

國立交通大學
物理研究所

碩士論文

鈷氧化物的比熱與磁性研究

The study of cobalt oxide
by specific heat and magnetism measurements

研究生：簡崇真

指導教授：林俊源 教授

中華民國九十八年七月

鈷氧化物的比熱與磁性研究

The study of cobalt oxide

by specific heat and magnetism measurements

研究生：簡崇真

Student : Chung-Chen Chien

指導教授：林俊源

Advisor : Jiunn-Yuan Lin

國立交通大學

物理研究所

碩士論文

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 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年七月

鈷氧化物的比熱與磁性研究

學生：簡崇真

指導教授：林俊源

國立交通大學物理研究所碩士班

摘要

近年來對於 Na_xCoO_2 有許多的研究，但對於高 Na 含量 ($x > 0.75$) 的 Na_xCoO_2 相圖，礙於對 Na 成分比例控制的不成熟，仍然有許多混沌不明的地方。本論文藉由對 $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 及 $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 兩種鈉成份差異很小的單晶樣品進行低溫比熱量測實驗，並根據外加磁場下比熱數據的變化，以及磁化率量測實驗的數據，我們觀察到 $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶樣品具有 $T = 15 \text{ K}$ 及 $T = 8 \text{ K}$ 的反鐵磁相變。 $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 單晶樣品具有 $T = 22 \text{ K}$ 的反鐵磁相變及 $T = 6 \text{ K}$ 的 anomaly。本研究使 Na_xCoO_2 的相圖更趨完整。

我們還測量 $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶磁化率變化，推測 $T \sim 50 \text{ K}$ 有個未知相變，並討論 $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 及 $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 三個樣品 easy axis 的異同，試圖更了解 Na_xCoO_2 在這 1 % 鈉含量變化所造成的影響。

這十年來， $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 同樣有許多的研究探討其熱電性質，但多集中在室溫以上的溫區，對於低溫的磁性結構討論較少。我們藉由 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 塊材低溫比熱量測實驗及磁化率實驗，對 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 塊材低溫磁性結構做一檢視，在磁化率量測實驗上看到亞鐵磁態的磁性行為，但比熱數據卻呈現短程有序 anomaly，並非長程有序相變。本論文也探討摻雜的 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ，觀察到 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 塊材 $T = 16 \text{ K}$ 的 anomaly 在摻了 Bi 原子後即消失。



The study of cobalt oxide

by specific heat and magnetism measurements

student : Chung-Chen Chien

Advisor : Dr. Jiunn-Yuan Lin

Institute of physics
National Chiao Tung University

Abstract

Recently, there have been intensive research activities on Na_xCoO_2 . However, for the phase diagram of Na_xCoO_2 , especially when $x > 0.75$, there are still puzzles due to the inadequate sodium content control. This thesis compared the differences of single-crystalline $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ and $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ by low temperature heat capacity experiments and magnetic measurements. $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ have antiferromagnetic transitions at $T = 15$ K and $T = 8$ K, respecting $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ has an antiferromagnetic transition at $T = 22$ K, and an anomaly around $T = 6$ K. This study intends to further complete the phase diagram of Na_xCoO_2 .

We have also measured the magnetic susceptibility of single crystal $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$, and point out that there was an unknown transition around $T = 50$ K. We discuss the differences of the easy axis of the three samples:

$\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$, $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ and $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$, and tried to understand the effect made by the 1% Sodium content difference in Na_xCoO_2 .

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ has also been an interesting compound due to its thermoelectric properties. Most previous studies focused on the room temperature properties, and rarely discussed those at low temperature. We measure bulk $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ by heat capacity and magnetic susceptibility experiments at low temperatures. The magnetic susceptibility behaves like a ferrimagnetic, but the specific heat data do not indicate a short range ordering. The 16 K anomaly of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ in specific heat disappears when we do for Bi-doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$.



致謝

祢名稱為「奇妙策士」、「全能的神」、「永在的父」。萬物都從祢而來，我把從祢而得的一切都獻給祢！

兩年的研究所生涯，感謝祢無微不至的教導照顧，在種種考驗中陪我學習、成長。感謝祢安排林俊源教授在物理專業上的訓練，使我得以將高中到研究所所學的知識，做有系統的整合；在工作技巧上，使我更注重細節，也更有效率；在自我要求上，更加嚴格不再得過且過，並懂得反問自己：「這就是我能做到的最好嗎？」

感謝祢安排了許多的小天使：朱英豪老師、劉嘉吉老師、家治、雅玲、佩茹、柏全、昱廷、嘉璋、錦華、嘉恬、邵瑛、彥宇、竣揚、宗佑、裕仁、宗翰、家權、宣毅、書穎、宗叡、長彧、凱婷、俊宇、彥志，總是在我最需要、無助的時候，適時的伸出援手幫助我。因為這些人大力無私的相助，才使我得以順利完成這份論文。

在生活當中，祢更安排了許多教會同靈陪伴我：執事、執事娘每個禮拜的接待，讓我在新竹能夠享受家的感覺；而教會叔叔、阿姨們的關懷總是那麼的讓我窩心；最後，因著團契的學弟妹們，使我更懂得了什麼是基督的愛！

兩年的研究所生活，無論是在苦痛、喜樂的處境中，都更加使我

認識祢、親近祢，也更確認祢就是我的救主，是我一生所倚靠的。

「你們卻要在至聖的真道上造就自己，在聖靈裡禱告，保守自己常在神的愛中，仰望我們主耶穌基督的憐憫，直到永生。」(猶 20~21)



| | 目 | 錄 |
|----------|--|-----|
| 中文摘要 | | i |
| 英文摘要 | | iii |
| 致謝 | | v |
| 目錄 | | vii |
| 圖目錄 | | ix |
| | | |
| 第一章 | 緒論..... | 1 |
| | Reference..... | 3 |
| 第二章 | 材料介紹..... | 4 |
| 2.1 | 熱電材料..... | 4 |
| 2.2 | 鈉鈷氧介紹..... | 5 |
| 2.3 | 鈣鈷氧介紹..... | 7 |
| | Reference..... | 10 |
| 第三章 | 實驗方法..... | 11 |
| 3.1 | 樣品製備..... | 11 |
| 3.1.1 | Na_xCoO_2 單晶製備..... | 11 |
| 3.1.2 | $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 塊材製備..... | 12 |
| 3.2 | 比熱量測..... | 12 |
| 3.2.1 | PPMS 基本構造..... | 13 |
| 3.2.2 | 比熱測量原理..... | 15 |
| 3.2.3 | 比熱實驗操作流程..... | 18 |
| 3.3 | 磁化率量測..... | 19 |
| 3.3.1 | MPMS 基本構造..... | 19 |
| 3.3.2 | MPMS 測量原理..... | 20 |
| 3.3.3 | 磁化率量測實驗操作流程..... | 21 |
| | Reference..... | 23 |
| 第四章 | 實驗結果及討論..... | 24 |
| 4.1 | Na_xCoO_2 系列..... | 24 |
| 4.1.1 | Na_xCoO_2 相圖簡介..... | 24 |
| 4.1.2 | 實驗設計..... | 27 |
| 4.1.3 | 不同降溫速率下的 Na_xCoO_2 ($x = 0.82, 0.832$) 低溫比熱變化..... | 29 |
| 4.1.4 | 外加磁場下的比熱行為與磁化率量測..... | 33 |
| 4.1.4(a) | $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶 8 K 與 16 K 相變介紹..... | 33 |
| 4.1.4(b) | $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 單晶實驗..... | 38 |

| | | |
|----------|---|-----|
| 4.1.4(c) | $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶和 $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 單晶比較 | 51 |
| 4.1.4(d) | $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶實驗與比較 | 65 |
| 4.2 | $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 系列 | 96 |
| 4.2.1 | $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 磁性介紹 | 96 |
| 4.2.2 | 實驗設計 | 102 |
| 4.2.3 | $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 樣品低溫比熱量測與磁化率量測 | 103 |
| 4.2.4 | $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ 樣品低溫比熱量測與磁化率量測 | 111 |
| 4.2.5 | $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 低溫磁性結論 | 122 |
| | Reference | 124 |
| 第五章 | 總結 | 127 |
| 5.1 | 結論 | 127 |
| 5.2 | 未來展望 | 128 |
| 附錄 A | $\text{Na}_x\text{CoO}_2(x = 0.833)$ 低溫 $M-H$ curve | 130 |
| | Reference | 142 |



圖 目 錄

| | | |
|--------|---|----|
| 圖 2-1 | Na_xCoO_2 結構示意圖[1] | 6 |
| 圖 2-2 | 3d 軌域分裂圖[4] | 7 |
| 圖 2-3 | $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 結構示意圖[6] | 8 |
| 圖 2-4 | $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 與 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 電阻率(ρ)、熱電力(S)以及熱導率(κ)對時間變化圖[7] | 9 |
| 圖 3-1 | PPMS 基本構造[4] | 13 |
| 圖 3-2 | PPMS 杜瓦瓶剖面圖[4] | 14 |
| 圖 3-3 | 卡計圓座[4] | 15 |
| 圖 3-4 | 比熱測量示意圖[6] | 15 |
| 圖 3-5 | $T_p(t)$ 對時間 t 的變化圖及擬合曲線 | 16 |
| 圖 3-6 | platform 與 sample 接面示意圖[7] | 19 |
| 圖 3-7 | MPMS 基本構造圖[8] | 20 |
| 圖 4-1 | J. W. Lynn 等人提出的 Na_xCoO_2 相圖[1] | 24 |
| 圖 4-2 | 不同 Na 含量的 Na_xCoO_2 磁化率及電阻率對溫度的關係圖 [2] | 26 |
| 圖 4-3 | $\text{Na}_{0.85}\text{CoO}_2$ 比熱與磁化率對溫度的關係圖[6] | 27 |
| 圖 4-4 | 不同降溫速率下 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶 C/T 對 T 的關係圖[11] | 29 |
| 圖 4-5 | slow cooling 過程下 $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 與 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶低溫比熱比較 | 31 |
| 圖 4-6 | 不同降溫速率下 $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 單晶 C/T 對 T 的關係圖 | 32 |
| 圖 4-7 | $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶 8 K 與 16 K 相圖[11] | 34 |
| 圖 4-8 | $\text{Na}_{0.85}\text{CoO}_2$ $M-T$ 圖[10] | 37 |
| 圖 4-9 | $\text{Na}_{0.85}\text{CoO}_2$ 單晶比熱數據[10] | 38 |
| 圖 4-10 | $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 單晶磁場中比熱數據, slow cooling, $H \parallel c$ | 39 |
| 圖 4-11 | $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 單晶磁場中比熱數據, slow cooling, $H \parallel ab$ | 40 |
| 圖 4-12 | T. Motohashi 等人量測 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 單晶比熱、磁化率、電阻率對溫度關係圖[8] | 42 |
| 圖 4-13 | T. Motohashi 等人 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 單晶磁化率數據倒數對溫度關係圖[8] | 42 |
| 圖 4-14 | $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 單晶中子繞射實驗繞射強度投影至倒晶格空間(h,k)平面圖形[13] | 43 |
| 圖 4-15 | $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 單晶中子磁散射圖形[14] | 45 |
| 圖 4-16 | $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 單晶磁性結構示意圖[14] | 46 |
| 圖 4-17 | $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 單晶 slow cooling 過程低溫比熱數據 | 48 |
| 圖 4-18 | B. C. Sales 等人對 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 單晶與粉末測量的比熱數據圖[16] | 49 |

| | | |
|--------|---|----|
| 圖 4-19 | $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 單晶 slow cooling 過程比熱數據, (a) $H \parallel c$, (b) $H \parallel ab$ | 50 |
| 圖 4-20 | $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶 low entropy state, $H \parallel c$ 的 $M-H$ curve[11] | 51 |
| 圖 4-21 | $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶 low entropy state, $H \parallel c$, $T = 10$ K 放大圖[11] | 52 |
| 圖 4-22 | $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶 low entropy state, $H \parallel c$, $T = 2$ K 放大圖[11] | 53 |
| 圖 4-23 | $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 單晶 slow cooling, $H \parallel c$ 的 $M-H$ curve..... | 55 |
| 圖 4-24 | $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 單晶 slow cooling, $H \parallel c$, $T = 10$ K 放大圖..... | 55 |
| 圖 4-25 | $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 單晶 slow cooling, $H \parallel c$, $T = 2$ K 放大圖..... | 56 |
| 圖 4-26 | $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 單晶 slow cooling, $H \parallel c$, $T = 7$ K 放大圖..... | 57 |
| 圖 4-27 | $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 單晶與 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶 slow cooling, $H \parallel c$, $T = 2$ K 的 $M-H$ curve 比較..... | 58 |
| 圖 4-28 | $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 單晶與 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶 slow cooling, $H \parallel c$, $T = 2$ K 磁滯的放大圖..... | 58 |
| 圖 4-29 | $\text{Na}_{0.82+\delta}\text{CoO}_2$ 單晶低溫比熱數據..... | 60 |
| 圖 4-30 | 外加磁場 9 T, $H \parallel c$, $\text{Na}_{0.82+\delta}\text{CoO}_2$ 單晶低溫比熱..... | 61 |
| 圖 4-31 | $\text{Na}_{0.84}\text{CoO}_2$ 的 $\sqrt{13}a \times \sqrt{13}a$ 超晶格模型[17] | 63 |
| 圖 4-32 | 二維 Na 離子層示意圖[17] | 64 |
| 圖 4-33 | Na_xCoO_2 ($0.71 < x < 0.86$) 相圖及推疊模型[18] | 65 |
| 圖 4-34 | $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶 wait for 3 hrs at 250 K, $H = 100$ Oe, $H \parallel c$, $M-T$ curve..... | 66 |
| 圖 4-35 | $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶 wait for 3 hrs at 250 K, $H = 1$ T, $H \parallel c$, $M-T$ curve..... | 68 |
| 圖 4-36 | $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶 slow cooling, $H = 1$ T, $H \parallel c$, $M-T$ curve [11] | 68 |
| 圖 4-37 | $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶 wait for 3 hrs at 250 K, $H = 7$ T, $H \parallel c$, $M-T$ curve..... | 69 |
| 圖 4-38 | $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶 slow cooling, $H = 7$ T, $H \parallel c$, $M-T$ curve [11] | 69 |
| 圖 4-39 | 不同降溫方式 $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶 $H = 100$ Oe, $H \parallel c$, $M-T$ curve..... | 70 |
| 圖 4-40 | $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶 $H \parallel ab$ 時 wait for 3 hrs at 250 K 與 fast cooling 的 $M-T$ curve 比較..... | 72 |
| 圖 4-41 | $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶 $H \parallel c$ 時 wait for 3 hrs at 250 K 與 fast cooling 的 $M-T$ curve 比較..... | 75 |

| | | |
|--------|---|-----|
| 圖 4-42 | Na _{0.833} CoO ₂ 單晶 fast cooling , $H = 100$ Oe , $H \parallel c$, $M-T$ curve..... | 79 |
| 圖 4-43 | Na _{0.833} CoO ₂ 單晶與 Na _{0.832} CoO ₂ 單晶 fast cooling , $H \parallel ab$, $H = 100$ Oe 的 $M-T$ curve 比較..... | 80 |
| 圖 4-44 | Na _{0.833} CoO ₂ 單晶與 Na _{0.832} CoO ₂ 單晶 fast cooling , $H \parallel ab$, $H = 1$ T 的 $M-T$ curve 比較..... | 81 |
| 圖 4-45 | Na _{0.833} CoO ₂ 單晶與 Na _{0.832} CoO ₂ 單晶 fast cooling , $H \parallel ab$, $H = 7$ T 的 $M-T$ curve 比較..... | 81 |
| 圖 4-46 | Na _{0.832} CoO ₂ 單晶 fast cooling , $H = 0.1$ T , $H \parallel c$, $M-T$ curve[11] | 82 |
| 圖 4-47 | Na _{0.833} CoO ₂ 單晶與 Na _{0.832} CoO ₂ 單晶 fast cooling , $H \parallel c$, $H = 1$ T 的 $M-T$ curve 比較..... | 83 |
| 圖 4-48 | Na _{0.833} CoO ₂ 單晶與 Na _{0.832} CoO ₂ 單晶 fast cooling , $H \parallel c$, $H = 1$ T 的 $M-T$ curve 比較..... | 84 |
| 圖 4-49 | Na _{0.82} CoO ₂ 單晶 (a) $T = 2$ K 時 , (b) $T = 25$ K 時 , $H \parallel c$ 與 $H \parallel ab$ 的 $M-H$ curve..... | 86 |
| 圖 4-50 | Na _{0.832} CoO ₂ 單晶 low entropy state (a) $T = 2$ K 時 , (b) $T = 25$ K 時 , $H \parallel c$ 與 $H \parallel ab$ 的 $M-H$ curve[11] | 87 |
| 圖 4-51 | Na _{0.832} CoO ₂ 單晶 high entropy state (a) $T = 2$ K 時 , (b) $T = 25$ K 時 , $H \parallel c$ 與 $H \parallel ab$ 的 $M-H$ curve[11] | 88 |
| 圖 4-52 | Na _{0.833} CoO ₂ 單晶 wait for 3 hrs at 250 K 時 $H \parallel ab$ 與 $H \parallel c$ 的 $M-T$ curve 比較..... | 90 |
| 圖 4-53 | Na _{0.833} CoO ₂ 單晶 fast cooling 時 $H \parallel ab$ 與 $H \parallel c$ 的 $M-T$ curve 比較..... | 93 |
| 圖 4-54 | Ca ₃ Co ₄ O ₉ 磁性隨溫度變化的相圖[19] | 96 |
| 圖 4-55 | Ca ₃ Co ₄ O ₉ 磁化率對溫度關係圖[20] | 97 |
| 圖 4-56 | Ca ₃ Co ₄ O ₉ polycrystalline 及 single crystal μ^+ SR 實驗的 A_{PARA} 及 λ_{PARA} 擬合值對溫度的關係圖[19] | 98 |
| 圖 4-57 | Ca ₃ Co ₄ O ₉ c-aligned polycrystalline 在 $T = 4.8$ K 時 ZF- μ^+ SR 實驗數據圖[19] | 99 |
| 圖 4-58 | Ca ₃ Co ₄ O ₉ c-aligned polycrystalline wTF- μ^+ SR 與 ZF- μ^+ SR 實驗結果[19] | 100 |
| 圖 4-59 | Ca ₃ Co ₄ O ₉ 單晶外加磁場在不同方向上的磁化率對溫度的關係圖[23] | 101 |
| 圖 4-60 | Ca ₃ Co ₄ O ₉ polycrystalline 電阻率與溫度關係圖[24] | 102 |
| 圖 4-61 | Ca ₃ Co ₄ O ₉ 塊材在不同磁場中 C/T 對 T 的關係圖..... | 103 |
| 圖 4-62 | Ca ₃ Co ₄ O ₉ 塊材不同外加磁場下磁化率對溫度的變化圖... | 104 |
| 圖 4-63 | Ca ₃ Co ₄ O ₉ 塊材外加磁場 $H = 10000$ Oe 時磁化率對溫度的 | 105 |

| | | |
|--------|---|-----|
| | 變化圖····· | |
| 圖 4-64 | $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.5$) polycrystalline 磁化率(a) 及磁化率倒數(b)對溫度的變化圖[21] ····· | 106 |
| 圖 4-65 | $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 塊材不同外加磁場磁化率對溫度 $T = 20$ 到 $T = 40$ K 放大圖····· | 108 |
| 圖 4-66 | $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 塊材在 $T = 5, 15, 17, 20, 27$ K 的磁化率對外加磁場變化圖····· | 109 |
| 圖 4-67 | $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 塊材在 $T = 15, 17, 20$ K 的磁化率對外加磁場變化放大圖····· | 110 |
| 圖 4-68 | $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ polycrystalline 在 $T = 5$ K 與 $T = 25$ K 的 M - H curve[21] ····· | 110 |
| 圖 4-69 | $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ 塊材在 $H = 0, 9$ T 中 C/T 對 T 的關係圖·· | 112 |
| 圖 4-70 | $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ 塊材不同外加磁場下磁化率對溫度的變化圖····· | 113 |
| 圖 4-71 | $\text{Ca}_{3-x}\text{Y}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ 與 $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ($x < 0.3$) 在 $H = 10000$ Oe 磁化率倒數對溫度變化圖[21] ····· | 115 |
| 圖 4-72 | $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 塊材與 $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ 塊材在 $H = 100$ Oe 的 χ - T 圖····· | 116 |
| 圖 4-73 | $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 樣品與 $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ 樣品 $H = 0$ Oe 的比熱數據比較····· | 118 |
| 圖 4-74 | $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 樣品與 $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ 樣品磁化率對溫度關係圖····· | 119 |
| 圖 4-75 | $\text{Ca}_{2.7}\text{M}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ ($M = \text{Y}, \text{Bi}$) 和 $\text{Ca}_{2.7}\text{Sr}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ($x = 0.2, 0.5$) 與 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ wTF- μ^+ SR 實驗擬合數據比較[21] ····· | 120 |
| 圖 4-76 | $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 塊材在 $T = 2, 10, 15, 20, 25, 30, 35$ K 的磁化率對外加磁場變化圖····· | 121 |
| 圖 4-77 | $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶與 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 塊材低溫磁化率比較····· | 123 |
| 圖 5-1 | 新 Na_xCoO_2 相圖····· | 128 |
| 圖 A-1 | $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶 low entropy state 在 $T = 2$ K, $H \parallel c$, $H = \pm 7$ T 的磁滯曲線[1] ····· | 131 |
| 圖 A-2 | $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶 low entropy state 在 $T = 10$ K, $H \parallel c$, $H = \pm 7$ T 的磁滯曲線[1] ····· | 132 |
| 圖 A-3 | $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶 low entropy state 在 $T = 17$ K, $H \parallel c$, $H = \pm 7$ T 的磁滯曲線[1] ····· | 133 |
| 圖 A-4 | $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶 low entropy state 在 $T = 25$ K, $H \parallel c$, $H = \pm 7$ T 的磁滯曲線[1] ····· | 134 |
| 圖 A-5 | $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶, low entropy state, $H \parallel ab$, 在 $T = 2, 10, 17, 25$ K 的 M - H curve [1] ····· | 135 |

| | | |
|--------|---|-----|
| 圖 A-6 | $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶 wait for 3 hrs at 250 K, $H \parallel ab$, 在 $T = 2, 10, 17, 25$ K 的 $M-H$ curve..... | 136 |
| 圖 A-7 | $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶 wait for 3 hrs at 250 K, $H \parallel ab$, $T = 2$ K 的 $M-H$ curve..... | 137 |
| 圖 A-8 | $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶 wait for 3 hrs at 250 K, $H \parallel ab$, $T = 10$ K 的 $M-H$ curve..... | 138 |
| 圖 A-9 | $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶 wait for 3 hrs at 250 K, $H \parallel ab$, $T = 17$ K 的 $M-H$ curve..... | 139 |
| 圖 A-10 | $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶 wait for 3 hrs at 250 K, $H \parallel ab$, $T = 25$ K 的 $M-H$ curve..... | 140 |



第一章 緒論

自古以來，人類發展出許多工具來便利自己的生活。早期操作這些工具，使用的是人力、獸力，直到工業革命，瓦特發明蒸氣機，取代了人力與獸力推動機械的方式。也自此，尋找經濟、有效的能源就是科學家不斷探求的目標。

熱電材料是一種將熱能與電能做轉換的材料，自發現以來，就是科學家們競逐的焦點。 Na_xCoO_2 與 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 同為具有高熱電力與低電阻率的特性，兩者在室溫的能量轉換效率，即品質因素皆約為 $Z = 1.1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ [1]，做為熱電材料的前景廣泛。

就物理研究上 Na_xCoO_2 是個相圖相當豐富的材料。經由許多學者共同努力發現 Na_xCoO_2 對 Na 含量非常敏感，改變微量 Na 含量甚至就會使 Na_xCoO_2 物理特性呈現判若兩人的結果，其中 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 超導體 ($T_c \sim 4.5 \text{ K}$) [2] 的發現，更引起學界喧然大波。探究 Na_xCoO_2 如此多變的物理機制以及 CoO_2 層在中扮演的角色正是學界注目的焦點。

另一個同為 CoO_2 層狀結構的化合物— $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ，是以 CoO_2 層與 Ca_2CoO_3 層非相稱的堆疊而組成。兩個類似結構的化合物，同樣都具有好的品質因素，研究兩者的電子結構，進而了解 CoO_2 層在熱電材料中的影響，是科學家們努力的目標。

我們觀察 Na_xCoO_2 與 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 低溫的電子結構，試圖對這兩種材料

低溫的電子組態及物理特性能有更進一步的了解。也希望藉由此提供科學家尋找更佳熱電材料的方向。

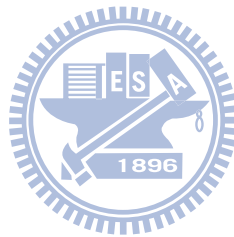
我們將在第二章對 Na_xCoO_2 與 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 兩種材料做一簡介，第三章介紹實驗方法，第四章報告實驗結果與討論，最後在第五章做出總結。



Reference

[1] Yuzuru Miyazaki, *Solid State Ionics* **172** 463–467 (2004)

[2] Kazunori Takada, Hiroya Sakurai, Eiji Takayama-Muromachi, Fujio Izumi, Ruben A. Dilanian and Takayoshi Sasaki, *Nature London* **422**, 53 (2003).



第二章 材料介紹

本章先對熱電材料做一簡介，再各別對鈉鈷氧及鈣鈷氧的結構與物理特性做介紹。

§2.1 熱電材料

熱電材料(thermoelectric materials)是一種將熱能與電能做交互轉換的材料。在 1823 年，德國物理學家 Thomas Johann Seebeck 發現由兩種不同金屬接合在線路上，如果兩接點間有溫差時，則會有電位差產生，這現象稱為熱電效應或 Seebeck 效應。而這現象被應用在熱電偶(thermal couples)上，用來測量物體溫度。



1834 年法國科學家 Jean Peltier 發現另一個熱電現象。如果在兩種金屬接合的線路上加一電流，其中一端會放熱，另一端會吸熱。這現象被應用在熱電致冷器(thermoelectric cooler)上。1851 年，物理學家 Thomson (Lord Kelvin)將兩個現象結合，建立了熱電現象的理論基礎。

熱電材料的能量轉換效率，可以用品質因素 Z 來表示： $Z = S^2 / \rho\kappa$ ，其中 S 為熱電力(thermoelectric power)， ρ 為電阻率(electrical resistivity)， κ 為熱導率(thermal conductance)。但是 Z 的單位為 T^{-1} ，所以我們也常用無單位的 ZT 值來表示能量轉換率。為了得到高的效率，我們希望能提高 Z 值，但材料的三個特性是連動的，比如說，一般電的良導體通常也為好的熱導

體，金、銀、銅就是例子；一般絕緣體通常導熱率也低。良好電導體會有高的導電率而熱電力低，反之則熱電力高，半導體則是居中的材料，所以能綜合三個特性得到較大Z值的則為較佳的電熱材料。

熱電材料被應用來製造熱電產生器或熱電致冷器，這其中有兩個很大的優點，一個是不必使用 CFC(CFC 一般認為會破壞臭氧層)，另一個是可回收熱源轉為電能(廢熱回收，節約能源)，這對人類以及環境都是大利多，但是電熱材料目前的缺點為製造出來的裝置效能太低(<5%)，若能大幅提升熱電材料的效率，則可廣泛運用在手提致冷器、半導體晶片冷卻以及太空儀器。



§2.2 鈉鈷氧介紹

Na_xCoO_2 為六角晶系(Hexagonal)結構，Na 離子夾在 CdI_2 -type CoO_2 層當中，並且 Na 離子可以佔據 Na(1)、Na(2)兩種位置(圖 2-1)。在圖 2-1 中，紫色圓球為 Ca 離子，黃色圓球為 O 原子，白色圓球與藍色圓球皆為 Na 離子可能佔據的位置。Na(1)離子為正對 Co 離子的位置，而 Na(2)則沒有正對 Co 離子，但是 Na(2)有兩個位置可以選擇。

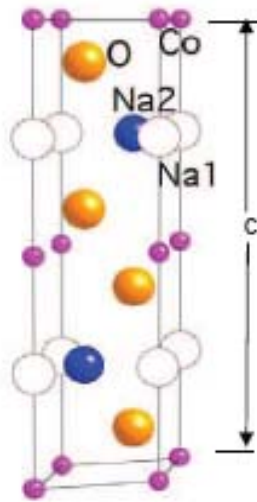


圖 2-1 Na_xCoO₂ 結構示意圖 [1]。

Na_xCoO₂ 晶格的軸長 $a = 2.8555 \text{ \AA}$ ， c 軸長度則會隨著 Na 含量增加而有減小的趨勢[2]。從實驗上經驗得到 c 軸長為 $c = -0.9866x + 11.639$ ，其中 x 為 Na_xCoO₂ 的 Na 含量[3]。由此經驗公式，我們可以從樣品的 Na 含量來推知 c 軸長度，另一方面，我們也可以藉由測量 c 軸長度反推樣品的 Na 含量為多少。

在 CdI₂-type CoO₂ 層當中，一個 Co 離子被六個 O 原子包圍形成八面體。由於 Co 離子的 3d 軌域電子雲分佈形狀的不同，使得與周圍各位置 O 原子的庫倫作用力也不相同，造成了原本簡併的五個電子能階分裂成兩個較高能量的 e_g 軌域，以及三個較低能量的 t_{2g} 軌域，這也是常見所謂的晶格場效應(crystal field splitting)(圖 2-2)。為了降低整體能量，晶格會扭曲，把能階再分裂開來， t_{2g} 軌域會分裂成 e_g' 軌域及 a_{1g} 軌域，透過 LDA(Local Density Approximation)算出 a_{1g} 軌域能量高於 e_g' 軌域[4]。

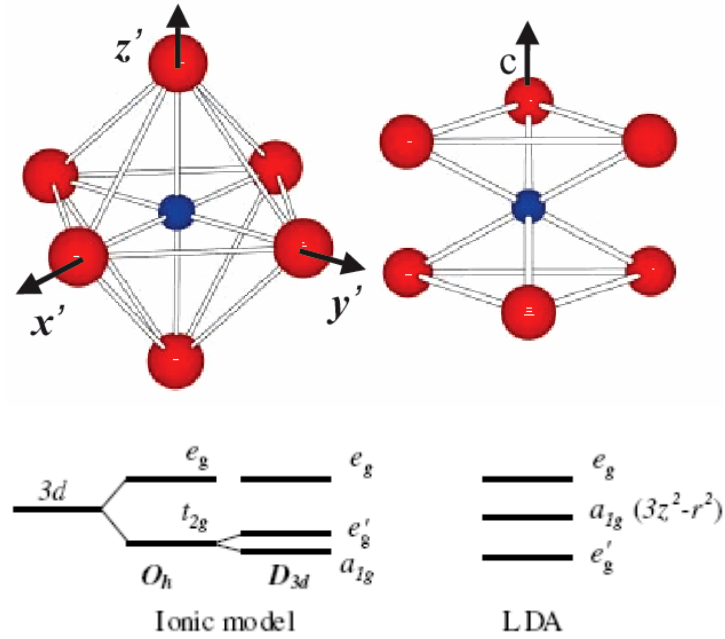


圖 2-2 簡併 3d 軌域因晶格場效應分裂成 e_g 及 t_{2g} 軌域，又因為晶格扭曲而再分裂成 a_{1g} 與 e'_g [4]。

在 Na_xCoO_2 這材料中，雖然 $x = 0$ 的材料不存在，但是若考慮這情況下 Co 離子為 +4 價，即電子組態 $(3d)^5$ 有一個電洞在 t_{2g} 軌域 (為 $s = 1/2$)。考慮另一個極端 $x = 1$ ，Co 為 +3 價，則 t_{2g} 軌域全填滿 ($s = 0$)。因此 Na_xCoO_2 是一個電子半填滿的系統。

§2.3 鈣鈷氧介紹

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 這材料雖然很早就被發現，但直到 2000 年 A. C. Masset [5] 與 2002 年 Yuzuru Miyazaki [6] 分別發表相關的論文，我們才對 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 這材料的結構有進一步的認識。

復合材料 $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$ 我們俗稱他為 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ，他是由兩層

CdI₂-type CoO₂層中間夾一層 salt-type Ca₂CoO₃層所形成，但他並非為相稱的層狀排列，所以我們也稱他為 misfit-layered cobaltite。

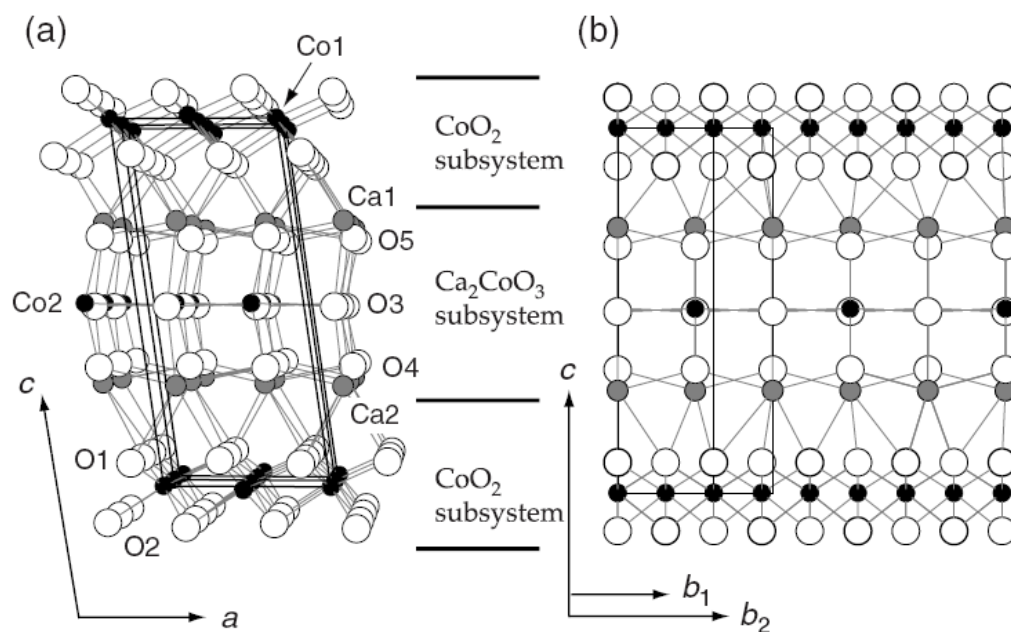


圖 2-3 Ca₃Co₄O₉ 結構示意圖。(a)為 ac 平面方向，(b)為 bc 平面方向[6]

在 CoO₂ 與 Ca₂CoO₃ 這兩個次系統中，a 軸長皆為 4.8339 Å，c 軸長皆為 10.8436 Å，但 a 軸與 c 軸夾角 β 並非為直角，而是 β = 98.14°。兩個系統的 b 軸長度並非相等，CoO₂ 層為 b₁ = 2.8238 Å，Ca₂CoO₃ 層則為 b₂ = 4.5582 Å，所以我們將這兩個不同的 b 軸長拿來相除，得到 b₁/b₂ = 0.6195，並將這非相稱的層狀結構記成 [Ca₂CoO₃]_{0.62}CoO₂ [6]。較早的 A. C. Masset 等人對 Ca₃Co₄O₉ 結構的研究也是得到相近的結果[5]。

Ca₃Co₄O₉ 是個熱電材料，在溫度 T = 300 K 時電阻率 ρ = 15 mΩ·cm，熱電力 S ≅ 130 μVK⁻¹，熱導率 κ ≅ 1 Wm⁻¹K⁻¹ (圖 2-4)，我們計算他的品質因素 (figure-of-merit) $Z(S^2/\rho\kappa) = 1.1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ，這個品質因素與 Na_{0.7}CoO₂ 的品質

因素相近，這些結果都指出 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 是個有潛力的熱電材料[7]。

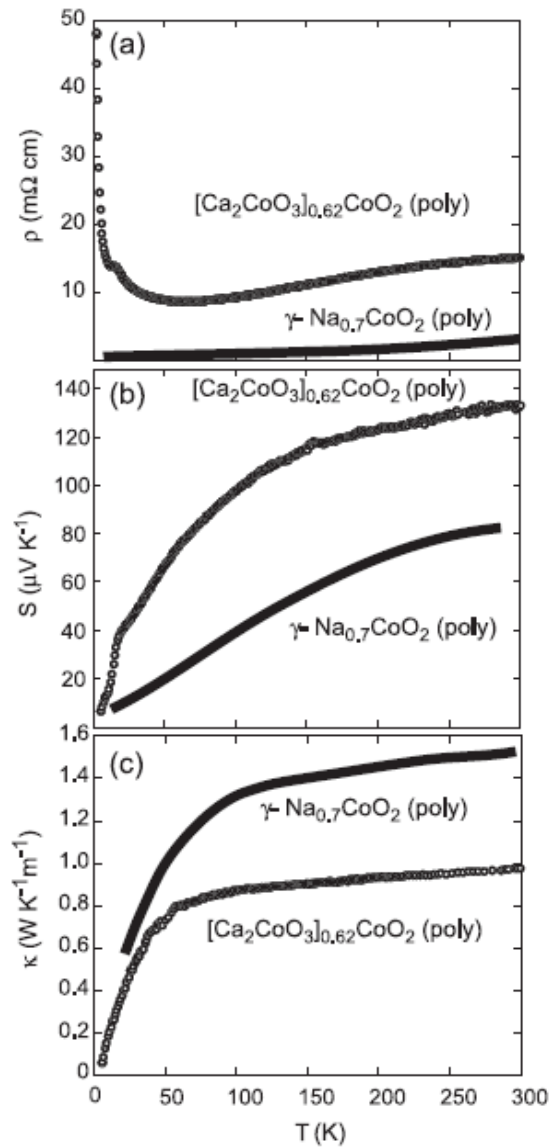


圖 2-4 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 與 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 兩者電阻率(ρ)、熱電力(S)以及熱導率(κ)對時間變化圖[7]

Reference

- [1] G. J. Shu, F. -T. Huang, M. -W. Chu, J. -Y. Lin, Patrick A. Lee, and F. C. Chou, cond-mat/0901.0622v2 (2009).
- [2] Q. Huang, M. L. Foo, R. A. Pascal, Jr., J. W. Lynn, B. H. Toby, Tao He, H. W. Zandbergen, and R. J. Cava, Phys. Rev. B **70**, 184110 (2004).
- [3] F. C. Chou, M. -W. Chu, G. J. Shu, F.-T. Huang, Woei Wu Pai, H. S. Sheu, and Patrick A. Lee, Phys. Rev. Lett. **101**, 127404 (2008).
- [4] W. B. Wu, D. J. Huang, J. Okamoto, A. Tanaka, H.-J. Lin, F. C. Chou, A. Fujimori, and C. T. Chen, Phys. Rev. Lett. **94**, 146402 (2005).
- [5] A. C. Masset, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, O. Toulemonde, F. Studer, and B. Raveau, Phys. Rev. B **62**, 166 (2000).
- [6] Miyazaki Y, Onoda M, Oku T, Kikuchi M, Ishii Y, Ono Y, Morii Y, Kajitani T, Jan. J. Soc. Jan. **71**, 491 (2002).
- [7] Yuzuru Miyazaki, Solid State Ionics **172** 463–467 (2004).

第三章 實驗方法

本章將介紹樣品的製備流程，以及量測樣品的設備與技術。比熱的測量是使用 Quantum Design[®] 的 PPMS (Physical properties Measurement System)，磁性的測量是使用 Quantum Design[®] 的 MPMS (Magnetic Property Measurement System)。以下就各項實驗作簡單的介紹。

§3.1 樣品製備

§3.1.1 Na_xCoO_2 單晶製備

(樣品由國立台灣大學凝態中心 周方正教授提供)



Na_xCoO_2 單晶按以下流程製備[1, 2]

1. 取 Na_2CO_3 和 Co_3O_4 粉末按莫爾比例 $\text{Na} : \text{Ca} = x : 1$ 均勻混合。
2. 將混合均勻的粉末以 $T = 750\text{ }^\circ\text{C}$ 鍛燒 12 小時，再升溫至 $T = 850\text{ }^\circ\text{C}$ 持溫 24 小時。
3. 將燒結成的 Na_xCoO_2 塊材放入光學鏡爐 (optical floating-zone furnace) 中拉晶，拉晶過程維持在 2 mm/hr 。
4. 以電子探微儀 (Electron Probe Microanalysis, EPMA) 對單晶進行測

量，判斷其納含量。

§3.1.2 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 塊材製備

(樣品由國立彰化師範大學 劉嘉吉教授提供)

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 塊材按以下流程製備[3]

1. 以 X-Ray diffraction 確認 CaCoO_3 粉末與 CoO 粉末是否為純相。
2. 按比例將 CaCoO_3 粉末與 CoO 粉末均勻混合。
3. 將混合粉末以 $T = 900\text{ }^\circ\text{C}$ 鍛燒 24 小時。
4. 將粉末按重量以每 0.15 g 施加 2 ton/in^2 壓力壓製成塊材。
5. 再以 X-Ray diffraction 確認 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 塊材是否有雜相。

§3.2 比熱量測

比熱量測實驗所使用的儀器為 Quantum Design[®] 的 PPMS (Physical properties Measurement System)。本節將按儀器構造、測量原理，以及實驗流程等順序依序介紹。

§3.2.1 PPMS (Physical Properties Measurement System)基本構造

PPMS 基本構造(圖 3-1,3-2)包含了杜瓦瓶、電腦控制系統、卡計圓座 (Calorimeter Puck)，及 ^3He 系統。杜瓦瓶內使用液態氦作為冷媒，經由電腦系統控制使得測量樣品空間的溫度可為 390 K 至 2 K，若加上 ^3He 系統則使溫度向下至 0.35 K。杜瓦瓶還內建有超導磁鐵，可使測量樣品空間外加磁場至 9 Tesla。

(a)



(b)



圖 3-1 PPMS (Physical properties Measurement System)基本構造，(a)電腦控制系統、杜瓦瓶 (b) ^3He 系統[4]

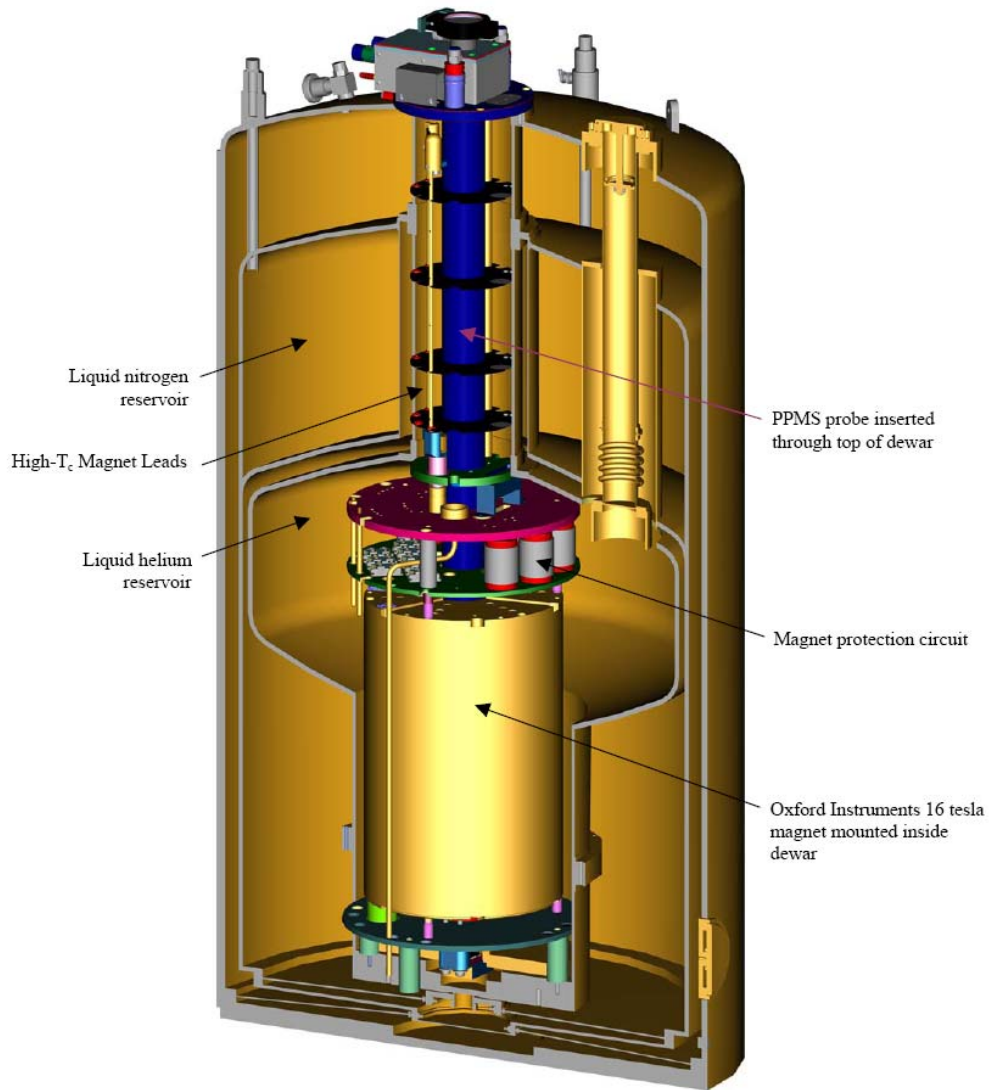


圖 3-2 PPMS 杜瓦瓶剖面圖[4]。

卡計圓座包含了樣品平台(sample-mounting platform)、加熱器(heater)、平台溫度計(platform thermometer)、圓座溫度計(puck thermometer)，及導熱線(thermally conducting wires)。樣品平台採用導熱良好的藍寶石(sapphire)為材質。樣品平台僅以四條導熱線與圓座相連，再加上真空的環境，使樣品與樣品平台處在盡可能的絕熱環境中，以利比熱的測量。

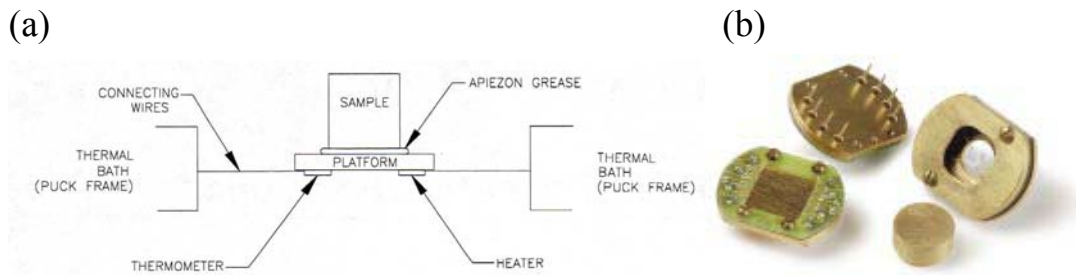


圖 3-3 卡計圓座(Calorimeter Puck) (a) Puck 構造示意圖[5]，(b) ^3He 系統使用的比熱與電阻 Puck [4]。

§3.2.2 比熱測量原理

使用 PPMS 測量樣品比熱，是將樣品放置在 platform 上，樣品與 platform 之間以導熱膠黏接。圖 3-4 為示意圖，其中 C_x 、 T_x 分別是待測樣品的比熱及溫度， C_a 、 T_p 是 platform 的比熱及溫度， K_2 為導熱膠的導熱係數， K_1 為 platform 與 puck 之間熱導線的導熱係數， T_0 是 puck 的溫度。

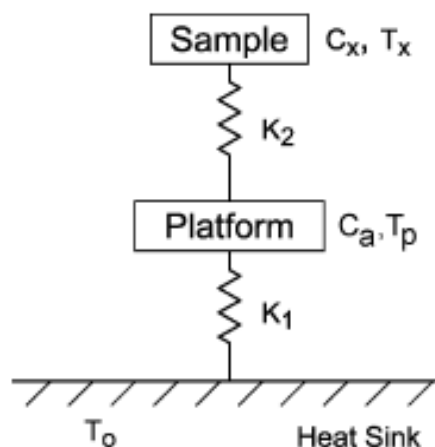


圖 3-4 比熱測量示意圖[6]

比熱測量使用的是「熱弛張法」(thermal relaxation method)。熱弛張法分為 heating 與 cooling 兩個階段，heating 時，heater 以 P_0 的功率加熱 platform，藉由熱傳導，樣品、導熱膠與 platform 一起升溫；cooling 時，heater 關閉，使系統自然降溫。紀錄溫度 $T_p(t)$ 對時間 t 的變化曲線圖(圖 3-5)，進而求得樣品的比熱。

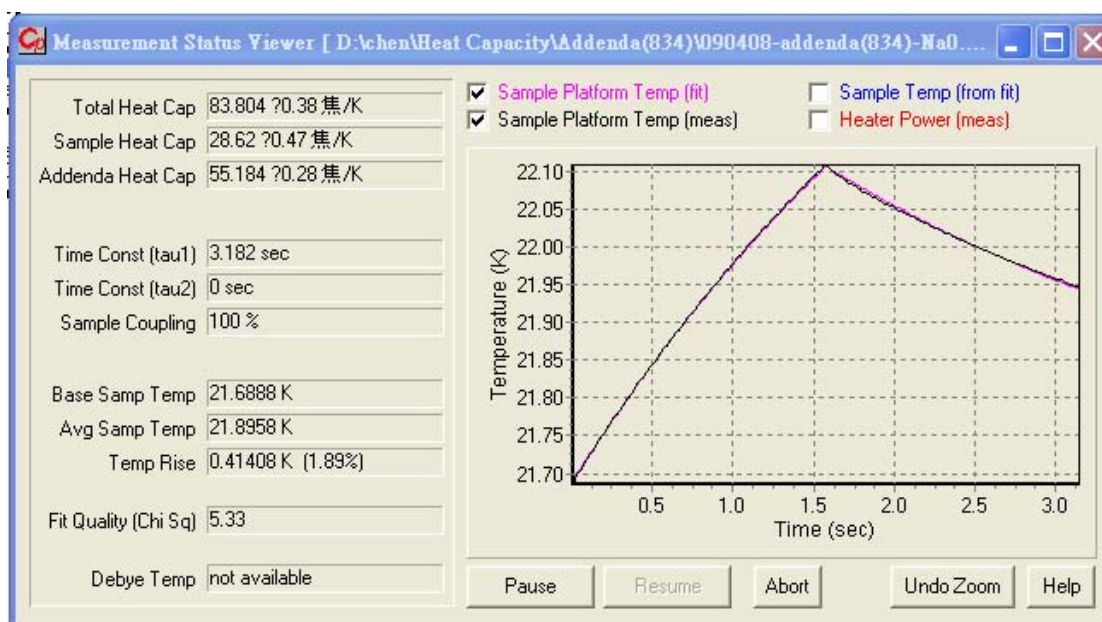


圖 3-5 $T_p(t)$ 對時間 t 的變化圖(black wire)及擬合曲線(red wire)

由圖 3-4，我們針對 platform 與 sample 分別寫下兩個熱傳導方程式：

$$P = C_a \frac{dT_p}{dt} + K_2(T_x - T_p) + K_1(T_p - T_0) \quad (3.2.2-1)$$

$$0 = C_x \frac{dT_x}{dt} + K_2(T_x - T_p) \quad (3.2.2-2)$$

如果 platform 與 sample 之間的導熱絕佳(即 $K_2 \gg K_1$)，則我們可將 platform 與 sample 的溫度是為相同(即 $T_x \cong T_p$)，所以(3.2.2-1)與(3.2.2-2)相

加可得：

$$P = (C_a + C_x) \frac{dT_p}{dt} + K_1(T_p - T_0) \quad (3.2.2-3)$$

由降溫過程 $P=0$ 帶入，解方程式可得：

$$T_p(t) = T_0 + \Delta T \exp(-t/\tau) \quad (3.2.2-4)$$

其中 $\Delta T = P/K_1$ ， $\tau = (C_x + C_a)/K_1$ 。

Platform thermometer 量得 $T_p(t)$ ，puck thermometer 量得 T_0 ，由此我們可以從 $T_p(t)$ 對時間 t 的變化曲線圖中擬合(fitting)出 ΔT 與 τ 值，再加上功率 P 為電腦系統控制的已知值，所以由 $\Delta T = P/K_1$ 可得 K_1 ，再帶入 $\tau = (C_x + C_a)/K_1$ ，求得 $(C_x + C_a)$ 。在樣品測量前，我們可以先進行沒有放置樣品的比熱量測實驗得到 C_a 值。由此我們就可以求得樣品比熱 C_x 值。

以上介紹的測量模式稱為「Simple model」，適用在 platform 與 sample 之間導熱絕佳的狀況下。

相對於 Simple model，PPMS 還提供另一種 model，稱為「Two-tau model」，適用於 platform 與 sample 之間導熱不好的狀況。以下將對 Two-tau model 作一介紹。

在 platform 與 sample 之間導熱不好的狀況下，我們使用 Two-tau model 來做測量分析。由於導熱不佳，所以 $T_x \neq T_p$ ，從新檢視(3.2.2-1)與(3.2.2-2)，將兩式解聯立微分方程式可得：

$$T_p(t) = T_0 + A \exp(-t/\tau_1) + B \exp(-t/\tau_2) \quad (3.2.2-5)$$

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

上式中 :

$$\alpha = \frac{K_1}{2C_a} + \frac{K_2}{2C_a} + \frac{K_2}{C_x} \quad (3.2.2-6)$$

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

.....(3.2.2-7)

接著我們可以從 $T_p(t)$ 對時間 t 的變化曲線圖中擬合(fitting)出 A、B 與 τ_1 、 τ_2 值，再帶入(3.2.2-6)、(3.2.2-7)就可得到品比熱 C_x 值。

§3.2.3 比熱實驗操作流程



使用 Quantum Design® PPMS 進行比熱的量測流程如下：首先將要量測的樣品秤重，接著在樣品底部沾上導熱膠，再黏置於 platform 上。把 platform 放入杜瓦瓶中，最後操作電腦控制系統進行的量測。

在實驗過程中，以下兩點需要特別注意：

- 一、 樣品：由於樣品平台(sample-mounting platform)面積大約為 3 mm×3 mm，因此待測的樣品可用細砂紙磨至約 2.5 mm×2.5 mm 大小，厚度約為 0.5 mm~1 mm。也由於比熱量測時 platform 與 sample 需要好的熱接觸，所以樣品底面必須磨至平整光滑。
- 二、 導熱膠：導熱膠不宜太多。加了導熱膠的樣品放在 platform

上，輕壓樣品後，樣品邊緣微量溢出導熱膠即可。

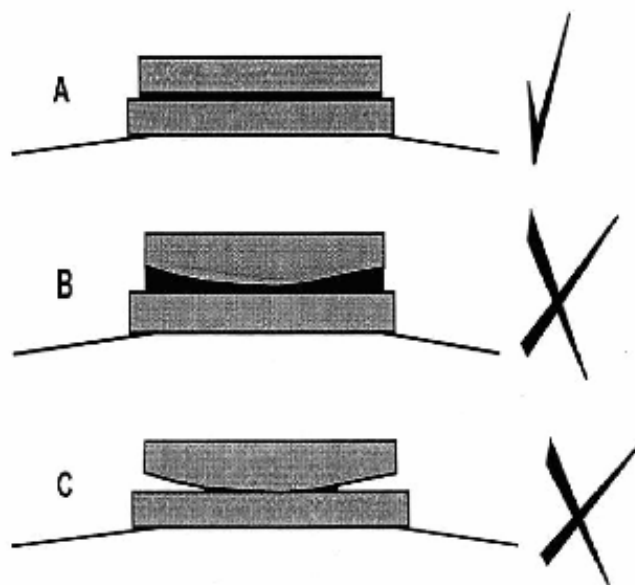


圖 3-6 platform 與 sample 接面示意圖，上層為 Sample，下層為 platform，

中間黑色夾層為導熱膠[7]



§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。

§3.3.1 MPMS 基本構造

與 PPMS 相似，MPMS 基本構造(圖 3-7)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。

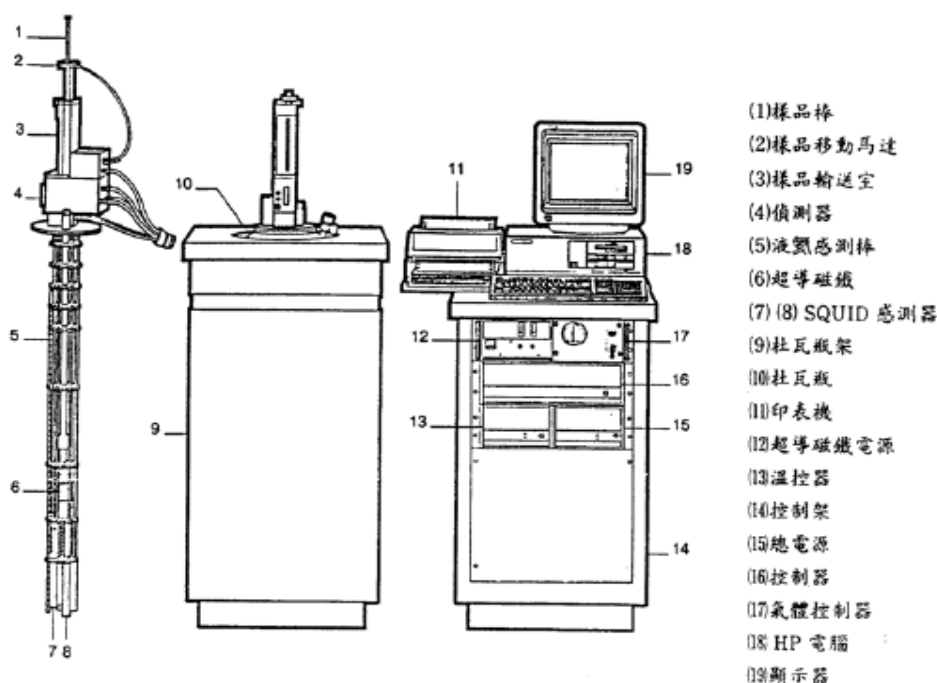


圖 3-7 MPMS (Magnetic Property Measurement System)基本構造[8]

§3.3.2 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。

§3.3.3 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圖，即 $M-H$ 曲線圖，以及磁化率對溫度的變化圖，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 $H=0$ 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。



Reference

- [1] F.C. Chou, J. H. Cho, P. A. Lee, E.T. Abel, K. Matan, and Y. S. Lee, Phys. Rev. Lett. **92**, 157004 (2004).
- [2] G. J. Shu, Andrea Prodi, S. Y. Chu, Y. S. Lee, H. S. Sheu, and F. C. Chou, Phys. Rev. B **76**, 184115 (2007).
- [3] 「非相稱性鈷氧化物結構與熱電性質之探討」，黃麗真，國立彰化師範大學，2003 年物理研究所碩士論文。
- [4] <http://www.qdusa.com/index.html>
- [5] Heat Capacity Option User's Manual by Quantum Design.
- [6] J.C. Lashley J.C. Lashley, M.F. Hundley, A. Migliori, J.L. Sarrao, P.G. Pagliuso, T.W. Darling, M. Jaime, J.C. Cooley, W.L. Hults, L. Morales, D.J. Thoma, J.L. Smith, J. Boerio-Goates, B.F. Woodfield, G.R. Stewart, R.A. Fisher and N.E. Phillips, Cryogenics, **43**, 369-378, (2003).
- [7] 「 Na_xCoO_2 近緣吸收光譜之極性相依現象探討與比熱研究」，徐家治，國立交通大學，2008 年物理研究所碩士論文。
- [8] Reciprocating Sample Option User's Manual by Quantum Design.

第四章 實驗結果及討論

本章針對 Na_xCoO_2 及 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 兩系列樣品分別做討論。

§4.1 Na_xCoO_2 系列

§4.1.1 Na_xCoO_2 相圖簡介

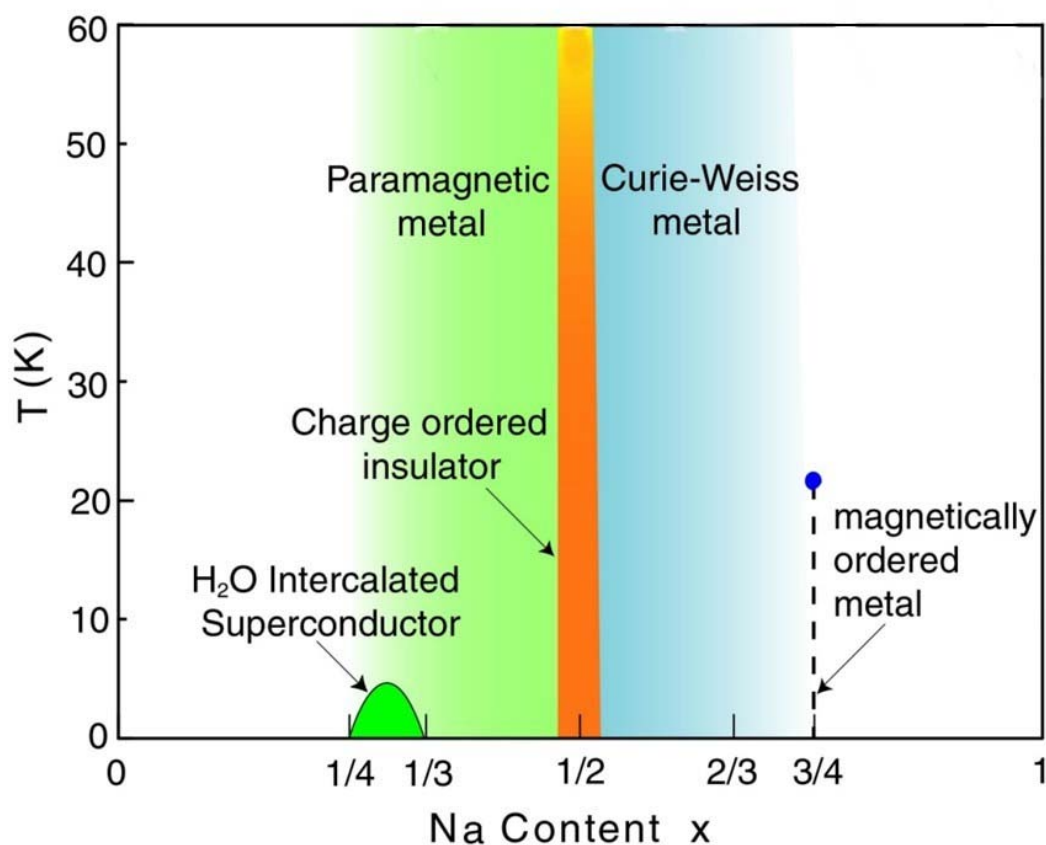


圖 4-1 J. W. Lynn 等人提出的 Na_xCoO_2 相圖[1]

隨著 Na 含量 x 的變化， Na_xCoO_2 有著豐富的相圖。Maw Lin Foo 等人 [2] 在 2004 年做了一系列不同 Na 含量的磁性、電性測量(圖 4-2)及探討。當 $x \sim 0.3$ 時， Na_xCoO_2 的基態(ground state)為順磁性金屬；但若為含水樣

品($\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, $x \sim 0.3$, $y \sim 1.3$)則會出現超導態, T_c 約為 4.5 K[3]。當 $x = 0.5$ 時, 從 $\chi - T$ 圖中可以看到 $T = 88 \text{ K}$ 與 $T = 53 \text{ K}$ 有出現轉折, Mai Yokoi 等人利用 NMR 及中子繞射實驗指出 $T = 88 \text{ K}$ 為一反鐵磁相變[4], 而 $\rho - T$ 圖中則可以看出 $T = 53 \text{ K}$ 處電阻率有急遽變大的趨勢, Maw Lin Foo 等人推測是因為電荷有序分布(charge ordering)造成此絕緣相變。G. Gašparović 等人與 F. L. Ning 等人分別對 $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 以中子繞射及 ^{59}Co NMR 作檢驗[5,6], 也支持這個推測。當 $x \sim 2/3$ 時, 磁化率遵循 Curie-Weiss Law, $\chi = C/(T + \theta)$, 並且在 $\rho - T$ 圖中電阻率大致與溫度呈現一線性關係, 因此可將其稱為“Curie-Weiss metal”。當 $x = 0.75$ 時, $\chi - T$ 圖與 $\rho - T$ 圖都可看到 $T = 22 \text{ K}$ 出現轉折, 認為有微弱的磁相變產生。截至於此, 我們可以對 Na_xCoO_2 系列的物理特性描繪出一張相圖(圖 4-1), 唯讀高 Na 含量 ($x > 0.75$) 的區塊較少被討論。

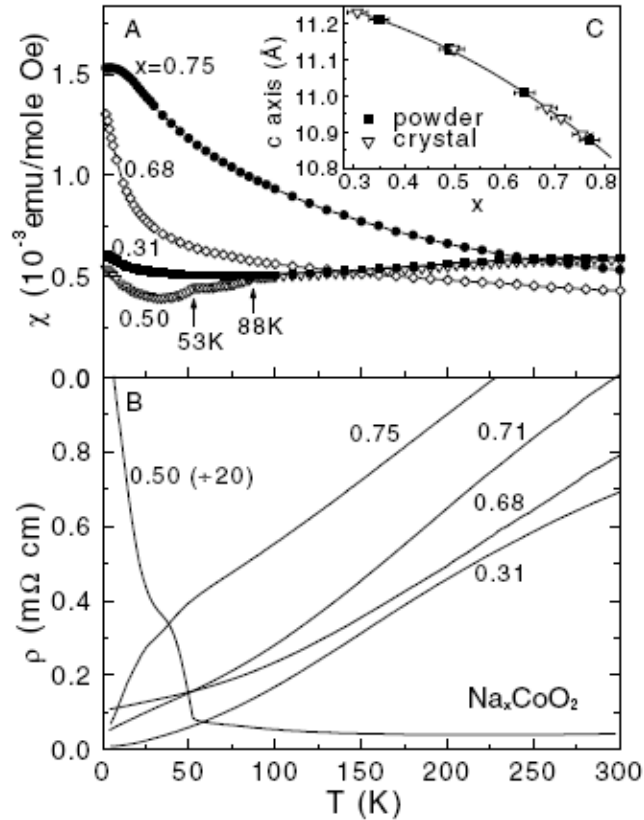


圖 4-2 不同 Na 含量的 Na_xCoO_2 磁化率及電阻率對溫度的關係圖[2]

2008 年 T. F. Schulze 等人[7]對 $\text{Na}_{0.85}\text{CoO}_2$ 單晶做比熱及磁化率的量測，發覺當樣品隨著從室溫降到低溫的速率不同，在低溫會出現不同的測量結果(圖 4-3)。T. F. Schulze 等人定義「slow cooling」為將樣品從室溫以 $\leq 10 \text{ K/min}$ 速率降到低溫；「fast cooling」為將樣品直接插入處在低溫($T \leq 100 \text{ K}$)的低溫恆溫器(cryostat)中。除了其他類似 Na 含量的文獻所提到 $T = 22 \text{ K}$ 的相變之外[2,8,9]，他們發現採用 slow cooling 時，在 $T = 8 \text{ K}$ 處出現了新的磁性相變，若採用 fast cooling 時， $T = 8 \text{ K}$ 處的相變消失，取而代之的是 $T = 16 \text{ K}$ 的轉折，不過磁化率的實驗當中似乎沒有在這溫度觀察到變化。

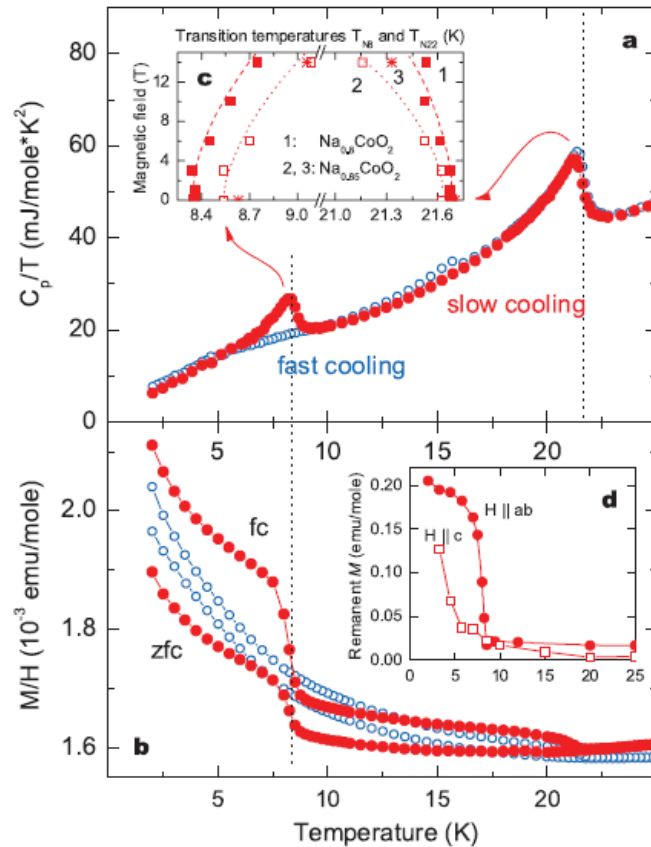


圖 4-3 $\text{Na}_{0.85}\text{CoO}_2$ 比熱與磁化率對溫度的關係圖[6] (a)為 $C/T-T$ 圖，可觀察到降溫方式為「slow cooling」時出現 8 K 的磁性相變，「fast cooling」時則消失。(b)為 $\chi-T$ 圖， $H = 1 \text{ kOe}$ ， $H \parallel ab$ 。(c)為 8 K 與 22 K 相變溫度隨外加磁場偏移的關係圖。(d)為殘餘磁量對溫度的關係圖。

§4.1.2 實驗設計

在高 Na 含量的 Na_xCoO_2 中，22 K 的相變被許多研究團隊所觀察到，但 Na 含量的標示卻很混亂，分別有 $x = 0.75, 0.82, 0.85$ 等[8,9,10]。比較 T. F. Schulze 團隊[7]的論文，發現同為標示 Na 含量 $x = 0.85$ ，卻多了隨溫度變化的 8 K 及 16 K 相變。

我們利用 Na_xCoO_2 ($x = 0.82, 0.832$) 單晶在不同降溫速率下進行低溫比熱量測，試圖推測 Na 含量與相變溫度之間的關係，並且在外加磁場下測量比熱，討論相轉變的磁性。接著以 $\text{Na}_{0.82+\delta}\text{CoO}_2$ 單晶的比熱驗證我們的論點。

最後我們再測量 $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶的磁性，觀察這樣品與 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶的相同與相異之處。

本論文總共量測三個 Na_xCoO_2 單晶樣品，分別為 $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Na}_{0.82+\delta}\text{CoO}_2$ 及 $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 。並與實驗室學長徐家治所量測 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶樣品結果比較及討論。四個樣品的名稱與簡述如表一。

表一：論文選用 Na_xCoO_2 單晶樣品簡述

| 編號 | 樣品名稱 | 樣品簡述 |
|----|---------------------------------------|---|
| 1. | $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ | 實驗室學長徐家治量測的單晶樣品。 |
| 2. | $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ | 本論文所量測的單晶樣品，物理特性與 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 有顯著的不同。 |
| 3. | $\text{Na}_{0.82+\delta}\text{CoO}_2$ | 本論文所量測的混相單晶樣品，可明顯觀察到同時具有 $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 與 $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 物理特性。 |
| 4. | $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ | 本論文所量測的單晶樣品，成分與 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 最為接近，但物理特性上仍有些許差異。 |

§4.1.3 不同降溫速率下的 Na_xCoO_2 ($x = 0.82, 0.832$) 低溫比熱變化

首先，實驗室學長徐家治針對 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 進行不同降溫速率的比熱量測(圖 4-4)。降溫速率分別是：15 K/min、10 K/min、5 K/min、1 K/min、0.5 K/min。

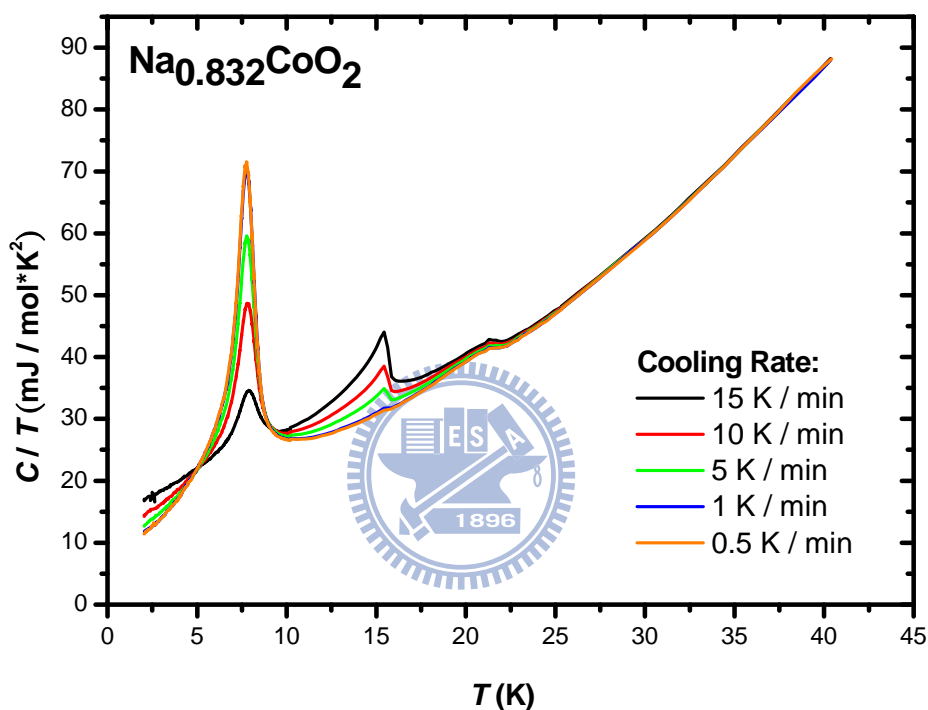


圖 4-4 不同降溫速率下 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶 C/T 對 T 的關係圖[11]。(引用自徐家治碩士論文)。

從圖 4-4 我們可以觀察到，隨著降溫速率越快，16 K 的峰值越大；相反的，隨著降溫速率越慢，8 K 的峰值則越小。

2009 年 Weller 等人[12]進行了 $\text{Na}_{0.8}\text{CoO}_2$ ^{23}Na NMR 的實驗，推測 $\text{Na}_{0.8}\text{CoO}_2$ 在溫度低於 291 K 產生一相轉變，在此相轉變後 Na 離子具有機

動性(mobility)，當溫度低於 200 K 時，Na 離子機動性則消失，這也暗示 $\text{Na}_{0.8}\text{CoO}_2$ 會隨溫度通過 $T = 290 \text{ K} \sim 200 \text{ K}$ 的時間長短，而有所差異，如同我們對 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 的測量一樣。

接著，我們將 $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 單晶做低溫比熱測量，並且與 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶低溫比熱數據做比較，得到實驗結果如圖 4-6。在此我們定義「slow cooling」為以 0.5 K/min 速率從 300 K 降至低溫；「fast cooling」則為以 15 K/min 速率從 300 K 降至低溫。兩個單晶樣品測量都是以 slow cooling 的降溫速率降溫。我們可以看到 $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 單晶的比熱數據在 $T = 22 \text{ K}$ 有很大的鋒值出現，在 $T = 16 \text{ K}$, 8 K 附近則是平滑的曲線，這與 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶的比熱數據有很大的差異。此外， $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 單晶比熱數據在 $T = 6 \text{ K}$ 有個小突起，這也是與 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶比熱數據有很大不同的地方。

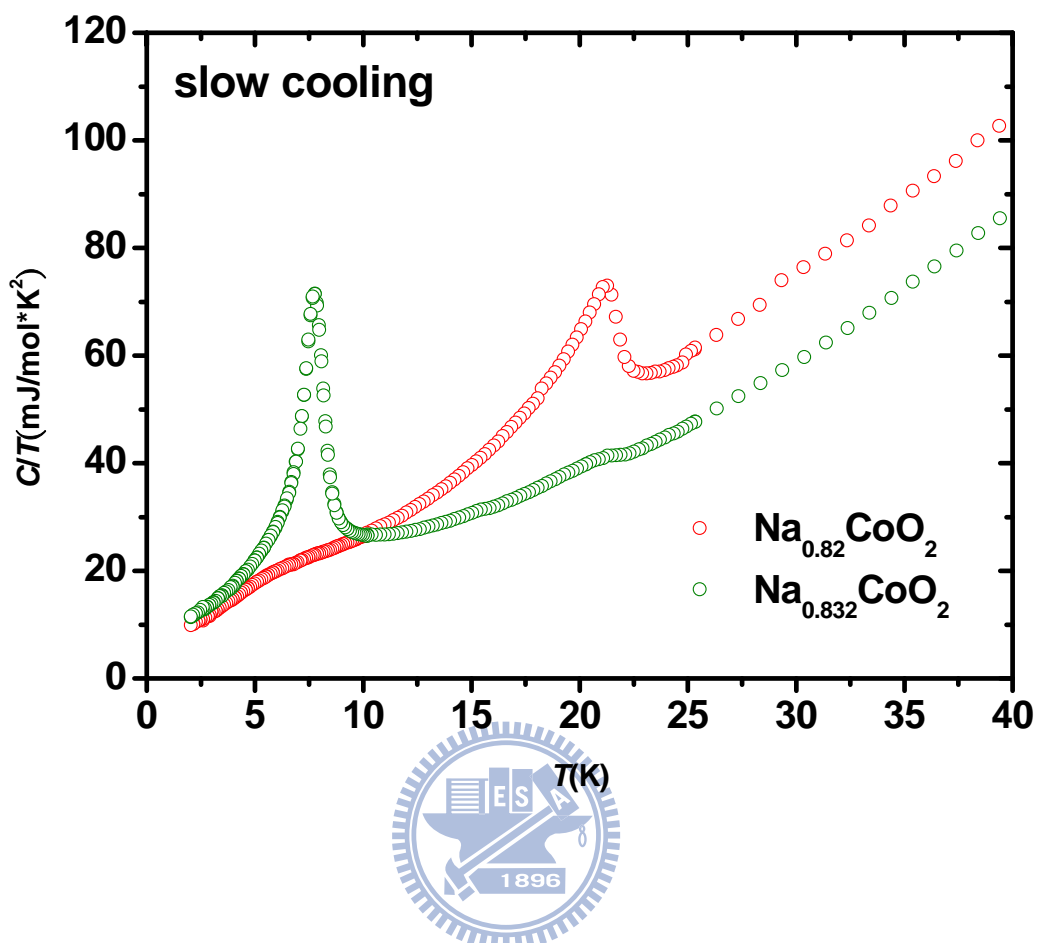


圖 4-5 slow cooling 過程下 $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 與 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶低溫比熱比較。

$\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 單晶與 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶在成分上的差異只在於 Na 離子含量的多少，但令人驚奇的，在比熱數據上確有如此大的差異。

有著 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶低溫比熱隨降溫速率變化的經驗，我們也將 $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 單晶分別以降溫速率 15 K/min、5 K/min、0.5 K/min 降溫，並測量比熱，得到結果如圖 4-6。

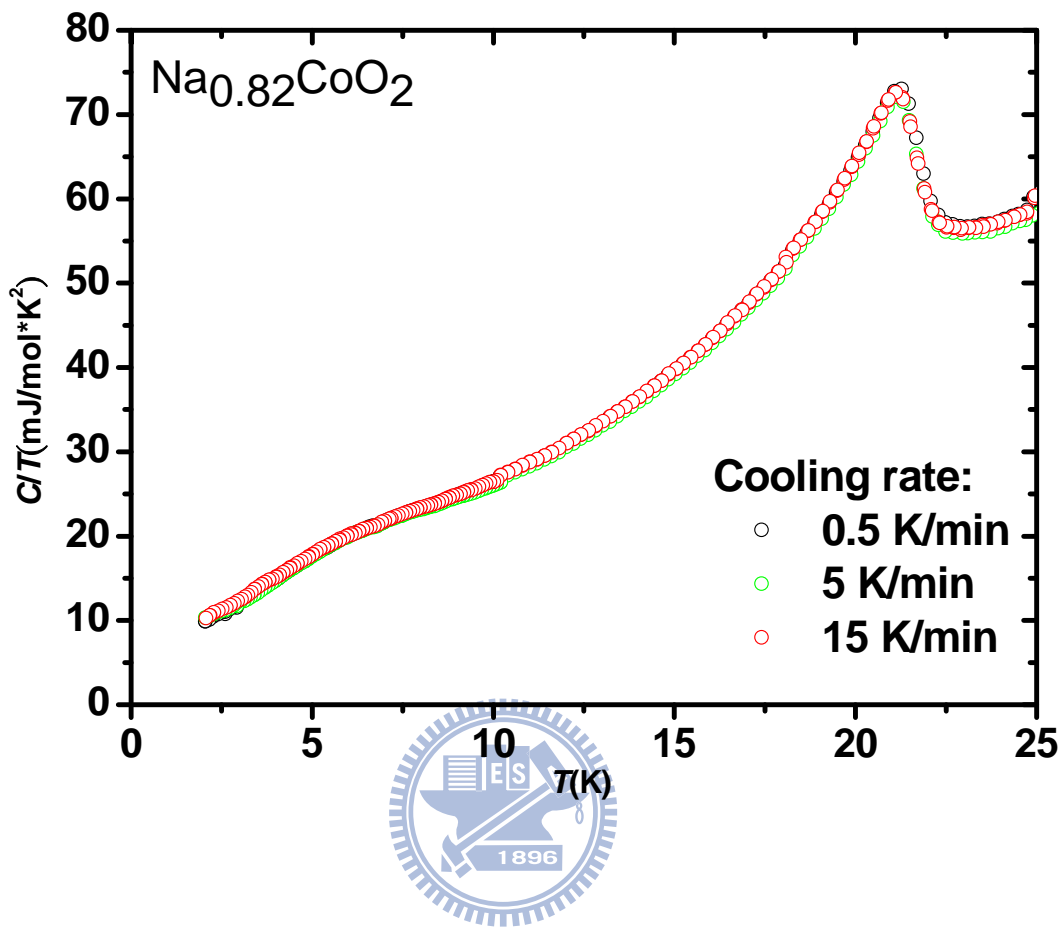


圖 4-6 不同降溫速率下 Na_{0.82}CoO₂ 單晶 C/T 對 T 的關係圖。

比熱測量結果告訴我們 Na_{0.82}CoO₂ 單晶低溫比熱不隨降溫過程而變化。這是與 Na_{0.832}CoO₂ 單晶除了相變溫度外另一個很大的差別。

§4.1.4 外加磁場下的比熱行為與磁化率量測

§4.1.4(a) $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶 8 K 與 16 K 相變介紹

為了觀察 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶在 8 K 與 16 K 兩個相變的磁性，實驗室學長徐家治[11]分別在不同 state 以及磁場不同方向外加不同大小磁場做一系列的討論。「slow cooling」是以 0.5 K/min 自室溫降至 2 K，從比熱實驗結果知道 Na 離子的排列會因如此降溫過程而呈現出 8 K 的相變，我們稱為此狀態為「low entropy state」；「fast cooling」則是將 SQUID 事先預冷至 25 K，再將樣品自室溫直接插入進行量測，這樣的過程，樣品自室溫降溫通過 200 K 的速率大於 10 K/min，在低溫會呈現出 16 K 的相變，稱此狀態為「high entropy state」。



透過比熱與磁化率量測觀察相變溫度的變化，得到 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶在 8 K 與 16 K 兩個磁性潛在相變，結果如圖 4-7 [11]。

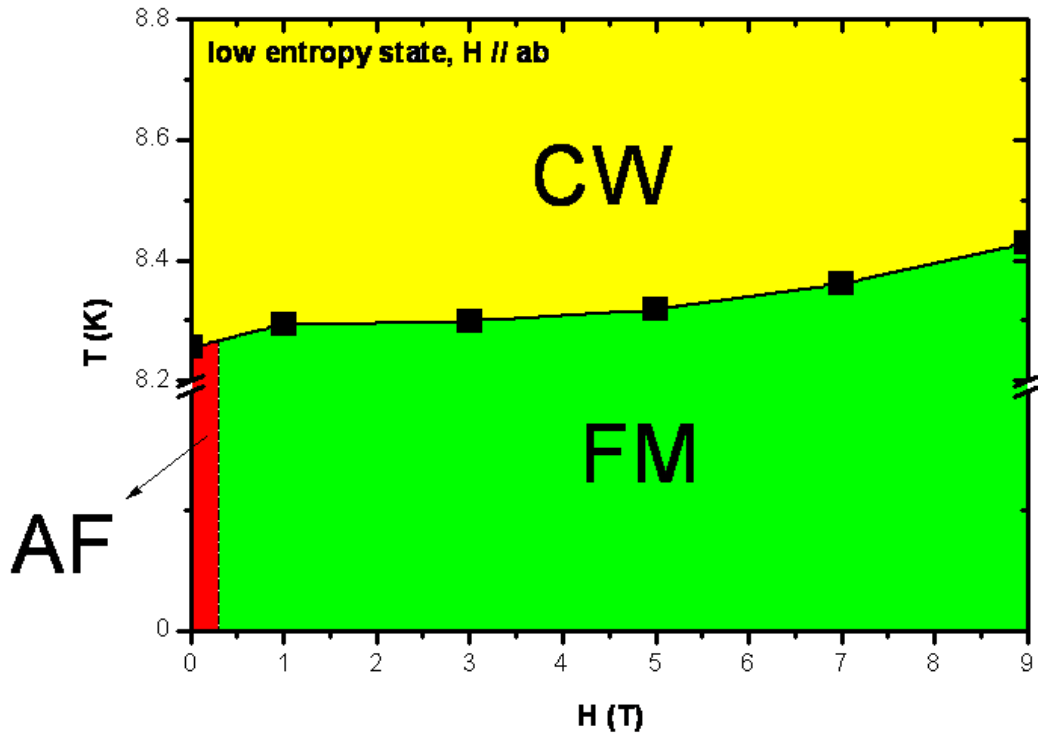


圖 4-7(a) low entropy state, $H \parallel ab$ 之 H - T 相圖[11]。(引用自徐家治碩士論文)。

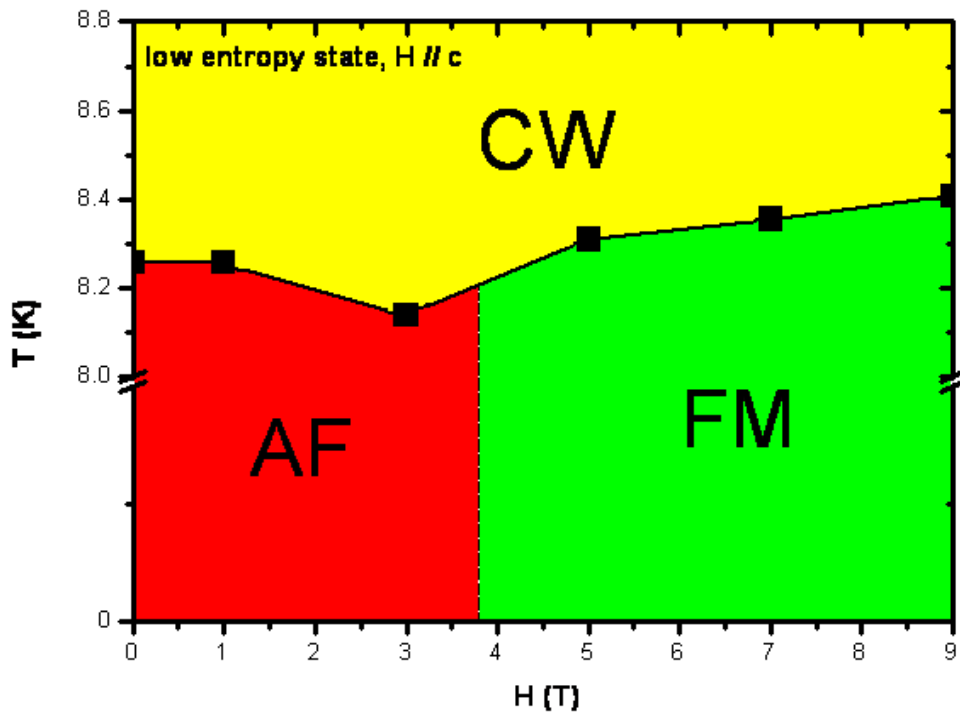


圖 4-7(b) low entropy state, $H \parallel c$ 之 H - T 相圖[11]。(引用自徐家治碩士論文)。

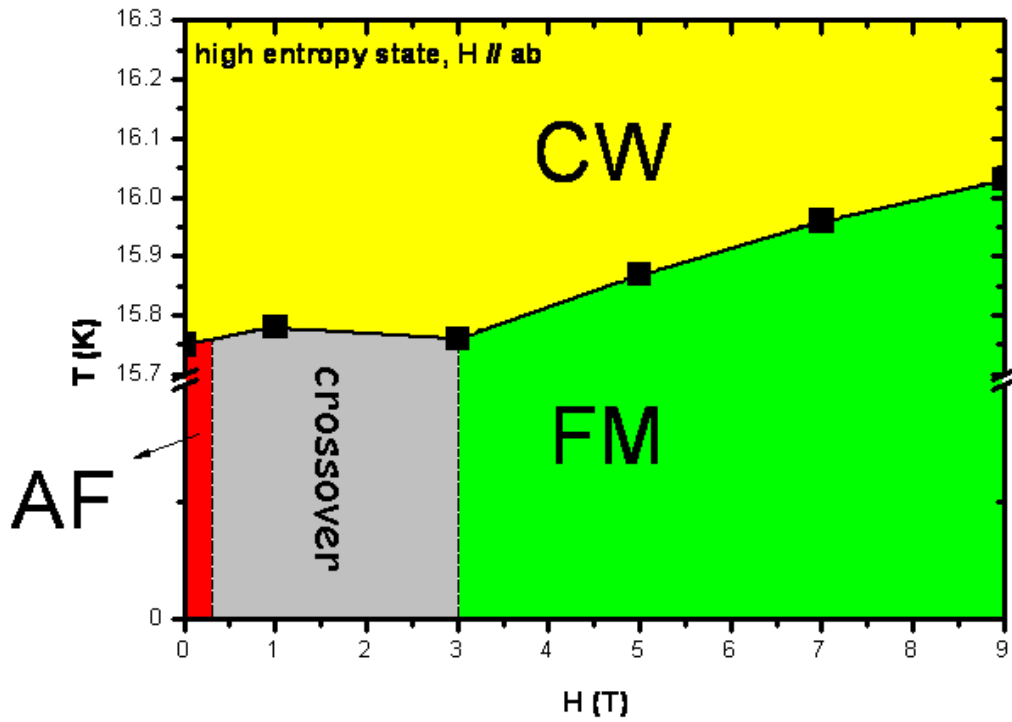


圖 4-7(c) high entropy state, $H \parallel ab$ 之 H - T 相圖[11]。(引用自徐家治碩士論文)。

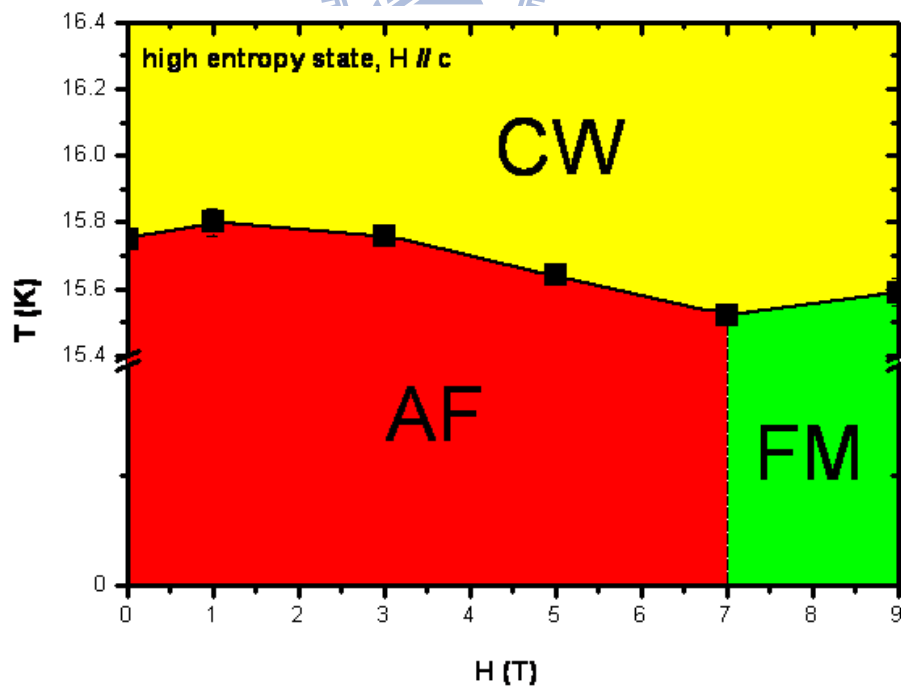


圖 4-7(d) high entropy state, $H \parallel c$ 之 H - T 相圖[11]。(引用自徐家治碩士論文)。

我們可以看到圖 4-7 (a)，low entropy state， $H \parallel ab$ ，一開始 8 K 相變為反鐵磁態，但是只要外加不大的磁場($H < 1$ T)就可以使反鐵磁態翻轉成鐵磁態。但是圖 4-7 (b)中，low entropy state， $H \parallel c$ 時則不同於 $H \parallel ab$ 在 $H = 1$ T 反鐵磁態就變成了鐵磁態，而是在 $H = 3 \sim 4$ T 才轉變。圖 4-7 (c) 則為 high entropy state， $H \parallel ab$ 的情形。約在 $H = 1 \sim 3$ T 時，16 K 反鐵磁相變轉變為鐵磁態；而類似 low entropy state 的狀況，high entropy state， $H \parallel c$ 時(圖 4-7 (d))須要更大的外加磁場 $H = 7$ T 才能轉變為鐵磁態。從觀察到 $H \parallel c$ 比 $H \parallel ab$ 需要外加更大磁場才能將樣品推至鐵磁態，我們推測樣品中磁性來源 Co 離子其電子自旋方向為沿著 c 軸排列。並且 high entropy state 具有較強的反鐵磁序，所以需要較高的磁場才能將鐵磁態破壞。

關於 Na_xCoO_2 在外加磁場下發生自反鐵磁態轉變為鐵磁態的潛在相變，J. L. Luo 等人[10]在 2004 年做過一些相關的研究。J. L. Luo 等人對 $\text{Na}_{0.85}\text{CoO}_2$ 單晶進行磁化率以及比熱等量測，圖 4-8 為 M - T curve，可以看到在 $T \sim 20$ K 有反鐵磁相變的特徵；插圖為外加不同磁場低溫區的放大圖，原本反鐵磁的特徵，當外加磁場至 12 T 時，卻出現磁化率飽和的鐵磁態特徵。

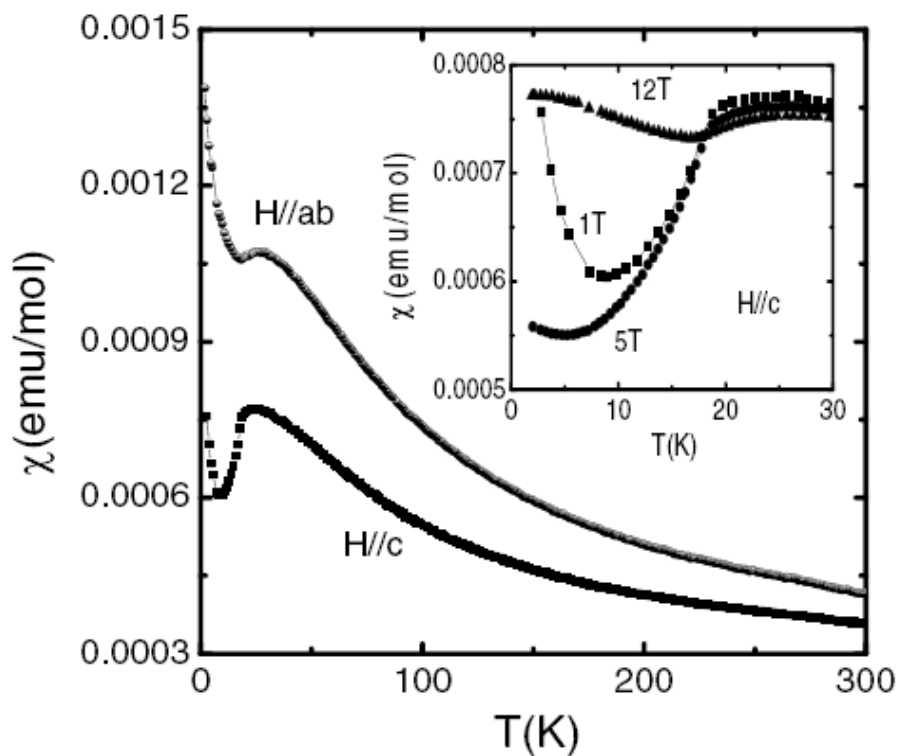


圖 4-8 $\text{Na}_{0.85}\text{CoO}_2$ M - T 圖, $H=1\text{ T}$ 。插圖中, $H=1\text{ T}$ 時 $T\sim 5\text{ K}$ 翹起的 Curie tails 是由於順磁雜質所造成的, $H=5\text{ T}$ 時則被壓制掉, 當 $H=5\text{ T}$ 時則出現一磁化率飽和的鐵磁態特徵[10]。

圖 4-9 則為 J. L. Luo 等人[10]2004 年文獻中 $\text{Na}_{0.85}\text{CoO}_2$ 單晶比熱數據, 當外加磁場從 0 T 增加至 10 T 時, 相變溫度向低溫偏移, 顯示了反鐵磁態受到外加磁場壓制的行為; 但外加磁場持續增大, $H=10\sim 14\text{ T}$ 時, 相變溫度卻反而向高溫移動, 顯示出鐵磁態在磁場中 T_c 升高的行為。這也指出此樣品發生了反鐵磁態轉變成鐵磁態的潛在相變。

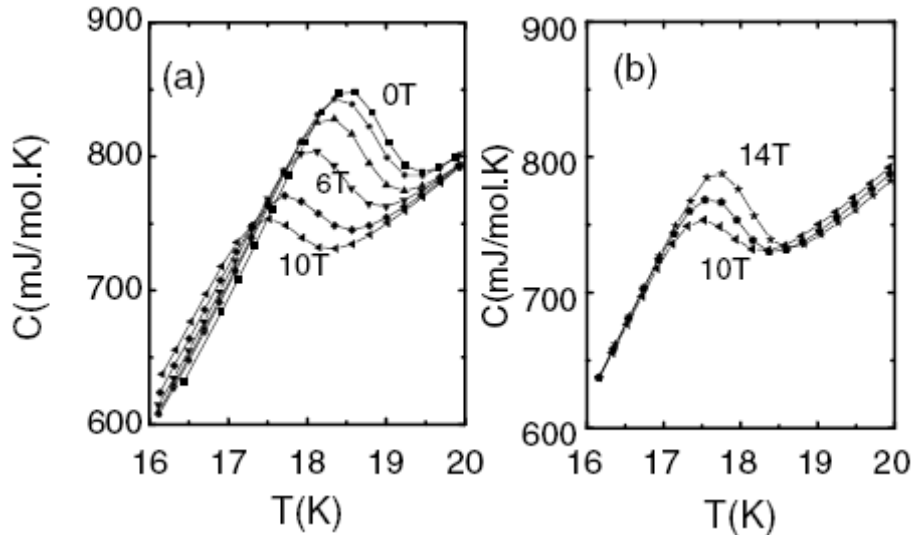


圖 4-9 $\text{Na}_{0.85}\text{CoO}_2$ 單晶比熱數據， $H \parallel c$ ，(a)磁場從 0 T 加至 10 T 的比熱數據，曲線從上到下分別代表 0,2,4,6,8,10 T，(b)將磁場從 10 T 加至 14 T 的比熱數據，曲線從下到上分別為 10,12,14 T[10]。



§4.1.4(b) $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 單晶實驗

針對 $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 單晶我們進行磁場中比熱量測(圖 4-10)。降溫過程採用 slow cooling，外加磁場方向為 $H \parallel c$ ，磁場大小分別為 $H = 0, 1, 5, 9 \text{ T}$ 。我們可以注意到 $T = 22 \text{ K}$ 這個明顯的相變(圖 4-10(b))，是隨著外加磁場變大，相變溫度做向下的偏移，推測 22 K 為一個反鐵磁相變。這和 J. L. Luo 等人[10]在 2004 年對 $\text{Na}_{0.85}\text{CoO}_2$ 單晶所發表的結果有相同的趨勢，即 $H \parallel c$ ， $H = 0 \sim 10 \text{ T}$ ，相變溫度向低溫偏移。

接著改變外加磁場方向為 $H \parallel ab$ ，外加磁場大小為 $H = 0, 5, 9 \text{ T}$ (圖 4-11)，同樣觀察 $T = 22 \text{ K}$ 這個相變的放大圖(圖 4-11(b))，相變溫度隨外加

磁場有向上的趨勢，但是曖昧不明。至此，由 $T = 22$ K 相變各向異性，我們可以進一步的推測 $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 單晶磁性離子電子自旋是沿著 c 軸排列。

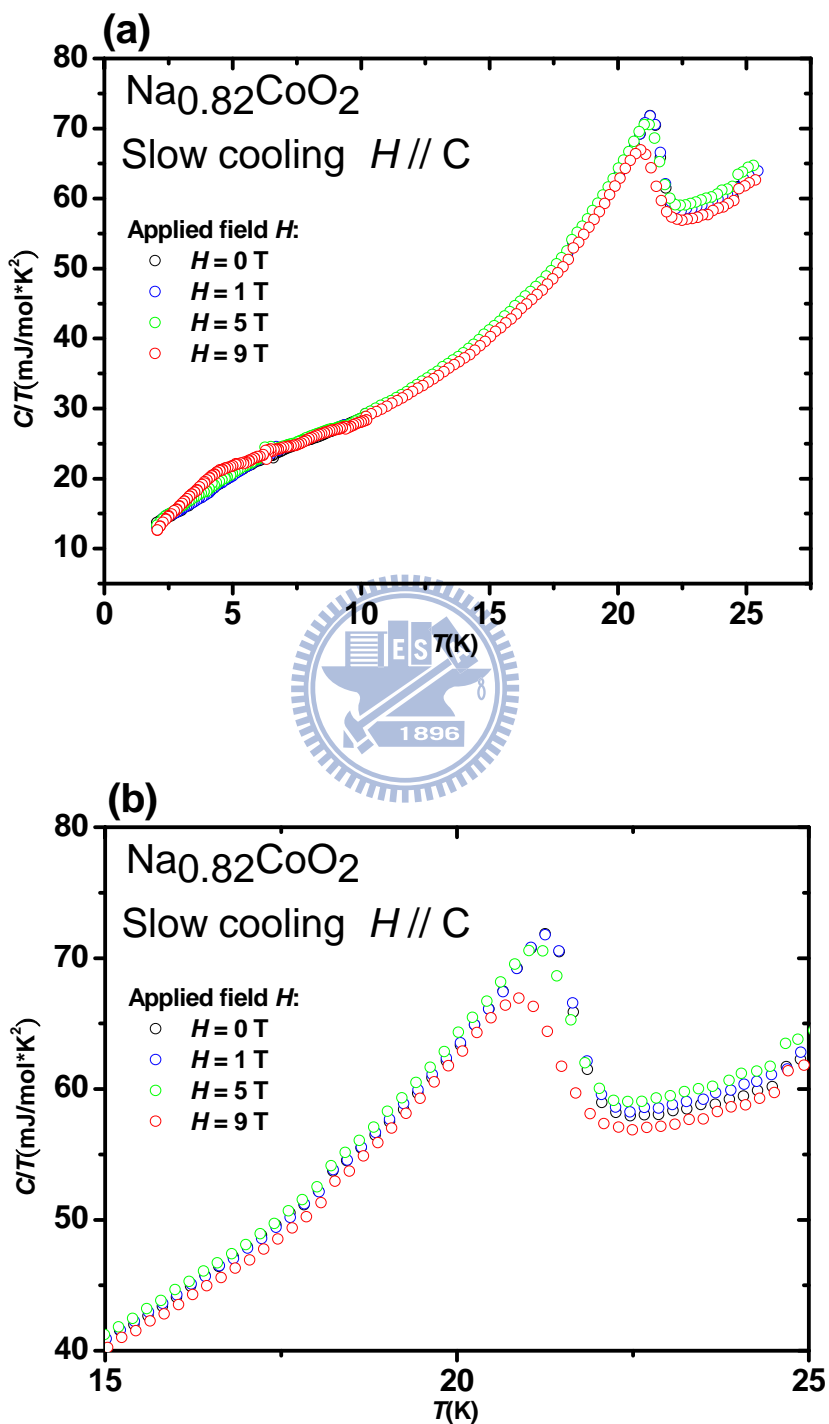


圖 4-10 (a) $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 單晶磁場中比熱數據，slow cooling, $H \parallel c$ 。(b) 22 K

相變在 $T = 15 \text{ K} \sim 25 \text{ K}$ 的放大圖，相變溫度隨磁場增大而向低溫偏移，推測為一反鐵磁相變。

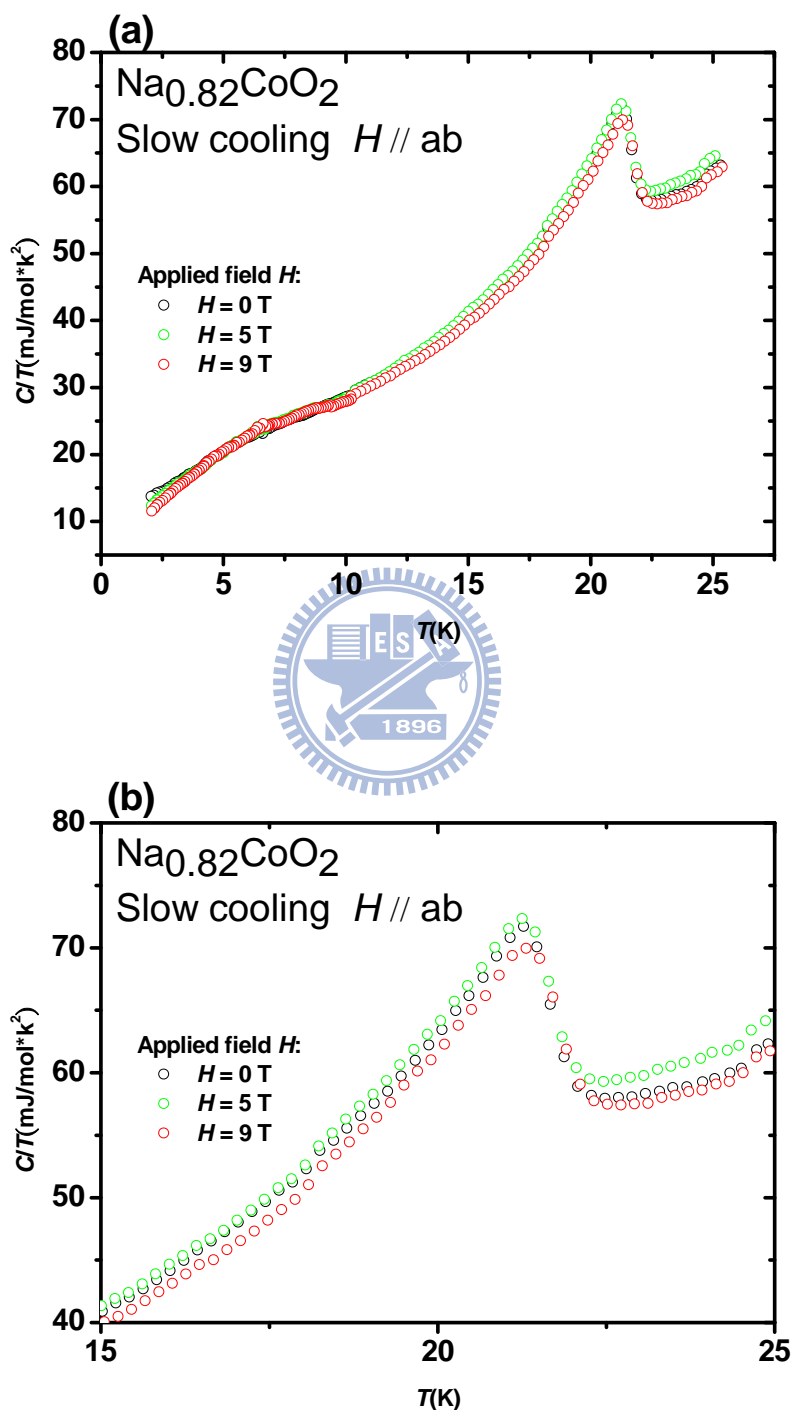


圖 4-11 $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 單晶磁場中比熱數據，slow cooling， $H \parallel ab$ 。(b) 22 K

相變在 $T = 15 \text{ K} \sim 25 \text{ K}$ 的放大圖，相變溫度隨外加磁場變化曖昧不明。

針對高 Na 含量 Na_xCoO_2 ($x > 0.75$)， $T = 22 \text{ K}$ 這個磁性相變，近年的文獻中也提供了相當多的論述。

T. Motohashi 等人[8]在 2003 年則是對 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 單晶做了比熱、磁化率、電阻率的量測(圖 4-12)。在文獻中，不論是 $C-T$ 圖、 $\chi-T$ 圖或是 $\rho-T$ 圖，都共同指出 $T \sim 22 \text{ K}$ 有個磁性相變，並且根據 $\chi^{-1}-T$ 圖(圖 4-13)去擬合 Curie - Weiss law： $\chi = C/T - \Theta$ ，其中 C 為 Curie constant， Θ 為 Weiss temperature。得到 $\Theta = -166.4 \text{ K}$ ，猜測 22 K 為一反鐵磁相變。

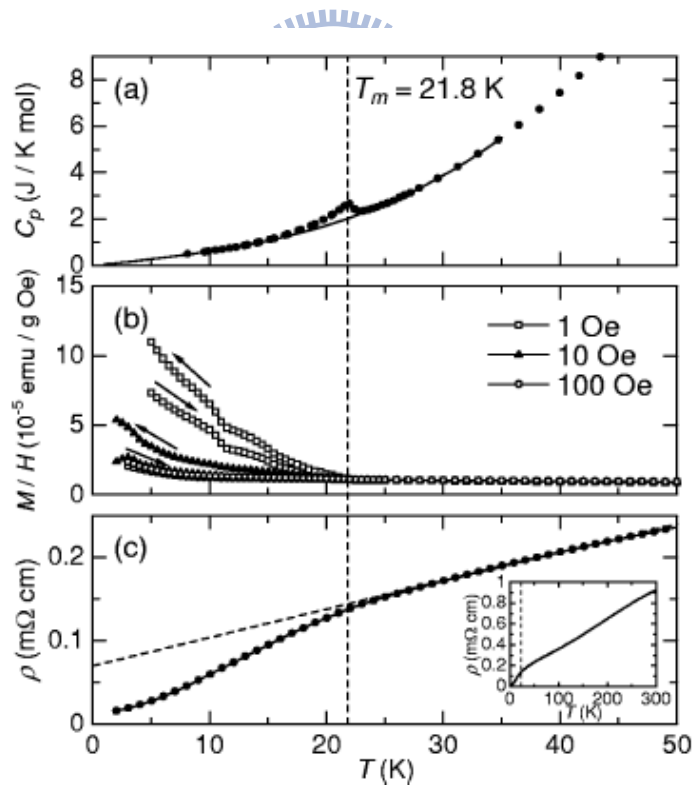


圖 4-12 T. Motohashi 等人對 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 單晶做(a)比熱、(b)磁化率、(c)電阻率的量測，皆可清楚看到一磁性相變溫度 $T \sim 22 \text{ K}$ [8]。

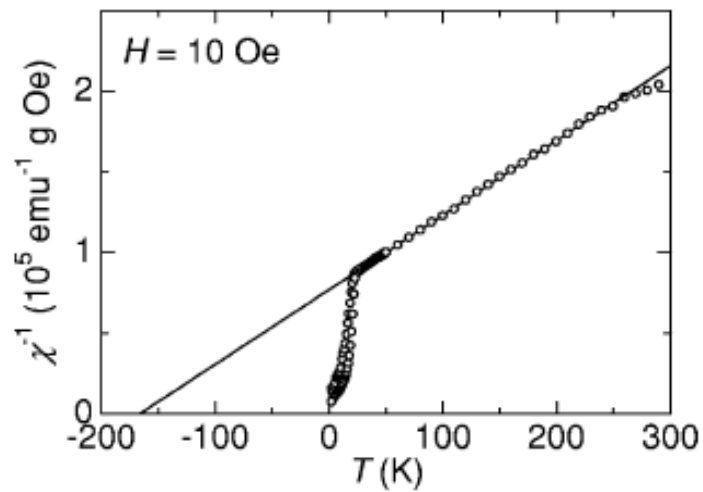


圖 4-13 T. Motohashi 等人將 $H = 10 \text{ Oe}$ 的磁化率數據取倒數對溫度作圖。

橫軸截距為 $T = -166.4 \text{ K}$ ，以此推論 $T = 22 \text{ K}$ 為一反鐵磁相變[8]。

在 2004 年 A.T. Boothroyd 等人[13]對 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 單晶進行中子繞射實驗，發現在 $T = 6 \text{ K}$ 時，二維 CoO_2 層中 spin 為互相平行，呈現一鐵磁有序的情形。

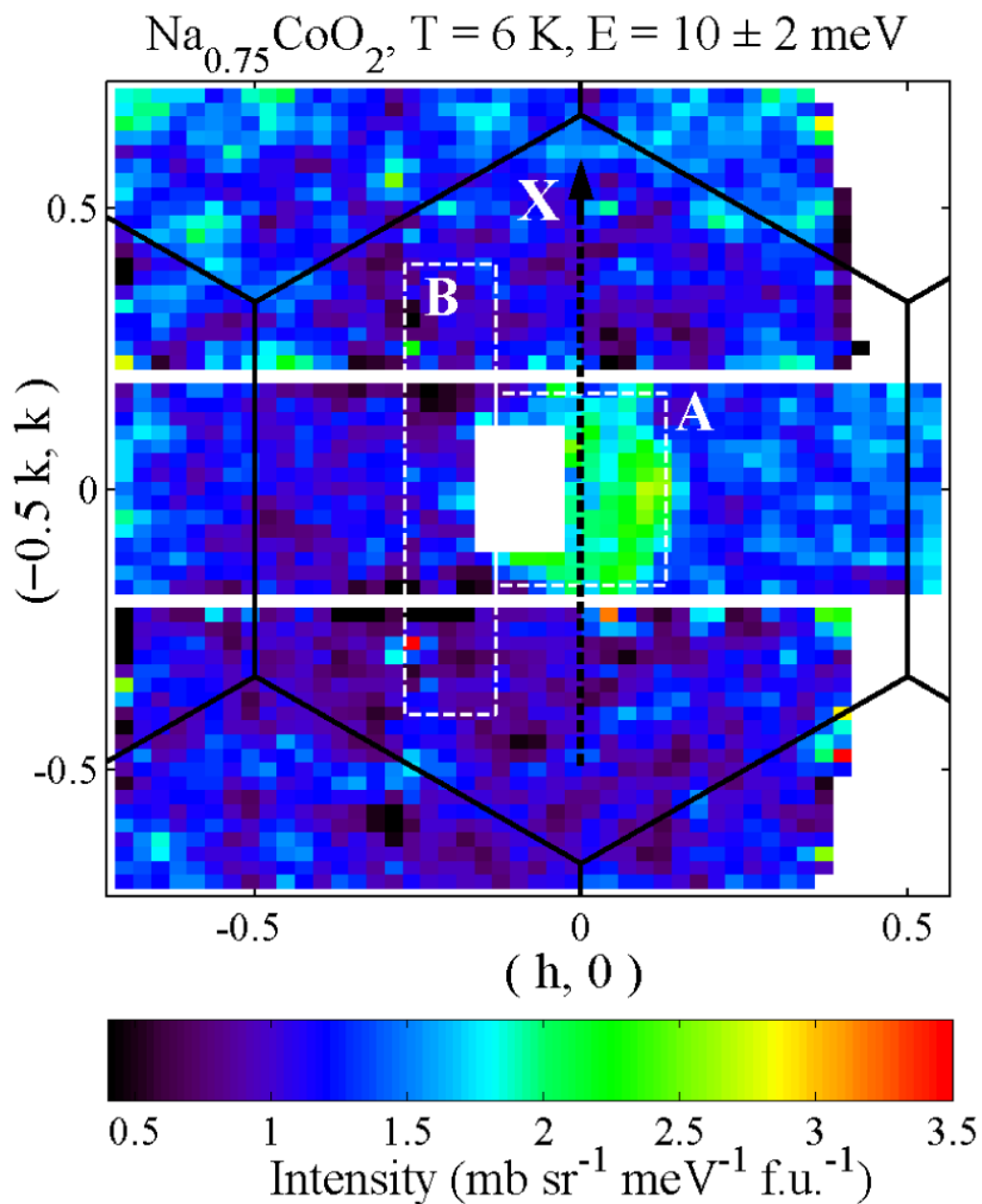


圖 4-14 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 單晶中子繞射實驗繞射強度投影至倒晶格空間 (h, k) 平面上的圖形，六角形邊界為二維布里淵區，中央綠色部分為 Co 離子的磁訊號[13]。

隔年，2005 年 L. M. Helme 等人[14]繼續 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 單晶中子繞射的研究，指出雖然 CoO_2 層的 spin 呈現鐵磁排列，但是沿著 c 軸方向，Co 離子 spin 卻是反平行的排列，表示 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 單晶具有 A-type 反鐵磁結構。L.

M. Helme 等人先以能量 $E = 7 \text{ meV}$ 的中子沿著倒晶格空間 $(0,0,l)$ 進行掃描 (圖 4-15(a))，在 $(0,0,3)$ 左右兩邊看到對稱的兩個峰值。再以極化中子來分辨來自非成對電子散射的磁訊號 (spin-flip, SF channel) 與來自核散射的非磁訊號 (non-spin-flip, NSF channel) (圖 4-15(b))。可以看到 SF channel 在 $(0,0,3)$ 左右兩邊出現與圖 4-15(a) 類似對稱的峰值，但是 NSF channel 則沒有，可以確定這兩個峰值的出現是來自樣品的磁性結構。接著固定倒晶格空間位置在 $(0,0,2.5)$ ，分別在溫度 $T = 70 \text{ K}$ 與 $T = 1.5 \text{ K}$ 改變中子能量進行掃描， $T = 1.5 \text{ K}$ 時會在 $E = 12 \text{ meV}$ 出現一個峰值，但 $T = 70 \text{ K}$ 時這峰值卻消失，表示這磁性相變發生在低於 $T = 70 \text{ K}$ 。



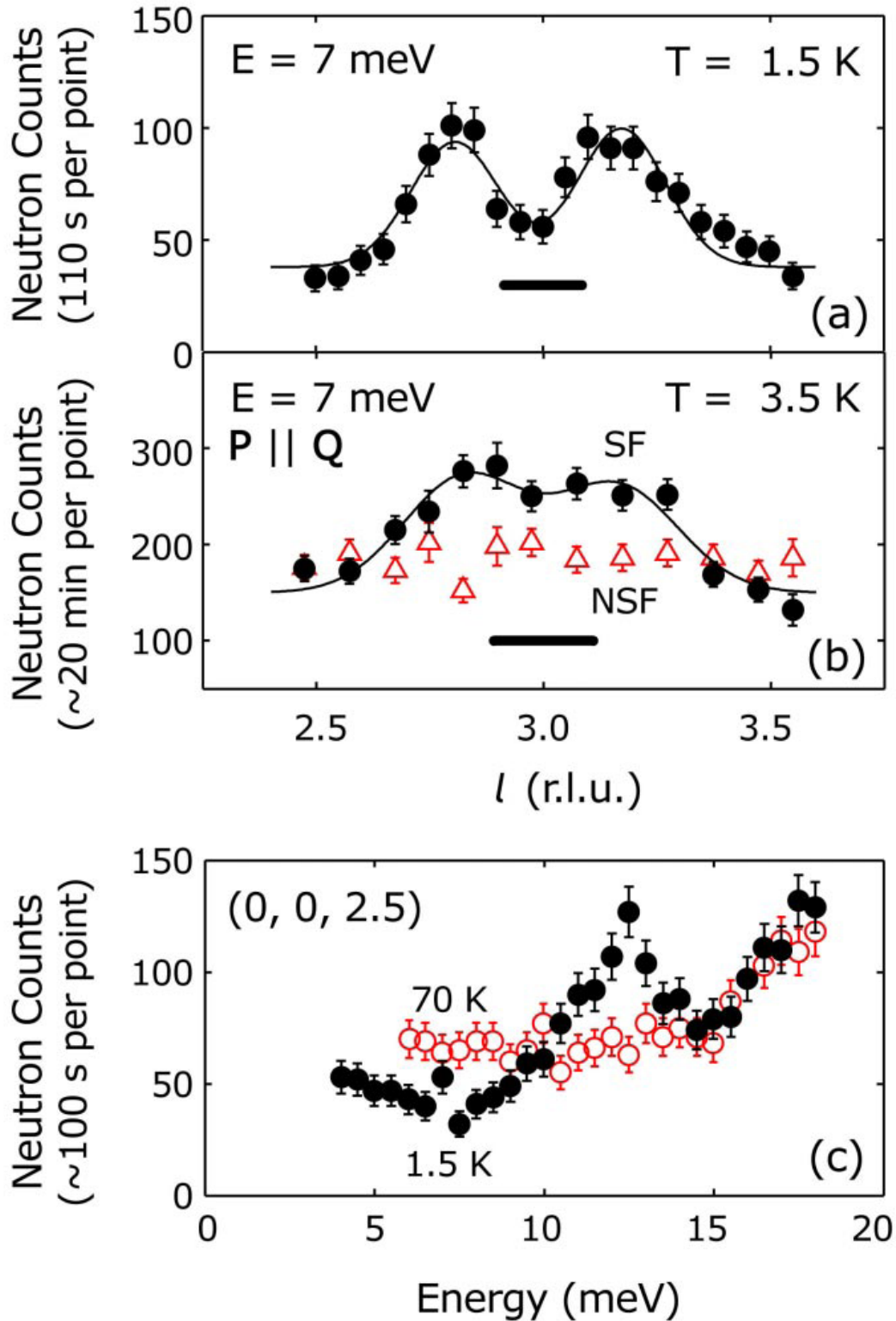


圖 4-15 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 單晶中子磁散射。(a)、(b)為固定以能量 $E = 7$ meV 沿著 $(0,0,l)$ 方向掃瞄。(c)為在 $T = 70$ K 與 $T = 1.5$ K，位置為 $(0,0,2.5)$ ，進行掃瞄[14]。

由圖 4-15 的數據 L. M. Helme 等人擬合出 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 單晶沿著 $(0,0,l)$ 的磁振子(magnon)色散關係(dispersion relation)(圖 4-16 左)。在 $l=2.5$ 與 $l=3.5$ 出現了峰值，但是在 $l=3$ 卻沒有訊號，表示在實空間中沿著 c 軸方向的磁性結構週期為晶格結構週期的兩倍(圖 4-16 右)。這樣自旋的排列證實 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 單晶在低溫具有 A-type 的反鐵磁結構[14]。

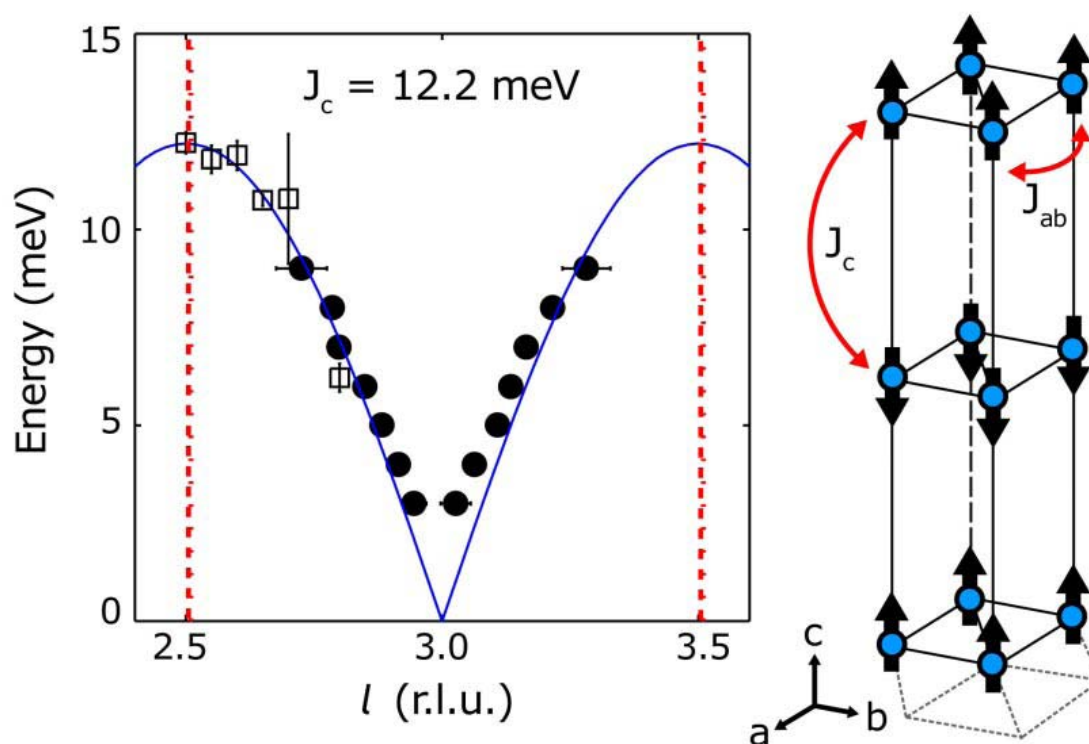


圖 4-16 左圖為 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 單晶在 $T=1.5$ K 沿著 $(0,0,l)$ 的磁振子色散關係。實心圓點為圖 (a) 固定能量掃描的數據，空心方格為圖 (c) 固定 l 掃描的數據，虛線為布里淵區邊界。右圖為根據左圖的自旋波(spin-wave)模型推斷出的磁性結構示意圖，交換常數(exchange constant)大小分別為 $J_{ab} = -6$ meV、 $J_c = 12.2$ meV[14]。

S. P. Bayrakci 等人[9]先在 2004 年的文獻中測量 $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 單晶的比熱、磁化率，指出 $T \sim 20 \text{ K}$ 有個 A-type 反鐵磁相變。接著隔年，與 L. M. Helme 等人同時間，發表了對 $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 單晶中子繞射測量的結果[15]，証實 $T \sim 20 \text{ K}$ 確實有個 A-type 反鐵磁相變。

由我們自己的實驗數據、眾學者的實驗推測，以及中子繞射強烈的實驗證據，我們確定 $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ ， $T = 22 \text{ K}$ 為一個 A-type 反鐵磁相變，並且自旋排列沿著 c 軸方向。

在 $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 單晶比熱數據中，我們還觀察到另一個被人忽視的相，即溫度 $T \sim 6 \text{ K}$ 有一個突起小包(圖 4-17)，相較於 $T = 22 \text{ K}$ 反鐵磁相變比熱數據出現一急劇變化的峰值，這緩慢變化的小包，我們推測 $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 單晶在此溫度僅形成短程有序排列(short-range ordering)。

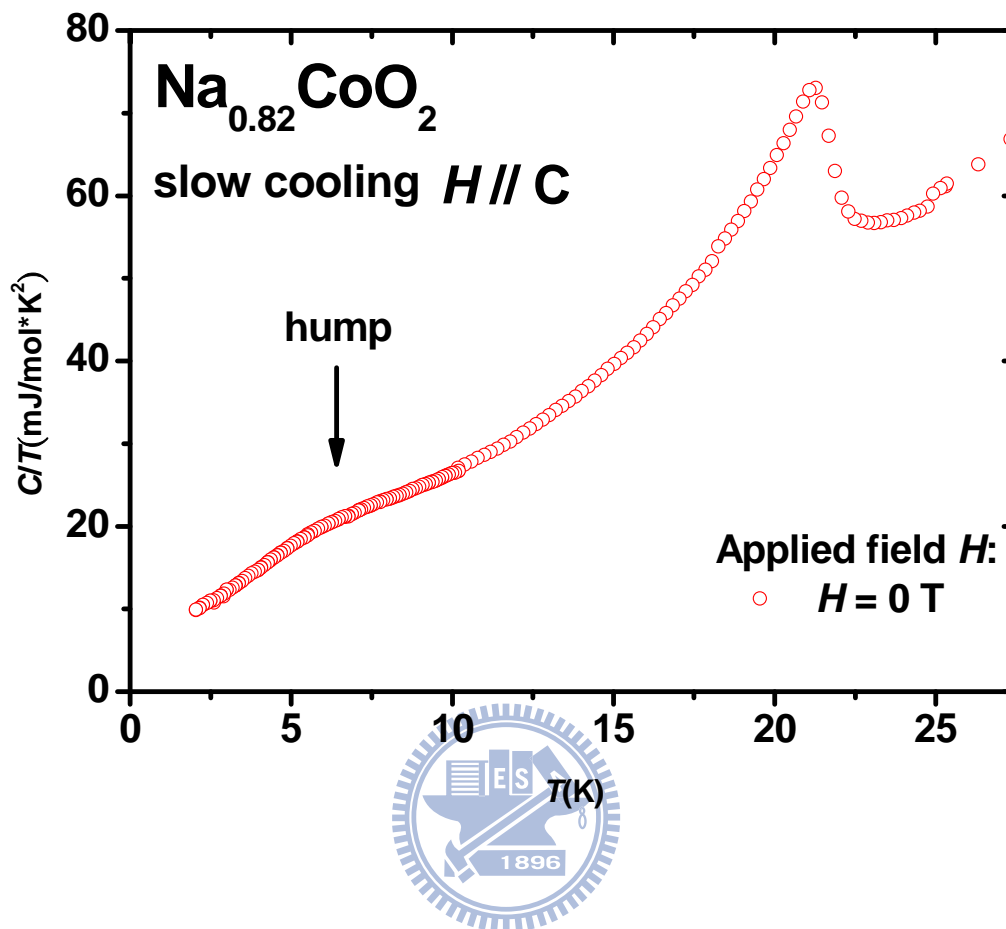


圖 4-17 $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 單晶 slow cooling 過程低溫比熱數據。

2004 年，B. C. Sales 等人[16]測量 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 單晶與粉末的比熱(圖 4-18(a))，將量得粉末比熱為基準，把單晶比熱數據與粉末比熱數據相減，得到圖 4-18(b)，在溫度大於 6 K 前，22 K 相變造成熵值的變化都在熵值守恆預期之內；但在溫度低於 6 K，熵值就出現非預期變化。B. C. Sales 等人在文獻中猜測為雜質或樣品本身的特性造成。

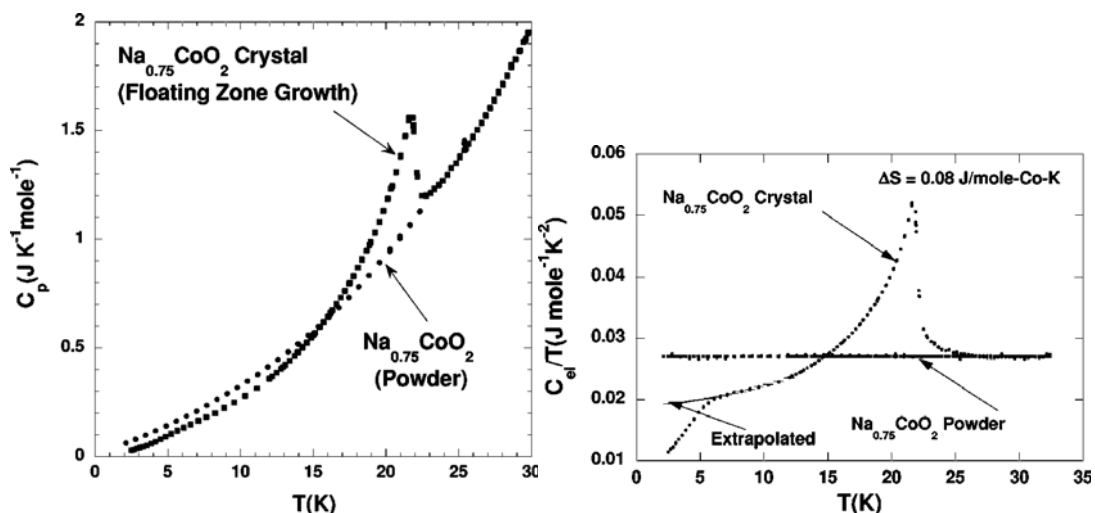


圖 4-18 (a) B. C. Sales 等人對 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 單晶與粉末測量的比熱數據。(b) 以 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 粉末為基準，單晶與粉末據比較，在 $T = 6 \text{ K}$ 出現非預期的轉折[16]。

將外加磁場下的比熱數據(圖 4-19)， $T = 2 \sim 6 \text{ K}$ 局部放大。在 $H \parallel c$ 中，我們可以觀察到外加磁場為 9 T 的時候，原本緩慢變化的小包突然被誘發出 anomaly；但 $H \parallel ab$ 時，就算 $H = 9 \text{ T}$ ，anomaly 也沒有被誘發出來。雖然 $H \parallel c$ ， $H = 9 \text{ T}$ 可以誘發出 anomaly，相變溫度卻向下偏移至 $T = 4 \text{ K}$ 。這些都是這個 $T = 6 \text{ K}$ 短程有序排列的特徵，並且是 $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 單晶本身在低溫的特性，但是究竟為何種相變，則需等待更多實驗證據的驗證。

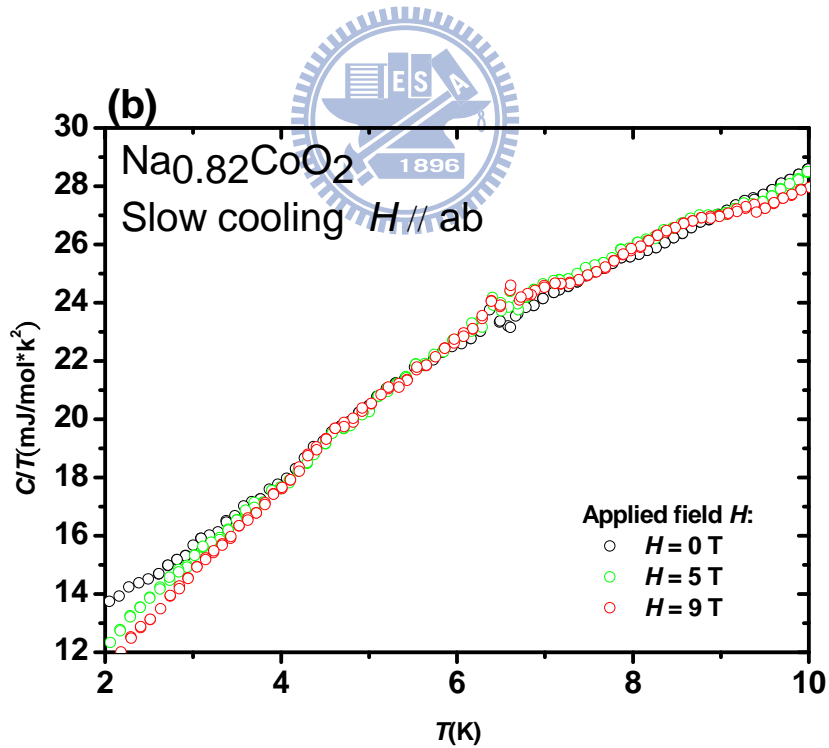
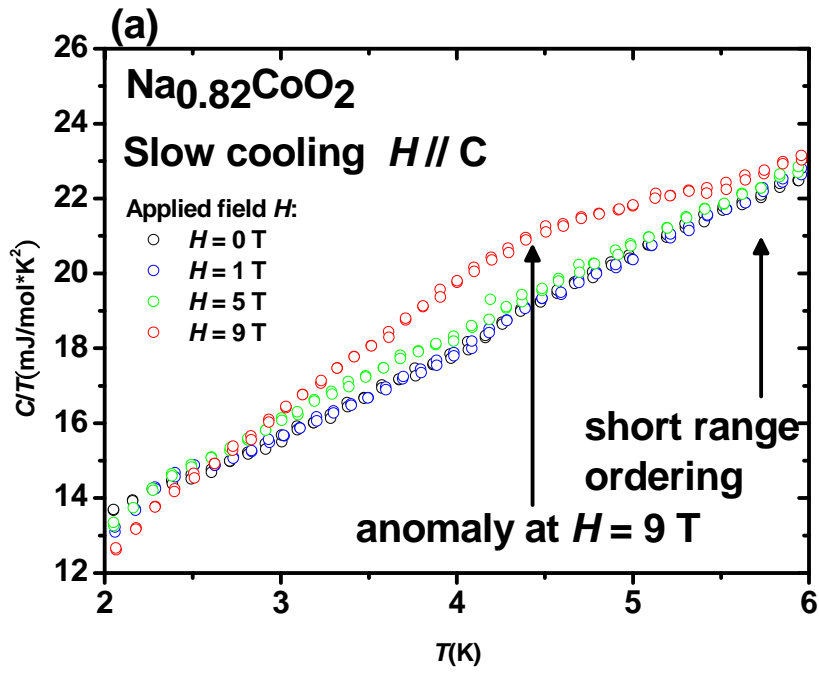
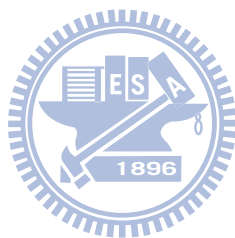


圖 4-19 Na_{0.82}CoO₂ 單晶 slow cooling 過程比熱數據，(a) $H // c$ ， $T = 2 \sim 6$ K，(b) $H // ab$ ， $T = 2 \sim 10$ K。

§4.1.4(c) $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶與 $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 單晶比較

對 $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 單晶與 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶測量不同溫度下磁化率(M)與外加磁場(H)的關係。從實驗室學長徐家治[11]對 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶 low entropy state, $H \parallel c$ 的測量中(圖 4-20), 可以看到在所有相變以上的溫度($T = 25$ K) M - H curve 呈現線性的變化, 為順磁態的特徵; 在 $T = 10$ K, M - H curve 帶有曲率, 但是將低外加磁場附近放大, 沒有出現磁滯(圖 4-21); $T = 2$ K 時, 將低外加磁場附近放大, 有出現磁滯(圖 4-22), 並且 M - H curve 在 $H \sim 4$ T 時磁化率突然升高, 顯示當外加磁場增大至 4 T 時, 將樣品轉變為鐵磁態。



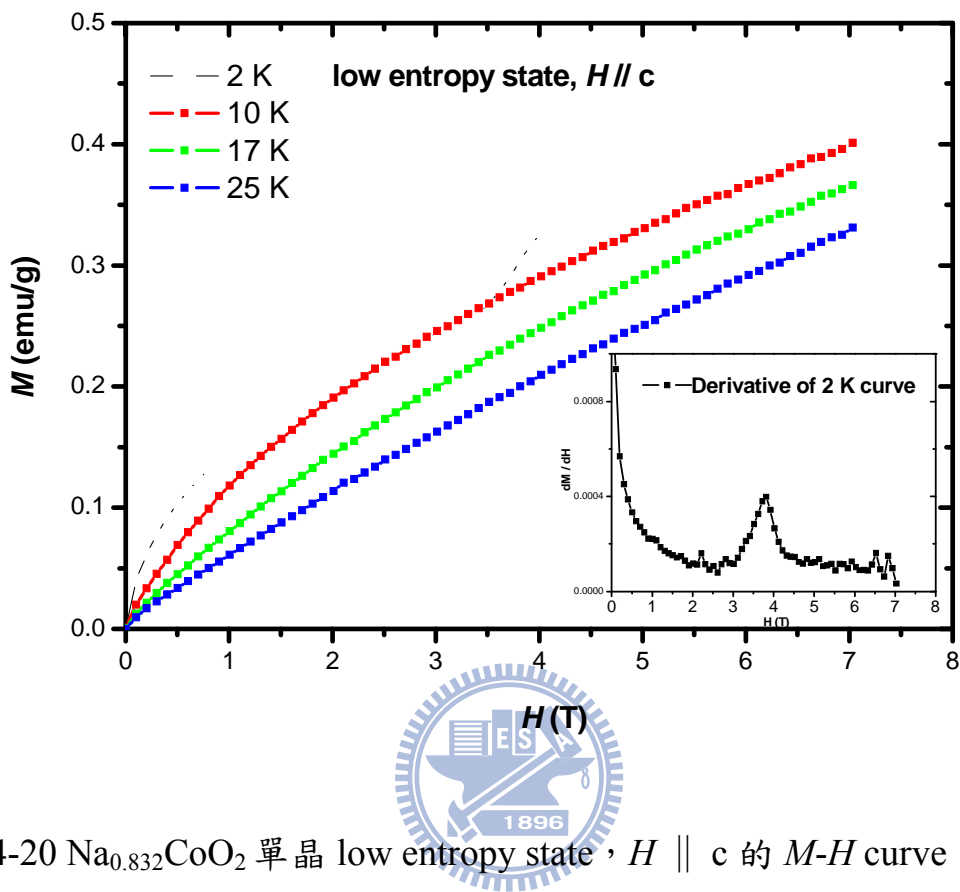


圖 4-20 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶 low entropy state, $H \parallel c$ 的 M - H curve, $T = 2, 10, 17, 25$ K。 $T = 2$ K 時 M - H curve 在 $H \sim 4$ T 時磁化率突然升高，表示樣品轉變為鐵磁態。插圖為 $T = 2$ K 時對磁化率微分的圖，轉折點出現在 $H = 3.7$ T [11]。(引用自徐家治碩士論文)。

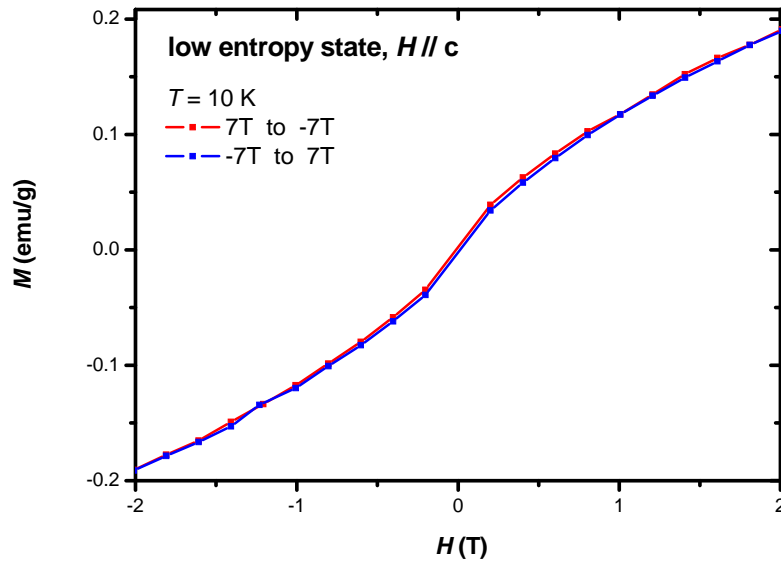


圖 4-21 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶 low entropy state, $H \parallel c$, $T = 10 \text{ K}$ 在 $H = \pm 2 \text{ T}$ 的

M - H curve 放大圖[11]。(引用自徐家治碩士論文)。

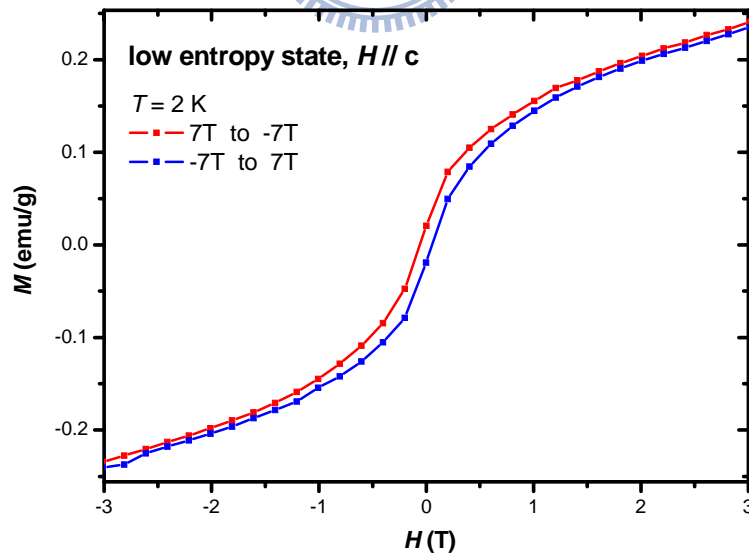


圖 4-22 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶 low entropy state, $H \parallel c$, $T = 2 \text{ K}$ 在 $H = \pm 2 \text{ T}$ 的

M - H curve 放大圖[11]。(引用自徐家治碩士論文)。

$\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 單晶 slow cooling, $H \parallel c$, 我們在三個溫度取 $M-H$ curve, 分別是 $T = 2, 10, 25$ K(圖 4-23)。在所有的相變溫度以上($T = 25$ K), 看到也是個順磁態的磁化率隨外加磁場變化; 在 $T = 10$ K, $M-H$ curve 帶有曲率, 但是放大低外加磁場部份, 則沒有磁滯(圖 4-24); $T = 2$ K 時, 將低外加磁場附近放大, 則有磁滯出現(圖 4-25), 推測 22 K 反鐵磁排列有傾斜 (canting) 的情形。雖然在 $T = 22$ K 就形成了反鐵磁態, 但 $T = 10$ K 時沒有出現磁滯, 到 $T = 2$ K 才出現磁滯, 猜測在較高溫度磁有序的距離比較短, 可視為許多小尺寸的 single domain particle, 隨溫度降低磁有序的距離才變得比較長。另外, 我們還測量了 $T = 7$ K 的 $M-H$ curve(圖 4-26), 有看到小的磁滯出現, 所以排除了 $T = 2$ K 的磁滯是由 6 K 的小包所形成的可能。

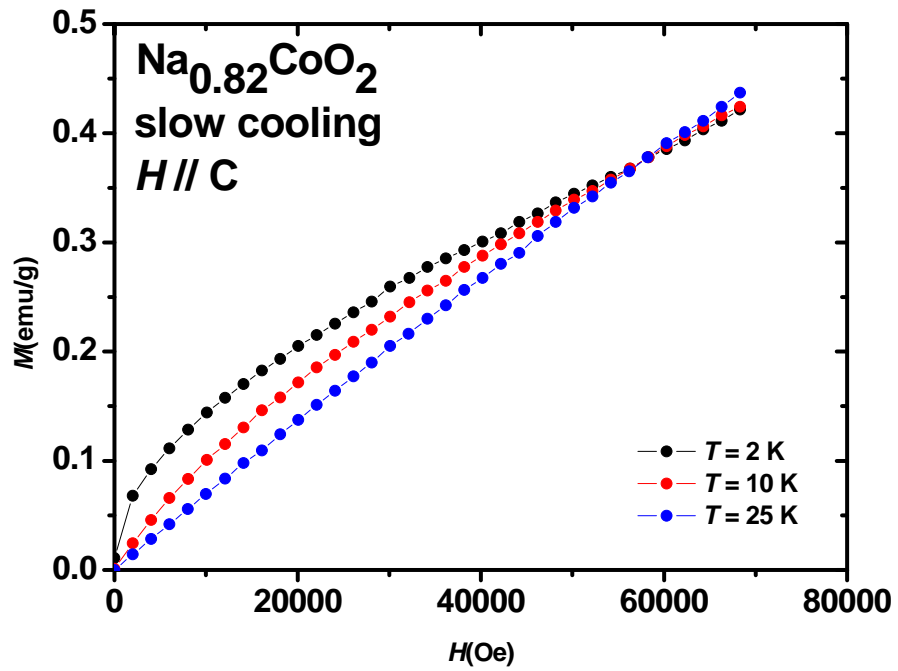


圖 4-23 $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 單晶 slow cooling, $H \parallel c$ 的 M - H curve, $T = 2, 10, 25$ K。

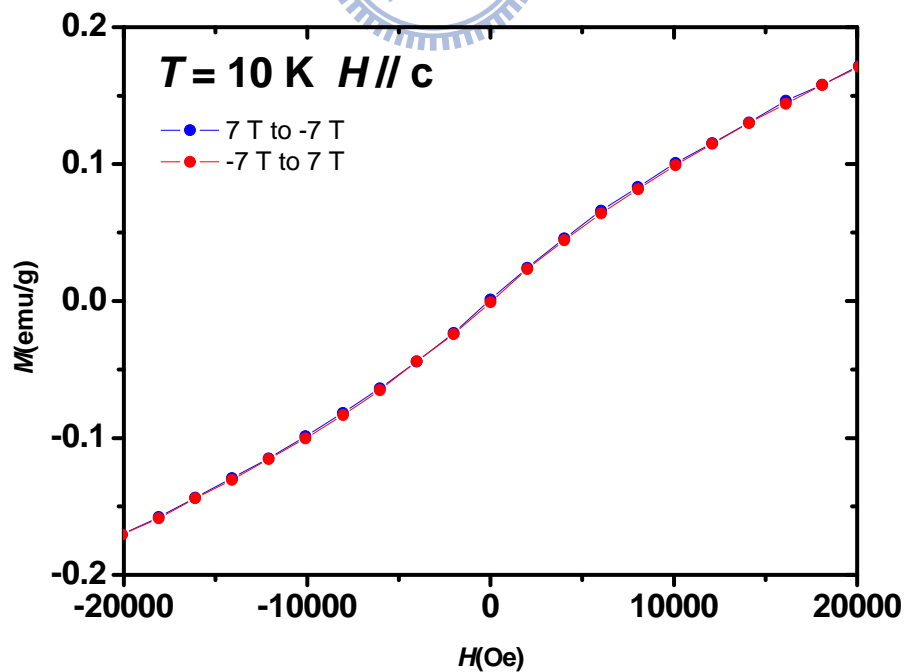


圖 4-24 $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 單晶 slow cooling, $H \parallel c$, $T = 10$ K 在 $H = \pm 2$ T 的 M - H

curve 放大圖，沒有磁滯出現。

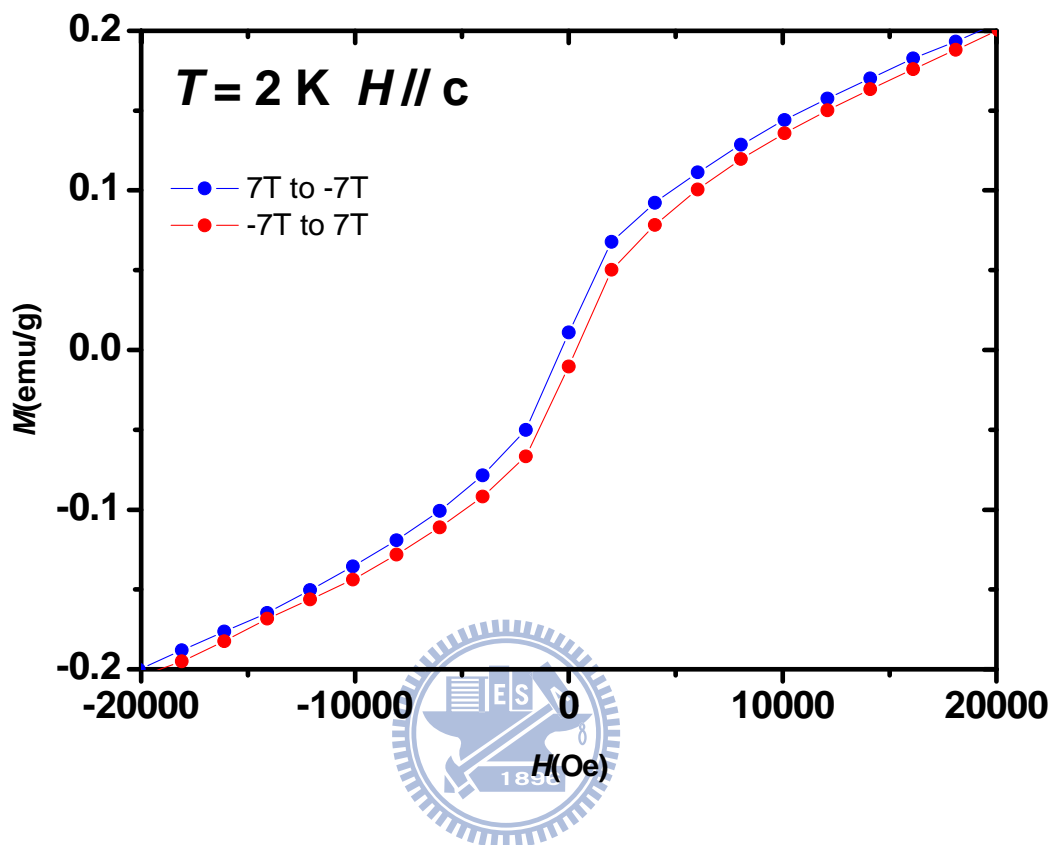


圖 4-25 $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 單晶 slow cooling, $H \parallel c$, $T = 2 \text{ K}$ 在 $H = \pm 2 \text{ T}$ 的 M - H

curve 放大圖，有磁滯出現。

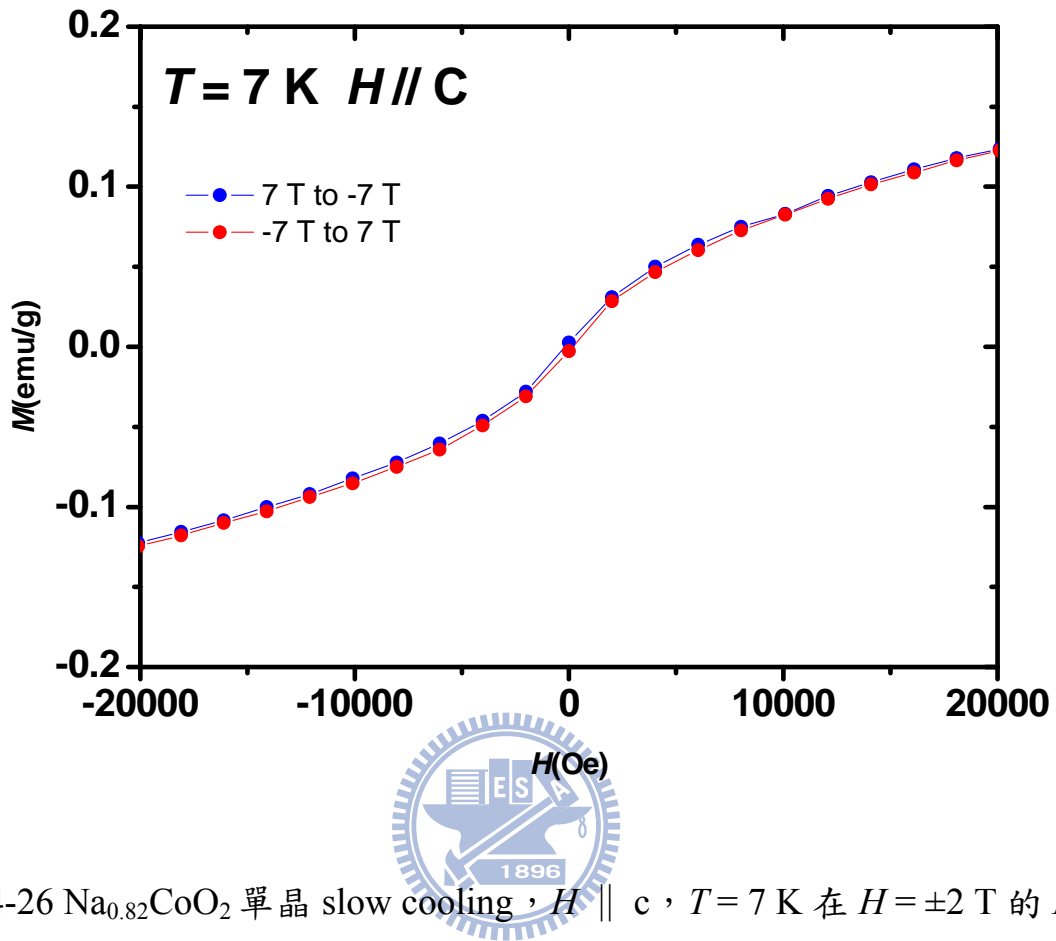


圖 4-26 $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 單晶 slow cooling, $H \parallel c$, $T = 7 \text{ K}$ 在 $H = \pm 2 \text{ T}$ 的 M - H curve 放大圖，可看到些微的磁滯。

最後，我們將兩個樣品 $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 單晶與 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶 slow cooling, $H \parallel c$, $T = 2 \text{ K}$ 時的 M - H curve 疊在一起比較(圖 4-27)。兩個樣品有著差不多大小的磁化率(M)以及磁滯曲線(圖 4-28)。這暗示 $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 單晶與 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶雖然相變溫度一個在 22 K ，一個在 8 K ，但是兩個相變有著相同的成因。

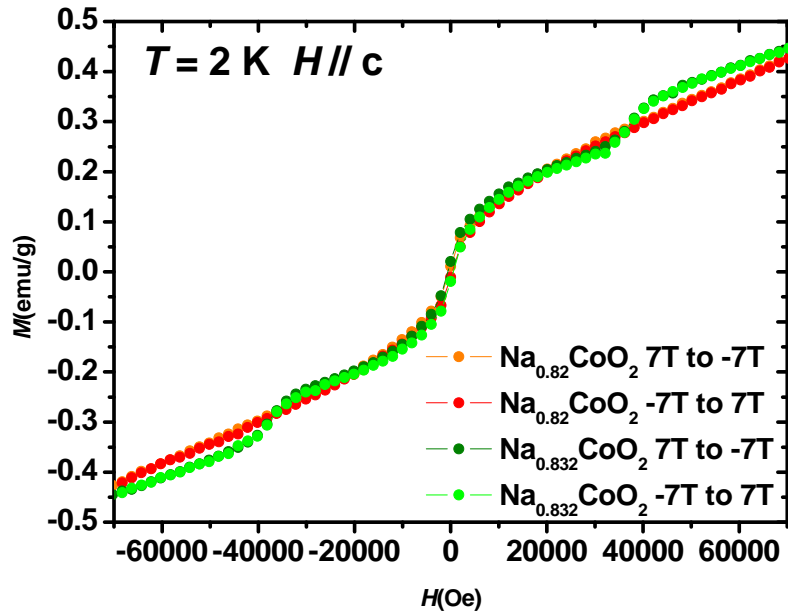


圖 4-27 $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 單晶與 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶 slow cooling, $H \parallel c$, $T = 2 \text{ K}$

的 $M-H$ curve。

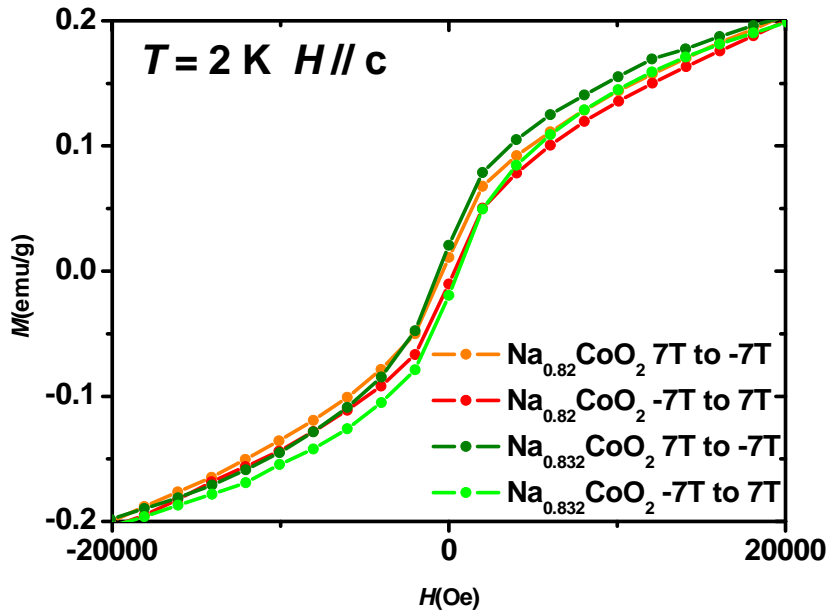


圖 4-28 $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 單晶與 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶 slow cooling, $H \parallel c$, $T = 2 \text{ K}$

磁滯的放大圖。

至此我們對 $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 單晶與 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶做了一般性的介紹，也對各個磁性相變做了討論。我們可以確認 $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 單晶與 $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶^註雖然在成分上只差了 1% 的 Na 含量，但完全變成兩個不同的樣品。 $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 單晶具有 22 K 相變與 6 K 的 anomaly，而 $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶具有 8 K 與 16 K 兩個相變。

為了驗證這個論點，我們另外拿了一個 $\text{Na}_{0.82+\delta}\text{CoO}_2$ 單晶樣品測量低溫比熱($\text{Na}_{0.82+\delta}\text{CoO}_2$ 單晶為 $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 混有一點 $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 的單晶)，降溫採用 slow cooling，在圖 4-29 中我們可以清楚的看到共出現了四個轉折，分別在 22 K、16 K、8 K、6 K，同時出現了 $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 單晶的特徵與 $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶的特徵。接著外加磁場 9 T， $H \parallel c$ (圖 4-30(a))，可以看到相變在磁場中的變化。我們將 $T = 2 \sim 10$ K 放大，清楚的看到原本 6 K 的小包被磁場誘發為 anomaly，並且 8 K 的相變依然存在，也因此推斷 6 K 與 8 K 為兩個不同成分造成的相變(圖 4-30(b))。

註：這裡所指 $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 單晶與 $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶的鈉成分標示是依據圖 4-33 周方正教授所標示 Na_xCoO_2 成分，非指我們所測量的三個樣品。

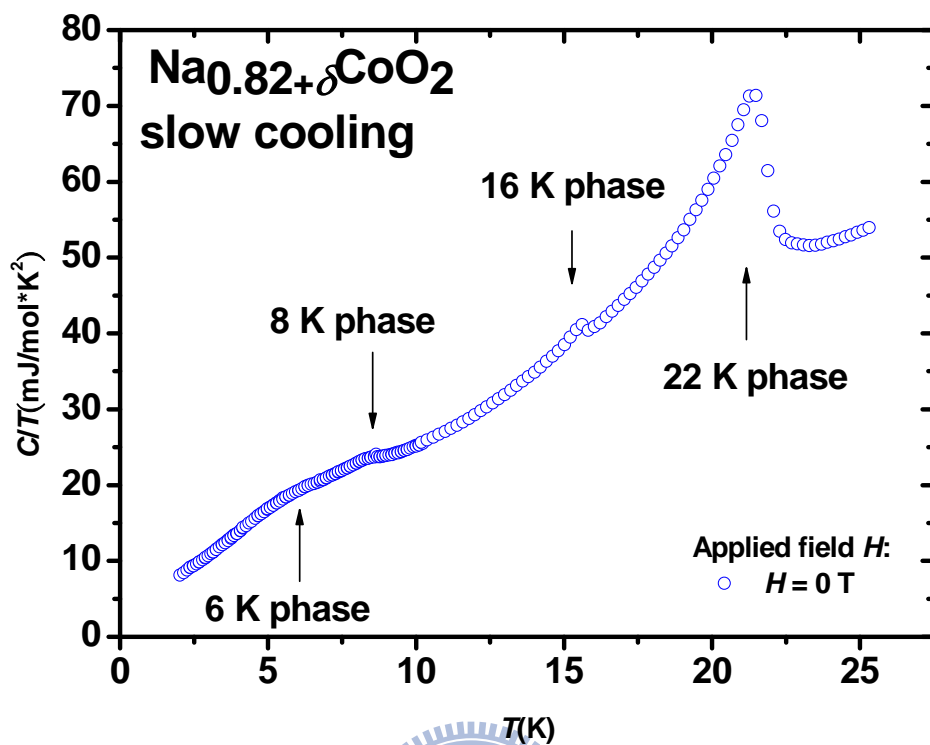


圖 4-29 $\text{Na}_{0.82+\delta}\text{CoO}_2$ 單晶低溫比熱 ($\text{Na}_{0.82+\delta}\text{CoO}_2$ 單晶為 $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 混有一點 $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 的單晶), slow cooling。同時出現了 $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 單晶的 22 K 相變與 6 K 的 anomaly, 以及 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶的 8 K 與 16 K 相變。

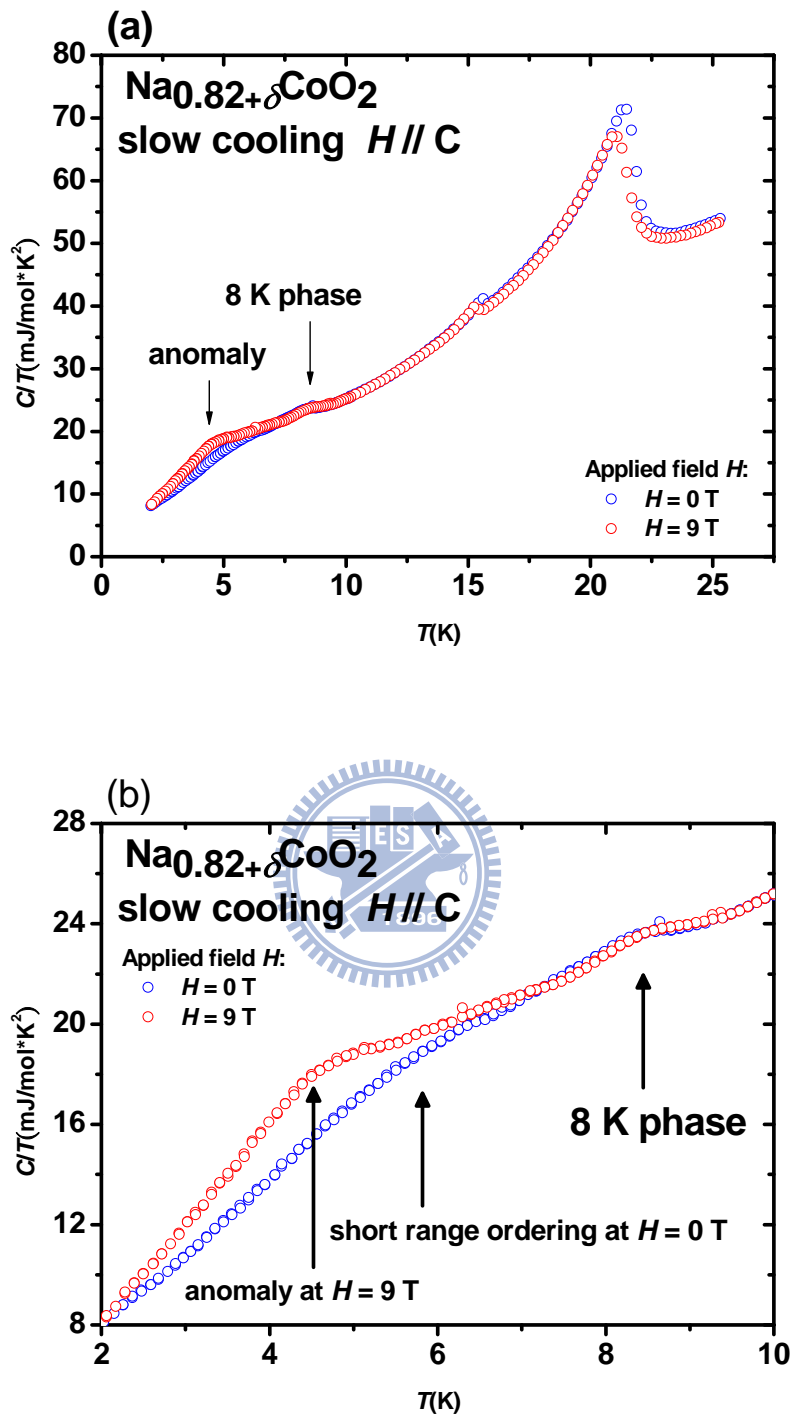


圖 4-30 外加磁場 9 T， $H \parallel c$ ， $\text{Na}_{0.82+\delta}\text{CoO}_2$ 單晶低溫比熱。(a) $H = 9$ T 時，4 K anomaly 被誘發出來，同時 8 K 的相變仍然存在。(b) $T = 2 \sim 10$ K 的局部放大圖，6 K 的相變被誘發為 4 K anomaly，相變溫度向下偏移了

$\Delta T \cong 2 \text{ K}$ 。

從實驗現象上我們清楚的看到 $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 單晶與 $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶的不同，但是樣品本身在這 1% 的差異上到底發生了什麼事情，則需要大家更多的努力。

提供我們單晶樣品的周方正教授在 2008 年從勞氏 X-Ray 繞射(Laue X-Ray diffraction)分析 $\text{Na}_{0.84}\text{CoO}_2$ 具有 $\sqrt{13}a \times \sqrt{13}a$ 的超晶格(super lattice)，並提出了一個超晶格模型(圖 4-31)[17]。超晶格中 Na 離子有兩種位置，分別為 Na(1)與 Na(2)，由於超晶格中頂點的 Na 離子會正對上下層的 Co 離子，我們將這位置令為 Na(1)，其空間座標為(0,0,1/4)，而 Na(2)空間座標為(2/3,1/3,1/4)。假設 Na 離子可以填滿成 $x = 1$ ，則 $x = 1 - \frac{2}{13} \approx 0.84$ ，表示 $\sqrt{13}a \times \sqrt{13}a$ 超晶格內每層 Na 離子會有兩個空位(vacancy)，並且這兩個空位不是隨機的出現，而會是連續的出現(圖 4-31(a))。雙空位的出現，對 Na^+ 離子而言宛如一個負電位離子，為了降低能量，原本在 Na(2)位置的 Na 離子會跑到 Na(1)的位置，形成一組看似三個 Na(2)空位夾一個 Na(1)位置 Na 離子的雙空位(divacancy)。

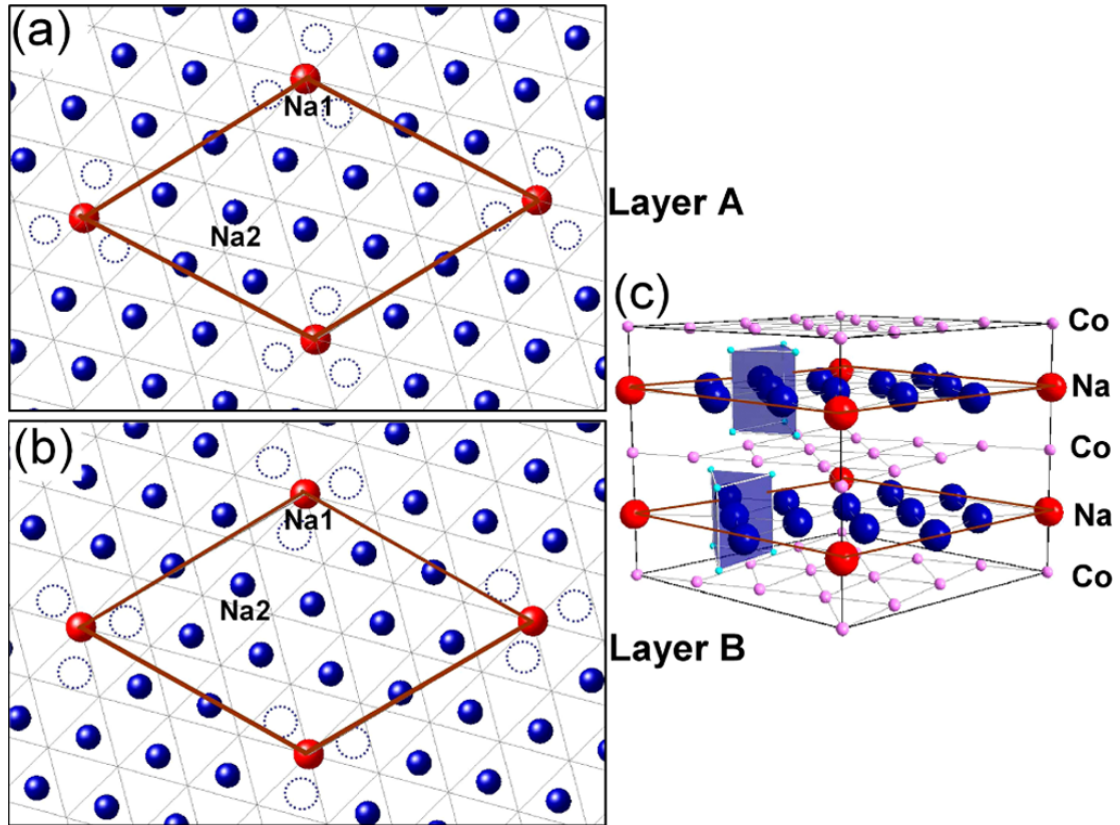


圖 4-31 $\text{Na}_{0.84}\text{CoO}_2$ 的 $\sqrt{13}a \times \sqrt{13}a$ 超晶格模型，其中紅色圓球為位於 Na(1) 位置的 Na 離子，藍色圓球為位於 Na(2) 位置的 Na 離子，粉紅色圓球為 Co 離子，虛線圓圈則為 Na(2) 位置空位。(a)、(b) 為二維 Na 離子層 Na 離子分布示意圖，可以有 A、B 兩種分佈。(c) 三維的超晶格模型示意圖[17]。

周教授在文獻中還提到更多空位時的排列方式。若是有三個 Na(2) 位置空位連續出現，則會有三個 Na 離子跑到 Na(1) 位置，形成六個空位夾三個 Na 離子，這稱為三空位(trivacancy)[17]。

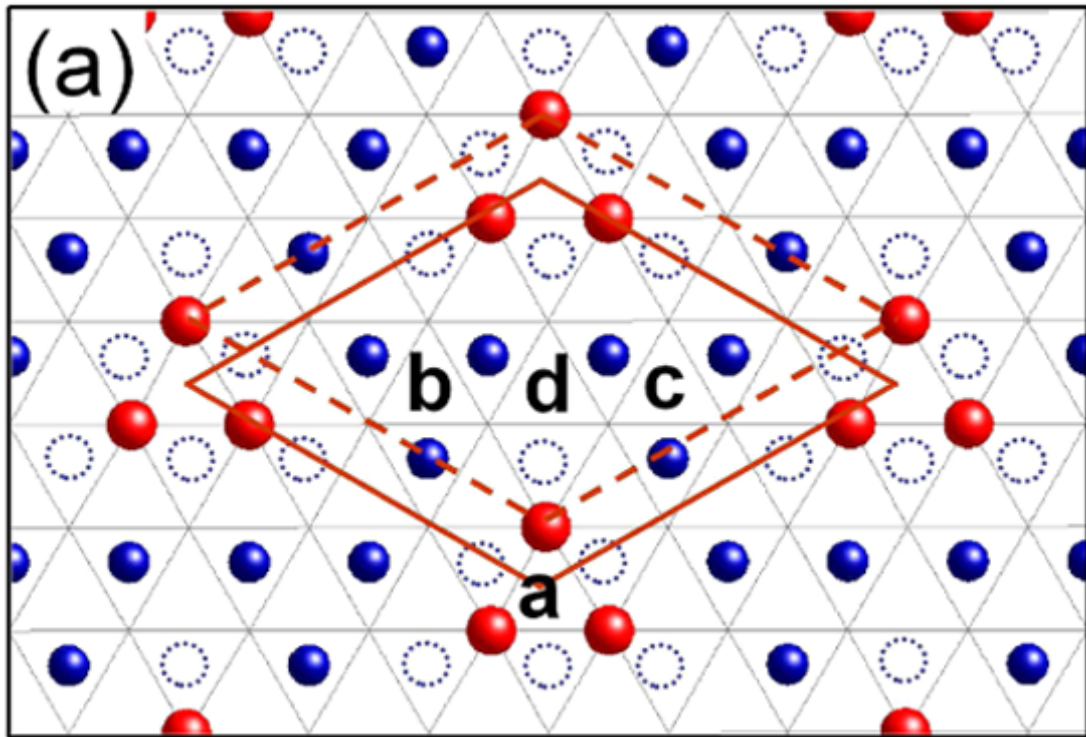


圖 4-32 二維 Na 離子層示意圖。其中紅色圓球為位於 Na(1)位置的 Na 離子，藍色圓球為位於 Na(2)位置的 Na 離子，虛線圓圈則為 Na(2)位置空位。六個空位夾三個 Na 離子形成三空位(trivacancy)[17]。

今年，周教授由磁化率、比熱以及勞氏X-Ray繞射等數據建構出更完整一系列高Na含量 Na_xCoO_2 ($x > 0.71$)模型的相圖(圖4-33)[18]。 $\sqrt{13}a \times \sqrt{13}a$ 超晶格中每層Na應該有13個Na離子， $\text{Na}_{0.84}\text{CoO}_2$ 代表每層Na離子層少兩個Na離子形成雙空位。從 $x = 0.846 = \frac{11}{13}$ 出發， $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 為 $x = 0.833 = 0.846 - \frac{1}{6} \times \frac{1}{13}$ ，表示每六層Na離子層會有一層Na離子層少一個Na離子，而這層就形成三空位層，如此週期排列； $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 為 $x = 0.82 = 0.846 - \frac{2}{6} \times \frac{1}{13}$ ，表示每三層Na離子層會有一層Na離子層少一個Na離子，換句話說，每三層就出現一個三空位層，週期排列。也就因為這些三空位層出現週期的不同，造成Co離子

層彼此交互作用力的差異，反應在反鐵磁相變溫度 $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 是8 K， $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 是22 K。

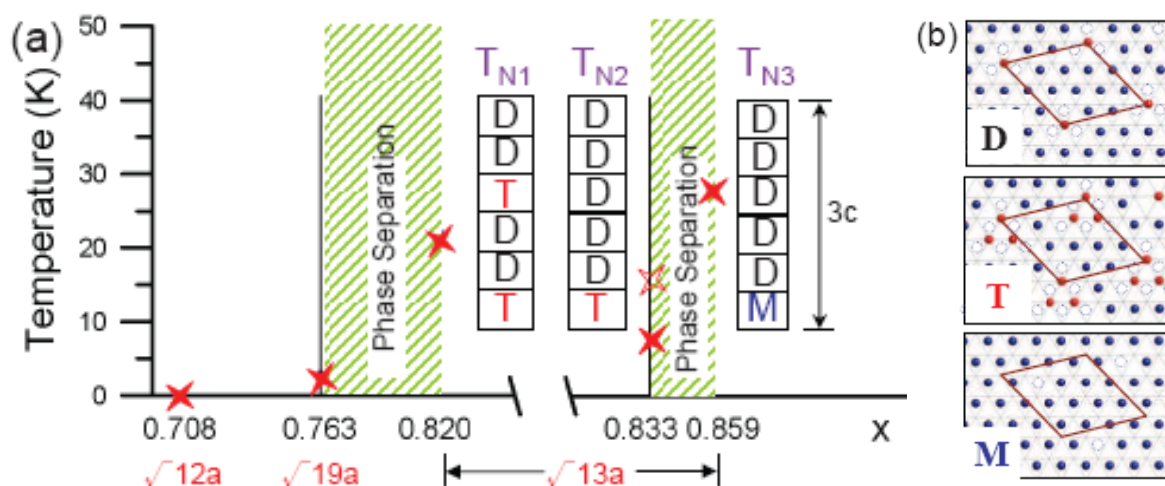


圖 4-33 Na_xCoO_2 ($0.71 < x < 0.86$) 相圖及推疊模型。橫軸為納含量，縱軸為溫度。最下行為超晶格邊長。M 為單空位(monovacancy)層，D 為雙空位(divacancy)層，T 為三空位(trivacancy)層[18]。

§4.1.4(d) $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶實驗

我們拿另一塊 $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶樣品進行磁化率的量測。「wait for 3 hrs at 250 K」是以 10 K/min 降溫至 $T = 250$ K，在 $T = 250$ K 持溫 3 小時，接著再以 10 K/min 降溫至 $T = 2$ K，這樣的降溫方式與直接以 0.5 K/min 降溫至 $T = 2$ K 的方式都可以得到 low entropy state。詳細的實驗驗證請參考實驗室學長徐家治論文[11]。「fast cooling」是以 10 K/min 降溫至 $T = 2$ K。

圖 4-34 是以「wait for 3 hrs at 250 K」的方式降溫，外加磁場 $H \parallel c$ ，

大小為 100 Oe 下的 $M-T$ 圖，不意外的在 $T=8$ K 看到一個相變，這是 low entropy state 的特徵。還可以在 $T=22$ K 看到有明顯的磁性相變。除此之外， $T=16$ K 也有個相對不明顯的相變，這是 high entropy state 的特徵。

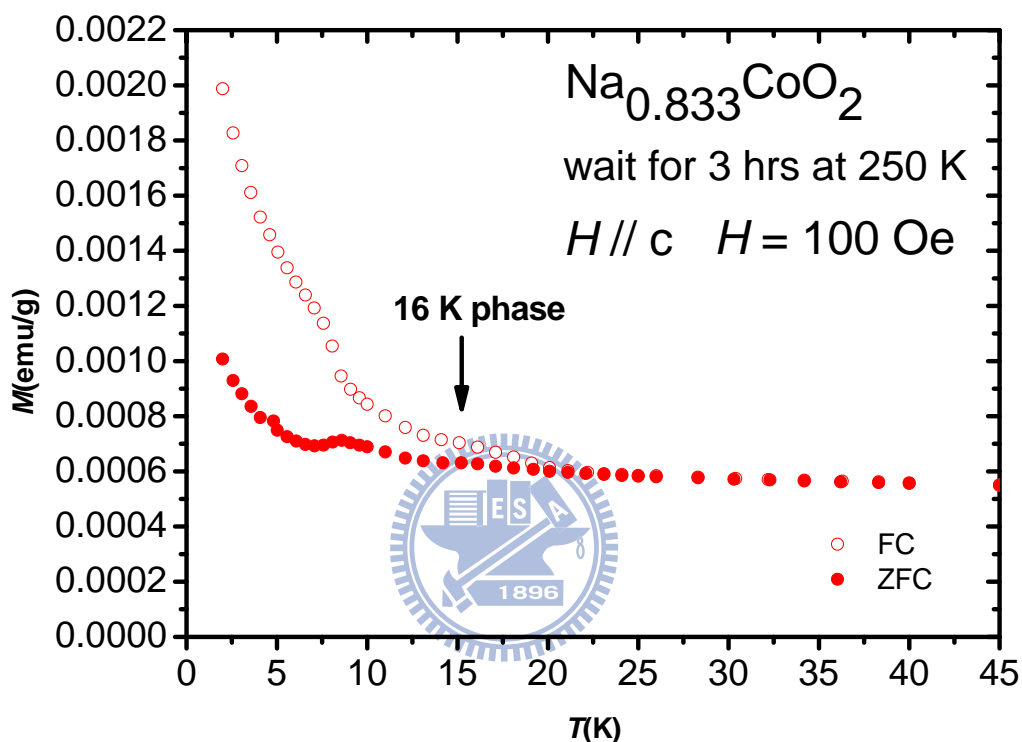
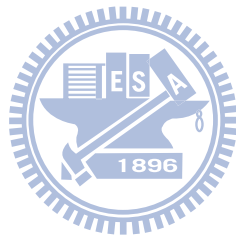


圖 4-34 $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶 wait for 3 hrs at 250 K, $H \parallel c$, $H = 100$ Oe 的 $M-T$ curve。可以分別在 $T=22, 16, 8$ K 看到相變。

接著我們將外加磁場加大至 1 T，再做一次測量，得到圖 4-35 的結果。把 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 的結果(圖 4-36)拿來比較，可以很明顯看到，在 $H = 1$ T 時， $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 在 $T = 16$ K 有個明顯的相變。這樣結果指出，這次 $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶樣品經過 wait for 3 hrs at 250 K 方式降溫，雖然有 low entropy state 生

成，但是 high entropy state 仍然佔有很大的比例成分。比較 $H = 7 T$ 的 $M-T$ 圖(圖 4-37 及圖 4-38)，也可以明顯看出 high entropy state 所造成的影響。



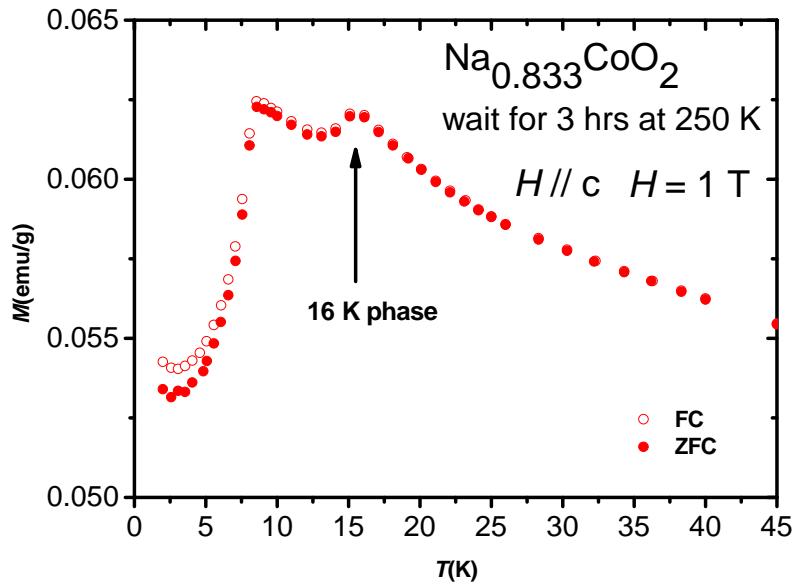


圖 4-35 $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶 wait for 3 hrs at 250 K, $H \parallel c$, $H = 1 \text{ T}$ 的 M - T curve。

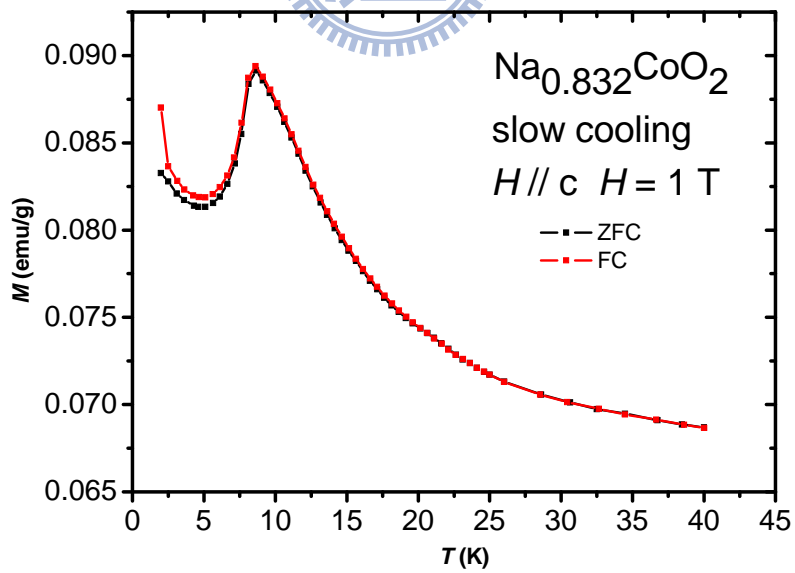


圖 4-36 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶 slow cooling, $H \parallel c$, $H = 1 \text{ T}$ 的 M - T curve [11]。

(引用自徐家治碩士論文)。

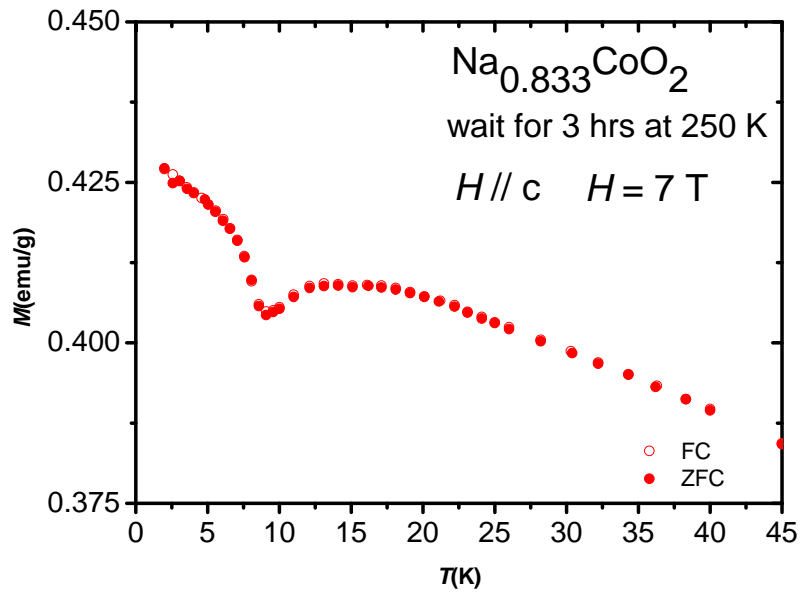


圖 4-37 $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶 wait for 3 hrs at 250 K, $H \parallel c$, $H = 7 \text{ T}$ 的 M - T curve。

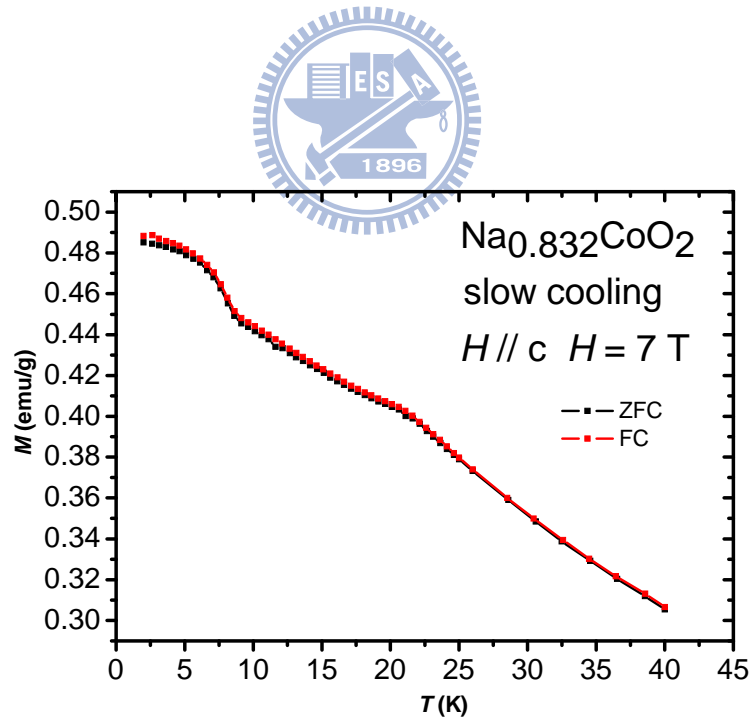


圖 4-38 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶 slow cooling, $H \parallel c$, $H = 7 \text{ T}$ 的 M - T curve [11]。

(引用自徐家治碩士論文)。

我們改變不同的降溫方式，企圖讓 high entropy state 的成分減為零。我們分別採用三種方式，第一：直接以降溫速率 0.5 K/min 降至 $T=2$ K (簡稱 rate = 0.5 K/min)；第二：以 10 K/min 降溫至 $T=250$ K，在 $T=250$ K 持溫 3 小時，接著再以 10 K/min 降溫至 $T=2$ K (簡稱 wait for 3 hrs at 250 K)；第三：是以 10 K/min 降溫至 $T=250$ K，在 $T=250$ K 持溫 5 小時，接著再以 10 K/min 降溫至 $T=2$ K (簡稱 wait for 5 hrs at 250 K)，結果如圖 4-39。我們發現等待時間拉長，high entropy state 的成分確有減少，但在有限等待時間內，high entropy state 的成分並不容易消除，這與實驗室學長徐家治測量 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶的結果並不相同。

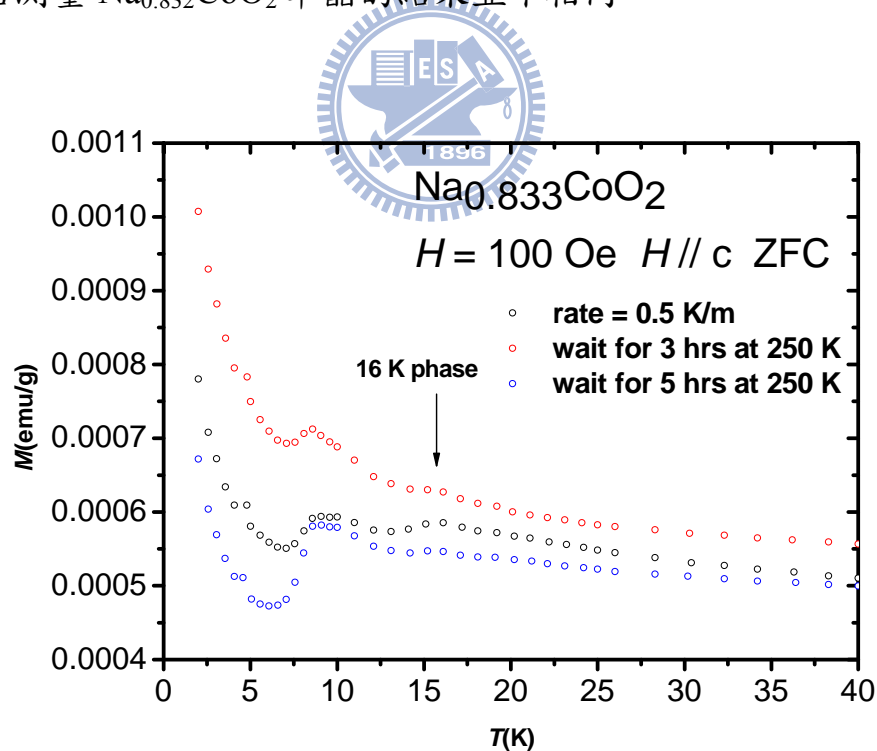


圖 4-39 改變不同降溫方式， $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶 $H \parallel c$ ， $H = 100$ Oe 的 M - T curve。16 K 相變並不易消除。

$\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶樣品磁化率對溫度變化的測量我們不只測量到 $T = 40$ K，我們還往上延伸至 $T = 300$ K。我們先比較 $H \parallel ab$ ， $H = 100$ Oe，wait for 3 hrs at 250 K 與 fast cooling 的 $M-T$ curve (圖 4-40(a))，在 wait for 3 hrs at 250 K 的數據中，溫度約 50 K 有個轉折，猜測有個相變存在，同樣的溫區，fast cooling 則沒有轉折。當外加磁場變大，在 wait for 3 hrs at 250 K $H = 1$ T 與 $H = 7$ T 的數據仍然在 $T \sim 50$ K 存有相變；而 fast cooling 依然沒有轉折(圖 4-40(c)、(e))。改變外加磁場方向為 $H \parallel c$ ， $T \sim 50$ K 的相變還是只出現在 slow cooling $M-T$ curve 中，但是要當 $H > 1$ T 時才比較明顯(圖 4-41)。這是一個未知的相變，有趣的是這相變也隨降溫速率而變化，換言之，是與 $T = 280$ K 到 $T = 200$ K 鈉離子的機動性(mobility)有關。

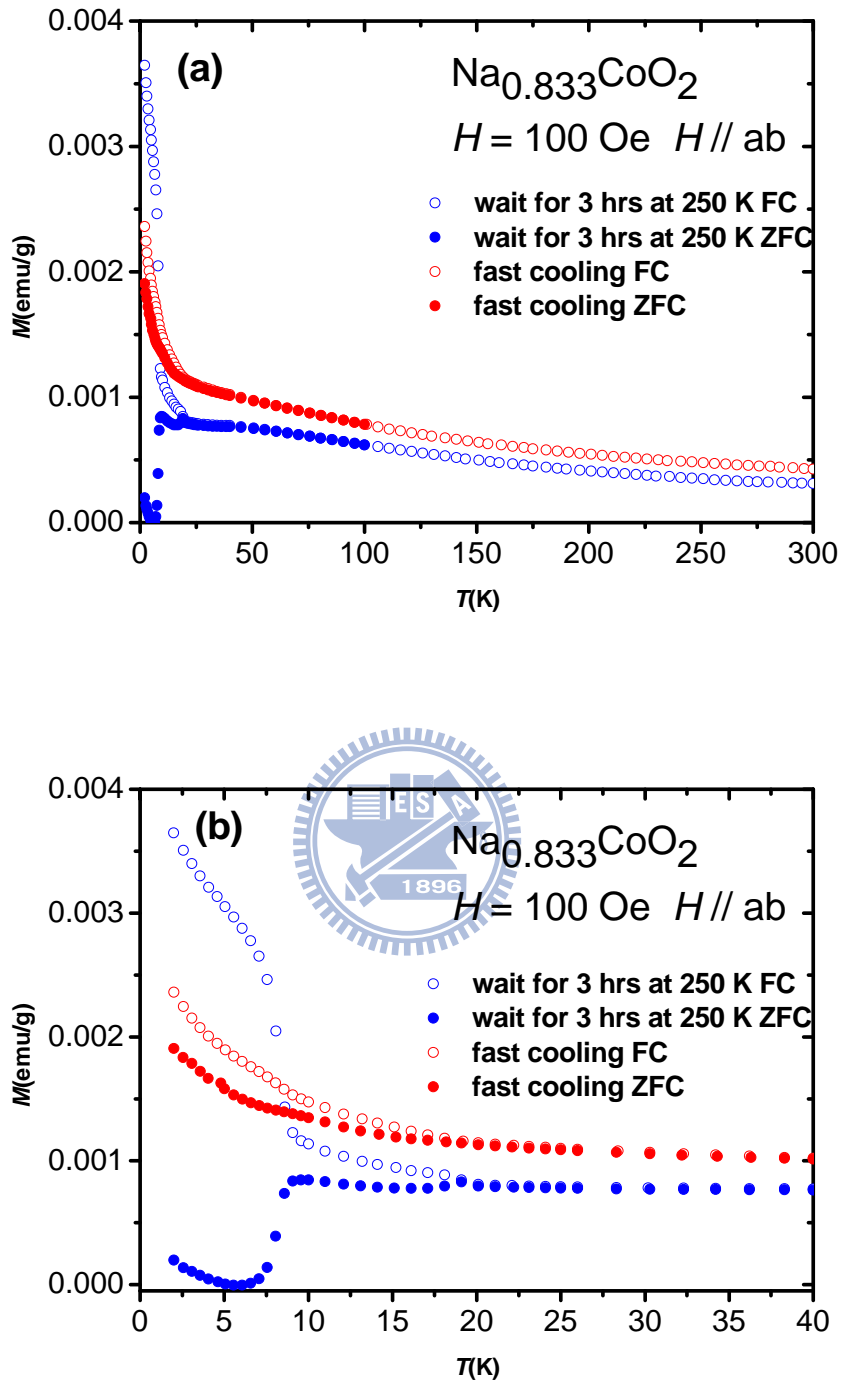


圖 4-40 (a) $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶 $H // ab$, $H = 100$ Oe 時 wait for 3 hrs at 250 K (藍色) 與 fast cooling (紅色) 的 M - T curve 比較。(b) $T < 40$ K 的區域放大圖。

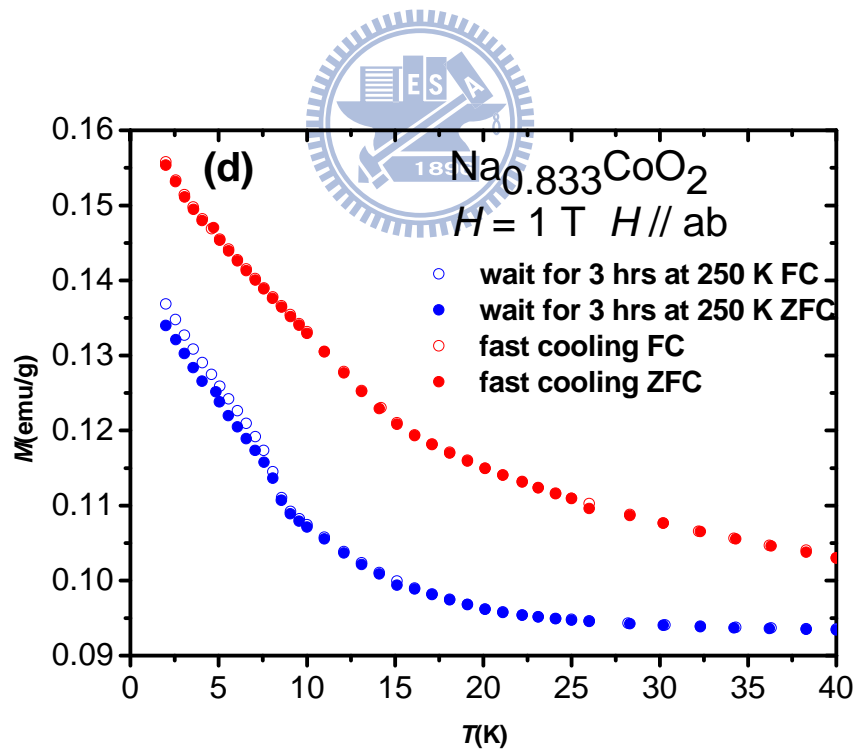
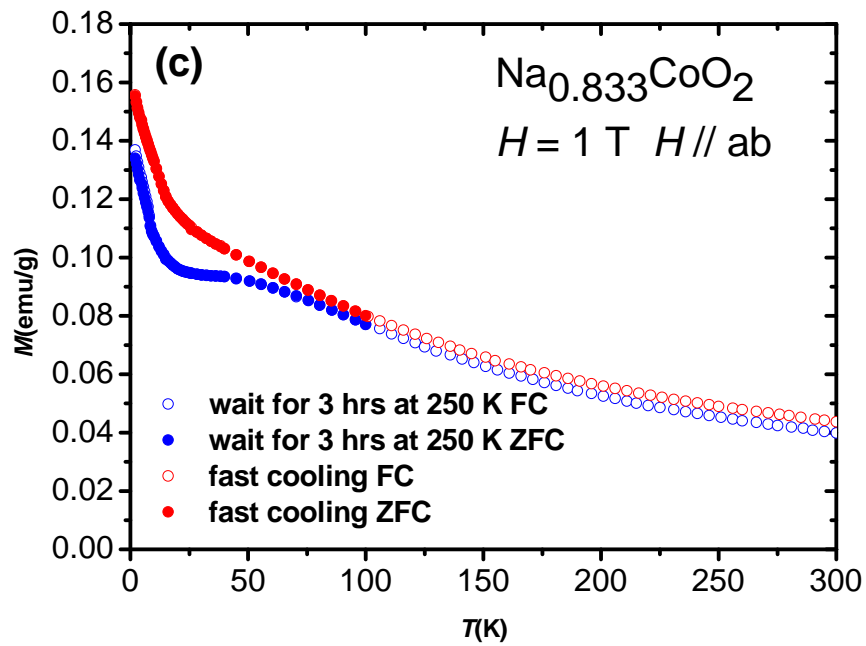


圖 4-40 (c) $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶 $H // ab$, $H = 1 \text{ T}$ 時 wait for 3 hrs at 250 K (藍色)

與 fast cooling (紅色) 的 M - T curve 比較。(d) $T < 40 \text{ K}$ 的區域放大圖。

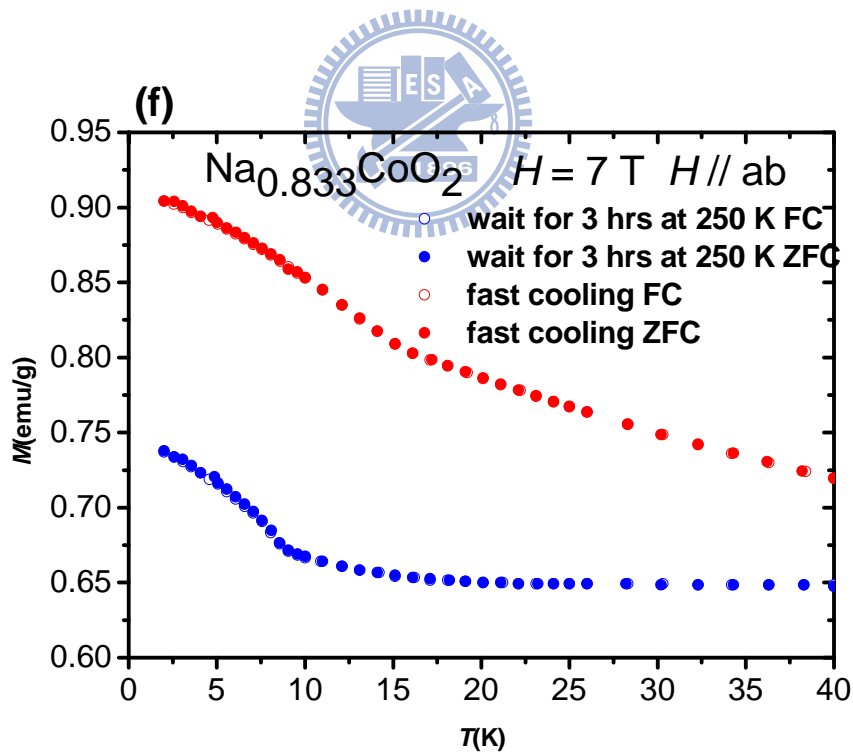
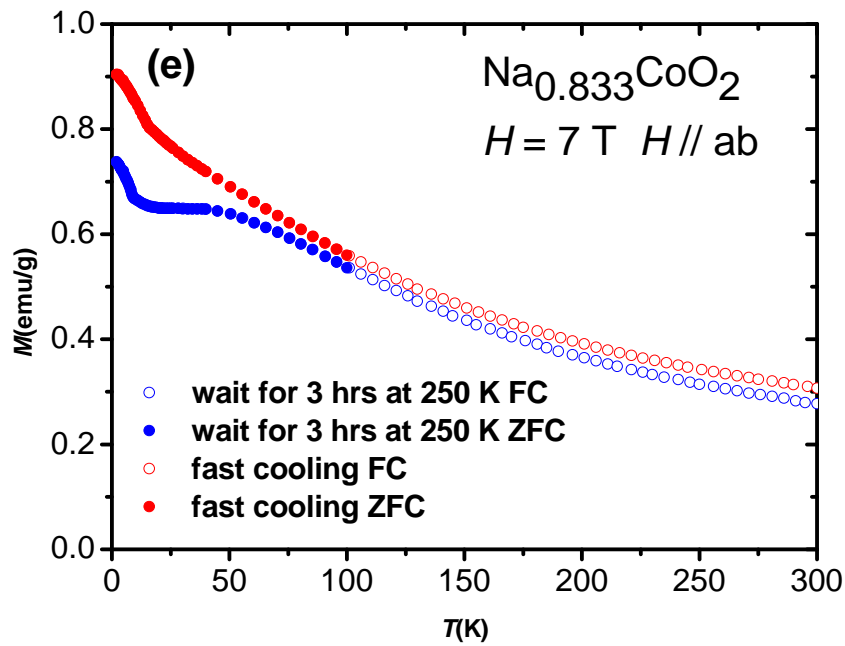


圖 4-40 (e) $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶 $H // ab$, $H = 7 \text{ T}$ 時 wait for 3 hrs at 250 K (藍色)

與 fast cooling (紅色)的 $M-T$ curve 比較。(f) $T < 40 \text{ K}$ 的區域放大圖。

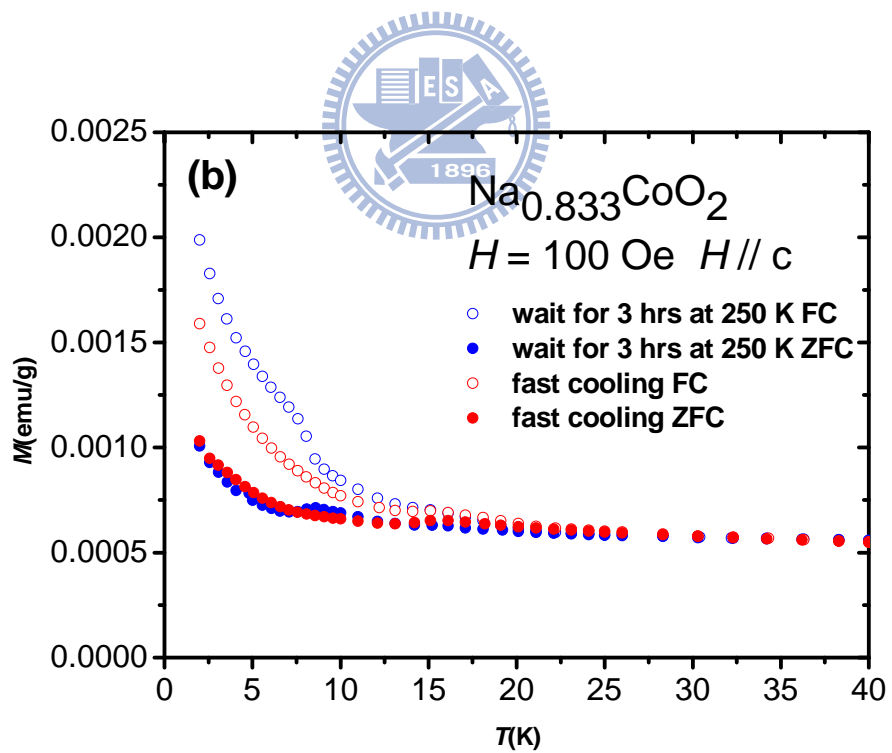
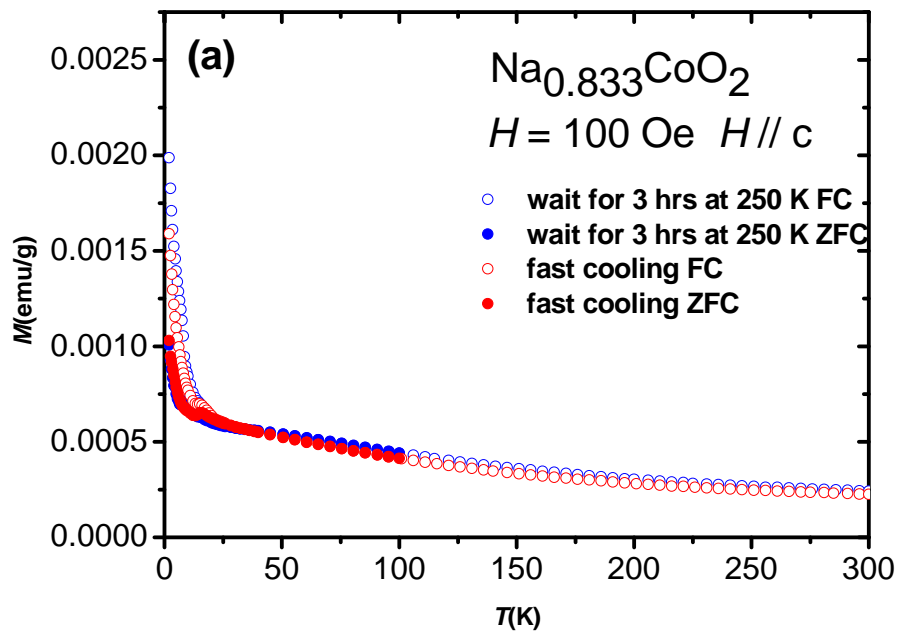


圖 4-41 (a) $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶 $H // c$, $H = 100 \text{ Oe}$ 時 wait for 3 hrs at 250 K (藍色) 與 fast cooling (紅色) 的 M - T curve 比較。(b) $T < 40 \text{ K}$ 的區域放大圖。

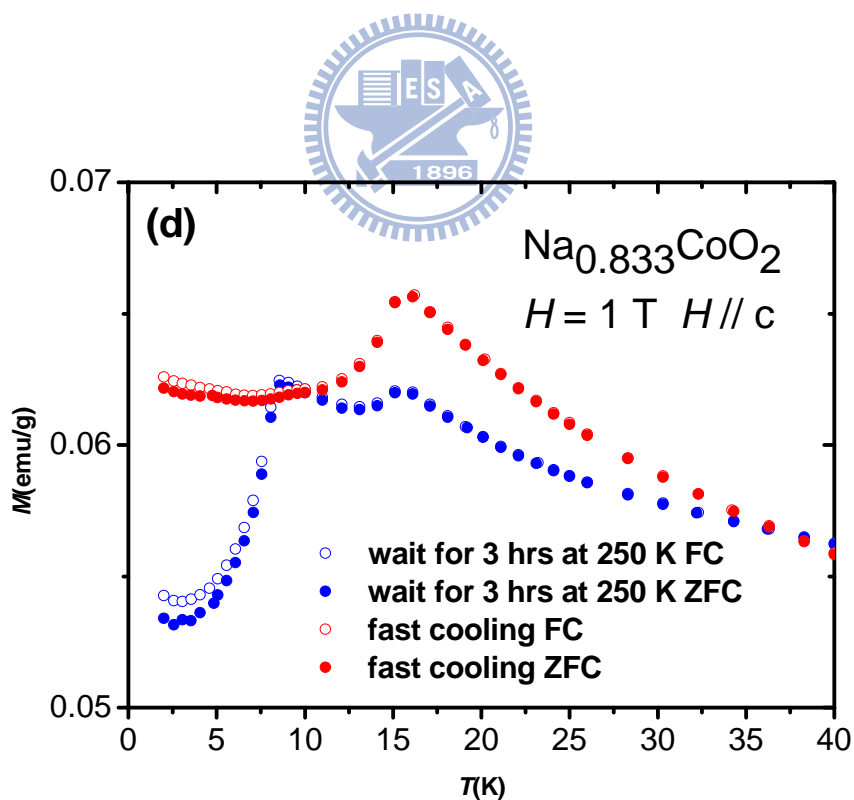
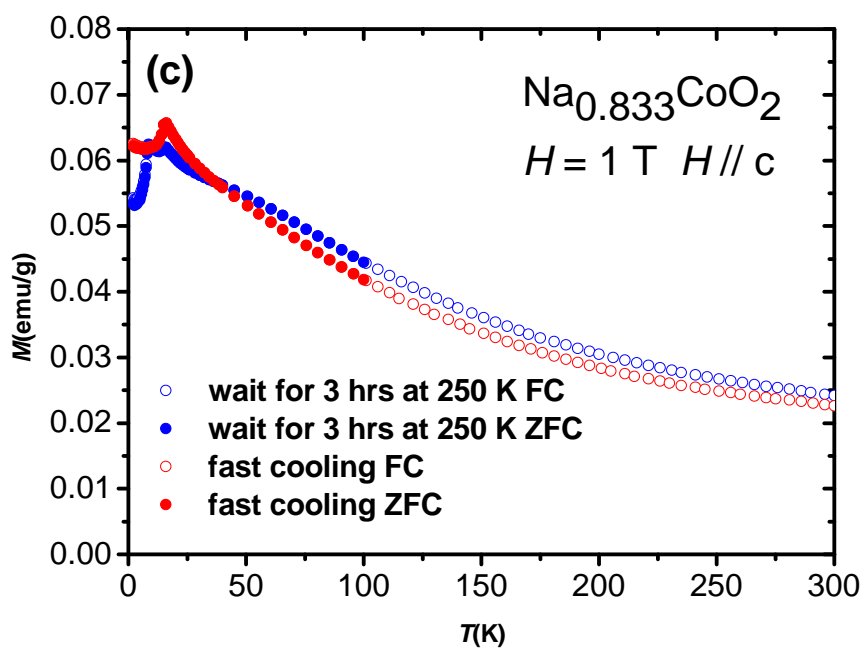


圖 4-41 (c) $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶 $H // c$, $H = 1 \text{ T}$ 時 wait for 3 hrs at 250 K (藍色)

與 fast cooling (紅色) 的 $M-T$ curve 比較。(d) $T < 40 \text{ K}$ 的區域放大圖。

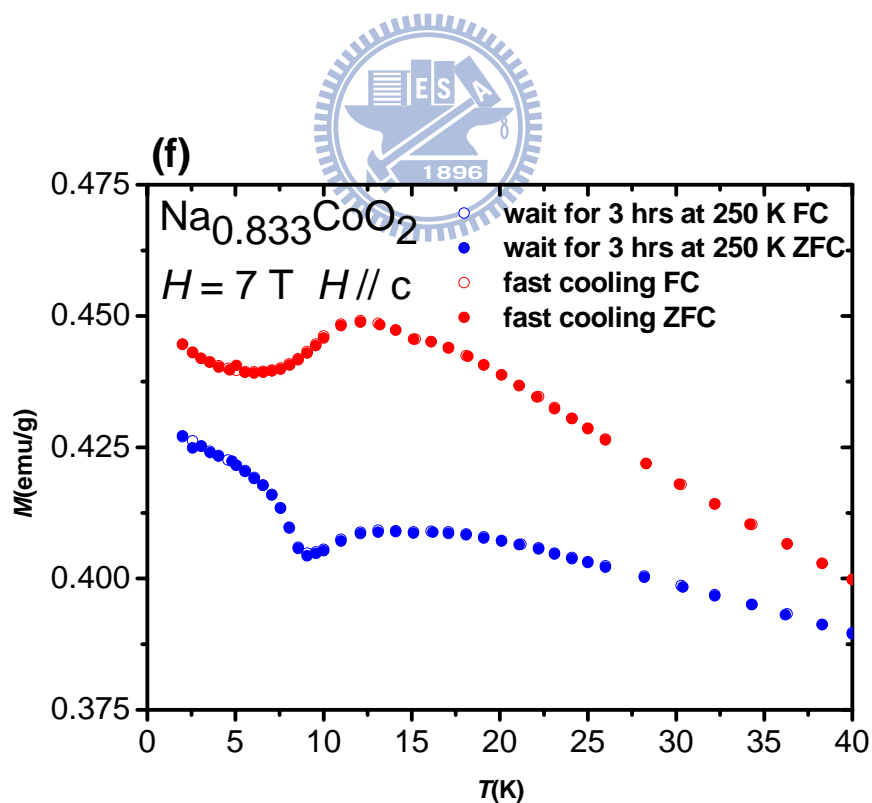
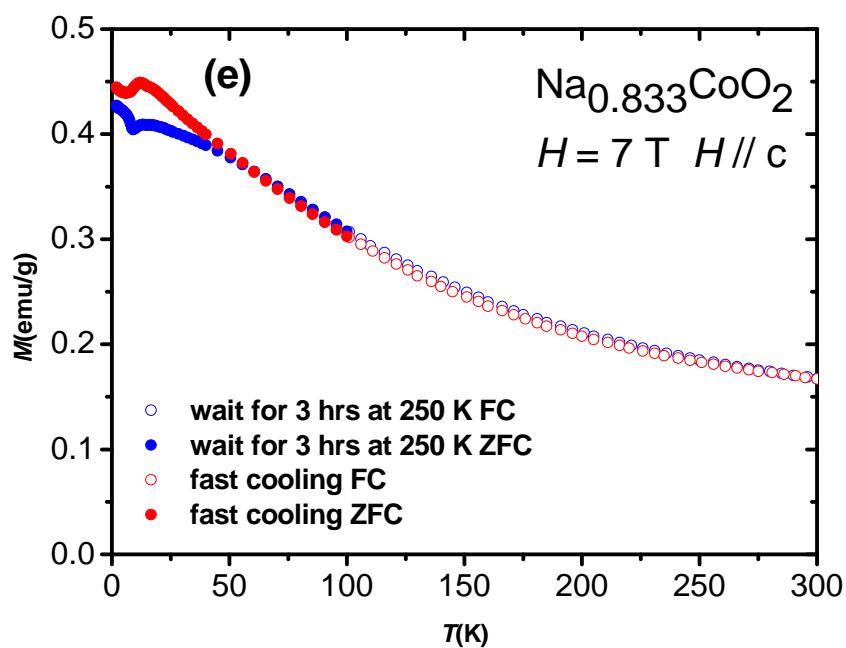


圖 4-41 (e) $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶 $H // c$, $H = 7 \text{ T}$ 時 wait for 3 hrs at 250 K (藍色)

與 fast cooling (紅色) 的 $M-T$ curve 比較。(f) $T < 40 \text{ K}$ 的區域放大圖。

另外在圖 4-40 至圖 4-41 中，我們注意 $T \sim 300$ K。在室溫時， $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 的磁矩排列應該為散亂(random)的，經過不同降溫速率後回到室溫，磁化率量測仍應該得到相同的磁化率結果。但是在圖 4-40(a)至圖 4-41(d)，不論是 $H \parallel ab$ 或 $H \parallel c$ ，外加大磁場或是小磁場都沒有得到相同的磁化率值；惟獨圖 4-41(e)，在 $H \parallel c$ ， $H = 7$ T 時， $T \sim 300$ K 的磁化率有重合。猜測這是由於實驗操作所造成的誤差。實驗流程為：選定外加磁場方向，同一種降溫方式連續測量不同磁場。所以不同降溫方式是不同次實驗量測的結果，不同次實驗之間有將樣品取出離開杜瓦瓶，時間間隔有一天、兩天不等。惟獨 $H \parallel c$ ， $H = 7$ T(圖 4-41(e))，wait for 3 hrs at 250 K 與 fast cooling 兩種降溫方式是同一次實驗下量測的結果。如預期的，兩種降溫方式在 $T \sim 300$ K 的磁化率有重合。

在圖 4-41(f)中，fast cooling 的數據 $T = 16$ K 有磁化率突然上升的現象，這是 16 K 相變被推成鐵磁態的證據。但 $T = 12$ K 有個 peak，這可能是測量上的錯誤，有待驗證。

我們比較 fast cooling 時 $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶與 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶磁化率數據。由圖 4-4 看到， $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶 fast cooling 下，仍會同時具有 $T = 8$ K 與 $T = 16$ K 的相；由圖 4-42 $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶 fast cooling 具有 $T = 16$ K 的相，但推測 $T = 8$ K 的相則是非常的少，甚至是沒有。

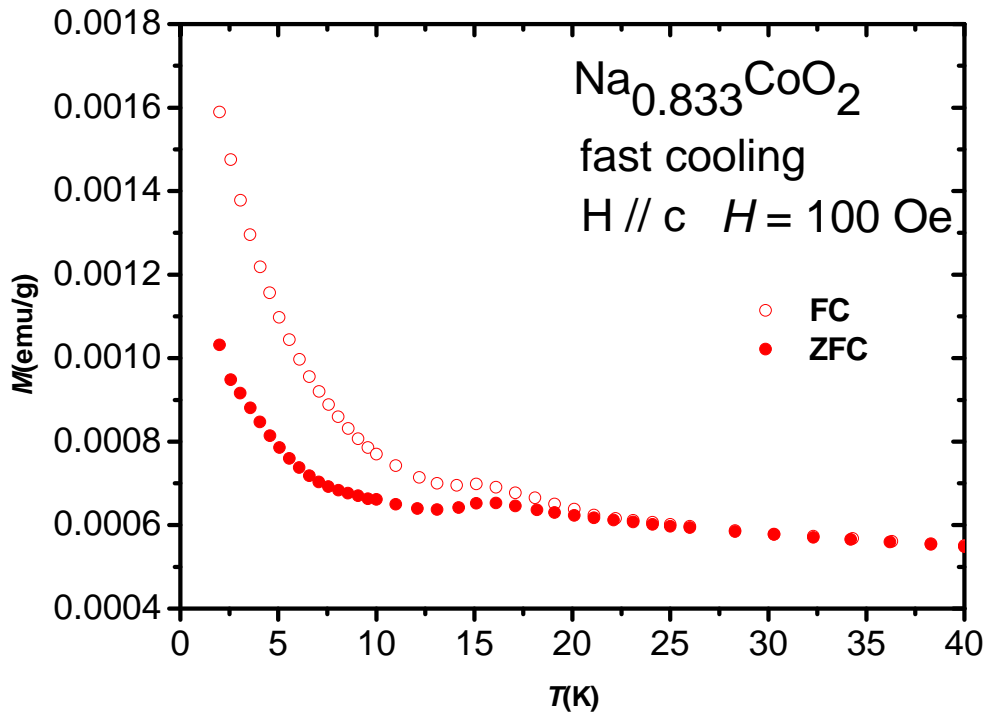


圖 4-42 Na_{0.833}CoO₂ 單晶 fast cooling, $H \parallel c$, $H = 100$ Oe 的 $M-T$ curve。

依照圖 4-35 與圖 4-36 及圖 4-4 與圖 4-42 的比較，我們假設 Na_{0.833}CoO₂ 單晶 high entropy state 成分與 low entropy state 成分的比例比 Na_{0.832}CoO₂ 單晶大。我們將兩個樣品在 $H \parallel ab$, $H = 100$ Oe 的 $M-T$ curve 做比較(圖 4-43)，在 $T = 2$ K 時 Na_{0.832}CoO₂ 單晶的磁化率是比較大的；接著我們再看 $H \parallel ab$, $H = 1$ T 的 $M-T$ curve(圖 4-44)，這時就變成 Na_{0.833}CoO₂ 單晶的磁化率比較大，在 $H = 7$ T 的 $M-T$ curve(圖 4-45)也維持 Na_{0.833}CoO₂ 單晶的磁化率較大的結果。接著，再比較 $H \parallel c$ 的情形，由圖 4-42 及圖 4-46 可以推測 $H = 100$ Oe 時 Na_{0.832}CoO₂ 單晶的磁化率略大，圖 4-47 及圖 4-48 Na_{0.832}CoO₂ 單晶的磁化率則維持比 Na_{0.833}CoO₂ 單晶磁化率大的結果。由此

我們推測， $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶 high entropy state 比例高，外加磁場 $H \parallel ab$ 時， $H = 1 \text{ T}$ 成為鐵磁態，所以磁化率大小變得比 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶來得大；而外加磁場 $H \parallel c$ 時，則須要 $H > 7 \text{ T}$ 才能翻轉 high entropy state 成為鐵磁態，所以 $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶磁化率到 $H = 7 \text{ T}$ 仍比 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶來得小。但這樣假設有個問題，為何在 $H \parallel ab$ ， $H = 7 \text{ T}$ ，high entropy state 與 low entropy state 都翻轉成鐵磁態時，兩者的磁化率沒有變成一樣大小呢？是假設的出發點錯誤還是有我們未了解的部份，有待更進一步的研究。

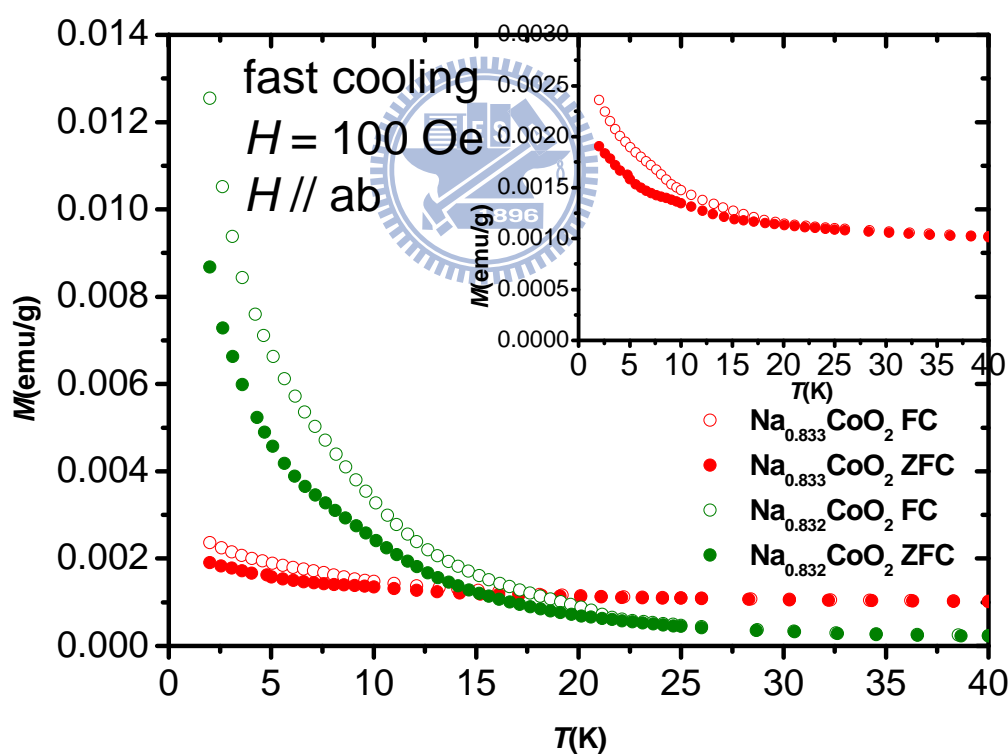


圖 4-43 $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶與 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶 fast cooling 的 M - T curve 比較。外加磁場同為 $H \parallel ab$ ， $H = 100 \text{ Oe}$ 。其中紅色為 $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶，藍色為 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶。插圖為 $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶 fast cooling 的 M - T curve。

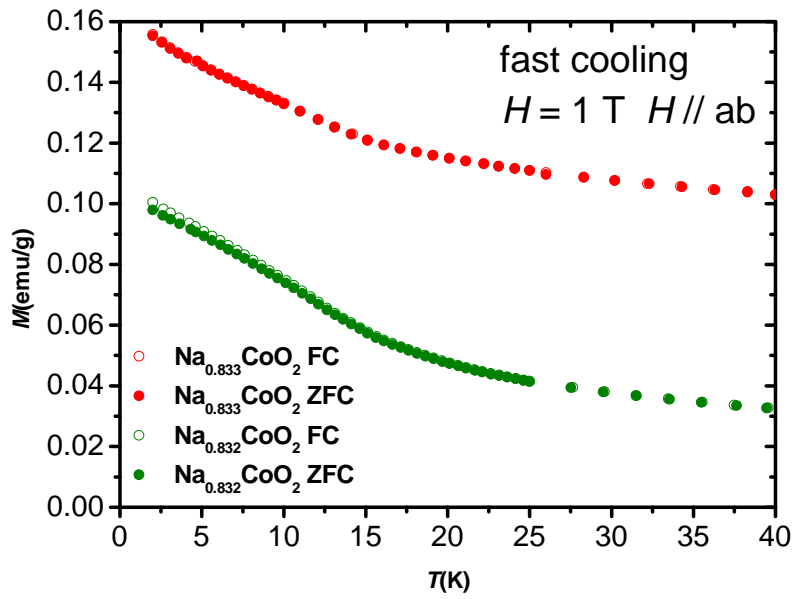


圖 4-44 $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶與 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶 fast cooling 的 M - T curve 比較。

外加磁場為 $H \parallel ab$ ， $H = 1 \text{ T}$ 。

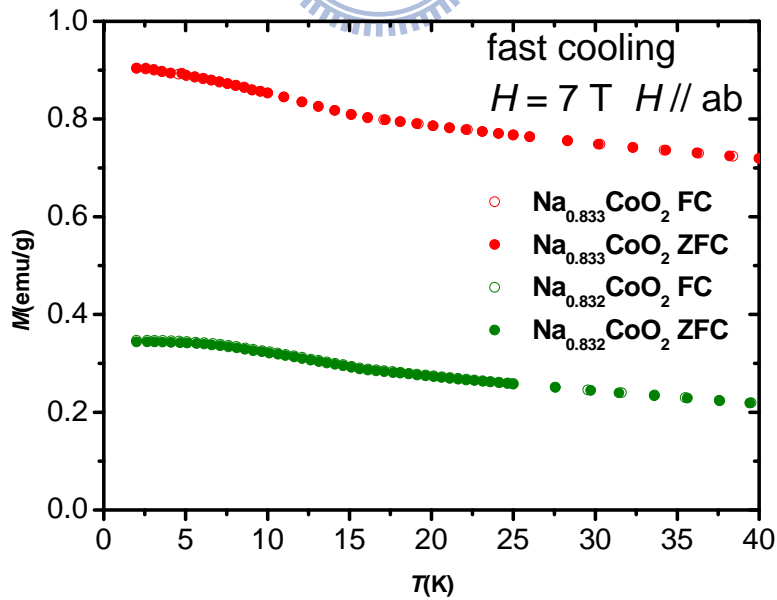
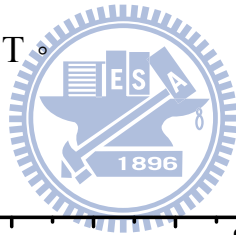


圖 4-45 $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶與 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶 fast cooling 的 M - T curve 比較。

外加磁場為 $H \parallel ab$ ， $H = 7 \text{ T}$ 。

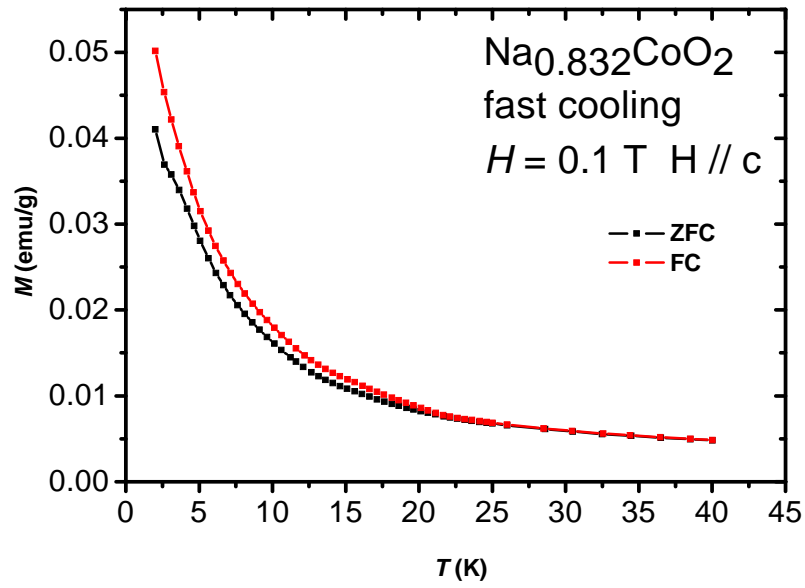
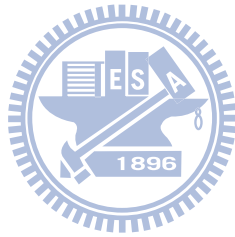


圖 4-46 Na_{0.832}CoO₂ 單晶 fast cooling, $H \parallel c$, $H = 0.1$ T 的 M - T curve [11] (引

用自徐家治碩士論文)。



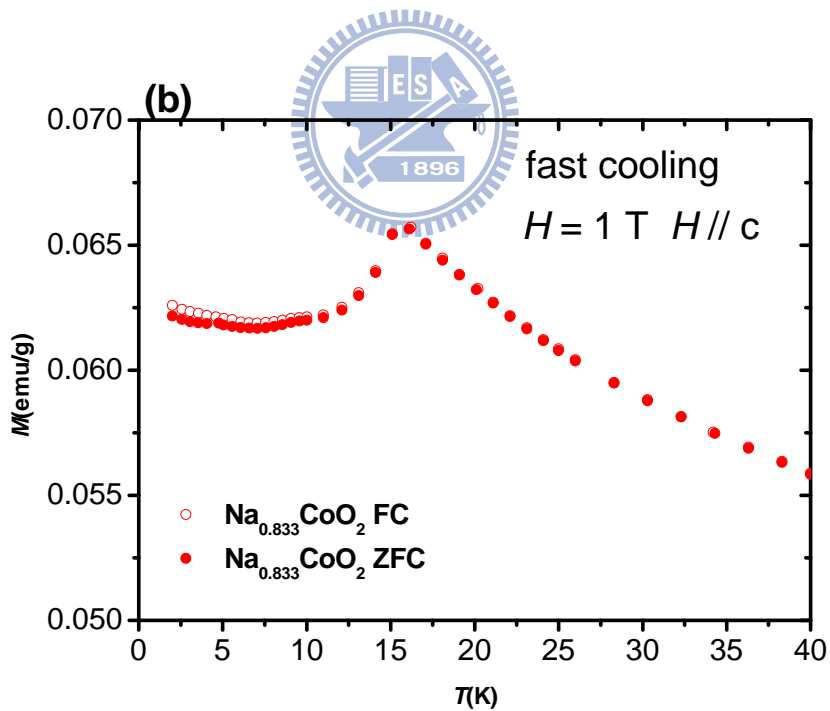
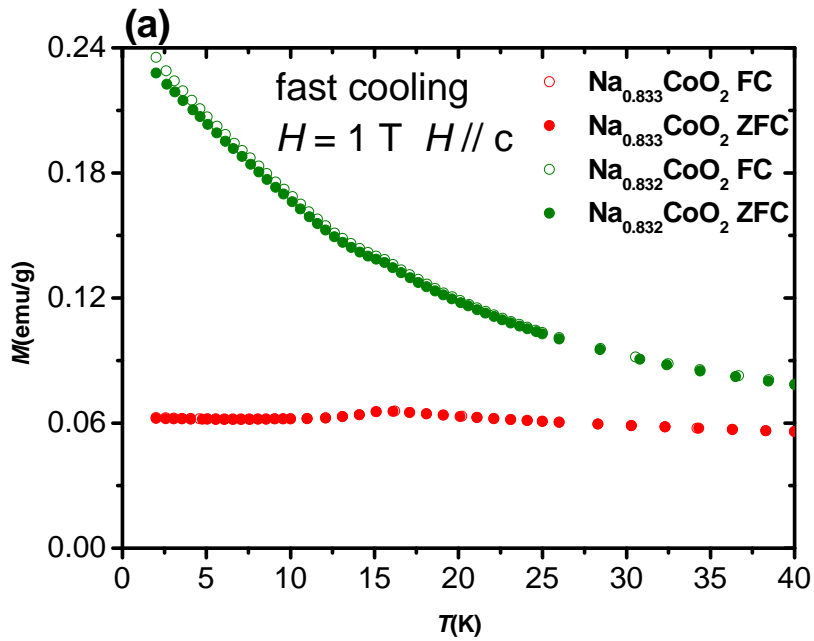


圖 4-47 (a) $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶與 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶 fast cooling 的 M - T curve 比較。外加磁場為 $H \parallel c$, $H = 1 \text{ T}$ 。(b) $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶 fast cooling 的 M - T curve, $H \parallel c$, $H = 7 \text{ T}$ 放大圖。

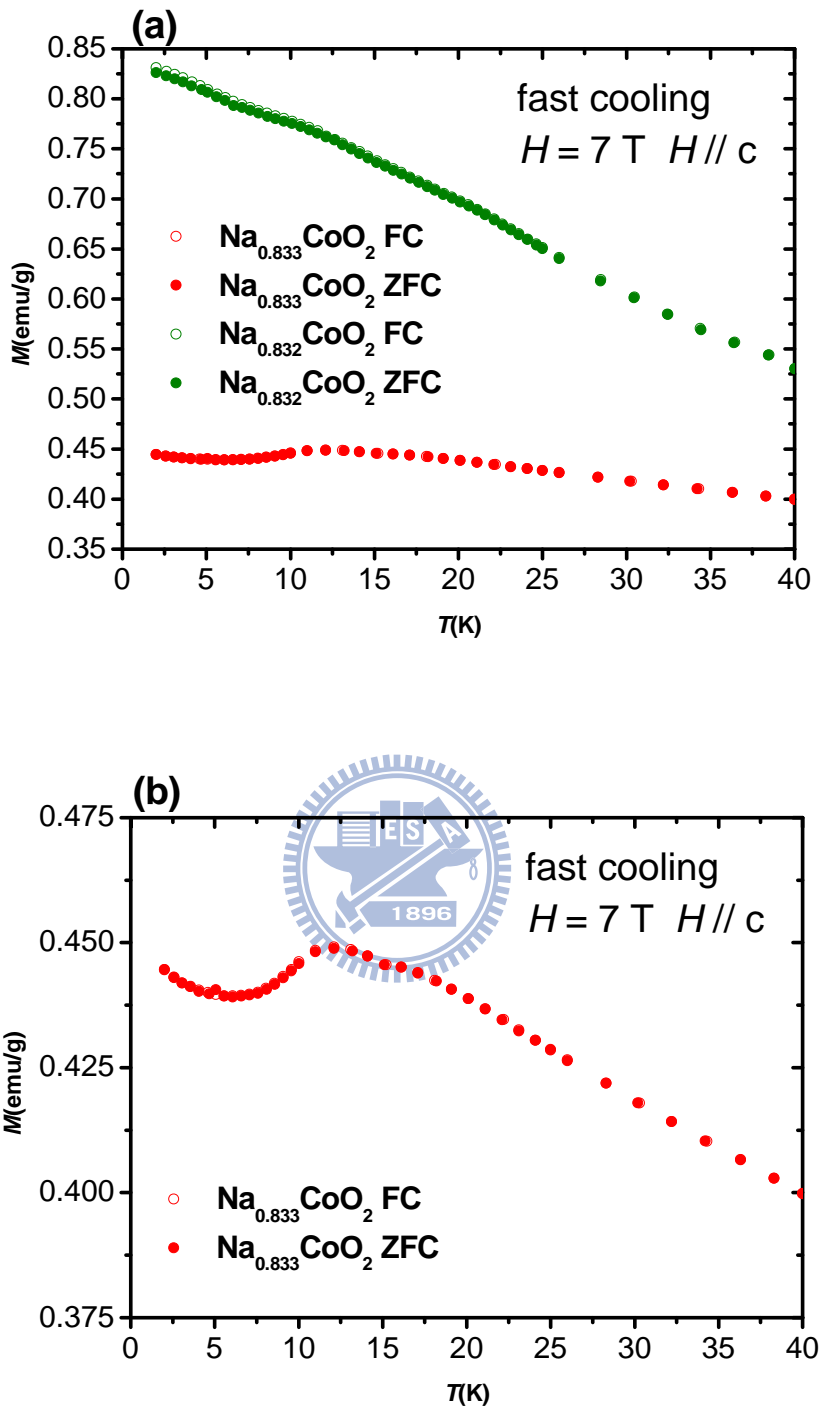


圖 4-48 (a) $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶與 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶 fast cooling 的 M - T curve 比較。外加磁場為 $H \parallel c$, $H = 7 \text{ T}$ 。(b) $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶 fast cooling 的 M - T curve, $H \parallel c$, $H = 7 \text{ T}$ 放大圖。

雖然有了周方正教授模型理論的支持我們 Na_xCoO_2 實驗數據，但是仍有些現象我們還未能清楚發生的原因。從前面我們的討論中，不論是 $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 或是 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶比熱數據外加磁場 $H \parallel c$ 時，都較不容易將反鐵磁態翻轉成鐵磁態，所以我們推論 spin 是沿著 c 軸方向。圖 4-49 也顯示， $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 單晶不論是 $T = 25 \text{ K}$ 順磁態的 $M-H$ curve，或是 $T = 2 \text{ K}$ 反鐵磁態的 $M-H$ curve，外加磁場 $H \parallel ab$ 時都較易推動磁矩；同樣的 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶 low entropy state (圖 4-50)，在 $T = 25, 2 \text{ K}$ 也都是外加磁場 $H \parallel ab$ 時較易推動磁矩。但令人困惑的， $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶 high entropy state(圖 4-51)，卻與剛剛兩個狀況相反，是在 $H \parallel c$ 時較易推動磁矩。



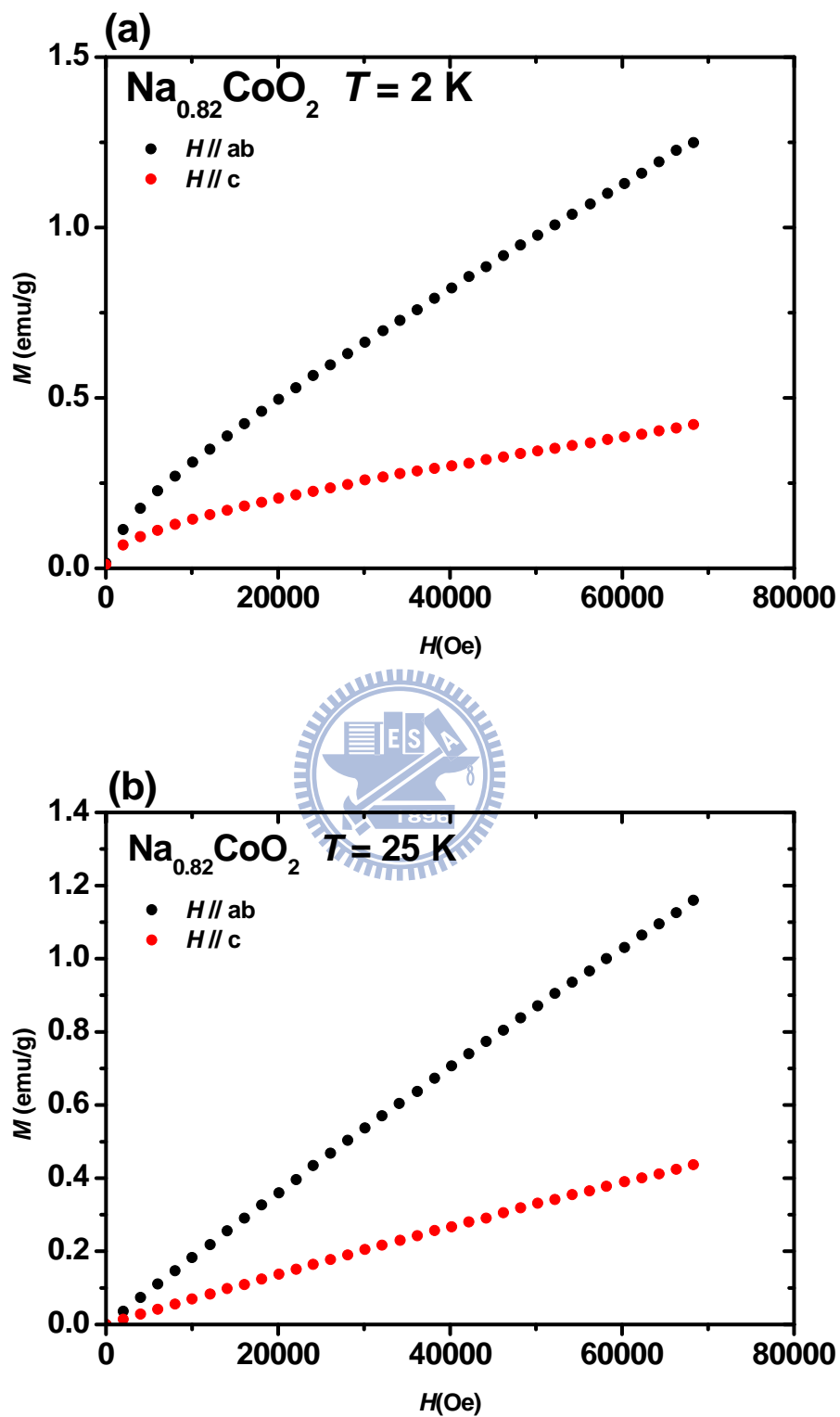


圖 4-49 $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 單晶 (a) $T = 2 \text{ K}$ 時， $H // c$ 與 $H // ab$ 的 M - H curve (b)

$T = 25 \text{ K}$ 時， $H // c$ 與 $H // ab$ 的 M - H curve。

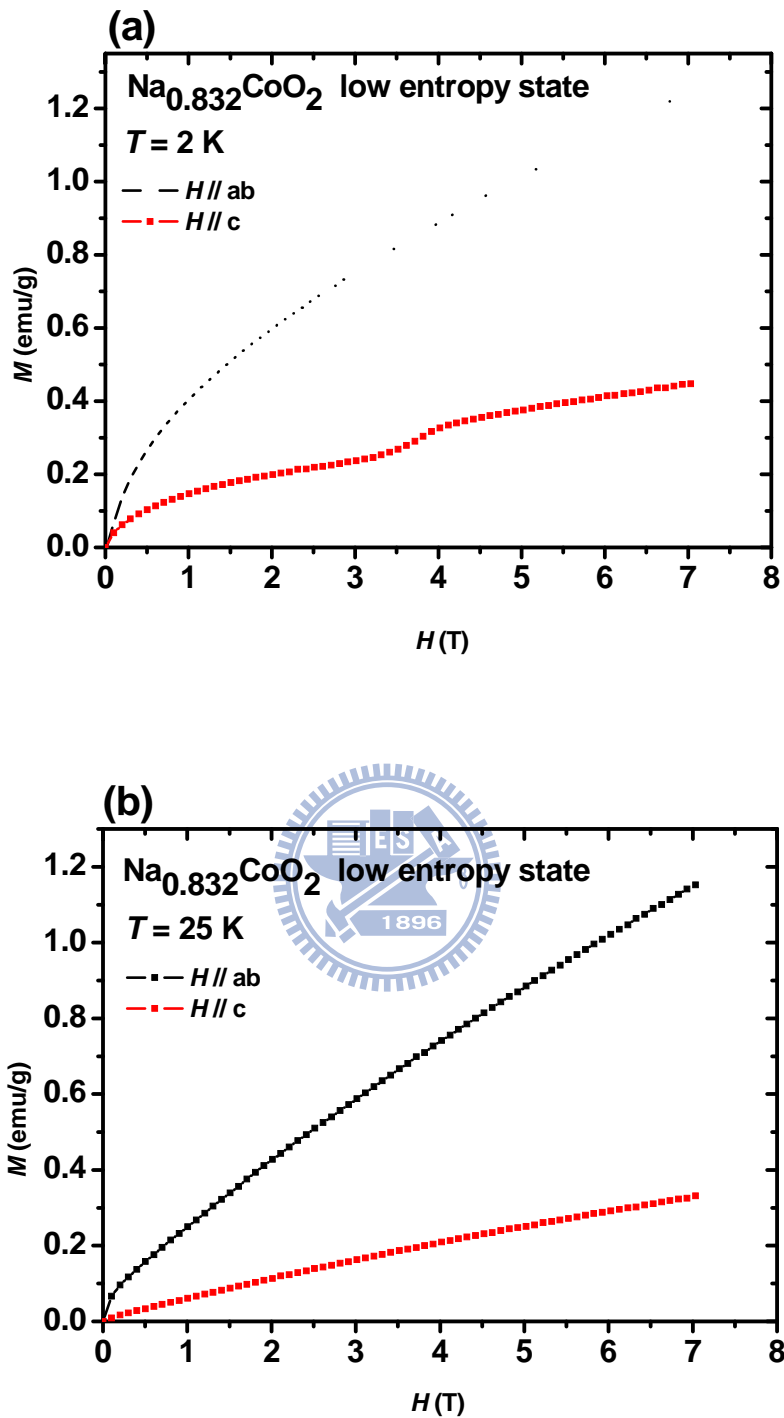


圖 4-50 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶 low entropy state (a) $T = 2 \text{ K}$ 時， $H \parallel c$ 與 $H \parallel ab$ 的 M - H curve (b) $T = 25 \text{ K}$ 時， $H \parallel c$ 與 $H \parallel ab$ 的 M - H curve[11]。(引用自徐家治碩士論文)。

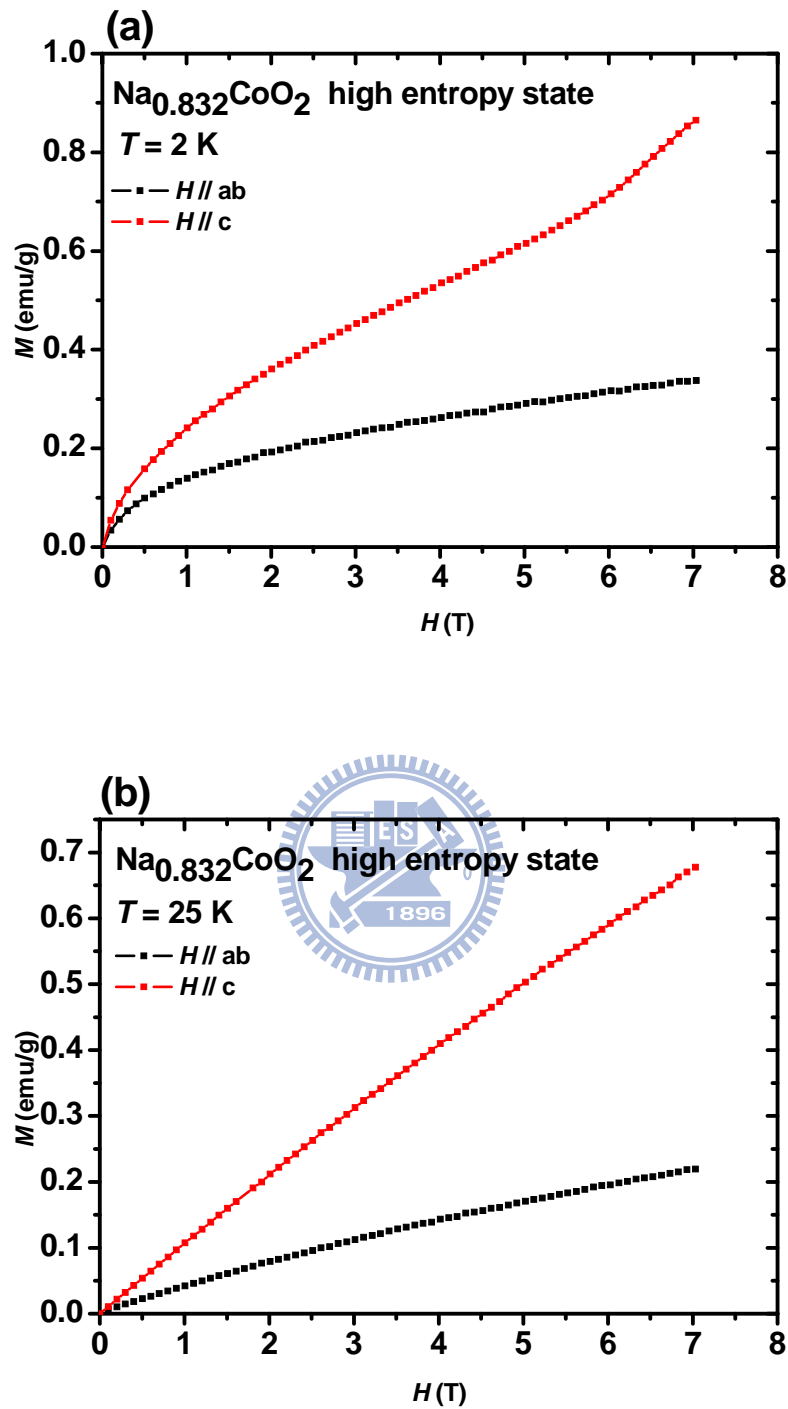


圖 4-51 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶 high entropy state (a) $T = 2 \text{ K}$ 時, $H // c$ 與 $H // ab$ 的 M - H curve (b) $T = 25 \text{ K}$ 時, $H // c$ 與 $H // ab$ 的 M - H curve[11]。(引用自徐家治碩士論文)。

再比較 $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶與 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶的 easy axis。從圖 4-52 與圖 4-53 都可以看到，不論是 wait for 3 hrs at 250 K 與 fast cooling， $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶外加磁場 $H \parallel ab$ 的磁化率都會比 $H \parallel c$ 的磁化率大，表示不論 wait for 3 hrs at 250 K 與 fast cooling， $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶的 easy axis 都在 $H \parallel ab$ 方向。而這又是一個 $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶與 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶很大的地方。造成如此 easy axis 不一致的原因，可能有待中子繞射等更強有力的磁結構判斷工具來探討。



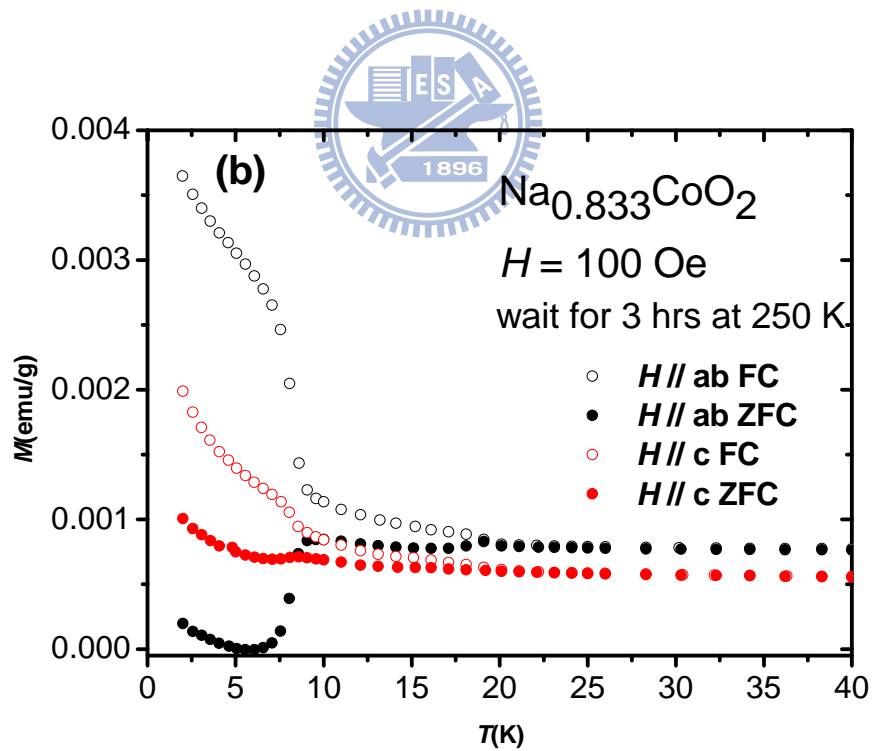
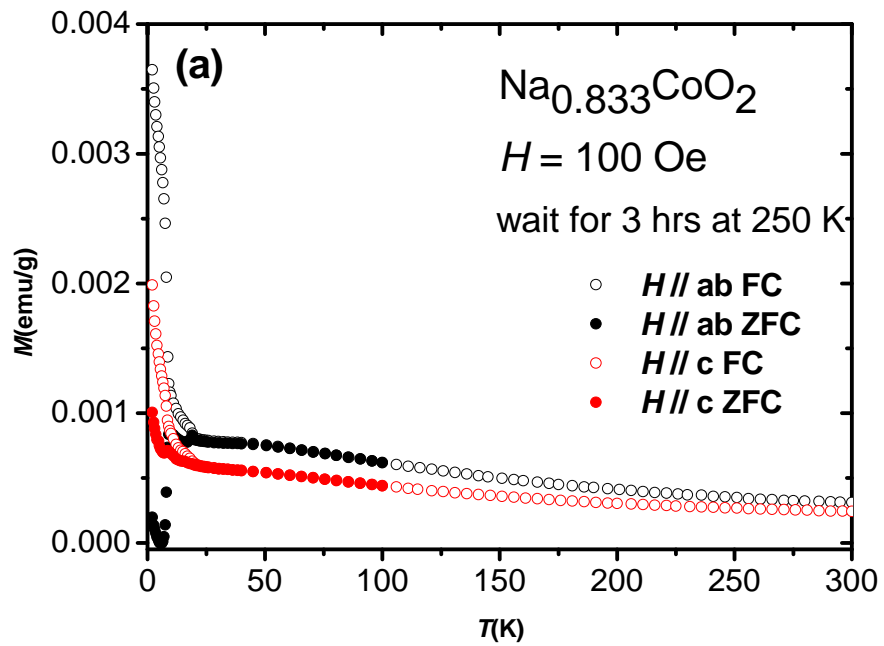


圖 4-52 (a) $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶 wait for 3 hrs at 250 K, $H = 100 \text{ Oe}$ 時, $H // ab$ (黑色)與 $H // c$ (紅色)的 M - T curve 比較。(b) $T < 40 \text{ K}$ 局部放大圖。

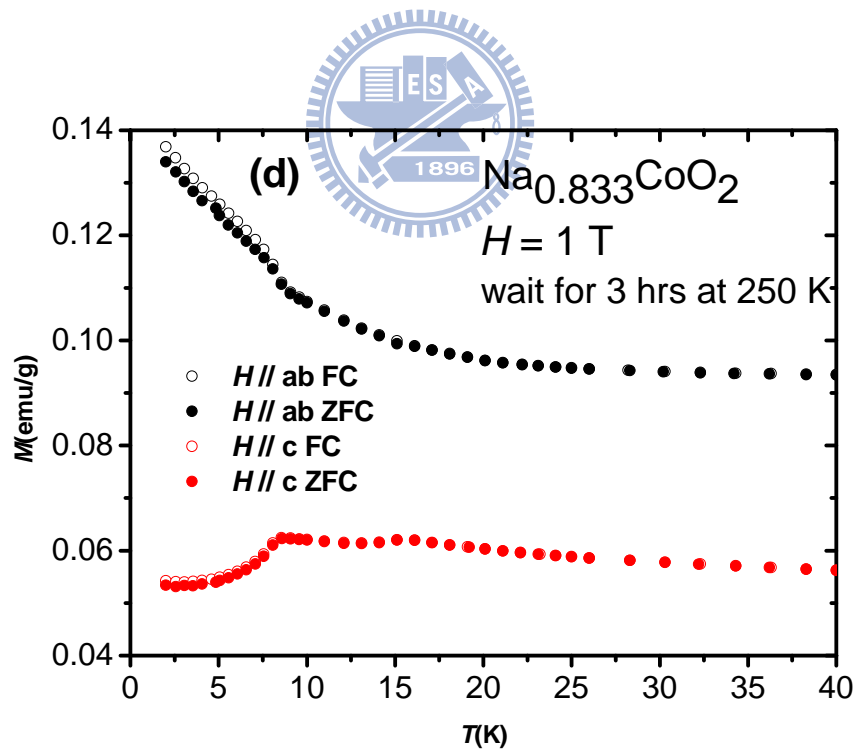
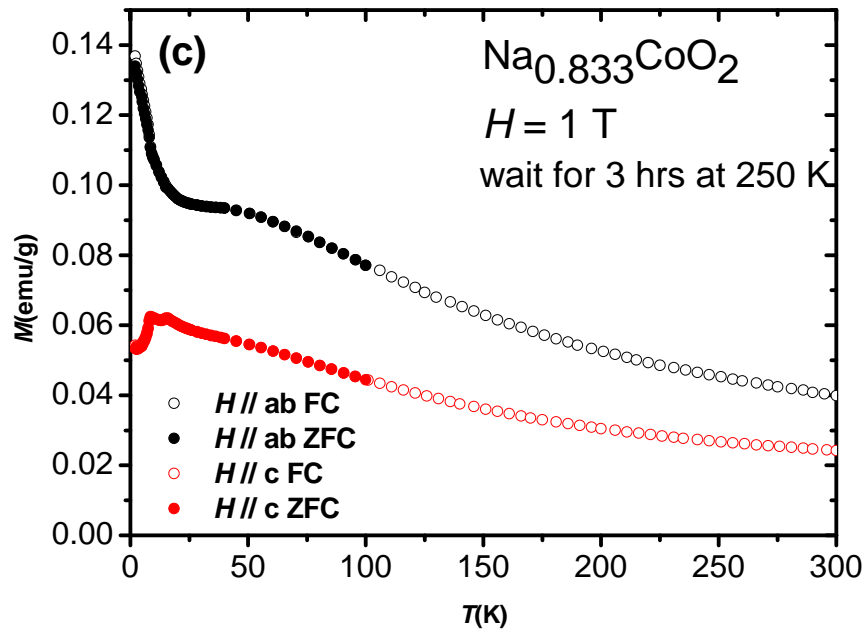


圖 4-52 (c) $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶 wait for 3 hrs at 250 K, $H = 1$ T 時, $H \parallel ab$ (黑色) 與 $H \parallel c$ (紅色) 的 M - T curve 比較。(d) $T < 40$ K 局部放大圖。

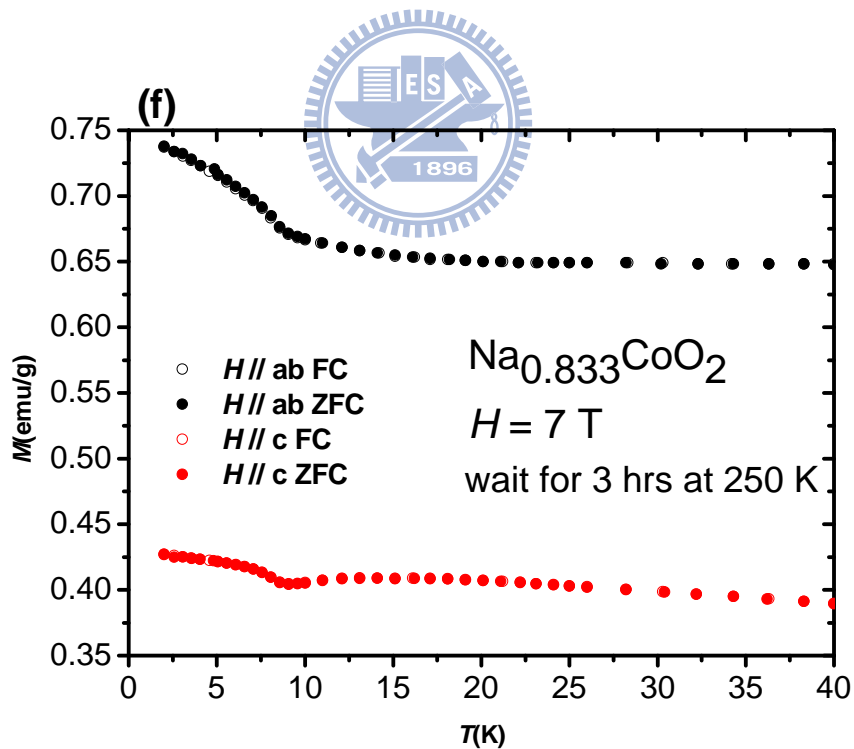
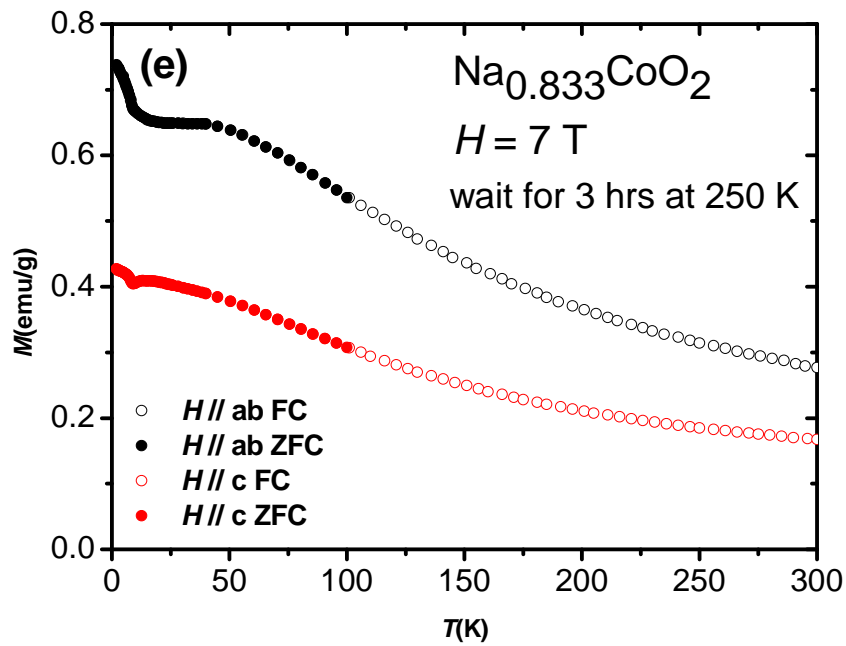


圖 4-52 (e) $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶 wait for 3 hrs at 250 K, $H = 7 \text{ T}$ 時, $H // ab$ (黑色) 與 $H // c$ (紅色) 的 $M-T$ curve 比較。(f) $T < 40 \text{ K}$ 局部放大圖。

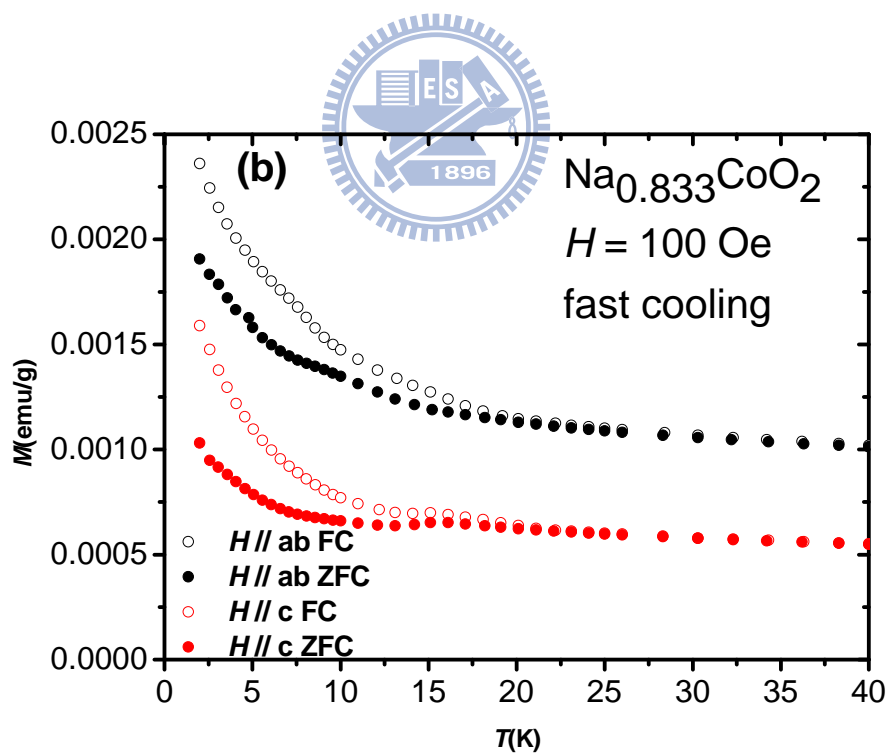
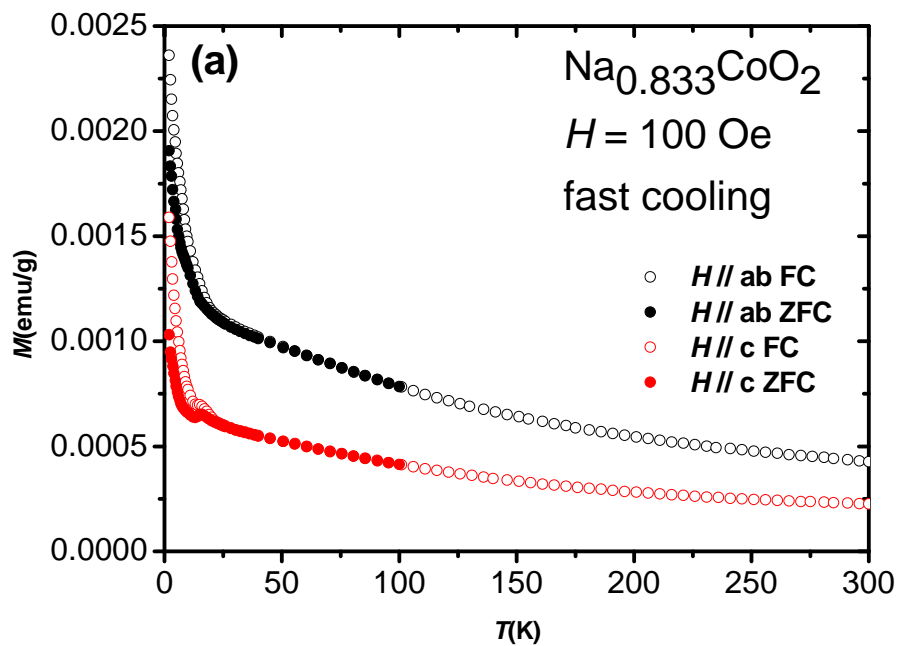


圖 4-53 (a) $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶 fast cooling, $H = 100 \text{ Oe}$ 時 $H // ab$ (黑色) 與 $H // c$ (紅色) 的 $M-T$ curve 比較。(b) $T < 40 \text{ K}$ 局部放大圖。

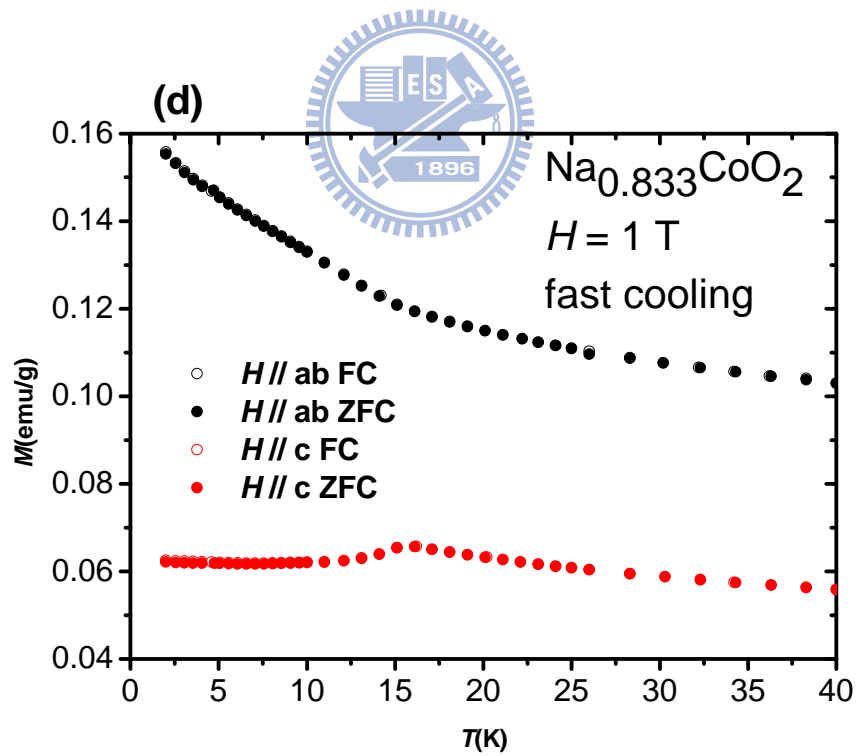
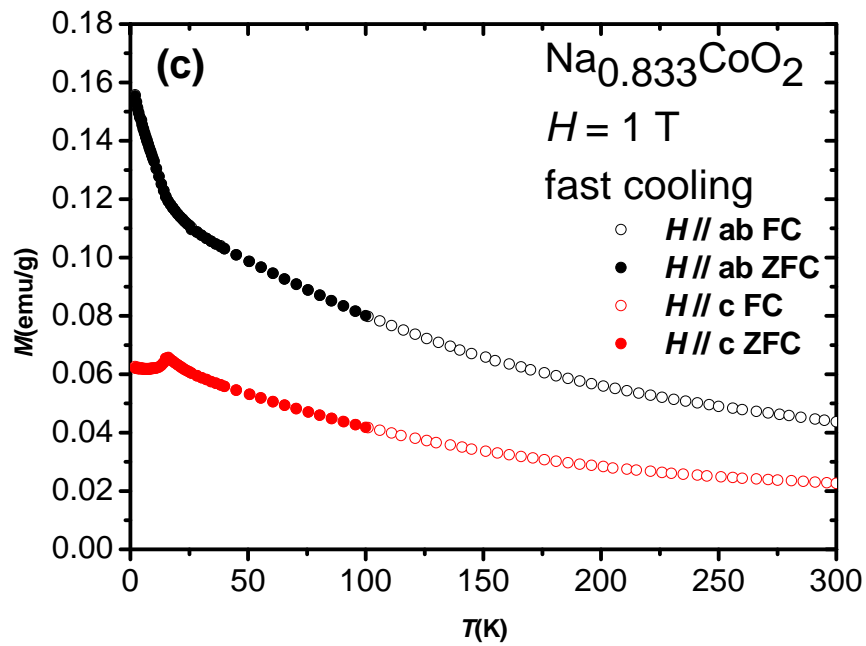


圖 4-53 (c) $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶 fast cooling, $H = 1 \text{ T}$ 時 $H // ab$ (黑色) 與 $H // c$ (紅色) 的 $M-T$ curve 比較。(d) $T < 40 \text{ K}$ 局部放大圖。

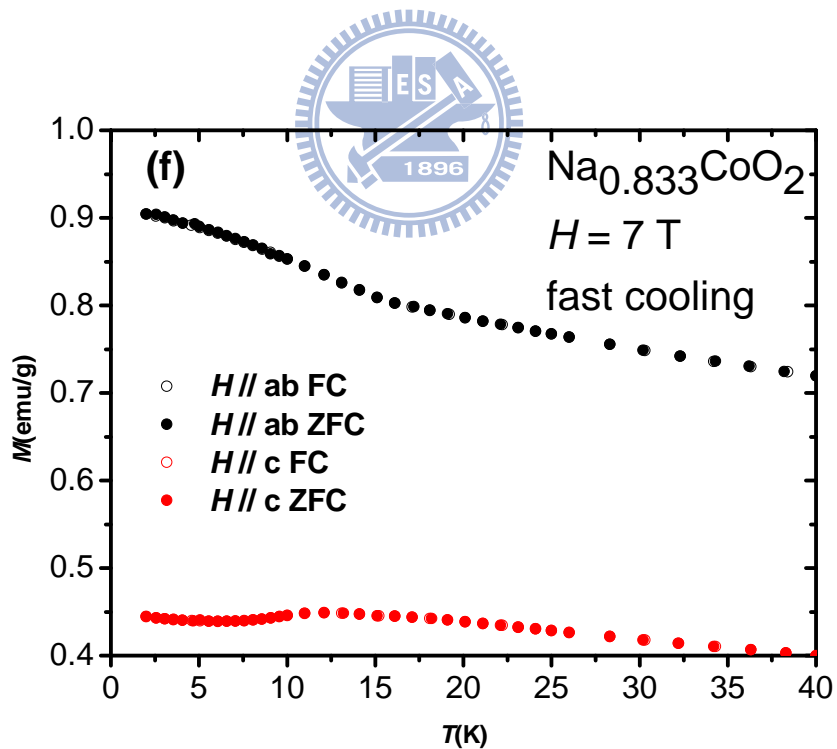
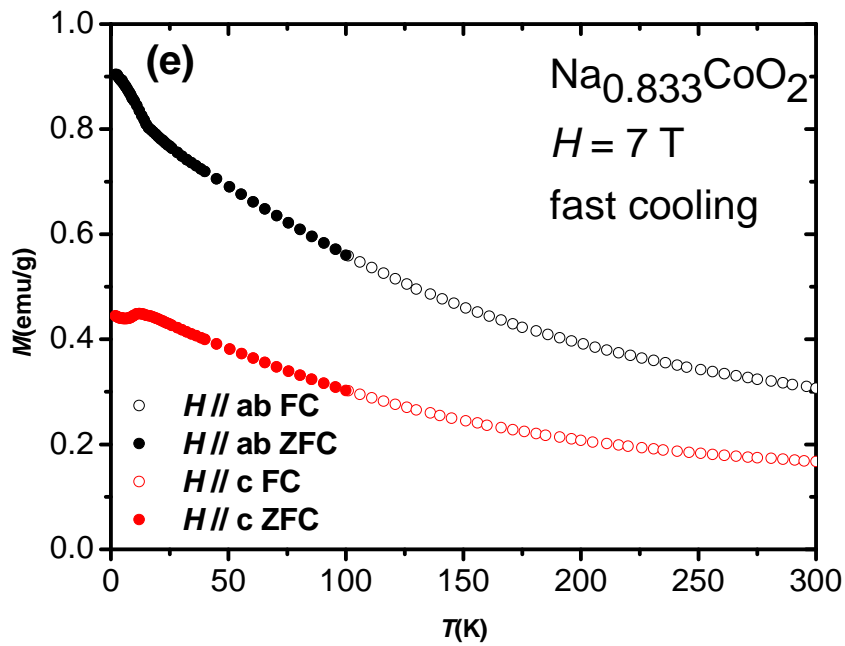


圖 4-53 (e) $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶 fast cooling, $H = 7 \text{ T}$ 時 $H // ab$ (黑色) 與 $H // c$ (紅色) 的 $M-T$ curve 比較。(f) $T < 40 \text{ K}$ 局部放大圖。

§4.2 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 系列

§4.2.1 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 磁性介紹

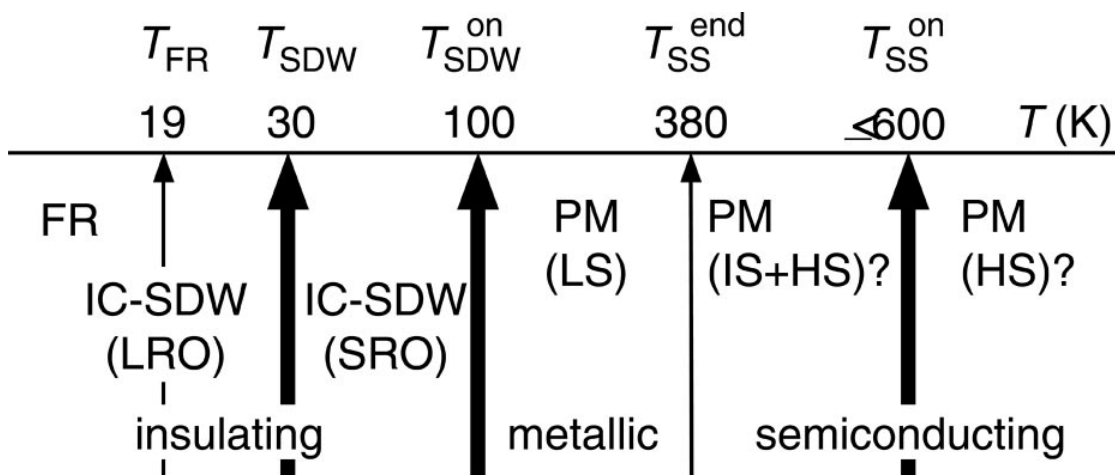


圖 4-54 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 磁性隨溫度變化的相圖[19]

J. Sugiyama 等人在 2003 年提出了 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 磁性隨溫度變化的相圖(圖 4-54)[19]，其中粗箭頭是透過鈎子自旋共振實驗(muon spin rotation and relaxation, μ^+SR)確認，細箭頭則是透過磁化率測量實驗；FR 為亞鐵磁態(ferromagnetic)，PM 為順磁態(paramagnetic)，IC-SDW 是非相稱自旋密度波(incommensurate spin-density wave)，LRO 和 SRO 分別指長程(long-range)與短程有序(short-range order)。

從相圖中可看到當溫度從高溫漸漸降低，在溫度約等於 380 K 時，出現 spin-state transition，從 High-spin state + Intermediate-spin state (HS+IS) 變成 Low-spin state (LS)。A. C. Masset 在 2000 年的論文中，也從磁化率

測量中提出同樣的結論[20]，並且電阻率測量在溫度約等於 400 K 也有產生變化(圖 4-55)。

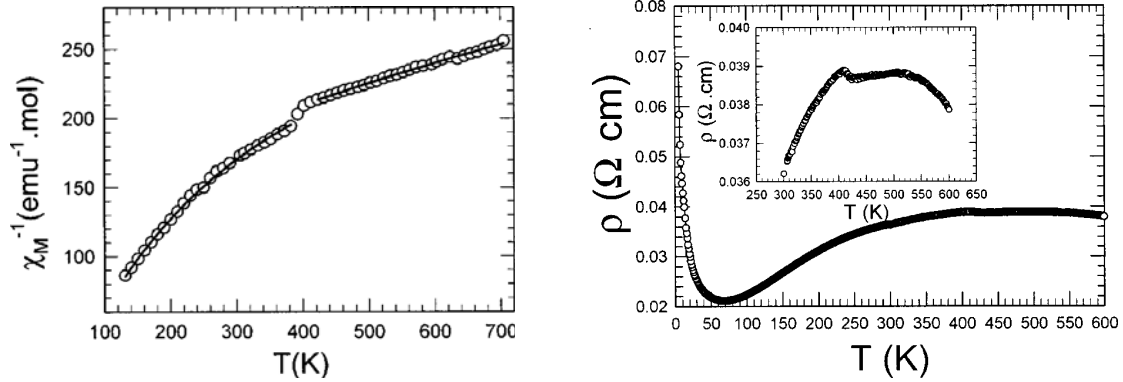


圖 4-55 左圖為 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ $T=100 \text{ K}$ 到 $T=700 \text{ K}$ 磁化率對溫度關係圖；右圖為電阻率對溫度變化關係圖，其中小圖為 $T \sim 400 \text{ K}$ 電阻率對溫度的變化[20]。

J. Sugiyama 等人[19]做 $T < 700 \text{ K}$ 的 wTF- μ^+ SR (weak transverse-field positive muon spin rotation and relaxation)，擬合式子(1)得出 paramagnetic asymmetry A_{PARA} 及 relaxation rate λ_{PARA} (圖 4-56)，可以看到 $T < 100 \text{ K}$ 時 A_{PARA} 大幅下降，J. Sugiyama 等人認為是因為存在一磁性相變造成的結果，並且這相變變化的溫度寬度約為 70 K。

$$A_0 P(t) = A_{\text{PARA}} \exp(-\lambda_{\text{PARA}} t) \cos(\omega_{\mu} t + \phi) + A_{\text{fast}} \exp(-\lambda_{\text{fast}} t) + A_{\text{slow}} \exp(-\lambda_{\text{slow}} t), \quad (1)$$

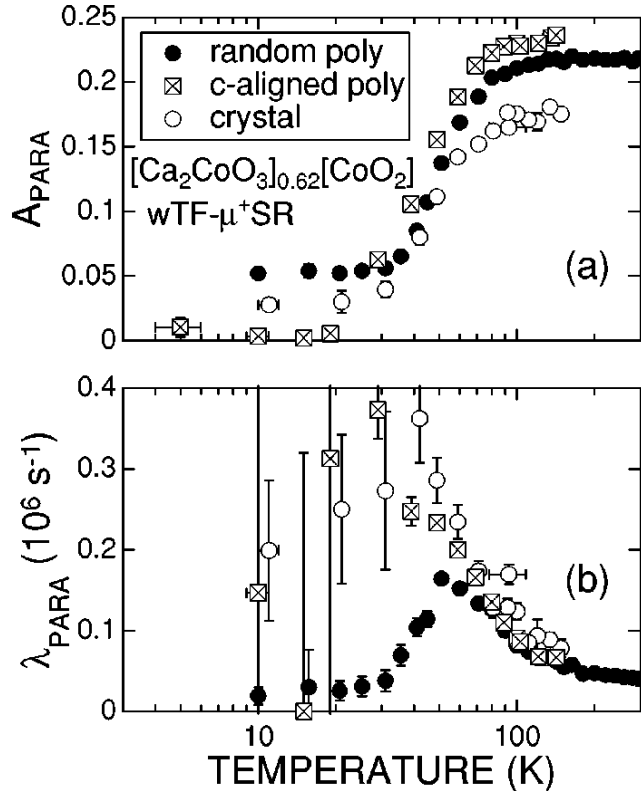


圖 4-56 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ polycrystalline 及 single crystal μ^+ SR 實驗的 A_{PARA} 及 λ_{PARA} 擬合值對溫度的關係圖[19]。

接著在 $T = 4.8$ K 做 ZF- μ^+ SR(zero-field positive muon spin rotation and relaxation)(圖 4-57)，將數據擬合(2)、(3)、(4)式，得到 A_{SDW} 、 ν_{μ} 及 λ_{SDW} 。

$$A_0 P(t) = A_{\text{SDW}} J_0(\omega_{\mu} t) \exp(-\lambda_{\text{SDW}} t) + A_{\text{KT}} G_{zz}^{\text{KT}}(t, \Delta) + A_{\text{tail}} \exp(-\lambda_{\text{tail}} t), \quad (2)$$

$$\omega_{\mu} \equiv 2 \pi \nu_{\mu} = \gamma_{\mu} H_{\text{int}}, \quad (3)$$

$$G_{zz}^{\text{KT}}(t, \Delta) = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} (1 - \Delta^2 t^2) \exp(-\Delta^2 t^2 / 2), \quad (4)$$

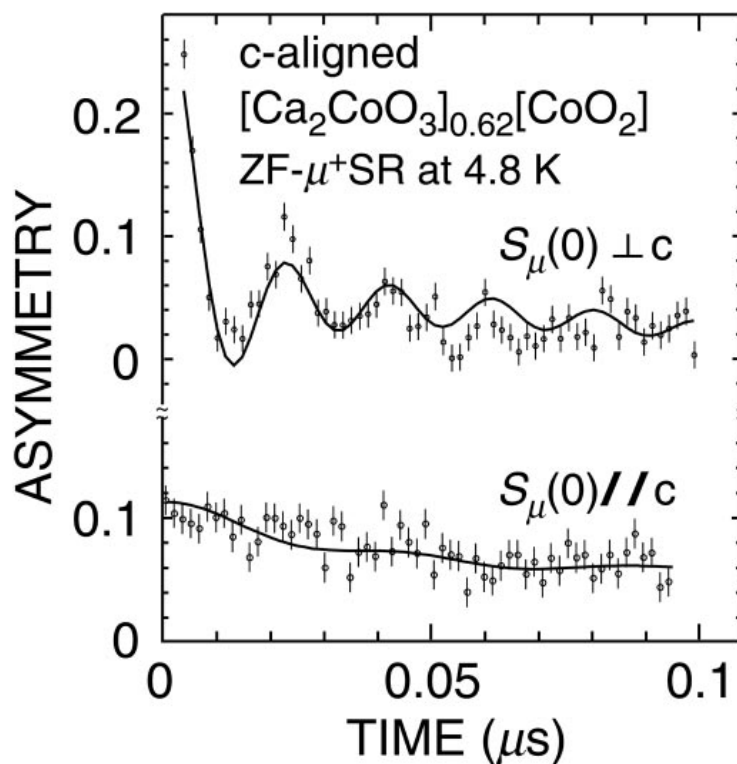


圖 4-57 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ c-aligned polycrystalline 在 $T = 4.8 \text{ K}$ 時 ZF- μ^+ SR 實驗數據圖[19]。



最後綜合 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ c-aligned polycrystalline wTF- μ^+ SR 與 ZF- μ^+ SR 結果(圖 4-58), J. Sugiyama 等人推測從 $T < 100 \text{ K}$ 有 short-range order IC-SDW 生成, 直到 $T \sim 30 \text{ K}$ 才形成 long-range order IC-SDW。

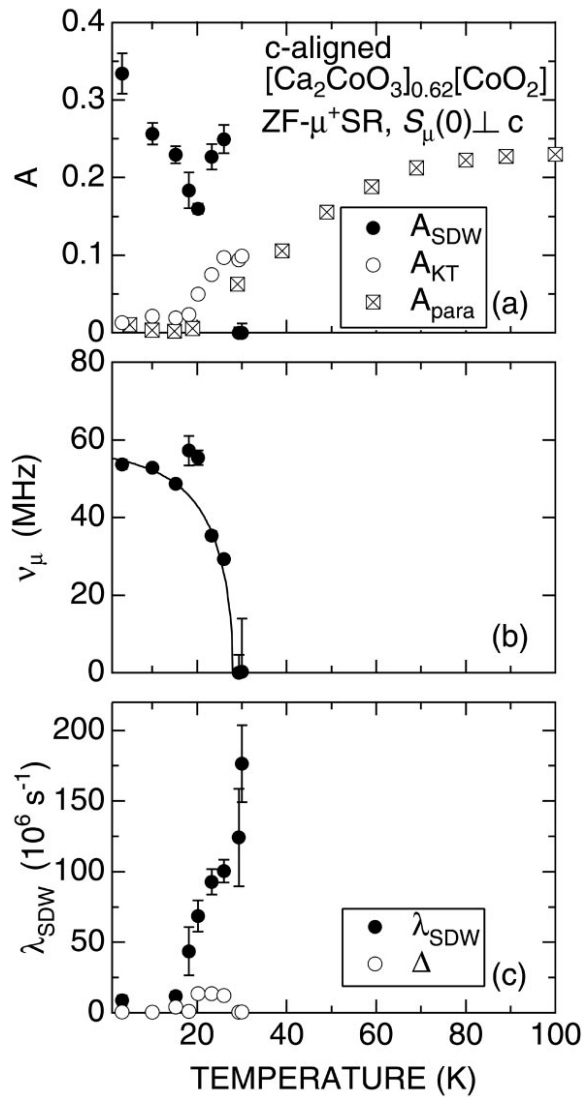


圖 4-58 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ c-aligned polycrystalline wTF- μ^+ SR 與 ZF- μ^+ SR 實驗結果 [19]。

但 J. Sugiyama 等人在 2002 年發表的論文 [21] 中， $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ polycrystalline 磁化率對溫度變化圖並未在 $T \sim 30 \text{ K}$ 看到變化，直到 2003 年另一篇討論 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 各向異性的論文 [23] 中，測量外加磁場不同方向時的 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 單晶，才確定 $T = 27 \text{ K}$ 磁性變化為 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 樣品本身的特性 (圖 4-59)。

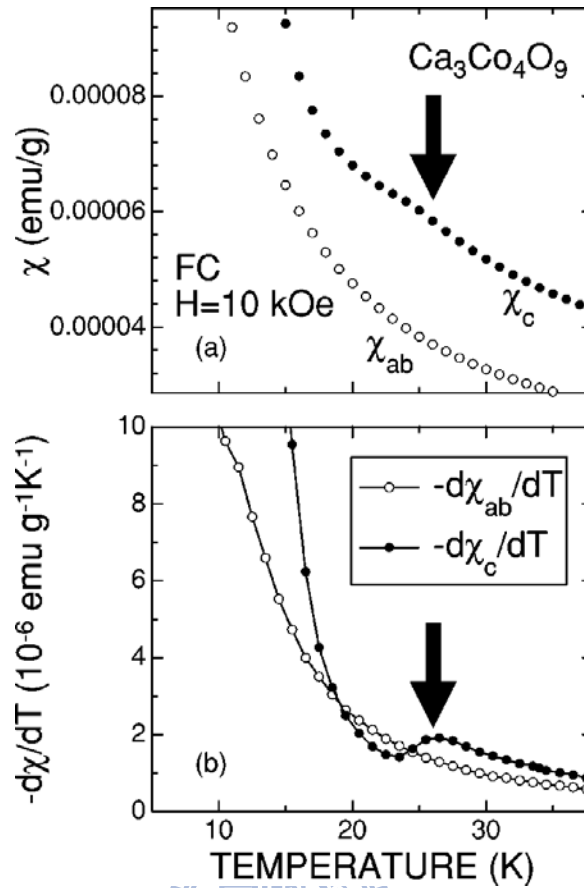


圖 4-59 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 單晶外加磁場在不同方向上的磁化率對溫度的關係圖 [23]。

當溫度降低到 $T = 19 \text{ K}$ 時，J. Sugiyama 等人指出還有個亞鐵磁相變，Yuzuru Miyazaki 等人在 2000 年論文[24]也提到， $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ polycrystalline 電阻率在 $T < 300 \text{ K}$ 時呈現導體的行為，但是在 $T \sim 50 \text{ K}$ 則出現轉折，轉變為絕緣體的電阻率行為(圖 4-60)，再加上磁性測量的數據，Yuzuru Miyazaki 等人推測是 $T = 20 \text{ K}$ 的亞鐵磁態造成電阻率出現金屬轉絕緣的現象。

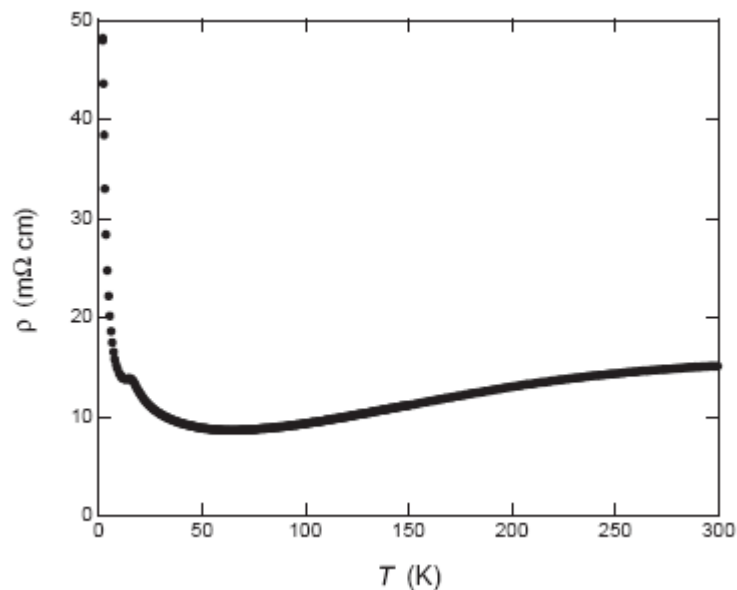


圖 4-60 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ polycrystalline 電阻率與溫度關係圖，在 $T = 50 \text{ K}$ 附近出現電阻率從金屬行為轉為絕緣行為的現象[24]。



§4.2.2 實驗設計

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 是個有潛力的熱電材料，近十年來學者們對這材料也進行了許多的研究，但是大多著墨在 $T > 300 \text{ K}$ 的溫區，在低溫部份的研究相對比較少，所以我們希望藉由比熱量測的實驗方法對這樣品在低溫的行為能有進一步的了解。

我們先進行 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 樣品進行低溫比熱量測，外加不同大小磁場觀察相轉變的行為，並且測量樣品磁化率。再測量 $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ 樣品低溫比熱及磁化率，從兩個樣品低溫比熱行為比較探討層狀結構各層之間交互作用的關係。

§4.2.3 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 樣品低溫比熱量測與磁化率量測

首先我們測量 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 塊材在低溫時的比熱數據(圖 4-61)。外加磁場分別為 $H = 0, 1, 5, 9 \text{ T}$ ，溫度區間為 $T = 2 \text{ K}$ 到 $T = 40 \text{ K}$ 。

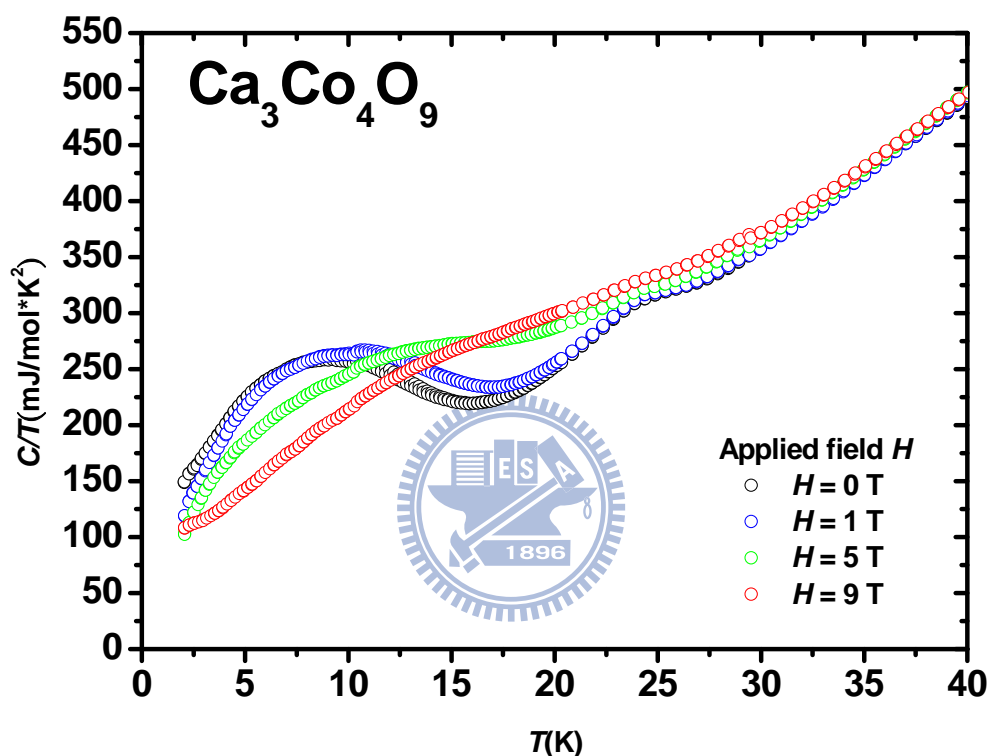


圖 4-61 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 塊材在不同磁場中 C/T 對 T 的關係圖。

我們可以明顯看到溫度從 $T = 2 \text{ K}$ 到 $T = 40 \text{ K}$ 有兩個 anomaly 存在，on-set 分別是在 $T = 27 \text{ K}$ 與 $T = 16 \text{ K}$ 。我們以 on-set 溫度命名這兩個 anomaly。16 K anomaly 隨著外加磁場加大，on-set 的溫度也隨之上升，從之前 Na_xCoO_2 比熱數據討論的經驗，這樣隨外加磁場增大相變溫度上升的行為表示這 anomaly 可能為鐵磁態。27 K anomaly 隨外加磁場增大，on-set

的溫度卻隨之下降，為反鐵磁態的特徵，並且隨磁場增大，比熱的峰值也被壓抑而變小。

接著，我們將 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 塊材進行磁化率測量(圖 4-62)。進行磁化率隨溫度變化測量時，我們選用三個不同的外加磁場，分別為 $H = 20, 100, 10000 \text{ Oe}$ ，量測溫度區間為 $T = 2 \text{ K}$ 到 $T = 120 \text{ K}$

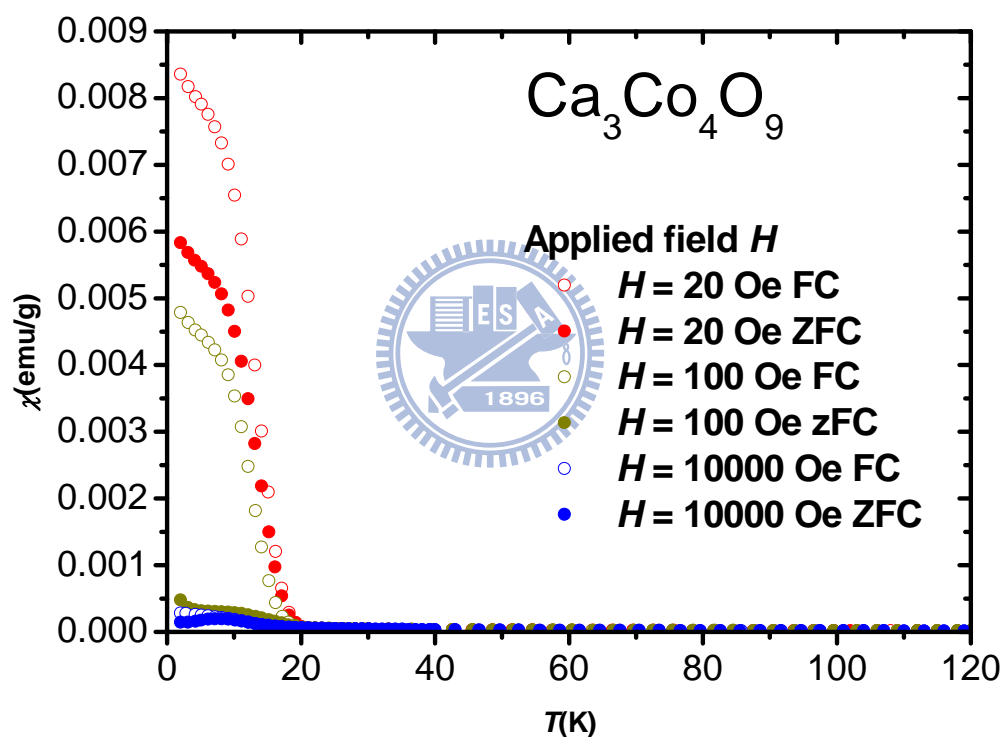


圖 4-62 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 塊材不同外加磁場下磁化率對溫度的變化圖

可以明顯看到三個外加磁場下溫度 $T \sim 20 \text{ K}$ 磁化率都有明顯的變化，但是在 $T > 20 \text{ K}$ 則沒有看到變化。我們放大 $H = 10000 \text{ Oe}$ 的 $\chi-T$ 圖，取溫度區間為 $T = 2 \text{ K}$ 到 $T = 40 \text{ K}$ (圖 4-63)，可以看到在 $T = 16 \text{ K}$ 時有明顯的

轉折，這結果與 J. Sugiyama 等人在 2002 年發表的論文[21]中提到 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 的磁化率數據是一致的(圖 4-64)。

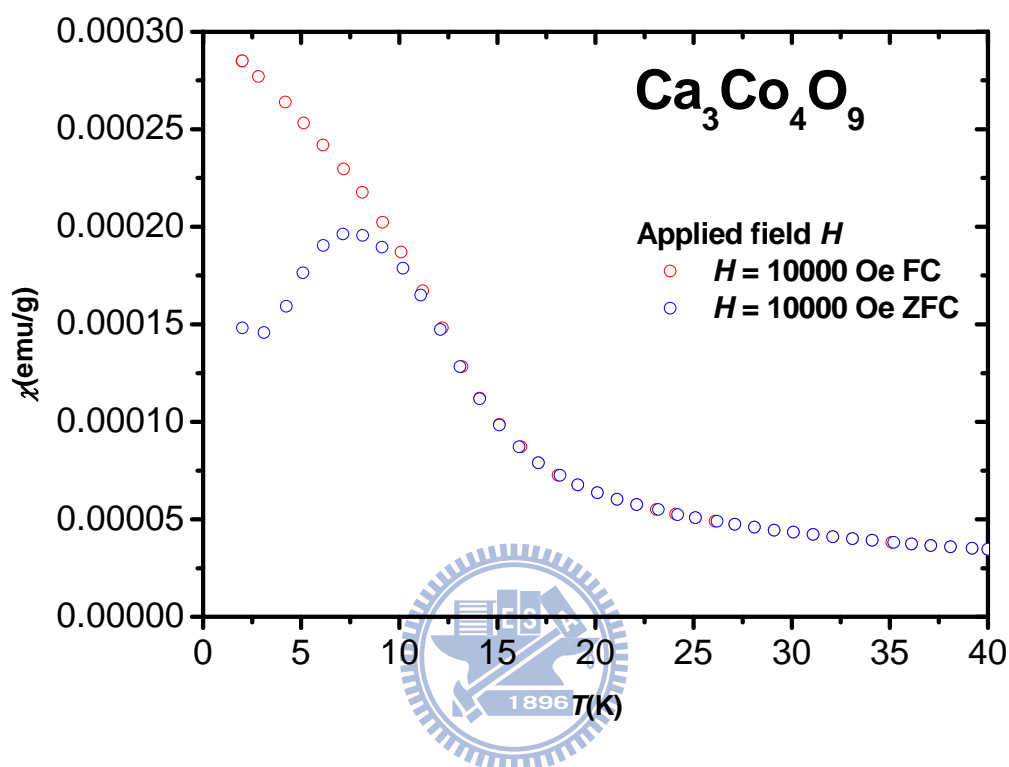


圖 4-63 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 塊材外加磁場 $H = 10000\text{Oe}$ 時磁化率對溫度的變化圖，在 $T = 16\text{K}$ 時有明顯的轉折。

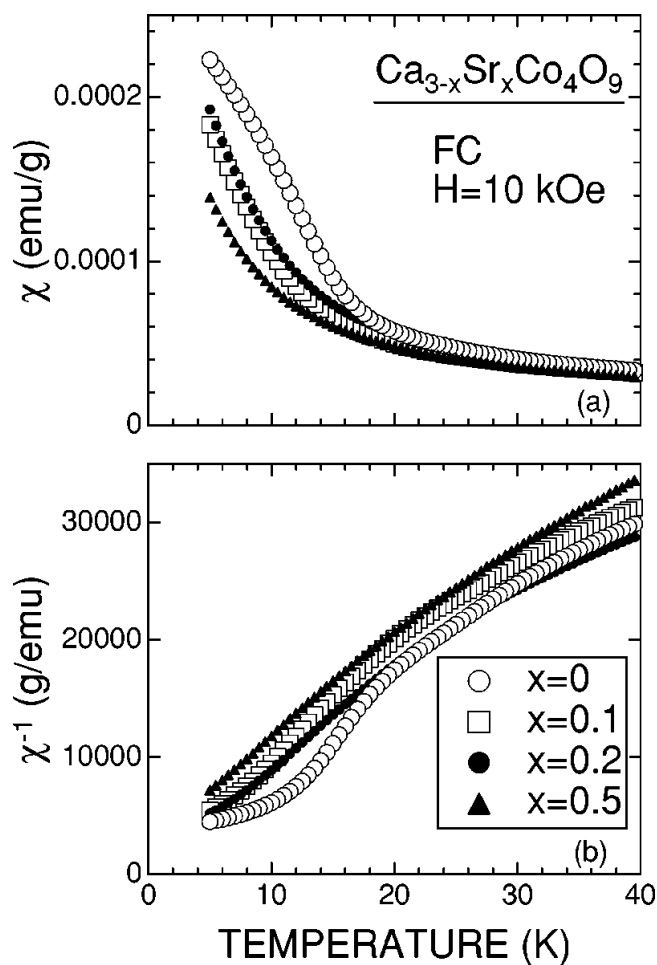
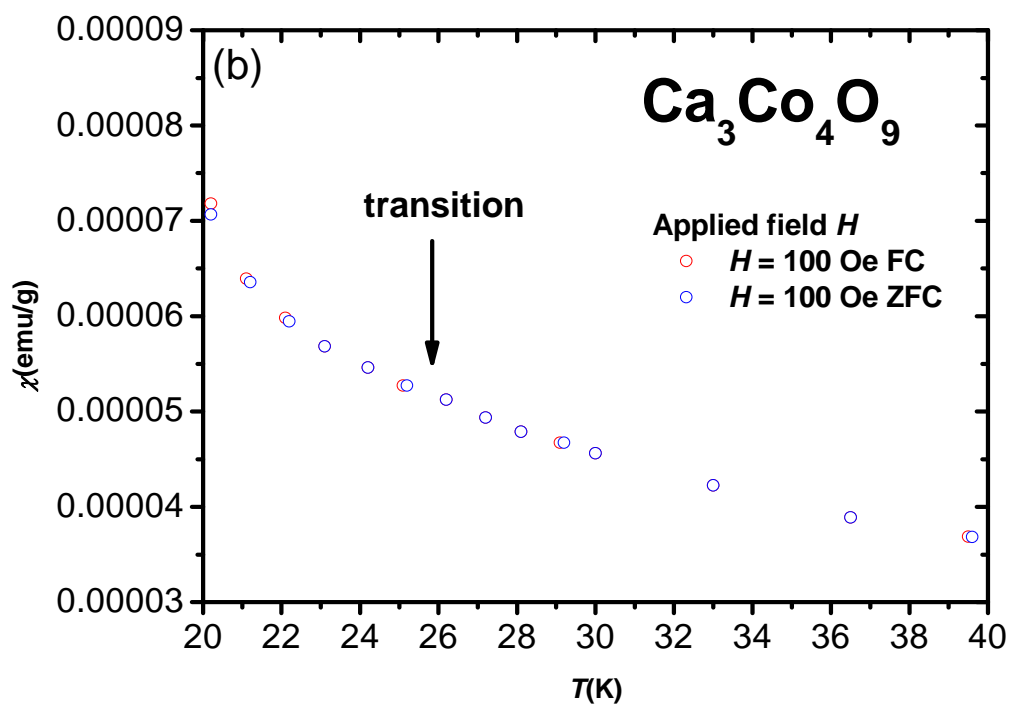
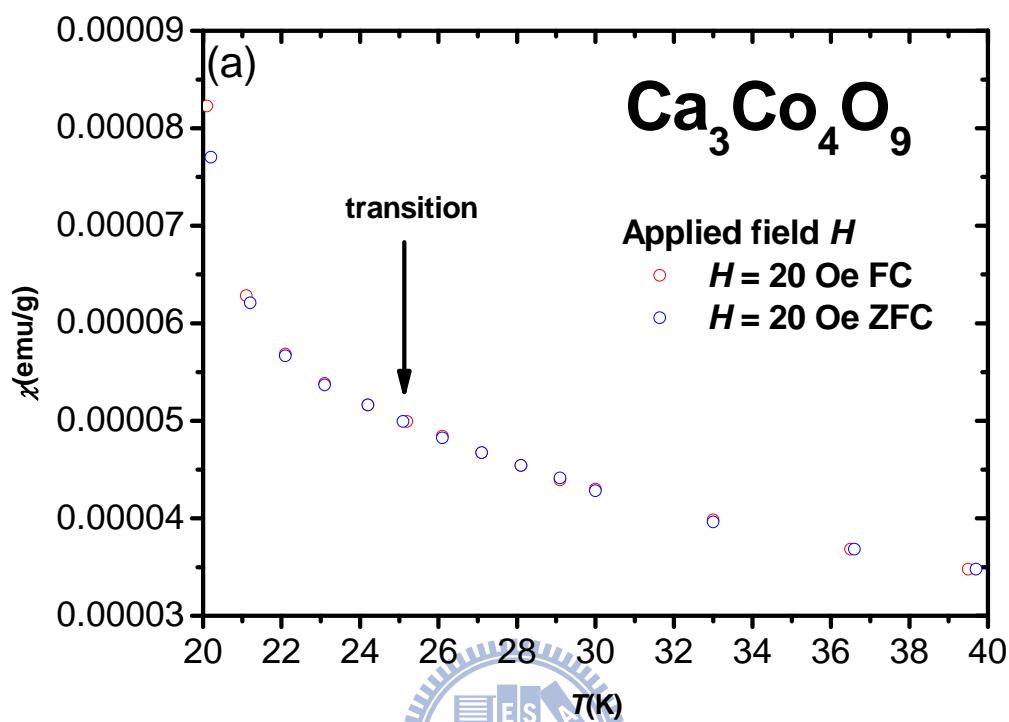


圖 4-64 $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.5$) polycrystalline 磁化率(a)及磁化率倒數(b)對溫度的變化圖。磁化率是在 field-cooling(FC)下測量，其中空心圓圈即為 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 數據[21]

值得注意的是 J. Sugiyama 等人以外加磁場 $H = 10000\text{Oe}$ 測量磁化率隨溫度的變化，指出 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 在 $T = 27\text{ K}$ 的磁性相變，必須以 $H // c$ 測量 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 單晶才能觀察到(圖 4-59)[23]。但仔細觀察我們三組 $\chi-T$ 圖，當外加小磁場(圖 4-65(a,b))時，其實可以在 $T \sim 26\text{ K}$ 看到不明顯的轉折，但是外加大磁場時(圖 4-65(c))，這相變被壓抑使得轉折變得更不明顯。也因為這不明顯的轉折與更低溫($T < 20\text{ K}$)的磁性 anomaly 相比幾乎微不足道

道，所以才被大家所忽略。



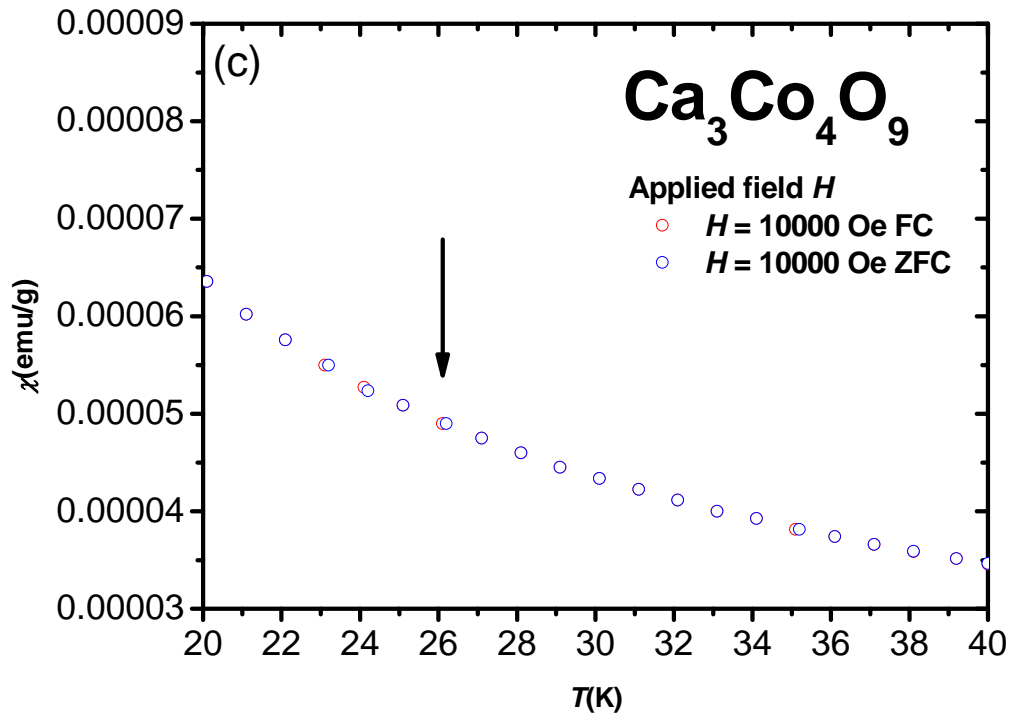


圖 4-65 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 塊材不同外加磁場磁化率對溫度的變化圖。(a)為 $H = 20$ Oe，(b)為 $H = 100$ Oe，(c)為 $H = 10000$ Oe，溫度區間為 $T = 20$ 到 $T = 40$ K 放大圖。

E.V. Sampathkumaran 等人在 2004 年發表的論文[25]，對 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ 進行了比熱測量，在 $T = 24$ K 觀察到一個反鐵磁相變。不排除有 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ 摻雜的可能，造成我們在比熱數據上看到 27 K anomaly。

由於比熱及磁化率測量的結果，我們選擇在 $T = 5, 15, 17, 20, 27$ K 五個溫度做 $M-H$ curve 測量，得到結果如圖 4-66。明顯看到在 $T = 5$ 有很大的磁滯曲線，而 $T = 27$ K 則是一條斜直線。我們放大 $T = 15, 17, 20$ K(圖 4-67)，取外加磁場區間 $H = -1$ T \sim 1 T，可以看到 $T = 20$ K 仍是一條斜直

線， $T = 17\text{ K}$ 則有磁滯開始出現， $T = 15\text{ K}$ 磁滯則變得更明顯。J. Sugiyama 等人 2002 年論文也提到相同的測量結果(圖 4-68)[21]。

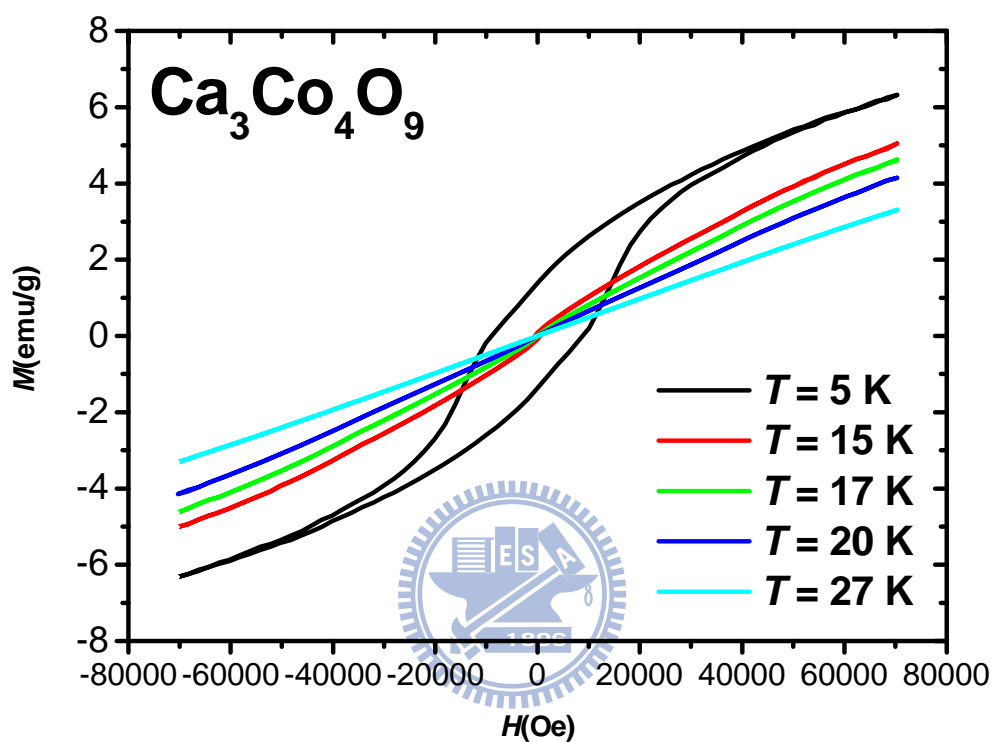


圖 4-66 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 塊材在 $T = 5, 15, 17, 20, 27\text{ K}$ 的磁化率對外加磁場變化圖

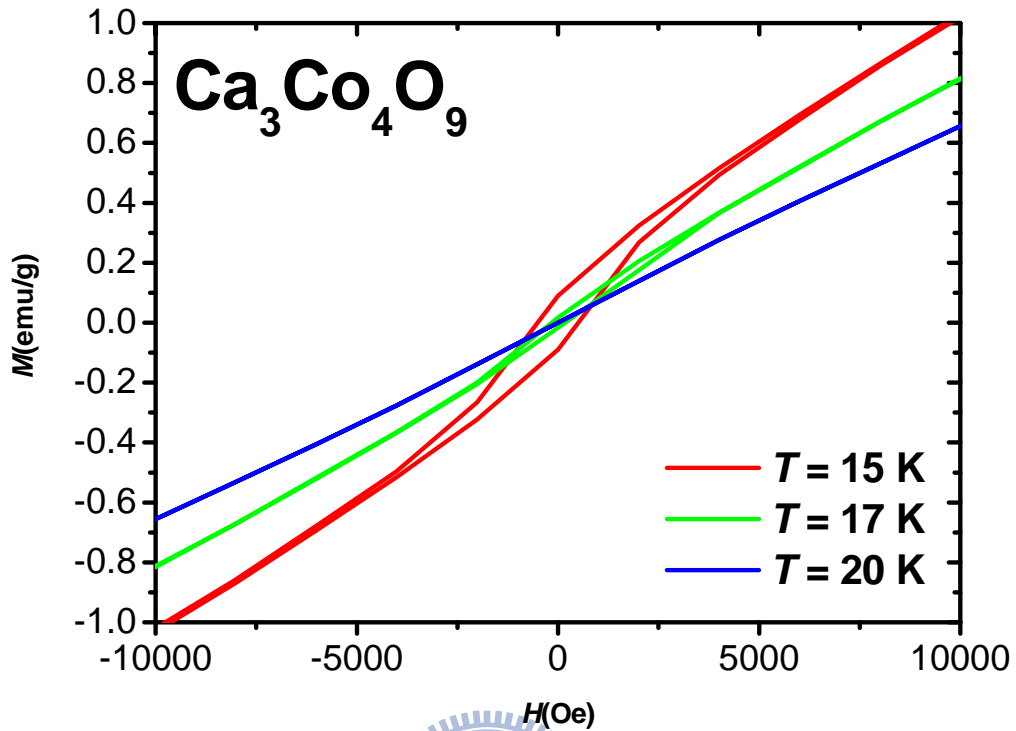


圖 4-67 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 塊材在 $T = 15, 17, 20\text{ K}$ 的磁化率對外加磁場變化放大圖，只取 $H = -1\text{ T} \sim 1\text{ T}$

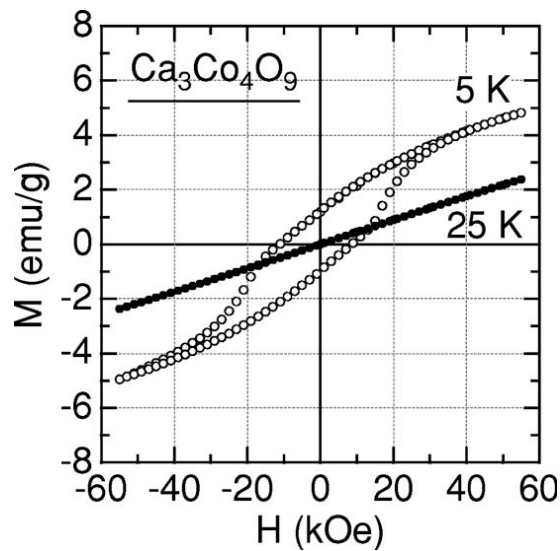


圖 4-68 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ polycrystalline 在 $T = 5\text{ K}$ 與 $T = 25\text{ K}$ 的 $M-H$ curve。 $T = 5\text{ K}$ 有磁滯曲線， $T = 25\text{ K}$ 則為斜直線[21]

Ryoji Asahi 等人在 2002 年[26]利用第一原理計算(first-principles calculation)計算 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 電子組態，也同樣得到 misfit-layered cobaltite 的結果，並且由自旋極化計算(spin polarization calculations)指出 Ca_2CoO_3 層基態的淨磁矩(net magnetic moment)不大，所以 Co 原子自旋排列可能為反鐵磁態或亞鐵磁態的排列方式，並且導致磁化率以及電子率在低溫的變化。

§4.2.4 $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ 樣品低溫比熱量測與磁化率量測

首先我們拿 $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ 塊材測量低溫比熱。 $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ 是 Bi 原子取代 Ca_2CoO_3 層的 Ca 原子，然後和 CoO_2 層所組成的層狀結構。我們先觀察所測量到的比熱數據(圖 4-69)，在 $T = 30 \text{ K}$ 有個 anomaly，接著在 $T < 8 \text{ K}$ 為 two level system 在低溫所貢獻的比熱，使得比熱曲線揚起 [27]。其中最令人驚訝的是原本 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 塊材在 $T = 16 \text{ K}$ 所觀察到的 anomaly 消失了。

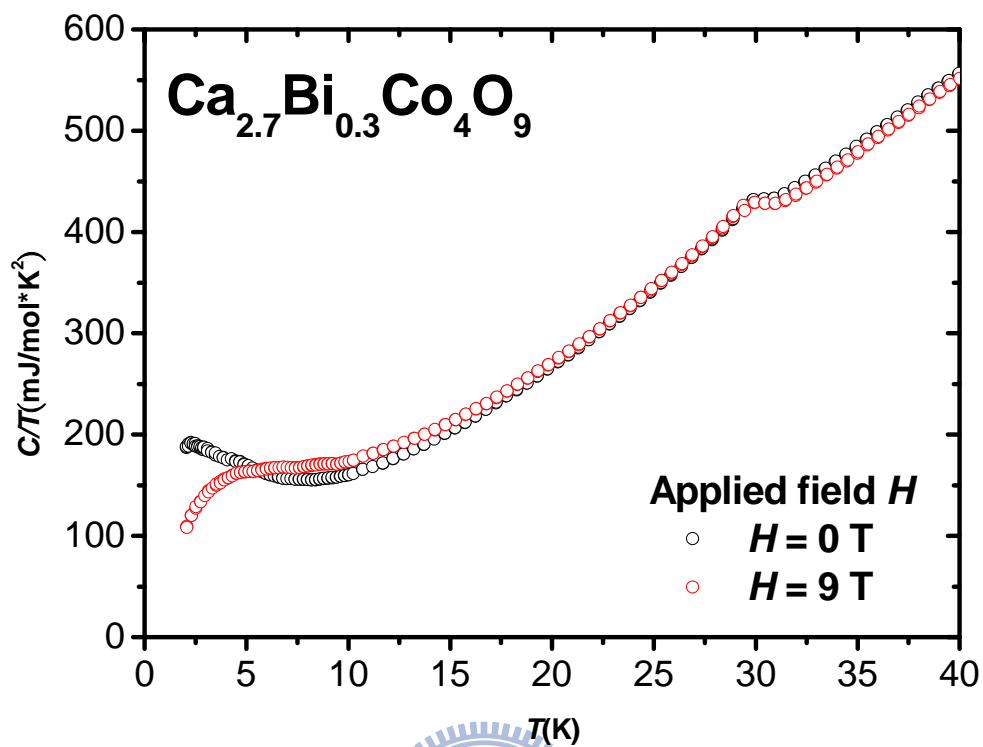


圖 4-69 $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ 塊材在 $H = 0, 9 \text{ T}$ 中 C/T 對 T 的關係圖

我們接著拿 $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ 塊材做磁化率的測量，分別在外加磁場 $H = 100 \text{ Oe}$ 及 $H = 10000 \text{ Oe}$ 下測量磁化率對溫度的變化圖(圖 4-70)。也可以看到在 $T \sim 30 \text{ K}$ 有個磁性 anomaly，但溫度再往下，則沒有其他觀察到 anomaly。

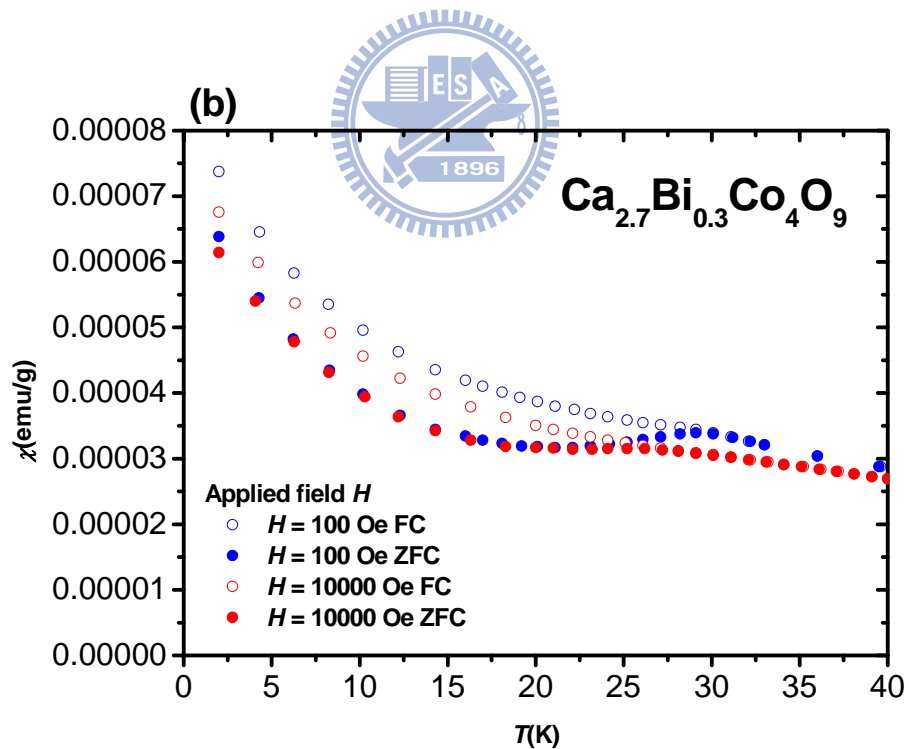
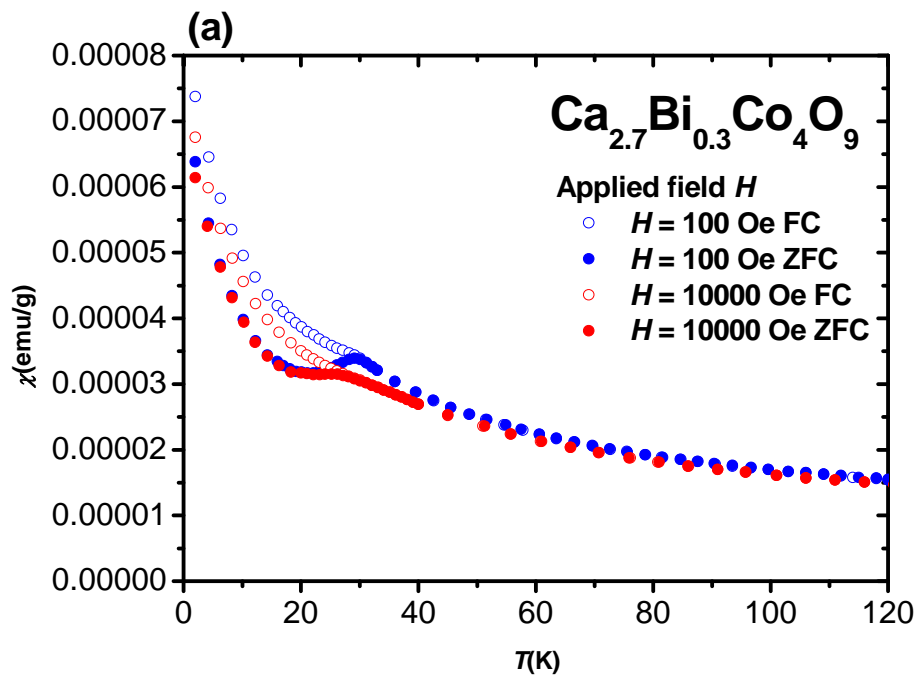
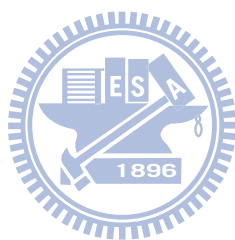


圖 4-70 $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ 塊材不同外加磁場下磁化率對溫度的變化圖，(b)為

$T = 0$ 到 $T = 40$ K 的放大圖

J. Sugiyama 等人在 2002 年發表的論文[21]中除了提到 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 外，還提到 $\text{Ca}_{3-x}\text{M}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ($M = \text{Sr}, \text{Y}, \text{Bi}$) polycrystalline 磁化率測量的結果。圖 4-62(a)為 $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.5$) polycrystalline 的 χ - T 圖，原本 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 塊材在 $T \sim 16 \text{ K}$ 可以觀察到磁化率陡升的現象，在參了 Sr 之後則消失了；同樣的結果在參 Y, Bi 的樣品也觀察到(圖 4-71)。而且可以注意到， $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 塊材對參雜非常敏感，就算 $x = 0.1$ 也就破壞了 $T \sim 16 \text{ K}$ 的磁性變化。



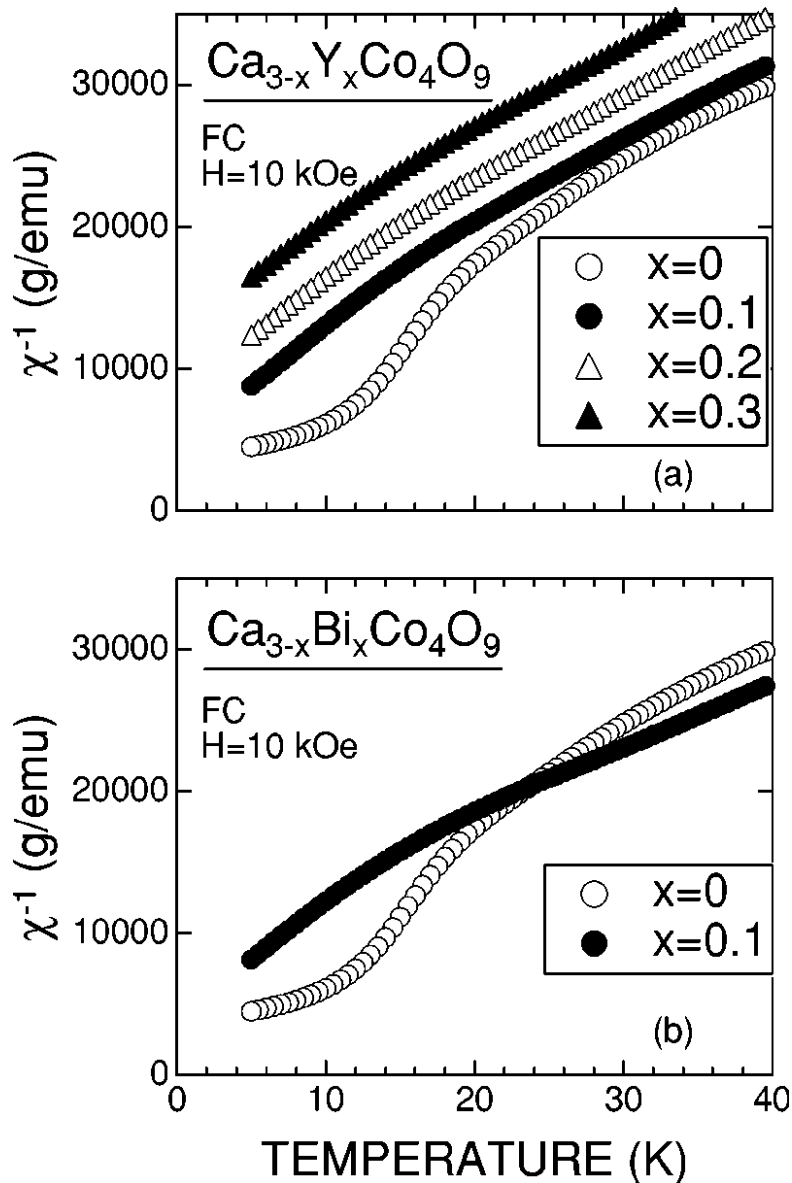


圖 4-71 $\text{Ca}_{3-x}\text{Y}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ 與 $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ($x < 0.3$) 在 $H = 10000$ Oe 磁化率(FC) 倒數對溫度變化圖，(a)Y 成份 $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ ，(b)Bi 成份 $x = 0.1$ [21]。

我們比較 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 塊材與 $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ 塊材在 $H = 100$ Oe 的 χ - T 圖 (圖 4-72)，也可以明顯看到 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 塊材在 $T = 16$ K 磁化率明顯上升，但 $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ 塊材卻沒有。這也說明 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 塊材參了 Bi 之後，原本 anomaly 被破壞。

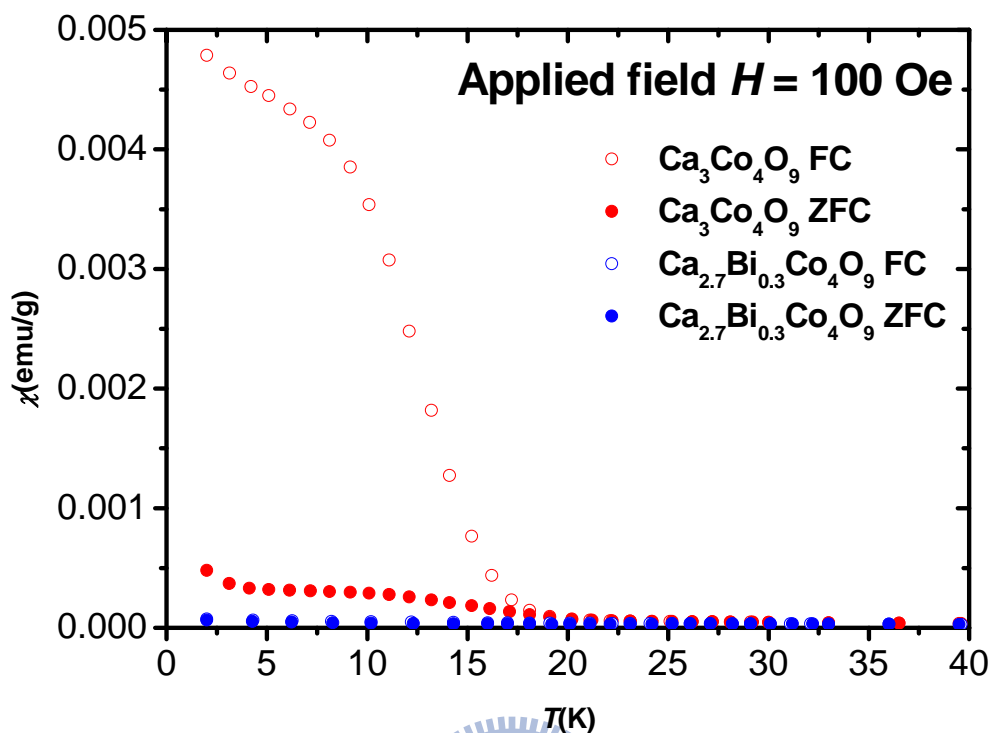


圖 4-72 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 塊材與 $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ 塊材在 $H = 100$ Oe 的 χ - T 圖， $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 塊材在低溫有明顯的變化， $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ 塊材則沒有。

$\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ 塊材是將 Bi 原子取代 Ca 原子，而 Ca 原子只存在 Ca_2CoO_3 層，但是當我們參了 Bi 原子，原本 $T = 16$ K 的 anomaly 則消失。所以我們可以有兩個方向假設，第一， $T = 16$ K 的 anomaly 是存在於 Ca_2CoO_3 層與 CoO_2 層的磁交互作用，Bi 原子取代 Ca 原子的位置，增加了 Ca_2CoO_3 層與 CoO_2 層之間的距離，使得 Ca_2CoO_3 層與 CoO_2 層之間的磁交互作用減弱，破壞了原本 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ $T = 16$ K 的 anomaly 的磁矩排列。另一方向， $T = 16$ K 的 anomaly 排列是存在於 Ca_2CoO_3 層，Bi 原子取代

Ca 原子的位置，增大了原子的間距，使得原本 Co-Co 的磁交互作用排列被破壞，導致 $T = 16\text{ K}$ 的 anomaly 消失。

$\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ 塊材雖然 Bi 原子取代 Ca 原子破壞了 $T = 16\text{ K}$ 的 anomaly，但是我們從圖 4-73 看到，原本 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 在 $T = 27\text{ K}$ 的磁性 anomaly 並未消失，而只是溫度有 ΔT 的向上偏移，相同的結果在磁化率對溫度關係圖(圖 4-74)上也可以觀察到。所以我們也同樣可以有兩個方向假設，第一， $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 塊材 $T = 27\text{ K}$ 的磁性 anomaly 是發生在 CoO_2 層與 CoO_2 層之間的磁交互作用，因為 Bi 原子改變 CoO_2 層與 CoO_2 層之間的距離，使得相變溫度改變。另一個方向則是磁性 anomaly 是發生在 CoO_2 層之內 Co 原子 spin 的排列， Ca_2CoO_3 層中參 Bi 原子擠壓 CoO_2 層中 Co-O 原本的距離，使得相變溫度改變。但究竟發生了什麼變化，我們則須更進一步的實驗來告訴我們。

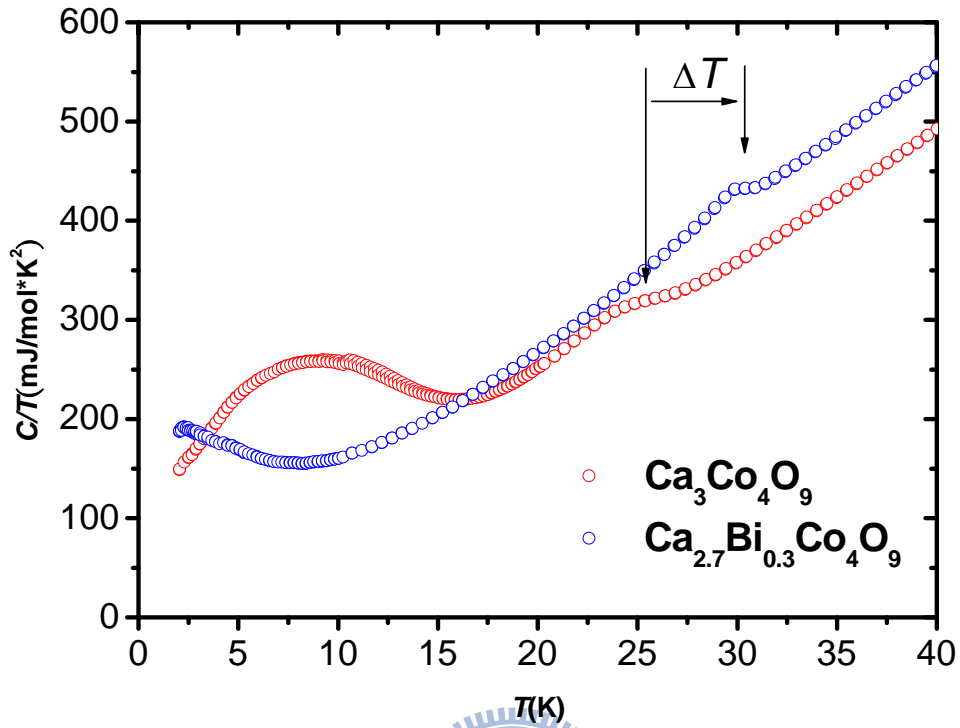


圖 4-73 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 樣品與 $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ 樣品 $H = 0$ Oe 的比熱數據比較，可以看到 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 樣品原本 $T = 27$ K 的相變在 $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ 樣品中有 ΔT 的向上偏移。

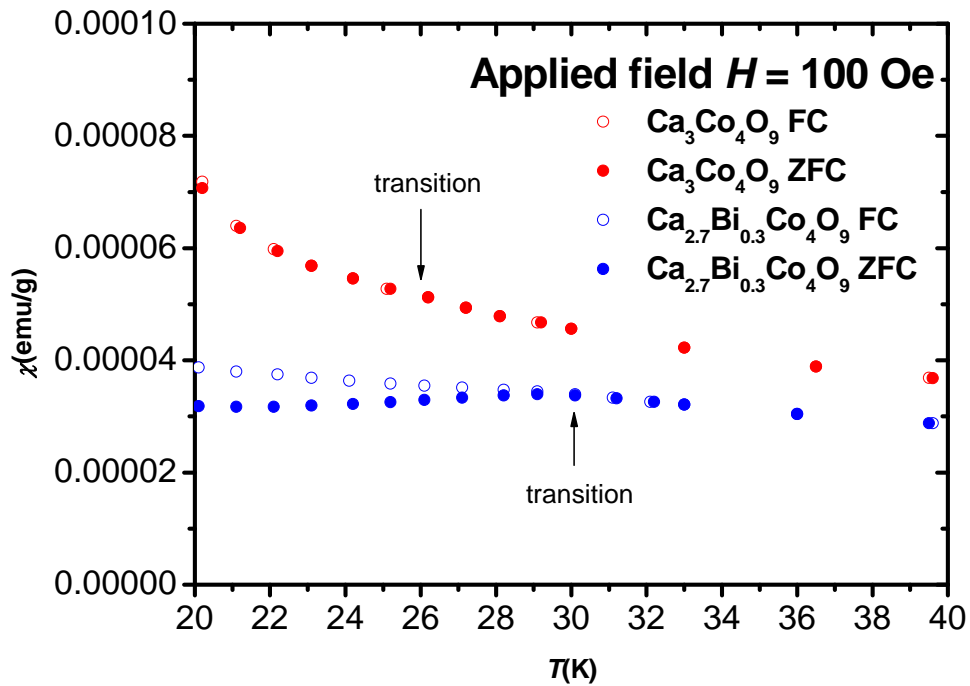


圖 4-74 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 樣品與 $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ 樣品磁化率對溫度關係圖的比較，同樣看到 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 樣品原本 $T=27$ K 的相變溫度在 $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ 樣品中有偏移。

在 J. Sugiyama 等人 2002 年文獻中，對參雜的 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 樣品做 wTF- μ^+ SR 實驗，擬合實驗數據結果如圖 4-75，圖 4-75(左)可以看到空心圓點的 $\text{Ca}_{2.7}\text{Y}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ 及正方形的 $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ 數據與 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 數據比較，不論 paramagnetic asymmetry A_{fast} ， A_{slow} 或 relaxation rate λ_{fast} ， λ_{slow} 皆指出 SDW 有約 30 K 的偏移，但 $\text{Ca}_{2.7}\text{Sr}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ($x = 0.2, 0.5$) 數據卻沒有反應同樣的結果(圖 4-75(右))，這也許是因為 Ca^{2+} 被 Y^{3+} 或 Bi^{3+} 取代，造成電子組態的差異，使得 SDW 的溫度向上偏移[21]。

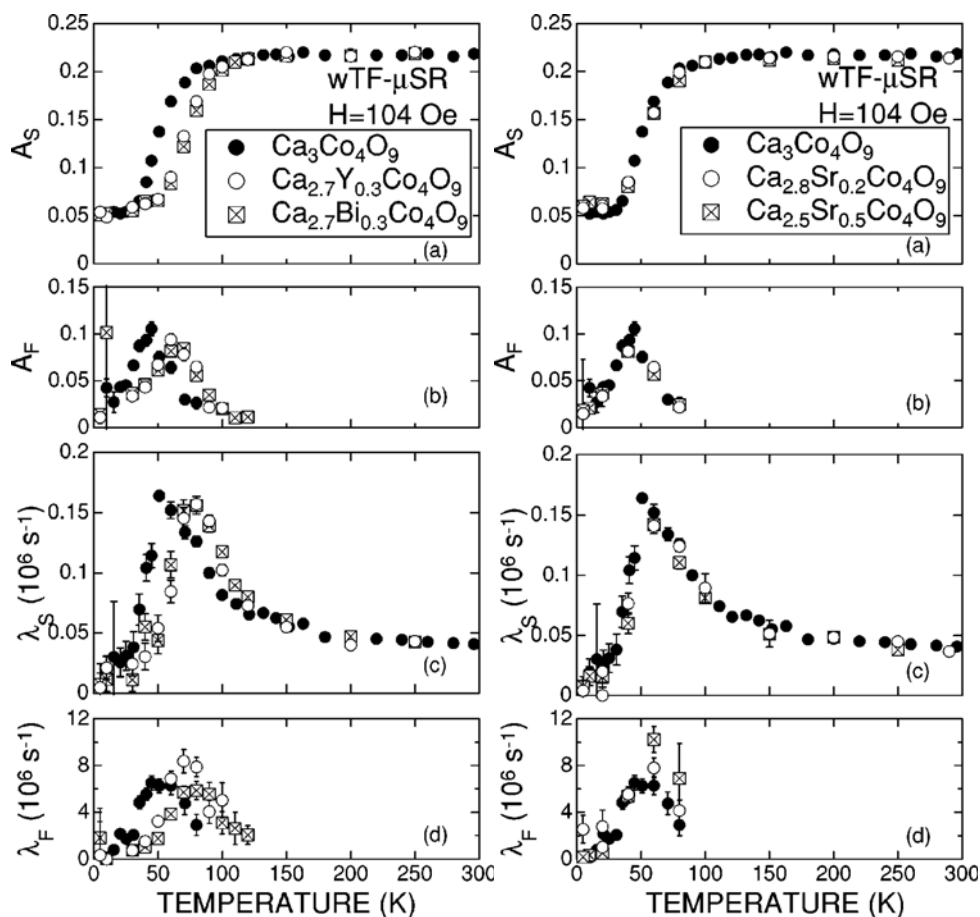


圖 4-75 $\text{Ca}_{2.7}\text{M}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ ($M = \text{Y}, \text{Bi}$) 和 $\text{Ca}_{2.7}\text{Sr}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ($x = 0.2, 0.5$) 與 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ wTF- $\mu^+\text{SR}$ 實驗擬合數據比較。(左) SDW 相變變化溫區有約 30 K 的偏移，(右)SDW 相變變化溫區與 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 無異[21]。

最後我們也對 $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ 塊材做 M - H curve 量測，我們選擇在 $T = 2, 10, 15, 20, 25, 30, 35$ K 做測量(圖 4-76(a))，在 $T \geq 10$ K 的 M - H curve 呈線性，在 $T = 2$ K 卻是呈現曲線。仔細觀察 $T = 2, 10, 20, 25$ K 在 $H = -1$ T ~ 1 T 的放大圖(圖 4-76(b))， $T = 25$ K 出現磁滯， $T = 20$ K 磁滯變得更大， $T = 10$ K 磁滯卻變小， $T = 2$ K 則磁滯消失。這似乎是說除了 $T = 27$ K 的磁性相變， $T < 20$ K 還有個相變，但我們在比熱數據與 M - T curve 中都沒

有看到。

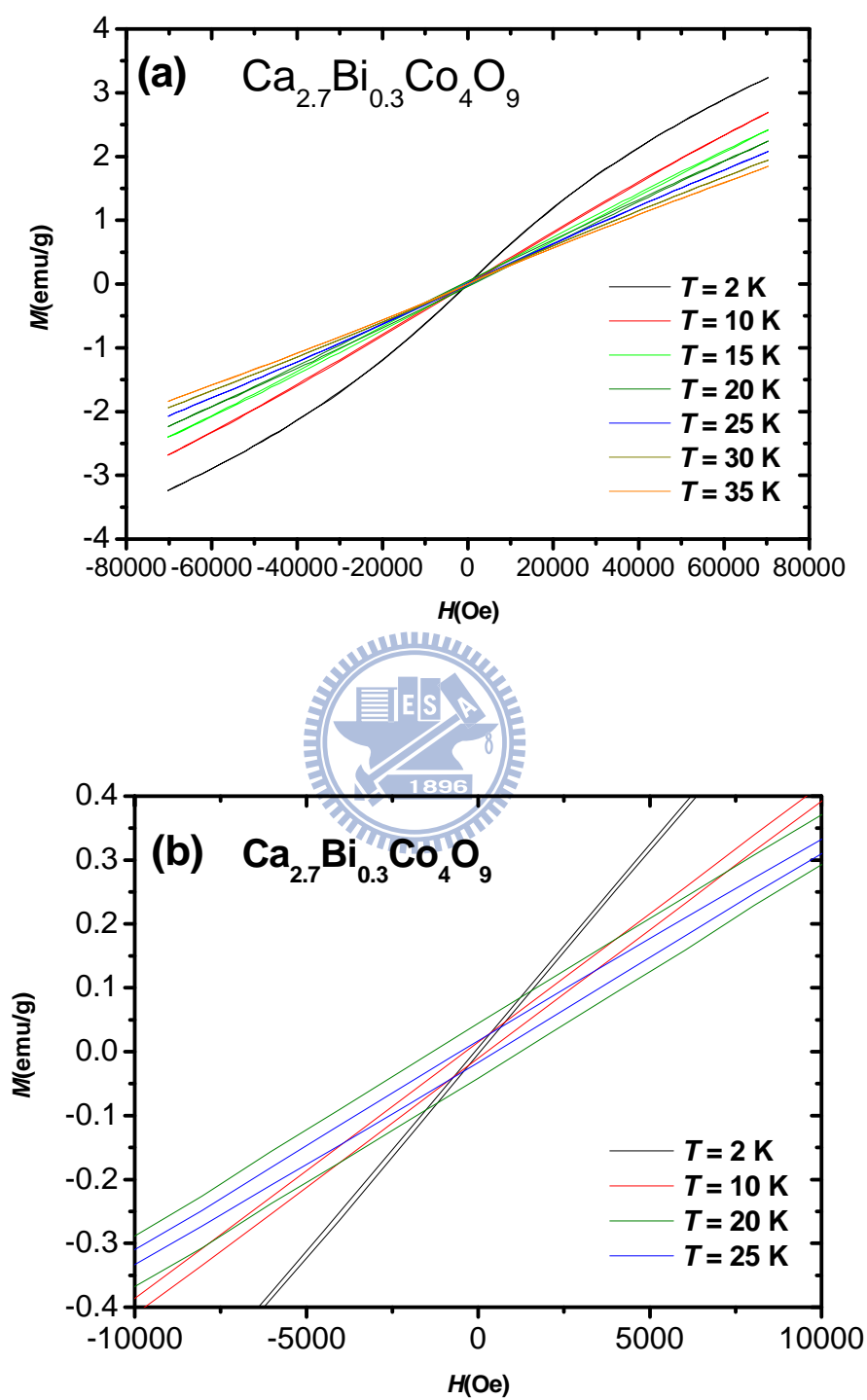


圖 4-76 (a) $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 塊材在 $T=2, 10, 15, 20, 25, 30, 35 \text{ K}$ 的磁化率對外加磁場變化圖，(b) $T=2, 10, 20, 25 \text{ K}$ 在 $H=-1 \text{ T} \sim 1 \text{ T}$ 的放大圖

§4.2.5 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 低溫磁性結論

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 這樣品從比熱與磁化率實驗數據中，可以看到在 $T = 16 \text{ K}$ 確實有個 anomaly 存在，並且當我們參入了 Bi 原子取代 Ca 原子，也確實破壞了原本 $T = 16 \text{ K}$ 的 anomaly。但回到最開始 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 比熱數據測量的結果(圖 4-61)， $T = 16 \text{ K}$ 的磁性相變在比熱數據上卻沒有形成我們熟習的 λ 型，反而似乎是形成一個較寬的丘陵，為 short-range order 的比熱結果。我們將確定為反鐵磁相變的 $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶 8 K 磁性相變磁化率拿來與 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 塊材磁化率比較(圖 4-77)，也看到 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 塊材磁化率在低溫的變化相較於 $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶 8 K 相變是比較緩慢的。這都指出雖然 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ $T = 16 \text{ K}$ 的 anomaly 在低溫有形成很強的磁滯曲線，但卻不像是單純 long-range order 的亞鐵磁態，所以究竟是怎樣的磁性相變，這更待我們進一步的研究。

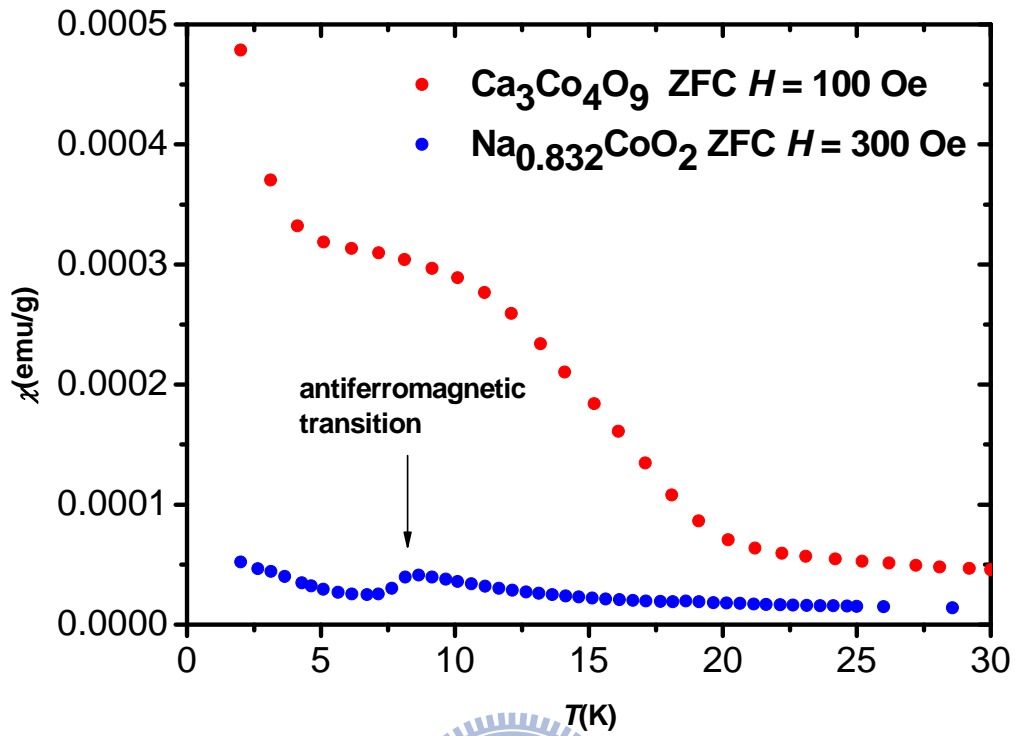


圖 4-77 $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶與 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 塊材低溫磁化率比較。 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶是外加磁場 $H = 300$ Oe 下測量 ZFC(zero field cooling)， $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 塊材是外加磁場 $H = 100$ Oe 下測量 ZFC。

Reference

- [1] J. W. Lynn, Q. Huang, R. J. Cava and Y. S. Lee, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **840** Q4.4.1 (2005).
- [2] Maw Lin Foo, Yayu Wang, Satoshi Watauchi, H.W. Zandbergen, Tao He, R. J. Cava, and N. P. Ong, Phys. Rev. Lett. **92**, 247001 (2004).
- [3] Kazunori Takada, Hiroya Sakurai, Eiji Takayama-Muromachi, Fujio Izumi, Ruben A. Dilanian and Takayoshi Sasaki, Nature **422**, 53 (2003).
- [4] Mai Yokoi, Taketo Moyoshi, Yoshiaki Kobayashi, Minoru Soda, Yukio Yasui, Masatoshi Sato and Kazuhisa Kakurai, J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 3046 (2005).
- [5] G. Gašparović, R. A. Ott, J.-H. Cho, F. C. Chou, Y. Chu, J.W. Lynn, and Y. S. Lee, Phys. Rev. Lett. **96**, 046403 (2006).
- [6] F. L. Ning, S. M. Golin, K. Ahilan, T. Imai, G. J. Shu, and F. C. Chou, Phys. Rev. Lett. **100**, 086405 (2008).
- [7] T. F. Schulze, P. S. Häfliger, Ch. Niedermayer, K. Mattenberger, S. Bubenhofer, and B. Batlogg, Phys. Rev. Lett. **100**, 026407 (2008).
- [8] T. Motohashi, R. Ueda, E. Naujalis, T. Tojo, I. Terasaki, T. Atake, M. Karppinen, and H. Yamauchi, Phys. Rev. B **67**, 064406 (2003).
- [9] S. P. Bayrakci, C. Bernhard, D. P. Chen, B. Keimer, R. K. Kremer, P. Lemmens, C. T. Lin, C. Niedermayer, and J. Stempfer, Phys. Rev. B **69**, 100410 (2004).

- [10] J. L. Luo, N. L. Wang, G. T. Liu, D. Wu, X. N. Jing, F. Hu, and T. Xiang, Phys. Rev. Lett. **93**, 187203 (2008).
- [11] 「 Na_xCoO_2 近緣吸收光譜之極性相依現象探討與比熱研究」, 徐家治, 國立交通大學, 2008 年物理研究所碩士論文。
- [12] M. Weller, A. Sacchetti, H. R. Ott, K. Mattenberger, and B. Batlogg, Phys. Rev. Lett. **102**, 056401 (2009).
- [13] A. T. Boothroyd, R. Coldea, D. A. Tennant, D. Prabhakaran, L. M. Helme, and C. D. Frost, Phys. Rev. Lett. **92**, 197201 (2004).
- [14] L. M. Helme, A. T. Boothroyd, R. Coldea, D. Prabhakaran, D. A. Tennant, A. Hiess, and J. Kulda, Phys. Rev. Lett. **94**, 157206 (2005).
- [15] S. P. Bayrakci, I. Mirebeau, P. Bourges, Y. Sidis, M. Enderle, J. Mesot, D. P. Chen, C. T. Lin, and B. Keimer, Phys. Rev. Lett. **94**, 157205 (2005).
- [16] B. C. Sales, R. Jin, K. A. Affholter, P. Khalifah, G. M. Veith, and D. Mandrus, Phys. Rev. B **70**, 174419 (2004).
- [17] F. C. Chou, M. -W. Chu, G. J. Shu, F.-T. Huang, Woei Wu Pai, H. S. Sheu, and Patrick A. Lee, Phys. Rev. Lett. **101**, 127404 (2008).
- [18] F. C. Chou, G. J. Shu, F. -T. Huang, M. -W. Chu, J. -Y. Lin, and Patrick A. Lee, cond-mat/0901.0622v2 (2009).
- [19] J. Sugiyama, J. H. Brewer, E. J. Ansaldo, H. Itahara, K. Dohmae, Y. Seno,

C. Xia, and T. Tani, Phys. Rev. B **68**, 134423 (2003).

[20] A. C. Masset, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, O. Toulemonde, F. Studer, and B. Raveau, Phys. Rev. B **62**, 166 (2000).

[21] Jun Sugiyama, Hiroshi Itahara, and Toshihiko Tani, Phys. Rev. B **66**, 134413 (2002).

[23] Jun Sugiyama, Changtai Xia, and Toshihiko Tani, Phys. Rev. B **67**, 104410 (2003).

[24] Yuzuru Miyazaki, Kazutaka Kudo, Megumi Akoshima, Yasuhiro Ono, Yoji Koike and Tsuyoshi Kajitani, Jpn. J. Appl. Phys. **39** L531 (2000).

[25] E.V. Sampathkumaran, Z. Hiroi, S. Rayaprol and Y. Uwatoko, J. Magn. Mater. **284** L7 (2004)



[26] Ryoji Asahi, Jun Sugiyama, and Toshihiko Tani, Phys. Rev. B **66**, 155103 (2002).

[27] Charles Kittel, “Introduction to Solid State Physics”, 8th edition, Wiley (2005).

第五章 總結

綜合以上 Na_xCoO_2 及 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 兩系列樣品實驗結果，我們提出以下幾個結論及未來展望。

§5.1 結論

- 一、高 Na 含量 Na_xCoO_2 ($x > 0.75$) 在 $x = 0.82$ 與 $x = 0.833$ 之間存在一個分界，分隔兩個不同基態的 Na_xCoO_2 。 $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 具有 $T = 15$ K 及 $T = 8$ K 兩個反鐵磁相變； $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 則具有 $T = 22$ K 的反鐵磁相變及 $T = 6$ K 的 anomaly。由此結果我們可以為 Na_xCoO_2 相圖繪上新的一筆(圖 5-1)。
- 二、 $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 約在 50 K 還存有另一個未知的相變，特別的是這相變也隨降溫通過 $T = 280$ K 到 $T = 200$ K 的速率變化。
- 三、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 低溫時存有兩個 anomaly，分別在 $T = 27$ K 與 $T = 16$ K。 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 中 16 K 的 anomaly 非常敏感，只要些微取代 Ca_2CoO_3 層中的 Ca 原子，如 $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ 即可破壞 $T = 16$ K 的 anomaly。

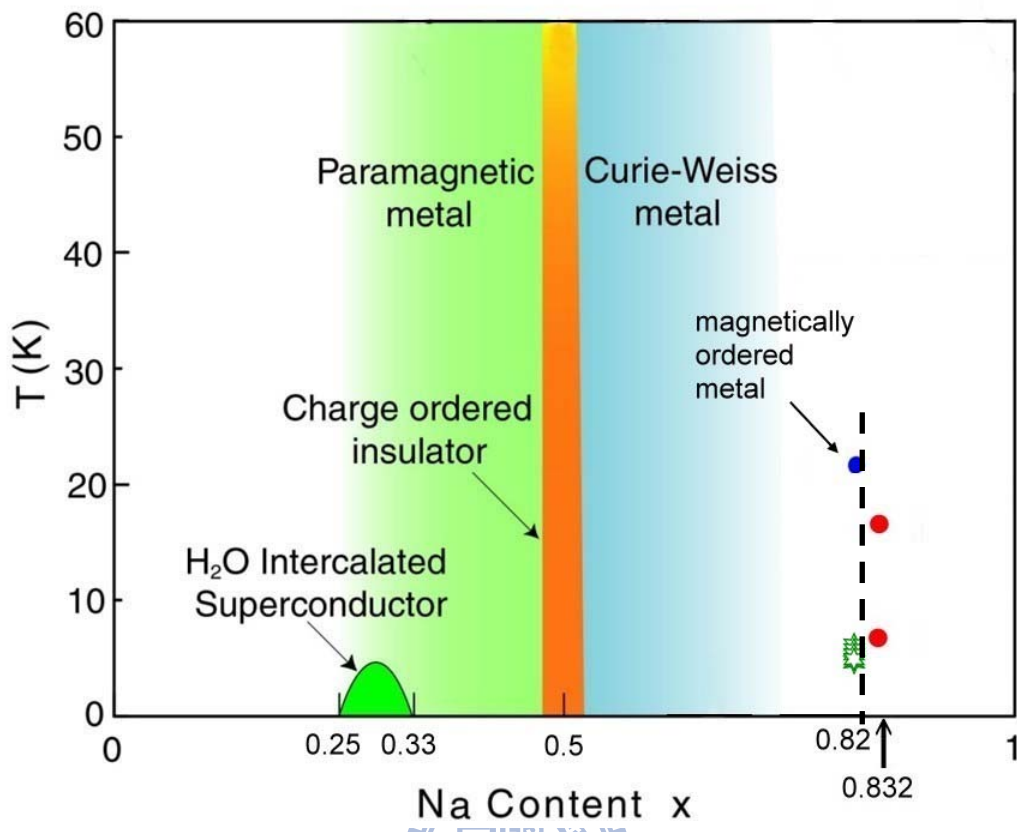


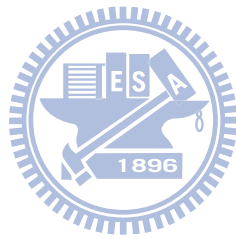
圖 5-1 新 Na_xCoO_2 相圖， $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 與 $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 之間有一分界，且 $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 具有 $T = 15 \text{ K}$ 及 $T = 8 \text{ K}$ 兩個反鐵磁相變； $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 則具有 $T = 22 \text{ K}$ 的反鐵磁相變及 $T = 6 \text{ K}$ 的 anomaly。

§5.2 未來展望

- 一、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 (x = 0.82, 0.833)$ 的相變目前知道磁矩是沿著 c 軸排列，在我們實驗測量中看到 $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ 與 $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 這兩塊實驗單晶的 esay axis 都是 $H \parallel ab$ 。而 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶樣品卻有 slow cooling 與 fast cooling 兩個狀態 esay axis 不同的差異，究竟是 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶這塊單晶的特性或應該是 $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 這鈉含量

成分該有的物理特性，值得我們再去研究。

- 二、雖然 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ $T = 16 \text{ K}$ 的 anomaly 形成很強的磁滯曲線，但是比熱數據看來卻像是只形成 short-range order。究竟這 anomaly 是怎樣的磁性相變，需要更多探討。



附錄 A：Na_xCoO₂($x = 0.833$)低溫 $M-H$ curve

此章中，我們對 Na_xCoO₂($x = 0.833$)，慢速降溫下 $H \parallel ab$ 低溫磁滯曲線做一補述。

在第四章中，我們比較討論了 Na_{0.832}CoO₂ 單晶與 Na_{0.833}CoO₂ 單晶，兩者都會隨降溫速率改變 $T = 8$ K 與 $T = 16$ K 兩個相的比例多寡。Na_{0.832}CoO₂ 單晶在慢速降溫時 $T = 16$ K 的相幾乎消失(圖 4-4)，而 Na_{0.833}CoO₂ 單晶 $T = 16$ K 的相則是很難消除(圖 4-39)。但相對的，快速降溫時 Na_{0.833}CoO₂ 單晶 $T = 8$ K 的相則是幾乎消失，必須在 $H \parallel ab$ 時才能在磁化率中看出變化(圖 4-53(b))。這是兩塊單晶在成分上的差異。我們採用 Na_{0.833}CoO₂ 單晶量測結果來對徐家治碩士論文中空缺的部份做一補述。

實驗室學長徐家治碩士論文[1]中提到 Na_xCoO₂($x = 0.833$)在 $T = 8$ K 的相有個潛在相變。 $H \parallel ab$ 時， $H \sim 0.1$ T 時 $T = 8$ K 的相會從反鐵磁態轉變為鐵磁態(圖 4-7(a))，而 $H \parallel c$ 時，則是 $H \sim 4$ T 時， $T = 8$ K 的相才會從反鐵磁態轉變為鐵磁態(圖 4-7(b))。

在 Na_{0.832}CoO₂ 單晶中，當 low entropy state， $H \parallel c$ 時， $T = 2, 10, 17, 25$ K 的 $M-H$ curve 中(圖 4-20)可以明顯看到 $T = 2$ K 的 $M-H$ curve 在 $H \sim 4$ T 突然升高，推測這是樣品出現鐵磁相變所造成。

再看各溫度的磁滯曲線(圖 A-1 至圖 A-4)，的確只在 $T = 2$ K 看到磁滯出現。

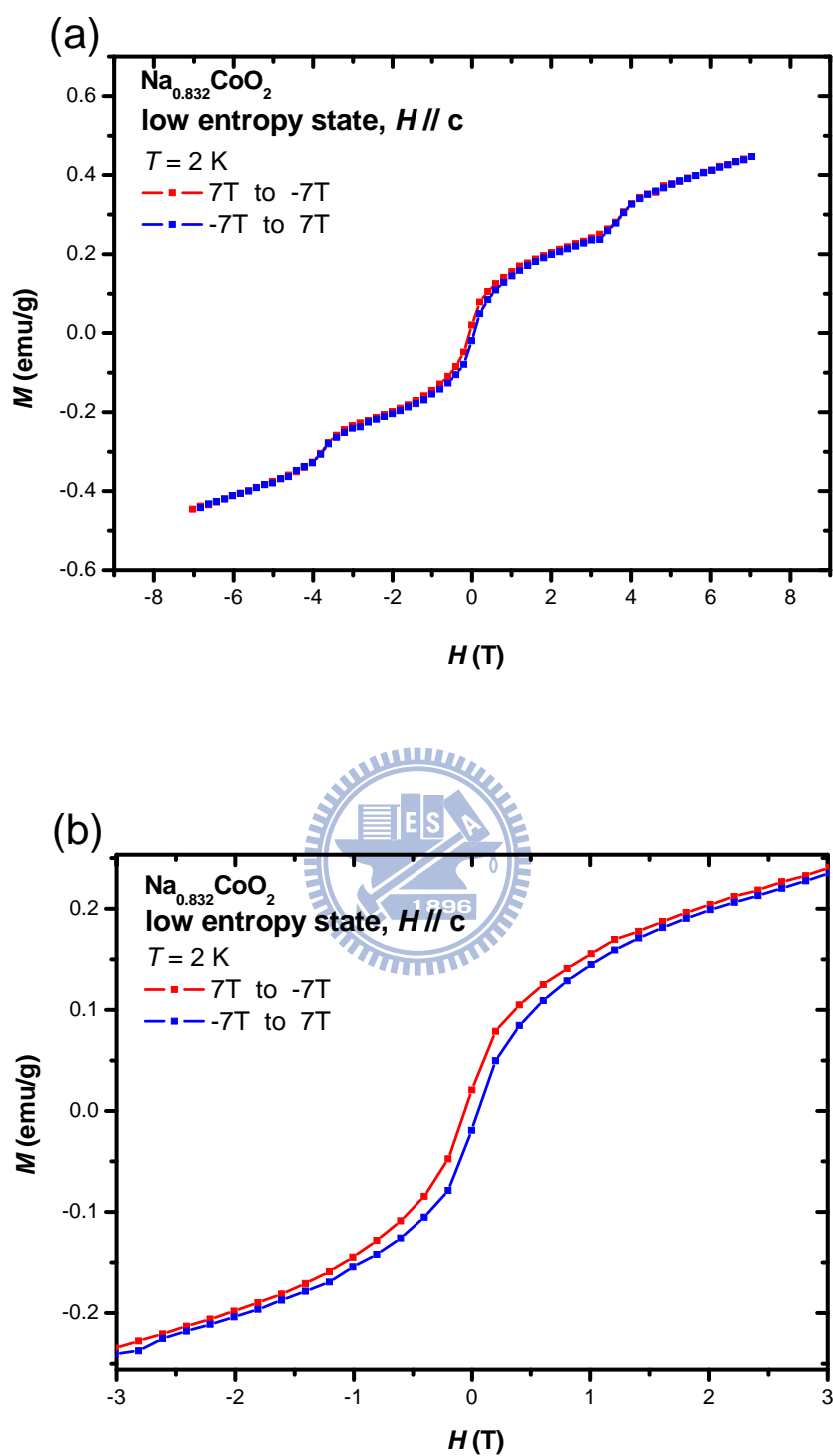


圖 A-1 (a) $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶 low entropy state 在 $T = 2 \text{ K}$ ， $H \parallel c$ ， $H = \pm 7 \text{ T}$ 的磁滯曲線。(b) 為 $H = 0$ 處的局部放大，可清楚看到樣品出現磁滯現[1]。(引用自徐家治碩士論文)。

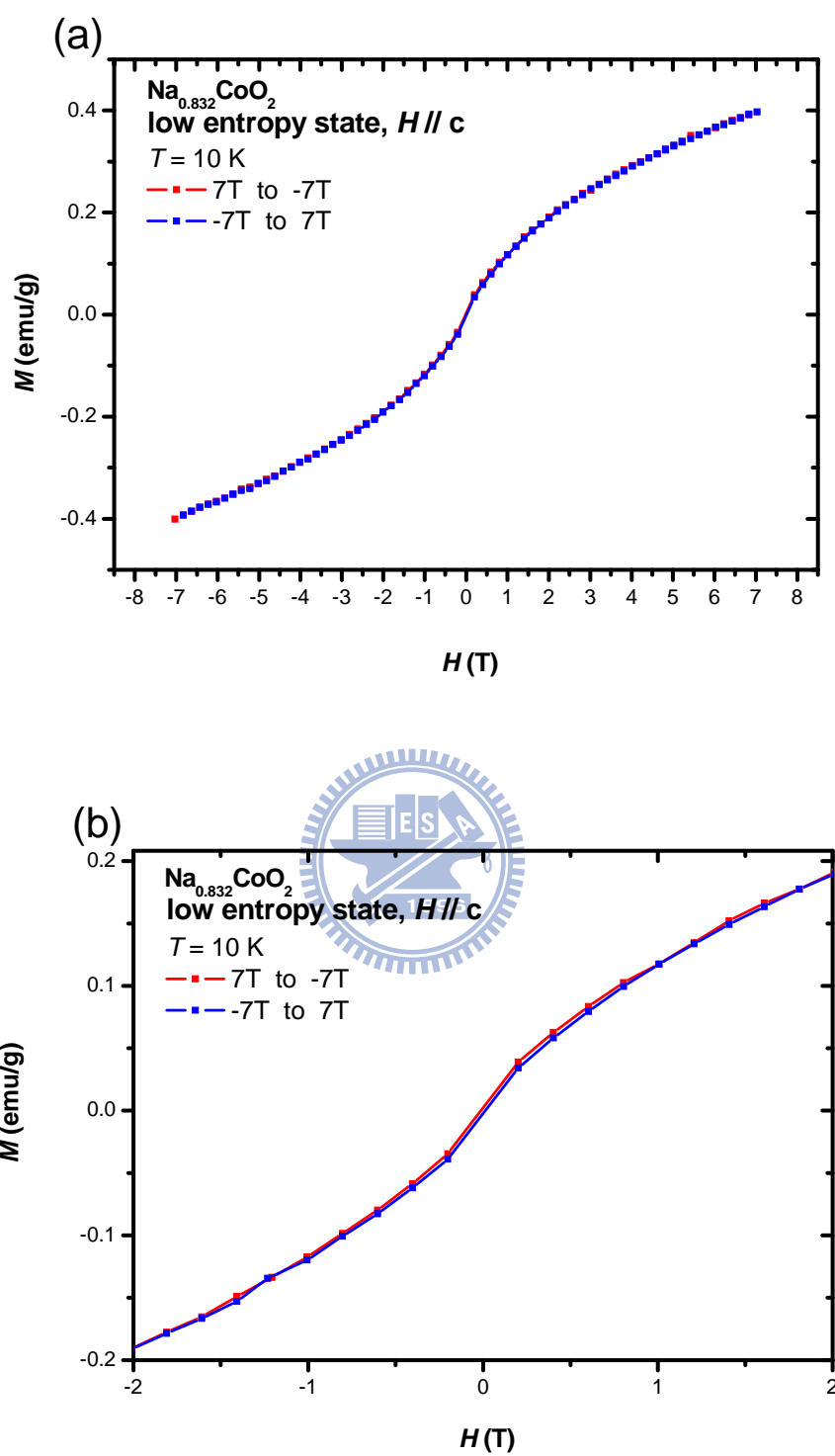


圖 A-2 (a) $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶 low entropy state 在 $T = 10 \text{ K}$ ， $H \parallel c$ ， $H = \pm 7 \text{ T}$ 的磁滯曲線。(b) 為 $H = 0$ 處的局部放大，可觀察到並沒有出現磁滯現象 [1]。(引用自徐家治碩士論文)。

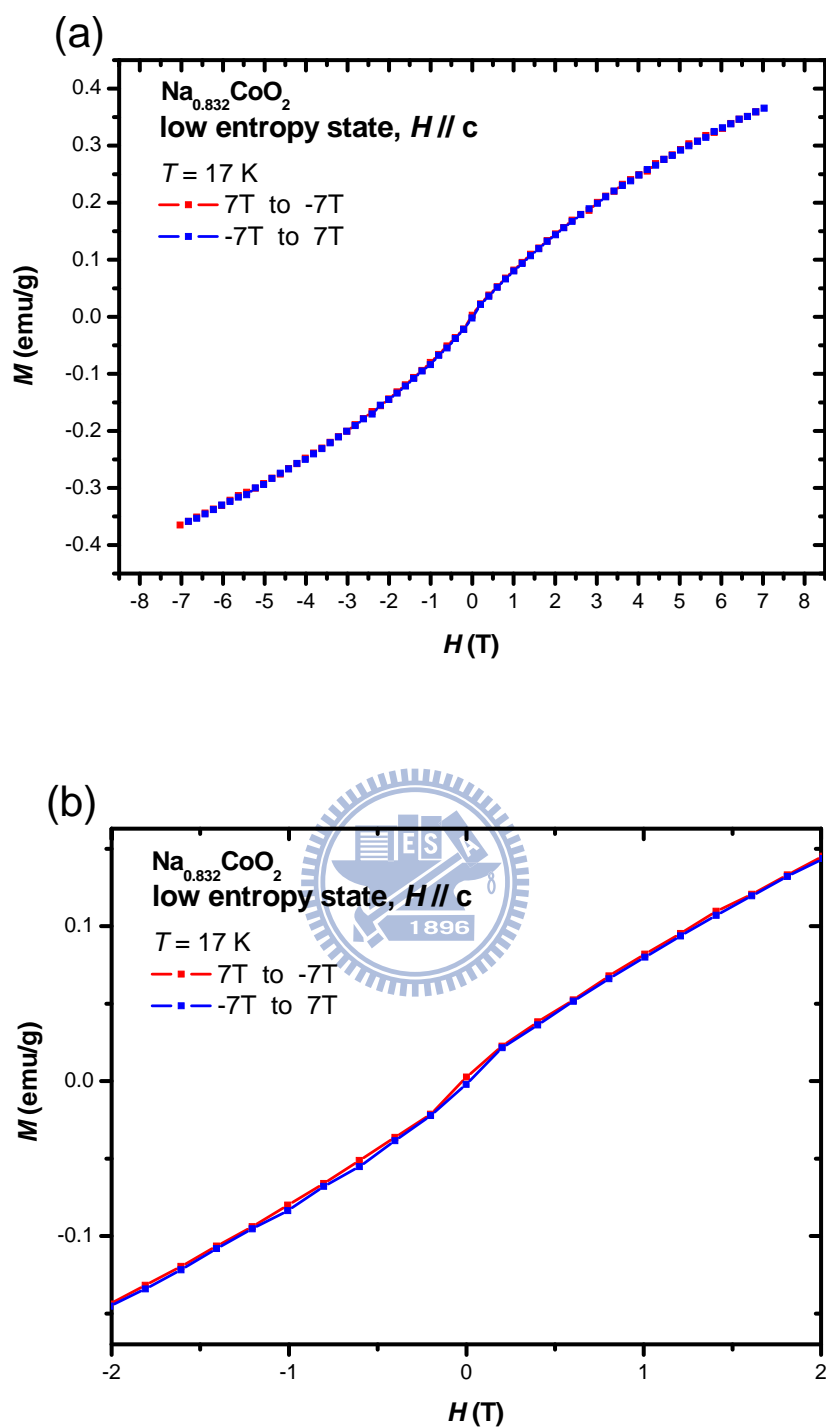


圖 A-3 (a) $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶 low entropy state 在 $T = 17$ K, $H \parallel c$, $H = \pm 7$ T 的磁滯曲線。(b) 為 $H = 0$ 處的局部放大，可觀察到並沒有出現磁滯現象 [1]。(引用自徐家治碩士論文)。

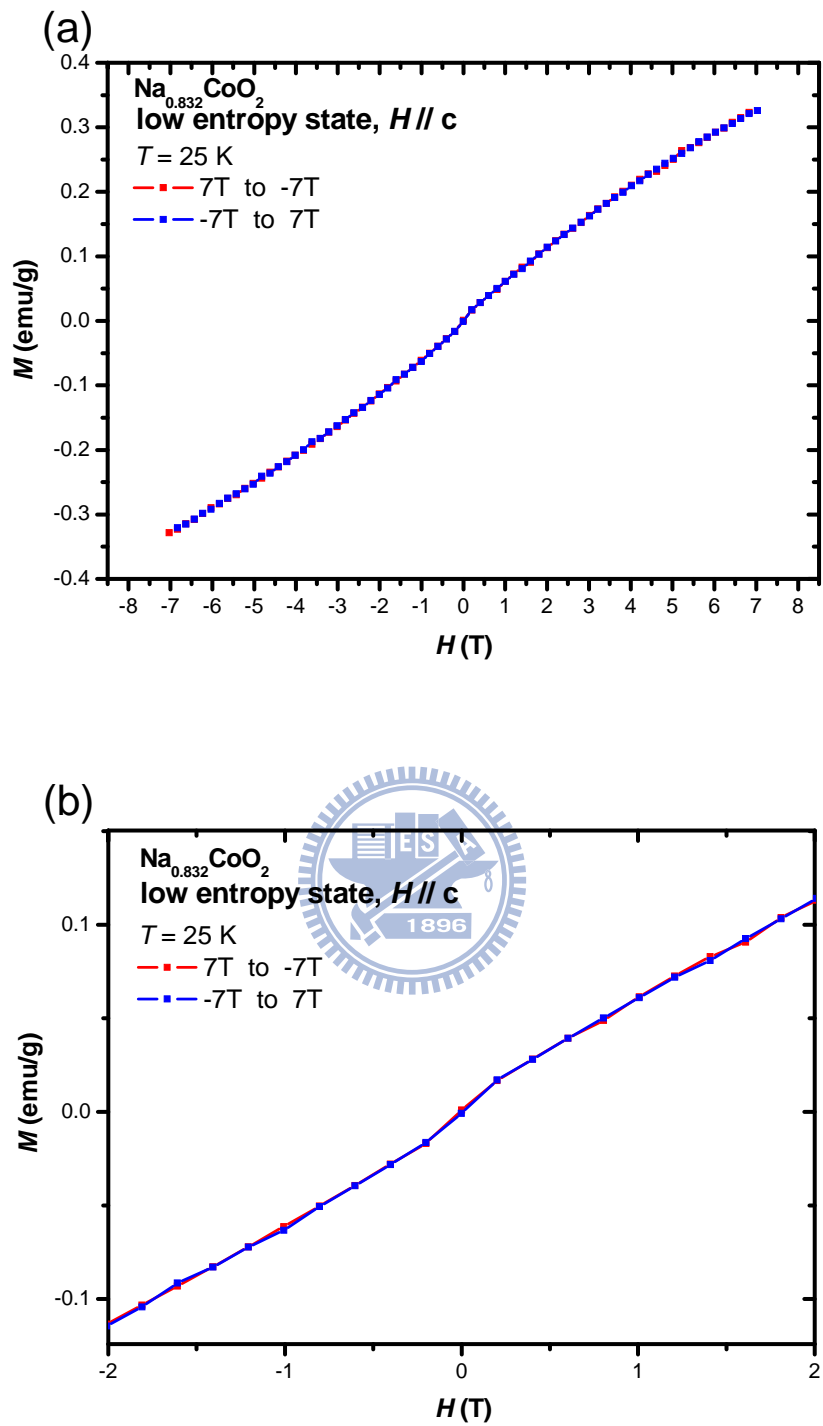


圖 A-4 (a) $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶 low entropy state 在 $T = 25 \text{ K}$ ， $H \parallel c$ ， $H = \pm 7 \text{ T}$ 的磁滯曲線。(b) 為 $H = 0$ 處的局部放大，可觀察到並沒有出現磁滯現象 [1]。(引用自徐家治碩士論文)。

同樣的，在 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶中，當 low entropy state, $H \parallel ab$ 時， $T = 2, 10, 17, 25 \text{ K}$ 的 $M-H$ curve 中(圖 A-5)，也可以看到 $T = 2 \text{ K}$ 的 $M-H$ curve 在 $H < 1 \text{ T}$ 時為非線性的升高，推測這是樣品出現鐵磁相變所造成。

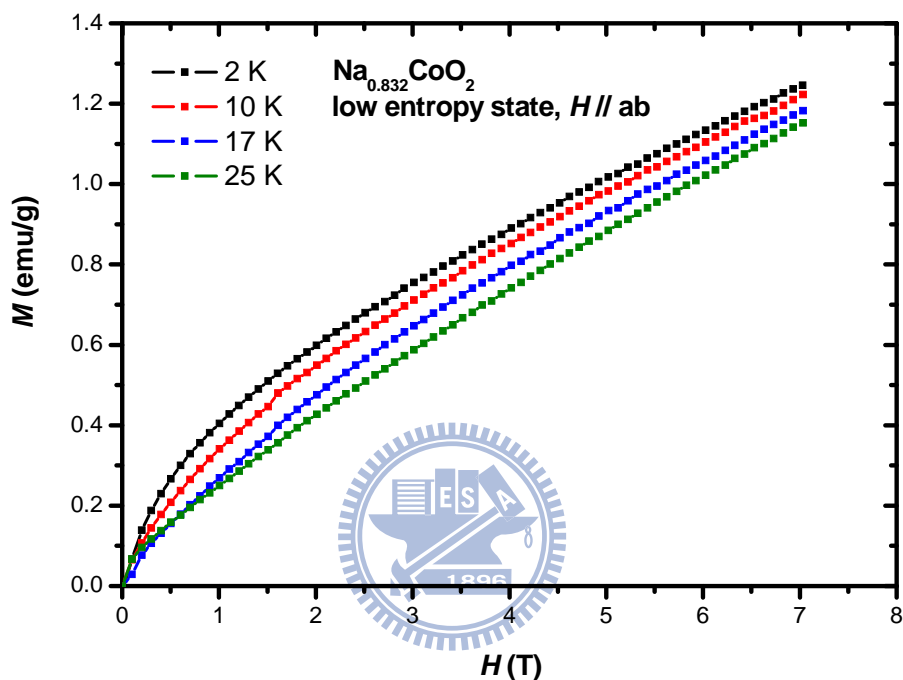


圖 A-5 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶，low entropy state, $H \parallel ab$ ，在 $T = 2, 10, 17, 25 \text{ K}$ 的 $M-H$ curve [1]。(引用自徐家治碩士論文)。

但是實驗室學長徐家治碩士論文中，惟獨在 low entropy state 中 $H \parallel ab$ ， $H = \pm 7 \text{ T}$ 的磁滯曲線數據未及補完。

我們使用 $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶做低溫 $M-H$ curve 量測。「wait for 3 hrs at 250 K」是以 10 K/min 降溫至 $T = 250 \text{ K}$ ，在 $T = 250 \text{ K}$ 持溫 3 小時，接著再以 10 K/min 降溫至 $T = 2 \text{ K}$ 。我們外加磁場 $H \parallel ab$ ，溫度分別在 $T = 2, 10, 17,$

25 K，得到結果如圖 A-6。與 $\text{Na}_{0.832}\text{CoO}_2$ 單晶 $H \parallel ab$ 結果(圖 A-5)不同的是， $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶 $T=10, 17, 25$ K 的 M - H curve 較接近線性的變化，而 $T=2$ K 的 M - H curve 在 $H < 1$ T 的區域磁化率有明顯的非線性升高。

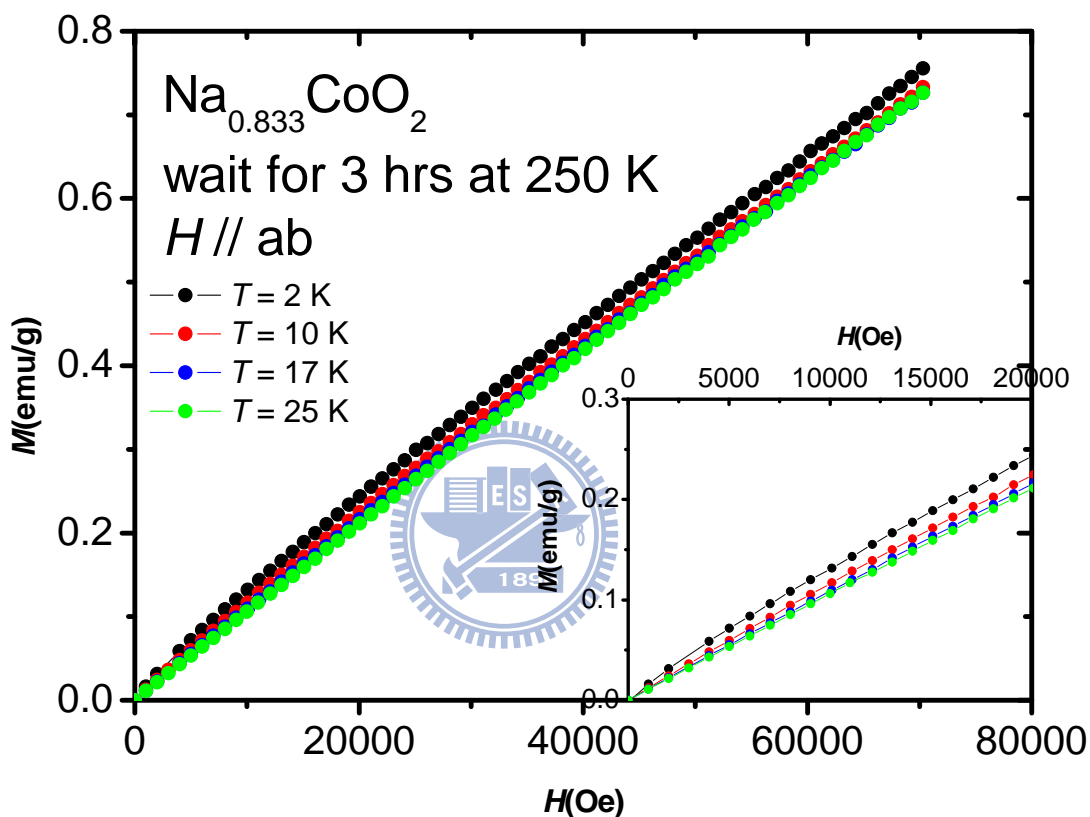


圖 A-6 $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶 wait for 3 hrs at 250 K, $H \parallel ab$, 在 $T=2, 10, 17, 25$ K 的 M - H curve。插圖為 $H=0 \sim 2$ T 的局部放大圖。

我們再個別看不同溫度的磁滯曲線(圖 A-7 至圖 A-10)，明顯看到只有在 $T=2$ K, $H=-2 \sim 2$ T 的局部放大圖有出現磁滯，這正是出現鐵磁相變的證據。

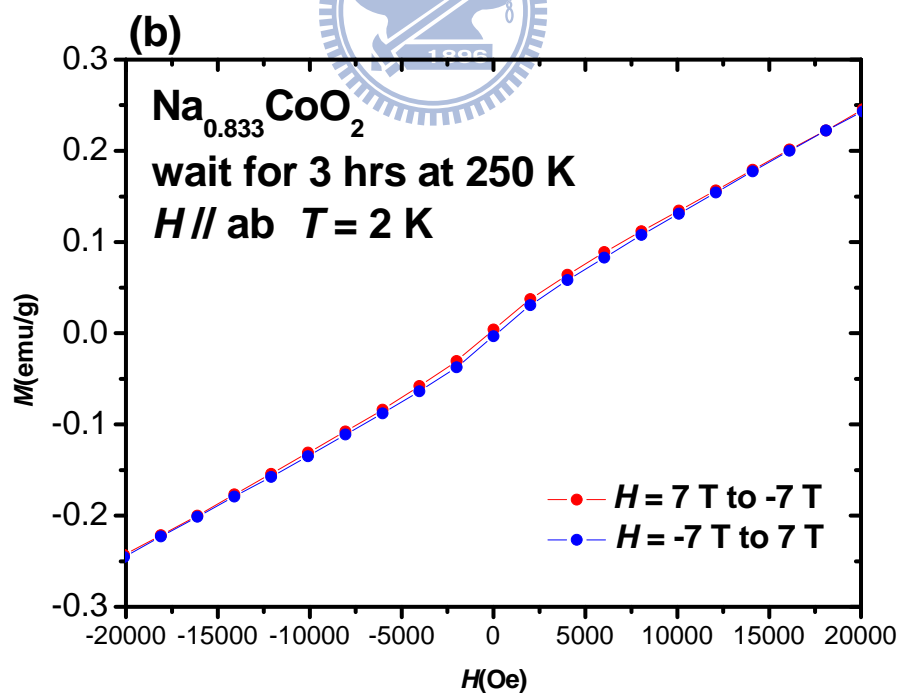
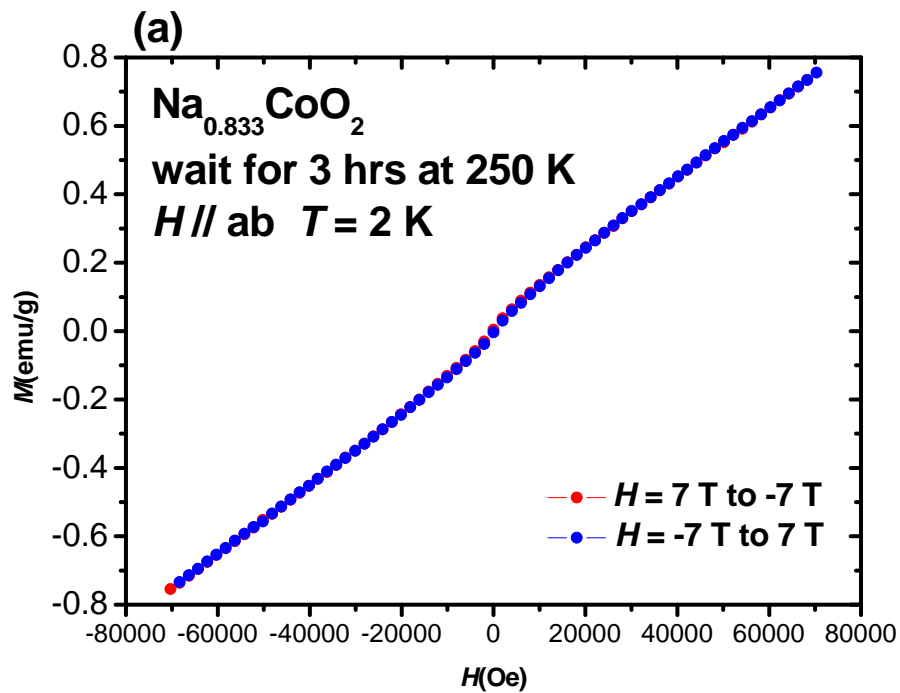


圖 A-7 (a) $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶 wait for 3 hrs at 250 K, $H \parallel ab$, $T = 2$ K 的 M - H curve。(b) 為 $H = 0$ 處的局部放大，可觀察到確實有出現磁滯現象。

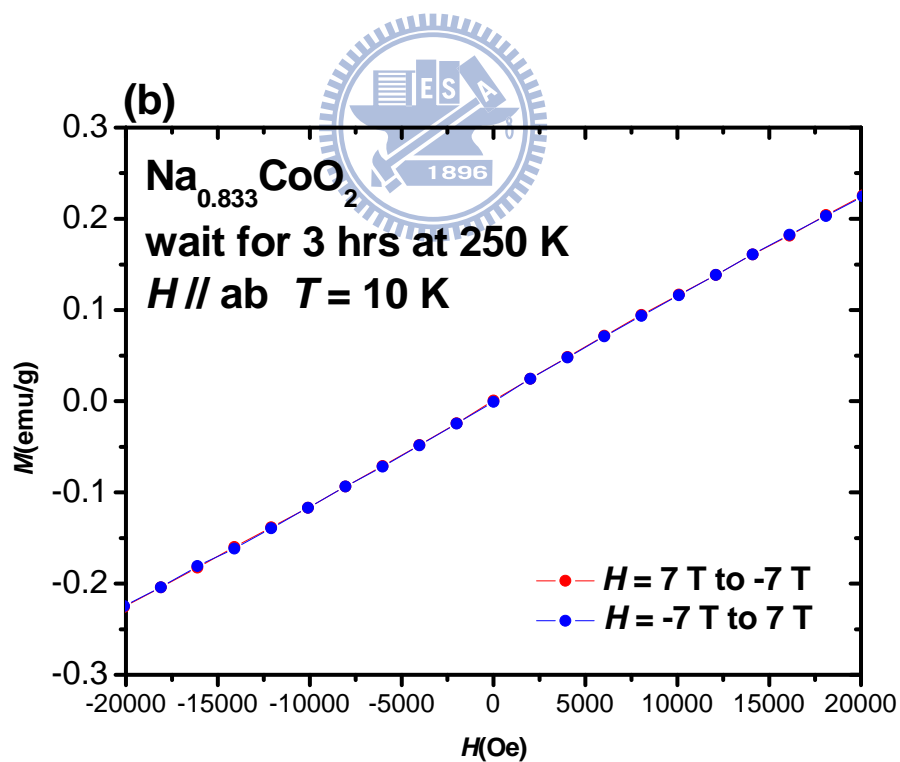
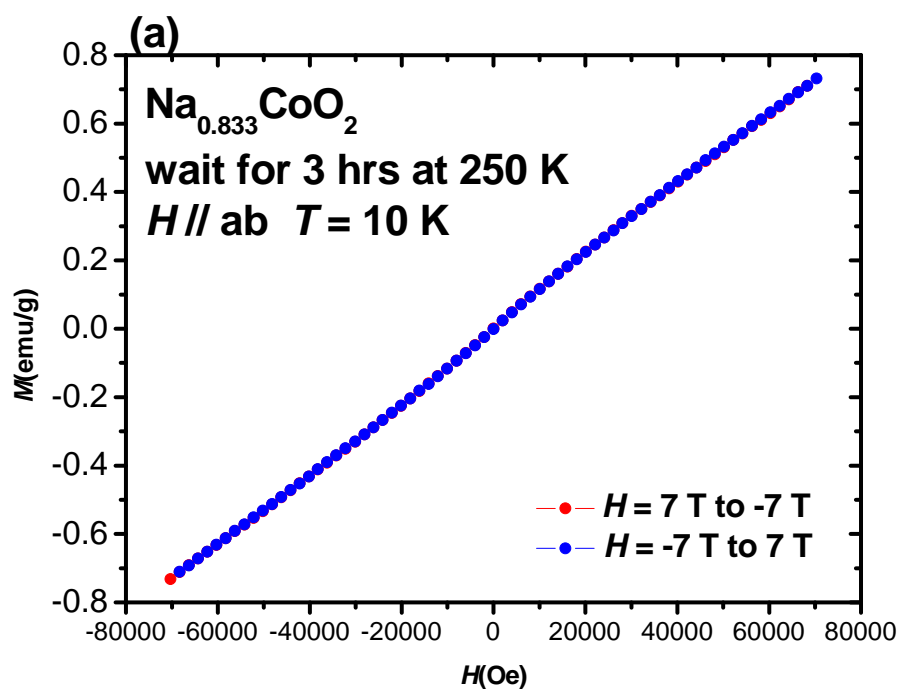


圖 A-8 (a) $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶 wait for 3 hrs at 250 K, $H \parallel ab$, $T = 10$ K 的 M - H curve。 (b) 為 $H = 0$ 處的局部放大，可觀察到並沒有出現磁滯現象。

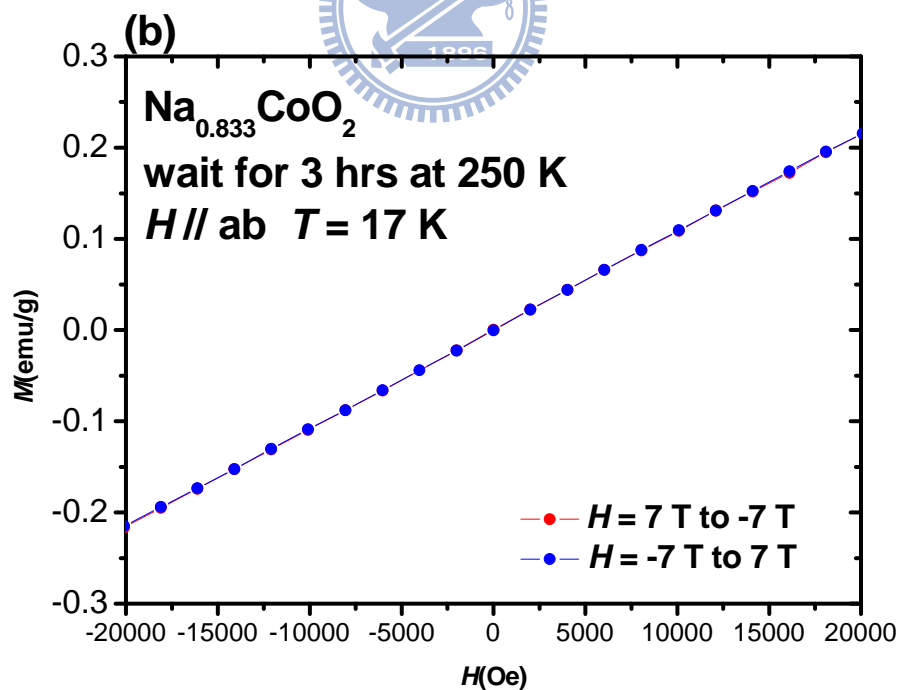
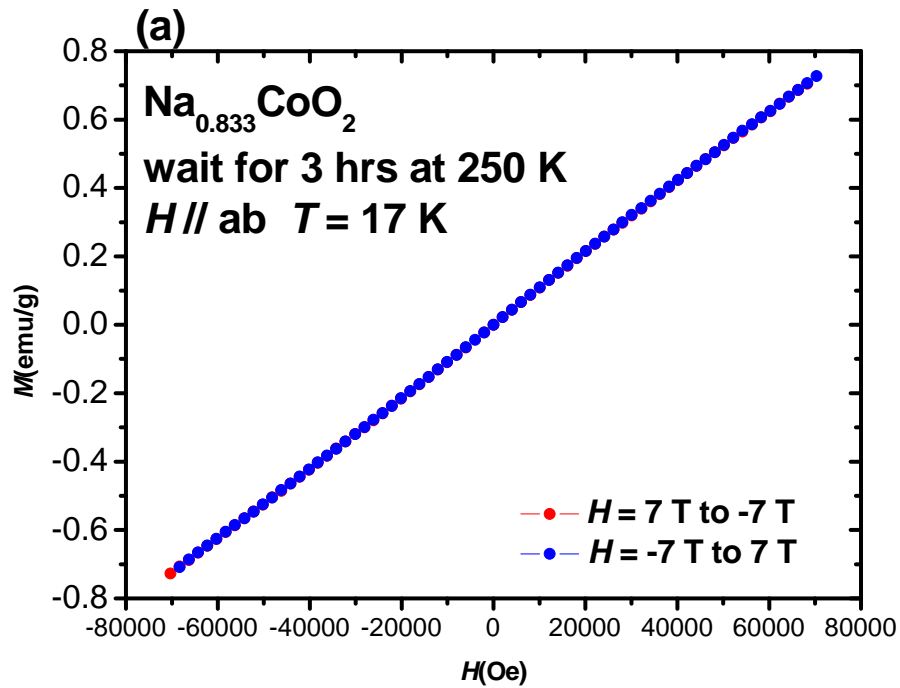


圖 A-9 (a) $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶 wait for 3 hrs at 250 K, $H \parallel ab$, $T = 17$ K 的 M - H curve。 (b) 為 $H = 0$ 處的局部放大，可觀察到並沒有出現磁滯現象。

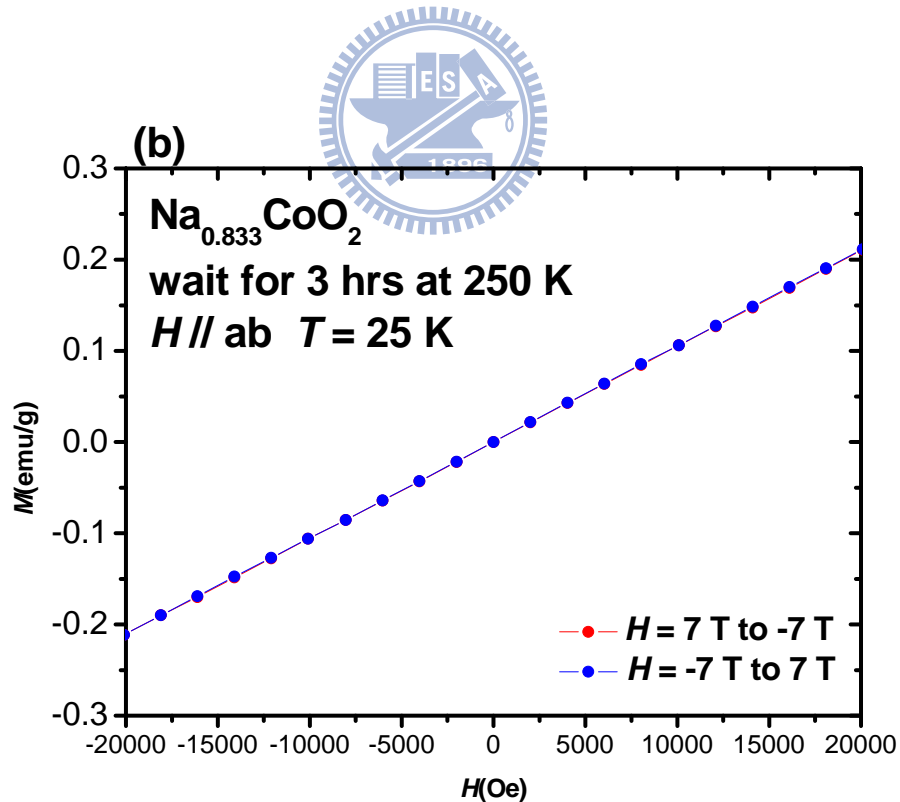
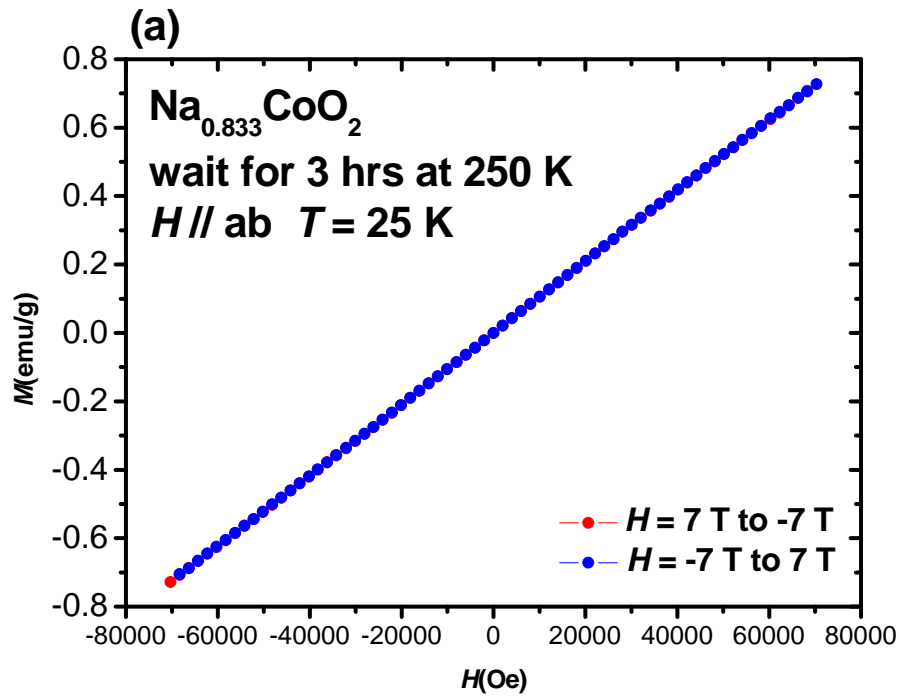


圖 A-10 (a) $\text{Na}_{0.833}\text{CoO}_2$ 單晶 wait for 3 hrs at 250 K, $H \parallel ab$, $T = 25$ K 的 M - H curve。 (b) 為 $H = 0$ 處的局部放大，可觀察到並沒有出現磁滯現象。

至此，我們對於 Na_xCoO_2 有了更完整的相圖(圖 5-1)，也對 $\text{Na}_x\text{CoO}_2(x = 0.833)T = 8, 16 \text{ K}$ 兩個磁性相變的潛在相變有了更確切的了解。



Reference

- [1] 「 Na_xCoO_2 近緣吸收光譜之極性相依現象探討與比熱研究」，徐家治，
國立交通大學，2008 年物理研究所碩士論文。

