

國立臺灣師範大學物理研究所碩士論文

指導教授：劉祥麟 博士

吳茂昆 博士

超導材料鉷鎢青銅礦(Rb_xWO_3 ,

$0.17 \leq x \leq 0.33$)之x光吸收能譜研究

X-ray absorption spectroscopy study of
superconducting rubidium tungsten bronze

(Rb_xWO_3 , $0.17 \leq x \leq 0.33$)

研究生：王一智 撰

中華民國一百零二年九月

致謝

時間過得好快，想當初我在翻閱學長姐論文的時候，總是喜歡先閱讀致謝這一個章節，體會一下學長姐的心路歷程，想不到兩年多以後就輪到我撰寫了，致謝這章節的完成也代表著碩士生涯將畫下句點，回想這兩年的經歷，要感謝的人實在太多了，我希望能用我拙劣的文句來逐一表達對您們的感謝！

首先要感謝我的指導教授—劉祥麟老師和吳茂昆老師，謝謝您們教導我實驗的方法與態度，提供自由的空間讓我在實驗上能盡情的發揮，並適時在人生方向上給我指引，還有劉祥麟老師在論文寫作方面，能夠耐心且細心的修改，並給予正確的建議，讓這本論文更加流暢通順。另外還要感謝林大欽老師，從大學專題時，便帶領我進入鈷鎢青銅礦這個材料的領域，並在碩班的這兩年提供我許多建議和經驗分享。謝謝這三位良師的教導與指正，使我在碩士這兩年多的時期能大幅成長，獲益良多。

在師大的實驗室裡，首先要感謝雋強學長，在實驗方法及數據分析上給了我很多建議，並不辭辛勞的幫我檢查投影片和論文內容，再來是松勳學長，與我分享了很多實驗製程的經驗，還有佩君學姐，總是能帶給實驗室歡樂並幫我加油打氣，另外還有育仁學長、宜霖學長、馨嬋學姊、如君學姐以及欣樺學姊，雖然與你們相處時間只有短短的

一年，但是有你們的日子裡實驗室總是少不了歡笑。還有和我同時進實驗室奮鬥的承德和欣怡，聰明的承德總是能在討論中很快抓到問題的重點，熱心又健談的欣怡，不只帶給大家溫暖，也讓我們感覺實驗室像是一個大家庭。還有比我晚些進來的學弟妹們，聰明自主的孟哲、認真努力的美君、斯文上進的孝文及活潑又健談的秦偉，謝謝你們讓我碩二的日子增添了不少難忘的回憶，在這裡祝你們能順利完成學業！

除了師大以外，還要感謝中研院的各位學長姐和學弟妹們，感謝亮博在同步輻射實驗數據分析上給我指導及建議，還有許家豪博士和我分享許多鎢氧化物研究的經驗，感謝張忠傑博士教導我實驗方法和態度，另外還有林秉慧博士、趙力博士、陳大坤博士、趙偉祥博士、曾駿逸博士、羅居勇博士、溫昱傑博士以及魏百駿博士，謝謝您們在實驗方法上給了我很多建議，和在論文寫作上給予我指正，使我的研究內容更能經得起考驗。閔學、育叡學長及已經出國深造的躍聰學長，謝謝您們教我如何使用 PPMS、封石英管、及 SEM 和 XRF 的操作，也要感謝您們在我實驗出狀況的時候，能不厭其煩的幫我善後。雍榮、執翰學長，謝謝您們教我如何使用 SQUID 和實驗數據的分析，教我使用 XRD 的冠冠學姐，還有教我如何在人生方向上做選擇的瑾璉學姐和欣昱學長，真的謝謝您們！還要特別感謝曾傳銘博士，不只在實驗數據分析上給我很多建議和想法，也帶給我們實驗室無數的歡笑。還

有熊欣怡學姐、婕妤、家逢、李杰、佳臻及中研院的師大團：誌中、緯瀚、惟寧和濟源，有你們陪伴的碩士生活讓我知道自己不是孤軍奮戰，謝謝你們！另外還有隱藏人物石智強，從大學到碩班永遠講話講個不停，謝謝你帶給我生活很多樂趣，把你寫進來很夠義氣了吧！

除了中研院和師大實驗室的學長姐們，還要感謝一起從大學到碩班的好夥伴：小胖、智哥和萬輝，平常沒事就喜歡到你們實驗室串門子，多謝你們的款待，祝你們將來鵬程萬里！

最後，感謝我的家人，謝謝你們一路上給予我支持與鼓勵，且能體諒我每天因為實驗必須早出晚歸，沒有辦法時常與你們團聚，但是家人永遠都是家人，一輩子無盡的感謝無法言喻，還有形同家人女友，總是在我沮喪時支持我，並分擔我的痛苦，謝謝妳！

因要感謝的人實在太多了，仍有許多貴人沒有寫出來，在這裡向你們致上我最深的感謝，有你們我才有今天，才能順利完成論文然後畢業，謝謝大家！

摘要

近年來，超導材料鉷青銅礦(Rb_xWO_3)引起科學家們的興趣，歸因其複雜的結構變化，導致不同程度的電子-聲子交互作用，連結超導相變溫度的改變。X 光繞射能譜顯示鉷青銅礦為六角晶相結構，但在鉷含量較少($x \leq 0.23$)的情況下，其出現混合晶相與六角晶相共存態。其次，x 光吸收近邊結構能譜顯現鉷的 $5d$ 軌域受到八面體對稱(O_h)的影響，分裂成 e_g 與 t_{2g} 簡併態，其分裂能與 t_{2g} 簡併態的半高寬在鉷含量 0.23 與 0.27 時出現反曲點，這意味著鉷氧八面體隨摻雜鉷含量的多寡，展現不同程度的扭曲狀態，呼應超導相變溫度的變化趨勢。再者，延伸 x 光吸收精細結構能譜指出鉷氧八面體受到摻雜鉷的影響，中心鉷原子有位移的現象產生。綜上所述，我們認為摻雜不同含量的鉷，造成鉷氧八面體的局部扭曲，調制鉷 $5d$ 軌域之 e_g 與 t_{2g} 簡併態電子結構，進而影響超導相變溫度的變化。

關鍵字：鉷青銅礦，超導，晶格場分裂，x 光繞射，x 光吸收能譜。

Abstract

Rubidium tungsten bronzes (Rb_xWO_3 , $0.17 \leq x \leq 0.33$) have recently attracted much attention due to their complex structural phase transitions, strong electron-phonon coupling, and intriguing superconducting properties. X-ray powder diffraction patterns show hexagonal tungsten bronze (HTB) phase in $x \geq 0.23$ samples. The coexistence of intergrowth tungsten bronze (n-ITB, $n = 2, 3$) and HTB phases are observed in $x < 0.23$ samples. Furthermore, x-ray absorption near-edge structure spectra show that the octahedral splitting energy of e_g and t_{2g} states in tungsten $5d$ orbital and band width of t_{2g} states exhibit two inflection points in $x = 0.23$ and 0.27 samples, indicating that WO_6 octahedra undertake different degrees of local distortions. Additionally, x-ray extend absorption fine structure spectra show the distortion occurs at $x = 0.23$ due to the off-center displacement of tungsten ion. All of these observables suggest that rubidium doping induces the local lattice distortion of the WO_6 octahedra, leading to the modification of the electronic structures of e_g and t_{2g} states in tungsten $5d$ orbital, thereby accounting for the characteristic changes of superconducting transition temperature of these materials.

Key words: rubidium tungsten bronze, superconductivity, crystal field splitting, x-ray diffraction, x-ray absorption spectroscopy

目錄

致謝.....	i
摘要.....	iv
Abstract.....	v
目錄.....	vi
圖目錄.....	viii
表目錄.....	xv
第一章 緒論	1
第二章 研究背景	7
2-1 三氧化鎢	7
2-2 鎢青銅礦	8
第三章 實驗儀器設備及其基本原理	23
3-1 結構分析	23
3-2 電性分析	24
3-3 磁性量測	25
3-4 成份分析	26
3-5 光譜分析	27
第四章 實驗結果與討論	55
4-1 樣品製備	55

4-2 樣品特性	55
4-3 X 光吸收近邊結構能譜	58
4-4 延伸 x 光吸收精細結構能譜.....	61
4-5 拉曼散射光譜.....	63
第五章 結論與未來展望	99
參考文獻	101

圖目錄

圖 1.1	過渡金屬氧化物形成八面體對稱結構	5
圖 1.2	d 軌域在八面體對稱中的電子雲機率分佈	5
圖 1.3	受到八面體對稱的影響， d 軌域分裂成 e_g 和 t_{2g} 簡併態 。其中 Δ 為兩個簡併態之間的能量差，即為分裂能	6
圖 1.4	受到 Jahn-Teller 形變的影響， d 軌域能級產生變化以降 低系統能量，上圖為沿 z 軸方向拉伸，而下圖則為沿 xy 平面伸展	6
圖 2.1.1	WO_3 理想的鈣鈦礦結構，鎢原子周圍被六個氧原子包 圍形成鎢氧八面體	14
圖 2.1.2	六方晶系對稱的三氧化鎢	14
圖 2.1.3	左圖為 WO_3 的總態密度，右圖為針對不同軌域所投影 出的結果。計算結果將立方晶系的態密度顯示於下半 部，而四方晶系則於上半部	15
圖 2.2.1	受到不同摻雜量下的 WO_3 結構參數變化，(a) 晶格常 數，(b) W-O 鍵長	15
圖 2.2.2	$Rb_{0.33}WO_3$ 結構示意圖	16
圖 2.2.3	(a) 超導相變溫度對應於鈷含量的變化，(b) 電性量測	

	中出現的金屬-非金屬相轉變，(c) 金屬-非金屬相轉變 出現溫度與鉍含量的關係圖	16
圖 2.2.4	電子-聲子交互作用示意圖：(a) 鉍全滿摻雜時的晶格 結構。(b) 當一個電子(①)在傳輸時所行經的路徑(紅線 部分)，會造成周圍鉍離子受到吸引向電子靠攏，進而 吸引下一個電子(②)接近.....	17
圖 2.2.5	$Rb_{0.23}WO_y$ 樣品的(a) 超導相變溫度與室溫電阻率隨氧 含量的變化，(b) 電阻率隨溫度變化關係	18
圖 2.2.6	$Rb_{0.23}WO_y$ 經傅立葉轉換後的延伸 x 光吸收精細結構 能譜.....	18
圖 2.2.7	(a) 不同摻雜 K、Rb、及 Cs 鎢青銅礦的超導相變溫度 變化，(b) 不同摻雜 K 和 Rb 鎢青銅礦的金屬-非金屬 相轉變溫度	19
圖 2.2.8	(a) $Rb_{0.27}WO_3$ 中子散射譜圖，(b) (1 0 1.5)超晶格繞射 峰隨溫度的變化	20
圖 2.2.9	$K_{0.3}WO_3$ 變溫拉曼散射光譜.....	21
圖 2.2.10	位於低頻的拉曼峰頻率位置與半高寬隨溫度的變化	21
圖 2.2.11	(a) 理論計算 M_xWO_3 ($M = K、Rb、Cs$) 的能帶結構， 隨著摻雜量的變化而影響費米面的高低，(b) 在 0.18	

摻雜量下，費米面結構在 K 點附近出現漏斗狀結構 造成重疊，(c) 在 0.33 摻雜量下，並未有出現重疊 的現象.....	22
圖 3.1.1 X 光繞射示意圖.....	41
圖 3.1.2 X'Pert 粉末繞射儀.....	41
圖 3.2.1 四點接線示意圖.....	42
圖 3.2.2 物理特性量測系統(PPMS).....	42
圖 3.2.3 電阻量測基座.....	43
圖 3.2.4 樣品量測腔體示意圖.....	43
圖 3.3.1 超導量子干涉儀(SQUID).....	44
圖 3.3.2 SQUID 量測樣品磁性原理.....	44
圖 3.4.1 X 光螢光光譜儀.....	45
圖 3.5.1 光子能量與吸收截面之關係圖.....	45
圖 3.5.2 XANES 與 EXAFS 的分界.....	46
圖 3.5.3 電子平均自由路徑與能量之關係.....	46
圖 3.5.4 (a) 電子單一散射示意圖，(b) 多重散射示意圖.....	47
圖 3.5.5 光電子由吸收原子出發，與周圍鄰近的原子產生背向 散射，返回吸收原子.....	47
圖 3.5.6 受到與吸收原子周圍原子的建設性與破壞性干涉，使	

得吸收係數出現上升或是下降，圖中 A 為吸收原子，	
B 為散射原子.....	48
圖 3.5.7 由能量空間轉換至 k 空間的 EXAFS 能譜	48
圖 3.5.8 X 光吸收能譜數據分析流程圖	49
圖 3.5.9 (a) 為扣除前景所擬合的曲線，(b) 為扣除前景後所擬 合的歸一化曲線	50
圖 3.5.10 $\Delta\mu_0(E)$ 值的決定，此為 LiCoO_2 的 K-edge 吸收能譜	51
圖 3.5.11 (a) 為未經加權的 $\chi(k)$ ，(b) 經過 k^2 加權後的 $\chi(k)$ ，圖 中紅線部分為窗扉函數	51
圖 3.5.12 X 光吸收能譜實驗儀器架設示意圖	52
圖 3.5.13 X 光入射與出射一厚度為 t 的材料	52
圖 3.5.14 電子吸收光子能量激發後會出現兩個主要過程，(a) 為螢光放射，(b) 為產生 Auger 電子。圖中為 K 殼層 軌域的電子激發	53
圖 3.5.15 螢光式測量	53
圖 3.5.16 電子逸出式測量	53
圖 3.5.17 雷利散射、史托克與反史托克拉曼散射示意圖	54
圖 4.1.1 $\text{Rb}_{0.33}\text{WO}_3$ 樣品 (a) 燒結前與 (b) 燒結後	69
圖 4.2.1 $\text{Rb}_{0.33}\text{WO}_3$ 的 x 光繞射能譜.....	70

圖 4.2.2	Rb_xWO_3 的 x 光繞射能譜.....	70
圖 4.2.3	摻雜量對晶格常數的影響，(a) c 軸變化，(b) a 軸變化....	71
圖 4.2.4	單位晶胞體積與鉍摻雜量的關係	72
圖 4.2.5	在摻雜量 0.23 以下的樣品均有雜相出現(圖中箭頭所示).	73
圖 4.2.6	雜相強度所占百分比隨摻雜量減少逐漸上升	73
圖 4.2.7	(a)低摻雜量樣品中雜相所對應的混合晶相，(b) 2-ITB ，(c) 3-ITB，(d) 4-ITB 結構.....	74
圖 4.2.8	(a) $\text{Rb}_{0.33}\text{WO}_3$ 的單位晶胞，(b) 樣品密度與鉍摻雜量 之關係(紅色虛線為擬合結果).....	75
圖 4.2.9	$\text{Rb}_x\text{WO}_3(0.17 \leq x \leq 0.33)$ 的電阻率隨溫度變化關係	76
圖 4.2.10	不同鉍摻雜量的樣品低溫電阻率	77
圖 4.2.11	室溫電阻率與鉍摻雜量的關係	78
圖 4.2.12	不同鉍摻雜量的樣品零場冷與場冷磁化率隨溫度變化 的關係	81
圖 4.2.13	摻雜不同鉍含量樣品的超導相變溫度變化.....	82
圖 4.3.1	摻雜不同鉍含量樣品的 x 光吸收近邊結構能譜，圖中 虛線為擬合 Gaussian 函數作為背景.....	83
圖 4.3.2	經過一次微分後的 $\text{W } L_3\text{-edge}$ 吸收能譜，圖中紅色箭頭 標示出反曲點位置，即吸收邊緣位置	84

圖 4.3.3	不同鉍摻雜量樣品之吸收邊緣變化，標準樣品的吸收 邊緣位於 10212.54 eV.....	85
圖 4.3.4	經二次微分後的吸收能譜圖，圖中紅色箭頭所示之處 為斜率反曲點，表示其中具有兩個吸收峰存在	86
圖 4.3.5	理論計算 $\text{Rb}_{0.25}\text{WO}_3$ 的態密度與 PDOS	87
圖 4.3.6	理論計算的 $\text{Rb}_{0.25}\text{WO}_3$ 態密度	87
圖 4.3.7	扣除背景後的能譜與態密度計算比較，經由擬合得到 三個 Gaussian 峰.....	88
圖 4.3.8	摻雜不同鉍含量樣品的 e_g 與 t_{2g} 兩個 Gaussian 峰之間的 能量差，標準樣品的能量差位於 4.2 eV	88
圖 4.3.9	摻雜不同鉍含量樣品的 (a) t_{2g} 與 (b) e_g 兩軌域之半高 寬變化，標準樣品的 t_{2g} 半高寬位於 2.7 eV， e_g 半高 寬位於 2.6 eV.....	89
圖 4.4.1	經 κ^3 加權後的 $\chi(\kappa)$ ，我們利用窗扉函數(window function) 選擇 κ 的範圍在 3.5~11.5 之間做傅立葉轉換.....	90
圖 4.4.2	經傅立葉轉換後的 $\chi(R)$ ，我們利用窗扉函數(window function)選擇 R 的範圍在 0.5~2.3 之間做擬合.....	91
圖 4.4.3	鎢氧八面體的第一(O1)與第二(O2)殼層	92
圖 4.4.4	摻雜不同鉍含量樣品的第一與第二殼層 W-O 鍵長變	

化.....	92
圖 4.4.5 摻雜不同鉍含量樣品的第一與第二殼層的鍵長比例	93
圖 4.4.6 平均每一個鎢原子周圍氧原子配位數隨鉍含量的變化	93
圖 4.4.7 第一殼層氧原子配位數隨鉍含量之變化	94
圖 4.4.8 第二殼層氧原子配位數隨鉍含量之變化	94
圖 4.4.9 鎢氧八面體在不同鉍摻雜量下所產生的變化，由左至 右依序為摻雜量 (a) 0.17，(b) 0.23，(c) 0.33.....	95
圖 4.5.1 摻雜不同鉍含量樣品的拉曼散射光譜	96
圖 4.5.2 $Rb_{0.17}WO_3$ 的拉曼散射光譜，其中 WO_6 低頻拉曼特徵 峰位於 93 cm^{-1} ，O-W-O 伸張振動拉曼特徵峰位於 707 cm^{-1} 。	96
圖 4.5.3 $Rb_{0.17}WO_3$ 樣品的低頻拉曼峰及其羅倫茲模型擬合曲 線	97
圖 4.5.4 $Rb_{0.17}WO_3$ 樣品的高頻拉曼峰及其羅倫茲模型擬合曲 線.....	97
圖 4.5.5 WO_6 低頻拉曼特徵峰的頻率位置、半高寬及權重隨鉍 摻雜量變化的關係	98
圖 4.5.6 O-W-O 伸張拉曼特徵峰的頻率位置、半高寬及權重隨 鉍摻雜量變化的關係	98

表目錄

表 2.1.1	不同溫度下 WO_3 所出現的結構變化	14
表 4.1.1	利用 x 光螢光光譜儀所測得的實際鉀含量	67
表 4.4.1	EXAFS 數據擬合參數表	67
表 4.5.1	Rb_xWO_3 拉曼散射光譜以羅倫茲模型擬合參數表	68

第一章 緒論

自從 1911 年荷蘭物理學家 Onnes 首先發現超導現象後[1]，超導體這門領域的研究便迅速的展開，截至目前為止已發現的超導體已經超過兩千多種，其中包含金屬、合金以及金屬化合物等材料[2]。在銅氧化物超導尚未被發現以前，超導相變溫度(T_c)最高只能達到 23 K(Nb_3Ge)[3]，當第一個銅氧化物超導體 $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ ($T_c = 35$ K) 在 1986 年由 Bednorz 與 Müller 發現後[4]，緊接著在 1987 年由朱經武與吳茂昆等人發現 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 具有超導特性 ($T_c = 93$ K)[5]，這是首次發現高於液態氮沸點溫度(77 K)的超導體，因而引發科學家們研究銅氧化物超導體的一股熱潮。

1956 年，Bardeen、Cooper 及 Schrieffer 三人提出 BCS 理論，成功地描述了超導電性的微觀物理機制[6]：當材料處於超導態時，費米面附近的兩個自旋與動量相反的電子會相互吸引，形成庫柏對 (Cooper pair)，由於庫柏對的總動量為零，只要此配對不被破壞，電子在傳輸時便能維持總動量不變，即不會有阻力，因而達到零電阻的效果。但由於電子間存在庫倫排斥力，為了形成庫柏對必須透過電子-聲子交互作用才能產生配對。由 BCS 理論中的預測，考慮弱交互作用與理想條件下， T_c 的溫度上限只能達到 30 K 左右，此溫度是當時認

為超導相變溫度的極限，然而銅氧化物超導體卻打破了這個限制，不只如此，在這類材料中，電子配對的機制也不是由電子-聲子的交互作用所引起[7]，因此，傳統的超導理論已經無法解釋這一類超導體的物理特性，使得科學家們開始嘗試建立新的凝態理論架構，因而發展出強關聯電子系統理論[7-9]。

屬於強關聯電子系統的材料中存在著諸多特殊的物理現象，例如高溫超導[7,8]、電荷密度波[9-11]、金屬絕緣相變[10,11]、軌道有序性[12,13]...等。由於在傳統能帶理論的計算中將電子視為彼此沒有交互作用，使得計算結果無法預測這些特殊的物理現象。在強關聯電子系統內將會把電子彼此的交互作用、自旋磁性、或是軌道耦合所造成的影響一併考慮進去，這些物理現象才得以被解釋[7]。

在強關聯電子系統中最常被討論的就是過渡金屬氧化物，在這類系統中，價電子軌域的對稱性對於電子、自旋以及晶體結構都有很大的影響，因此研究軌域的對稱性對瞭解材料的物理特性有很大的幫助[14]。

在探討軌域對稱性中，最為人知的現象就是 d 軌域的晶格場效應，由於過渡金屬原子與周圍氧原子形成不同的對稱結構，造成 d 軌域因能量不同而分裂成兩種簡併態。在八面體對稱中(圖 1.1)，由於過渡金屬原子的 d 軌域具有不同方向的電子雲機率分佈(圖 1.2)[15]， d_z^2

和 $d_{x^2-y^2}$ 軌域的電子雲分佈指向氧原子，使得軌域的能量升高，形成 e_g 簡併態。而 d_{xy} 、 d_{yz} 和 d_{zx} 軌域則形成能量較低的 t_{2g} 簡併態，如圖 1.3[15]。若八面體因周圍環境的影響而產生扭曲，將會影響 d 軌域的能量分佈，如圖 1.4 所示，當八面體出現沿 z 方向拉伸時，將使得 $d_{x^2-y^2}$ 的能量升高， e_g 軌域出現分裂；但若是沿著 xy 方向拉伸則會使得 d_z^2 能量變高，此現象被稱之為 Jahn-Teller 形變[16-17]。

三氧化鎢(WO_3)本身屬於過渡金屬氧化物的一種，在晶體結構中，鎢原子周圍被六個氧原子包圍形成鎢氧八面體。當摻雜不同的元素到三氧化鎢中將會影響鎢氧八面體的扭曲程度，在某些元素摻雜的情況下還會改變晶體結構，而這些改變也連帶地影響到材料的物理性質，甚至還會出現超導現象，以及金屬絕緣相變[18-21]。

我們利用同步輻射 x 光吸收能譜(x-ray absorption spectroscopy)，測量三氧化鎢在摻雜鉬原子情況下的原子與電子結構資訊。冀望瞭解鎢氧八面體與這些特殊物理現象的關聯性。

本論文其他章節大綱介紹如下：

第二章為研究背景，探討過去針對鉬鎢氧化物特殊物理性質的研究成果。第三章為實驗儀器及其原理，包含 x 光粉末繞射能譜(x-ray powder diffraction, XRD)、x 光螢光光譜儀(x-ray fluorescence spectrometer)、x 光近邊吸收能譜(x-ray absorption near edge structure,

XANES)、延伸 x 光吸收精細結構能譜(extended x-ray absorption fine structure, EXAFS)、物理特性量測系統(physical property measurement system, PPMS)、超導量子干涉儀(superconducting quantum interference device, SQUID)以及顯微拉曼散射光譜。第四章為實驗結果與討論，我們著重於 x 光吸收能譜的數據分析，探討摻雜不同鉬含量對鎢氧八面體中原子與電子結構的影響。第五章為結論與未來展望。

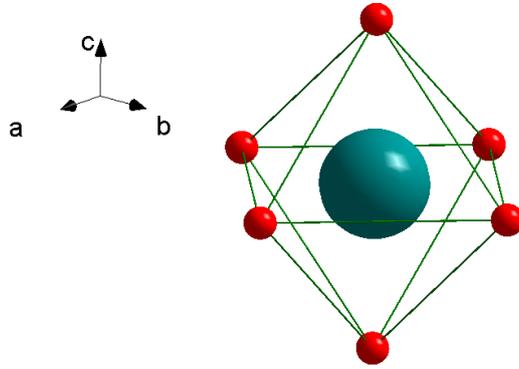


圖 1.1 過渡金屬氧化物形成八面體對稱結構。

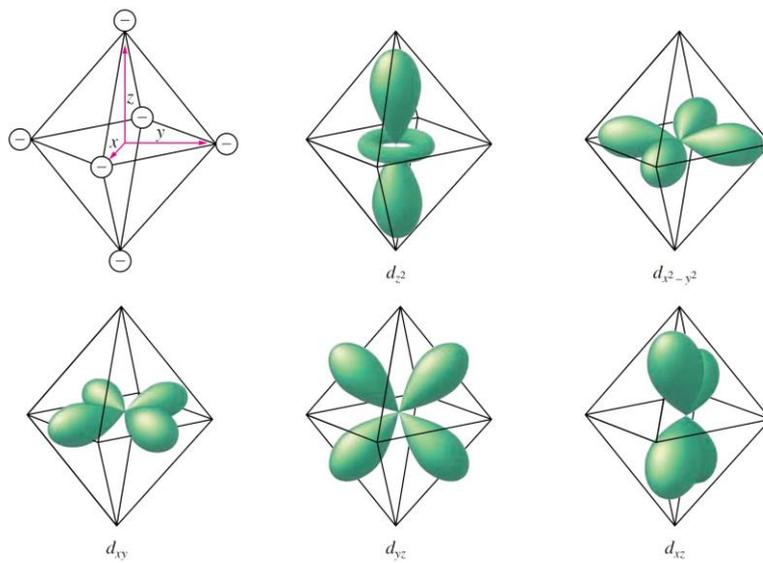


圖 1.2 d 軌域在八面體對稱中的電子雲機率分佈[15]。

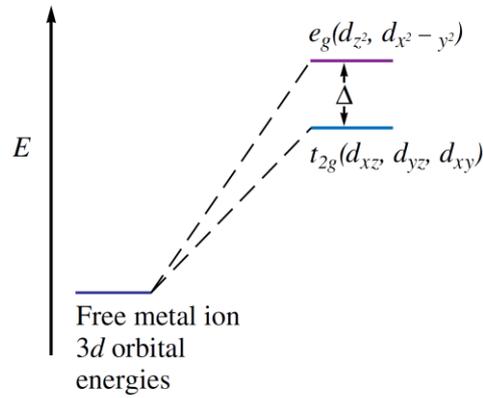


圖 1.3 受到八面體對稱的影響， d 軌域分裂成 e_g 和 t_{2g} 簡併態。其中 Δ 為兩個簡併態之間的能量差，即為分裂能[15]。

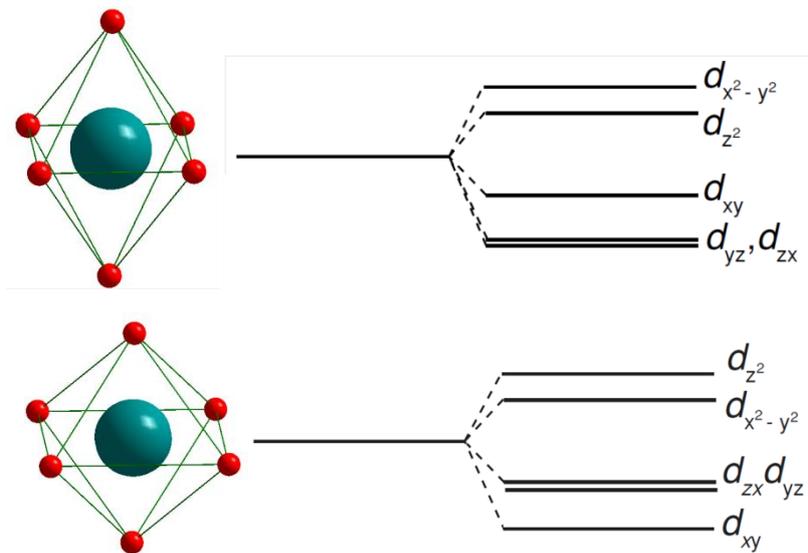


圖 1.4 受到 Jahn-Teller 形變的影響， d 軌域能級產生變化以降低系統能量，上圖為沿 z 軸方向拉伸，而下圖則為沿 xy 平面伸展[16]。

第二章 研究背景

2-1 三氧化鎢

三氧化鎢(WO_3)是一個過渡金屬氧化物，在單位晶胞中，以鎢原子為中心，與周圍六個氧原子連接形成鎢氧八面體(WO_6)，理想情況下的三氧化鎢為鈣鈦礦結構[22](圖 2.1.1)，鎢氧八面體彼此共享周圍的氧原子連接在一起，一般室溫下常見的三氧化鎢對稱結構為單斜晶系，在不同溫度下會出現不同的對稱結構，其結構變化列於表 2.1.1。

除了上述這些結構的變化以外，利用特殊的製程條件[23-25]也可以合成六方晶系的 WO_3 ，此結構屬於亞穩態，如圖 2.1.2 所示， WO_6 彼此共享周圍氧原子，形成沿著 c 軸方向的六角形通道。

由於在鎢氧八面體中鎢的最外層 $5d$ 軌域 6 個電子都貢獻給周圍 6 個氧原子，其鍵結為離子鍵，從能帶結構中可以得知由 t_{2g} 軌域形成空的傳導帶，其能隙大小約為 2.6 eV，因此純 WO_3 具有絕緣體特性。其能隙大小介於可見光的範圍內(~ 470 nm)，故可應用在燃料電池的光觸媒材料[26,27]。

1996 年，Corà 計算在理想的立方晶系結構中，鎢的 $5d$ 軌域受到晶格場效應展現變化[28]， d 軌域所分裂出來的 t_{2g} 和 e_g 能級之間的分裂能大約為 5.45 eV 左右。然而在其他不同結構中，例如四方晶系具

有不同的晶格常數，在計算中也發現到鎢原子會偏離八面體對稱的中心位置，此時鎢原子會往(001)方向位移，導致 t_{2g} 和 e_g 能級受到影響，尤其是 e_g 軌域，會從原來的二重簡併分裂成兩個能級(d_z^2 和 $d_{x^2-y^2}$)，其分裂能約為 3 eV 左右，圖 2.1.3 顯示兩種不同結構的態密度之間有明顯的差異。

此外，當摻雜額外的電子至鎢的 5d 軌域中時，隨著摻雜量的改變，也會造成鎢氧八面體中的鎢原子位移以及八面體旋轉的現象。

2-2 鎢青銅礦

雖然 WO_3 本身是絕緣體，摻雜鹼金族元素時，其額外電子貢獻至 W 5d t_{2g} 和 O 2p，形成混成軌域的傳導載子，使得材料轉變為金屬特性，此時鎢從原本的+6 價態轉變為+5 價態，顏色也從原來的黃綠色轉變為深藍色，因此被稱做鎢青銅礦(tungsten bronze)。

摻雜不同鹼金族原子會對 WO_3 結構造成明顯改變，從原本的單斜晶系轉變為各種不同的晶相，例如：四角晶相(tetragonal tungsten bronze, TTB)，六方晶相(hexagonal tungsten bronze, HTB)，以及混合晶相(intergrowth tungsten bronze, ITB)。

2004 年，Walkingshaw 等人嘗試計算理想鈣鈦礦結構的 WO_3 受到電子摻雜下的結構變化，他們發現隨著摻雜量不同，鎢氧八面體會經歷三種不同的形變[29]，不僅鎢原子發生位移，鎢氧八面體也會出

現旋轉的現象。圖 2.2.1 顯示摻雜量最高的時候(一個電子佔據在 W 5d 軌域上)，鎢原子不會有位移出現，但當逐漸減少電子比例時(約在 0.6875 個電子)，鎢原子開始往(001)方向移動，一直到剩餘 0.5 個電子時，則以平行 *b* 軸方向為旋轉軸旋轉八面體，接下來到了 0.25 個電子時，鎢原子開始往(110)方向移動。從圖 2.2.1(b)可以發現到 W-O 的鍵長亦隨著鎢氧八面體不同的形變而有所變化，使得鍵長出現長短不一的現象。

當摻雜原子為 K、Rb、或是 Cs 時，由於這些原子半徑較大，因此能支撐鎢氧八面體排列出六角晶相，藉由共享周圍氧原子，圍繞鹼金族原子形成以 *c* 方向為軸的六角型通道。圖 2.2.2 為鉀原子填滿的結構示意圖。當鉀原子填滿時的分子式為 $\text{Rb}_{0.33}\text{WO}_3$ ，晶格常數為： $a = b = 7.39 \text{ \AA}$ ， $c = 7.57 \text{ \AA}$ ，空間對稱群為 $P6_3/mcm$ 。在全滿的摻雜量下，所有六角通道均被填滿，此分子式為 $\text{M}_{0.33}\text{WO}_3$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)。

1964 年，第一個被發現的超導氧化物為 Na_xWO_3 ($0.1 \leq x \leq 1$)，當時所發現的超導相變溫度低於 1 K[30]。1965 年，Sweedler 等人發現摻雜 Rb 也會產生超導特性，在摻雜量為 0.3 時，其超導相變溫度約為 2.3 K[31]。1979 年，Stanley 等人完成了鉀含量對超導相變溫度 (T_c)的關係圖[20]，如圖 2.2.3(a)所示，超導相變溫度並沒有線性的變化，由鉀含量 0.16 起，超導相變溫度隨之下降，到了鉀含量介於 0.23

~0.27 之間，超導抑制現象出現，0.27 之後，超導相變溫度又再次提升。在傳統微觀超導理論(BCS)所預測的超導相變溫度為[2]：

$$T_c = 1.14 \times \frac{\Theta_D}{\exp(1/g_F V_0)}, \quad (2.2.1)$$

其中 Θ_D 為德拜溫度(Debye temperature)， V_0 為電子-聲子交互作用項， g_F 則為費米面附近的態密度。當摻雜量增加時，式(2.2.1)中的 g_F 會升高，使得 T_c 上升。但是從超導相變溫度的關係圖中顯示超導與摻雜量之間的關係是非線性的，由此可知由摻雜引起的晶格形變在超導現象中扮演著重要的角色[32]。

許多人認為鈷鎢青銅礦的超導主要是來自於鈷離子與電子之間產生電子-聲子交互作用，由於鈷離子被困在六角形通道中，就像是被限制在一個位能井裡，此時可以在這個位能屏蔽中做低頻的振盪[35]，當電子在 W $5d t_{2g}$ 與 O $2p$ 的混成軌域上傳輸時，周圍的鈷離子受到電子的庫倫吸引力影響會往電子附近靠攏，使得電子周圍正電荷密度升高，進而吸引另外一個電子靠近，如圖 2.2.4 所示，當摻雜量減少時將會導致部分六角通道產生塌陷，使得電子-聲子交互作用受到影響，進而影響到超導溫度的變化。

2009 年，D. C. Ling 等人發現當改變 $Rb_{0.23}WO_y$ 的氧含量時， T_c 也會受到影響，如圖 2.2.5(a)所示，當 $y > 3$ 時， T_c 由 2 K 提升至 4 K 左右，而當 $y < 3$ 時， T_c 由 2 K 提升至 3 K 左右。不只有 T_c 出現變化，

圖 2.2.5(b)中顯示當 $y > 3$ 時，樣品的傳輸性質偏向於半導體特性，而在 $y < 3$ 時，樣品則為金屬特性。圖 2.2.6 為延伸 x 光吸收精細結構能譜對於不同氧含量的結果，在橫軸約 1.6 \AA 的主峰強度隨氧含量的增加而降低，顯示 W-O 的鍵長大小愈來愈不一致，八面體的扭曲變得更明顯，因而造成結構的局部扭曲，以致於影響到電子-聲子的交互作用[33]。

此外，Stanley 等人發現低溫電阻與溫度的關係圖中出現金屬-非金屬相轉變，如圖 2.2.3(b)所示，此相轉變溫度對鉬含量亦呈非線性變化(圖 2.2.3(c))。圖 2.2.7 顯示摻雜不同原子之鎢青銅礦的超導以及金屬-非金屬相變溫度變化[19]，摻雜鉀和鉬原子時，才会有金屬-非金屬相轉變(T_B)，且超導溫度也有比較明顯的非線性變化。將 T_B 與 T_c 作一比較，當 T_B 愈高時， T_c 就愈容易被抑制，在 0.25 摻雜量附近， T_c 最低，也是 T_B 最高的地方。為了瞭解在 T_B 發生的情況下 Rb_xWO_3 的結構變化，Sato 等人針對 Rb_xWO_3 單晶進行變溫中子散射實驗，他們發現在 T_B 溫度之下，沿著 c 軸方向開始出現超晶格繞射峰[34]，這些繞射峰隨著溫度下降而逐漸增強(圖 2.2.8)，此現象有可能與鉬原子有序-無序相轉變有關。在 0.25 的摻雜量下，六角形通道中約有 25% 的空缺存在，這個結果使得有序-無序轉換效應最強，因此 0.25 摻雜量對應最高的 T_B 。2010 年，Sagar 等人測量 $K_{0.3}WO_3$ 單晶的變溫拉曼

散射光譜，如圖 2.2.9 所示，他們發現在 T_B 溫度附近，鉀原子振盪的聲子頻率有明顯的改變，特徵峰的半高寬也在 T_B 以下變小，他們推測是 K 原子的排列從無序轉變成有序時，造成聲子的同調性上升，並出現結構扭曲，使得頻率以及半高寬出現變化，如圖 2.2.10。因此經由拉曼散射光譜的分析他們也得到了有序-無序相轉變的證據[36]。

另外在透過能帶理論的計算中得知 T_B 的出現也可能是與電荷密度波(charge density wave, CDW)有關。1991 年，Lee 等人計算不同摻雜量對能帶結構的影響，其結果顯示隨著摻雜量的升高，費米面附近會出現一維電荷密度波特性的結構(圖 2.2.11)[37]。此結果解釋了在 0.25 摻雜量以下 T_B 隨鹼金屬含量增加而上升。由於電荷密度波的形成必須要有晶格上的形變，當摻雜量大於 0.25 時晶格結構較為穩定，所以 T_B 隨著摻雜量上升而下降。由於鉀原子的原子半徑較大，因此可以將結構支撐得較為穩定，所以在圖 2.2.7 中並沒有看到鉀摻雜的樣品有金屬-非金屬的相轉變出現。

由於摻雜不同鉍含量對超導與金屬-非金屬相轉變溫度有很大的影響，我們認為在鉍含量小於 0.33 時，必定存在一個局域性的晶格扭曲，此扭曲與超導或是金屬-非金屬相變有緊密的關聯性。由於先前的研究中並沒有討論鎢氧八面體的電子結構以及扭曲方式，因此我們利用同步輻射 x 光吸收能譜，了解不同鉍含量對八面體的影響，這個

結果將有助於我們解釋鎢青銅礦奇特的物理現象。

表 2.1.1 不同溫度下 WO_3 所出現的結構變化[22]。

Phase	Structure	Space group	Temperature range($^{\circ}\text{C}$)
$\alpha\text{-WO}_3$	Tetragonal	$P4/nmm$	737~897
$\beta\text{-WO}_3$	Orthorhombic	$Pmnb$	327~897
$\gamma\text{-WO}_3$	Monoclinic	$P2_1/n$	17~330
$\delta\text{-WO}_3$	Triclinic	$P1$	-50~17
$\varepsilon\text{-WO}_3$	Monoclinic	Pc	-140~-50

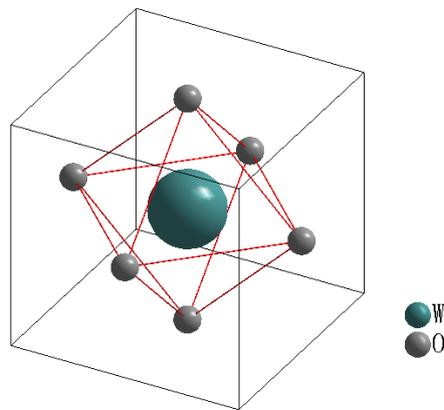


圖 2.1.1 WO_3 理想的鈣鈦礦結構，鎢原子周圍被六個氧原子包圍形成鎢氧八面體[22]。

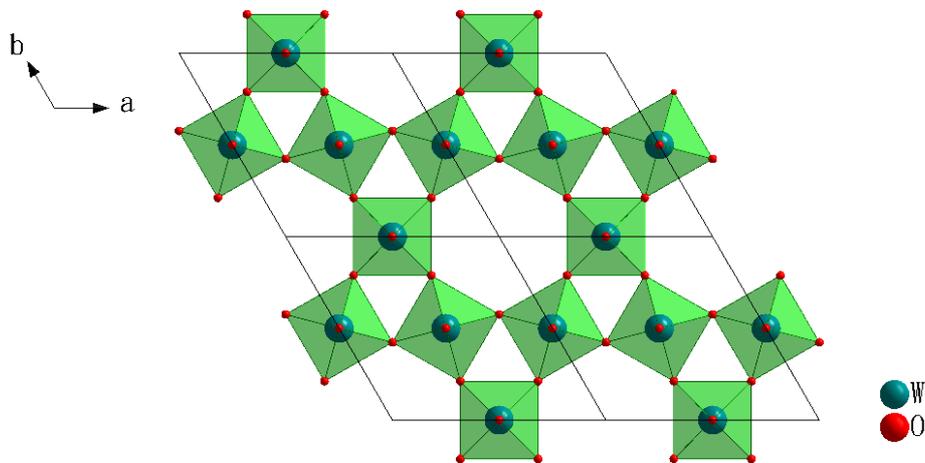


圖 2.1.2 六方晶系對稱的三氧化鎢[25]。

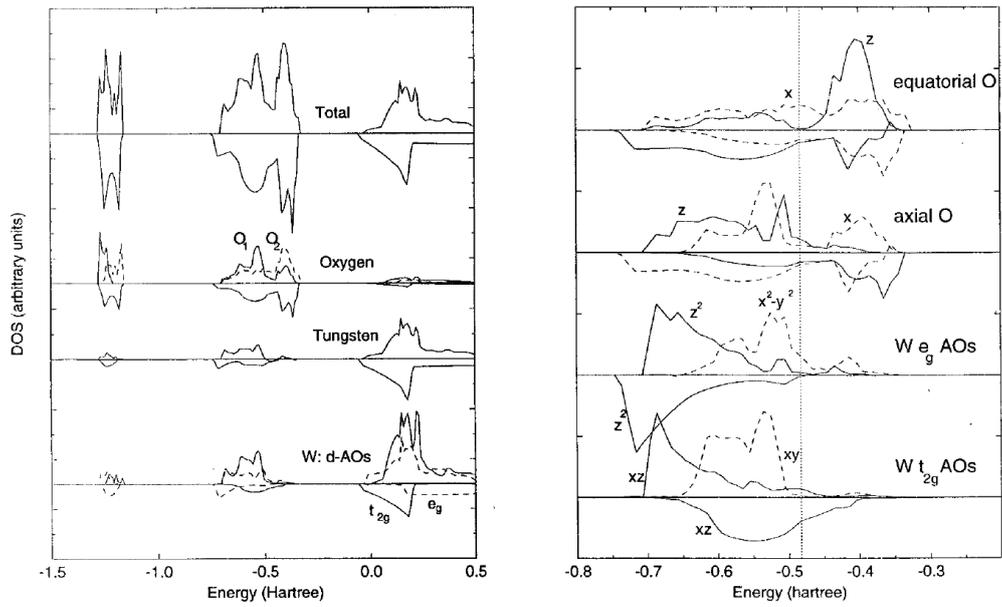


圖 2.1.3 左圖為 WO_3 的總態密度，右圖為針對不同軌域所投影出的結果。計算結果將立方晶系的態密度顯示於下半部，而四方晶系則於上半部[28]。

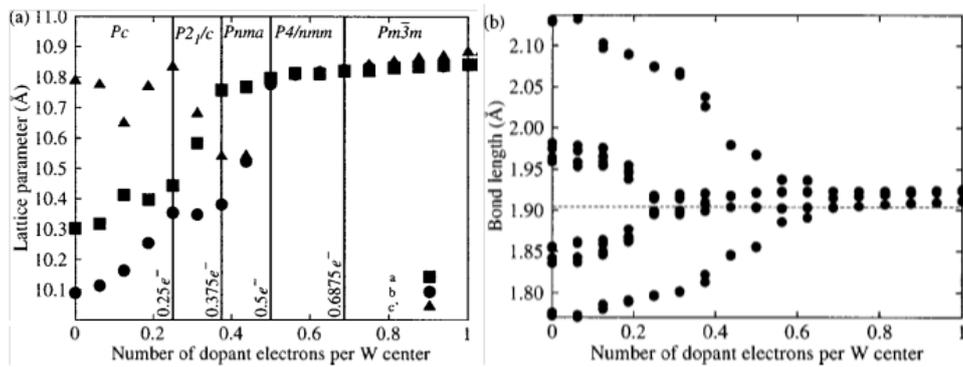


圖 2.2.1 受到不同摻雜量下的 WO_3 結構參數變化，(a) 晶格常數，(b) W-O 鍵長[29]。

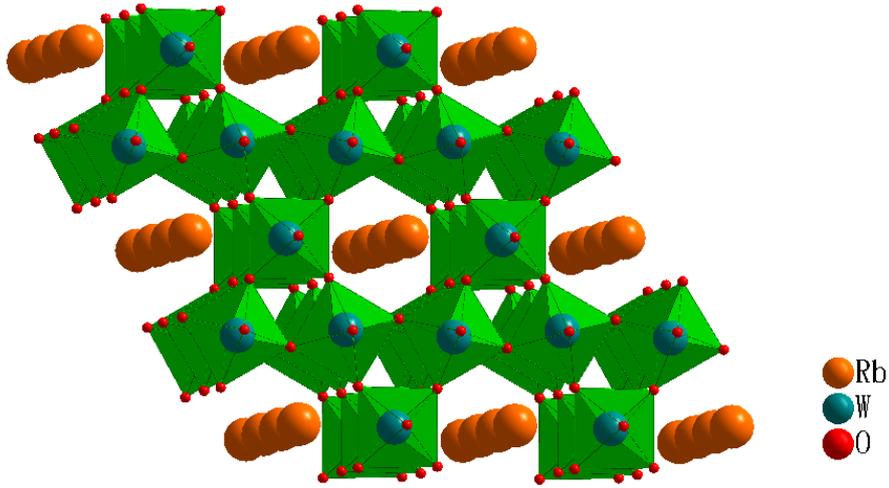


圖 2.2.2 $\text{Rb}_{0.33}\text{WO}_3$ 結構示意圖[32]。

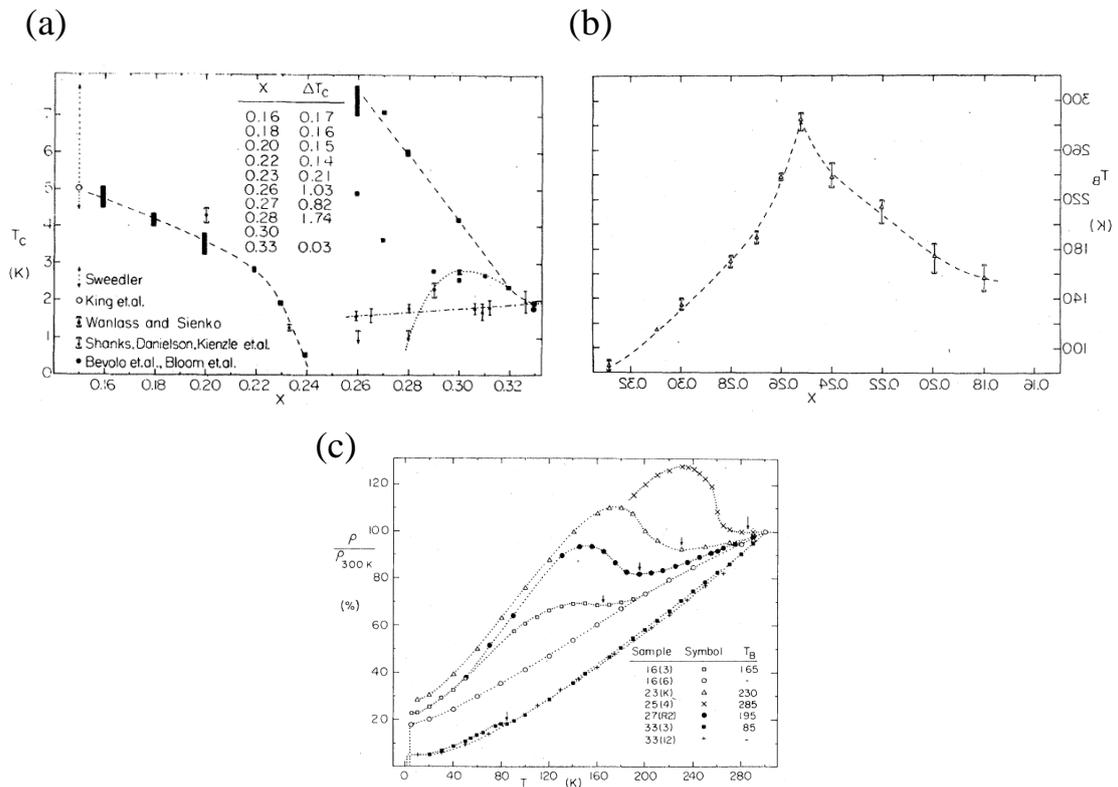


圖 2.2.3 (a) 超導相變溫度對應於鉍含量的變化，(b) 電性量測中出現的金屬-非金屬相轉變，(c) 金屬-非金屬相轉變出現溫度與鉍含量的關係圖[20]。

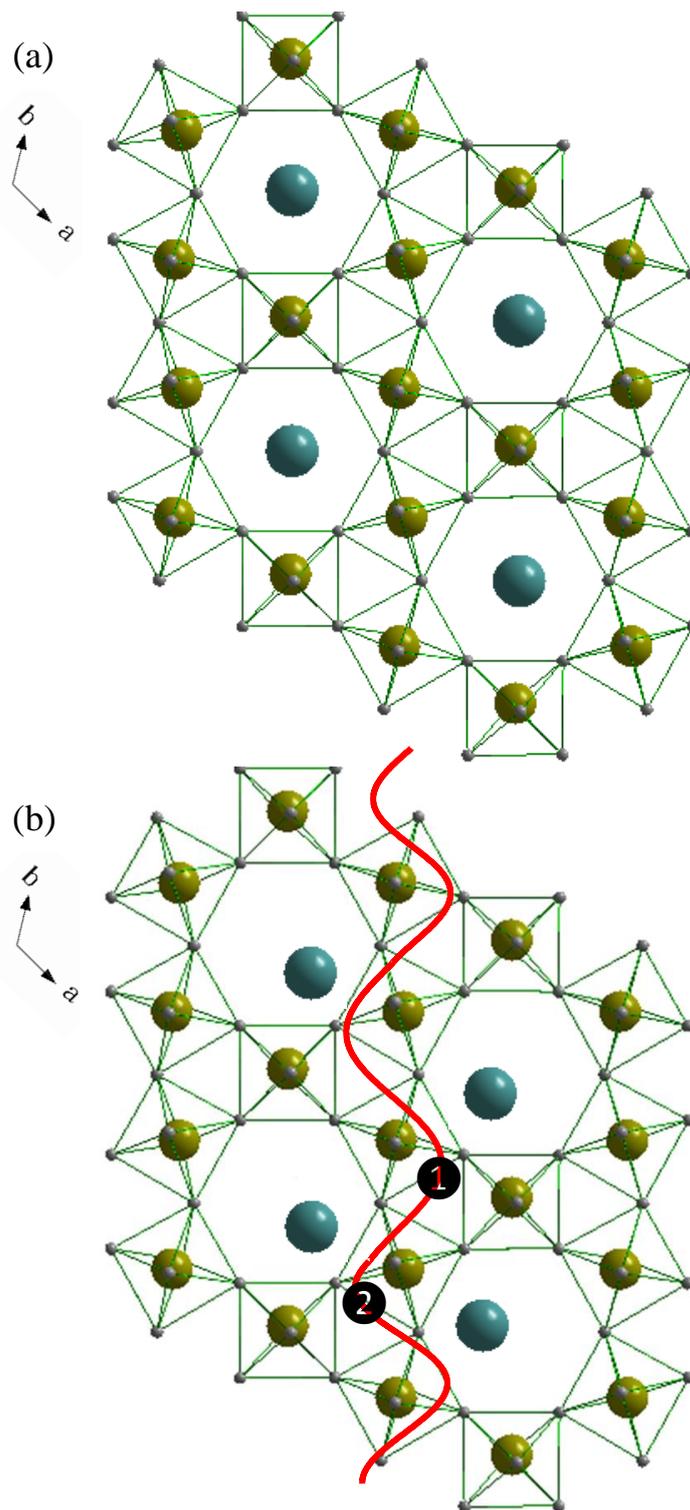


圖 2.2.4 電子-聲子交互作用示意圖：(a) 鈦全滿摻雜時的晶格結構。
 (b) 當一個電子(①)在傳輸時所行經的路徑(紅線部分)，會造成周圍鈦離子受到吸引向電子靠攏，進而吸引下一個電子(②)接近。

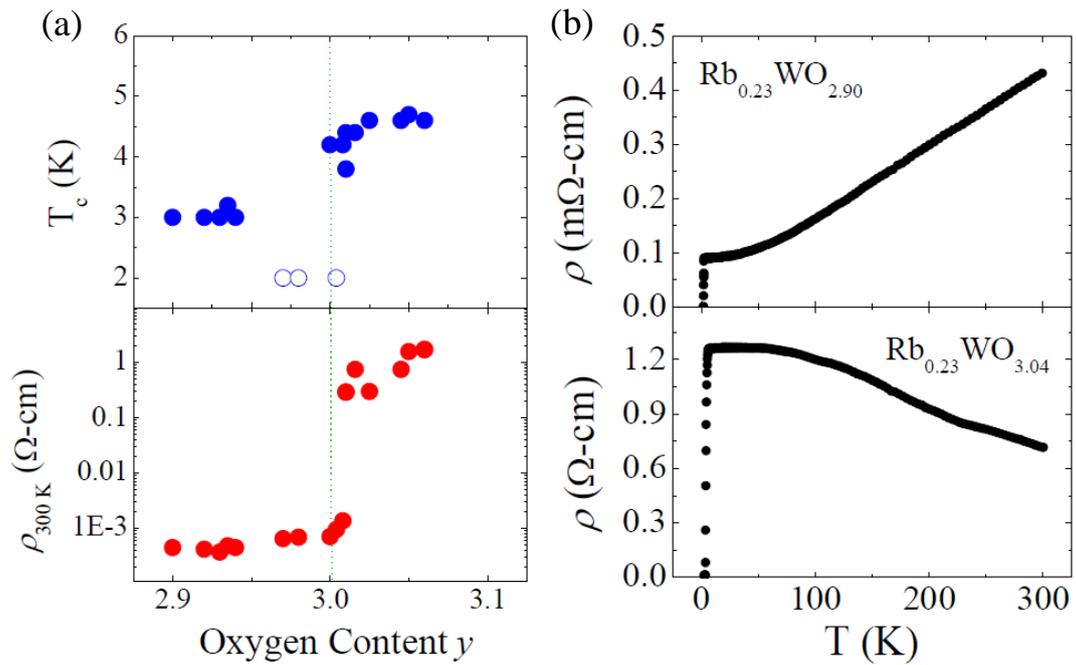


圖 2.2.5 $\text{Rb}_{0.23}\text{WO}_y$ 樣品的(a) 超導相變溫度與室溫電阻率隨氧含量的變化，(b) 電阻率隨溫度變化關係[33]。

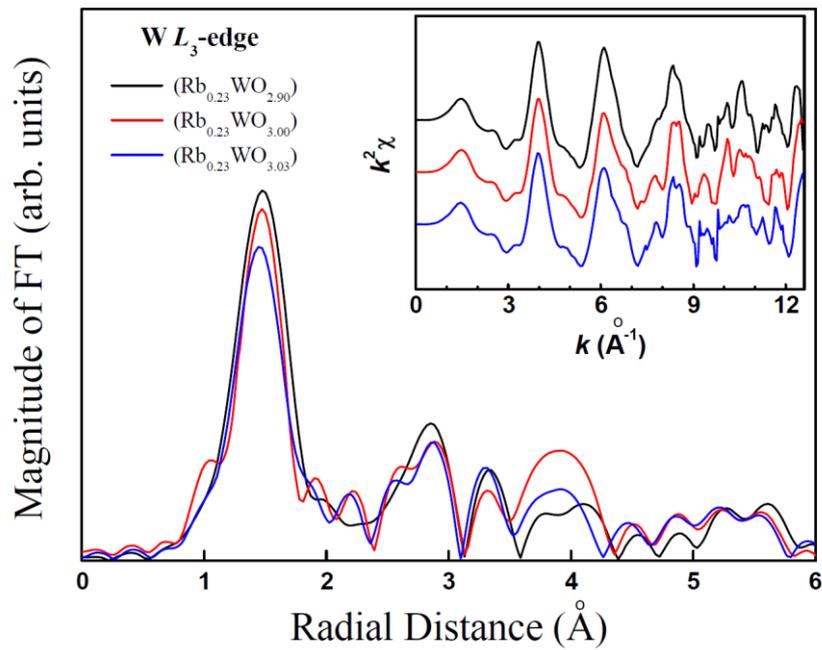


圖 2.2.6 $\text{Rb}_{0.23}\text{WO}_y$ 經傅立葉轉換後的延伸 x 光吸收精細結構能譜 [33]。

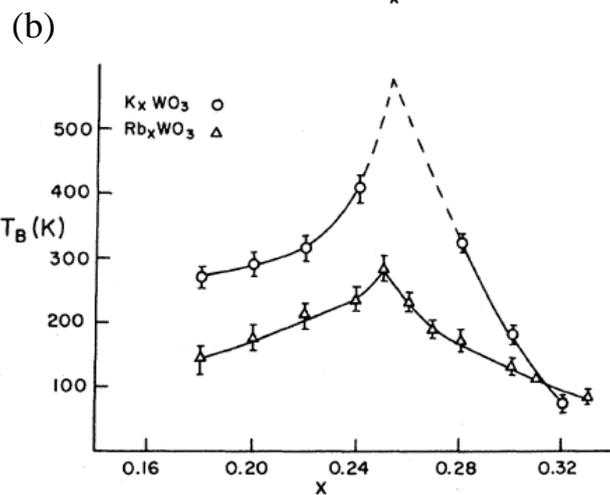
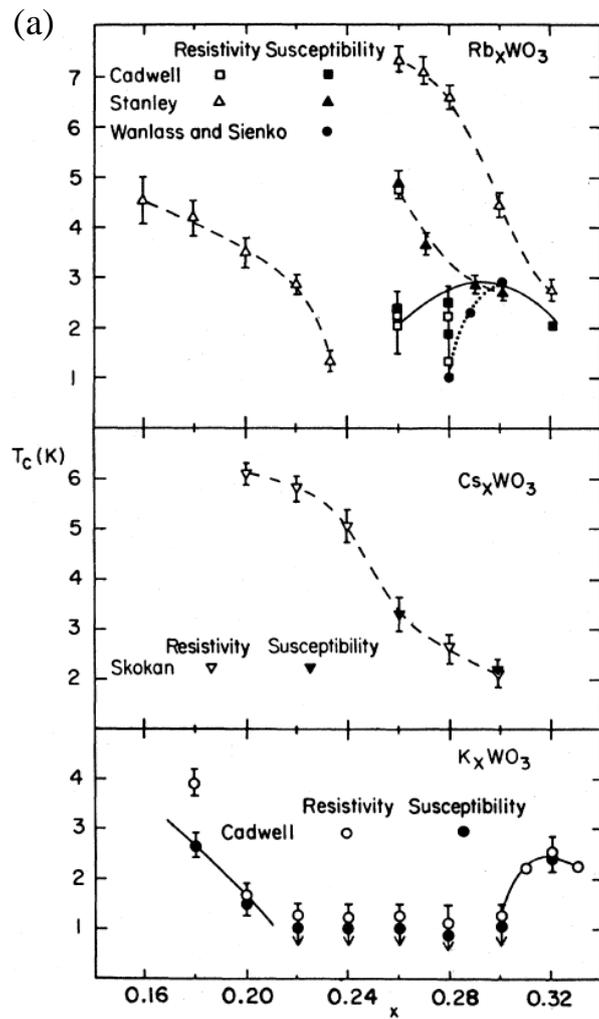


圖 2.2.7 (a) 不同摻雜 K、Rb、及 Cs 鎢青銅礦的超導溫度變化，(b) 不同摻雜 K 和 Rb 鎢青銅礦的金屬-非金屬相轉變溫度[19]。

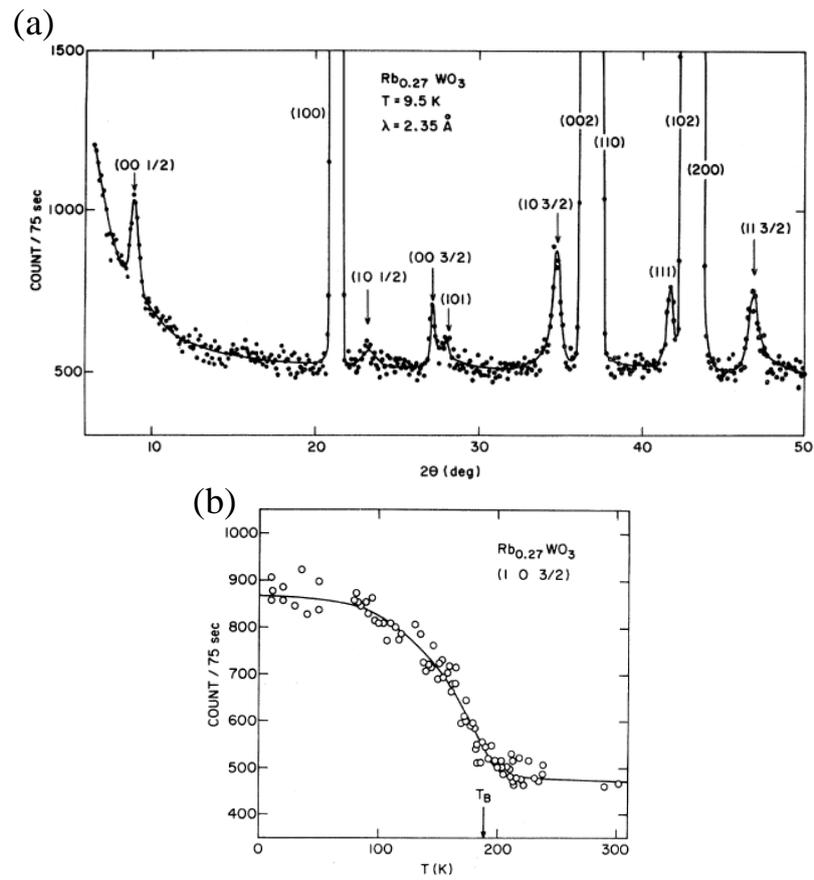


圖 2.2.8 (a) $\text{Rb}_{0.27}\text{WO}_3$ 中子散射譜圖，(b) $(10 \ 1/2)$ 超晶格繞射峰隨溫度的變化[34]。

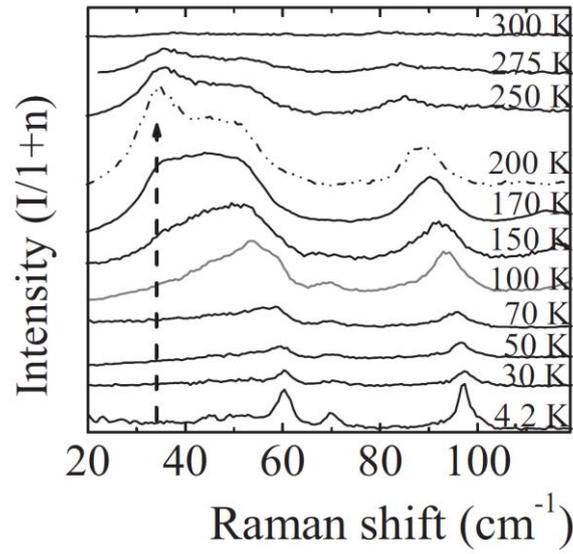


圖 2.2.9 $K_{0.3}WO_3$ 變溫拉曼散射光譜[36]。

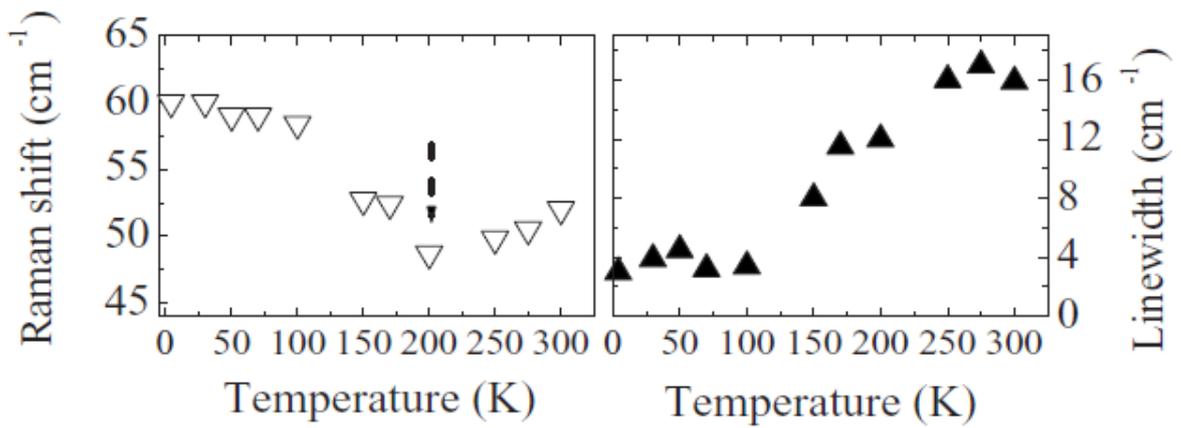


圖 2.2.10 位於低頻的拉曼峰頻率位置與半高寬隨溫度的變化[36]。

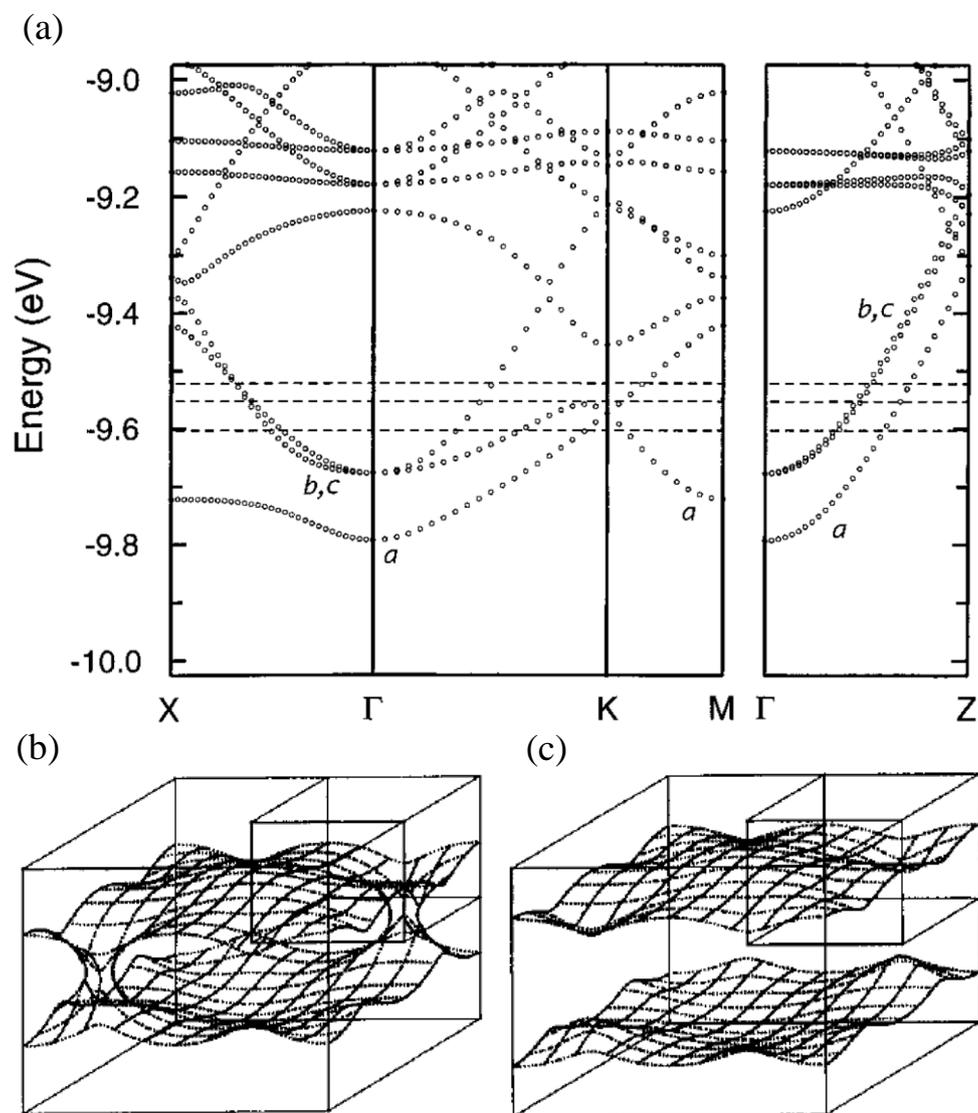


圖 2.2.11 (a) 理論計算 $M_x\text{WO}_3$ ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 的能帶結構，隨著摻雜量的變化而影響費米面的高低，(b) 在 0.18 摻雜量下，費米面結構在 K 點附近出現漏斗狀結構造成重疊，(c) 在 0.33 摻雜量下，並未有出現重疊的現象[37]。

第三章 實驗儀器設備及其基本原理

本次實驗主要分為結構、電性、磁性、成份、以及光譜分析，接下來我們將介紹所使用的分析儀器以及運作原理。

3-1 結構分析

我們使用 x 光粉末繞射儀(x-ray powder diffraction)，分析樣品的結構資訊，其原理為布拉格定律(Bragg's law)：

$$n\lambda = 2d \sin \theta , \quad (3.1.1)$$

其中 λ 為入射 x 光波長， d 為晶格面間距， θ 為繞射角。圖 3.1.1[15]顯示當一單波長的 x 光入射至長程有序的晶格結構中時，特定晶格面 (hkl) 上的原子便會對其散射，散射光波因晶格面間距而產生 $2d \sin \theta$ 的波程差(即 \overline{xy} 與 \overline{yz} 兩段間距總合)，若此波程差為光波波長的整數倍 ($n\lambda$) 時，則會產生建設性干涉，不同方向晶格面所產生建設性干涉的入射角也有所不同，因此利用偵測器測量以不同角度入射之 x 光所得到的反射光束強度，即可得知晶格面的資訊。

本次實驗所使用的 x 光來源是利用高速電子撞擊銅(Cu)靶而產生的輻射光源，當電子撞擊銅靶後，銅原子的 K 殼層電子被游離並由 L 殼層電子填補而放出 $k_{\alpha 1}$ 、 $k_{\alpha 2}$ 以及 k_{β} 光波，可以利用鎳薄膜濾除 k_{β} ，但由於 $k_{\alpha 1}$ 及 $k_{\alpha 2}$ 波長分別為 1.5405 \AA 及 1.5444 \AA ，因其太過於接近

而難以靠薄膜移除，因此使用 Philips X'Pert HighScore plus 軟體將 $k_{\alpha 2}$ 的貢獻以及背景扣除。本實驗使用 PANalytical 公司所生產的 X'Pert Powder 粉末繞射儀(圖 3.1.2)。實驗時我們每 0.004° 取一點，掃描速度為 $0.034^\circ/\text{s}$ ，工作電壓 45 kV，電流 40 mA，掃描範圍由 10° 至 60° 。

3-2 電性分析

我們使用 Quantum Design 公司所生產的物理特性量測系統 (physical property measurement system, PPMS) 量測電性。在量測樣品的電阻時，我們使用四點量測法 (four-wire sensing, or Kelvin sensing)，此方法較以往兩點量測的方式能更精確量測樣品電阻，因其避免量測到接觸電阻值。四點量測接線方式如圖 3.2.2，我們沾取銀膠至白金線上並將其放置於樣品表面做為電極，須注意的是 I^+ 和 V^+ 以及 I 和 V 彼此接愈靠近愈好。由歐姆定律 (Ohm's law) 中我們可以得到樣品電阻值：

$$R = \frac{V}{I} = \rho \frac{l}{A}, \quad (3.2.1)$$

其中 I 為通過樣品的電流， V 為樣品兩端的電位差， ρ 為樣品電阻率，為了計算電阻率，我們由圖 3.2.2 中得知 l 為電壓量測兩點間距， A 為電流通過之截面積。將樣品接線完成後，樣品會被置於電阻量測基座 (resistivity sample pucks) 上，如圖 3.2.3，樣品量測基座可同時放置三個樣品，並同時對其進行測量，最後將基座放入 PPMS 中即可開始進

行實驗。

PPMS 對於溫度的控制可由 1.9 K 至 400 K，其分為三種溫度控制模式：高溫控制模式(溫度高於 4.2 K)、低溫控制模式(溫度低於 4.2 K)以及連續低溫控制模式(溫度在 4.2 K 附近)。本次實驗量測的溫度範圍由 2 K 至 300 K，量測溫度主要是利用液氦以及加熱器控制，將樣品量測基座置於量測腔體中後(圖 3.2.4)，液氦流入樣品周圍的降溫環(cooling annulus)，並利用加熱器控制降溫梯度，溫度控制的誤差約為 $\pm 0.5\%$ [38]。

3-3 磁性量測

我們使用 Quantum Design 公司所製造的超導量子干涉儀(superconducting quantum interference device, SQUID)(圖 3.3.1)[39]測量樣品磁性。其原理主要是利用磁性物質通過線圈時造成磁通量改變，因而產生感應電動勢，藉由量測感應電流大小，即可得到物質磁化率的資訊(圖 3.3.2)[39]。本次實驗主要測量磁化率對溫度的關係 $\chi(T)$ ，量測的過程中分為兩個部分：零場冷(zero field cooling, ZFC)以及場冷(field cooling, FC)。一般而言，一個超導材料內部通常不會完全都是超導狀態，因此磁化率包含非超導狀態的貢獻。若在量測時先不加磁場而直接降溫至超導溫度以下，然後再外加磁場並升溫量測樣品的磁化率，此過程為零場冷量測，其可以確認樣品的超導相變溫度

與抗磁特性，而若是使樣品在外加磁場的環境下降溫至超導溫度以下，再升溫量測回來，此過程為場冷量測，可分辨樣品磁性的主要貢獻來源。

本次實驗我們選擇由 2 K 至 20 K 的溫度範圍量測，由於在高溫區間中並沒有明顯的磁性變化，因此我們只考慮超導相變溫度附近的磁性變化。

3-4 成份分析

我們利用 x 光螢光光譜儀(x-ray fluorescence spectrometer)測量樣品成份比例。X 光螢光光譜的原理為：當 x 光照射到材料時，若 x 光的光子能量正好足夠將材料內特定原子的電子由內殼層軌域激發，則電子會吸收光子能量並產生躍遷，而後由較高殼層軌域的電子填補內殼層空缺，電子由高能階躍遷至低能階時會將能量以光的形式放出，此即為螢光，每種不同的元素都有不同的螢光訊號，藉由改變入射 x 光能量來激發材料內未知元素的螢光，再由螢光訊號來判斷材料內的成份組成，詳細螢光產生的過程我們會在下一節討論。

本次實驗使用日本 Rigaku 公司所生產的 ZSX Primus II 系列之 x 光螢光光譜儀(圖 3.4.1)，利用加速電子撞擊鉑(Rh)靶產生 x 光光源，其分析元素範圍可由 $_{4}\text{Bi}$ 至 $_{92}\text{U}$ 。對於我們本次實驗的樣品，由於樣品的氧含量不易精準測定，我們選擇銩與鎢兩種元素做為分析基準。

測量後的數據為元素重量百分比，我們將其換算為莫耳數後，將鎢的含量定為 1，然後換算相對的鈷含量。

3-5 光譜分析

本次實驗所做的光譜分析分為兩部分：x 光吸收能譜(x-ray absorption spectroscopy, XAS)以及拉曼散射光譜。

X 光吸收能譜：

X 光波長範圍介於 $10^{-2} \text{Å} \sim 10^2 \text{Å}$ 之間，其值接近原子之大小，因此非常適合做為物質原子結構的研究工具。在相關的研究技術當中，x 光吸收能譜在研究物質結構與特性時並不受長程有序化的限制 [40]，因此非常適合做為局部結構的研究工具，配合同步輻射光源的高強度、高穩定性的優點，使得 x 光吸收能譜在 1971 年被引用為原子結構分析的方式後，至今已成為結構分析的重要方法之一 [41]。

光與物質交互作用時主要產生下列現象：光電吸收(photoelectron absorption)，正負電子對產生(pair production)，以及康普吞散射(Compton scattering)等，圖 3.5.1 顯示光與物質作用時各種截面與光子能量的關係，x 光範圍內(光子能量介於 10^3eV 與 10^5eV 之間)的吸收截面主要是由光電吸收截面所貢獻，大於其它吸收過程約兩個數量級以上，因此，僅需考慮光電效應即可 [40]。

X 光吸收能譜主要是利用材料對 x 光的吸收係數 μ 與其總截面

(total cross section)成正比的關係，推知物質原子與電子結構的資訊。

圖 3.5.1 顯示吸收係數與光子能量的關係出現不連續現象，此不連續處稱之為吸收邊緣(absorption edge)，當光子的能量足以激發原子內殼層的電子時，電子會吸收光子的能量並躍遷至費米面(Fermi level)以上的空軌域。因此當入射光子能量大小與電子躍遷的兩個能態間之能量差相等時，吸收係數便會出現大幅度的增加，故我們將吸收係數開始上升的地方定義為吸收邊緣。若吸收邊緣是由最內層 $1s$ 電子所產生，稱之為 K -edge 吸收能譜，若是由 $2s$ 、 $2p_{1/2}$ 、或 $2p_{3/2}$ 電子躍遷所產生的吸收邊緣，則稱之為 L_I 、 L_{II} 以及 L_{III} -edge 吸收能譜。

費米黃金定則(Fermi's golden rule)推論吸收係數與電子的初態(ψ_i)和末態(ψ_f)波函數呈以下關係：

$$\mu \propto \left| \langle \psi_i | \hat{e}r | \psi_f \rangle \right|^2 \rho(E_f), \quad (3.5.1)$$

其中 $\hat{e}r$ 為入射電磁波的偏極化方向， $\rho(E_f)$ 則為末態能階的態密度(density of state)，電子在躍遷的過程中會遵守偶極躍遷選擇定則(dipole selection rules)，即 ψ_i 與 ψ_f 中的角動量量子數(l)相差為：

$$\Delta l = \pm 1, \quad (3.5.2)$$

對於不同的原子會有不同電子游離能，因此可以藉由吸收邊緣的能量位置來判斷吸收原子的種類。

一般而言，x 光吸收能譜依照光子能量大小分為兩個部分[40]：

- I. X 光吸收近邊結構(x-ray absorption near edge structure, XANES)
- II. 延伸 x 光吸收精細結構(extended x-ray absorption fine structure, EXAFS)

X 光吸收近邊結構

如圖 3.5.2 所示[46]，由吸收邊緣開始算起至 40 eV 的區間內被定義為 XANES，在此區間中被激發的電子能量較小，其光電子平均自由路徑較大(圖 3.5.3)，使得此區間內多重散射效應(圖 3.5.4)較強烈，因此產生的能譜圖也較為明顯[40]。在分析 XANES 能譜時必須考慮許多因素，例如當吸收原子的價態改變時，位於軌道上的電子平均受到的庫倫交互作用力出現變化，因此在電子激發時所需要的能量會受到影響，反應在能譜圖上則會出現吸收邊緣位移的現象，此現象稱之為“化學位移” [40,42]。另外受到電子多重散射的效應，吸收原子周圍的原子排列對 XANES 的譜圖也會造成影響，如果分子結構的對稱性出現變化，也會使得吸收邊緣出現位移，甚至會造成吸收峰分裂的現象。

延伸 x 光吸收精細結構

光子能量 40 eV 至 1000 eV 的區間內為 EXAFS 能譜(圖 3.5.2)，其光電子自由路徑較短(圖 3.5.3)[40]，因此可忽略多重散射效應，僅需考慮單一散射(圖 3.5.4)[40]，由於此區間內光電子的自由路徑接近

於吸收原子與周圍原子的間距，因此非常適合用來探討吸收原子周圍的局部結構。在此能量區間的光電子被激發離開吸收原子後，散射鄰近原子，形成背向散射(back scattering)返回吸收原子(圖 3.5.5)[44]。由於只考慮單一散射的效應，光電子的行為可以視為由吸收原子為中心的平面波向外擴張，當與鄰近原子發生背向散射時，與原傳遞方向的波產生建設性或破壞性干涉，材料吸收係數出現增加或是減少的效果(圖 3.5.6)[42-44]。若考慮物質波波長與光電子動量的關係：

$$P = \hbar k = \hbar \frac{2\pi}{\lambda} , \quad (3.5.3)$$

我們可以算出光電子的能量與波向量 k 的關係：

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - E_0)} \cong \sqrt{0.263(E - E_0)} , \quad (3.5.4)$$

其中 E 為光子能量， E_0 為電子由低能態軌域躍遷至高能態軌域所需的能量，因此被游離的光電子能量為 $E - E_0$ 。若將圖 3.5.6[46]的 EXAFS 部分經由式(3.5.4)，轉換能量空間為 k 空間，如圖 3.5.7 所示，此時的譜圖可以用一個函數來描述： $\chi(k)$ ，經由文獻[42,44]中的推導，我們可以得到 $\chi(k)$ 的表示式為：

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j}{kr_j^2} S_0^2(k) F_j(k) e^{-2k^2\sigma_j^2} e^{-\frac{2r_j^2}{\lambda}} \sin(2kr_j + \phi_j(k)) , \quad (3.5.5)$$

其中：

k ：光電子波向量。

N_j : 吸收原子周圍第 j 層的原子數。

r_j : 吸收原子與周圍第 j 層的原子距離。

S_0^2 : 振幅衰減因子(amplitude reduction factor)，其與吸收原子種類有關，通常 S_0^2 可以為常數，且 $S_0^2 \leq 1$ 。

F_j : 與第 j 層原子背向散射振幅大小。

λ : 光電子平均自由路徑。

ϕ_j : 由散射原子位能所引起的相位移(phase shift)。

σ_j^2 : 德拜-瓦勒因子(Debye-Waller factor)，為吸收原子與周圍原子距離的方均根，其和原子的熱擾動(thermal vibration, σ_{th})以及靜態亂序(static disorder, σ_s)有關，其中 σ_s 與溫度無關但和結構相關。

X 光吸收能譜數據分析

X 光吸收能譜的數據分析流程，如圖 3.5.8 所示。

1. XANES 部分

(1) 決定 E_0 值

由於受到吸收原子周圍環境的影響，以及吸收原子價態等因素，吸收邊緣(E_0)的決定對於 XANES 以及 EXAFS 的分析扮演重要的角色，決定 E_0 的方式有許多種，一般而言，取一次微分的極大值做為 E_0 值，對於同一組樣品，必須使用相同方式取得 E_0 。

(2) Deglitching

在測量樣品時，由於同步輻射光源的分光器晶體本身的缺陷，使得在某些特定角度會出現強烈反射，導致 I_0 的強度會突然下降，造成訊號失真，反應在能譜上會出現小尖波的訊號，此訊號稱之為瑕疵(glitch)，在數據分析的過程中必須將其扣除，此過程稱之為 deglitching。若沒有除去瑕疵，則在 $\chi(k)$ 數據的傅立葉轉換中會出現譜圖加寬的現象。

(3) 扣除前景與歸一化

通常在討論 x 光吸收能譜時，我們有興趣的地方在吸收邊緣以上的能量區域，由於受到低能量吸收邊緣、康普吞效應與其它過程的影響，在低於吸收邊緣的能量區間並非我們討論的重點，因此必須將其扣除，在吸收邊緣前的 200 eV 至 30 eV 的區間擬合出一條曲線並扣除，此過程為前景(pre-edge background)扣除(圖 3.5.9(a))[40]。

由於 EXAFS 函數 $\chi(k)$ 可以定義為：

$$\chi(k) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} , \quad (3.5.6)$$

其中 $\mu_0(E)$ 定義為背景吸收，其難以由實驗或是理論計算直接得到，故一般利用最小平方差(least-square spline)分段來擬合出一條平滑曲線代替 $\mu_0(E)$ (圖 3.5.9(b))。又由於 $\mu_0(E)$ 無法精確算出，因

此式(3.5.6)中的分母 $\mu_0(E)$ 通常以吸收邊緣前後上升值(step size) $\Delta\mu_0(E)$ 來做為規一化因子：

$$\chi(k) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)}, \text{ 其中 } k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - E_0)}, \quad (3.5.7)$$

而 $\Delta\mu_0(E)$ 是由吸收邊緣前 200 eV 到 30 eV 以及吸收邊緣後 40 eV 到 300 eV 的兩條直線間大小決定(圖 3.5.10)。

2. EXAFS 部分

處理 EXAFS 的部分時，上述之(1)到(3)步驟皆相同。

(4) 加權因子

圖 3.5.7 顯示 $\chi(k)$ 的數值隨 k 增加而減少，式(3.5.5)中的 r_j 與振盪頻率有關，而非振幅，因此為了決定 r_j 在每一能量均有相同影響，故將 $\chi(k)$ 乘上 k^ω 加權，其中 ω 為加權因子，其值介於 1 到 3 之間。對於不同原子序的吸收原子，加權因子會有所改變[45](圖 3.5.11)。

(5) 窗扉函數(window function)

在對 $\chi(k)$ 做傅立葉轉換前，必須先決定轉換的 k 空間範圍，故轉換前在 $\chi(k)$ 函數上乘上一窗扉函數限制轉換範圍(圖 3.5.11(b))，我們使用 Hanning 函數作為窗扉函數：

$$W(k) = \begin{cases} \sin^2\left[\frac{\pi(k-k_1)}{2(k_2-k_1)}\right]; k_1 < k < k_2 \\ 1; k_2 < k < k_3 \\ \cos^2\left[\frac{\pi(k-k_3)}{2(k_4-k_3)}\right]; k_3 < k < k_4 \end{cases}, \quad (3.5.8)$$

(6) 傅立葉轉換(Fourier transformation)

由於 $\chi(k)$ 為一 k 空間之函數，為了得到吸收原子與周圍原子在實空間的幾何關係，1971 年 Sayer 等人嘗試利用傅立葉轉換將 $\chi(k)$ 轉換為 r 空間的 $\chi(r)$ [10]，此轉換公式為：

$$\chi(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} W(k) k^\omega \chi(k) e^{2ikr} dk, \quad (3.5.9)$$

其中 k_{\max} 與 k_{\min} 為 k 空間範圍， $W(k)$ 為窗扉函數， ω 為加權因子。

(7) 傅立葉反轉換

$\chi(k)$ 經過傅立葉轉換後，我們得到原子的平均徑向分部函數 (average radial-distribution function)，為了得到單一殼層內原子間距離的資訊，我們利用一窗扉函數限制單一殼層的 r 範圍大小，做傅立葉反轉換，此過程可以幫助排除高頻率的雜訊以及殘餘背景值。

X 光吸收能譜實驗儀器與測量方法

本次 X 光吸收能譜實驗均在國家同步輻射研究中心(National

Synchrotron Radiation Research Center, NSRRC) 光束線編號 01C1(SWLS)完成。實驗儀器架設如圖 3.5.12 所示。當 x 光由儲存環 (storage ring) 中的加速器產生後，經由單色儀(monochromator)過濾為單一波長，利用偵測器(detector)探測 x 光與樣品交互作用前後的強度訊號，即可獲得 x 光吸收能譜。

一般而言，測量方式主要分為三種：

1. 穿透式(transmission mode)

如圖 3.5.13 所示，當 x 光通過物質時，若材料的厚度為 t ，入射光的強度為 I_0 ，出射光的強度為 I ，則穿過材料的光強度遵守以下公式[40]：

$$I = I_0 e^{-\mu t} , \quad (3.5.10)$$

其中 μ 為吸收係數，我們可以計算吸收係數與光強度的關係：

$$\mu = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) , \quad (3.5.11)$$

2. 螢光式(fluorescence mode)

當 x 光激發低軌域電子後，電子會躍遷至外殼層軌域，此時低軌域便出現空缺，當電子由能量較高的軌域躍遷填補空缺，放出螢光 (圖 3.5.14(a))[45]，因此藉由測量樣品吸收 x 光後，發出的螢光訊號可得知樣品吸收特性。樣品設置如圖 3.5.15，在螢光法測量中，吸收係數為[40]：

$$\mu \propto \frac{I_f}{I_0}, \quad (3.5.12)$$

3. 電子逸出式(total electron yield mode)

如圖 3.5.14(b)所示[45]，當 L_{III} 軌域內的電子躍遷至 K 殼層時，其所釋放出的光子能量可激發位於 L_{II} 上的電子，並使其脫離原子，造成 L_{III} 和 L_{II} 軌域上各出現一個空缺，被激發的電子稱之為 Auger 電子，由於其能量為兩軌域的能量差，因此與入射 x 光能量無關，我們可以利用測量 Auger 電子數量得知 K 殼層空缺數目，進而得到樣品的吸收係數。由於電子在物質中穿透能力較弱，只有物質表面的電子能夠逃逸出來，因此電子逸出式能夠測量樣品表面的資訊。電子逸出式的測量方式如圖 3.5.16，其吸收係數為[40]：

$$\mu \propto \frac{I_e}{I_0}, \quad (3.5.13)$$

拉曼散射光譜

在前面所討論光與物質的交互作用中，都只針對原子對 x 光的吸收以及散射，接下來我們將考慮光對晶格振動所造成的影響。當一單色光入射至晶體時，與晶體產生散射後的光波長出現變化，即入射與散射的光子能量不相同，此過程為一非彈性散射，而光子在散射前後的能量差將貢獻給聲子，即光子將部分動量轉交給晶格振動，因此在

散射的過程中遵守動量守恆與能量守恆。此現象在 1928 年由印度物理學家 C. V. Raman 所發現，因而將此散射現象稱為拉曼散射(Raman scattering)，而在散射的過程中光子頻率的改變稱之為拉曼位移(Raman shift)[48]，我們可以將此現象分別利用粒子性與波動性來探討。

1. 粒子性[48]

假設光子帶有能量 $h\nu_1$ ，當光子入射至介質中時，光子與材料發生拉曼散射，光子將部分能量貢獻給介質分子，使分子獲得能量，因而使光子的頻率改變，獲得能量的分子將會由基態(ground state)被激發至較高能量的虛態(virtual state)，此時分子會處在不穩定的狀態，如圖 3.5.17 所示，若分子躍遷回原來的基態，則此過程稱為雷利(Rayleigh)散射，而若分子躍遷只到第一激發態時，其所釋放出的光子能量必小於入射光子能量，此光子所產生的譜線稱之為史托克拉曼線(Stokes-Raman line)，其頻率為：

$$\nu_s = \nu_1 - \frac{E_i - E_f}{h} , \quad (3.5.14)$$

其中 ν_s 為分子躍遷所放出的光子頻率， E_f 與 E_i 分別為分子末態與初態之能量。若分子躍遷至更低的激發態或是基態時，其所放出的光子能量將會大於入射光子能量，此時光子頻率為：

$$\nu_{as} = \nu_1 + \frac{E_i - E_f}{h}, \quad (3.5.15)$$

此過程為反史托克拉曼線(anti-Stokes-Raman line)[45]，式(3.5.14)與式(3.5.15)顯示此兩個過程所釋放出的光子與入射光子能量差為 $\frac{E_i - E_f}{h}$ ，稱之為拉曼位移(Raman shift)。當我們在測量拉曼散射光譜時，史托克拉曼線之強度會大於反史托克拉曼線，但若是樣品處在高溫狀態時，則反史托克拉曼線的強度會增加。

2. 波動性[48]

光的行為若以波動性來描述時，光在傳遞時的電場可以用一週期性函數描述：

$$\vec{E} = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \hat{x}, \quad (3.5.16)$$

其中 E_0 為振幅大小， ν_0 為交互電場的頻率，電場的向量與光行進的向量垂直。當電場與介質中的分子相互作用時，分子內的電子雲會受到電場影響而產生感應電偶極矩 \vec{P} (induced dipole moment)，其與電場之關係為：

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}, \quad (3.5.17)$$

其中 α 為極化強度(polarizability)或極化係數，其與分子本質有關，由於 \vec{P} 與 \vec{E} 均為向量，故 α 為一張量。當受到交互電場的影響，分子的極化強度會隨著分子振動而產生變化，我們將極化強度以正則座標

(normal coordinates, q_k) 的泰勒級數展開至第一階：

$$\alpha_i = \alpha_{i0} + \sum_k \left(\frac{d\alpha_i}{dq_k} \right)_0 q_k, \quad (3.5.18)$$

其中 α_{i0} 為分子處於平衡位置時的極化係數。若我們將 q_k 寫成振動頻率的時間函數：

$$q_k = q_{k0} \cos(2\pi\nu t), \quad (3.5.19)$$

其中 q_{k0} 為振幅， ν 為分子振動的本徵頻率，若將此式(3.5.19)與式(3.5.18)和(3.5.16)代入(3.5.17)式中，我們得到：

$$P = \alpha_{i0} E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu t) \sum_k \left(\frac{d\alpha_i}{dq_k} \right)_0 q_{k0}, \quad (3.5.20)$$

若我們將 $\cos(a)\cos(b)$ 寫成 $\frac{1}{2}[\cos(a+b) + \cos(a-b)]$ ，則我們得出電偶極矩向量 P 之表示式：

$$P = \alpha_{i0} E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} q_{k0} E_0 \left(\frac{d\alpha_i}{dq_k} \right)_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu)t] \} , \quad (3.5.21)$$

其中第一項為雷利彈性散射項。第二項則為分子的極化強度隨振動的改變，因而產生與入射光頻率不同的兩種散射。由第二項中我們看到， $\nu_0 + \nu$ 部分對應到反史托克線，而 $\nu_0 - \nu$ 部分則對應到史托克線。因此，只有當 $\left(\frac{d\alpha_i}{dq_k} \right)_0$ 不為零時，才會發生拉曼散射，其中 $\frac{d\alpha_i}{dq_k}$ 稱為拉曼張量 (Raman tensor)，其通常是一種對稱張量。若要知道分子不同的振動模，

藉由群論計算，可推論拉曼張量中的各分量值。

當光與分子散射時會遵守動量與能量守恆，因此我們考慮入射光、散射光與晶格聲子的波向量在動量空間中的關係：

$$\begin{aligned}\hbar\vec{k}_i - \hbar\vec{k}_s &= \pm\hbar\vec{q} \\ \hbar\omega_i - \hbar\omega_s &= \pm\hbar\Omega\end{aligned}\quad (3.5.22)$$

其中 \vec{k}_i 、 \vec{k}_s 與 \vec{q} 分別為入射光、散射光和聲子的波向量，而 ω_i 、 ω_s 與 Ω 則為入射光、散射光與聲子的頻率值。

拉曼散射光譜使用可見光光源，其波長為 532 nm，由波向量與波長的關係，我們推估 \vec{k}_i 與 \vec{k}_s 的數量級約在 10^5 cm^{-1} 左右，而在晶格的倒空間中，布里淵區邊界值的數量級約為 10^8 cm^{-1} 左右，式(3.5.22)指出入射光子只能激發在布里淵區中心點(Γ -point)附近的聲子振動模($q \approx 0$)。

本次實驗所使用的拉曼散射光譜儀為德國 BRUKER 公司所製造的 SENTERRA127 機型，雷射波長為 532 nm，雷射功率為 2 mW，以 50 倍($\text{NA}=0.75$)顯微物鏡聚焦後垂直入射於樣品表面，收集與入射光夾 180° 角之散射光，雙光柵式分光儀的光柵密度為 400 grooves/mm，光譜儀偵測系統為電荷耦合元件(charge coupled device, CCD)，其型號為 Infinity 1，具有 1024×256 二維光子偵測器陣列的矽晶片，最佳工作溫度為 $-65 \sim -60^\circ\text{C}$ 。頻率解析度約為 0.5 cm^{-1} 。

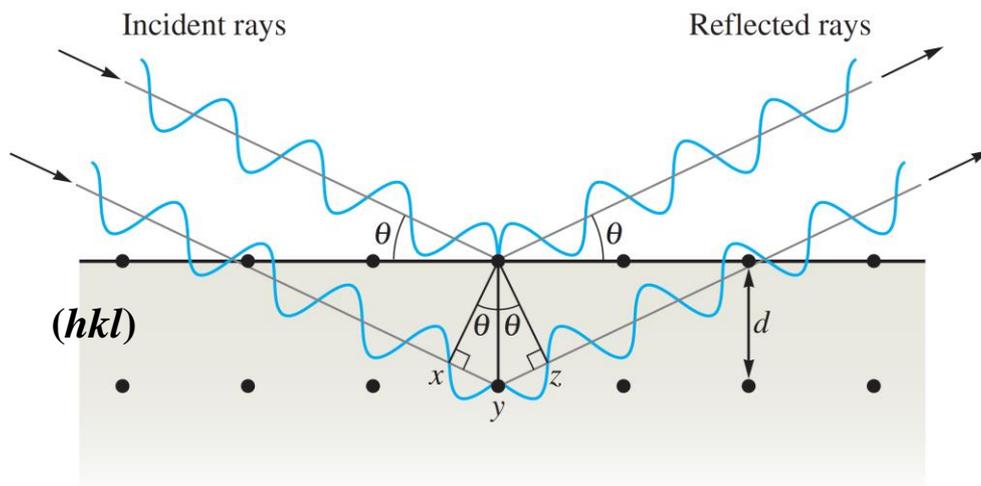


圖 3.1.1 X 光繞射示意圖[15]。



圖 3.1.2 X'Pert 粉末繞射儀。

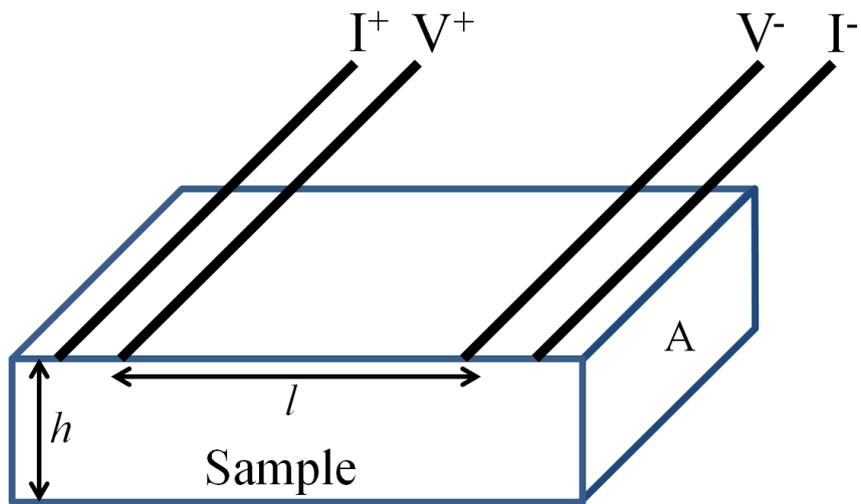


圖 3.2.1 四點接線示意圖。



圖 3.2.2 物理特性量測系統(PPMS)。

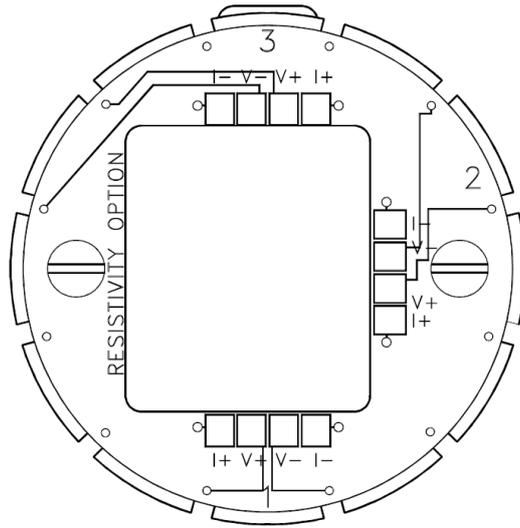


圖 3.2.3 電阻量測基座[38]。

PPMS PROBE

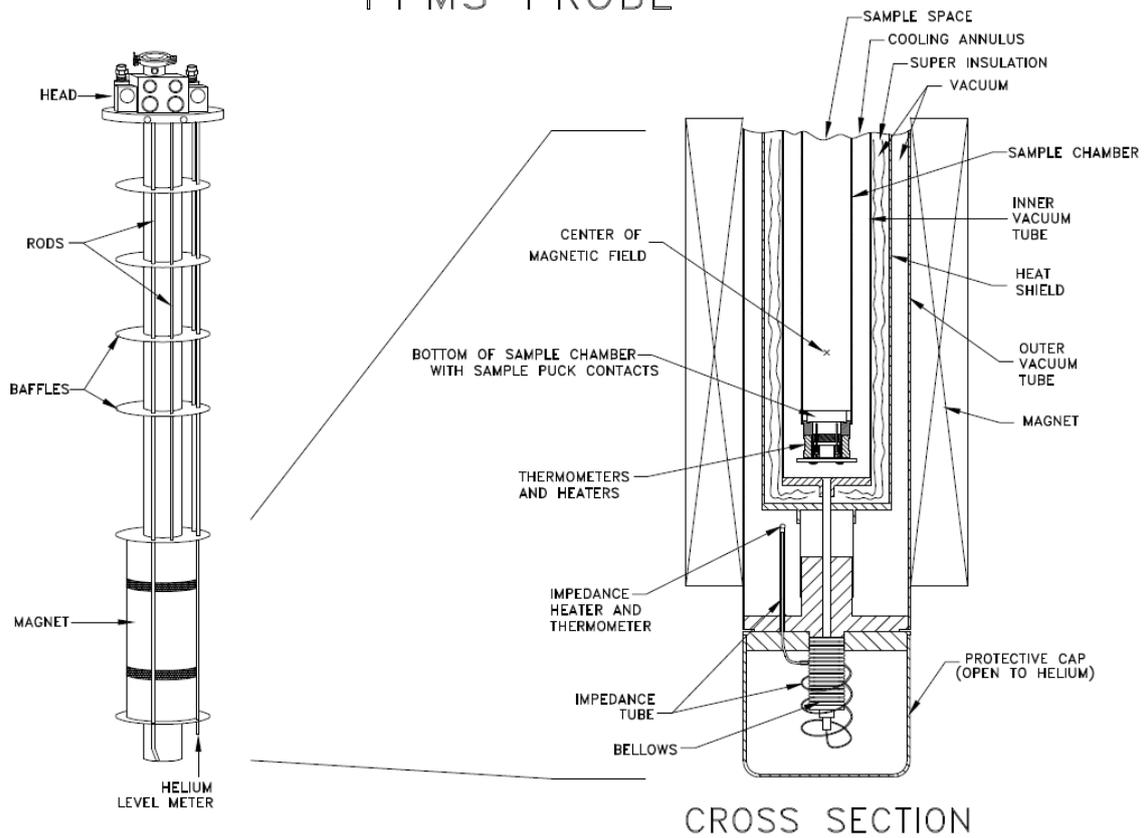


圖 3.2.4 樣品量測腔體示意圖[38]。

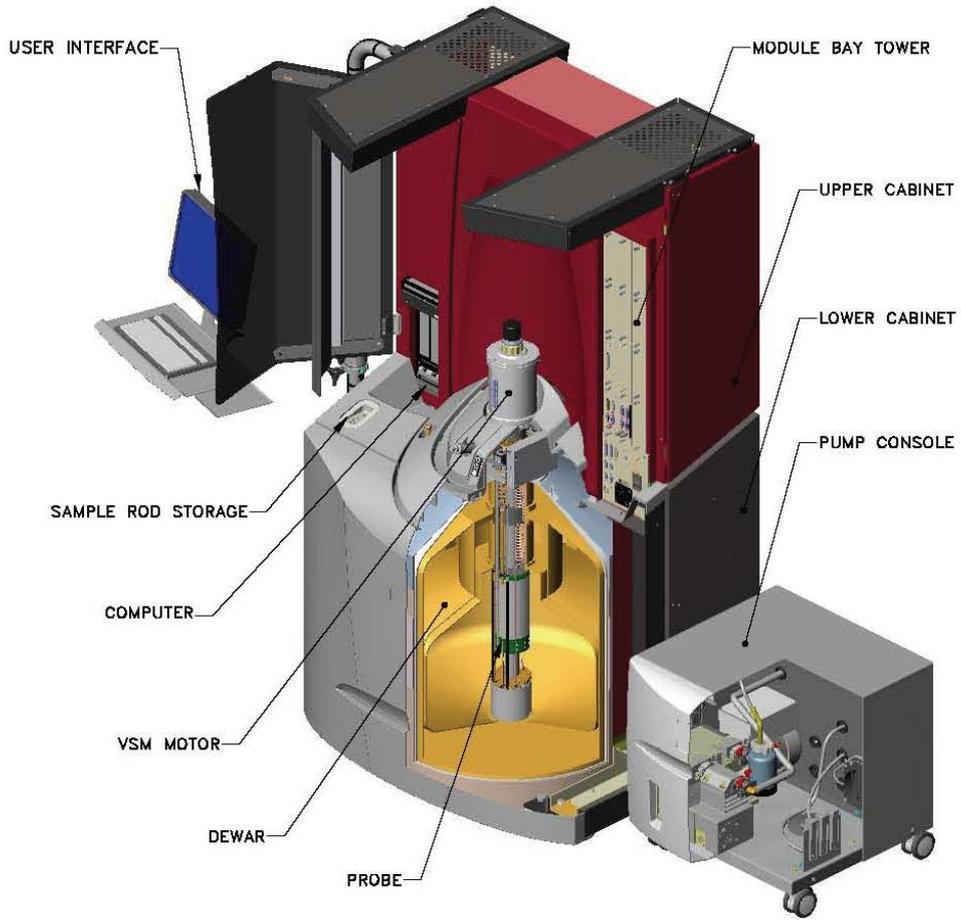


圖 3.3.1 超導量子干涉儀(SQUID)[39]。

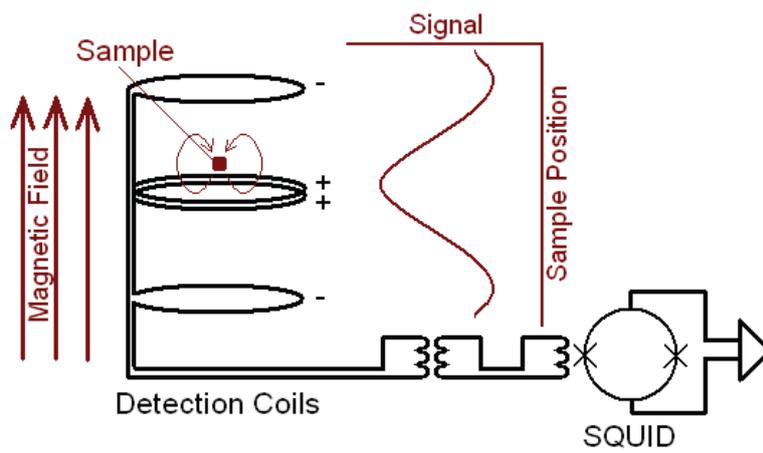


圖 3.3.2 SQUID 量測樣品磁性原理[39]。



圖 3.4.1 X 光螢光光譜儀。

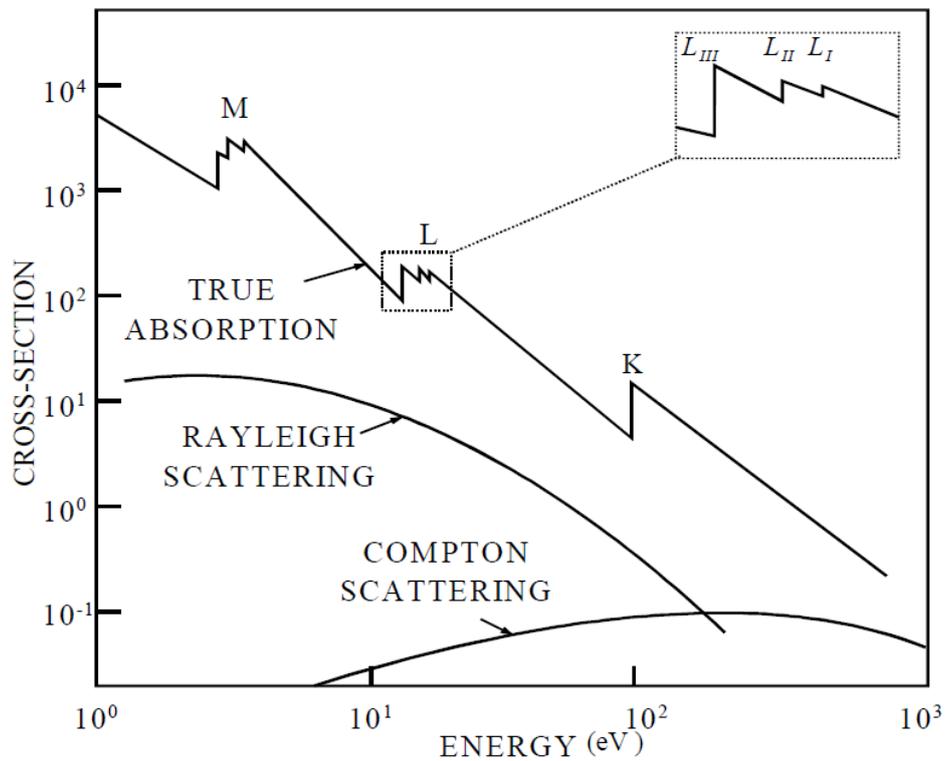


圖 3.5.1 光子能量與吸收截面之關係圖[40]。

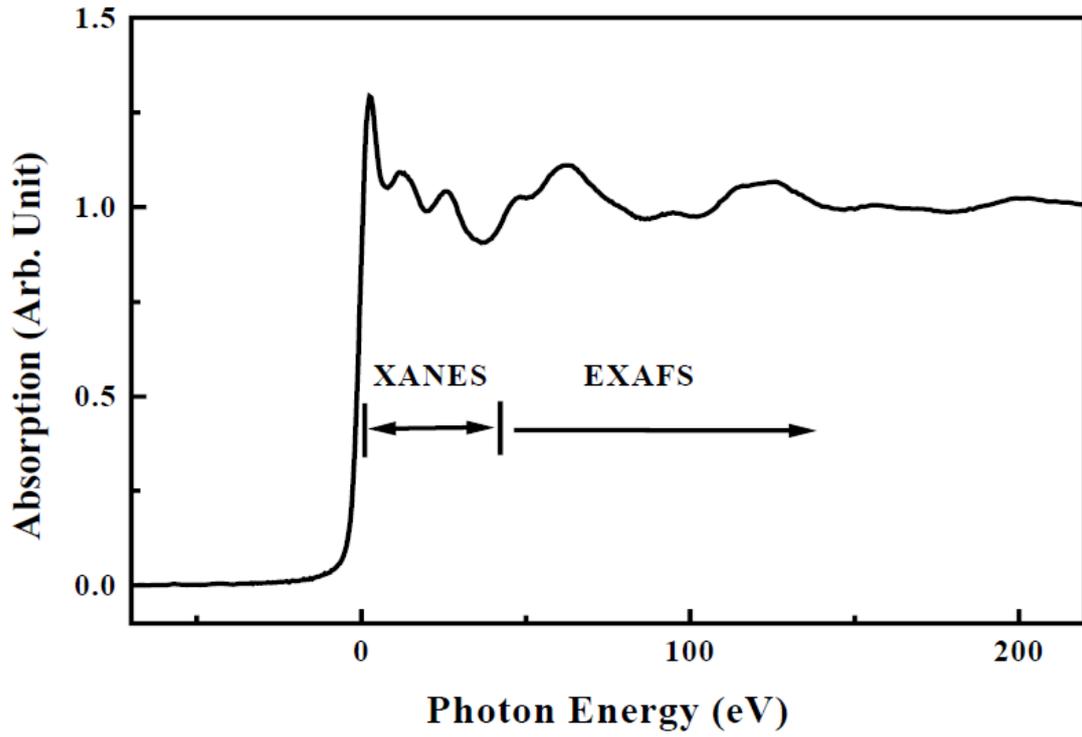


圖 3.5.2 XANES 與 EXAFS 的分界[46]。

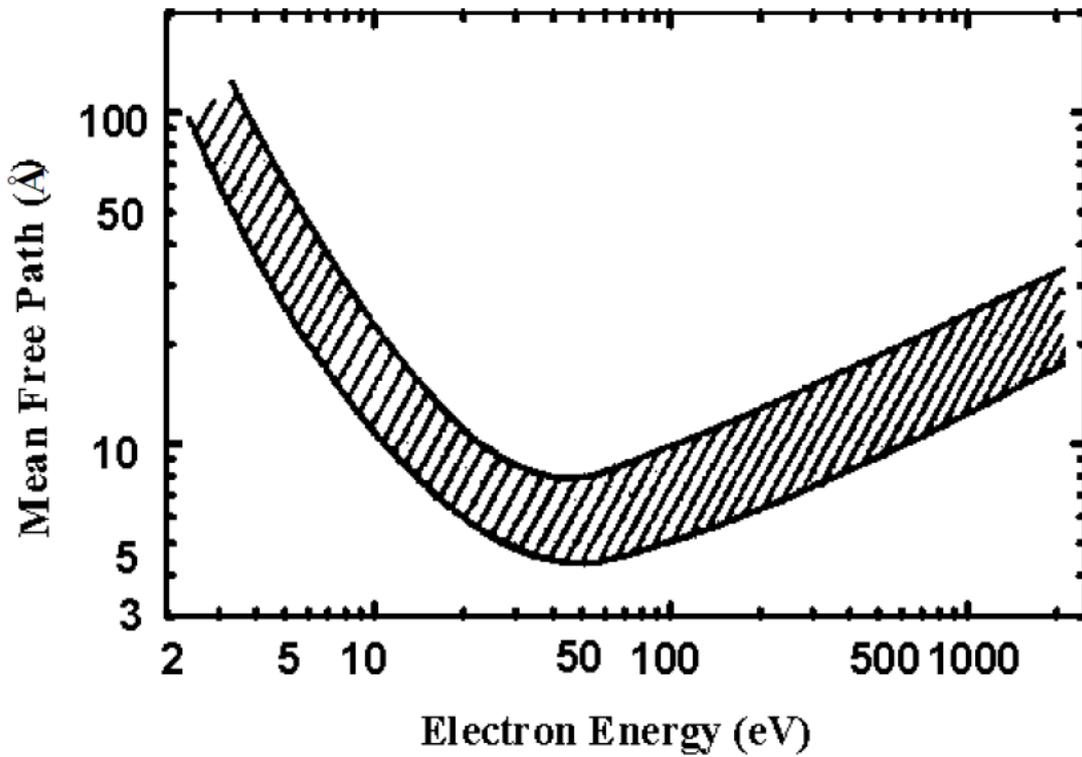


圖 3.5.3 電子平均自由路徑與能量之關係[40]。

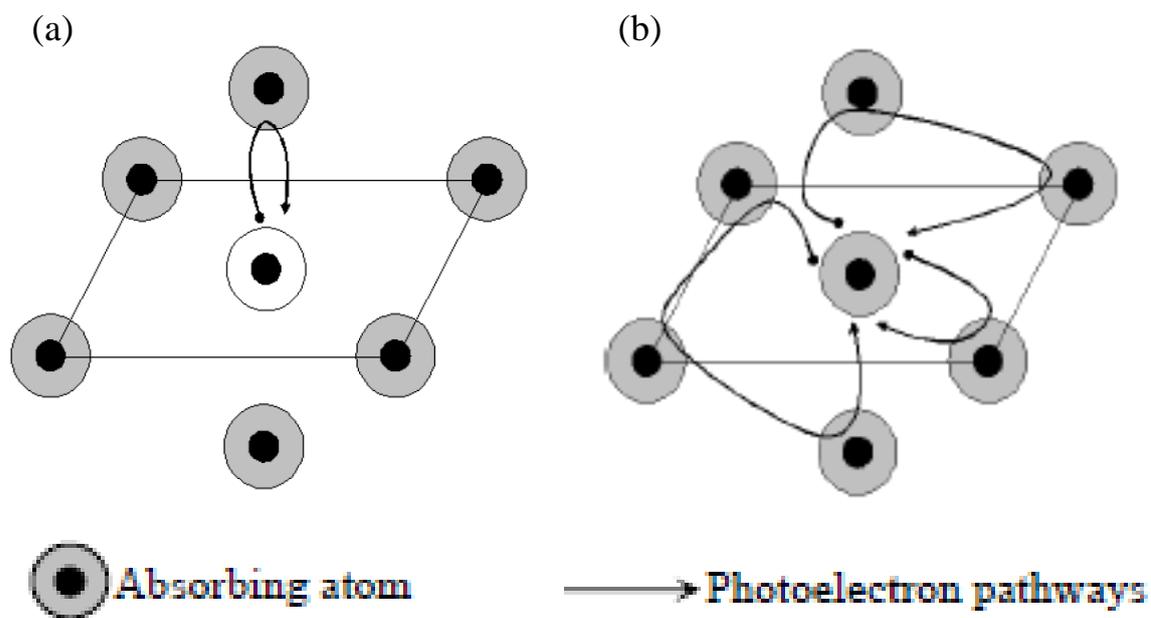


圖 3.5.4 (a)電子單一散射示意圖，(b)多重散射示意圖[40]。

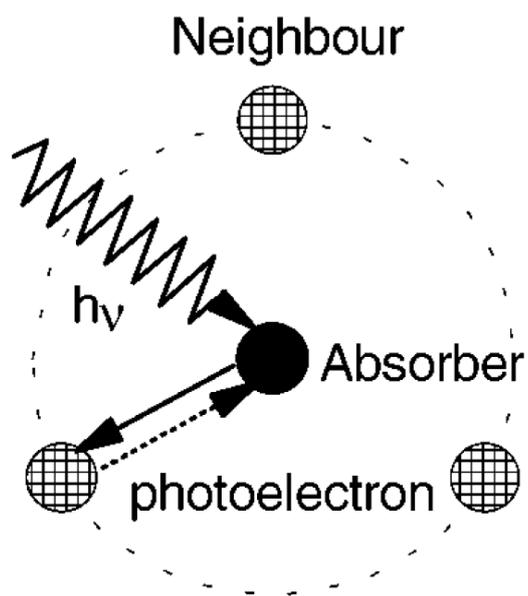


圖 3.5.5 光電子由吸收原子出發，與周圍鄰近的原子產生背向散射，返回吸收原子[44]。

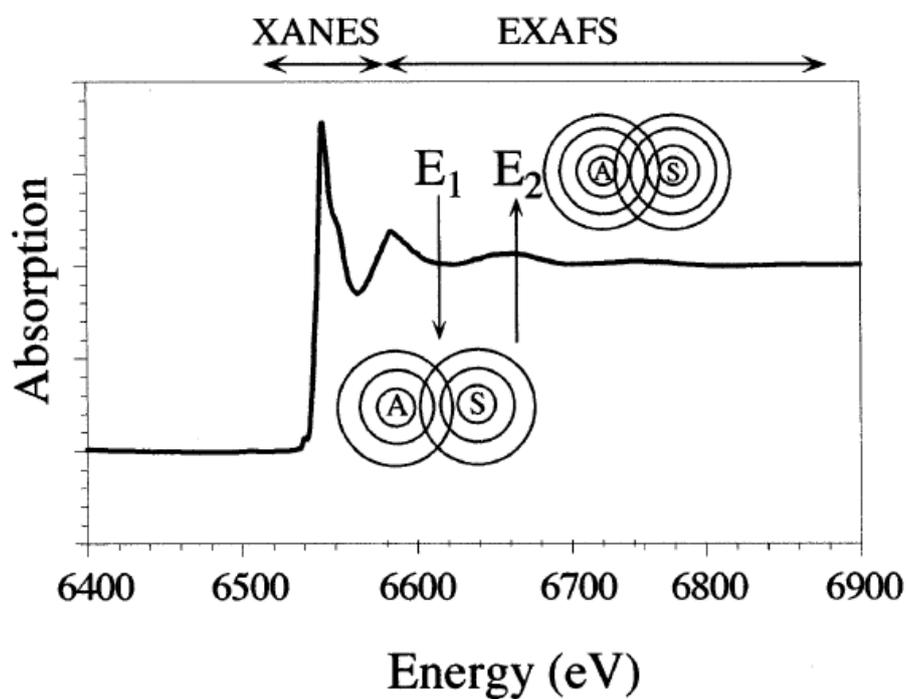


圖 3.5.6 受到與吸收原子周圍原子的建設性與破壞性干涉，使得吸收係數出現上升或是下降，圖中 A 為吸收原子，B 為散射原子[46]。

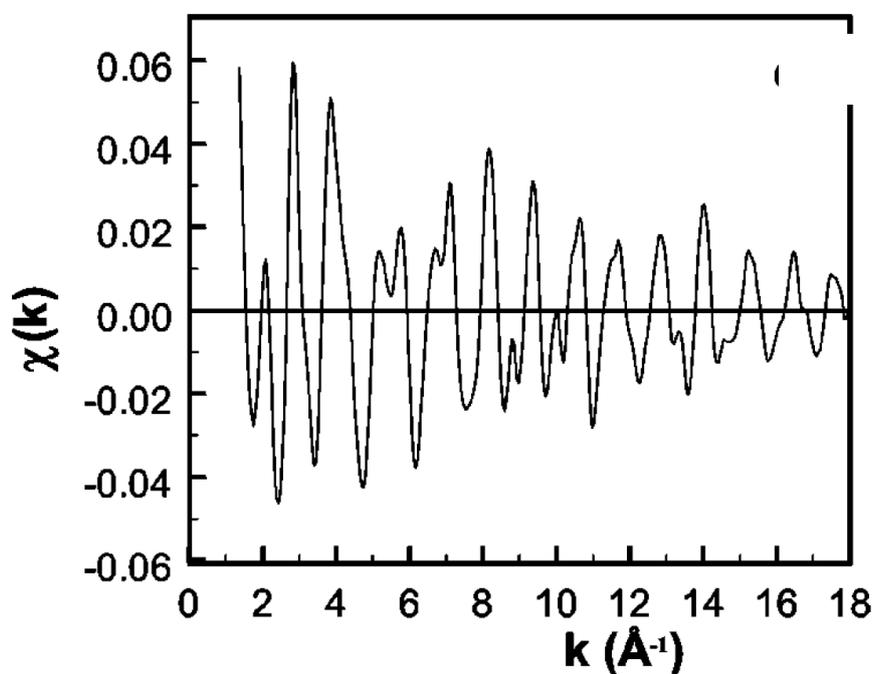


圖 3.5.7 由能量空間轉換至 k 空間的 EXAFS 能譜[44]。

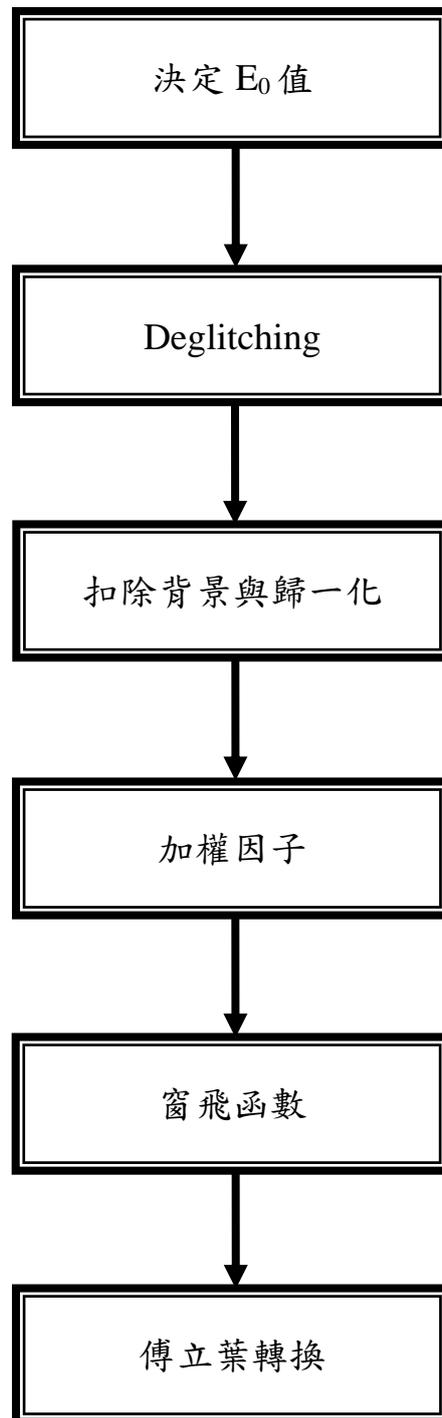


圖 3.5.8 X 光吸收能譜數據分析流程圖。

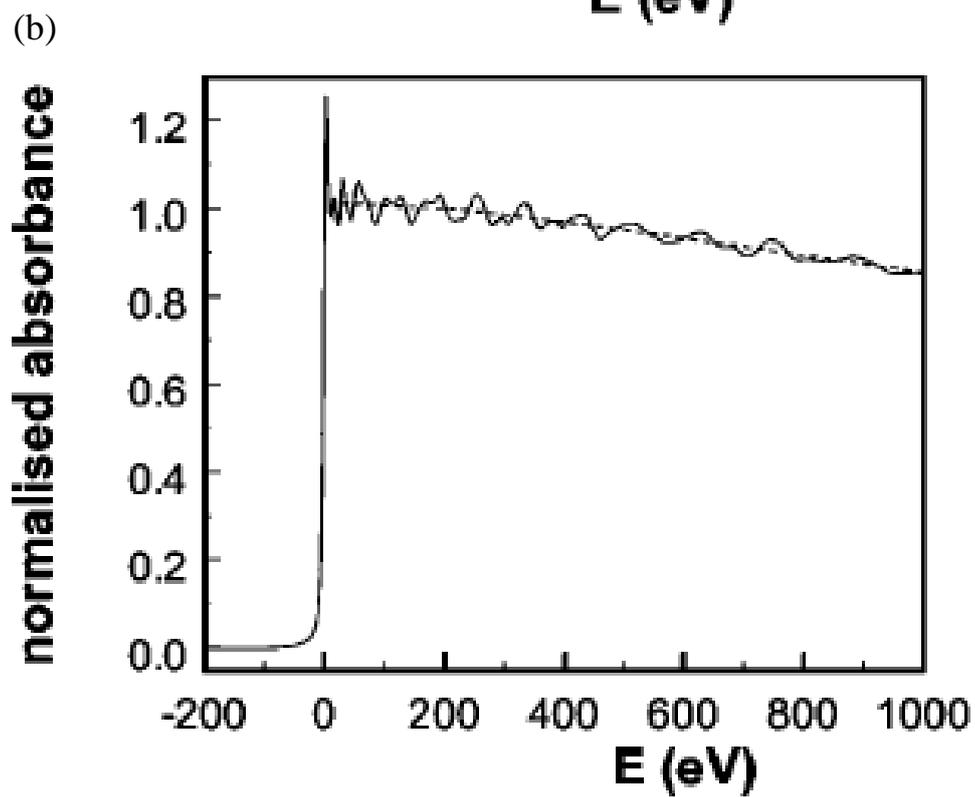
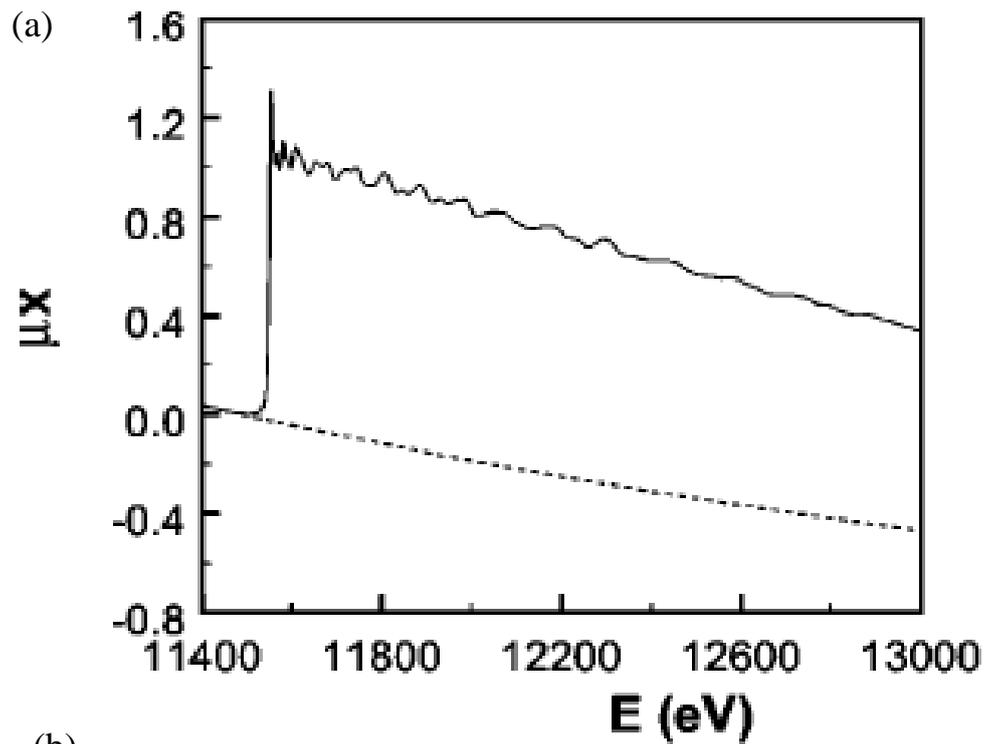


圖 3.5.9 (a)為扣除前景所擬合的曲線，(b)為扣除前景後所擬合的歸一化曲線[44]。

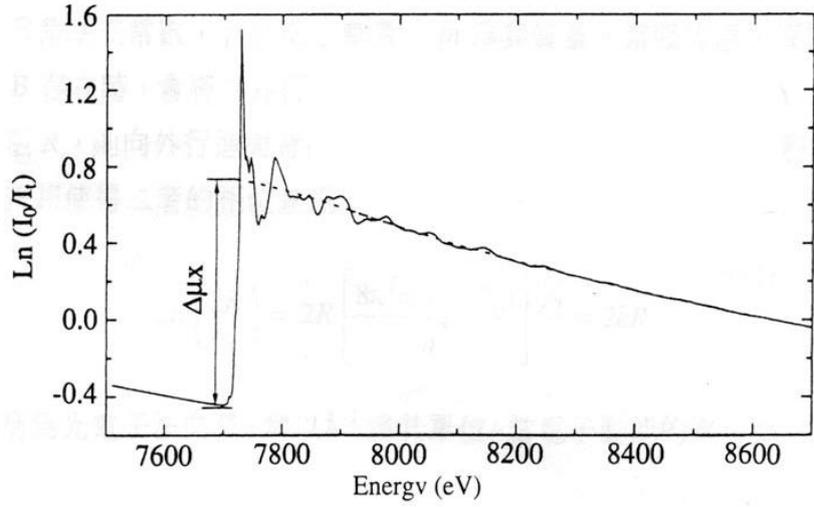


圖 3.5.10 $\Delta\mu_0(E)$ 值的決定，此為 LiCoO_2 的 K -edge 吸收能譜[47]。

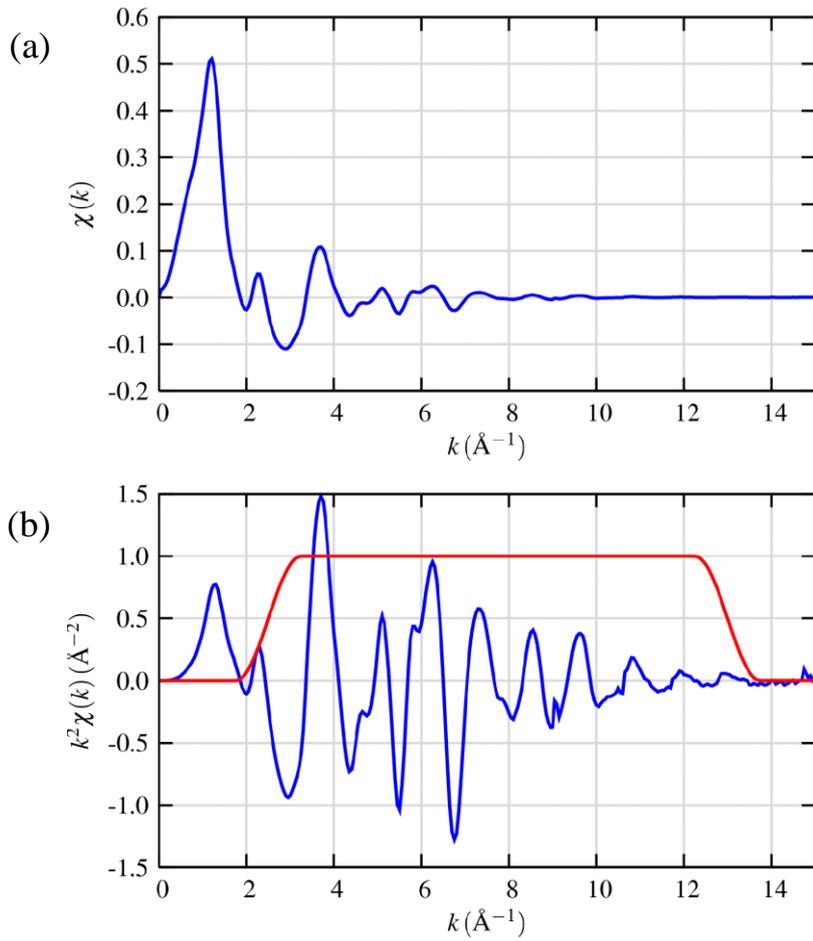


圖 3.5.11 (a)為未經加權的 $\chi(k)$ ，經過 k^2 加權後的 $\chi(k)$ ，圖中紅線部分為窗扉函數[45]。

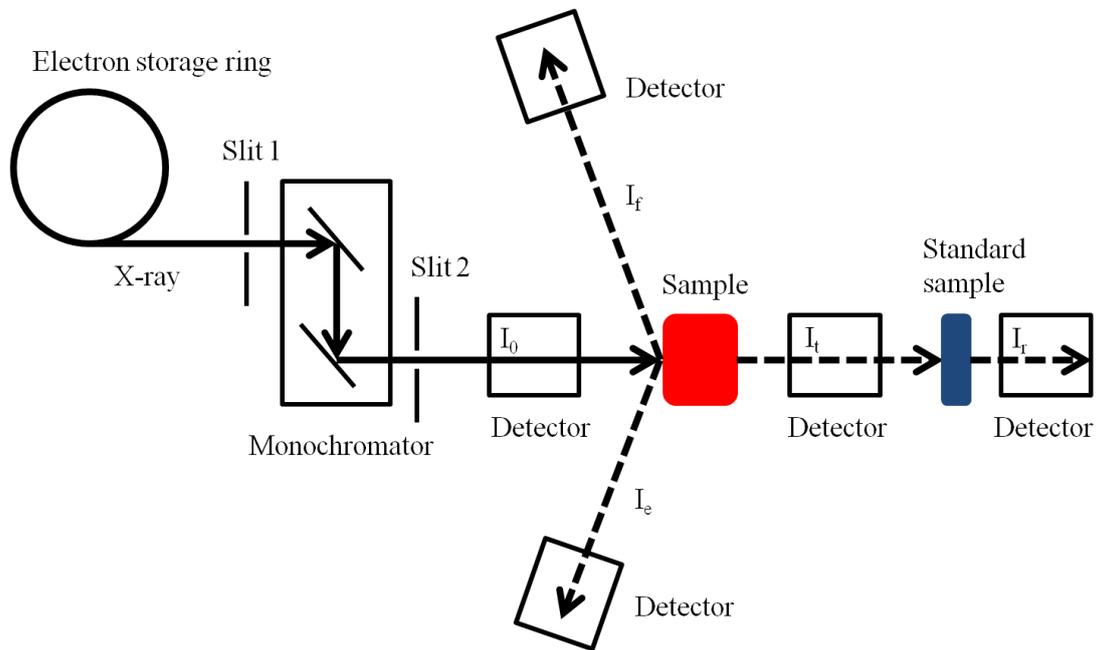


圖 3.5.12 X 光吸收能譜實驗儀器架設示意圖。

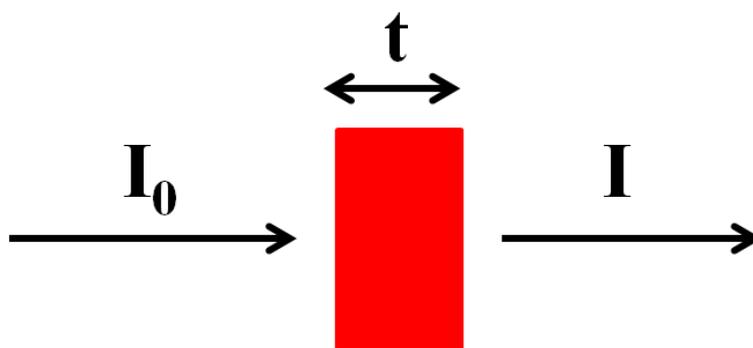


圖 3.5.13 X 光入射與出射一厚度為 t 的材料。

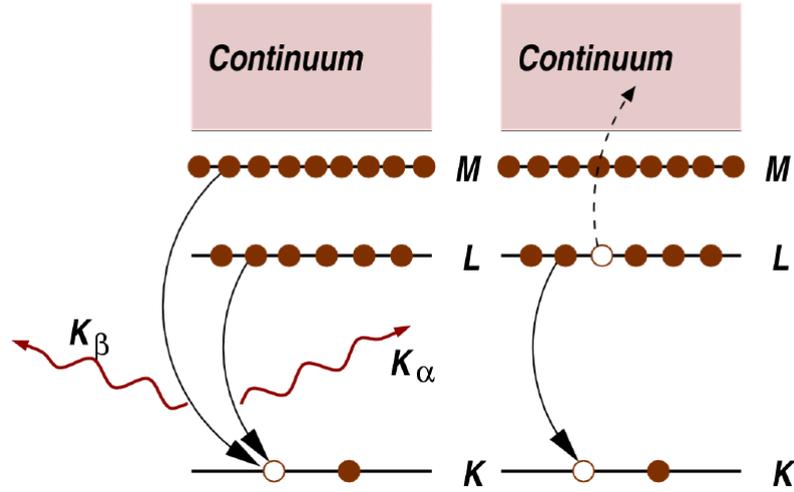


圖 3.5.14 電子吸收光子能量激發後會出現兩個主要過程，(a)為螢光放射，(b)為產生 Auger 電子。圖中為 K 殼層軌域的電子激發[45]。

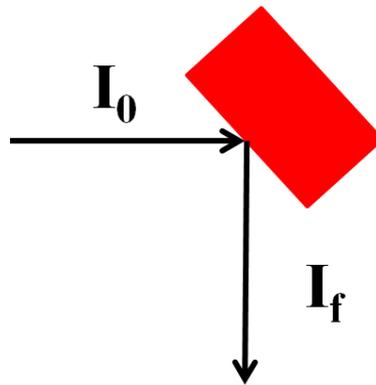


圖 3.5.15 螢光式測量。

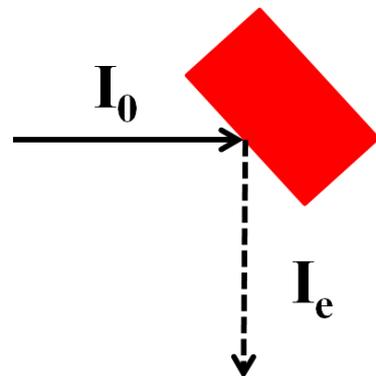


圖 3.5.16 電子逸出式測量。

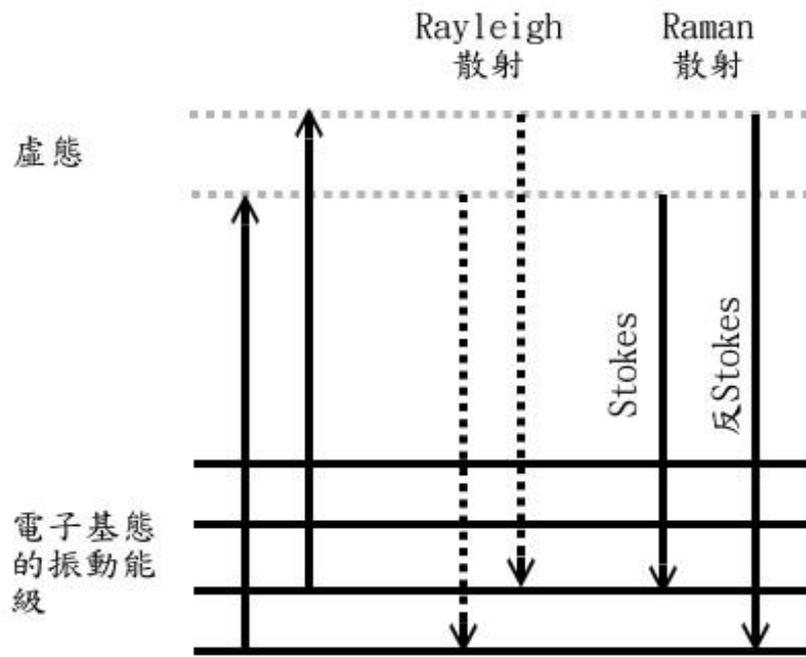


圖 3.5.17 雷利散射、史托克與反史托克拉曼散射示意圖[48]。

第四章 實驗結果與討論

4-1 樣品製備

我們以固態反應法製備銣鎢氧化物(Rb_xWO_3)樣品[20,32,35]，依照以下步驟：(i)配粉：將 Rb_2WO_4 、 WO_3 、 W 三種粉末依莫耳數配好重量，配好的粉末以瑪瑙研鉢磨碎並混合均勻。由於 Rb_2WO_4 的粉末容易水解，因此在配粉前後都需要將粉末置於加熱盤上以 100°C 的溫度烘烤。受到粉末容易水解的影響，在磨粉的過程中，必須每隔 5 分鐘將粉末置於加熱盤上去除水氣，然後再倒回研鉢中研磨，此步驟必須重複 4~5 次。(ii)壓片：將均勻的粉末倒入直徑 10 mm 的模具中，將粉末壓成藥片狀。(iii)封管：將樣品置入石英管中，再以渦輪幫浦抽真空，待真空度達 5×10^{-6} torr，以氫氧焰將石英管封住保持內部真空。(iv)燒結：將石英管置於高溫爐中進行高溫燒結，燒結的溫度設定為：從室溫加熱至 650°C 並持溫 5 小時，此過程為預燒，接著升溫至 900°C 並持溫 30 小時燒結樣品，然後再降溫至室溫。圖 4.1.1 顯示經過燒結的樣品顏色會由黃綠色轉變為深藍色。

4-2 樣品特性

我們使用 x 光繞射能譜分析 Rb_xWO_3 ($0.17 \leq x \leq 0.33$) 的結構，如圖 4.2.1 所示($\text{Rb}_{0.33}\text{WO}_3$)。我們與 Brusetti 在 2002 年所發表的結果比

對[32]，得知樣品的結構為六方晶系，空間對稱群為 $P6_3/mcm$ ，利用 X'Pert HighScore plus 軟體精算擬合晶格常數： $a = b = 7.388 \text{ \AA}$ ， $c = 7.569 \text{ \AA}$ 。圖 4.2.2 為不同摻雜量樣品的 x 光繞射能譜，經過 X'Pert HighScore plus 軟體精算擬合，我們得到不同摻雜量下的晶格常數變化，如圖 4.2.3 所示， c 軸的晶格常數隨摻雜量升高而增加，而 a 軸則是下降，此結果與 Brusetti 於 2002 年所發表的結果相符合[32]。利用六角晶格結構的單位晶胞體積公式 $V = 0.866a^2c$ [49]，我們發現單位晶胞體積隨鉬摻雜量增加而上升，如圖 4.2.4 所示。此外，我們發現在摻雜量 0.23 以下的樣品有雜相出現(圖 4.2.5)，且雜相的強度隨著摻雜量降低而提升(圖 4.2.6)。此雜相來自於混和晶相(intergrowth tungsten bronze, ITB)[50,51]，圖 4.2.8(a)標示雜相所對應的混合晶相。由於鉬原子的比例不夠多到能支撐起所有的六角通道，因此沒有被支撐出通道的鎢氧八面體彼此堆積，與鉬原子支撐的六角通道交互形成週期性結構。隨著摻雜量的減少將使得鎢氧八面體堆積的比例越高，因而形成(2)-ITB、(3)-ITB，甚至是(4)-ITB 的結構(圖 4.2.7 (b)、(c)、(d))[51]。

其次，我們利用 x 光螢光光譜測量實際的鉬含量，表 4.1.1 中顯示樣品的實際鉬含量與理論值，將理論值與測量值相減得到樣品的鉬含量誤差範圍 $0.002 \leq \delta x \leq 0.013$ 。由於在 $Rb_{0.33}WO_3$ 的單位晶胞中共有

26 個原子，分別為 2 個鉍原子，6 個鎢原子與 18 個氧原子，如圖 4.2.8(a)[32]所示，因此不同鉍摻雜量的樣品單位晶胞質量可以寫成：

$$m = 2 \times \left(\frac{x}{0.33} \right) m_{Rb} + 6m_W + 18m_O, \quad (4.2.1)$$

其中 m 為單位晶胞質量， m_{Rb} 、 m_W 及 m_O 分別為鉍原子、鎢原子及氧原子質量， x 則為鉍摻雜量。利用樣品的單位晶胞體積與質量，我們計算出樣品密度隨鉍含量的變化(圖 4.2.8(b))，經由線性擬合，我們得到密度與鉍含量的關係式： $\rho = 6.4989 + 2.3058x$ 。

再者，我們測量樣品的電傳輸性質，圖 4.2.9 中顯示所有樣品電阻率隨溫度變化的斜率都是正的(電阻率隨溫度下降而降低)，由此可知樣品為金屬特性，且在 200 K 與 250 K 之間出現電阻率異常隆起，低溫則出現超導，電阻率降至零，此現象與 Stanley 在 1979 年發表的結果相符合[20]。我們以電阻率的斜率轉折點定義超導相變溫度(T_c)，如圖 4.2.10 所示。圖 4.2.11 為樣品室溫電阻率與鉍含量的關係，我們發現電阻率隨鉍含量上升而下降，由於鉍摻雜會貢獻電子占據在 $W 5d_{t_2g}$ 與 $O 2p$ 的混成軌域上做為傳導載子，因此提高摻雜量將使傳導載子的數量增加，導致電阻率下降。

磁性測量的結果中，我們將樣品外加 30 高斯測量樣品磁性，發現溫度在 10 K 以下，出現超導抗磁的訊號，利用磁化率斜率轉折點定義超導相變溫度，如圖 4.2.12 所示。由於在量測磁性時我們所測得

的電壓訊號正比於樣品的總磁矩，將其換算為磁化強度，再除以外加磁場，可以得到磁化率：

$$M = \frac{m}{V} ; \chi = \frac{\partial M}{\partial H} , \quad (4.2.2)$$

其中 M 、 m 、 V 分別為磁化強度、磁矩、體積，而 χ 與 H 則為磁化率和外加磁場，將磁化率與完美超導體($\chi = -1/4\pi$)做比較，我們得到超導比例公式：

$$S.C. \text{ ratio} = 4\pi\chi\rho \times 100\% , \quad (4.2.3)$$

其中 ρ 為樣品密度(圖 4.2.8(b))。利用式(4.2.3)計算出的超導比例，其值介於 5% ~ 45% 之間。

將 T_c 做整理(圖 4.2.13)，發現其變化也和 Stanley 的結果一致[20]，因此可以確定我們製作出的樣品和先前的研究團隊相同。

最後，我們以同步輻射光源進行 x 光吸收能譜研究，此研究分為兩部分，第一部分為 x 光吸收近邊結構(XANES)，主要探討鎢氧八面體中鎢的 5d 軌域簡併受到摻雜所產生的變化，第二部分為延伸 x 光吸收精細結構(EXAFS)，藉由分析鎢原子與周圍氧原子的距離變化，得到鎢氧八面體的扭曲方式。

4-3 X 光吸收近邊結構能譜

我們利用螢光法量測 W L_3 -edge 的吸收能譜，實驗結果如圖 4.3.1 所示(實線部分)。由於 L_3 -edge 吸收能譜主要是由 $2p_{3/2}$ 電子遵守選擇

定則(selection rules)躍遷至 d 軌域所產生的吸收，因此在圖 4.3.1 中位於 10200 eV 光子能量附近的主吸收峰是由鎢離子的 $2p_{3/2}$ 軌域電子躍遷至 $5d$ 空軌域所形成。將圖 4.3.1 做一次微分後，取反曲點做為吸收邊緣，如圖 4.3.2 所示。不同鉬含量樣品的吸收邊緣位置示於圖 4.3.3，由於吸收邊緣的能量大小與吸收原子的電子組態有關，當原子接收電子形成負離子時，電子彼此的庫倫排斥力增加，使得電子軌域的能量升高，在激發電子的過程中所吸收的能量減少，造成吸收邊緣往低能量移動，因此觀察吸收邊緣的相對位置可以得知樣品價態的變化。然而圖 4.3.3 顯示吸收邊緣位置在摻雜量 0.23 與 0.27 的地方出現不連續，顯示影響電子吸收躍遷的過程不只有價態的變化，我們推測可能的原因是由於結構的局部扭曲造成鎢離子 $5d$ 軌域能級分佈產生變化所致。若將圖 4.3.1 做二次微分，我們發現在吸收邊緣附近出現兩個反曲點，如圖 4.3.4 所示，表示在主吸收峰內存在兩個吸收峰，接下來我們將針對這兩個吸收峰做擬合。

理論計算 $\text{Rb}_{0.25}\text{WO}_3$ 態密度(圖 4.3.5 與圖 4.3.6)[52]展現費米面附近的軌域能量分佈，從費米面的能量(0 eV)開始算起，第一個態密度屬於鎢離子 $5d$ 軌域 t_{2g} 簡併態，間距 5 eV，則為 e_g 簡併態密度。將圖 4.3.1 的吸收能譜數據擬合一個 Gaussian 函數(虛線部分)做為背景，先將實驗數據扣減此背景值後再進行擬合，我們以三個 Gaussian 峰(如

圖 4.3.7) 擬合扣減背景能譜數據，第一與第二 Gaussian 峰代表電子由 $2p$ 軌域躍遷至 $5d$ 軌域中能量較低的 t_{2g} 簡併態，以及能量較高的 e_g 簡併態。第三個 Gaussian 峰則屬於電子由 $2p$ 軌域躍遷至鎢離子周圍的配體，即氧離子的 $2p$ 軌域，由於鎢離子與鄰近的氧離子形成混成軌域，因此 $2p$ 軌域的電子躍遷是可以被允許的，因而產生此吸收峰。

圖 4.3.8 為鎢離子 $5d$ 軌域兩個簡併態(e_g 與 t_{2g}) 之間的能量差，即晶格場分裂能，我們發現分裂能隨摻雜量的變化呈非線性變化，在 0.17 到 0.23 之間，分裂能隨鈷摻雜量升高而降低，而在 0.23 到 0.27 之間，分裂能開始升高，最後，在 0.27 到 0.33 的區間，分裂能再次下降。晶格場分裂的理論推測分裂能的下降代表 e_g 與 t_{2g} 軌域能量愈接近，鎢氧八面體的對稱性較高，電子躍遷至鎢離子 $5d$ 軌域任一簡併態的機率愈接近；反之，當分裂愈越高則代表鎢氧八面體的對稱性愈差，電子躍遷的機率愈不一致。因此從鈷摻雜量 0.17 到 0.23 時，鎢氧八面體對稱性逐漸升高，在 0.23 到 0.27 的區間，鎢氧八面體對稱性下降，在 0.27 到 0.33 之間，鎢氧八面體對稱性上升。若將圖 4.3.8 與圖 4.3.3 做比較，我們發現兩者變化趨勢相近，且都在鈷摻雜量 0.23 與 0.27 的地方出現不連續，顯示吸收邊緣位置變化的原因是由於鎢氧八面體對稱性改變所致。

其次，我們考慮當鎢氧八面體對稱性受到影響時，相對於 e_g 與 t_{2g}

軌域，Gaussian 峰半高寬的變化，如圖 4.3.9 所示。我們發現從鉬摻雜量 0.17 開始， t_{2g} 峰的半高寬逐漸下降，一直到 0.25 轉為平緩，在 0.27 以上開始上升，並在 0.30 附近出現另一個轉折點；相對地， e_g 峰的半高寬則是在鉬摻雜量 0.17 到 0.21 之間沒有大幅度的變化，到 0.23 時開始突然升高，之後便逐漸下降。我們認為鉬摻雜影響鎢離子 5d 軌域填入的電子數目，在最高摻雜量 $\text{Rb}_{0.33}\text{WO}_3$ ，也就是最多只能填入額外 0.33 個電子到每一個鎢離子 5d 軌域中，電子只占據 t_{2g} 軌域，無法填至 e_g 軌域，此模型無法完整解釋圖 4.3.9 的數據。我們轉向思考鎢氧八面體結構的扭曲可能引發 e_g 與 t_{2g} 軌域能量分裂，假設鎢氧八面體在不同鉬摻雜量下出現沿著某些軸向拉伸或是壓縮等扭曲方式，則 e_g 和 t_{2g} 軌域之間的分裂能將會有不同程度的改變。

到目前為止，不管是從 e_g 與 t_{2g} 軌域分裂能或是其半高寬的分析，皆指向鎢氧八面體會產生扭曲的可能性，但我們仍無法確定扭曲的方式，因此我們分析延伸 x 光吸收精細結構能譜，冀望得到精確的 W-O 鍵長變化，以作為鎢氧八面體扭曲的佐證。

4-4 延伸 x 光吸收精細結構能譜

圖 4.4.1 為延伸 x 光吸收精細結構能譜的 $\chi(k)$ 圖，我們以 k^3 做為權重因子，並以窗扉函數(window function)限制 $k = 3.5 \text{ \AA}^{-1} \sim 11.2 \text{ \AA}^{-1}$ 的範圍[5]進行傅立葉轉換(Fourier transformation)，轉換後的 $\chi(R)$ 示於圖

4.4.2。

首先，我們只考慮單一鎢氧八面體的扭曲情況，從 2006 年由 Moscovici 等人發表的結果中指出八面體的 W-O 鍵長範圍約在 2.3 Å 之內[53]，因此我們選定 0.5 Å ~2.3 Å 的區間，做為 $\chi(R)$ 的擬合範圍。圖 4.4.3 為擬合前所設定的模型，我們以水平面上的氧原子做為第一殼層，命名為 O1，在 z 軸上的氧原子為第二殼層，命名為 O2。表 4.4.1 為擬合結果，由 R 值(W-O 鍵長)的變化我們整理出第一與第二殼層鍵長與鈷摻雜量的關係，如圖 4.4.4 所示，我們看到隨著鈷摻雜量的增加，W-O 鍵長有增長的趨勢，然而沿著 z 方向的 W-O(O2)鍵長在摻雜量 0.23 時出現明顯的轉折點，這意味著 W-O 鍵長的變化在 z 方向比 xy 平面的變化明顯。

圖 4.4.5 為第一與第二殼層 W-O 鍵長的比例關係，我們發現在鈷摻雜量 0.23 的樣品中，兩殼層的鍵長比例最接近於 1，也就是在鎢氧八面體中心的鎢離子與周圍每一個氧原子的距離幾乎相等，此時的八面體扭曲也最小。呼應鎢離子 $5d$ 軌域分裂能在 0.23 時為最小。

圖 4.4.6 為擬合氧配位數，隨著鈷摻雜量的上升，鎢離子的價態下降，氧配位數反應遞減的關係。其次，我們討論在不同殼層內氧配位數的變化，這些數據提供鎢原子周圍環境改變的資訊，甚至是鎢氧八面體的扭曲，圖 4.4.7 與 4.4.8 分別是第一與第二殼層中氧原子的配

位數變化，我們發現在鉬摻雜量 0.23 附近有很明顯的轉折，對第一殼層而言，從最低摻雜量開始，氧的配位數不斷下降，然而在鉬摻雜量大於 0.23 時，氧的配位數突然升高，並持續遞增。相反地，在第二殼層中，氧的配位數在鉬摻雜量 0.17 到 0.21 之間持平，從 0.21 開始微增，但在鉬摻雜量大於 0.23 之後開始遞減。我們推測在鉬摻雜量 0.23 時，有一相變出現，配位數的變化暗示著鎢氧八面體中心鎢離子偏離中心位置。

我們嘗試建立鎢氧八面體隨鉬摻雜量產生扭曲的過程，當我們考慮第一與第二殼層氧配位數的因素，鎢離子必須有位移現象，因為當鎢離子沿著某一方向位移時，會使得鎢離子與周圍氧原子之間的鍵長出現不一致，當鍵長改變到一定程度時，導致殼層內氧原子數目受到影響。圖 4.4.9 為鎢氧八面體在鉬摻雜量改變時所受到的影響，從最低摻雜量(0.17)開始，鎢氧八面體呈現沿 z 方向拉伸的扭曲形式，當鉬摻雜量增加時，八面體沿 z 方向壓縮，且鎢離子在 xy 平面上產生位移，而當鉬摻雜量超過 0.23 以後，八面體反而沿 z 方向拉伸，此時鎢離子往 z 方向位移，並持續到最高摻雜量 0.33 為止。

4-5 拉曼散射光譜

我們分析拉曼散射光譜，進一步討論鎢氧八面體結構的變化。圖 4.5.1 為不同鉬摻雜量樣品的拉曼散射光譜。我們觀察到 $\text{Rb}_{0.17}\text{WO}_3$ 樣

品顯現兩個明顯的拉曼特徵峰，如圖 4.5.2 所示，其頻率位置約在 93 cm^{-1} 與 707 cm^{-1} ，第一個拉曼峰為鎢氧八面體周圍氧原子位移造成八面體形變的振動，第二個拉曼峰則為 O-W-O 的鍵結伸張振動[54,55]，我們使用羅倫茲模型擬合光譜數據：

$$y = y_0 + \frac{2\omega_p}{\pi} \frac{\gamma}{4(\omega^2 - \omega_0^2) + \gamma^2}, \quad (4.5.1)$$

其中 y_0 為背景強度； ω_p 為權重； γ 為半高寬； ω_0 則為聲子頻率，表 4.5.1 為擬合參數值。

圖 4.5.5 為 93 cm^{-1} 的 WO_6 低頻拉曼峰隨鉬摻雜量增加的頻率位置、半高寬以及權重的改變，頻率位置在鉬摻雜量 0.17 至 0.23 區間並無明顯變化，摻雜量 0.23 之後頻率位置下降。半高寬也在 0.17 到 0.23 的區間內並沒有太大的變化，然而過了 0.23 之後開始急遽的下降。而權重的變化從 0.17 到 0.23 的區間內並不明顯，但當鉬摻雜量大於 0.23 之後有大幅度的上升，一直到 0.27 才逐漸平緩。由於半高寬代表聲子振動的同調性，因此當八面體扭曲明顯時，將使八面體振動變得不協調，因此使得半高寬上升，由數據中我們推測在摻雜量 0.23 以下的樣品，由於鉬含量較少，使得結構較為鬆散，六角通道周圍的八面體扭曲較明顯，因此八面體振動的聲子半高寬較大，而在 0.23 以後的樣品因為結構趨於穩定，使得聲子半高寬開始下降。由於聲子的數量會反應在權重的大小，愈多聲子貢獻給此特徵峰時會使權

重增加，反之亦然，因此從權重的變化中我們推測在摻雜量 0.23 附近聲子的數量會受到八面體扭曲的影響，造成權重的變化不連續。我們發現此現象與延伸 x 光吸收精細結構能譜的結果有相符合之處：八面體的扭曲在摻雜量 0.23 的地方有明顯的改變(圖 4.4.6)，與拉曼散射光譜所得到的結果可以相呼應。

其次，我們討論高頻拉曼峰的變化，圖 4.5.6 為 O-W-O 伸張振動拉曼峰頻率位置、半高寬、及權重的變化，我們發現由鈷摻雜量 0.17 開始，拉曼峰不斷往低頻移動，直到摻雜量 0.23 為止頻率總共下降約 8 cm^{-1} ，然而當摻雜量超過 0.23 並持續至 0.33 時，頻率改變的值約為 13 cm^{-1} ，顯示頻率位置的變化在摻雜量 0.23 附近出現不連續，此現象也符合延伸 x 光吸收精細結構能譜所觀察到的結果，在鈷摻雜量 0.23 時，鎢氧八面體形變有一轉折點。我們發現 O-W-O 伸張振動的拉曼峰半高寬在摻雜量 0.17 到 0.23 之間上升，而在 0.23 與 0.33 之間則是下降。在權重與鈷摻雜量的關係中，當摻雜量由 0.17 增加到 0.23 附近時，權重逐漸下降，當摻雜量超過 0.23 之後權重開始上升，直到 0.3 趨近平緩。我們認為此現象與鎢氧八面體結構局部扭曲有緊密的關聯性，由於鎢氧八面體的扭曲加上鎢原子位移的影響，使得 O-W-O 的鍵長出現不對稱，聲子的同調性下降，半高寬上升，且當聲子在晶格內傳遞時，受到鍵長不對稱的影響導致聲子在傳輸振動的過

程中受阻，因而使權重下降。

從拉曼散射光譜的數據中，我們也發現了鎢氧八面體扭曲的事實，與延伸 X 光吸收精細結構能譜的結果有對應之處，在鈷摻雜量 0.23 時，鎢氧八面體出現明顯的扭曲以及鎢原子位移的現象，接下來我們將對於整個實驗做一個總結。

表 4.1.1 利用 x 光螢光光譜儀所測得的實際銣含量。

Sample	Rb content
0.17	0.160
0.19	0.203
0.21	0.219
0.23	0.232
0.25	0.256
0.27	0.277
0.3	0.296
0.33	0.338

表 4.4.1 EXAFS 數據擬合參數表。

Sample	shell	N	σ^2	R (Å)
h-WO ₃	1	4	0.005	1.7714
	2	2	0.004	2.0456
Rb _{0.17} WO ₃	1	4.009	0.007	1.8303
	2	1.982	0.005	2.0123
Rb _{0.19} WO ₃	1	4.009	0.006	1.8403
	2	1.973	0.004	2.0172
Rb _{0.21} WO ₃	1	3.977	0.006	1.8405
	2	1.984	0.006	2.0017
Rb _{0.23} WO ₃	1	3.782	0.004	1.8451
	2	2.158	0.004	1.9854
Rb _{0.25} WO ₃	1	4.442	0.007	1.8559
	2	1.479	0.007	2.0423
Rb _{0.27} WO ₃	1	4.543	0.009	1.8622
	2	1.367	0.009	2.0700
Rb _{0.30} WO ₃	1	4.7	0.009	1.8779
	2	1.2	0.009	2.1399
Rb _{0.33} WO ₃	1	4.824	0.008	1.8888
	2	1.002	0.005	2.1959

表 4.5.1 Rb_xWO_3 拉曼散射光譜以羅倫茲模型擬合參數表。

	$\text{Rb}_{0.17}$	$\text{Rb}_{0.19}$	$\text{Rb}_{0.21}$	$\text{Rb}_{0.23}$	$\text{Rb}_{0.25}$	$\text{Rb}_{0.27}$	$\text{Rb}_{0.3}$	$\text{Rb}_{0.33}$
ω_1 (cm^{-1})	93.9	94.7	91.7	92.7	89.2	77.1	75.6	68.5
γ_1 (cm^{-1})	7.7	7.8	6.7	7.7	8.6	7	6.4	4.6
ω_{p1} (cm^{-1})	21	19	22.38	22.1	25.2	26.7	25.2	24.5
ω_2 (cm^{-1})	707.8	706.1	700.3	701	692.8	684.5	677.5	668
γ_2 (cm^{-1})	28.6	28	29.4	31.5	28.7	29.7	24.4	22.4
ω_{p2} (cm^{-1})	3.8	3.3	3	3.2	3	3.1	3.6	3.3



圖 4.1.1 $\text{Rb}_{0.33}\text{WO}_3$ 樣品 (a) 燒結前與 (b) 燒結後。

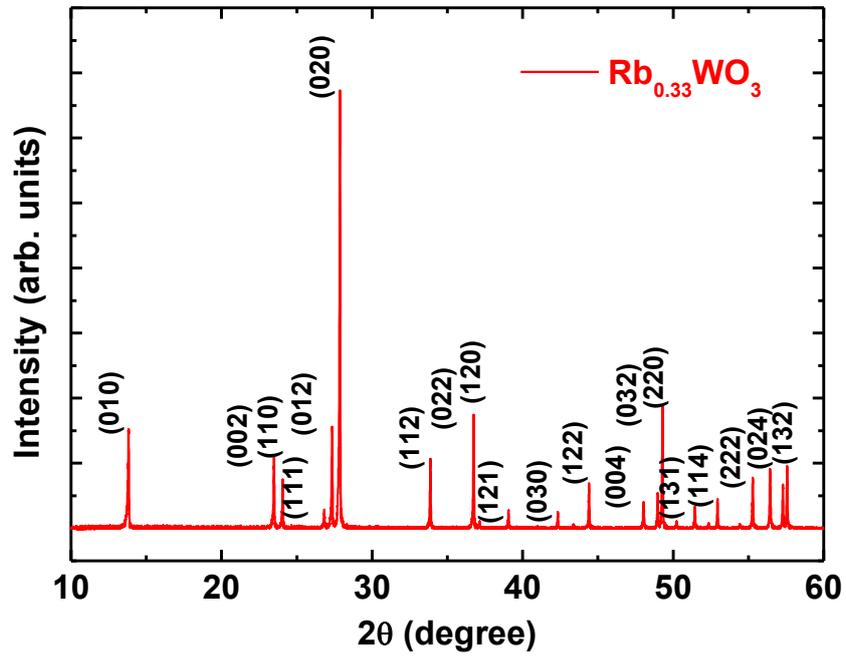


圖 4.2.1 $\text{Rb}_{0.33}\text{WO}_3$ 的 x 光繞射能譜。

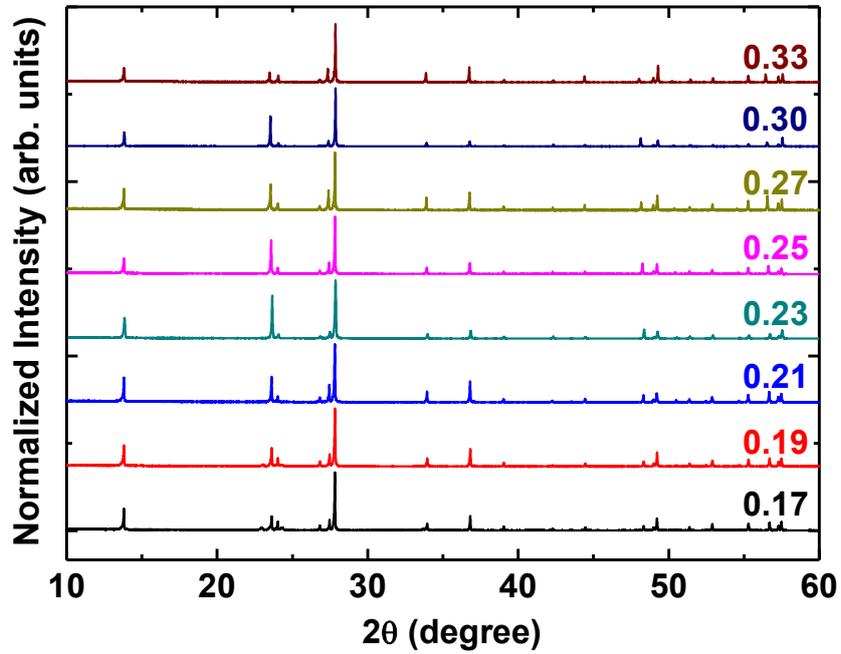


圖 4.2.2 Rb_xWO_3 的 x 光繞射能譜。

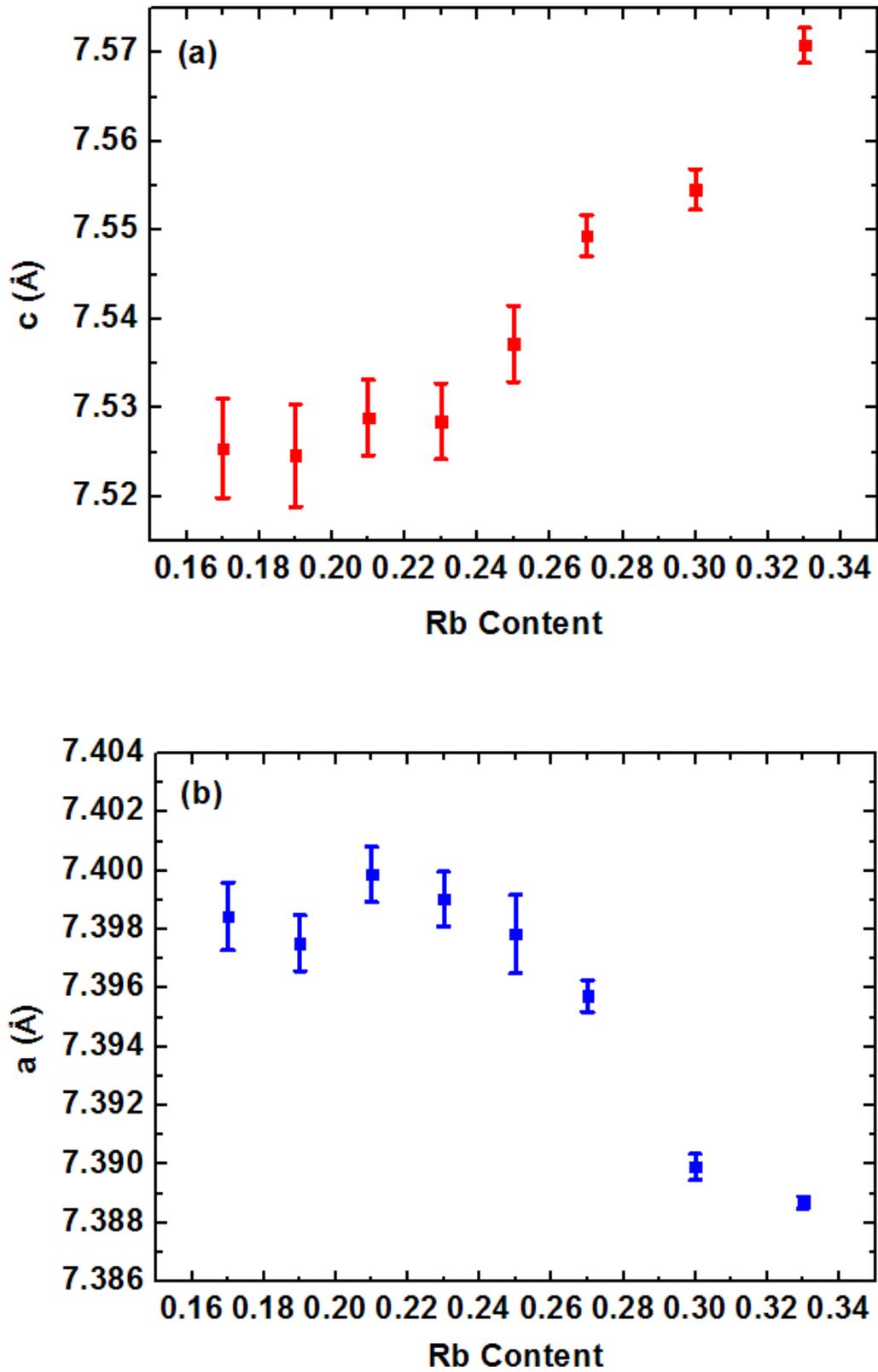


圖 4.2.3 摻雜量對晶格常數的影響，(a) c 軸變化，(b) a 軸變化。

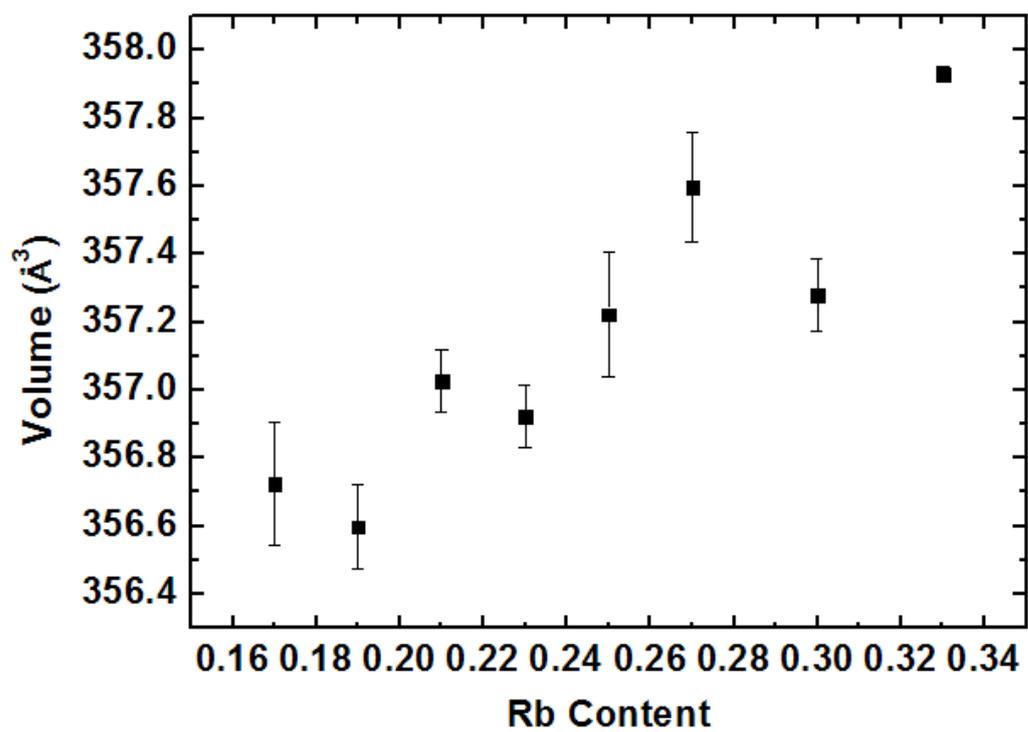


圖 4.2.4 單位晶胞體積與鉀摻雜量的關係。

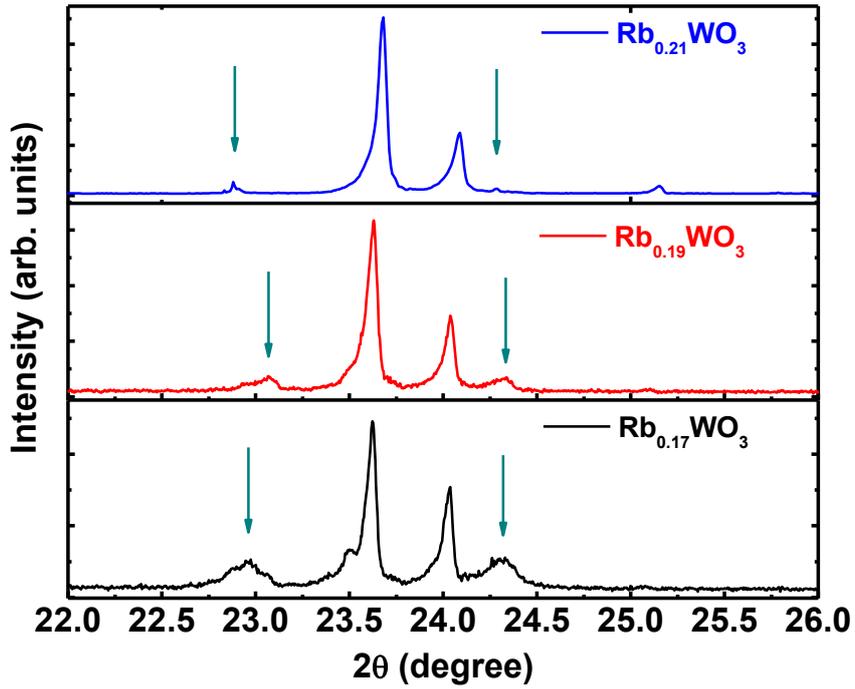


圖 4.2.5 在摻雜量 0.23 以下的樣品均有雜相出現(圖中箭頭所示)。

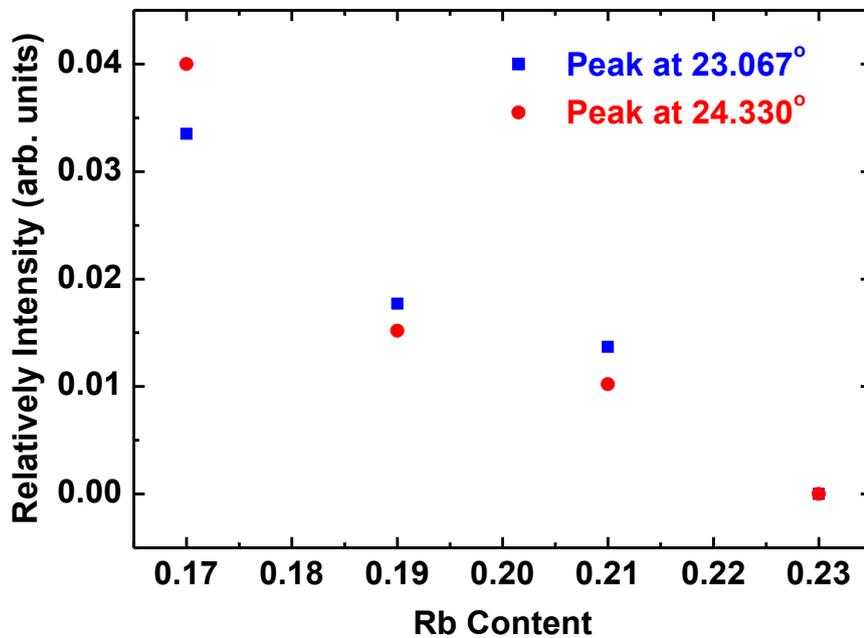


圖 4.2.6 雜相強度所占百分比隨摻雜量減少逐漸上升。

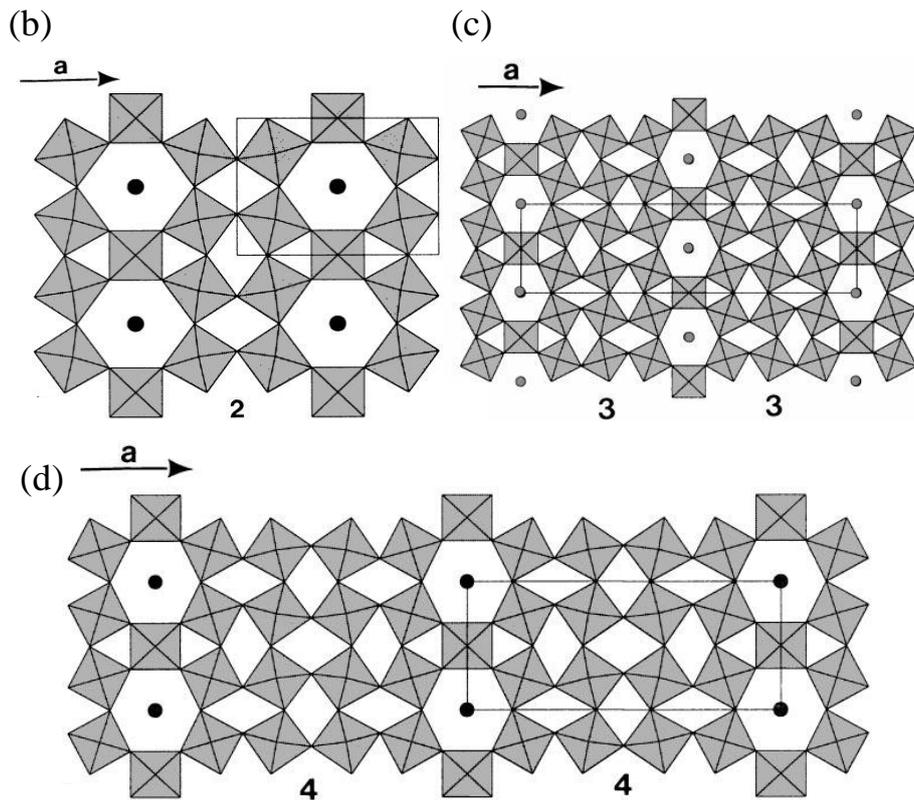
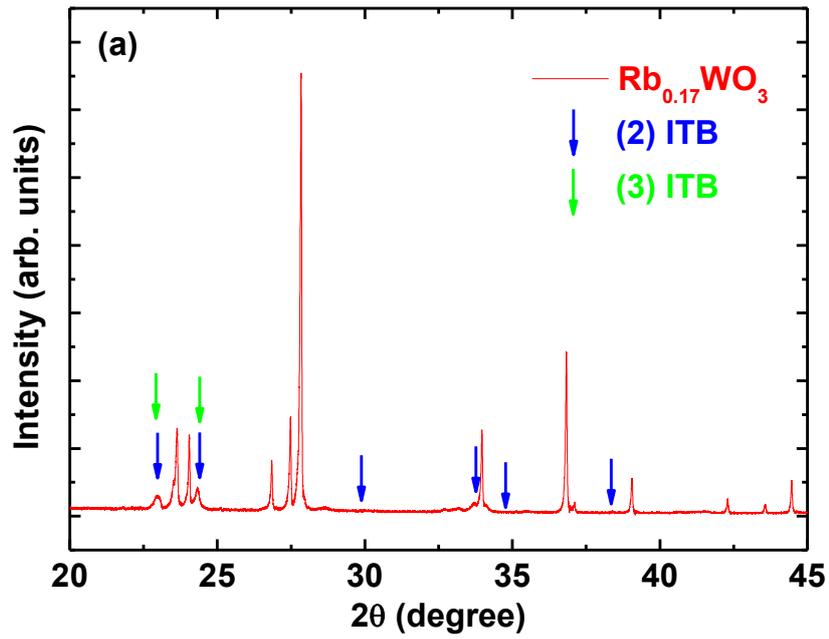


圖 4.2.7 (a) 低摻雜量樣品中雜相所對應的混合晶相，(b) 2-ITB，(c) 3-ITB，(d) 4-ITB 結構[51]。

(a)

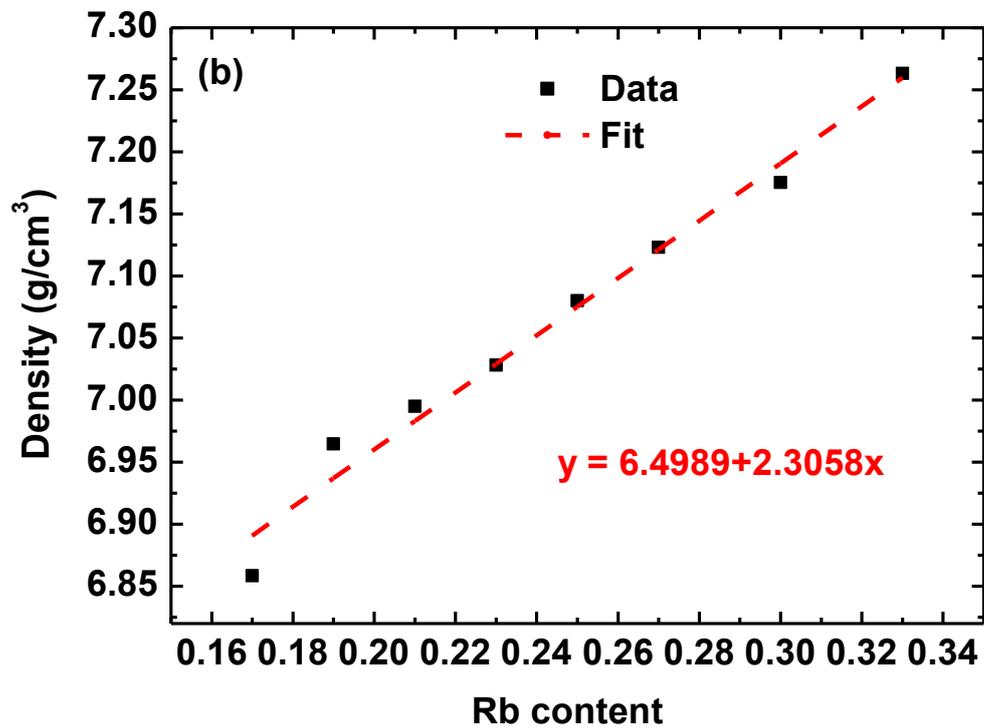
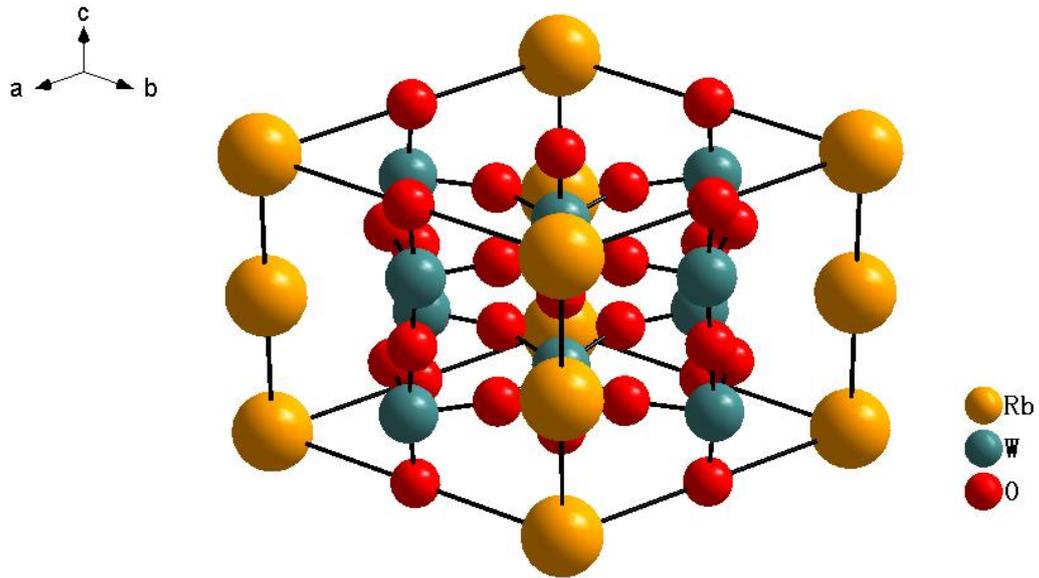


圖 4.2.8 (a) $\text{Rb}_{0.33}\text{WO}_3$ 的單位晶胞[32]，(b) 樣品密度與鉀摻雜量之關係(紅色虛線為擬合結果)。

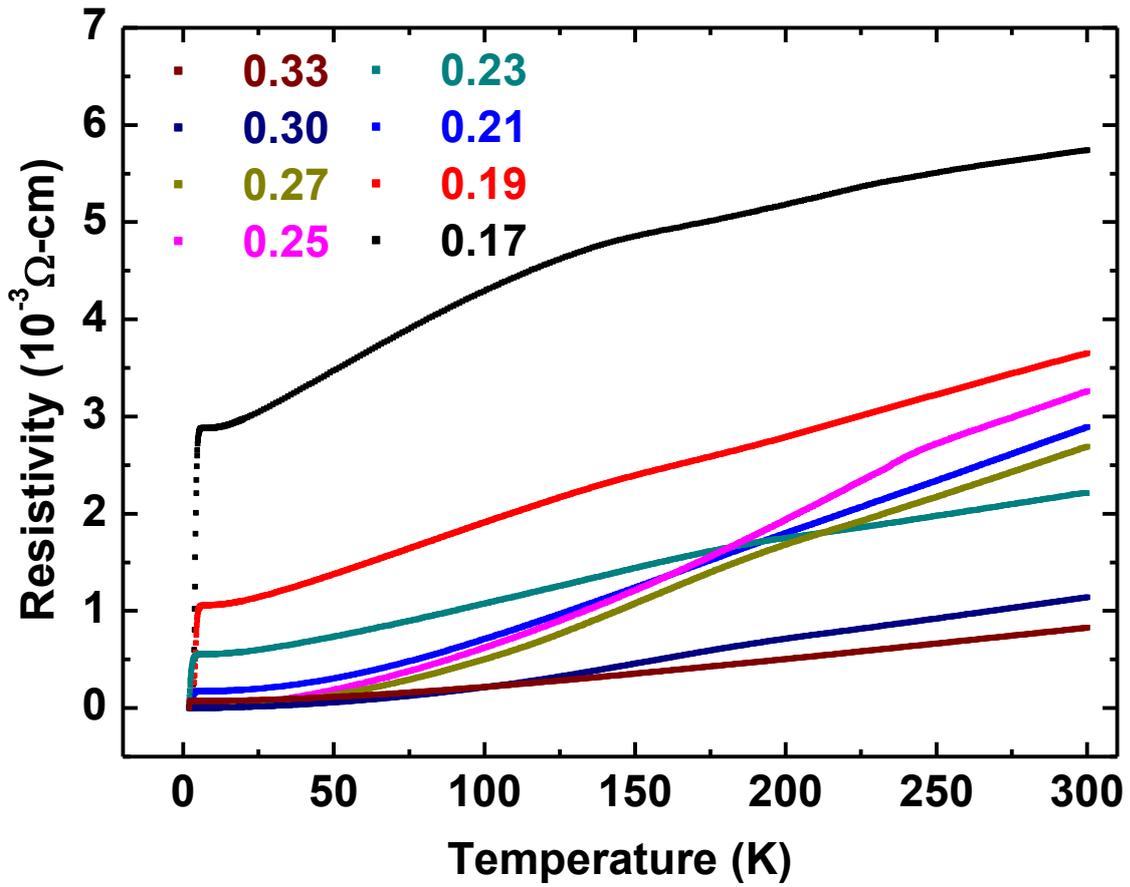


圖 4.2.9 Rb_xWO_3 ($0.17 \leq x \leq 0.33$) 的電阻率隨溫度變化關係。

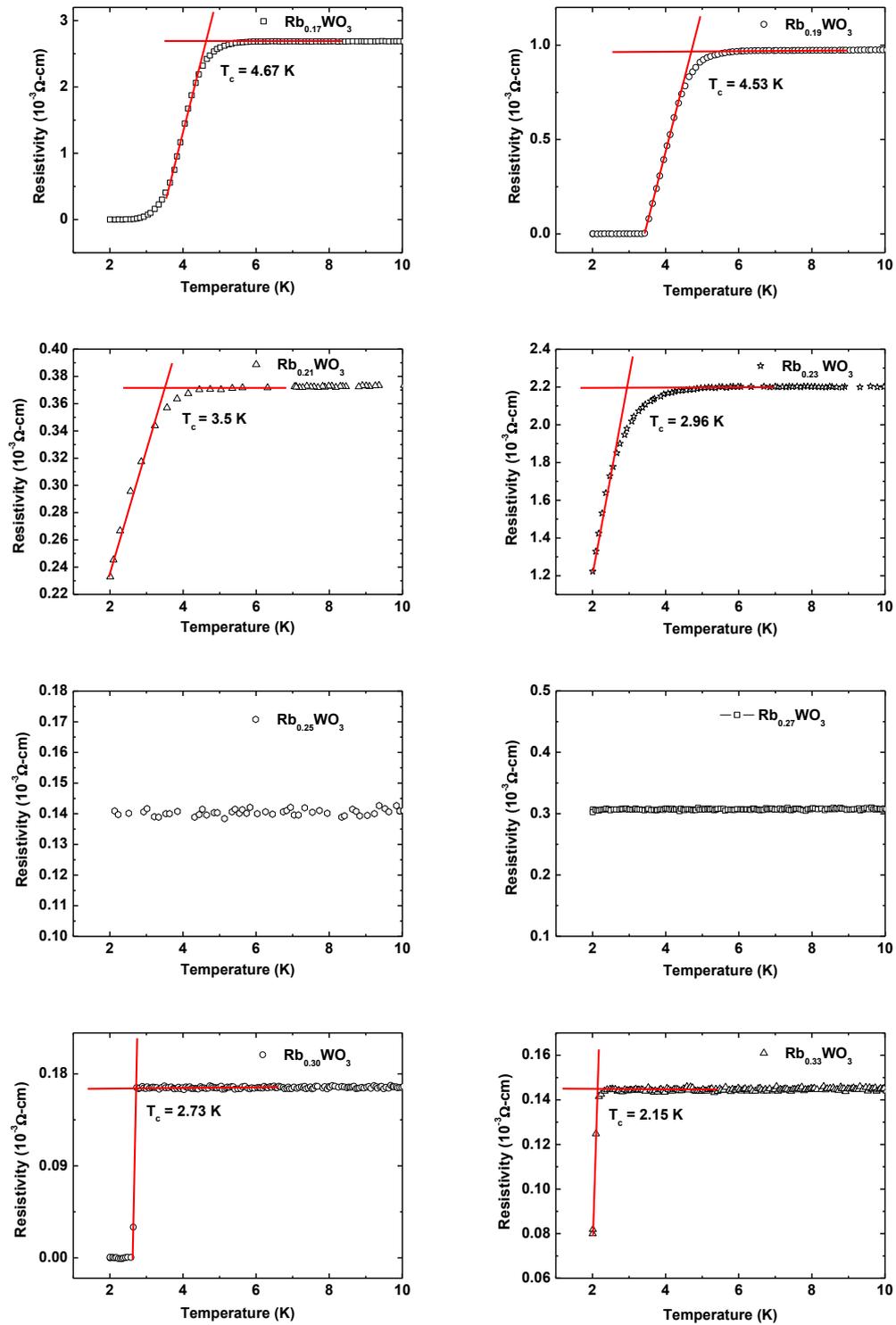


圖 4.2.10 不同鉍摻雜量的樣品低溫電阻率。

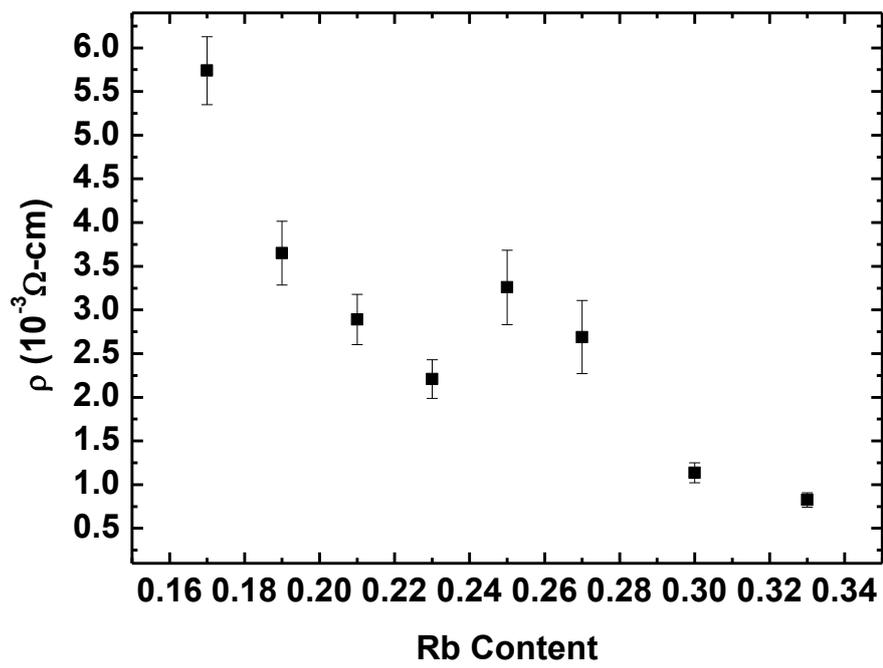
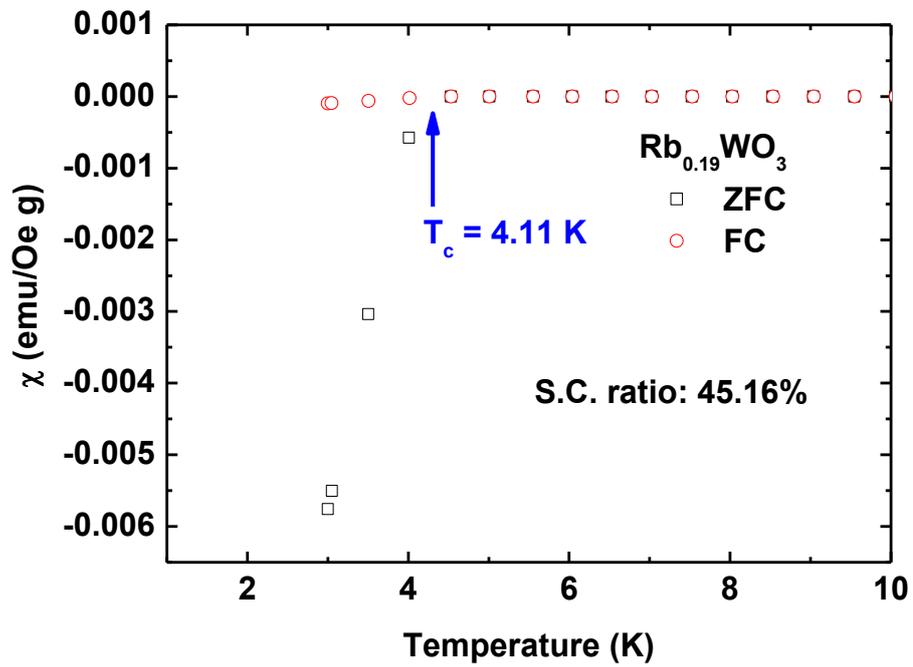
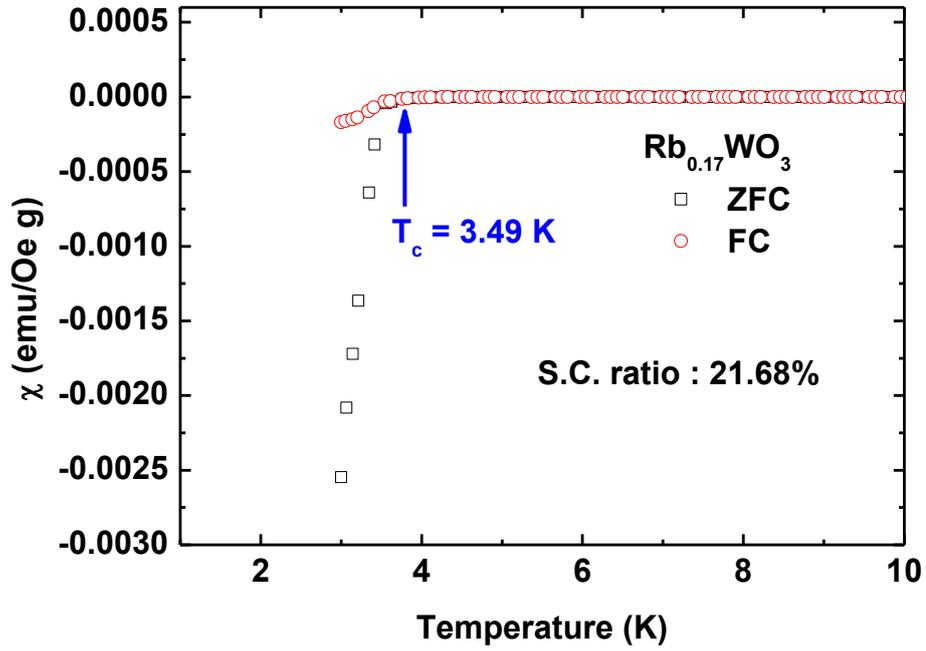
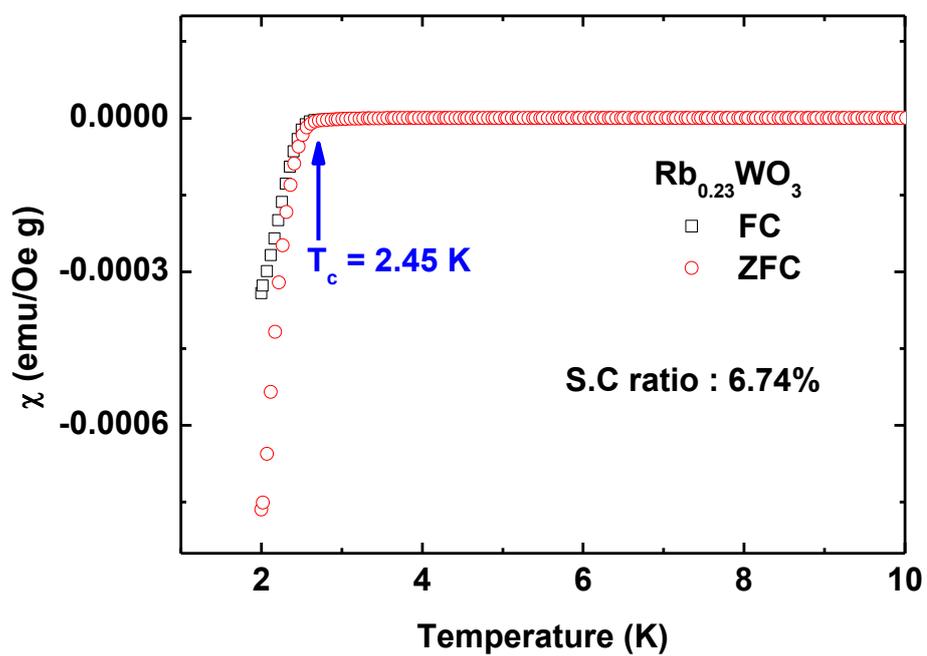
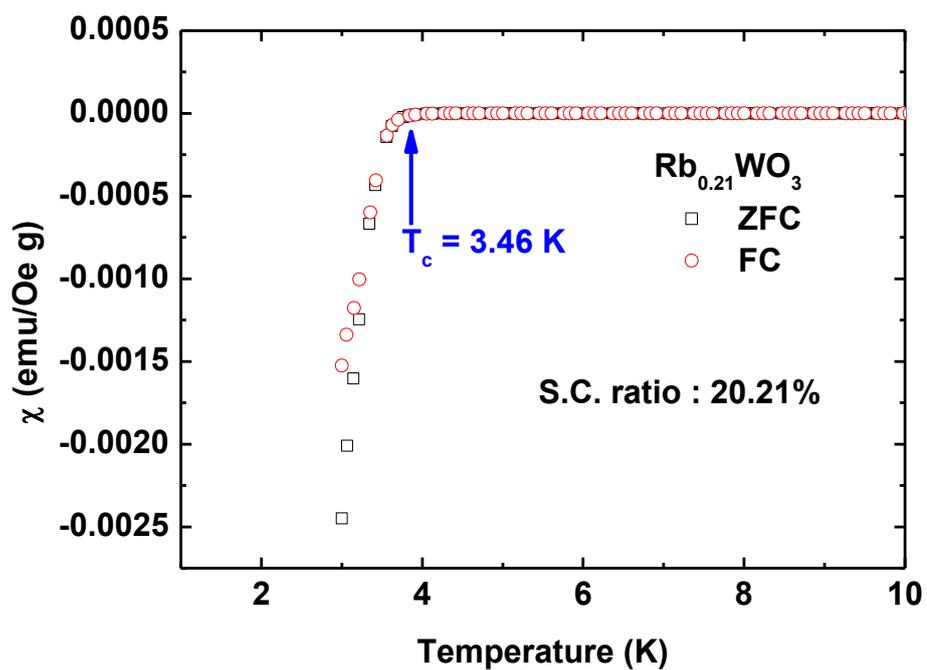


圖 4.2.11 室溫電阻率與鉍摻雜量的關係。





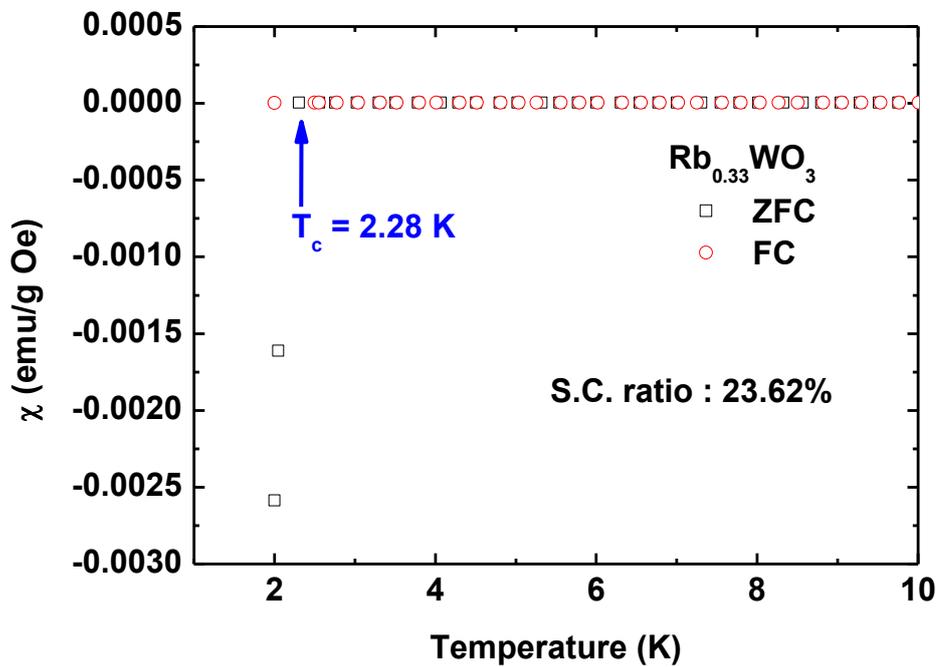
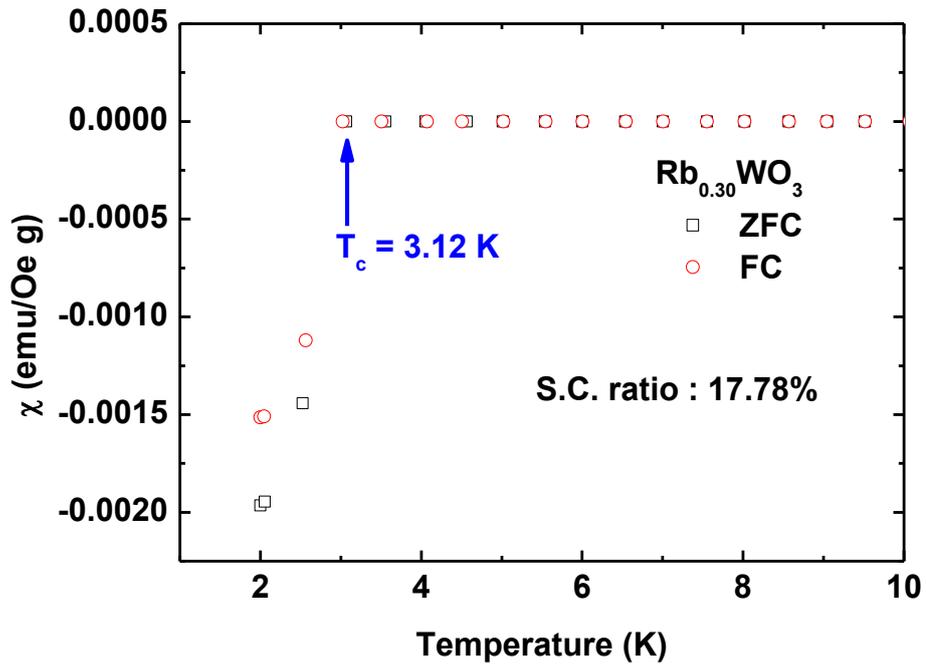


圖 4.2.12 不同鉍摻雜量的樣品零場冷與場冷磁化率隨溫度變化的關係。

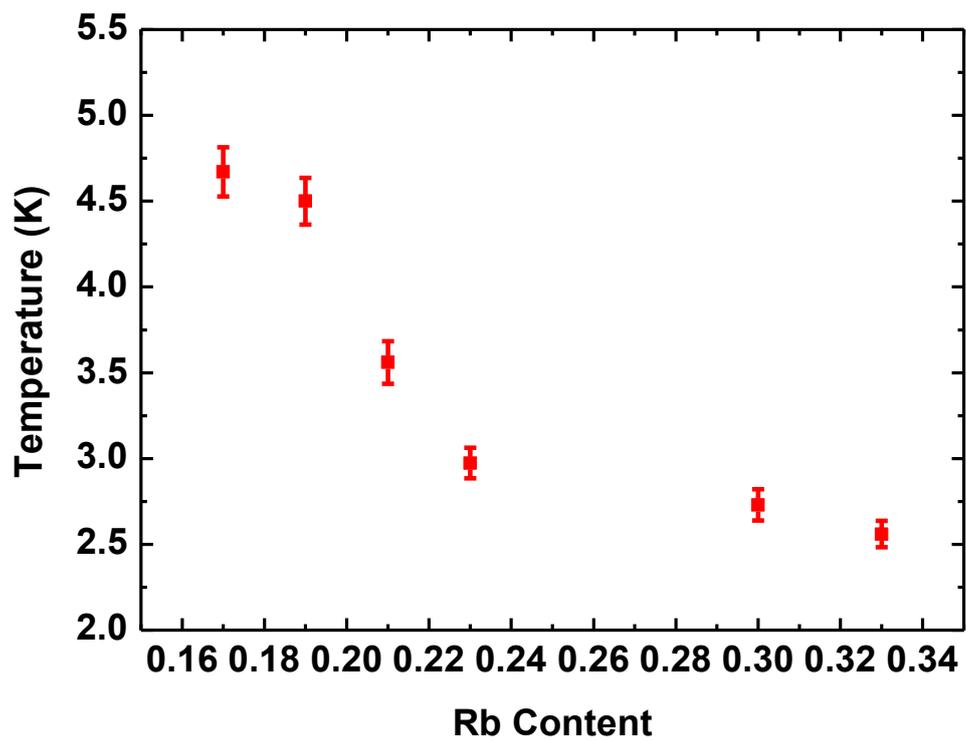


圖 4.2.13 摻雜不同鉍含量樣品的超導相變溫度變化。

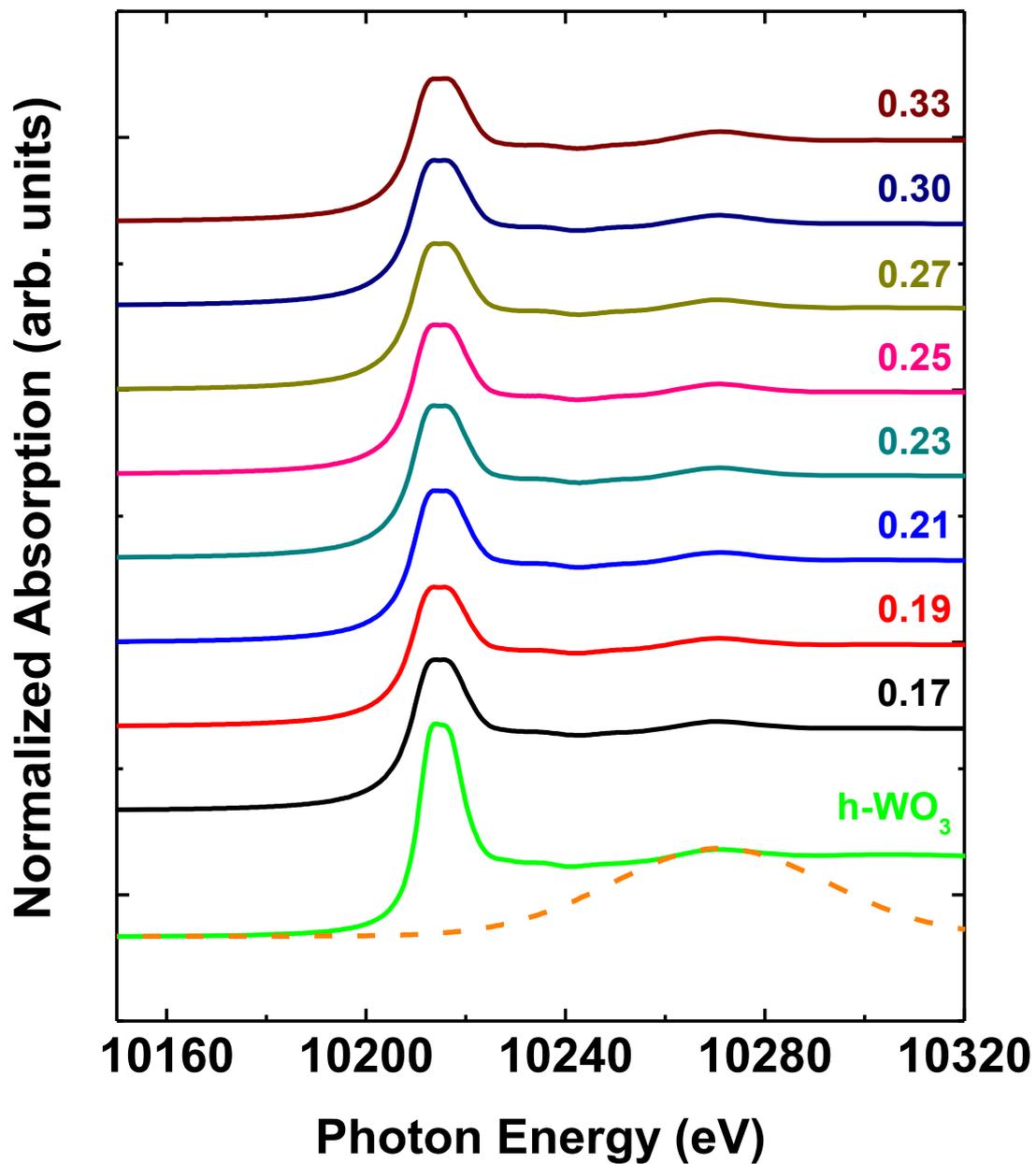


圖 4.3.1 摻雜不同鉬含量樣品的 x 光吸收近邊結構能譜，圖中虛線為擬合 Gaussian 函數作為背景。

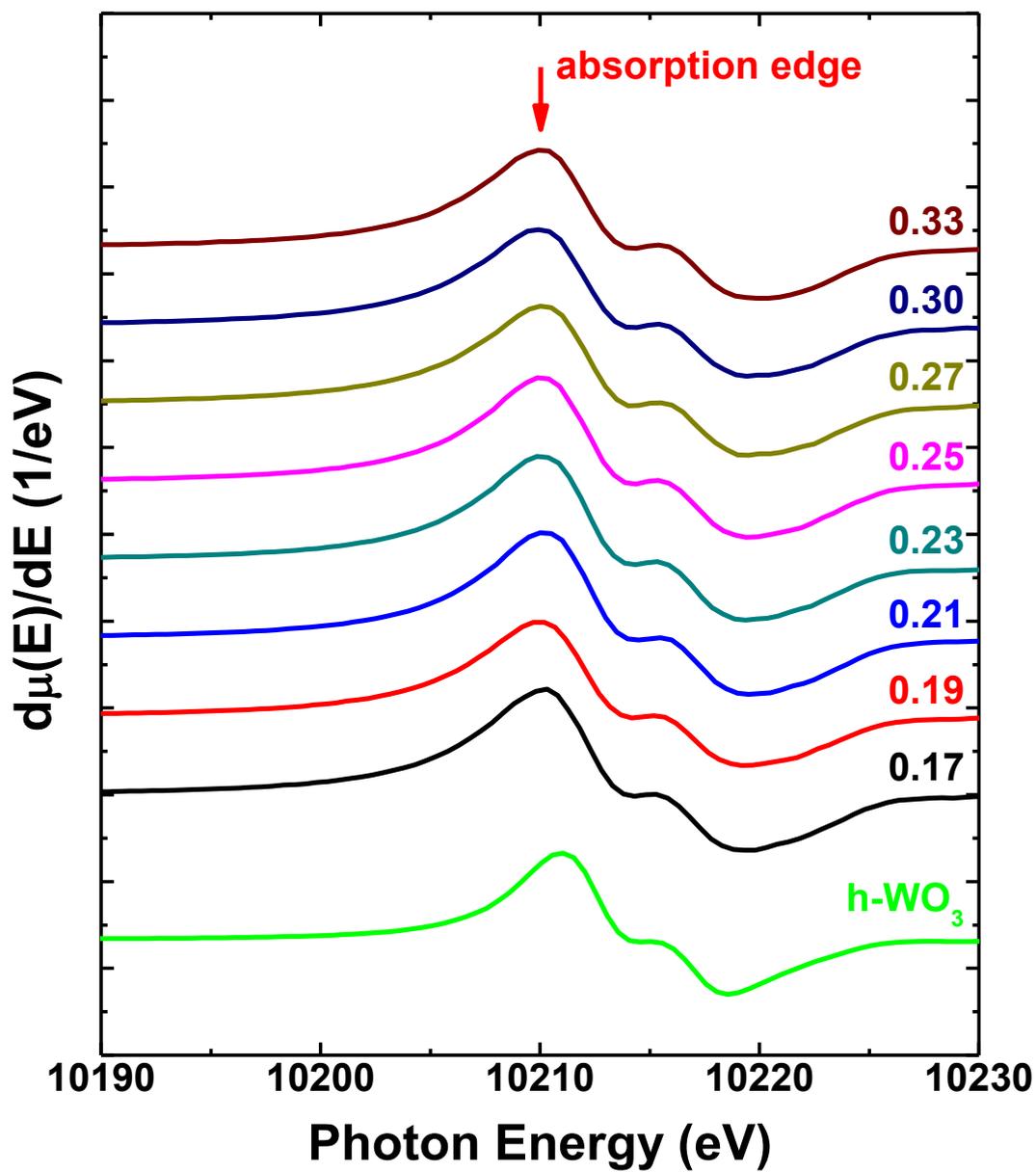


圖 4.3.2 經過一次微分後的 $W L_3$ -edge 吸收能譜，圖中紅色箭頭標示出反曲點位置，即吸收邊緣位置。

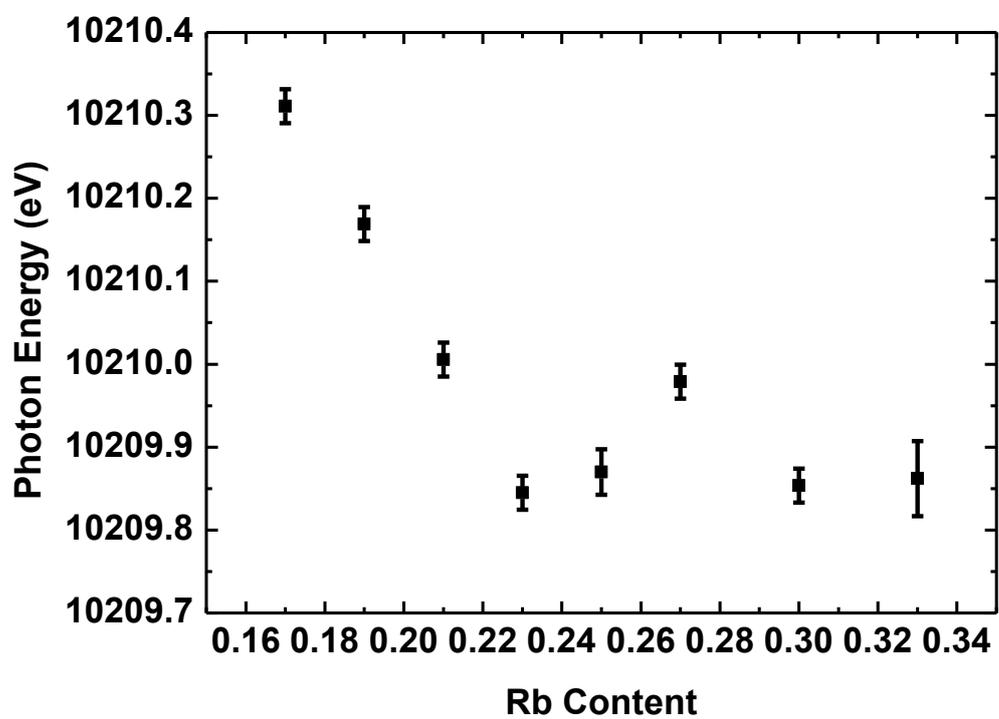


圖 4.3.3 不同鉀摻雜量樣品之吸收邊緣變化，標準樣品的吸收邊緣位於 10212.54 eV。

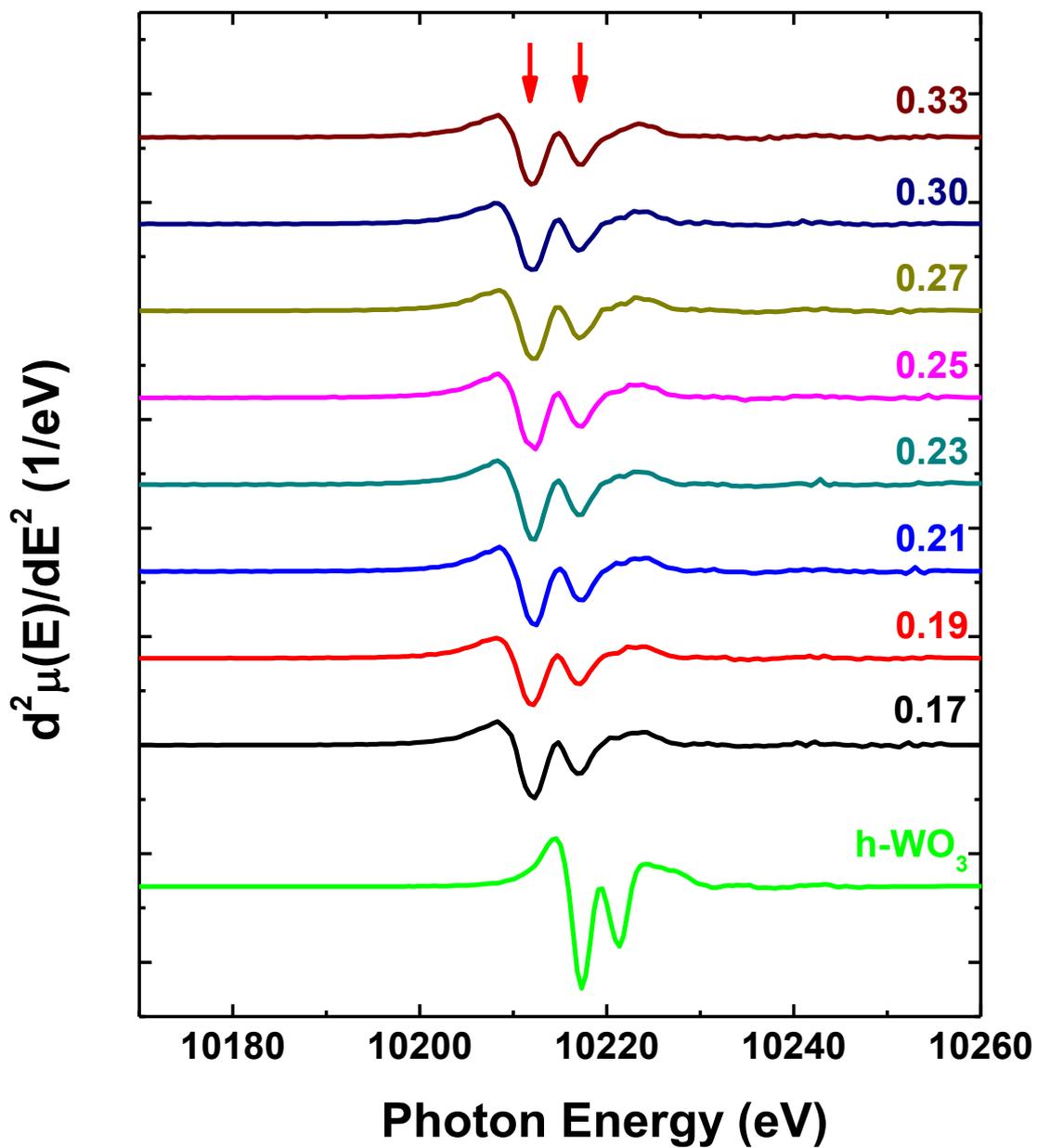


圖 4.3.4 經二次微分後的吸收能譜圖，圖中紅色箭頭所示之處為斜率反曲點，表示其中具有兩個吸收峰存在。

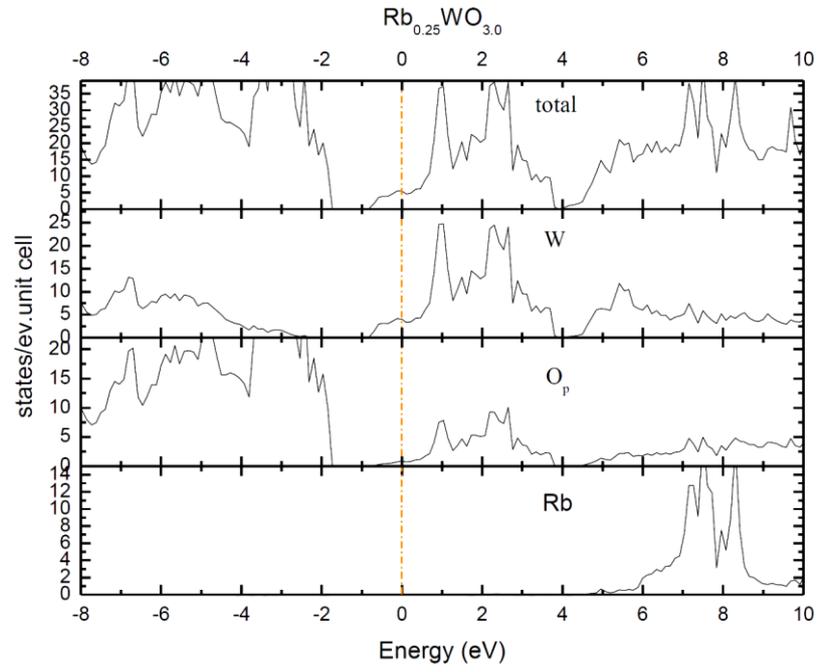


圖 4.3.5 理論計算 $\text{Rb}_{0.25}\text{WO}_3$ 的態密度與 PDOS[52]。

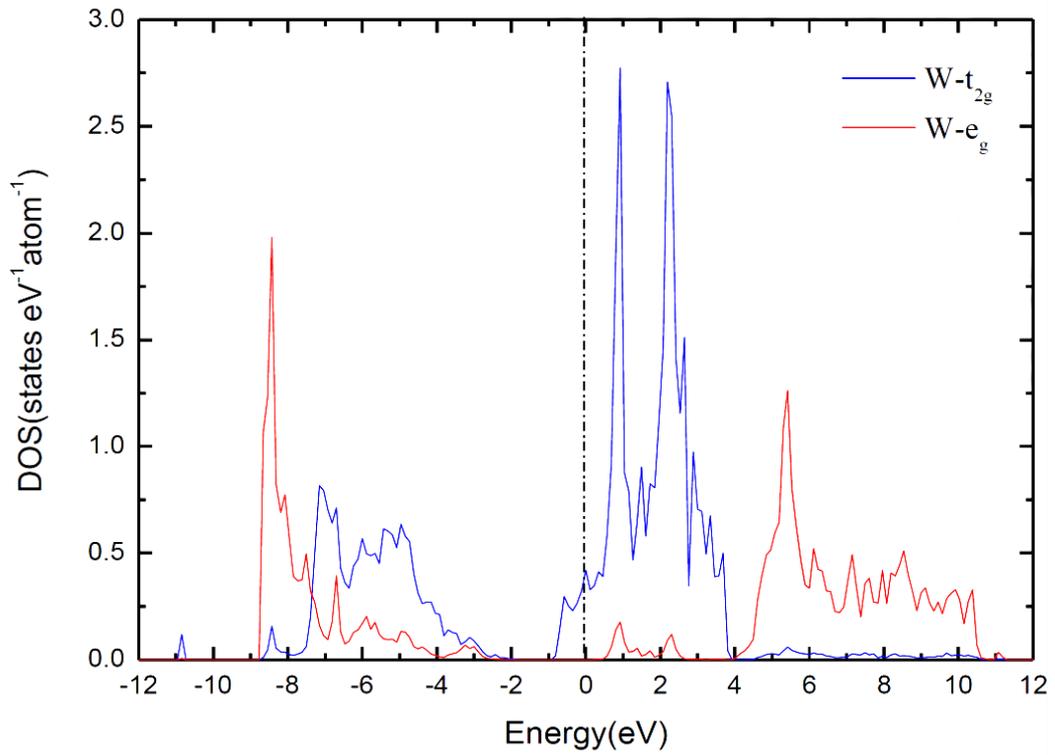


圖 4.3.6 理論計算的 $\text{Rb}_{0.25}\text{WO}_3$ 態密度[52]。

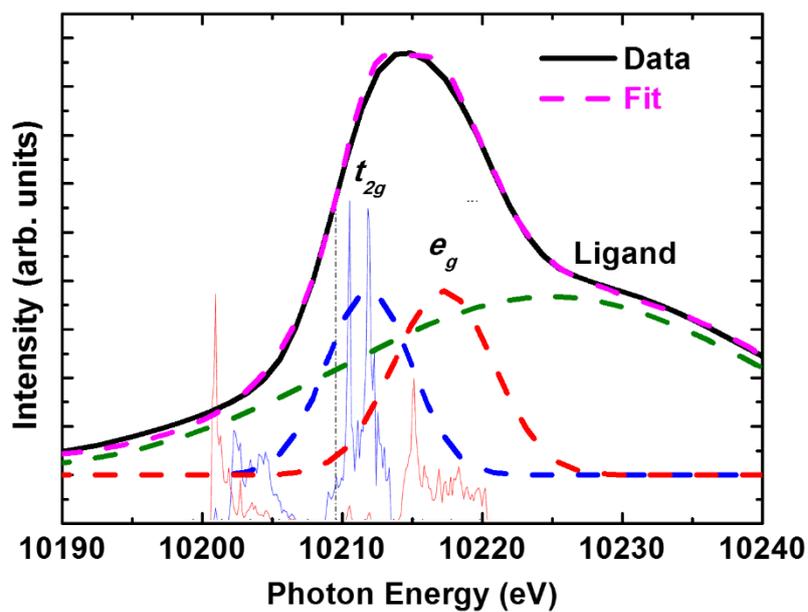


圖 4.3.7 扣除背景後的能譜與態密度計算比較，經由擬合得到三個 Gaussian 峰。

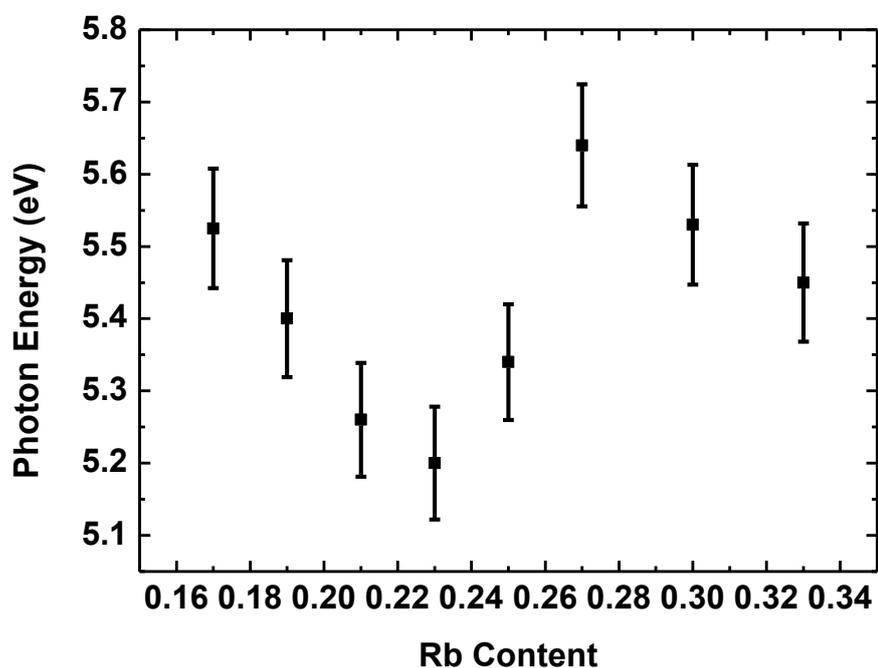


圖 4.3.8 摻雜不同銣含量樣品的 e_g 與 t_{2g} 兩個 Gaussian 峰之間的能量差，標準樣品的能量差位於 4.2 eV。

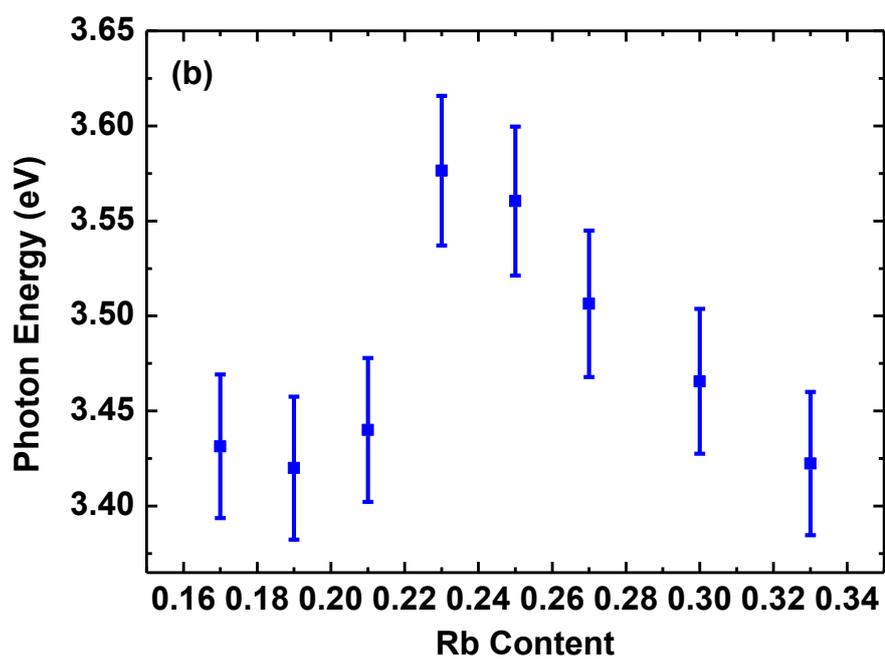
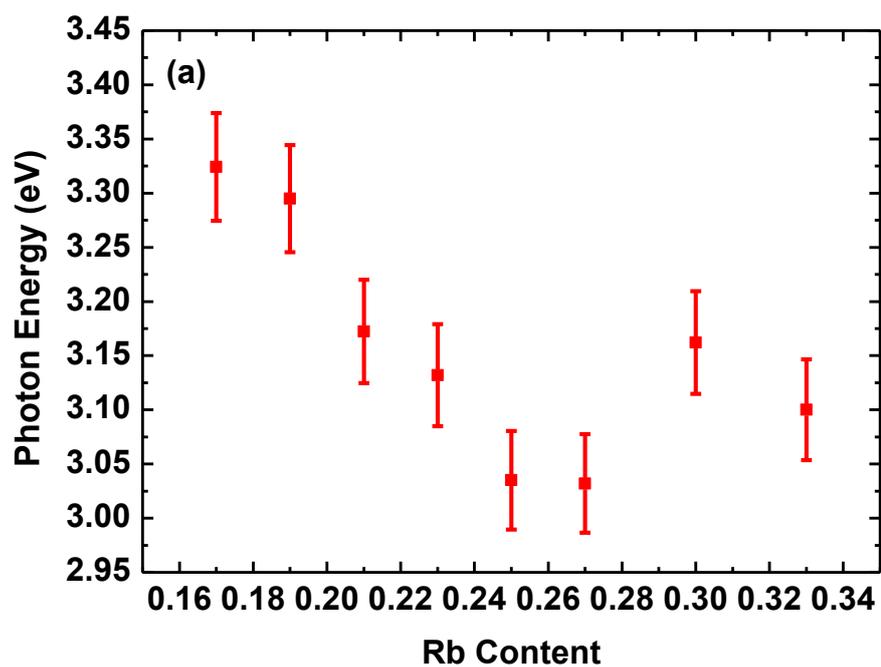


圖 4.3.9 摻雜不同鉍含量樣品的 (a) t_{2g} 與 (b) e_g 兩軌域之半高寬變化，標準樣品的 t_{2g} 半高寬位於 2.7 eV， e_g 半高寬位於 2.6 eV。

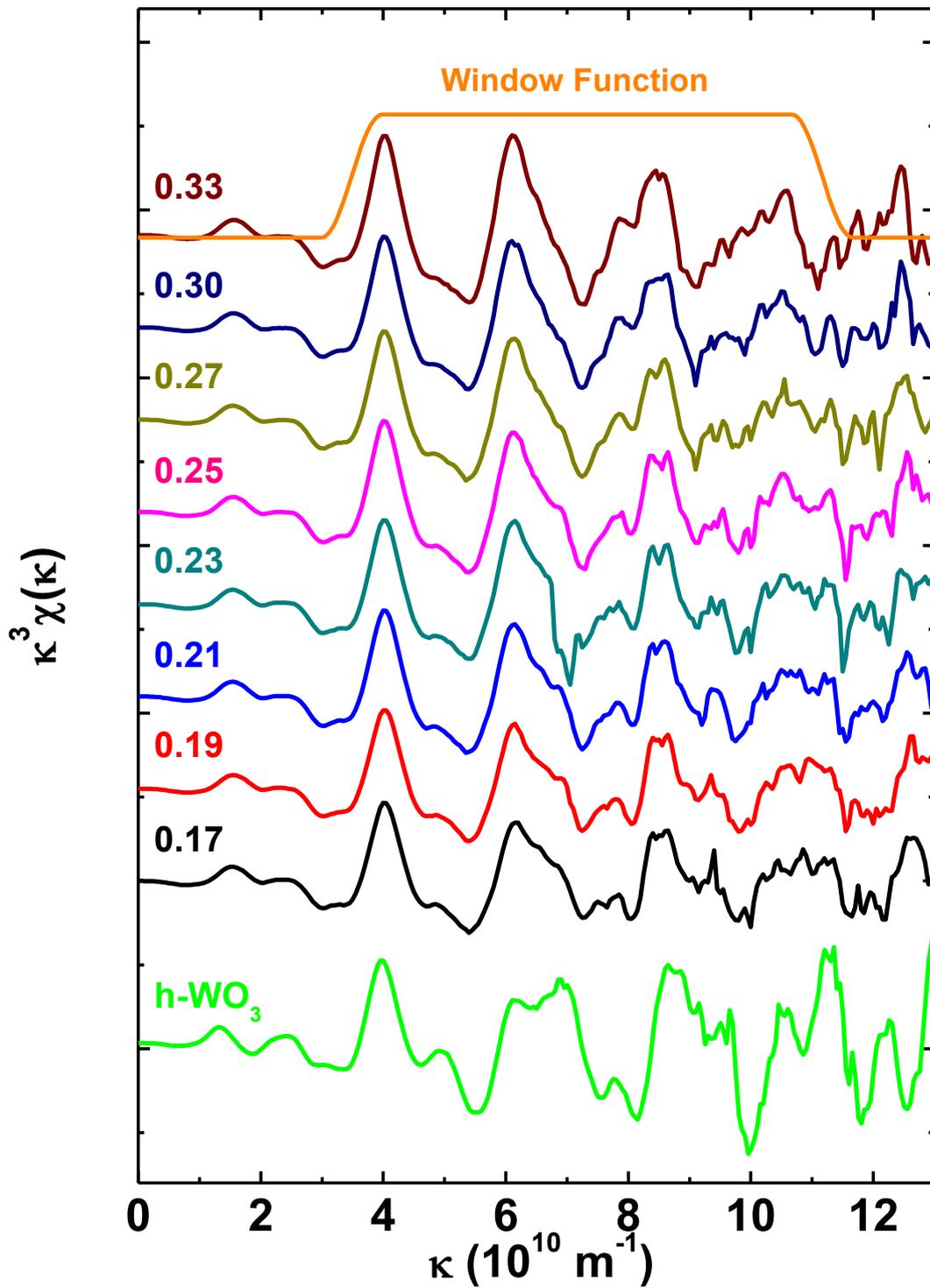


圖 4.4.1 經 κ^3 加權後的 $\chi(\kappa)$ ，我們利用窗扉函數(window function)選擇 k 的範圍在 3.5~11.5 之間做傅立葉轉換。

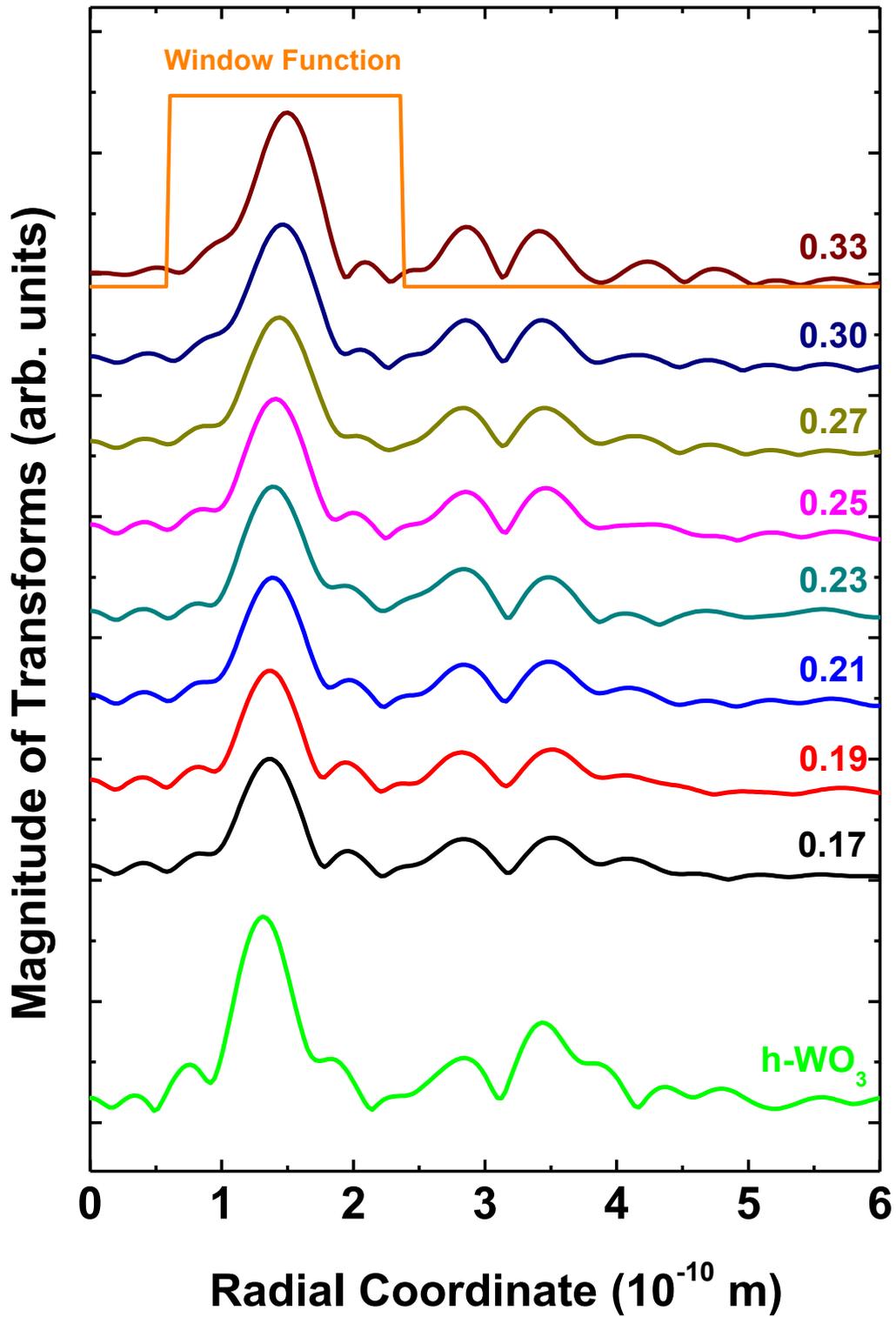


圖 4.4.2 經傅立葉轉換後的 $\chi(R)$ ，我們利用窗扉函數(window function)

選擇 R 的範圍在 0.5~2.3 之間做擬合。

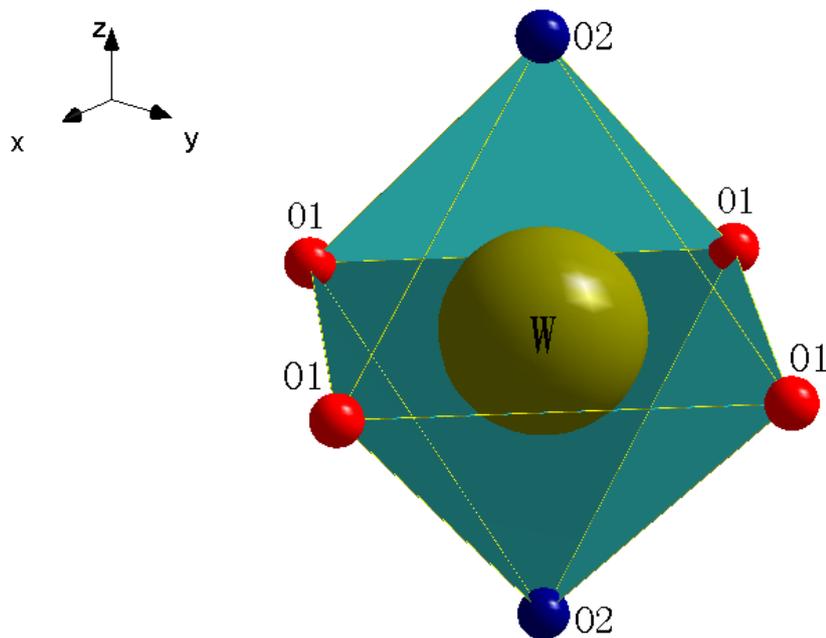


圖 4.4.3 鎢氧八面體的第一(O1)與第二(O2)殼層。

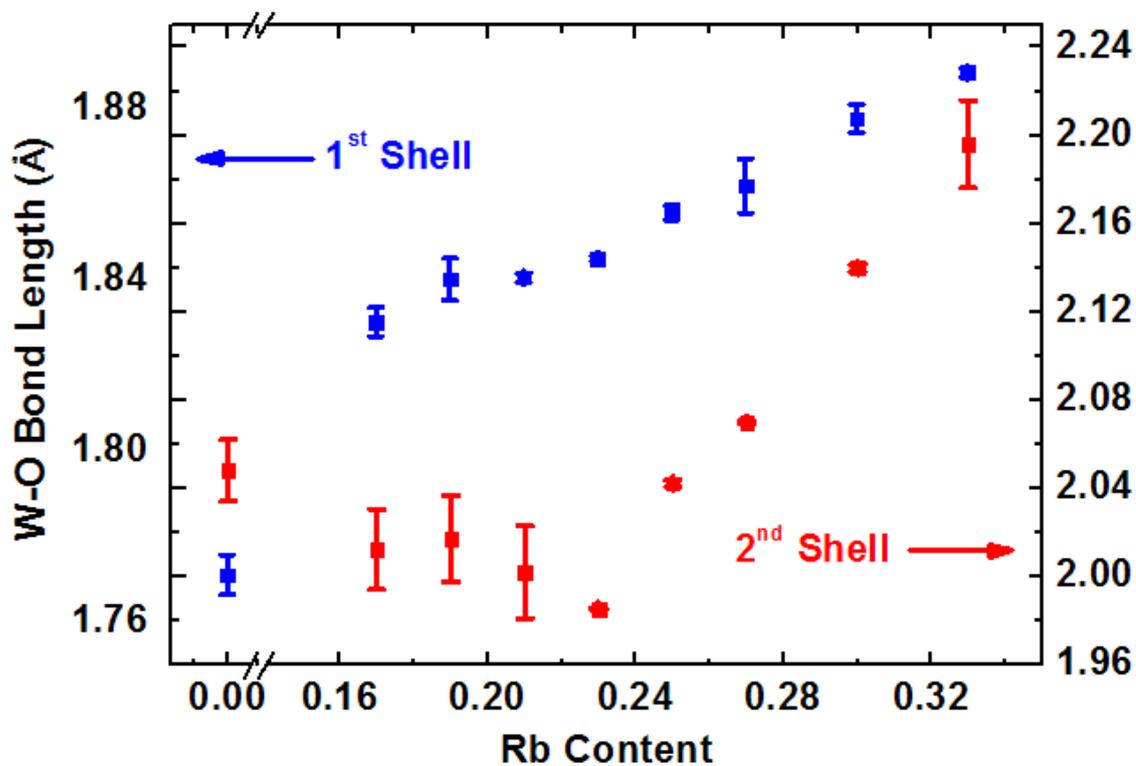


圖 4.4.4 摻雜不同鉍含量樣品的第一與第二殼層 W-O 鍵長變化。

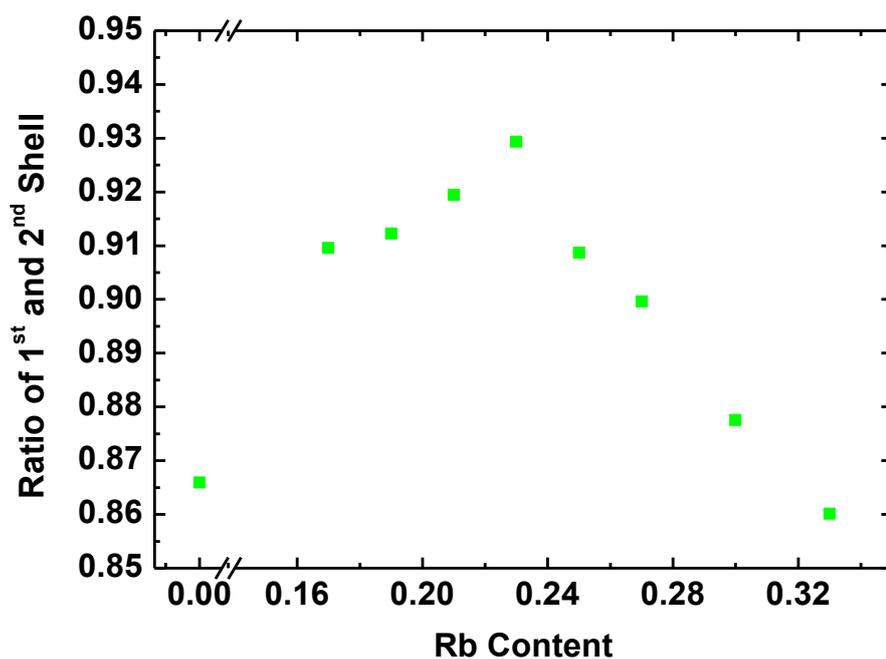


圖 4.4.5 摻雜不同鉀含量樣品的第一與第二殼層的鍵長比例。

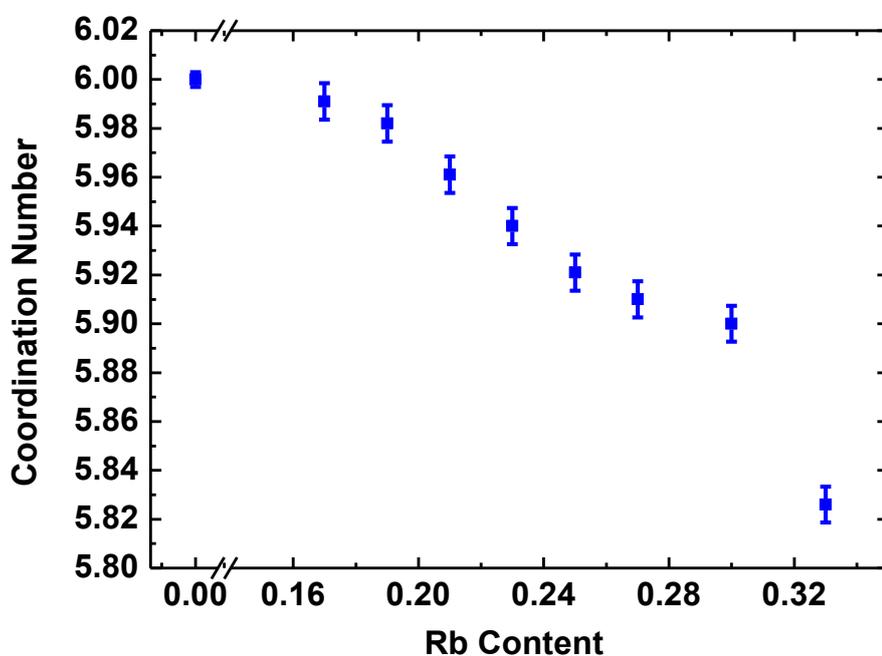


圖 4.4.6 平均每一個鎢原子周圍氧原子配位數隨鉀含量的變化。

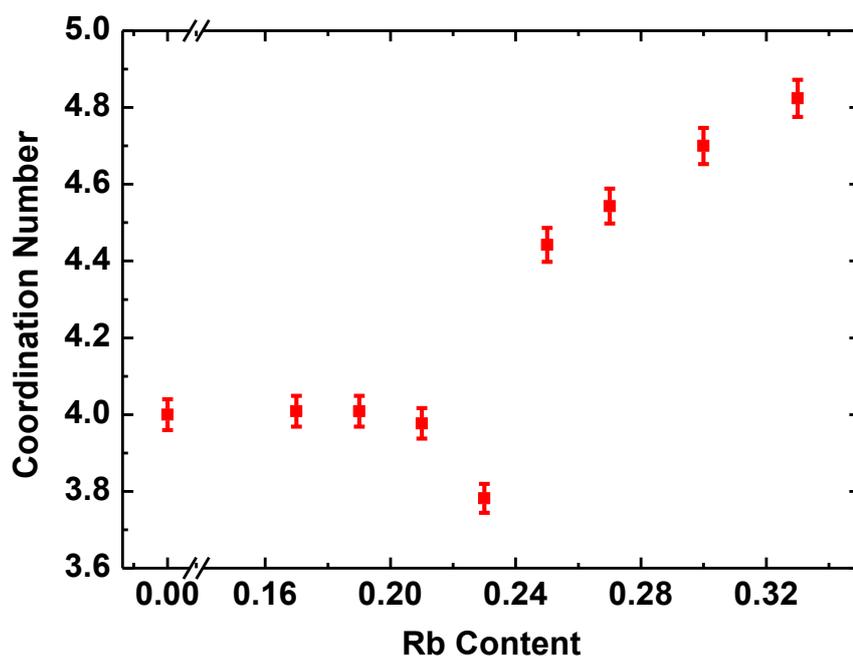


圖 4.4.7 第一殼層氧原子配位數隨鉀含量之變化。

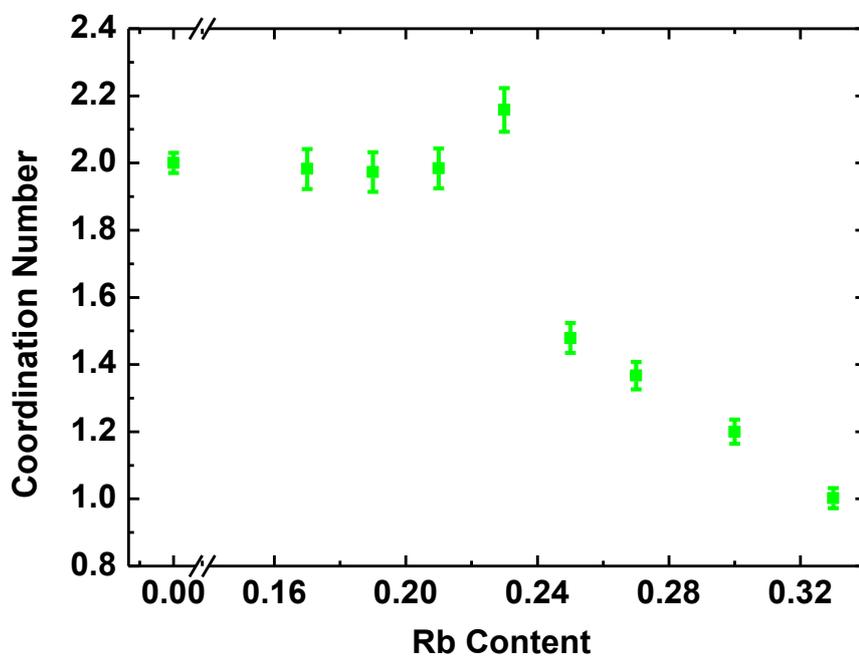


圖 4.4.8 第二殼層氧原子配位數隨鉀含量之變化。

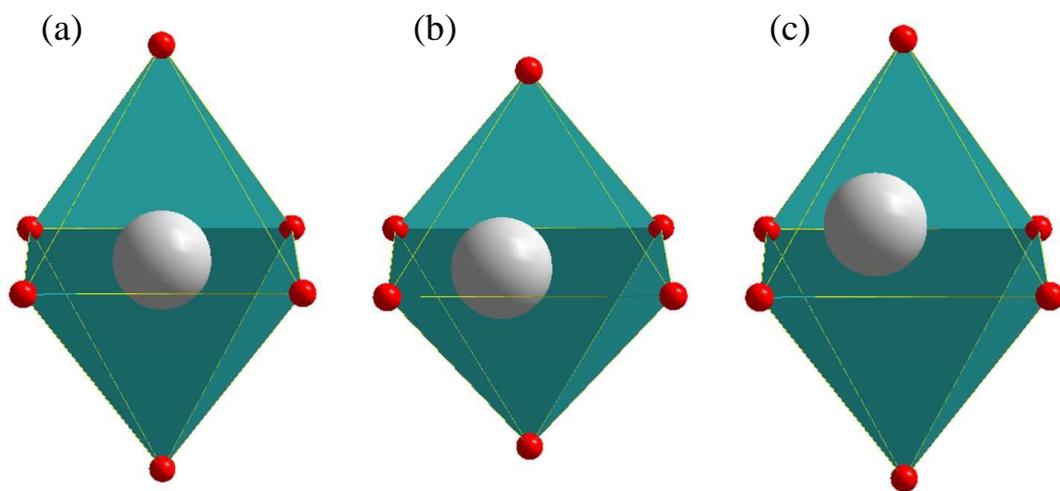


圖 4.4.9 鎢氧八面體在不同鈮摻雜量下所產生的變化，由左至右依序為摻雜量 (a) 0.17，(b) 0.23，(c) 0.33。

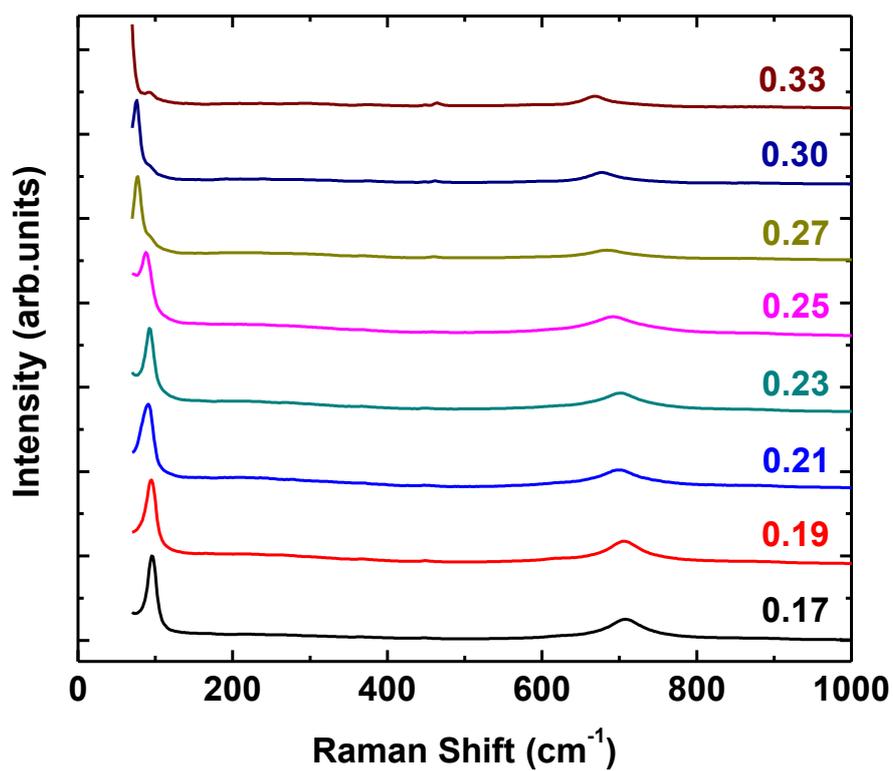


圖 4.5.1 摻雜不同鉍含量樣品的拉曼散射光譜。

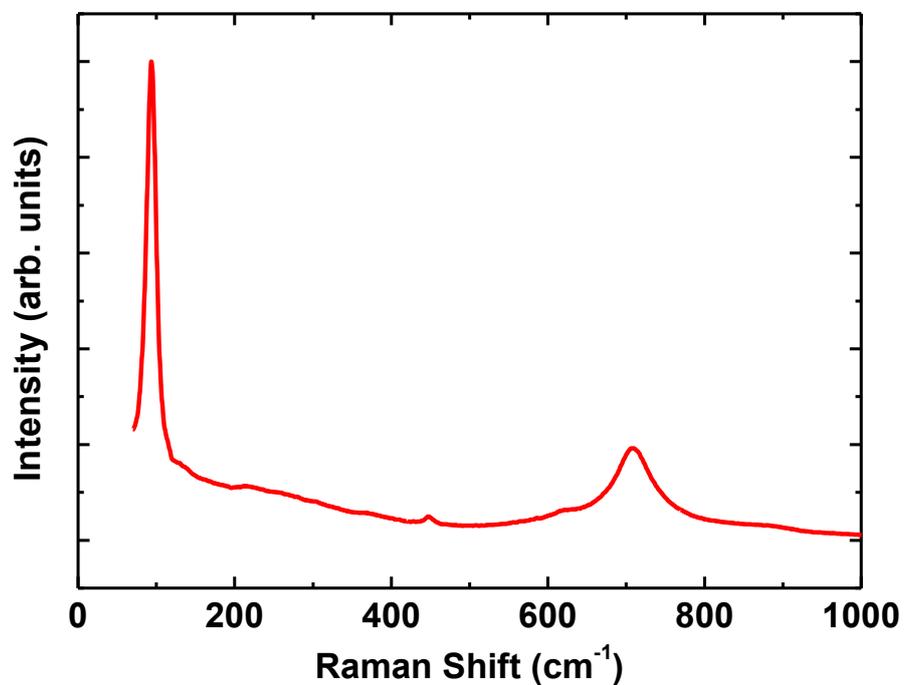


圖 4.5.2 $\text{Rb}_{0.17}\text{WO}_3$ 的拉曼散射光譜，其中 WO_6 低頻拉曼特徵峰位於 93 cm^{-1} ，O-W-O 伸張振動拉曼特徵峰位於 707 cm^{-1} 。

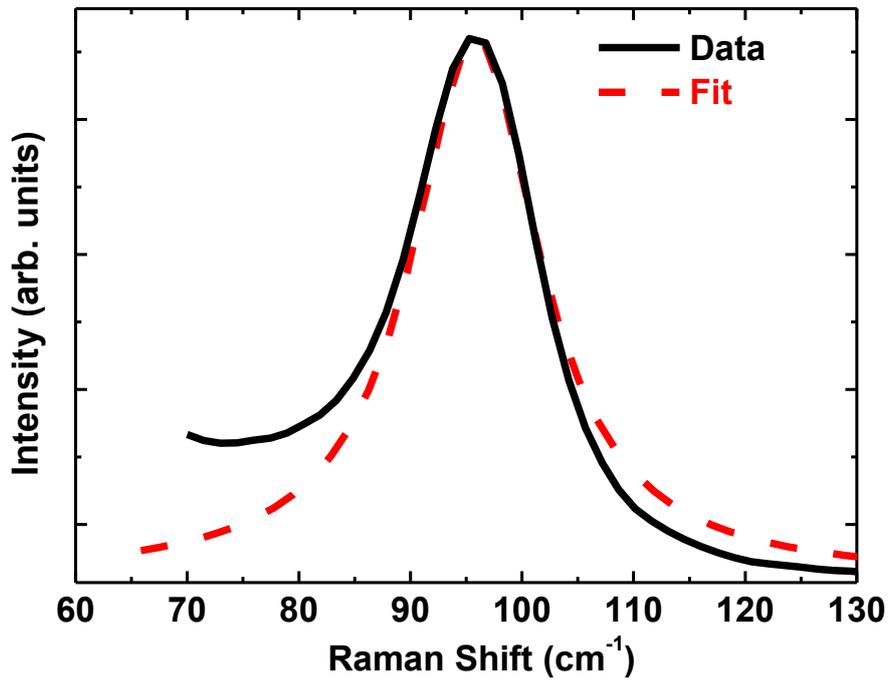


圖 4.5.3 $\text{Rb}_{0.17}\text{WO}_3$ 樣品的低頻拉曼峰及其羅倫茲模型擬合曲線。

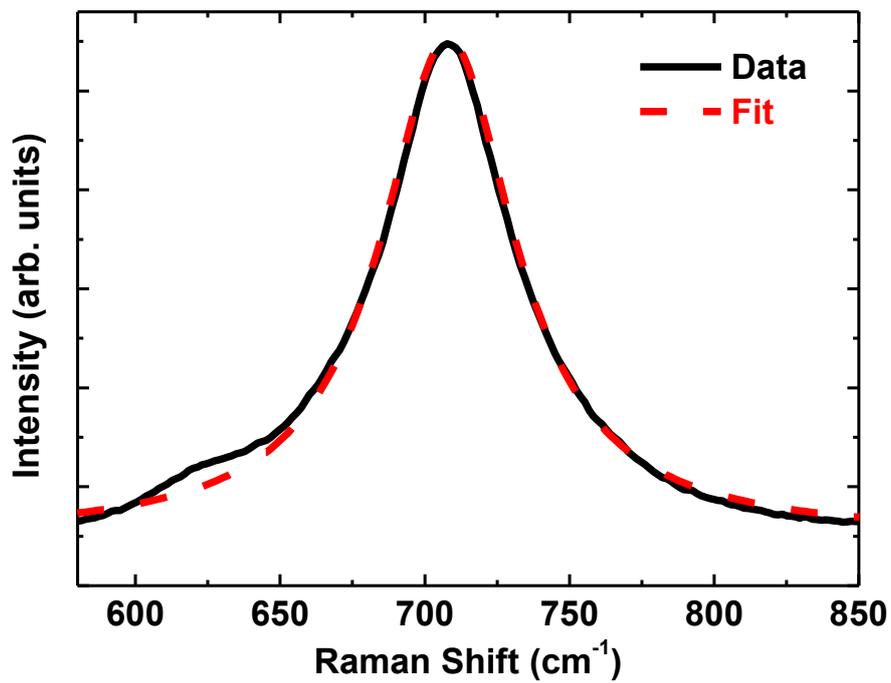


圖 4.5.4 $\text{Rb}_{0.17}\text{WO}_3$ 樣品的高頻拉曼峰及其羅倫茲模型擬合曲線。

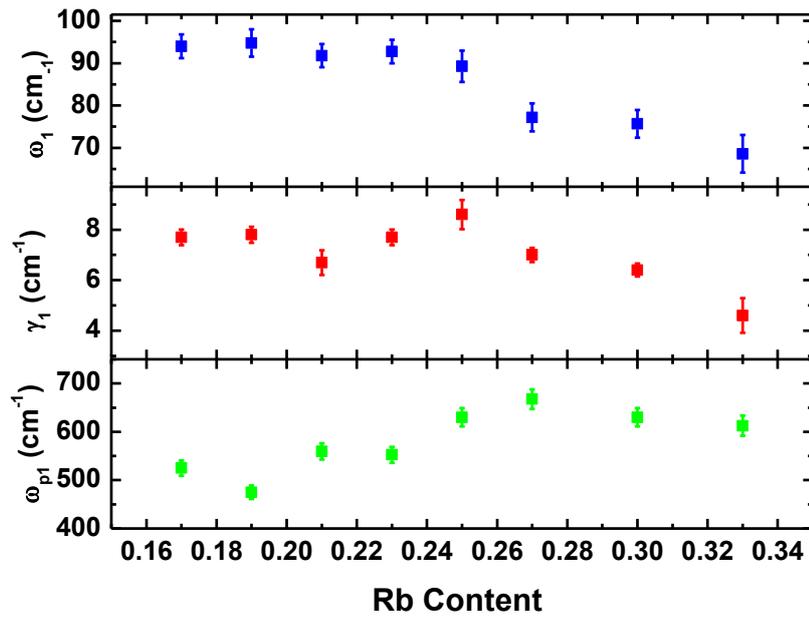


圖 4.5.5 WO_6 低頻拉曼特徵峰的頻率位置、半高寬及權重隨鉿摻雜量變化的關係。

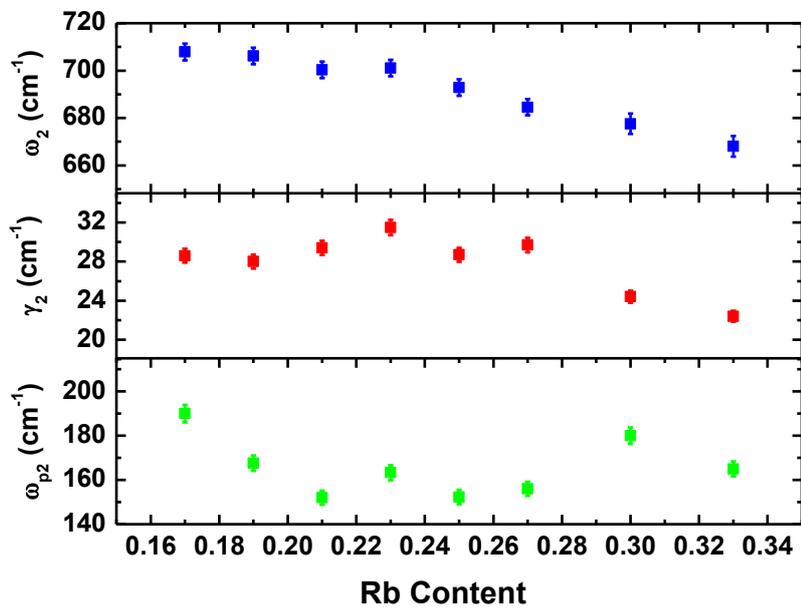


圖 4.5.6 O-W-O 伸張拉曼特徵峰的頻率位置、半高寬及權重隨鉿摻雜量變化的關係。

第五章 結論與未來展望

本論文研究鉍鎢青銅礦(Rb_xWO_3)在不同鉍摻雜量的 x 光繞射能譜、x 光吸收近邊結構能譜、延伸 x 光吸收精細結構能譜及拉曼散射光譜的分析結果。實驗結果可以歸納為以下四點結論：

第一，由 x 光繞射能譜得知晶格常數會受到鉍摻雜量的影響，其中 c 軸的晶格常數隨摻雜量升高而增加，而 a 軸則是下降。此外，我們發現當鉍摻雜量小於 0.23 的樣品有雜相出現，但整體的結構晶相並沒有出現明顯的變化。

第二，由 $\text{W } L_3\text{-edge}$ 的 x 光吸收近邊結構能譜得知不同鉍摻雜量樣品的吸收邊緣位置出現不連續，在鉍摻雜量 0.23 與 0.27 的地方出現反曲點，此外，鎢氧八面體的晶格場分裂能隨鉍摻雜量的不同亦呈非線性的變化，同樣在鉍摻雜量 0.23 與 0.27 的地方出現反曲點，顯示影響鎢的電子結構主因是由於鎢氧八面體的對稱性改變，且對稱性的變化可以分為三個區段討論。

第三，由延伸 x 光吸收精細結構能譜中得知鎢氧八面體的扭曲在鉍摻雜量 0.23 附近出現變化，鎢氧八面體會從沿 z 方向壓縮轉變為拉伸，另外，我們也發現鎢氧八面體中心鎢原子會沿著 xy 平面及 z 方向出現兩種不同的位移方式。由拉曼散射光譜得知 O-W-O 鍵結的伸

張振動拉曼特徵峰頻率位置、半高寬及權重均在鈷摻雜量 0.23 附近出現不連續的變化，這意味著 O-W-O 鍵長在鈷摻雜量 0.23 的地方出現改變，以及鎢原子的位移現象，這些結果與延伸 x 光吸收精細結構能譜所觀察到的現象是一致的。

第四，鈷鎢青銅礦樣品的超導相變溫度與鈷摻雜量呈非線性的關係，在鈷摻雜量 0.23 的地方超導相變溫度開始降低，在鈷摻雜量 0.25 到 0.27 的區間內超導消失，而在鈷摻雜量 0.3 附近超導溫度再次出現。我們推測影響超導相變溫度的原因為鎢氧八面體的扭曲影響六角通道的結構，導致鈷離子在六角通道內的振動受到影響，進而影響到電子-聲子交互作用，使超導相變溫度出現不連續的變化。

未來我們希望能進行低溫 $W L_3$ -edge 的 x 光吸收能譜實驗及 O K -edge 的 x 光吸收能譜實驗，針對在不同溫度的環境下，鎢氧八面體的扭曲，以及在超導溫度附近，鎢原子以及氧原子的電子結構的變化。

參考文獻

- [1] H. K. Onnes, “The resistance of pure mercury at helium temperatures”, *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden* **12**, 120 (1911).
- [2] Charles P. Poole Jr., Horacio A. Farach, Richard J. Creswick, and Ruslan Prozorov, “Superconductivity”, 2nd ed, Academic Press, 2007.
- [3] Ronald J. Cohn, “Record superconductor at 22.3 K”, *Physics Today* **26**, 17 (1973).
- [4] J. G. Bednorz and K. A. Muller, “Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system”, *Z. Phys. B: Condens. Matter* **64**, 189 (1986).
- [5] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, “Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure”, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987).
- [6] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, “Theory of superconductivity”, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
- [7] Elbio Dagotto, “Correlated electrons in high-temperature superconductors”, *Rev. Mod. Phys.* **66**, 763 (1994).
- [8] J. Orenstein and A. J. Millis, “Advances in the physics of high-temperature superconductivity”, *Science* **288**, 468 (2000).
- [9] Enric Canadell and Myung Hwan. Whangbo, “Conceptual aspects of structure-property correlations and electronic instabilities, with applications to low-dimensional transition-metal oxides”, *Chem. Rev.* **91**, 965 (1991).
- [10] Robert E. Thorne, “Charge density wave conductors”, *Physics Today* **49**, 42 (1996).
- [11] G. Grüner, “The dynamics of charge-density waves”, *Rev. Mod. Phys.* **60**, 1129 (1988).
- [12] Paolo G. Radaelli, “Orbital ordering in transition-metal spinels”, *New J. Phys.* **7**, 53 (2005).
- [13] Takashi Hotta, “Orbital ordering phenomena in d- and f-electron systems”, *Rep. Prog. Phys.* **69**, 2061 (2006).
- [14] Y. Tokura and N. Nagaosa, “Orbital physics in transition-metal oxides”, *Science* **288**, 21 (2000).
- [15] Steven S. Zumdahl and Susan A. Zumdahl, “Chemistry”, 7th ed, Houghton Mifflin, 2007.

- [16] J. Coey, “Magnetism and Magnetic Materials”, Cambridge, 2009.
- [17] John B. Goodenough, “Magnetism and the Chemical Bond”, Wiley, 1963.
- [18] K. L. Ngai and Richard Sliberglitt, “Effect of lattice instability on superconductivity in sodium tungsten bronze”, *Phys. Rev. B* **13**, 1032 (1976).
- [19] L. H. Cadell, R. C. Morris, and W. G. Moulton, “Normal and superconducting properties of K_xWO_3 ”, *Phys. Rev. B* **23**, 2219 (1981).
- [20] R. K. Stanley, R. C. Morris, and W. G. Moulton, “Conduction properties of the hexagonal tungsten bronze, Rb_xWO_3 ”, *Phys. Rev. B* **20**, 1903 (1979).
- [21] M. R. Skokan, W. G. Moulton, and R. C. Morris, “Normal and superconducting properties of Cs_xWO_3 ”, *Phys. Rev. B* **20**, 3670 (1979).
- [22] A. Garg, J. A. Leake, and Z. H. Barber, “Epitaxial growth of WO_3 films on $SrTiO_3$ and sapphire”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33**, 1048 (2000).
- [23] Shinichi Komaba, Naoaki Kumagai, Keiko Kato, and Hitoshi Yashiro, “Hydrothermal synthesis of hexagonal tungsten trioxide from Li_2WO_4 solution and electrochemical lithium intercalation into the oxide”, *Solid State Ionics* **135**, 193 (2000).
- [24] B. Gerand, G. Nowogrocki, and M. Figlarz, “A new tungsten trioxide hydrate, $WO_3 \cdot 1/3H_2O$: preparation, characterization, and crystallographic study”, *J. Solid State Chem.* **38**, 312 (1981).
- [25] B. Gerand, G. Nowogrocki, J. Guenot, and M. Figlarz, “Structure study of a new hexagonal form of tungsten trioxide”, *J. Solid State Chem.* **29**, 429 (1979).
- [26] Alexandru Enesca, Anca Duta, and Joop Schoonman, “Study of photoactivity of tungsten trioxide (WO_3) for water splitting”, *Thin Solid Films* **515**, 6371 (2007).
- [27] Kazuhiko Maeda, “Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments”, *J. Photochem. Photobiol. C* **12**, 237 (2011).
- [28] Furio Corà, Atul Patel, Nicholas M. Harrison, Roberto Dovesi, and C. Richard A. Catlow, “An *ab Initio* Hartree-Fock study of the cubic and tetragonal phases of bulk tungsten trioxide”, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 12174 (1996).
- [29] Andrew D. Walkingshaw, Nicola A. Spaldin, and Emilio Artacho, “Density-functional study of charge doping in WO_3 ”, *Phys. Rev. B* **70**, 165110 (2004).

- [30] Ch. J. Raub, A. R. Sweedler, M. A. Jensen, S. Broadston, and B. T. Matthias, “Superconductivity of sodium tungsten bronze”, *Phys. Rev. Lett.* **13**, 746 (1964).
- [31] R. Sweedler, C. J. Rand, and B. T. Matthias, “Superconductivity of the alkali tungsten bronze”, *Phys. Lett.* **15**, 108 (1965).
- [32] R. Brusetti, P. Haen, and J. Marcus, “Concentration dependence of superconductivity and the order-disorder transition in the hexagonal rubidium tungsten bronze Rb_xWO_3 : Interfacial and bulk properties”, *Phys. Rev. B* **65**, 144528 (2002).
- [33] D. C. Ling, Y. C. Shao, J. W. Chiou, W. F. Pong, S. H. Wu, Y. Y. Chen, and F. Z. Chien, “The effect of local lattice distortion on physical properties of hexagonal rubidium tungsten bronze $\text{Rb}_{0.23}\text{WO}_y$ ”, *J. Phys. : Conf. Ser.* **150**, 052141 (2009).
- [34] M. Sato, B. H. Grier, and G. Shirane, “Evidence of structural phase transitions in superconducting Rb_xWO_3 ”, *Phys. Rev. B* **25**, 510 (1982).
- [35] R. Brusetti, P. Bordet, and J. Bossy, “Superconductivity in the tungsten bronze Rb_xWO_3 ($0.20 \leq x \leq 0.33$) in connection with its structure, electronic density of states, and phonon density of states”, *Phys. Rev. B* **76**, 174511 (2007).
- [36] D. M. Sagar, D. Fausti, S. van Smaalen, and P. H. M. van Loosdrecht, “Raman signatures of charge ordering in $\text{K}_{0.3}\text{WO}_3$ ”, *Phys. Rev. B* **81**, 045124 (2010).
- [37] Kwang-Soon Lee, Dong-Kyun Seo, and Myung-Hwan Whangbo, “Electronic band structure study of the anomalous electrical and superconducting properties of hexagonal alkali tungsten bronzes A_xWO_3 ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)”, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 4043 (1997).
- [38] “Physical property measurement system-hardware manual”, Quantum Design, 2008.
- [39] “Magnetic property measurement system-SQUID VSM user's manual” Quantum Design, 2009.
- [40] D. C. Koningsberger and R. Prins, “X-ray absorption: principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES”, Wiley 1988.
- [41] Dale E. Sayers, Edward A. Stern, and Farrel W. Lytle, “New technique for investigating noncrystalline structures: fourier analysis of the extended x-ray absorption fine structure”, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1024 (1971).
- [42] 王其武、劉文漢著，X射線吸收精細結構及其應用，科學出版社，

民國八十三年五月。

- [43] 王健源、林玄哲、黃界閔編著，X 光吸收近邊緣結構 (XANES) 與延伸 x 光吸收近邊緣細微結構 (EXAFS) 分析法，國立臺灣大學化學系學生書面報告，民國八十九年十二月。
- [44] D. C. Koningsberger, B. L. Mojet, G. E. van Dorssena, and D. E. Ramaker, "XAFS spectroscopy : fundamental principles and data analysis", *Top. Catal.* **10**, 143 (2000).
- [45] Matthew Newville, "Fundamentals of XAFS", University of Chicago Press, 2004.
- [46] J. E. Penner Hahn, "X-ray absorption spectroscopy in coordination chemistry", *Coord. Chem. Rev.* **190**, 1101 (1999).
- [47] 汪建民主編，材料分析，中國材料科學學會，民國八十七年二月。
- [48] 鄧勃、宁永成、劉密新著，儀器分析，清華大學出版社，民國八十年五月，第一版。
- [49] C. S. Barrett and T. B. Massalski, "Structure of Metals, Crystallographic Methods, Principles and Data", 3rd ed, New York, 1966.
- [50] N. D. Zakharov, P. Werner, I. P. Zibrov, V. P. Filonenko, and M. Sundberg, "Intergrowth tungsten bronze structures of Pr_xWO_3 , formed at 50 kbar: an HRTEM study", *J. Solid State Chem.* **147**, 536 (1999).
- [51] C. Grenthe, M. Sundberg, V. P. Filonenko, and I. P. Zibrov, "High-pressure tungsten bronzes, RE_xWO_3 with RE = La and Nd, studied by x-ray diffraction and electron microscopy", *J. Solid State Chem.* **154**, 466 (2000).
- [52] 林建宏，淡江大學物理學系碩士論文，民國一百年一月。
- [53] J. Moscovici, A. Rougier, S. Laruelle, and A. Michalowicz, "Apparent mismatch between extended x-ray absorption fine structure and diffraction structures of crystalline metastable WO_3 phases", *J. Chem. Phys.* **125**, 124505 (2006).
- [54] M. Mączka, J. Hanuza, and A. Majchrowski, "Vibrational properties of

- ferroelectric hexagonal tungsten bronzes $AB_xW_{3-x}O_9$, where $A = K, Rb, Cs$ and $B = Nb, Ta, Zr, Cr$ ”, *J. Raman Spectrosc.* **32**, 929 (2001).
- [55] M. Mączka, J. Hanuza, and A. Waškowska, “Vibrational studies of alkali metal hexatungstates”, *J. Raman Spectrosc.* **34**, 432 (2003).