

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

利用正電子或其他方法為探子研究半導體、催化劑
或其物質構造(3/3)

Study of Semiconductor, Catalyst and Other Structure
by Positron or other as Probe

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫：

計畫編號：NSC 88-2112-M-032-015

執行期間：88年08月01日至89年10月31日

計畫主持人：鄭伯昆 (私立淡江大學)

共同主持人：陳永芳 (國立台灣大學)

 陳惇二 (私立淡江大學)

 黃惟峰 (University of Louisvill)

處理方式： 可立即對外提供參考

一年後可對外提供參考

二年後可對外提供參考

(必要時，本會得展延發表時限)

執行單位：私立淡江大學物理系

中華民國 90年1月31日

梅思堡光譜的實驗

一、中文摘要：

本文是敘述利用梅思堡(Mössbauer)光譜的觀測法來研究鐵的氧化物， Fe_2O_3 (或 Fe_3O_4) 和銅的氧化物(CuO)的混合物。它們是以幾種不同的銅鐵比例混合燒結或幾個不同的溫度下燒結或者不相同的製做方法製做後的物質。借著它們的電磁微結構之變化以研究這些物質的組成。在這些混合物所製成的樣品觀測的結果，顯出鐵或銅的陽離子有滲入各別的氧化物的可能性，並且在某特定的樣品中出現另一個相的結構。

關鍵詞：三氧化二鐵、氧化銅、磁微結構、光譜

Abstract:

The annealed mixtures of iron-oxide and cupric oxide in various temperatures and compositions were investigate. A sample of mixture shows a new phase formed and the substitution of iron or cupric cations into either of lattices are possible.

Key Word: Iron Oxide, Cupric Oxide, Microstructure, Spectrum.

二、緣由與目的：

起因於高溫超導體在近年來的發展。在含有銅氧化物的高溫超導體中，銅氧層一般認為它在引發超導行為的機制上存有決定性的影響。因此對銅氧層面的電磁結構成為許多人觀注的焦點。就這一方面我們的構想是利用具有磁矩的磁性原子當做感測的因子，如鐵的氧化物中的鐵原子就是一個選擇。用它加入到銅的氧化物中或混合製成合成的物質或製成多層膜。然後觀察它的磁微結構和由此一製做過程所引出的諸多問題。但是這一構想的先導條件必須鐵能滲雜進入氧化銅的晶位內。然而若利用固態反應法是很難將氧化鐵引注進入氧化銅的晶位內【1】。因此我們除了想確定這件事，也想找它的原因和是否可以找出另一種的製做方法以克服這一困難。

相關於磁性物質的細微顆粒的粒子〈其直徑約在左右〉，近年來所做的研究正持續不斷。其中的動機是探討在所謂的順磁的區隔溫度， T_B (Blocking temperature) 和由一物質的組成粒子它顆粒的體積、大小做比較所引出的影響【2】。在這一個 T_B 溫度以上時，由於粒子物質的熱擾動能與其磁矩 (magnetic moment) 具各向異性的能障 (anisotropy energy barrier) 相當，

因此能顯現超順磁性的鬆弛現象，SPM (super paramagnetic relaxation) 【3, 4】。

根據近年來，對微小顆粒質點及物質表面系統的研究，已知被提出的已有許多有趣的結果【5】。在他們的研究報告中【6, 7, 8, 9】說，這種磁性的小顆粒質點物質，在低於 T_g 溫度以下時，其超精細磁場(Hyperfine magnetic fields) 比較大塊晶體形的質點為小。又有對 Fe_2O_3 樣品所做的研究報告【9, 10】說，在一物質的梅思堡光譜的譜線上，其第 2 條及第 5 條吸收峰是由物質表面陽離子 (surface cations) 做非同線自旋的結構所做之貢獻，相對的在第 1 條及第 6 條吸收吸收峰是由塊狀物質體內之內部陽離子 (bulk cations) 所做之貢獻。因此，對小顆粒質點的磁場有許多的解釋和論說。其中一論說是表面效應 (surface effect)【8, 9, 11, 12】，此一論說不僅能解釋小顆粒之粒子的超精細磁場， H_{hf} 比較大塊粒子質點的平均磁場小的原因，並且它能解釋某些樣品在其譜線上的吸收峰發生了不對稱的結果【8, 9, 11, 12, 13】。第二論說由 Mørup 和 Topsøe's 提出的集團簇群磁激 (collective magnetic excitations) 的模型【10】。此一模型敘述由小顆粒之粒子所組成的物質其超精細磁場值較小的原因是顆粒大小的內體效應 (intrinsic size effect)。其中情況，是因磁極化方向和相對於具有最低能量的最容易磁極化方向 (energy minimum corresponding to an easy direction of magnetization) 做浪動 (fluctuation) 的結果【8】。藉著這模型，它曾被用來解釋在樣品的梅氏光譜線上所觀測到的結果。其他另有一論說，提出居禮尼爾溫度 (Curie or Neel's temperature) 將隨著粒子體積的減小而降低作為解釋。【14】

以下我們將分別針對鐵的氧化物(Fe_2O_3 或 Fe_3O_4)與氧化銅(CuO)的混合物依不同的銅、鐵原子數的比例，或同一物質依各不相同的溫度燒結製做成的樣品做梅思堡實驗。取樣品物質之傳統式的吸收能譜和背散式 (back scattered)的轉換電子(converted Auger electrons)之梅思堡能譜，並將它們做比較以分析其結果。

三、樣品的備製：

在這一實驗的所用的樣品是將純度約 99%的氧化鐵粉末 Fe_2O_3 (或 Fe_3O_4) 及純度約 98%的氧化銅粉末依 CuO 照鐵銅原子數比例稱出各別粉末之重量後，在酒精溶液中均勻混合在一起研磨多時並磨細。待酒精蒸發乾後將混合的粉末壓成薄片，然後置入於可設定並控制在各種溫的爐中，在空氣中加熱約 20 個小時，使燒結成一個圓幣型的較小薄片。待圓薄片自然冷卻後再經研磨成極細的粉末。然後，將此燒結後的粉末塗在有框架

的透明膠帶上。而成為實驗用的樣品。但是有的樣品是將混合均勻後的粉末在氧氣流中加熱 16 小時。另有的樣品，是將混合後的粉末放入鎢舟中利用真空蒸鍍法（約 10^{-5} torr）鍍在稱之為的透光膠片製做而成的。

四、本實驗系統的配置及量測的方法：

本實驗使用梅氏攝譜儀（Mossbauer spectrometer）攝取樣品在室溫時的梅氏譜線（Mossbauer spectrum），在系統中採用了勘克萊式的轉能器（transducer of Kankeleit's type）。梅氏攝譜儀的方塊參考圖（block diagram）如（圖一）。本實驗用 Co^{57} 為 γ -射線的輻射源，偵測器是內充有氬氣體的比列放大器（proportional counter）。輻射源發出的 γ -射線部份被吸收體（absorber）共振吸收，其餘的輻射線穿過吸收體，經偵測器的窗口進入傳統的偵測器而測得訊號。除此外，我們也用流氣式的計數偵測器（gas-flowing counter）量取在某幾個樣品中經由伽瑪射線射照射後轉化電子（converted Auger electrons）。所得的光譜，利用分析程式，以二個齊曼分裂或再加上一個電四極分裂做它的最小平方的配適（least square fitting）。

五、實驗量測的結果和討論：

圖〔一〕，是將 Fe_2O_3 和 CuO 之粉末分別以不同數的鐵、銅之原子比例研磨使均勻混合後置入於高達攝氏 1000°C 的高溫爐中燒結 20(或 16) 個小時後樣品所得的光譜。經與 Fe_2O_3 的光譜比較， $\text{Fe}:\text{Cu}=1:3$ 的光譜六個齊曼的吸收峰變寬，且相對的顯示在材料內 A 與 B 兩晶位的吸收峰相對的增減和分離以及精細磁場的減小。而在通氣燒結製成的樣品， $\text{Fe}:\text{Cu}=1:1$ 的光譜中除了有較寬的六個齊曼的吸收峰外，且在近中央處另有一明顯的電四極的吸收峰出現。整體的研判，它們的精細研場亦隨著銅的比一例的增大而較為縮小。故由此判斷在銅的原子比例增大時，銅原子有可能是被部份的鐵原子所取代，並且可能形成類似銅—鐵的氧化物， CuFe_2O_4 的三價鐵。此一結果與等人所偵測到的結果類似。【1】

圖〔二〕，是用氣流式的比列計數偵測器量測內轉化電子（Converted Auger Electrons）所得到的梅思堡能譜。在圖中經與圖〔一〕比較或分別比較其中的 Fe_2O_3 以及 $\text{Fe}:\text{Cu}=1:1$ ，且燒結溫度為攝氏溫度 1000°C 時的兩個樣品的光譜。其結果除了光譜線的吸收峰的相對位置不變以及上下翻轉 180° 外，光譜線中的第（2，5）吸收峰亦相對的比（1，6）的吸收峰的深度減小。這一現象我們可以用表面效應來解釋【9, 10】。我們判斷因轉

化電子的偵測，對於 14.4Kev 的伽瑪射源能量來說大多是淺部的，在材料結構內部的表面附近約為 100\AA 。而在表面的原子結合較弱，在燒結後的樣品 Fe:Cu=1:1 的光譜中亦有顯示出其吸收峰相對的變寬。

另外在圖〔三〕中，是分別將 Fe_2O_3 的粉末或再混合 CuO 粉末，且以約二比一的比例均勻混合後置於鎢金屬舟中。利用真空蒸鍍的方法，在通上電流後使粉末一起加熱並使蒸發致附著在稱之為 Kapton 的膠質的軟片上。在 Fe_2O_3 的光譜線中，可查覺到電四極的吸收峰。以及或有的但是魚不明顯的齊曼分裂。但是，在對將 Fe_2O_3 與 CuO 混合後蒸鍍的樣品，其光譜卻大約能看出除了有電四極的吸收峰外，仍然有齊曼的六個吸收峰重疊在一起。這是機遇性的分佈，不同於用燒結而成的塊材【1, 15】。因齊曼分裂較小吸收峰較寬，因此不能排除有其他型式相 (phase) 的發生。故若用蒸鍍、濺射或他種方法來製做樣品，或許可以比較容易的讓氧化物中的鐵或銅陽離子滲入或取代氧化物中相互的鐵或銅的原子。

圖〔四〕，是將四氧化三鐵， Fe_3O_4 和氧化銅 CuO 以 1:1 的原子數比例，在各不相同的溫度下燒結小時後量測所得到的梅思堡光譜。從圖上各光譜相互做比較後的結果。可發覺樣品粉末經過燒結後，其光譜轉成類似於 Fe_2O_3 。但是它們的吸收峰變為較寬、齊曼磁分裂也比較小且這種的磁分裂大略隨著燒結的溫度之增大而減小。這一結果與集團的理論【10】似乎不相合。一般的經驗，燒結的溫度愈高單純的物質簇團的顆粒結核會比較大。顆粒大的結果，簇團內部的精細磁場會較大。結核也比較規則。因此，除非晶核因某種原因被變更，要不然它的齊曼磁分裂不會減小。或許可能的原因之一是銅、鐵原子相互取代。

綜合以上所觀察的結果，在適當的方法或者是方式下來製做樣品，銅鐵的陽離子是有可能滲入對方的氧化物的結構中，或與之形成某種形式的化合物。

六、計劃成果自評：

在這一列的研究所得的結果，我們認為在適當的方法或者是方式下來製做樣品，銅鐵的陽離子是有可能滲入對方的氧化物的結構中，或與之形成某種形式的化合物。

由於每個樣品的光譜在攝取時需耗費較長的時間以及射源的衰減、變弱，有些光譜線的取得誤差值較大。因此，對結果的分析較不能明確。不過，在這一系統中的確還有許多值得但是仍就未探討的方面。若假以時間和支援將可獲得較令人滿意的結果。

七、参考文献：

1. “Phase stability and magnetic behavior of Fe-doped Cu O powders”, S. J. Stewart, R. A. Borzi, G. Punte, and R. C. Mercater, Physical Review B, Volume 57, Number 9, 1 March 1998.
2. “Mossbauer spectroscopy of Fe₃O₄ ultra fine particles”, Abdel-Fatah Lehlooh, Sami H. Mahmood, Journal of Magnetism and Materials 151 (1995) 163-166.
3. “Applications of Mossbauer Spectroscopy”, S. Mørup, J. A. Dumesic and H. Topsøe, vol. II, ed. R.L. Cohen (Academic Press, New York, 1980) p.1.
4. “Journal of Magnetism and Magnetic Materials”, Abdel-Fatah, Sami H. Mahmood, 151 (1995) 163-166.
5. “Advan. Catalysis”, J. A. Dumesic and H. Topsøe, 26 (1977) 121.
6. T. Nakamura et al., Phys. Letter 12 (1964) 178.
7. W. Kündig, H. Bömmel, G. Constabaris and R. H. Lindquist, Phys. Rev. 142 (1966) 327.
8. A. M. van der Kraan, Phys. Stat. sol. (a) 18 (1973) 215.
9. K. Haneda and A. H. Morrish, Phys. Lett. 64A (1977) 259.
10. S. Mørup, H. Topsøe and J. Lipka, J. de Physique 37 (1976) C6-287.
11. T. Shinjo et al., J. Phys. Soc. Japan 35 (1973) 1032.
12. T. Shinjo, IEEE Trans. Mag. MAG-12 (1976) 86.
13. A. Govaert, C. Dauwe, E. de Grave and J. de Sitter, Solid State Commun. 18 (1976) 389.
14. I. S. Jacobs and C. P. Bean, in: magnetism, vol. 3, eds. G. T. rado and H. Suhl (Academic, New York, 1963).
15. M. G. Smith, R. D. Taylor, M. P. Pasternak, and H. Oesterreicher, phys. Rev. B 42, 2188 (1990).

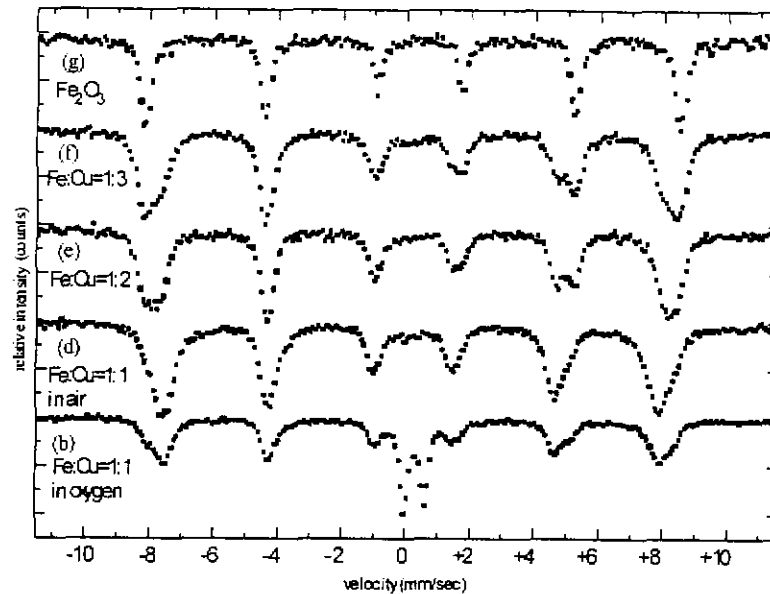


FIG. 1 (g) for sample of Fe_2O_3 as made; (d), (e), and (f) are for samples made of the mixture of Fe_2O_3 with Cu O according to the ratio of number of atoms indicated and annealed to 1000°C for 20 hours in air and (b) for 16 hours in oxygen .

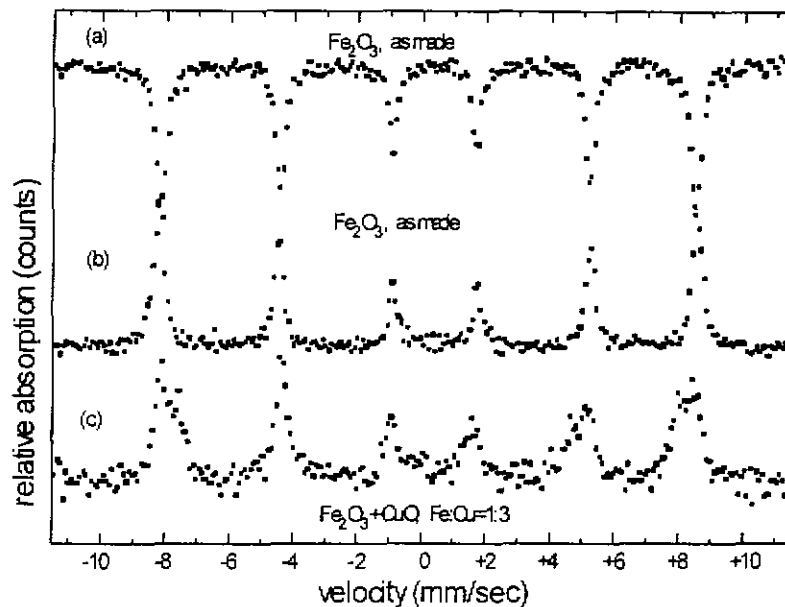


FIG. 2 Mössbauer spectra of: (b), Fe_2O_3 powder and (c), the mixture of Fe_2O_3 and Cu O for auger-electrons taken by gas-flowing counter and of (a) taken by traditional counter.