

5. 摻鋅鈮酸鋰晶體的 X 光吸收光譜研究

摻雜質鈮酸鋰晶體中的雜質取代機制一直是大家研究的課題之一，有許多的光譜研究發現隨著晶體中雜質濃度的增加，晶體的光譜特性不僅會發生變化，且具有階段性，目前摻鎂的鈮酸鋰晶體的鎂離子取代機制已經被確認²¹⁻²²，所以近幾年來摻鋅鈮酸鋰晶體的鋅取代機制成為新的研究重點²³⁻²⁴，由於摻鋅鈮酸鋰晶體與摻鎂鈮酸鋰晶體的光譜變化特性有些相似之處，摻鎂鈮酸鋰晶體的閾值在[Mg]=5 mol%，而摻鋅鈮酸鋰晶體的閾值在[Zn]=7.5 mol%，所以有些研究團隊猜測鋅在鈮酸鋰晶體中的取代機制與鎂的取代機制相似，T. Volk²⁵ 等人更提出自補償機制來解釋高濃度時鋅的取代機制，他們認為在[Zn]=7.5 mol%之後，Zn 原子開始進入 Nb 原子的位置，並以 1 : 3 的比例同時取代 Nb 原子與 Li 原子，但到目前為止，鋅進入鈮酸鋰晶體中真正的取代機制尚未被確認。我們為了確定鋅原子進入鈮酸鋰晶體中所佔據的位置是否會受鋅濃度的影響，分別以鋅原子與鈮原子為吸收中心原子，做了一系列摻不同濃度 Zn 的鈮酸鋰晶體的 X 光吸收譜測量，由 X 光吸收光譜即可分析出吸收中心原子周圍的原子種類、個數以及周圍原子與吸收原子的距離，比較鈮酸鋰晶體中 Zn 原子周圍的環境與 Nb 原子周圍的環境，並配合 X 光繞射分析出來的鈮酸鋰晶體結構，即可正確地判斷出晶體中 Zn 原子所佔據的位置與濃度的關係²⁶。

5.1 X 光吸收譜介紹

1895 年 Roentgen 發現 X 光以後，因其波長約為 0.1Å - 10Å 之間，近於原子大小，故成為研究原子結構的重要工具。1971 年 EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) 被引用為結構分析工具後¹，X 光吸收譜更成為研究物質結構的利器，在不同元素中，其內層電子游離能不同，故從吸收光譜上吸收邊緣所在能量位置，可以鑑別初吸收原子的種類。更高解析度的吸收光譜，顯示各吸收邊緣後端有係為結構，稱為 X 光吸收光譜精細結構。此精細結構能反映出凝態系統的局部原子排列(local atomic Arrangement)及局部電子結構(local electronic structure)，例如可得到吸收原子近鄰原子數，近鄰原子種類，吸收原子與各鄰近原子層之距離。吸收原子與近鄰原子電子態結構等訊息。由於研究系統不須具備長程有序，且吸收中心亦可經由調整入射光之能量而改，因此目前已廣泛應用於表面，非晶態，觸媒，生化等研究題材上。

以 X 光吸收譜研究物質的方法主要是依靠物質對 X 光的吸收係數 μ 與該物質的總截面(Total Cross Section)成正比的關係，來推知物質的某些原子結構及電子態等

方面的資料，在光與物質的作用下，由低到高的不同能量範圍，各種截面的主要貢獻分別來自光電吸收(Photoelectric Absorption)、Compton 散射、及正負電子對產生(Pair Production)，其中在 X 光的能量範圍內($10^3 - 10^5$ eV)，光電吸收的貢獻遠大於其他過程，故研究 X 光與物質交互作用時，僅需考慮光電吸收的貢獻，而忽略其他的效應。當入射光的能量低於吸收原子的吸收邊緣時，其吸收係數隨著入射光的能量而緩慢下降；當入射光能量到達吸收原子的吸收邊緣時，吸收原子內層軌道的電子被激發至外層的空軌道上，造成吸收係數的急速增加；當入射光子能量高於吸收原子的吸收邊緣時，吸收係數會隨著能量的增加呈現震盪的現象。下圖(5.1.1)為一致熔融鋱酸鋰(LiNbO_3)晶體中 Nb 的 K 吸收邊緣吸收光譜。

基本上，我們依照能量範圍將 X 光吸收譜分為兩個區域²⁻⁴：

(1) X 光吸收近邊緣結構 (X-ray Absorption Near Edge Structure, 簡稱為 XANES)：

在光電子動能較低的範圍，即光譜能量範圍從吸收原子的吸收邊緣以上至 40eV 中的光譜，稱為 XANES，光譜的成因與電子束縛態有關，其中在連續能區底限以下，大約在吸收邊緣以上 0 - 10 eV 範圍，光譜的成因主要是原子內層電子至 Fermi-level 以上空軌域間的躍遷，由於入射光子的能量只夠將吸收原子的內層電子激發至空的束縛態，故反應出吸收原子在 Fermi-level 以上的空軌域電子結構；本區域應應用多重散射理論 (Multiple Scattering Theory) 及能帶結構 (Band Structure) 理論解釋，可用來推測吸收原子的結構對稱性以及有效電荷分佈等資訊，一般而言，近吸收邊緣細微結構強度明顯較其他部份之吸收細微結構強，更適合用來研究成份稀薄的系統。

(2) 延伸 X 光吸收精細結構 (Extended X-ray Absorption Fine Structure, 簡稱為 EXAFS)：

光譜能量範圍在相對於吸收邊緣以上約 40eV 延伸至 1000eV 之間，吸收原子內層軌道上的電子(通常為 K 層或 L 層)吸收光子的能量躍遷至連續帶(到達導帶或是游離)形成光電子，光電子為自由態，在凝態系統中會與鄰近原子散射而產生干涉效應，由於吸收原子周圍有其他原子存在，則光電子波會受周圍其他原子散射而折返，折返的光電子波會與接著被激發出的光電子波產生干涉現象，使末狀態發生改變，如圖(5.1.2)、圖(5.1.3)所示，根據量子力學對電子躍遷過程的計算，吸收係數與初狀態、末狀態有關，末狀態改變將影響吸收係數，而入射光能量、吸收原子與周圍原子種類、周圍原子數目、吸收原子與各層原子間的平均距離、及排列的雜亂程度等皆會影響此干涉現象，故此能量範圍內之吸收光譜結構與吸收原子附近的局部幾何結構相關，可利用單電子、單散射、短程序理論解釋。

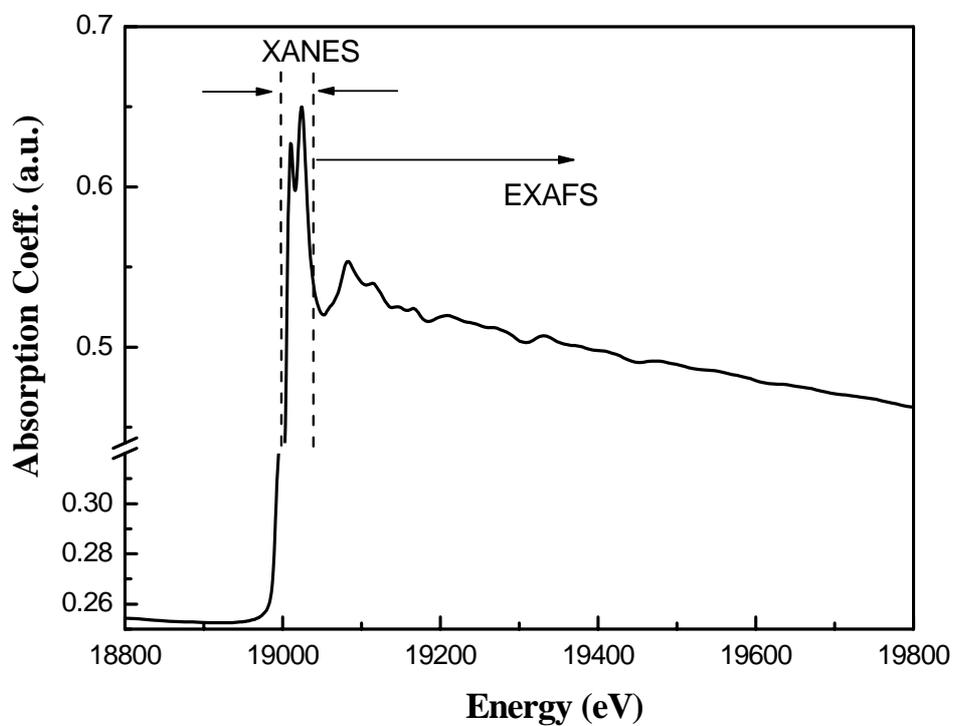


圖 5.1.1 一致熔融 LiNbO₃ 的 Nb 吸收光譜

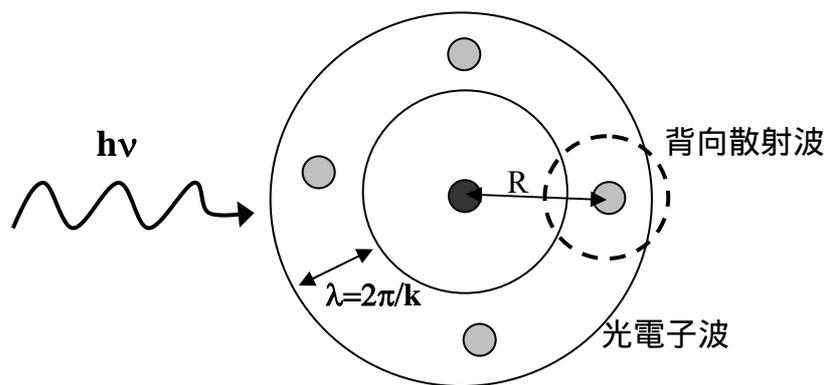


圖 5.1.2 破壞性干涉

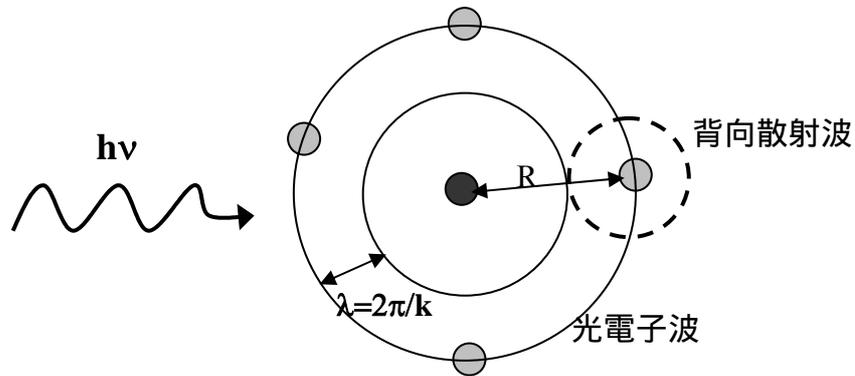


圖 5.1.3 建設性干涉

5.2 X 光吸收譜實驗設置及方法

本文中的 X 光吸收光譜實驗是在國家同步輻射研究中心(NSRRC) 增頻磁鐵光束線 BL17C Wiggler 實驗站上進行，實驗站以 Si(111)雙晶體分光儀(double crystal monochromator, DCM)分光，能量範圍在 4~15 KeV，一般而言同步輻射(synchrotron radiation)具有下列優點：

- (1) 強度強
- (2) 可用的頻率範圍寬
- (3) 高偏振性
- (4) 準直性良好(Extremely high collimation)
- (5) 為脈波，具有時間結構
- (6) 穩定

5.2.1 實驗站配置

圖(5.2.1)所示為典型 X 光吸收光譜術之實驗站配置，同步輻射光束經雙晶體單光器(兩片平行的 Si (111)晶體)進行能量之選取，單光器選取單光後進入輻射屏蔽屋，首先將遇到一組 Hutch slit 狹縫，其水平及垂直開口大小係以手轉螺絲配合一刻度尺調節，至於狹縫位置則可利用兩個步進馬達(hs1h 及 hs1v)分別進行水平方向及垂直方向的移動。

入射光的強度經常是以一氣體游離腔(I_o)測量，目前BL17C1光束線提供兩種長度(15cm及30 cm) 之游離腔，內部充填氣體的選擇標準是令其對入射光束具有0.1 之吸收度(μx)，游離腔內兩片平行金屬板相距1 cm，其間施以300 V之電壓，當氣體吸收X光而被游離時，所產生的電子將被正電壓之極板收集，造成一微弱電流，再經一電流放大器(Keithley, Model 428)轉換成電壓訊號，而後經一電壓-頻率轉換器(Nova, Model N101 VTF)得一序列脈衝訊號，最後再以一計數器(3610 Hex Counter)累加而成強度訊號。

除了偵測穿透樣品之光束強度所用的 I_t 游離腔外，經常在其下游設置另一游離腔 I_r ，而在 I_t 與 I_r 間擺一個參考物質(Standard Foil)，以便隨時檢查單光器能量在重複多次的掃描之下是否發生偏移而據以進行能量的修正。

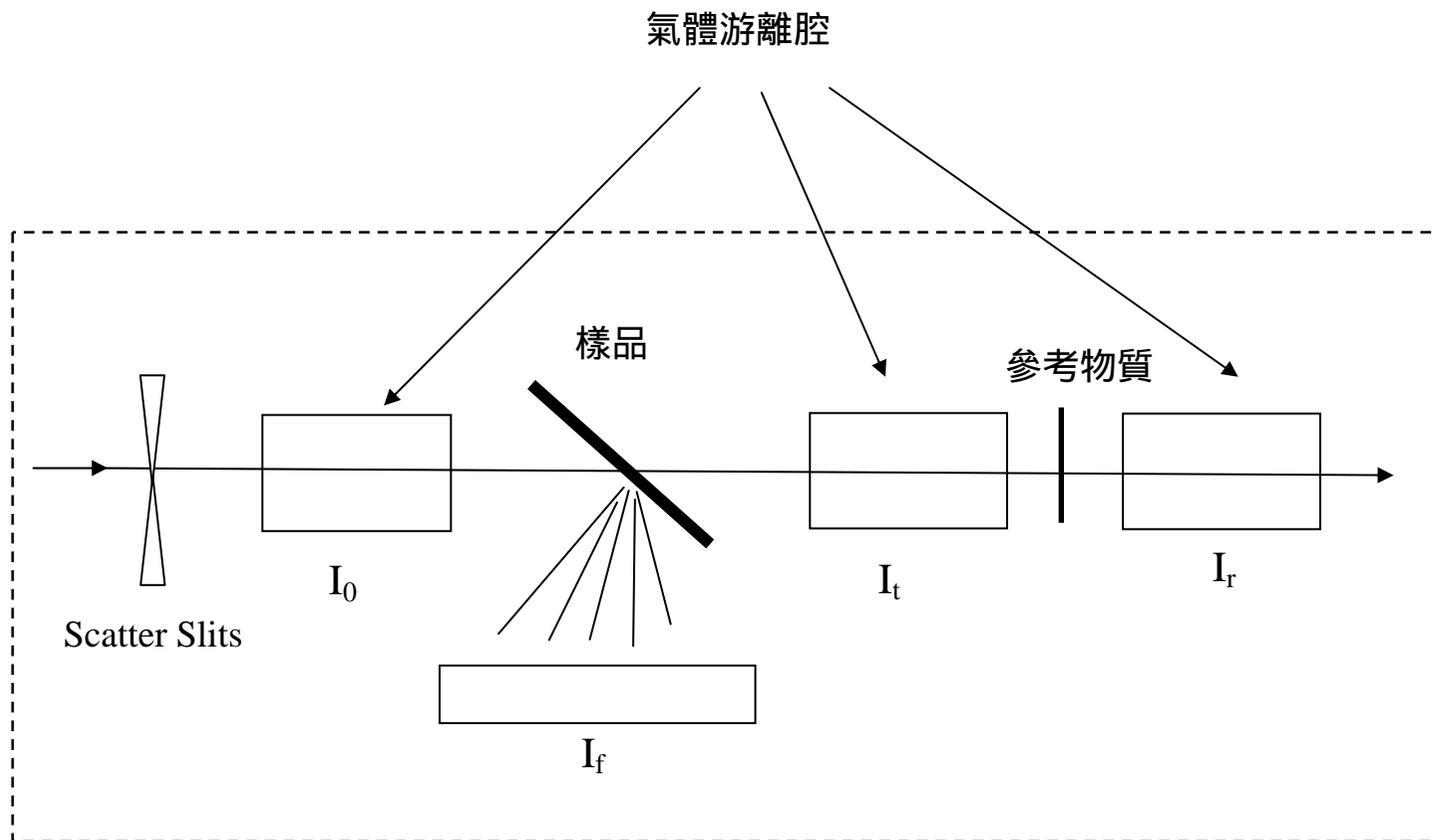


圖5.2.1 典型的X光吸收光譜術實驗配置圖，其中虛線表示實驗站的輻射屏蔽屋

5.2.2 實驗測量方法

一般而言，研究 EXAFS、XANES 所需的 X 光吸收光譜，由於其精細結構一般只有吸收邊緣躍昇值的百分之幾。因此要得到強度低但有意義的精細結構訊號，在量測數據對訊噪比的要求是很高的，這也就提高了實驗裝置設計上的困難度。依據樣品的特性，實驗可分為三種模式：

- (1) 穿透法(Transmission Mode)---直接測量入射光強度 I_0 及穿透過樣品的 X 光強度 I_t ，使用偵測器為氣體游離腔 I_t ，一般填充密度較高的氣體以使其對於穿透光束的吸收度 μ_x 達到 1.0。高濃度樣品的吸收光譜量測多為此種方式，此法可和其他測量方式同時使用。

$$\mu(E) \propto \ln(I_0/I_t)$$

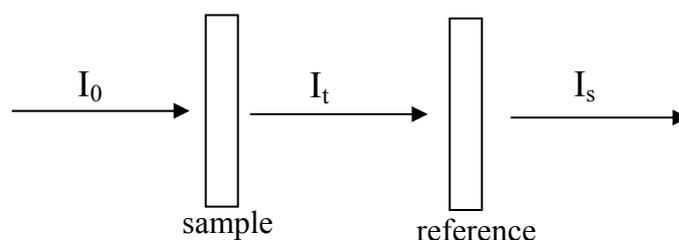


圖 5.2.2 穿透模式的幾何裝置

- (2) 螢光法(Fluorescence Mode)---測量入射光強度 I_0 及光電吸收的二次效應發出的螢光強度 I_f ，此種量測一般用在稀薄濃度系統中，由於稀薄系統中穿透式的訊雜比 (Signal-to-Noise Ratio) 低，故此時使用螢光模式會得到訊雜比較高的數據。

$$\mu(E) \propto (I_f/I_0)$$

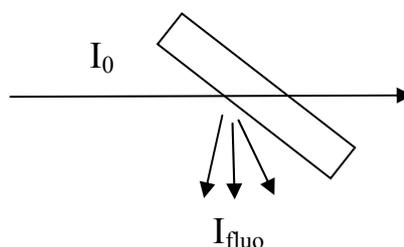


圖 5.2.3 螢光模式的幾何裝置

(3) 電子產率法或電子逸出式(Electron Yield Mode) ---測量入射光強度 I_0 及樣品光電吸收的二次效應產物：Auger 電子強度 I_e ，螢光發射與 Auger 電子發射為互斥過程，由於電子在物質中穿透力弱，故電子逸出式得到的是樣品表面層的資訊。

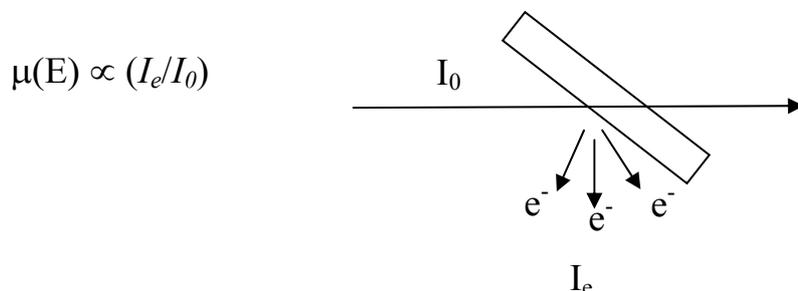


圖 5.2.4 電子逸出式幾何裝置

(4) 兩種填補被 X 光激發內層電子所留下之電洞的互補過程

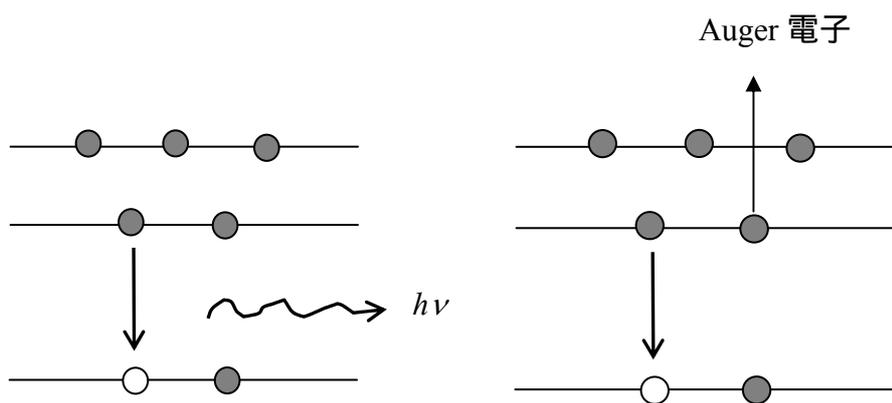


圖 5.2.5 螢光過程

圖 5.2.6 非輻射過程

5.2.3 實驗樣品

實驗測量的樣品為摻不同濃度 Zn 雜質的鋯酸鋰晶體粉末，其 Zn 濃度如下表：

編號	Lz01	Lz02	Lz03	Lz04	Lz05	Lz06	Lz07	Lz08	Lz09	Lz10
Zn 濃度 (mol%)	0	0.8	1.6	3.6	5.3	6.1	6.9	7.5	8.1	8.3

表 5.2.1 樣品中的雜質濃度

在摻雜質鉬酸鋰晶體吸收光譜實驗中，由於晶體中只摻雜了低濃度的 Zn, [Zn]= 0 mol% 8.3 mol%，且晶體中的原子序較大的 Nb 具有較大的吸收截面，亦會增加雜質的 X 光吸收穿透光譜測量的困難性，故採用螢光模式對 Zn 原子的 K 層吸收邊緣測量 X 光吸收光譜；而 Nb 原子的 K 層 X 光吸收光譜則直接採用穿透實驗模式取得。

5.3 EXAFS 理論基礎及公式

5.3.1 EXAFS 理論概述

如上圖(5.1.2)、圖(5.1.3)所示，對某一特定能量的入射光，若吸收原子出射的光電子波與折返的光電子波同相(In phase)，則形成建設性干涉，此時樣品有最大的吸收係數；若吸收原子出射的光電子波與折返的光電子波異相(Out of phase)，則形成破壞性干涉，樣品吸收係數為最小，故樣品的 X 光吸收係數的強度會隨著入射光能量的增加而產生起伏變化，這種隨入射光能量增加而產生的震盪現象稱為延伸 X 光吸收精細結構(Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS)。

當 X 光光子以能量 $h\nu$ 入射，激發吸收原子內層電子使之游離，游離電子帶有動能 $\frac{P^2}{2m}$ ，按照能量守恆，光電子動能與入射光子能量關係為：

$$\frac{P^2}{2m} = h\nu - E_0 \quad (5.3.1)$$

E_0 為使內層電子達至連續能量區底限所需的能量，可作為吸收邊緣的定義。當入射 X 光光子能量已經遠超過使內層電子到達連續能區底限所需能量 E_0 ，故光電子躍遷至連續能區後所具有之動能遠大於與周圍原子的交互作用(約 3 eV)，因此討論光吸收問題，其電子波函數可近似為一球面波，而周圍原子對光電子的影響則視為對末態波函數的微擾。

設 X 光具有 Z 方向電場偏振，對內層電子而言，考慮半古典近似，X 光對吸收原子產生一微擾 $H' = e|E|z \cos \omega t$, $\omega = 2\pi\nu$ ，對於內層電子而言，若 $(\frac{\omega}{c} \cdot a)^2 \ll 1$ ，則上述近似成立，其中 a 為電子軌道半徑。由 Fermi 黃金定則(Fermi's golden rule) 系統由初態 $|i\rangle$ 至末態 $|f\rangle$ 之躍遷機率為

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H' | i \rangle|^2 \rho(f) \quad (5.3.2)$$

$\rho(f)$ 為末態狀態數密度。系統與外場交互作用之 Hamiltonian 算子 H' 中含時間項 $\cos \omega t = \frac{1}{2}(e^{-i\omega t} + e^{i\omega t})$ ，其中第一項 $\frac{1}{2}e^{-i\omega t}$ 表示光子吸收，第二項 $\frac{1}{2}e^{i\omega t}$ 表示光子發射，故考慮光子吸收時，吸收率僅取前項之貢獻，即 $\frac{e|E|z}{2}e^{-i\omega t}$ 。由於單位體積電磁波能量密度吸收率為：

$$\frac{du}{dt} = -WN\hbar\omega \quad (5.3.3)$$

其中 N 為單位體積之吸收原子數目，將 W 帶入上式則可得：

$$\frac{du}{dt} = -2\pi\omega N |\langle f | H' | i \rangle|^2 \rho(f) \quad (5.3.4)$$

故若知系統的初態與末態的波函數，便可推知吸收係數 μ 之情況。此外，電磁波吸收係數 μ 與 u 之間的關係為 $-\mu u = \frac{du}{dx}$ ，故吸收係數 μ 可表示為：

$$\mu = -\frac{1}{u} \frac{du}{dx} = -\frac{1}{uc} \frac{du}{dt} = \frac{1}{uc} WN\hbar\omega \quad (5.3.5)$$

$$= \frac{N\hbar\omega}{uc} \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H' | i \rangle|^2 \rho(f)$$

$$= \frac{2\pi\omega}{|E|^2 / 8\pi \cdot c} \frac{1}{2} |eE \cdot e^{-i\omega t}|^2 N |\langle f | z | i \rangle|^2 \rho(f) \quad (5.3.6)$$

$$= \frac{4\pi^2\omega e^2}{c} N |\langle f | z | i \rangle|^2 \rho(f)$$

式(5.3.6)即為電磁波強度未達至系統吸收飽和時之吸收係數 μ_0 。推導過程中用到：

(1) 巨觀電磁波能量密度 $u = |E|^2 / 8\pi$ 及 (2) 因為電磁波以光速行進，故 $dx = cdt$ 。

考慮 X 光吸收過程中，除光電子外，吸收原子的其他電子(或稱為被動電子 "passive electrons") 狀態未有太大改變，故 $|i\rangle$ 為該電子初態，在 K 吸收邊緣為 $1s$

態，在 L 吸收邊緣為 2s 或 2p² 態。樣品中位能採鬆餅罐位能 (muffin-tin potential) 考慮分波法(partial wave)展開，該光電子末態可寫為 $|f\rangle=|f_0\rangle+|\Psi_{sc}\rangle$ ，其中 $|f_0\rangle$ 為吸收原子周圍無鄰近原子時，光電子出射後之末態波函數，其對應吸收係數為 μ_0 ，若吸收原子周圍有鄰近原子存在時，需加入散射項 $|\Psi_{sc}\rangle$ 修正，則末態 $|f\rangle$ 所對應的吸收係數為 μ 。基於以上假設，並考慮多層鄰近原子及非偏振光源，非晶態樣品等，可得初態為 $\ell=0$ (K 吸收邊緣) 情況下之 μ 值，依單散射考量，各層鄰近原子對 μ 之貢獻可疊加為：

$$\mu = \sum_j \mu_0 \left\{ 1 + \frac{F_j(k) N_j}{k R_j^2} \sin[2kR_j + \delta_j(k)] \right\} \quad (5.3.7)$$

式中， R_j 為中心原子到 j 層原子的距離， $F_j(k)$ 與散射波振幅成正比，稱為該鄰近原子的背向散射振幅 (backscattering amplitude)，而 $\delta_j(k)$ 是由於位能存在造成分波於散射時應產生相移 (phase shift) 相關，此項大小與中心原子、鄰近原子之位能大小有關。

5.3.2 EXAFS 基本公式

利用單電子、單散射、短距離規則性作基礎的理論可以成功的解釋 EXAFS 能量範圍的吸收光譜結構，EXAFS 的基本理論架構是由 Sayer 等人發展出來的，考慮各項修正之後，其公式如下：

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j}{k R_j^2} S_0^2(k) |f_j(k, \pi)| \times \sin(2kR_j + \phi_j(k)) e^{-2k^2\sigma_j^2} e^{-2(R_j - \Delta)/\lambda_j} \quad (5.3.8)$$

其中， k 為光電子(Photoelectron)的波向量，與電子質量(m_e)及臨界能量(E_0 , Threshold

energy) 相關，關係式為 $k = \left[\frac{2m_e}{\hbar^2} (E - E_0) \right]^{1/2}$ ； N_j 為第 j 層的原子數，即中心距離在

R_j 之高斯分佈的平均的配位數； R_j 為 j 層原子到中心原子的距離，

$\sigma_j^2(k)$ (Debye-Waller factor)，為第 j 層原子在距離上的均方根偏差 (Root-mean-square)，是因為原子熱運動及靜態排列不規則對 R_j 之偏離所致，定義為

$\sigma_j^2 = \left\langle \left| (\vec{u}_j - \vec{u}_0) \cdot \hat{r} \right|^2 \right\rangle$ ，其中 \vec{u}_j 為原子偏離平衡位置的位移向量， \vec{u}_0 為吸收原子偏離平

衡位置的位移向量，它是由靜態的亂序 σ_s (Static disorder) 及原子熱振動 σ_{th} (Thermal vibration) 兩個因素所構成的，其關係式為：

$$\sigma^2(T) = \sigma_s^2(T) + \sigma_{th}^2(T) \quad (5.3.9)$$

其中 σ_s 與結構形變有關而與溫度無關， $\sigma_{th}(T)$ 為與溫度有關的熱振動，在 EXAFS 中 Debye-Waller 因數是相對於吸收原子的座標，不同於結晶學中 Debye-Waller 因數為相對於晶格座標而言； λ_j 即為光電子在物質中的平均自由路徑； Δ 為消除光電子

在中心原子附近因位能範圍非為一點而多算的路程， $|f_i(k, \pi)|$ 為第 j 層原子的背向散射振幅強度； $\phi_j(k)$ 為光電子的全部相位移(Phase shift)，是由於中心原子及散射原子的位能對光電子所造成的影響， $\phi_j(k) = 2\delta(k) + \gamma_j(k)$ ， $\delta(k)$ 及 $\gamma_j(k)$ 分別表示中心原子及散射原子的相對相位移； $S_0^2(k)$ 為重疊因素(Overlap factor)，是為了考慮被動電子(除光電子外，吸收原子的其他電子)在光電子躍遷前後波函數會改變而引入，在半古典理論中，緩漸近似(Adiabatic Approximation)下，被動電子的波函數在光電過程中不變， $S_0^2 = 1$ ；突變近似(Sudden Approximation)下，光電子被激發所造成的內層空位馬上由被動電子補充，造成光電過程前後被動電子末態的波函數改變， $S_0^2 < 1$ ，所以 S_0^2 引入是為了計入多電子系統造成對單電子模型的修正。

在推導 EXAFS 公式中，我們使用了幾項近似：

- (1) EXAFS 是取與時間相關的一次微擾理論，而且利用偶極近似來計算電子-光子之交互作用。
- (2) 對於 Hamiltonian 裡的位能，是取單粒子位能作近似，考慮光吸收過程中，除光電子外，吸收原子的其他電子狀態並沒有太大改變，而用 S_0^2 這一項來作修正以符合實際上為多體的系統。
- (3) 利用平面波(Plane wave)近似，若原子半徑大小遠小於中心原子與鄰近原子之距離，則可將球面波以平面波來近似。
- (4) 單重散射(Single-Scattering)近似，對於中心原子之第一層峰(first-shell peak)而言，多重散射(Multiple-Scattering)的貢獻幾乎沒有，但受樣品結構的限制，並不能適用於太多層以後的峰。

5.4 光譜數據處理與分析分法

由原始的 X 光吸收光譜所得的數據，必須經過許多處理步驟，才能粹取出所要的局部結構(Local structure)參數，如 R 、 N 及 σ^2 等。由理論結果定義 EXAFS 相對調幅(Relative modulation)為 $\chi(E)$ ，為吸收原子的吸收係數扣除背景吸收係數，並以背景吸收係數作歸一，可表示為：

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad (5.4.1)$$

其中， $\mu(E)$ 為物質吸收係數， $\mu_0(E)$ 為背景吸收係數。

5.4.1 數據分析流程

EXAFS 數據處理採用的軟體包含 AUTOBK⁵，WebATOMS⁶，FEFF⁷，FEFFIT⁸，整個處理過程大致可分為兩大部份，首先從原始數據獲得歸一化(Normalized)之 k 函數。其次做曲線擬合(Curve fitting)，以便從 k 粹取出所要的結構參數。下圖(5.4.1)為數據處理的流程圖

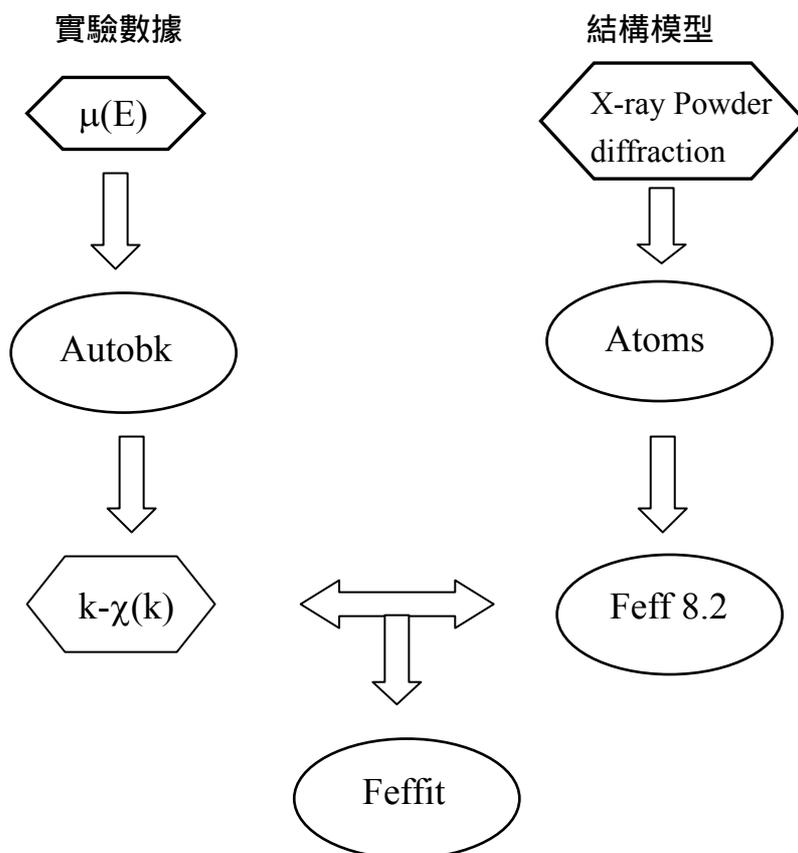


圖 5.4.1 EXAFS 數據分析之流程示意圖

5.4.2 EXAFS 光譜的取得

(1) 去除訊號壞點：

由於實驗系統單色儀晶體本身的缺陷，以致於在某些特別角度產生強烈的反射，引起比正常訊號大幾倍以上的假訊號，謂之 glitch。使得入射光強度突然大幅增加而造成光譜失真。通常的處理為，若 glitch 只有一、二點，則直接把該點數據剔除；若點數較多則可利用其前後數點擬合一平滑曲線把 glitch 去除。

(2) 邊緣能量(Edge energy) E_0 之決定：

E_0 是使內層電子到達連續能量區域底限的能量，EXAFS 數據分析常用方法是採用一次微分極大值之處為 E_0 值，一般而言，只要同一組待分析樣品的數據採用同一種標準決定 E_0 即可。

(3) E_0 前之背景去除(Background subtraction)：

由於較低能量吸收邊緣（如討論 K 層，前緣背景則含 L 層），是由康卜吞散射(Compton scattering)及其他光效應所引起，故利用線性多項式(Linear polynomial)，取在吸收邊緣 E_0 前(約-200 eV 到-50 eV)之範圍擬合一條直線作為吸收前緣背景。

(3) E_0 後之背景去除及歸一化(Normalization)：

$\mu_0(E)$ 的物理意義是物質處於自由原子狀態時的吸收係數，目前化合物或合金中的 $\mu_0(E)$ 尚無理論計算方法或實驗方法可以得到，所以 $\mu_0(E)$ 是採用最小平方差(Least-square spline)分段來作擬合，利用若干節點(knots)分為幾段，各段均以最小平方擬合得到一條三次曲線，另運用在節點處曲線及其微分連續之邊界條件，求得 EXAFS 範圍的擬合曲線。分母中的 $\mu_0(E)$ 是取吸收邊緣之跳躍大小(Step size) μ_0 來作 (E) 之歸一化。

故 (E) 可改寫為：

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)} \quad (5.4.2)$$

其中 μ_0 是由前緣背景吸收與後緣背景吸收所擬合之結果之外插 E_0 值處的差值。

(4)將 (E)轉換成 (k) :

即由能量空間轉換成波向量空間，以符合 k 空間的 EXAFS 公式，由 EXAFS 函數公式：

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j}{kR_j^2} S_0^2(k) F_j(k) e^{-2k^2\sigma_j^2} e^{-\frac{2(R_j-\Delta)}{\lambda}} \sin(2kR_j + \delta_j(k)) \quad (5.4.3)$$

可以看出 $\chi(k)$ 是由各個配位層對 EXAFS 函數的貢獻疊加而成的，亦即可以寫成 $\chi(k) = \sum_j \chi_j(k)$ ，而 $\chi_j(k)$ 為該配位層原子與吸收原子間距離 R_j ，配位數 N_j ，

Debye-Waller 因數 σ_j^2 以及其他參數決定的，所以接下來步驟應該是從 $\chi(k)$ 分離出各 $\chi_j(k)$ ，以利於求解各結構參數。利用 Fourier 正反轉換，可以把不同的配位層貢獻分開。

通常採用的 Fourier 變換公式如下：

$$\phi(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} \omega(k) k^n \chi(k) e^{i2kR} dk \quad (5.4.4)$$

因 $\chi(k)$ 函數的振幅隨 k 增大，而很快減小，為使決定 R_j 時每一段能量範圍均有相同影響，故人為地加上 k^w 加權因數，用來降低 $\chi(k)$ 的振幅對 k 的依賴關係，以加強較大 k 值部分的 $\chi(k)$ 作用。這也與決定 R_j 的主要因素在振盪頻率而不在振幅相一致。同時 k^w 因數也有效減少了化學效應的影響，因為化學環境的影響主要反映在小 k 值的部分。 w 通常為 1、2 或 3 視實際情況而定。在 χ 的表示式中，分母已有一個 k，而背向散射振幅 $F_j(k)$ 亦大致與 k^{-2} 成正比，故 w 為 3 已足夠使振幅在 k_{\min} 至 k_{\max} 之間大小相去不遠。Teo 和 Lee 建議⁹ 對散射原子序 $Z > 56$ 、 $57 > Z > 36$ 及 $Z < 36$ 分別採用 $w=1$ 、2 及 3。

由於實際實驗數據 $\chi(k)$ 範圍有限；在 k_{\min} 和 k_{\max} 之間而不是在 0 和 ∞ 之間的無限大範圍，所以在作 Fourier 轉換時有一個選擇適當的 k 範圍的問題。雖然將越多的 k 範圍納入數據分析較符合 Fourier 轉換 0 至 ∞ 的範圍，但一般而言，光譜範圍的高能量區， χ 振幅很小易為雜訊掩蓋，低能量區(30 至 40 eV 以下)吸收光譜又有多重散射的訊號，因此實際分析時 k 多選在 3.5 \AA^{-1} 至 12 \AA^{-1} 之間，視 Fourier 轉換後光譜的好壞，適當的調大或縮小。

(5) Fourier 反轉換：

$\chi(k)$ 經過 Fourier 轉換後，不同配位層便在 r 空間分開，可得到分離出

不同配位層原子分佈對 $\chi(k)$ 的貢獻，即以吸收原子為中心，在徑向距離 r 上各層原子之分布，便可獲得吸收原子與各層原子間的區域性結構。

5.4.3 擬合法(fitting method)分析

擬合法程式乃 1992 年由華盛頓大學 Bruce Ravel⁷、Matt Newville⁸、J. J. Rehr¹⁰ 等人使用 Fortran 語言所編寫。在擬合過程中，可調的參數為 E_0 、原子配位數 N 、原子間距離 R 及 Debye-Waller 因數 σ^2 。一般是用最小平方和的方式擬合得出最好的結構參數。主要分成三個階段：ATOM、FEFF、FEFFIT。以下分別敘述之：

(1) JCPDS 粉末繞射資料庫與 ICSD 無機化學資料庫¹¹

利用此兩種資料庫找出晶格形式、晶格空間群(Space group)、晶軸之大小、角度以及晶格中原子座標。

(2) WebATOM(建立結構模型)

輸入樣品之晶格形式、晶格空間群(Space group)與晶軸之大小和角度，標明單位晶胞原子位置，以吸收原子為中心計算出原子間距離、鍵角及周圍原子個數。利用 WebATOM 來建立所要擬合的理論模型。

(3) FEFF8.20

輸入 ATOM 所計算出的理論模型，並經由 FEFF 來計算出所選定範圍內所有原子對中心吸收原子的背向散射(包含單一及多重散射)的理論值，在將每一散射路徑相加則可得理論 $\chi(k)$ 。以 FEFF 計算出之每個散射路徑 χ_{path} 建構出 $\chi_{model}(k)$ ：

$$\chi_{model}(k) = \sum \chi_{path}(k, Amp(k), Phase(k), PathParameters) \quad (5.4.5)$$

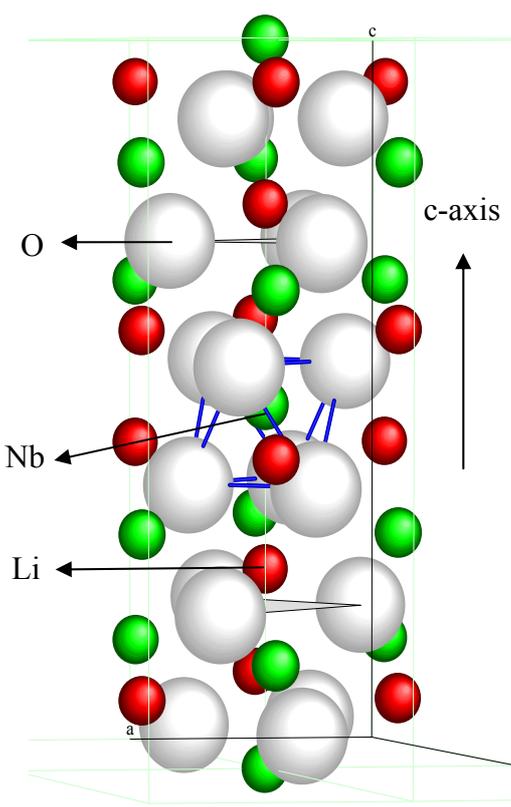
其中 k 為 FEFF 計算用值， $Amp(k)$ 表對應於特定 k 之振幅， $Phase(k)$ 表相位，Path Parameters 則主要包括 E_0 (energy shift)、 S_0^2 (constant amplitude factor)、 R 以及 σ^2 (Debye-Waller factor)等參數。

(4) FEFFIT

將 FEFF 所計算出各層原子的理論散射振幅 $Amp(k)$ 與 $Phase(k)$ 相位移放入 FEFFIT 程式，輸入實驗數據並配合適當之物理參數的條件限制，以非線性最小平方擬合(nonlinear least square method)以求得最佳值，得到樣品的局部結構(Local structure)參數。

5.5 實驗結果與分析

5.5.1 鈮酸鋰晶體結構模型



Li 周圍原子排列			Nb 周圍原子排列		
	距離(Å)	編號		距離(Å)	編號
Li	0.00000	0	Nb	0.00000	0
O	2.06028	1	O	1.84407	1
O	2.06028	2	O	1.84407	2
O	2.06028	3	O	1.84407	3
O	2.25610	4	O	2.18013	4
O	2.25610	5	O	2.18013	5
O	2.25610	6	O	2.18013	6
Nb	3.08104	7	Li	3.08267	7
Nb	3.08104	8	Li	3.08267	8
Nb	3.08104	9	Li	3.08267	9
Nb	3.11938	10	Li	3.11963	10
O	3.28587	11	Li	3.33240	11
O	3.28587	12	Li	3.33240	12
O	3.28587	13	Li	3.33240	13
Nb	3.33085	14	O	3.60514	14
Nb	3.33085	15	O	3.60514	15
Nb	3.33085	16	O	3.60514	16
O	3.43382	17	O	3.67095	17
O	3.43382	18	O	3.67095	18
			O	3.67095	19
			Nb	3.76679	20
			Nb	3.76679	21
			Nb	3.76679	22
			Nb	3.76679	23
			Nb	3.76679	24

註：上列表中的原子排列距離是由粉末 X 光繞射實驗結果，經過 ATOM 程式分析計算所得的理論模型。

5.5.2 EXAFS 結果分析與討論

(1) Zn 原子的 K-edge X 光吸收光譜

下圖(5.5.1)為摻雜不同濃度 Zn 雜質鈮酸鋰晶體的 Zn 原子 K 層吸收邊緣的螢光模式 X 光吸收光譜，光譜已去除前緣背景且歸一，同時以 Zn 原子的 K 層吸收能量 $E_0=9662.18\text{eV}$ 為光譜圖的能量零點。

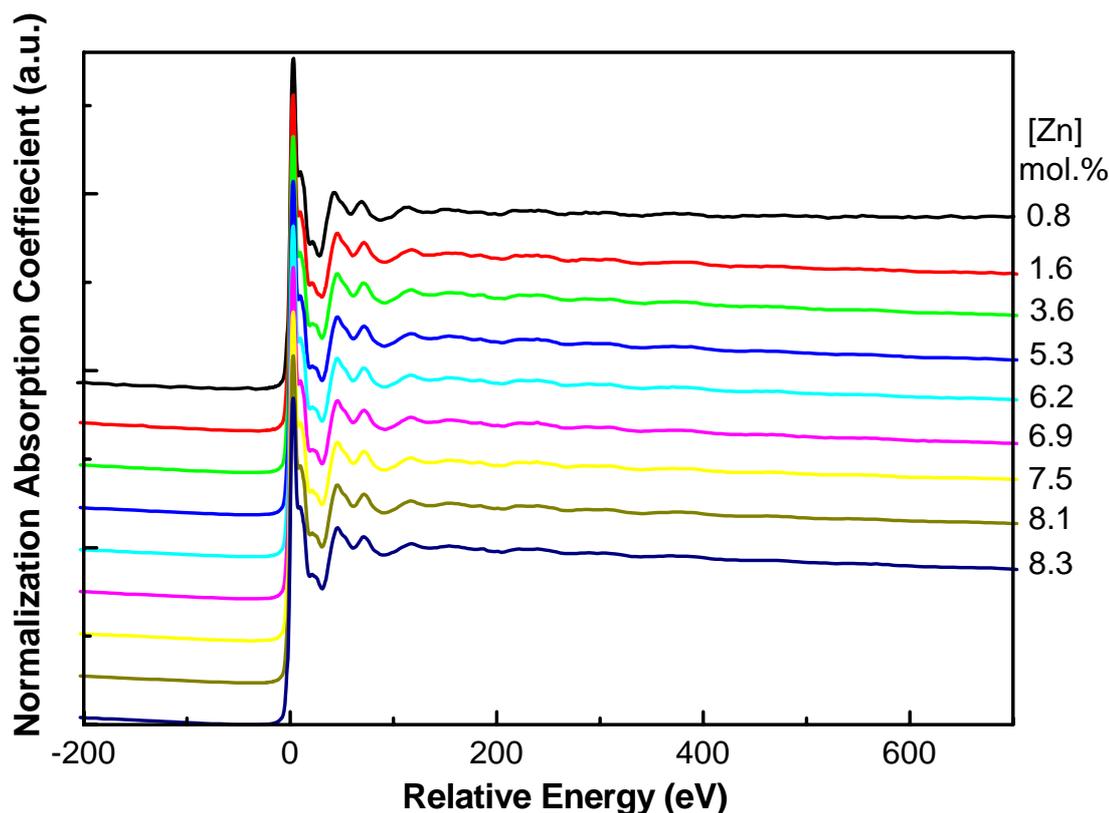


圖 5.5.1 鈮酸鋰晶體的 Zn 原子 K-edge 的螢光模式 X 光吸收光譜

利用 Autobk 程式去除光譜圖的後緣背景，取出範圍 $k = 3.5 - 10.5 \text{ \AA}^{-1}$ ，並給予加權數 $k_{\text{weight}}=3$ ，可得到 EXAFS 的訊號圖形，再經過傅立葉轉換，即可獲得 Zn 原子周圍原子的徑向分布光譜圖，如圖(5.5.2)、圖(5.5.3)所示。圖中在 1.5 \AA 附近的第一個峰值是來自於 Zn 原子周圍第一層原子，即為氧原子八面體的貢獻¹²，距離較遠的兩個重疊的峰值，分別在 2.7 \AA 及 3.4 \AA ，主要是來自於 Nb 原子的貢獻。而在 EXAFS 的光譜中，由於 Li 原子的背向散射振幅太小，故可以忽略 Li 原子訊號的貢獻¹³⁻¹⁵。

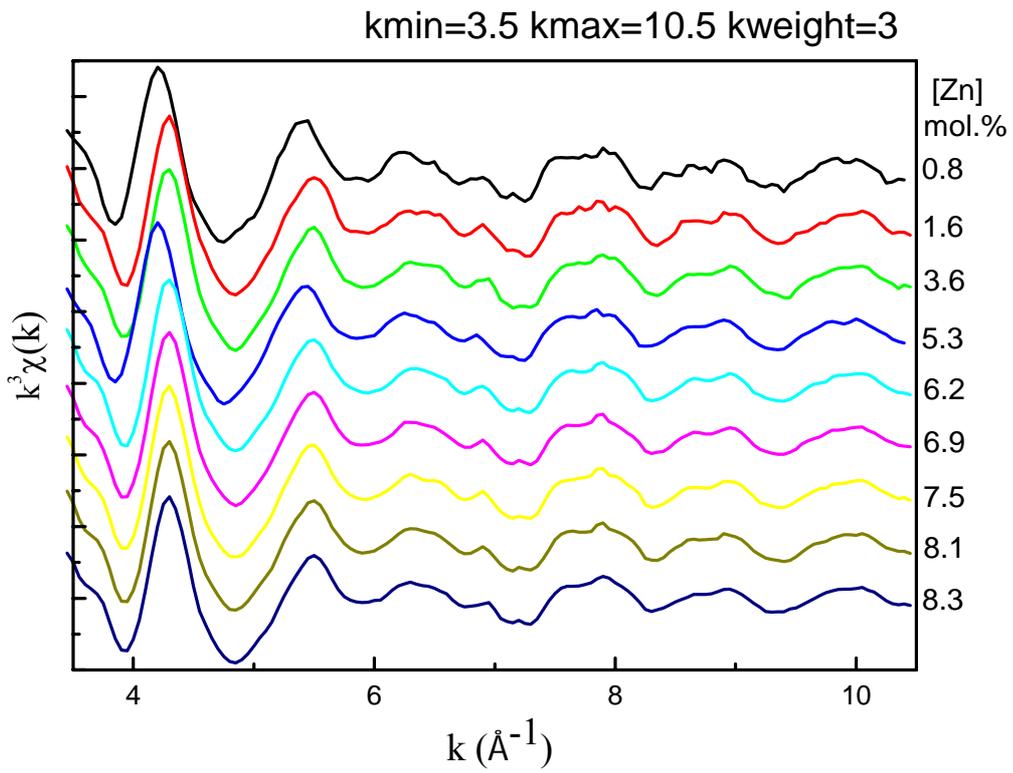


圖 5.5.2 k 空間延伸 X 光吸收精細結構光譜

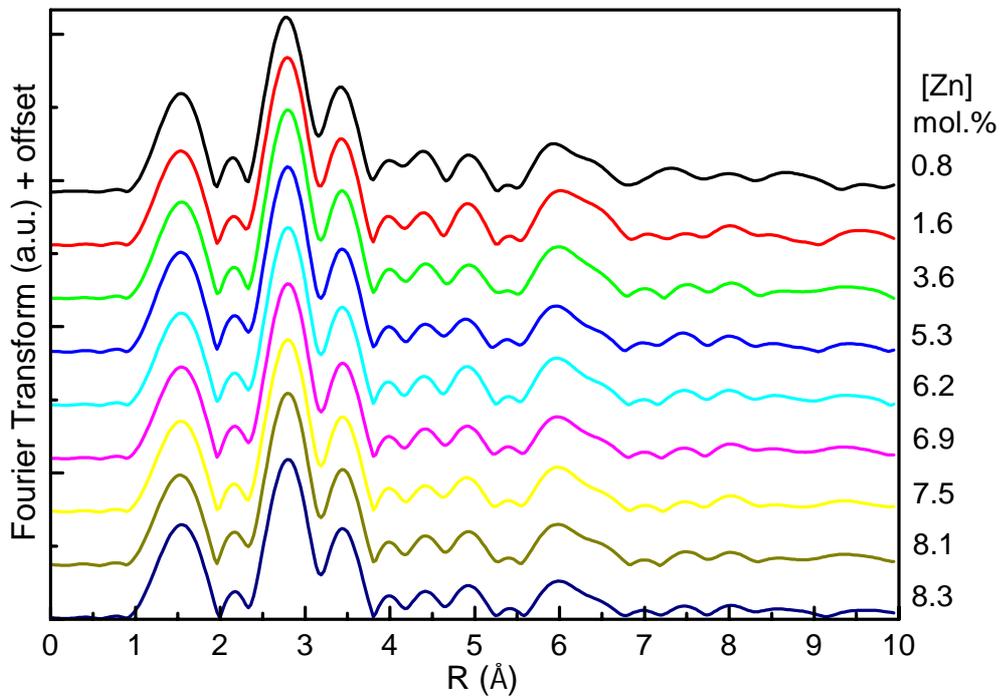


圖 5.5.3 R 空間延伸 X 光吸收精細結構光譜

下圖(5.5.4)、圖(5.5.5)為 Zn 濃度為 0.8 mol% 的鋇酸鋰晶體吸收光譜擬合的圖形

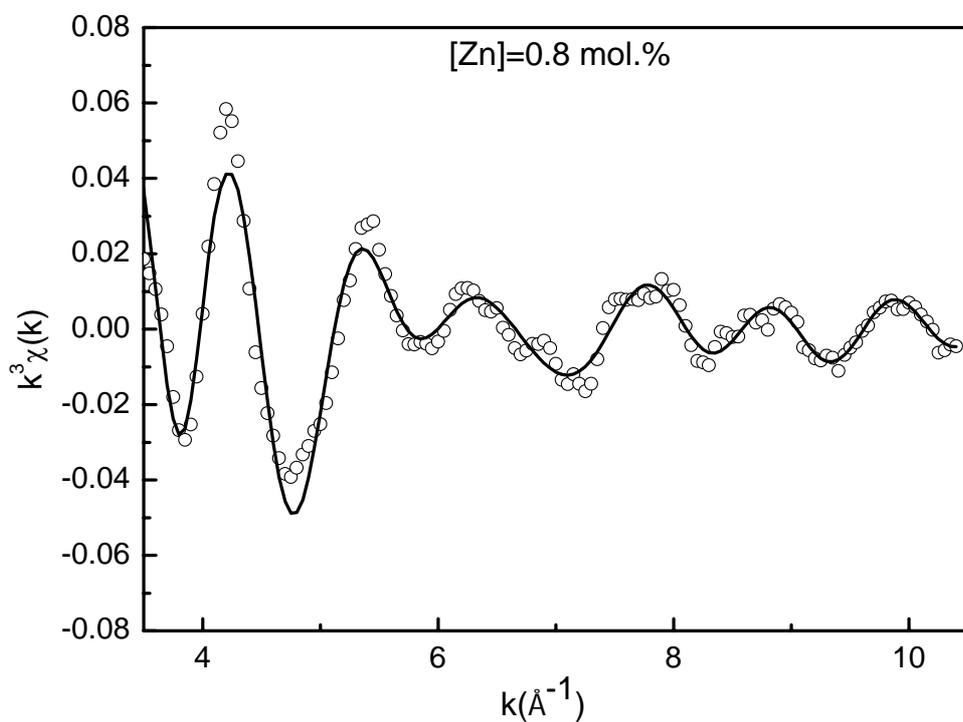


圖 5.5.4 k 空間延伸 X 光吸收精細結構擬合圖形

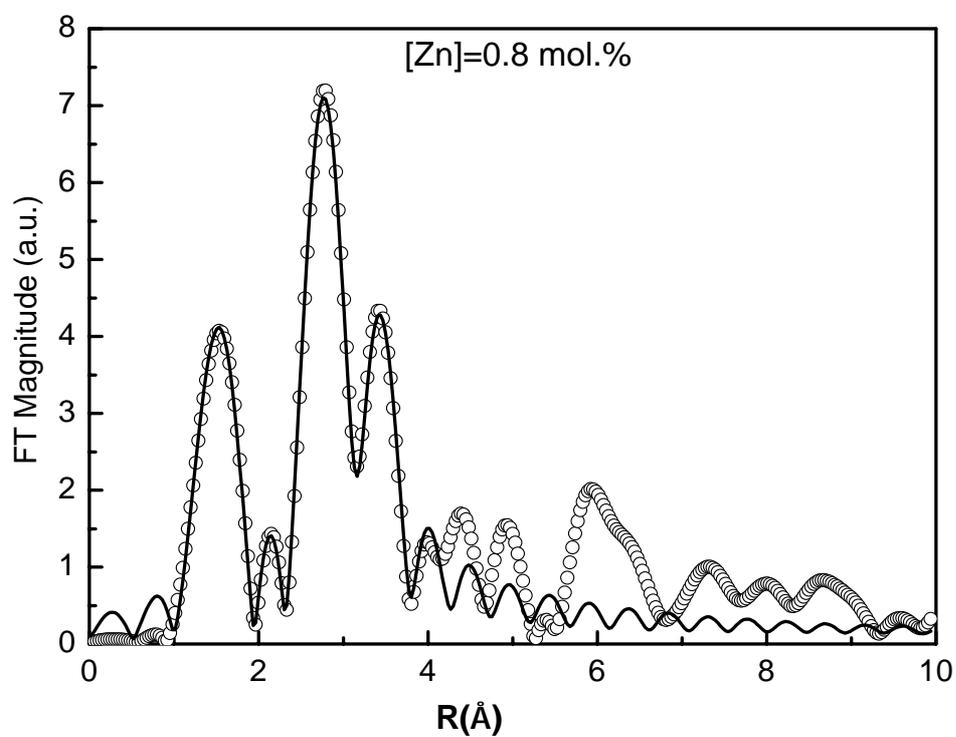


圖 5.5.5 R 空間延伸 X 光吸收精細結構擬合圖形

下表為擬合摻不同濃度雜質的鈮酸鋅晶體的延伸精細結構光譜結果，表(5.5.1)為以 Zn 原子為中心周圍各層原子的距離(Å), 誤差範圍為±0.01 Å; 表(5.5.2)為各層原子的配位數(coordination number)。

[Zn] (mol%)	Zn-O	Zn-O	Zn-Nb	Zn-Nb	Zn-O	Zn-Nb	Zn-O
0.8	1.928	2.021	3.029	3.170	3.183	3.558	3.601
1.6	1.901	1.991	3.016	3.160	3.176	3.545	3.582
3.6	1.895	1.972	3.013	3.155	3.186	3.538	3.582
5.3	1.899	1.985	3.031	3.158	3.175	3.536	3.571
6.1	1.878	1.954	3.025	3.177	3.177	3.532	3.572
6.9	1.885	1.964	3.040	3.185	3.173	3.534	3.573
7.5	1.883	1.961	3.023	3.183	3.176	3.536	3.580
8.1	1.881	1.958	3.040	3.175	3.170	3.541	3.590
8.3	1.885	1.961	3.034	3.183	3.174	3.540	3.589

表 5.5.1 Zn 原子與周圍各層原子的距離

[Zn] (mol%)	Zn-O	Zn-O	Zn-Nb	Zn-Nb	Zn-O	Zn-Nb	Zn-O
0.8	3.0	3.1	3.0	1.0	3.5	3.0	2.9
1.6	3.1	3.3	3.1	0.9	4.0	3.1	2.9
3.6	3.0	3.8	3.1	1.1	4.7	3.2	3.1
5.3	3.1	4.4	3.3	1.1	4.8	3.0	2.2
6.1	3.0	3.9	2.9	1.1	4.1	3.5	3.0
6.9	3.0	3.7	3.2	1.1	4.8	3.2	3.1
7.5	3.1	3.9	3.2	1.1	4.5	3.5	2.9
8.1	2.9	3.4	3.2	1.0	4.2	3.0	2.9
8.3	3.1	3.5	3.3	1.1	4.0	2.9	2.7

表 5.5.2 Zn 原子周圍各層原子的配位數

(2) Nb 原子的 K-edge X 光吸收光譜

下圖(5.5.6)為摻雜不同濃度雜質鈮酸鋰晶體的 Nb 原子 K-edge 的穿透模式 X 光吸收光譜，光譜已去除前緣背景且歸一，同時以 Nb 原子的 K 層吸收能量 $E_0=18996.4\text{eV}$ 為光譜圖的能量 0 點。

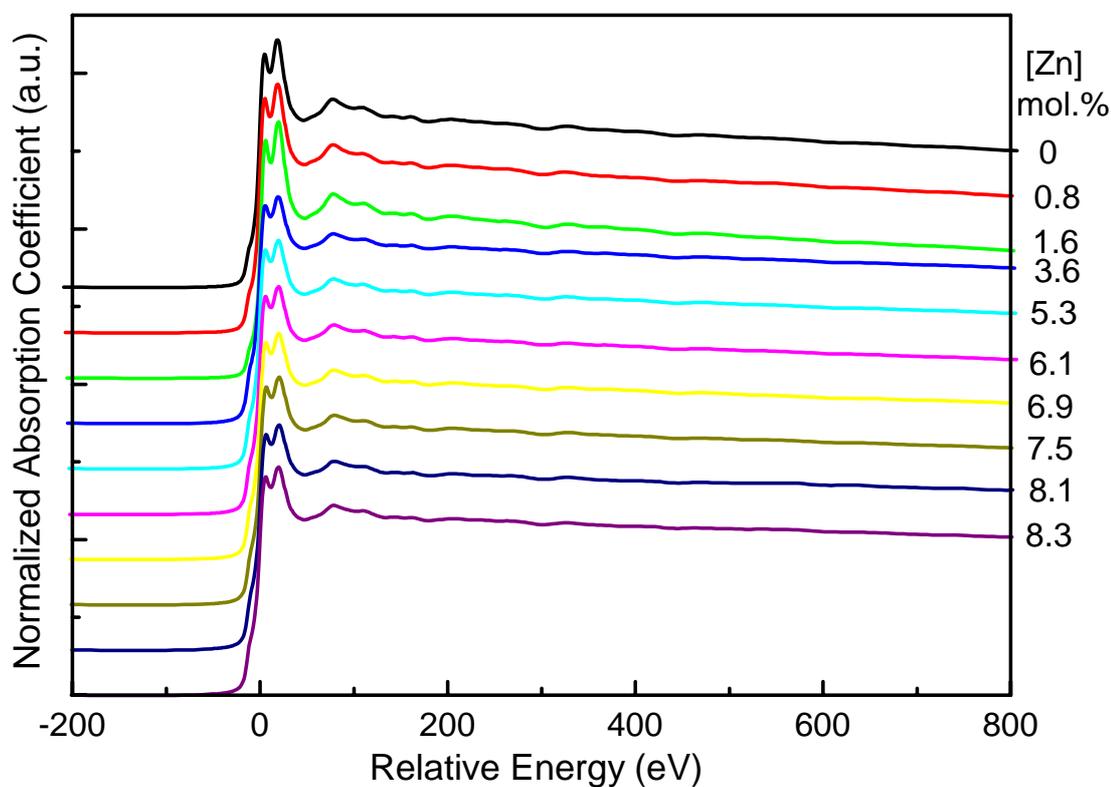


圖 5.5.6 鈮酸鋰晶體的 Nb 原子 K-edge 的穿透模式 X 光吸收光譜

利用 Autobk 程式去除光譜圖的後緣背景，取出適當範圍 $k = 5 \sim 12 \text{ \AA}^{-1}$ ，加權數 $k_{\text{weight}}=2$ ，可得到 EXAFS 的訊號圖形，再經過傅立葉轉換，即可獲得 Nb 原子周圍原子的徑向分布光譜圖，如圖(5.5.7)、圖(5.5.8)所示。圖中在 1.5 \AA 附近的第一個峰值是來自於 Nb 原子周圍第一層原子，即為氧原子八面體的貢獻，第二個的峰值在 3.3 \AA 處，主要是來自於 Nb 原子的貢獻¹⁶。同樣在 EXAFS 的光譜中，由於 Li 原子的背向散射振幅太小，故不考慮 Li 原子訊號的貢獻¹⁵。

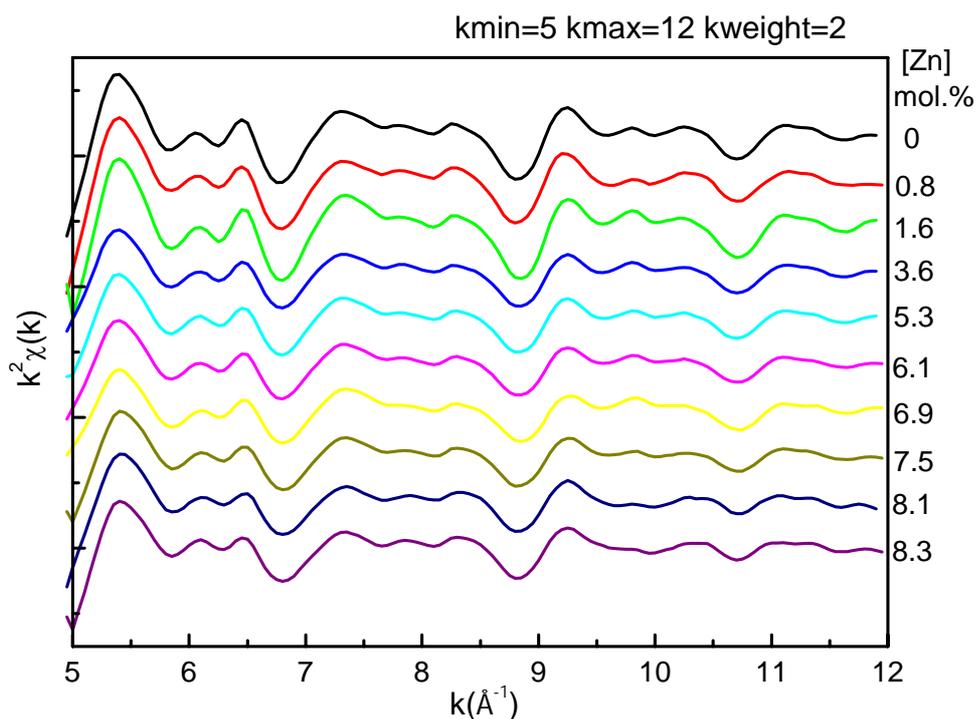


圖 5.5.7 k 空間延伸 X 光吸收精細結構光譜

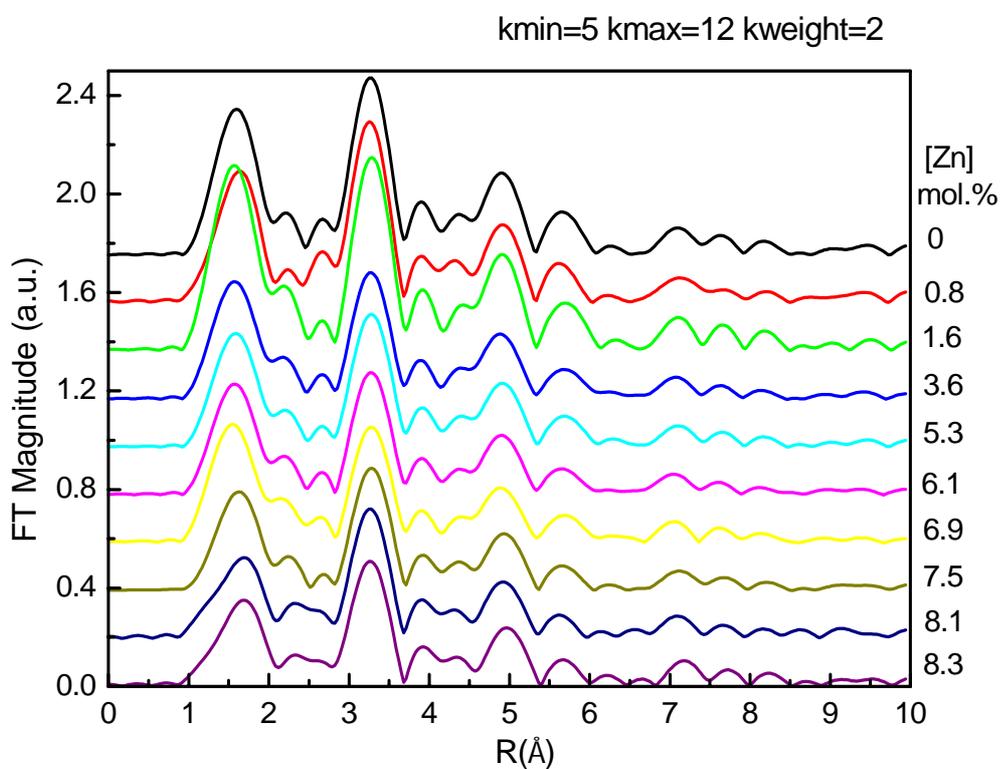


圖 5.5.8 R 空間延伸 X 光吸收精細結構光譜

圖(5.5.9)、圖(5.5.10)為未摻雜質鋇酸鋰晶體吸收光譜的擬合圖形

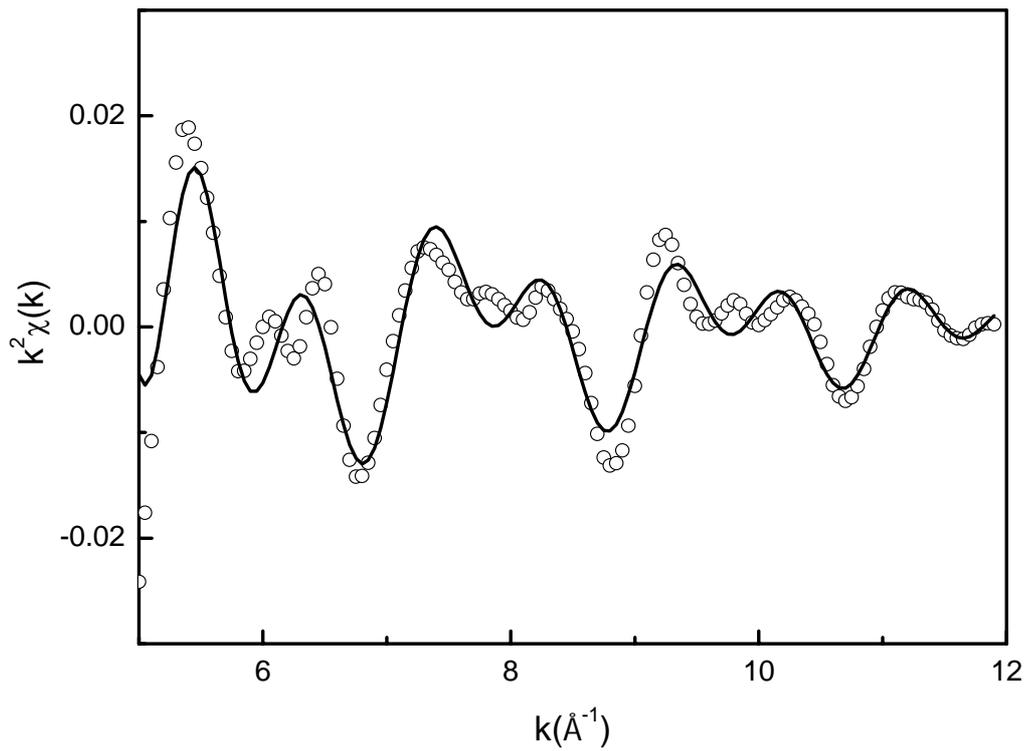


圖 5.5.9 k 空間延伸 X 光吸收精細結構擬合圖形

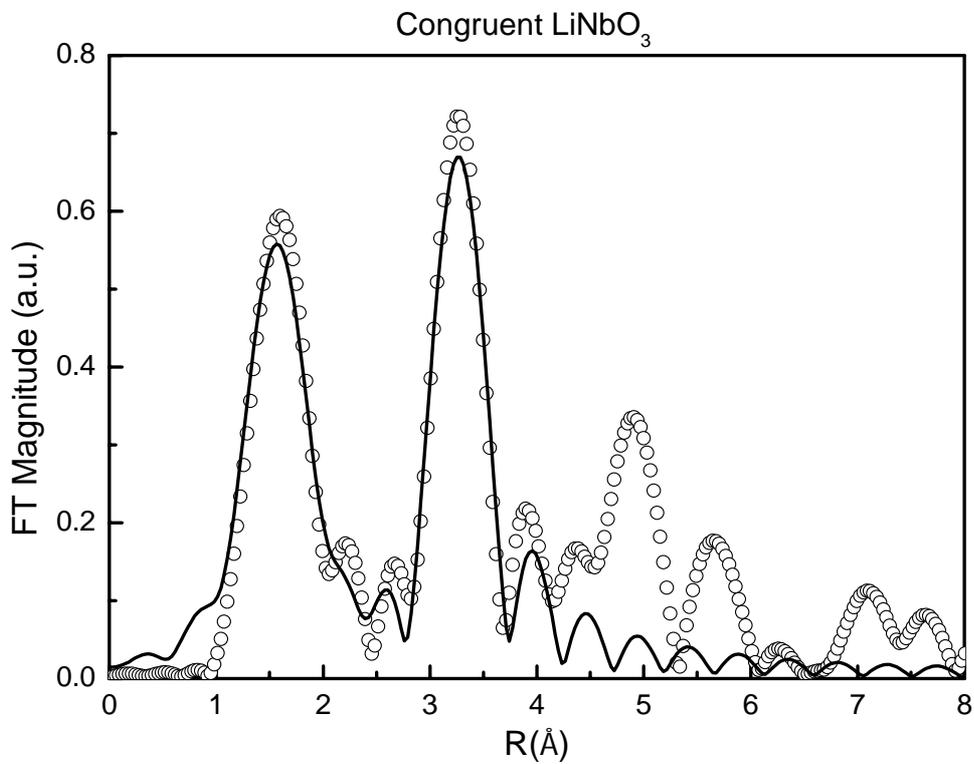


圖 5.5.10 R 空間延伸 X 光吸收精細結構擬合圖形

下表為摻不同濃度雜質的鈮酸鋰晶體的延伸精細結構光譜擬合結果，

表(5.5.3)為以 Nb 原子為中心周圍各層原子的距離(Å) , 誤差範圍為±0.01 Å ; 表(5.5.4)為各層原子的配位數(coordination number)。

[Zn] (mol%)	Nb-O	Nb-O	Nb-O	Nb-O	Nb-Nb
0	1.891	2.188	3.707	3.639	3.763
0.8	1.891	2.202	3.720	3.643	3.763
1.6	1.848	2.138	3.673	3.632	3.732
3.6	1.886	2.153	3.512	3.626	3.713
5.3	1.873	2.149	3.512	3.627	3.717
6.1	1.883	2.156	3.496	3.629	3.708
6.9	1.868	2.137	3.472	3.620	3.701
7.5	1.896	2.177	3.501	3.616	3.703
8.1	1.976	2.281	3.550	3.660	3.705
8.3	1.977	2.270	3.548	3.663	3.704

表 5.5.3 Nb 原子與周圍各層原子的距離

[Zn] (mol%)	Nb-O	Nb-O	Nb-O	Nb-O	Nb-Nb
0	3.0	2.9	3.5	3.2	6.0
0.8	2.8	2.8	3.1	3.2	6.0
1.6	3.1	3.4	3.3	3.5	5.9
3.6	2.9	2.9	3.4	3.9	5.4
5.3	2.7	2.9	3.4	3.4	5.8
6.1	2.8	2.9	3.4	3.1	5.9
6.9	3.0	3.1	3.1	3.0	6.0
7.5	2.6	3.0	3.3	3.3	6.0
8.1	2.5	2.2	4.1	4.4	6.4
8.3	2.5	2.4	4.1	4.5	6.4

表 5.5.4 Nb 原子周圍各層原子的配位數

(3) 討論

(a) 在 X 光吸收光譜中, 吸收邊緣能量 E_0 是使內層電子到達連續能量區域底限的能量, 我們採用吸收係數發生急遽躍昇之中點, 或一次微分最大點為 E_0 值, E_0 值的能量高低會因為吸收原子價數的不同而改變, 例如: MnO 與 MnO₂ 中¹⁷, Mn 原子 K-edge 的吸收邊緣能量即相差了 8eV, 故由 E_0 值的能量高低可以幫助

我們確認 Zn 雜質進入鈮酸鋰摻雜鈮酸鋰晶體中的價數，由 Zn 原子 K-edge 的 X 光吸收光譜數據中所得，樣品的吸收邊緣能量 $E_0 = 9662.18\text{eV}$ ，且不隨著 Zn 濃度的增加而改變，而在 ZnO 的 X 光吸收光譜中¹⁸，Zn 原子 K-edge 的 E_0 值為 9663eV ，故我們可確定在摻雜鈮酸鋰晶體中，Zn 原子的價數為 +2，而且 Zn 原子的價數不會因濃度的增加而有所變化。

(b) Zn 原子在進入鈮酸鋰晶體中有兩個可能的取代位置，即 Li 原子與 Nb 原子的位置，故我們取 Zn 濃度為 5.3mol% 的鈮酸鋰晶體中，Zn 原子 K-edge 與 Nb 原子 K-edge 的 XAFS 傅立葉轉換光譜做比較：

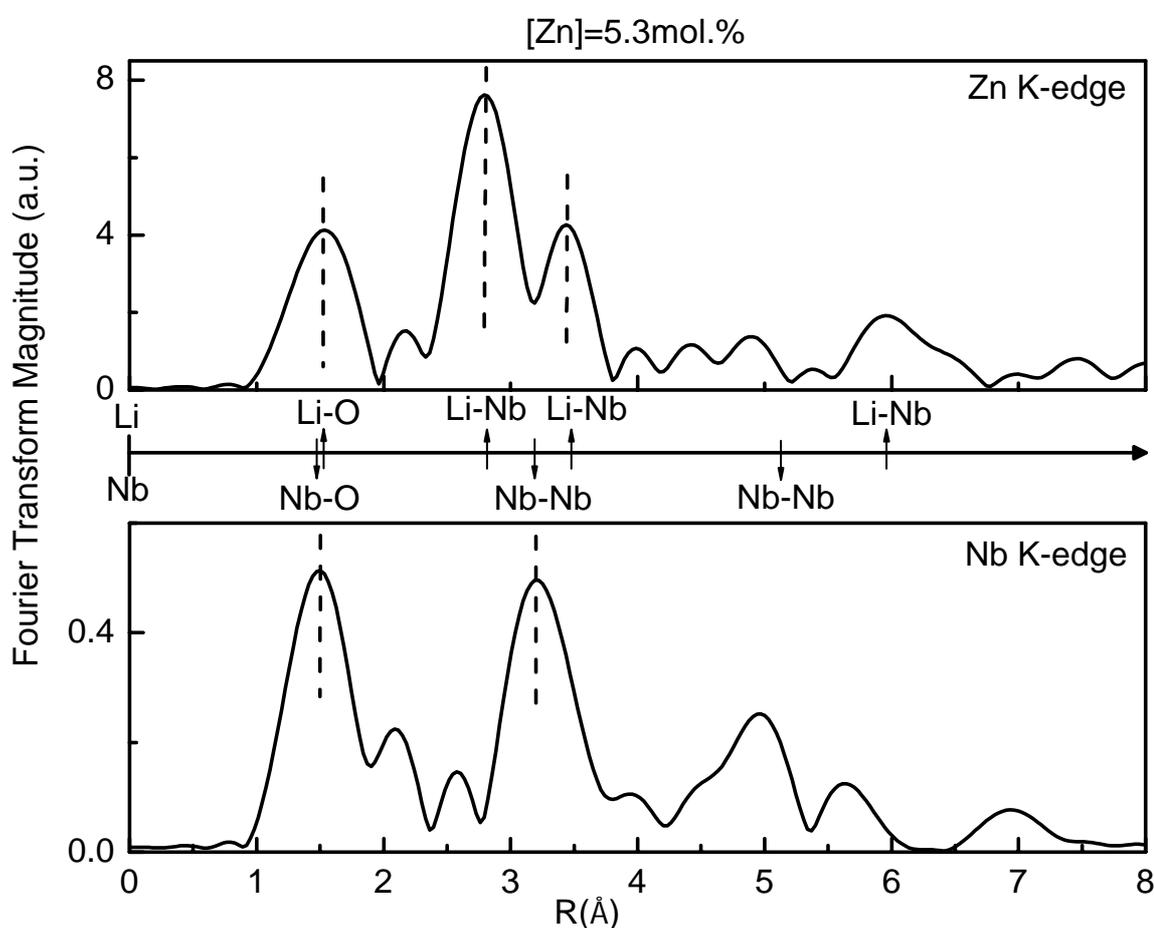


圖 5.5.11 Zn K-edge 與 Nb K-edge 傅立葉轉換光譜的比較

觀察上圖中的光譜可知，兩個光譜中第一個峰值皆在 1.5\AA 附近，因為 Li 原子與 Nb 原子與周圍的氧八面平均距離接近，Li-O 為 2.1\AA 、Nb-O 為 2.0\AA ，故無法由第一層 O 的距離來判斷出 Zn 原子取代的是 Li 還是 Nb 的位置，但是在距離較遠的峰值就有很大的不同，這些訊號主要來自於 Nb 原子的貢獻，由光譜圖的比較即可發現，以 Zn 原子為中心的吸收譜，在 2.7\AA 及 3.4\AA 的位置皆有來自

Nb 原子的訊號，而在 Nb 原子的吸收譜中，最接近吸收原子的 Nb 訊號直到 3.3 Å 的位置才出現，很明顯的 Zn 原子周圍的環境與 Nb 原子是不一樣的，所以我們推測 Zn 原子進入鈮酸鋰晶體中之後是取代 Li 原子的位置而不是在 Nb 的位置。

考慮一致熔融的鈮酸鋰晶體結構¹⁹⁻²⁰，Li 原子與第一層氧的平均距離為 2.1 Å，並且有 4 個 Nb 原子在 3.04 Å 及 3 個 Nb 原子在 3.38 Å 的地方，而對 Nb 原子而言，Nb 原子與第一層氧的平均距離為 2.0 Å，與 Li 原子相近，但是距離最近的 Nb 原子出現在 3.76 Å 的地方，且配位數為 6。比較 Zn 原子 K-edge EXAFS 擬合的數據，Zn 原子與第一層氧八面體的平均距離約為 1.9 Å，而分別有 4 個 Nb 原子在距離 Zn 原子 3.1 Å 及 3 個 Nb 原子在距離 Zn 原子 3.5 Å 處，由數據擬合的結果可確定 Zn 原子是取代 Li 原子的位置而不是 Nb 原子。

(c) 當 Zn 摻雜的濃度由 0.8 mol% 增加到 8.3 mol%，Zn 原子的傅立葉轉換光譜並沒有明顯的變化，沒有新的峰值出現，峰值的位置亦沒有明顯的移動，這代表著 Zn 原子與其鄰近原子間的距離並沒有太大的變化，即 Zn 進入晶體內的位置並沒有因為濃度的增加而改變，都是取代 Li 原子的位置，而光譜擬合的結果也與上述的推斷一致。另一方面，由 Nb 原子 K-edge EXAFS 擬合的數據，距離吸收原子最近的 Nb 配位數為 6，並沒有因為 Zn 雜質濃度的增加而變少，理論上如果 Zn 有原子取代 Nb 原子的位置，Nb 原子的配位數會因為數量的減少而降低，明顯的此推斷與實驗結果不相符。

(d) 觀察周圍各層原子的配位數與雜質濃度的關係，發現吸收原子周圍各層原子的配位數並沒有因為雜質濃度的增加而變化，故我們可以確定 Zn 濃度的增加對於鈮酸鋰晶體整體的幾何結構並沒有造成破壞，但是我們推測 Zn^{2+} 的摻雜應當與 Mg^{2+} 的摻雜有相似的效應¹⁶，即造成原子間距離的變化，使得結構的緊密性改變，因為 Zn 離子價數 (Zn^{+2}) 大於 Li 離子的價數 (Li^{+1})， Zn^{+2} 對其周圍氧八面體具有較強的吸引力，故晶格中 Zn-O 的平均距離會隨著 Zn^{+2} 濃度的增加而變小，同時造成 Nb-O 的平均距離隨著 Zn 濃度的增加而變大，數據擬合結果顯示，當 Zn 雜質的濃度由 0.8 mol% 增加到 8.3 mol% 時，Zn 原子與最近的第一層氧距離由 1.928 Å 減少到 1.885 Å，而 Nb 原子與周圍第一層氧的距離由 1.891 Å 增加到 1.977 Å，此結果證明了我們的推測。

5.5.3 XANES 結果分析與討論

由於鈮酸鋰晶體的幾何結構不因為雜質濃度的增加而改變，為了進一步找出 Zn 雜質進入鈮酸鋰晶體中所造成的影響，故將 Zn 及 Nb 原子 K 層吸收邊緣的 X 光吸收近邊緣結構光譜加以分析比較，每個 XANES 光譜均已扣除吸收邊緣前端背景，並以吸收邊緣臨界能之上第一個反曲點歸一化(normalized to unity)。

(1) Zn 原子的近邊緣結構吸收光譜

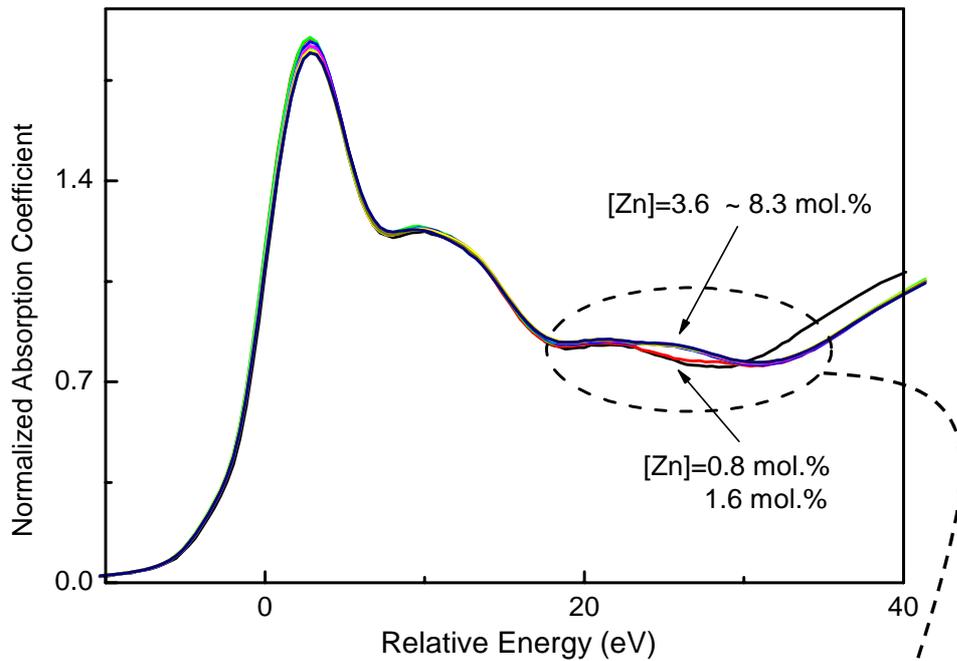
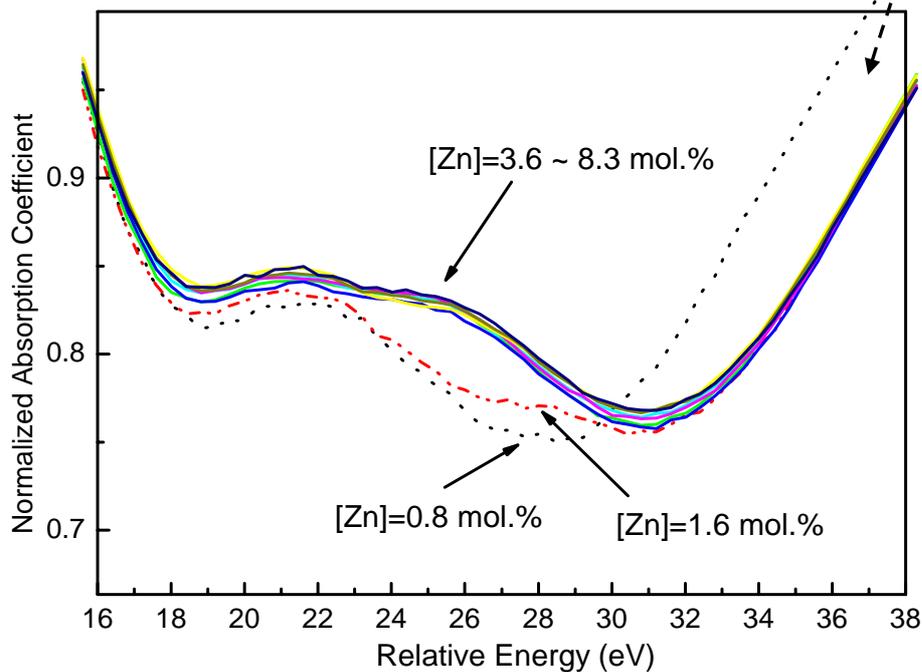


圖 5.5.12 Zn K-edge 的近邊緣結構吸收光譜



(2) Nb 原子的近邊緣結構吸收光譜

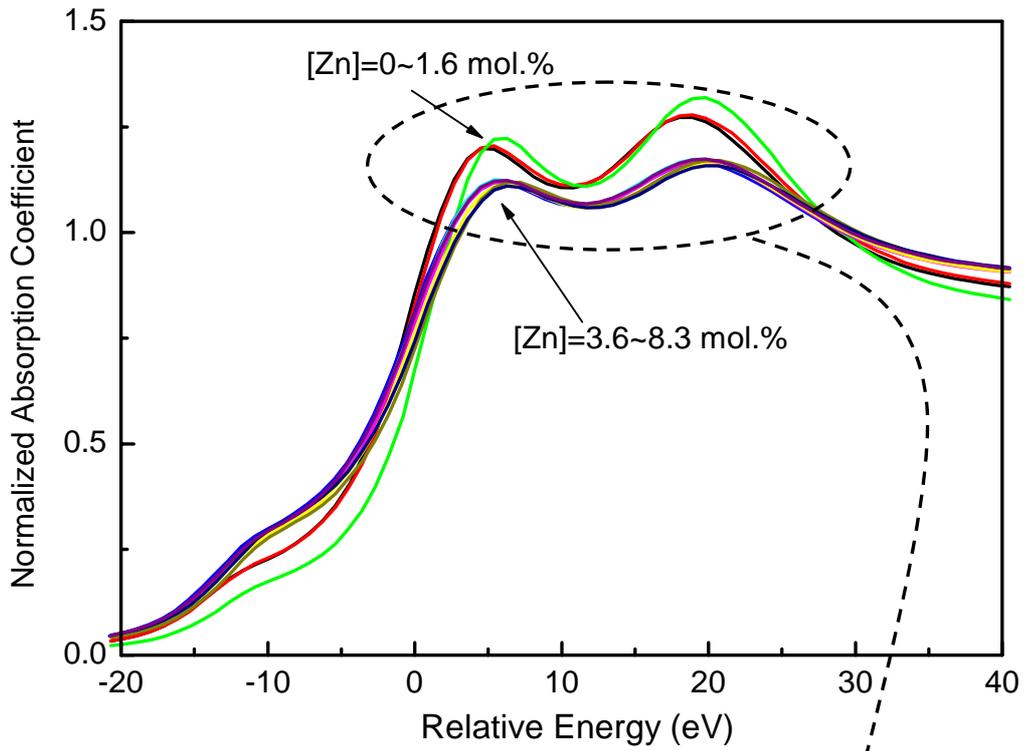
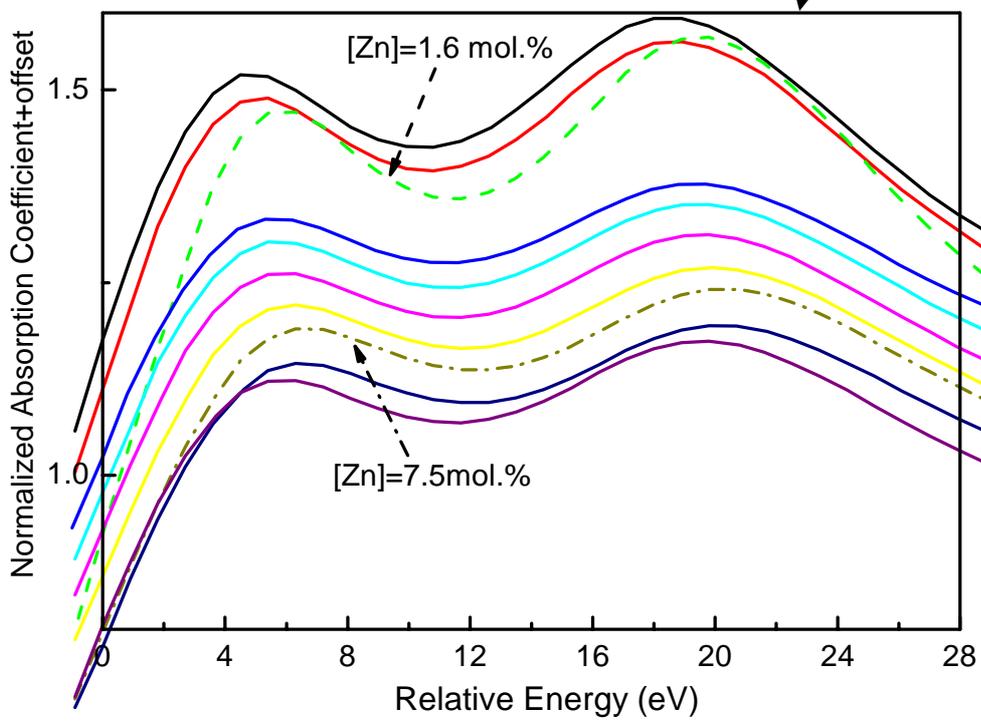


圖 5.5.13 Nb K-edge 的近邊緣結構吸收光譜



(3) 討論

(a) 由圖 5.5.12 及圖 5.5.13 中，我們可以觀察到隨著晶體中 Zn 雜質的增加，Zn 及 Nb 的吸收峰皆有明顯的變化，不僅吸收峰的峰值有往高能量移動的趨勢，吸收峰的形狀也隨著濃度的改變而不同，吸收峰的移動代表著吸收原子空軌域態的改變，吸收峰形狀的變化則顯示出吸收原子能帶形狀的變化及部分狀態密度的改變，但圖 5.5.12 的變化不如圖 5.5.13 明顯，原因是因為 Zn 原子是屬外來雜質，進入鈮酸鋰晶體佔據 Li 原子的位置，當 Zn 進入晶體內的數量增多時，也只是分散的佔據在不同 Li 原子的位置上，對單獨一個 Zn 原子而言，其周遭的環境並不因為濃度的增加而有很大的變化，但是 Nb 原子則非如此，Nb 原子的周圍環境會因為 Zn 原子的摻雜而受到改變，並且當 Zn 原子的數量增加時，對 Nb 原子所造成的影響會更明顯。

(b) 在 Zn 的 XANES 光譜中較明顯的變化產生在 $[Zn]=1.6 \text{ mol}\%$ ，Nb 的 XANES 光譜中有兩處濃度變化的分界，分別在 $[Zn]=1.6 \text{ mol}\%$ 及 $[Zn]=7.5 \text{ mol}\%$ ，由此可以判斷鈮酸鋰晶體中 Zn 的摻雜對 Nb 原子的電子結構造成的影響主要分成三個階段，即 $0 \text{ mol}\% < [Zn] < 1.6 \text{ mol}\%$ 、 $1.6 \text{ mol}\% < [Zn] < 7.5 \text{ mol}\%$ 與 $7.5 \text{ mol}\% < [Zn]$ ，而此三階段與文獻中光譜實驗的結果相符²³⁻²⁵，故我們認為造成摻鋅鈮酸鋰晶體光學特性變化的原因不僅是 Zn 進入鈮酸鋰晶體中取代機制的改變，同時還需要考慮到鈮酸鋰晶體中由於 Zn 原子的摻雜造成 Nb 原子電子結構變化的影響，而我們推測 Zn 原子會對 Nb 原子造成影響的原因是 Nb 周圍的原子種類改變，使晶體晶格結構產生變化而影響的 Nb 原子的電子能階，而要分析出 Nb 原子電子結構隨 Zn 濃度的變化則需要再進一步的模擬分析。

5.6 結論

- (1) 由於 $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ 中 Zn K-edge X 光吸收譜吸收邊緣能量 E_0 的值 9662.18eV 與 ZnO 中 Zn K-edge X 光吸收譜吸收邊緣能量 E_0 的值 9663 eV 相近，故我們確定了在摻雜質鈮酸鋰晶體中的 Zn 離子所帶價數為+2 價，並且 Zn 離子的價數不隨著摻雜濃度的增加而改變。
- (2) 比較鈮酸鋰晶體中 Zn K-edge 及 Nb K-edge 的 EXAFS 光譜分析，當 Zn 雜質摻入鈮酸鋰晶體中時，Zn 離子所取代的是 Li 原子的位置，同時 Zn 雜質的加入並沒有破壞鈮酸鋰晶體原本晶格幾何結構的對稱性，而 Zn 離子取代的位置並不因為 Zn 濃度由 0.8 mol% 增加到 8.3 mol% 而有所改變。
- (3) 由於 Zn^{2+} 對周圍氧的吸引力大於原先的 Li^+ 離子，故 Zn^{2+} 的加入會使 Li 原子所在的氧八面體變的緊密，當 Zn 濃度由 0.8 mol% 增加到 8.3 mol% 時，Zn-O 的距離由 1.928Å 減少到 1.885Å，相對的 Nb 原子與周圍第一層氧的距離由 1.891Å 增加到 1.977Å，但是各層原子的配位數並沒有因為雜質濃度的增加而改變。
- (4) Zn 及 Nb 的 XANES 光譜隨 Zn 濃度的增加而有變化，顯示出 Zn 原子的摻雜會造成晶體中 Zn 及 Nb 原子電子結構的改變，其中又以 Nb 原子最為明顯，且其變化範圍為 $[\text{Zn}]=1.6 \text{ mol\%}$ 及 $[\text{Zn}]=7.5 \text{ mol\%}$ ，與文獻中的研究結果²³⁻²⁵ 相符，綜合 EXAFS 及 XANES 的光譜分析結果，我們認為影響摻雜鈮酸鋰晶體光學特性變化的原因不只是 Zn 取代機制的變化，同時還需要考慮 Zn 摻雜對於 Nb 原子電子結構的影響。

5.7 參考資料

- [1] D. E.Sayers, E.A.Sterm and F.W.Lytle, Phys. Rev. Lett. 27, 1024 (1971)
- [2] D. C. Koningsberger, and R. Prins., X-ray absorption: principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES, 53-83 (1988).
- [3] B. K. Teo, EXAFS: Basic Principles and Data Analysis, 21-101 (1986).
- [4] 王其武、劉文漢, X 射線吸收精細結構及其應用, 科學出版社 (1994)
- [5] Matthew Newville, AUTOBK, University of Washington (1995)
- [6] <http://millenia.cars.aps.anl.gov/cgi-bin/atoms/atoms.cgi>
- [7] B. Ravel, and J.J. Rehr, FEFF8.20, University of Washington (2002)
- [8] Matthew Newville, FEFFIT, University of Chicago (1998)
- [9] B. K. Teo, EXAFS : Basic Principles and Data Analysis, (Springer-Verlag, 1986)
- [10] J.J.Rehr, J.Mustre de Leon, S.I.Zabinsky, R.C.Albers, J.Am.Chem.Soc, 113 5135 (1991)
- [11] <http://saturn.nchc.gov.tw:9091/cds/index.html>
- [12] C. Zaldo, C. Prieto, H. Dexpert, and P. Fessler, J. Phys: Condens. Matter 3 4135 (1991)
- [13] C. Prieto, C. Zaldo, P. Fessler, H. Dexpert, Phys. Rev. B 43 2594 (1991)
- [14] C. Prieto, Optical Materials 12 135 (1999)
- [15] Boon Keng Teo, and P. A. Lee, J.Am.Chem.Soc 79 2815 (1979)
- [16] C. Prieto and C. Zaldo, J. Phys: Condens. Matter 6 L677 (1994)
- [17] Wang Qi-wu and J. Wong, Proc. Int. Conf. "EXAFS and Near Edge Structure III", 16-20 July, pg 202, Ed. K. O. Hodgson, B. Hedman and J. E. Penner-Ha, Springer Verlag, Berlin, 1984
- [18] F. Decremps, F. Datchi, A. M. Saitta, and A. Polian, Phys. Rev. B 68 10401 (2003)
- [19] R. S. Weis and T. K. Gaylord, Appl. Phys. A 7 191 (1985)
- [20] S. C. Abrahams, H. J. Levinstein, and J. M. Reddy, J. Phys. Chem. Solids 27 1019 (1966)
- [21] N. Iyi, K. Kitamura, Y. Yajima, and S. Kimura, J. Solid State Chem. 118 148 (1995)
- [22] H. Donnerberg, J. Solid State Chem. 123 208 (1996)
- [23] X. H. Zhen, L. C. Zhao, Y. H. Xu, Appl. Phys. B 76 655 (2003)
- [24] Chih Ta Chia, May Lan Sun, Ming Li Hu, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 42 6234 (2003)
- [25] T. Volk, B. Maximov, S. Sulyanov, and N. Rubinina, Optical Materials 23 229 (2003)
- [26] C. T. Chia, C. C. Lee, and B. J. Chang (in preparing)

