

第一章 序論

1970年代，層狀鈉鈷氧首度被發現[1]；而近幾年來，層狀過渡金屬氧化物 AMO_2 (A: 鹼金屬; M: 過渡金屬)廣泛地被研究。由於 Na_xCoO_2 之熱電性質，使其於物理以及材料科學中，倍受矚目。而另一興奮的發現為，當 $x \approx 0.35$ 並加入 H_2O 後，成為 T_c 約為4.5 K~5 K的 $Na_xCoO_2 \cdot yH_2O$ 超導相[2]。

在傳統超導體中，我們需要藉由了解費米面之能帶結構，來剖析電子-聲子的交互作用、超導的轉變溫度(T_c).....等；而在大部分的非傳統超導體推測上，也是由費米面附近的電子結構，來得知低能激發(low energy excitation)以及系統的成對交互作用(pairing interactions)。在 Na_xCoO_2 這個材料中，最早由D. J. Singh利用LDA(Local Density Approximation)計算出於 Γ 附近有一大費米面是為 a_{1g} 能帶，而在 Γ -K靠近K處有六個小費米面區域為 e_g' 能帶，如圖1-1[3]；然而在ARPES(Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy)的實驗中，卻一直都沒有觀察到費米面上 e_g' 能帶的存在，如圖1-2[4]。2006年 $Na_xCoO_2 \cdot yH_2O$ 的ARPES實驗在費米面也沒有發現 e_g' 能帶的存在，而是在費米面以下約30meV才觀察到 e_g' 能帶的存在[5]；後來，Peihong Zhang等人分別利用LDA、LSDA(Local Spin Density Approximation)、及LSDA+U計算 $x = 0.3$ 、 0.5 、及 0.7 之 Na_xCoO_2 ，得到沒有六個 e_g' 能帶的結果[6]；D. J. Singh於2006年認為， e_g' 能帶於ARPES實驗中沒有被發現是由於鈉的無序

[7]；但由於理論上仍有爭議，因此費米面能帶計算以何種近似法仍未有定論。2007年J. Laverock等人，認為表面效應造成在ARPES實驗中沒有發現 e_g' 能帶，因此他們利用康普頓散射 (Compton scattering) 光譜發現除了 $\text{Na}_{0.74}\text{CoO}_2$ 外， $\text{Na}_{0.38}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Na}_{0.51}\text{CoO}_2$ 、及 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{D}_2\text{O}$ 於費米面皆有橢圓形的 e_g' 能帶存在[8]；而在費米面的電子結構也進一步地在理論計算中被討論著，其中發現 Na_xCoO_2 與 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 電子結構的差別與水的結構無關，只與c軸的長短而造成能帶分裂與否有關[9,10]，可能也是 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 超導形成的因素。而針對 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ， $y = 0.7$ 與 $y = 1.4$ 於能帶結構作比較[11]，發現如同ARPES所觀察到的 a_{1g} 能帶可能與超導有關。

在此材料的超導相發現時，K. Takada等人認為超導相的形成，單純只是由於在 CoO_2 層與 CoO_2 層間的鈉去掉至0.35後， H_2O 分子進入鈉與 CoO_2 層間，但到底水的加入是以什麼形式存在於此材料，也就是水的結構是單純以 H_2O 的中性分子存在，或是也有 H_3O^+ 的離子存在、甚至是至今未知的因素所造成實驗上鈷價數的異同？Ref. 12以Electron energy loss spectra(EELS)來證明 $\text{Na}_{0.33}\text{CoO}_2$ 中Co的價數高於 $\text{Na}_{0.33}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ ，該文作者在 $\text{Na}_{0.33}\text{CoO}_2$ 之Co L 吸收邊緣發現，經過如在Ref. 13中扣背景的數據處理， L_3 對 L_2 的比例約為2.2，能夠產生+3.6的鈷價數，而 $\text{Na}_{0.33}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ 之 L_3 對 L_2 的比例略高了一點，顯示其鈷的價數可能低於 $\text{Na}_{0.33}\text{CoO}_2$ ；在氧化物中發現，利用O K-edge X光吸收光譜(XAS, X-ray Absorption Spectra)於530eV附近的O 1s

到Co 3d與O 2p混成軌域的躍遷與O 1s到Co 4s與O 2p混成軌域的光譜訊號比例，可得到 *d* 軌域電子數與上述光譜比例之關係圖，如於Ref. 14中的圖1與圖2，由此來分析，Ref. 12中之 $\text{Na}_{0.33}\text{CoO}_2$ 訊號強度大於 $\text{Na}_{0.33}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ ，意指水進入 Na_xCoO_2 會降低鈷的價數。Takada等人則利用Raman光譜顯示 $\text{Na}_{0.33}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ 可能有 H_3O^+ 的訊號，並利用化學滴定分析出，當他們只是製備出未含水並去鈉後的鈉鈷氧(AH- Na_xCoO_2)，經ICP-AES(Inductive coupled plasma atomic emission spectroscopy)測定後其鈉的含量為0.4，而含水的鈉鈷氧(BLH- Na_xCoO_2)其鈉含量測定為約0.34，作者認為若單純只是 H_2O 進入 Na_xCoO_2 的結構中，那麼鈉的含量理應不會改變，因此，不單只是 H_2O 的結構進入 Na_xCoO_2 中；另一方面，經滴定測定BLH- Na_xCoO_2 鈷的價數(+3.43)比由鈉含量來決定鈷的價數(+3.66)略低[15]。C. J. Milne等人也發現，當鈉含量減少， H_3O^+ 便增加[16]，這與Ref. 15中 H_3O^+ 位於(取代)某些原本 Na^+ 晶格位置的推測以及拉曼光譜的結果相符；於Ref. 17中，利用水進入 Na_xCoO_2 過程的反應式，於製作樣品過程中加入0 ~ 10 ml 0.1M 的HCl溶液或0 ~ 500 ml 1M 的NaOH溶液，加入HCl溶液製作後的 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 之鈷的價數約略為+3.40~+3.41，而加入NaOH溶液製作後的 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 之鈷的價數約略為+3.47~+3.50；在這兩組不同溶液中製備出兩種系列的鈷價數，分別對鈉含量與c軸長度作圖發現，當鈉含量越高，c軸長度越短，顯示較小的 Na^+ 被較大的 H_3O^+ 取代了。

但是，國立彰化師範大學 物理系的 劉嘉吉教授認為，要使 $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_z(\text{H}_2\text{O})_y\text{CoO}_2$ 中產生 H_3O^+ 和 Na^+ 離子交換，必須至少要有3072升的純水[20]，暗指 H_3O^+ 的生成與 Na^+ 離子交換，在一般製作鈉鈷氧含水樣品來說是不容易的。因此，有一些實驗團隊想要進一步地去探討，含水鈉鈷氧與不含水鈉鈷氧的鈷價數，到底是不變還是不同。

Viktor V. Poltavets 等人在 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 之 $y = 0, 0.6, \text{及} 1.2$ 的 Co *K*-edge X光吸收光譜中發現，在吸收邊緣以及吸收邊緣前(pre edge)，這三個樣品的能量於能量解析度範圍內幾乎是相同的，鈷的價數並沒有改變[18]。Masato Kubota 等人也提到[19]與 Viktor V. Poltavets 等人相同的看法，即鈷的價數由鈉的含量來決定。

由於以上的爭議，因此我們想要藉由可提供電子結構資訊的吸收光譜，來作為 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 中， $y = 0, 0.6, 1.2$ 間鈷價數是否改變之佐證。本篇論文架構安排如下：第二章首先介紹鈉鈷氧與其超導相之結構及相關物理性質。第三章則是對實驗流程、薄膜與粉末備製以及儀器設備做簡單的介紹，並以同步輻射中心的 XANES 以及 EXAFS 當作檢驗電子結構的輔助工具。第四章從實驗設計與實驗分析詳述，進一步對 Na_xCoO_2 以及 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 實驗結果做完整的探討與分析。最後，在第五章作總結。而附錄A為第四章的補充資料，附錄B為另一相關材料 $\text{Na}_x\text{MnO}_{2+y}$ 的介紹與實驗分析。

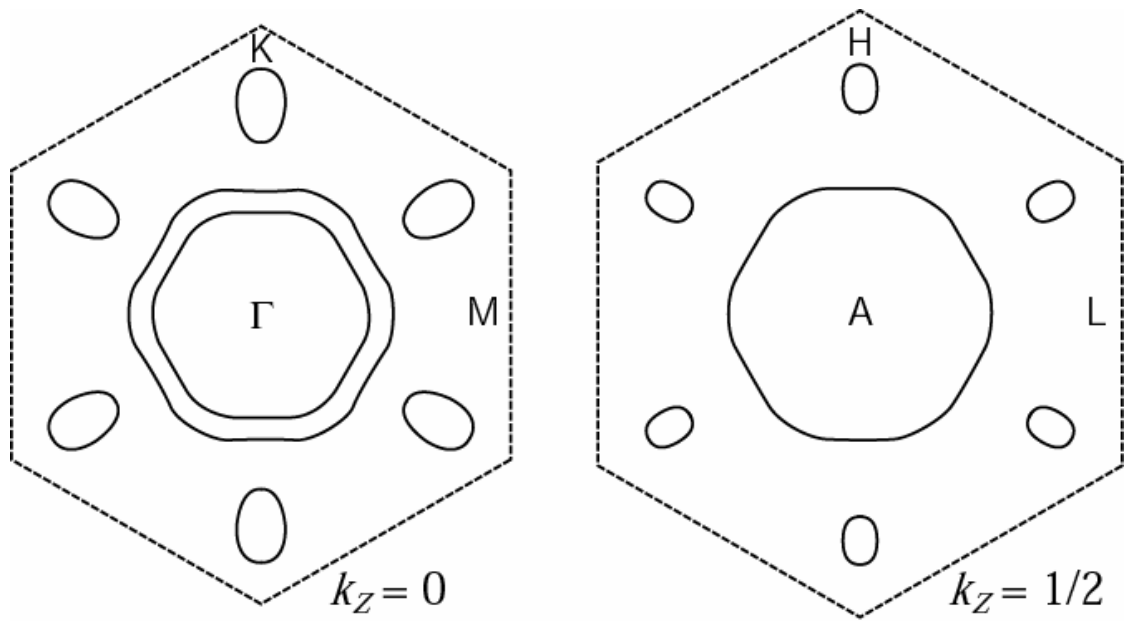


圖1-1 LDA算出 NaCo_2O_4 於 $k_z = 0$ 以及 $k_z = 1/2$ 的費米面[3]。



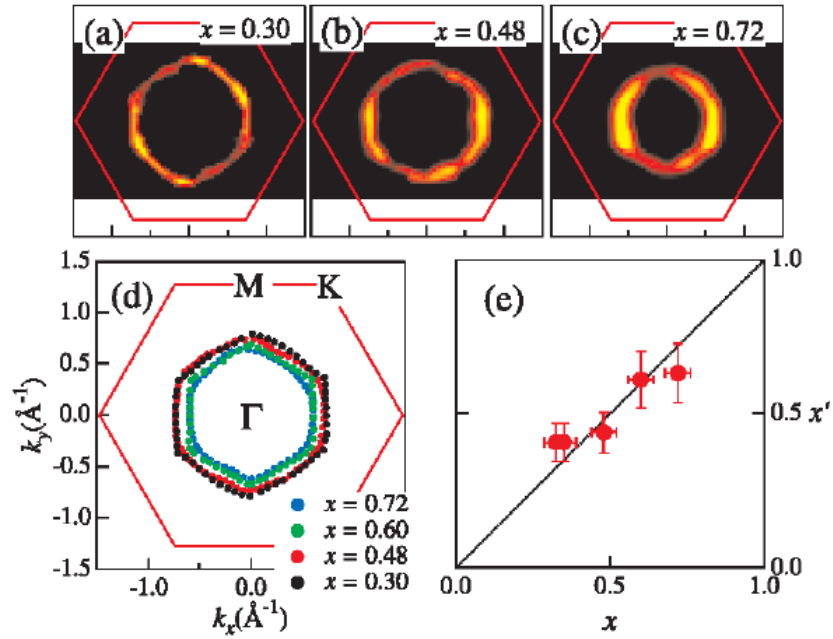


FIG. 5 (color). FS evolution in Na_xCoO_2 . (a)–(c) FSs (the intensity contours at E_F) for $x = 0.3$, 0.48 , and 0.72 in the first BZ (red solid lines). (d) Overlap of the FS locations at four doping levels in the BZ. (e) Effective Na concentration x' derived from FS area vs Na concentration x . The diagonal line is from the Luttinger theorem.

圖 1-2 H.-B. Yang *et al.* APRES 實驗結果[4]。

第二章 材料介紹

本章首先介紹鈉鈷氧及其超導相的結構與物理特性，接著簡介熱電材料。

2.1 鈉鈷氧之介紹

2.1.1 鈉鈷氧之結構



圖2-1為 Na_xCoO_2 層狀結構的示意圖，Co離子被歪斜的八面體所圍繞。鈷離子被六個氧原子所包圍著，鈷的 $3d$ 軌域扮演很重要的角色，鈷離子與附近氧原子的庫倫作用，造成鈷 $3d$ 軌域的簡併態被晶體場(crystal field)分裂成較高能的 e_g 軌域及較低能的 t_{2g} 軌域兩個能階，爲了讓整體能量降低，晶格會扭曲，又把能階分裂開來；在離子模型中， t_{2g} 軌域被分裂爲較高能量的 e_g' 軌域以及較低能量的 a_{1g} 軌域，但透過LDA(Local Density Approximation)算出 a_{1g} 軌域能量高於 e_g' 軌域，如圖2-2。

Na_xCoO_2 爲hexagonal之結構，其軸長分別爲： $a = 2.8407 \text{ \AA}$ ， $c = 10.9328 \text{ \AA}$ ，包含Na離子及被Na離子分開的二維 CoO_2 平面。我們來考慮 Na_xCoO_2 中

Co的價數，雖然 $x = 0$ 的材料不存在，但在這個情況下Co為+4價相當於 $(3d)^5$ 結構，有一個電洞在 t_{2g} 軌域(為自旋1/2)。在另一個 $x = 1$ 的極限中，Co為+3價相當於 t_{2g} 軌域全填滿。因此， Na_xCoO_2 是一個將電子填入半填滿的系統。

單晶的 Na_xCoO_2 在電阻對溫度的關係中呈現各方異相性[21]。單晶的熱電勢在300 K時約為80~100 $\mu\text{V}/\text{K}$ ，此值大約是傳統金屬的10倍[21,22]，而電阻率約為0.2 $\text{m}\Omega\text{-cm}$ [21,23]。其載子濃度 n 在300 K時約為 $10^{21}\text{-}10^{22}\text{ cm}^{-3}$ ， n 值與一般典型的金屬相當，約大於一般傳統半導體型熱電材料兩個數量級。

對於熱電應用來說，大的熱電勢 S 和低的電阻率 ρ 是必需的。通常具有較低載子濃度的材料，其熱電勢和電阻率會較大，因此可調控載子濃度以增進熱電材料的特性。一些研究在於透過不同的摻雜，以增加熱電勢：例如鈣有效地摻雜會減少載子濃度，增加了 $\text{Na}_{1.1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_2$ 的熱電勢[24]；另外，對於 Cu 取代 Co 的摻雜，亦即 $\text{NaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ，也隨其摻雜愈多($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$)，熱電勢愈大[25]。在許多的研究中，也涉及其它不同元素的摻雜，例如 Ti 的摻雜， $\text{Na}_{0.8}\text{Co}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ [26]；Mn 的摻雜， $\text{Na}_{0.68}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ [27]；…等。

且 Na_xCoO_2 於不同的 Na 含量，產生不同的物理性質，如圖 2-3，例如： $x = 0.5$ 有 charge order insulaor 的性質[28]， $x = 0.75$ 呈現反鐵磁金屬的特性[28]，．．．等，一點點鈉含量的改變即可造成如此豐富的相圖，代表該材料之奇特處。

2.1.2 超導體之介紹

超導體是指當特殊物體處在某個溫度以下電阻為零，稱之為超導相。當物體降至某溫度以下時，其電阻降為零，此溫度稱之為超導臨界溫度 T_c 。超導體的溫度也有所不同，如鉛的 T_c 為7.2K，錫的 T_c 為3.7K，鈇銀銅氧化物的 T_c 為90K等。

超導體除了在 T_c 以下電阻為零外，還有抗磁性。即當外加磁場於超導體時，超導體本身因為具有一持續電流，以致本身會產生一反抗磁場，使得外加磁場與內部反抗磁場抵銷，超導體內的磁場為零，此稱為Meissner effect。但當磁場加大到某值後，物體的超導性將會消失，則此磁場為臨界磁場 $H_c(T)$ 。而根據 $H_c(T)$ 與磁化強度的關係可將超導物體分為兩大類，一類為第一類超導體(type I superconductor)；另一類為第二類超導體(type II superconductor)。第一類超導體(type I superconductor)具完美的反磁，當外加磁場到達樣品的 H_c ，則該樣品呈現導體正常態(normal state)，其磁化強度極小而無法觀察到。另一類為第二類超導體(type II superconductor)，其特性為當外加磁場加到 H_{c1} 時，部分磁通量開始進入樣品，隨著外加磁場持續加大，進入樣品的磁通量愈深，而當磁場加到 H_{c2} 後樣品為導體正常態；在 H_{c1} 與 H_{c2} 之間樣品的狀態稱為vortex state。

2.1.3 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 之介紹

2003年Takata等人將 Na_xCoO_2 化合物浸泡在 Br_2 與 CH_3CN 的溶液中[2]，過濾後的粉末水洗得到 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 。 Br_2 使結構中的Na部分移走，並氧化 CoO_2 層。水加入導致 CoO_2 層層距增加(c軸變長)，而 Na_xCoO_2 化合物的 CoO_2 層距增加被認為是超導相轉變的關鍵，因為超導性隨著含水量的減少(c軸變短)而消失。測量其磁性，大約於4~5 K時出現超導抗磁性。零磁場冷卻後， $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 全水相在2 K左右於20 Oe的磁場下其磁化率為 $-1.6 \times 10^{-3} \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ [2]。 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 全水相(a bilayer-hydrate (BLH) phase, $c \approx 19.6 \text{ \AA}$)作熱處理變成 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 中間相(a monolayer-hydrate (MLH) phase, $c \approx 13.8 \text{ \AA}$)與 Na_xCoO_2 無水相($c \approx 11.2 \text{ \AA}$)直至2 K皆無超導性質，其結構如圖2-4。

$\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 為首先發現於鈷氧組成之超導體，並且與高溫超導之銅氧組成有顯著的相似處。第一相似處為， $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 由二維層狀結構 CoO_2 層組成，並被鈉離子所分層；而高溫超導中YBCO也是由 CuO_2 平面所組成的二維結構。第二相似處為過渡金屬的價數與自旋態：YBCO中的銅離子為 Cu^{2+} ($S=1/2$)與 Cu^{3+} ($S=0$)的混價態；而在鈷氧層中的鈷離子為 Co^{3+} (d^6 , $S=0$)與 Co^{4+} (d^5 , $S=1/2$)的混價態。但其二者亦有明顯差異之處，於銅氧平面中，銅離子形成四方晶格，如圖2-5；而鈷氧平面中，鈷離子為三角晶格。另外一個差異為，銅氧的電洞存在於 e_g 軌域；鈷氧的電子存在於 t_{2g} 軌域。

$\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 為六角層狀結構(hexagonal layered structure)，其晶格常數 $c/a \sim 6.95$ [2]，這樣大的晶格比例暗示著其超導的各方異相性以及其它的一些研究[29]顯示此材料為非傳統的第二類超導體。

2.2 熱電材料

熱電材料(Thermoelectric materials)是一種將電能與熱能交互轉變的材料。圖 2-6(a)為熱電冷卻機的示意圖，目前可利用的裝置是結合 n-type 和 p-type 之摻雜半導體。若電流由 n-type 流向 p-type，則 n-type 的電子以及 p-type 的電洞會將熱由元件端帶掉，則元件端便冷卻下來。這個效應於 1834 年由法國科學家 Jean Peltier 所發現。熱流(dQ/dt)等於電流(I)乘以 Peltier 係數(Π)，即 $dQ/dt = I \cdot \Pi$ 。若材料選擇得當，使得 Π 夠大以致能達到有效的冷卻效果(約 50°C 的溫度降)。這樣的裝置也可以應用為電的產生器，當元件端被刻意地加熱，熱被傳輸載子從元件端帶到另一端，因此在此裝置的兩端因溫差而產生了電位差，如圖 2-6(b)。此機制是基於在 1822 年 Thomas Seebeck 發現當兩材料接點兩端有溫度梯度便會有電壓差，這樣的效應可用熱電勢來(S)描述，熱電勢(S) = 電壓(V) / 溫差(ΔT)，而 S 較 Π 易量測。

熱電材料的能量轉換效率可依其品質因素 Z 來表示： $Z = S^2/\rho\kappa$ ， ρ 代表電阻(electrical resistivity)， κ 代表熱導(thermal conductance)。品質因素 Z 的

單位為 T^{-1} ，且會隨著溫度變化，因此通常以無單位的 ZT 值來表示。而品質因素 Z 愈大其效率就越高。而要提高 Z 值，就得提高熱電力值 S 使其有較佳的熱電能力；降低電阻率以避免產生焦耳熱(Joule heating，正比於電阻乘以電流平方)或降低導熱度 κ 使材料的兩端持續保持有溫差。但實際上這三種特性是不能被單獨的調整及變動，因為材料的這三種特性是相互牽動的。一般材料若為良好的電導體必定是良好熱導體，例如銅、鋁或銀等金屬；反之良好的電絕緣體亦是熱絕緣體，例如木材或皮革等材料。良好電導體的電導度高而熱電力則低，良好電絕緣體則反之，半導體居中，三項特質組合而得半導體具有最佳之熱電效應。



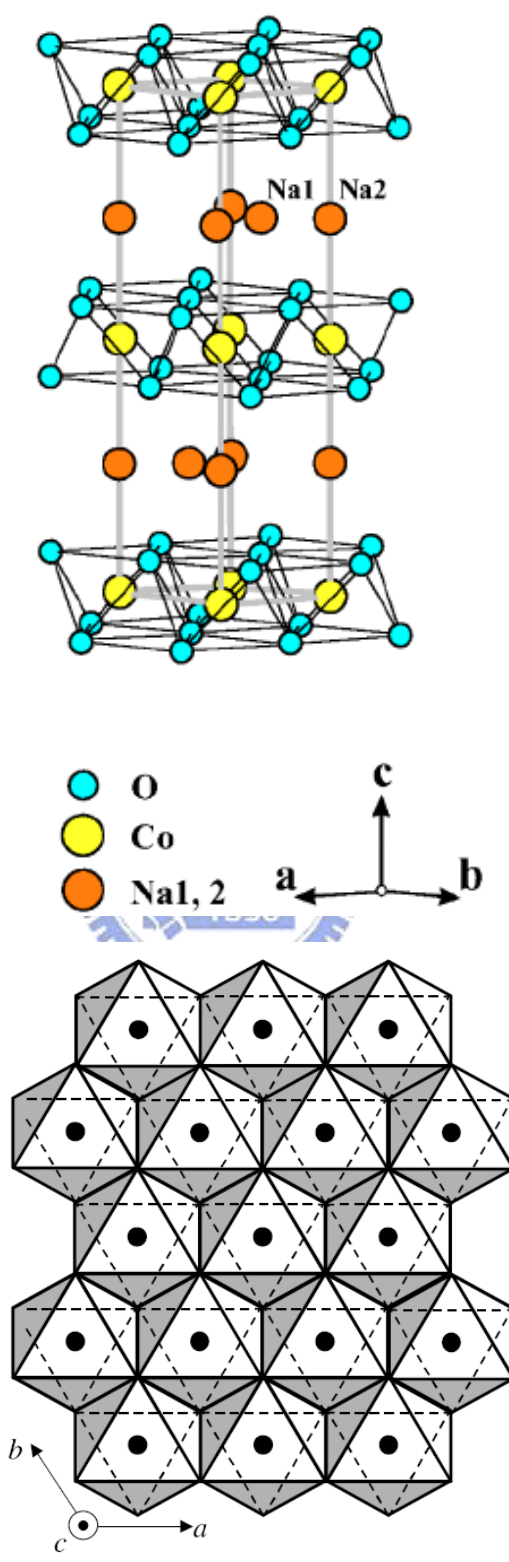


圖2-1 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 的結構，上圖為側視圖 [28]，下圖為 ab 平面俯視圖。

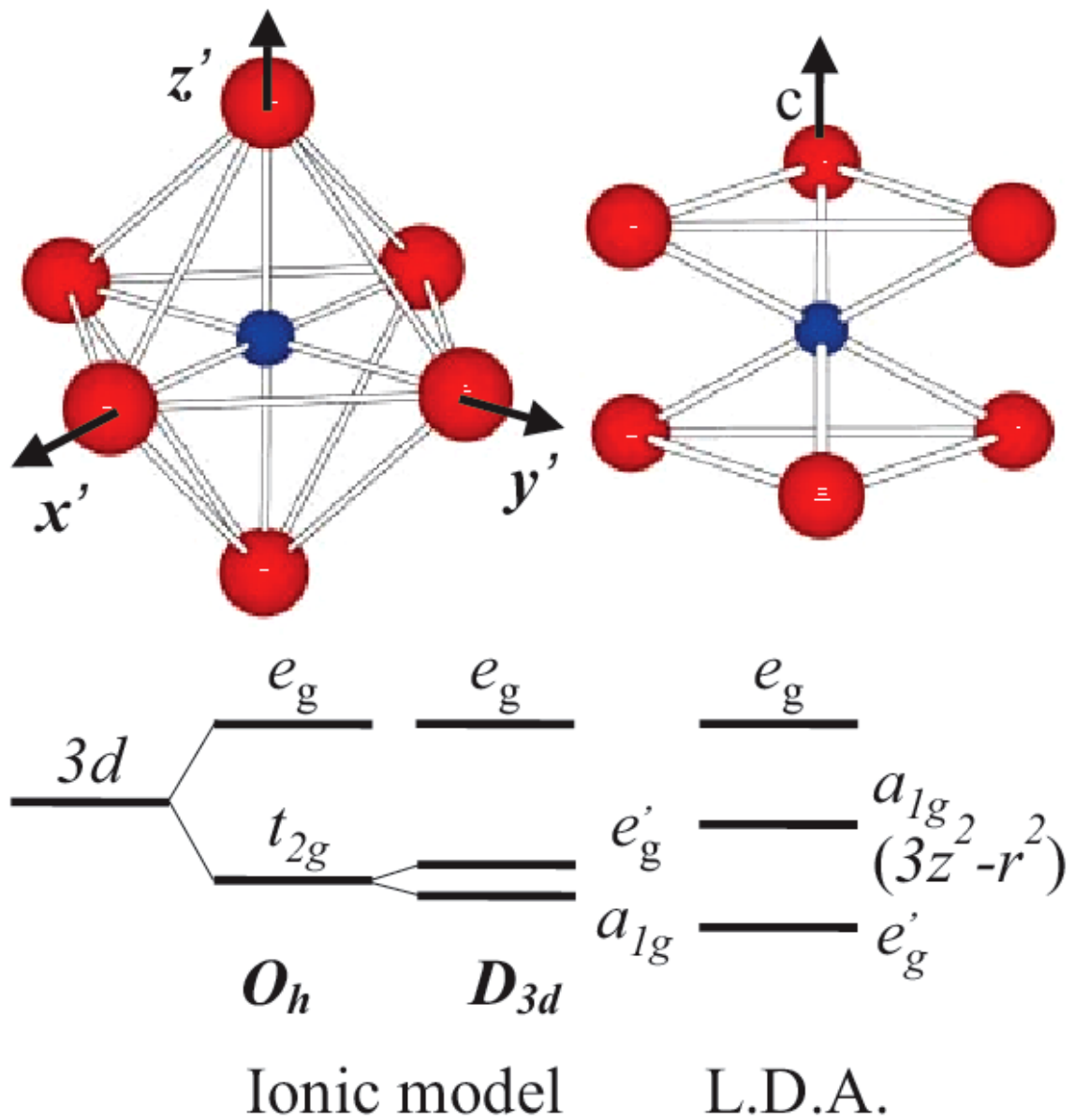


圖2-2 晶體場分裂3d軌域成 e_g 及 t_{2g} 軌域，trigonal distortion再次使 t_{2g} 軌域分裂成 e'_g 及 a_{1g} 軌域[30]。

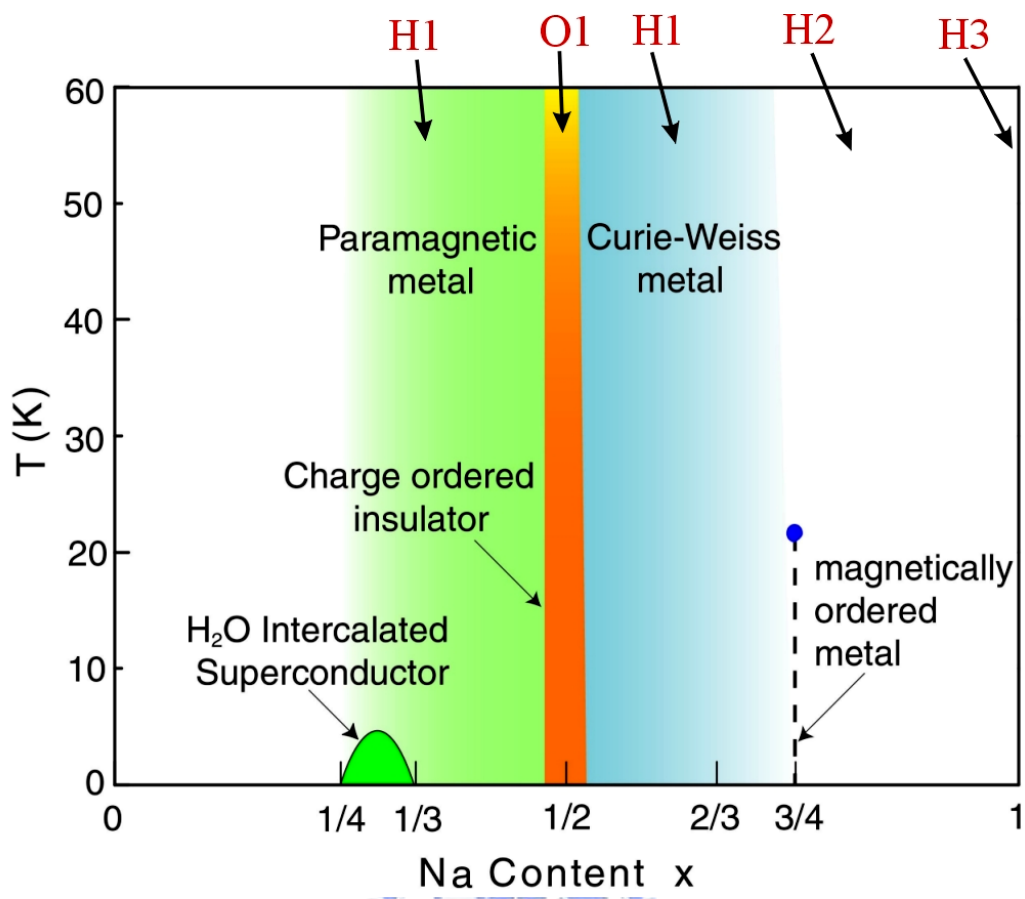


圖2-3 Na_xCoO_2 豐富相圖[28]。



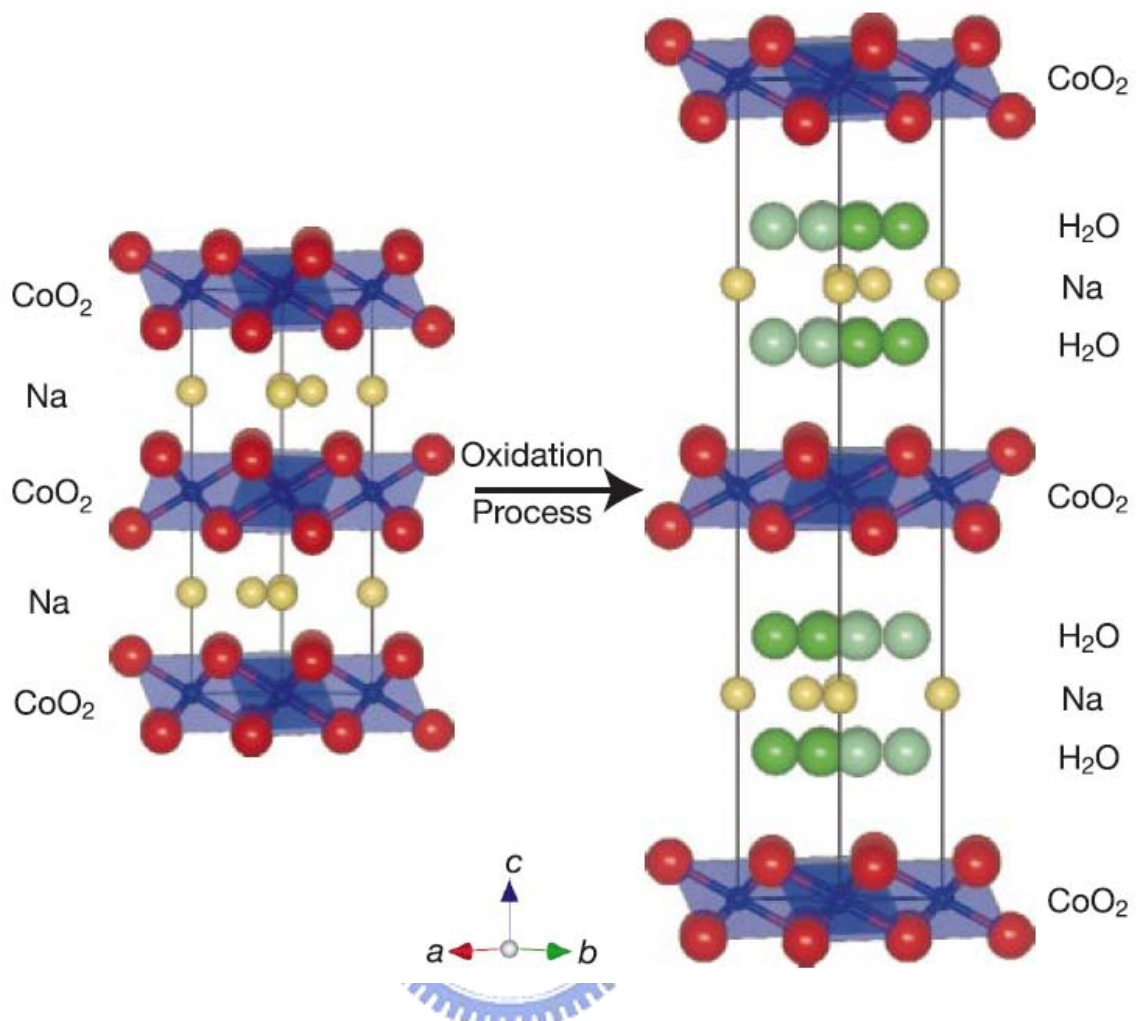


圖2-4 Na_xCoO_2 及 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 結構示意圖[2]。

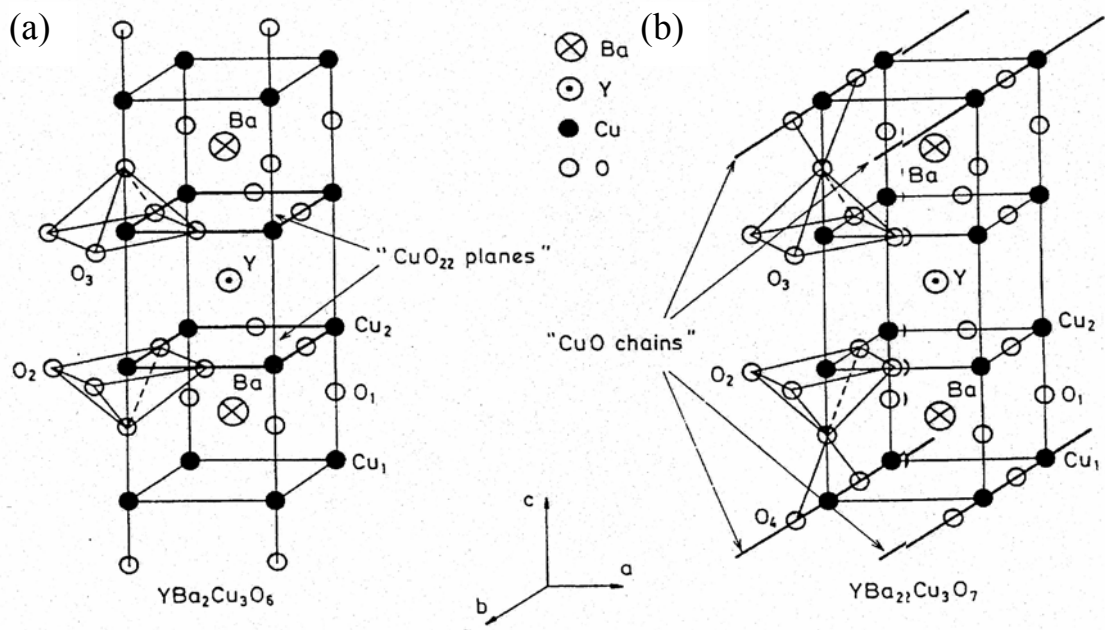
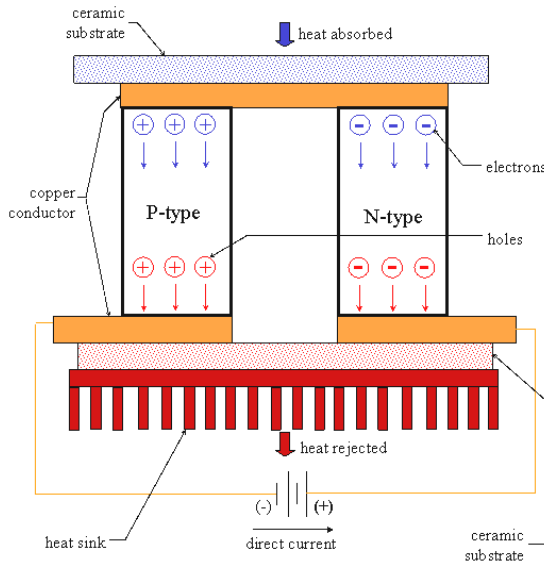


圖2-5 為鈮鉕銅氧之晶格結構圖，(a) 為YBa₂Cu₃O₆絕緣體 (b) 為YBa₂Cu₃O_{6.93}超導體 [31]。



Schematic of a Thermoelectric Cooler

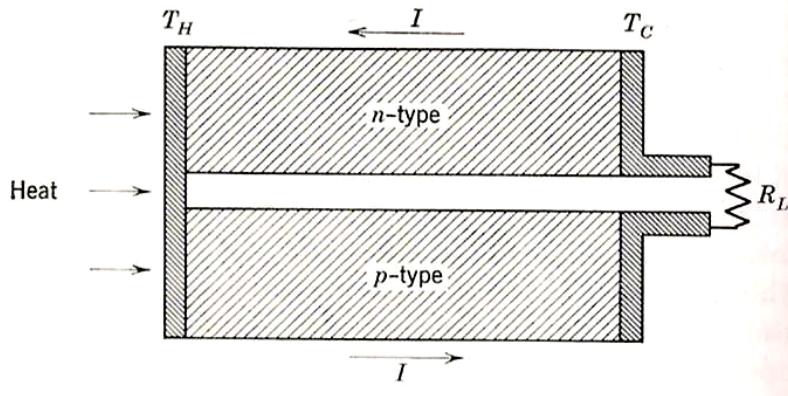


Refrigeration (Peltier effect)

The Peltier coefficient π is given by $\pi = \frac{Q}{I}$

圖2-6 (a)冷卻機示意圖。

Thermoelectric power generation



Power Generation (Seebeck effect)

The differential Seebeck coefficient S is defined by $S = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta V}{\Delta T}$

圖2-6 (b)電能產生器示意圖。

第三章 實驗方法

薄膜或粉末製備完成後，結構分析方面則使用 X-ray 繞射分析，並以 EXAFS 及 XANES 吸收光譜，作為檢視樣品電子結構的工具。以下就各項實驗設備與技術作簡單的介紹。

3.1 樣品製備-薄膜製備

$\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 薄膜的製備。



3.1.1 靶材製備

利用固態混合將 Co_3O_4 作燒結，製作成 Co_3O_4 靶材，壓成圓錠狀於 850°C 再燒結。

3.1.2 薄膜製備

我們使用 KrF 準分子雷射在氧化鋁(sapphire) (001)基板上成長 Co_3O_4 薄膜。鍍膜前基板的清潔與鍍膜時雷射的能量及頻率等條件，對成長薄膜品

質有顯著的影響。實驗步驟如下：

(a) 基板的清潔

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

(b) 蒸鍍薄膜



本實驗使用之脈衝雷射蒸鍍系統(PLD, Pulse Laser Deposition System)如圖 3.1。其中包括(1)真空系統：真空腔、機械幫浦、渦輪分子幫浦。(2)內部組件：靶材(含馬達)、氧氣吹嘴、基板加熱器、熱電偶。(3)其它：馬達電源、控溫器。

本蒸鍍系統所使用的 KrF 準分子雷射(HyperEx400 , Lumonics Excimer Laser)，光源波長為 248 nm，脈衝能量是 350 mJ/pulse，經聚焦後估計雷射脈衝能量密度約為 4 J/cm^2 ，脈衝頻率(Repetition rate) 8Hz，脈衝持續時間(duration) 約 12 ns。


鍍膜實驗步驟如下：

1. 對光：用 Nd:YAG 雷射檢視準分子雷射出光的路徑和位置，使雷射光能打到靶材上，並留意基板必須在火焰所能完全涵蓋到的範圍之內。
2. 抽真空：將已烘烤乾並黏有基板的基座，放入高真空鍍膜室，開機械幫浦(Rotary pump)進行初抽，抽至壓力小於 2×10^{-2} torr 時，關機械幫浦閥門，開渦輪幫浦(turbo pump)，將真空腔抽到 2×10^{-6} Torr 以下。
3. 加熱：利用位於基板固定座之內的鹵素燈加熱基板。
4. 薄膜成長及其條件：在加熱至蒸鍍溫度 650°C 時，充氧氣進入高真空鍍膜室，使其壓力為 0.2 torr，雷射功率為 350 mJ/pulse，頻率為 8 Hz，當一切準備就緒，即開始旋轉靶材，啟動雷射開始鍍膜，脈衝次數約為 10000p。真空腔內設計了一不銹鋼金屬管(距基板約 4 公分)，使氧氣經由管口向基板附近噴出，令薄膜能得到足夠的氧含量。靶材與基板的距離約 4 公分左右，故能確保濺鍍到基板上的原子或分子團的數目極少，可在緩慢且均勻的過程進行成長，以期能達到與 MBE 系統相似的成長結果。
5. 冷卻：待鍍膜完成時，關掉加熱器，關閉抽真空閥，並於真空腔通入大量的氧氣，進行淬冷 (quench)，當到達室溫即可拿出樣品。

3.1.3 $\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$ 薄膜的製備(如圖 3-3)

利用熱擴散鈉的方式將鈉置入 Co_3O_4 薄膜中的 CoO_2 層，吾人利用並調整 Ohta 等人製作 Na_xCoO_2 薄膜的方式 (reactive solid-phase epitaxy (R-SPE))來製作 $\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$ 薄膜[32]。以PLD鍍好的 Co_3O_4 薄膜，蓋上乾淨的氧化鋁基板(sapphire)，並灑上碳酸鈉粉末(Ardrich)，將整個置入油壓機成錠，如圖 3-2。在熱擴散鈉的過程中，以 700°C 的溫度，升降溫速率小於等於 $10^\circ\text{C}/\text{hr}$ ，持溫20小時的時間，可製備成厚度約為300 nm的 $\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$ 薄膜；若要製作厚度約50 nm的 $\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$ 薄膜，則需要10小時的持溫時間。

3.1.4 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 薄膜的製備(如圖3-4)



利用Ref. 24，將 Na_xCoO_2 薄膜泡在溴(Br_2) 3 ml 與氰甲烷(CH_3CN) 200 ml 的溶液中，整個混合液置於通風櫥中靜置6~12小時，使混合液蒸發完，再將樣品放入濕氣室，過了約2天，變成爲全水相。c軸長度變爲約略原來的兩倍，但是a軸則無多大的變化。 Na_xCoO_2 化合物變成 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($y = 1.2\sim 1.4$)，稱其爲鈷氧化物的全水相，其在4~5K附近發生了超導相轉變。 Na_xCoO_2 化合物的結構是二維的晶格結構，其中Na離子位於兩相鄰的 CoO_2 層間。文獻也發現含水量的多寡影響著 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 的超導性質[33]。

在Ref. 34及35中，說明薄膜去鈉的另外兩種方式，一爲利用 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 水溶液浸泡 $\text{Na}_{0.8}\text{CoO}_2$ 薄膜5分鐘，進行 $\text{Na}_{0.8}\text{CoO}_2 \rightarrow \text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ ，再浸泡

於 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氯化鈉水溶液5小時，以形成 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ 薄膜[34]，而此篇作者也試過Takada的方式[2]，以 $\text{Br}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ 溶液作去鈉離子的實驗，發現在形成 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ 薄膜的過程中，會出現 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的相，而在Hiroya Sakurai等人所發表的文獻中，也發現了 CoOOH 的相[36]；另一種去鈉離子的方式為用 $\text{NO}_2\text{-BF}_4$ 溶液[35]。

我們使用去鈉的方式為，利用約略為0.1g的 KMnO_4 以及250ml的去離子水(此方法為彰化師範大學 物理系 劉嘉吉 老師 所提供之方法，此方法已申請為專利)浸泡薄膜約略30分鐘，再將樣品放入潮濕室(100%溼度)。

3.2 樣品製備-粉末製備(如圖3-5)

(樣品由彰化師範大學 劉嘉吉 教授提供)

Na_xCoO_2 及 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 粉末的製備。

3.2.1 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 粉末的製備

將純度99.999%的 Na_2CO_3 以及純度99.9%的 CoO 依化學計量計算出所需製備成 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 的重量，將粉末倒入球磨罐中，用球磨機(Retsch MM2000)搖15分鐘，將粉末充分均勻混合。混合好的粉末放入氧化鋁坩堝中，接著將氧化鋁坩堝迅速的置入已預熱至 800°C 的箱型爐中，以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升溫至 850°C ，持溫0.1小時，再以 $100^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率降溫至 800°C ，持溫12小時，最

後以3°C/min速率降溫至室溫。燒好的粉末用研鉢研磨。

3.2.2 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 粉末的製備(如圖3-6)

將 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 製備完成後，將 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 粉末浸泡於溴(Br_2)與氰甲烷(CH_3CN)的溶液中，依Na與 Br_2 的莫耳數比約為1：4.62來調配，以 CH_3CN 為溶劑。將整個混合液置於通風儲中靜置5天，再將粉末利用濾紙過濾，先用 CH_3CN 當作過濾液清洗掉附在粉末上殘餘的溴，等到濾液已變成 CH_3CN 的澄清液時，即過濾完成。將濾紙連同粉末放在溼氣室中，過了約一天，粉末變成為全水相($c \approx 19.6 \text{ \AA}$)。將全水相粉末裝罐並置於溼氣室中存放，以免樣品失水導致全水相被破壞。



3.3 特性量測分析

3.3.1 X-ray 繞射分析


利用 X-ray 繞射可以檢視薄膜的軸向及其晶格常數。本實驗是使用 REGAKU[®]二環視薄膜繞射儀。當 X-ray 入射樣品時，會產生繞射，根據布拉格(Bragg)繞射條件: $2d\sin\theta=n\lambda$ ，其中， d 為晶格平面間的距離， θ 為入射

光與樣品之間的夾角， λ 為入射光的波長， n 為正整數。

3.3.2 X 光吸收光譜近邊緣結構 (XANES)

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

3.3.2(a) XANES 原理簡介



XANES 主要是分析複雜材料的空軌域電子組態 (電洞) 之極佳工具。從 XANES 光譜分析中可量測兩種數據：全電子產率 (Total electron yield) 與 X 光螢光產率 (x-ray fluorescence yield)。從全電子產率可得知樣品表面的特性。因為當 X-ray 照射樣品會激發內部的光電子往樣品的表面移動，但由於電子的平均自由路徑之牽制，會使得較深層的電子不容易至連續態，故全電子產率較適合作樣品表面特性之量測。相較於全電子產率，X 光螢光產率是用來作樣品整體結構的特性分析。當 X 光將光電子激發後會留下空軌域，較高能階的電子將會佔據此空軌域而放出光子而產生螢光。因為螢光是由光子所組成，故並不會受到庫倫作用力的牽制。這也就是為何 X 光螢光產率是用來作樣品整體結構的特性分析 (如圖 3-7)。

3.3.2(b) 自我吸收光譜 (self-absorption) 校正

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

我們得到 X 光螢光產率不同入射角之關係：

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

$I(\alpha)$ ：入射角 α 之 X 光螢光產率強度。

I_0 ：入射角 0 度之 X 光螢光產率強度。

I_{90} ：入射角 90 度之 X 光螢光產率強度。

從公式(3-2)我們可得：

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

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

事實上，我們想得到 O 原子之 1s 軌域吸收截面 μ_{o1s} 。從 Ref. 37 中可以得到

$$\mu_{o1s} = \frac{I_{\alpha}(E) \times [\mu_{other}(E) + \mu_{tot}(E_R) \times G] - F \times \mu_{o2s2p}(E)}{F - I_0(E)} \quad (3-3)$$

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

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

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

α : 入射角 ◦

β : 反射角 ◦

$$G = \frac{\cos\alpha}{\cos\beta} = \frac{\cos\alpha}{\cos(45-\alpha)} \quad (3-4)$$

$$F = \frac{I_0(600) - I_0(525)}{U(600) - U(525)} \quad (3-5)$$

$$U(E) = \frac{\mu_{ols}(E) + \mu_{o2s2p}(E)}{[\mu_{ols}(E) + \mu_{ther}(E)] + \mu_{tot}(E_R) \times G} \quad (3-6)$$

3.3.2(c) HSGM 裝置簡介



如圖 3-8 為國家同步輻射研究中心 (National Synchrotron Radiation Research Center, NSRRC) 中之 6m high energy spherical grating monochromator (6m HSGM) 光束線 BL20A 光學系統設計圖。圖 3-9 則是 6m HSGM 之儀器配置圖。

3.3.3 X 光吸收邊緣延續光譜細微結構 (EXFAS)

3.3.3(a) EXAFS 原理簡介(如圖 3-10)

自吸收邊緣以上約 40eV~1000eV 有一在平滑的背景曲線上的震盪，此種震盪稱爲 X 光吸收邊緣延續光譜細微結構，EXAFS(Extend X-ray Absorption Fine Structure)。任何物質皆如光子具有質點及波動二重性，當中心原子 A(absorbing atom)的內層電子因吸收 X 光而被游離時，此種光電子將帶著 $E-E_0$ 的動能遠離原子核(E 爲入射能量)，形成一向外行進的光電子波。當吸收原子周圍有其他原子 B(scattering atom)，會將向外行進的光電子波予以背向散射；如此，向外行進與背向散射的光電子波間的相位差，將隨原子間距離或入射能量而變化，並產生建設性或破壞性干涉，造成在吸收係數上的調諧現象，EXAFS 函數與物質結構參數間的關係如下：

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j}{kR_j^2} S_j(k) F_j(k) e^{-\sigma_j^2 k^2} e^{-2R_j/\lambda(k)} \sin[2kR_j + \delta_{ij}(k)]$$

其中 R_j ：第 j 層原子與中心原子間之平均距離；

N_j ：第 j 層中含有的原子個數或稱配位數；

$S_j(k)$ ：振幅減低因子，用以反映吸收程序中的多重激發效應；

σ_j^2 ：Debye-Waller 因子，用以描述原子排列的雜亂程度，爲該層所有個別原子與中心原子間之距離減去平均距離之平方和；

$\lambda(k)$ ：電子的平均自由徑，用以考慮非彈性散射以及內層電洞半衰期效應；

$\delta_{ij}(k)$ ：因中心原子 i 和背向散射原子 j 之電位而致的相位偏移；

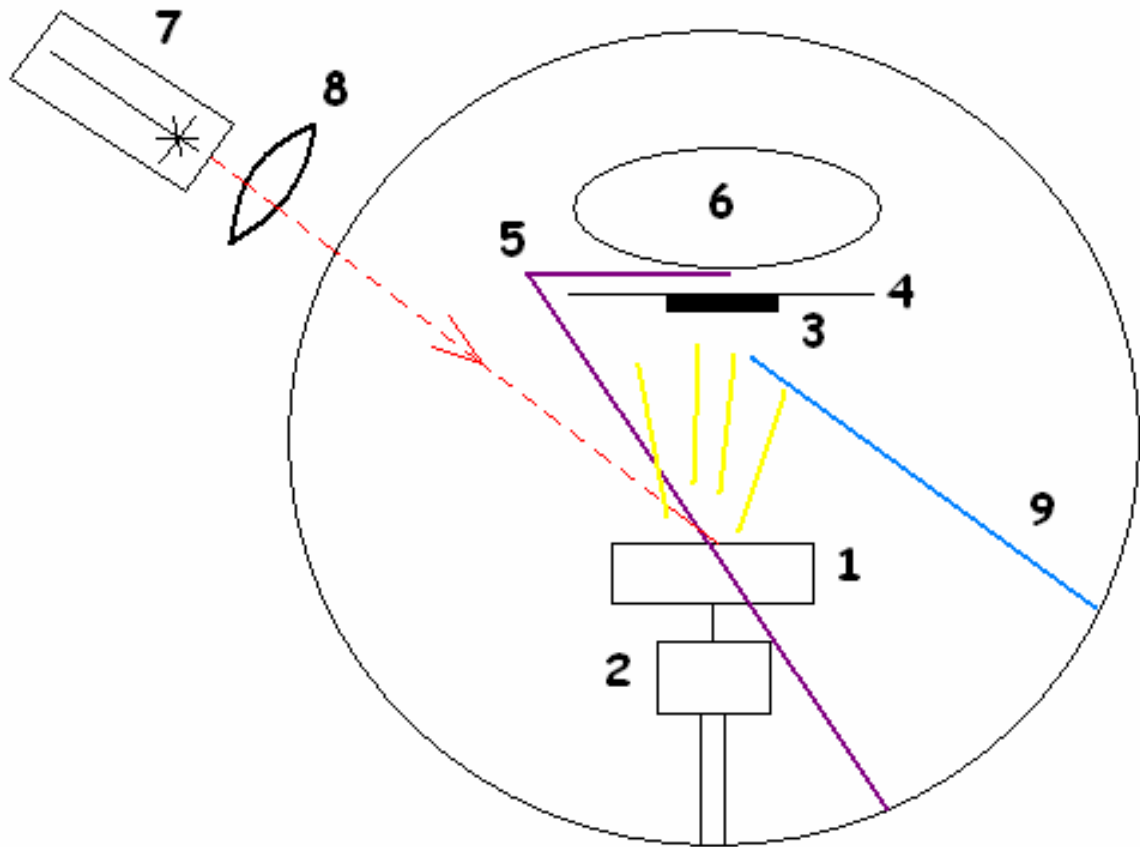
$F_j(k)$ ：原子 j 對光電子背向散射的振幅函數；

\sum_j 表示 EXAFS 包含了中心原子周圍不同距離之各原子層的貢獻。距離愈

遠的原子層，其所貢獻的 EXAFS 振動頻率(在 k -空間中)愈大，而振幅大小則正比於該層的配位數。不過由於振幅同時與原子間距離的平方成反比，一旦 R 值增大，其貢獻將迅速衰減且須考慮更多的多重散射路徑，因此 EXAFS 常用於探測局部結構(距中心原子 10\AA 以內)。

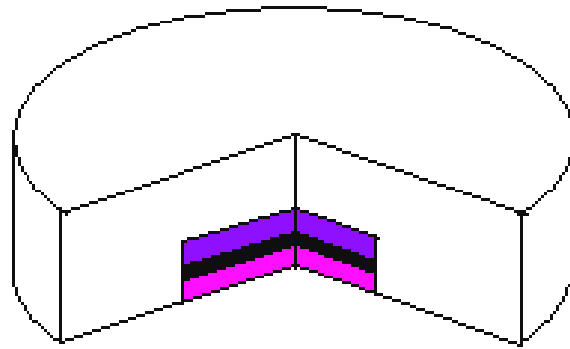
3.3.3(b) EXAFS 數據分析

- (1) 將raw data檔利用金屬箔片做能量校正；
- (2) 螢光數據為 I_f/I_0 ，穿透數據為 $\ln(I_0/I_t)$ ；
- (3) 將 $\mu(\mathbf{E})$ 的圖形轉換成爲 $\chi(\mathbf{k})$ 之圖形；
- (4) 將 $\chi(\mathbf{k})$ 之圖形做 k^3 加權傅立葉轉換，得到 r -domain之圖形。
- (5) 利用ICSD資料庫或繞射資料作爲適套(fitting)的模型，以得到鍵結資訊。




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

圖 3-1 雷射蒸鍍系統裝置圖。



 Coverture (Sapphire)

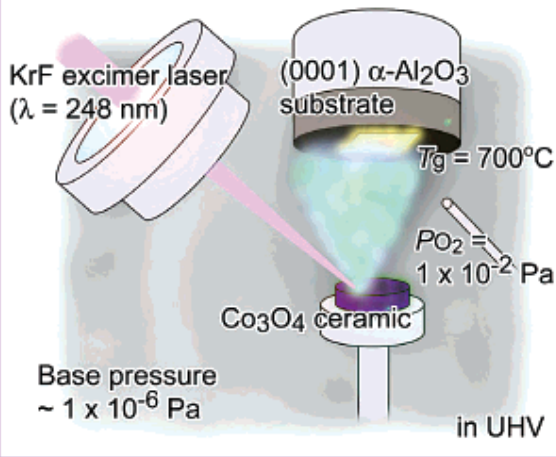
 Co_3O_4 (111)

 Substrate (Sapphire)

圖 3-2 $\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$ 薄膜壓成圓錠示意圖。

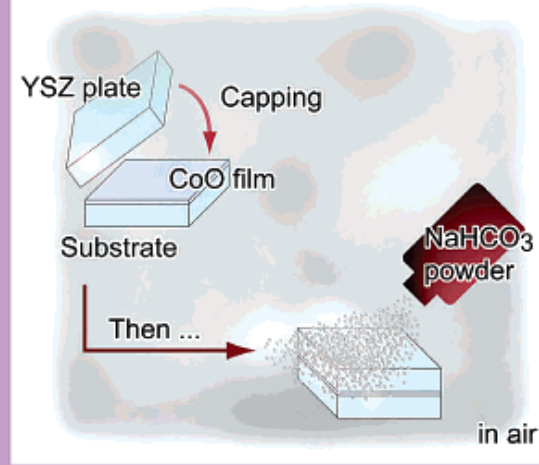


Step 1 Pulsed-laser deposition



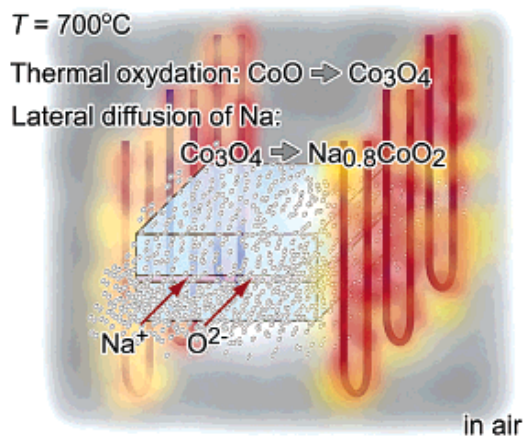
Step1: Pulsed-Laser Deposition of Co_3O_4 epitaxial layer $T_{\text{substrate}}$: $610\sim 700^\circ\text{C}$, P_{O_2} : $\sim 0.2 \text{ Torr}$

Step 2 NaHCO_3 powder placement



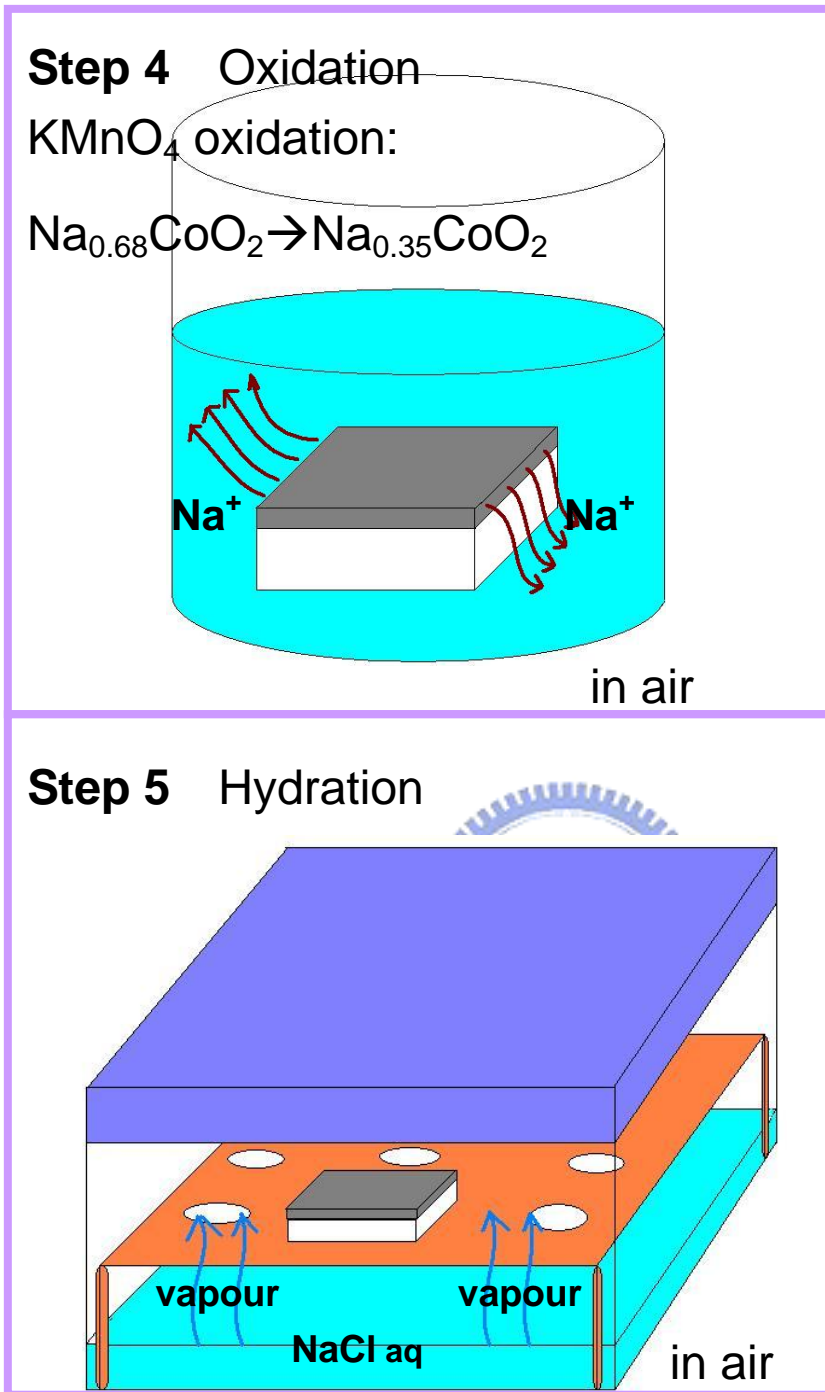
Step2: Capping: $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ substrate ; putting Na_2CO_3 powders on specimen.

Step 3 Heat treatment



Step3: Lateral diffusion of Na:
 $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$

圖 3-3 仿造 Kenji Sugiura 等人製膜步驟[32]。



Step4: KMnO_4 oxidation: in a KMnO_4 aqueous solution (0.1g KMnO_4 and 250ml D.I. water or 1.09g KMnO_4 and 600ml D.I. water ; room temperature) for 30 min.

Step5: Hydration treatment of the films in a wet chamber (Samples don't contact NaCl aq directly) at room temperature.

圖 3-4 製作 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 薄膜示意圖。

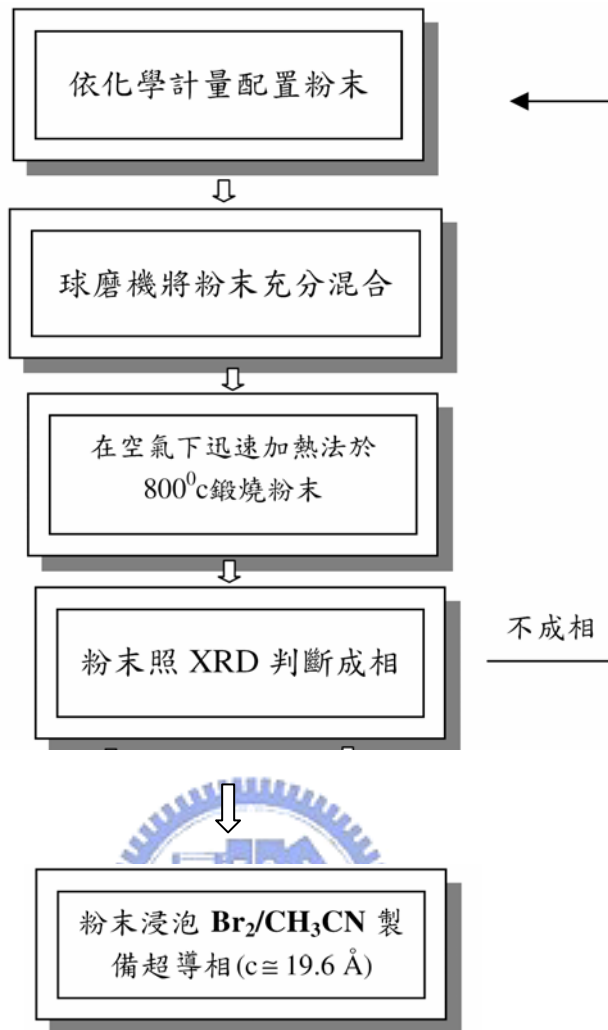


圖 3-5 粉末樣品製作流程示意圖(摘自 國立彰化師範大學物理系 廖家源 民 93 碩士論文)。

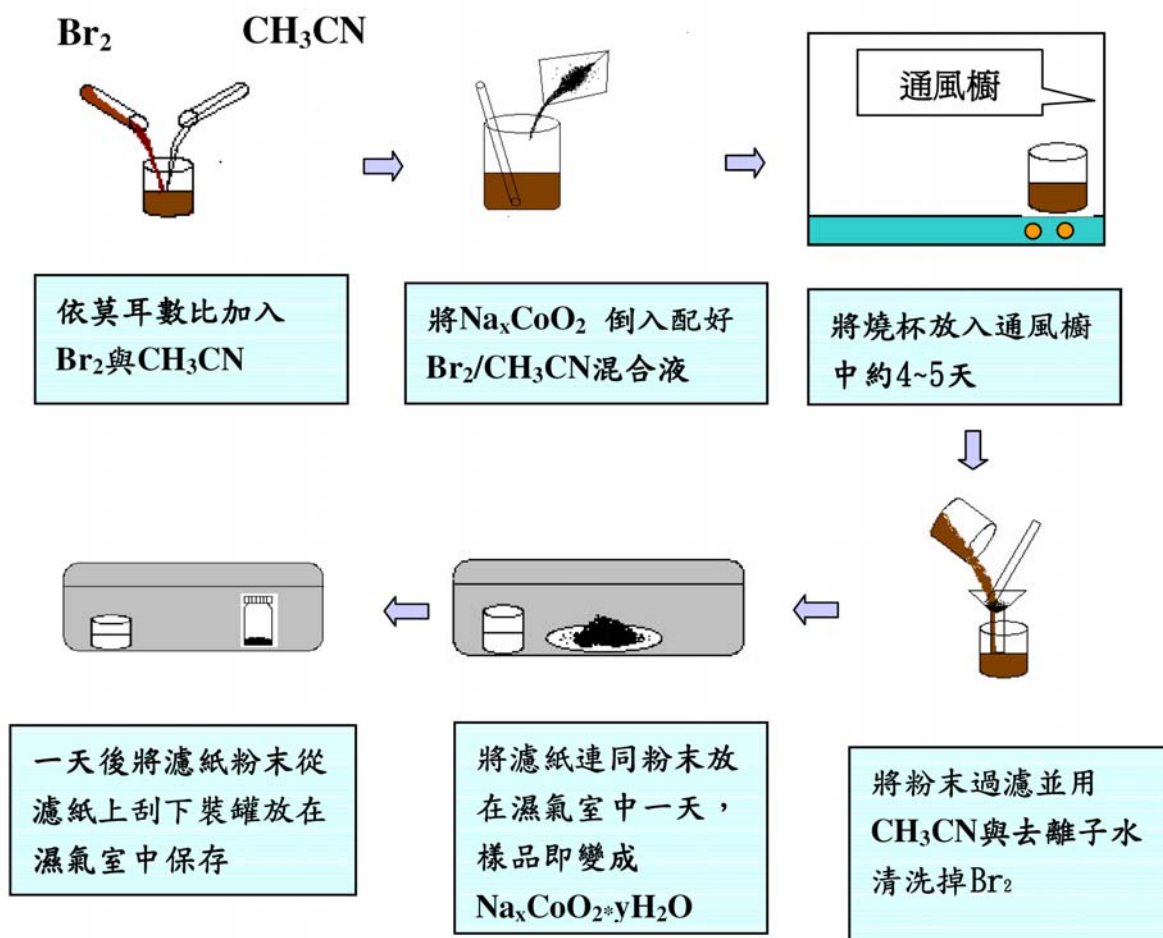
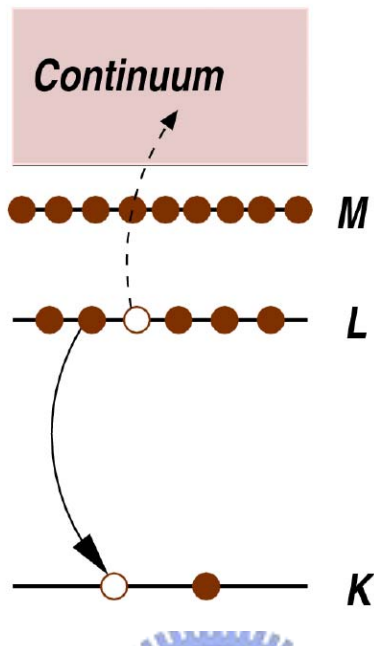


圖 3-6 以 Br₂/CH₃CN 溶液置備 Na_xCoO₂ · yH₂O 的流程圖(摘自 國立彰化師範大學物理系 廖家源 民 93 碩士論文)。

Auger Effect: An electron is promoted to the continuum from another core-level.



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

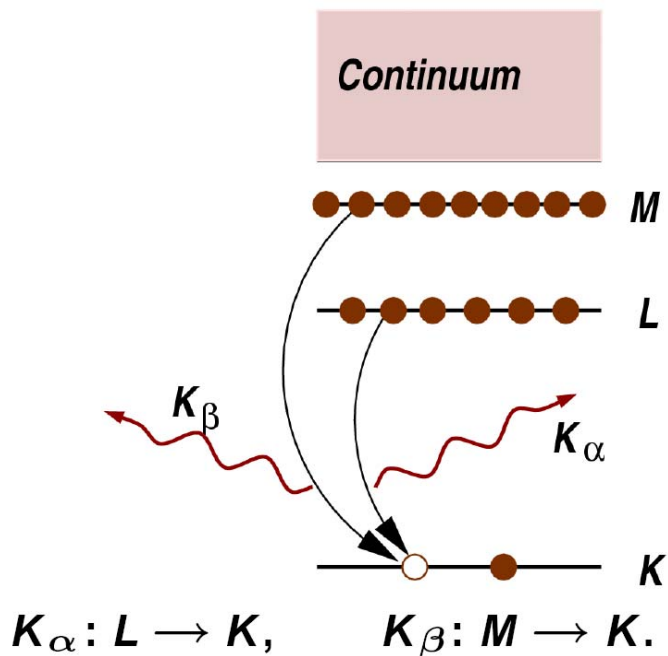
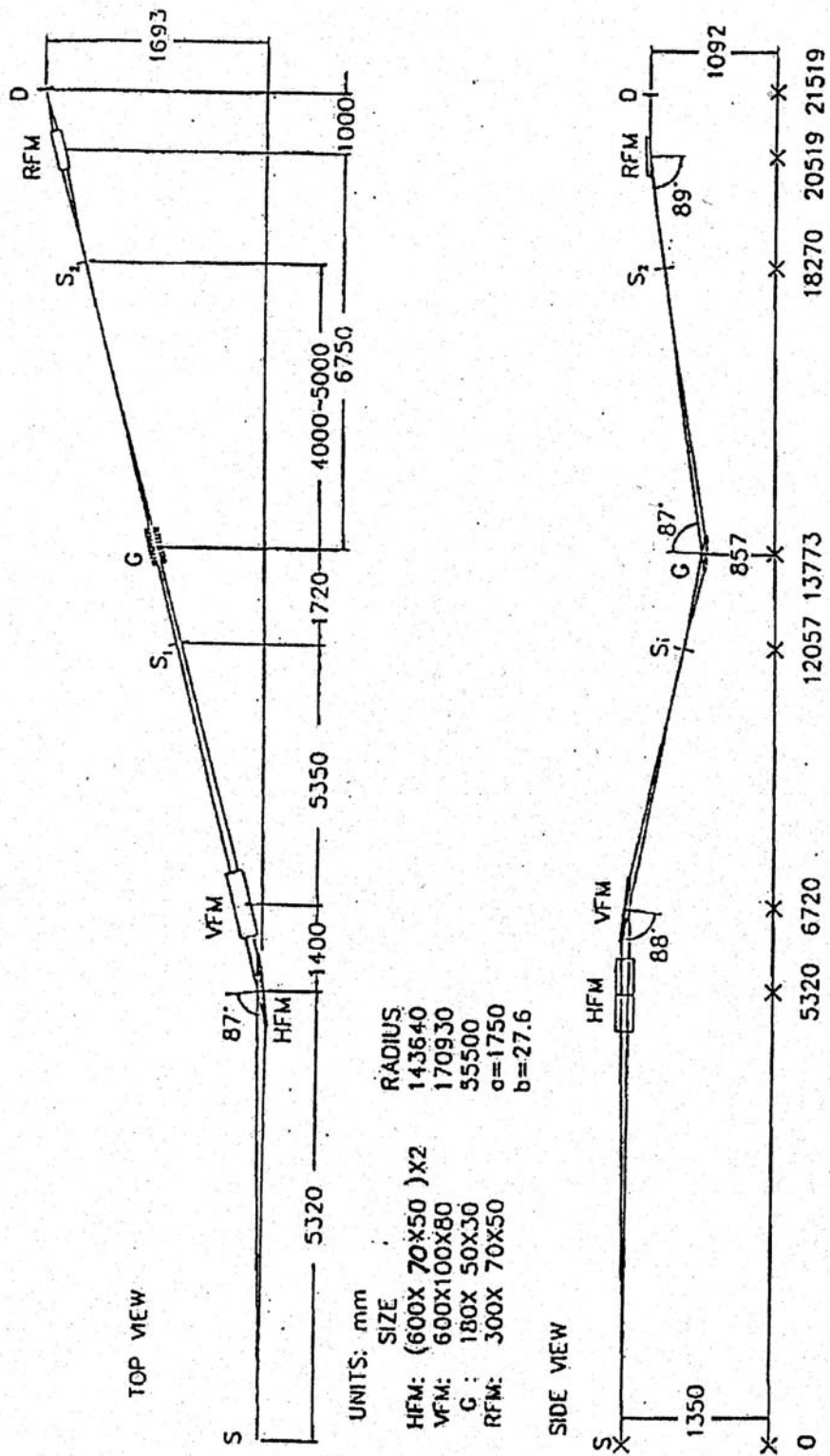


圖 3-7 X 光吸收光譜之電子及螢光產率原理圖：上圖為 X 光打入樣品激發電子躍遷使電子至連續態；下圖為 X 光打入樣品激發內層電子躍遷至空軌域，外層電子掉至內層電洞，因而產生螢光。



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

T-11

圖 3-8 6m HSGM 光束線光學系統配置圖。

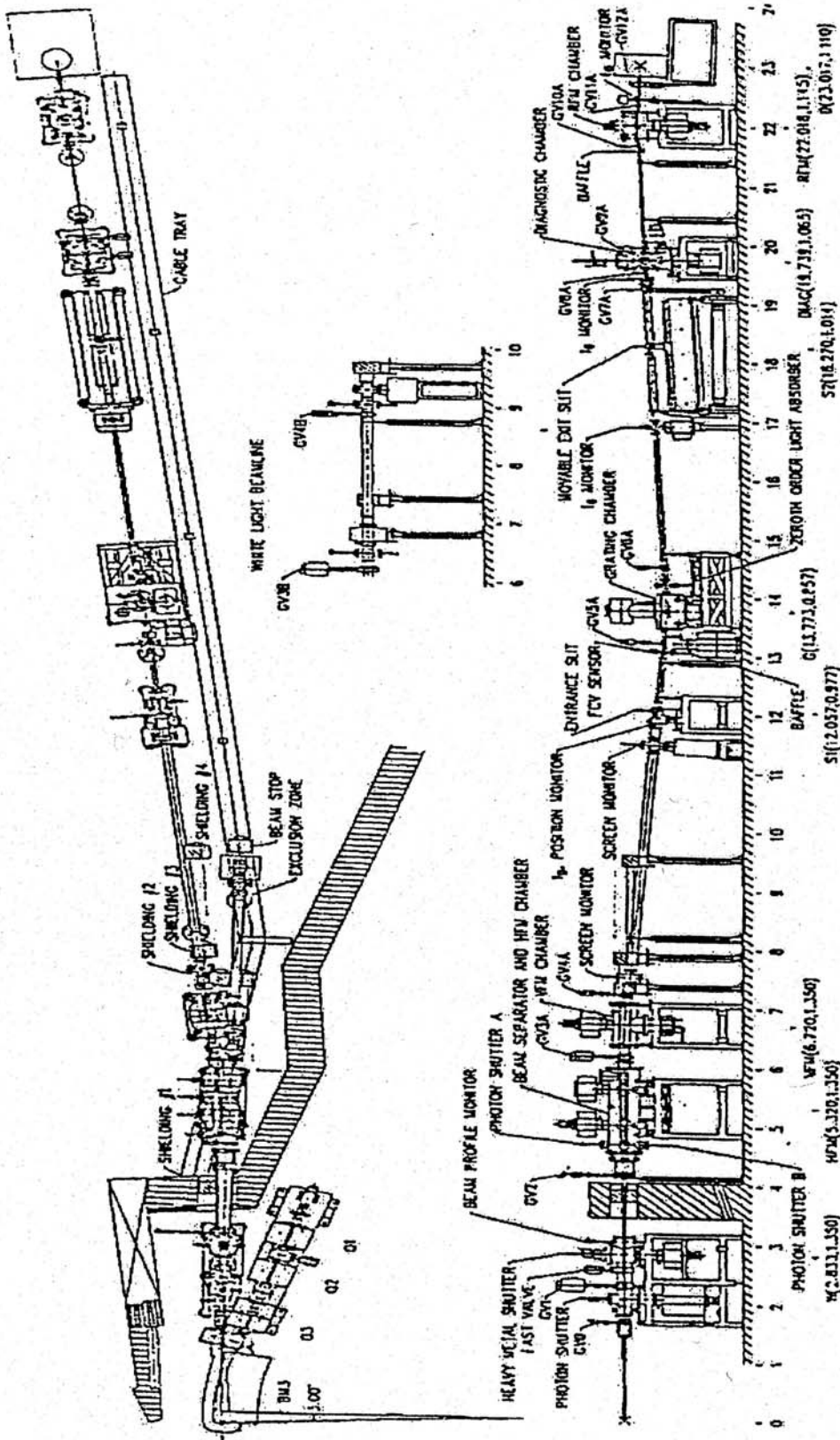


圖 3-9 6m HSGM 儀器配置圖。

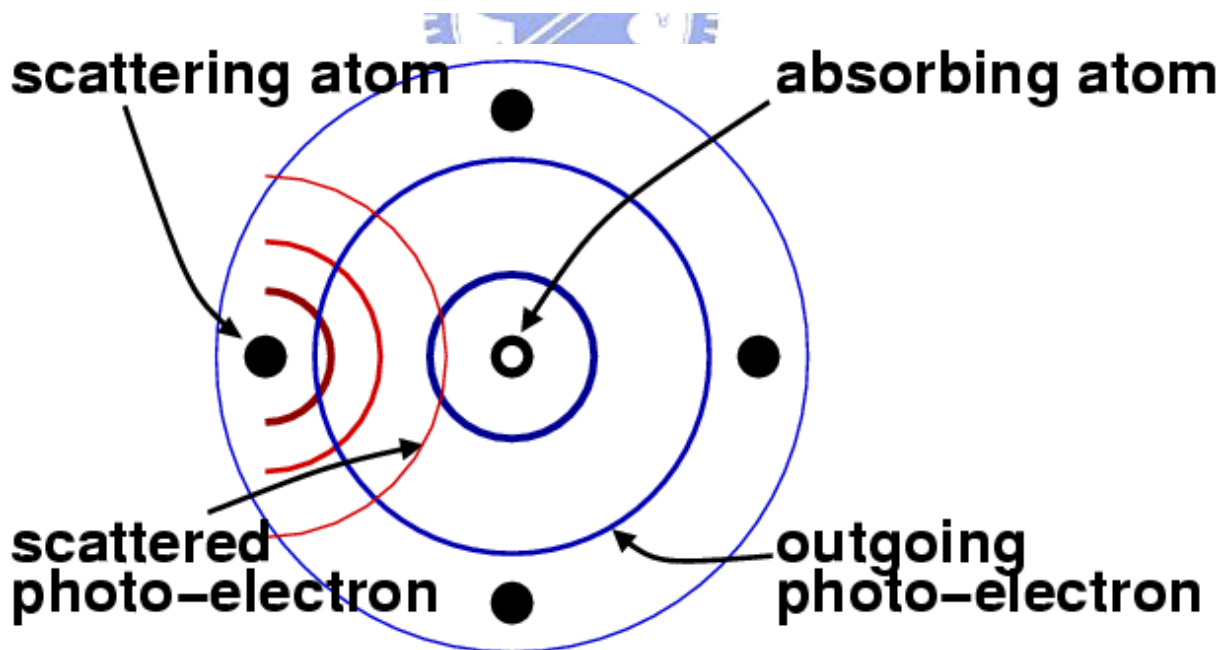
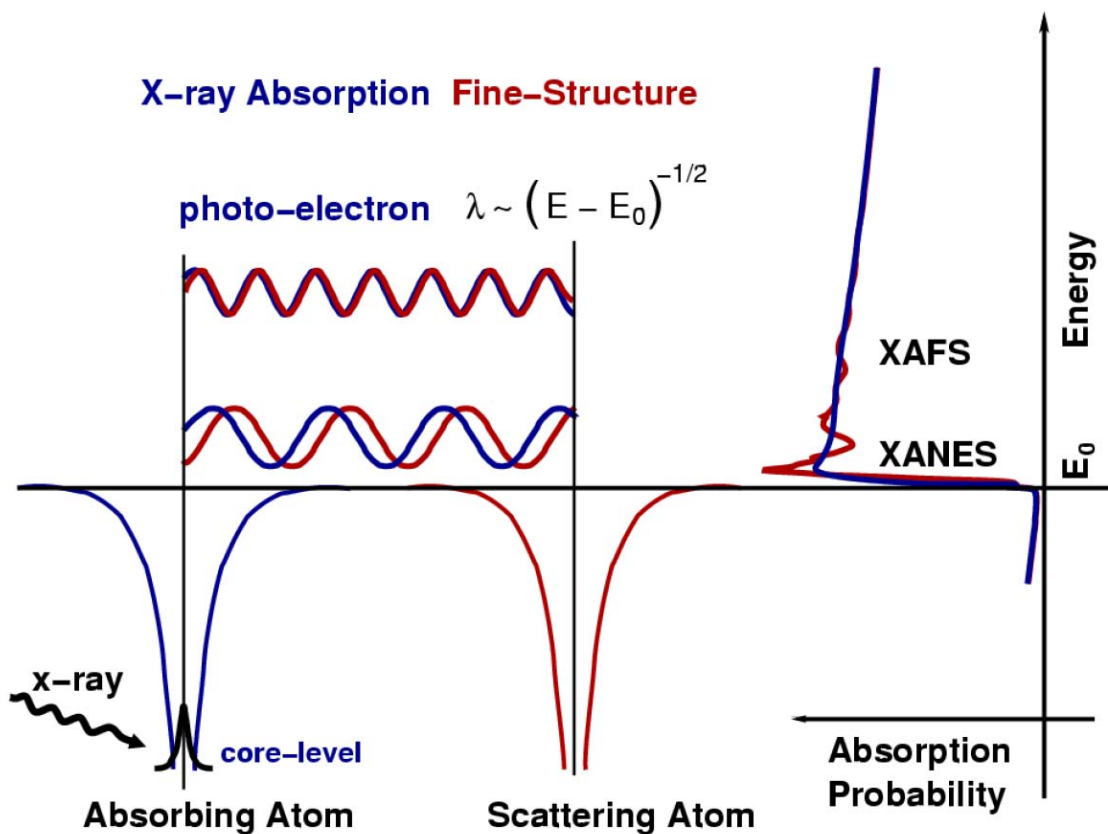


圖 3-10 EXAFS 原理示意圖。

第四章 實驗結果與討論

4.1 實驗設計

爲要了解 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 與 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ 在電子結構上的異同，我們利用3.2.2節之法製備 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 的粉末，再以 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 粉末透過儲存於真空的方式製成 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 的粉末，量測 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($y = 0.7, 1.4$)及 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 粉末樣品的Co *K*-edge X光吸收光譜；在4.2.1節當中，利用Co *K*-edge的X光吸收邊緣之光子能量與鈷價數的關係，來討論 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 中， $y = 0, 0.7$ ，及1.4之鈷的價數；並與Ref. 18及Ref. 38中，Co *K*-edge的X光吸收光譜作比較。

另外，由3.1.4節之法製備 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 的薄膜，並放入乾燥室以成相爲 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 的薄膜；在4.2.2節當中，我們以 $y = 0.7, 1.4$ 之 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 薄膜以及 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 的粉末來量測O *K*-edge的X光吸收光譜，利用光譜特徵來探討 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 中， $y = 0, 0.7$ ，及1.4之鈷的價數；並且與LDA理論計算作能寬變化的比較。

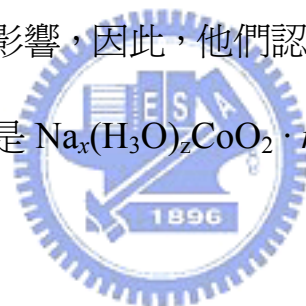
4.2 材料特性分析

4.2.1 XANES 分析 - Co K-edge

於 Ref. 12~20 中，科學家們利用了 EELS[12]、拉曼光譜、化學滴定法 [15]、Co K-edge X 光吸收光譜[18, 19]、…等方式，來測定 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 中， $y = 0, 0.6, 1.2$ 間鈷的價數是否改變。如本論文第一章所詳述，在 Ref. 12~17 的實驗團隊們認為， $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 中， $y = 0$ 與 1.2，鈷的價數是不同的，並且認為 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$ 中可能含有 H_3O^+ ，導致鈷的價數低於 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ ；而在 Ref. 18~20 的實驗團隊們則認為， $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 中， $y = 0, 0.6$ 、及 1.2 之鈷的價數是相同的。

在不含水的 Na_xCoO_2 中，其鈷的價數(s)很明顯的就是由兩個-2 價的氧與 x 個+1 價的 Na 來決定，則鈷的價數 $s = 4 - x$ 。在 Ref. 18~20 的實驗團隊們則認為， $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 中， $y = 0, 0.6, 1.2$ 間鈷的價數是相同的，意思是說，他們認為 H_2O 以中性結構存在，因此，在 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($y = 0, 0.6, 1.2$)三種樣品中，鈷的價數 $s = 4 - 0.3 = 3.7$ 。但於 Ref. 15 中，利用化學滴定法測定出 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 、不含水但已去部分鈉的 Na_xCoO_2 (AH- Na_xCoO_2)、及去部分鈉且含超導雙層水的 Na_xCoO_2 (BLH- Na_xCoO_2)之鈷的價數；他們也利用測定化學元素含量的 ICP-AES(Inductive Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy)來測定鈉及鈷的含量，如附表一。在 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 中，鈉含量為 +0.695(+0.701)，利用公式 $s = 4 - x$ 來算鈷的價數則為+3.305(+3.299)，而滴

定結果之鈷價數為+3.30(2)(+3.29(2))；在 AH-Na_xCoO₂ 中，鈉含量為+0.406(+0.402)，利用公式 $s = 4 - x$ 來算鈷的價數則為+3.594(+3.598)，而滴定結果之鈷價數為+3.56(1)(+3.57(1))；在 BLH-Na_xCoO₂ 中，鈉含量為+0.337(+0.349)，利用公式 $s = 4 - x$ 來算鈷的價數則為+3.663(+3.651)，而滴定結果之鈷價數為+3.43(1)(+3.42(1))。該文作者便提出兩個值得注意的要點：一、若只是 H₂O 分子進入 AH-Na_xCoO₂ 結構形成 BLH-Na_xCoO₂ 結構，那麼鈉的含量應該不會改變；二、BLH-Na_xCoO₂ 中由滴定所測出之鈷的價數低於由 $s = 4 - x$ 算出的鈷價數。該文作者進一步透過 Raman 光譜來證明，上述要點是由於 H₃O⁺ 的影響，因此，他們認為 BLH-Na_xCoO₂ 的化學式不是 Na_xCoO₂ · yH₂O，而應該是 Na_x(H₃O)_zCoO₂ · nH₂O，其鈷的價數 $s = 4 - x - z$ 。



4.2.1(a) X 光繞射實驗結果

爲了要再進一步的釐清在含水的鈉鈷氧樣品中，鈷的價數該是爲何，因此我們首以 Co K-edge 的 X 光吸收光譜來做確認。我們準備了三個樣品 Na_{0.7}CoO₂ 粉末、Na_{0.35}CoO₂ · 1.4H₂O 粉末(由國立彰化師範大學 劉嘉吉老師提供)、以及 Na_{0.35}CoO₂ · 0.7H₂O 粉末(將 Na_{0.35}CoO₂ · 1.4H₂O 置於 ~10⁻⁷ torr 真空室內 42hr 製備成)。在量測 Co K-edge 的 X 光吸收光譜實驗時，我們將粉末樣品置於透明膠囊當中，並將此膠囊置於大氣裡，在實驗的過程中，無法掌握 Na_{0.35}CoO₂ · yH₂O 粉末樣品的潮濕程度，因此我們在 Co K-edge 的 X 光吸收

光譜實驗後，再以XRD來測定 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 粉末樣品，是否仍分別為 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 的相。圖4-1為樣品的X-ray繞射圖，圖4-1(a)為以3.2.2節之法製備成 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 全水相的粉末；圖4-1(c)為Hard x-ray spectroscopy量測後， $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 全水相的粉末，與圖4-1(a)比較並沒有雜相存在；圖4-1(b)為Hard x-ray spectroscopy量測後的 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 粉末XRD，顯示 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 的樣品絕大部分為 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 的半水相，但仍有(002)及(004) $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 的全水相。

4.2.1(b) Co K-edge X光吸收光譜之吸收邊緣實驗結果

圖4-4(c)為Viktor V. Poltavets 等人利用Co K-edge的X光吸收光譜，來觀察每個含鈷樣品，鈷的價數隨光譜之光子能量的變化[18]；由圖可知，當鈉含量越少亦即鈷價數越高，鈷吸收邊緣(K-edge)越往高的光子能量偏移；該文作者再利用吸收邊緣的第一反曲點以及主峰之光子能量值，與各個樣品鈷的價數作圖，如圖4-4(c)右下角插圖，也發現第一反曲點能量值或主峰之光子能量值愈高，鈷的價數愈高。因此，我們也利用上述光譜與鈷價數的趨勢來討論我們的光譜。

以下Co K-edge的X光吸收光譜，我們比較的基準為：引用Ref. 18中CoO以及 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ 的Co K-edge的X光吸收光譜的數據；我們將Ref. 18中CoO之

Co *K*-edge的X光吸收主峰的光子能量值，對齊我們的CoO Co *K*-edge的X光吸收主峰的光子能量值；Ref. 18中的CoO之Co *K*-edge的X光吸收光譜約略移動了+ 0.57311eV，因此我們也將Ref. 18中的Na_{0.3}CoO₂之Co *K*-edge X光吸收光譜約略移動了+ 0.57311eV。將做完以上能量校正的CoO及Na_{0.3}CoO₂與我們的樣品之Co *K*-edge X光吸收光譜作比較。

圖4-2為Co *K*-edge螢光模式的X光吸收光譜光譜，由吸收邊緣來看(如圖4-2(a))，各個光譜的吸收邊緣光子能量值約略隨著鈷的價數愈高而愈大，邊緣能量低到高依次為CoO(Co²⁺)、Co₃O₄(Co^{2.67+})、Na_{0.7}CoO₂(Co^{3.3+})、以及Na_{0.3}CoO₂(Co^{3.7+})，因此，當我們把Na_{0.35}CoO₂·0.7H₂O、Na_{0.35}CoO₂·1.4H₂O Co *K*-edge的X光吸收光譜加入比較，透過吸收邊緣光子能量的偏移量，觀察到Na_{0.35}CoO₂·0.7H₂O及Na_{0.35}CoO₂·1.4H₂O鈷的價數低於Ref. 18的Na_{0.3}CoO₂。當我們更進一步研究Na_{0.7}CoO₂、Na_{0.35}CoO₂·0.7H₂O、Na_{0.35}CoO₂·1.4H₂O粉末、以及Ref. 18的Na_{0.3}CoO₂這四個樣品的光譜，將主峰值歸一化如圖4-3，我們可以更明顯的看出Na_{0.35}CoO₂·0.7H₂O與Na_{0.35}CoO₂·1.4H₂O鈷的價數低於Ref. 18的Na_{0.3}CoO₂，與引用Ref. 18的圖4-4(b)的結果不同；從圖4-4(b) Na_{0.3}CoO₂·*y*H₂O，*y* = 0, 0.6, 1.2的Co *K*-edge的X光吸收光譜中發現，於吸收邊緣處，這三個樣品的能量幾乎是相同的，換句話說，該文作者認為Na_{0.3}CoO₂·*y*H₂O中，*y* = 0, 0.6, 1.2間鈷的價數並沒有改變。圖4-5為我們將圖4-2(b)中Na_{0.7}CoO₂、Na_{0.35}CoO₂·0.7H₂O、Na_{0.35}CoO₂·1.4H₂O粉末、

以及Ref. 18的 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ 的吸收邊緣微分，利用其第一反曲點來作為判別鈷價數與光子能量偏移的依據，其結果就如由圖4-2與4-3所觀察，鈷價數與吸收邊緣光子能量的變化相同。因此，我們認為， $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 鈷的價數並非僅由納含量來定義，也就是說， $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 之鈷的價數不是 $4-x$ 。此外，我們亦將Ref. 38中的 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 及 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ 的單晶(經過 $\frac{I_{\parallel} \times 2 + I_{\perp}}{3}$ 的處理)透過與Ref. 18中的 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ 粉末以及我們的 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 粉末做比較，如圖4-6，吸收邊緣之光子能量值約略隨著鈷的價數愈高而愈大，亦即邊緣能量低到高依次為 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2(\text{Co}^{3.3+})$ 、Ref. 38中的 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ 、以及 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2(\text{Co}^{3.7+})$ 。



4.2.1(c) Co K-edge X光吸收光譜之吸收邊緣前的實驗結果

圖4-7為Ref. 18中Co K-preedge的部分，該文作者提出Co K-preedge的光譜訊號是由於 $1s$ 到 $3d$ 的躍遷以及 $1s$ 到 $3d$ 與O $2p$ 軌域混成(hybridized)的躍遷所產生的綜合結果，其中 NaCoO_2 出現兩個吸收峰值 a_1 以及 a_2 ，而 $\text{Na}_{0.74}\text{CoO}_2$ 及 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ 只有一個吸收峰值。圖4-8為Ref. 38中， $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 及 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ Co K-edge的X光吸收光譜，該文作者同樣認為Co K-preedge的光譜訊號是由於 $1s$ 到 $3d$ 的躍遷以及 $1s$ 到 $3d$ 透過O $2p$ 與Co $4p$ 軌域混成(hybridized)的躍遷所產生的綜合結果，而在preedge所產生的兩個峰值是由於晶場分裂(crystal-field splitting)[39]了Co $3d$ ，較低能量的峰值為到 t_{2g} 空態的躍遷，而

較高能量的峰值為到 e_g 空態的躍遷，由於 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ 於 t_{2g} 的空態數目為0.65(該文作者認為鈷的價數只由鈉含量來決定)， $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 於 t_{2g} 的空態數目為0.3，而 e_g 空態的數目都是2，且 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ 的white line較 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 的white line往低能量延伸，使得 e_g 的光譜訊號被蓋過了。另外該文透過理論計算發現Co d DOS(Density Of State) in-plane的Co $p(e_u)$ 與Co $d(t_{2g})$ 產生混成，因此這也可以說明在與 e_g 相比，相對少的 t_{2g} 空軌域能有相對強的峰值訊號。圖4-9為我們光譜的結果， $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 以及 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 沒有同時觀察到 a_1 與 a_2 或是 t_{2g} 與 e_g ，一方面推測是因為如同Viktor V等人所推測，只有 NaCoO_2 出現兩個峰值 a_1 以及 a_2 ，或是如同Ph. Leininger等人的推測，因為在我們的 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 樣品中，鈷的價數約為+3.5左右，因此 t_{2g} 的空態數目為0.5，而 e_g 空態的數目也是2，可能也是由於 e_g 的光譜訊號被較強的 t_{2g} 蓋掉。而另一種可能性是，我們的 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 與 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 樣品，原子較無序，造成Co $3d$ 與 O $2p$ 及 Co $4p$ 軌域的混成軌域較delocalized，因此使得 t_{2g} 與 e_g 軌域無法在光譜中分別出來；但我們的 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 樣品似乎在7709.4eV以及7711.4eV有兩個像是 t_{2g} 與 e_g 軌域的光譜訊號。另一方面，從preedge可以看出 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 的晶格扭曲大於 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ ，而 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 大於 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ ，推測是由於結構的扭曲使得混成加劇、軌域扭曲，因而造成Co $3d$ 與Co $4p$ 的波函數有更強烈的交疊，使得preedge的訊號愈強；然而，在Ref. 18中 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot$

$y\text{H}_2\text{O}$ ， $y = 0, 0.6, 1.2$ 之preedge的峰值大小似乎沒有太大的改變，與圖4-10的比較，推測由於在我們的樣品中，在含水的鈉鈷氧中有非中性水結構(H_3O^+)，造成 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($y = 0.7, 1.4$)有更大的扭曲，可能因而也造成Co 3d與O 2p或Co 3d與Co 4p的混成更劇。而另一個可能性是中性水結構的加入便會造成晶格結構的扭曲，而這也使得軌域的扭曲，造成Co 3d與Co 4p的混成更強(但此推測在Ref. 18的preedge光譜中較不明顯)，如Ref. 18中圖7~9，結合一些高解析度結構分析的結果，顯示含水的鈉鈷氧結構較不含水的鈉鈷氧扭曲，例如：以鈷氧鍵的長度來說，含水的鈉鈷氧較不含水的鈉鈷氧短了約0.02~0.03Å，這說明了含水的鈉鈷氧之鈷氧層c軸方向被壓縮了，因此含水的鈉鈷氧結構較不含水的鈉鈷氧扭曲。



4.2.1(d) Co K-edge X光吸收光譜之擬合結果

將穿透模式的Co K-edge之EXAFS數據(χ)做 k^3 加權及傅立葉轉換，得到r-space之radial distribution function，如圖4-11 (沒有做相位校正)所示，最後經過擬合(fitting)以得到鍵結資訊，圖4-12~圖4-14分別為 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 以及 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 的 $k^3\chi$ 以及其傅立葉轉換後之實驗值與理論擬合的比較，擬合的結果在附表二。附表二中，BLH- Na_xCoO_2 的擬合結果與Ref. 41及42之中子繞射結果不同；在AH- Na_xCoO_2 中，Ref. 41

及42之鈷氧鍵長分別為1.9084(3) Å與1.892(1) Å，而在BLH-Na_xCoO₂中，鈷氧鍵長分別為1.8744(9) Å與1.872(2) Å。我們的Na_{0.7}CoO₂鈷氧鍵長與Ref.41及42之AH-Na_xCoO₂結果差不多，為1.9030 Å；但我們的BLH-Na_xCoO₂之鈷氧鍵長卻為1.8946 Å，而我們的MLH-Na_xCoO₂之鈷氧鍵長為1.8939 Å。

在Na_xCoO₂中，當x值愈大時，鈷的價數愈小，則鈷的離子半徑愈大，也就使得鈷氧層中鈷氧的距離愈長。附表二中可看出，當鈷的價數越大，則鈷氧鍵長越短，亦即CoO(Co²⁺)之鈷氧鍵長大於LiCoO₂(Co³⁺)之鈷氧鍵長，而LiCoO₂(Co³⁺)之鈷氧鍵長大於Na_{0.7}CoO₂ (Co^{3.3+})之鈷氧鍵長。如此推斷，在我們的MLH-Na_xCoO₂及BLH-Na_xCoO₂樣品當中，由於正離子(例如H₃O⁺)的影響，使得MLH-Na_xCoO₂及BLH-Na_xCoO₂之鈷氧鍵長，較Ref.41及42中只含中性水結構的鈷氧鍵長略長。因此，附表二中之鈷氧鍵長由大至小依序為：CoO(Co²⁺)、LiCoO₂(Co³⁺)、Na_{0.7}CoO₂ (Co^{3.3+})、及MLH-Na_xCoO₂與BLH-Na_xCoO₂。

在MLH-Na_xCoO₂、BLH-Na_xCoO₂、及Na_{0.7}CoO₂中，離Co最近的氧配位數應該為6，但擬合的結果卻為4.7115、4.8120、及4.9299，這是因為擬合的結果還必須除以一個振幅降低因子，而這個因子通常會以類似結構或標準樣品來決定，例如我們以LiCoO₂來決定此因子：在LiCoO₂中，離Co最近的氧配位數應為6，而擬合的結果為4.9155。因此在ABX₂的結構中，氧配位數擬合的結果還必須除以約0.81925(4.9155/6)的因子。而MLH-Na_xCoO₂、

BLH- Na_xCoO_2 、及 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 之氧配位數擬合結果再除以0.81925，分別為5.75100、5.87367、及6.01758，基本上，這些數字與6.0之差異都在EXAFS擬合之誤差範圍內。

4.2.1(e) Co K-edge X光吸收光譜之實驗結論

由Co K-edge X光吸收光譜得知， $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($y = 0.7, 1.4$) 樣品之鈷的價數低於 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2$ 。由EXAFS的擬合結果也發現，我們的 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($y = 0.7, 1.4$) 樣品比文獻中的BLH- Na_xCoO_2 之鈷氧鍵長，推測是我們的 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($y = 0.7, 1.4$) 樣品中含有正離子的影響(例如： H_3O^+)。同時，Co 3d與Co 4p的混成程度為 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 大於 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 大於 $\text{Na}_{0.33}\text{CoO}_2$ 。

4.2.2 XANES 分析 - O K-edge

4.2.2(a) X 光繞射實驗結果

在作O K-edge X光吸收光譜實驗時，樣品是處於 $\sim 10^{-8}$ torr的真空中，因此在O K-edge X光吸收光譜實驗後，必須再以XRD來確定各個含水鈷氧是否為原先該組成的相。

圖4-15~4-18為 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 薄膜、 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 薄膜以及

$\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 粉末X-ray繞射圖，顯示在量測光譜前後 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 的相。圖4-15(a)為其成相大部分為 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 的全水相，但仍有少量 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 的半水相；圖4-15(b)為當成相如圖4-15(a)後再放入乾燥室4小時後，出現了較大強度的 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 的半水相，而 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 的全水相強度減弱；圖4-15(c)為再將該樣品繼續放入乾燥室2天後，幾乎剩下 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 的半水相；圖4-15(d)為該樣品處於如圖4-15(c)的狀態後，再經過X光吸收光譜的量測後所呈現的相，依舊為 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 的半水相，但明顯其XRD半高寬變得較圖4-15(a)寬了。圖4-16(a)成相為 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 的全水相；圖4-16(b)為當成相如圖4-16(a)後再放入真空室42小時後，仍舊只有 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 的全水相，但其半高寬寬於圖4-16(a)；圖4-16(c)為該樣品處於如圖4-16(b)的狀態後，再經過X光吸收光譜的量測後所呈現的相，依舊為 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 的全水相，但其XRD半高寬變得較圖4-16(a)寬了。圖4-17(a)成相為 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 的全水相；圖4-17(b)為該樣品處於如圖4-17(a)的狀態後，再經過X光吸收光譜的量測後所呈現的相，依舊為 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 的全水相，但其XRD半高寬變得較圖4-17(a)寬了，且出現了母材 $\text{Na}_x\text{CoO}_2(002)$ 的相，以及基板 $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ 的相。圖4-18(a)為 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 粉末剛製備完成，全為全水相；圖4-18(b)為圖4-18(a)放入真空抽3小時，大部分為全水相，但已有部分半水相；圖4-18(c)為圖4-18(a)

放入真空抽12小時，大部分為半水相，仍有少部分半水相；圖4-18(d)為圖4-18(a)放入真空抽60小時，全為半水相；圖4-18 (e)為圖4-18(d)於XANES量測後，仍全為半水相。

4.2.2(b) O K-edge X光吸收光譜之實驗結果

圖4-19的光譜結果顯示 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 在約538.5eV左右(箭頭指處)，有一與不含水的 $\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$ 薄膜的光譜不同的訊號，在538.5eV左右 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 吸收光譜相對強度大於 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ ，而 $\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$ 薄膜的光譜在此處似乎沒有這樣的光譜訊號，並且發現約在538.5eV左右的光譜訊號， $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 強於 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ ，顯示與水相關的結構訊號出現在此；而當我們與Ref. 40中液相水的光譜(主峰位於537eV~537.5eV)作比較發現，在 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 與 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 這些樣品中，可能由於水與周圍的原子發生很強的交互作用，亦或者是由於 H_3O^+ 的存在，使得其水相關的光譜訊號產生了能量的偏移。

圖4-20顯示 $\text{Na}_{0.33}\text{CoO}_2$ 單晶、 $\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$ 薄膜、 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 薄膜，peak A與peak A'隨著鈉含量增加，光譜強度減小；peak B的相對強度隨著鈉含量增加。我們的結果與Ref. 30及Ref. 43一致，peak A、peak A'與peak B造成的吸收光譜是由於O 1s的殼層躍遷到O 2p與Co 3d的混成軌域；而535eV附近的特徵是由於O 1s的殼層躍遷到O 2p與Na 3p的混成軌域。根據 a_{1g} 軌域為 $d_{3z^2-r^2}$

對稱， e_g 軌域為 $\frac{1}{\sqrt{3}} \times (d_{yz} + \sqrt{2}d_{xy})$ 與 $\frac{1}{\sqrt{3}} \times (d_{zx} + \sqrt{2}d_{x^2-y^2})$ 的對稱，peak A可視為由於電子躍遷到 a_{1g} 軌域，peak A'與peak B主要來自於電子躍遷到 e_g 軌域，如圖4-21。若是依據 Na_xCoO_2 中，O 2p 與 Co 3d的混成(hybridization)光譜，鈉含量的多寡而導致鈉價數的變化(鈉的價數 $s = 4 - x$)，來解釋 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 的O K-edge的X光吸收光譜則無法成立，因為在 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 的O K-edge的X光吸收光譜中，peak A'與peak B的相對強度差不多，如圖4-22，對照於 Na_xCoO_2 O 1s躍遷到O 2p 與 Co 3d的混成(hybridization)光譜， $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 鈉含量(x)並不會是0.3，但我們知道超導的現象發生於鈉含量於 $\frac{1}{3}$ 左右[28]，因此由能量525eV~535eV的光譜我們推測 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 之鈉的價數非單純由鈉的含量決定，也就是我們推測 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 鈉的價數可能有其它的效應的影響。

在我們的O K-preedge的光譜中，我們發現含水鈉鈷氧較不含水的鈉鈷氧光譜強度較大，推測可能於含水的鈉鈷氧結構上較不含水的鈉鈷氧distortion；如同存在於Co K-preedge所看到的現象： $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 的晶格扭曲大於 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ ，而 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 大於 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ 。

另外，在531eV~533eV處， $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 的三個薄膜樣品似乎較其它未含水的 Na_xCoO_2 薄膜有一突起的光譜訊號，如圖4-23，我們首先推測可能是 Co_3O_4 或是CoO所造成的光譜訊號，但從 Co_3O_4 的光譜看起來並不是造成這個突起(531eV~533eV)訊號的因素，因 Co_3O_4 的光譜特徵峰值於約530.5

eV處，反之，若從CoO的特徵峰值看來，有可能是造成531eV~533eV訊號的原因，因此我們進一步來確定此推測的正確性。從 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 的XRD，在解析度內並沒有 Co_3O_4 及CoO的相，如圖4-24；當我們將光譜歸一化於無峰值特徵的600eV來比較，發現 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 與 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 扣掉20%的CoO光譜差異並不是很大，我們所認為531eV~533eV的特徵似乎並沒有因為減掉20%的CoO光譜 (20%的CoO對於XRD來說是必須偵測得到的!)而消失，如圖4-25 a)；另外，當我們再用原本沒有531eV~533eV光譜特徵的 $\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$ 薄膜來加上20% CoO，的確使得O 1s躍遷到O 2p 與 Co 3d的混成軌域 (hybridization) 之光譜變寬了約0.2eV，但也沒有531eV~533eV的特徵訊號，如圖4-25 b)，由上述的證據，我們認為在 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 的O K-edge的X光吸收光譜中，531eV~533eV這個訊號不是由 Co_3O_4 或是CoO所造成的，但由XRD所呈現相的品質來看，雖然雙層水 (BLH)的相及單層水 (MLH)的相都有且沒有雜相，但訊雜比高至12~17:1，繞射峰並不陡峭 (sharp) 且半高寬寬於原始相，因此推測531eV~533eV的訊號只是因為整個O 1s躍遷到O 2p 與 Co 3d的混成 (hybridization) 光譜變寬了，而也許就是 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 薄膜的品質已經不好了!另一個可能性是，沒有CoO在樣品中，也許有 Co^{2+} 的成分，但從Co K-edge的X光吸收光譜並看不出 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 有 Co^{2+} 的成分，如圖4-2。

Ryotaro Arita透過理論計算算出單層水 (MLH) 與雙層水 (BLH) 的能帶結

構[11]，如圖4-26；C. A. Marianetti等人也透過LDA算出 $\text{Na}_{1/3}\text{CoO}_2$ 與 $\text{Na}_{1/3}\text{CoO}_2(\text{H}_2\text{O})_{4/3}$ 的能帶結構[9]，如圖4-27。圖4-26及4-27中縱軸能量零處代表費米面，所示的能帶為 t_{2g} 的能帶，費米面以上的為 a_{1g} 能帶，而在費米面以下且最靠近費米面的為 e_g 能帶；圖4-29顯示 e_g 能帶在MLH與BLH中的效應相似，MLH e_g 能帶之能帶分裂與圖4-30中 $\text{Na}_{1/3}\text{CoO}_2$ 的 e_g 能帶分裂(約0.1eV)比較，小至可忽略，以及沿著z方向的能帶分佈也是。但明顯可看出，圖4-26中，MLH a_{1g} 能帶分裂大於BLH a_{1g} 能帶分裂，這表示單層水的加入與雙層水的加入，皆能使得 e_g 能帶的層與層間耦合(interlayer coupling)被抑制，亦即 e_g 能帶對於是為MLH或BLH並不敏感；而 a_{1g} 能帶分裂在MLH並無法被有效的抑制，也就是說，由於MLH的c軸較BLH的c軸短，因此， CoO_2 層與 CoO_2 層間的交互作用為MLH大於BLH，而造成MLH a_{1g} 能帶分裂大於BLH a_{1g} 能帶分裂。因此，Ryotaro Arita認為 a_{1g} 能帶可能是MLH超導被破壞的關鍵。同樣地，在圖4-27中的 $\text{Na}_{1/3}\text{CoO}_2$ 與 $\text{Na}_{1/3}\text{CoO}_2(\text{H}_2\text{O})_{4/3}$ 的能帶也顯示， a_{1g} 能帶由於c軸長度的影響，使得 $\text{Na}_{1/3}\text{CoO}_2$ 的層與層間耦合(interlayer coupling)大於 $\text{Na}_{1/3}\text{CoO}_2(\text{H}_2\text{O})_{4/3}$ 的層與層間耦合(interlayer coupling)，造成 $\text{Na}_{1/3}\text{CoO}_2$ 的 a_{1g} 能帶分裂大於 $\text{Na}_{1/3}\text{CoO}_2(\text{H}_2\text{O})_{4/3}$ 的 a_{1g} 能帶分裂。

我們想要作 a_{1g} 軌域的光譜特徵(527eV~529eV)比較，因此對preedge的O K-edge的X光吸收光譜作曲線擬合(curve fitting)，我們將跨足528eV~534eV的擬合曲線之半高寬固定，設其為一背景曲線；圖4-28(a)與(d)分別為E//ab

與E//c， $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 、及 $\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$ 這四個樣品，peak A，peak A'，peak B，如圖4-21，4-22，及兩個背景曲線的擬合情況；而圖4-28(b)與(e)分別為E//ab與E//c，這四個樣品於525eV~535eV的實驗數據(細線)與曲線擬合(粗線)的比較圖；最後將 a_{1g} 對稱光譜特徵(527eV~529eV)擬合的結果：半高寬(FWHM)與面積，示於圖4-28(c)與(f)。

當我們將 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 、及 $\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$ 這四個樣品透過曲線擬合比較，發現在 a_{1g} 對稱的光譜特徵(527eV~529eV)有一趨勢，如圖4-28(c)與(f)，當鈷的價數愈大時，其面積愈大(但圖4-28(f)中，面積數據的準確性有待商榷，這是由於在作O K-edge吸收光譜之吸收校正時，由於E//c的吸收係數過大，因此我們調整了其中的參數)，也就是 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ 的 a_{1g} 對稱的光譜特徵大於 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 的 a_{1g} 對稱的光譜特徵大於 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 。

另外，由圖4-26(上圖)與4-27，我們來看所畫的紅線到費米面間的能帶寬，即比較 Γ -M或 Γ -K間(G-M或G-K間) a_{1g} 能帶到費米面的能帶寬(bandwidth)，MLH的能帶寬大於BLH的能帶寬、 $\text{Na}_{1/3}\text{CoO}_2$ 的能帶寬大於 $\text{Na}_{1/3}\text{CoO}_2(\text{H}_2\text{O})_{4/3}$ 的能帶寬；尤其來看相對圖4-26之上圖的態密度對能量的關係圖，即圖4-26之下圖，可以更清楚的看出，c軸較短的MLH其bandwidth大於c軸較長的BLH的bandwidth。在圖4-28(c)與(f)中， a_{1g} 對稱的光譜特徵其

半高寬也展現了 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ 的能量寬大於 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 能量寬大於 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 的趨勢。

我們將垂直入射的光譜(E//ab)、樣品轉 60 度的光譜以及入射光不完全線偏振(P)的影響考慮進去，利用 $I_{60^\circ} = I_{0^\circ} \cos^2 \theta \cdot P + I_{90^\circ} \sin^2 \theta \cdot P + I_{0^\circ} (1 - P)$ 算出 E//c 的光譜，如圖 4-29 及 4-30。可以看到在 538.5eV 水的訊號在 E//c 強於 E//ab，由此可知，水的結構的確增加了 c 軸的長度。圖 4-31 為將 $\text{Na}_{0.33}\text{CoO}_2$ 單晶 E//ab 的光譜乘以二加再上 E//c 的光譜，最後再整個除以三，使之與 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 與 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 粉末比較，顯示出 peak A，peak A'，及 peak B 相對變化趨勢與圖 4-20 及 4-21 結論相同。

4.2.2(c) O K-edge X 光吸收光譜之實驗結論

由以上 O K-edge 的 X 光吸收光譜得知，在我們的 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 樣品中存在水的結構及特徵；且這些 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 中， $y = 0.7, 1.4$ 樣品之鈷的價數低於 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2$ 。另外，理論計算中， a_{1g} 能帶到費米面的能帶寬為， $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ 的能量寬大於 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 能量寬大於 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 的趨勢皆顯示於 X 光吸收光譜的 a_{1g} 訊號。

Sample	Na (wt%)	Co (wt%)	x	Oxidation state of Co
$\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$	14.52(4)	53.5(2)	0.695(5)	+3.30(2)
	14.53(5)	53.1(1)	0.701(3)	+3.29(2)
AH- Na_xCoO_2	9.26(3)	58.5(1)	0.406(1)	+3.56(1)
	9.03(3)	57.6(1)	0.402(1)	+3.57(1)
BLH- Na_xCoO_2	6.30(1)	48.0(1)	0.337(1)	+3.43(1)
	6.54(3)	48.0(1)	0.349(2)	+3.42(1)

^a Data in each second row were obtained for different samples prepared by the same procedure to confirm the reproducibility.

附表一 引用Ref. 15中的Table 1，其為各樣品的鈷價數與化學組成。



After Co K-edge XAS measurement

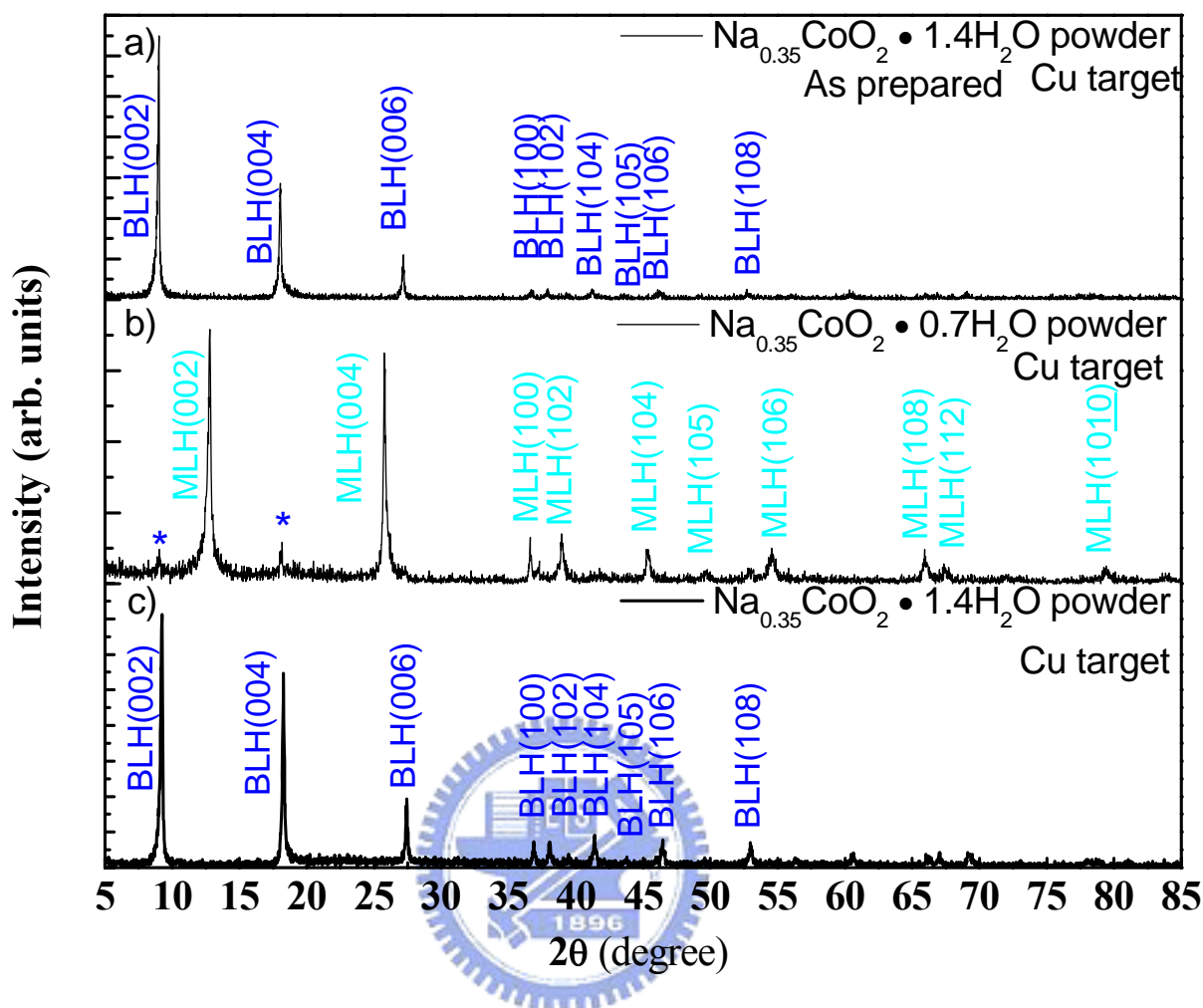


圖4-1 X-ray繞射圖(皆為銅靶之X-ray繞射圖) a) 為製備成 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 的全水相 b) 絕大部分為 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 的半水相，仍有(002)及(004) $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 的全水相； c) 於儀器解析度內皆呈現 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 的全水相。

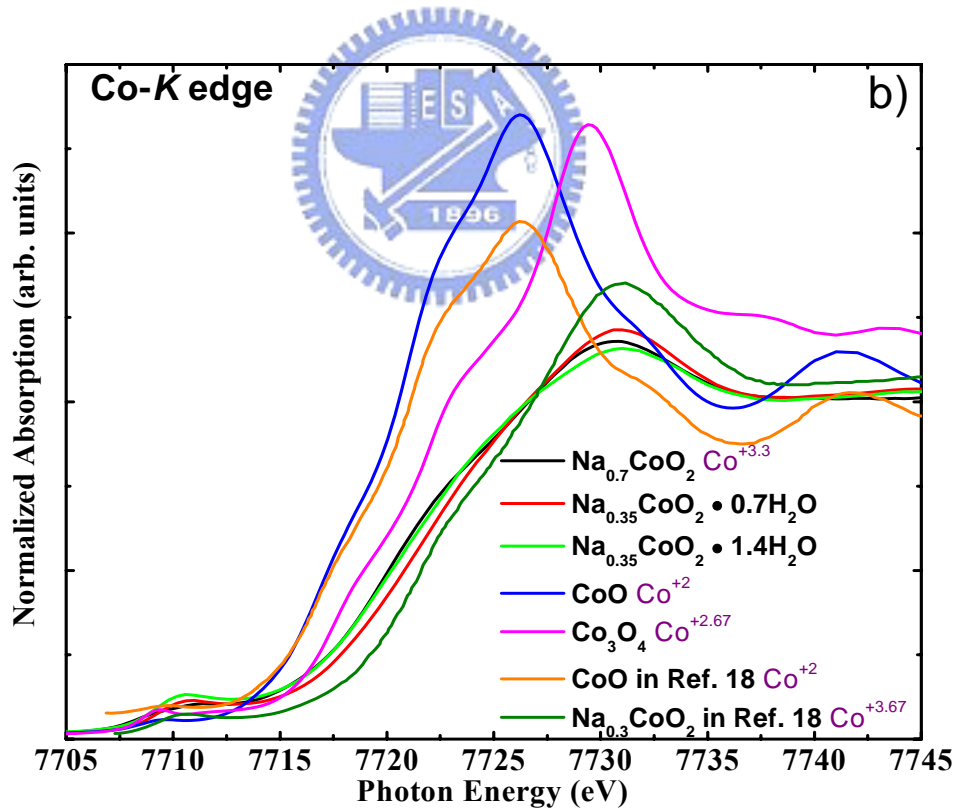
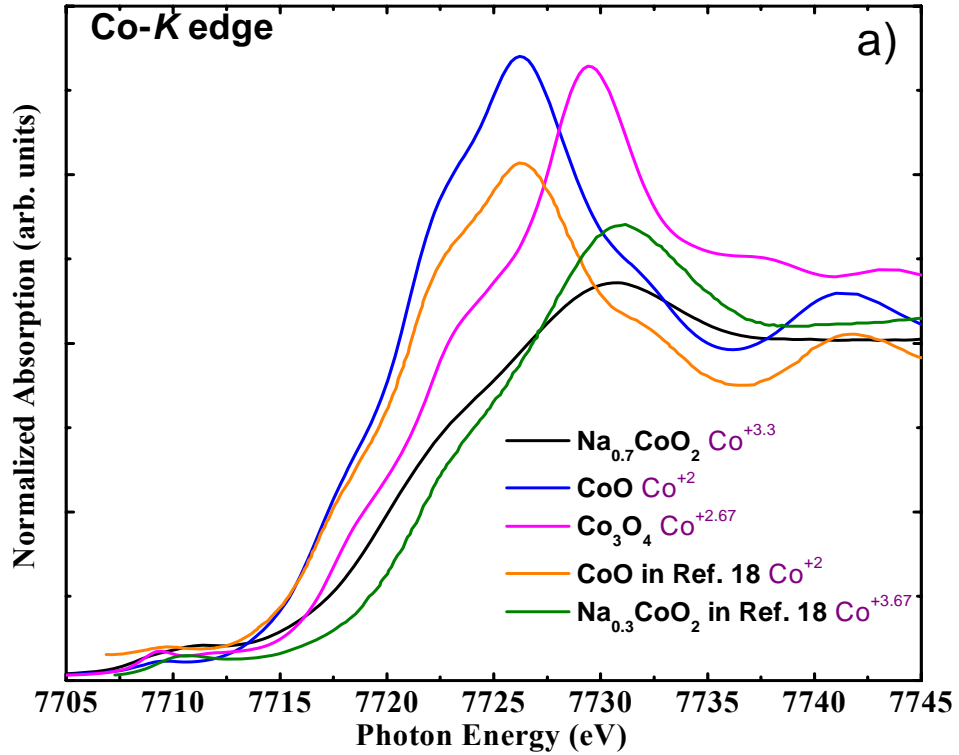


圖4-2 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 粉末、 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 粉末、 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 粉末、標準樣品 CoO 、 Co_3O_4 、Ref. 18中的 CoO 、以及Ref. 18中的 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ 在室溫下， Co K-edge 的X光吸收光譜(螢光)。顯示7705eV~7745eV部分光譜。

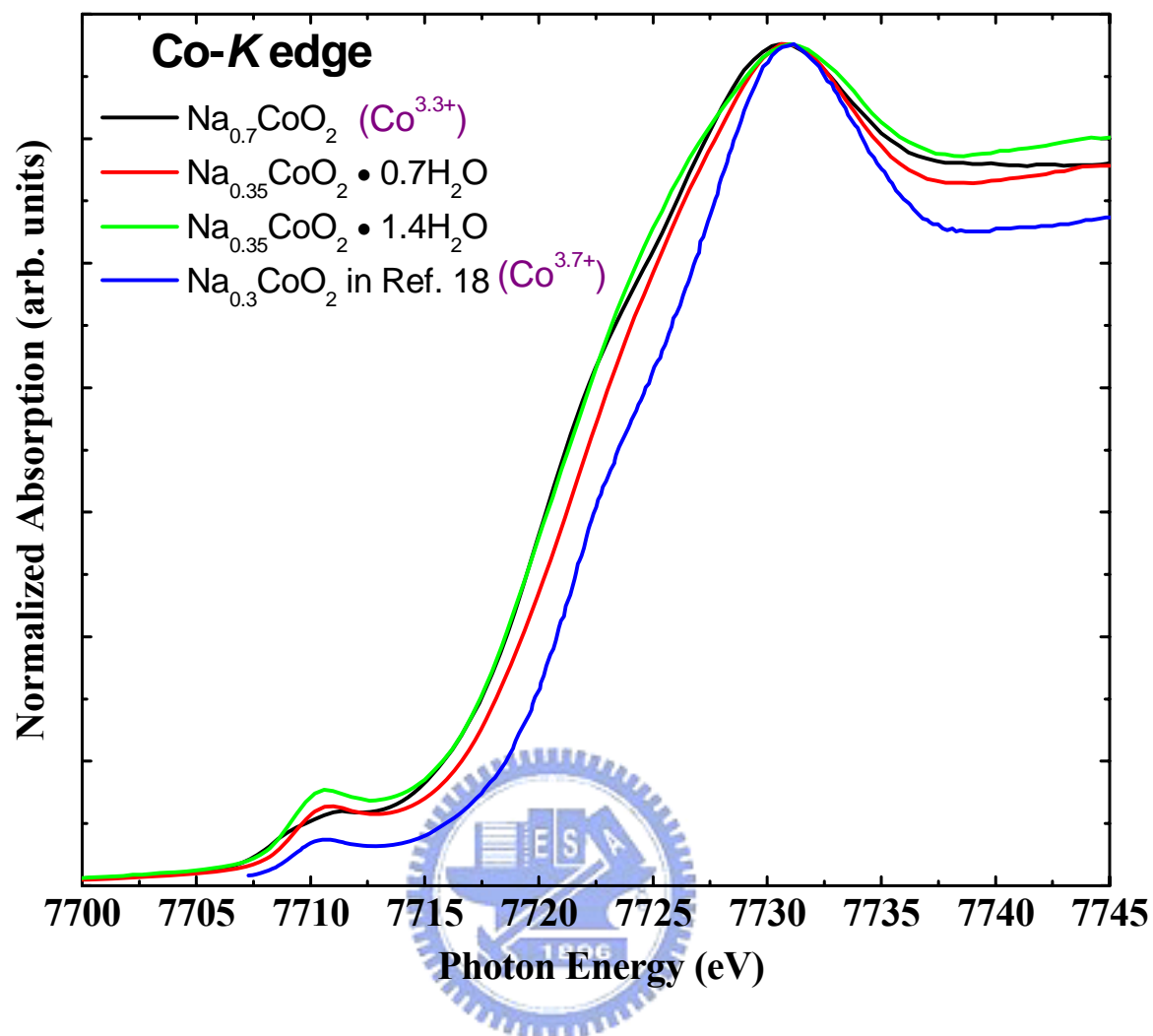
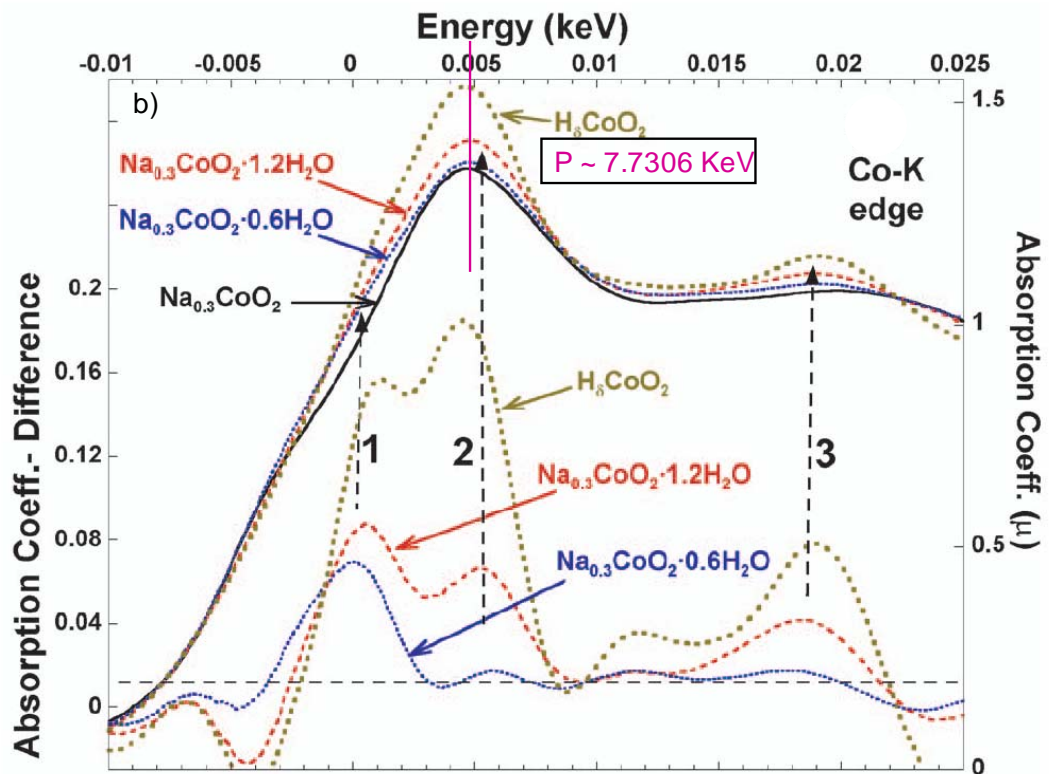
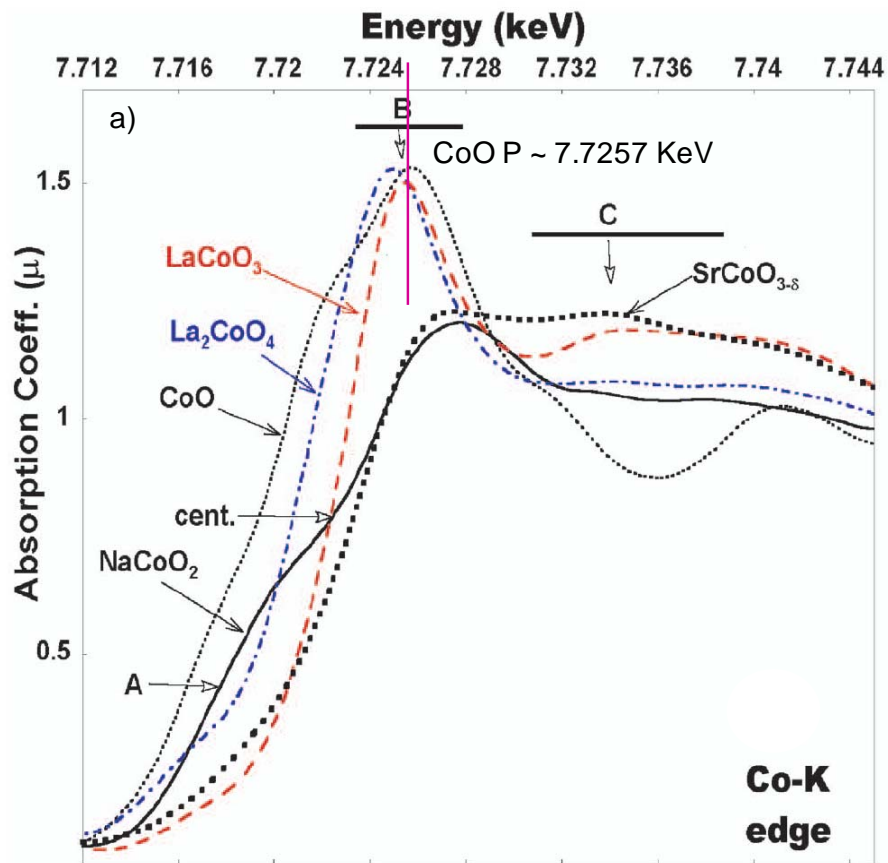


圖4-3 Co K-edge的X吸收光譜(螢光)；將 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 粉末、 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 粉末、 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 粉末、以及Ref. 18中的 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ 於主峰處歸一化。



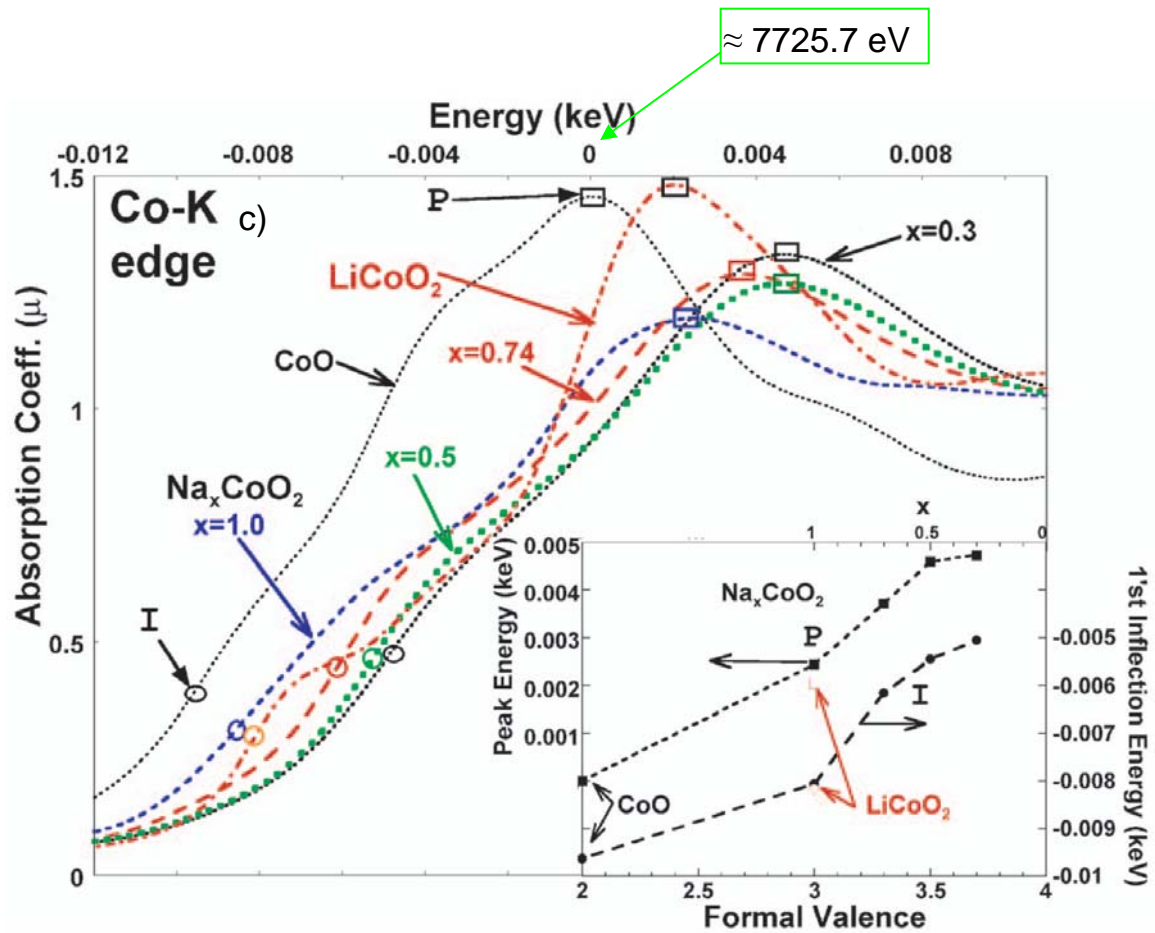


圖4-4 從Ref. 18, Co K-edge的X光吸收光譜 a)包含標準樣品CoO、 NaCoO_2 ……等樣品 b)橫軸能量以圖a)中標準樣品CoO的主峰值為“0” c) 標準樣品隨鈷價數變化吸收邊緣能量偏移。

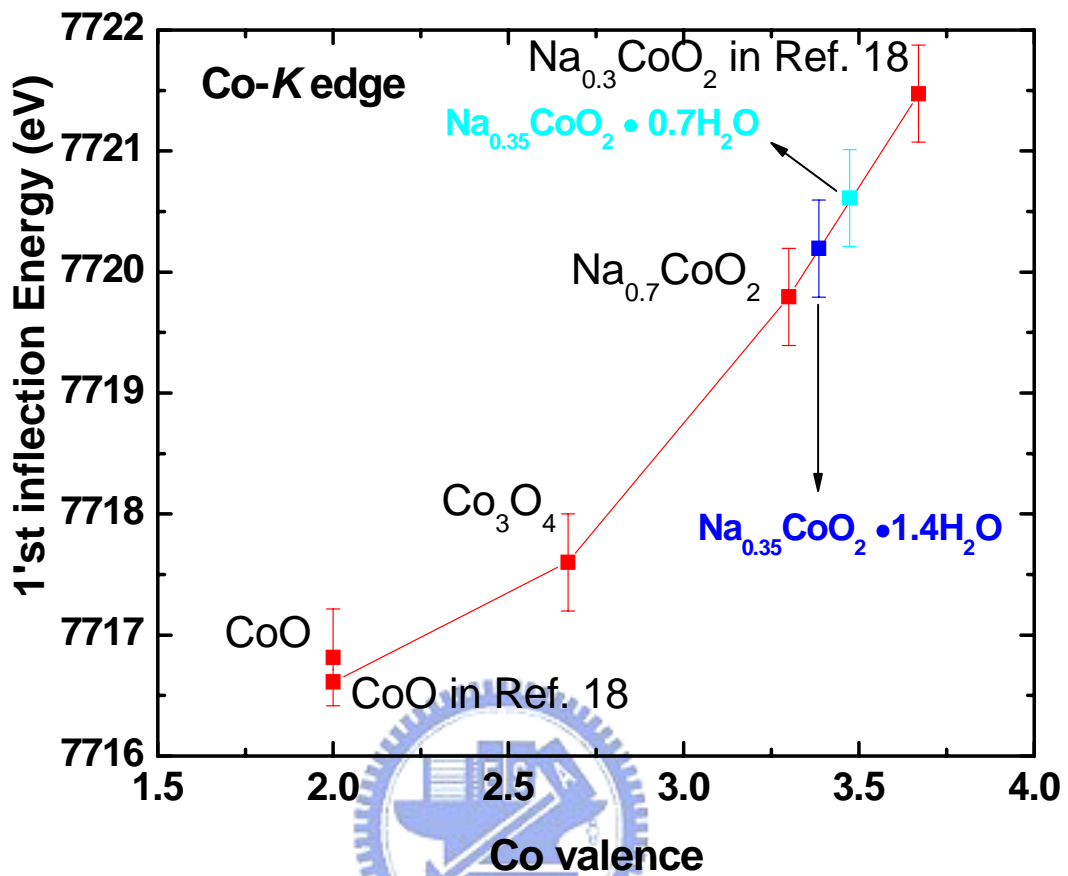


圖4-5 反曲點能量與鈷價數關係圖；我們將圖4-2之吸收邊緣微分，利用其反曲點來作為判別鈷價數與光子能量偏移的依據。

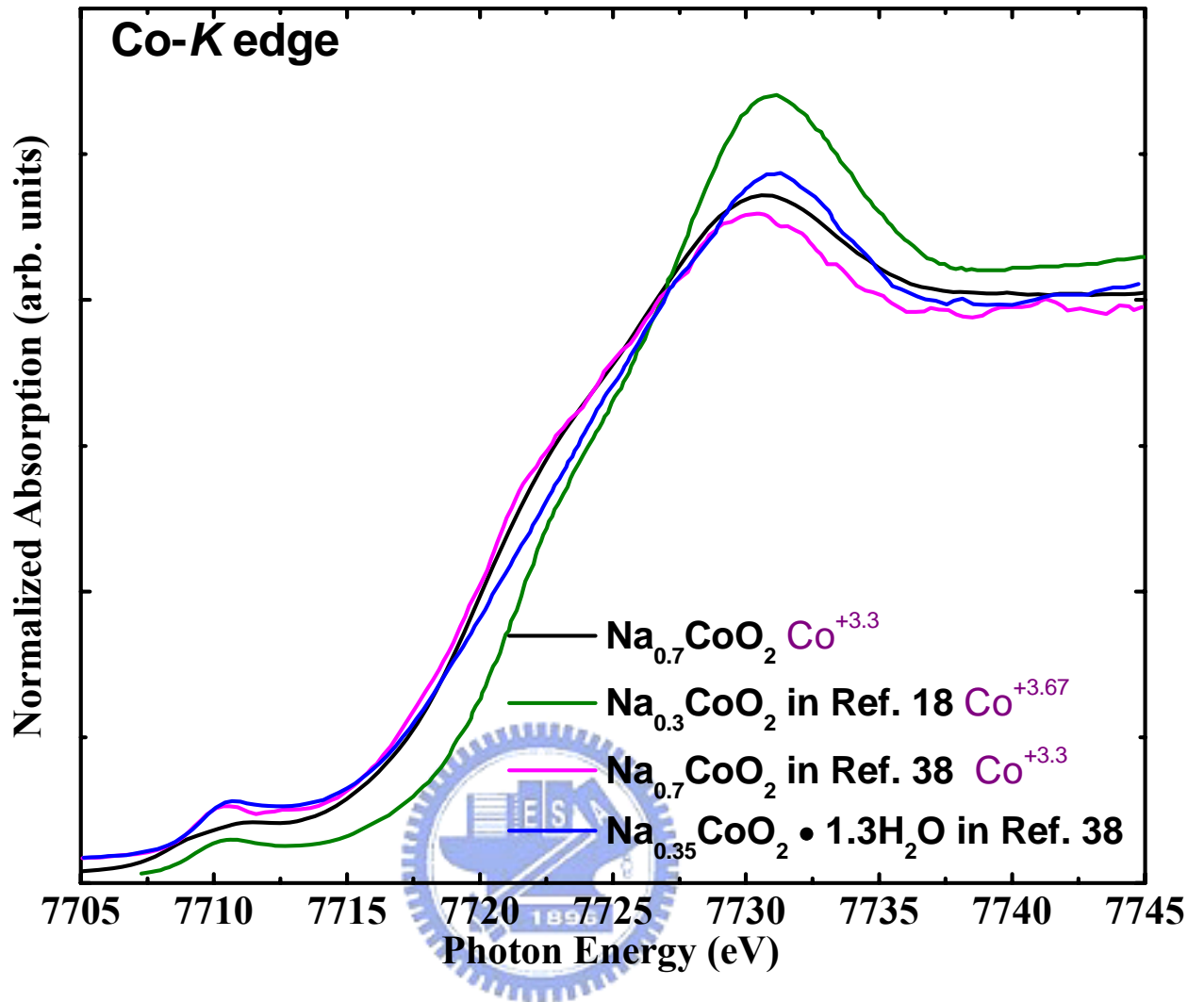


圖4-6 Co K-edge的X光吸收光譜(螢光)，將 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 粉末與Ref. 18中的 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ 、Ref. 38中的 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 以及Ref. 38中的 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ 比較。

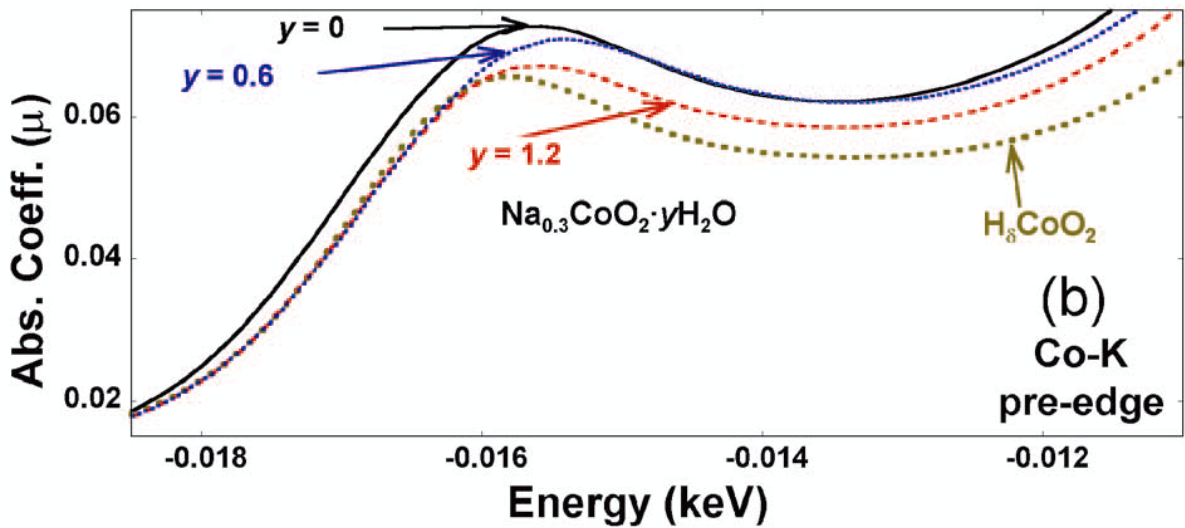
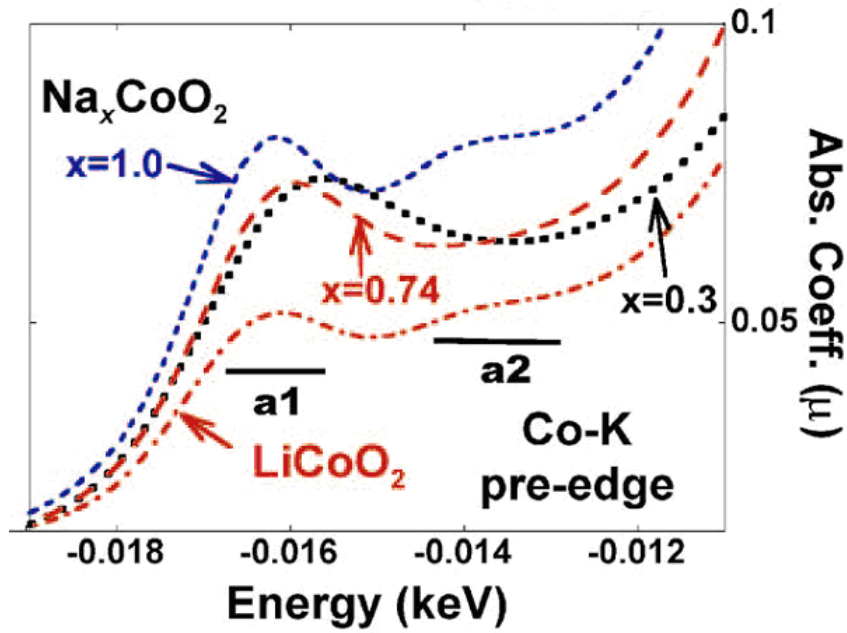


圖4-7 引用Ref. 18，橫軸能量以圖4-17 a)中標準樣品CoO的主峰值為”0”。上圖為NaCoO₂、Na_{0.74}CoO₂、Na_{0.3}CoO₂、以及LiCoO₂的Co K-preedge的X光吸收光譜。下圖為Na_{0.3}CoO₂、Na_{0.3}CoO₂·0.6H₂O粉末、Na_{0.3}CoO₂·1.2H₂O。

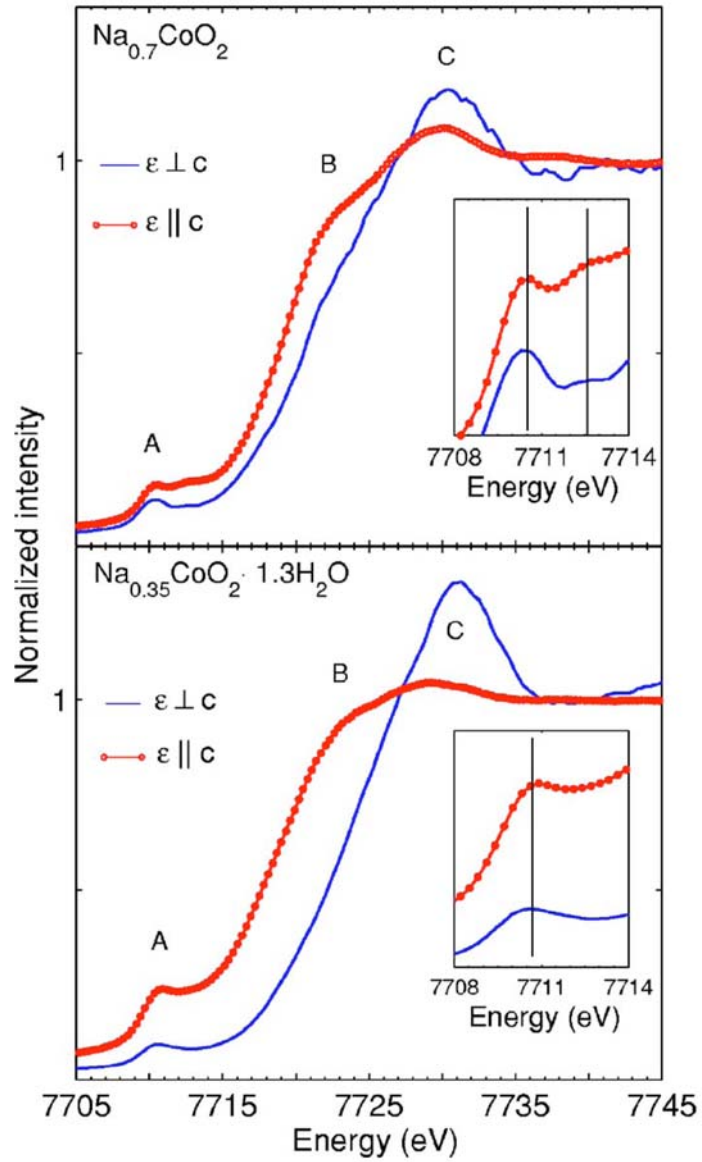


圖4-8 引用Ref. 38，上圖為 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 入射光電場與c軸垂直與平行的Co K-edge吸收光譜；下圖為 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ 入射光電場與c軸垂直與平行的Co K-edge 吸收光譜。

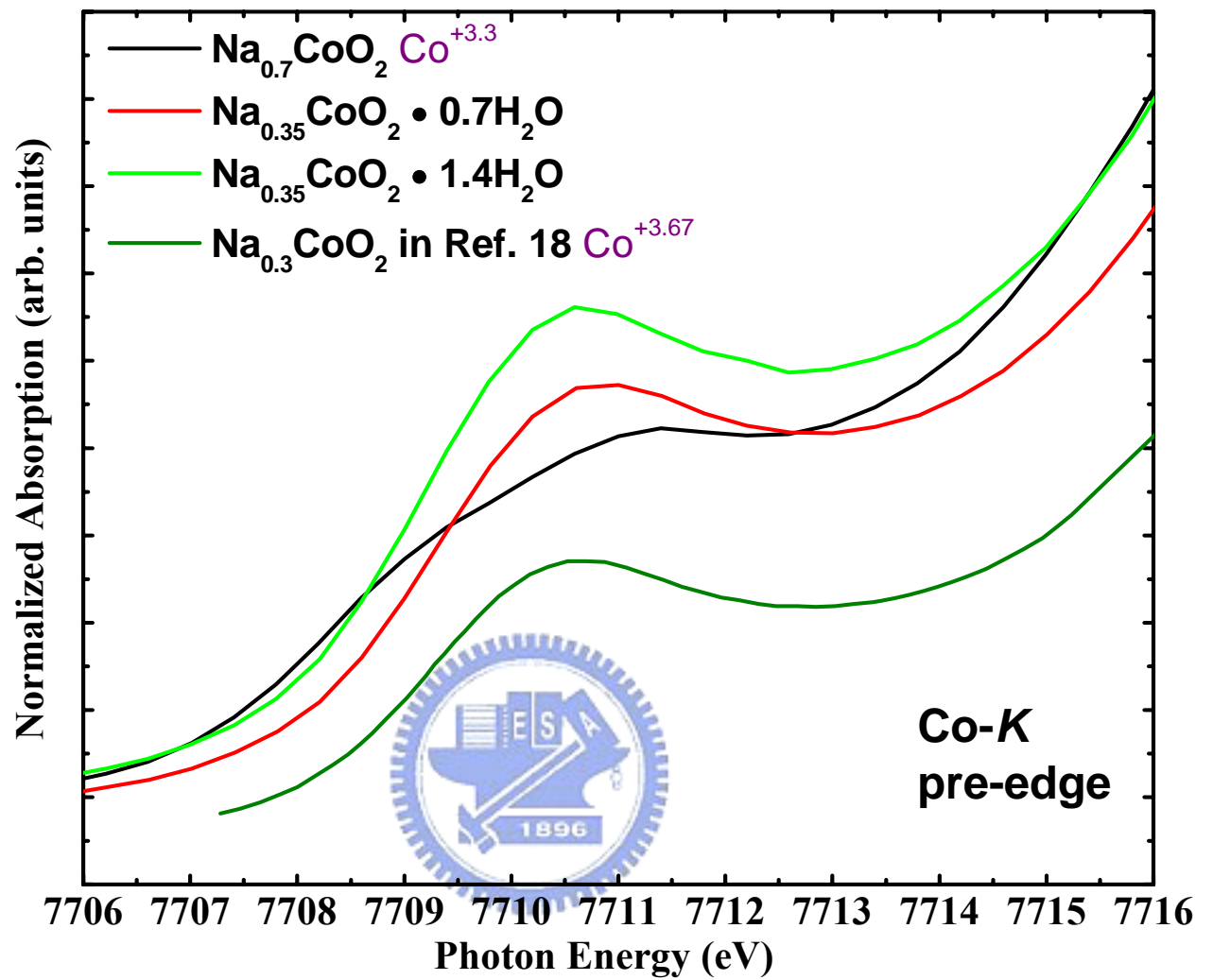


圖4-9 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 粉末、 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 粉末、 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 粉末、以及Ref. 18 中的 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ Co K-preedge 吸收光譜(螢光)。

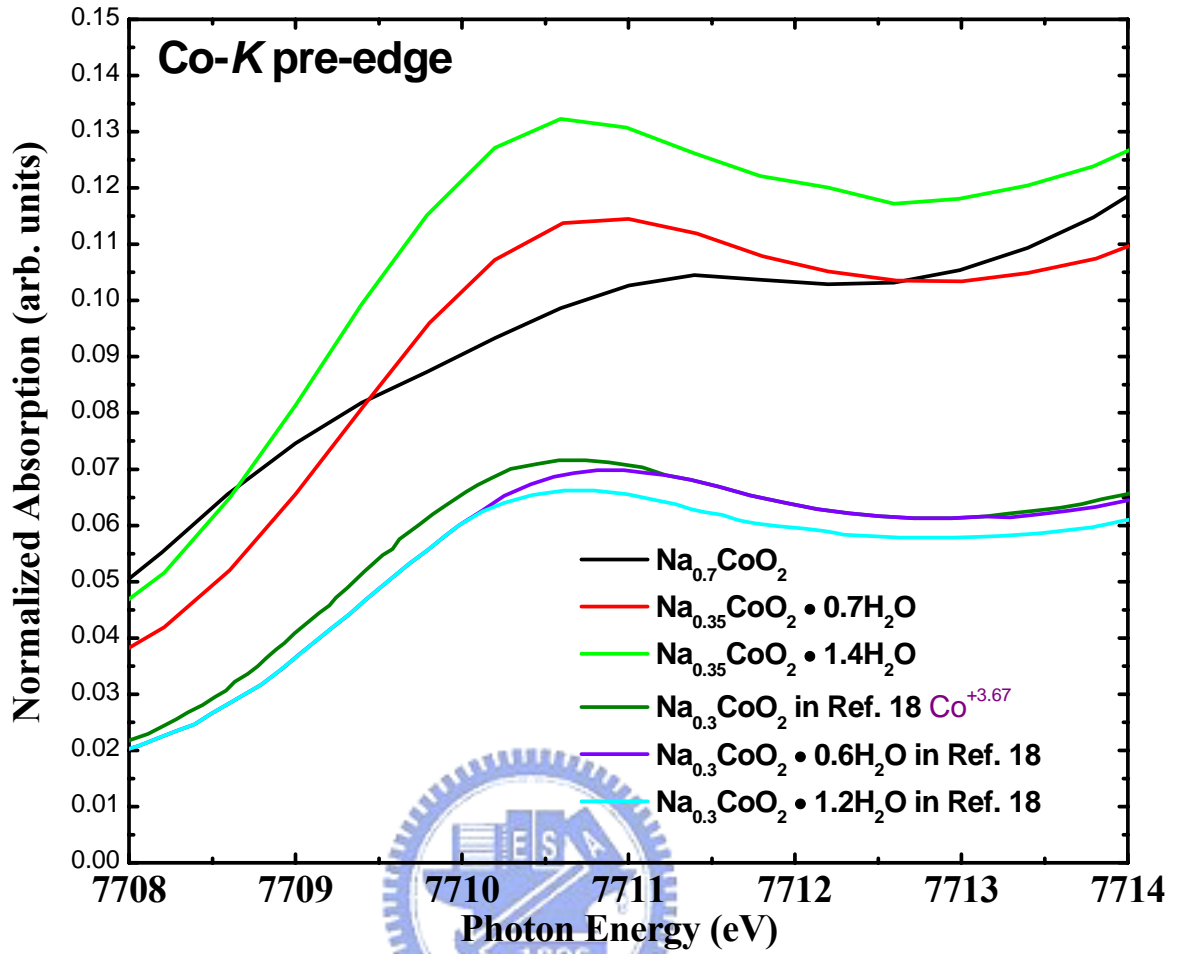


圖4-10 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 粉末、 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 粉末、 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 粉末、以及Ref. 18 中 $y = 0, 0.6, 1.2$ 的 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 之Co K-preedge 吸收光譜(螢光)。

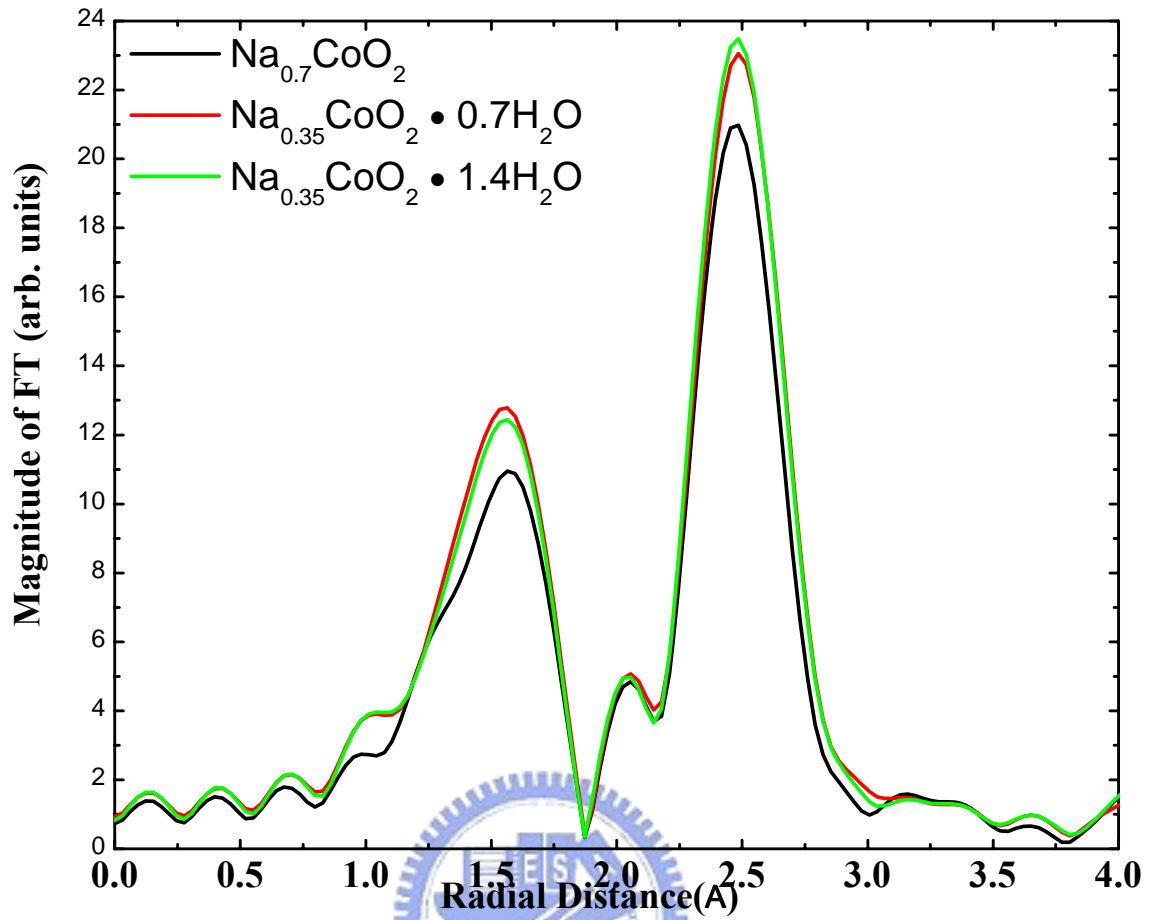


圖4-11 Co *K*-edge的XEFAS數據(χ)做 k 加權及傅立葉轉換，得到 r -space之radial distribution function(沒有相位校正)。

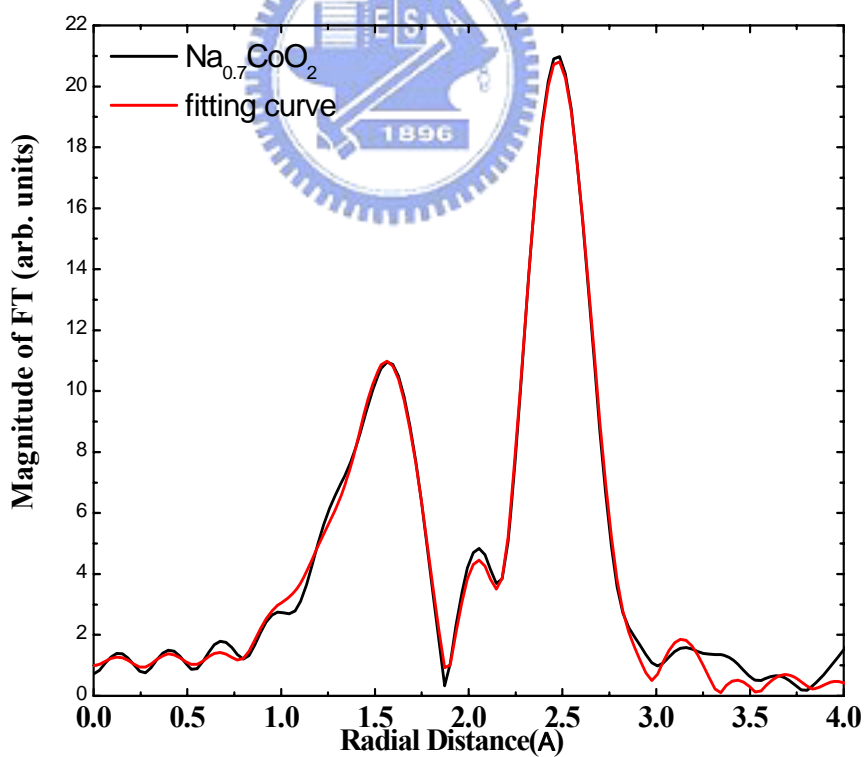
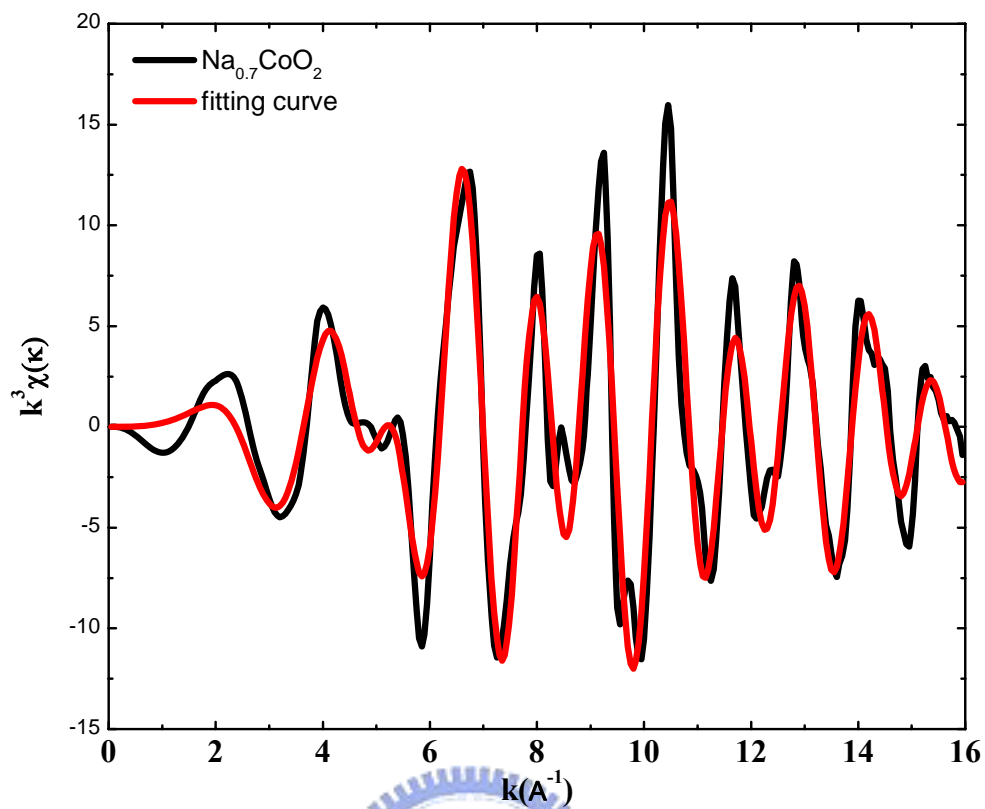


圖4-12 Na_{0.7}CoO₂的 $k^3\chi$ 以及其傅立葉轉換後實驗值與理論擬合的比較。

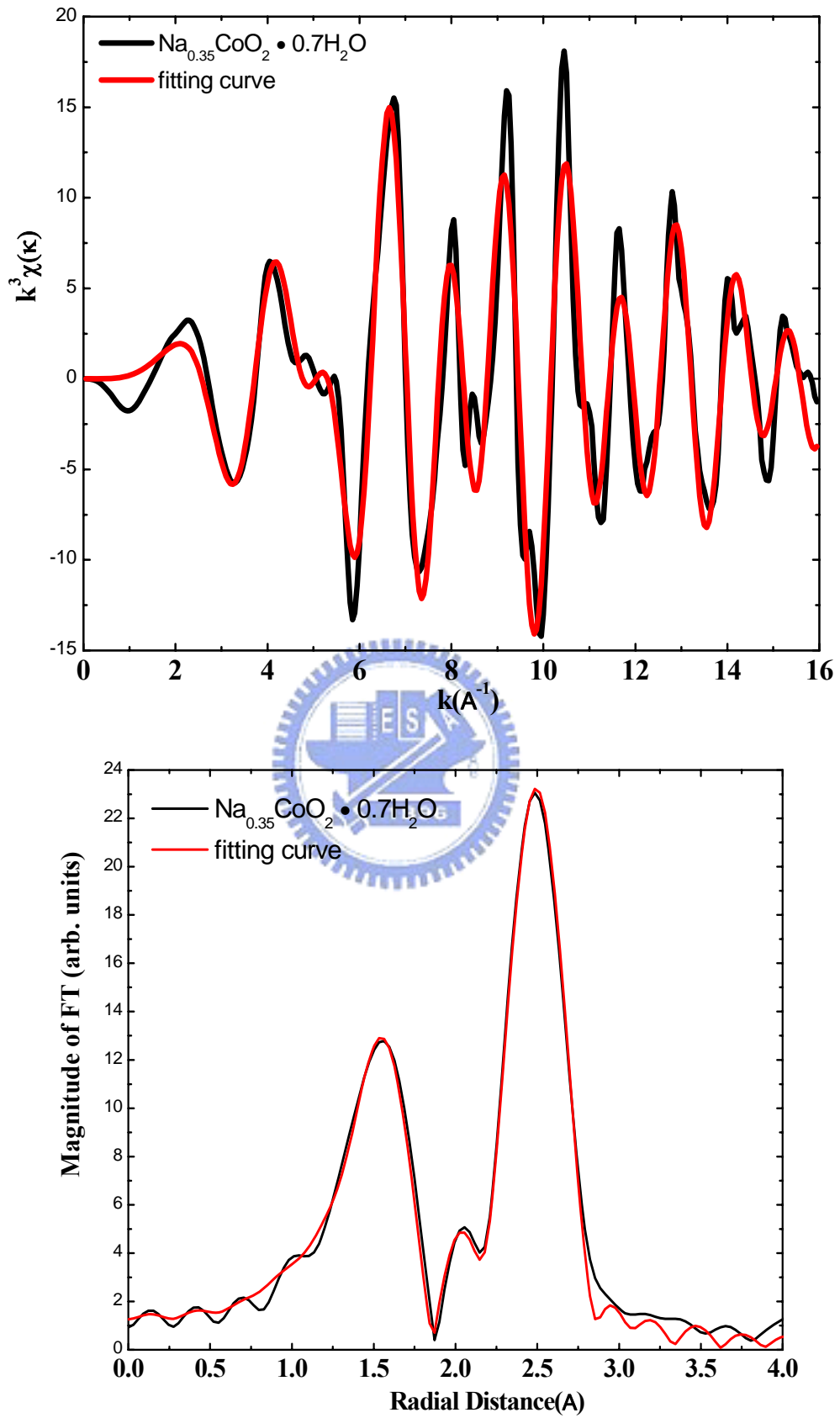


圖4-13 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 的 $k^3\chi$ 以及其傅立葉轉換後實驗值與理論擬合的比較。

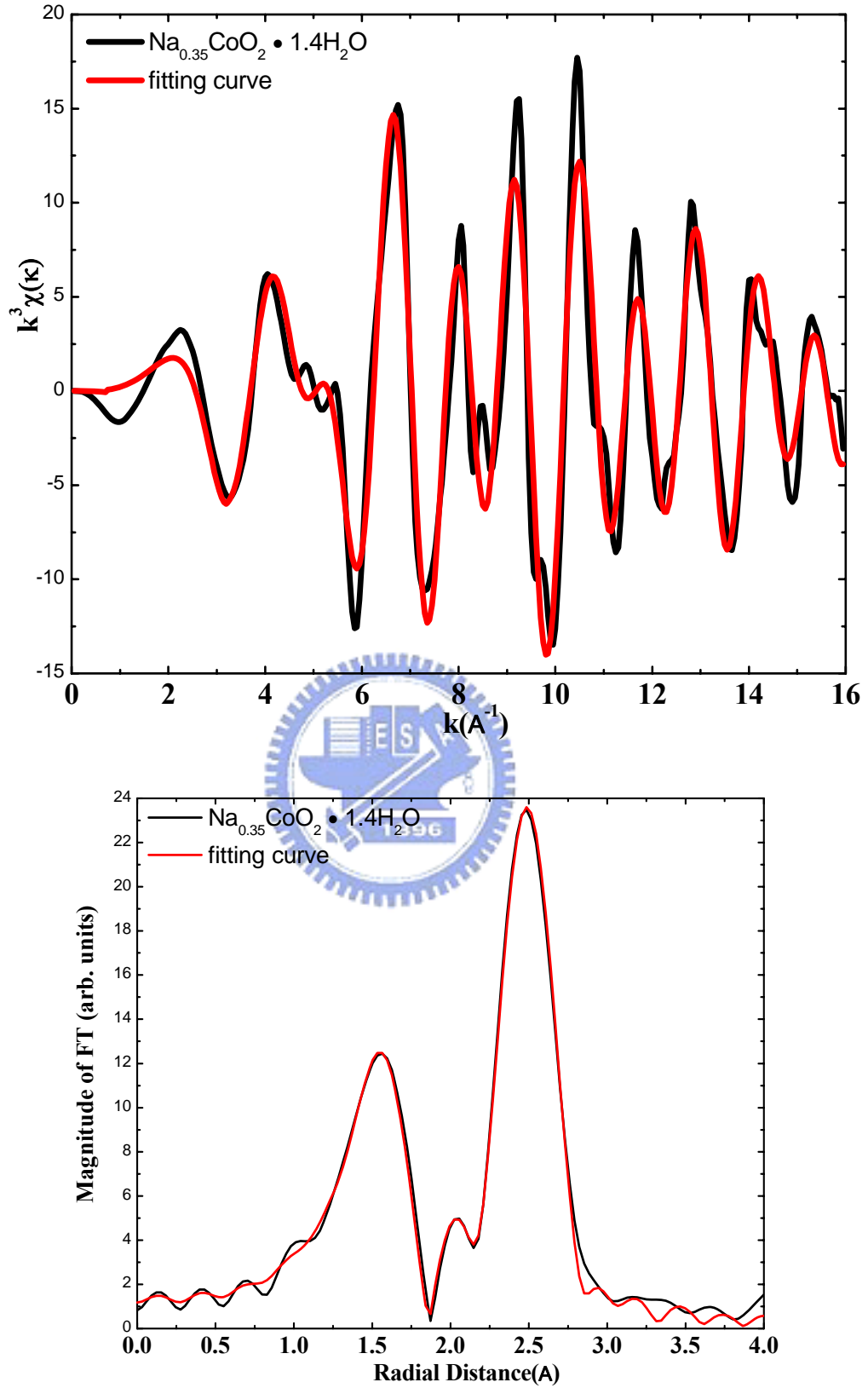


圖 4-14 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 的 $k^3\chi$ 以及其傅立葉轉換後實驗值與理論擬合的比較。

Na _{0.7} CoO ₂			
Atom	R(Å)	N	σ ²
O	1.9030	4.9299	0.003912
Co	2.8314	5.1743	0.003550

Na _{0.35} CoO ₂ · 0.7H ₂ O			
Atom	R(Å)	N	σ ²
O	1.8939	4.7115	0.003448
Co	2.8368	4.8132	0.003258

Na _{0.35} CoO ₂ · 1.4H ₂ O			
Atom	R(Å)	N	σ ²
O	1.8946	4.8120	0.003592
Co	2.8347	5.0010	0.003177

CoO			
Atom	R(Å)	N	σ ²
O	2.1025	3.8117	0.006900
Co	3.0158	9.5243	0.007723

LiCoO ₂			
Atom	R(Å)	N	σ ²
O	1.9167	4.9155	0.003174
Co	2.8135	4.8712	0.003069

附表二 擬合後Na_{0.7}CoO₂、Na_{0.35}CoO₂ · 0.7H₂O、Na_{0.35}CoO₂ · 1.4H₂O、CoO、及LiCoO₂之鍵長、配位數、及Debye-Waller因子。

0726c3 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ film in (1.09g KMnO_4 + 600 ml D.I. water)aq

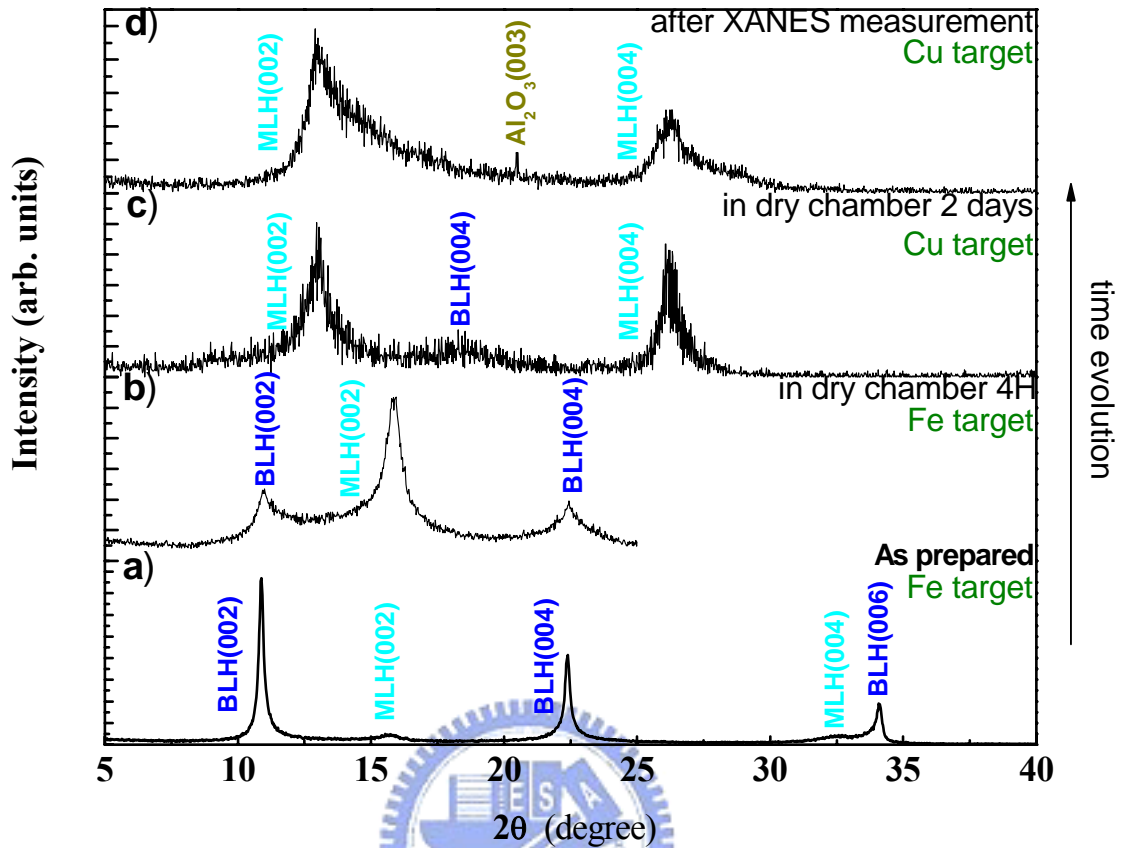


圖4-15 X-ray繞射 a)此樣品(0726c3)泡於1.09g KMnO_4 加上600ml的去離子水，30分鐘，並置入潮濕室5.5天，其成相大部分為 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 的全水相，但仍有少量 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 的半水相(此圖為鐵靶之X-ray繞射圖)；b)0726c3樣品再放入乾燥室4小時後，出現了較大強度的 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 的半水相，而 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 的全水相強度減弱(此圖為鐵靶之X-ray繞射圖)；c) 0726c3樣品繼續放入乾燥室2天後，幾乎剩下 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 的半水相(此圖為銅靶之X-ray繞射圖)；d)為0726c3樣品經過X光吸收光譜的量測後所呈現的相，依舊為 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 的半水相(此圖為銅靶之X-ray繞射圖)。

0726c7 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ film in (0.1008g KMnO_4 + 250 ml D.I. water)aq

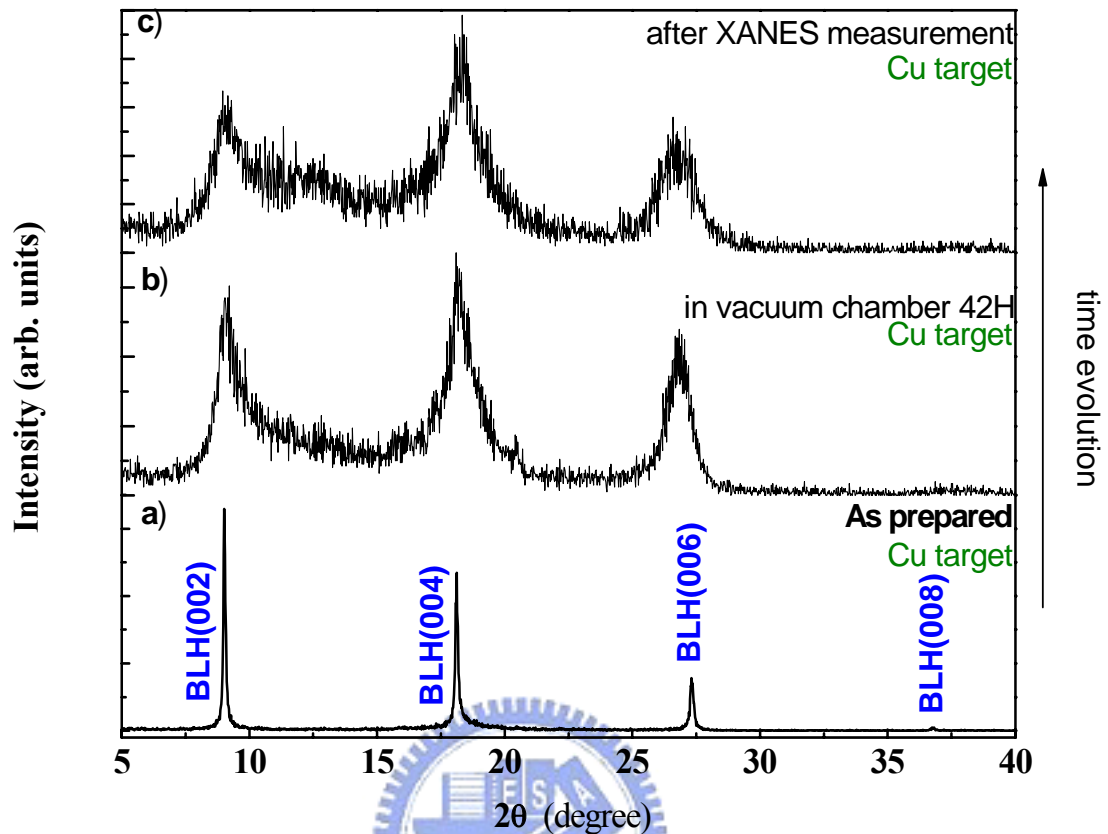


圖4-16 X-ray繞射(皆為銅靶之X-ray繞射圖)。a)此樣品(0726c7)泡於0.1008g KMnO_4 加上250ml的去離子水，30分鐘，並置入潮濕室5天，其成相全部為 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 的全水相；b)0726c7樣品放入真空室42小時後，仍舊是 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 的全水相；c)為0726c3樣品經過X光吸收光譜的量測後所呈現的相，依舊大部分為 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 的全水相。

0726c9 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ (0.7 H_2O) film in (0.1044g KMnO_4 + 250 ml D.I. water) aq

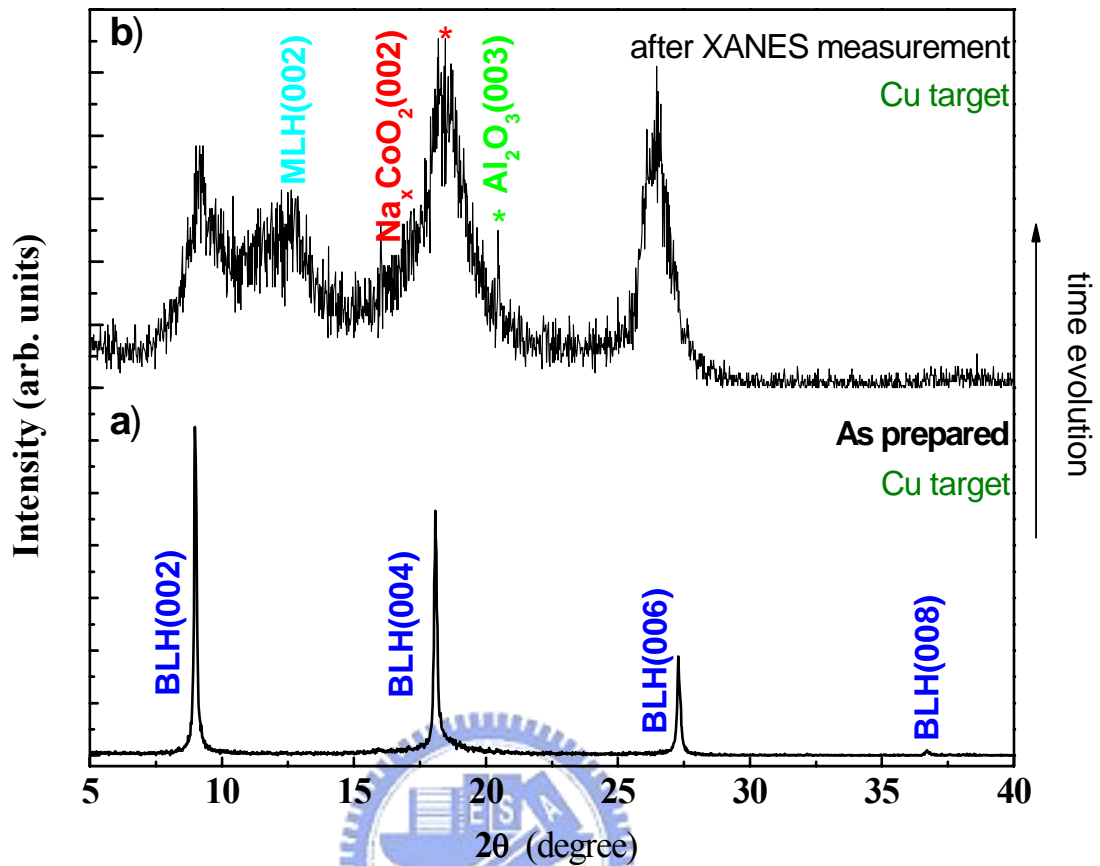


圖4-17 X-ray繞射(皆為銅靶之X-ray繞射圖) a)此樣品(0726c9)泡於0.1044g KMnO_4 加上250ml的去離子水，30分鐘，並置入潮濕室5天，其成相全部為 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 的全水相；b)為0726c3樣品經過X光吸收光譜的量測後所呈現的相，大部分為 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 的全水相，*為 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 的半水相，*為母材 $\text{Na}_x\text{CoO}_2(002)$ 的相，*為基板 $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ 的相。

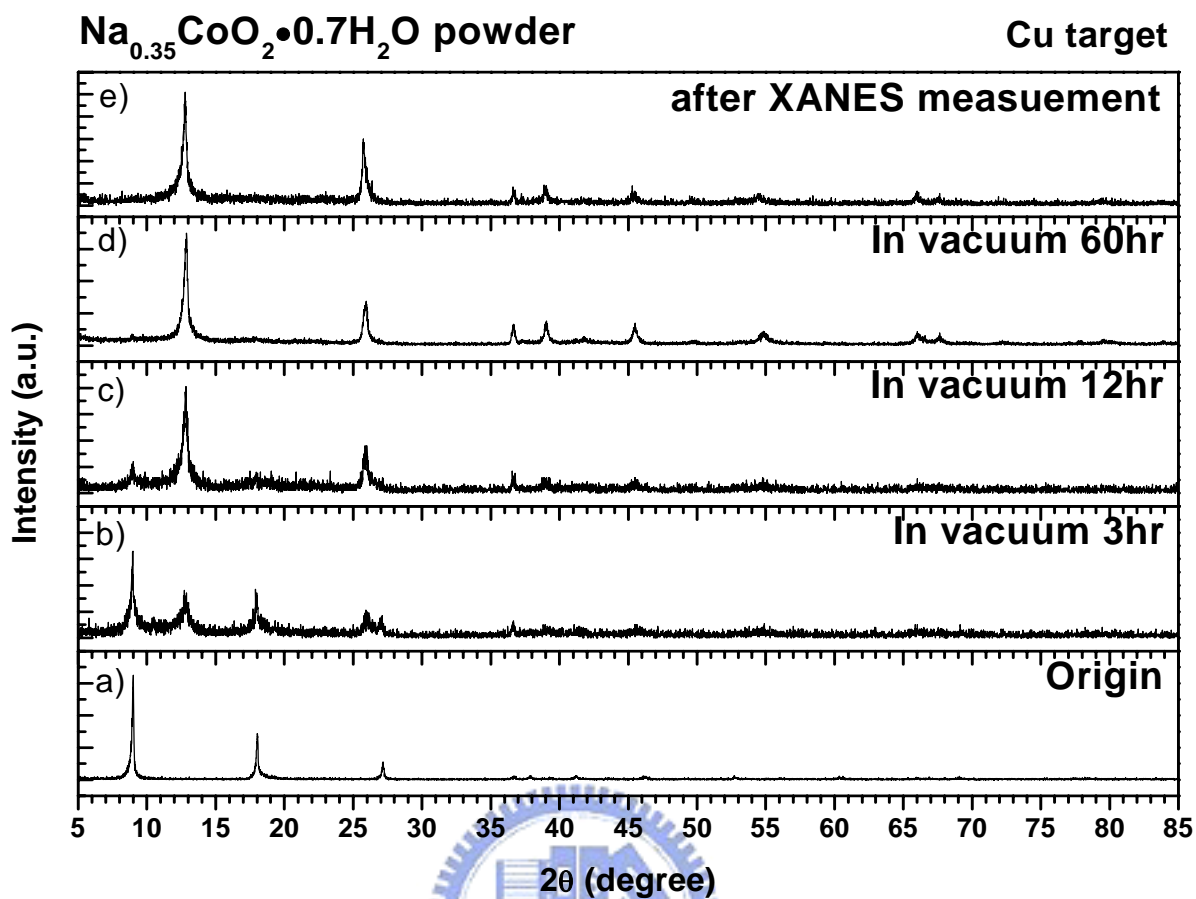


圖4-18 銅靶X-ray繞射圖：(a)為 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 粉末剛製備完成，全為全水相；(b)為(a)放入真空抽3小時，大部分為全水相，已有部分全水相；(c)為(a) 放入真空抽12小時，大部分為半水相，仍有少部分半水相；(d)為(a)放入真空抽60小時，全為半水相；(e)為(d)於XANES量測後，仍全為半水相。

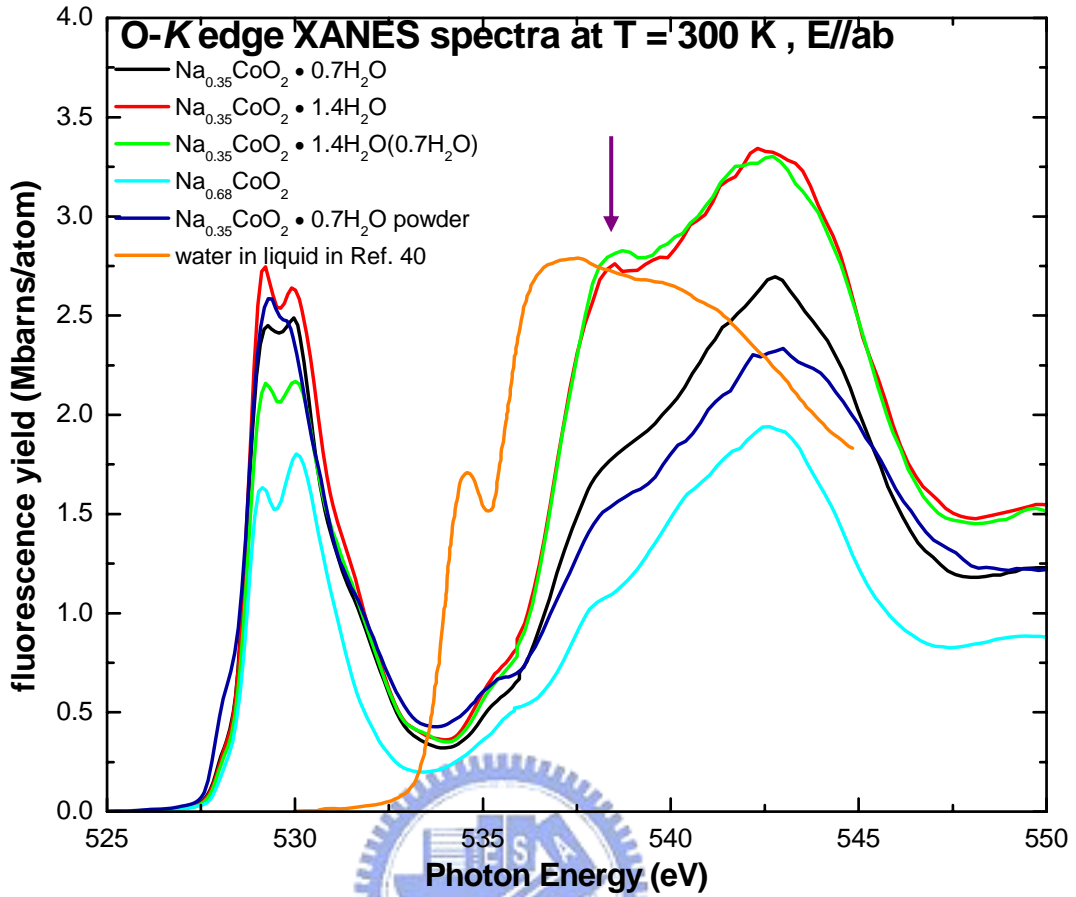


圖4-19 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 薄膜及粉末、 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 薄膜、 $\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$ 薄膜、以及 Ref. 40 中的液相水，在室溫下，入射光電場平行薄膜 ab 平面，O K -edge 吸收光譜(螢光)。顯示 525eV~550eV 部分光譜。

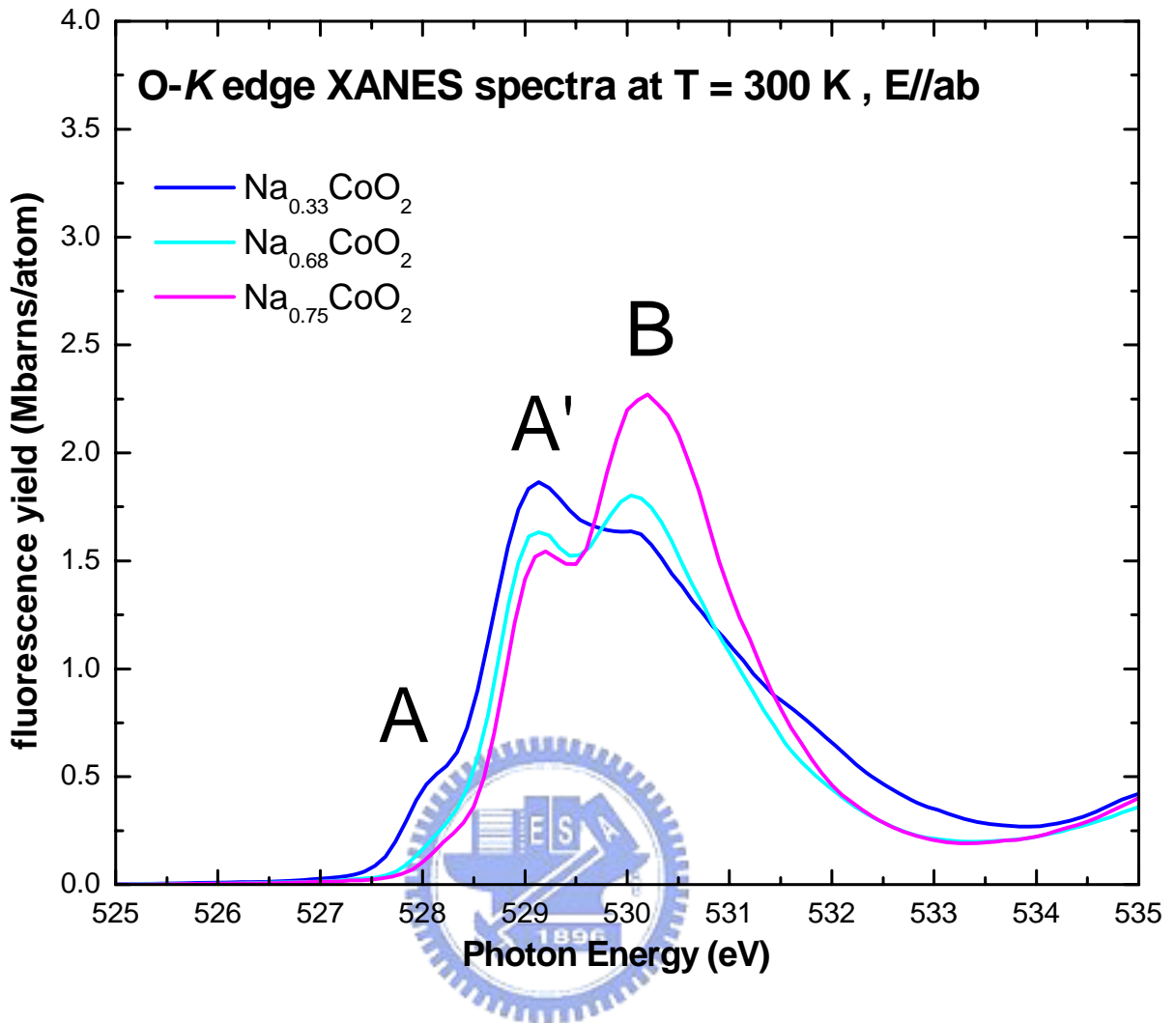


圖4-20 標準樣品 $\text{Na}_{0.33}\text{CoO}_2$ 單晶、 $\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$ 薄膜、 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 薄膜，入射光電場平行薄膜 ab 平面，O K -edge 吸收光譜(螢光)。顯示525eV~535eV部分光譜。

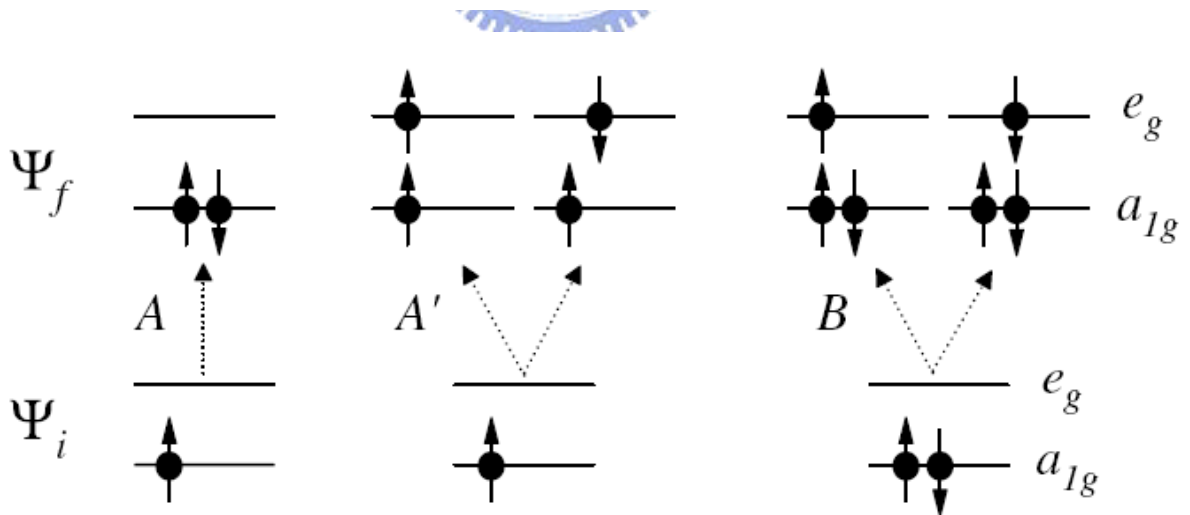
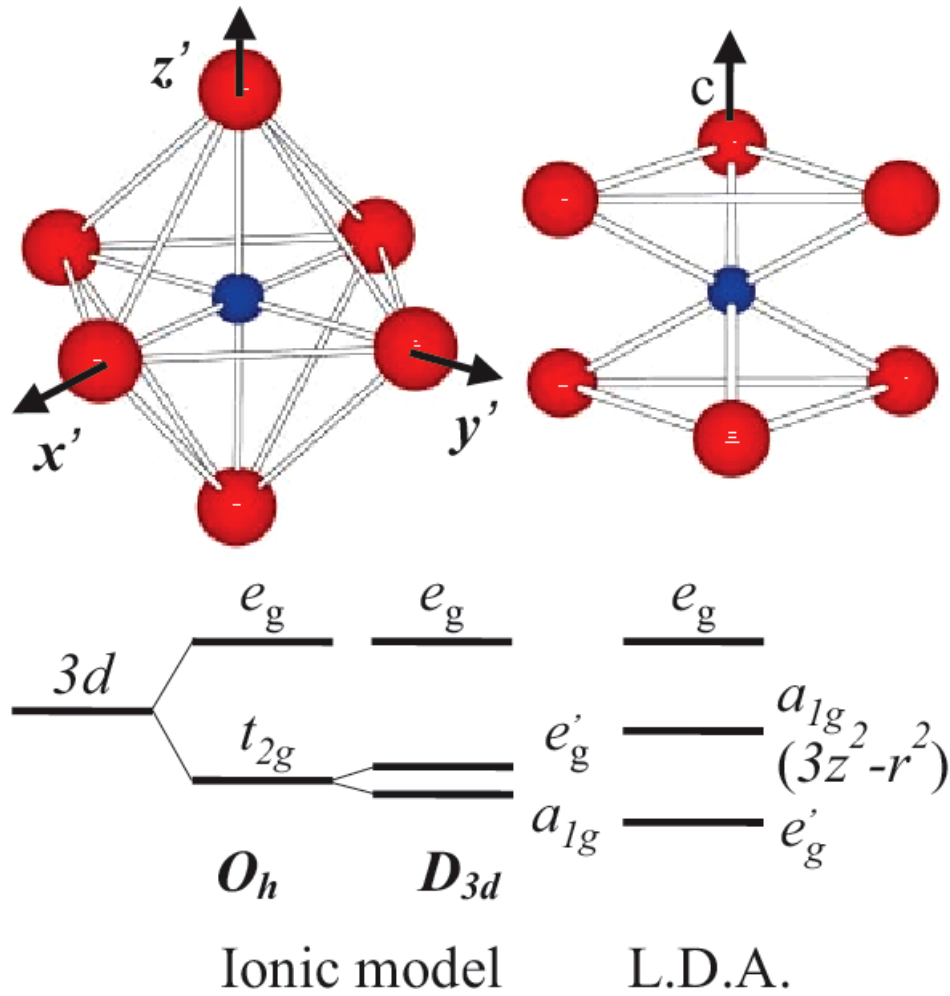


圖4-21 上圖為晶體場分裂 $3d$ 軌域成 e_g 及 t_{2g} 軌域，trigonal distortion再次使 t_{2g} 軌域分裂成 e'_g 及 a_{1g} 軌域[30]。下圖為O K-edge的X光吸收光譜於525eV~535eV電子躍遷的能圖。

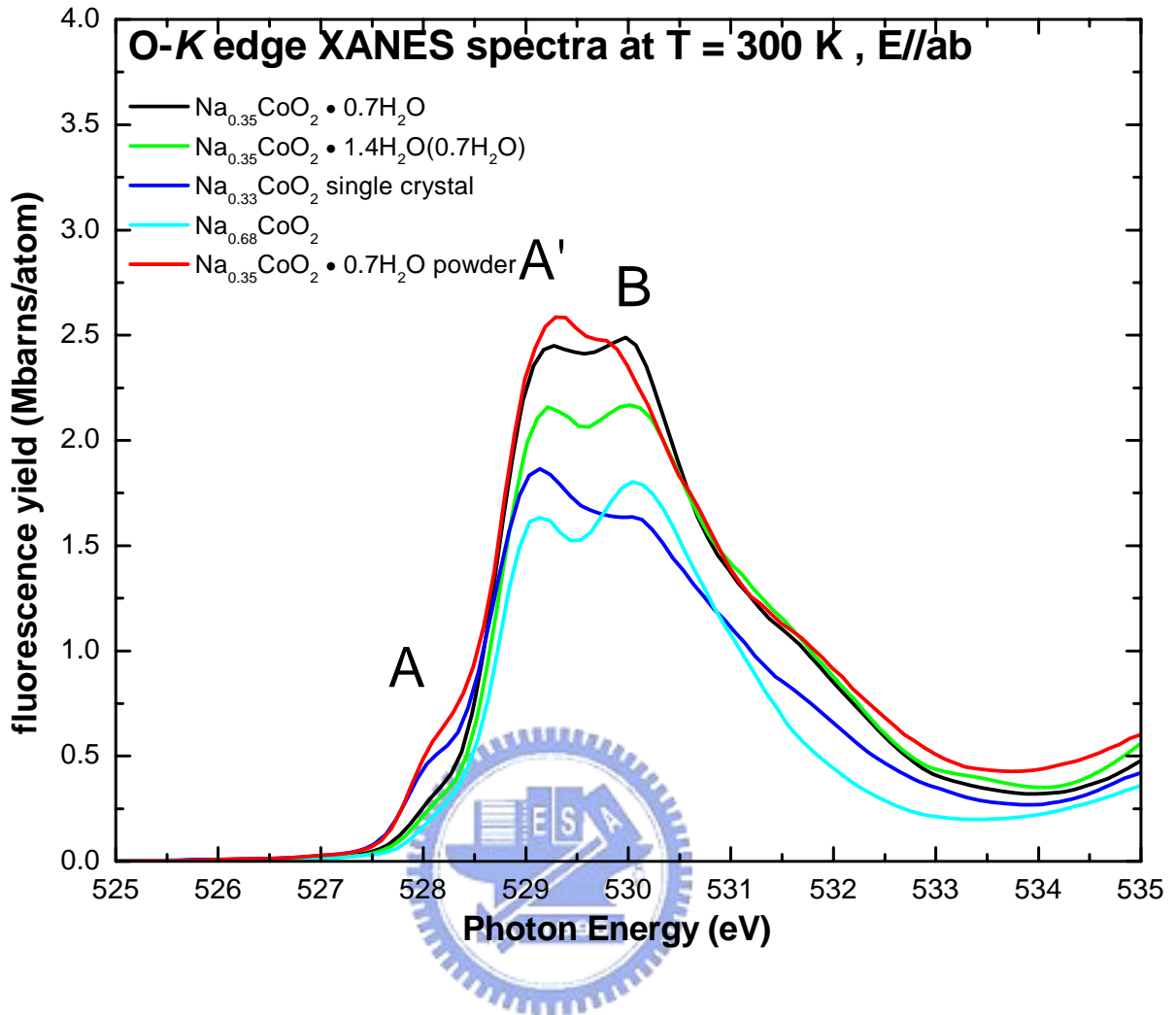


圖4-22 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 薄膜及粉末、 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 薄膜、標準樣品 $\text{Na}_{0.33}\text{CoO}_2$ 單晶、 $\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$ 薄膜、 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 粉末，入射光電場平行薄膜 ab 平面，O K -edge的X光吸收光譜(螢光)。顯示525eV~535eV部分光譜。

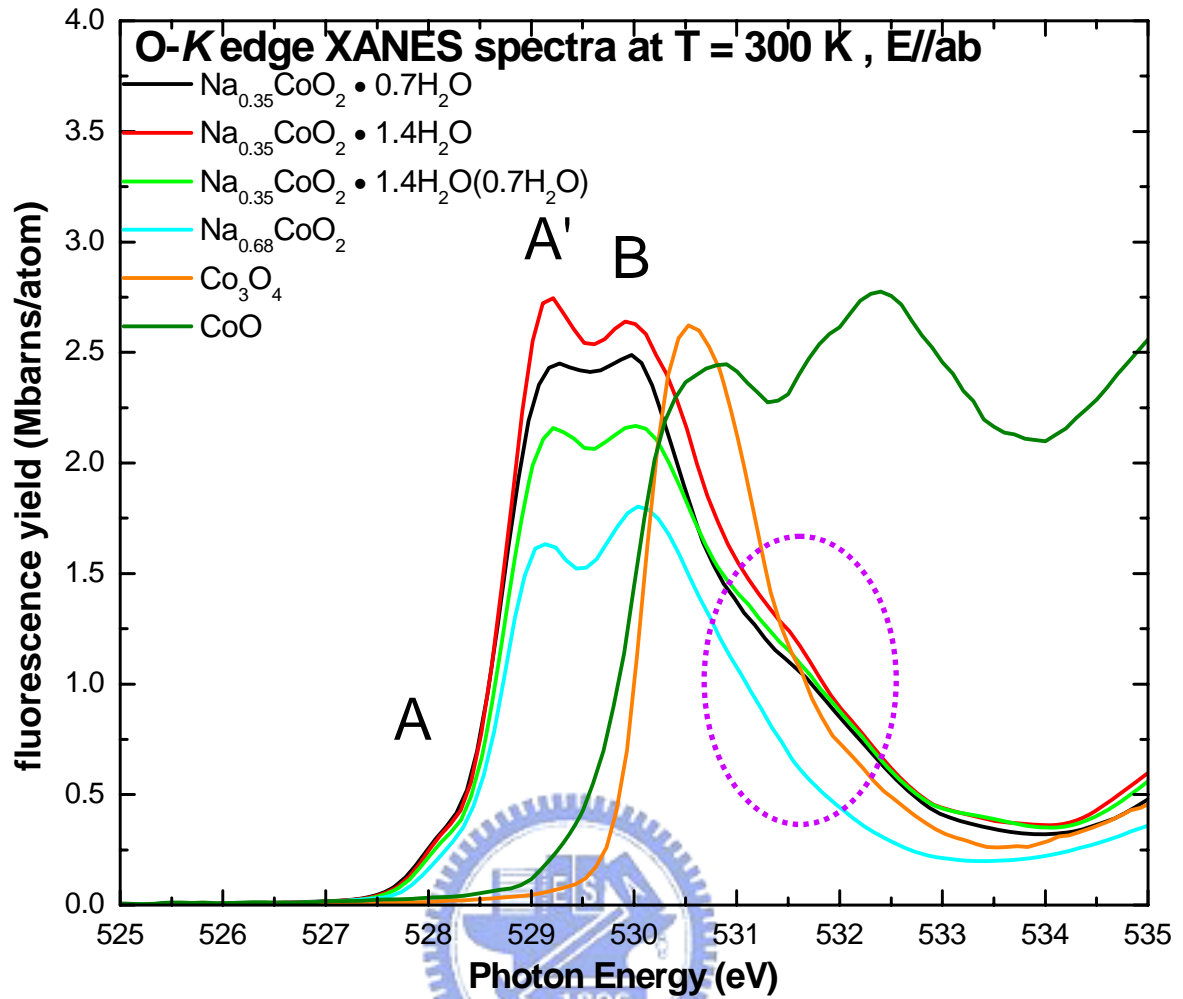


圖4-23 Na_{0.35}CoO₂ · 0.7H₂O薄膜及粉末、Na_{0.35}CoO₂ · 1.4H₂O薄膜、標準樣品Na_{0.68}CoO₂薄膜、Na_{0.75}CoO₂薄膜、Na_{0.7}CoO₂粉末、Co₃O₄薄膜以及CoO薄膜在室溫下，入射光電場平行薄膜 ab 平面，O K -edge的X光吸收光譜(螢光)。顯示525eV~535eV部分光譜。

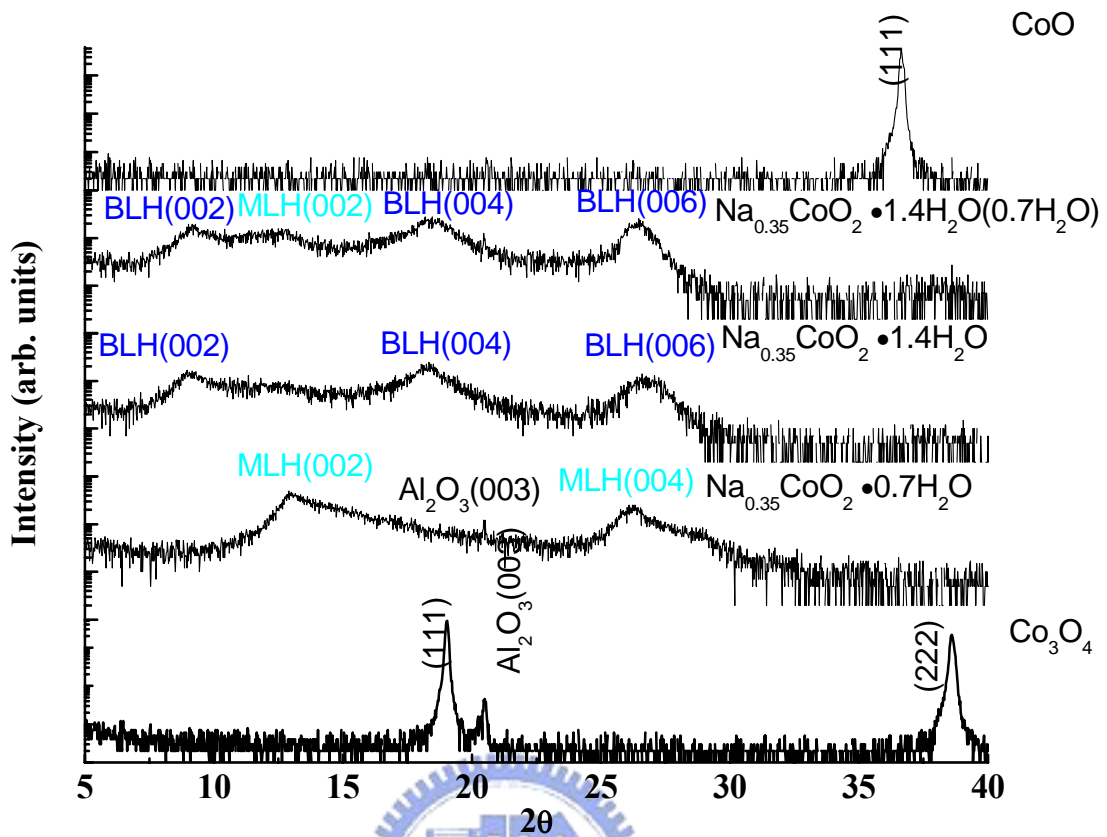


圖4-24 X-ray繞射(皆為銅靶之X-ray繞射圖), $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 與 CoO 及 Co_3O_4 的比較。

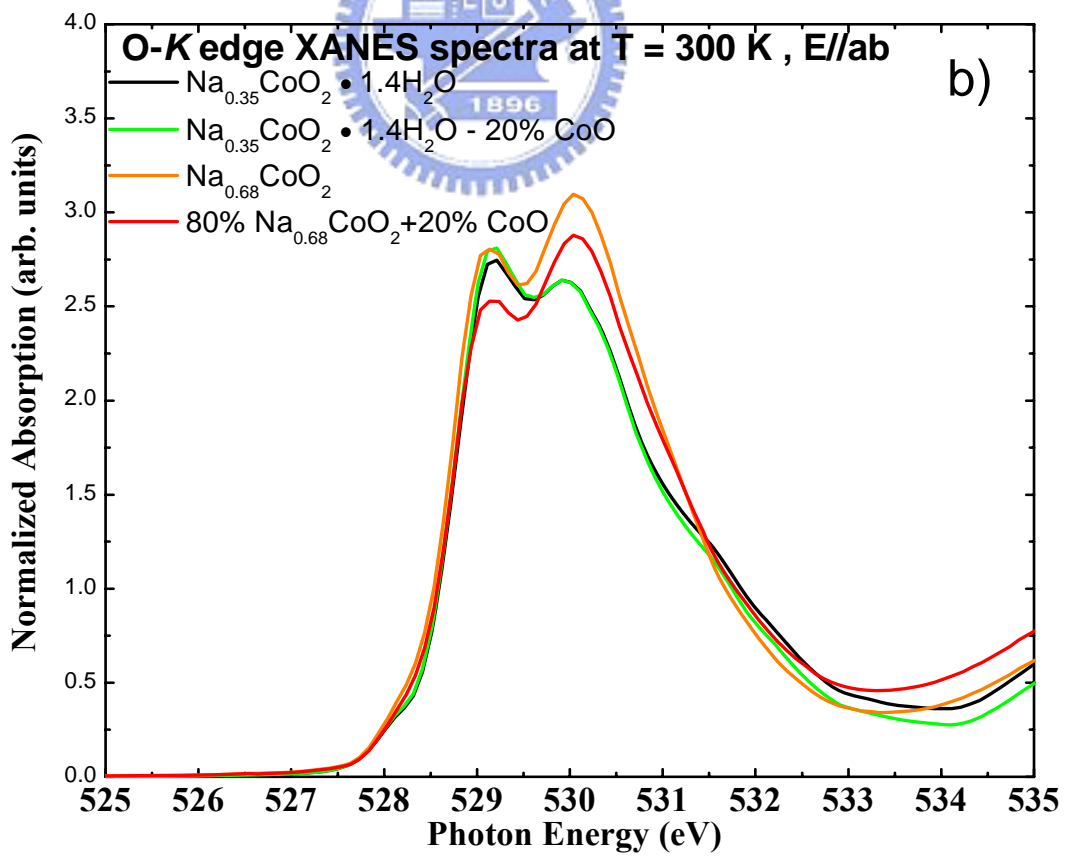
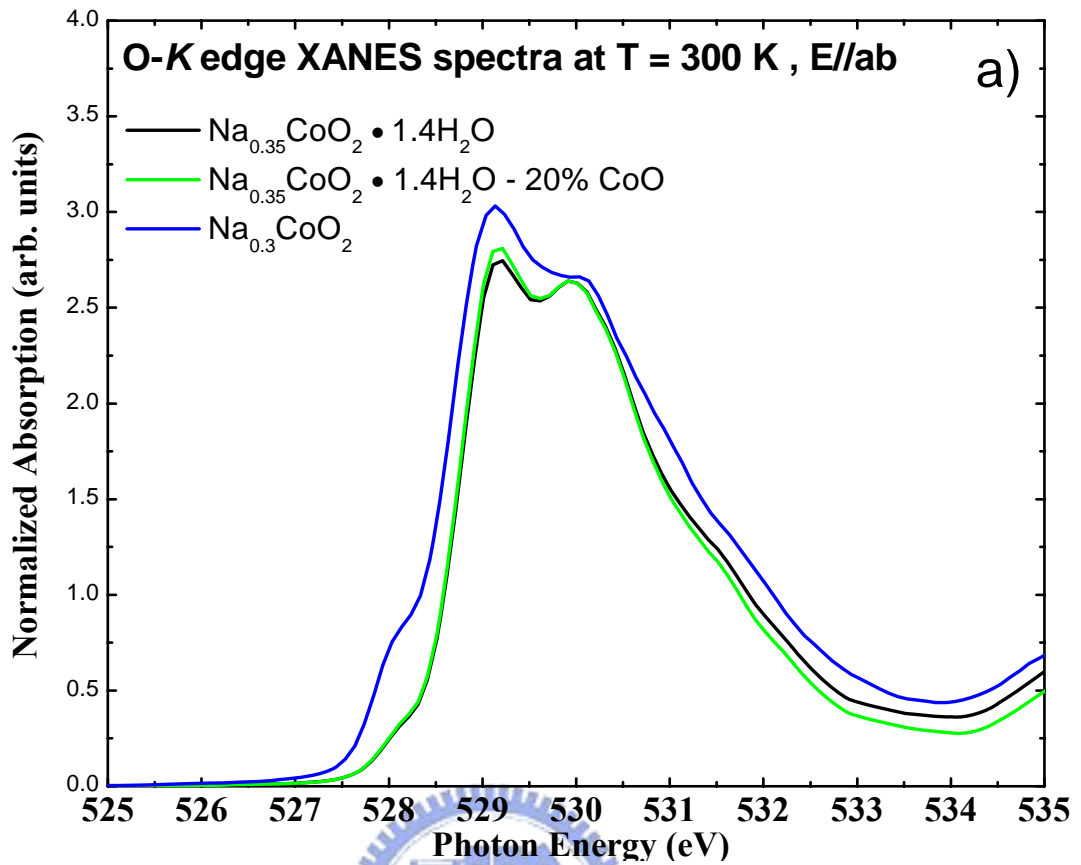
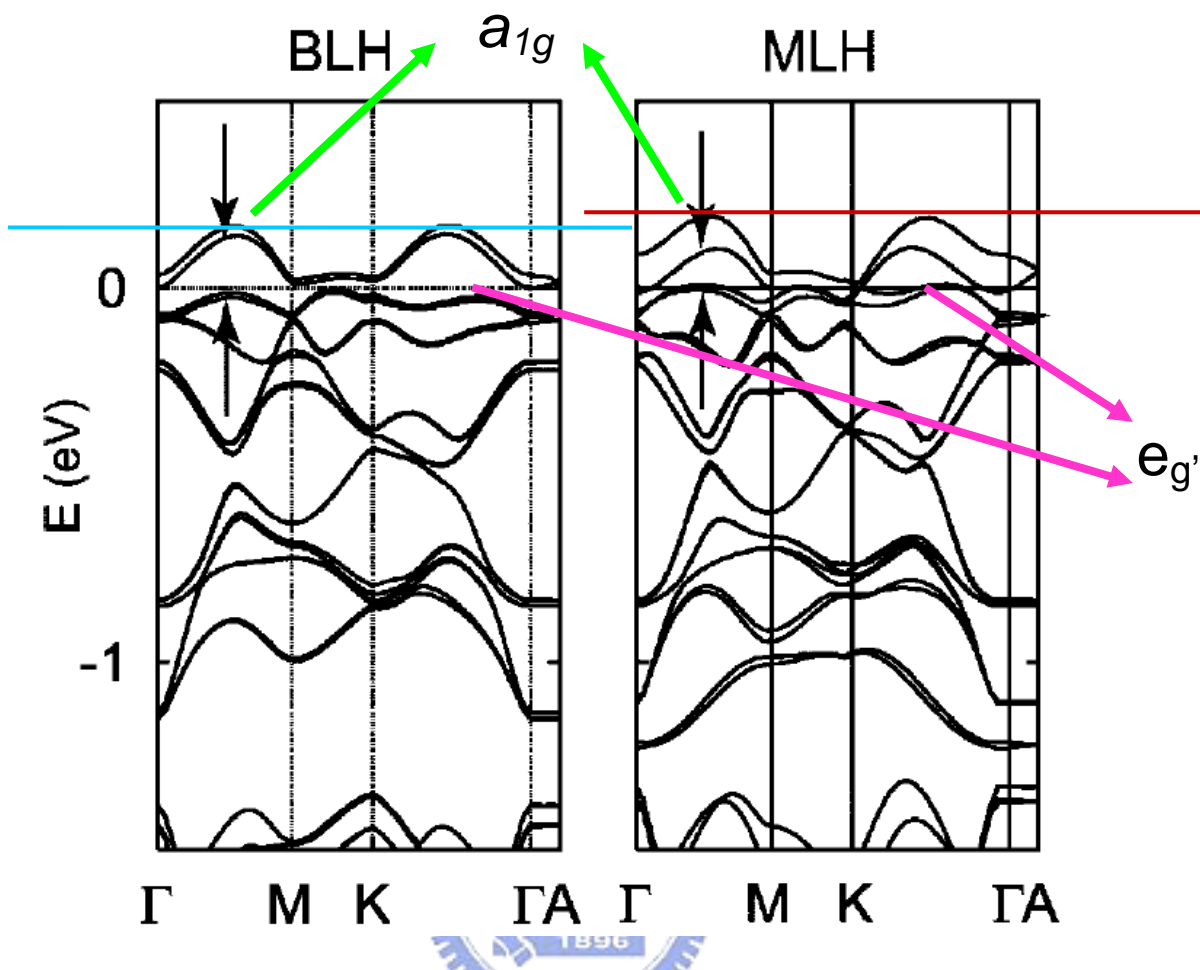


圖4-25 O K-edge的X光吸收光譜歸一化於600eV沒有特徵峰值處。



(a) BLH

(b) MLH

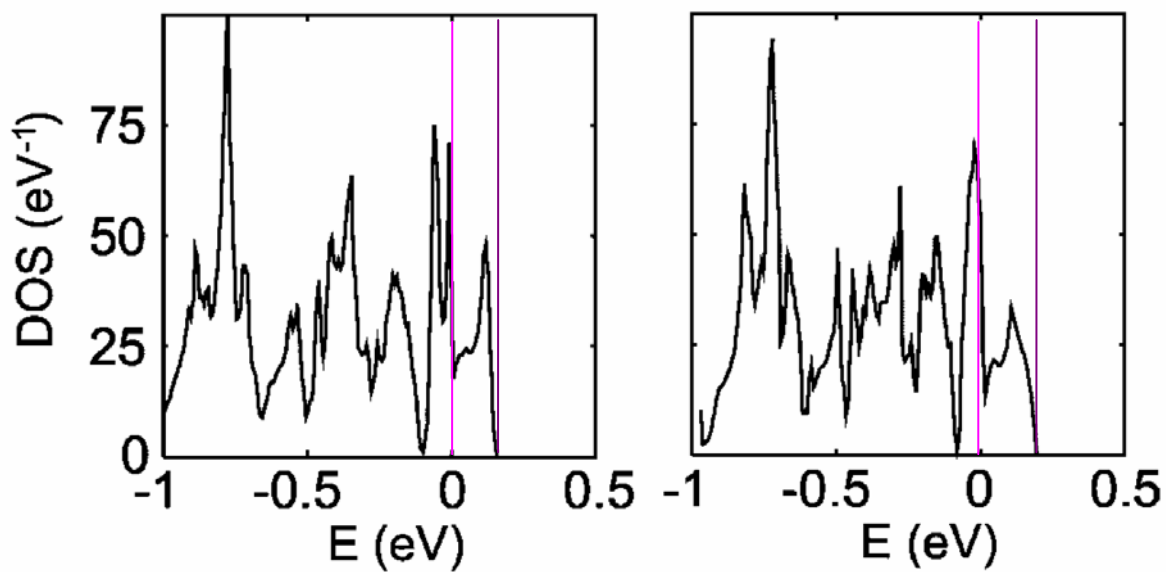


圖4-26 Ryotaro Arita透過理論計算算出單層水(MLH)與雙層水(BLH)的能帶結構(上圖)與能態密度(下圖)[11]。

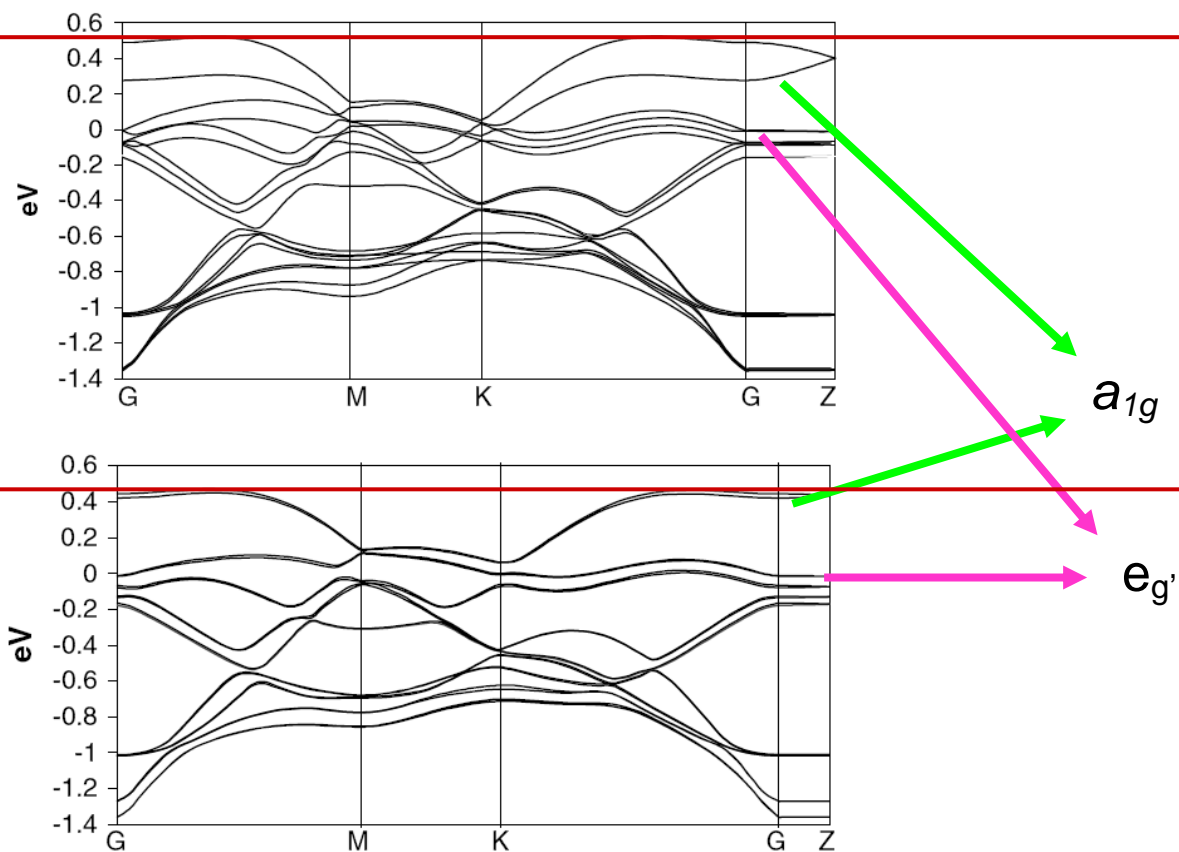
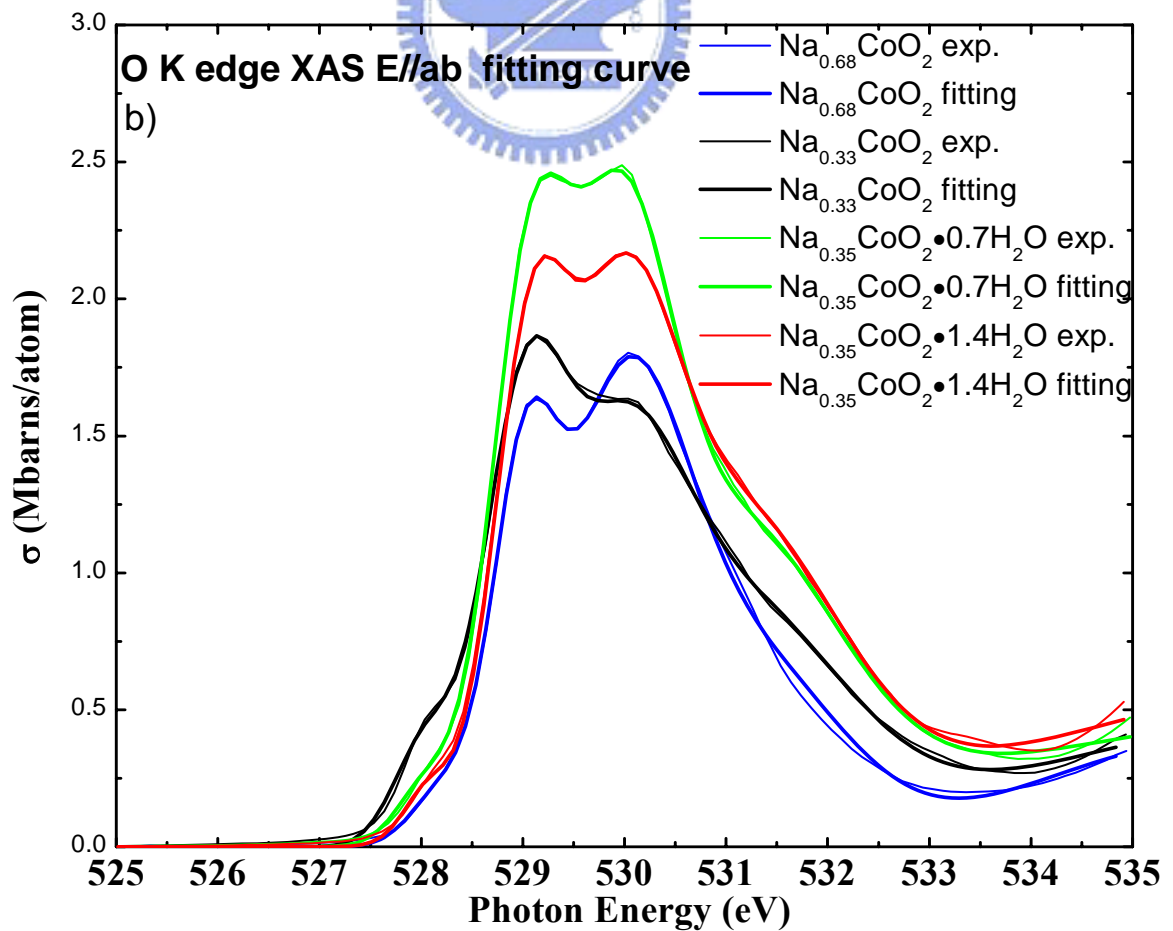
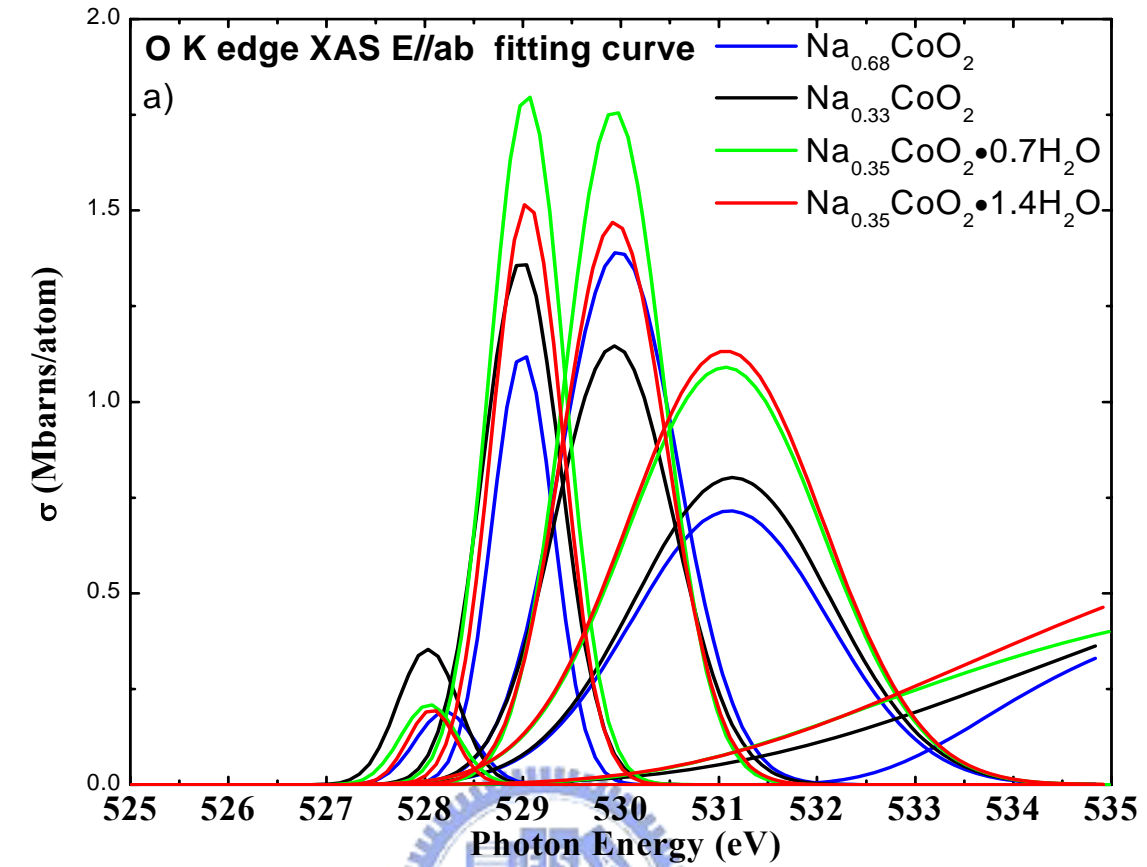
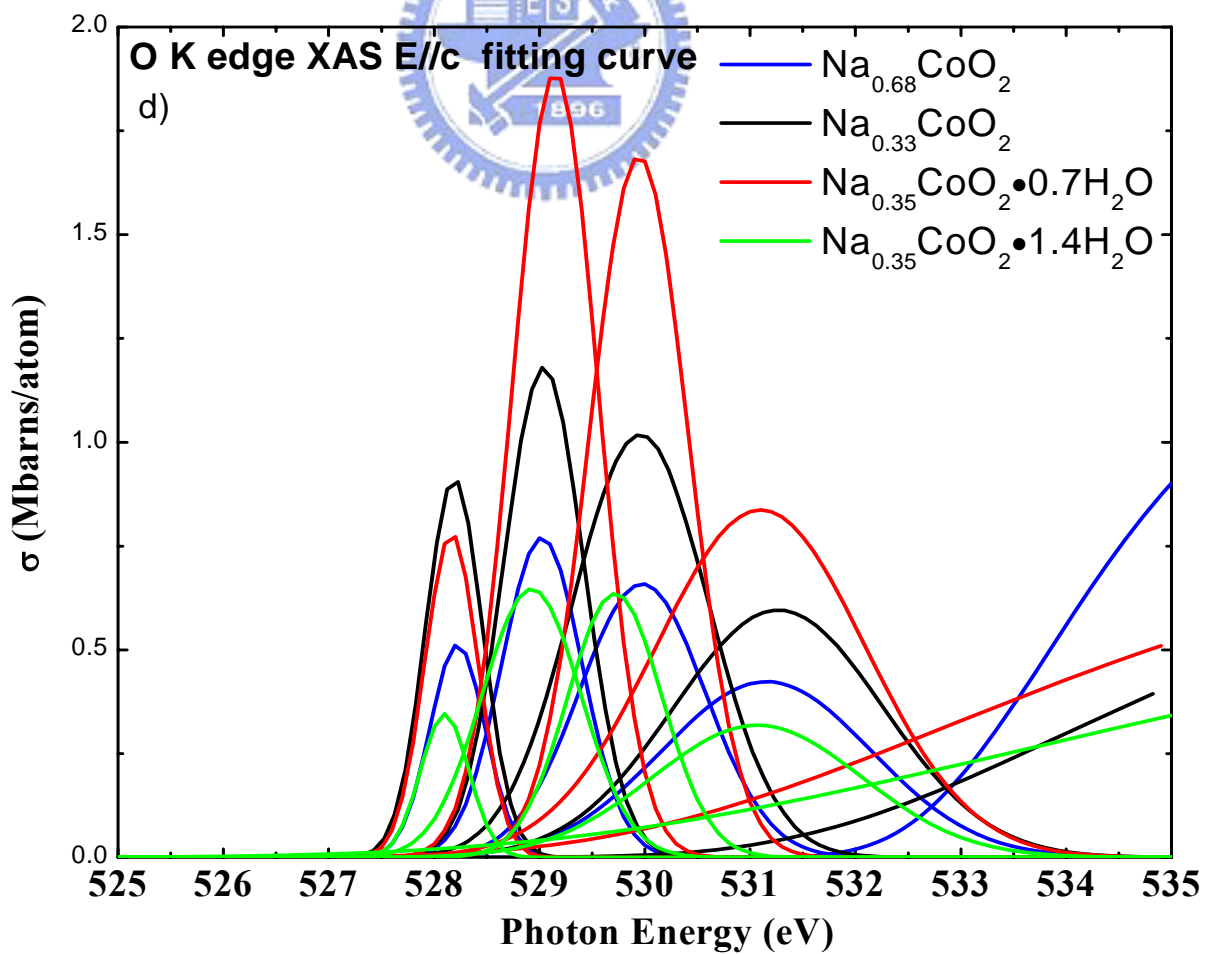
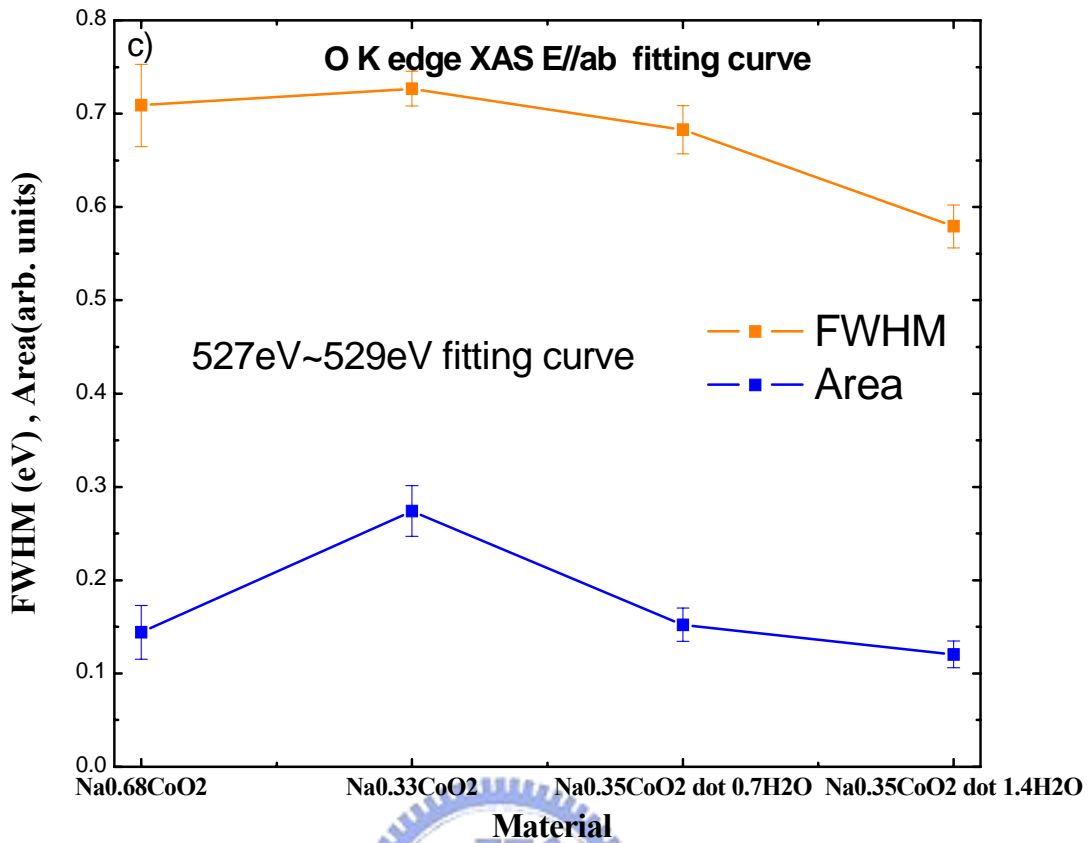


圖4-27 C. A. Marianetti等人透過LDA算出 $\text{Na}_{1/3}\text{CoO}_2$ 與 $\text{Na}_{1/3}\text{CoO}_2(\text{H}_2\text{O})_{4/3}$ 的能帶結構[9]， $G = (0, 0, 0)$, $M = (1/2, 0, 0)$, $K = (2/3, 1/3, 0)$, 及 $Z = (0, 0, 1/2)$ 。





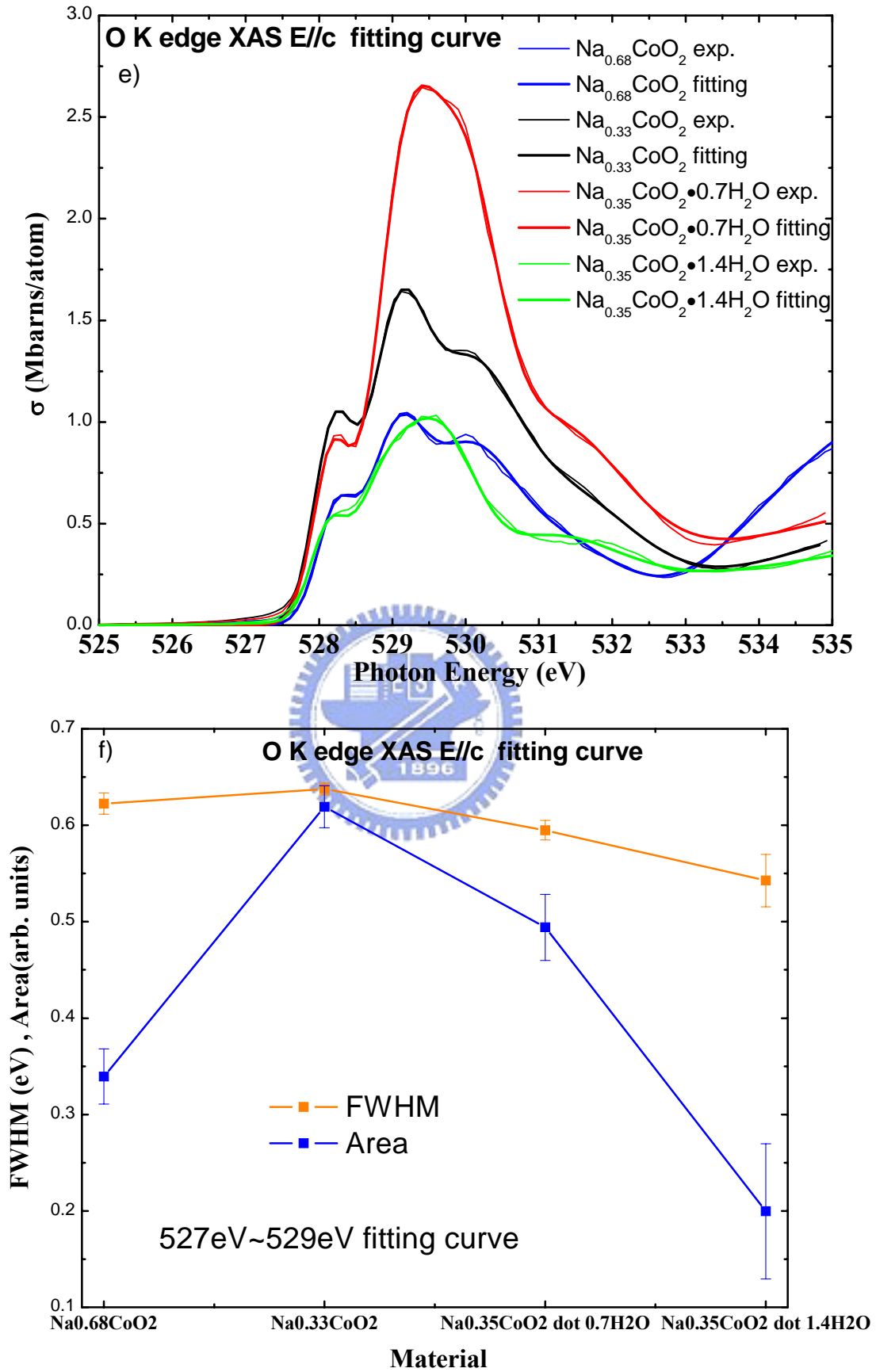


圖4-28 O K-edge的X光吸收光譜曲線擬合(curve fitting)結果。

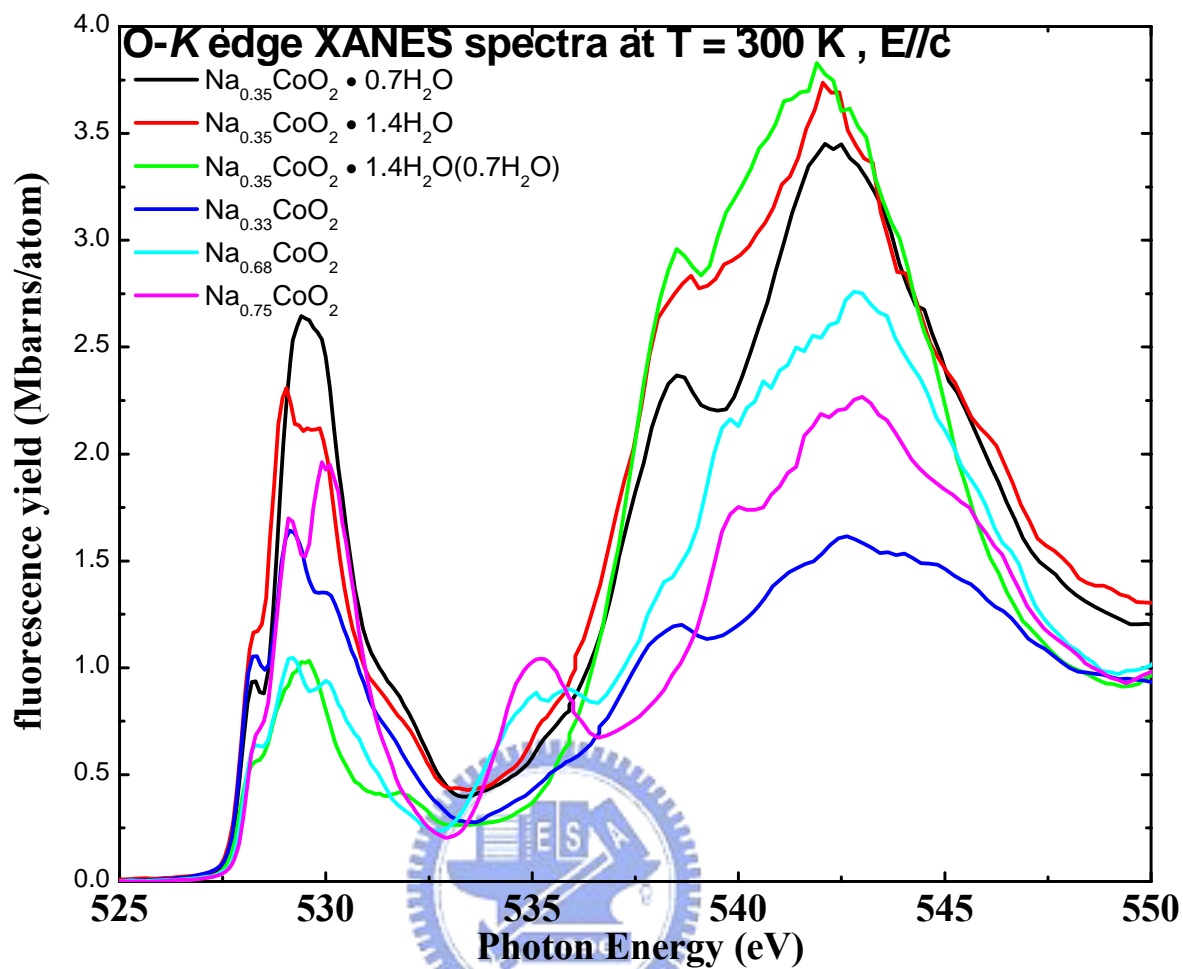


圖4-29 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 薄膜、 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 薄膜、標準樣品 $\text{Na}_{0.33}\text{CoO}_2$ 單晶、 $\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$ 薄膜、以及 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 薄膜在室溫下，入射光電場平行c軸，O K-edge的X光吸收光譜(螢光)。顯示525eV~550eV部分光譜。

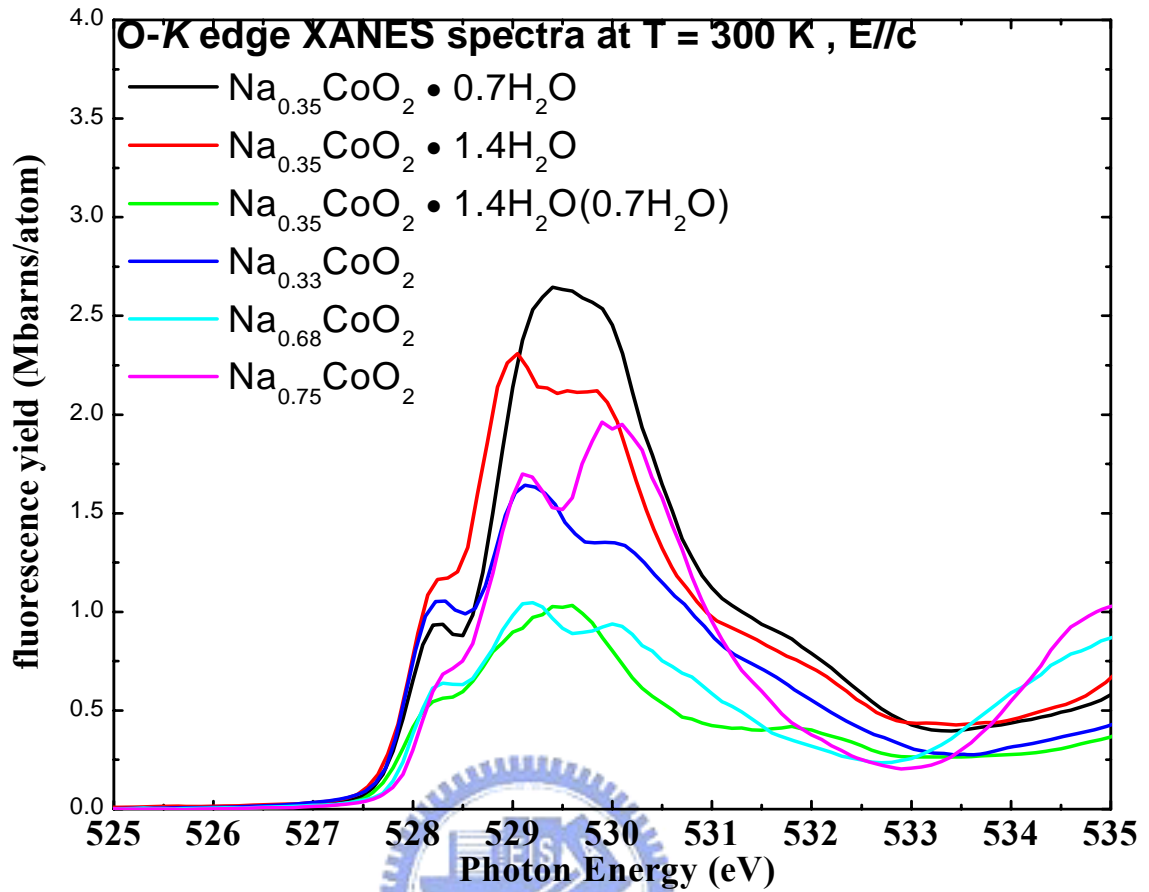


圖4-30 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 薄膜、 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 薄膜、標準樣品 $\text{Na}_{0.33}\text{CoO}_2$ 單晶、 $\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$ 薄膜、以及 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 薄膜在室溫下，入射光電場平行c軸，O K-edge的X光吸收光譜(螢光)。顯示525eV~535eV部分光譜。

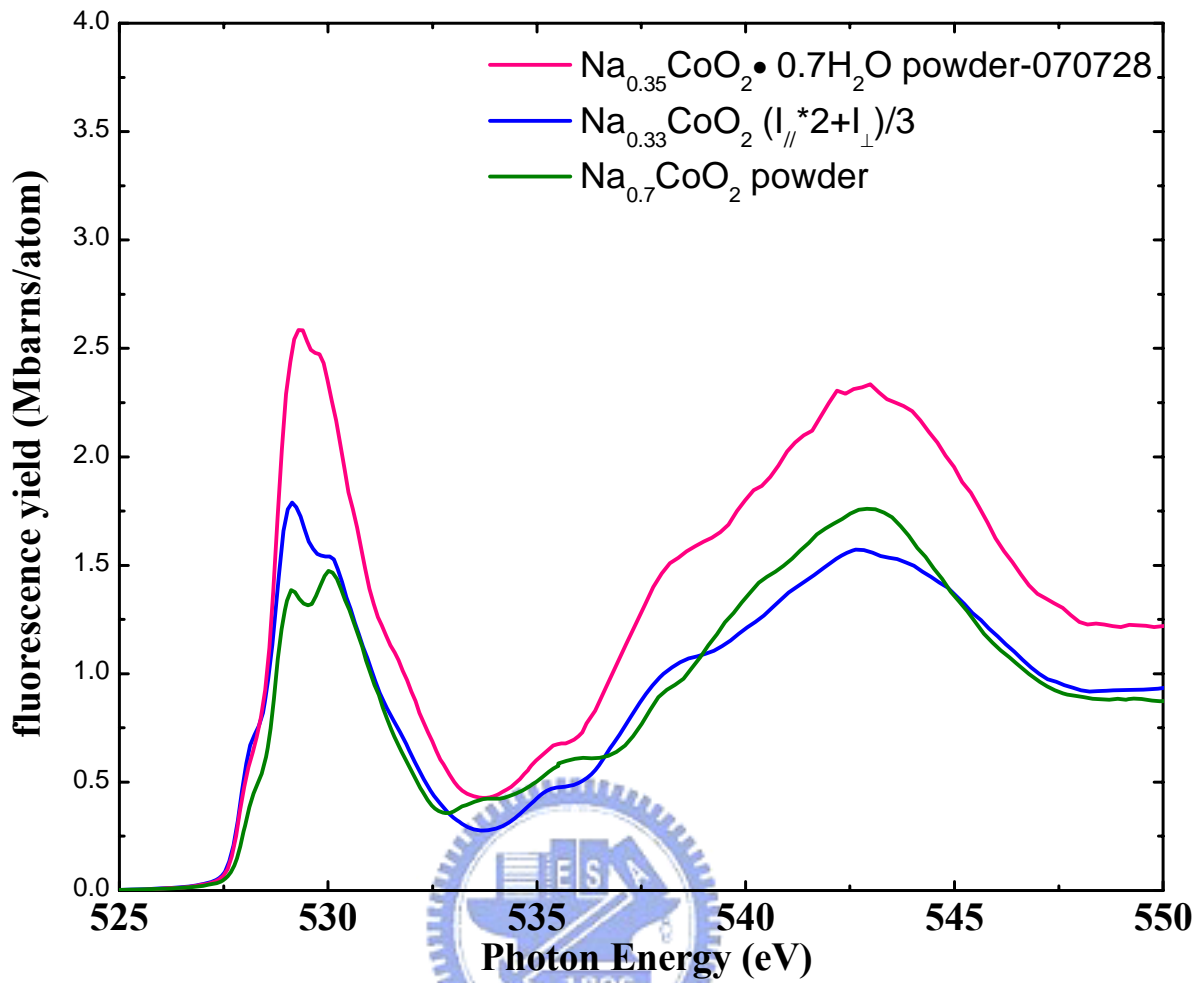


圖4-31 O *K*-edge的X光吸收光譜(螢光)，將Na_{0.33}CoO₂單晶E//ab的光譜乘以二再加上E//c的光譜，最後再整個除以三，使之與Na_{0.7}CoO₂與Na_{0.35}CoO₂ · 0.7H₂O粉末比較。

第五章 總結

綜合以上的實驗結果，我們可以得到以下的幾個結論：

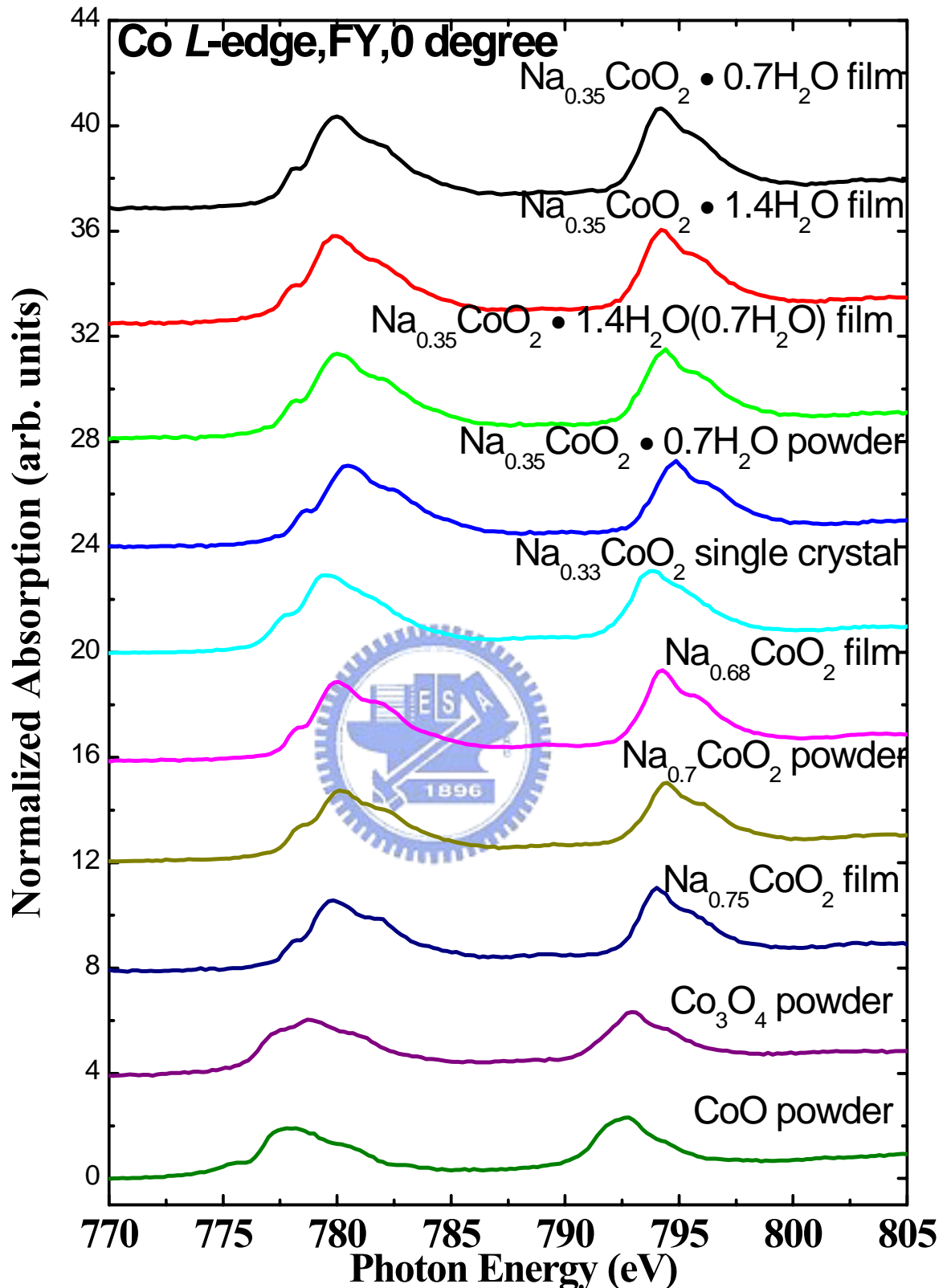
- 一、 在我們的 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x \sim 0.35$; $y = 0, 0.7, 1.4$) 粉末樣品中，由Co *K*-edge的X光吸收光譜得知， $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($y = 0.7, 1.4$) 鈷的價數低於 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2$ 鈷的價數。此結果與Ref. 18中，Co *K*-edge X光吸收光譜所得結論不同。由EXAFS的擬合結果發現，我們的 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($y = 0.7, 1.4$) 樣品比文獻中的BLH- Na_xCoO_2 之鈷氧鍵長，推測是我們的 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($y = 0.7, 1.4$) 樣品中含有正離子的影響(例如： H_3O^+)。
- 二、 由Co *K*-preedge X光吸收光譜得知，Co *3d*軌域與O *4p*軌域的混成爲 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 大於 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 大於 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ ，推測由於晶格的扭曲造成軌域的扭曲。
- 三、 在我們的 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x \sim 0.35$; $y = 0, 0.7, 1.4$) 薄膜樣品中，由O *K*-edge X光吸收光譜得知， $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($y = 0.7, 1.4$) 鈷的價數低於 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2$ 鈷的價數。並經由曲線擬合的結果看出，O *K*-edge X光吸收光譜 *a_{1g}* 軌域之電洞數爲 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ 大於 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 大於 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 。
- 四、 LDA理論計算中， $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x \sim 0.35$; $y = 0, 0.7, 1.4$) *a_{1g}* 軌域到

費米面的能帶寬為 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ 大於 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 大於 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ ，與我們將O *K*-edge X光吸收光譜作曲線擬合的結果相符合。



附錄A：Co L-edge X光吸收光譜

如同在4.2.1節之Co K-edge的X光吸收光譜，可利用吸收邊緣來觀察在各個樣品中，鈷的價數與吸收邊緣能量偏移的關係，當鈷的價數越高，吸收邊緣能量越往高能量偏移；Co L-edge的X光吸收光譜同樣也能透過吸收光譜峰值能量的偏移，定性的來看鈷的價數。在圖a-1中，775eV~785eV間為 L_3 吸收光譜，790eV~800eV間為 L_2 吸收光譜，以 L_3 吸收光譜訊號的最大峰值來看其光子能量值與鈷價數的變化，鈷的價數最小也就是 $\text{CoO}(\text{Co}^{2+})$ ，其 L_3 吸收光譜的最大峰值之光子能量值在所有圖a-1樣品中最低，接著鈷的價數小到大的順序為： $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Co}^{2.67+})$ 、 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2(\text{Co}^{3.25+})$ 、 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2(\text{Co}^{3.3+})$ 及 $\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2(\text{Co}^{3.32+})$ 、及 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ，而 $\text{Na}_{0.33}\text{CoO}_2(\text{Co}^{3.67+})$ 之 L_3 吸收光譜訊號最大峰值的光子能量應該要大於 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2(\text{Co}^{3.25+})$ 、 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2(\text{Co}^{3.3+})$ 、 $\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2(\text{Co}^{3.32+})$ 、及 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 之 L_3 吸收光譜訊號最大峰值的光子能量，但由圖a-1來看卻是小於，與應該要有的鈷價數與吸收光譜能量值趨勢不符合，因此我們未來將再進一步的驗證 $\text{Na}_{0.33}\text{CoO}_2$ 之Co L-edge的X光吸收光譜。而 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 之 L_3 吸收光譜訊號最大峰值的光子能量，與 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 及 $\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$ 看起來差不多。



圖a-1 CoO粉末、 Co_3O_4 粉末、 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 薄膜、 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 粉末、 $\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$ 薄膜、 $\text{Na}_{0.33}\text{CoO}_2$ 單晶、 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 粉末、 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}(0.7\text{H}_2\text{O})$ 薄膜、 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 薄膜、以及 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 薄膜之Co L-edge的X光吸收光譜。

附錄B： $\alpha\text{-Na}_{0.7}\text{MnO}_{2+y}$

B-1 Na-Mn-O系列之用途

鋰電池技術於現今作為可攜帶式的儲電系統，鋰鈷氧化物(Li_xCoO_2)產品技術開發最早，發展至今產品技術已成熟，為目前已商品化鋰電池正極材料市場主流；鋰電池自商品化上市以來，電池業界無不為追求更高的電容量密度和更低的成本，持續研究開發各式新型替代性正極材料，主要包括鋰鈷氧化物 (Li_xCoO_2 ，鈷酸鋰)、鋰鎳氧化物 (Li_xNiO_2)、鋰錳氧化物 ($\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$)、鋰鈷鎳氧化物 ($\text{Li}_x\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$)、鋰鐵磷酸鹽(Li_xFePO_4 , 磷酸鋰鐵)等。

而鈉錳氧化物(Na-Mn-O)於電池應用上的研究也持續被探討，例如：Orthorhombic結構的 Na_xMnO_2 透過與其它材料結合的聚合體[44]、hexagonal的結構的 $\text{Na}_{0.6}\text{MnO}_2$ [45]、Orthorhombic結構的 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ [46]、…等的電化學性質。

B-2 $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2+y}$ 結構介紹

最早由Jean-Paul Parant等人合成出許多不同結構及成份的 Na_xMnO_2 ($x \leq 1$)單晶，例如： $\text{Na}_{0.20}\text{MnO}_2$ 為Tetragonal結構、 $\text{Na}_{0.40}\text{MnO}_2$ 及 NaMnO_2 為Monoclinic結構、 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 及 $\beta\text{-Na}_{0.70}\text{MnO}_{2+y}$ ($y < 0.05$)為Orthorhombic結

構、 α - $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_{2+y}$ ($0.05 \leq y \leq 0.25$) 爲 hexagonal 的結構；其中， $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_{2+y}$ ($0.05 \leq y \leq 0.25$) 爲 hexagonal 的結構，如圖 b-1，由 MnO_6 八面體組成， $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_{2.05}$ 其 a 軸長爲 $2.876 \pm 0.003 \text{ \AA}$ 、c 軸長爲 $11.12 \pm 0.03 \text{ \AA}$ ， $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_{2.25}$ 其 a 軸長爲 $2.888 \pm 0.003 \text{ \AA}$ 、c 軸長爲 $11.24 \pm 0.03 \text{ \AA}$ 。 $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_{2.25}$ 與 $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ 不同處在於電性，前者爲半導體、後者展現金屬特徵[47]。Shin-ichi HIRANO 等人將 MnO_2 層與 MnO_2 層間距爲 5.64 埃的 $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_{2.25}$ 單晶，於室溫放入去離子水中 1 小時後，部分鈉離子被析出、 H_3O^+ 被吸收，而層距被拉開爲 7.19 埃，成爲層狀的 $(\text{Na}, \text{H}_3\text{O})_{0.70}\text{MnO}_{2.25}$ ；再將 $(\text{Na}, \text{H}_3\text{O})_{0.70}\text{MnO}_{2.25}$ 放入 NaOH 溶液中，由 XRD 可看出層距回復原先的 5.64 埃。加熱至 156°C 則能回復原先的 $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_{2.25}$ 結構。透過熱分析與高溫 XRD 得到，當 $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_{2.25}$ 加熱至指 535°C 成爲 $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_{2.05}$ 、 $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_{2.25}$ 加熱至指 586°C 成爲 $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_{2.00}$ [48]。

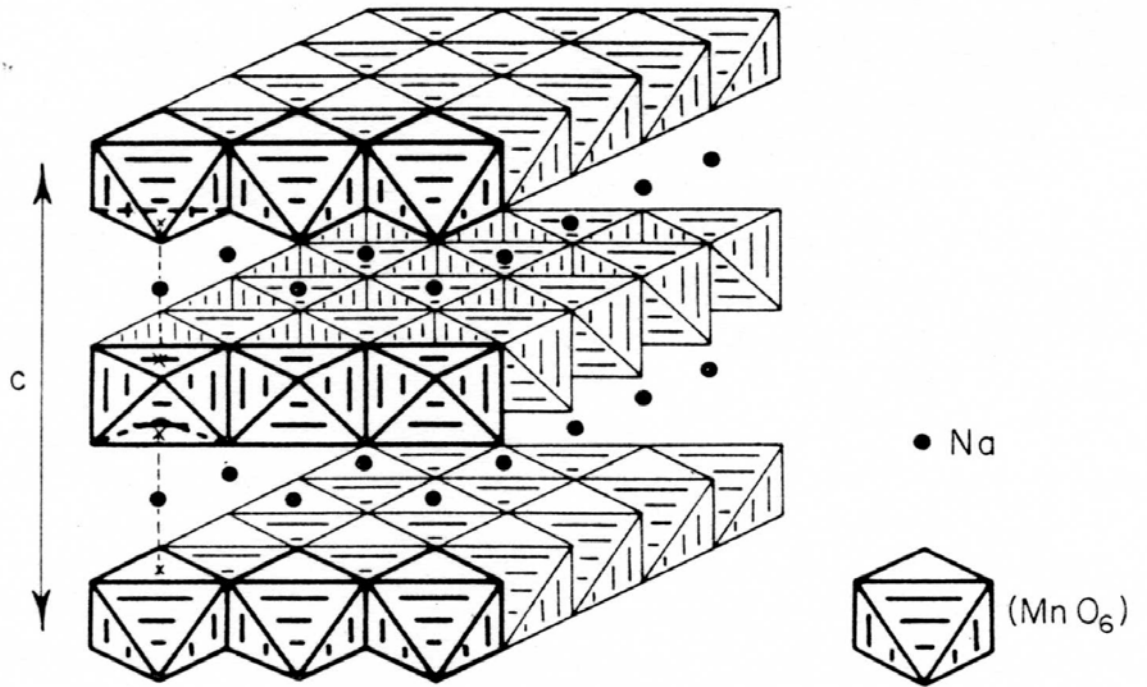
B-3 α - $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2+y}$ 材料分析

利用製作 Co_3O_4 薄膜與 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_{2+y}$ 薄膜的方式來製備 Mn_3O_4 薄膜與 $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2+y}$ 薄膜，由圖 b-2 看出 Mn_3O_4 薄膜與 $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2+y}$ 薄膜結構良好，b-2(a) 爲 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_{2+y}$ 薄膜的 X 光繞射圖，有圖 a-2(c) 中，(002)、(004)、(006) (與 (104) 同 XRD 的 2θ)、及 (008) 的相。

圖 b-3 錳邊緣吸收光譜顯示， Mn_3O_4 爲 Mn^{2+} 與 Mn^{3+} 的混價， $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2+y}$

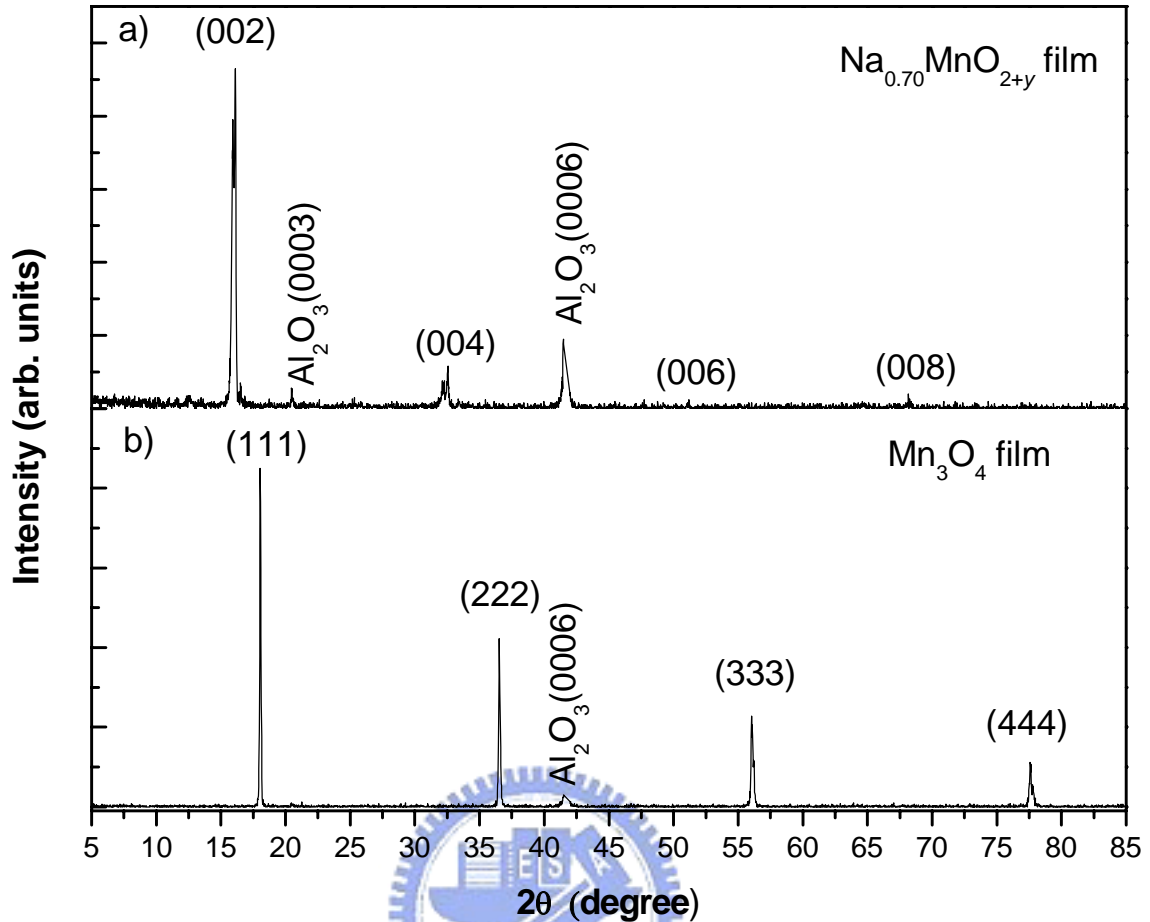
為 Mn^{2+} 與 Mn^{4+} (或許也有 Mn^{3+}) 的混價；當我們來與 Ref. 49 中 $\text{Na}_{0.7}\text{Co}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$ 的 Mn *L*-edge X光吸收光譜作比較， $\text{Na}_{0.7}\text{Co}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$ 看起來也像是 Mn^{2+} 與 Mn^{4+} (或許也有 Mn^{3+}) 的混價，如圖b-4(a)；但在Ref. 49當中，作者們進一步作了 $\text{Na}_x\text{Co}_{1-z}\text{Mn}_z\text{O}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 與錳氧化物的 Mn *K*-edge X光吸收光譜，其結果顯示 $\text{Na}_x\text{Co}_{1-z}\text{Mn}_z\text{O}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 樣品錳的價數較接近四價，如圖b-4(b)；因而推測我們的 $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2+y}$ 與相似結構的 $\text{Na}_x\text{Co}_{1-z}\text{Mn}_z\text{O}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 相同，錳的價數較接近四價。

在Ref. 48中顯示， $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_{2.25}$ 在100 K附近為一反鐵磁的 T_N (Néel temperature)，如圖b-5，但由我們所量測的磁化強度與溫度的關係圖當中顯示，如圖b-6 a)，在約 50 K處有一反鐵磁的 T_N ，但實際上為圖b-6 b)中， $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ 基板的反鐵磁訊號，因此我們推測 $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2+y}$ 具有順磁的特性。而事實上，在Ref. 45中作者提到當 $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_{2.25}$ 的樣品受潮其磁性則轉為順磁，該文作者認為由於 H_3O^+ 的吸收，使得含有 Mn^{3+} 與 Mn^{4+} 的 MnO_6 八面體層狀結構磁矩交互作用減少，因而其磁性由反鐵磁變為順磁。因此，我們的 $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2+y}$ 薄膜因為受潮的緣故使其成為順磁材料。[備註： Na_xCoO_2 的薄膜樣品，我們可以用3M Scotch tape貼於膜上以資保護、防止受潮，但 $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2+y}$ 薄膜當貼上3M Scotch tape在撕掉後，膜會隨著3M Scotch tape被撕離基板]。

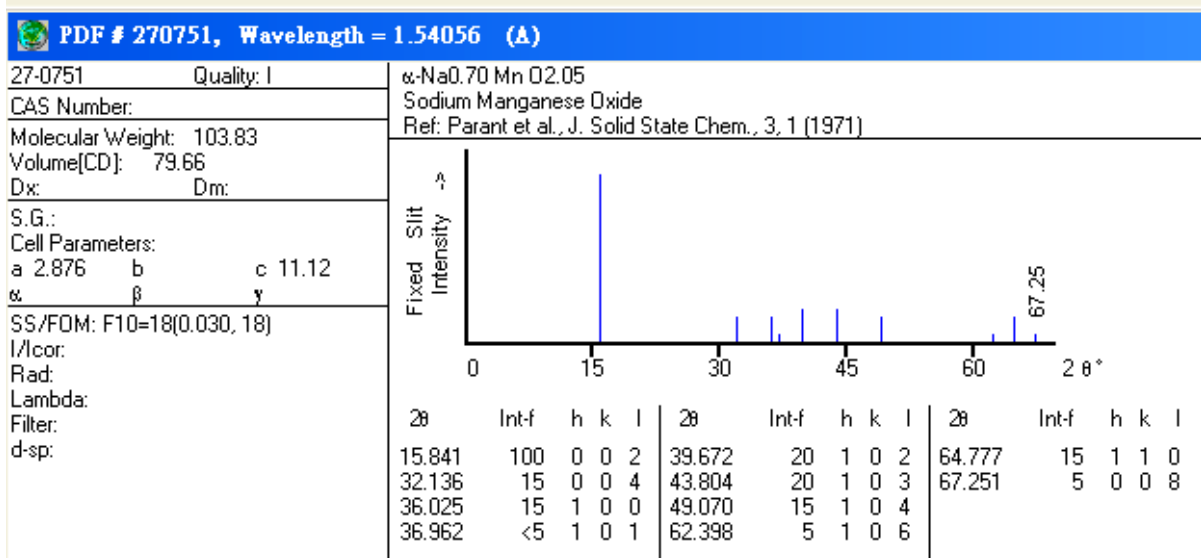


圖b-1 Na_{0.70}MnO_{2+y}結構示意圖。

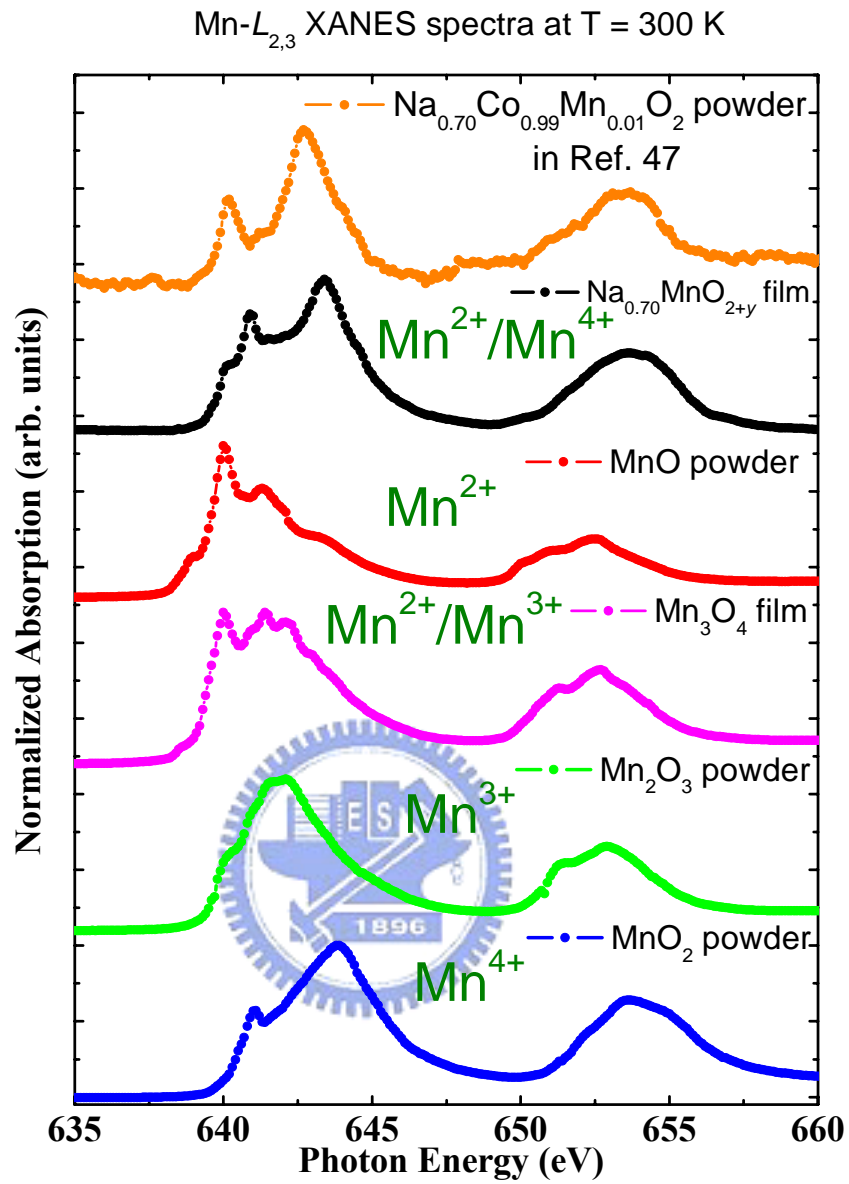




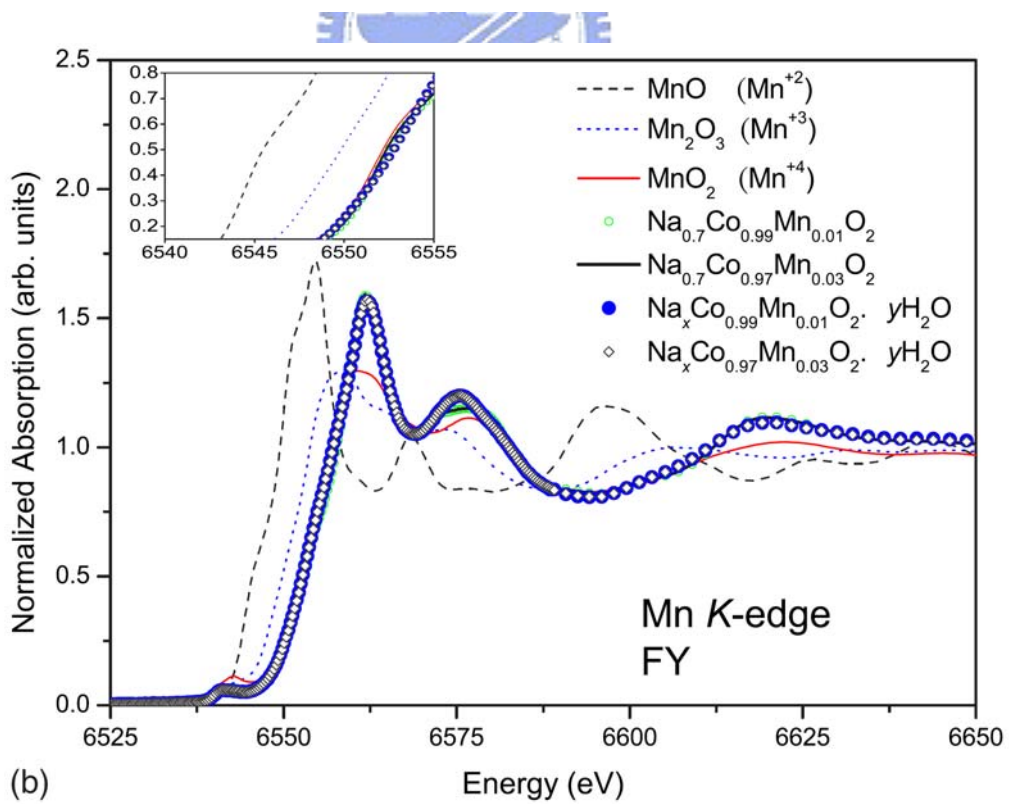
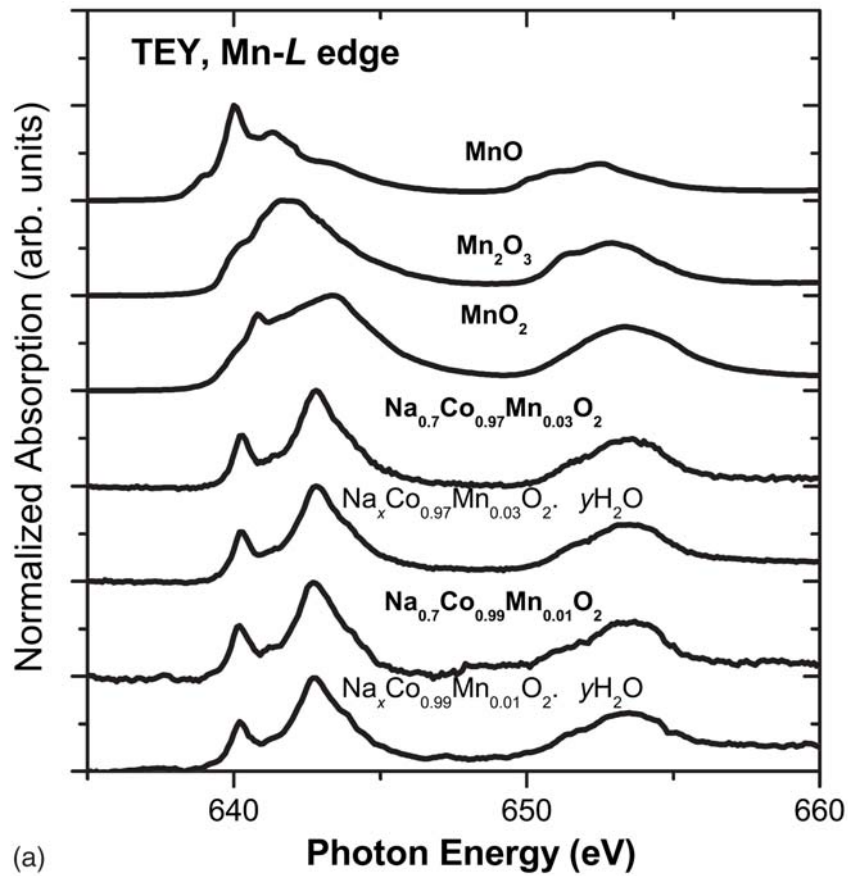
c)



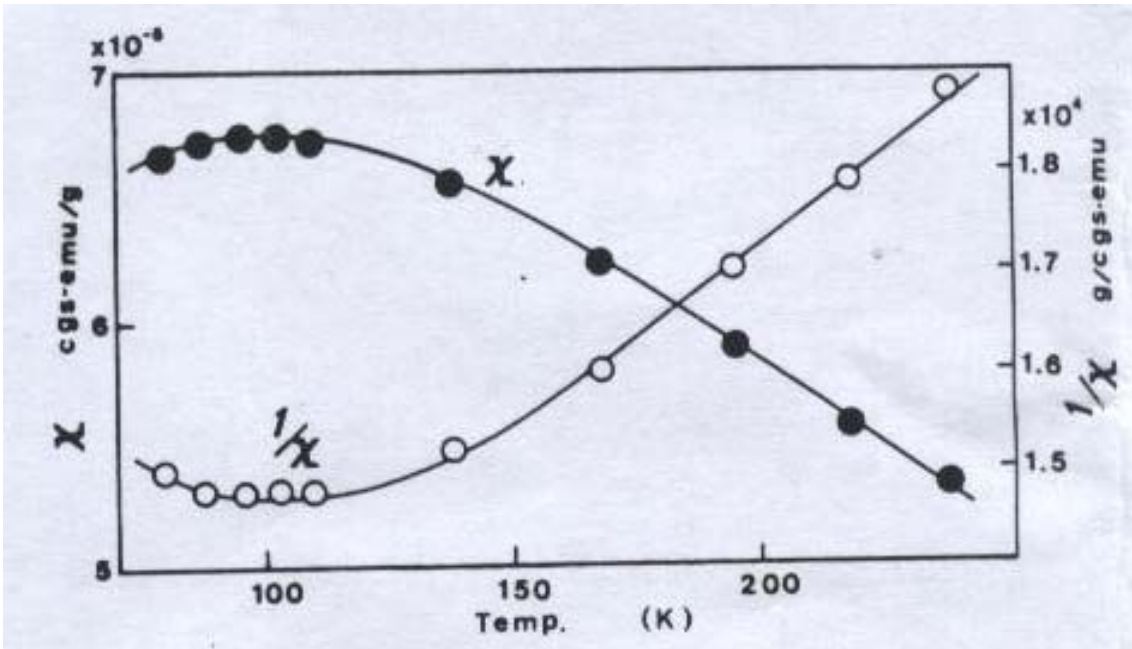
圖b-2 X-ray繞射(皆為銅靶之X-ray繞射圖) a)為 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_{2+y}$ 薄膜之X-ray繞射圖 b)為 Mn_3O_4 薄膜之X-ray繞射圖 c)為Ref. 45中, $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_{2.05}$ 單晶之X-ray繞射圖。



圖b-3 入射光電場平行薄膜 ab 平面，Mn L edge之X光吸收光譜。

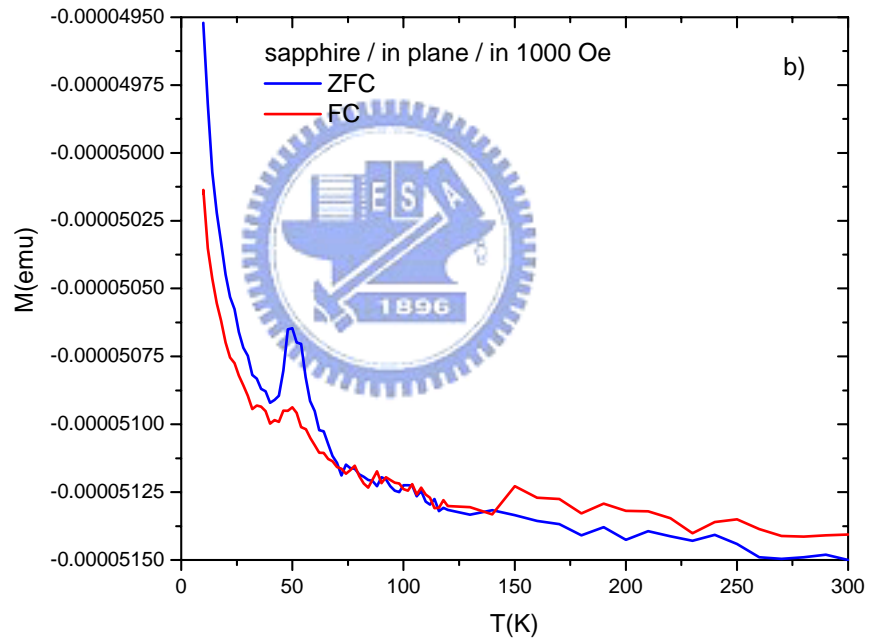
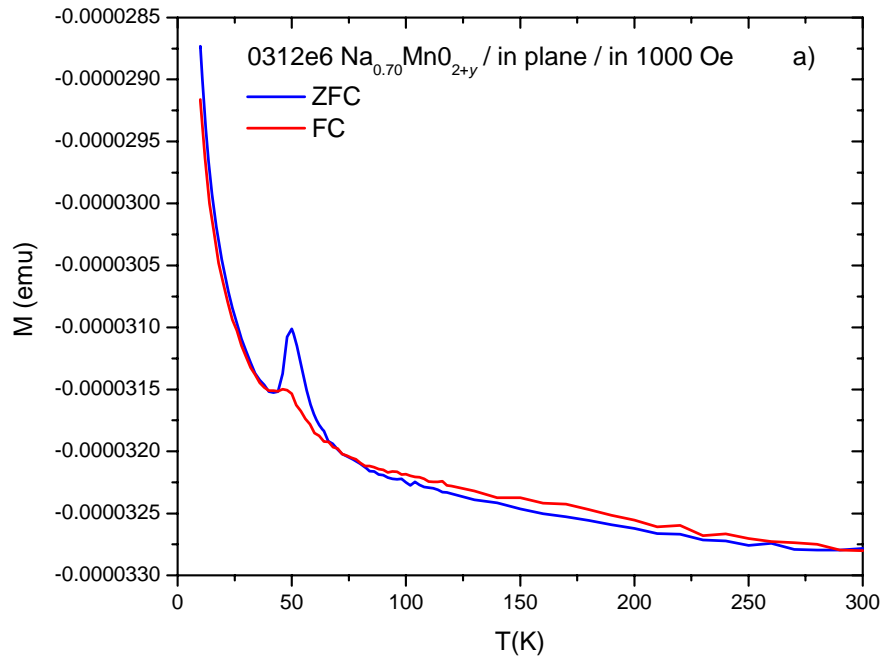


圖b-4 引用Ref. 49中的Fig. 1，(a) Mn L-edge及(b) K-edge $Na_xCo_{1-z}Mn_zO_2 \cdot yH_2O$ 與標準樣品的X光吸收光譜。



圖b-5 Ref. 48中， $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_{2.05}$ 之磁化率與溫度的關係圖。





圖b-6 a) 為 0.1 T 磁場平行 $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_{2+y}$ 薄膜 ab 面之磁矩強度與溫度的關係圖；b) 為 0.1 T 磁場平行 Al_2O_3 基板 ab 面之磁矩強度與溫度的關係圖。

參考文獻

- [1] C. Fouassier, G. Matejka, J.-M. Reau and P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.*, 1973, 6, 532.
- [2] K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian, and T. Sasaki, *Nature (London)* **422**, 53 (2003).
- [3] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **61**, 13 397 (2000).
- [4] H.-B. Yang, Z.-H. Pan, A. K. P. Sekharan, T. Sato, S. Souma, T. Takahashi, R. Jin, B. C. Sales, D. Mandrus, A.V. Fedorov, Z. Wang, and H. Ding, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 246402 (2004) ; H.-B. Yang, S.-C.Wang, A. K. P. Sekharan, H. Matsui, S. Souma, T. Sato, T. Takahashi, T. Takeuchi, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 246403 (2004) ; H.-B. Yang, Z.-H. Pan, A. K. P. Sekharan, T. Sato, S. Souma, T. Takahashi, R. Jin, B. C. Sales, D. Mandrus, A.V. Fedorov, Z. Wang, and H. Ding, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 216401 (2005).
- [5] T. Shimojima, K. Ishizaka, S. Tsuda, T. Kiss, T. Yokoya, A. Chainani, S. Shin, P. Badica, K. Yamada, and K. Togano, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 267003 (2006).
- [6] Peihong Zhang, Weidong Luo, Marvin L. Cohen, and Steven G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 236402 (2004).
- [7] D. J. Singh and Deepa Kasinathan, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 016404 (2006).

- [8] J. Laverock, S. B. Dugdale, J. A. Duffy, J. Wooldridge, G. Balakrishnan, M. R. Lees, G.-q. Zheng, D. Chen, C. T. Lin, A. Andrejczuk, M. Itou, and Y. Sakurai, *Phys. Rev. B* **76**, 052509 (2007).
- [9] C. A. Marianetti, G. Kotliar, and G. Ceder, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 196405 (2004).
- [10] M. D. Johannes and D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **70**, 014507 (2004).
- [11] Ryotaro Arita, *Phys. Rev. B* **71**, 132503 (2005).
- [12] H. X. Yang, J. Q. Li, R. J. Xiao, Y. G. Shi, and H. R. Zhang, *Phys. Rev. B* **72**, 075106 (2005).
- [13] Z. L. Wang, J. S. Yin, and Y. D. Jiang, *Micron* **31**, 571 (2000).
- [14] F. M. F. de Groot, M. Grioni, J. C. Fuggle, J. Ghijsen, G. A. Sawatzky, and H. Petersen, *Phys. Rev. B* **40**, 5715 (1989).
- [15] Kazunori Takada, Katsutoshi Fukuda, Minoru Osada, Izumi Nakai, Fujio Izumi, Ruben A. Dilanian, Kenichi Kato, Masaki Takata, Hiroya Sakurai, Eiji Takayama-Muromachid and Takayoshi Sasaki, *J. Mater. Chem.*, 2004, 14, 1448.
- [16] C. J. Milne, D. N. Argyriou, A. Chemseddine, N. Aliouane, J. Veira, S. Landsgesell, and D. Alber, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 247007 (2004).
- [17] Hiroya Sakurai, Naohito Tsujii, Osamu Suzuki, Hideaki Kitazawa, Giyuu

Kido, Kazunori Takada, Takayoshi Sasaki, and Eiji Takayama-Muromachi.
Phys. Rev. B **74**, 092502 (2006).

[18] Viktor V. Poltavets, Mark Croft, and Martha Greenblatt, *Phys. Rev. B* **74**,
125103 (2006).

[19] Masato Kubota, Kazunori Takada, Takayoshi Sasaki, Hiroshi Kumigashira,
Jun Okabayashi, Masaharu Oshima, Motohiro Suzuki, Naomi Kawamura,
Masafumi Takagaki, Katsutoshi Fukuda and Kanta Ono, *Phys. Rev. B* **70**,
012508 (2004).

[20] Chia-Jyi Liu, *Chem. Mater.*, **19**, 5200 (2007).

[21] I. Terasaki, Y. Sasago, and K. Uchinokura, *Phys. Rev. B* **56**, R12685(1997).

[22] Y. Wang, N. S. Rogado, R. J. Cava, and N. P. Ong, *Nature* (London) **423**,
425 (2003).

[23] W. J. Chang, C. C. Hsieh, T. Y. Chung, S. Y. Hsu, K. H. Wu, and T. M.
Uen, J.-Y. Lin, J. J. Lin, C.-H. Hsu, Y. K. Kuo, H. L. Liu, M. H. Hsu, Y. S. Gou,
and J. Y. Juang, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 061917(2007).

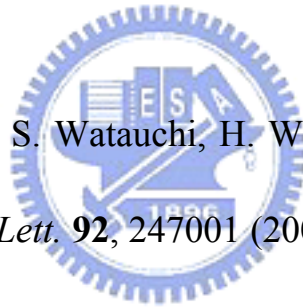
[24] T. Kawata, Y. Iguchi, T. Itoh, K. Takahata, and I. Terasaki, *Phys. Rev. B* **60**,
10584(1999).

[25] I. Terasaki, I. Tsukada, and Y. Iguchi, *Phys. Rev. B* **65** 195106(2002).

[26] W.Y. Zhang, Y.G. Zhao, Z.P. Guo, P.T. Qiao, L. Cui, L.B. Luo, X.P. Zhang,

H.C. Yub, Y.G. Shi, S.Y. Zhang, T.Y. Zhao, J.Q. Li, *solid state comm.* 135, 480 (2005).

[27] Zaiqing Zhang, Jincang Zhang, Yan Xu, Chao Jing, and Shixun Cao, and Yonggang Zhao, *Phys. Rev. B* **74**, 045108(2006); Jincang Zhang, Zaiqing Zhang, Yan Xu, Chao Jing, and Shixun Cao, and Yonggang Zhao, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 122102(2006); L. B. Luo, Y. G. Zhao, G. M. Zhang, S. M. Guo, L. Cui, and J. L. Luo, *Phys. Rev. B* **73**, 245113(2006); W Y Zhang, H C Yu, Y G Zhao, X P Zhang, Y G Shi, Z H Cheng, and J Q Li, *J. Phys.: Condens. Matter* **16** 4935 (2004).



[28] M. L. Foo, Y. Wang, S. Watauchi, H. W. Zandbergen, T. He, R. J. Cava, and N. P. Ong, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 247001 (2004); L. Viciu, J. W. G. Bos, H. W. Zandbergen, Q. Huang, M. L. Foo, S. Ishiwata, A. P. Ramirez, M. Lee, N. P. Ong, and R. J. Cava, *Phys. Rev. B*, **73**, 174104(2006).

[29] Takahiko SASAKI, Petre BADICA, Naoki YONEYAMA, Kazuyoshi YAMADA, Kazumasa TOGANO and Norio KOBAYASHI, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **73**, 1131, (2004) ; F.C. Chou, J. H. Cho, P. A. Lee, E.T. Abel, K. Matan, and Y. S. Lee¹, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 157004 (2004).

[30] W. B. Wu, D. J. Huang, J. Okamoto, A. Tanaka, H.-J. Lin, F. C. Chou, A. Fujimori, and C. T. Chen¹, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 146402 (2005) ; ”吳文斌，博士

論文，錳與鈷氧化物之軌域極化與電子關聯”

[31] Michel Cyrot and Davor Pauna, “*Introduction to Superconductivity and High- T_c Materials*”, World Scientific, Singapore, 1992.

[32] Kenji Sugiura, Hiromichi Ohta, Kenji Nomura, Hiroshi Yanagi, Masahiro Hirano, Hideo Hosono, and Kunihiro Koumoto, *Inorg. Chem.* **45**, 1894-1896(2006).

[33] Kazunori Takada, Hiroya Sakurai, Eiji Takayama-Muromachi, Fujio Izumi, Ruben A. Dilanian, Takayoshi Sasaki, *Physica C* **412–414** (2004) 14–20

[34] Kenji Sugiura, Hiromichi Ohta, Kenji Nomura, Hiroshi Yanagi, Masahiro Hirano, Hideo Hosono, and Kunihiro Koumoto, *Inorg. Chem.* **45** 1894-1896 (2006).



[35] Y. Krockenberger, I. Fritsch, G. Christiani, H.-U. Habermeier, Li Yu, C. Bernhard, and B. Keimer, L. Alff, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 162501 (2006).

[36] Hiroya Sakurai, Kazunori Takada, Takayoshi Sasaki, Eiji Takayama-Muromachi, *Physica C* **445** (2006) 31.

[37] S. Eisebitt, T. Böske, J.-E. Rubensson, and W. Eberhardt, *Phys. Rev. B* **47**, 14013 (1993).

[38] Ph. Leininger, J.-P. Rueff, A. Yaresko, O. Proux, J.-L. Hazemann, G. Vankó, T. Sasaki, H. Ishii and J.-M. Mariot, *Phys. Rev. B*, **74** (2006) 075108.

[39] 局部的d層或f層電子會受周圍離子的靜電場影響，此場稱為晶格場 (crystal field)，而此場會造成d或f軌域分裂(例如:3d軌域分裂成 t_{2g} 以及 e_g 軌域)，此現象稱為晶格場分裂(crystal field splitting)。

[40] S Myneni, Y Luo, L Å Näslund, M Cavalleri, L Ojamäe, H Ogasawara, A Pelmenschikov, Ph Wernet, P Väterlein, C Heske, Z Hussain, L G M Pettersson and A Nilsson, *J. Phys.: Condens. Matter* **14** (2002) L213.

[41] J. D. Jorgensen, M. Avdeev, D. G. Hinks, J. C. Burley, and S. Short, *Phys. Rev. B*, **68** (2003) 214517.

[42] J. W. Lynn, Q. Huang, C. M. Brown, V. L. Miller, M. L. Foo, R. E. Schaak, C. Y. Jones, E. A. Mackey, and R. J. Cava, *Phys. Rev. B*, **68** (2003) 214516.

[43] T. Kroll, M. Knupfer, J. Geck, C. Hess, T. Schwieger, G. Krabbes, C. Sekar, D. R. Batchelor, *Phys. Rev. B*, **74** (2006) 115123.

[44] Marca M. Doeff, Marcus Y. Peng, Yanping Ma, and L. C. De Jonghe, *J. Electrochem. Soc.*, 141, L145, (1994).

[45] A. Caballero, L. Hernán, J. Morales, L. Sánchez, J. Santos Pena and M. A. G. Aranda, *J. Mater. Chem.*, **12**, 1142, (2002).

[46] F. Sauvage, L. Laffont, J.-M. Tarascon, and E. Baudrin, *Inorganic Chemistry*, **46**, 3289, (2007).

[47] Jean-Paul Parant, Roger Olzcuaga, Michel Devalette, Claude Fouassier, and

ET Paul Hagemuller, *Journal of solid state chemistry* **3**,1 (1971).

[48] Shin-ichi HIRANO, Ryoichi NARITA, and Shigeharu NAKA, *Journal of crystal growth* **55** (1981) 595.

[49] Y.-J. Chen, C.-J. Liu, J.-S. Wang, J.-Y. Lin, C. P. Sun, S. W. Huang, J. M.

Lee, J. M. Chen, J. F. Lee, D. G. Liu, and H. D. Yang, *Phys. Rev. B*, **76** (2007)

092501.

