

轨道量子序的调制与应用*

盛志高^{1,†} 孙玉平^{1,2}

(1 中国科学院强磁场科学中心 合肥 230031)

(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)

2013-08-29收到

† email: zhigaosheng@hmf.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20140504

Manipulation and application of orbital ordering

SHENG Zhi-Gao^{1,†} SUN Yu-Ping^{1,2}

(1 High magnetic field Laboratory, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

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

摘要 在特定条件下, 关联电子材料中最外层电子的轨道在空间上有序排列, 形成轨道量子序。伴随轨道量子序的构建和解构, 关联体系中有着丰富的量子临界现象, 蕴含着崭新的物理内涵, 并有着重要的应用前景。文章从关联电子材料中轨道量子序的特征出发, 介绍了轨道量子序的构建与解构中的一些基本物理问题, 以及近年来在轨道量子序调制及应用方面的热点研究方向与研究进展。

关键词 关联电子材料, 轨道量子序, 量子临界现象, 层展现象

Abstract Under certain conditions, the orbits of the outmost shell electrons in strong correlated materials can be localized in order, which gives birth to so-called orbital ordering. During the construction or destruction of the orbital ordering, strongly correlated materials show fruitful quantum critical phenomena with great potential for future applications. We first present the mechanism for the construction of orbital ordering. Then, some physical properties associated with orbits are discussed. Finally, we emphasize the key points and progress in the research of orbital ordering controlling.

Keywords strong correlated materials, orbital ordering, quantum critical phenomena, emergent phenomena

1 引言

现代科技的飞速发展, 对材料科学提出了越来越高的要求。传统的微电子材料已经接近经典物理学的极限, 寻求面向未来新一代信息、能源的材料已迫在眉睫。要解决这一问题, 需要对新物理效应的探索和新材料的设计与调制提出新的要求。在对新材料的探索研究中, 过渡族金属化

合物因具备普通金属/半导体所不具备的一些重要的特征, 如强关联特性、多重量子序共存等, 逐渐成为人们关注和研究的热点之一^[1, 2]。这一类材料所含电子之间有着较强的关联作用(因此常被称为关联电子材料), 除电子电荷之外, 电子自旋、轨道, 还有晶格等其他自由度也崭露头角, 支配材料的物性。在一定条件下, 关联电子材料中电子的三种自由度(电荷、自旋和轨道)可能被冻结而形成新的量子序。其中轨道量子序(以下简称轨道序)是指, 由于关联作用, 离子最外层电子的轨

* 国家自然科学基金(批准号: 10904147, 10974205)、中国科学院“百人计划”资助项目

道在空间上形成有序排列。伴随轨道量子有序态的建立和解构，关联体系的物理性质会发生显著变化，并出现崭新的物理内涵，从而极大地丰富凝聚态物理的研究内容^[3]。

轨道序的概念是在上个世纪30年代由尤金·维格纳(Eugene Wigner)提出来的。人们第一次从实验中发现轨道序的真实存在是在1939年：E. J. W. Verwey在冷却 Fe_3O_4 晶体时发现材料在120 K附近发生相变，晶体的电导率可以发生3个量级的变化。经过验证，这一相变起因于轨道序的建立，被称之为Verwey相变^[4]。随着研究的深入，人们发现，通过对材料参数与外场环境的调节，可以有效地控制关联材料中电子轨道序的构建与解构，并能在这一相变过程中产生巨大的物性响应，具有极大的潜在应用价值。因此，研究关联电子材料中轨道序的构建与解构很有现实意义，吸引着人们几十年来的持续关注。那么过渡族金属氧化物中的轨道序是如何形成的？其量子序的构建有什么与众不同的特点？如何人工调制轨道序并使其为我所用？本文将Mn基与V基为代表的关联电子材料中的轨道序为重点，围绕上述问题展开讨论。

2 过渡族金属离子的轨道与轨道序

在元素周期表的中间有一系列金属元素，称之为过渡金属。过渡金属由于具有未填满的价电子层d轨道，性质与其他元素有明显差别。其一，未满的d轨道电子较容易失去并形成可变价态。其二，由于其特殊的电子构型，过渡族金属容易与其他元素相结合，并能形成多种功能材料。比如，在Cu氧化物中，人们发现了高温超导，在Mn氧化物材料中，发现有超大磁电阻效应(colossal magnetoresistance, CMR)，而在Ti氧化物中，则发现有优良的铁电和介电品质。这些过渡族功能材料由于其优异的特性而被制成各种传感器、低能耗导体、新型存储器件等，在现代生产、生活中有着大量的应用，给我们的生活带来很多的便利。

在这些令人着迷的物性背后，过渡族金属化

合物有着复杂的物理机制。与传统半导体不同，过渡族金属化合物中所含元素普遍较多，一般由两种以上元素构成。其次，其晶格结构相对复杂，阳离子和阴离子可以有多种叠放模式。最后，决定其物理与化学特性的外层电子主要是d轨道电子，轨道量子数大，电子空间分布局域，电子之间关联强。这些复杂的属性交织在一起，产生了如高温超导、庞磁电阻、金属—绝缘体转变、半金属、多铁性等诸多不可能在普通半导体材料中找到的特性。在这样的关联电子体系中，电子表现出的不仅仅是电荷，还有自旋、轨道这两种在半导体中被遗忘的自由度。从电子分布的角度看，理解关联电子材料中的奇异物性的关键在于理解材料中d电子在原子核外层的分布，也就是d电子轨道。

电子的轨道从本质上来说就是电子波函数的形状，反映的是电子的出现几率在空间上的分布。当原子/分子结合成为晶体的时候，电子轨道的形状与分布会随晶体结构等因素的变化而做出相应改变。我们以钙钛矿结构中第一过渡系(过渡金属元素的一个周期称为一个过渡系)金属离子的3d轨道为例来做一说明。如图1所示，处于八面体中心的过渡族金属离子的3d电子有5种轨道占据模式，分别是： $3z^2-r^2$ 轨道、 x^2-y^2 轨道、 xy 轨道、 yz 轨道和 xz 轨道。5种轨道在材料结晶之前是简并的。与氧形成八面体之后，在晶体场的作用下，3d电子轨道退简并而劈裂成一个三重态的 t_{2g} 轨道(低能态)和一个两重态的 e_g 轨道(高能态)。如果过渡族金属离子(比如 Mn^{3+} ， Cu^{2+})具有杨—泰勒(Jahn—Teller，简称为J—T)效应(一种由于离子最外层电子配位造成的畸变效应)，那么氧八面体会发生晶格畸变(J—T畸变)。与J—T畸变相随的还有3d轨道能级的进一步劈裂。比如高能态的 $3z^2-r^2$ 轨道与 x^2-y^2 轨道分离，两能态之间的距离被称为J—T畸变能。这一过程使得d轨道的简并度进一步降低。需要指出的是，在不同类型晶体畸变的情况下，劈裂后3d轨道的能量分布也略有差别(后面我们会进一步讨论)，图1显示的只是其中一种情况。

在自然界中有一个重要的原理，那就是能量最低原理，也就是在不违背泡利不相容原理的前提下，电子总是先占据能量最低的轨道，只有当能量最低的轨道填满后，电子才依次进入能量较高的轨道。从图1我们已经了解到过渡族金属化合物中的d电子能级存在劈裂，金属离子最外层电子会遵循能量最低原理有选择性地占据特定的轨道。当电子能量分布与能级劈裂满足一定条件的时候，整个晶体中金属离子最外层电子的轨道一致排列，形成一种特殊的量子现象——轨道序。我们以LaMnO₃为例来说明这一有趣的量子过程。LaMnO₃中的Mn³⁺离子的最外层有4个d电子，在泡利不相容原理与强洪特耦合能的共同作用下3个电子依次占据t_{2g}轨道，另外一个e_g电子对轨道的占据则有两种可能选择。我们用量子数T来表示轨道自由度，当T=1/2时，e_g电子占据x²-y²轨道，当T=-1/2时，e_g电子占据3z²-r²轨道。在立方晶场中，两种轨道是简并的(轨道无序)。Mn³⁺是J—T离子，在与氧原子组成的八面体中，如果在J—T畸变能的作用下，位于顶点的氧原子远离过渡族原子(如图1所示)，3z²-r²轨道能量将比x²-y²轨道能量低，反之，则x²-y²轨道能量低。剩余的e_g电子基于能量最小原理不得不对轨道进行选择性地占据。实验表明，当温度低于140 K时，LaMnO₃的e_g电子在ab平面内交替选择3x²-r²轨道与3y²-r²轨道(也就是T=-1/2)，形成轨道有序排列，也就是轨道序(如图2(a)所示)^[5]。与此相反，当温度高于800 K或者在外应力作用下J—T畸变减弱至一定程度时，LaMnO₃中的轨道序发生解构，体系恢复到轨道无序状态。

从前面的论述我们可以看到，形成轨道序的必要条件之一是电子轨道能级的劈裂。造成d电子能级劈裂的原因有很多，既有电子—电子相互作用，也有电子与其他自由度之间的相互作用。图1显示的晶体场和J—T效应就是电子—声子(晶格)相互作用驱动能级劈裂的代表。在过渡族化合物中，窄带的d电子之间有着强的库仑相互作用，还有电荷、自旋、轨道、晶格等多种自由度之间的相互竞争和合作。这些多种自由度之间的

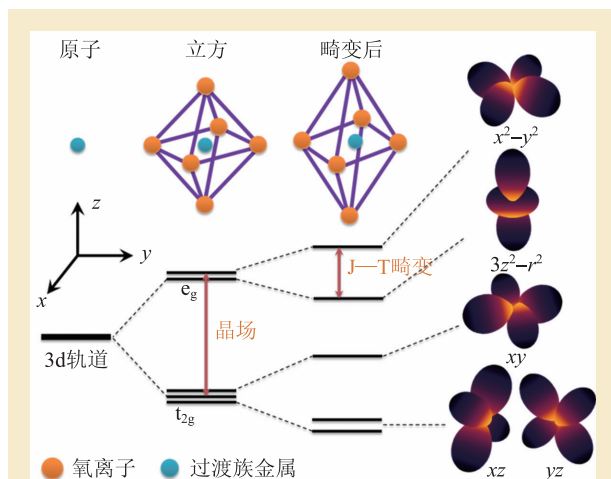


图1 钙钛矿晶体场中3d电子的轨道劈裂态与相应的轨道形状。左上方是自由过渡族金属原子与J—T畸变前后的钙钛矿结构示意图。结构图下方是分别对应的轨道能级分布。右边显示的是3d电子5种轨道形状示意图

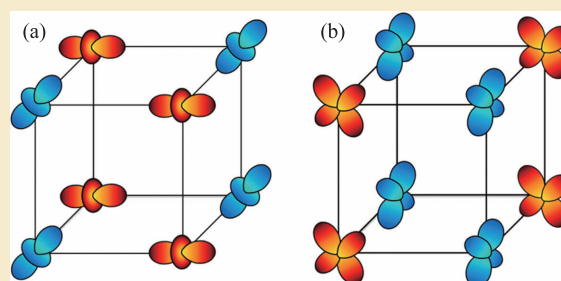


图2 (a)LaMnO₃低温轨道序示意图。Mn³⁺离子位于立方体八个顶角位置，一半e_g电子占据3x²-r²轨道，另一半占据3y²-r²轨道，整体形成轨道有序；(b)YVO₃低温轨道序示意图。V³⁺离子位于立方体8个顶角位置，一半t_{2g}电子占据xz轨道，另一半占据yz轨道，整体形成轨道有序

竞争与合作往往就是d电子轨道劈裂的起因。面对劈裂的轨道能级，电子依照能量最低原理对轨道进行选择，在特定条件下很容易形成轨道序。除了前面提到的锰氧化物，轨道序在其他3d过渡族金属化合物中也屡见不鲜，比如在钒氧化物(V₂O₅^[6]，LiVO₂^[7]和LaVO₃^[8])、钛氧化物(YTiO₃^[9])和铜基化合物(KCuF₃^[10])中都能寻找到。不过在不同的体系中(比如YVO₃和YTiO₃)，轨道能级略有不同，t_{2g}轨道会比e_g轨道能量高而成为最外层电子的占据选择^[11]。图2(b)中显示了YVO₃晶体低温轨道序示意图，YVO₃晶体的V³⁺离子中，能量较高的t_{2g}电子交替占据xz轨道与yz轨道，形成另一类轨道

序。随着材料研究的深入,最近人们在第二过渡系金属的4d电子氧化物中也发现了轨道序的存在。实验证明,高压下制备的 PbRuO_3 晶体在低温90 K以下的最外层d电子呈现 xy 型轨道序^[12]。在层状的 Ca_2RuO_4 中,理论计算和光谱学方法也证实了4d电子轨道序的存在^[13]。在电子轨道半径更大的5d过渡族化合物中,轨道序的发现目前还没有被完全证实,但轨道自由度在5d化合物中的重要作用已经引起人们的重视。比如,在 BaIrO_3 晶体中,人们发现Ir的5d轨道矩比它的自旋矩大1.5倍,轨道相互作用比预期来得重要^[14]。人们在关联电子材料中不断探寻轨道序,就是因为它具有丰富的物理内涵与广阔的应用前景。下面我们就从轨道序的特点出发来进一步认识它。

3 轨道序的特点与观测

材料的外层电子往往决定着材料的物性。伴随这些外层电子轨道量子有序态的建立和解构,关联电子体系的物理性质也会与传统金属与半导体不同^[3]。总的说来,轨道序有以下两个方面的特点值得特别关注:其一是各向异性,从图1中我们可以看到,d电子的轨道在空间分布上是各向异性的,外层电子形成轨道序之后,整个材料的很多物理性能也表现为各向异性,比如电输运、光吸收等等;其二是轨道序的建立是与其他量子序或者物性相关联的,窄带的d电子之间的强的库仑相互作用以及关联电子材料中各种自由度的相互关联是这一特性的形成原因。从关联的角度出发,电子的本征双重属性(电荷、自旋)加上轨道与晶格在关联电子体系里面都不是孤立的存在。伴随轨道序的构建或者解构,材料中的其他量子序(自旋序、电子序等)也会发生相应变化,同时很多物理参数(如电导、比热、介电常数等)在这一相变中也会发生巨大的响应。前面提到Verwey相变中 Fe_3O_4 晶体的电导率可以发生3个量级的变化就是其中一例。锰氧化物 LaMnO_3 中也有类似现象:轨道序在磁场作用下解构,与此同时,材料电阻发生几个量级的变化,形成CMR

效应^[15-17]。

电子对于轨道的占据表示的是电子在空间区域运动/存在的几率。轨道序的构建是一种微观现象,目前还没有很好的方法对其进行微观上的直接观测,但轨道序的两个特点给我们对其进行表征提供了途径。首先,其各向异性的基本属性为衍射技术对其进行精细结构表征提供了理论依据。1998年,日本科学家曾利用锰的K边($1s \rightarrow 4p$,也就是锰原子K壳层电子的结合能)的X射线共振散射实验技术(resonant X-ray scattering)研究 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ 和 LaMnO_3 两种材料轨道序的排列^[18],藉由探测 $4p_x$ 及 $4p_y$ 轨道来推导材料中3d电子的轨道有序排列。随后,极化中子衍射技术(polarized neutron diffraction)也被引入到轨道序的研究中来。日本科学家利用该技术,通过对磁极化衍射项的各向异性观察,得到了 YTiO_3 晶体中的轨道序分布^[19]。同样是通过观察衍射各向异性,美国科学家利用软X射线二向色性光吸收能谱(soft X-ray linear dichroism)实验技术也实现了对 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ 层状晶体中轨道序的观察^[19]。除了这些精细的衍射技术,光学技术也可以完成轨道序的观测。轨道序的各向异性在材料对光-电子相互作用中也有所体现,通过对光学信号中各向异性的观察,也可以得到轨道序的信息。同样,在层状的 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ 单晶材料中,随着轨道序的建立,材料从面内各向同性的四角结构变成面内各向异性的正交结构,因而可以通过正交极化显微镜清楚地观察到晶体中的轨道序形成的各向异性畴(如图3所示)^[20]。

另外,轨道序的第二个特点也为我们提供了间接观察的窗口。轨道序的实现不仅能驱动很多其他量子序(电荷序/自旋序)的产生,还有可能影响材料宏观输运性质。这些关联物性的存在提供了一系列可以进行甄别和研究轨道序的间接手段。比如通过测量 YTiO_3 和 LaMnO_3 中的磁矩(自旋序)变化,我们可以间接得到材料中轨道序构建或解构的各种参数信息^[17, 21]。从这一角度出发,充分理解关联电子材料中电子轨道与其他自

由度或者物性参数之间的关系，对深入理解轨道序很有帮助。下面我们就来讨论这个问题。

4 轨道序与其他自由度的关联

关联电子材料中的电子与电子之间有着强相互作用，除了轨道自由度之外，还有电荷、自旋、晶格等多重自由度的存在。这些自由度之间并不孤立，相互之间都有着或多或少的关联。随着对轨道序研究的深入，我们很有必要在探索电子轨道序的过程中考虑它与其他自由度的联系。

4.1 轨道序与电子自旋

自从轨道序被发现，人们很快意识到轨道序的存在使得电子转移具有特殊的各向异性，这一特性与自旋序也有紧密联系。轨道序的构建可以帮助或破坏材料中的双交换、超交换(铁磁、反铁磁)作用。轨道与自旋之间的交换相互作用可以用下面的 Heisenberg—Hamiltonian 公式来表示：

$$H = \sum_{ij} [J_{ij}(T_i, T_j) S_i \cdot S_j + K_{ij}(T_i, T_j)] ,$$

其中 T 和 S 为轨道量子数和自旋量子数， J_{ij} 和 K_{ij} 是中间量子态的交换系数^[22]。在此相互作用的基础上，关联电子材料中轨道序的构建往往与自旋序不可分割。实验表明，与 LaMnO_3 材料中轨道序同时构建的是自旋在 ab 平面内为铁磁耦合，而在 c 方向为 A 型反铁磁量子序(也就是 ab 面内自旋相同，面与面之间自旋取向相反)。在 LaTiO_3 中，与轨道序共存的则是各向同性的 G 型反铁磁序；在 YTiO_3 中，是各向同性的铁磁序；在 LaVO_3 中，是各向异性的 C 型反铁磁。轨道与自旋同属于电子的本征自由度，它们的关联也为轨道序的外场调制与应用提供了途径。下面我们来看一看轨道与电子另外一个自由度——“电荷”之间的关系。

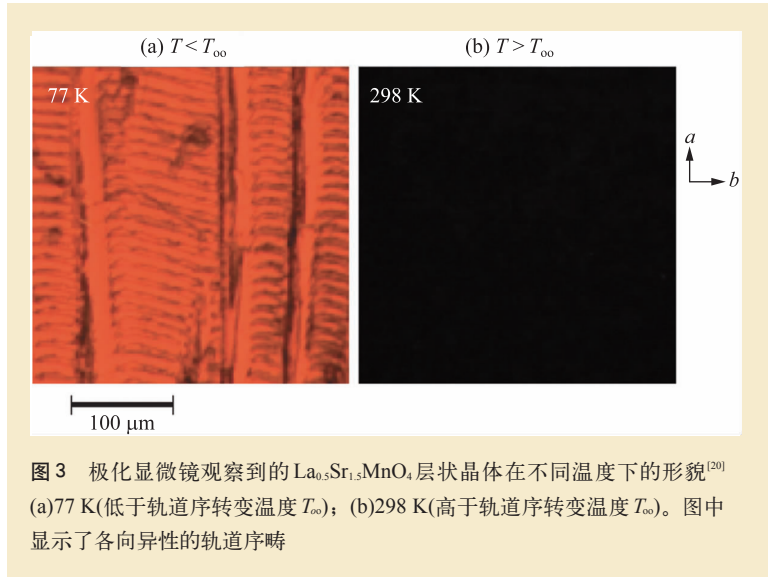


图3 极化显微镜观察到的 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_3$ 层状晶体在不同温度下的形貌^[20] (a)77 K(低于轨道序转变温度 T_{oo})；(b)298 K(高于轨道序转变温度 T_{oo})。图中显示了各向异性的轨道序畴

4.2 轨道序与电子电荷

当一个材料中过渡族金属离子存在变价的时候，不同价态金属离子在晶体中有可能呈规则排列，形成另外一种量子序——电荷有序。不同价态的金属离子半径不一样，电声子相互作用的结果会导致不同价态离子周围的晶格畸变程度不同。晶格畸变的程度必然影响电子对轨道的占据。反之，电子对轨道的占据也会通过晶格这一媒介影响价电子在空间的分布。在一定温度和压力条件下，关联电子氧化物中的轨道序与电荷有序同时存在，也就是说，不仅电子对轨道的占据情况在空间上是有序地选择排列，而且电荷本身在过渡族金属离子的点阵上是有序分布。这时候电子也如同晶体中有序排列的离子/分子一样，在空间上形成点阵排列，被人们称之为电子晶体。与此相对应的是电荷无序分布的电子液体。比如，在半掺杂的 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 中，伴随 ab 平面内交错排列的 $3x^2 - r^2$ ， $3y^2 - r^2$ 轨道序的是 Mn^{3+} ， Mn^{4+} 离子的规则电荷序排列(被称之为 CE 型电荷序)^[23]。电子轨道与电荷两种量子序的共存充分反映了在关联电子材料中电子这两种自由度之间的强耦合作用。从物性角度来说，由于电子在空间上的有序局域化，电荷/轨道有序的关联氧化物呈现为绝缘体；而电子液体则多为金属性导电的导

体。材料在电荷/轨道有序—无序两种状态之间进行切换,能产生巨大的电学响应。比如,在磁场作用下的有序—无序切换产生金属—绝缘体转变,被称之为巨磁电阻效应。

4.3 轨道序与电荷极化

在一些特殊的关联电子材料中,轨道序的形成不仅伴随着自旋/电荷序的构建,还有可能出现晶体中正负离子中心发生偏移,从而形成电荷极化的现象。我们以掺杂的 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 为例来作一说明。在不同的元素组分情况下, $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 的电荷/轨道序的结构略有不同。比如,在 $x=0.4$ 掺杂浓度下, $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 材料中的电荷/轨道序是呈现以价键为中心的结构。在 $x=0.5$ 掺杂浓度下,该材料的量子序呈现以金属离子位置为中心的结构。而当掺杂浓度介于两者之间时,材料中的电荷/轨道序分布出现中间态。该中间态在特定的组合情况下就会出现电荷在空间上非对称性分布,从而产生铁电性^[24]。我们前面有提到,由于自旋轨道耦合作用,轨道序在磁性上显示反铁磁性,而在这种特定的电荷/轨道序结构中又衍生出铁电性,因此在同一材料中出现了多种铁性(铁电、铁磁或反铁磁)共存,被称之为多铁材料。电子是电荷与自旋的统一体,两种铁性在同一体系中的共存,完美地呈现了电子两种内秉属性的功能角度上的耦合与分离。两种功能之间内在的强耦合作用为它们之间相互调制提供了基础,表现出潜在的应用前景。

4.4 轨道序与晶格

前面我们提到,金属离子在晶体中由于晶体场的存在,轨道发生退简并,也就是说,晶体结构本身限制了电子轨道的分布。另一方面,过渡金属的电子对轨道的占据从本质上决定了金属离子在晶体中的形状,因此电子对轨道的选择性占据也会反过来影响晶体结构。当轨道量子数 T 与晶格J—T畸变耦合的时候,其相互作用能可以用如下哈密顿量表示^[3]:

$$H_{JT} = -g(T_x Q_2 + T_x Q_3),$$

其中 Q_2 , Q_3 对应的是氧原子的相对位移。在常见的J—T畸变中,有两种沿 c 方向延长的畸变方式:一种是钙钛矿结构内的 MnO_6 八面体的扭转延伸方向与 c 轴一致(被称为d型J—T畸变);另一种的八面体的扭转延伸方向与 c 轴垂直(被称为a型J—T畸变)。晶格畸变的模式决定了轨道能级劈裂方式,进而决定轨道序的类型。研究表明,在具有轨道序的 $\text{LaMnO}_3(d^4)$, $\text{YVO}_3(d^2)$ 和 $\text{YTiO}_3(d^1)$ 晶体中,具有d型J—T畸变,而在 $\text{LaVO}_3(d^2)$ 晶体中,则有a型J—T畸变。更有甚者,在某些晶体(例如 KCuF_3)中,两种畸变模式都可能发生^[25]。从调制与应用角度来说,轨道序与晶格畸变的关联作用为人工调制轨道序提供了有效途径。人们可以通过采用不同离子半径的元素掺杂以及施加外压力和薄膜界面应力等途径来改变关联电子材料的晶格畸变模式,进而调制轨道序(详见下一部分)。

4.5 各量子序之间的驱动关系

轨道量子态与其他多种自由度之间都有或多或少的相互耦合和相互驱动作用。接下来的疑问是:到底是哪个驱动在先呢?关联电子体系的研究者们也一直在寻找答案。通过对一个同时拥有轨道、电荷和自旋量子有序的特征体系 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 进行深入研究,理论与实验都发现:轨道序出现的温度比反铁磁自旋序出现的温度要高。这一现象使得研究人员相信电子对轨道的占据是其他量子序的驱动力^[26]。

5 轨道序的调控与应用研究

讨论轨道序与其他自由度的联系,其实就是在理解轨道序的第二个特点:多种量子序以及及相关物性之间的关联。科学家们在深入研究各种量子序的起因及相互作用规律的同时,也发现量子序的构建与解构带来的奇异物理性质有着很好的应用前景。由此而发展的轨道序的调制与应用

研究也为这一领域注入了新的活力。让我们从相变角度出发来了解这一探索方向。

5.1 轨道序相变与临界现象

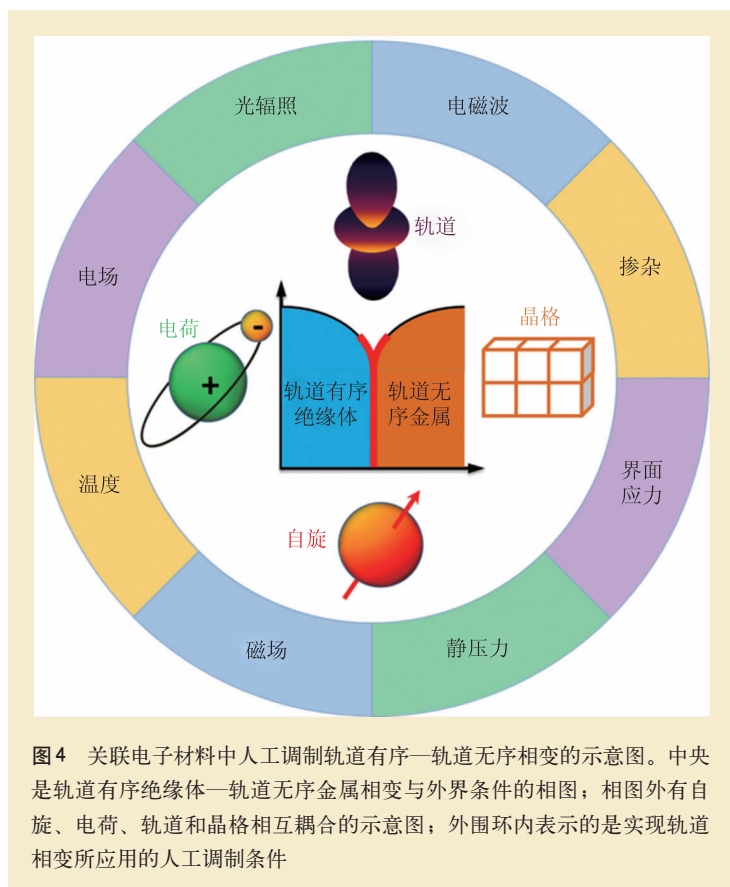
现代物理学有两大研究方向：其一是探索物质的深层次结构及相互作用，比如分子、原子、质子、中子、夸克……(还原论)；其二是探索大量个体组成的复杂系统的集体规律，寻找超越个体的合作、有序、聚集等规律(层展论)。关联电子氧化物中轨道序的研究是第二类研究中的一个十分重要的标本。在这样的复杂体系中，不能依据少数粒子的性质简单外推出多粒子复杂聚集体的行为。相反，在复杂体系的每一个层次会呈现出全新的性质。难怪诺贝尔奖获得者飞利浦·安德森(P.W. Anderson)会经不住感慨“多即是不同(more is different)”^[27]。关联电子之间微妙的能量平衡产生了超越个体的有序聚集，形成多种多样的层展量子态。在关联电子体系中，轨道量子态在特定条件下会发生无序与有序的构建/解构，产生量子相变。在相变点附近，轨道在空间分布发生对称破缺，伴随这一量子涨落的是一系列完全不同于普通金属的热力学和动力学输运性质，即所谓的量子临界现象。

电子的电荷自由度属性已经被应用于目前的半导体科技中，形成的微电子学为我们的生产生活带来很多便利。关联电子材料中轨道自由度的突显给新的功能材料探索带来了新的机遇。从轨道自由度的角度出发，自然而然的想法是如何应用电子轨道自由度以及其量子临界现象，发展出新的电子学——轨道电子学。与目前正在蓬勃发展的自旋电子学相似，轨道电子学是借助于改变轨道自由度来调制物性。人们通过研究发现，伴随轨道序的构建与解构而产生的量子临界现象有着潜在的应用前景。比如，我们可以改变钙钛矿结构氧化物的

最外层电子对 $3z^2 - r^2$ 轨道或者 $x^2 - y^2$ 轨道的有序占据，那么材料中导电性将有选择性地局限在 xy 平面或者 z 轴方向上，从而达到整流的效果，并应用于电子器件之中。以此为目标，研究人员不断开拓进取，取得一些很有意义的进展。

5.2 轨道序的调控

在第三部分的讨论中，我们已经了解到轨道序与其他自由度的关联。从应用的角度看，这些关联为人工调控轨道序提供了有效途径。比如，轨道与自旋的关联为我们实现磁场调控提供了机会；轨道与晶格的耦合为离子掺杂、压/应力作用提供了理论依据与实践窗口。图4显示的是人工调制轨道有序—无序相变的示意图。该图的中央是轨道有序绝缘体—轨道无序金属相变与外界条件的相图，外围环内表示的是实现轨道相变所应用的人工调制条件。从图中我们可以看到，由于



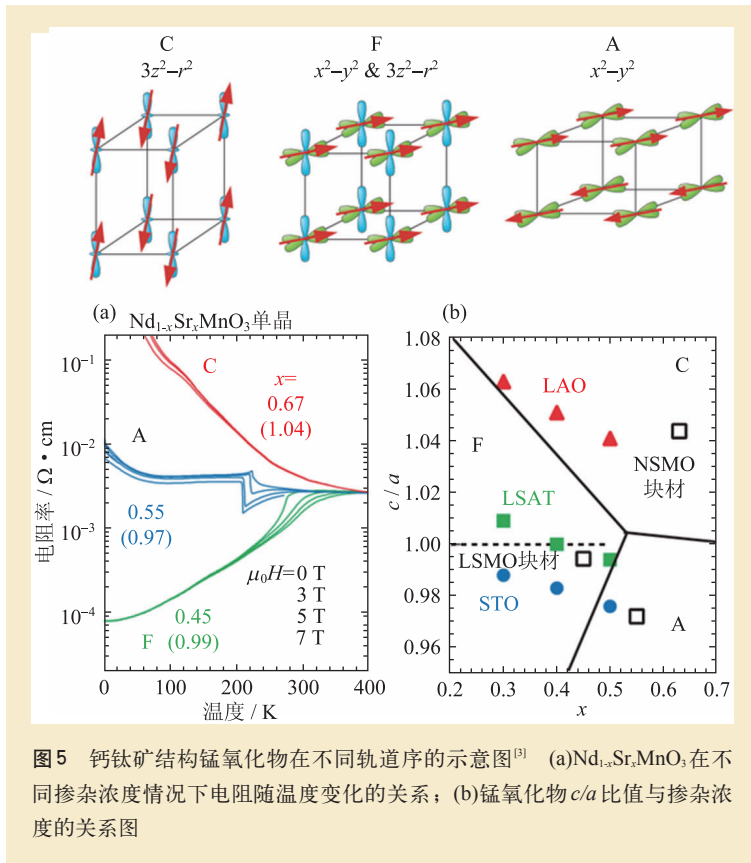


图5 钙钛矿结构锰氧化物在不同轨道序的示意图^[3] (a) Nd_{1-x}Sr_xMnO₃在不同掺杂浓度情况下电阻随温度变化的关系; (b) 锰氧化物 c/a 比值与掺杂浓度的关系图

轨道与其他自由度的关联作用, 可以实现轨道序人工调制的手段有很多, 由此衍生出的光学、电学、热学等器件也将有着广泛应用前景。下面我们将选取几个方面做简要介绍。

5.2.1 离子掺杂

首先让我们来看看元素掺杂之后对轨道序的影响。高温超导铜氧化物(如 La_{2-x}Sr_xCuO₄)给我们提供了一个很好的例子^[3, 28]。这一类高温超导材料中有天然的二维层状结构。在层状的 Cu²⁺-O 面内, 由于掺杂 Sr 离子对体系 J-T 畸变的影响, Cu 离子的 e_g 电子轨道产生较大的劈裂, 电子完全失去了对轨道自由度的选择权利, 只有机会占据低能量的 x²-y² 轨道, 这一过程我们称之为轨道自由度的淬灭。

不同的材料对掺杂的响应不同。前面我们已经介绍了未掺杂的 LaMnO₃ 中 e_g 电子由于 J-T 畸变失去轨道自由度, 形成稳定的轨道序。当在材料中掺入离子半径较大的(如 Sr²⁺)离子时, 情况就完全不同了。研究表明, 当 Sr²⁺ 离子掺杂浓度大于 0.15 时, La_{1-x}Sr_xMnO₃ 中 Mn³⁺ e_g 电子开始活跃,

重新获得对轨道自由度的选择权, 表明 Sr²⁺ 离子的掺杂驱动材料轨道序融化成为轨道无序态^[29]。如果将 La 替换成 Nd, 情况更为有趣。图 5(a) 显示了 Nd_{1-x}Sr_xMnO₃ 在不同掺杂浓度以及同一掺杂浓度在不同晶格系数下对轨道序的选择。图 5(a), (b) 上方的 3 个示意图分别显示了 e_g 电子对轨道的占据态: C 型轨道有序(e_g 电子有序占据 3z²-y² 轨道)、A 型轨道有序(e_g 电子有序占据 x²-y² 轨道)和 F 型轨道无序(e_g 电子随机占据两种轨道)。图 5(a) 显示了不同掺杂浓度下的 Nd_{1-x}Sr_xMnO₃ 材料可以在 A, C, F 三态之间变化^[3]。

5.2.2 应力驱动

除了材料组分的变化可以有效地控制轨道序外, 在同一组分中, 我们也可以调整其他参数来实现这一量子序调控过程, 比如晶格控制。从晶格畸变角度考虑, 关联电子材料中有内部本征畸变和外场应力作用下形成的畸变两类。本征晶格畸变包含有离子匹配引起的畸变和 J-T 畸变两类。这两种本征畸变虽然应力来源不同, 但都能改变材料的对称性。对称性的降低(或升高)所引起的晶格能变化会导致轨道能级退简并(或简并), 进而影响轨道序的构建或解构。从人工调制角度来说, 本征畸变是外部应力作用调控量子序的基础。材料内部电子-声子耦合引起的畸变为外部应力提供了产生作用的平台, 外部应力也是通过改变晶格构型来间接影响锰氧化物中的轨道量子序。

从图 5(a), (b) 上方的三个示意图可以看到, 如果采用外部应力的方式来操控钙钛矿结构的畸变模式, 我们就有机会驱动材料在三种可能的轨道(无)序之间切换, 从而达到控制材料物性的目的。常用的外部应力调控包括静压力和采用晶格失配的衬底对外延薄膜施加应力两种。对于薄膜材料来说, 选择不同晶格失配度的衬底来调控外延薄膜所受应力是最为常见的一种方法。该方法

通过外延生长关联电子薄膜，利用晶格失配使薄膜在平面内获得相应的压缩(或拉伸)应力，在面外法向则获得相应的拉伸(或压缩)应力。薄膜结构在应力作用下发生某种方向上的形变。形变会影响过渡族金属八面体的J—T畸变程度，还会改变劈裂的轨道能级分布，进而影响电子对轨道的占据。事实证明，外延薄膜应力的方法简单而有效。如图5(b)所示，日本Tokura小组采用晶格失配引起的应力作用实现了同一组分的 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 材料在不同失配度衬底上形成轨道量子无序、 x^2-y^2 轨道序、 $3x^2-y^2$ 轨道序三态变化^[3]。德国科学家M. Ziese等人在 SrTiO_3 衬底上外延生长的 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 系列薄膜中，也观察到了应力导致的轨道序构建^[30]。

在常用的单晶衬底(如 SrTiO_3 ， LaAlO_3 等)上外延生长锰氧化物薄膜为我们带来了许多应力影响材料中量子序的信息，观察到了在特定程度应力作用下薄膜量子序的不同状态。但由于它们在应力的连续性方面明显不足，该方法对于应力作用下多种量子序之间的演变过程和量子序在应力作用下构建或解构的动态过程不能做到有效观察。因此，寻求一种能连续调制的应力来探索量子序相变临界状态和动态过程是目前迫切需要且十分有意义的工作。对于连续可调应力的获取，铁电单晶是一个较理想的选择。近年来，这一方向进展迅速，人们使用具有较好逆压电性能的铁电单晶与关联电子材料组合成场效应器件，在器件中实现了外场电压连续控制晶格形变，进而操

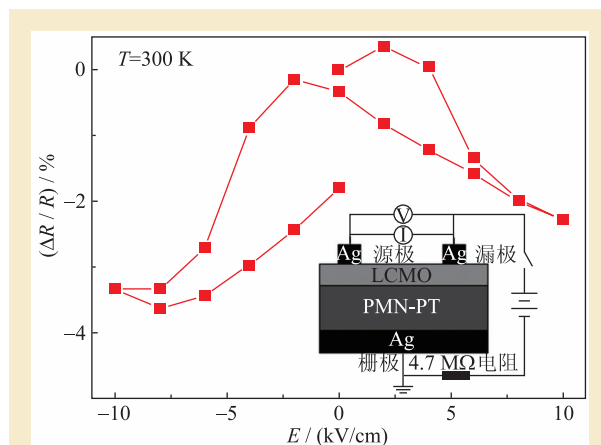


图6 关联电子锰氧化物与铁电单晶组成的场效应器件在电场作用下的输运行为。这一器件实现了外场电压连续操控关联电子材料的轨道序以及电导^[31]

控轨道序以及材料电导(如图6所示)^[31]。

5.2.3 外场驱动

在自旋电子学中，应用外场对电子自旋的操控是其主要内容。人们通过磁场对材料中自旋和电荷的作用，实现对电流的控制。在轨道电子学中，实现外场对轨道序的调控自然而然也是其核心内容。作为对轨道相互作用的探索内容之一，关联电子材料中的CMR现象被认为是轨道电子学的第一个样板。如图7(a)所示，在磁场作用下， $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 单晶在轨道有序的高阻态与轨道无序的低阻态之间切换，在35 K温度下，材料电阻变化达到4个量级^[28]。如果在同一电压下操作，两态之间的转换得到电流大小在量级上的响应，从而可以为器件服务。不仅磁场，光辐照、电场等其他外场作用对关联氧化物中轨道序的调控也是轨道电子学研究的重要方面。如图7(b), (c)所示，同样在 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 材料中，外加电场和光辐照都可以使得材料在轨道有序与轨道无序之间切换，实现电阻几个量级的变化^[32]。

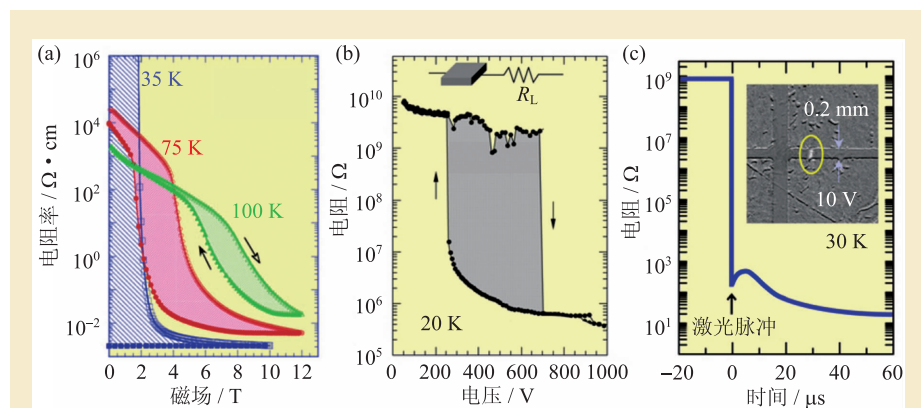


图7 关联电子锰氧化物($\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$)在不同外场作用下发生轨道有序绝缘体—轨道无序金属相变。(a), (b), (c)分别显示的是磁场、电场和脉冲激光作用下的绝缘体—金属转变^[32]

从图 7(b)中可以看到, 在 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 单晶中, 驱动轨道序变化所需要的电压达上百伏特。这一电压对于器件工作来说是高能耗的, 显然不利于应用。但随着薄膜及关联电子器件技术的发展, 这一问题正在逐步解决。人们通过先进的薄膜生长技术(如脉冲激光沉积、分子束外延等)能精确控制薄膜的厚度与成分。薄膜技术的发展一方面可以实现薄膜样品对轨道序的自由选择, 另一方面可以人工制造新的轨道序材料, 设计新的轨道电子学器件材料。与此同时, 氧化物器件技术向更小、更节能方向不断发展。两者相结合, 我们可以在 $\text{Pr}_{0.55}(\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{0.45}\text{MnO}_3$ 纳米薄膜上制造出微米量级的液态双层场效应器件(EDLT), 实现了在 2 V 的电压下样品电阻超过 7 个量级的变化(如图 8 所示)^[33]。

5.2.4 轨道波的概念

我们知道, 轨道的空间形状其实就是电子波函数出现几率在空间的分布情况。在外场作用下, 轨道占据态发生扰动, 形成轨道波, 也称为轨道子。它直接反映了轨道在外场作用下的动态行为: 在外场作用下, 特定晶格位置的轨道占据态扰动, 这一扰动可以在晶体中传播。这一现象与自旋电子学中的磁子相类似。日本科学家 Eiji Saitoh 和他的合作者用拉曼谱在 LaMnO_3 中发现了轨道子^[34]。他们发现轨道子的振动频率比磁子高 4 个量级, 达到了 100 THz。从这一角度说, 人们对轨道序的调控其实就是对轨道波的调控。因此, 轨道波概念的引入及其探测, 将在蓬勃发展的轨道电子学中占据重要

的位置。

以上是轨道调制研究的一些示例, 其优良而广阔的潜在应用前景正给予人们持续不断的研究热情。我们相信, 科学家们对轨道序机理的深入了解将帮助我们在这一领域不断取得进展, 直至走上应用的康庄大道。

6 结束语

本文从过渡族金属化合物中轨道序的建立出发, 介绍了轨道序的构建与解构中的一些基本物理问题, 以及近年来在轨道序调控及应用方面的热点研究方向与研究进展。近二十年来, 关联电子材料因其丰富的物理特性以及极具前景的应用价值成为了凝聚态物理中非常重要的研究领域, 并取得了长足的进展。关联电子体系中的电子表现出的不仅仅是电荷, 还有自旋、轨道这两重在半导体中被遗忘的自由度。在特定条件下, 关联电子材料中的外层电子在轨道分布上趋于一致, 形成轨道序。轨道序的构建与解构过程对应着量子临界现象, 这一过程往往伴随着材料物性的巨大变化。随着研究的深入, 人们对于轨道序由实验验证、特性表征, 逐步过渡到了可控调制。在对轨道序的物理本质不断深入了解的基础上, 人们已经发展了元素掺杂、应力、磁场、电场、光辐照等轨道序的调控手段, 在一系列量子临界现象中发掘其器件应用, 为轨道电子学奠定基础。不同于传统半导体中对电荷的操控, 也不同于自旋

电子学中对电子自旋的调制, 在轨道电子学中, 人们操纵的对象是电子对轨道的占据。这是一种全新的对多粒子体系层量子态的操控研究, 必将为未来的科技、经济乃至社会生产力的发展产生巨大的影响。

从高温超导材料研究开始, 我国科学家在关联电子材料的理论、计算模拟以及实验研究方面都取得了令人瞩目的成果, 已经成为这一领域国际上不可或缺的重要力量。轨道序的调制与应用是轨道电子学

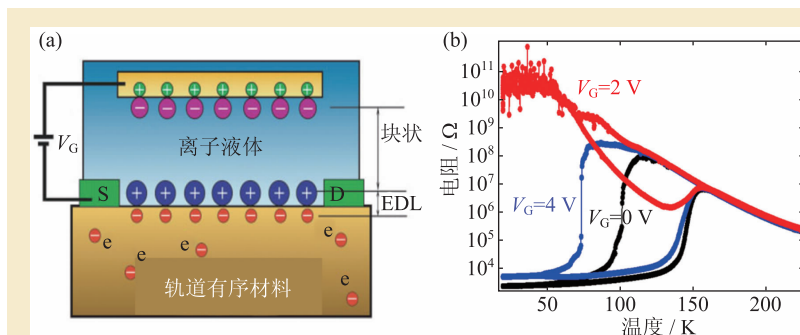


图 8 (a) 以关联电子薄膜为基础的离子液体态双层场效应器件(EDLT)示意图(图中 EDL 为离子液体态双层场效应层); (b) 锰氧化物 $[\text{Pr}_{0.55}(\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{0.45}\text{MnO}_3]$ 薄膜的 EDLT 器件在电场作用下的电阻与温度关系实验结果, 图中显示, 在 2 V 电压作用下, 材料发生金属—绝缘体转变, 电阻变化达到 7 个量级(10^4 — $10^{11} \Omega$)^[33]

的核心内容，是世界各国科学家们正在极力推动的研究方向。深刻理解轨道序的形成机制与制约因素，并在此基础上发展新材料、新方法，提高量子相变温度和降低调控能耗是该领域基础研究中的核心问题。近些年，我国在基础研究领域的投入不断加大，在薄膜、器件制造、极端条件的实现等方面的水平不断提高。相信我们可以抓住机遇，在新兴的轨道电子学领域有所作为，为我国科研事业与经济持续发展做出贡献。

参考文献

- [1] van den Brink J, Khaliullin G, Khomskii D. Colossal Magnetoresistive Manganites. Chatterji T. ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2002
- [2] Imada M, Fujimori A, Tokura Y. Rev. Mod. Phys., 1998, 70: 1039
- [3] Tokura Y, Nagaosa N. Science, 2000, 288: 462
- [4] Verwey E J W. Nature, 1939, 144: 327
- [5] Murakami Y *et al.* Phys. Rev. Lett., 1998, 81: 582
- [6] Castellani C, Natoli C R, Ranninger J. Phys. Rev. B, 1978, 18: 4945
- [7] Pen H F *et al.* Phys. Rev. Lett., 1978, 78: 1323
- [8] Khaliullin G, Horsch P, Oles A M. Phys. Rev. Lett., 2001, 86: 3879
- [9] Akimitsu J *et al.* J. Phys. Soc. Jpn., 2001, 70: 3475
- [10] Kugel K I, Khomskii D I. Sov. Phys. JETP, 1973, 37: 725; Kugel K I, Khomskii D I. Sov. Phys. Usp., 1982, 25: 231
- [11] Sawada H, Terakura K. Phys. Rev. B, 1998, 58: 6831
- [12] Kimber S A J *et al.* Phys. Rev. Lett., 2009, 102: 046409
- [13] Jung J H *et al.* Phys. Rev. Lett., 2003, 91: 056403
- [14] Laguna-Marco M A *et al.* Phys. Rev. Lett., 2010, 105: 216407
- [15] 张裕恒. 物理, 2011, 40: 141
- [16] 刘俊明, 王克锋. 物理学进展, 2005, 25: 82
- [17] Sheng Z G *et al.* Nature Commu., 2012, 3: 944
- [18] Murakami Y *et al.* Phys. Rev. Lett., 1998, 81: 582
- [19] Huang D J *et al.* Phys. Rev. Lett., 2004, 92: 87202
- [20] Ishikawa T *et al.* Phys. Rev. B, 2001, 63: 113105
- [21] Fiebig M *et al.* Science, 1998, 280: 1925
- [22] Kugel K I, Khomskii D I. Sov. Phys. JETP, 1981, 52: 501
- [23] Coey M. Nature, 2004, 430: 155
- [24] Efremov D V, Brink J, Khomskii D I. Nature Materials, 2004, 3: 853
- [25] Mizokawa T, Khomskii D I, Sawatzky G A. Phys. Rev. B, 1999, 60: 7309
- [26] Anisimov V I *et al.* Phys. Rev. B, 1997, 55: 15494
- [27] Anderson P W. Science, 1972, 177: 393
- [28] Chen C T *et al.* Phys. Rev. Lett., 1992, 68: 2543
- [29] Urushibara A *et al.* Phys. Rev. B, 1995, 51: 14103
- [30] Ziese M, Semmelhack H C, Han K H. Phys. Rev. B, 2003, 68: 134444
- [31] Sheng Z G, Gao J, Sun Y P. Phys. Rev. B, 2009, 79: 174437
- [32] Tokura Y. Rep. Prog. Phys., 2006, 69: 797
- [33] Hatano T, Sheng Z G *et al.* Adv. Mater., 2014, DOI: 10.1002/adma.201304813
- [34] Saitoh E *et al.* Nature, 2001, 410: 180

超低温真空探针台



- 无需制冷剂
- 直流, 微波, 光纤
- 4K-800K
- 可增加磁铁
- 多达8个探针臂
- 客户定制
- 模块化设计

实验室低温制冷系统



超低振动
显微应用

样品在气体中
可快速更换



**Advanced Research
Systems**

Email: ars@arscryo.com

www.arscryo.com