

### 第三章 實驗結果與分析

#### 3-1 X 光繞射分析 (X-Ray Diffraction, XRD)

##### 3-1-1 $Mg_{1-x}Ca_xB_2$ 樣品的 X 光粉末繞射分析

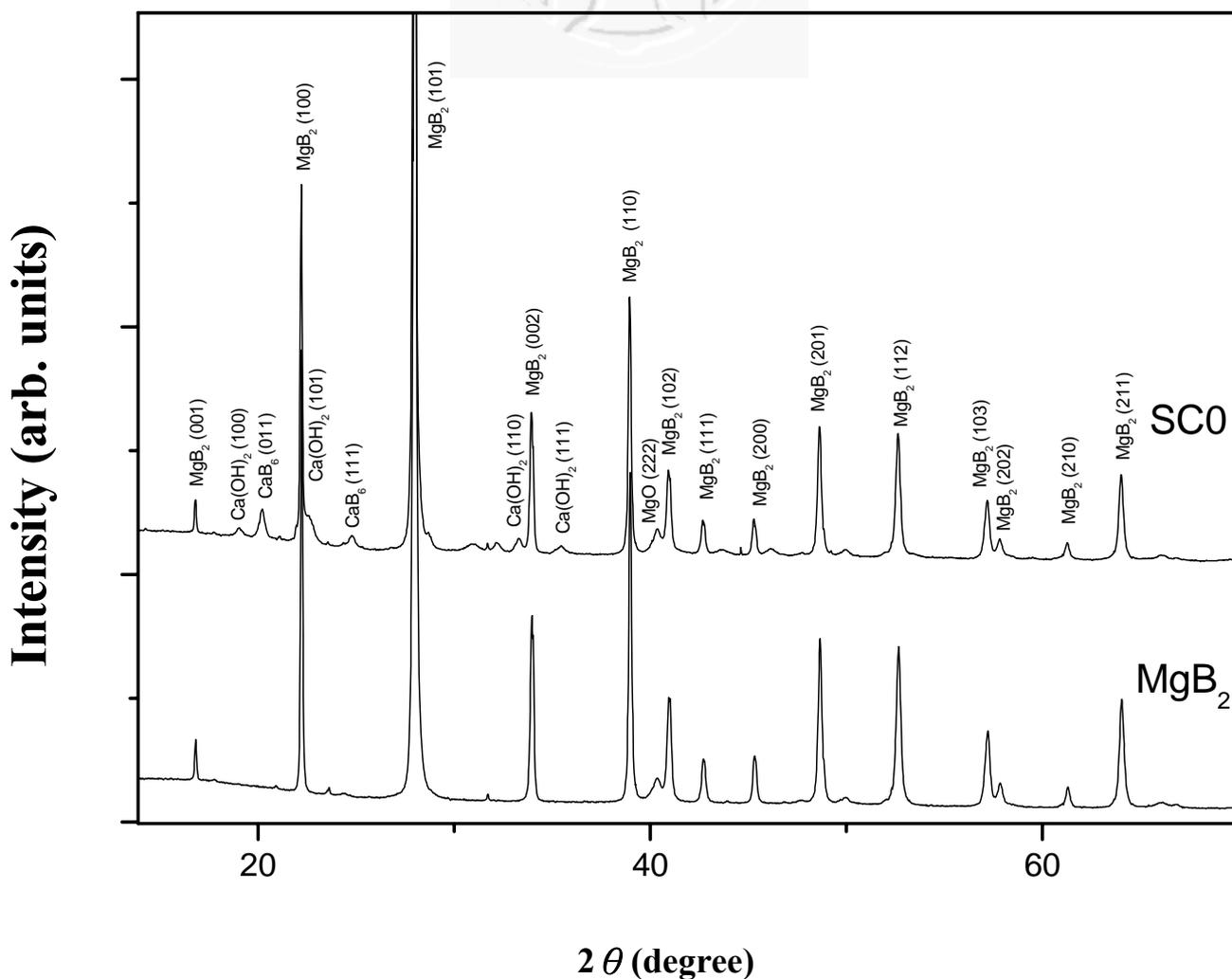


圖 3-1-1 樣品 SC0 與  $MgB_2$  (commercial powder) 以同步輻射光為光源所量測的 XRD 圖

圖 3-1-1 是樣品 SC0 與  $MgB_2$  (commercial powder) 以同步輻射中心的 X 光粉末繞射儀所做的 XRD 圖譜。由圖中可以發現，樣品 SC0 在燒結過後產生了  $CaB_6$  與  $Ca(OH)_2$  的雜相，但是各個  $MgB_2$  繞射峰的角度也有小幅度的變化(如圖 3-1-2)，代表可能有部分的 Ca 取代了

Mg 原子而使得晶格常數發生改變。我們以最小平方法<sup>[10]</sup>由同步輻射所測的 XRD 求得  $\text{MgB}_2$  powder 的晶格常數(見附錄)，並以影像板的像素大小 0.1 mm 所對應到的繞射角度大小來估算晶格常數誤差，所得到的  $\text{MgB}_2$  powder 晶格常數為  $a = 3.0865 \pm 0.0003 \text{ \AA}$ ， $c = 3.5250 \pm 0.0006 \text{ \AA}$ 。而樣品 SC0 的晶格常數則為  $a = 3.0880 \pm 0.0003 \text{ \AA}$ ， $c = 3.5266 \pm 0.0006 \text{ \AA}$ ，很明顯晶格常數的變化為有效變化，也代表樣品 SC0 中有少量的 Mg 原子的確被 Ca 所取代。

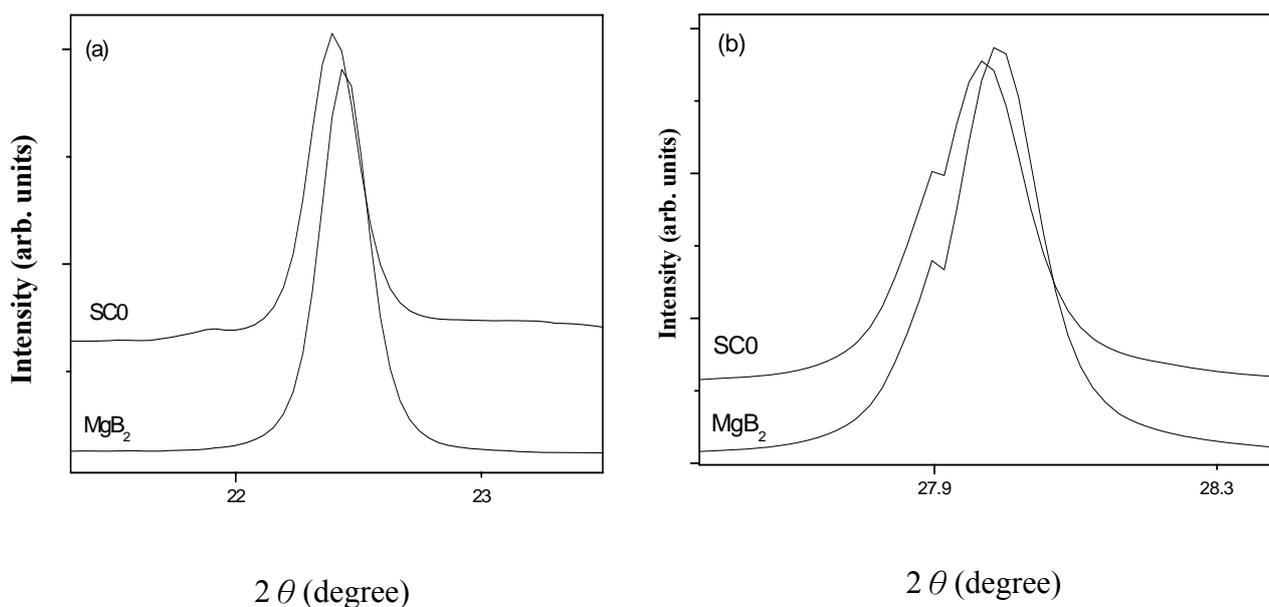


圖 3-1-2 (a)樣品 SC0 在  $\text{MgB}_2$  (100)平面繞射角度的變化  
(b)樣品 SC0 在  $\text{MgB}_2$  (101)平面繞射角度的變化

圖 3-1-3 則是使用不同的封裝容器以及改變  $\text{CaH}_2$  的量後各樣品的 XRD 圖(以師大化學系的 X 光繞射儀測量)，各樣品的  $\text{MgB}_2$  主要

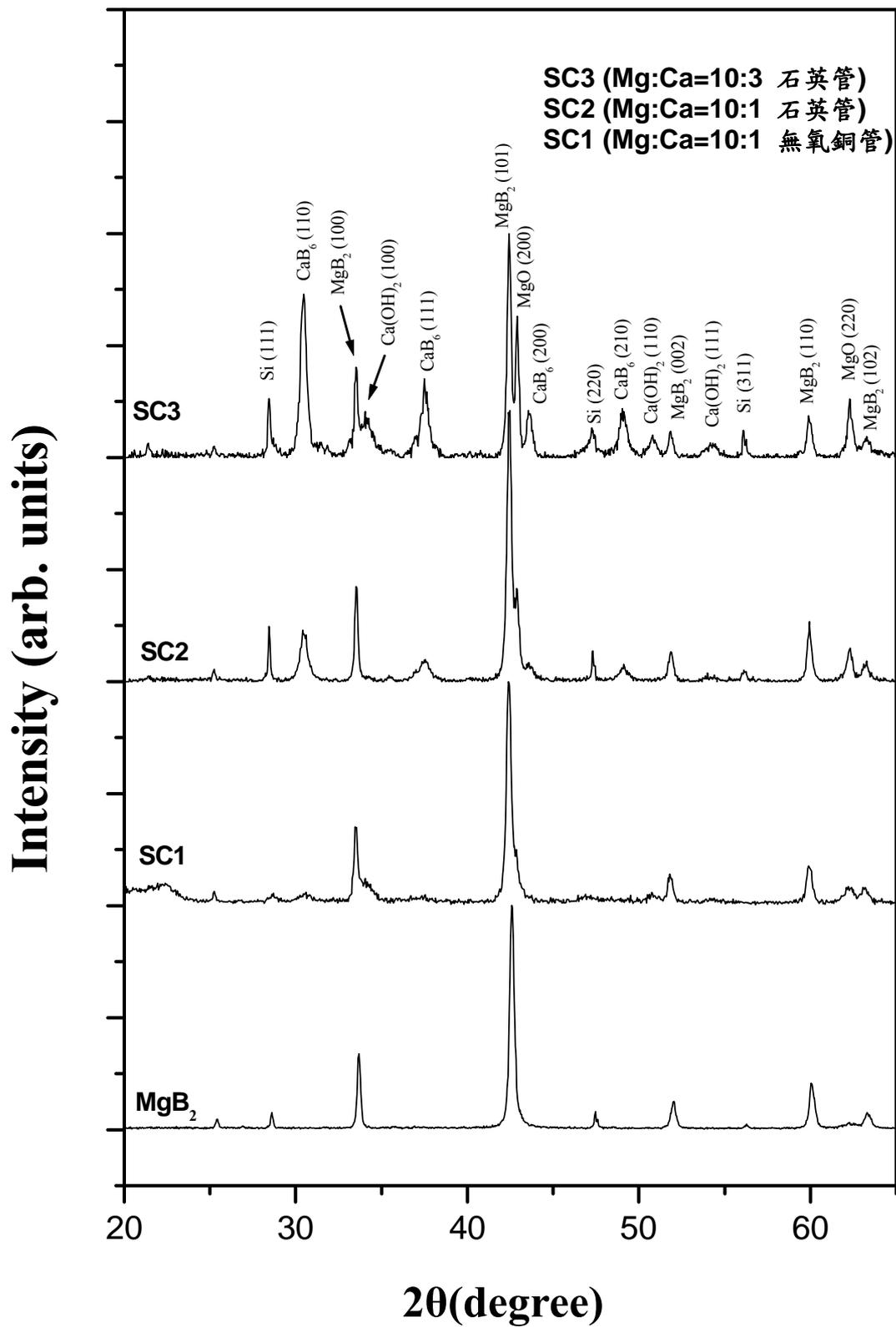


圖 3-1-3 使用不同容器及改變 Ca 比例的 XRD 圖

繞射峰角度在資料讀取間距(step = 0.04°)的範圍內沒有明顯的變化，可見在此實驗誤差下 Ca 並未取代 Mg 的位置。除此之外，我們也發現樣品出現了許多 CaB<sub>6</sub> 的繞射峰，且峰值的大小有隨著加入的 CaH<sub>2</sub> 量增加而變大的趨勢，而在別人以高溫高壓方式來摻雜 MgB<sub>2</sub> 的論文中<sup>[5]</sup>，摻雜 Ca 的部分也一樣生成了 CaB<sub>6</sub> 的雜相，這代表了 Ca 在燒結過程中比較傾向於與 MgB<sub>2</sub> 中的 B 原子合成 CaB<sub>6</sub>，而不是將 Mg 原子取代出來。從圖中也可以發現有一些 Ca(OH)<sub>2</sub> 和 MgO 的繞射峰，說明了樣品的封裝過程中並沒有有效的隔絕氧氣。

假設 Mg<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>B<sub>2</sub> 的結構符合 Vegard's Law<sup>[14]</sup>而有以下的關係式： $d_{Mg_{1-x}Ca_xB_2} = (1-x)d_{MgB_2} + xd_{CaB_2}$  (其中 d 為晶格平面間距)，且假想的 CaB<sub>2</sub> 晶格常數為 a = 3.205 Å，c = 3.974 Å<sup>[15]</sup>，則可以概略估計樣品 SC0 大約只有 1 % 的 Mg 原子被 Ca 原子所取代，可見要以直接燒結 CaH<sub>2</sub> 與 MgB<sub>2</sub> 的混和粉末的製程來使 Ca 取代 MgB<sub>2</sub> 中的 Mg 是很困難的。

### 3-1-2 $Mg_{1-x}Ta_xB_2$ 樣品的 X 光粉末繞射分析

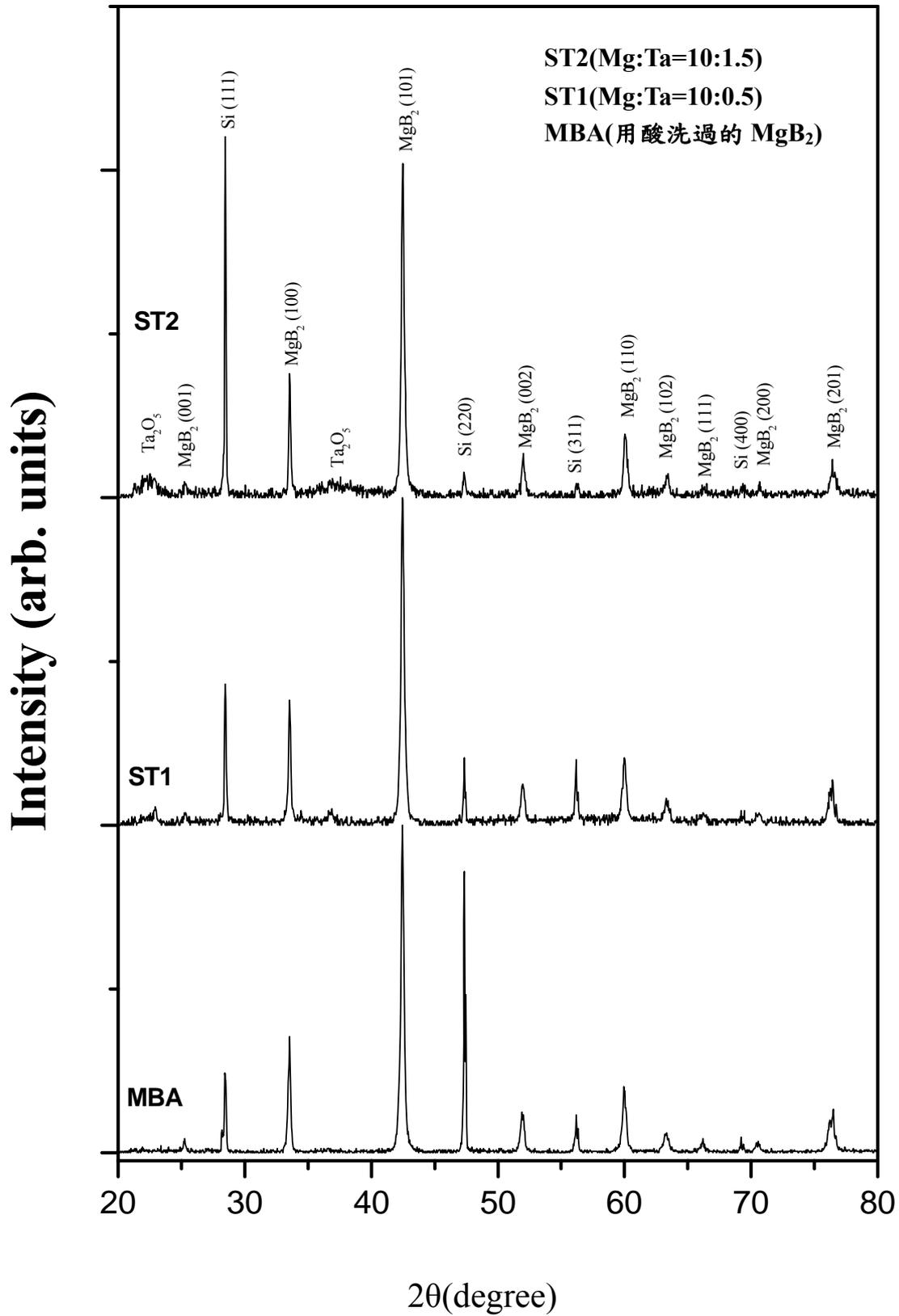


圖 3-1-4 摻雜 Ta 樣品的 XRD 圖

圖 3-1-4 是摻雜不同比例 Ta 樣品的 XRD 圖。由圖中可以發現樣品在經過燒結後並沒有產生太多的雜相，只有少量的  $Ta_2O_5$  的雜相生成，除此之外也不像摻雜 Ca 的樣品一樣有 MgO 的產生，可見封裝樣品的裝置發揮了隔絕氧氣的功效。

$TaB_2$  的晶格常數為  $a = 3.098 \text{ \AA}$ ， $c = 3.226 \text{ \AA}$ <sup>[16]</sup>，而  $MgB_2$  的  $a = 3.086 \text{ \AA}$ ， $c = 3.521 \text{ \AA}$ ，利用 Vegard's Law 的計算，可以發現若  $Mg_{1-x}Ta_xB_2$  的摻雜比例為  $x = 0.5$ 、 $0.15$ ，在(101)與(002)平面的繞射角度應該會變大，而實驗結果也與預期相同，由圖 3-1-5、3-1-6 可以發現隨著所加入  $TaB_2$  量的增加，樣品的在(101)與(002)平面的繞射角度也跟著變大。同樣用最小平方法計算出的各樣品晶格常數，並以 X 光繞射儀的資料讀取間距(step =  $0.04^\circ$ )來估計誤差，結果如表 3-1-1

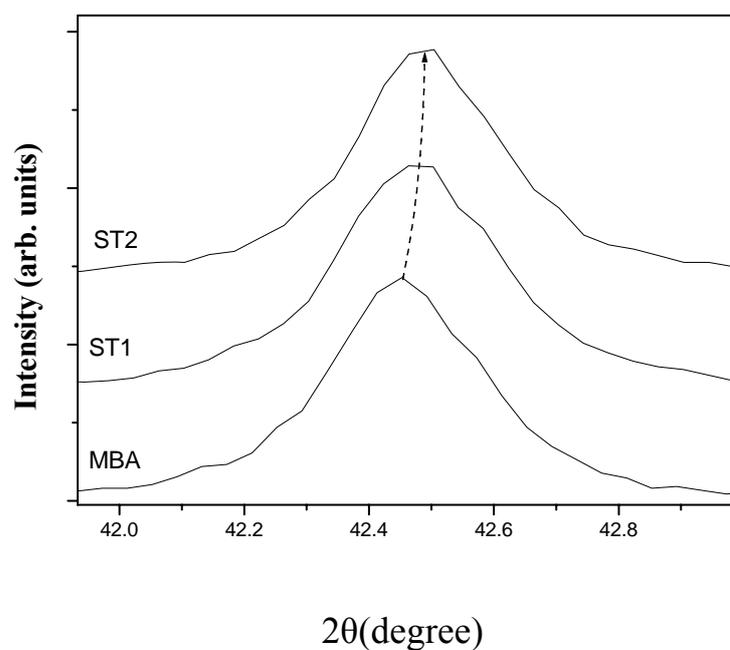


圖 3-1-5 摻雜 Ta 的  $MgB_2$  在(101)平面繞射角的偏移

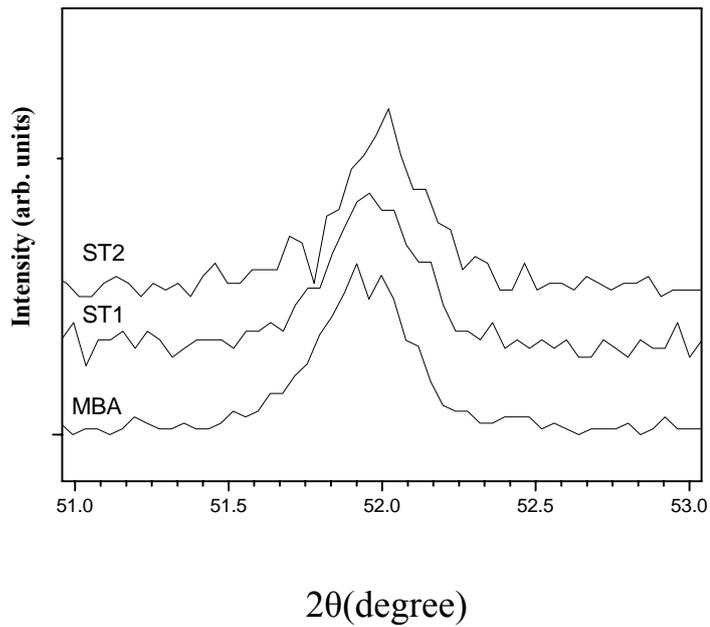


圖 3-1-6 摻雜 Ta 的  $MgB_2$  在(002)平面繞射角的偏移

所示，可發現 c 軸隨著加入  $TaCl_5$  量的增加而變小。而由得到的晶格常數，並利用 Vegard's Law 可得到 Ta 取代 Mg 的量，列於表 3-1-2 的「實際成分」欄中

表 3-1-1 摻雜 Ta 樣品的晶格常數變化

樣品名稱	a (Å)	c (Å)
MBA	3.084(1)	3.520(2)
ST1(Mg:Ta=10:0.5)	3.084(2)	3.518(2)
ST2(Mg:Ta=10:1.5)	3.084(2)	3.517(2)

表 3-1-2

樣品名稱	若完全取代時的成分	實際成分
ST1	$Mg_{0.95}Ta_{0.05}B_2$	$Mg_{0.984}Ta_{0.016}B_2$
ST2	$Mg_{0.85}Ta_{0.15}B_2$	$Mg_{0.974}Ta_{0.026}B_2$

由 XRD 的分析可以發現，固態交換反應(Solid State Metathesis Reaction)確實可以用在  $\text{MgB}_2$  的摻雜上，不過與加入的  $\text{TaCl}_5$  量相比(如表 3-1-2)，在目前實驗流程下 Ta 成功取代 Mg 原子的比例比預期的少了許多。

## 3-2 臨界溫度分析

### 3-2-1 $\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{B}_2$ 樣品的臨界溫度分析

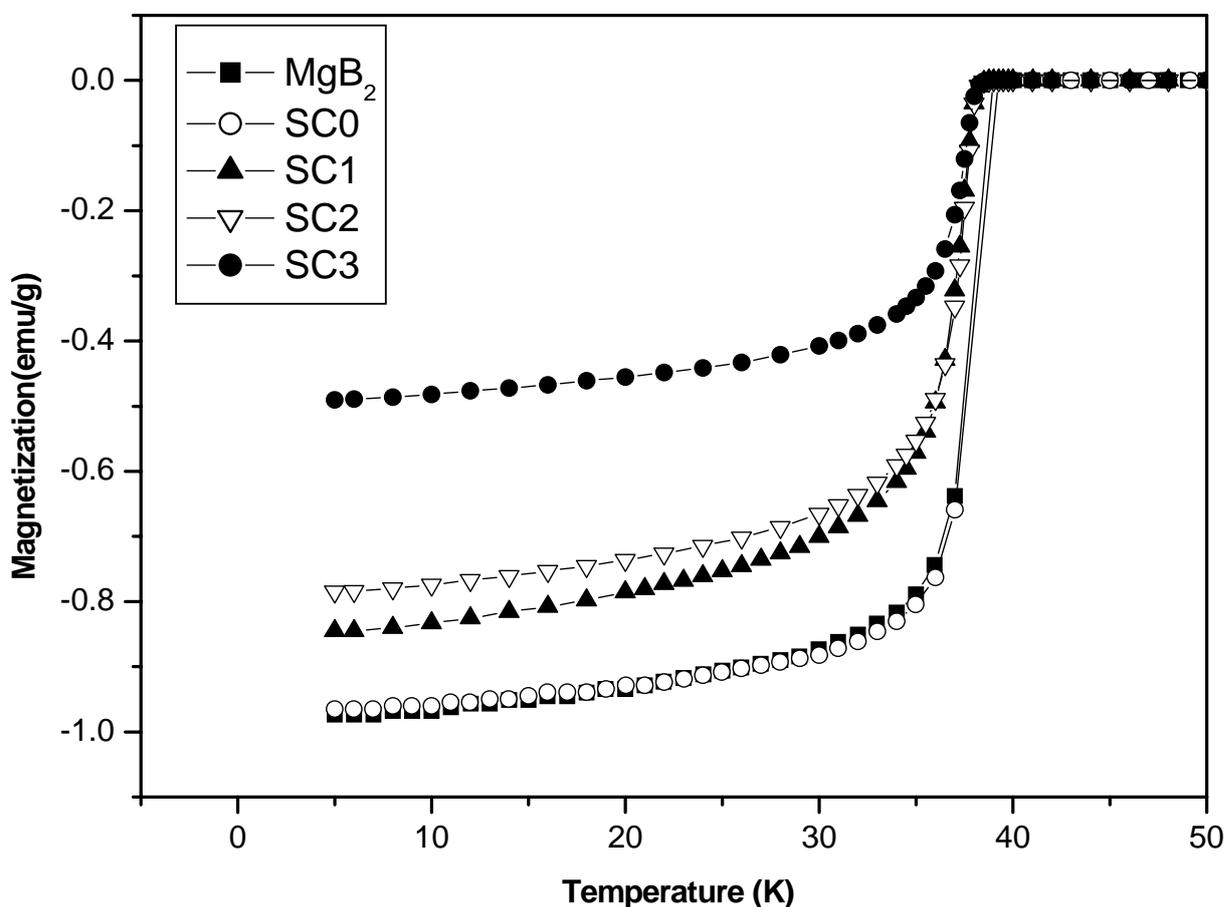


圖 3-2-1 摻雜 Ca 的各樣品的磁化強度-溫度關係圖

圖 3-2-1 是在  $\text{MgB}_2$  中摻雜 Ca 後的各樣品在零磁冷卻下的磁化強度-溫度關係圖。由圖中可以發現，樣品 SC1、SC2、SC3 的超導臨界溫度與  $\text{MgB}_2$  相比都有些微的下降，而且磁化強度下降的深度也隨著摻雜量的增加而減少，原因可能來自於這些樣品的 Ca 並沒有取代 Mg 的位置，而且還產生了很多  $\text{CaB}_6$  和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  雜相，雜相的增加

使得樣品中的  $\text{MgB}_2$  比例相對減少，樣品的超導性也變差。若比較有少量 Mg 被 Ca 所取代的樣品 SC0 以及  $\text{MgB}_2$  (commercial powder)，則發現 SC0 的超導臨界溫度在溫度量測的間隔下並沒有明顯的變化。

### 3-2-2 $\text{Mg}_{1-x}\text{Ta}_x\text{B}_2$ 樣品的臨界溫度分析

圖 3-2-2 是摻雜 Ta 的樣品在零磁冷卻下的磁化強度-溫度關係圖。圖中顯示各樣品的臨界溫度並沒有什麼變化，只是有摻雜 Ta 的樣品 ST1、ST2 磁化強度下降的深度變小了，原因可能是因樣品在燒結過後所生成的  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  和  $\text{B}_2\text{O}_3$  雜質（由 X 光近緣吸收光譜的分析所得到的結果）使得  $\text{MgB}_2$  的純度降低所造成的。

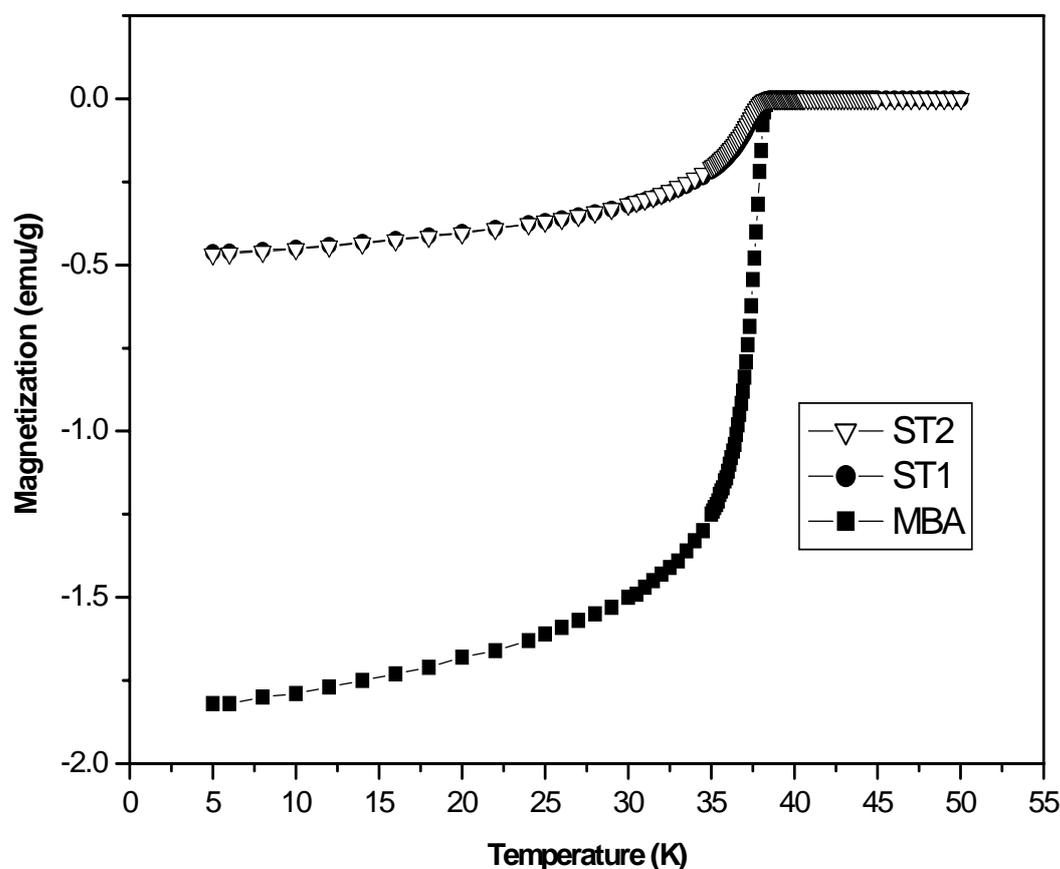


圖 3-2-2 摻雜 Ta 樣品的磁化強度-溫度關係圖

### 3-3 X 光近緣吸收光譜分析

#### 3-3-1 $Mg_{1-x}Ca_xB_2$ 樣品的 X 光近緣吸收光譜分析

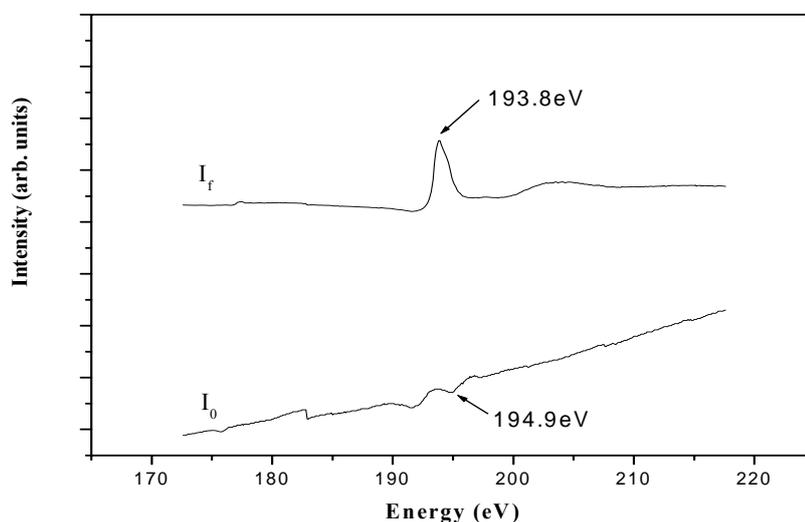


圖 3-3-1 MCP 偵測器於硼的 K-edge 能量的校正

若我們將標準樣品  $B_2O_3$  (CERAC, 99.9%) 的硼 K-edge 近緣吸收光譜的  $I_f$  及  $I_0$  對入射能量作圖(如圖 3-3-1)，會發現  $B_2O_3$  的  $I_f$  有一很強的吸收峰，而根據文獻得知此能峰的位置應該在 193.8 eV 處，因此我們將能量平移至此能峰與 193.8 eV 對齊，平移後定位出  $I_0$  在 194.9 eV 處有一凹陷，於是用此凹陷來校正所有樣品的入射光能量。除此之外這些硼 K-edge 近緣吸收光譜都有經過歸一化的動作，主要是將各個樣品的吸收譜在能量 220 eV 附近的面積歸一化成相等，這樣的歸一化處理，是假設每一樣品的光子測量是在同一硼數目下的結果。圖 3-3-2 是樣品 SC1 經過能量校正並歸一化後的硼 K-edge 近緣吸收光譜，圖中有 3 個明顯的吸收峰，A 能峰是來自於電子躍遷到  $MgB_2$

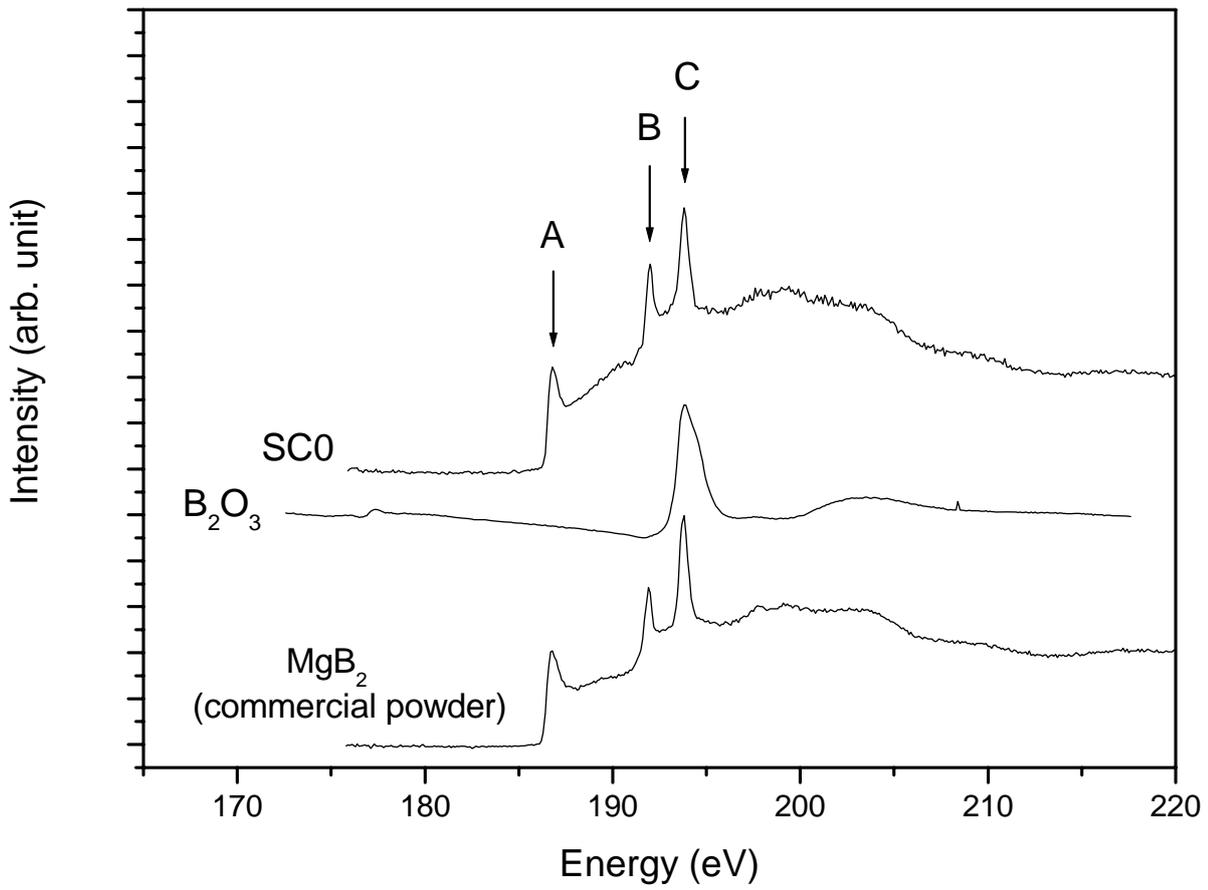


圖 3-3-2 樣品 SC0 之硼 K-edge 近緣吸收光譜

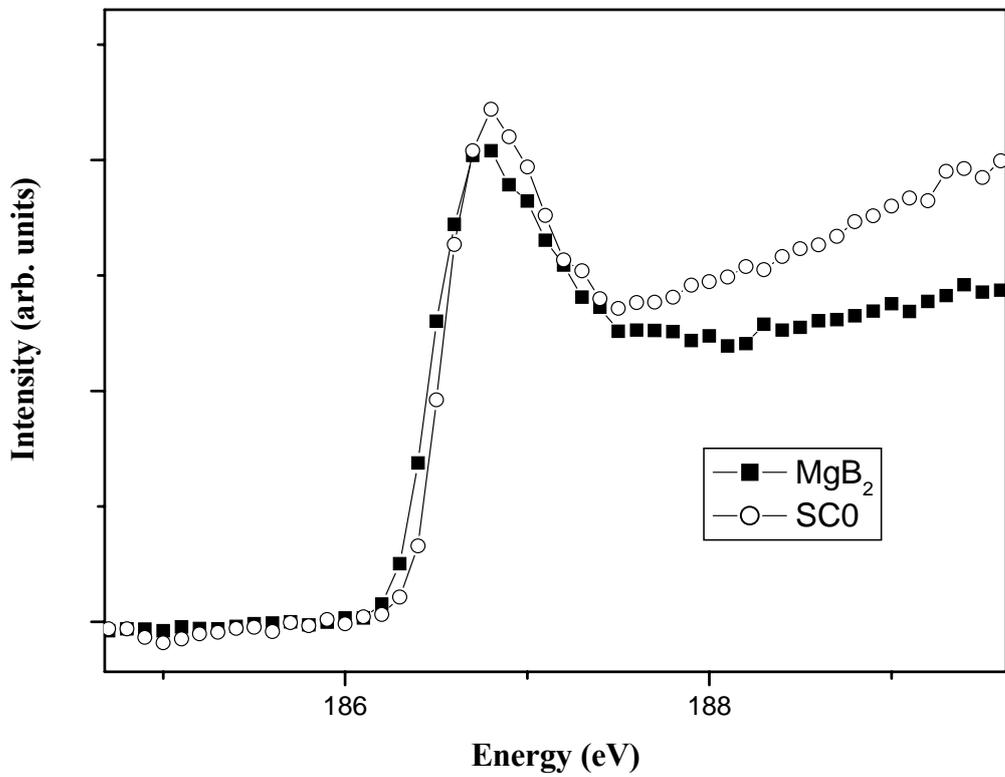


圖 3-3-3 樣品 SC0 在 A 能峰附近的放大圖

費米面上高密度且未填滿的  $B\ 2p_{xy}(\sigma)$ -PDOS (partial density of states) 的貢獻，因此 A 能峰越大，超導性應該越好，而 B 能峰則是來自於彈性共振散射 (resonance in elastic scattering)，C 能峰則是來自於樣品中所含的  $B_2O_3$  的貢獻。由於樣品 SC0 中都有 C 能峰的出現，可見有部分的硼氧化為  $B_2O_3$ 。圖 3-3-3 則是樣品 SC0 在 A 能峰附近的放大圖，由圖中可以發現各樣品 SC0 的 A 能峰與  $MgB_2$  相比變化並不大，這個結果與 SQUID 磁化率分析中所見到結果相同。

圖 3-3-4 則是樣品 SC1、SC2、SC3 的硼 K-edge 近緣吸收光譜，由圖中可以發現各樣品一樣有 C 能峰出現，代表這些樣品中的 B 一

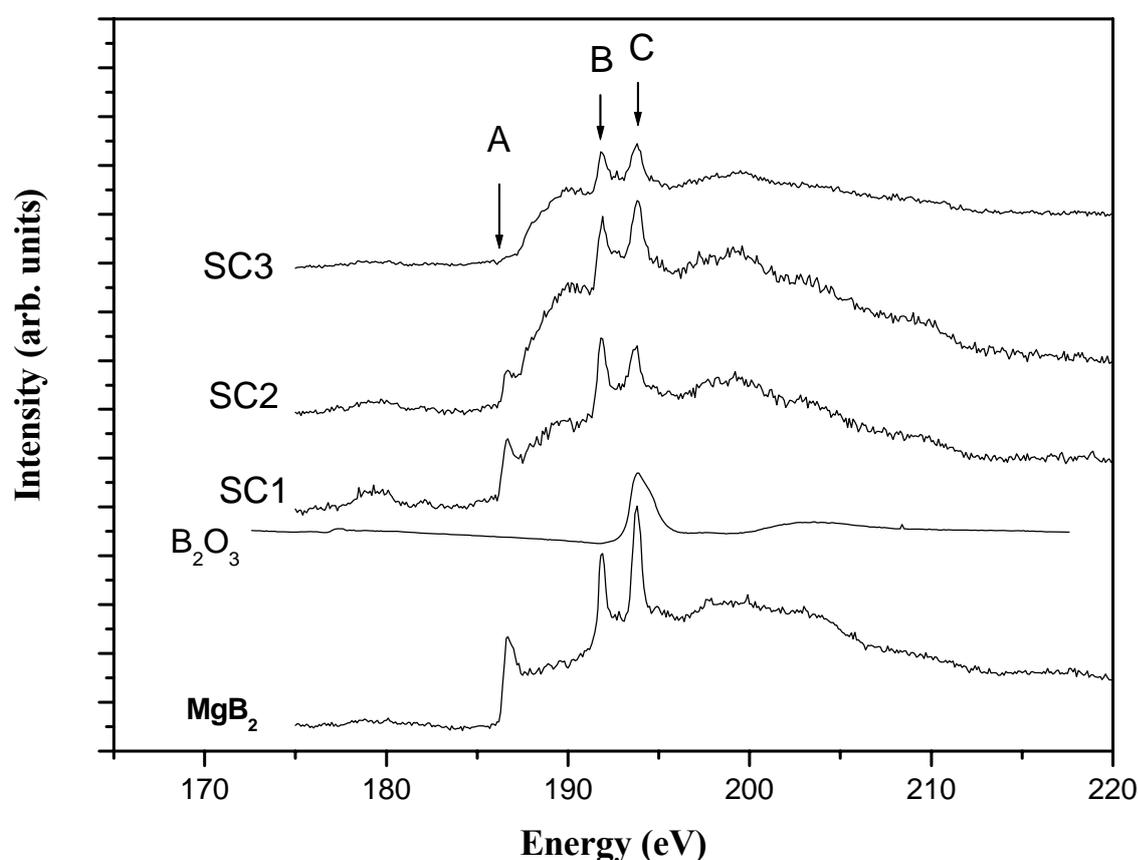


圖 3-3-4 樣品 SC1、SC2、SC3 的硼 K-edge 近緣吸收光譜

樣有氧化的情形。而圖 3-3-5 則是樣品 SC1、SC2、SC3 在 A 能峰附近的放大圖，由圖中可以發現樣品 SC1、SC2、SC3 的 A 能峰有越來越小的趨勢，而這個結果也與 SQUID 磁性分析中這三個樣品的超導性變差的結果相吻合，會有這樣的結果可能是因為這些樣品中所生成的  $\text{CaB}_6$  雜質使得  $\text{MgB}_2$  的純度降低所造成的。

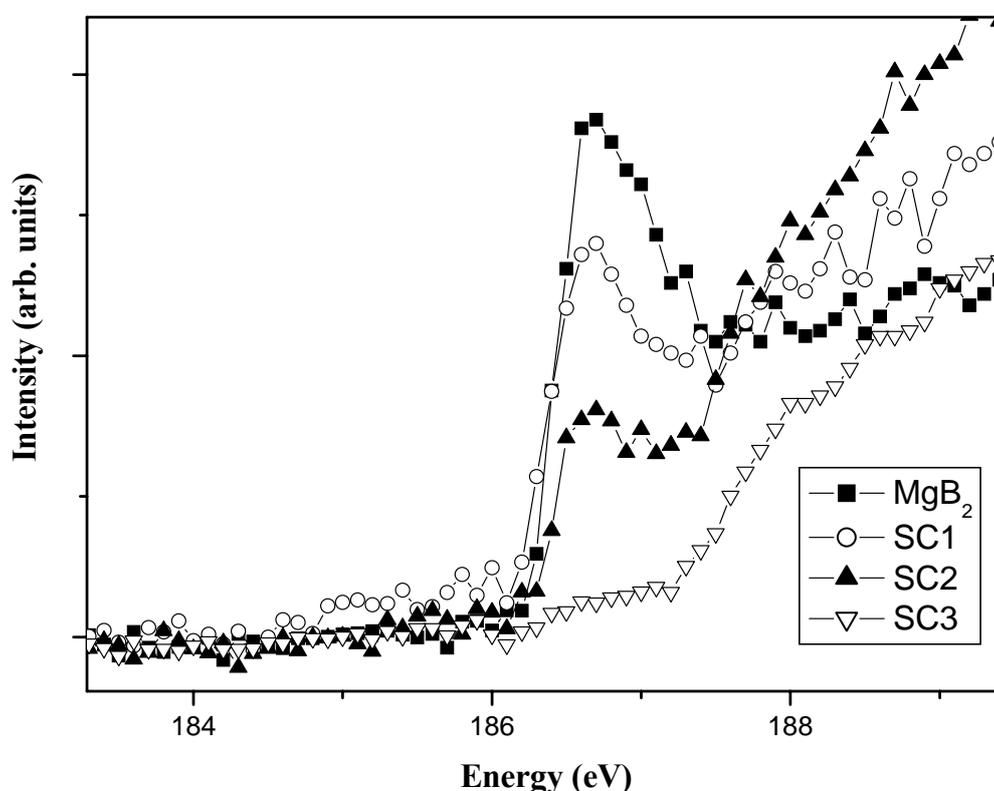


圖 3-3-5 樣品 SC1、SC2、SC3 的硼 K-edge 吸收光譜在 A 能峰附近的放大圖

在氧的 K-edge 近緣吸收光譜的能量校正上我們是利用  $\text{CuO}$  的吸收光譜在 530.1 eV 處有一明顯的吸收峰(如圖 3-3-6)，來標定出入射光強度  $I_0$  在 531.3 eV 處有一明顯的凹陷，並用此凹陷來校正所有樣品的氧 K-edge 近緣吸收光譜的入射光能量。除此之外也將各樣品的

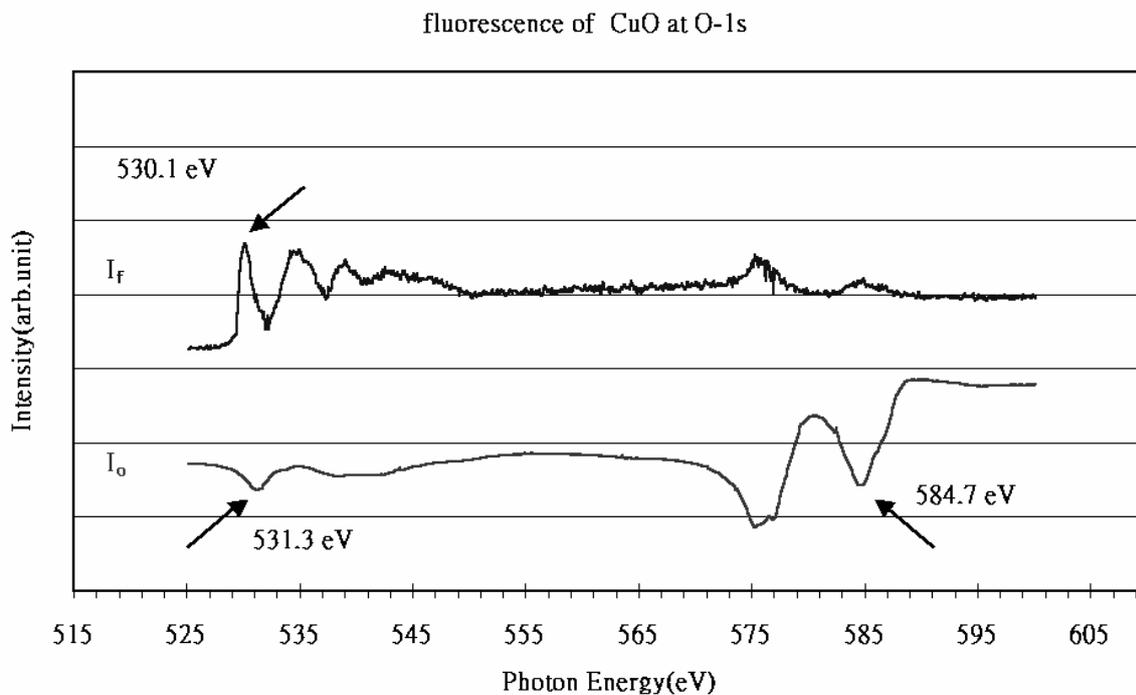


圖 3-3-6 MCP 於氧的 K-edge 能量的校正

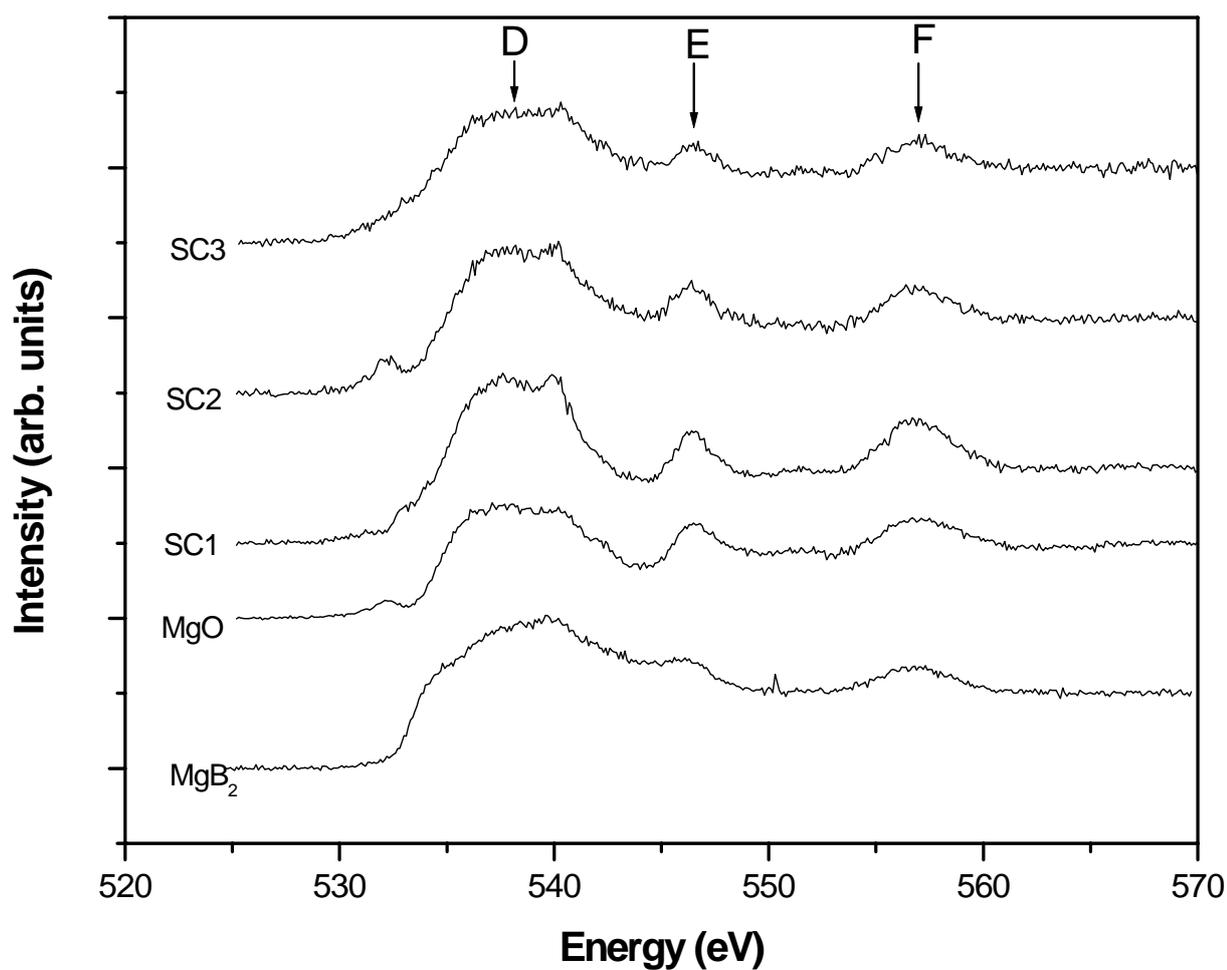


圖 3-3-7 摻雜 Ca 樣品的氧 K-edge 近緣吸收光譜

吸收光譜在 570 eV 附近的面積歸一化成相等，藉此來假設每一樣品的光子測量是在同一氧數目下的結果。圖 3-3-7 則是各樣品的氧的 K-edge 近緣吸收光譜。由各樣品的吸收譜形狀來看，D、E、F 能峰是樣品中的 MgO 所貢獻的，若與 MgB<sub>2</sub> 比較，可以發現各樣品在燒結後氧化的情形都變大了，這與樣品的 XRD 圖中有 MgO 繞射峰的結果相同，也再次說明這樣的製作流程無法有效隔絕空氣中的氧氣。

### 3-3-2 $\text{Mg}_{1-x}\text{Ta}_x\text{B}_2$ 樣品的 X 光近緣吸收光譜分析

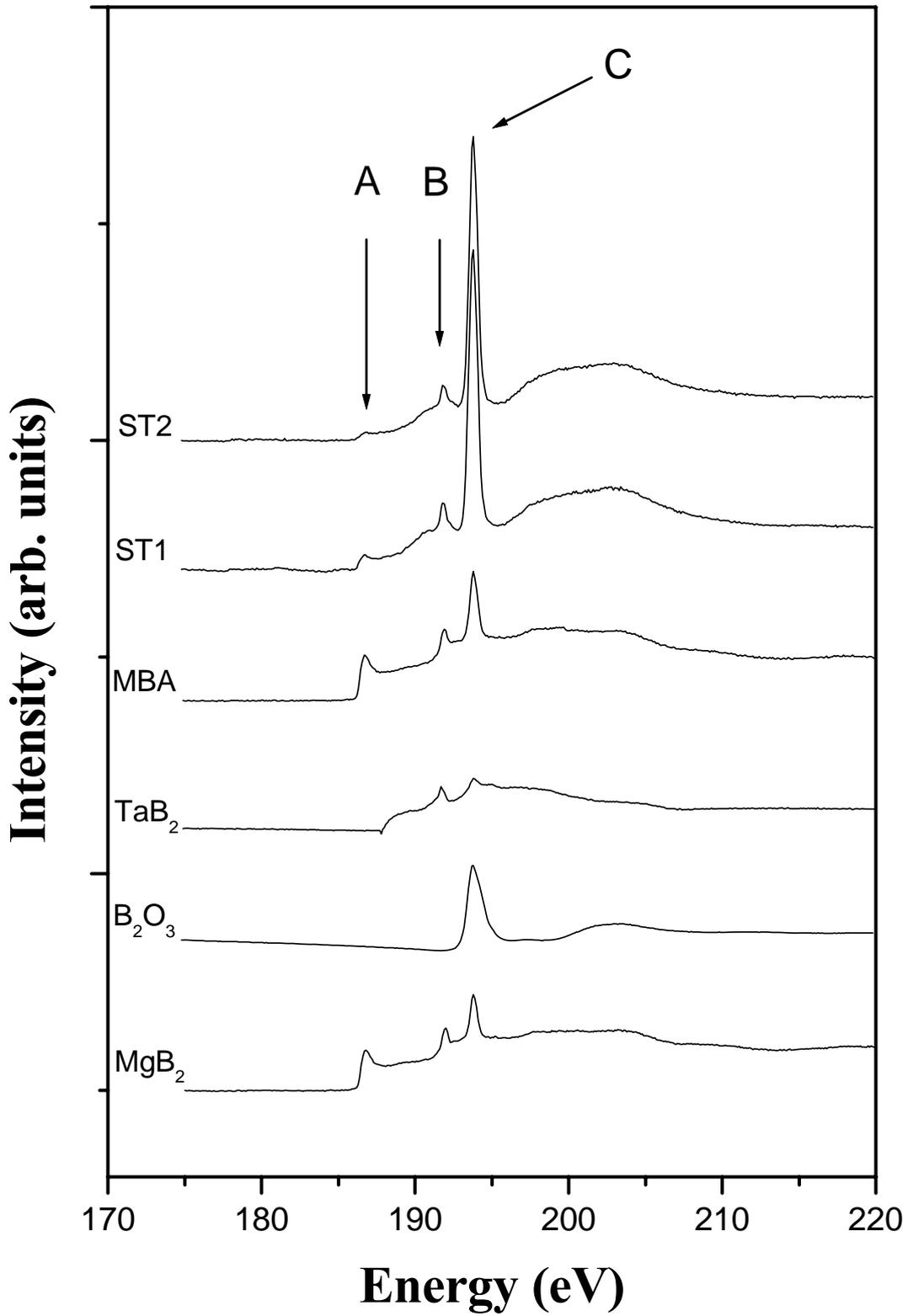


圖 3-3-8 摻雜 Ta 樣品的硼 K-edge 近緣吸收光譜

圖 3-3-8 是在  $\text{MgB}_2$  中摻雜 Ta 的樣品的硼 K-edge 近緣吸收光譜。吸收光譜一樣經過了能量校正以及歸一化。如同之前所討論的，圖中一樣出現了 A、B、C 三個主要的能峰，但  $\text{TaB}_2$  無 A 能峰。圖中可以發現，樣品 ST1、ST2 的 C 能峰在經過燒結後很明顯的變大很多，這個狀況是在摻雜 Ca 時所沒有發生的，造成這個結果的原因可能是樣品在封裝到石英管的過程中，雖然有經過抽真空並灌入高純氫，但是在封裝前的研磨過程則只是在不斷灌入氫氣的真空腔中進行，無法有效地隔絕氧氣，再加上  $\text{TaCl}_5$  與  $\text{MgB}_2$  在研磨時就會有部分反應發生（這點在研磨混合  $\text{CaH}_2$  與  $\text{MgB}_2$  時並不會發生），此時氧氣的參與可

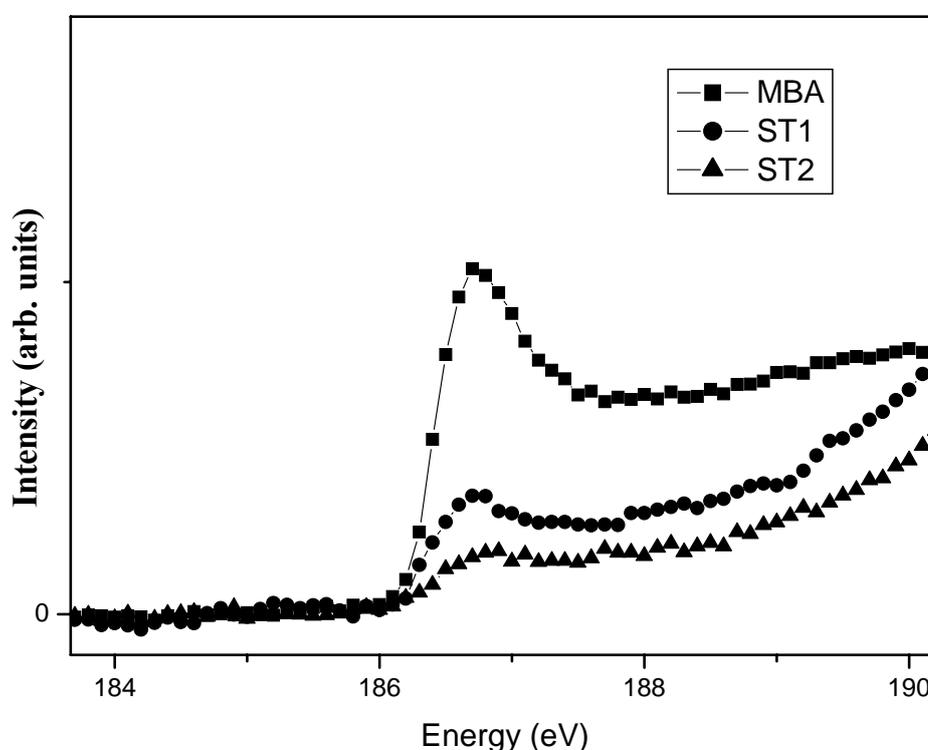


圖 3-3-9 摻雜 Ta 樣品的硼 K-edge 近緣吸收光譜在 A 能峰附近的放大圖

能是導致有  $B_2O_3$  的生成的原因。而摻雜了 Ta 之後，代表躍遷到  $\sigma$  鍵結的 A 能峰也隨著 Ta 摻雜量的增加而變小了（如圖 3-3-9），原因可能是來自於這兩個樣品在燒結後生成了  $B_2O_3$  的雜質，因此吸收光譜在歸一化後， $MgB_2$  對吸收光譜的貢獻相對變小了。為此我們分別算出了歸一化後的  $B_2O_3$ 、MBA、ST1 和 ST2 的 C 能峰面積，並求出各樣品與  $B_2O_3$  C 能峰的面積比例，再將各樣品的吸收光譜乘上這個比例，希望能去除  $B_2O_3$  在歸一化時所造成的影響。圖 3-3-10 是乘上面積比例後各樣品在 A 能峰附近的放大圖，由圖中可以發現樣品 ST1 和 ST2 的 A 能峰在經過調整後變大了，這也代表 A 能峰變小的情形

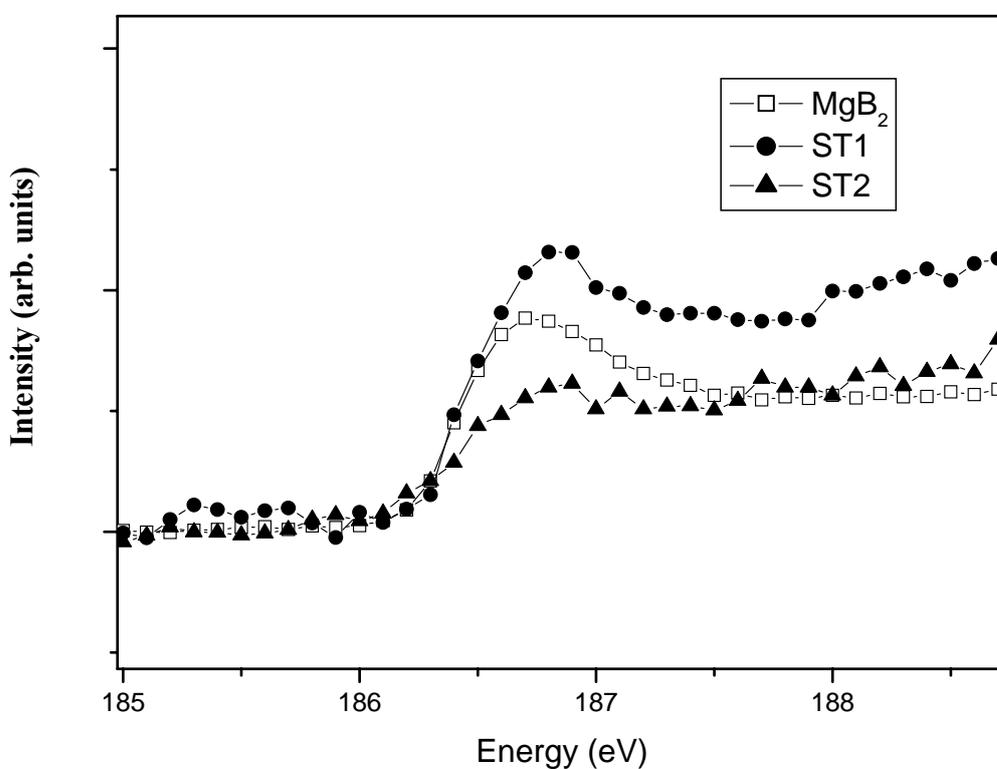


圖 3-3-10 調整過後各樣品在 A 能峰附近的放大圖

確實是因為樣品中  $B_2O_3$  雜質的影響，不過這樣的調整只是粗略的估算，並不能將吸收光譜做精確的校正。

圖 3-3-11 是摻雜 Ta 的樣品經過能量校正及歸一化後的氧的 K-edge 近緣吸收光譜。由 MBA、 $MgB_2$  與 MgO 的吸收譜形狀可以發現，用酸溶液洗過的 MBA 中所含的 MgO 很明顯的變少了，可見用酸溶液清洗  $MgB_2$  確實可以減少  $MgB_2$  表面的氧化程度。而由樣品 ST1、ST2 的吸收譜形狀也可以發現摻雜 Ta 的樣品在燒結過後也沒有太多的 MgO 生成，這點與 XRD 分析的結果相同，表示封裝時所用的真空系統是有效的。

圖 3-3-12 則摻雜 Ta 樣品的鎂 K-edge 近緣吸收光譜，在此能量範圍，由於入射光  $I_0$  為一直線，無特定的吸收峰值或凹陷位置因此鎂的 K-edge 近緣吸收譜能量未做校正，將有些微的誤差。若與 MgO 的鎂 K-edge 近緣吸收光譜做比較，可以發現樣品中 Mg 氧化的情形很小，與氧的 K-edge 近緣吸收光譜所見到的結果相同。

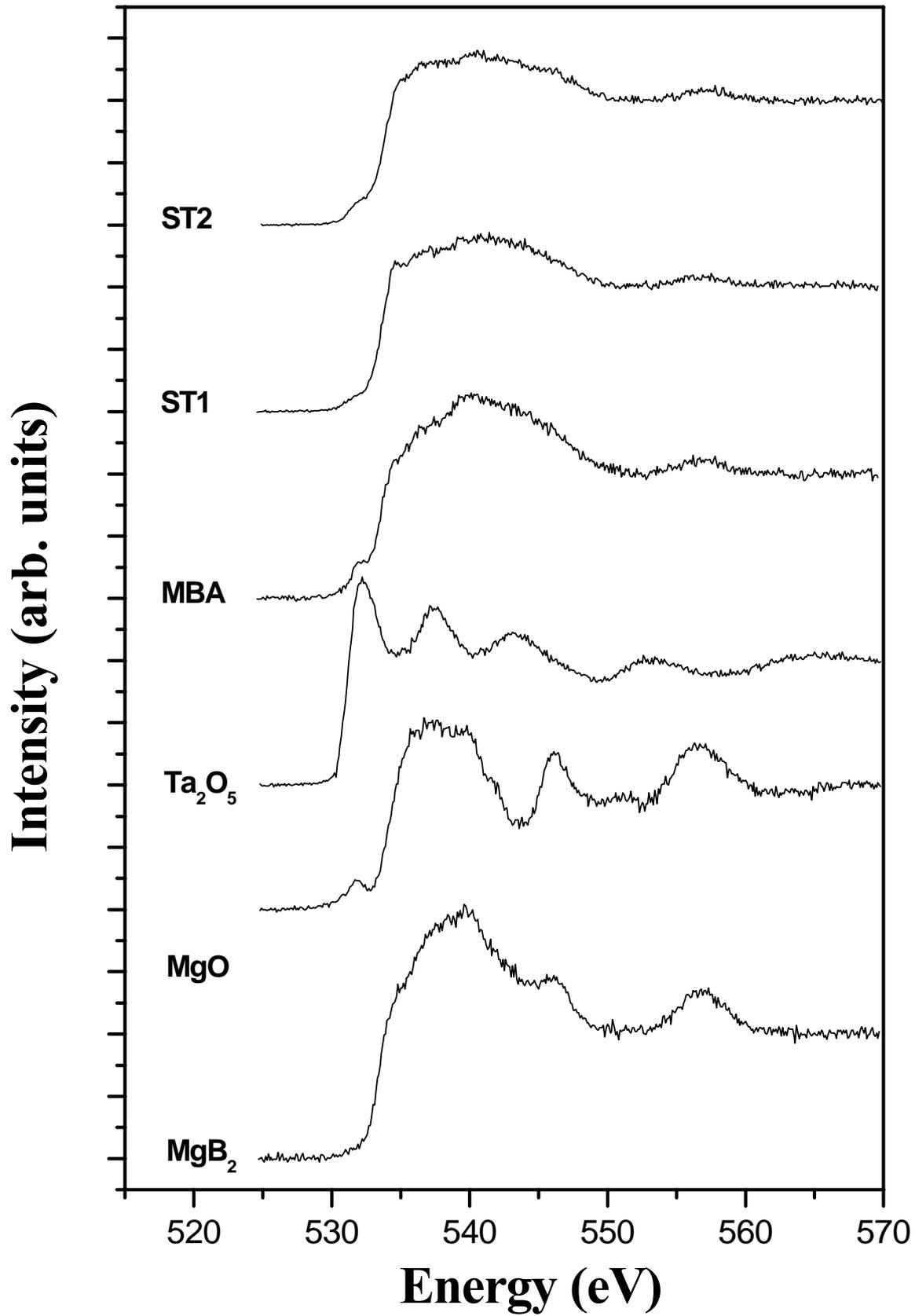


圖 3-3-11 摻雜 Ta 樣品的氧 K-edge 近緣吸收光譜

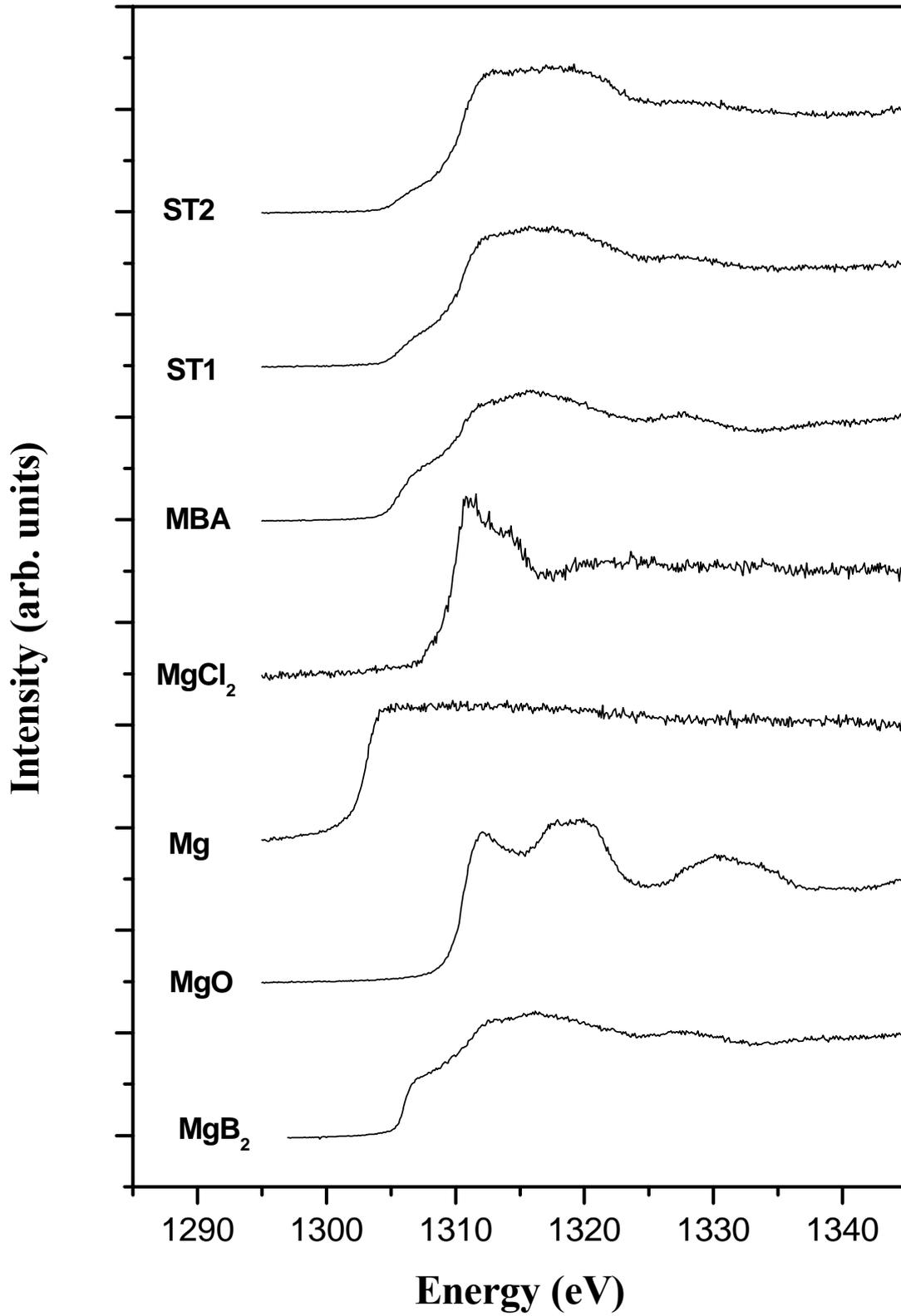


圖 3-3-12 摻雜 Ta 樣品的鎂 K-edge 近緣吸收光譜