

國立交通大學

電子物理研究所

博士論文

過渡金屬氧化物之電荷、軌域與自旋有序

Charge, Orbital, and Spin Order of Transition-Metal Oxides



研究生：趙國勝

指導教授：黃迪靖

中華民國九十六年十月

過渡金屬氧化物之電荷、軌域與自旋有序

Charge, Orbital, and Spin Order of Transition-Metal Oxides

研究生：趙國勝

Student : Kuo-Sheng Chao

指導教授：黃迪靖

Advisor : Di-Jing Huang

國立交通大學
電子物理系
博士論文



A Dissertation
Submitted to Institute of Electrophysics
College of Science
National Chiao Tung University
in Partial Fulfillment of the Requirement
for the Degree of
Doctor of Philosophy
in Electrophysics

October 2007
Hsinchu, Taiwan

中華民國九十六年十月

過渡金屬氧化物之電荷、軌域與自旋有序

學生：趙國勝

指導教授：黃迪靖

國立交通大學電子物理系博士班

摘要

過渡金屬氧化物中，電子的電荷、軌域以及自旋之間的交互作用與其豐富的物理現象有著緊密的關係。本論文研發共振軟 X 光磁散射技術，並直接量測過渡金屬氧化物中， $3d$ 電子的電荷、軌域以及自旋有序。

利用共振軟 X 光散射技術，本論文的實驗結果提供四氧化三鐵(Fe_3O_4)的電荷及軌域有序排列的決定性證據，並探討其 Verwey 相變與電荷軌域有序的關係。在 Verwey 相變溫度附近， Fe_3O_4 的電阻值有一熱滯後(thermal hysteresis)現象，與共振軟 X 光散射強度對溫度的變化一致，說明 Verwey 相變為電荷軌域有序相變。

我們亦闡明錒錳氧化物(TbMn_2O_5)的多鐵電性現象 (multiferroicity) 之微觀機制的基本對稱性，實驗結果顯示錒錳氧化物的多鐵電性現象決定於材料的磁結構與對稱性。 TbMn_2O_5 的有序反鐵磁結構產生一個等效「內電場」，進一步藉由磁電效應(magnetoelectric effect)產生電極化，而形成多鐵電性現象。

本論文的第三個主題是半摻雜單層錳氧化物的反鐵磁相變，與其電荷軌域有序的陽離子半徑效應。共振軟 X 光散射結果顯示，鈦鈣錳氧化物的電荷軌域有序現象比鐳錳錳氧化物更具有三維的特性。我們並發現

鏷鋇錳氧化物在三維反鐵磁相變溫度以上時，具有二維短程反鐵磁有序排列。隨著溫度下降，二維反鐵磁有序相關長度 (correlation length) 呈現指數函數形式的增加，然後轉變成三維反鐵磁有序。



Charge, Orbital, and Spin Order of Transition-Metal Oxides

Student : Kuo-Sheng Chao

Advisor : Di-Jing Huang

Department of Electrophysics
National Chiao Tung University

ABSTRACT

In some transition-metal oxides, strong interactions among electronic spins, charge, and orbitals are intimately connected to a rich variety of physical phenomena. We developed an experimental technique of resonant soft x-ray scattering to detect charge, orbital and spin ordering of novel oxides. With the photon energy about the L -edge ($2p \rightarrow 3d$) of transition metal ions, resonant soft-x-ray scattering is a dipole-allowed transition and suitable for probing the ordering of $3d$ states directly and with high sensitivity.

Magnetite exhibits a metal-to-insulator transition known as the Verwey transition. Although magnetite is believed to be a classic example of charge ordering, the existence of its charge ordering has been an issue for longer than half a century. We report experimental evidence for the charge-orbital ordering in magnetite below the Verwey transition. Measurements of O K -edge resonant x-ray scattering on magnetite reveal that the O $2p$ states in the vicinity of the Fermi level order along the c axis with a spatial periodicity twice the lattice parameter in the undistorted cubic phase. Such a charge-orbital ordering vanishes abruptly above the transition and exhibits a thermal hysteresis, correlating closely with the Verwey transition.

We also present studies on the multiferroelectric phenomenon of frustrated magnets derived from magnetism. Based on measurements of soft-x-ray magnetic scattering and symmetry considerations, we demonstrate that the magnetoelectric effect in TbMn_2O_5 arises from an internal field determined by $\mathbf{S}_q \times \mathbf{S}_{-q}$ with \mathbf{S}_q being the magnetization at modulation vector q . Our results set fundamental symmetry constraints on the microscopic mechanism of multiferroicity in frustrated magnets.

The third subject is on the quasi-2D magnetic ordering of layered manganites and

their charge-orbital ordering associate with different sizes of cations. Orbital ordering of $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{1.5}\text{MnO}_4$ exhibits a stronger three-dimensional character and a dramatically enhanced transition temperature, as compared with those of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$. The correlation length of orbital ordering along the c-axis in $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{1.5}\text{MnO}_4$ is about half of the in-plane one. Our results indicate that reductions in the one-electron bandwidth and quenched disorder strongly enhance the stabilization of charge-orbital ordering. In addition, we investigated the antiferromagnetic (AFM) transition of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ and found that quasi-2D incommensurate AFM short-range order exhibits at temperatures above the Neel temperature (T_N). The spin correlation follows the same exponential growth in inverse temperature as those observed in quantum Heisenberg antiferromagnets. When the temperature cools across T_N , on top of the dimensional crossover, the 2D incommensurate AFM order collapses to stabilize the 3D commensurate AFM order.



誌謝

回首以前，我自己應該要很訝異我可以拿到博士學位。博一的我，基礎不好，眼高手低，遇到困難還非常容易放棄。這對於做科學研究實驗是非常不好的。

我能拿到學位，首先一定要感謝我的指導教授黃迪靖老師。老師在研究與生活上是我學習的榜樣，對我盡心盡力且嚴厲的指導，讓我學習到做事與研究的態度及方法，必須是全心全意與完全投入的，徹底的解決，不完成不罷休。在我打混的時候，老師會非常生氣地花費時間與力氣來糾正我，讓我慢慢改變自己，最後，我也獲得很不錯的實驗成果。當然，還達不到老師的標準，但我相信博士生學習到的積極、樂觀的求知態度，在將來一定很受用。此外，我也要感謝蕭錫鍊老師在物理知識與實驗上的啟蒙，給予我指導與幫助，令我獲益良多，要是沒有蕭錫鍊老師的推薦，我根本不可能唸博士班。感謝褚德三老師，在博士生一、二年級時，耐心地指導我。感謝岡本淳博士帶領著我做實驗，讓我真正學習到實驗一絲不苟的態度與精神。感謝林宏基博士，在我學習處在低潮的時候，開導我。

另外我要感謝在學習上和我一起奮鬥的同學們添全、律堯與文斌，修課的時後，有問題我們常常相互討論，借筆記，讓我學習過程充滿快樂與順利，我才有機會通過資格考這一關，那是在大學不用心在功課上的我所沒辦法體會的。感謝長生、志謀、皇文、小六、智勝與淑齡在實驗與論文上大力的幫忙，有你們我的求學路程順利很多，也增長很多知識。感謝豐傑學長、魏全裕，在我需要幫忙的時候你們都會適時的伸出

援手，我才可以熬過博士班這個階段。感謝高進學長，我在博一書常常唸不通，學長指導我並且幫我解惑，在我打混的時候，更是勇於糾正我。感謝張春富，一開始到同步如果沒有你，我還真難適應。

還要感謝台大凝態中心陳正弦教授、清華大學物理系牟中瑜教授、交通大學電子物理系莊振益與仲崇厚教授以及交通大學物理所林俊源教授在博士班口試對我的指導與督促，讓論文更趨於完整。

當然要最感謝我的父母親及家人，承受我的任性，不管我是好是壞，爸爸媽媽與妹妹都大力的支持我、幫忙照顧我的大家庭，成為我最大的避風港，讓我得以安心地完成博士論文。

最後，感謝我的妻子富玲，陪著我一路走完求學生涯，這段時間，我們經歷了人生非常多的波折，從無憂無慮到有一陣子要為生活煩惱，我們都相偕一起努力的走過來，後來生了浚浚辰辰，更是豐富我們的人生。

所以，我要將博士論文，
獻給我的妻子富玲與兒子洋浚與洋辰。

