

# Structure and Raman Spectrum of $\text{Cu}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$

Group 2 陳文俊 黃宗正

## 一、摘要:

我們透過拉曼光譜(Raman spectrum)的量測，觀察到  $\text{Cu}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  的八面體結構的  $E_g$  mode 以及  $A_{1g}$  mode。再來，我們使用 405 nm 雷射對  $\text{Cu}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  量測螢光光譜。最後，我們使用白光來量測  $\text{Cu}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  反射式吸收光譜(Photoreflectance)，並結合以上所有量測簡單歸納出其晶體結構在各式光學光譜下的物理。

## 二、實驗動機:

通常作為磁性材料來研究的  $\text{Cu}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  晶體，目前還沒有文獻有對  $\text{Cu}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  晶體做光學量測並分析，在好奇心的驅使之下我們選擇這個樣品來做拉曼、光致螢光以及反射式吸收光譜等光學量測，來探究其中的物理，並藉由這次跨領域研究的機會，從不同角度理解我們的樣品。

## 三、材料介紹:

銅鐵礦的衍生物如  $\text{CuXO}_2$  ( $X=\text{Fe}, \text{Cr}, \text{La}$ )以及  $\text{A}_3\text{B}_2\text{SbO}_6$  ( $A=\text{Na}, \text{Li}, \text{Cu}, \text{B}=\text{Ni}, \text{Co}$ )，其晶體結構具有光電及磁性研究的潛力。而本次研究的  $\text{Cu}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  晶體也同為銅鐵礦結構如圖 1 所示，目前還沒有拉曼光譜及螢光相關的文獻，多為磁性研究，較有趣的地方是磁性結構較為特殊，磁矩方向排列方式不同於常見的反鐵磁(Antiferromagnetism, AFM)材料，較適合做為 AFM Kitaev 模型的候選者 [1-8]。近十多年來許多研究表明 Kitaev 模型可以實現材料的拓樸量子

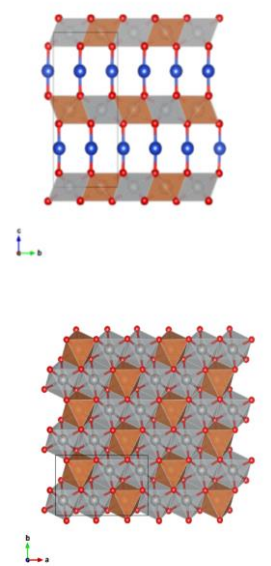


圖 1

自旋液體態(Quantum Spin Liquid, QSL) [9]，在未來提供拓樸量子計算的平台，也可以證實準粒子 Majorana Fermions 對於材料具有拓樸相強而有力的證據。

#### 四、儀器原理:

##### (一) X-Ray Diffraction

使用成大微奈米中心的 XRD 儀器進行量測以及自家實驗室的 Laue Diffraction 儀器確認多晶及單晶型態的樣品，光源是利用電子束撞擊 Cu 靶材，進而產生 1.54 Å 波長的 X 光。透過 X 光入射晶體材料，當滿足勞厄繞射條件時，可以在特定角度下產生繞射峰，擬合後獲得晶體結構參數，進而得知原子在晶格內的空間分布。

##### (二) 拉曼光譜(Raman Spectrum)

拉曼光譜是一種用於量測分子的鍵結中的振動模式的量測技術，原理是使用單一顏色的光源去激發材料當中的聲子，通常使用雷射，使光子產生非彈性散射，拉曼光譜使用的橫軸是激發光源能量的前後變化，單位是  $\text{cm}^{-1}$ 。

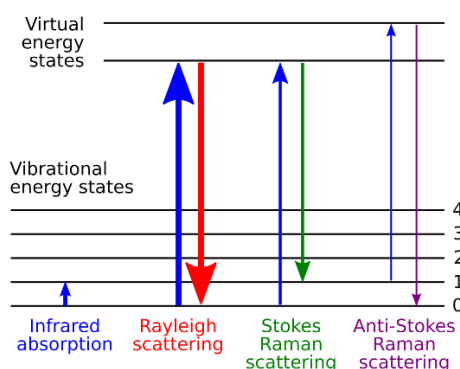


圖 2-1

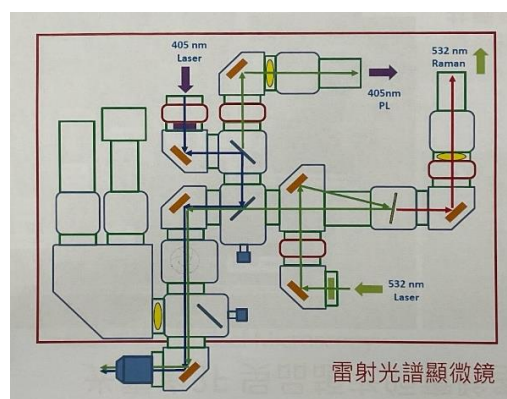


圖 2-2

圖 2-1 是拉曼光譜中，可能產生的散射型式，通常拉曼光譜看的是 Stokes Raman scattering [10]；圖 2-2 則是成大地科系，龔慧貞教授的雷射光譜顯微鏡，可以用於拉曼光譜，以及螢光光譜的量測。

### (三) 螢光光譜(Photoluminescence)

螢光光譜，也可以稱為光致螢光，這種光譜是指一個物質吸收光之後，再輻射出光的一個光譜。它屬於非破壞性的量測，可以用於檢查材料的缺陷，或雜質。在物質吸收光後，電子會被激發到較高的能態，再回到低能態。在過程中，有些能量會經由非輻射的過程釋放，所以放射出的光會比原本的光頻率還低。而材料的是否會有光致螢光，取決於它的電子能帶結構，材料的能隙可分為直接能隙或非直接能隙，非直接能隙的材料就不會有光致發光，另外，一個直接能隙的材料，若能隙很大，用於激發材料的光的能量也可能不足把電子激發到高能態[11]。

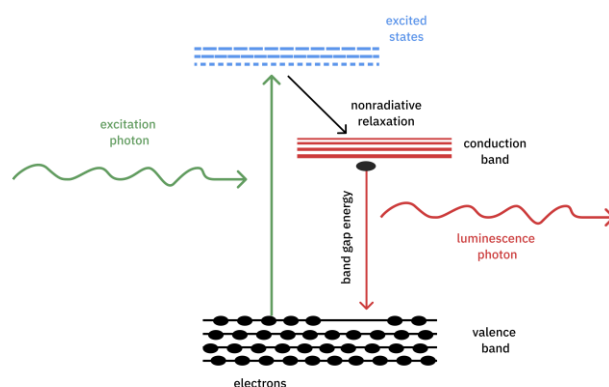


圖 3 是光致螢光的示意圖

### (四) 反射式吸收光譜(reflection spectra)

反射式吸收光譜跟螢光光譜一樣，都屬於非破壞性的量測。其方法是使用一個波段較大的光源，例如白光，來測量樣品對不同波段的光的反射率。通常會希望量測的點有好的反射面。這種技術也常用來檢測二維材料經常使用反射光譜，來檢測材料的電的性質。它跟吸收光譜有相關性，有些情況下能從反射光譜反推吸收光譜。

## 五、實驗結果:

### (一) XRD

多晶粉末 X 光繞射如下圖 4-1 所示，其晶體結構確通過擬合後認為銅鐵礦結構，於 20 度左右有明顯兩支特徵峰，確認為 Ni 原子形成的蜂巢結構(圖 1)。接續成長單晶晶體，將部分晶體磨粉後同樣以粉末 X 光繞射進行分析，結果可以得知大部分與多晶結構相同如圖 4-2，僅有微量雜質。再進行單晶 Laue 繞射比對晶面以及晶體品質，如圖 4-3 所示，晶體平面為[0 0 1]方向。

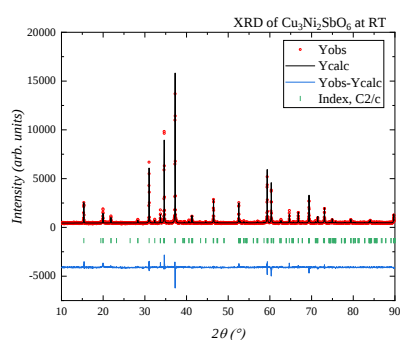


圖 4-1

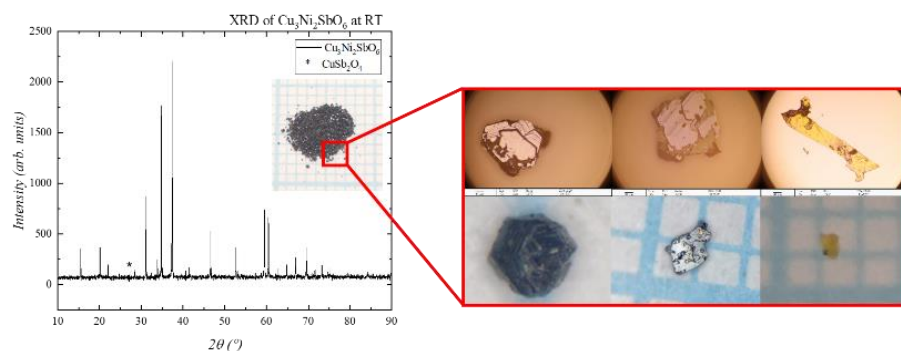


圖 4-2

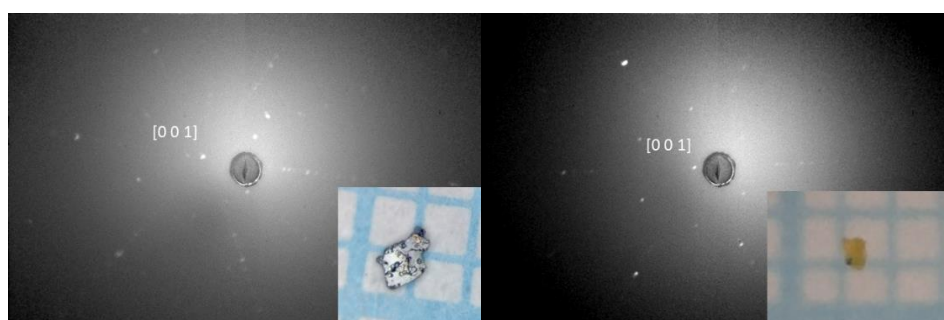


圖 4-3

## (二) 拉曼光譜

我們使用使用了 532 nm 的雷射作為光源，來做拉曼光譜(Raman spectrum)的量測，我們測了兩個不同的樣品，如圖 5-2、5-3 所示，兩者皆有觀察到  $531.40\text{ cm}^{-1}$  和  $715.63\text{ cm}^{-1}$  處有兩個明顯的峰值。我們參考了文獻[12]，判斷其分別為  $\text{Cu}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  的八面體結構的  $E_g$  mode 以及  $A_{1g}$  mode (圖 5-3、5-4)。

另外，在約  $100\sim 400\text{ cm}^{-1}$  打「\*」處還可以觀察到數個由金屬氧化鍵(M-O)的振動所形成的小峰。

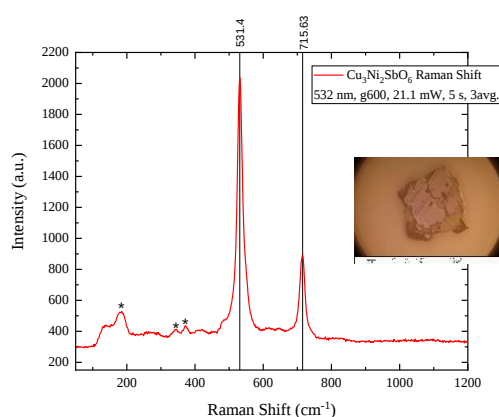


圖 5-1

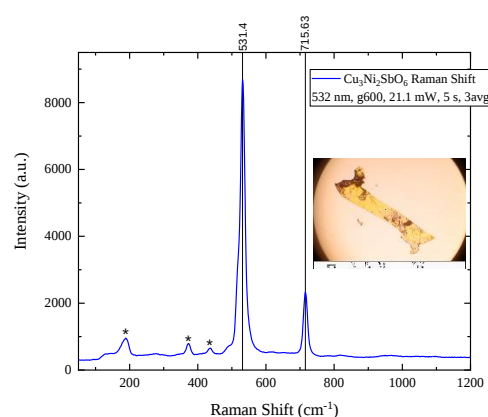


圖 5-2

圖 5-1、5-2  $\text{Cu}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  的拉曼光譜

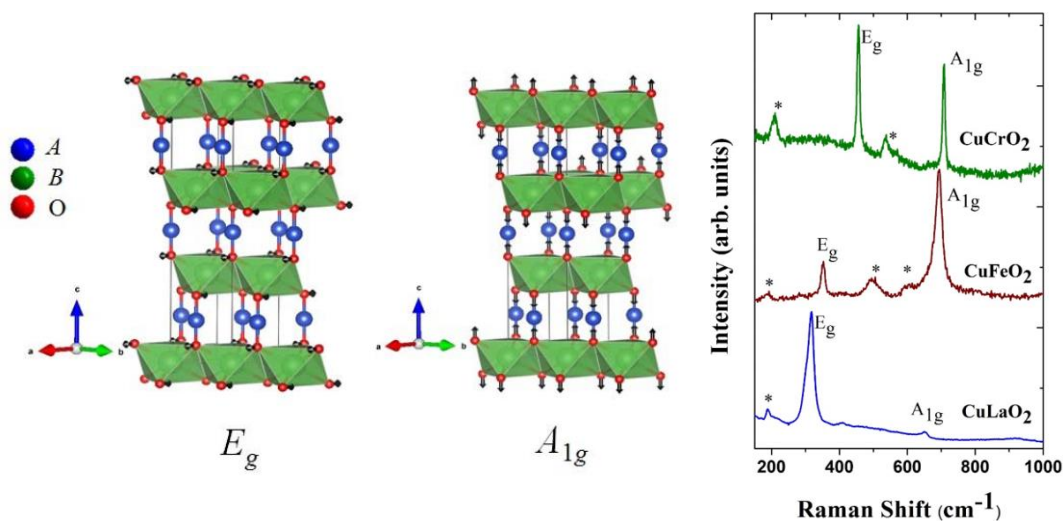


圖 5-3

圖 5-4

圖 5-3、5-4 Garg, A. B *et al.* Crystals., 8, 255 (2018).

### (三) 螢光光譜

本次我們使用 405 nm 雷射作為螢光光譜的激發光源，圖 5-4 的數據中，我們並沒有看到明顯的起伏，可能因為能隙(band gap)較寬，或因為它屬於非直接能隙，因此沒辦法激發出材料的螢光。

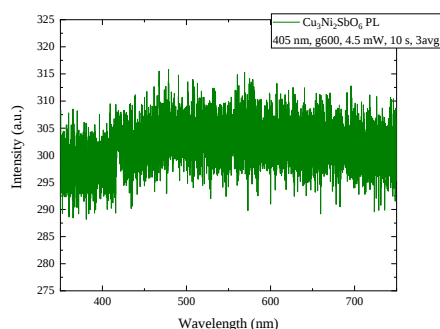


圖 6  $\text{Cu}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  的螢光光譜

### (四) 反射式吸收光譜

由反射式吸收光譜可以得知，樣品吸收度在白光內不同波段之差異並不明顯(圖 7-1)，無法分析並說明其中的物理，但是我們有額外的收穫，在波長 500~700 nm 之間有明顯週期性震盪，可以確定是反射光干涉的結果，推測原因是晶體具有明顯分層，導致不同層反射的光彼此發生干涉，藉由干涉的結果可以使用以下公式推導出其層狀大致厚度。與顯微鏡下片狀晶體比較(圖 7-2)，大多數晶體單層厚度成長至 $\sim 10^{-2}$  mm 數量級後，在外觀下具有明顯分層。由此實驗可知，我們的樣品確定有層狀單晶的結構。

$$2d \sin\theta = \alpha_1 \lambda_1 = \alpha_2 \lambda_2 \quad (\theta = \frac{\pi}{2}, \alpha_2 = \alpha_1 + 1)$$

$$\Rightarrow \frac{\lambda_2}{|\lambda_1 - \lambda_2|} = \alpha_1$$

$$\Rightarrow d = \frac{\lambda_2}{2|\lambda_1 - \lambda_2|} \lambda_1 \approx 0.021 \text{ mm}$$

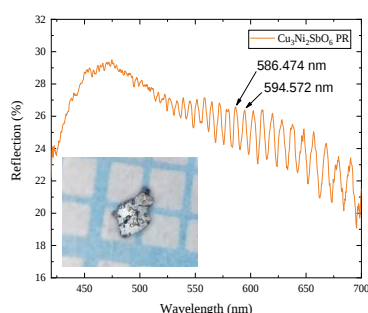


圖 7-1

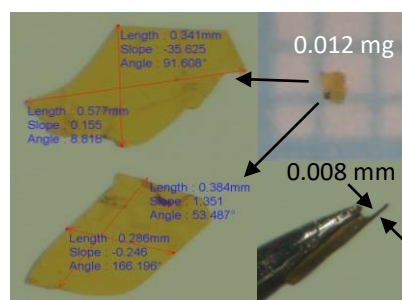


圖 7-2

## 六、總結:

透過拉曼光譜，我們發現在  $531.40\text{ cm}^{-1}$  和  $715.63\text{ cm}^{-1}$  處有  $\text{Cu}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  的八面體結構所造成的峰值，分別為  $E_g$  mode 以及  $A_{1g}$  mode。這兩個峰很明顯，且位置相當一致，可作為當作辨識樣品的標準。

從螢光光譜的結果，可發現樣品基本沒有螢光，可能是因為電子的能帶結構的原因，造成我們激發不出螢光。後續需要其他儀器，如 ARPES (Angle Resolved Photoemission Spectroscopy) 等，來做進一步的量測才能確定原因。

由反射式吸收光譜間接得知樣品具有明顯的層狀結構，使得光譜出現週期性的干涉峰，透過公式計算，得到樣品單層大致厚度。

## 七、引用資料:

- [1] Nagarajan, R *et al.* Solid State Sci., **4**, 787 (2002).
- [2] Kawazoe, H *et al.* Nature, **389**, 939 (1997).
- [3] Snure, M.; Tiwari, A. Appl. Phys. Lett., **91**, 092123 (2007).
- [4] Marquardt, M *et al.* Thin Solid Films, **496**, 146 (2006).
- [5] Roudebush, J. H *et al.* Inorg. Chem., **52**, 6083 (2013).
- [6] Roudebush, J. H *et al.* Inorg. Chem., **54**, 3203 (2015).
- [7] Kim, C *et al.* J. Phys.: Condens. Matter., **34**, 045802 (2022).
- [8] Kim, G. H *et al.* Sci. Adv., **10**, eadn8694 (2024).
- [9] Takagi, H *et al.* Nat Rev Phys., **1**, 264–280 (2019).
- [10] [https://en.wikipedia.org/wiki/Raman\\_spectroscopy](https://en.wikipedia.org/wiki/Raman_spectroscopy)
- [11] <https://fyla.com/supercontinuum-laser-in-photoluminescence-spectroscopy-advances-in-materials-characterization/>
- [12] Garg, A. B *et al.* Crystals., **8**, 255 (2018).