

# 軟 X 光能譜實驗與前瞻性材料研究

財團法人國家同步輻射研究中心研究組 黃迪靖

## 一、前言

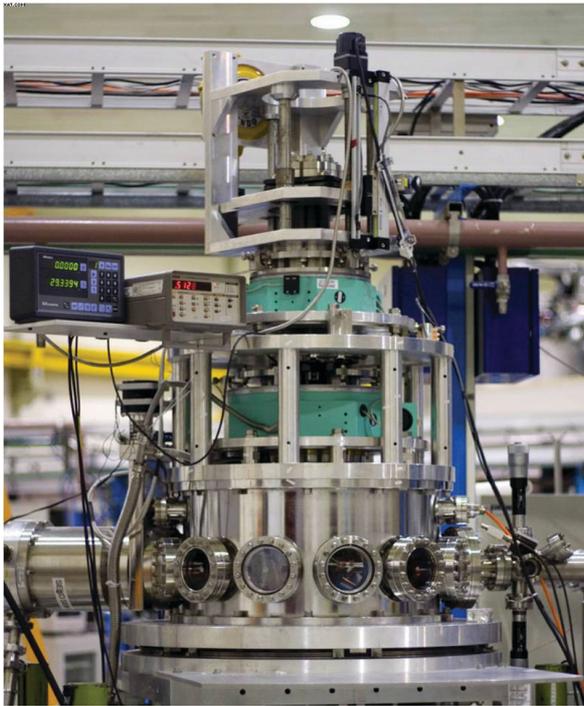
隨著高溫超導體的發現，強關聯材料如過渡金屬氧化物，一直是凝態物理研究之熱門題材。這類材料中，價電子的庫倫作用，強於固體的能帶效應，並產生許多新穎、奇特的巨觀物理現象。儘管國際科學界投入鉅大的資源，仍無法圓滿解釋這些奇特現象，至今凝態物理學家仍試圖尋找一個完整的理論架構，來理解強關聯材料，揭開它們的新穎、奇特現象的物理機制。這些物理特性，主要決定於物質的原子排列方式以及價電子行為物性。在強電子關聯材料中，價電子的三種基本屬性：電荷、自旋及軌域對稱性，緊密地互相作用，它們並與晶體結構相結合，使得強電子關聯材料具有豐富的物理現象。過渡金屬氧化物，除了具有週期性原子結構外，其價電子的電荷或自旋磁矩分布可呈現與原子結構不一致的週期性。另一方面，電子與電子的交換作用也使得它們的磁矩呈現某種規則排列，因此具有磁性結構，如鐵磁與反鐵磁結構。反鐵磁結構是一重要固態物理現象，例如，Bednorz 與 Muller 在 1986 年所發現的高溫超導現象，即是反鐵磁銅氧化物摻雜陽離子之後的物理性質。另一方面，常常由於反鐵磁結構的形成，加上電子之間的庫倫作用或晶體形變等效應，整個系統的對稱性降低，造成過渡金屬價電子在空間中的分布呈現有規則的排列，也就是所謂的軌域有序(Orbital Ordering)。因此探討物質晶體結構以及其價電子自旋、電荷、軌域有序現象是重要研究方向之一。利用各種實驗方法來量測、闡明前瞻性材料之微觀電子與磁性結構，是解釋此奇特現象之根本工作，然而在實驗上，直接量測軌域有序排列是相當困難。

## 二、軟 X 光共振散射與吸收

電磁波與物質的作用提供我們許多關於材料物理性質的訊息。X 光（包括硬 X 光與軟 X 光）

是電磁波家族的成員，X 光的吸收與散射，也可以帶給我們許多與物質相關的訊息。當軟 X 光照射到物質時，如果入射光子能量剛好等於某一核層電子的束縛能，軟 X 光會將核層電子激發至費米能階以上的空電子態，形成共振散射及吸收現象。軟 X 光吸收能譜實驗是傳統的實驗方法，亦是同步輻射界已發展成熟的技術，我們可以藉由分析軟 X 光能譜實驗結果，擷取許多關於物質微觀電子結構的訊息，因此軟 X 光能譜實驗是物理與材料科學家，了解過渡金屬化合物中價電子態的對稱性與自旋性質常用的實驗方法。除了軟 X 光吸收能譜實驗外，我們亦可以利用近年來發展的軟 X 光共振散射，得到價電子態在空間中如何分布的訊息，進而量測微弱的電荷有序(Charge Ordering)、軌域有序(Orbital Ordering)或甚至磁矩有序(Spin Ordering)現象。軟 X 光共振散射過程中，軟 X 光激發核層電子至費米能階以上的空電子態後，在原來核層電子能階上，留下一個電洞，此時系統處於一個激發態，經過極短時間後（大約  $10^{-15} \sim 10^{-14}$  秒的數量級），此能量高於費米能階的電子會跳回至原來的核層電子能階，同時發射出與入射軟 X 光能量相等的軟 X 光，稱為彈性軟 X 光共振散射。如果散射前、後 X 光的波向量變化，剛好等於物質價電子態週期排列的傳播向量，散射 X 光會產生建設干涉，反應出價電子在空間中的規則排列，這是研究電荷、軌域以及自旋有序的實驗利器。圖一是國家同步輻射研究中心軟 X 光散射實驗室。

過去五年來，筆者的研究團隊利用先進同步輻射光源克服多層技術瓶頸，結合軟 X 光吸收與散射方法，發展出尖端軟 X 光散射實驗技術，研究前瞻性材料之微觀電子與磁性結構。主要研究成果為：（一）發現四氧化三鐵( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )電荷及軌域有序排列的決定性實驗證據[1]。（二）測量出  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$  系統的價電子具有十字型軌域之特殊對稱性[2]。（三）解決新穎材料鈉鈷氧化物( $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ )的價電子軌域對稱性之爭議，發現



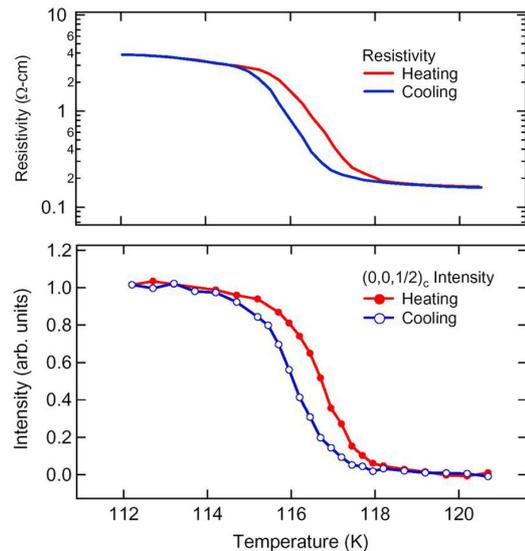
圖一 國家同步輻射研究中心軟 X 光散射實驗室

其強電子關聯性的能譜證據[3]。以下我們分別說明上述研究成果：

### (一) 四氧化三鐵的相變

自從古希臘科學文明萌芽時，人類即開始探索物質的磁性，四氧化三鐵( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )是人類最早研究的磁性材料。除了其磁性外，四氧化三鐵也是電荷有序相變的經典例子。當溫度由高溫往低溫下降時，在 120 K 附近，四氧化三鐵的導電性質由金屬轉變為絕緣體，同時也伴隨磁化率、比熱等物理量的異常現象。圖二上半部分為四氧化三鐵的電阻與溫度的關係，此圖顯示這個相變具滯後現象(Hysteresis)，為一階相變。早年 Verwey 首先提出一電荷有序模型，認為此相變源自於四氧化三鐵中部份 Fe 離子之電荷有序排列的變化，因此四氧化三鐵在 120 K 附近的相變被稱為 Verwey 相變。

儘管經過六十多年來的研究，四氧化三鐵的電荷有序實驗證據仍是一個未揭曉的謎，到目前為止，物理學家對 Verwey 相變的機制並不完全了解。2001 年 Wright 等人[4]藉由高解析 X 光繞射以及中子繞射實驗結果推論，在低溫時，四氧化三鐵沿著 c 軸方向具有電荷有序，其傳播向量為

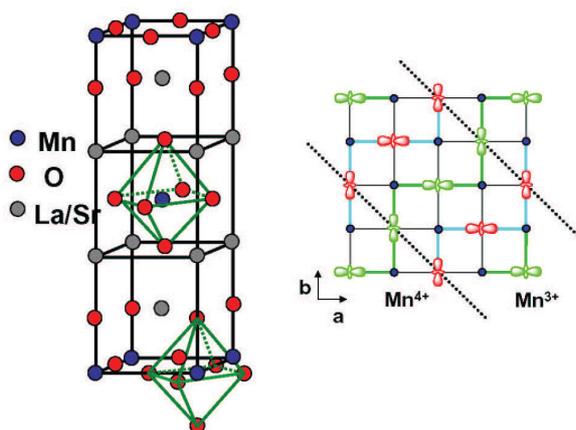


圖二 四氧化三鐵 Verwey 相變附電阻與溫度的關係(上半部分)，及在  $\bar{q} = (00\frac{1}{2})_c$  的情況下，O K-edge ( $1s \rightarrow 2p$ )軟 X 共振光散射強度對溫度的變化(下半部分)

$\bar{q} = (001)_c$  及  $\bar{q} = (00\frac{1}{2})_c$ ，而且能帶理論計算結果也指出四氧化三鐵的基態具有電荷及軌域有序性[5,6]。最近我們的研究團隊應用軟 X 光在氧 K-edge ( $1s \rightarrow 2p$ )附近的共振散射，首次量測到四氧化三鐵電荷及軌域有序。圖三下半部分是在  $\bar{q} = (00\frac{1}{2})_c$  的情況下，軟 X 光共振散射強度對溫度的變化，此實驗結果提供四氧化三鐵的電荷有序實驗之證據，也很清楚地顯示 Verwey 相變為電荷軌域有序相變。

### (二) 錳氧化物的電荷及軌域有序

在過渡金屬氧化物中，價電子的電荷、自旋、及軌域對稱性之間很緊密地互相關聯在一起。我們以  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$  為例，介紹自旋、軌域與電荷有序排列。 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$  是半摻雜(half-doped)的反鐵磁錳氧化物，其未摻雜的化合物是  $\text{LaSrMnO}_4$ 。從化學鍵結觀點下， $\text{LaSrMnO}_4$  中 Mn 皆為正三價  $\text{Mn}^{3+}$  離子。 $\text{LaSrMnO}_4$  材料的晶體結構與高溫超導材料結構相似，如圖三左邊晶格示意圖，是單層鈣鈦礦結構(single-layered perovskite)的反鐵磁材料。經過摻雜 Sr 後，若一半的 La 被 Sr 取代， $\text{LaSrMnO}_4$  變成  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ ，因此一半的 Mn 為  $\text{Mn}^{3+}$ ，



圖三  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$  的晶體結構示意圖（左邊），與在  $\text{MnO}_2$  平面上，電荷軌域有序示意圖（右邊）

並擁有四個  $3d$  電子，另一半為  $\text{Mn}^{4+}$  擁有三個  $3d$  電子。在反鐵磁相變溫度  $115\text{ K}$  下， $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$  的  $\text{MnO}_2$  平面上的  $\text{Mn}$  呈現電荷及軌域有序排列以及  $Z$  字型的反磁結構 (zigzag magnetic structure)，錳的磁矩在同一  $Z$  字型鏈上是鐵磁耦合的，而相鄰  $Z$  字型鏈之間（如圖三右邊電荷有序示意圖中綠色線與淺藍色線）為反鐵磁耦合。當溫度低於  $225\text{ K}$  下， $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$  也呈現電荷有序排列， $\text{Mn}^{3+}$  與  $\text{Mn}^{4+}$  在  $\text{MnO}_2$  平面上形成交錯排列的有序圖形，如圖三右邊電荷有序示意圖，而且  $\text{Mn}^{3+}$  的第四個  $3d$  電子軌域的分布方向，亦在  $xy$  平面上呈現有規則的交替排列，一半朝向  $a$  軸方向，另一半朝向  $b$  軸方向，形成軌域有序。沿著  $[110]$  方向， $\text{Mn}$   $3d$  電子的電荷及軌域有序的週期是晶格週期的四倍，如圖三右邊電荷有序示意圖中的黑色虛線所示，因此，在倒空間 (Reciprocal Space) 中電荷及軌域有序的傳播向量為  $(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ 0)$ 。一般認為， $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$  中  $\text{Mn}^{3+}$

的最外層電子分佈呈現啞鈴型對稱性，有規則地在  $\text{MnO}_2$  平面上交替排列。我們應用軟  $X$  光吸收能譜線二向性的實驗技術，推翻了學界原先認定， $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$  的價電子具有十字型軌域對稱性，而非啞鈴型軌域對稱性，為電子軌域有序性的微觀機制提供關鍵性的實驗結果。

### （三）鈉鈷氧化物

金屬導電是電子在物質內部移動的現象，電子移動時會遇到阻力，消耗能量。1911 年，荷蘭

物理學家 Onnes 利用液態氫，將汞（水銀）冷卻至  $4.2\text{ K}$  之下時，發現汞的電阻竟然消失，也就是說，電子在這個情況下可以通行無「阻」，具有超導現象。1986 年，IBM 蘇黎士實驗室發現高溫超導體，其臨界溫度高達  $35\text{ K}$ ，超越 BCS 理論預測的上限，引起全世界對新興高溫超導現象領域研究的興趣，燃起更高溫的超導體之新希望。

2003 年，日本 Takada 的研究團隊，首次發現含水的鈉鈷氧化物具有二維超導現象，超導平面的次晶格呈現三角形對稱，截然不同於銅氧化物高溫超導體的正方晶格對稱性。此一超導體與銅氧化物高溫超導體的異同之處格外引人矚目，吸引許多研究工作者投入。了解鈉鈷氧化物的電子結構，有助於揭開高溫超導物理機制，進而發現新的高溫超導材料。兩個關於鈉鈷氧化物電子結構的根本問題是：最低能量激發態的電子結構對稱性以及其電子關聯性。我們利用偏極化解析軟  $X$  光吸收能譜實驗，證實鈉鈷氧化物的最低能量激發態的電子結構具有啞鈴型的  $a_{1g}$  對稱性，並且提供其強電子關聯性的能譜證據。

### 三、結語

前瞻性材料之新穎、奇特物理現象是凝態物理之重要研究方向。先進同步輻射光源以及近年來發展的尖端軟  $X$  光能譜實驗技術，是探討前瞻性材料之微觀電子與磁性結構的實驗利器。許多實驗結果顯示，我們可以應用軟  $X$  光共振散射與偏極化解析吸收能譜實驗，偵測到傳統  $X$  光繞射不易量測到的微弱電荷有序、軌域有序或磁矩有序現象。我們預期未來軟  $X$  光共振散射實驗會揭開更多強電子關聯材料的價電子態有序現象。

### 參考文獻

- [1] D. J. Huang, H.-J. Lin, J. Okamoto, K. S. Chao, H.-T. Jeng, G. Y. Guo, C.-H. Hsu, C.-M. Huang, W. B. Wu, D. C. Ling, C. S. Yang and C.T. Chen, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 096401 (2006).
- [2] 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).

- [3] W. B. Wu, D. J. Huang, J. Okamoto, A. Tanaka, H.-J. Lin, F. C. Chou, A. Fujimori, and C. T. Chen, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 146402 (2005).
- [4] J. P. Wright, J. P. Attfield and P. G. Radaelli, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 266401 (2001).
- [5] I. Leonov, A. N. Yaresko, V. N. Antonov, M. A. Korotin and V. I. Anisimov, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 146404 (2004).
- [6] H. T. Jeng, G. Y. Guo and D. J. Huang, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 156403 (2004) .