

低溫高磁場 X 光吸收能譜

Low-temperature High-field X-ray Absorption Spectroscopies

秦伊瑩

Yi-Ying Chin

本文簡介以低溫高磁場 X 光吸收能譜來研究 BaCoO_3 及 $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ 。前者的有效磁矩大於 $1.73 \mu_B$ ，暗示非零的軌道磁矩，然而其晶體結構傾向磁量子數為零的基態；藉由 X 光磁圓偏振二向性實驗與理論模擬，我們發現 Co 之間的交互作用會造成能階的反轉，導致 Co 具有非零的軌道磁矩。後者在低溫會轉變為反鐵磁相，因 Tb 與 Fe 皆具有磁矩，我們利用 X 光線偏振二向性實驗確認其反鐵磁結構；此外，我們亦在不同磁場下進行實驗，以釐清其磁化量突然抬升背後的機制。

In this manuscript, the X-ray absorption spectroscopy studies on BaCoO_3 and $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ under high magnetic field are briefly introduced. For BaCoO_3 , the effective magnetic moment ($2.23 \mu_B$) extracted from the magnetic susceptibility is larger than $1.73 \mu_B$ (the value without any orbital moment), while its crystal structure prefers the hole occupation of the a_{1g} orbital with $m = 0$. Combining the X-ray magnetic circular dichroism and theoretical calculations, we found that the short distance between Co ions along the c axis makes the a_{1g} orbital lower in energy and thus leads to the finite orbital moment. On the other hand, we employed X-ray linear dichroism to determine the antiferromagnetic structure of $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ and performed experiments under various magnetic field to investigate the significant enhancement of the magnetization in the antiferromagnetic phase.

一、背景介紹

金屬氧化物擁有多樣化的物理性質，並具備工業應用的潛力，因此成為熱門的研究課題。由於製程的進步，許多材料得以合成，如超晶格系統、異質結構、磁性多層膜、高氧化物，而新穎的現象亦隨之產生，如鑷鋁氧 (LaAlO_3) 與鋇鈦氧 (SrTiO_3) 介面上的二維電子氣體⁽¹⁾ 及超導體與鐵磁材料之間的電子轉移和軌道重組⁽²⁾。以上研究指出，異質結構材料間的交互作用可能導致其性質與各組成的材料有所差異，並可能引發嶄新的物理性質；非單一材料時，較難判斷其特性在何處產生，因此需要進行進一步的實驗來解析。由於不同的元素其原子核帶電量不同，因此激發特定軌域所需的能量亦隨之變化，故使用特定能量的 X 光可分別探究欲研究的組成元素，幫忙我們理解其特性背後主導的機制。

原子內的電子躍遷須遵循選擇定律 (dipole selection rules)，使得可發生的躍遷較 X 光光電子能譜少，因此 X 光吸收能譜 (X-ray absorption spectroscopy, XAS) 的譜線亦隨之較狹窄；因其譜線與探測原子的電子結構有關，所以可用來決定電子結構，如：價態、軌道佔據數與自旋態。有別於 XAS 使用無偏振的入射光，我們可以利用特定偏振光來獲取更多的訊息。X 光磁圓偏振二向性 (X-ray magnetic circular dichroism, XMCD) 主要利用圓偏振光探究鐵磁材料與順磁材料，而 X 光線性偏振二向性 (X-ray linear dichroism, XLD) 則可使用於決定特定元素的能階及研究反鐵磁材料。由於順磁材料的磁矩隨溫度上升急遽下降，因此需要更穩定的光源及長時間的數據累積，而實驗的困難度亦較高。另一方面，一般磁性量測僅能提供少量關於反鐵磁材料的資訊，若欲了解其磁矩排列的情形，實需較大的磁場來觀察其相變所對應的磁化量的變化；倘若想研究的反鐵磁系統具有兩個以上磁性原子，將大幅提升獲得正確資訊的困難度。由於以上種種因素，我們近年在國家同步輻射研究中心 (簡稱同輻中心) 建置低溫高磁場的實驗站，希望能拓展順磁材料與反鐵磁材料研究的領域；本文以 BaCoO_3 及 $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ 的研究為例，介紹如何利用低溫高磁場實驗獲得想要的資訊。

如圖 1 所示， BaCoO_3 不同原子鏈間的距離較大，而交互作用亦大幅降低，因此被歸類於近一維的二維材料；其低維度的磁交互作用預期將造成複雜的磁性表現。根據文獻指出， BaCoO_3 在低溫時會發生鐵磁與反鐵磁相變，而利用高溫的磁化率量測，可得知其有效磁矩約為 $2.23 \mu_B$ ⁽³⁻⁵⁾；由於此化合物中，僅有 Co 擁有非全填滿的電子結構，故此磁矩應全由 Co 所提供。在 BaCoO_3 中，Co 應為四價，有 5 個 3d 電子；雖然根據 Hund's rules，Co 的自旋量子數應為 5/2 (如圖 2(c) 所示)，但由於 Co-O 鍵長甚短 (1.874 Å)，造成其晶體場足以克服自旋間的交互作用，導致低自旋態 ($S = 1/2$) 的能量較低，繼而成為基態 (如圖 2(a))。然而，若 Co 處於低自旋態，則其自旋提供的有效磁矩僅為 $1.73 \mu_B$ ，略小於實驗量測的結果，此差異推測應來自於軌道磁矩的貢獻。由於 BaCoO_3 其晶體結構為八面體沿著 c 軸 ([111]) 拉伸，低自旋態於 t_{2g} 能階內的單一電洞應傾向佔據 $3z^2-r^2$ 軌道，然而此為磁量子數為零的軌道，因此無法解釋有效磁矩大於自旋磁矩。由於合成的困難性， BaCoO_3 僅有多晶或極小的單晶，因此無法直接利用 XLD 決定電洞佔據的軌道與能階高低；然而，根據先前的研究，XMCD 配合理論模擬亦可決定軌道佔據⁽⁶⁾，所以我們將藉由 XMCD 實驗來決定 Co 的能階高低，以了解為何 Co 具有較大的有效磁矩。

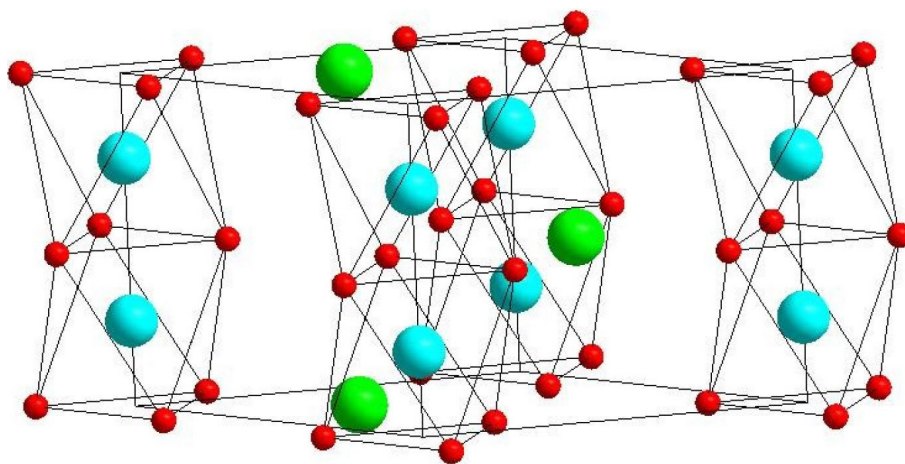


圖 1. BaCoO_3 晶體結構 (水藍色為 Co，紅色為 O，綠色為 Ba)。

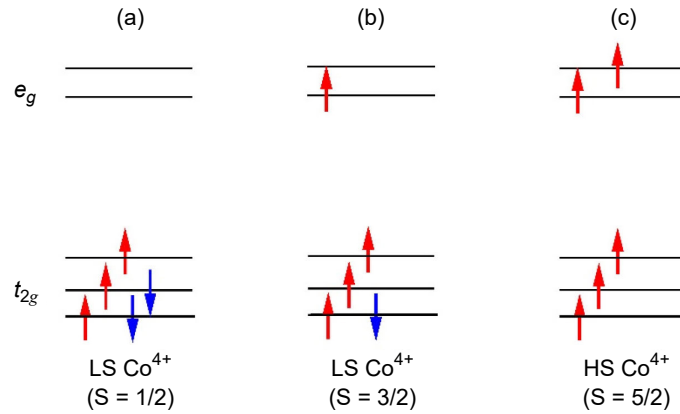


圖 2. Co^{4+} 的低自旋態 (low-spin, LS) (a)、中間自旋態 (intermediate-spin, IS) (b) 以及高自旋態 (high-spin, HS) (c)。

$\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (R 為稀土元素或 Y) 具有結構相變與反鐵磁相變⁽⁷⁻¹⁰⁾；結構相變 (由室溫的 R32 空間群轉變為 P3_121 或 P3_221) 的溫度較高，且相變溫度隨著稀土元素的離子半徑變化，差異可達 100 K，足見稀土元素主導了此系統中的結構相變；另一方面，反鐵磁相變發生於相對窄的溫度區間，大約為 34 K 到 40 K 之間，且 Fe 彼此之間的距離短於稀土元素的間距 (如圖 3 所示)，因此推論 Fe 應在反鐵磁現象中具主導地位；不得不提的是， $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ 並非都具有相同的反鐵磁結構，如 $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ 的反鐵磁軸為 c 軸，而 $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$ 的反鐵磁結構為 easy-plane⁽⁷⁻¹⁰⁾，暗示反鐵磁結構仍與稀土元素息息相關，亦指出複雜磁交互作用存在的可能性，畢竟稀土元素亦具有非零的磁矩；此外， $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ 甚至具有兩個反鐵磁相變⁽¹¹⁾。我們進行了 XLD 實驗並利用理論模擬來決定在 $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ 的磁矩如何排列；此外，磁性量測實驗觀察到 $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ 的磁化量會因外加磁場突然抬升⁽¹²⁾，因此我們利用 XMCD 實驗搭配理論模擬以釐清磁化量陡升的原因。

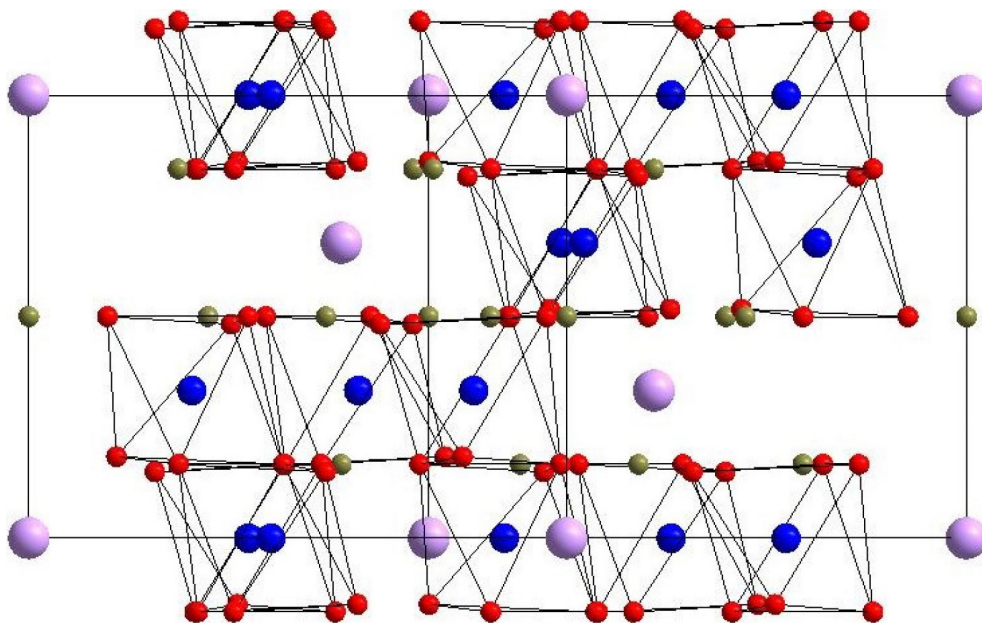


圖 3. $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ 晶體結構 (藍色為 Fe，紅色為 O，土黃色為 B，紫色為 Tb)。

二、樣品製備與實驗儀器介紹

1. 樣品製備

(1) BaCoO₃

2H-BaCoO₃ 多晶是通過兩步法製備的。首先，我們以 1:1 混合 BaCO₃ 和 CoO_{4/3}，將混合物在 900 °C 中進行脫碳後，再將所得黑色粉末顆粒分別在 1000、1100 和 1200 °C 下燒製。爾後，在 700 °C 與 100 大氣壓的氧氣壓力處理該料⁽¹³⁾。

(2) TbFe₃(BO₃)₄

TbFe₃(BO₃)₄ 單晶的製備方式如下：在研鉢中充分混合 Tb₂O₃ (8.24 g)、Fe₂O₃ (6.20 g)、B₂O₃ (6.94 g)、Bi₂O₃ (14.9 g)、MoO₃ (13.8 g) 等粉末，再將其加熱溶解 (1000 °C)；為促進合成反應與避免形成 Fe₂O₃ 單晶，需不斷攪拌樣品達 20 小時。爾後，將樣品緩慢降溫至 (950 °C) 先種結晶，之後再長時間生長單晶；並通過將樣品浸泡在鹽酸中，從助焊劑中分離出綠色透明單晶。

2. 實驗儀器介紹

由於同步輻射可提供高強度與連續能量的 X 光，因此 X 光吸收能譜 (X-ray absorption spectroscopy, XAS) 的實驗多在同步輻射相關設施進行；以入射光的偏振性來區分，一般分為無特定偏振方向的 XAS、線性偏振光的 X 光線偏振二向性 (X-ray linear dichroism, XLD) 以及圓偏振光的 X 光磁圓偏振二向性 (X-ray magnetic circular dichroism, XMCD)。首先，我們先簡介新建造的低溫高磁場實驗站能提供的實驗條件。

(1) 低溫高磁場實驗站 (Low-temperature high-field end-station)

低溫高磁場實驗站將架設於同輻中心的台灣光源 (Taiwan Light Source, TLS) BL11A，此光束線目前開放使用配備一最高可達 1 T 電磁鐵的實驗站，以供外來用戶進行 XMCD 實驗。相較於目前使用的實驗站而言，新建造的實驗站配備 Oxford 公司的超導磁鐵，可提供高達 10T 的磁場。此外，由於電磁鐵僅使用水冷卻系統，而磁極距離樣品座甚近，即使使用液態氮將樣品降溫也只能降到 20 K 左右；而超導磁鐵使用液氮循環降溫，若樣品座直接鎖在降溫平台，能將樣品溫度穩定降到 10 K 以下；因此，此實驗站可用以研究更低溫的相變及磁場引發的變化。

此光束線的光源為軟 X 光；因為費米面 (Fermi surface) 附近的電子會主導其材料性質，故倘若欲研究 3d 過渡金屬或 4f 稀土材料，則需激發 3d 過渡金屬的 2p 電子到 3d 的空態或是 4f 稀土元素的 3d 電子到 4f 的未佔據態，以獲得這些材料在費米面附近的電子結構資訊，進而探究其特性背後之機制；這兩個躍遷所需的能量大約在 400 電子伏特至 1600 電子伏特，故須使用軟 X 光為光源進行實驗。通常軟 X 光的實驗是藉由量測經由電流計從地表回填的電流來推估被入射光所激發的電子數，主要因為軟 X 光較硬 X 光容易被散射吸收，因此較難使用穿透方式來進行實驗；由於量測電流，對於導電性不佳的樣品量測容易失真，故會改用螢光產率的方式量測。螢光產率法的機制為量測入射光所激發的螢光，其過程為光進—光出，因此可用來測量絕緣材料，亦具備較大的探測深度；若結合前者，則可分別量測來自介面與塊材的訊號，繼而決定介面與塊材不同的電子結構，如之前提到在介面上發

生的軌道重組⁽²⁾。另一方面，軟 X 光極易被吸收，故光束線以及實驗站皆須處於超高真空；為了節省烘烤真空腔的時間，低溫高磁場實驗站亦配備一樣品裝載一閉鎖傳送腔 (load-lock chamber)，可將計畫量測的樣品先放置於此真空室，抽真空數小時後即可傳入主真空腔進行實驗，大幅減少實驗準備時間。

以下將針對 XAS、XMCD 與 XLD 這些實驗技術能提供的資訊加以介紹。

(2) 軟 X 光吸收能譜 (soft X-ray absorption spectroscopy, soft XAS)

由於材料的特性與其價電子相關，故利用 XAS 可探究其特性背後之物理機制。其價電子數或價態可由能譜的能量決定，主要原因為外層電子受原子核吸引的位能會因價電子間的屏蔽效應而減低，然而當價電子數下降時，屏蔽效應的減弱會造成激發所需的能量上升，故可利用 XAS 能譜的能量來決定特定元素的價態，如 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 中 Co 的價態會因結晶水的存在而與化學式預測的值不同⁽¹⁴⁾。在具有稀土元素的合金內，許多研究發現稀土元素的價數會隨著外加磁場改變，其近藤效應 (Kondo effect) 亦與其價態的變化有關^(15, 16)；文獻指出，價態的變化量會隨著外加磁場增加，因此需要使用足夠高的磁場進行量測，以獲得更多的資訊。

(3) 軟 X 光磁圓偏振二向性 (soft X-ray magnetic circular dichroism, soft XMCD)

由選擇定律 (dipole selection rules) 可知，可藉由不同偏振的圓偏振光激發不同磁量子數的電子，且自旋磁矩亦經自旋-軌道交互作用而與軌道磁矩耦合，故可利用圓偏振光來獲得自旋與軌道磁矩的資訊，因此 X 光磁圓偏振二向性 (X-ray magnetic circular dichroism, XMCD) 常應用於磁性材料的研究。由於耦合軌道角動量在不同吸收緣 (absorption edge) 不同 ($L + S$ 與 $L - S$)，因此我們可使用 XMCD 總和定則 (XMCD sum rules) 決定特定元素的軌道與自旋磁矩，以釐清磁性多層膜或異質結構其磁性背後主導的機制⁽¹⁷⁻²⁰⁾。自旋磁矩與軌道磁矩的 XMCD 總和定則如下：

$$m_{spin} = -\frac{6 \int_{L_3} (I_+ - I_-) dE - 4 \int_{L_2} (I_+ - I_-) dE}{6 \int_{L_3+L_2} (I_+ + I_-) dE} \frac{(10 - n_{3d})}{1 + \frac{7 \langle T_Z \rangle}{2 \langle S_Z \rangle}}$$

$$m_{orbit} = -\frac{4 \int_{L_3+L_2} (I_+ - I_-) dE}{3 \int_{L_3+L_2} (I_+ + I_-) dE} (10 - n_{3d})$$

其中 n_{3d} 為 3d 軌道的電子佔據數， S_Z 為磁偶極算符， T_Z 為磁四極子算符，而 I_+ 與 I_- 為圓偏振吸收能譜。需特別提及的是，原子序較小元素的自旋-軌道交互作用與電子之間的交互作用大小相近，致使兩吸收邊的強度會因電子之間的交互作用而轉移，因此造成 XMCD 總和定則存在相當的誤差⁽²¹⁾；此誤差無法藉由其他方式避免，需借助理論模擬方能獲得正確的資訊。

XMCD 的訊號正比於磁化量的平均值，故鐵磁材料的訊號較大，雖然順磁材料亦有相當的 XMCD 訊號，卻遠小於鐵磁材料，因此需要長時間的量測以確保訊號遠大於噪音；基

於以上因素，同輻中心的 BL11A 近來建置了低溫高磁場實驗站，其配備的超導磁鐵可提供高達 10 T 的外加磁場，藉由大幅提升 XMCD 的訊號來拓展順磁材料的研究。另一方面，當磁矩完全抵銷(完全反鐵磁)的情況下，並無明顯的 XMCD 訊號，因而需要使用 X 光線偏振二向性(X-ray linear dichroism, XLD)來探索反鐵磁材料。然而，若外加磁場可克服反鐵磁的交換能時，我們亦可藉由外加磁場來翻轉磁矩，觀察其磁化量的上升情況與 XMCD 的訊號變化，則可用以決定其反鐵磁結構，故強磁場系統亦可應用於研究反鐵磁材料因外加磁場而產生的相變，特別是材料不只一個磁性的來源時。

(4) 軟 X 光線偏振二向性 (soft X-ray linear dichroism, soft XLD)

X 光線偏振二向性主要用於探測電子雲分布在空間的各向異性，此異向性有兩個來源，一為低對稱的晶體結構，另一個則為磁交互作用。前者會造成能階劈裂，致使電子傾向佔據能量較低的軌道，因而造成電子雲非各向同性的分布⁽²²⁾；材料內稟的磁交互作用將使電子自旋沿特定方向排列，而自旋的各向異性會藉由自旋-軌道交互作用導致不同軌道的佔據數有所差異，亦致使電子雲空間分布存在著異向性⁽²³⁾，因此內稟的磁場方向可藉由 XLD 量測。當欲研究的系統同時具備低對稱性與反鐵磁相變時，則需要借助不同溫度的量測及理論模擬的幫忙來分辨晶體場與磁交互作用的貢獻，進一步決定材料的反鐵磁結構⁽²⁴⁾。

(5) 原子模型計算 (configuration-interaction cluster calculations)

當研究的體系具有強電子關聯性時，我們無法忽略電子之間的交互作用，則須借助原子模型來分析實驗數據。此一理論包括單原子內的價電子間的交互作用、價電子與內核電洞的交互作用、自旋-軌道交互作用、配位原子提供的晶體場、軌道混成以及電荷交換^(25, 26)；藉由模擬實驗能譜，我們可獲得系統的量子數以及其他資訊，如：軌道佔據、軌道角動量、自旋角動量、能階以及磁交換場的方向及大小。原子模型計算通常應用於絕緣體或是能帶較窄的系統，主要是受限於計算量，此模型多半只考慮特定原子與其周遭的原子，因此較適用於局域化的系統；當研究良導體時，無法忽略彼此間的交互作用，則需要考慮較大的尺度，造成計算時間會大幅上升。

三、實驗結果與討論

1. BaCoO₃

由於 BaCoO₃ 中的 Co 其有效磁矩大於 1.73 μ_B ，我們推測 t_{2g} 的電洞應佔據 e_g^{π} 軌道(圖 4(b))，而非因晶體延伸而能量較高的 a_{1g} 軌道(圖 4(a))；如果想要決定軌道佔據狀態，應以 XLD 為首選，然而，由於並未有足夠大的 BaCoO₃ 單晶，因此我們需要藉由 XAS 與 XMCD 搭配理論模擬來定下能階順序，進而決定軌道佔據數。

首先，利用 XAS 能譜(圖 5 中的紅線)與其他參考樣品的比較(Na_{0.5}CoO₂、EuCoO₃ 與 CoO)，我們可知 Co 在 BaCoO₃ 中確實為四價。順帶一提，BaCoO₃ 能譜中虛線的部分為 Ba-M_{4,5} 的吸收緣，我們利用減去 BaFeO₃ 的 XAS 能譜來移除 Ba 的訊號。我們想要進一步利用理論模擬來決定 Co 的自旋態，但若完全依據文獻中的晶體結構計算，我們無法獲得良好的模擬結果；因此，我們認為 Co 的晶體場並非為純粹的 D_{3d}，研判實際 Co 的對稱性應低於 D_{3d}。然而，如同前面討論，XAS 能譜並不足以偵測低對稱性的差異，因此我們將利用

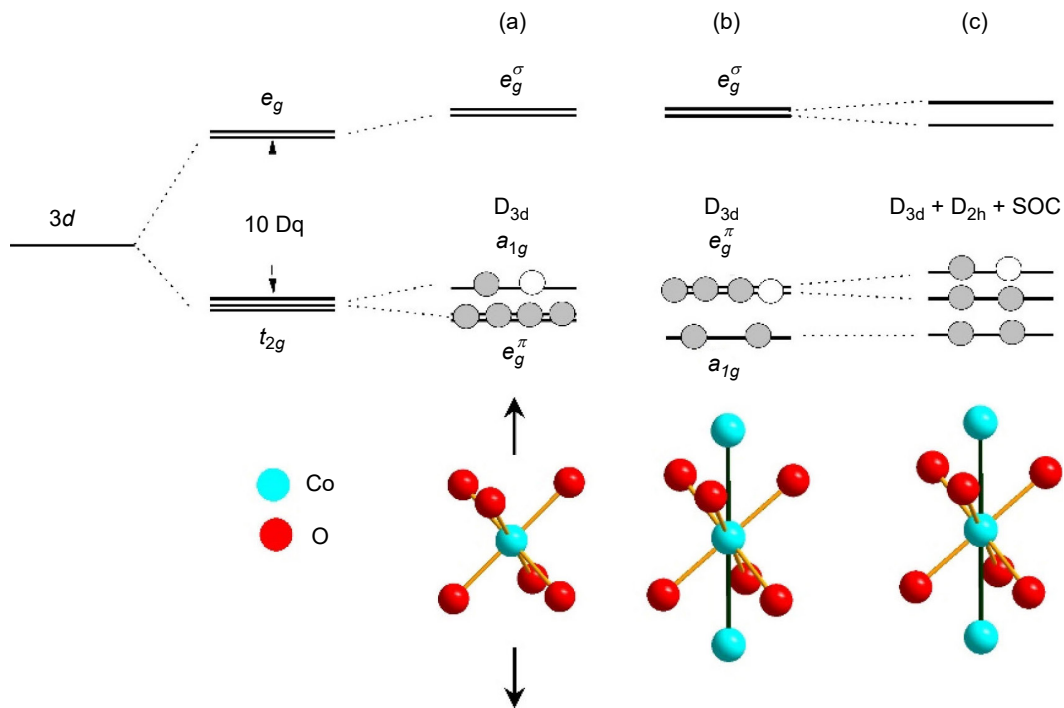


圖 4. Co 的能階：(a) 電洞佔據 a_{1g} 軌道；(b) 電洞佔據簡併的 e_g^π 軌道；(c) 電洞佔據非簡併的 e_g^π 軌道。

XMCD 來判斷電洞所佔據的軌道。由於 BaCoO_3 具備半導體性質，即其電阻隨著溫度下降而急遽上升，造成我們無法在極低溫進行實驗，只能在 50 K 量測。此時，我們需藉由高磁場來提升 XMCD 的訊號，實驗結果以藍線繪製於圖 6(b)，785 eV 的噪音主要來自 Ba 的貢獻。藉由觀察圖 6(b)，我們發現 Co-L_2 的 XMCD 訊號遠小於 Co-L_3 ；由於自旋磁矩在兩吸收邊貢獻相反，而軌道磁矩則同向^(27, 28)，此一比例暗示 Co 確實擁有非零的軌道磁矩，即 Co 的能階應與不同於拉伸的晶體結構，電洞應佔據 e_g^π 軌道。

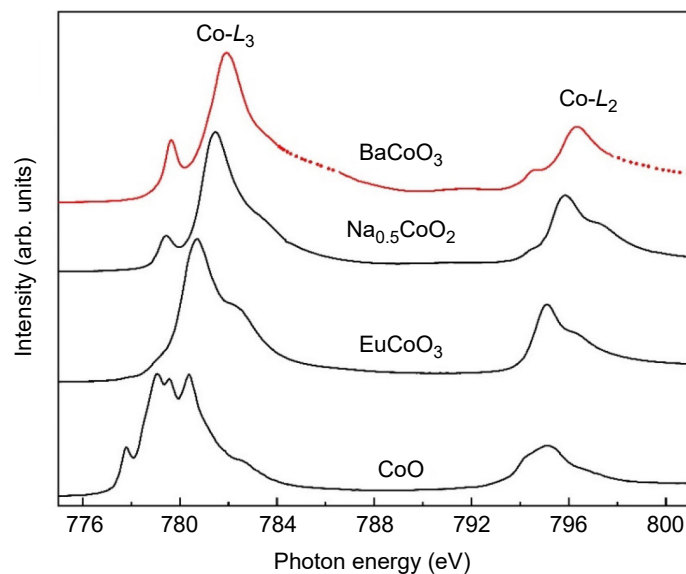


圖 5. $\text{Co-L}_{2,3}$ XAS 能譜，由上而下： BaCoO_3 、 $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 、 EuCoO_3 與 CoO 。

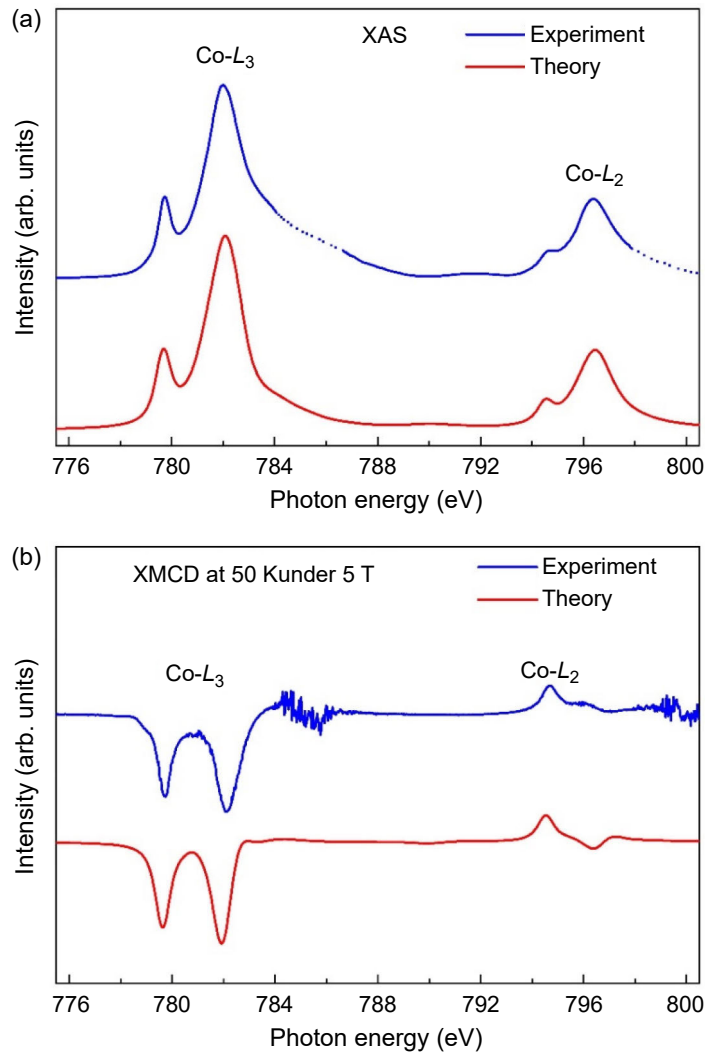


圖 6. (a) Co- $L_{2,3}$ XAS 能譜 (藍線) 與理論模擬 (紅線)；
(b) Co- $L_{2,3}$ 的 XMCD 訊號 (藍線) 與理論模擬 (紅線)。

低自旋態 Co^{4+} 的 t_{2g} 軌道僅有單一電洞，能帶計算的論文指出，若此電洞佔據 e_g^π 軌道，此軌道應進一步劈裂，以降低整體的能量，如圖 4(c)⁽²⁹⁻³²⁾；因此我們引入額外的晶體場劈裂，並嘗試模擬實驗所獲得的能譜，模擬的結果展示於圖 6(a) 與 (b) (以紅色繪製)。藉由理論模擬得到的能譜與實驗所測得的結果相近，我們得以驗證 Co 在 BaCoO_3 中的確處於低自旋態，其原因應為極短的 Co-O 鍵 (1.874 Å) 導致的強晶體場⁽³³⁾。另一方面，當電洞位在非簡併的 e_g^π 軌道時，理論計算的能譜與 XMCD 實驗數據最為相近，提供能階反轉並進一步劈裂的證明⁽³⁴⁾。根據 BaCoO_3 的晶體結構 (圖 1)， t_{2g} 能階的反轉應該是來自於沿著 c 軸的 Co 間距很短， Co^{4+} 的電子與 Co^{4+} 離子之間的庫倫場將降低 $3z^2-r^2$ 軌道的能量，導致電洞傾向處在 e_g^π 軌道；由第二近鄰造成的能階反轉在 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ 亦曾觀察到⁽³⁵⁾。

由於需引進對稱性更低的晶體場方能獲得與實驗數據接近的擬合，我們可歸結 e_g^π 不再簡併，電子將佔據能量較低的軌道，此一軌道佔據預期將引發軌道的有序排列，與能帶計算預測的結果一致^(29, 30, 32)。此外， e_g^π 具有接近 $1 \mu_B$ 的軌道磁矩，暗示磁異向性的存在，近來 BaCoO_3 薄膜的磁性量測數據的確證實此系統具有垂直異向性⁽³⁶⁾。為了與理論預測比較，

我們亦使用 XMCD 總和定則來決定 BaCoO_3 的軌道磁矩與自旋磁矩；由於外加磁場在 50 K 時無法使 Co 的磁矩完全平行於磁場，因此我們會利用自旋與軌道的比值來決定軌道磁矩，並與理論計算獲得的數值比較。然而，我們發現 XMCD 總和定則所得到的軌道磁矩為 $0.40 \mu_B$ ，而利用理論模擬獲得的軌道磁矩為 $0.61 \mu_B$ ，且前者亦與高溫磁化率獲得的數值有所出入，而後者則與磁化率的結果一致；仔細分析 XMCD 總和定則，自旋部分在等式的兩邊皆與自旋磁矩的期望值有關，且一邊為自旋磁矩與磁四極子 (magnetic quadrupole) 的比值，因此無法簡化此等式。對於無強磁異向性的材料，此項的貢獻相當小而可以被忽略，因此可直接使用 XMCD 總和定則來決定自旋磁矩，進而在磁化量未飽和的情況下獲得軌道磁矩；然而，由於 BaCoO_3 具有相當強的磁異向性，磁四極子將帶來顯著的影響。造成軌道磁矩被大幅的低估，而與磁性量測的結果不同。簡而言之，對於具有磁異向性的材料，使用 XMCD 總和定則必須相當謹慎。順帶一提，根據我們的分析， e_g^{π} 軌道的劈裂導致 Co 的軌道磁矩大幅小於 $1.0 \mu_B$ 。

2. $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$

如前所述，低對稱的晶體結構與磁交互作用都會導致電子雲在空間中的各向異性；然而， Fe^{3+} 的 3d 軌域為半填滿 (因為其電子數與 Co^{4+} 相同，可參考圖 2(c))，即每個軌道皆有一個電子，故晶體場提供的 XLD 應遠較磁交互作用貢獻小。此外，相關文獻亦指出，反鐵磁軸翻轉將導致 Fe-L_2 的 XAS 能譜改變，因此可進行 XLD 實驗來研究 Fe 的反鐵磁排列方式^(23, 37)。入射光的電場沿著 c 軸與垂直 c 軸的量測結果呈現於圖 7(a)，我們可以觀察到兩個 XAS 能譜具有極大的差異。若與 SmFeO_3 的結果比較⁽³⁸⁾，似乎反鐵磁軸應該垂直於 c 軸，與藉由磁化率量測所獲得的結論相反⁽¹²⁾；然而，此差異或許來自於晶體結構的不同，因此我們必須利用理論模擬來計算不同反鐵磁結構的 XAS 能譜，以確認 $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ 的反鐵磁結構。理論計算的結果呈現於圖 7(b)；經由比較圖 7(a) 與 (b) 可得知， $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ 的反鐵磁軸確實沿著 c 軸，與磁性量測觀察的結果一致⁽¹²⁾；因此，若晶體結構不同，我們無法直接比較其他參考樣品的 XLD 數據來決定反鐵磁結構，必須要針對特定的晶體結構來進行理論模擬。

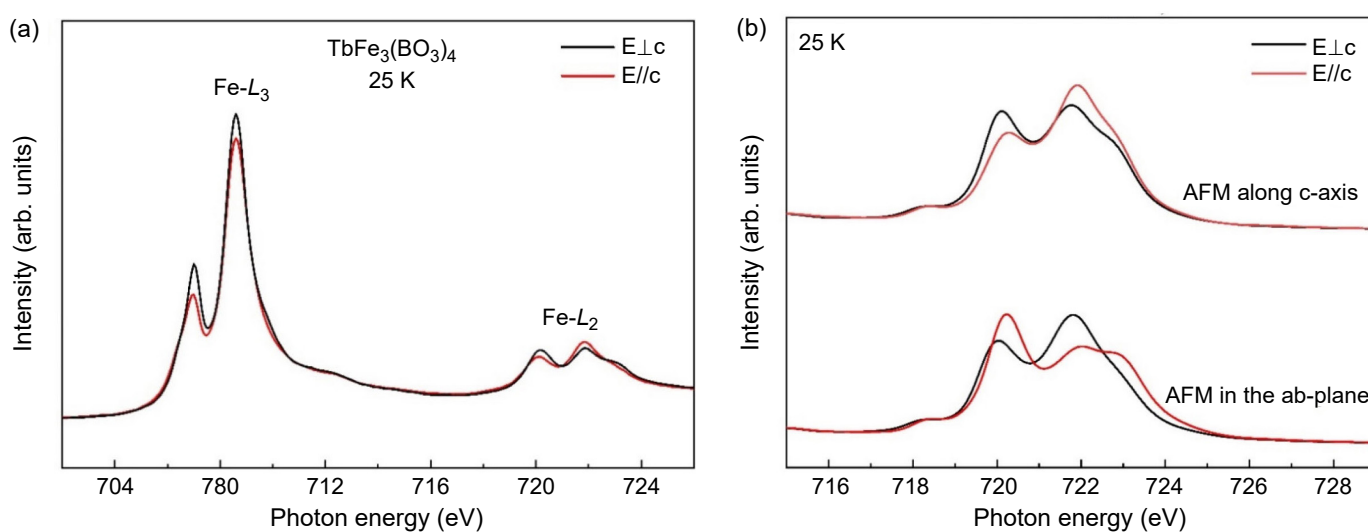


圖 7. (a) 利用不同方面的線偏振光量測 $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ 的 $\text{Fe-L}_{2,3}$ XAS 能譜 (25 K)；(b) 不同反鐵磁結構的線偏振 Fe-L_3 XAS 能譜 (25 K)。

除了反鐵磁結構之外，先前的磁性量測亦觀察到 $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ 的磁化量與外加磁場並非簡單線性關係⁽¹²⁾；M-H 實驗中， $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ 的磁化量在特定磁場下存在著突然的抬升，這現象通常與反鐵磁結構被破壞有關，因此我們希望利用 XMCD 實驗來研究其反鐵磁結構如何受外加磁場影響。因為磁化量偏離直線所需的磁場為 3 到 6 T (與溫度有關)，因此必須使用低溫強磁場實驗室進行實驗。根據文獻，當溫度為 25 K 時，磁化程度在 5.2 T 左右有突然的增加⁽¹²⁾，因此我們在外加磁場為 4.0 T 與 6.5 T 時進行量測。首先，我們將左旋與右旋光的能譜相加，則獲得電場垂直入射方向的線偏振 XAS 能譜，結果展示於圖 8(a)，可以在 Fe 的 L_2 上觀察到明顯的變化。若與圖 7(b) 的理論計算比較，可得知 Fe 的反鐵磁結構自 easy-axis 轉變為 easy-plane；因此，當外加磁場足夠強時，將破壞 Fe 沿著 c 軸的反鐵磁排列，將磁矩翻轉為躺在 ab 平面。另一方面，如圖 8(b) 所示，當沿著 c 軸的外加磁場為 4.0 T 時，Fe 的磁矩幾乎為零，與其反鐵磁軸為 c 軸所預測的結果一致；當外加磁場大於翻轉

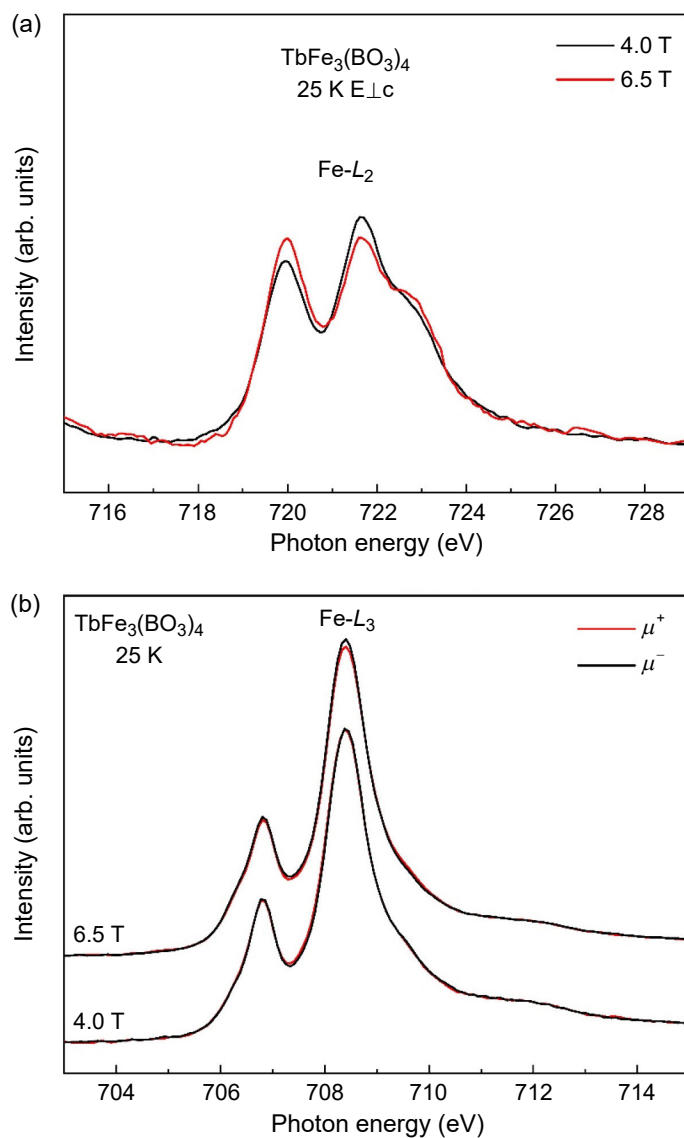


圖 8. (a) 外加磁場為 4.0 T 與 6.5 T 的 Fe- L_2 XAS 能譜 (入射光的偏振方向垂直於 c 軸)；(b) 外加磁場為 4.0 T 與 6.5 T 的 Fe- L_3 XAS 能譜 (入射光為左旋與右旋光)。

磁矩所需的大小時，Fe 的磁矩將被外加磁場極化而有平行於 c 軸的分量，且隨著磁場而增加。然而，自 4.0 T 至 6.5 T 增加的磁矩仍遠小於磁性量測的差距，暗示其磁化量的急遽增加應有來自 Tb 的貢獻；因此，我們亦進行了 Tb- $M_{4,5}$ XMCD 的量測，結果繪製於圖 9。當外加磁場自 4.0 T 提升到 6.5 T 時，XMCD 的結構並無改變，顯示 Tb 並未發生相變；然而，XMCD 訊號的增幅卻大於 0.625，顯示 Tb 的磁矩與外加磁場並非呈現線性關係。根據圖 3 的晶體結構，Tb 間的距離遠大於 Tb 與 Fe 之間的距離，因此 Tb 磁矩的排列方式主要由其最近鄰的 Fe 所牽制；當磁場小於 Fe 的反鐵磁軸翻轉所需的值時，外加磁場無法使 Tb 的磁矩完全平行於磁場，而當 Fe 的磁矩翻轉後，對於 Tb 的羈絆有所下降，致使 Tb 較有效地被外加磁場磁化，因此整體的磁化量會急遽的上升。

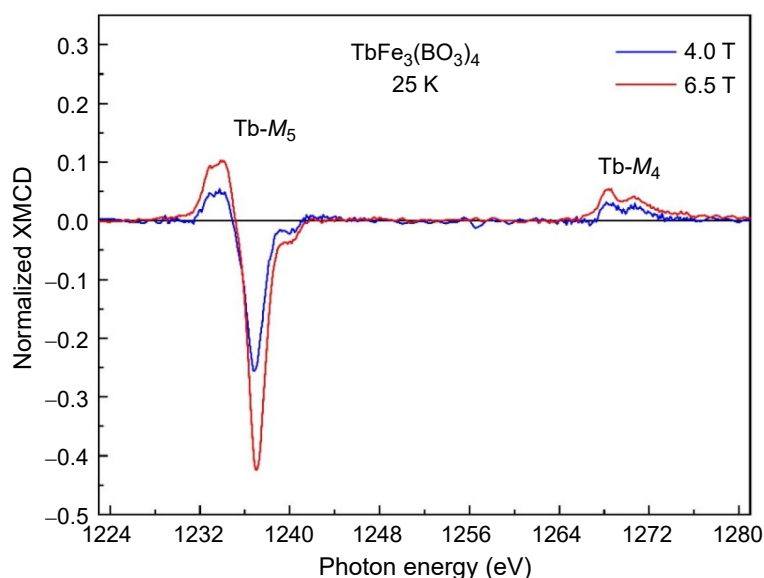


圖 9. 在外加磁場 4.0 T (藍色) 與 6.5 T (紅色) 時，Tb- $M_{4,5}$ 的 XMCD 訊號。

四、結論

受益於元素解析的能力，X 光吸收能譜在研究材料的特性上應用甚廣；然而，順磁系統或反鐵磁材料的磁矩不易被外加磁場所磁化，特別在溫度較高的情況，導致 X 光磁圓偏振二向性 (X-ray magnetic circular dichroism, XMCD) 的訊號不大，故需要極長的時間與穩定的光源來獲得可靠的數據；因此，將量測溫度降低與外加磁場提高可大幅降低研究順磁與反鐵磁體系的門檻；近來建造的低溫高磁場實驗站已大致測試完成，預計於 2022 年開放用戶申請使用。本論文藉由 BaCoO_3 及 $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ 的研究成果闡述低溫高磁場實驗站的重要性。對於 BaCoO_3 而言，根據磁化率量測所獲得的有效磁矩大於自旋磁矩可提供的大小，而其晶體結構傾向於讓電洞佔據磁量子數為零的軌道，因此軌道磁矩應接近零，無法解釋磁矩的差值；藉由 XMCD 實驗與理論模擬，我們發現 Co 之間的交互作用會造成能階的反轉，繼而使 Co 具有非零的軌道磁矩。另一方面， $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ 在低溫具有反鐵磁特性，因 Tb 與 Fe 皆具有磁矩，我們必須利用 X 光線偏振二向性實驗與理論計算確認其反鐵磁結構；此外，我們也在不同磁場下進行 XMCD 實驗，確認 $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ 磁化量的增加並非全部來自於 Fe 磁矩有部分平行於 c 軸的貢獻，亦受 Tb 磁化量增加的影響。

參考文獻

1. A. Ohtomo and H. Y. Hwang, *Nature*, **427**, 423 (2004).
2. J. Chakhalian *et al.*, *Science*, **318**, 1114 (2007).
3. J. Sugiyama, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **72**, 064418 (2005).
4. H. Nozaki *et al.*, *Phys. Rev. B*, **76**, 014402 (2007).
5. K. Yamaura, *et al.*, *J. Solid State Chem.*, **146**, 96 (1999).
6. T. Burnus *et al.*, *Phys. Rev. B*, **77**, 205111 (2008).
7. A. N. Vasiliev, *et al.*, *J. Mag. Mag. Mater.*, **300**, e382 (2006).
8. M. N. Popova *et al.*, *Phys. Rev. B*, **94**, 184418 (2016).
9. D. Fausti *et al.*, *Phys. Rev. B*, **74**, 024403 (2006).
10. Y. Hinatsu, *et al.*, *J. Solid State Chem.*, **172**, 438 (2003).
11. A. I. Pankrats *et al.*, *J. Exp. Theor. Phys.*, **99**, 766 (2004).
12. E. A. Popova *et al.*, *Phys. Rev. B*, **75**, 224413 (2007).
13. S. Hebert, *et al.*, *J. Mag. Mag. Mater.*, **316**, 394 (2007).
14. H. Ohta, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **107**, 066404 (2011).
15. K. Yoshimura, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 851 (1988).
16. Y. H. Matsuda *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 046402 (2009).
17. B. T. Thole *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 1943 (1992).
18. P. Carra *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 694 (1993).
19. B. T. Thole, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **50**, 11466 (1994).
20. C. T. Chen *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 152 (1995).
21. A. Scherz *et al.*, *Physica Scripta*, **2005**, 586 (2005).
22. C. T. Chen *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 2543 (1992).
23. P. Kuiper *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 1549 (1993).
24. C. Aruta *et al.*, *Phys. Rev. B*, **80**, 140405 (2009).
25. A. Tanaka and T. Jo, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **63**, 2788 (1994).
26. F. M. F. de Groot, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **67**, 529 (1994).
27. P. Gambardella *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 047202 (2002).
28. P. Gambardella *et al.*, *Science*, **300**, 1130 (2003).
29. V. Pardo, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **70**, 144422 (2004).
30. V. Pardo *et al.*, *J. Mag. Mag. Mater.*, **290-291**, 349 (2005).
31. J. Lopez Cacheiro *et al.*, *Int. J. Quantum Chem.*, **91**, 252 (2003).
32. V. Pardo *et al.*, *Phys. Rev. B*, **76**, 165120 (2007).
33. H. Taguchi *et al.*, *Acta Cryst. B*, **33**, 1298 (1977).
34. Y. Y. Chin *et al.*, *Phys. Rev. B*, **100**, 205139 (2019).
35. H. Wu *et al.*, *Phys. Rev. B*, **84**, 155126 (2011).
36. H. Wang *et al.*, *J. Cryst. Growth*, **430**, 52 (2015).
37. J. C. Yang *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **109**, 247606 (2012).
38. C. Y. Kuo *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **113**, 217203 (2014).

作者簡介

秦伊瑩小姐為德國科隆大學物理博士，現為中正大學物理學系助理教授。

Yi-Ying Chin received her Dr. rer. nat. from Institute of Physics II at University of Cologne in Germany.

She is currently an Assistant Professor in Department of Physics at National Chung Cheng University.