

钙钛矿锰氧化物中的极化子研究*

伊丁 秦伟 解士杰†

(山东大学物理学院, 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

(2012年4月5日收到; 2012年5月4日收到修改稿)

钙钛矿锰氧化物(以下简称锰氧化物, 如 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 等, x 为掺杂浓度) 因其优异的电、磁性质受到人们广泛的关注, 但是对于其材料内部载流子性质的认识至今仍未有统一论. 本文基于锰氧化物内 $\text{Mn}-\text{O}$ 链的特点, 建立一维紧束缚模型, 对锰氧化物载流子的性质展开研究. 发现在掺杂浓度 $x = 0.5$ 时, 系统处于铁磁态, 自旋能级完全劈裂, 价带和导带之间存在带隙, 所有电子态呈现扩展行为. 进一步掺杂, 将出现局域电子态, 同时伴随着晶格的局域畸变, 形成所谓的极化子. 伴随着极化子的出现, 带隙中出现极化子深能级. 极化子携带的电荷量越多, 形成的晶格缺陷越深, 局域能级也越深. 当极化子的电荷量继续增加时, 极化子解离, 载流子倾向于形成能量更低的正反“孤子”对.

关键词: 锰氧化物, 极化子, 孤子

PACS: 71.10.-w, 71.38.-k, 75.47.Lx

1 引言

锰氧化物的发现距今已有半个多世纪的历史^[1,2], 其优异的庞磁电阻效应 (CMR)^[3,4] 以及半金属特征^[5] 被认为是自旋电子学领域具有潜在应用前景的材料. 随着自旋电子学的发展, 人们对这种材料的研究越来越深入和细致. 锰氧化物具有复杂多变的结构及性质, 是由轨道、电荷、自旋以及晶格自由度共同作用的典型材料^[6,7]. 当前的一个热点是关于其输运性质的研究. 目前对锰氧化物的结构研究指出, 它主要有三维立体(如 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 或 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$) 和二维平面(如 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$ 或 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$) 两种. 随掺杂浓度、温度的不同, 锰氧化物所表现出的性质具有很大差异. 一般地, 当锰氧化物处在铁磁相时, 体系也具有金属导电性^[8,9]. 实验研究表明, 锰氧化物中的载流子为极化子. 极化子因晶格畸变区域大小不同可分为大极化子和小极化子两种. Yoon 等^[10] 通过拉曼散射实验发现, 锰

氧化物体系处于顺磁相时, 载流子主要为小极化子, 而当体系处于铁磁相时, 载流子主要为大极化子. Hartinger 等^[7] 通过多种光谱研究发现铁磁相的 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ 中存在大极化子. Lanzara 等^[11] 指出, 相对于小极化子, 具有更小有效质量的大极化子应该是铁磁导体中的载流子. 因此, 本文基于我们的前期工作^[12], 建立锰氧化物的一维紧束缚模型, 对锰氧化物铁磁相下载流子的性质进行研究, 从物理机理上深入探讨锰氧化物中的载流子特性. 研究结果可以拓展人们对这类材料内载流子的认识以及对实验工作者有一定的指导意义.

2 模型

掺杂锰氧化物中, Mn 的 d 电子数为 $(4-x)$ 个, 由于强烈的 Hund 交换作用, 材料内电子的自旋趋向于平行排列, 其中三个占据 t_{2g} 轨道. 剩下的 $(1-x)$ 个电子占据 e_g 轨道. Mn 的 t_{2g} 电子不仅能量较 e_g 电子低, 而且局域性强, 因此材料的输

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2010CB923402, 2009CB929204) 和国家自然科学基金 (批准号: 11174181, 21161160445) 资助的课题.

† E-mail: xsj@sdu.edu.cn

运性质主要由 e_g 电子决定 [6]. 特别地, e_g 轨道电子与原子核存在强烈耦合, 会引起明显的结构形变 [8], 如 Jahn-Teller 形变就是其主要的表现形式之一 [13]. 这种形变导致 Mn—O 键长的变化. 因此, 这种材料是轨道、电荷、自旋和晶格相互耦合的强关联体系.

研究表明, 半掺杂锰氧化物 ($x = 0.5$) 被普遍认为在 x - y 平面内具有如图 1 所示的结构, 这种结构也被称作电荷交换 (charge exchange, CE) 型结构 [14,15]. 对于 CE 型结构, 它包含铁磁相的准一维 Z 字形链 (图 1 虚线). 沿这条链, 由于强的电子-晶格耦合, O 原子会向 Mn 原子靠拢 (或远离), 出现聚化现象, 如图 1 中箭头所示. 改变掺杂浓度, O 原子的这种聚化将会发生改变. 为了研究掺杂后的载流子性质以及 Mn—O 链结构的变化, 我们选择这条链建立物理模型 [16–18].

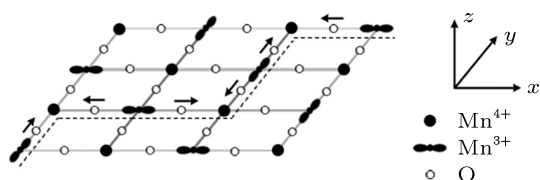


图 1 CE 型结构 x - y 平面 Mn, O 原子分布示意图 虚线代表所选一维 Mn—O 链, 箭头代表链上 O 原子的位移方向

包含以上主要特点, 建立一个一维紧束缚模型, 其哈密顿量为

$$\begin{aligned}
 H_{\text{CMR}} = & - \sum_{i,\sigma} t_F (\mathbf{a}_{i,\sigma}^+ \mathbf{a}_{i+1,\sigma} + \mathbf{a}_{i+1,\sigma}^+ \mathbf{a}_{i,\sigma}) \\
 & - \sum_i J_i (\mathbf{a}_{i,\uparrow}^+ \mathbf{a}_{i,\uparrow} - \mathbf{a}_{i,\downarrow}^+ \mathbf{a}_{i,\downarrow}) \\
 & - \sum_{i,\sigma} \lambda_F (u_{i+1} - u_i) \mathbf{a}_{i,\sigma}^+ \mathbf{a}_{i,\sigma} \\
 & + \sum_i \frac{1}{2} K_F [(\delta_i - u_i)^2 + (u_{i+1} - \delta_i)^2],
 \end{aligned} \quad (1)$$

上式第一项为电子动能, 第二项为 Hund 定则耦合而产生的自旋劈裂能, 第三项为电子-晶格耦合导致的 Mn 原子在位能的改变, 最后一项为晶格的弹性, 其中 $\mathbf{a}_{i,\sigma}^+$ ($\mathbf{a}_{i,\sigma}$) 为处在第 i 个 Mn 原子上自旋为 σ 的电子产生 (湮灭) 算符, t_F 为跃迁积分, J_i 为自旋劈裂强度, 取 $J_i = J_M$ 可得铁磁态. 取 $J_i = (-1)^i J_M$ 可得反铁磁态. λ_F 为电子-晶格耦合强度, K_F 为弹性系数, δ_i 和 u_i 分别表示第 i 个 Mn 原子和 O 原子的位移.

将电子波函数在 Wannier 基函数 $\{|i\rangle\}$ 下展开, $|\psi_{\mu,\sigma}\rangle = \sum_i Z_{i,\mu,\sigma} |i\rangle$, 概率振幅 $Z_{i,\mu,\sigma}$ 和本征值 $\varepsilon_{\mu,\sigma}$ 满足本征方程

$$\begin{aligned}
 & - t_F Z_{i+1,\mu,\sigma} - t_F Z_{i-1,\mu,\sigma} - J_i \sigma Z_{i,\mu,\sigma} \\
 & - \lambda_F (u_{i+1} - u_i) Z_{i,\mu,\sigma} \\
 & = \varepsilon_{\mu,\sigma} Z_{i,\mu,\sigma},
 \end{aligned} \quad (2)$$

这里 $\sigma = +1$ 表示自旋向上, $\sigma = -1$ 表示自旋向下. 通过系统总能量分别对 Mn, O 原子位移求偏导, 采用周期性边界条件, 可得平衡条件

$$\begin{aligned}
 \delta_i & = \frac{1}{2} (u_i + u_{i+1}), \\
 u_i & = \frac{1}{2} \left[\delta_{i-1} + \delta_i - \frac{\lambda_F}{K_F} \sum_{\mu,\sigma} (Z_{i,\mu,\sigma} Z_{i,\mu,\sigma} \right. \\
 & \quad \left. - Z_{i-1,\mu,\sigma} Z_{i-1,\mu,\sigma}) \right].
 \end{aligned} \quad (3)$$

其中 $\sum_{\mu,\sigma}$ 表示对电子占据能级求和, 它由 Mn—O 链内的有效巡游电子数目决定, 该电子数目可以是整数, 也可以不是整数. 从 (3) 和 (4) 式可以看出, Mn—O 链的结构形变与电子密度 (即掺杂浓度 x) 密切相关. 本征方程 (2) 与平衡条件 (3), (4) 式通过自洽迭代求解. 哈密顿量中各参数为 [12,19]: $t_F = 0.622 \text{ eV}$, $J_M = 1.25 \text{ eV}$, $\lambda_F = 2.0 \text{ eV/\AA}$, $K_F = 7.4 \text{ eV/\AA}^2$. 定义 Mn—O 键长变化为 d , 对于第 i 个 Mn 原子, 两侧 Mn—O 键长变化为 $d_{2i-1} = \delta_i - u_i$, $d_{2i} = u_{i+1} - \delta_i$. 为清晰起见, 结果中, 电荷密度由 $Q_i(x) = \sum_{\mu,\sigma} \{|Z_{2i-1,\mu,\sigma}|^2 + |Z_{2i,\mu,\sigma}|^2\}$ 给出, 晶格位形由 y_n 给出. y_n 满足关系: $y_{4n+1} = -d_{4n+1}$, $y_{4n+2} = -d_{4n+2}$, $y_{4n+3} = d_{4n+3}$, $y_{4n+4} = d_{4n+4}$, 其中 n 为自然数.

3 结果与讨论

早期工作中, 我们曾基于上述模型研究了锰氧化物的晶格和能级结构 [12]. 如果没有电子-晶格相互作用, 即 $\lambda_F = 0$, 则有 $\delta_i = 0$, $u_i = 0$, 不存在结构形变. 计算发现, 如果每个 Mn—O 基团的平均电子数 $n_e = 1$, 则体系的基态为反铁磁, 存在能隙 $E_g = 2.5 \text{ eV}$, 为绝缘体; 如果 $x = 0.5$, 则体系的基态为铁磁, 存在能隙 $E_g = 0.26 \text{ eV}$, 为半导体. 这时晶格结构发生形变, 出现 O 原子向 Mn 原子的聚

化现象, Mn 原子几乎不动, 而 O 原子的位移大约为 10^{-2} Å量级, Mn 原子上的 e_g 电子数出现 0.621 和 0.379 (以 e 为单位) 的振荡分布, 这显然是由于 O 原子的聚化造成的. 当 $0.2 \leq x \leq 0.45$ 时, 费米面处自旋完全极化, 体系具有半金属性质. 这些结论与文献 [8, 20, 21] 的研究一致.

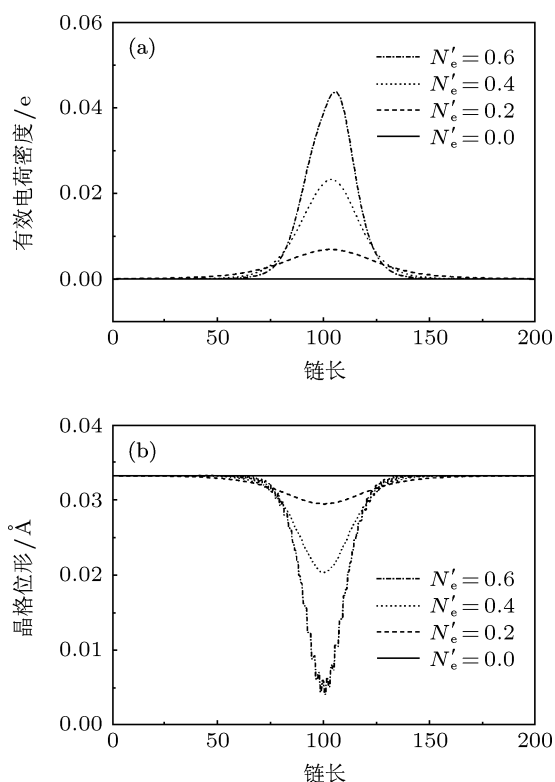


图2 (a) 有效电荷密度分布; (b) 晶格位形

随着掺杂浓度的改变, 可以发现 Mn—O 链中出现局域电子态. 我们取 Mn—O 基团数 $N = 200$, 铁磁基态下电子数 $N_e = 100$ ($x = 0.5$), 此时能级较低的、自旋向上的价带全部被占据, 导带全空. 进一步掺杂后, 进入该链上的“有效电子”数为 N'_e (对应掺杂浓度 $x = (100 - N'_e)/200$), 它可以是小数. 计算发现, 当 $N'_e \leq 0.621$ 时, 出现单峰的局域态; 当 $0.621 < N'_e \leq 1$ 时, 出现双峰的局域态. 图 2 给出了不同电子数 N'_e 下, Mn—O 链内有效电荷密度 ($Q_i(x) - Q_i(0.5)$) 分布以及晶格位形分布. 从中可以明显看出, 掺杂的 N'_e 个电荷形成局域态, 同时伴有晶格局域缺陷的出现, 体现了锰氧化物材料内强的电子-晶格相互作用特征. 这种局域的电荷载流子称之为“极化子”. 极化子出现后, 锰氧化物的能级结构发生重大变化, 禁带内出现两条局域能级, 下面的一条 (ϵ_L) 被一个电子占据, 上面的一

条 (ϵ_H) 被 N'_e 个电子占据. 它们的位置随 N'_e 的变化如图 3 所示. 可以看出, 极化子带电越多, 它所导致的晶格缺陷越深, 其局域能级也越深. 这种深能级的存在已被 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$ 的电子能量损失谱验证 [22].

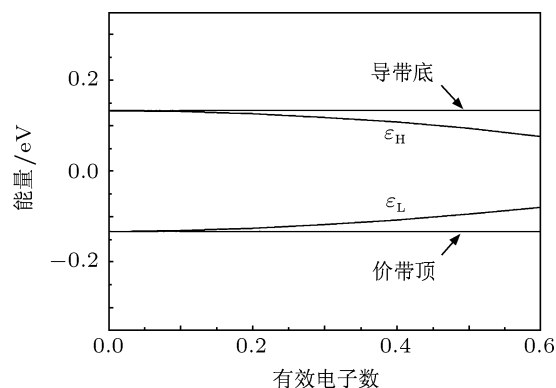


图3 深能级位置随链中有效电子数的变化

现在我们分析 $N'_e > 0.621$ 时出现的双峰现象. 随着掺杂电荷量的增加, 原来的单峰局域态劈裂为双峰. 当 $N'_e = 1$ 时, 两个峰完全分离, 变为两个独立的电荷局域态. 如图 4(a) 所示, 左边较小的峰内包含有净电荷数为 0.379, 右边较大的峰内包含有净电荷数为 0.621. 前面的计算已表明, $N'_e = 0$ 时

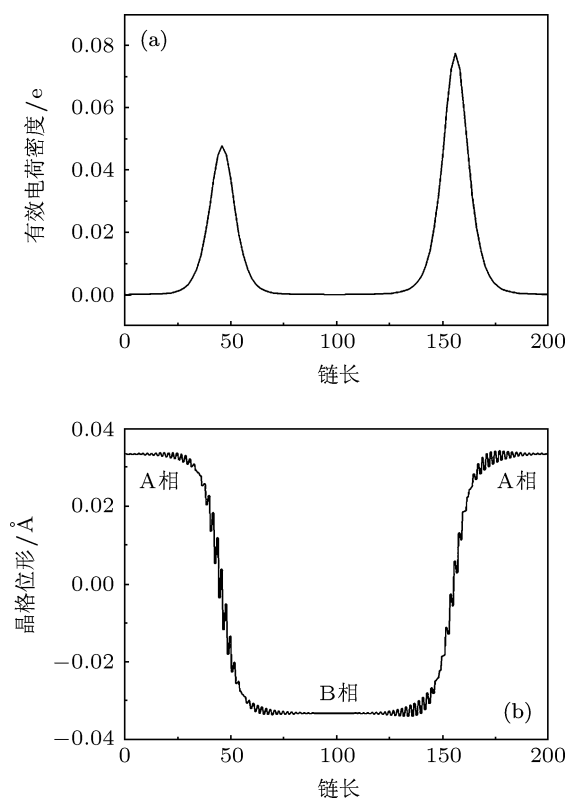


图4 $N'_e = 1$ 时 (a) 有效电荷密度分布; (b) 晶格位形

系统呈现二聚化分布, Mn 原子上的电子数为 0.621 或 0.379, 因此, 由于泡利不相容原理的限制, 掺杂所产生的局域态所能包含的最多电荷数只能是 0.621, 超过此值, 局域态将会分裂. 从图 4(b) 给出的晶格位形看到, 此时的局域态产生的晶格缺陷不是上述的极化子位形, 而是由基态 A, B 两相形成的扭结, 我们称之为“孤子”. 极化子和孤子构成了锰氧化物中的主要载流子, 它们是完全自旋极化的, 体现了材料的半金属特征.

我们进一步研究了极化子或孤子的形成能: $\Delta\epsilon = E_{\text{ex}} - E_0$, 其中 E_0 和 E_{ex} 分别为掺杂 N'_e 前后 Mn—O 链的能量. 计算发现, 孤子的形成能要小于极化子形成能, 因此, 当掺杂 $N'_e = 1$ 时, 分开的两部分电荷在 Mn—O 链中形成的是两个孤子 (正反孤子对), 而不是两个极化子.

4 结论

通过建立包含 Mn—O 链的紧束缚模型, 研究了锰氧化物材料的载流子性质, 得到了极化子和孤子的局域性特征. 它们与高分子聚合物中的极化子和孤子有明显不同, 锰氧化物中的 Mn—O 链不是一条孤立的原子链, 因此其有效电荷数目并非严格的整数. 计算发现, 在掺杂浓度 $x = 0.5$ 时, O 原子向 Mn 原子靠拢 (或远离), 出现聚化现象, 所有电子态呈现扩展行为, 价带和导带之间存在带隙, 体系为半导体. 随着掺杂浓度的增加, Mn—O 链内出现局域的电荷自陷态. 依据其拓扑性不同, 我们分别称之为极化子或孤子, 它们是自旋极化的. 这些自旋极化的电荷态, 形成了锰氧化物中的主要载流子.

- [1] Jonker G H, van Santen J H 1950 *Physica* **16** 337
- [2] Wollan E O, Koehler W C 1955 *Phys. Rev.* **100** 545
- [3] Chahara K, Ohno T, Kasai M, Kozono Y 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 1990
- [4] von Helmolt R, Wecker J, Holzappel B, Schultz L, Samwer K 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 2331
- [5] Park J H, Vescovo E, Kim H J, Kwon C, Ramesh R, Venkatesan T 1998 *Nature* **392** 794
- [6] Ravindran P, Kjekshus A, Fjellvåg H, Delin A, Eriksson O 2002 *Phys. Rev. B* **65** 064445
- [7] Hartinger Ch, Mayr F, Loidl A, Kopp T 2006 *Phys. Rev. B* **73** 024408
- [8] Millis A J 1998 *Nature* **392** 147
- [9] Chen Y, Ueland B G, Lynn J W, Bychkov G L, Barilo S N, Mukovskii Y M 2008 *Phys. Rev. B* **78** 212301
- [10] Yoon S, Liu H L, Schollerer G, Cooper S L, Han P D, Payne D A, Cheong S W, Fisk Z 1998 *Phys. Rev. B* **58** 2795
- [11] Lanzara A, Saini N L, Brunelli M, Natali F, Bianconi A, Radaelli P G, Cheong S W 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 878
- [12] Xie S J, Ahn K H, Smith D L, Bishop A R, Saxena A 2003 *Phys. Rev. B* **67** 125202
- [13] Rościszewski K, Oleś A M 2007 *J. Phys.: Condens. Matter* **19** 186223
- [14] Weber F, Aliouane N, Zheng H, Mitchell J F, Argyriou D N, Reznik D 2009 *Nat. Mater.* **8** 798
- [15] Kida N, Tonouchi M 2002 *Phys. Rev. B* **66** 024401
- [16] Barone P, Picozzi S, van den Brink J 2011 *Phys. Rev. B* **83** 233103
- [17] van den Brink J, Khaliullin G, Khomskii D 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 5118
- [18] Sboychakov A O, Kugel K I, Rakhmanov A L, Khomskii D I 2011 *Phys. Rev. B* **83** 205123
- [19] Ahn K H, Millis A J 2000 *Phys. Rev. B* **61** 13545
- [20] Hotta T, Takada Y, Koizumi H, Dagotto E 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 2477
- [21] Salamon M B, Jaime M 2001 *Rev. Mod. Phys.* **73** 583
- [22] Kraus R, Schrade M, Schuster R, Knupfer M, Revcolevschi A, Büchner B, Geck J 2011 *Phys. Rev. B* **83** 165130

Investigation of polarons in perovskite manganites*

Yi Ding Qin Wei Xie Shi-Jie[†]

(State Key Laboratory of Crystal Materials, School of Physics, Shandong University, Jinan 250100, China)

(Received 5 April 2012; revised manuscript received 4 May 2012)

Abstract

Perovskite manganites have aroused a great interest in their outstanding electrical and magnetic properties, but the characteristics of carriers in these materials are still under debate. According to the Mn—O chain, we build a one-dimensional tight-binding model to study the characteristics of charge carriers in manganites. It is obtained that at doping concentration $x = 0.5$, the system shows a ferromagnetic state and the energy bands of spin up and spin down are completely splitted. A gap exists between valence band and conduction band, and all the electronic states are extended. With further doping, a localized electronic state appears, which we call a polaron. Accompanied with the electronic state, local distortions of the lattice and deep levels appear in the gap. The depth of the polaron increases with the doping quantity of electrons. It is also found that the polaron is spin polarized and has a maximum electronic charge of 0.621 e in the present parameters, beyond which the polaron will be divided into two separate states called solitons.

Keywords: manganites, polaron, soliton

PACS: 71.10.-w, 71.38.-k, 75.47.Lx

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2010CB923402, 2009CB929204) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11174181, 21161160445).

[†] E-mail: xsj@sdu.edu.cn