

# 完全由电子关联驱动的 Mott 型 金属 - 绝缘体相变研究

郭建东<sup>†</sup>

(中国科学院物理研究所 北京凝聚态物理国家实验室 北京 100080)

**摘要** Mott 金属 - 绝缘体相变 (MIT) 是凝聚态物理中的一个非常基本的概念. 长期以来, Mott 型 MIT 的概念被广泛应用于凝聚态物理的许多领域, 特别是用于描述强关联系统的电子结构特征. 然而到目前为止, 完全由电子关联驱动的 MIT 并没有被观察到. 因此, 是否存在着完全由于电子之间的强关联效应导致的 Mott 型 MIT 一直是科学家们感兴趣的重要问题. 近日, 中国科学院物理研究所方忠研究员组、郭建东研究员组和美国 Florida International 大学的 Jiandi Zhang 教授研究组及美国 Tennessee 大学及橡树岭国家实验室的 E. W. Plummer 教授研究组、Rong Ying Jin 教授研究组合作, 通过实验与理论相结合的研究, 在  $\text{Ca}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{RuO}_4$  表面首次实现了纯电子驱动的 Mott 型 MIT, 发生电子结构相变时并没有相应的结构畸变出现. 该研究成果对于人们认识电子 - 电子关联效应引起的 Mott 转变具有非常重要的意义.

**关键词** 金属 - 绝缘体相变, 扫描隧道显微镜/隧道谱, 电子能量损失谱, 动力学低能电子衍射谱

## A purely electronic Mott metal-insulator transition

GUO Jian-Dong<sup>†</sup>

(Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics,  
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

**Abstract** Mott metal-insulator transition (MIT) is a fundamental concept in condensed-matter physics. The related principles have been applied to many fields, especially to the description of electron characteristics in strongly-correlated systems. Although an inherent Mott-MIT is purely electronic in origin, in practice, it is almost always accompanied by a structural transition. Such a situation complicates the understanding of the basic mechanism of Mott-MIT. It is recently reported by Zhong Fang's group and Jiandong Guo's group in the Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Jiandi Zhang's group in Florida International University, E. W. Plummer's group in the University of Tennessee, and Rongying Jin's group in Oak Ridge National Laboratory that a purely electron-driven Mott-MIT is realized on the surface of  $\text{Ca}_{1.9}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$  without being accompanied by structural distortion.

**Keywords** metal-insulator transition, scanning tunneling microscopy/spectroscopy, electron energy loss spectroscopy, dynamic low energy electron diffraction

金属 - 绝缘体相变 (MIT) 中所谓的绝缘体态一般可以描述成能带型的或者 Mott 型的. 在能带型的绝缘体中, 绝对零度下所有的能带或者全部被填充或者全空. 这意味着能带型绝缘体的每个元胞中包含偶数个电子, 而当元胞中的电子数为奇数时, 用能带论描述的系统总是金属性的. 但是如果当电荷之

间的库仑相互作用势  $U$  可以与能带宽度  $w$  相比拟

\* 国家自然科学基金(批准号:10704084, 10574146), 国家重点基础研究发展计划(批准号:2006CB921300, 2007CB936800)资助项目

2007-11-27 收到

<sup>†</sup> Email: jdguo@iphy.ac.cn

时,系统的基态就可能是 Mott 绝缘体<sup>[1,2]</sup>. 温度、压强、磁场或者掺杂的变化都可能导致 Mott 绝缘体转变成金属. 不同绝缘体态对应的 MIT 也很不相同. 能带型绝缘体的 MIT 总是伴随着结构的相变,从而改变晶格的对称性<sup>[3,4]</sup>. 最简单的例子就是一维原子链的 Peierls 型相变<sup>[5]</sup>,由于费米面在两倍费米波矢  $2k_F$  处套构特征引起的简并,体系是不稳定的,晶格发生重构形成两倍的周期,并且在费米能级处产生能隙以降低电子的能量. 相反地,本征的 Mott 型 MIT 纯粹是由于电子-电子关联引起的,而且并不伴随着结构的改变<sup>[1-3]</sup>. 但是实际的具有高  $U/w$  比值的 Mott 绝缘体都显示出强关联的特性,即体系的电荷、自旋与晶格自由度紧密地耦合在一起,所以电子学的 Mott 型 MIT 几乎总是与结构相变同时发生,不利于对其机理的直接研究. 本文介绍的工作通过对在真空中解理的  $\text{Ca}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{RuO}_4$  表面的研究,恰恰揭示出在这种表面低维体系中存在独立于结构相变之外的 Mott 型 MIT. 详细结果发表在 *Science*, 2007, 318 615 上.

$\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$  这族材料具有层状钙钛矿结构,由于存在晶格、电荷与自旋等自由度之间错综复杂的耦合作用,从而显示出一系列丰富的基态<sup>[6-8]</sup>. 随着  $\text{Sr}^{2+}$  被  $\text{Ca}^{2+}$  逐步替代,  $\text{RuO}_6$  八面体在晶格中的旋转和倾斜畸变也逐渐加剧,材料由  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  ( $x = 0$ ) 的立方晶格结构过渡到  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  ( $x = 2$ ) 的正交结构<sup>[8]</sup>. 这也相应地引起体系的基态由非常规超导态( $x = 0$ )变化到量子临界点  $x = x_c \sim 0.5$ ,直到反铁磁的 Mott 绝缘体态( $x < 0.2$ )<sup>[6,7,9]</sup>. 对  $x < 0.2$  的体相单晶的研究表明,温度引起的 Mott 型 MIT 总是密切地伴随着结构相变<sup>[8]</sup>,Mott 绝缘体相的形成意味着体相晶格转变为畸变更高的正交结构. 而这类材料具有的层状钙钛矿结构使得人们可以方便地通过解理获得表面,从而为研究对称性破缺在 Mott 型 MIT 中的作用提供了一条可控的途径. 我们在不同温度下利用扫描隧道显微镜/隧道谱 (STM/STS)、高分辨率电子能量损失谱 (HREELS) 和动力学低能电子衍射谱 (LEED-IV) 详细观测了  $\text{Ca}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{RuO}_4$  解理表面的 Mott 型 MIT,结合平面波赝势方法与局域密度泛函理论计算,我们发现该相变并未伴随着任何晶格结构的改变,也就是说,表面破缺的对称性使本征的、纯电子学的 Mott 相变得以存在.

图 1 给出在不同温度下测得的  $\text{Ca}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{RuO}_4$  解理表面的 STS 与 HREELS 谱,这两种方法都是对表面灵敏的分析技术. STS 探测表面费米能级 ( $E_F$ )

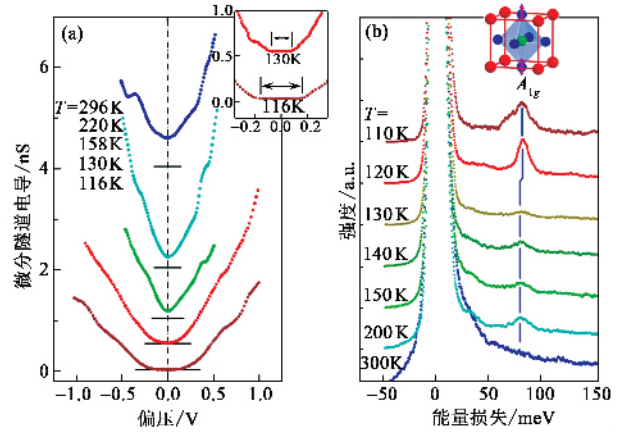


图 1 (a) 不同温度下  $\text{Ca}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{RuO}_4$  表面的 STS  $dI/dV$  谱. 所示谱线是在  $60 \text{ nm} \times 60 \text{ nm}$  范围内格点采样得到的平均结果. 样品偏压  $1.18 \text{ V}$ , 反馈电流  $0.76 \text{ nA}$ . 图中的横线标出各温度下  $dI/dV$  的零值位置. 插图中的箭头则表示低温下能隙的打开. (b) 不同温度下  $\text{Ca}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{RuO}_4$  表面的 HREELS 谱. 入射电子能量  $20 \text{ eV}$ , 探测信号没有横向动量传递. 竖线所指的峰对应  $\text{RuO}_6$  八面体的伸缩振动. 在插图中示意地画出

附近的积分态密度,而 HREELS 则反映表面与声子或低能电子激发等准粒子激发有关的介电响应特性. 样品  $E_F$  附近的低能准粒子激发由能量损失谱中的 Drude 权重来描述,它的大小可以表征表面金属性的强弱. 因此在室温 HREELS 谱中,明显的 Drude 拖尾,即弹性峰右侧的肩膀结构就清楚地说明了样品表面良好的金属性. 随着温度的降低, HREELS 谱弹性峰逐渐变得对称, Drude 权重减小,金属性减弱. 在 STS 谱中,零偏压附近的微分隧穿电导 ( $dI/dV$ ) 随温度降低而减小,即  $E_F$  附近电子态密度的变化也显示出同样的趋势. 另外,在 HREELS 谱中,还可以观察到位于大约  $81 \text{ meV}$  的损失峰,它对应于  $\text{RuO}_6$  八面体顶角上氧原子振动的光学声子<sup>[10]</sup>. 这个声子峰随着温度的降低,强度逐渐减弱而能量不变,直到  $130 \text{ K}$  时发生突变,能量升高,强度突然增大而宽度减小<sup>[1]</sup>.

图 2 定量地画出了 STS 与 HREELS 谱的几个特征参量随温度的变化,在样品表面冷却到  $130 \text{ K}$  时,它们都发生突变,标志着表面相变的发生. 在  $130 \text{ K}$  时,表面能带带隙打开, Drude 权重突然下降,并且伴随着表面声子能量突变,强度陡然升高而线宽急剧减小,这些现象都是表面发生 MIT 的特征. 还应

1) 未考虑图 2(a) 中  $110 \text{ K}$  的 HREELS 谱. 这是由于  $\text{Ca}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{RuO}_4$  表面与体相晶格存在很大的结构失配,使得样品表面在低温下退化甚至开裂,导致声子谱线型的反常变化

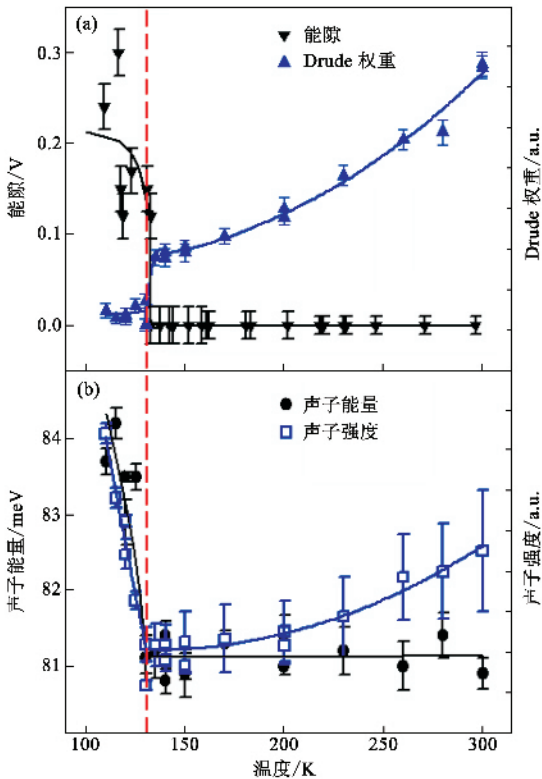


图2  $\text{Ca}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{RuO}_4$  表面 MIT 的测量结果 (a)不同温度下由 STS  $dI/dV$  确定的带隙大小、HREELS 中的 Drude 权重 (b)不同温度下光学声子的能量与强度(垂直的虚线标出 MIT 的转变温度  $T_{c_s} = 130\text{K}$ )

该注意到,对单晶  $\text{Ca}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{RuO}_4$  体材料的电输运测量给出体相 MIT 的转变温度为 150K,显著地比相同样品解理表面的转变温度(130K)高,这和对 Mott 型 MIT 的直观分析是相反的.在一般的图像中,由于表面原子配位数的降低,电子-电子相互作用应该变强,从而使得 Mott 绝缘体相更容易稳定,也就是说,表面 Mott 相变的转变温度应该比体相中的高.

体相  $\text{Ca}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{RuO}_4$  材料中的 Mott 型 MIT 伴随着晶格畸变程度的剧烈变化,主要表现为  $\text{RuO}_6$  八面体倾斜角度增加,顶角氧原子与 Ru 原子键长缩短,而平面内 Ru—O 键长增大<sup>[8]</sup>.这种晶格结构的畸变对体相中 Mott 绝缘体态的形成与稳定是至关重要的.对 LEED-IV 的定量分析,则可以给出样品表面晶格结构的精确参数.通过比较在不同温度下得到的结果,发现除了缓慢的热胀冷缩外,表面晶格在经历了体相和表面的 Mott 相变后,其结构参数都没有任何变化.这就意味着在  $\text{Ca}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{RuO}_4$  表面发生的 Mott 型 MIT 并未伴随着任何结构相变,这是一个纯粹由电子-电子相互作用驱动的 MIT.

另外,比较表面与体相金属态(室温)和绝缘体态(低温)的晶格结构参数,还可以发现表面晶格结构相对于金属性的体相发生了很大程度的畸变,尤其是解理面上的 Ca/Sr 离子显著地下沉,造成表面层高达 0.23Å 的起伏.利用平面波赝势方法与局域密度泛函理论,采用 LEED-IV 实验测量确定的表面结构参数,可以计算不同程度晶格畸变所对应的体系总能.结果表明,正是这种表面起伏有效地钉扎住了  $\text{RuO}_6$  八面体的形态,其他结构的能量显著升高,从而阻止了结构相变的发生.

在  $\text{Ca}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{RuO}_4$  表面实现了纯粹由电子-电子关联驱动的 Mott 型 MIT,表面层发生电子学相变而没有任何结构相变相应地发生,这并不说明该体系内不存在电子与晶格自由度的耦合.在 Mott 相变温度上下,  $\text{RuO}_6$  八面体顶角氧原子振动光学声子谱学特征的突变(见图 1 中 HREELS 给出的结果),清楚地指出了表面体系内电子-声子的相互作用.通过更详细的分析还可以看到,在  $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$  材料中,总共有 3 个  $t_{2g}$  轨道 ( $4d_{xy}$ ,  $4d_{yz}$  和  $4d_{zx}$ )对  $E_F$  附近的电子态有贡献,  $\text{RuO}_6$  八面体的旋转和倾斜都会使  $t_{2g}$  能带变窄,从而有利于绝缘体相的形成.在  $\text{Ca}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{RuO}_4$  表面,  $\text{RuO}_6$  八面体的旋转和倾斜都比体相金属态的大,而且在表面上,电子-电子相互作用一般也更强.所有这些因素全部可以使关联作用能与能带宽度的比值  $U/w$  增大,因此提供了足够的相变驱动力导致 Mott 相变的发生,而不需要相应的结构变化.另一方面,体相  $\text{Ca}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{RuO}_4$  体系发生的晶格结构畸变促进了 MIT 中绝缘体相进一步稳定,而在表面,虽然具备足够的相变驱动力,但是低温 Mott 绝缘体相的稳定却没有相应晶格畸变的帮助,因此转变温度反而更低.

## 参考文献

- [ 1 ] Mott N F. Proc. Phys. Soc. London Sect. ,1949 ,A 62 :416
- [ 2 ] Mott N F. Metal Insulator Transitions. London :Taylor & Francis ,1974
- [ 3 ] Feng D ,Jin G. Introduction to Condensed Matter Physics . Singapore :World Scientific Publishing ,2005
- [ 4 ] Anderson P W. Basic Notions of Condensed Matter Physics. Menlo Park ,CA :Benjamin ,1984
- [ 5 ] Peierls R. Quantum Theory of Solids. Oxford ,UK :Clarendon Press ,1955
- [ 6 ] Nakatsuji S ,Maeno Y. Phys. Rev. Lett. ,2000 ,84 :2666
- [ 7 ] Nakatsuji S *et al.* Phys. Rev. Lett. ,2003 90 137202
- [ 8 ] Friedt O *et al.* Phys. Rev. B 2001 63 :174432
- [ 9 ] Maeno Y *et al.* Nature ,1994 372 :532
- [ 10 ] Ismail *et al.* Phys. Rev. B ,2003 67 :035407