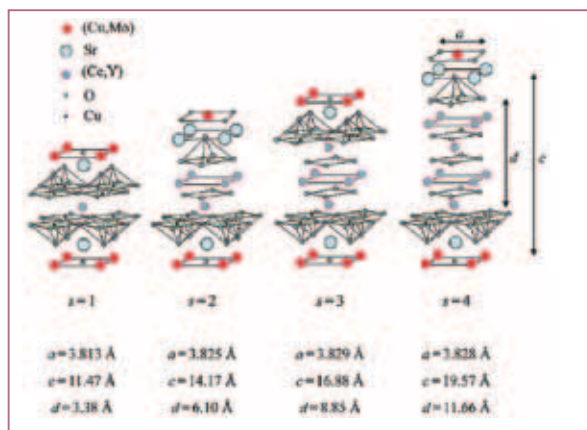


研究成果



高溫超導銅氧化合物之結構與特性解析

高溫超導 (High T_c Superconductors) 化合物內部銅氧 (CuO_2) 平面之結構變化與物理特性，一直受到諸多研究學者之關注。芬蘭赫爾辛基理工大學化學系 M. Karppinen 教授、台灣大學化學系劉如熹教授及本中心陳錦明博士共同合作，利用 X 光吸收近邊緣結構光譜 (X-ray absorption near-edge structure spectroscopy, XANES) 技術，深入探討 $(\text{Cu},\text{Mo})\text{Sr}_2(\text{Ce},\text{Y})_s\text{Cu}_2\text{O}_{5+2s+\delta}$ [(Cu,Mo)-12s2 ($s = 1, 2, 3, 4$)] 高溫超導系列化合物之電子結構、電洞取代 (hole doping) 與超導特性。從 Cu $L_{2,3}$ 與 O K-edge 之吸收光譜實驗結果顯示，當 $s = 1$ 時，銅氧 (CuO_2) 平面具有最高之電洞濃度以及最高之 T_c 值 (約 87 K)；而出乎意料地，當 $s \geq 2$ 時，銅氧平面之電洞濃度與 T_c 值 (約 55 K) 卻都維持固定值。換言之，於 (Cu,Mo) -12s2 ($s = 1, 2, 3, 4$) 高溫超導系列化合物中，其 T_c 數值並非取決於兩個相鄰銅氧 (CuO_2) 平面之距離，且當電洞取代的程度及銅氧 (CuO_2) 平面周圍之化學環境維持相同時，此系列化合物之 T_c 數值便無太大改變，惟在較高電洞取代程度下 ($s = 1$) 其電子結構與銅氧平面之電洞濃度才會產生明顯變化，進而影響其高溫超導特性。此研究使用 20A1 光束線。



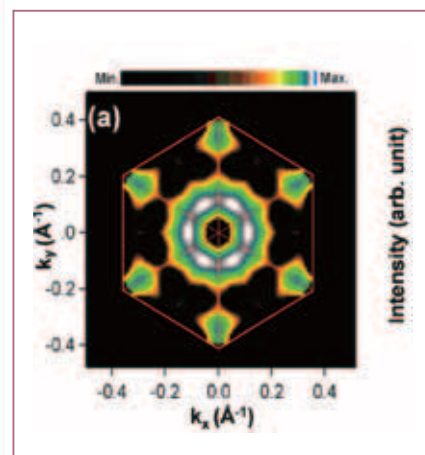
高溫超導 $(\text{Cu},\text{Mo})\text{Sr}_2(\text{Ce},\text{Y})_s\text{Cu}_2\text{O}_{5+2s+\delta}$ ($s=1,2,3,4$) 系列化合物之晶體結構示意圖

參考文獻：

I. Grigoraviciute, M. Karppinen, T. S. Chan, R. S. Liu, J. M. Chen, O. Chmaissem, and H. Yamauchi, "Electronic Structures, Hole-doping, and Superconductivity of the $s = 1, 2, 3$, and 4 Members of the (Cu,Mo)-12s2 Homologous Series of Superconductive Copper Oxides", J. Am. Chem. Soc. **132**, 838 (2010).

碳六十單層薄膜在銅 (111) 面上的電荷轉移

大分子吸附於表面的介面結構是個相當困難的研究課題，而欲進一步了解介面結構對分子性質的影響則更為不易。為探討此課題，本中心用戶台灣大學凝態科學研究中心白偉武博士，與本中心崔古鼎博士及其他單位聯合組成的研究團隊，結合了掃描碳針顯微術與光譜術、光電子能譜、



由角分辨光電子能譜取得的 $\text{C}_{60}/\text{Cu}(111)$ 費米能譜

第一原理計算、與低能量電子繞射譜，針對碳六十分子 (C_{60}) 吸附於銅 (111) 表面，詳盡分析了其介面結構與電荷轉移的關係。他們證明碳六十分子在銅基底上形成了規律的奈米坑。特別是採用表面重構 (reconstruction) 的 Cu(111) 時，每個吸附於上的 C_{60} 分子可得到三個電子 (C_{60}^{3-})，這種電荷態與摻雜鹼金屬的碳六十塊材 (bulk C_{60}) 呈現超導態時的 C_{60} 電荷態相同；但是當 C_{60} 吸附於無表面重構的 Cu(111) 時，轉移到 C_{60} 的電荷則大為減少。此研究成果首次證實了無須使用化學摻雜，只要採用適當的介面結構便可促成大量電荷由基底轉移至吸附的 C_{60} 分子。此研究使用 21B1 光束線。

參考文獻：

W. W. Pai, H. T. Jeng, C.-M. Cheng, C.-H. Lin, X. Xiao, A. Zhao, X. Zhang, G. Xu, X. Q. Shi, M. A. V. Hove, C.-S. Hsue, and K.-D. Tsuei, "Optimal Electron Doping of a C_{60} Monolayer on Cu(111) via Interface Reconstruction", Phys. Rev. Lett. **104**, 036103 (2010).

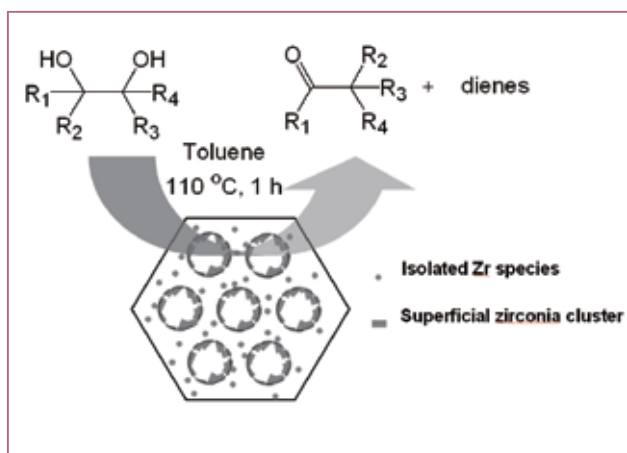
科學小知識：超導體的基本特性

超導體處於臨界溫度 (critical temperature, T_c) 以下時具有超導現象，而主要的超導現象為零電阻及抗磁性 (diamagnetism)，當材料同時具備以上兩種特性時，即稱為超導體。前述的「零電阻」乃指電流流通時無阻力之現象，亦即產生永久電流 (persistent current)；而「抗磁性」則是當超導體放入磁場中，其內部的磁場會完全排除，換句話說，其內部磁通量 (magnetic flux) 保持為零，也就是所謂的麥斯納效應 (Meissner effect)，故超導亦具有磁浮現象。

利用含銨介孔材料催化 pinacol 重排反應

典型的 pinacol 重排反應是從鄰近雙醇化合物產生酮或醛的重要製程，一般工業應用上，必須使用計量之無機強酸（例如鹽酸、高氯酸及硫酸等）來催化此反應。然而勻相反應系統之產物分離困難，且強酸會腐蝕反應裝置，若為避免危害環境，妥善處理廢棄的酸液亦所費不貲；因此，設計新型環保觸媒來取代傳統強酸製程是相當重要的課題。

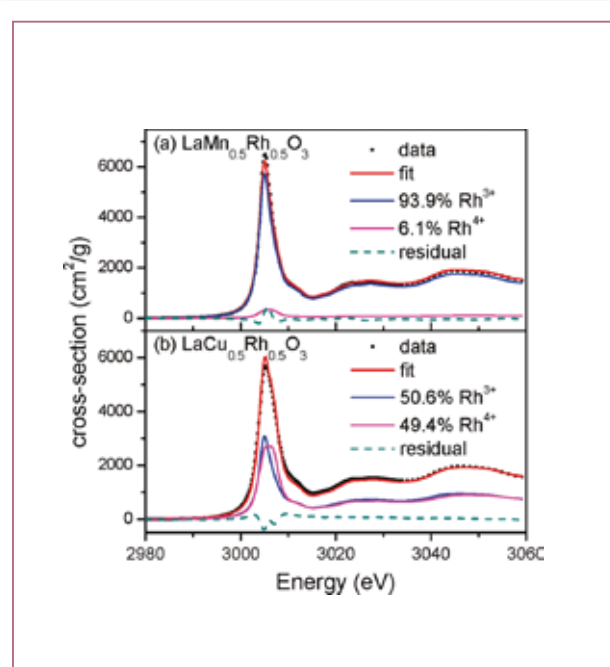
本中心用戶台灣大學化學系鄭淑芬教授領導的研究團隊近期發展了具經濟效益與環境友善的製程，利用無酸法製備之含銨 SBA-15 介孔材料，在溫和的反應條件下可高效率地催化 pinacol 重排反應。由於此材料具有直徑 7 奈米的規則孔道，因此對微孔洞沸石無法容納的大分子雙醇如 pinanediol，也能有效催化其進行 pinacol 重排反應，結果顯示由無酸法所製備之含銨 SBA-15 介孔材料的確為理想的環保型觸媒材料。鄭教授使用本中心同步輻射光源對材料進行 X 光吸收光譜分析，搭配 X 光粉末繞射、電子顯微鏡、熱重分析與紫外-可見光光譜技術，解析含銨 SBA-15 材料的催化活性位置。該研究發現在孔道表面的銨氧簇團具有酸性以及相鄰兩個以上的銨中心，故能有效吸附雙醇類化合物，以快速進行 pinacol 重排反應。此研究之 X 光吸收光譜實驗使用 01C 光束線。



無酸法製備之含銨氧簇團 SBA-15 介孔洞材料對 pinacol 重排反應有極高之催化效率。

參考文獻：

S. Y. Chen, J. F. Lee and S. Cheng, "Pinacol-type Rearrangement Catalyzed by Zr-incorporated SBA-15", J. Catal. **270**, 196 (2010).



Rh L3-edge XANES (a) $\text{LaMn}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}\text{O}_3$ 、
(b) $\text{LaCu}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}\text{O}_3$ 及與之相對應的標準成份
 $\text{Rh}^{3+}(\text{LaRhO}_3)$ 、 $\text{Rh}^{4+}(\text{La}_2\text{MgRhO}_6)$ 之曲線配適圖。

過渡金屬銨 Rh 摻雜的鈣鈦礦之合成與結構研究

本中心用戶澳洲雪梨大學化學系 Brendan J. Kennedy 教授的研究團隊，以固態燒結法製備出兩種混金屬之鈣鈦礦結構樣品： $\text{LaMn}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}\text{O}_3$ 與 $\text{LaCu}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}\text{O}_3$ ，並運用 X 光近邊緣吸收結構 (XANES) 及中子粉末繞射技術，精確地定出其離子組態與原子鍵距。 $\text{LaMn}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}\text{O}_3$ 雖然已由傳統 X 光繞射定出結構，但本研究首次使用同步輻射 X 光源及中子繞射做更深入地探討。研究結果顯示， $\text{LaMn}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}\text{O}_3$ 中的 Mn 與 Rh 離子係以 +3 價態配對，且無序地座落於同一結晶位置上。而在 $\text{LaCu}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}\text{O}_3$ 中，由於 Cu 與 Rh 離子間電荷的分布，有較大程度的非定域化 (delocalization) 現象，使 Rh 離子的價態接近 +3.5 及 Cu 離子價數接近 +2.5。此研究使用 16A1 光束線。

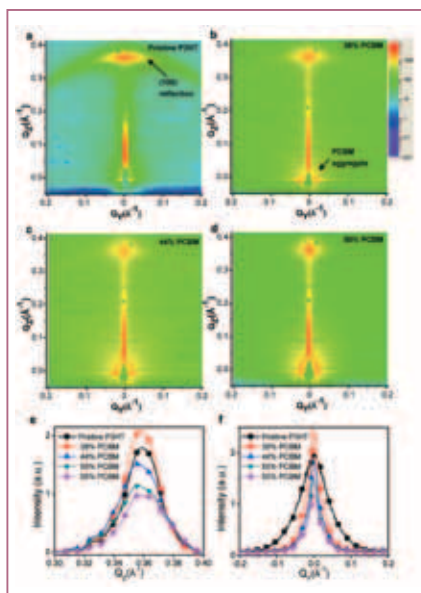
參考文獻：

Jimmy Ting, Brendan J. Kennedy, Zhaoming Zhang, Maxim Avdeev, Bernt Johannessen, and Ling-Yun Jang, "Synthesis and Structural Studies of the Transition-Metal-Doped Rh Perovskites $\text{LaMn}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}\text{O}_3$ and $\text{LaCu}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}\text{O}_3$ ", Chem. Mater. **22**, 1604 (2010).

薄膜太陽能電池之形態與電性分析

在薄膜太陽能電池的應用上，聚噻吩 (poly(3-hexylthiophene)) 的結晶大小及分子的排列方向與奈米碳球聚集的情況直接決定了元件特性。國立交通大學材料科學與工程學系韋光華教授與本中心鄭有舜博士，在同時利用同步輻射小角度 X 光散射及廣角 X 光繞射，觀察奈米碳球含量對聚噻吩分子堆疊排列的影響。實驗結果顯示奈米碳球的聚集 (aggregate) 大小及其在聚噻吩中的含量會破壞聚噻吩垂直方向的分子排列長度，但

可增進聚噻吩分子水平方向的排列長度；而搭配電子、電洞的速率量測後發現，當聚噻吩結晶與奈米碳球聚集的大小接近時，可得到最佳的電子、電洞傳導路徑，進而增進太陽能電池的效率。此研究使用 23A1 光束線。



利用同步輻射小角度 X 光散射二維光譜圖，以研究不同奈米碳球含量對聚噻吩晶體結晶方向、晶體大小之影響；圖 (e) 與 (f) 分別為聚噻吩 (100) 結晶面在光譜 Z 方向的積分曲線 ($Q_y = 0 \text{ \AA}^{-1}$) 與光譜 Y 方向的積分曲線 ($Q_z = 0.36 \text{ \AA}^{-1}$)。

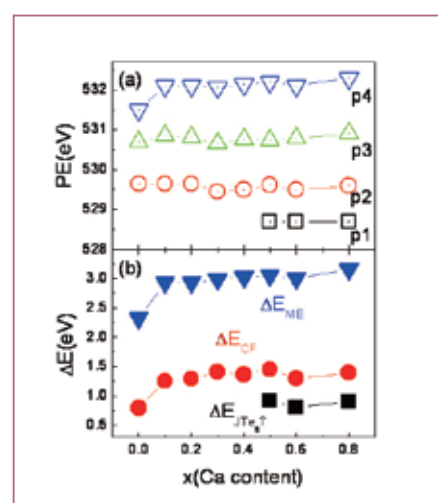
參考文獻：

M.-Y. Chiu, U.-S. Jeng, M.-S. Su, and K.-H. Wei, "Morphologies of Self-organizing Regioregular Conjugated Polymer/Fullerene Aggregates in Thin Film Solar Cells", *Macromolecules* **43**, 428 (2010).

應用同步光源探討薄膜之楊-泰勒效應

本中心用戶台灣大學凝態科學研究中心林昭吟教授的研究團隊，製備了一系列具有磊晶結構、且具有不同鈣含量的鈰鈣錳氧化物 ($\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, $x = 0 \sim 0.8$) 薄膜，使用本中心光電子顯微實驗站，針對薄膜中氧

元素的 K-edge 取得 X 光吸收光譜 (X-ray absorption spectroscopy, XAS)，以進行深入的電子結構分析，並進一步研究楊-泰勒效應 (Jahn-Teller effect) 對此系列錳氧化物之電子態結構的影響。研究團隊從實驗結果中分析可得到磁交互作用能 (magnetic exchange)、晶格場分裂能 (crystal field splitting) 及楊-泰勒分裂能 (如右圖說明)，而此類錳氧化物楊-泰勒分裂能的實驗數據，及與理論數據之比較，是首次出現於期刊中。對於楊-泰勒分裂行為在此類錳氧化物所扮演的角色與其產生的機制，這些成果提供了相當值得參考的數據。此研究使用 05B2 光束線。



(a) 一系列鈰鈣錳氧化物之氧元素 K-edge 在 XAS 光譜中的吸收峰位置；(b) 不同鈣含量下所計算出之磁交互作用能 (ΔE_{ME})、晶格場分裂能 (ΔE_{CF}) 及楊-泰勒分裂能 (ΔE_{JT})。

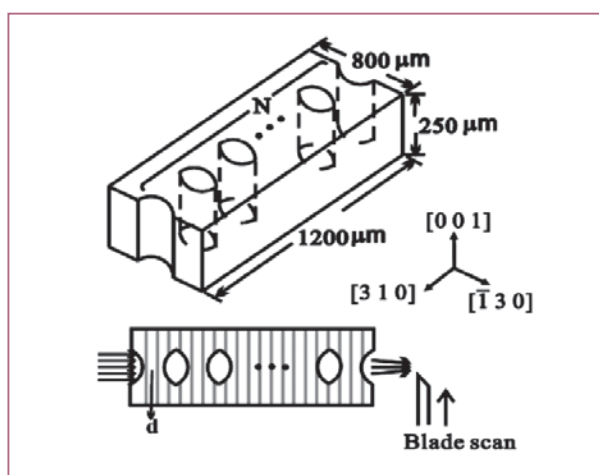
參考文獻：

D. Hsu, Y. S. Chen, M. Y. Song, C. H. Chuang, M.-T. Lin, W. F. Wu, and J. G. Lin, "Investigation of Jahn-teller Splitting with O 1s X-ray Absorption Spectroscopy in Strained $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ Thin Films", *Appl. Phys. Lett.* **96**, 041914 (2010).

利用繞射效應增強 X 光在複合式晶體透鏡的聚焦效果

清華大學物理系張石麟教授的研究團隊與本中心湯茂竹博士、許博淵博士共同合作，研發了利用背向繞射的複合式晶體透鏡，其聚焦特性與一般光學式的聚焦透鏡不同，能在短距離內聚焦 X 光。研究團隊以離子蝕刻技術 (ICP etching) 在矽晶片上製成曲面透鏡，在日本 SPring-8 的台灣光束線 BL12XU 使用 14.4388 keV 的 X 光進行聚焦實驗。在此能量所產生的 (12 4 0) 背向繞射光會與其他 22 光繞射 (稱之為 24 光複繞射) 同時存在，於此條件下利用刀口測量穿透 X 光的聚焦光

徑，所測量到的最佳聚焦距離，比單純光學式聚焦縮短約 56%。理論上的解釋為，當繞射發生時，曲面的邊界條件使得被激發的色散表面產生方向改變的穿透光，其轉折程度比單純考慮一般光學折射的狀況較大，所以造成更明顯的聚焦效果。下圖為測量焦距的結果，橫軸是透鏡尾端到量測點的距離，縱軸是光徑大小。黑色點為 24 光繞射時所量測的結果，焦點約在 356 mm。紅色點為光學聚焦的結果，焦點在 800 mm。此研究使用 SP12U1 光束線。



複合式晶體透鏡示意圖

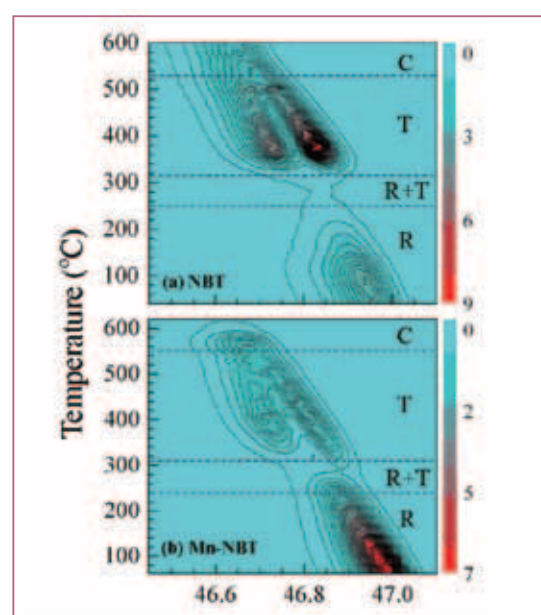
參考文獻：

Y.-Y. Chang, S.-Y. Chen, H.-H. Wu, S.-C. Weng, C.-H. Chu, Y.-R. Lee, M.-T. Tang, Y. Stetsko, B.-Y. Shew, M. Yabashi, and S.-L. Chang, "Diffraction-enhanced Beam-focusing for X-rays in Curved Multi-plate Crystal Cavity", *Opt. Express* **18**, 7886 (2010).

探究無鉛鐵電單晶 $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ 的相共存與摻錳效應

本中心用戶輔仁大學應科所 / 物理系杜繼舜教授領導的研究團隊運用同步輻射 X 光繞射與介電常數量測方法，對無鉛鐵電單晶 $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ (NBT) 及摻有 1% 莫耳錳的 NBT (Mn-NBT) 單晶進行變溫相轉變研究。該團隊發現在升溫的過程中，NBT 及 Mn-NBT 經歷一系列的相轉變：R – R+T – T – C (R：rhombohedral 菱形，T：tetragonal 四角形，C：cubic 立方形)。R+T 表示鐵電 (ferroelectric) 相的 rhombohedral 相與鐵彈 (ferroelastic) 相的 tetragonal 相可共存於同一

段溫度範圍。研究結果並顯示由於極化有序的程度增加，摻雜物錳可以明顯改善 NBT 單晶材料在高溫範圍時的介電反應從而降低介電損耗。此研究使用 17B1 光束線。



NBT 和 Mn-NBT 的變溫 (002) 同步輻射 X 光繞射光譜

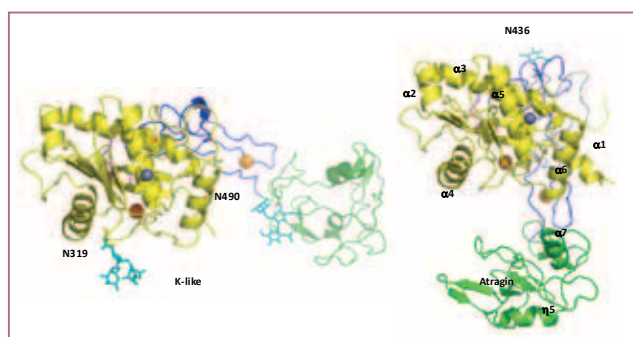
參考文獻：

C.-S. Tu, S.-H. Huang, C.-S. Ku, H.-Y. Lee, R. R. Chien, V. H. Schmidt, and H. Luo, "Phase Coexistence and Mn-doping Effect in Lead-free Ferroelectric $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ Crystals", *Appl. Phys. Lett.* **96**, 062903 (2010).

台灣眼鏡蛇 P-III 型金屬蛋白酶的晶體結構解析

本中心用戶清華大學生物結構與資訊研究所吳文桂教授與本中心研究組陳俊榮博士聯合組成的研究團隊，將台灣眼鏡蛇的金屬蛋白酶 (SVMP) 純化、定序，並決定出 atragin 和 K-like 兩個全新的 P-III 型蛇毒金屬蛋白酶結構，其中 atragin 也是屬於 ADAM 的 C 型結構，而 K-like 則呈現出一個全新的 I 型結構。這個明顯的結構差異主要歸因於 D 功能區上雙硫鍵的配對形式，此現象也證明了 ADAMalysin 家族中的蛋白有可能利用其 D 功能區上之雙硫鍵不同的配對形式，來調整其 M 和 C 功能區的相對位置，進而在細胞膜表面呈現出不同的受質辨認與裁切行為。此外，這兩個蛇毒蛋白對於

TNF(腫瘤壞死因子) 的釋放以及細胞移動的抑制性，呈現出截然不同的特性。此研究中並以結構的觀點，來解釋這兩個蛇毒蛋白具有如此不同功能表現的原因。值得注意的是，實驗數據顯示這類蛇毒蛋白會利用其活性區的結構改變，來達成毒蛇的自我保護機制。此研究使用 13B1、13C1 和 SP12B2 光束線。



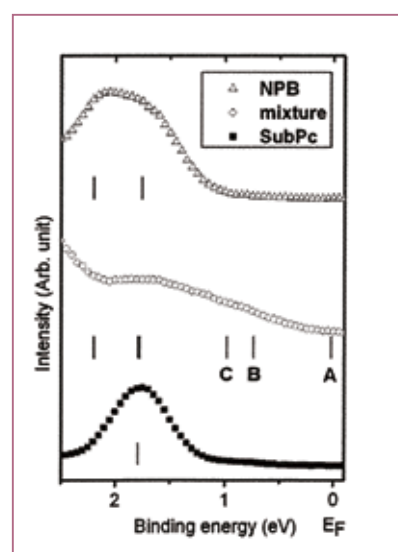
兩個 P-III 型蛇毒金屬蛋白酶的晶體結構，主要以 M (黃色)、D (藍色) 和 C (綠色) 三個功能區組成整個蛋白結構，其中紫紅色代表 linker 功能區、灰色小球代表在活性區域中的鋅離子 (Zn^{2+})、橘色小球代表鈣離子 (Ca^{2+})、天空藍代表醣基 (N-glycan)。

參考文獻：

H.-H. Guan, K.-S. Goh, F. Davamani, P.-L. Wu, Y.-W. Huang, J. Jeyakanthan, W.-G. Wu, and C.-J. Chen, "Structures of Two Elapid Snake Venom Metalloproteases with Distinct Activities Highlight the Disulfide Patterns in the D Domain of ADAMalysin Family Proteins", *J. Struct. Biol.* **169**, 294 (2010).

SubPC 材料應用在有機發光二極體的研究

本中心用戶台灣大學光電所吳志毅教授的研究團隊，證實了利用亞酞菁 (Subphthalocyanine, SubPC) 材料摻雜於 NPB(N,N'-二苯基-N,N'-(1-萘基)-1,1'-聯苯-4,4'-二胺) 中作為電洞注入層 (hole injection layer)，可以增進有機發光二極體 (OLED) 之效率。他們取得 OLED 的光電子能譜 (photoemission spectra)，結果顯示能隙態 (gap state) 的生成，說明了 SubPC 和 NPB 彼此發生軸向反應。該團隊同時以量子力學模擬計算光譜以與實驗結果比對，發現能隙態是由 SubPC 與 NPB 反應所形成一種新的複合物 (complex) 所造成。這種複合物在陽極界面處增進電動注入的效率，故而能增進有機發光二極體的發光效率。此研究使用 08A1 光束線。



新 complex 形成造成 gap state 的反應，而這些反應使得發光二極體效率的增進。(曲線為實驗結果，直線為模擬的 gap state 處。)

參考文獻：

Y.-H. Chen, Y.-J. Chang, G.-R. Lee, J.-H. Chang, I. W. Wu, J.-H. Fang, S.-H. Hsu, S.-W. Liu, C.-I. Wu, and T.-W. Pi, "Formation of Gap States and Enhanced Current Injection Efficiency in Organic Light Emitting Diodes Incorporated with Subphthalocyanine", *Org. Electron.* **11**, 445 (2010).

科學小知識：什麼是有機發光二極體？

有機發光二極體 (organic light-emitting diode, OLED) 是將具有發光特性的有機材料施以適當偏壓，使其中產生電子與電洞並進而結合，將釋放的能量以可見光的形式散發出來。典型的 OLED 陰極使用金屬材質，陽極使用透明的銦錫氧化物 (indium tin oxide, ITO)。與陰極相鄰的是電子傳輸層 (electron transport layer)，而與陽極相鄰的是電洞傳輸層 (hole transport layer)。OLED 乃利用有機材料的電激發光 (electroluminescence) 特性，故可經由選擇不同的材料，及適當的摻雜物 (dopant)，使有機材料發出不同顏色的可見光。在顯示器的應用上，OLED 具備了輕薄、低功耗、可彎曲與不需背光源等特性。