

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

高壓下過渡金屬氮化物與氧化物化學合成之研究(三)

計畫編號：NSC87-2113-M-009-015

執行期限：86年8月1日至87年7月31日

主持人：陳登銘 執行機構及單位名稱：國立交通大學應用化學系

一、中文摘要

本研究之主旨在於探討以高壓化學合成法，製備一系列過渡金屬氧化物與利用 Ar 離子束濺鍍法合成氮化碳薄膜。

另一方面，本實驗以高溫高壓法，於 985 °C、20 ~ 42 bar 氧壓下，合成 $(R_{1-x}Ca_x)_2Ba_4Cu_7O_{15-\delta}$ (R = Ho, Gd, Eu；簡稱為 R-247) 三系列高溫超導體，並探討 Ca^{2+} 摻入後，對其晶體結構化學、超導臨界溫度 (T_c)、電阻率、磁化率以及氧含量等超導性之影響。

X 光繞射圖譜顯示：隨著 Ca^{2+} 的含量增加，(R,Ca)-247 相超導體趨於不穩定，而逐漸轉變為 $(R,Ca)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 相。(R,Ca)-247 三系列之取代上限(x)分別為：Ho：0.10、Gd：0.07、Eu：0.04。此外， Ca^{2+} 摻入晶格後，由晶格常數推斷， Ca^{2+} 應為 R^{3+} 與 Ba^{2+} 之雙重取代，此尚需經 Rietveld 加以證實。而(R,Ca)-247 系列中，正交扭曲值與氧含量隨 Ca^{2+} 摻入而逐漸減小。此顯示 Ca^{2+} 摻入後，會影響超導體之化學組成並破壞其晶體結構。

磁化率量測方面，超導臨界溫度 T_c 與超導體積百分率呈現隨 Ca^{2+} 摻入，而有逐漸變小的趨勢。各系列樣品之 T_c 變化如下：Ho-247：75.9 K ~ 67.9 K；Gd-247：60.5 K ~ 59.5 K；Eu-247：56.1 K ~ 56.0 K。而隨 Ca^{2+} 之摻加，(R,Ca)-247 電阻率則沒有明顯的變化。

此外，三系列樣品之微結構分析顯示：在低 Ca^{2+} 取代量時，樣品晶粒約為數十微米，並呈現片狀結構；而在高 Ca^{2+} 取代量時，則出現板條狀晶粒，晶粒大小並未改變。

在氮化碳薄膜的合成方面，本研究由

歐傑與紅外光譜、電子繞射與 X 光繞射圖譜顯示：利用能量為 1100 eV 的 Ar 離子束濺鍍法，並以 $C_4N_4H_4$ 小分子靶材，可以成功製成氮化碳薄膜。此靶材分子具有一六圓環結構，與文獻上所敘述的 $\beta-C_3N_4$ 的局部結構十分類似，且靶材中的氮為唯一的氮元素來源。

在室溫所合成薄膜之氮碳比經歐傑光譜分析約為 0.43-0.56 之間；另一方面，其紅外光譜中，尖銳與寬廣的吸收峰分別出現在 1383 cm^{-1} 與 1643 cm^{-1} 兩處，此吸收峰應對應於 C-N 與 C=N stretching 模式，但在 2200 cm^{-1} 之附近，並無對應於的 $C\equiv N$ 鍵結的吸收峰存在，此結果顯示樣品中應有具 extended 結構的無機氮化碳存在。

此外， $\beta-C_3N_4$ 的薄膜樣品 X 光與穿透式電子顯微鏡(TEM)的研究顯示：繞射峰出現在 $d = 3.2\text{ \AA}$ 之處，此數據與 TEM 所測得的(110)繞射環數據相互吻合，然而薄膜樣品似乎仍存在一結構未知的奈米晶相尚待發掘。

關鍵詞：高壓化學合成、 $\beta-C_3N_4$ 、氮化碳薄膜、 $(R_{1-x}Ca_x)_2Ba_4Cu_7O_{15-\delta}$ 、超導臨界溫度、氧含量、磁化率、微結構、紅外光譜、穿透式電子顯微鏡

Abstract

(I) Three series of $(R_{1-x}Ca_x)_2Ba_4Cu_7O_{15-\delta}$ (R-247; R = Ho, Gd, Eu) cuprate superconductors have been synthesized at 985 °C and under 20-42 bar of oxygen pressure. The effect of Ca^{2+} doping on the variation of oxygen content, structural

chemistry, and superconductivity was investigated.

On the other hand, The T_c and superconductor volume fraction of (R, Ca)-247 phases were found to decrease upon Ca^{2+} substitution, as indicated by magnetic susceptibility measurements. The ranges of T_c were found to be 75.9 - 67.9 K, 60.5 - 59.5 K and 56.1 - 56.0 K, for phases with R = Ho, Gd and Eu, respectively. No systematic variation in normal-state resistivity was found for an three series of (R, Ca)-247 phases.

On the other hand, the microstructure analysis indicated that grains appears to be layered platelet shape and in the range of several tenth microns for phases with low Ca^{2+} substitution, respectively. With higher Ca^{2+} substitution the grains are found to be rod shape and no variation in grain size was observed.

(II) As indicated by Auger spectra, TEM, XRD, and IR data, carbon nitride films have been synthesized by argon ion-beam sputtering from a biomolecular compound target, 8-aza-6-aminopurine ($C_4N_6H_4$). The compound has a six-member ring structure similar to that existing in the hypothetical $\beta-C_3N_4$. Except for the target material, no other source of nitrogen was used during the sputtering deposition. It was found that crystalline carbon nitride with high N/C ratios of 0.43-0.56 can be formed at room temperature. The IR spectra of the film exhibit two peaks at 1383 and 1643 cm^{-1} , corresponding to C-N and C=N stretching modes, respectively. No detectable peak at 2200 cm^{-1} (C \equiv N stretching mode) is observed. Both X-ray diffraction and TEM show a very strong broad peak at 3.2 Å, comparable to the d spacing of the (110) orientation in the $\beta-C_3N_4$ structure. Therefore, it was suggested that the film presumably contains a

nanocrystalline phase with a crystal structure needed to be determined in future investigations.

Keywords: High-pressure synthesis, thin film, carbon nitride, cuprates, IR spectra, $(R_{1-x}Ca_x)_2Ba_4Cu_7O_{15-\delta}$ Ca-doping, T_c , microstructure, magnetic susceptibility, oxygen content, TEM, TED

二、緣由與目的

(一) 摻鈣之 $R_2Ba_4Cu_7O_{15-\delta}$ 研究動機簡介

因為 $Y_2Ba_4Cu_7O_{15-\delta}$ (Y-247) 具有四個 $YBa_2Cu_3O_7$ (Y-123) 次晶格，所以 c 軸長達 50.3 Å；氧含量呈不穩定， δ 值範圍為 0.9 ~ -0.3，且 T_c 介於 30 K ~ 95 K 之間，分佈很廣 [1]。最早有關 Y-247 摻鈣之研究，為 Buckley 等人在 1991 年所發表，他們認為 Ca^{2+} 取代 Y 與 Ba 兩個位置 [2]。1993 年，Triscone 等人利用 X 光繞射，研究 Ca^{2+} 取代的問題，他們推測 Ca^{2+} 傾向取代 Ba^{2+} (1) 的位置；之後，由能量分散 X 光分析 (Energy Dispersive X-ray Analysis, EDAX)，Triscone 等人更進一步推論 Ca^{2+} 是取代 Ba^{2+} 的位置 [3]。1994 年，Schwer 等人研究 (Y, Ca)-247 時，推論 Ca^{2+} 為取代 Ba(1) 與 Y^{3+} 的位置 [4]。

但在 1996 年，Seiji 等人根據 $(Y_{1-x}Ca_x)_2Ba_4Cu_7O_{15-\delta}$ 相結構之 Ca^{2+} 取代前後晶格常數的變化，認為 Ca^{2+} 是取代 Y^{3+} 的位置，且當 Ca^{2+} 含量 $x \geq 0.09$ 時，Y-247 並不會生成，而轉變為 Y-123 相 [5]。而在 1998 年，Yang 等人在研究摻鈣之稀土鋇銅 $(R_{1-x}Ca_x)_2Ba_4Cu_7O_{15-\delta}$ (R 為 Dy 與 Sm) 超導體時，亦由晶格常數之變化，推測 Ca^{2+} 應取代 Y^{3+} 與 Ba^{2+} 的位置 [6,7]。

(二) 氮化碳薄膜之合成與特性鑑定

近年來有關具高體模係數與硬度較鑽石為大的材料引起學界極大的興趣，根據 Sung, [8] Liu 與 Cohen 等人 [9] 的預測 $\beta-C_3N_3$ 的存在之後，已引起一股研究的熱潮。根據上述作者的預測 $\beta-C_3N_3$ 應具有化

學鈍性、抗氧化、抗磨損與導熱率佳的特性，氮化碳的製備在文獻上計有：雷射蒸鍍 [10]、直流濺射、微波濺射、離子束沈積 [11]、離子佈植、電漿沈積、化學氣相沈積、有機前驅物熱解等多種方法。許多擇區電子繞射(SAED)研究顯示薄膜乃是由氮化碳小晶粒嵌入非晶型的 matrix 中所構成，此外大多數的氮化碳薄膜之氮含量僅達 20-30 at.% 遠低於 57 at.% 的理論值 [10]。

Diani 等人曾成功地製備出氮碳比為 1.39 的非晶型氮化碳薄膜其中含有熱穩定性差且於 600°C 熱解的 C≡N 物質，此結果排除具 extended 結構的氮化碳物質之存在。[12] 無論氮化碳是否具晶型或是否為體態或薄膜物質，其製備方法的探討與結晶成長機制之研究都是頗具有挑戰性的課題。

三、結果與討論

(一) $(R_{1-x}Ca_x)_2Ba_4Cu_7O_{15-\delta}$ 系列銅氧化物的高壓合成與特性鑑定

1. 由 XRD 圖譜的分析顯示： $(R_{1-x}Ca_x)_2Ba_4Cu_7O_{15-\delta}$ (R = Ho, Gd, Eu) 三系列樣品鈣之取代上限分別在 $x \leq 0.10, 0.07$ 與 0.04 。當鈣摻加量超過取代上限時，(R, Ca)-247 或 R-247 相便不再穩定，並且開始轉變為 (R, Ca)-123 或 R-123 相。

2. 晶格常數的分析推測：在取代上限前， Ca^{2+} 取代 R^{3+} 的位置，但當超越取代上限後，則為取代 Ba^{2+} 位置，亦或是 R^{3+} 與 Ba^{2+} 之雙重取代。而在 (R, Ca)-247 系列樣品中，正交扭曲值隨 Ca^{2+} 摻加量遞增，有下降的趨勢。

3. 磁化率量測顯示：未達取代上限之前，Ho 系列隨 Ca^{2+} 取代量的增加，Meissner 效應有遞減之趨勢，但在 Gd 系列則無規律性。而在取代上限之後，Ho 系列樣品因為 R-123 相形成，臨界溫度與 Meissner 超導體積百分率又再度的提昇，而 Gd 系列則隨鈣取代量增加遞減。另外，在 (Eu, Ca)-247 系列樣品中，Meissner 效應則隨鈣取代量增加，呈現無規律性之變

化，且超導體積百分率都不高。

4. (R, Ca)-247 三系列超導相中，在未達取代上限之前，超導臨界溫度 ($T_{c,zo}$ 與 $T_{c,max}$) 隨 Ca^{2+} 摻入量的增加，而呈現逐漸變小的趨勢；但當取代量超越上限之後，則沒有一定的變化。

5. (R, Ca)-247 結構中，隨著 Ca^{2+} 摻入量的增加，三系列超導體之氧含量都有逐漸減小的現象。在 Ho, Gd 與 Eu 三系列摻鈣的 R-247 中，氧含量分佈範圍分別為：14.744 ~ 14.442, 15.108 ~ 14.573 與 14.640 ~ 14.332。

6. $(R_{1-x}Ca_x)_2Ba_4Cu_7O_{15-\delta}$ 相晶格中鈣離子之摻加，造成正交扭曲值 (orthorhombicity) 與氧含量兩者皆減小。此顯示對 R-247 相超導體，鈣的摻入會破壞其超導結構，超導性因而受到抑制。

7. SEM 微結構分析顯示：超導晶粒為由 step growth 方式成長而形成的層狀結構，而非超導相則為不規則條狀；且隨鈣取代量增大，晶粒大小並無明顯之改變。

(二) 氮化碳薄膜之合成與特性鑑定

1. 歐傑電子光譜顯示：以 1000eV 能量的 Ar 離子束濺鍍所製得樣品中僅有氮與碳兩種成分，而樣品中氮碳比值經校正之後為 0.5。我們曾發現樣品中氮碳比值對濺鍍離子束之能量具有依存性。

2. 穿透式紅外光譜顯示尖銳與寬廣的吸收峰分別出現在 1383 cm^{-1} 與 1643 cm^{-1} 兩處，此應對應於 C-N 與 C=N stretching 模式，但在 2200 cm^{-1} 之附近，並無對應於的 C≡N 鍵結的吸收峰存在，此結果顯示樣品中應有 extended 無機氮化碳固體存在。而出現在 2870 cm^{-1} 與 $3400\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ 兩處吸收峰，我們認為應來自於樣品中 C-H 與 N-H 鍵結此結果顯示：樣品中應有氫元素存在。

3. 電子繞射 (TED) pattern 為一由一系列位於七繞射環不連續的點狀繞射點所組成的圖譜，此數據顯示：氮化碳薄膜樣品所對應之 d-spacing 值為：5.57, 3.19, 2.61, 2.07,

1.81, 1.60, 1.28Å。此結果與 X 光繞射圖譜最強繞射峰(110) 出現在 $d = 3.20 \text{ \AA}$ 一致。

4. 由質譜研究顯示由 75eV Ar 離子束濺鍍所製得氮化碳薄膜樣品，經裂解所形成的離子團中包含： $C_5N_5H_5^+$ (m/z 135)與介穩定態離子團 $C_5N_4H_3^+$ (m/z 119), $C_4N_4H_4^+$ (m/z 108), $C_4N_3H_2^+$ (m/z 92), $C_3N_3H_3^+$ (m/z 81), $C_2N_3H_4^+$ (m/z 70), $C_3N_2H_2^+$ (m/z 66), $C_2N_2H^+$ (m/z 53), $CN_2H_3^+$ (m/z 43), C_2NH^+ (m/z 39), m 與 CNH_2^+ (m/z 28), 等此外 $m/z = 136$ 之訊號係來自於同位數效應。

5. 為探討氮化碳薄膜的鍵結狀態，本研究測得的拉曼光譜顯示：位於 1360 與 1575 cm^{-1} 之吸收峰(D 與 G bands) 應源自於氮化碳薄膜樣品中非晶型的。[13]

四、計畫成果自評

本研究探討了(一)高壓下過渡金屬氧化物的製備與特性鑑定，(二)以 Ar 離子束濺射法製備氮化碳薄膜。前者是以高壓法合成 $(R_{1-x}Ca_x)_2Ba_4Cu_7O_{15-\delta}$ ($R = Ho, Gd, Eu$) 氧化物，並探討了鈣離子的取代對 $R_2Ba_4Cu_7O_{15-\delta}$ 結構與超導性的影響，文獻上並無相關的研究發表，本研究雖有初步結果，此研究主題但仍值得後續深入探討。後者則有別於文獻上常用的方法，本研究使用了含氮碳氮化合物的小分子為靶材，再配合離子束濺射法製成 $\beta-C_3N_4$ 薄膜，此部份研究具有開創性。在金屬氮化物方面成果較少，僅先後合成了 $CoMoN_3$ 、 $NiMoN_3$ 、 $CoWN_3$ 與 $NiWN_3$ 等氮化物，已於國科會 85、86 兩年度報告中詳述。

五、及參考文獻

1. Y. Genoud, T. Graf, G. Triscone, A. Junod, and J. Muller, *Physica C* 192, 137 (1992).
25. R. J. Cava, b. Batlogg, C. H. Chen, E. A. Rietman, S. M. Zahurak, and D. werder, *Phys. Rev. B* 36, 5719 (1987).
2. R. G. Buckley, D. M. Pooke, J. L. Tallon, M. R. Presland, N. E. Flower, M. P. Staines, H. L. Johnson, M. Meylan, G. V. M.

Williams, and M. Bowden, *Physica C* 174, 383 (1991).

3. G. Triscone, M. Francois, J. Y. Genoud, T. Graf, A. Junod, C. Opagiste, and J. Muller, *J. Alloys and Compounds* 196, 235 (1993).

4. H. Schwer, E. Kaldis, and J. Karpinski, *J. Solid State Chem.* 111, 96 (1994).

5. N. Seiji, S. Adachi, K. Matsuura, K. Kubo, and H. Yamauchi, (unpublished).

6. T. M. Chen, S. L. Yarnng, and J. P. Lin, *Chinese Journal of Physics* 36, 371 (1998).

7. 顏紹凌, 國立交通大學應用化學研究所碩士論文 (1997)。

8. C. M. Sung and M. Sung *Mater. Chem. Phys.* 43, 1(1996).

9. A. Y. Liu and M. L. Cohen, *Science* 245, 841 (1989).

10. C. Niu, Y. Z. Lu, and C. M. Lieber, *Science* 261, 334 (1993).

11. K. J. Boyd, D. Marton, S. S. Todorov, A. H. Al-Bayati, J. Kulik, R. A. Zuhr, J. W. Rabalais, *J. Vac. Sci. Technol. A* 13, 2110 (1995).

12. M. Diani, A. Mansour, L. Kubler, J. L. Bischoff, D. Bolmont, *Diamond. Relat. Mater.* 5, 514 (1996).

13. A. Bousetta, M. Lu, A. bensaoula, and A. Schultz, *Appl. Phys. Lett.* 65, 696 (1994).