附件一

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫

□期中進度報告
■ 期末報告

新穎超導與超導機制研究—子計畫四：過度金屬氧化物與硫化物的相變化與調制結構的X-光散射研究

計畫類別：□個別型計畫　■ 整合型計畫
計畫編號：NSC　99 － 2112 － M － 032　－　005 － MY3
執行期間：　99 年 8 月　1 日至　102 年 7 月 31　日

執行機構及系所：淡江大學物理系

計畫主持人：杜昭宏
共同主持人：
計畫參與人員：姚昌宏，李書翰，賴彥仲，黃啓良，吳沛芳，王律云，簡明紀，張志維，歐顓豪，陳榮富，林思寧，張令群，鄭智謙，林意軒，鄭嵩樺，黃振維

本計畫除繳交成果報告外，另含下列出國報告，共 ___ 份：
□移地研究心得報告
■出席國際學術會議心得報告
□國際合作研究計畫國外研究報告

處理方式：除列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢
□涉及專利或其他智慧財產權，□一年□二年後可公開查詢

中　華　民　國　102　年　4　月　19　日

附件二

國科會補助專題研究計畫成果報告自評表

請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況、研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）、是否適合在學術期刊發表或申請專利、主要發現或其他有關價值等，作一綜合評估。

1. 請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況作一綜合評估

■ 達成目標

□ 未達成目標（請說明，以 100 字為限）

□ 實驗失敗

□ 因故實驗中斷

□ 其他原因

說明：

2. 研究成果在學術期刊發表或申請專利等情形：

論文：■已發表 □未發表之文稿 ■撰寫中 □無

專利：□已獲得 □申請中 □無

技轉：□已技轉 □洽談中 □無

其他：（以 100 字為限）

3. 請依學術成就、技術創新、社會影響等方面，評估研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）（以 500 字為限）

本計劃的主要成果有兩方面：

一：我們在同步輻射研究中心的光束線ＢＬ07 架設完成國內第一座硬Ｘ-光散射實驗站，主要可用於研究材料的電子與磁的調制結構（charge and spin modulations）及磁性薄膜的界面與表面結構。此設施除了是達成本計劃的主要核心設備外，也可幫助國內在Ｘ-光散射實驗研究領域的推廣。

二:具有巨磁阻特性及多鐵性的鐵機氧化物的單晶成長及研究。使用浮動區式高溫盧(Floating zone furnace)我們成功的長成高品質的巨磁阻材料的單晶 $SrFeO_{3-\delta}$ (5×5×60 mm^3)。使用 X-光共振散射實驗，我們證明了巨磁阻特性是由於電子自旋及電荷的有序排列結構(spin and charge ordering)，及晶格形變(lattice distortion)所產生的強關聯耦合作用的結果。另外，我們也成功的合成具有高轉變溫度的多鐵性鐵基氧化物單晶 $YBaCuFeO_5$ (T_N~230 K)，儘管目前單晶樣品的尺寸還不適合 X-光散射實驗使用，但從磁性量測中，也已觀察到與多晶或粉末樣品不一樣的傳輸行為。此部分的工作還在進行中。此計畫的研究成果將可幫助我們多了解強關聯氧化物系統中的巨磁阻特性或是鐵電特性與電子自旋及電荷的有序排列結構的關聯性。

三：使用小角度Ｘ－光繞射及反射率，及高解析度Ｘ－光繞射，此計劃也研究了薄膜樣品的結構特性．

計畫中文摘要

過渡金屬氧化物與硫化物的相變化與調制結構的 X-光散射研究

此計畫主要是計畫使用 X-光散射來探討過度金屬氧化物及硫化物中由電荷或電子自旋所產生的調制結構(modulated structure)和傳輸行為的關聯性。除了研究單晶樣品外，我們也計畫使用 X 光掠角繞射(glancing incident x-ray diffraction)及 X-光散射來探討氧化物多層薄膜樣品由於相變化而在界面和表面所產生之改變。

在過渡金屬氧化物中由於電荷、電子自旋、電子軌道、及晶格之間的作用力可產生一豐富且複雜的相圖，也導致了很多異常的物理傳輸行為的發現；如高溫超導、或龐磁阻效應。為了要進一步了解此類化合物的異常物理行為，我們計畫研究以鐵為基底的氧化物 $SrFeO_3$。在 $SrFeO_3$ 中 Fe^{4+}具有跟錳氧化物中的 Mn^{3+}等電子態(isoelectronic state)，且 $SrFeO_3$ 具有一簡單的正立方體結構，也沒有 Jahn-Teller 效應的產生，所以此系統可用以探討由氧缺陷所造成的原子結構、電子結構、磁結構與傳輸行為之間的關聯性。此計畫所需的單晶樣品將在台大凝態中心周方正教授的實驗室成長製做，及量測電性與磁性，並利用共振 X-光散射來探討由氧缺陷所造成的晶格形變、電荷及電子自旋所形成的有序結構，傳輸行為間的關聯性。

本計畫想要研究的第二個材料為層狀的金屬硫化物 TaS_2。TaS_2 在 78K 時會有一個電荷密度波(charge density wave, CDW)的相變化，並在 0.8K 時轉變為超導體，而形成一個超導與電荷密度波共存的態。這與一般所認知的超導態與 CDW 不可供存是相違背的。最近的研究甚至發現在此層狀的硫化物中參雜少許的過度金屬(Ni, Cu, Fe)，可提升超導的轉換溫度至 4K，而且電荷密度波依然存在。這些的異常現象正吸引著研究學者在探討電荷密度波與超導態的交互作用。本計畫是要使用 X-光的共振散射及吸收光譜來研究這些參雜對電荷密度波的影響，進而探討 CDW 跟超導態的關聯性。

除了以上所提的單晶樣品的研究外，本計畫也將研究多層膜樣品的表面與介面結構。一般來說，新穎材料(如高溫超導及龐磁阻材料)的塊材(bulk)的物理特性及傳輸行為已被廣為研究，也被了解的比較多些。但當這些材料被製作成薄膜時，往往由於存在於膜與基底之間的應力，而導致膜的傳輸行為與塊材有所差異。尤其當不同特性的塊材(如龐磁阻材料+超導體、或多鐵性材料+超導體)被製作成多層膜時，往往也可導致與塊材完全不同的物理特性及傳輸行為。已知存在於膜之間的介面結構、與膜與膜之間的交互作用，對多層膜的傳輸行為扮演很重要的角色。由於同步輻射光源的高解析度與能量可調性，本計畫也將使用 X-光的掠角繞射、及 X-光散射來研究此類多層膜樣品在低溫下由膜本身的相變化所導致的多層膜之間的應力效應與介面結構。

關鍵詞: X-光散射、X 光掠角繞射、氧化物 、電荷密度波、調制結構、層膜應力、介面結構、相變化

Keywords: X-ray Scattering, Grazing Incidence X-Ray Diffraction, Oxides, charge density waves, modulation, strain, interface, phase transition

計畫英文摘要

Study of the phase transition and modulation in transition metal oxide and sulfide using x-ray scattering

This proposal aims to investigate the modulated structures caused by the charges and spins in $SrFeO_{3-\delta}$ and R_xTaS_2 (R= Fe, Cu, Ni, Na) using mainly resonant and nonresonant x-ray scattering, and further study their correlation with the unusual transport behavior. In addition, we will also study the structural information of surface and interface of multilayered films using x-ray reflectivity, glancing incident x-ray diffraction.

It has been known that interactions, in transition metal oxides, between the different degrees of freedom of charge, spin, orbital and lattice produce a complicated phase diagram and result in many unusual physical properties, such as the high-Tc superconductivity and colossal magnetoresistivity (CMR). For instance, the interplay between the charge disproportionation and spins results in the phase separation between charged-ordered insulating state and charge-disordered metallic state, and play an important role in driving the CMR effect as observed in manganites. Lots of experiments have revealed many unusual physical properties closely relating to interactions between the different degrees of freedom, but puzzles remain. In order to improve our understanding of these unusual physical properties, it is interesting to consider the iron (IV) based oxide, $SrFeO_3$, because the Fe^{4+} ion is isoelectronic with the Mn^{3+} ion, and exhibits a cubic perovskite structure at all temperatures without any evidence of a Jahn-Teller effect. By controlling the oxygen deficiencies, $SrFeO_{3-\delta}$ produces a rich phase diagram including the structural transition, charge ordering, and magnetic phase transition. Therefore, we plan to study the correlations between the unusual transport behavior caused by the formation of charge ordering, spin ordering and lattice distortion using resonant/nonresonant x-ray scattering, and conductivity and magnetization measurements.

The second objective of this proposal is to study the correlation between the superconductivity and charge-density wave (CDW) in the layered transition metal dichalcogenides, such as $TiSe_2$ or TaS_2 using resonant x-ray scattering. 2H-TaS_2 undergoes a CDW transition at ~78 K and superconducting transition at 0.8 K. It has been observed that the intercalation of 3d transition metal can increase the superconducting transition temperature upto ~4 K. As synchrotron x-rays possess the merits of energy turnability and high spatial resolution and with the availability of high quality single crystals of R_xTaS_2 (R= Fe, Ni, Cu), we intend to study the doping effect in the electronic structure of CDWs using resonant x-ray scattering and absorption spectroscopy.

In addition to the study of single crystals proposed above, we also intend to study the surface and interface structures of multilayered films. It has been known that the strain or size effects play an important role in the transport behavior of films. For instance, the multilayered films A/B/C (A=$YBa_2Cu_3O_7$, B=$Nd_{2-x}Sr_xMnO_4$, C=$SrTiO_3$) have been observed to show the very different transport behavior, and this is caused by the coupling between the layers and the strains existing in the films. As synchrotron x-rays have the merits in high resolution and energy turnability, we plan to investigate the strain effect and the interface structure of the multilayered films using x-ray reflectivity and high resolution x-ray scattering.

研究計畫成果內容：

一：前言

研究在強關聯電子系統(如超導體，多鐵性及龐磁阻材料等)的晶體空間中由不同自由度(電荷，電子自旋，電子軌道，晶格)所產生的交互作用是了解功能性材料的物理特性重要且必須的基礎科學研究．這些研究可幫助瞭解功能性材料的電性與磁性的作用機制，也有助於功能性材料的應用研究及開發更多新穎的功能性材料．

二：研究目的

本計劃的主要目的共振與非共振X-光散射來研究強關聯電子系統中由電荷，電子自旋，及電子軌道的有序排列所形成的調制結構，及調制結構與晶格之間所產生的交互作用，並進而探討此交互作用與電性及磁性之間的關聯性．使用同步輻射光源來從事X-光散射研究除了有高輝度光子束的優點外，還有諸多的好處，如可探究整個塊材的物理特性，可針對材料中的個別元素來作探討，有很高的空間及能量解析度，可調整及分析入射光及散射光的極化向量，及僅須很小的單晶樣品（因為大且高品質的單晶樣品很難取得）．所以此計劃挑選了底下幾個系統來作為研究課題：

1: Study of the lattice distortion, charge ordering and magnetic structure in $SrFeO_{3-\delta}$

2: Charge density wave in R_xTaS_2 (R= Cu, Ni, Fe)

3: Study of the electronic structure of charge stripes in $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ using resonant soft x-ray scattering

4: Strain effect and interface structures of multilayered transition metal oxide films

三：研究方法

本實驗使用的研究方法主要是透過X－光共振散射來研究在強關聯電子系統中的電荷(charge)及電子自旋(spin)所形成的調制結構(modulated structure)，並進而探討調制結構與異常的傳輸行為間的關聯性．除了使用X－光散射外，我們也使用 PPMS 來量測樣品的電性與磁性．X-光散射的理論簡述如下：

在一個散射過程中，當單一波長的 x 光(monochromatic x-rays)，有特定的波向量($\boldsymbol{k}$)，能量($\boldsymbol{E_a}$)及極化向量($\boldsymbol{P_1}$)，與一樣品作用時會產生一散射光，此一散射光的波向量($\boldsymbol{k'}$)，能量($\boldsymbol{E'_a}$)及極化向量($\boldsymbol{P'_1}$)與樣品的電子結構有關．此一過程的波向量及能量的轉換量(wave-vector and energy transfer)可表示為 $\hbar\vec{Q}=\hbar(\vec{k}'-\vec{k})$ 及 $\hbar\omega=\hbar(E_c-E_a)$，且可以一動態結構因子(dynamic structure factor) S($\boldsymbol{k}$, $\boldsymbol{\omega}$)示之．若是彈性散射，此結構因子可簡化為 $S(\boldsymbol{Q},\boldsymbol{0})$．實驗上，只要量測繞射峰(reflections)的波形對Q值或是溫度的變化便可得知與樣品結構相關的訊息，如相變化， 原子及或是電子密度間的關聯函數．

近年來，由於高輝度同步輻射光源的問世，及實驗技術的創新(如 Magnetic X-ray Scattering)，使用X-光來研究磁性材料的磁結構，也變得可行了．對由電子自旋所形成的有序結構，其非共振散射因子(non-resonant scattering amplitude)可寫成：

$$f_n^{nonres}(Q)=-i\frac{\hbar\omega}{mc^2}\left[\frac{1}{2}L_n(Q)\cdot A+S_n(Q)\cdot B\right] \qquad (1)$$

$\boldsymbol{L}_n(\boldsymbol{Q})$及 $\boldsymbol{S}_n(\boldsymbol{Q})$分別是代表樣品中第 n 個原子的電子自旋及電子軌道的磁化密度的傅立葉轉換(Fourier transforms of the orbital and spin magnetization densities)．$\boldsymbol{A}$ 與 $\boldsymbol{B}$ 則是與散射相關的極化向量，此二向量不相等且有不同的波向量關係．此差異性，也使得X-光磁散射可以把磁性結構中相關的 $\boldsymbol{L}$ 及 $\boldsymbol{S}$ 兩個物理量鑒別出來．

本研究計劃使用到的另一個實驗技術是共振X-光散射(Resonant X-ray Scattering)．對共振X-光散射，其散射因子可表示為：

$$f_n^{res}(k,k',\hbar\omega) = -\frac{1}{m}\sum_c\left(\frac{E_a-E_c}{\hbar\omega}\right)\frac{\langle a|O_\lambda(k)|c\rangle\langle c|O^*_{\lambda'}(k')|a\rangle}{E_a-E_c-\hbar\omega} + \frac{1}{m}\sum_c\left(\frac{E_a-E_c}{\hbar\omega}\right)\frac{\langle a|O^*_{\lambda'}(k')|c\rangle\langle c|O_\lambda(k)|a\rangle}{E_a-E_c-\hbar\omega-i\frac{\Gamma}{2}} \qquad (2)$$

E_a; $|a\rangle$ and E_c; $|c\rangle$ 是所探討系統中的電子初態及中間態的能量及波函數; Γ 是中間態的 inverse lifetime; k 及 k' 分別是入射光及散射光的波向量; m 為電子的靜止質量. 操作因子 $\boldsymbol{O}_\lambda(k)$ 可表示為 $O_\lambda(k)=\sum_i e^{ik\cdot r_i}(P_i\hat{\varepsilon}_\lambda - i\hbar\hat{\varepsilon}_\lambda(k\times S_i))$, λ及λ′用以分別表示入射光及散射光的極化$\varepsilon_\lambda$及$\varepsilon'_\lambda$; $\mathbf{P}_i$ and $\mathbf{S}_i$ 為第 i 個電子的動量及電子自旋(momentum and spin). 實驗上，會把入射光的能量調至與系統中元素的吸收邊緣能量相當，$\boldsymbol{\hbar\omega} = E_c - E_a$，從式(2)中可知，此過程可導致此一特定繞射峰強度的增加，且散射過程也與入射光與散射光的極化向量有關，所以藉由分析散射光的強度及極化向量就可得知系統中的詳細磁結構．

除了研究單晶樣品的調制結構外，本計劃也使用小角度的X－光反射率即高解析度的X－光繞射來研究薄膜樣品的界面與表面的結構．當X－光以貼近樣品表面的角度入射至樣品，會由於樣品表面的粗糙度及界面的密度差異而產生建設性或破壞性的干涉作用，並進而產生一有波浪狀的反射率曲線，藉由分析這些曲線，將可得到與薄膜樣品相關的密度及膜厚的訊息，也可知道薄膜表面及界面的相關數據．

四：結果與討論

在過去幾年的研究上的成果可分為以下三部分：

一：同步輻射X-光實驗站(BL07)的設立

共振X-光散射及散射光的極化分析已知是研究材料的原子，電子，與磁結構的利器，它不僅可提供電子在能量空間的轉換能譜(energy transfer)，也提供了在晶體空間中的向量轉換訊息(wave-vector transfer)．但在幾年前，在同步輻射研究中心的硬X-光光束線上，並無相關的實驗站以供從事此類的研究工作．所以在此計劃的初期，透過國科會及同步輻射研究中心的資助，我們在中心的光束線 BL07 上架設完成國內第一座硬X-光散射實驗站，主要可用於研究材料的電荷與電子自旋的調制結構（charge and spin modulations）及磁性

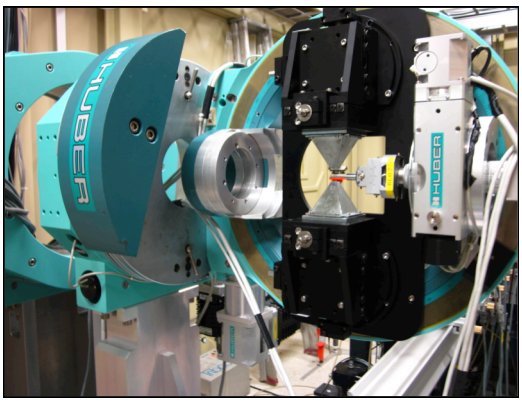

Fig. 1: BL07 的 8 環繞射儀及磁鐵組。

薄膜的界面與表面結構。此繞射儀除了可供作相關的低溫實驗外，也可架設一極化分析儀（polarization analyzer）來解析從樣品來的散射光的極化方向．除了完成此 8 環繞射儀的架設及相關軟硬體測試外，我們也在此 8 環繞射儀上架設了一小型磁場以供磁性薄膜材料的研究，如圖一。此磁場在 5mm 的間距時（此間距可調），可提供一個接近 1 T 的磁場強度。利用此磁場裝置，我們研究了一磁性薄膜系統（Pd/Fe/FeSi/Si，台師大物理系林文欽教授提供之樣品），發現在外加一平行場時，此薄膜的界面結構由於磁場的關係可變得更有序，而且粗造度也變好了。這些界面結構的訊息往往是一般磁性薄膜研究中，較難以傳統方式獲得的。我們證明以此裝置可以讓我們獲得更多的薄膜樣品中的界面結構訊息。此設施除了是達成本計劃的主要核心設備外，也可幫助國內在X-光散射實驗研究領域的推廣。

二：電荷(charge)及電子自旋(spin)有序排列的研究

1: Study of electronic liquid phase in $La_{5/3}Sr_{1/3}NiO_4$

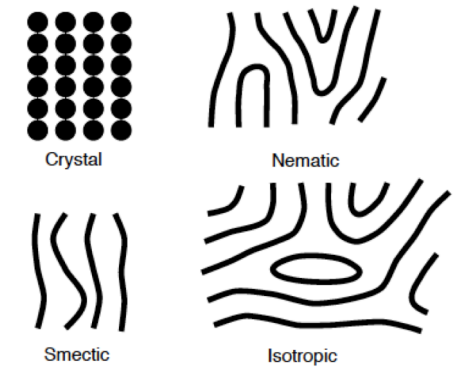

Fig. 2: Schematic view of the local stripe order in the various phases. [1]

自從高溫超導體，龐磁阻(colossal magnetoresistance, CMR)，及多鐵性（multiferroics）等功能性材料被發現以來，科學家已知在晶體空間中不同自由度的交互作用，如電荷，電子自旋，電子軌道，及晶格，扮演很重要的角色．這些交互作用也會造成晶體中的關聯性電子相互影響，進而產生類似於液晶(liquid crystal)的電子流體(electronic fluids)．考慮電子間的徑向擾動，Kivelson 等人也提出了所謂電子液晶體(electronic liquid crystal)的相存在於強關聯電子系統中，如圖二 [1]. 實驗上，在高溫超導的相關系統中，如 Nickelates ($La_{2-x}Sr_xNiO_4$) 及 Ferropnictides (LaFeAsO)，科學家都發現了各方異相性(anisotropic)的傳輸行為，進而提出了向列性(nematic)的電荷及電子自旋態的存在．使用X-光散射在研究高溫超導相關材料 $La_{1.67}Sr_{0.33}NiO_4$ 的電荷調制結構(charge modulation)，我們觀察到了電荷條狀結構的關聯長度(correlation length)在晶體中也呈現了各方異相性(anisotropic)的行為，如圖三所示．此結果証明了電荷調制結構是以電子液晶態存在於晶體中．我們也量測到電荷調制結構的關聯長度沿著 c-軸在其轉換溫度附近呈現異常的有序－無序的轉變行為(order–disorder transition)．此異常行為就像是某些液晶系統中的反向溶解現像(inverse melting)．為了進一步瞭解此一行為，我們也利用軟X-光的共振繞射量測電子自旋的條狀結構．在 Ni 的 L_3 的吸收邊緣上，我們觀察到電子自旋的調制結構有很強的共振現象．圖四顯示了電子自旋及電荷調制結構的關聯長度對溫度的變化．比較兩者的關係，我們認為電荷的反向溶解現像跟電子自旋結構的形成有很大的關係．這是第一次被發現到在電子液晶態中也存在著反相溶解現像．此研究的實驗及結果報告已大致完成，目前正透過與高英哲教授（台大物理系）的合作，試著以 Monte Carlo 的理論計算建構一理論模型來解釋此實驗結果． 待此理論模型建構完成，此研究成果將投寄期刊發表．

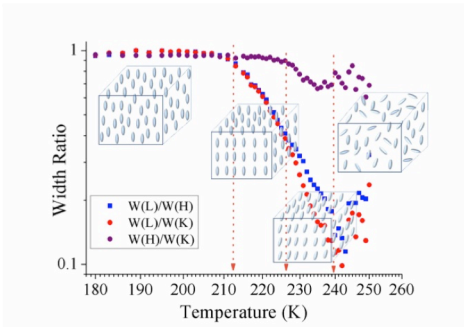

Fig. 3: Charge stripes behave like liquid-crystal; electronic liquid-crystal. It undergoes transitions from Isotropic state → Smectic-C phase → Smectic-A phase → Nematic phase as temperature decreased from above the transition temperature.

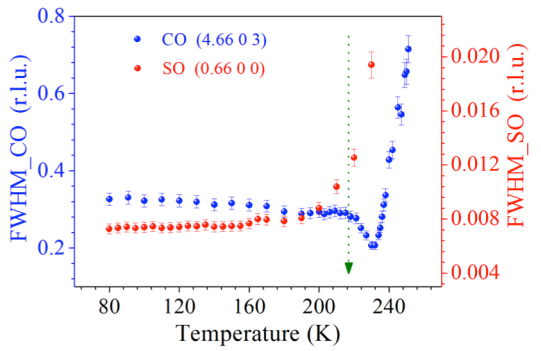

Fig. 4: Evolution of the peak widths (FWHM) of charge and spin stripes as a function of temperature. The spin ordering reflection (0.66 0 0) was observed by resonant soft x-ray scattering at Ni L_3 edge, and the charge ordering was observed by the used of hard x-ray scattering.

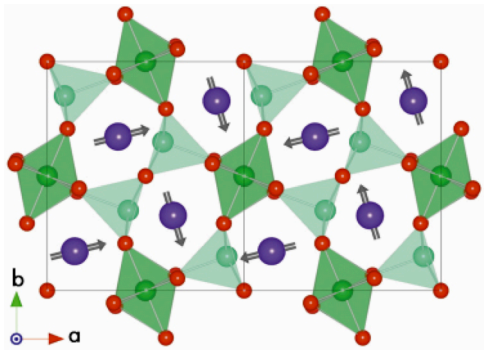

Fig. 5: The refined terbium magnetic structure of $TbMn_2O_5$ at 25 K. Terbium ions are shown in purple, oxygen in red and Mn^{4+} and Mn^{3+} in dark and light green octahedral and square-based pyramid oxygen co-ordinations, respectively. [2]

2: Resonant x-ray scattering and full polarization analysis of magnetic structure in $TbMn_2O_5$

近年來同時俱有磁電現像的多鐵性材料一直是材料科學研究中主要的研究課題，尤其是單一晶體材料中的磁與電的耦合更是凝態物理學中主要的研究領域之一。透過與 Prof. Peter Hatton(Durham University, UK)的合作(因目前台灣無此相關設備可從事此類研究)，使用 X-光共振散射及全極化分析技術（resonant x-ray scattering with the full polarization analysis）在研究 type-II 的多鐵性材料 $TbMn_2O_5$ 中，我們發現 Tb 的磁矩方向跟 Mn^{4+}及 Mn^{3+}的多面體結構有有很大的關係，配合理論計算我們可得知 Tb 在低溫下的磁結構(如圖五)[2]。另外使用 X-光共振散射及外加磁場，我們也觀察到 Tb 的磁結構具有核雙極(dipole)及核四極(quadrupole)的共振訊號，此二共振訊號跟 Tb 的 5*d* 及 4*f* 的電子組態有關，且核四極的共振訊號在外加 2T 的磁場下會減弱，這也証明了在外加磁場下的電極化反轉跟 Tb 的 4*f* 的電子組態有關 [如圖六]。此結果已發表在 Phys. Rev. B78, 104407 (2008); Phys. Rev. B 83, 054438, (2011).

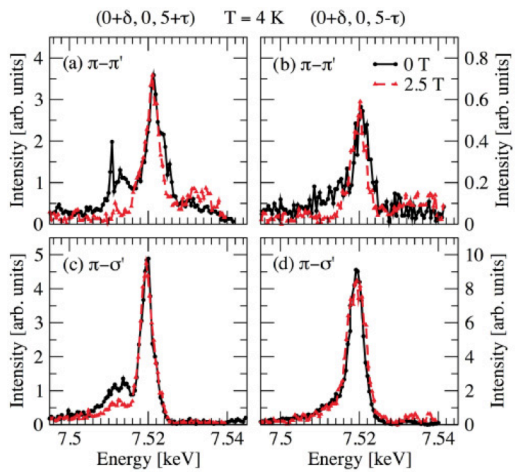

Fig. 6: Scans of the scattered intensity as a function of incident x-ray energy through the terbium L_{III} edge of (a, c) the (0 + δ,0,5 + τ) and (b, d), the (0 + δ,0,5 − τ) reflections, measured in the π _ and σ _ polarization channels, respectively. Scans were performed at 4 K, in zero applied magnetic field [(black) circles] and 2.5 T [(red) triangles].

3: Study of the spin dynamics and charge disproportional distortion in $SrFeO_{3-\delta}$

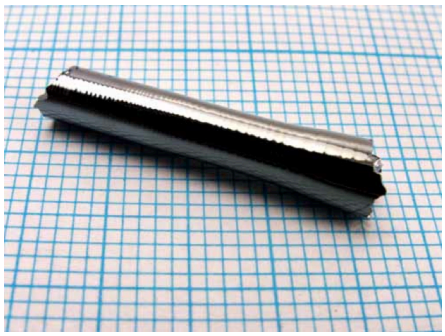

Fig. 7: $SrFeO_{3-\delta}$ single crystal.

在巨磁阻材料的研究上，我們主要是探討由於電荷分離形變（charge disproportionation distortion）與電子自旋結構(spin ordering)與磁阻效應的關聯性．多數的巨磁阻或是龐磁阻材料均俱有鈣鈦礦結構（perovskite oxides, ABO_3, B 為過渡金屬元素），其中過渡金屬元素 B 的價電子態往往會隨著 A 元素的種類或是氧在晶體中的缺陷而改變，也因此改變了材料的傳輸行為．鐵基氧化物 $SrFeO_{3-\delta}$（SFO）為一典型的例子．在沒有氧缺陷的情況下，SFO 中的鐵原子俱有+4 價的電子組態，且其在低溫下俱有螺旋狀(chiral)的非調制反鐵磁結構(incommensurate antiferromagnetic)，隨著氧含量的減少，鐵的電子組態也跟著改變而形成所謂的電荷分離形變，磁結構與傳輸行為也跟著改變了，最大的巨磁阻效應產生在氧含量約為 2.85 的相($SrFeO_{2.85}$)． 當電荷分離形變產生時，也往往伴隨著電荷有序結(charge ordering)構的形成．X-光共振散射正適合研究固態材料中的長程有序的調制結構(long- range ordered modulated structure)與晶格形變(lattice distortion)．此計劃主要透過與台大凝態中心的周方正教授合作來成長實驗所需的 SFO 單晶（目前我有兩個博士班學生在周教授實驗室負責所需單晶的成長）．使用懸浮式長晶法(Floating zone furnace)，我們已成功長成兩種俱有不同氧含量的單晶如圖 7．藉由磁化率及電性的量測，我們推測此兩種樣品的氧含量分別約為 2.81 及 2.75 ($SrFeO_{3-\delta}$，δ~0.19 及 0.25)．首先我們在同步輻射研究中心的光束線實驗站 BL07 上使用硬 X-光(10 keV)的非共振散射來研究調制結構(modulated structure)存在的可能性。在低溫下(20 K)，我們沿著樣品的 c-軸做掃描，發現在特定的位置上出現一連串微弱的繞射峰，如圖 7。進一步對其中的繞射峰(0 0 3.37)作變溫量測，發現此調制結構俱有的轉變溫度約為 110 K。這似乎說明了此調製結構的生成跟在 110K 發現的非線性傳導行為有關。此調制結構應該是由不同的價電子數的鐵原子(Fe^{4+}及 Fe^{3+})所形成的電荷有序排列的結構(charge ordering)．由於鐵是具有 3d 電子組態的過渡金屬，所以使用軟 X-光更適合研究由不同的價電子數的鐵原子(Fe^{4+}及 Fe^{3+})所形成的電荷有序排列結構的電子結構，我們也在軟 X-光的光束線實驗站 05B3 從事共振散射實驗。如圖 9 所示，我們以 713 eV 的入射光能量，剛好符合鐵的 L3 吸收邊緣的能量，在(0 0 0.5)的位置上發現一繞射峰。此繞射峰跟入射光的能量有很大的關係，而且也俱有溫度效應。進一步的分析，此繞射峰的生成溫度約為 65 K，也符合磁性量測的反鐵磁相(antiferromagnetic state)的轉換溫度。所以這證明了此一繞射峰是由鐵的反鐵磁相所形成的磁結構所產生的。除了發現由電荷及電子自旋所形成的有序排列結構外，我們也觀察到此磁結構的產生也導致了晶格形變（lattice distortion）。使用 X-光共振散射實驗，我們證明了巨磁阻特性是由於電子自旋及電荷的有序排列結構(spin and charge ordering)，及晶格形變(lattice distortion)所產生的強關聯耦合作用的結果。此部分的結果已投稿至 PRL 期刊。

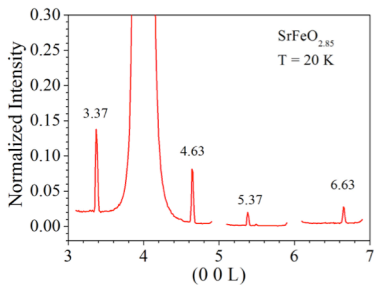

Fig. 8: Linear scan through the c-axis of a single crystal $SrFeO_{3-\delta}$ with x-ray energy of 10 keV. It is clear to see a series of weak reflections at positions of (0 0 L±q), L=old and q~0.37.

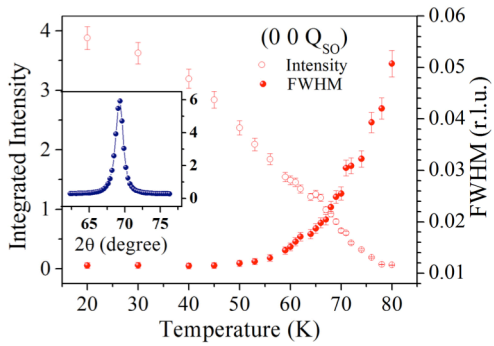

Fig. 9: Temperature dependence of the integrated and peak width (FWHM) of the spin ordering (0 0 Q_{SO}), Q_{SO} = 0.5.

4: Study of modulated structure and ferromagnetic insulating state in a nine-layer $BaRuO_3$

層狀結構的釕氧化物(Ruthenate oxides)也是一個非常有趣的系統．在此類的氧化物中，由於釕的 4d 與氧的 2p 軌域會因釕所處環境的改變，而有不同強度的交互作用，再加上晶格形變的產生，而使得釕氧化物可產生一複雜的相圖，也是一個研究具有 4d 軌域磁學的模型系統．鋇釕氧($BaRuO_3$)在溫度大約等於 90 K 時會產生金屬–絕緣體的相變化，此變化被推測是由於電荷密度波(charge density wave, CDW)的形成，進而在費米面(Fermi level)上打開一個能帶(gap)，且在 50 K 時，沿著 c–軸會有一弱的順磁相變化．結合了電性量測，磁性量測，及高解析度的X-光散射，我們證實了在 90K 時所產生的金屬–絕緣體的相變化確實是由於調制結構的產生所引起的，如圖 10(a)，10(c)及 10(d)．在約 50 K 時，我們也觀察到了由於晶格形變(lattice distortion)所引起的電荷密度波的 order–disorder 的變化．此結果已發表在 J. Phys.: Condens. Matter 22, 36003, (2010)．

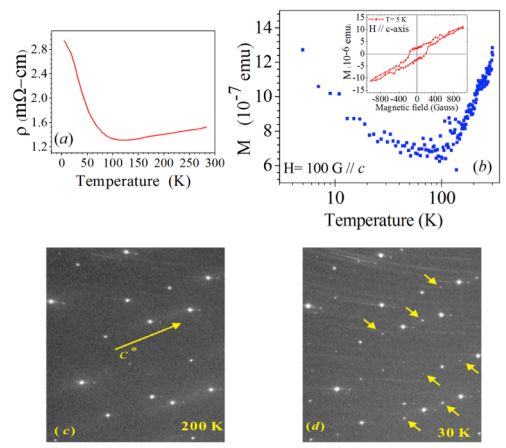

Fig. 10: *ρ(T)*, *M(T)*, and diffraction images of $BaRuO_3$. (a) Resistivity measurement shows a metal-insulator transition with a transition temperature of about 90 K. (b) The magnetization measurement with a field of 100 G along the *c*-axis shows a week ferromagnetic transition at low temperatures. The inset displays the magnetic hysteresis curve at 5 K, confirming the existence of the ferromagnetic state. Diffraction images were taken at (c) T = 200 K and (d) at T = 30 K, respectively. The yellow arrows indicate the *c**-axis in (c) and some of the satellites in (d).

5: Study of charge density wave (CDW) in Cu doped transition metal dichalcogenises

這部分的研究主要是探討在過渡金屬硫族化合物(**transition metal dichalcogenises**) 1*T*-$TiSe_2$ 在不同的成長溫度下所造成的不同傳輸行為與電荷密度波的關聯性．1*T*-$TiSe_2$ 在室溫下為一半金屬(semimetal)，在約 185 K 時會產二階(second order)的相變化，此相變化已知是由於電荷密度波(CDW)所產生的．最近我們發現此系統在低溫下的傳輸行為會隨著不同的退火溫度（anneal temperature）而產生線性的變化．從 EPMA 的分析中得知，Se 的含量會隨著退火溫度的增加而減少．使用高解析度的X-光散射，目前我們已完成了兩個不同退火溫度的樣品，也發現 CDW 的相轉變溫度是不同的，如圖十一．我們預計在量測兩個不同退火溫度的樣品就可完成此部分的研究．這部分的研究接著就要探討在參雜少量的銅原子時，傳輸行為跟電荷密度波(CDW)的關聯性．

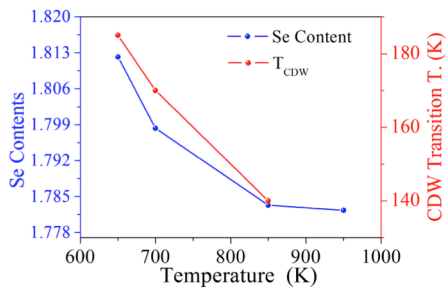

Fig. 11: Se contents and CDW transition temperature v.s. different anneal temperature for 1T-$TiSe_2$.

除了以上所述的研究工作外，透過合作我們也使用同步輻射及實驗室光源研究了不同材料的晶體結構，如 ZnO，Cu_2ZnSiS_4，及 $Cu_2ZnSiSe_4$ 等材料．這些結果也都已發表在不錯的期刊上．

三：薄膜樣品的研究

使用掠角繞射(Grazing Incidence X-Ray Diffraction, GIXRD)，我們也和台大陳俊維教授合作量測聚合物(P3HT/PCBM)太陽能電池在外加電場的退火條件下的結構變化．我們發現在外加電場處理下的薄膜俱有較好的橫向結構，如圖 12，且有較高的光電轉換效率．此部分的結果已發表在 Energy & Environmental Science, 4, 2134, (2011)，及 Journal of Physical Chemistry C, 116, 25081, (2012)．

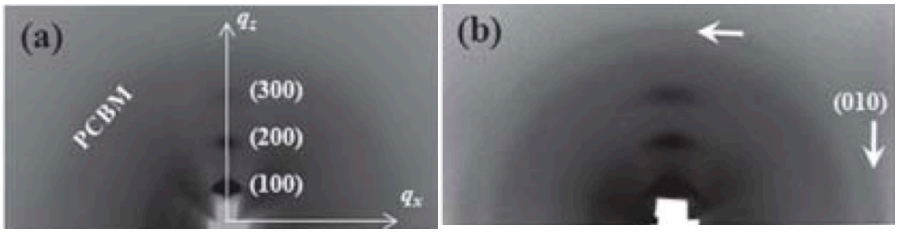

Fig. 12: 2D GIXRD images of P3HT/PCBM films fabricated by (a) solvent-only annealing, (b) electric field-assisted annealing.

使用小角度 X-光反射率（X-ray Reflectivity）及高解析度 X-光繞射實驗，(如圖 13 及 14)，我們也分析了龐磁阻薄膜樣品(CMR, Colossal Magnetoresistance)$Nd_{1-x}Ca_xMnO_4$ 成長在 Si 基板上的結構應力．綜合兩種技術，我們也証明了在薄膜的成長過程中，不可避免地在膜及基板中均會形成一非晶相的擴散層．此部分結果已投稿至 J. of Crystal Growth 期刊．

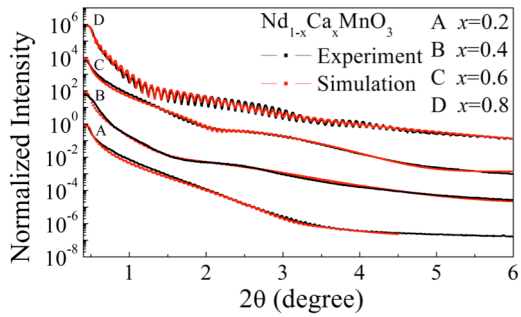

Fig. 13: The reflectivity curves and the simulations for films of $Nd_{1-x}Ca_xMnO_3$ with x=0.2, 0.4, 0.6, AND 0.8. The simulations are adopted a three layers model; top layer/film/interfacial layer/substrate.

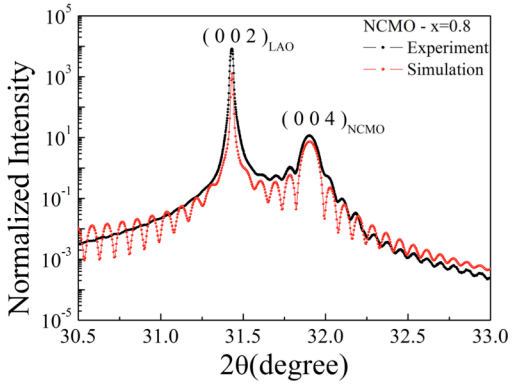

Fig. 14: The curves show the simulation (red line) and diffraction (black line) spectra for the film NCMO-x (x=0.8). It is clear to see fringes resulted from the constructive interference between the layers, and the best fits give rise to a thickness of 74.56 nm for the film.

目前還在進行中的另一個有趣的研究課題是探究磁性薄膜在外加場下薄膜的結構，及其界面與表面的結構變化．磁性薄膜不管在基礎科學的研究或是產業應用上，一直是很重要的領域．在應用上，磁性薄膜往往需要外加一小磁場來磁化薄膜，以量測其傳輸行為．但在此過程中，薄膜本身及其與基板之界面，由於外加場的因素，往往也會產生變化，但此變化很難以一般的量測技術得知．如前所述，為了進行此方面的研究，我們在同步輻射研究中心的光束線 07A 上架設了一可調式（手動）的磁場，從事一系列鐵的磁性薄膜研究．如圖 15 所示，使用 X-光反射率(XRR)研究在一鐵薄膜樣品[先在 Si 基板上

成長一鐵薄膜，然後再鍍上一層保護層(Pd)]上，我們發現在未加磁場時，在鐵膜的上下方均會形成一含鐵的擴散層，此擴散層及鐵膜的厚度均會隨著場的增加而改變，但擴散層加鐵膜的總厚度依然不變(如圖 16)．這證明了鐵膜的磁性 domains 的排列會受磁場的影響．由於此類磁性薄膜的臨界場約在 1000 Oe 左右，為了進一步研究此臨界行為，我們計劃以電磁鐵製做一可微調的磁場．

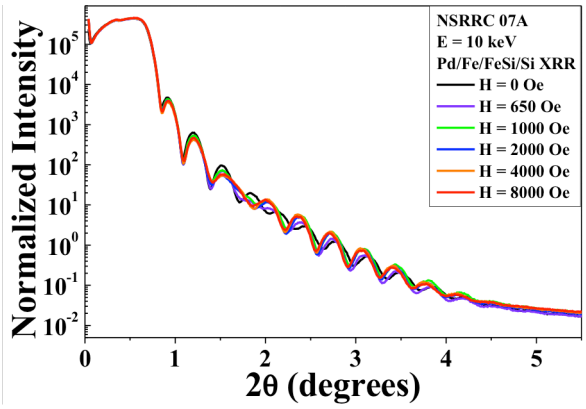

Fig. 15: XRR curves taken on an Iron film (Pd/Fe/FeSi/Si) as a function of applied field. The periodicity of the film is modified by the fields.

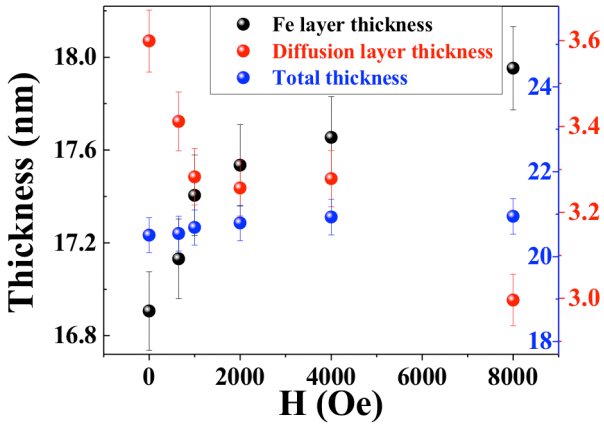

Fig. 16: After the analyses of the XRR curves, the thickness of the iron-film and the diffusion layers can be extracted the best fits.

References:

1: S. A. Kivelson, E. Fradkin, and V. J. Emery, Electronic liquid-crystal phases of a doped Mott insulator, Nature 393, 550, (1998)]

2: R. D. Johnson, *et al.*, Determination of magnetic order of the rare-earth ions in multiferroic $TbMn_2O_5$, PRB 78, 104407, (2008)

附件五

國科會補助專題研究計畫出席國際學術會議心得報告

日期：___年___月___日

計畫編號	NSC　　－　　－　　－　　－　　－		
計畫名稱			
出國人員 姓名		服務機構 及職稱	
會議時間	年　月　日至 年　月　日	會議地點	
會議名稱	(中文) (英文)		
發表題目	(中文) (英文)		

一、參加會議經過

二、與會心得

三、發表論文全文或摘要

四、建議

五、攜回資料名稱及內容

六、其他