

過渡金屬氧化物之電荷及自旋有序性的光譜研究

劉祥麟

國立台灣師範大學物理系

E-mail: hliu@phy.ntnu.edu.tw

摘 要

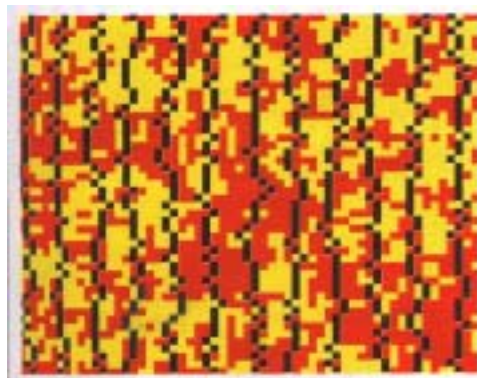
很多科學家認為在過渡金屬氧化物中發現的電荷載子及電子自旋次序排列(stripes) 現象是一種新的量子狀態。有些人甚至於推測隨時間與位置擾動的 stripes，將是瞭解高溫超導體機制的關鍵因素[1]。本文從光譜實驗技術來探究非超導氧化物之 static stripes vs.高溫超導體銅氧化物之 dynamical stripes 相關問題。

一、前言

到底 stripes 是什麼？台北市立動物園非洲動物區的哈特曼山斑馬(Hartmann's Mountain Zebra) 全身都是黑白相間的條紋，這是巨觀世界中 stripes 的美麗表徵。而 1995 年美國 Brookhaven 國家實驗室的科學家 John Tranquada [2] 針對 La_2CuO_4 (每 8 個銅原子摻雜 1 個電洞)單晶樣品的中子繞射實驗數據，提出了在銅氧平面上的電洞呈現一維有序排列 (charge stripes)，分隔其間則是自旋反鐵磁有序排列之區域 (spin stripes) 的模型，這是微觀世界中 stripes 的奇特表徵。最近，有很多實驗證據[3,4] 顯示出高溫超導體中存在著隨時間與位置擾動的 stripes 現象，圖一為量子蒙地卡羅模擬計算 dynamical stripes 在某一個瞬間的結果，黑色點代表電荷載子的量子擾動行為，紅、黃色區域表示自旋反鐵磁排列的量子擾動[5]。這些 dynamical

stripes 似乎與高溫超導體的機制息息相關。

在許多尋找 stripes 的蛛絲馬跡實驗過程中，



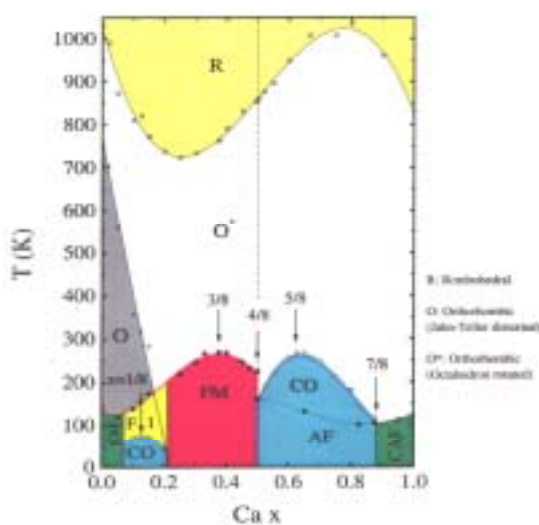
圖一 dynamical stripes 瞬間的擾動。取材於文獻[5]。

一般認為對非超導氧化物中 static stripes 研究而累積的經驗有助於釐清高溫超導體中 dynamical stripes 現象之相關問題。而光譜特性量測技術(包括：紅外光區域的反射或吸收、雷射拉曼散射)扮

演著十分重要不可或缺的角色：(一) 不同頻率的電磁波可以穿透至樣品幾百個奈米深度，所以光譜實驗探究樣品內部(bulk)的本質；(二) 電磁波經由顯微鏡可以聚焦至 $1\ \mu\text{m}$ 的光點大小，應用於微小樣品的微區量測技術發展成熟。相較之下，其他頻譜實驗技術如角分辨光電子發射能譜 (angle resolved photoemission spectroscopy)、真空穿隧能譜 (vacuum tunneling spectroscopy)、中子繞射能譜等等，不論是樣品表面的處理，或是樣品大尺寸的要求，皆侷限其探究不同性質材料的自由度。

二、錳氧化物之 charge stripes 的紅外光光譜研究

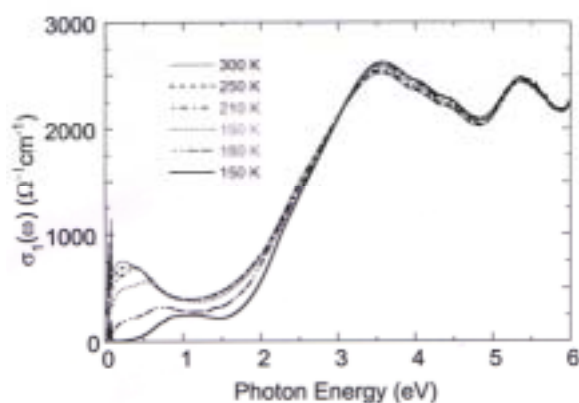
如相圖所示(圖二)， LaMnO_3 的基態是反鐵磁絕緣相，而在摻雜低量鈣金屬 ($0.2 < x < 0.5$) 時，其物性從高溫 ($> 300\ \text{K}$) 的順磁絕緣相轉變為低溫的鐵磁金屬相。同時，在接近相變溫度 (T_c) 時，外加磁場會造成材料的電阻顯著地下降，有所謂龐磁阻現象(colossal magnetoresistance)。而當摻雜鈣金屬超過 ($x > 0.5$) 時，這些錳氧化物系統的基態又轉變為反鐵磁絕緣相，並展現出所謂三維空間電荷載子及電子自旋次序排列的現象。



圖二 $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$ 的相圖，由 Dr. S-W.

Cheong 所提供。

我們選擇與 $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$ 等結構之 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$ 單晶樣品做反射率量測[6]，利用



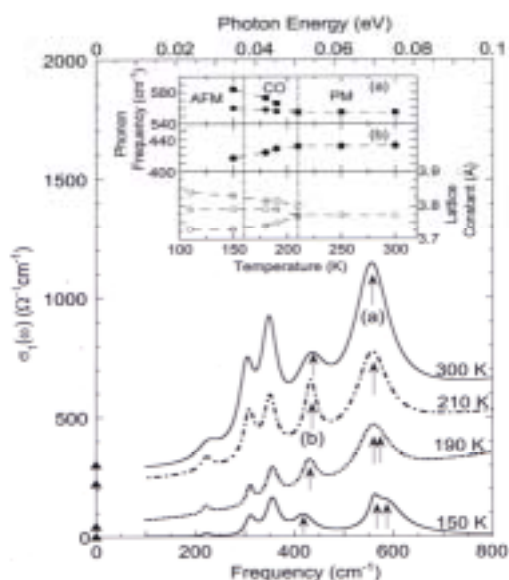
圖三 $\text{Bi}_{0.18}\text{Ca}_{0.82}\text{MnO}_3$ 之電傳導係數對溫度的關係。

Kramers-Kronig 轉換，可得電傳導係數 (optical conductivity)與光子頻率的關係。圖三為

$\text{Bi}_{0.18}\text{Ca}_{0.82}\text{MnO}_3$ 在 $0.01 \sim 6\ \text{eV}$ 頻譜隨溫度的變化。我們發現這些材料在室溫時的頻譜可歸類為三個特徵：(一)在低頻範圍 ($< 0.1\ \text{eV}$)，電傳導係數的峰值對應聲子紅外光吸收；(二)在 $0.25\ \text{eV}$ 處有一吸收峰；(三)在紫外光區域的兩個吸收峰 (3.5 and $5.3\ \text{eV}$)為 $\text{Mn}\ 3d$ 及 $\text{O}\ 2p$ 軌域上電荷載子躍遷的貢獻。隨著溫度的降低，電傳導係數在 $210\ \text{K}$ 以下有顯著的異常行為，即其低能量範圍 ($< 1\ \text{eV}$) 的電傳導係數強度向高能量增加 ($> 3\ \text{eV}$)，這個實驗結果很清楚地告訴我們 $\text{Bi}_{0.18}\text{Ca}_{0.82}\text{MnO}_3$ 之電荷有序相變現象 ($T_{co} = 210\ \text{K}$)引起這些錳氧化物之電子結構產生強烈的變化。

圖四是遠紅外光區聲子吸收光譜反應。當溫度降至 T_{co} 時，我們觀察到 $\text{Bi}_{0.18}\text{Ca}_{0.82}\text{MnO}_3$ 結構中錳氧八面體的氧原子振動亦有明顯的變化：(一)吸

收峰波數 436 cm^{-1} 的彎曲振動有紅位移現象；(二) 吸收峰波數 555 cm^{-1} 的伸展振動則分裂為兩個峰值。這些氧原子振動的光譜特性與電子繞射實驗所發現樣品晶格常數在電荷有序相變溫度以下的變

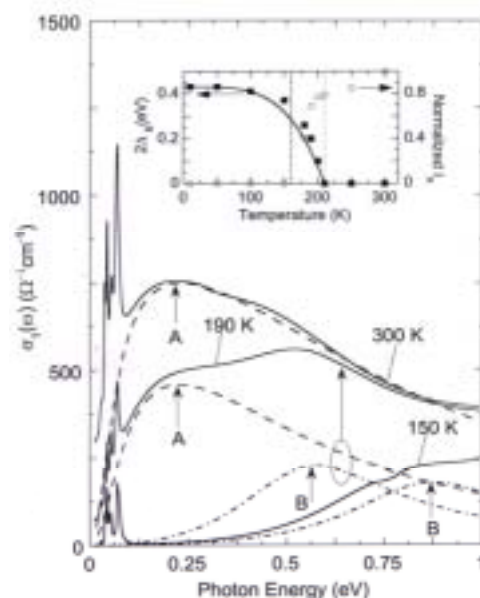


圖四 $\text{Bi}_{0.18}\text{Ca}_{0.82}\text{MnO}_3$ 之遠紅外光區聲子吸收光譜對溫度的關係。插圖為 436 與 555 cm^{-1} 聲子吸收峰值及晶格常數對溫度的關係。

化有緊密的關連性（參見圖四之插圖），尤其， 555 cm^{-1} 的 Mn-O 伸展振動之分裂行為反應出三價錳離子 (Mn^{3+}) 中 e_g 軌域的電荷次序排列。

當 $\text{Bi}_{0.18}\text{Ca}_{0.82}\text{MnO}_3$ 發生電荷有序相變現象時，其電傳導係數不但在遠紅外光範圍有很大的變化，在近紅外光區域也顯示出 charge stripes 的蹤跡（參見圖五）。我們發現在高溫順磁絕緣相 ($T > T_{co}$)，電傳導係數在 0.25 eV 處有一峰值，一般認為這吸收峰之機制與極化子 (polaron) 的光譜響應有關：由於位在 e_g 軌域的電荷受到很強的電子 - 晶格交互作用，使得其被聲子所包圍而產生一種新的

準粒子，我們稱之為極化子，許多錳氧化物不尋常的傳輸與熱動力性質都可用極化子模型來解釋 [7]。而當樣品的溫度降至反鐵磁絕緣相 ($T < T_N$) 以下，電傳導係數則顯現典型的電荷能隙 (charge gap)

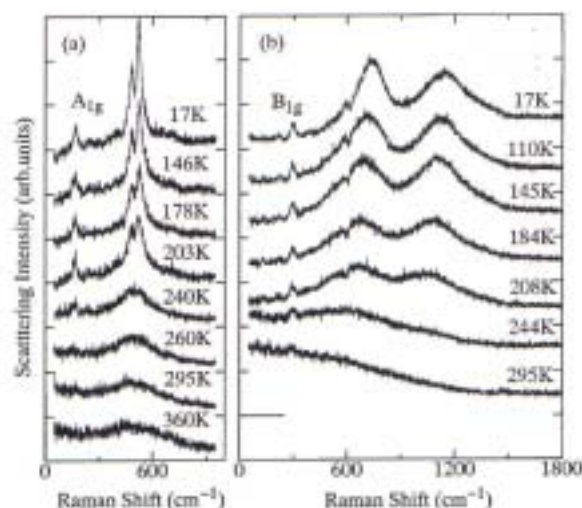


圖五 $\text{Bi}_{0.18}\text{Ca}_{0.82}\text{MnO}_3$ 之近紅外光區電傳導係數對溫度的關係。插圖為極化子強度與電荷能隙對溫度的關係。

吸收行為， 2Δ 值大約為 0.4 eV 。最有趣的現象是在溫度 160 K 與 210 K 的範圍內，極化子與電荷能隙的光譜響應共存（參見圖五之插圖），這個實驗結果顯示一個清楚的趨勢，即 $\text{Bi}_{0.18}\text{Ca}_{0.82}\text{MnO}_3$ 複雜的物理性質可以歸因於電荷與自旋相分離 (phase separation) 的演變，更明確地說，錳氧化物兩部份的特性：高溫順磁絕緣相之極化子隨著溫度的下降而逐漸被侷限化，當溫度降低至 T_{co} 以下，極化子轉變為短程有序的 charge stripes，直到溫度再降低至 T_N 以下，這些 charge stripes 才展現長程有序效應。

三、鎳氧化物之 spin stripes 的雷射拉曼散射研究

許多實驗結果[8-10]指出鎳氧化物系統如 $\text{La}_2\text{NiO}_{4.125}$ 、 $\text{La}_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$ 在二維 Ni-O 平面也具有電荷載子及電子自旋次序排列的現象。在 1997



圖六 $\text{La}_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$ 之拉曼(a)活性聲子與(b)雙磁振子散射光譜對溫度的關係。取材於文獻[12]。

年左右，美日兩組研究群選擇 $\text{La}_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$ 單晶樣品做雷射拉曼散射量測[11,12]，他們發現在高溫順磁絕緣相($T > T_{\text{co}}$)，通常金屬中由於電子 - 電洞對的漲落引起的拉曼散射背景只限於 10 cm^{-1} 波數之內，但 $\text{La}_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$ 的背景漲落則延展至 2000 cm^{-1} ，範圍擴大了近兩個數量級，當溫度降低至 T_{co} 以下，在低波數範圍的拉曼散射背景強度減弱，同時，位於 500 cm^{-1} 的拉曼活性 Ni-O 伸展振動模分裂為兩個峰值(參見圖六)，這些變化顯然與 Ni-O 平面電荷次序排列的現象有關。

上述的一些結果表明，雷射拉曼散射光譜實驗技術能夠有效地提供材料中 charge stripes 的線

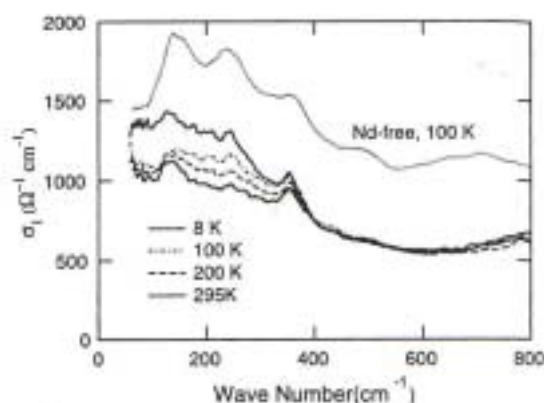
索，但更重要的拉曼散射測量結果卻顯示出明確的 spin stripes 的跡象。鎳氧化物的未摻雜原型相是磁性絕緣體， Ni^{2+} 的 $3d^8$ 殼層的磁矩構成了自旋為 1 的二維正方晶格的海森堡系統，強的反鐵磁超交換作用 J 提供了相鄰 Ni 位間的磁交互作用，日本科學家 Sugai [13] 首先在 La_2NiO_4 的 B_{1g} 對稱性拉曼散射光譜觀測到反鐵磁序雙磁振子(two magnons)的激發峰 (1640 cm^{-1})，並估算 J 值約為 240 cm^{-1} 。圖六表示了低溫時 $\text{La}_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$ 存在兩個反鐵磁序雙磁振子的激發峰 (735 及 1150 cm^{-1})，意味著相鄰 Ni 離子之反向自旋磁交互作用對於 spin stripes 的形成極為敏感，新的自旋構形顯示：(一)波數 735 cm^{-1} 峰為磁嚙內雙磁振子激發行為；(二)波數 1150 cm^{-1} 峰則是對應於磁嚙壁分隔之雙磁振子激發的表現。

四、銅氧化物之 charge and spin stripes 的光譜研究

上面我們已經強調，許多紅外光及雷射拉曼散射光譜研究証實了非超導氧化物中 static stripes 的跡象，但是關於銅氧化物高溫超導體之 dynamical stripes 特徵的光譜解釋則仍很模糊。目前的研究較多地集中於 $(\text{La}, \text{Nd}, \text{Sr})_2\text{CuO}_4$ 系統上，因為以三價的 Nd 來置換同氧化價態的 La 原子不會改變 Cu-O 平面的電荷載子數目，但是釹原子會導致 CuO_6 八面體的扭曲變形，結構就從低溫正交(low-temperature orthorhombic, LTO) 變為低溫四方(low-temperature tetragonal, LTT)，同時，dynamical stripes 被侷限為 static stripes，超導性也就逐漸消失。

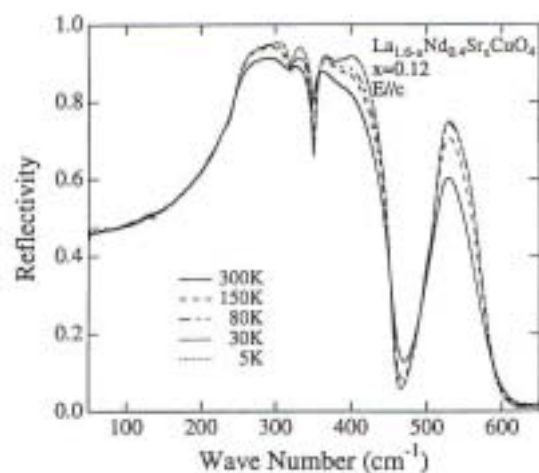
圖七顯示了對 $\text{La}_{1.48}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$ 做遠紅外光區反射率量測並用以求出電傳導係數結果

[14]，摻雜釷原子之後：(一) 電傳導係數明顯降低；(二) 在波數 600 cm^{-1} 處有一凹陷。而令人困惑的是當溫度降至 8 K (結構相變溫度約在 50 K 與 70 K 的範圍內) 時，電傳導係數並未快速地減弱，與非超導氧化物呈現的 charge gap 並不符合，此外，LTO 至 LTT 的結構相變化對遠紅外光區聲子吸收



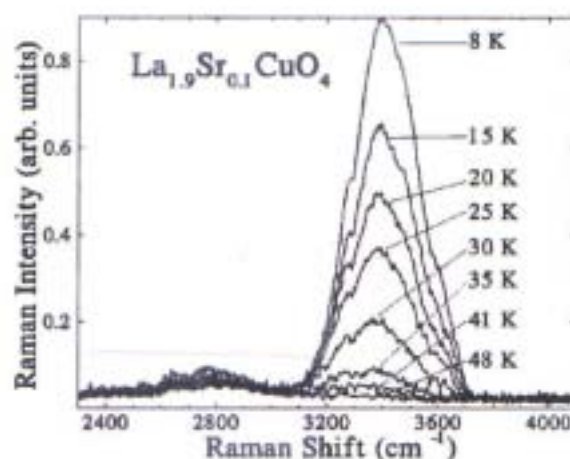
圖七 $\text{La}_{1.48}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$ 之遠紅外光區電傳導係數對溫度的關係。取材於文獻[14]。

光譜無任何影響 (參見圖八)，具體來講， $(\text{La}, \text{Nd}, \text{Sr})_2\text{CuO}_4$ 的紅外光區光譜響應，與通常非超導氧化物中 charge stripes 的判然有別。



圖八 $\text{La}_{1.48}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$ 之 c 軸方向遠紅外光區反射率對溫度的關係。取材於文獻[14]。

圖九所示為加拿大研究小組對 $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$ ($T_c=12\text{ K}$) 單晶樣品做雷射拉曼散射量測之結果 [15]。我們可以看出在波數



圖九 $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$ 之高波數範圍拉曼散射光譜對溫度的關係。取材於文獻[15]。

3400 cm^{-1} 處有一峰值，隨著溫度降低至 40 K 以下，其拉曼散射強度逐漸增強，由於它的響應與溫度關係和中子繞射實驗所觀察到之彈性散射峰的結果類似，這個研究小組解釋此拉曼散射峰為反鐵磁序雙磁振子的激發，並提出了 $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$ 的 Cu-O 平面在低溫下 ($T < 40\text{ K}$) spin stripes 有序化的觀點，然而，有兩點值得注意：(一) $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$ 之雙磁振子激發峰的半高展寬約為 250 cm^{-1} ($T = 8\text{ K}$)，與一般銅氧化物之雙磁振子激發峰的半高展寬 ($\sim 2000\text{ cm}^{-1}$) 有明顯差異；(二) 與非超導氧化物相比， $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$ 中 spin stripes 並沒有呈現兩個雙磁振子激發峰也令人感到費解。最近，在

$\text{La}_{1.475}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{0.125}\text{CuO}_4$ 的拉曼散射光譜 ($> 1000 \text{ cm}^{-1}$) 觀察到一個半高展寬相當大的峰值[16], 其不隨偏極化與溫度改變的性質迥異於非超導氧化物與銅氧化物高溫超導體所呈現雙磁振子激發的面貌, 可能是隨時間與位置擾動之 spin stripes 所引起的效應。

1999 年, 日本研究小組發現 n 型銅氧化物高溫超導體(電荷載子為電子) $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4+y}$ 中摻雜微量氧原子導致超導性消失[17]。紅外光區電傳導係數結果顯示在 0.3 eV 處有虛能隙(pseudogap) 的存在, 除此之外, 遠紅外光及拉曼活性聲子的強度在溫度 340 K 以下亦有明顯的變化, 所以這裡的實驗結果暗示著 n 型銅氧化物存在電荷有序相變現象。

五、charge and spin stripes 的機制與理論

銅氧化物高溫超導體一經問世, 許多理論物理學家即認為經典 BCS 超導圖象無法解釋高 T_c 值及其反鐵磁與超導相共存的物理機制。兩位美國物理學家 Vic Emery 及 Steven Kivelson [18] 以 Mott 絕緣體作為理論的出發點, 然後由於微量摻雜導致反鐵磁相關引起所謂電荷液晶相 (electronic liquid-crystal phases), 這種量子液體涉及的物理圖象就與 Fermi 液體迥然不同, 即液體中存在自旋為零, 但電荷為 e 的載子聚集構成 charge stripes 河流, 而不受周遭自旋為 1/2, 但不帶電的中性 Fermi 子所形成 spin stripes 的影響。雖然這一理論說明 stripes 的量子漲落有助於引起超導配對, 但其能否完滿地解釋高 T_c 氧化物的超導電性和其它物理性質, 尚屬未定之列, 正受到學術界的密切關注。

六、結語

本文介紹了以光譜特性量測技術可用來檢驗非超導氧化物之 static stripes vs. 高溫超導體銅氧化物之 dynamical stripes 相關問題。非彈性中子繞射實驗曾指出 La_2CuO_4 中 stripes 結構擾動的頻率約為 $8.4 \times 10^{11} \text{ Hz}$ [19], 而紅外光區域的反射或吸收雷射拉曼散射光譜偵測的時間尺度可達到 10^{-16} 秒, 所以這些隨時間與位置擾動之 dynamical stripes 基本上以光譜方法分析可視為 static stripes 的結構, 假如能夠透過具有時間解析的光譜實驗方法來取得有關 dynamical stripes 激發的信息, 將有助於在許多互相競爭的超導機制理論中作出抉擇。

參考文獻

- [1] Adrian Cho, Science **295**, 1992 (2002).
- [2] J. M. Tranquada, B. J. Sternlieb, J. D. Axe, Y. Nakamura, and S. Uchida, Nature **375**, 561 (1995).
- [3] H. A. Mook, Pengcheng Dai, F. Dogan, and R. D. Hunt, Science **404**, 729 (2000).
- [4] R. P. Sharma, S. B. Ogale, Z. H. Zhang, J. R. Liu, W. K. Chu, Boyed Veal, A. Paulikas, H. Zheng, and T. Venkatesan, Science **404**, 736 (2000).
- [5] J. Zaanen, Science **404**, 715 (2000).
- [6] H. L. Liu, S.L. Cooper, and S-W. Cheong, Phys Rev. Lett. **81**, 4684 (1998).
- [7] A. J. Millis, Nature **392**, 147 (1998).
- [8] C. H. Chen, S-W. Cheong, and A. S. Cooper, Phys. Rev. Lett. **71**, 2461 (1993).
- [9] J. M. Tranquada, D. J. Buttrey, V. Sachan, and J.

- E. Lorenzo, Phys. Rev. Lett. **73**, 1003 (1994).
- [10] J. M. Tranquada, J. E. Lorenzo, D. J. Buttrey, and V. Sachan, Phys. Rev. B **52**, 3581 (1995).
- [11] G. Blumberg, M. V. Klein, and S-W. Cheong, Phys. Rev. Lett. **80**, 564 (1998).
- [12] K. Yamamoto, T. Katsufuji, T. Tanabe, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **80**, 1493 (1998).
- [13] S. Sugai, M. Sato, T. Kobayashi, J. Akimitsu, T. Ito, H. Takagi, S. Uchida, S. Hosoya, T. Kajitani, and T. Fukuda, Phys. Rev. B **42**, 1045 (1990).
- [14] S. Tajima, N.L. Wang, M. Takaba, N. Ichikawa, and S. Uchida, J. Phys. Chem. Solid, **59**, 2015 (1998).
- [15] Y. Lin, J. Sichelschmidt, J.E. Eldridge, and T. Wahlbrink, Phys. Rev. B **61**, 7130 (2000).
- [16] B. Nachumi, C. Kendziora, N. Ichikawa, Y. Nakamura, and S. Uchida, Phys. Rev. B **65**, 092504 (2002).
- [17] Y. Onose, Y. Taguchi, T. Ishikawa, S. Shinomori, K. Ishizaka, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **82**, 5120 (1999).
- [18] S. A. Kivelson, E. Fradkin, and V. J. Emery, Nature **393**, 550 (1998).
- [19] J. M. Tranquada, N. Ichikawa, and S. Uchida, Phys. Rev. B **59**, 14712 (1999).