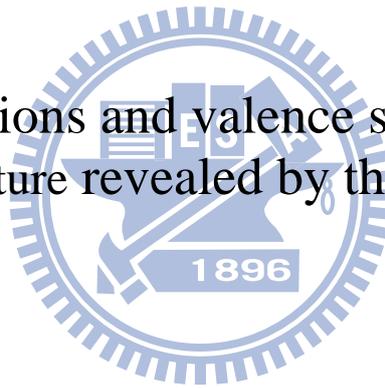


國立交通大學  
物理研究所  
碩士論文

以吸收光譜研究鈣鈦礦結構中鈷氧化物自旋態  
與鈷離子價數

Spin configurations and valence states of cobalt ions in  
perovskite structure revealed by the XAS spectroscopy



研究生：高政男

指導教授：林俊源 教授

中華民國一零一年七月

# 以吸收光譜研究鈣鈦礦結構中鈷氧化物自旋態與鈷離子價數

學生：高政男

指導教授：林俊源 教授

國立交通大學物理研究所碩士班

## 摘要

在許多過度金屬氧化物之中，鈷氧化物在價態與自旋態上展現了非常豐富的變化。本實驗是以  $Re_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$  ( $Re=Eu, Sm$ ;  $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) 與等樣品進行一系列變溫之 O *K*-edge、Co *K*-edge 和 Co *L*-edge 之 X 光近緣吸收光譜(XANES)，研究  $Re_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$  ( $Re=Eu, Sm$ ;  $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) 光譜權重隨鈣參雜之含量變化，進而探討在電子自旋態與價態變化之機制。由結果推論鈷離子在低摻雜( $x=0.1, 0.2$ )時，價數與氧缺陷共同平衡離子價數，因此可以同時觀察到價數增加與自旋態改變的特徵；而高摻雜樣品，鈷離子價數不在隨著鈣含量而增加，平衡離子價數的工作則全由氧缺陷貢獻，進而使自旋態由低自旋轉變為高自旋態。

本論文亦在  $ReCo_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ (其中  $Re=Eu$ 、 $La$  和  $Pr$ )樣品以及  $PrSrCoMnO_{6-\delta}$  樣品進行  $Co$  和  $Mn$  的  $L$ 、 $K$ -edge 及  $O$   $K$ -edge XANES 光譜實驗，探討不同稀土族化合物其過渡金屬離子之電子組態，並討論是否有可能在鈣態礦結構中發現  $Co^{+3}$  離子高自旋態的貢獻。由實驗結果判斷， $ReCo_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ (其中  $Re=Eu$ 、 $La$  和  $Pr$ )樣品鈷、錳離子價數分別為+2 價與+4 價。但當我們利用  $Sr$  取代  $Pr$  後可以觀察出，錳離子維持在+4 價，而鈷離子價數已轉變為+3 價，並且自旋態也與低自旋態之光譜形狀大為不同。



# Spin configurations and valence states of cobalt ions in perovskite structure revealed by the XAS spectroscopy

student : Cheng-Nan Kao

Advisor : Dr. Jiunn-Yuan Lin

Institute of physics  
National Chiao Tung University

## Abstract

Soft x-ray absorption spectroscopy at the Co  $L_{2,3}$   $K$ -edge and O  $K$ -edges was employed as an idea tool to examine the valence states and spin configurations of the Co ions in the perovskite compounds, such as  $Re_{1-x}A_xCoO_3$  ( $Re$  is Eu or Sm,  $A$  is Co). Depending on the substitution level  $x$  of calcium, our spectra show the existence of low-spin and high-spin  $Co^{+3}$  and a few high-spin  $Co^{+4}$  ions associated with octahedral and pyramidal oxygen coordinations in the compounds. The valence changes of Co ions are not propotional to the levels of calcium ( $x$ ).

We also measured Co and Mn  $L$ ,  $K$ -edge XAS on  $Re_2CoMnO_6$  ( $Re=Eu, Pr, \text{ and } La$ ) and  $PrSRCoMnO_{6-\delta}$  samples. Our XAS spectra

clarify the valence states of Co and Mn ions in the samples. We also found that the valence states of the transition-metal ions is  $\text{Mn}^{+4}/\text{Co}^{+2}$  which cannot be understood by the simple estimation of ionization energy. And the valence states of the Co ions in  $\text{PrSRCoMnO}_6$  is +3 , and the spin state is high spin different from low spin in  $\text{Pr}_2\text{CoMnO}_6$ .



## 謝辭

首先，感謝我的家人，讓我能完全沒有後顧之憂的讀完碩士班，也不斷鼓勵我在挫折中要繼續支持與努力，真不愧是我人生中強壯的避風港，爸媽我愛你們。

很感謝在碩士班的旅途中，不斷給予磨練與建議的指導的林俊源教授，在經過老師的訓練下，我想對我人生往後的改變與幫助是永遠存在的。或許老師真的很嚴厲，但就像老師常常說的，「這些要求對我一點也沒有好處，這些要求是對誰有好處??是你！」，所以我想以後不論是在業界還是學界，老師要求的這些做事方法與思考模式都是非常重要的。

也很感謝實驗室的各位同學，孟恭、榜首哥、誠文、翹屁、CA大哥、怡姍大姊、宗諺、嘉瑋、珮茹學姊、雅玲學姊、智匡、沛珊、蔡婷、堯薇、張小姐、韋呈、蕭雁夫、永軒姐姐、陳卻諺、G米、瑞辰、物理所的各位真的是大感謝啊！（順序沒有意義，人數眾多不及繁載。）更重要的是同步輻射 BL20A 經理人李振民大哥，在我們不論是有理的要求，無理的要求都耐心指導與幫忙，若是沒有你我的實驗是無法完成的，真的是非常感謝。還有非常感激在 BL08B 給予指導的胡志偉 教授與孟傑學長，讓我能學習不同環境下的實驗方法與模式。以上，若有遺忘，我相信你是知道我是很感謝你的。

# 目錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	iii
謝辭.....	v
目錄.....	vi
表次.....	ix
圖次.....	x
第一章 緒論.....	1
1-1 實驗動機.....	1
1-2 實驗方法.....	3
第二章 材料與理論的簡介.....	4
2.1.1 $ReACoO_3$ 之簡介.....	4
2.1.2 晶體場分裂(Crystal Field Splitting).....	6
2.1.3 罕德定則(Hund's rule).....	6
2.1.4 Jahn-Teller distortion (JT).....	9
2.2 $ReACoMnO_{6-\delta}$ 材料簡介.....	10
第三章 實驗方法.....	12
3.1 樣品製備-粉末製備.....	12
3.1.1 $Re_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$ 之製備.....	12

3.3	特性量測之分析、裝置及原理介紹.....	13
3.3.1	X-ray 繞射分析 .....	13
3.3.2	X-ray 吸收光譜之原理簡介 .....	13
3.3.3	磁化率量測.....	19
3.3.4	X-ray 粉末繞射分析 .....	22
第四章	.....	26
4.1	實驗設計 .....	26
4.2	Co L-edge XANES 光譜分析 .....	27
4.3	Co K-edge XANES 光譜分析 .....	36
4.4	O K-edge XANES 光譜分析 .....	42
4.5	XRD 粉末繞射分析 .....	45
第五章	.....	49
5.1	實驗設計 .....	49
5.2	XANES 光譜分析.....	49
5.3	XANES 光譜數據擬合.....	57
第六章	結論與未來展望.....	62
附錄	XAS 理論模擬.....	64
	CTM4XAS 理論模擬 .....	64
	XTLSS 理論模擬.....	68

參考文獻..... 71



## 表 次

表 4-1 $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 樣品其氧缺陷與鈷離子價數對應表。.....	32
表 4-2 $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 樣品其氧缺陷與鈷離子價數對應表。.....	33
表 4-3 $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ( $x=0, 0.1, 0.2$ )樣品 XRD 粉末繞射數據 Rietvelt 精算結果。[2] .....	47
表 4-4 $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ( $x=0, 0.1, 0.2$ )樣品室溫下各鍵長數據。[2].....	47
附錄	
表 1 為 XTLS 程式理論模擬參數。.....	68
表 2 模擬低自旋態全段 Gaussian 與 Lorentzian 函數的半高寬。.....	69
表 3 模擬高自旋態全段 Gaussian 與 Lorentzian 函數的半高寬。.....	69



## 圖 次

圖 1-1 X-光吸收光譜 CoK-edge。	1
圖 2-1 $\text{EuCoO}_3$ 鈣鈦礦結構示意圖。	5
圖 2-2 $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 之 ZFC 模式磁化率數據圖; $H=0.1\text{ T}$ , 虛線為 $\text{EuCoO}_3$ 樣品內 $\text{Eu}^{3+}$ van Vleck 之貢獻計算值圖	5
2-3 $\text{CoO}_6$ 結構。	5
圖 2-3 $\text{CoO}_6$ 結構。	6
圖 2-4 鈣鈦礦結構及其過渡金屬 3d 電子軌域對稱性示意圖。	7
圖 2-5 $d^6$ 電子在不同晶格場內自旋態示意圖。	8
圖 2-6 Jahn-Teller 電子能階分裂示意圖。	9
圖 2-7 $\text{LaCaMnCoO}_6$ 之雙鈣鈦礦結構示意圖。	10
圖 2-8 為 $\text{LaSrMnCoO}_6$ 在 $10\text{ k Oe}$ 下磁化率對溫度之數據圖。	11
圖 2-9 為 $\text{LaSrMnCoO}_6$ 在 $10\text{ k Oe}$ 下 ZFC 磁化率倒數對溫度數圖。	11
圖 3-1 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。	17
圖 3-2 6m HSGM 光束線光學系統配置圖。	18
圖 3-3 光子能量與銅的吸收截面關係圖。	20
圖 3-4 BL17C1 光束線之重要組件配置。	21
圖 3-5 MPMS 基本構造圖。	22
圖 4-1 $\text{EuCoO}_3$ 與 $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{Cl}$ 之 Co L-edge XANES 光譜。	27
圖 4-2 $\text{LaCoO}_3$ 、 $\text{BaCoO}_3$ 和 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ 之 Co L-edge XANES 光譜。	28

圖 4-3 (a)77 K, (b)300 K 之 $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 樣品之 Co <i>L</i> -edge XANES 光譜比較。	32
圖 4-4 (a)77 K, (b)300 K 之 $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 樣品之 Co <i>L</i> -edge XANES 光譜比較。	32
圖 4-5 T=250 K 之 $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 樣品 Co <i>L</i> -edge XANES 光譜 (BL20A)。	33
圖 4-6 T=250 K 之 $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 樣品 peak b 能量位置趨勢圖。	33
圖 4-7 T=300 K 之 $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 樣品 Co <i>L</i> -edge XANES 光譜	34
圖 4-8 T=300 K 之 $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 樣品 peak b 之能量位置趨勢圖。	34
圖 4-9 $\text{Sm}_{1-x}\text{CaCoO}_{3-\delta}$ ; (x=0.1, 0.3) XANES 光譜 Co <i>L</i> <sub>3</sub> -edge 歸一化之結果。	35
圖 4-10 將 $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ; (x=0.1, 0.3) (真空內切除表面)與 $\text{SmCoO}_3+0.1\text{CaCO}_3$ 粉末 XANES 光譜 Co <i>L</i> <sub>3</sub> -edge 歸一化之結果。	35
圖 4-11 從 Ref. 15, Co K-edge 的 X 光吸收光譜(a)包含標準樣品 CoO、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 等樣品。(b)橫軸能量以圖(a)中標準樣品 CoO 的主峰值為”0”(c)標準樣品隨鈷價數變化吸收邊緣能量偏移。	37
圖 4-12 $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 樣品 Co <i>K</i> -edge X 光吸收光譜主峰歸一化	39
圖 4-13 將圖 4-12 取其能量強度 0.5 處能量位置作圖。	39
圖 4-14 $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 樣品 Co <i>K</i> -edge X 光吸收光譜主峰歸一化。	40

圖 4-15 將圖 4-14 取其能量強度 0.5 處能量位置作圖。	40
圖 4-16 $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 樣品 Co <i>K</i> -edge 其 pre-edge 處。	41
圖 4-17 $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 樣品 Co <i>K</i> -edge 其 pre-edge 處。	41
圖 4-18 變溫下 $\text{LaCoO}_3$ 之 O <i>K</i> -edge XANES 光譜。	43
圖 4-19 變溫下 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 之 O <i>K</i> -edge XANES 光譜。	43
圖 4-20 $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 之 O <i>K</i> -edge X 光吸收光譜。	43
圖 4-21 $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 之 O <i>K</i> -edge X 光吸收光譜。	44
圖 4-22 $\text{Re}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 之 O <i>K</i> -edge X 光吸收光譜。	44
圖 4-23 $\text{EuCoO}_3$ 樣品之 XRD 粉末繞射圖譜。	47
圖 4-24 $\text{CoO}_6$ 八面體結構示意圖。	47
圖 5-1 (a) $\text{EuCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ Co <i>L</i> -edge 吸收光譜。(b) $\text{EuCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ Mn <i>L</i> -edge 吸收光譜。	52
圖 5-2 (a) $\text{LaCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ Co <i>L</i> -edge 吸收光譜。(b) $\text{LaCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ Mn <i>L</i> -edge 吸收光譜。	52
圖 5-3 室溫下 $\text{Re}_2\text{CoMnO}_6$ 與 $\text{PrSrCoMnO}_{6-\delta}$ 與標準樣品之 Co <i>L</i> -edge 與 Mn <i>L</i> -edge 之 XANES 光譜比較。	53
圖 5-4 室溫下 $\text{Re}_2\text{CoMnO}_6$ 與 $\text{PrSrCoMnO}_{6-\delta}$ 與標準樣品 Mn <i>L</i> -edge 之 XANES 光譜比較。	54
圖 5-5 (a) $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$ (b) $\text{LS-EuCoO}_3+\text{HS-CoO}$ 、(c) $\text{HS-Sr}_2\text{CoO}_3\text{Cl}+\text{HS-CoO}$ 、	

(d) HS-Sr <sub>2</sub> CoO <sub>3</sub> Cl、(d) LS-EuCoO <sub>3</sub> 、(f)HS-CoO 之 Co L-edge 光譜比較。	55
圖 5-6 Re <sub>2</sub> CoMnO <sub>6</sub> 與 PrSrCoMnO <sub>6-δ</sub> 與標準樣品之 Co K-edge XANES 光譜比較。	55
圖 5-7 Re <sub>2</sub> CoMnO <sub>6</sub> 與 PrSrCoMnO <sub>6-δ</sub> 與標準樣品之 Mn K-edge XANES 光譜比較。	56
圖 5-8 PrSrCoMnO <sub>6-δ</sub> 、EuCoO <sub>3</sub> 、CaMnO <sub>3</sub> 與 LaMnO <sub>3</sub> 樣品 O K-edge XANES 光譜比較。	56
圖 5-9 為(a)PrSrCoMnO <sub>6-δ</sub> 之 Co L-edge XAS 吸收光譜實驗數據，(b)為理論模擬 CoO <sub>6</sub> octahedral 結構之 Co <sup>+3</sup> 離子高自旋態之結果，(c)Z. Hu[1]內 CoO <sub>5</sub> pyramidal 結構理論模擬 Co <sup>+3</sup> 離子高自旋態之結果，(d) EuCoO <sub>3</sub> 之 Co L-edge XAS 吸收光譜實驗數據，(e) 為理論模擬 CoO <sub>6</sub> octahedral 結構之 Co <sup>+3</sup> 離子低自旋態之結果，(f) Z. Hu[1]內 CoO <sub>6</sub> octahedral 結構理論模擬 Co <sup>+3</sup> 離子低自旋態之結果。	59
圖 5-10 M. Merz[25]文獻內鈷離子價數與自旋態之理論模擬與實驗數據。	60
圖 5-11 為 PrSrCoMnO <sub>6-δ</sub> 與 CoO <sub>2</sub> 之 Co L-edge XAS 吸收光譜實驗數據比較。	60
圖 5-13 為(a)PrSrCoMnO <sub>6-δ</sub> 之 Co L-edge XAS 吸收光譜實驗數據；在 CoO <sub>6</sub>	

octahedral 結構下  $\text{Co}^{+3}$  離子高自旋態與低自旋態比例(b)3 比 1、(c)2 比 1 之  
 理論數據疊加，(d) 為理論模擬  $\text{CoO}_6$  octahedral 結構之  $\text{Co}^{+3}$  離子高自旋態  
 之結果，(e)Z. Hu[1]內  $\text{CoO}_5$  pyramidal 結構理論模擬  $\text{Co}^{+3}$  離子高自旋態之  
 結果，(f) Z. Hu[1]內  $\text{CoO}_5$  pyramidal 結構理論模擬  $\text{Co}^{+3}$  離子低自旋態之結  
 果。.....61

圖 1 CTM4XAS 作業。.....64

圖 2 改變 10Dq 所模擬出  $\text{Co}^{+3}$  離子之 XAS 光譜。.....65

圖 3 XTLS 理論模擬程式作業介面與參數。.....66

圖 4 初始態與末態之參數設定。.....67



# 第一章 緒論

## 1-1 實驗動機

在許多過度金屬氧化物之中，鈷氧化物在價態與自旋態上展現了非常豐富的變化。 $Re_{1-x}A_xCoO_3$ 為傳統的perovskites  $ABO_3$ 結構， $Re$ 為Eu和Sm之稀土族元素， $A$ 為二價鹼土族元素， $Co$ 為過度金屬離子。在 $ReCoO_3$  此類鈷鈦礦結構樣品中，鈷離子被推定為+3價，其六顆電子皆處在 $3d$ -軌域。並且隨著在 $t_{2g}$ 與 $e_g$ 間的晶格場強度與Hund's coupling  $J_H$ 兩者之間的比例，會使 $Co^{+3}$ 離子可能展現出low-spin(LS,  $S=0$ )、high spin (HS,  $S=2$ )，甚至是intermediate spin (IS,  $S=1$ ) 等不同的自旋態。

另外， $ReAM_{1-x}M'_xO_6$ 為傳統的双perovskites結構， $Re$ 為稀土族元素， $A$ 為鹼土族元素， $M$ 與 $M'$ 為過度金屬元素。在J. Androulakis [3]中，利用XRD、磁性與電性量測對 $LaSrCoMnO_6$ 建立了一些基礎特性，他們假設樣品為cubic double perovskite並且樣品內的Mn為+4價，Co為+3價且處在中自旋態(intermediate-spin state,  $d^6$ ,  $S=1$ )或高自旋態(high-spin state,  $d^6$ ,  $S=2$ )，而 $PrSrCoMnO_6$ 與 $LaSrCoMnO_6$ 同系列，故欲探討不同稀土族化合物其過度金屬離子之價數與自旋態發生的物理現象。

在Z. Hu[1] 中對 $EuCoO_3$ 與 $Sr_2CoO_3Cl$ 兩個樣品建立了一些基礎特性，他們論證 $EuCoO_3$ 樣品中的 $Co^{+3}$ 離子為 $CoO_6$  octahedral cluster並且處在低自

旋態 (low-spin state,  $d^6$ ,  $S=0$ ) 而  $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{Cl}$  樣品中的  $\text{Co}^{+3}$  離子為  $\text{CoO}_5$  pyramidal cluster 並且處在高自旋態 (high-spin state,  $d^6$ ,  $S=2$ )。T.M. Vasilchikova[2] 假設用 +2 價鹼土族元素 Ca 取代 +3 價的稀土族元素 Eu，可能會產生 +4 的鈷離子。並由於  $\text{Co}^{3+}$  與  $\text{Co}^{4+}$  所產生的雙重交換效應將會大幅的改變樣品的磁性與電性。另一方面，由於在製作鈣摻雜樣品時的氧壓環境，常常會造成樣品的氧缺陷，而大大不易  $\text{Co}^{4+}$  離子的形成，只有  $\text{Co}^{+3}$  離子的產生，期望其氧缺陷將會對應影響鈷離子的組態，使其產生自旋態的改變。這兩種不同的變化，便是本論文欲探討的物理特性。

此外本論文亦對  $\text{ReAM}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_6$  等樣品進行 XANES 光譜量測，判斷其中過渡金屬離子價數與自旋態，並論證在鈣態礦結構中發現高自旋態之  $\text{Co}^{+3}$  離子。



## 1-2 實驗方法

在實驗方法上，XANES (X-ray absorption near edge structure) 是分析材料空軌域電子組態(電洞)上直接且強而有力的工具。而EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) 可得知吸收原子與周圍原子種類，周圍原子數目，吸收原子與各層原子間之距離等資料。而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。故綜合以上兩種實驗方式，對議題作探討。

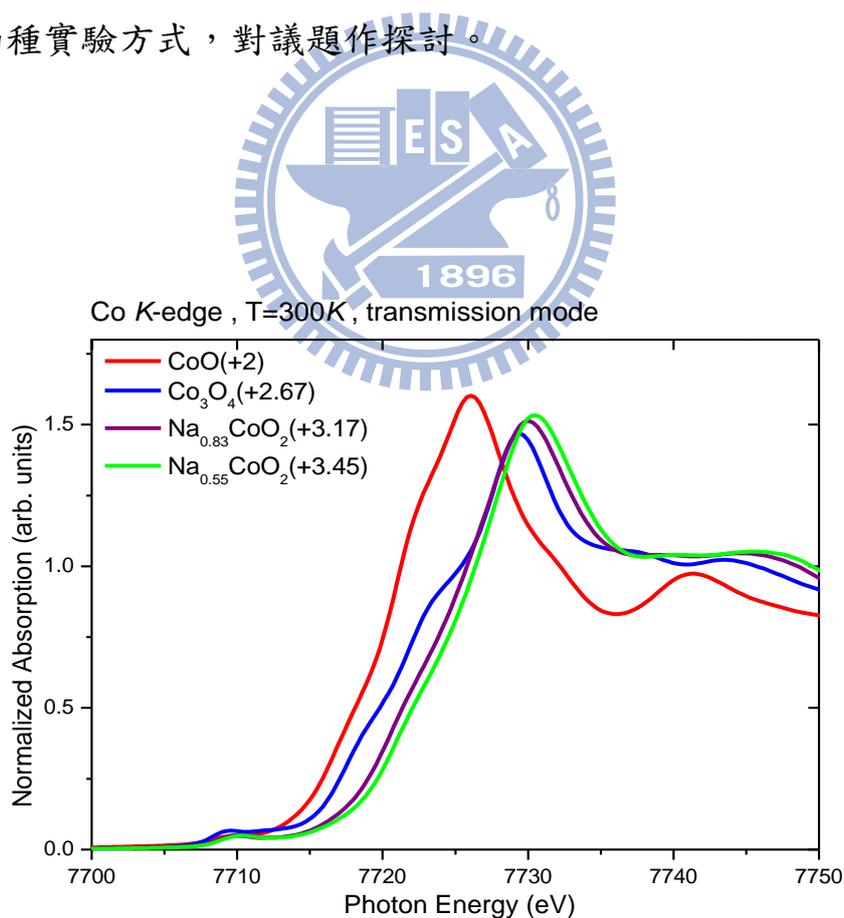


圖 1-1 X-光吸收光譜 Co K-edge。

## 第二章 材料與理論的簡介

在許多過度金屬氧化物之中，鈷氧化物在價態與自旋態上展現了非常豐富的變化。本章節中將  $ReACoO_3$  (其中  $Re=Eu、Sm$ ) 與  $PrSrCoMnO_{6-\delta}$  等材料作簡介。

### 2.1.1 $ReACoO_3$ 之簡介

$ReCoO_3$  為傳統的perovskites  $ABO_3$  結構如圖2-1， $Re$  為La、Eu和Sm等稀土族元素， $A$  為鹼土族元素， $Co$  為過渡金屬離子。在  $ReCoO_3$  此類鈣鈦礦結構樣品中，鈷離子被推定為+3價，其六顆電子皆處在3d軌域。並且隨著在  $t_{2g}$  與  $e_g$  間的晶格場強度與Hund's coupling  $J_H$  兩者之間的比例，會使  $Co^{+3}$  離子可能展現出low-spin ( $S=0$ )、high spin ( $S=2$ )，甚至是intermediate spin ( $S=1$ ) 等不同的自旋態。T.M. Vasilchikova[2]文中內假設利用+2價鹼土族元素Ca取代+3價的稀土族元素Eu，可能會產生+4價的鈷離子。另一方面由於  $Co^{+3}$  與  $Co^{+4}$  離子所產生的雙重交換效應將會大幅的改變樣品的磁性與電性，然而在磁性量測數據上顯示，並沒有出現所期望的鐵磁性相變如圖2-2。另一方面，由於在製作鈣摻雜樣品時的氧壓環境，可能會造成樣品的氧缺陷，而大大不易  $Co^{+4}$  離子的形成，只有  $Co^{+3}$  離子的產生，期望其氧缺陷將會對應影響鈷離子的結構，使其產生自旋態的改變。故利用國家同步輻射中心BL08B、BL20A與BL17C等光束線實驗並探討鈷離子之價態與自旋態。

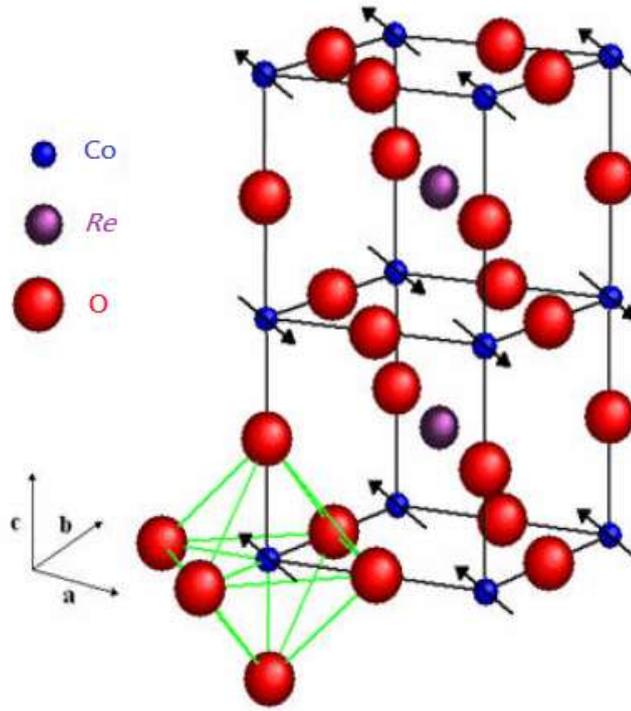


圖 2-1  $\text{EuCoO}_3$  鈣鈦礦結構示意圖。[5]

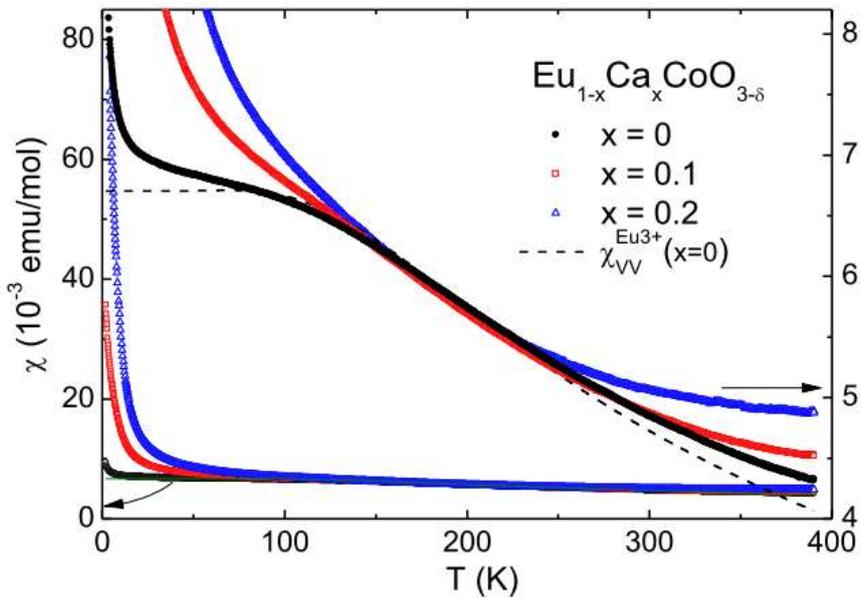


圖 2-2  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  之 ZFC 模式磁化率數據圖;  $H=0.1\text{ T}$ , 虛線為  $\text{EuCoO}_3$  樣品內  $\text{Eu}^{3+}$  van Vleck 之貢獻計算值

## 2.1.2 晶體場分裂(Crystal Field Splitting)

晶體場分裂的成因主要是因為鈷離子的  $3d$  軌域受到周圍六個 O 原子的不均勻電場影響如圖 2-3，造成  $3d$  軌域分裂成兩個能階，使原本五重簡併的  $3d$  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  $t_{2g}$  態如圖 2-4。

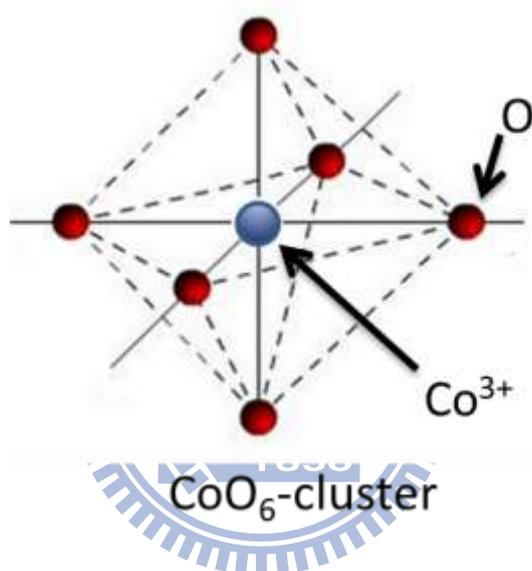


圖 2-3  $\text{CoO}_6$  結構。

## 2.1.3 罕德定則(Hund's rule)

罕德定則是對軌道-自旋耦合電子組態的能級順序的一個規則，是由於 1925 年由德國物理學家 Friedrich Hund 所提出。罕德定則指出，若一個給定的電子組態形成的一組原子態，總自旋量子數  $S$  最大，則系統能量最低。若總自旋量子數  $S$  同時，則總角量子數  $L$  最大則系統能量最低。1927 年罕德又提出了附加規則：對於相同軌域的電子，若電子數不足或等於填滿軌

域的電子數的一半，則總角量子數  $J$  越小系統能量越低；如果電子數超過填滿軌域的電子數的一半，總角量子數  $J$  越大系統越低[6]。

在  $\text{ReCoO}_3$  此類鈣鈦礦結構樣品中，鈷離子被推定為+3 價，其六顆電子皆處在 d-軌域。並且隨著在  $t_{2g}$  與  $e_g$  間的晶格場強度與 Hund's coupling  $J_H$  兩者之間的比例，會使鈷+3 離子可能展現出 low-spin(LS,  $S=0$ )、high spin (HS,  $S=2$ )，甚至是 intermediate spin (IS,  $S=1$ ) 等不同的自旋態如圖 2-5。

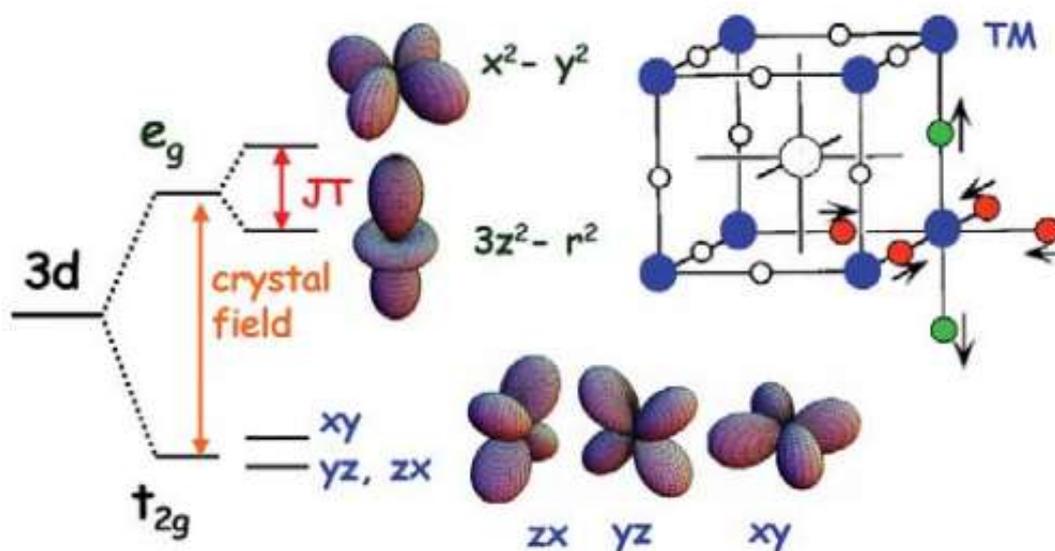
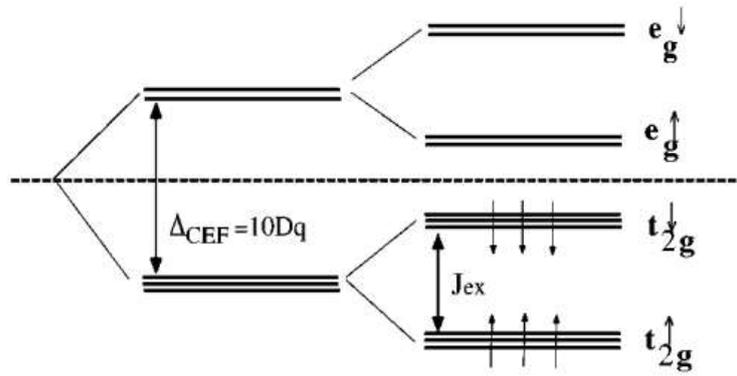
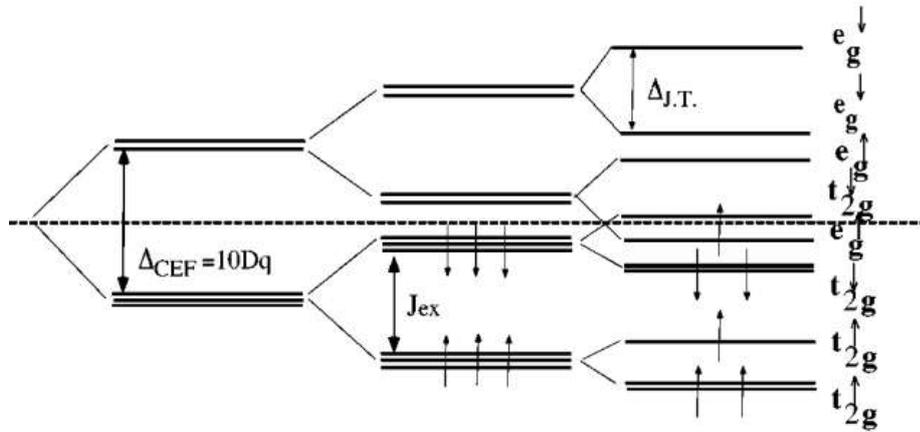


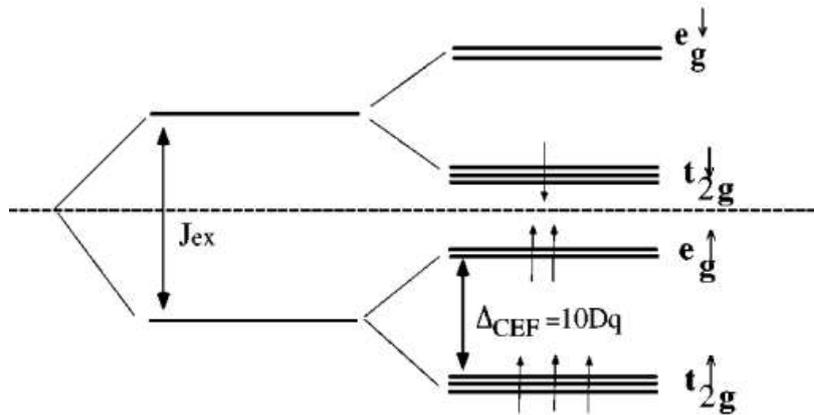
圖 2-4 鈣鈦礦結構及其過渡金屬 3d 電子軌域對稱性示意圖。[8]



A LS - Co<sup>3+</sup> (3d<sup>6</sup>)



B IS - Co<sup>3+</sup> (3d<sup>6</sup>)



C HS - Co<sup>3+</sup> (3d<sup>6</sup>)

圖 2-5  $d^6$  電子在不同晶格場內自旋態示意圖[13]。

$J_{\text{ex}}$  為 intraatomic exchange energy， $\Delta_{\text{CEF}}$  為晶格場。

註:圖 B 有考慮 Jahn-Teller 效應。

## 2.1.4 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。而由中心過度金屬離子和周圍六個 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。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，詳細的示意圖和形變圖形參照圖 2-6。

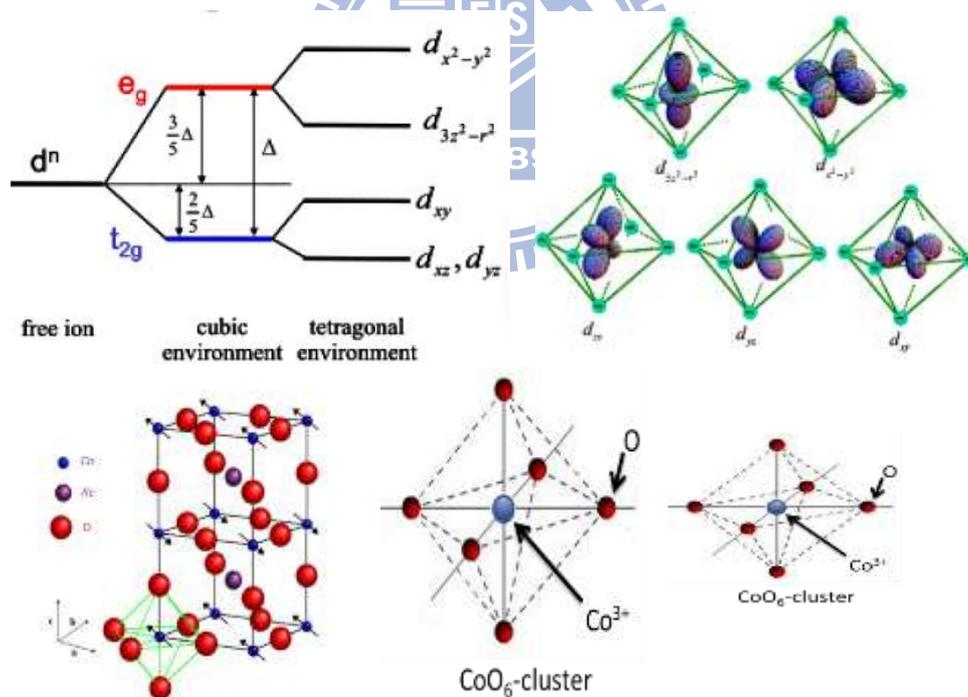


圖 2-6 Jahn-Teller 電子能階分裂示意圖。

## 2.2 $ReACoMnO_{6-\delta}$ 材料簡介

$ReAM_{1-x}M_xO_{6-\delta}$  樣品為傳統的雙鈣鈦礦(double perovskites)結構如圖2-7， $Re$ 為稀土族元素， $A$ 為鹼土族元素， $M$ 與 $M'$ 為過度金屬元素。在J. Androulakis [3]中，利用XRD、磁性與電性量測對 $LaSrCoMnO_6$ 建立了一些基礎特性，他們假設樣品為cubic double perovskite並且樣品內的Mn為+4價，Co為+3價且處在中自旋態(intermediate-spin state,  $d^6$ ,  $S=1$ )或高自旋態(high-spin state,  $d^6$ ,  $S=2$ )。磁化率數據在 $T_c \sim 225$  K出現相變如圖2-8，有來自於 $Co^{+3}(HS)-Mn^{+4}$ 所產生的鐵磁性與spin-glass特徵相變如圖2-9，並且從 $\chi^{-1}(T)$ 之曲線亦可觀察到鐵磁性行為，另外在 $T > 250$  K以上之溫區也能用Curie-Weiss law做出相當好的擬合如圖2-3，而 $PrSrCoMnO_{6-\delta}$ 與 $LaSrCoMnO_6$ 同系列，故欲探討不同稀土族化合物其過度金屬離子之價數與自旋態發生的物理現象。

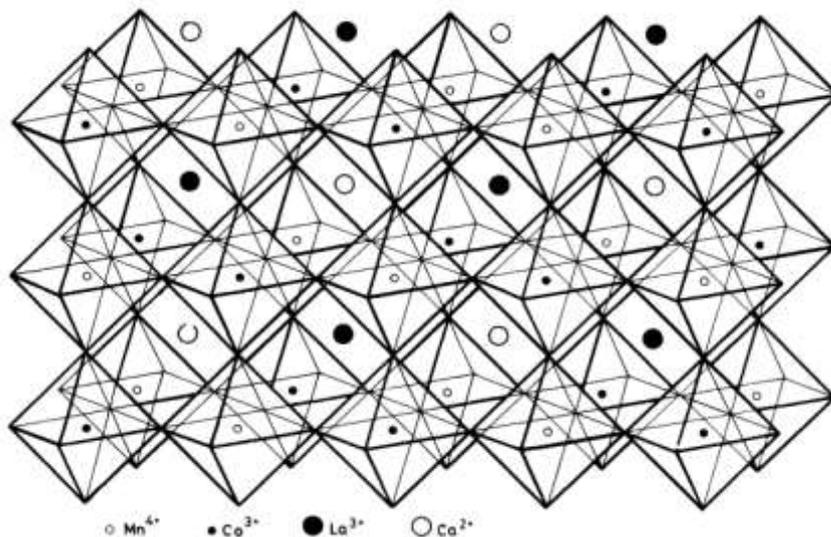


圖2-7  $LaCaMnCoO_6$ 之雙鈣鈦礦結構示意圖。[20]

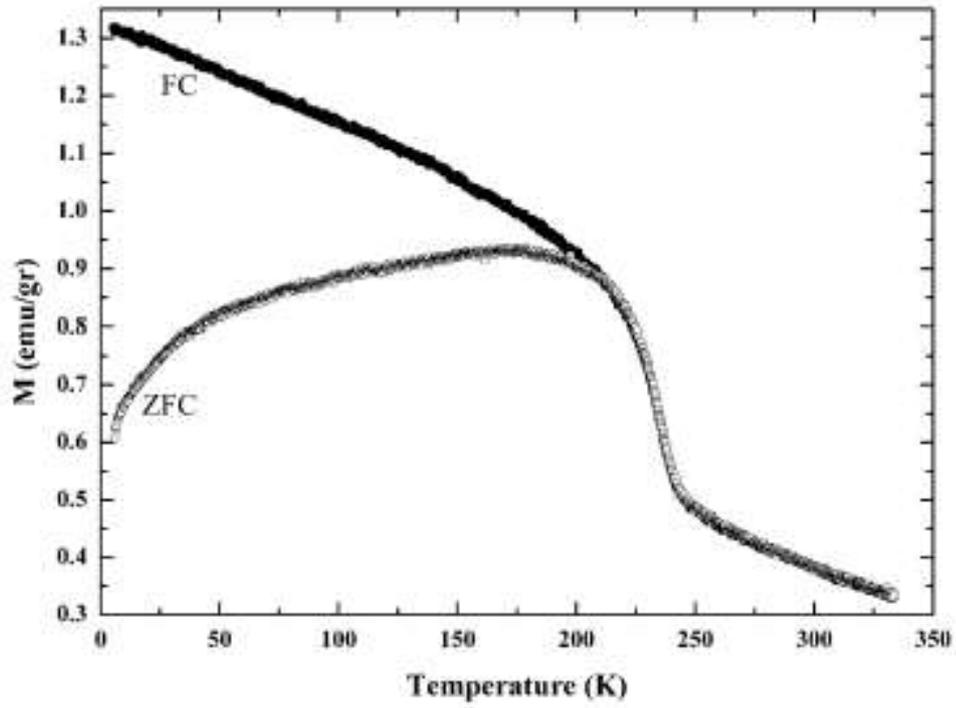


圖2-8 為LaSrMnCoO<sub>6</sub>在10k Oe下磁化率對溫度之ZFC與FC數據圖。[3]

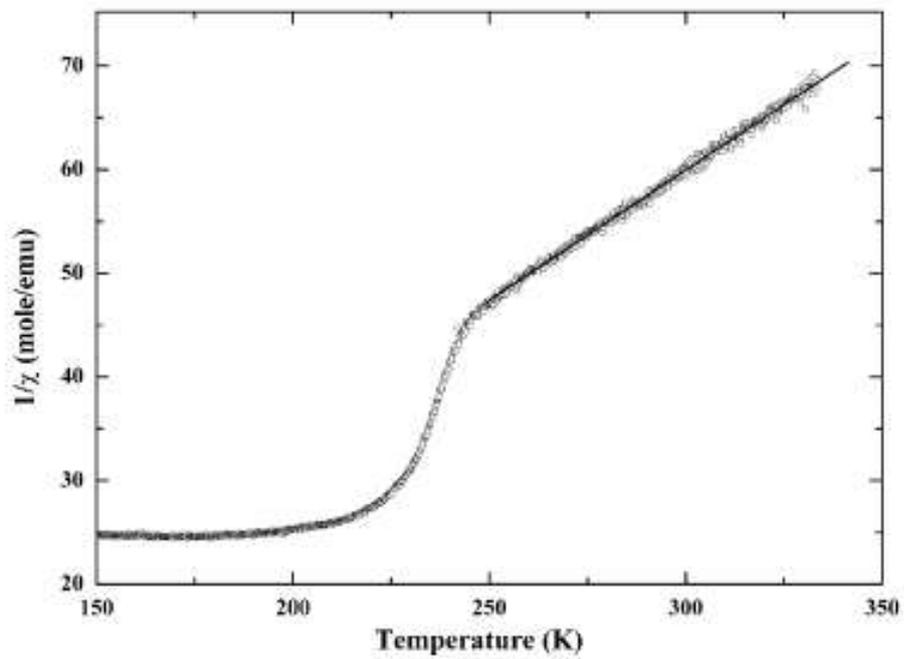


圖2-9 為LaSrMnCoO<sub>6</sub>在10k Oe下ZFC磁化率倒數( $\chi^{-1}$ )對溫度數據圖。

註:實線為利用Curie-Weiss law擬合之數據。

## 第三章 實驗方法

### 3.1 樣品製備-粉末製備

在本節將說明  $Re_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ; 其中  $Re=Eu, Sm$ ) 等多晶樣品之製備過程。樣品由莫斯科大學的 T.M. Vasilchikova 教授提供。

#### 3.1.1 $Re_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$ 之製備

$Re_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$  ( $Re=Eu$  and  $Sm$ ) 等多晶樣品，是利用化學均勻法 (Chemical homogenization method) 所製備。首先，準備非濃縮  $Eu(NO_3)_3$ 、 $Ca(NO_3)_2$ 、 $Co(NO_3)_2$  等純度 99.95% 以上之硝酸鹽水溶液，並精確的利用重量滴定法，使水溶液莫爾數依照比例混合，而混合後的水溶液再利用電位滴定法確定其濃度調配正確。將調配好的水溶液使用過濾器取得自然沉降的樣品，為了乾燥過濾器上的樣品，我們以 80 度 C 之溫度加熱過濾器，並重複上述步驟數次來取得樣品。之後，再將過濾器上乾燥後的樣品研磨，在置於高溫爐用 600 度 C 退火四個小時來去除樣品中的碳。將退火完的樣品壓成錠，並在氧氣中用 800 度 C 燒結 30 小時，完成後關掉熱源，使樣品在高溫爐內自然降溫至室溫。樣品完成後，利用碘滴定法確定樣品內之氧含量，此法量測誤差值約為 2%。

## 3.2 PrSrCoMnO<sub>6-δ</sub> 之製備

粉末製備前須先寫出各化合物( $\text{Pr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ )之反應式並計算各化合物分子量之莫耳數  $\text{PrSrCoMnO}_6$ ，並配製每個化合物粉末(其純度高達 99.9% 以上)之克數，倒入瑪瑙研鉢中研磨均勻後，置入高溫爐，於空氣中以高溫( $T=1000\text{ }^\circ\text{C}$ )進行粉燒，粉燒後其粉末以高壓模具壓製成塊放置於氧化鋁板上，送入高溫爐，於空氣中以高溫( $T=1250\text{-}1420\text{ }^\circ\text{C}$ )進行 24 小時燒結，以  $100\text{ }^\circ\text{C/h}$  降溫至室溫[21]。

## 3.3 特性量測之分析、裝置及原理介紹

### 3.3.1 X-ray 繞射分析

本實驗利用 X-ray 繞射檢視樣品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， $\theta$  為入射光與樣品之間的夾角， $\lambda$  為入射光的波長， $n$  為正整數。

### 3.3.2 X-ray 吸收光譜之原理簡介

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[12]、BL17C 和 BL08B 等光束線，進行 X 光吸收光譜量測。

一般而言，在 X 光的能量區段中，物質對越高能量光子的吸收度越低(亦即高能量的 X 光具有較大的穿透力)，因此物質的吸收係數對 X 光能量作圖，大致呈現遞減的趨勢，然而在吸收曲線上存在一些躍昇段，乃因入射能量恰好足夠將某一元素原子的內層電子激發而造成吸收係數突然增加所致。

基本上，我們將 X 光吸收光譜分為兩個區域，分別為 X 光吸收邊緣結構(X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES)與延伸 X 光吸收細微結構(EXAFS)，以下我們將針對此兩種光譜結構做介紹。[9]

### 3.3.2 (a) XANES 原理簡介

X 光吸收邊緣結構(X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES)，其能譜範圍從吸收原子之吸收邊緣以上至 40eV 之間，由於受偶極選擇律限制，其內層原子能態與次高(低)之角量子層電子能態有關。由於 XANES 包含吸收原子之束縛力及其周圍原子排列有關，可利用其推測吸收原子的結構對稱性以及其有效電荷分佈等資訊，XANES(又稱 Kossel 結構)雖然表現出更多的電子結構訊息，但其理論仍尚未完整。

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 3-1。

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.

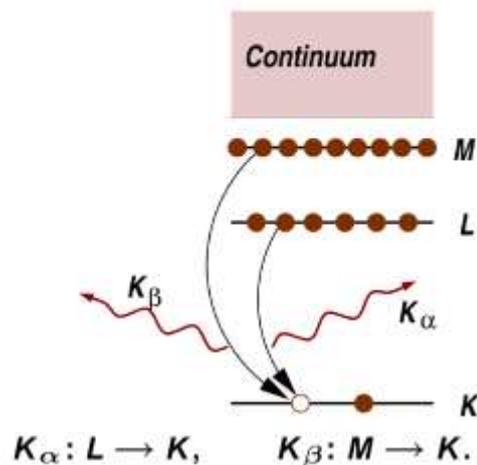


圖 3-1 X 光吸收光譜之電子及螢光產率原理圖：X 光打入樣品激發內層電子躍遷至空軌域，外層電子掉至內層電洞因而產生螢光。

### 3.3.2(b) HSGM 裝置簡介

如圖 3-2 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。

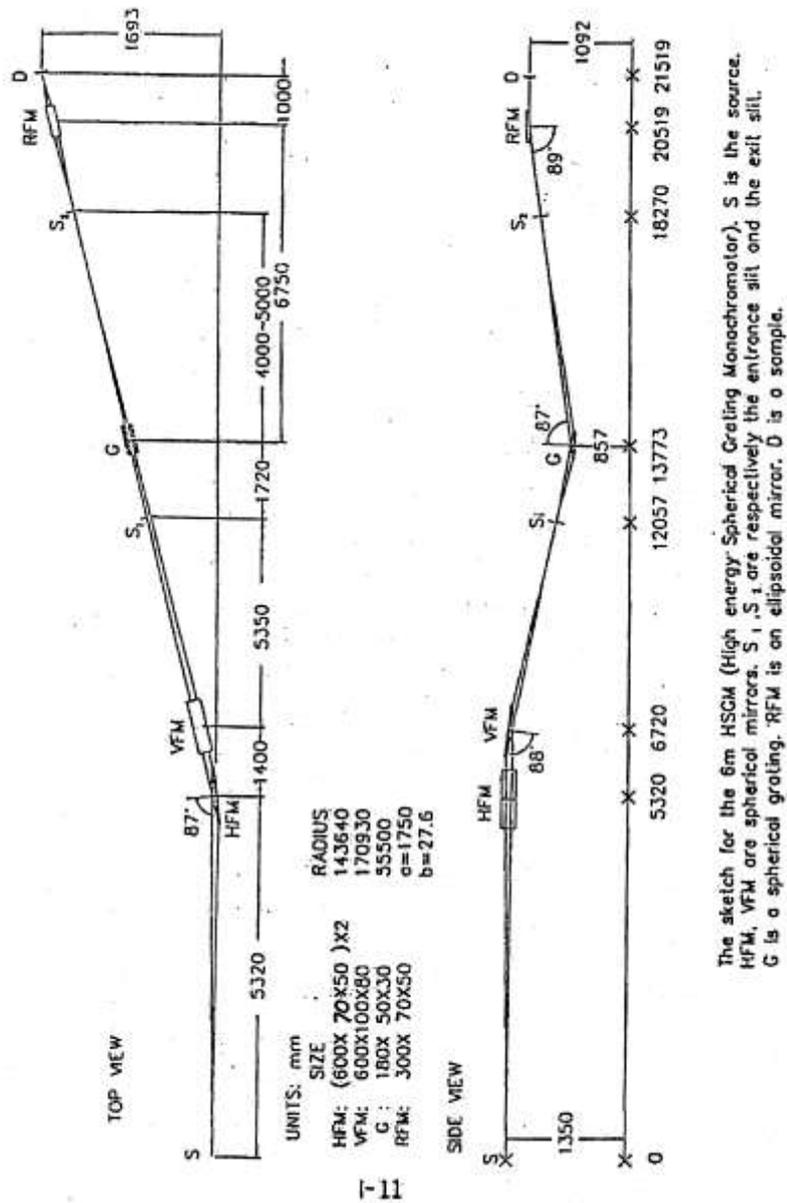


圖 3-2 6m HSGM 光束線光學系統配置圖。

### 3.3.2(c) EXAFS 原理簡介

研究 X 光吸收光譜只需要考慮光電吸收，是因為從光與物質作用下，各種截面積與光子能量的關係看出如圖 3-3，在 X 光之能量範圍( $10^3$  至  $10^5$  eV) 內，吸收截面積主要貢獻來自於光電吸收，而且大於其他吸收過程兩個數量級以上。

當光子之入射能量低於物質內原子之吸收邊緣時，其吸收係數隨著入射能量之升高而緩慢下降，當入射能量到達原子之吸收邊緣時，入射光子以具有足夠能量可將吸收原子內層軌道上之電子(通常為 K 層或 L 層)激發至外層空軌道上，造成吸收係數急遽增加。而當入射光子能量高於元素之吸收邊緣時，吸收係數之強度隨著能量之增加呈現一些震盪之現象，這種振盪的現象稱為延伸 X 光吸收細微結構(Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS)。

EXAFS 中，通常會出現吸收峰的主要原因是，電子被激發至某些束縛態上。如：K-Edge 是由最內層 1S 軌域電子躍遷至 nd、(n+1)s 或(n+1)p 軌域所產生。而 2s、 $2p_{1/2}$ 、 $2p_{3/2}$  電子的躍遷至同一組態的空軌域中產生的吸收峰稱為  $L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$  邊緣。

由於電子躍遷會受到量子選擇定則的限制，根據量子理論，原子中任一電子軌域之態可用  $n$ 、 $l$ 、 $m_l$  三個量子數來描述，其中  $n$  為主量子數， $l$  為角動量量子數， $m_l$  為磁量子數。電子在各軌域中的躍遷僅在  $\Delta l = +1, -1$ ， $\Delta m = +1, -1, 0$  的條件下才能發生。[9]

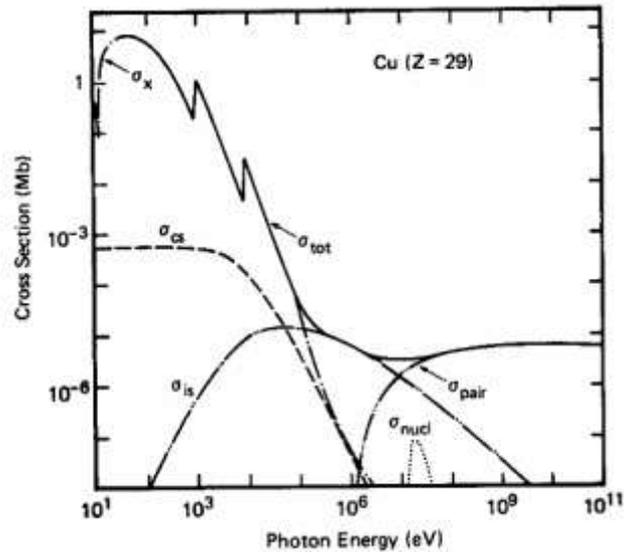


圖 3-3 光子能量與銅的吸收截面關係圖。[10]

### 3.3.2(c) NSRRC BL17C 光束線配置

如圖 3-4 所示為國家同步輻射研究中心 (National Synchrotron Radiation Research Center, NSRRC) BL17C 光束線上重要組件之配置，各組件相關的調節馬達名稱則標於上方。[11]

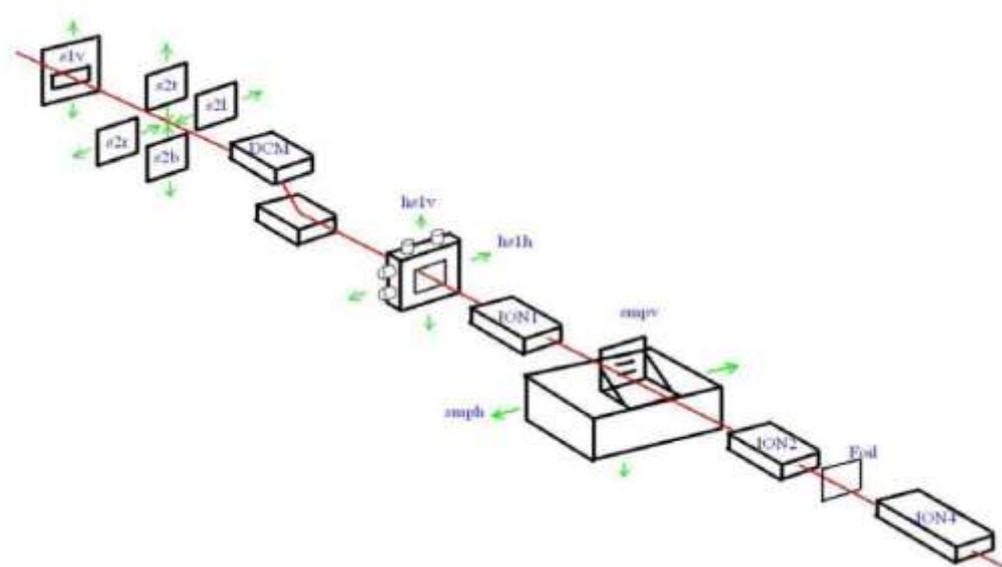


圖 3-4 BL17C1 光束線之重要組件配置，相關的調節馬達名稱列於各組件上，括弧內的數字表示與光源之距離 (單位為公尺)。

### 3.3.3 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

MPMS 基本構造如圖 3-5 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。

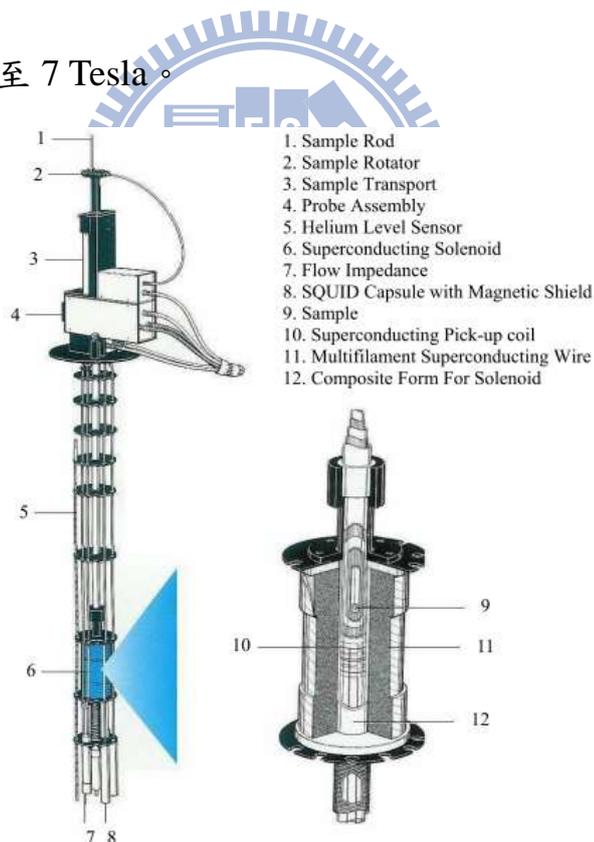


圖 3-5 MPMS 基本構造圖。

## (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低溫。

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低溫。

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。



### 3.3.4 X-ray 粉末繞射分析

#### 3.3.4(a) 布拉格(Bragg)繞射條件

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：

$$2d\sin\theta=n\lambda$$

其中， $d$  為晶格平面間之距離， $\theta$  為入射光與樣品之間的夾角， $\lambda$  為入射光的波長， $n$  為正整數。

#### 3.3.4(b) X-ray 粉末繞射數據收集[18]

本實驗利用反射式 X-ray 粉末繞射實驗取得樣品數據，此方法其 X-ray 光源入射角與反射角相同，故又稱對稱反射式掃描法。其優點在反射後之 X 光具有 Para-Focusing，會將光源在某一點聚焦，可使繞射強度有效提升。

#### 3.3.4(c) 決定晶格常數(Lattice parameters)與晶系(Crystal system)

此步驟又稱為 indexing，此步驟尤其重要，為決定樣品之晶格結

構之首要步驟。光譜必須具有下列兩種條件，否則無法將光譜有效執行 indexing: (1)光譜需具有足夠數量之不完全重疊的繞射峰。(2)繞射峰位置可以被準確判斷。通常滿足上述兩種條件多為高對稱性之樣品; 而對於低對稱性之樣品，由於繞射峰多並且大都重疊，不易進行 indexing，需使用波形分析法輔助判斷。

#### 3.3.4(d) 圖形分解(Pattern-decomposition)

可由 indexing 完後取得之晶格常數與晶系之資料，可將原始數據之  $(2\theta_i, Y_i)$  轉換成  $I_{hkl}$ 。如粉末樣品數據良好，則轉換後之  $I_{hkl}$  將會與單晶繞射取得之  $I_{hkl}$  非常相近。

註:  $Y_i$  為實驗量測之繞射峰強度。

#### 3.3.4(e) 選擇空間群

空間群可透過特定的繞射面強度的消失(Extinction)與否來判別，在 230 個空間群中有 122 個可用此方法來判別。若樣品有擇優取向，則會影響判斷，須利用反射式與穿透式兩種光譜來對照判斷。

#### 3.3.4(f) 結構模型

利用  $I_{hkl}$  解決相位問題，可以 Patterson 法或直接法來定出結構模

型。

### 3.3.4(g) Rietveld 精算法

此方法最早利用於結構精算上之波形分析法，其主要內容是認定光譜中每個數據( $Y_{i(obs)}$ )是由一個或多個布拉格繞射貢獻部分強度所造成的。此方法以晶格常數作為繞射峰位置之模型，溫度因子與原子位置為繞射峰強度之模型，以實驗所得數據其半高寬做為繞射峰波形之模型，利用最小平方誤差使  $\chi$  為最小值：

$$\chi = \sum W_i (Y_{i(obs)} - Y_{i(cal)})^2$$

$W_i$  為權重， $W_i = 1/Y_{i(obs)}$

$Y_{i(obs)}$  為實際波強度值

$Y_{i(cal)}$  為計算所得之波強度值

$$Y_{i(cal)} = \sum A_p \sum m_{hkl} LP_{|F_{hkl}|}^2 \phi_p(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) P_{hkl} + Y_{ib}$$

P 為 Phase Number

A 為比例參數(Scale Factor)

$M_{hkl}$  為 hkl 面之 Multiplicity

LP 為 Lorentz-polarization dactor

$F_{hkl}$  為 hkl 晶面的結構因子(Structire Factor)

$\phi$  為波形函數

$P_{hkl}$  為擇優取向(Prefer Orientation)函數

$Y_{ib}$  為背景值

在 Rietveld 法中，結構精算的可信值可由下列三種指標來觀察：

The Weighted Profile R-factor

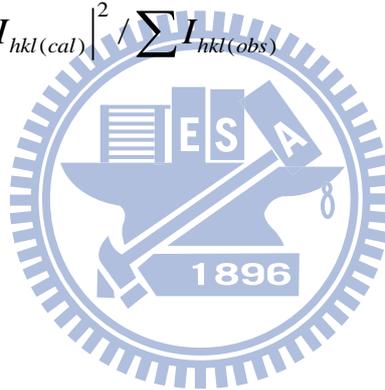
$$R_{wp} = \left\{ \sum_i W_i [Y_{i(obs)} - Y_{i(cal)}]^2 / \sum W_i Y_{i(obs)}^2 \right\}$$

The Profile R-factor

$$R_p = \sum_i |Y_{i(obs)} - Y_{i(cal)}| / \sum Y_{i(obs)}$$

The Bragg R-factor

$$R_B = R_I = \sum |I_{hkl(obs)} - I_{hkl(cal)}|^2 / \sum I_{hkl(obs)}$$



## 第四章

### $Re_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$ 之實驗結果與討論

本實驗是以  $Re_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$  ( $Re=Eu、Sm; x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) 與等樣品進行一系列變溫之 O *K*-edge、Co *K*-edge 和 Co *L*-edge 之 X 光近緣吸收光譜(XANES)，研究  $Re_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$  ( $Re=Eu、Sm; x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) 光譜權重隨鈣參雜之含量變化，進而探討在電子自旋態與價態變化之機制。

#### 4.1 實驗設計



為了驗證 T.M. Vasilchikova[2]在文獻中所述，利用+2 價鹼土族元素 Ca 取代+3 價的稀土族元素 *Re* 後，會產生+4 價的鈷離子，或者另一方面因製作鈣參雜樣品時的氧壓環境，可能會造成樣品的氧缺陷，而大大不易  $Co^{+4}$  離子的形成，只有  $Co^{+3}$  離子的產生，期望其氧缺陷將會對應影響鈷離子的組態，使其產生自旋態的改變這兩種論點。因此，我們利用 XANES 與 EXAFS 兩種吸收光譜來探討鈷離子在 3*d* 軌域的情形。

## 4.2 Co L-edge XANES 光譜分析

在 Z. Hu[1]等人發表的論文內提到，EuCoO<sub>3</sub> 單晶樣品其 Co<sup>+3</sup> 離子為 octahedral coordination 並處在低自旋態時，在 Co L-edge 吸收光譜中除了 L<sub>3</sub>-edge 之主峰外，在其主峰高能量處還有一個肩膀產生如圖 4-1。另一方面，Sr<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> 單晶樣品其 Co<sup>+3</sup> 離子為 pyramidal coordination 並處在高自旋態時，在 Co L-edge 吸收光譜中除了 L<sub>3</sub>-edge 之主峰外，在其主峰低能量處還有一個肩膀產生。

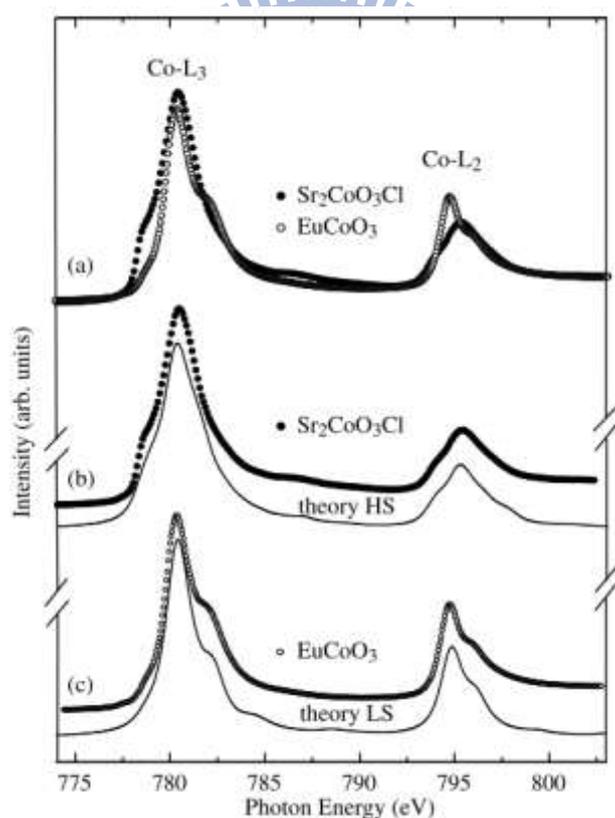


圖 4-1 EuCoO<sub>3</sub> 與 Sr<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>Cl 之 Co L-edge XANES 光譜。[1]

(註:黑點為實際實驗值，實線為理論計算之結果。)

可以從圖 4-1 發現， $\text{Co}^{+3}$  離子其自旋態由低自旋態轉變為高自旋態時，並不會造成  $L_3$ -edge 主峰能量位置的偏移。

另一方面，從 H.-J. Lin,[14]等人發表之文獻得知， $\text{Co}^{+4}$  離子其  $L_3$ -edge 主峰能量位置較  $\text{Co}^{+3}$  離子高約 1.5 eV 左右，並且在主峰低能量處亦會造成一個肩膀產生如圖 4-2，並且從文獻內模擬 75%  $\text{Co}^{+3}$  離子加上 25%  $\text{Co}^{+4}$  離子之結果，得知其形狀與  $\text{Co}^{+3}$  高自旋組態有些許類似，故在判斷時主要從 Co  $L_3$ -edge 主峰能量位置來確定其價數之變化。

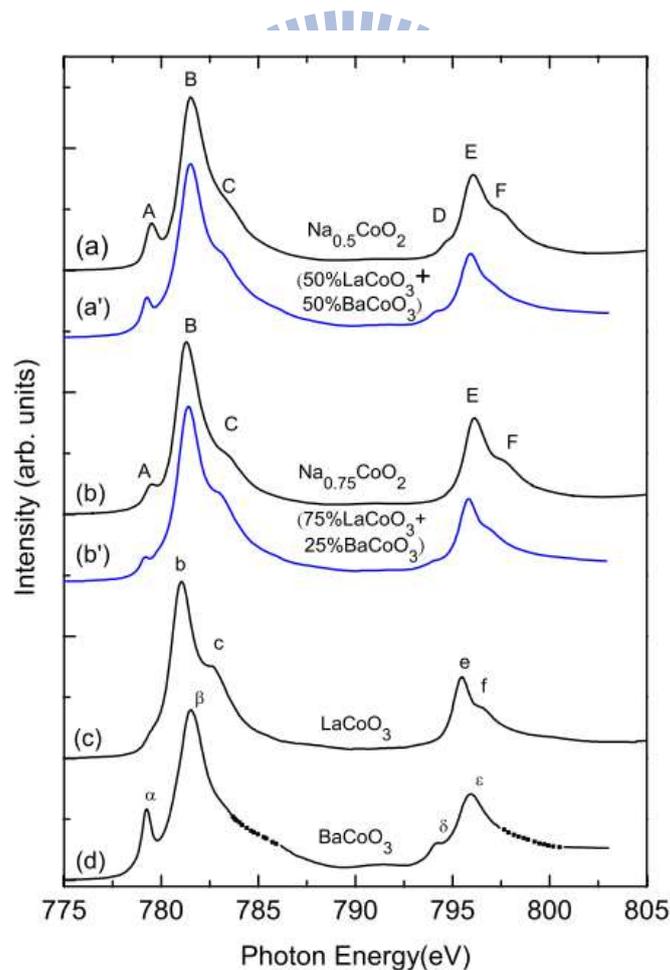


圖 4-2  $\text{LaCoO}_3$ 、 $\text{BaCoO}_3$  和  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  之 Co  $L$ -edge XANES 光譜。[14]

本實驗對  $Re_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$  (Re=Eu ;  $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ , Re=Sm ;  $x=0.1, 0.05, 0.1, 0.2, 0.25, 0.3, 0.4$ ) 等樣品進行 Co *L*-edge XAS 光譜實驗。實驗結果於變溫下 Co *L*-edge 之形狀與能量位置並無明顯改變，如圖 4-3、4-4。且當 *Re* 不同時，XAS 光譜亦無明顯改變。但在兩種系列樣品皆可明顯觀察到，隨著樣品 Ca 摻雜的增加，發現其 peak c 之強度漸漸變小如圖 4-5，取而代之的是 peak a 的增加，其結果與文獻內  $Co^{+3}$  離子從低自旋態轉變為高自旋態之改變類似，但我們從 peak b 的能量位置發現鈣參雜樣品，其 peak b 能量位置有往高能量偏移之趨勢如圖 4-6。從數據比較可知 peak b 能量位置的偏移是確實發生的。並且可以從 peak b 能量位置的趨勢圖發現，低摻雜樣品  $x=0.1, 0.2$  之能量位置偏移約為 0.6、0.15 eV，約為 H.-J. Lin[14] 文獻內所述之能量偏移的一半。而高摻雜樣品  $x=0.3, 0.4$ ，其 peak b 之能量偏移並無明顯增加，其氧缺陷與鈷離子價數推測應如表 4-1、4-2 所述，由於 Ca 離子為 +2 價，Eu 離子為 +3 價，因此當利用 Ca 取代 Eu 後，在無氧缺陷存在的情況時，原本 +3 價的鈷離子將依照 Ca 摻雜的比例而使價數穩定的增加。若由氧缺陷負責平衡離子價數，因氧為 -2 價，則會使鈷離子價數維持不變。因此，在表 4-1，4-2 所述，上半部為樣品摻鈣後，並無伴隨氧缺陷時的鈷離子價數。而下半部則為摻鈣後，有伴隨氧缺陷之對應的鈷離子價數。故從 Co *L*-edge XAS 光譜中判斷

在低摻雜樣品時，少數  $\text{Co}^{+3}$  離子轉變為  $\text{Co}^{+4}$  離子，並伴隨著少部份的氧缺陷。此外高摻雜樣品並沒有隨著鈣摻雜的增加而有明顯的價數偏移，判斷大部份皆為氧缺陷之貢獻，進而造成  $\text{Co}^{+3}$  離子與  $\text{Co}^{+4}$  離子之配位由 octahedral 轉變為 pyramidal，並且可能使自旋態由低自旋態轉變為高自旋態。

我們也從 Z. Hu[1]文獻內得知，自旋態的轉變並不會造成 peak d 的產生，故從 T.M. Vasilchikova[2]教授等人經理論計算得出，其 peak d 之產生是由於氧缺陷的貢獻。為了驗證此結果，我們選擇  $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CoO}_{3-\delta}$  與  $\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_{3-\delta}$  兩個樣品，分別量測在真空腔內 ( $10^{-8}$  torr)切開樣品表面後量測與未切開樣品表面量測兩種方式。其結果如圖 4-9。從結果得知，有在真空腔內切開樣品表面的樣品其 peak d 強度較未切開樣品表面強。因為 Co L-edge 使用全電子產率法量測，僅能得知樣品表面之特性，而樣品長時間與大氣中的氧接觸，表面極易氧化，因此從量測結果來看，氧缺陷的確會造成 peak d 的產生，與文獻內理論計算之結果吻合。此外我們也對製程原料  $\text{CaCO}_3$  (99.99%) 在 Co L-edge 能量區段進行 XANES 量測，發現在 peak d 之能量位置有訊號產生如圖 4-5，其訊號能量位置為 Ba M-edge 之貢獻。為了驗證此原料內含的鋇雜質其貢獻是否會在合成樣品後，訊號強度還能在 Co L-edge XANES 光譜內量出。

我們利用純的  $\text{SmCoO}_3$  樣品粉末與  $\text{CaCO}_3$  粉末依照原子量將 Co 與 Ca 之莫爾數比以 1 比 0.1 與 1 比 0.3 之比例混合均勻後量測，將結果與  $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CoO}_{3-\delta}$  與  $\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_{3-\delta}$  之數據比較，並使 Co  $L_3$ -edge 之主峰強度歸一如圖 4-10。發現的確有部分 peak d 之貢獻是來自於 Ba 的雜質，但混合粉末其 peak d 強度不如多晶樣品  $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CoO}_{3-\delta}$  與  $\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_{3-\delta}$  強，配合圖 4-11、4-12 之結果判斷，氧缺陷的確會造成 peak d 之產生。



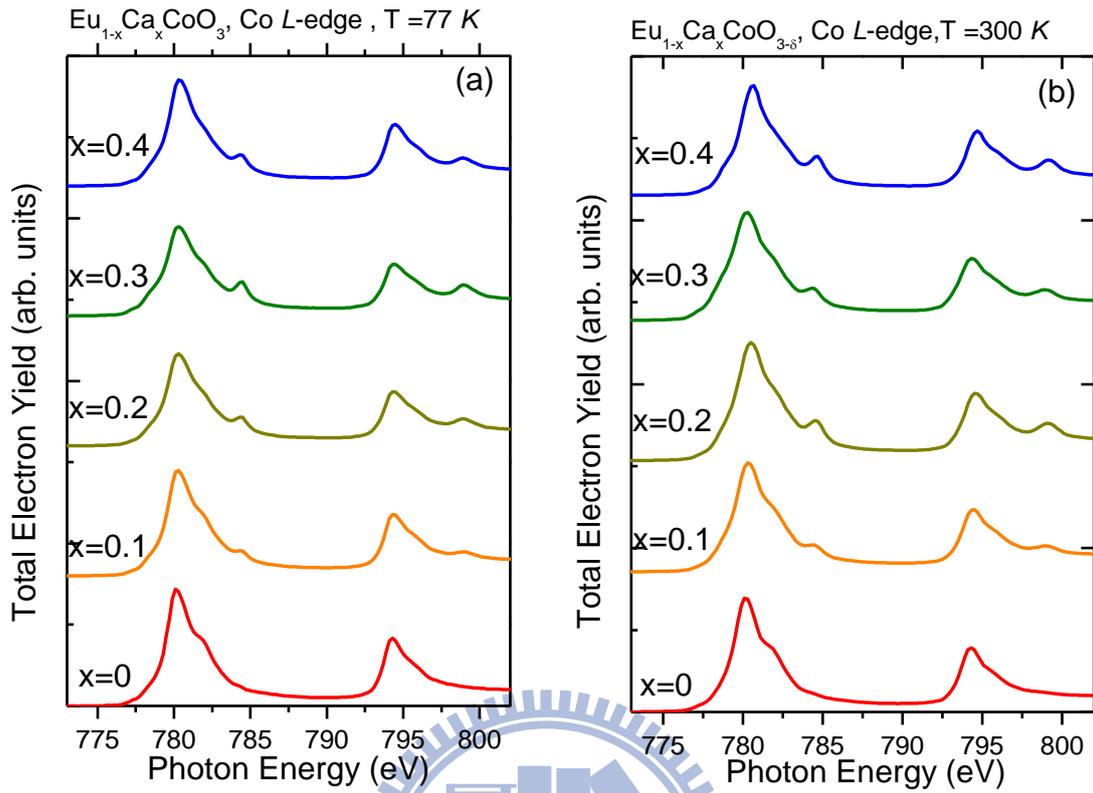


圖 4-3 (a)77 K, (b)300 K 之  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  樣品之 Co L-edge XANES 光譜比較。

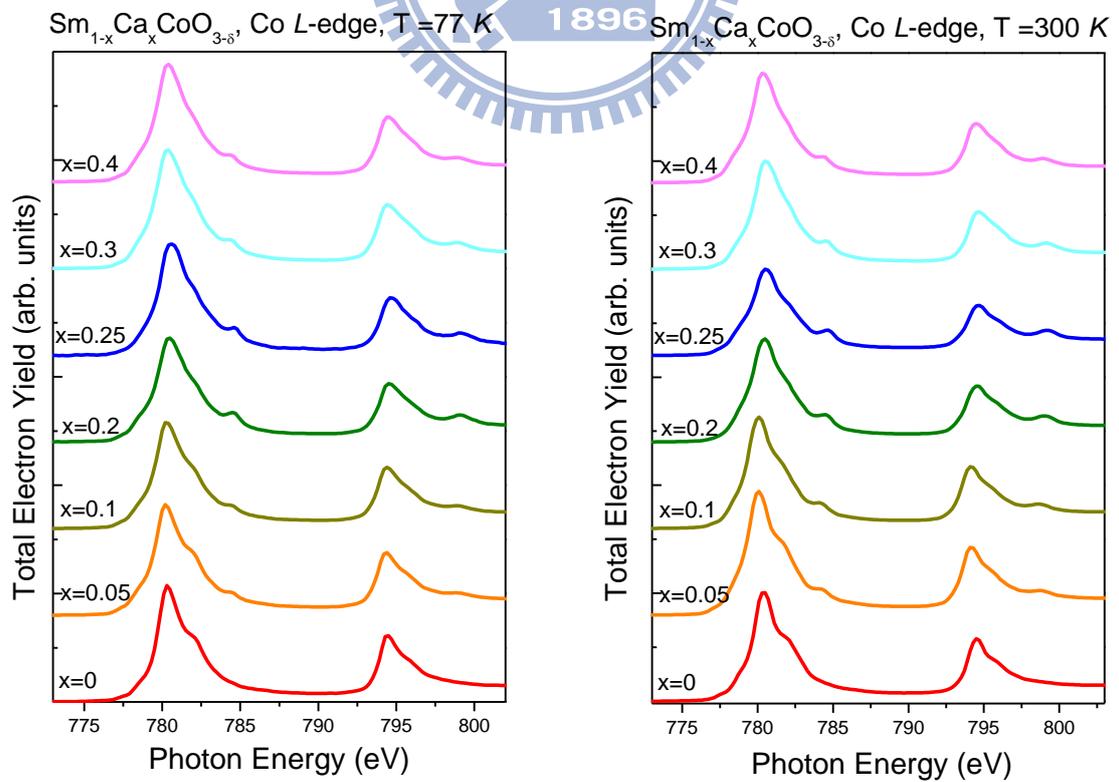


圖 4-4 (a)77 K, (b)300 K 之  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  樣品之 Co L-edge XANES 光譜比較。

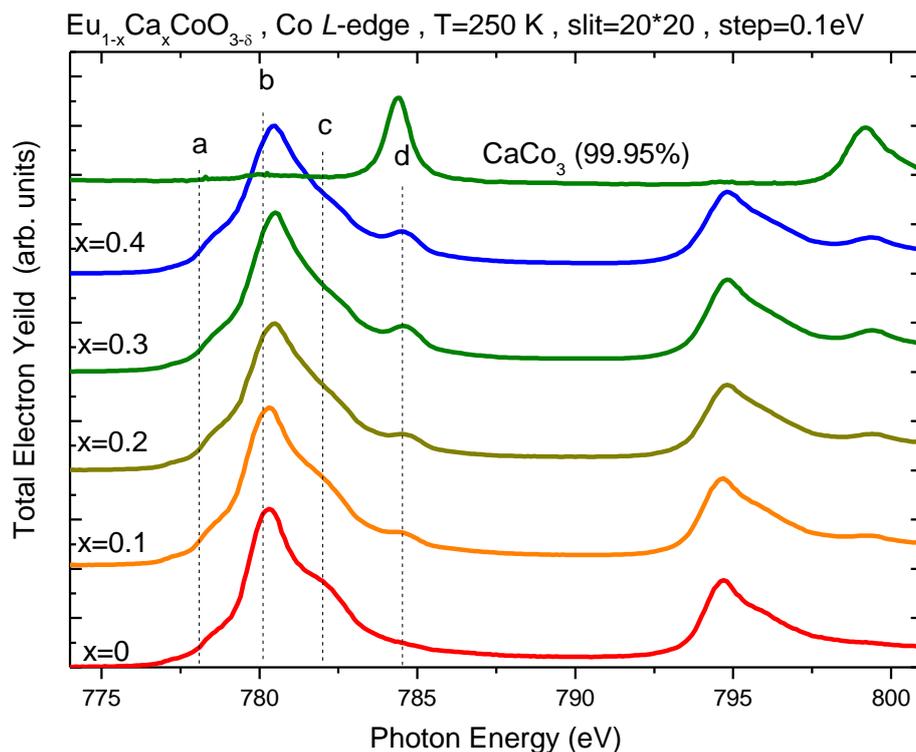


圖 4-5 T=250 K 之  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  樣品 Co L-edge XANES 光譜(BL20A)。

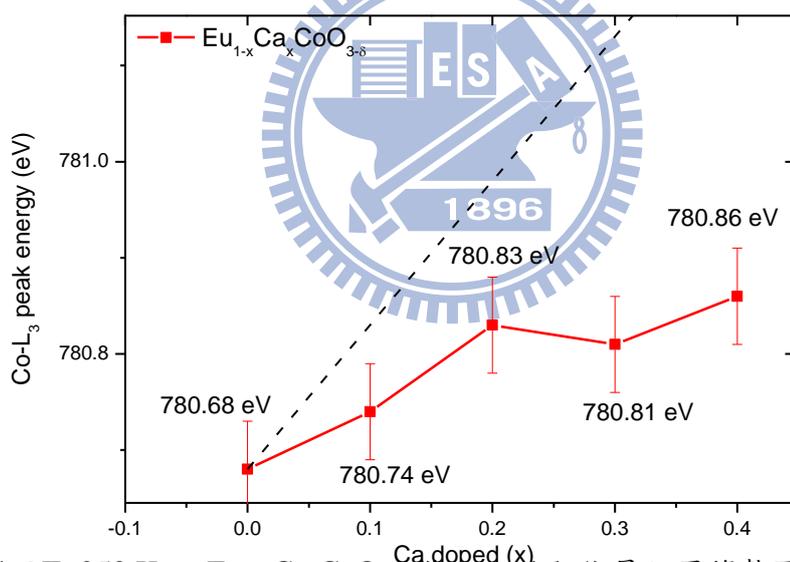


圖 4-6 T=250 K 之  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  樣品 peak b 能量位置趨勢圖(BL20A)。

註:虛線為 H.-J. Lin,[14]文獻內  $\text{Co}^{+3}$  與  $\text{Co}^{+4}$  離子之能量偏移量。

Molecular formula	$\text{EuCoO}_3$	$\text{Eu}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CoO}_3$	$\text{Eu}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$	$\text{Eu}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$	$\text{Eu}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$
Valence of Co ions	$\text{Co}^{+3}$	$\text{Co}^{+3.1}$	$\text{Co}^{+3.2}$	$\text{Co}^{+3.3}$	$\text{Co}^{+3.4}$
Molecular formula	$\text{EuCoO}_3$	$\text{Eu}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CoO}_{2.975}$	$\text{Eu}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_{2.95}$	$\text{Eu}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_{2.90}$	$\text{Eu}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_{2.85}$
Valence of Co ions	$\text{Co}^{+3}$	$\text{Co}^{+3.05}$	$\text{Co}^{+3.1}$	$\text{Co}^{+3.1}$	$\text{Co}^{+3.1}$

表 4-1  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$  樣品其氧含量與鈷離子價數對應表。

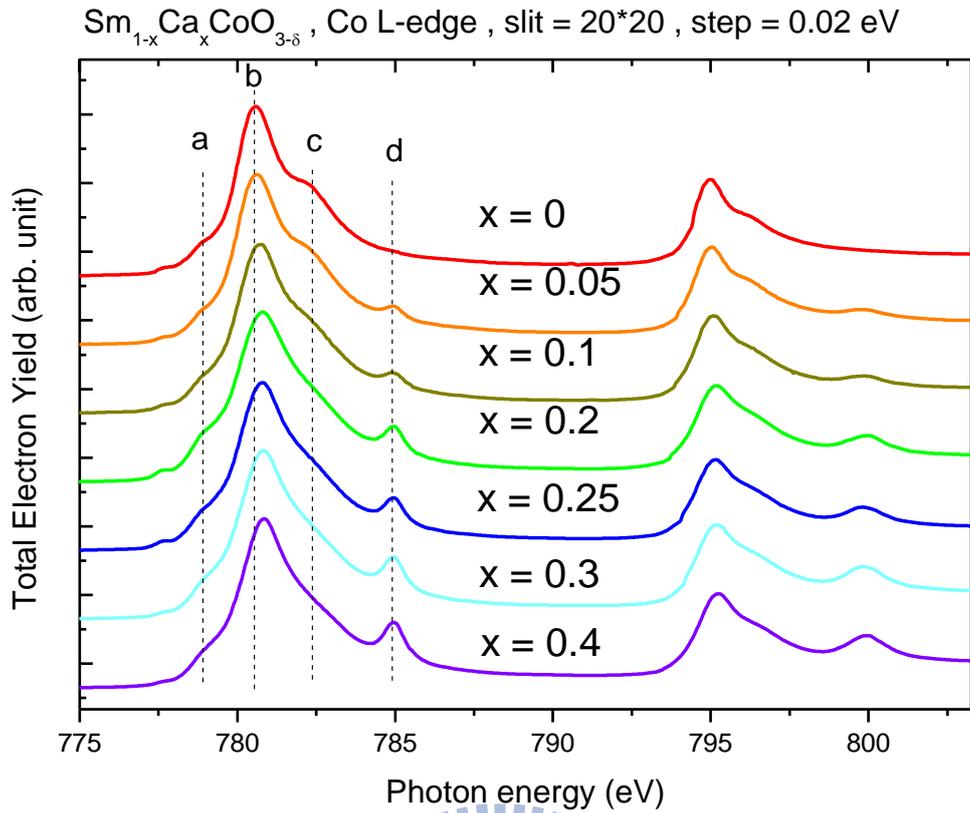


圖 4-7 T=300 K 之  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  樣品 Co L-edge XANES 光譜(BL08B)。

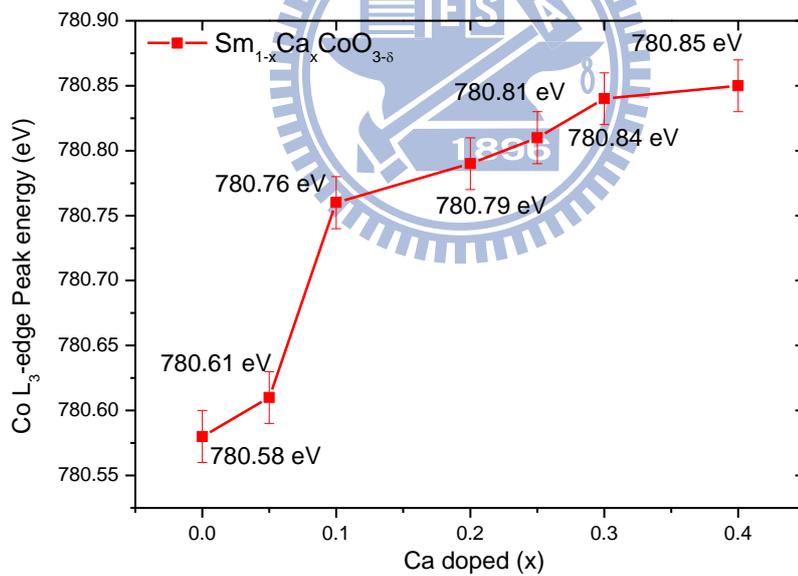


圖 4-8 T=250 K 之  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  樣品 peak b 之能量位置趨勢圖(BL08B)。

Molecular formula	$\text{SmCoO}_3$	$\text{Sm}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{CoO}_3$	$\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CoO}_3$	$\text{Sm}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$	$\text{Eu}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{CoO}_3$	$\text{Eu}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$	$\text{Eu}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$
Valence of Co ions	$\text{Co}^{+3}$	$\text{Co}^{+3.05}$	$\text{Co}^{+3.1}$	$\text{Co}^{+3.2}$	$\text{Co}^{+3.25}$	$\text{Co}^{+3.3}$	$\text{Co}^{+3.4}$
Molecular formula	$\text{EuCoO}_3$	$\text{Eu}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{CoO}_{2.987}$	$\text{Eu}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CoO}_{2.95}$	$\text{Sm}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_{2.938}$	$\text{Eu}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{CoO}_{2.925}$	$\text{Eu}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_{2.912}$	$\text{Eu}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_{2.912}$
Valence of Co ions	$\text{Co}^{+3}$	$\text{Co}^{+3.025}$	$\text{Co}^{+3.1}$	$\text{Co}^{+3.125}$	$\text{Co}^{+3.15}$	$\text{Co}^{+3.175}$	$\text{Co}^{+3.175}$

表 4-2  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$  樣品其氧含量與鈷離子價數對應表。

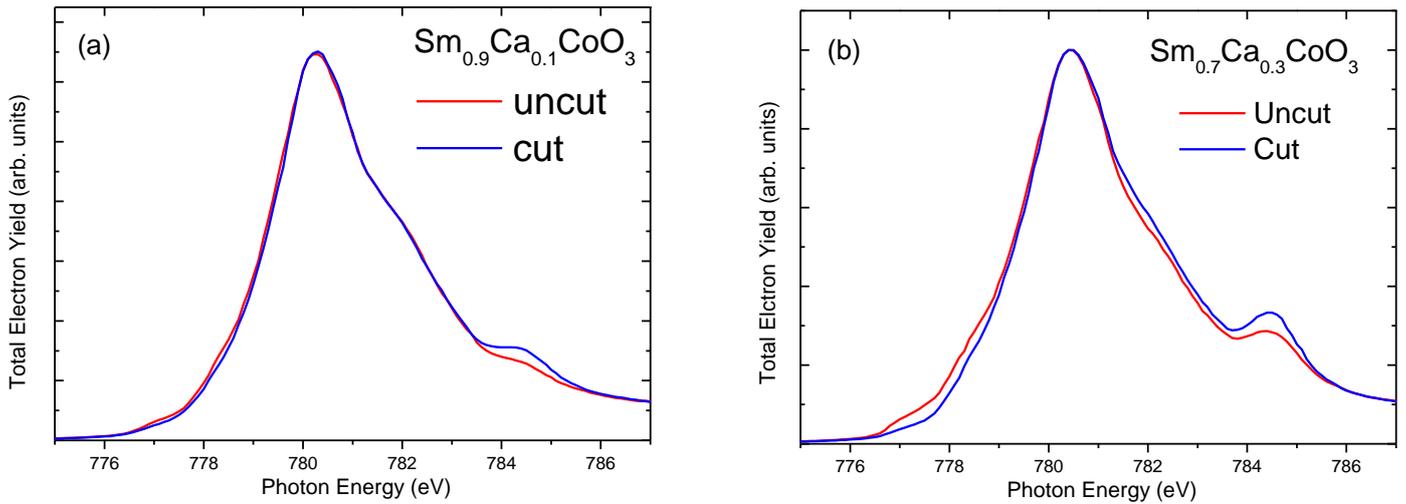


圖 4-9 (a) $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CoO}_{3-\delta}$ 與(b) $\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_{3-\delta}$  XANES 光譜 Co  $L_3$ -edge 歸一化之結果。

註:cut 為在真空腔內切除樣品表面之數據。

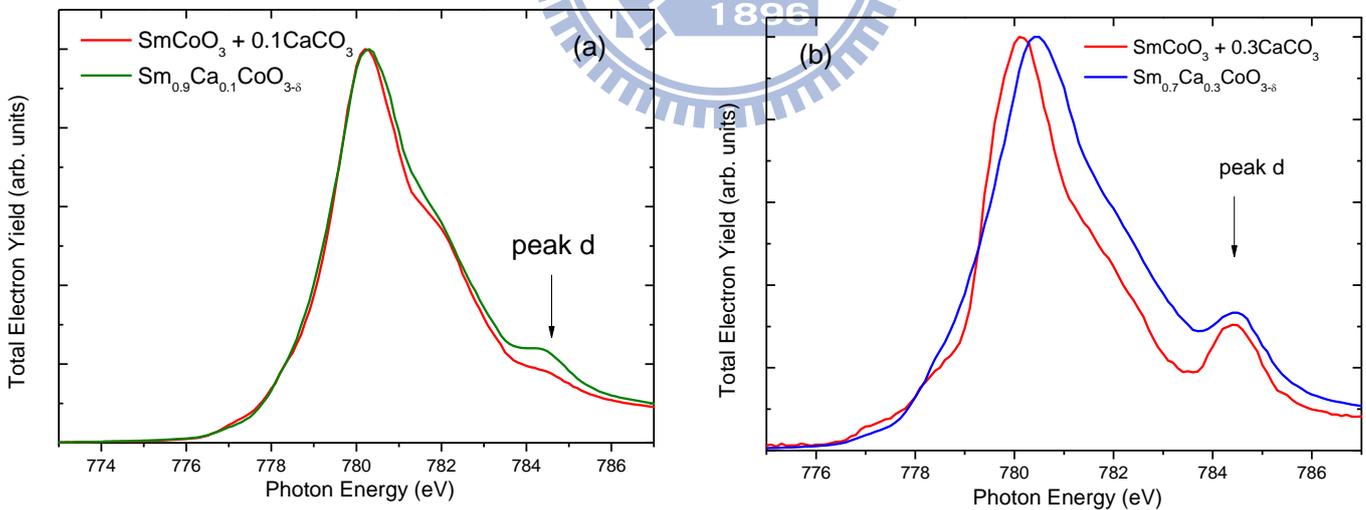
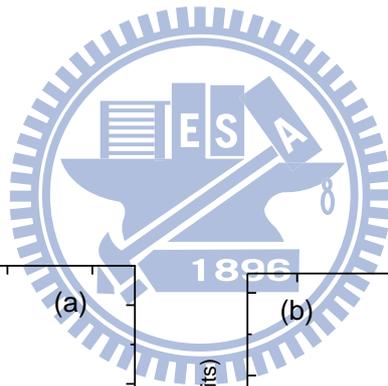


圖 4-10 (a)將  $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CoO}_{3-\delta}$ (真空內切除表面)與  $\text{SmCoO}_3+0.1\text{CaCO}_3$  粉末與(b)將  $\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_{3-\delta}$ (真空內切除表面)與  $\text{SmCoO}_3+0.3\text{CaCO}_3$  粉末 XANES 光譜 Co  $L_3$ -edge 歸一化之結果。

### 4.3 Co K-edge XANES 光譜分析

圖 4-15 為 Viktor V. Poltavets 等人利用 Co K-edge 的 X 光吸收光譜，來觀察每個含鈷樣品，鈷的價數隨光譜之光子能量的變化[15]。由圖可知，當鈉含量越少亦即鈷價數越高，鈷吸收邊緣(K-edge)越往高的光子能量偏移。該文作者再利用吸收邊緣的第一反曲點以及主峰之光子能量值，與各個樣品鈷的價數作圖，如圖 4-15 右下角插圖，也發現第一反曲點能量值或主峰之光子能量值愈高，鈷的價數愈高。

本實驗對  $Re_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$  (Re=Eu ; x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, Re=Sm ; x=0.1, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) 等樣品進行 Co K-edge 穿透法吸收光譜實驗。實驗結果如圖 4-12、4-14。由於在量測  $Re_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$  (Re=Eu ; x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, Re=Sm ; x=0.1, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) 等系列樣品時，會受到 Eu  $L_{1,2}$ -edge 與 Sm  $L_1$ -edge 的影響，所以 Co K-edge 吸收光譜數據僅能利用 XANES 區域作價數之判斷，無法利用 EXAFS 數據得知中心周圍環境狀況。

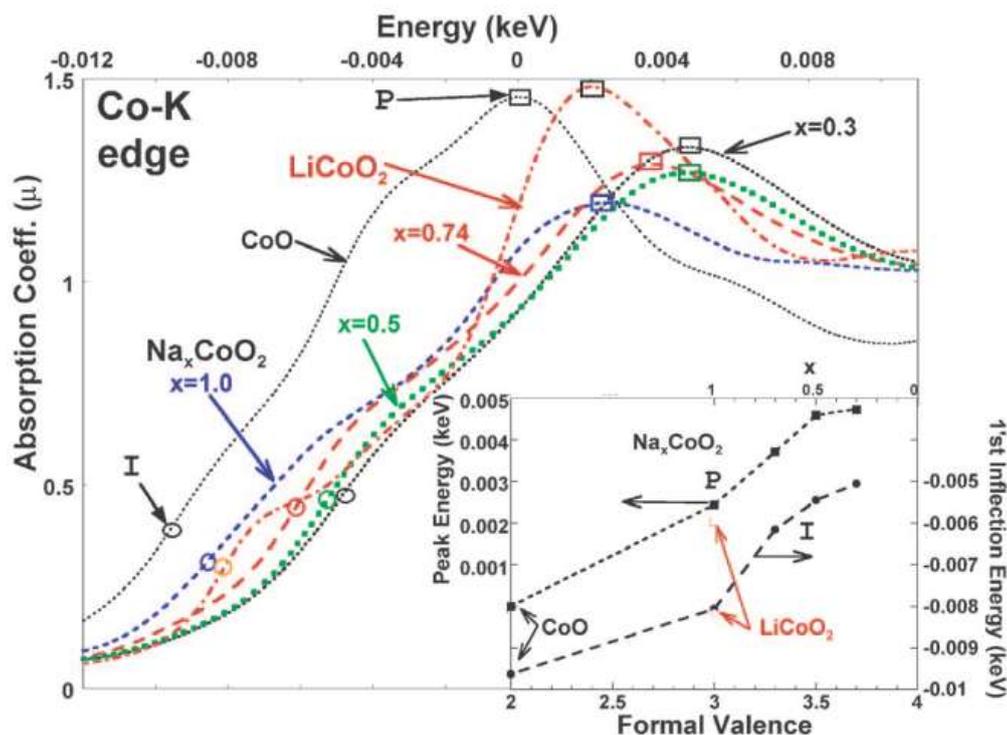


圖 4-11 從 Ref. 15, Co K-edge 的 X 光吸收光譜 (a) 包含標準樣品 CoO、Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>、LiCoO<sub>2</sub> 等樣品。(b) 橫軸能量以圖 (a) 中標準樣品 CoO 的主峰值為 "0" (c) 標準樣品隨鈷價數變化吸收邊緣能量偏移。[1]

此外  $Re_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$  (Re=Eu ; x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, Re=Sm ; x=0.1, 0.05, 0.1, 0.2, 0.25, 0.3, 0.4) 等樣品, 其 Co K-edge 吸收光譜第一反曲點並無一個明顯的 peak 可供判斷能量位置, 推測是因為 Eu  $L_{1,2}$ -edge 與 Sm  $L_1$ -edge 干擾所致。因此我們採用另一個判斷的方法, O. Haas[19] 在文中將 K-edge 各樣品吸收光譜比較其吸收強度最大值一半處的能量位置來判斷其價數, 隨著價數的增加, 其能量位置也會隨之增加。因此我們將各個樣品主峰歸一後取其吸收強度 0.5 處之能量位置作圖, 如圖 4-13、4-15, 發現  $Re_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$  等樣品其能量位置在低摻雜時 x=0.1、0.2 偏移量約為標準樣品數據擬合曲線之一半, 但高摻雜樣品

$x=0.3$ 、 $0.4$ ，其能量位置相較低摻雜樣品並無明顯偏移，推論價數在高摻雜時並不會隨著 Ca 含量的增加而使鈷的價數持續增加，此趨勢亦與 Co *L*-edge 吸收光譜數據吻合。

此外，我們再由 pre-edge 處來判斷 Co *3d* 軌域之情況，如圖 4-16、4-17，從 O. Toulemonde[16]與 O. Haas[19]文獻內得知，Co *K*-edge pre-edge 處是由 Co *1s* 躍遷至 Co *3d* 與 O *2p* 強混成軌域所產生之貢獻，若  $\text{Co}^{+3}$  離子低自旋態轉變為中自旋態或高自旋態，其 pre-edge 之  $e_g$  空軌域減少而使強度變小，取而代之是  $t_{2g}$  強度的增加。但  $\text{Co}^{+4}$  離子因  $t_{2g}$  軌域有一個空位，亦會使其強度增加。我們將此結果配合 Co *L*-edge 吸收光譜所推測出來的結論，當高摻雜樣品鈷離子價數並未持續增加時，不應該造成  $t_{2g}$  相對強度的增加，所以推測此貢獻應為  $\text{Co}^{+3}$  或  $\text{Co}^{+4}$  離子自旋態由低自旋轉變為中自旋或高自旋所致。

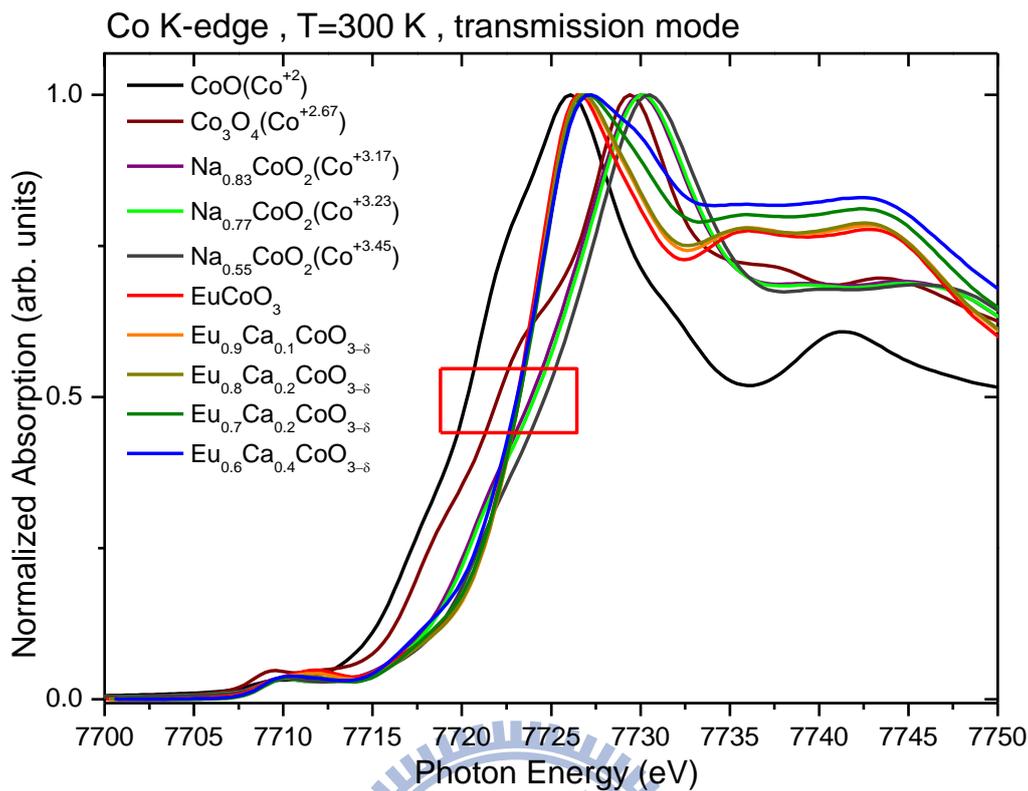


圖 4-12  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  樣品 Co K-edge X 光吸收光譜主峰歸一化。

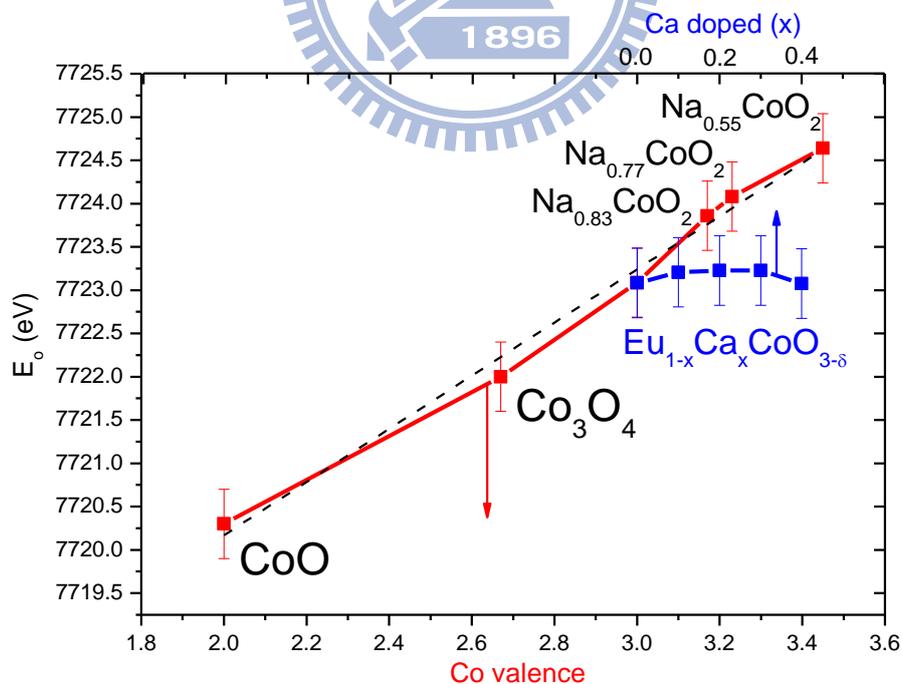


圖 4-13 將圖 4- 取其能量強度 0.5 處能量位置作圖。

註:下方 X 軸為鈷離子價數,上方 X 軸為  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  之 Ca 摻雜量。

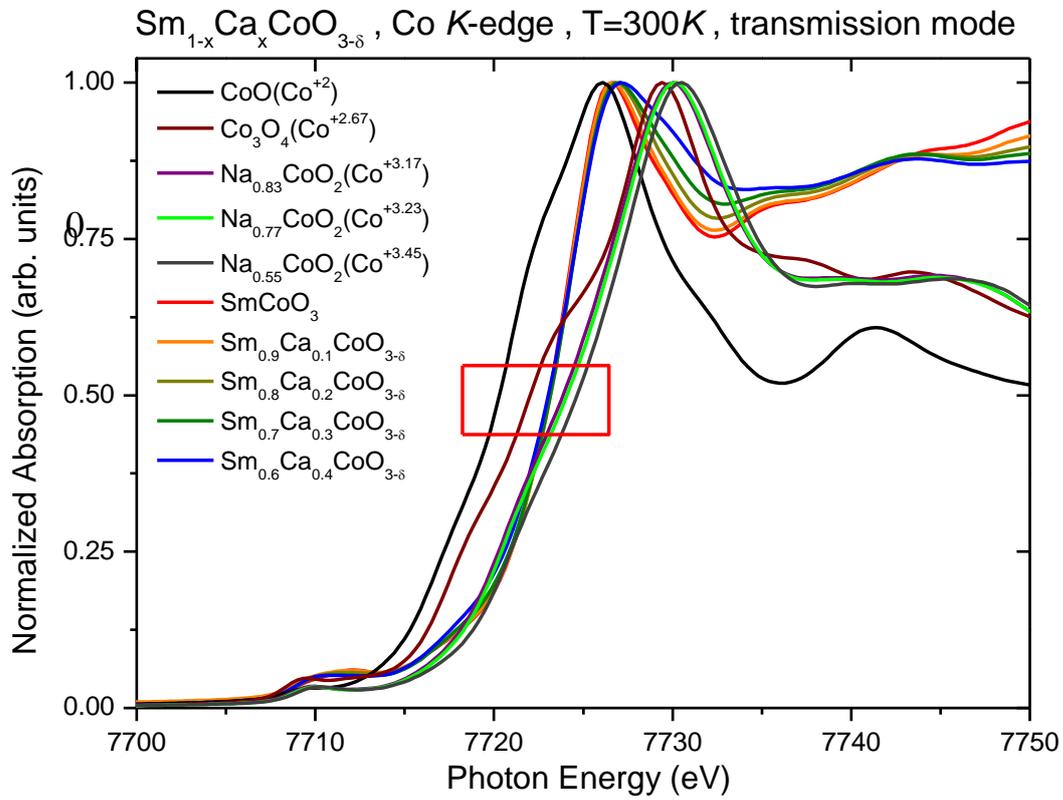


圖 4-14  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  樣品 Co K-edge X 光吸收光譜主峰歸一化。

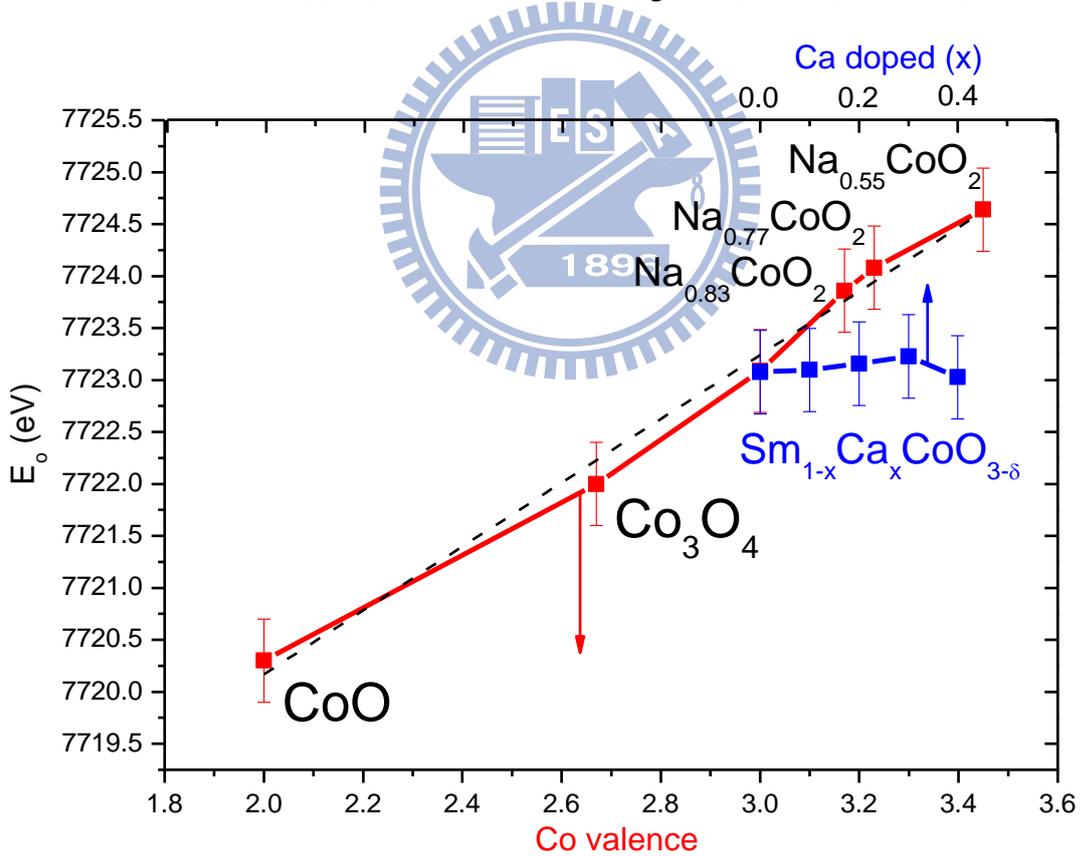


圖 4-15 將圖 4- 取其能量強度 0.5 處能量位置作圖。

註:下方 X 軸為鈷離子價數,上方 X 軸為  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  之 Ca 摻雜量。

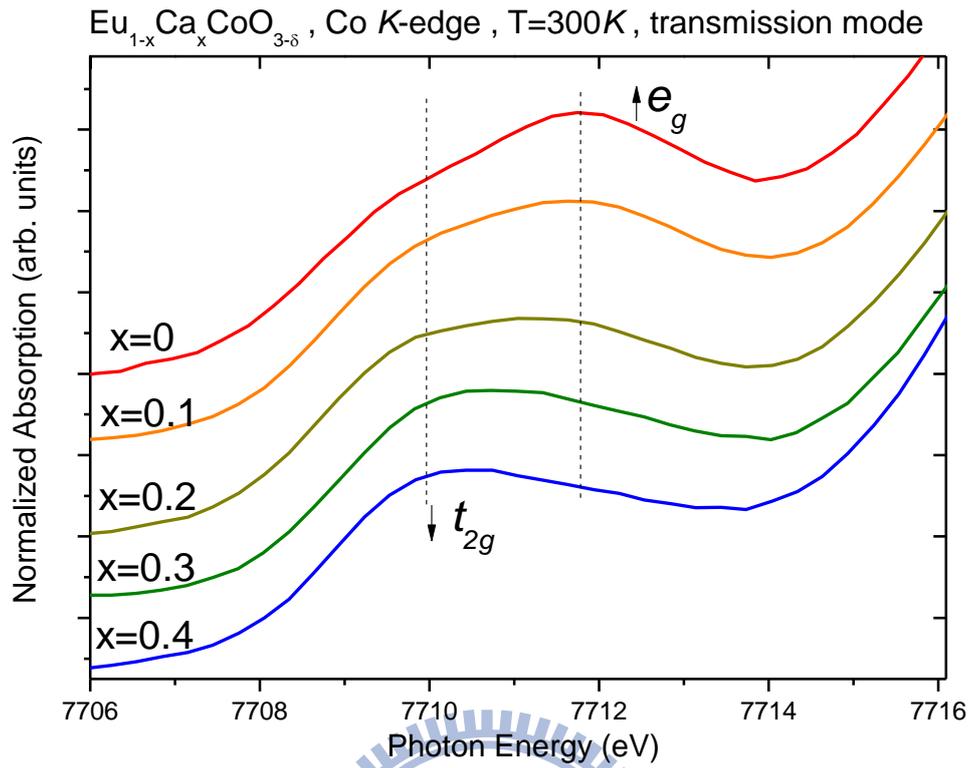


圖 4-16 Eu<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub> 樣品 Co K-edge 其 pre-edge 處。

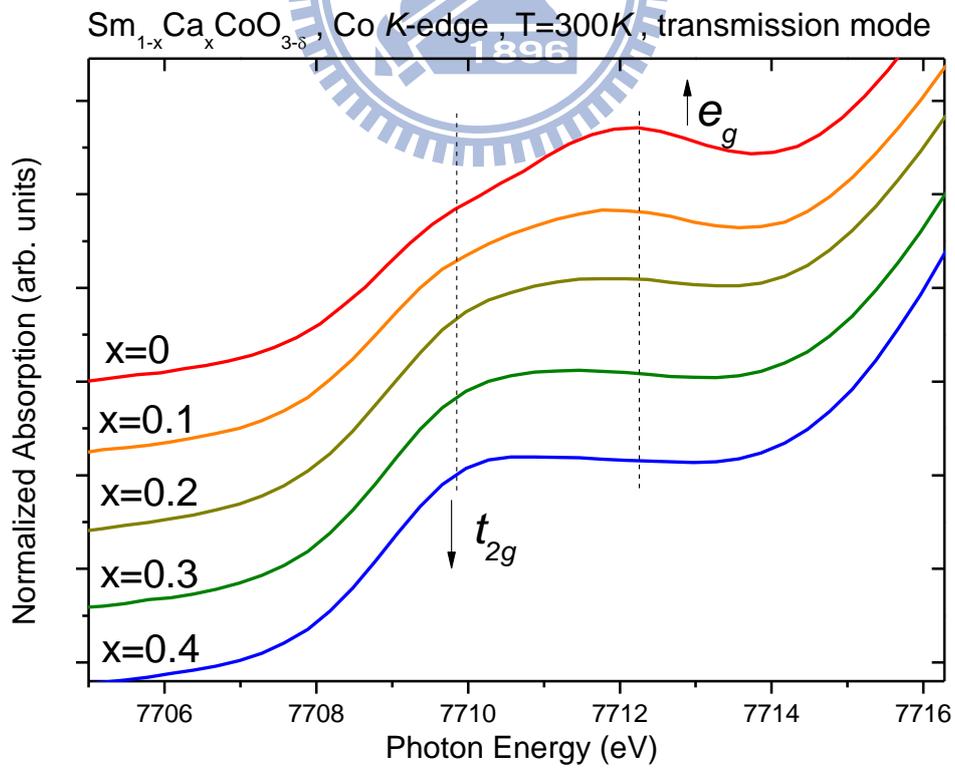


圖 4-17 Sm<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub> 樣品 Co K-edge 其 pre-edge 處。

## 4.4 O K-edge XANES 光譜分析

從 O. Toulemonde[16]文獻中得知， $\text{Co}^{+3}$  離子自旋態的增加會使 peak a 強度減少，在較低能量處產生 peak c 特徵，而 peak b 亦會隨著自旋態的增加而使特徵逐漸變小。若隨著鈷離子價數增加，其 pre-edge 處會往低能量端移動，並且使 peak a 的強度增加如圖 4-18、4-19。

綜合上述 Co L-和 K-edge 之數據推論結果，我們應該要在 O K-edge 中找到在低摻雜時少數  $\text{Co}^{+4}$  離子與  $\text{O}^{-2}$  離子混成的貢獻並伴隨著少部分的  $\text{Co}^{+3}$  與  $\text{Co}^{+4}$  離子自旋態增加，而高摻雜時的氧缺陷較多，應會發現光譜強度下降，並且伴隨著較多的  $\text{Co}^{+3}$  與  $\text{Co}^{+4}$  離子之中自旋態或高自旋態之貢獻。

如圖 4-20、4-21，我們可以發現低摻雜樣品其 peak a 強度下降之外亦出現 peak c 之特徵，並且 peak b 肩膀特徵逐漸消失如圖 4-22，上述兩點主要為自旋態增加之貢獻。但樣品其 peak c 往低能量偏移甚多，此處主要為  $\text{Co}^{+4}$  離子之特徵，因為自旋態增加並不會使 peak c 往低能量偏移這麼多。此外，高摻雜樣品，同樣可以觀察到 peak a 強度明顯下降與 peak b 肩膀特徵消失兩個現象，但 peak c 並沒有因摻鈣含量的增加，而往更低能量偏移，由此推論其鈷離子價數並不再增加，而是由氧缺陷所產生的貢獻，進而使自旋態增加。

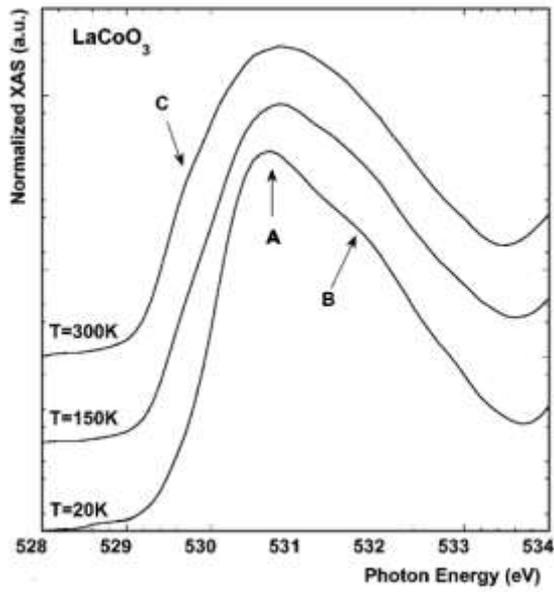


圖 4-18 變溫下  $\text{LaCoO}_3$  之 O  $K$ -edge XANES 光譜。[25]

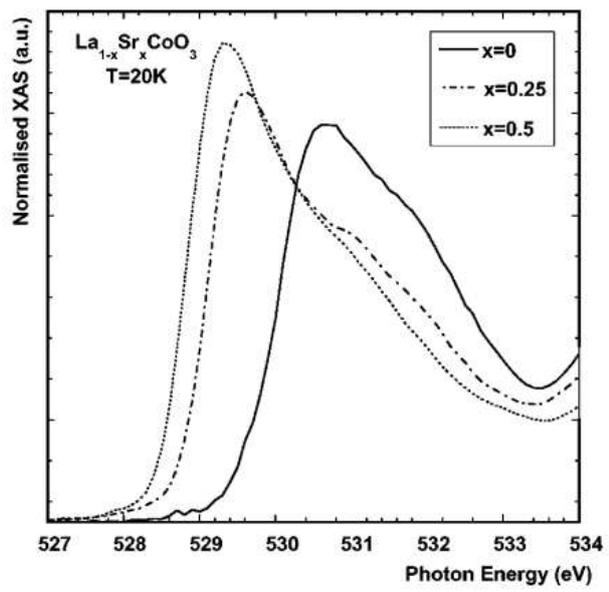


圖 4-19 變溫下  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  O  $K$ -edge XANES 光譜。[25]

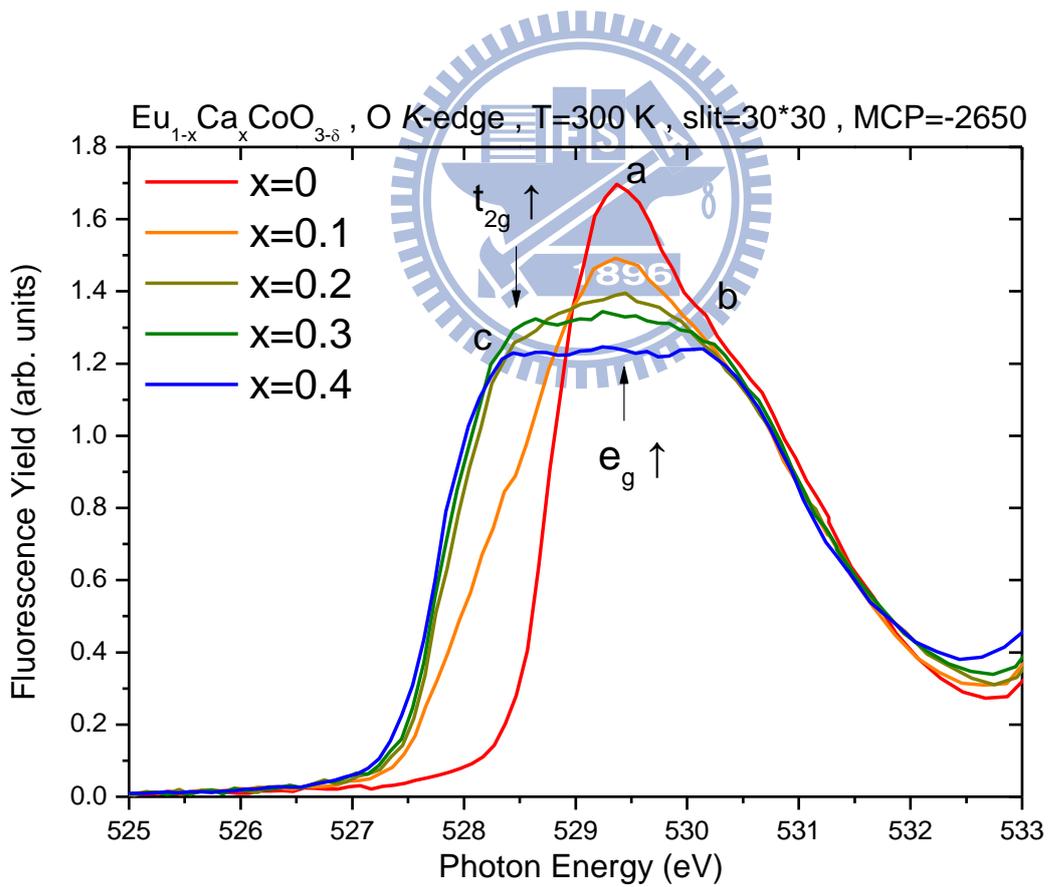


圖 4-20  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  之 O  $K$ -edge X 光吸收光譜。

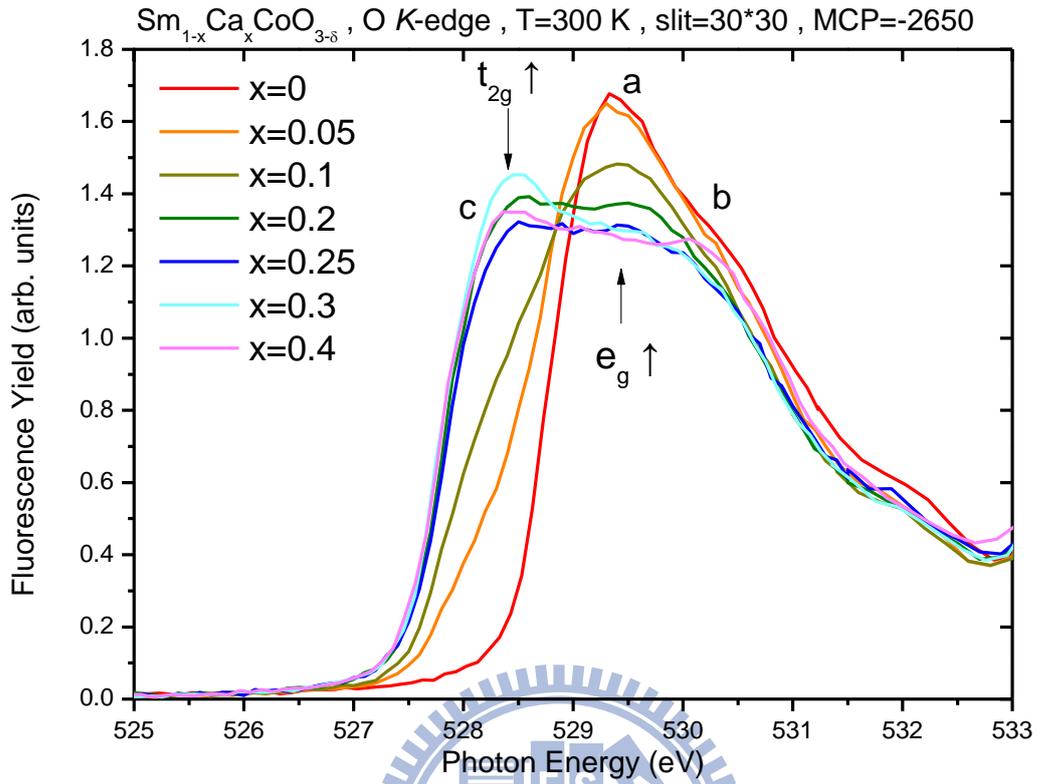


圖 4-21 Sm<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub> 之 O K-edge X 光吸收光譜。

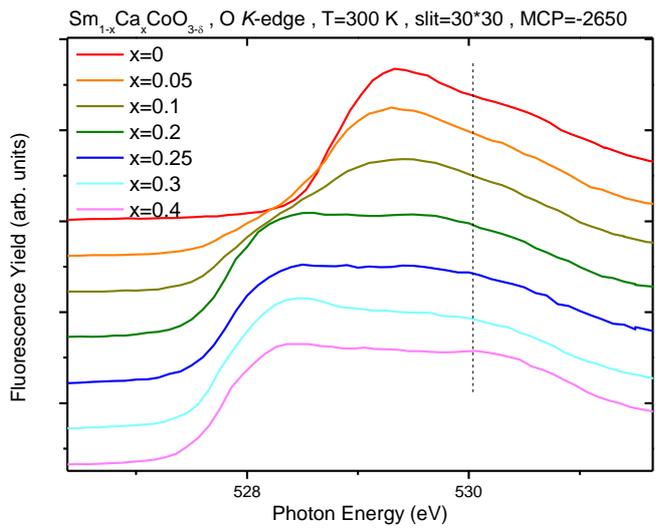
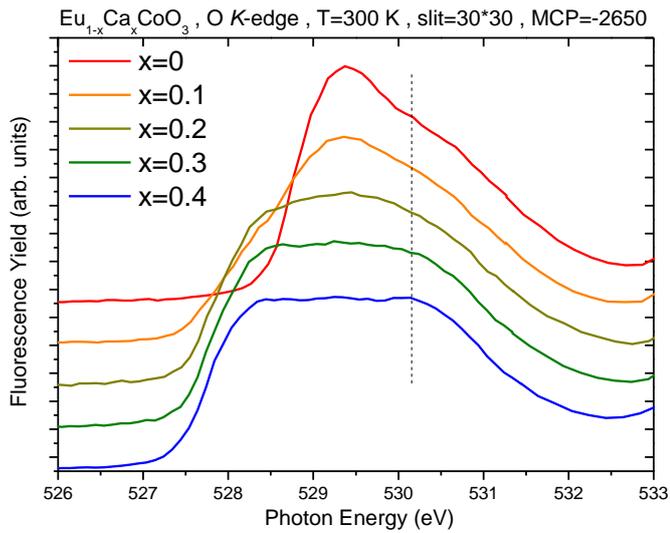


圖 4-22 Eu<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub> 與 Sm<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub> 之 O K-edge X 光吸收光譜。

## 4.5 XRD 粉末繞射分析

T.M. Vasilchikova[2]在文內對  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $x=0, 0.1, 0.2$ ) 這三個樣品，在室溫下使用  $\text{Mo K}_\alpha$  輻射進行了 X-光粉末繞射實驗，並利用 JANA2006 程式對實驗數據作 Rietveld 法精算。如圖 4-23，此為  $\text{EuCoO}_3$  X-光粉末繞射圖譜，其中星號為實際量測值，實線為 Rietveld 精算擬合數據，黑棒為 Bragg 繞射峰位置，最底下綠色實線為實際量測值與擬合數據之差別。所有可見的峰值都可被利用來 index 於 Pnma 空間群，如表 4-2。如圖 4-24，鈷離子被六顆氧離子包圍組成  $\text{CoO}_6$  八面體，四個  $\text{O}_1$  離子於鈷離子四周組成在同一平面上，而兩顆  $\text{O}_2$  離子分別位於八面體的頂端兩處。由精算結果發現，雖然在晶格常數上有著少許的不同，但單位晶胞大小卻沒有明顯的改變，推測此結果反應出當我們利用離子半徑較大的  $\text{Ca}^{+2}$  離子取代  $\text{Eu}^{+3}$  離子後，造成平衡離子價數後相對應的氧缺陷。在表 4-3 中，對  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $x=0, 0.1, 0.2$ ) 系列樣品結構並無法給出明確的答案，因為其中  $\text{Co-O}_2\text{-Co}$  鍵角的改變沒有單一趨勢， $\text{Eu-O}_2$  的鍵長也沒有明顯的變化，雖然三個不同的  $\text{Eu-O}_1$  鍵長隨著鈣摻雜的增加而增長，但其變化量卻沒有超過誤差範圍。最明顯的改變則是  $\text{Co-Co}$  鍵長，隨著鈣摻雜的增加會伴隨著 b 軸的  $\text{Co-Co}$  鍵長的收縮，從未摻鈣樣品的鍵長  $3.7389(5) \text{ \AA}$  收縮至摻鈣  $x=0.2$  的樣品鍵長  $3.7376(4) \text{ \AA}$ ，而同時在 ac-平面上的  $\text{Co-Co}$

鍵長則會增加，從  $3.7576(3) \text{ \AA}$  到  $3.7583(3) \text{ \AA}$ 。

從以上結果推測，當鈣離子摻雜進入  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $x=0, 0.1, 0.2$ ) 樣品後所造成的氧缺陷，大部分是缺陷於八面體頂點的氧離子。由於氧缺陷會造成鈷離子四周環境結構的改變，導致氧缺陷上下的兩個鈷離子會從 octahedral 結構轉變為 pyramidal 結構。正因為此結構上的扭曲，使 z 軸上的  $\text{Co-O}_2$  鍵長增加，導致  $e_g(d_{3z^2-r^2})$  態因 Jahn-Teller distortion 而使能階低於  $t_{2g}(d_{xy})$  態，自旋態也從低自旋態 ( $S=0$ ) 轉變為中自旋態 ( $S=1$ ) 或高自旋態 ( $S=2$ )。

但 T.M. Vasilchikova[2] 在文內中推論鈣摻雜後的離子價數皆由氧缺陷所平衡，與從我們的 XANES 光譜中所得到的結論不甚相同。猜想是因 XRD 粉末繞射精算結果有其些許的誤差，因在低摻雜樣品 ( $x=0.1, 0.2$ ) 在 XANES 光譜中的推論為氧缺陷與鈷的價數增加是同時存在的，可能在結構上的改變並沒有這麼明顯。因此如何精準的確定樣品內的氧含量，將是未來重要的課題。

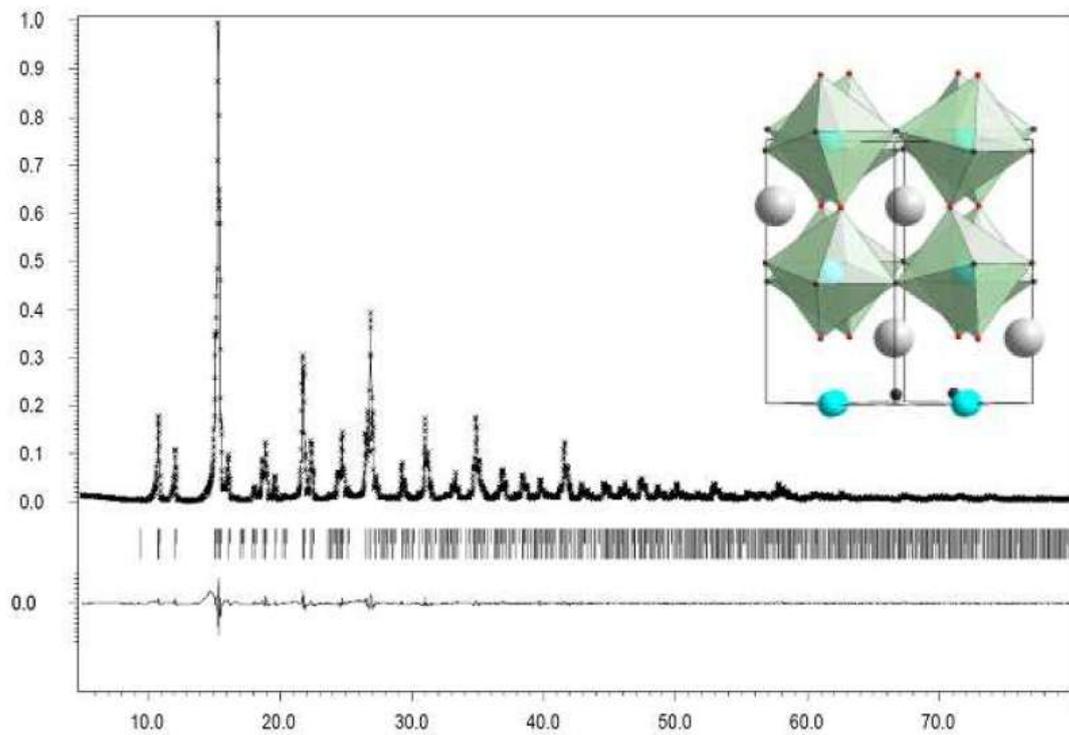


圖 4-23 EuCoO<sub>3</sub> 樣品之 XRD 粉末繞射圖譜。[2]

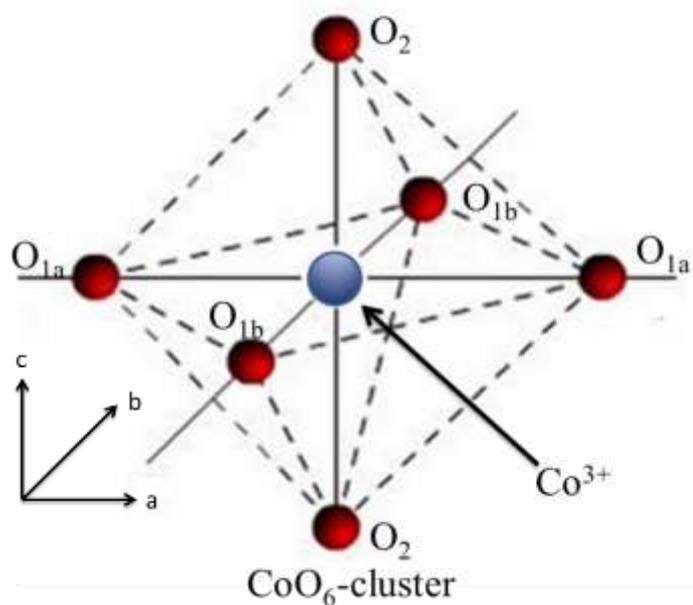


圖 4-24 CoO<sub>6</sub> 八面體結構示意圖。

Crystallographic parameters of the orthorhombic  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  system at room temperature (space group Pnma). Listed are the lattice parameters a, b and c and the quality-of-fit parameters  $R_1/\omega R_2$ ,  $R_p/\omega R_p$ , and GOF.

Compound	Space Group	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Nobs/Ntotal/ Nstr.param/ Ntotal param	$R_1/\omega R_2$	$R_p/\omega R_p$	GOF
$\text{EuCoO}_3$	Pnma	5.3709(7)	7.4778(10)	5.2567(7)	696/698/10/ 28	0.0195/ 0.0249	0.0639/ 0.1061	3.48
$\text{Eu}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CoO}_{2.95}$	Pnma	5.3660(7)	7.4766(10)	5.2633(7)	695/698/10/ 28	0.0260/ 0.0310	0.0588/ 0.0938	2.94
$\text{Eu}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_{2.90}$	Pnma	5.3608(6)	7.4751(9)	5.2689(7)	698/698/10/ 28	0.0218/ 0.0272	0.0526/ 0.0816	2.60

表 4-3  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $x=0, 0.1, 0.2$ ) 樣品 XRD 粉末繞射數據 Rietvelt

精算結果。[2]



Selected interatomic distances in  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  series of compounds at room temperature.

Parameter	$\text{EuCoO}_3$	$\text{Eu}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CoO}_{2.95}$	$\text{Eu}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_{2.90}$
d Eu1 – O2	2.22(7)	2.22(7)	2.23(6)
	2.39(5)	2.38(5)	2.39(4)
d Eu1 – O1	2.33(6)	2.34(5)	2.35(4)
	2.55(6)	2.53(5)	2.52(4)
	2.57(6)	2.58(5)	2.60(4)
d Co1 – Co1	3.7389(5)	3.7383(5)	3.7376(4)
	3.7576(3)	3.7582(3)	3.7583(3)
Co1 – O2 – Co1	150.063(5)	149.575(4)	150.133(5)

表 4-4  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $x=0, 0.1, 0.2$ ) 樣品室溫下各鍵長數據。[2]

## 第五章

### PrSrCoMnO<sub>6-δ</sub> 之實驗結果與討論

本實驗是以  $Re_2CoMnO_6$  與  $PrSrCoMnO_{6-\delta}$  等樣品進行一系列變溫之 O *K*-edge、Co *K*-edge、Co *L*-edge、Mn *L*-edge 和 Mn *K*-edge 之 X 光近緣吸收光譜(XANES)，探討在電子自旋態與價態變化之機制。

#### 5.1 實驗設計



為了探討  $Re_2CoMnO_6$  與  $PrSrCoMnO_{6-\delta}$  等樣品，是否會因利用+2 價鹼土族元素 Sr 取代+3 價的稀土族元素 Pr 後，導致樣品中過渡金屬價數與自旋態變化之情形，因此我們利用 XANES 與 EXAFS 兩種吸收光譜來探討鈷離子與錳離子在 3*d* 軌域的情形。

#### 5.2 XANES 光譜分析

首先，在 A. N. Vasiliev[21]與 T. Burnus[23]文獻內有提到， $Eu_2CoMnO_6$  與  $La_2CoMnO_6$  樣品內之鈷離子為+2 價，錳離子為+4 價如圖 5-1、5-2，而從我們的光譜內亦得知  $Re_2CoMnO_6$  樣品，其鈷離子為+2 價，錳離子為+4 價與文獻內所述相同，如圖 5-3、5-4。而當

我們利用 Sr 取代一半的 Pr 合成  $\text{PrSrCoMnO}_{6-\delta}$  樣品後進行吸收光譜量測，可以發現在此樣品內鈷、錳離子並無溫度效應如圖，但鈷離子光譜形]狀已大為改變，如圖 5-3。從 C. F. Chang[24]文內得知， $\text{Co}^{+3}$  離子與  $\text{Co}^{+2}$  離子共存時的光譜形狀，與高自旋態的  $\text{Co}^{+3}$  離子形狀相似，但依然可以從低能量處肩膀的能量位置與其主峰能量位置來作區別如圖 5-5。為了比較  $\text{PrSrCoMnO}_{6-\delta}$  樣品其鈷離子的價數與自旋態，我們利用  $\text{Re}_2\text{CoMnO}_6$  ( $\text{Co}^{+2}$ )、 $\text{EuCoO}_3$  ( $\text{Co}^{+3}$ -LS)、 $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  ( $\text{Co}^{+3}$  LS- $\text{Co}^{+2}$  charge ording)等樣品來做對照如圖 5-3，發現  $\text{PrSrCoMnO}_{6-\delta}$  樣品內鈷離子應為高自旋態且為+3 價。反觀錳離子如圖 5-4，可以發現錳離子皆為+4 價，且形狀上皆無太大改變。

從 Co *K*-edge 亦可觀察到  $\text{PrSrCoMnO}_{6-\delta}$  樣品與  $\text{EuCoO}_3$  樣品光譜極為相似如圖 5-6，判斷鈷離子價數為+3 價，與 *L*-edge 數據吻合。若為  $\text{Co}^{+2}$ - $\text{Co}^{+3}$  離子之 charge ordering 數據，應該與  $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  數據相似，其吸收邊緣能量位置與  $\text{Co}^{+2}$  離子樣品相似，但主峰能量位置與  $\text{Co}^{+3}$  離子樣品相近。

從 Mn *K*-edge 光譜可以發現， $\text{Re}_2\text{CoMnO}_6$  與  $\text{PrSrCoMnO}_{6-\delta}$  樣品皆為  $\text{Mn}^{+4}$  離子如圖 5-7，但其光譜吸收邊緣有些許差異，且 Mn *L*-edge 光譜有同樣情形如圖 5-4，是否與攔系元素其離子半徑有關，尚是個值得探討的問題。

由以上結果得知，在 O *K*-edge 光譜中，應該可以發現 PrSrCoMnO<sub>6-δ</sub> 樣品中 Mn<sup>+4</sup>/Co<sup>+3</sup> 離子之貢獻。故借由 EuCoO<sub>3</sub>(Co<sup>+3</sup>)、CaMnO<sub>3</sub>(Mn<sup>+4</sup>)、LaMnO<sub>3</sub>(Mn<sup>+3</sup>) 樣品之 O *K*-edge 與本實驗數據比較，發現能量位置於 527.5 eV 到 528.5 eV 是來自 Mn<sup>+4</sup> 與 O 混成的貢獻，如圖 5-8，而能量位置 528.5 eV 到 530.5 eV 為 Co<sup>+3</sup> 與 O 混成所貢獻。在 O. Toulemonde[25] 文內提到，LaCoO<sub>3</sub> 樣品內 Co<sup>+3</sup> 離子若由低自旋態轉變為高自旋態，其 peak b 的肩膀會逐漸消失，且 peak a 的強度會逐漸降低，進而產生 peak c。雖然我們的樣品其 peak c 與 Mn<sup>+4</sup> 與 O 所產生的貢獻重疊，但仍然可以觀察到 peak b 的消失與 peak a 強度的減少，此結果亦與 *L*-edge 光譜推論吻合。

綜合以上各光譜結果，*Re*<sub>2</sub>CoMnO<sub>6</sub> 樣品從光譜結果確定其鈷離子為 +2 價，錳離子為 +4 價與文獻內所述相同。有趣的是 PrSrCoMnO<sub>6-δ</sub> 樣品因為 Sr 的摻雜導致鈷離子價數轉變為 +3 價，並且為高自旋態，而錳離子則維持為 +4 價；另外當 *Re* 不同時，XANES 光譜實驗結果皆有些微差異，此差異也許來到於 *Re* 的離子半徑大小不同而導致結構上之扭曲，但此變化是否與 *Re* 的離子半徑大小順序一致需更多不同 *Re* 的取代加以證明之。

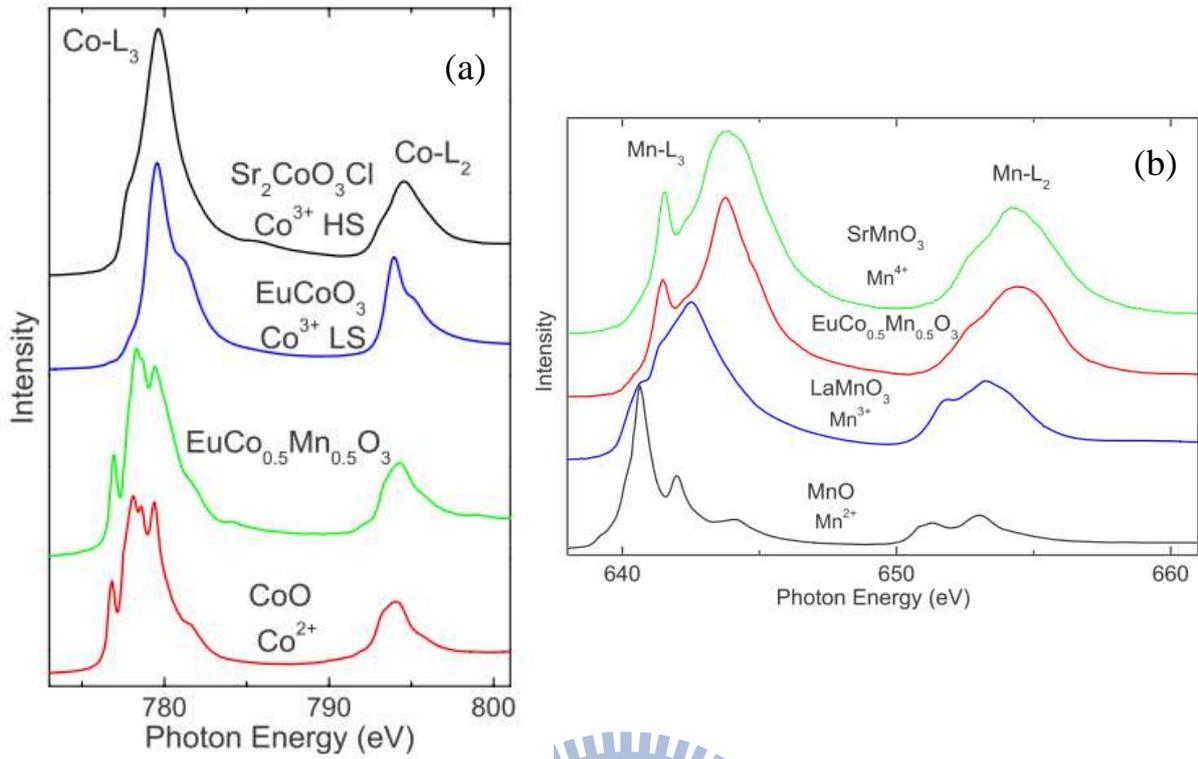


圖 5-1 (a)  $\text{EuCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  Co  $L$ -edge 吸收光譜。 (b)  $\text{EuCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  Mn  $L$ -edge 吸收光譜。 [21]

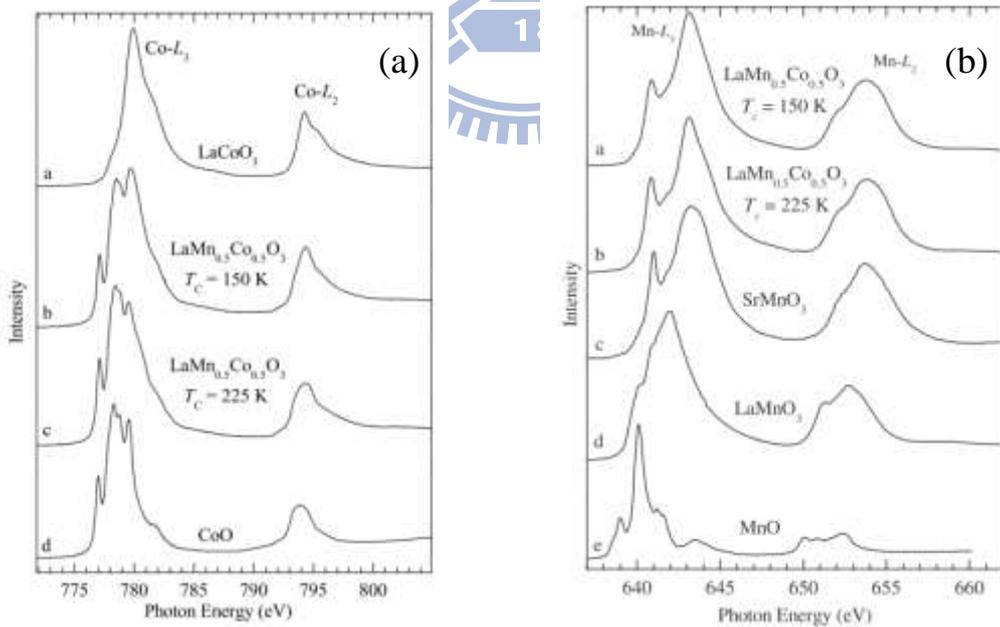


圖 5-2 (a)  $\text{LaCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  Co  $L$ -edge 吸收光譜。 (b)  $\text{LaCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  Mn  $L$ -edge 吸收光譜。 [23]

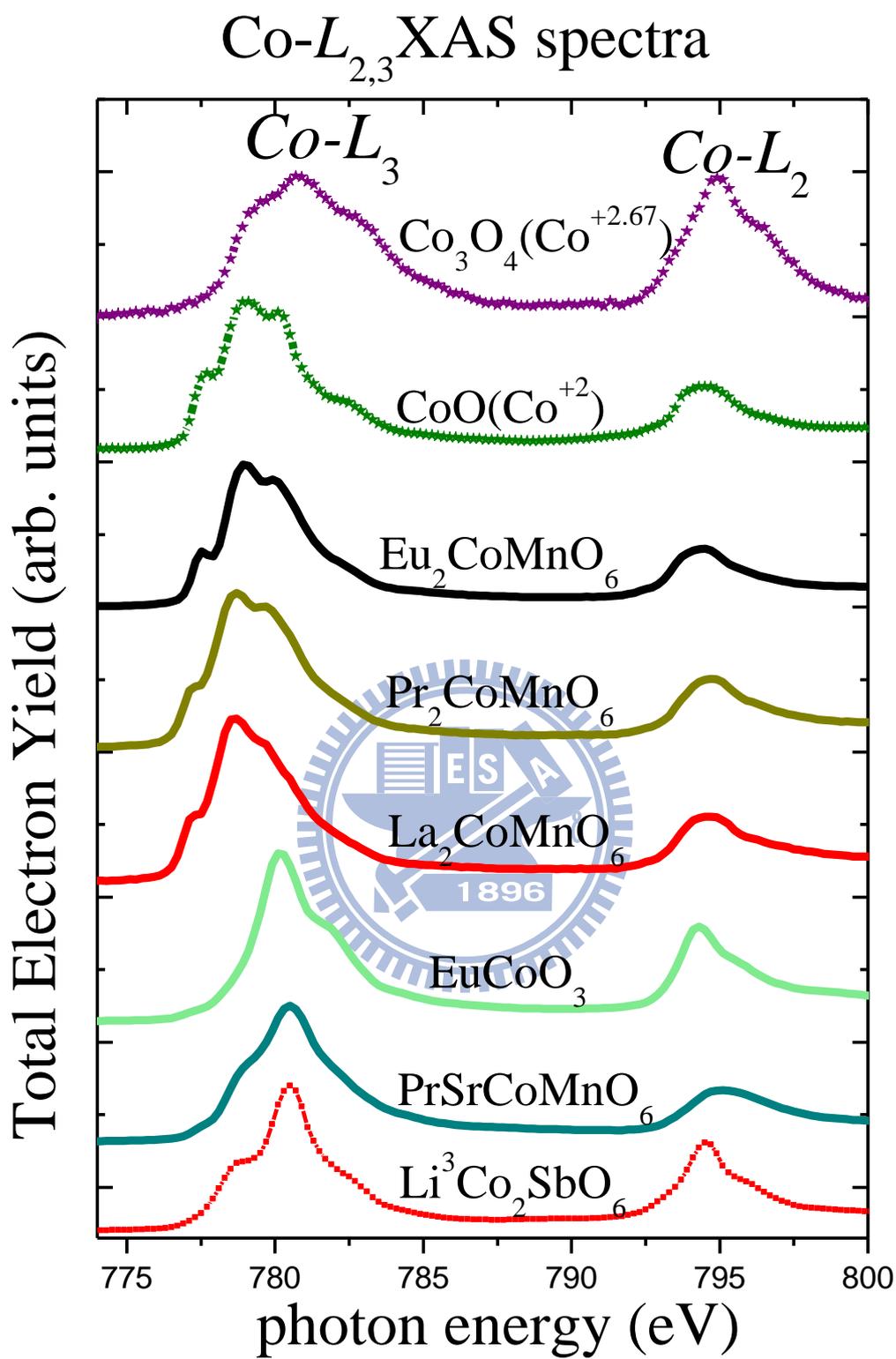


圖 5-3 室溫下  $Re_2CoMnO_6$  與  $PrSrCoMnO_{6-\delta}$  與標準樣品之 Co  $L$ -edge 與 Mn  $L$ -edge 之 XANES 光譜比較。

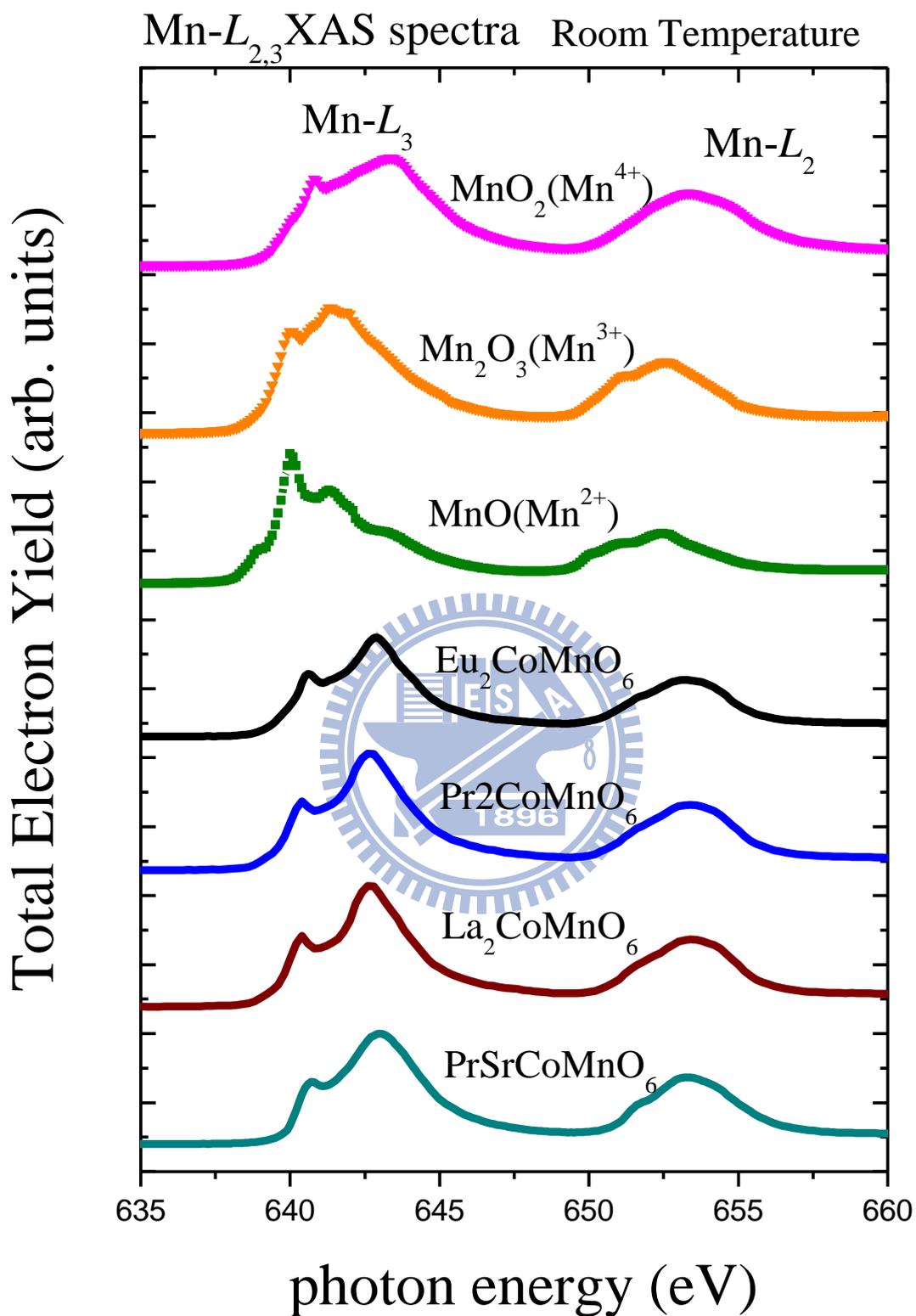


圖 5-4 室溫下  $\text{Re}_2\text{CoMnO}_6$  與  $\text{PrSrCoMnO}_{6-\delta}$  與標準樣品 Mn  $L$ -edge 之

XANES 光譜比較

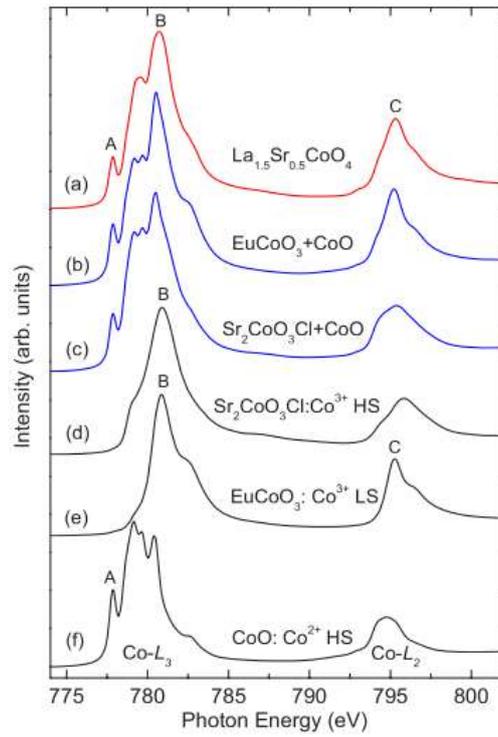


圖 5-5 (a)La<sub>1.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>4</sub>(b)LS-EuCoO<sub>3</sub>+HS-CoO、(c)HS-Sr<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>Cl+HS-CoO、(d) HS-Sr<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>Cl、(e)LS-EuCoO<sub>3</sub>、(f)HS-CoO 之 Co L-edge 光譜比較。[24]

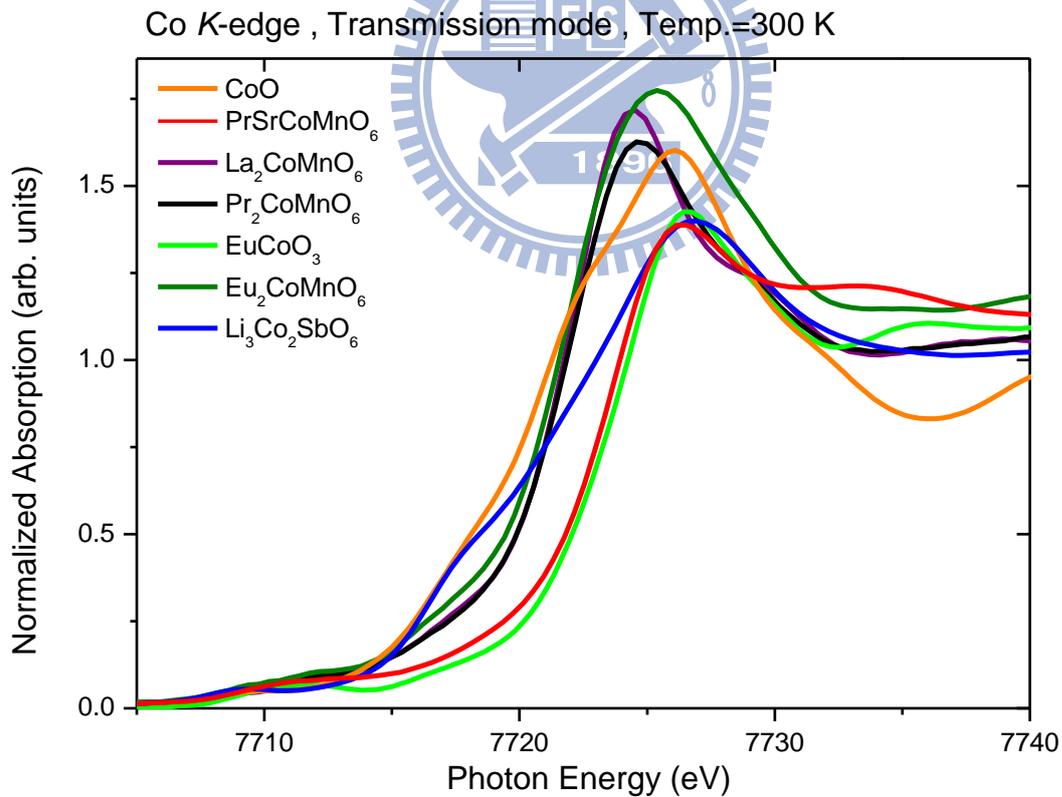


圖 5-6  $Re_2CoMnO_6$  與  $PrSrCoMnO_{6-\delta}$  與標準樣品之 Co K-edge XANES

光譜比較。

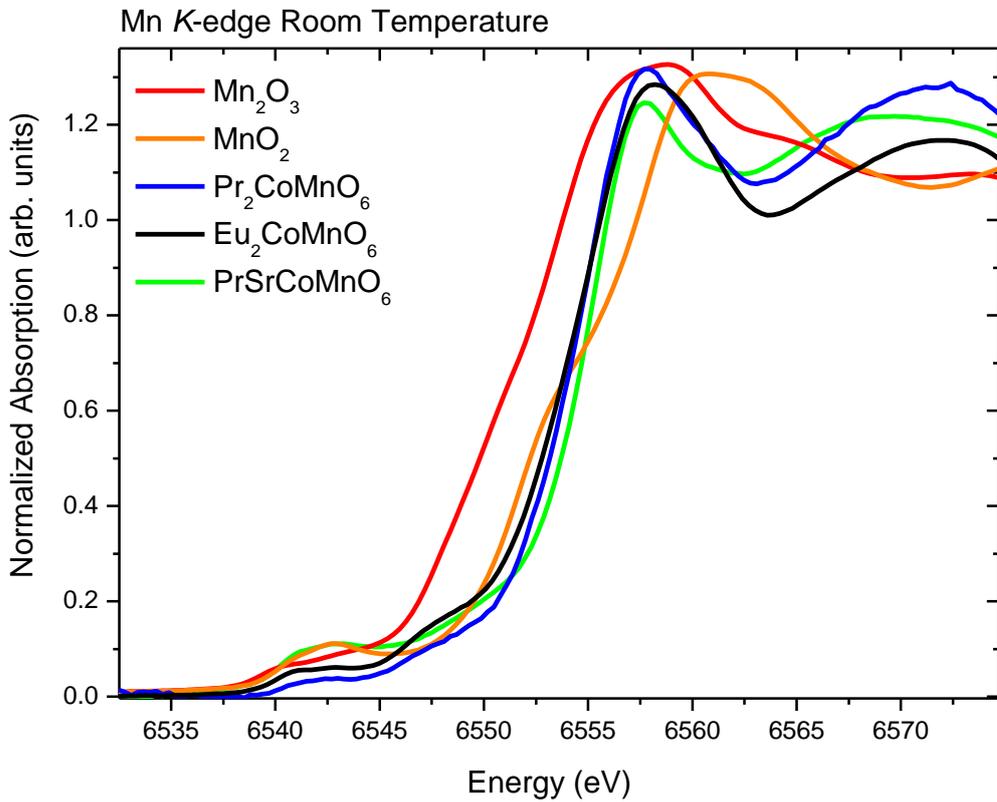


圖 5-7  $Re_2CoMnO_6$  與  $PrSrCoMnO_{6-\delta}$  與標準樣品之 Mn K-edge XANES

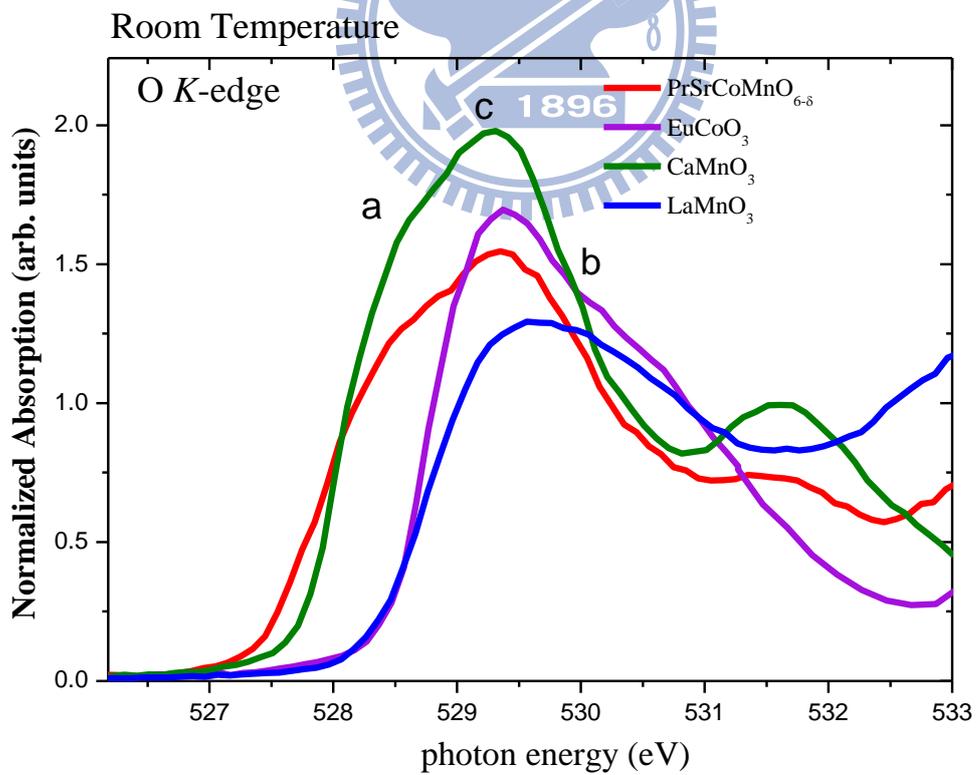


圖 5-8  $PrSrCoMnO_{6-\delta}$ 、 $EuCoO_3$ 、 $CaMnO_3$  與  $LaMnO_3$  樣品 O K-edge

XANES 光譜比較。

### 5.3 XANES 光譜數據擬合

我們利用 A. Tanaka 所編寫之 XTLS 程式進行 Co *L*-edge XANES 光譜數據擬合如圖 5-9。首先從圖中發現，當我們利用 de Groot 所編寫的 CTM4XAS 程式模擬出在 CoO<sub>6</sub> octahedral 結構下高自旋態的 Co<sup>+3</sup> 離子，其光譜形狀與實驗數據有所差異。接著比對 M. Merz[25] 文內所模擬出的光譜，發現與我們的結果非常相似，因此推測應該是由於開放版的 CTM4XAS 程式能修改的參數較少，在此例僅能利用晶格場的大小來改變光譜形狀，無法擬合出與實驗數據類似的形狀。

所以我們利用 XTLS 程式模擬在 CoO<sub>6</sub> octahedral 結構中 EuCoO<sub>3</sub> 樣品內 Co<sup>+3</sup> 離子處在低自旋態( $S=0$ )的數據，在實際值與擬合值整體形狀特徵上非常相似，此外也從 Z. Hu[1]文內數據得知 EuCoO<sub>3</sub> 樣品內鈷離子為+3 價低自旋態，因此對此擬合結果是非常確定的。

接著我們比較 PrSrCoMnO<sub>6.8</sub> 樣品，綜合前述各 XANES 光譜結果，PrSrCoMnO<sub>6.8</sub> 樣品內鈷離子應處在+3 價高自旋態，所以我們調整晶格場與 exchange interactions 之間的比例，使其理論模擬數據之自旋態轉變為高自旋態( $S=2$ )。但此擬合數據，不論是 CoO<sub>6</sub> octahedral 結構或是 CoO<sub>5</sub> pyramidal 結構都與實際量測值有些許差異。從實際數據中，發現在 *L*<sub>3</sub>-edge 主峰低能量處有 P1 與 P2 兩段不同斜率之特徵，但在擬合數據中都只有 A1 與 B1 單一特徵。因此我們比較 Co<sup>+2</sup> 離子

之 XANES 量測結果如圖 5-12，發現其 P1 與 P2 兩段特徵應為少許  $\text{Co}^{+2}$  離子貢獻所疊加而成，並非  $\text{Co}^{+3}$  離子高自旋態本身所貢獻的形狀。除此之外，在 P4 處也可發現實際值與擬合數據之不同。在比較 P4 能量位置後推論，實驗值其 P4 特徵有可能為  $\text{Co}^{+3}$  離子低自旋態 C3 之特徵。我們將  $\text{Co}^{+3}$  離子高自旋態擬合數據與  $\text{Co}^{+3}$  離子低自旋態擬合數據作疊加，可觀察到在疊加後的數據產生 P4 特徵如圖 5-13，其結果相較純為  $\text{CoO}_6$  octahedral 結構  $\text{Co}^{+3}$  離子高自旋態或是  $\text{CoO}_5$  pyramidal 結構  $\text{Co}^{+3}$  離子高自旋態與實際量測值擬合結果為佳。

從上述結果推測，因從實際量測值有觀察到有少許  $\text{Co}^{+2}$  離子貢獻，所以樣品內應有少許的氧缺陷。而其  $\text{Co}^{+2}$  離子貢獻極少，所產生之氧缺陷隨之有限，因此在 Co K-edge XANES 光譜中並沒有發現  $\text{Co}^{+2}$  離子之貢獻，推論樣品內部  $\text{Co}^{+3}$  離子應該還是處在  $\text{CoO}_6$  octahedral 結構。並且由上述結果推論，樣品內部晶格場與 exchange interactions 之間的比例處在高低自旋態轉換之臨界值，再加上少許的氧缺陷，導致樣品整體自旋態以高自旋態為主，而其少部分低自旋態之貢獻也隨之出現在 P4 特徵。

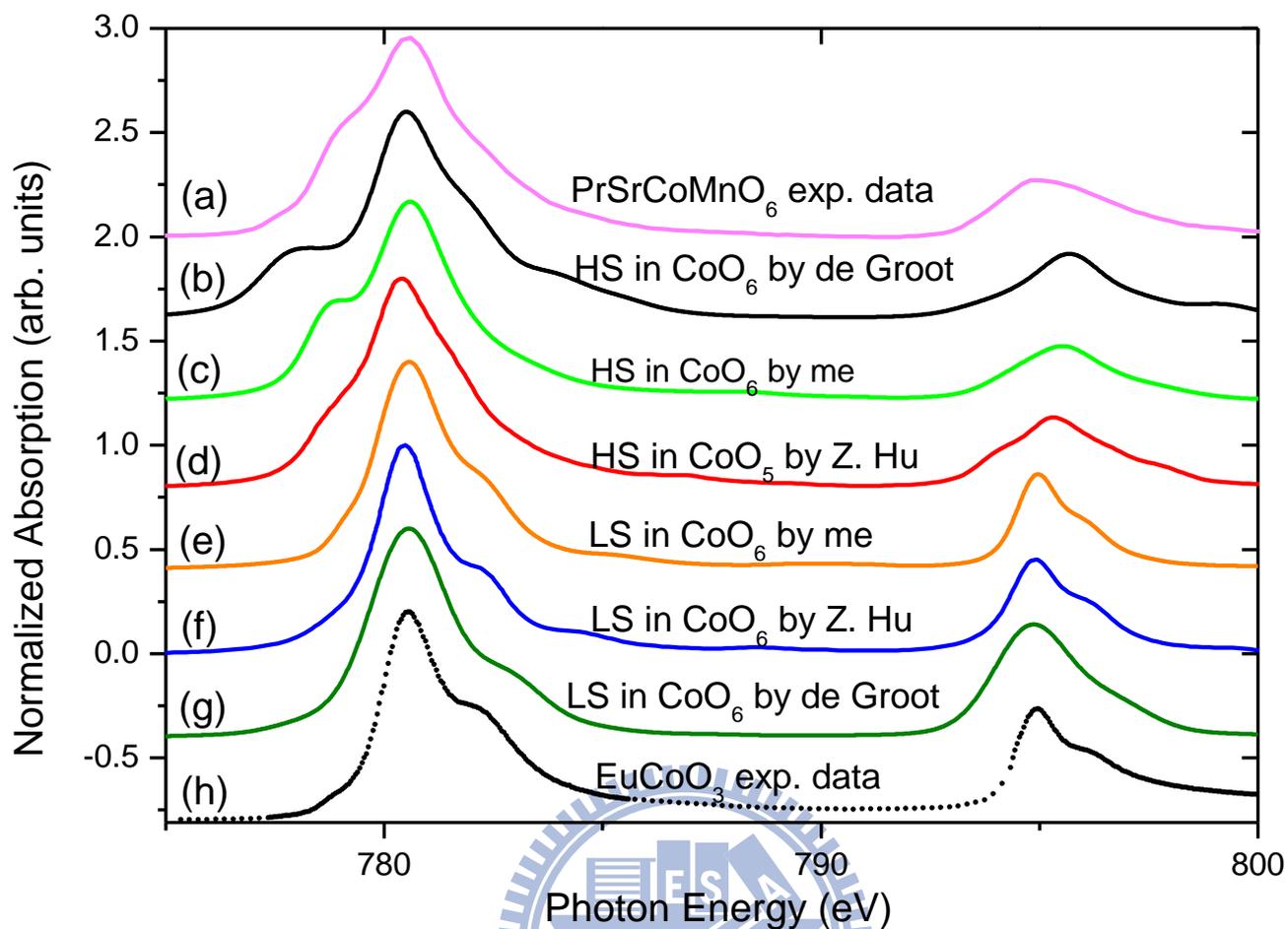


圖 5-9 為(a)PrSrCoMnO<sub>6.8</sub>之 Co *L*-edge XAS 吸收光譜實驗數據，(b)為利用 CTM4XAS 程式理論模擬 CoO<sub>6</sub> octahedral 結構之 Co<sup>+3</sup> 離子高自旋態之結果，(c)為利用 XTLS 程式理論模擬 CoO<sub>6</sub> octahedral 結構之 Co<sup>+3</sup> 離子高自旋態之結果，(d)Z. Hu[1]內 CoO<sub>5</sub> pyramidal 結構理論模擬 Co<sup>+3</sup> 離子高自旋態之結果，(e) 為利用 XTLS 程式理論模擬 CoO<sub>6</sub> octahedral 結構之 Co<sup>+3</sup> 離子低自旋態之結果，(f) Z. Hu[1]內 CoO<sub>5</sub> pyramidal 結構理論模擬 Co<sup>+3</sup> 離子低自旋態之結果，(g)為利用 CTM4XAS 程式理論模擬 CoO<sub>6</sub> octahedral 結構之 Co<sup>+3</sup> 離子低自旋態之結果，(h)EuCoO<sub>3</sub>之 Co *L*-edge XAS 吸收光譜實驗數據。

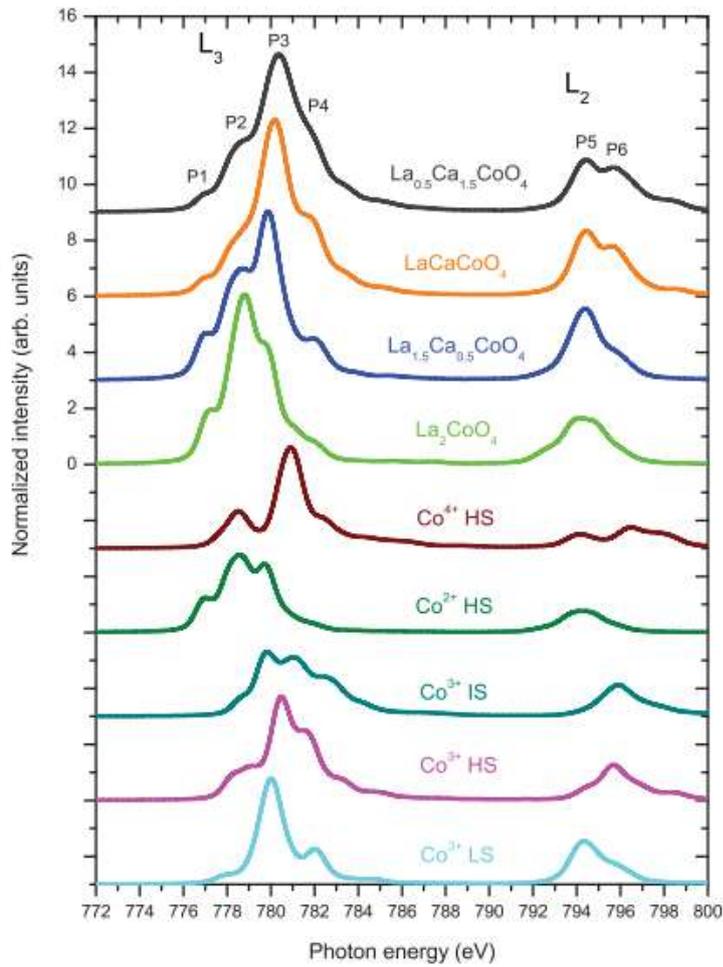


圖 5-10 M Merz[25]文獻內鈷離子價數與自旋態之理論模擬與實驗數據。

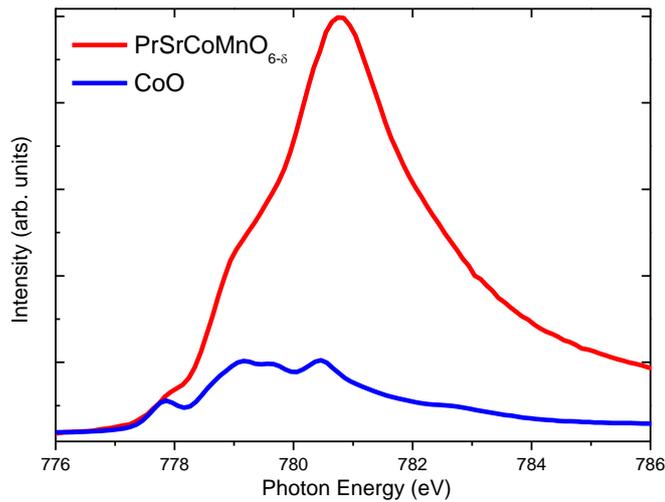


圖 5-11 為  $\text{PrSrCoMnO}_{6-\delta}$  與  $\text{CoO}_2$  之 Co L-edge XAS 吸收光譜實驗數據比較。

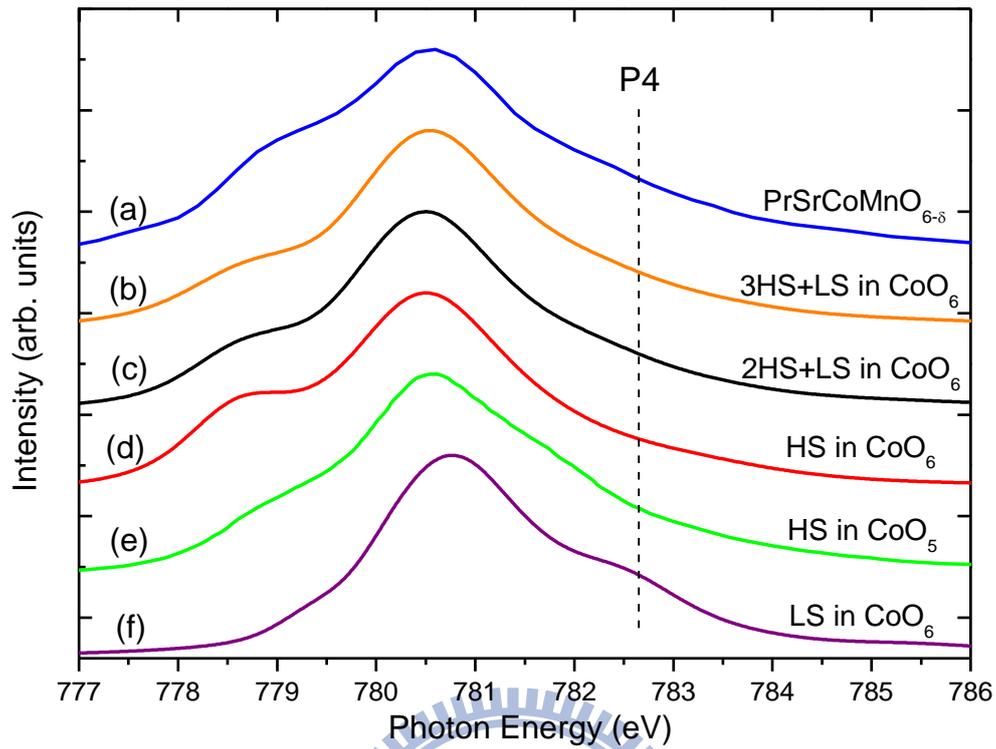


圖 5-12 為(a)PrSrCoMnO<sub>6-δ</sub>之 Co L-edge XAS 吸收光譜實驗數據；在 CoO<sub>6</sub> octahedral 結構下 Co<sup>+3</sup> 離子高自旋態與低自旋態比例(b)3 比 1、(c)2 比 1 之理論數據疊加，(d) 為理論模擬 CoO<sub>6</sub> octahedral 結構之 Co<sup>+3</sup> 離子高自旋態之結果，(e)Z. Hu[1]內 CoO<sub>5</sub> pyramidal 結構理論模擬 Co<sup>+3</sup> 離子高自旋態之結果，(f) Z. Hu[1]內 CoO<sub>5</sub> pyramidal 結構理論模擬 Co<sup>+3</sup> 離子低自旋態之結果。

## 第六章 結論與未來展望

綜合本實驗研究結果， $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 、 $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  兩組系列樣品於 XANES 光譜實驗中，鈷離子在 Ca 低摻雜樣品( $x=0\sim 0.2$ )價數會增加並且伴隨著部份的氧缺陷；而 Ca 高摻雜樣品( $x=0.3\sim 0.4$ )，鈷離子價數則不再持續增加，大部分皆由氧缺陷平衡離子價數，導致  $\text{Co}^{+3}$  與  $\text{Co}^{+4}$  離子由低自旋態轉變為中自旋態或高自旋態，並使結構由  $\text{CoO}_6$  octahedral coordination 轉變為  $\text{CoO}_5$  pyramidal coordination。

在  $\text{Re}_2\text{CoMnO}_6$  ( $\text{Re}=\text{Eu}$ 、 $\text{La}$ 、 $\text{Pr}$ ) 與  $\text{PrSrCoMnO}_{6-\delta}$  樣品進行 Co 和 Mn 的  $L$ 、 $K$ -edge 及 O  $K$ -edge XANES 光譜實驗。其中  $\text{Re}_2\text{CoMnO}_6$  ( $\text{Re}=\text{Eu}$ 、 $\text{La}$ 、 $\text{Pr}$ ) 樣品內過渡金屬離子在不同  $\text{Re}$  下其價數仍為  $\text{Mn}^{4+}/\text{Co}^{2+}$  電荷有序狀態，而非游離能較小而易形成的  $\text{Mn}^{3+}/\text{Co}^{3+}$  電荷有序狀態。造成此現象成因仍在研究討論中。 $\text{PrSrCoMnO}_{6-\delta}$  樣品由實驗結果判斷，當利用 +2 價的 Sr 取代一半 +3 價的 Pr，會導致鈷離子由 +2 價轉變為 +3 價，並且處在高自旋態，而錳離子則繼續維持 +4 價。並且從實驗數據與擬合數據推測，樣品內應有少量的氧缺陷，導致能在  $\text{C}^{0+2}$  離子之貢獻。而  $\text{Co}^{+3}$  離子處在  $\text{CoO}_6$  八面體結構中，為高自旋態與少部分低自旋態共存之結果。在未來，若能以 XRD 粉末

繞射數據以 Rietveld 法精算其晶格常數，再利用程式運算其鈷離子 3d 軌域之參數套進 XTLS 程式進行理論模擬，可以得到更為精確之結果。至於模擬樣品內  $\text{Co}^{+3}$  離子高低自旋態較為準確的比例，來擬合實驗數據，再配合化學滴定量測個元素之含量，尚是未來非常重要之工作。



# 附錄 XAS 理論模擬

## CTM4XAS 理論模擬

CTM4XAS 是由 de Groot 博士所編寫的開放版吸收光譜理論模擬

程式如圖 1。

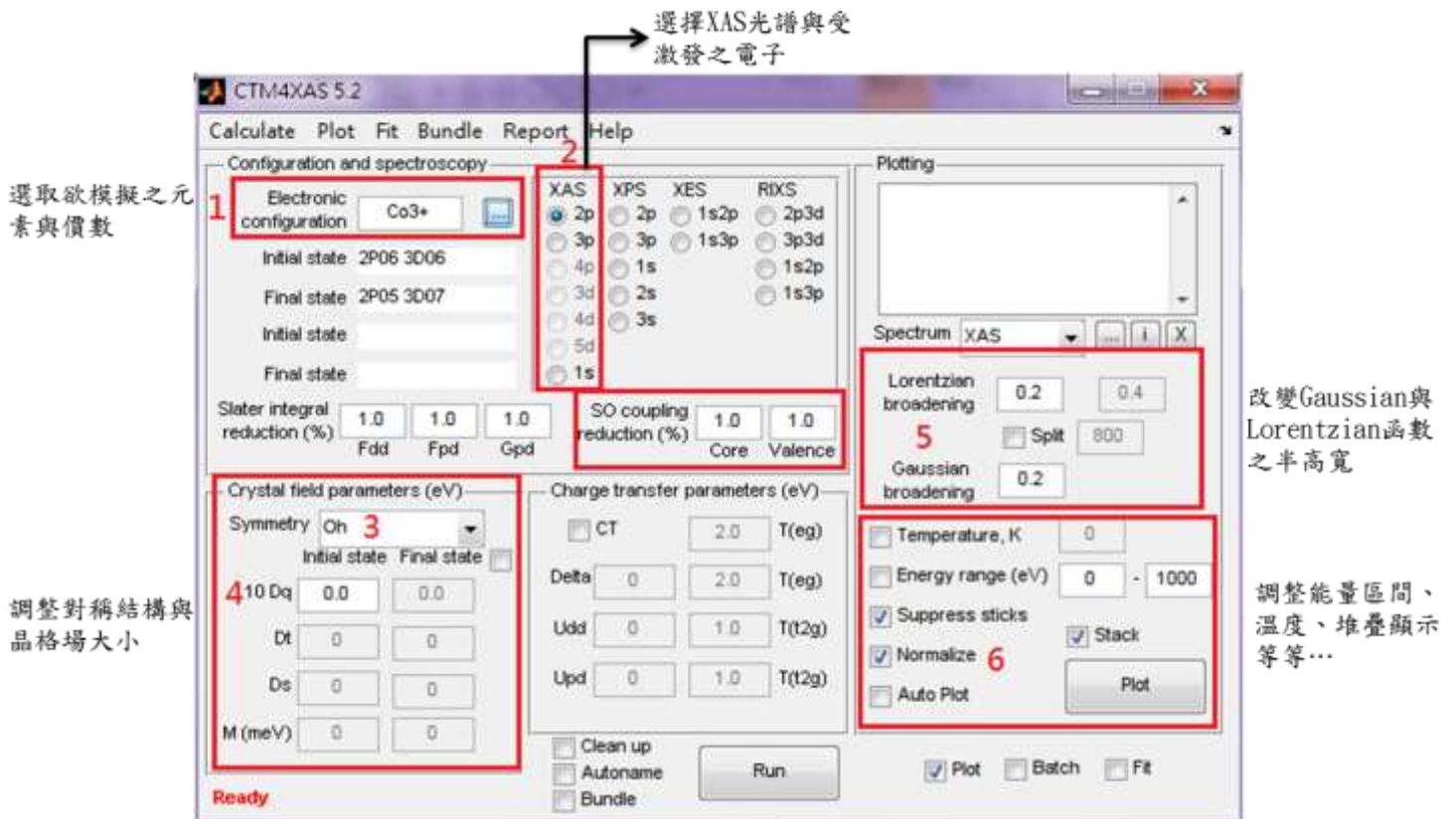


圖 1 CTM4XAS 作業視窗

首先，我由圖 1 上編號解說在模擬中所使用的各選項以及參數意義。編號 1 為選擇電子組態，可從選項內選取欲模擬之元素與價數，我以  $\text{Co}^{+3}$  離子為例子，並配合編號 2 之選項，如圖選擇 XAS 光譜 2p

的電子被激發，程式則會自動顯示  $\text{Co}^{+3}$  離子的起始態與末態之電子組態。

而 Slater integral reduction 則不做調整，並設定 SO coupling reduction 為 1 表示其狀態為 free-atom 之 3d spin-orbital coupling。編號 3 選項為設定樣品結構之對稱性，圖中  $O_h$  表示為 octahedral symmetry，另外有三種對稱可供更改，分別為  $D_{4h}$ 、 $C_4$ 、 $D_{3d}$  以及  $C_{3i}$ 。編號 4 其 10Dq 表示為晶格場強度，由於自旋態為晶格場與罕德定則之 exchange energy 之比例所決定，而其程式已將 exchange energy 計算於程式中，因此當我們調整 10Dq 之大小，則有可能改變離子自旋態之變化如圖 2。此外，編號 6 為調整光譜中模擬各 peak 之 Gaussian 與 Lorentzian 函數的半高寬，利用不同的半高寬大小以調整光譜形狀達到最佳擬合數據，但程式內僅能設定兩段區域不同的半高寬，也正因此限制，在擬合數據時較無法計算出較貼近實驗數據之光譜模擬。標號 6 則為設定光譜的溫度、所欲模擬之能量區間、歸一化與如何顯示光譜數據等選項。

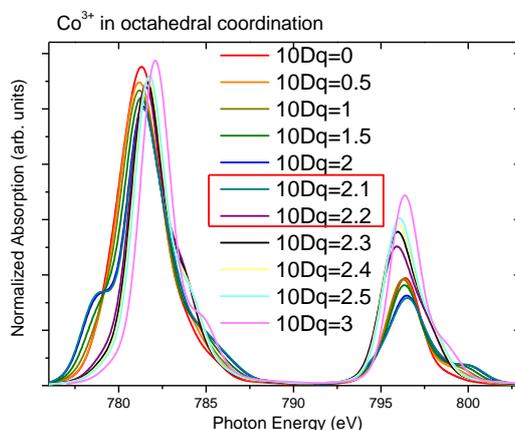


圖 2 改變 10Dq 所模擬出  $\text{Co}^{+3}$  離子之 XAS 光譜。

如圖 2 為模擬  $\text{Co}^{+3}$  離子並處在 octahedral symmetry 時，可以透過晶格場大小的調整使光譜自旋態產生變化，而可以發現光譜形狀發生改變。以下將列出在論文內模擬時所使用的參數與條件：

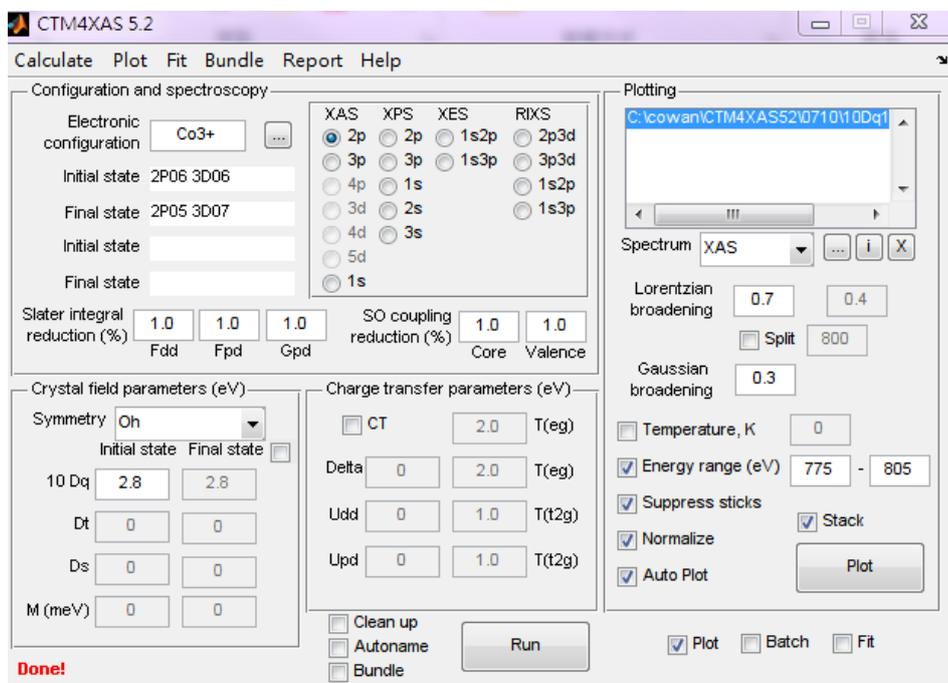


圖 3 為  $\text{Co}^{+3}$  離子處在八面體對稱下低自旋態模擬參數條件。

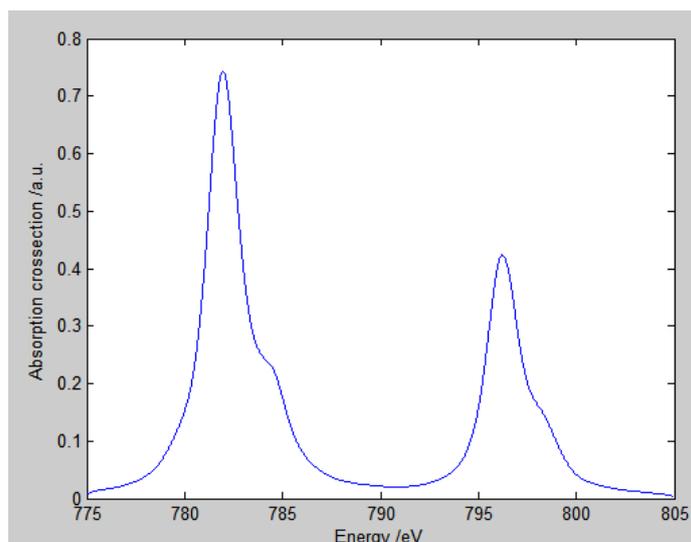


圖 4 為圖 3 條件下所模擬之 XAS 光譜。

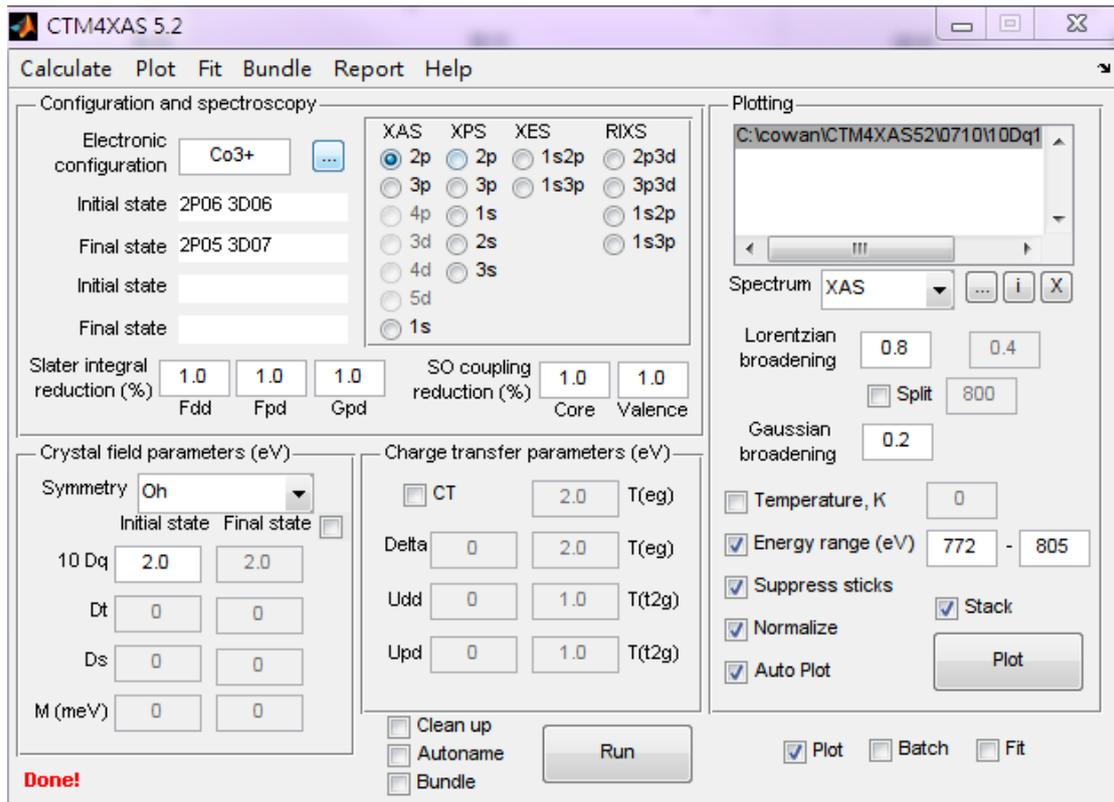


圖 5 為  $\text{Co}^{+3}$  離子處在八面體對稱下高自旋態模擬參數條件。

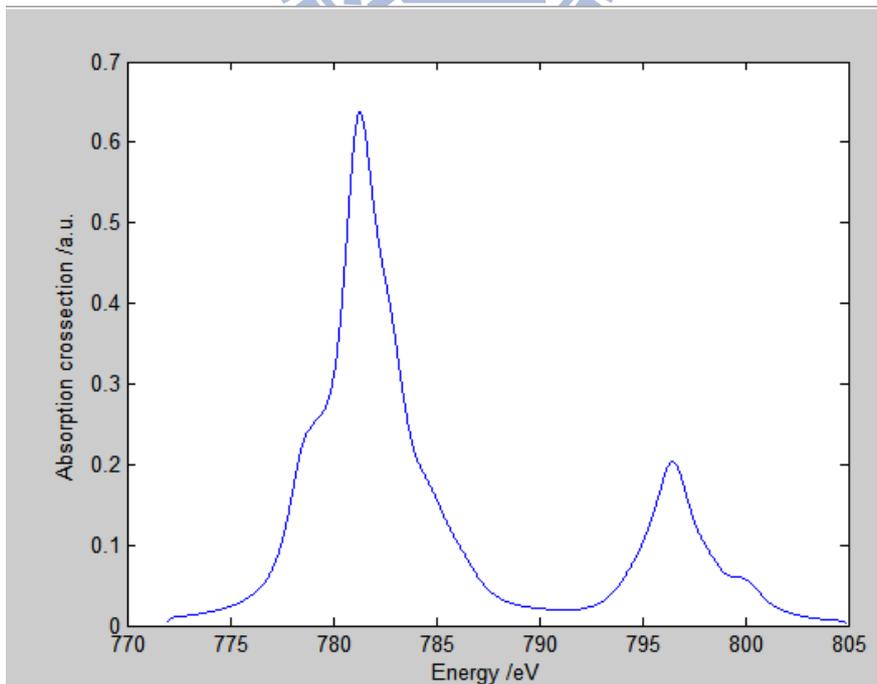


圖 6 為圖 5 條件下所模擬之 XAS 光譜。

## XTLS 理論模擬

另一個計算 XAS 理論模擬的程式為 XTLS，是由 A. Tanaka 博士所編寫之 XAS 理論模擬程式。而我在模擬時所使用的 input file 則是由胡志偉博士所提供，建立在鈷離子為+3 價並處在八面體結構之模型下進行理論模擬。首先，如圖 6 為 XTLS 程式模擬時可調整之參數與樣品條件。

```
XCARD:
//XCARD for the 2pXAS on EuCoO3 oct site
(
  U3d3d = 5.5;
  U3d2p = 7.0; 1
  Dlt = 2.0;
  fHyb = 1.0;

  fHyb = 1.0;
  pds = 1.7000*fHyb;
  pdp = pds/2.16*fHyb;
  Vb1 = sqrt(3.0)*pds;
  Va1 = sqrt(3.0)*pds;
  Vb2 = 2*pdp;
  Ve = 2*pdp;

  Tpp=0.5;

  A0h=0.40;
  Deg=0.0; 2
  Dt2g=Deg/4.0;
  Ds = (Deg+Dt2g)/7.0;
  Dt = (3*Deg-4*Dt2g)/35.0;
)
```

1, 2 頂端

圖 6 XTLS 理論模擬程式作業介面與參數。

先由圖 6 上編號解說在模擬中所使用的各選項以及參數意義。編號 1 處 U3d3d(兩顆電子皆處在 3d 軌域)、U3d2p(為 3d 軌域電子與 2p core electron)為電子殘餘庫倫作用力。Dlt 為晶格扭曲參數，由於晶格扭曲將會造成八面體中心的過渡金屬，在不同軸向上的晶格場會造成

差異，而產生 Jahn-Teller distortion，而造成自旋態發生改變。編號 2 之 AOh 則為晶格場大小，將與 exchange energy 直接影響自旋態的改變。其中除了晶格場外，其他常數皆須利用 XRD 精算數據利用程式計算後得出。

此外程式內可設定全段 Gaussian 與 Lorentzian 函數的半高寬，可使數據經微調後更貼近實驗結果，最後更改初始態與末態來決定所欲擬合之光譜如圖 7。其餘參數與各項調整說明可參考 Maurits W. Haverkort[26]文獻內之解說。



```

CNFG:
      Ld 2p 3d
#i1  10 6 6
#i2   9 6 7
#i3   8 6 8

#f1  10 5 7
#f2   9 5 8
#f3   8 5 9
    
```

圖 7 初始態與末態之參數設定。

以下將列出論文中模擬數據的最佳參數，如表 1：

	U3d3d	U3d29	Dlt	fHyb	Tpp	AOh
Low spin	5.5	7	2	1	0.5	0.5
	U3d3d	U3d29	Dlt	fHyb	Tpp	AOh
High spin	6	7	2.5	1	0.5	0.45

表 1 為 XTLS 程式理論模擬參數。

Low Spin			
Gaussian		Lorentzian	
x-axis	FWHM	x-axis	FWHM
-20	0.7	-20	0.025
		-4.9	0.025
		-4.2	0.9
		-4.1	0.98
		-3.2	0.98
		-2.4	0.98
		0	1.2
		3	1.2
		8	0.42
		10.3	0.42
		11.3	0.6

表 2 模擬低自旋態全段 Gaussian 與 Lorentzian 函數的半高寬。

High spin			
Gaussian		Lorentzian	
x-axis	FWHM	x-axis	FWHM
-20	0.7	-20	0.025
		-6.5	0.5
		-4.2	0.8
		-3.5	1.2
		-3.2	1
		-2.4	1
		0	1
		3	1
		7.5	1
		10.3	0.6
		11.6	1.2
		12.6	1.4

表 3 模擬高自旋態全段 Gaussian 與 Lorentzian 函數的半高寬。

## 參考文獻

- [1] Z. Hu, Hua Wu, M.W. Haverkort, H. H. Hsieh, H. -J. Lin, T. Lorenz, J. Baier, A. Reichl, I. Bonn, C. Felser, A. Tanaka, C. T. Chen, and L. H. Tjeng, *Phys. Rev. Lett* **92**, 20 (2004).
- [2] T.M. Vasilchikova, O.S. Volkova, T.G. Kuzmova, A.A. Kamenev, A.R. Kaul, D.M. Tsymbarenko, K. Lomachenko, A.V. Soldatov, J.-Y. Lin, Z. Hu, L.H. Tjeng, R. Klingeler, M. Abdel-Hafiez, B. Büchner, and A.N. Vasiliev<sup>1</sup>, Unpublished (2012).
- [3] J. Androulakis, N. Katsarakis, J. Giapintzakis, N. Vouroutzis, E. Pavlidou, K. Chrissafis, E.K. Polychroniadis, and V. Perdikatsis *Journal Of Solid State Chemistry* **173**, 350-354 (2003).
- [4] Umesh A Palikundwar, V B Sapre, S V Moharil and K R Priolkar, J. *Phys.: Condens. Matter* **21**, 235405 (2009).
- [5] 蔡政益，碩士論文，”龐磁阻錳氧化物傳輸性質的研究”，交通大學，(2005)。
- [6] 褚聖麟，《原子物理學》，高等教育出版社，(1979)。
- [7] R. H. Potze, G. A. Sawatzky, and M. Abbate, *Phys. Rev. B* **51**, 17 (1995).

- [8] 吳文斌，物理雙月刊，第廿六卷二期 (2004)。
- [9] 李文德、林志明、黃彥衡、吳恭德、陳昌祈，黎明學報，25 (1)，33 (2002)。
- [10] 員鳳屏，碩士論文，” 龐磁阻錳氧化物薄膜之應變效應” ，中山大學，(2007)。
- [11] NSRRC BL17C1 操作手冊，(2009)。
- [12] User`s Manual of the 6m-HSGM Beamline at NSRRC (1996).
- [13] O. Toulemonde, N. N` Guyen, F. Studer, and A. Traverse, Journal of Solid State Chemistry **158**, 208-217 (2001).
- [14] H.-J. Lin, Y. Y. Chin, Z. Hu, G. J. Shu, F. C. Chou, H. Ohta, K. Yoshimura, S. Hébert, A. Maignan, A. Tanaka, L. H. Tjeng, and C. T. Chen 1 Phys. Rev. B **81**, 115138 (2010).
- [15] Viktor V. Poltavets, Mark Croft, and Martha Greenblatt, Phys. Rev. B **74**, 125103 (2006).
- [16] O. Toulemonde, N. N` Guyen, F. Studer, and A. Traverse, Journal of Solid State Chemistry **158**, 208-217 (2001).
- [17] V.V. Efimov, E. Efimova, D. Karpinsky, D.I. Kochubey, V. Kriventsov, A. Kuzmin, S. Molodtsov, V. Sikolenko, J. Purans, S. Tiutiunnikov, I.O. Troyanchuk, A.N. Shmakov, D. Vyalikh, Nuclear

Instruments and Methods in Physics Research A **575**, 176–179 (2007).

[18] 張嵩駿，許惠婷，許昭雄，周憲辛，X 光單晶繞射分析及 X 粉末繞射分析，中國材料科學學會出版發行，(1993)。

[19] O. Haas , U.F. Vogt, C. Soltmann, A. Braun, W.-S. Yoon, X.Q. Yang, T. Graule, Materials Research Bulletin **44**, 1397–1404 (2009).

[20] Maria Vallet-Regi, Ester Garcia, and Jose M. GonzBlez-Calbet, J. CHEM. SOC. DALTON TRANS (1988).

[21] N. Vasiliev , O. S. Volkova, L. S. Lobanovskii, I. O. Troyanchuk, Z. Hu, L. H. Tjeng, D. I. Khomskii, H.-J. Lin, C. T. Chen, N. Tristan, F. Kretzschmar, R.Klingeler, and B. Büchner, Phys. Rev. B **77**, 104442 (2008).

[22] T. Burnus , O. S. Volkova, L. S. Lobanovskii, I. O. Troyanchuk, Z. Hu, L. H. Tjeng, D. I. Khomskii, H.-J. Lin, C. T. Chen, N. Tristan, F. Kretzschmar, R. Klingeler, and B. Büchner, Phys. Rev. B **77**, 125124 (2008).

[23] C. F. Chang, Z. Hu, H. H. Hsieh, V. L. J. Joly, P. A. Joy, M. W. Haverkort, Hua Wu, A. Tanaka, H.-J. Lin, C. T. Chen, and L. H. Tjeng, Phys. Rev. Lett **102**, 116401 (2009).

[24] O. Toulemonde, N. N ' Guyen, F. Studer, and A. Traverse, Journal of

Solid State Chemistry **158**, 208-217 (2001).

[25]M. Merz, D. Fuchs, A. Assmann, S. Uebe, H. v. Löhneysen, P.

Nagel, and S. Schuppler, Phys. Rev. B **84**, 014436 (2011)

[26] M. W. Haverkort, arXiv:cond-mat/0505214v1 (2005)

