

轨道序对半掺杂锰氧化物光学性质的影响^{*}

束正煌¹⁾²⁾ 董锦明¹⁾

¹⁾ 南京大学物理系, 南京 210093)

²⁾ 江苏广播电视大学, 南京 210013)

(2003 年 3 月 12 日收到, 2003 年 4 月 22 日收到修改稿)

在两轨道双交换模型基础上, 讨论了电子关联作用对半掺杂锰氧化物轨道序的影响, 推导出能计算各个相的光电导公式. 结果显示, 光吸收与轨道序之间存在关联现象. 对于铁磁相, 当格点库仑相互作用(U)从无到有逐渐增加时, 铁磁相会从无轨道序过渡到有轨道序, 相变前后非相干光吸收有一个从无能隙到有能隙的明显变化. 对于层状反铁磁的 A 相, U 的增加会使轨道序更明显, 非相干光吸收部分的能隙随之也增大.

关键词: 轨道序, 光电导, 锰氧化物, 库仑相互作用

PACC: 7820

1. 引 言

锰氧化物 $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ (R 和 A 分别为 3 价稀土离子和 2 价碱土离子) 因其非同寻常的磁学性质和电子输运性质正越来越引起人们的广泛关注, 从这种材料中发现的特大磁电阻现象 (CMR) 对于磁记录和传感器的发展具有良好的应用前景^[1-4]. 实验上发现, 在低温下, 随掺杂浓度 x 的变化 ($0 \leq x \leq 1$), 不同形式的磁序、电荷序和轨道序的组合使得锰氧化物的相图极其复杂^[5-7]. 我们在两轨道双交换模型的基础上, 考虑库仑相互作用和反铁磁超交换相互作用, 研究了半掺杂锰氧化物的相图, 并讨论了电子关联作用对系统磁序、电荷序和轨道序的影响^[8-10]. 本文用此模型进一步计算半掺杂锰氧化物不同相的光电导, 讨论光吸收与轨道序之间存在的关联现象. 实验上, 要直接观察到锰氧化物的轨道序有相当难度, 而测量光电导则相对容易得多, 因此, 沟通光吸收与轨道序之间的联系无论在理论上还是在实验上都具有重要意义.

起初 CMR 锰氧化物的光学性质引起人们的极大关注是因为在实验上铁磁金属态光电导谱 $\sigma(\omega)$ 有一个较大的非相干吸收峰. 其理论机理尚无定论, 有人把这种反常的非相干光吸收与 Jahn-Teller 极化

子联系起来^[11-13], 而 Shiba 的研究组和 Mack 的研究组都认为, 既然在铁磁金属态电子的自旋已被“冻结”住, 轨道自由度在其中一定发挥重要作用^[14-17]. Shiba 等人^[16] 没有考虑 Jahn-Teller 效应和库仑相互作用, 用两轨道双交换模型成功地解释了为什么铁磁金属 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 会出现较宽的反常光吸收. 他们认为是两个 e_g 轨道的不同能带间跃迁导致了光电导的非相干部分. Mack 等人^[17] 从理论上研究半掺杂 A 型反铁磁锰氧化物的光电导. 由于低温下在 x - y 平面内 A 相的 e_g 电子的轨道序具有 $x^2 - y^2$ 的对称性, 当温度升高时, 热涨落就会导致轨道序丧失. 他们发现当有轨道序时, 会出现存在能隙的光吸收非相干部分, 而当轨道序消失时, 则会出现无能隙的光吸收非相干部分. 他们企图通过对光电导的理论研究能判别出反常光吸收究竟是起因于轨道激发还是 Jahn-Teller 极化子的形成. 与 Shiba 等人看法不同的是, 他们假定系统是一个强的电子关联系统, 在排除电子双占据的条件下, 提出了一个二维的 t - J 模型^[13]. 我们注意到, 对于锰氧化物, 库仑相互作用的强与弱是相对的, 与 e_g 轨道上电子占据数即电子浓度 $1-x$ 有关^[18,19]. 当 $x > 0.5$, 由于 e_g 轨道上的电子数相对较少, 因而电子双占据的可能性小, 在理论模型中考虑库仑相互作用与不考虑库仑相互作用所得结果不会相差太大^[18]. 而当 x 减小, 即 e_g 轨道上

^{*} 国家科学技术部重大基础研究基金(批准号: G1998061407)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: zh340shu@263.net

的电子占据数增加,格点上库仑排斥作用就会大大地减少电子的双占据,显然此时库仑排斥作用变得越来越重要.而对于 $x = 0.5$ 半掺杂情形,我们认为完全忽略库仑排斥作用和过分强调库仑排斥作用都不足取.因此,在本文的理论模型中,考虑了格点库仑排斥作用这一项,但我们是从小库仑作用从无到有相对弱的这一边来讨论它对系统的轨道序的影响,进而讨论系统从无轨道序过渡到有轨道序或轨道序逐渐增强时光电导的特征有没有根本的不同.

2. 哈密顿量与电流算符

本文选取的哈密顿量为^[8-10]

$$H = J \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{a, \beta=(a, b)} (t_{ij}^{a\beta} C_{ia}^+ C_{j\beta} + \text{H.c.}) + U \sum_i n_{ia} n_{ib}, \quad (1)$$

式中 α 和 β 为两个 e_g 轨道指标,通常取 $a = |x^2 - y^2$ 和 $b = |3z^2 - r^2$ 为基矢; $n_{ia} = C_{ia}^+ C_{ia}$ 为 i 格点 α 轨道的粒子数算符,等号右端第一项 $J \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$ 即为两个最近邻格点 i 和 j 之间的反铁磁超交换相互作用;第三项则是同一格点、不同轨道上的电子间的库仑排斥作用; $t_{ij}^{a\beta}$ 为电子在格点 i 的 α 轨道与格点 j 的 β 轨道间的转移积分,是由 Mn 原子的 d 轨道和 O 原子的 p 轨道交叠程度决定的.例如,根据 d 电子轨道波函数的对称性, Mn 原子的 $d_{x^2-y^2}$ 轨道与 O 原子的 p_z 轨道没有交叠,因此 $d_{x^2-y^2}$ 轨道上的电子不能沿 z 轴跳跃,转移积分 $t_{ij}^{a\beta}$ 呈现出强烈的各向异性特点.根据文献 [20, 21], 转移积分 $t_{ij}^{a\beta}$ 可定义如下:

$$t_{i, i+\hat{x}}^{a\beta} = -t_{xy} \begin{pmatrix} \frac{3}{4} & -\frac{\sqrt{3}}{4} \\ -\frac{\sqrt{3}}{4} & \frac{1}{4} \end{pmatrix},$$

$$t_{i, i+\hat{y}}^{a\beta} = -t_{xy} \begin{pmatrix} \frac{3}{4} & \frac{\sqrt{3}}{4} \\ \frac{\sqrt{3}}{4} & \frac{1}{4} \end{pmatrix}$$

和

$$t_{i, i+\hat{z}}^{a\beta} = -t_z \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (2)$$

式中 \hat{x} , \hat{y} 和 \hat{z} 分别为沿 x , y 和 z 轴的单位矢量.在强的 Hund 耦合极限情形下, e_g 电子的自旋与 t_{2g} 自旋

始终保持平行而被冻结住,因此就可以忽略 e_g 电子自旋的简并,即我们考虑的是一个无自旋的费米系统.如果把整个系统看成是由 e_g 电子和局域的 t_{2g} 自旋两个子系统组成,则 e_g 电子的跳跃情况依赖于作为其背景的局域 t_{2g} 自旋的构形.这里引入两个序参量 t_{xy} 和 t_z 来描述局域 t_{2g} 自旋的磁序,使得哈密顿 (1) 式建立在双交换模型的基础之上^[8-10]. t_{xy} 和 t_z 分别定义为

$$t_{xy} = t \cos(\theta_{xy}/2), \quad t_z = t \cos(\theta_z/2), \quad (3)$$

式中 t 为没有自旋散射的裸的转移积分; θ_{xy} 和 θ_z 分别为 xy 平面内和沿 z 轴相邻局域自旋的夹角.显然,当局域自旋平行时, t_{xy} 和 t_z 取得最大值,而局域自旋反平行时, t_{xy} 和 t_z 都为零.这样, $\theta_{xy} = \theta_z = 0$ 对应铁磁 (FM) 相; $\theta_{xy} = 0$ 和 $\theta_z = \pi$ 为 A 型反铁磁相 (即平面 $x-y$ 是铁磁的,面与面间是反铁磁的); $\theta_{xy} = \pi$ 和 $\theta_z = 0$ 为 C 型反铁磁相 (即沿 z 轴是铁磁链,链与链之间是反铁磁的); $\theta_{xy} = \pi$ 和 $\theta_z = \pi$ 为 G 型反铁磁相 (即相邻局域自旋总是反铁磁的).

讨论不同相的光电导,只要考虑 e_g 电子部分的哈密顿量,用 Hartree-Fock 近似处理库仑相互作用 U 并忽略常数项后,哈密顿量可以写成

$$H = \sum_{k\alpha\beta} \epsilon^{a\beta}(\mathbf{k}) C_{k\alpha}^+ C_{k\beta}, \quad (4)$$

式中 $\epsilon^{a\beta}(\mathbf{k})$ 可写为

$$\epsilon^{a\beta}(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} \epsilon_0 + \epsilon_1 & \epsilon_2 \\ \epsilon_2 & \epsilon_0 - \epsilon_1 \end{bmatrix}, \quad (5)$$

式中

$$\epsilon_0 = -t_{xy}(\cos k_x + \cos k_y) - t_z \cos k_z + \frac{U}{2}(n_a + n_b), \quad (6)$$

$$\epsilon_1 = -\frac{1}{2}t_{xy}(\cos k_x + \cos k_y) + t_z \cos k_z + \frac{U}{2}(n_b - n_a), \quad (7)$$

$$\epsilon_2 = -\frac{\sqrt{3}}{2}t_{xy}(\cos k_x - \cos k_y). \quad (8)$$

在 (6) (7) 和 (8) 式中, n_a 和 n_b 分别为同一格点上 a 轨道和 b 轨道的电子占据数,它们要通过自洽迭代的数值计算求得.序参量 t_{xy} 和 t_z 出现在上式中,说明 e_g 电子的能带依赖于 t_{2g} 电子的磁结构.

沿 μ ($\mu = x, y$) 或 z 方向的电流算符 J_μ 可表示为^[16]

$$J_\mu = \sum_{k\alpha\beta} J_\mu^{a\beta}(\mathbf{k}) C_{k\alpha}^+ C_{k\beta}, \quad (9)$$

式中

$$J_{\mu}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = (-e) \frac{\partial \epsilon^{\alpha\beta}(\mathbf{k})}{\partial k_{\mu}}. \quad (10)$$

由于哈密顿量(4)式都是两算符项,可以通过下列实系数的线性变换,即

$$\begin{aligned} C_{k1} &= \gamma_{11} d_{k1} + \gamma_{12} d_{k2}, \\ C_{k2} &= \gamma_{21} d_{k1} + \gamma_{22} d_{k2}; \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} C_{k1}^{\dagger} &= \gamma_{11} d_{k1}^{\dagger} + \gamma_{12} d_{k2}^{\dagger}, \\ C_{k2}^{\dagger} &= \gamma_{21} d_{k1}^{\dagger} + \gamma_{22} d_{k2}^{\dagger}, \end{aligned} \quad (12)$$

使其对角化,其中 d 算符应满足费米算符的对易关系,变换系数为

$$\begin{aligned} \gamma_{11} &= \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{\epsilon_1}{2\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}}}, \\ \gamma_{12} &= \sqrt{\frac{1}{2} - \frac{\epsilon_1}{2\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}}}; \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \gamma_{21} &= -\sqrt{\frac{1}{2} - \frac{\epsilon_1}{2\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}}}, \\ \gamma_{22} &= \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{\epsilon_1}{2\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}}}. \end{aligned} \quad (14)$$

对角化形式的哈密顿量为

$$\begin{aligned} H &= \sum_{k,i} \epsilon_i^d d_{ki}^{\dagger} d_{ki} \\ &= \sum_k (\epsilon_1^d d_{k1}^{\dagger} d_{k1} + \epsilon_2^d d_{k2}^{\dagger} d_{k2}), \end{aligned} \quad (15)$$

式中

$$\epsilon_1^d = \epsilon_0 + \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}, \quad (16)$$

$$\epsilon_2^d = \epsilon_0 - \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}. \quad (17)$$

3. 光电导公式

根据 Kubo 公式:

$$\begin{aligned} \sigma_{\mu\mu}(\omega + i\eta) &= -\frac{i}{\omega + i\eta} [K_{\mu\mu}(\omega + i\eta) - K_{\mu\mu}(0)], \quad (18) \end{aligned}$$

光电导为 $\sigma_{\mu\mu}(\omega + i\eta)$ 的实部,其中 $\eta \rightarrow 0^+$ (18)式中 $K_{\mu\mu}(\omega + i\eta)$ 可用标准的热力学 Green 函数

$$K_{\mu\mu}(i\omega_l) = \int_0^{\beta} d\tau \langle T [J_{\mu}(\tau) J_{\mu}(0)] \rangle \quad (19)$$

的解析延拓 $K_{\mu\mu}(i\omega_l) \rightarrow K_{\mu\mu}(\omega + i\eta)$ 得到,其中 ω_l 为 Matsubara 频率, $\omega_l = 2lk_B T$ (l 为整数), $J_{\mu}(\tau) = e^{\hat{H}\tau} J_{\mu}(0) e^{-\hat{H}\tau}$. $\sigma_{\mu\mu}(\omega + i\eta)$ 通常由两部分组成:

$$\sigma_{\mu\mu}(\omega + i\eta) = \sigma_{\mu\mu}^{\text{drude}}(\omega + i\eta)$$

$$+ \sigma_{0\mu\mu}(\omega + i\eta), \quad (20)$$

一般地,

$$\text{Re} \sigma_{\mu\mu}^{\text{drude}}(\omega + i\eta) = A_{\text{drude}} \delta(\omega). \quad (21)$$

对于绝缘体, δ 函数前的 drude 权重 $A_{\text{drude}} = 0$, 第二项 $\sigma_{0\mu\mu}(\omega + i\eta)$ 即为有限频率的光吸收.

利用(9)–(12)式,可以从(18)–(20)式推出光电导公式:

$$\begin{aligned} \text{Re} \sigma_{0\mu\mu}(\omega + i\eta) &= \frac{\pi}{\omega} \sum_{k\alpha\beta} \sum_{\alpha'\beta'} J_{\mu}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) J_{\mu}^{\alpha'\beta'}(\mathbf{k}) \gamma_{\alpha n} \gamma_{\beta n} \gamma_{\alpha' n} \gamma_{\beta' m} \\ &\times (f(\epsilon_m^d) - f(\epsilon_n^d)) \delta(\omega + \epsilon_m^d - \epsilon_n^d) \end{aligned} \quad (22)$$

和

$$\begin{aligned} \text{Re} \sigma_{\mu\mu}^{\text{drude}}(\omega + i\eta) &= \pi \delta(\omega) \sum_{k\alpha\beta} \sum_{\alpha'\beta'} J_{\mu}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) J_{\mu}^{\alpha'\beta'}(\mathbf{k}) \\ &\times \sum_n \gamma_{\alpha n} \gamma_{\beta n} \gamma_{\alpha' n} \gamma_{\beta' n} \\ &\times \beta (f(\epsilon_n^d) \chi(1 - f(\epsilon_n^d))) \\ &= -\pi \delta(\omega) \sum_{k\alpha\beta} \sum_{\alpha'\beta'} J_{\mu}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) J_{\mu}^{\alpha'\beta'}(\mathbf{k}) \\ &\times \sum_n \gamma_{\alpha n} \gamma_{\beta n} \gamma_{\alpha' n} \gamma_{\beta' n} f'(\epsilon_n^d), \end{aligned} \quad (23)$$

式中 $f(\epsilon_n^d)$ 和 $f'(\epsilon_n^d)$ 分别为费米分布函数和它的一阶导数.

4. 结果与讨论

由于在计算 e_g 电子的能带时,格点上 a 轨道和 b 轨道的电子占据数 n_a 和 n_b 可以分别通过数值计算自洽迭代求得,而 $\delta = |n_a - n_b|$ 是描述轨道序的序参量.在不考虑库仑相互作用情况下,当 $t_{xy} = t$, 且 t_z 从零变到 1 时,系统的磁序从 A 型反铁磁过渡到铁磁序,图 1 的曲线显示轨道序的变化情况.显然, $U = 0$ 时铁磁相无轨道序而 A 型反铁磁相存在轨道序.图 2 的曲线为在铁磁相中随着库仑相互作用 U 逐渐增加轨道序从无到有的变化情况,只有当 $U \geq 5.2$ 时,轨道序才出现.

利用(22)式,可以数值计算出铁磁相和反铁磁 A 相的非相干光电导.如图 3 所示,对于铁磁相,分别算出 $U = 0, 5, 6, 7, 8$ 时半掺杂锰氧化物的光电导 $\text{Re} \sigma_{0\mu\mu}$ ($\mu = x, y$ 或 z) 在没有出现轨道序的范围内,即当 $0 \leq U \leq 5$ 时,见图 3(a),非相干光电导的曲线几乎没有变化,并且非相干光电导无能隙,但一旦当 $U \geq 6$ 系统出现轨道序后,见图 3(b),非相干光电导

曲线的结构发生了根本性的变化,即非相干光电导部分出现能隙.

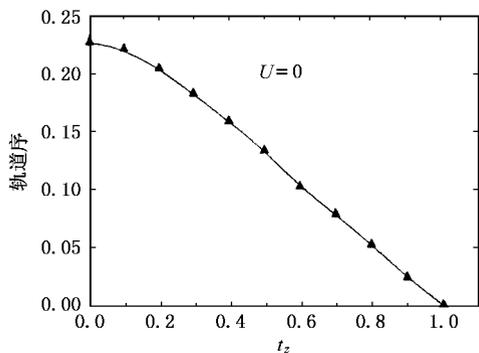


图1 在不考虑库仑相互作用时,并且 $t_{xy} = t$,当 t_z 从零变到1时,对应磁序从反铁磁 A 型过渡到铁磁序 F 型,曲线显示轨道序的变化情况

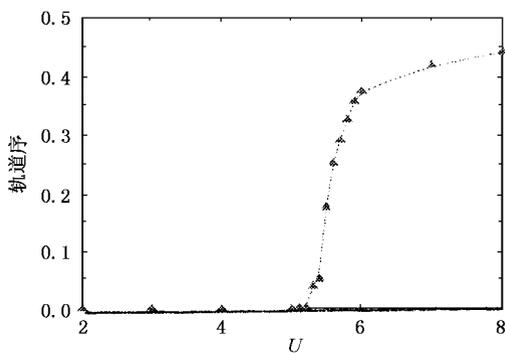


图2 在铁磁相中轨道序与库仑相互作用 U 的关系

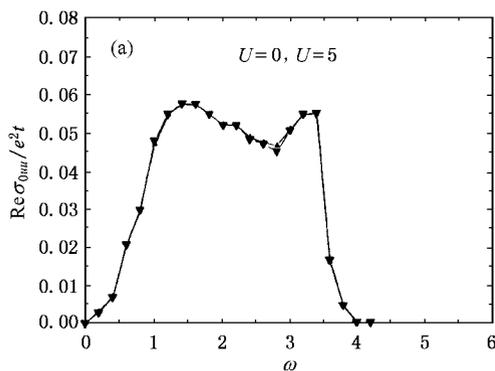


图3 在铁磁相中,半掺杂锰氧化物的非相干部分光电导与频率的关系 (a)为库仑相互作用 U 分别等于0和5,两条曲线几乎重合且无能隙,(b)为库仑相互作用 U 分别等于6,7,8,非相干部分光电导存在能隙

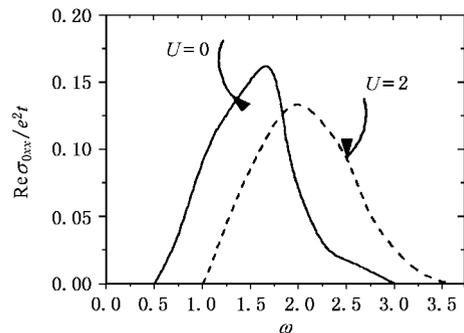
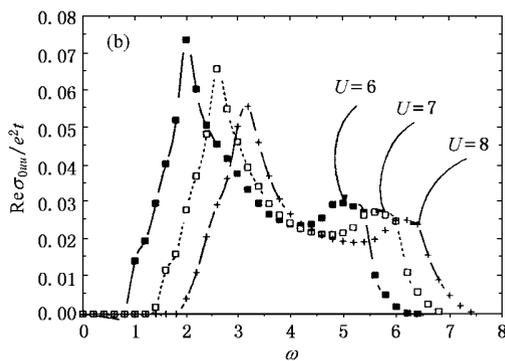


图4 在反铁磁 A 相中,当 $U=0$ 和 2 时,半掺杂锰氧化物的非相干光电导与频率的关系 非相干部分光电导存在能隙

图4 分别计算 $U=0$ 和 $U=2$ 时反铁磁 A 相零

温基态的非相干光电导,显然,非相干光电导部分都存在能隙.而从图1可知,对于反铁磁 A 相,即使在 $U=0$ 时,反铁磁 A 相就已经存在轨道序,相互作用 U 只会使轨道序更明显,因此,和在铁磁相中得到的结论一样,只要存在轨道序,非相干部分光电导就出现能隙,并且轨道序越明显,能隙越大. Mack 等人^[17]研究了温度对轨道序的影响从而讨论能隙是否出现.当温度升高时,热涨落就会导致轨道序丧失.他们发现当有轨道序时,会出现存在能隙的光吸收非相干部分,而当轨道序消失时,则会出现无能隙的光吸收非相干部分.因此,我们在反铁磁 A 相和铁磁相中得到的光电导与轨道序之间关联现象的结论与 Mack 等人的结论符合.

- [1] Tokura Y and Nagaosa N 2000 *Science* **288** 462
- [2] Li Y B , Zhang S Y , Yao J L , Zhang L G and Shen B G 2003 *Chin. Phys.* **12** 328
- [3] Xu Q Y , Ni G , Gu K M , Sang H , Chen H , Lu J and Du Y W 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 128 [徐庆宇、倪刚、谷坤明、桑海、陈浩、陆钧、都有为 2000 物理学报 **49** 128]
- [4] Chen W , Zhong W , Pan C F , Chang H and Du Y W 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 319 [陈伟、钟伟、潘成福、常虹、都有为 2001 物理学报 **50** 319]
- [5] Urushibara A , Moritomo Y , Arima T , Asamitsu A , Kido G and Tokura Y 1994 *Phys. Rev. B* **51** 14103
- [6] Moritomo Y , Kuwahara H , Tomioka Y and Tokura Y 1997 *Phys. Rev. B* **55** 7549
- [7] Tomioka Y , Asamitsu A , Kuwahara H , Moritomo Y and Tokura Y 1996 *Phys. Rev. B* **53** R1689
- [8] Shu Z H , Dong J M and Xing D Y 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 6049
- [9] Shu Z H , Dong J M and Xing D Y 2001 *Phys. Rev. B* **63** 224409
- [10] Shu Z H , Lü W G and Dong J M 2001 *Chin. Phys. Lett.* **19** 1528
- [11] Kaplan S G , Quijada M , Drew H D , Tanner D B , Xiong G C , Ramesh R , Kwon C and Venkatesan T 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 2081
- [12] Kim K H , Jung J H and Noh T W 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 1517
- [13] Millis A J , Mueller R and Shraiman B I 1996 *Phys. Rev. B* **54** 5405
- [14] Okimoto Y , Katsufuji T , Ishikawa T , Urushibara A , Arima T and Tokura Y 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 109
- [15] Okimoto Y , Katsufuji T , Ishikawa T , Arima T and Tokura Y 1997 *Phys. Rev. B* **55** 4206
- [16] Shiba H , Shina R and Takahashi A 1997 *J. Phys. Soc. Japan* **65** 941
- [17] Mack F and Horsch P 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 3160
- [18] Brink J and Khomskii D 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 1016
- [19] Held K and Vollhardt D 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 5168
- [20] Anderson P W 1959 *Phys. Rev.* **115** 2
- [21] Kugel K I and Khomskii D I 1973 *Sov. Phys. JETP* **37** 725

Affect of the orbital ordering in half-doped manganites on their optical properties ^{*}

Shu Zheng-Huang^{1,2)} Dong Jin-Ming¹⁾

¹⁾(Department of Physics , Nanjing University , Nanjing 210093 , China)

²⁾(Jiangsu TV University , Nanjing 210013 , China)

(Received 12 March 2003 ; revised manuscript received 22 April 2003)

Abstract

Based on the two-orbital double-exchange model , we discuss the affect of the on-site Coulomb interaction on the orbital ordering in half-doped manganites and derive a formula of the optical conductivity for various phases of half-doped manganites . The results show that there exists a correlation between the orbital ordering and the optical absorption . For the magnetic phase(FM) , with the transition from orbital-disordered to orbital-ordered states induced by the on-site Coulomb interaction(U) , the incoherent optical absorption we calculate is substantially different . For the layered antiferromagnetic phase(A) , the increase of the on-site Coulomb interaction enlarges the orbital ordering . As a result , the energy gap in the incoherent absorption is also widened .

Keywords : orbital ordering , optical conductivity , manganite , Coulomb interaction

PACC : 7820

^{*} Project supported by the Major Program of Basic Research Foundation from the Ministry of Science and Technology of China(Grant No. G1998061407) .