

# 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 $\Gamma$ 附近有一大費米面是為 $a_{1g}$ 能帶，而在 $\Gamma$ -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，因此他們利用康普吞散射 (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 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ 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 $\text{CoO}_2$ 層與 $\text{CoO}_2$ 層間的鈉去掉至0.35後， $\text{H}_2\text{O}$ 分子進入鈉與 $\text{CoO}_2$ 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 $\text{H}_2\text{O}$ 的中性分子存在，或是也有 $\text{H}_3\text{O}^+$ 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 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ 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 $\text{H}_3\text{O}^+$ 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- $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ )，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-  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ )其鈉含量測定為約0.34，作者認為若單純只是 $\text{H}_2\text{O}$ 進入 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ 的結構中，那麼鈉的含量理應不會改變，因此，不單只是 $\text{H}_2\text{O}$ 的結構進入 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ 中；另一方面，經滴定測定BLH- $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ 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， $\text{H}_3\text{O}^+$ 便增加[16]，這與Ref. 15中 $\text{H}_3\text{O}^+$ 位於(取代)某些原本 $\text{Na}^+$ 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 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ 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 $\text{Na}^+$ 被較大的 $\text{H}_3\text{O}^+$ 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  $\text{H}_3\text{O}^+$  和  $\text{Na}^+$  離子交換，必須至少要有3072升的純水[20]，暗指  $\text{H}_3\text{O}^+$  的生成與  $\text{Na}^+$  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  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  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。

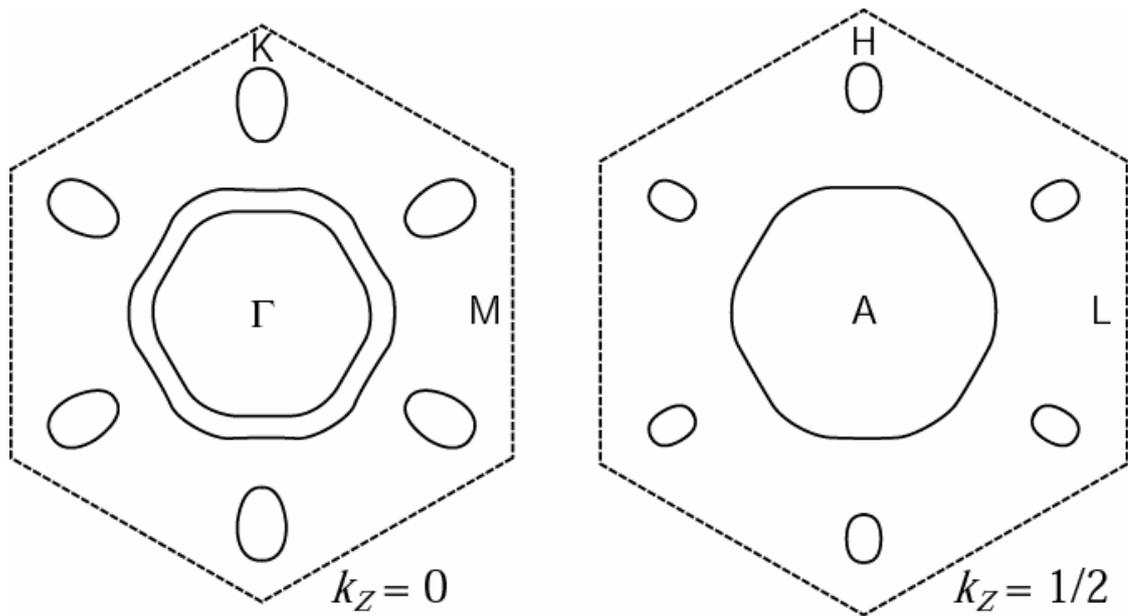


圖1-1 LDA算出NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>於 $k_z = 0$ 以及 $k_z = 1/2$ 的費米面[3]。



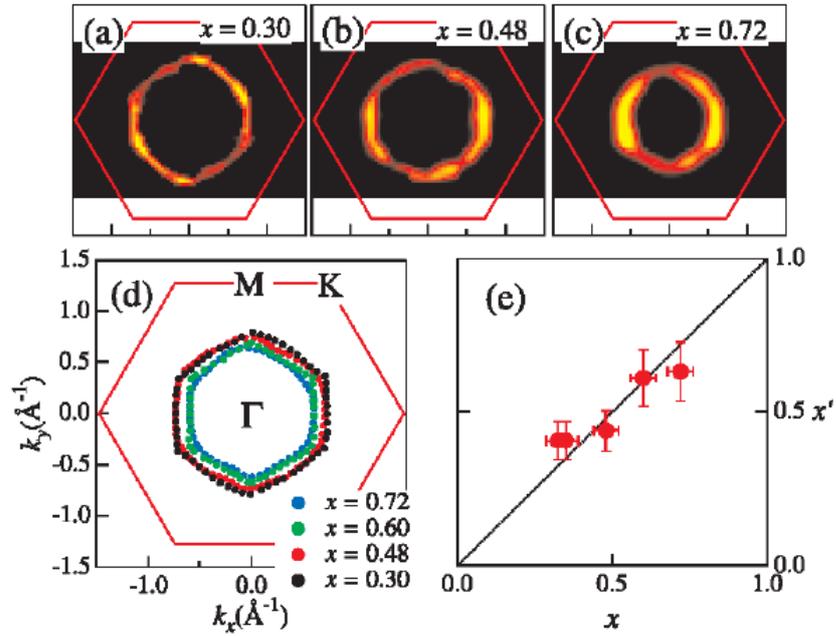


FIG. 5 (color). FS evolution in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ . (a)–(c) FSs (the intensity contours at  $E_F$ ) for  $x = 0.3$ ,  $0.48$ , and  $0.72$  in the first BZ (red solid lines). (d) Overlap of the FS locations at four doping levels in the BZ. (e) Effective Na concentration  $x'$  derived from FS 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 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ 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。

$\text{Na}_x\text{CoO}_2$  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 $\text{CoO}_2$ 平面。我們來考慮 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ 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， $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ 是一個將電子填入半填滿的系統。

單晶的 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ 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  $\mu\text{V/K}$ ，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  $\rho$  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  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  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 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ 化合物浸泡在 $\text{Br}_2$ 與 $\text{CH}_3\text{CN}$ 的溶液中[2]，過濾後的粉末水洗得到 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 。 $\text{Br}_2$ 使結構中的Na部分移走，並氧化 $\text{CoO}_2$ 層。水加入導致 $\text{CoO}_2$ 層層距增加(c軸變長)，而 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ 化合物的 $\text{CoO}_2$ 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 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ 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 $\text{CoO}_2$ 層組成，並被鈉離子所分層；而高溫超導中YBCO也是由 $\text{CuO}_2$ 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 $\text{Cu}^{2+}$ ( $S=1/2$ )與 $\text{Cu}^{3+}$ ( $S=0$ )的混價態；而在鈷氧層中的鈷離子為 $\text{Co}^{3+}$ ( $d^6$ ,  $S=0$ )與 $\text{Co}^{4+}$ ( $d^5$ ,  $S=1/2$ )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( $\Pi$ )，即  $dQ/dt = I \cdot \Pi$ 。若材料選擇得當，使得  $\Pi$  夠大以致能達到有效的冷卻效果(約  $50^\circ\text{C}$  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( $\Delta T$ )，而  $S$  較  $\Pi$  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： $Z = S^2/\rho\kappa$ ， $\rho$  代表電阻(electrical resistivity)， $\kappa$  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  $\kappa$  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。



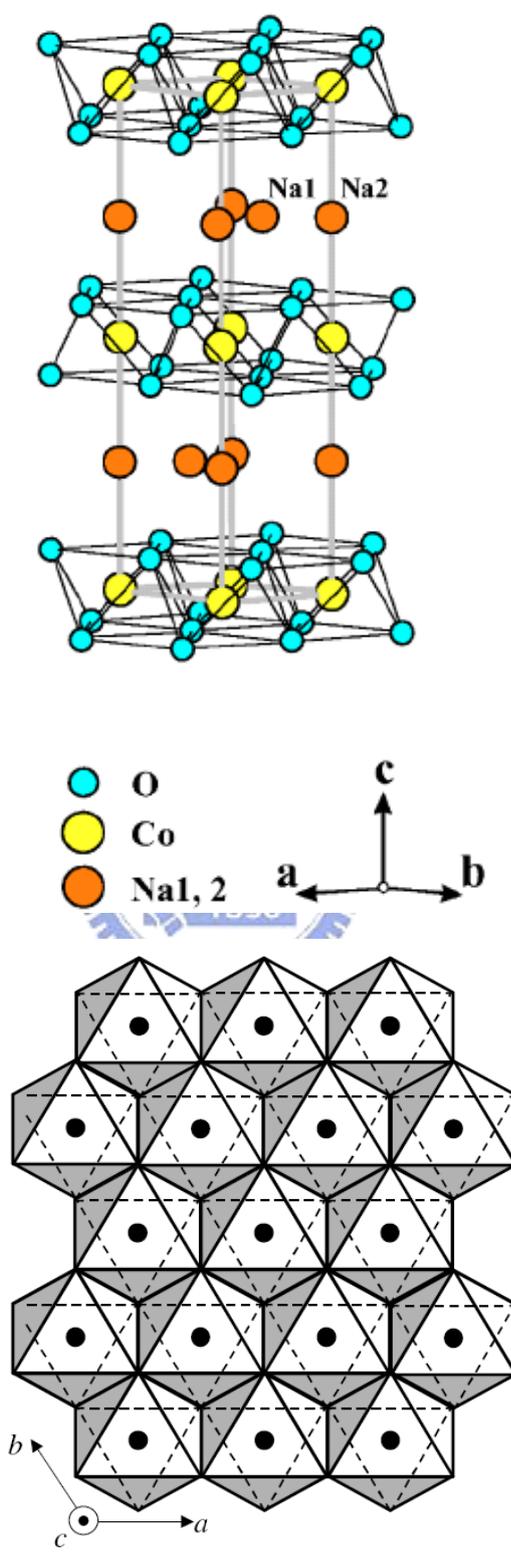


圖2-1  $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 的結構，上圖為側視圖 [28]，下圖為 $ab$ 平面俯視圖。

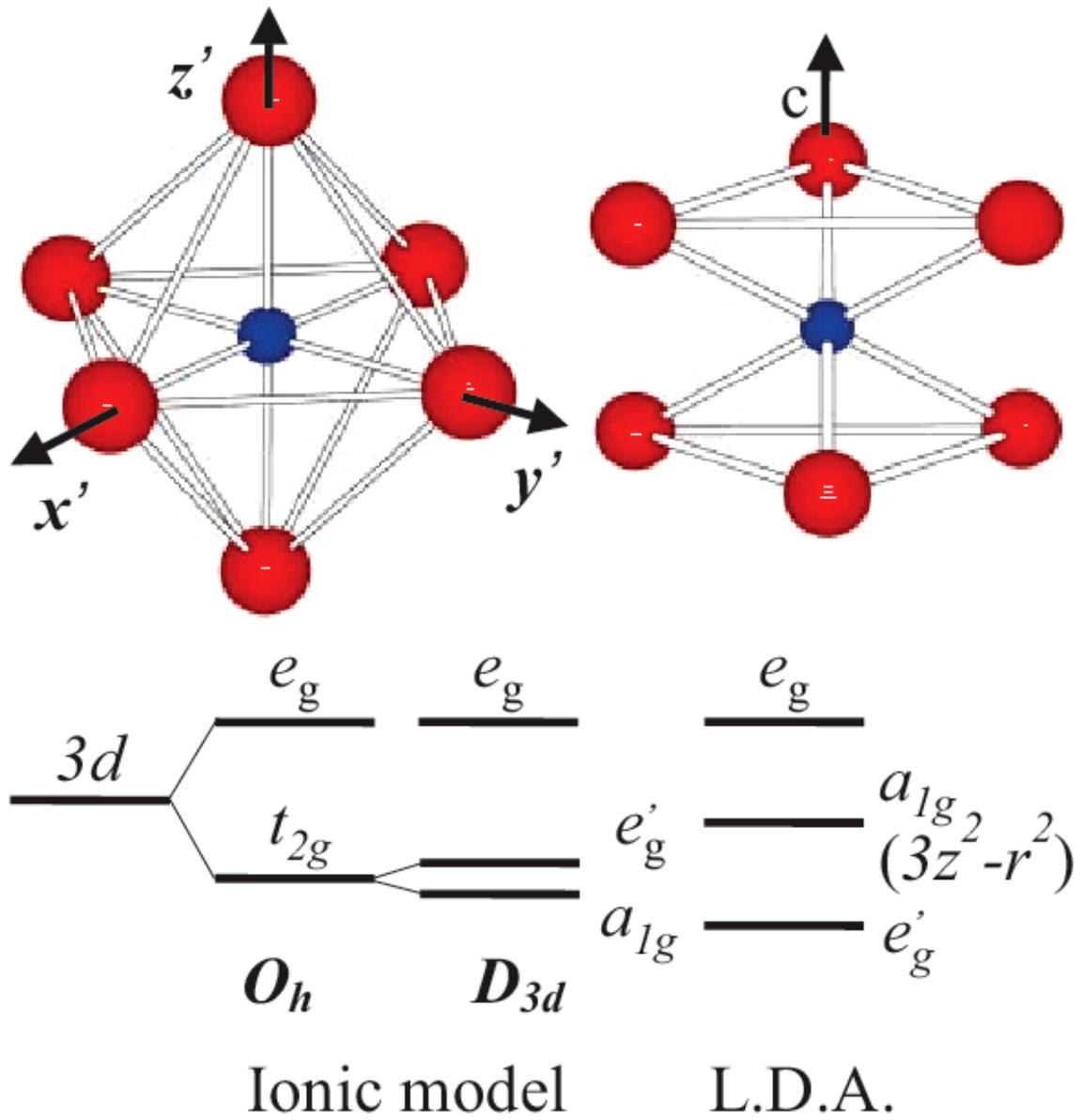


圖2-2 晶體場分裂3d軌域成 $e_g$ 及 $t_{2g}$ 軌域，trigonal distortion再次使 $t_{2g}$ 軌域分裂成 $e'_g$ 及 $a_{1g}$ 軌域[30]。

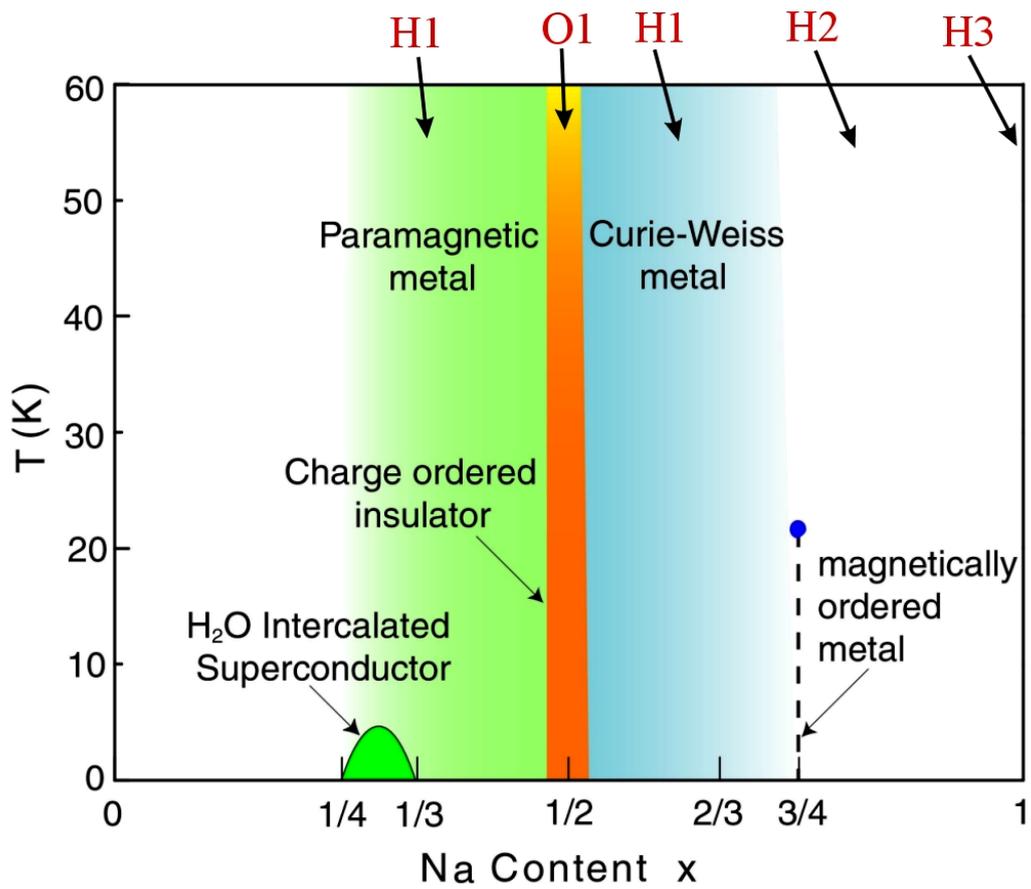


圖2-3  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ 豐富相圖[28]。



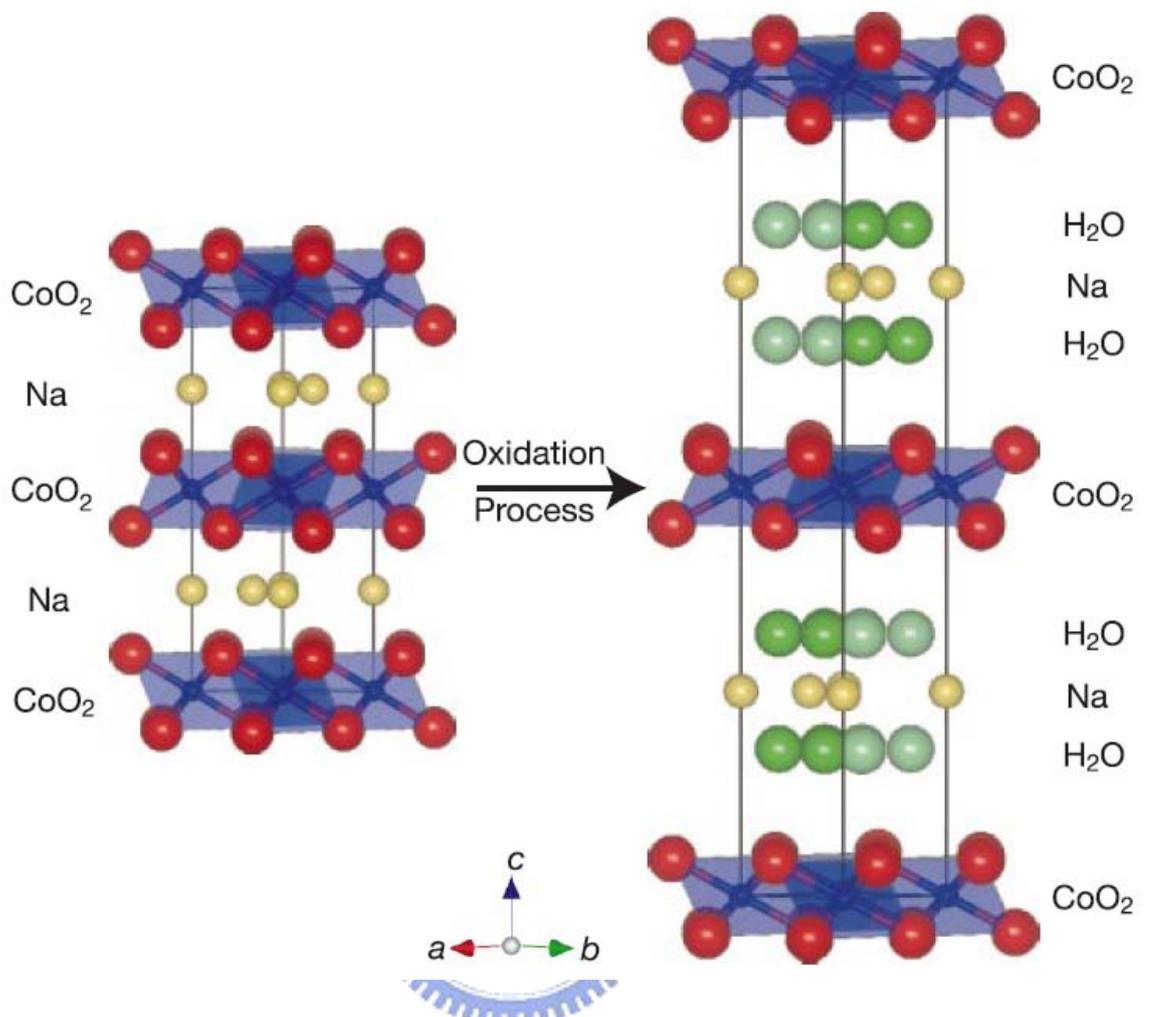


圖2-4  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ 及 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 結構示意圖[2]。

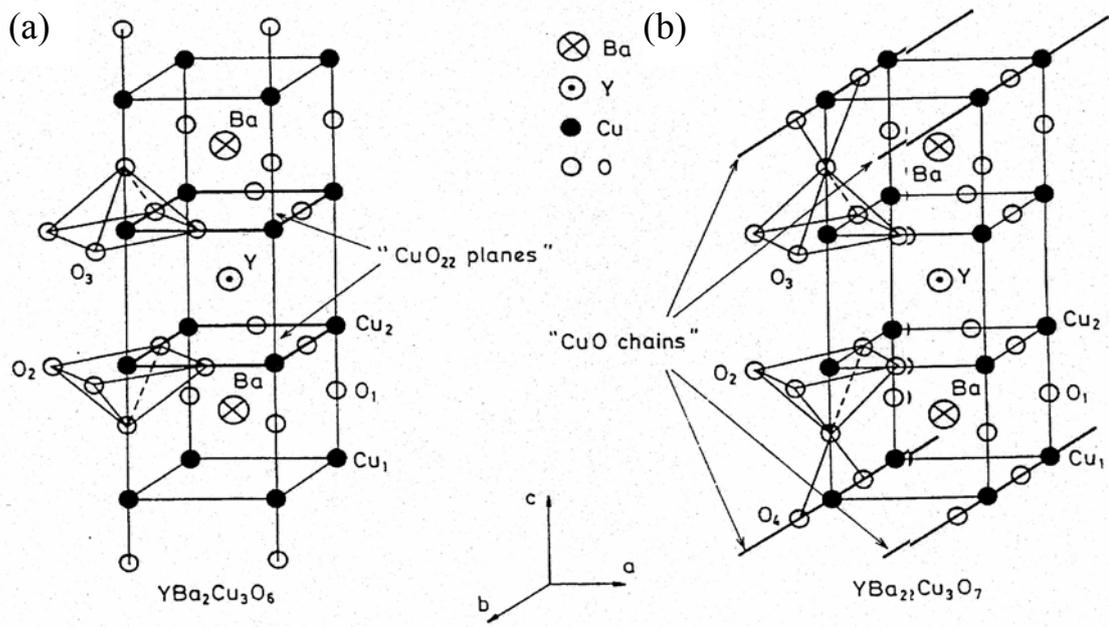
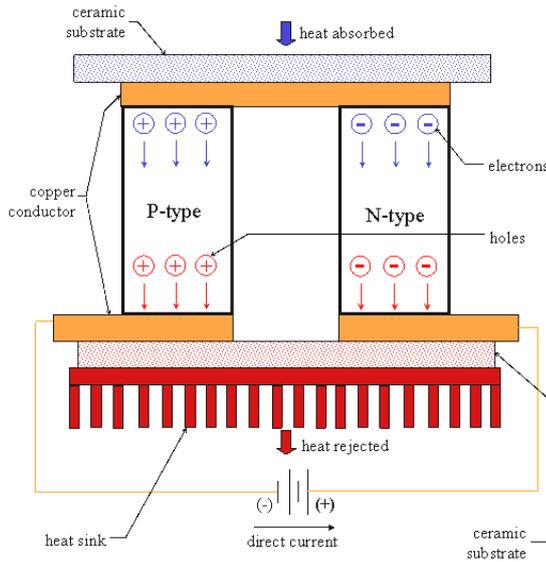


圖2-5 為鈮鉕銅氧之晶格結構圖，(a) 為 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ 絕緣體 (b) 為 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.93}$ 超導體 [31]。



### Schematic of a Thermoelectric Cooler

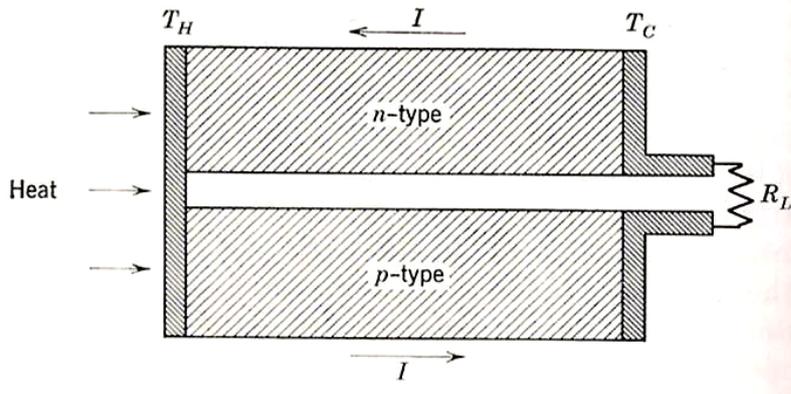


### Refrigeration (Peltier effect)

The Peltier coefficient  $\pi$  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  $\text{Co}_3\text{O}_4$  作燒結，製作成  $\text{Co}_3\text{O}_4$  靶材，壓成圓錠狀於  $850^\circ\text{C}$  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  $\text{Co}_3\text{O}_4$  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  $4 \text{ J/cm}^2$  ，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  $2 \times 10^{-2}$  torr 時，關機械幫浦閥門，開渦輪幫浦(turbo pump)，將真空腔抽到  $2 \times 10^{-6}$  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  $650^{\circ}\text{C}$  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 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 薄膜中的 $\text{CoO}_2$ 層，吾人利用並調整 Ohta 等人製作 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ 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 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 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 $700^\circ\text{C}$ 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 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ 薄膜泡在溴( $\text{Br}_2$ ) 3 ml 與氰甲烷( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) 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。 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ 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。 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ 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 $\text{CoO}_2$ 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 $\text{HNO}_3$ 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 $\text{CoOOH}$ 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 $\text{KMnO}_4$ 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)

$\text{Na}_x\text{CoO}_2$ 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 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 以及純度99.9%的 $\text{CoO}$ 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 $800^\circ\text{C}$ 的箱型爐中，以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升溫至 $850^\circ\text{C}$ ，持溫0.1小時，再以 $100^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率降溫至 $800^\circ\text{C}$ ，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( $\text{Br}_2$ )與氰甲烷( $\text{CH}_3\text{CN}$ )的溶液中，依Na與 $\text{Br}_2$ 的莫耳數比約為1：4.62來調配，以 $\text{CH}_3\text{CN}$ 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 $\text{CH}_3\text{CN}$ 當作過濾液清洗掉附在粉末上殘餘的溴，等到濾液已變成 $\text{CH}_3\text{CN}$ 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<sup>®</sup>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， $\theta$  為入射

光與樣品之間的夾角， $\lambda$  為入射光的波長， $n$  為正整數。

### 3.3.2 X 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  $\alpha$  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  $\mu_{o1s}$ 。從 Ref. 37 中可以得到

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

$\mu_{other}$ ：absorption cross section of all element except of oxygen。

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

$\mu_{o2s2p}$  : absorption cross section of 2s2p orbital of oxygen atoms ◦

$\alpha$  : 入射角 ◦

$\beta$  : 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；

$\sigma_j^2$ ：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；

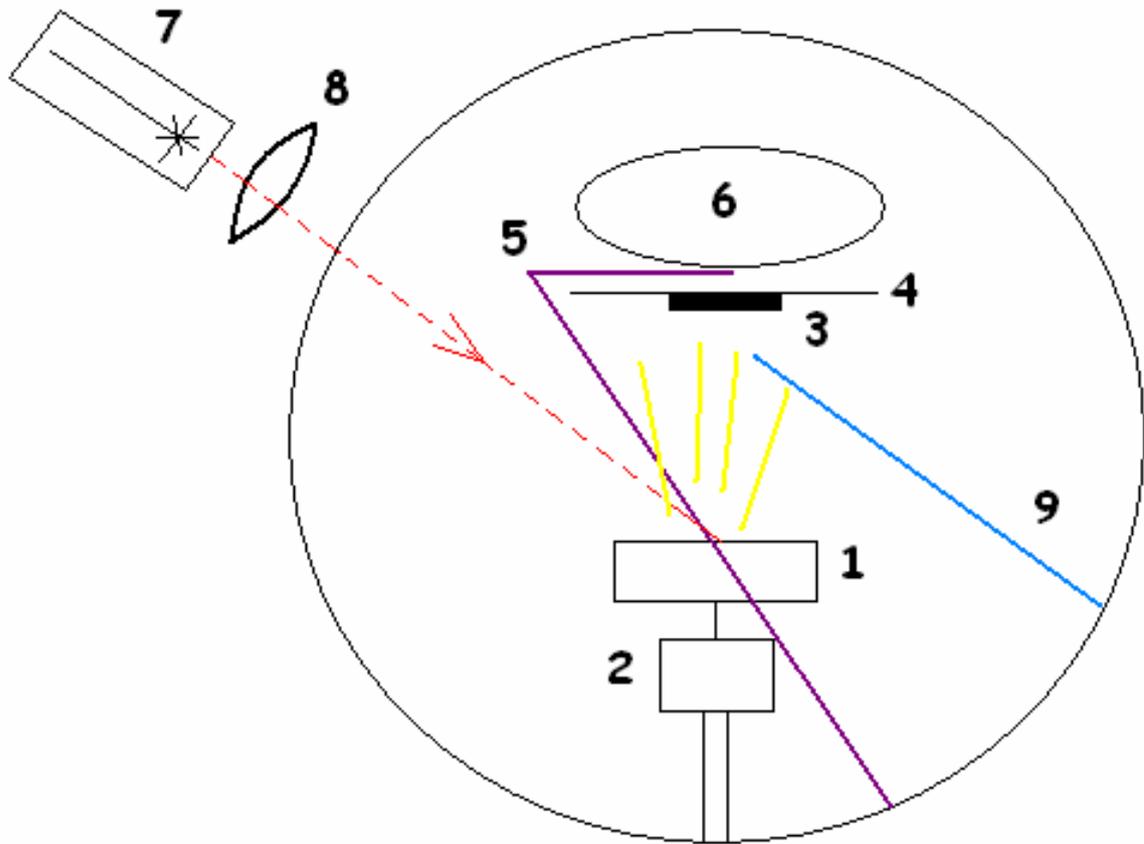
$F_j(k)$ ：原子  $j$  對光電子背向散射的振幅函數；

$\sum_j$  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  $10\text{\AA}$  以內)。

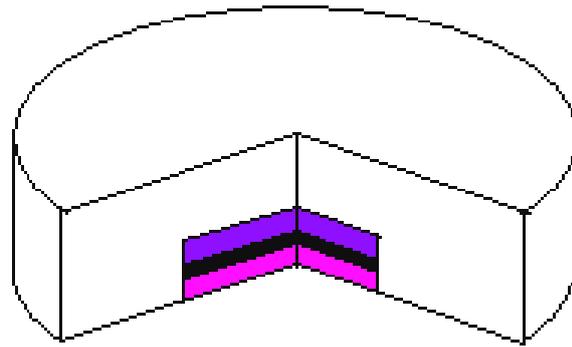
### 3.3.3(b) EXAFS 數據分析

- (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 $\mathbf{r}$ -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)

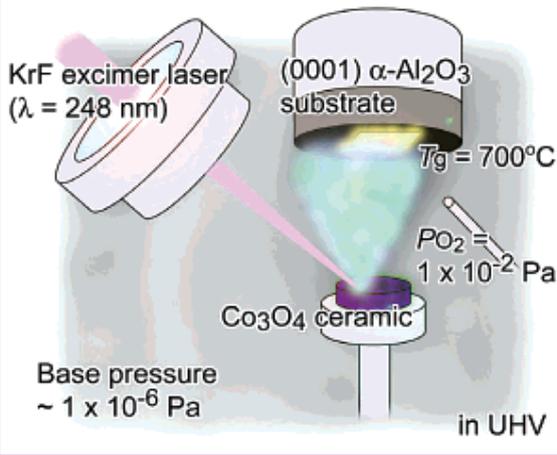
  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (111)

 Substrate (Sapphire)

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

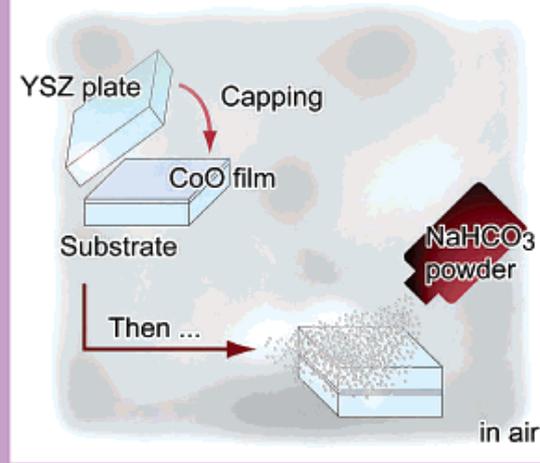


### Step 1 Pulsed-laser deposition



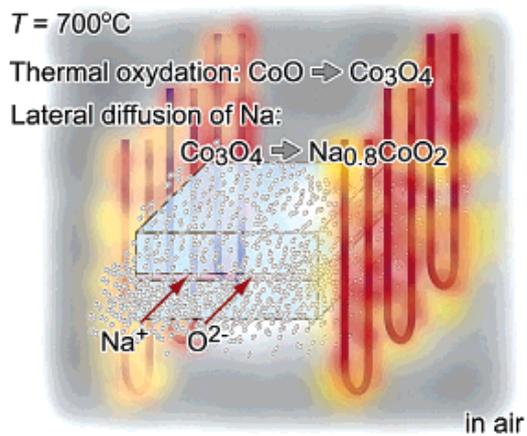
Step1: Pulsed-Laser Deposition of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  epitaxial layer  $T_{\text{substrate}}$ :  $610\sim 700^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{O}_2}$ :  $\sim 0.2 \text{ Torr}$

### Step 2 $\text{NaHCO}_3$ powder placement



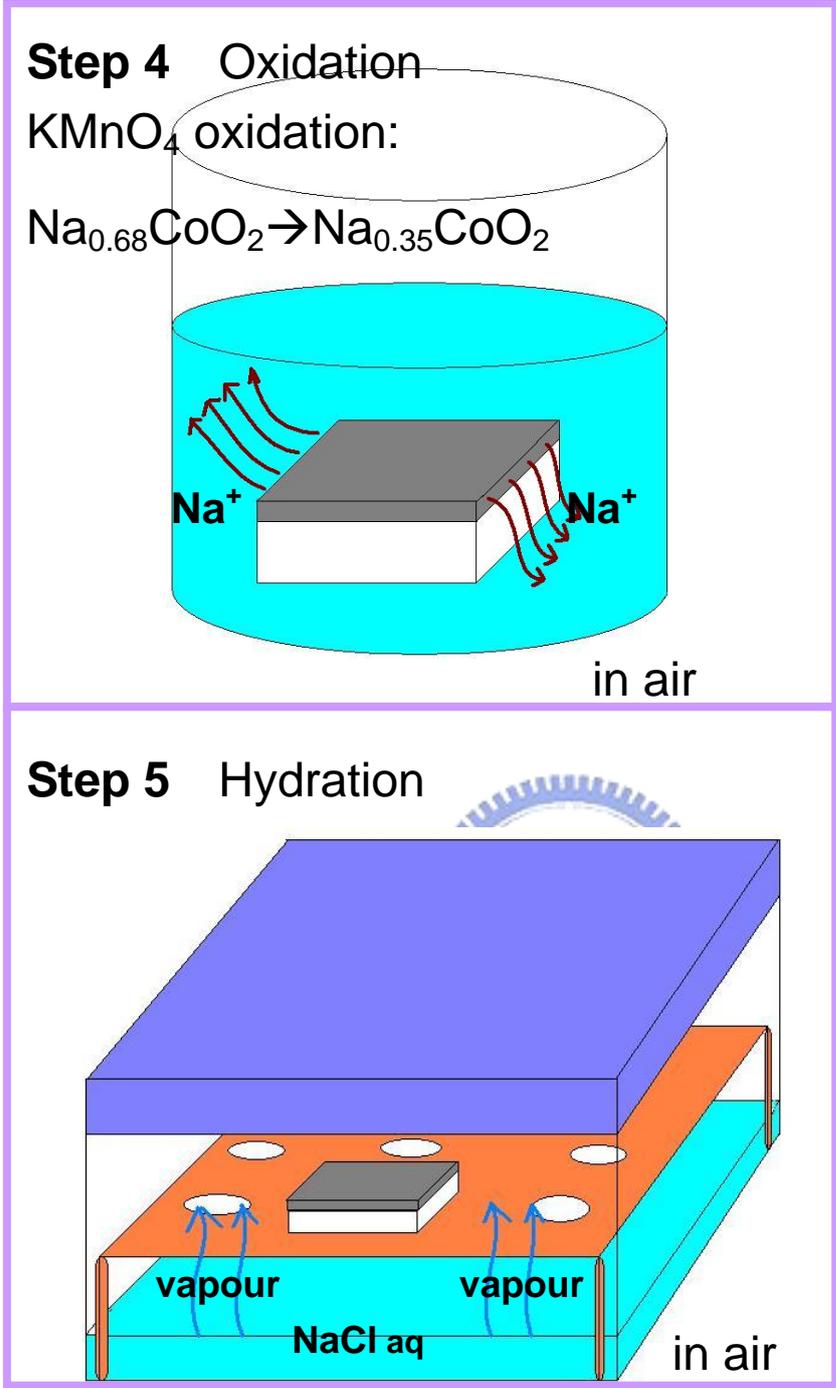
Step2: Capping:  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  substrate ; putting  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  powders on specimen.

### 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<sub>4</sub> oxidation: in a KMnO<sub>4</sub> aqueous solution (0.1g KMnO<sub>4</sub> and 250ml D.I. water or 1.09g KMnO<sub>4</sub> 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 Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> · yH<sub>2</sub>O 薄膜示意圖。

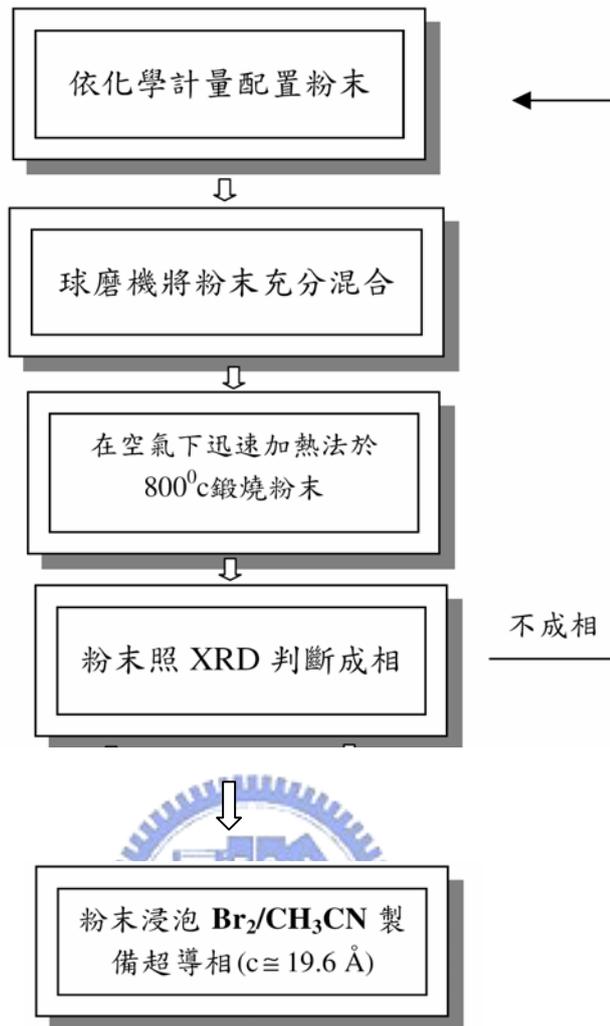


圖 3-5 粉末樣品製作流程示意圖(摘自 國立彰化師範大學物理系 廖家源 民 93 碩士論文)。

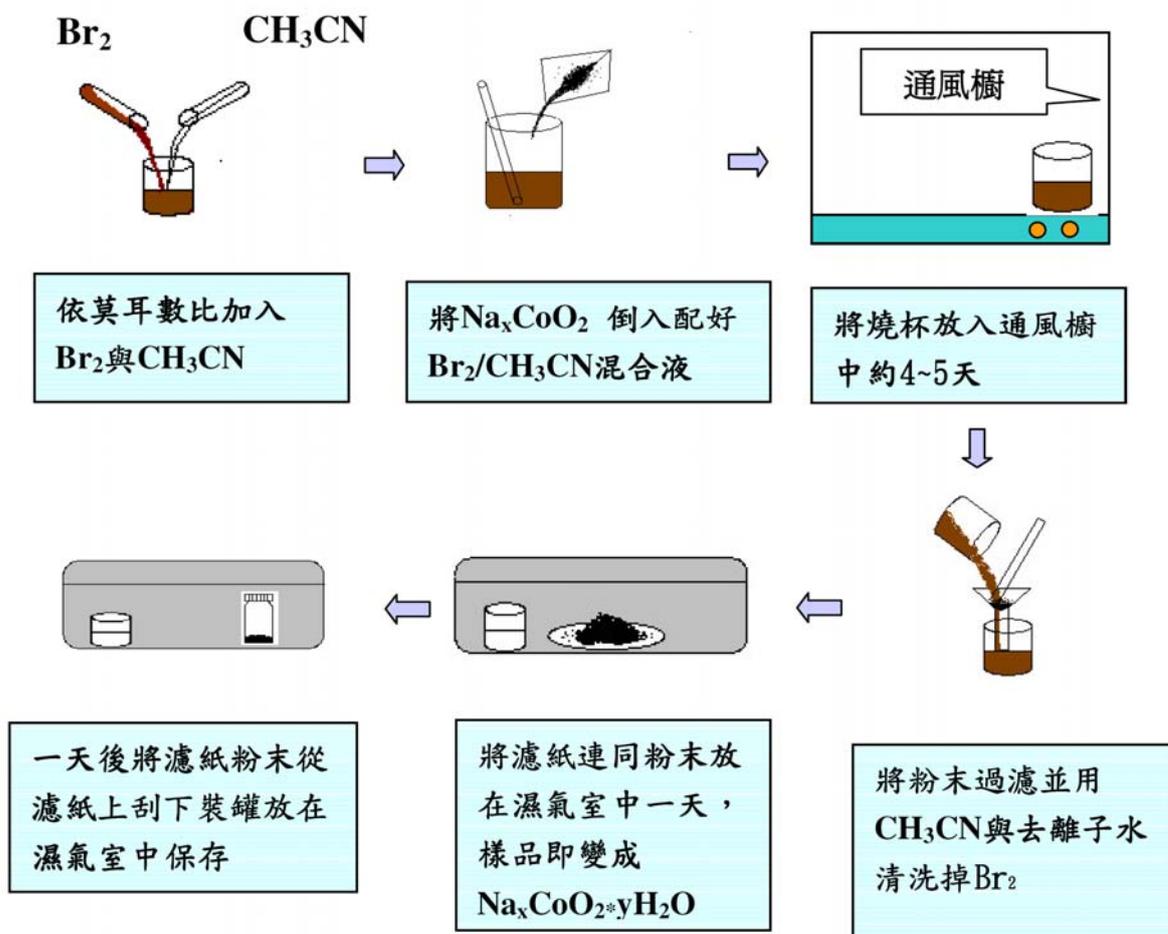
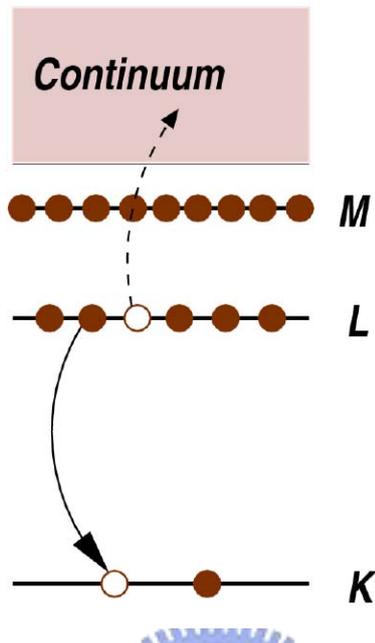


圖 3-6 以 Br<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN 溶液置備 Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> · yH<sub>2</sub>O 的流程圖(摘自 國立彰化師範大學物理系 廖家源 民 93 碩士論文)。

**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.

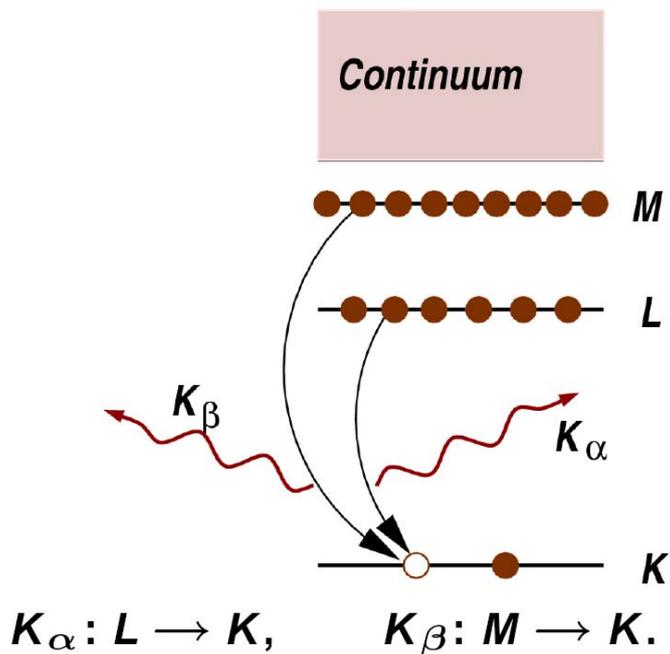
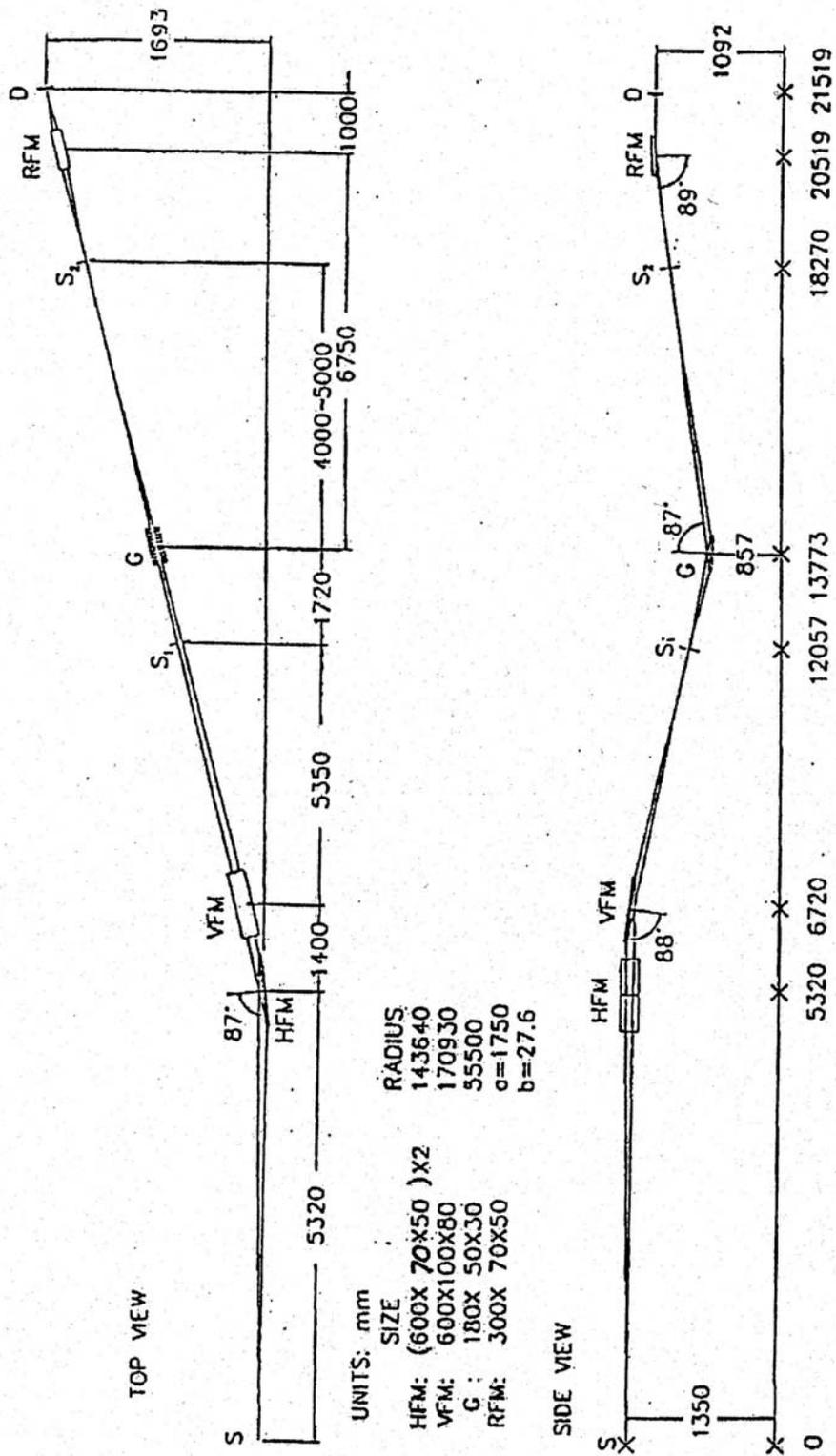


圖 3-7 X 光吸收光譜之電子及螢光產率原理圖：上圖為 X 光打入樣品激發電子躍遷使電子至連續態；下圖為 X 光打入樣品激發內層電子躍遷至空軌域，外層電子掉至內層電洞，因而產生螢光。



The sketch for the 6m HSGM (High energy Spherical Grating Monochromator). S is the source. HFM, VFM are spherical mirrors. S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> 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。

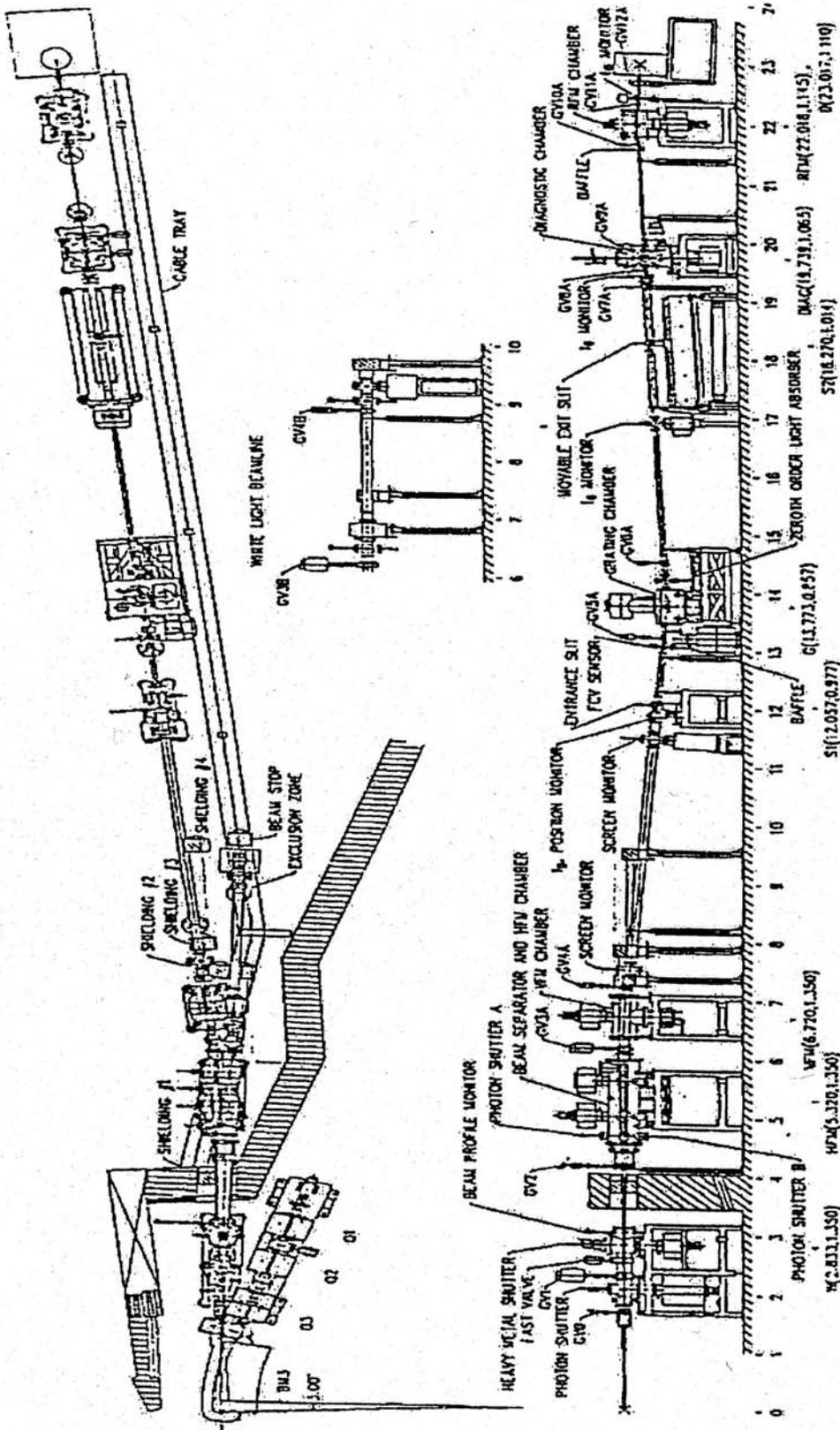


圖 3-9 6m HSGM 儀器配置圖。

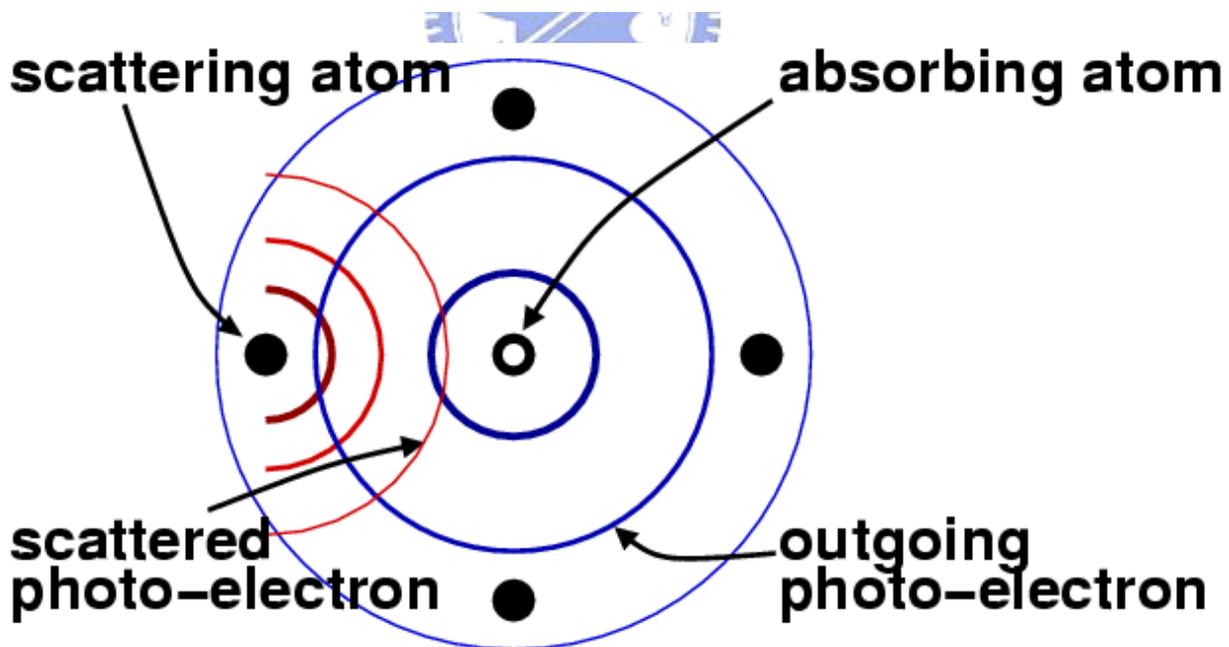
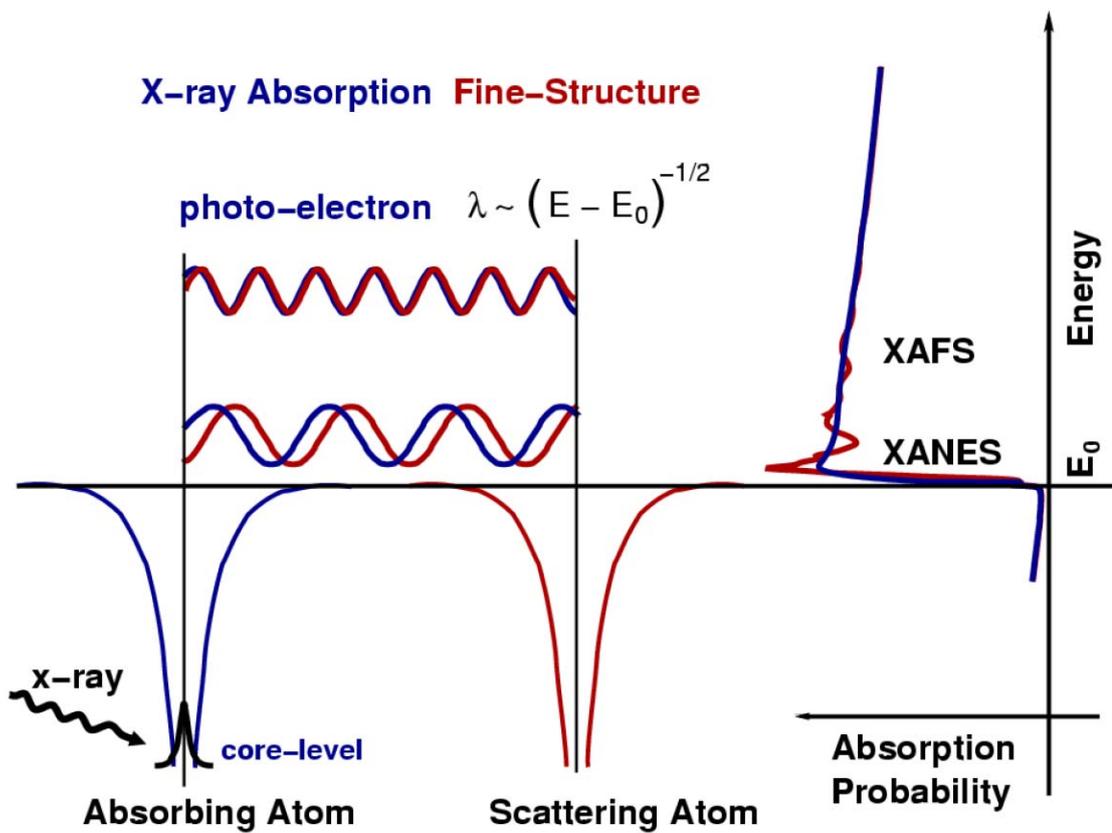


圖 3-10 EXAFS 原理示意圖。

## 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。

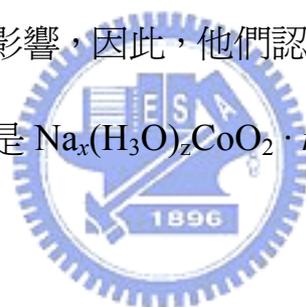
### 4.2 材料特性分析

## 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  $\text{H}_3\text{O}^+$ ，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  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  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  $\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ (AH-  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ )、及去部分鈉且含超導雙層水的  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ (BLH-  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ )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<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> 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<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub>O 分子進入 AH-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> 結構形成 BLH-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> 結構，那麼鈉的含量應該不會改變；二、BLH-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> 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 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> 的影響，因此，他們認為 BLH-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> 的化學式不是 Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> · yH<sub>2</sub>O，而應該是 Na<sub>x</sub>(H<sub>3</sub>O)<sub>z</sub>CoO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O，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<sub>0.7</sub>CoO<sub>2</sub> 粉末、Na<sub>0.35</sub>CoO<sub>2</sub> · 1.4H<sub>2</sub>O 粉末(由國立彰化師範大學 劉嘉吉老師提供)、以及 Na<sub>0.35</sub>CoO<sub>2</sub> · 0.7H<sub>2</sub>O 粉末(將 Na<sub>0.35</sub>CoO<sub>2</sub> · 1.4H<sub>2</sub>O 置於 ~10<sup>-7</sup> 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<sub>0.35</sub>CoO<sub>2</sub> · yH<sub>2</sub>O 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<sub>0.3</sub>CoO<sub>2</sub>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<sub>0.3</sub>CoO<sub>2</sub>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(Co<sup>2+</sup>)、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(Co<sup>2.67+</sup>)、Na<sub>0.7</sub>CoO<sub>2</sub>(Co<sup>3.3+</sup>)、以及Na<sub>0.3</sub>CoO<sub>2</sub>(Co<sup>3.7+</sup>)，因此，當我們把Na<sub>0.35</sub>CoO<sub>2</sub>·0.7H<sub>2</sub>O、Na<sub>0.35</sub>CoO<sub>2</sub>·1.4H<sub>2</sub>O 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<sub>0.35</sub>CoO<sub>2</sub>·0.7H<sub>2</sub>O及Na<sub>0.35</sub>CoO<sub>2</sub>·1.4H<sub>2</sub>O鈷的價數低於Ref. 18的Na<sub>0.3</sub>CoO<sub>2</sub>。當我們更進一步研究Na<sub>0.7</sub>CoO<sub>2</sub>、Na<sub>0.35</sub>CoO<sub>2</sub>·0.7H<sub>2</sub>O、Na<sub>0.35</sub>CoO<sub>2</sub>·1.4H<sub>2</sub>O粉末、以及Ref. 18的Na<sub>0.3</sub>CoO<sub>2</sub>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<sub>0.35</sub>CoO<sub>2</sub>·0.7H<sub>2</sub>O與Na<sub>0.35</sub>CoO<sub>2</sub>·1.4H<sub>2</sub>O鈷的價數低於Ref. 18的Na<sub>0.3</sub>CoO<sub>2</sub>，與引用Ref. 18的圖4-4(b)的結果不同；從圖4-4(b) Na<sub>0.3</sub>CoO<sub>2</sub>·*y*H<sub>2</sub>O，*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<sub>0.3</sub>CoO<sub>2</sub>·*y*H<sub>2</sub>O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<sub>0.7</sub>CoO<sub>2</sub>、Na<sub>0.35</sub>CoO<sub>2</sub>·0.7H<sub>2</sub>O、Na<sub>0.35</sub>CoO<sub>2</sub>·1.4H<sub>2</sub>O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 $\text{NaCoO}_2$ 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 $\text{NaCoO}_2$ 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( $\text{H}_3\text{O}^+$ )，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( $\chi$ )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- $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ 的擬合結果與Ref. 41及42之中子繞射結果不同；在AH- $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ 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<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>中，鈷氧鍵長分別為1.8744(9) Å與1.872(2) Å。我們的Na<sub>0.7</sub>CoO<sub>2</sub>鈷氧鍵長與Ref.41及42之AH-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>結果差不多，為1.9030 Å；但我們的BLH-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>之鈷氧鍵長卻為1.8946 Å，而我們的MLH-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>之鈷氧鍵長為1.8939 Å。

在Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>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(Co<sup>2+</sup>)之鈷氧鍵長大於LiCoO<sub>2</sub>(Co<sup>3+</sup>)之鈷氧鍵長，而LiCoO<sub>2</sub>(Co<sup>3+</sup>)之鈷氧鍵長大於Na<sub>0.7</sub>CoO<sub>2</sub> (Co<sup>3.3+</sup>)之鈷氧鍵長。如此推斷，在我們的MLH-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>及BLH-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>樣品當中，由於正離子(例如H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>)的影響，使得MLH-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>及BLH-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>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(Co<sup>2+</sup>)、LiCoO<sub>2</sub>(Co<sup>3+</sup>)、Na<sub>0.7</sub>CoO<sub>2</sub> (Co<sup>3.3+</sup>)、及MLH-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>與BLH-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>。

在MLH-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>、BLH-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>、及Na<sub>0.7</sub>CoO<sub>2</sub>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LiCoO<sub>2</sub>來決定此因子：在LiCoO<sub>2</sub>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ABX<sub>2</sub>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<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>、

BLH- $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ 、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- $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ 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： $\text{H}_3\text{O}^+$ )。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來確定各個含水鈉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 $\text{H}_3\text{O}^+$ 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 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ 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 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  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 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ 薄膜有一突起的光譜訊號，如圖4-23，我們首先推測可能是 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 或是CoO所造成的光譜訊號，但從 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 的光譜看起來並不是造成這個突起(531eV~533eV)訊號的因素，因 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 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 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 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 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 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 $\text{Co}^{2+}$ 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 $\text{Co}^{2+}$ 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， $\text{CoO}_2$ 層與 $\text{CoO}_2$ 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 $\Gamma$ -M或 $\Gamma$ -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- $\text{Na}_x\text{CoO}_2$	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- $\text{Na}_x\text{CoO}_2$	6.30(1)	48.0(1)	0.337(1)	+3.43(1)
	6.54(3)	48.0(1)	0.349(2)	+3.42(1)

<sup>a</sup> 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

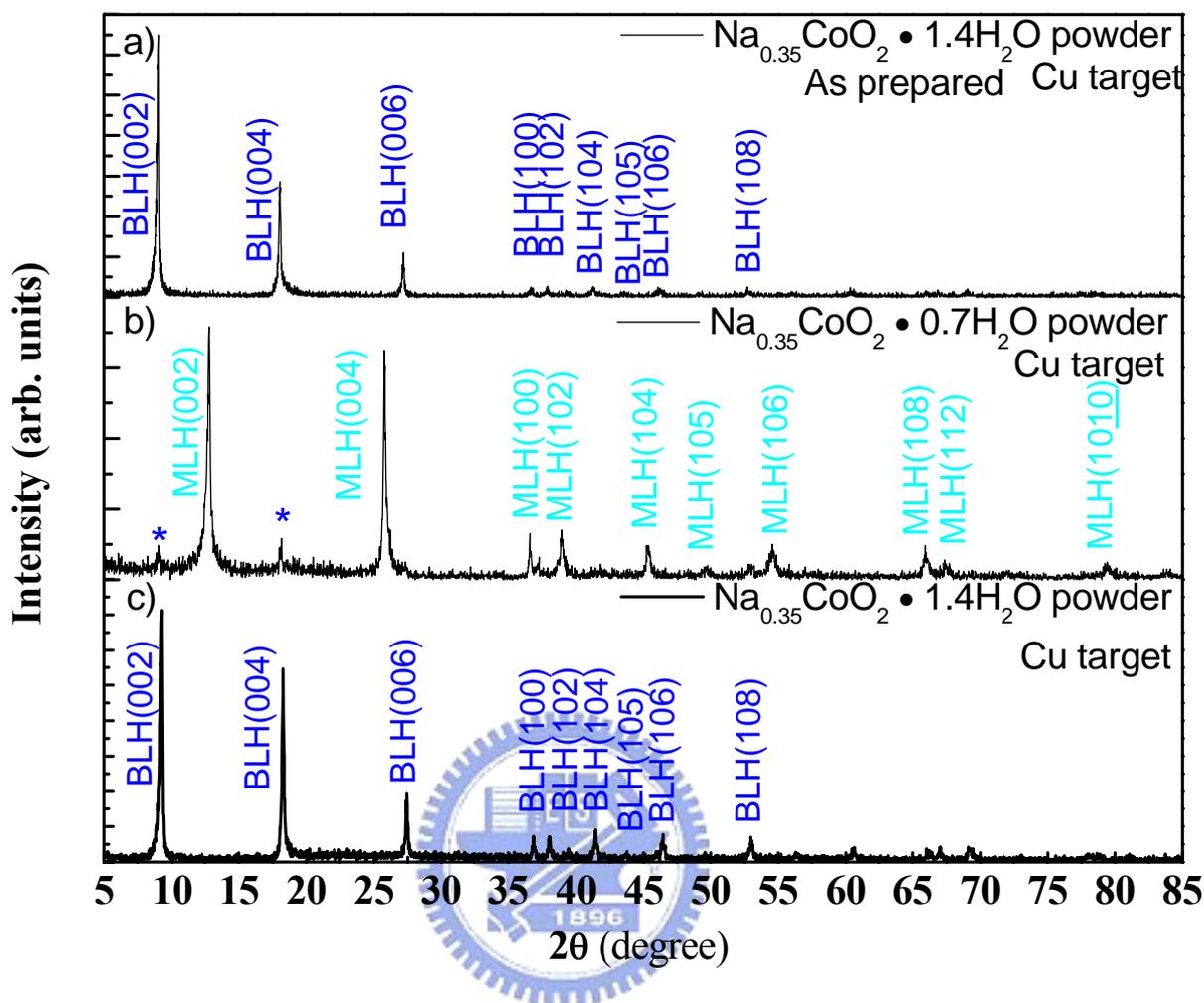


圖4-1 X-ray繞射圖(皆為銅靶之X-ray繞射圖) a) 為製備成 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 的全水相 b) 絕大部分為 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 的半水相，仍有(002)及(004) $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 的全水相； c) 於儀器解析度內皆呈現 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot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

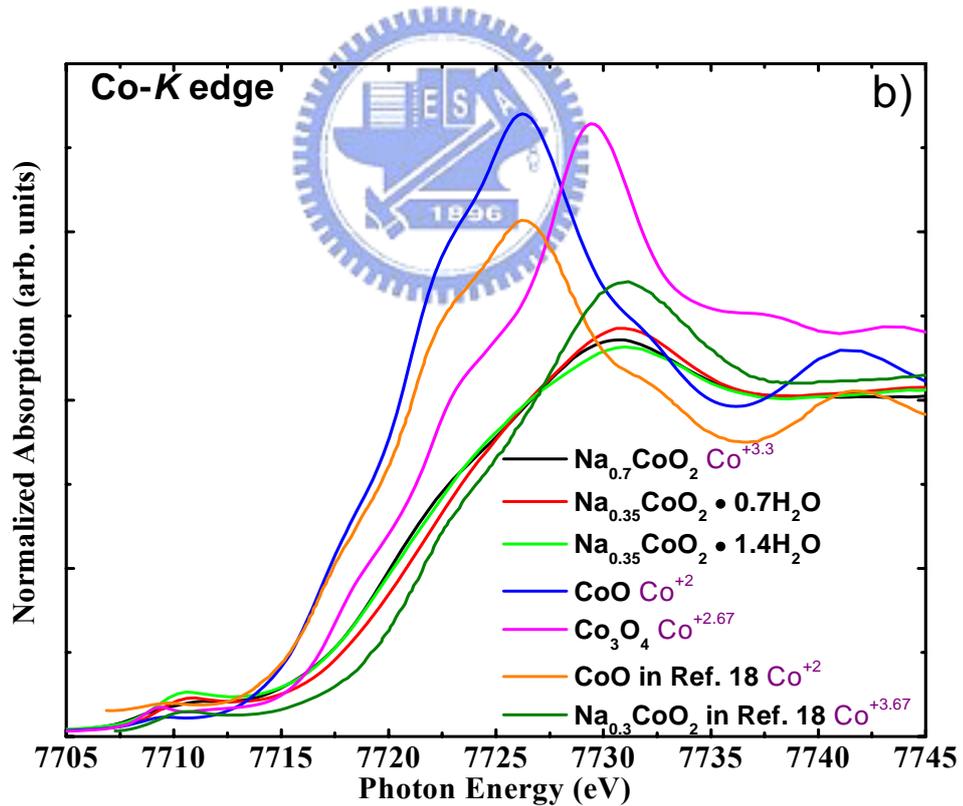
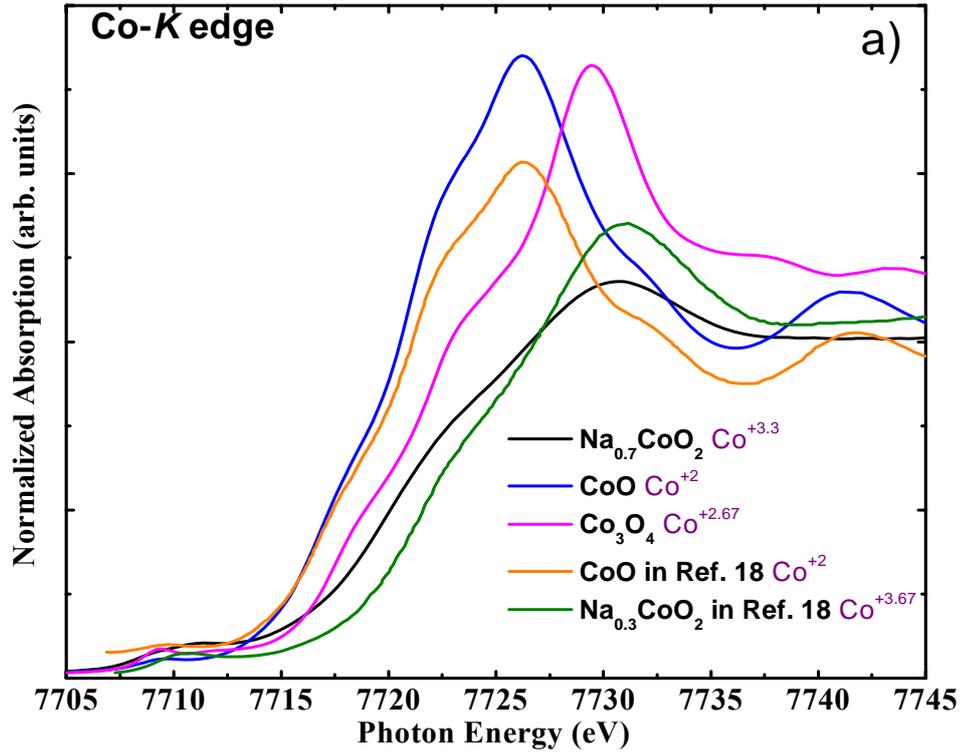


圖4-2  $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 粉末、 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 粉末、 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 粉末、標準樣品 $\text{CoO}$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、Ref. 18中的 $\text{CoO}$ 、以及Ref. 18中的 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$  在室溫下， $\text{Co K-edge}$ 的X光吸收光譜(螢光)。顯示7705eV~7745eV部分光譜。

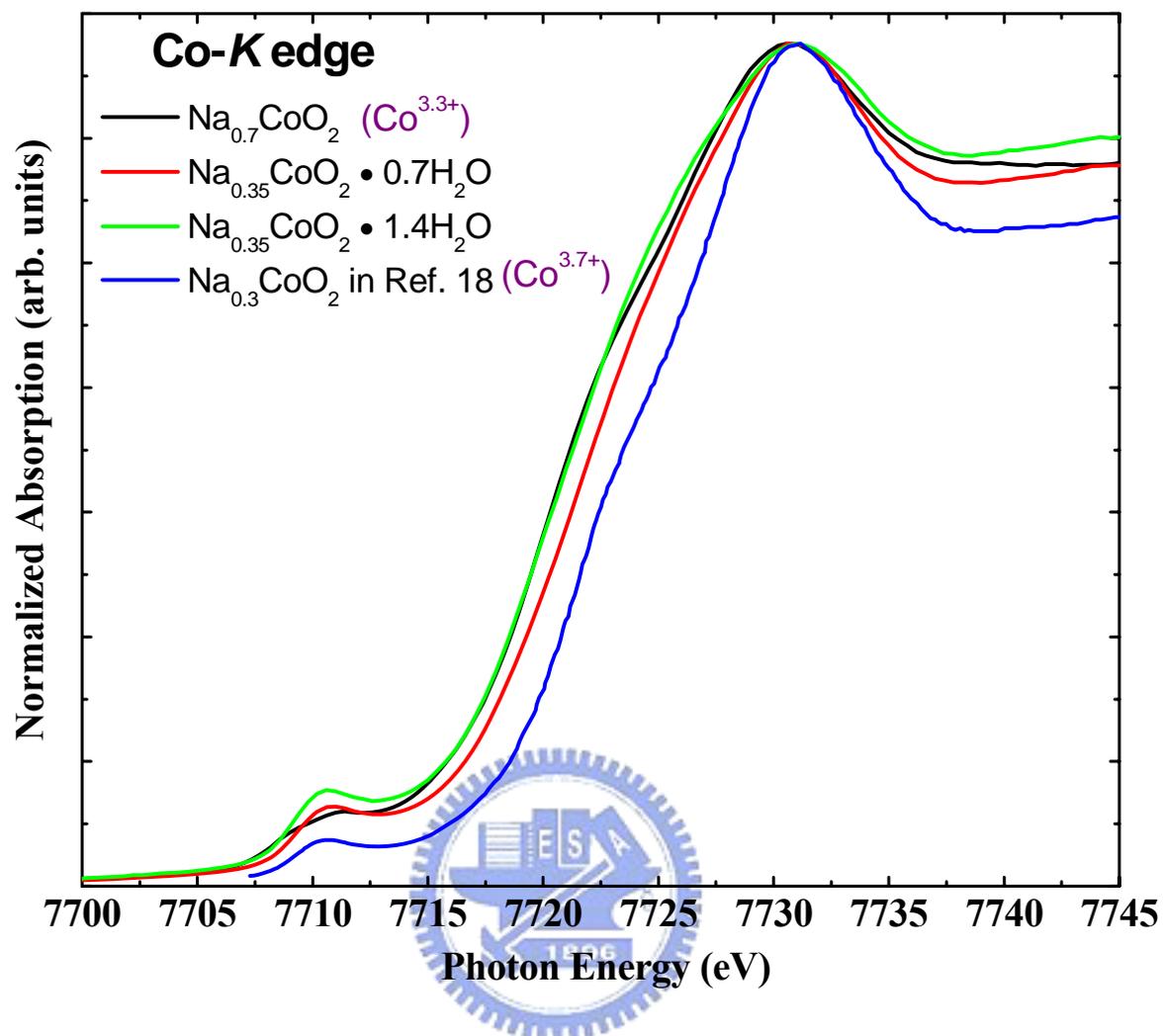
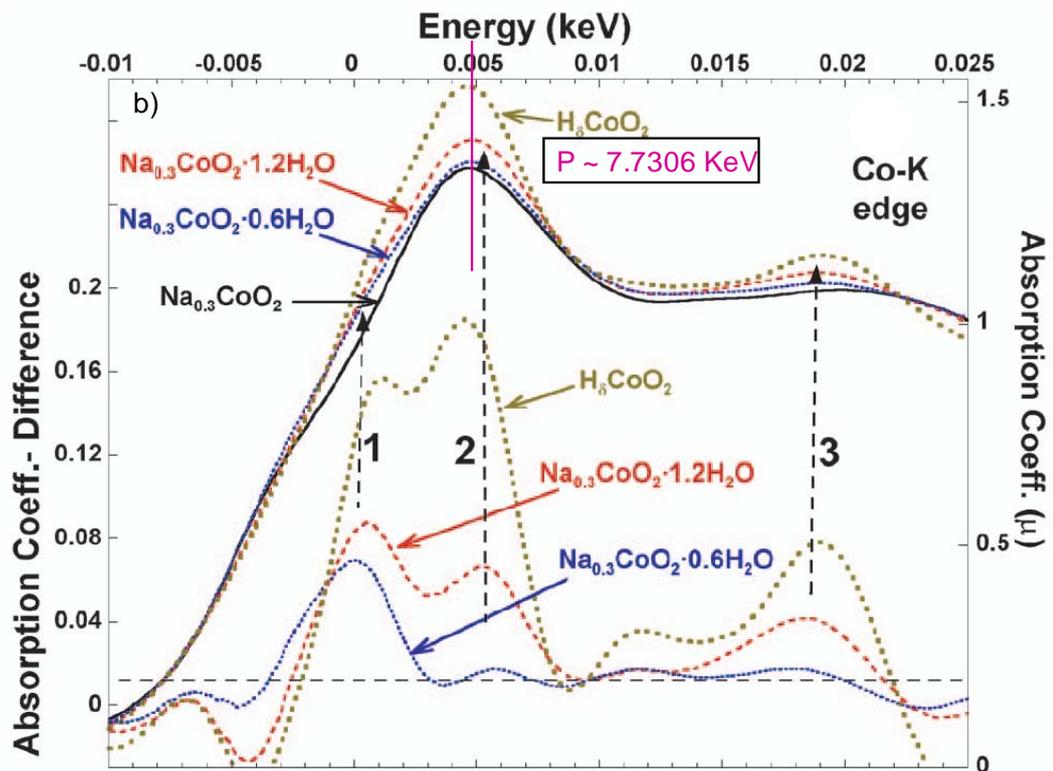
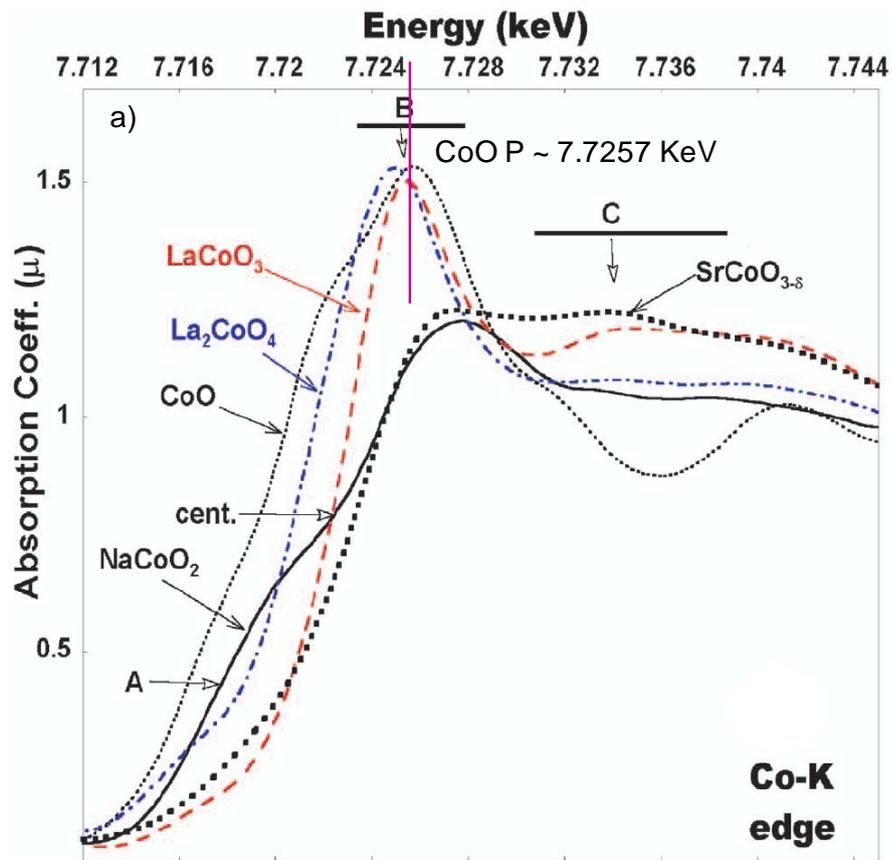


圖4-3 Co K-edge的X吸收光譜(螢光)；將 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 粉末、 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 粉末、 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 粉末、以及Ref. 18中的 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ 於主峰處歸一化。



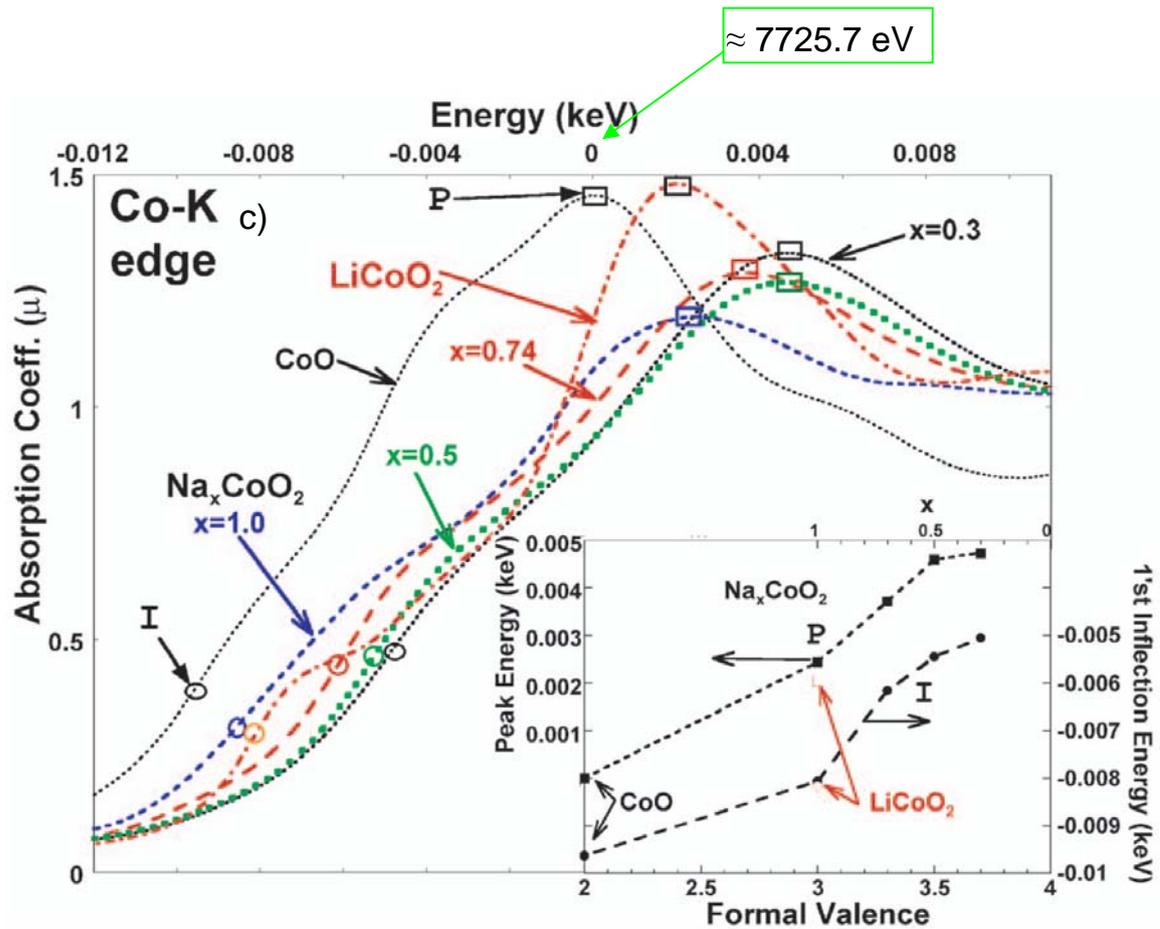


圖4-4 從Ref. 18, Co K-edge的X光吸收光譜 a)包含標準樣品CoO、 $\text{NaCoO}_2$ ……等樣品 b)橫軸能量以圖a)中標準樣品CoO的主峰值為“0” c)標準樣品隨鈷價數變化吸收邊緣能量偏移。

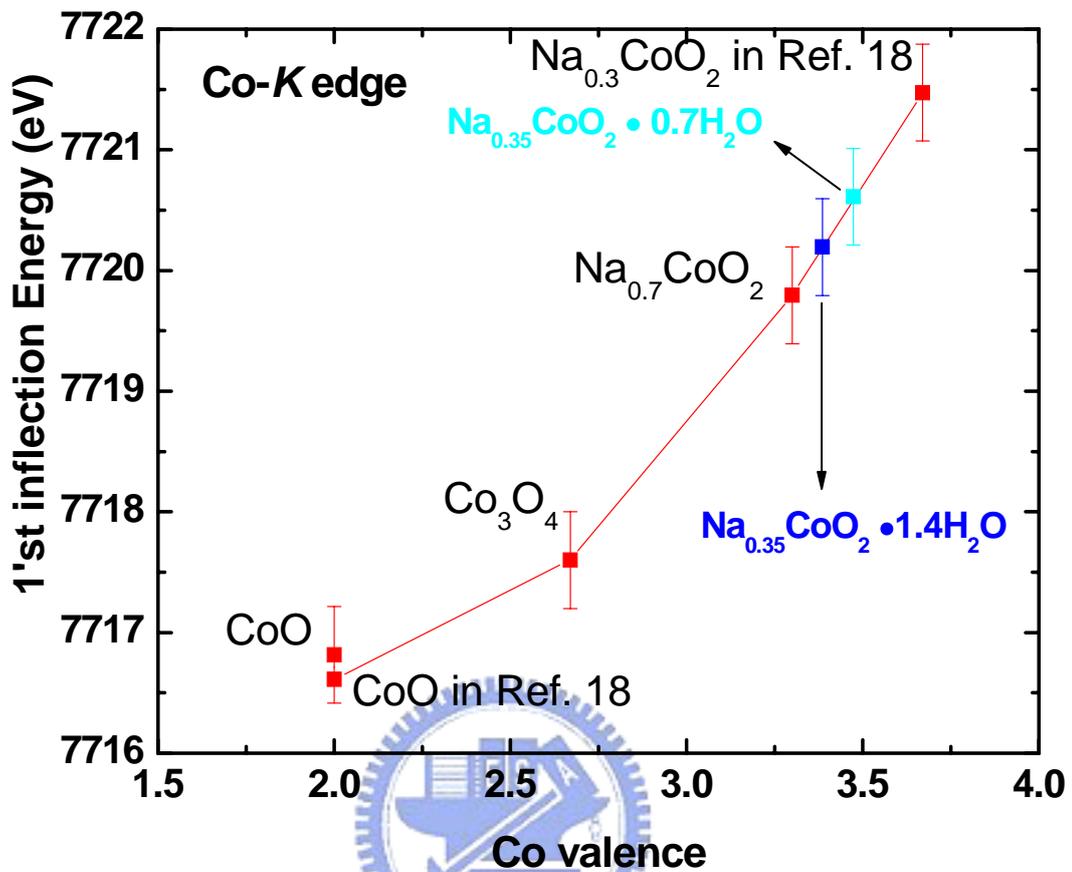


圖4-5 反曲點能量與鈷價數關係圖；我們將圖4-2之吸收邊緣微分，利用其反曲點來作為判別鈷價數與光子能量偏移的依據。

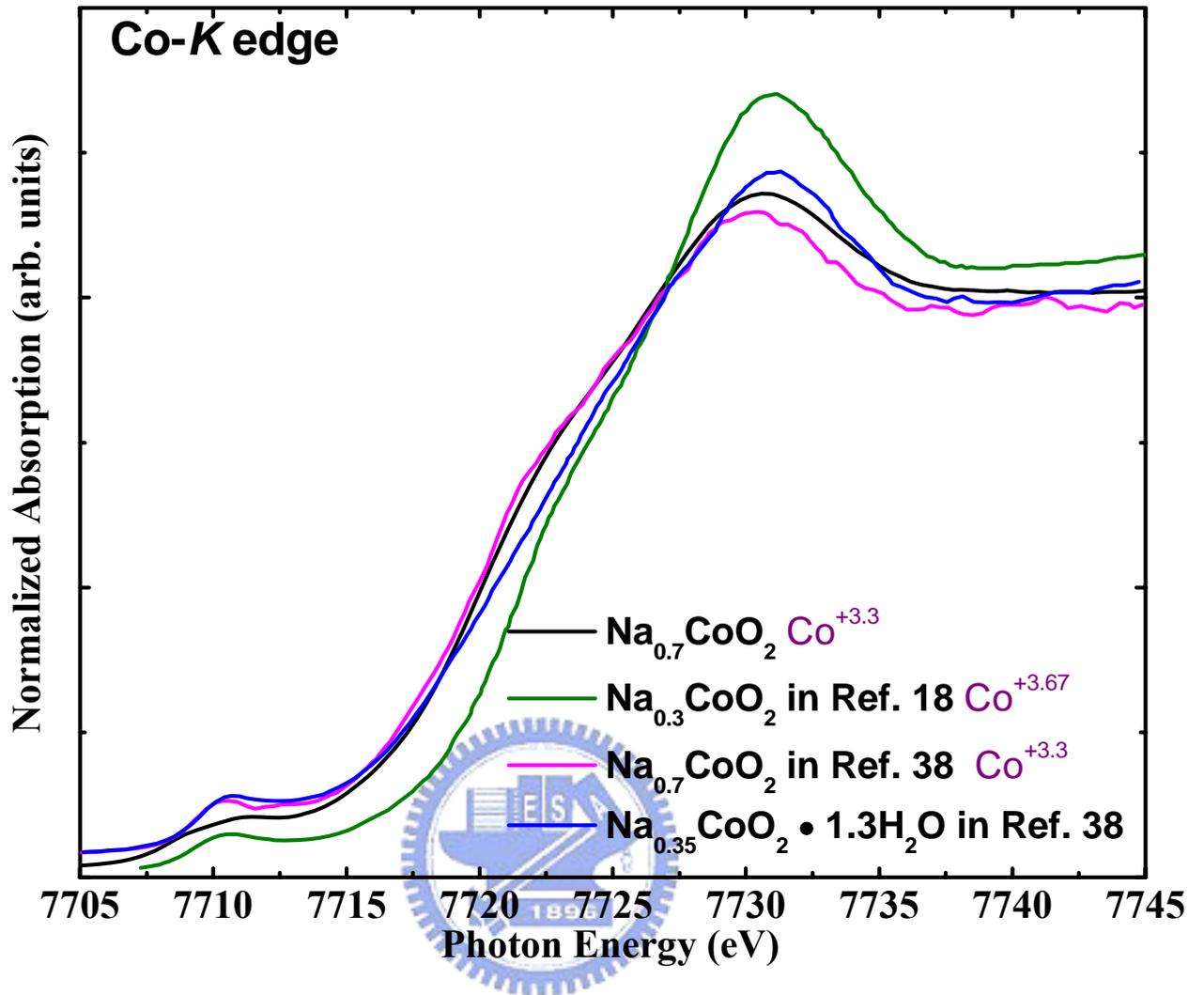


圖4-6 Co K-edge的X光吸收光譜(螢光)，將 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 粉末與Ref. 18中的 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ 、Ref. 38中的 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 以及Ref. 38中的 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ 比較。

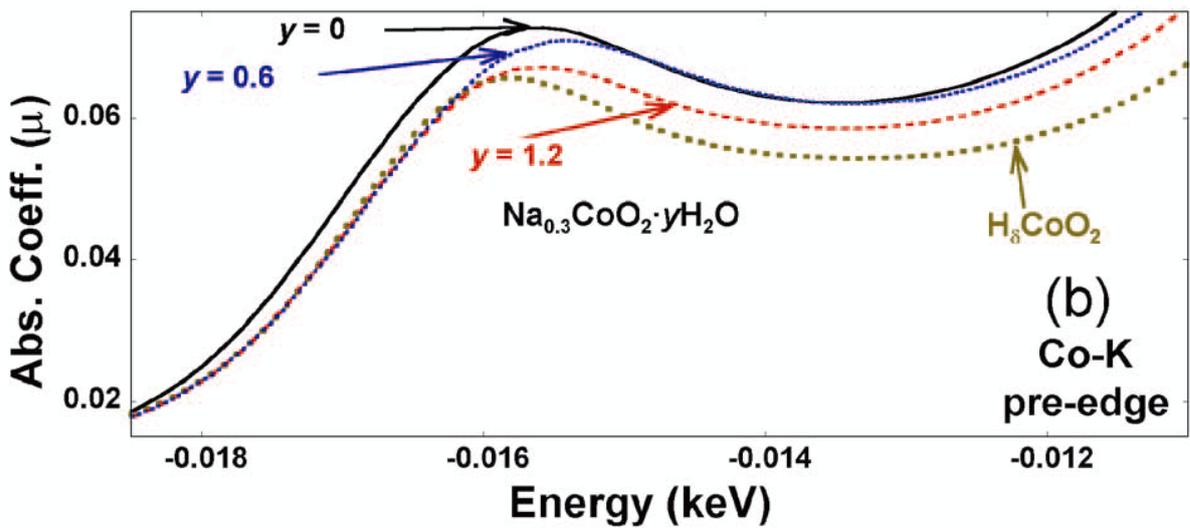
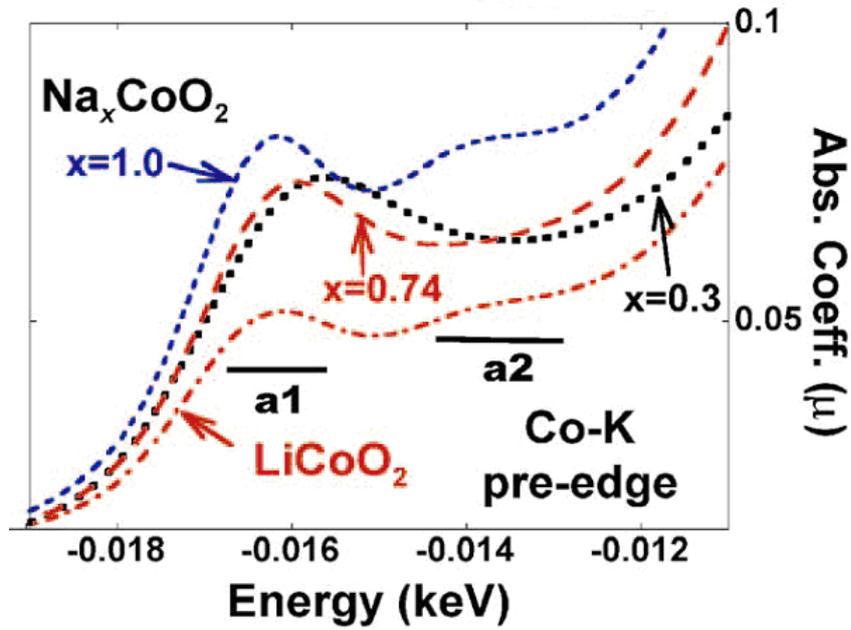


圖4-7 引用Ref. 18，橫軸能量以圖4-17 a)中標準樣品CoO的主峰值為”0”。上圖為NaCoO<sub>2</sub>、Na<sub>0.74</sub>CoO<sub>2</sub>、Na<sub>0.3</sub>CoO<sub>2</sub>、以及LiCoO<sub>2</sub>的Co K-preedge的X光吸收光譜。下圖為Na<sub>0.3</sub>CoO<sub>2</sub>、Na<sub>0.3</sub>CoO<sub>2</sub>·0.6H<sub>2</sub>O粉末、Na<sub>0.3</sub>CoO<sub>2</sub>·1.2H<sub>2</sub>O。

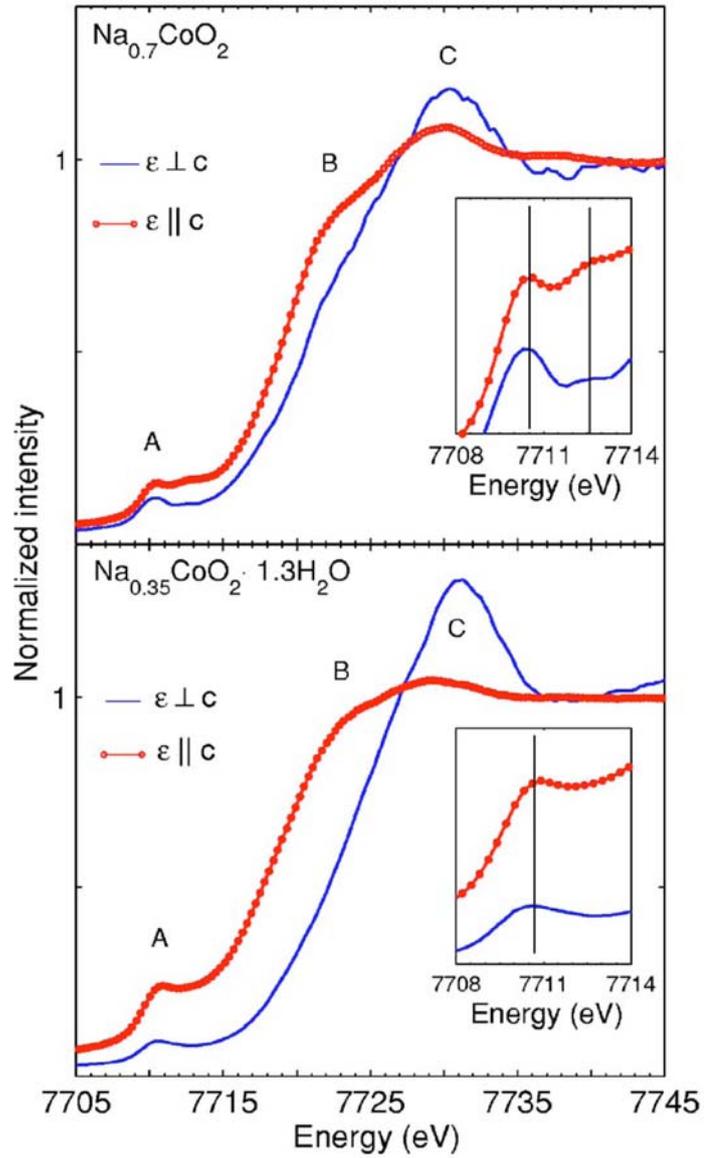


圖4-8 引用Ref. 38，上圖為 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 入射光電場與c軸垂直與平行的Co K-edge吸收光譜；下圖為 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ 入射光電場與c軸垂直與平行的Co K-edge 吸收光譜。

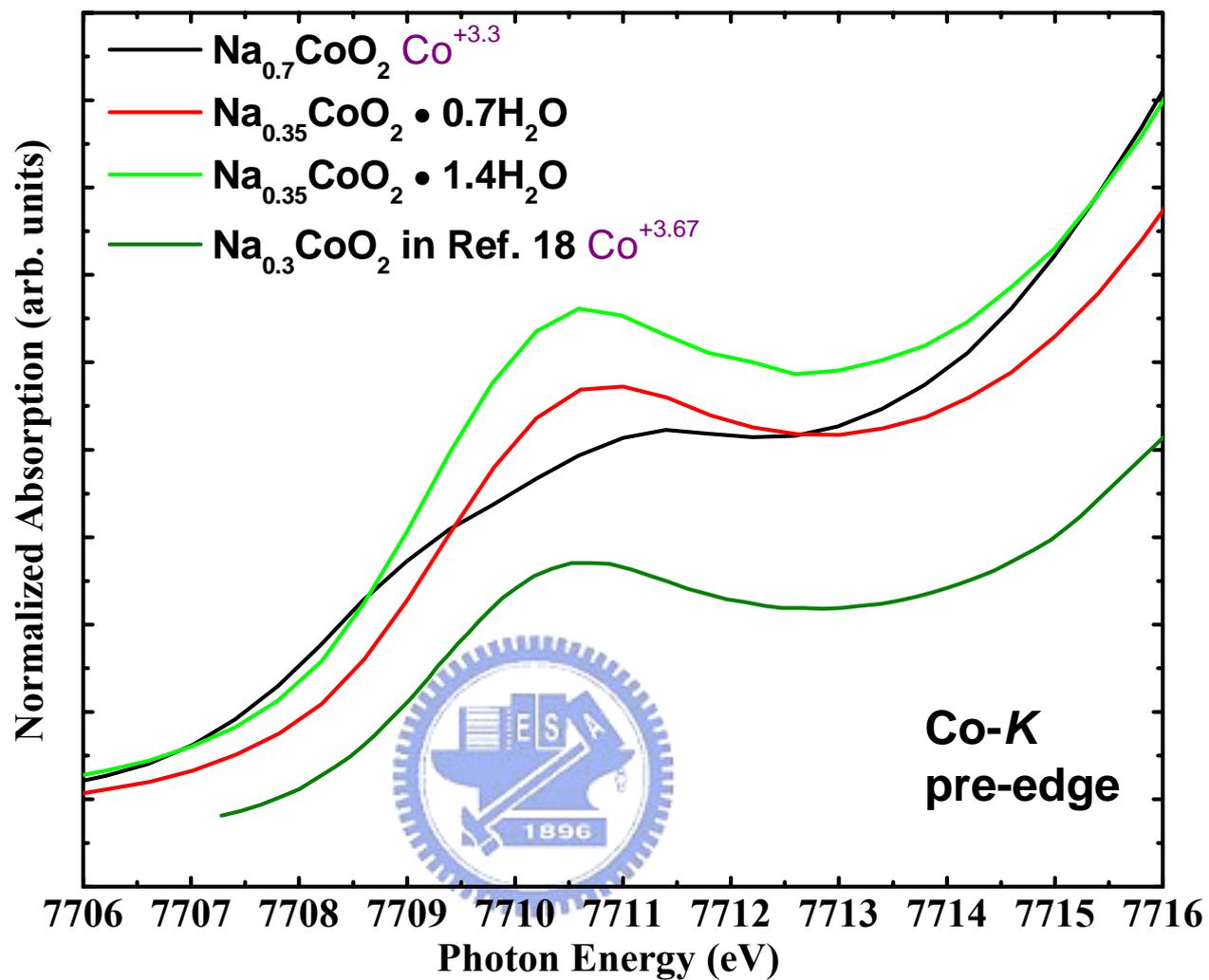


圖4-9  $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 粉末、 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 粉末、 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 粉末、以及Ref. 18 中的 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$  Co K-preedge 吸收光譜(螢光)。

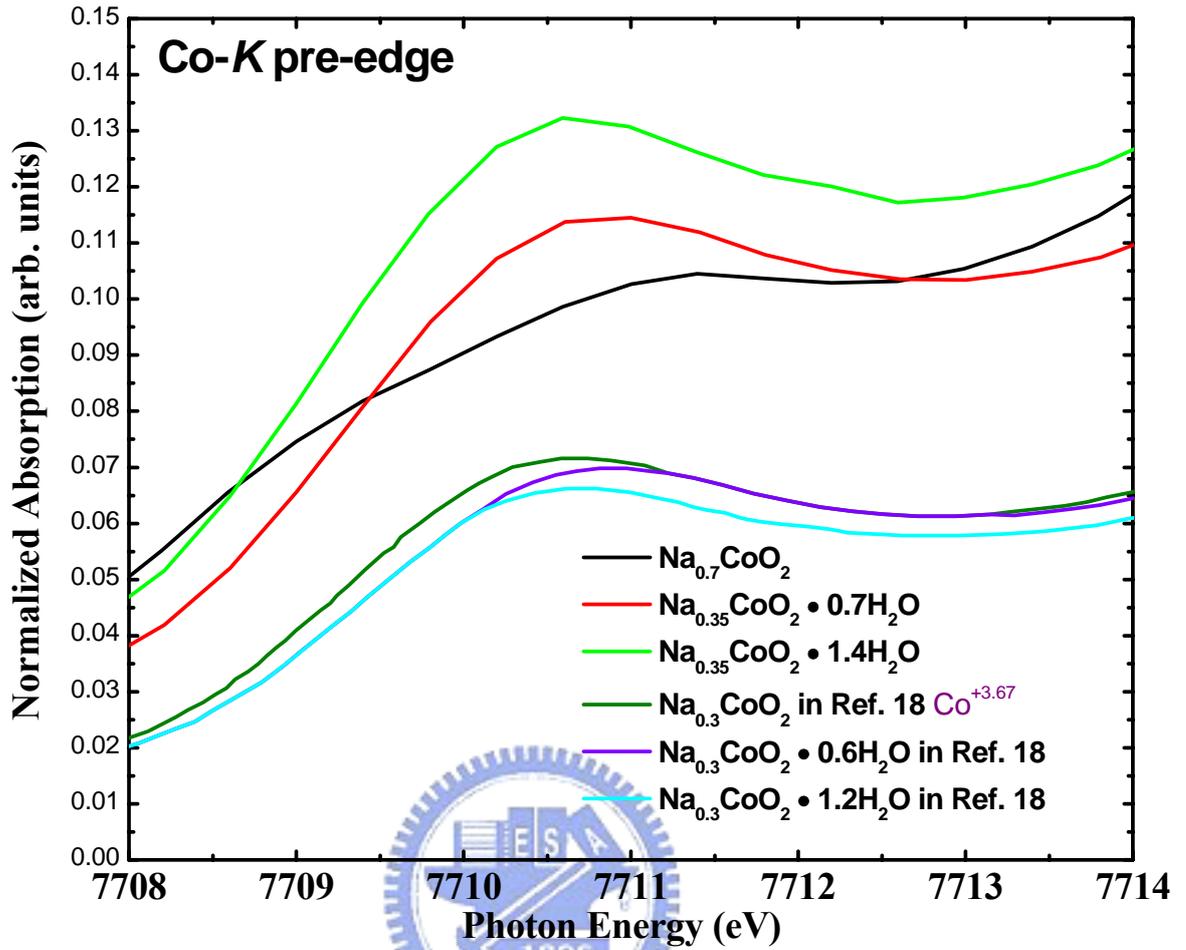


圖4-10  $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 粉末、 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 粉末、 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 粉末、以及Ref. 18 中  $y = 0, 0.6, 1.2$ 的 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 之Co K-preedge 吸收光譜(螢光)。

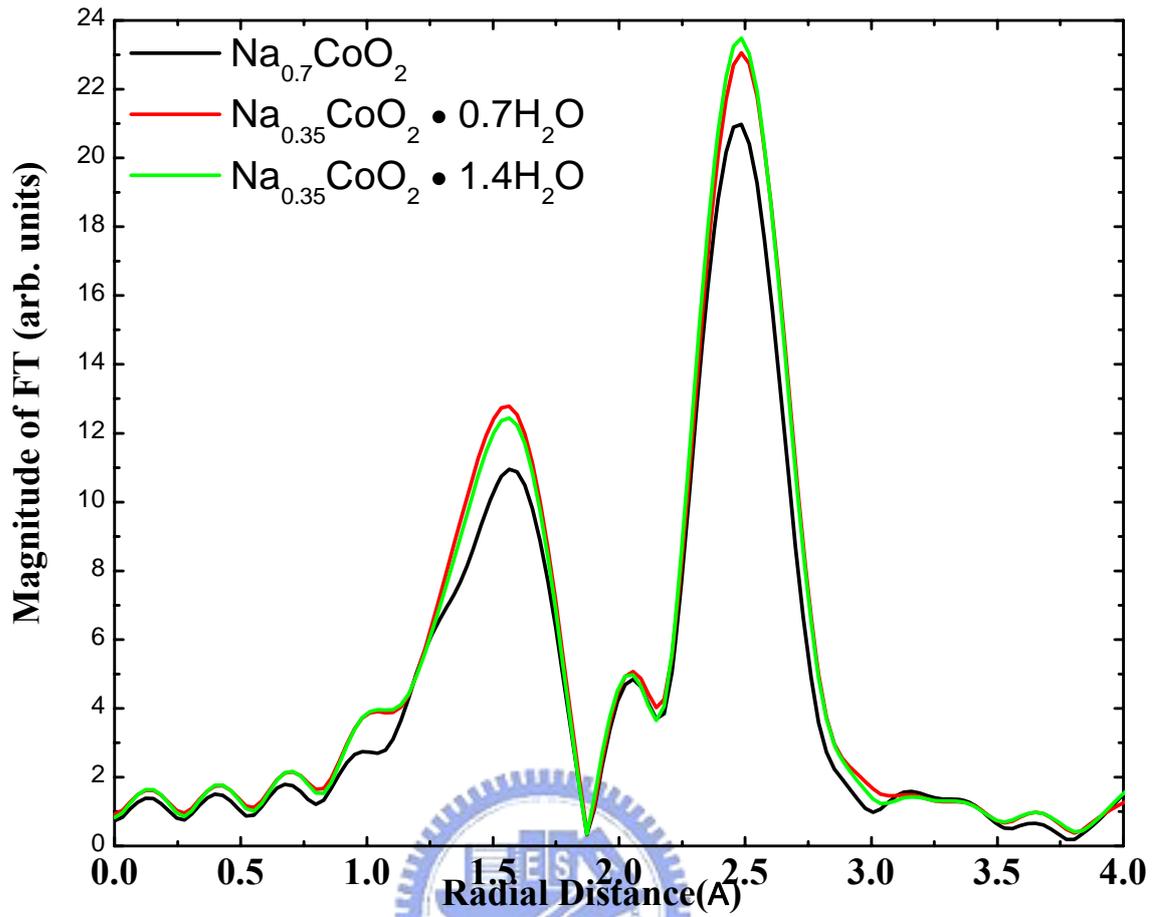


圖4-11 Co *K*-edge的XEFAS數據( $\chi$ )做 $k$ 加權及傅立葉轉換，得到 $r$ -space之radial distribution function(沒有相位校正)。

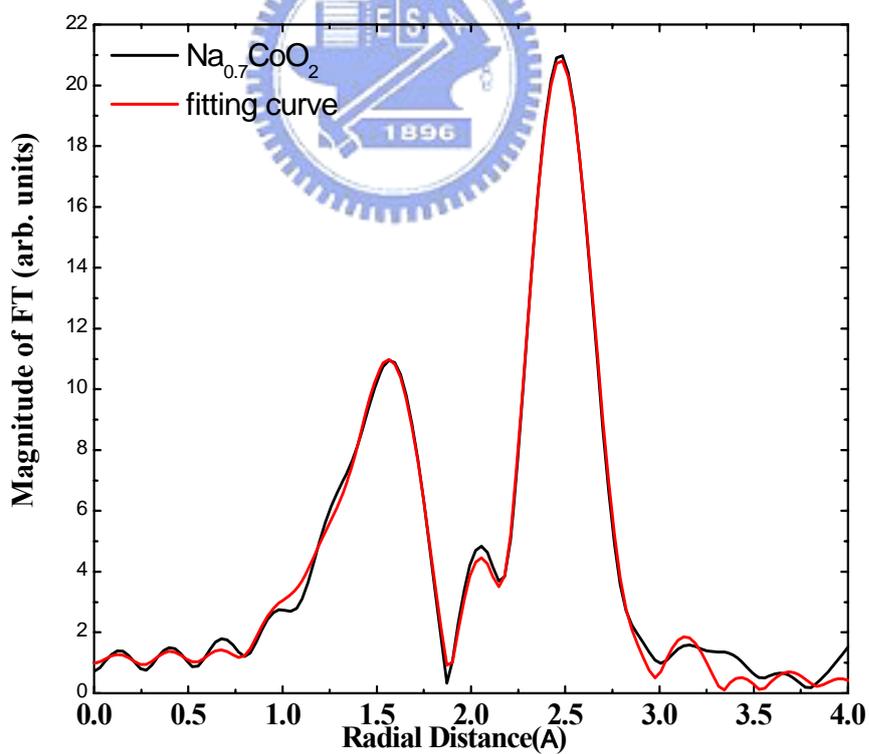
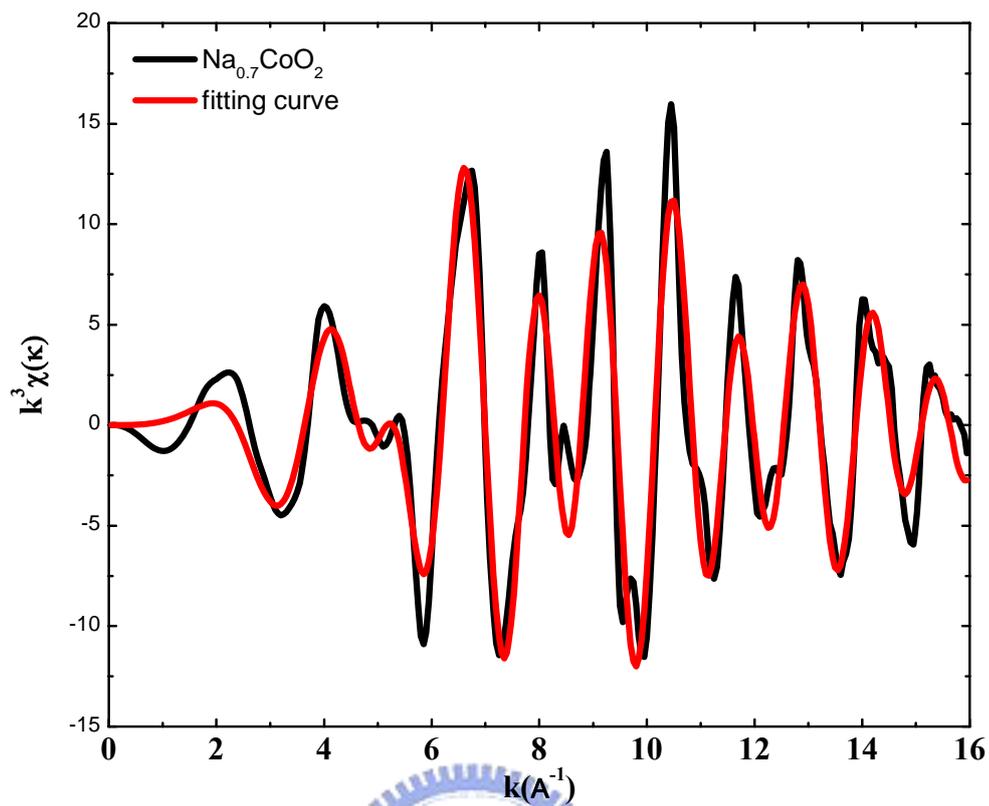


圖4-12 Na<sub>0.7</sub>CoO<sub>2</sub>的 $k^3\chi$ 以及其傅立葉轉換後實驗值與理論擬合的比較。

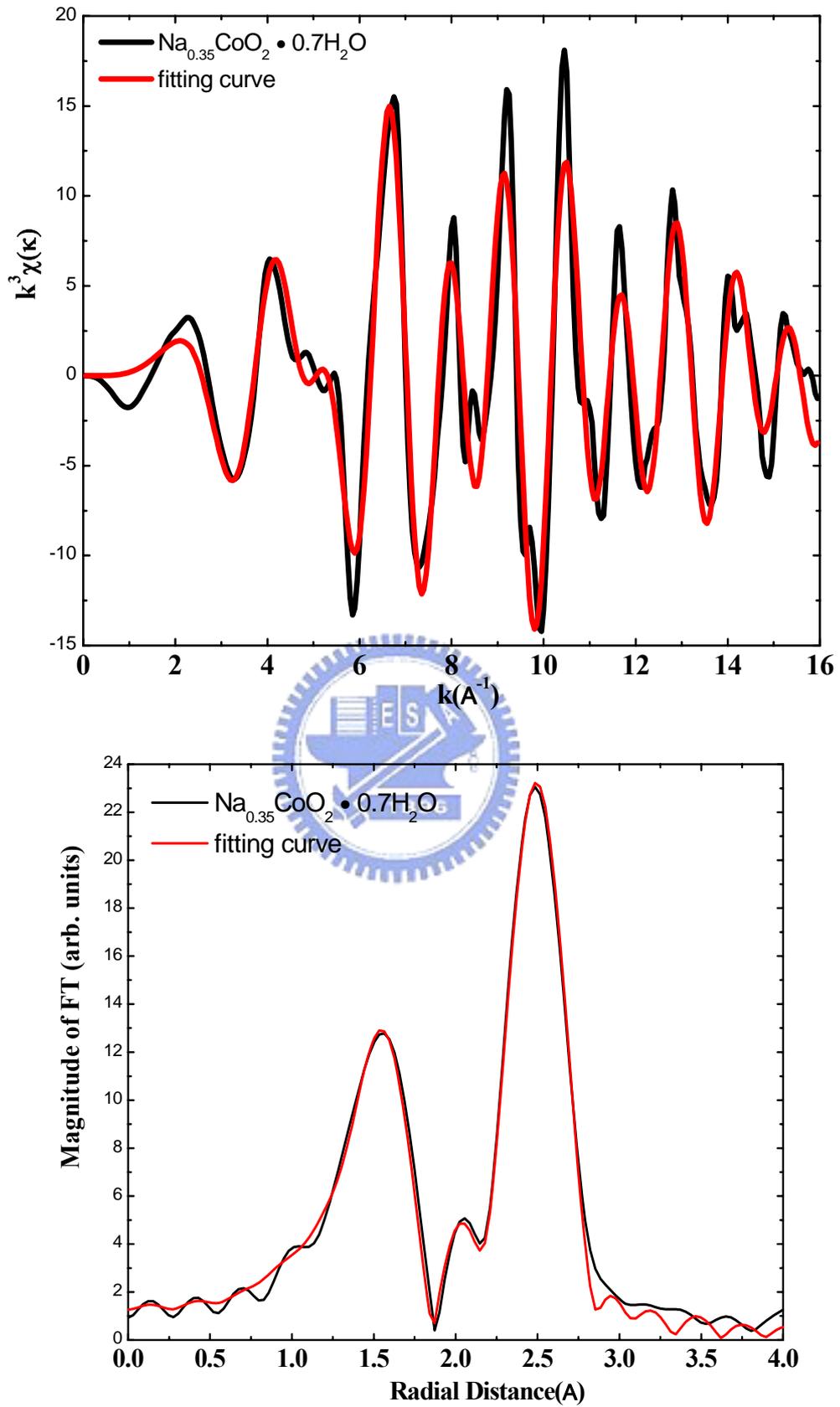


圖4-13  $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 的 $k^3\chi$ 以及其傅立葉轉換後實驗值與理論擬合的比較。

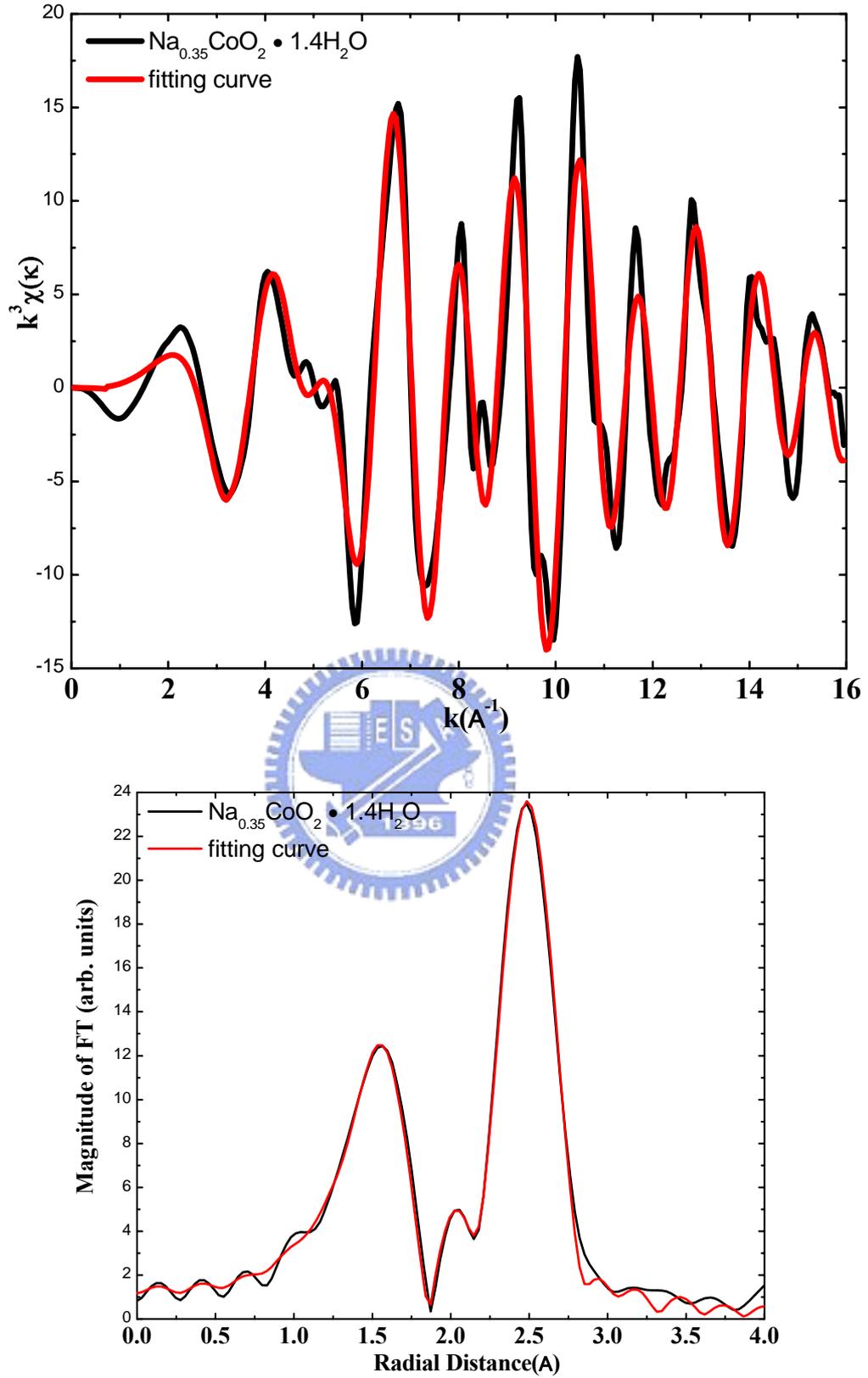


圖 4-14  $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$  的  $k^3\chi$  以及其傅立葉轉換後實驗值與理論擬合的比較。

Na <sub>0.7</sub> CoO <sub>2</sub>			
Atom	R(Å)	N	σ <sup>2</sup>
O	1.9030	4.9299	0.003912
Co	2.8314	5.1743	0.003550

Na <sub>0.35</sub> CoO <sub>2</sub> · 0.7H <sub>2</sub> O			
Atom	R(Å)	N	σ <sup>2</sup>
O	1.8939	4.7115	0.003448
Co	2.8368	4.8132	0.003258

Na <sub>0.35</sub> CoO <sub>2</sub> · 1.4H <sub>2</sub> O			
Atom	R(Å)	N	σ <sup>2</sup>
O	1.8946	4.8120	0.003592
Co	2.8347	5.0010	0.003177

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

LiCoO <sub>2</sub>			
Atom	R(Å)	N	σ <sup>2</sup>
O	1.9167	4.9155	0.003174
Co	2.8135	4.8712	0.003069

附表二 擬合後Na<sub>0.7</sub>CoO<sub>2</sub>、Na<sub>0.35</sub>CoO<sub>2</sub> · 0.7H<sub>2</sub>O、Na<sub>0.35</sub>CoO<sub>2</sub> · 1.4H<sub>2</sub>O、CoO、及LiCoO<sub>2</sub>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  $\text{KMnO}_4$  + 600 ml D.I. water)aq

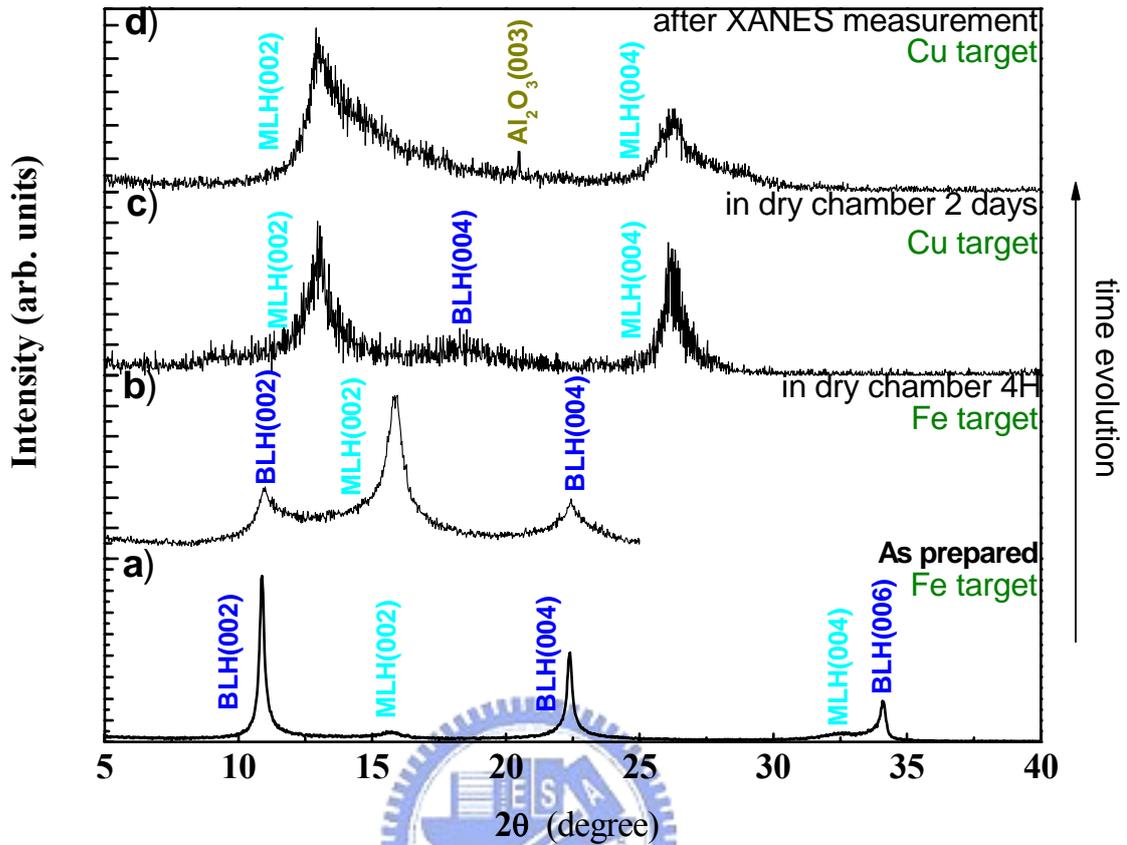


圖4-15 X-ray繞射 a)此樣品(0726c3)泡於1.09g $\text{KMnO}_4$ 加上600ml的去離子水，30分鐘，並置入潮濕室5.5天，其成相大部分為 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 的全水相，但仍有少量 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 的半水相(此圖為鐵靶之X-ray繞射圖)；b)0726c3樣品再放入乾燥室4小時後，出現了較大強度的 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 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  $\text{KMnO}_4$  + 250 ml D.I. water)aq

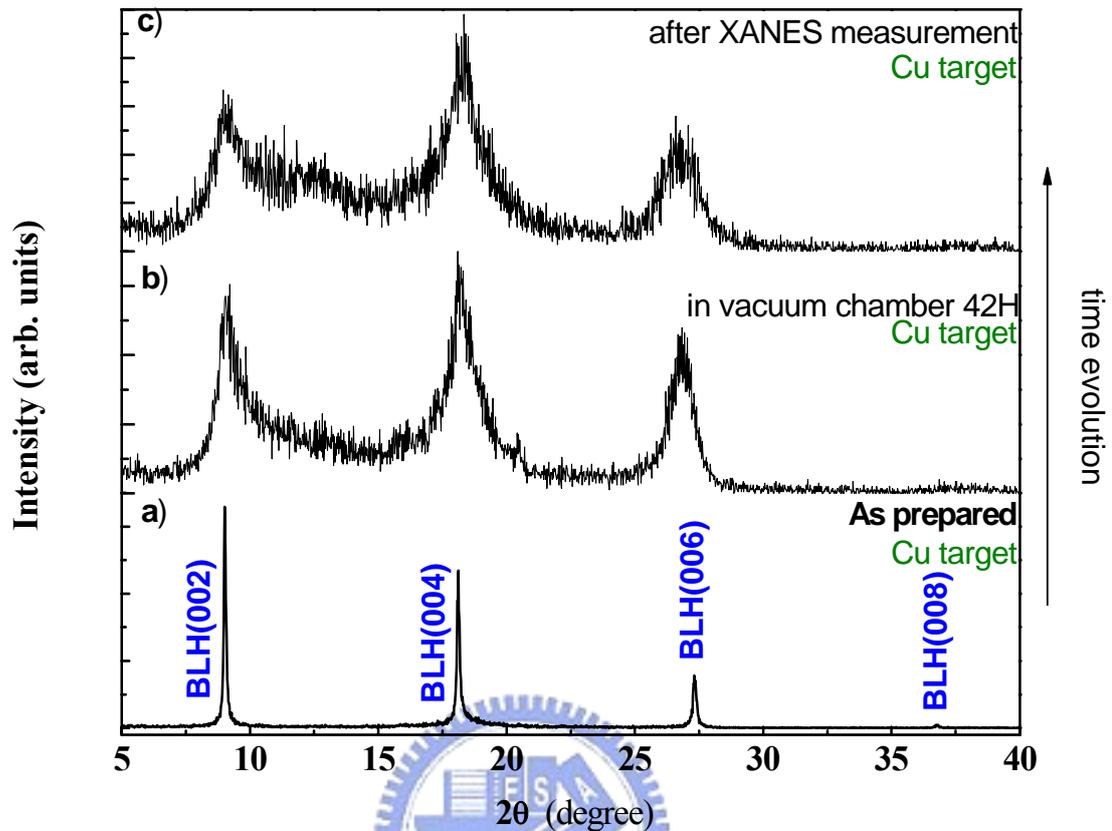


圖4-16 X-ray繞射(皆為銅靶之X-ray繞射圖)。a)此樣品(0726c7)泡於0.1008g $\text{KMnO}_4$ 加上250ml的去離子水，30分鐘，並置入潮濕室5天，其成相全部為 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 的全水相；b)0726c7樣品放入真空室42小時後，仍舊是 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 的全水相；c)為0726c3樣品經過X光吸收光譜的量測後所呈現的相，依舊大部分為 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 的全水相。

0726c9  $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$  (0.7 $\text{H}_2\text{O}$ ) film in (0.1044g  $\text{KMnO}_4$  + 250 ml D.I. water) aq

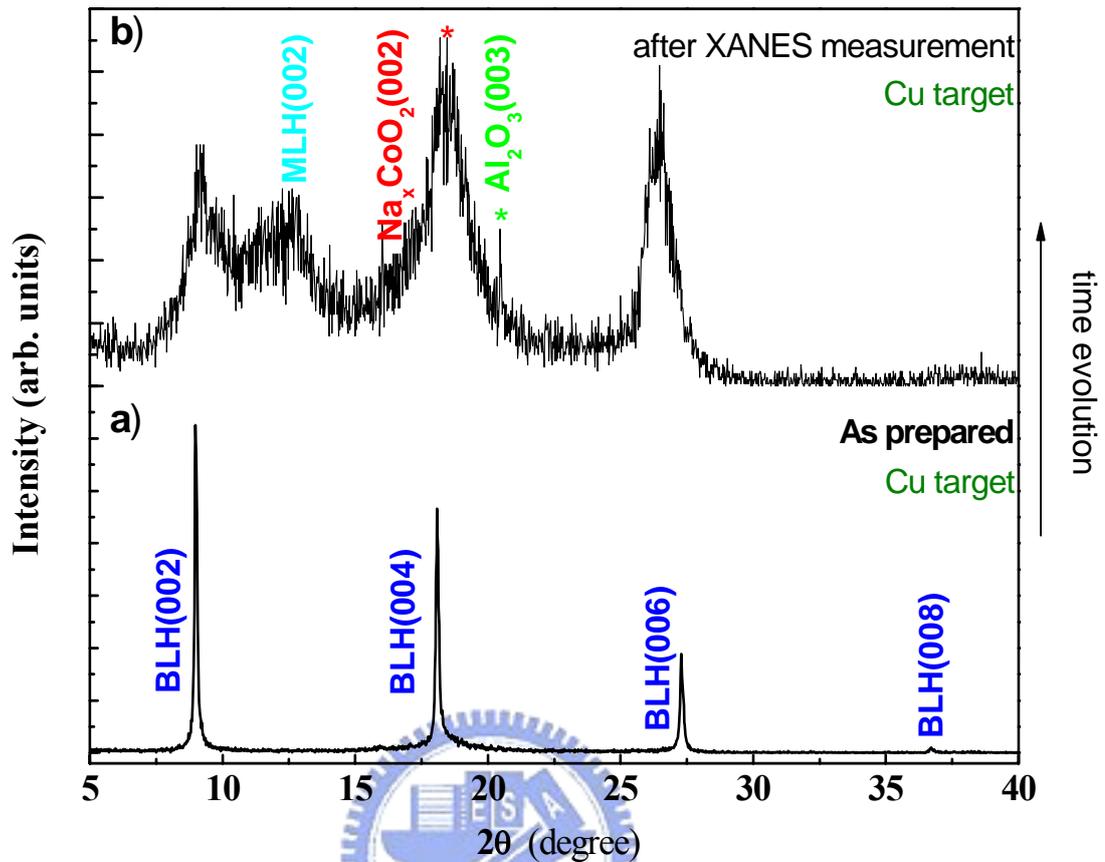


圖4-17 X-ray繞射(皆為銅靶之X-ray繞射圖) a)此樣品(0726c9)泡於0.1044g $\text{KMnO}_4$ 加上250ml的去離子水，30分鐘，並置入潮濕室5天，其成相全部為 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 的全水相；b)為0726c3樣品經過X光吸收光譜的量測後所呈現的相，大部分為 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 的全水相，\*為 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 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。

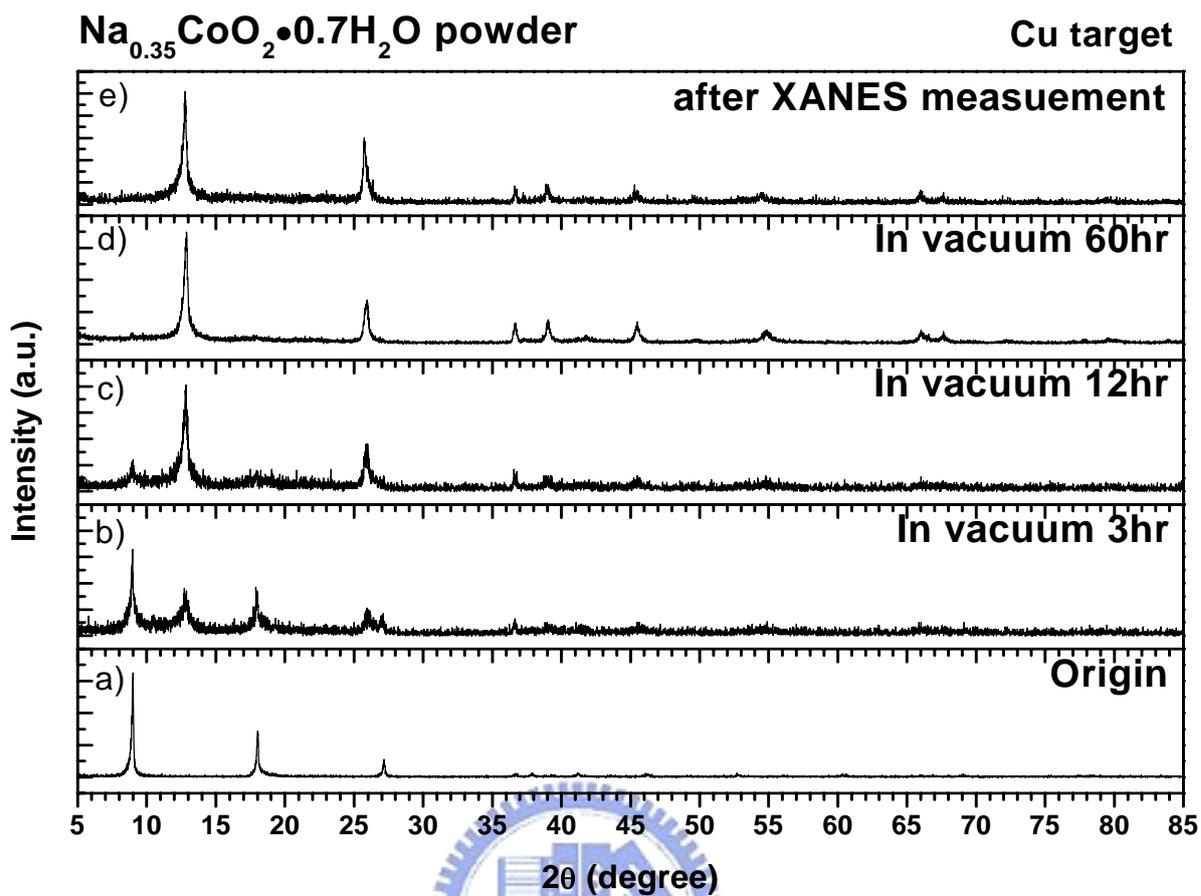


圖4-18 銅靶X-ray繞射圖：(a)為 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 粉末剛製備完成，全為全水相；(b)為(a)放入真空抽3小時，大部分為全水相，已有部分全水相；(c)為(a)放入真空抽12小時，大部分為半水相，仍有少部分半水相；(d)為(a)放入真空抽60小時，全為半水相；(e)為(d)於XANES量測後，仍全為半水相。

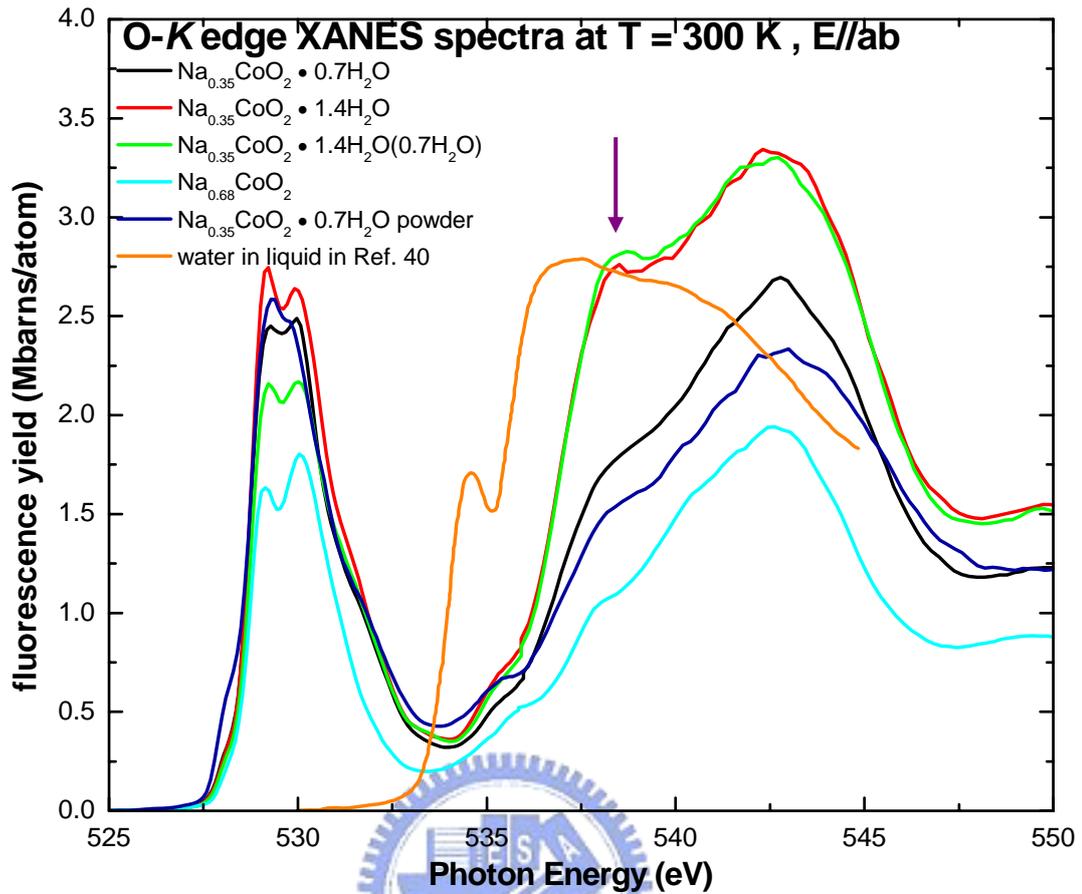


圖4-19  $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$  薄膜及粉末、 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$  薄膜、 $\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$  薄膜、以及 Ref. 40 中的液相水，在室溫下，入射光電場平行薄膜  $ab$  平面，O  $K$ -edge 吸收光譜(螢光)。顯示 525eV~550eV 部分光譜。

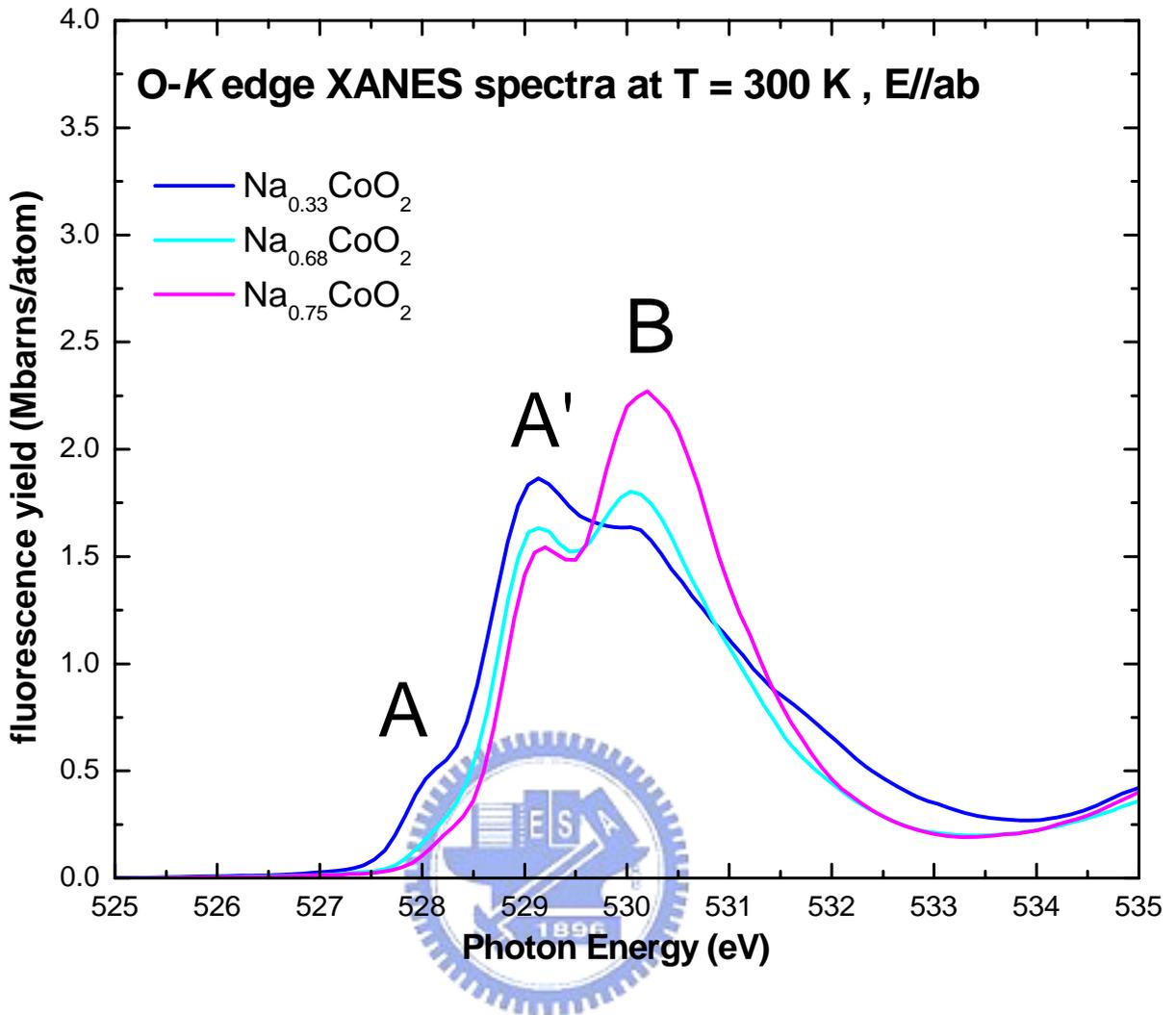


圖4-20 標準樣品 $\text{Na}_{0.33}\text{CoO}_2$ 單晶、 $\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$ 薄膜、 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 薄膜，入射光電場平行薄膜 $ab$ 平面，O  $K$ -edge 吸收光譜(螢光)。顯示525eV~535eV部分光譜。

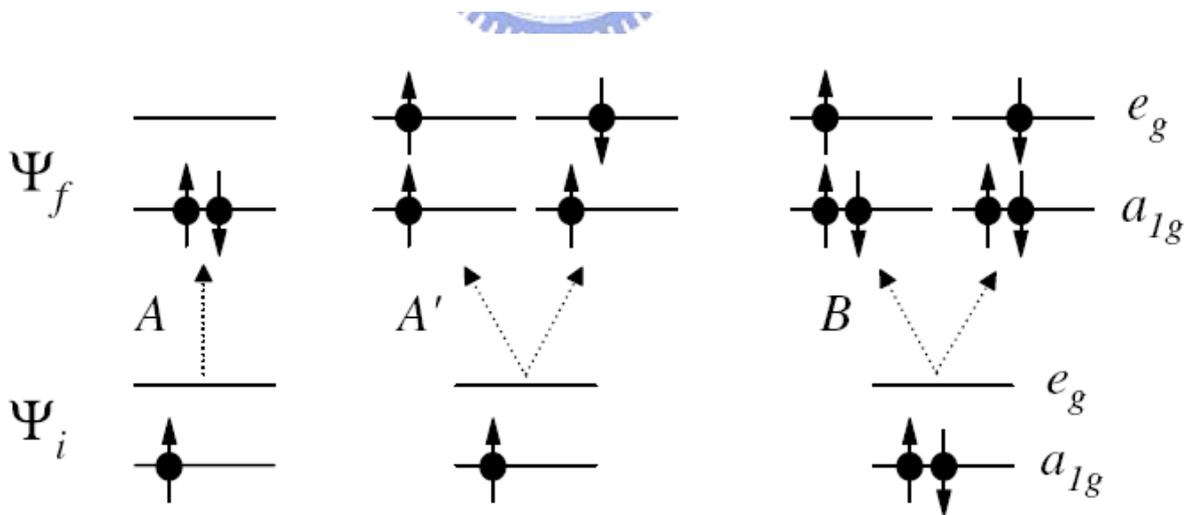
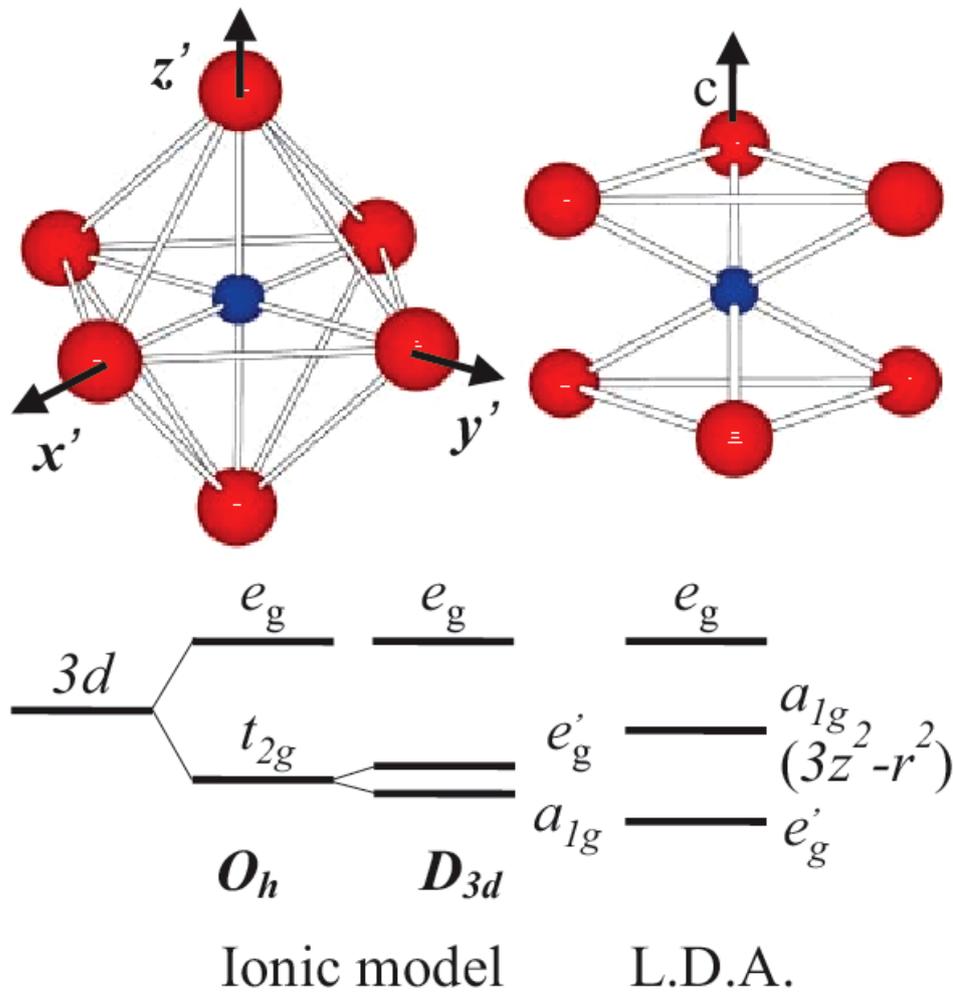


圖4-21 上圖為晶體場分裂3d軌域成 $e_g$ 及 $t_{2g}$ 軌域，trigonal distortion再次使 $t_{2g}$ 軌域分裂成 $e'_g$ 及 $a_{1g}$ 軌域[30]。下圖為O K-edge的X光吸收光譜於525eV~535eV電子躍遷的能圖。

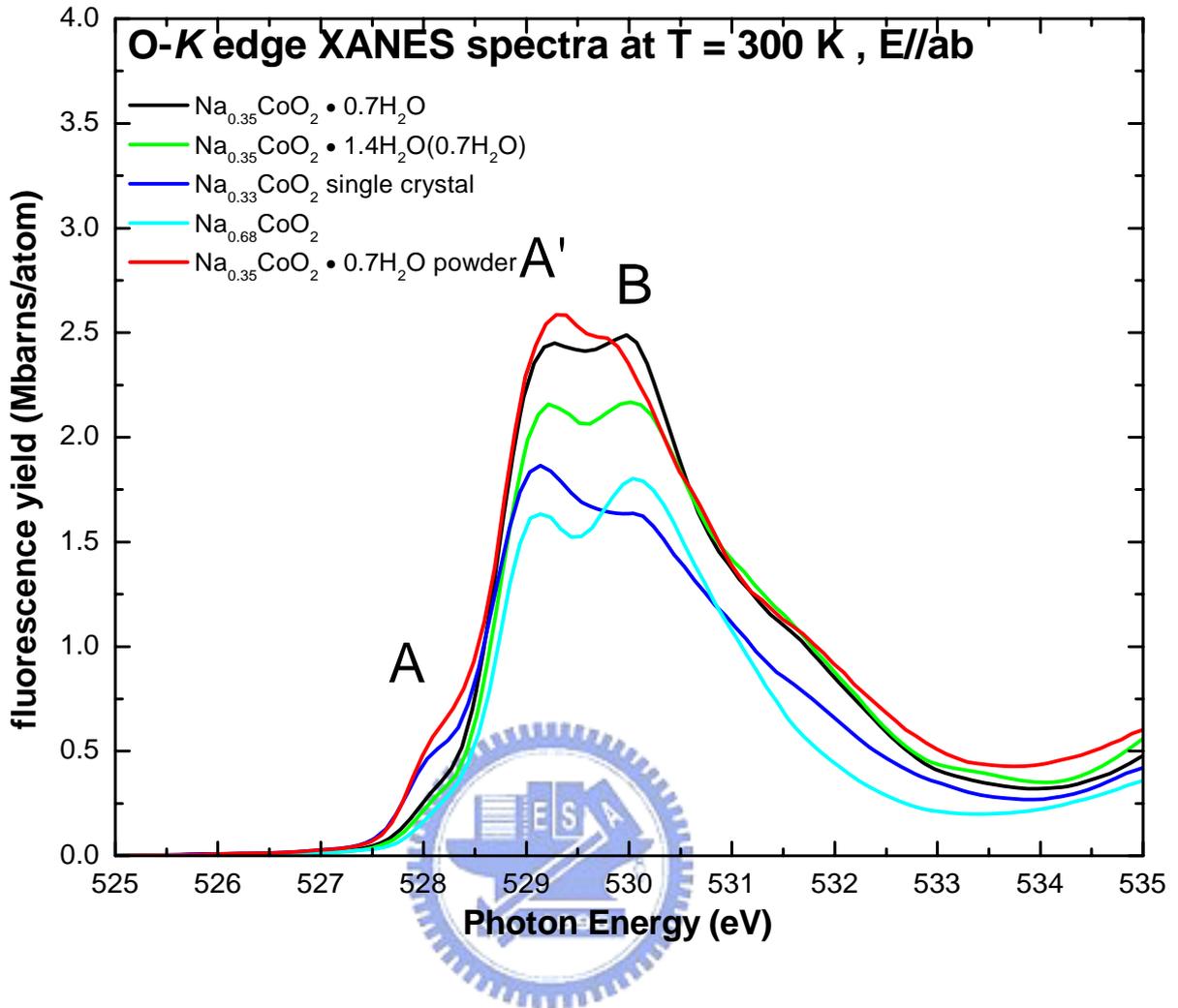


圖4-22  $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 薄膜及粉末、 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 薄膜、標準樣品 $\text{Na}_{0.33}\text{CoO}_2$ 單晶、 $\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$ 薄膜、 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 粉末，入射光電場平行薄膜 $ab$ 平面，O  $K$ -edge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

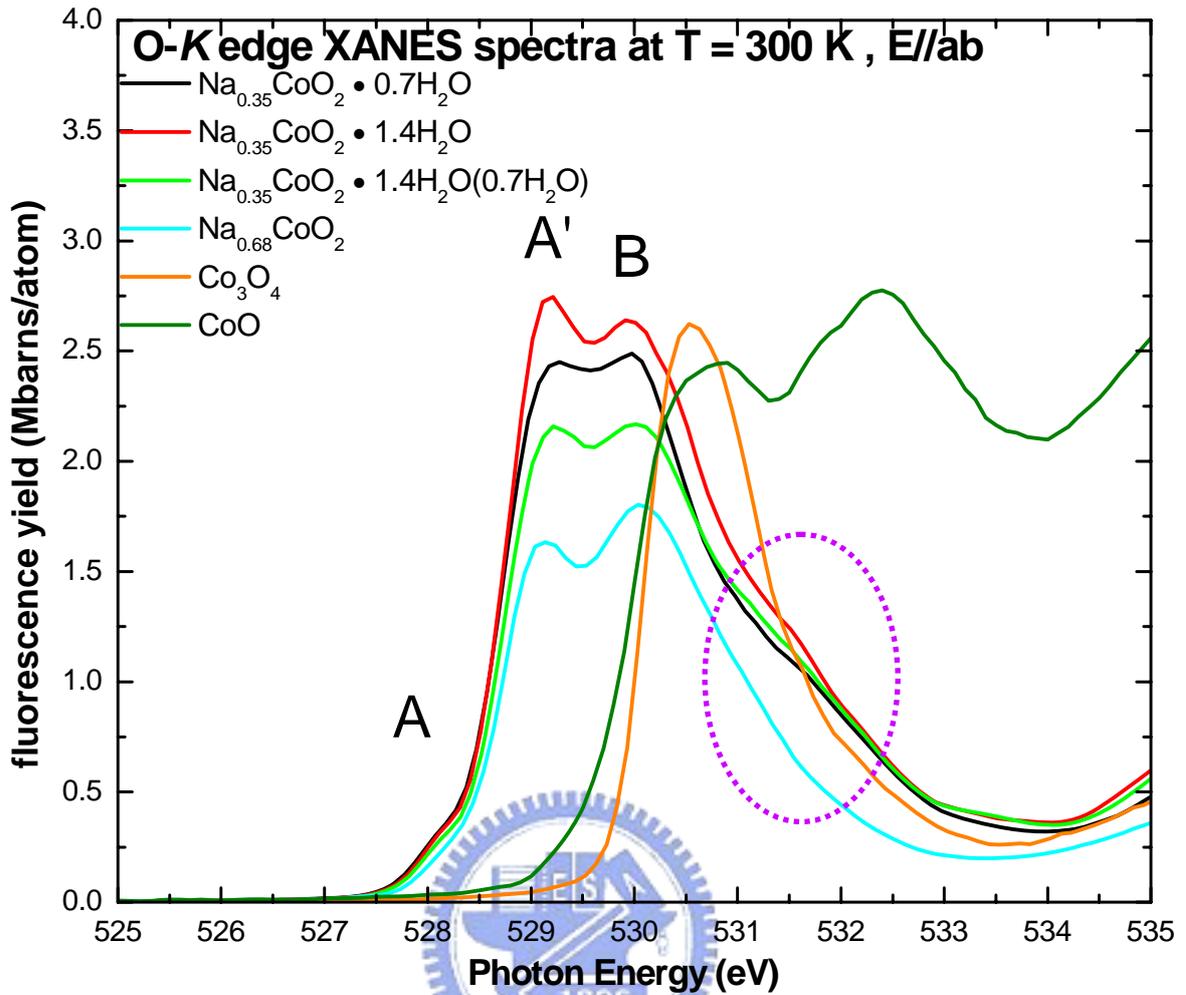


圖4-23 Na<sub>0.35</sub>CoO<sub>2</sub> · 0.7H<sub>2</sub>O薄膜及粉末、Na<sub>0.35</sub>CoO<sub>2</sub> · 1.4H<sub>2</sub>O薄膜、標準樣品Na<sub>0.68</sub>CoO<sub>2</sub>薄膜、Na<sub>0.75</sub>CoO<sub>2</sub>薄膜、Na<sub>0.7</sub>CoO<sub>2</sub>粉末、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>薄膜以及CoO薄膜在室溫下，入射光電場平行薄膜 $ab$ 平面，O  $K$ -edge的X光吸收光譜(螢光)。顯示525eV~535eV部分光譜。

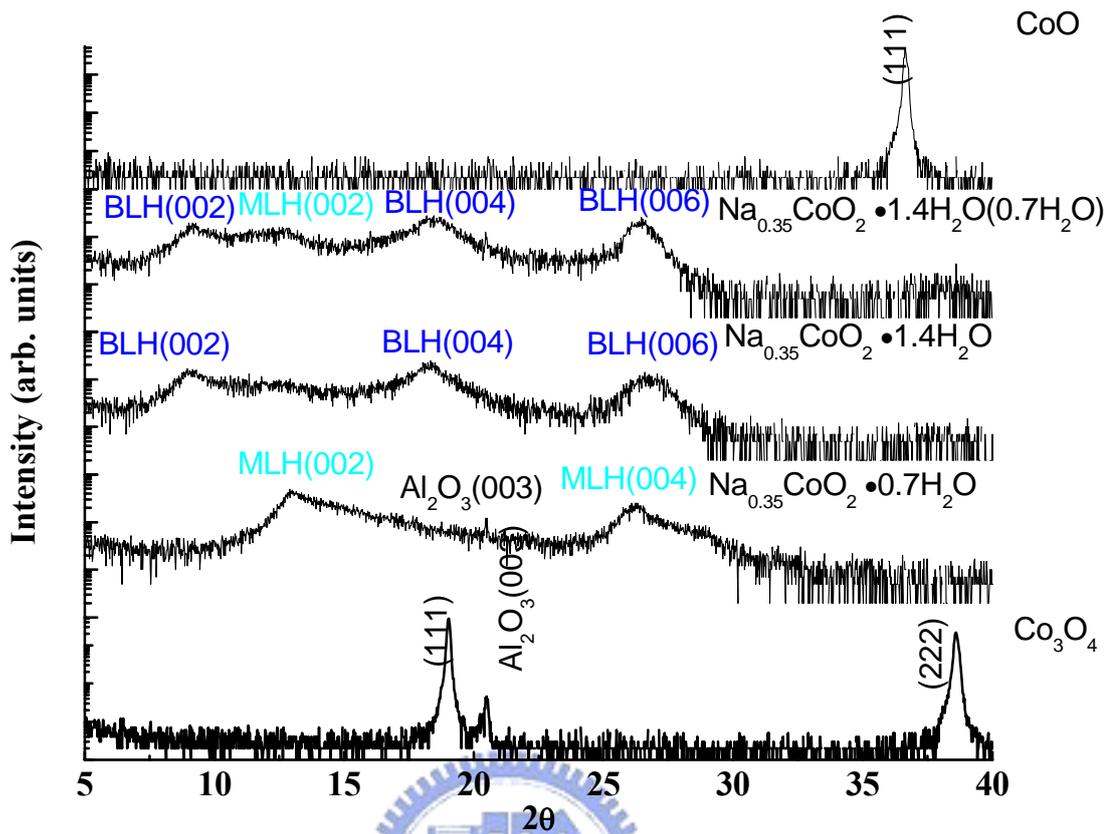


圖4-24 X-ray繞射(皆為銅靶之X-ray繞射圖),  $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 與 $\text{CoO}$ 及 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 的比較。

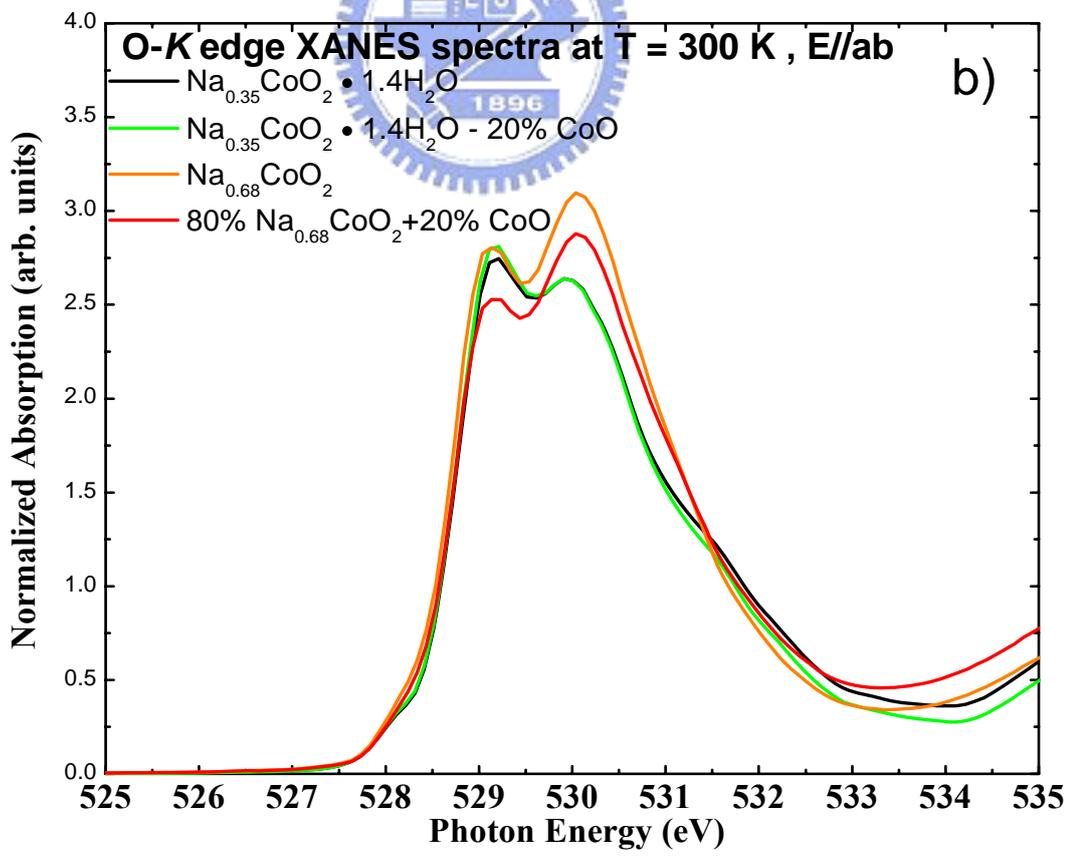
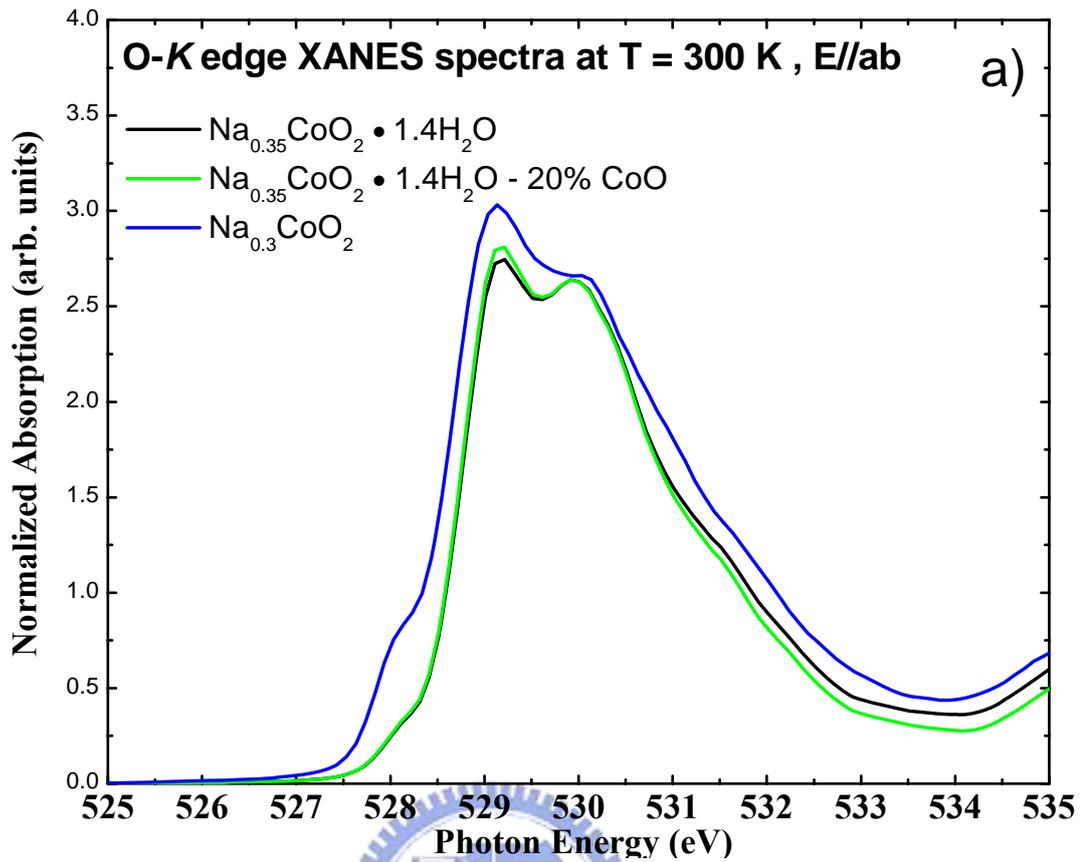
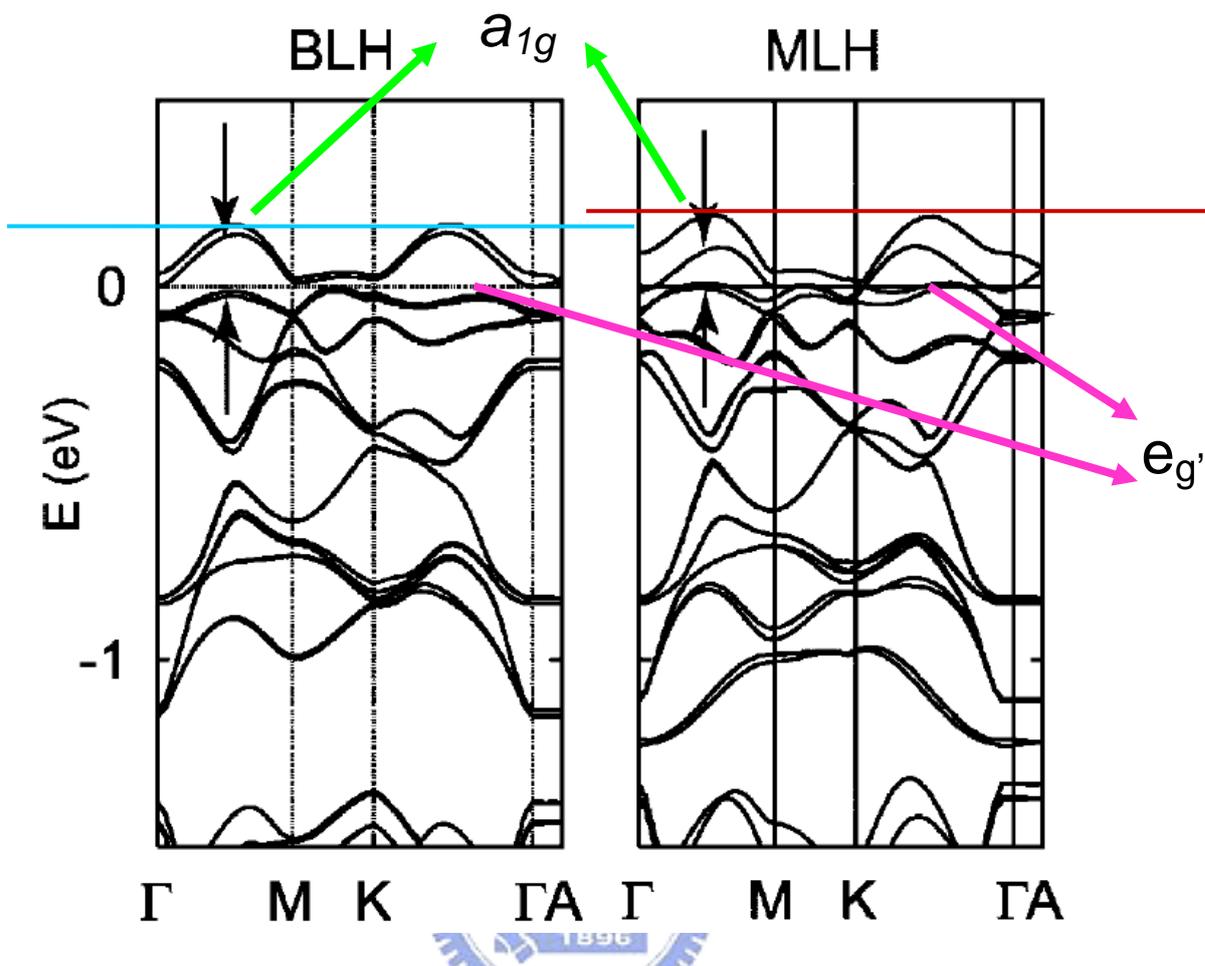


圖4-25 O K-edge的X光吸收光譜歸一化於600eV沒有特徵峰值處。



(a) BLH

(b) MLH

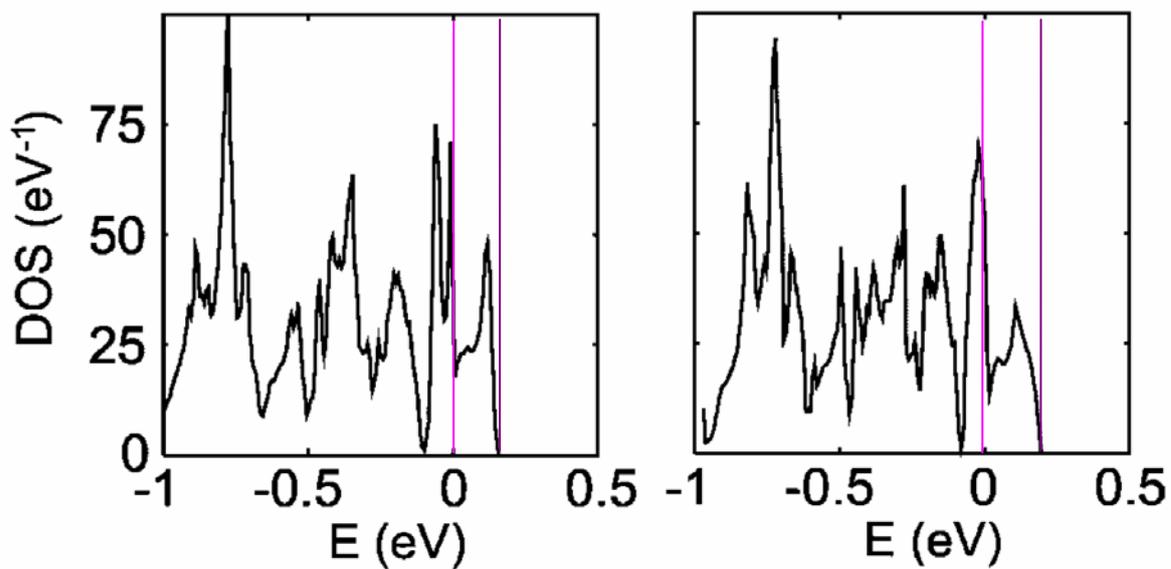


圖4-26 Ryotaro Arita透過理論計算算出單層水(MLH)與雙層水(BLH)的能帶結構(上圖)與能態密度(下圖)[11]。

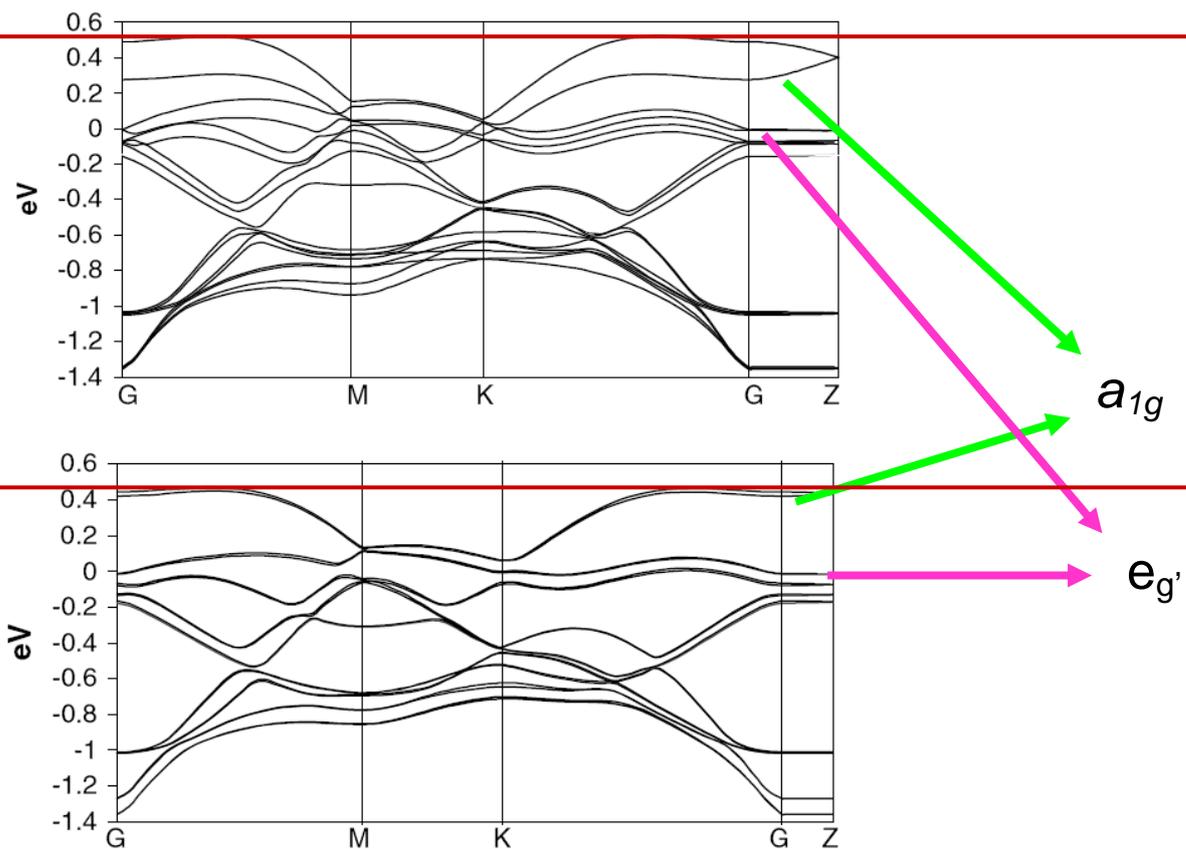
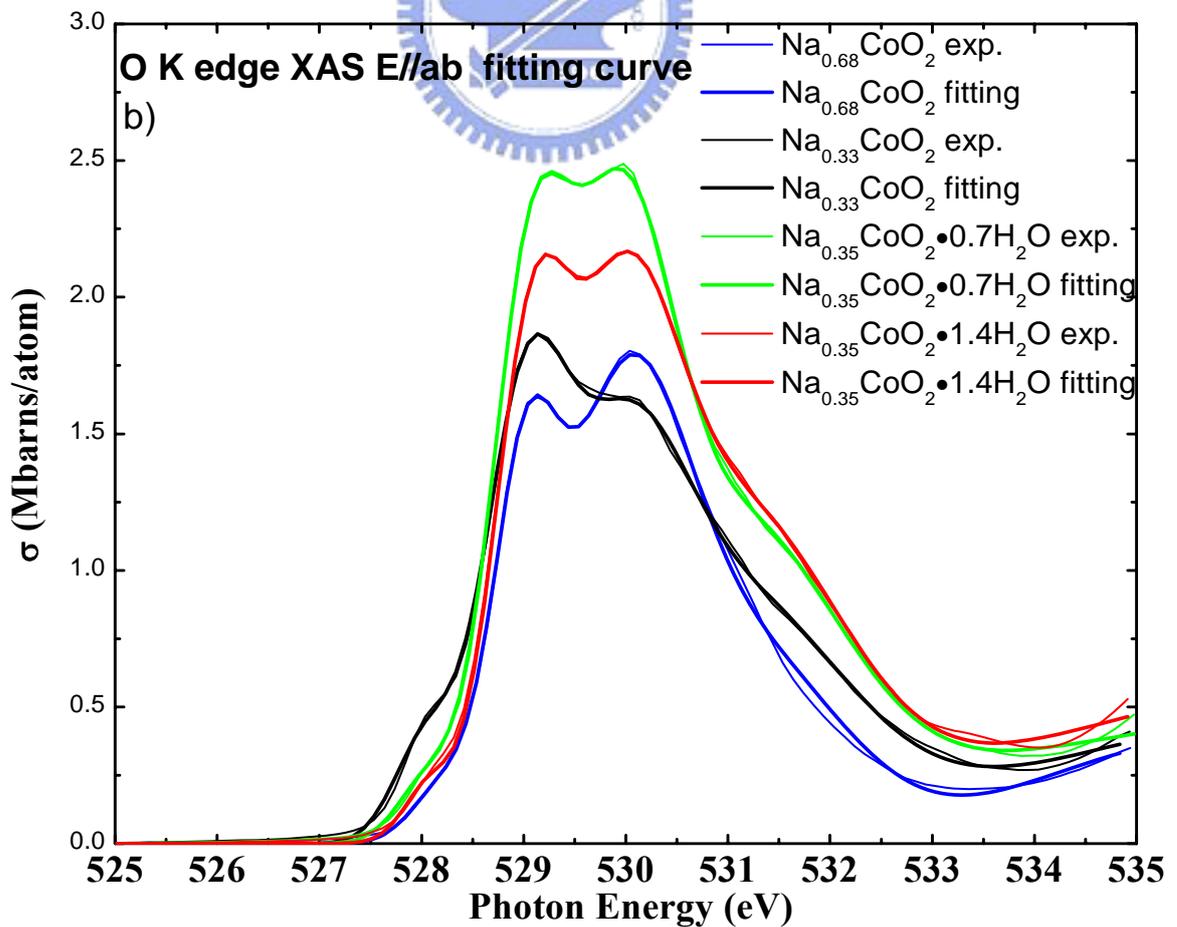
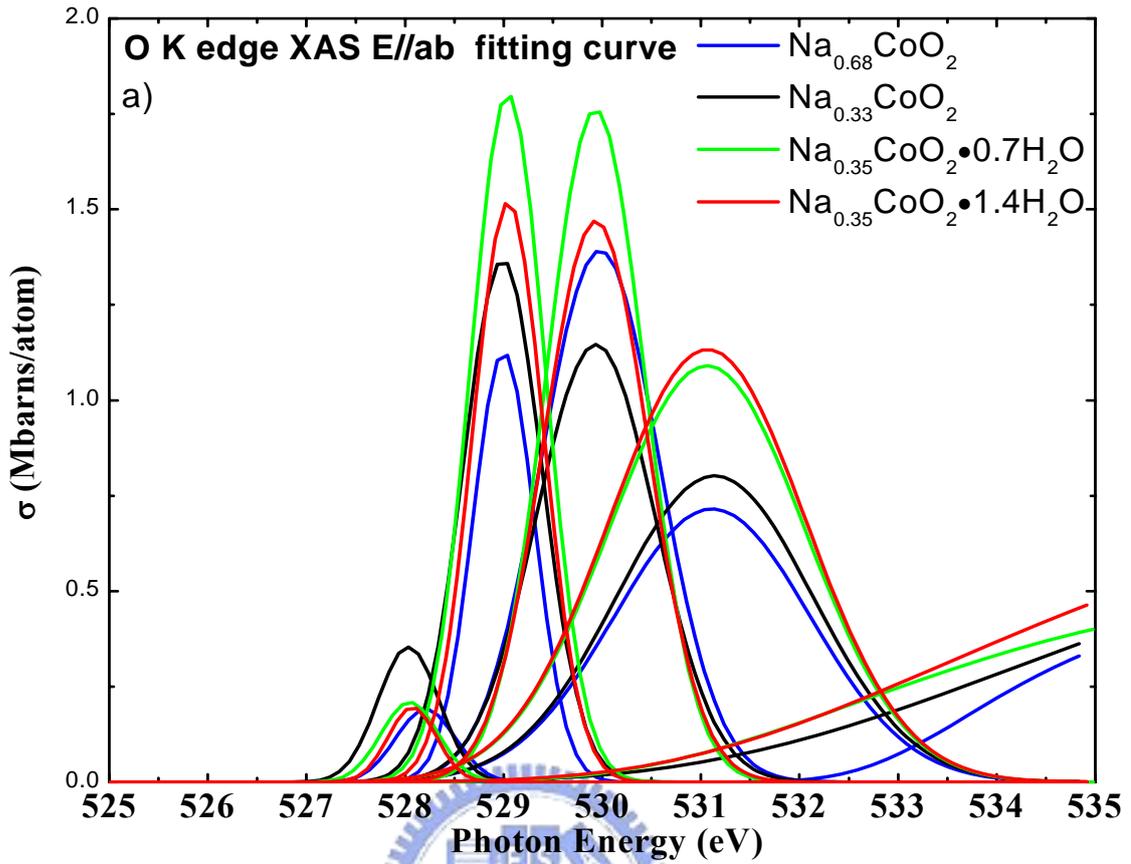
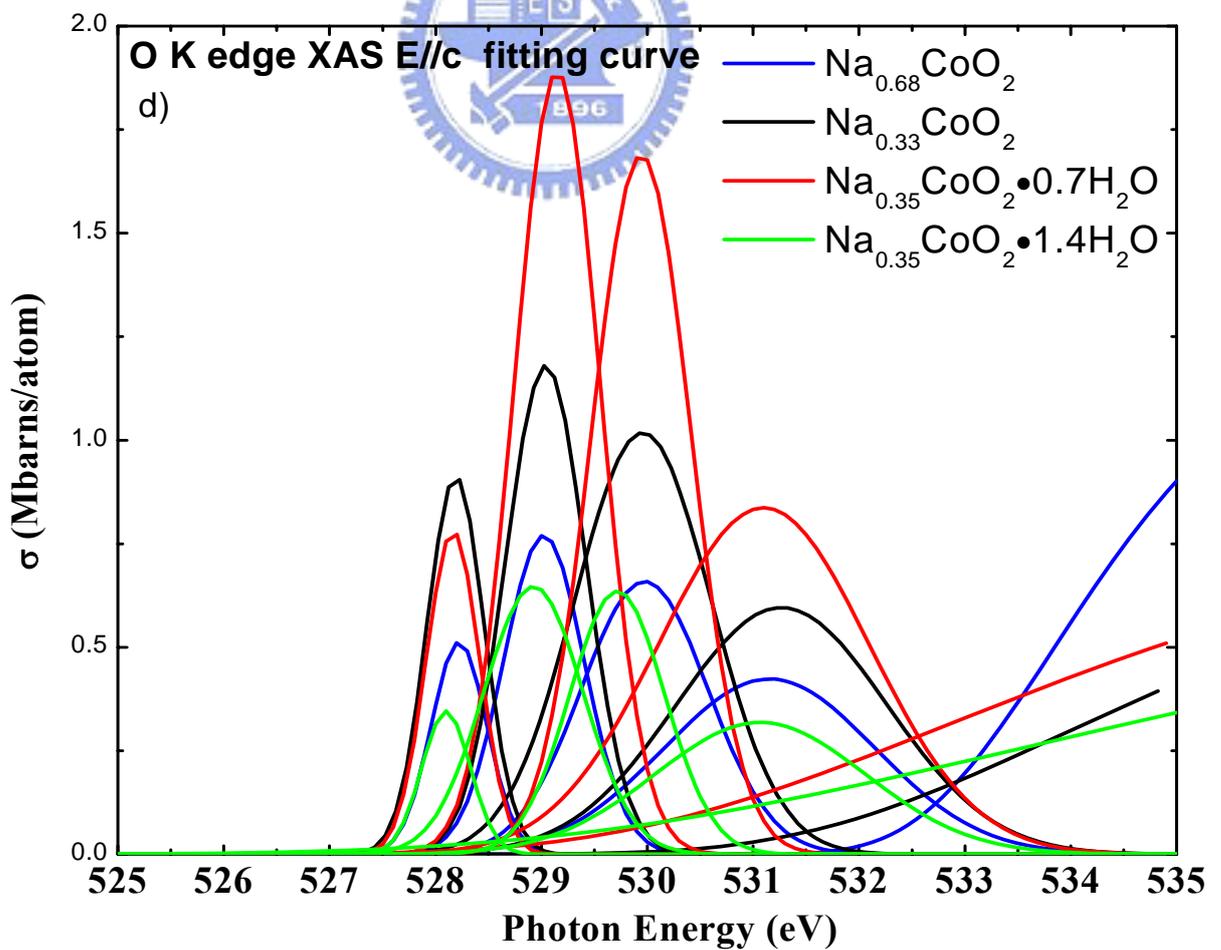
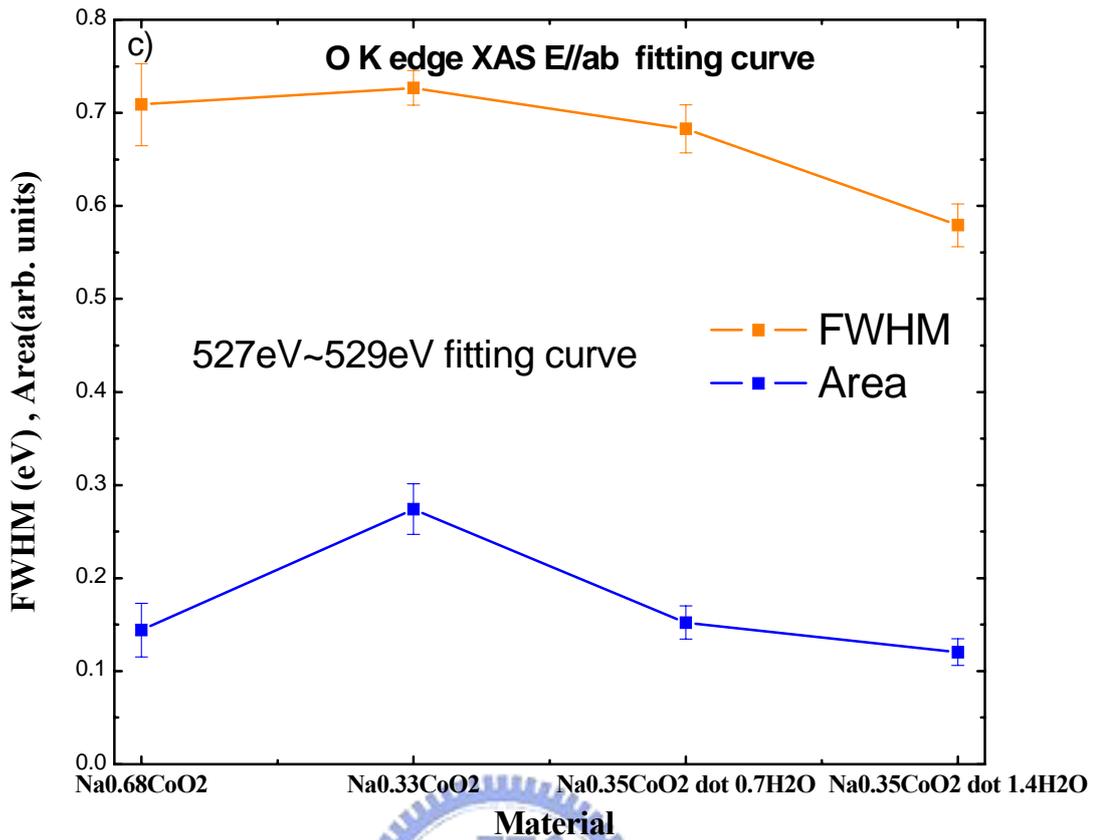


圖4-27 C. A. Marianetti等人透過LDA算出 $\text{Na}_{1/3}\text{CoO}_2$ 與 $\text{Na}_{1/3}\text{CoO}_2(\text{H}_2\text{O})_{4/3}$ 的能帶結構[9]， $G = (0, 0, 0)$ ,  $M = (1/2, 0, 0)$ ,  $K = (2/3, 1/3, 0)$ , 及 $Z = (0, 0, 1/2)$ 。





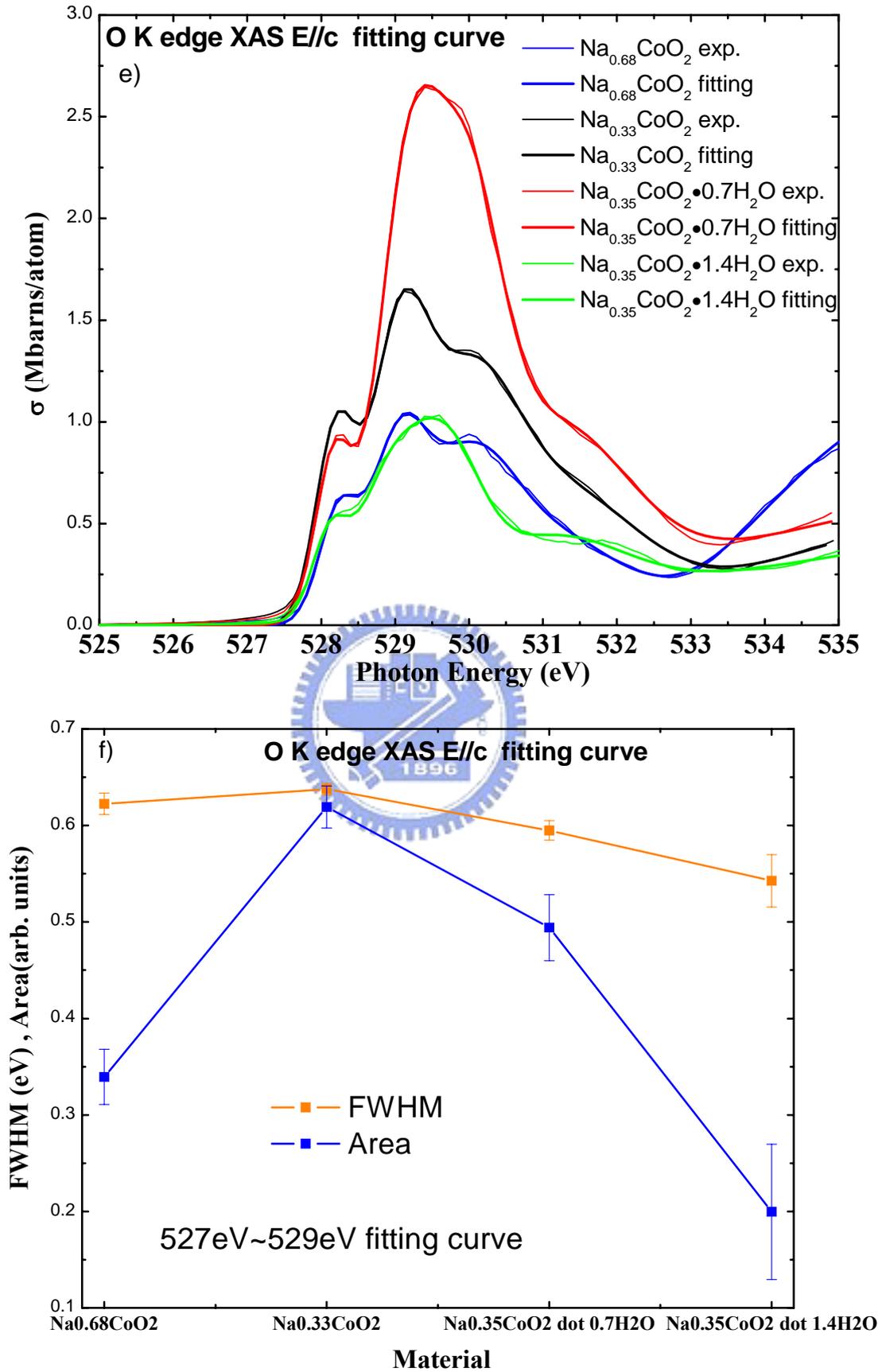


圖4-28 O K-edge的X光吸收光譜曲線擬合(curve fitting)結果。

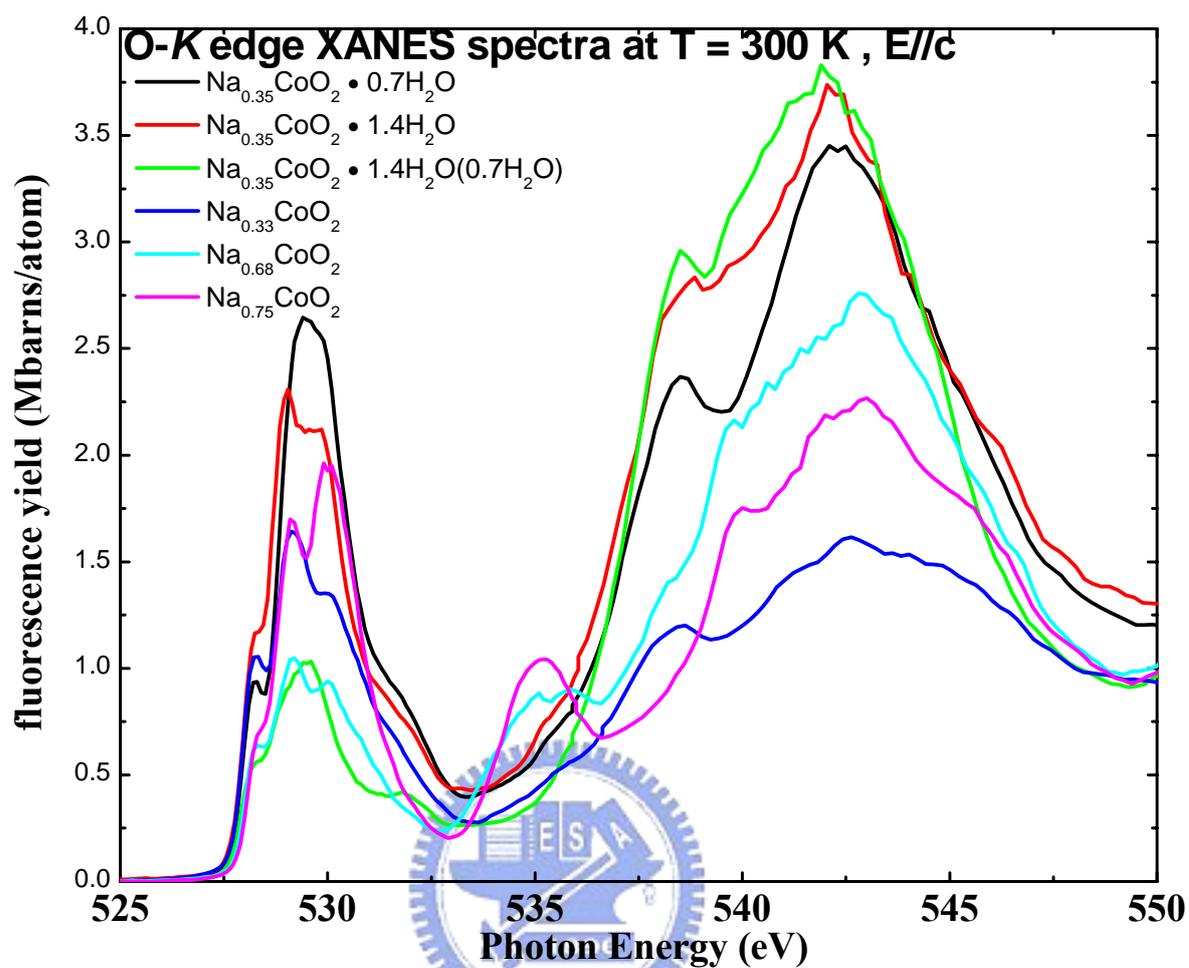


圖4-29  $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 薄膜、 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 薄膜、標準樣品 $\text{Na}_{0.33}\text{CoO}_2$ 單晶、 $\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$ 薄膜、以及 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 薄膜在室溫下，入射光電場平行c軸，O K-edge的X光吸收光譜(螢光)。顯示525eV~550eV部分光譜。

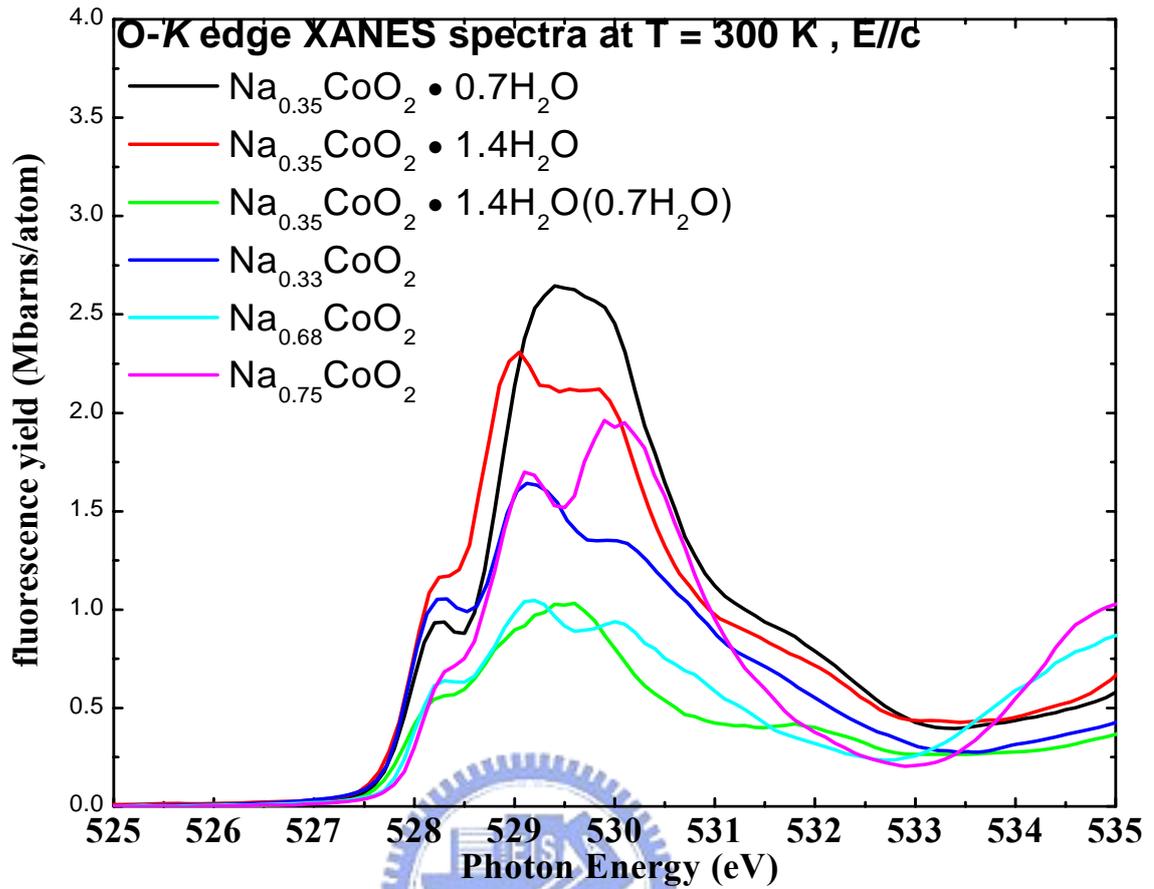


圖4-30  $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 薄膜、 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 薄膜、標準樣品 $\text{Na}_{0.33}\text{CoO}_2$ 單晶、 $\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$ 薄膜、以及 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 薄膜在室溫下，入射光電場平行c軸，O K-edge的X光吸收光譜(螢光)。顯示525eV~535eV部分光譜。

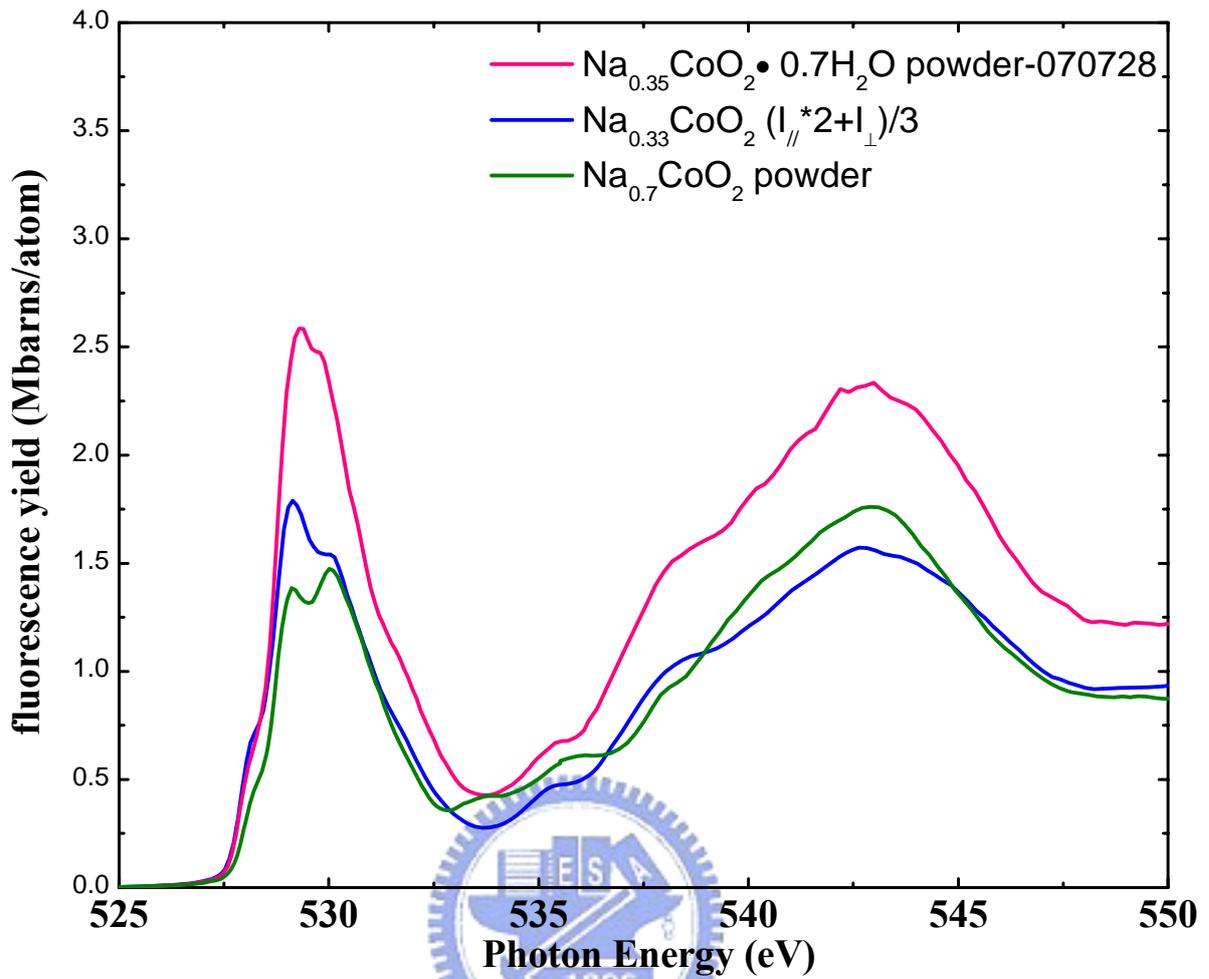


圖4-31 O *K*-edge的X光吸收光譜(螢光)，將 $\text{Na}_{0.33}\text{CoO}_2$ 單晶 $E//ab$ 的光譜乘以二再加上 $E//c$ 的光譜，最後再整個除以三，使之與 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 與 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 粉末比較。

## 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：

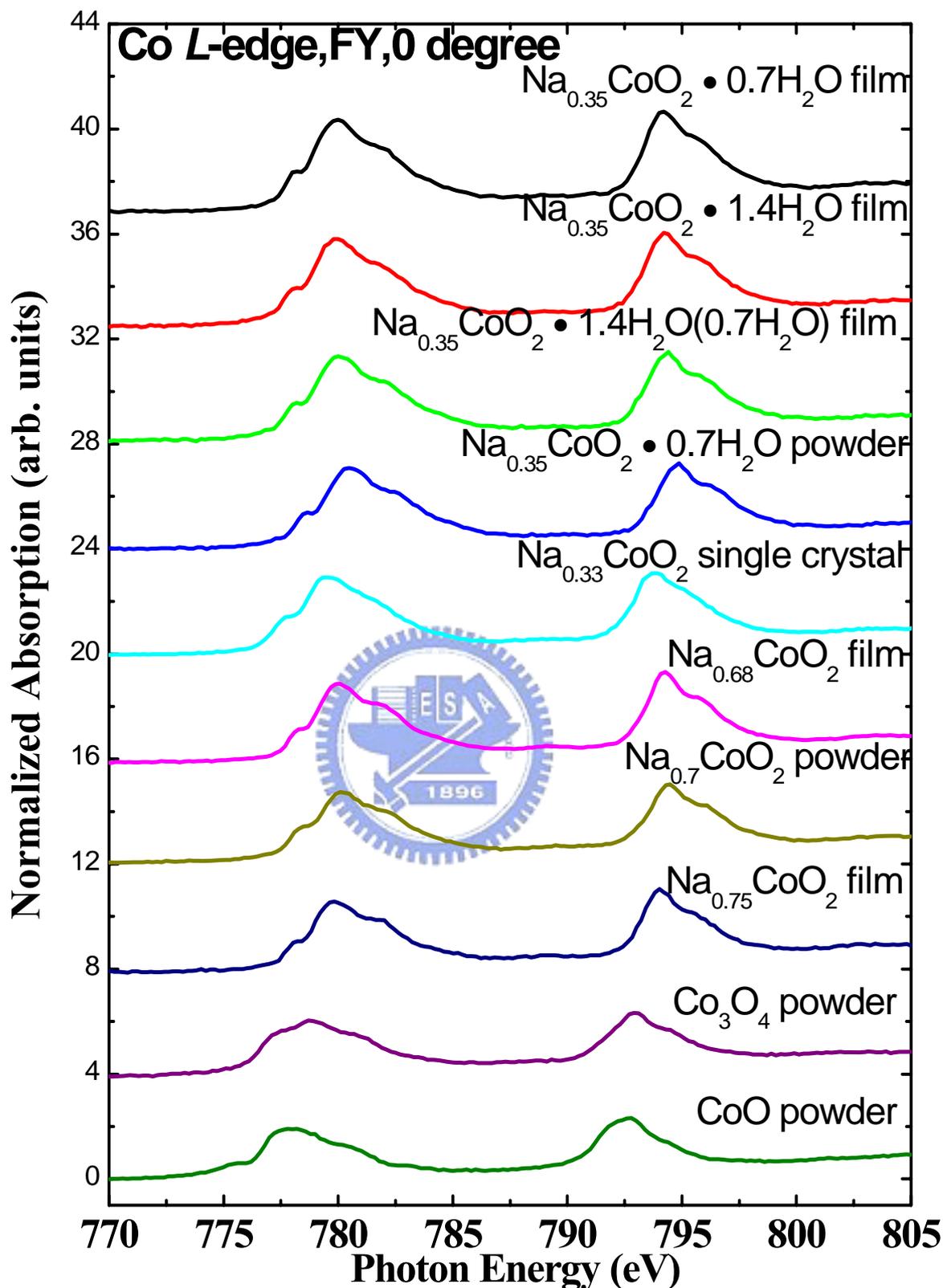
- 一、 在我們的 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  ( $x \sim 0.35$  ;  $y = 0, 0.7, 1.4$ ) 粉末樣品中，由Co *K*-edge的X光吸收光譜得知， $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  ( $y = 0.7, 1.4$ ) 鈷的價數低於 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2$  鈷的價數。此結果與Ref. 18中，Co *K*-edge X光吸收光譜所得結論不同。由EXAFS的擬合結果發現，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- $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  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： $\text{H}_3\text{O}^+$ )。
- 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<sub>1g</sub>* 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<sub>1g</sub>* 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  $\text{CoO}$ 粉末、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 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( $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ )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 ( $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ，鈷酸鋰)、鋰鎳氧化物 ( $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ )、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( $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ , 磷酸鋰鐵) 等。

而鈉錳氧化物( $\text{Na-Mn-O}$ )於電池應用上的研究也持續被探討，例如：Orthorhombic結構的 $\text{Na}_x\text{MnO}_2$ 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 $\text{Na}_x\text{MnO}_2$  ( $x \leq 1$ )單晶，例如： $\text{Na}_{0.20}\text{MnO}_2$ 為Tetragonal結構、 $\text{Na}_{0.40}\text{MnO}_2$ 及 $\text{NaMnO}_2$ 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、 $\alpha$ -  $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_{2+y}$  ( $0.05 \leq y \leq 0.25$ ) 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  $\text{MnO}_6$  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  $\text{MnO}_2$  層與  $\text{MnO}_2$  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、 $\text{H}_3\text{O}^+$  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  $\text{NaOH}$  溶液中，由 XRD 可看出層距回復原先的 5.64 埃。加熱至  $156^\circ\text{C}$  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  $535^\circ\text{C}$  成爲  $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_{2.05}$ 、 $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_{2.25}$  加熱至指  $586^\circ\text{C}$  成爲  $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_{2.00}$ [48]。

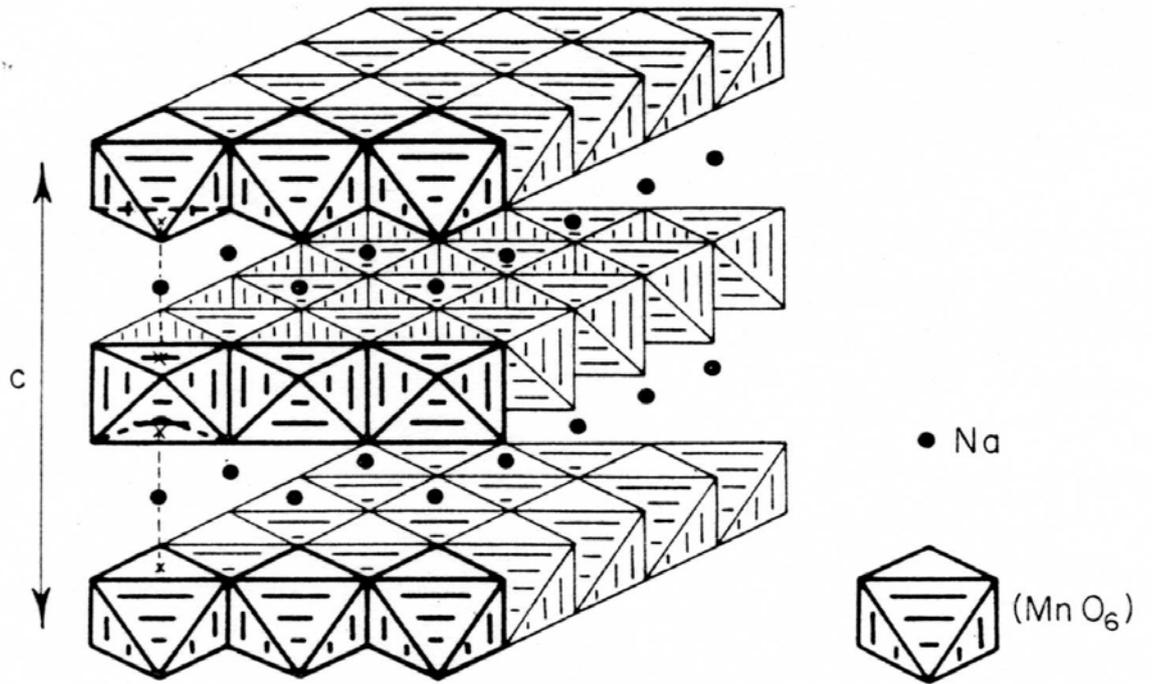
### B-3 $\alpha$ - $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2+y}$ 材料分析

利用製作  $\text{Co}_3\text{O}_4$  薄膜與  $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_{2+y}$  薄膜的方式來製備  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  薄膜與  $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2+y}$  薄膜，由圖 b-2 看出  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  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  $2\theta$ )、及 (008) 的相。

圖 b-3 錳邊緣吸收光譜顯示， $\text{Mn}_3\text{O}_4$  爲  $\text{Mn}^{2+}$  與  $\text{Mn}^{3+}$  的混價， $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2+y}$

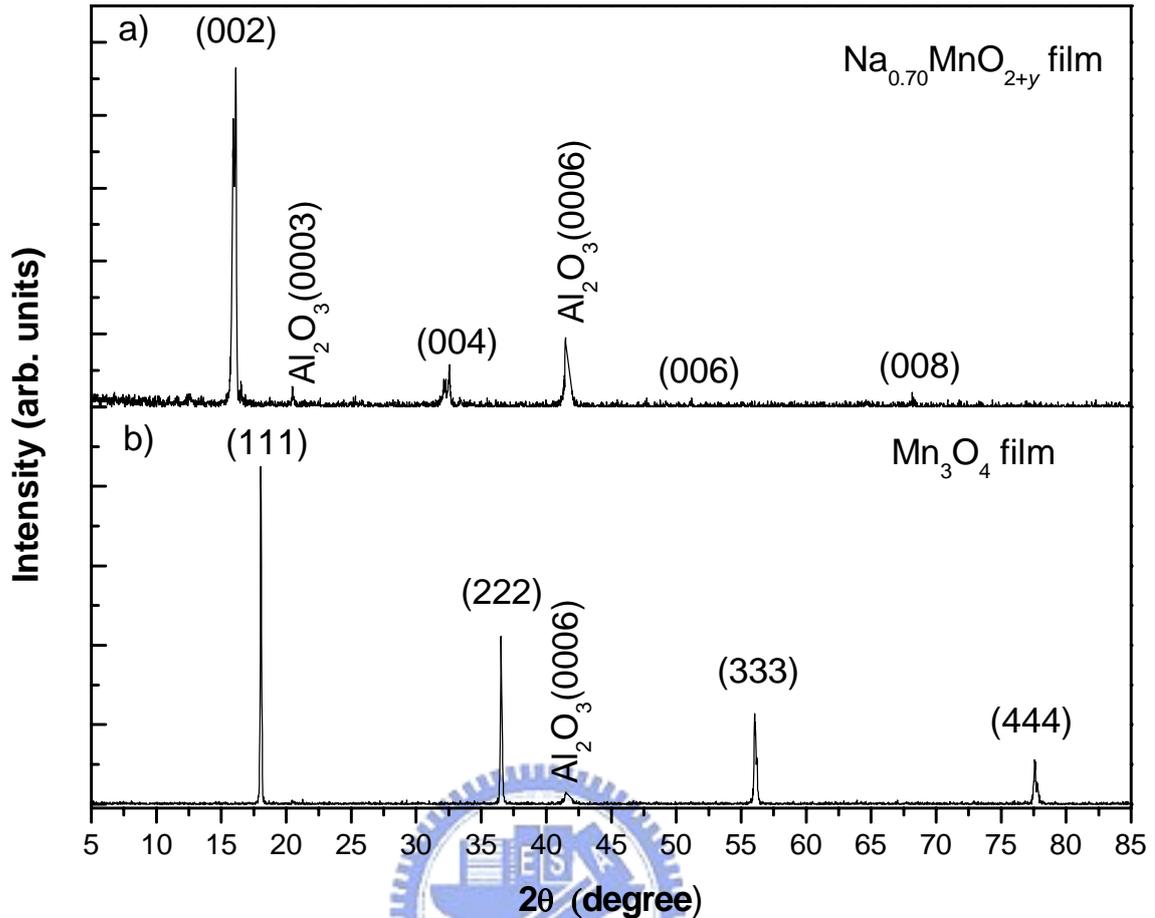
為  $\text{Mn}^{2+}$  與  $\text{Mn}^{4+}$  (或許也有  $\text{Mn}^{3+}$ ) 的混價；當我們來與 Ref. 49 中  $\text{Na}_{0.7}\text{Co}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$  的 Mn *L*-edge X光吸收光譜作比較， $\text{Na}_{0.7}\text{Co}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$  看起來也像是  $\text{Mn}^{2+}$  與  $\text{Mn}^{4+}$  (或許也有  $\text{Mn}^{3+}$ ) 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  $\text{H}_3\text{O}^+$  的吸收，使得含有  $\text{Mn}^{3+}$  與  $\text{Mn}^{4+}$  的  $\text{MnO}_6$  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： $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  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]。

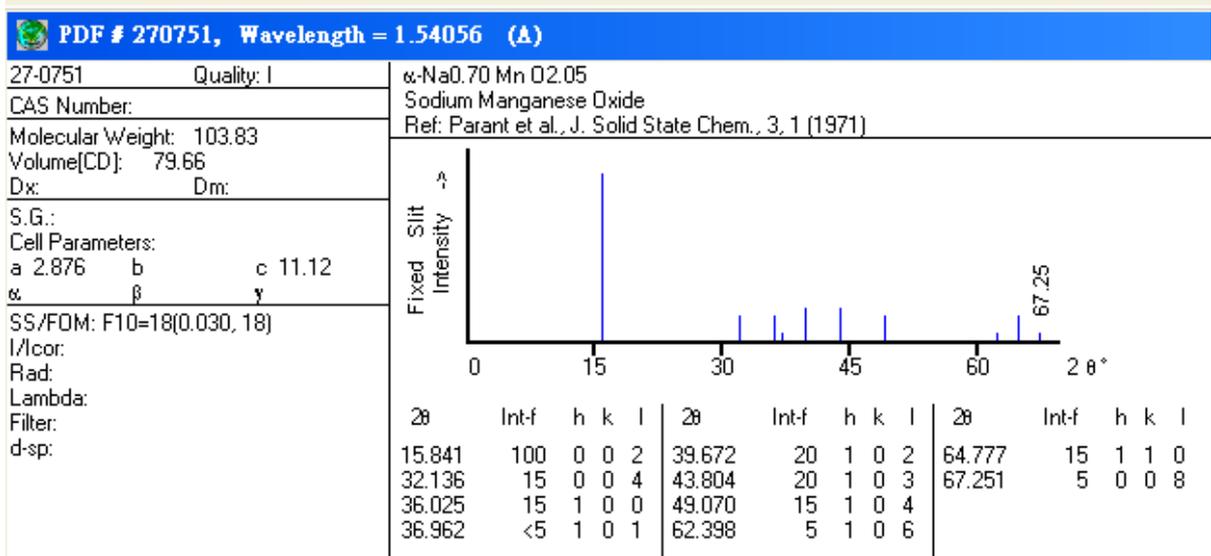


圖b-1  $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_{2+y}$  結構示意圖。

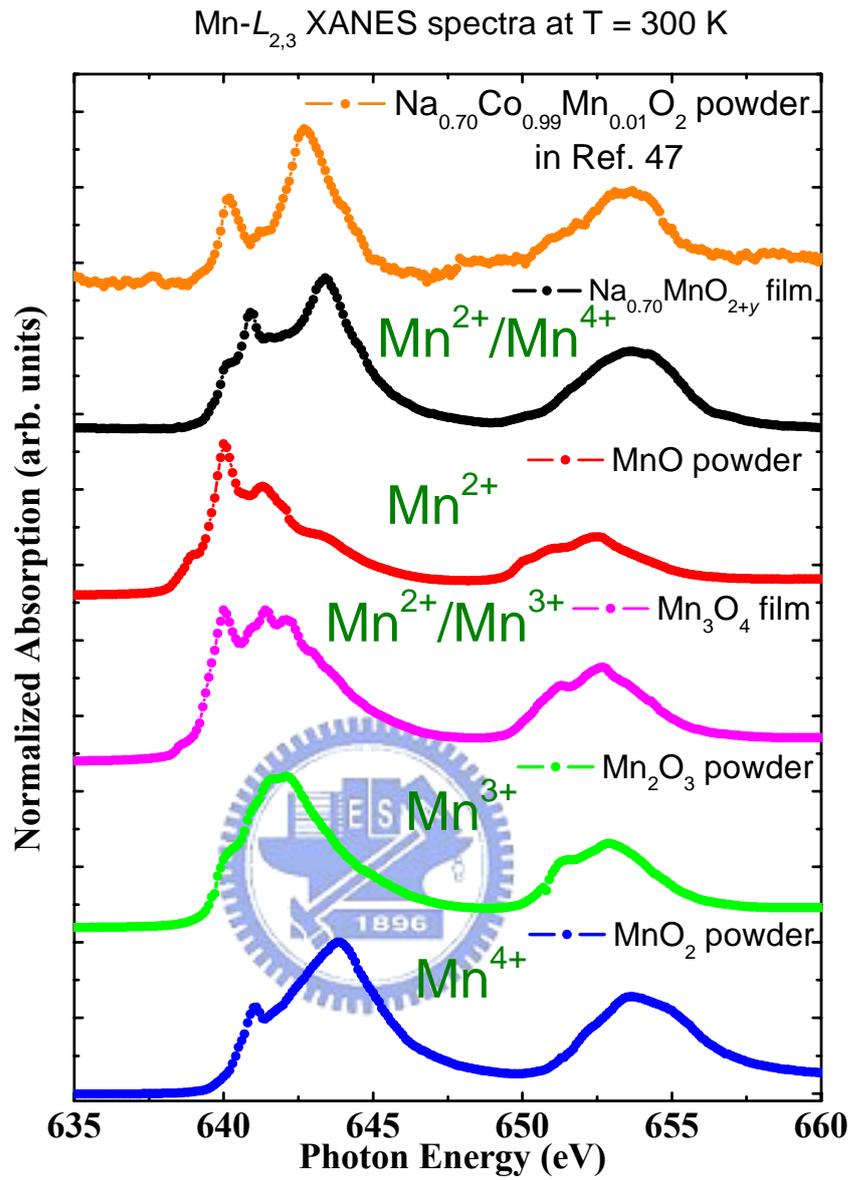




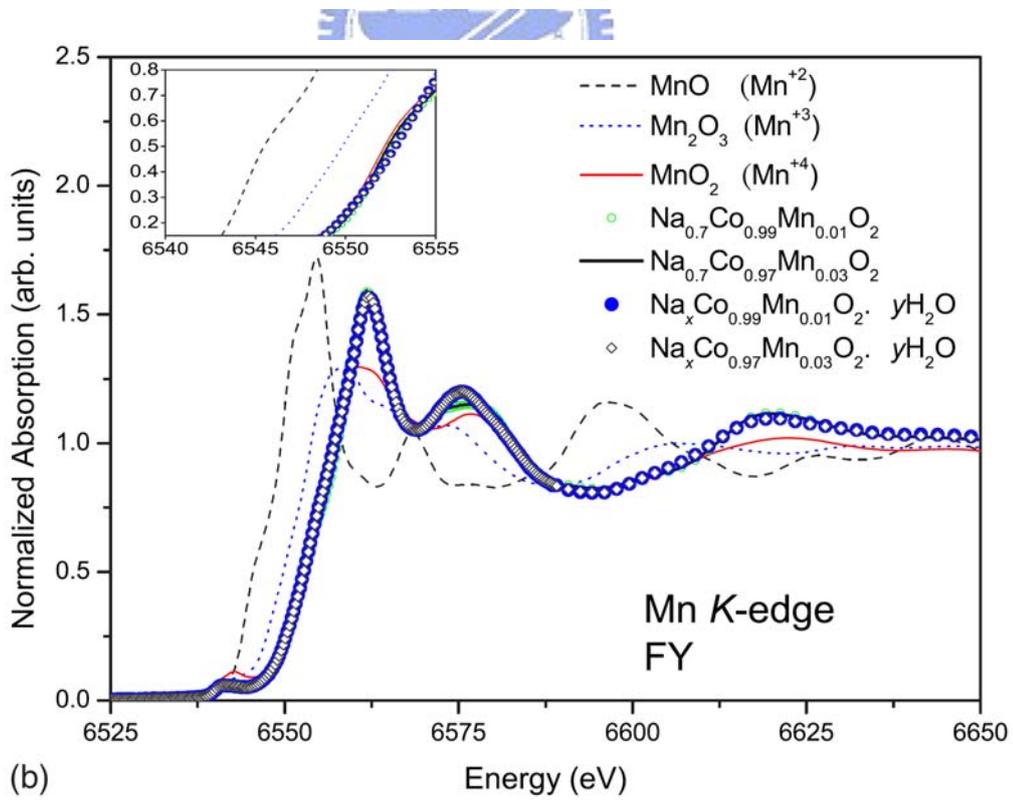
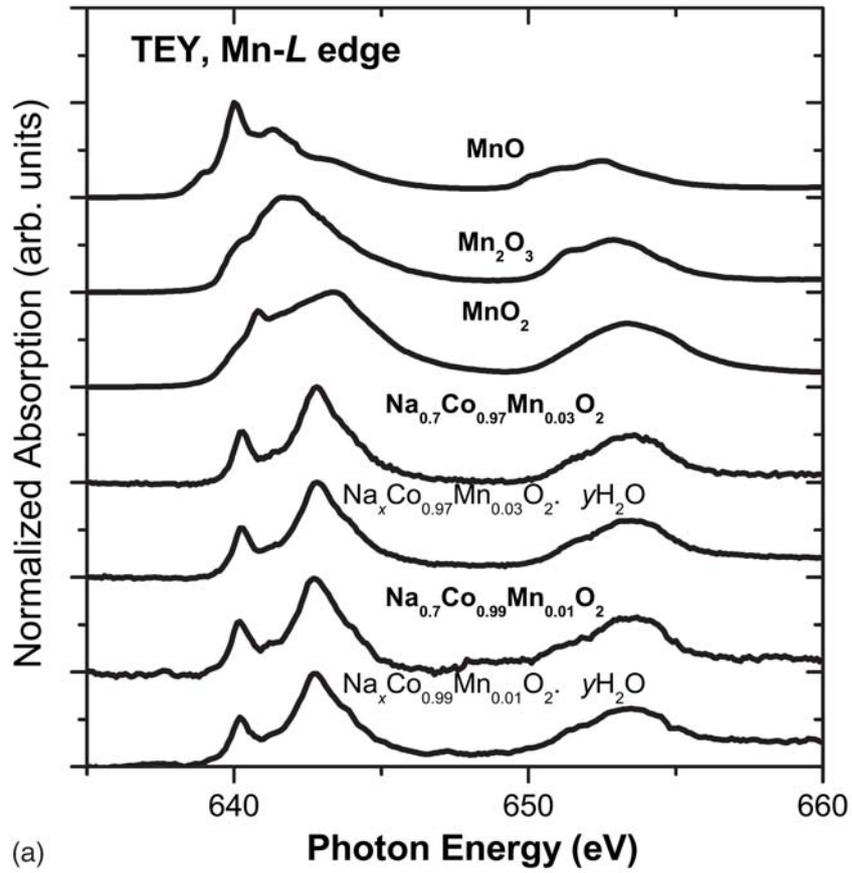
c)



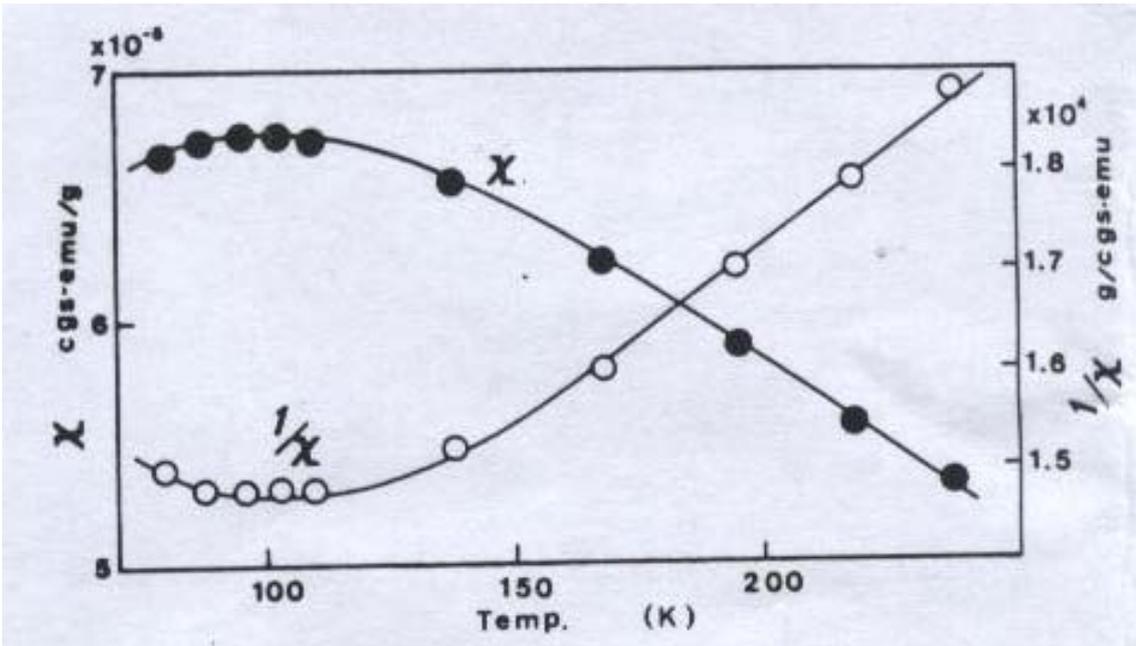
圖b-2 X-ray繞射(皆為銅靶之X-ray繞射圖) a)為 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_{2+y}$ 薄膜之X-ray繞射圖 b)為 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 薄膜之X-ray繞射圖 c)為Ref. 45中,  $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_{2.05}$ 單晶之X-ray繞射圖。



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。

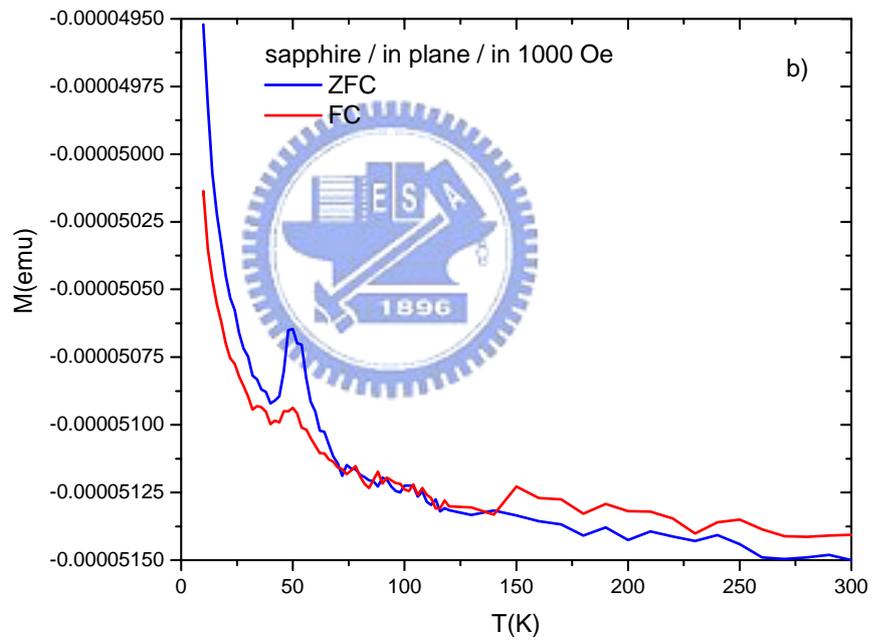
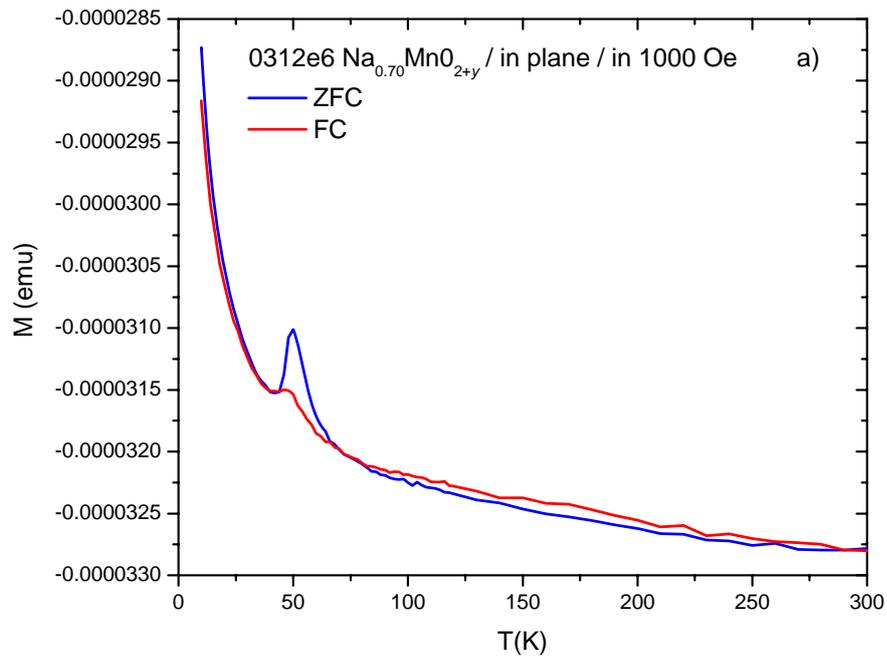


圖b-4 引用Ref. 49中的Fig. 1，(a) Mn L-edge及(b) K-edge  $Na_xCo_{1-z}Mn_zO_2 \cdot yH_2O$ 與標準樣品的X光吸收光譜。



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 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 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. Lee<sup>1</sup>, *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. Chen<sup>1</sup>, *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.

