

# 双层反铁磁体 $K_3Cu_2F_7$ 中轨道序驱动的自旋二聚化\*

陈东猛<sup>1)†</sup> 刘大勇<sup>2)</sup>

1) (中国石油大学(华东)物理科学与技术学院, 东营 257061)

2) (中国科学院固体物理研究所材料物理重点实验室, 合肥 230031)

(2010 年 3 月 9 日收到; 2010 年 3 月 29 日收到修改稿)

基于自旋-轨道-晶格 Hamilton 量, 应用团簇自洽场方法, 研究了双层钙钛矿结构材料  $K_3Cu_2F_7$  基态的晶格、磁及轨道结构, 发现近孤立的双层的对称破缺和 Jahn-Teller 晶格畸变使得  $Cu^{2+}$  离子在每层内交替占据  $|z^2 - x^2\rangle / |z^2 - y^2\rangle$  轨道, 进而导致双层的层间表现为强的反铁磁耦合, 层内为弱的铁磁耦合. 强反铁磁耦合导致层间自旋二聚化, 形成自旋单重态. 层内  $Cu^{2+}$  离子的轨道占据与弱的铁磁耦合满足 Goodenough-Kanamori-Anderson 规则, 因此自旋间并无磁阻挫作用, 利于形成稳定的自旋二聚化态. 由键算符平均场方法得到自旋单重态-三重态激发能隙约为 326 K, 与实验值 400 K 相比略小. 该理论也适用于同类晶格结构材料  $Cs_3Cu_2Cl_4Br_3$  自旋二聚态的形成.

**关键词:** 自旋二聚化, 轨道序, 双层反铁磁体  $K_3Cu_2F_7$

**PACC:** 7510J, 7530E, 7550E

## 1. 引 言

近年来, 丰富的场致量子相的出现使得二聚化的量子反铁磁体引起了广泛的关注. 在无外场时, 这类体系中自旋  $S = 1/2$  的化合物其基态为自旋单重态基态, 也称为自旋二聚态 (spin dimer state), 即态中每一个自旋都与其某一最近邻自旋形成自旋单重态. 体系自旋二聚态与自旋三重态激发态 (spin-triplet excited state) 间存在自旋能隙, 在足够强的磁场下许多材料中观察到了自旋单重态-三重态激发磁子的 Bose-Einstein 凝聚<sup>[1-3]</sup>. 除自旋自由度外, 某些过渡金属氧化物中还具有轨道自由度<sup>[4]</sup>. 相比自旋系统中磁各向异性相互作用及磁阻挫作用是形成自旋二聚态的主要原因, 如文献<sup>[5-9]</sup>, 具有轨道自由度的过渡金属氧化物中轨道通过特殊的有序排列可调整自旋间相互作用的强度, 从而利于形成自旋单重态基态. 因此, 人们开始对具有轨道自由度的这类体系进行研究<sup>[10-14]</sup>.

最近磁化率实验表明, 类  $Sr_3Ti_2O_7$  结构的单晶双层钙钛矿型化合物  $Cs_3Cu_2Cl_4Br_3$ <sup>[13]</sup> 和  $K_3Cu_2F_7$ <sup>[14]</sup> 自旋具有明显的二聚化特征. 以这类材

料中的  $K_3Cu_2F_7$  为例,  $CuF_6$  八面体中心的  $Cu^{2+}$  离子  $3d^9$  配置, 其中  $t_{2g}$  轨道填满, 而简并的双  $e_g$  轨道被一个空穴占据.  $CuF_6$  八面体角间相连形成平行于  $c$  轴的双层正方格子结构, 所有双层都是等价的并且近邻的双层间错位  $(a + b + c)/2$ . 在低温下的 Jahn-Teller 效应使得  $CuF_6$  八面体间发生相合作的畸变, 八面体在  $ab$  平面沿  $a$  轴和  $b$  轴交替伸长, 而沿  $c$  轴八面体压缩, 这类似于  $KCuF_3$  的 Jahn-Teller 畸变. 沿  $c$  轴的压缩, 使得每个  $Cu^{2+}$  离子的空穴利于占据  $|3z^2 - r^2\rangle$ . 双层中沿  $c$  轴相对位置上的  $Cu^{2+}$  离子空穴的  $|3z^2 - r^2\rangle$  轨道的交叠较大, 使得空穴的自旋间易于形成强的反铁磁关联, 从而易于形成沿  $c$  轴两空穴自旋间的自旋单重态. 结构分析及磁化率实验支持材料基态为自旋二聚态, 并推得  $Cs_3Cu_2Cl_4Br_3$  和  $K_3Cu_2F_7$  自旋能隙分别约为 2000 和 400 K, 这远大于如  $Sr_3Cr_2O_8$ <sup>[15]</sup> 等材料的自旋能隙. 这类材料的自旋二聚态及自旋能隙的成因还没有理论上的报道.

本文以  $K_3Cu_2F_7$  为例, 描述了一种在双层钙钛矿结构的过渡金属氧化物中形成稳定自旋二聚态的微观理论. 指出近孤立的双层的对称破缺和 Jahn-Teller 晶格畸变使得  $Cu^{2+}$  离子在  $ab$  面内以

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10947125) 和中国石油大学 (华东) 科研启动基金 (批准号: Y081815) 资助的课题.

† E-mail: dmchen@upc.edu.cn

$|z^2 - x^2\rangle$  或  $|z^2 - y^2\rangle$  或轨道占据, 并且两轨道有序交替排列. 这种轨道序稳定了材料的自旋二聚态. 计算结果表明纯的超交换作用可以得到稳定的自旋二聚化基态, 而 Jahn-Teller 效应起到了稳定和调节轨道占据的作用. 自旋单重态-三重态激发能隙约 326 K, 与实验值 400 K 比较接近.

## 2. 模型 Hamilton 量及团簇自洽场方法

类似  $K_2CuF_4$ <sup>[16]</sup>, 双层钙钛矿结构的  $K_3Cu_2F_7$  邻近的双层间平移  $[1/2, 1/2, 1/2]$ , 导致两个双层间的耦合也很弱, 因此每个双层是近孤立的. 为简化模型仅考虑  $K_3Cu_2F_7$  单个双层, 其有效 Hamilton 量可以分为以下两部分:

$$H = H_{SE} + H_{QJT}. \quad (1)$$

第一项  $H_{SE}$  代表两最近邻的  $Cu^{2+}$  离子  $e_g$  空穴的超交换作用, 可由双  $e_g$  轨道简并的 Hubbard 模型的二阶微扰近似得到<sup>[17]</sup>. 其形式为

$$H_{SE} = \sum_{i,\alpha=x,y,z} [(J_1 + J_2 I_i^\alpha + J_3 I_i^\alpha I_{i+\alpha}^\alpha) s_i \cdot s_{i+\alpha} + J_4 I_i^\alpha I_{i+\alpha}^\alpha], \quad (2)$$

其中  $s_i$  代表  $i$  位置的自旋算符. 算符  $I_i^\alpha$  满足  $I_i^\alpha = \cos(2\pi m_\alpha/3)\tau_i^z - \sin(2\pi m_\alpha/3)\tau_i^x$ , 指标  $\alpha$  代表坐标轴,  $\alpha = x, y$  和  $z$ , 分别对应晶体  $a, b$  和  $c$  轴, 而  $(m_x, m_y, m_z) = (1, 2, 3)$ .  $\tau$  为轨道赝自旋算符, 满足  $\tau = (1/2) \sum_{ab} c_a^\dagger \sigma_{ab} c_b$ , 式中  $c_a^\dagger$  为在  $a$  轨道产生一个空穴, 而  $\sigma$  为 Pauli 矩阵.  $\tau_i^z = 1/2, -1/2$  分别代表空穴完全占据  $|3z^2 - r^2\rangle$  或  $|x^2 - y^2\rangle$  轨道. 常数  $J_1, J_2, J_3$  和  $J_4$  为超交换耦合强度, 满足

$$\begin{aligned} J_1 &= 8t^2 [U/(U^2 - J_H^2) - J_H/(U_1^2 - J_H^2)], \\ J_2 &= 16t^2 [1/(U_1 + J_H) + 1/(U + J_H)], \\ J_3 &= 32t^2 [U_1/(U_1^2 - J_H^2) - J_H/(U^2 - J_H^2)], \\ J_4 &= 8t^2 [(U_1 + 2J_H)/(U_1^2 - J_H^2) \\ &\quad + J_H/(U^2 - J_H^2)]. \end{aligned}$$

其中  $U$  和  $U_1$  分别代表轨道内和轨道间两空穴的 Coulomb 作用,  $J_H$  为  $Cu^{2+}$  离子的 3d 空穴的 Hund 耦合. 参照  $KCuF_3$ , 由于  $Cu^{2+}$  离子的 3d 轨道和  $F^-$  离子的 2p 轨道间的 pd 杂化效应<sup>[18]</sup>, 选取  $U = U_1 + J_H$ . 并且采用  $KCuF_3$  的 LDA 的计算结果, 取  $U = 7.5$  eV,  $J_H = 0.9$  eV<sup>[19]</sup>. 沿着  $z$  方向的双层内两层间的跃迁积分  $t_{3z^2-r^2, 3z^2-r^2} = 4t$  最大, 取  $t = 0.12$  eV, 这样

超交换的能量尺度为  $J = 16t^2/U = 30.7$  meV.

第二项相应于每个  $Cu^{2+}$  离子空穴的 Jahn-Teller 效应项, 表示为

$$H_{QJT} = g \sum_i (Q_{2i} \tau_i^x + Q_{3i} \tau_i^z) + \frac{K}{2} \sum_i (Q_{2i}^2 + Q_{3i}^2) + G \sum_i [(Q_{3i}^2 - Q_{2i}^2) \tau_i^z - 2Q_{2i} Q_{3i} \tau_i^x], \quad (3)$$

(3) 式中前两项对应 Jahn-Teller 效应的线性谐振, 而第三项对应非简谐效应, 这种非简谐效应贡献于体系的各向异性<sup>[20]</sup>.  $g$  为线性 Jahn-Teller 耦合强度,  $K$  为弹性常数,  $G$  是非简谐耦合系数.  $Q_{2i}$  和  $Q_{3i}$  是振动的两种简正模式, 分别定义为

$$Q_2 = (-X_1 + X_2 + Y_3 - Y_4)/2,$$

$$Q_3 = (-X_1 + X_2 - Y_3 + Y_4 + 2Z_5 - 2Z_6)/\sqrt{12},$$

其中  $X, Y$  和  $Z$  是第  $i$  个  $F^-$  离子的坐标<sup>[21]</sup>. 对  $K_3Cu_2F_7$ , 全文中都采用  $K = 10$  eV/Å<sup>2</sup>.

同时处理包含自旋、轨道和晶格间相互作用的 Hamilton 量即(1)式是非常困难的. 最近发展的团簇自洽场方法<sup>[22,23]</sup> 结合了团簇中电子间的量子涨落效应和环境对团簇的自洽场影响, 是求解多自由度系统基态的有效方法. 团簇自洽场的基本思想为: 首先, 按照 Feynman-Hellman 定理, 利用基态能对  $Q_{2i}$  和  $Q_{3i}$  取变分极值即  $\langle \partial H / \partial Q_{2i} \rangle = 0$  和  $\langle \partial H / \partial Q_{3i} \rangle = 0$ , 将  $Q_{2i}$  和  $Q_{3i}$  变为轨道极化强度的函数, 这样通过自洽  $Q_{2i}$  和  $Q_{3i}$  使基态能最小的方式将 Hamilton 量简化为自旋和轨道两自由度的相互作用项; 接着利用精确对角化对团簇及其自洽场自洽处理得到基态, 进而就可以研究基态的自旋和轨道的配置以及相应的磁和轨道性质. 该方法的详细描述, 参见文献[23, 24]. 考虑到  $K_3Cu_2F_7$  单个双层结构的对称性, 所取团簇如图 1 所示. 对  $KCuF_3$  可视为  $K_3Cu_2F_7$  的双层结构沿  $z$  轴平移得到. 由于我们忽略双层与双层间的耦合而仅考虑近孤立的单个双层结构, 因此对  $K_3Cu_2F_7$  沿  $z$  轴方向双层结构晶格平移对称性破缺, 导致其自洽场与  $KCuF_3$  不同<sup>[25]</sup>.

## 3. 计算结果和讨论

基于 Hamilton 量利用团簇自洽场方法的计算结果, 研究零温下  $K_3Cu_2F_7$  的基态. 首先分析基态下的晶格结构、磁结构和相应的轨道占据, 接着研究体系基态的自旋单重态-三重态激发能隙.

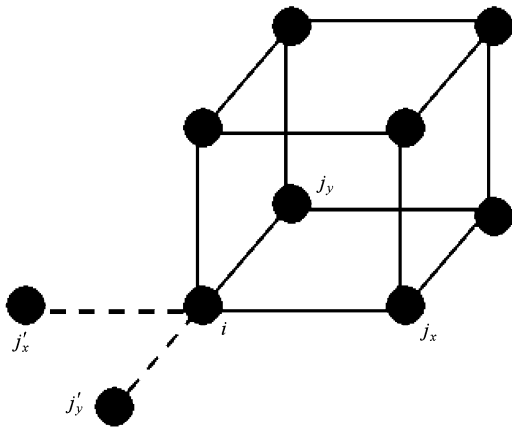


图1 团簇自洽场方法中采用的立方团簇 在  $R_i$  位置的  $\text{Cu}^{2+}$  离子由  $R_{j_x}, R_{j'_x}$  处的  $\text{Cu}^{2+}$  离子提供最近邻的两个分子场

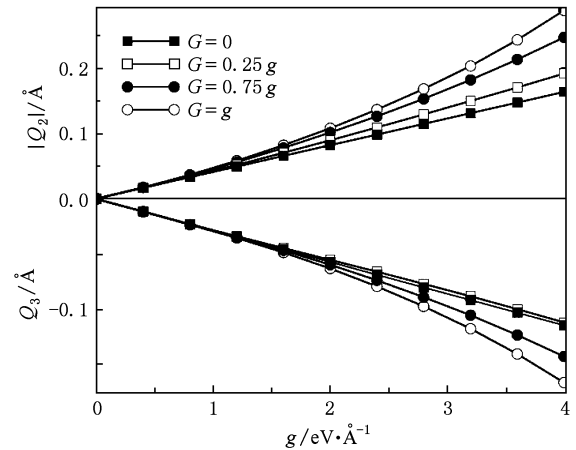


图2 晶格畸变幅度  $Q_{2i}$  和  $Q_3$  随线性 Jahn-Teller 耦合强度  $g$  和不同非简谐耦合强度  $G$  的依赖关系

### 3.1. 基态的晶格、磁和轨道结构

#### 3.1.1. 晶格构型

利用团簇自洽场方法自洽求得的  $Q_2$  和  $Q_3$  的分布来研究  $\text{K}_3\text{Cu}_2\text{F}_7$  的晶格构型,发现在  $xy$  面的畸变具有两种构型  $A$ :  $(-|Q_2|, -|Q_3|)$  和  $B$ :  $(|Q_2|, -|Q_3|)$  的形式,其中  $A$  和  $B$  相应于团簇中两相邻的 Jahn-Teller 畸变中心,并交替出现.即在  $ab$  面内  $\text{CuF}_6$  八面体沿  $x$  轴和  $y$  轴交替伸长.而  $xy$  面间  $\text{CuF}_6$  八面体沿  $z$  轴畸变方式呈铁型或反铁型排列,并且两种排列方式下能量简并.类似于  $\text{KCuF}_3$ ,将对应的晶体结构分别称为  $d$  型和  $a$  型结构.此时,  $G$  为正值,类似于  $\text{KCuF}_3$ <sup>[25]</sup> 和  $4d^9$  材料  $\text{Cs}_2\text{AgF}_4$ <sup>[24]</sup>. 实验中观察到了  $xy$  面中  $\text{CuF}_6$  八面体的交替伸长,而  $xy$  面间  $\text{CuF}_6$  八面体间畸变方式的排列还需进一步精细实验的验证.

图2中给出了  $Q_2$  和  $Q_3$  对不同的 Jahn-Teller 线性耦合强度  $g$  和非简谐耦合强度  $G$  的变化关系.可以发现随着 Jahn-Teller 耦合强度  $g$  和  $G$  的增加,电子晶格耦合增强导致 Jahn-Teller 畸变的幅度  $Q_2$  和  $Q_3$  增加.  $Q_3 < 0$  意味着  $\text{CuF}_6$  八面体中沿  $z$  轴  $\text{Cu}-\text{F}$  键压缩,而  $z$  轴压缩的  $\text{CuF}_6$  八面体将使得  $\text{Cu}^{2+}$  空穴倾向于占据能量低的  $|3z^2 - r^2\rangle$  轨道.由实验晶格参数<sup>[26]</sup> 推得  $|Q_2| = 0.356$  和  $Q_3 = -0.151$ . 理论上,在  $g = 4.0$  eV 和  $G = 0.75g$  时得到  $|Q_2| = 0.247$  和  $Q_3 = -0.143$ ,同  $\text{KCuF}_3$  类似,团簇自洽场方法的计算值比实验值略小.

#### 3.1.2. 自旋二聚态及轨道占据

对于  $\text{KCuF}_3$ ,其超交换作用中轨道部分沿  $x, y$

和  $z$  轴方向各向同性,并且轨道间的相互作用具有很强的阻挫特征,因此  $\text{KCuF}_3$  中电子超交换作用的基态为包含多重简并态的自旋轨道液体态<sup>[25]</sup>. 然而,双层结构的  $\text{K}_3\text{Cu}_2\text{F}_7$ ,由于忽略双层与双层间弱的耦合作用而仅考虑单个双层结构,沿  $z$  轴方向的晶格平移对称性破缺,使得原本在  $\text{KCuF}_3$  基态中的多重简并的态部分解除简并.团簇自洽场方法计算表明,超交换作用下系统的轨道在  $xy$  面内呈现反铁型排列,在两层间轨道的排列与 Jahn-Teller 晶格畸变的方式相对应:对  $a$  型结构为反铁型排列,而对  $d$  型结构为铁型排列,如表1中轨道关联函数所示,也即对应  $a$  型晶格结构轨道为  $G$  型轨道序,而对应  $d$  型晶格结构轨道为  $C$  型轨道序.两轨道晶格中轨道占据满足  $|\psi_{1,2}\rangle = 0.88|3z^2 - r^2\rangle \pm 0.47|x^2 - y^2\rangle$ ,相比于  $|z^2 - x^2\rangle / |z^2 - y^2\rangle = 0.87|3z^2 - r^2\rangle \pm 0.5|x^2 - y^2\rangle$  轨道中  $|3z^2 - r^2\rangle$  成分  $\sqrt{3}/2$  略多.这种轨道占据导致沿  $z$  方向双层中相对的两自旋间具有强的反铁磁关联,自旋关联函数  $\langle s_i s_{i+z} \rangle = -0.749$ ,即此时沿  $z$  轴方向的两层中相对的两空穴自旋间已形成自旋单重态.在  $xy$  面内的自旋间为弱铁磁耦合(见表1自旋关联函数),与轨道间的反铁型耦合相对应,这符合自旋轨道排列的 Goodenough-Kanamori-Anderson(GKA)规则<sup>[27]</sup>,减少了自旋及轨道间的量子涨落.沿  $z$  方向的相对的两空穴的轨道中  $|3z^2 - r^2\rangle$  轨道占主要成分,使得轨道交叠较大,从而利于两自旋间形成近孤立的自旋单重态; $xy$  面中轨道间的弱的反铁型轨道排列,使得自旋二聚态间具有弱的铁磁耦合,从而形成自旋二聚态.因此,空穴特殊的轨道有序排列,是自旋二聚态形成的重要原因.

表 1 超交换作用(SE)及超交换和 Jahn-Teller 效应共同作用(SE + JT)下的自旋极化强度、自旋耦合强度、轨道极化强度及轨道和自旋的关联强度

	$\langle S \rangle$	$J_{x,y}$	$J_z$	$ J_z/J_{x,y} $	$\langle \tau^z \rangle$
SE	0	-1.79 meV	35.9 meV	20.1	0.281
SE + JT	0	-2.06 meV	31.8 meV	15.4	0.251
	$\langle \tau^x \rangle$	$\langle \tau_i \tau_{i+x,y} \rangle$	$\langle \tau_i \tau_{i+z} \rangle$	$\langle s_i s_{i+x,y} \rangle$	$\langle s_i s_{i+z} \rangle$
SE	$\pm 0.409$	-0.084	-0.050 <sup>a</sup> , 0.250 <sup>d</sup>	0.018	-0.749
SE + JT	$\pm 0.432$	-0.124	-0.123 <sup>a</sup> , 0.250 <sup>d</sup>	0.023	-0.749

注: 其中 a 和 d 分别对应 a 型和 d 型结构,  $J_z$  为沿 z 轴的双层中的两自旋间的关联,  $g = 4.0$  eV,  $G = 0.75$  g.

在存在超交换作用的基础上, 进一步研究了 Jahn-Teller 效应对自旋和轨道结构的影响. 从 Jahn-Teller 效应 Hamilton 量(3)式来看, 晶格与轨道的相互作用使晶格产生了影响轨道占据的“轨道场”. Hamilton 量中  $\tau^x$  部分轨道场导致  $|3z^2 - r^2\rangle$  和  $|x^2 - y^2\rangle$  两轨道的占据概率趋同,  $\tau^z$  部分轨道场则导致  $|3z^2 - r^2\rangle$  轨道极化 ( $\tau^z = 1/2$ ) 或  $|x^2 - y^2\rangle$  轨道极化 ( $\tau^z = -1/2$ ). 对线性 Jahn-Teller 晶格-轨道耦合作用, 因为  $g > 0$  并且  $Q_3 < 0$ , 因此导致  $|3z^2 - r^2\rangle$  占据概率增大. 对比超交换作用, 由于单独的线性 Jahn-Teller 效应项下  $|3z^2 - r^2\rangle$  轨道占据概率大于纯超交换作用的结果, 因此轨道占据  $\langle \tau^z \rangle$  随着线性作用强度  $g$  增大而增加, 如图 3(b) 所示. 而当  $g > 2.0$  eV/Å 轨道占据趋于常数, 这主要是因为此时线性 Jahn-Teller 效应在轨道占据中占主导作用, 并且从图 2 看到此时  $|Q_2|/|Q_3|$  趋于常数, 因此导致  $|3z^2 - r^2\rangle$  轨道占据不再随  $g$  增加, 从而  $\langle \tau^z \rangle$  趋于常数. 然而, 按照孤立空穴的轨道占据下  $\langle \tau^x \rangle$  与  $\langle \tau^z \rangle$  互补来考虑,  $\langle \tau^x \rangle$  随  $g$  的变化比较特殊. 可能的原因是: 超交换作用下, 仍有较强的轨道阻挫效应<sup>[25]</sup>, 导致轨道量子涨落, 轨道的极化强度不再满足类孤立空穴的互补关系  $\langle \tau^z + \tau^x \rangle = 0.5$ . Jahn-Teller 晶格-轨道作用提供的轨道场减少了轨道的阻挫, 因此虽然起始时轨道极化强度  $\langle \tau^x \rangle$  随着  $g$  增加而增加, 但随  $g$  增大, Jahn-Teller 互作用项在轨道占据中逐渐起主导作用, 而对线性 Jahn-Teller 项  $|3z^2 - r^2\rangle$  轨道占据概率大于纯超交换作用的结果, 必然导致随  $g$  增大  $\langle \tau^x \rangle$  减小. 同  $\langle \tau^z \rangle$  类似, 当 Jahn-Teller 起主导作用时,  $\langle \tau^x \rangle$  也趋于常数. 因为非简谐 Jahn-Teller 效应作用项下,  $|3z^2 - r^2\rangle$  轨道占据概率小于超交换作用下的占据概率, 使得非简谐项的加入导致轨道占据  $\langle \tau^z \rangle$  随着非简谐作用强度  $G$  增大而减少, 而相应的  $\langle \tau^x \rangle$  则增大, 如图 3 所示.

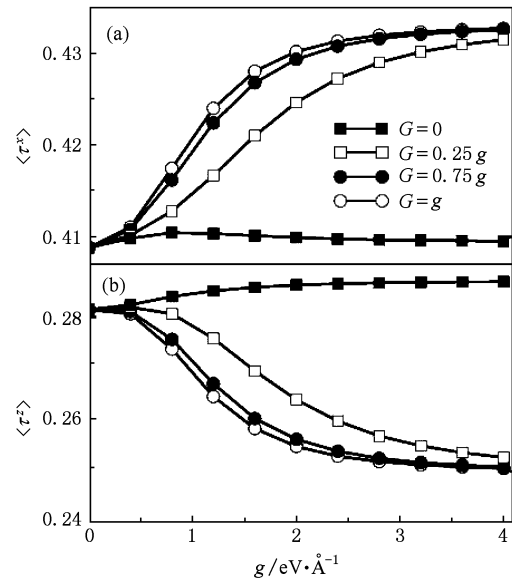


图 3 轨道极化强度 (a)  $\langle \tau^x \rangle$  和 (b)  $\langle \tau^z \rangle$  随线性 Jahn-Teller 耦合强度  $g$  和不同非简谐耦合强度  $G$  的变化关系

为研究自旋关联对 Jahn-Teller 效应的响应, 定义沿  $\alpha$  轴的自旋耦合强度为

$$J_\alpha = J_1 + \frac{J_2}{2} (\langle I_i^\alpha \rangle + \langle I_{i+\alpha}^\alpha \rangle) + J_3 \langle I_i^\alpha I_{i+\alpha}^\alpha \rangle. \quad (4)$$

从图 4 可以看到, Jahn-Teller 作用并没有改变系统的磁结构: 平面内为弱铁磁耦合, 在两层间为强的反铁磁耦合, 即基态仍然保持自旋二聚态的特征. 非简谐 Jahn-Teller 效应下,  $|3z^2 - r^2\rangle$  轨道占据概率下降, 导致沿 z 轴两层间的空穴轨道交叠减弱, 因此自旋耦合强度  $J_z$  随  $G$  增大而减少, 这与图 5 中自旋关联  $\langle s_i s_{i+z} \rangle$  随  $G$  增加而减少相对应. 同时相应的  $|x^2 - y^2\rangle$  轨道占据概率的增加, 使得在  $xy$  面内沿  $x$  和  $y$  轴电子间的轨道交叠增大, 因此  $J_{x,y}$  随  $G$  增大而增大, 而  $\langle s_i s_{i+x} \rangle$  也随  $G$  增大而增大. 只考虑线性 Jahn-Teller 效应时, 随耦合强度  $g$  的增加, 导致

$|3z^2 - r^2\rangle$  占据率增加. 那么, 按照 GKA 规则,  $J_z$  将增加, 相应的  $J_{x,y}$  将减少, 而实际自旋耦合强度的变化却恰好相反. 这主要是超交换作用下, 空穴间的关联较强, 而 Jahn-Teller 效应的加入增加了轨道场对轨道量子涨落的限制, 从而减少了电子间的关联, 因此自旋耦合强度  $J_z$  减少, 相应的  $J_{x,y}$  增加. 尽管  $|J_z/J_{x,y}|$  随 Jahn-Teller 耦合强度的增强而减弱,

但始终保持了沿  $z$  方向的自旋耦合  $J_z$  远大于  $J_{x,y}$ , 即自旋具有很强的各向异性特征, 如图 4 所示. 这也反映在沿  $z$  轴的反铁磁自旋关联  $\langle s_i s_{i+z} \rangle \approx -0.75$ , 始终保持了二聚态的特征, 如图 5 所示. 从表 1 中可见, 当  $g = 4.0$  eV 和  $G = 0.75g$  时, 自旋和轨道的结构不变, 并且此时每个  $\text{Cu}^{2+}$  离子轨道交替占据  $|z^2 - x^2\rangle / |z^2 - y^2\rangle$ .

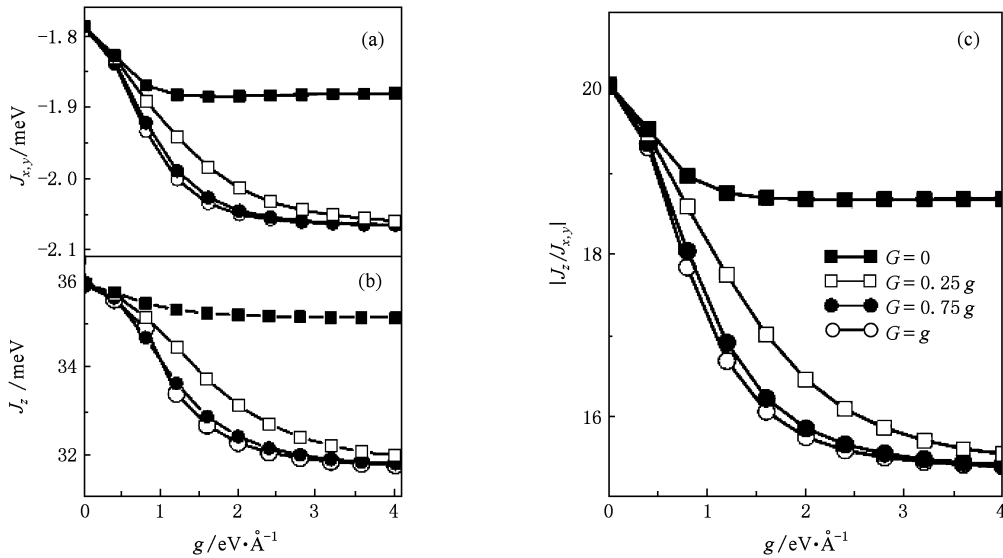


图 4 沿  $x, y$  和  $z$  方向的自旋耦合强度  $J_{x,y}$  和  $J_z$  以及它们的比值  $|J_z/J_{x,y}|$  随线性 Jahn-Teller 耦合强度  $g$  和非简谐耦合强度  $G$  的变化关系 (a)  $J_{x,y}$ , (b)  $J_z$ , (c)  $|J_z/J_{x,y}|$

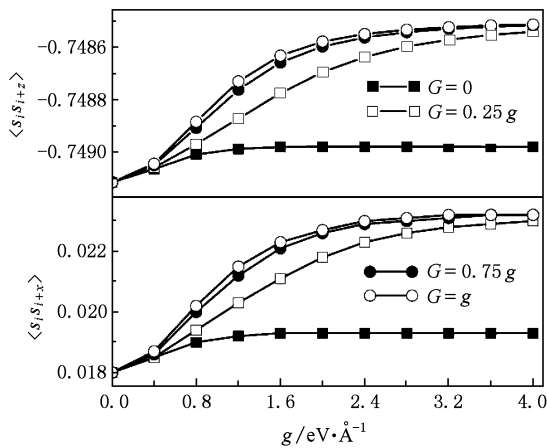


图 5 自旋关联函数随 Jahn-Teller 线性耦合强度  $g$  和非简谐耦合强度  $G$  的变化

通过研究 Jahn-Teller 晶格-轨道耦合作用对基态性质的影响, 发现 Jahn-Teller 效应并没有改变超交换作用下的自旋和轨道的结构, 只是调整了  $\text{Cu}^{2+}$  离子的轨道占据, 从而改变了自旋和轨道间的关联

强度. 在超交换作用和 Jahn-Teller 效应的共同作用下 (见表 1), 体系轨道在  $xy$  平面内反铁型排列, 而沿  $z$  轴的两层间以反铁型方式排列 (a 型晶格结构) 或铁型方式排列 (d 型晶格结构), 并且轨道以  $|z^2 - x^2\rangle$  或  $|z^2 - y^2\rangle$  方式占据, 这使得自旋在双层间形成自旋单态, 而在  $xy$  面间自旋单态间为弱的铁磁耦合, 从而稳定了自旋二聚态基态.

### 3.1.3. 自旋二聚态的激发

在这一部分计算  $\text{K}_3\text{Cu}_2\text{F}_7$  的基态自旋激发能隙. 为了研究自旋激发, 将轨道部分平均后得到自旋 Hamilton 量:

$$H_s^{MF} = \sum_{i,\alpha=x,y} J_{x,y} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_{i+\alpha} + \sum_i J_z \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}^{i+z}, \quad (5)$$

(5) 式对应双层正方晶格结构的 Heisenberg 模型. 对双层 Heisenberg 模型, 当层间自旋耦合强度  $J_z$  与层内耦合强度  $J_{x,y}$  满足  $J_{x,y}/J_z \in (-0.4, 0.3)$  时, 体系的基态为自旋二聚态并可用键算符平均场方法来计算该体系的自旋激发<sup>[28-30]</sup>. 参照 Matsushita 处理双层 Heisenberg 模型得到的能谱色散关系<sup>[29]</sup>,

得到了自旋三重态激发能隙随 Jahn-Teller 晶格-轨道耦合强度  $g$  和  $G$  的变化曲线, 如图 6 所示. 由图 6 可知, 当  $g = 4.0 \text{ eV}/\text{\AA}$  和  $G = 0.75g$  时自旋三态激发能隙  $\approx 326 \text{ K}$ , 比由磁化率推得的自旋能隙约  $400 \text{ K}$  略小<sup>[14]</sup>. 由于自旋-轨道具有强的耦合作用, 自旋激发时必然伴随轨道的激发, 即自旋激发实际是一种自旋-轨道的联合激发态. 而轨道的空间分布的低对称性使得轨道激发为有能隙的激发, 导致目前得到的自旋三重态激发能隙偏小.

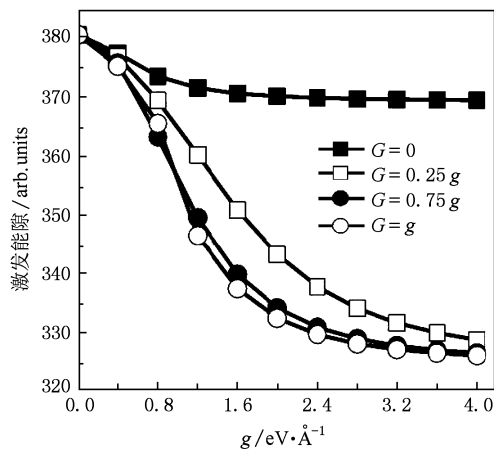


图 6 零温下, 系统基态的自旋三重态激发能隙随 Jahn-Teller 线性耦合强度  $g$  和非简谐耦合强度  $G$  的变化

对  $Cs_3Cu_2Cl_4Br_3$  材料<sup>[13]</sup>, 其  $Cu^{2+}$  离子处于  $CuCl_4Br_2$  八面体中心. 因  $Cl^-$  离子和  $Br^-$  离子的半

径大于  $F^-$  离子半径, 使得两  $Cu^{2+}$  离子间  $Cu-X-Cu$  ( $X = F, Cl$  或  $Br$ ) 的间接跃迁强度比  $K_3Cu_2F_7$  的大. 跃迁强度的增强, 导致  $Cs_3Cu_2Cl_4Br_3$  沿  $z$  轴的自旋耦合强度增大, 从而表现为其自旋激发能隙约为  $2000 \text{ K}$ , 比  $K_3Cu_2F_7$  的能隙大得多.

## 4. 结 论

利用团簇自洽场方法, 研究了双层钙钛矿结构材料  $K_3Cu_2F_7$  中形成自旋二聚态基态的微观机理, 并计算了其自旋激发能隙. 计算结果表明, 在超交换作用和 Jahn-Teller 效应的共同作用下, 体系轨道在  $xy$  平面内反铁型排列, 而沿  $z$  轴的两层间以反铁型方式排列 ( $a$  型晶格结构) 或铁型方式排列 ( $d$  型晶格结构), 并且轨道以  $|z^2 - x^2\rangle / |z^2 - y^2\rangle$  方式占据. 这种轨道序使得自旋在双层间形成自旋单态, 在  $xy$  面内自旋间为弱的铁磁耦合, 并且自旋轨道的排列符合 GKA 规则, 因此体系形成稳定的自旋二聚态基态. 纯的超交换作用可以得到稳定的自旋二聚化基态, 而 Jahn-Teller 效应起到了稳定和调节轨道占据的作用. 由于没有考虑到自旋激发同时伴随的轨道激发, 由键算符平均场方法得到的自旋能隙约为  $326 \text{ K}$ , 比实验值  $400 \text{ K}$  略小. 该理论也适用于同类晶格结构的  $Cs_3Cu_2Cl_4Br_3$  的自旋二聚态的形成.

感谢中国科学院固体物理研究所邹良剑研究员的建议和讨论.

- [1] Giamarchi T, Rueegg C, Tchernyshyov O 2008 *Nat. Phys.* **4** 198
- [2] Aczel A A, Kohama Y, Marcenat, Weickert F, Jaime M, Ayala-Valenzuela O E, McDonald R D, Luke G M 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 207203
- [3] Aczel A A, Jaime M, Nino K, Chan H B, Balicas L, McDonald R D, Selesnic S D, Dabkowska H A, Luke G M 2009 *Phys. Rev. B* **79** 100409 (R)
- [4] Tokura Y, Nagaosa N 2000 *Science* **288** 462
- [5] Shu L, Chen Y G, Chen H 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 902 (in Chinese) [ 晁 蕾、陈宇光、陈 鸿 2005 物理学报 **53** 902 ]
- [6] Xu J, Wang Z G, Shi Y L, Chen Y G, Chen H 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3882 (in Chinese) [ 许 靖、王志国、石云龙、陈宇光、陈 鸿 2004 物理学报 **53** 3882 ]
- [7] Liu H L, Wang Z G, Chen Y G, Shi Y L, Chen H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2329 (in Chinese) [ 刘海莲、王志国、陈宇光、

- 石云龙、陈 鸿 2005 物理学报 **54** 2329 ]
- [ 8 ] Liu H L, Wang Z G, Yang C Q, Shi Y L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3688 (in Chinese) [ 刘海莲、王志国、杨成全、石云龙 2006 物理学报 **55** 3688 ]
- [ 9 ] Ming X, Fan H G, Hu F, Wang C Z, Meng X, Huang Z F, Chen G 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2368 (in Chinese) [ 明星、范厚刚、胡 方、王春忠、孟 醒、黄祖飞、陈 岗 2008 物理学报 **57** 2368 ]
- [ 10 ] Jackeli G, Ivanov D A 2007 *Phys. Rev. B* **76** 132407
- [ 11 ] Blundell S J, Lancaster T, Baker P J, Hayes W, Pratt F L, Atake T, Rana D S, Malik S K 2008 *Phys. Rev. B* **77** 094424
- [ 12 ] Chapon L C, Stock C, Radaelli P G, Martin C 2008 *arXiv*: 0807.0877
- [ 13 ] Yamada F, Ono T, Tanaka H, Yamaura J 2007 *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** 014708
- [ 14 ] Manaka H, Miyashita Y, Watanabe Y, Masuda T 2007 *J. Phys.*

- Soc. Jpn.* **76** 044710
- [15] Quintero-Castro D L, Lake B, Wheeler E M, Islam A T M N, Guidi T, Rule K C, Izaola Z, Russina M, Kiefer K, Skourski Y 2010 *Phys. Rev. B* **81** 014415
- [16] Hirakawa K, Ikeda H 1973 *J. Phys. Soc. Jpn.* **35** 1328
- [17] Castellani C, Natoli C R, Ranninger J 1978 *Phys. Rev. B* **18** 4945
- [18] Binggeli N, Altarelli M 2004 *Phys. Rev. B* **70** 085517
- [19] Liechtenstein A I, Anisimov V I, Zaanen J 1995 *Phys. Rev. B* **52** R5467
- [20] Kanamori J 1960 *J. Appl. Phys.* **31** 14S
- [21] Van Vleck J H 1939 *J. Chem. Phys.* **7** 72
- [22] Zou L J, Liu H Q, Zheng Q Q 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 7363
- [23] Chen D M, Zou L J 2007 *Int. J. Mod. Phys. B* **21** 691
- [24] Liu D Y, Lu F, Zou L J 2009 *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 026014
- [25] Liu D Y, Chen D M, Zou L J 2009 *Chin. Phys. B* **18** 4497
- [26] Herdtweck V E, Babel D 1981 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **474** 113
- [27] Goodenough J B 1958 *Phys. Chem. Solids* **6** 287
- [28] Sachdev S, Bhatt R 1990 *Phys. Rev. B* **41** 9323
- [29] Matsushita Y, Gelfand M P, Ishii C 1998 *J. Phys. Soc. Jpn.* **68** 247
- [30] Yu D K, Gu Q, Wang H T, Shen J L 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** S169 (in Chinese) [于登科、顾强、汪汉廷、沈觉涟 1999 物理学报 **48** S169]

## Orbital ordering driven spin dimer state in double-layered antiferromagnet $K_3Cu_2O_7$ \*

Chen Dong-Meng<sup>1)†</sup> Liu Da-Yong<sup>2)</sup>

1) (College of Physical Science and Technology, China University of Petroleum, Dongying 257061, China)

2) (Key Laboratory of Materials Physics, Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

(Received 9 March 2010; revised manuscript received 29 March 2010)

### Abstract

Magnetic, orbital and lattice structures of  $K_3Cu_2F_7$  are determined by cluster self-consistent field approach based on the spin-orbital-lattice Hamiltonian. Symmetry breaking and Jahn-Teller distortion of approximately isolated bilayer cause  $Cu^{2+}$  ions alternatively to occupy  $|z^2 - x^2\rangle / |z^2 - y^2\rangle$  orbitals in each layer. This orbital ordering occupation leads to the dominant intrabilayer antiferromagnetic coupling, which favors spin dimerization, and the weak intralayer ferromagnetic coupling. Due to absence of spin frustration resulting from the intralayer orbital arrangement and the weak ferromagnetic coupling satisfying Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA) rule, the ground state is a stable spin dimer state. The spin singlet-triplet excitation gap obtained by bond-operator mean field method is about 326 K, which is close to the experimental value of 400 K. The present theory is also applicable to explaining the formation of spin dimer state in  $Cs_3Cu_2Cl_4Br_3$ .

**Keywords:** spin dimer, orbital ordering, double-layered antiferromagnet  $K_3Cu_2F_7$

**PACC:** 7510J, 7530E, 7550E

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10947125) and the Scientific Research Starting Fund of China University of Petroleum (East China) of China (Grant No. Y081815).

† E-mail: dmchen@upc.edu.cn