

第一章 簡介

1-1 超導體 MgB_2 簡介

2001 年 2 月日本 J. Akimitsu 實驗室發現了 T_c 為 39 K 的新超導體 MgB_2 ^[1]，引起了大家對這個物質熱烈討論的興趣。由於此超導體與以前傳統或高溫銅氧化物類超導體相較而言，具有便宜、且較高的上臨界磁場，以及不需要昂貴的液態氦降溫等優點，因此成為很重要的超導新材料。

MgB_2 (如圖 1-1-1)所示為具有六角形的蜂巢狀晶體結構(hexagonal)，空間對稱群是屬於 $p6/mmm$ ，晶格常數在室溫下為 $a = b = 3.086 \text{ \AA}$ ， $c = 3.524 \text{ \AA}$ ^[1]，大致可分為由 Mg 所構成的鎂層和由 B 所構成的硼層。與一般的超導材料比較， MgB_2 沒有太多的載子密度，只有簡單的 s 和 p 層軌域電子參與形成超導態。在其費米面上的電子組態主要是由硼的 σ 或 π -鍵結所組成^[2]，而 σ -鍵結被侷限在硼層平面上(如圖 1-1-2 a、b)。又因硼層的 σ -鍵結並未完全被填滿，因此

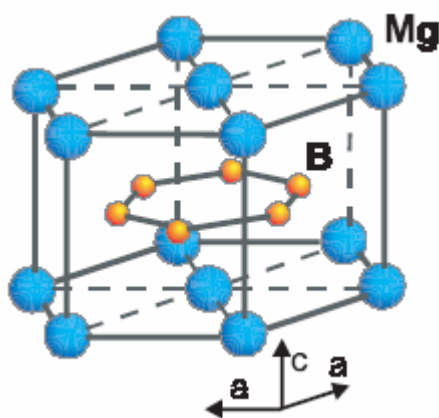


圖 1-1-1 MgB_2 晶體結構

硼層上的電子並非均勻的分佈在平面的硼原子位置上，當硼原子如圖 1-2d 的箭號方向振動時，其中 A 部分的硼-硼鍵結變短，而吸引電子；另一方面 R 部分的硼-硼鍵結變長，而形成對電子的排斥。於是造成 σ -鍵結的電子與硼原子的振動緊緊的耦合在一起。而這種強烈的耦合形成了平均約 6.8 meV 的電子對能隙，此能隙用 Eliashberg 由 BCS 理論延伸出的強耦合理論^[3]計算後所對應的 T_c 為 45 K。另外仍為費米面一部分的 π 鍵結（如圖 1-2 c）形成較弱的電子對，其平均的能隙約 1.8 meV，對應到的 T_c 為 15 K^[2]。其綜合結果就形成所觀測到的 39 K 的超導體臨界溫度。

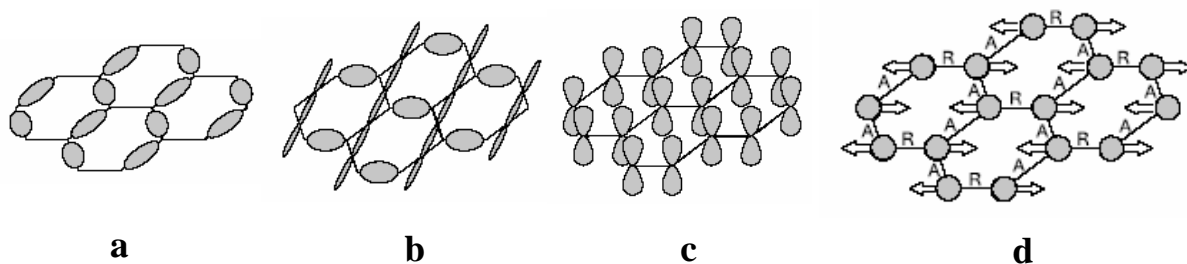


圖 1-1-2 a、b：來自於硼 p_{xy} 軌域的費米面附近之 σ -bonding states。
 c：來自於硼 p_z 軌域的費米面附近之 π -bonding state。
 d：硼原子晃動與費米面附近的 σ -bonding state 強烈耦合。

1-2 實驗動機

目前已經有很多人嘗試著用不同的元素來取代 MgB_2 中的 Mg 原子或 B 原子，目的就是為了改變其電子結構及能態密度(Density of States, DOS)，並研究其對 MgB_2 超導性的影響。而有論文的研究指出 MgB_2 的超導臨界溫度與晶格常數 c 的大小有很大的關係，當 c 軸加長時，會使得 MgB_2 在費米面附近的能態密度增加，同時也提高超導臨界溫度^{[4][17]}。由於 CaB_2 的晶格常數為 $a = 3.205 \text{ \AA}$ ， $c = 3.974 \text{ \AA}$ ^[15]，因此若使用 Ca 來取代 MgB_2 中的 Mg 原子，會使得 MgB_2 的 c 軸變大同時也提升超導臨界溫度。然而要用半徑比 Mg 大的原子來進行摻雜並不容易，也有論文是將 CaH_2 與 Mg 和 B 粉末混合後以高溫高壓的方式嘗試合成 $\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{B}_2$ ，但並沒有成功^[5]。目前摻雜 MgB_2 的研究中最成功的就是用 Al 來取代 Mg，然而 Al 離子半徑比 Mg 原子小，因此在這種作用下， $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ 樣品的臨界溫度會隨著 Al 濃度的增加而降低^[6]。

我們選擇了 Ca 以及 Ta 兩種元素來取代 Mg，試著研究這兩種元素的摻雜對於 MgB_2 超導性的影響。其中 Ca 的摻雜是直接將均勻混合後的 MgB_2 與 CaH_2 粉末在高溫爐中燒結，期望在燒結過程中 Ca 能取代 Mg 原子，進而提高樣品的臨界溫度。而 TaB_2 的晶格常數為 $a = 3.098 \text{ \AA}$ ， $c = 3.226 \text{ \AA}$ ^[16]，因此 Ta 的摻雜會使 MgB_2 的 c 軸縮短而降

低臨界溫度，但是 TaCl_5 能經由固態交換反應(Solid State Metathesis Reaction)^[7]與 MgB_2 發生快速的取代反應，所以希望能將此種化學反應應用在 MgB_2 的摻雜上。

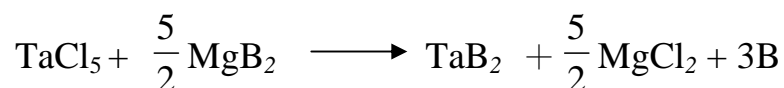
1-3 固態交換反應(Solid State Metathesis Reaction) 簡介

固態交換反應是目前很常被使用來合成許多重要固態化合物的方法，此種反應有以下特色：反應為自發放熱反應、反應迅速、可生成結晶良好的化合物，反應可以發生在固體的金屬鹵化物以及鹼土族的主族化合物（ MgB_2 就是其中一種）之間。這種反應非常容易引發，在反應物選擇適當的情況下（反應放熱足夠），混合研磨時就有可能發生反應，也可以讓反應物與加熱燈絲接觸來引發反應，再利用反應時所放出的熱量來使附近的反應物也發生連鎖反應，而使得整個樣品反應完成。由於反應完成的時間很短（ < 1 秒鐘），因此所形成的晶體顆粒也較小。

在本論文中所使用的是合成過渡金屬硼化物的方法，反應的通式如下：



其中M代表過渡金屬；在上式中n必需大於2，在本論文中摻雜Ta的部分我們選用的反應物是 $TaCl_5$ ，因此反應式如下：



而此反應的反應熱 $\Delta H_{rxn} = -172.9$ kcal，反應發生點的溫度可以到達 1418 °C^[7]。