

## 第一章 緒論

1954年，皮爾斯(Peierls)提出電荷密度波(Charge Density Wave, 簡稱CDW)模型，認為線性金屬在低溫時，因為電子與聲子的交互作用，造成靜態晶體結構的週期性扭曲變形，成為不穩定態，引起電子電荷在空間上形成週期性調整，稱為電荷密度波。進而在電子費米面附近，波向量 $Q = 2k_F$ 處產生新的能隙<sup>[1]</sup>，此時，價電子必須要有較高的能量才能躍遷成為傳導電子，造成線性金屬的電阻率變大，所以電荷密度波的發生伴隨著金屬—絕緣電性的相轉變。

一般而言，具有電荷密度波相變的低維度材料，包括有機和無機固體，其形成線性鏈的基本晶體結構。大多數此類材料為絕緣體或半導體，但因具有部分填滿的電子能帶，高溫時會展現金屬的特性<sup>[2]</sup>。以下介紹一些典型的準一維電荷密度波材料：

1. 混價鏈型白金化合物： $K_2Pt(CN)_4Br_{0.3} \cdot 3.2H_2O$  (簡稱KCP) 其最大異向性的特徵結構就是圓柱陣列的 $Pt(CN)_4$ 單位，此單位中的 $Pt^{2+}$ 有全滿的能帶，呈現半導體。不過此化合物中的共同離子Br將 $Pt(CN)_4$ 電子移走，以致於變成部分填滿而展現金屬性質。偏振反射光譜實驗數據顯示強烈異向性的光譜響應，並可推測電導率的比例 $\sigma_{//} / \sigma_{\perp}$  約為 $10^5$  ( $\sigma_{//}$ ：平行鏈狀方向， $\sigma_{\perp}$ ：垂直鏈狀方向)<sup>[3,4]</sup>。

2. 過渡金屬硫屬化合物： $MX_3$  (M：IV或V族過渡金屬，X：

硫屬元素)的化合物具有三角柱型的 $\text{MX}_6$ 單位，並呈線性排列，這類化合物(如 $\text{NbSe}_3$ 和 $\text{TaS}_3$ )的M有部分填滿的電子能帶，因此在高溫時會有金屬性質<sup>[5,6]</sup>。另外， $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ 化合物結構中的 $\text{TaSe}_4$ 沿著 $c$ 軸成長，鏈與鏈由I原子區隔開，室溫下沿著鏈軸方向的電導率 $\sigma_c \sim 10^3\text{-}10^4 \text{ }\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ，而垂直於 $c$ 軸方向上的電導率則大約小了10到 $10^3$ 倍，可見其結構對電導率異向性的影響<sup>[2]</sup>。

3. 過渡金屬氧化合物： $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ 結構中的扭曲 $\text{MoO}_6$ 八面體在單斜晶系 $[102]$ 方向有角共享，因此沿著 $b$ 軸堆積排列形成一個提供電子的傳輸鏈。在室溫下，沿著 $b$ 軸的電導率 $\sigma_b = 3 \times 10^2 \text{ }\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ，其他兩個垂直此軸的 $\sigma_{2a-c} = 10 \text{ }\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 和 $\sigma_{2a+c} = 0.5 \text{ }\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ <sup>[7]</sup>，同樣地顯示出結構的異向性影響電荷傳輸性質。

4. 有機線性鏈化合物： $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ 的組成分子TMTSF層層相疊，且沿著鏈方向有很大的 $\pi$ 軌域疊合，扮演提供電子傳輸的角色。偏振反射光譜顯示垂直鏈軸方向的電導率 $\sigma_{dc}$ 小於平行鏈方向的電導率<sup>[8]</sup>。

以上四種無機或有機的材料，都具有單一方向的結構異向性，且其 $d$ 軌域電子的混成主導電荷傳輸性質。近幾年來，科學家對於具有 $3d$ 軌域電子的材料特別感到興趣，例如 $\text{LaMnO}_3$ 系統中， $\text{Mn}^{3+}$   $3d$ 軌域的簡併能階因楊-泰勒效應的不穩定，使得 $\text{MnO}_6$ 八面體晶格扭曲，

原本立方對稱的晶格變成四角晶系 ( Tetragonal ) 或正交晶系 ( Orthorhombic )，造成能量較低的三重簡併  $t_{2g}$  能階與能量較高的雙重簡併  $e_g$  能階分裂， $Mn^{3+}$  的  $d$  軌域有四個價電子，遵守 Hund's rule，所以有三個  $d$  軌域電子填入  $t_{2g}$  能階，一個  $d$  軌域電子則會填入  $e_g$  能階，此時  $Mn^{3+}$  的電子組態  $t_{2g}^3 e_g^1$ ，總自旋量  $S = 2$ 。 $LaMnO_3$  因為沒有摻雜鹼土族元素，所以  $t_{2g}$  能階電子趨於穩定，且不易與氧的  $2p$  軌域混成，又因為強庫侖作用，使得  $t_{2g}$  電子區域化，區域化自旋  $S = \frac{3}{2}$ ，故不參與雙重交換作用。至於  $e_g$  能階之電子雖易與氧  $2p$  軌域混成，但因為只有  $Mn^{3+}$  而無  $Mn^{4+}$ ，所以仍受到強庫侖作用而趨向於穩定無載子 (Carrier undoped) 狀態，形成所謂的莫特絕緣體 (Mott insulator)<sup>[9]</sup>。<sup>[10]</sup> 但當摻雜了適當含量的鹼土族元素之後，就會產生雙重交換作用的機制，因為一旦摻雜， $Mn^{3+}$ 、 $Mn^{4+}$  會共同存在於樣品系統中，錳離子的  $e_g$  能階產生了電洞，某一錳離子  $e_g$  能階電子就有機會躍遷至另一錳離子未被占據的  $e_g$  能階，形成傳導電子。又此時  $e_g$  能階上可自由移動的電子，其自旋方向受到 Hund's rule 的限制，會與錳離子區域化的  $t_{2g}$  能階電子自旋方向平行，而顯示出了鐵磁性<sup>[11]</sup>。相較之下，具有  $4d$  和  $5d$  軌域的過渡金屬氧化物，其重要的特徵就是  $d$  軌域電子分布更廣，並與周圍氧八面體  $2p$  軌域有強烈交互作用，導致電子與晶格結構發生變化。且由於  $5d$  電子軌域的延伸，造成更大屏蔽效應，

顯著地降低庫倫作用力，因此比  $3d$  材料具有更好的傳導性質<sup>[12]</sup>。

本論文主要探討具有  $4d$  電子軌域的  $\text{BaRuO}_3$  及  $5d$  電子軌域的  $\text{BaIrO}_3$  和  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  單晶樣品的光譜特性。其中  $5d$  比  $4d$  電子軌域更加的延伸，因此會有更強的金屬鍵（指  $c$  軸方向穿過八面體共享面的鍵），所以更顯現出電荷密度波的不穩定性。首先，9 層晶相的  $\text{BaRuO}_3$  延著  $c$  軸方向的大約在 50 K 時展現鐵磁的有序相變，電性則在高溫時呈現與溫度線性相依的金屬性，而大約 100 K 以下電阻率則明顯增加，與電荷密度波的形成相關<sup>[14]</sup>。其次， $\text{BaIrO}_3$  在溫度約為 175 K 時產生電荷密度波和微弱的晶格扭曲，使得費米面裂開，造成絕緣相，且伴隨著鐵磁的有序相變，沿著  $c$  軸方向溫度約為 80 K 以下時，因為費米面的部份裂開，電導率顯現金屬性，且降到約為 26 K 時能隙完全打開，造成莫特金屬-絕緣相變（Mott-like transition）<sup>[15]</sup>。而  $\text{BaRuO}_3$  和  $\text{BaIrO}_3$  的變溫光譜中發現結構扭曲伴隨虛能隙的產生<sup>[13]</sup>。最後， $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  隨著降溫過程，由磁化曲線發現在大約 240 K 顯現鐵磁的有序相變；大約 200 K 時有金屬-絕緣的相變<sup>[16]</sup>。因此，我們有興趣探討這些系統的雷射拉曼散射光譜與全頻光譜，冀望了解其晶格和電子結構與電荷密度波及磁性相變的相關性。

本論文其他章節大綱介紹如下：

第二章為研究背景，介紹在低維度材料中，電荷密度波的行為與

特性。

第三章介紹分析原理及應用，包括認識義大利物理學家 Ugo Fano 與其提出的「Fano Effect」。

第四章為實驗步驟，介紹樣品的晶格結構、電性及磁性。

第五章為實驗結果與討論，研究  $\text{BaRuO}_3$ 、 $\text{BaIrO}_3$ 、 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  之雷射拉曼散射光譜及全頻光譜。

第六章為討論與未來展望。