

高壓下物質的非彈性 X 光散射

Inelastic X-Ray Scattering Study of Material under High Pressure

李振民、陳錦明

Jenn-Min Lee, Jin-Ming Chen

本文提供有關利用鑽石鉗進行高壓實驗技術的簡介，同時應用並結合同步輻射光源之 X 光非彈性散射 (IXS) 光譜，研究在高壓作用下物質的物理性質。我們藉由 X 光非彈性散射光譜技術，完成了高解析 (lifetime-broadening suppressed) X 光吸收光譜 (XAS) 和 X 光放射光譜 (XES) 的量測，研究在壓力的誘導下物質中自旋態與價態的轉變。

This report introduces the high pressure experimental techniques using diamond anvil cell. By using synchrotron radiation light source with inelastic X-ray scattering spectroscopy, the physical properties of materials under high pressure is investigated. We performed measurements of high resolution (lifetime-broadening suppressed) X-ray absorption spectra and X-ray emission spectra based on inelastic X-ray scattering techniques for the pressure-induced spin and valence transition studies in materials.

一、前言

高壓下物質的物理性質之研究⁽¹⁾，就如其它極端物理條件，如強磁場、極低溫或高溫，一直受到科學家們的關注。隨著科技不斷地日新月異，這些極端物理條件的研究技術更是不斷地推陳出新，應用在許多不同領域的科學研究。在壓力的作用下，許多有趣的物理現象會伴隨著不同的壓力而產生，例如高壓使得晶體或分子體積的壓縮，使物質的晶體由低對稱變成高對稱，造成原子間距離、電子軌道間交疊產生變化，進而誘使物質的物理性質改變，如超導性質的產生、絕緣體轉變為金屬的相變、電子組態從高自旋態至低自旋態的轉變等。

同步輻射光源因具備高強度、高亮度及低發散角的入射 X 光光源和能量可調變之特性，特別有利於應用高壓鑽石鉗 (diamond anvil cell, DAC) 進行高壓下的晶體與電子結構之研究，在許多國外的大型同步輻射研究設施，高壓相關的研究課題是十分受到重視。目前我們在國家同步輻射中心已建置了些許多可從事高壓研究的設備資源，其相關的設備包括：如不同型式的的高壓鑽石鉗與金屬墊片 (metal gasket)、數值化加壓器、拉曼 (Raman) 光譜儀、微孔洞鑽孔機及鑽石鉗旋轉載台等，透過不同的實驗技術，如 X 光繞射 (X-ray diffraction, XRD)、X 光吸收光譜 (X-ray absorption, XAS) 及非彈性 X 光散射 (inelastic X-ray scattering, IXS) 等，

我們可以對一些有趣的材料進行高壓物理的研究。以利用高壓鑽石鈔進行高壓實驗為例，我們需針對不同的實驗、材料與預計達到的壓力等需求，在鑽石鈔的型式上、鑽石尖頂面 (culet) 大小、金屬墊片的材質、預壓的壓力與孔洞或樣品腔體 (sample chamber) 的大小和傳壓介質 (pressure-transmitting medium) 使用，都需在實驗前做出全面的考量。

座落於日本輻射光源 Spring-8 的聚頻磁鐵光束線 BL12XU 是台灣國家同步輻射研究中心 (National Synchrotron Radiation Research Center, NSRRC) 所屬之光束線。這是一座專門用於進行非彈性 X 光散射⁽²⁾ 之研究所發展的光束線。非彈性 X 光散射能譜是一個複雜的實驗技術，是一種結合吸收光譜和繞射的先進同步輻射技術，圖 1(a) 是 BL12XU 光束線的光學元件與高壓實驗之示意圖，由於這類的實驗截面積很小，一座高強度的光源是不可或缺的要害，同時一座超高解析力的能譜儀，則可幫助我們研究物質中能帶結構細微的變化，光透過與樣品產生交互作用後所發出的 X 光散射，經由一晶體能量解析儀 (analyzer) 反射至 X 光偵測器。其中樣品、晶體能量解析儀與 X 光偵測

器座三者需座落於 Rowland 圓圈上，形成可作為 X 光能量解析之能譜儀。

在本文的高壓實驗說明中，我們則是利用非彈性 X 光散射能譜儀其極佳的能量解析之性能，應用 X 光放射光譜 (X-ray emission spectroscopy, XES) 與部分螢光產出 (partial fluorescence yield, PFY) 的高解析 X 光吸收光譜 (XAS) 這兩種光譜技術，來探討高壓下物質的電子結構的變化。

二、高壓鑽石鈔之簡介

圖 2(a) 為活塞式高壓鑽石鈔⁽³⁾ 實體照，完整的組成包含五個部分：

- (1) 加壓鑽石的載具。
- (2) 校準鑽石鈔的 diamond seat。
- (3) 尖頂面對頂的一對鑽石鈔。
- (4) 鑽石鈔之間夾著經中心鑽孔後的金屬墊片的樣品腔體。
- (5) 樣品腔體中置入樣品、紅寶石 (ruby) 作為壓力計及傳壓介質。

我們藉由數值化加壓器旋轉推進活塞鑽石鈔載

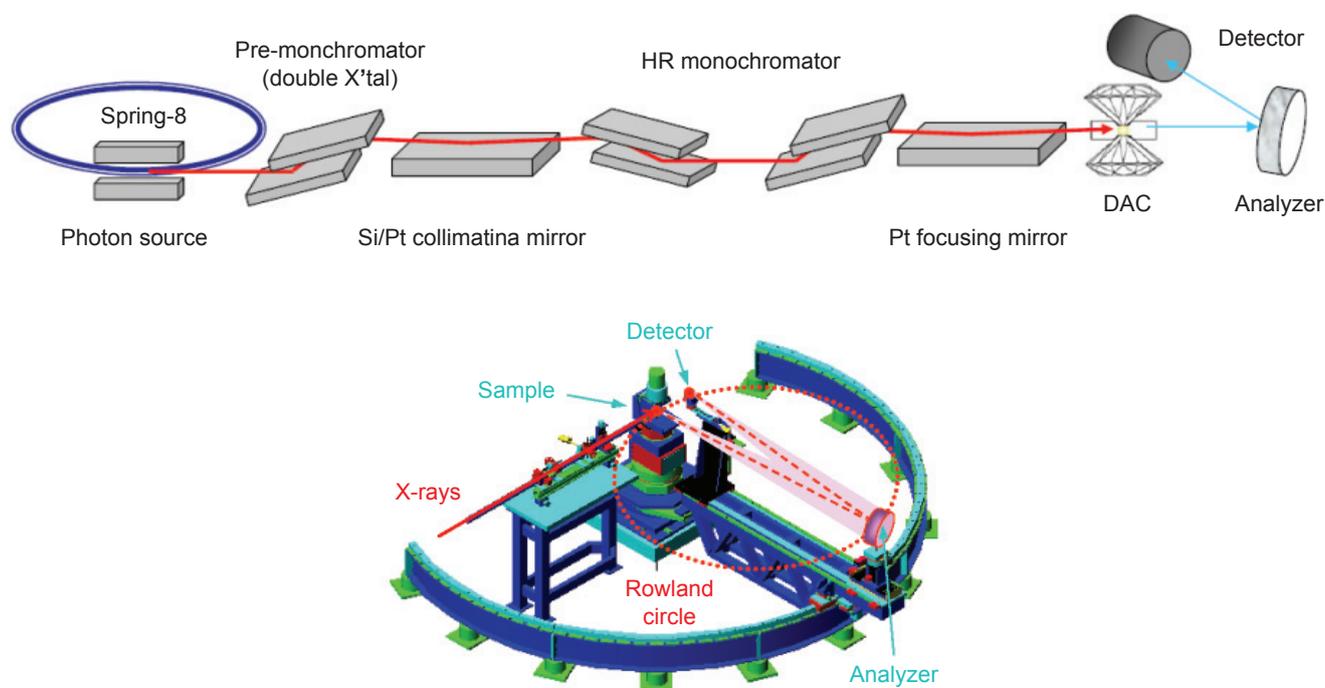


圖 1. (a) 是 BL12XU 光束線的光學元件、鑽石高壓鈔高壓與能量解析能譜儀之示意圖，(b) BL12XU 光束線後端實驗站之 (IXS) 能量解析之能譜儀示意圖。

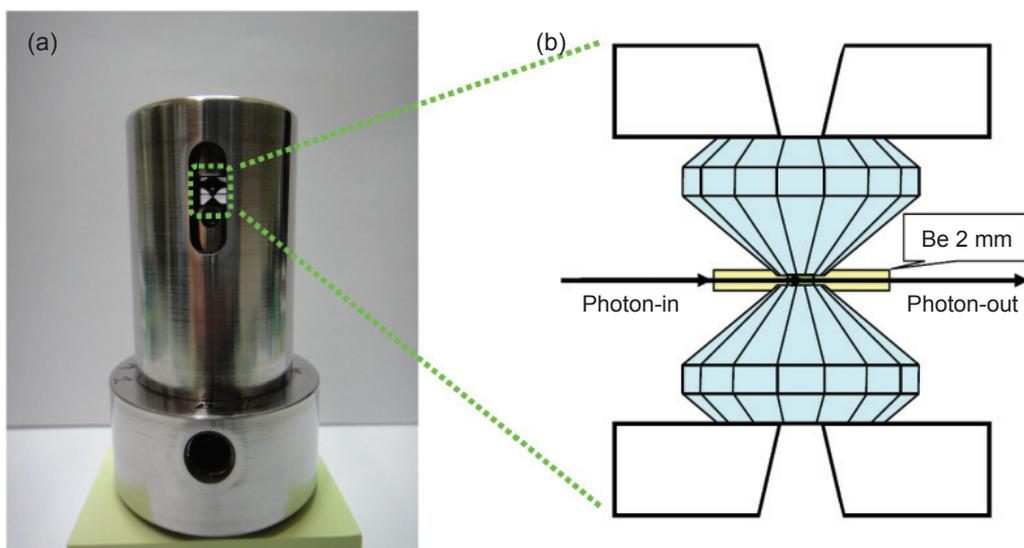


圖 2. (a) 為活塞式高壓鑽石砧 (diamond anvil cell, DAC) 實體照，(b) 為鑽石砧中心示意圖。

具的方式對鑽石砧施壓，進而使得樣品腔內的樣品可處於不同的壓力環境。圖 2(b) 為鑽石砧中心示意圖，高壓鑽石砧基本上是由兩個鑽石尖端平行的尖頂面之間夾著鑽過孔的金屬墊片所組成，當對上下鑽石施於外力 (force, F) 壓縮靠近時，鑽石尖頂面之單位面積 (area, A) 所產生的壓力 (pressure, P) 可由 $P = F/A$ 來獲得，所以我們可以改變鑽石尖頂面 A 與金屬墊片的樣品腔體的大小，來調整我們實驗上壓力的所需。上下鑽石固定座為柱狀鎢鋼，目的是為了讓我們黏著固定鑽石，並進行兩鑽石的尖頂面平整度的校準，鑽石平整度的校準是非常重要的，不平整的兩鑽石的尖頂面會造成加壓不均勻，甚至使得鑽石毀損。在鑽石尖頂面平行度校準方面，我們則是應用牛頓環的原理觀測其平行度與進行校準，只經過鑽石尖頂面平行度校準，才可以進行其它步驟。

另外，針對不同實驗的光源大小與穿透性，我們在鑽石砧的設計上與金屬墊片的材質也有所不同，以非彈性 X 光散射 (IXS) 的實驗為例，根據圖 3 所示鈹 (beryllium) 金屬墊片在 10 keV 以下，仍然具有較鑽石高的 X 光穿透性，因此我們特別使用了鈹金屬墊片，搭配微米量級的光點大小 (micro beam 30 H × 20 V μm)，可確保 X 光的路徑是經由鈹金屬墊片，而不經過鑽石。在高壓鑽石砧實驗技

術中，樣品腔體之金屬墊片的預壓與鑽孔都是極為關鍵的工作，預壓的壓力與孔洞大小，決定我們終極壓力可以達到的範圍。

如圖 4(a) 是我們的微孔洞鑽孔機，利用搭載顯微鏡校準孔中心與精密 X-Y 移動平台 (精準度 ± 5 μm)，可進行中心定位及鑽孔。圖 4(b) 為經鑽石砧預壓後的金屬墊片，圖 4(c) 為鑽過孔洞的金屬墊片中心，即樣品腔體，以我們的實驗為例，我們將 200 μm 厚的鈹金屬墊片先預壓至 30 μm，並於中心鑽製一個孔徑 90 μm 作為樣品腔體。

在觀測高壓鑽石砧樣品腔體內的壓力與靜水壓⁽⁴⁾ (hydrostatic pressure) 方面，我們會放置少量的紅寶石 (ruby) 粉作為校準依據。紅寶石晶體受壓縮時其拉曼光譜會產生位移，且不同壓力所產生不同的位移量已被完整地記錄於文獻中。我們可以利用這樣的譜線特徵，來計算樣品腔體內的壓力值及判定是否維持好的靜水壓。紅寶石 ruby 螢光光譜有兩個明顯 R_1 和 R_2 波峰特徵，在常壓下螢光波長 $R_1 = 692.8 \text{ nm}$, $R_2 = 694.3 \text{ nm}$ ， R_1 和 R_2 波長隨著壓力會往高波長位移，壓力與波長 Ruby R_1 位移量關係如下⁽⁵⁾：

$$P = \frac{A}{B} \left[1 + \left(\frac{\lambda_{R1} - \lambda_{R0}}{\lambda_{R0}} \right) \right]^B - 1$$

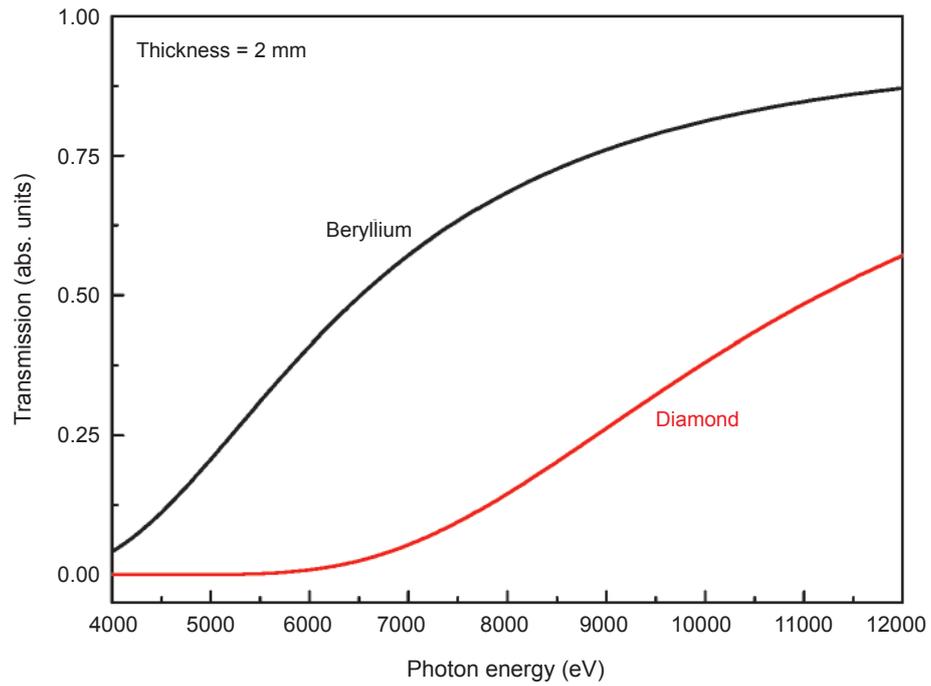


圖 3. 在 X 光 4000–12000 eV 能量範圍，X 光對於鈹 (beryllium) 與鑽石的穿透能力。

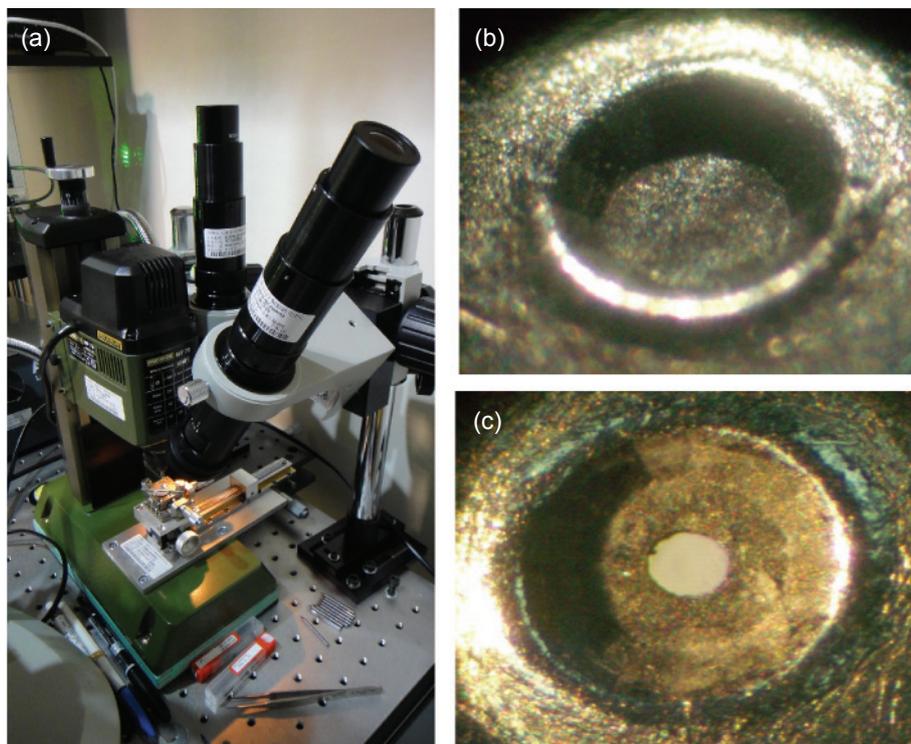


圖 4. (a) 微孔洞鑽孔機，(b) 為經鑽石鈹預壓後的金屬墊片，(c) 為鑽過孔洞的金屬墊片。

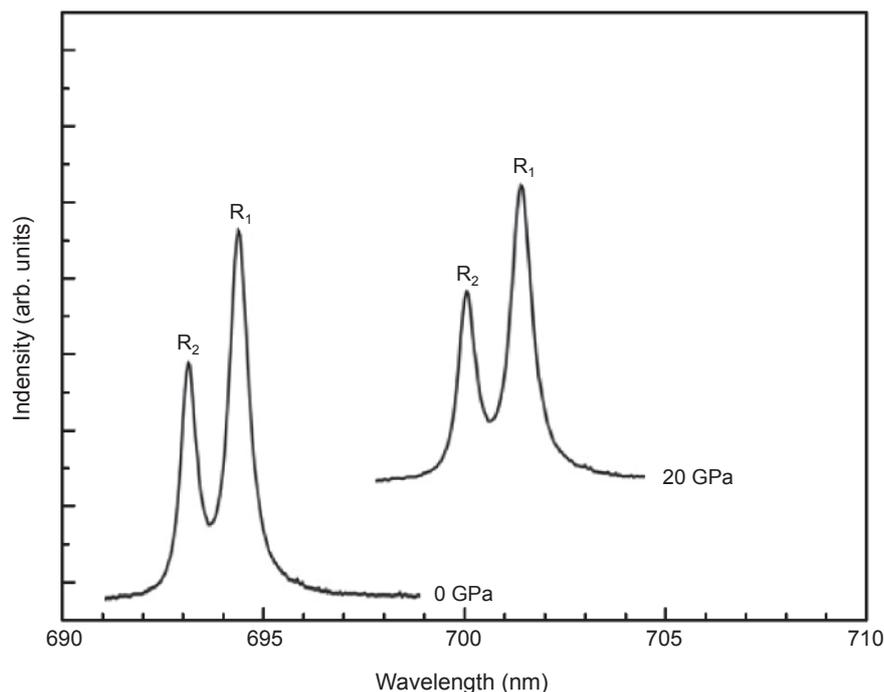


圖 5. 為紅寶石 (ruby) 在 0 GPa 與 20 GPa 螢光的拉曼光譜。

在靜水壓的條件下參數 $A = 1904$, $B = 7.665$, λ_{R0} 為起始螢光波長、 λ_{R1} 為偏移螢光波長，利用此關係式，我們可計算出鑽石鈷金屬墊片中樣品腔體內的壓力值。實際的拉曼光譜如圖 5 所示，另外，為了提供鑽石高壓鈷內好的靜水壓，除了待測樣品外，我們還必須注入壓力傳輸介質⁽⁶⁾，以維持好的靜水壓，在非彈性 X 光的散射實驗中，以矽油 (silicon oil) 作為壓力傳輸介質。同時也要避免加壓後結晶化，對樣品的晶體結構造成干擾。此外，藉由紅寶石的螢光 R_1 和 R_2 波峰的清晰分裂，可判斷靜水壓的好壞， R_1 、 R_2 分裂清晰靜水壓好， R_1 、 R_2 分裂不清晰，表示壓力梯度大，樣品受壓並不均勻，所以由拉曼光譜我們可以知道壓力值和樣品受壓的狀況，圖 5 為紅寶石在 0 GPa 與 20 GPa 螢光的拉曼光譜。

三、高壓下高到低自旋的轉變

圖 6(a) 為 X 光發射能譜 (XES) 過程之示意圖，將一帶有能量為 E_1 的入射光激發至費米能階以上的空軌域，並鎖定特定能階躍遷所放射光 E_2 能譜，此時原子內層留下一個電洞，整個系統處於

非穩定態，假設外層電子與內層核電洞躍遷所放射光能量為 E_2 ，如圖 6(b) 所示，這種特定不同能階躍遷放射所產生的特性螢光，可提供材料中的電子自旋組態、電子價態等的變化，進而提供更豐富的物質資訊。

圖 7 為 $K\beta$ 的 X 光放射譜不同自旋終態的能級示意圖， $K\beta$ 的 X 光放射譜為電子從 $3p \rightarrow 1s$ 所放射的特徵螢光。當入射光激發內層 $1s$ 電子出去後，在 $1s$ 軌域將有自旋向上 (spin up) 和自旋向下 (spin down) 兩種不同的中間態 (intermediate state)，在電子偶極躍遷自旋不變的規則下，僅有自旋向上的 $3p$ 電子可躍遷回自旋向上的 $1s$ 電洞，進而在 $3p$ 留下一個自旋向上的電洞， $3p$ 軌域的電子將與 $3d$ 軌域的電子將之間產生自旋交互作用 (exchange interaction)，當 $3p$ 軌域的淨自旋和 $3d$ 淨電子自旋為互相平行，形成能級較高的 $K\beta_{1,3}$ 主峰 (main peak)，反之，則形成能級較低的 $K\beta'$ 衛星峰 (satellite peak)，分析 $K\beta_{1,3}$ 與 $K\beta'$ 兩者之間的能量差異、相對強度與峰形的變化等，可提供有關 $3d$ 電子的電荷與自旋的資訊。藉由量測 X 光 $K\beta$ 放射譜可以反應了物質中磁性離子的自旋組態。許多過渡金屬氧化物具有豐富且有趣的磁性與傳輸性質，

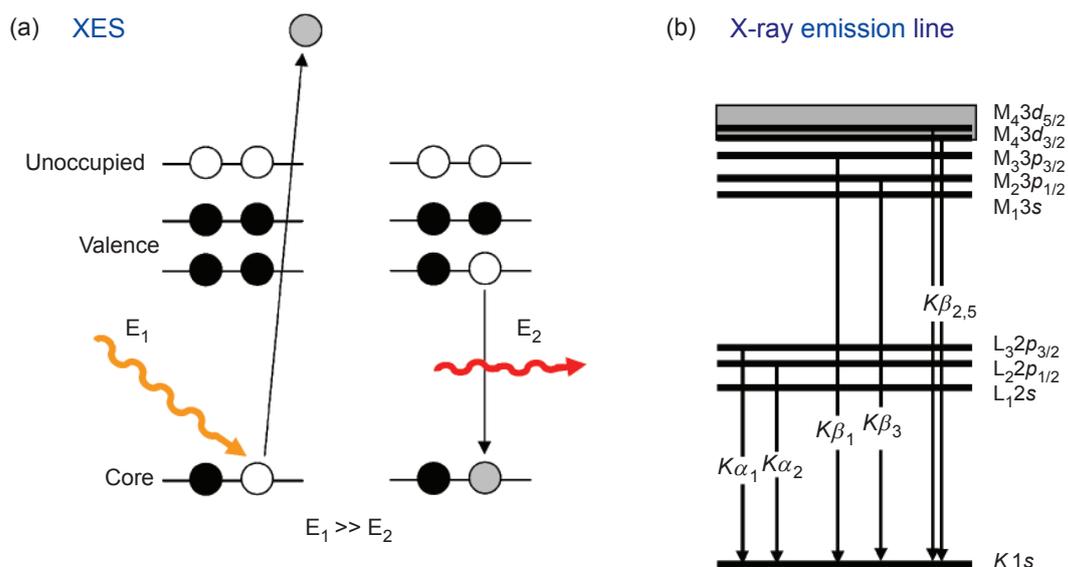


圖 6. (a) 為 X 光發射能譜 (X-ray emission spectroscopy, XES) 過程之示意圖，(b) 特定不同能階躍遷放射所產生的的特性螢光。

如超導體、巨磁阻效應、熱電效應和自旋阻塞等物理現象，這些性質皆與與晶體中的電子自旋、軌道及電荷等息息相關。

以下我們將介紹如何利用高壓的效應來改變物質晶體的對稱性，進而改變它們的物理性質。在過渡金屬中鈷離子的自旋態是一個很有趣的

課題，鈷離子的自旋態與晶體場 (crystal field) 和洪德法則 (Hund's rule) 中的自旋交互作用 (spin exchange interaction) 有著密不可分的關聯，因此當改變外在條件如溫度、壓力，鈷離子的自旋態亦可能造成改變。其中在不同配位數 (對稱性) 下的金屬鈷氧化物存在著各種不同形式的自旋態，

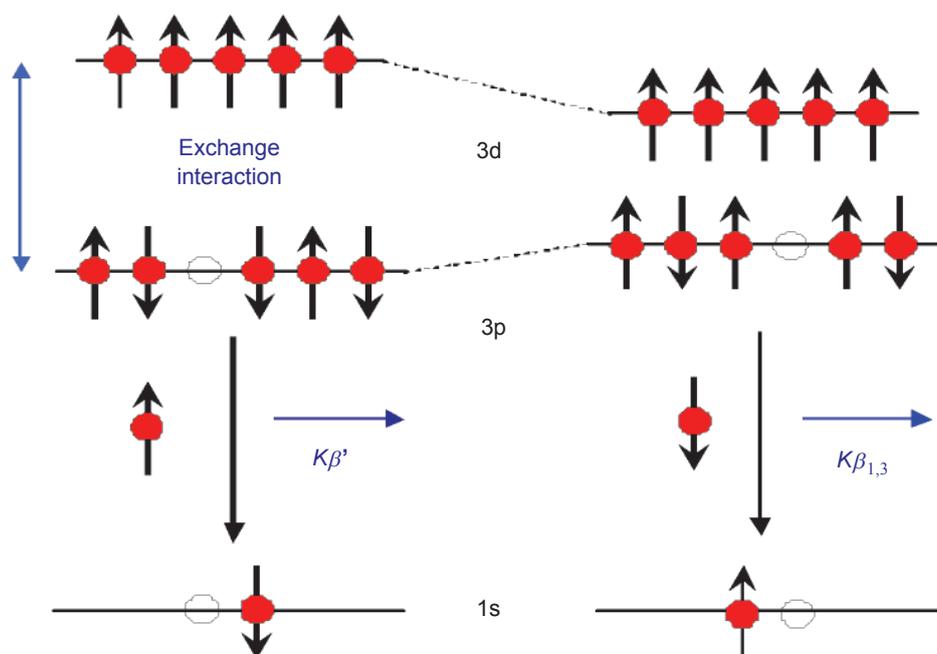


圖 7. 為 $K\beta$ 的 X 光放射譜不同自旋終態的能級示意圖， $K\beta$ 的 X 光放射譜為電子從 $3p \rightarrow 1s$ 所放射的特徵螢光。

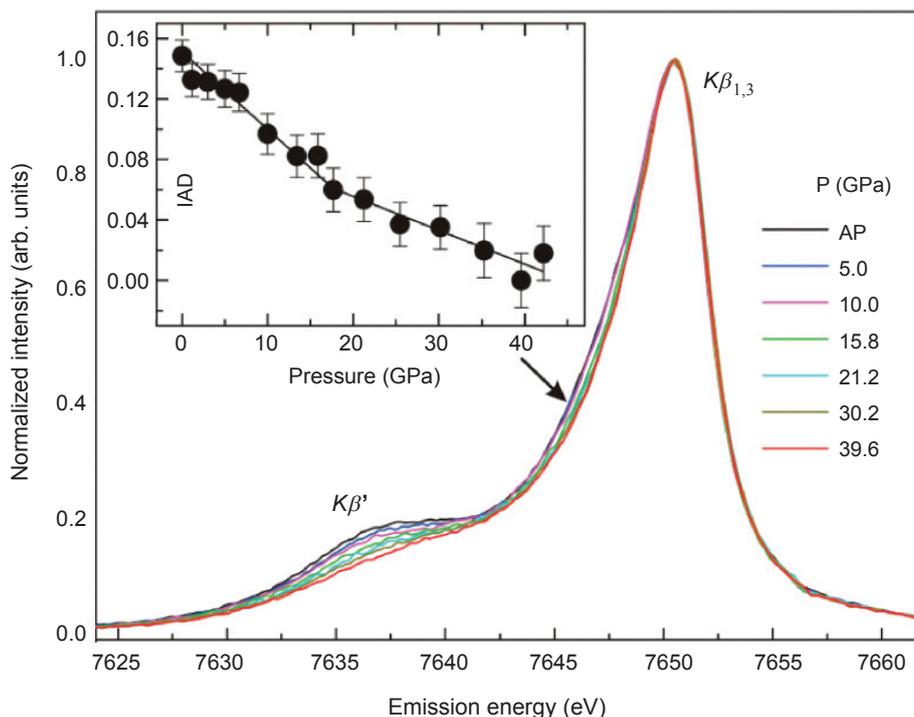


圖 8. 為 $\text{SrCo}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 在壓力的變化下 $\text{Co } K\beta$ 的 X 光放射光譜，(左上) 為 $\text{SrCo}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 在高壓下 $\text{Co } K\beta$ 的 X 光放射光譜 IAD 值。

如 LiCoO_2 , $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_4$, 和 LaCoO_3 , Co 離子為 +3 價 (d 軌域有 6 個電子)，在低溫時其電子組態為低自旋態 (low spin, LS) $S = 0$ ；四面體對稱下高自旋態 (high spin, HS) $S = 2$ 的 Co^{3+} 離子僅在混合價的 YBaCo_4O_7 的系統中發現。純高自旋態 (pure high spin state) 的 Co^{3+} 離子已在五配位正金字塔對稱 (square pyramidal) 的 Sr_2CoO_3 和 BiCoO_3 系統中所發現；且研究證實，外加壓力下 BiCoO_3 系統可由高自旋態過渡至中間自旋 (intermediate spin, IS) $S = 1$ ，而後變成低自旋態，且這類的自旋相轉變，亦伴隨著配位數 (結構 $\text{CoO}_5 \rightarrow \text{CoO}_6$) 的改變。文獻中報導高自旋的 Co^{3+} 離子可存在於八面體六配位的系統，然而這類系統是否可存在著中間自旋態 (高自旋至低自旋態地相轉變) 仍然是一個未解決的謎題。

為了瞭解 Co^{3+} 磁性離子於八面體六配位其自旋態變化的情形，我們特別針對高自旋的 $\text{SrCo}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 進行高壓下的研究⁽⁷⁾，配合 $\text{Co } K\beta$ 的 X 光放射光譜的量測，來探討高壓下 Co^{3+} 磁

性離子於八面體六配位的自旋變化情形。圖 8 為 $\text{SrCo}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 在壓力的變化下 $\text{Co } K\beta$ 的 X 光放射光譜，在常壓下 $\text{Co } K\beta$ 的 X 光放射光譜主峰 $K\beta_{1,3}$ 和衛星峰 $K\beta'$ 分別位於能量在 ~ 7650 eV 和 ~ 7637 eV 的附近，我們可以看出明顯的衛星峰 $K\beta'$ 隨著壓力增加至 39.6 GPa 時趨近於消失，而主峰 $K\beta_{1,3}$ 譜寬變窄。在 Co 的 $K\beta$ 的 X 光放射光譜中的衛星峰 $K\beta'$ 強度，經常被用於估算過渡金屬磁性離子 3d 軌域自旋磁矩 (spin moment) 的大小，所以進一步分析 Co^{3+} 磁性離子自旋態在不同壓力下的變化，利用計算 Co 的 $K\beta$ 放射光譜的完全絕對差 (integrated absolute difference, IAD) 值定量分析自旋態的大小其關係式如下：

$$\text{IAD}_i = \int |SP_i - SP_{ref}| dE$$

其中 SP_i 和 SP_{ref} 分別代表待計算壓力點與參考壓力點的 X 光放射光譜強度，IAD 具體計算過程：

(a) 對 X 光放射光譜對光譜面積做歸一化，

(b) 將歸一化後 X 光放射光譜移至相同的質量中心值，(c) 將所有 SP_i 待計算 X 光放射光譜減去 SP_{ref} 參考壓力點的 X 光放射光譜強度積分其完全絕對差，(d) 將所有 IAD 完全絕對差值對 SP_{ref} 代表參考壓力之自旋態作對應。透過完全絕對差值的分析可以提供磁性離子的自旋態。圖 8(a) 為 $SrCo_{0.5}Ru_{0.5}O_{3-\delta}$ 在高壓下 Co $K\beta$ 的 X 光放射光譜完全絕對差值的計算，證實了三價鈷 (Co^{3+}) 離子在八面體對稱性的 $SrCo_{0.5}Ru_{0.5}O_{3-\delta}$ 可由常壓高自旋態的 IAD 值為 0.15 到低自旋態的 IAD 為 0 之改變過程。從常壓至外加壓力大約為 39.6 GPa 的過程中，將 $SrCo_{0.5}Ru_{0.5}O_{3-\delta}$ 中 Co^{3+} 離子由高自旋態逐漸地轉化成低自旋態，由實驗結果可證實 $SrCo_{0.5}Ru_{0.5}O_{3-\delta}$ 的 Co^{3+} 磁性離子由高自旋到低自旋 (HS \rightarrow LS) 的轉變過程，而非經過中間自旋到低自旋。

四、高壓下離子價態的改變

稀土合金的近藤絕緣體 (kondo insulator)^(8,9) 硼化鈔 (SmB_6) 存在許多有趣的物理行為，當中包括絕緣-金屬相轉變、磁性與電性等豐富的物理性質。研究顯示硼化鈔的 f 域軌的局域電子與 d 域軌的巡遊電子相互作用，形成混成軌域 (hybridization band)，在低溫下此混成軌域於費米能階形成一能隙，進而產生絕緣體的特性。科學家進一步發現硼化鈔在低溫電阻呈現飽合現象，與一般所認知的絕緣體特性相衝突。過去研究顯示此低溫反常，可能源自於兩能帶雜化所出現的中間態所致。然而最近有許多新的研究指出，這種低溫電阻反常是來自於拓撲保護的表面性質，進而提出了一個新的概念-近藤拓撲絕緣體 (topological insulators)。意指在一定條件下 (低溫)，存在特別的量子狀態，表面電子態為無能隙的金屬態的導體性質，內部則為有能隙的絕緣態表現出絕緣體的特徵。

常壓條件下硼化鈔是一個中間價化合物 (mixed valence) 存在非磁性的 Sm^{2+} ($4f_6$) 和具磁性的 Sm^{3+} ($4f_5d$) 兩種價態，在 Sm $4f$ 軌道與自旋的交互作用

下，產生不同能級的總角動量 $4f_{5/2}$ 和 $4f_{7/2}$ 造成 $4f$ 的雙峰，而強度依據各自的簡併度 ($2j + 1$) 為 3 : 4，而平均價數約為 ~ 2.57 。研究顯示硼化鈔的價電子態對於周圍的環境十分敏感，藉由改變溫度、外加壓力等方式皆可改變其平均離子價，因此我們想研究不同壓力下硼化鈔電子結構的變化。

利用非彈性 X 光散射能譜儀的 X 光放射光譜 (XES) 實驗技術，應用同步輻射光源能量可調之特性，針對欲量測的硼化鈔稀土元素，進行高壓下光譜有關的實驗，其中包括 lifetime broadening suppressed 的高解析 X 光吸收光譜，考慮不同價態其能譜上的改變量可能非常細微，我們透過選取特定衰減躍遷的放射 (emission) 光來增加吸收能譜之解析力。在 Sm L_3 -edge X 光吸收光譜，我們鎖定的就是由 $3d$ 至 $2p$ 衰減放射光 $L\alpha$ ($3d \rightarrow 2p$) 的放射光，這種針對特定放射光所取得的螢光吸收光譜，又稱部份螢光產出 (PFY) 的 X 光吸收光譜，其光譜的解析比一般的 X 光吸收光譜來得高，非常有利於進行高壓下電子結構的研究。

圖 9 為硼化鈔高壓下 Sm L_3 -edge 的部份螢光 X 光吸收光譜，由高壓下 Sm L_3 -edge 的部份螢光 X 光吸收光譜，硼化鈔在壓力的作用下 Sm^{2+} ($4f_6$) 譜峰明顯地下降至 40.6 GPa，而 Sm^{3+} ($4f_5d$) 譜峰隨著壓力上升至 40.6 GPa，從實驗結果證實高壓誘導硼化鈔由二價到三價轉移的效應十分明顯。

五、結論

高壓物理的研究已成為國際間科學家們所重視的一個學門，隨著高壓鑽石鉗技術的日趨成熟，應用聚頻磁鐵光束線 BL12XU 高亮度及可微聚焦的光點，結合非彈性 X 光散射能譜儀的實驗技術，同步輻射光源儼然已成為重要的研究利器，幫助我們對高壓下新穎材料有趣的物理現象有更多的瞭解。在台灣光子源 (Taiwan Photon Source, TPS) 即將展現更高亮度光源的時刻，對高壓下物質的研究提供更好的機會，也給高壓研究帶來新的契機。

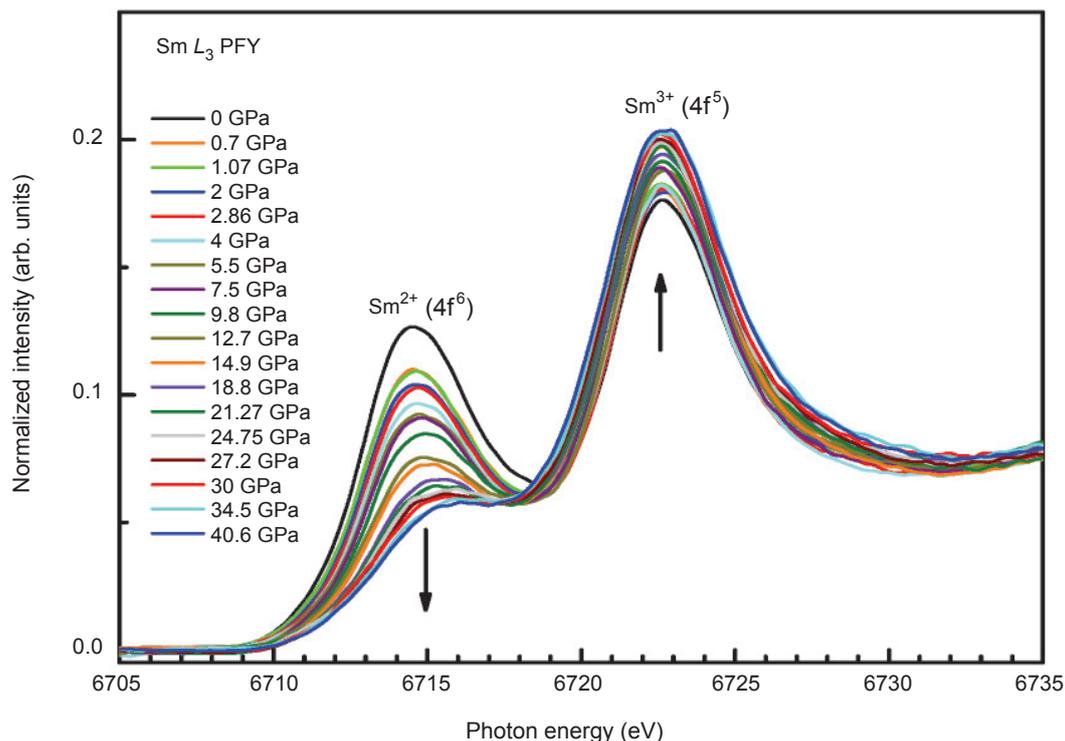


圖 9. 硼化鈔 (SmB_6) 高壓下 Sm L_3 -edge 的部份螢光 X 光吸收光譜。

誌謝

在此特別感謝國家同步輻射研究中心同仁提供實驗上的協助，Spring-8 小組石井啟文、平岡望、廖彥發在日本 Spring-8 台灣光束線 BL12XU 實驗上的支援，奈米科學小組何樹智、陳興安在高壓實驗上的協助。

參考文獻

1. P. W. Bridgman, *J. Appl. Phys.*, **65**, 461 (1941).
2. 蔡永強, 物理雙月刊, **26**, 2 (2004).
3. H. K. Mao, C. Kao, and J. R. Hemley, *J. Phys.: Condens. Matter*, **13**, 7847 (2001).
4. Z. W. Wang, S. Seal, S. Patil, C. S. Zha, and Q. Xue. *Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 11756 (2007).
5. H. K. Mao, J. Xu, and P. M. Bell, *J. Geophys. Res.*, **91**, 4673 (1986).
6. G. J. Piermarini, S. Block, and J. D. Barnett, *J. Appl. Phys.*, **44**, 5377 (1973).
7. J. M. Chen, Y. Y. Chin, M. Valldor, Z. Hu, J. M. Lee, S. C. Haw, N. Hiraoka, H. Ishii, C. W. Pao, K. D. Tsuei, J. F. Lee, H. J. Lin, L. Y. Jang, A. Tanaka, C. T. Chen, and L. H. Tjeng, *J. Am. Chem.*, **136**, 1514 (2014).
8. J. C. Cooley, M. C. Aronson, Z. Fisk, and P. C. Canfield, *Phys. Rev.*, **74**, 1629 (1995).
9. A. Barla, J. P. Sanchez, J. Derr, B. Salce, G. Lapertot, J. Flouquet, B. P. Doyle, O. Leupold, R. Ruffer, M. M. Abd-Elmeguid, and R. Lengsdorf, *J. Phys.: Condens. Matter*, **17**, 837 (2005).



李振民先生為國立交通大學電子物理博士，現任國家同步輻射研究中心研究助理。

Jenn-Min Lee received his Ph.D. in electrophysics from National Chiao Tung University. He is currently a research assistant in National Synchrotron Radiation Research Center, NSRRC.



陳錦明先生為國立臺灣大學化學博士，現任國家同步輻射研究中心研究員。

Jin-Ming Chen received his Ph.D. in chemistry from National Taiwan University. He is currently a research scientist in National Synchrotron Radiation Research Center, NSRRC.