4 結果與討論

樣品表面在超高真空中經過剝離出新的表面，目前還無法控制剝離出新表面之 Na 濃度，但在實驗觀察到不同的相之下，它們的 Na 排列具有不同之密度，我們以 Na 形成 trimmer 形式之模型來說明在 STM 下觀察到表面之 Na 排列結構圖形，trimmer 是以角作為分配原子而不是以邊緣作為分配。探討的模型有 kagome 相、pinwheel 相和 hex 相。

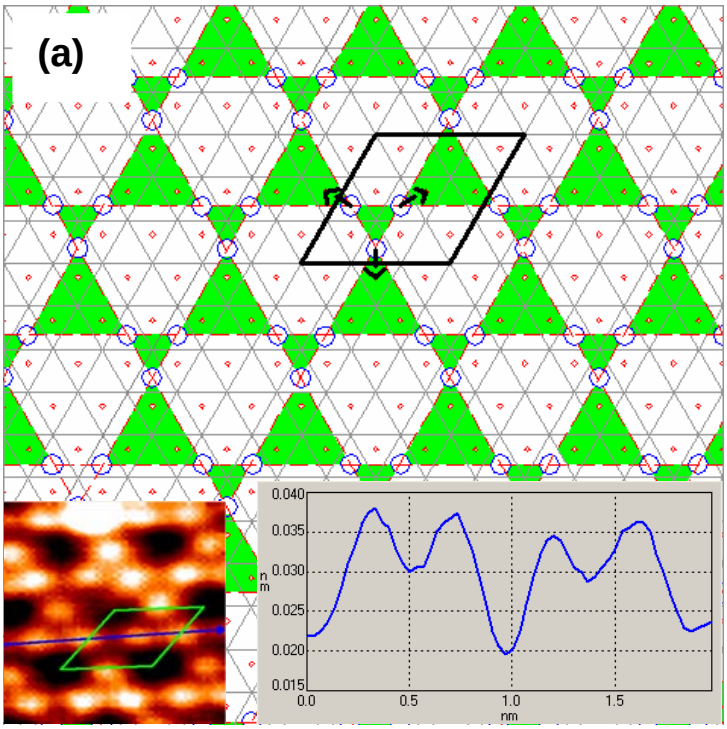
4.1 Na phases模型

Kagome phase p(3 x 3) (圖 4-10)

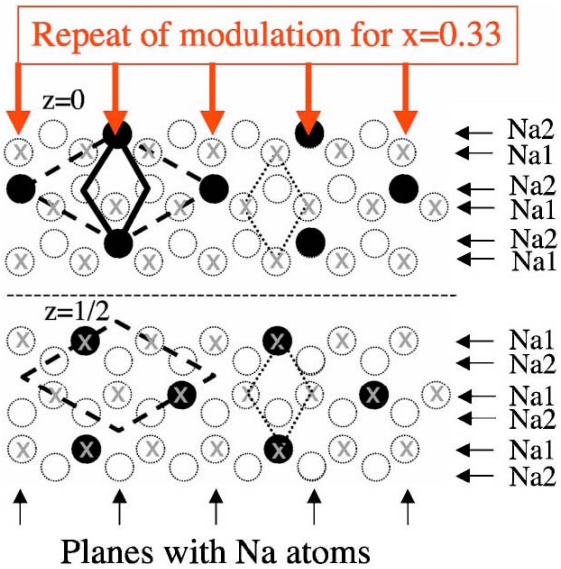
在kagomephase模型中，每三顆Na原子形成trimmer並交錯編織構成kagome phase，而Na原子比較喜歡填在Na(2)的位置[19, 23](也就是Co所圍起來之三角形空缺，而沒有氧原子填滿之位置)，trimmer圍繞著Co為中心構成p(3 x 3)週期結構，且trimmer被氧原子所包圍住，而無法任意移動或轉動。又假設trimmer的Na離子之間有些微的排斥力，以及在低濃度的狀態下，Na(2)可能會形成Na(2)’形式(填佔在Na(2)位置中有三種隨機位置可填佔)，使得kagome lattice發生不完全的對稱，如圖(圖 4-1 **a**)之line profile所示，Na原子之間距短長交替，表示kagome lattice夾帶著一些不對稱性。然而對稱性之kagome排列週期結構應為p(2 x 2)或p(4 x 4)，我們並無觀察到此週期排列結構。此kagome phase的Na空間密度為 1/3(約為 0.33)。

與Steven G. Louie等人[19]所報導之在Na_xCoO_2的Na排列比較，其以密度函數理論(density-function theory, DFT)作為基礎，並包含局部密度近似法(local density approximation, LDA)，得出在濃度x = 0.33 之Na排列為p(√3 x √3)之結構(圖 4-2)，並且Zandbergen等人[10]之Na排列的電子繞射研究中，也提出在濃度x = 0.33 之Na排列模型為p(√3 x √3)之圖形，說明Na排列主要受到被屏蔽之介層平面的靜電交互作用所影響[19]。而我們所觀察到的表面Na排列，可能受到表面上之Na和Na之間的電子間庫倫排斥力以及低濃度時Na可能以Na(2)’形式填佔之影響，使得觀察

到之表面Na排列行為與文獻報導[10, 19, 34]在單晶塊材本身之Na排列有所不同。



(圖4-1) Kagame lattice p(3 x 3)

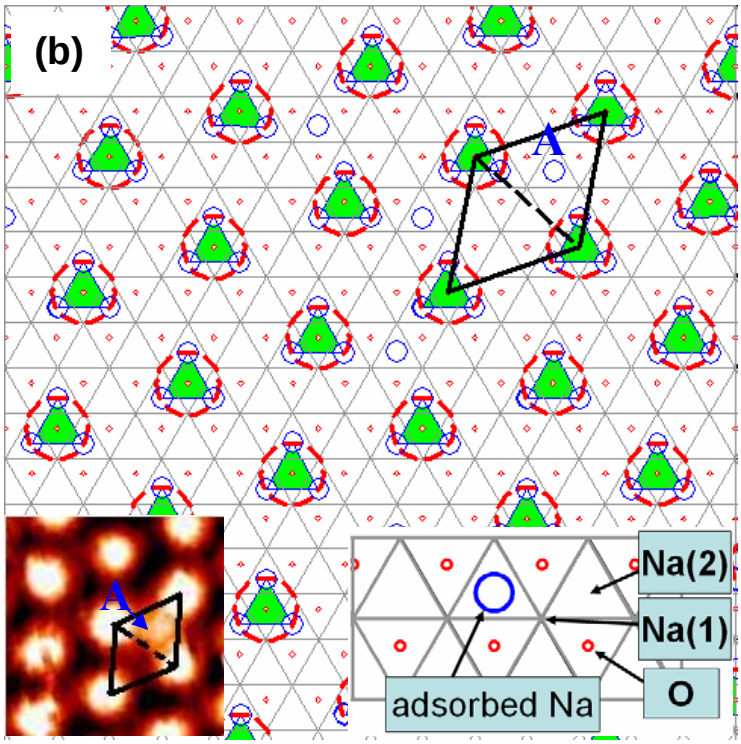


(圖4-2)[10] Zandbergen等人之電子繞射研究，提出在濃度x = 0.33的Na排列模型√3 x √3。

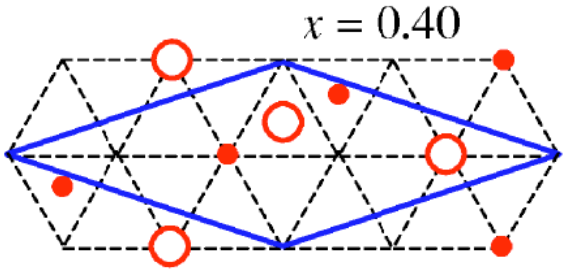
Hex phase p(√7 x √7) (圖 4-3)

Hex phase每一顆原子排列的點明顯大於kagome phase的每一個點，如(圖3-16a)所示，我也觀察到hex phase排列的點有三種不同的對比，所以每一個大點至少為兩顆到三顆的Na原子大小，從形貌圖形的對比來看，所組成的點應為幾顆Na原子團而不是單一個Na原子。我們認為合理的模型架構為三顆Na原子形成trimmer，且以氧原子為中心圍繞著，因為Na所形成的離子半徑涵蓋著Na(1) (在Co的上方)和Na(2) (三個Co所包圍的中心)的位置，並且無法同時填滿所有位置，故在室溫下以氧原子為中心進行轉動，構成p(√7 x √7)週期結構，由於hex phase之trimmer圍繞的中心與kagome phase之trimmer圍繞中心有所不同，所以在此情況下trimmer比在kagome phase的狀態更容易轉動，因為hex phase之Na的trimmer中的三顆Na可一起填在Na(1)位置或Na(2)位置同時轉動。我們也觀察到如圖(b)中A在hex phase形成之三角形中心空隙缺口有Na原子填佔上去，以hex phase的每個單元晶胞來看，有兩個空隙缺口可以填佔(A, A')，A為Na(2)位置，A'為Na(1)位置，因為Na(1)位置之能量稍微的高於Na(2)位置之能量，所以比較容易填佔在Na(2)位置上[19, 23]，故我們推測填佔在空隙缺口應為Na(2)的位置。Hex phase是所有的排列結構相之中最常被觀察到的，其結構模型的Na空間密度為 3/7 (約為0.428)，約為此樣品單晶Na濃度 0.84 的一半。

與理論[19]所報導的Na 濃度為x = 0.4 排列接近我們所觀察到hex phase的濃度(0.428)比較(圖 4-4)，其排列為(√7 x √7)之結構(夾角非 60°)，為Na上下層間之單純排列，此排列為Na(1)和Na(2)及其空缺的基本重複單元，並且為靜態穩定之靜電平衡，與我們所提出之hex phase模型有很大的差異，hex phase p(√7 x √7)為三個Na離子形成trimmer圍繞著氧為中心旋轉，為動態之平衡，且較為特別的地方為hex phase會隨著時間而有如固態相和流體相漲落變化(圖 3-19)。而我們假設所提出之排列模型的Na都填佔在Na(2)或Na(2)' (低濃度時，H1 phase)位置，以hex phase空隙缺口上吸附的Na位置和整體之方位，如(圖 4-3)之單元晶胞中的空隙缺口位置**A**為吸附之原子位置可能為Na(2)，而不是在Na(1)位置，因為Na比較容易填佔在Na(2)位置上[19, 23]。



(圖4-3) Hex phase p(√7 X √7)



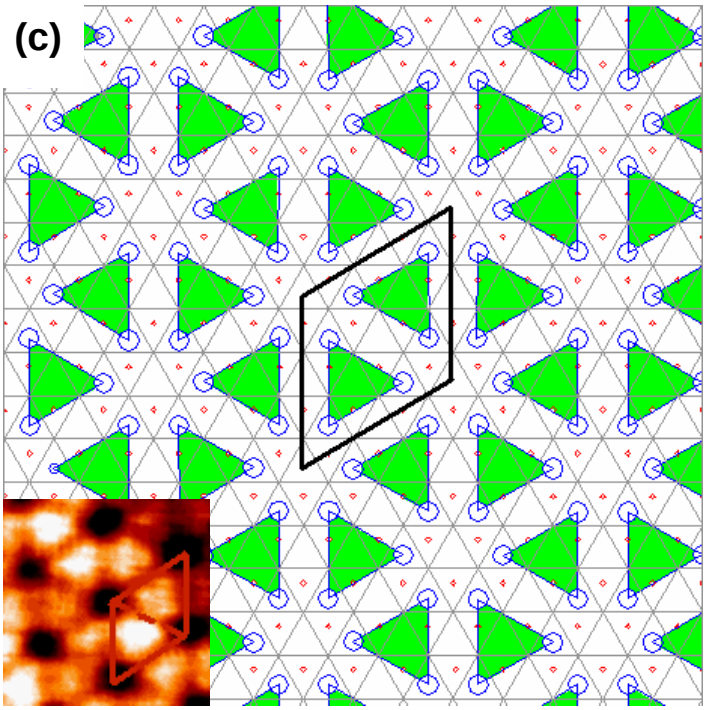
(圖 4-4)[19] Steven G. Louie等人所報導之在Na_xCoO_2的x = 0.4 之Na排列(√7 x √7)。大紅圓圈表示為在z = 0 的Na投影，小紅點表示為在z = 0.5 c的Na投影。

Pinwheel phase p(2√3 x 2√3) (圖 4-5)

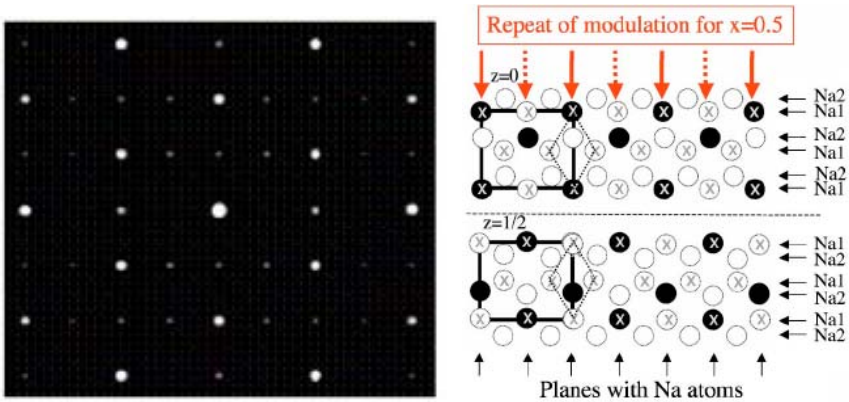
Pinwheel phase 之六方形轉輪由兩種不同方位之 trimmer 三角形所構成，每一個 trimmer 的三顆 Na 原子皆填在 Na(2)位置上，並以 Na(2)位置為中心，構成 p(2√3 x 2√3)週期結構，其結構模型的 Na 空間密度為 6/12 (為 0.5)。在我們觀察之中還未有超過 Na 濃度為 0.5 的相結構，且大部分的表面 Na 之相結構成份都在單晶塊材 Na 含量之一半左右。

Zandbergen等人[10]之電子繞射研究，提出在濃度x = 0.5 的Na排列模型(2 x

√3)，如(圖 4-6)所示，Na離子排列成Z字形(zigzag)的鏈狀[26]，且為電荷有序之絕緣體。Steven G. Louie等人[19]所提出的理論Na排列模型也與之相同。與我們觀察表面所提出之trimmer排列結構比較，表面之Na離子與Na離子之間的庫倫作用力可能為形成trimmer形式的因素，在單晶內之Na排列，需再考慮CoO_2層間靜電作用力的影響。



(圖4-5) Pinwheel phase p(2√3 x 2√3)



(圖4-6)[10] Zandbergen等人之電子繞射研究，提出在濃度x = 0.5的Na排列模型(2 x √3)。

4-2 變動的Na排列結構(圖3-14)

在(圖 3-14)中可看到同一區域中，表面的 Na 排列結構會隨著時間變化，(圖 3-14 (a))中，hex phase 的固態形式(**S**)，以及如流體般的形式(**L**)說明了局部地方的 Na 濃度不均勻而造成，有些地方因為有足夠的 Na 原子而形成固態形式的 hex phase，當 Na 處於密度較稀疏的地方，則 Na 原子就會往各個方向流，竄而形成如流體般的形式存在。隨著時間變化，(圖 3-14 (b)、(c))之中，固態相與流體相間的邊界區域會有互相的漲落，如(**A**)區域原為流體相，經過 19 分鐘後，轉變為固態像形式，因為在流動的地方聚集足夠 Na 原子即形成固態之 hex phase；在(**B**)區域為固態相和液態相形成之邊界，兩相之間相互影響，使得固態相之排列因 Na 轉移出去而出現缺口，然而液態相的區域也因為得到 Na 原子轉移形成類固態形式而使得流體相區域明顯縮小；(**C**)區域之 hex phase 固態形式的缺口位置也隨著時間變化而改變，因為 Na 濃度高的地方會向濃度低的地方轉移使得缺口位置會隨之變動，且有流體區域因得到 Na 原子轉移而形成固態形式，使得固態相中缺口數目明顯增加。由此可確認表面的各種排列結構為 Na 濃度所造成的。

4-3　條紋相(stripe phase) p(6 x 1)

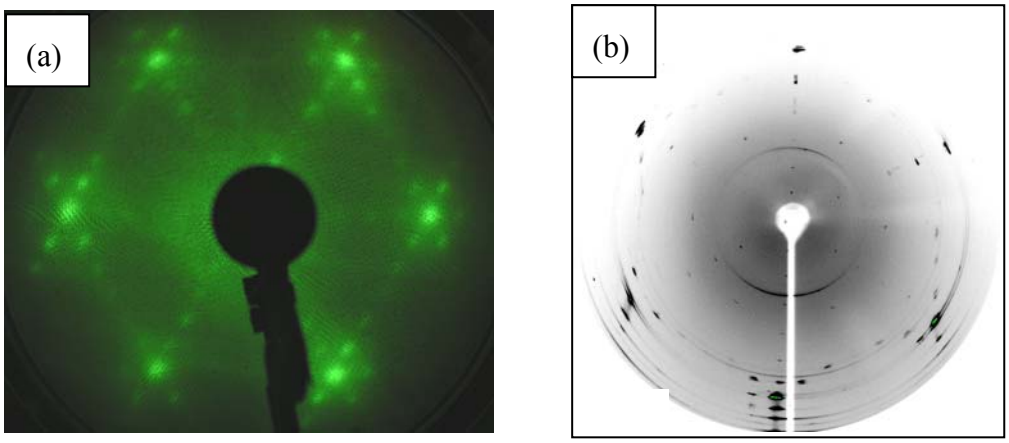
條紋相 p(6 x 1)在表面LEED圖像(圖4-7a)和X-ray晶體繞射圖像中(圖4-7b)都被觀察到，說明了條紋相不止存在表面上，且為整個晶體本身就形成的模式。在LEED圖像和STM圖像中，可以看出p(6 x 1)排列有三個分佈區域，在STM上也觀察到三個區域分佈的邊界。

在條紋相上也出現有Na形成的相排列結構，如kagome phase(圖3-18)與hex phase (圖3-18)隨著條紋相週期排列起伏，與一般觀察到Na排列相而沒有條紋相作為比較，說明了表面的Na排列結構為表面Na濃度所造成的，且條紋相為晶體塊材本身就已經存在著，表面的觀察也發現條紋相的排列結構存在。我們猜想，條紋相是否為CoO_2的distortion所造成的，而非與Na濃度有關。

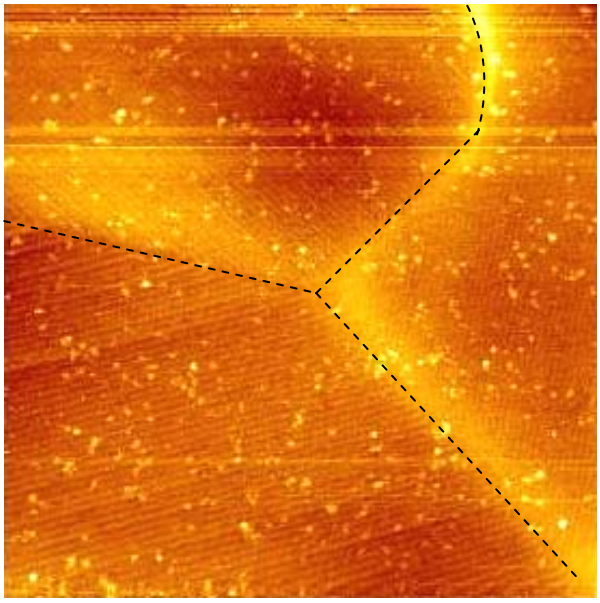
Singh以第一原理密度函數(first principles density function)計算$NaCo_2O_4$的電子及磁特性[35]，利用局部密度近似法(local density approximation, LDA)得出的能帶結構討論其電子結構，在$NaCo_2O_4$裡的六個band由 t_{2g} manifold所組成，進一步的在rhombohedral crystal field下，劈裂出 a_{1g}和 e'_g帶(band)，劈裂的程度易受到氧八面體的rhombohedral distortion影響。(圖4-9) LDA費米面(Fermi surface)所示，大型之圓柱洞圍繞著 **Γ-A**方向上，支配著a_{1g}之特性；在**Γ-K**和 **A-H**方向的2/3位置處，有像小洞般的區塊，為混雜了a_{1g}和 e'_g的特性。我們猜測，此小洞區形成與我們觀察到的條紋相有關，並且小洞之寬度與條紋相週期有關。Yang等人報導的angle-resolved photoemission研究中[36]，能帶計算指出在費米能階之下的e'_g band和接近**K**點的費米面之小洞，其行為幾乎與濃度和溫度無關。最近，Singh等人[37]利用密度函數計算報導出因Na disorder使得e'_g費米面的小洞(small pocket)受到破壞。由於Na和其他disorder的散射使得在在一些photoemission的實驗文獻上[36, 38, 39, 40, 41]觀察不到費米面的小洞。

條紋相p(6 x 1)的週期λ (3√3 a)的形成原因尚不清楚，但我們認為橫跨e'_g pocket 短軸之Δq可能有” nesting “的性質，導致了CDW (charge density wave)及超晶格週期。若是如此，$\lambda = \pi/\Delta q$。文獻中並無x = 0.84的費米面圖，在Ref [35]中(圖4-9)，Singh等人計算$k_z = 0$， x = 0.5的費米圖。我們由此合理的推測費米面的小

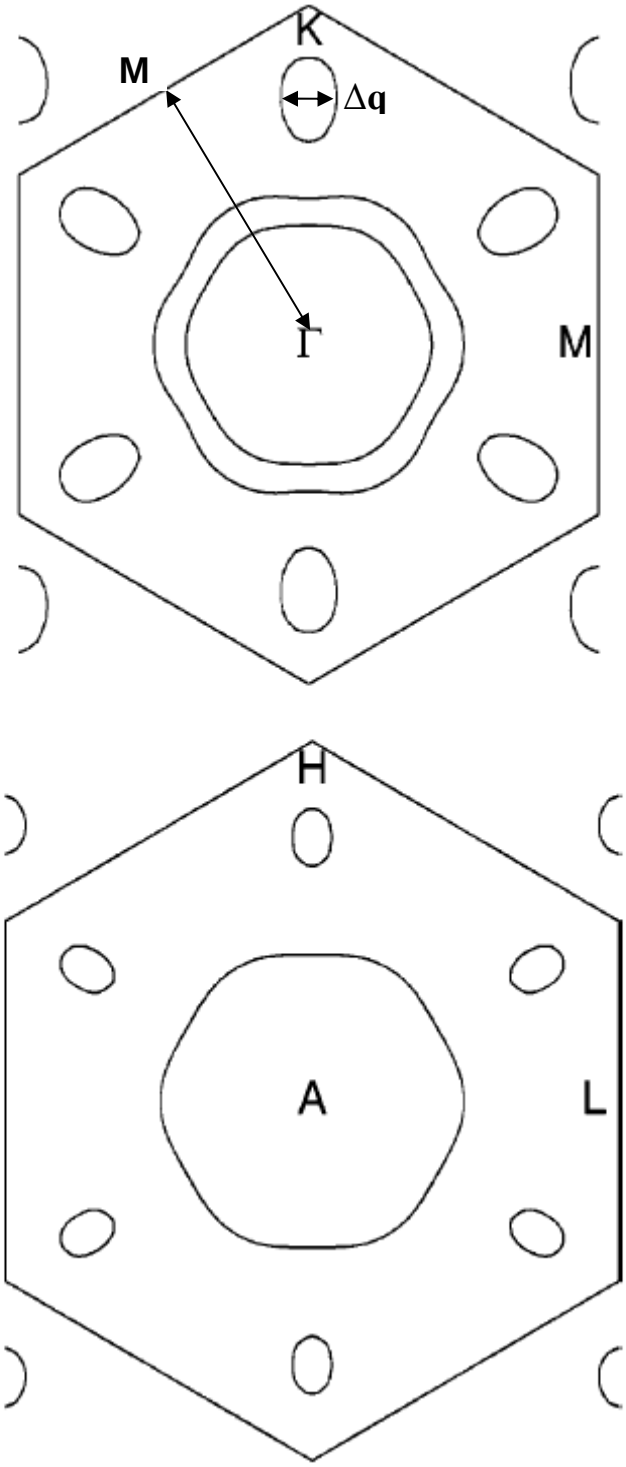
洞寬度(Δq)與我們所觀察到的條紋相週期之間的關係，首先，surface Bronillouin zone(SBZ) **Γ-M**長度為2π/(√3 a)，由圖直接量測Δq ~ 1/5 **ΓM**，因此λ = π/Δq = (5√3 a)/2。此週期略短於觀測到的3√3 a。但是e'_g pocket隨x增大而變小，因此在x = 0.84時，e'_g pocket得到λ = 3√3 a應不無可能，甚至在高濃度(x = 0.85 or 0.9)之p(8 x)條紋相週期為4√3 a也可解釋了。由於費米面的小洞寬度之方向和週期符合我們的預期，故推測其與我們所觀察到之條紋相週期相關，又Δ**q**之方向與p(6 x 1) LEED spots的方向是一致的。



(圖4-7)條紋相 p(6 x 1)在表面LEED圖像和X-ray Laue晶體繞射圖像中都被觀察到，LEED (96.6 eV)。



(圖4-8)條紋相p(6 x 1)三個區域分佈的邊界,150 x 150 nm^2, -1.779 V, 0.056 nA.



(圖4-9)[35]局部密度近似法(local density approximation, LDA)所得出之$NaCo_2O_4$的費米面(Fermi surfaces)。上圖為 $k_z = 0$ ，下圖為 $k_z = 0.5$ 。

4-4 變溫對於排列結構的影響

對於樣品加熱，有助於增進超結構的排列[10]，由LEED實驗圖像(圖3-11)至(圖3-13)可以看出隨著不同加熱溫度之下其超結構的變化，因加熱時間過長，使得表面之結構受到破壞。在(圖3-14)中所示，加熱至110 °C，隨著時間變化其超結構排列之影響，在30分鐘時，其超結構排列之LEED圖像非常的明顯，持續加熱至60分鐘，漸漸使得其LEED圖像強度變弱，故以適當之溫度加熱可以增加其超結構的排列，而時間則不能過久，約略為30分鐘左右為適當時間。

對樣品降低溫LEED實驗中，如(圖3-15) LEED圖像因降溫而使其超結構有明顯的變化，由此可看出，降溫使得超結構排列變的明顯，因降溫可能會使系統變的更為穩定，使排列結構也隨之穩定而增進，因為我們並沒有多次的實驗，所以不確定降溫會使排列結構變的更加穩定，還需進一步的去觀察其表面之變化，所以低溫STM，是為最直接的觀察表面變化之研究。

在低溫100 K下的STM實驗中，因降溫方式不同，使的觀察到期細微的表面排列結構有明顯的不同，也因降溫實驗並沒有很多次，所以觀察到的情況有所不同，也不是如此的確定，如緩慢方式降溫至100 K，如(圖3-27)所示，其細微排列結構似乎有有序之排列，也觀察到kagome phase的排列結構，與室溫下觀察到之STM圖像比較，其分佈並不是非常廣泛的。可能因降溫使得Na離子間的動能下降，所以較難觀察到Na的排列結構。如迅速降溫至100 K方式，如(圖3-28 ~ 30)所示，觀察其表面之條紋相以及細微結構，此細微結構與緩慢降溫所觀察到的現象似乎有所不同，其排列結構較為非有序性，原因可能為動態之平衡因受到突然性的降溫而使得無充裕之時間排列，所以形成非有序性之排列，但也無法真正的確定，因此降溫方式實驗次數僅一次。較為特別的是條紋相之結構，出現許多弧形線條並且交織形成條紋結構，與室溫下觀察到之條紋相(圖3-10)相似，並且也在低溫下觀察到條紋相的分佈邊界(圖3-10)。在此種降溫方式下，並無觀察到任何Na排列結構。故還需更多的低溫實驗數據來說明表面結構之變化。