

強電子關聯材料的軌域物理

在過渡金屬氧化物中，大家熟知的電子基本屬性：電荷、自旋以及晶體結構，皆與價電子軌域對稱性緊密地互相關聯，它們之間的相互作用及價電子間的強庫倫作用產生豐富的物理特性，例如高溫超導、金屬絕緣相變及龐磁阻效應等。因此，探討價電子軌域對稱性是研究強電子關聯系統的重要途徑之一。本文討論應用軟X光能譜實驗方法，探測過渡金屬氧化物的價電子軌域對稱性。■本文摘錄自物理雙月刊九十三年四月版

吳文斌、黃迪靖（研究組）

前言

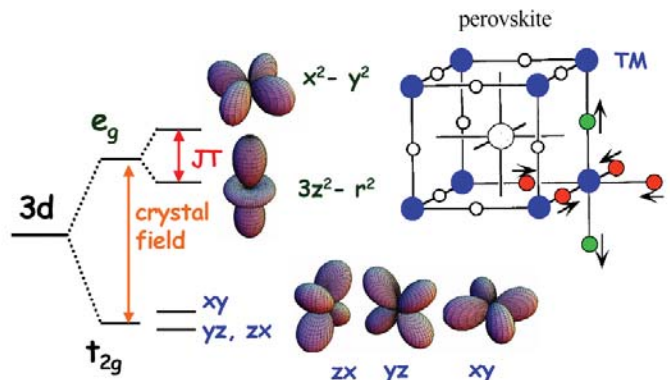
1911年Onnes首先發現超導體，在某一臨界溫度下超導體的電阻值為零，而且超導體完全排斥磁通量（即Messner效應）。1986年Bednorz與Muller驚人地發現，某些銅氧化物的超導臨界溫度高於傳統超導臨界溫度，我們稱這種現象為高溫超導。高溫超導體的發現，帶動許多強電子關聯（strongly correlated electron）材料方面的研究，試圖重新建立凝態物理的理論架構。

若絕緣物質中最低電子態的激發決定於價電子的庫倫作用，而不是固體的能帶效應及Pauli不相容原理，我們稱此絕緣物質為Mott絕緣體，例如NiO、LaMnO₃及La₂CuO₄等過渡金屬氧化物的3d電子的庫倫作用能量大於其能帶寬度，因此它們皆是Mott絕緣體。經過摻雜不同陽離子後，單位體積內「摻雜Mott絕緣體」的價電子數目隨著改變，亦可能伴隨劇烈的物理性質變化，例如高溫超導、金屬絕緣相變及龐磁阻（colossal magnetoresistance）等效應的產生。雖然傳統的能帶理論預測大多數摻雜Mott絕緣體為導體，但是電子與電子的強關聯性（即電子的庫倫作用能量大於其能帶寬度）使得摻雜Mott絕緣體（如過渡金屬氧化物）具有特殊而且豐富的物理特性，這些材料都是所謂的強電子關聯材料。過渡金屬氧化物的物理性質，追本溯源皆來自於在晶體結構中的價電子具有電荷、自旋以及軌域對稱性（orbital symmetry）三種屬性，而且它們彼此緊密地互相關聯，並與晶體結構相結合，使得過渡金屬氧化物具有豐富的物理現象，探討價電子軌域對稱性是研究強電子關聯系統的物理性質重要途徑之一。

軌域有序排列

研究過渡金屬氧化物價電子在晶體中的軌域對稱性是相當重要的課題。我們以具有鈣鈦礦結構（perovskite）之過渡金屬氧化物為例子，來說明3d價電子的電子結構，如圖一所示，在鈣鈦礦結構中，過渡金屬位於立方鈣鈦礦結構的八個角上，每個過渡金屬的周圍有六個氧與其鍵結，過渡金屬受到周圍氧環繞而形成八面體的影響下，其3d軌域受到晶格場（crystal field）作用，原來的簡併性會分裂為兩群具有不同對稱性的軌域，其中電子雲空間分布指向氧的 $d_{3z^2-r^2}$ 與 $d_{x^2-y^2}$ 稱之為 e_g 軌域，而指向氧跟氧錯位的 d_{xy} 、 d_{yz} 及 d_{zx} 稱之為 t_{2g} 軌域。若這個立方鈣鈦礦結構有微小的形變，例如：在z方向過渡金屬與氧之間的距離被拉長，則 e_g 軌域的簡併在到此晶體形變之影響下而分裂，其中 $d_{3z^2-r^2}$ 的能量較低，而 $d_{x^2-y^2}$ 的能量較高；反之亦然，當形變是沿著xy平面延伸時，則 $d_{x^2-y^2}$ 的能量較低。我們則稱此形變為Jahn-Teller晶體形變。

在過渡金屬氧化物中，電子與電子的交換作用（exchange interaction）也使得這些材料的磁矩呈現



圖一 鈣鈦礦結構及其過渡金屬3d電子軌域對稱性示意圖

有規則排列，如鐵磁與反鐵磁結構。而常常由於反鐵磁性的形成，加上3d電子的庫倫作用或晶體形變等效應，而降低整個系統的對稱性，因而造成過渡金屬3d電子的軌域在空間中呈現有規則的排列，也就是所謂的軌域有序排列（orbital ordering）。

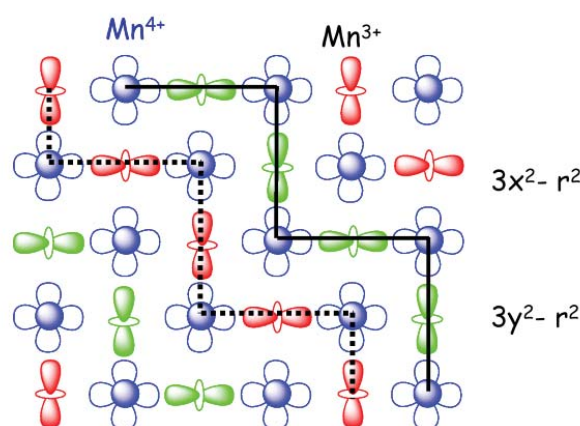
許多過渡金屬氧化物豐富的物理現象，決定於3d軌域電子的各向異性及庫倫交互作用（或稱為電子強關聯效應）。半摻雜錳氧化物上的電荷及軌域的有序排列（charge-orbital ordering）是備受重視的“軌域物理”現象，造成有序排列的機制也引起廣泛的討論。然而在實驗方法上，要直接觀察軌域有序排列卻是相當的困難。1998年，日本的研究群曾利用錳的K-edge（ $1s \rightarrow 4p$ ）的X光共振散射實驗技術來研究 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ 及 LaMnO_3 兩種材料軌域有序排列，藉由探測 $4p_x$ 及 $4p_y$ 軌域來推論3d電子的軌域有序排列。然而，這樣的量測方法也引起相當大的爭議，原因有二：由於軌域有序排列是發生在過渡金屬的3d軌域電子上，所以K-edge的共振X光散射結果並非直接的探測3d軌域電子；另外，過渡金屬氧化物的軌域有序排列是跟Jahn-Teller的晶體形變有很強的關聯性，因此能帶計算及複合散射理論（multiple scattering theory）計算的結果指出，K-edge的共振X光散射實驗結果所看到的是Jahn-Teller的形變而非直接探測3d電子的軌域有序排列。

軟X光吸收之線二向性

另一方面，multiplet 理論計算結果則指出，我們可應用軟X光吸收之線二向性實驗方法（linear dichroism, LD）直接探測錳氧化物的3d電子的軌域對稱性。在此篇文章中，我們將可以利用此項能譜學技術：Mn L-edge的軟X光吸收能譜之線二向性，來研究 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$ 及 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 錳氧化物的軌域有序排列情形。

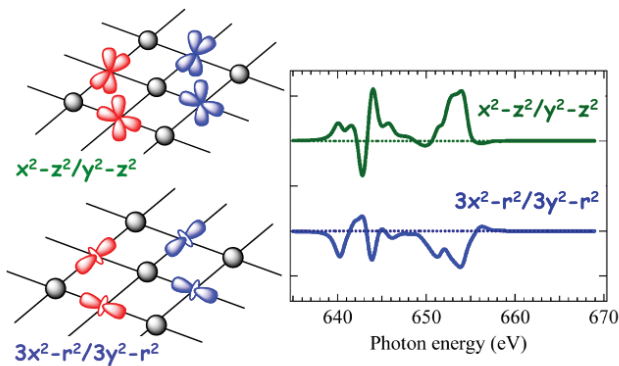
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ 是半摻雜（half-doped）的反鐵磁錳氧化物。所謂半摻雜是指 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ 含有兩種比例一樣但化學態不同的Mn，其未摻雜的化合物是 LaSrMnO_4 。在化學鍵結觀念下 LaSrMnO_4 中每個過渡金屬Mn皆為正三價 Mn^{3+} 離子，經過摻雜不同的La

與Sr比例， $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ 中一半的Mn為 Mn^{3+} ，另一半為 Mn^{4+} 。 LaSrMnO_4 材料的晶體結構與高溫超導材料結構相似，是單層鈣鈦礦結構（single-layered perovskite）的反鐵磁材料，其中 Mn^{3+} 周圍有六個氧與其鍵結，Mn的3d軌域受到八面體晶格場作用，原來的3d軌域簡併性會分裂為兩群具有不同對稱性的軌域， t_{2g} 軌域電子的能量較 e_g 軌域電子的能量低，由於是單層鈣鈦礦結構，在z方向上的錳氧距離較xy平面上錳氧距離長， e_g 軌域中 $d_{3z^2-r^2}$ 的能量較低，而 $d_{x^2-y^2}$ 的能量較高，因此 Mn^{3+} 的四個3d價電子中，三個是 t_{2g} 電子，另一個是 e_g 電子具有 $d_{3z^2-r^2}$ 軌域對稱性。



圖二 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ 之 MnO_2 平面上（即xy平面上）自旋、電荷及軌域有序排列情形。

$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ 是反鐵磁材料。在 MnO_2 平面上，也就是xy平面上，Mn呈現電荷及軌域有序排列以及Z字型的磁結構（zigzag magnetic structure），如圖二所示，錳的磁矩在同一Z字型鏈上是鐵磁耦合的，而相鄰的Z字型鏈之間（如圖二中黑色實線與黑色虛線）是反鐵磁耦合。在溫度217 K下， $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ 也呈現電荷有序排列，化學態不同的Mn在空間中形成交錯排列的有序圖形。而目前一般認為， $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ 中 Mn^{3+} 的 e_g 電子具有 $d_{3x^2-r^2}$ 及 $d_{3y^2-r^2}$ 的軌域有序排列，有規則的交替排列在xy平面上，而且各形成兩個次晶格（sublattice），但是 $d_{3x^2-r^2}$ 及 $d_{x^2-y^2}$ （ $d_{3y^2-r^2}$ 及 $d_{y^2-z^2}$ ）的軌域在 MnO_2 的平面上是具有相同的對稱性，我們並不能排除 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ 的 $d_{x^2-y^2}$ 及 $d_{y^2-z^2}$ 軌域有序排列。因此，研究 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ 的軌域有序排列有助於了解半摻雜錳氧化物形成軌域有序排列之原因。

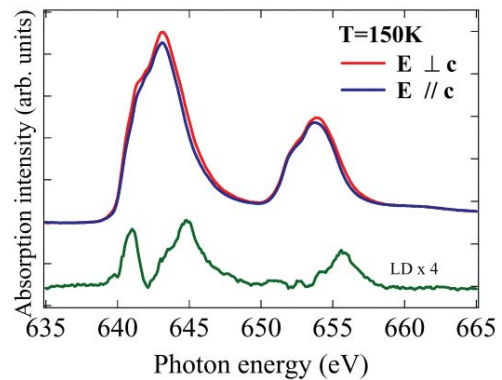


圖三 兩種不同軌域有序排列 $d_{x^2-y^2}/d_{y^2-z^2}$ 及 $d_{3x^2-r^2}/d_{3y^2-r^2}$ 之軟X光吸收能線二向性計算結果。

為了確認佔有態的軌域特徵，我們應用 MnO_6 群組模型並考慮組態結構作用（configuration interaction），計算 Mn^{3+} 在不同的軌域佔有態 $d_{x^2-y^2}/d_{y^2-z^2}$ 及 $d_{3x^2-r^2}/d_{3y^2-r^2}$ 下，線二向性能譜，如圖三，這兩種情況下軟X光吸收線二向性能譜的計算結果是截然不同的，呈現正負號相反。令人驚訝的是，目前大家所認為的 $d_{3x^2-r^2}$ 及 $d_{3y^2-r^2}$ 軌域有序排列方式下的理論計算結果，與軟X光吸收能線二向性實驗結果並不相符，且正負號相反。比較線二向性的實驗結果及multiplet計算能譜（圖四），我們得知在這個半摻雜的錳氧化物裡， Mn^{3+} 應該是具有 $d_{x^2-y^2}/d_{y^2-z^2}$ 佔有態的軌域有序排列，並非一般所認為的 $d_{3x^2-r^2}$ 及 $d_{3y^2-r^2}$ 的軌域有序排列。

軌域電子學的梦想

前面的討論說明了一個現象：強電子關聯材料中價電子的電荷、自旋以及軌域對稱性緊密地結合在一起，而且我們也可以將 d 軌域對稱性視為與電荷、自旋一樣的另一自由度。另外，電子電荷的性質已充分地被應用於目前的半導體科技，一個很有意思的想法是如何應用電子的電荷、自旋以及軌域的關聯性及氧化物薄膜成長技術，發展出新的電子學，我們暫且稱之為『軌域電子學』（orbitronics）。與目前正在蓬勃發展的自旋電子學類似，軌域電子學是藉由改變軌域自由度來調變電流，例如，我們可以改變鈣鈦礦結構氧化物的價電子為具有 $d_{x^2-y^2}$ 或 $d_{3x^2-r^2}$ 軌域有序排列的導電電子，那麼這個材料的導電性質將侷限於 xy 平面上或 z 軸方向，可以達到整流的效果，軌域電子學的梦想或許會成真。



圖四 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ 的軟X光吸收能譜之線二向性實驗及計算結果。

參考文獻

- [1] M. Imada, A. Fujimori, T. Tokura, Rev. Mod. Phys. **70**, 1039 (1998).
- [2] Y. Tokura, ed., Colossal Magnetoresistive Oxides, Gordon & Breach, London (2000).
- [3] A. J. Millis, Nature **392**, 147 (1998).
- [4] Y. Tokura and N. Nagaosa, Science **288**, 462 (2000).
- [5] Y. Murakami et al., Phys. Rev. Lett. **81**, 582 (1998).
- [6] H. B. Huang et al., J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 2399 (2000).
- [7] D. J. Huang, W. B. Wu, G. Y. Guo, H.-J. Lin, T. Y. Hou, C. F. Chang, C. T. Chen, A. Fujimori, T. Kimura, H. B. Huang, A. Tanaka, and T. Jo, Phys. Rev. Lett. **92**, 87202 (2004).
- [8] Y. Tokura, Physics Today, **56**, 50 (2003).

名言一則：

Every great and deep difficulty bears in itself its own solution. It forces us to change our thinking in order to find it. □- N. Bohr

N. Bohr, 1885-1962. Danish physicist. He won a 1922 Nobel Prize for investigating atomic structure and radiations. His son Aage Niels Bohr (born 1922), also a physicist, shared a 1975 Nobel Prize for discovering the asymmetry of atomic nuclei.