

國立交通大學
物理研究所

碩士論文

Na_xCoO_2 近緣吸收光譜之極
性相依現象探討與比熱研究

Investigation of the polarization dependence in the
XANES spectra and of the specific heat of Na_xCoO_2

研究生：徐家治

指導教授：林俊源 教授

中華民國九十八年七月

Na_xCoO_2 近緣吸收光譜之極性

相依現象探討與比熱研究

Investigation of the polarization dependence in the
XANES spectra and of the specific heat of Na_xCoO_2

研究生：徐家治

Student : Chia-Chih Hsu

指導教授：林俊源

Advisor : Jiunn-Yuan Lin



A thesis
Submitted to Institute of Physics
College of Science
National Chiao Tung University
in partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master
In
physics

July 2008
Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年七月

Na_xCoO₂ 近緣吸收光譜之極 性相依現象探討與比熱研究

學生：徐家治

指導教授：林俊源

國立交通大學物理研究所碩士班

摘 要



在 Na_xCoO₂ 的 O K-edge X 光近緣吸收光譜中，我們觀察到隨著入射光電場偏振方向的改變，光譜會產生一顯著的極性相依現象。這似乎不能以一般認為的，在 Na_xCoO₂ 中 e_g states 簡併的說法來解釋。因此我們製備了 $x = 0.68$ 及 $x = 0.75$ 的薄膜樣品進行偏極化的 XANES 實驗，觀察此現象是否與溫度相依，並以實驗數據及理論計算試圖解釋此極性相依現象的成因。在分析了 Na₁CoO₂ 系統的能態密度後，我們推測在 Na_xCoO₂ 的 O K-edge 吸收光譜中 pre-edge 部分不同能量處的峰值，可能並不單純緣於 Co³⁺ 及 Co⁴⁺ 的 e_g 軌域提供的空態，另一原因是由於被電子占據的 Co 3d 軌域在空間中的不對稱性造成了 O

$2p$ 軌域與之混成後，使 $p_{x,y}$ 與 p_z 在能量上也被分開了。

另外，我們也對 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶進行了比熱及磁性量測，並且在 $T = 8 \text{ K}$ 及 $T = 15 \text{ K}$ 處各發現了一個相轉變；我們也從數據中發現此 15 K 以及 8 K 處的相生成是相依於降溫速率的，而此相依性的產生則是決定於樣品中 Na 離子機動性的存在溫區。最後，根據比熱數據中相變溫度隨外加磁場移動的行為，並且在經過磁化率的確認後，推斷 15 K 及 8 K 是 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 的反鐵磁相變溫度。磁場中 15 K 及 8 K 處的反鐵磁態轉變成鐵磁態。



Investigation of the polarization dependence in the XANES spectra and the specific heat of Na_xCoO_2

student : Chia-Chih Hsu

Advisor : Dr. Jiunn-Yuan Lin

Institute of physics

National Chiao Tung University

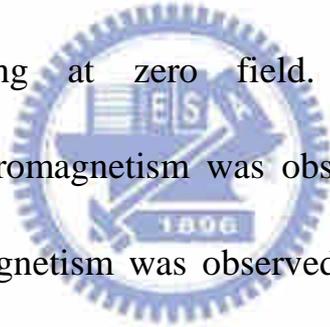


Abstract

The soft X-ray absorption spectra (XAS) of Na_xCoO_2 revealed marked and puzzling polarization dependence. It can not be explained by the degeneracy of e_g states generally believed in Na_xCoO_2 . We fabricated the thin films of $x = 0.68$ and $x = 0.75$ to investigate the polarization dependence of XAS. We also try to explain this phenomenon with the first principle DFT calculations. After the analysis of the DOS of Na_xCoO_2 , we propose that the pre-edge peaks at 529 eV and 530 eV of Na_xCoO_2 O-K edge may be not solely due to the unoccupied states of Co^{3+} and Co^{4+} e_g states, but also due to the spacial asymmetry in the occupied Co 3d orbitals. Due to the hybridization between Co 3d & O 2p

orbitals, the $p_{x,y}$ and p_z states will be non-degenerate.

Besides the XANES measurements, we performed the specific heat and magnetization experiments on $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ single crystal to investigate the phase diagram. It is found that there are two new phase transitions at $T = 8$ K or $T = 15$ K, respectively. The occurrence of the phase transition at $T = 15$ K and $T = 8$ K depend on the cooling rate through the temperature region that the mobility of Na ions exists. Finally, we conclude that both the 8 K and 15 K transitions are of the antiferromagnetic ordering at zero field. The transition from antiferromagnetism to ferromagnetism was observed for both ordering states. Therefore, metamagnetism was observed in both 8 K and 15 K transitions of $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$.



致 謝

感謝我的家庭，我知道無論我遭遇甚麼挫折，背後都有你們支持著，讓我可以繼續向前走。如果我有一丁點的勇敢，我也要把它歸功於你們，因為你們是我最堅實的後盾。

感謝 林俊源老師這兩年來對我工作態度以及專業素養上的訓練，我從老師您身上學到很多，我相信即使未來離開了學校投入職場，這些訓練將使我足以和競爭者比肩，感謝老師的栽培，謝謝。

感謝 Group 中的學長姐，在研究中遇到無法解決的問題時，我總是向你們求救，而你們也總是願意犧牲自己的時間對我伸出援手，尤其是謝志昌學長，我實在是給你添了很多麻煩，真的是很謝謝你。

感謝同步輻射中心的李振民大哥以及小六學姊，我常常都覺得自己可能是最讓你們頭痛的 user，常常在休息時間打擾你們，有時候甚至很晚了還要來處理 beamline 上出的狀況，感謝你們對我付出這麼多耐心，謝謝。

感謝 鄭弘泰老師、許貞雄老師，以及 林保安博士，謝謝你們願意幫助我，花了許多的時間跟我討論數據，每一次與你們討論過後，難題都少了一些，論文又更完備一些，謝謝你們。

感謝我的學弟妹們，粗心的我在實驗時常常丟三落四的，你們除

了提供幫手外還經常提醒我一些細節，謝謝你們，你們都非常優秀，
一定一切都會很順利的，加油！

最後，我想感謝我的女友，怡君。謝謝你一直都很體貼我，從來
不會因為我的忙碌而有所怨懟，只要想到工作結束時有妳在等我，我
就覺得自己真是太幸福了。在交大遇到了妳是我最快樂的事，謝謝妳
給我的溫暖，有妳真好。

讓我再一次的謝謝大家，少了你們之中的任何一個人，我都不可
能完成碩班的學業，謝謝。



目 錄

中文摘要	i
英文摘要	iii
誌謝	v
目錄	vii
圖目錄	ix
第一章	緒論.....	1
第二章	實驗方法.....	5
2.1	樣品製備-薄膜製備.....	5
2.1.1	靶材製備.....	5
2.1.2	薄膜磊晶.....	6
2.1.3	熱擴散.....	9
2.1.3(a)	Na _{0.68} CoO ₂ 熱擴散流程.....	11
2.1.3(b)	Na _{0.75} CoO ₂ 熱擴散流程.....	11
2.2	樣品製備-Na _{0.832} CoO ₂ 單晶製備.....	13
2.3	測量裝置及原理.....	14
2.3.1	X-ray 繞射分析.....	14
2.3.2	X 光吸收近邊緣結構光譜(XANES).....	15
2.3.2(a)	XANES 原理簡介.....	15
2.3.2(b)	自我吸收光譜(self-absorption)校正.....	16
2.3.2(c)	HSGM 裝置簡介.....	18
2.3.3	比熱量測.....	20
2.3.3(a)	PPMS 基本構造.....	20
2.3.3(b)	比熱測量原理.....	22
2.3.3(c)	比熱實驗操作流程.....	26
第三章	電子組態與極性相依現象介紹.....	28
第四章	Na _x CoO ₂ 相圖簡介.....	36
第五章	實驗結果與討論.....	45
5.1	近緣吸收光譜部分.....	45
5.1.1	實驗設計.....	45
5.1.2	XRD 實驗結果.....	45
5.1.3	XANES 實驗結果.....	46
5.2	比熱及磁性量測部分.....	65
5.2.1	實驗設計.....	65
5.2.2	不同降溫速率的比熱變化.....	65

5.2.3	外加磁場下的比熱行為與磁化率量測·····	74
第六章	總結·····	125
參考文獻	·····	127



圖 目 錄

圖 1-1	LDA 計算之 Na_xCoO_2 能帶結構.....	2
圖 1-2	Na_xCoO_2 的豐富相圖[15].....	4
圖 2-1	雷射蒸鍍系統裝置圖.....	7
圖 2-2	仿造 Kenji Sugiura 等人製膜步驟[3].....	10
圖 2-3	壓錠示意圖[4]	12
圖 2-4	鈉蒸氣之重量損失與溫度關係圖[5].....	13
圖 2-5	X光吸收光譜之電子及螢光產率原理圖.....	16
圖 2-6	6m HSGM 光束線光學系統配置圖[7].....	19
圖 2-7	PPMS 構造圖.....	21
圖 2-8	Calorimeter Puck 示意圖[8].....	21
圖 2-9	比熱測量示意圖[9].....	22
圖 2-10	T_p 對 t 作圖及其擬合曲線.....	24
圖 2-11	樣品與 platform 接面示意圖.....	27
圖 3-1	Na_xCoO_2 的結構，上圖為側視圖 [1]，下圖為 ab 平面俯視圖	29
圖 3-2	Na_xCoO_2 中晶格常數與鈉含量之關係圖[14].....	29
圖 3-3	鈷氧八面體的扭曲方式[2].....	30
圖 3-4	晶格場及三角形扭曲對 Co 離子 $3d$ 軌域之能階分裂圖...	31
圖 3-5	Ref. 22 中 $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 單晶 O K -edge 吸收光譜的 pre-edge 部分.....	32
圖 3-6	Ref. 23 中 $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$ 及 $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ 單晶 O K -edge 吸收光譜的 pre-edge 部分.....	33
圖 3-7	$\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$ 及 $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ 單晶以 O K -edge 吸收光譜的 pre-edge 部分.....	34
圖 4-1	不同鈉含量之 Na_xCoO_2 磁化率及電阻率對溫度關係圖 [15].....	37
圖 4-2	Ref. 19 中對 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 樣品進行(a)比熱量測，(b)磁化率量測，(c)電阻率量測.....	38
圖 4-3	Ref. 19 中以 $H = 10$ Oe 之數據取磁化率倒數.....	38
圖 4-4	$\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 繞射強度投影至倒空間中 (h,k) 平面上的圖形	39
圖 4-5	$\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 的中子散射數據.....	41
圖 4-6	左圖為 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 平行 $(0,0,l)$ 方向的磁振子色散關係，右圖為依據左圖的自旋波 (spin-wave) 模型而推斷出的磁性結構示意圖.....	42

圖 4-7	Ref. 20 中 $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 之 χ - T 圖.....	43
圖 4-8	Ref. 21 中 $\text{Na}_{0.85}\text{CoO}_2$ 之比熱及磁化率數據	44
圖 5-1	Na_xCoO_2 薄膜 XRD 繞射圖形.....	46
圖 5-2	$\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$ 的室溫光譜.....	47
圖 5-3	$\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 的室溫光譜.....	48
圖 5-4	$\text{Na}_{0.66}\text{CoO}_2$ 及 Na_1CoO_2 中氧的能態密度.....	51
圖 5-5	Na_1CoO_2 的 DOS.....	53
圖 5-6	Na_1CoO_2 中的電荷密度示意圖.....	54
圖 5-7	LiCoO_2 、 $\text{Li}_{0.96}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_{0.6}\text{CoO}_2$ 的 XANES 光譜.....	55
圖 5-8	Na_1CoO_2 及 Li_1CoO_2 氧的能態密度.....	57
圖 5-9	Li_1CoO_2 及 Na_1CoO_2 中 Co-O 三角形晶格示意圖.....	59
圖 5-10	$\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$ 室溫光譜與 Ref. 30 中 $\text{Li}_{0.6}\text{CoO}_2$ 光譜之比較..	60
圖 5-11	$\text{Na}_{0.66}\text{CoO}_2$ 與 Na_1CoO_2 系統中 Co 的能態密度.....	62
圖 5-12	$\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$ 在 $T = 18 \text{ K}$ 時的吸收光譜.....	64
圖 5-13	不同降溫速率下的 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶比熱數據.....	66
圖 5-14	Ref. 21 中的 $\text{Na}_{0.85}\text{CoO}_2$ 熱膨脹係數與溫度關係圖.....	67
圖 5-15	$\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 在 $T = 265 \text{ K} \sim 300 \text{ K}$ 的比熱數據.....	68
圖 5-16	以”上慢下快”及”上快下慢”的降溫速率量測 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 比熱.....	69
圖 5-17	以 15 K/min 降溫，但在不同溫度停留兩小時測量之 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 比熱數據.....	71
圖 5-18	^{23}Na NMR 在不同溫度下的頻譜.....	73
圖 5-19	四重極譜線對比於中央譜線的相對強度 f 與溫度的關係圖.....	73
圖 5-20	low entropy state, $H // ab$, $H = 1 \text{ T}$ 的 M - T curve.....	75
圖 5-21	low entropy state, $H // ab$, 在 2 K 、 10 K 、 17 K 及 25 K 的 M - H curve.....	77
圖 5-22	$\text{Na}_{0.85}\text{CoO}_2$ M - T 圖[27].....	78
圖 5-23	(a) $\text{Na}_{0.85}\text{CoO}_2$ 在不同溫度下的 M - H 圖, (b)將 $H // c$ 方向數據以 dM / dH 對 H 作圖[27].....	79
圖 5-24	$\text{Na}_{0.85}\text{CoO}_2$, 在不同磁場下的比熱數據[27].....	80
圖 5-25	low entropy state, $H // c$ 的 M - T curve.....	81
圖 5-26	low entropy state, $H // c$, 在 2 K 、 10 K 、 17 K 及 25 K 的 M - H curve.....	83
圖 5-27	low entropy state 在 $T = 2 \text{ K}$, $H // c$, $H = \pm 7 \text{ T}$ 的磁滯迴路.....	84
圖 5-28	low entropy state 在 $T = 10 \text{ K}$, $H // c$, $H = \pm 7 \text{ T}$ 的磁滯迴路.....	85

圖 5-29	low entropy state 在 $T = 17\text{ K}$, $H // c$, $H = \pm 7\text{ T}$ 的磁滯迴路.....	86
圖 5-30	low entropy state 在 $T = 10\text{ K}$, $H // c$, $H = \pm 7\text{ T}$ 的磁滯迴路.....	87
圖 5-31	磁場從 0 T 至 9 T 加在平行 ab 平面方向的 low entropy state 比熱數據.....	89
圖 5-32	磁場從 0 T 至 9 T 加在平行 c 軸方向的 low entropy state 比熱數據.....	91
圖 5-33	low entropy state 相變溫度與外加磁場關係圖.....	92
圖 5-34	由熵的平衡決定相變溫度示意圖.....	93
圖 5-35	high entropy state , $H // ab$ 之 $M-T$ curve.....	95
圖 5-36	high entropy state , $H // ab$ 在 2 K 、 10 K 、 17 K 及 25 K 的 $M-H$ curve.....	97
圖 5-37	high entropy state 在 $T = 2\text{ K}$, $H // ab$, $H = \pm 7\text{ T}$ 的磁滯迴路.....	99
圖 5-38	high entropy state 在 $T = 10\text{ K}$, $H // ab$, $H = \pm 7\text{ T}$ 的磁滯迴路.....	100
圖 5-39	high entropy state 在 $T = 17\text{ K}$, $H // ab$, $H = \pm 7\text{ T}$ 的磁滯迴路.....	101
圖 5-40	high entropy state 在 $T = 25\text{ K}$, $H // ab$, $H = \pm 7\text{ T}$ 的磁滯迴路.....	102
圖 5-41	high entropy state , $H // c$ 的 $M-T$ curve.....	104
圖 5-42	high entropy state , $H // c$ 在 2 K 、 10 K 、 17 K 及 25 K 的 $M-H$ curve.....	106
圖 5-43	high entropy state 在 $T = 2\text{ K}$, $H // c$, $H = \pm 7\text{ T}$ 的磁滯迴路.....	107
圖 5-44	high entropy state 在 $T = 10\text{ K}$, $H // ab$, $H = \pm 7\text{ T}$ 的磁滯迴路.....	108
圖 5-45	high entropy state 在 $T = 17\text{ K}$, $H // ab$, $H = \pm 7\text{ T}$ 的磁滯迴路.....	109
圖 5-46	high entropy state 在 $T = 25\text{ K}$, $H // ab$, $H = \pm 7\text{ T}$ 的磁滯迴路.....	110
圖 5-47	high entropy state , $H // ab$ 的比熱數據.....	112
圖 5-48	high entropy state , $H // c$ 的比熱數據.....	114
圖 5-49	high entropy state 相變溫度與外加磁場關係圖.....	115
圖 5-50	low entropy state , $H // ab$ 之 $H-T$ 相圖.....	117

圖 5-51	low entropy state, $H // c$ 之 $H-T$ 相圖.....	117
圖 5-52	high entropy state, $H // ab$ 之 $H-T$ 相圖.....	118
圖 5-53	high entropy state, $H // c$ 之 $H-T$ 相圖.....	118
圖 5-54	(a)為 low entropy state 在 $T = 2$ K 時, $H // ab$ 及 $H // c$ 的 $M-H$ curve, (b) 為 high entropy state 在 $T = 2$ K 時, $H // ab$ 及 $H // c$ 的 $M-H$ curve.....	121
圖 5-55	(a)為 low entropy state 在 $T = 10$ K 時, $H // ab$ 及 $H // c$ 的 $M-H$ curve, (b) 為 high entropy state 在 $T = 2$ K 時, $H // ab$ 及 $H // c$ 的 $M-H$ curve.....	122
圖 5-56	(a)為 low entropy state 在 $T = 17$ K 時, $H // ab$ 及 $H // c$ 的 $M-H$ curve, (b) 為 high entropy state 在 $T = 2$ K 時, $H // ab$ 及 $H // c$ 的 $M-H$ curve.....	123
圖 5-57	(a)為 low entropy state 在 $T = 25$ K 時, $H // ab$ 及 $H // c$ 的 $M-H$ curve, (b) 為 high entropy state 在 $T = 2$ K 時, $H // ab$ 及 $H // c$ 的 $M-H$ curve.....	124
圖 6-1	新的 Na_xCoO_2 相圖.....	126



第一章 緒論

Na_xCoO_2 自 1973 被合成以來[10]，逐漸吸引了許多科學研究者的目光，因為此樣品同時具有高熱電力及低電阻的特性[11]： Na_xCoO_2 單晶的熱電勢在 300 K 時約為 80~100 $\mu\text{V}/\text{K}$ ，大約是傳統金屬 10 倍[24]，電阻率在 300 K 時約為 0.8 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ [15]，對於應用在熱電材料上可稱是具有廣泛前景。另外，許多實驗工作嘗試著改變化合物中的鈉含量，並對其進行各種量測，發現微量的鈉含量改變即可使化合物的物理特性呈現迥然不同的面貌，而隨著 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 超導體($T_c \sim 4.5 \text{ K}$)的發現[12]，更是在學界掀起熱潮！諸如此材料在非含水(正常態)與含水(超導態)之電子結構異同，鈷氧平面在超導機制中扮演的角色與高溫超導體之比較，皆是被討論的重點。為了探究造成 Na_xCoO_2 具有如此多變面貌的內在物理機制，觀察其電子結構也就成為了一項重要的工作。

2000 年 D. J. Singh 以 LDA(Local Density Approximation)計算出 Na_xCoO_2 的能帶結構(Band structure)，如圖 1-1 所示，並根據能帶結構及 DOS(Density of States)，而提出 Na_xCoO_2 中 Co 離子的 3d 軌域因為晶格場而分裂成能量較高的 doublet e_g states 及能量較低的 doublet t_{2g} states，又因為晶格的扭曲而將 t_{2g} 分裂成能量較高的 a_{1g} states 及能

量較低的兩個 e_g ' states。

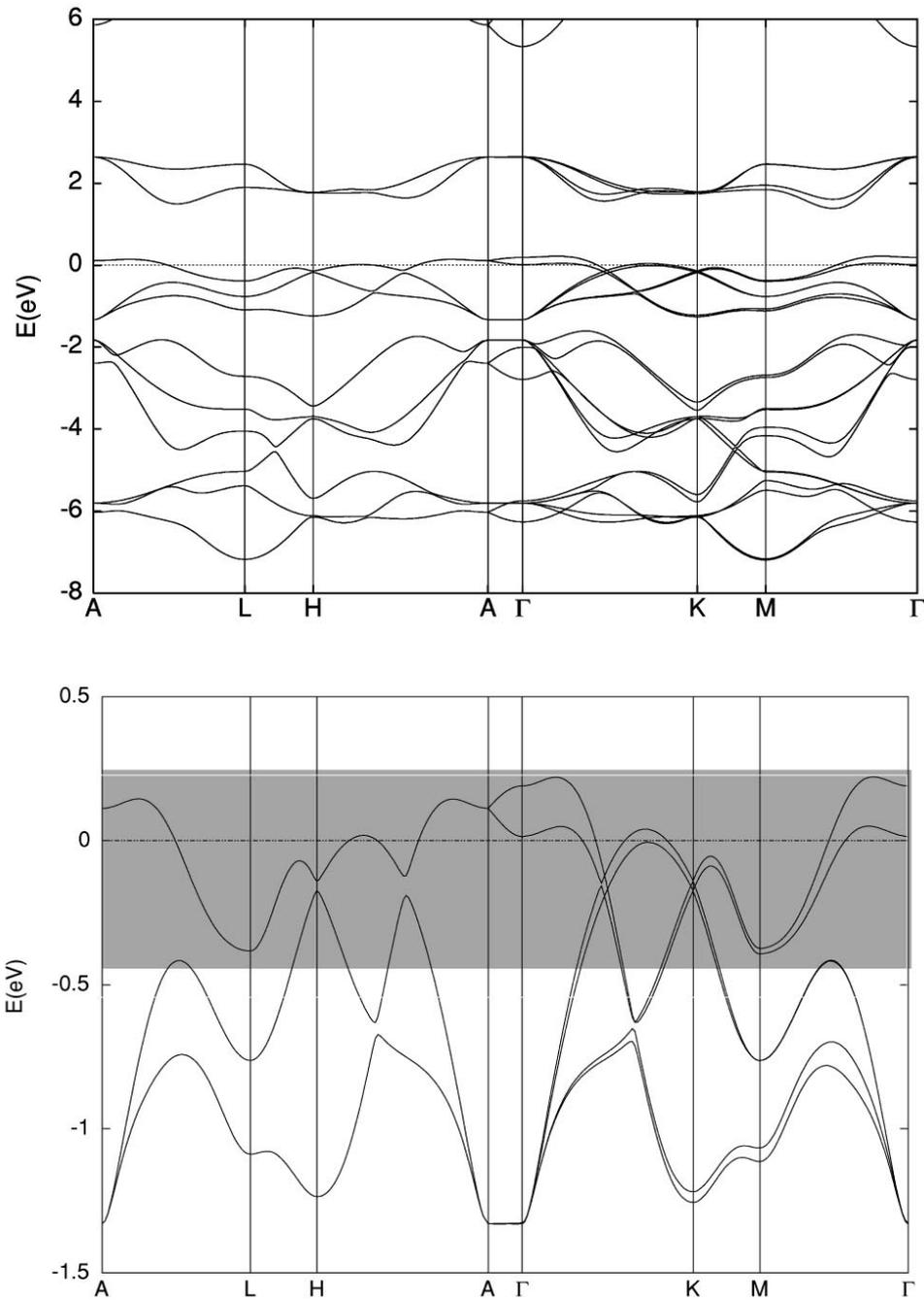


圖 1-1 D. J. Singh 利用 LDA 計算出的 Na_xCoO_2 能帶結構，縱軸標示為 0 處代表 E_f ，下圖為 E_f 附近之局部放大，可看到 triplet t_{2g} 的特徵，而陰影部分則指出顯著的 a_{1g} states。

接著在 2005 年 W. B. Wu 等人以此模型為基石分析了 Na_xCoO_2 的

O *K*-edge 近緣吸收光譜[22]，並將其 pre-edge 處的吸收峰定為 O 1s 殼層電子躍遷至 O 2*p* 與 Co 3*d* 混成軌域的特徵，但是卻沒有對 *e_g* states 若是簡併為何光譜中會出現極性相依(polarization dependence) 現象做出解釋。2006 年 T. Kroll 等人提出了兩點推測來解釋此極性相依現象的產生[23]，其一是根據 C. Bernhard 提出的磁極化子(magnetopolarons)觀念，認為 Na_{*x*}CoO₂ 中的局域對稱性(local symmetry) 被破壞掉了，而導致新的扭曲產生進而分裂了 *e_g* states；其二為在某些特定鈉含量的 Na_{*x*}CoO₂ 化合物中因為 Na 離子的有序排列形成一正交對稱(orthorhombic symmetry)，並對 Co-O 的三角形扭曲造成一個微擾，而使得 *e_g* states 分裂。然而這些推測並沒有直接解決極性相依的問題。



除了電子結構的問題懸而未決外，在 Na_{*x*}CoO₂ 的相圖中，高鈉含量($x > 0.75$)的部分幾乎仍然是空白的(圖 1-2)，隨著樣品的成長技術進步，許多科學家們也期望著在此領域中，能抹上一筆屬於自己的色彩；在最近期的一些文獻中[21,27]，提到除了之前已經發現的，在 $x > 0.75$ 時的 22 K 反鐵磁相變外，在 Na_{0.85}CoO₂ 的樣品中又觀察到尚未完全了解的新的相變，因此我們也藉由對 Na_{0.832}CoO₂ 單晶進行比熱及磁性的量測，希望能更了解其物理特性。

本論文企圖解釋 Na_{*x*}CoO₂ 近緣吸收光譜中極性相依現象的成因，

以及確認 Na_xCoO_2 中當摻雜鈉至高鈉含量時($x > 0.75$)的物理特性；我們將在第二章介紹實驗流程，在第三章對 Na_xCoO_2 作電子組態與極性相依現象介紹，在第四章簡介 Na_xCoO_2 相圖，第五章對實驗數據加以分析討論，最後在第 6 章中做出總結。

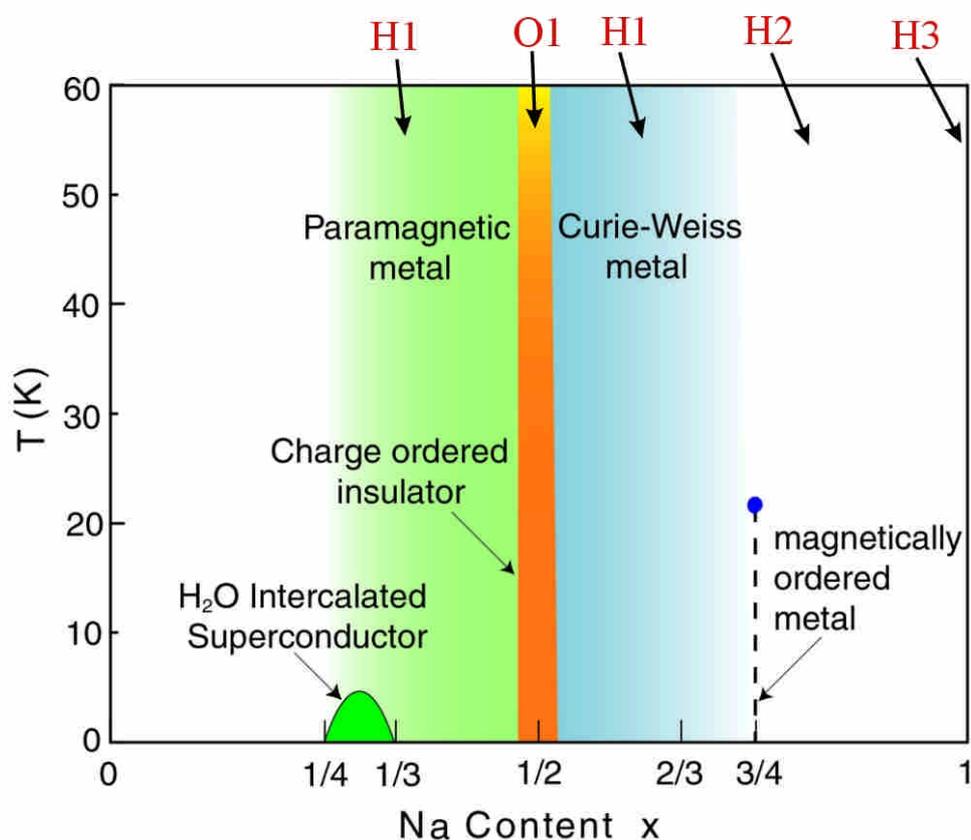


圖 1-2 Na_xCoO_2 的豐富相圖[15]。

第二章 實驗方法

本章首先將介紹樣品的製備流程，而樣品的結構分析方面是使用 REGAKU[®] 二環式薄膜繞射儀，比熱的測量是用 Quantum Design[®] 的 PPMS (Physical properties Measurement System)，並以 XANES 吸收光譜作為檢視樣品電子結構的工具。以下就各項實驗設備與技術作簡單的介紹。

2.1 樣品製備-薄膜製備



在本節中將 Na_xCoO_2 ($x = 0.68$ & $x = 0.75$) 薄膜的製備分為以下流程：靶材製作、薄膜磊晶、熱擴散，最後以 X-ray 繞射儀分析其結構。

2.1.1 靶材製備

首先將高純度(99.99%)之 Co_3O_4 粉末以微量天秤取得所需之量後倒入瑪瑙研鉢中，仔細研磨均勻後將粉末以高壓模具壓製成塊狀，並置於管狀爐中以 850°C 燒結 12 小時後完成。

2.1.2 薄膜磊晶

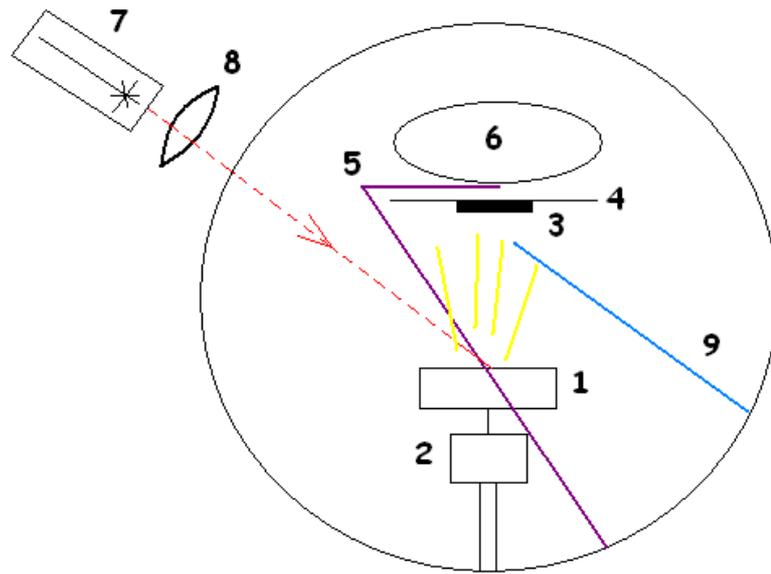
我們使用 KrF 準分子雷射在氧化鋁(sapphire) (001)基板上成長 Co_3O_4 薄膜。鍍膜前基板的清潔與鍍膜時雷射的能量及頻率等條件，對成長薄膜品質有顯著的影響。實驗步驟如下：

(a) 基板的清潔

1. 將 sapphire 基板放入裝有丙酮(acetone)溶液之燒杯中，再以超音波震盪器去除油質及表面的殘留物，時間約 10 分鐘。
2. 將 sapphire 基板放入甲醇(methanol)溶液中，利用超音波震盪除去表面殘留的丙酮，清洗時間約為 10 分鐘。
3. 將 sapphire 基板放入去離子水溶液中，超音波震盪除去表面殘留的甲醇，時間約為 10 分鐘，最後用氮氣槍吹乾基板。
4. 將乾淨的基板用高溫銀膠黏在基座上，並在大氣壓力下加熱烤乾銀膠。

(b) 蒸鍍薄膜

本實驗使用之脈衝雷射蒸鍍系統(PLD, Pulse Laser Deposition System)如圖 2.1。其中包括(1)真空系統：真空腔、機械幫浦、渦輪分子幫浦。(2)內部組件：靶材(含馬達)、氧氣吹嘴、基板加熱器、熱電偶。(3)其它：馬達電源、控溫器。



1. 靶材
2. 轉靶馬達
3. 基板
4. 鋼板(基板 holder)
5. 溫度計
6. 鹵素燈
7. 準分子脈衝雷射
8. 透鏡組
9. 進氧管

圖 2-1 雷射蒸鍍系統裝置圖。

本蒸鍍系統所使用的 KrF 準分子雷射(HyperEx400, Lumonics Excimer Laser), 光源波長為 248 nm, 脈衝能量是 300 mJ/pulse, 經聚焦後估計雷射脈衝能量密度約為 4 J/cm^2 , 脈衝頻率(Repetition rate) 10Hz, 脈衝持續時間(duration) 約 12 ns。

鍍膜實驗步驟如下：

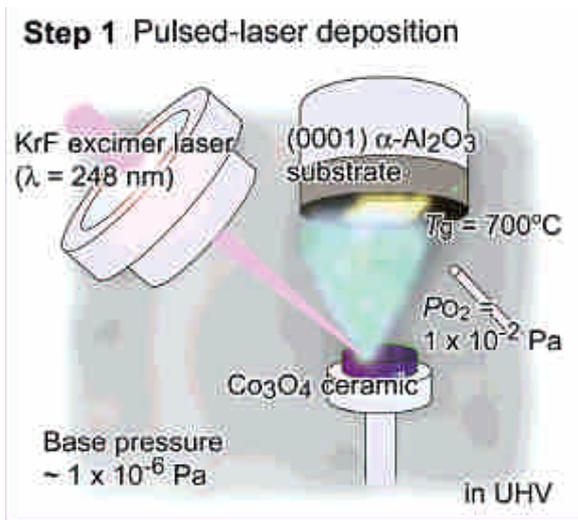
1. 對光：用 Nd:YAG 雷射檢視準分子雷射出光的路徑和位置，使雷射光能打到靶材上，並留意基板必須在火焰所能完全涵蓋到的範圍之內。
2. 抽真空：將已烘烤乾並黏有基板的基座，放入高真空鍍膜室，開機械幫浦(Rotary pump)進行初抽，抽至壓力小於 2×10^{-2} torr 時，關機械幫浦閥門，開渦輪幫浦(turbo pump)，將真空腔抽到 2×10^{-6} Torr 以下。
3. 加熱：利用位於基板固定座之內的鹵素燈加熱基板。
4. 薄膜成長及其條件：在加熱至蒸鍍溫度 650°C 時，充氧氣進入高真空鍍膜室，使其壓力為 0.1 torr，雷射功率為 300 mJ/pulse，頻率為 10 Hz，當一切準備就緒，即開始旋轉靶材，啟動雷射開始鍍膜，脈衝次數約為 54000p。真空腔內設計了一不銹鋼金屬管(距基板約 4 公分)，使氧氣經由管口向基板附近噴出，令薄膜能得到足夠的氧含量。靶材與基板的距離約 4 公分左右，故能確保濺鍍到基板上的原子或分子團的數目極少，可在緩慢且均勻的過程進行成長，以期能達到與 MBE 系統相似的成長結果。
5. 冷卻：待鍍膜完成時，關掉加熱器，關閉抽真空閥，並於真空腔通入大量的氧氣，進行淬冷 (quench)，當到達室溫即可拿出樣品。

2.1.3 熱擴散

進行熱擴散這個步驟是為了將鈉置入 Co_3O_4 薄膜中的 CoO_2 層中，而得到最後的 Na_xCoO_2 成品。至於為什麼不直接製作出 Na_xCoO_2 的靶材，並以之進行濺鍍？卻要多費一番功夫進行熱擴散？其理由是鈉的飽和蒸汽壓太高，而不論是在燒靶或是鍍膜的過程中都需要加熱到 650°C 以上，如此高溫足以使鈉蒸氣都散逸掉了，因此我們才需要採取熱擴散的方式。

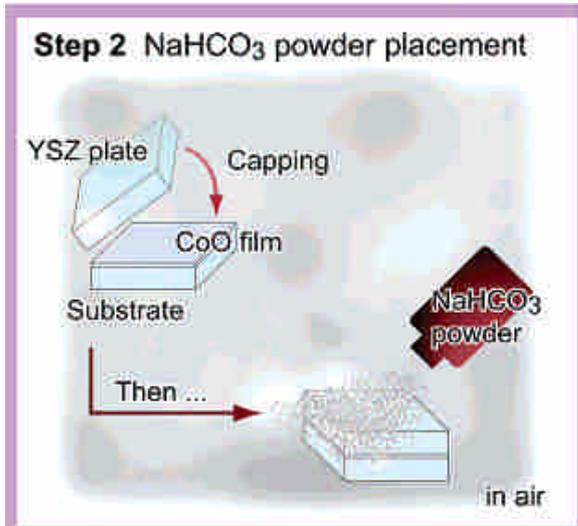
我們參考 Ohta 及 W. J. Chang 提出的 reactive solid-phase epitaxy (R-SPE) 方法進行熱擴散[3,4]，流程如圖 2-2 所示。由於製備 $\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$ 與 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 的流程及實驗參數略有不同，以下將細分兩個小節詳加說明。



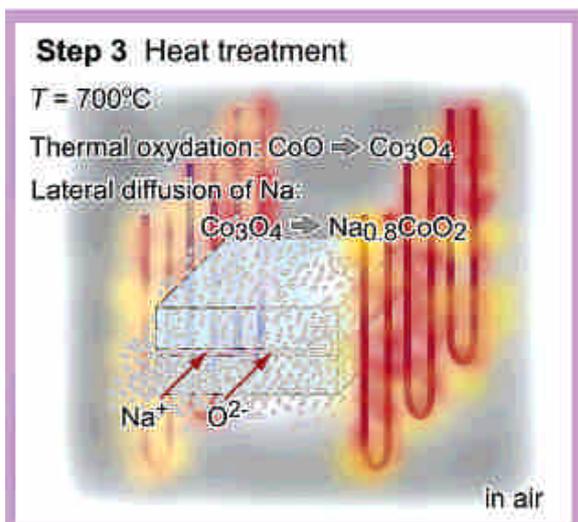


Step1: Pulsed-Laser Deposition of Co_3O_4 Epitaxial layer.

$T_{\text{substrate}}: 610 \sim 700^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2}: \sim 0.2 \text{ Torr}$



Step2: Capping: $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ substrate ; Putting Na_2CO_3 powders on specimen.



Step3: Lateral diffusion of Na:

$\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$

圖 2-2 仿造 Kenji Sugiura 等人製膜步驟[3]。

2.1.3 (a) $\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$ 熱擴散流程

以 PLD 鍍好的 Co_3O_4 薄膜，蓋上乾淨的氧化鋁基板(sapphire)，並灑上碳酸鈉粉末(Ardrich)，將整個置入油壓機成錠，如圖 2-3 (a)。在熱擴散鈉的過程中，以 730°C 的溫度，升降溫速率小於等於 $10^\circ\text{C}/\text{hr}$ ，持溫 20 小時的時間，可製備成厚度約為 300 nm 的 $\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$ 薄膜；若要製作厚度約 50 nm 的 $\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$ 薄膜，則需要 10 小時的持溫時間。



2.1.3 (b) $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 熱擴散流程

$\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 薄膜的熱擴散步驟中，需要使用到 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 的粉末，在此先介紹 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 粉末的製備方法：

1. 取適當莫爾比例之 Co_3O_4 及 Na_2CO_3 粉末，並置於瑪瑙研鉢中研磨 40~60 分鐘，使其混合均勻。
2. 將研磨後的粉末以高壓模具壓製成錠。
3. 先將管狀爐升溫至 800°C ，並迅速將錠送入爐中。
4. 以 800°C 持溫 12 小時後完成。

此種燒製方法稱為“rapid heat-up”[5]，是由 T. Motohashi 提出，將欲燒之樣品迅速送入已升至高溫的爐中也是為了減少鈉蒸氣的散逸，圖 2-4 指出若是不使用“rapid heat-up”，而是將樣品隨著管狀爐從室溫升至 800°C 時鈉的重量損失。

接著我將介紹 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 薄膜的熱擴散流程：

以 PLD 鍍好的 Co_3O_4 薄膜，蓋上乾淨的氧化鋁基板(sapphire)，先灑上 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 粉末，接著再覆蓋一層 Na_2CO_3 粉末於其上，並將整個置入油壓機成錠，如圖 2-3 (b)。最後放入通氧的管狀爐中以 780°C 持溫 5 小時後完成。

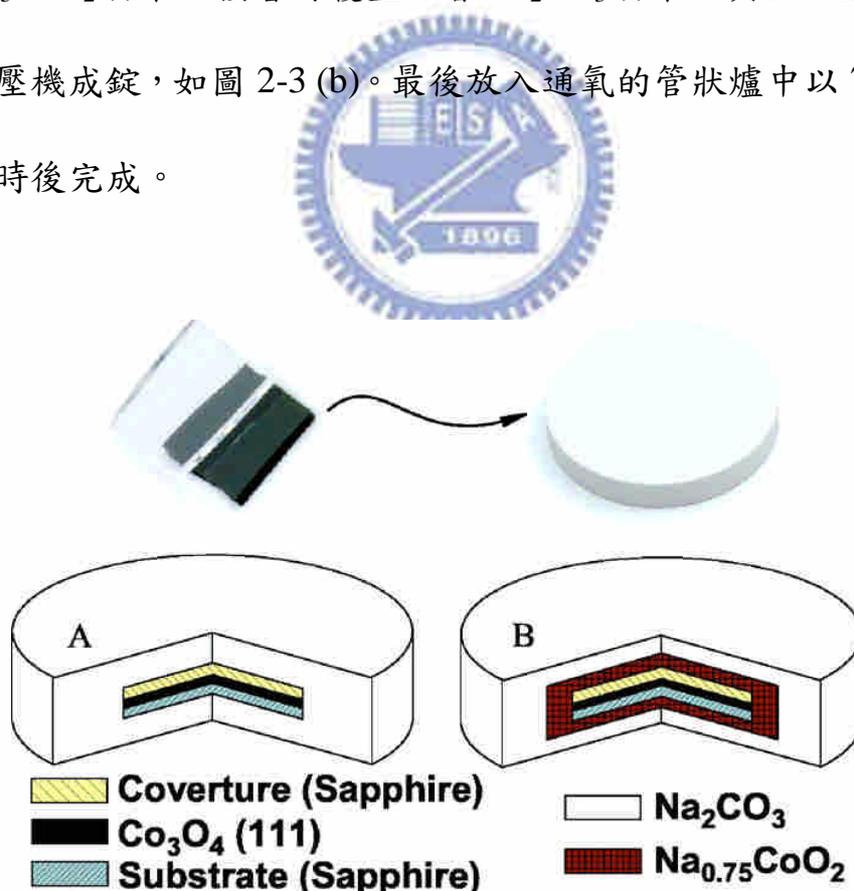


圖 2-3 壓錠示意圖[4]

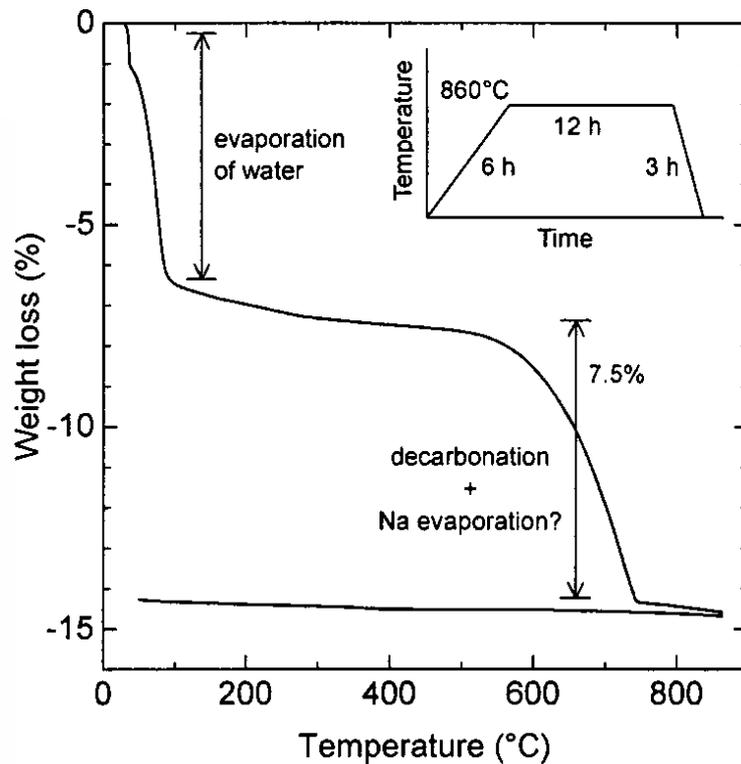


圖 2-4 鈉蒸氣之重量損失與溫度關係圖[5]

2.2 樣品製備- $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶製備

(樣品由台大凝態中心 周方正教授提供)

1. 取莫爾比例 $\text{Na} : \text{Co} = 0.85 : 1$ 之 Co_3O_4 及 Na_2CO_3 粉末，並將其置入球磨機中混合均勻。
2. 以 3.1.3 (b) 中提到的“rapid heat-up”方法燒結混和好的粉末，燒結溫度為 800°C ，持溫時間為 24 小時。

3. 使用 XRD 繞射儀檢驗燒結完成的粉末是否為純相的 Na_xCoO_2 ，不可有 Co_3O_4 的殘留。
4. 將 Na_xCoO_2 粉末塑形，並置入光學鏡爐中進行拉晶，拉晶速率大致為穩定的 3 mm/hr ，在拉晶過程中為了減少鈉的散逸，可用 $\text{O}_2 : \text{Ar} = 4 : 1$ 的混合氣體以高壓 (0.75 MPa) 通入爐中。單晶成長所需時間大約為 24 小時。
5. 以電子探微儀 (Electron Probe X-Ray Microanalyzer) 對單晶進行量測，判斷其確實鈉含量。一般來說若起始粉末中 $\text{Na} : \text{Co} = 0.85 : 1$ ，則單晶之鈉含量大約為 $0.82 \sim 0.84$ 。



2.3 測量裝置及原理

2.3.1 X-ray 繞射分析

利用 X-ray 繞射可以檢視薄膜的軸向及其晶格常數。當 X-ray 入射樣品時，會產生繞射，根據布拉格 (Bragg) 繞射條件： $2d\sin\theta = n\lambda$ ，其中， d 為晶格平面間的距離， θ 為入射光與樣品之間的夾角， λ 為入射光的波長， n 為正整數。

2.3.2 X 光吸收近邊緣結構光譜 (XANES)

我們可使用 X 光吸收光譜 (XANES, X-ray absorption near edge structure) 對材料作電子結構特性之研究。

2.3.2(a) XANES 原理簡介

XANES 是分析複雜材料的空軌域電子組態 (電洞) 之極佳工具。從 XANES 光譜分析中可量測兩種數據: 全電子產率 (Total electron yield) 與 X 光螢光產率 (x-ray fluorescence yield)。從全電子產率可得知樣品表面的特性, 因為當 X-ray 照射樣品會激發內部的光電子往樣品的表面移動, 但由於電子的平均自由路徑之牽制, 會使得較深層的電子不容易至連續態, 故全電子產率較適合作樣品表面特性之量測。相較於全電子產率, X 光螢光產率是用來對樣品的整體結構作特性分析。當 X 光將光電子激發後會留下空軌域, 較高能階的電子將會佔據此空軌域而放出光子產生螢光。因為螢光是由光子所組成, 故並不會受到庫倫作用力的牽制。這也就是為何 X 光螢光產率是用來作樣品整體結構的特性分析 (如圖 2-5)。

X-ray Fluorescence: An x-ray with energy = the difference of the core-levels is emitted.

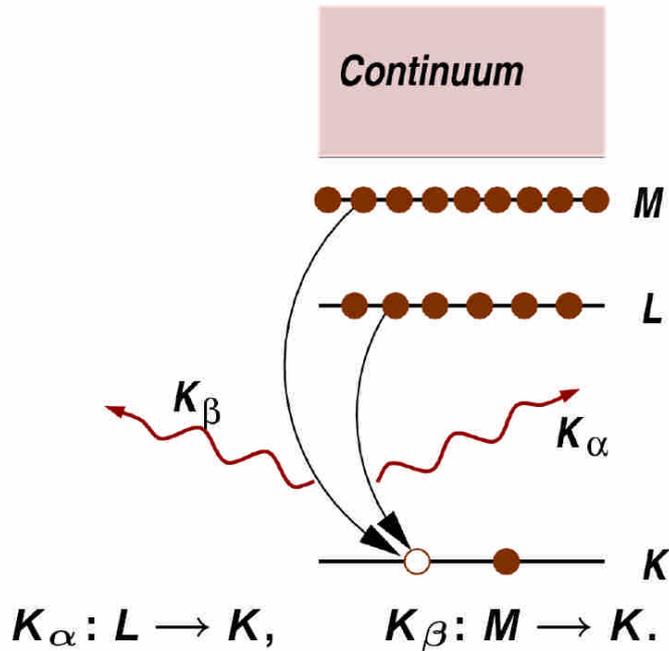


圖 2-5 X 光吸收光譜之電子及螢光產率原理圖：上圖為 X 光打入樣品激發電子躍遷使電子至連續態；下圖為 X 光打入樣品激發內層電子躍遷至空軌域，外層電子掉至內層電洞，因而產生螢光。

2.3.2(b) 自我吸收光譜 (self-absorption) 校正

當螢光自生成到完全離開樣品的過程中仍會被樣品吸收，我們稱這樣的過程為自我吸收。故我們必須作自我吸收光譜校正。自我吸收之效應會受到入射角度之影響。

我們得到 X 光螢光產率不同入射角之關係：

$$I_{\alpha}(E) = I_0(E) \cos^2 \alpha + I_{90}(E) \sin^2 \alpha \quad (3.3.2-1)$$

$I(\alpha)$ ：入射角 α 之 X 光螢光產率強度。

I_0 ：入射角 0 度之 X 光螢光產率強度。

I_{90} ：入射角 90 度之 X 光螢光產率強度。

從公式(3.2.2-1)我們可得：

$$I_{90}(E) = \frac{I_{\alpha}(E) - I_0(E) \cos^2 \alpha}{\sin^2 \alpha} \quad (3.3.2-2)$$

所以當我們知道 $I_0(E)$ 與 $I(E)$ ，我們可以從公式(3-3)得到 I_{90} 。

事實上，我們想得到 O 離子之 1s 軌域吸收截面 μ_{01s} 。從 Ref. 6 中可以得到

$$\mu_{01s} = \frac{I_{\alpha}(E) \times [\mu_{other}(E) + \mu_{tot}(E_R) \times G] - F \times \mu_{o2s2p}(E)}{F - I_0(E)} \quad (3.3.2-3)$$

μ_{other} ：absorption cross section of all element except of oxygen。

$\mu_{tot}(E)$ ：absorption cross section of all element。

μ_{o2s2p} ：absorption cross section of 2s2p orbital of oxygen atoms。

α ：入射角。

β ：反射角。

$$G = \frac{\cos \alpha}{\cos \beta} = \frac{\cos \alpha}{\cos(45 - \alpha)} \quad (3.3.2-4)$$

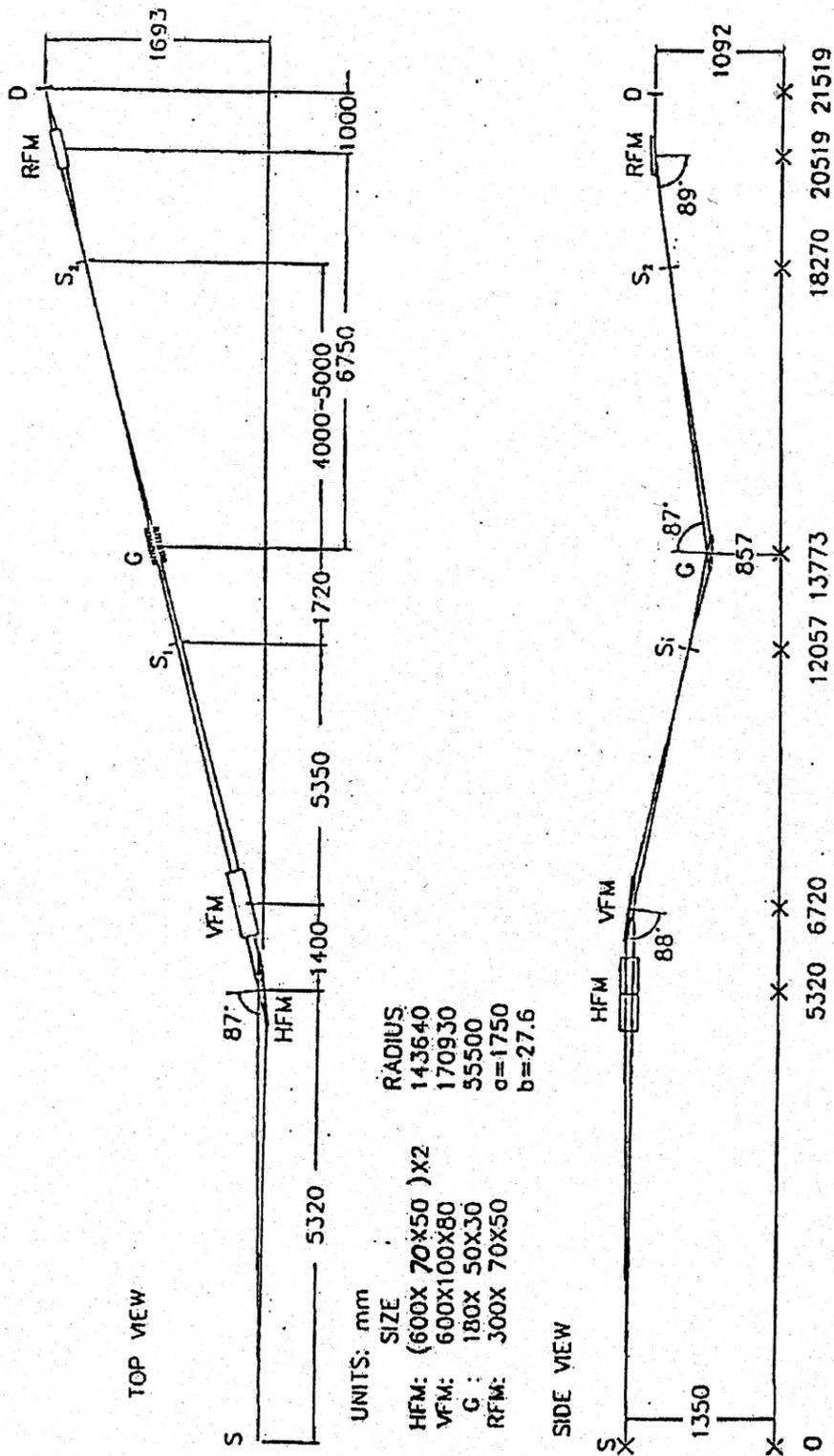
$$F = \frac{I_0(600) - I_0(525)}{U(600) - U(525)} \quad (3.3.2-5)$$

$$U(E) = \frac{\mu_{ols}(E) + \mu_{o2s2p}(E)}{[\mu_{ols}(E) + \mu_{ther}(E)] + \mu_{tot}(E_R) \times G} \quad (3.3.2-6)$$

2.3.2(c) HSGM 裝置簡介

如圖 2-6 為國家同步輻射研究中心 (National Synchrotron Radiation Research Center, NSRRC) 中之 6m high energy spherical grating monochromator (6m HSGM) 光束線 BL20A 光學系統設計圖。





The sketch for the 6m HSGM (High energy Spherical Grating Monochromator). S is the source. HFM, VFM are spherical mirrors. S₁, S₂ are respectively the entrance slit and the exit slit. G is a spherical grating. RFM is an ellipsoidal mirror. D is a sample.

- 11 -

圖 2-6 6m HSGM 光束線光學系統配置圖。[7]

2.3.3 比熱量測

進行比熱量測實驗使用儀器的為 PPMS。在本節中將分別就儀器構造、測量原理，及實驗操作流程進行介紹。

2.3.3(a) PPMS 基本構造

基本構造包含了杜瓦瓶、卡計圓座(Calorimeter Puck)、³He 系統，及電腦控制系統。PPMS 使用液態氦作冷媒，測量溫度為 2 K 至 390 K，若加上 ³He 系統更可降溫至 0.35 K。杜瓦瓶內建有超導磁鐵，可加磁場 0~9 Tesla。卡計圓座則包含了樣品平台(sample-mounting platform)、加熱器(heater)、平台溫度計(platform thermometer)、圓座溫度計(puck thermometer)，及熱導線(thermally conducting wires)。其中樣品平台的材質是藍寶石(sapphire)，取其導熱良好的優點；Platform 與 Puck 間僅以熱導線連接，如此可使接觸面積減到最小，數據方能精確。

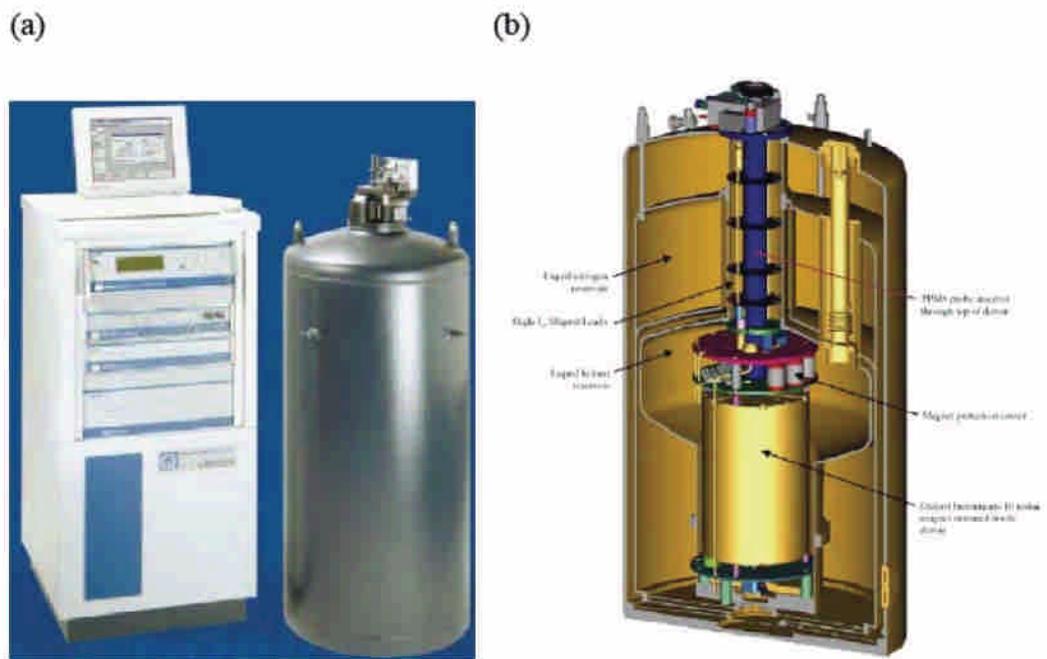


圖 2-7 PPMS(Physical Properties Measurement System)物理特性量測系統(a)外觀及控制系統 (b)內部構造

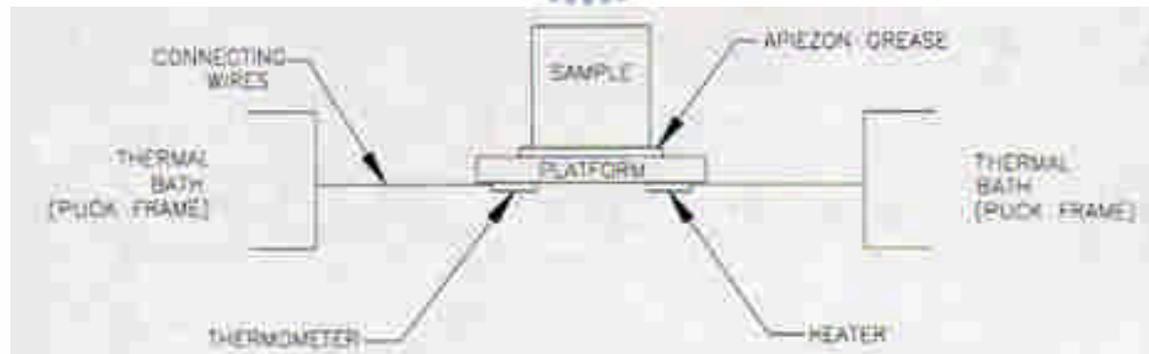


圖 2-8 Calorimeter Puck 示意圖[8]

2.3.3(b) 比熱測量原理

如圖 2-9, C_x 、 T_x 分別是待測樣品的比熱及溫度, C_a 、 T_p 是 platform 的比熱及溫度, 樣品跟 platform 間是導熱膠, platform 跟 puck 以熱導線連接, T_0 是 puck 的溫度。

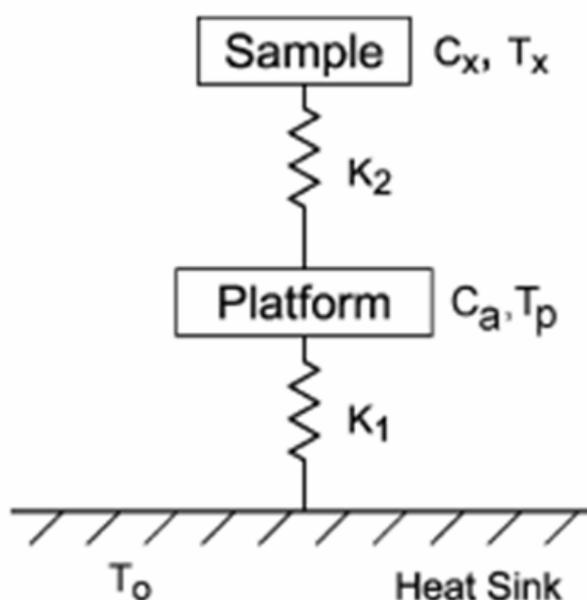


圖 2-9 比熱測量示意圖[9]

PPMS 進行比熱測量使用的是“熱弛張法”(thermal relaxation method), 熱弛張法可分為 heating 及 cooling 兩個階段, 在 heating 的部分, heater 會以 P_0 的功率加熱 platform 及其上的導熱膠及樣品; 而在 cooling 的部分, heater 的功率會完全關掉讓系統自然降溫。因此,

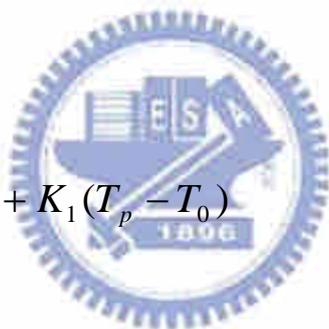
若我們將 platform 及 sample 統稱為待測物，則可以分別就待測物與 Heat sink 間的熱傳導，及 platform 與 sample 間的熱傳導列出兩個方程式：

$$P = C_a \frac{dT_p}{dt} + K_2(T_x - T_p) + K_1(T_p - T_0) \quad (3.3.3-1)$$

$$0 = C_x \frac{dT_x}{dt} + K_2(T_x - T_p) \quad (3.3.3-2)$$

若是 sample 與 platform 間的熱傳導非常好(即 $K_2 \gg K_1$)，則我們可以視為 $T_x \cong T_p$ ，將(3.3.3-1)及(3.3.3-2)相加後可得：

$$P = (C_a + C_x) \frac{dT_p}{dt} + K_1(T_p - T_0) \quad (3.3.3-3)$$



以降溫過程中之 $P=0$ 帶入解方程式則可以解得：

$$T_p(t) = T_0 + \Delta T \exp(-t/\tau) \quad (3.3.3-4)$$

其中 $\Delta T = P/K_1$ ， $\tau = (C_x + C_a)/K_1$ 。 $T_p(t)$ 我們可以由 platform thermometer 量得， T_0 可由 puck thermometer 量得，如此我們可以由 $T_p(t)$ 對時間 t 做圖的曲線中擬合(fitting)出 ΔT 及 τ 值，由於 heater 功率 P 為已知，因此可由 ΔT 計算出 K_1 ，得到 K_1 後可再經由 τ 計算出

$(C_x + C_a)$ ，而 C_a 值我們可在 platform 上不放任何樣品的狀況下測得，因此最終得到樣品比熱 C_x 值。

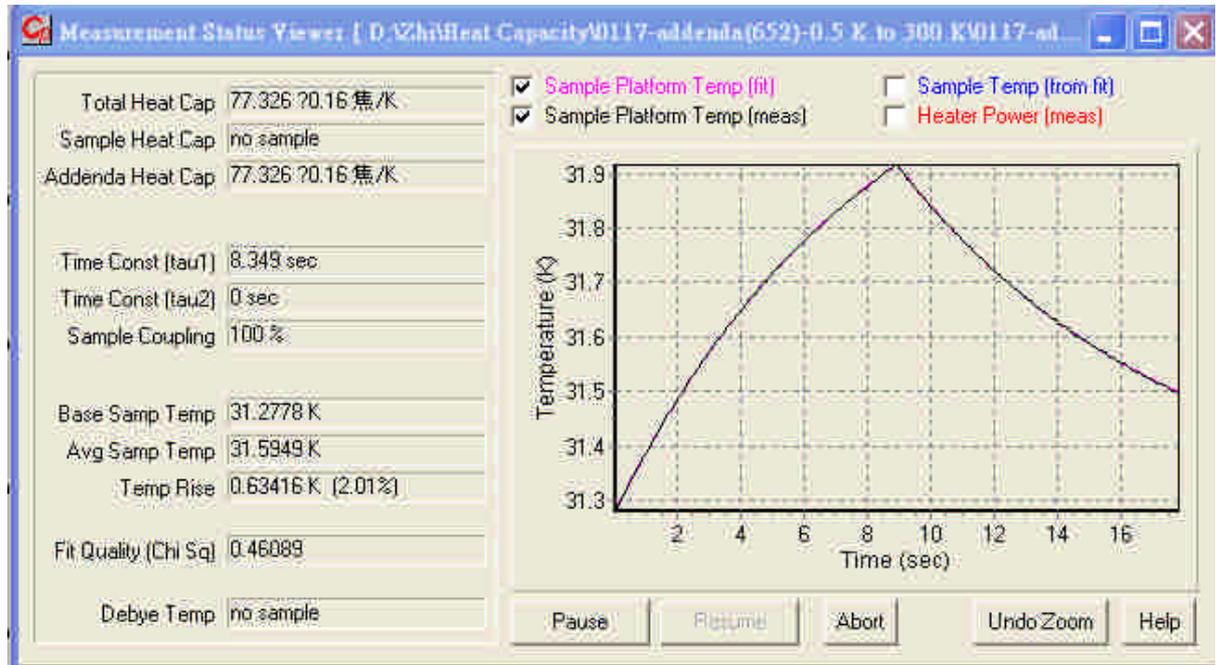


圖 2-10 T_p 對 t 作圖及其擬合曲線。

以上介紹的測量模式稱為“Simple model”，僅在樣品與 platform 間導熱狀況良好時適用，因為只有在這種狀況下我們可以視為 $T_x \cong T_p$ 。相較於 simple model，PPMS 另外提供了一種可於樣品與 platform 間導熱不好時使用的測量方式，稱為“Two-tau model”，以下將對 Two-tau model 作一介紹。

使用 Two-tau model 時，由於 $T_x \neq T_p$ ，(3.3.3-1)及(3.3.3-2)聯立微

分方程式之解應為以下型式：

$$T_p(t) = T_0 + A \exp(-t/\tau_1) + B \exp(-t/\tau_2) \quad (3.3.3-5)$$

其中 $\tau_1 = 1/(\alpha + \beta)$ ， $\tau_2 = 1/(\alpha - \beta)$

$$\alpha = \frac{K_1}{2C_a} + \frac{K_2}{2C_a} + \frac{K_2}{C_x} \quad (3.3.3-6)$$

$$\beta = \frac{\sqrt{K_2^2 C_x^2 + 2K_2^2 C_x C_a + K_2^2 C_a^2 + K_1^2 C_x^2 + 2K_w C_x^2 K_2 - K_1 C_x K_2 C_a}}{2C_a C_x}$$

.....(3.3.3-7)

我們同樣可以由 $T_p(t)$ 對時間 t 做圖的曲線中擬合出 A 、 B 及 τ_1 、 τ_2

代入(3.3.3-6)、(3.3.3-7)中即可解出 C_x 。

2.3.3(c) 比熱實驗操作流程

1. 樣品準備：由於 sample-mounting platform 面積大約是 3 mm×3 mm，因此我們需要將樣品以細砂紙磨至約 2.5 mm×2.5 mm 的大小，厚度約為 0.5 mm~1 mm。為了使樣品能與 platform 能有良好的熱接觸，樣品底部接面處一定要磨到相當平整。
2. 樣品秤重及黏置：以微量天秤量得樣品重量，接著在樣品底部點上導熱膠，再次秤取樣品總重後減去樣品裸重，即可得到導熱膠的重量。最後將加了導熱膠的樣品放到 platform 上，以輕壓樣品後，樣品邊緣溢出微量導熱膠為佳，表示導熱膠完全接附住樣品及 platform。如圖 2-13(a)。
3. 樣品置入：將 puck 蓋上 Radiation shield，目的為減少量測過程中之輻射熱干擾，以樣品插入杆將 puck 放入 PPMS 杜瓦瓶中後即可開始量測。



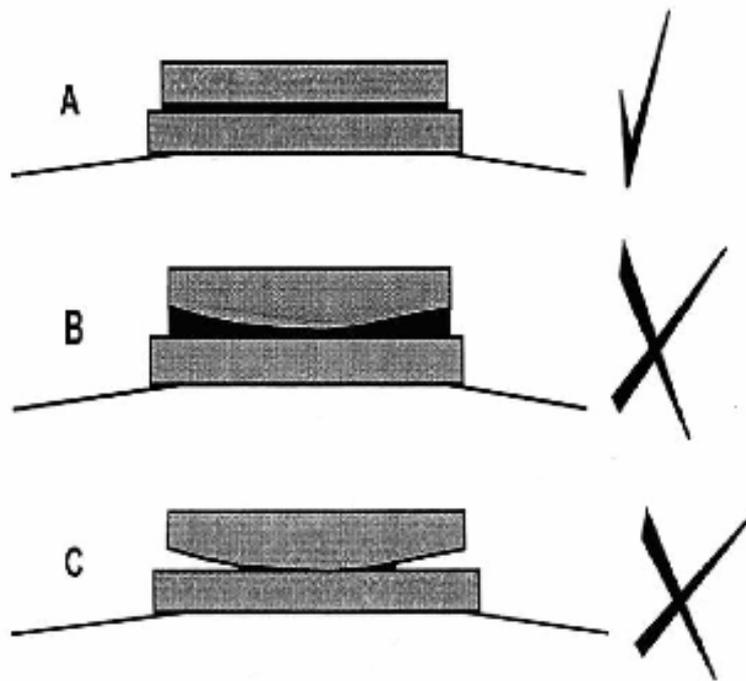
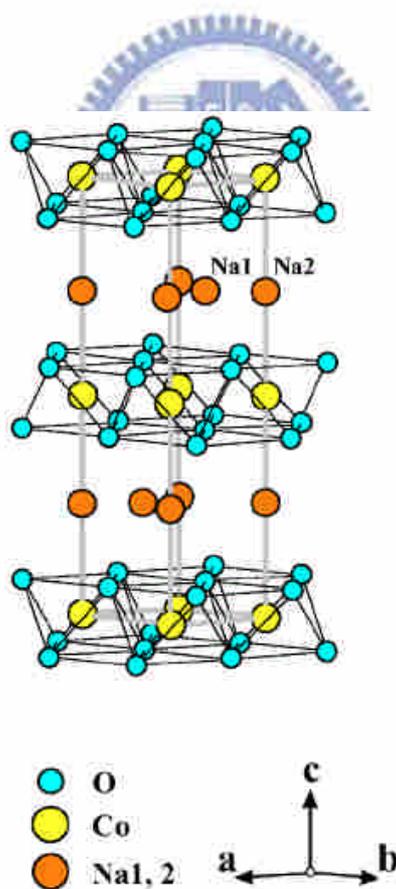


圖 2-11 樣品與 platform 接面示意圖。



第三章 電子組態與極性相依現象介紹

Na_xCoO_2 為六角晶系(Hexagonal)結構，包含了 Na 離子及被 Na 離子分開的二維的 CoO_2 平面(圖 3-1)。其軸長 $a = 2.8407 \text{ \AA}$ ， c 軸長則會隨著鈉含量不同而有所改變[14]，大致上是隨著鈉含量增加而 c 軸長度縮短，在本論文中進行吸收光譜實驗的 $x = 0.68$ 及 $x = 0.75$ 樣品，其 c 軸長分別是 10.9328 \AA 及 10.877 \AA ，Na 含量與 c 軸長度的關係如圖 3-2 所示。



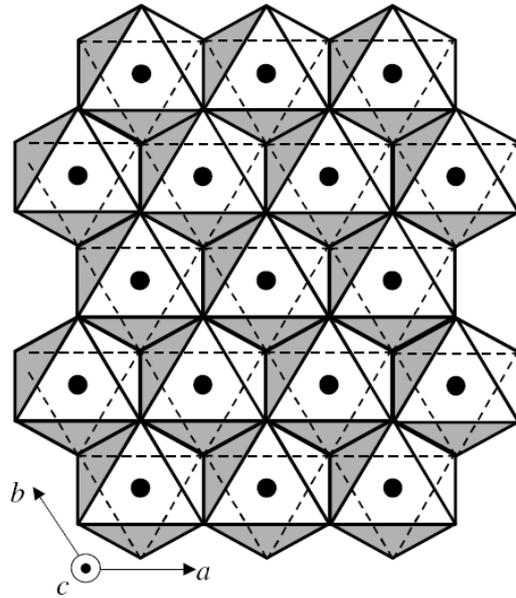


圖 3-1 Na_xCoO_2 的結構，上圖為側視圖 [1]，下圖為 ab 平面俯視圖。

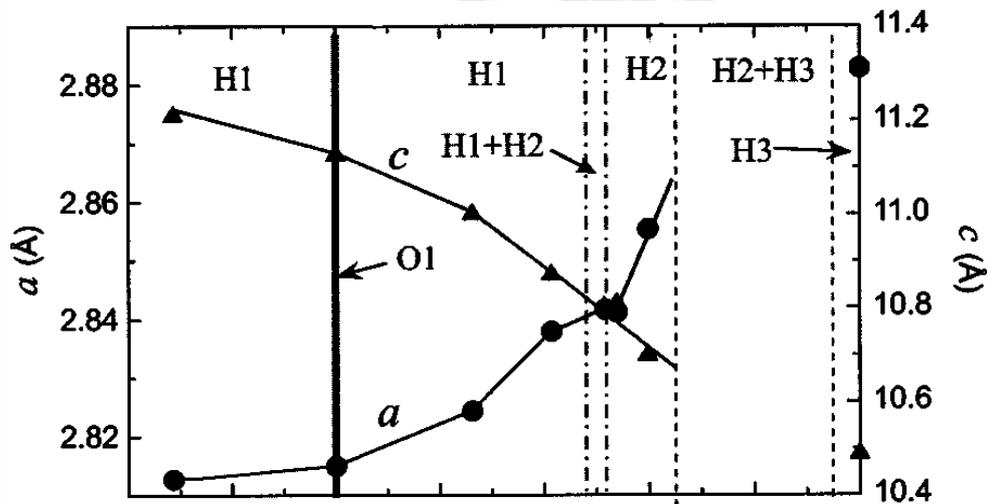


圖 3-2 Na_xCoO_2 中晶格常數與鈉含量之關係圖[14]

鈷氧平面是由鈷氧八面體所構成，在八面體中心的鈷離子被六個氧原子包圍著；而由於鈷離子 $3d$ 軌域電子雲分佈形狀的不同，使其與周遭不同相對位置氧離子間的庫倫交互作用也不同，造成原本 $3d$

軌域的五個簡併態被分裂成兩個能量較高的 e_g 軌域，及三個能量較低的 t_{2g} 軌域，這也就是所謂的晶格場分裂(crystal field splitting)。除了晶格場分裂外，晶格為了降低自身的能量會發生扭曲，扭曲型式為沿著正八面體的(111)方向擠壓(圖 3-3)，而使得原本的正八面體呈現正三角形的對稱(如圖 3-1 之下圖)，同時也會造成 t_{2g} 軌域分裂成兩個能量較低的 e_g' 軌域及一個能量較高的 a_{1g} 軌域[13]。

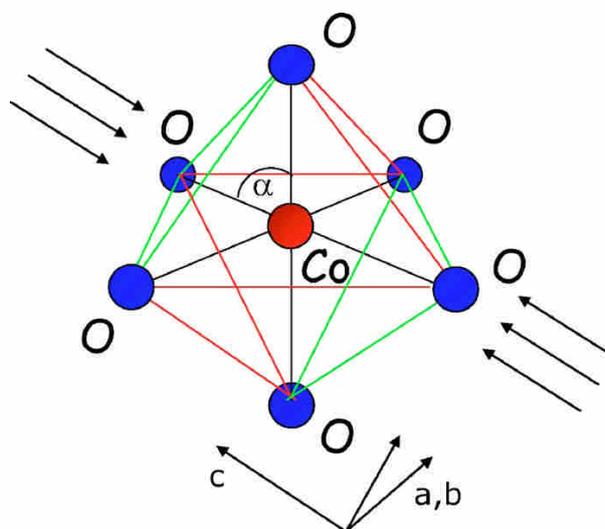


圖 3-3 鈷氧八面體的扭曲方式[2]

2005 年 W. B. Wu 等人對 Na_xCoO_2 進行了 XANES 實驗[22]，一般認為鈷氧八面體中 trigonal 的扭曲不會造成 e_g 軌域能階分裂，而會使 t_{2g} 軌域分裂成兩個能量較低的 e_g' 軌域及一個能量較高的 a_{1g} 軌域(圖 3-4)。

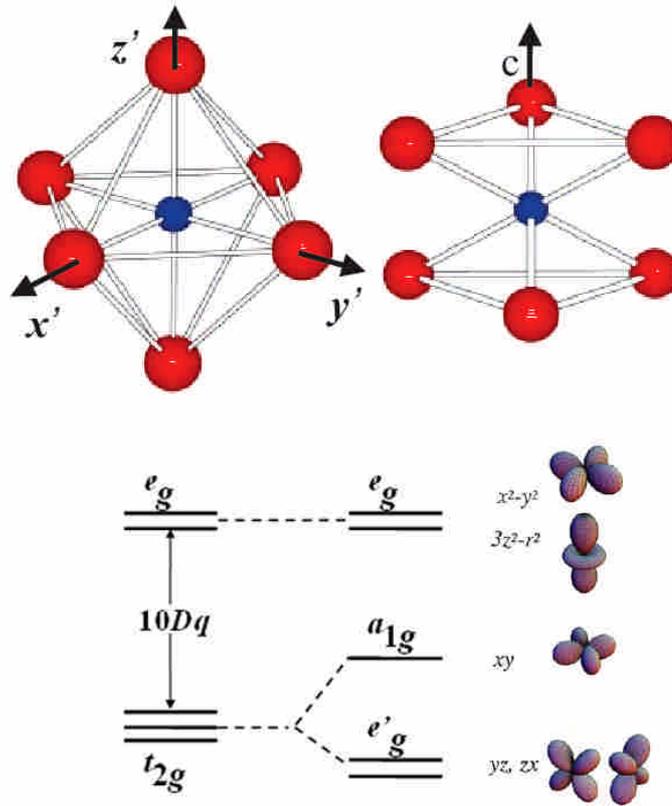


圖 3-4 晶格場及三角形扭曲對 Co 離子 3d 軌域之能階分裂圖。

Ref. 22 中提出以下說法： Na_xCoO_2 是一混價系統，在 $x = 1$ 的極限中，Co 為 +3 價相當於 t_{2g} 軌域全填滿， e_g 軌域呈空態；而在另一 $x = 0$ 的極限中 Co 為 +4 價相當於 $(3d)^5$ 結構，有一個電洞在 t_{2g} 軌域 (e_g 填滿而 a_{1g} 有一電洞)， e_g 軌域呈空態。因此在其 $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ O K-edge 吸收光譜中(圖 3-5)，將 peak A 定為 O 1s 殼層電子躍遷至 O 2p 與 Co^{4+} a_{1g} 的混成軌域所造成的吸收峰，peak A'，peak B 分別定為 O 1s 殼層電子躍遷至 O 2p 與 Co^{4+} e_g 及 O 2p 與 Co^{3+} e_g 的混成軌域所造成的吸收峰，其中 peak A 會隨著入射光偏振方向不同而出現消長情形的

原因為：若是將 c 軸定為 z 方向，則 a_{1g} 軌域為 $d_{3z^2-r^2}$ 對稱，電子雲分佈形狀為向著 z 方向伸展，因此 $\mathbf{E} // c$ 與 $\mathbf{E} // ab$ 時會有不同結果。

在圖 3-5 中除了 peak A 出現極性相依的現象外，peak A' 及 peak B 也觀察到了同樣的情形，但是如果 peak A' 及 peak B 真如 Ref. 22 所述，分別代表了電子躍遷至 O 2p 與 $\text{Co}^{4+} e_g$ 的混成軌域及 O 2p 與 $\text{Co}^{3+} e_g$ 的混成軌域，而 e_g 簡併，則光譜不該出現極性相依的行為，因為 e_g 的兩個簡併態其電子雲分佈在空間中會形成一球形對稱，不論入射光偏振方向為何，在光譜上都應該表現出一樣的特徵，這顯然與圖 3-5 中所顯示的不符合，可是 Ref. 22 中卻沒有對此詳細說明。

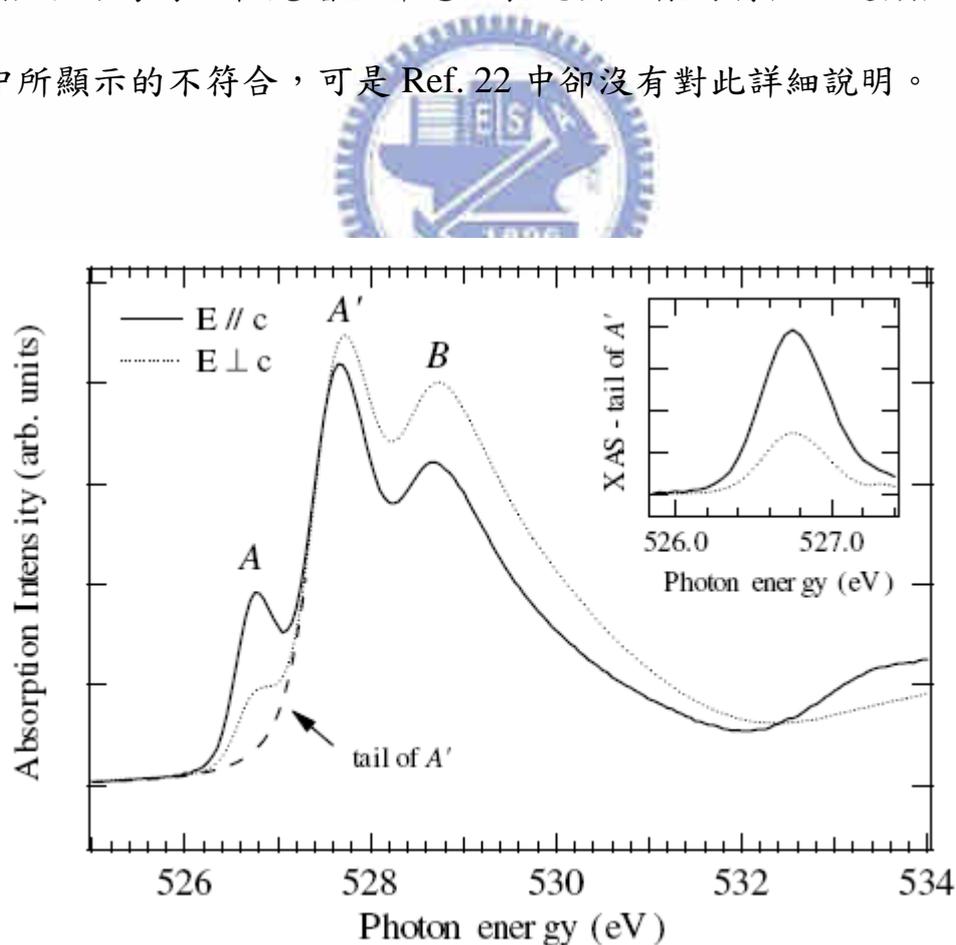


圖 3-5 Ref. 22 中 $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 單晶 O K-edge 吸收光譜的 pre-edge 部分，其中小張插圖為 527 eV 處局部放大並扣掉 peak A' 的背景。

2006 年 T. Kroll 等人也對 Na_xCoO_2 進行了 XANES 實驗[23]，圖 3-6 為 Ref. 23 中 $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$ 及 $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ 的 O K-edge 吸收光譜，從圖中可以看到在 peak A 處 $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$ 的光譜強度大於 $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ ，這是由於 $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$ 中 Co^{4+} 與 Co^{3+} 的比例高於 $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ 中的比例，而 a_{1g} 電洞由 Co^{4+} 提供，因此 $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$ 在 a_{1g} 空態數較 $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ 來的多，peak A 處自然就有較強的吸收訊號；peak B、C 處 $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$ 與 $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ 的訊號強弱關係可以用同樣的概念解釋，在 peak B 處由於 $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$ 具有較高比例的 Co^{4+} 離子，因此訊號較強；而 peak C 處則是因為 $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ 具有較高比例的 Co^{3+} 離子，所以訊號較強。

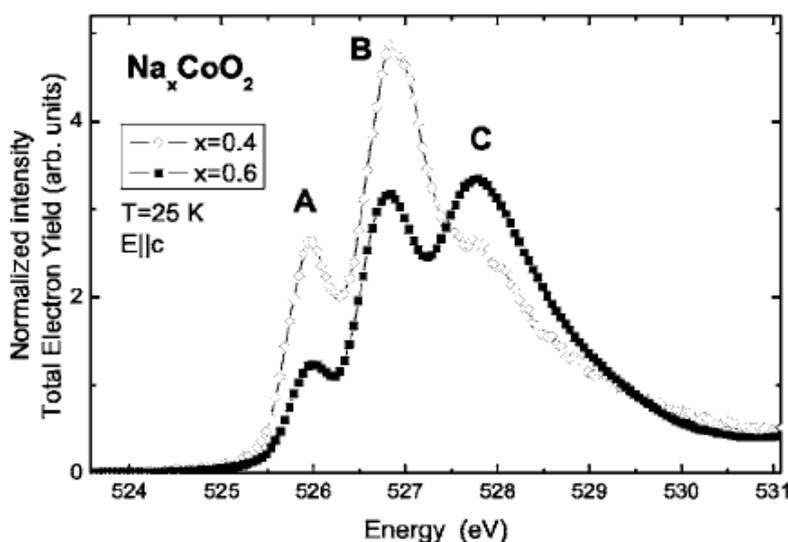


圖 3-6 Ref. 23 中 $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$ 及 $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ 單晶 O K-edge 吸收光譜的 pre-edge 部分，電場方向平行 c 軸，溫度為 25 K。

圖 3-6 中的實驗結果支持了 W. B. Wu 等人在 Ref. 22 中提出的說法，但是在進行改變電場方向的實驗數據中(圖 3-7)，卻依然觀察到了令人費解的極性相依現象。

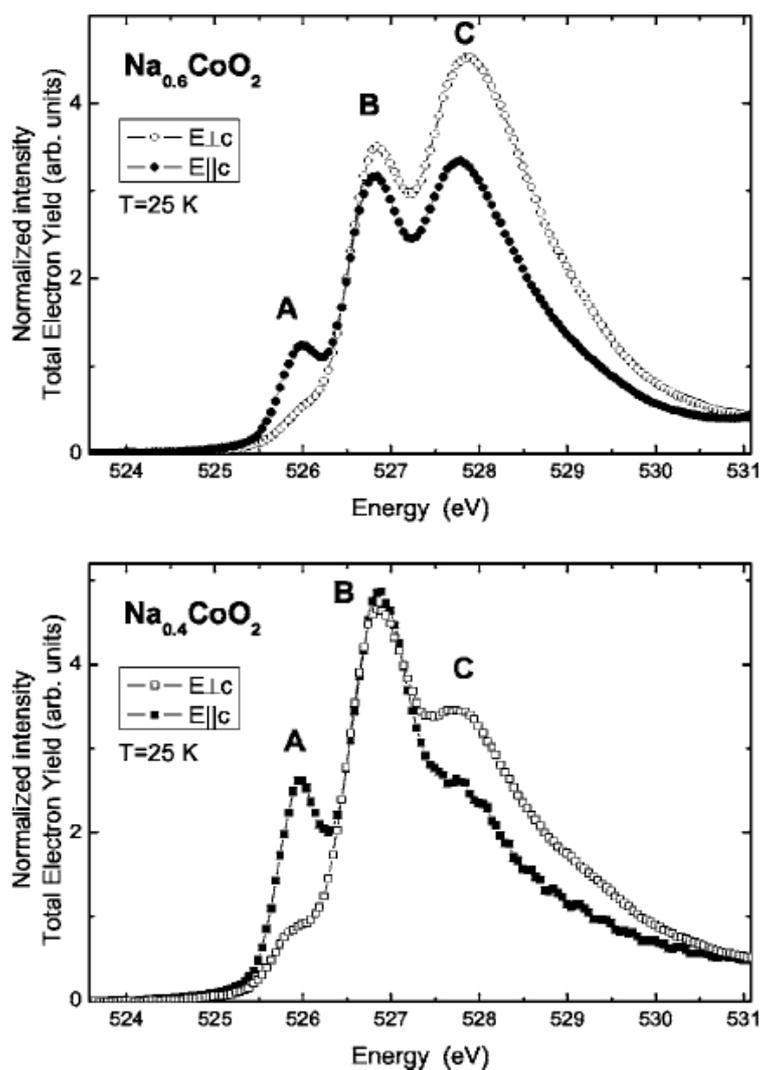


圖 3-7 $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$ 及 $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ 單晶以 O K-edge 吸收光譜的 pre-edge 部分，以電場方向平行 c 軸及電場方向垂直 c 軸進行實驗，溫度為 25 K。

此極性相依現象的成因是本論文中研究的主題之一，為何在 e_g states 簡併的情形下，改變入射光的偏振方向會使圖 3-7 中 peak B 與 peak C 的相對強度發生改變？這是否暗示了 peak B 與 peak C 的成因並不單純是由於 Co 離子價數的不同？我們將在第五章中以 XANES 的實驗數據搭配理論計算的結果詳加討論。



第四章 Na_xCoO_2 相圖簡介

2004 年 M. L. Foo 等人對不同鈉含量的鈉鈷氧進行了一系列磁性及電性的量測[15]，如圖 4-1 所示，當 $x = 0.5$ 時，在其 χ - T 圖中可以看到在 88 K 及 53 K 處有相轉變，其中 88 K 處的轉折經由 2005 年 Mai Yokoi 等人利用 NMR 及中子繞射實驗定為一反鐵磁相變[16]，而在 ρ - T 圖中則可清楚看到當溫度低於 53 K 時，電阻率有一迅速升高的趨勢，因此可判斷在 53 K 處發生了一絕緣相變，Foo 等人推測此絕緣相變發生的原因是電荷的有序分布 (charge ordering)，G. Gasparovic 等人及 F. L. Ning 等人亦分別以中子繞射及 ^{59}Co NMR 實驗支持了這個說法[17,18]。當 x 約等於 $2/3$ 時，磁化率遵循 Curie-Weiss Law， $\chi = C / (T + \theta)$ ，並且在 ρ - T 圖中電阻率大致與溫度呈現一線性關係，因此可將其稱為“Curie-Weiss metal”。當 x 增加至 0.75 時，圖 4-1 中可清楚看到 $T \sim 22$ K 處磁化率曲線出現一個轉折；T. Motohashi 等人對 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 進行了比熱、磁化率，及電阻率的實驗(圖 4-2)，並且根據磁化率倒數與溫度的關係圖得到 $\theta \sim -150$ K，而推測其為一反鐵磁相變[19]。

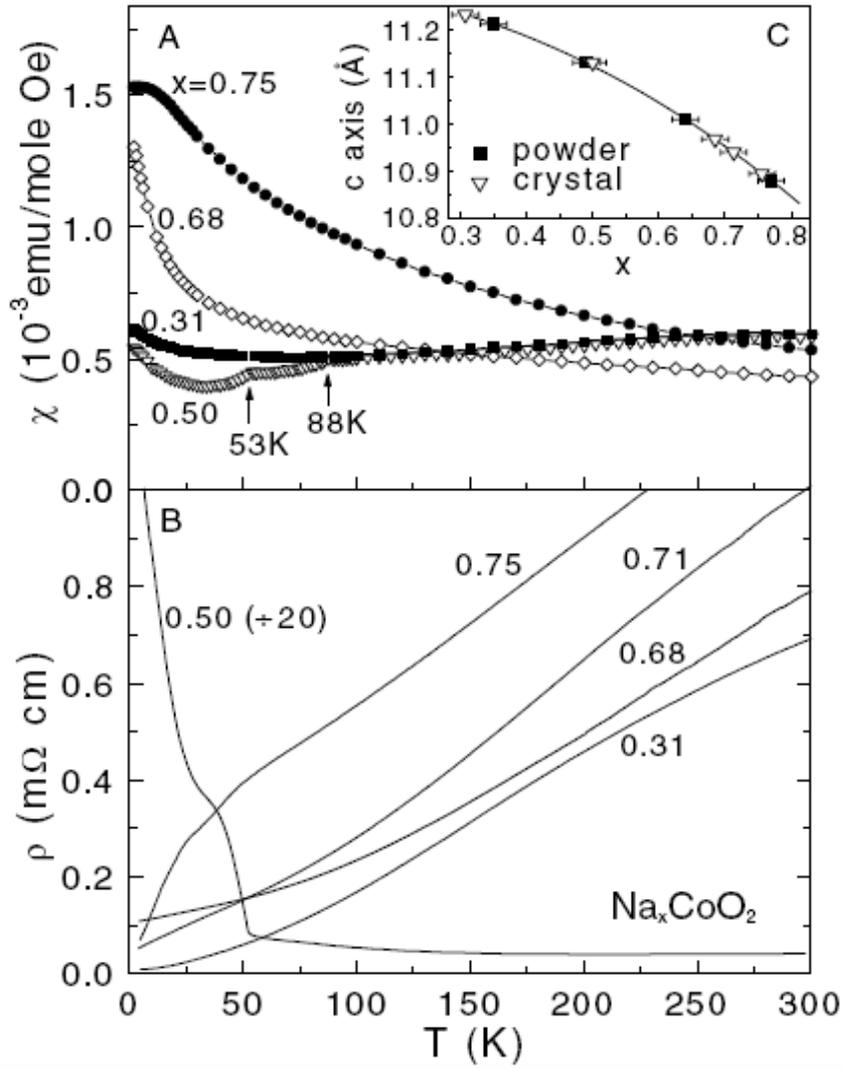


圖 4-1 不同鈉含量之 Na_xCoO_2 磁化率及電阻率對溫度關係圖[15]。

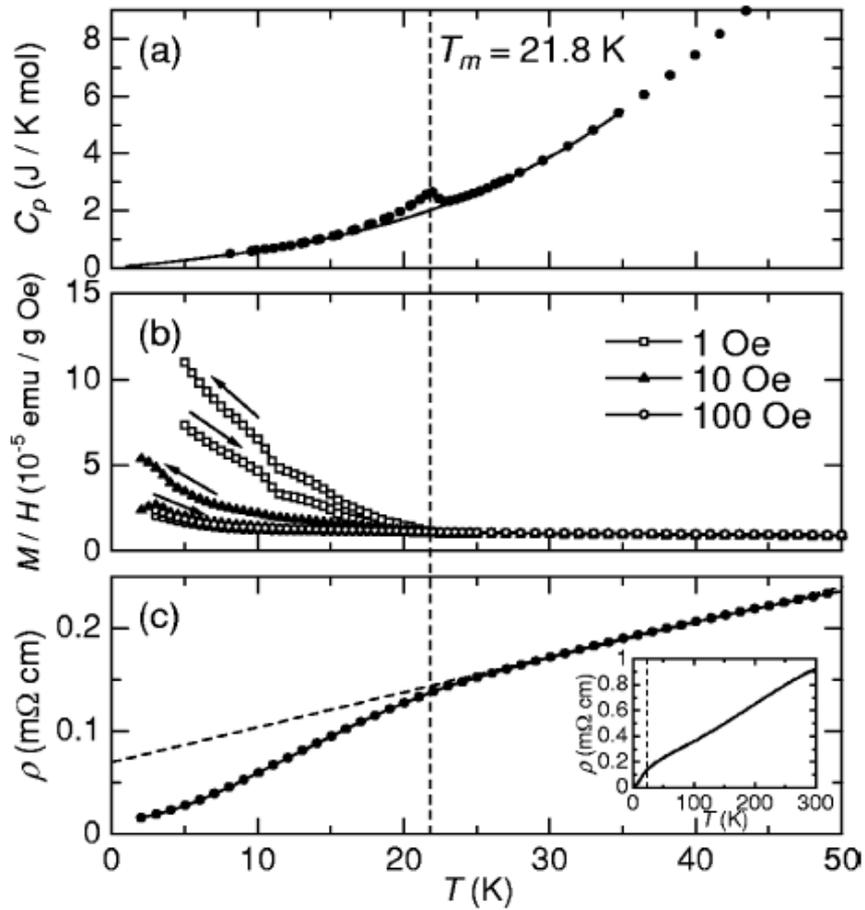


圖 4-2 Ref. 19 中對 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 樣品進行(a)比熱量測，(b)磁化率量測，(c)電阻率量測，皆可清楚看到反鐵磁相變溫度 $T_m = 22 \text{ K}$ 。

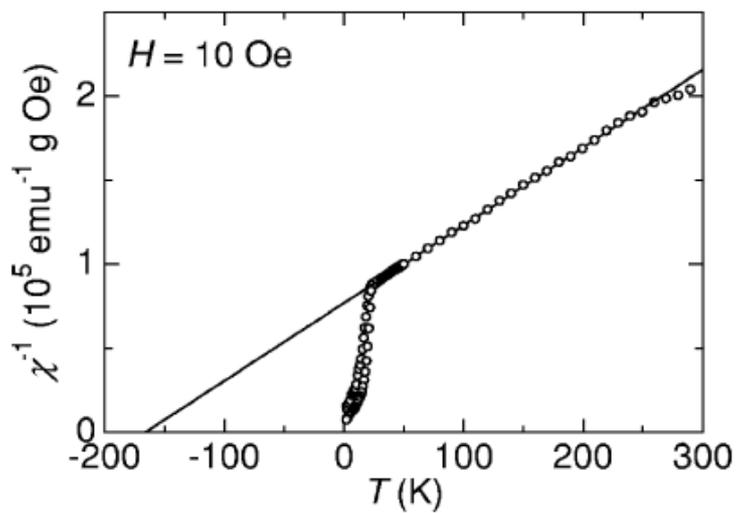


圖 4-3 Ref. 19 中以 $H = 10 \text{ Oe}$ 之數據取磁化率倒數，截橫軸於 $T \sim -150 \text{ K}$ ，並以此推論 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 在低於 $T_m = 22 \text{ K}$ 時呈現一反鐵磁相。

除了以上述提到的磁化率等實驗，推測 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 在 $T = 22 \text{ K}$ 處的相轉變為反鐵磁相變外，在 2004 年 A.T. Boothroyd 等人對 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 進行了中子繞射實驗，並且發現在 $T = 6 \text{ K}$ 時，二維 CoO_2 層上的 spin 互相平行，呈現一鐵磁性有序，圖 4-4 顯示其繞射強度。

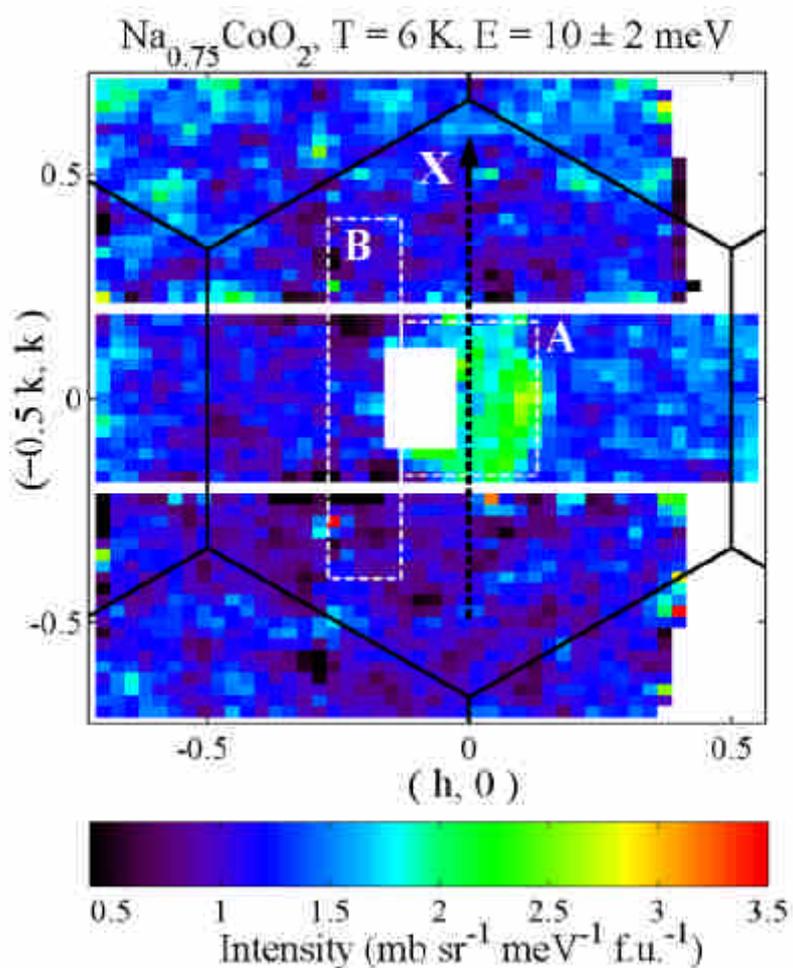


圖 4-4 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 繞射強度投影至倒空間中 (h, k) 平面上的圖形，六角形的格線表示二維的布里淵區邊界，六角形中央綠色部分為 Co 離子的磁訊號。[28]

2005年L. M. Helme等人同樣進行了中子繞射實驗[29]，證實了 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 在 ab 平面上，相鄰的Co離子形成鐵磁排列，而沿著 c 軸方向的Co離子電子自旋是反平行排列而形成反鐵磁鏈，表示 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 具A-type反鐵磁的磁結構。圖4-5(a)、(b)分別為非極化與極化中子對 $(0,0,l)$ 方向的散射強度，入射中子能量皆為7 meV，圖中的橫軸單位為reciprocal lattice unit (r.l.c.)，在4-5(a)中可以看到兩個峰值出現在對稱 $l = 3$ 的兩側；在圖4-5(b)中由於極化中子可以分辨來自非成對電子散射的磁訊號(spin-flip, SF channel)及來自核散射的非磁訊號(non-spin-flip, NSF channel)，我們可以看到SF channel出現與圖4-5(a)相同的，對稱於 $l = 3$ 的兩個峰值，而NSF channel中則無，並由此可以確定這兩個峰值是來自於樣品中的磁性結構。圖4-5(c)為分別在 $T = 1.5$ K及 $T = 70$ K時，固定 $l = 2.5$ 並改變中子能量的實驗數據，可以看到 $T = 1.5$ K的數據在能量約為12 meV處出現一個峰值，而在 $T = 70$ K時此峰值消失，表示樣品的磁有序發生在70 K以下。

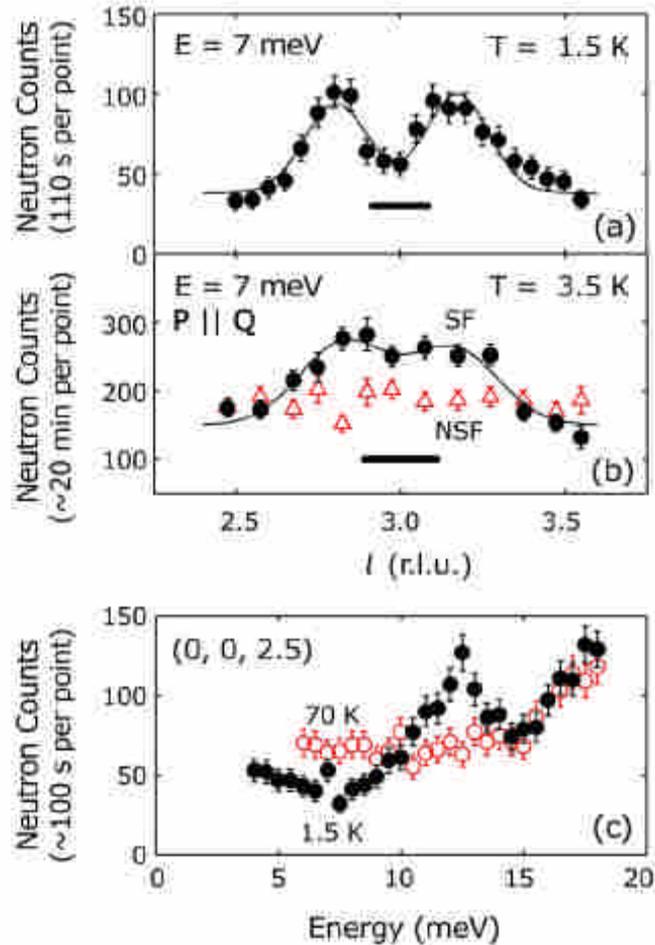


圖 4-5 (a)、(b)分別為非極化與極化中子，以 $E = 7 \text{ meV}$ 進行 $(0,0,l)$ 方向的 scan，(c)為 $T = 1.5 \text{ K}$ 及 $T = 70 \text{ K}$ 時，在 $l = 2.5$ 處進行改變中子能量的 scan。[29]

而根據圖 4-5 之數據可擬合出 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 中平行 $(0,0,l)$ 方向的磁振子(magnon)之色散關係(dispersion relation)，如圖 4-6 中左圖所示，峰值位置出現在 $l = 2.5$ 與 $l = 3.5$ 處，表示在實空間中沿 c 軸方向的磁性結構週期為晶格週期的 2 倍，推斷出 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 具 A-type 的反鐵磁結構，如圖 4-6 右圖所示。

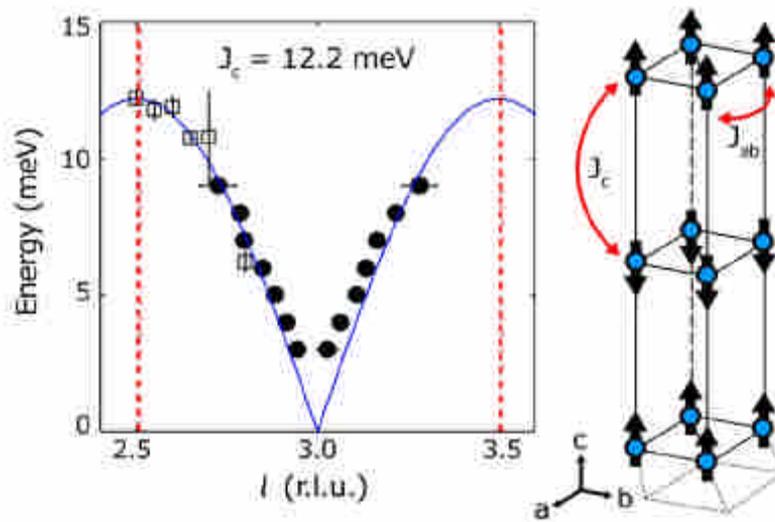


圖 4-6 左圖為 $Na_{0.75}CoO_2$ 平行 $(0,0,l)$ 方向的磁振子色散關係，其中實心圓點為圖 4-5(a) 中以固定能量 scan 的數據，空心方點為圖 4-5(c) 中以固定 l 值 scan 的數據，量測都在 $T = 1.5$ K 下進行。右圖為依據左圖的自旋波 (spin-wave) 模型而推斷出的磁性結構示意圖。[29]

接著，同樣在 2004 年 S. P. Bayrakci 等人對 $Na_{0.82}CoO_2$ 單晶進行了比熱、磁性，及電阻率的實驗[20]，發現跟 $Na_{0.75}CoO_2$ 的反鐵磁相變溫度相近，在 20 K 處也有一反鐵磁相變，如圖 4-7 所示。

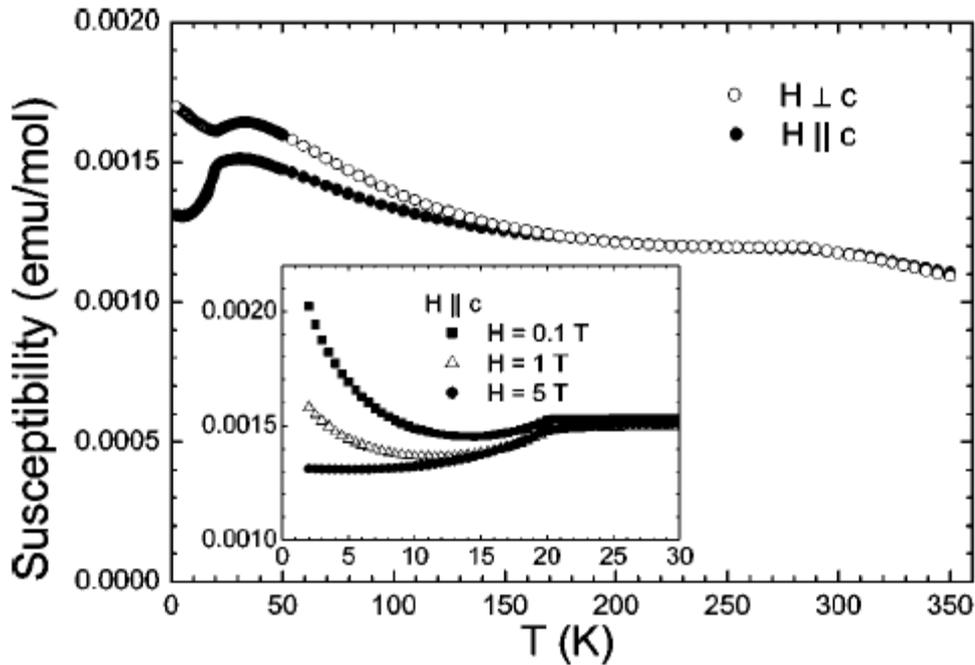


圖 4-7 Ref. 20 中 $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 之 χ - T 圖，小張插圖為將磁場平行 c 軸在 20 K 處局部放大，並可觀察到磁化率在 20 K 處迅速減弱，在低溫處向上揚起的 Curie tails 是由於順磁雜質所造成，磁場加至 5 T 時則被壓制掉。

2008 年 T. F. Schulze 等人量測 $\text{Na}_{0.85}\text{CoO}_2$ 單晶的比熱及磁化率 [21]，發覺以不同的降溫速率進行量測會得到截然不同的結果(圖 3-7)，除了先前介紹過在 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 及 $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 都曾發現的 22 K 反鐵磁相轉變外，將樣品從室溫以 $\leq 10 \text{ K/min}$ 降溫(圖中所稱 slow cooling)，從比熱及磁化率數據中皆可發現，在溫度約為 8 K 處發現了一個新的磁性相變；若是將樣品直接插入低溫恆溫器(cryostat)中進行量測(降溫速率 $\leq 100 \text{ K/min}$ ，為圖中所稱 fast cooling)，則 8 K 處的轉折消失，取而代之的是在比熱的數據中 15 K 處出現了另外一個轉折，但在磁化率數據中似乎並沒有在這個溫度觀察到相轉變。文獻

中對此 15 K 相變並未著墨，我們將此 8 K 及 15 K 之相變留待第四章
實驗數據分析時一併討論。

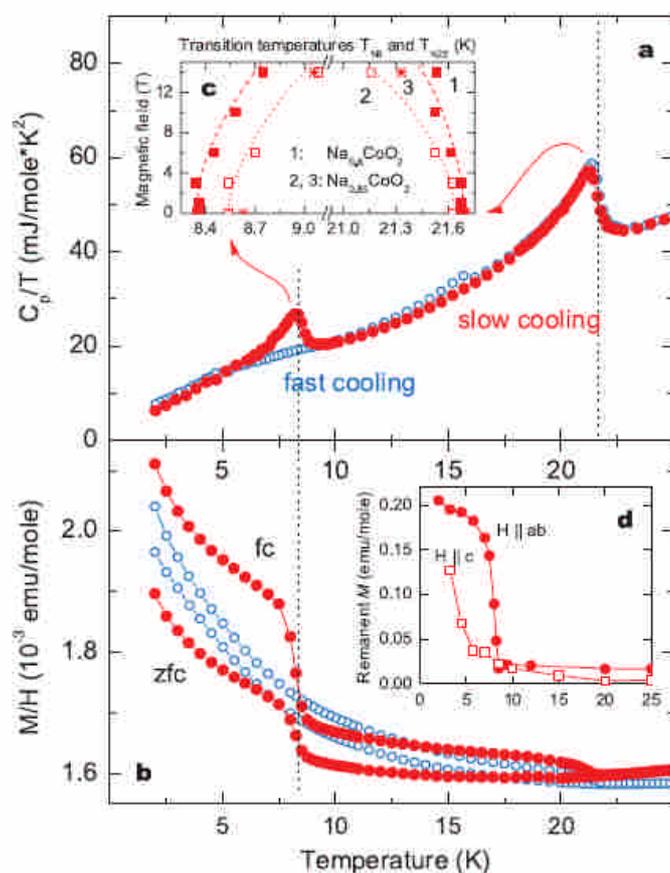


圖 4-8 Ref. 21 中 $\text{Na}_{0.85}\text{CoO}_2$ 之比熱及磁化率數據，(a)為 C/T versus T ，可觀察到降溫速率對相轉變有直接的影響 (b)為 χ - T 圖， $H = 1000$ Oe， $H \parallel ab$ ，分別作了磁冷及零磁冷量測，(c)為 8 K 及 22 K 處相轉變溫度隨外加磁場而偏移的關係圖，(d)為殘餘磁量對溫度的關係圖。

經過以上對不同鈉含量之 Na_xCoO_2 介紹後，我們可以就其不同的物理特性大致描繪出一張相圖，唯高鈉含量 ($x > 0.75$) 的區域由於目前只有較少的實驗討論，因此可說是尚未開發，這也是需要而且值得繼續努力的部分。

第五章 實驗結果與討論

5.1 近緣吸收光譜部分

5.1.1 實驗設計

為了觀察 Na_xCoO_2 的電子結構，我們先利用 2.1 節中介紹的方法製備 $\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$ 及 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 薄膜樣品，並且以 2.2.1 節中介紹的 X-ray 繞射分析及布拉格公式來確認其結構及鈉含量，接著量測樣品在室溫及 $T = 18 \text{ K}$ 的 O-K edge 吸收光譜，其中入射光偏振平行 c 軸的數據是以偏振與 ab 平面呈 60° 之數據經過

$I_{60^\circ} = I_{0^\circ} \cos^2 \theta \cdot P + I_{90^\circ} \sin^2 \theta \cdot P + I_{0^\circ} (1 - P)$ 公式計算得到。

5.1.2 XRD 實驗結果

圖 5-1 為 $\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$ 及 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 薄膜的 XRD 繞射圖形，我們可以將峰值角度位置帶入布拉格繞射公式，再對照第二章中的圖 2-2，即可確認鈉含量為 $x = 0.68$ 及 $x = 0.75$ 。

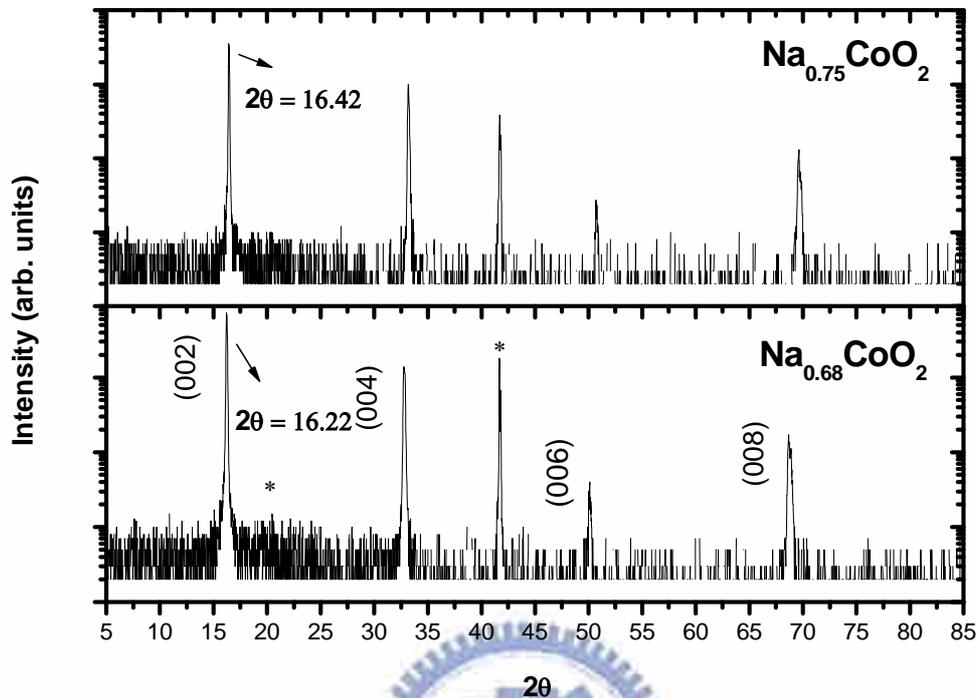


圖 5-1 XRD 繞射圖形，其中標上*符號處為 sapphire 基板的訊號。

5.1.3 XANES 實驗結果

圖 5-2 及圖 5-3 分別為 $\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$ 及 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 薄膜在室溫時 XANES 的光譜，我們可以清楚觀察到極性相依的現象。為了探討此現象的成因，我們也與中研院 林保安博士、鄭弘泰博士，以及清華大學的許貞雄教授合作，以理論計算配合實驗數據進行討論。

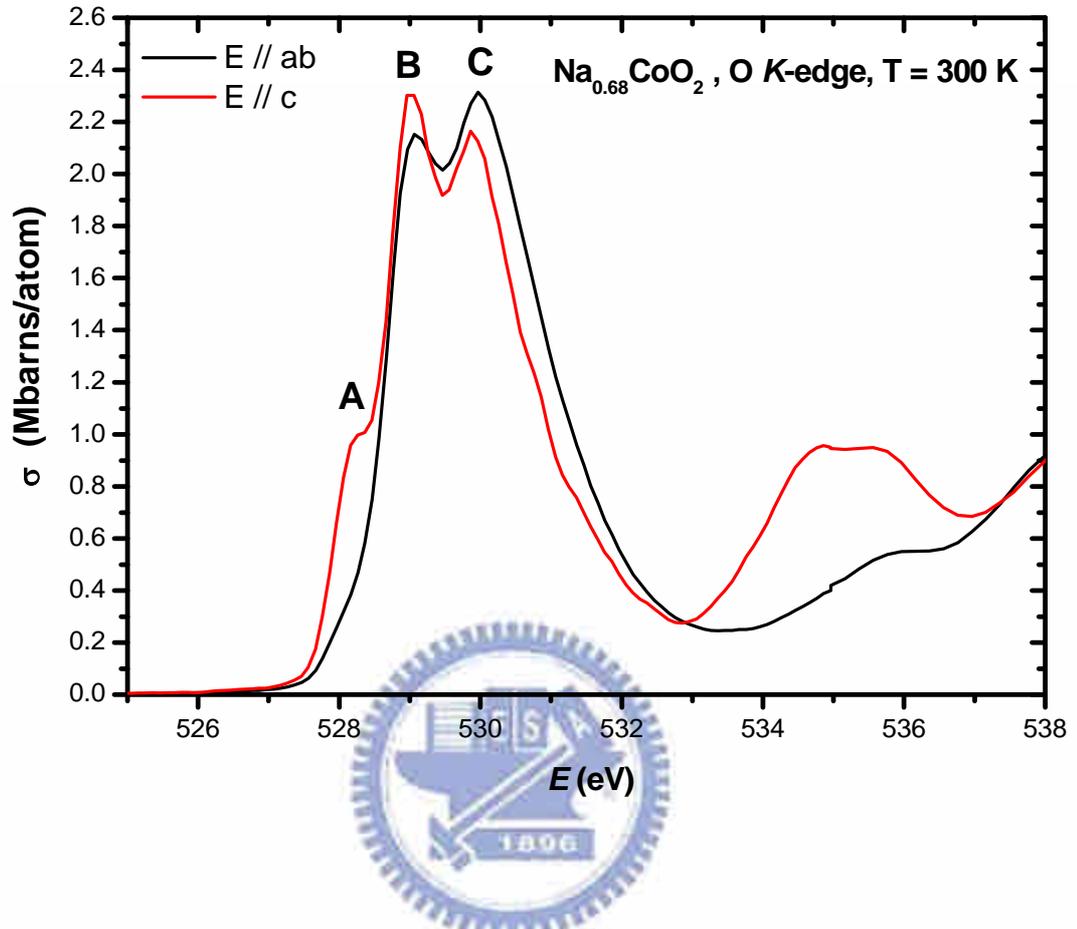


圖 5-2 $\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$ 的室溫光譜，隨著電場偏振從 $E // c$ 轉變成 $E // ab$ ，peak B 及 peak C 的強度與極性相依。

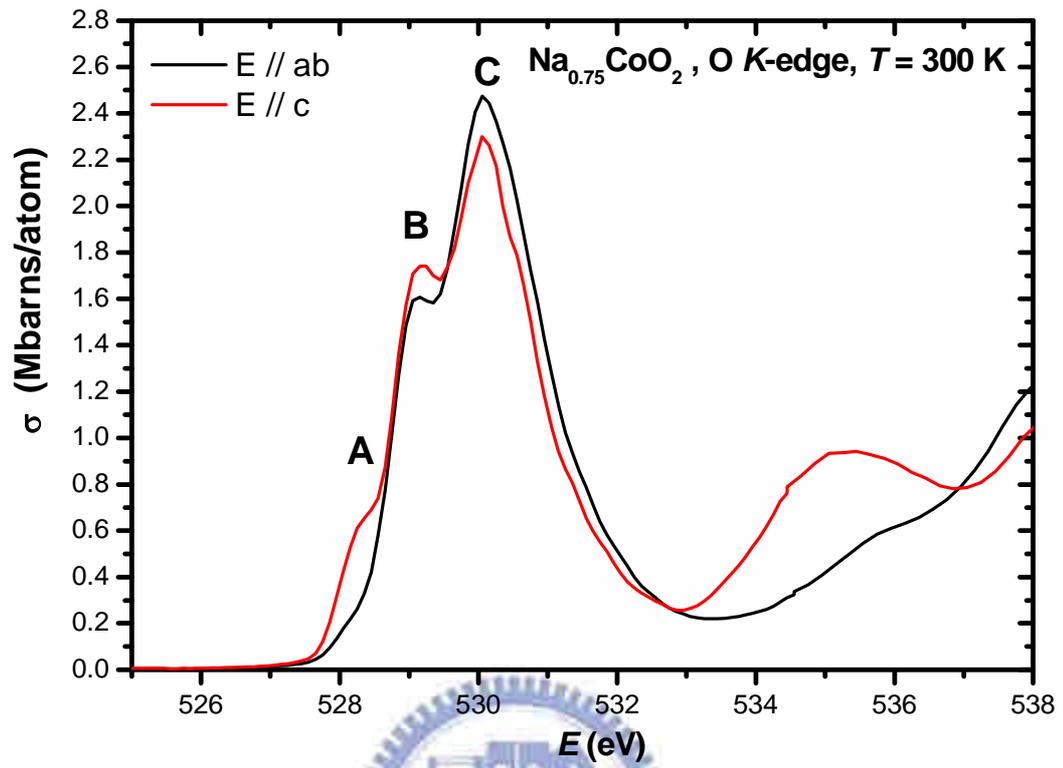


圖 5-3 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 的室溫光譜，同樣觀察到了極性相依的現象。

從圖 5-2 及圖 5-3 中可以看到當電場偏振從 $E // ab$ 轉向 $E // c$ 時，peak C 強度減弱，相反的 peak B 強度卻增強；為了探究在 peak B 及 peak C 上發生的極性相依現象，我們試著重新思考 peak B 及 peak C 所代表的物理意義，是否真如之前在第三章中提及 W. B. Wu 等人提出： peak B，peak C 分別為 O 1s 殼層電子躍遷至 O 2p 與 $Co^{4+} e_g$ 及 O 2p 與 $Co^{3+} e_g$ 的混成軌域所造成的吸收峰？我們利用 林保安博士計算的 Na_xCoO_2 能態密度(Density of States, DOS)來進行討論，圖 5-4(a)為 $Na_{0.66}CoO_2$ 系統中氧的能態密度，其中 x,y 方向定義在系統中的 ab 平面上， z 軸定義為系統中的 c 軸方向， $p_{x,y}$ 表示氧的 2p 軌域投影在 x,y 方向上的電荷分佈， p_z 為投影在 z 方向上的電荷分佈。我們從圖中可以觀察到 $p_{x,y}$ 及 p_z 軌域並非簡併，而是明顯具有不同能量，表示其電子結構本身即存在著一各方異向性(anisotropy)，因此我們可以推測，在圖 5-2、圖 5-3 中的 peak B 及 peak C 的成因除了電子躍遷至不同價數的 Co 離子提供的空態外，還要加上 O 2p 軌域異向性因素的影響，也因為此異向性，O 2p 軌域在空間中不同方向上具有不同能量，因此當改變入射光偏振方向時，光譜出現極性相依的現象也成為合理。更進一步的，為了證明以上的推測正確，我們希望藉由研究 Na_1CoO_2 的電子結構來釐清 Co 離子價數對光譜造成的影響，而由於 Na_1CoO_2 目前尚無法製備，因此我們利用第一原理計算的能態密度進

行討論。圖 5-4(b)為 Na_1CoO_2 系統中氧的能態密度，可以看到氧的 $2p$ 軌域分裂成能量較高的 $p_{x,y}$ 軌域及能量較低的 p_z 軌域，亦即 $2p$ 軌域的異向性在此系統中仍然是存在的，這也表示在 Na_1CoO_2 的光譜中我們預期可以看到電子躍遷至 p_z 空態形成 529 eV 的 peak，及電子躍遷至 $p_{x,y}$ 空態形成 530 eV 的 peak，並不會因為系統中僅有 Co^{3+} 而 529 eV 的 peak 消失，這也證明了 529 eV peak 及 530 eV peak 的成因不完全是由於混價系統中 Co 離子價數不同所造成，而是因為在 Na_xCoO_2 系統中，氧的 $2p$ 軌域本身即有此 anisotropy 的現象存在，並且這也是光譜中出現極性相依現象的原因。



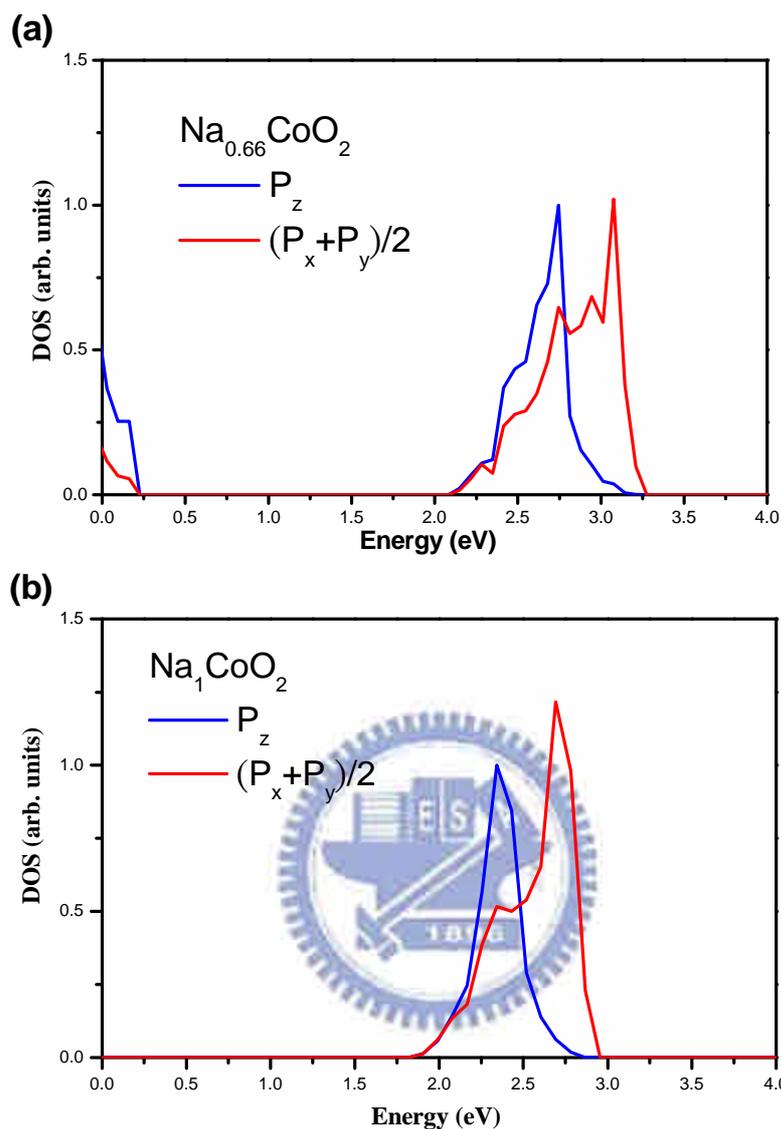


圖 5-4 (a)、(b)分別為 $\text{Na}_{0.66}\text{CoO}_2$ 及 Na_1CoO_2 中氧的能態密度，皆可在其中觀察到 $p_{x,y}$ 與 p_z 軌域能量分裂的情形。(計算由 林保安博士提供)

接著，我們將討論是何種機制造成氧 $2p$ 軌域的異向性，圖 5-5 為 Na_1CoO_2 中各元素的能態密度，其中在 Co 的部分，可以看到在費米面以上約 2 eV 處， $3d_z^2$ 軌域的能態密度幾乎為零，呈現完全填滿的狀態，而 $3d$ 軌域中其他方向的軌域則尚未填滿，我們推測由於鈷氧

的三角形晶格經過了 z 方向的壓縮，使 O^{2-} 跟 $Co\ 3d_z^2$ 軌域間的庫倫斥力降低，因而降低了 $3d_z^2$ 軌域的能量，使其呈現完全填滿的狀態。而由於此 Co 離子 $3d$ 軌域在空間中的不對稱性，使得在原本簡併的 $O\ 2p$ 軌域與 $Co\ 3d$ 軌域發生混成後，造成了 $O\ p_{x,y}$ 與 p_z 軌域的能階分裂。圖 5-6 為 Na_1CoO_2 系統中的電荷密度(charge density)示意圖，在圖中可以看到氧和鈉之間軌域的混成很弱，而氧和鈷之間軌域的混成較強，因此我們目前可以推斷氧 $2p$ 軌域的異向性並不是鈉離子造成的。



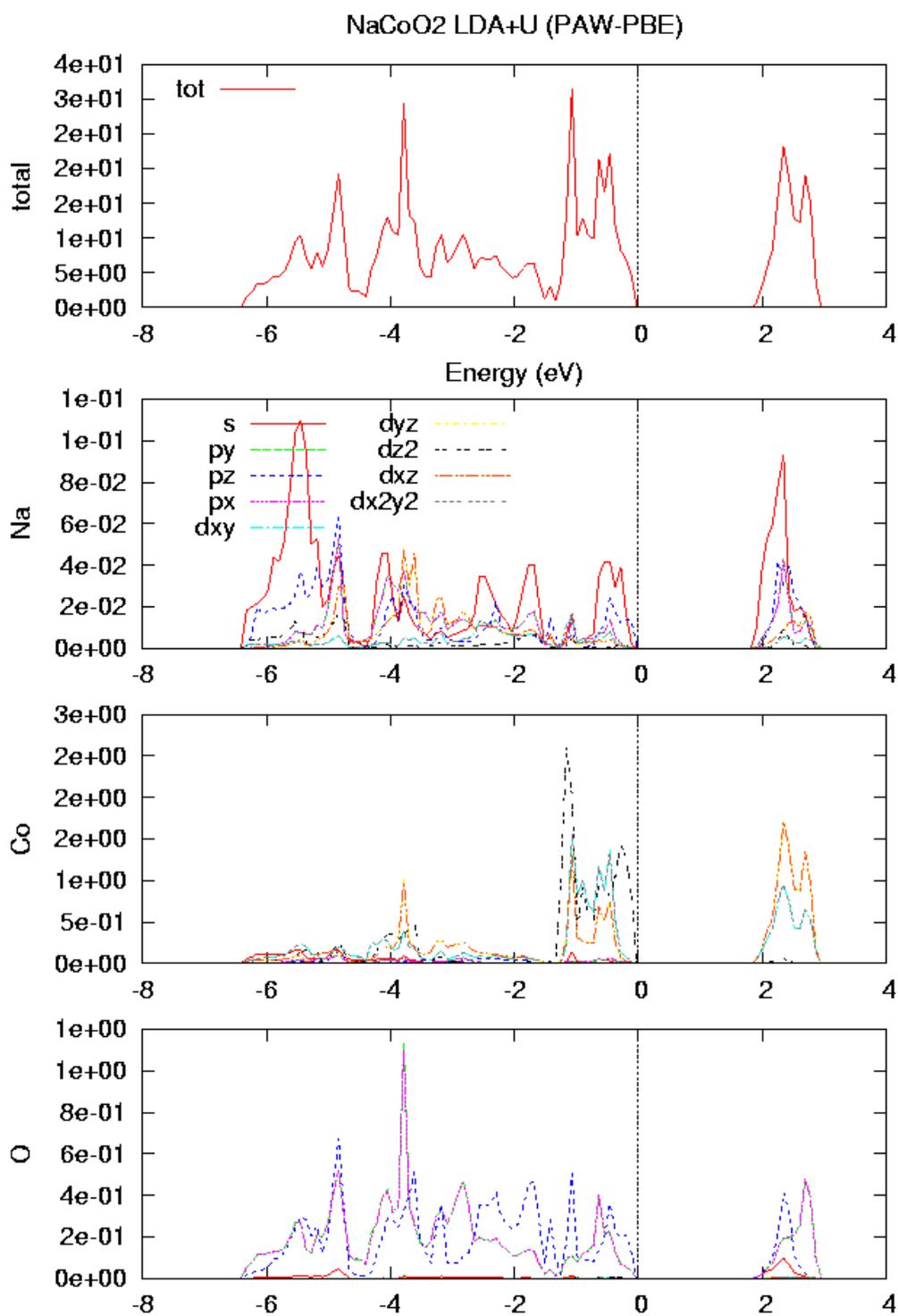


圖 5-5 Na₁CoO₂ 的 DOS。其中的 z 方向為 Na_xCoO₂ 系統中的 c 軸方向，各軌域的本徵向量皆以此座標軸定義。(計算由 林保安博士提供)

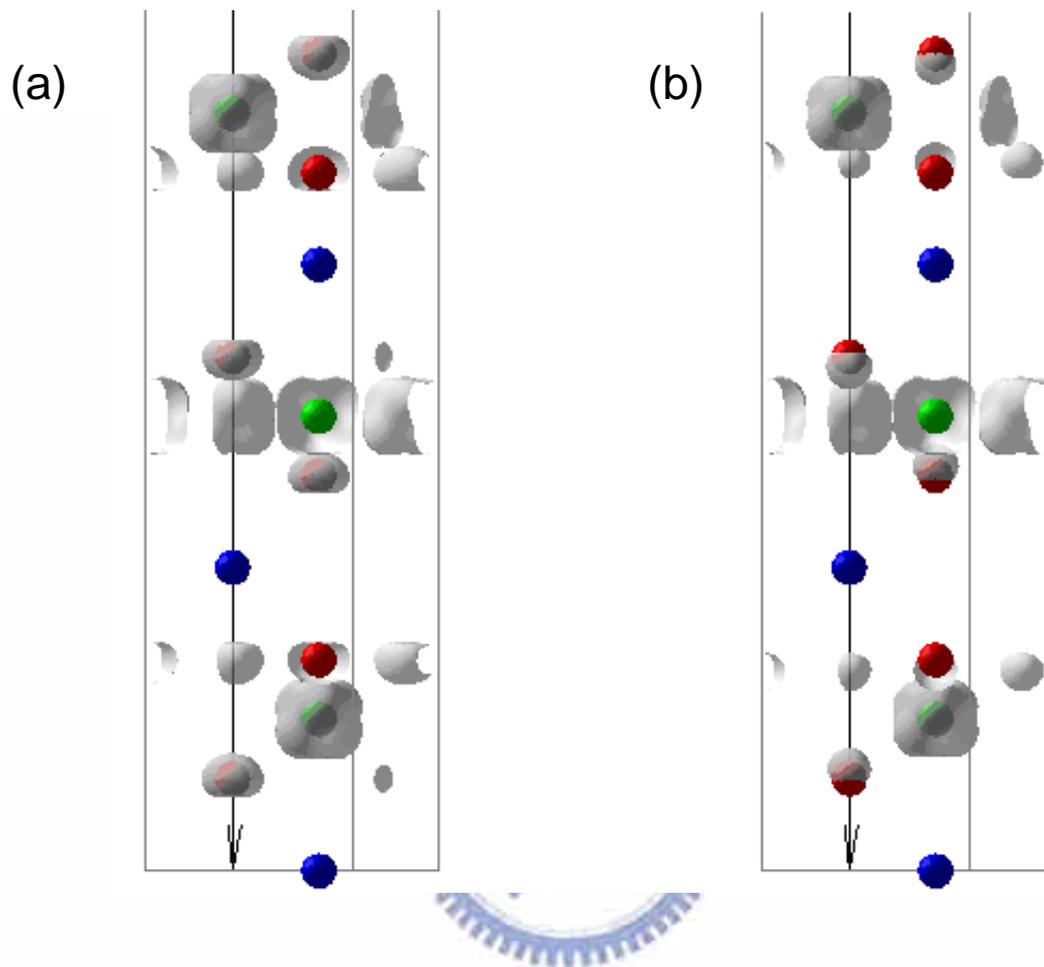


圖 5-6 Na_1CoO_2 中的電荷密度示意圖。(a)圖中呈現氧在 xy 方向的電荷分佈，(b)圖中呈現氧在 z 方向的電荷分佈。(此示意圖由 林保安博士提供。)

我們計算了 Na_1CoO_2 系統的態密度，並且對其 O 2p 軌域的異向性進行了討論，但是由於此化合物尚無法製備，而與鈉同為 1A 族的鋰化合物 Li_1CoO_2 已經被合成出來，並且 Li_1CoO_2 與 Na_xCoO_2 同為 Hexagonal 結構，因此我們試著參考 Li_1CoO_2 的 XANES 光譜。2006 年 V. R. Galakhov 等人對 Li_xCoO_2 進行了 XANES 的量測[30]，圖 5-7 為以全電子產率模式 (Total electron yield mode) 量測的 Li_xCoO_2 polycrystal 吸收光譜， Li_1CoO_2 的光譜僅在能量約為 530.5 eV 處有一個峰值，與我們用態密度推測 Na_1CoO_2 的光譜，會因為 $p_{x,y}$ 與 p_z 軌域的能量不同而出現兩個峰值的結果是不一樣的，因此，我們同樣計算了 Li_1CoO_2 的態密度，並將其與 Na_1CoO_2 的態密度進行比較以探究原因。

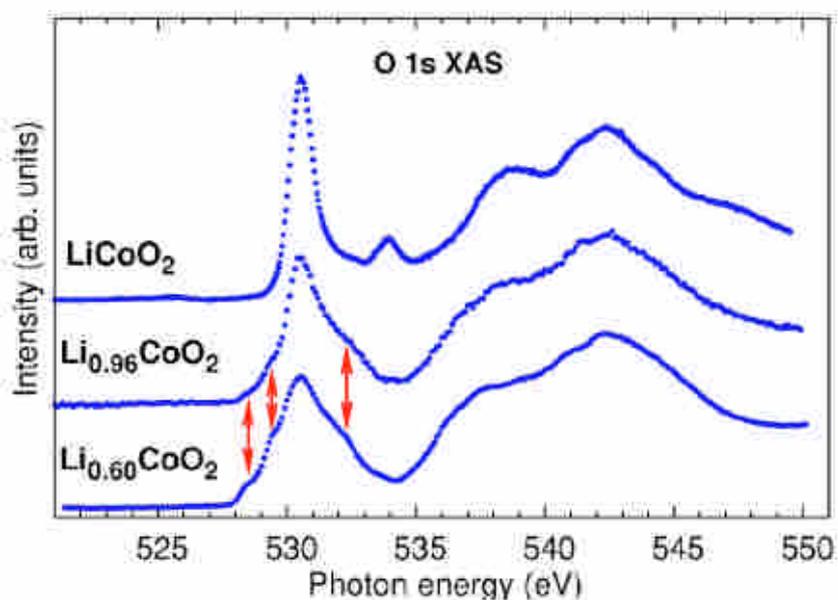


圖 5-7 LiCoO_2 、 $\text{Li}_{0.96}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_{0.60}\text{CoO}_2$ 的 XANES 光譜。[30]

在圖 5-8(a)可以看到在 Na_1CoO_2 中， p_z 軌域的能量明顯較 $p_{x,y}$ 軌域的能量為低，口語一點的說法就是兩個 peak 比較“分開”，因此在其 O K -edge 光譜的 pre-edge 處，可以看到分別由 p_z 與 $p_{x,y}$ 軌域提供的空態造成的兩個峰值；而在圖 5-8(b)中， Li_1CoO_2 的 p_z 軌域能量則是幾乎提高至與 $p_{x,y}$ 軌域能量相同，光譜解析度無法分辨 p_z 軌域與 $p_{x,y}$ 軌域間的能量差，因此其 O K -edge 光譜在 pre-edge 處只出現唯一峰值。



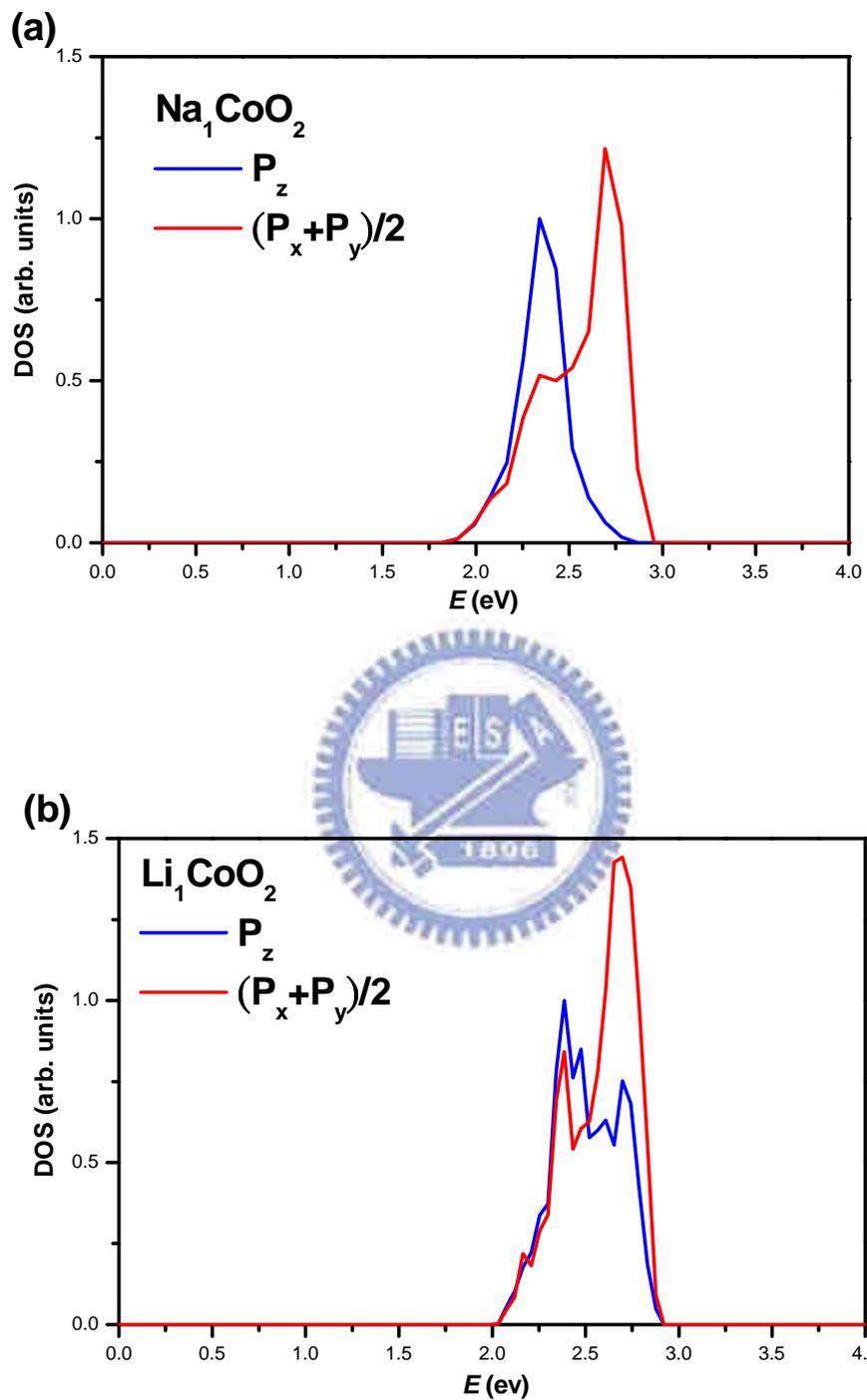


圖 5-8 (a)為 Na_1CoO_2 氧的能態密度，(b)為 Li_1CoO_2 氧的能態密度。(計算由 林保安博士提供)

Li_1CoO_2 中 p_z 軌域能量提高的原因，在經過我們計算了 Li_1CoO_2 及 Na_1CoO_2 晶格中原子距離後(計算由 林保安博士提供)，可以有以下的推測：在 Li_1CoO_2 的 Li-O 三角形晶格中，Li 離子與 O 離子間的距離為 $\Delta x = 1.4 \text{ \AA}$ ， $\Delta y = 0.81 \text{ \AA}$ ， $\Delta z = 1.032 \text{ \AA}$ ；而在 Na_1CoO_2 的 Co-O 三角形晶格中，Co 離子與氧離子間的距離為 $\Delta x = 1.44 \text{ \AA}$ ， $\Delta y = 0.836 \text{ \AA}$ ， $\Delta z = 0.998 \text{ \AA}$ ，我們可以發現在 Na_1CoO_2 中平行 xy 方向的氧離子平面面積，較 Li_1CoO_2 中的氧離子平面面積為大，且在 Na_1CoO_2 中 Co-O 距離較 Li_1CoO_2 中 Li-O 距離為短，如圖 5-9(a)所示。而我們利用 Co-O 與 Li-O 相對距離的關係，則可以畫出在 Na_1CoO_2 及 Li_1CoO_2 中 O $2p$ 軌域與 Co $3d_z^2$ 軌域混成示意圖，如圖 5-9(b)所示， Na_1CoO_2 中氧的 p_z 軌域與 Co 離子 $3d_z^2$ 軌域的混成較弱，庫倫斥力較小，因此能量較低；而 Li_1CoO_2 中氧的 p_z 軌域則與 Co 離子 $3d_z^2$ 軌域的混成較強，因此能量提高，這也就是 Li_1CoO_2 中氧的 p_z 軌域幾乎與 $p_{x,y}$ 軌域具有同樣能量的原因。雖然在 Li_1CoO_2 光譜中 pre-edge 處僅有 $E = 530.5 \text{ eV}$ 處一個峰值，但我們可以比對與 $\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$ 具有相近 doping level 的 $\text{Li}_{0.6}\text{CoO}_2$ 光譜，由於圖 5-7 中 $\text{Li}_{0.6}\text{CoO}_2$ 為 polycrystal，因此我們將 $\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$ 的室溫光譜作 $\frac{(I_{E//ab} \times 2 + I_{E//c})}{3}$ 的處理，並與圖 5-7 中的 $\text{Li}_{0.6}\text{CoO}_2$ 光譜繪於圖 5-10(a)中進行比較，光譜以 $E \sim 542 \text{ eV}$ 的主峰強度規一化，圖 5-10(b)為 $E = 525 \sim 535 \text{ eV}$ 的局部放大，其中

在 $\text{Li}_{0.6}\text{CoO}_2$ 光譜的部分，可以看到能量約為 529.5 eV 處的峰值強度較 530.5 eV 處的峰值強度要弱上許多，並且峰值特徵也較不明顯，而不像圖 5-2 的 $\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$ 光譜中，529 eV 的峰值與 530 eV 的峰值強度差異不大，並且特徵非常清楚，在能量上可以明顯辨認出來，這其實也間接證明了在 Li_1CoO_2 中由於由於晶格結構與 Na_1CoO_2 的差異，造成了 p_z 軌域能量的提高，而使得光譜中 pre-edge 部分僅能觀察到 530.5 eV 處的峰值。

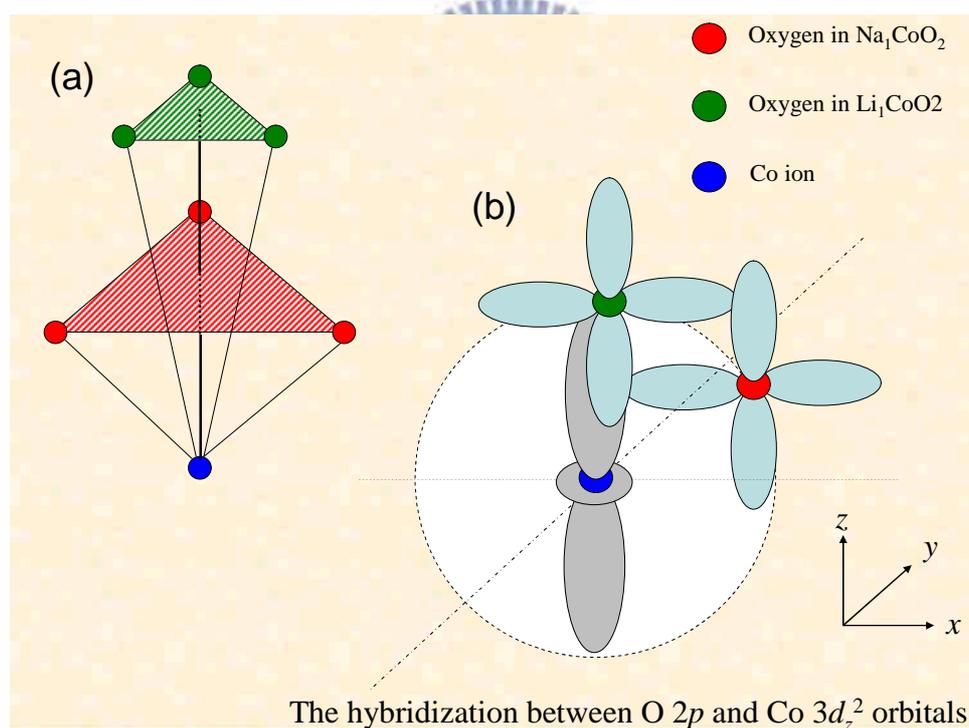


圖 5-9 (a)為 Li_1CoO_2 及 Na_1CoO_2 中 Co-O 三角形晶格示意圖。(b)為 Li_1CoO_2 及 Na_1CoO_2 中 O $2p$ 軌域與 Co $3d_z^2$ 軌域混成示意圖。

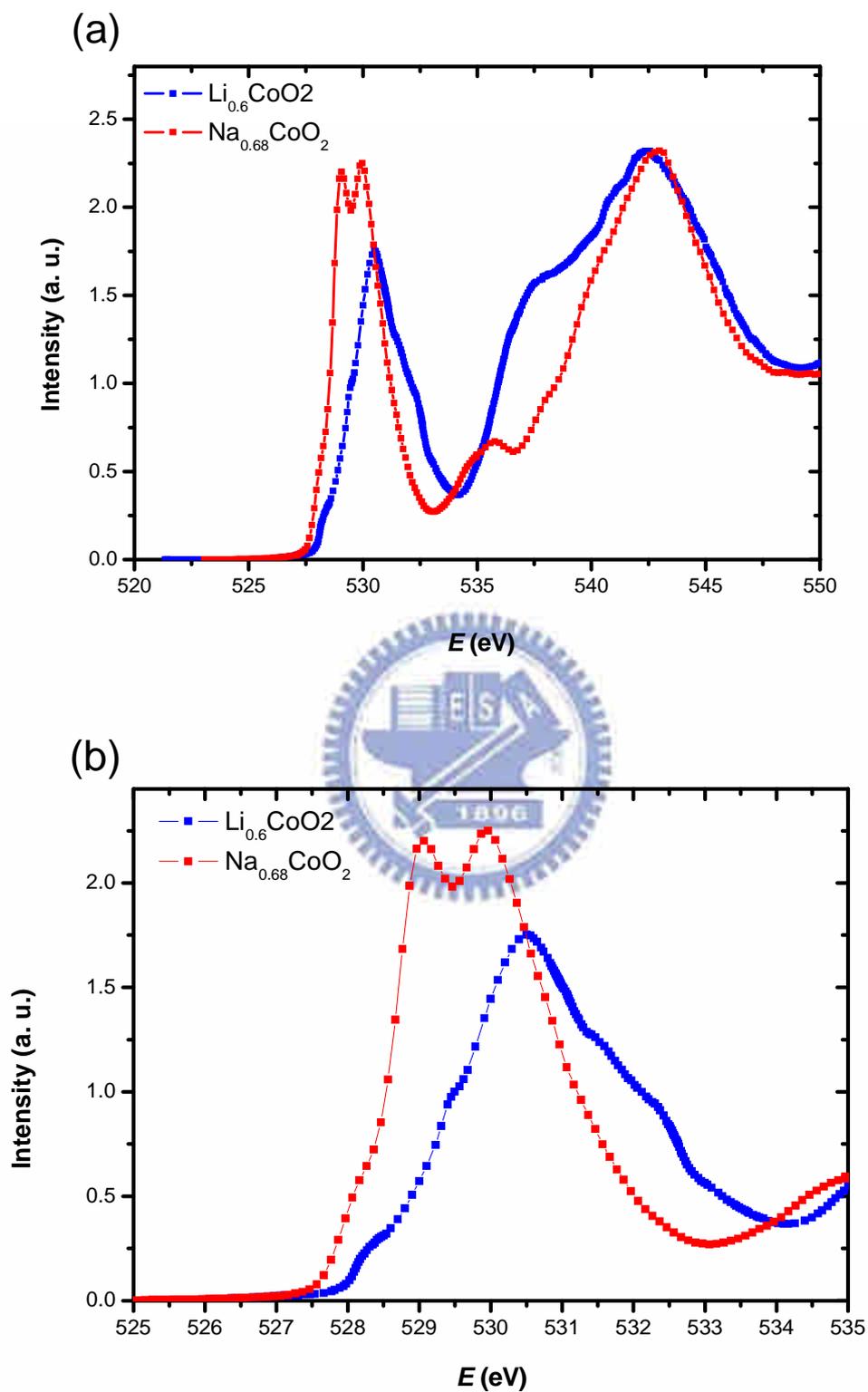


圖 5-10 (a) $\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$ 室溫光譜與 Ref. 30 中 $\text{Li}_{0.6}\text{CoO}_2$ 光譜之比較，(b) $E = 525\sim 535$ eV 之局部放大

接著，我們嘗試判斷鈉含量多寡與極性相依現象的關係。在 Na_xCoO_2 中由於 Na 離子可扮演提供電子的角色，因此鈉含量高則系統中電子數多，鈉含量低則系統中電子數少。我們計算了 $\text{Na}_{0.66}\text{CoO}_2$ 中 Co 的態密度，如圖 5-11 所示，發現其各軌域能量分布情形約略與 $x = 1$ 時相同，而 Fermi level 則較 $x = 1$ 時往低能偏移，這是因為 $x = 0.66$ 系統中電子數較 $x = 1$ 系統為少，而大致呈現一剛性偏移的現象(Rigid band shift)。

$x = 1$ 時 Co 的 $3d_z^2$ 軌域是完全填滿的，在 Fermi level 以上沒有空態，而在 $x = 0.66$ 系統中則因為 Rigid band shift，使得 Fermi level 以上出現 $3d_z^2$ 的未填滿態，因此 $\text{Na}_{0.66}\text{CoO}_2$ 中 Co 的 $3d$ 空軌域在空間中分佈的情形，將較 Na_1CoO_2 更為對稱，也因為此對稱性的提高，氧的 $2p$ 軌域與 Co $3d$ 軌域發生混成後，anisotropy 將較 $x = 1$ 時弱，因此我們可以推測 doping level 越低時，光譜中極性相依的現象將會越弱。

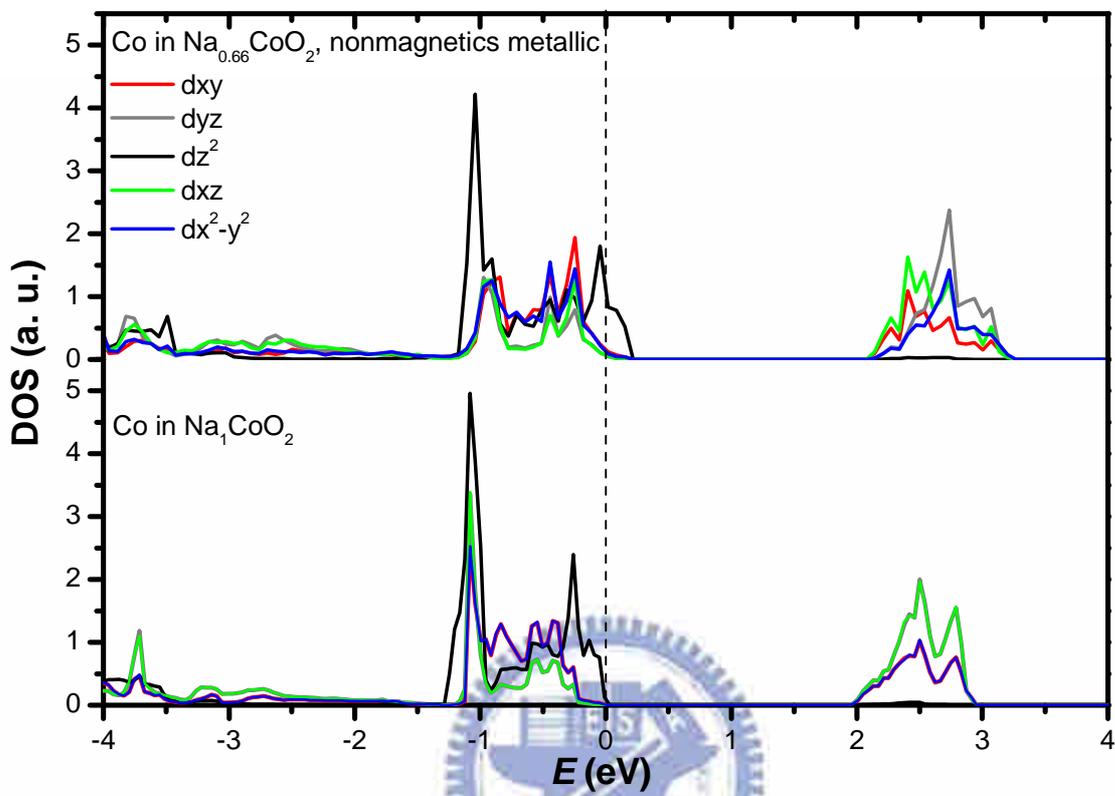


圖 5-11 $\text{Na}_{0.66}\text{CoO}_2$ 與 Na_1CoO_2 系統中 Co 的能態密度，可以看到 $\text{Na}_{0.66}\text{CoO}_2$ 中 Co $3d_{z^2}$ 軌域在 Fermi level 以上出現未填滿的空態。

因此，我們試圖將極性相依的強度量化，使用的方法為分別將 $\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$ 及 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 的室溫光譜中， $\mathbf{E} // c$ 及 $\mathbf{E} // ab$ 之 $E = 530 \text{ eV}$ 之 peak 強度除以 $E = 529 \text{ eV}$ 之 peak 強度，得一相對強度比值 f ，並比較 $f_{\mathbf{E} // ab}$ 與 $f_{\mathbf{E} // c}$ 的比值。在 $\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$ 光譜中 $f_{\mathbf{E} // ab} = 1.075$ ， $f_{\mathbf{E} // c} = 0.940$ ；在 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 光譜中， $f_{\mathbf{E} // ab} = 1.540$ ， $f_{\mathbf{E} // c} = 1.321$ ，可看出約略是 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 中極性相依現象較強，但也因為 $\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$ 和

$\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 本身鈉含量就相當接近，因此其極性相依的強度差距不大也是可以預期的。接著，為了討論溫度是否對極性相依造成影響，我們在低溫時對 $\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$ 進行了 XANES 實驗，圖 5-12 為 $T = 18 \text{ K}$ 時的 $\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$ 吸收光譜，其中可以看到在 $E // ab$ 時 $E = 529 \text{ eV}$ 的 peak 與 $E = 530 \text{ eV}$ 的 peak 強度都較 $E // c$ 時強，有別於圖 5-2 中 $E = 530 \text{ eV}$ 的 peak 強度在 $E // ab$ 時較 $E // c$ 時強，而 $E = 529 \text{ eV}$ 的 peak 強度則是 $E // c$ 時較 $E // ab$ 時強，這可能只是因為計算極性及自我吸收校正時造成絕對強度的誤差，而並不會影響相對強度 f 值的計算，我們得到在 $T = 18 \text{ K}$ 的 $\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$ 光譜中 $f_{E//ab} = 1.082$, $f_{E//c} = 0.843$ ，似乎較室溫光譜有著更強的極性相依現象，但是還需要更多的實驗與討論。



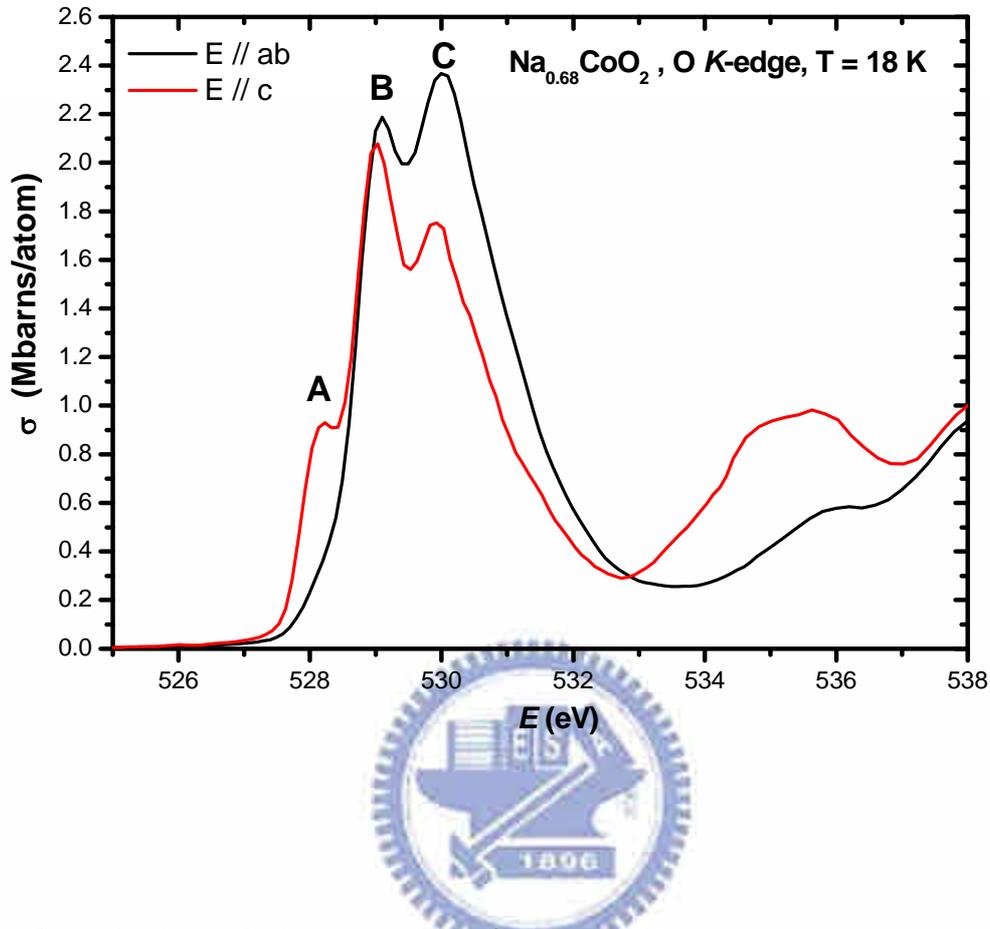


圖 5-12 $\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$ 在 $T = 18 \text{ K}$ 時的吸收光譜。

至此，我們可以做個簡短的結論：在 Na_xCoO_2 系統中，由於 Co 3d 軌域在空間中的不對稱性，造成了與之發生混成的 O 2p 軌域分裂成能量較高的 $p_{x,y}$ 軌域與能量較低的 p_z 軌域，因此 O K-edge 光譜的 pre-edge 處特徵會與入射光偏振發生極性相依的現象。而根據理論計算的結果，我們可以推測鈉含量越低時，極性相依將較不顯著。

5.2 比熱及磁性量測部分

5.2.1 實驗設計

根據第四章中提到 T. F. Schulze 對 $\text{Na}_{0.85}\text{CoO}_2$ 進行的比熱及磁化率量測(圖 4-8)，慢速降溫時 $\text{Na}_{0.85}\text{CoO}_2$ 單晶在 8 K 處出現一磁性相變，而快速降溫時則是在 15 K 處出現一未知的相轉變；我們利用 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶以不同降溫速率進行比熱量測，速率分別是：15 K/min、10 K/min、5 K/min、1 K/min，及 0.5 K/min，試圖找出降溫速率對不同相生成的關係並推測其原因；接著，我們量測了樣品的磁化率以及在外加磁場下的比熱，並討論不同相轉變的磁性。



5.2.2 不同降溫速率的比熱變化

圖 5-13 為以不同降溫速率量測的 C/T 對 T 關係圖，可以看到降溫速率越快，在 15 K 處的峰值越大；降溫速率越慢，則 8 K 處的峰值越大。Ref. 21 中做了熱膨脹(thermal expansion)實驗(圖 5-14)，發現樣品的熱膨脹係數在 $T \sim 285$ K 處有顯著的改變，在 $T = 190$ K~210 K 時 c 軸的熱膨脹係數又發生了一次變化，並據此推測降溫速率會對低

溫時的相轉變發生影響，是因為溫度通過 190 K~210 K 停留時間不同所造成；降溫速率越慢，通過此狹窄溫區的停留時間越長，在比熱數據中 8 K 處就可以觀察到較大的峰值；反之，停留時間越長，則呈現 15 K 處的相轉變。

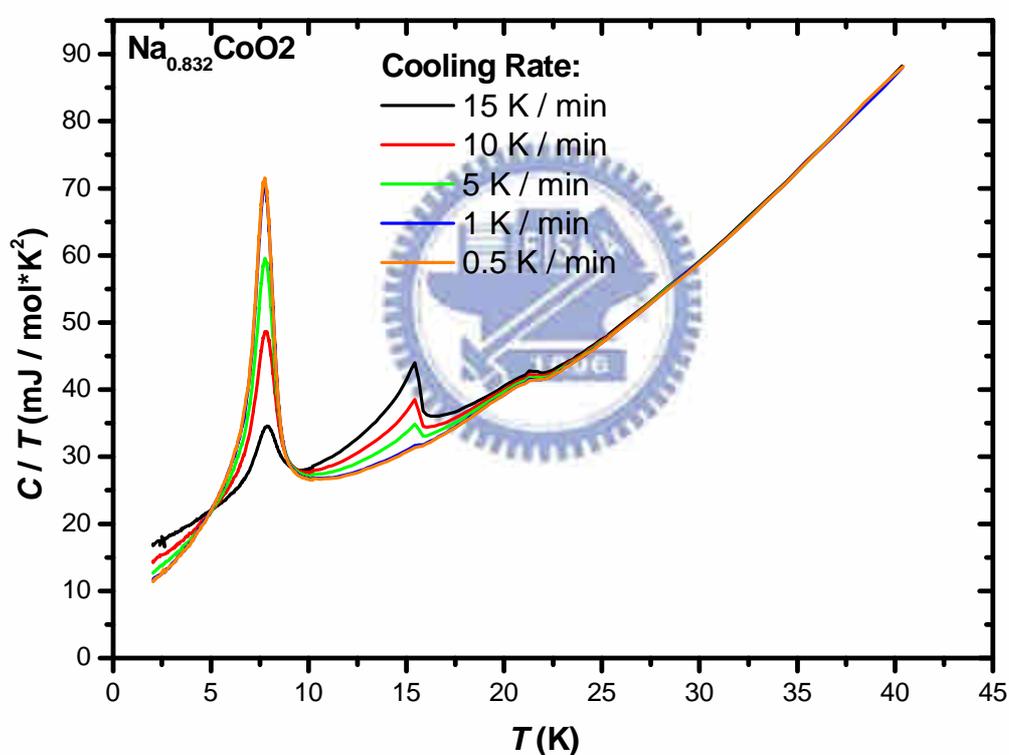


圖 5-13 不同降溫速率下的 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶比熱數據。

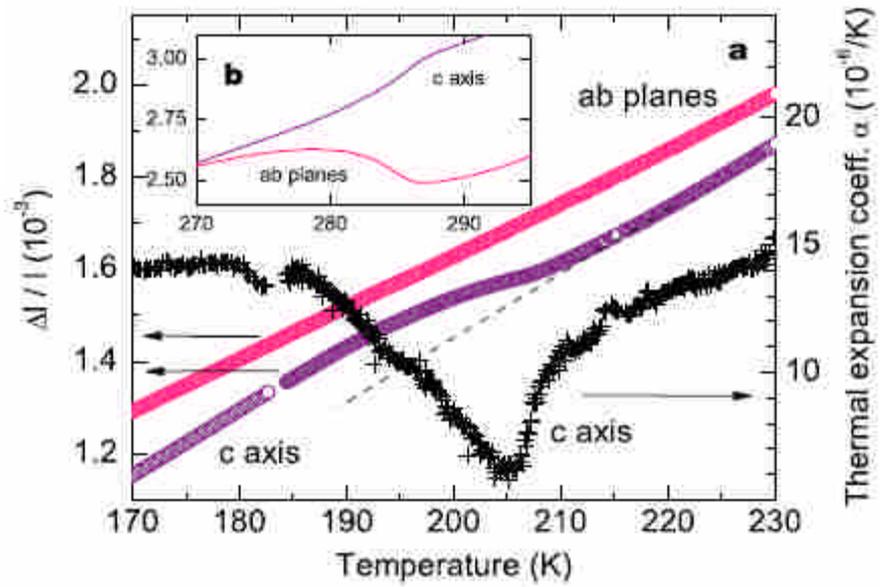


圖 5-14 Ref. 21 中的 $\text{Na}_{0.85}\text{CoO}_2$ 熱膨脹係數與溫度關係圖，(a)顯示 $T = 190$ K~210 K 時 c 軸的熱膨脹係數發生改變，(b)顯示 $T \sim 285$ K 處的膨脹係數變化。

在圖 5-13 中可以看到 8 K 相變與 15 K 相變與降溫速率的相依關係，而為了觀察樣品在 $T = 285$ K 處的行為，我們量測了樣品 $T = 265$ K~300 K 的比熱，如圖 5-15 所示，樣品在溫度約為 285 K 處發生了一未知的相變。

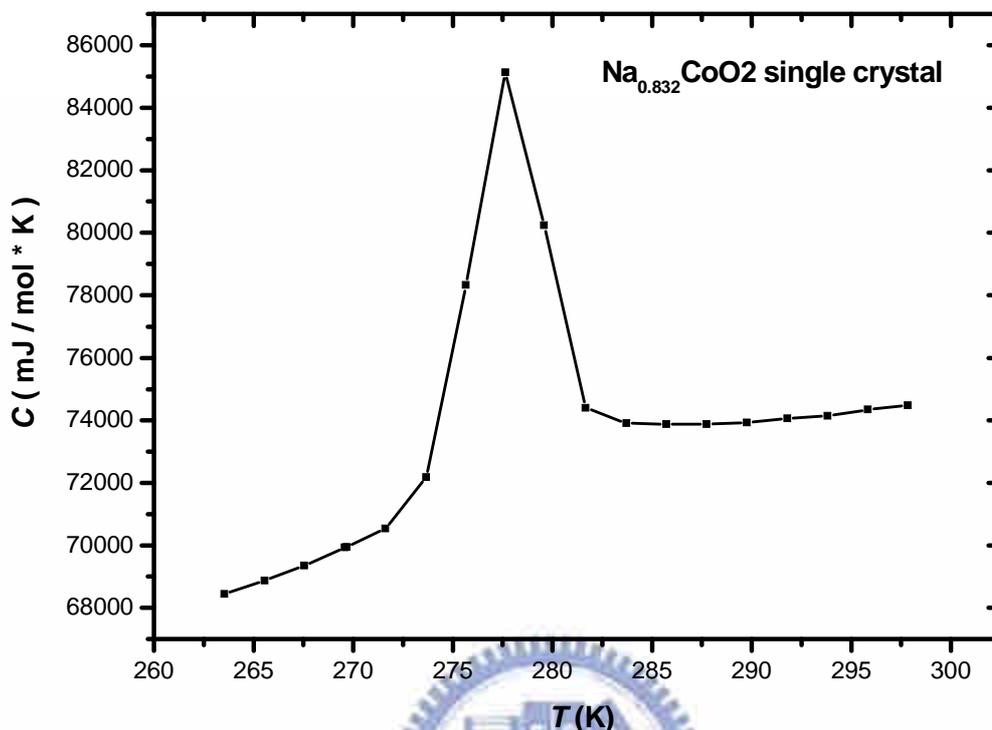


圖 5-15 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 在 $T = 265 \text{ K} \sim 300 \text{ K}$ 的比熱數據，可看到在 $T \sim 285 \text{ K}$ 處發生一相轉變。

接著，為了驗證是否在 $190 \text{ K} \sim 210 \text{ K}$ 間的停留時間長短，將決定樣品在低溫時以何種相呈現，我們另外設計了以下實驗：

1. 從 300 K 以 15 K/min 降溫至 250 K ，接著從 250 K 以 0.5 K/min 降溫至 40 K ，量測 40 K 到 2 K 的比熱。以下將稱為“上快下慢”。
2. 從 300 K 以 0.5 K/min 降溫至 250 K ，接著從 250 K 以 15 K/min 降溫至 40 K ，量測 40 K 到 2 K 的比熱。以下將稱為“上慢下快”。

如果 Ref. 21 中所述為真，則我們可以預期“上快下慢”的數據將呈現 8 K 相的特徵，而“上慢下快”的數據則呈現 15 K 相的特徵。圖 5-16 為

實驗結果，我們得到了兩條幾乎一樣的比熱曲線。

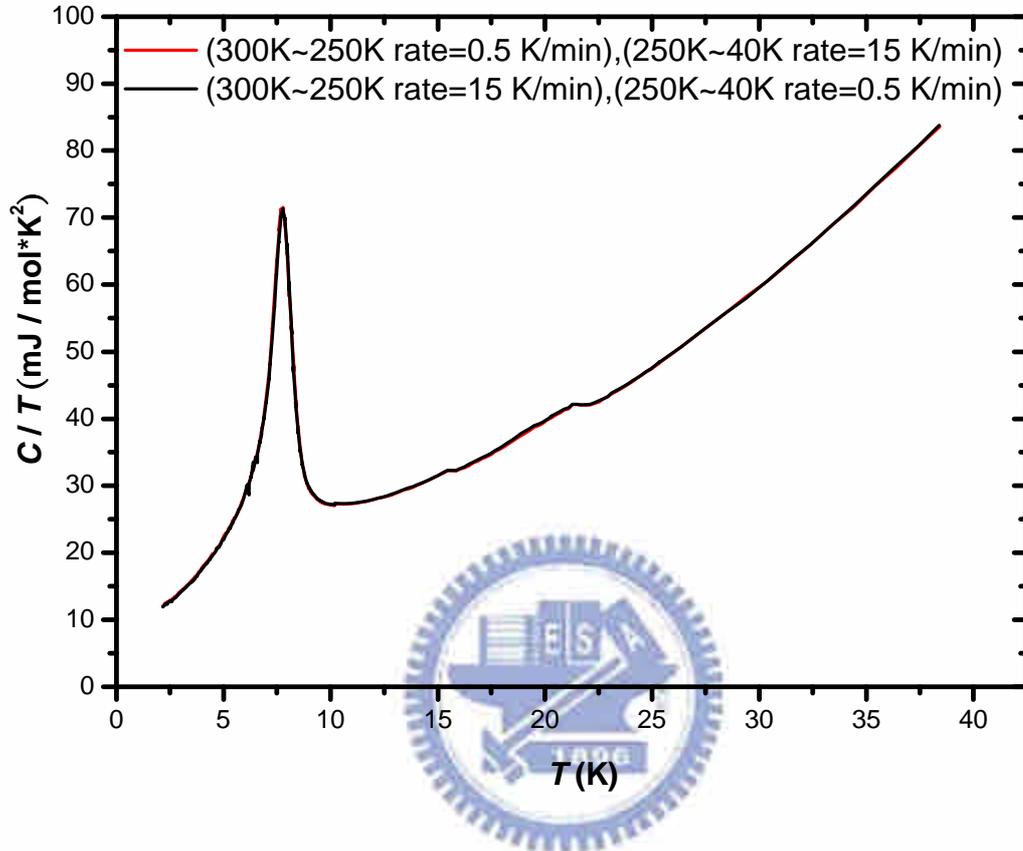


圖 5-16 以“上慢下快”及“上快下慢”的降溫速率量測 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 比熱。

圖 5-16 中可以看到兩次量測結果幾乎一樣，並且呈現 8 K 相的特徵，在“上慢下快”的實驗數據中理應要看到 15 K 處特徵出現，但是並沒有觀察到，而通過 $T = 190 \text{ K} \sim 210 \text{ K}$ 溫區的速率不同，卻得到一樣的數據，這也表示影響低溫時相生成的關鍵溫區並不是在 $T = 190 \text{ K} \sim 210 \text{ K}$ 處。而為了找到真正具有影響性的溫區，我們也設計了以下實驗：

1. 從 300 K 以 15 K/min 降溫至 250 K，在 250 K 持溫 2 小時後以 15 K/min 降溫至 25 K，量測 25 K~2 K 的比熱。
2. 從 300 K 以 15 K/min 降溫至 225 K，在 225 K 持溫 2 小時後以 15 K/min 降溫至 25 K，量測 25 K~2 K 的比熱。
3. 從 300 K 以 15 K/min 降溫至 200 K，在 200 K 持溫 2 小時後以 15 K/min 降溫至 25 K，量測 25 K~2 K 的比熱。
4. 從 300 K 以 15 K/min 降溫至 150 K，在 150 K 持溫 2 小時後以 15 K/min 降溫至 25 K，量測 25 K~2 K 的比熱。



實驗數據如圖 5-17 所示，在 $T = 250$ K 及 $T = 225$ K 停留兩個小時的數據顯示，樣品在低溫時幾乎完全呈現 8 K 的相；而在 $T = 200$ K 及 $T = 150$ K 停留兩個小時的數據中，則可以看到 $T = 15$ K 處仍然有很明顯的峰值，因此我們可以假設持溫時間會影響低溫相生成的溫區在 285 K~200 K 之間。

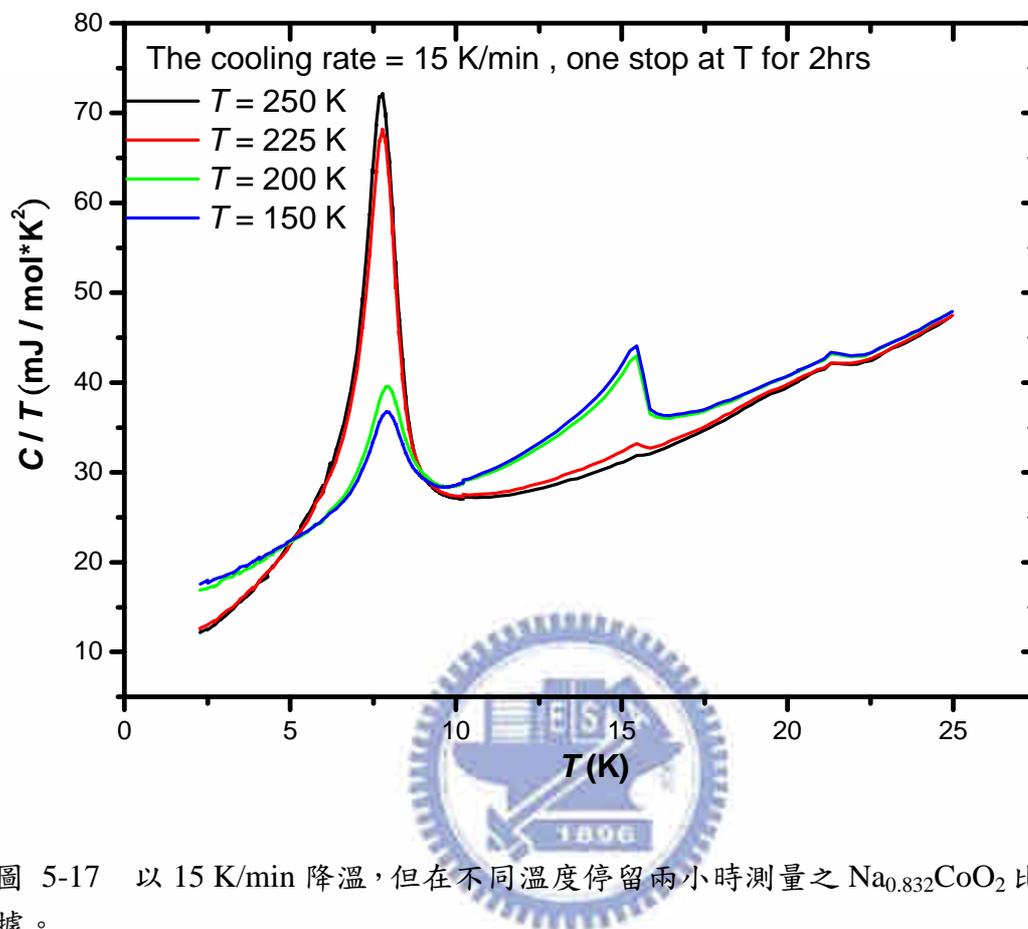


圖 5-17 以 15 K/min 降溫，但在不同溫度停留兩小時測量之 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 比熱數據。

而究竟為何在這段溫區停留的時間會對低溫時樣品所呈現的相造成影響呢？2008 年 Weller 等人進行了 $\text{Na}_{0.8}\text{CoO}_2$ ^{23}Na NMR 的實驗[26]，圖 5-18(a)為 ^{23}Na NMR 在不同溫度下的中央譜線(central line)，可以看到從 309.8 K 到 295 K 的數據中，中央譜線皆為尖銳的一個峰值，表示在這個溫區內 Na 離子維持著固定的狀態；而當溫度低於 295 K 時，譜線開始變寬，並且隨溫度降低而漸漸分裂成 3 個峰值，表示觀察到 Na 離子占據 3 種不同的 site，當溫度低於 200 K 後，

雖然譜線仍繼續變寬，但形狀上依然維持 3 個峰值，表示 Na 離子維持在 200 K 時的狀態，而不再隨溫度降低發生變化。圖 5-18(b) 為電四重極(electric quadrupole)頻譜，其中可以觀察到當溫度介於 295 K~290 K 時衛星線(satellite line)突然消失，而在溫度低於 280 K 後又重新出現，並且在 295 K 及溫度低於 280 K 的衛星線四重極頻率皆維持一樣，這意味著 Na 離子受到周圍環境的電場梯度(electric field gradients)影響是一樣的，亦即並沒有發生結構上的改變。圖 5-19 的上端部分為衛星線對比於中央譜線的相對強度 f 與溫度的關係，可以看到在 291 K 處出現一個不連續的變化，此為圖 5-18(b) 中衛星線在 295 K~290 K 突然消失所造成；圖 5-18 的下端部分為射頻場產生中央譜線共振後的自旋晶格弛張速率(spin-lattice relaxation rate) T_1^{-1} 與溫度的關係，可以看到當溫度高於 200 K 後， T_1^{-1} 值開始有漸漸升高的趨勢，至溫度約為 270 K 時甚至提高了一個數量級。根據這些數據，Ref. 26 中提出以下推測：當溫度低於 291 K 時，衛星線的突然消失表示 $\text{Na}_{0.8}\text{CoO}_2$ 發生一相轉變，在此相轉變後 Na 離子開始具有機動性(mobility)，形成一類似 2D-liquid state，這反映在中央譜線開始分裂成三個峰值上，而當溫度低於 200 K 時鈉離子機動性消失，因此中央譜線形狀上不再發生變化，且自旋晶格弛張速率亦大致維持一定值。

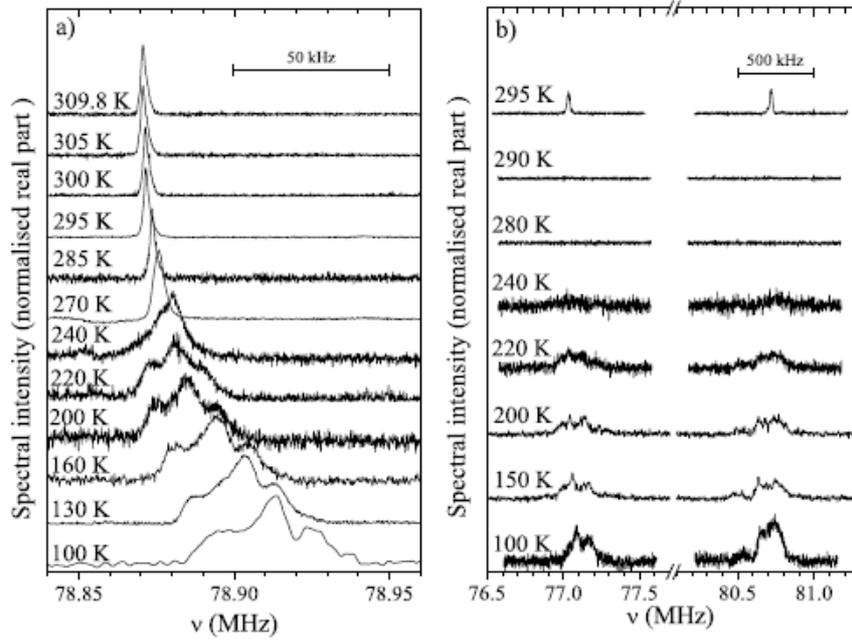


圖 5-18 ^{23}Na NMR 在不同溫度下的頻譜，外加磁場 $B_0 = 7\text{ T}$ 。(a)為中央譜線，(b)為四重極譜線，其強度皆被乘以 5 以便與中央譜線相比。

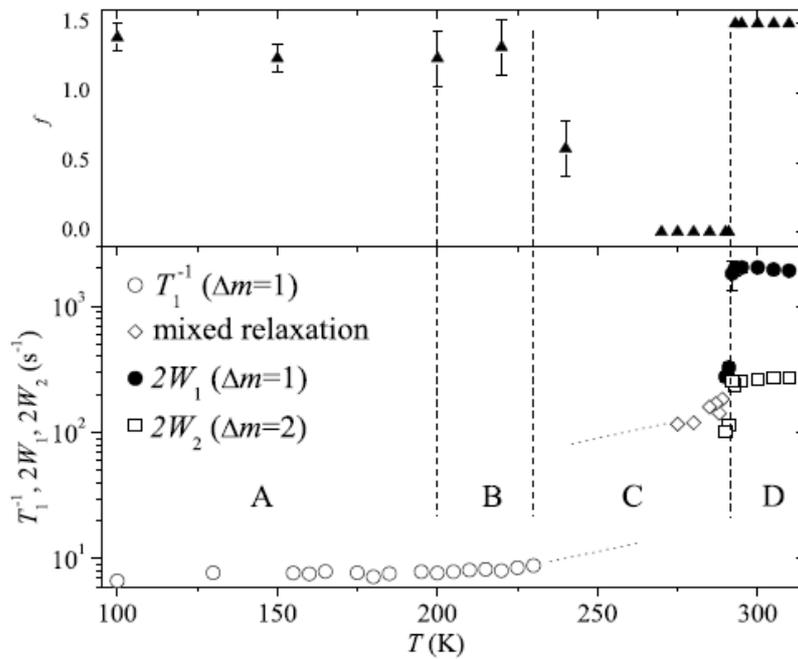


圖 5-19 上端部分為四重極譜線對比於中央譜線的相對強度 f 與溫度的關係圖，▲表示 satellite line 之相對強度。下端部分為 Spin-lattice relaxation rates (T_1^{-1}) 與溫度之關係。

Ref. 26 中提出的推測與圖 5-17 的比熱數據是吻合的，在 250 K 持溫兩小時已經足夠使樣品完全以 low entropy state 的型式存在，比熱數據在低溫時呈現 8 K 的峰值；而溫度在 200 K 以下時，鈉離子已經不再具有機動性，因此即使在此溫區持溫兩小時，樣品還是以 high entropy state 存在，比熱數據則在 15 K 出現峰值。我們以比熱實驗支持了鈉離子的確是在 $T \sim 200$ K 失去機動性。

5.2.3 外加磁場下的比熱行為與磁化率量測



為了觀察樣品 low entropy state 以及 high entropy state 的磁性，我們分別進行了磁場平行 ab 平面與磁場平行 c 軸方向的磁化率量測，慢速降溫的方式是以 0.5 K/min 自 300 K 降至 2 K；快速降溫的方式是將樣品自室溫直接插入先預冷至 25 K 的環境中進行量測。圖 5-20 為 low entropy state， $H // ab$ 的 $M-T$ curve，圖 5-20(a) 中 $H = 300$ Oe，在零磁冷 (Zero Field Cool, ZFC) 數據的 8 K 處可以看到隨溫度下降磁化率有一向下掉落的情形，顯示此處發生一反鐵磁相變；而圖 5-20(b) 中 $H = 0.1$ T，溫度通過 8 K 時的磁化率卻是隨溫度下降而上升，顯示一鐵磁相變的特徵，在圖 5-20(c) 中 $H = 1$ T 的數據則同樣在 8 K 呈現一鐵磁相變。因此，我們推測此樣品中存在一潛在相變，在平行 ab

平面方向施加一介於 300 Oe ~ 1 T 間的磁場，可以使 8 K 處的反鐵磁態轉變成鐵磁態。

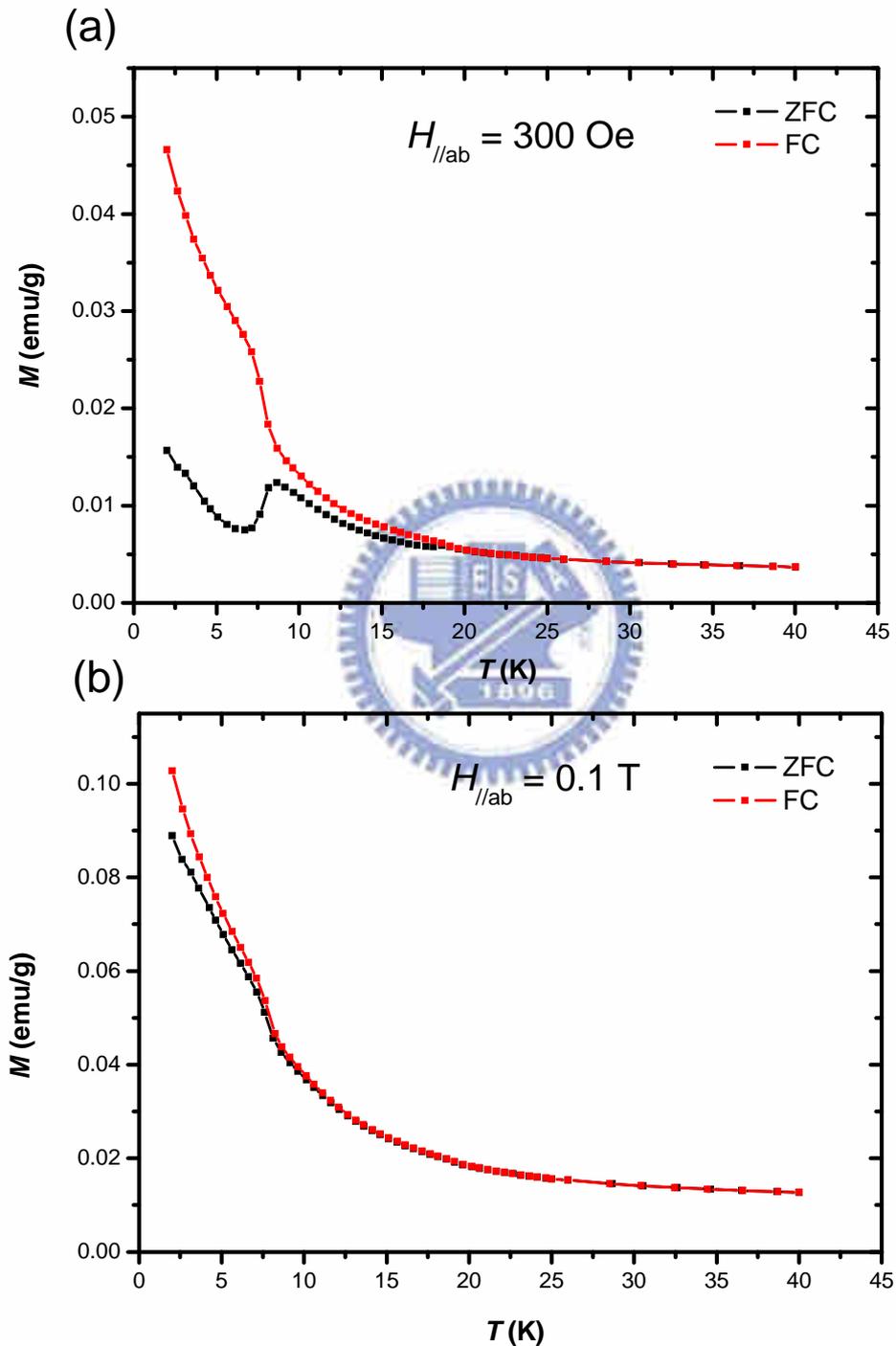


圖 5-20 low entropy state, $H // ab$ 的 M - T curve, (a) $H = 300$ Oe, 可看到 $T = 8$ K 處呈現反鐵磁態的特徵。(b) $H = 0.1$ T, $T = 8$ K 處磁化率隨溫度降低而升高呈現鐵磁態的特徵。

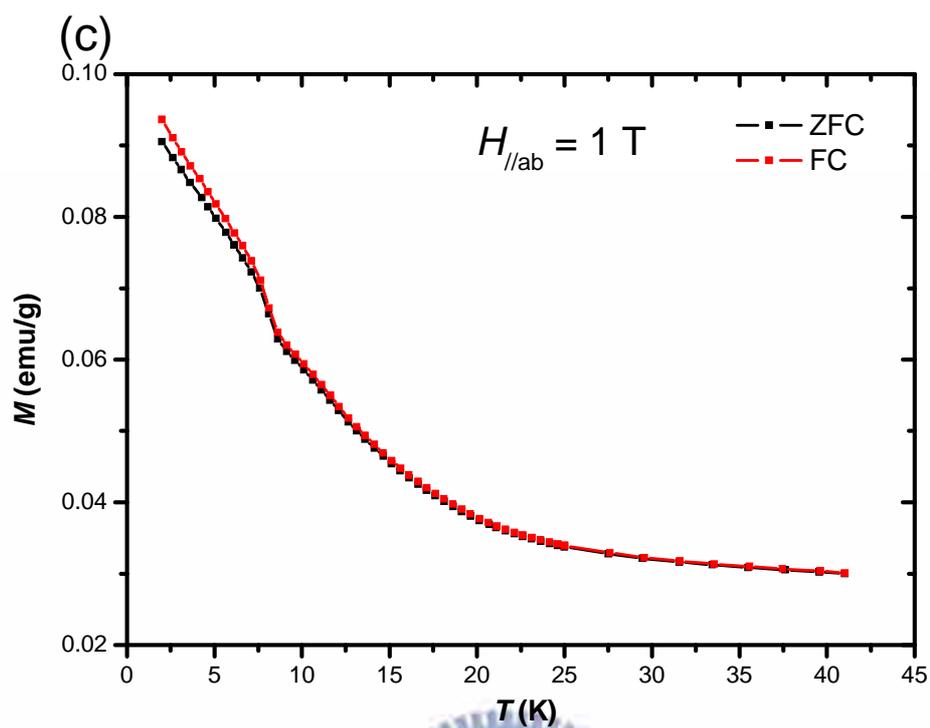


圖 5-20(c) low entropy state, $H // ab$, $H = 1 \text{ T}$ 的 M - T curve, 與(b)相同的在 $T = 8 \text{ K}$ 處磁化率隨溫度降低而升高呈現鐵磁態的特徵。

圖 5-21 為 low entropy state 分別在 $T = 2\text{ K}$ 、 10 K 、 17 K 及 25 K 的 M - H curve，磁場由 0 T 加至 7 T ，可以看到其中 2 K 數據的磁化率在 $H < 1\text{ T}$ 時出現一突然升高的現象，推測此為樣品出現鐵磁相變所造成。

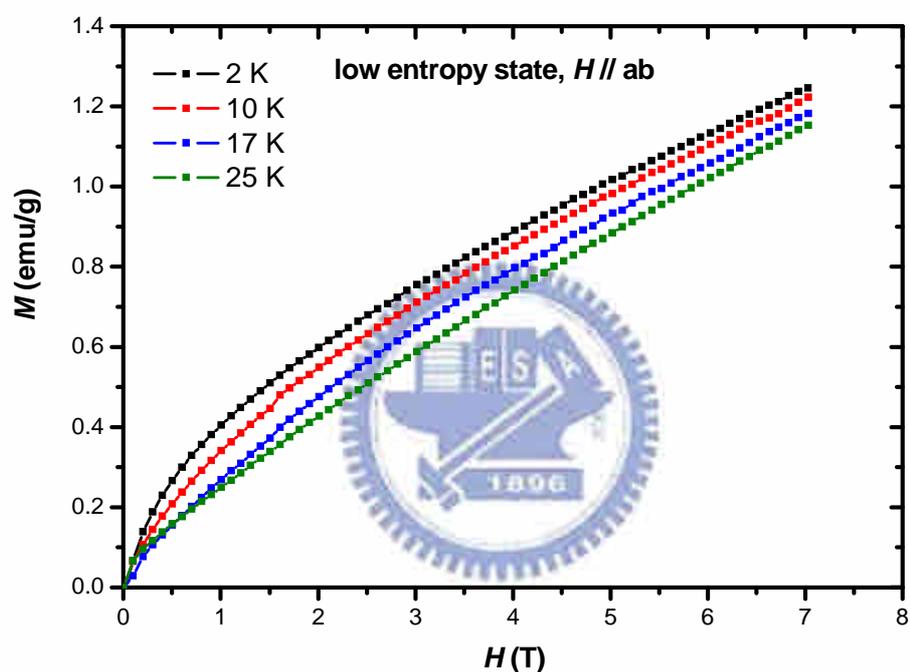


圖 5-21 low entropy state， $H // ab$ ，在 2 K 、 10 K 、 17 K 及 25 K 的 M - H curve。

關於 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 在外加磁場下會發生一自反鐵磁態轉變成鐵磁態的潛在相變，J. L. Luo 等人在 2004 年做過一些相關的研究[27]。J. L. Luo 等人對 $\text{Na}_{0.85}\text{CoO}_2$ 單晶進行了磁化率($M-T$ & $M-H$)和比熱等測量，圖 5-22 為 $M-T$ curve，從中可以看到在 $T \sim 20$ K 處圖形呈現一反鐵磁的特徵；小張插圖為低溫處的局部放大，可看到當磁場加至 12 T 時，磁化率呈現一飽和的鐵磁態特徵。

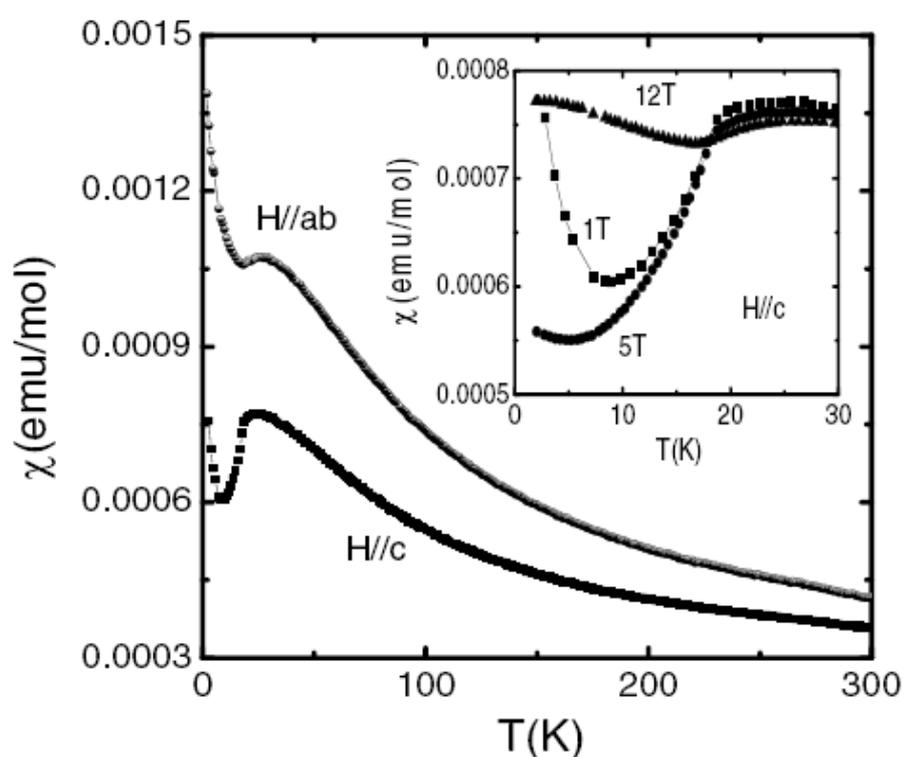


圖 5-22 $\text{Na}_{0.85}\text{CoO}_2$ $M-T$ 圖，在 $T \sim 5$ K 處向上揚起的 Curie tails 是由於順磁雜質所造成，磁場加至 5 T 時則被壓制掉，而磁場加至 12 T 時則出現一磁化率飽和的鐵磁態特徵。[27]

在 $M-H$ 的量測中(圖 5-23(a))，可以觀察到在磁場平行 c 軸方向時， $T = 5$ K、 $T = 10$ K，和 $T = 15$ K 的數據都出現一突然的升起，將

dM/dH 對 H 作圖(圖 5-23(b))後，更是可以清楚看到 $T = 5\text{ K}$ ， $H \sim 8\text{ T}$ 處有一峰值、 $T = 10\text{ K}$ ， $H \sim 8.5\text{ T}$ 處有一峰值，以及 $T = 15\text{ K}$ ， $H \sim 9\text{ T}$ 處有一峰值，這些也都指出樣品出現一被磁場誘發的鐵磁相變。

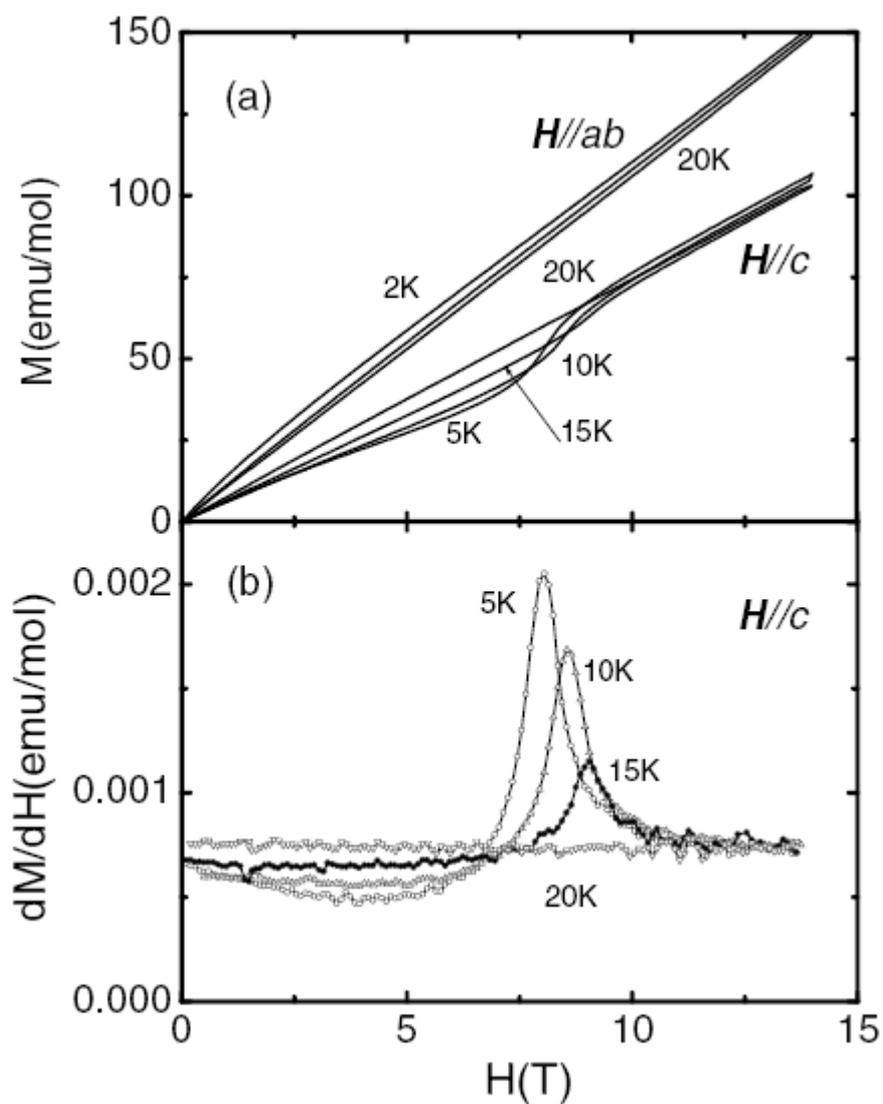


圖 5-23 (a) $\text{Na}_{0.85}\text{CoO}_2$ 在不同溫度下的 M - H 圖，(b)將 $H//c$ 方向數據以 dM/dH 對 H 作圖。[27]

圖 5-24 為 Ref. 27 中的比熱量測數據，其中可以看到當磁場從 0 T

加到 10 T 時，相變溫度往低溫方向偏移，顯示了反鐵磁態受到外加磁場壓制的行為；而當磁場加至 10 T 到 14 T 時，相變溫度卻開始向高溫移動，象徵鐵磁態在磁場中 T_c 升高的行為。這些也指出了隨著磁場增加，此樣品將會發生一自反鐵磁態轉變成鐵磁態的潛在相變。

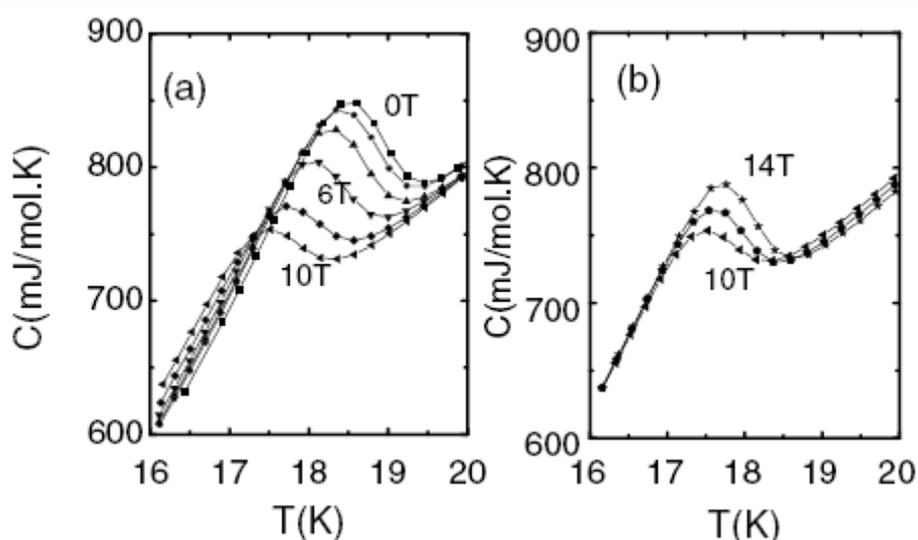


圖 5-24 (a)磁場從 0 T 加至 10 T 的比熱數據，曲線從上到下分別代表 0,2,4,6,8,10 T，(b)將磁場從 10 T 加至 14 T 的比熱數據，曲線從下到上分別為 10,12,14 T。[27]

我們改將磁場加在平行 c 軸方向量測樣品的 $M-T$ curve，圖 5-25 中(a)為 $H = 0.1$ T 數據，(b)為 $H = 1$ T 數據，(c)為 $H = 7$ T 數據。圖 5-25(a)、(b)中皆可看到數據在 8 K 處呈現一反鐵磁態的特徵，由此可知在 $H // c$ 時，磁場加至 1 T 尚不足以使樣品由反鐵磁態轉變成鐵磁態。但在圖 5-25(c)中則可看到在 $T \sim 8$ K 處出現鐵磁相變的特徵，表

示 $H = 7 \text{ T}$ 時樣品已經自反鐵磁態轉變成鐵磁態。

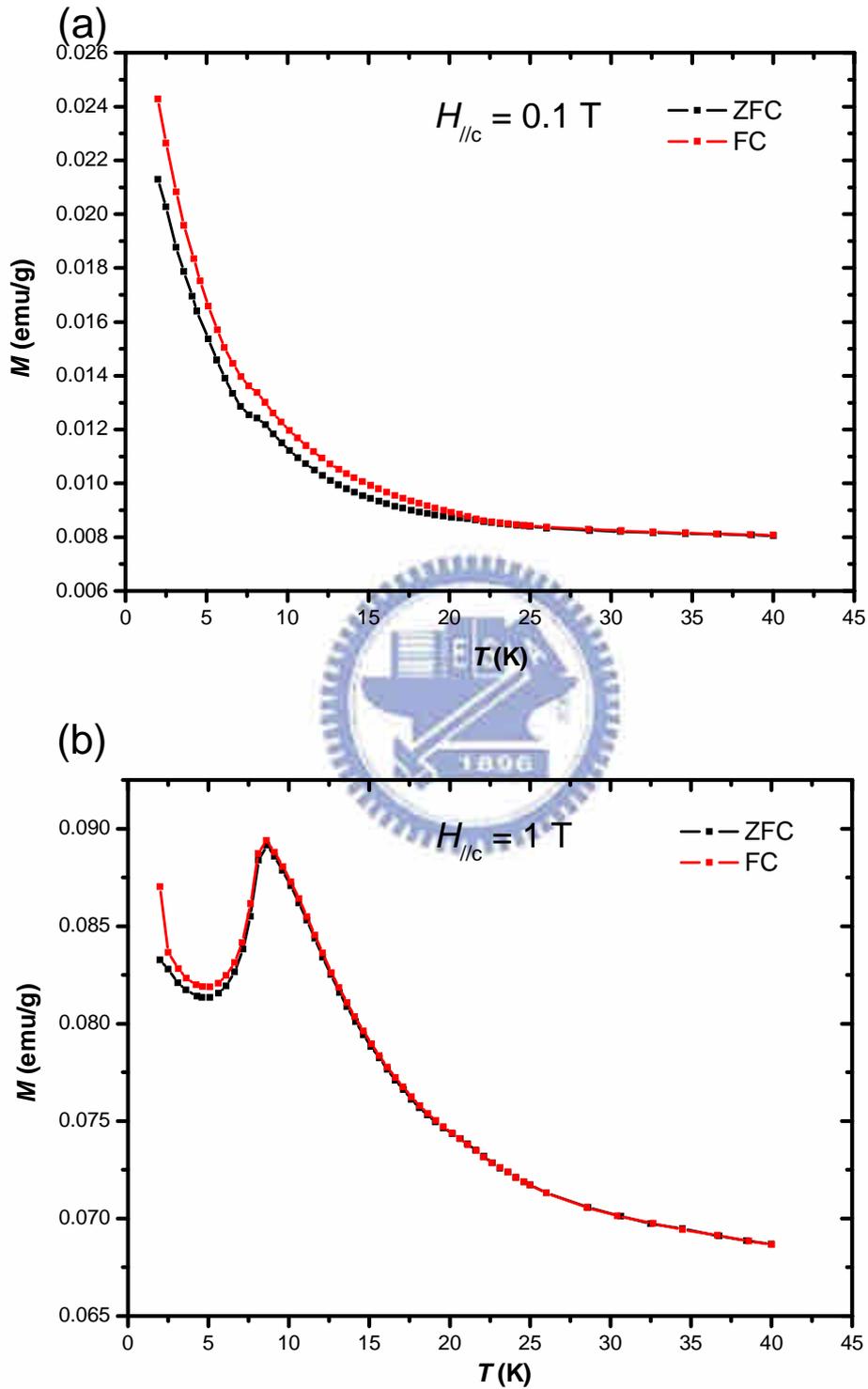


圖 5-25 low entropy state, $H // c$ 的 M - T curve, (a) $H = 0.1 \text{ T}$, (b) $H = 1 \text{ T}$, 皆在 8 K 處呈現反鐵磁態的特徵。

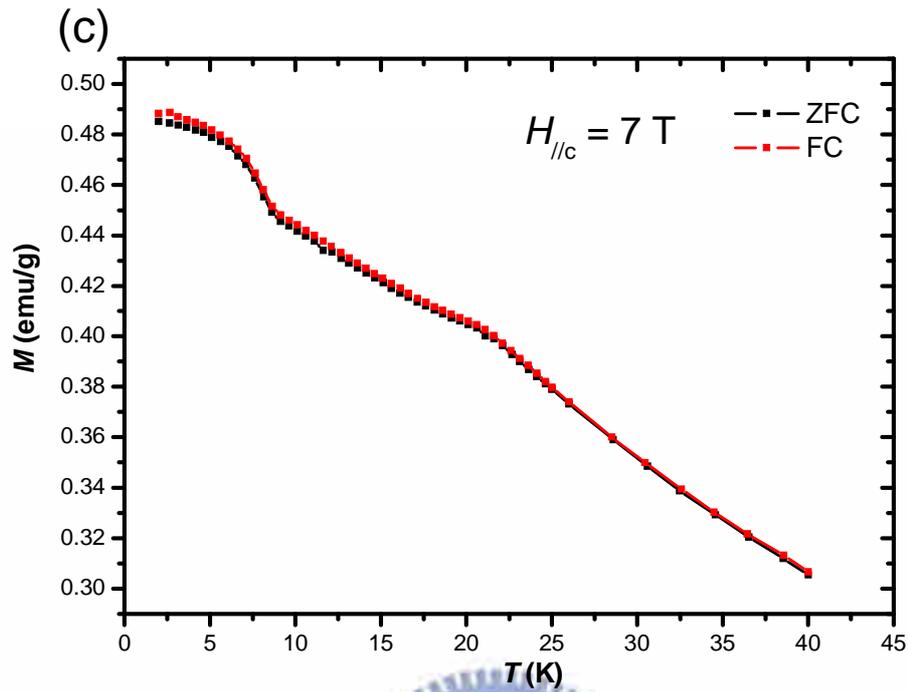


圖 5-25(c) low entropy state, $H // c$, $H = 7 \text{ T}$ 的 M - T curve, 在 $T \sim 8 \text{ K}$ 處呈現鐵磁態相變的特徵。



圖 5-26 為 low entropy state, $H // c$, 分別在 2 K、10 K、17 K 及 25 K 量測的 M - H curve, 其中可以看到 $T = 2 \text{ K}$ 的曲線在 $H \sim 4 \text{ T}$ 時磁化率突然升高, 表示磁場需加至 4 T 方能使樣品轉變成鐵磁態。

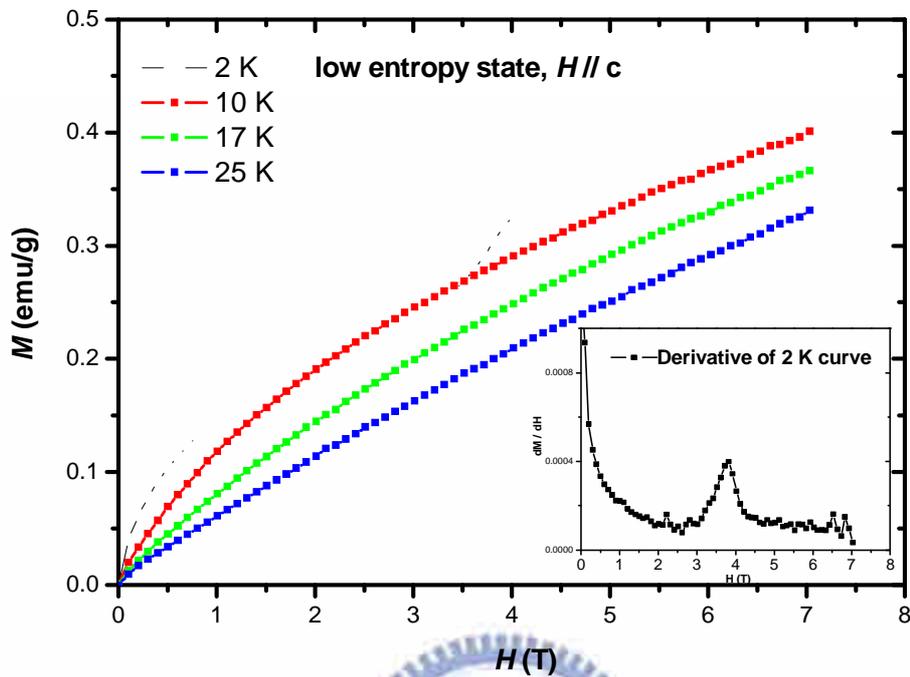


圖 5-26 low entropy state, $H // c$, 在 2 K、10 K、17 K 及 25 K 的 M - H curve。 $T = 2$ K 時磁化率在 $H \sim 4$ T 時突然升高，表示樣品轉變成鐵磁態。小張插圖為 $T = 2$ K 的數據對磁場微分，顯示磁化率的突然升高發生在 $H = 3.7$ T。

圖 5-27(a)為 low entropy state 在 $T = 2$ K, $H // c$, $H = \pm 7$ T 的磁滯迴路，圖 5-27(b)為 $H = 0$ 處的局部放大，其中可以觀察到樣品發生磁滯現象，表示樣品在外加磁場下發生鐵磁相變。圖 5-28 ~5-30 分別為 $T = 10$ K、17 K 及 25 K, $H // c$ 的磁滯迴路，在 $H = 0$ 處的局部放大圖中並沒有觀察到磁滯現象。另外，在 low entropy state 中 $H // ab$, $H = \pm 7$ T 的磁滯迴路數據未及補完，否則亦將多一個對此鐵磁相變發生的有力證據，憾甚。

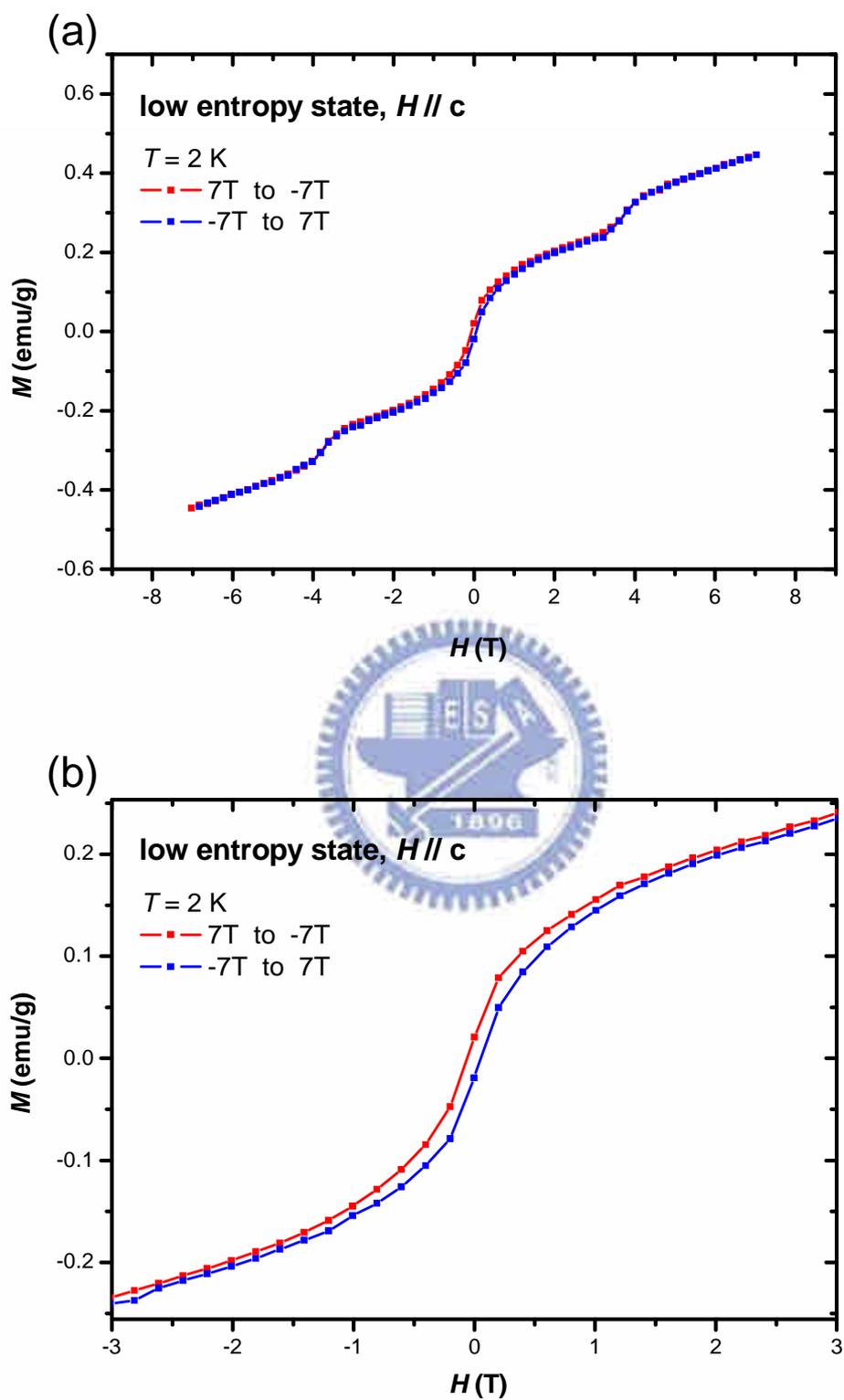


圖 5-27 (a)為 low entropy state 在 $T = 2 \text{ K}$ ， $H // c$ ， $H = \pm 7 \text{ T}$ 的磁滯迴路。(b)為 $H = 0$ 處的局部放大，可清楚看到樣品出現磁滯現象。

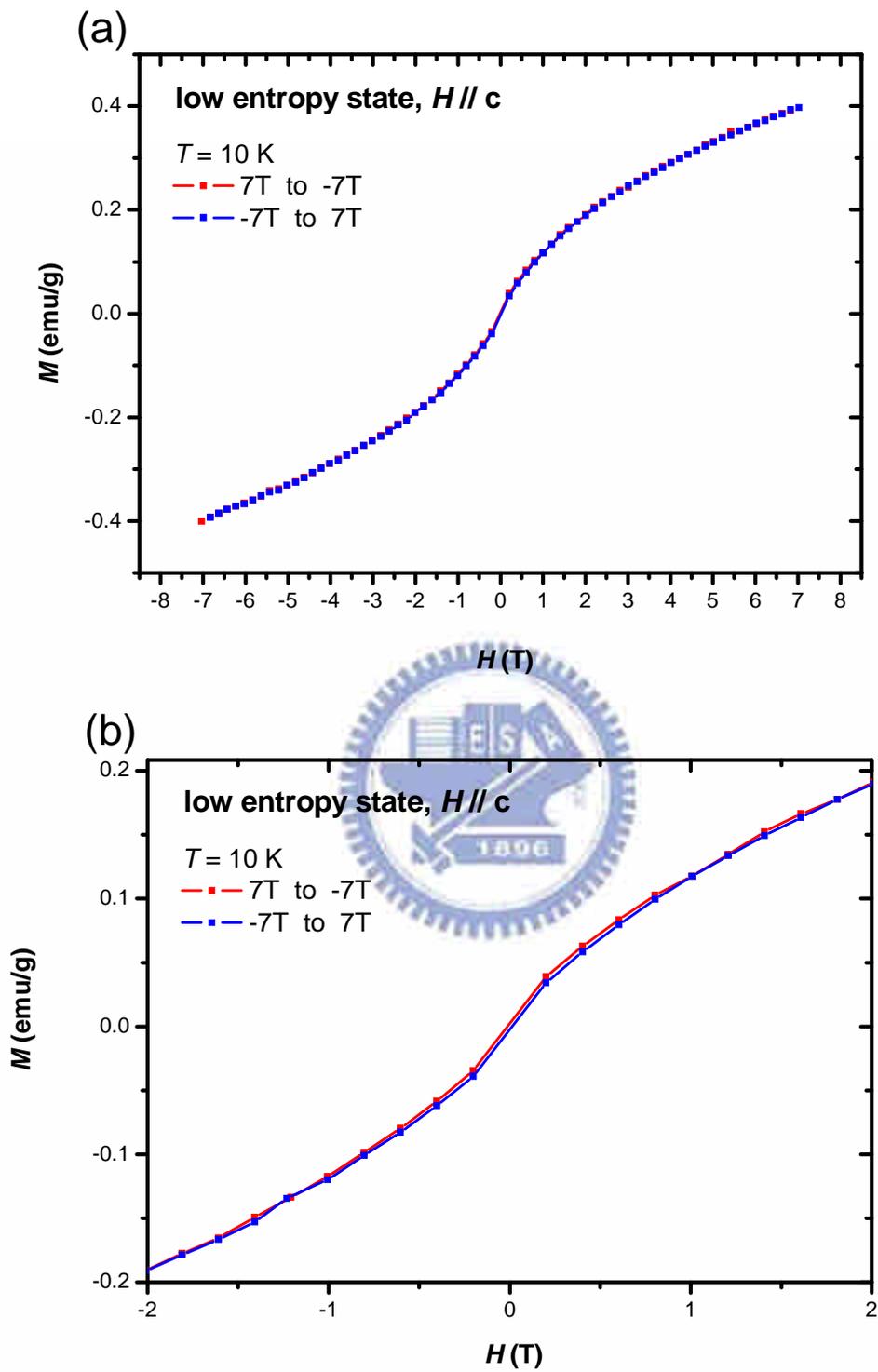


圖 5-28 (a)為 low entropy state 在 $T = 10 \text{ K}$ ， $H // c$ ， $H = \pm 7 \text{ T}$ 的磁滯迴路。(b) 為 $H = 0$ 處的局部放大，可觀察到並沒有磁滯現象出現。

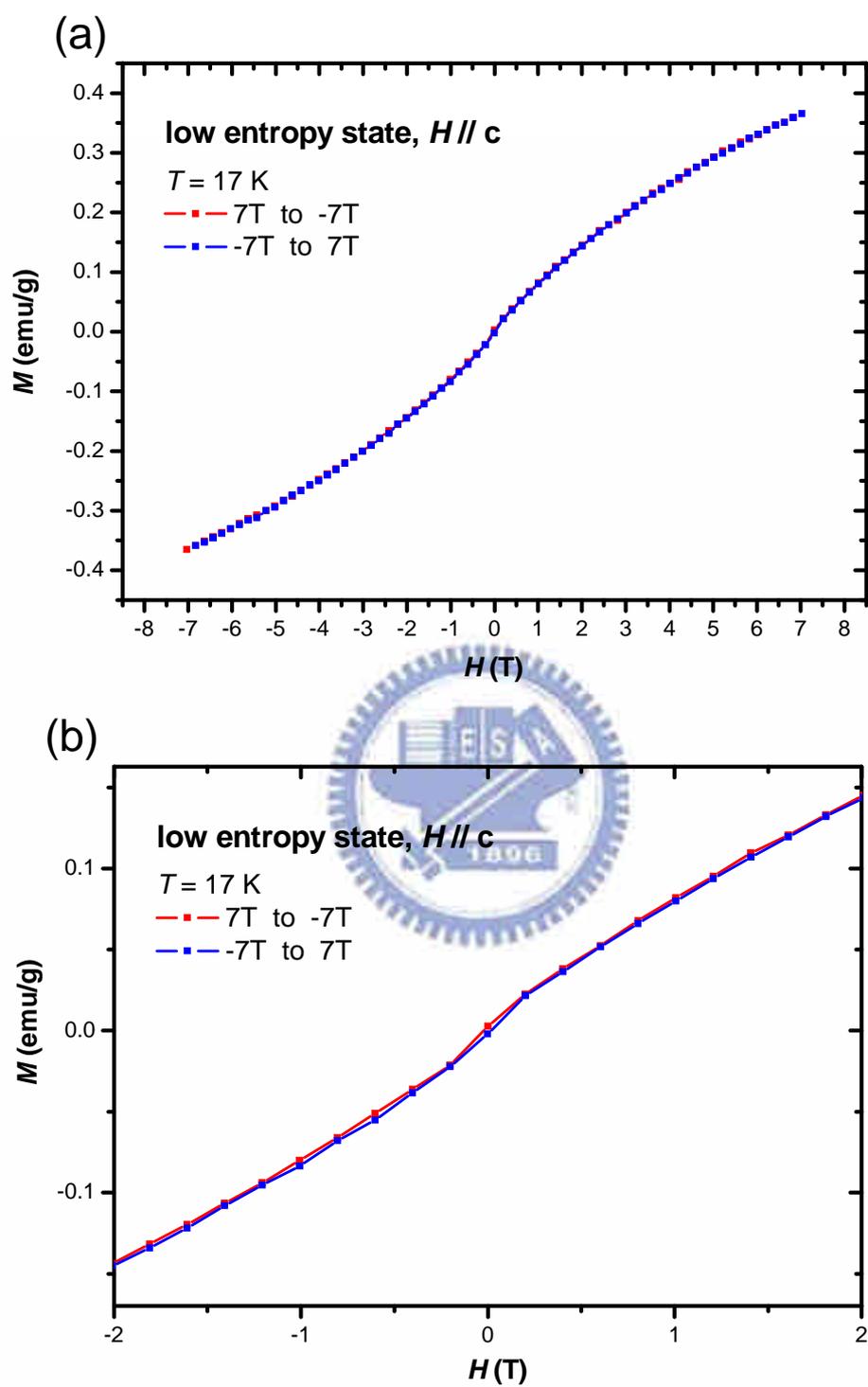


圖 5-29 (a)為 low entropy state 在 $T = 17 \text{ K}$ ， $H // c$ ， $H = \pm 7 \text{ T}$ 的磁滯迴路。(b) 為 $H = 0$ 處的局部放大，可觀察到並沒有磁滯現象出現。

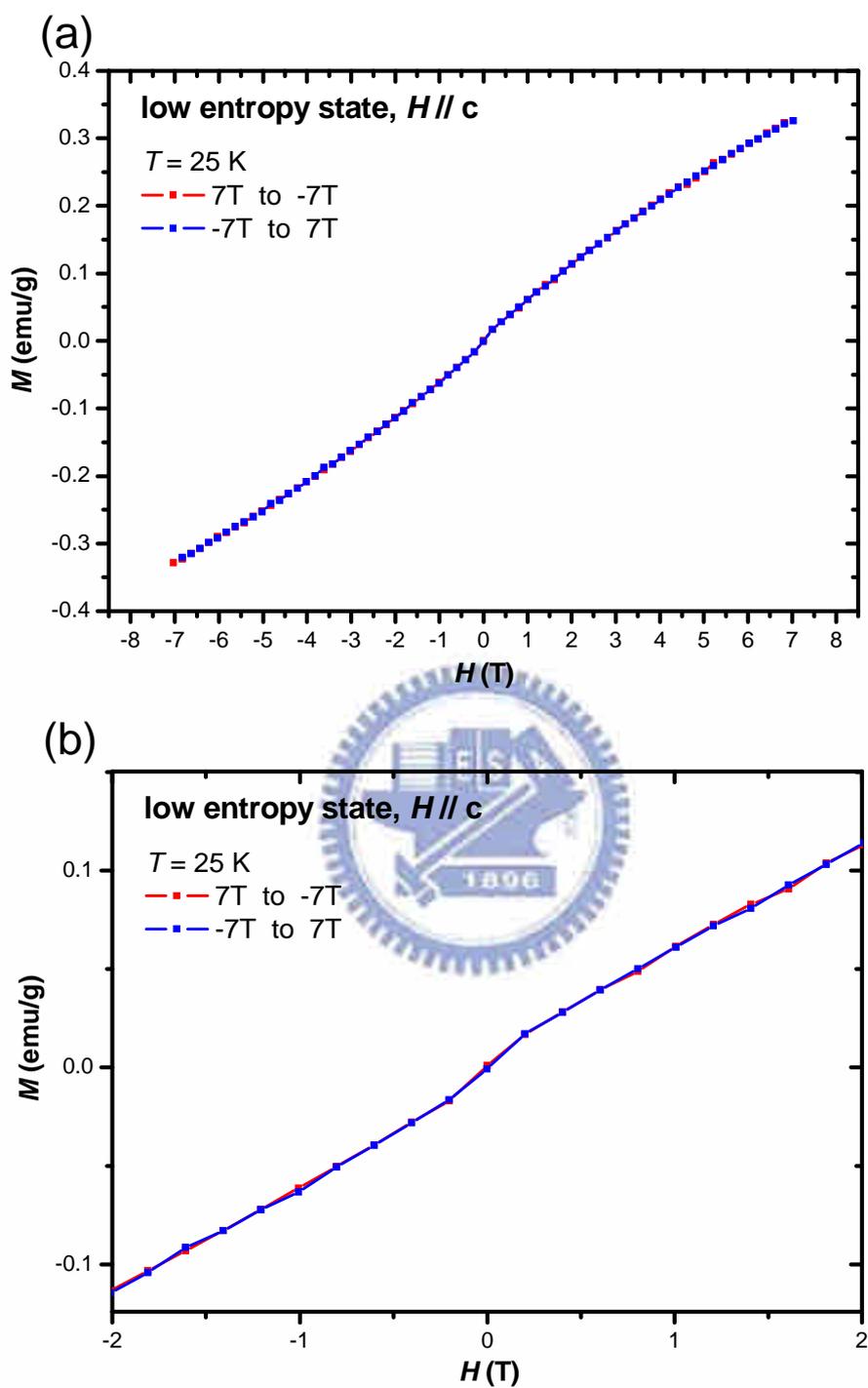


圖 5-30 (a)為 low entropy state 在 $T = 10 \text{ K}$ ， $H // c$ ， $H = \pm 7 \text{ T}$ 的磁滯迴路。(b) 為 $H = 0$ 處的局部放大，可觀察到並沒有磁滯現象出現。

我們接著量測了 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶在磁場中的比熱，圖 5-31(a) 為樣品 low entropy state 的比熱數據，磁場從 0 T 至 9 T 加在平行 ab 平面方向，圖 5-31(b) 為 8 K 處的放大圖，其中可以清楚看到相變溫度出現隨外加磁場增大而向高溫移動的行為，顯示磁場加至 1 T 時樣品已經呈現鐵磁態，而這與圖 5-20 的 $M-T$ 及圖 5-21 的 $M-H$ 磁化率數據也是符合的。



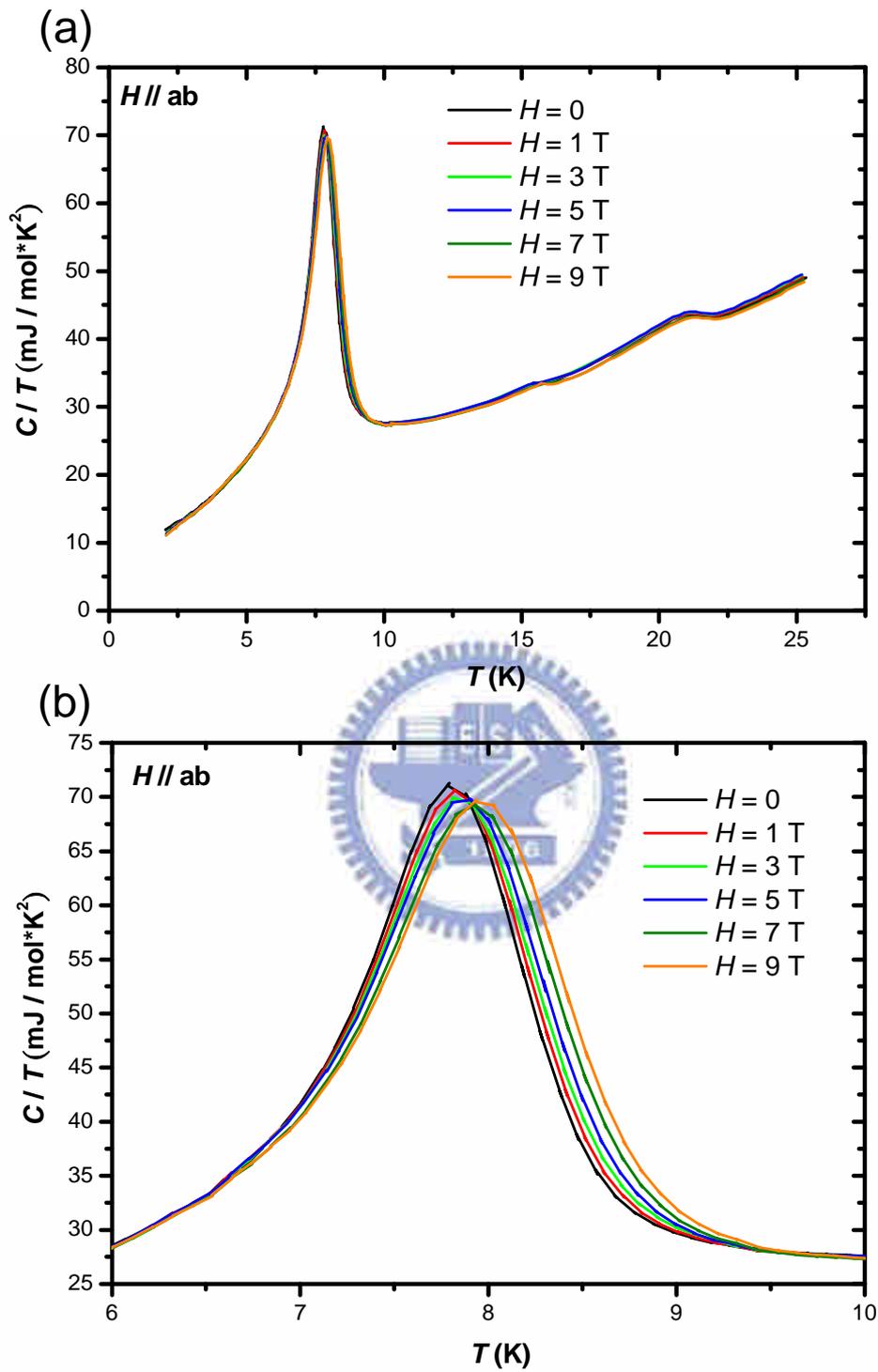


圖 5-31 (a)磁場從 0 T 至 9 T 加在平行 ab 平面方向的 low entropy state 比熱數據。(b)為在 8 K 處的局部放大，可看到自 $H = 1$ T 起相變溫度即隨磁場增大而向高溫偏移，表示樣品在 1 T 時已經呈現鐵磁態。

圖 5-32(a)為磁場平行 c 軸的 low entropy state 比熱數據，圖 5-32(b)為 8 K 處的局部放大，其中可以看到磁場加至 3 T 時峰值向低溫偏移，而磁場加到 5 T 以上時峰值改為向高溫偏移，表示當磁場介於 3 T 到 5 T 之間時，樣品轉變成鐵磁態，這驗證了圖 5-26 中 $M-H$ 數據顯示的樣品在 $H \sim 4$ T 時轉變成鐵磁態。



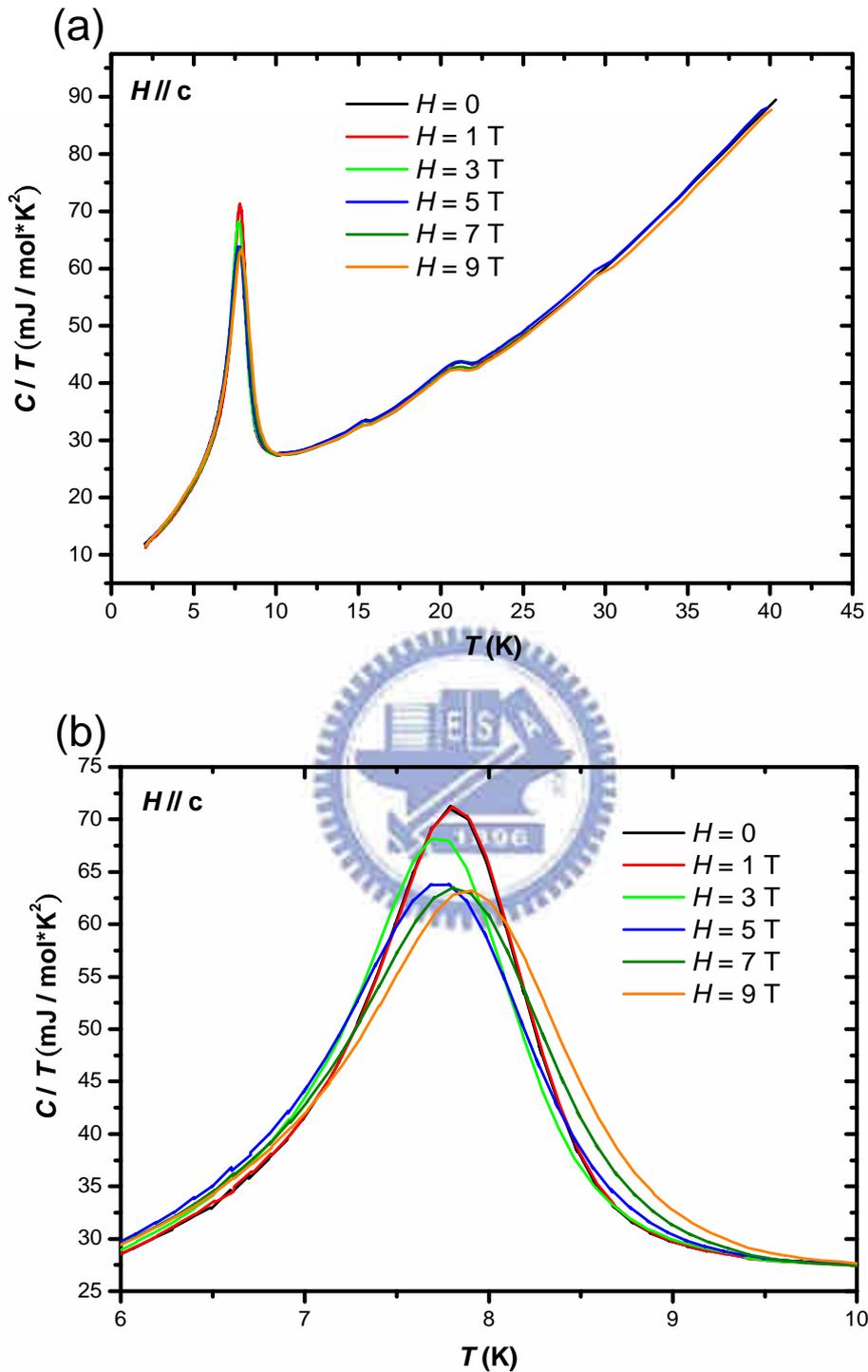


圖 5-32 (a)磁場從 0 T 至 9 T 加在平行 c 軸方向的 low entropy state 比熱數據。(b)為在 8 K 處的局部放大，可以看到 $H \leq 3$ T 時，峰值向低溫偏移； $H \geq 5$ T 時，峰值向高溫偏移，表示當磁場介於 3 T 到 5 T 之間時，樣品轉變成鐵磁態。

根據圖 5-31 中 $H // ab$ ，以及圖 5-32 中 $H // c$ 的比熱數據，可以繪出 low entropy state 相變溫度與磁場的關係圖，如圖 5-33 所示，當 $H // ab$ ，磁場加大至 1 T 時相變溫度已開始向高溫偏移，表示樣品在 $H < 1$ T 時已經呈現鐵磁態；當 $H // c$ 時，相變溫度隨磁場自 0 T 加至 3 T 而向低溫偏移，表示樣品仍呈現反鐵磁態，磁場加至 5 T 以上時，相變溫度則隨磁場加大而向高溫偏移，表示介於 3 T 至 5 T 間的磁場可使樣品自反鐵磁態轉變為鐵磁態。從圖中也可以發現樣品進入鐵磁態後，在不同方向的外加磁場下相變溫度幾乎是一樣的。

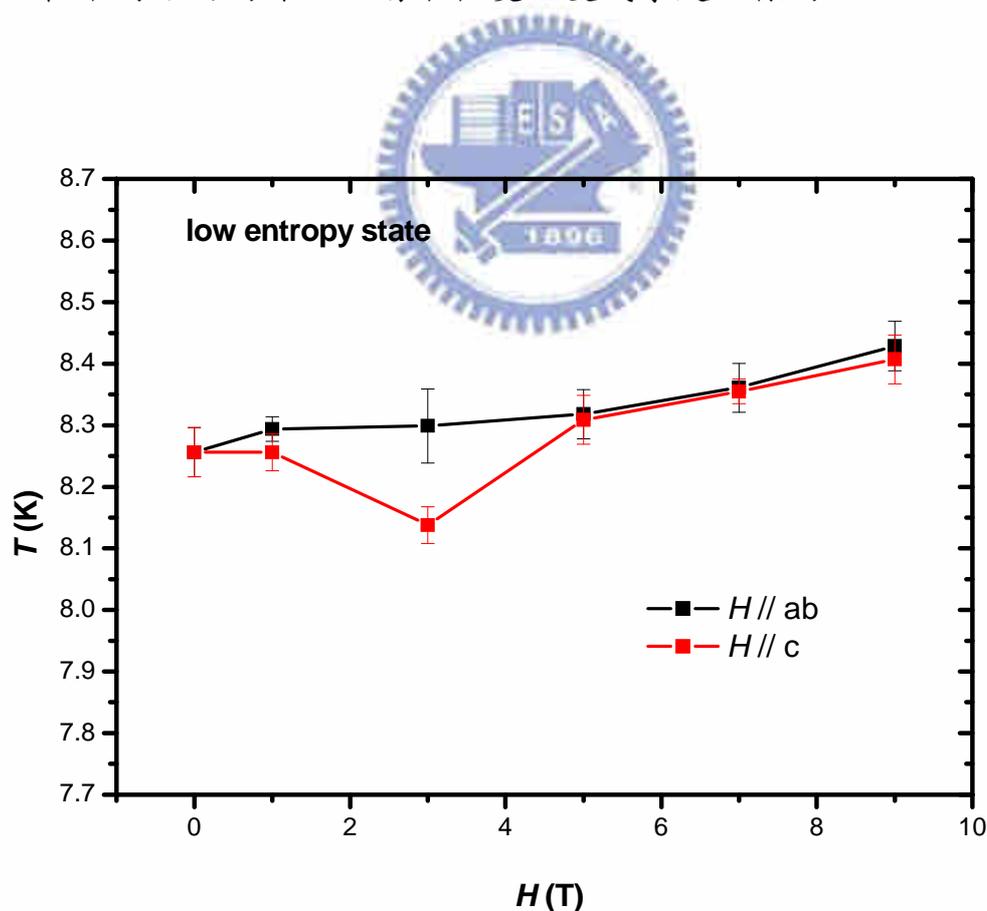


圖 5-33 low entropy state 相變溫度與外加磁場關係圖。

另外，在此介紹一下我們判斷相變溫度的方法：假設此相變為二階相變(second-order phase transition)，則相變前後的熵值必須平衡，圖 5-34 中以 $H = 7 \text{ T}$ 的比熱數據舉例，由於 C/T 對 T 的積分面積即為熵的變化，因此藍色部分與紅色部分的面積必須相同，而此處的溫度即為相變溫度。

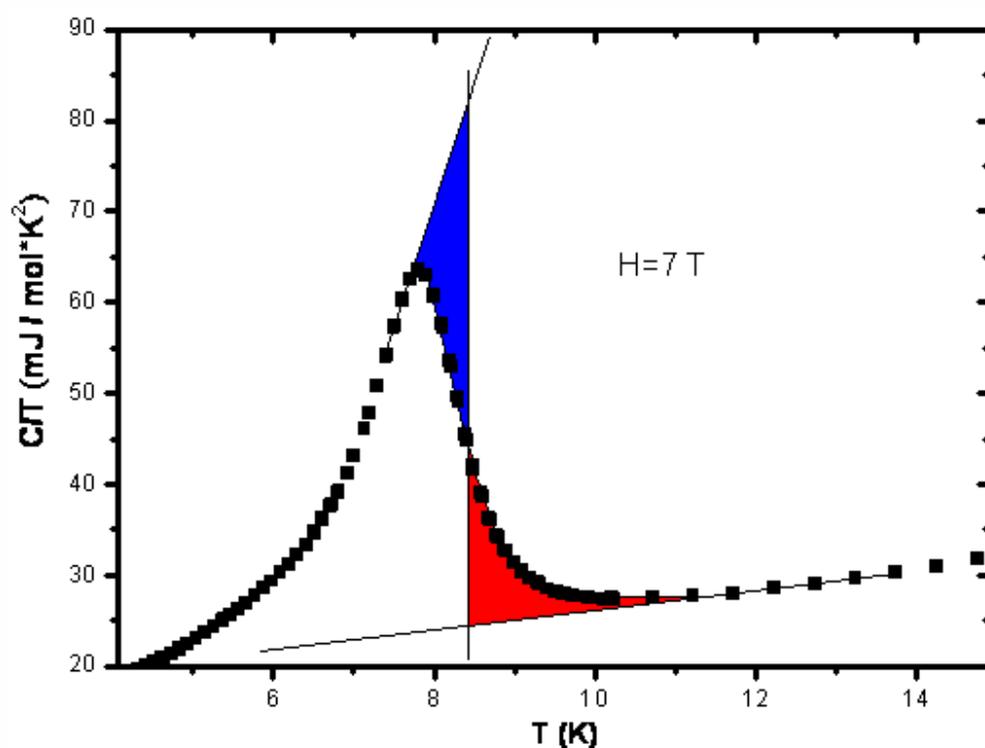


圖 5-34 由熵的平衡決定相變溫度。

我們同樣進行了 high entropy state 的磁化率量測，圖 5-35 為 $H // ab$ 的 $M-T$ curve，(a)、(b)、(c)、(d) 分別為 $H = 100$ Oe、 $H = 0.1$ T、 $H = 1$ T 及 $H = 7$ T 的數據。在圖 5-35(a) 中的 $M-T$ curve 並沒有觀察到在 $T = 15$ K 處有磁性相變發生，但在 $T \sim 8$ K 處卻發現磁化率隨溫度降低而上升的行為有一稍微減緩的趨勢，推測是來自於樣品中還有一部分是處於 low entropy state，而在 $T \sim 8$ K 處發生反鐵磁相變造成的。(在圖 5-13 以不同降溫速率進行比熱量測的數據中，亦可發現即使快速降溫，在 $T = 8$ K 處仍然可以觀察到峰值，表示樣品中仍然有部分處於 low entropy state。)在圖 5-35(b) 中同樣沒有觀察到有磁性相變發生。而在圖 5-35(c) 中則可以看到在 $T = 15$ K 出現一不明顯的轉折，但並不能很明確的判定為何種相變，僅能根據在此轉折處磁化率隨溫度降低而上升，似乎模糊的呈現鐵磁態特徵，在圖 5-35(d) 中 $H = 7$ T 時轉折較為清楚，並且在低溫時磁化率出現傾向飽和的趨勢，顯示 $T = 15$ K 處發生一鐵磁相變。

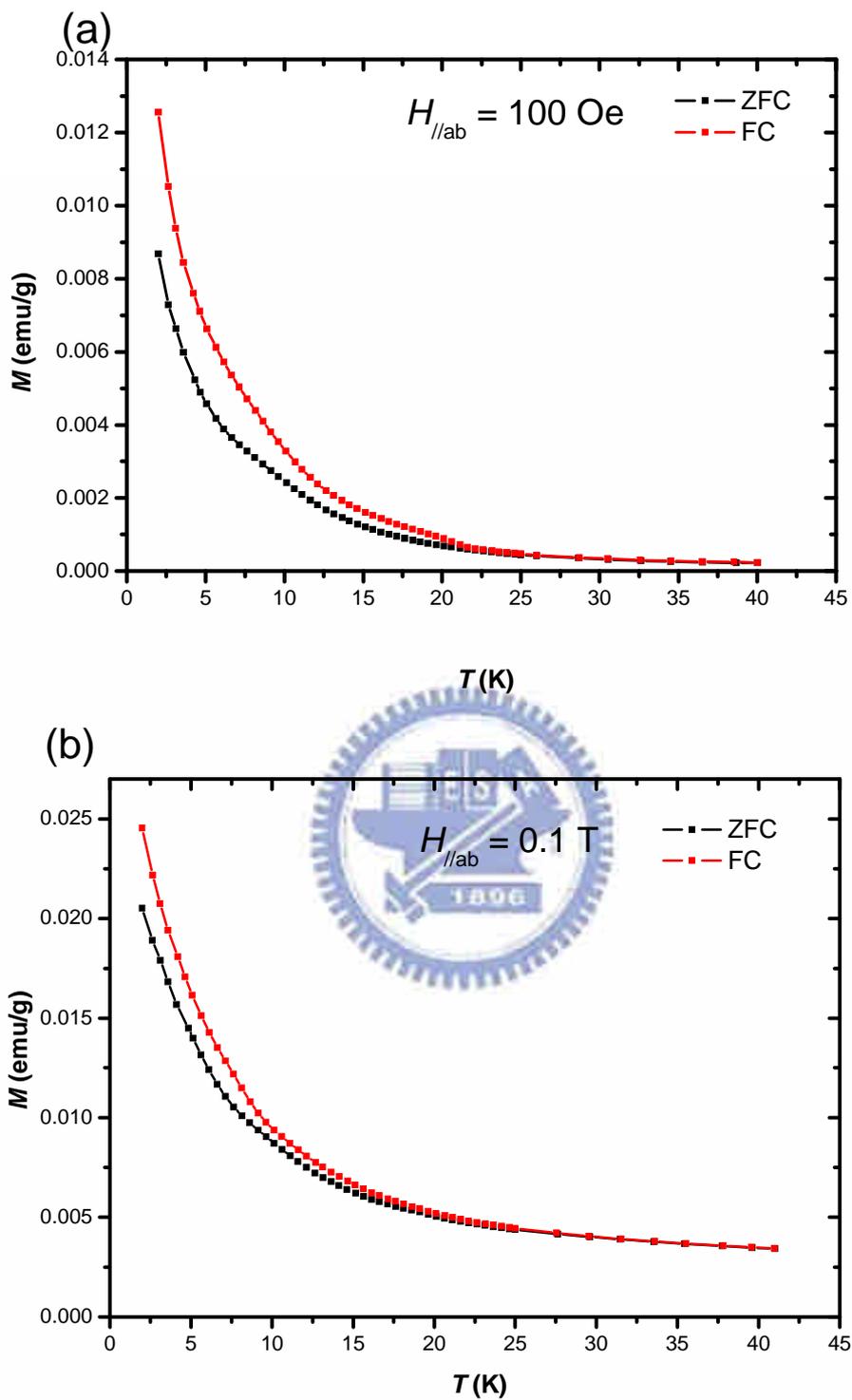


圖 5-35 high entropy state, $H // ab$ 之 M - T curve, (a) $H = 100 \text{ Oe}$, (b) $H = 0.1 \text{ T}$ 。其中皆沒有觀察到有磁性相變發生。

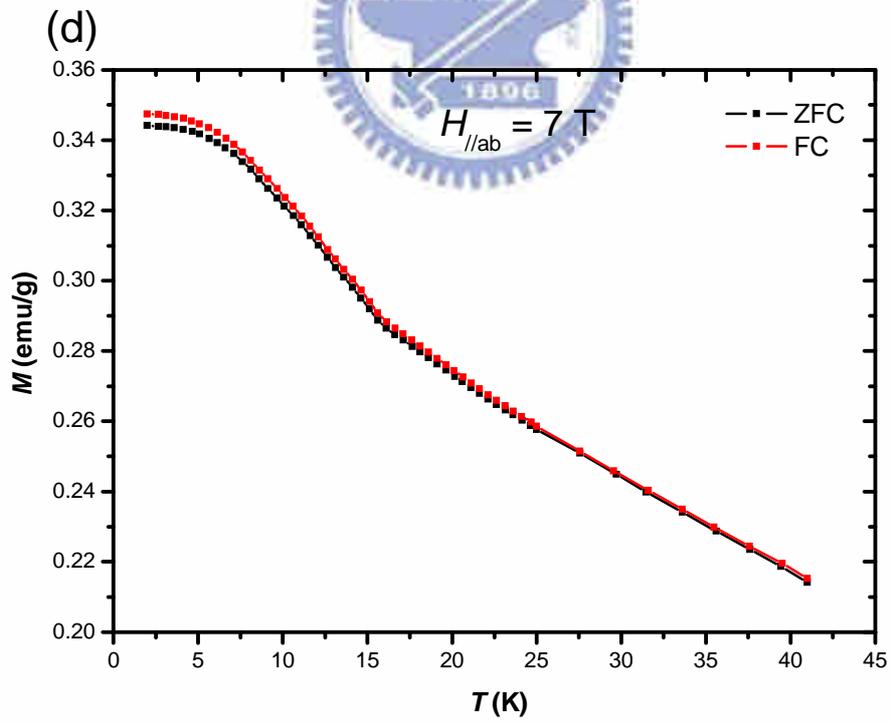
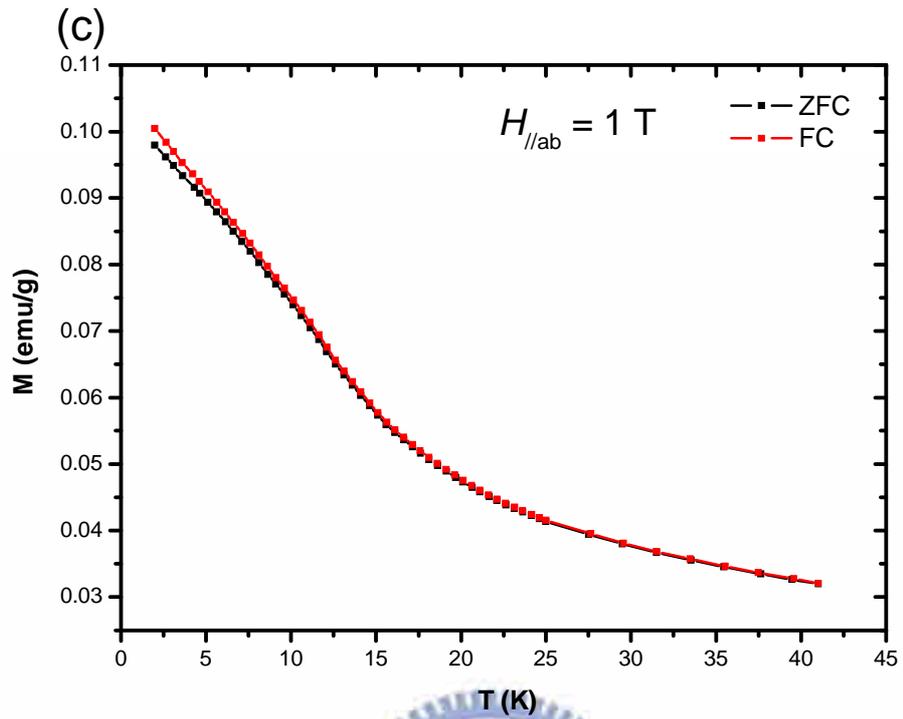


圖 5-35 high entropy state, $H // ab$ 之 M - T curve, (c) $H = 1 \text{ T}$, 在 15 K 處出現一不明顯轉折。(d) $H = 7 \text{ T}$, 15 K 處轉折更加清楚, 並且在低溫時磁化率呈現一傾向飽和的趨勢。

圖 5-36 為 high entropy state， $H // ab$ 分別在 2 K、10 K、17 K 及 25 K 的 $M-H$ curve，可以看到其中 2 K 及 10 K 數據的磁化率在 $H < 1$ T 時皆出現一突然升高的現象，顯現鐵磁態的特徵。

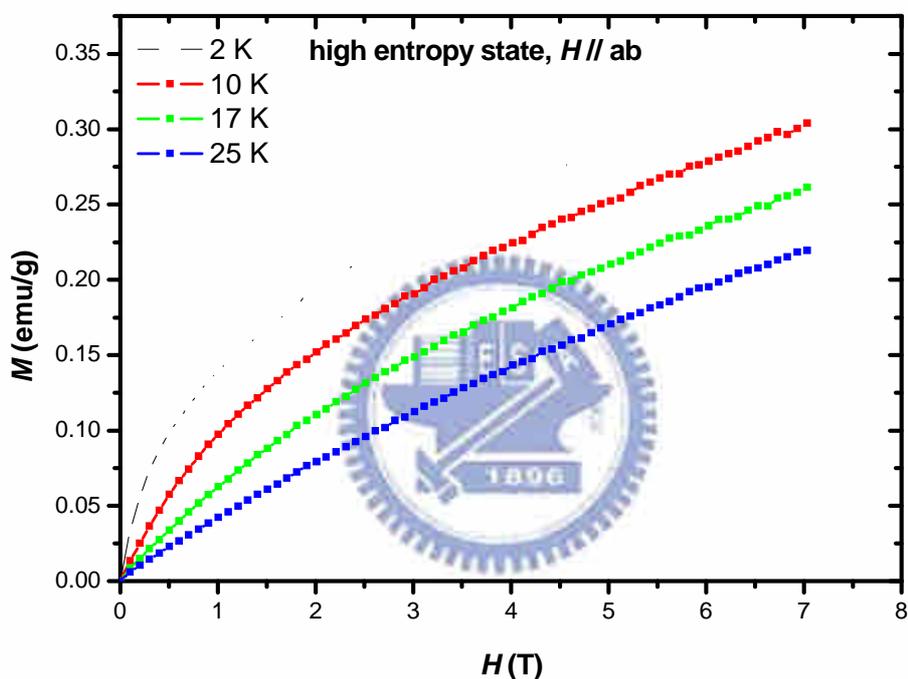


圖 5-36 high entropy state， $H // ab$ 在 2 K、10 K、17 K 及 25 K 的 $M-H$ curve。

圖 5-37(a)為 high entropy state 在 $T = 2$ K， $H // ab$ ， $H = \pm 7$ T 的磁滯迴路，圖 5-37(b)為 $H = 0$ 處的局部放大，其中可以看到樣品出現磁滯的現象；而圖 5-38(a)為同樣條件下 $T = 10$ K 的磁滯迴路，圖 5-38(b)為 $H = 0$ 處的局部放大，當中卻沒有觀察到磁滯。因此我們得知圖 5-37

$T = 2\text{ K}$ 數據中磁滯的發生，是來自於樣品中殘餘的 low entropy state 而造成的，而 high entropy state 中 $M-H$ curve 雖然出現磁化率隨磁場增大而突然升高的現象，但並沒有出現磁滯，我們推測 high entropy state 中磁有序的距離非常短程，可視為以許多小尺寸 single domain particle 的型式存在，而呈現超順磁態，並不像鐵磁體般出現磁滯現象。圖 5-39 與圖 5-40 分別為 $T = 17\text{ K}$ 及 25 K 的磁滯迴路，在其 $H = 0$ 處的局部放大圖中亦沒有觀察到磁滯現象。



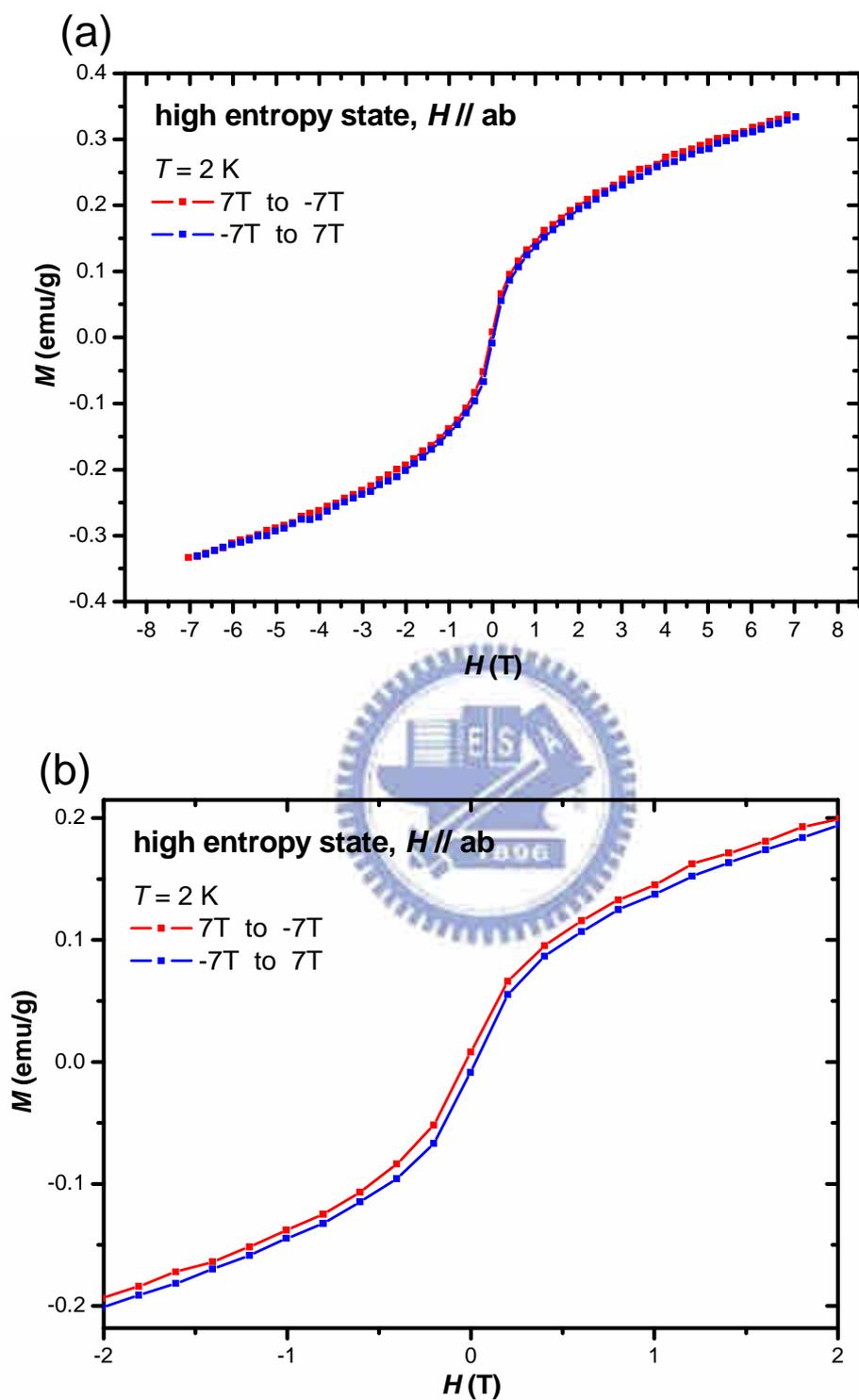


圖 5-37 (a)為 high entropy state 在 $T = 2 \text{ K}$ ， $H // ab$ ， $H = \pm 7 \text{ T}$ 的磁滯迴路。(b) 為 $H = 0$ 處的局部放大，可看到樣品出現磁滯現象。

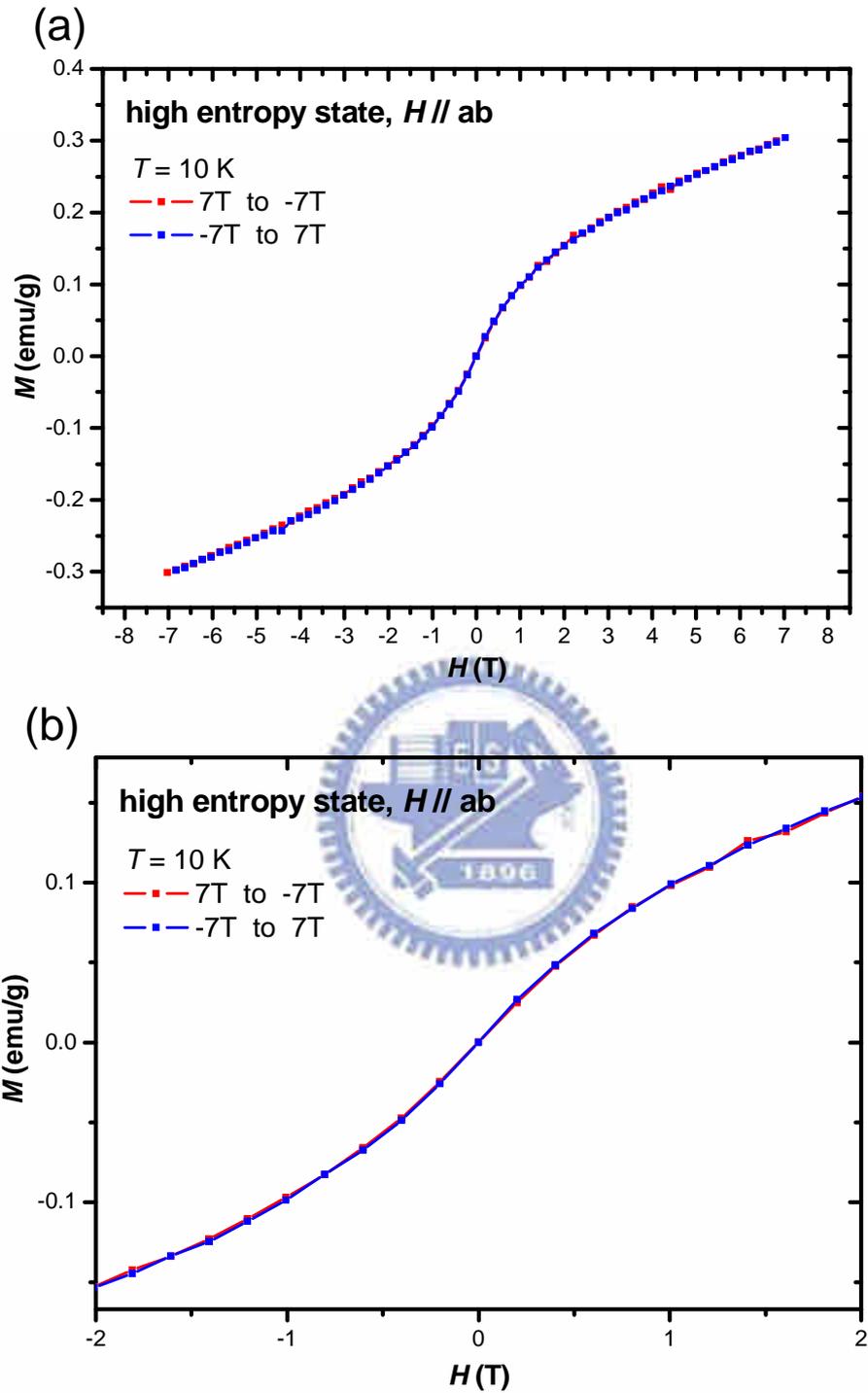


圖 5-38 (a)為 high entropy state 在 $T = 10 \text{ K}$ ， $H // ab$ ， $H = \pm 7 \text{ T}$ 的磁滯迴路。(b) 為 $H = 0$ 處的局部放大，可觀察到並沒有磁滯現象出現。

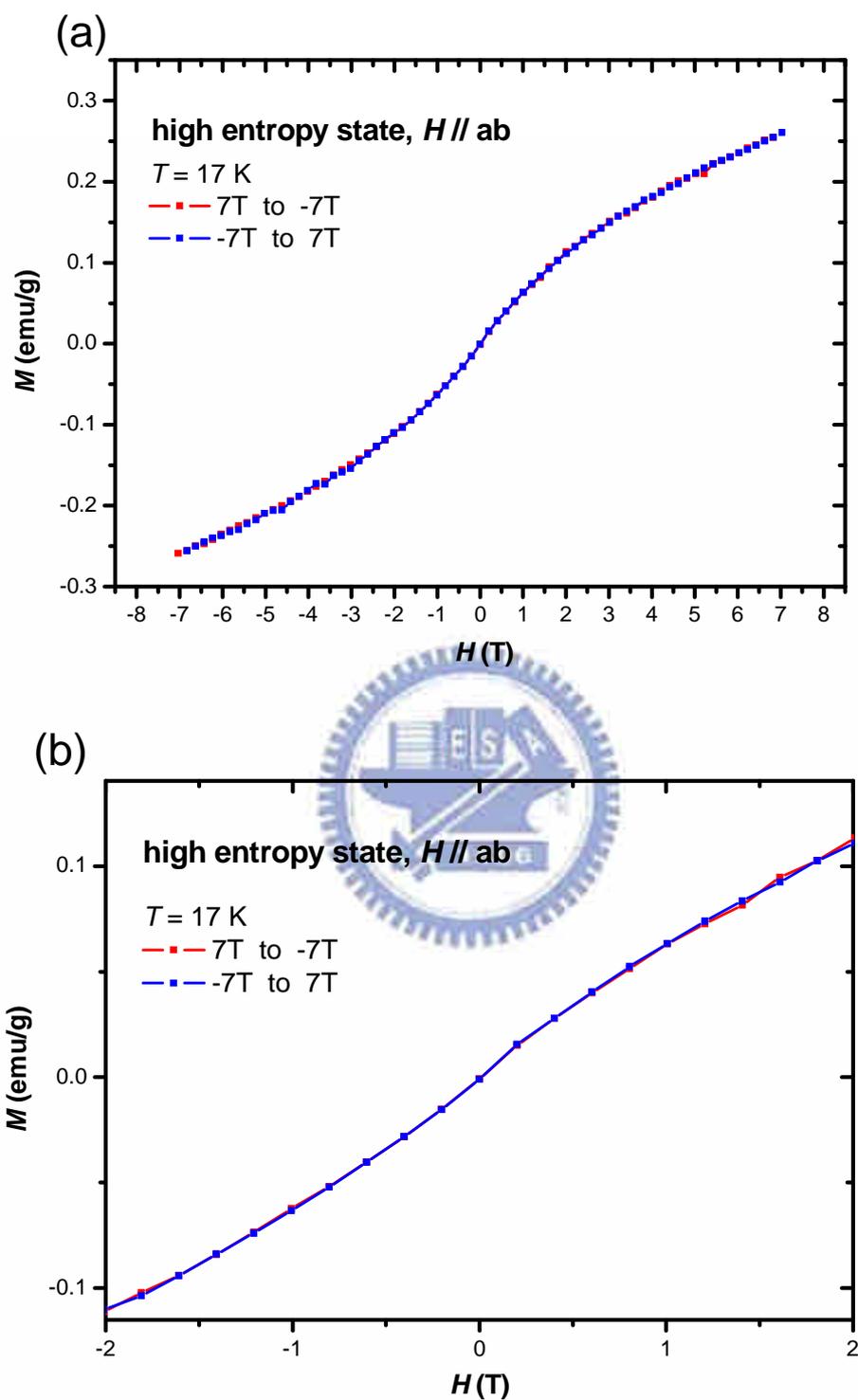


圖 5-39 (a)為 high entropy state 在 $T = 17 \text{ K}$ ， $H // ab$ ， $H = \pm 7 \text{ T}$ 的磁滯迴路。(b) 為 $H = 0$ 處的局部放大，可觀察到並沒有磁滯現象出現。

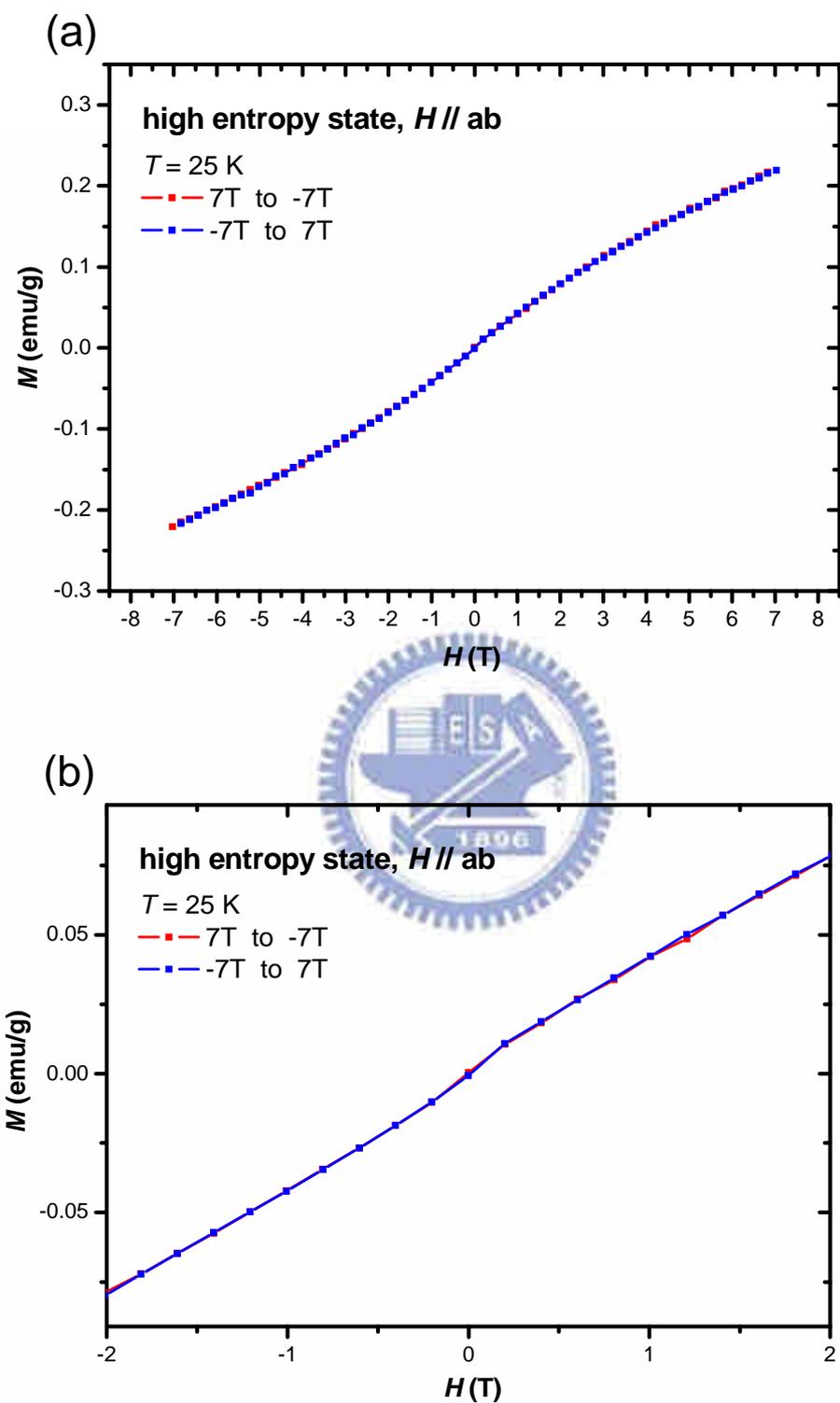


圖 5-40 (a)為 high entropy state 在 $T = 25 \text{ K}$ ， $H // ab$ ， $H = \pm 7 \text{ T}$ 的磁滯迴路。(b) 為 $H = 0$ 處的局部放大，可觀察到並沒有磁滯現象出現。

接著，我們改將磁場加在平行 c 軸方向量測樣品 high entropy state 的 $M-T$ curve，圖 5-41(a)、(b)、(c)、(d) 分別為 $H = 0.1$ T、 $H = 1$ T、 $H = 4$ 與 $H = 7$ T 的數據，圖 5-41(a) 中可以看到在 $T = 15$ K 處磁化率曲線出現平緩的轉折，小張插圖為 $T = 15$ K 處的局部放大，我們研判樣品在此溫度發生一反鐵磁相變，圖 5-41(b) 中 15 K 處的轉折更趨於明顯，圖 5-41(c) 中 $T = 15$ K 處則清楚的出現一個峰值，此皆為反鐵磁相變的特徵，至於在 $T < 8$ K 時磁化率出現趨向飽和的現象，我們推測是由於 $H = 4$ T 時已經使樣品中殘餘的 low entropy state 呈現鐵磁態而造成的。而在圖 5-41(d) 中磁化率隨溫度降低而持續升高，顯示 $H = 7$ T 時樣品已經從反鐵磁態轉變成鐵磁態，而在 $T \sim 8$ K 處的細微轉折同樣是由殘餘的 low entropy state 造成。



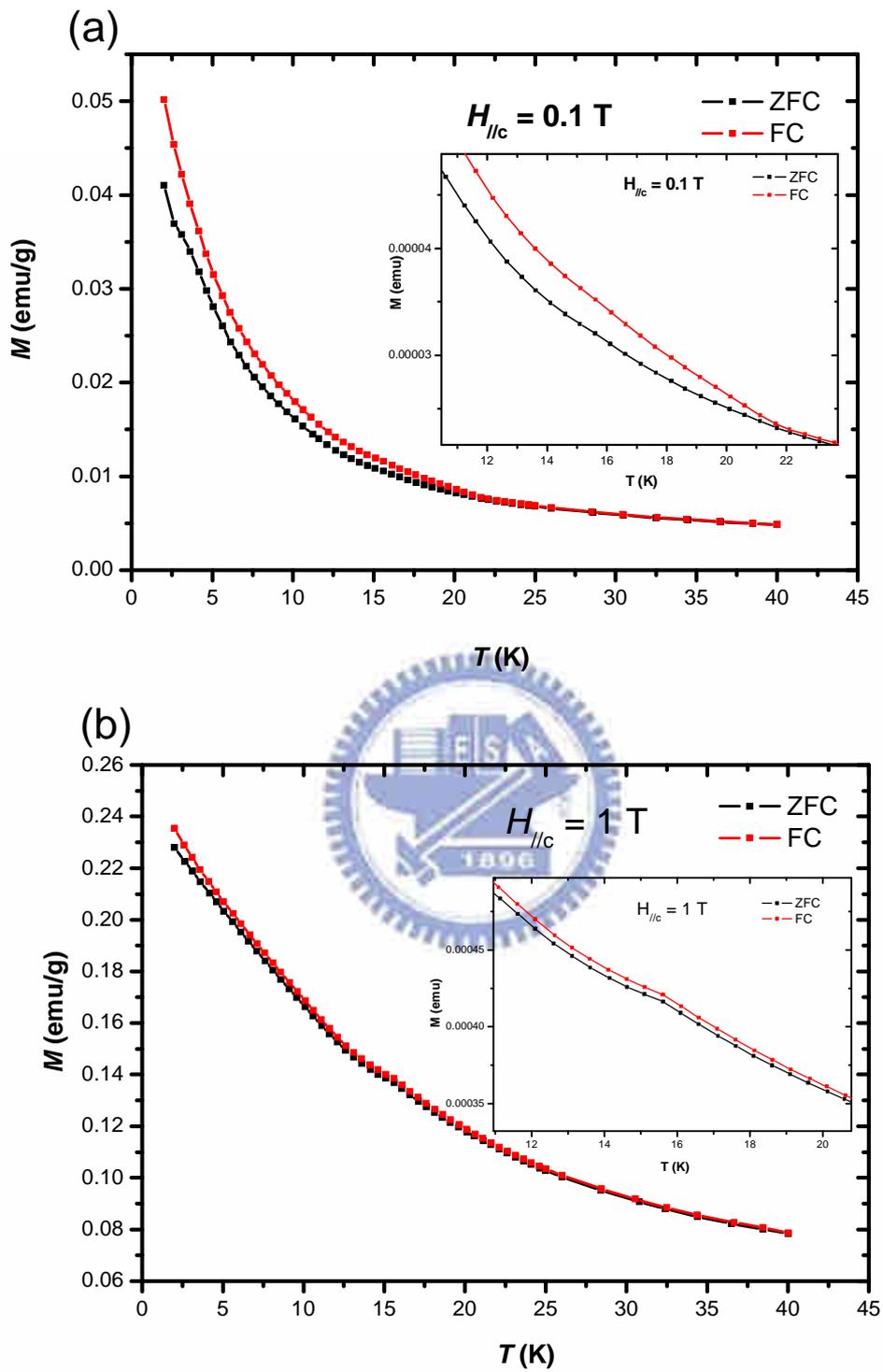


圖 5-41 high entropy state, $H // c$ 的 M - T curve。 (a) $H = 0.1 \text{ T}$, $T = 15 \text{ K}$ 處的轉折雖較不明顯，但大致還是可以看出其具有反鐵磁相變的特徵。 (b) $H = 1 \text{ T}$, 15 K 處的轉折更趨於明顯，顯示反鐵磁態的特徵。

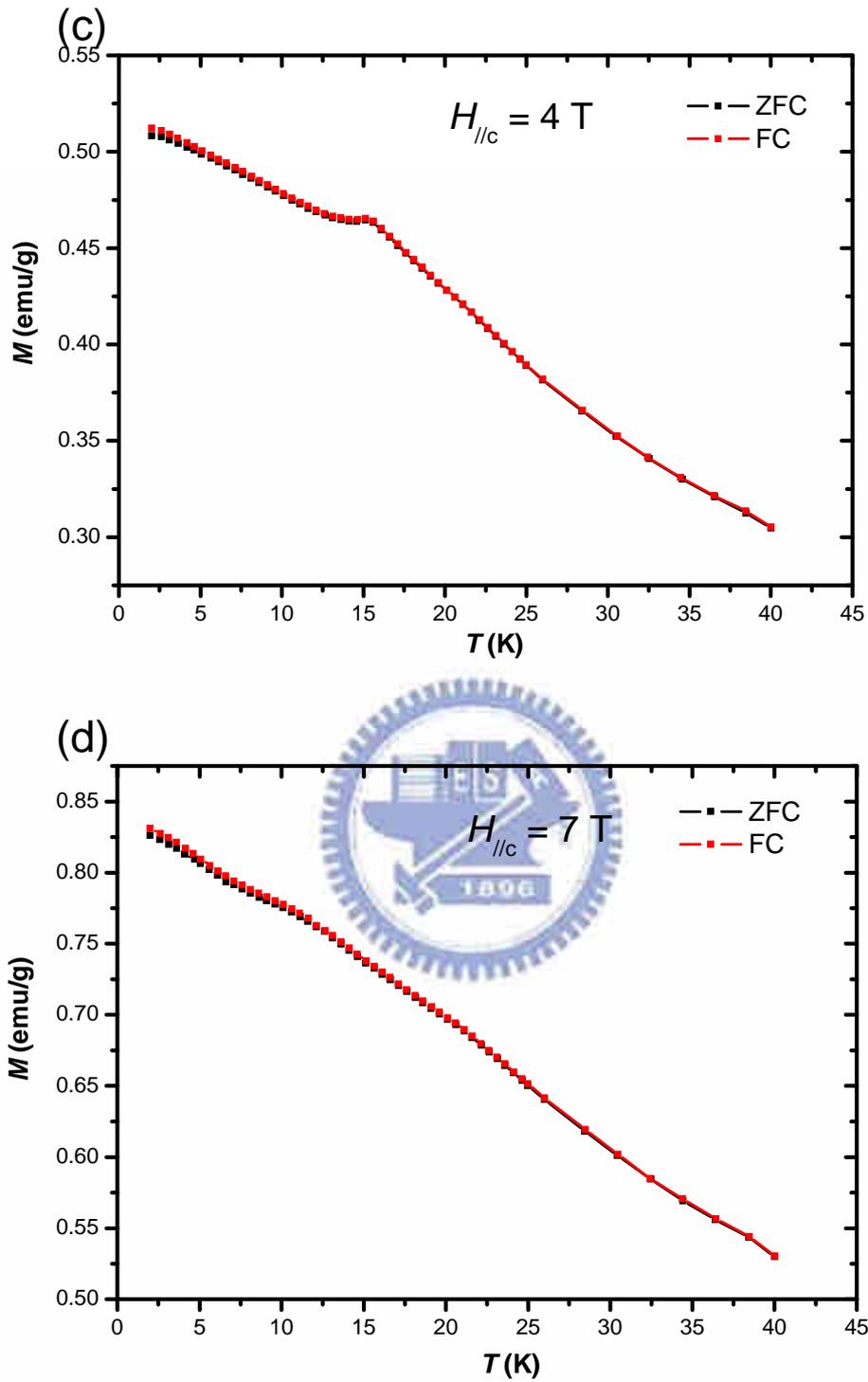


圖 5-41 high entropy state, $H // c$ 之 $M-T$ curve, (c) $H = 4 \text{ T}$, 從 $T = 15 \text{ K}$ 處的峰值可得知樣品在此溫度呈現反鐵磁態, (d) $H = 7 \text{ T}$, 外加磁場已經使樣品自反鐵磁態轉變為鐵磁態。

圖 5-42 為 high entropy state 分別在 2 K、10 K、17 K 及 25 K 磁場平行 c 軸的 $M-H$ curve，可以看到其中 2 K 及 10 K 數據的磁化率在 $H \sim 7$ T 時皆出現一突然升高的現象，與圖 5-41(d)中顯示在 $H = 7$ T 時樣品呈現鐵磁態的結果也是符合的。

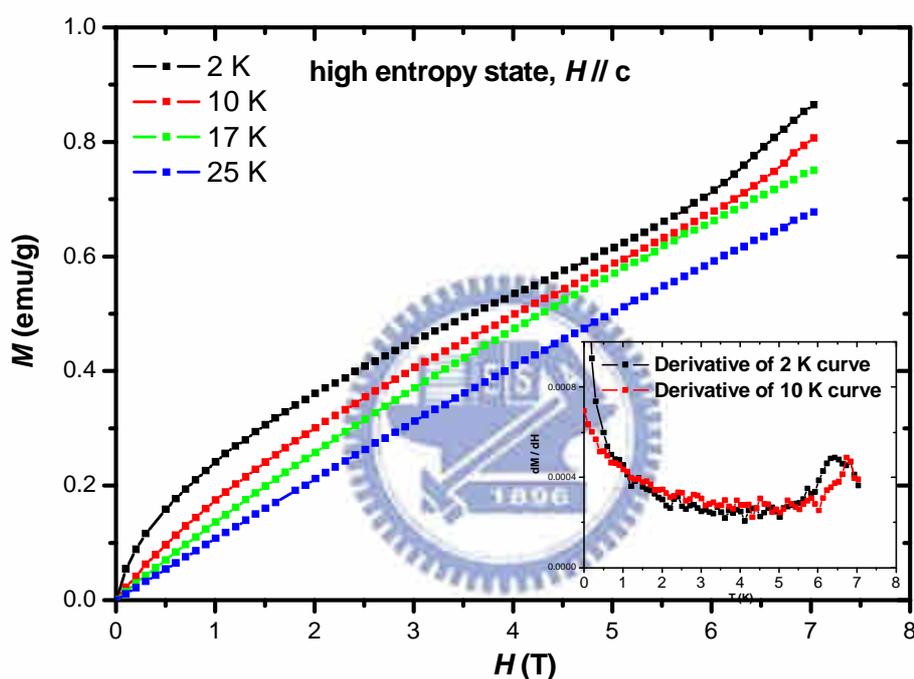


圖 5-42 high entropy state， $H // c$ 在 2 K、10 K、17 K 及 25 K 的 $M-H$ curve。 $T = 2$ K 與 $T = 10$ K 的曲線在 $H \sim 7$ T 時出現一突然升高的現象，此為鐵磁態的特徵。小張插圖為 $T = 2$ K 及 $T = 10$ K 數據對磁場的微分，可以看到在大約 7 T 處出現峰值。

圖 5-43(a)為 high entropy state 在 $T = 2$ K， $H = \pm 7$ T， $H // c$ 的磁滯迴路，圖 5-43(b)為 $H = 0$ 處的局部放大，前文中已敘述過此磁滯現象的發生為殘餘 low entropy state 造成。圖 5-44 ~ 5-46 分別為 $T = 10$ K、

17 K 及 25 K 的磁滯迴路，在 $H = 0$ 處的局部放大圖中並沒有觀察到磁滯現象。

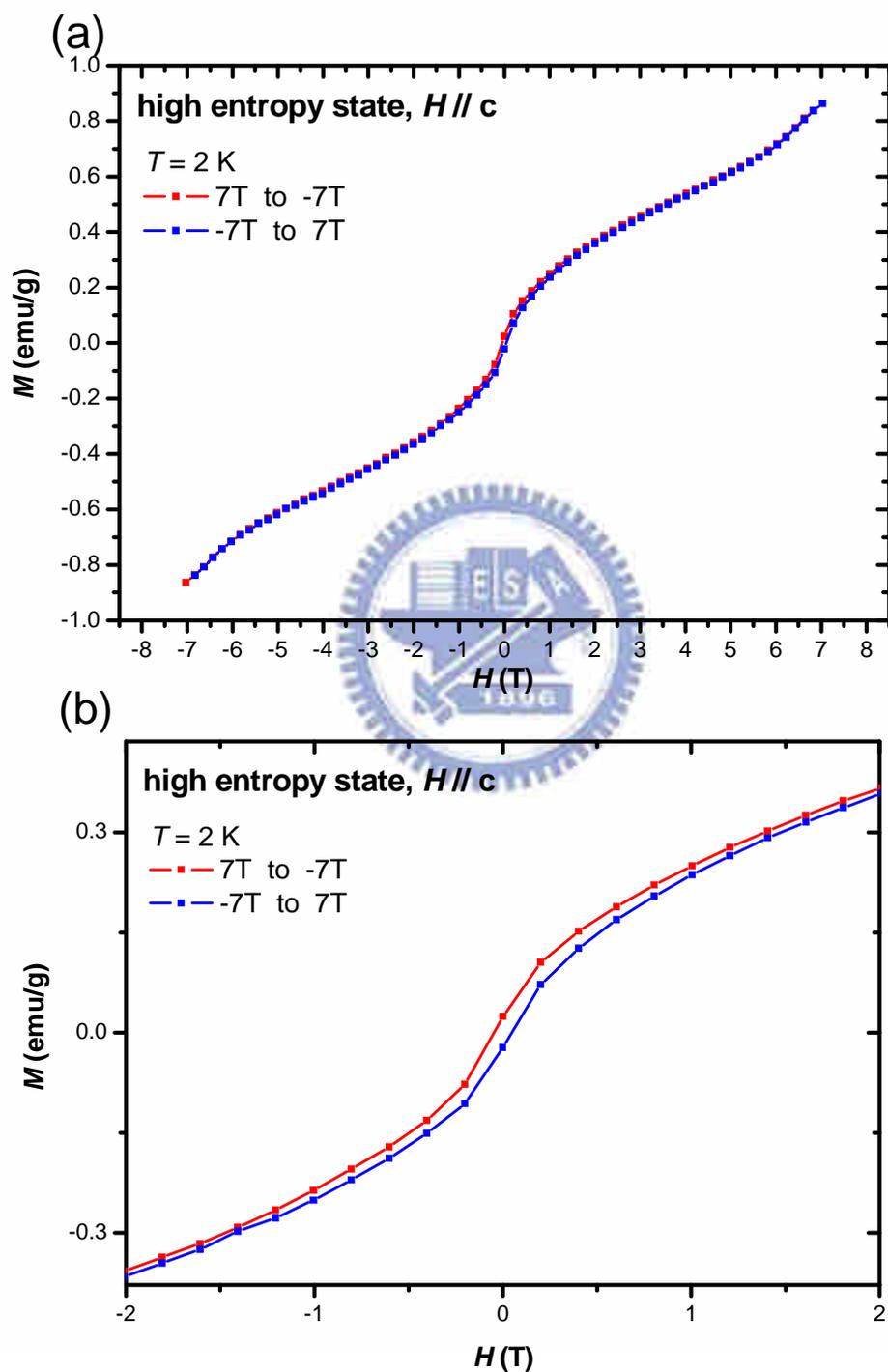


圖 5-43 (a)為 high entropy state 在 $T = 2 \text{ K}$ ， $H // c$ ， $H = \pm 7 \text{ T}$ 的磁滯迴路。(b)為 $H = 0$ 處的局部放大，可看到樣品出現磁滯現象。

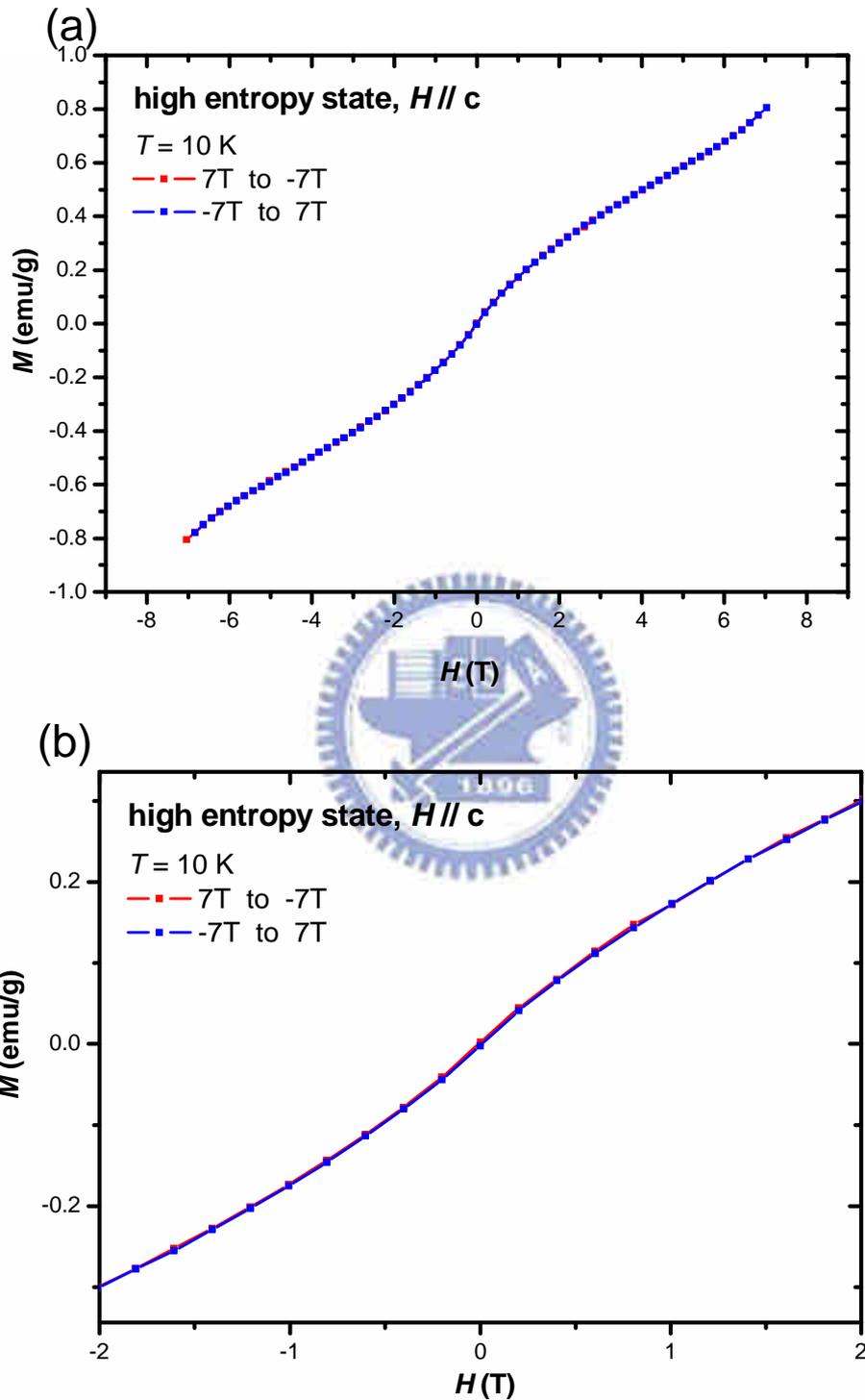


圖 5-44 (a)為 high entropy state 在 $T = 10 \text{ K}$ ， $H // ab$ ， $H = \pm 7 \text{ T}$ 的磁滯迴路。(b) 為 $H = 0$ 處的局部放大，可觀察到並沒有磁滯現象出現。

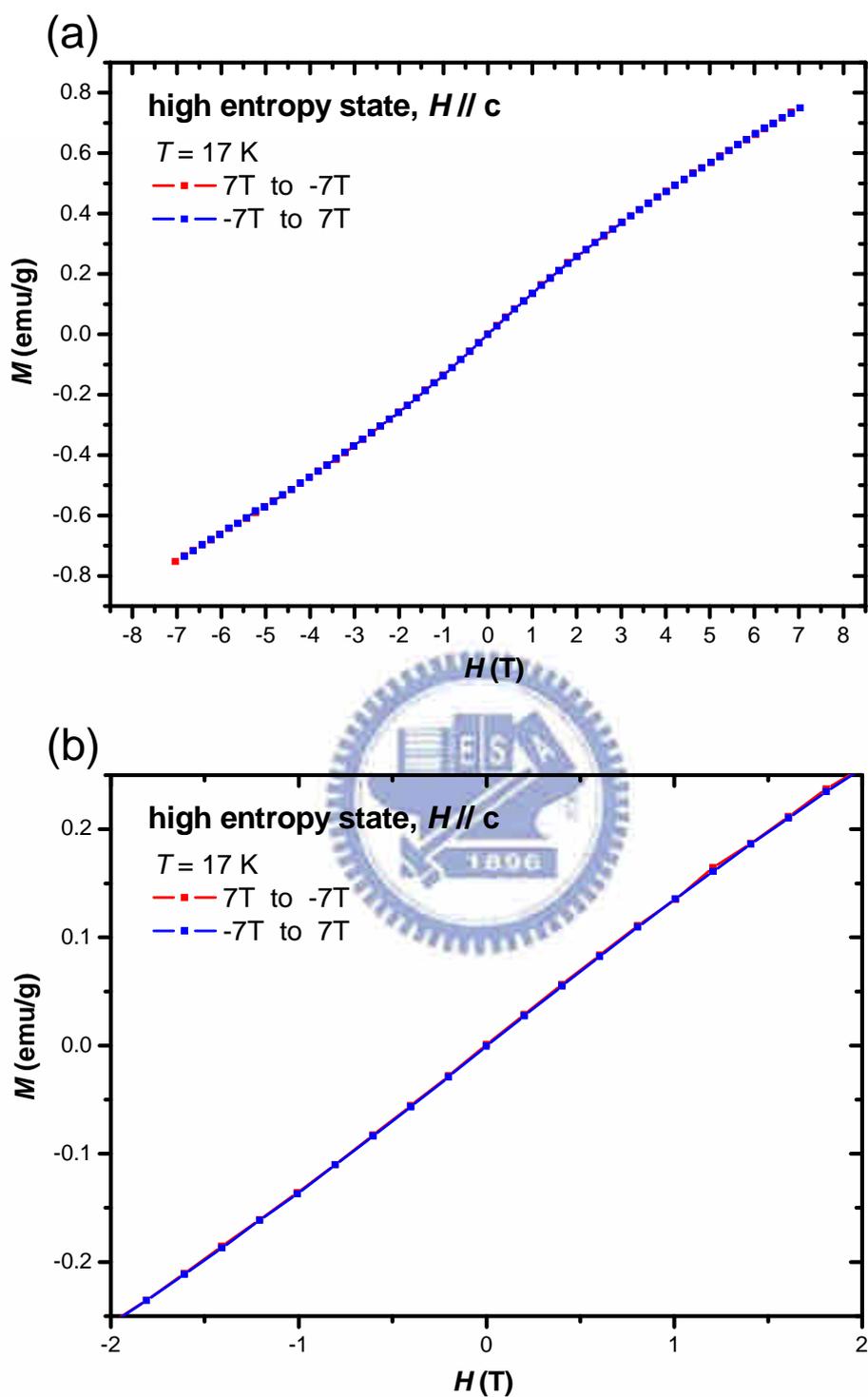


圖 5-45 (a)為 high entropy state 在 $T = 17 \text{ K}$ ， $H // ab$ ， $H = \pm 7 \text{ T}$ 的磁滯迴路。(b) 為 $H = 0$ 處的局部放大，可觀察到並沒有磁滯現象出現。

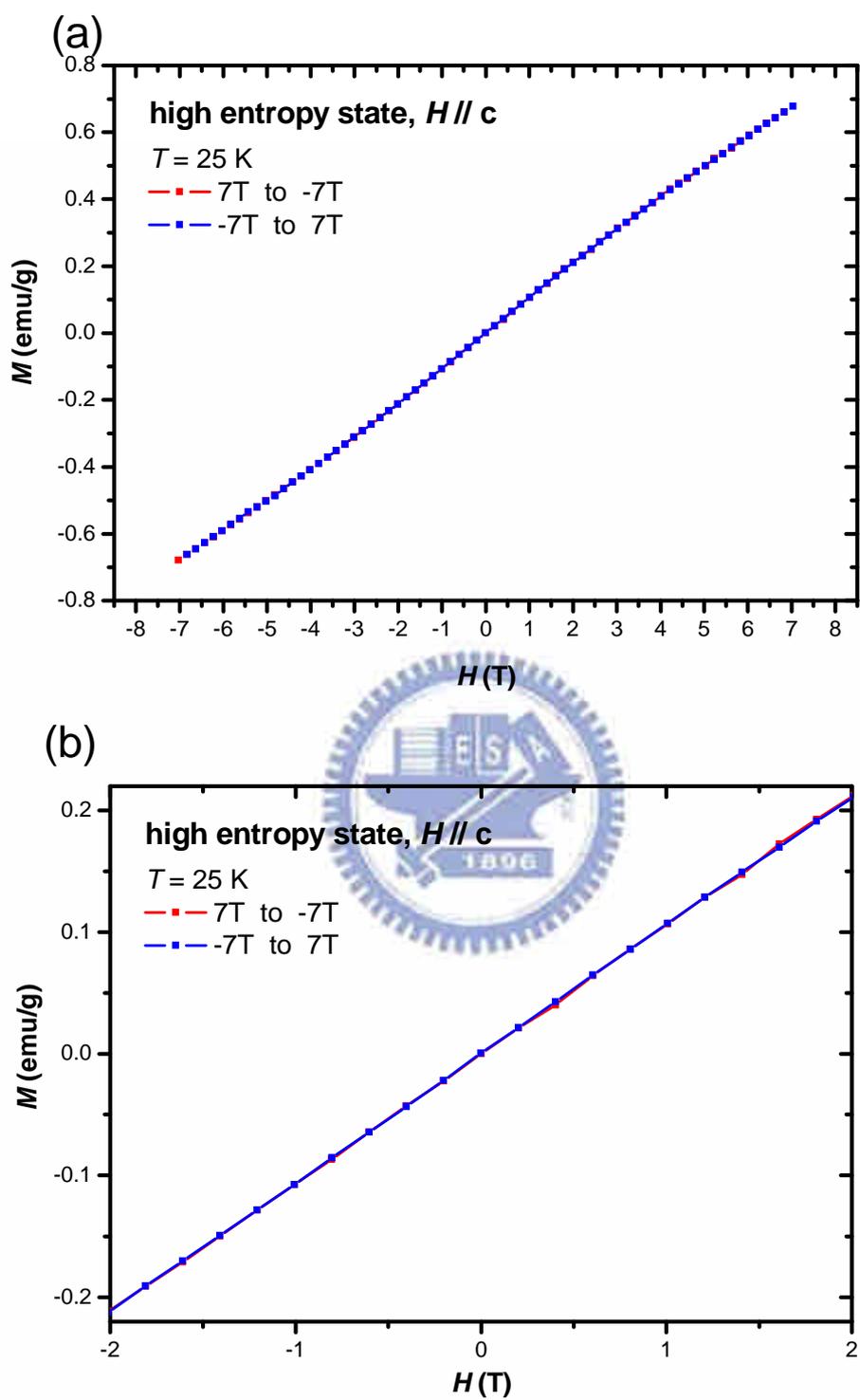


圖 5-46 (a)為 high entropy state 在 $T = 25 \text{ K}$ ， $H // ab$ ， $H = \pm 7 \text{ T}$ 的磁滯迴路。(b) 為 $H = 0$ 處的局部放大，可觀察到並沒有磁滯現象出現。

我們接著進行了 high entropy state 的比熱量測，圖 5-47(a)為 $H // ab$ 從 0 T 至 9 T 的比熱數據，圖 5-47(b)為 15 K 處的放大圖，其中可以清楚看到相變溫度有一隨外加磁場增大而向高溫移動的行為，顯示鐵磁態的特徵，表示磁場加至 1 T 時樣品已經呈現鐵磁態，這符合了圖 5-35 的 $M-T$ 數據及 5-36 的 $M-H$ 數據。



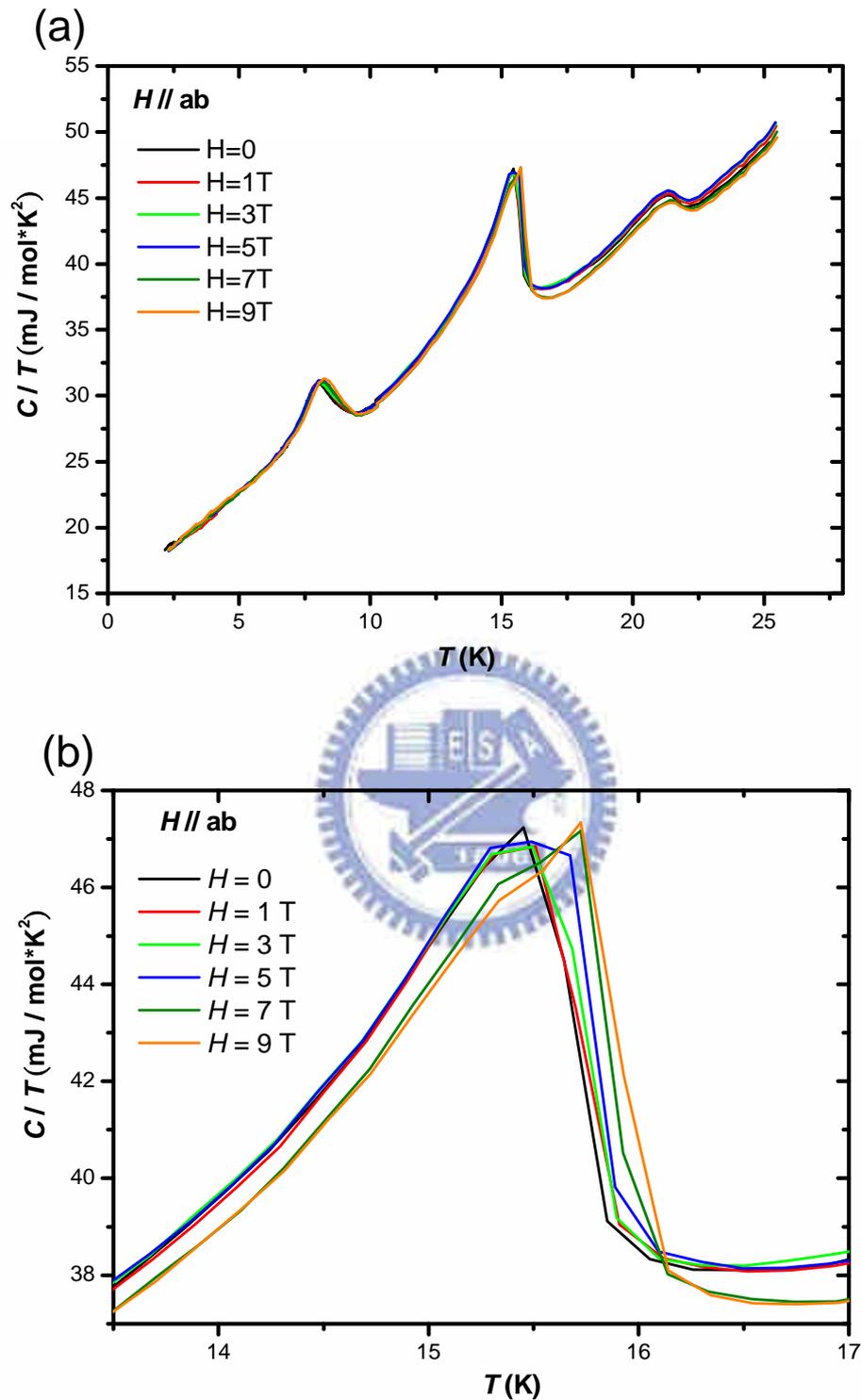


圖 5-47 (a)high entropy state, $H // ab$ 的比熱數據。(b)為在 15 K 處的局部放大，可看到自 $H = 1$ T 起相變溫度即隨磁場增大而向高溫偏移，表示樣品在 1 T 時已經呈現鐵磁態。

圖 5-48(a)為磁場平行 c 軸的 high entropy state 比熱數據，圖 5-48(b)為 15 K 處的局部放大，可以看到磁場自 0 T 到 7 T 間，相變溫度皆隨著磁場增大而向低溫偏移，顯示樣品呈現反鐵磁態，而當磁場加至 7 T 以上時，相變溫度則向高溫偏移，顯示樣品自反鐵磁態轉變成鐵磁態。與圖 5-41 的 $M-T$ 數據，以及圖 5-42 中 $M-H$ curve 在 $H \sim 7$ T 時磁化率突然升高的鐵磁態特徵也是符合的。



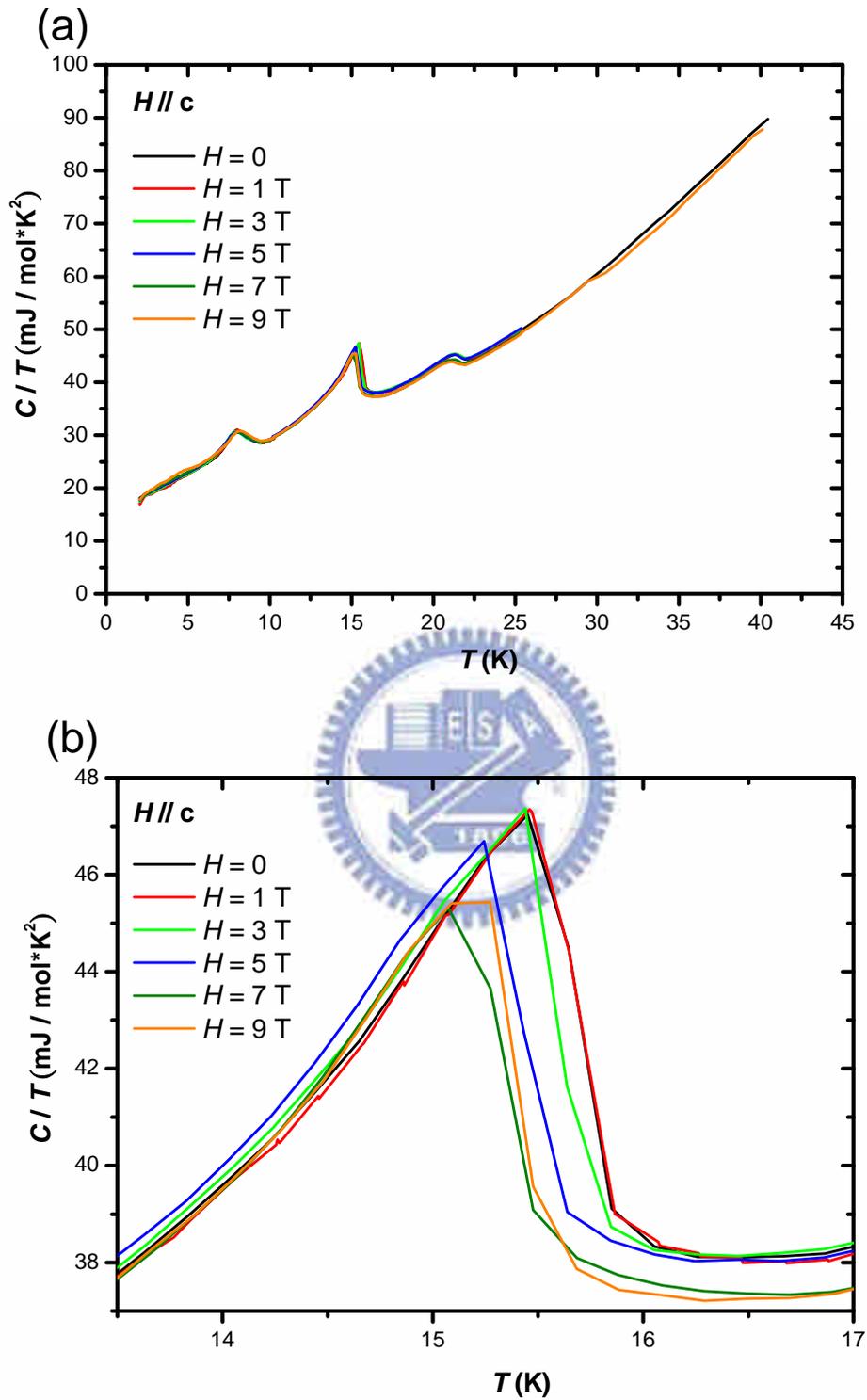


圖 5-48 (a)high entropy state, $H // c$ 的比熱數據。(b)為在 15 K 處的局部放大，可看到 $H = 1 \sim 7$ T 間，相變溫度即隨磁場增大而向低溫偏移，顯示樣品呈現反鐵磁態，而 $H > 7$ T 時，相變溫度則向高溫偏移，顯示樣品已自反鐵磁態轉變成鐵磁態。

根據圖 5-47 中 $H // ab$ ，以及圖 5-48 中 $H // c$ 的比熱數據，可以繪出 high entropy state 相變溫度與磁場的關係圖，如圖 5-49 所示，當 $H // ab$ ，相變溫度在 $H = 1 \text{ T}$ 時向低溫偏移，而 $H > 1 \text{ T}$ 時則向高溫偏移，因此我們可以推斷 $H < 1 \text{ T}$ 時樣品為反鐵磁態， $H > 1 \text{ T}$ 時則樣品自反鐵磁態轉變為鐵磁態。而 $H // c$ 時，從圖中可以看到磁場需加至 7 T 以上方能使反鐵磁態轉變為鐵磁態。

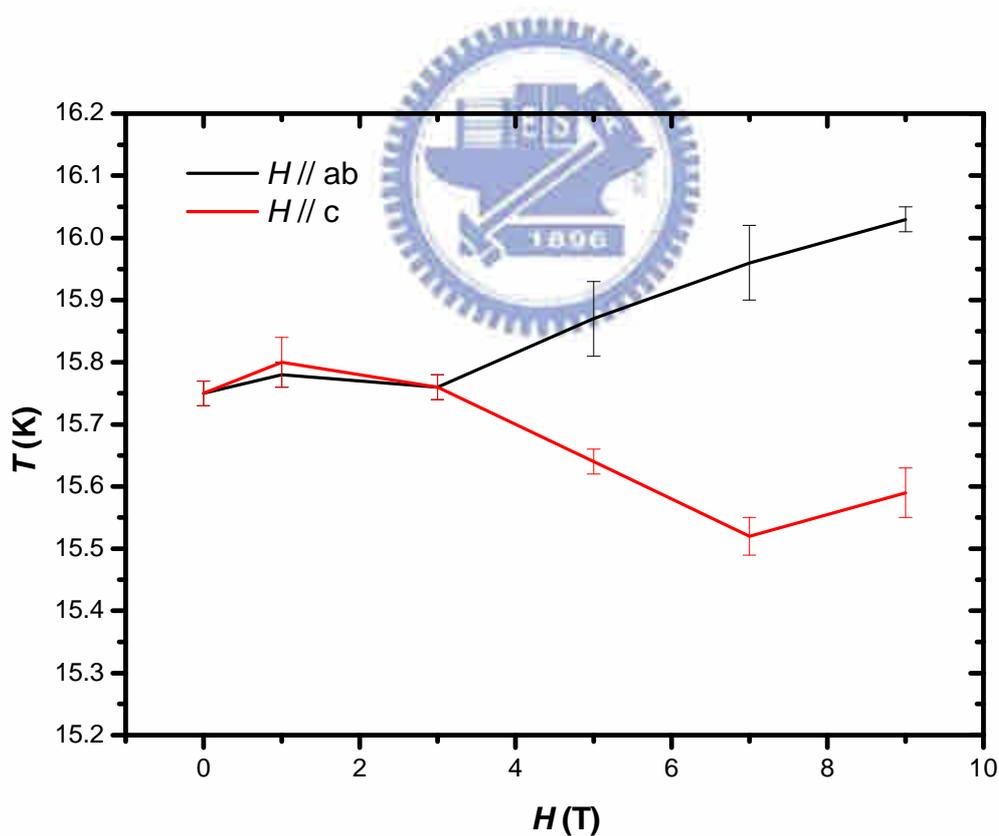


圖 5-49 high entropy state 相變溫度與外加磁場關係圖。

根據以上比熱及磁化率的數據，我們可以為 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 大致以磁場及溫度為軸繪出四張相圖，圖 5-50、5-51 分別為 low entropy state， $H // ab$ 與 $H // c$ 的相圖，而圖 5-52、5-53 為 high entropy state， $H // ab$ 與 $H // c$ 的相圖。其中 high entropy state， $H // ab$ 的部分，因為在其 $M-T$ 數據中除了 $H = 7 \text{ T}$ 時觀察到明顯的鐵磁相變外，其餘磁性特徵皆相當模糊，在圖 5-49 的相變溫度與磁場關係圖中，似乎在 $H > 3 \text{ T}$ 相變溫度開始顯著向高溫偏移而呈現鐵磁態之前，樣品處於曖昧不明的混合態，而又由 $H // c$ 的 $M-T$ 數據中可得知在 $H = 0$ 時樣品為反鐵磁態，因此我們將相圖中介於反鐵磁態與鐵磁態間以“crossover”標示。另外，我們也觀察到 $H // ab$ 時只需要加較 $H // c$ 時相對小的磁場即可使樣品發生反鐵磁 \rightarrow 鐵磁相變，我們推測是由於樣品中磁性來源為 Co 離子，而其電子自旋方向沿著平行 c 軸方向排列，因此當磁場加在平行 ab 平面方向時等於是從側面”推動“spin，會較磁場加在平行 c 方向，亦即從”正面“推動 spin 來得容易。而在 high entropy state 中 $H // c$ 時，磁場需加至約 7 T 方能形成鐵磁態，較 low entropy state 中 $H // c$ 時僅需約 4 T 的磁場即可形成鐵磁態為高，這也許是因為 high entropy state 的反鐵磁相變溫度為 15 K ，高於 low entropy state 的 8 K ，意味著 high entropy state 中具有較強的反鐵磁有序，因此需要較高的磁場才能將其鐵磁態破壞掉，而轉變成鐵磁態。

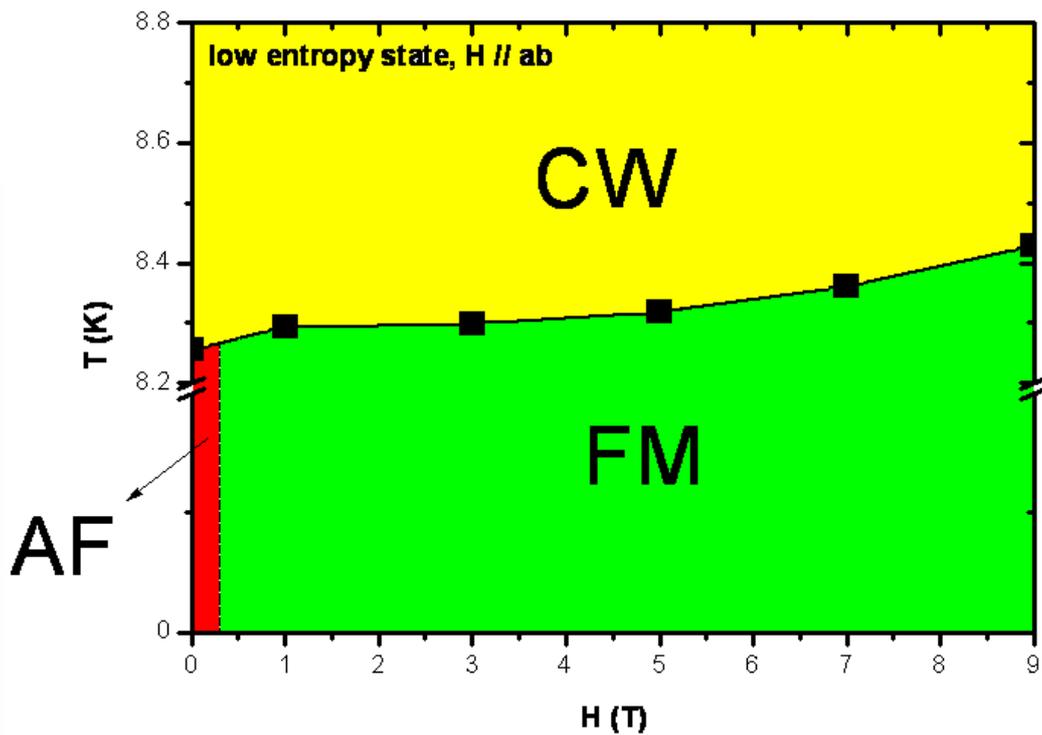


圖 5-50 low entropy state, $H // ab$ 之 H - T 相圖。

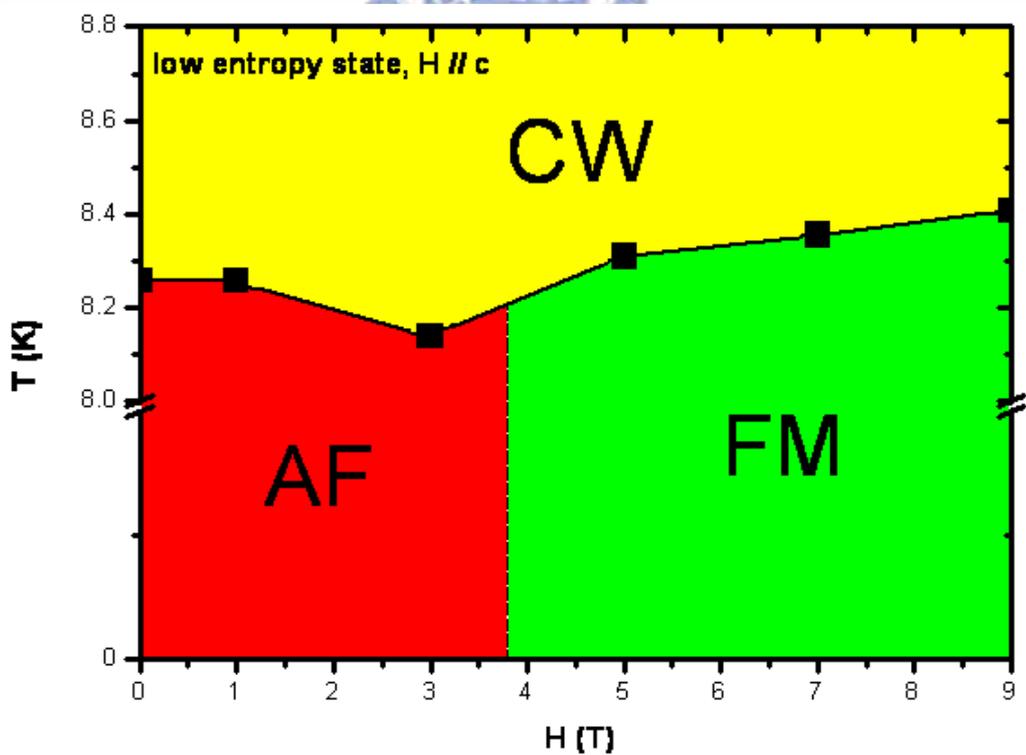


圖 5-51 low entropy state, $H // c$ 之 H - T 相圖。

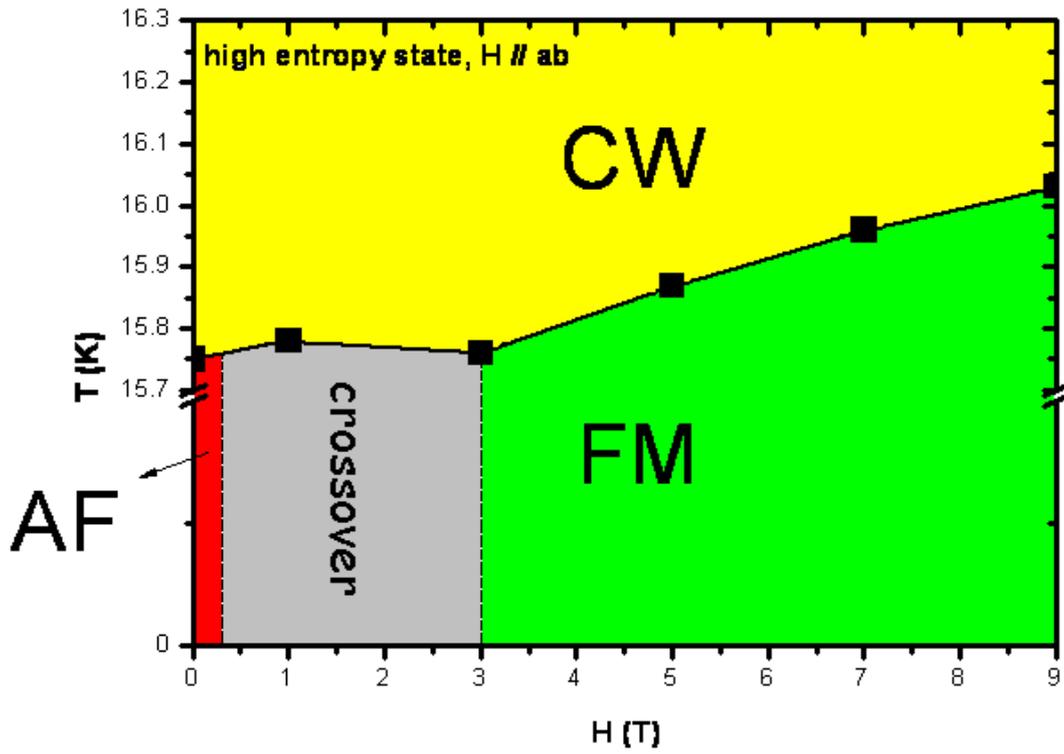


圖 5-52 high entropy state, $H // ab$ 之 H - T 相圖。

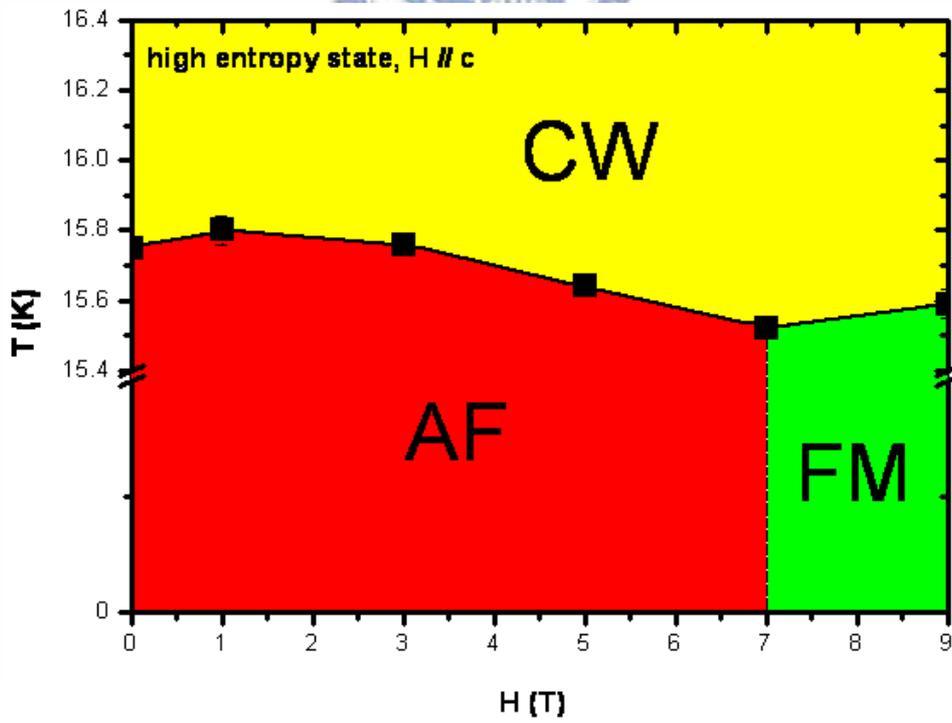


圖 5-53 high entropy state, $H // c$ 之 H - T 相圖。

至此，我們對 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 的 low entropy state 及 high entropy state 做了一般性的介紹，也對其各種磁性相變的發生進行了討論；但是，在此樣品中仍然留下了一些目前我們僅能陳示“現象”，而未能清楚闡明其發生原因的問題，圖 5-54(a)、(b) 分別為 low entropy state 與 high entropy state 在 $T = 2 \text{ K}$ 時的 $M-H$ curve，圖 5-55 至圖 5-57 依序為 $T = 10 \text{ K}$ 、 17 K 、 25 K 的 $M-H$ curve，其中可以看到當 $T = 17 \text{ K}$ 、 25 K 時，樣品處於順磁態，在 low entropy state 中磁場施於平行 ab 平面方向較易推動磁矩，而在 high entropy state 中則是磁場施於平行 c 軸方向較易推動磁矩；當溫度低於反鐵磁相變溫度時也是呈現一樣的結果，因此當樣品被磁場誘發進入鐵磁態後仍然維持著此種軸向關係，造成在不同 state 中 easy axis 在不同方向，但是其更詳細的原因可能就有待中子繞射等更強力判斷磁結構的工具來探討了。另外，在圖 5-55 至圖 5-57 中 ($T = 10 \text{ K}$ 、 17 K 、 25 K)，low entropy state 是處於順磁態，因此其 $M-H$ curve 理應呈現一直線，但是圖中卻可以看到 $M-H$ curve 存在一曲率，並且 $H // ab$ 數據的曲率要較 $H // c$ 數據的曲率大，尤其是在圖 5-57(a) 中，此處的溫度是 25 K ，已經高於 $T = 8 \text{ K}$ 、 15 K 、 22 K 等樣品有可能發生磁性相變的溫度，但我們可以從 $H // ab$ 的數據中看到，約在磁場低於 0.5 T 處仍然存在一曲率，相較於圖 5-57(b) 中 high entropy state 的 $M-H$ curve 較接近直線，似乎也暗示著 low

entropy state 在更高溫處可能另外存在一磁有序態，或許即為 5.2.2 節 Ref. 21 中以熱膨脹實驗觀察到的 $T = 200$ K 相轉變也未可知，同樣的，這也需要來者以更進一步的實驗去證實了。



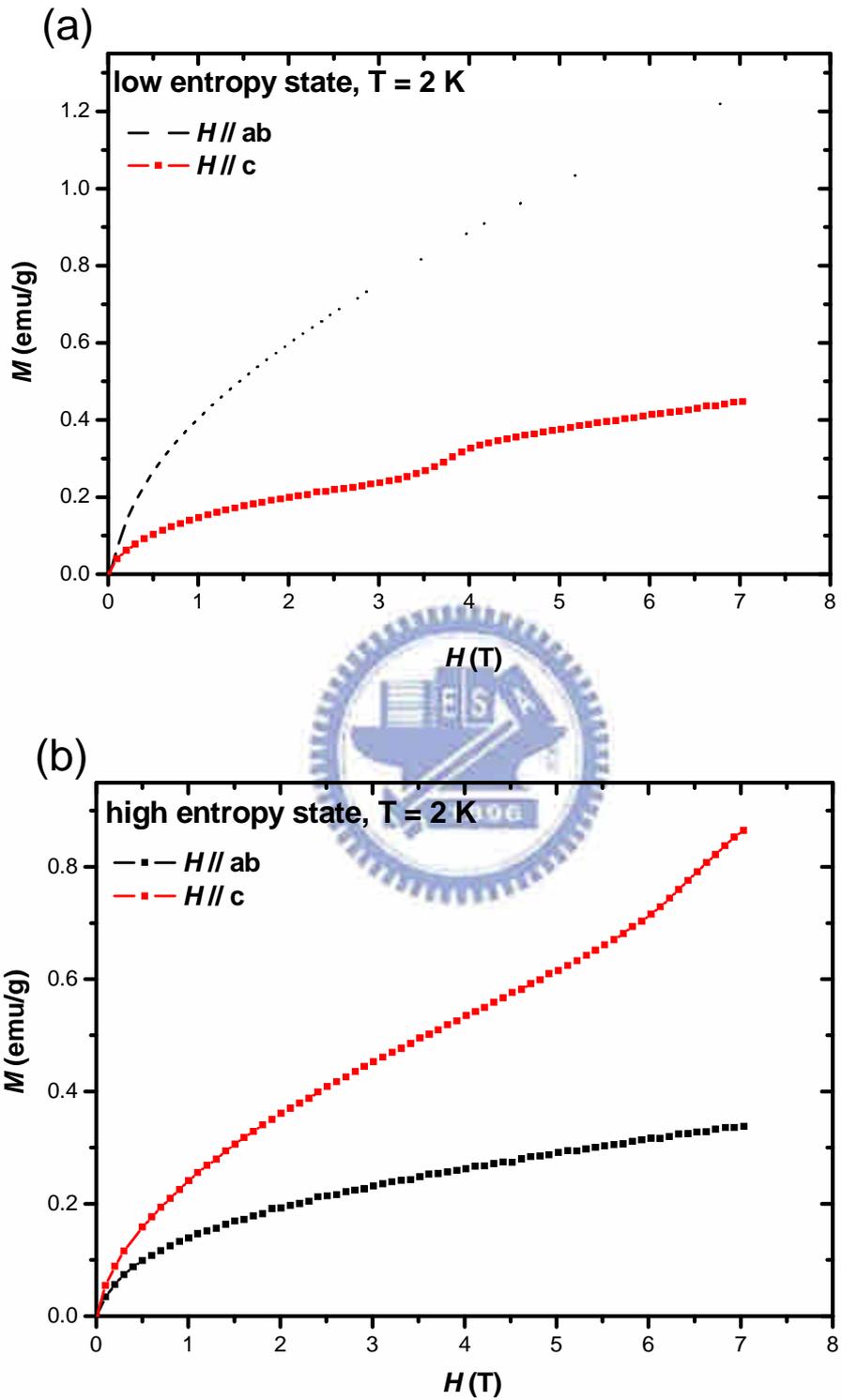


圖 5-54 (a)為 low entropy state 在 $T = 2$ K 時， $H // ab$ 及 $H // c$ 的 M - H curve，(b) 為 high entropy state 在 $T = 2$ K 時， $H // ab$ 及 $H // c$ 的 M - H curve。

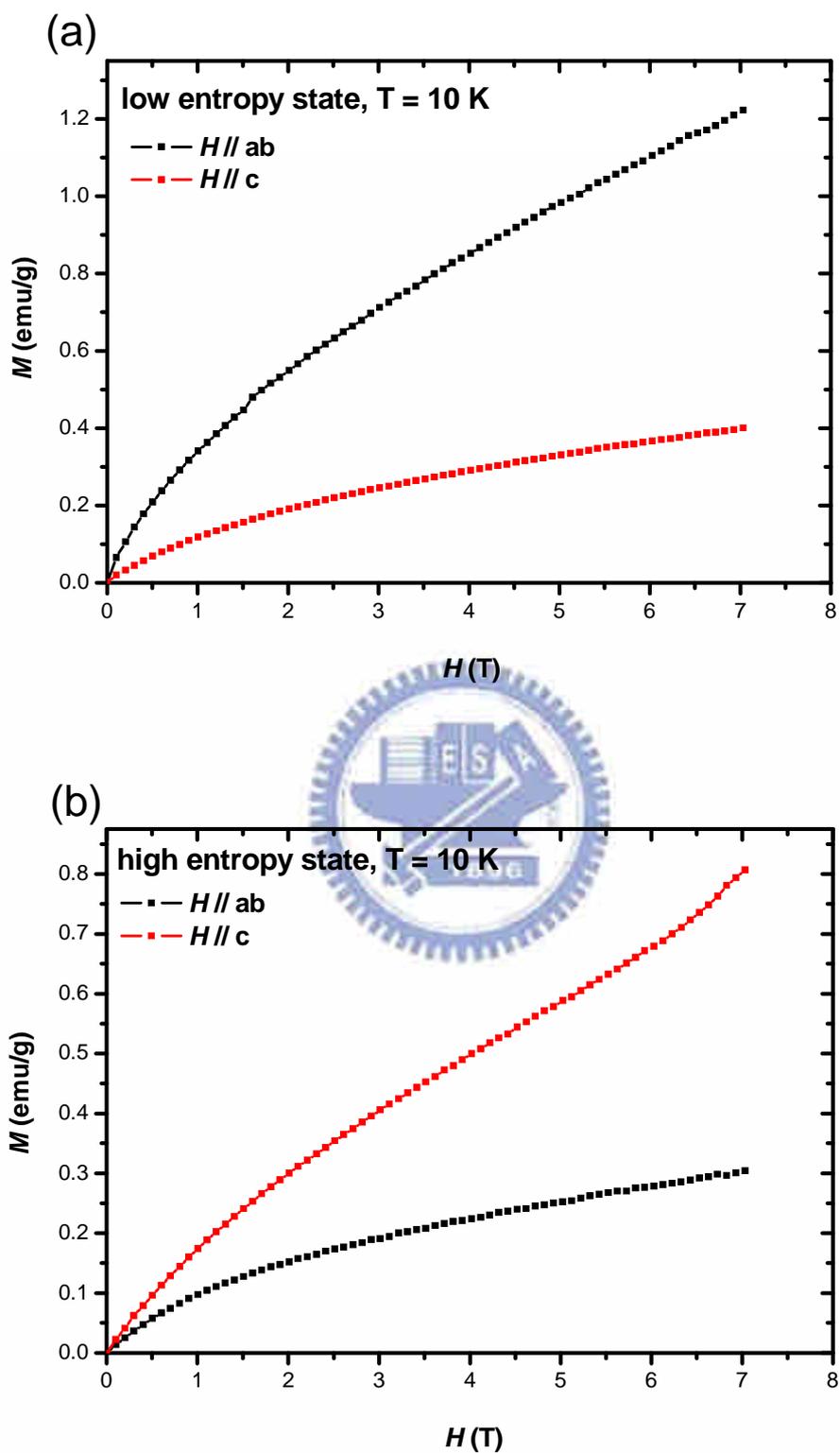


圖 5-55 (a)為 low entropy state 在 $T = 10$ K 時, $H // ab$ 及 $H // c$ 的 M - H curve, (b) 為 high entropy state 在 $T = 2$ K 時, $H // ab$ 及 $H // c$ 的 M - H curve。

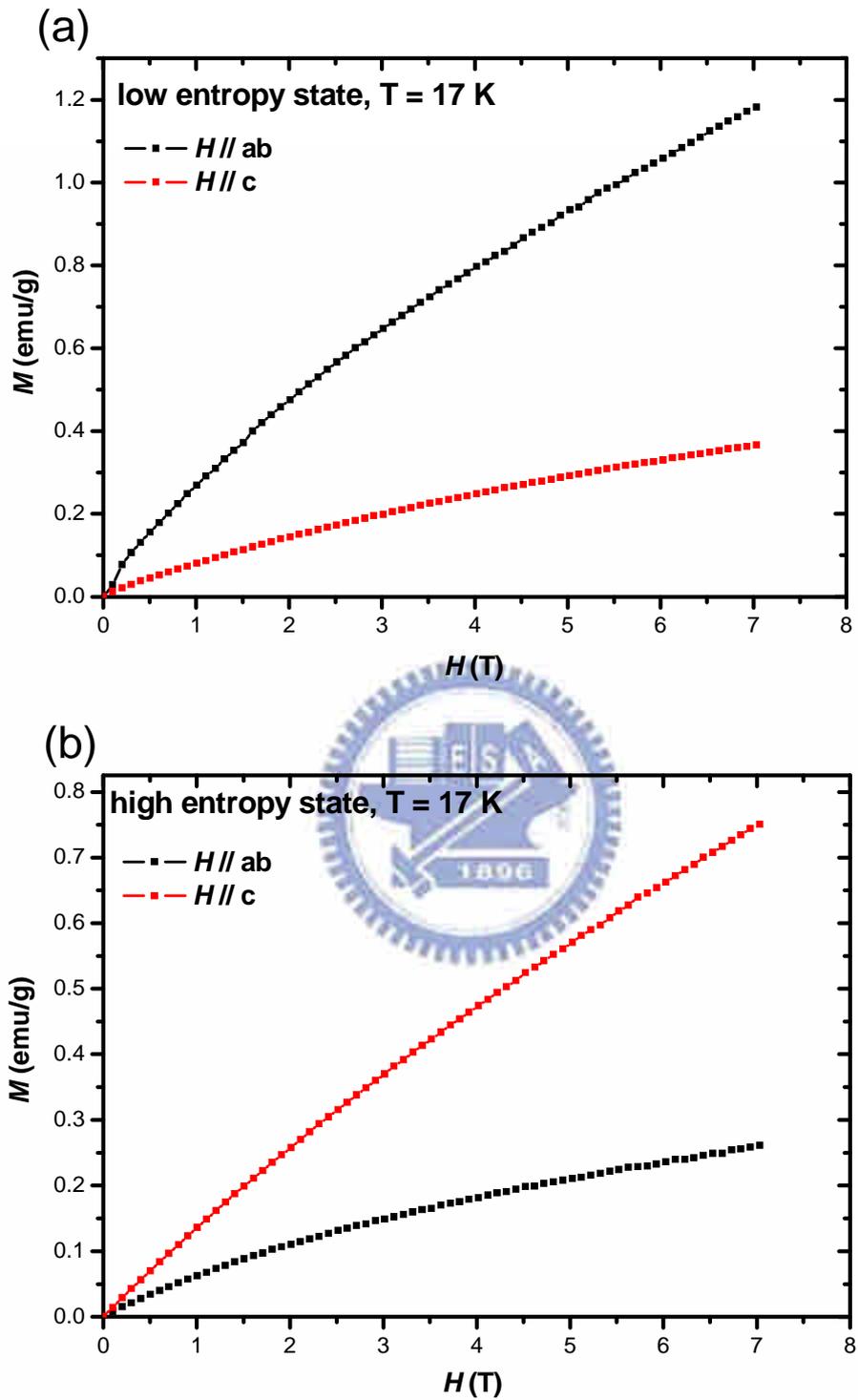


圖 5-56 (a)為 low entropy state 在 $T = 17$ K 時, $H // ab$ 及 $H // c$ 的 M - H curve, (b) 為 high entropy state 在 $T = 17$ K 時, $H // ab$ 及 $H // c$ 的 M - H curve。

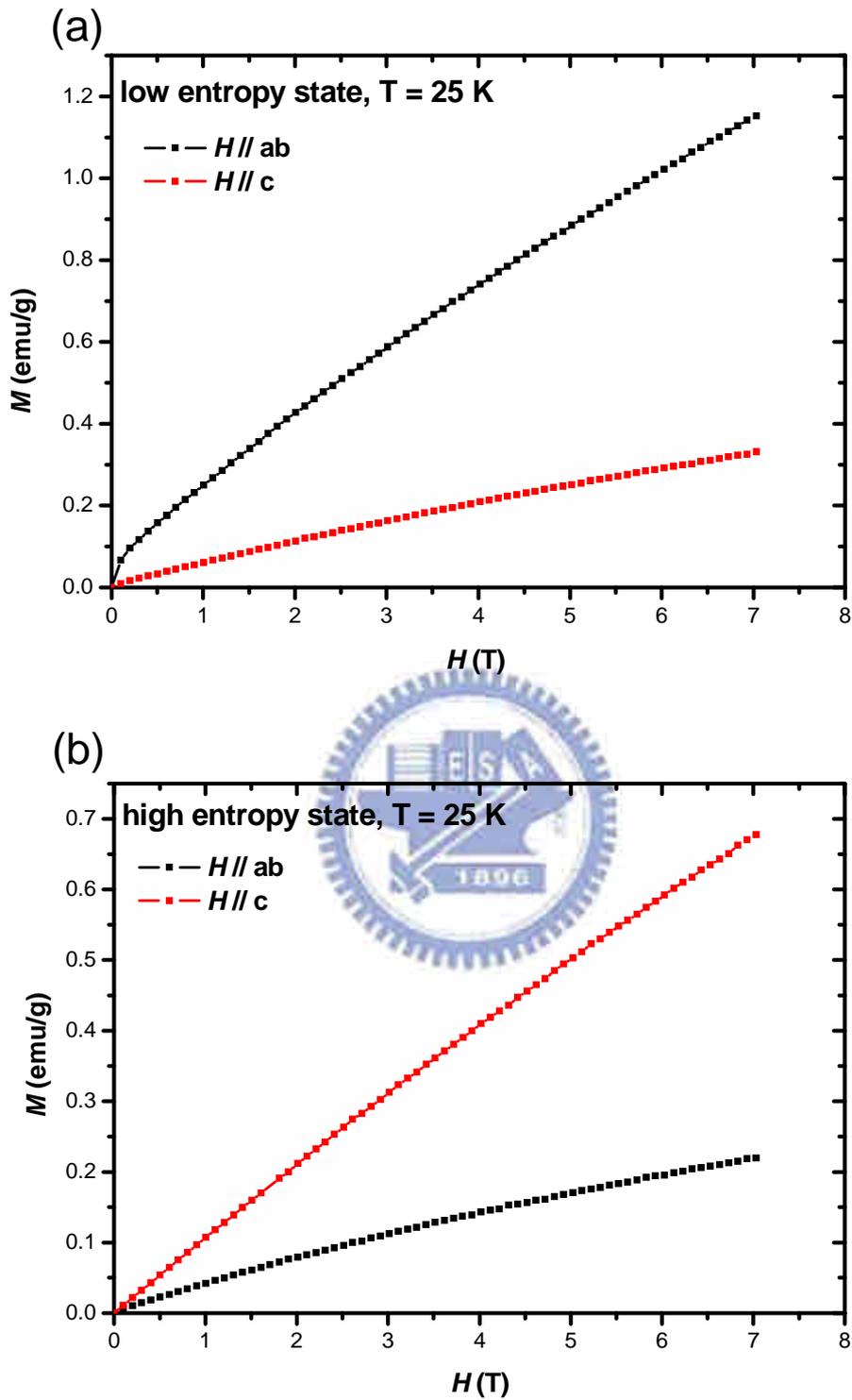


圖 5-57 (a)為 low entropy state 在 $T = 25$ K 時, $H // ab$ 及 $H // c$ 的 M - H curve, (b) 為 high entropy state 在 $T = 2$ K 時, $H // ab$ 及 $H // c$ 的 M - H curve。

第六章 總結

綜合以上的實驗結果，我們可以得到以下的幾個結論：

- 一、由於 Co 3d 軌域在空間中的不對稱性，使得 O 2p 軌域和 Co 3d 軌域發生混成後，O 2p 軌域也產生了空間的不對稱性， $p_{x,y}$ 與 p_z 也發生能階分裂，因此在 Na_xCoO_2 O-K edge 的吸收光譜中，會觀察到極性相依的現象。
- 二、在 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶中 $T = 8 \text{ K}$ 及 $T = 15 \text{ K}$ 處的相生成存在著一種競爭關係，若是在降溫過程中，停留在 285 K~200 K 間的時間足夠久，則低溫時將呈現 8 K 的相變；而若在快速降溫通過此溫區，則樣品會出現呈現 15 K 相變的趨勢，而這可以依據 Ref. 26 中的說法加以解釋：提到當溫度介於 291 K 至 200 K 之間時，Na 離子形成 2D-liquid state；而當溫度低於 200 K 時，鈉離子的機動性消失。
- 三、我們確認了 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 在 15 K 及 8 K 處的相變為反鐵磁相變，並且藉著磁化率數據，以及外加磁場下相變溫度的偏移，驗證了 Ref. 27 中提到在 $\text{Na}_{0.85}\text{CoO}_2$ 中存在著一反鐵磁態轉變成鐵磁態的潛在相變，我們將不同方向的磁場大小與溫度的關係為 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 繪出了新的相圖。

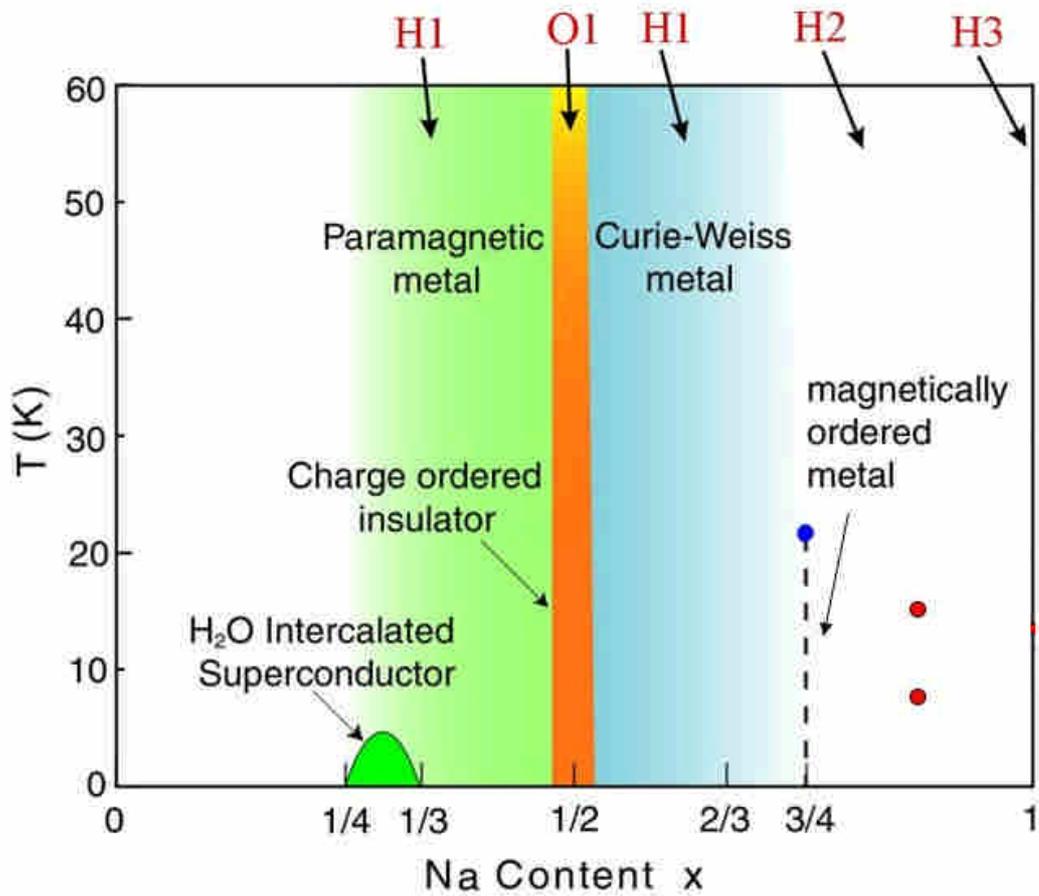


圖 6-1 新的 Na_xCoO_2 相圖，我們確認了 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 在 $T = 8 \text{ K}$ 及 $T = 15 \text{ K}$ 處皆存在一反鐵磁相變，並且在磁場中會自反鐵磁態轉變成鐵磁態。

參考文獻

- [1] J. D. Jorgensen et al., Phys. Rev. B **68**, 214517 (2003).
- [2] T. Kroll et al., Phys. Rev. B **74**, 115124 (2006).
- [3] Hiromichi Ohta et al., Crystal Growth & Design, Vol. 5, No. 1,
(2005).
- [4] W. J. Chang et al., Appl. Phys. Lett. **90**, 061917 (2007).
- [5] T. Motohashi et al., Appl. Phys. Lett., Vol. 79, No. 10, 3 September
2001.
- [6] S. Eisebitt et al., Phys. Rev. B, **47**, 14103. (1993).
- [7] Data adapted from handbook published by Taiwan NSRRC.
- [8] Heat Capacity Option User's Manual by Quantum Design.
- [9] J.C. Lashley et al., Cryogenics, **43**, 369-378, (2003).
- [10] C. Fouassier, G. Matejka, J.-M. Reau and P. Hagenmuller, J. Solid
State Chem., 1973, 6, 532.
- [11] T. Motohashi et al., Appl. Phys. Lett., 79, 1480, (2001).
- [12] K. Takada et al., Nature London **422**, 53 (2003).
- [13] D. J. Singh, Phys. Rev. B **61**, 13 397 (2000).
- [14] Q. Huang et al., Phys. Rev. B **70**, 184110 (2004)

- [15] Maw Lin Foo et al., Phys. Rev. Lett. **92**, 247001 (2004).
- [16] M. Yokoi et al., J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 3046 (2005).
- [17] G. Gasparovic *et al.*, Phys. Rev. Lett. **96**, 046403 (2006).
- [18] F. L. Ning et al., Phys. Rev. Lett. **100**, 086405 (2008).
- [19] T. Motohashi *et al.*, Phys. Rev. B **67**, 064406 (2003).
- [20] S. P. Bayrakci et al., Phys. Rev. B **69**, 100410(R) (2004).
- [21] T. F. Schulze et al., Phys. Rev. Lett. **100**, 026407 (2008).
- [22] W. B. Wu et al., Phys. Rev. Lett. **94**, 146402 (2005).
- [23] T. Kroll et al., Phys. Rev. B **74**, 115123 (2006).
- [24] I. Terasaki et al., Phys. Rev. B **56**, R12685 (1997).
- [25] M. Roger *et al.*, Nature (London) **445**, 631 (2007).
- [26] M. Weller et al., arXiv:0806.0493v1 [cond-mat.str-el] 3 Jun 2008
- [27] J. L. Luo et al., Phys. Rev. Lett. **93**, 187203 (2004).
- [28] A.T. Boothroyd et al., Phys. Rev. Lett. **92**, 197201 (2004).
- [29] L. M. Helme et al., Phys. Rev. Lett. **94**, 157206 (2005).
- [30] GALAKHOV et al., Phys. Rev. B. **74**, 045120 (2006).
- [31] “低磁場核磁共振實驗與研究”，楊昌浩，國立臺灣大學，2005年物理研究所碩士論文。
- [32] “水分子嵌入對 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 電子結構的影響”，陳雅鈴，國

立交通大學，2007 年物理研究所碩士論文。

