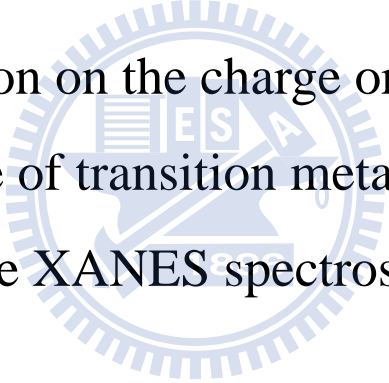


國立交通大學
物理研究所
碩士論文

過渡金屬化合物離子價數與
電荷有序之吸收光譜研究

Investigation on the charge ordering and
ionic valence of transition metal compounds
by the XANES spectroscopy



研究生：劉昱廷

指導教授：林俊源 教授

中華民國九十九年七月

過渡金屬化合物離子價數與

電荷有序之吸收光譜研究

Investigation on the charge ordering and ionic valence of
transition metal compounds by the XANES spectroscopy

研究生：劉昱廷

Student : Yu-Ting Liu

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 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年七月

過渡金屬化合物離子價數與電荷有序之吸收光譜研究

學生：劉昱廷

指導教授：林俊源

國立交通大學物理研究所

摘要

本論文利用同步輻射中心X光源進行隨著溫度改變之O *K*-edge、Mn *L*-edge和Mn *K*-edge X光近緣吸收結構(XANES)實驗，探討 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.6、0.8$)塊材在電荷有序(charge ordering)中錳離子是否會分成 Mn^{+3} 與 Mn^{+4} 交替排列，或只是分成較少差異的 $\text{Mn}^{+(3+y)}$ 與 $\text{Mn}^{+(4-y)}$ ($0 < y \leq 0.5$)。我們的結論是Mn *K*-edge的研究無法回答這個問題。在變溫下 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.6、0.8$)的O *K*-edge光譜與Mn *K*-edge光譜之pre-edge發現了與 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 光譜相反的變化，原因是電荷有序也就是相干極化子(Correlated Polaron)使得電荷載子(charge carrier)侷域(localize)在 Mn^{+3} 晶格點上，為了降低其能量而產生了Jahn-Teller distortion效應所造成的結果。由 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.6、0.8$)與其它同系列樣品($x=0、0.3、1$)之Mn *L*-edge和Mn *K*-edge X光吸收光譜發現，在室溫時($T = 300\text{K}$) $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.6、0.8$)的錳離子為平均價數，隨著溫度降至低溫($T = 18\text{K}$)，Mn *L*-edge和Mn *K*-edge光譜幾乎無任何變化。

另一部份，我們使用同步輻射中心X光源測量一系列有關鉻的標準樣品之X光吸收光譜，分析其氧化價數對Cr *K*-edge吸收邊緣能量位置的變化，完成鉻化合物價數圖，亦用此圖來判斷 $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 Cr_2S_3 、 CdCr_2S_4 與 CuCrO_4 中Cr的價數，並以*L*-edge加以佐證。實驗結果為：一. Cr_2S_3 、 CdCr_2S_4 是 Cr^{+2} ， CdCr_2S_4 在光譜中呈現接近單一2+價數，然無價數分離之現象發生。二. $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ 是 Cr^{+2} ， $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ 與 CrF_2 在Cr *L*-edge光譜中極為相似，已知 CrF_2 是高自旋態(high spin state)，推論 $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ 的自旋組態為相同的高自旋態(high spin state)，並以磁性量測加以佐證。三. CuCrO_4 是 Cr^{+6} ，可以輔助說明其Cu存在價數分離之現象。



Investigation on the charge ordering and ionic valence of transition metal compounds by the XANES spectroscopy

student : Yu-Ting Liu

Advisor : Dr. Jiunn-Yuan Lin

Institute of physics

National Chiao Tung University

Abstract

In this thesis, x-ray absorption near edge spectroscopy (XANES) experiments were conducted in a range of temperatures upon $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.6, 0.8$) using synchrotron radiation from the National Synchrotron Radiation Research Center (NSRRC). The O *K*-edge, Mn *L*-edge and Mn *K*-edge absorption spectra at different temperatures were obtained. Further analysis probes the nature of the charge ordering of Mn ions in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.6, 0.8$) samples. The Mn *K*-edge spectra were meant to determine the degree of charge disproportion in charge ordered samples. As temperature changed, opposite trends developed in the O *K*-edge spectra and the Mn *K*-edge pre-edge spectra of charge ordered $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.6, 0.8$) and $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ without charge ordering. They were results of the charge

ordering. The correlated polaron localizes charge carriers in Mn^{+3} lattice points and hence results in Jahn-Teller distortion effect.

In another series of XANES experiments, the x-ray absorption spectra of standard samples of chromium were obtained. The correlation between the oxidation state and the Cr *K*-edge absorption edge energy was investigated. A chromium valence state vs. *K*-edge energy chart was obtained, from which the valence states of Cr in $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$, Cr_2S_3 , CdCr_2S_4 and CuCrO_4 were determined and verified with *L*-edge absorption spectrum. The valence of Cr was found to be +6 in CuCrO_4 , and +2 in $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$, Cr_2S_3 , CdCr_2S_4 . Furthermore, $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ is found to be in high spin state, as its *L*-edge spectrum highly resembles that of CrF_2 . This result was testified by the magnetic measurements. Lastly, the valence of Cr was found to be +6 in CuCrO_4 , which aids the explanation of the charge disproportionation of Cu in this compound.

謝 辭

兩年多的碩士生涯說長不長說短不短，但是學到的真的很多，遠遠大過於大學四年所學，這都要感謝我的指導教授林俊源老師，嚴格的教誨與訓練。以及感謝固態物理實驗室的溫增明老師、莊振益老師、吳光雄老師、羅志偉老師、朱英豪老師與國家同步輻射中心的陳錦明老師、李志甫老師、林宏基老師適時的指導。特別感謝口試委員吳天鳴老師、陳錦明老師、莊振益老師與吳光雄老師在口試及論文上給予的幫忙，使本研究內容更為完善。



感謝國家同步輻射中心裡幫助我最多的小六學姊以及李振民大哥；感謝我的伙伴嘉偉與柏全；感謝我的前輩佩茹學姊、崇真學長與家治學長；感謝 Group 裡的俊宇、彥智、家彬、宗漢學長與裕仁學長；感謝我的學弟妹宗諺、怡珊與 CA；感謝實習生 Grace 英文上的協助。

感謝我的家人爸爸、媽媽、哥哥與我的女友筑婷，有你們的陪伴，讓我這兩年的碩士生涯有了強而有力的後盾，我愛你們。

總而言之，一句話，感謝大家！

目 錄

摘要	i
Abstract	iii
謝 辭	v
目 錄	vi
表 次	viii
圖 次	ix
第一章 緒論	1
1.1 電荷有序	1
1.2 離子價數	3
第二章 材料與理論的簡介	4
2.1 鑷鈣錳材料之基本特性	4
2.1.1 龐磁阻錳氧化物晶體結構與電子結構	4
2.1.2 晶體場分裂(Crystal Field Splitting)	6
2.1.3 Jahn-Teller distortion (JT)	6
2.1.4 鑷鈣錳氧化物之相圖	7
2.1.5 雙重交換機制(Double Exchange, DE)	8
2.1.6 極化子(Polaron)	10
2.1.7 $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$ 特性介紹	12
2.1.8 $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ 特性介紹	12
2.2 鉻化合物之簡介	13
2.2.1 CdCr_2S_4 材料之簡介	13
2.2.2 CuCrO_4 材料之簡介	15
2.2.3 $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ 材料之簡介	15
第三章 實驗方法	16
3.1 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.3, 0.6, 0.8, 1$) 塊材製備	16
3.2 X-ray 繞射分析	17
3.3 電阻率量測介紹	17
3.4 磁化率量測	19
3.5 XANES 之簡介	22
第四章 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 實驗結果與討論	27
4.1 樣品的電性、磁性及 X 光繞射實驗結果	27
4.2 O <i>K</i> -edge XANES 光譜分析	33
4.3.1 電荷有序理論模型	40
4.3.2 Mn <i>L</i> -edge XANES 光譜分析	41
4.3.3 Mn <i>K</i> -edge XANES 光譜分析	44

第五章 鉻化合物之光譜實驗結果與討論.....	50
5.1 Cr K-edge、L-edge XANES 光譜分析.....	50
5.2 CdCr ₂ S ₄ XANES 光譜分析.....	54
5.3 Cr ₃ (PO ₄) ₂ 自旋組態分析.....	55
5.4 CuCrO ₄ XANES 光譜分析.....	58
5.5 CrF ₃ XANES 光譜分析.....	61
第六章 結論與未來展望.....	63
參考文獻.....	65



表 次

表 5-1 各配位元素之電負性，使用 Pauling scale。 55



圖 次

圖 1- 1 X 光吸收光譜 Cr <i>K</i> -edge。 [11]	3
圖 2- 1 鈦礦結構示意圖。	5
圖 2- 2 LaMnO ₃ 的電子結構示意圖。	7
圖 2- 3 La _{1-x} Ca _x MnO ₃ 的相圖。 [13]	8
圖 2- 4 (a) 雙重交換機制示意圖。	9
圖 2- 5 相干極化子數目隨著溫度變化圖。 [16].....	11
圖 2- 6 相干極化子和非相干極化子數目隨著溫度變化示意圖。 [17]	11
圖 2- 7 相干極化子和電荷有序的關係圖。下方為圖示說明。	11
圖 2- 8 鏽鈣錳氧磁性結構圖。 [18].....	12
圖 2- 9 Spinel 結構示意圖。	14
圖 2- 10 CdCr ₂ S ₄ 的四面體與八面體結構。	14
圖 2- 11 CuCrO ₄ 晶格結構圖。 [29]	15
圖 2- 12 為圖 2-4 中 CrO ₄ 四面體(tetrahedral)之透視圖。	15
圖 3- 1 電阻-溫度量測系統裝置圖。	18
圖 3- 2 電阻四點量測法。	18
圖 3- 3 MPMS 基本構造圖。	19
圖 3- 4 X 光吸收光譜之電子及螢光產率原理圖。	23
圖 3- 5 以螢光做為自我吸收校正的概念圖。 [20].....	25
圖 3- 6 6m HSGM 光束線光學系統配置圖。	26
圖 4- 1 CaMnO ₃ 之 X 光繞射圖。	28
圖 4- 2 La _{0.2} Ca _{0.8} MnO ₃ 之 X 光繞射圖。	28
圖 4- 3 La _{0.4} Ca _{0.6} MnO ₃ 之 X 光繞射圖。	29
圖 4- 4 La _{0.38} Ca _{0.62} MnO ₃ 之 X 光繞射圖。 [21].....	29
圖 4- 5 CaMnO ₃ 之 $\rho - T$ 曲線。	30
圖 4- 6 La _{0.2} Ca _{0.8} MnO ₃ 之 $\rho - T$ 曲線。	30
圖 4- 7 La _{0.4} Ca _{0.6} MnO ₃ 之 $\rho - T$ 曲線。	31
圖 4- 8 CaMnO ₃ 之 $\chi - T$ 曲線。	31
圖 4- 9 La _{0.2} Ca _{0.8} MnO ₃ 之 $\chi - T$ 曲線。	32
圖 4- 10 La _{0.4} Ca _{0.6} MnO ₃ 之 $\chi - T$ 曲線。	32
圖 4- 11 La _{0.7} Ca _{0.3} MnO ₃ 之 O <i>K</i> -edge 吸收光譜。 [23].....	33
圖 4- 12 La _{1-x} Ca _x MnO ₃ 之電子結構示意圖。 [23][24]	34
圖 4- 13 $T = 300\text{K}$ 時 La _{1-x} Ca _x MnO ₃ ($x = 0, 0.3, 0.6, 0.8, 1$) O <i>K</i> -edge XANES 光譜。	36
圖 4- 14 $T = 19\text{K}$ 時 La _{1-x} Ca _x MnO ₃ ($x = 0, 0.3, 0.6, 0.8, 1$) O <i>K</i> -edge XANES 光譜。	36

圖 4- 15 變溫下 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 之 O <i>K</i> -edge XANES 光譜。.....	37
圖 4- 16 變溫下 $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$ 之 O <i>K</i> -edge XANES 光譜。.....	37
圖 4- 17 變溫下 $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ 之 O <i>K</i> -edge XANES 光譜。.....	37
圖 4- 18 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 晶格常數-溫度圖及 Jahn-Teller distortion 示意圖。[25]	39
圖 4- 19 鐳鈣錳氧之 Wannier 軌域示意圖[10]。.....	40
圖 4- 20 變溫下 $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ 之 Mn <i>L</i> -edge XANES 光譜。.....	42
圖 4- 21 變溫下 $\text{La}_{0.42}\text{Ca}_{0.58}\text{MnO}_3$ 之 Mn <i>L</i> -edge XANES 光譜。.....	42
圖 4- 22 $T = 300\text{K}$ 時 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.3, 0.6, 0.8, 1$) Mn <i>L</i> -edge XANES 光譜。.....	43
圖 4- 23 $T = 19\text{K}$ 時 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.3, 0.6, 0.8, 1$) Mn <i>L</i> -edge XANES 光譜。.....	43
圖 4- 24 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 之電子結構示意圖。 [23][24].....	45
圖 4- 25 變溫下 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 之 Mn <i>K</i> -edge XANES 光譜。.....	46
圖 4- 26 變溫下 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 之 Mn <i>K</i> -edge XANES 光譜局部放大。...	46
圖 4- 27 變溫下 $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$ 之 Mn <i>K</i> -edge XANES 光譜。.....	47
圖 4- 28 變溫下 $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$ 之 Mn <i>K</i> -edge XANES 光譜局部放大。...	47
圖 4- 29 變溫下 $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ 之 Mn <i>K</i> -edge XANES 光譜。.....	48
圖 4- 30 變溫下 $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ 之 Mn <i>K</i> -edge XANES 光譜局部放大。...	48
圖 4- 31 $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$ 之 Mn <i>K</i> -edge XANES 光譜。.....	49
圖 4- 32 $T = 300\text{K}$ 時 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.3, 0.6, 0.8, 1$) 與標準樣品 Mn_2O_3 、 MnO_2 之 Mn <i>K</i> -edge XANES 光譜。.....	49
圖 5- 1 Cr <i>K</i> -edge 之 XANES 光譜。.....	51
圖 5- 2 鉻化合物價數圖。.....	52
圖 5- 3 Cr <i>L</i> -edge 之 XANES 光譜。.....	53
圖 5- 4 CdCr_2S_4 之 <i>M-T</i> 、 <i>C-T</i> 、 <i>M-H</i> 曲線。[1].....	54
圖 5- 5 不同磁場下 CdCr_2S_4 之 $\rho - T$ 曲線。[1].....	54
圖 5- 6 不同電流下 CdCr_2S_4 之 $\rho - T$ 曲線。[1].....	54
圖 5- 7 CdCr_2S_4 之 <i>MR-T</i> 、 <i>ER-T</i> 曲線。[1].....	54
圖 5- 8 實驗和理論計算之 CrF_2 Cr <i>L</i> -edge 吸收光譜及電子組態。[28].....	56
圖 5- 9 CrF_2 、 $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ 之 Cr <i>L</i> -edge 吸收光譜。[28].....	56
圖 5- 10 $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ 之 $\chi_M^{-1} - T$ 曲線。.....	57
圖 5- 11 室溫下 CuCrO_4 與標準樣品 Cu <i>K</i> -edge 之 XANES 光譜比較。...	59
圖 5- 12 為圖 5-2 能量 $E = 8975 \sim 8995 \text{ eV}$ 的局部放大。[4].....	59
圖 5- 13 Cu <i>K</i> -edge 反曲點能量與銅價數關係圖。[4].....	60
圖 5- 14 CuCrO_4 與標準樣品 Cu <i>L</i> _{III} -edge 之 XANES 光譜比較。[4].....	60
圖 5- 15 NiF_2 、 NiCl_2 、 NiBr_2 及 NiI_2 Ni <i>L</i> -edge X 光電子能譜(XPS)。[9]...	62
圖 5- 16 加入 CrF_3 之鉻化合物價數圖。.....	62

第一章 緒論

同步輻射是一種光源，它的產生是由電子束在光速下進行圓周運動而發射出來的，本質為電磁波。其產生之高亮度 X 光(或 UV 光)，已被廣泛地應用在物理化學等各研究領域上。利用同步輻射光源對材料進行 X 光吸收光譜研究，主要包括 X 光近緣吸收結構(X-ray Absorption Near Edge Structure，簡稱為 XANES)及延伸 X 光吸收精細結構(Extended X-ray Absorption Fine Structure，簡稱為 EXAFS)。其中 XANES 可以用來檢測材料中特定原子之電子組態，而 EXAFS 可被用來測定原子之區域結構(Local Structure)，得知原子與其鄰近原子間之距離、種類及數目等。本論文將利用 XANES 來探討過渡金屬化合物離子價數與電荷有序等課題。

1.1 電荷有序

近年來，電荷有序(charge ordering)和軌域有序(orbital ordering)成為了理論與實驗物理學家極感興趣的熱門議題。電荷有序排列常見於過渡金屬氧化物如具磁阻效應之錳氧化物 (magnetoresistive manganites)[12]、超導銅氧化物 (superconducting cuprates)[15]，或是人類最早發現並學會使用的磁性

物質磁鐵礦(Fe_3O_4)[3]。此現象為電荷載子(charge carrier)因庫倫斥力(Coulomb repulsion)，晶格扭曲(Jahn-Teller distortion)...等因素，而侷域(localize)在真實空間中特定之離子晶格點，形成了在不同晶格點上相同元素卻有不同之離子價數(charge disproportion)。例如 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 低溫相中， Mn^{+3} 和 Mn^{+4} 在其離子晶格點上交替排列[10]。伴隨著電荷有序出現的 Jahn-Teller distortion，使得電荷載子佔據特定軌域而產生軌域有序，電荷分佈呈現特定秩序。例如 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 低溫相之 Mn^{+3} 中，自旋向上之 e_g 電子在不同晶格點佔據不同之 $3x^2 - r^2$ 或 $3z^2 - r^2$ 軌域[18]。

電荷有序的特性尚待進一步的瞭解，如在電荷有序中錳離子是否會分成 Mn^{+3} 與 Mn^{+4} 交替排列，或只是分成較少差異的 $\text{Mn}^{+(3+y)}$ 與 $\text{Mn}^{+(4-y)}$ ($0 < y \leq 0.5$)。在 Dmitri Volja 等人所發表的論文中指出，由理論計算所得的差異僅僅只有 0.14 價[10]。另外，價數分離是在相變溫度之上或之下發生，也是尚未完全明白的課題。本論文選擇了摻鈣含量為 80% 和 60% 之鑷鈣錳氧 ($\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$) 塊材作為研究樣品，並以其它摻雜量之鑷鈣錳氧 (LaMnO_3 、 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 、 CaMnO_3) 為參考樣品，首先利用本實驗室的高溫爐成長鑷鈣錳氧，先經過幾項基本特性檢測確定塊材樣品品質後，再透過國家同步輻射中心之軟、硬 X 光光束線量測一系列溫度變化 X 光近緣吸收光譜(XANES)。

1.2 離子價數

另一方面，在 X 光吸收光譜的實驗裡，由於原子核與外層電子的交互作用，導致化合物中隨原子價數增加其吸收光譜的能量位置也隨著增高，這種現象在 *K*-edge 最為顯著如圖 1-1 所示[11]。本論文利用前述光束線取得一系列鉻的標準樣品之 X 光吸收光譜，分析其氧化價數對能量位置的變化，完成較完整的鉻價數圖，亦用此圖來判斷 $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 Cr_2S_3 、 CdCr_2S_4 與 CuCrO_4 中 Cr 的價數，並以 *L*-edge 加以佐證。另一方面，利用 Cr 吸收光譜來探討各樣品中存在的課題。

本篇論文架構安排如下：第一章為緒論；第二章為將對鏷鈣錳氧化物等材料作簡介；第三章為實驗方法；第四章為鏷鈣錳氧之實驗結果與討論；第五章為鉻化合物之光譜實驗結果與討論；第六章為結論與未來展望。

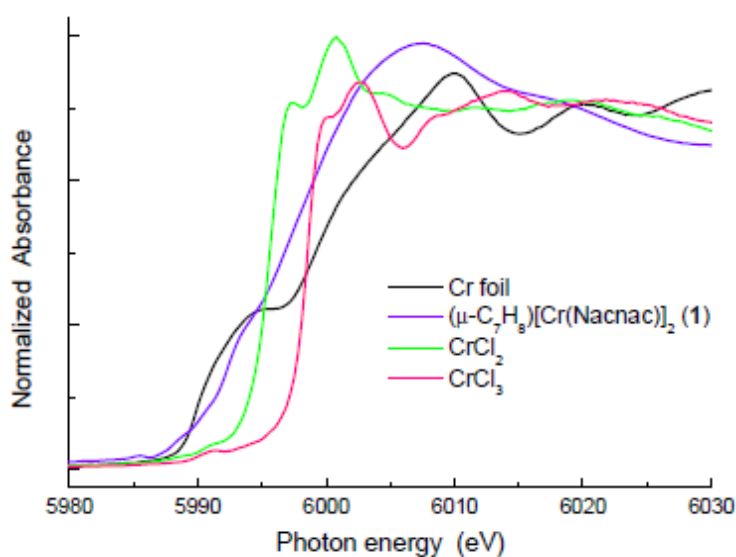


圖 1-1 X 光吸收光譜 Cr *K*-edge。[11]

第二章 材料與理論的簡介

2.1 鏷鈣錳材料之基本特性

鏷鈣錳氧為龐磁阻(colossal magnetoresistance, CMR)材料的一種，磁阻(MR)定義為：經由外加磁場後電阻的改變量。

$$MR \text{ ratio} = \frac{R_H - R_0}{R_0}$$

R_H 為外加磁場時的電阻， R_0 為沒有外加磁場時的電阻。磁阻的分類依其大小可分成 GMR、TMR、CMR，其中以 CMR 為所發現到磁阻最大的材料(~100%)，故稱之為龐磁阻材料。

2.1.1 龐磁阻錳氧化物晶體結構與電子結構

龐磁阻錳氧化物一般可表示為 $R_{1-x}A_xMnO_3$ ，R 是三價的稀土金屬(rare earth)，A 是摻雜去取代 R 的二價鹼土族金屬。本論文中的材料為 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ 就是屬於此種類型。我們先介紹未摻雜 Ca 的基本情況，也就是 $LaMnO_3$ 。 $LaMnO_3$ 是屬於鈣鈦礦結構(Perovskite)，如圖 2-1 所示，結構上是由八個 Mn 離子在邊角的位置，包圍在中心的 La 離子，Mn 和 Mn 中

間則有一個氧離子。摻雜二價鹼土金屬的時候，是將 La 的位置由摻雜金屬取代，也就是將 La 的位置用 Ca 取代。

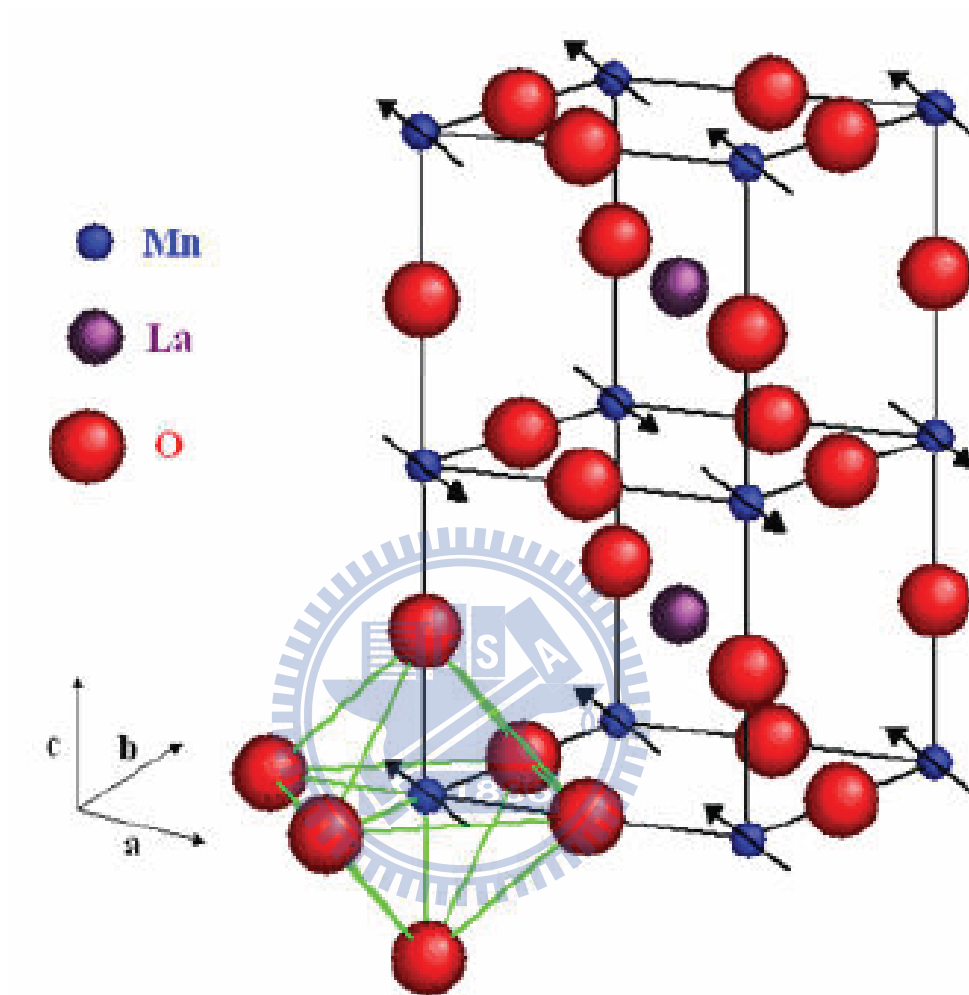


圖 2-1 鈦礦結構示意圖。

LaMnO₃的電子傳輸特性主要是來自於Mn離子。La離子在LaMnO₃中屬於正三價的，O是負二價，因此Mn是正三價。觀察Mn的電子結構發現Mn在3d軌域有四個電子，這四個3d電子在LaMnO₃中又因為鈣鈦礦結構而有著特別的特性。

2.1.2 晶體場分裂(Crystal Field Splitting)

晶體場分裂的成因主要是因為 Mn 的 3d 軌域受到周圍六個 O 原子的不均勻電場影響，造成 3d 軌域分裂成兩個能階。原本五重簡併的 3d 軌域分裂成能量較高的雙重簡併態 e_g 態和能量較低的三重簡併態的 t_{2g} 態。而 Mn 上的四個電子有三個電子排列到 t_{2g} 態上，另一個電子則在 e_g 態上， e_g 態上的那個電子在傳輸上尤其重要。

2.1.3 Jahn-Teller distortion (JT)

在最早的 Jahn-Teller 理論中描述到，任何在電子結構上有簡併態的非線性分子系統都是不穩定的，所以都會透過一個形變來將整個系統的能量降低並且將簡併態再分裂出來。而由 Mn 和周圍六個 O 離子形成的正八面體的結構中產生的 Jahn-Teller 效應，尤其是以 d^4 和 d^9 離子產生的 Jahn-Teller 效應最大，我們的 Mn 離子就是屬於 d^4 離子。在我們觀察到的 Jahn-Teller 效應會依著某個 O 離子的方向拉長，例如當沿著 z 方向拉長的時候， $d_{3z^2-r^2}$ 的軌域能量便會下降，而 $d_{x^2-y^2}$ 的能量則較高，詳細的電子結構圖和形變圖形可參照圖 2-2。這個 Jahn-Teller distortion 在 LaMnO_3 中相當重要，發生 JT 會同時產生極化子(Polaron)。

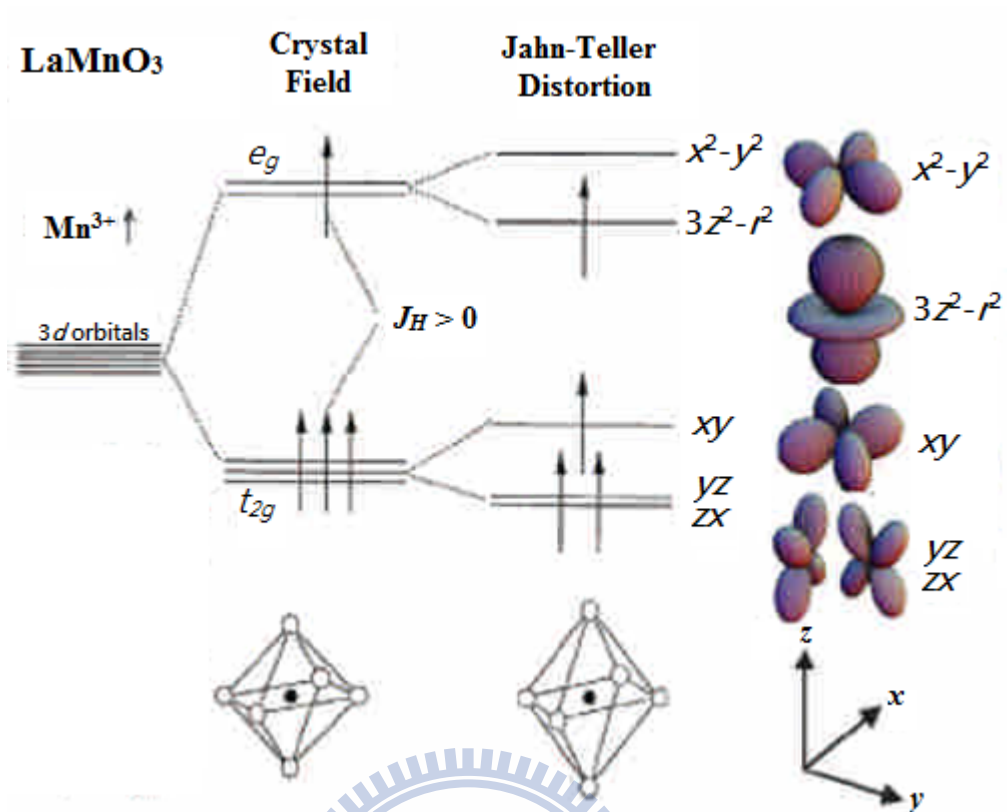


圖 2-2 LaMnO₃ 的電子結構示意圖。

2.1.4 鏷鈣錳氧化物之相圖

龐磁阻錳氧化物擁有豐富的相圖，更吸引研究者去研究它們，如圖 2-3[13]。LaMnO₃ 的基態是反鐵磁絕緣相，而在摻雜低量鈣金屬 La_{1-x}Ca_xMnO₃ (0.2 < x < 0.5) 時，其物性從高溫 (> 300 K) 的順磁絕緣相轉變為低溫的鐵磁金屬相。而當摻雜鈣金屬超過 (x > 0.5) 時，這些錳氧化物系統的基態又轉變為反鐵磁絕緣相，並展現出所謂電荷載子及電子自旋次序排列的現象。

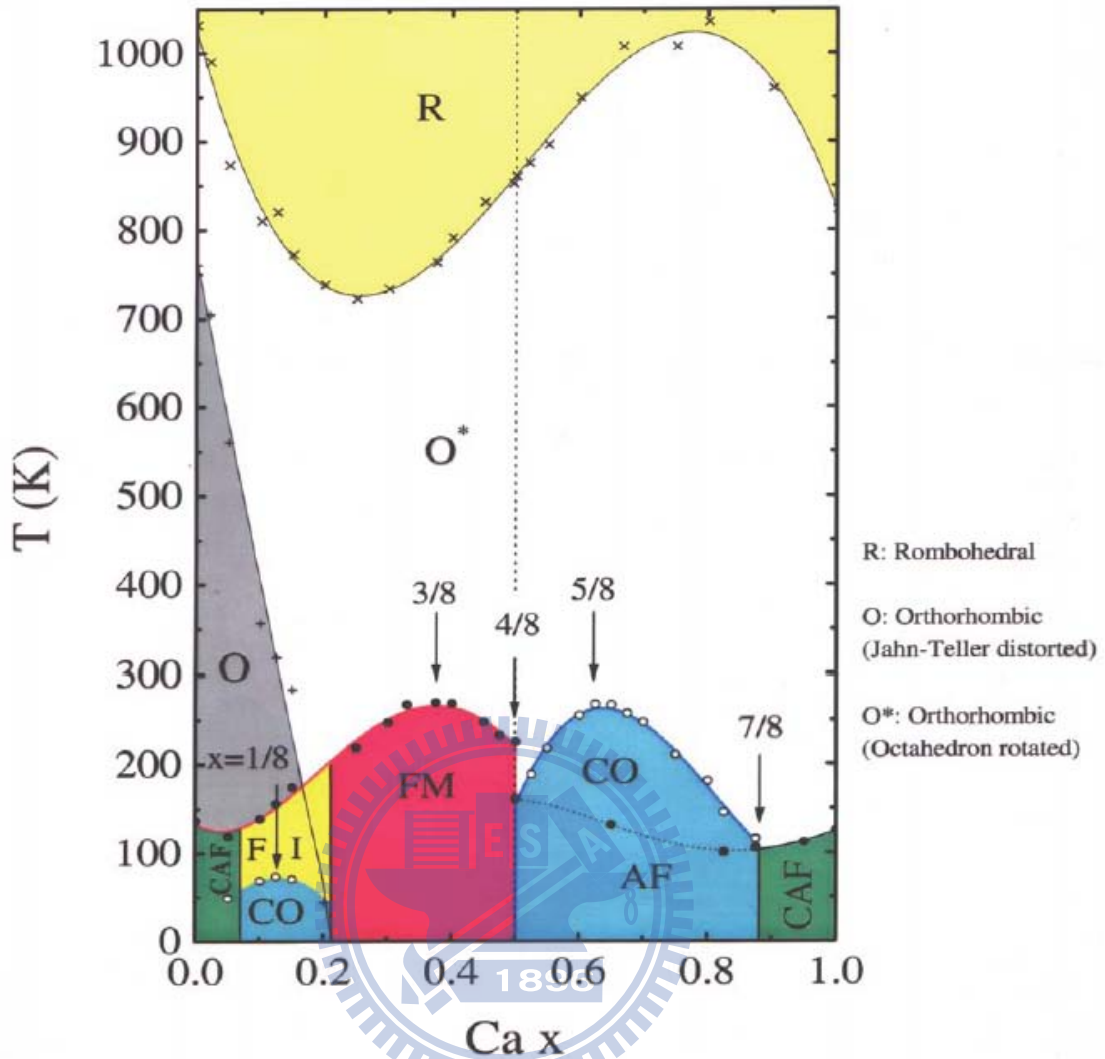


圖 2-3 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 的相圖。[13]

2.1.5 雙重交換機制(Double Exchange, DE)

在 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 中 $x=0.2$ 到 $x=0.5$ 中，為順磁轉變成鐵磁的相變，同時也從絕緣體變成導體，這現象最早是由Zener提出的雙重交換機制來解釋[2]。

摻雜Ca取代La最明顯的改變就是Mn價數。La是正三價，而Ca是正二價，摻雜Ca就會造成部分的Mn從原本3d軌域有四個電子的 Mn^{3+} 變成三個電子的 Mn^{4+} ，而 Mn^{4+} 的 e_g 態沒有電子。

雙重交換機制描述的就是當 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的自旋方向相同時， Mn^{3+} 上的 e_g 電子可以跳到O的 $2p$ 軌道上相同自旋的位置，而 $2p$ 軌道上相同自旋的電子同時跳到 Mn^{4+} 的 e_g 軌道。也可以說是 Mn^{3+} 上的 e_g 電子透過O的 $2p$ 軌道跳躍(hopping)到 Mn^{4+} 的 e_g 態上。

各個Mn離子上的自旋受到Hund's rule規範，因此自旋方向都會一致，但Mn和Mn之間的自旋卻不一定相同。假設兩個鄰近Mn之間的自旋夾角為 θ ，電子的躍遷機率正比於 $\cos^2(\theta/2)$ [14]。當 $\theta = 0$ 時，躍遷機率最大，而當兩個自旋相反 $\theta = 180$ 度時，躍遷機率為0。詳細情形可以參照圖2-4[14]。當到達順磁-鐵磁相變溫度的時候，Mn自旋開始和周圍的Mn自旋一致，因此躍遷機率大增，材料變成金屬態。

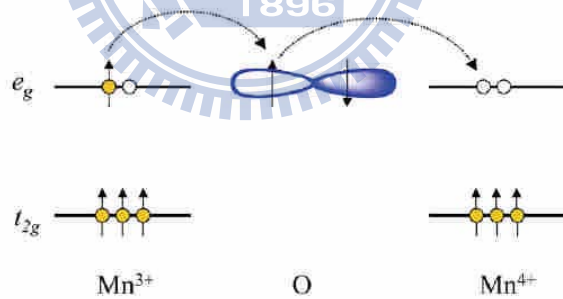


圖 2-4 (a)雙重交換機制示意圖。

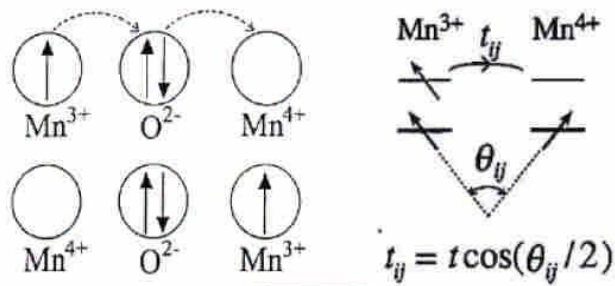


圖 2-4 (b)雙重交換機制躍遷條件示意圖。[14]

2.1.6 極化子(Polaron)

由章節2.1.3的討論，當JT distortion產生時，會產生極化子。而根據極化子還可以分成兩類：一種叫做相干極化子(Correlated Polaron)，也被稱為短程電荷有序(Short-Range Charge Ordering Cluster)。這個cluster的大小為nm尺度等級，大約是數個晶格大小的距離，在這個cluster之內，電荷會被侷限在 Mn^{3+} 的 e_g 軌道上並形成 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 交替出現的電荷有序排列。另一種稱為非相干極化子(Uncorrelated Polaron)，也就是僅僅一個電子被 Mn^{3+} 侷限住，但周圍的電子並沒有被侷限的情形產生，也可以稱這種電荷侷限的情形只發生在一個晶格大小的範圍內。非相干極化子即 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ 中的導電載子。

研究發現利用中子散射(Neutron Scattering)、電子繞射(Electron Diffraction)、X光繞射(X-ray Diffraction)等可以發現由於JT distortion產生的繞射衛星峰值，對應的就是相干極化子的數目，而在此衛星峰值周圍的非彈性散射貢獻則是由於非相干極化子的緣故。有研究團隊利用中子散射發現 $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ 相干極化子的數目和電阻率隨著溫度的變化有相當一致的結果，顯示在龐磁阻材料中電阻率和相干極化子數目的密切關聯[16]，如圖2-5。圖2-6則顯示相干極化子和非相干極化子的數目分布對溫度的關係[17]，相干極化子在低於特徵溫度 T_C 之下就會減少。

當溫度由高溫接近電荷有序排列溫度 T_{CO} 時，相干極化子和非相干極化子會逐漸合併成較大區域的電荷有序排列，而到達 T_{CO} 之後相干極化子會轉變成長程(long range)的電荷有序，如圖2-7所示。

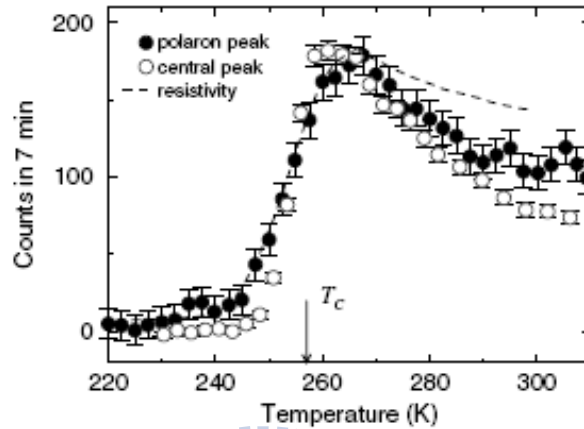


FIG. 4. Temperature dependence of the intensity of the polaron peak at $(3.75, 0.25, 0)$, compared to the central peak scattering at a wave vector of $(1.03, 0, 0)$. The data have been scaled so the peak heights match; the count rate describes the charge peak. The dashed curve is the resistivity, scaled in the same manner. The similarity of the data indicate a common physical origin.

圖 2-5 相干極化子數目隨著溫度變化圖。[16]

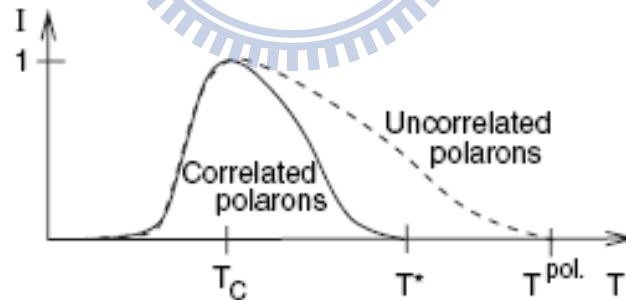


圖 2-6 相干極化子和非相干極化子數目隨著溫度變化示意圖。[17]

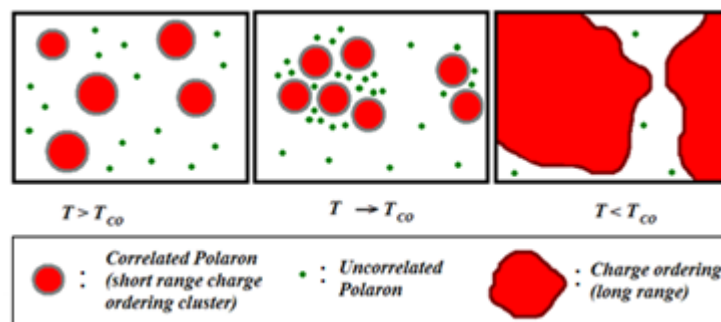


圖 2-7 相干極化子和電荷有序的關係圖。下方為圖示說明。

2.1.7 $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$ 特性介紹

由圖2-3的相圖可觀察到， $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$ 在高溫區是絕緣順磁相 (Paramagnetism-Insulator, PI)，在 $270\text{K}(T_{CO})$ 附近進入電荷有序相 (Charge-Ordering, CO)，並在約 $140\text{K}(T_N)$ 的溫度進入反鐵磁相變 (Antiferromagnetism, AFM)，為CE-type反鐵磁，如圖2-8所示[18]，格子點上均為Mn，(b)中較小離子為 Mn^{4+} ，較大為 Mn^{3+} 。

2.1.8 $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ 特性介紹

由圖2-3的相圖可觀察到， $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ 在高溫區是絕緣順磁相 (Paramagnetism-Insulator, PI)，在 $170\text{K}(T_{CO})$ 附近進入電荷有序相 (Charge-Ordering, CO)，並在約 $100\text{K}(T_N)$ 的溫度進入反鐵磁相變 (Antiferromagnetism, AFM)，為C-type反鐵磁，如圖2-8所示[18]。

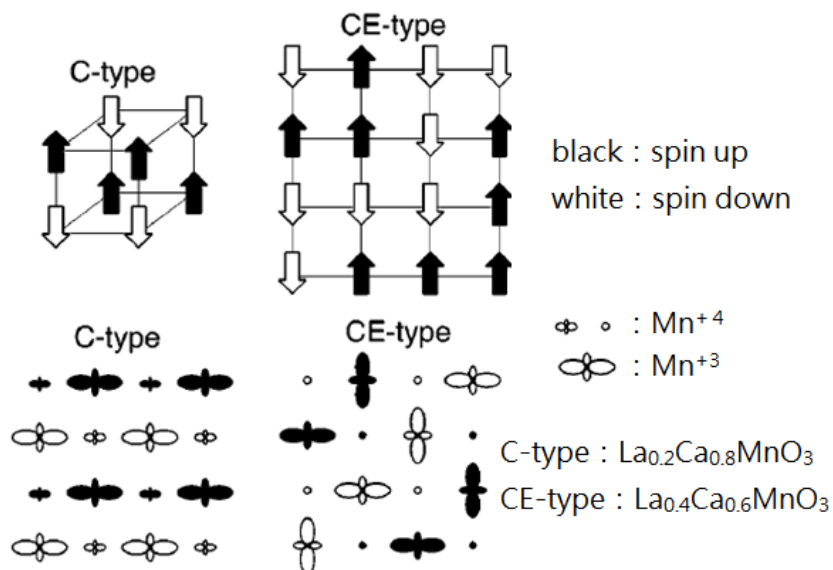


圖 2-8 鐳鈣錳氧磁性結構圖。[18]

2.2 鉻化合物之簡介

2.2.1 CdCr_2S_4 材料之簡介

本樣品化學式為 CdCr_2S_4 的單晶樣品，是由 H. Berger 教授以化學氣相傳輸合成法(Chemical vapor transport)製造。

使用 Alfa Aesar 公司所販賣的藥品分別是 CdS 99.99% 與 Cr_2S_3 99% 的粉末以固態反應合成(solid state reaction)製造。兩種粉末在乾淨的石英管中進行混合、反應，將粉末加熱至 800°C 後維持一星期，得到的粉末為單一相(single phase)，樣品經過研磨之後進行 X-ray 繞射實驗確定其結構。

單晶的 CdCr_2S_4 將由此粉末利用化學氣相傳輸(chemical vapor transport)長成。步驟如下：取約 10-15g 的混合粉末，主要的反應在一根長約 200mm，直徑 32mm，氣壓約 10^{-6} Torr 的石英管，利用電子級的 Cl_2 及 CrCl_3 為傳輸介質，之後將石英管放入具有兩端不同溫區(即爐管內具有溫度梯度)的高溫爐，其中放置粉末的區域為高溫區，溫度約 900°C ，另外一端沈積並長出單晶的區域為低溫區，溫度約在 850°C 。依照這步驟，經過 40 天可以得大小約 8mm 的單晶。

CdCr_2S_4 屬於 AB_2X_4 尖晶石 Spinel 晶體結構(fcc, $\text{Fd}3\text{m}$)，A 為二價的金屬原子，B 為三價的金屬原子，X 則為負二價的原子，晶胞內包含了兩種不同

的結構，一是四面體結構，四面體的四個角由X原子佔據，中心具有一個A原子；另一由八面體構成，八面體的六個角亦為X原子佔據，但中心部分則換為B原子。相鄰的八面體的邊與邊互相的共用X原子，其中心B原子相互排成一長鍊如圖2-9中的黃色線；而四面體與八面體彼此互相共用X原子，如圖2-9所示。 CdCr_2S_4 其四面體與八面體結構如圖2-10所示，在Cd所構成的fcc單位晶胞內，四面體以Cd為中心，其四個頂點由S所佔據，而八面體以Cr為中心，S佔據八面體的六個頂點。

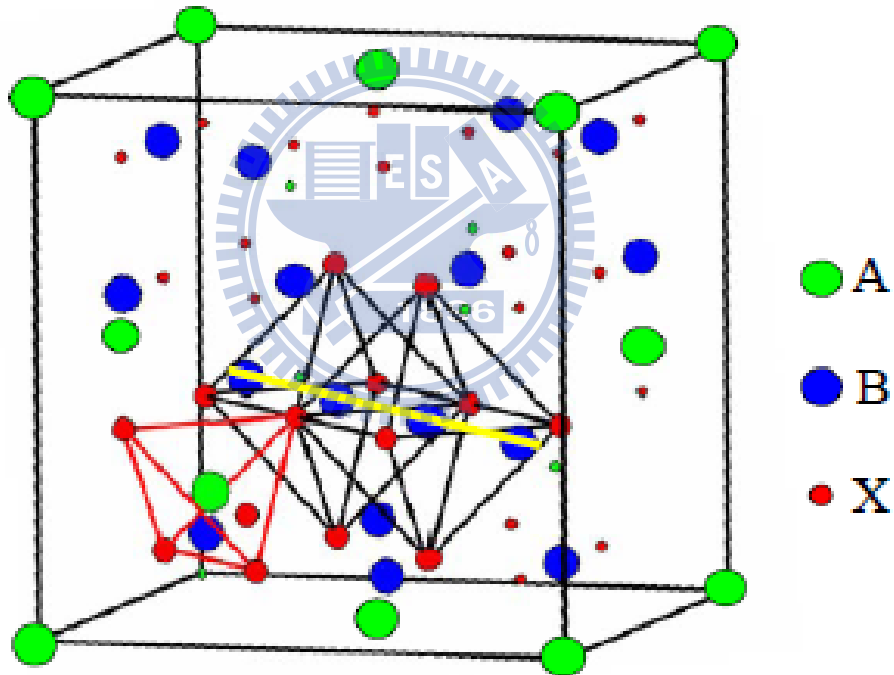


圖 2-9 Spinel 結構示意圖。

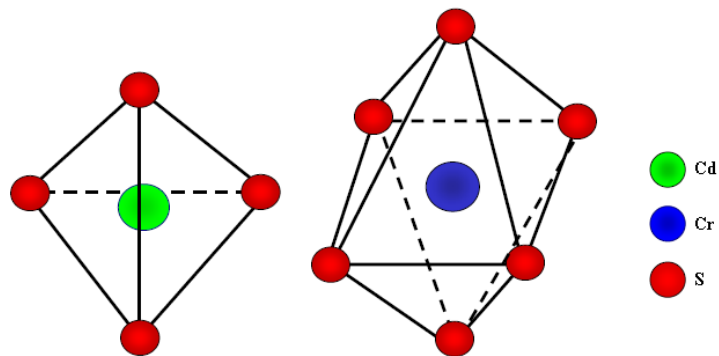


圖 2-10 CdCr_2S_4 的四面體與八面體結構。

2.2.2 CuCrO₄ 材料之簡介

圖2-11為CuCrO₄之晶格結構圖，其結構為CrO₄四面體(tetrahedral)夾雙平行之銅氧鏈重覆疊加而成，其中藍綠色為氧、桃紅色為銅，而圖2-12為圖2-11中CrO₄四面體之透視圖，其中藍綠色為氧、黑色為鉻。故欲利用Cr L-edge XANES輔助說明其Cu存在價數分離之現象。

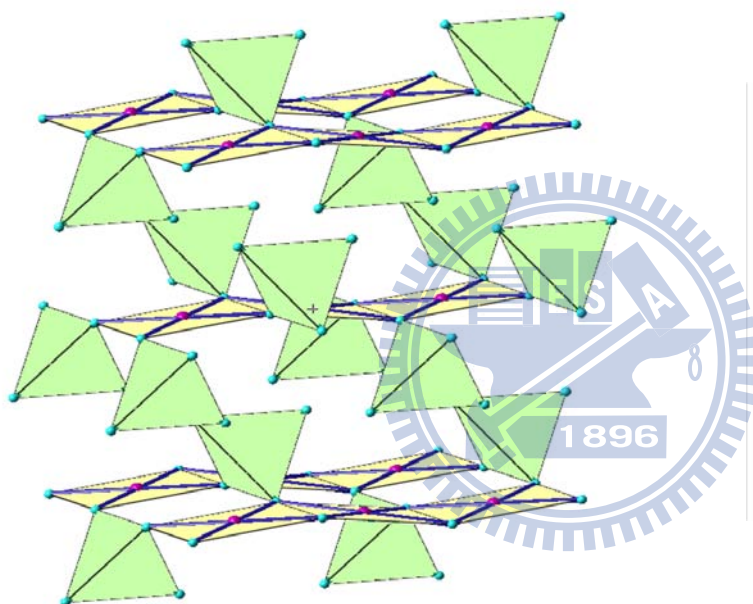


圖 2- 11 CuCrO₄ 晶格結構圖。[29]

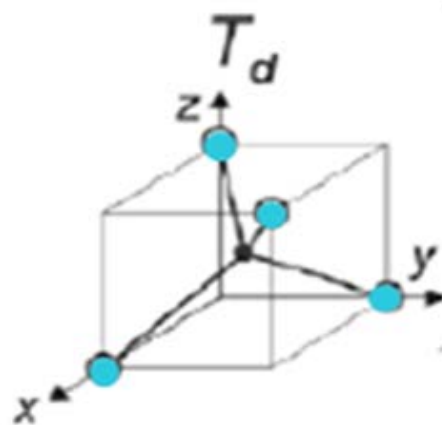


圖 2- 12 為圖 2-4 中 CrO₄ 四面體 (tetrahedral) 之透視圖。

2.2.3 Cr₃(PO₄)₂ 材料之簡介

Cr₃(PO₄)₂樣品由莫斯科大學低溫物理系的A. N. Vasiliev教授提供。

Cr₃(PO₄)₂是微小的深藍紫色單晶，製作方法為：在排空的矽安甌裡，使用NH₄I或I₂當礦化劑，溫度設在1050°C之上，利用Cr元素來還原CrPO₄而得到Cr₃(PO₄)₂單晶[30]。

第三章 實驗方法

3.1 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0、0.3、0.6、0.8、1$) 塊材製備

塊材製備前須先寫出各化合物(La_2O_3 、 MnCO_3 、 CaCO_3)之反應式並計算各化合物其分子量之莫耳數 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0、0.3、0.58、0.8、1$) 並配製每項化合物粉末(其純度高達 99.9% 以上)之克數，且倒入瑪瑙研鉢中研磨均勻後將其倒至氧化鋁坩鍋置入高溫爐當中，以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升溫，在空氣中以高溫($>1200^\circ\text{C}$)進行 8 小時粉燒連續粉燒三次，且於每次燒完後再次研磨至均勻粉末，且再提高 10°C 進行粉燒，在粉燒過程中粉末的顏色將逐漸呈現深黑色，其重量與體積也略為減少，此乃碳酸物質揮發失去之結果。粉燒三次後其粉末再以高壓模具壓製成塊，放置於氧化鋁板上，送入高溫爐當中以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升溫，在空氣中以高溫($>1200^\circ\text{C}$)進行 12 小時燒結。


3.2 X-ray 繞射分析

本實驗利用 X-ray 繞射檢視薄膜之軸向及其晶格常數。當 X-ray 入射樣品時，會產生繞射，根據布拉格(Bragg)繞射條件：

$$2d\sin\theta=n\lambda \quad (3-1)$$

其中， d 為晶格平面間之距離， 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。

3.3 電阻率量測介紹



本實驗室的電阻-溫度量測系統如圖 3-1 所示。在低溫系統方面包括閉路液氦冷凍機(closed cycle liquid helium refrigerator)，一個真空室(chamber)和抽真空的機械幫浦。真空室內有一個銅製試片座(sample holder)，試片座內部下方則有一顆二極體溫度計(Silicon diode thermometer)連接溫控器(Lake Shore DRC-91CA controller)。

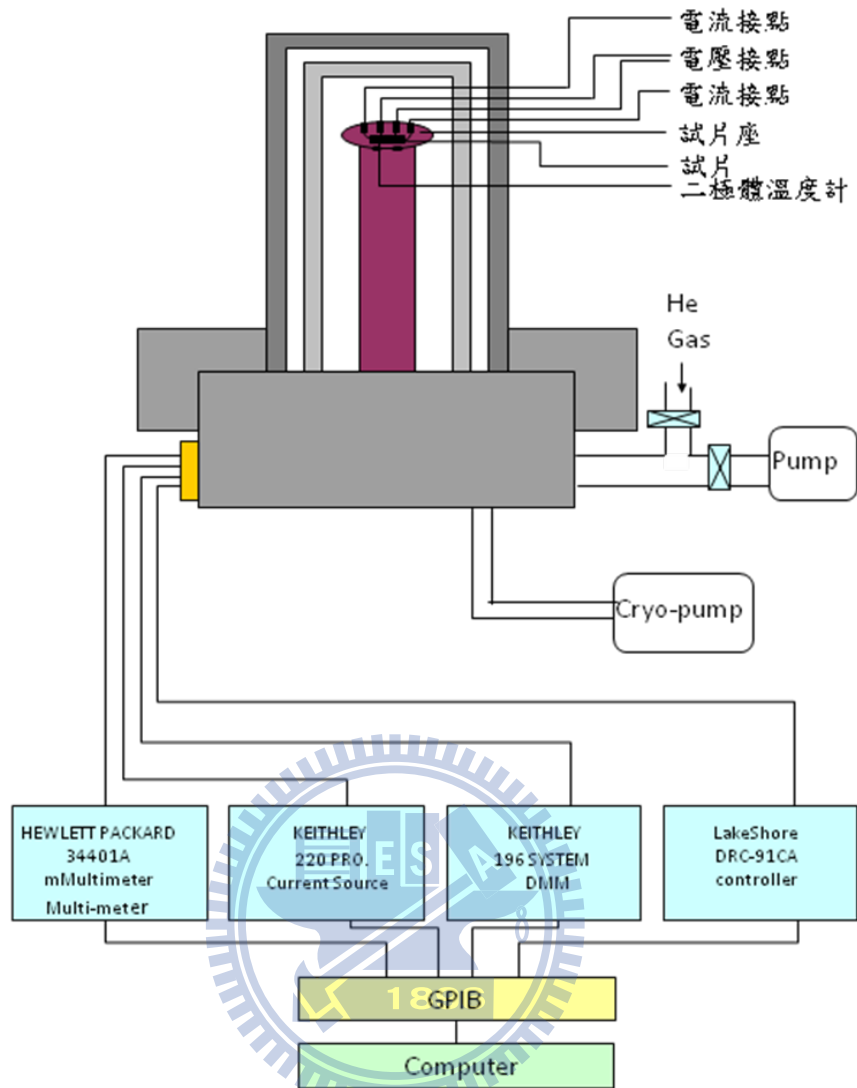


圖 3-1 電阻-溫度量測系統裝置圖。

量測樣品時，先以雙面膠將樣品固定在試片座上，在將樣品上四個條量測線連接於試片座上四個接點，其外側兩點輸入電流，內側兩點則用來量電壓。此法為標準的四點量測法，如圖 3-2 所示。



(I⁺) (V⁺) (V) (I)

圖 3-2 電阻四點量測法。

3.4 磁化率量測

磁化率量測實驗所使用的儀器為 Quantum Design®的 MPMS (Magnetic Property Measurement System)。本節就儀器構造、測量原理、實驗流程做介紹。

(a) MPMS 基本構造

與 PPMS 相似，MPMS 基本構造如圖 3-3 所示，包含了杜瓦瓶、電腦控制系統，及樣品插座。量測樣品空間溫度可為 350 K 至 2 K。杜瓦瓶內的超導磁鐵，可使樣品空間外加磁場至 7 Tesla。待測樣品裝置於吸管中，藉由樣品傳送馬達送至樣品測量空間。

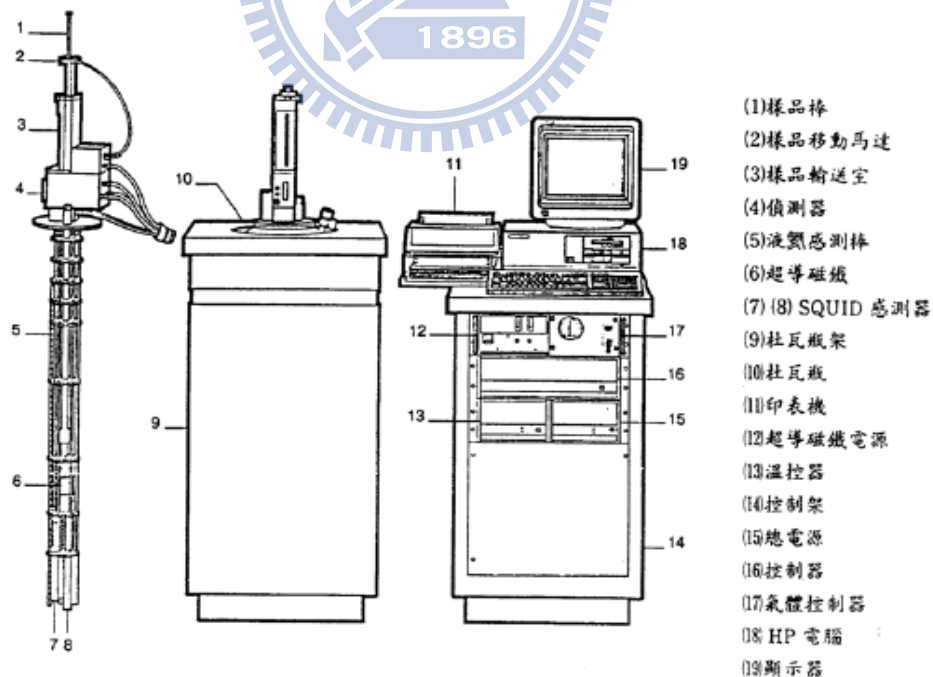


圖 3-3 MPMS 基本構造圖。

(b)MPMS測量原理

隨著世界對超導體認識與研究的進展，1962年時 B. D. Josephson 將兩個超導體中間夾一層絕緣層，發現了約瑟芬效應(Josephson effect)。緊接著，1964年 Ford Research Labs 就利用兩個約瑟芬元件並聯，設計出了超導量子干涉元件(Superconducting Quantum Interference Device)。超導量子干涉磁量儀(SQUID Magnetometer)有著非常高的磁場變化靈敏度，超導線圈於超導態時對外在磁場的改變會有相對應的電流變化，藉此作為磁訊號分析工具。

我們量測樣品採用 RSO 模式，測量時將樣品置於超導線圈中間，外加磁場，接著使樣品往復進出線圈。樣品的感應磁場，隨著樣品在空間位置移動，造成空間中磁場變化。測量超導線圈感應電流的變化，我們即可得知樣品感應磁場的特性。

(c) 磁化率量測實驗操作流程

使用 Quantum Design® MPMS 進行磁化率實驗可以得到磁化率對外加磁場的變化，即 $M-H$ 曲線圖，以及磁化率對溫度的變化，即 $M-T$ 曲線圖。實驗流程如下：首先將待測樣品秤重，接著固定在吸管中離上端 8.5 cm 的地方，可分 in plane 與 out of plane 兩個方向固定。將吸管裝上樣品棒放入杜瓦瓶中，最後操作電腦控制系統進行量測。

磁化率對外加磁場的變化圖($M-H$ 曲線圖)：

- 一、 設定溫度：使樣品到達欲測量的溫度

二、 測量磁化率：將測量分成三段，第一段為外加磁場 $H = 0 \text{ T}$ 至夠達飽和磁化率的外加磁場。第二段從最大的外加磁場到負的最大外加磁場。第三段則從負的最大外加磁場到正的最大外加磁場。

如此順序測量，若樣品為鐵磁性樣品，則可以得到一個磁滯曲線。

磁化率對溫度的變化圖($M-T$ 曲線圖)：

- 一、 降溫：不外加磁場，將樣品從高溫降至欲量測溫區的最高溫。
- 二、 設定磁場：外加磁場至欲測量的磁場
- 三、 測量磁化率：從低溫開始測量至高溫。此段稱為 ZFC(zero field cooling)。
- 四、 降溫：外加磁場不變化，將樣品從高溫降至欲量測溫區的最高溫。
- 五、 測量磁化率：從低溫開始測量至高溫。此段稱為 FC(field cooling)。

如此順序測量，可以得到一組 ZFC 與 FC 的 $M-T$ 曲線圖。



3.5 XANES 之簡介

本實驗將製備完成樣品於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 [19], 進行 X 光吸收光譜量測。

3.5 (a) XANES 原理簡介

XANES (x-ray absorption near edge structure) 主要為分析材料空軌域電子組態(電洞)之工具, 特別是 O 的 *K* edge (O 的 $1s$ 到 $2p$ 空軌域的吸收), 由光譜中的幾個特定能量上, 可了解能帶載子分佈之情形。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), 如圖 3-4。

由全電子產率可得知樣品表面的特性, 因為當 x-ray 照射樣品時會激發內部光電子往樣品的表面移動, 但由於電子與電子間的庫倫作用力之牽制, 會使較深層電子不容易被激發, 只有靠近表層的電子被激發, 藉由電流計檢測其光電流, 可知樣品表面的特性。相對於全電子產率, X 光螢光產率是用來了解材料整體結構的特性分析, 因為 x-ray 將光電子激發後會留下空軌域, 外層的電子將會佔據此空軌域將放出光子而產生螢光。螢光是由光子所組成, 故不會受到庫倫作用力之牽制, 因此可探測較深層之電子結構, 實驗上常利用 X 光螢光產率是來作樣品整體結構的特性分析。

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

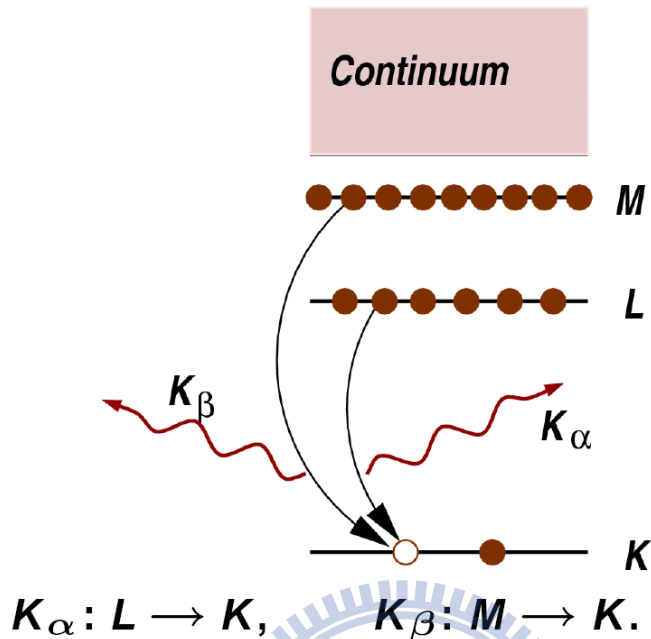


圖 3-4 X 光吸收光譜之電子及螢光產率原理圖：

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。

3.5 (b) 自我吸收光譜 (self-absorption) 校正

當螢光自生成到完全離開樣品過程中仍會被樣品所吸收，此稱之為自我吸收。故須作自我吸收光譜校正。圖 3-5 為兩種極端自我吸收情形[20]，由此可知自我吸收之效應會受到入射角度之影響。經過自我吸收校正後，可得 O 原子之 1s 軌域吸收截面 μ_{oxy} ，計算如公式 3-5 式[20]。

$$\mu_{oxy}(E) = \frac{I'(E) \cdot P}{f - I'(E)} \quad (3-5)$$

其中， E 為 photon energy， μ_{oxy} 為 absorption cross section of oxygen atoms， μ_{total} 為 absorption cross section of all elements， E_R 為 fluorescence energy ~ 520 eV， F 為 factor。

另外，

$$I'(E) = I(E) - I(520) + f \cdot \mu(520)$$

$$I(E) \equiv \frac{I_R(E)}{I_0(E)}$$

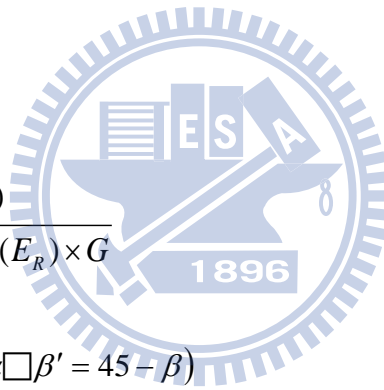
$$P = \mu_{\text{other}}(E) + \mu_{\text{total}}(E_R) \times G$$

$$f = \frac{I_{600} - I_{520}}{\mu_{600} - \mu_{520}}$$

$$\mu(E) \equiv \frac{\mu_{\text{oxy}}(E)}{\mu_{\text{total}}(E) + \mu_{\text{total}}(E_R) \times G}$$

$$G = \frac{\cos \alpha'}{\cos \beta'} (\alpha' = 45 - \alpha \square \beta' = 45 - \beta)$$

$$\mu_{\text{total}}(E) = \mu_{\text{oxy}}(E) + \mu_{\text{other}}(E)$$



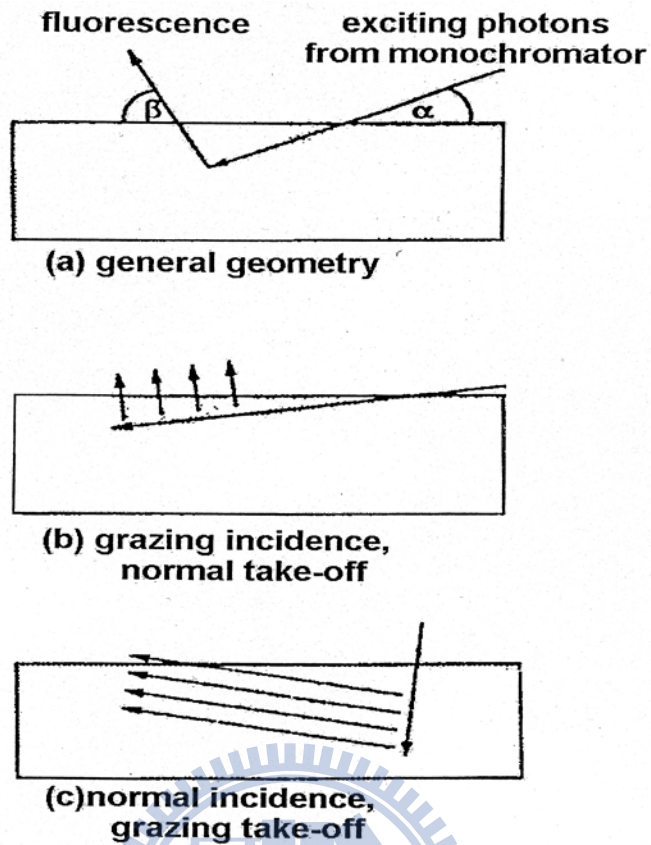


圖 3-5 以螢光做為自我吸收校正的概念圖：(a)為入射光與螢光之路徑；(b)為入射光以角入射，螢光為垂直放出；(c)為入射以垂直入射，螢光為掠角放出。[20]

當得到 O 原子之 1s 軌域吸收截面 μ_{oxy} ，可由公式 3-6 式得不同角度之 X 光螢光產率。

$$I_{\alpha}(E) = I_0(E) \cos^2 \alpha + I_{90}(E) \sin^2 \alpha \quad (3-6)$$

其中， $I_{\alpha}(E)$ 為入射角 α 之 X 光螢光產率強度， $I_0(E)$ 為入射角 0 度之 X 光螢光產率強度， $I_{90}(E)$ 為入射角 90 度之 X 光螢光產率強度。

3.5(c) HSGM 裝置簡介

如圖 3-6 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。

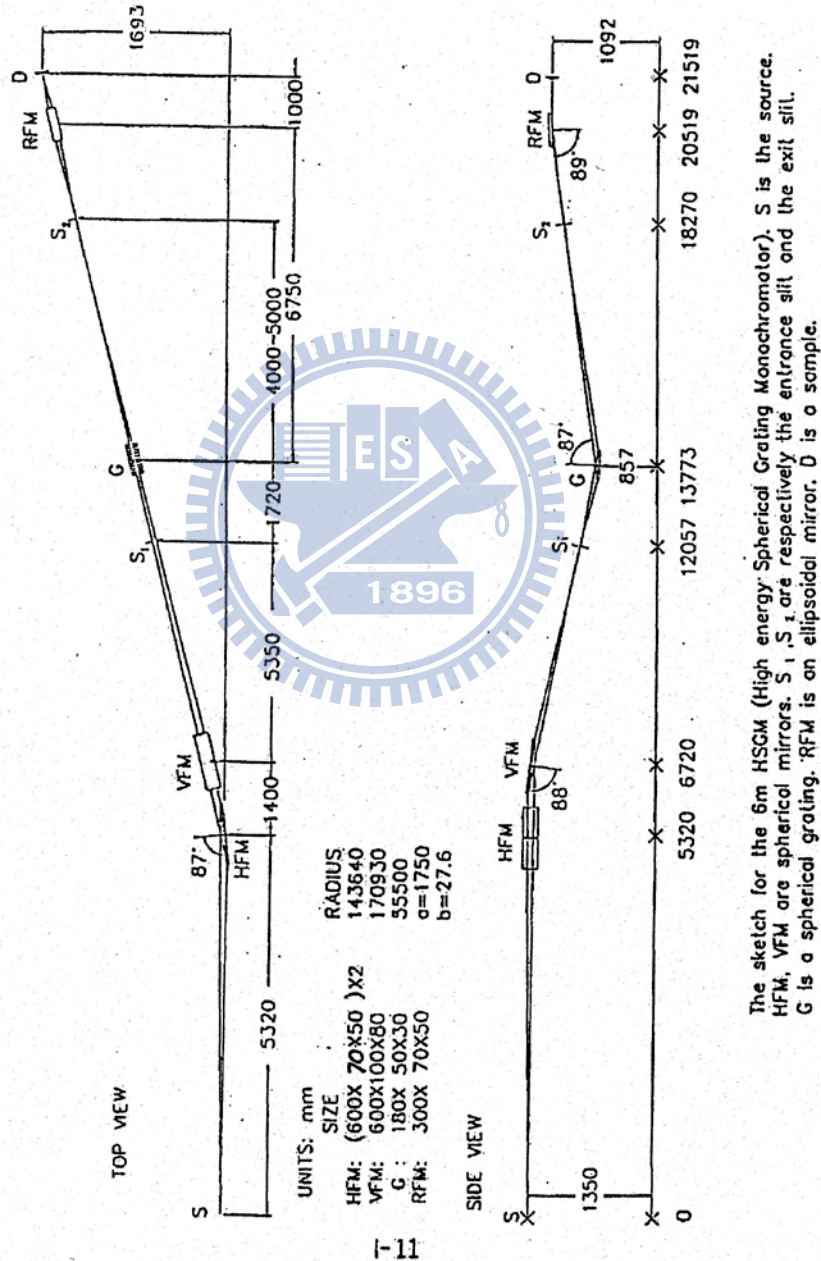


圖 3-6 6m HSGM 光束線光學系統配置圖。

第四章 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 實驗結果與討論

本實驗是以 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.3, 0.6, 0.8, 1$) 來進行一系列變溫之 O *K*-edge、Mn *K*-edge 和 Mn *L*-edge X 光近緣吸收光譜(XANES)，研究 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.6, 0.8$) 光譜權重隨溫度之變化，進而探討在電荷有序相變溫度前後變化之機制。

4.1 樣品的電性、磁性及 X 光繞射實驗結果

為了探討電荷有序的現象及其物理意義，我們成長了兩個不同成分的電荷有序樣品 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.6, 0.8$)，另外也成長了一個無電荷有序的樣品 CaMnO_3 ，做了一系列的量測。

圖 4-1 至 4-3 為樣品之 X 光繞射 2θ 對強度的關係圖，由圖可知主要的峰值都與文獻如圖 4-4 相似[21]，隨著鈣的比例增加，峰值會些微向右偏移。

圖 4-5 至 4-7 為樣品之電性量測曲線(log scale)，由圖可知 $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$ 電阻值隨溫度下降至 270K 附近會有驟升之現象， $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ 電阻值隨溫度下降至 170K 附近亦有驟升之現象，此溫度即為電荷有序之相轉變溫度，而 CaMnO_3 並無電荷有序之相變，其 $R-T$ 曲線無出現任何驟升現象。

圖 4-8 至 4-10 為樣品之磁性量測曲線，由圖可知在電性量測所觀察到之電荷有序相變溫度附近，磁性量測亦出現明顯的變化，低溫為反鐵磁相。

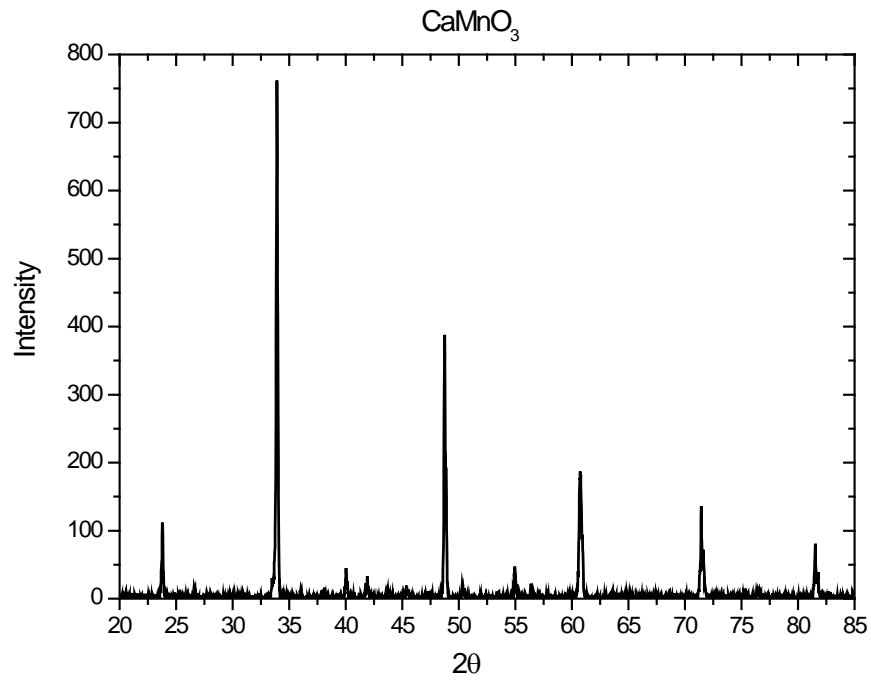


圖 4-1 CaMnO₃ 之 X 光繞射圖。

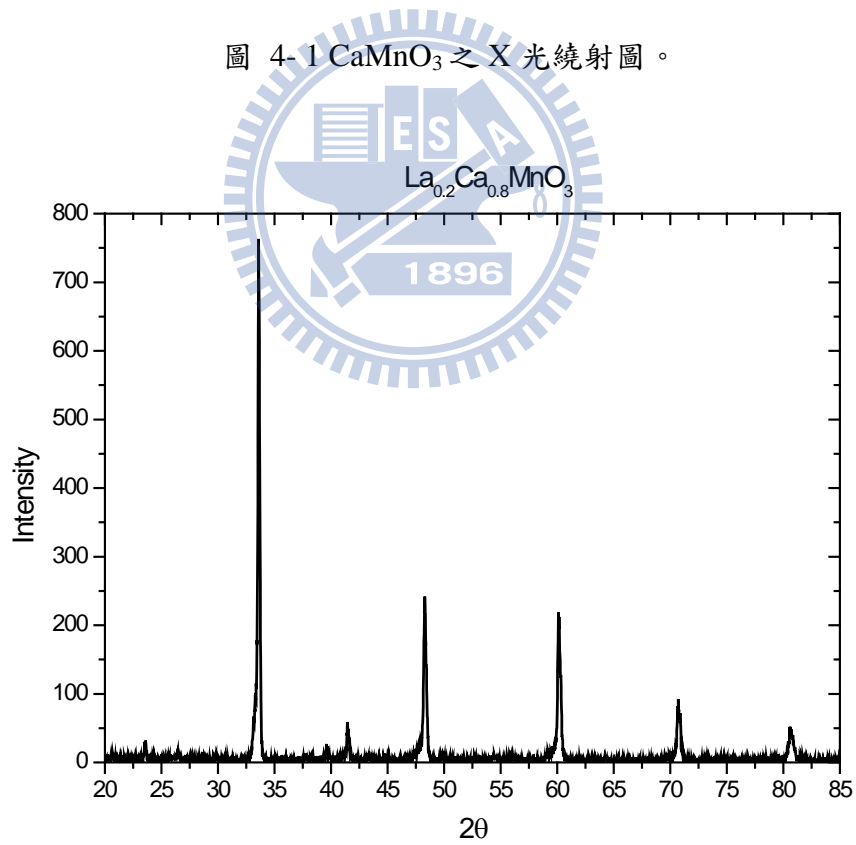


圖 4-2 La_{0.2}Ca_{0.8}MnO₃ 之 X 光繞射圖。

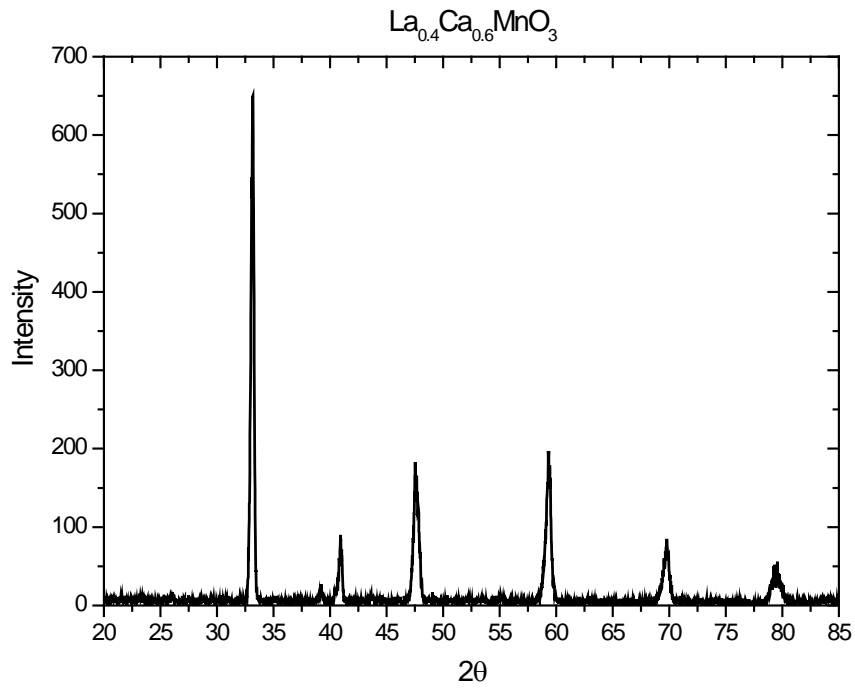


圖 4-3 $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$ 之 X 光繞射圖。

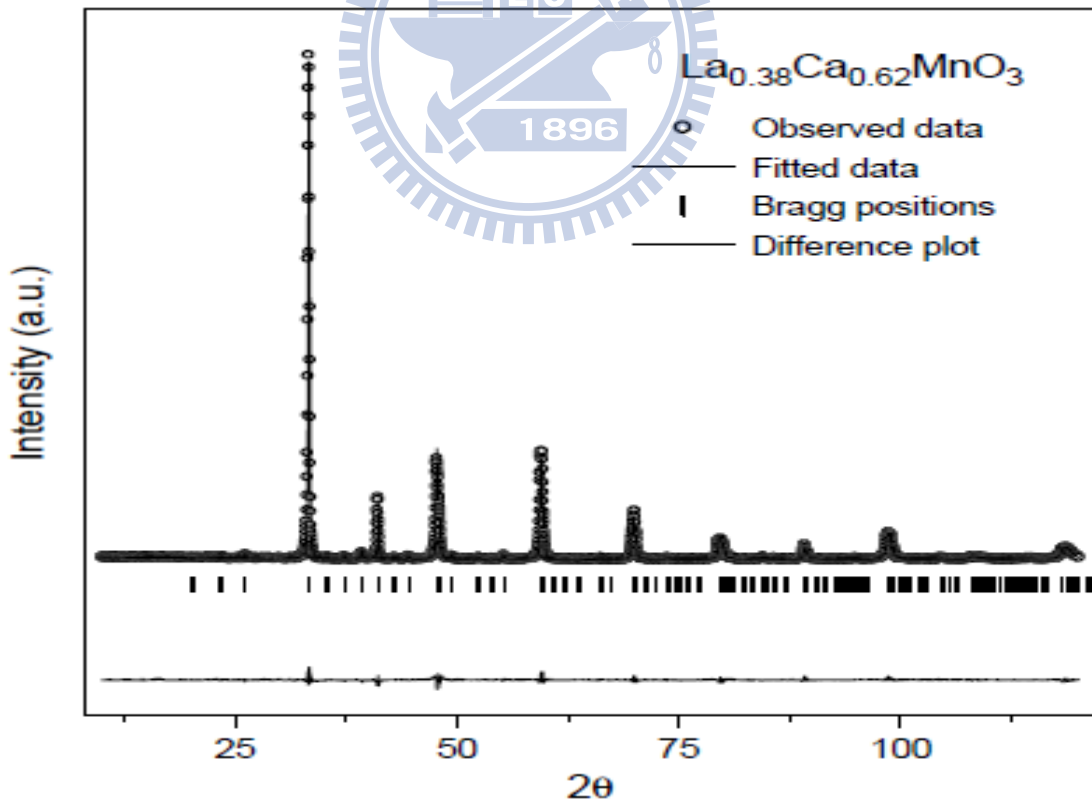


圖 4-4 $\text{La}_{0.38}\text{Ca}_{0.62}\text{MnO}_3$ 之 X 光繞射圖。 [21]

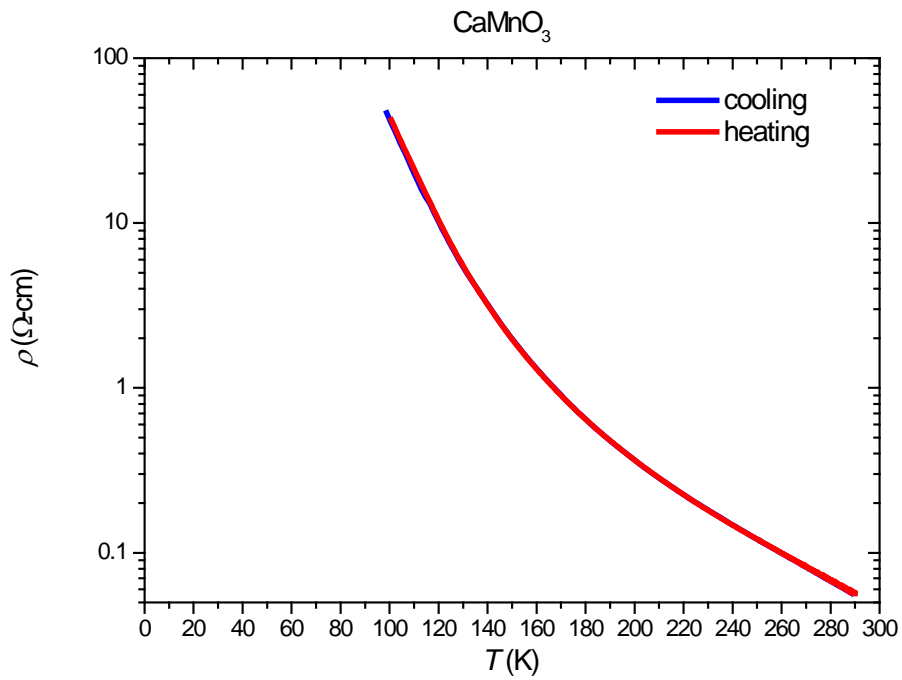


圖 4-5 CaMnO_3 之 $\rho - T$ 曲線。

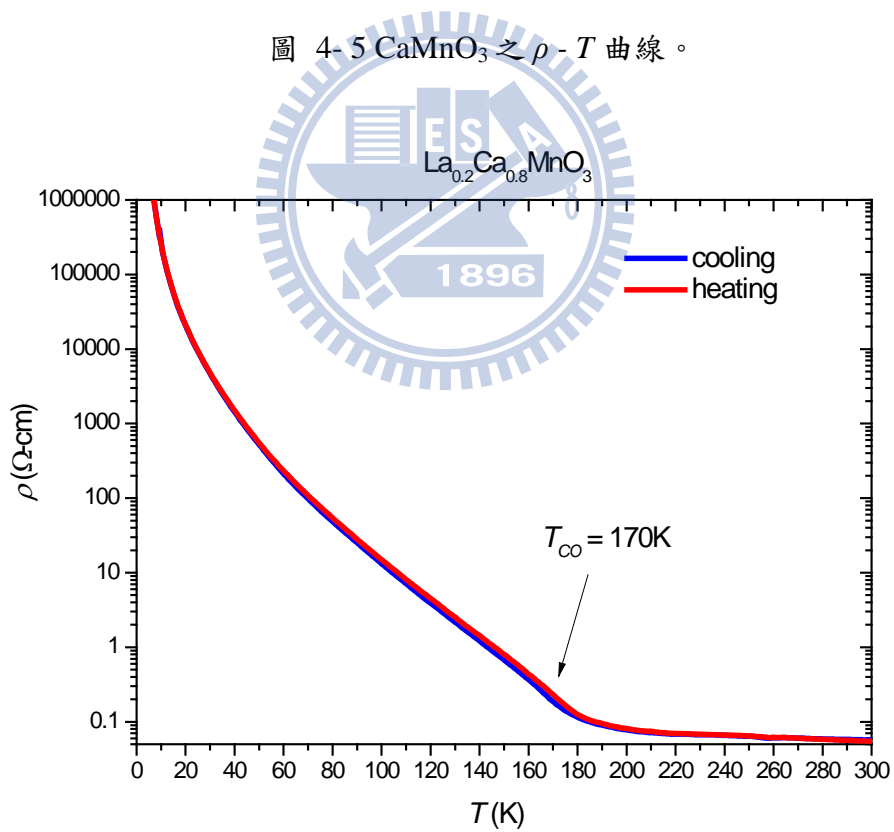


圖 4-6 $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ 之 $\rho - T$ 曲線。

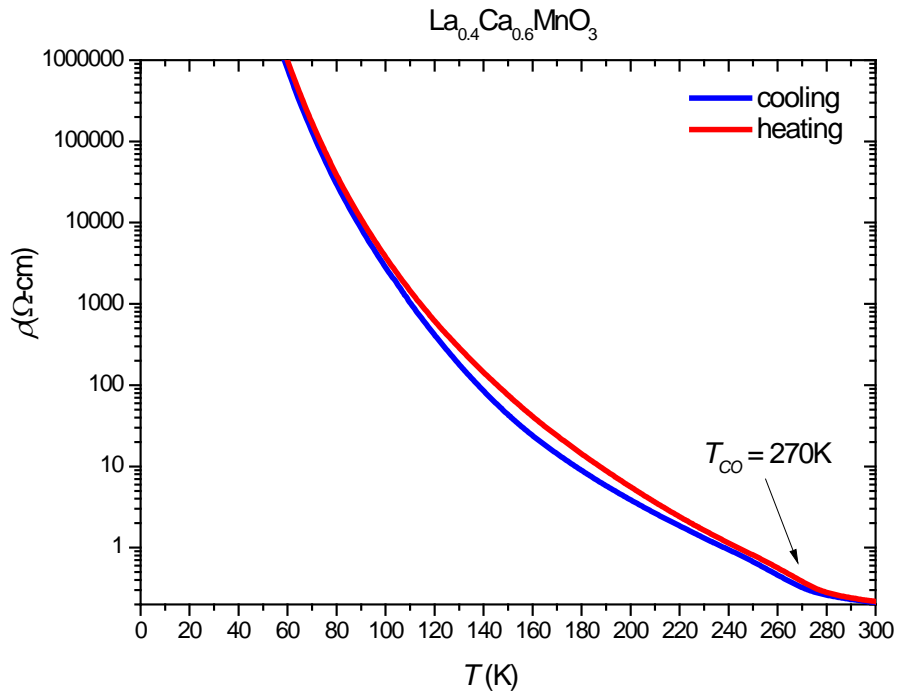


圖 4-7 $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$ 之 $\rho - T$ 曲線。

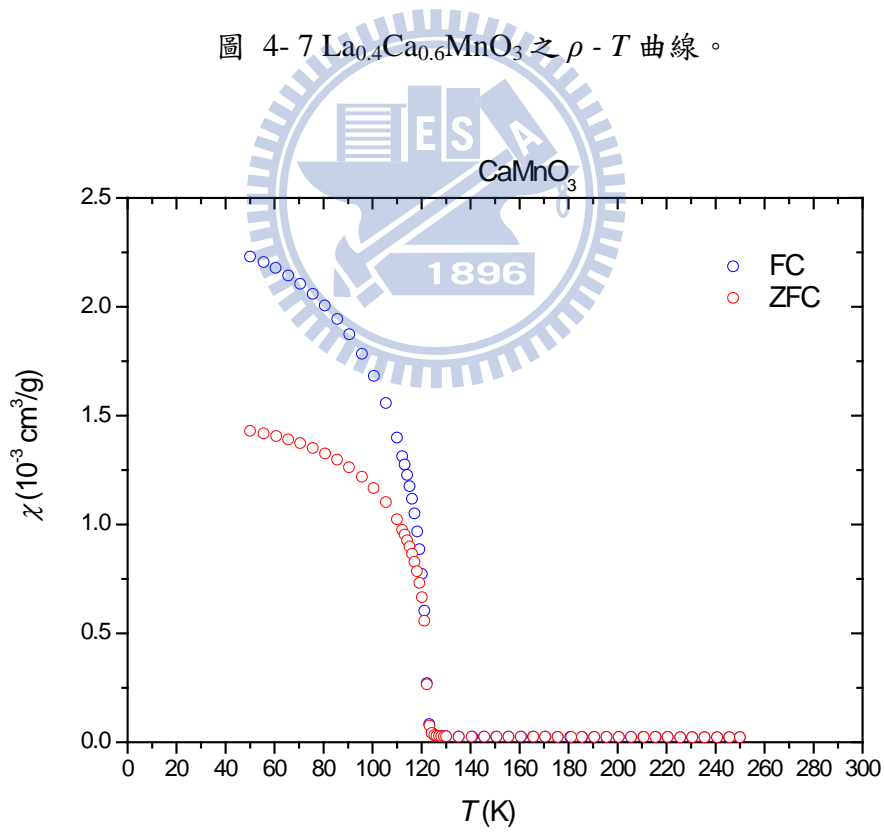


圖 4-8 CaMnO_3 之 $\chi - T$ 曲線。

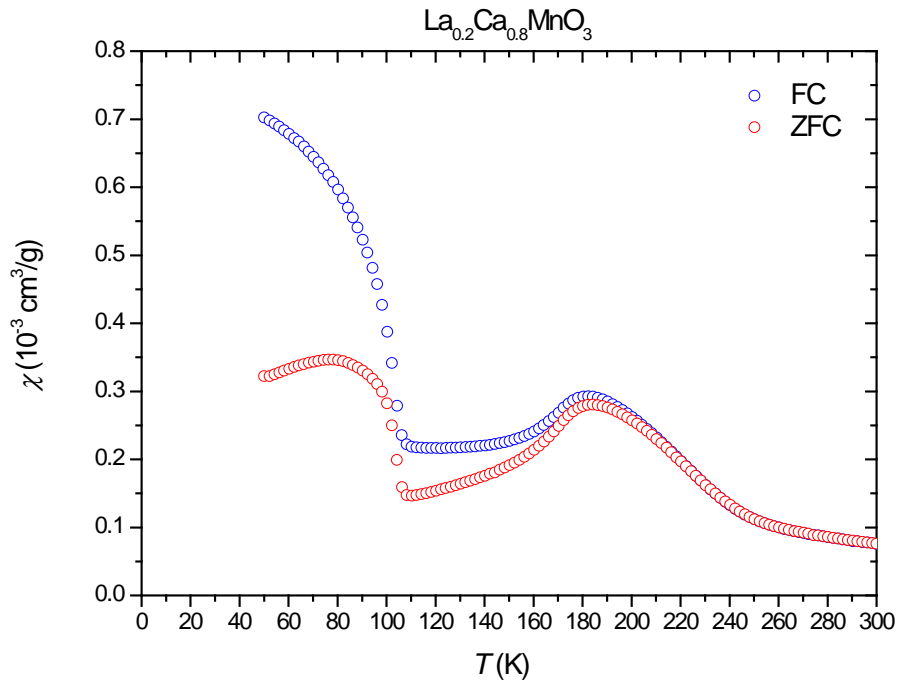


圖 4-9 $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ 之 $\chi - T$ 曲線。

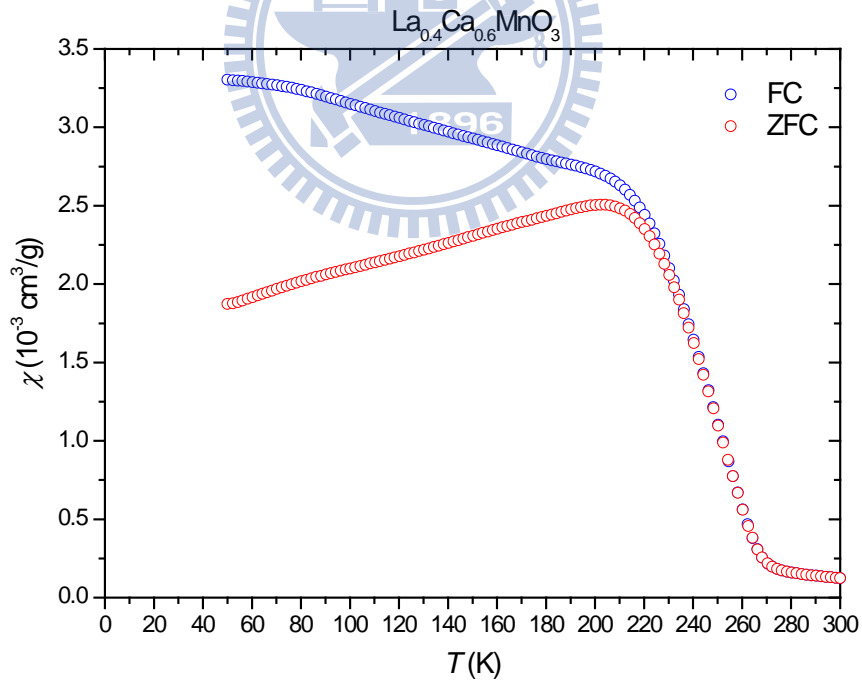


圖 4-10 $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$ 之 $\chi - T$ 曲線。

4.2 O K-edge XANES 光譜分析

N. Mannella 等人發表的論文提到[22]，在 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 之 O K-edge 吸收光譜，從室溫($T = 300\text{K}$)降至鐵磁相變溫度(T_C)之下($T = 140\text{K}$)時，其第一根峰值劈裂成兩根如圖 4-11 所示[23]。此現象是由於相干極化子 (Correlated Polaron)也就是電荷有序(Charge ordering)的區域在 T_C 之下漸漸變少，使得 Jahn-Teller distortion 漸漸消失，原本因分裂而混合的 $e_g\uparrow$ 軌域與 $t_{2g}\downarrow$ 軌域，也漸漸合併成獨立的特徵，如圖 4-12 所示[23][24]。

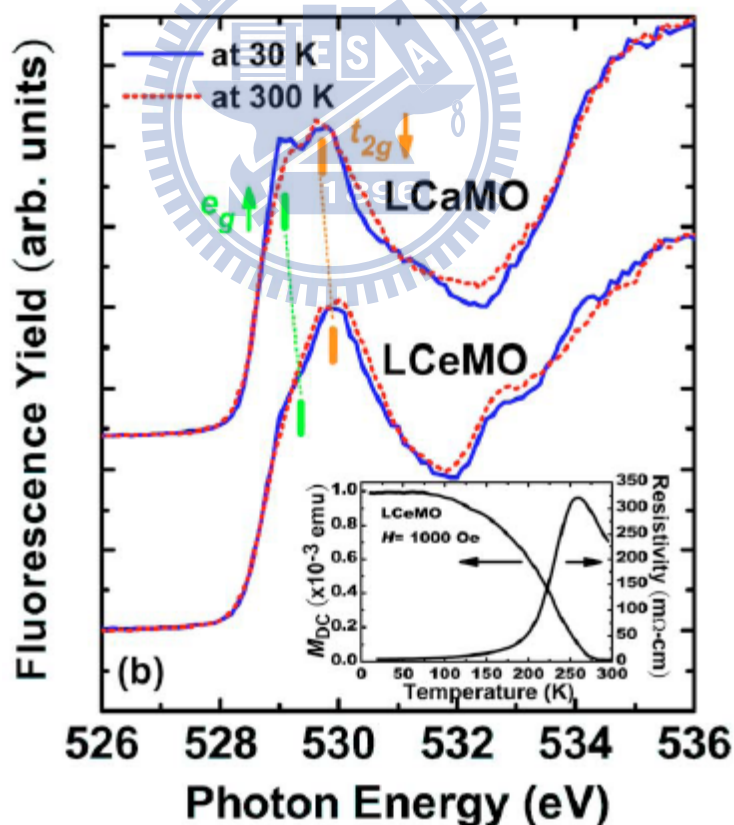


圖 4-11 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 之 O K-edge 吸收光譜。[23]

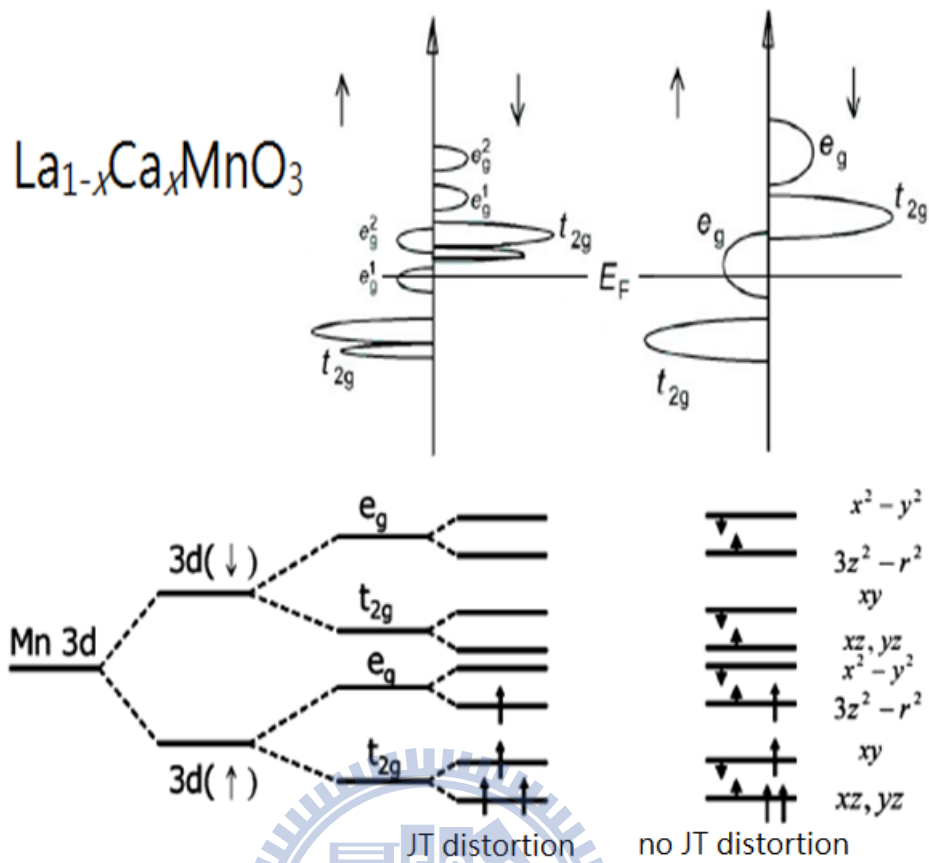


圖 4-12 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 之電子結構示意圖。
左為因 Jahn-Teller distortion，軌域再次分裂。[23][24]

圖 4-13、14 為室溫($T = 300\text{K}$)、低溫($T = 19\text{K}$)時 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0$ 、 0.3 、 0.6 、 0.8 、 1) 塊材之 O K -edge XANES 螢光光譜量測結果，以下為欲討論之樣品細部量測結果。

圖 4-15 為變溫下 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 之薄膜 O K -edge XANES 螢光光譜(由交通大學物理所賴柏全所量測)，由圖可知，隨著溫度的變化，光譜與文獻上有相同的現象，第一根峰值在室溫($T = 300\text{K}$)時呈現單一特徵，而隨著溫度降低至鐵磁相變溫度(T_C)之下後，其峰值漸漸劈裂成兩根，越接近低溫($T = 15\text{K}$)時越明顯(箭頭處 $e_g \uparrow$ 、 $t_{2g} \downarrow$)；在第一根峰值之後，隨著溫度漸漸降低，光譜也漸漸形成一個肩膀特徵，直到低溫($T = 15\text{K}$)時才較為明顯(箭頭處 $e_g \downarrow$)[8]，推測此為溫度效應，低溫時光譜較室溫時銳利。

圖 4-16、4-17 為變溫下 $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$ 和 $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ 塊材之 O K -edge XANES 螢光光譜，由圖可知，隨著溫度的變化，光譜與文獻上恰好相反，第一根峰值在低溫($T = 19\text{K}$)時呈現單一特徵，而隨著溫度增加至接近電荷有序相變溫度(T_{CO})時，其峰值靠近低能處生成了一個肩膀狀特徵，直到室溫($T = 300\text{K}$)也是如此(箭頭處 $e_g \uparrow$ 、 $t_{2g} \downarrow$)；在第二根峰值處，隨著溫度漸漸降低，峰值特徵也漸漸變強，直到低溫($T = 19\text{K}$)時更為明顯(箭頭處 $e_g \downarrow$)，推測此亦為溫度效應，低溫時光譜較室溫時銳利。

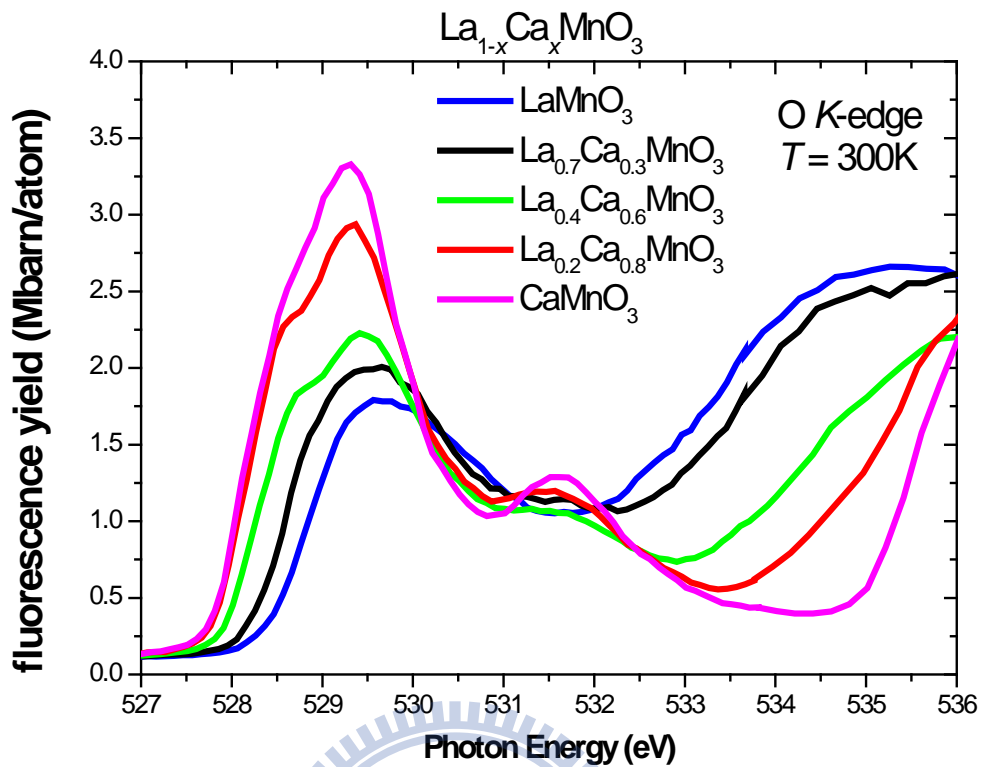


圖 4- 13 $T = 300\text{K}$ 時 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.3, 0.6, 0.8, 1$) O K-edge XANES 光譜。

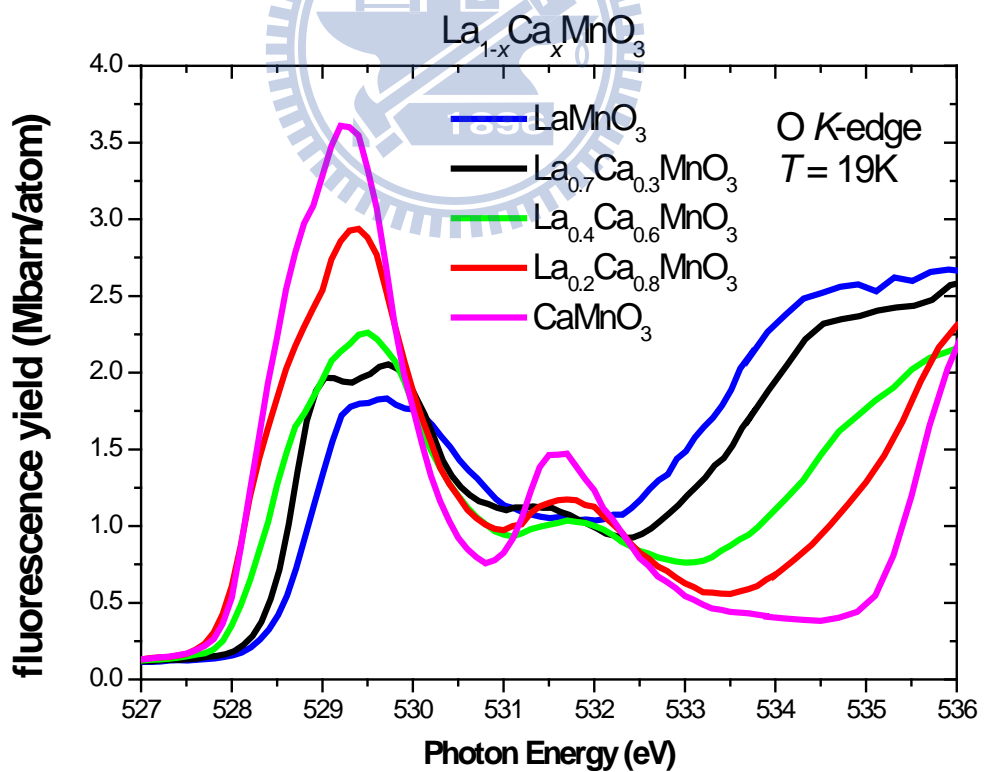


圖 4- 14 $T = 19\text{K}$ 時 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.3, 0.6, 0.8, 1$) O K-edge XANES 光譜。

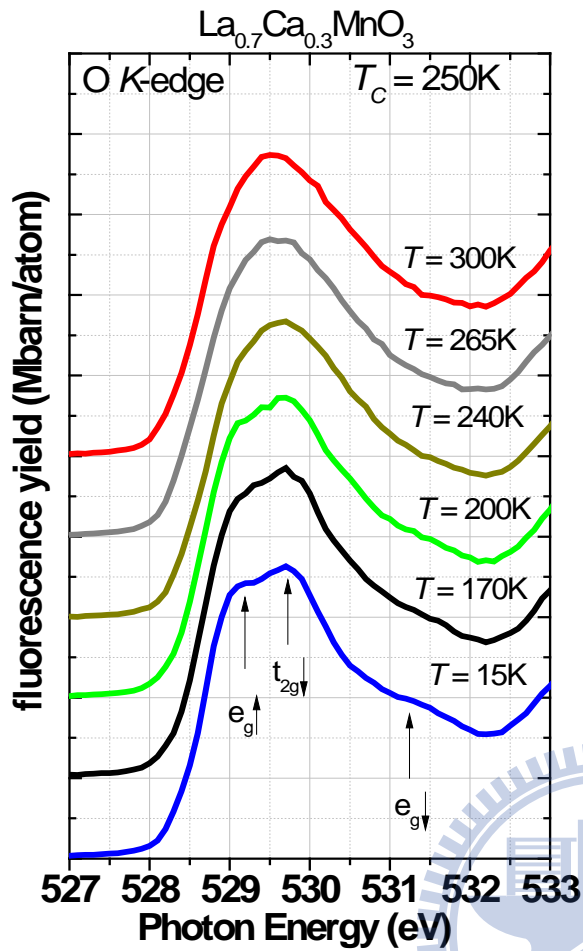


圖 4-15 變溫下 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 之 O K-edge XANES 光譜。

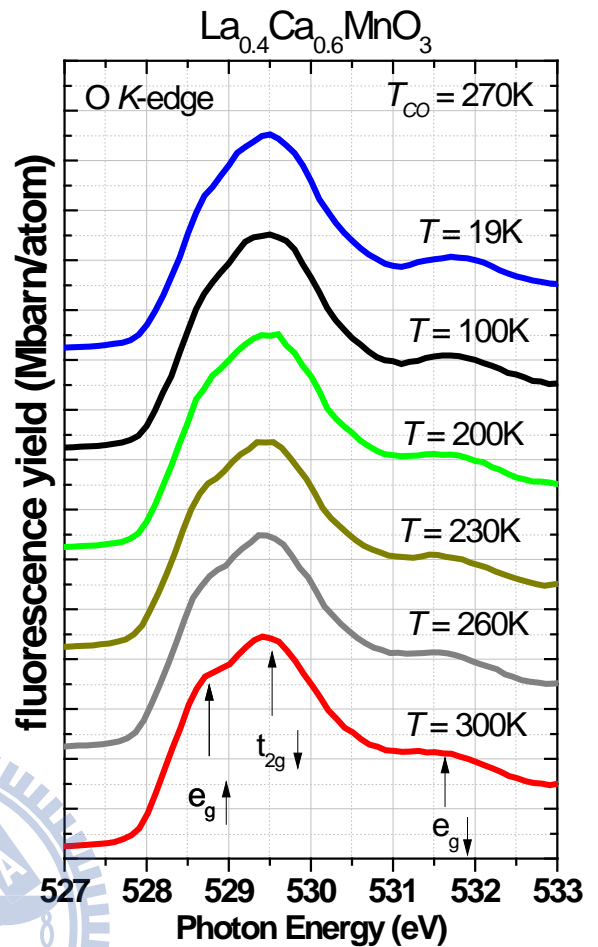


圖 4-16 變溫下 $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$ 之 O K-edge XANES 光譜。

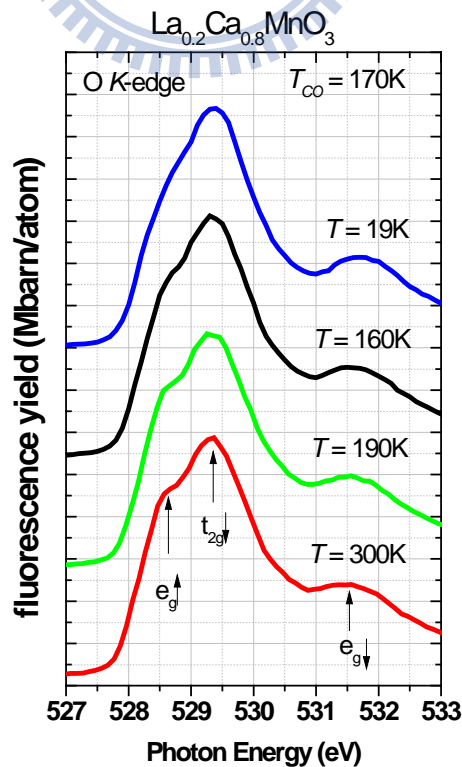


圖 4-17 變溫下 $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ 之 O K-edge XANES 光譜。

T. Hotta 等人發表的論文提到[18]，在 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.5 \leq x \leq 0.75$) 中 Mn^{3+} 離子因軌域有序(Orbital ordering)，所以 e_g 態電子是填在 $3x^2 - r^2$ 或 $3z^2 - r^2$ 上，而 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x > 0.75$) 的 e_g 態電子是填在 $3y^2 - r^2$ 上。

另一方面 X. G. Li 等人量測了一系列 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.5 \leq x \leq 0.9$) 隨著溫度變化的晶格常數如圖 4-18 所示[25]，說明了隨著溫度降低至 T_{CO} 下，電荷有序也就是相干極化子和軌域有序使得電荷載子侷域在 Mn^{+3} 晶格點上，為了降低其能量而產生了 Jahn-Teller distortion 效應。

從 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ O K -edge 光譜可知，Jahn-Teller distortion 是在順磁絕緣-鐵磁金屬相變溫度之下變弱，這時樣品為鐵磁金屬態，因具有雙重交換機制所以只存在極少數的相干極化子；然而從 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.6、0.8$) O K -edge 光譜可知，Jahn-Teller distortion 是發生在電荷有序相變溫度之下，這時樣品中幾乎充滿著相干極化子，轉變為長程的電荷有序。

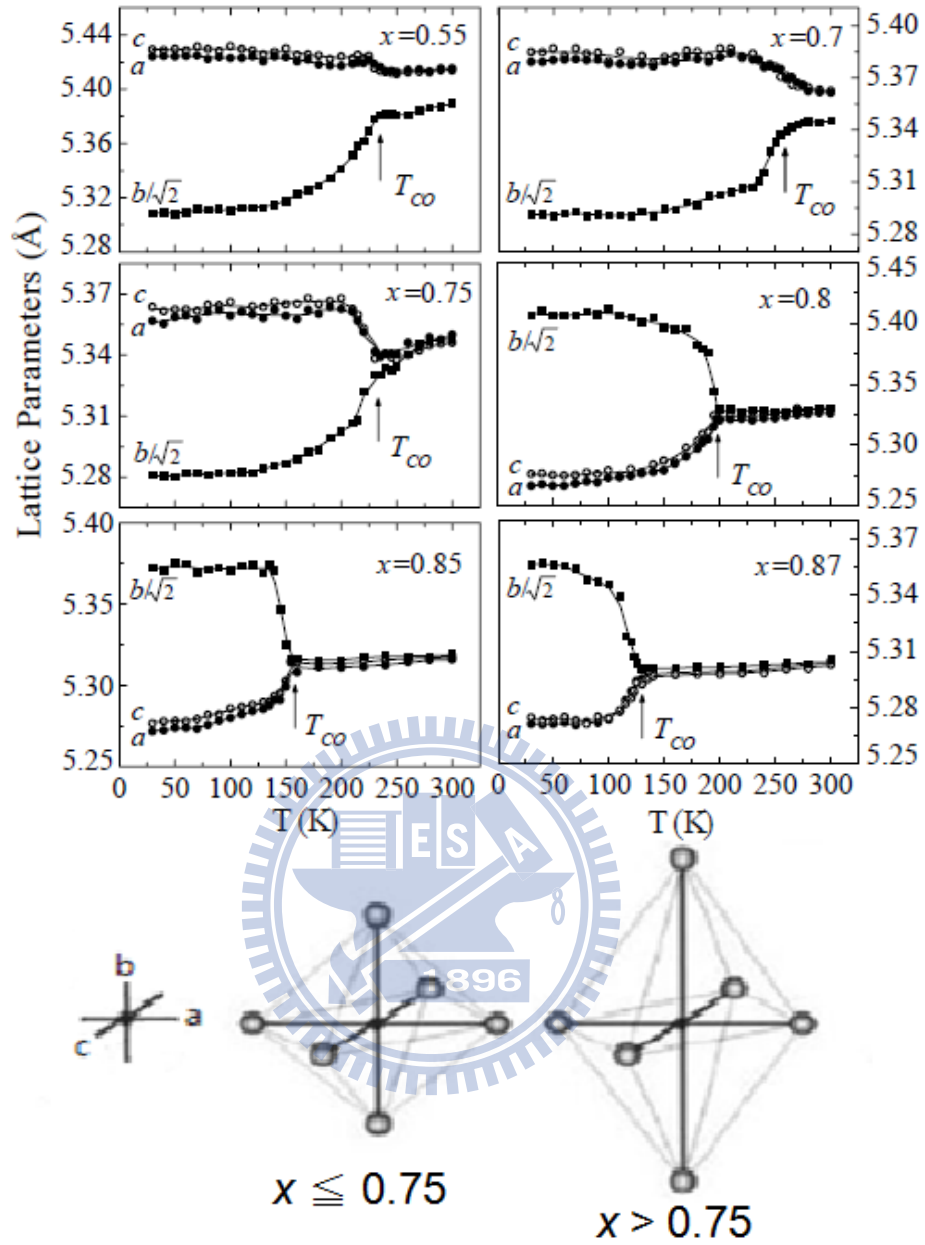


圖 4-18 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 晶格常數-溫度圖及 Jahn-Teller distortion 示意圖。[25]

4.3.1 電荷有序理論模型

在Dmitri Volja等人所發表的論文指出[10]，新穎的Wannier states使用在密度泛函理論(density functional theory)架構下的侷域密度近似(local-density approximation : LDA)+晶格點上庫倫斥能(on-site Coulomb repulsion : U) (LDA+U)方法，解決了電荷有序態下，傳統 Mn^{+3}/Mn^{+4} 價數分離和近來實驗上發現弱的價數分離之間的矛盾。圖4-19為鑷鈣錳氧CE-type電子軌域在Z字形晶格中示意圖，圖中的B-site為已佔據的 Mn^{+3} Wannier軌域、C-site為 Mn^{+4} ，B-site的Wannier軌域是由Mn 3d與O 2p軌域混成(hybridization)範圍較廣之軌域，使得 Mn^{+3} 的外層電子可以離開原本的區域而接近C-site的 Mn^{+4} ，導致理論計算結果是兩部位的差異僅僅只有0.14價。

從 $La_{0.4}Ca_{0.6}MnO_3$ 和 $La_{0.2}Ca_{0.8}MnO_3$ O K-edge 光譜中可知，Jahn-Teller distortion是發生在電荷有序相變溫度之下，說明了在電荷有序相變溫度下相干極化子使電荷載子被侷限在 Mn^{+3} 中，錳離子價數是不平均的分佈。

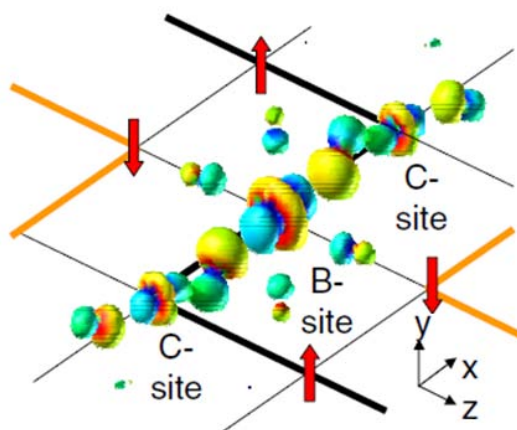


圖 4-19 鑷鈣錳氧之 Wannier 軌域示意圖[10]。

4.3.2 Mn *L*-edge XANES 光譜分析

圖 4-20、4-21 為變溫下 $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ 和 $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$ 塊材之 Mn *L*-edge XANES 全電子產率光譜，由圖可知隨著溫度的變化，光譜有些微的改變，Mn- L_3 在低溫($T = 19\text{K}$)時主要峰值左側也有一小峰值，但隨著溫度漸漸增加，其小峰值漸漸變成了一個肩膀，越接近室溫($T = 300\text{K}$)時峰值越不明顯，推測為溫度效應。圖 4-22 為室溫($T = 300\text{K}$)時 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0$ 、0.3、0.6、0.8、1)塊材之 Mn *L*-edge XANES 全電子產率光譜，由圖可知，隨著鈣摻雜越多時，光譜的平均能量位置會漸漸往高能移動。圖 4-23 為低溫($T = 19\text{K}$)時 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0$ 、0.3、0.6、0.8、1)塊材之 Mn *L*-edge XANES 全電子產率光譜，圖中可看出低溫時光譜較室溫時銳利。

變溫下 $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ 和 $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$ 的 Mn *L*-edge XANES 中，光譜能量位置幾乎沒有變化。在前一節理論計算中，兩種錳離子的價數差異僅僅只有 0.14 價，實際在光譜上的差異也不大，導致所呈現的光譜可能為兩者疊加後的結果。

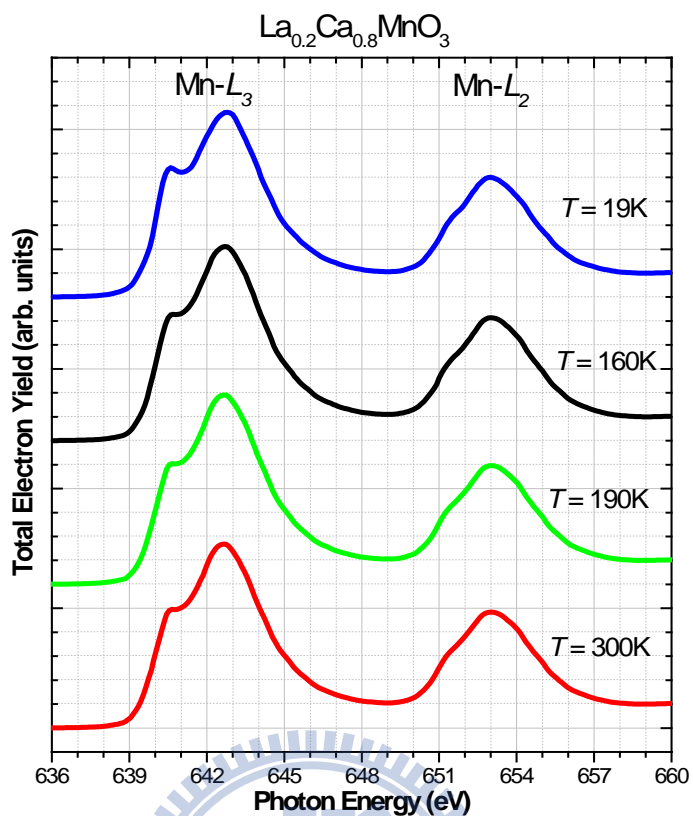


圖 4-20 變溫下 $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ 之 Mn L -edge XANES 光譜。

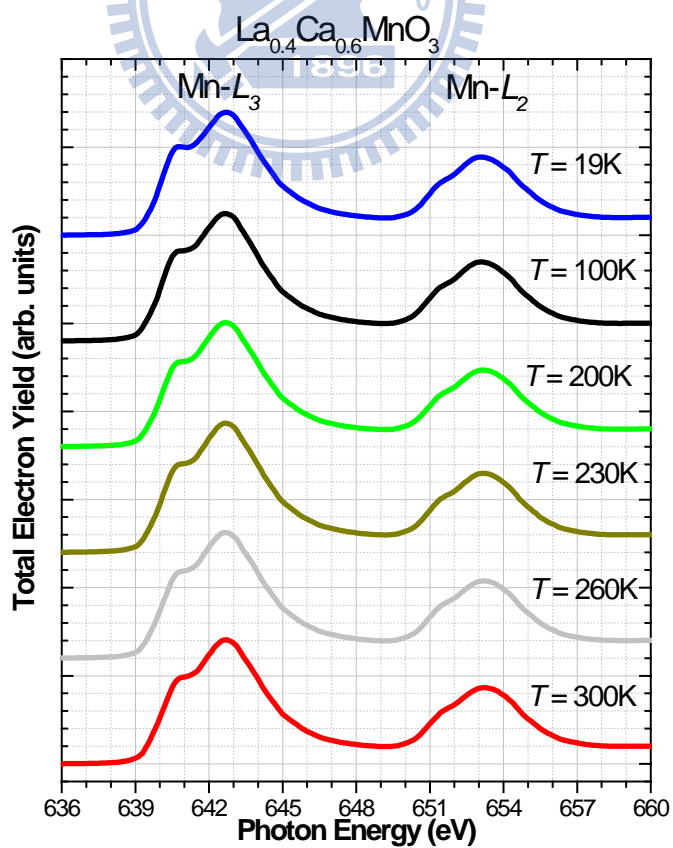


圖 4-21 變溫下 $\text{La}_{0.42}\text{Ca}_{0.58}\text{MnO}_3$ 之 Mn L -edge XANES 光譜。

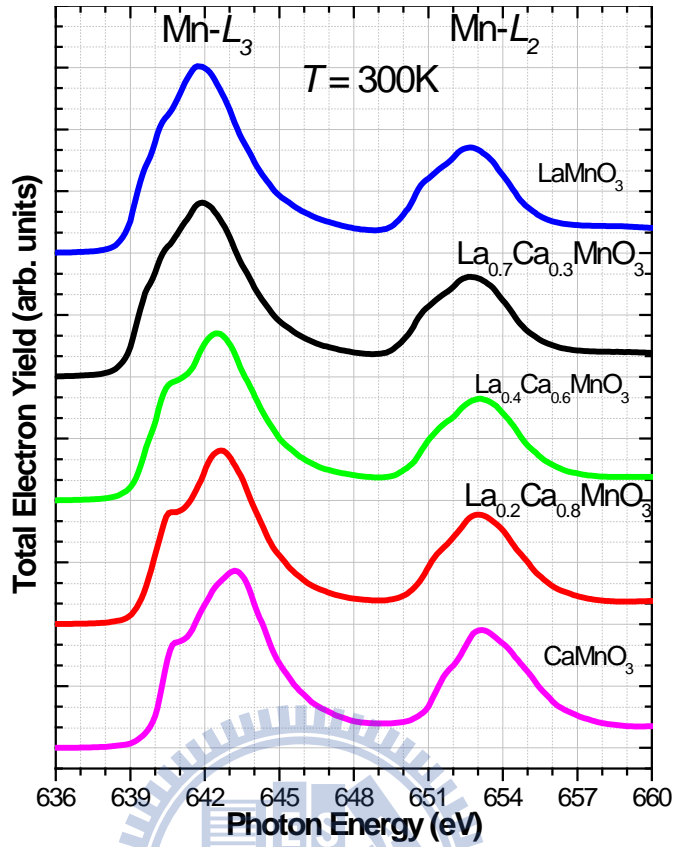


圖 4-22 $T = 300\text{K}$ 時 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.3, 0.6, 0.8, 1$) Mn L-edge XANES 光譜。

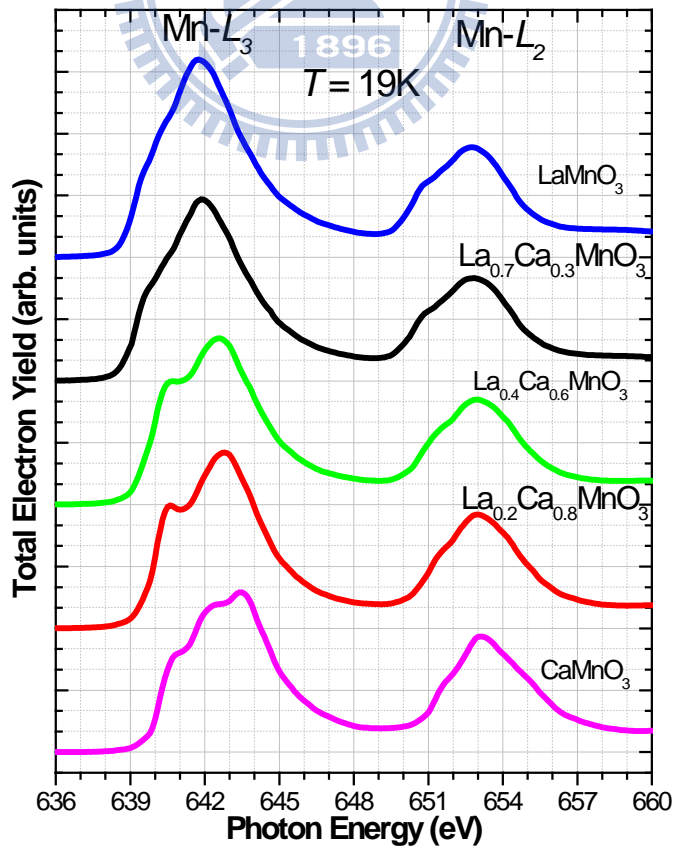


圖 4-23 $T = 19\text{K}$ 時 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.3, 0.6, 0.8, 1$) Mn L-edge XANES 光譜。

4.3.3 Mn K-edge XANES 光譜分析

Mn K-edge 的 pre-edge 為錳 4p 軌域與 3d 軌域混成。圖 4-25、4-27、4-29 為變溫下 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$ 和 $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ 粉末之 Mn K-edge XANES 穿透光譜，由圖可知隨著溫度的改變，光譜在 pre-edge 能量位置(6538~6544eV)有些微的變化。 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 在 $T = 300\text{K}$ 降溫至 $T = 18\text{K}$ 時，其 pre-edge 靠近低能處之光譜權重增加、靠近高能處之光譜權重減少如圖 4-26；然而 $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ 恰好與 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 相反，其 pre-edge 靠近低能處之光譜權重減少，靠近高能處之光譜權重增加如圖 4-28、4-30。這結果驗證了在 4.2 節所提到的 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 電子結構模形，在沒有 Jahn-Teller distortion 時，pre-edge 靠近低能處之光譜權重是由 $e_g\uparrow$ 軌域所貢獻，靠近高能處之光譜權重是由 $t_{2g}\downarrow$ 軌域所貢獻；而 Jahn-Teller distortion 產生使得軌域再次分裂，靠近低能處之光譜權重是由 $e_g^1\uparrow$ 軌域所貢獻(較 $e_g\uparrow$ 軌域小)，靠近高能處之光譜權重是由 $e_g^2\uparrow$ 和 $t_{2g}\downarrow$ 軌域所貢獻(較 $t_{2g}\downarrow$ 軌域大)如圖 4-24。

圖 4-31 為 $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$ 之 Mn K-edge XANES 光譜，藍色為實驗數據，紅色為 0.575 倍 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 和 0.425 倍 CaMnO_3 實驗數據相加，使其平均價數為 +3.6。由圖可知，價數差異為 0.7 價之模擬光譜也無法辨別出有兩種價數(+3.3、+4)的存在，呈現的光譜為單一的 +3.6 價。而 $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ 和

$\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$ 實際價數差異只有 0.14 價，更無法由 Mn *K*-edge XANES 中辨別。

圖 4-32 為室溫 ($T = 300\text{K}$)時 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0、0.3、0.6、0.8、1$) 與標準樣品 Mn_2O_3 、 MnO_2 粉末之 Mn *K*-edge XANES 穿透光譜，由圖可知，隨著鈣摻雜越多時，樣品的吸收邊緣會漸漸的往高能移動，跟預期的結果相符，隨著鈣摻雜越多，錳離子的價數由 LaMnO_3 Mn^{3+} 漸漸變成 CaMnO_3 Mn^{4+} 。此外，Mn *K*-edge 光譜跟錳離子所處的晶格環境有著密切的關係，所以 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0、0.3、0.6、0.8、1$) 五個光譜極為相似，卻跟標準樣品 Mn_2O_3 、 MnO_2 之光譜有著明顯的差異，然而在吸收邊緣處能量位置是相呼應的(Mn^{3+} 、 Mn^{4+})。

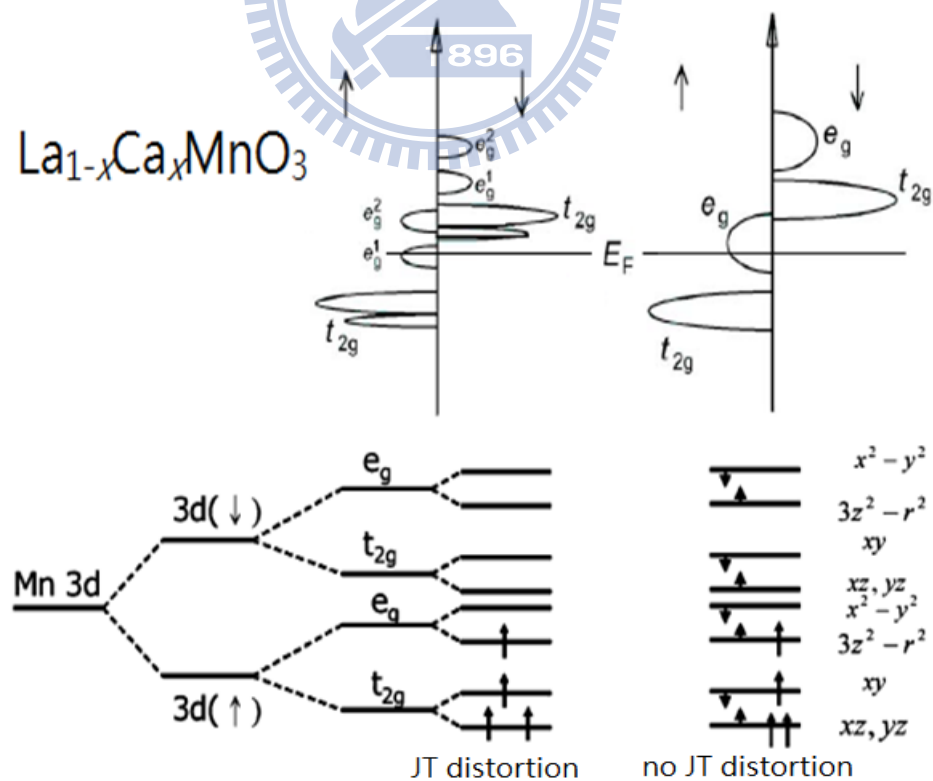


圖 4-24 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 之電子結構示意圖。
左為因 Jahn-Teller distortion，軌域再次分裂。[23][24]

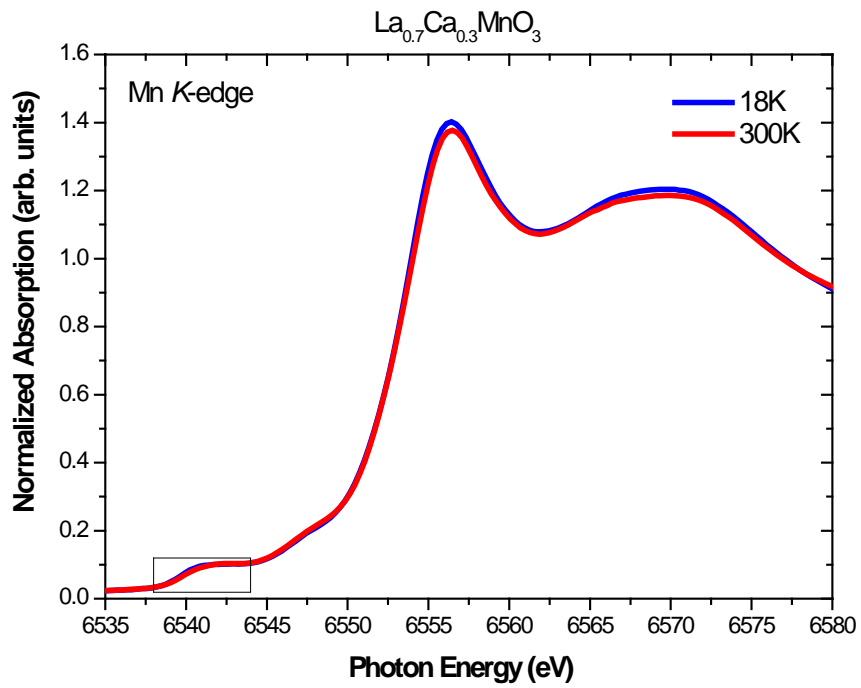


圖 4-25 變溫下 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 之 Mn K-edge XANES 光譜。

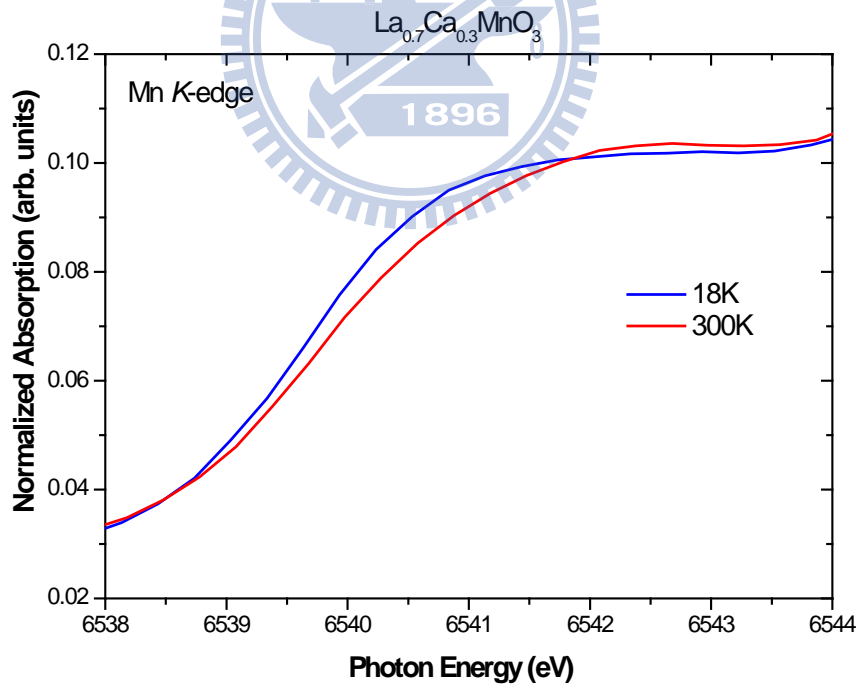


圖 4-26 變溫下 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 之 Mn K-edge XANES 光譜局部放大。

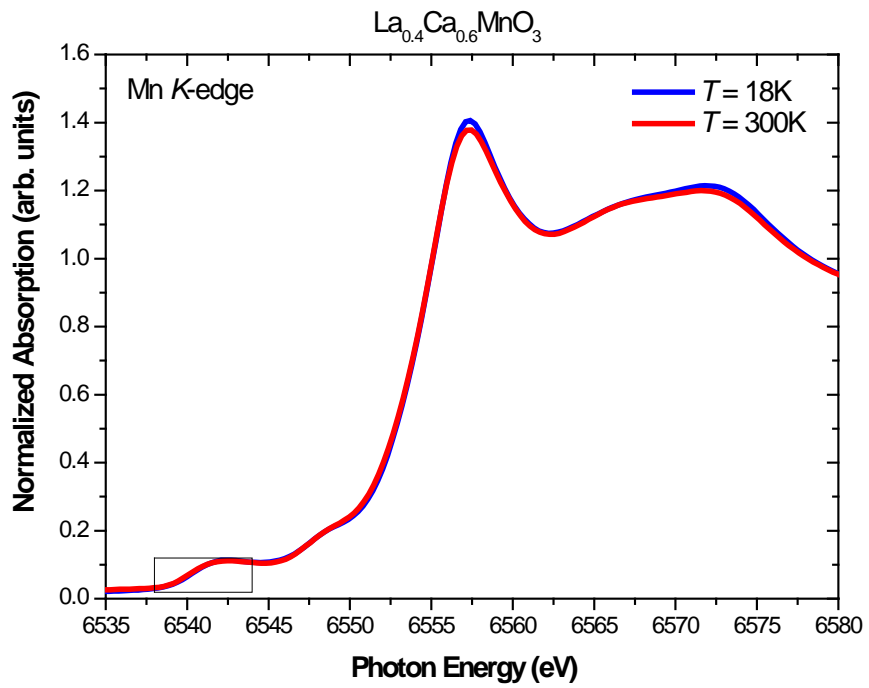


圖 4-27 變溫下 $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$ 之 Mn K-edge XANES 光譜。

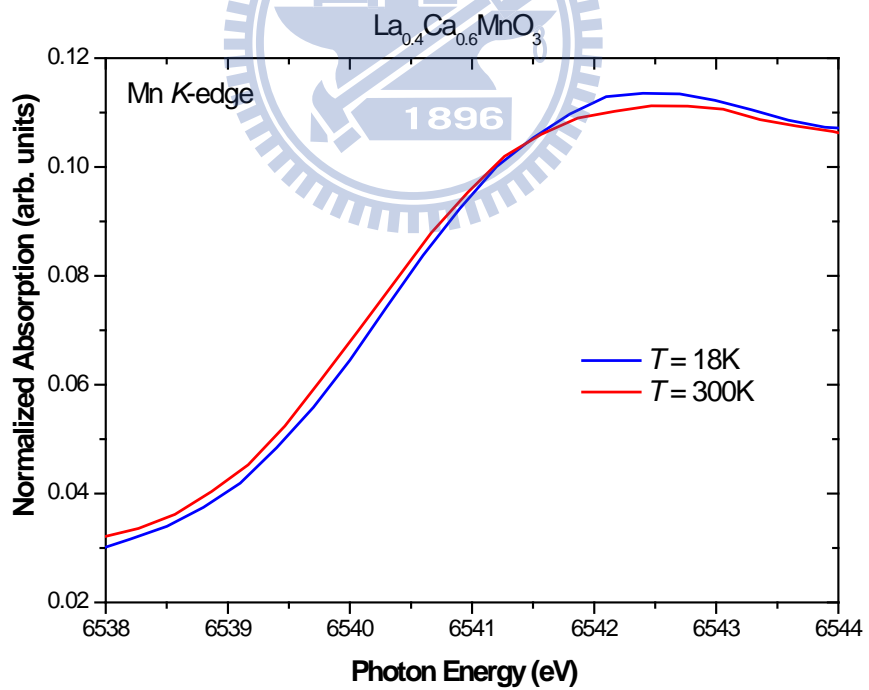


圖 4-28 變溫下 $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$ 之 Mn K-edge XANES 光譜局部放大。

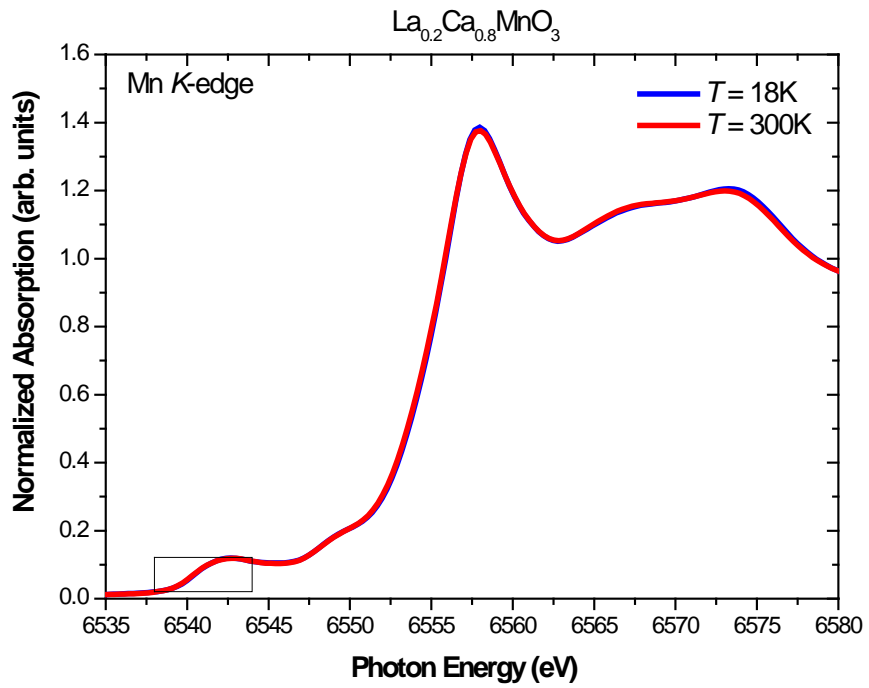


圖 4-29 變溫下 $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ 之 Mn K-edge XANES 光譜。

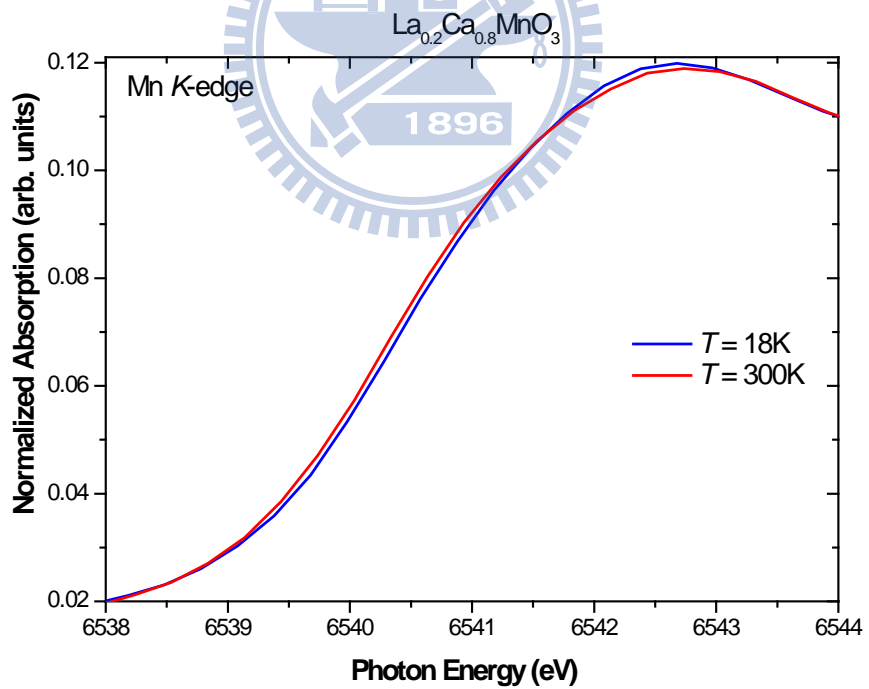


圖 4-30 變溫下 $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ 之 Mn K-edge XANES 光譜局部放大。

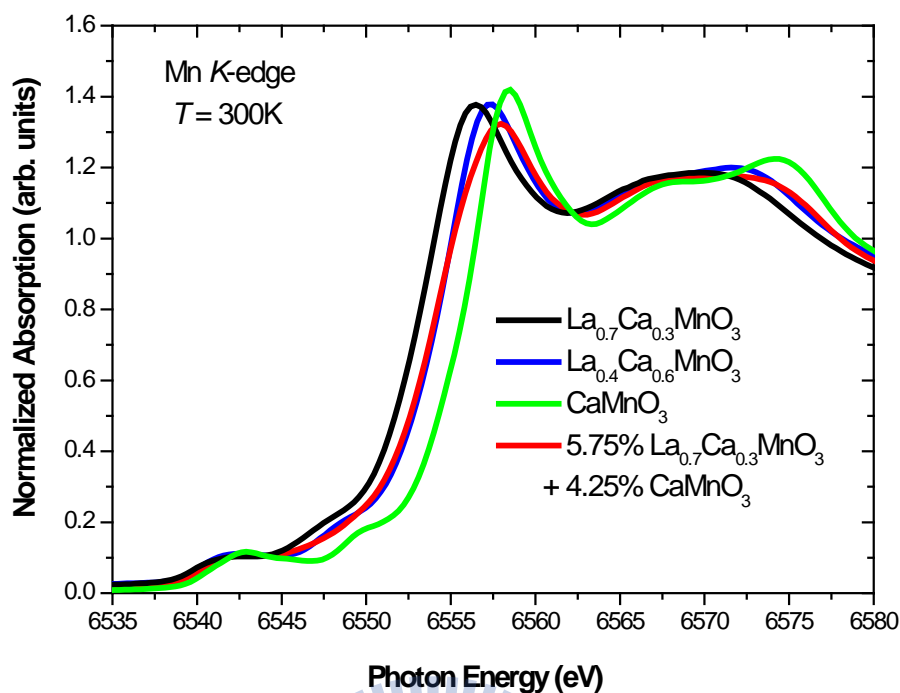


圖 4- 31 $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$ 之 Mn K-edge XANES 光譜，藍色為實驗數據，紅色為 0.575 倍 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 和 0.425 倍 CaMnO_3 疊加後之光譜。

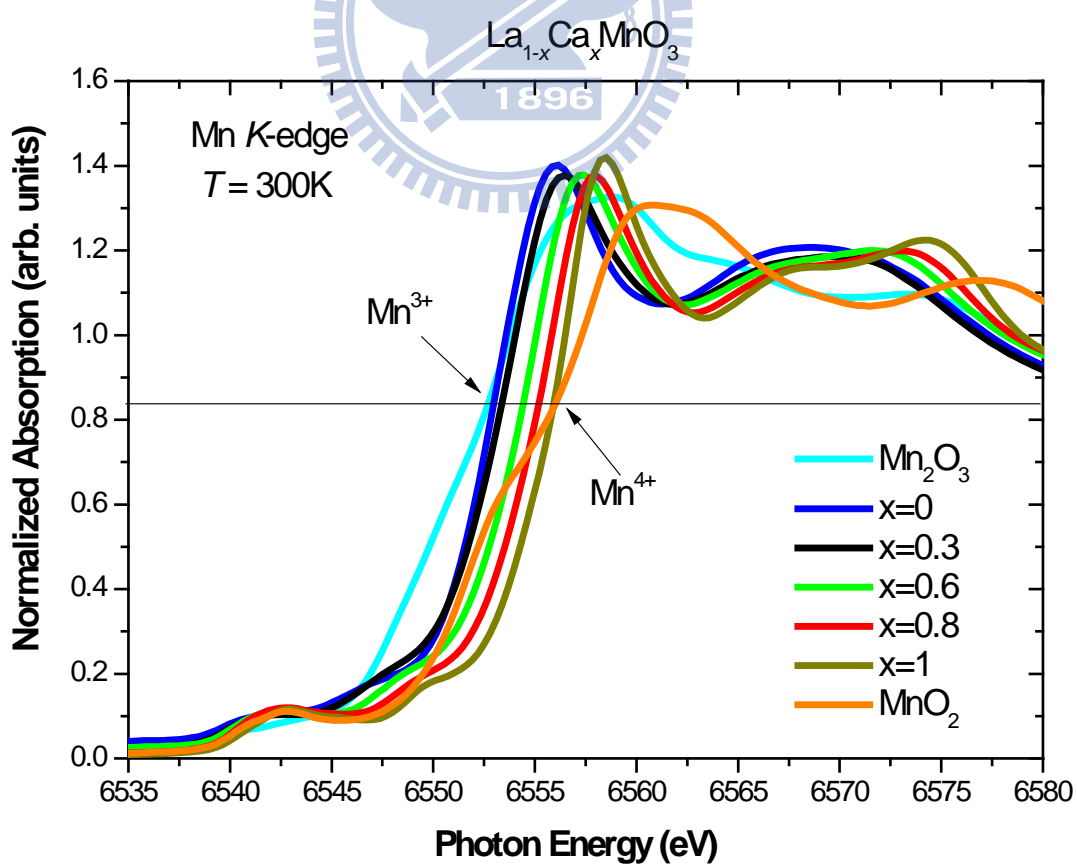


圖 4- 32 $T = 300\text{K}$ 時 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.3, 0.6, 0.8, 1$) 與標準樣品 Mn_2O_3 、 MnO_2 之 Mn K-edge XANES 光譜。

第五章 鉻化合物之光譜實驗結果與討論

本實驗是以鉻的標準樣品來進行一系列 Cr *K*-edge 和 Cr *L*-edge X 光近緣吸收光譜(XANES)，研究其離子價數對能量位置的變化，完成較完整之鉻價數圖，並使用此圖來判斷 $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 Cr_2S_3 、 CdCr_2S_4 與 CuCrO_4 中 Cr 的價數。另一方面，利用 Cr 吸收光譜來探討各樣品中存在的課題。

5.1 Cr *K*-edge、*L*-edge XANES 光譜分析

本實驗在 Cr 的標準樣品(Cr、 CrCl_2 、 CrF_2 、 CrCl_3 、 Cr_2O_3 、 CrO_3 、 CrF_3) 以及 $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 Cr_2S_3 、 CdCr_2S_4 與 CuCrO_4 樣品中進行了 Cr *K*-edge 之 X 光吸收光譜(XANES)實驗。圖 5-1 為 Cr *K*-edge 之 XANES 光譜，箭頭處為吸收邊緣的反曲點定為吸收能量位置。

為了完成較完整之價數圖，參考樣品除了上述標準樣品外，還包括了文獻上的四個樣品(Cr foil、 $(\mu\text{-C}_7\text{H}_8)[\text{Cr}(\text{Nacnac})]_2$ 、 CrCl_2 、 CrCl_3)[26]。圖 5-2 為鉻化合物之價數圖，其中六個黑點為此次實驗所得、四個白點為文獻所得，而待測樣品則標示在圖中。

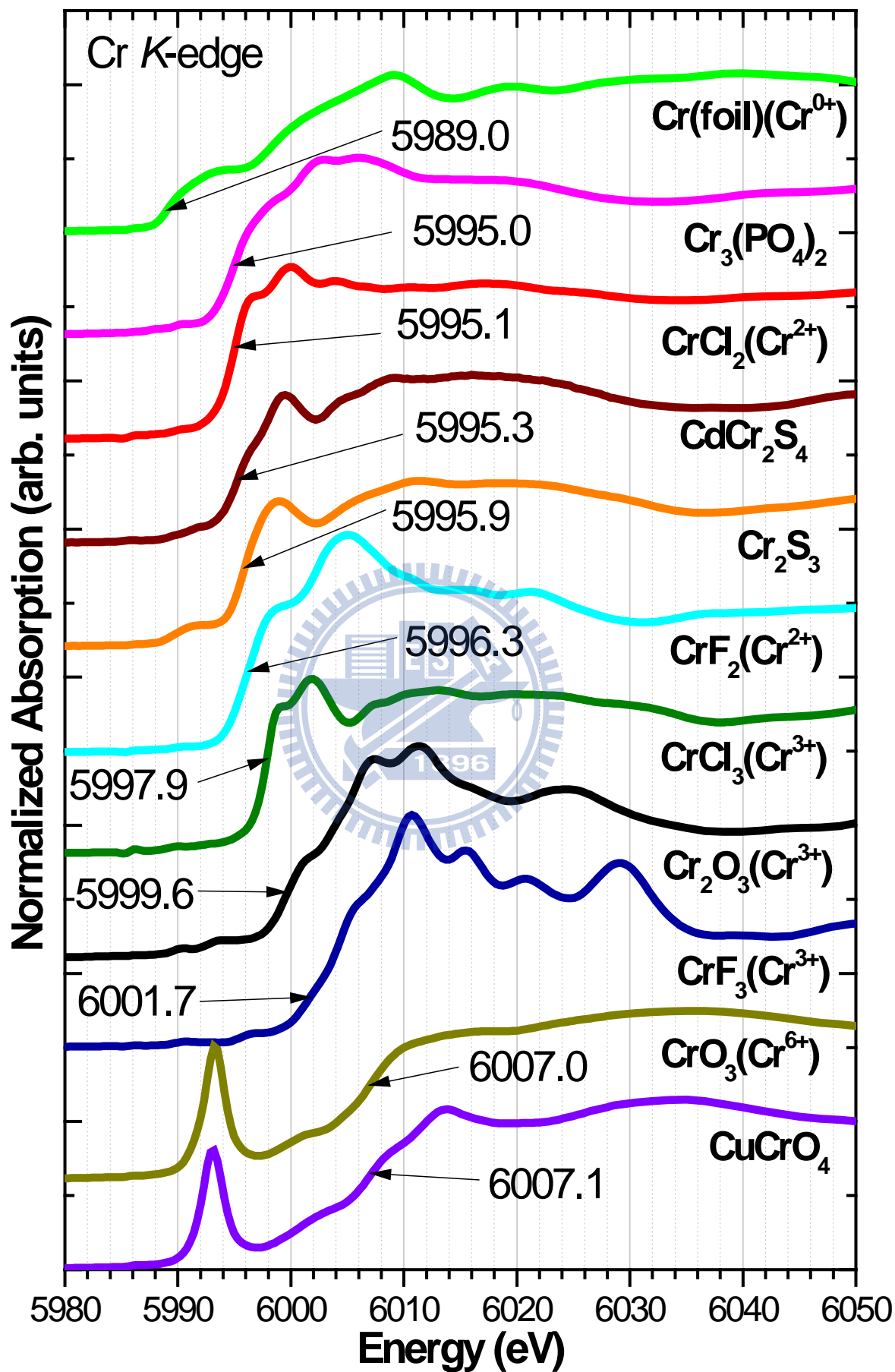


圖 5-1 Cr K-edge 之 XANES 光譜。

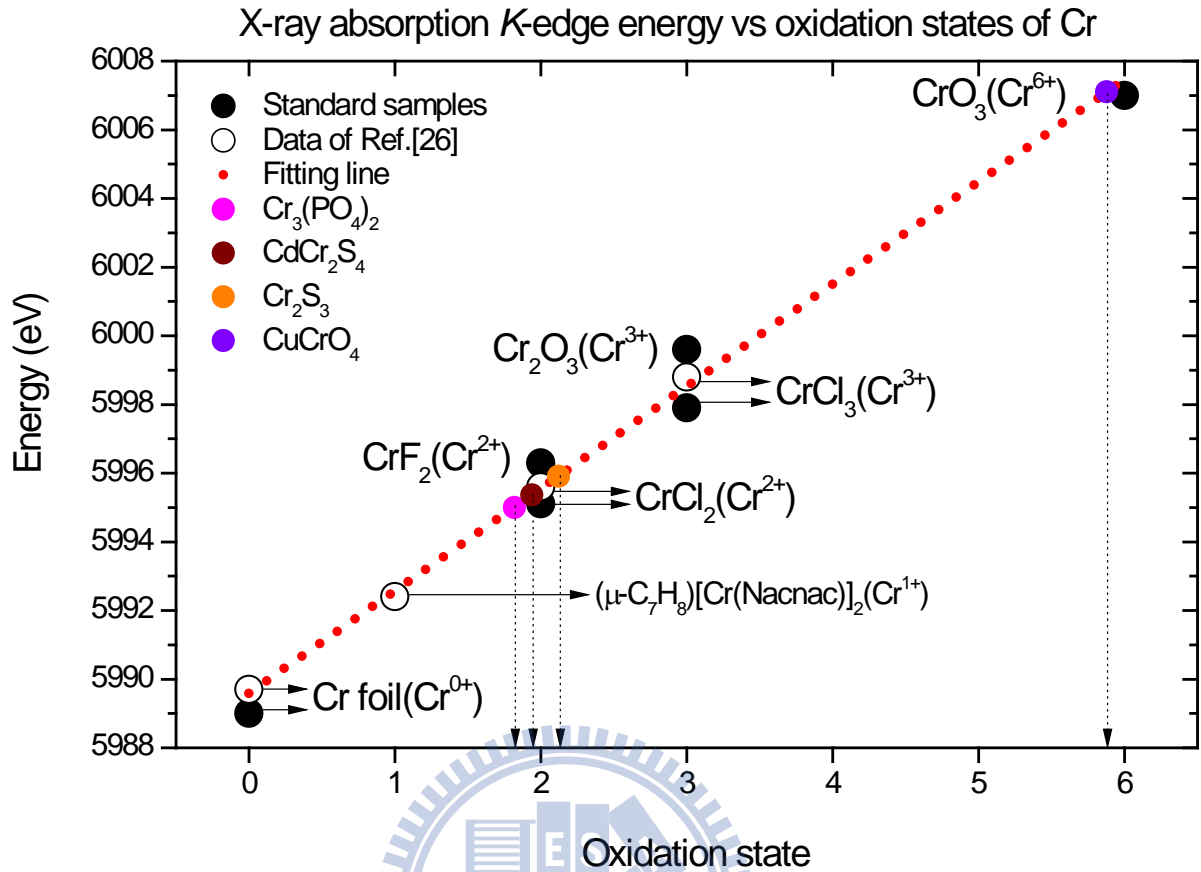


圖 5-2 鉻化合物價數圖。

由圖得知 CuCrO_4 中的 Cr 價數為接近+6，吻合一般的預期； $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ 中的 Cr 價數為接近+2，也吻合一般的預期；而 Cr_2S_3 與 CdCr_2S_4 中的 Cr 價數為接近+2，不吻合一般預期的+3。

圖 5-3 為 Cr *L*-edge 之 XANES 光譜，由圖可知，隨著價數的增加光譜平均位置會往高能移動，且相同價數的光譜特徵較為相似。

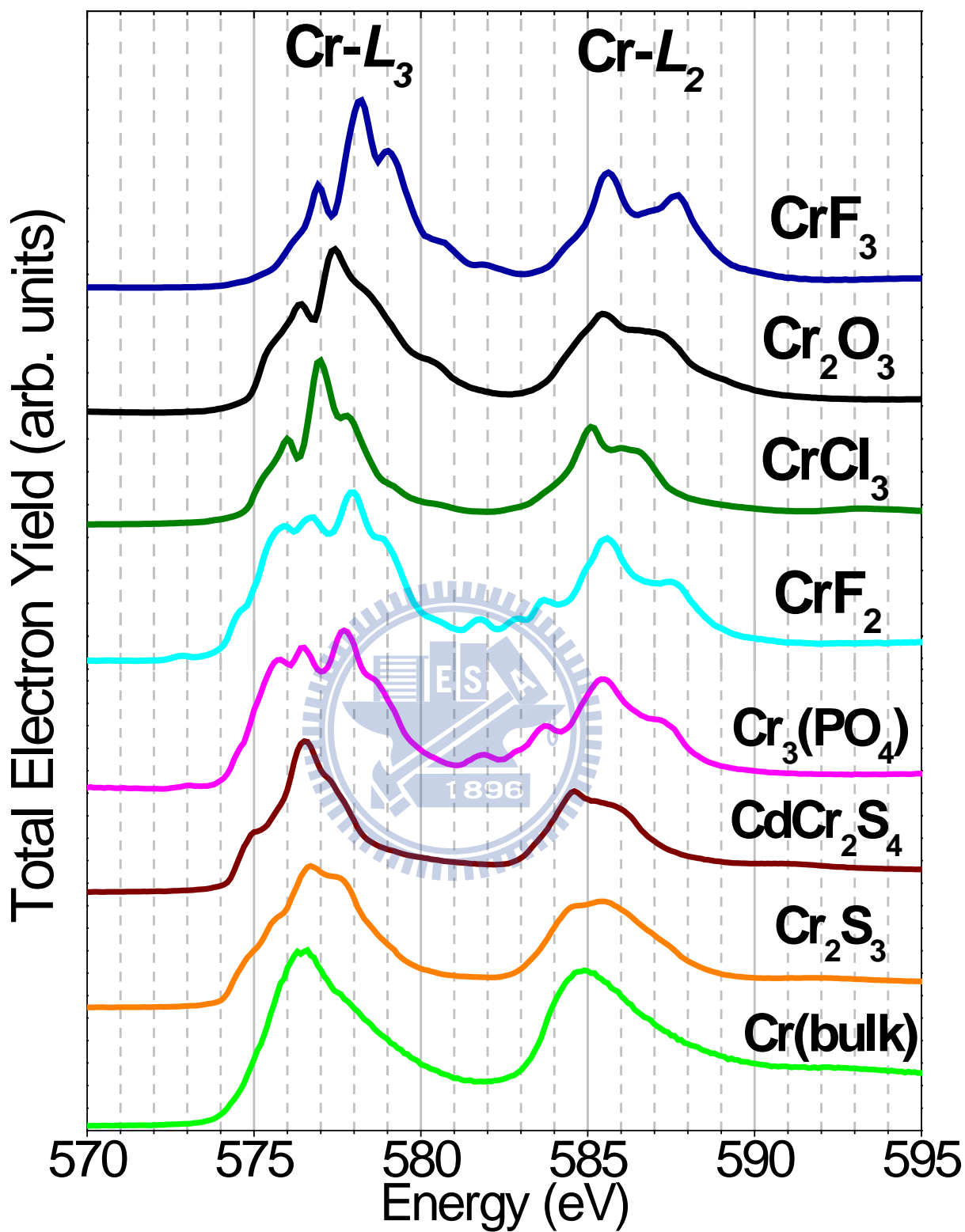


圖 5- 3 Cr *L*-edge 之 XANES 光譜。

5.2 CdCr₂S₄ XANES 光譜分析

CdCr₂S₄在磁性量測上，樣品之鐵磁相變溫度 $T_c=84$ K，由磁滯曲線可以看出軟鐵磁行為如圖5-4所示[1]；在電性量測上，電阻率從剛開始的半導體行為，經由施加高電場而引發金屬-絕緣相變，且觀察到巨磁阻的特性如圖5-5~7所示[1]。如前一章所述，含有磁阻之樣品會有價數分離現象產生，故欲探討CdCr₂S₄中Cr之價數是否分離。

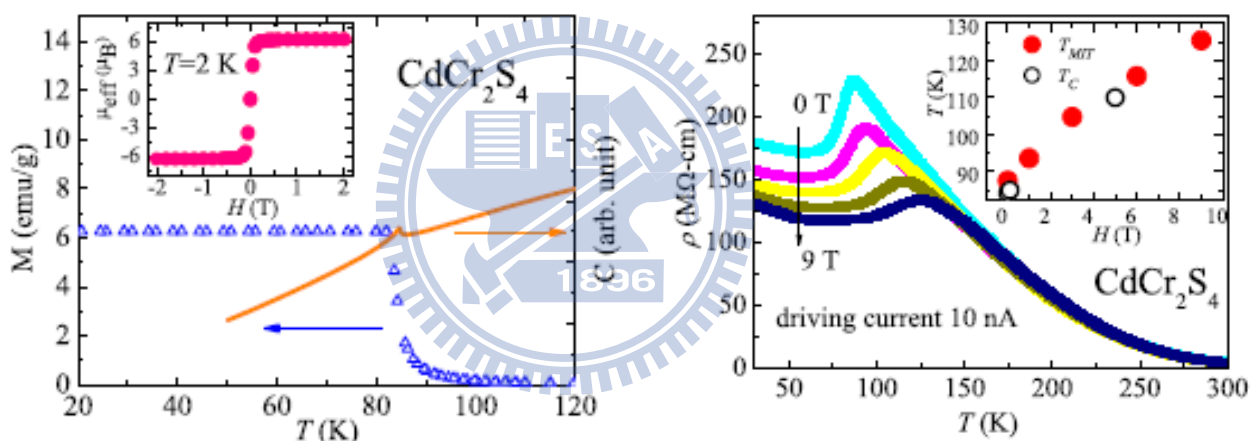


圖 5-4 CdCr₂S₄ 之 M - T 、 C - T 、 M - H 曲線。[1]

圖 5-5 不同磁場下 CdCr₂S₄ 之 ρ - T 曲線。[1]

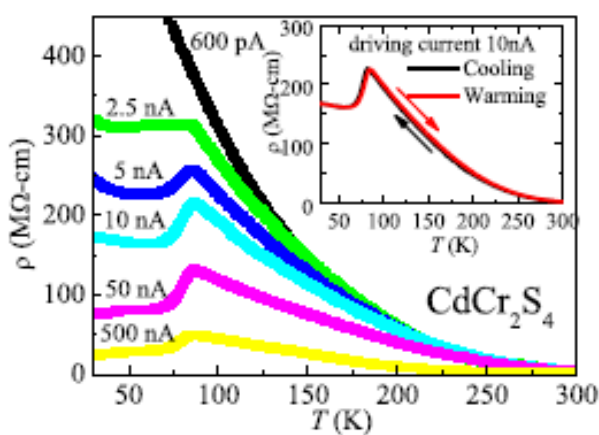


圖 5-6 不同電流下 CdCr₂S₄ 之 ρ - T 曲線。[1]

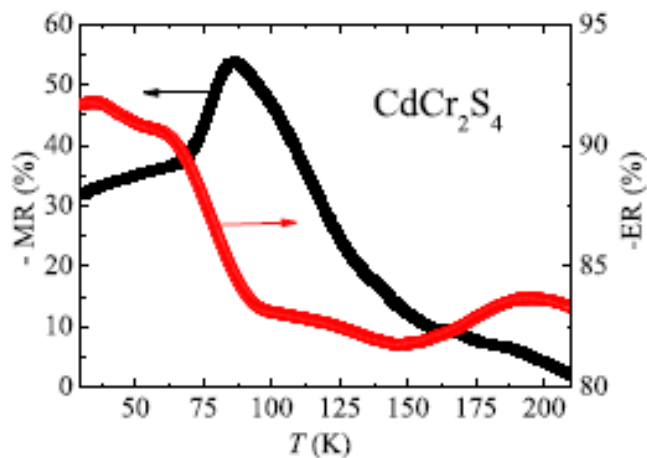


圖 5-7 CdCr₂S₄ 之 MR - T 、 ER - T 曲線。[1]

從鉻化合物價數圖(圖 5-2)可知， CdCr_2S_4 與 Cr_2S_3 的價數均為二價，且 Cr *K*-edge 與 *L*-edge 之 XANES 光譜均無價數分離現象產生。 CdCr_2S_4 與 Cr_2S_3 中 Cr 的六個配位為 S，其電負性(Electronegativity)較 O 及 Cl 小的多 (見表 5-1) [27]，共價性較強，也就是在化合物中搶電子的能力較弱，導致 Cr 外層 3*d* 軌域實際上的電子數較接近 4 個，卻不是預期中的 3 個電子。

Element	F	O	Cl	Br	I	S
Electronegativity	3.98	3.44	3.16	2.96	2.66	2.58

表 5-1 各配位元素之電負性，使用 Pauling scale。[27]

5.3 $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ 自旋組態分析

為了確定 $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ 之自旋組態，進行了 XANES 及磁性量測的實驗。

由 Cr *L*-edge 光譜(圖 5-9)可知， $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ 與 CrF_2 光譜極為相似，顯示出兩者的電子組態雷同。由文獻上得知 CrF_2 為 high spin state 如圖 5-8 所示 [28]，即 Cr 外層 3*d* 電子自旋方向相同，total spin $S = 2$ ，因此可推斷 $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ 亦為 high spin state。

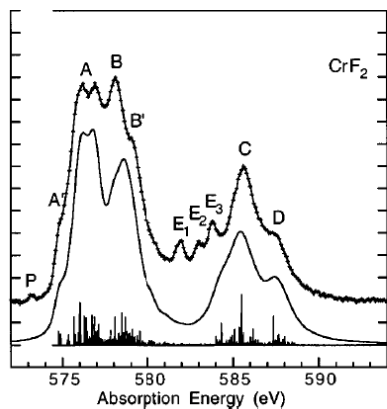


FIG. 1. The absorption spectra at the $L_{2,3}$ edges for K_2CrO_4 , Cr_2O_3 , and CrF_2 (solid lines with + markers). Below each experimental spectrum the theoretical calculations with stick diagrams are shown.

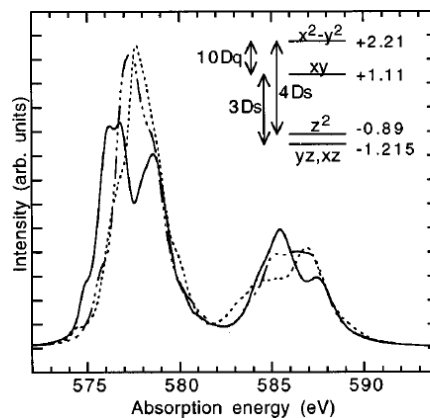


FIG. 2. The theoretical calculations for a $d^4 D_{4h}$ symmetry with constant $10Dq$ of 1.1 eV and $Ds=775$ meV (solid line), $Ds=400$ meV (dash dotted line), and $Ds=0$ meV (dotted line). The spectra are aligned along the downgoing slopes of the L_3 and L_2 edges. In the insert the $3d$ orbital level diagram is plotted for $10Dq=1.1$ eV and $Ds=775$ meV.

圖 5-8 實驗和理論計算之 CrF_2 Cr L -edge 吸收光譜及電子組態。[28]

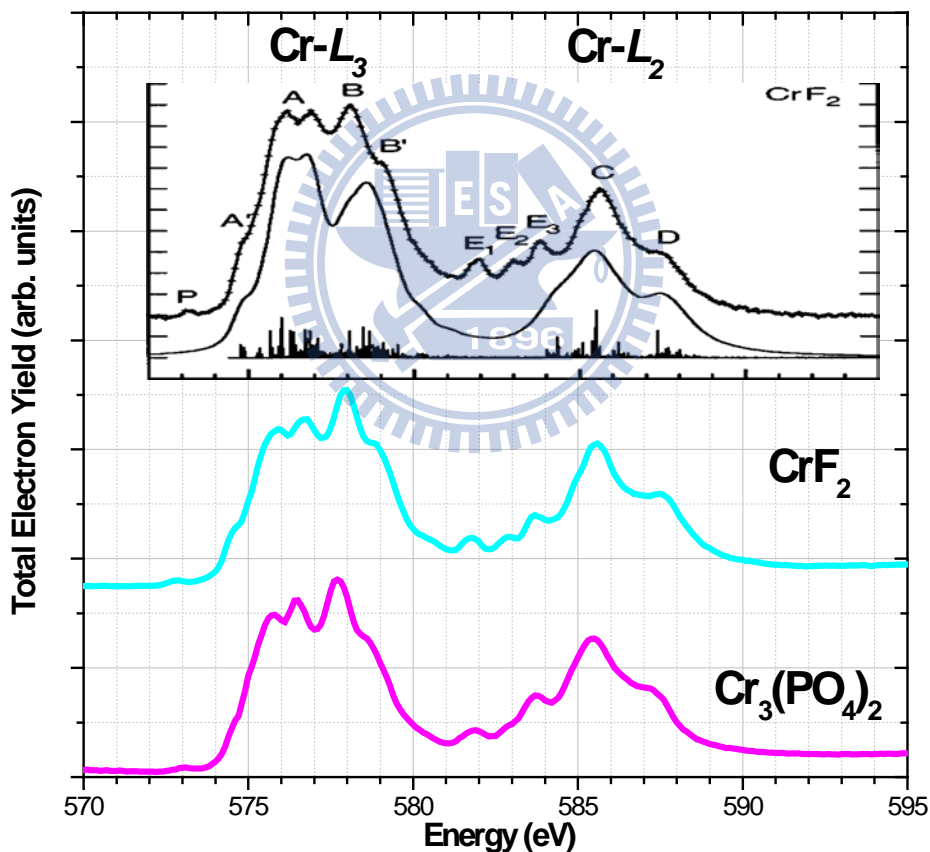


圖 5-9 CrF_2 、 $Cr_3(PO_4)_2$ 之 Cr L -edge 吸收光譜。[28]

另一方面，由磁性量測 $Cr_3(PO_4)_2$ 的 $\chi_M^{-1}-T$ 曲線(見圖 5-10)，其斜率代入 Curie-Weiss law 求得自旋組態，如下：

$$\chi_M \cong \frac{N_A J(J+1)g^2 \mu_B^2}{3k_B(T-\theta)} = \frac{C}{(T-\theta)} \quad (\text{when } \frac{\mu_B B}{k_B T} \ll 1)$$

鐵族離子： $g = 2$ ； $J = S$

$$N_A = 6.022 \times 10^{23} ; \mu_B = 9.274 \times 10^{-21} \text{ (emu = erg/G)} ; k_B = 1.381 \times 10^{-16} \text{ (erg/K)}$$

$\theta > 0$ 是鐵磁性； $\theta = 0$ 是順磁性； $\theta < 0$ 是反鐵磁性

n ：一個分子內含幾個磁性原子

$$\left(\frac{\chi_M^{-1}}{T-\theta} \right)^{-1} \cong \frac{nN_A J(J+1)g^2 \mu_B^2}{3k_B}$$

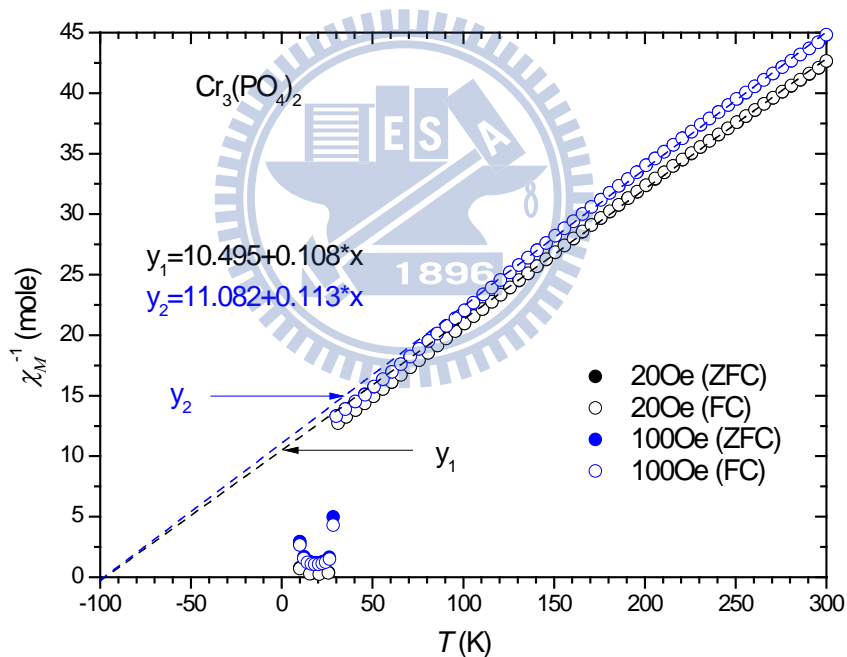


圖 5-10 $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ 之 $\chi_M^{-1}-T$ 曲線。

$$H = 200\text{Oe} : (0.108)^{-1} \cong \frac{3N_A S(S+1)g^2 \mu_B^2}{3k_B} \Rightarrow S \approx 2.03$$

$$H = 100\text{Oe} : (0.113)^{-1} \cong \frac{3N_A S(S+1)g^2 \mu_B^2}{3k_B} \Rightarrow S \approx 1.98$$

d^4 - $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ 為高自旋組態。

5.4 CuCrO₄ XANES 光譜分析

在交大物理所李佩茹學姐的碩士論文[4]，進行了 Cu *L* 和 *K*-edge 之 X 光吸收光譜(XANES)實驗。圖 5-11 為 Cu *K*-edge 之 XANES 光譜，而圖 5-12 為圖 5-11 部份能量尺度放大，圖 5-13 為反曲點能量與銅價數關係圖是將圖 5-11 之吸收邊緣微分，利用其第一曲點作為判別銅價數與光子能量偏移的依據。論文中發現，能量位置位於 8981 eV 有一反曲點其約為 Cu^{1.4+}之特徵，而位於 8987.4 eV 亦有另一反曲點其為 Cu³⁺之特徵，說明了此樣品出現 2 種 Cu 之特徵。圖 5-14 為 Cu *L*-edge 之 XANES 光譜，圖中 YBa₂Cu₃O_{6.9} 存在 Cu²⁺與 Cu³⁺之特徵，而 Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba₂Cu₃O₆ 存在 Cu²⁺與 Cu¹⁺之特徵[5]，在 Cu *L*_{III}-edge 中此樣品之能量位置位於 930.8 eV，比 CuO(Cu²⁺)位於 931.2 eV 來的低，但位於 933 eV 又出現另一個光譜權重被認為是+3 價銅的貢獻。此現象與 YBa₂Cu₃O_{6.9} 中的 Cu *L*_{III}-edge 特徵相似[6][7]，所以 Cu *K*-edge 與 Cu *L*-edge 之 XANES 光譜的結果是一致，即表示此樣品的 Cu 存在著 Cu^{1.4+}與 Cu³⁺ 兩種不同價數。

而由 5.1 節得知 CuCrO₄ 中的 Cr 價數為+6，也可以輔助確定 CuCrO₄ 中的 Cu 若含有比+2 價高的價數，應混有另一比+2 價低的價數，以符合樣品之電中性。

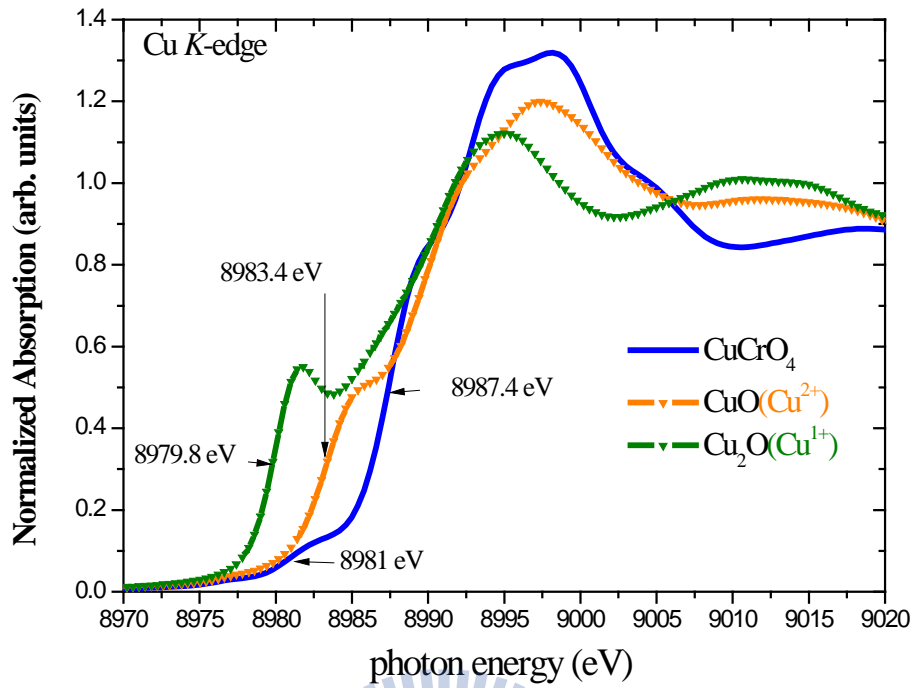


圖 5-11 室溫下 CuCrO₄ 與標準樣品 Cu K-edge 之 XANES 光譜比較。箭頭代表其吸收邊緣微分之反曲點能量位置。[4]

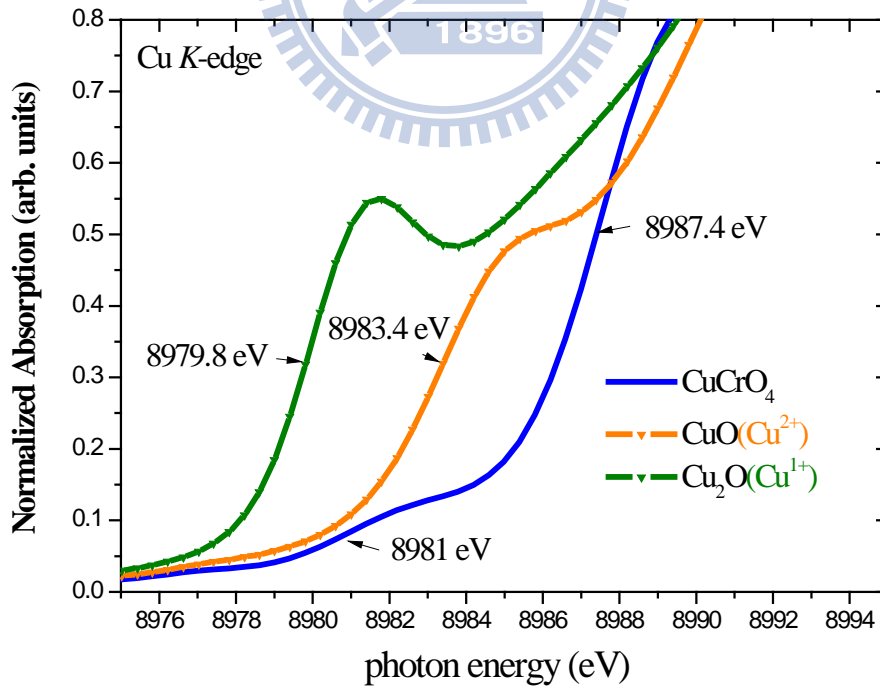


圖 5-12 為圖 5-2 能量 E=8975~8995 eV 的局部放大。[4]

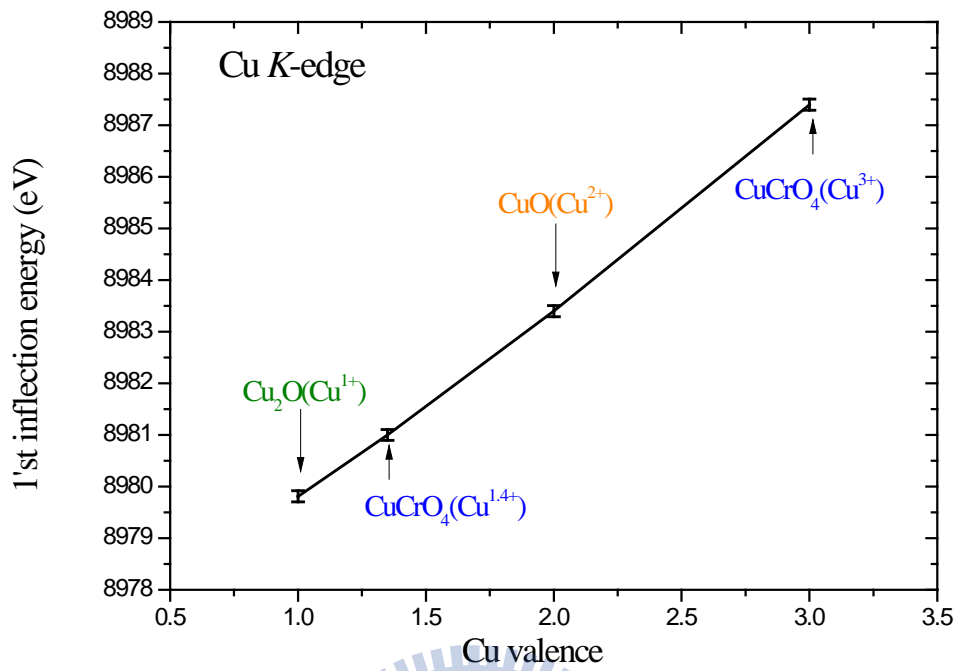


圖 5-13 Cu K-edge 反曲點能量與銅價數關係圖。[4]

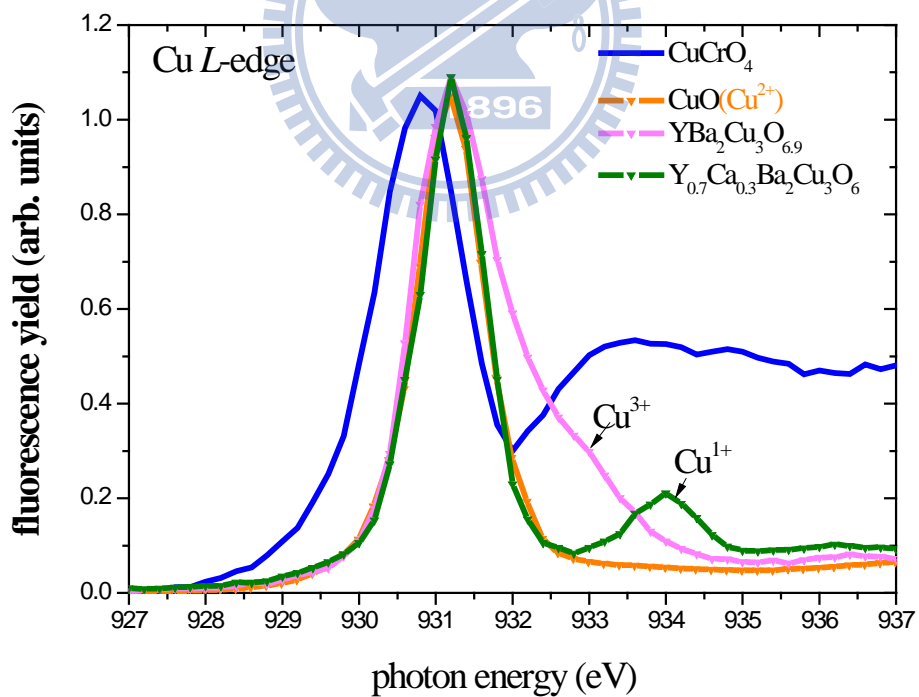


圖 5-14 CuCrO_4 與標準樣品 Cu L_{III} -edge 之 XANES 光譜比較。[4]

5.5 CrF₃ XANES 光譜分析

由 Cr *K*-edge 與 *L*-edge 之 XANES 光譜(圖 5-1、5-3)可看出，CrF₃ 遠遠偏離三價的 Cr₂O₃ 和 CrCl₃，導致無法加入 CrF₃ 為參考樣品，故欲探討 F 配位對 Cr⁺³ 的引響。

在 J. Zaanen 等人所發表的論文提到[9]，由多體理論(many-body theory)解釋，離子性較強的 NiF₂ 因電荷從配位 F 轉移到中心 Ni 的電荷轉移能(charge-transfer energy)非常大，電荷無法輕易轉移，所以其基態非常接近 $|d^8\rangle$ ；而共價性較強的 NiI₂ 電荷轉移能較小，其基態為相同權重的 $|d^8\rangle$ 和 $|d^9L\rangle$ 配置，使得光譜往低能量位置移動，如圖 5-15。因此 CrF₃ 的基態應為 $|d^3\rangle$ 而 Cr₂O₃、CrCl₃ 的基態應為 $|d^3\rangle$ 和 $|d^4L\rangle$ 混合配置。然而在 CrCl₂ 與 CrF₂ 中，因為一個鉻離子得到的電荷由兩個配位離子提供，比三價鉻化合物由三個配位離子提供來的少，電負性的影響較不明顯，見圖 5-16。

上述理論說明了配位之電負性在吸收光譜中扮演著重要的角色，在使用吸收光譜判斷價數時，可能應把不同配位離子之樣品分別作價數圖，才能判斷出正確之價數。

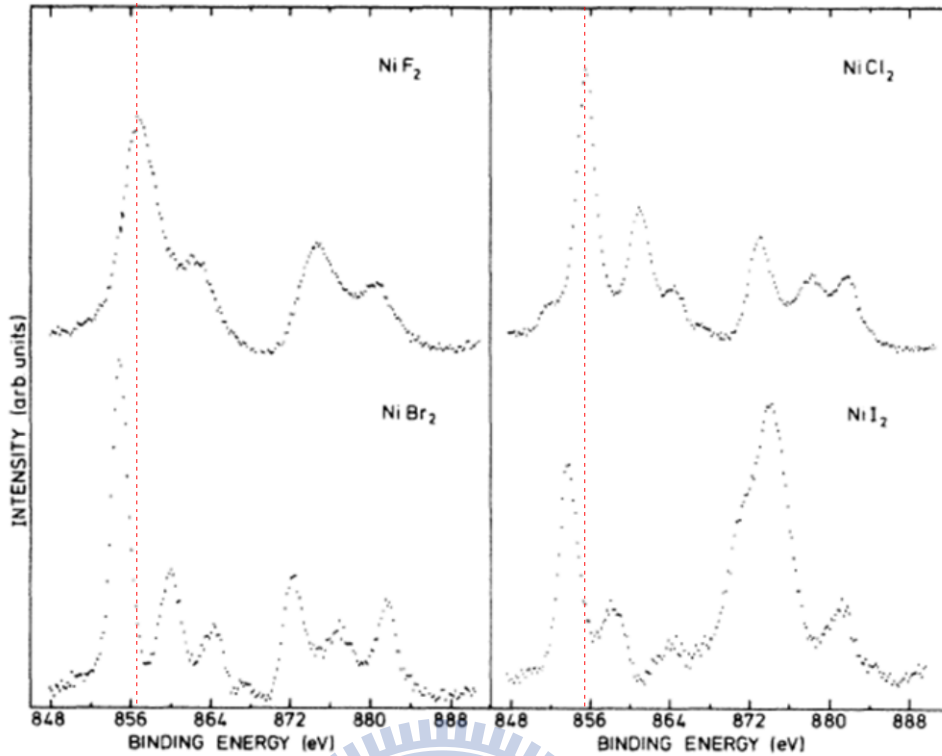


圖 5-15 NiF₂、NiCl₂、NiBr₂ 及 NiI₂ Ni L-edge X 光電子能譜(XPS)。 [9]

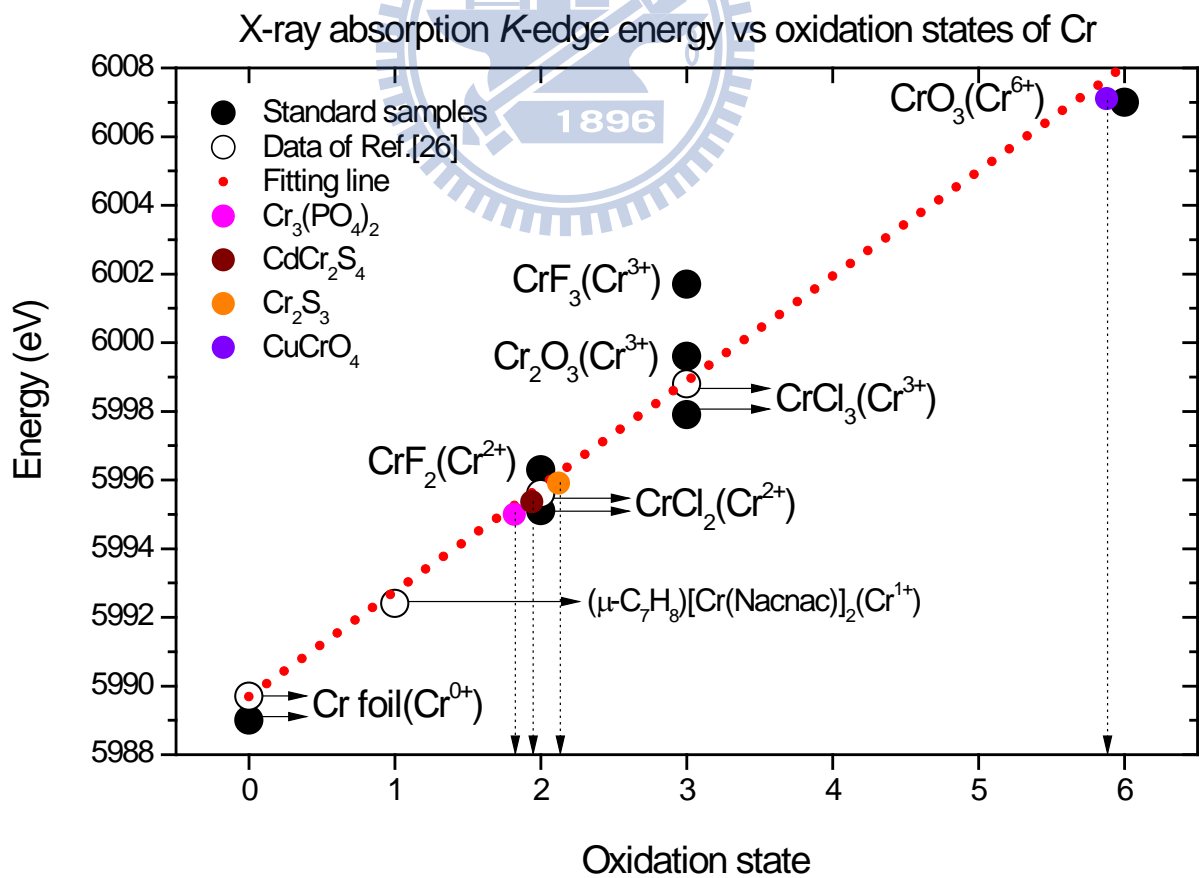


圖 5-16 加入 CrF₃ 之鉻化合物價數圖。

第六章 結論與未來展望

從 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ O *K*-edge 光譜可知，Jahn-Teller distortion 是在順磁絕緣-鐵磁金屬相變溫度之下變弱，鐵磁金屬態的樣品因具有雙重交換機制所以只存在極少數的相干極化子；然而從 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.6、0.8$) O *K*-edge 光譜可知，Jahn-Teller distortion 是發生在電荷有序相變溫度之下，且樣品中的相干極化子(短程的電荷有序)轉變為長程的電荷有序。Jahn-Teller distortion 的產生也說明了在電荷有序相變溫度下，相干極化子使得電荷載子被侷限在 Mn^{+3} 中，錳離子價數是不平均的分佈。

變溫下 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 和 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.6、0.8$) 之 Mn *K*-edge XANES 光譜中，也因 Jahn-Teller distortion 的效應，在 pre-edge 的光譜權重有著相反的強度變化。

變溫下 $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ 和 $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$ 的 Mn *L*-edge、*K*-edge XANES 中，光譜能量位置幾乎沒有變化，呈現的光譜可能為價數較小差異之兩種錳離子光譜疊加後的結果。利用 5.75% $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 和 4.25% CaMnO_3 疊加之 Mn *K*-edge 光譜證實，無法從 Mn *K*-edge 光譜觀察價數分離的現象，呈現的光譜為平均的價數。

另一部份，於 Cr *K*-edge XANES 光譜實驗中，完成了鉻化合物價數圖，

從圖中的資訊判斷出：

1. Cr_2S_3 與 CdCr_2S_4 為 Cr^{+2} 。 CdCr_2S_4 在光譜中呈現接近單一 2+價數，然無價數分離之現象發生；其 S 配位之電負性較 O 及 Cl 小的多，共價性較強，導致 CdCr_2S_4 實際上 Cr 的價數為正二價。
2. $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ 為 Cr^{+2} 。 $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ 在 Cr *L*-edge 光譜中及磁性量測均證明了 $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ 為 high spin state。
3. CuCrO_4 為 Cr^{+6} 。 CuCrO_4 中 Cr 的價數為正六價，可以輔助說明 CuCrO_4 中存在著 $\text{Cu}^{1.4+}$ 與 Cu^{3+} 兩種不同價數，有價數分離的現象。、與未來可再次使用此圖來判斷新樣品中 Cr 的價數。

因電負性的影響， CrF_3 的基態應為 $|d^3\rangle$ 而 Cr_2O_3 、 CrCl_3 的基態應為 $|d^3\rangle$ 和 $|d^4L\rangle$ 混合配置，在 Cr *L*-edge、*K*-edge 光譜中， CrF_3 能量位置都遠高於同 Cr_2O_3 和 CrCl_3 。然而在二價鉻化合物中，由配位離子得到的電荷比三價鉻化合物來的少，電負性的影響較不明顯。配位之電負性在吸收光譜中扮演著重要的角色，在使用吸收光譜判斷價數時，應把不同配位離子之樣品分別作價數圖，才能判斷出正確之價數。

尚待解決問題：在鏷鈣錳氧中，價數分離現象是在相變溫度之上或之下發生仍在研究討論中。 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 在 $T < T_C$ 是否還存在相干極化子？此外，應由 *L*-edge、*K*-edge 吸收邊緣能量位置來決定離子價數，還是由 *L*-edge 光譜形狀來決定價數較為正確。

參考文獻

- [1] C. P. Sun, C. L. Huang, C. C. Lin, J. L. Her, C. J. Ho, J.-Y. Lin, H. Berger, and H. D. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 122109 (2010).
- [2] C. Zener, *Phys. Rev.* **81**, 440 (1951).
- [3] H. T. Jeng, G. Y. Guo, and D. J. Huang, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 156403 (2004).
- [4] 李佩茹，碩士論文，” 過渡金屬氧化物之近緣吸收光譜研究”，交通大學，(2008)。
- [5] 林沛宏，碩士論文，”銅氧化物超導體 T_c 與銅氧面電洞之研究”，交通大學，(2003)。
- [6] M. A. van Veenendaal and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **49**, 3473 (1994).
- [7] M. Merz, N. Nücker, P. Schweiss, S. Schuppler, C. T. Chen, V. Chakarian, J. Freeland, Y. U. Idzerda, M. Kläser, G. Müller-Vogt, and Th. Wolf, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5192 (1998).
- [8] J. H. Jung, K. H. Kim, D. J. Eom, and T. W. Noh, *Phys. Rev. B* **55**, 15489 (1997).
- [9] J. Zaanen, C. Westra, and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **33**, 8060 (1986).
- [10] D. Volja, W. G. Yin, W. Ku, *Europhys. Lett.* **89**, 27008 (2010).

- [11] Y. C. Tsai, P. Y. Wang, S. A. Chen, and J. M. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 26 (2007).
- [12] S. Mori, C. H. Chen, and S. W. Cheong, *Nature* **392**, 473 (1998).
- [13] 劉祥麟，物理雙月刊，第二十四卷五期 645 頁(2002)。
- [14] Y. Tokura, *Colossal Magnetoresistive Oxides*, Gordon and Breach Science Publishers, Ed. Y. Tokura (2000).
- [15] J. M. Tranquada, B. J. Sternlieb, J. D. Axe, Y. Nakamura, and S. Uchida, *Nature* **375**, 561 (1995).
- [16] C. P. Adam, J. W. Lynn, Y. M. Mukovskii, A. A. Arsenov, and D. A. Shulyatev, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3954 (2000).
- [17] E. Dagotto, *New J. Phys.* **7**, 67 (2005).
- [18] T. Hotta, A. L. Malvezzi, and E. Dagotto, *Phys. Rev. B* **62**, 9432 (2000).
- [19] User`s Manual of the 6m-HSGM Beamline at SRRC. May 1996.
- [20] S. Eisebitt, T. Böske, J. E. Rubensson, and W. Eberhardt, *Phys. Rev. B* **47**, 14013 (1993).
- [21] P. R. Sagdeo, S. Anwar, and N. P. Lalla, *Sol. St. Comm.* **137**, 158 (2006).
- [22] N. Mannella, A. Rosenhahn, M. Watanabe, B. Sell, A. Nambu, S. Ritchey, E. Arenholz, A. Young, Y. Tomioka, and C. S. Fadley, *Phys. Rev. B* **71**, 125117 (2005).

- [23] W. J. Chang, J. Y. Tsai, H. T. Jeng, J. Y. Lin, Kenneth Y. J. Zhang, H. L. Liu, J. M. Lee, J. M. Chen, K. H. Wu, T. M. Uen, Y. S. Gou, and J. Y. Juang, *Phys. Rev. B* **72**, 132410 (2005).
- [24] Y. T. Tsai, W. J. Chang, S. W. Huang, J. Y. Lin, J. Y. Lee, J. M. Chen, K. H. Wu, T. M. Uen, Y. S. Gou, J. Y. Juang, *Physica B* **404**, 1404 (2009).
- [25] X. G. Li, R. K. Zheng, G. Li, H. D. Zhou, R. X. Huang, J. Q. Xie, and Z. D. Wang, *Europhys. Lett.* **60**, 670 (2002).
- [26] Y. C. Tsai, P. Y. Wang, S. A. Chen, and J. M. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 8066 (2007).
- [27] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 3570 (1932).
- [28] C. Theil, J. van Elp, and F. Folkmann, *Phys. Rev. B* **59**, 7931 (1999).
- [29] N. Vasiliev 教授提供。
- [30] R. Glaum, A. Schmidt, *Z. anorg. allg. Chem.* **623**, 1672 (1997).