

## 第二章 樣品製備與實驗方法

### 2-1 摻雜 Ca 樣品製作流程

我們製備  $Mg_{1-x}Ca_xB_2$  時所使用的是市售的  $MgB_2$  粉末 (Alfa Aesar, 99.9%) 與  $CaH_2$  粉末 (MERCK, 95%)。由於  $CaH_2$  在空氣中極容易吸收水氣而潮解為  $Ca(OH)_2$ ，因此使用研鉢混合  $MgB_2$  與  $CaH_2$  時必須在不斷灌入高純氫氣的 chamber 中進行 (如圖 2-1-1)，並將研磨好的粉末密封在充滿氫氣的無氧銅管 (如圖 2-1-2) 或石英管中，最後放入高溫爐中燒結，冷卻後即可獲得樣品。製作流程如下：

1. 量取所需的  $MgB_2$  和  $CaH_2$  粉末。
2. 將藥品、研鉢和石英管 (或無氧銅管) 一起放入 chamber 中，以機械幫浦抽氣至  $5 \times 10^{-2}$  torr。
3. 關機械幫浦，在 chamber 中灌入高純氫到一大氣壓，且不關閉氣體，繼續充氣。
4. 打開 chamber 蓋，將手伸入 chamber 中將  $MgB_2$  與  $CaH_2$  混合後以研鉢研磨 10 分鐘。
5. 在 chamber 中將研磨好的粉末放入 Ta 管，再將 Ta 管放入無氧銅管中，蓋緊無氧銅蓋 (如圖 2-1-3)。若使用的封裝容器為石英管，則一樣在 chamber 中將樣品粉末放入一端封口的石英管中，以膠膜將開口端封住，再將石英管拿出 chamber，

並在石英管開口端朝上的情形下以煤氣焰(煤氣+氧氣點火燃燒)將石英管開口端熔化並密封。

6. 將密封好的樣品放在高溫爐石英管的一端(如圖 2-1-4)。
7. 將高溫爐抽真空後通入高純氫到一大氣壓，並將高溫爐升溫至 850 °C
8. 將無氧銅管(或石英管)推進高溫爐的中心急速加熱 30 分鐘。
9. 加熱完成後將無氧銅管(或石英管)推到另一端，關閉高溫爐，自然降溫後即得到完成的樣品。

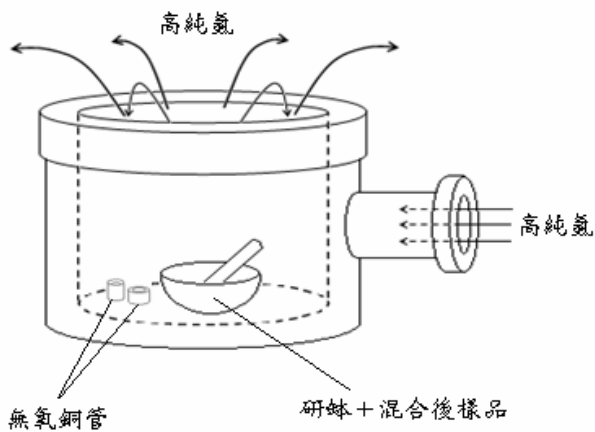


圖 2-1-1

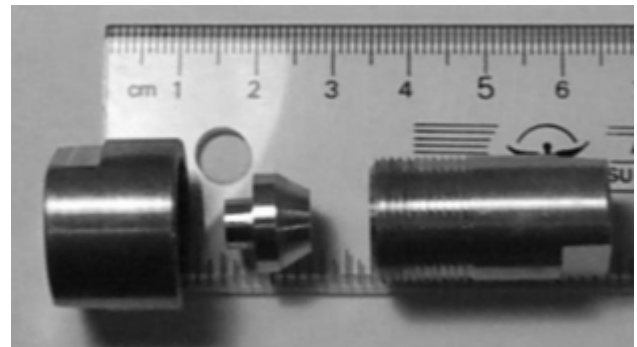


圖 2-1-2 無氧銅管

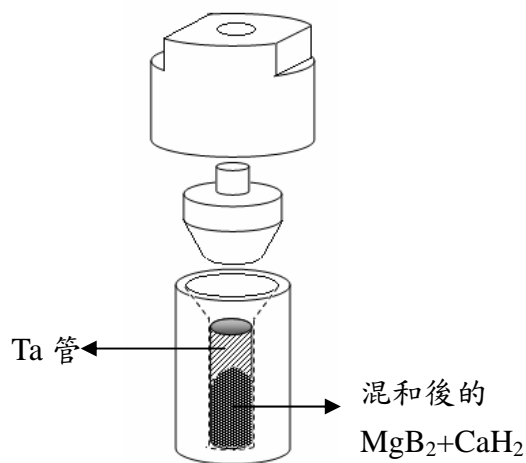


圖 2-1-3 無氧銅管封裝圖

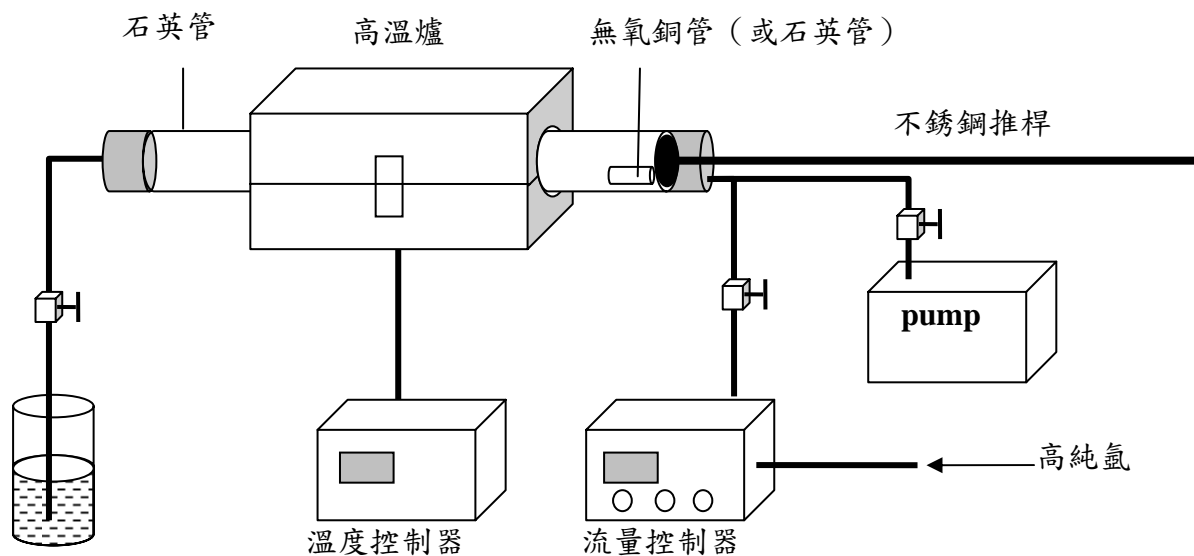


圖 2-1-4 高溫爐示意圖

我們為了初步瞭解 Ca 是否能順利的取代 Mg 原子，所以先試著以少量的  $\text{CaH}_2$  來摻雜 ( $\text{Mg}:\text{Ca}$  約 = 10 : 1)，並且以國家同步輻射實驗中心 BL01C2 光束線的 X 光粉末繞射儀測得此樣品的 XRD 繞射圖譜，發現有少量的 Ca 取代了  $\text{MgB}_2$  中的 Mg 原子，於是漸漸提高 Ca 的比例。表 2-1-1 為各個樣品的製程條件。其中 SC0 是第一次測試的樣品，因為  $\text{CaH}_2$  加熱時會釋放出  $\text{H}_2$ ，容易使石英管破裂，因此接下來嘗試使用無氧銅管和較厚的石英管為容器做了樣品 SC1、SC2、SC3。由於  $\text{CaH}_2$  在空氣中很容易變質，因此只能由所取藥品的體積來大略估算份量，而無法精確的測量。

表 2-1-1 摻雜 Ca 樣品的名稱及其成分和製程條件

樣品名稱	Mg:Ca	封裝容器	燒結溫度	燒結時間
SC0	約 10:1	石英管	850 °C	30 mins
SC1	約 10:1	無氧銅管	850 °C	30 mins
SC2	約 10:1	石英管 (厚)	850 °C	30 mins
SC3	約 10:3	石英管 (厚)	850 °C	30 mins

## 2-2 摻雜 Ta 樣品製作流程

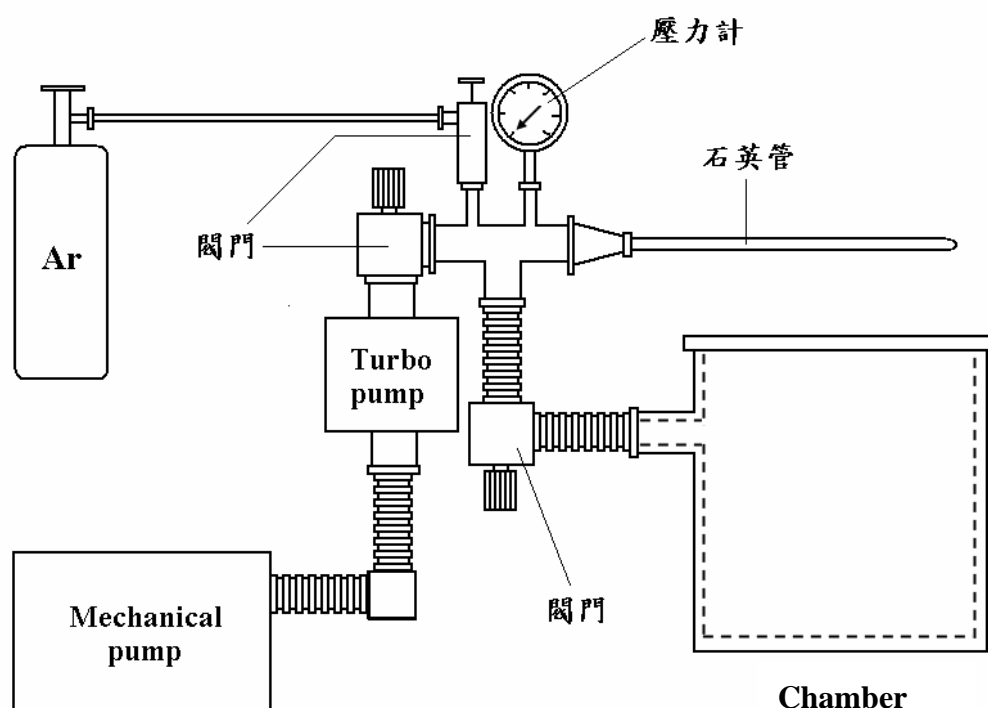


圖 2-2-1 摻雜 Ta 實驗裝置圖

由實驗結果發現，摻雜 Ca 的樣品在燒結後有 MgO 生成，推論應該是因為摻雜 Ca 實驗的樣品製作及封裝過程並沒有完全的隔絕氧氣所造成，因此改良了樣品的製作流程並設計了新的實驗裝置來進行摻雜 Ta 樣品的製作，實驗的裝置如圖 2-2-1。

為了要製作不同比例的  $Mg_{1-x}Ta_xB_2$  樣品，因此必須要在  $TaCl_5$  與  $MgB_2$  的交換反應中加入過量的  $MgB_2$ ，除此之外還要加入適量 Mg 來符合預期的反應方程式：



所使用的藥品為  $MgB_2$  powder (Alfa Aesar, 99.9%)、 $TaCl_5$

powder(Alfa Aesar , 99.5%)與 Mg powder(Alfa Aesar , 99.8%)。而在樣品的製作上，因為有文獻中使用莫耳百分濃度 1 % 的 HCl 酒精溶液來清洗  $MgB_2$  粉末，再用無水酒精清洗酸洗過後的粉末，以確保  $MgB_2$  粉末表面的清潔<sup>[8]</sup>，因此用來製作樣品的  $MgB_2$ 、Mg 粉末都有事先用這樣的方式清洗過。樣品製作流程如下：

1. 將  $MgB_2$ (commercial powder)置於莫耳百分濃度 1 % 的 HCl 酒精溶液中以超音波清洗 30 秒。
2. 將步驟 1 所得溶液以如圖 2-2-2 的過濾裝置過濾。

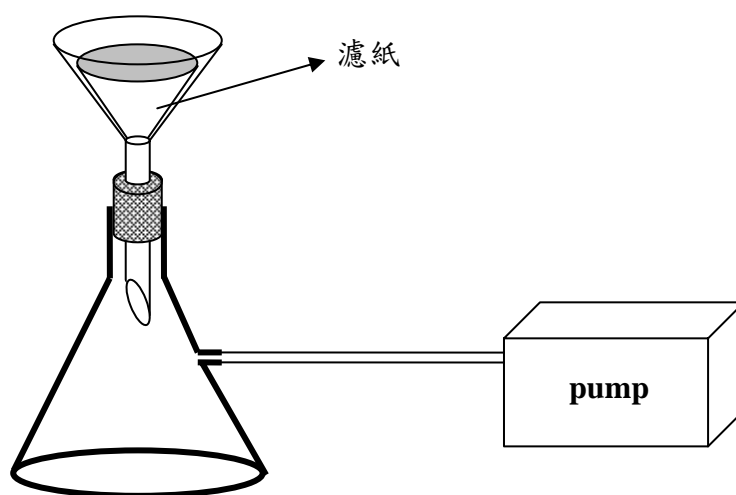


圖 2-2-2 過濾裝置示意圖

3. 以兩百毫升酒精持續沖洗在留濾紙上的  $\text{MgB}_2$  粉末。
4. 將濾紙連同上面的  $\text{MgB}_2$  放在真空腔中抽氣至完全乾燥。
5. 完全乾燥後，將濾紙上的粉末以刮杓刮下來，得到洗淨後的  $\text{MgB}_2$  粉末（即樣品 MBA）。
6. 清洗 Mg 粉末，步驟與清洗  $\text{MgB}_2$  粉末步驟相同。
7. 量取所需的  $\text{MgB}_2$  (MBA)、 $\text{TaCl}_5$  以及 Mg 粉末，將所有藥品、研鉢放在圖 2-2-1 中的 chamber 中，並以機械幫浦抽氣至  $5 \times 10^{-2}$  torr。
8. 抽氣完成後通入高純氫到一大氣壓，不關閉氣體。
9. 在不斷通入高純氫的 chamber 中將藥品混和，並用研鉢研磨 10 分鐘。
10. 將研磨好的粉末以油壓機和模具壓成直徑 8 mm 的錠。
11. 將壓好的錠放在圖 2-2-1 的石英管中，先以機械幫浦抽氣到  $5 \times 10^{-2}$  torr，再開 turbo pump 抽氣至  $1 \times 10^{-5}$  torr 後，關幫浦及閥門，灌入高純氫至一大氣壓。
12. 以高溫煤氣焰將石英管開口端熔化並密封。
13. 將密封好的石英管放進高溫爐中加熱，步驟與摻雜 Ca 的步驟相同，只是加熱溫度為  $500\text{ }^\circ\text{C}$ 。

14. 高溫爐自然降溫至室溫後將封裝樣品的石英管取出。
15. 敲碎石英管，取出樣品後將樣品磨成粉末，再將粉末以無水酒精清洗後以濾紙過濾（為了去除反應生成的  $MgCl_2$ ）。
16. 將濾紙連同上面的粉末放在 chamber 中抽氣至完全乾燥，再將濾紙上的粉末以刮杓刮下，即得到完成的樣品。

表 2-2-1 為各樣品的成分和製程條件。

表 2-2-1 摻雜 Ta 樣品的名稱及其成分與製程條件

樣品名稱	Ta/Mg(莫耳數比)	燒結溫度	燒結時間	備註
MBA	-----	-----	-----	酸洗過的 $MgB_2$
ST1	0.05	500 °C	1 hr	
ST2	0.15	500 °C	1 hr	



## 2-3 實驗方法

### 2-3-1 結構檢測

結構檢測部份主要是使用師大化學系的 X-ray 粉末繞射儀 (型號 Bruker D8 Advance)，測量時將樣品粉末平鋪在樣品座上，再放進繞射儀中測量，測量的  $2\theta$  角範圍是  $20^\circ \sim 80^\circ$ ，每間格  $0.04^\circ$  停留照射 3 秒。

X-ray 粉末繞射儀(如圖 2-3-1)的原理，是利用高壓銅靶產生  $K_\alpha$  輻射，打入欲分析的粉末樣品中，X-ray 會被原子所組成之晶面所反射，二反射光束會有一光程差  $2d\sin\theta$ ，若此光程差剛好等於 X 光波長  $\lambda$  的整數倍，則會形成建設性干涉，而和原入射波相差  $2\theta$  角，此即布拉格繞射現象。繞射強度則和電子密度有關，當電子密度在某一晶面越大，繞射強度也越強。又因為樣品可視為組成均勻，粉末中細小晶體的各平面被 X-ray 照射到的機率相同，故可以得到所有繞射平面的繞射線，進而能準確的描述晶體的結構<sup>[9]</sup>。

除此之外，為了精確計算某些樣品的晶格常數，我們也使用了國家同步輻射研究中心 BL01C2 光束線的粉末繞射儀來分析一些樣品的結構。同步輻射中心的粉末繞射儀則是利用 Debye-Scherrer 攝影的原理<sup>[9]</sup>，儀器裝置如圖 2-3-2，同樣遵守布拉格定律，入射的同步輻射光的波長為  $1.03 \text{ \AA}$ 。能量鑑別力(Energy resolution)  $E/\Delta E$  可達 7000。

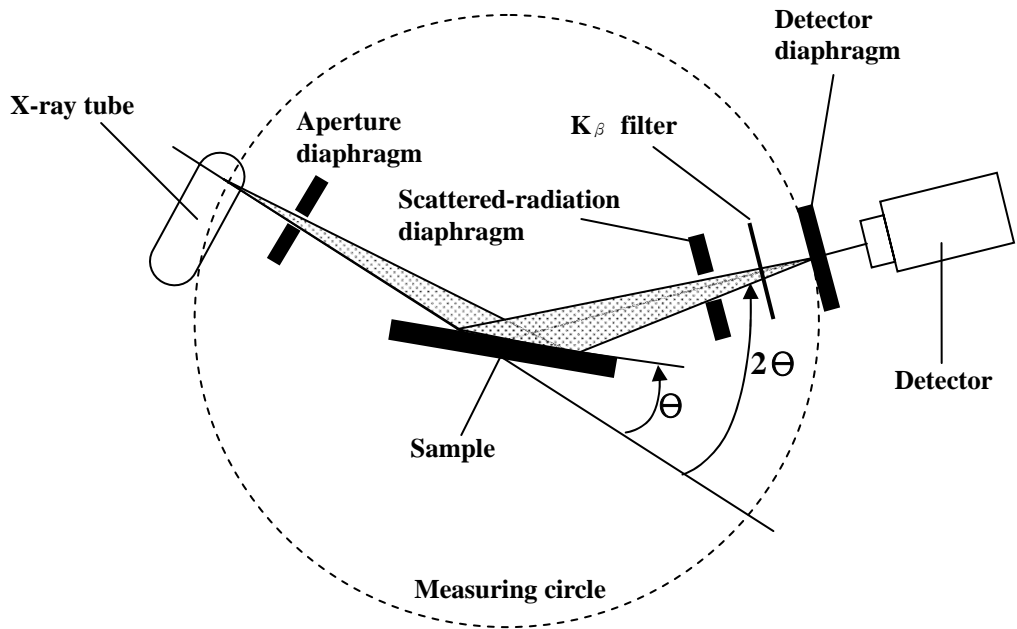


圖 2-3-1 X-ray 粉末繞射儀結構示意圖

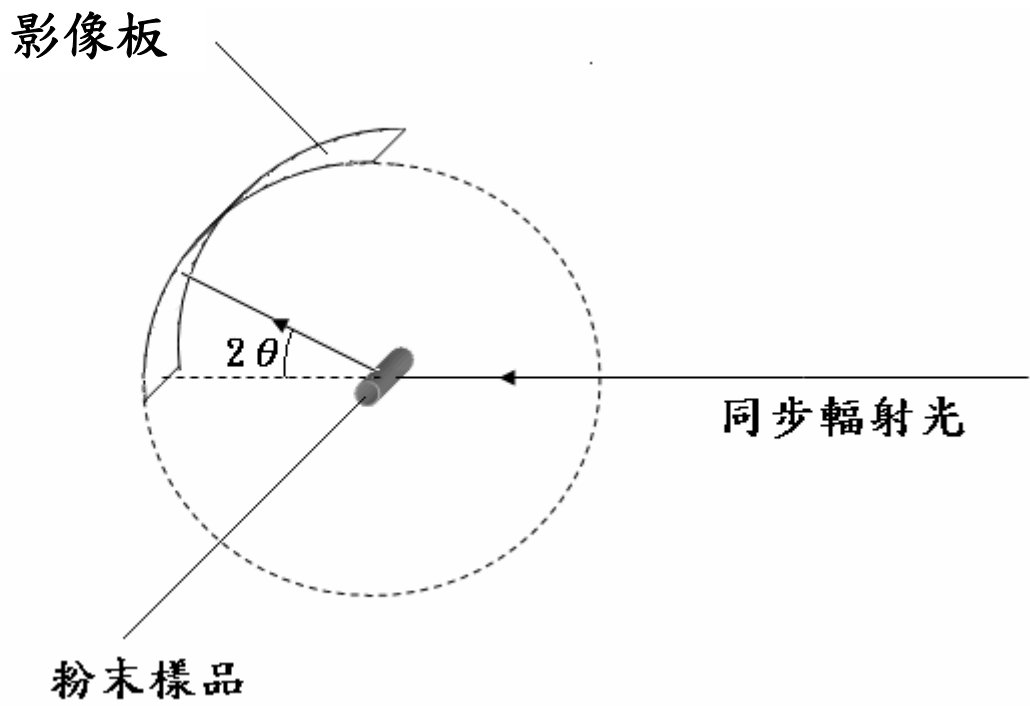


圖 2-3-2 同步輻射中心粉末繞射儀示意圖

而繞射資料的讀取則是使用影像板(Image Plate, IP), 影像板的大小為  $20 \times 40 \text{ mm}^2$ , IP 上一個像素為  $0.1 \text{ mm}$ , 所以一張 IP 有  $8 \times 10^6$  個像素。影像板到樣品的距離則是  $280 \text{ mm}$ , 資料讀取時的角度間距為  $0.02^\circ$ 。

### 2-3-2 磁性量測

超導體的基本性質之一是具有邁斯納效應 (Meissner effect), 故樣品處於超導態時, 樣品之磁化率 (Magnetic Susceptibility) 將為負值, 由此可量測樣品的超導相變溫度。超導量子干涉儀 (Superconducting Quantum Interference Device, SQUID) 可量測樣品磁化強度與溫度的關係。一般量測方式有零磁冷卻 (Zero-Field Cooling, ZFC) 與磁場冷卻 (Field Cooling, FC) 兩種。零磁冷卻是在零磁場下將樣品降到低溫, 然後加磁場並昇溫, 同時量測磁化強度與溫度的關係。磁場冷卻則是在普通狀態下即加磁場, 一樣將樣品降到低溫, 待溫度回升時同時量測磁化強度與溫度的關係。我們所使用的是台大物理系的 SQUID Magnetometer, 儀器廠牌為美國 Quantum Design 公司, 型號為 MPMS7。可使用的磁場強度是  $\pm 55000$  高斯, 可以測量的溫度範圍為  $2 \sim 360 \text{ K}$ , 磁矩範圍為  $5 \times 10^{-8} \sim 300 \text{ emu}$ , 在做磁化強度的測量時, 樣品的磁場設定在  $30$  高斯。

### 2-3-3 X 光近緣吸收光譜檢測

#### X 光近緣吸收光譜的原理及在 $\text{MgB}_2$ 材料上的研究結果

當 X 光照射在物質上時，若入射光的光子能量正好與原子內層電子(1s、2s、2p...)躍遷至外層未佔滿態(unoccupied states)或連續態(continue states)所需能量相同，入射光就會被吸收，使得內層電子產生躍遷而形成了空洞 (hole)，於是外層電子會躍遷到這個電洞的能階而放出螢光(X-ray fluorescence)或歐傑電子(Auger electron) (如圖 2-3-3，2-3-4)，兩者皆可作為測量 X 光吸收係數的信號。

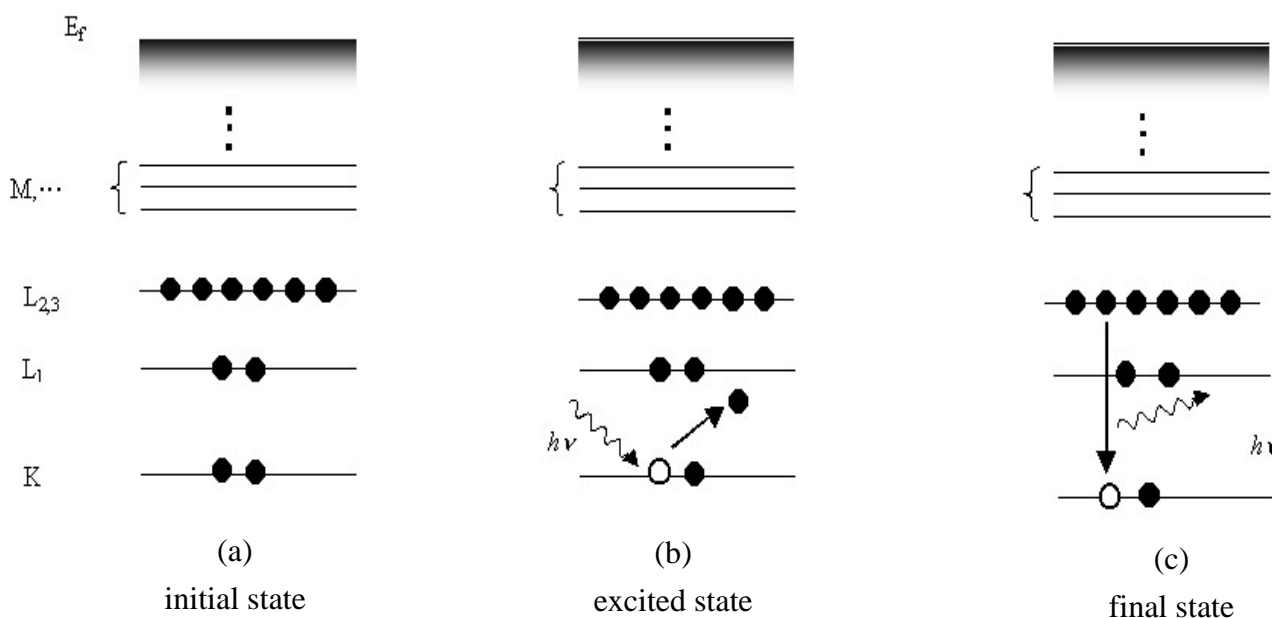


圖 2-3-3 螢光產生過程示意圖

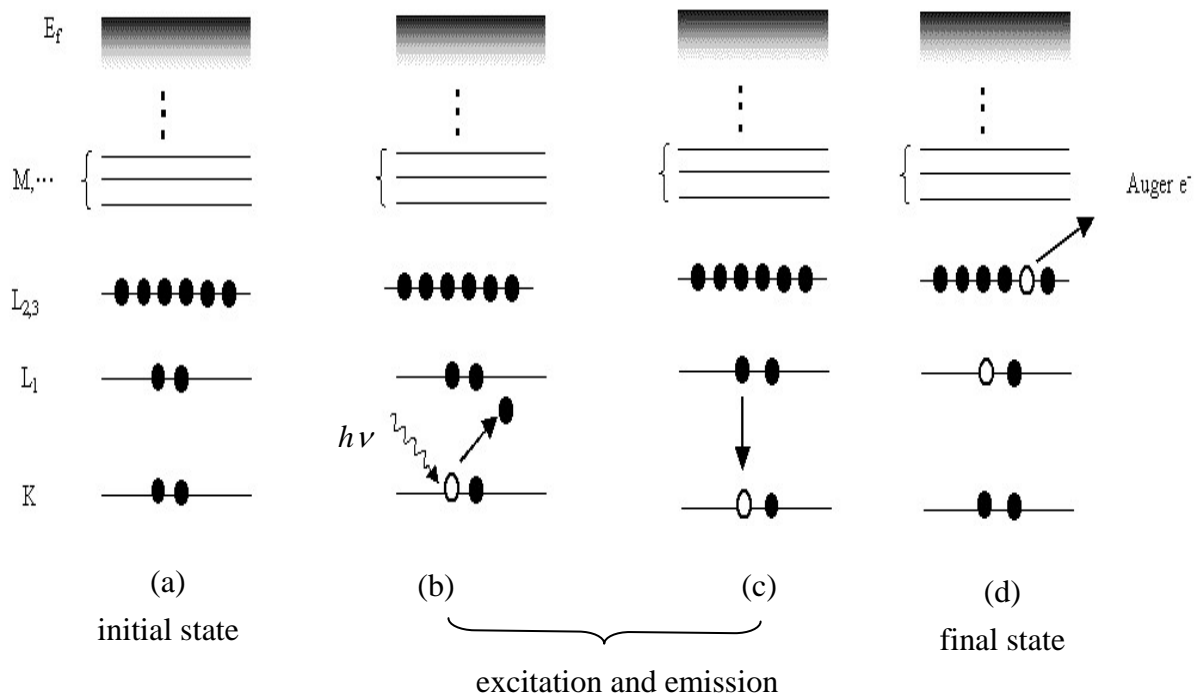


圖 2-3-4 歐傑電子產生過程示意圖

當入射光子剛好是內層電子躍遷至電洞態的能量時，就產生了共振吸收，此時物質對 X 光的吸收係數就會躍升，一般均產生在光子能量等於躍遷電子在基態的束縛能時，而形成了所謂的吸收邊緣 (Absorption edge)。故吸收邊緣是以躍遷的光電子初態所屬能階來命名，K 吸收邊緣為最內層 1s 電子的躍遷，依躍遷選擇率可獲得 p 軌域的態密度，而  $2s(L_1)$ 、 $2p_{1/2, 3/2}(L_{2,3})$  電子的躍遷則對應到  $L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$  吸收邊緣，分別可得到 p 和 d 軌域的態密度<sup>[11]</sup>。

當入射光子的能量大約在吸收邊緣到吸收邊緣以上 40~50eV 的能量範圍時，所產生的吸收光譜稱為 X 光近緣吸收光譜 (X-ray

Absorption Near Edge Structure , XANES ) , 在這個能量範圍內 , 由於入射光子能量較小 , 所產生光電子的能量也較小 , 因此光電子的波函數容易受到光吸收原子周圍的原子的影響 , 而產生多重散射 (multiple scattering) 。而當入射光子能量較大時所產生的 X 光吸收譜則稱為延伸 X 光吸收精細結構 (Extended X-ray Absorption Fine Structure , EXAFS) , 此時所產生的光電子能量較大 , 多重散射的影響則變得很小。而我們所研究的 X 光近緣吸收光譜由於容易受到光吸收原子周圍原子的影響 , 因此可以得到關於樣品的電子結構及組成成分的資訊。

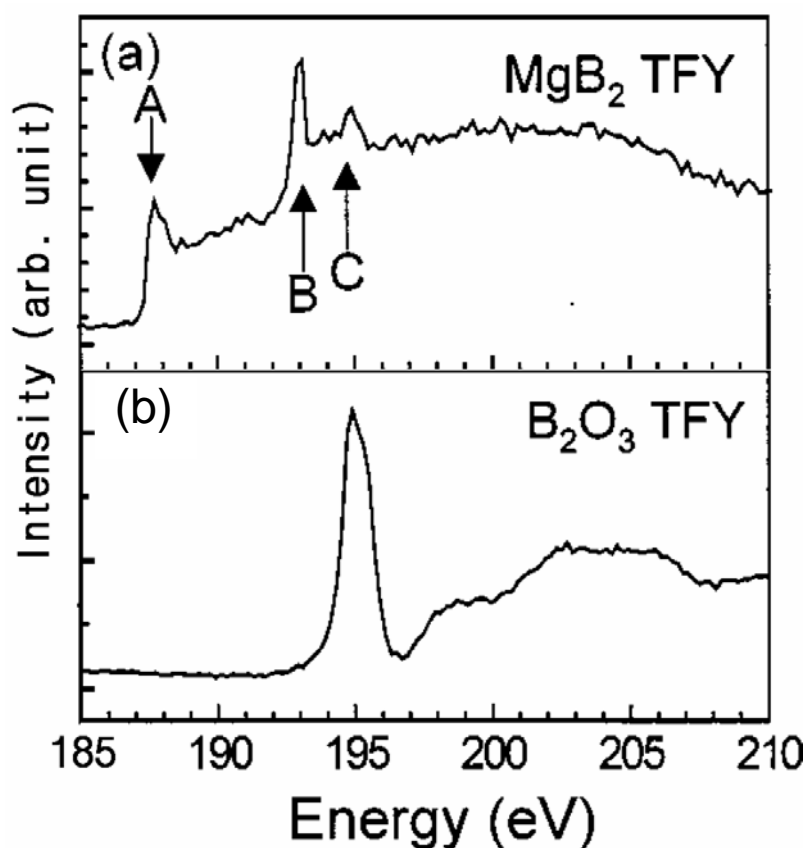


圖 2-3-5 (a)MgB<sub>2</sub> 的硼 K-edge 近緣吸收光譜  
(b)B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的硼 K-edge 近緣吸收光譜

目前已有許多關於  $\text{MgB}_2$  材料的 X 光近緣吸收光譜的研究，而這些研究大多是針對  $\text{MgB}_2$  中的硼原子的 K 吸收邊緣做探討。而研究結果指出在  $\text{MgB}_2$  的硼 K-edge 近緣吸收光譜中（如圖 2-3-5(a)）可以看到三個主要的吸收能峰<sup>[12]</sup>。其中的 A 能峰是由費米面上高密度且未填滿的 B  $2p_{xy}(\sigma)$ -PDOS(partial density of states)的躍遷所造成的，B 能峰則是來自於彈性共振散射(resonance in elastic scattering)過程，而與圖 2-3-5(b)比較則可以發現 C 能峰為  $\text{MgB}_2$  中的  $\text{B}_2\text{O}_3$  的貢獻。在本論文中我們除了測量了各樣品的硼 K-edge 近緣吸收光譜來與文獻結果作比較外，為了研究樣品的氧化程度，我們也做了氧以及鎂的 K-edge 近緣吸收光譜。

### X 光近緣吸收光譜的測量

在實驗過程中，由於入射光的強度無法維持一個固定值，因此有必要紀錄實驗過程中的入射光強度  $I_0$ 。而我們在進行 X 光吸收光譜的測量時使用了兩種測量方法，一個是測量樣品的螢光產額(Total Fluorescence Yield, **TFY**)，另一個則是測量樣品的電子產額(Total Electron Yield, **TEY**)，以下對這兩種方法作介紹：

#### (1) 螢光產額(Total Fluorescence Yield, **TFY**)：

樣品內層電子吸收入射光而躍遷至外層空能態或連續態之

後在內層留下空洞，使得外層電子填補這個空洞，而多餘的能量則以螢光或歐傑電子的方式釋出，因此藉由測量樣品所發出的螢光強度  $I_f$ ，並以  $I_f/I_0$  對入射光子能量作圖，則可以得到 X 光吸收光譜。

## (2) 電子產額(Totel Electron Yield , TEY)：

測量樣品受光照射後所產生的所有光電子，將光電子數轉換成對應的電流  $I_e$ ，再以  $I_e/I_0$  對入射光能量作圖，就得到 X 光吸收光譜。由於電子在物質內的穿透力較弱，只有靠近表面的電子能脫離樣品表面而被偵測到，因此電子產額受表面的影響很大。而我們則是直接測量樣品所生成的電流  $I_s$ (sample current)，並以  $I_s/I_0$  對入射能量作圖來得到 X 光吸收光譜。

雖然我們同時測量了 TFY 及 TEY，由於希望能得到樣品塊材的完整資料，因此在分析時主要是以 TFY 來分析，TEY 只是用來檢查樣品有無特別的表面污染。

## 同步輻射光源介紹

我們 X 光吸收光譜實驗所使用的光源為位在新竹科學園區的國家同步輻射研究中心 (National Synchrotron Radiation Research Center, NSRRC)的 6m-HSGM (High Energy Spherical Grating Monochromator)



光束線<sup>[13]</sup>。

根據電磁學的理论，帶電粒子的運動速度或方向改變時會放射出電磁波。當電子以接近光速飛行，受到磁場的作用而發生偏轉時，便會因相對論效應沿著偏轉的切線方向，放射出薄片狀的電磁波，這就是「同步輻射光」，同步輻射光再經過光束線的分光儀到達實驗站，研究人員便可使用同步輻射光進行實驗。

而我們所使用的 6m-HSGM 光束線的裝置如圖 2-3-6。光束線從儲存環中藉轉彎磁鐵(Bending Magnet)引出後光源後，先經由水平聚焦鏡 (HFM) 將同步輻射光水平聚焦在出射狹縫(如圖 2-3-7)，再經

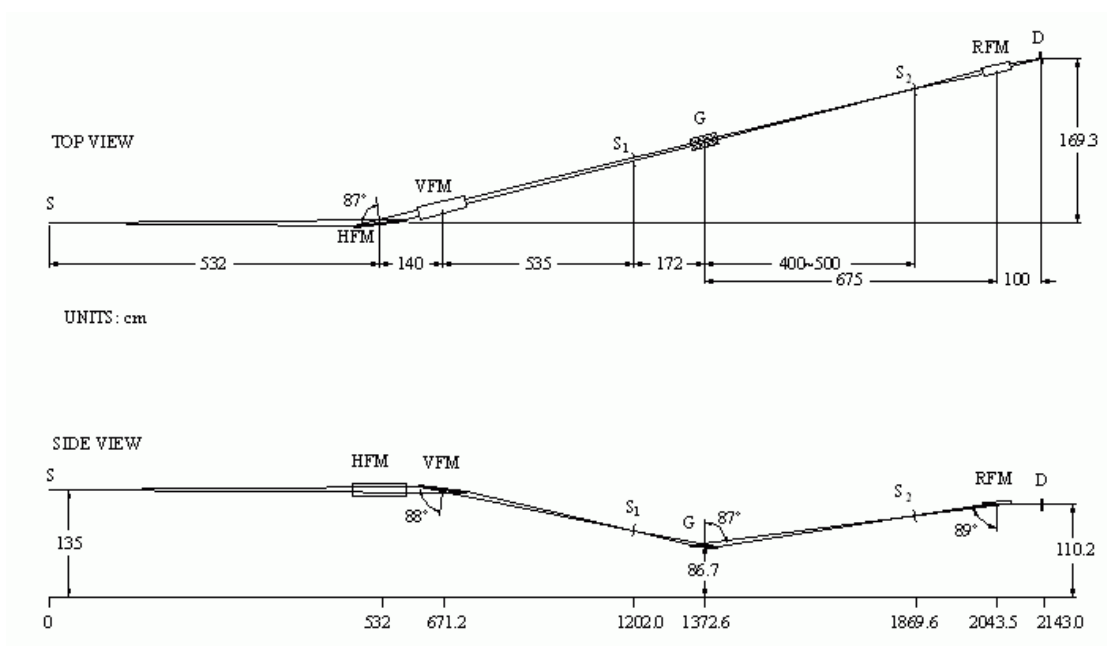


圖 2-3-6 6m-HSGM 光學元件裝置圖

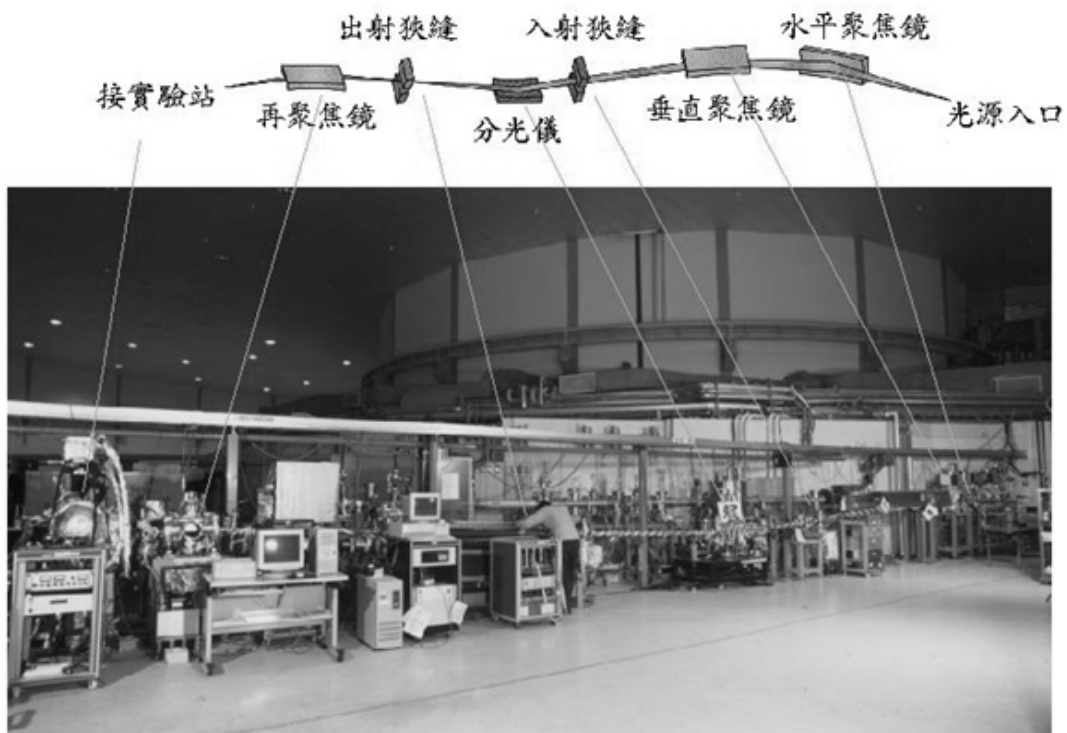


圖 2-3-7 6m-HSGM 光束線實際圖

由垂直聚焦鏡 (VFM) 將同步輻射光垂直聚焦在入射狹縫，光線經球面光柵分光儀並配合可移動式出射狹縫，使不同能量的光子能達到其最佳的聚焦位置，而能提高能量的解析力 (Energy Resolution Power) 與光子輸出通量。最後由再聚焦鏡 (RFM) 將光束線聚焦於樣品的位置。球面光柵分光儀中有 200、400、700、1200、1800 l/mm 五面光柵，可以選擇 60~1500 eV 能量的光，其光束線能量與強度的關係如圖 2-3-8。測量硼的 K-edge 吸收光譜時選擇 200 l/mm 的光柵，當入射光能量為 200 eV 時，能量解析力 ( $E/\Delta E$ ) = 2000。測量氧的 K-edge 吸收光譜時選擇 1200 l/mm 的光柵，當入射光能量為 550 eV 時，能

量解析力( $E/\Delta E$ ) = 6200。測量鎂的 K-edge 吸收光譜時選擇 1200 l/mm 的光柵，當入射光能量為 1300 eV 時，能量解析力( $E/\Delta E$ ) = 2100。

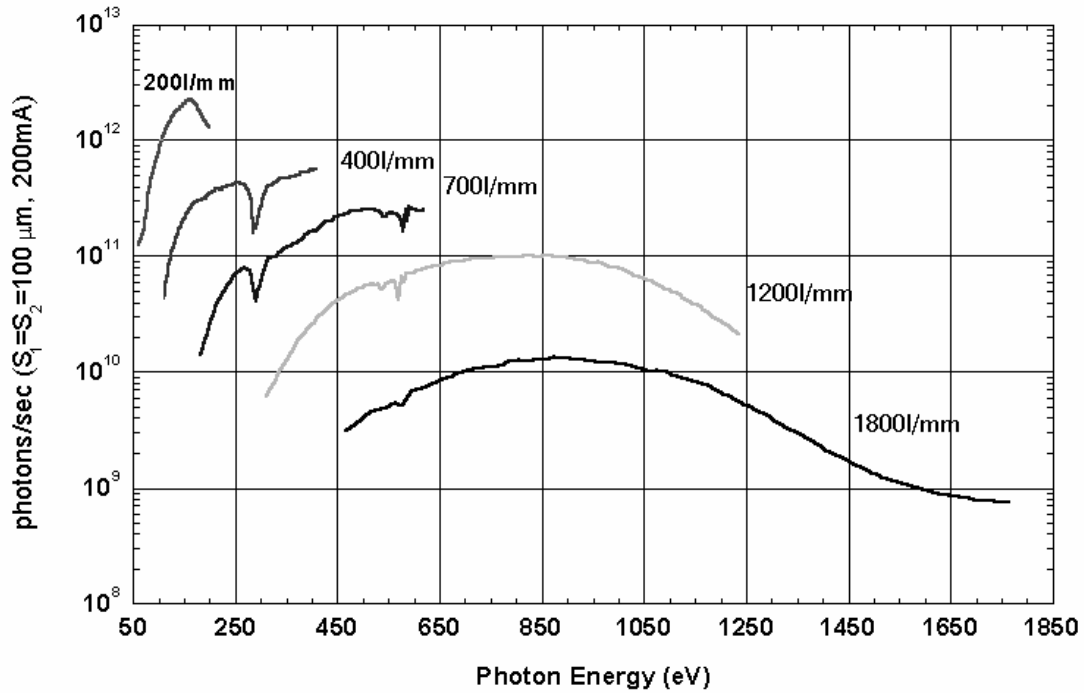


圖 2-3-8 6m-HSGM 光束線光子強度測量值

### X 光近緣吸收光譜實驗裝置

同步輻射光經分光儀選擇所需的能量後，在實驗站之前裝設一高透光率的鎳質絲網(Nickel mesh)，利用鎳質絲網所產生的光電子流當作樣品入射光強度的參考電流  $I_0$ 。樣品光譜的取得則是採用同步輻射中心陳錦明博士所提供的多頻道電子偵測片偵測器(Mutli-Channel Plate, MCP)，以 MCP 偵測器量取螢光產額的流程如圖 2-3-9。入射光與樣品的法線夾  $45^\circ$  角，而偵測器則置於樣品面的法線方向。當入射

光打在樣品上時，樣品所發出的螢光在 MCP 上產生了光電流  $I_f$ ， $I_f$  正比於螢光的強弱。另外我們亦同時紀錄樣品的表面電流  $I_s$ (sample current)，將  $I_f/I_0$  和  $I_s/I_0$  對入射光能量作圖分析後，即可得到 X 光近緣吸收光譜。

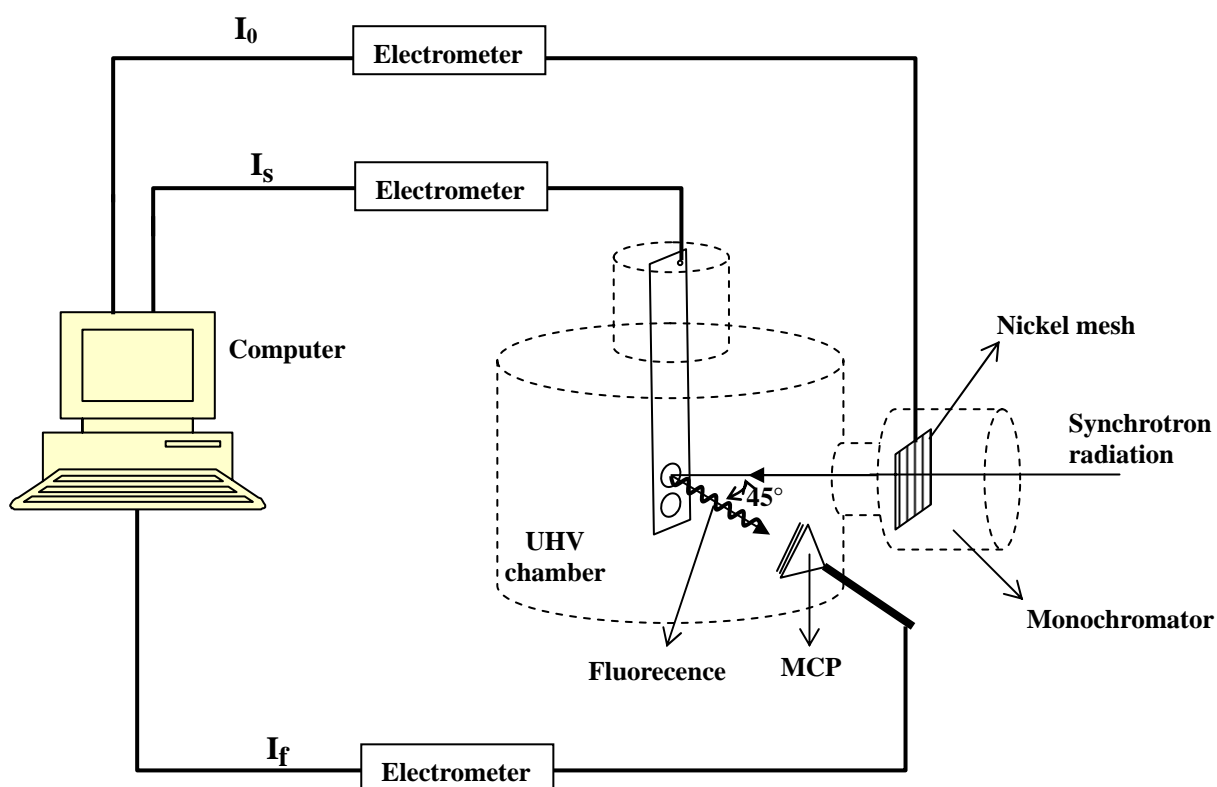


圖 2-3-9 MCP 偵測器在 HSGM 光束線量測 X 光近緣吸收光譜的裝置及流程圖