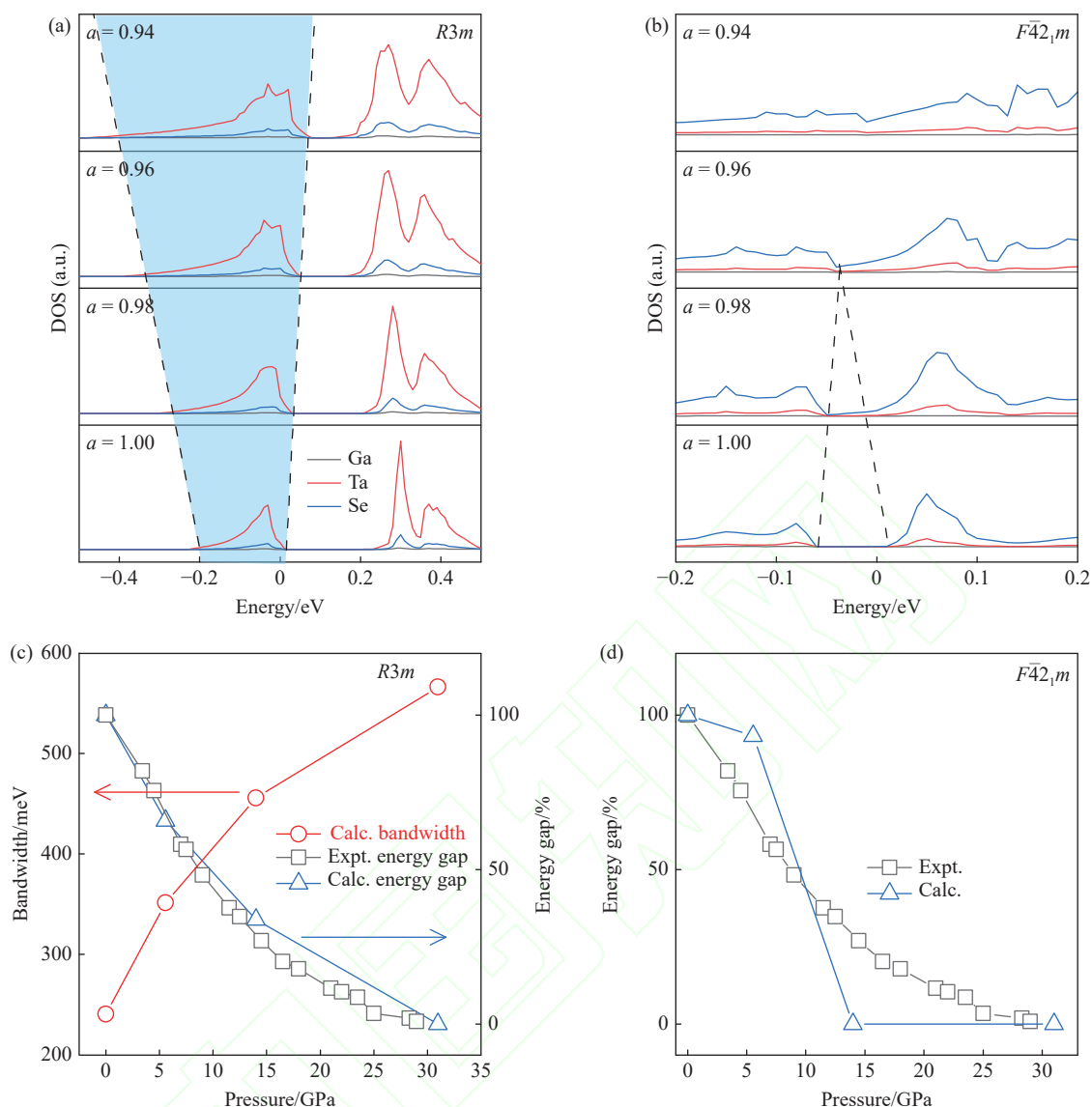


图 4 GaTa₄Se₈ 的三方结构($R3m$)(a) 和四方结构($F\bar{4}2_1m$)(b) 在不考虑电子关联能 U 的情况下计算得到的高压下的电子态密度结果; (c) 电阻实验拟合的能隙(黑线), 三方结构($R3m$)理论计算能隙归一化后的宽度(蓝线)以及三方结构($R3m$)Fermi 面附近的能带宽度(红线)随压力的变化; (d) 电阻实验拟合的能隙(黑线)和四方结构($F\bar{4}2_1m$)理论计算能隙(蓝线)归一化后的宽度随压力的变化

Fig. 4 (a) Calculated results of the electronic density of states under high pressure for the GaTa₄Se₈ trigonal structure ($R3m$) (a) and the tetragonal structure ($F\bar{4}2_1m$) (b) without considering the electron correlation energy U ; (c) the energy gaps fitted by the resistance experiment (black line), the theoretically calculated energy gaps after normalization (blue line) and the energy bandwidths (red line) near the Fermi surface at different pressures for the trigonal structure ($R3m$); (d) the comparative results of energy gap fitted by the resistance experiments (black line) and the theoretical calculation results of the normalized energy gap (blue line) of the tetragonal structure ($F\bar{4}2_1m$) at different pressures

基于三方结构($R3m$)计算的 Raman 峰随着压力的演变也重现了 Raman 实验测量结果, 如图 5(a) 所示。随着压力的增加(即 a 的减小), 峰 I 代表的 Ta-Se 键对应的波数逐渐减小, 出现软化趋势, 虽然与实验测得的拉曼峰位置存在一定偏移^[30], 但是软化趋势与实验结果相符。更重要的是, 随着压力的变化, 计算得到的 Raman 峰软化的偏移量与 Fermi 面附近能带宽度呈现良好的线性关系, 如图 5(b) 所示, 表明三方结构中 Ta₄Se₄ 团簇的结构与能隙紧密关联。同时, 三方结构计算得到的带宽随压力展宽的结果对应实验观测到的高压下 Raman 峰的软化, 能带展宽与 Raman 峰软化的偏移量表现为线性关系, 如图 5(c) 所示, 与此前报道的压力下 Raman 峰软化伴随着能隙关闭的结果^[26] 完全一致, 有力地证明了 GTS 的基

态为三方结构。该三方结构基态的 Raman 峰在高压下逐渐软化, 预示着 Ta₄Se₄ 团簇的畸变在压力下被逐渐抑制, 向着结构匀称的立方相发展, 并伴随着能带展宽, 进而导致能隙减小。三方结构的 Raman 计算能够较好地重现实验结果。

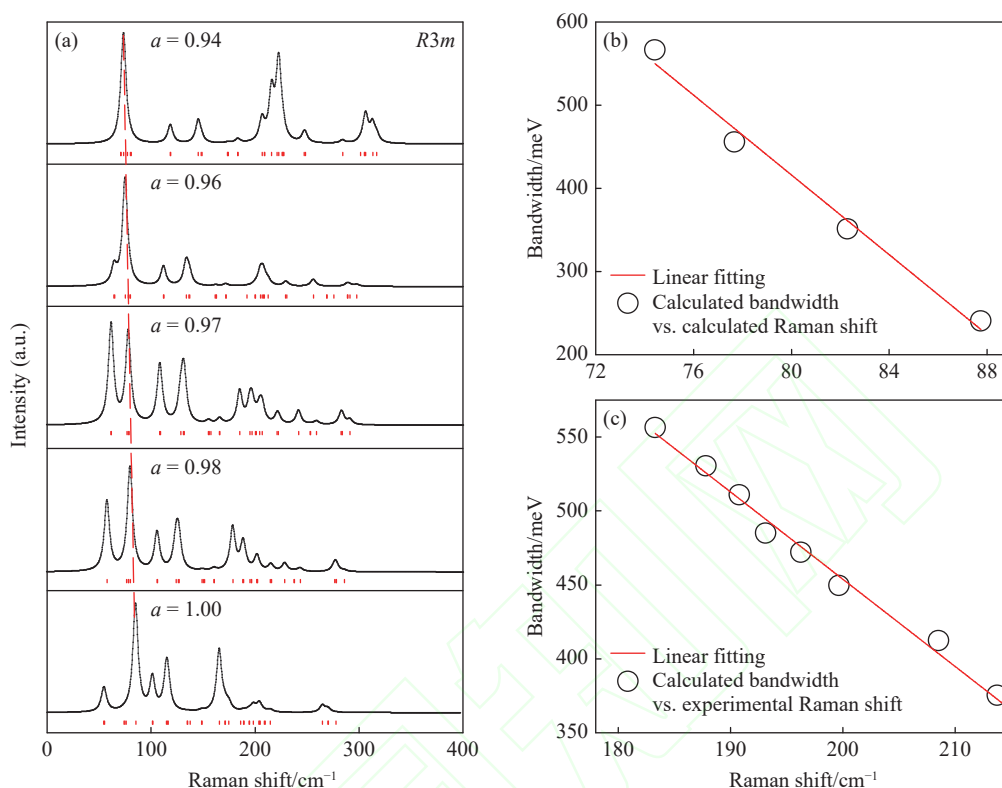


图 5 (a) 三方结构($R3m$)GaTa₄Se₈ 的高压 Raman 光谱计算结果(随着压力的增加, 85 cm⁻¹ 附近的 Raman 峰 I 随着 a 的减小(压力增加)逐渐软化, (b) 计算得到的三方结构 $R3m$ GaTa₄Se₈ 的能带展宽与计算的 Raman 峰偏移量的线性关系, (c) 计算得到的三方结构 $R3m$ GaTa₄Se₈ 的能带展宽与实验测得的 Raman 峰偏移量的线性关系

Fig. 5 (a) Calculated high-pressure Raman spectra of trigonal structure ($R3m$) of GaTa₄Se₈ (The Raman peak calculated near 85 cm⁻¹ gradually softens with the parameter a decreasing (pressure increasing).); (b) the bandwidth broadening of GaTa₄Se₈ calculated for the $R3m$ structure shows a linear relationship with the calculated Raman shift; (c) the bandwidth broadening of GaTa₄Se₈ calculated for the $R3m$ structure exhibits a linear relation with the experimentally measured Raman shift

根据上述讨论可以发现, GTS 的三方 $R3m$ 基态结构在压力作用下的物性更符合本实验结果。随着压力的增加, 三方结构中的团簇畸变逐渐被抑制, 出现 XRD 难以分辨的三方相基态至立方结构的转变, 同时伴随着能带展宽, 直到低温下压力为 32.4 GPa 时发生与结构畸变相关的 Pieters-Mott 型金属化相变。

3 结 论

通过高压 Raman 实验深入研究了量子材料 GaTa₄Se₈ 的基态, 结合压力下 Raman 计算以及高压电输运测量结果, 发现该材料不是一直以来认为的立方结构基态, 三方结构 $R3m$ (X 射线无法将其与立方结构区分) 基态更符合本实验结果。主要表现在: 基于三方结构 $R3m$ 计算的能带展宽能够更好地重现高压电阻测量结果; 同时, 高压 Raman 实验测得的 Raman 峰随压力的软化行为也更符合三方结构理论计算的 Raman 结果; 另外, 三方结构的 Raman 实验以及计算振动模式的软化结果都与能带展宽(能隙减小)呈现出良好的线性关系, 表明 Raman 峰的软化伴随着能带展宽(能隙关闭), 暗示团簇畸变在压力下逐渐被抑制, 发生三方结构到立方结构的转变, 驱动了与结构畸变相关的 Pieters-Mott 型绝缘体到金属的相变。该三方基态结构的提出对深入理解 GTS 的绝缘体到金属的相变、非磁性的基态等奇特的物理性质具有重要意义。

参考文献:

- [1] ABD-ELMEGUID M M, NI B, KHOMSKII D I, et al. Transition from Mott insulator to superconductor in GaNb₄Se₈ and GaTa₄Se₈ under high pressure [J]. *Physical Review Letters*, 2004, 93(12): 126403.
- [2] POCHA R, JOHRENDT D, NI B F, et al. Crystal structures, electronic properties, and pressure-induced superconductivity of the tetrahedral cluster compounds GaNb₄S₈, GaNb₄Se₈, and GaTa₄Se₈ [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(24): 8732–8740.
- [3] VAJU C, CARIO L, CORRAZE B, et al. Electric-pulse-driven electronic phase separation, insulator-metal transition, and possible superconductivity in a Mott insulator [J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(14): 2760–2765.
- [4] GUIOT V, JANOD E, CORRAZE B, et al. Control of the electronic properties and resistive switching in the new series of Mott insulators GaTa₄Se_{8-y}Te_y (0 ≤ y ≤ 6.5) [J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(10): 2611–2618.
- [5] CAMJAYI A, WEHT R, ROZENBERG M J. Localised wannier orbital basis for the Mott insulators GaV₄S₈ and GaTa₄Se₈ [J]. *Europhysics Letters*, 2012, 100(5): 57004.
- [6] GUIOT V, CARIO L, JANOD E, et al. Avalanche breakdown in GaTa₄Se_{8-x}Te_x narrow-gap Mott insulators [J]. *Nature Communications*, 2013, 4(1): 1722.
- [7] TA PHUOC V, VAJU C, CORRAZE B, et al. Optical conductivity measurements of GaTa₄Se₈ under high pressure: evidence of a bandwidth-controlled insulator-to-metal Mott transition [J]. *Physical Review Letters*, 2013, 110(3): 037401.
- [8] DUBOST V, CREN T, VAJU C, et al. Resistive switching at the nanoscale in the Mott insulator compound GaTa₄Se₈ [J]. *Nano Letters*, 2013, 13(8): 3648–3653.
- [9] CAMJAYI A, ACHA C, WEHT R, et al. First-order insulator-to-metal Mott transition in the paramagnetic 3D system GaTa₄Se₈ [J]. *Physical Review Letters*, 2014, 113(8): 086404.
- [10] JEONG M Y, CHANG S H, KIM B H, et al. Direct experimental observation of the molecular $J_{\text{eff}} = 3/2$ ground state in the lacunar spinel GaTa₄Se₈ [J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 782.
- [11] PARK M J, SIM G, JEONG M Y, et al. Pressure-induced topological superconductivity in the spin-orbit Mott insulator GaTa₄Se₈ [J]. *NPJ Quantum Materials*, 2020, 5(1): 41.
- [12] JEONG M Y, CHANG S H, LEE H J, et al. $J_{\text{eff}} = 3/2$ metallic phase and unconventional superconductivity in GaTa₄Se₈ [J]. *Physical Review B*, 2021, 103(8): L081112.
- [13] INOUE I H, ROZENBERG M J. Taming the Mott transition for a novel Mott transistor [J]. *Advanced Functional Materials*, 2008, 18(16): 2289–2292.
- [14] CARIO L, VAJU C, CORRAZE B, et al. Electric-field-induced resistive switching in a family of Mott insulators: towards a new class of RRAM memories [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(45): 5193–5197.
- [15] STOLIAR P, CARIO L, JANOD E, et al. Universal electric-field-driven resistive transition in narrow-gap Mott insulators [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(23): 3222–3226.
- [16] DUBOST V, CREN T, VAJU C, et al. Electric-field-assisted nanostructuring of a Mott insulator [J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(17): 2800–2804.
- [17] KIM H S, IM J, HAN M J, et al. Spin-orbital entangled molecular J_{eff} states in lacunar spinel compounds [J]. *Nature Communications*, 2014, 5(1): 3988.
- [18] GEIRHOS K, RESCHKE S, GHARA S, et al. Optical, dielectric, and magnetoelectric properties of ferroelectric and antiferroelectric lacunar spinels [J]. *Physica Status Solidi B*, 2021: 2100260.
- [19] POCHA R, JOHRENDT D, PÖTTGEN R. Electronic and structural instabilities in GaV₄S₈ and GaMo₄S₈ [J]. *Chemistry of Materials*, 2000, 12(10): 2882–2887.
- [20] ZHANG S, ZHANG T T, DENG H S, et al. Crystal and electronic structure of GaTa₄Se₈ from first-principles calculations [J]. *Physical Review B*, 2020, 102(21): 214114.
- [21] CHEN X J. Exploring high-temperature superconductivity in hard matter close to structural instability [J]. *Matter and Radiation at Extremes*, 2020, 5(6): 068102.
- [22] SHEN G Y, MAO H K. High-pressure studies with X-rays using diamond anvil cells [J]. *Reports on Progress in Physics*, 2017, 80(1): 016101.
- [23] CHEN X H, LOU H B, ZENG Z D, et al. Structural transitions of 4 : 1 methanol-ethanol mixture and silicone oil under high pressure [J]. *Matter and Radiation at Extremes*, 2021, 6(3): 038402.

- [24] PRESCHER C, PRAKAPENKA V B. DIOPTAS: a program for reduction of two-dimensional X-ray diffraction data and data exploration [J]. *High Pressure Research*, 2015, 35(3): 223–230.
- [25] ALTOMARE A, CORRIERO N, CUOCCI C, et al. EXPO software for solving crystal structures by powder diffraction data: methods and application [J]. *Crystal Research and Technology*, 2015, 50(910): 737–742.
- [26] DENG H S, ZHANG J B, JEONG M Y, et al. Metallization of quantum material GaTa₄Se₈ at high pressure [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2021, 12(23): 5601–5607.
- [27] JAYARAMAN A. Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations [J]. *Reviews of Modern Physics*, 1983, 55(1): 65–108.
- [28] HLINKA J, BORODAVKA F, RAFALOVSKYI I, et al. Lattice modes and the Jahn-Teller ferroelectric transition of GaV₄S₈ [J]. *Physical Review B*, 2016, 94(6): 060104.
- [29] IMADA M, FUJIMORI A, TOKURA Y. Metal-insulator transitions [J]. *Reviews of Modern Physics*, 1998, 70(4): 1039–1263.
- [30] WEBER W H, MERLIN R. Raman scattering in materials science [M]. Berlin: Springer Science and Business Media, 2013.

附录 A GTS 的高压 XRD 谱

据报道, GTS 在常温常压下为立方结构, 空间群为 $F\bar{4}3m$ ^[1–4]。图 A1 底部显示了 0.6 GPa 压力下 GTS 的室温 XRD 谱及精修结果 (X 射线波长为 0.4133 Å, 即能量为 30 eV), 该衍射结果是采用 Rietveld 方法通过 GASA 程序精修获得的^[25]。其中: 黑色空心圈为本实验结果, 红线为精修模型拟合结果, 蓝线为精修拟合的差值, 由精修模型得出的 Bragg 峰位置用红竖线标出。用 $F\bar{4}3m$ 空间群可以给出很好的精修结果 (其中 $R_{wp}=1.53\%$, $R_p=0.94\%$), 表明本研究制备的高纯样品与之前报道的结果^[1–4] 相一致。图 A1 还显示了 GTS 在 0.6~42.0 GPa 压力下的 XRD 谱。从图 A1 可以看出: 随着压力的增大, 当压力小于 21.5 GPa 时没有观察到明显的长程结构改变, 符合之前报道的高压 XRD 实验结果; 当压力高于 21.5 GPa 时, 在黑色虚线标记的位置观察到明显的新峰, 根据文献 [26] 中的报道, 新峰对应立方结构到单斜结构的相变。

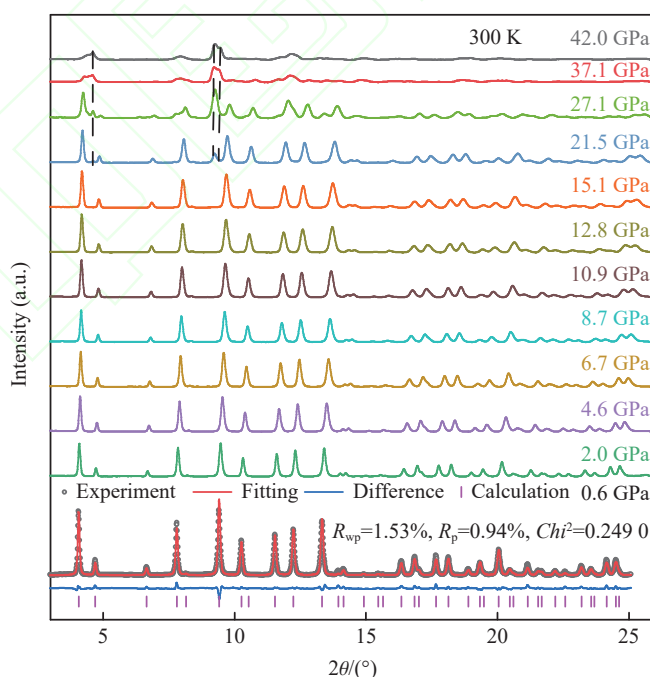


图 A1 GaTa₄Se₈ 的高压 XRD 谱

Fig. A1 XRD spectra of GaTa₄Se at high pressure

Ground State Study of Quantum Material GaTa₄Se₈

DENG Hongshan, ZHANG Jianbo, WANG Dong, HU Qingyang, DING Yang

(Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research, Beijing 100094, China)

Abstract: The quantum material GaTa₄Se₈ has attracted a substantial amount of attention because it exhibits a variety of interesting physical properties, such as metallization, J_{eff} quantum state, and topological superconductivity, and moreover, it is a medium for resistive switch and electric storage. However, controversies still exist on its insulating ground state, which hinders from understanding its various physical properties. The insulating ground state of GaTa₄Se₈ has been considered over a long period of time as a cubic symmetric structure with space group $F\bar{4}3m$, and as a Mott-type energy gap driven by the combination of the spin-orbit coupling and the electronic correlation interaction. However, recent first-principles phonon calculations have shown that the cubic structure is mechanically unstable due to the presence of imaginary frequencies, and have predicted to be stabilized into the trigonal structure ($R3m$) or the tetragonal structure ($F\bar{4}2_1m$) through lattice distortion. In order to further investigate the ground state structure of GaTa₄Se₈, here we combine multiple experimental techniques such as Raman spectroscopy, X-ray diffraction, and resistance measurement to adjust its energy gap by pressure, and compare the experimental results with first-principles calculations. Our results show that the trigonal symmetric structure ($R3m$) is more consistent with our experimental observations.

Keywords: Mott insulator; insulator to metal transition; high-pressure Raman spectrum