

关联电子体系中电子和磁的拉曼散射^{*}

张安民 张清明[†]

(中国人民大学物理系 北京 100872)

摘要 周期结构的晶格振动和分子的振动或转动谱,可以看作材料的特征指纹,拉曼散射正是探测这些振动的非常灵敏和有效的技术,因此它已经被广泛地应用到基础研究和工业生产的各个方面.而原则上,通过固体中的自由载流子或自旋与光的非弹性散射过程,人们也可以获得关于电子和磁激发的重要信息.文章对电子和磁的拉曼散射基本概念作了简要介绍,并对一些关联电子体系中的拉曼实验作了简要综述.特别是在非常规超导中,拉曼散射在确定超导能隙的大小和各向异性以及配对对称性等方面发挥了独特的作用.

关键词 关联电子体系,非常规超导体,电子拉曼散射,对称性分析,双磁子过程

Electronic and magnetic Raman scattering in correlated electron system

ZHANG An-Min ZHANG Qing-Ming[†]

(Department of Physics, Renmin University, Beijing 100872, China)

Abstract Raman scattering is a very sensitive and effective probe for measuring lattice vibrations in periodic structures and the vibrations or rotations of molecules; the spectra obtained are considered the fingerprint of a specific substance. Today, Raman spectroscopy is extensively employed in fundamental research and industry. In principle, one can also obtain valuable information about electronic and magnetic excitations from the process of inelastic light scattering by free carriers or spins in a solid. This paper gives a brief review of the basic concepts and experiments on electronic and magnetic Raman scattering in various correlated electron systems, especially in unconventional superconductors where the superconducting gap size, anisotropy, and pairing symmetry can be uniquely determined by Raman spectroscopy.

Keywords correlated electron system, unconventional superconductors, electronic Raman scattering, symmetry analysis, two-magnon process

1 引言

光与固体的相互作用表现为反射、透射、散射、吸收等,其中散射部分分为弹性散射(瑞利散射)和非弹性散射.拉曼散射就是一种非弹性光散射过程,当入射光和材料中的元激发相互作用时,发生能量和动量的交换,入射光的一部分能量转移给(或吸收)元激发,从而使散射光的频率发生了降低(或增加),这个过程称为斯托克斯过程(或反斯托克斯过程).拉曼散射通常采用可见光做激发源,散射前后的光子动量比布里渊区尺寸小3—4个数量级,所以这个非弹性散射过程中动量转移接近为零.拉曼散

射实验方法就是通过探测非弹性散射光的信号而获取材料内部元激发的信息.

拉曼散射现象是由印度科学家拉曼(C. V. Raman)于1928年1月在对甘油的散射实验中发现的,为此他在1930年获得了诺贝尔奖.早期的拉曼光谱实验只能用汞灯作为光源,激励较弱,且因为散射截面小,信号很弱,再加上强的杂散光的干扰,实验非常困难,仅局限于分子振动光谱的研究.1960年,激光器出现.激光所具有的单色性、相干性、准直性和高的功率密度

^{*} 国家自然科学基金(批准号:11034012)、国家重点基础研究发展计划(批准号:2011CBA00112)资助项目

2010-07-24 收到

[†] 通讯联系人, Email: qmzhang@ruc.edu.cn

等优点,使其迅速地代替了汞灯而成为理想的拉曼光源,拉曼光谱学研究开始大规模展开.伴随着单色仪、光学元件、光电探测器(光电倍增管、电荷耦合器件(CCD))和计算机等实验设备的长足进步,群论方法、分子光谱学、晶格动力学、固体物理的发展和元激发理论等理论分析的日益完善,使拉曼散射在物理、化学、材料、生物、地质等众多研究领域,以及食品、生化、医药等应用领域上发挥着不可替代的重要作用.

上述广泛的应用主要是基于拉曼散射可以灵敏地检测材料中固有的特征激发,如周期结构中的晶格振动,分子中的振动和转动等.在固体中,除了晶格振动激发(声子)外,还有其他准粒子如电子或空穴的激发,长程有序结构如磁有序的集体模式激发(磁子)等.光作为一种电磁场,也可以通过一定的方式与这些激发耦合,发生非弹性散射过程的能量和动量交换,从而在拉曼谱上体现出来,这就是电子和磁的拉曼散射.另一方面,关联电子体系是当前凝聚态物理基础研究的重点,其中电子、自旋、轨道、晶格等的自由度的自身以及相互关联可以给出非常丰富的物态相图.本文将简单介绍拉曼散射在这一基础研究领域的应用情况,侧重在非超导性方面,这是因为电子拉曼散射的特色在这里有突出的体现;另外本文还将介绍一些用拉曼散射研究不同序的耦合如自旋声子耦合的例子.

电子和磁的拉曼散射与常规拉曼散射相比在实验原理上没有本质上的差别,但在实验技术上如低波数测量、杂散光抑制、信噪比等方面有更高的要求,这是因为电子或空穴在费米面附近是连续的能带结构,其低能激发对应着拉曼散射很低波数的连续谱,而且其散射强度也非常小,通常情况下,散射信号比声子要微弱得多.单磁子激发或低能自旋波动也有类似的情况,因此用于探测电子和磁信息的拉曼散射系统一般都配备三级光栅光谱仪或具有很长聚焦长度的双光栅光谱仪,采用侧向激发形式以及量子效率最高的探测器如背照射 CCD 等,同时还要考虑对激光光源的等离子激发线进行特别充分的抑制,否则它会在低波数微弱信号测量中产生很强的干扰,而这在一般声子测量中不需要担心.此外,电子和磁的物态相及其激发只有在热波动充分抑制后才更清楚地显现出来,因此对电子和磁的拉曼散射来说,真空和低温是必须具备的基本条件,同时外加磁场或高压等极端条件的加入将有助于揭示更全面的信息,增加更广泛的研究对象和问题.图 1 是中国人民大学物理系已基本建成的低温强磁场拉曼散射系统,采用了 Jobin Yvon 公司的 T64000 三级光

栅光谱仪,温度从 4K 到室温,真空度为 10^{-8} torr,同时配置了 9T 超导磁体.



图 1 低温强磁场拉曼散射系统.其中超导磁体采用脉冲管制冷系统,光谱仪采用 T64000 三级光栅光谱仪,探测器是背照射 CCD,激光采用 532nm 绿光和 632.8nm 红光,光路采用垂直背散射共焦显微形式或膜背散射形式

2 电子和磁的拉曼散射基本概念

2.1 电子拉曼散射基础^[1,2]

光与电子的非弹性散射与其他非弹性过程如中子非弹性散射唯象上类似,微分散射强度由散射结构因子 $S_{\gamma}(\mathbf{q}, \omega)$ 决定(见(1)式),而涨落耗散定理将结构因子和拉曼响应函数的虚部 $\text{Im}\chi_{\gamma}(\mathbf{q}, \omega)$ 联系在一起(见(2)式),拉曼响应函数 $\chi(\mathbf{q}, \omega)$ 则反映了电子系统受到光的辐射场扰动后的有效电荷波动(见(3)式和(4)式),顶角函数 $\gamma(\mathbf{k})$ 刻画了光与电子之间的相互作用强度(见(4)式).

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \omega \partial \Omega} = \frac{\omega_s r_0^2}{\omega_i} S_{\gamma}(\mathbf{q}, \omega) \quad (1)$$

$$S_{\gamma}(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{1}{\pi} [1 + n(\omega)] \text{Im}\chi_{\gamma}(\mathbf{q}, \omega) \quad (2)$$

$$\chi(\mathbf{q}, \omega) = \langle [\tilde{\rho}(\mathbf{q})], [\tilde{\rho}(-\mathbf{q})] \rangle_{\omega} \quad (3)$$

$$\tilde{\rho}(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \gamma(\mathbf{k}) c_{\sigma}^{\dagger} + (\mathbf{k} + \mathbf{q}) c_{\sigma} \mathbf{k} \quad (4)$$

电子与光子的非弹性散射过程是一个双粒子过程,如图 2 所示.

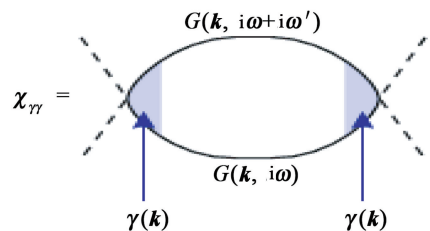


图 2 光与电子相互作用示意图

忽略顶角修正时有

$$\text{Im}\chi''(\mathbf{q}=0, \Omega) = \frac{2}{N} \sum_{\mathbf{k}} \gamma^2(\mathbf{k}) \int \frac{d\omega}{\pi} [f(\omega) - f(\omega + \Omega)] G''(\mathbf{k}, \omega) G''(\mathbf{k}, \omega + \Omega). \quad (5)$$

这样通过拉曼散射实验可以测量电子拉曼响应函数的虚部,也就是测量了有效的电荷密度-密度关联.

电子拉曼散射顶角函数 $\gamma(\mathbf{k})$ 依赖于系统的能带结构,在没有共振散射情形下,它正比于质量张量的倒数,也即能带色散关系在 \mathbf{k} 空间的二阶微分. 因此,拉曼顶角函数继承了晶体的宏观对称性. 充分利用这一对称性分析,可以对布里渊区不同区域的电子拉曼散射贡献进行区分,这对于区别各向异性的电子性质,例如超导能隙等非常有帮助,也正是这一点能充分显示出电子拉曼散射在凝聚态基础研究中的特色和优势. 下面从铜氧化物超导体来更具体地说明这个问题.

忽略一些微小的畸变等因素后,铜氧化物超导体可以看作是二维四方晶格的电子系统,其对称点群为 D_{4h} . 从简单的紧束缚色散关系出发,我们就能得到 B_{1g} 和 B_{2g} 两个对称通道的顶角形式:

$$\gamma_{B_{1g}} = \cos(k_x) - \cos(k_y), \quad (6)$$

$$\gamma_{B_{2g}} = \sin(k_x) \sin(k_y). \quad (7)$$

图3的上图显示了这两个顶角函数在第一布里渊区的幅度分布情况,从图中可以发现, B_{1g} 和 B_{2g} 分别在 $(\pm\pi, 0)$ 和 $(0, \pm\pi)$ (反节点) 和 $(\pm\frac{\pi}{2}, \pm\frac{\pi}{2})$ (节点) 附近有最大幅度,因此可以分别检测这两个区域的电子拉曼散射贡献. 对 d 波超导来说,其超导能隙对称性与 B_{1g} 对称性相似,在反节点方向有最大值,而在节点方向能隙为零. 这样,通过(5)式我们能看出, B_{1g} 通道中超导态的电子拉曼谱在两倍的零温超导能隙处出现奇点,实际测量的拉曼谱表现为一个明显的峰,一般称为超导电子对的拆对峰(pair-breaking peak),它直观地反映了光子转移给超导库珀对的能量达到其结合能量时,会大量拆散凝聚的电子对,引起电子拉曼散射的奇异增强(见图3下图). B_{2g} 通道则探测节点附近的电子拉曼散射贡献,由于 d 波超导在节点附近能隙值趋近于零,所以 B_{2g} 拉曼谱没有明显的峰值,而是两倍能隙值以下出现一个较宽的隆起. 由此可以看出, B_{1g} 和 B_{2g} 通道电子拉曼谱的这种区别,直接反映了 d 波超导能隙的各向异性. 同时,对理想的 d 波超导体,理论上其低能渐进形式在 B_{1g} 和 B_{2g} 通道分别为频率的三次方和一次方(图3下图),在杂质散射存在的情况下都会趋向线性形式. 作为对比,在各向同性 s 波超导体中,低能部分以指数形式下降,这一性质也可以用来

进一步区别不同的超导能隙对称性.

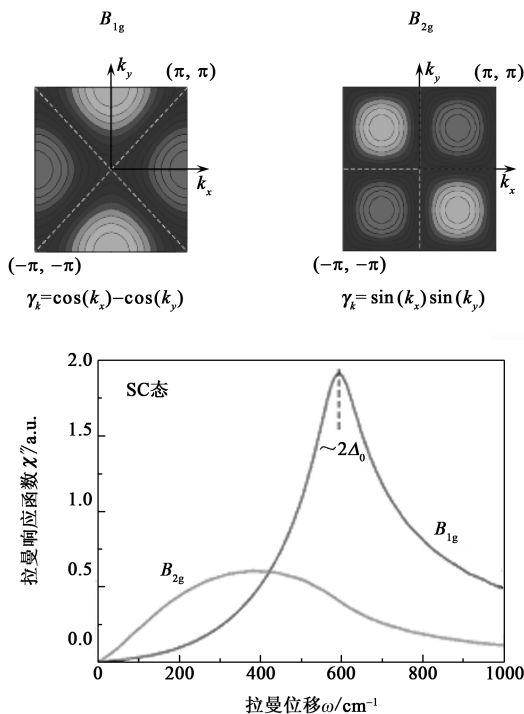


图3 上图为 D_{4h} 对称点群的 B_{1g} 和 B_{2g} 顶角函数在第一布里渊区中的幅度分布示意图; 下图为 d 波超导体电子拉曼谱的理论模拟

2.2 磁拉曼散射基础^[3,4]

磁散射一般发生在各种磁序结构中. 磁激发通常是以磁子(自旋波量子)的形式出现的,磁子的频率一般要比声子低,铁磁激发的更低,一般只能在布里渊散射中观察到,而反铁磁激发频率较高,可以观察到拉曼散射. 通过研究反铁磁自旋波的激发与光子的非弹性散射,可以得到耦合常数,各向异性及磁子-磁子相互作用等信息. 在原理上,磁散射和声子散射是一致的,其散射截面一般由极化率张量确定,那么有效拉曼哈密顿量可写为

$$R = \sum_r \sum_{\alpha, \beta} E_1^\alpha \chi^{\alpha, \beta}(r) E_s^\beta. \quad (8)$$

式中 E_1, E_s , 分别为入射光和散射光的电场矢量. 把极化率张量 $\chi(r)$ 用自旋算符展开,可得

$$\chi^{\alpha, \beta}(r) = \chi_0^{\alpha, \beta}(r) + \sum_{\mu} K_{\alpha\beta\mu}(r) S_r^\mu + \sum_{\mu, \nu} G_{\alpha\beta\mu\nu}(r) S_r^\mu S_{r+\delta}^\nu + \dots \quad (9)$$

式中第一项是瑞利散射项,第二项和第三项是单磁子项, K, G 是张量,由光和自旋系统的耦合强度来决定,其值可以由法拉第旋转和磁线双折射估算. 第四项是双磁子项,它是 ΔS^z 的两个不同位置上大小相似、方向相反的两个自旋的对激发. 一般来说,反铁磁自旋波单磁子激发具有类似声学声子的色散关系,即频率趋于零时激发能量也趋于零,因此与光辐射场不能产生直

接耦合,但在自旋轨道耦合较强的系统中,色散关系曲线被有效抬升,这时可以观察到单磁子散射,而在交换能接近各向同性的系统中可观察到双磁子过程.在磁拉曼散射中,单磁子信号在拉曼张量的对角线和非对角线位置都会出现,而双磁子过程则因系统维度而异,一般在二维四方晶格系统中只存在于 B_{1g} 通道中.但是当中间态的能量和一些电子激发能级匹配时,会发生共振散射,选择定则就会被打破,从而使双磁子过程在别的通道出现.如在铜氧超导体中,在能量约为 2.7J 处的双磁子峰不止在 B_{1g} 通道,在 A_{1g} 和 B_{2g} 通道也可以观察到,且散射峰型不对称,向高能一侧宽化,这些都是由共振效应引起的.

3 关联电子体系的拉曼散射

3.1 常规超导体

拉曼散射是确定超导能隙大小和对称性的主要手段之一. Nb_3Sn 是金属化合物常规超导体,图 4 是其拉曼谱^[5].在温度低于 T_c 时,散射强度在 $2\Delta \approx 50\text{cm}^{-1}$ 处突起,在低能端指数降低,这是和 BCS 理论预测相符的.但奇怪的是,峰值的频率有轻微的对称性依赖,而隧道谱测量和热测量的结果却并不支持能隙各向异性.对此一个有效的解释是,库珀对被破坏时产生的两个电子在与配对通道正交的通道里仍然有相互作用,而强耦合的 E_g 声子事实上是正交于 s 波配对通道的.因此,它可以在电子对拆对阈值以下形成局域态,这可以解释 E_g 能隙线型的异常及能隙的减小^[6].与 E_g 不同, T_{2g} 模式的对破坏特征较弱,峰位基本上和 A_{1g} 在同一位置.之所以其存在声子而峰位不受影响,是因为与 E_g 模式相比它的耦合较弱,因而没有形成局域态.这反映在 T_{2g} 声子的强度较弱,峰的宽度很小,而 E_g 声子因为和传导电子的耦合形成了 Fano 线型,所以其配对对称性应该还是各向同性的,且在 E_g 通道形成了局域态.

电子拉曼散射实验也同样在低于 T_c 时观察到了 MgB_2 的能隙及声子线型的改变^[7].因为对称性的关系,在用偏振平行于 c 轴的光入射时,是看不到二维的 σ 带的,所以可以给出三维 π 带的能隙为 $2\Delta_\pi = 29\text{cm}^{-1}$.在另外的偏振配置下,可以观察到 $2\Delta_\sigma = 100\text{cm}^{-1}$.虽然能隙的大小和别的手段测得的是是一致的,但是拟合出的无序散射率却和电阻率得到的有两倍的不同^[8].Zeyher^[9]重新分析拟合发现,光和 σ 带没有直接的耦合,观测到的能隙是由光

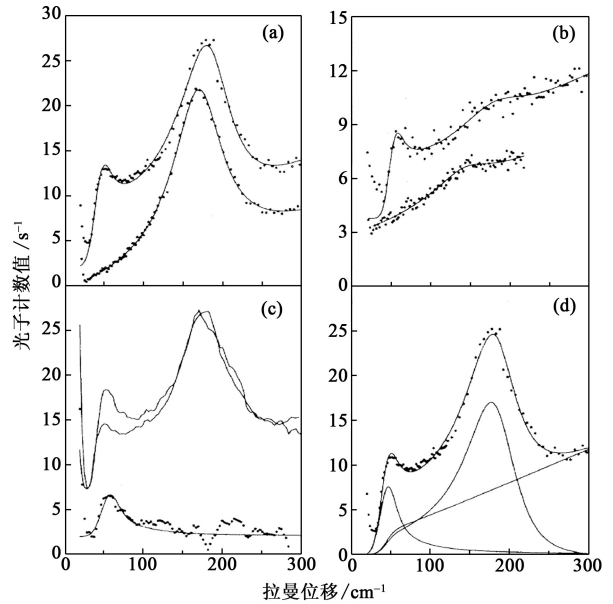


图 4 Nb_3Sn 的拉曼谱 (a), (b) 中上面的曲线测量温度为 1.8K , 下面的为 40K ; (c), (d) 中数据是在 1.8K 测量的. 对比正常态, 在 $T_c = 18\text{K}$ 以下时, 低能端的强度被强烈抑制. 在阈值 50cm^{-1} 附近有一个峰出现; (a), (d) 中的谱是 E_g 对称性的; (b) 中的谱是 T_{2g} 对称性的; (c) 中的上面两个谱中, 一个是在 50cm^{-1} 附近有明显峰出现, 它是 $E_g + A_{1g}$ 对称性的, 另一个是 E_g 对称性的, (c) 中下面的一个谱是 A_{1g} 对称性的 (它由 (c) 中上面的两个谱相减得到); 实线是用宽化的 Maki-Tsuno 函数拟合出的^[5]

与拉曼 E_{2g} 声子耦合产生的. XX 配置的散射谱和上文中 Nb_3Sn 的 E_g 谱类似, 是由剩余相互作用产生的集体束缚态产生的.

3.2 铜氧化物超导体

铜氧化物超导载流子浓度比一般金属低, 在实验上入射光有较小的损耗, 会更有效地进入材料内部, 同时它也是强电子关联体系. 根据前面的介绍, 电子拉曼谱测量的是电荷密度-密度关联函数, 因此铜氧化物超导体是测量电子拉曼散射的比较理想的材料. 事实上, 电子拉曼散射已成为研究高温超导体电子性质的基本手段之一, 几乎遍及单层、双层和多层铜氧面等各个体系. 另外, 由于拉曼散射一般采用可见光激发, 加上材料的载流子浓度较低, 激发光就具有较深的穿透深度 (可达几百埃左右), 因此电子拉曼散射测量到的是体材料电子性质而非表面性质.

图 5 是 $\text{Bi}2212$ 体系的电子拉曼谱. 从图中可以发现, 在过掺杂时, B_{1g} 拆对峰很明显, 低能时有近似 ω^3 的渐进形式. 随着掺杂浓度的降低, 峰型变差, 同时峰位向高频移动, 也就是 2Δ 值随着掺杂浓度降低从 $4k_B T_c$ 增加到 $9k_B T_c$ 左右, 这与 BCS 超导的理论值 $3.52k_B T_c$ 明显不同, 暗示着一种非常规的超导机制. 而 B_{2g} 由于比较扁平, 没有一个很好定义的峰位, 所以其随掺杂是

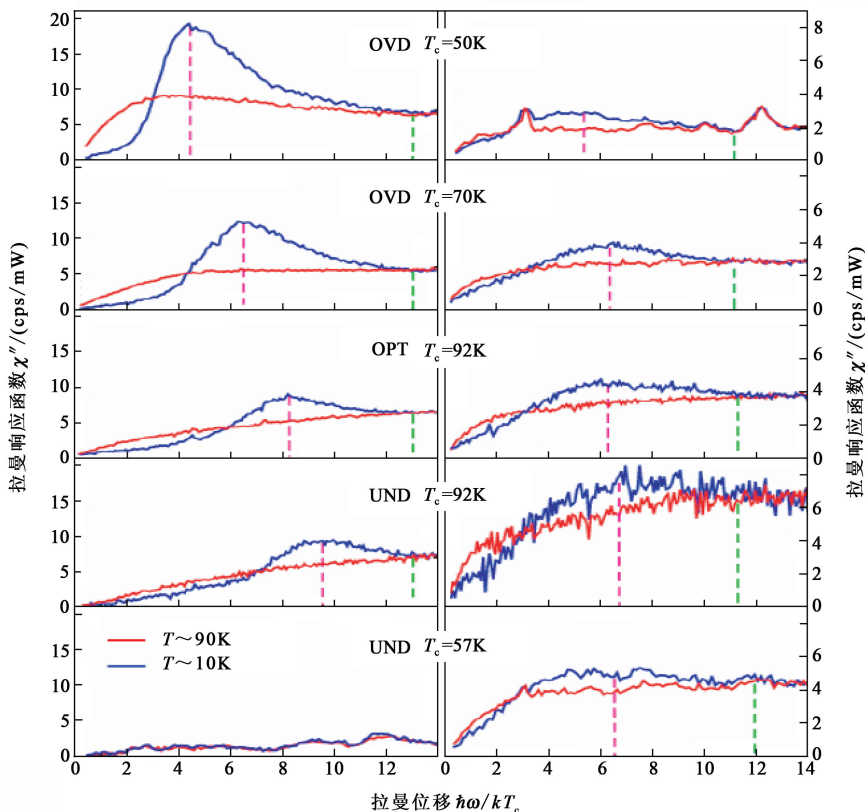


图5 图中灰色曲线没有配拆对峰是正常态电子拉曼谱,黑色曲线有配拆对峰是超导态下的电子拉曼谱,从上而下表示掺杂从过掺杂到欠掺杂.左栏为 B_{1g} 模式,右栏为 B_{2g} 模式^[10](图中 OVD 为过掺杂,OPT 为最佳掺杂,UND 为欠掺杂)

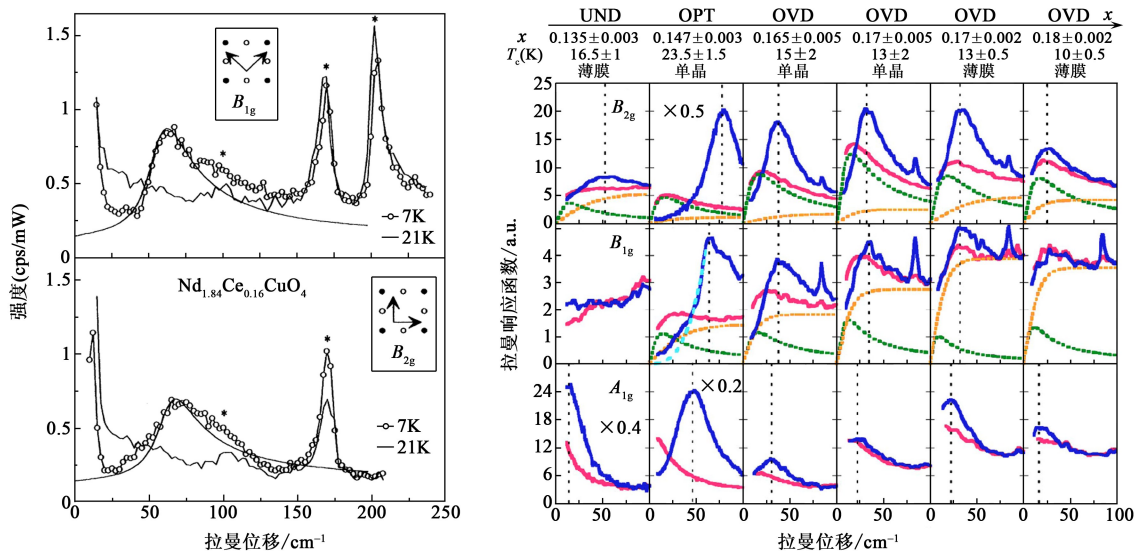


图6 左图^[12]是 $Nd_{1.34}Ce_{0.36}CuO$ 的电子拉曼谱.右图^[13] $Pr_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$ 电子拉曼谱,灰线和黑线分别代表正常态和超导态.图中 UND 为欠掺杂,OPT 为最佳掺杂,OVD 为过掺杂

否变化现在还存在争议.上述结果清晰地反映了能隙的各向异性,与其他实验手段得出的结果是一致的,是支持 d 波配对的主要实验结果之一.相比较而言,电子型的铜氧超导体的电子拉曼谱要更复杂些.图 6 的两组图为两个不同研究组的结果,虽然都可以看到拆对

峰,但是它们的低能渐进方式不一样,且和空穴型铜氧超导体也有较大区别.左图更像是 s 波或者各向异性的 s 波配对,而右图似乎暗示着电子型铜氧超导体有着非单调的 d 波配对形式,也就是说,其能隙最大值不是出现在反节点方向,而是在节点和反节点之间的位

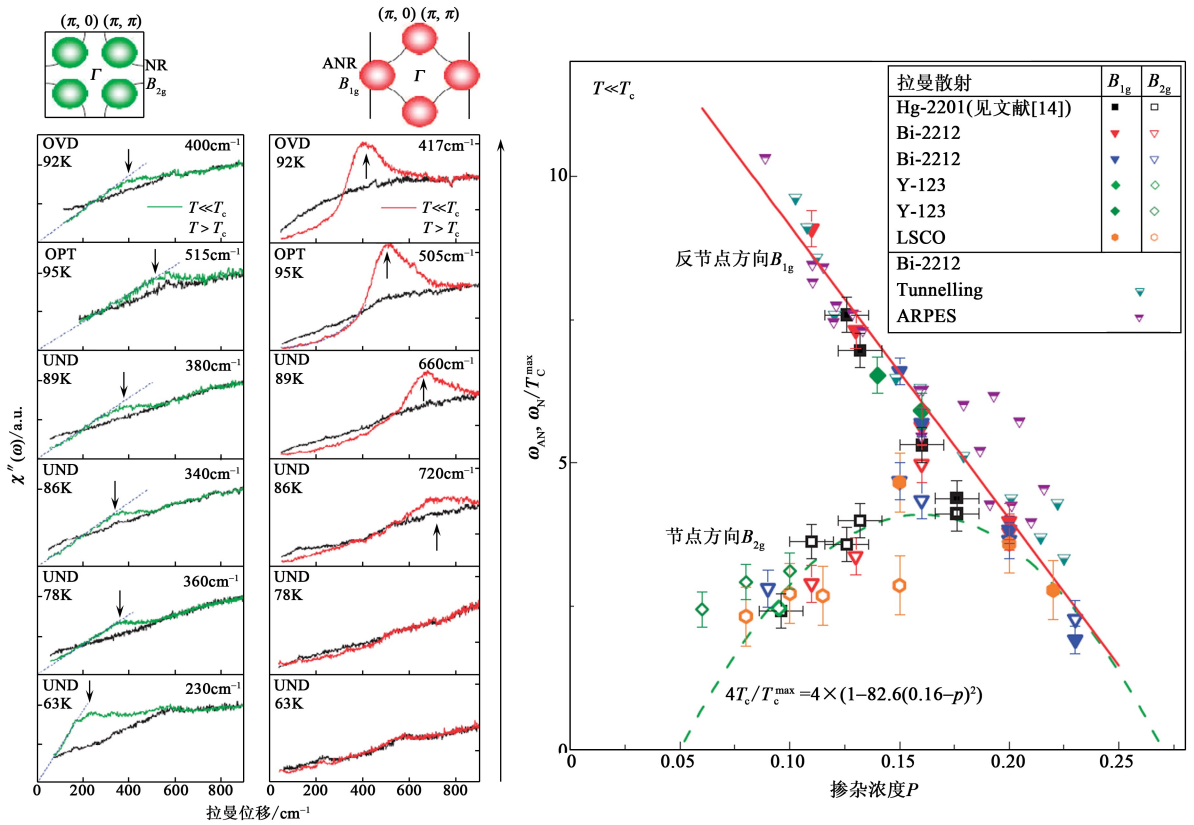


图 7 Hg2201 体系不同掺杂的电子拉曼谱^[14]左图中, 灰线代表超导态的谱, 黑线为正常态; 右图是综合各种实验手段, 画出的两个能隙尺度随掺杂的变化趋势. 图中 UND 为欠掺杂; OPT 为最佳掺杂; OVD 为过掺杂; NR 为节点局域; ANR 为反节点区域

置上^[11], 这样原本在 B_{1g} 方向的能隙最大值, 就会部分地出现在 B_{2g} 通道. 另外, 双带模型也是一种自然的解释^[2].

在图 5 中, 由于峰型和强度的问题, 不能确定 B_{2g} 峰随掺杂的变化. Le Tacon 等^[14] 测量了 Hg2201 体系不同掺杂浓度的电子拉曼谱, 如图 7 左图所示, 发现 B_{2g} 随着掺杂浓度降低而升高 (这和 B_{1g} 是一致的), 而过了最佳掺杂后, 反而随掺杂浓度的降低而降低了. 图 7 右图中也总结了其他实验手段, 如角分辨光电子谱、隧道谱等测得的能隙, 把它们按照最大超导转变温度进行标度, 可以发现两个趋势不同的能隙尺度, B_{1g} 测得的能量随 $p_0 - p$ 变化, B_{2g} 和超导转变温度 T_c 有相同的变化趋势. 这就是所谓的两能隙问题, 它的起源及与超导机制的关系, 目前还在探索中.

赝能隙问题也是铜氧超导体研究的热点之一. 输运测量、隧道谱、角分辨光电子谱等实验显示超导转变之上就有态密度的丢失, 电子拉曼散射测量的是电荷密度-密度关联响应, 因此这种赝能隙现象也应该在电子拉曼谱中有所显示. Blumberg 等^[15] 在 Bi2212 体系的拉曼散射工作中发现, 欠掺杂样品在 600 波数左右出现一个峰, 在正常态就开始出现, 经过分析其不是声子峰; 而在过掺杂样品中, 这个峰

在正常态和超导态都没有出现. 且随着温度从室温降到超导之下, 这个峰逐渐增强, 光滑地穿过超导转变温度. 这些特征与赝能隙是一致的, 被认为是赝能隙在拉曼谱上的反映. 但是比较而言, 关于赝能隙的拉曼报道还很少.

Tassini 等^[16] 在 $La_{2-x}Sr_xCuO$ 的电子拉曼谱中, 在 100cm^{-1} 的范围内发现了一个性质奇异的散射峰, 如图 8 上图所示. 这个峰随温度降低而变得尖锐, 但在远高于 T_c 的温度仍清晰可见, 且在重度欠掺杂区出现在 B_{2g} 通道, 而接近最佳掺杂的轻度掺杂区则在 B_{1g} 通道出现. 结合中子散射等手段, 可以用电子条纹相很自然地解释这个现象, 它可以看作条纹中的电子在电磁波的驱动下的集体振荡激发模式. 图 8 左下图是在重度欠掺杂时, 中子散射、 μSR 等实验观察到的条纹相形态, B_{1g} 配置下的入射光的极化矢量正好平行或垂直于条纹方向, 这样散射光的极化矢量恰好被隔断, 从而看不到其激发模式; 而 B_{2g} 则在入射和散射配置上都有一定的份量, 因此可以看到集体模式. 在轻度欠掺杂时, 条纹方向转过了 45° , 如图 8 右下图所示, 因此情况正好相反, 在 B_{1g} 通道中看到条纹相中电子的集体激发模式.

材料存在反铁磁序时, 当入射光子被自旋吸收

后,可能发生自旋反转,形成单磁子过程.如前所述,由于理想的反铁磁自旋波是声学波,与光不能直接耦合,所以单磁子过程在实验上不容易观察到.观察到较多的是所谓双磁子过程,就是在吸收光子后,在铜氧化物的四方晶格上的相邻两个自旋同时反转,这个过程类似于两个铜离子上的自旋借助中间氧进行的双交换过程.在铜氧化物中,双磁子峰由于强度较高而被广泛地观测到.由于相邻的自旋同时反转,破坏了周围最近邻的6个反铁磁耦合,所以峰位应该在大约 $3J$ (J 是超交换能)的位置出现,这是目前测量铜氧化物超交换能的最准确方法.在铜氧化物母体中,观察到的双磁子峰在 3000cm^{-1} 左右,对应超交换能为 125meV .随着掺杂量增加,反铁磁长程序被破坏,双磁子峰逐渐宽化,并向低能方向移动,显示出随掺杂系统的演化过程.尽管在接近最佳掺杂时,双磁子峰变得很宽很弱,但令人惊奇的是,在加入外磁场后,峰的强度剧烈增加,如图9所示,这表明体系中的反铁磁关联大大增加.这种反铁磁增强被认为是外磁场引入了大量的磁通涡旋,涡旋中心正常态的短程反铁磁关联得到恢复,因此在实验上反映出反铁磁信号的增强.这对铜氧超导配对机制的研究具有重要意义.

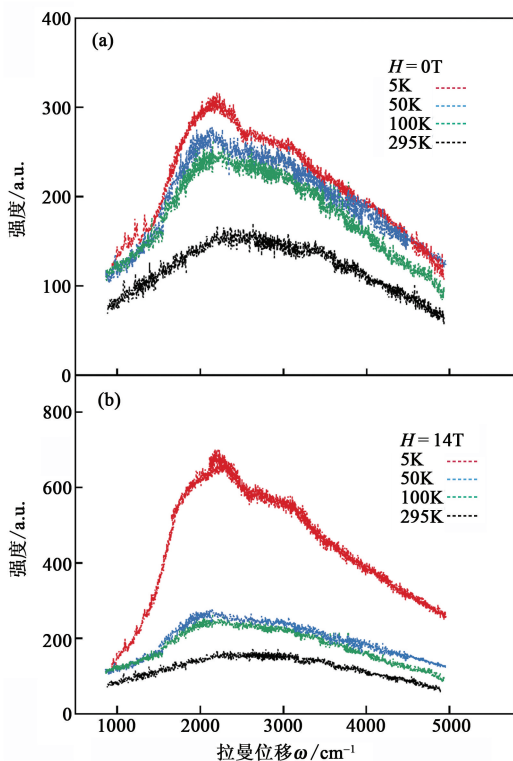


图9 LaSrCuO中外加磁场对双磁子峰的影响^[17]

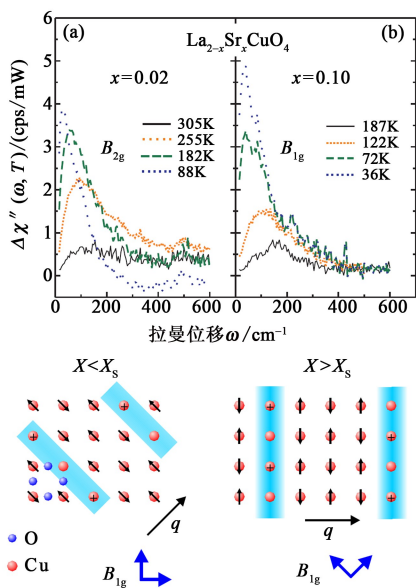


图8 欠掺杂 LSCO 体系的电子拉曼谱^[16]

3.3 铁基超导体

在最近研究比较热的铁基超导方面,也有一些拉曼散射的工作.能带结构计算和角分辨光电子谱等已经证实,这是一个复杂的多带体系. Muschler 等^[18]对 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ 进行了电子拉曼散射研究.由于拉曼散射顶角的影响, B_{2g} 通道测量的是 β 能带(M 点周

围)的性质, A_{1g} 通道测量的是 α 能带(Γ 点周围)的性质.在正常态, B_{2g} 谱随温度强烈变化,这与铜氧超导相似,而 A_{1g}, B_{1g}, A_{2g} 谱则与此相反,几乎不随温度变化.这种强的偏振依赖暗示着 α 能带和 β 能带的电荷载流子弛豫存在根本上的不同,具有强的各向异性及能带依赖的电子相互作用.在超导态, B_{2g} 模式中在 70cm^{-1} 出现一个强散射峰,在 A_{1g} 模式中发现一个较宽的,最大值在 100cm^{-1} 的谱型.这说明在 α 能带隙要比在 β 带大.在频率接近于零时, A_{1g} 与 B_{2g} 谱中都存在着有限的激发,这暗示着有能隙节点的存在,这个节点被认为有可能是无序或者杂质散射造成的.但是稍后的理论计算^[19]指出,无序散射并不会影响能隙的节点,所以这个实验结果更加倾向于一个各向异性的存在节点的能隙.

在铜氧超导体的拉曼谱中,曾经发现由声子和电子连续谱相互影响而产生的不对称的 Fano 线型的散射峰,这被认为是电子-声子耦合存在的证据,虽然还不能确认其在超导机制中的重要性.在铁基超导材料中,同位素效应暗示可能存在较强的电声子耦合^[20],而通过对铁离子的 B_{1g} 拉曼声子的仔细测量,可以推论出其中的电声子耦合系数大约在 0.02 左右^[21].

在铁基超导母体中,结构相变和磁相变之间的关系是研究的热点问题.通过对铁基 122 体系的 3 个母体化合物 AFe_2As_2 ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)进行变温

Raman 研究^[22],发现在从高温的四方相到低温的正交相的结构相变以及同时发生的自旋密度波和结构相变后,每个体系中的 E_g 声子都发生了大约 10cm^{-1} 尺度的较大劈裂,不能够用简单的晶格结构的改变去解释.分析表明,其中可能存在着强的晶格、自旋、轨道相互之间的耦合.

3.4 其他关联电子材料举例

对于关联电子体系中多种序的耦合如自旋声子耦合,用拉曼散射也可以进行测量.自旋声子耦合是一种动态的自旋晶格相互作用,在发生磁相变时导致声子软化或硬化;静态的自旋晶格相互作用也是可以存在的,一般表现为磁弹效应.Zhang 等^[23]对 $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 单晶进行了拉曼散射测量,发现在温度低于 $T_c \approx 83\text{K}$ 后, A_{1g} 声子和 E_g 声子发生了异常的软化现象,并且 A_{1g} 声子在本身禁戒的配置下突然出现.经过和别的手段对比,发现此处存在磁相变.分析表明,晶体中存在很强的自旋声子耦合,耦合系数达到了 40cm^{-1} 左右.而选择定则的失效则暗示着 CoO_6 八面体产生了结构上无序.这种探测多种序耦合的能力对于研究多铁等问题特别有帮助.

值得一提的是,拉曼散射在 Kagome 结构晶格基态研究中的重要作用.自旋为 $1/2$ 的 Kagome 格点上的海森伯反铁磁模型,存在较强的阻挫,是实现自旋液体的良好选择,因此引起了大量研究人员的兴趣.但是这个基态现在还是存在争议的,它有可能是没有破缺对称性的自旋液体,也有可能是破缺了平移对称性的价键晶体.在第二种情况下,单胞将会变大,关联调制会较弱,还会有一个大的自旋隙存在.而拉曼自旋单态激发提供了一个手段来区分自旋液体和破缺对称性的状态^[24],这也是目前已知的最直接的检测方法.

自旋梯子介于二维和三维自旋体系之间的,由两条或多条自旋链相耦合而成的梯状自旋体;由于其特殊的磁结构及强的关联性质,且被认为是与超导现象相关,成为当今凝聚态物理研究的一大课题.磁拉曼散射则是研究这个体系的重要工具之一,通过研究双磁子峰的位置和形状,已经获得了丰富的自旋低能激发信息,这方面的情况可以参阅文献^[25,26],这里不再详细讨论.

4 结束语

综上所述,拉曼散射方法是研究关联电子体系的电子和磁性质的重要手段之一.它通过探测材料

中的电子、光频声子及磁子等各种元激发及其相互关联的响应,可以直接得到超导能隙大小、电声子耦合常数、磁声子耦合常数、交换能 J 等等重要物理参数和低能激发信息.而它在对称性方面的优势,则给我们提供了独具特色的视角去研究布里渊区不同区域的低能激发性质,显示各种有序及不同相之间竞争的演化.随着实验技术的发展,新的调控参数的增加(如磁场,压力等)和关联电子体系丰富的新材料的不断涌现,拉曼散射将深入到更加广阔的研究领域,揭示更加丰富的物理现象.

参考文献

- [1] Devereaux T P, Hackl R. *Rev. Mod. Phys.*, 2007, 79: 175
- [2] 向涛. *d 波超导*. 北京:科学出版社,2007.
- [3] Lemmens P, G'unterodt G, Grosche C. *Physics Reports*, 2003, 375: 1
- [4] Cottam M G, Lockwood D J. *Light Scattering in Magnetic Solids*. New York: Wiley-Interscience,1986
- [5] Dierker S B, Klein M V, Webb G W *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1983, 50:853
- [6] Monien H, Zawadowski A. *Phys. Rev. B*, 1990, 41: 8798
- [7] Chen X K, Konstantinovic' M J, Irwin J C *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2001, 87:157002
- [8] Quilty J W, Lee S, Tajima S *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2003, 90:207006
- [9] Zeyher R. *Phys. Rev. Lett.*, 2003, 90:107002
- [10] Venturini F, Opel M, Devereaux T P *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2002,89:107003
- [11] Blumberg G, Gozar A *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2002, 88: 107002
- [12] Stadlober B, Krug G, Nemetschek R *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1995, 74:4911
- [13] Quazilbash M M, Koitzsch A, Dennis B S *et al.* *Phys. Rev. B*, 2005, 72:214510
- [14] Le Tacon M, Sacuto A, Georges A *et al.* *Nature Physics.*, 2006,2: 537
- [15] Blumberg G, Kang Moonsoo, Klein M V *et al.* *Science*, 1997, 278:1427
- [16] Tassini L, Venturini F, Zhang Q M *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 95:117002
- [17] Machtough L H, Keimer B, Yamada K. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 94:107009
- [18] Muschler B, Prestel W, Hackl R *et al.* *Phys. Rev. B*, 2009, 80:180510
- [19] Boyd G R, Hirschfeld P J, Devereaux T P. *arXiv*, 2010, 1006.5245v1
- [20] Liu R H, Wu T, Wu G *et al.* *Nature*, 2009, 459:64
- [21] Choi K Y, Lemmens P, Eremin I *et al.* *J. Phys. :Condens. Matter*, 2010, 22:115802
- [22] Zhang A M *et al.* unpublished
- [23] Zhang Q M, An M, Yuan S K *et al.* *Phys. Rev. B*,2008, 77:045110
- [24] C pas O, Haerter J O, Lhuillier C. *Phys. Rev. B*, 2008,77: 172406
- [25] Gozar A, Blumberg G, Dennis B S *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2001, 87:197202
- [26] Konstantinovic M J, Popovic Z V, Isobe M *et al.* *Phys. Rev. B*, 2000, 61:15185