

東海大學物理學系
碩士論文

指導教授：施仁斌博士

指導教授：楊明峰博士

雙鈣鈦礦結構 $\text{Ca}_{2-2x}\text{Sr}_{2x}\text{FeMoO}_6$ 系統
之晶體結構與物理性質之關係

Structure refinement of double
perovskite $\text{Ca}_{2-2x}\text{Sr}_{2x}\text{FeMoO}_6$ system
and the relationship
to physical properties

研究生：周發秦

中華民國九十年六月

誌 謝

這本論文得以順利完成必須歸功於許多人的幫忙。首先，要感謝指導老師施仁斌教授的教誨，在論文的方向及切入點等方面給予許多的提示及寶貴的建議，以及指導老師楊明峰教授在論文上的細心指導，使得本論文更加完整精確。

再來則是要感謝學長范揚湧及彭培修在實驗方面的細心教導，及他們之前的努力，使得儀器都能發揮到最大的極致，還有學長林炳南在數據處理上的幫忙，才讓實驗結果更加準確。也感謝同學倪仁宏、賴志濠及學弟林彥宏的幫忙及所有人的鼓勵及支持，才能完成這本論文。並把這本論文獻給我最親愛的父母。

中文摘要

本篇論文主要是研究雙鈣鈦礦結構 $\text{Ca}_{2-2X}\text{Sr}_{2X}\text{FeMoO}_6$ ($X = 0.0 \sim 1.0$) 的晶體結構及其物理性質，並找出之間的關係。本實驗以 Rietveld method 測定結構，再分別測量磁性及電性。發現系統隨著 Sr 含量 X 的增加，結構由 Monoclinic 結構 ($X = 0.0 \sim 0.15$) 變化至 Orthorhombic 結構 ($X = 0.2 \sim 0.3$) 再轉變成 Tetragonal 結構 ($X = 0.4 \sim 1.0$)，而且晶胞體積 V 有逐漸變大的趨勢，並且也算出寬容因子 t (tolerance factor)，發現隨著 X 的增加則逐漸變大。

在電性量測上顯示出金屬行爲，且在磁性的觀察上看出本系統屬於陶鐵磁性，而本系統的 T_C 及 T_P 隨著 X 的增加而變大。除了在結構、電性、磁性上有詳細的觀察到其變化情形，也發現結構中寬容因子 t 與物理性質的關係，在本論文中明確的說明。

Abstract

We report the structural, electrical and magnetic properties and the relationship to physical properties of the double perovskite $\text{Ca}_{2-2X}\text{Sr}_{2X}\text{FeMoO}_6$ ($X = 0.0 \sim 1.0$) system. Rietveld refinements were used to accomplish the structural analyses of these samples. With increasing X content, the structure changes from Monoclinic ($X = 0.0 \sim 0.15$) to Orthorhombic ($X = 0.2 \sim 0.3$) to Tetragonal ($X = 0.4 \sim 1.0$). The volume V of unit cell are increasing as X is increasing from 0 to 1. We also get tolerance factor t from the structure refinement, and t is increasing as X is increasing from 0 to 1.

In electrical properties, compounds of the $\text{Ca}_{2-2X}\text{Sr}_{2X}\text{FeMoO}_6$ are metallic. Their magnetic properties are ferromagnetic. T_C and T_P are increasing as X increases from 0 to 1. We also find the relationship between tolerance factor t and physical properties.

目 録

| | |
|----------------------------------|------|
| 致謝..... | I |
| 中文摘要..... | II |
| 英文摘要..... | III |
| 目錄..... | IV |
| 表目錄..... | VII |
| 圖目錄..... | VIII |
| 第一章 緒論 | 1 |
| 1-1 前言..... | 1 |
| 1-2 實驗動機..... | 2 |
| 1-3 研究方向..... | 3 |
| 1-4 磁阻之應用..... | 4 |
| 第二章 理論介紹 | 5 |
| 2-1 Rietveld method..... | 5 |
| 2-1.1 基本原理..... | 5 |
| 2-1.2 Rietveld method 之計算方法..... | 6 |
| 2-1.3 校正..... | 11 |
| 2-1.4 分析誤差..... | 12 |
| 2-2 導電性..... | 14 |
| 2-2.1 導體..... | 14 |
| 2-2.2 半導體..... | 16 |
| 2-3 磁性..... | 17 |
| 2-3.1 順磁性..... | 17 |
| 2-3.2 鐵磁性..... | 17 |

| | |
|-----------------------------------|-----------|
| 2-3.3 陶鐵磁性..... | 18 |
| 2-3.4 反鐵磁性..... | 19 |
| 2-3.5 抗磁性..... | 19 |
| 2-3.6 磁阻性..... | 19 |
| 2-3.7 Superexchange..... | 20 |
| 第三章 實驗過程..... | 22 |
| 3-1 實驗過程簡介..... | 22 |
| 3-2 樣品材料製作..... | 23 |
| 3-3 X 光繞射測定..... | 24 |
| 3-3.1 儀器簡介..... | 24 |
| 3-3.2 數據之取得..... | 24 |
| 3-3.3 Rietveld method 結構分析..... | 25 |
| 3-4 電性量測..... | 26 |
| 3-5 磁性量測..... | 27 |
| 第四章 數據分析與討論..... | 28 |
| 4-1 X 光繞射分析..... | 28 |
| 4-2 寬容因子 (tolerance factor) | 47 |
| 4-3 傳輸性質數據分析..... | 51 |
| 4-4 磁性分析..... | 56 |
| 4-5 綜合討論..... | 66 |
| 4-5.1 數據比較..... | 66 |
| 4-5.2 結果歸納..... | 67 |
| 第五章 總結..... | 74 |
| 參考文獻..... | 75 |

附錄.....79

表 目 錄

| | |
|--|----|
| 表 2-1 Rietveld method 分析中常用函數..... | 7 |
| 表 2-2 常用峰形函數..... | 10 |
| 表 2-3 RIQAS 軟體中可能的峰形函數屬性..... | 10 |
| 表 4-1.1 樣品之原子位置(1)..... | 34 |
| 表 4-1.2 樣品之原子位置(2)..... | 35 |
| 表 4-1.3 樣品之原子位置(3)..... | 36 |
| 表 4-1.4 樣品之原子位置(4)..... | 37 |
| 表 4-2 樣品之晶格常數、鍵角、鍵長、t 值及 $\langle r_{Ca^{+2}/Sr^{+2}} \rangle$ | 38 |
| 表 4-3 樣品之電性吻合結果($15\text{ K} \leq T \leq 300\text{ K}$)..... | 54 |
| 表 4-4 樣品之電性吻合結果($400\text{ K} \leq T \leq 500\text{ K}$)..... | 54 |
| 表 4-5 樣品之電性之 T_p | 54 |
| 表 4-6 樣品之磁性之 M_s 、 T_C | 54 |

圖 目 錄

| | | |
|----------|---|----|
| 圖 2-1 | 分裂型函數是使用兩個一半的函數..... | 8 |
| 圖 2-2 | Superexchange..... | 20 |
| 圖 3-1 | 實驗流程圖..... | 22 |
| 圖 3-2 | $\text{Ca}_{2-2X}\text{Sr}_{2X}\text{FeMoO}_6$ 系列樣本的製備流圖..... | 23 |
| 圖 3-3 | 粉末繞射儀架構圖..... | 24 |
| 圖 3-4 | 電性量測控溫系統裝置..... | 26 |
| 圖 3-5 | 磁性量測控溫系統裝置..... | 27 |
| 圖 4-1.1 | X-ray Diffraction pattern (1)..... | 32 |
| 圖 4-1.2 | X-ray Diffraction pattern (2)..... | 33 |
| 圖 4-1.3 | R_{wp} 對 X 的關係圖..... | 39 |
| 圖 4-1.4 | 晶格常數及晶胞體積對 X 的關係圖..... | 39 |
| 圖 4-1.5 | 立體結構圖..... | 40 |
| 圖 4-1.6 | 平面結構圖..... | 41 |
| 圖 4-1.7 | θ_1 及 θ_2 之表示圖..... | 42 |
| 圖 4-1.8 | θ_1 、 θ_2 及 θ_3 對 X 的關係圖..... | 43 |
| 圖 4-1.9 | Fe-Mo 對 X 的關係圖..... | 43 |
| 圖 4-1.10 | $\langle\text{Ca/Sr-O}\rangle$ 對 X 的關係圖..... | 44 |
| 圖 4-1.11 | V 對 $\langle\text{Ca/Sr-O}\rangle$ 的關係圖..... | 44 |
| 圖 4-1.12 | $\langle\text{Fe-O}\rangle$ 及 $\langle\text{Mo-O}\rangle$ 對 X 的關係圖..... | 45 |
| 圖 4-1.13 | $\langle\text{Mo-O}\rangle$ 對 $\langle\text{Fe-O}\rangle$ 的關係圖..... | 45 |
| 圖 4-1.14 | $\langle\text{Fe-O-Mo}\rangle$ 對 X 的關係圖..... | 46 |
| 圖 4-1.15 | Order parameter S 對 X 的關係圖..... | 46 |

| | | |
|-----------|--|----|
| 圖 4-2.1.a | ABO_3 鈣鈦礦結構..... | 47 |
| 圖 4-2.1.b | $AA'BB'O_6$ 雙鈣鈦礦結構..... | 48 |
| 圖 4-2.2 | t 對 X 的關係圖..... | 50 |
| 圖 4-2.3 | θ_1 對 t 的關係圖..... | 50 |
| 圖 4-3.1 | ρ 對 T 的關係圖..... | 53 |
| 圖 4-3.2 | n 對 X 的關係圖..... | 55 |
| 圖 4-3.3 | T_P 對 X 的關係圖..... | 55 |
| 圖 4-4.1 | $M(\mu_B/f.u.)$ 對 T 的關係圖..... | 58 |
| 圖 4-4.2 | 磁滯曲線(82 K)..... | 59 |
| 圖 4-4.3 | 磁滯曲線(298 K)..... | 60 |
| 圖 4-4.4 | M_S 對 X 的關係圖..... | 61 |
| 圖 4-4.5 | T_C 對 X 的關係圖..... | 61 |
| 圖 4-4.6 | χ 及 $1/\chi$ 對 T 的關係圖($X = 0.0$)..... | 62 |
| 圖 4-4.7 | χ 及 $1/\chi$ 對 T 的關係圖($X = 0.2$)..... | 62 |
| 圖 4-4.8 | χ 及 $1/\chi$ 對 T 的關係圖($X = 0.4$)..... | 63 |
| 圖 4-4.9 | χ 及 $1/\chi$ 對 T 的關係圖($X = 0.6$)..... | 63 |
| 圖 4-4.10 | χ 及 $1/\chi$ 對 T 的關係圖($X = 0.8$)..... | 64 |
| 圖 4-4.11 | χ 及 $1/\chi$ 對 T 的關係圖($X = 1.0$)..... | 64 |
| 圖 4-4.12 | 不同磁場下 χ 及 $1/\chi$ 對 T 的關係圖($X = 0.6$)..... | 65 |
| 圖 4-5.1 | T_P 及 T_C 對 $\langle Fe-O \rangle$ 的關係圖..... | 69 |
| 圖 4-5.2 | T_P 及 T_C 對 $\langle Mo-O \rangle$ 的關係圖..... | 69 |
| 圖 4-5.3 | T_P 及 T_C 對 c axis Fe-Mo 的關係圖..... | 70 |
| 圖 4-5.4 | T_P 及 T_C 對 $a-b$ plane Fe-Mo 的關係圖..... | 70 |
| 圖 4-5.5 | T_P 對 θ_1 的關係圖..... | 71 |

| | | |
|---------|---|----|
| 圖 4-5.6 | T_P 及 T_C 對 t 的關係圖..... | 71 |
| 圖 4-5.7 | T_P 及 T_C 對 $\langle r_{Ca}^{+2} / r_{Sr}^{+2} \rangle$ 的關係圖..... | 72 |
| 圖 4-5.8 | n 對 t 的關係圖..... | 72 |
| 圖 4-5.9 | T_C 對 Order parameter S 的關係圖..... | 73 |
| 圖 A-1 | $X = 0.0$ ($P2_1/n$) 之繞射強度與計算強度比對..... | 79 |
| 圖 A-2 | $X = 0.2$ ($Pbnm$) 之繞射強度與計算強度比對..... | 79 |
| 圖 A-3 | $X = 0.4$ ($I4/m$) 之繞射強度與計算強度比對..... | 80 |
| 圖 A-4 | $X = 1.0$ ($I4/mmm$) 之繞射強度與計算強度比對..... | 80 |

第一章 緒論

1-1 前言

早在 100 多年以前，科學家就已經發現鐵磁金屬的電子傳輸現象會受磁場影響。1857 年，Thomson 發現鐵磁多晶體 (polycrystal) 具有異向性的磁電阻效應^[1]。到了 1971 年此性質才開始被應用於磁記錄器之上，當時是以鐵鎳合金做出磁頭，利用磁性材料本身的磁化方向與媒體感應磁場兩者間的交互作用，造成材料電阻的變化。到了 1988 年 Baibich 等人發現 Fe/Cr 多層膜的磁阻更大^[2]，此磁阻值 $\Delta R/R$ 高達 50%，稱為『巨磁阻』 (Giant Magnetoresistance)，簡稱 GMR。此種材料非常適合做為磁頭，也就是目前工業界努力發展的磁碟機磁頭材料。

本實驗的材料 $\text{Ca}_{2-2x}\text{Sr}_{2x}\text{FeMoO}_6$ 是雙鈣鈦礦 (Double - Perovskite) 結構，此種結構的現象在 1958 年由 L. H. Brixner 發現^[3]；這種結構的磁性機制可以利用 superexchange 去解釋^[4]。然而這種材料在經過數十年後又再度引起人們的注意，1998 年 K. I. Kobayashi 等人發現具雙鈣鈦礦結構之 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 在高於室溫之居禮溫度 T_C 附近被發現具有穿隧磁阻效應 (TMR; tunneling magnetoresistance)，其居禮溫度 T_C 為 415K^[5]。因其結構為一層鐵磁性金屬層和一層非磁性絕緣層重複交錯排列。當電子從金屬層穿越絕緣層到另一金屬層，受到磁性離子的影響，其電阻值會隨磁性離子排列的影響而改變。而此種材料本身就具有有序排列之層狀結構，所以不需鍍多層膜才有 TMR 的效應，如此便增加了製程上的成功率與方便性。

1-2 實驗動機

鈣鈦礦結構 $A_2BB'O_6$ (A 是鹼土金屬 Ca、Sr、Ba，B 是鐵磁性金屬 Cr、Fe，B' 是過渡金屬元素 Mo、W、Re) 被發現在 T_C 附近具有顆粒與顆粒間 (inter grain) 之 TMR 效應^[5-7]，其 T_C 多在室溫之上。由於此種材料只需較小的磁場就有 MR 變化，若能提高其室溫之 MR 值，在磁阻磁頭，高密度記錄媒體及開關電子元件上將有很大的貢獻。

然而近年來 Sr_2FeMoO_6 之塊材或是薄膜之研究已陸續發表出來^[8-13]，對其晶體結構、電性及磁性均有做深入的研究，一時間興起雙鈣鈦礦 TMR 材料研究。但大都對其磁阻性質做深入的探討，或各別討論晶體結構、電性及磁性的物理性質，而晶體結構對於物理性質的影響目前所見的論文不多^[13-15]，於是引起我們對雙鈣鈦礦材料之晶體結構與物理性質之間關係的興趣。

1-3 研究方向

我們應先對 $\text{Ca}_{2-2X}\text{Sr}_{2X}\text{FeMoO}_6$ 晶體的結構利用 Rietveld method 來做分析，進而觀察結構上的變化，如原子位置、晶格常數、Fe-O-Mo 的鍵角、Fe-O-Mo 的鍵距及寬容因子 (tolerance factor) 等。並量測其電阻率而了解其傳輸性質，及磁滯曲線、磁化強度的量測從而了解其磁性。進而研究結構上改變對材料的磁性、電性、有何影響。

在多晶的 $\text{AA}'\text{BB}'\text{O}_6$ 材料中，磁性的交互作用主要是來自 Fe-O-Mo 之間的 superexchange 交互作用^[5]，所以 Fe^{+3} 和 Mo^{+5} 的比例必定對材料的物理性質產生影響，為了使實驗易於掌握，我們不改變 Fe^{+3} 和 Mo^{+5} 的比例，而改變 A 和 A' 的比例，由於結構上的變化甚多，必須控制某些因素才能使問題簡單化，於是我們所用的方法是用價數相同但離子半徑較大 Sr^{+2} (1.44 Å) 摻入，去取代較小的離子半徑 Ca^{+2} (1.34 Å) ^[16] 而產生結構上的變化既 $\text{Ca}_{2-2X}\text{Sr}_{2X}\text{FeMoO}_6$ (X = 0.0 ~ 1.0) 的塊材，如此才能簡單的描述結構與物理性質的關係。

1-4 磁阻之應用

磁阻材料應用的範圍非常廣，舉凡磁碟機、印表機、繪圖機、馬達轉速控制、磁場感測計、磁性讀碼器、電位計、以及許多科學儀器，只要是需要測量移動或轉動的距離、角速度、轉速，大部分都可以派上用場，光就磁碟機來說，磁阻是應用在磁頭製作的部分，其對於磁碟記錄密度的提高，功勞匪淺。對於一般磁頭，其所應用的原理為電磁感應原理，也就是磁頭在讀取磁記錄信號時，是為感受其磁場大小，而磁頭在接收信號磁場後，便轉換成電壓的形式送出來，而在記錄信號至磁記錄材料時，是利用線圈繞著磁頭，如電流至線圈讓磁頭帶有磁場，進而利用此磁場去改變磁記錄材料上的磁化量，而達到記錄的目的。

第二章 理論介紹

2-1 Rietveld method^[17]

X 光繞射是人類用來研究晶體結構最常用的一種方法。自 1935 LeGalley^[18]發展出粉末繞射以來，歷經漫長歲月的發展，在 1967 年 Rietveld 首先提出一個可以處理粉末繞射數據的新方法，之後和電腦科技結合，再歷經三十幾年的發展，不斷提高各種數據的精細度，X 光粉末繞射終於成爲當今材料研究不可缺少的工具。例如單晶的取得不易，而利用 Rietveld method 則可對較容易取得的粉晶作品體結構測定等。

Rietveld 於 60 年代間，在加入一個中子繞射的研究群後首先提出一個反傳統的利用繞射峰之積分強度進行結構修正的方法。當時 Rietveld 利用步進式(step)掃描來提高繞射強度數據，並寫出處理這種數據的電腦程式，但受限於當時的電腦容量限制，針對每一組的繞射峰形只能作一個晶相結構的修正，而且參數有限。在更好又快的電腦出現後，則可以同時就數個不同晶相的結構進行修正，並同時加入較多的參數，使 Rietveld method^[19]發展成較完整又方便的檢驗方法。Rietveld method 可用於處理粉晶繞射後，才真正使 Rietveld method 得到充分的發展與應用。

2-1.1 基本原理

Rietveld method 是將計算強度數據以某一峰形函數與實驗數據做比較，在比對過程中不斷的調整各種參數的值，使計算與實驗的餘量 E 達到最小。

$$E = \sum_{i=1}^{Npts} w_i (P_{i,calc} - P_{i,meas})^2$$

此處 $w_i = 1/P_{i,meas}$, the statistical weighting factor,

$P_{i,meas}$ = measured intensity, in units of counts,

$P_{i,calc}$ = overall calculated intensity including all contributions.

2-1.2 Rietveld method 之計算方法

在此必須強調的是，Rietveld method 是一種比對結構的方法，而不是尋找結構的方法，以一定的模型進行各項的獨立校正，使得到的結果更具物理意義。在 Rietveld method 中，其繞射強度 $P_{i,calc}$ 的計算除了一般繞射強度的計算式外，還包含了一些修正的影響因子，如優選取向 (preferred orientation)，吸收因子(absorption factor)等。

$P_{i,calc}$ 的計算公式為：

$$P_{i,calc} = s \frac{1}{V^2} |F_{hkl}|^2 m_{hkl} Lp(\theta_k) T_{hkl} S_{hkl} G_{hkl} \Phi + BKG(2\theta_i) \dots \dots \dots (2-1)$$

s = 比例常數

V = 單位晶胞體積

F_{hkl} = 結構因子 (structure factor)

m_{hkl} = 多重因子 (Multiplicity factor)

$Lp(\theta_k)$ = Lorentz 和極化因子 (Lorentz and polarization factor)

T_{hkl} = 總體等向溫度因子 (overall isotropic temperature factor)

S_{hkl} = 薄膜樣品透明度修正 (thin-specimen transparency correction)

G_{hkl} = 優選取向 (preferred orientation function)

Φ = 峰形函數 (profile function)

$BKG(2\theta_i)$ = 背景(background)強度

以上參數可分為兩類，一為晶體結構參數，一為峰形參數。 L_K 和 F_K 是晶體結構參數，主要反映晶體結構，如原子位置(position)、位子佔有率(site-occupancy)、溫度因子、晶格參數(lattice parameters)等，可修正的參數高達 180 個。峰形參數主要反映儀器的設置和樣品的結構對繞射強度的分布影響。表 2-1 為常用的參數：

表 2-1 Rietveld method 分析中常用函數

| | |
|------|--|
| 各相變量 | <ol style="list-style-type: none"> 1. x_j, y_j, z_j, B_j, N_j (每個原子的座標，等向性溫度因子，位子佔率) 2. 整體溫度因子(overall temperature factor) 3. 點的非等向性溫度因子 (Individual anisotropic temperature parameters) 4. 比例常數 (scale factor) 5. 繞射峰的半高寬度 (specimen-profile breadth parameters) 6. 晶格參數 (Lattice parameters) 7. 優選取向 (Preferred orientation) 8. 晶粒大小及微應力 (Crystallite size and microstrain) 9. 消光 (extinction) |
| 整體變量 | <ol style="list-style-type: none"> 1. 2θ 零點 2. 儀器函數 (instrumental profile) 3. 繞射峰的對稱性 (profile asymmetry) 4. 背景強度 (background) 5. 波長 (wavelength) 6. 吸收 (absorption) 7. 樣品偏移 (specimen displacement) 8. 樣品透明度 (specimen transparency) |

因爲可調整的參數與強度是非線性的，爲使最小平方差收斂，一開始的假設晶體模型必須接近真實的原子模型，且爲避免錯誤的調整算法導致最小平方差的錯誤穩定極小值發生，在各個修正階段採用不同的最小平方差算法，如此有助於發現和修正錯誤的極小值。

用於 Rietveld method 的最小平方差法有三種: Gauss-Newton 算法、改進的 Marquardt 算法和 Conjugate direction 算法。我們以 RIQAS 這套軟體做分析，此軟體是以 Gauss-Newton 算法爲基礎，缺點是收斂區域比較窄。

在式子 (2-1) 中，峰形函數 Φ 是一個很重要的因數，能夠造成繞射峰形變化的因數包括輻射源、波長分布、光的特性及偵測系統等等。常用的峰形函數如表 2-2 所示:

六個峰形函數式子中的 H_k 函數，所代表的意義爲第 K 個布拉格繞射峰的半高寬 [Full-Wide-at-Half-Maximum (FWHM)] :

$$H_k = (U \tan^2 \theta_k + V \tan \theta_k + W)^{1/2}$$

此處， U , V 和 W 是可調整的參數。

除了考慮繞射峰的寬度外，尚須考慮繞射峰的對稱性，這些問題都包括在峰形函數的選擇中。繞射峰常會因爲儀器狹縫和樣品吸收等因素的影響而變得不對稱，而上述的六種峰形函數都是基於對稱的 Gaussian 和 Lorentzian 函數，因此並不能完全描述實驗所得的非對稱繞射峰，特別是低繞射角度的繞射峰；爲了描述非

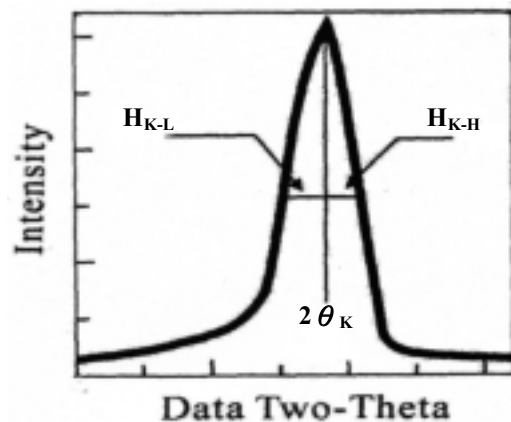


圖 2-1 分裂型函數是使用兩個一半的函數。

對稱性的峰形，常將各種峰形函數修改成分裂型(split)。如分裂型 Lorentzian (split-Lorentzian)，它是從繞射峰的頂點一分為二，圖 2-1，左右各以一個 Lorentzian 函數來計算^[20]。

$$\text{低角度端：} \frac{2\sqrt{4}}{\pi(H_{K-L} + H_{K-H})} \left[1 + 4 \frac{(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_{K-L}^2} \right]^{-1}$$

$$\text{高角度端：} \frac{2\sqrt{4}}{\pi(H_{K-L} + H_{K-H})} \left[1 + 4 \frac{(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_{K-H}^2} \right]^{-1}$$

$H_{k,L}$ = 低角度端的 FWHM (Full-Wide at Half Maximum)

$H_{k,H}$ = 高角度端的 FWHM (Full-Wide at Half Maximum)

由上述的非對稱型峰形函數來看，它似乎可以完全替代對稱型的峰形函數，但是事實上並非全都如此，而是要視情況決定；一般而言，峰形函數的選擇是經驗性的，中子粉末繞射峰形較窄而且對稱性較高者，較符合 Gaussian 峰形。而 X 光粉末繞射峰形則大部分較接近 pseudo-Voigt 峰形。

我們所使用的軟體提供了 Gaussian, pseudo-Voigt, Pearson VII 三種峰形函數可以選擇使用，而且可以調整成四種不同的屬性，如:對稱型和分裂型 FWHM 等，可能的情形列於表 2-3：

表 2-2 常用峰形函數

| | | |
|-----|---|--------------------------|
| (a) | $\frac{\sqrt{4 \ln 2}}{\sqrt{\pi} H_k} \exp\left(-\frac{4 \ln 2}{H_k^2} (2\theta_i - 2\theta_k)^2\right)$ | Gaussian(G) |
| (b) | $\frac{\sqrt{4}}{\pi H_k} \left[1 + \frac{4}{H_k^2} (2\theta_i - 2\theta_k)^2\right]^{-1}$ | Lorentzian(L) |
| (c) | $\frac{2\sqrt{4(2^{1/2} - 1)}}{\pi H_k} \left[1 + \frac{4(2^{1/2} - 1)}{H_k^2} (2\theta_i - 2\theta_k)^2\right]^{-1}$ | Modified 1 Lorentzian |
| (d) | $\frac{2\sqrt{4(2^{2/3} - 1)}}{\pi H_k} \left[1 + \frac{4(2^{2/3} - 1)}{H_k^2} (2\theta_i - 2\theta_k)^2\right]^{-1}$ | Modified 2 Lorentzian |
| (e) | $\eta L + (1 - \eta)G$ $\eta = \text{mixing parameter for Lorentzian and Gaussian components}$ | Pseudo-Voigt |
| (f) | $\frac{2\sqrt{m} \Gamma\left(2^{1/m} - 1\right)}{\pi \Gamma\left(m - \frac{1}{2}\right) H_k} \left[1 + 4 \times \left(2^{1/m} - 1\right) \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2}\right]^{-m}$ $m = \text{a shape-related parameter}$ | Pearson VII |

表 2-3 RIQAS 軟體中可能的峰形函數屬性

| | Symmetric | Split-FWHM | Split-Shape | Split-FWHM/Shape |
|--------------|-----------|------------|-------------|------------------|
| Gaussian | ✓ | ✓ | | |
| Pseudo-Voigt | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| Pearson VII | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |

2-1.3 校正

Rietveld method 的重點是在計算出真實的繞射圖形，而會影響繞射圖形的情況是很多的，所以必須逐一修正，在 Rietveld 分析中較重要且影響較大的有：優選取向(preferred orientation)、背景(background)、吸收(absorption)以及消光(extinction)等。而吸收是在指 X-ray 通過樣品時其強度的降低，與樣品的形狀、吸收係數和儀器都有關係；消光是指繞射的再反射，使繞射強度降低，此兩者都與繞射角無關，均可由比例常數(scale factor) 的改變而抵銷。所以我們只對 Rietveld 分析中較容易發生不收斂情形的優選取向 (preferred orientation) 和背景 (background) 來進行討論。

a. 優選取向 (preferred orientation) 校正

優選取向是因為在製作樣品時，將粉末灑在 holder 上晶粒的一個或一組方向上有較強的排列傾向，如此則某些繞射峰就會有較強的強度出現。一般的校正有兩種：一種是在 Rietveld 早期的電腦 programs 出現的，另一種則是 Dollase 在 March 模型基礎上改進的 March-Dollase function:

Rietveld function :

$$G_{hkl} = e^{-G\alpha^2} \dots\dots\dots (2-2)$$

March-Dollase function :

$$G_{hkl} = \left(G^2 \cos^2 \alpha + \frac{1}{G} \sin^2 \alpha \right)^{-3/2}$$

在式中裡，G 是可修正參數， α 是晶面方向指數[uvw]與優選取向

(preferred orientation)向量的夾角; Rietveld function 只能適用於輕度的優選取向; March-Dollase function 則可以對不太嚴重的優選取向來進行校正; 在 1989 年 Ahtee^[21]等提出一種更有效的校正方法, 是將優選取向展開成球諧函數, 但是因為我們所使用的軟體只能提供 Rietveld function 和 March-Dollase function 兩種方法, 所以不討論球諧函數的方法。

b . 背景 (background) 校正

X-ray 繞射圖形的 background 主要來自非同相性散射(Incoherent scattering)、空氣散射(Air scattering)、熱擴散散射(Thermal diffuse scattering), 而非晶體與結晶不完全的情況也會引起非同相性散射所導致的 background。處理的方式通常有三種: 分別為扣除固定的背景強度、使用線性回歸法以及使用多項式; 而在正常情況下, 使用多項式的方法已經足夠了, 而且它是最方便的。所以說通常背景強度是以五階多項式做修正:

$$BKG(2\theta_i) = \sum_{n=0}^5 c_n (2\theta_i)^n, c_n \text{ 是可調整參數} \dots\dots\dots(2-3)$$

2-1.4 分析誤差

當分析完成後有以下幾個參考值可以估計模型與實驗結果的吻合情形:

(1) 峰形 R-因子

$$R\% = 100 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{Npts} (P_{i,meas} - P_{i,calc})^2}{\sum_{i=1}^{Npts} (P_{i,meas})^2}}$$

(2) 權重峰形 R-因子

$$R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{Npts} w_i (P_{i,meas} - P_{i,calc})^2}{\sum_{i=1}^{Npts} w_i (P_{i,meas})^2}}$$

(3) 布拉格(Bragg) R-因子

$$R_B = 100 \frac{\sum_{j=1}^{Npro} |F_{j,meas} - F_{j,calc}|}{\sum_{j=1}^{Npro} F_{j,meas}}$$

(4) 期望值 R-因子

$$R_{exp} = 100 \sqrt{\frac{Npts - Nprm}{\sum_{i=1}^{Npts} P_{i,meas}}}$$

(5) 良好度(goodness of fit)

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$$

以上 $Npts$: 結構精算區域中的數據點數目

$Nprm$: 可調整的參數數目

$Npro$: 可調整的峰形函數數目

$F_{j,meas}$: 實驗的結構因子

$F_{j,calc}$: 計算的結構因子

2-2 導電性^[22]

導電性，也就是電子傳輸性，最重要的主體在於帶電載子。帶電載子為電子或是電洞？其行動的機制又是如何？均會影響到材料的導電性。若按導電容易與否的程度來區分(意即電阻率的大小)，材料大致可以分為四大類: 導體、半導體、絕緣體、超導體。絕緣體，其帶電載子往往被束縛著，欲掙脫束縛，需要極大的能量，所以在一般的情況下，不具有自由的帶電載子。而超導體為具有零電阻和排磁性，在現下的研究顯示，超導性仍發生在極低溫，且從汞金屬至合金，乃至於某些陶瓷材料，均可發現超導性現象。為了針對所做的研究對象，在這我們只介紹導體和半導體的行為機制。

2-2.1 導體

導電性想要愈好則電導率(σ ; conductivity)要大，一般來說導電的載子要多或者是導電載子要跑得快。載子的多寡對於導體來說並不是那麼的重要，因為其導電帶(conduction band)與價電帶(valance band)是重疊的(overlap)，故有非常多的載子在常態下就是自由載子。因此影響導體的導電機制就取決於導電載子的速率，而影響電子跑多快的因素，無非是碰撞。就我們所知，材料裡不僅僅只有電子而已，還有聲子、極化子、束縛電子和其他的自由電子等，當電子受到一力場而移動時，難免會碰到原子或者是離子，如此便產生了碰撞進而改變了電子運動方向和速度，間接的就影響此材料的導體性質。原子因熱產生振動(聲子)，和電子碰撞的機率便加大了。如此，電子每次碰撞所走的距離(ℓ ; mean free length)就會縮短，導電性會變得更差。除此之外，雜質越多電子也容易

產生碰撞，當雜質摻雜到晶格裡時，會使得週遭的晶格產生扭曲，而導致電子受碰撞機率增加。故在導體的行為機制裡面，我們考慮兩種散射機制對導電行為的影響：一是晶格振動散射(lattice vibration scattering)、二是雜質散射(impurity scattering)。因此我們可以定義有效平均自由時間 (τ ; effective mean free time) 為兩次碰撞時間所經歷的平均值，其可寫成

$$1/\tau = 1/\tau_L + 1/\tau_I \dots\dots\dots(2-4)$$

其中， τ_L 為晶格熱振動散射的平均自由時間、 τ_I 為雜質散射的平均自由時間，並由第一式可看出有效的平均自由時間 τ 會比 τ_L 與 τ_I 來得更小。移動率 μ_d 與 τ 之間藉由關係式 $\mu_d = e\tau/m_e$ (2-1) 式可以寫成

$$1/\mu_d = 1/\mu_L + 1/\mu_I \dots\dots\dots(2-5)$$

μ_L 為晶格散射漂移移動率(lattice-scattering-limited drift mobility)、 μ_I 為雜質散射漂移移動率(impurity-scattering-limited drift mobility)，藉由定義 $\mu_L = e\tau_L/m_e$ 、 $\mu_I = e\tau_I/m_e$ ，而有效的電阻率

$$\rho = 1/en\mu_d = 1/en\mu_L + 1/en\mu_I \dots\dots\dots(2-6)$$

$$\rho = \rho_L + \rho_I \dots\dots\dots(2-7)$$

即為 Matthissen's Rule， ρ_L 是因為晶格熱振動散射所造成的電阻率、 ρ_I 為雜質散射所造成的電阻率。由 Matthissen's Rule， ρ_L 是相依於溫度的，對於一般的金屬會呈現 $\rho_L \propto T$ 的關係，且對於純的完美晶格，以同樣的關係式當 $T=0K$ 時， $\rho_L = 0$ ，然而 ρ_I 的存在使得導體擁有殘留電阻(residual resistivity)，我們可以把(2-4)式寫成

$$\rho = AT + B \dots\dots\dots(2-8)$$

其中 A,B 是與溫度獨立的常數。這對於某些家族的金屬是個不錯的逼近

公式(Cu, Al, Au .etc)，但對於其他金屬如 In、Sb，尤其是對於具有磁性金屬或磁性離子的氧化物材料，其行為就不是如此，而會符合 power law

$$\rho = \rho_0 [T/T_0]^r \dots\dots\dots(2-9)$$

當費米液體(fermi liquid)由於傳導電子間的靜電交互作用，使得電子們互相碰撞。同時，運動電子於週遭電子氣中引發慣性反應，因此增加了電子的有效質量，此為電子與電子的交互作用。此為導體行為 n=2 時的主要貢獻，於銅和鋁中均可觀察到電阻率隨溫度的平方增加而增加。

2-2.2 半導體

半導體於室溫時，其電阻係數通常在 $10^{-2} \sim 10^9 \Omega\text{-cm}$ 之間，居於良導體($10^{-6} \Omega\text{-cm}$)與絕緣體($10^{14} \sim 10^{22} \Omega\text{-cm}$)之間。當電子得到能量從價電帶克服能隙(energy gap)跳躍至傳導帶，則傳導帶中之電子與價電帶中所遺留下來的電洞或空軌道皆能幫助導電。半導體的關係式為

$$\rho = 1/e(\mu_n n + \mu_p p) = \rho_0 \exp(E_g / kT) \dots\dots\dots(2-10)$$

由式中可知，載子濃度和載子移動率為決定半導體電阻率的主要因素，此外載子濃度和載子移動率均為溫度的函數，所以電阻率亦為溫度的函數。在本質區域(intrinsic temperature range)裡，電阻率的溫度依賴性被載子濃度的指數關係所支配($\exp(-E_g / 2kT)$)。在移動率方面，電洞移動率(μ_p)總是小於電子移動率乃由於在區中心價電帶邊緣能帶簡併性發生之故，因此產生可能的交界能帶散射過程會降低移動率。

2.3 磁性^{[17][22]}

按照磁化率的數值大小和正負，固體的磁性可分成下列幾類：

2-3.1 順磁性(paramagnetism)

這類固體的磁化率是數值較小的正數（磁化率的大小約在 10^{-3} 到 10^{-5} 之間，例如 CuSO_4 的磁化率為 3.8×10^{-4} ），且磁化率隨溫度 T 成反比關係： $\chi \propto 1/T$ ，稱為 Curie 定律。例如：未滿殼層之原子。含有順磁性離子的絕緣體，除了鐵磁金屬以外，許多金屬都是順磁性物質。

2-3.2 鐵磁性(ferromagnetism)

這類固體的磁化率是特別大的正數。在某個臨界溫度(Curie 溫度) T_C 以下，縱使沒有外磁場，材料也會出現自發的磁化強度，故稱之為自發磁化(spontaneous magnetization);在高於 T_C 的溫度，它變成順磁性物質，其磁化率服從 Curie-Weiss 定律： $\chi \propto 1/(T - T_C)$ 。鐵磁物質大部分是金屬及合金，如鐵、鈷、鎳、鐵鎳合金，及稀土磁石(NdFeB , SmCo_5)等。另有少數的氧化物，如： CrO_2 及 EuO 等。這是因為在低溫時，磁矩與磁矩之間的交互作用將不能被忽略，因為此時熱能無法提供足夠的能量促成磁矩作無序的排列。於是磁矩相互之間尋找一種特殊的排列方式，來降低能量。在某個特定溫度下，使得熱能大過磁矩間的交互作用時，這種規則性的排列將不再存在。在鐵磁性物質中，相鄰原子的磁矩有著強烈的正交互作用，使得相鄰磁矩傾向於彼此平行排列，因而有較強的自發磁化強度。當溫度升高，磁矩排列受到熱起伏的擾亂，所以自發磁化強度隨溫度增高而減小。

2-3.3 陶鐵磁性

由 Néel 提出用以描述陶鐵礦(ferrite，又稱為鐵滄氧磁性物質)的磁性。這類物質在溫度低於 Curie 溫度 T_c 時像鐵磁性物質，但其磁化率不如鐵磁性物質那麼大，它的自發磁化強度也沒有像鐵磁性物質那麼大；在高於 Curie 溫度 T_c 時，它的特性逐漸變得像是順磁性物質。磁鐵礦 (Fe_3O_4) 就一種陶鐵磁性物質。這是因為在這些物質中，磁離子佔有兩種晶格位置，A 及 B，並且在 A 和 B 位置的磁離子數目及離子的磁矩大小並不相同。

由於 A 和 B 位置的磁矩間有著強烈負交互作用，因此當 A 位置的磁矩指向正向，則 B 位置的磁矩必指向負向。當溫度升高，磁矩排列受到熱起伏的擾亂，使得自發磁化減少。當到達某個臨界溫度(Curie 溫度)，磁矩的排列完全雜亂，自發磁化也隨之消失。當溫度高於 Curie 溫度時，則出現順磁性，磁化率即隨溫度增加而減小。

同樣的陶鐵磁性物質當外加磁場等於零時，亦有分子場的存在，但此時的分子場是由 A、B 兩個磁性離子共同組成的。

當外加磁場不為零且 $T > T_c$ 時，可推得

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T + (C/\chi_0)}{C} - \frac{b}{T - \theta_p} \dots\dots\dots (2-11)$$

$$\chi = \frac{C}{T + (C/\chi_0)} \dots\dots\dots (2-12)$$

其中 θ_p 為順磁居禮點即 Curie-Weiss 定律中的 T_c 。

註：雖然鐵磁性與陶鐵磁性材料有自發磁化存在，整塊鐵磁或陶鐵磁性物質通常並非自發地磁化，而是處於去磁狀態(demagnetized state)。這是由於磁塊的內部被分成許多磁區，各磁區均自發地磁化。因各磁區

的磁化方向各不相同，其總磁化強度可為零到自發磁化強度之間的任意值。實際上，假設磁塊加以外加磁場，最後將到達飽和磁化強度，其值等於自發磁化強度。假如磁場減少，磁化強度亦隨之減少，可是並不回復到原來的數值。這種磁化的不可逆過程，稱為磁滯現象(hysteresis)。飽和磁化和磁滯的存在，乃是鐵磁性與陶鐵磁性的重要特徵。

2-3.4 反鐵磁性(antiferromagnetism)

與順磁性物質一樣，這類固體的磁化率也是小的正數。但其磁化率在 Néel 溫度(T_N)時會有突變:在溫度低於 Néel 溫度時，它的磁化率與磁場的取向有關;在高於 Néel 溫度，它的行為像是順磁性物質，其磁化率隨溫度的變化關係為: $\chi \propto 1/(T - \theta)$ 。MnO、NiO、MnF₂、CoF₂ 等晶體是反鐵磁性物質。這是由於當溫度低於 Néel 溫度時，磁矩成反平行排列。由於此種反鐵磁的磁矩排列，使得外加磁場對此種物質的磁化能力受到正負磁矩間的相互作用所阻礙。當外界溫度增高，使得磁矩間的相互作用相對地減弱，因此外加磁場對此種物質的磁化能力隨之增加，所以磁化率隨溫度增高而增大(此恰與順磁情形相反)。然而，當溫度高於 Néel 溫度時，磁矩則成雜亂排列，故磁化率隨溫度增高而減小。

2-3.5 抗磁性(diamagnetism)

這類固體的磁化率是數值很小的負數，它幾乎不隨溫度變化。 χ 的典型數值約 $\chi \approx -10^{-5}$ 。例如:滿殼層之原子、共價晶體。實際上所有簡單的絕緣體、大約一半的簡單金屬都是抗磁性物質。

2-3.6 磁阻性

$$\text{定義 MR RATIO} = \frac{R(H) - R(0)}{R(0)} \times 100\%$$

其中，MR RATIO 稱為磁阻率;

R(H)為外加磁場下所量得之電阻值，稱為磁阻;

R(0)為不外加磁場下所量得之電阻值，稱為電阻。

金屬或半導體材料受到外加磁場作用時，其電阻值隨磁場之大小及方向而改變，此物理現象統稱為加凡尼磁效應(Galvanomagnetic Effect)，它包括磁阻效應與霍爾效應兩類。

材料受磁之作用而電阻產生變化效應此時磁場與電流方向平行的稱為磁阻效應，而電流與磁場垂直者稱為霍爾效應。在此我們廣而視之，磁阻(MR)效應意指一電阻值隨著磁場大小及方向而改變者。

2-3.7 Superexchange

Superexchange 此種機制是屬於間接的交換作用，在某些價數為正的金屬離子，它們具有磁矩，但由於周遭非磁性離子的存在，使得它們相互間的距離被分的很開而沒有直接的交互作用力，反而它們之間的交互



圖 2-2 Superexchange

作用是間接的透過鄰近的陰離子（通常是負離子）。如圖 2-2 (a) 所示。

A、B 這兩個 Mn⁺² 離子被 O⁻² 離子所分開且距離很大，所以一開始時這兩個離子的磁矩都是隨意排列的，而 O⁻² 離子沒有淨磁矩，因為它此

時的電子組態是像氖的電子組態一樣是全填滿的，沒有未成對的電子存在，可是如果我們把氧的這兩個外層電子想像成是兩個重疊軌道上的電子，一個自旋向上、一個自旋向下，如圖 2-2 (a) 所示，當一個自旋向上的 Mn^{+2} 離子慢慢接近 O^{2-} 離子時，此時自旋向上的 O^{2-} 離子將會被取代掉，如圖 2-2 (b) 所示，因為此自旋向上的 Mn^{+2} 離子會排斥另一個自旋向上的 O^{2-} 離子；假如另一個 Mn^{+2} 離子由右邊接近此自旋向上的 O^{2-} 離子時，它將會受到一種作用力使得自旋向下，而此種機制的作用就稱之為 Superexchange。通常這種交互作用的強度視兩個金屬離子(M)的鍵角大小（即 $\angle\text{AOB}$ 之大小）而定，一般來說，當 M-O-M 在同一直線時交互作用最大，即 $\angle\text{AOB} = 180^\circ$ 。

第三章 實驗過程

3-1 實驗過程簡介

流程圖：

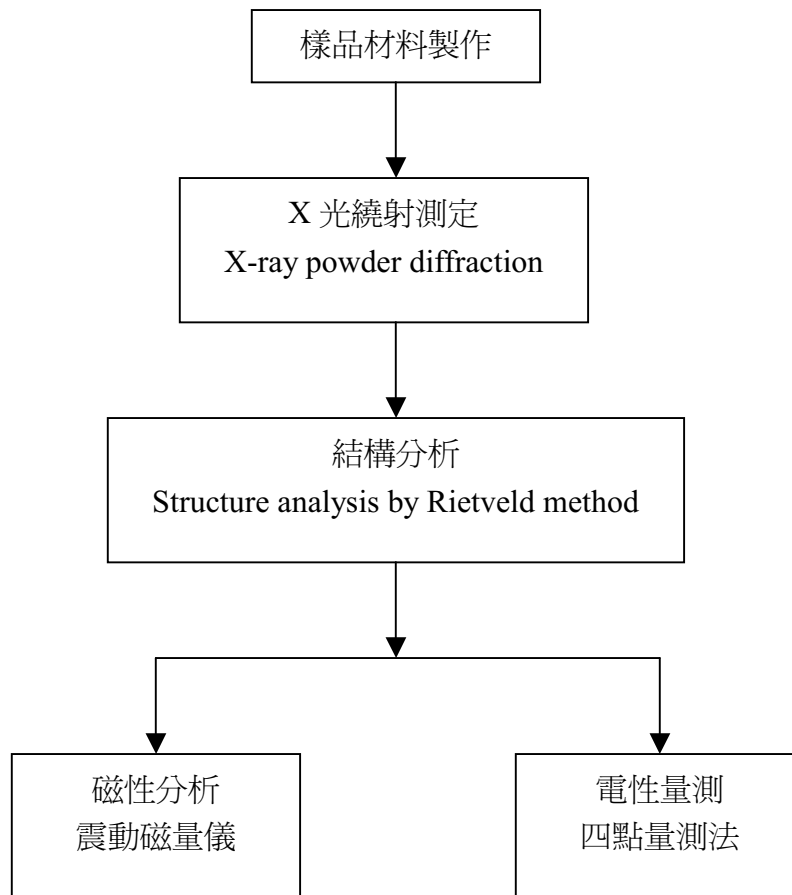


圖 3-1 實驗流程圖

3-2 樣本材料製作

本論文之材料 $\text{Ca}_{2-2x}\text{Sr}_{2x}\text{FeMoO}_6$ 是利用標準固態反應法 (Solid state reaction) 製作，製作流程如圖 3-2 所示。

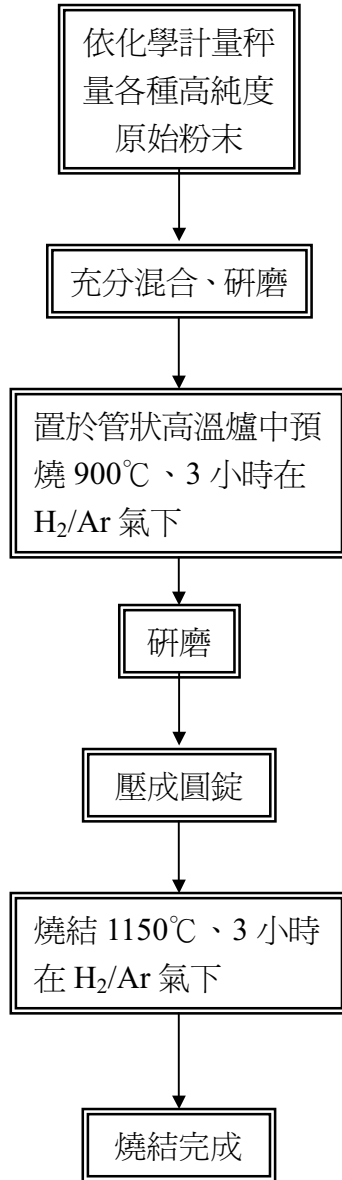


圖 3-2 $\text{Ca}_{2-2x}\text{Sr}_{2x}\text{FeMoO}_6$ 系列樣本的製備流圖。

3-3 X 光繞射測定

3-3.1 儀器簡介

本實驗所用的儀器為日本製 SHIMADZU XRD-6000 的垂直式旋轉陽極粉末繞射儀，如圖 3-3 所示，光源為銅靶，功率最高可調至 2 KW，樣品置於圖中 sample 的位置，X-ray 由 Tube 射出後穿過 1.7mm 的 Divergence slit，照射在樣本上，經樣本反射後經過 0.6mm 的 Scattering slit，再通過一個 0.3mm 的 Receiving slit 後進入 detector。

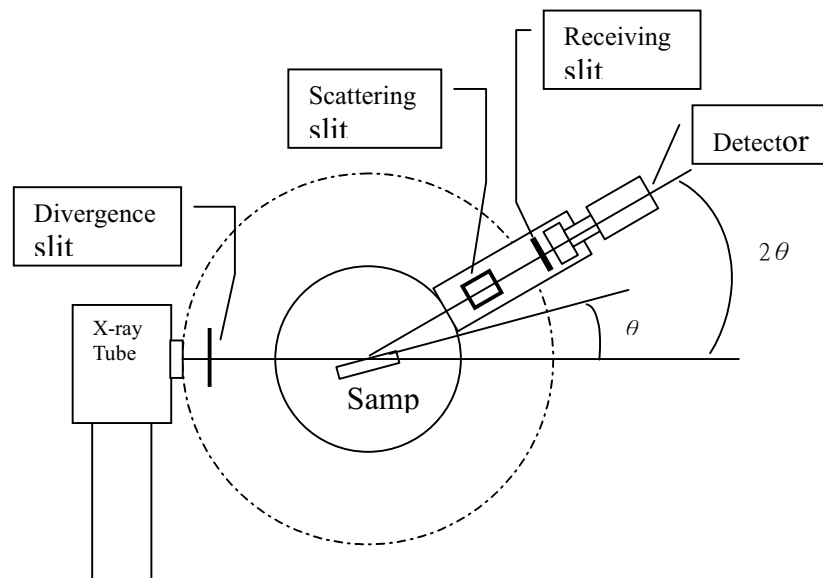


圖 3-3 X-ray 粉末繞射儀架構圖

3-3.2 數據之取得

此次實驗是用連續式 2θ 的反射式繞射儀。將 X-ray 產生器之功率

調為 40kV \times 30mV；每個繞射圖形(Diffraction pattern)約有 2000 個點的數據。

3-3.3 Rietveld method 結構分析

結構分析的方法一般是先由他人的論文或其他方法找到類似材料的原子結構數據，從而得知可能的晶系、晶格常數、原子位置，再由我們樣品的 X 光繞射圖，來做精算。

本實驗以 RIQAS 這套軟體做分析，分析時是以 Monoclinic P21/n、Orthorhombic Pbnm、Tetragonal I4/m 及 Tetragonal I4/mmm 這些空間群分別代入軟體中去做精算。

3-4 電性量測

傳輸性質的量測採用標準四點量測的方法，如圖 3-4 所示，使用 Keithley 2400 直流電源供應器提供電流，用 Keithley 2182 毫微伏特計來量測電壓，低溫時使用 Oxford ITC503 溫控儀及 Cryodrive1.5 低溫至冷系統，高溫時使用 LakeShore 330 溫控儀，利用電阻絲通電流產生熱量加熱樣品座，再傳到樣品上。測量溫度從 15 K ~ 500 K，每一度量測一次。量測時 a、d 兩點通電流源，b、c 兩點量測其電壓將量測到之電阻利用 $R = \rho l/A$ ，把電阻轉換成電阻率。其中 l 為 b、c 兩點間的距離， A 為電流通過 sample 之截面積。另外，我們將電流正、反方向所讀取到的電壓取平均數，以消除熱電壓效應。

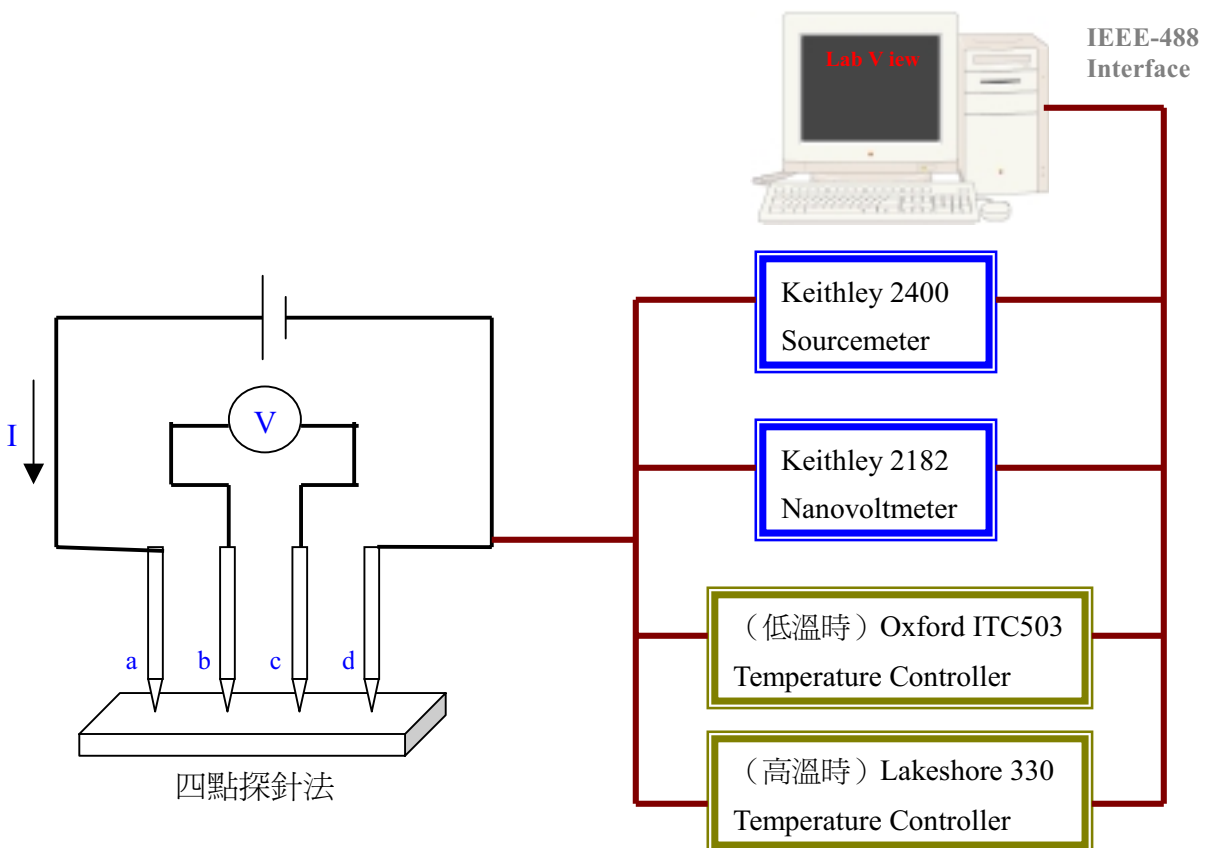


圖 3-4 電性量測控溫系統裝置

3-5 磁性量測

磁性量測的儀器是震動磁量儀（LakeShore 7307 VSM System），儀器裝置如圖 3-5 所示，低溫的量測系統是配合 73013N Janis nitrogen-cooled Variable Temperature Cryostats 用液態氮達到降低溫度的效果；高溫的量測系統是配合 73034 High Temperature Oven 來量測。量測磁化強度對溫度（M-T）的關係圖是在磁場 2000 高斯下從溫度 82K-575K，每一度量測一次。而磁滯曲線分別在溫度 298 K 及 82 K，磁場由 0 到 ± 8000 高斯下量測。

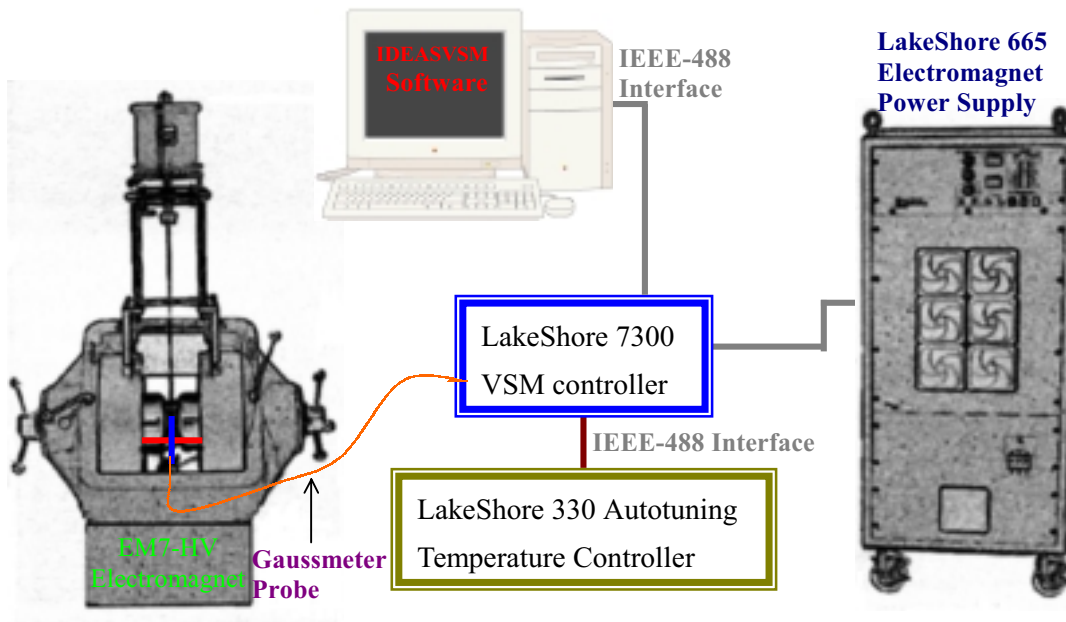


圖 3-5 磁性量測控溫系統裝置

第四章 數據分析與討論

4-1 X 光繞射分析

圖 4-1.1 及圖 4-1.2 是 $\text{Ca}_{2-2x}\text{Sr}_{2x}\text{FeMoO}_6$ 的樣品進行 X 光繞射的比對圖形，由圖中可發現其主峰的位置都非常的接近，幾乎沒什麼差別，但在一些微小的繞射峰上出現一些微小的變化，因而產生不同的空間群、晶系及原子位置。然而有了這些 X 光繞射的比對圖形我們就可利用 Rietveld method 來進行原子結構的精算，而我們所得的結果均是由 RIQAS 軟體所精算出來的。

一開始我們從文獻上得知 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 的結構為 Tetragonal I4/mmm 或 Tetragonal I4/m， $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ 的結構為 Monoclinic $\text{P}2_1/\text{n}$ ^{[10] [23] [24]}，有了以上的晶系及空間群後，我們既代入 RIQAS 的軟體中計算，結果發現在 $X = 0.0 \sim X = 0.15$ 的樣品中其結構為 Monoclinic $\text{P}2_1/\text{n}$ ，在 $X = 0.2 \sim X = 0.3$ 的樣品中其結構為 Orthorhombic Pbnm，在 $X = 0.4 \sim X = 0.8$ 的樣品中其結構為 Tetragonal I4/m，在 $X = 0.9 \sim X = 1.0$ 的樣品中其結構為 Tetragonal I4/mmm，所以隨著 X 的增加其結構由 Monoclinic $\text{P}2_1/\text{n} \rightarrow$ Orthorhombic Pbnm \rightarrow Tetragonal I4/m \rightarrow Tetragonal I4/mmm 的變化。

以下為三種晶系的差別：

| | |
|--------------|---|
| Monoclinic | $a \neq b \neq c ; \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ |
| Orthorhombic | $a \neq b \neq c ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| Tetragonal | $a = b \neq c ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |

除了我們得到了原子的晶系及空間群，我們也用同時計算出原子的晶格常數、晶胞的體積及原子的位置，如表 4-1.1、表 4-1.2、表 4-1.3、表 4-1.4 及表 4-2。其中圖 4-1.3 為樣品在不同空間群中其誤差 R_{wp} 對 X 的關係圖，在本實驗採用最小誤差之空間群，而精算的結果其誤差在 3% ~ 6%之間，算是相當小。

而晶格常數及晶胞體積與 X 變化的情形，如圖 4-1.4 所示，可發現在 $X = 0.0 \sim X = 0.3$ 之間 $b > a$ ，到了 $X = 0.4 \sim X = 1.0$ 間晶系為 Tetragonal 所以 $a = b$ 。然而隨著 X 的增加 a, b, c 及 V 呈現出上升的趨勢，由原子位置知道 Ca^{+2} 及 Sr^{+2} 離子在同一個位置上，X 的增加既是 Sr^{+2} 離子不斷地取代 Ca^{+2} 離子使得其平均離子半徑變大 (Sr^{+2} 的離子半徑為 1.44 \AA 大於 Ca^{+2} 的離子半徑 1.34 \AA) 而造成 a, b, c 及 V 呈現出變大的趨勢。在文獻中^[8]也有相同的趨勢出現。

利用此結果我們模擬出晶體的模型，如圖 4-1.5 所示，在圖中 $X = 0.0$, $X = 0.2$, $X = 0.5$ 及 $X = 1.0$ 分別代表著四種不同的空間群，也看出有雙鈣鈦礦結構的出現，而圖中分別為 FeO_6 和 MoO_6 所組成的八面體，也看出八面體程度不一的歪斜情況。我們定 Fe-O2-Mo 之角度為 θ_3 ，發現從 $X = 0.4 \sim X = 1.0$ 其 θ_3 都是 180 度，在 $X = 0.0 \sim X = 0.3$ 則因空間群的變化而 θ_3 就不在固定為 180 度了，如表 4-2 所示，並對 X 做圖，如圖 4-1.8 所示。

圖 4-1.6 為在 a - b 平面下由各兩個 FeO_6 與 MoO_6 八面體所展現的平面圖，而 O1 及 O3 分別為 a - b 平面上 FeO_6 與 MoO_6 兩八面體相接著的氧原子，而 O2 為沿著 c 軸方向兩八面體相接的氧原子，在圖中沒有顯示出來。由此圖可看出樣品在 $X = 0.0 \sim X = 0.3$ 在 a - b 平面上 O1 或 O3

相連形成平行四邊形，在 $X = 0.4 \sim X = 1.0$ 在 $a - b$ 平面上 O1 相連形成正方形。

我們再進一步分析其內部構造，圖 4-1.7 為 θ_1 、 θ_2 在 $X = 0.0$ 、 $X = 0.2$ 、 $X = 0.5$ 及 $X = 1.0$ 時的表示圖，其中 Fe-O1-Mo 或 Fe-O3-Mo 形成夾角 θ_1 及 θ_2 ，並對 X 做圖，如圖 4-1.8 所示。也由於發現在 $X = 0.0 \sim X = 0.3$ 時 $\theta_3 \neq 180$ 度造成八面體在 c 軸方向上的傾斜，以致於 O1 和 O3 並不在 Fe 與 Mo 所形成的平面上；在 $X = 0.4 \sim X = 1.0$ 時 $\theta_3 = 180$ 度，八面體在 c 軸方向上並未傾斜，則 O1 在 Fe 與 Mo 所形成的平面上。

若去觀察在 c 軸方向 Fe-Mo 的距離，則發現隨著 X 的增加呈現出上升的行爲，如圖 4-1.9，在 $a-b$ 平面上時其 Fe-Mo 也發現隨著 X 的增加呈現出變大的趨勢。

接著由於 $\text{Ca}_{2-2X}\text{Sr}_{2X}\text{FeMoO}_6$ 為雙鈣鈦礦結構，Ca 及 Sr 分別與 12 個氧原子相接，於是我們把 Ca 及 Sr 到 12 個氧原子的距離平均起來得到 $\langle \text{Ca-O} \rangle$ 和 $\langle \text{Sr-O} \rangle$ 兩平均距離，但因為 Sr 及 Ca 的原子位置一樣所以得到了這樣的關係 $\langle \text{Ca-O} \rangle = \langle \text{Sr-O} \rangle$ ，我們以 $\langle \text{Ca/Sr-O} \rangle$ 表示之，如表 4-2。並對 X 做圖，在圖 4-1.10 中可發現隨著 X 的增加 $\langle \text{Ca/Sr-O} \rangle$ 有上升的趨勢，是由於 Sr^{+2} 取代 Ca^{+2} 使平均的離子半徑逐漸變大，所以 $\langle \text{Ca/Sr-O} \rangle$ 會逐漸變大；我們再拿 $\langle \text{Ca/Sr-O} \rangle$ 跟晶胞體積 V 來做比較，如圖 4-1.11，可以很明顯的看出 $\langle \text{Ca/Sr-O} \rangle$ 變大則晶胞體積 V 也隨之變大。

再來是 Fe 及 Mo 分別到氧原子有 6 個距離，既是 FeO_6 及 MoO_6 兩八面體，於是我們把它平均起來得到 $\langle \text{Fe-O} \rangle$ 和 $\langle \text{Mo-O} \rangle$ 兩平均距離，其值我們列於表並對 X 做圖，如圖 4-1.12 所示 $\langle \text{Fe-O} \rangle$ 和 $\langle \text{Mo-O} \rangle$

>有著相對的關係，既一方上升另一方就下降；爲了進一步了解於是我們把 $\langle \text{Fe-O} \rangle$ 對 $\langle \text{Mo-O} \rangle$ 做圖，如圖 4-1.13 既可看出其反比的關係。

圖 4-1.14 表示 $\langle \text{Fe-O} \rangle$ 加上 $\langle \text{Mo-O} \rangle$ 的長度（既 $\langle \text{Fe-O-Mo} \rangle$ ），可以很明顯的看出從 $X = 0.0$ 到 $X = 1.0$ 的 $\langle \text{Fe-O-Mo} \rangle$ 幾乎爲定值如表 4-2。因爲在我們的實驗中只有用 Sr^{+2} 取代 Ca^{+2} 則其平均離子半徑不一，而導致 $\langle \text{Ca/Sr-O} \rangle$ 的變化，但 Fe 和 Mo 原子的比例固定爲 1：1，所以其平均離子半徑不變以致於 $\langle \text{Fe-O-Mo} \rangle$ 的距離從 $X = 0.0$ 到 $X = 1.0$ 較爲固定。

圖 4-1.15 爲 Fe 及 Mo 排列的有序度，其值爲 1 表示完全有序，若其值爲 0 則表示完全無序。其中以 $X = 0.9$ 的有序度較好爲 0.8822，而以 $X = 0.0$ 的有序度較差爲 0.4404。

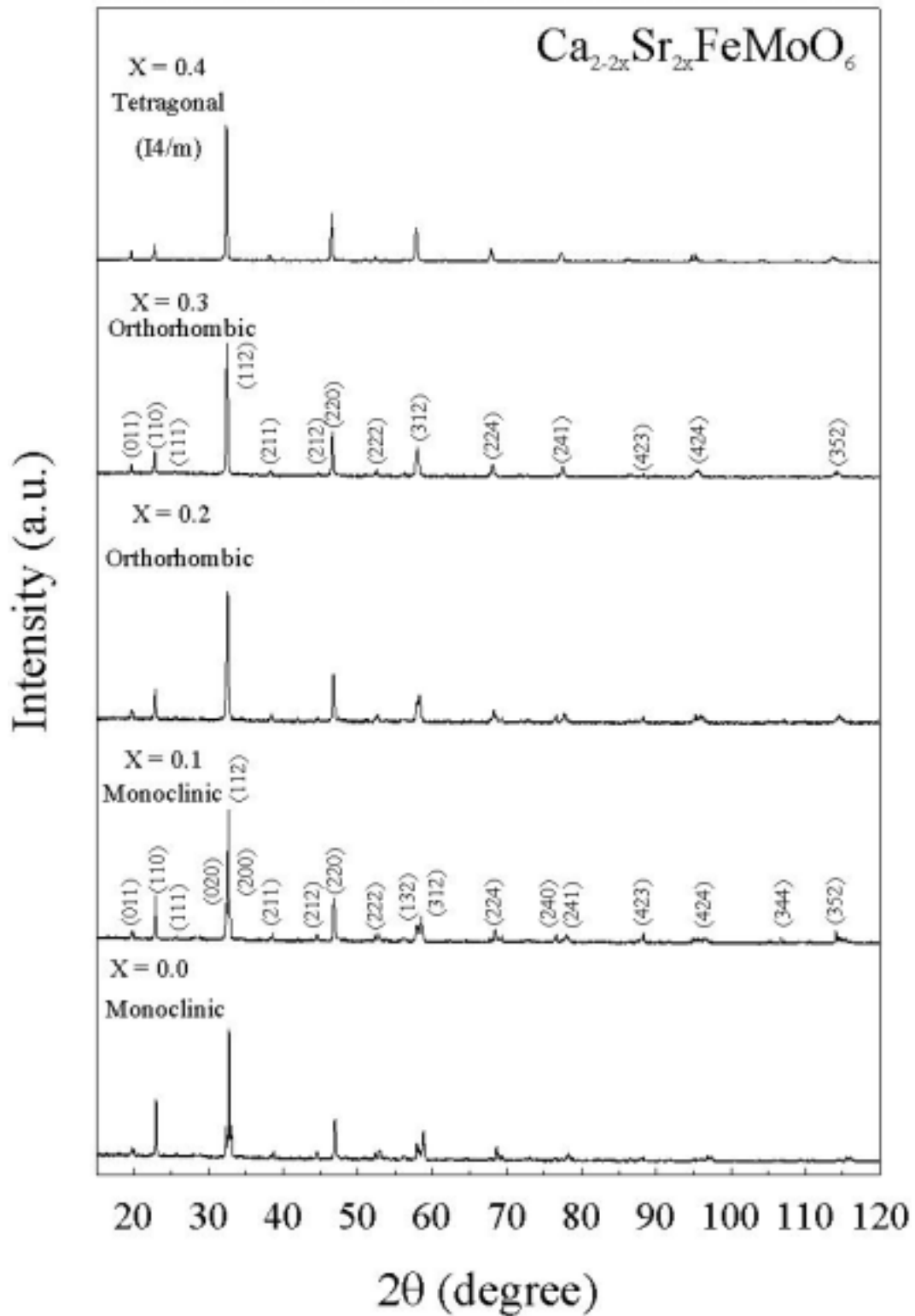


圖 4-1.1 X-ray Diffraction pattern (1)

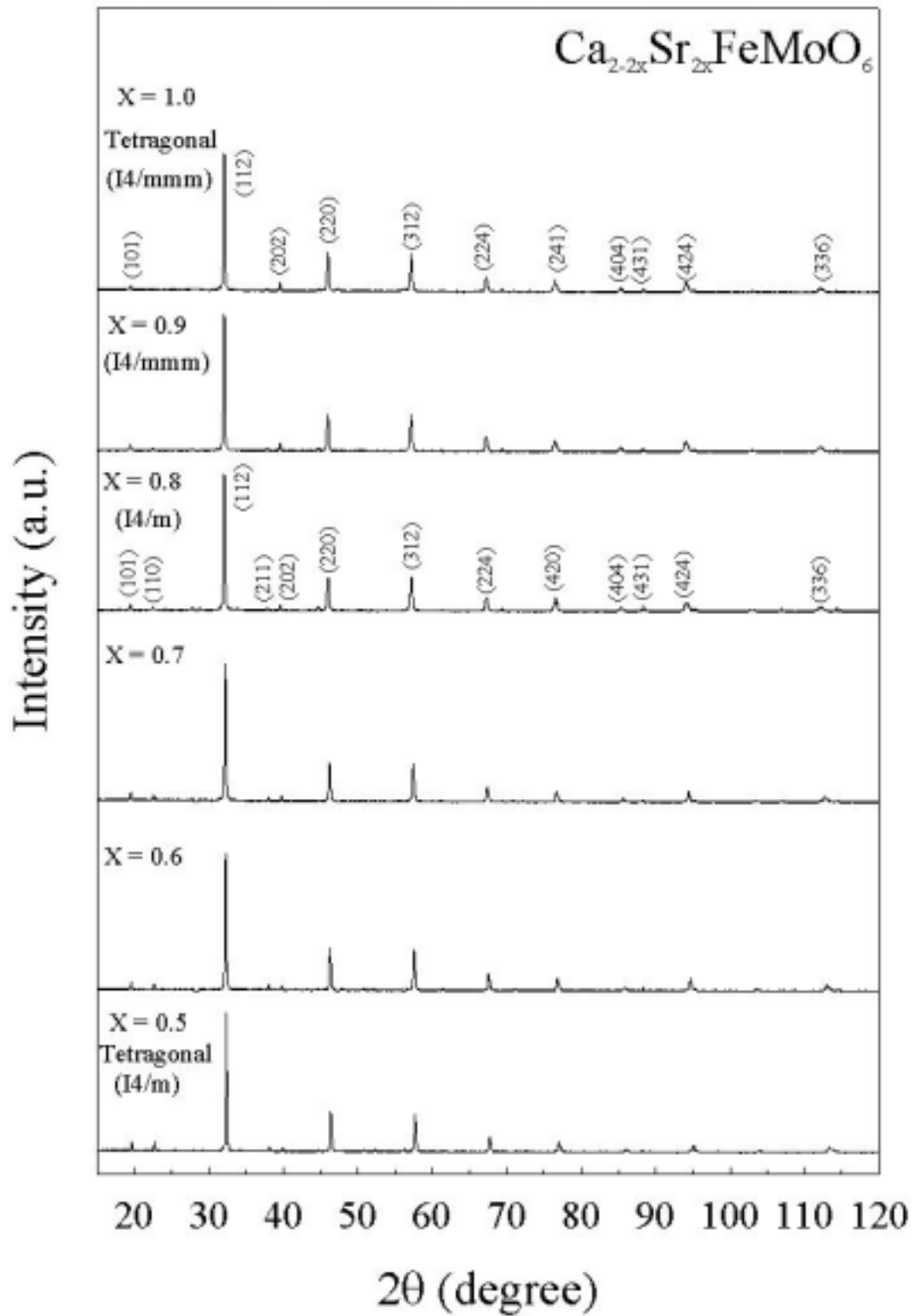


圖 4-1.2 X-ray Diffraction pattern (2)

表 4-1.1 樣品之原子位置 (1)

| X | 原子位置 | | | | | | | R (%) | R _{wp} (%) | R _B (%) | R _{int} (%) |
|------|------|--------|---------|---------|---------------------|--------|--------|--------|---------------------|--------------------|----------------------|
| | X | Y | Z | N | B (Å ³) | | | | | | |
| 0.00 | Ca | 0.5161 | 0.5499 | 0.2486 | 1 | 1.4717 | 4.7165 | 4.1662 | 12.44 | 2.82 | |
| | Fe1 | 0 | 0.5 | 0 | 0.7202 | 1.2296 | | | | | |
| | Mo1 | 0 | 0.5 | 0 | 0.2798 | 1.2296 | | | | | |
| | Fe2 | 0.5 | 0 | 0 | 0.2798 | 0.1789 | | | | | |
| | Mo2 | 0.5 | 0 | 0 | 0.7202 | 0.1789 | | | | | |
| | O1 | 0.2157 | 0.2104 | -0.0527 | 1 | 0.5897 | | | | | |
| 0.10 | O2 | 0.3076 | 0.7462 | -0.0333 | 1 | 1.6814 | 4.9810 | 4.2688 | 10.73 | 2.91 | |
| | O3 | 0.4128 | -0.0116 | 0.2244 | 1 | 0.1288 | | | | | |
| | Ca | 0.5210 | 0.5417 | 0.2469 | 0.9 | 1.1924 | | | | | |
| | Sr | 0.5210 | 0.5417 | 0.2469 | 0.1 | 1.1924 | | | | | |
| | Fe1 | 0 | 0.5 | 0 | 0.7740 | 0.5674 | | | | | |
| | Mo1 | 0 | 0.5 | 0 | 0.2260 | 0.5674 | | | | | |
| 0.15 | Fe2 | 0.5 | 0 | 0 | 0.2260 | 0.4364 | 3.1218 | 3.1781 | 7.55 | 2.73 | |
| | Mo2 | 0.5 | 0 | 0 | 0.7740 | 0.4364 | | | | | |
| | O1 | 0.2096 | 0.2004 | -0.0293 | 1 | 1 | | | | | |
| | O2 | 0.2875 | 0.7401 | -0.0583 | 1 | 2.3351 | | | | | |
| | O3 | 0.4269 | -0.0116 | 0.2334 | 1 | 1 | | | | | |
| | Ca | 0.5145 | 0.5365 | 0.2493 | 0.85 | 1.1711 | | | | | |
| 0.15 | Sr | 0.5145 | 0.5365 | 0.2493 | 0.15 | 1.1711 | 3.1218 | 3.1781 | 7.55 | 2.73 | |
| | Fe1 | 0 | 0.5 | 0 | 0.8473 | 0.7549 | | | | | |
| | Mo1 | 0 | 0.5 | 0 | 0.1527 | 0.7549 | | | | | |
| | Fe2 | 0.5 | 0 | 0 | 0.1527 | 0.3178 | | | | | |
| | Mo2 | 0.5 | 0 | 0 | 0.8473 | 0.3178 | | | | | |
| | O1 | 0.2377 | 0.1867 | -0.0255 | 1 | 1.6353 | | | | | |
| 0.15 | O2 | 0.2868 | 0.7372 | -0.0547 | 1 | 0.1208 | 3.1218 | 3.1781 | 7.55 | 2.73 | |
| | O3 | 0.4235 | -0.0127 | 0.2500 | 1 | 0.6075 | | | | | |

X = 0.0 ~ 0.15 (P2₁/n) X = 0.2 ~ 0.3 (Pbam) X = 0.4 ~ 0.8 (I4/m) X = 0.9 ~ 1.0 (I4/mmm)

N : Occupancy B : Isotropic temperature factors

表 4-1.2 樣品之原子位置 (2)

| X | 原子位置 | | | | | | R (%) | R _{wp} (%) | R _G (%) | R _{exp} (%) |
|------|------|--------|---------|---------|---------------------|--------|--------|---------------------|--------------------|----------------------|
| | X | Y | Z | N | B (Å ²) | | | | | |
| 0.20 | Ca | 0.5268 | -0.0337 | 0.25 | 0.8 | 1.2965 | 7.4021 | 5.7173 | 14.86 | 3.15 |
| | Sr | 0.5268 | -0.0337 | 0.25 | 0.2 | 1.2965 | | | | |
| | Fe | 0 | 0 | 0 | 0.5 | 0.9893 | | | | |
| | Mo | 0 | 0 | 0 | 0.5 | 0.9893 | | | | |
| 0.30 | O1 | 0.0521 | 0.0015 | 0.25 | 1 | 0.5470 | 5.5263 | 4.7477 | 15.18 | 3.03 |
| | O2 | 0.2423 | 0.2879 | -0.0609 | 1 | 4.8322 | | | | |
| | Ca | 0.5250 | -0.0224 | 0.25 | 0.7 | 1.4788 | | | | |
| | Sr | 0.5250 | -0.0224 | 0.25 | 0.3 | 1.4788 | | | | |
| 0.40 | Fe | 0 | 0 | 0 | 0.5 | 0.9286 | 3.7717 | 3.4734 | 6.64 | 2.62 |
| | Mo | 0 | 0 | 0 | 0.5 | 0.9286 | | | | |
| | O1 | 0.0405 | 0.0126 | 0.25 | 1 | 1 | | | | |
| | O2 | 0.2647 | 0.2852 | -0.0629 | 1 | 2.9954 | | | | |
| 0.40 | Ca | 0 | 0.5 | 0.25 | 0.5 | 1.1421 | 3.7717 | 3.4734 | 6.64 | 2.62 |
| | Sr | 0 | 0.5 | 0.25 | 0.5 | 1.1421 | | | | |
| | Fe1 | 0 | 0 | 0 | 0.8748 | 0.3599 | | | | |
| | Mo1 | 0 | 0 | 0 | 0.1252 | 0.3599 | | | | |
| | Fe2 | 0 | 0 | 0.5 | 0.1252 | 0.3945 | | | | |
| | Mo2 | 0 | 0 | 0.5 | 0.8748 | 0.3945 | | | | |
| | O1 | 0.2074 | 0.3196 | 0 | 1 | 1 | | | | |
| | O2 | 0 | 0 | 0.2458 | 1 | 1.5270 | | | | |

X = 0.0 ~ 0.15 (P2₁/n) X = 0.2 ~ 0.3 (Pbmm) X = 0.4 ~ 0.8 (I4/m) X = 0.9 ~ 1.0 (I4/mmm)

N : Occupancy B : Isotropic temperature factors

表 4-1.3 樣品之原子位置 (3)

| X | 原子位置 | | | | | | R (%) | R _{exp} (%) | R _B (%) | R _{exp} (%) |
|------|------|--------|--------|--------|---------------------|---------------------|--------|----------------------|--------------------|----------------------|
| | X | Y | Z | N | B (Å ²) | B (Å ²) | | | | |
| 0.50 | Ca | 0 | 0.5 | 0.25 | 0.5 | 0.8191 | 3.2892 | 3.2704 | 5.83 | 2.59 |
| | Sr | 0 | 0.5 | 0.25 | 0.5 | 0.8191 | | | | |
| | Fe1 | 0 | 0 | 0 | 0.8919 | 1.0704 | | | | |
| | Mo1 | 0 | 0 | 0 | 0.1081 | 1.0704 | | | | |
| | Fe2 | 0 | 0 | 0.5 | 0.1081 | 0.5138 | | | | |
| | Mo2 | 0 | 0 | 0.5 | 0.8919 | 0.5138 | | | | |
| | O1 | 0.2044 | 0.3176 | 0 | 1 | 3.3084 | | | | |
| | O2 | 0 | 0 | 0.2490 | 1 | 1 | | | | |
| 0.60 | Ca | 0 | 0.5 | 0.25 | 0.4 | 0.8222 | 3.7257 | 3.7685 | 5.07 | 2.78 |
| | Sr | 0 | 0.5 | 0.25 | 0.6 | 0.8222 | | | | |
| | Fe1 | 0 | 0 | 0 | 0.9096 | 0.3236 | | | | |
| | Mo1 | 0 | 0 | 0 | 0.0904 | 0.3236 | | | | |
| | Fe2 | 0 | 0 | 0.5 | 0.0904 | 0.6587 | | | | |
| | Mo2 | 0 | 0 | 0.5 | 0.9096 | 0.6587 | | | | |
| | O1 | 0.2064 | 0.3090 | 0 | 1 | 0.6493 | | | | |
| | O2 | 0 | 0 | 0.2528 | 1 | 0.7400 | | | | |
| 0.70 | Ca | 0 | 0.5 | 0.25 | 0.3 | 1.0155 | 3.0800 | 3.2201 | 4.52 | 2.71 |
| | Sr | 0 | 0.5 | 0.25 | 0.7 | 1.0155 | | | | |
| | Fe1 | 0 | 0 | 0 | 0.8782 | 0.7025 | | | | |
| | Mo1 | 0 | 0 | 0 | 0.1218 | 0.7025 | | | | |
| | Fe2 | 0 | 0 | 0.5 | 0.1218 | 0.5681 | | | | |
| | Mo2 | 0 | 0 | 0.5 | 0.8782 | 0.5681 | | | | |
| | O1 | 0.2164 | 0.2870 | 0 | 1 | 0.1522 | | | | |
| | O2 | 0 | 0 | 0.2809 | 1 | 5.0821 | | | | |

X = 0.0 ~ 0.15 (P2₁/n) X = 0.2 ~ 0.3 (Pbam) X = 0.4 ~ 0.8 (I4/m) X = 0.9 ~ 1.0 (I4/mmm)

N : Occupancy B : Isotropic temperature factors

表 4-1.4 樣品之原子位置 (4)

| X | 原子位置 | | | | | | | R (%) | R _{exp} (%) | R _F (%) | R _{exp} (%) |
|------|------|--------|--------|--------|---------------------|--------|--------|--------|----------------------|--------------------|----------------------|
| | X | Y | Z | N | B (Å ²) | | | | | | |
| 0.80 | Ca | 0 | 0.5 | 0.25 | 0.2 | 0.6438 | | | | | |
| | Sr | 0 | 0.5 | 0.25 | 0.8 | 0.6438 | | | | | |
| | Fe1 | 0 | 0 | 0 | 0.8562 | 0.3478 | 4.1442 | 3.8577 | 5.44 | 2.69 | |
| | Mo1 | 0 | 0 | 0 | 0.1438 | 0.3478 | | | | | |
| | Fe2 | 0 | 0 | 0.5 | 0.1438 | 0.2108 | | | | | |
| | Mo2 | 0 | 0 | 0.5 | 0.8562 | 0.2108 | | | | | |
| 0.90 | O1 | 0.2316 | 0.2775 | 0 | 1 | 2.4809 | | | | | |
| | O2 | 0 | 0 | 0.2595 | 1 | 1 | | | | | |
| | Ca | 0.5 | 0 | 0.25 | 0.1 | 0.5488 | | | | | |
| | Sr | 0.5 | 0 | 0.25 | 0.9 | 0.5488 | | | | | |
| | Fe1 | 0 | 0 | 0 | 0.9411 | 0.2178 | 3.0202 | 3.2484 | 4.98 | 2.67 | |
| | Mo1 | 0 | 0 | 0 | 0.0589 | 0.2178 | | | | | |
| 1.00 | Fe2 | 0 | 0 | 0.5 | 0.0589 | 0.3727 | | | | | |
| | Mo2 | 0 | 0 | 0.5 | 0.9411 | 0.3727 | | | | | |
| | O1 | 0.2486 | 0.2486 | 0.5 | 1 | 1.7778 | | | | | |
| | O2 | 0 | 0 | 0.2513 | 1 | 2.9511 | | | | | |
| | Sr | 0.5 | 0 | 0.25 | 1 | 0.9866 | | | | | |
| | Fe1 | 0 | 0 | 0 | 0.8694 | 0.1196 | | | | | |
| 1.00 | Mo1 | 0 | 0 | 0 | 0.1306 | 0.1196 | 3.3867 | 3.5095 | 5.87 | 2.68 | |
| | Fe2 | 0 | 0 | 0.5 | 0.1306 | 0.3911 | | | | | |
| | Mo2 | 0 | 0 | 0.5 | 0.8694 | 0.3911 | | | | | |
| | O1 | 0.2497 | 0.2497 | 0.5 | 1 | 1 | | | | | |
| | O2 | 0 | 0 | 0.2494 | 1 | 3.5108 | | | | | |

X = 0.0 ~ 0.15 (P2₁/n) X = 0.2 ~ 0.3 (P6mm) X = 0.4 ~ 0.8 (I4/m) X = 0.9 ~ 1.0 (I4/mmm)

N : Occupancy B : Isotropic temperature factors

表 4-2 樣品之晶格常數、鍵角、鍵長、t 值及 $\langle r_{Ca}^{+2}/r_{Sr}^{+2} \rangle$

| X | 0.0 | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.5 | 0.6 | 0.7 | 0.8 | 0.9 | 1.0 |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| a(Å) | 5.416 | 5.444 | 5.471 | 5.490 | 5.520 | 5.531 | 5.545 | 5.552 | 5.569 | 5.587 | 5.579 |
| b(Å) | 5.531 | 5.530 | 5.530 | 5.529 | 5.520 | 5.531 | 5.545 | 5.552 | 5.569 | 5.587 | 5.579 |
| c(Å) | 7.714 | 7.743 | 7.769 | 7.784 | 7.807 | 7.822 | 7.838 | 7.849 | 7.904 | 7.883 | 7.877 |
| V(Å ³) | 231.1 | 233.1 | 235.0 | 236.3 | 237.9 | 239.3 | 241.0 | 242.0 | 245.2 | 246.0 | 245.2 |
| θ_1 (degrees) | 151.19 | 155.76 | 150.77 | 151.16 | 154.64 | 154.44 | 156.79 | 163.93 | 169.51 | 180.00 | 180.00 |
| θ_2 (degrees) | 159.29 | 151.72 | 150.77 | 151.16 | 154.64 | 154.44 | 156.79 | 163.93 | 169.51 | 180.00 | 180.00 |
| θ_3 (degrees) | 151.97 | 156.38 | 163.30 | 166.34 | 180.00 | 180.00 | 180.00 | 180.00 | 180.00 | 180.00 | 180.00 |
| $\langle Ca/Sr-O \rangle$ (Å) | 2.766 | 2.773 | 2.772 | 2.775 | 2.773 | 2.778 | 2.782 | 2.784 | 2.790 | 2.791 | 2.788 |
| $\langle Fe-O \rangle$ (Å) | 2.123 | 2.076 | 1.994 | 1.994 | 2.041 | 2.042 | 2.033 | 2.065 | 2.025 | 1.984 | 1.971 |
| $\langle Mo-O \rangle$ (Å) | 1.844 | 1.898 | 1.994 | 1.994 | 1.926 | 1.935 | 1.940 | 1.886 | 1.928 | 1.963 | 1.971 |
| $\langle Fe-O-Mo \rangle$ (Å) | 3.968 | 3.974 | 3.988 | 3.988 | 3.968 | 3.977 | 3.974 | 3.951 | 3.954 | 3.947 | 3.943 |
| t | 0.9861 | 0.9868 | 0.9831 | 0.9842 | 0.9883 | 0.9881 | 0.9901 | 0.9963 | 0.9980 | 1.0001 | 0.9999 |
| $\langle r_{Ca}^{+2}/r_{Sr}^{+2} \rangle$ (Å) | 1.34 | 1.35 | 1.36 | 1.37 | 1.38 | 1.39 | 1.40 | 1.41 | 1.42 | 1.43 | 1.44 |

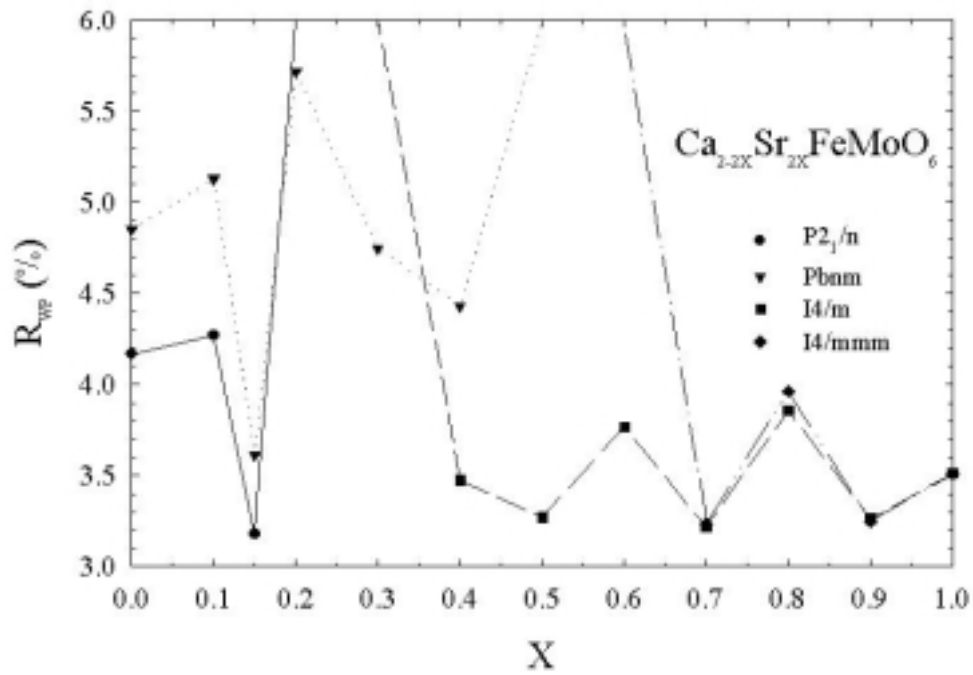


圖 4-1.3 R_{wp} 對 X 的關係圖

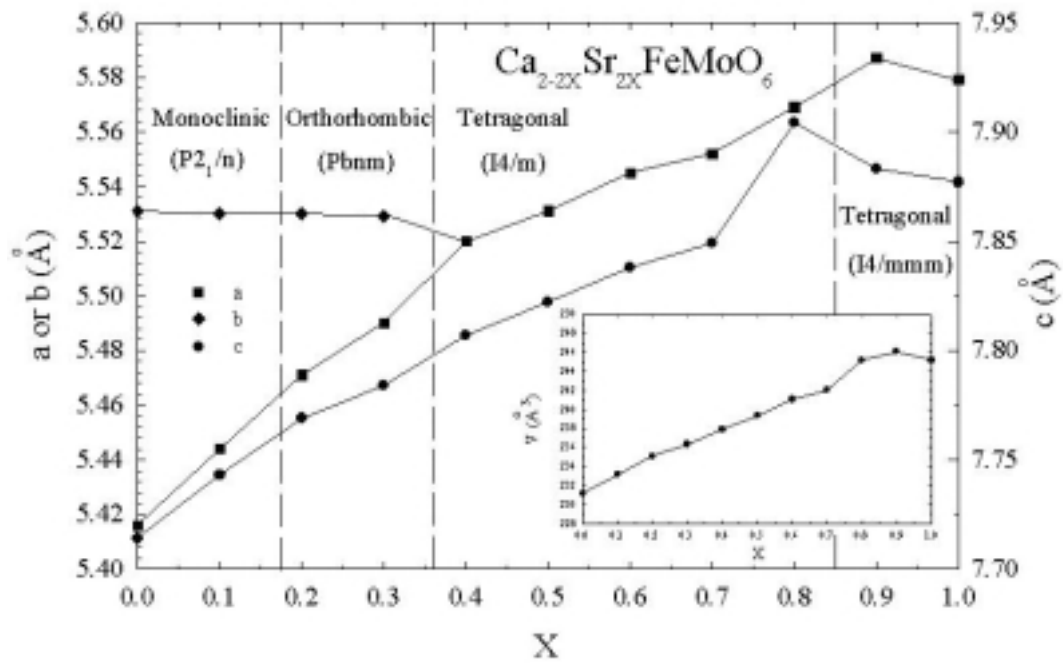


圖 4-1.4 晶格常數及晶胞體積對 X 的關係圖

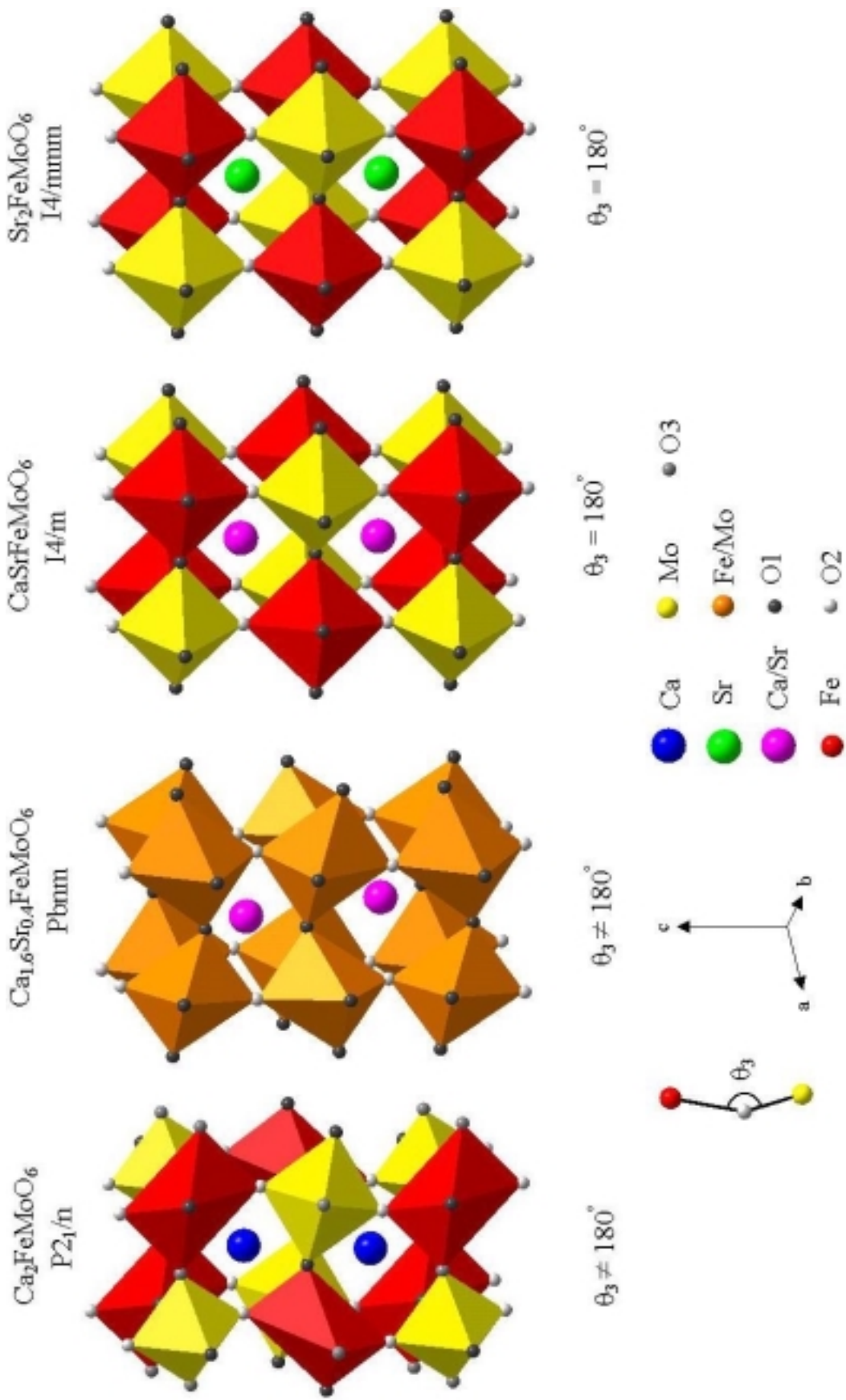


圖 4-1.5 立體結構圖

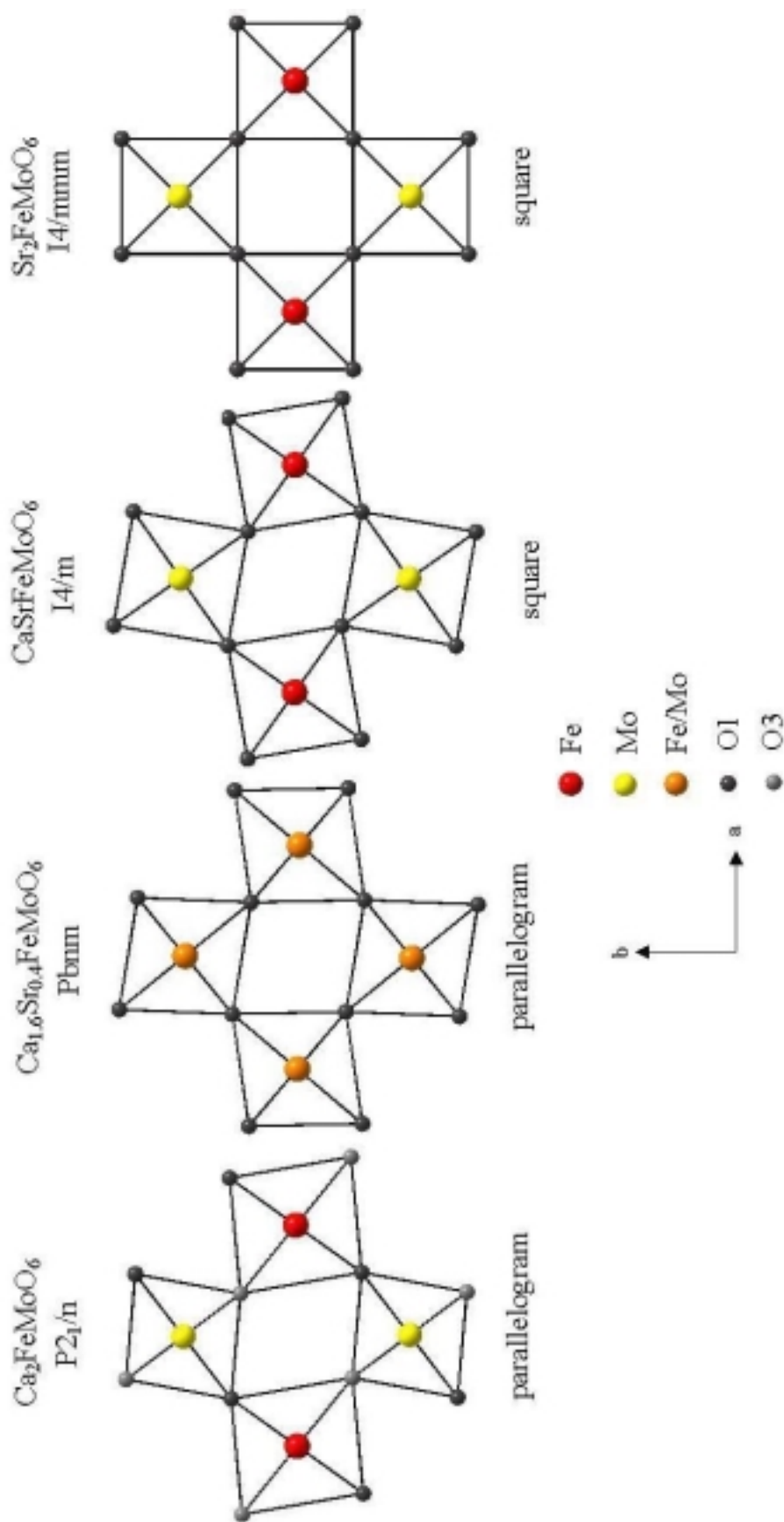


圖 4-1.6 平面結構圖

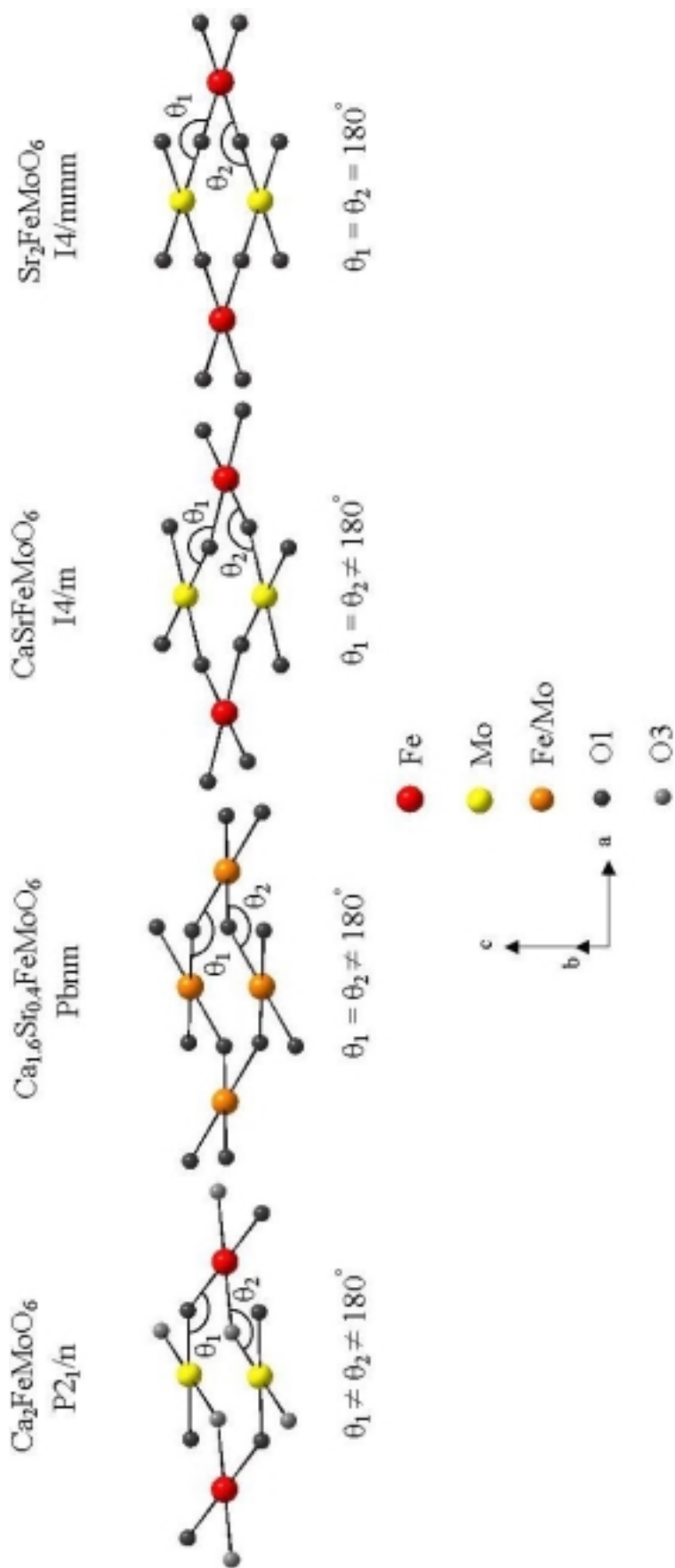


圖 4-1.7 θ_1 及 θ_2 之表示圖

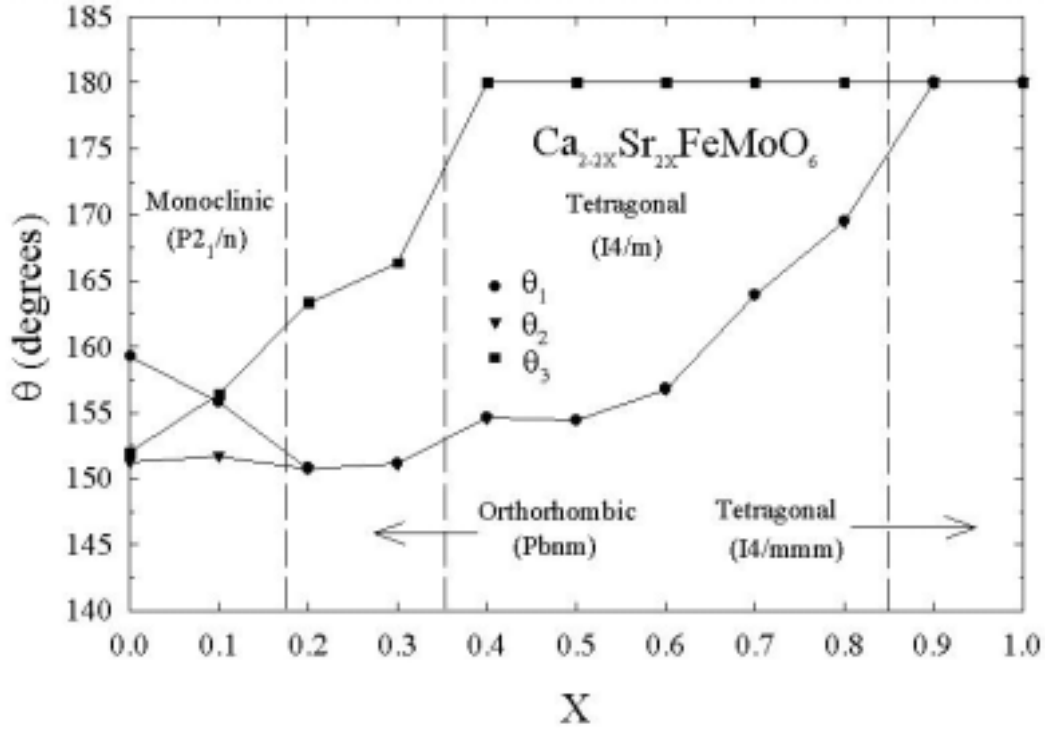


圖 4-1.8 θ_1 、 θ_2 及 θ_3 對 X 的關係

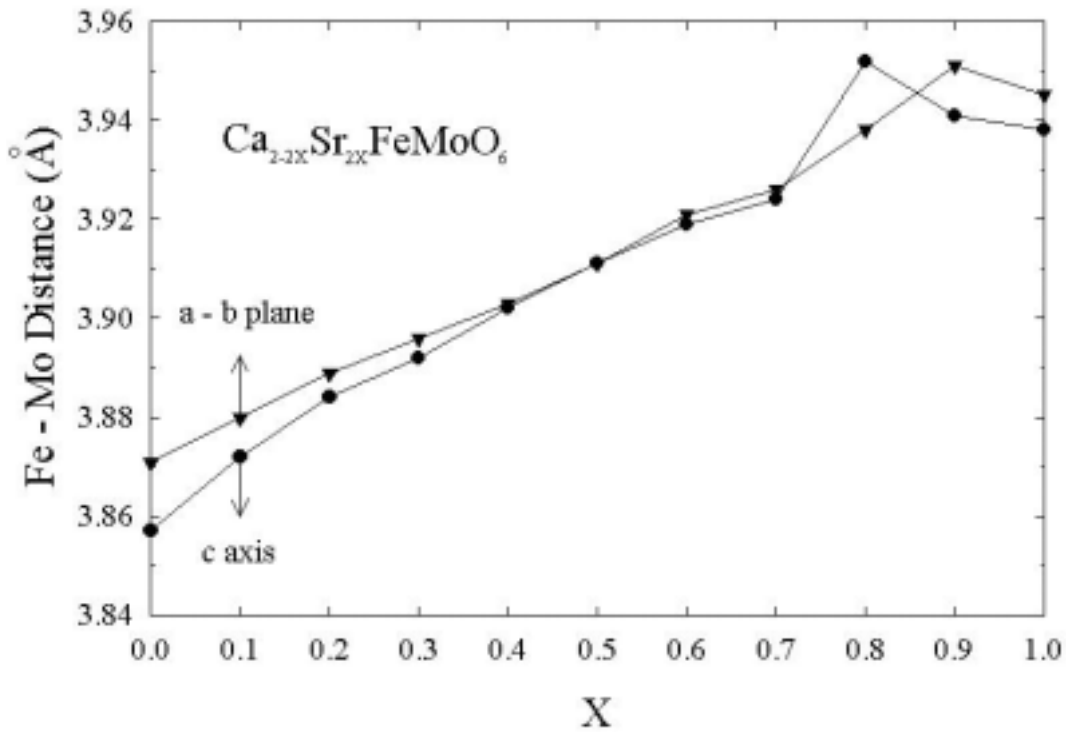


圖 4-1.9 Fe-Mo 對 X 的關係圖

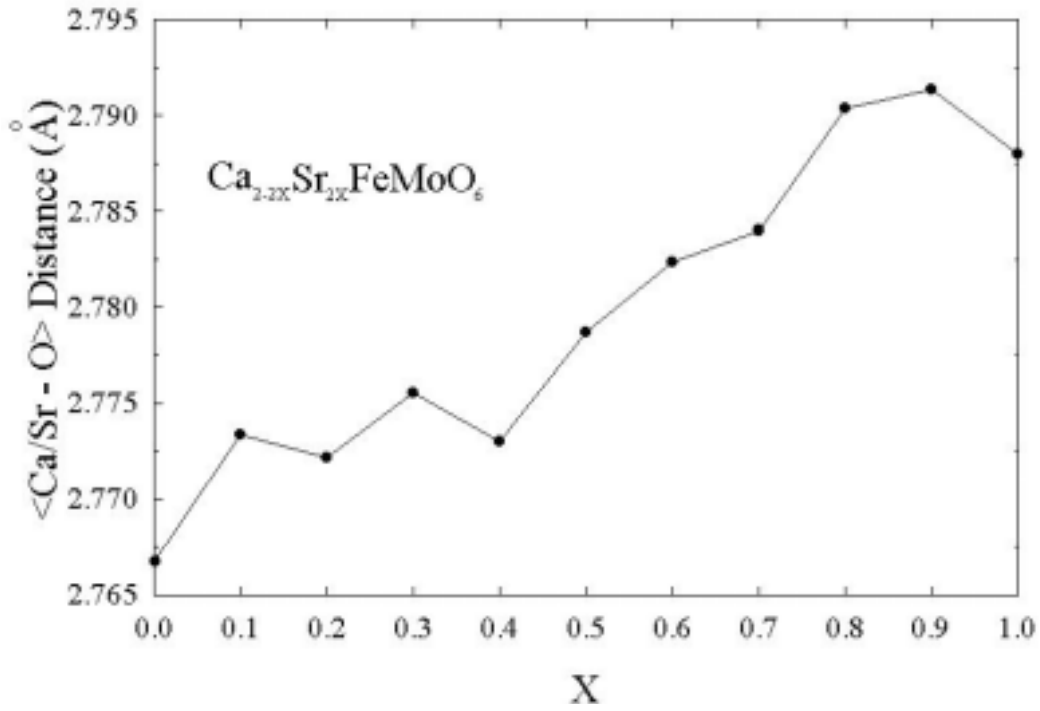


圖 4-1.10 $\langle \text{Ca/Sr-O} \rangle$ 對 X 的關係圖

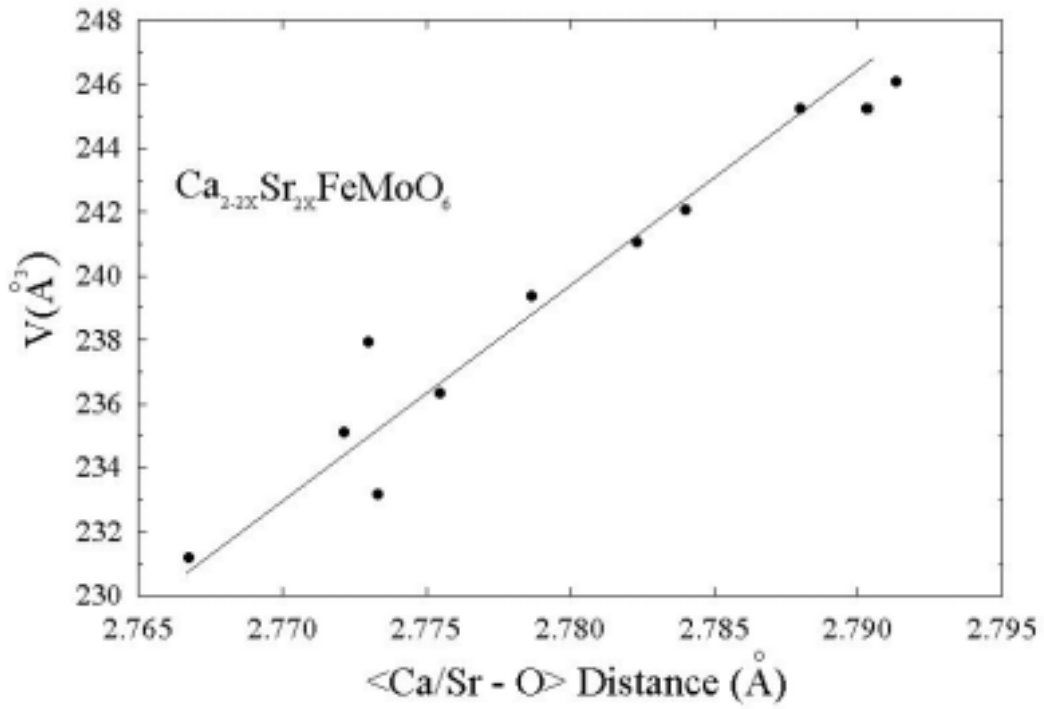


圖 4-1.11 V 對 $\langle \text{Ca/Sr-O} \rangle$ 的關係

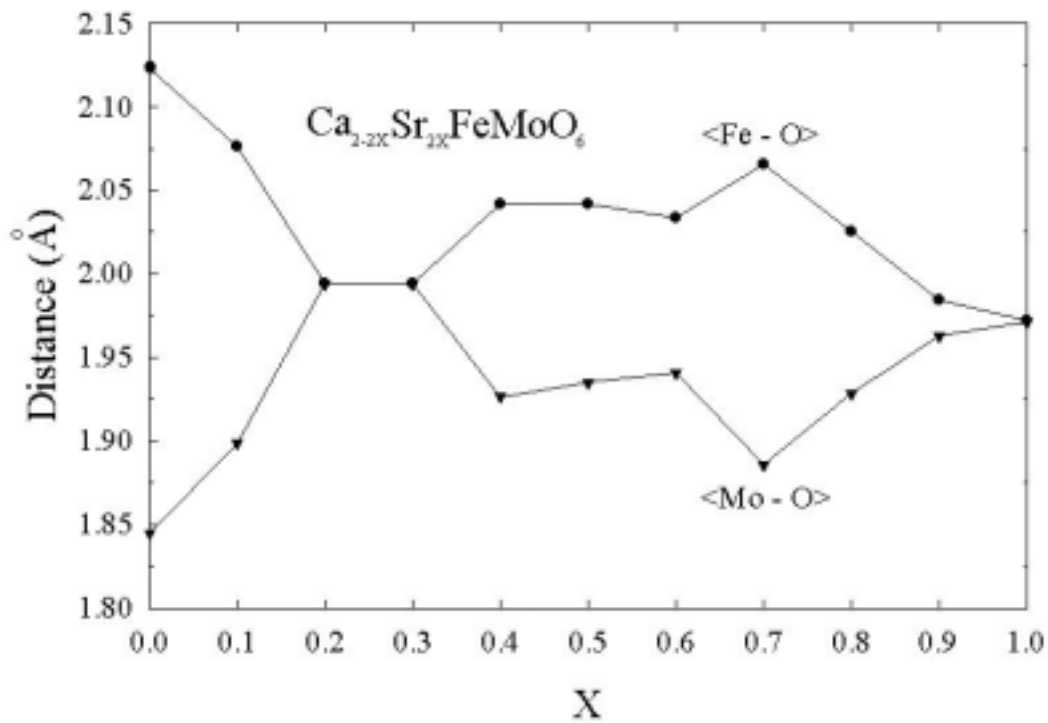


圖 4-1.12 $\langle \text{Fe-O} \rangle$ 及 $\langle \text{Mo-O} \rangle$ 對 X 的關係圖

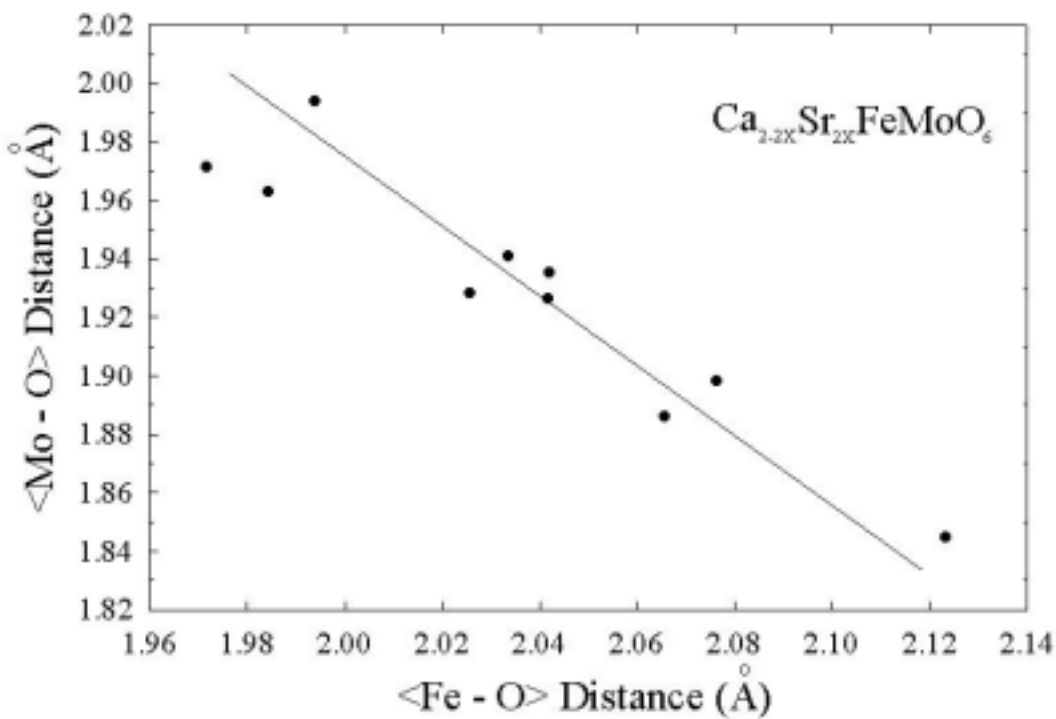


圖 4-1.13 $\langle \text{Mo-O} \rangle$ 對 $\langle \text{Fe-O} \rangle$ 的關係

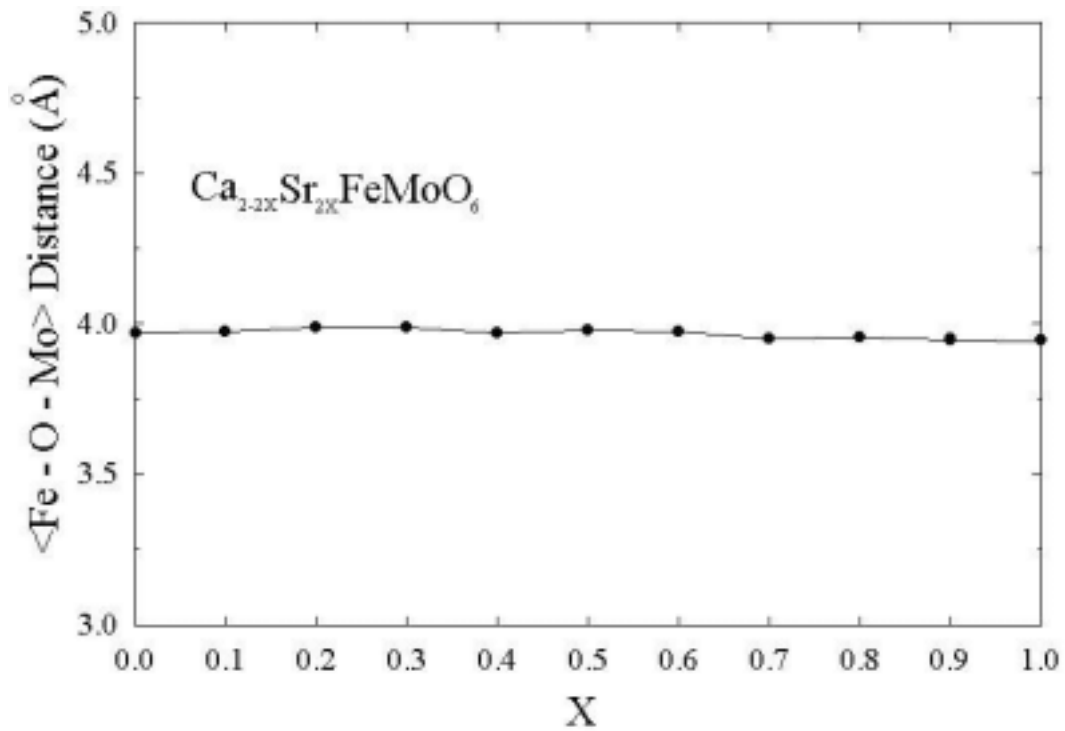


圖 4-1.14 <Fe-O-Mo>對 X 的關係圖

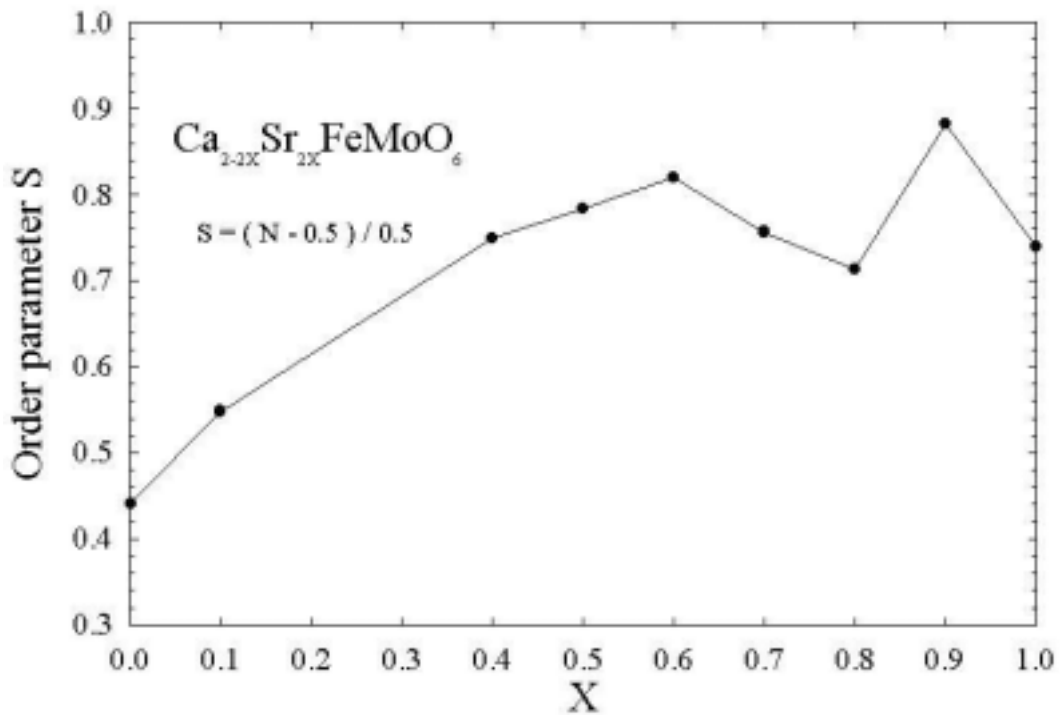


圖 4-1.15 Order parameter S 對 X 的關係圖

4-2 寬容因子 (tolerance factor)

我們知道在 $\text{Ca}_{2-2x}\text{Sr}_{2x}\text{FeMoO}_6$ 中可看出些微原子結構的歪斜、形變與 x 的變化關係，但是我們缺乏進一步的定量或半定量的數據加以佐證。然而在許多文獻中對鈣鈦礦結構的對稱性、穩定性都有利用到 tolerance factor 即寬容因子， t ，所以接下來我們就計算出本樣品的 t 值，並分析其關係。

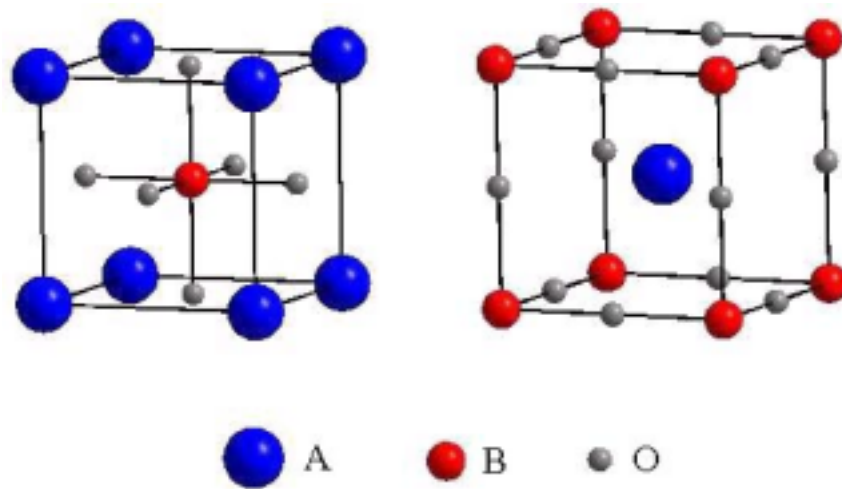


圖 4-2.1.a ABO_3 鈣鈦礦結構

首先我們先對一理想的正方體 ABO_3 鈣鈦礦結構做介紹，如圖 4-2.1.a 中大的陽離子 (A) 與陰離子 (O) 一起形成一最密堆積的排列 (closed packed arrangement)，而較小的陽離子 (B) 則嵌在其間的八面體位置。而 A 與 B 離子的配位數則分別為 12 與 6。Goldschmidt^[25]曾針對 ABO_3 鈣鈦礦結構的化合物加以研究，發現在 ABO_3 鈣鈦礦結構化合物中的相對離子大小會影響其對稱性與穩定性。他提出一寬容因子 (tolerance factor) 用以討論鈣鈦礦化合物的對稱性，結構的穩定與否受離子排列的幾何關係的約束。若是理想的 ABO_3 鈣鈦礦結構的化合物，

其 A-O 的距離需為 B-O 距離的 $\sqrt{2}$ 倍，既 $d_{A-O} = \sqrt{2} d_{B-O}$ 。而對偏離此理想的 ABO_3 鈣鈦礦鍵結組態的非理想 ABO_3 鈣鈦礦則以一寬容因子， t ，表示之：

$$t = \frac{d_{\langle A-O \rangle}}{\sqrt{2} d_{\langle B-O \rangle}}$$

式中的 $d_{\langle A-O \rangle}$ 與 $d_{\langle B-O \rangle}$ 分別為 12 個 A-O 及 6 個 B-O 的平均距離，因為 A 是與 12 個氧原子相連接而 B 是與 6 個氧原子連接。從實驗的觀察，得知鈣鈦礦結構的 t 值範圍約介於 0.86 到 1.02 之間^[26]。

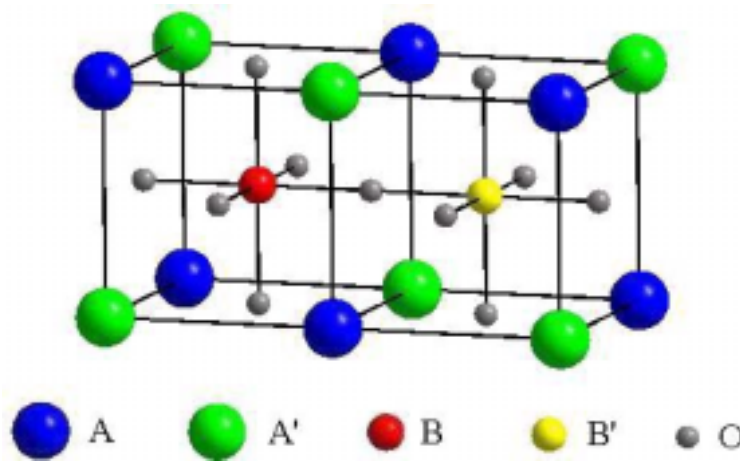


圖 4-2.1.b AA'BB'O₆ 雙鈣鈦礦結構

至於在雙鈣鈦礦結構 $AA'BB'O_6$ ，如圖 4-2.1.b 所示，結構更為複雜產生了 BO_6 及 $B'O_6$ 兩八面體，於是我們就要做一些改變，所以我們必須把上式改寫成^{[27][28]}：

$$t = \frac{\frac{d_{\langle A-O \rangle} + d_{\langle A'-O \rangle}}{2}}{\sqrt{2} \left(\frac{d_{\langle B-O \rangle} + d_{\langle B'-O \rangle}}{2} \right)} \dots\dots\dots (4-1)$$

這樣才能應用到我們的樣品裡面，於是我們把 $Ca_{2-2x}Sr_{2x}FeMoO_6$ 代

入上式既可得到：

$$t = \frac{\frac{d_{\langle \text{Ca-O} \rangle} + d_{\langle \text{Sr-O} \rangle}}{2}}{\sqrt{2} \left(\frac{d_{\langle \text{Fe-O} \rangle} + d_{\langle \text{Mo-O} \rangle}}{2} \right)}$$

所以我們先要分別求出 $d_{\langle \text{Ca-O} \rangle}$ 、 $d_{\langle \text{Sr-O} \rangle}$ 、 $d_{\langle \text{Fe-O} \rangle}$ 及 $d_{\langle \text{Mo-O} \rangle}$ 的距離才能算出 t 值出來，表 4-2 為 $X = 0.0 \sim X = 1.0$ 的 t 值，範圍在 $X = 0.0$ 的 0.9861 到 $X = 1.0$ 的 0.9999 之間。為了清楚看出其變化趨勢我們把 t 對 X 作圖，如圖 4-2.2，發現隨著 X 的增加 t 值有變大的趨勢，也就是在本樣品當中由 $X = 1.0$ 原子結構 Tetragonal I4/mmm 的對稱性較好但 Ca^{+2} 不斷的取代 Sr^{+2} 造成對稱性不斷地變差以致於到了 $X = 0.8$ 時結構轉變成 Tetragonal I4/m，到了 $X = 0.3$ 時結構轉變成 Orthorhombic Pbnm，最後到了 $X = 0.1$ 時結構最後變成 Monoclinic $\text{P}2_1/\text{n}$ 對稱性較差的結構。

之前在 $X = 0.4 \sim X = 1.0$ 裡做過 Fe-O1-Mo 的角度 θ_1 及 θ_2 ，而 $\theta_3 = 180$ 度又 $\theta_1 = \theta_2$ 則在變數較少的情況下有利於我們看出 t 與角度變化的關係，圖 4-2.3 中為 $X = 0.4 \sim X = 1.0$ 裡 t 對 θ_1 的變化情形，可看出 θ_1 隨著 t 的變大而增加，可表達出在 $X = 0.4 \sim X = 1.0$ 裡其八面體旋轉得越多其對稱性越差。

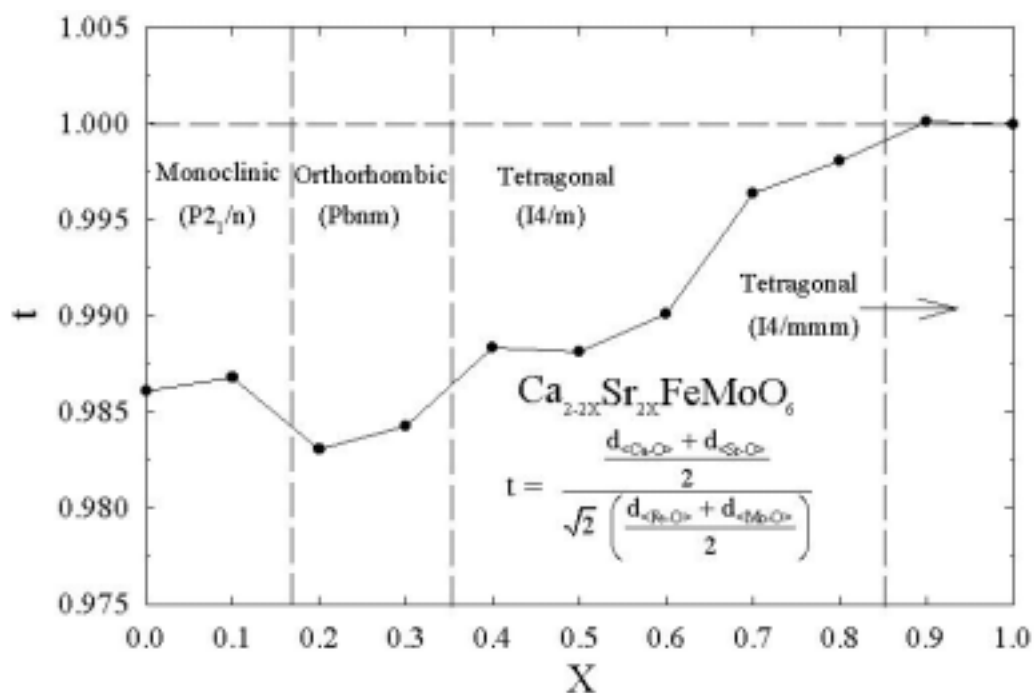


圖 4-2.2 t 對 X 的關係

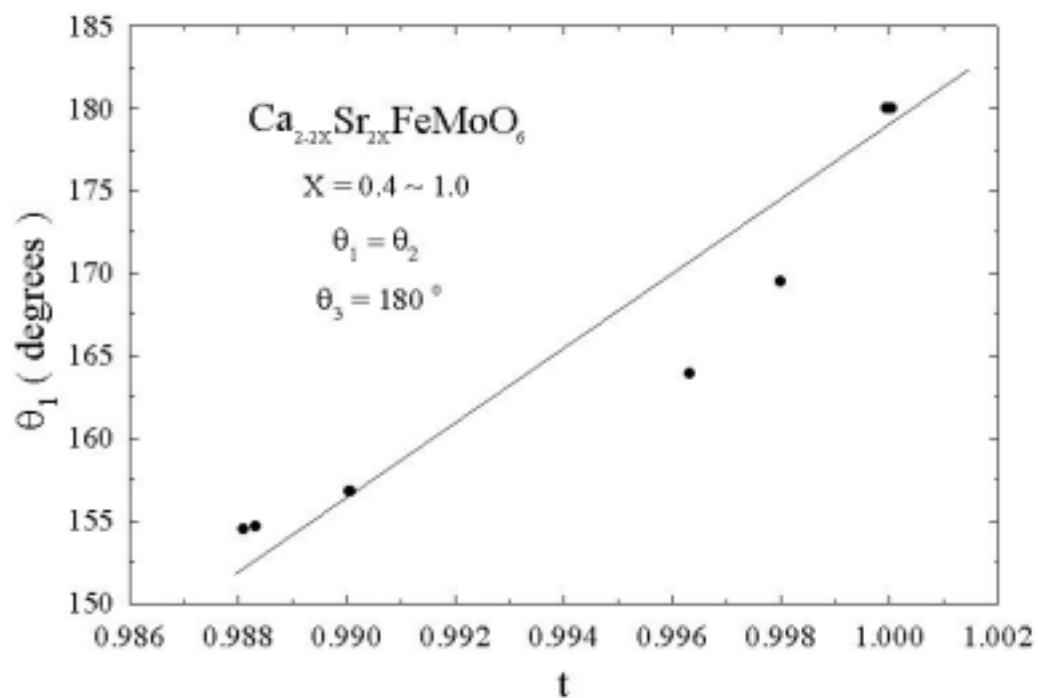


圖 4-2.3 θ_1 對 t 的關係圖

4-3 傳輸性質數據分析

圖 4-3.1 是 $\text{Ca}_{2-2X}\text{Sr}_{2X}\text{FeMoO}_6$ 傳輸性質的量測所得的電阻率與溫度的關係圖，其電阻率在 $1.5 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ ($\Omega \text{ cm}$)，且從圖中我們可發現樣品呈現出金屬性質，隨著溫度的升高電阻率隨之增加，值得注意的是在 $X = 1.0$ ($\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$) 時其電阻率對溫度的關係圖較其它樣品有明顯的不同，所以我們另外再對此做分析。

我們知道導體的電阻率大小與導電的電子碰撞行為有關，又 $\text{Ca}_{2-2X}\text{Sr}_{2X}\text{FeMoO}_6$ 的樣品為金屬性，且從電阻率對溫度的曲線呈現出類似 power law 的模式，所以我們利用 power law 來 Fit 高溫及低溫部分的曲線來判定其導電行為。其公式為 $\rho = \rho_0 + AT^n$ ，當 $n = 1$ 時為電阻率與溫度的 1 次方成正比關係，代表著電子與聲子的碰撞，當 $n = 2$ 時為電阻率與溫度的 2 次方成正比關係，代表電子和電子間的碰撞，當 $n = 9/2$ 時為電阻率與溫度的 $9/2$ 次方成正比關係，代表電子和自旋波的散射^[29]。我們分析這些曲線的結果如表 4-3 及表 4-4，分成低溫 ($15 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$) 和高溫 ($400 \text{ K} \leq T \leq 500 \text{ K}$) 兩區段，並作圖來表示。在圖 4-3.2 中可以發現在低溫區中發現 $0.0 \leq X \leq 0.3$ 其 n 值略小於 2，介於 $n = 1$ 與 $n = 2$ 之間，所以其導電行為是電子與電子間的碰撞外也有電子與聲子的作用在裡面，而在 $0.4 \leq X \leq 0.9$ 中在 $X = 0.4, 0.5, 0.6$ 及 0.8 其 n 值介在 2.02 ~ 1.97 之間幾乎可以視為電子與電子間的碰撞。在 $X = 0.7$ 及 0.9 中看出其 n 值略大於 2，介於 $n = 2$ 與 $n = 9/2$ 之間，所以其導電行為是電子與電子間的碰撞外也有電子與自旋波的散射關係在裡面；在高溫區中當 $X = 0.0 \sim 0.9$ 其 n 值幾乎等於 1，所以確定其導電行為是電子與聲子間的碰撞。因為隨著溫度不斷的增加而越來越多的原子在振動以致於

聲子不斷的増加，所以在高溫中電子與聲子間的碰撞遠大於電子與電子間碰撞的效應。

至於 $X = 1.0$ 時 ($\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$) 其電阻率在 $1.5 \times 10^{-3} \sim 2.5 \times 10^{-3}$ ($\Omega \text{ cm}$)，比其它的樣品的電阻率還大，從溫度 150 K 以下時電阻率隨著溫度的下降而變大，原因跟 Kondo effect 有關^[11]。在 150 K ~ 500 K 時電阻率隨溫度的增加而升高，其中溫度在 $T = 250 \text{ K} \sim 350 \text{ K}$ 間的曲線我們也利用 $\rho = \rho_0 + AT^n$ 公式來 fit，其 $n = 2.26$ 介於 $n = 2$ 與 $n = 9/2$ 之間，所以在此溫度範圍內其導電行為主要是電子與電子間的碰撞，也有電子和自旋波的散射關係在裡面，與文獻上所記載 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 的電性行為相似 [30] [31]。

然而從低溫區進入高溫區中 ($300 \text{ K} \leq T \leq 400 \text{ K}$) 發現有一個肩膀 (shoulder) 的微小拱起，我們令此拱起的點為 T_p ，圖 4-3.3 為 X 與 T_p 的關係圖。可看出 T_p 隨著 X 的增加而上升，也就是在接近 $X = 0.0$ 時 ($\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$) $T_p = 302 \text{ K}$ 室溫附近明顯的表現出來，到 $X = 1.0$ 時 ($\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$) $T_p = 425 \text{ K}$ 如表 4-5 所示。

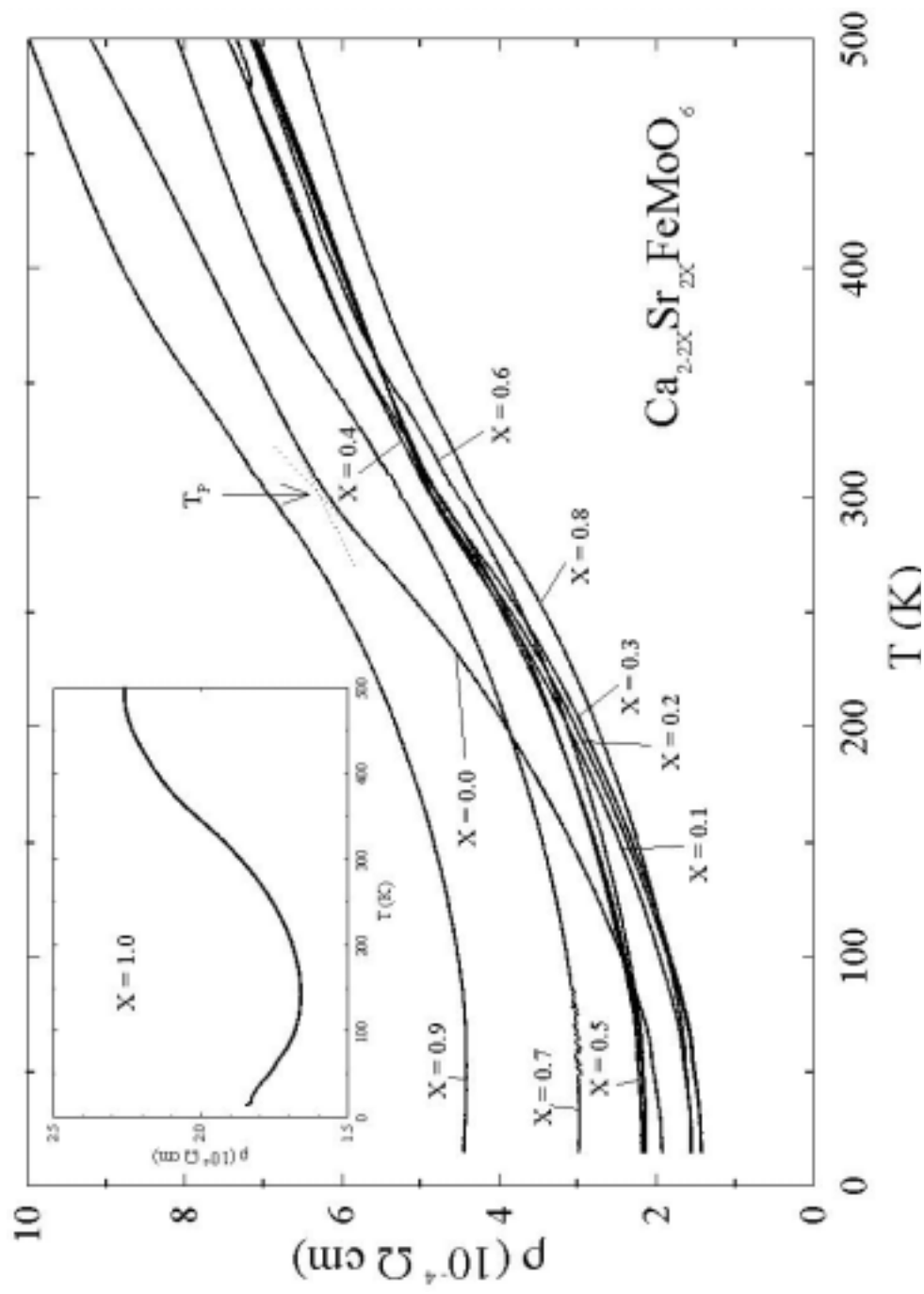


圖 4-3.1 ρ 對 T 的關係圖

表 4-3 樣品之電性吻合結果 (15 K ≤ T ≤ 300 K)

| | | | | | | | | | | |
|--|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| X | 0.0 | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.5 | 0.6 | 0.7 | 0.8 | 0.9 |
| ρ_0 ($\times 10^{-4}$ Ω cm) | 1.85 | 1.48 | 1.37 | 1.39 | 2.10 | 2.15 | 2.10 | 2.94 | 1.53 | 4.37 |
| A ($\times 10^{-9}$ Ω cm K ⁻¹) | 15.0 | 13.7 | 13.6 | 6.66 | 2.63 | 2.55 | 2.17 | 0.95 | 3.52 | 0.24 |
| n | 1.80 | 1.77 | 1.78 | 1.90 | 2.02 | 2.02 | 2.03 | 2.17 | 1.97 | 2.42 |

表 4-4 樣品之電性吻合結果 (400 K ≤ T ≤ 500 K)

| | | | | | | | | | | |
|--|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| X | 0.0 | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.5 | 0.6 | 0.7 | 0.8 | 0.9 |
| ρ_0 ($\times 10^{-4}$ Ω cm) | 1.54 | 1.48 | 1.49 | 1.46 | 1.38 | 2.00 | 1.72 | 2.21 | 1.86 | 3.82 |
| A ($\times 10^{-6}$ Ω cm K ⁻¹) | 1.42 | 1.06 | 1.06 | 1.08 | 1.14 | 1.02 | 1.01 | 0.97 | 0.90 | 1.14 |
| n | 1.00 | 0.99 | 1.00 | 0.99 | 1.00 | 0.99 | 1.00 | 0.99 | 0.99 | 0.99 |

表 4-5 樣品之電性之 T_P

| | | | | | | | | | | | |
|--------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| X | 0.0 | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.5 | 0.6 | 0.7 | 0.8 | 0.9 | 1.0 |
| T _P (K) | 302 | 297 | 303 | 309 | 336 | 372 | 377 | 383 | 385 | 396 | 425 |

表 4-6 樣品之磁性之 M_S、T_C

| | | | | | | | | | | | |
|---------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| X | 0.0 | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.5 | 0.6 | 0.7 | 0.8 | 0.9 | 1.0 |
| M _S (μ_B /f.u.) | 3.11 | 2.99 | 3.38 | 3.16 | 3.42 | 3.41 | 3.34 | 3.45 | 3.08 | 3.06 | 2.37 |
| T _C (K) | 318 | - | 353 | - | 366 | - | 380 | - | 358 | - | 393 |

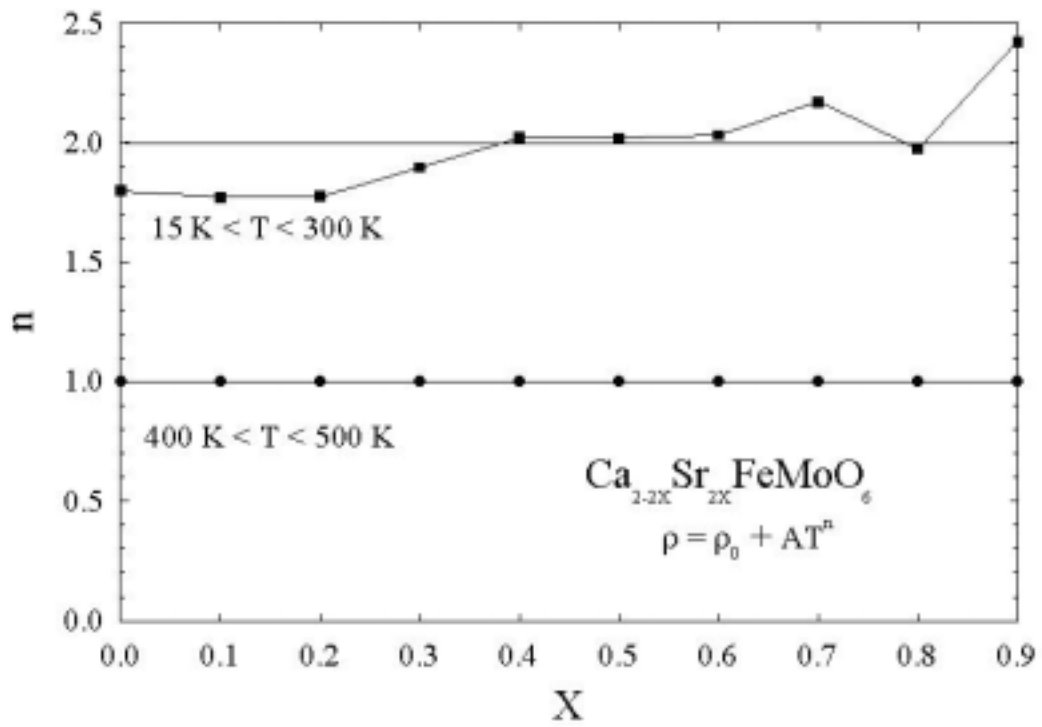


圖 4-3.2 n 對 X 的關係圖

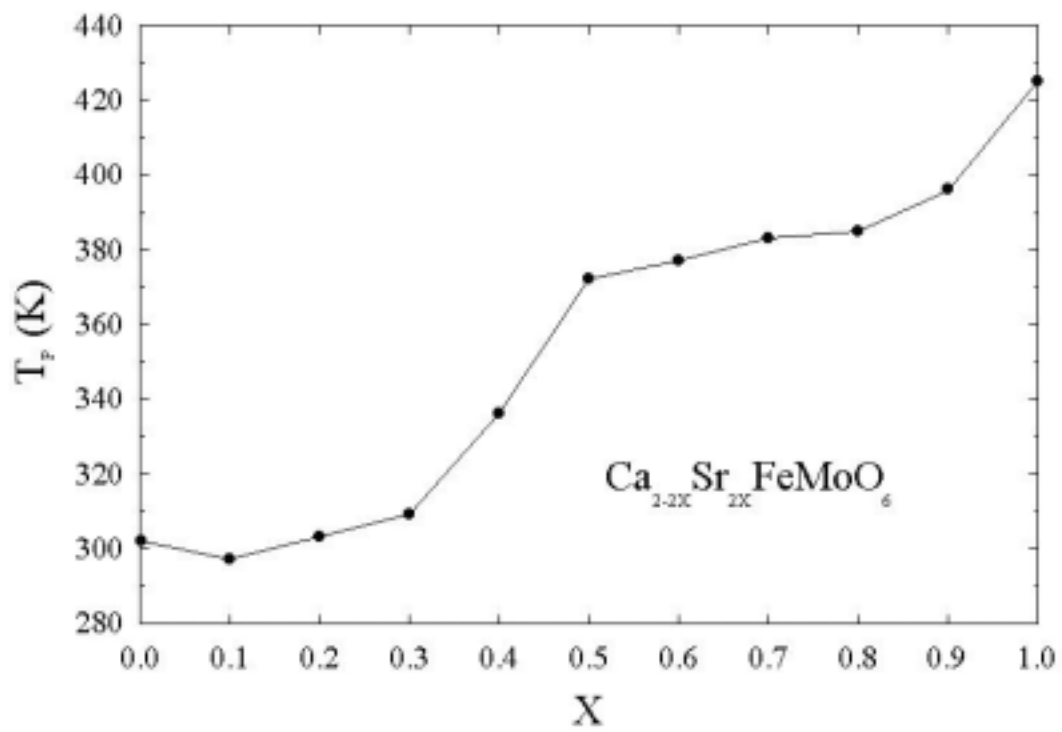


圖 4-3.3 T_p 對 X 的關係圖

4-4 磁性分析

圖 4-4.1 為 $\text{Ca}_{2-2x}\text{Sr}_{2x}\text{FeMoO}_6$ 磁性量測在外加磁場 $H = 2000 \text{ Oe}$ 下磁化量對溫度的關係圖，顯示出居禮溫度 T_C 在 $X = 0.0$ 時 ($\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$) $T_C = 318 \text{ K}$ 到 $X = 1.0$ 時 ($\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$) $T_C = 393 \text{ K}$ 與文獻^{[8] [32]} $T_C = 390 \text{ K}$ 接近，我們另外做 T_C 對 X 的變化圖，由圖 4-4.5 中可看出 T_C 隨著 X 的增加而升高，見表 4-6。

圖 4-4.2 及圖 4-4.3 為典型的 M-H 磁滯曲線，溫度分別為 $T = 82 \text{ K}$ 及 $T = 298 \text{ K}$ ，可明顯看出在這兩個溫度下並沒有磁滯現象的出現。而我們也可從低溫的磁滯曲線中看出在外加磁場 $H = 8000 \text{ Oe}$ 下其磁化量達到飽和即為飽和磁化量 M_S ($\mu_B/\text{f.u.}$)，圖 4-4.4 為 M_S 對 X 的關係圖，在 $X = 0.7$ 時 $M_S = 3.45(\mu_B/\text{f.u.})$ 為最大值，在 $X = 1.0$ 時 $M_S = 2.37(\mu_B/\text{f.u.})$ 為最小值，其餘均在其範圍內，如表 4-6，與文獻上之飽和磁化量範圍相近^[8]。

從 $1/\chi$ 對溫度的關係圖裡的曲線變化，如圖 4-4.6 至圖 4-4.11，我們更進一步用陶鐵磁性的分子場理論 (molecular field theory) 導出來的公式 (2-11) 去 fit 實驗數據；我們可以預測它在更高溫的行為將是線性的，而且會與 Curie-Weiss law 的公式 (2-12) 吻合。且在低溫 82 K 下 $\text{Ca}_{2-2x}\text{Sr}_{2x}\text{FeMoO}_6$ 之系統有較小的飽和磁化量 M_S 均小於 $4\mu_B$ ，可以了解本樣品在 T_C 以下是呈現陶鐵磁性的行為^{[33] [34]}。

圖 4-4.12 為樣品在 $X = 0.6$ 時在不同磁場下 χ 及 $1/\chi$ 對溫度的關係圖，其中磁場分別為 1000 Oe 、 2000 Oe 、 4000 Oe 及 8000 Oe ，看出磁場變大 $1/\chi$ 也隨之增加，而在溫度大於 T_C 時 $1/\chi$ 對溫度的曲線在更高溫

時呈現出線性的行爲，但在不同磁場下其斜率出現些微的變化，略可看出磁場越大斜率也跟著變大。在文獻中^[8]也有同樣的情形出現，而這些行爲是非常罕見的。

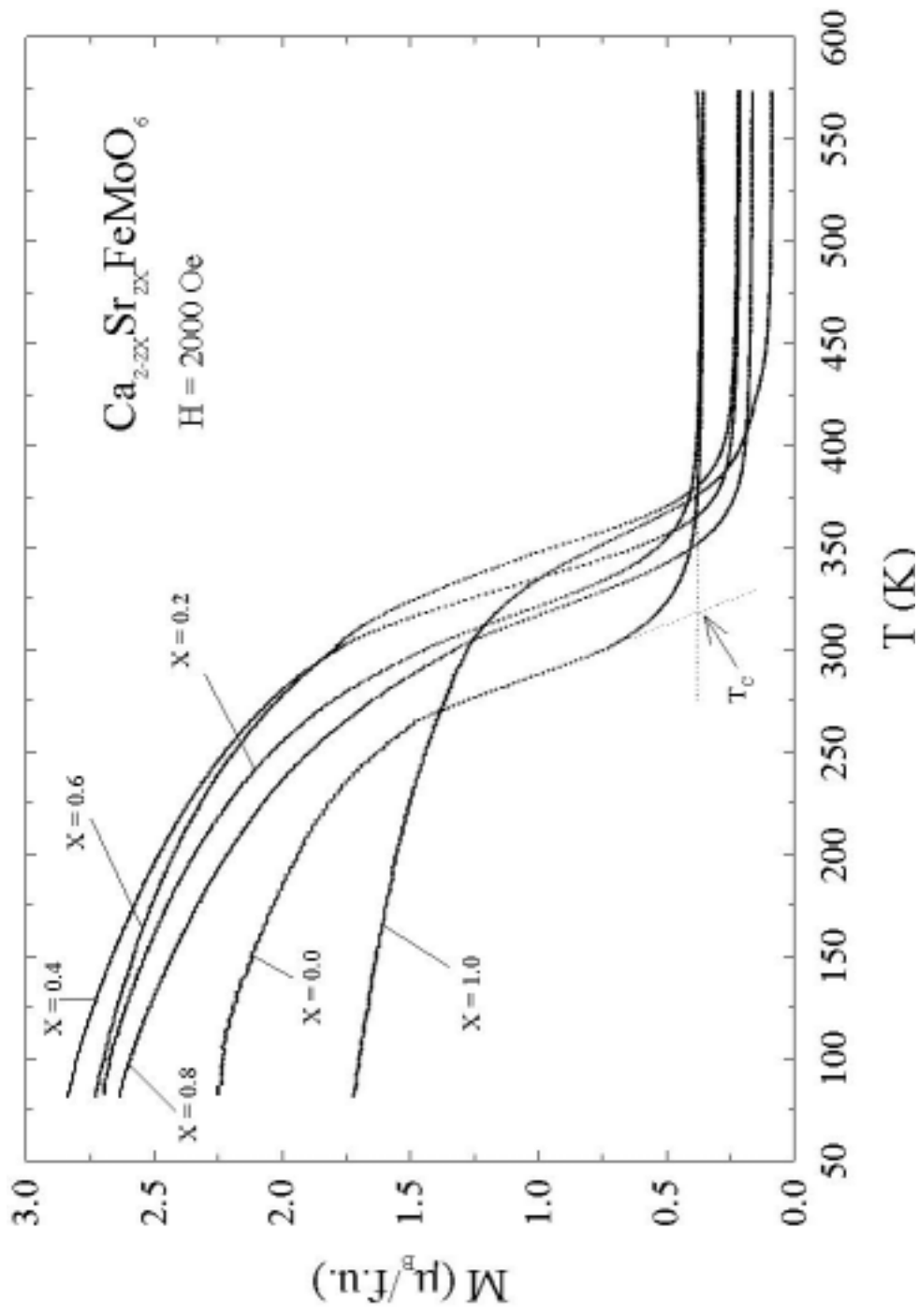


圖 4-4.1 M ($\mu_B/\text{f.u.}$) 對 T 的關係圖

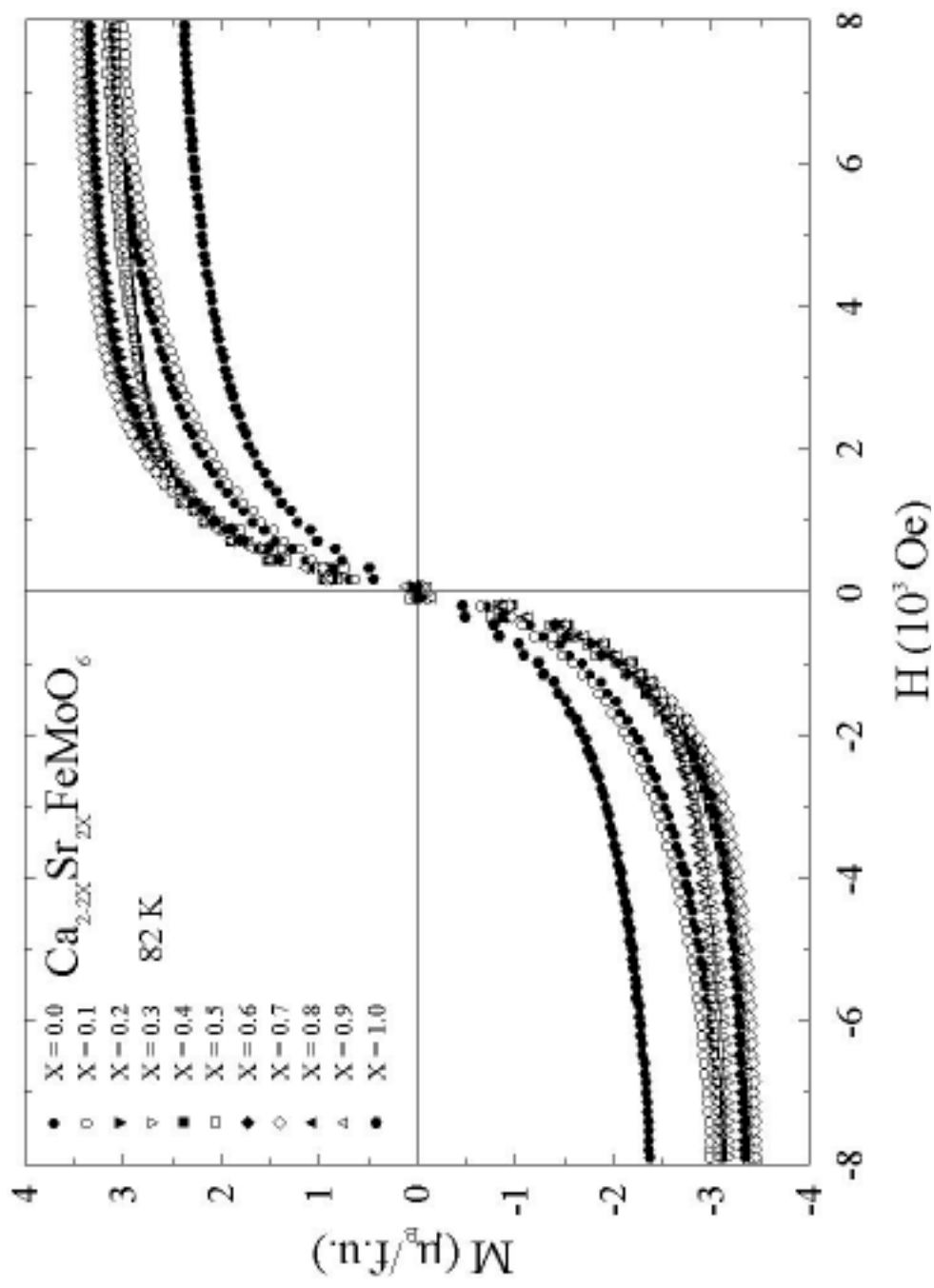


圖 4-4.2 磁滯曲線 (82 K)

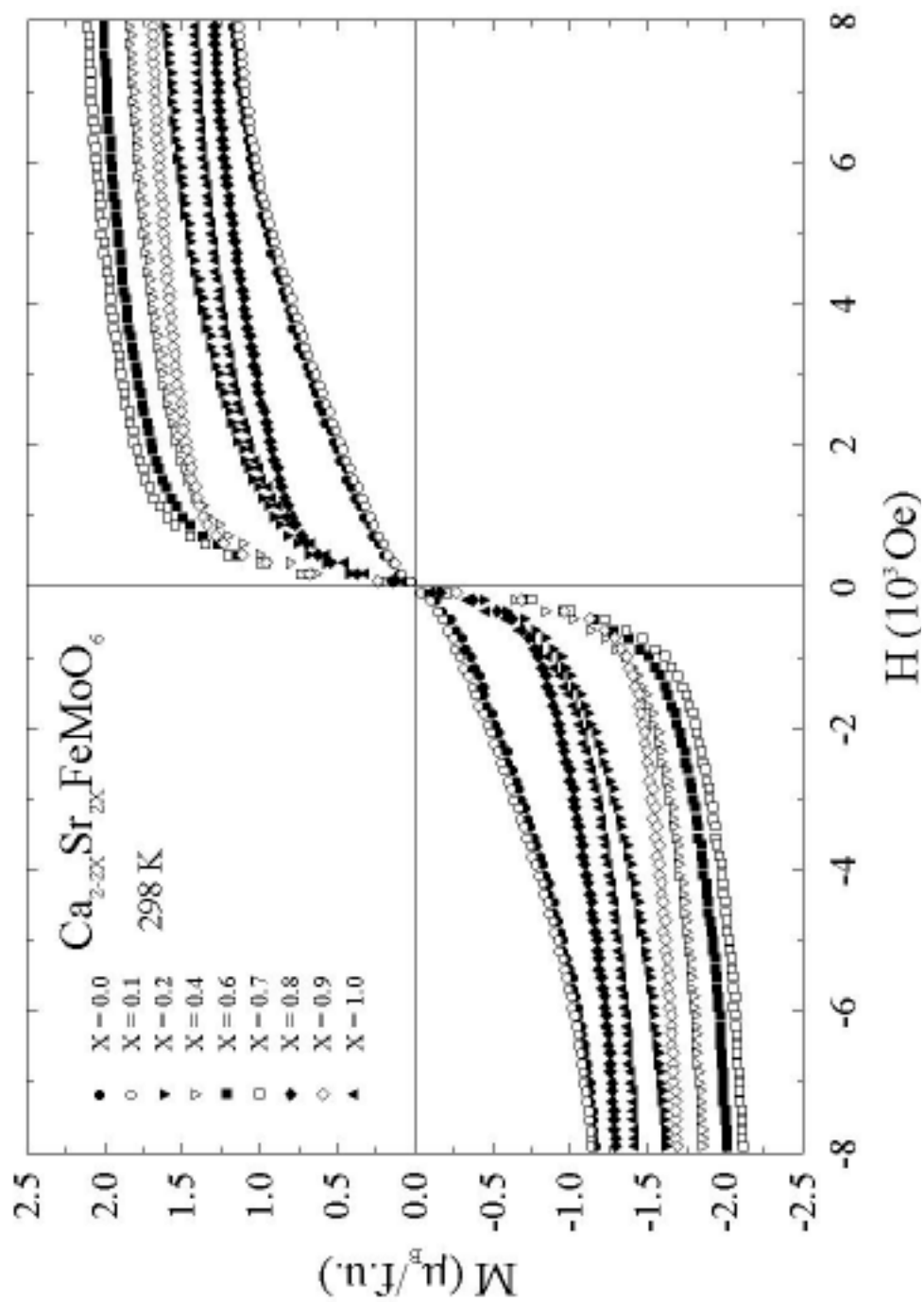


圖 4-4.3 磁滯曲線 (298 K)

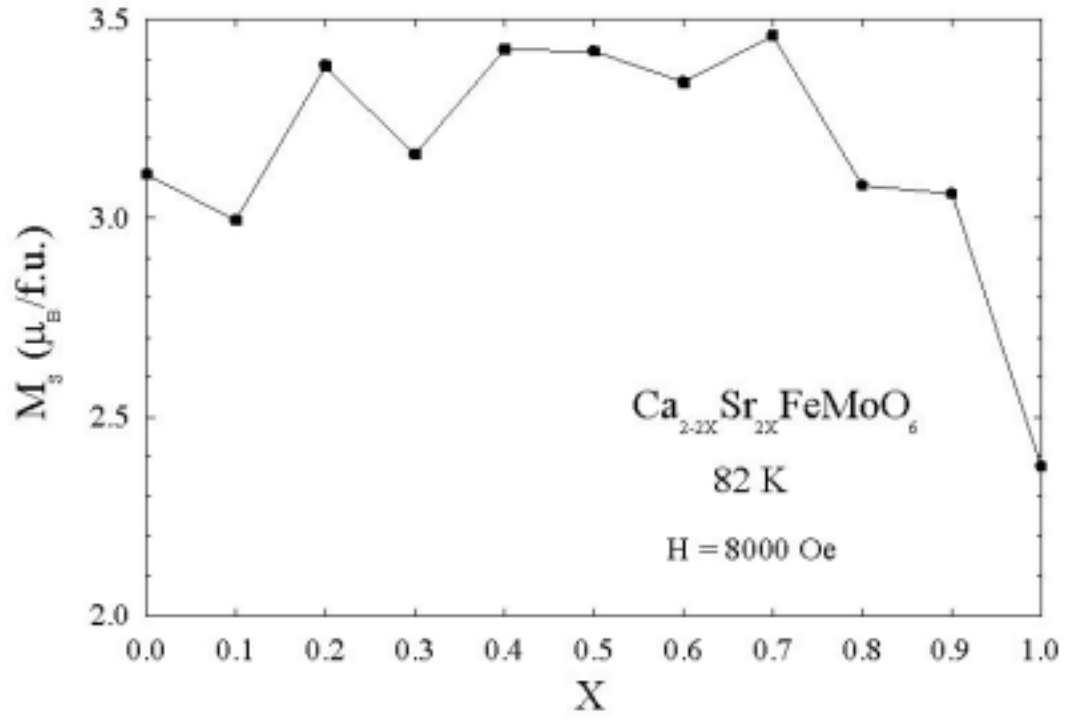


圖 4-4.4 M_s對 X 的關係圖

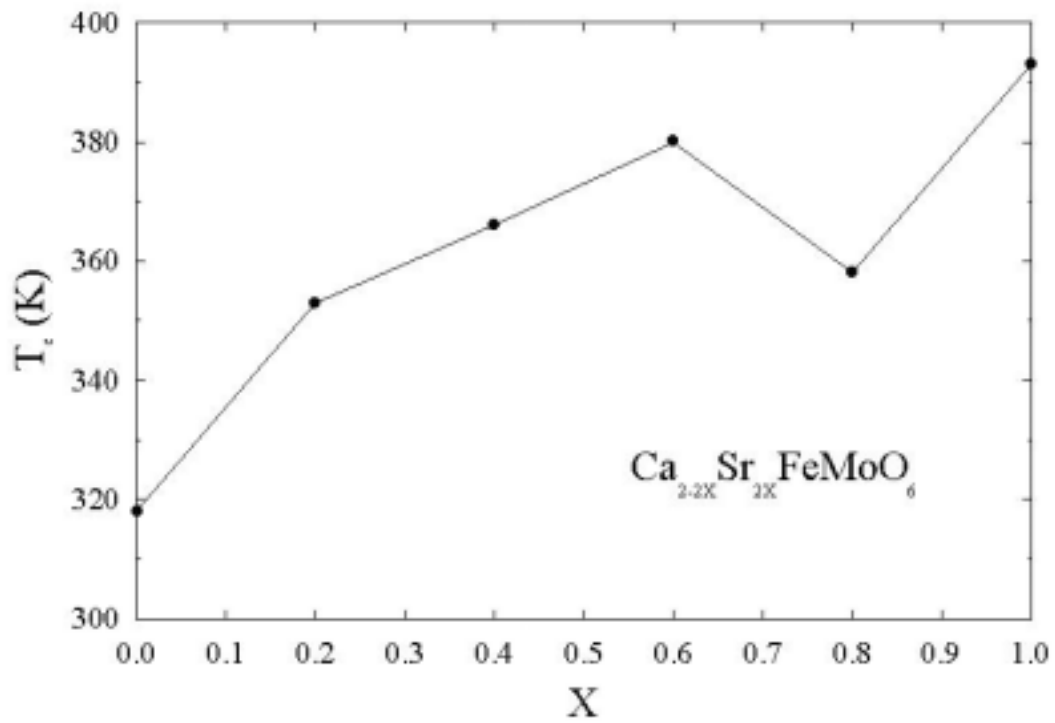


圖 4-4.5 T_c對 X 的關係圖

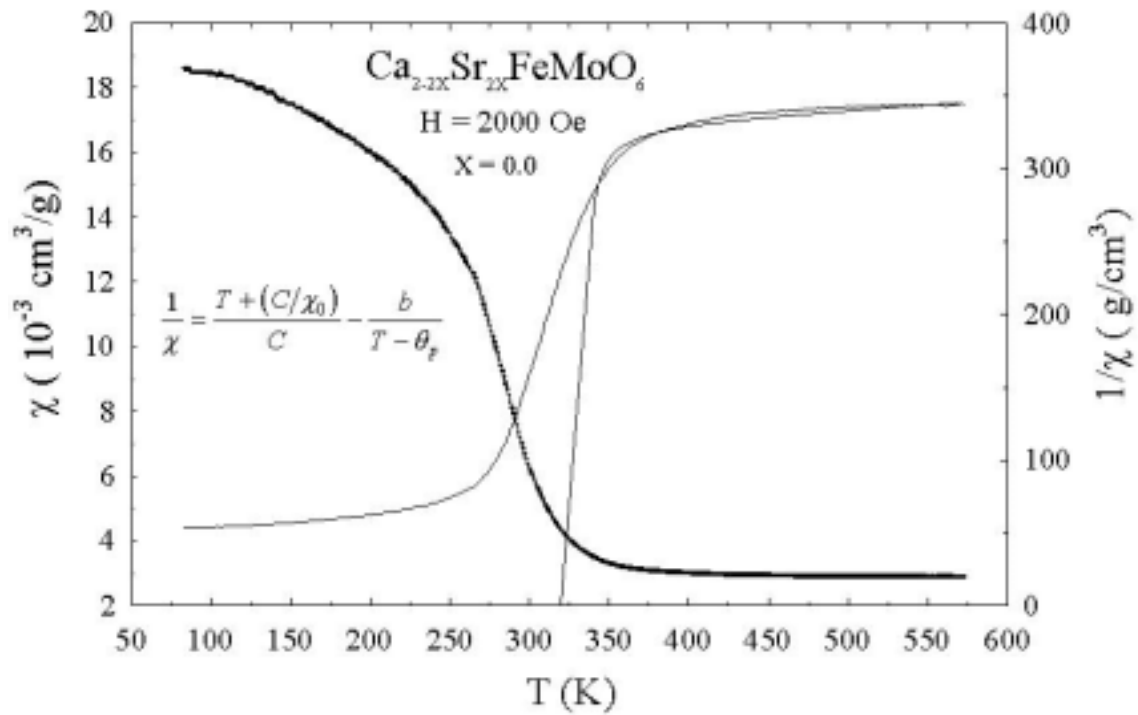


圖 4-4.6 χ 及 $1/\chi$ 對 T 的關係圖 ($X = 0.0$)

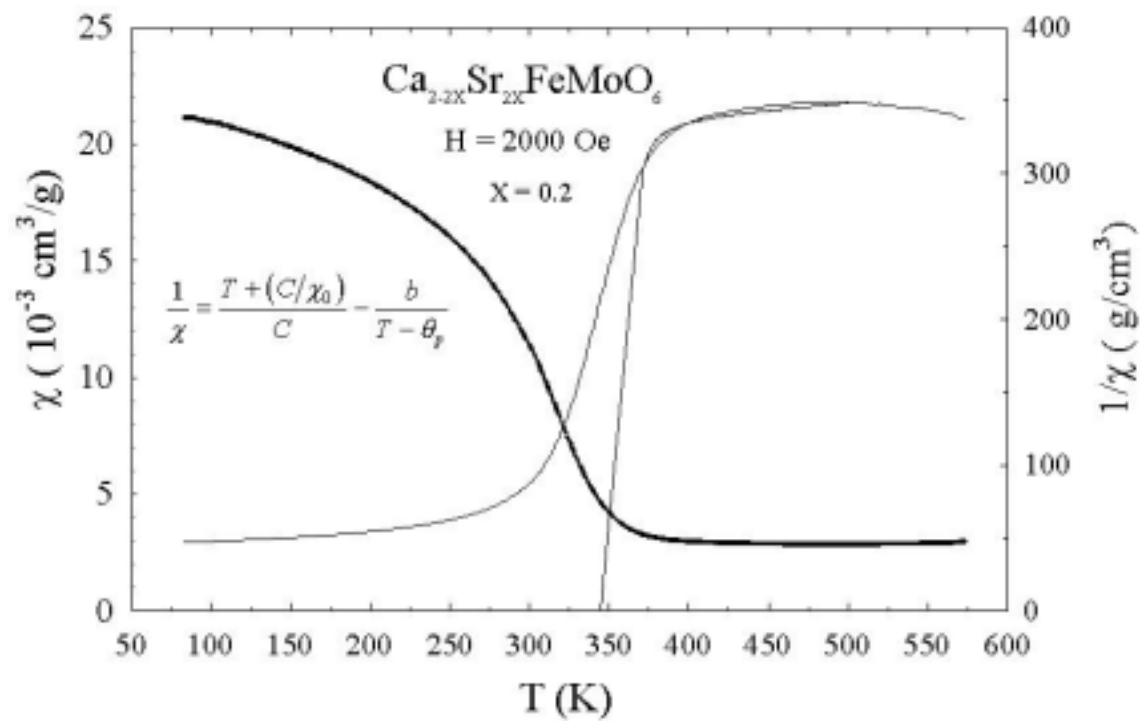


圖 4-4.7 χ 及 $1/\chi$ 對 T 的關係圖 ($X = 0.2$)

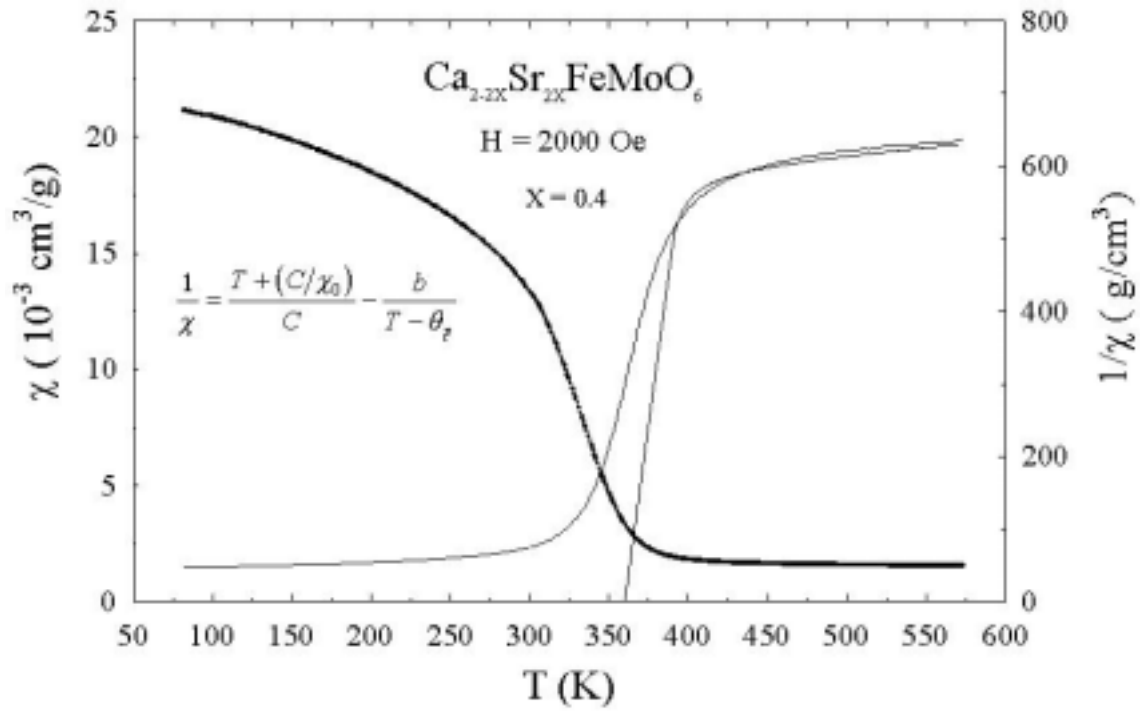


圖 4-4.8 χ 及 $1/\chi$ 對 T 的關係圖 (X = 0.4)

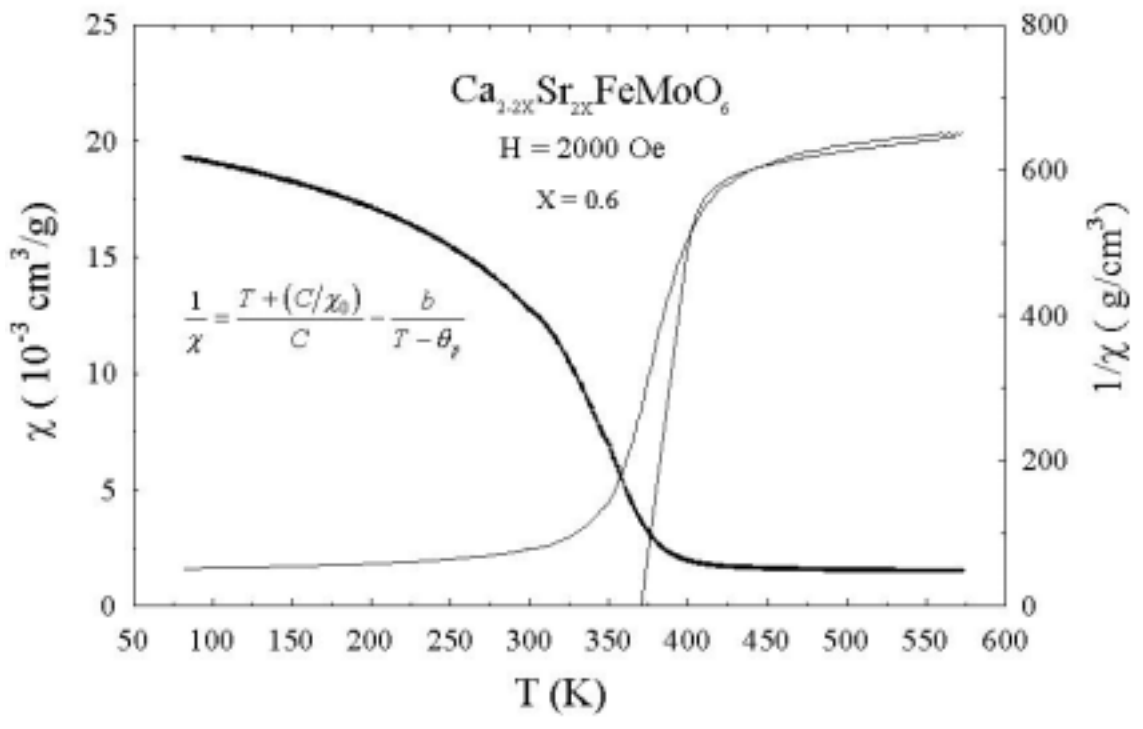


圖 4-4.9 χ 及 $1/\chi$ 對 T 的關係圖 (X = 0.6)

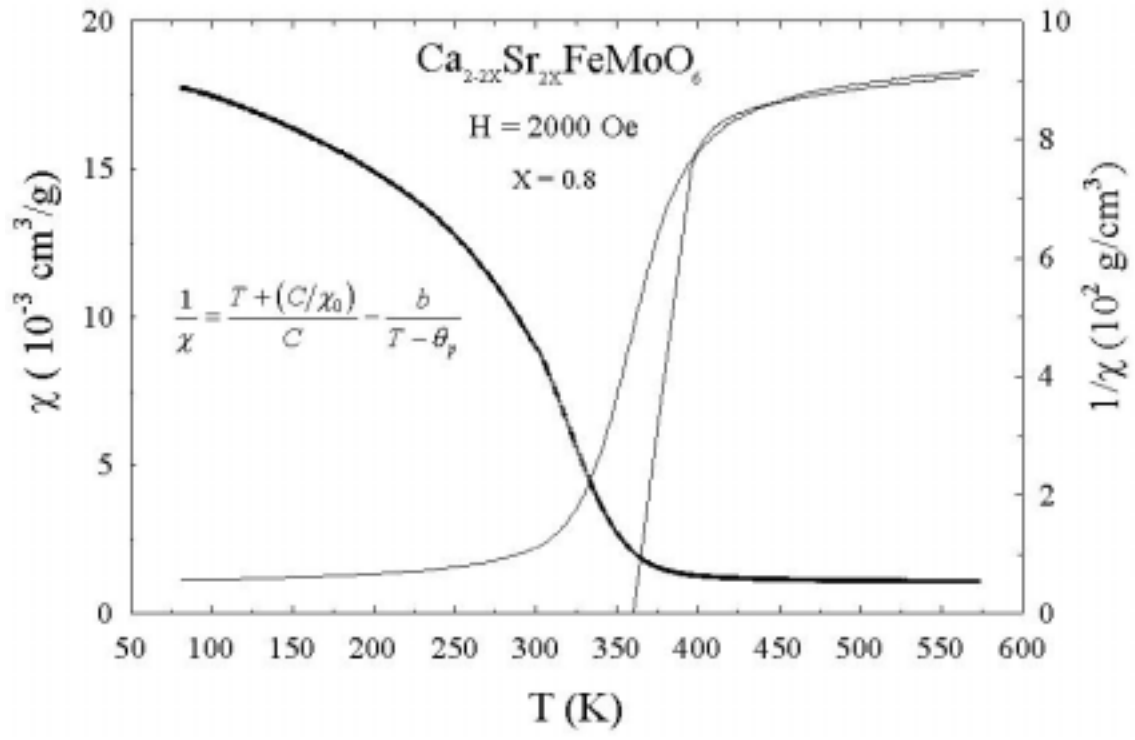


圖 4-4.10 χ 及 $1/\chi$ 對 T 的關係圖 ($X = 0.8$)

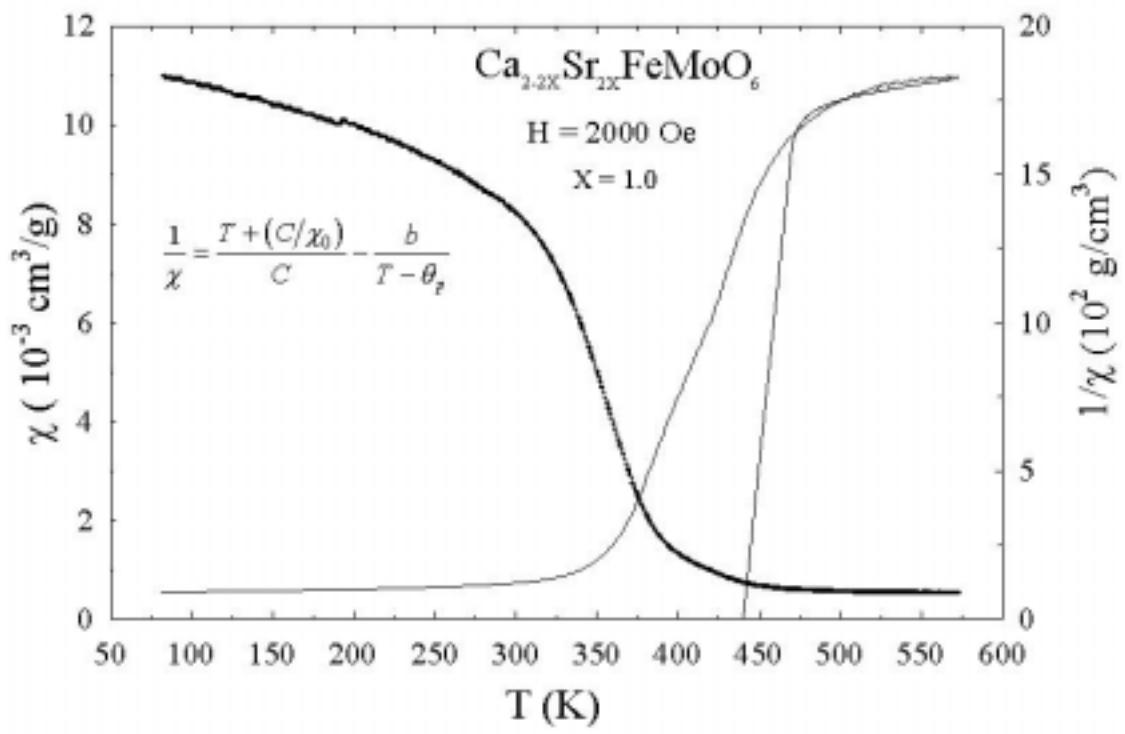


圖 4-4.11 χ 及 $1/\chi$ 對 T 的關係圖 ($X = 1.0$)

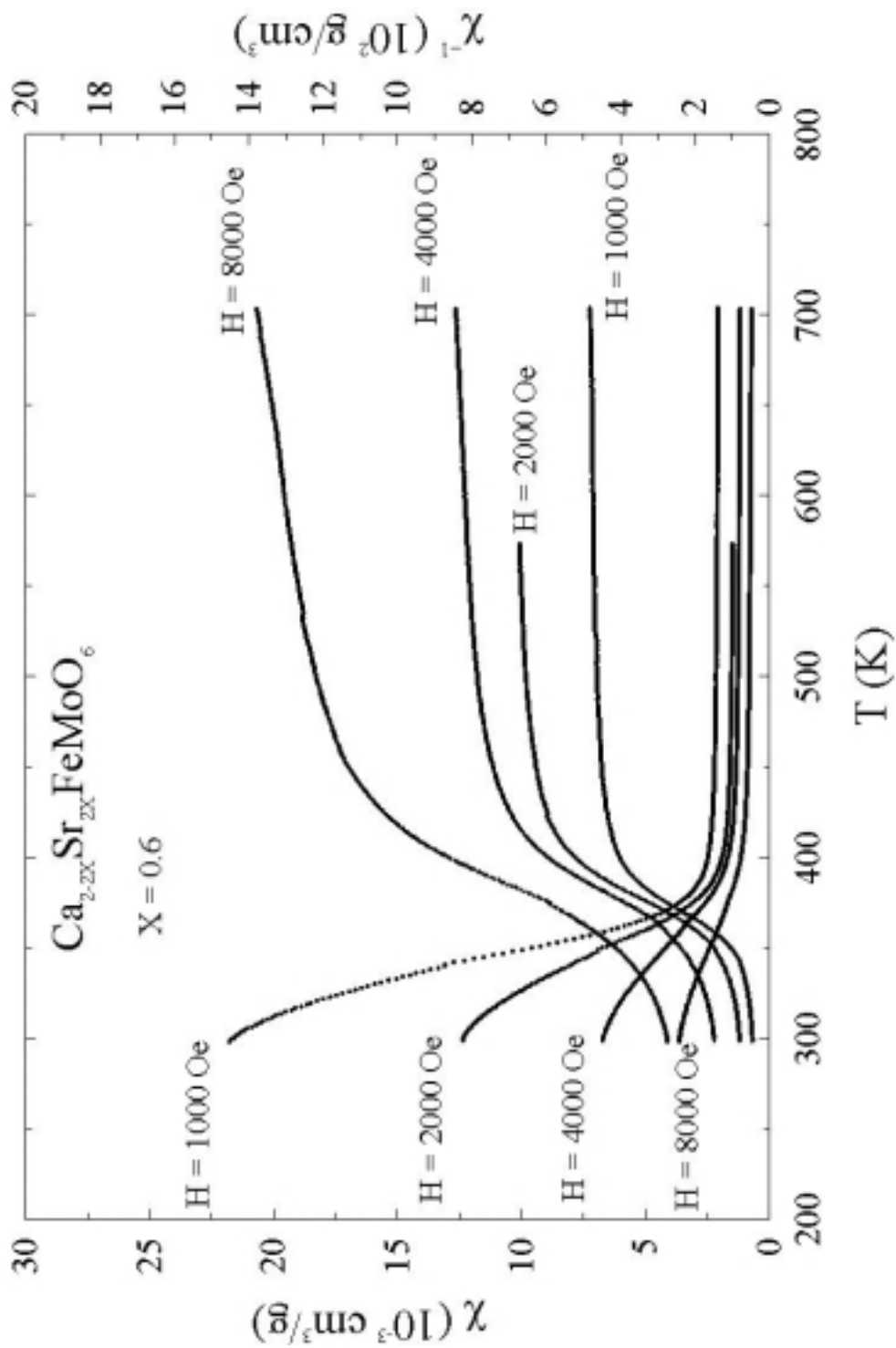


圖 4-4.12 不同磁場下 χ 及 $1/\chi$ 對 T 的關係圖 (X = 0.6)

4-5 綜合討論

4-5.1 數據比較

圖 4-5.1 為 T_P 及 T_C 對 $\langle \text{Fe-O} \rangle$ 的比較圖，由圖中可看出兩者對 $\langle \text{Fe-O} \rangle$ 較沒有明確的變化趨勢，另外圖 4-5.2 為 T_P 及 T_C 對 $\langle \text{Mo-O} \rangle$ 的比較圖，也可看出曲線並沒有明確的變化趨勢。

圖 4-5.3 為晶體結構 c 軸方向的 Fe-Mo 的鍵長對 T_P 及 T_C 的關係圖，可看出隨 Fe-Mo 的變長 T_P 及 T_C 有逐漸變大的趨勢。而圖 4-5.4 則為 a - b 平面上 Fe-Mo 的鍵長對 T_P 及 T_C 的關係圖，也可發現出隨 Fe-Mo 的變長 T_P 及 T_C 有逐漸變大的趨勢。

之前在晶體結構裡設了三個角度即 θ_1 、 θ_2 及 θ_3 ，為了簡單方便比較我們只討論 $X = 0.4 \sim X = 1.0$ 裡 $\theta_1 = \theta_2$ ， $\theta_3 = 180$ 度中 T_P 對 θ_1 的關係（在 $X = 0.0 \sim X = 0.3$ 中 $\theta_3 \neq 180$ 度且在 $X = 0.0$ 及 0.1 中 $\theta_1 \neq \theta_2$ ，會產生較多的變數），如圖 4-5.5 所示，其中發現到隨著 θ_1 的變大 T_P 有上升的趨勢（由於在 $X = 0.4 \sim X = 1.0$ 之間只有做 $X = 0.4$ 、 0.6 、 0.8 及 1.0 的 T_C 值，所以數據較少而不做比較）。

而在圖 4-5.6 中為 T_P 及 T_C 對 t 的比較圖，可看出 T_P 及 T_C 隨著 t 的變大有上升的行為出現。

接下來比較由 Sr^{+2} 取代 Ca^{+2} 所產生的平均離子半徑 $\langle r_{\text{Ca}^{+2}/\text{Sr}^{+2}} \rangle$ ，其值如表 4-2。並找出 $\langle r_{\text{Ca}^{+2}/\text{Sr}^{+2}} \rangle$ 對 T_P 及 T_C 的關係，如圖 4-5.7 所示隨著平均離子半徑 $\langle r_{\text{Ca}^{+2}/\text{Sr}^{+2}} \rangle$ 的增加會使 T_P 及 T_C 出現變大的行為。

電性量測中在 $T = 15 \sim 300$ K 低溫裡，電阻率對溫度的曲線由 power

low $\rho = \rho_0 + AT^n$ 來 fit，發現 n 值隨著 X 的增加有變大的趨勢，在圖 4-5.8 中對 t 值做比較發現也有相同的趨勢。

圖 4-5.9 為 T_C 對有序度的關係圖，也就是 Fe^{+3} 及 Mo^{+5} 的排列情形與 T_C 的關係，可看出隨著有序度的增加 T_C 有上升的趨勢。

4-5.2 結果歸納

由之前的討論我們知道 θ_1 、 t 及 $\langle r_{Ca^{+2}/Sr^{+2}} \rangle$ 之間的關係密切，既 $\langle r_{Ca^{+2}/Sr^{+2}} \rangle$ 的減少而造成結構上的扭曲、對稱性變差以致於 θ_1 ($X=0.4 \sim X=1.0$) 及 t 值的變小，所以現在就只用 t 來討論。

在一些關於鈣鈦礦結構的文獻裡^{[8][35][36][37]}，其 T_C 隨著平均離子半徑或 t 值的變大而出現上升的行為，而我們的實驗結果也出現相同的趨勢。

在本實驗 $Ca_{2-2X}Sr_{2X}FeMoO_6$ 系統裡我們試著解釋 t 與 T_P 間的關係。 T_P 以後更高的溫度裡代表著導電行為主要為電子與聲子間碰撞，則 T_P 上升表示需要較高的溫度則電子與聲子間的碰撞效應才更為明顯。在電子的傳輸中若晶體結構扭曲變形嚴重，代表原子排列較雜亂，則電子碰撞到聲子的機會大增，使得較不需要較高溫度其電子與聲子間的碰撞行為就變為明顯。若晶體結構扭曲變形越小，對稱性越大，電子碰撞到聲子的機會減小以致所需要的溫度越高其電子與聲子間的碰撞效應才更為明顯。而 t 值既表示其對稱性的好壞，結構的扭曲變形代表 t 值的變小，反之變大。這樣就可清楚了解 t 與 T_P 間的關係了，既 t 值的變大顯示出結構的對稱性變好而造成 T_P 的增加。

由以上的結果既可討論本實驗 $Ca_{2-2X}Sr_{2X}FeMoO_6$ 系統裡 n 與 t 的關

係，在電性量測中知道電阻率對溫度的關係由 power law $\rho = \rho_0 + AT^n$ 裡，知道 $n = 1$ 代表著導電行為主要為電子與聲子的碰撞，既 n 越接近 1 的值其電子與聲子的碰撞效應越明顯。同樣地在 n 對 t 的關係圖裡 t 的變大表示出晶體結構對稱性越好則電子與聲子間的碰撞效應較不明顯，以致於 n 值較大於 1；當 t 變小時既結構的扭曲變形而始得電子碰撞到聲子的機會大增，則 n 值較接近 1。

從文獻上^[15]可以知道在 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 裡， Fe^{+3} 及 Mo^{+5} 的排列情形影響著 T_C ，即自旋的排列是會影響磁性行為。由圖 4-5.9 可知在本實驗中有序度的增加 T_C 有上升的趨勢，即有序度越大其 T_C 越高。

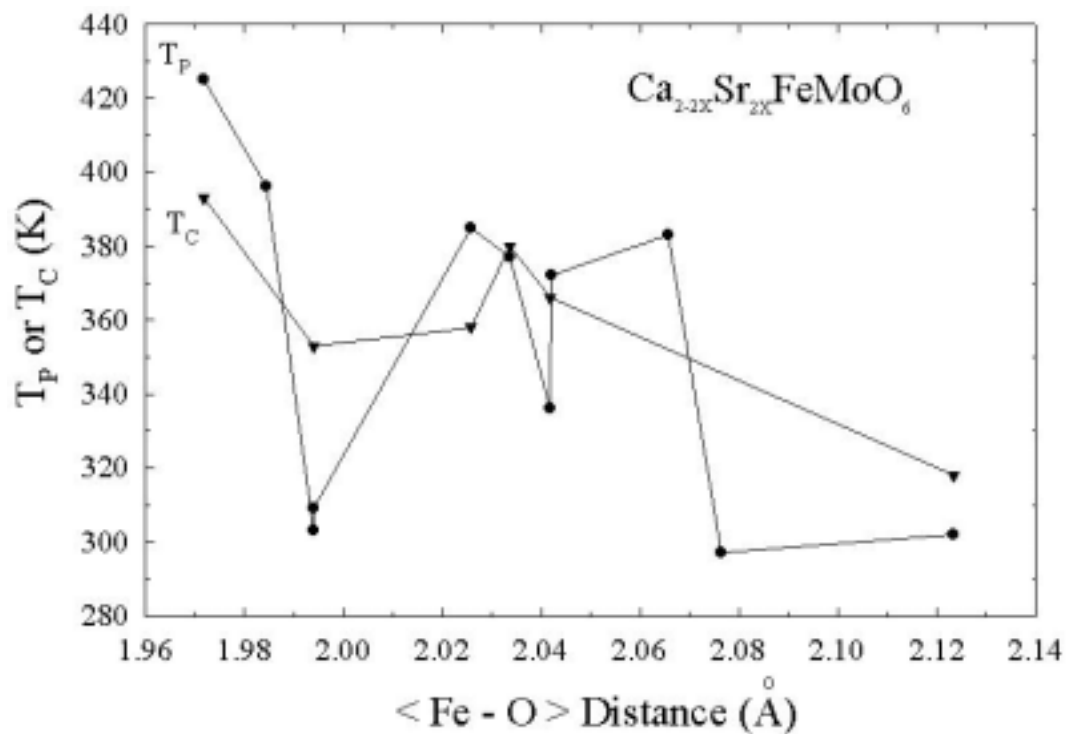


圖 4-5.1 T_P 及 T_C 對 <Fe-O> 的關係圖

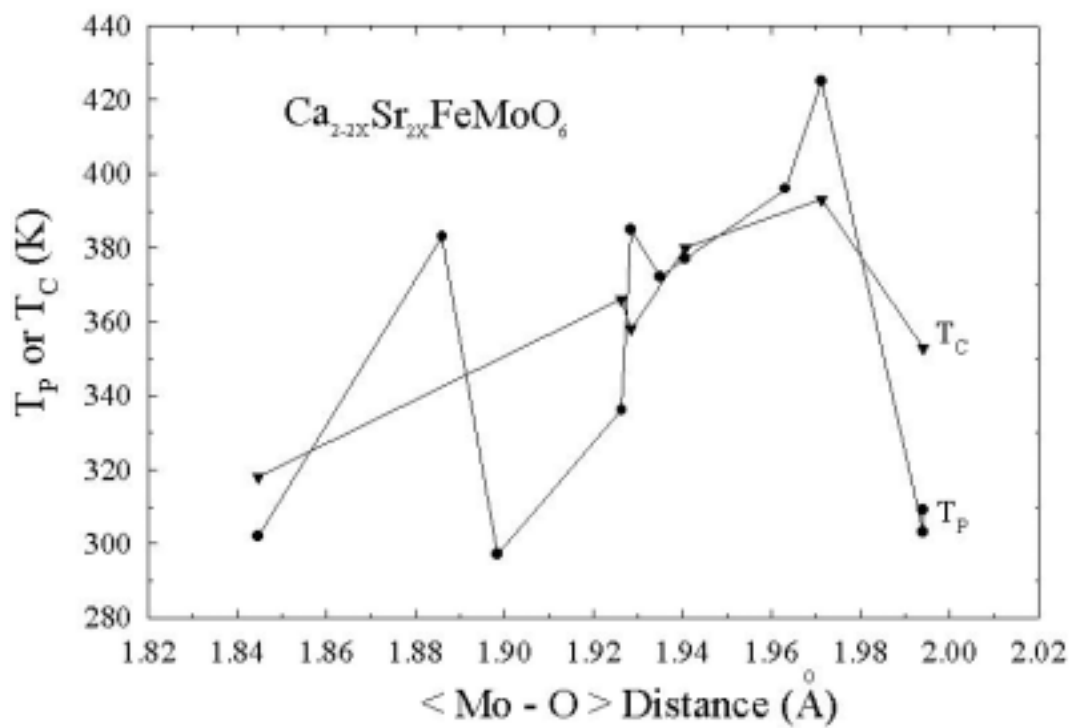


圖 4-5.2 T_P 及 T_C 對 <Mo-O> 的關係圖

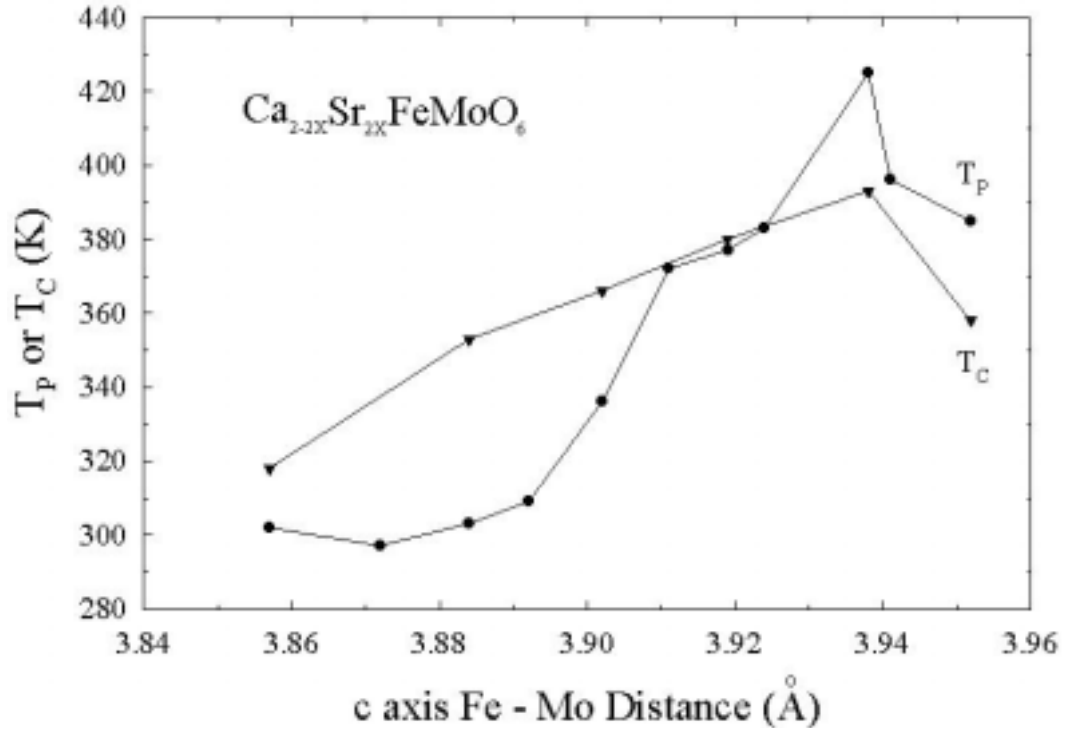


圖 4-5.3 T_P 及 T_C 對 c axis Fe-Mo 的關係圖

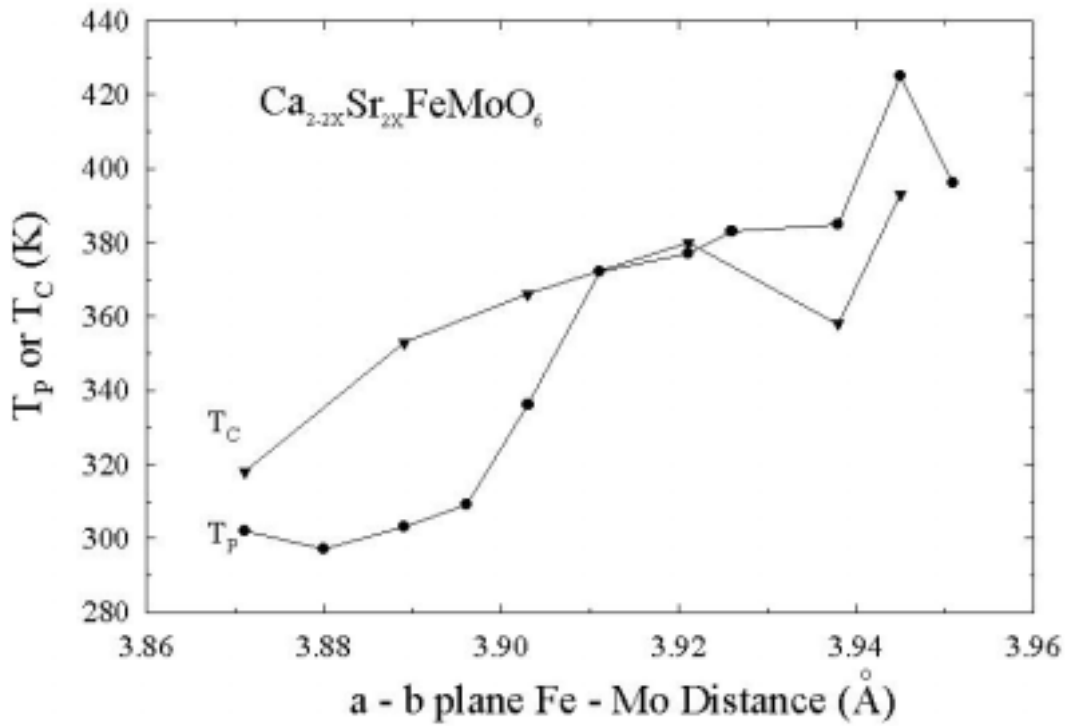


圖 4-5.4 T_P 及 T_C 對 a-b plane Fe-Mo 的關係圖

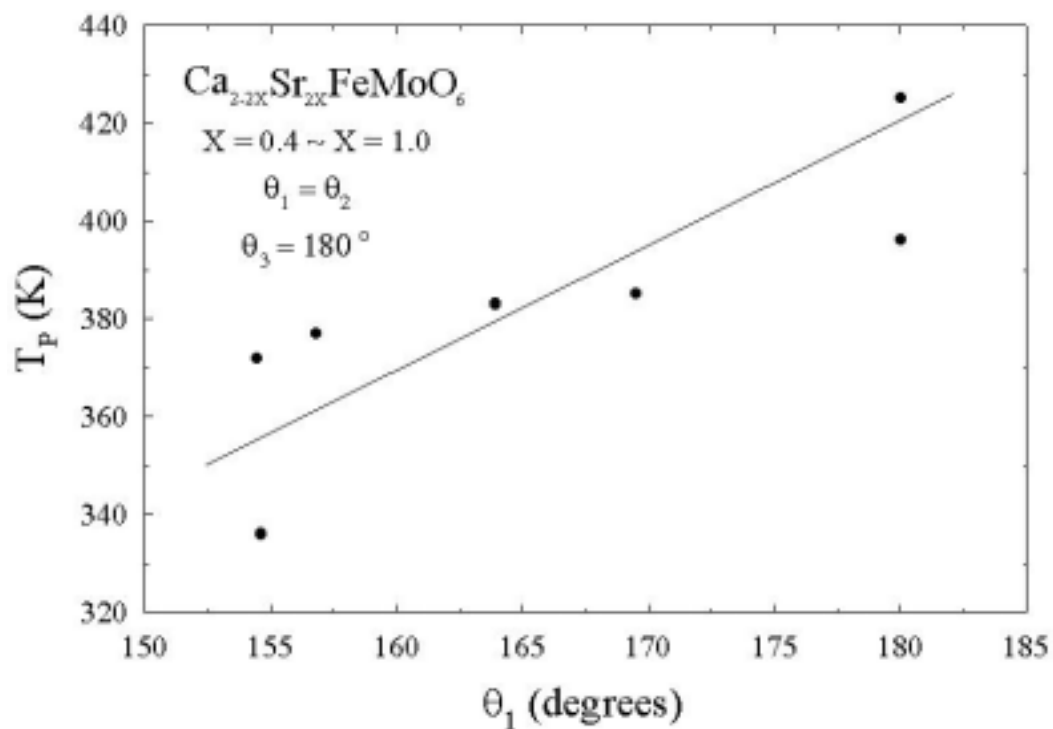


圖 4-5.5 T_P 對 θ_1 的關係圖

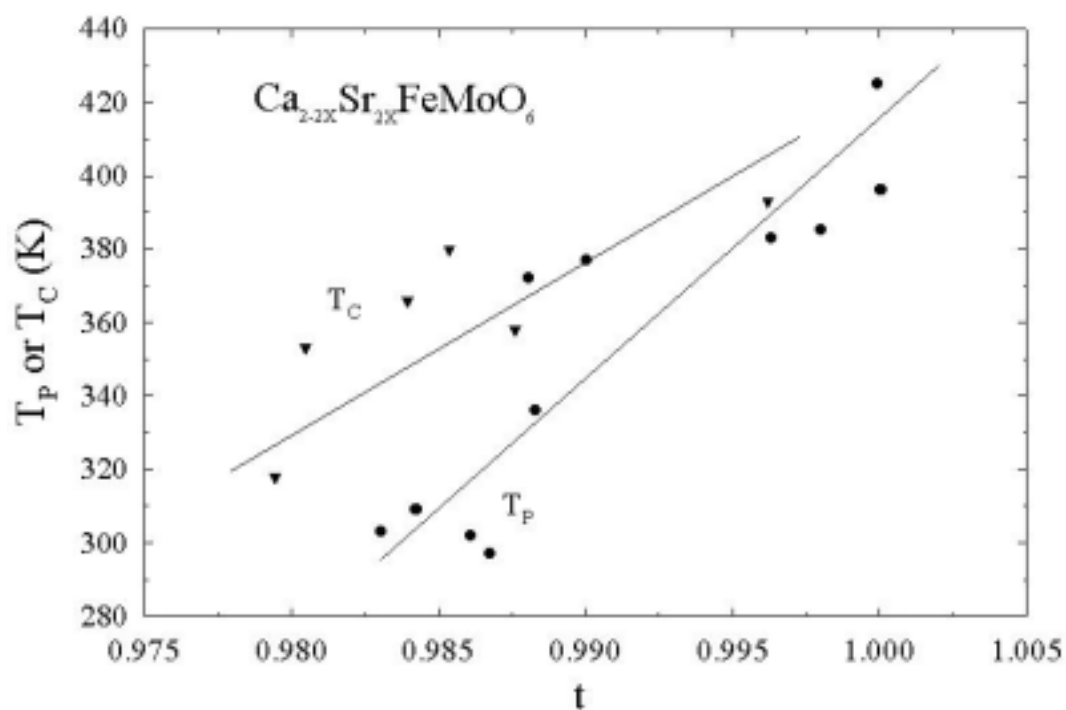


圖 4-5.6 T_P 及 T_C 對 t 的關係圖

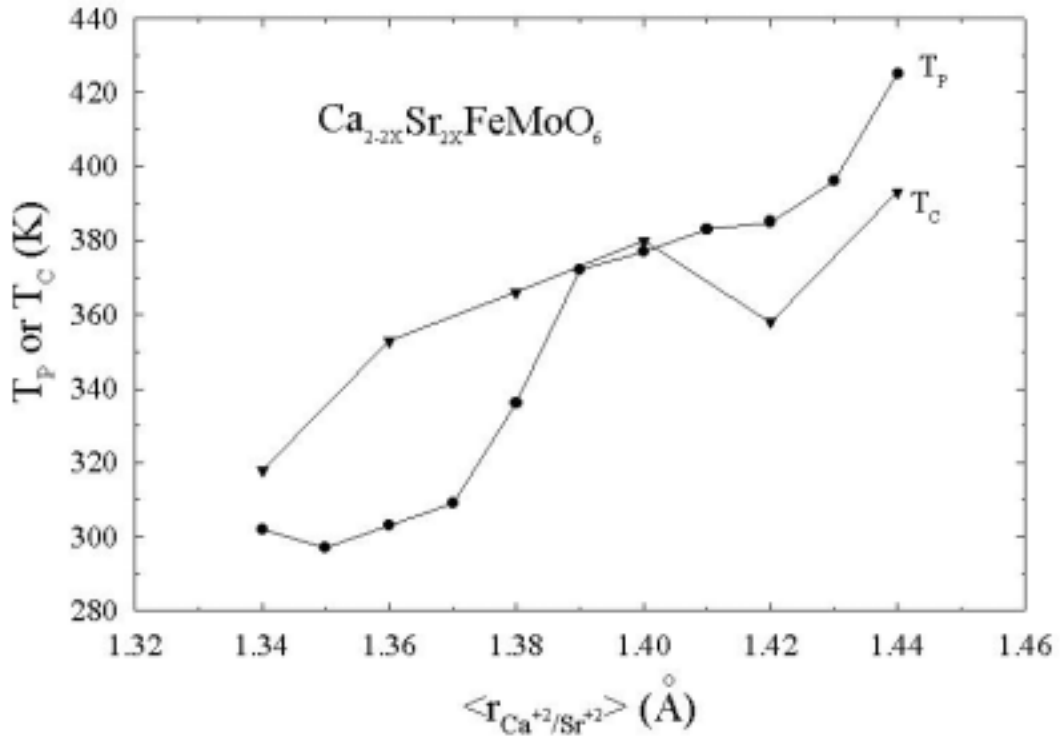


圖 4-5.7 T_P 及 T_C 對 $\langle r_{Ca^{+2}/Sr^{+2}} \rangle$ 的關係圖

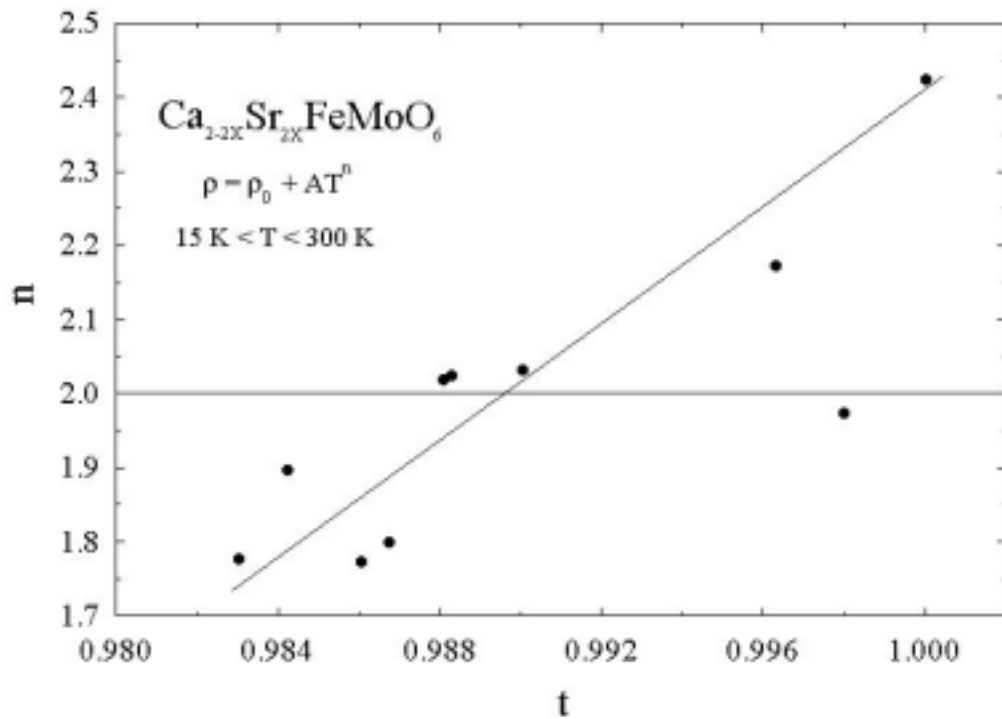


圖 4-5.8 n 對 t 的關係圖

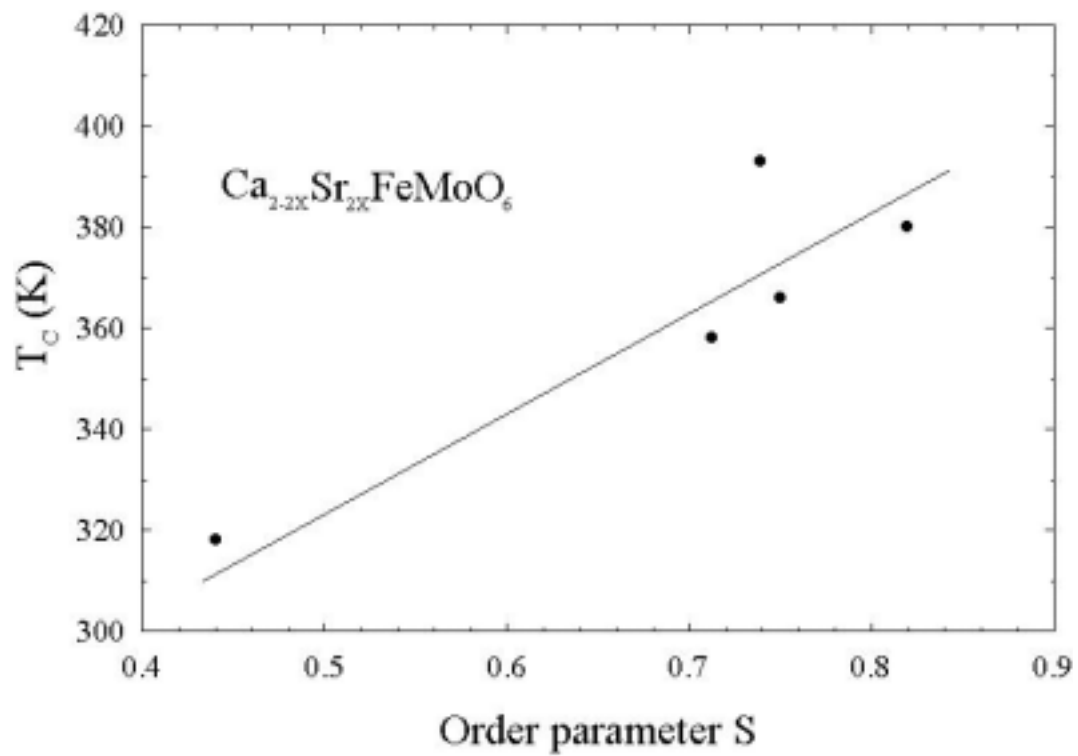


圖 4-5.9 T_c 對 Order parameter S 的關係圖

第五章 總結

經由以上的數據分析與討論後，在本實驗中可以總結得到以下幾點：

1. 在本系統 $\text{Ca}_{2-2x}\text{Sr}_{2x}\text{FeMoO}_6$ 裡利用半徑較大的 Sr^{+2} 去取代半徑較小的 Ca^{+2} ，隨著 X 的增加會導致結構上的變化，包括：
 - (1) 空間群的轉變（其結構由 Monoclinic $P2_1/n \rightarrow$ Orthorhombic $Pbnm \rightarrow$ Tetragonal $I4/m \rightarrow$ Tetragonal $I4/mmm$ 的變化）。
 - (2) 晶胞體積 V 有變大的趨勢。
 - (3) 寬容因子 t 有上升的趨勢。
2. 由電性量測中利用 power law $\rho = \rho_0 + AT^n$ 去 fit 實驗數據，發現在低溫時 n 值趨近於 2 顯現出導電行為主要是電子與電子間的碰撞；高溫時 n 值趨近於 1 顯現出導電行為主要是電子與聲子間的碰撞。
3. T_P 隨著 X 的增加而上升。
4. 具有高於室溫的 T_C ，且隨著 X 的增加而上升。
5. 在 T_C 以下屬於陶鐵磁性行為。
6. T_C 隨著 t 的變大有上升的趨勢。
7. T_P 隨著 t 的變大有上升的趨勢。
8. n 值的變化隨著 t 的變大有上升的趨勢（ $\rho = \rho_0 + AT^n$ ）。

參考文獻

- [1] W. Thomson, *Proc. Roy. Soc.* **8**, p.546 (1857).
- [2] M. N. Baibich, J. M. Broto, and A. Fert, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988).
- [3] L. H. Brixner, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 3214 (1958).
- [4] E. O. Wollan, *Phys. Rev.* **117**, 387 (1960).
- [5] K. I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura, *Nature* **395**, 677 (1998).
- [6] Anthony Arulraj, K. Ramesha, J. Gopalakrishnan, and C. N. R. Rao, *J. Solid State Chem.* **155**, 233 (2000).
- [7] K. I. Kobayashi, T. Kimura, Y. Tomioka, H. Sawada, and K. Terakura, *Phys. Rev. B* **59**, 11159 (1999).
- [8] J. B. Goodenough and R. I. Dass, *Int. J. Inorg. Mat.* **2**, 3 (2000).
- [9] R. I. Dass and J. B. Goodenough, *Phys. Rev. B* **63**, 064417 (2001).
- [10] Y. Tomioka, T. Okuda, Y. Okimoto, R. Kumai, and K.-I. Kobayashi, *Phys. Rev. B* **61**, 422 (2000).
- [11] W. Westerburg, F. Martin, and G. Jakob, *J. Appl. Phys.* **87**, 5040 (2000).
- [12] K.-I. Kobayashi, T. Okuda, Y. Tomioka, T. Kimura, and Y. Tokura, *J. Magn. Mater.* **218**, 17 (2000).
- [13] Ll. Balcells, J. Navarro, M. Bibes, A. Roig, B. Martinez, and J. Fontcuberta, *J. Appl. Phys.* **78**, 781 (2001).
- [14] D. D. Sarma, E. V. Sampathkumaran, Sugata Ray, R. Nagarajan,

- Subham Majumdar, Ashwani Kumar, G. Nalini, and T. N. Guru Row, *Solid State Commun.* **114**, 465 (2000).
- [15] Abhijit S. Ogale, S. B. Ogale, R. Ramesh, and T. Venkatesan, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 537 (1999).
- [16] J. Gopalakrishnan, A. Chattopadhyay, S. B. Ogale, T. Venkatesan, and R. L. Greene, *Phys. Rev. B* **62**, 9538 (2000).
- [17] 范揚湧，具雙鈣鈦礦結構 $A_2BB'O_6$ ($A=Ca, Ba$) TMR 材料之結構分析與特性研究，碩士論文，p5 (2000)。
- [18] D. P. Le Galley, A type of Geiger-Muller counter suitable for the measurement of diffracted Mo K X-rays. *Rev. Sci. Instrum.* **6**, 279 (1935).
- [19] H. M. Rietveld, *Acta Cryst.* **22**, (1967) 151 ; *J. Appl. Cryst.* **2**, 65 (1969).
- [20] W. Paszkowicz, *Mater Sci. Forum.* **73**, 144 (1994).
- [21] M. Ahtee, M. Nunnela, and R. Suortti, *J. Appl. Cryst.* **22**, 261 (1989).
- [22] 彭培修，穿隧式磁阻材料 $(Ba, Ca)_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$ 之製程技術與物理性質研究，碩士論文，p7 (2000)。
- [23] D. Niebieskikwiat, R. D. Sanchez, A. Caneiro, L. Morales, M. Vasquez-Mansilla, F. Rivadulla, and L. E. Hueso, *Phys. Rev. B* **62**, 3340 (2000).
- [24] R. P. Borgest, R. M. Thomas, C. Cullinan, J. M. D. Coey, R. Suryanarayanan, L. Ben-Dor, L. Pinsard-Gaudart, and A. Revcolevschi, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, L445 (1999) .

- [25] V. M. Goldschmidt, *Str. Nor. Vidensk-Akad. Oslo* **1**, 1 (1926).
- [26] Roy R. Muller, “The Major Ternary Structural families”, Springer Verlag, Berlin, (1974).
- [27] Minghu Fang, Masaki Kato, Kazuyoshi Yoshimura, and Koji Kosuge, *Journal of Alloys and Compounds* **317-318**, 136 (2001).
- [28] I. N. Flerov, M. V. Gorev, K. S. Aleksandrov, A. Tressaud, J. Grannec, and M. Couzi, *Materials Science and Engineering* **24**, 81 (1998).
- [29] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **51**, 14103 (1995).
- [30] Yutaka Moritomo, Sheng Xu, Akihiko Machida, Takumi Akimoto, Eiji Nishibori, Masaki Takata, Makoto Sakata, and Kenji Ohoyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 1723 (2000).
- [31] Y. Moritomo, Sh. Xu, T. Akimoto, and A. Machida, *Phys. Rev. B* **62**, 14244 (2000).
- [32] J. P. Zhou, R. Dass, H. Q. Yin, J.-S. Zhou, L. Rabenberg, and J. B. Goodenough, *J. Appl. Phys.* **87**, 5037 (2000).
- [33] L. Pinsard-Gaudart, R. Suryanarayanan, and A. Revcolevschi, *J. Appl. Phys.* **87**, 7118 (2000).
- [34] M. Garcia-Hernandez, J. L. Martinez, M. J. Martinez-Lope, M. T. Casais, and J. A. Alonso, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2443 (2001).
- [35] J. P. Zhou, J. T. McDevitt, J. S. Zhou, H. Q. Yin, J. B. Goodenough, Y. Gim, and Q. X. Jia, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1146 (1999).
- [36] J. R. Sun and H. K. Wong, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1772 (1999).

[37] W. Archibald, J.-S. Zhou, and J. B. Goodenough, *Phys. Rev. B* **53**, 14445 (1996).

【附錄】

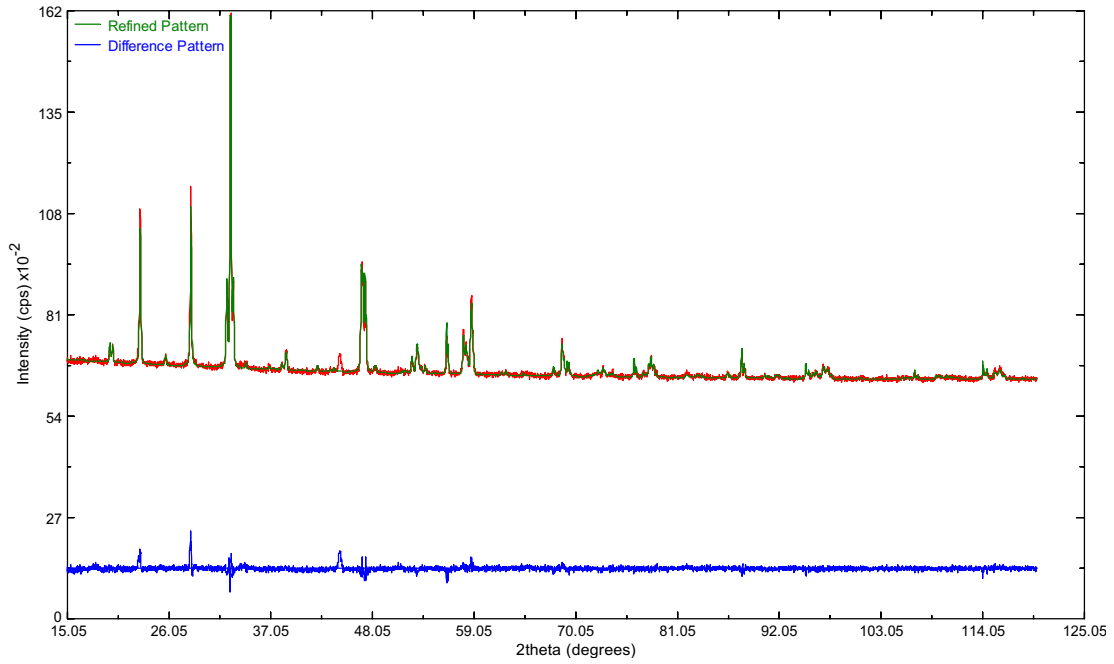


圖 A-1 X = 0.0 (P₂₁/n) 之繞射強度與計算強度比對

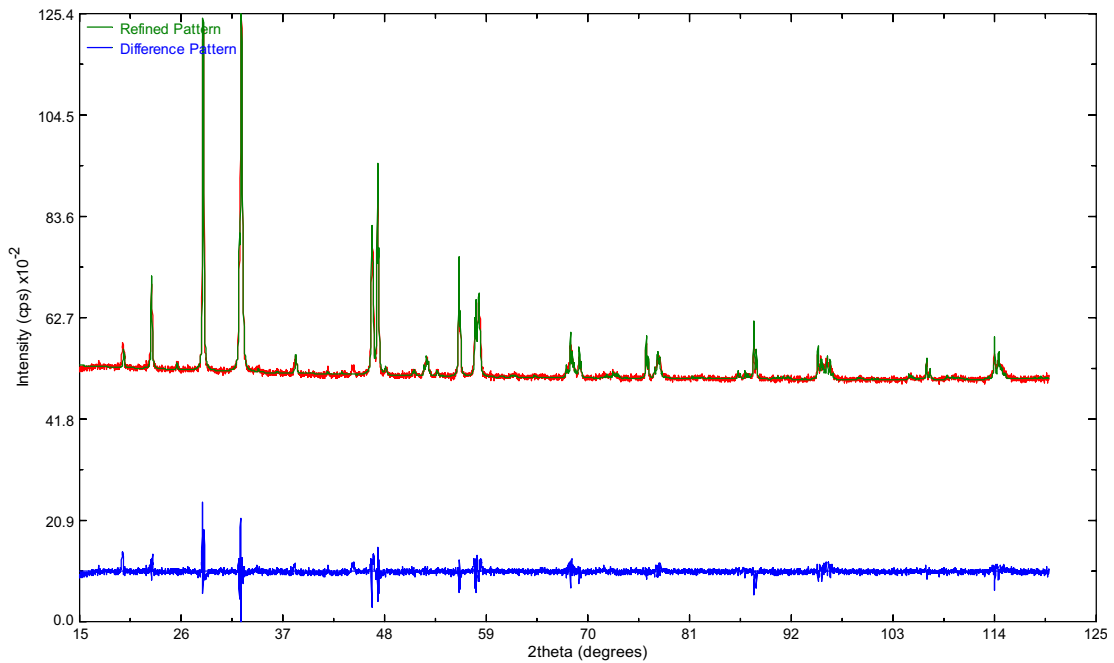


圖 A-2 X = 0.2 (Pbnm) 之繞射強度與計算強度比對

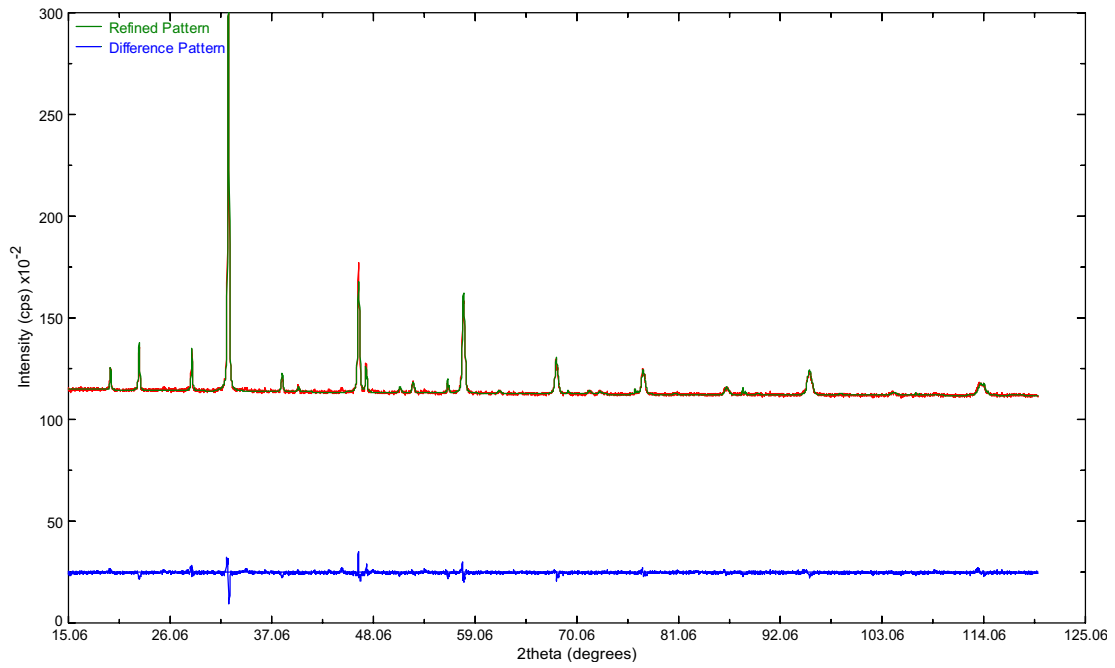


圖 A-3 $X = 0.4$ ($I4/m$) 之繞射強度與計算強度比對

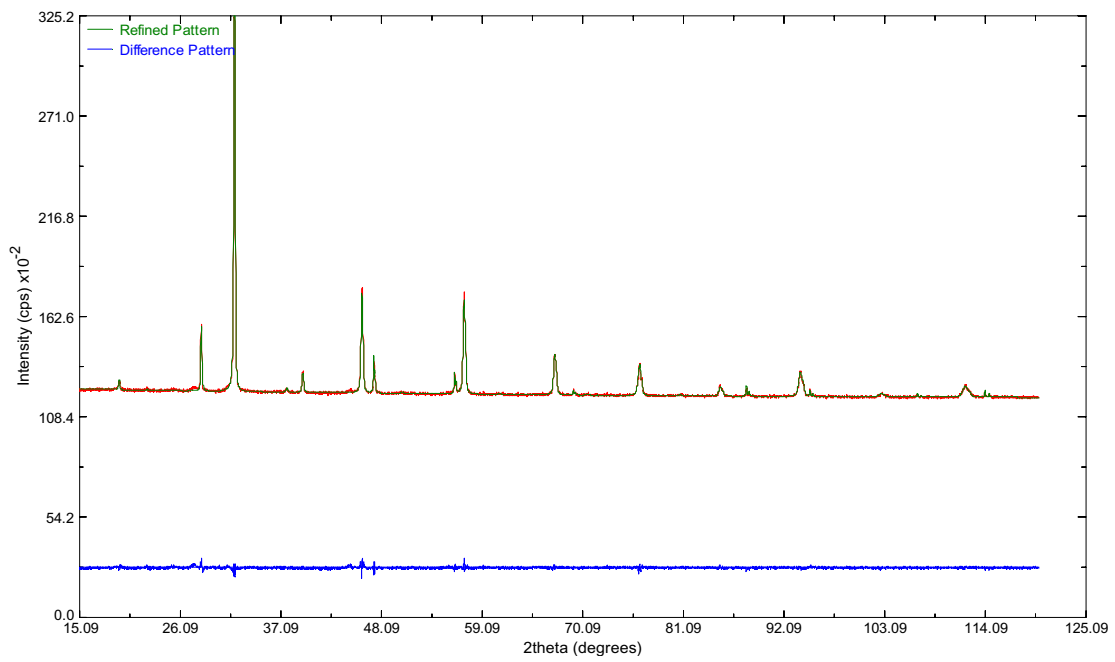


圖 A-4 $X = 1.0$ ($I4/mmm$) 之繞射強度與計算強度比對