2013 臺灣國際科學展覽會
優勝作品專輯

作品編號 030021

參展科別 化學科

作品名稱 利用熱溶劑法製備鐵硒超導奈米片及其特性之研究

得獎獎項 三等獎

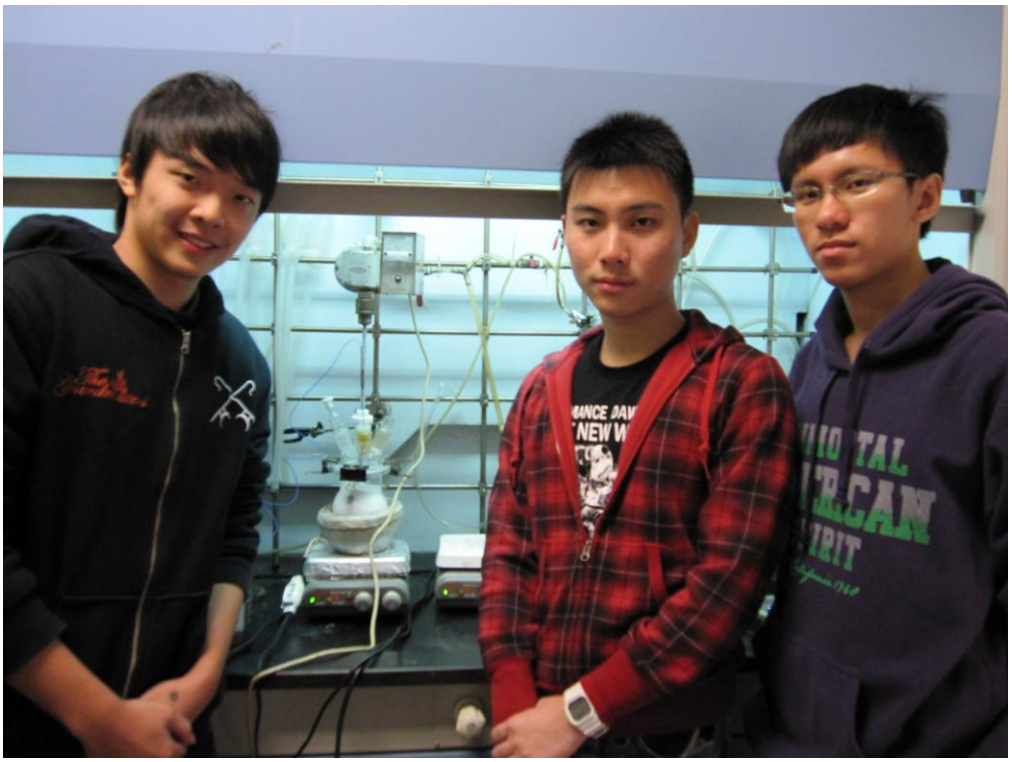
就讀學校　台北市立建國高級中學

指導教師　黃瀞瑩、吳茂昆

作者姓名　郭子生、蔡忠霖、范家豪

關 鍵 字　螢鐵硒、超導體、奈米片

作者簡介



「擁有實力的創意」是我們——范家豪(左)、郭子生(中)、蔡忠霖(右)所追求的目標。進入建國中學數理資優班後，我們便對動手做實驗產生了濃厚的興趣，因此縱使一路上遇到許多困難，我們卻仍十分享受在設計與改良實驗時，和彼此擁有不同想法的人進行腦力激盪，而這些異想天開的想法也往往能得到令人驚奇的結果。此外我們更要感謝一路上貴人的相助，謝謝你們讓我們對實驗充滿了熱情與信心！

摘要

本研究發展一套熱溶劑法合成鐵硒奈米超導體，並嘗試發展出新的元素摻雜方式。由此熱溶劑法所合成之鐵硒奈米超導體具有特殊的八邊形奈米片結構，除此之外更具有 20K 之超導臨界溫度。接著我們嘗試以吡啶溶液對奈米片進行插層的動作，雖然插層並不成功，但我們卻由此得知 20K 之超導臨界溫度是由鹼金屬的摻雜所促成。故我們調整熱溶劑法的反應環境，使得結晶與摻雜兩步驟在一反應系統中同時進行，透過此方法我們成功將更大量的鹼金屬摻雜至結構當中，且能以替換鹽類的方式來摻雜不同鹼金屬，由此方法所合成之鐵硒奈米片明顯具有比原先更高的超導臨界溫度，且仍保留原有的特殊八邊形結構。最後在改善量測的方式時我們更意外的發現較大的奈米片具有不同的物理性質，在磁性量測中約 40K 處有明顯的抗磁訊號產生，因此我們推測特殊的奈米片也有可能是影響超導臨界溫度的因素之一。而由於本研究在製成技術及樣品性質上皆有極令人耳目一新的突破，故可望在講求能源效率的今日有所貢獻。

Abstract

In this research, we developed Solvothermal Method to synthesize superconducting FeSe nanosheets, and also we tried out an innovative doping means. The FeSe nanosheets produced via Solvothermal Method have a special octagonal structure. Moreover, its Tc is up to 20K. Next, we tried to intercalate alkali metals into the nanosheets by pyridine. Although the intercalating didn't succeed, we found out the 20K Tc of nanosheets was caused by the alkali metal doping. Therefore, we improved Solvothermal Method to combined synthesis and doping in the same reaction. We successfully doped more sodium into the structure and found it had the higher Tc. In addition, we doped different alkali metals into the structure by replacing sodium from other reagents. Finally, it is worth mentioning that we found the bigger nanosheets have a diamagnetic signal at 40K in the magnetic measurement, we consider that the structure may be the factor of superconductivity. Innovative breakthroughs have been made both in synthesizing procedures and developments of sample characteristics by following the Solvothermal Method. We have high expectations for its prospects, and also wish to contribute to the energy-short world.

壹、前言

一、研究背景與動機

自從 1911 年荷蘭科學家海克·卡末林·昂內斯教授(Prof.Heike Kamerlingh Onnes)發現汞在約 4K 時呈現的零電阻特性，以及 1933 年德國物理學家邁斯納教授（Prof.Walther Meissner）發現了超導體的完全抗磁性以來，各種不同材料組成的超導體陸續被發現。在 1957 年美國科學家約翰·巴丁(Prof.John Bardeen)、利昂·庫珀(Prof.Leon N Cooper)、約翰·施里弗(Prof.John Robert Schrieffer)發表了能夠解釋低溫超導體行為的 BCS 理論。1987 年，美國華裔科學家朱經武教授與台灣物理學家吳茂昆教授以及中國科學家趙忠賢教授相繼在釔－鋇－銅－氧系材料上把臨界超導溫度(T_c)提高到 90K 以上，突破了液氮的「溫度壁壘」(77K)。之後的鉈－鋇－鈣－銅－氧系與鉈－汞－銅－鋇－鈣－氧系更創下了 125K 與 138K 的紀錄。

2006 年日本東京工業大學 Hideo Hosono 教授的團隊發現第一個鐵基超導化合物 LaFeOP[1]，打破以往鐵元素無法形成超導體的想法。在鐵基超導體中，超導行為發生在由鐵與其他元素所組成的鐵基平面上，這種結構中鐵不再具有鐵磁性，故能夠表現出超導性。由於這種鐵基的平面結構類似於高溫超導體中的銅氧平面結構，因此儘管臨界超導溫度(T_c)並不高，卻引起許多科學家的興趣。

鐵基超導體中又分為四個系統，其中 2008 年被發現的鐵硒超導體[2]由 1：1 的鐵原子與硒原子形成，結構較為簡單，塊材的臨界超導溫度(T_c)約在 9K，若以插層法摻入雜質[3]、將樣品製成奈米等級[4]或置於高壓環境中[5]皆有機會觀察到臨界超導溫度提升至 30~50K。

然而目前不論是何種超導材料都必需透過高溫高壓的方式來進行合成與

摻雜的動作，故我們針對鐵硒超導體希望設計出一個簡易方便的化學製程，並在過程中將不同的元素或分子摻雜到鐵硒結構當中。此外，在找出製備鐵硒超導體樣品的最佳反應條件之後，我們也深入探討了樣品的物理性質。

	$FeSe_{0.98}$	$A_xFe_{2-y}Se_2$	$Li_x(NH_3)_yFe_{2-z}Se$
C 軸	5.518Å	13.569~15.289Å	17.04Å
T_c	8~9 K	27~32 K	40~46 K
示意圖	圖1 (a)	圖 2 (b)	圖 3 (c)

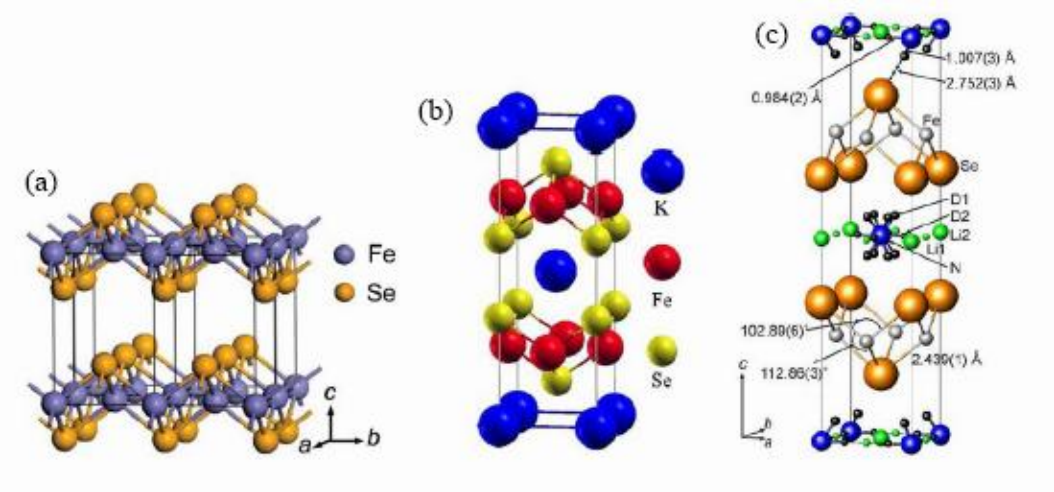


圖 1 (a) FeSe 超導結構示意圖 (b) $K_xFe_{2-y}Se_2$ 超導結構示意圖

(c) 吡啶摻雜 FeSe 結構示意圖

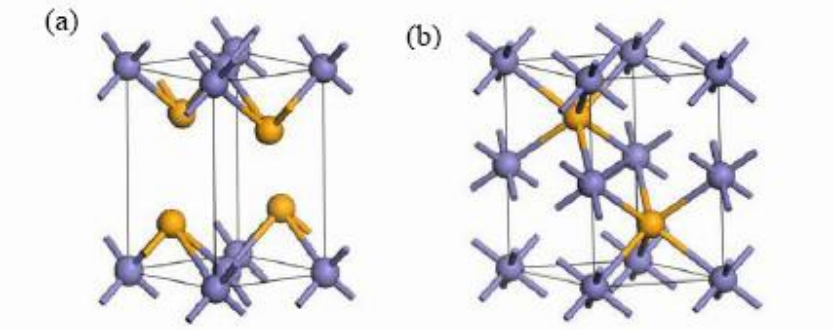


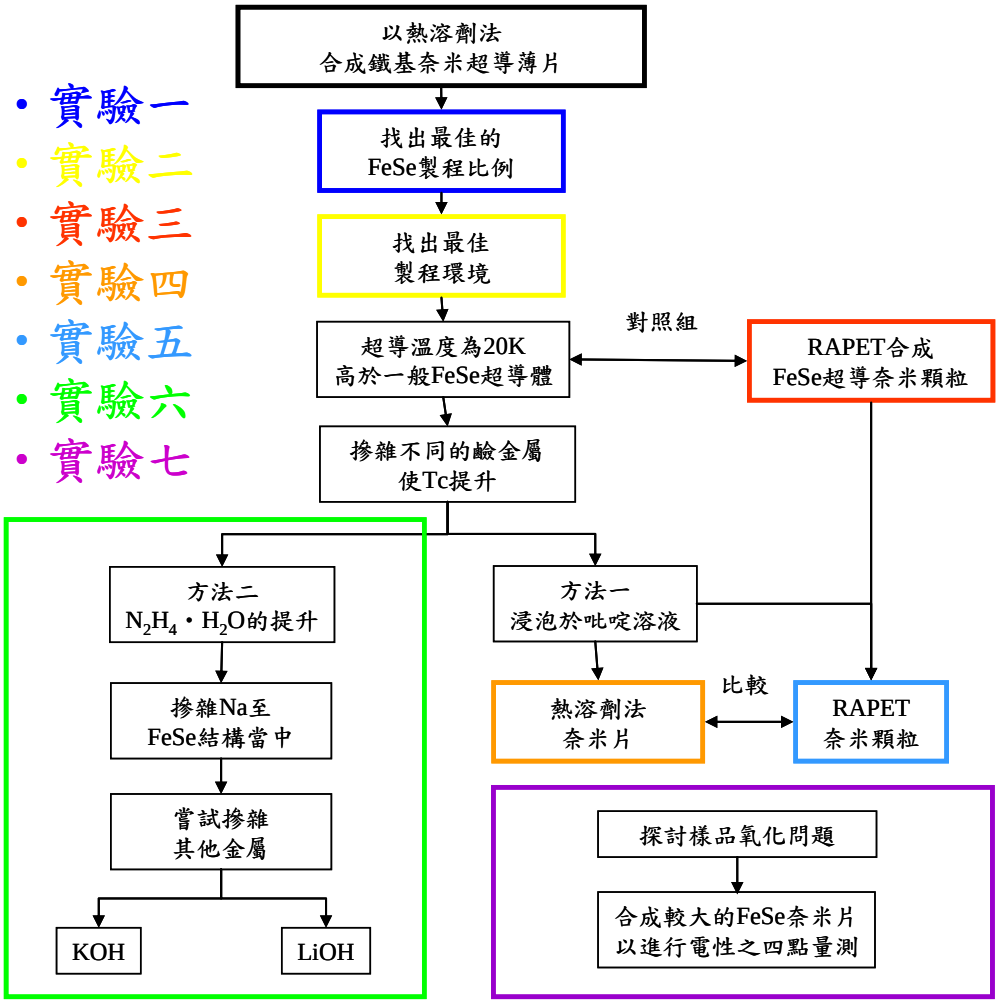
圖 2 (a) FeSe Tetragonal 結構示意圖 (b) FeSe Hexagonal 結構示意圖

二、研究目的

1. 建立熱溶劑法以合成鐵硒奈米超導體。

2. 摻雜其他金屬，分析其物性並提高臨界溫度 T_c。

貳、研究流程



參、研究器材

一、實驗藥品及使用儀器

1. 實驗藥品：EG (Ethylene Glycol), PVP (Polyvinylpyrrolidone), iron powder, selenium powder, selenium dioxide powder, $N_2H_4 \cdot H_2O$ (Hydrazine), $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, NaOH, KOH, LiOH, Acetone

(2-Propanone), Hexane, Alcohol (Ethanol), Lithium, Sodium, Potassium, Pyridine

2. 使用儀器：Electronic scale, three-neck boiling flask, heater, centrifuge, X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM), Energy-Dispersive X-ray spectroscopy (EDX), Transmission Electron Microscope (TEM) , Superconducting QUantum Interference Devices (SQUID), X-Ray Fluorescence (XRF), Scanning Tunneling Microscope(STM), Atomic Force Microscopy (AFM).

二、實驗藥品的選用原因：

1. 乙二醇 (Ethylene Glycol):：文獻指出以乙二醇做為反應溶劑時[6]，最有利於鐵硒 Tetragonal 相生成。另外此弱還原劑可避免產物於反應時氧化。

2. 聚乙烯吡咯烷酮 (Polyvinylpyrrolidone)：做為反應中的分散劑，避免溶液中的粒子發生凝集和沉降的現象，以確保得到奈米等級的產物[7]。此外，PVP 可以包覆產物，避免氧化的現象產生。

3. 氫氧化鈉 (NaOH)：氫氧化鈉可以製造鹼性環境以幫助聯胺(N2H4·H2O)進行反應，此外鹼性環境有助於 FeSe 超導體的形成。

4. 聯胺 (N2H4·H2O)：此強還原劑可以幫助我們將 Se 或 SeO2 還原成 Se2-。

5. 氯化亞鐵四水合物 ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$)：VI A 族的 Se 傾向形成 Se^{2-}，因此亞鐵離子較易與其生成原子數比為 1:1 的 FeSe 結晶。

肆、實驗步驟

一、找出最佳 FeSe 製程比例

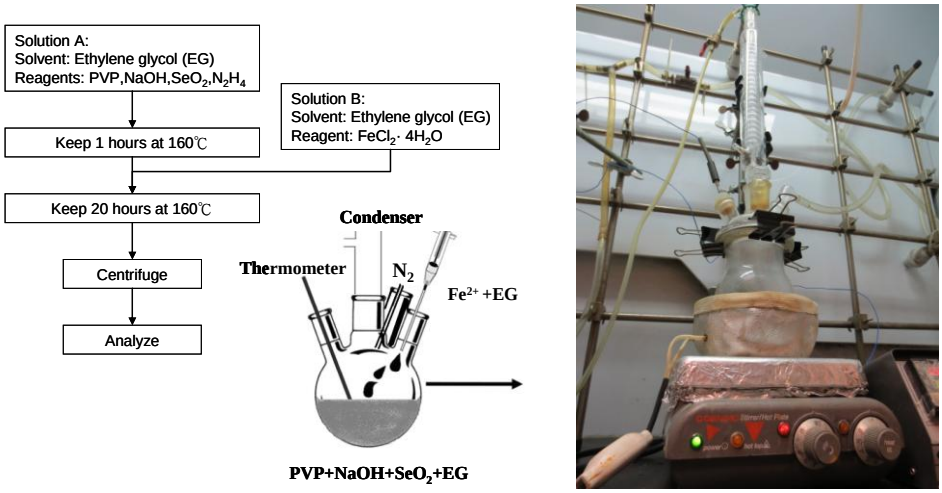


圖 3 (a) 反應系統示意圖 (b) 反應系統實驗裝置

1. 溶液 A：80ml EG、0.8g PVP、0.06mol NaOH、SeO_2 粉末，以加熱包調控溫度使溶液於 100℃攪拌均勻，接著再緩慢升溫至 160℃。整個過程在充滿 N_2 氣體的三頸燒瓶中進行。

2. 待系統溫度達到 160℃時，加入 2.4ml 的 N2H4·H2O 到三頸燒瓶中。

3. 溶液 B：將不同莫耳數之 FeCl2·4H2O 粉末溶解到 20 ml 的 EG 中。

4. 1 小時後將溶液 B 倒入三頸燒瓶中，並以 160℃持溫 20 小時。

5. 分次將產物 10ml 和丙酮 (Acetone)10ml 混合離心，最後添加正己烷(Hexane) 5ml 及丙酮 15ml 混合所有產物一次離心 (轉速為 8,000 rpm)。

Fe:Se	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$ mol 數	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 克數	SeO_2 mol 數	SeO_2 克數
1.05 : 1	12.60 mmol	2.5049 g	12.00 mmol	1.3315 g
1.03 : 1	12.36 mmol	2.4573 g	12.00 mmol	1.3315 g
1 : 1	12.00 mmol	2.3857 g	12.00 mmol	1.3315 g
1 : 0.9	12.00 mmol	2.3857 g	10.80 mmol	1.1983 g
1 : 0.8	12.00 mmol	2.3857 g	9.60 mmol	1.0652 g

二、找出最佳製程環境

1. 將實驗一的硒源置換為 Se 粉末。(原為 SeO2)
2. 將實驗一的反應溫度改變為 80℃及 120℃。(原為 160℃)
3. 將實驗一中第二段的持溫時間改變為 3 小時及 12 小時。(原為 20 小時)
4. 將實驗一中反應物的量及持溫時間稍做調整，以期得到較大的奈米片。

三、RAPET 法合成鐵硒奈米顆粒

1. RAPET 實驗步驟：
   - I. 將 Fe 粉與 Se 粉混合均勻後(莫耳數比為 1:1 的粉末，共 2.2g)，填入 2 ml 的 Swagelok 不鏽鋼管中。
   - II. 將不鏽鋼管放入充滿氬氣之手套箱，待其充滿氬氣後鎖緊。
   - III. 將不鏽鋼管放入管爐中，以每分鐘 20℃的速率升溫至 700℃，並持溫兩小時。
   - IV. 待溫度降至室溫(約二小時)，打開不鏽鋼管並取出粉末。
2. 退火(Annealing)步驟：

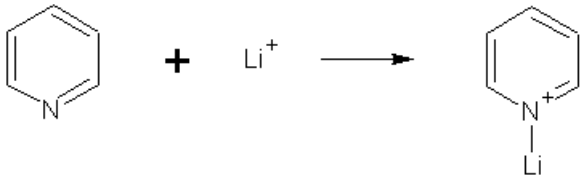
I. 將粉末壓錠後放入石英管中，並以氫氧焰封管。

II. 將石英管放入高溫爐中，以每小時 100℃的速率升溫至 400℃並持溫 12 小時。

III. 以每小時 100℃的速率降至室溫後取出樣品。

四、以吡啶溶液對 FeSe 奈米片進行插層

吡啶是一種雜環分子，其環上的氮原子具有一對孤對電子，因此可和鹼金族元素形成錯離子。而我們希望利用結構內外的濃度差將此錯離子摻雜進 FeSe 結構中，以提高其臨界溫度 T_c[8]。



1. 吡啶插層之實驗步驟：

I. 將 Li / Na / K 片溶解至 10ml 的吡啶溶液中，使之形成 0.2M 的錯離子溶液，並將由熱溶劑法合成之 FeSe 奈米片倒入且以磁石攪拌之。(鹼金屬與 FeSe 之莫耳數比為 1:2)

II. 放置數天後將溶液加熱至 80℃烤乾，並取出粉末。

註：以上實驗操作皆於充滿氬氣之手套箱中進行。

2. 退火(Annealing)步驟：

I. 將粉末壓錠後放入石英管中，並以氫氧焰封管。

II. 將石英管放入高溫爐中，以每小時 50℃的速率升溫至 220℃，並持溫 36 或 72 小時。

III. 以每小時 50℃的速率降至室溫後取出樣品。

五、以吡啶溶液對 FeSe 奈米顆粒進行插層

1. 利用實驗三之實驗步驟合成 FeSe 奈米顆粒，並將樣品置入手套箱。
2. 重複實驗四之實驗步驟，以合成摻有 Li / Na / K 之 FeSe 奈米顆粒。

六、改變 N2H4·H2O 的量以摻雜 FeSe 奈米片

1. 將實驗一中 N2H4·H2O 的量提升兩倍為 4.8ml。
2. 將實驗一中 N2H4·H2O 的量提升兩倍為 4.8ml，並將 NaOH 置換為 LiOH。

七、去除量測時的氧化鐵訊號

1. 溶液 A：80ml EG、1.2g PVP、0.09mol NaOH、18mmol SeO_2 粉末，以加熱包調控溫度使溶液於 100℃攪拌均勻。
2. 溶液 B：將 18.54mmol $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 粉末溶解到 20 ml 的 EG 中。
3. 取 20ml 溶液 A 及 0.9ml $N_2H_4 \cdot H_2O$ 加入三頸燒瓶中，並持溫於 160℃一小時。
4. 取 5ml 溶液 B 加入三頸燒瓶中，並持溫於 160℃一小時。
5. 重複步驟 3 及步驟 4，直到所有溶液皆於三頸瓶中反應後，持溫於 160℃二十小時。
6. 分次將產物 10ml 和丙酮 (Acetone)10ml 混合離心，最後添加正己烷 (Hexane) 5ml 及丙酮 15ml 混合所有產物一次離心 (轉速為 8,000 rpm)。

伍、研究結果與討論

一、找出最佳 FeSe 製程比例

Fe 和 Se 的比例為超導最重要的條件之一，因此我們首先合成不同比例的 FeSe 奈米顆粒，以選出最佳的製程比例做為後續實驗之控制變因。XRD 的結果顯示：以 SeO_2 做為 Se 源的 FeSe 奈米顆粒，其不同比例的結晶性皆良好，且皆為 Tetragonal 的相，如圖 4 (a)所示。而其中又以 $Fe_{1.05}Se$ 及 $Fe_{1.03}Se$ 樣品的結晶性最佳，如圖 4 (b)所示。

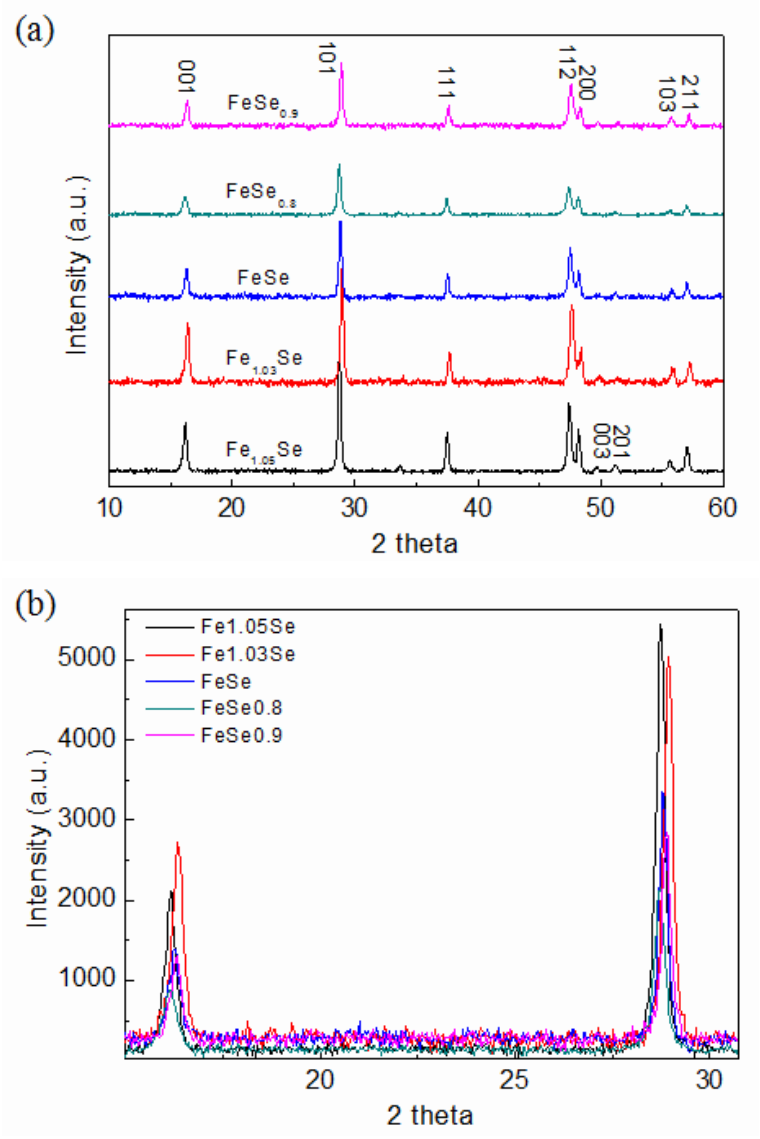


圖 4 (a) FeSe 不同製程比例之 XRD 量測圖(b) FeSe 不同製程比例之 XRD 量測結果放大圖。我們可藉由 16 度與 28 度的 peak 變化來看出各比例之結晶強度。

在 SEM 下觀察可發現樣品皆為薄片狀的結構,且長寬約為 200~300 nm。而由於 EDX 的量測結果有太強的背景訊號干擾，使得我們無法在使用 SEM 時精準分析樣品中 Fe 和 Se 的比例，故我們使用 XRF 來分析其中的 Fe、Se 比例。從 XRF 成分比例的分析結果發現樣品皆呈現 Se 多 Fe 少的趨勢，我們認為是結構本身容易出現鐵空缺(Fe Vacancy)[9]所導致，不過大致上的比例仍接近 1:1。

$Fe_{1.05}Se$ (Fe：45.63%　Se：54.37%)

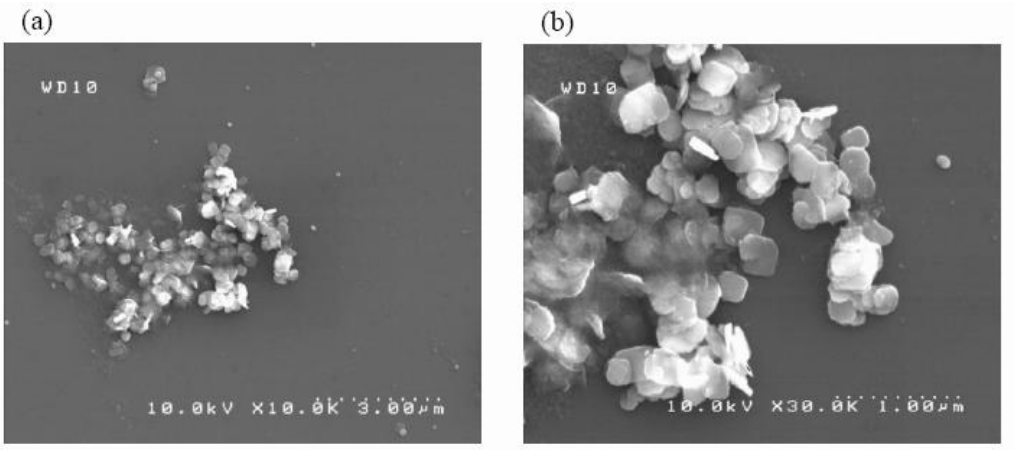


圖 5 (a) (b) 樣品 $Fe_{1.05}Se$ SEM 圖

$Fe_{1.03}Se$ (Fe：45.76%　Se：54.24%)

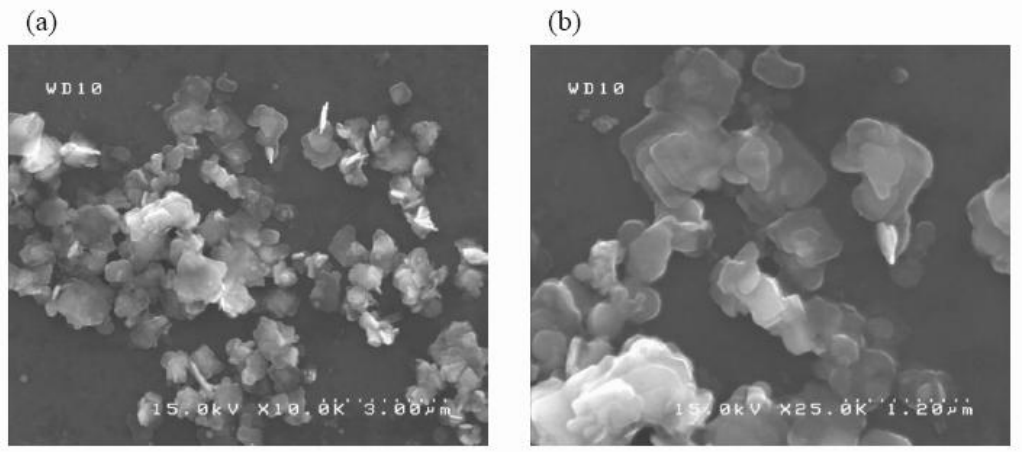


圖 6 (a) (b) 樣品 $Fe_{1.03}Se$ SEM 圖

FeSe (Fe：42.21%　Se：57.79%)

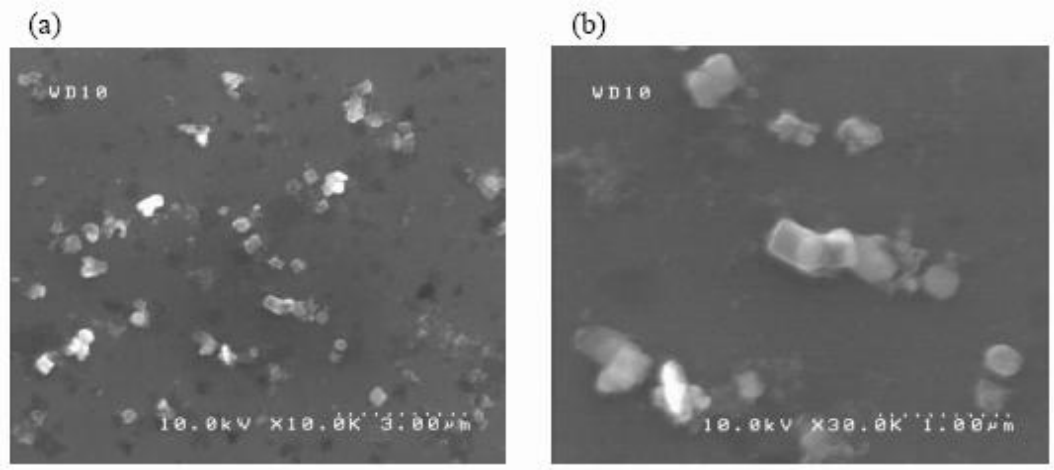


圖 7 (a) (b) 樣品 FeSe SEM 圖

$FeSe_{0.9}$ (Fe：44.94%　Se：55.06%)

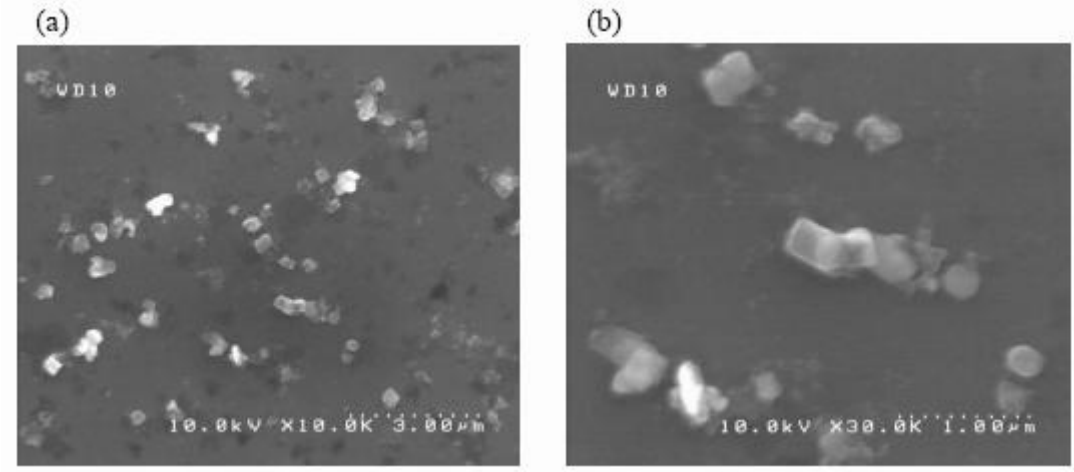


圖 8 (a) (b) 樣品 $FeSe_{0.9}$ SEM 圖

$FeSe_{0.8}$　(Fe：47.49%　Se：52.51%)

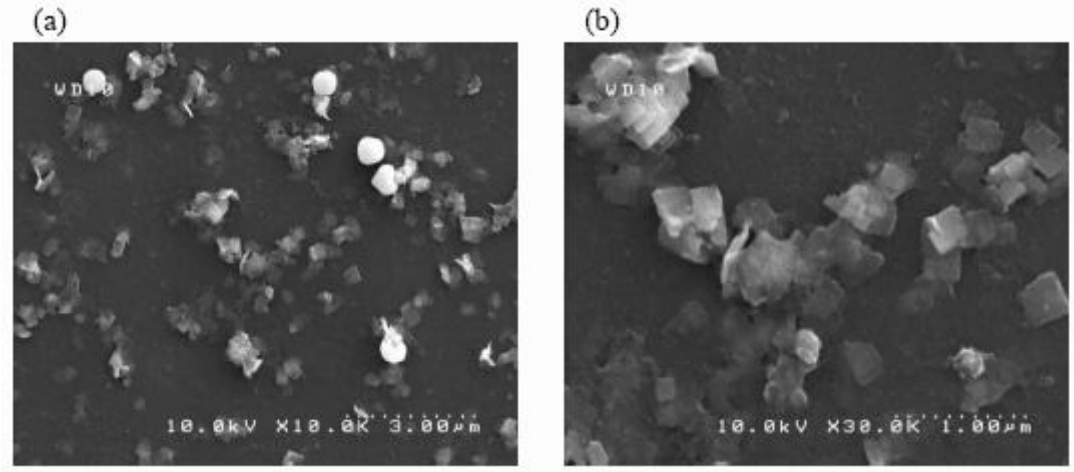


圖 9 (a) (b) 樣品 $FeSe_{0.8}$ SEM 圖

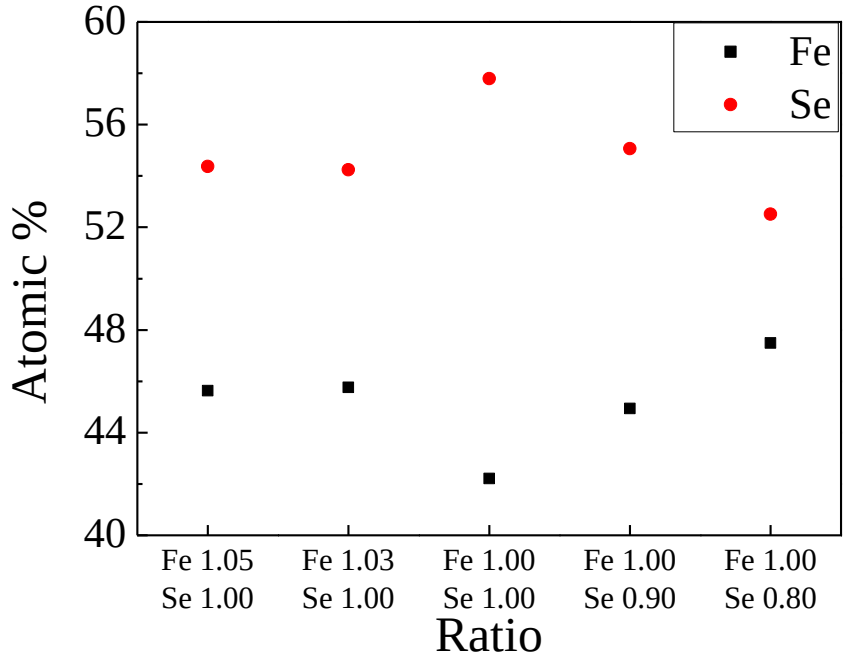


圖 10 FeSe 各製程比例之 XRF 量測分析圖

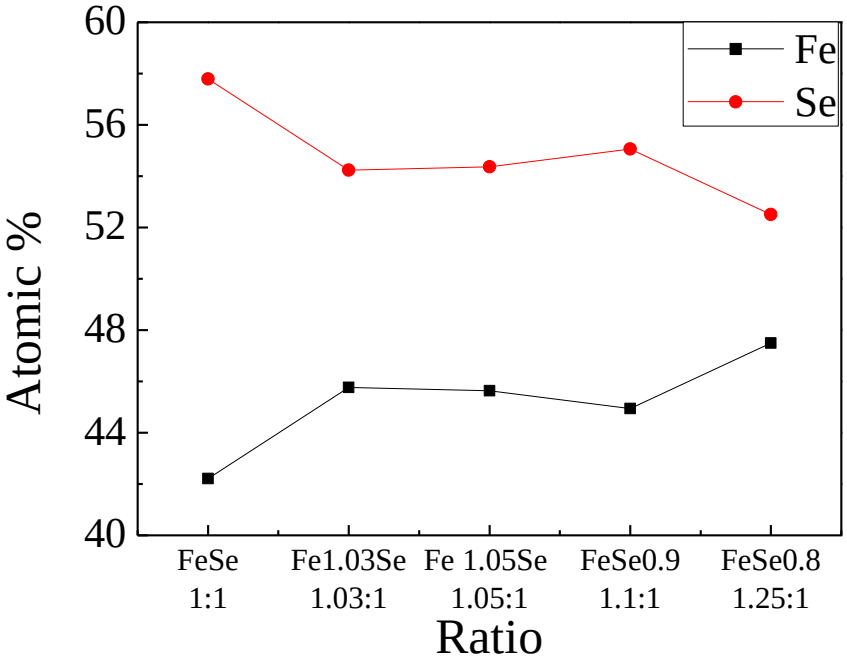


圖 11 FeSe 各製程比例之 XRF 量測分析趨勢圖

由圖我們可以清楚看到隨著 Fe 的製程比例上升，樣品中的 Fe 也有增加的現象。然而，搭配 SQUID 的量測數據可以發現當 Fe:Se 約為 45:55 時，才

會有抗磁的訊號出現。

在各比例的磁性曲線中，我們皆可發現超順磁的訊號存在，這表示有部分的 Fe 並不存在於 FeSe 結構中，而是和氧氣在結構外生成氧化鐵，才會造成超順磁的訊號產生，而這也應證了我們先前對於鐵空缺存在的推論。

另外，SQUID 的量測結果顯示只有 Fe1.03Se 的樣品具有超導性質，故在後續的實驗中我們皆以 Fe、Se 莫耳數比為 1.03:1 的粉末做為製程比例。Fe1.03Se 樣品的 Tc 約為 20K，此溫度明顯高於一般的 FeSe 超導體，針對此實驗結果我們將在後續的實驗中提出合理的推論並解釋原因。

$Fe_{1.05}Se$

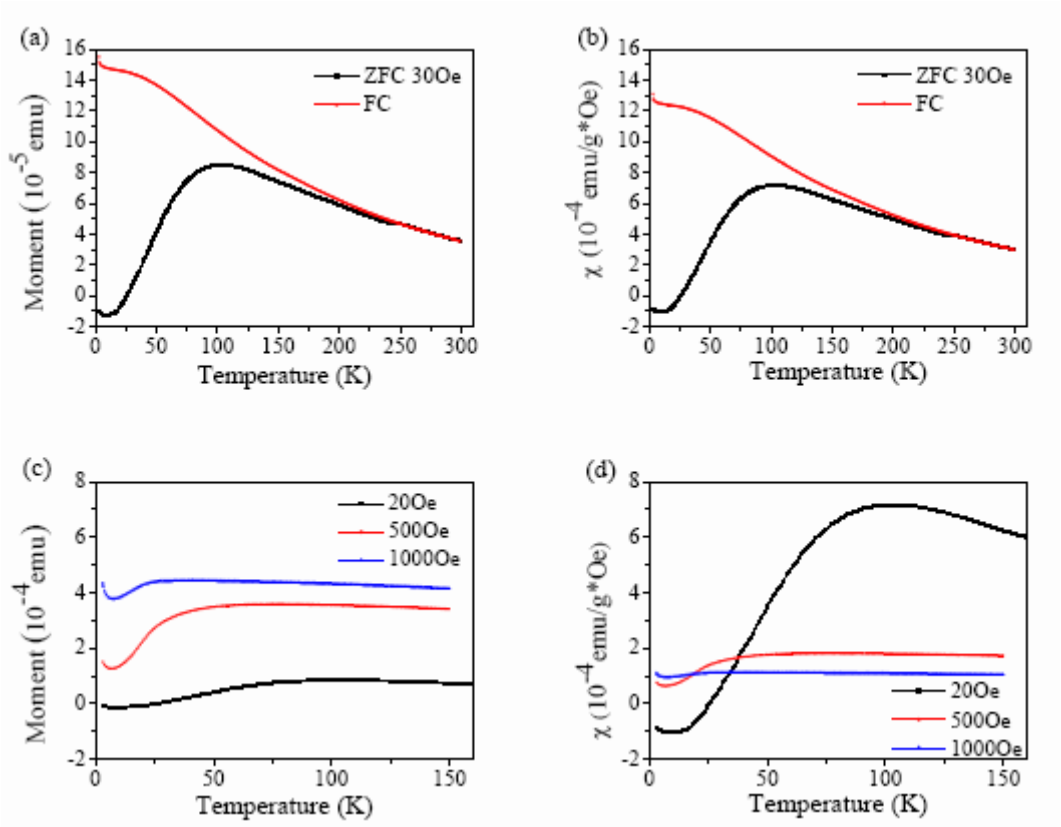


圖 12 樣品 $Fe_{1.05}Se$ 由 SQUID 量測之磁性變化曲線圖

(a) M-T 圖 (b) χ-T 圖 (c) 加場量測之 M-T 圖 (d) 加場量測之 χ-T 圖

$Fe_{1.03}Se$

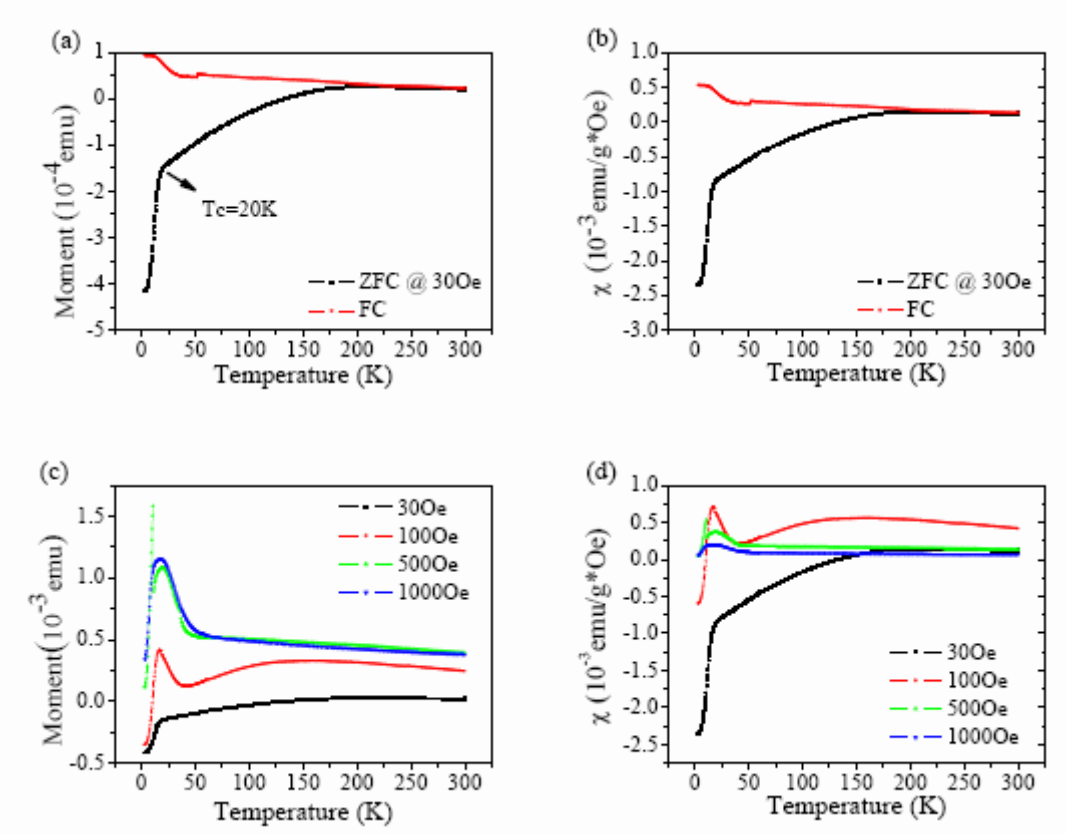


圖 13 樣品 $Fe_{1.03}Se$ 由 SQUID 量測之磁性變化曲線圖

(a) M-T 圖 (b) χ-T 圖 (c) 加場量測之 M-T 圖 (d) 加場量測之 χ-T 圖

在 M-T 圖及 χ-T 圖中皆可清楚看到超導的磁性轉折，而在加場後的 M-T 圖及 χ-T 圖中也可看到此轉折隨著磁場的增加有所變化。

FeSe

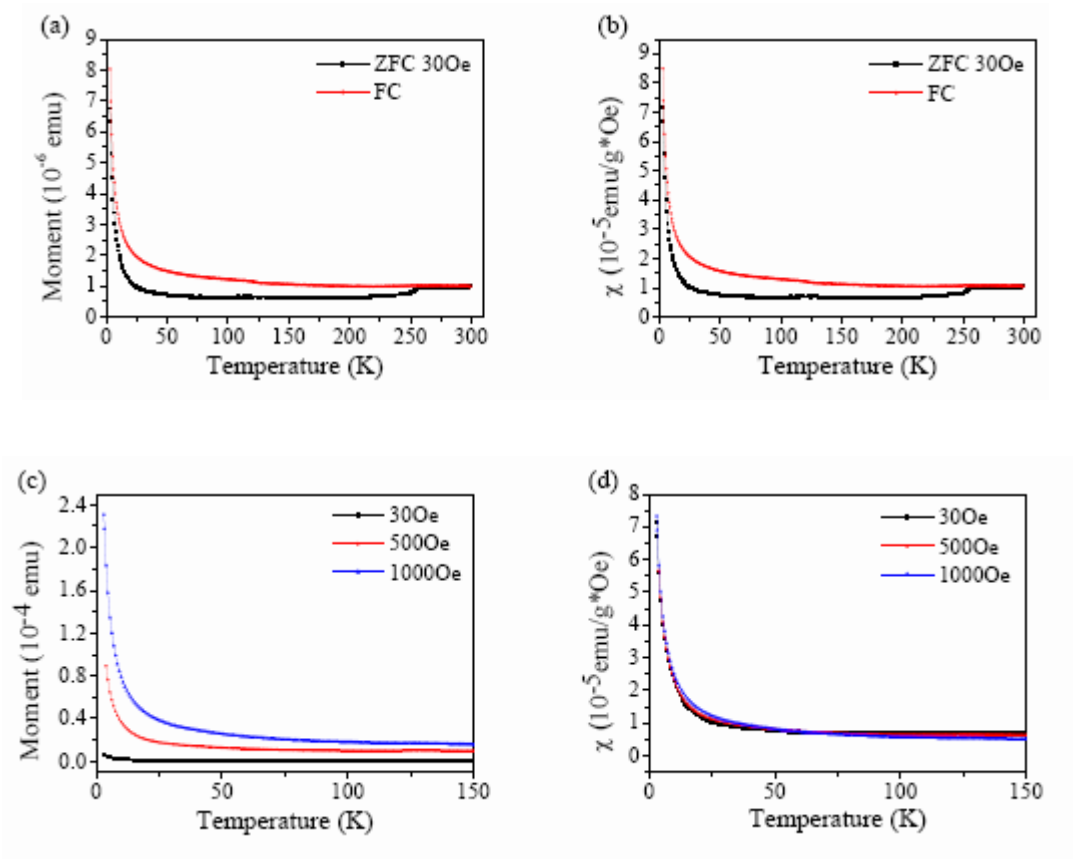


圖 14 樣品 FeSe 由 SQUID 量測之磁性變化曲線圖

(a) M-T 圖 (b) χ-T 圖 (c) 加場量測之 M-T 圖 (d) 加場量測之 χ-T 圖

$FeSe_{0.9}$

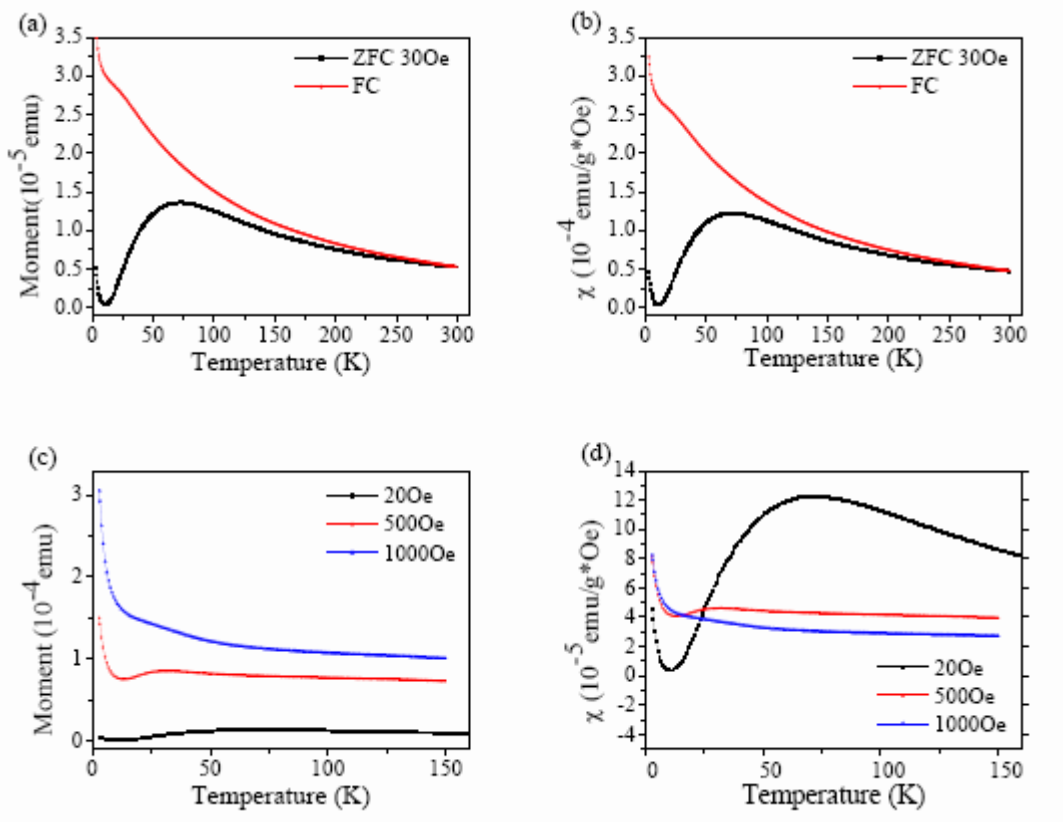


圖 15 樣品 $FeSe_{0.9}$ 由 SQUID 量測之磁性變化曲線圖

(a) M-T 圖 (b) χ-T 圖 (c) 加場量測之 M-T 圖 (d) 加場量測之 χ-T 圖

$FeSe_{0.8}$

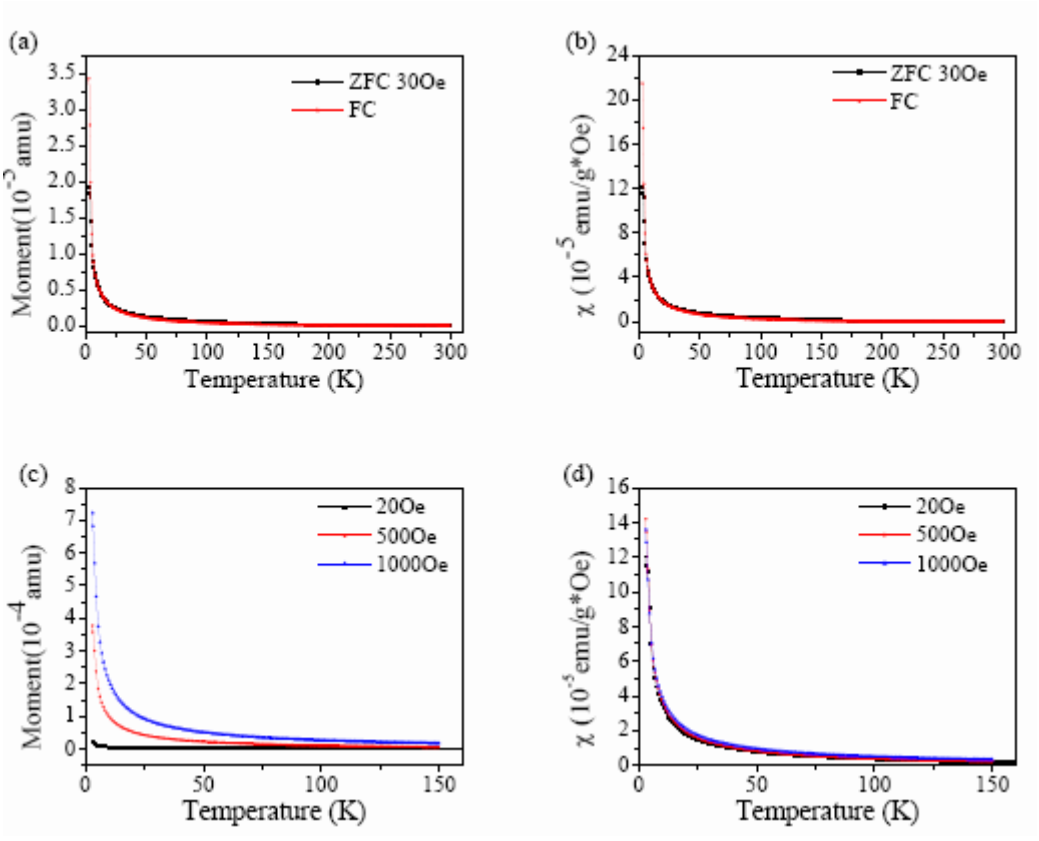


圖 16 樣品 $FeSe_{0.8}$ 由 SQUID 量測之磁性變化曲線圖

(a) M-T 圖 (b) χ-T 圖 (c) 加場量測之 M-T 圖 (d) 加場量測之 χ-T 圖

在 TEM 下我們發現樣品 $Fe_{1.03}Se$ 大多呈八邊形，如圖 17 所示，且薄片厚度約為 20 nm，如圖 18 所示。而經過選區繞射的分析，可以確定樣品為 FeSe 1:1 Tetragonal 的結構，如圖 19 所示。還有在圖中我們可以看見樣品周圍包覆著一層 PVP 聚合物，這層聚合物的存在使我們的樣品較不容易氧化，如圖 20 所示。最後，我們在圖 21 中發現樣品四周存在一些氧化鐵的訊號，雖然我們無法確定它的成份(可能為 Fe_2O_3 或 Fe_3O_4)，此結果仍驗證了 XRF(鐵空缺的推論)及 SQUID(超順磁訊號的出現)的量測結果。

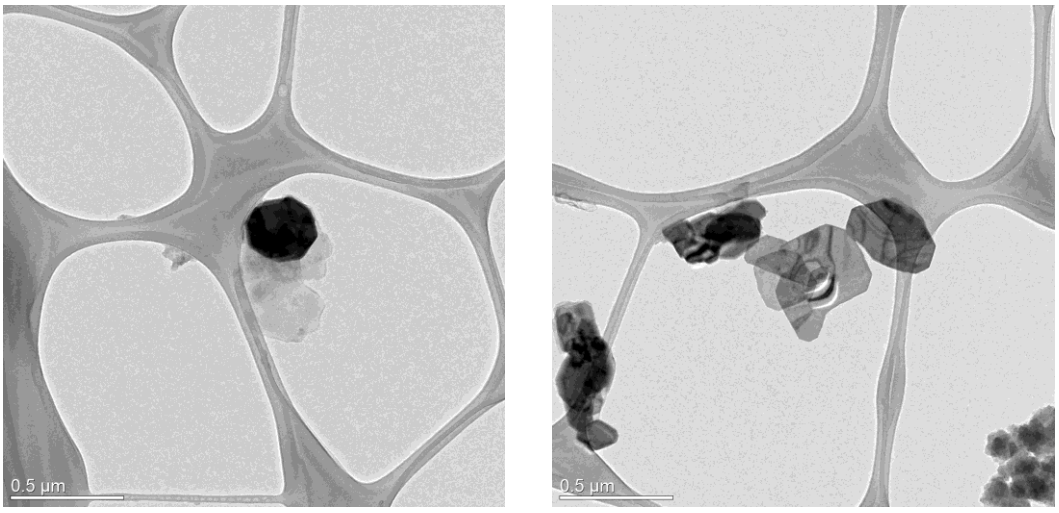


圖 17 (a)樣品 $Fe_{1.03}Se$ 之 TEM 正面拍攝圖 (b)樣品 $Fe_{1.03}Se$ 之 TEM 正面拍攝圖

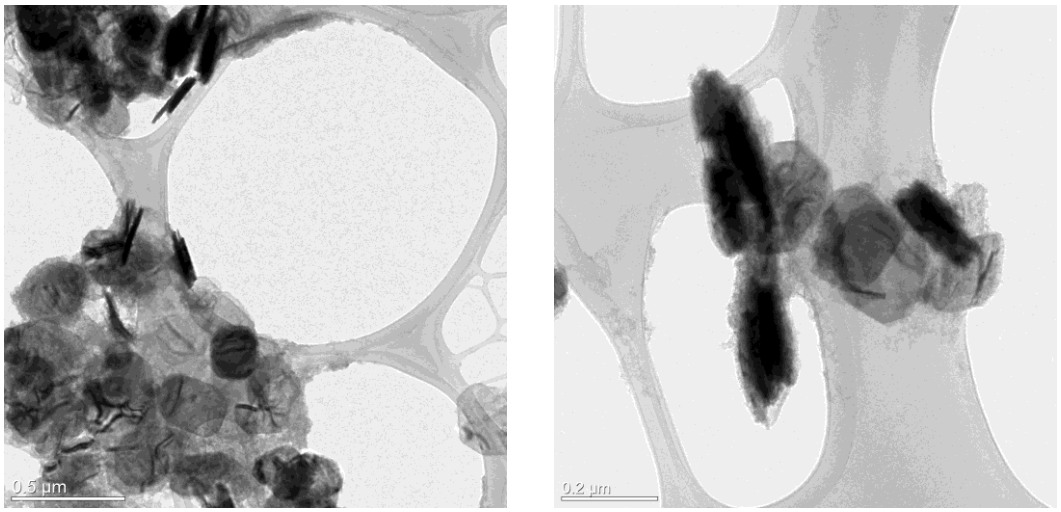


圖 18 (a)樣品 $Fe_{1.03}Se$ 之 TEM 側面拍攝圖 (b)樣品 $Fe_{1.03}Se$ 之 TEM 側面拍攝圖

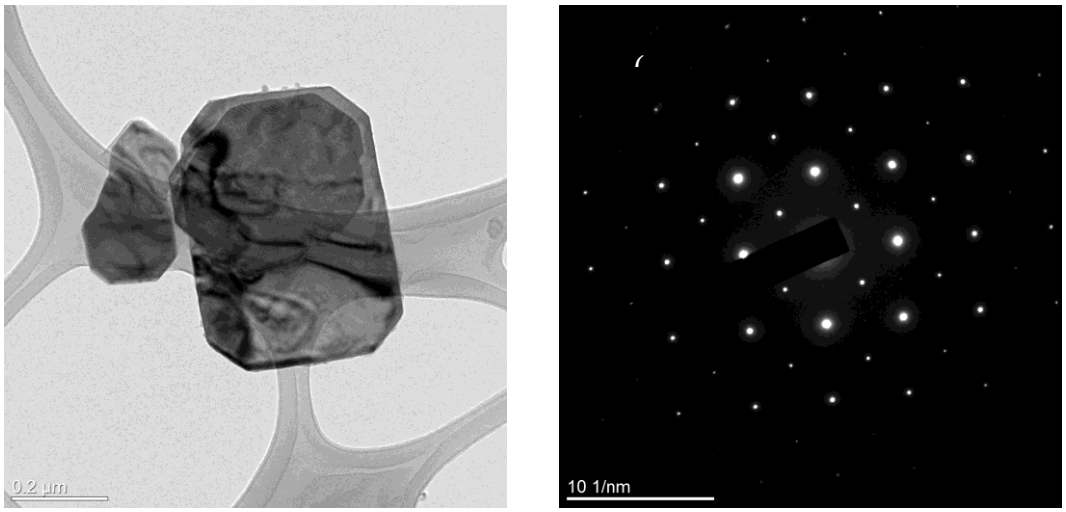


圖 19 (a)樣品 $Fe_{1.03}Se$ 之 TEM 正面拍攝圖 (b)樣品 $Fe_{1.03}Se$ 之選區繞射圖

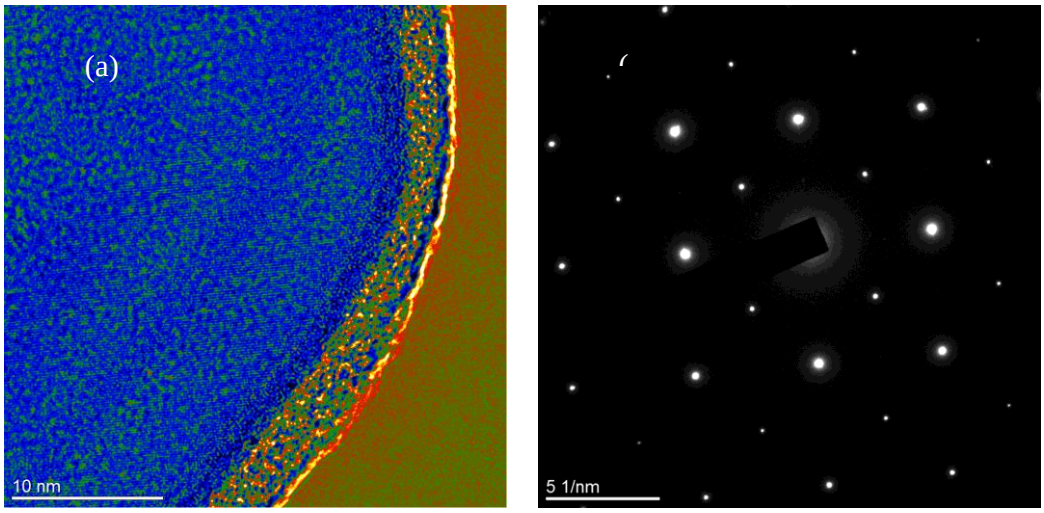


圖 20 (a)樣品 $Fe_{1.03}Se$ 之 TEM 拍攝變色圖 (b)樣品 $Fe_{1.03}Se$ 之選區繞射圖

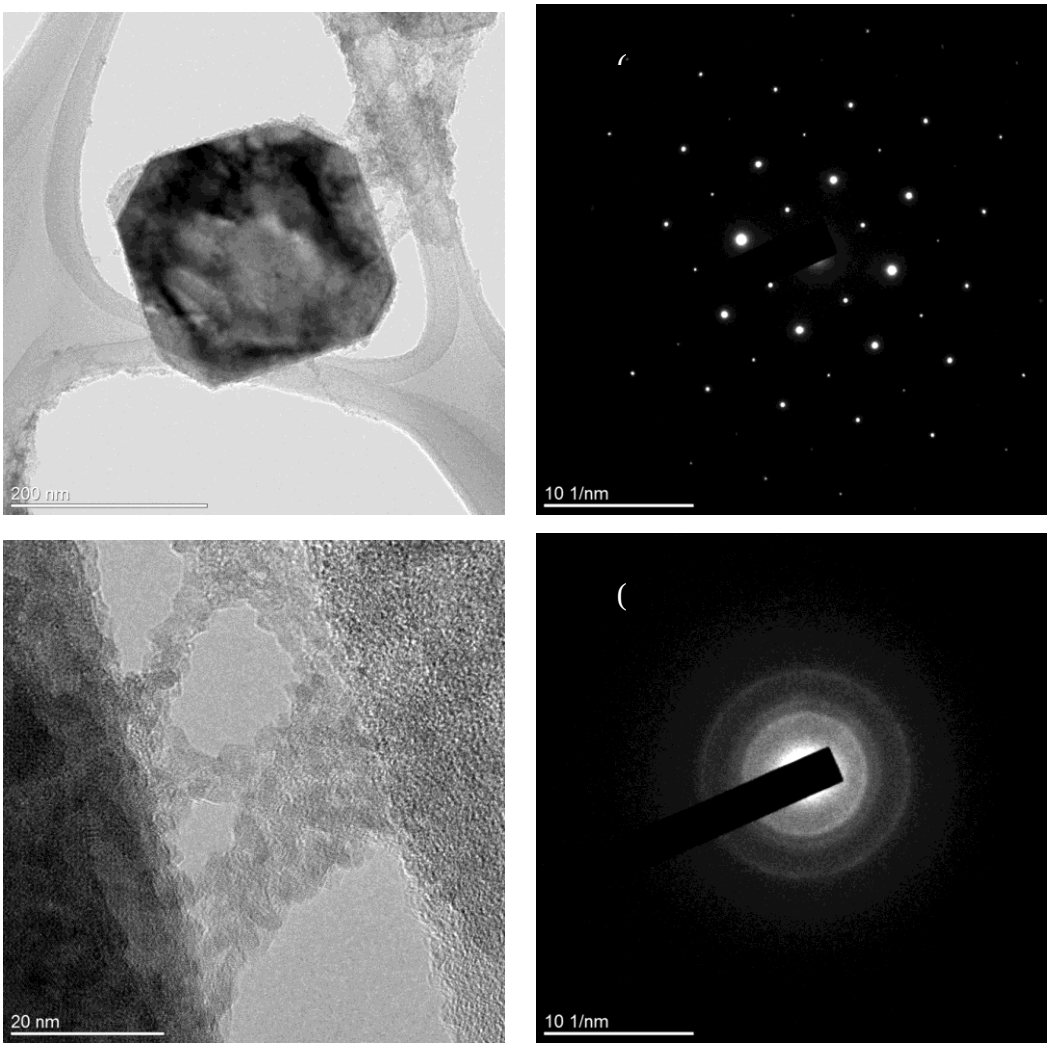
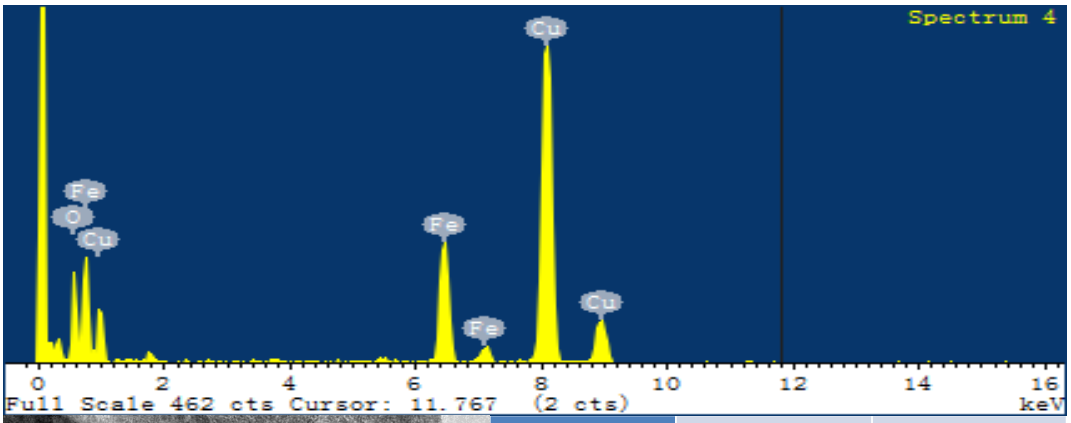
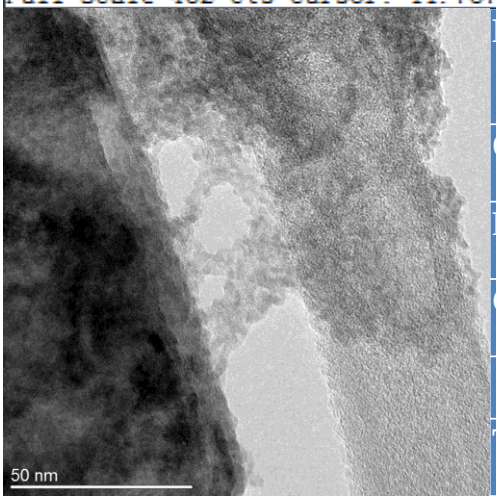


圖 21 (a) 樣品 $Fe_{1.03}Se$ 之 TEM 正面拍攝圖 (b) 樣品 $Fe_{1.03}Se$ 之選區繞射圖

(c) 樣品中氧化鐵之倍率放大圖 (d) 樣品中氧化鐵之選區繞射圖





Element	Weight%	Atomic%
O	9.23	28.12
Fe	20.86	18.21
Cu	69.91	53.66
Totals	100.00	

圖 22 氧化鐵之 EDX 成分分析結果。我們可以確定其成分為氧化鐵，但無法由此分析結果判斷其為 Fe_2O_3 或 Fe_3O_4。此外成分分析結果之 Cu 為銅網影響所致。

二、找出最佳製程環境

選出最佳的 FeSe 製程比例後，我們希望藉由改變反應條件來提升超導的性質。我們嘗試改變的變因有：Se 源、溫度、及反應時間。

1. 改變 Se 源：

圖 23 顯示，在改變 Se 源的實驗結果中，以 Se 粉末做為 Se 源時，所得到的樣品仍為 Tetragonal 的相，但它在 001 的方向結晶性最好，這和我們先前的實驗結果並不相同。此外，我們發現此樣品較容易氧化，故我們的 Se 源仍以 SeO_2 為主。

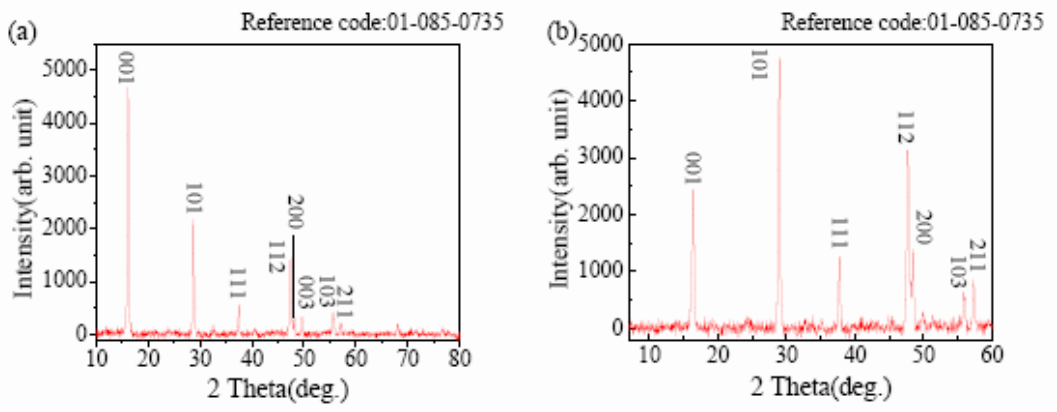


圖 23 (a) 以 Se 粉末做為 Se 源之 XRD 量測圖
(b) 以 SeO_2 做為 Se 源之 XRD 量測圖

2. 改變反應溫度

由於乙二醇的沸點為 197.3℃，故我們並沒有將溫度往上提高，以避免溶劑的揮發量過高。反之，我們將反應溫度調整為 120℃及 80℃，試圖觀察溫度對於樣品結晶性的影響。然而圖 24 (a)顯示反應溫度為 120℃及 80℃的樣品皆沒有 FeSe Tetragonal 的相出現。而圖 24 (b)顯示反應溫度對於成分的比例並沒有太大的影響。

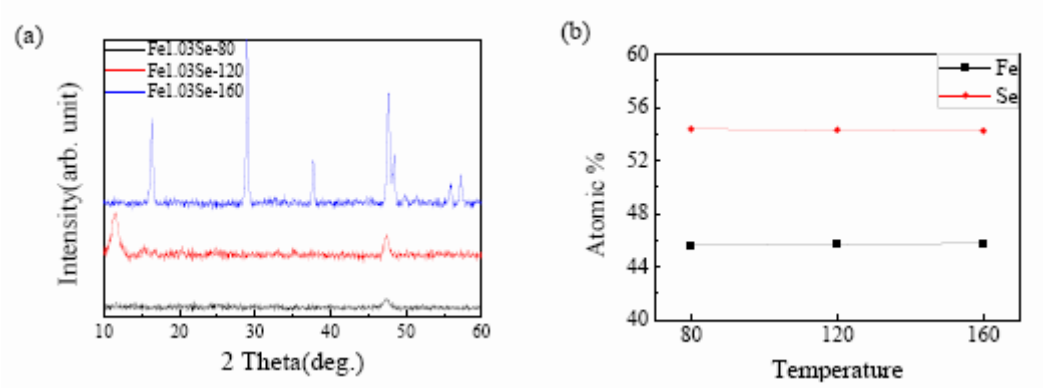


圖 24 (a)不同反應溫度之 XRD 量測圖 (b)不同反應溫度之 XRF 成分分析結果

3. 改變反應時間

我們試圖找到足夠使 FeSe 結晶的最短時間以提高反應的效率，故我們將原為 20 小時的反應時間調整為 3 小時及 6 小時，希望在縮

短反應時間的同時，不要影響到 FeSe 的結晶性質。然而圖 25 (a)顯示反應時間為 3 小時及 6 小時的樣品皆沒有 FeSe Tetragonal 的相出現。而圖 25 (b)顯示當反應時間拉長時，樣品中 Fe 的成分比例較高。

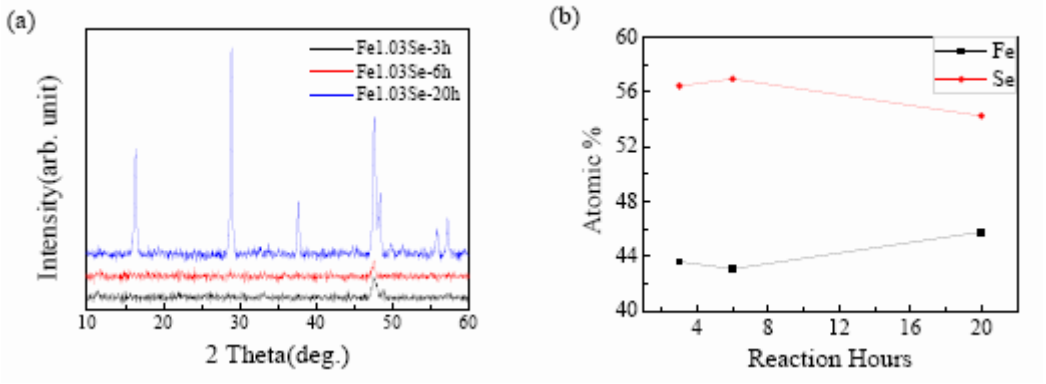


圖 25 (a)不同反應時間之 XRD 量測圖 (b)不同反應時間之 XRF 成分分析結果

三、RAPET 法合成鐵硒奈米顆粒

由於我們無法確定 20K 的超導臨界溫度是由奈米尺寸效應還是其他原因所導致，故我們希望利用 RAPET 法合成 FeSe 超導奈米顆粒，並與由熱溶劑法所合成之奈米薄片進行物性之比較。而不同於熱溶劑法合成的奈米薄片，RAPET 法所合成的奈米顆粒出現 Hexagonal 的相，如圖 26 (a)所示。經過退火(Annealing)處理後這些相仍然存在，但 101 的 Tetragonal 相有成長的趨勢，如圖 26 (b)所示。

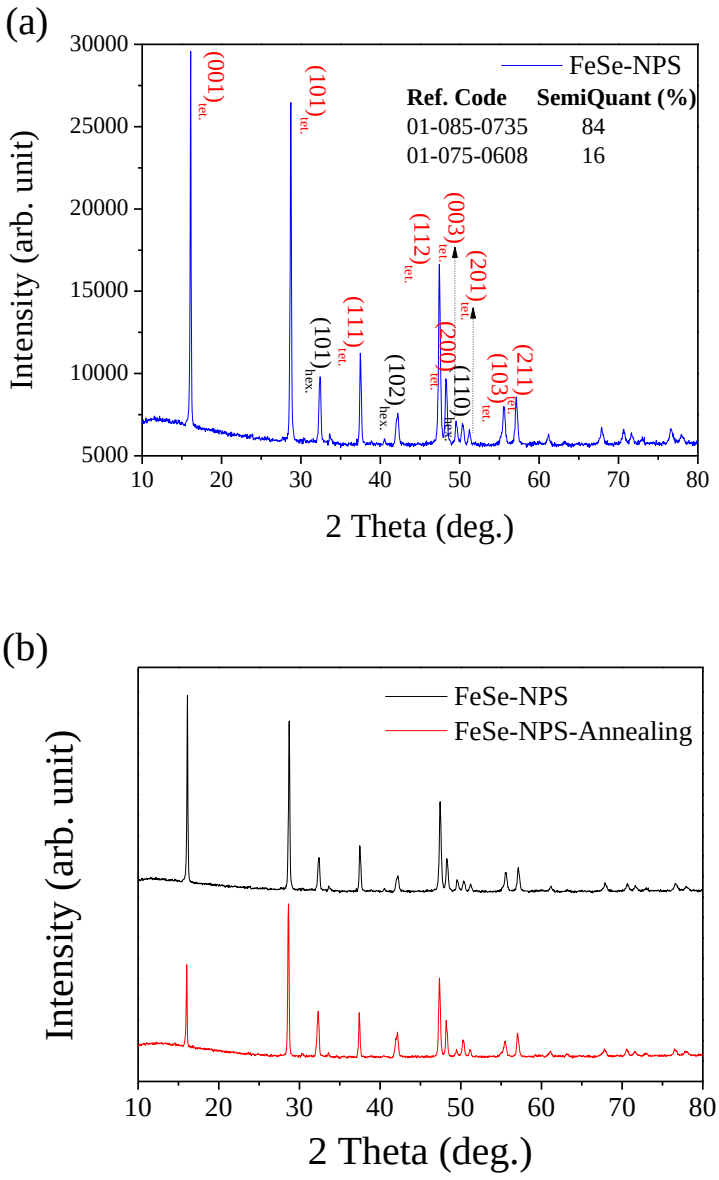


圖 26 (a) RAPET 法合成之奈米顆粒 XRD 量測圖。其中由紅色字所標注的是 Tetragonal 的相，由黑字所標注的是 Hexagonal 的相。(b)黑線為未經退火處理之奈米顆粒 XRD 量測圖，紅線則為經退火處理後之奈米顆粒 XRD 量測圖。

由 RAPET 法所合成之 FeSe 奈米顆粒與 FeSe 奈米薄片的大小大致相等，如圖 27 (a)、(b)所示。而經由選區繞射分析之結果顯示此樣品主要仍為 FeSe 之 Tetragonal 相，如圖 27 (c)所示。最後由 EDX 之分析結果可知此樣品同樣有 Fe 多 Se 少的現象，且與 FeSe 奈米薄片之成分比例相近，如圖 27 (d)所示。

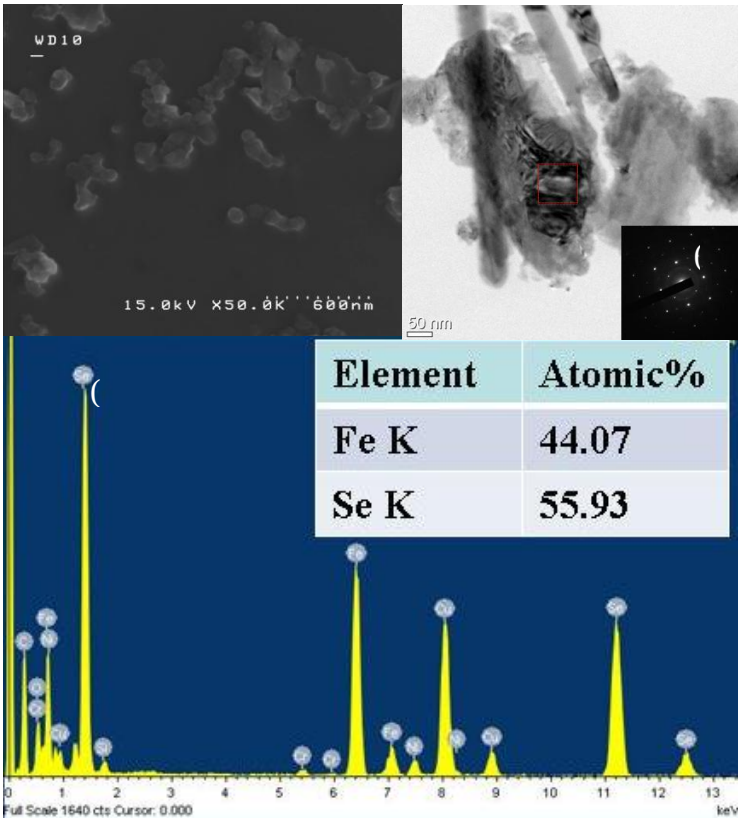


圖 27 RAPET 法合成之奈米顆粒

(a) SEM 拍攝圖 (b) TEM 拍攝圖 (c)選區繞射分析 (d) EDX 成分分析結果

圖 28 顯示，RAPET 法所合成之 FeSe 奈米顆粒擁有約 9K 的 T_c，雖然在 100K~150K 出現了未知雜相的訊號，但這對超導的性質和 T_c 沒有太大的影響。

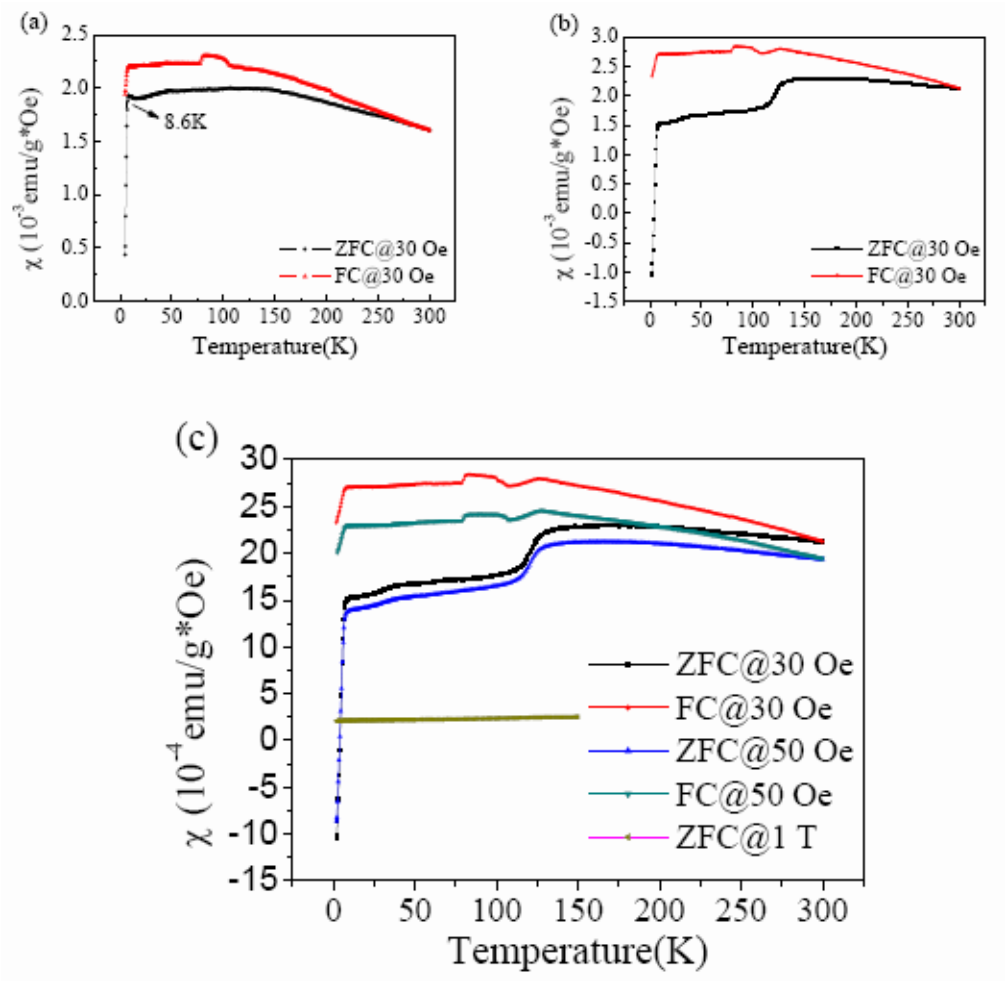


圖 28 RAPET 法合成之樣品磁性變化曲線圖

(a)未經退火處理之樣品 χ-T 圖 (b)經退火處理之樣品 χ-T 圖

(c)經退火處理且加場量測之 χ-T 圖

經由以上的量測結果，我們發現經 RAPET 法合成之奈米顆粒雖然在晶相、成分比例、顆粒大小等方面，皆與由熱溶劑法合成之奈米片相近，但其超導臨界溫度卻仍只有和一般塊材相近的 8, 9K。因此我們認為奈米尺寸效應並非導致 20K 超導的原因。而這也代表著勢必有其他因素的存在，使得超導臨界溫度能夠被有效的提升。

四、以吡啶溶液對 FeSe 奈米片進行插層

合成 FeSe 超導奈米片之後，我們便希望能夠進一步利用插層的方式來提升樣品的臨界溫度。於是我們利用吡啶及鹼金屬所形成的錯離子來對 FeSe 超導奈米片進行插層。而我們首先嘗試使用的是鋰金屬，因為相對於其他的鹼金屬，鋰具有較小的原子半徑，故較容易插層到結構當中。然而從磁性量測中我們卻發現奈米片的插層實驗並不成功，如圖 29 所示。此外，我們亦發現經插層後的樣品非常容易氧化，故我們認為這就是導致磁性曲線產生超順磁的原因。

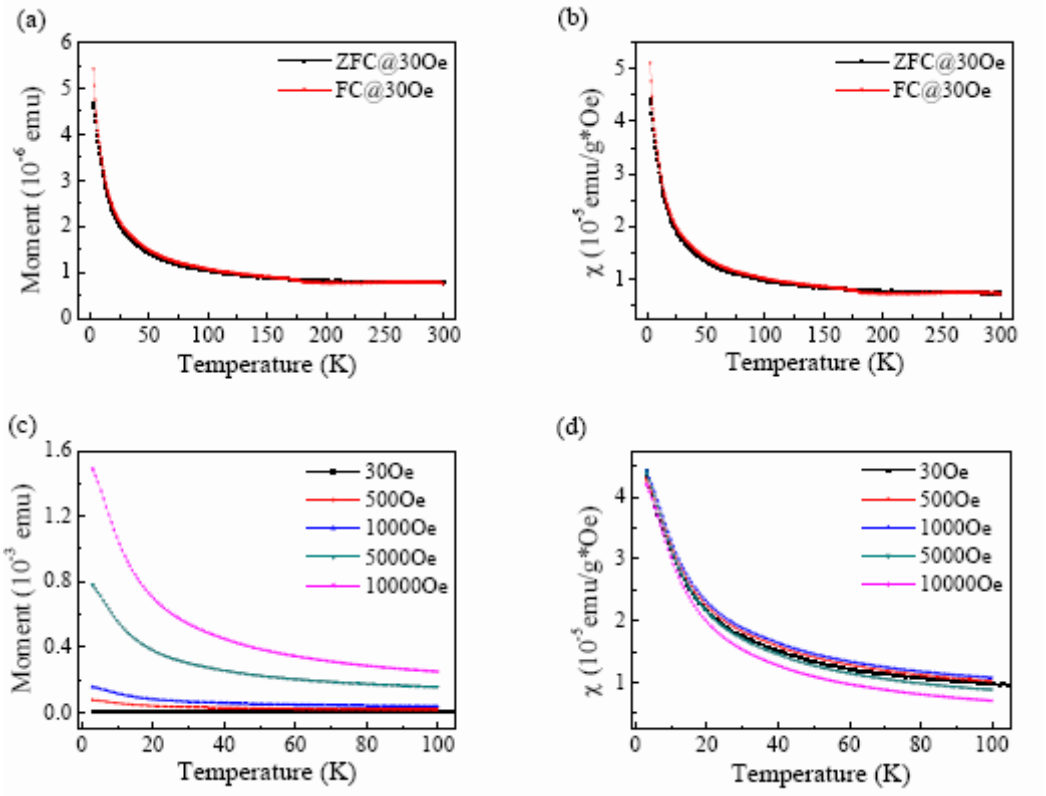


圖 29 奈米片經插層實驗後由 SQUID 量測之磁性變化曲線圖

M-T 圖 (b) χ-T 圖 (c) 加場量測之 M-T 圖 (d) 加場量測之 χ-T 圖

五、以吡啶溶液對 FeSe 奈米顆粒進行插層

為了了解 FeSe 奈米片插層實驗失敗的原因，我們便對由 RAPET 法合成之 FeSe 奈米顆粒進行相同之插層實驗。圖 30 顯示，浸泡吡啶前的奈米顆粒有 Hexagonal 的相存在，浸泡吡啶後 Hexagonal 的相消失，最後再經過退火(Annealing)的處理，發現約在 7.5 度的地方有 peak 出現，這代表 Li 金屬成功插層到了 FeSe 結構中，且隨著退火(Annealing)時間的拉長，peak 有成長的趨勢。

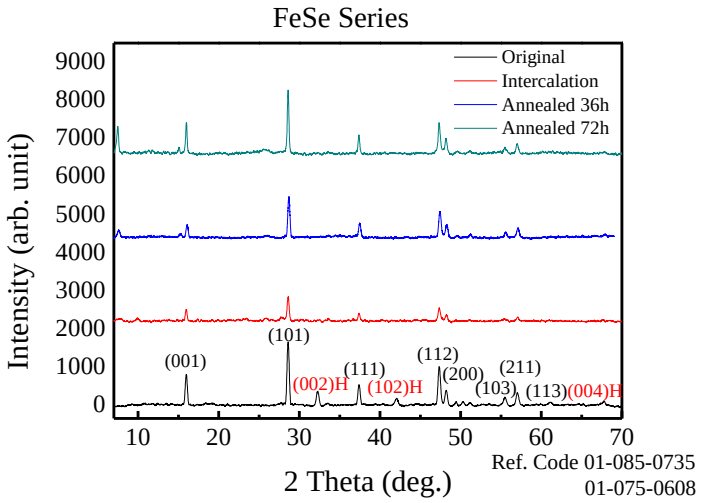


圖 30 RAPET 法合成之 FeSe 超導奈米顆粒在摻雜 Li 金屬前後的 XRD 量測圖

圖 31 顯示，未浸泡吡啶前的 FeSe 奈米顆粒 T_c 約為 10K，在浸泡吡啶後出現了兩個超導轉折，較高的 T_c 約為 42K，推測是吡啶插層所造成的結果；較低的 T_c 約為 9K，則是一般 FeSe 超導結構之臨界溫度。而在經過退火(Annealing)處理後，較高的超導溫度有降低的趨勢，我們認為是結構中的吡啶因為高溫而遭受破壞，進而導致此結果的產生。最後我們將浸泡吡啶的日數提高到 10 天，發現較高的 T_c 接近 50K，我們認為是較多的錯離子摻入 FeSe 結構中所造成的影響。

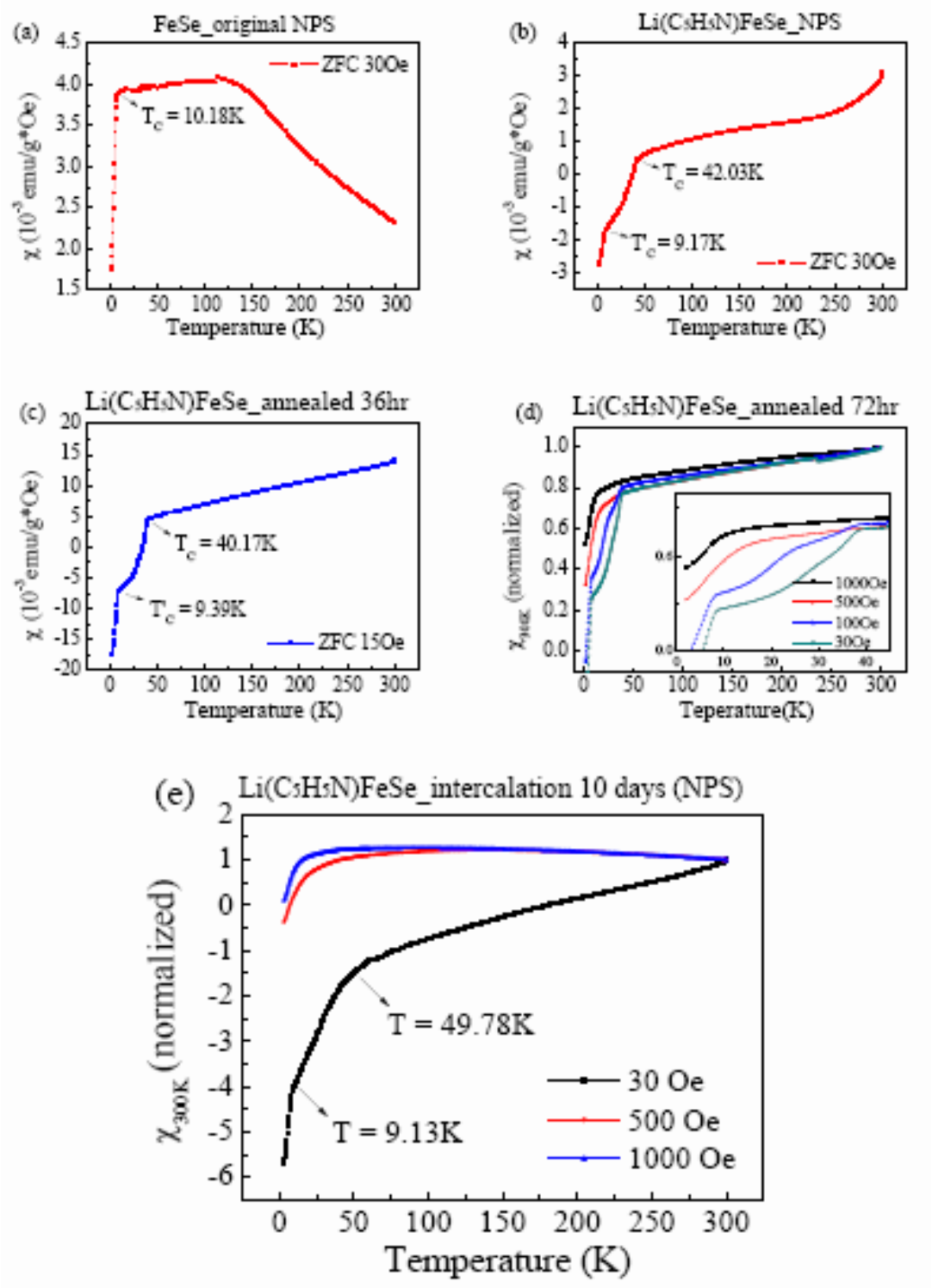


圖 31 RAPET 法合成之樣品在浸泡吡啶前後之磁性變化曲線圖

(a)未浸泡吡啶之樣品 χ-T 圖 (b)浸泡吡啶後之樣品 χ-T 圖

(c)浸泡吡啶後經 36 小時退火處理之樣品 χ-T 圖

(d)浸泡吡啶後經 72 小時退火處理之樣品 χ-T 圖

(e)浸泡吡啶 10 天之樣品 χ-T 圖

六、改變 $N_2H_4 \cdot H_2O$ 的量以摻雜 FeSe 奈米片

對實驗四及實驗五的實驗結果差異，我們提出了一個合理的假設：在 RAPET 的插層實驗當中我們發現插層非常的成功，但反觀奈米片的插層實驗不僅使超導消失，更出現了樣品極易氧化的現象。這代表著在奈米片的插層實驗裡勢必有另一因素使得樣品十分容易氧化。然而這兩者的插層實驗步驟完全相同，這代表並非插層實驗造成樣品氧化，而是透過插層實驗顯現出了兩種 FeSe 本身原有的差異。我們認為在奈米片的插層實驗中吡啶溶液溶解了奈米片外層原有的 PVP，使得內部的 FeSe 暴露在大氣之下，然而 FeSe 本身並不容易氧化，因此勢必有另一元素摻雜在 FeSe 結構當中。故我們回過頭檢視熱溶劑法中所添加的溶質，我們合理的推測是來自溶液中 NaOH 的 Na^+離子被過量的 $N_2H_4 \cdot H_2O$ 還原並摻雜到 FeSe 結構當中，這不僅成功解釋了插層實驗的失敗原因，也對 20K 超導臨界溫度提出了合理的解釋。於是我們便想到可以藉由加入更多還原劑的方式來還原 Na^+離子，使 Na^+的摻雜及 FeSe 結晶的反應同時進行，如此不僅可以避免樣品氧化，更可以將合成與摻雜兩步驟合併進行。而由 XRD 的量測結果發現 $N_2H_4 \cdot H_2O$ 量提高兩倍時，FeSe 奈米片仍為 Tetragonal 的相，如圖 32 所示。

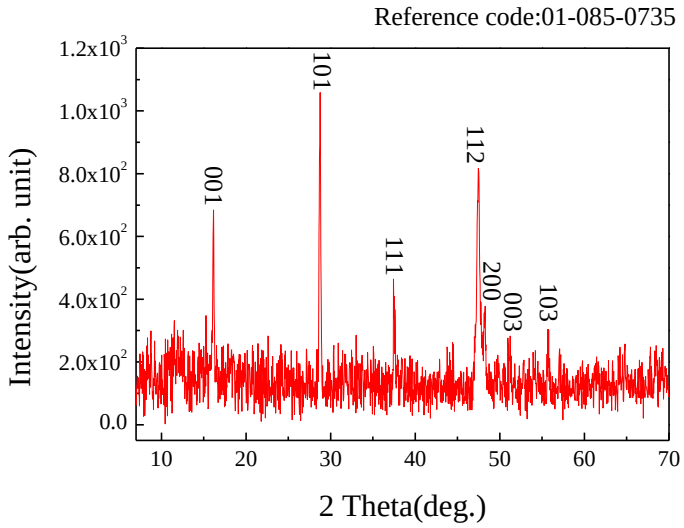
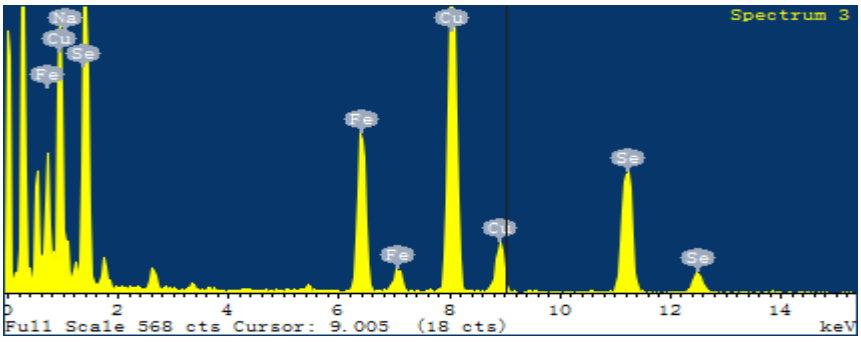
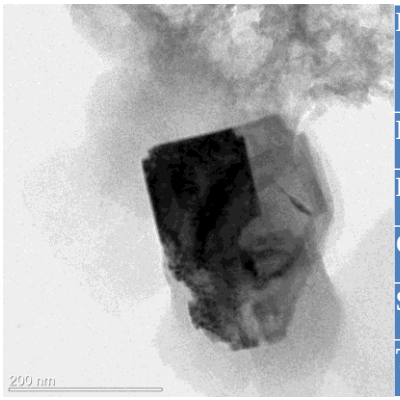


圖 32 $N_2H_4 \cdot H_2O$ 量提高為兩倍之樣品 XRD 量測圖

圖 33 顯示在 TEM 下我們可以看見產物仍為奈米薄片，且長寬約為 200 nm。而透過 EDX 的量測，樣品中各原子的原子數比約為 Na:9.15%、Fe:38.67%、Se:52.18。此結果顯示當我們提升 $N_2H_4 \cdot H_2O$ 的量時，Na 確實有被摻雜至 FeSe 結構當中。





Element	Weight%	Atomic%
Na	1.77	4.94
Fe	18.14	20.87
Cu	45.51	46.03
Se	34.59	28.16
Totals	100.00	

圖 33 $N_2H_4 \cdot H_2O$ 量提高為兩倍之樣品 EDX 成分比例分析結果

經由 SQUID 的磁性量測發現此樣品具有超導的性質，且 T_c 約為 25K。相較於 $N_2H_4 \cdot H_2O$ 量為 2.4ml 的 $Fe_{1.03}Se$ 樣品，其超導臨界溫度有顯著的提升。此實驗結果證實 Na^+離子的摻雜的確促使了 T_c 的提升，如圖 34 所示。

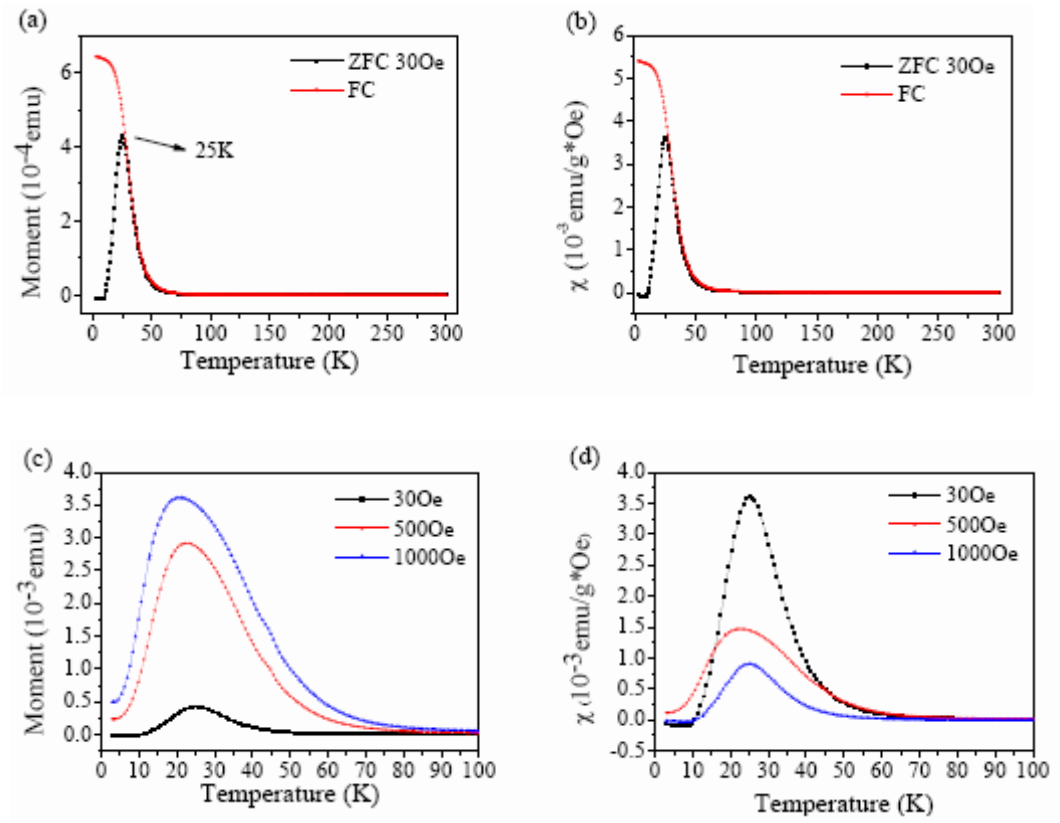


圖 34 $N_2H_4 \cdot H_2O$ 量提高為兩倍之樣品磁性變化曲線圖

(a) M-T 圖 (b) χ-T 圖 (c) 加場量測之 M-T 圖 (d) 加場量測之 χ-T 圖

此外我們在提升 $N_2H_4 \cdot H_2O$ 量的同時也嘗試以 LiOH 及 KOH 取代 NaOH 的角色，希望藉由改變不同的鹽類來摻雜不同的鹼金屬至 FeSe 結構當中。然而此實驗目前仍處嘗試階段，故尚有許多參數必須進行調整。不過值得一提的是在以 LiOH 取代 NaOH 的實驗中，我們發現樣品具有明顯的抗磁訊號，如圖 35 所示。

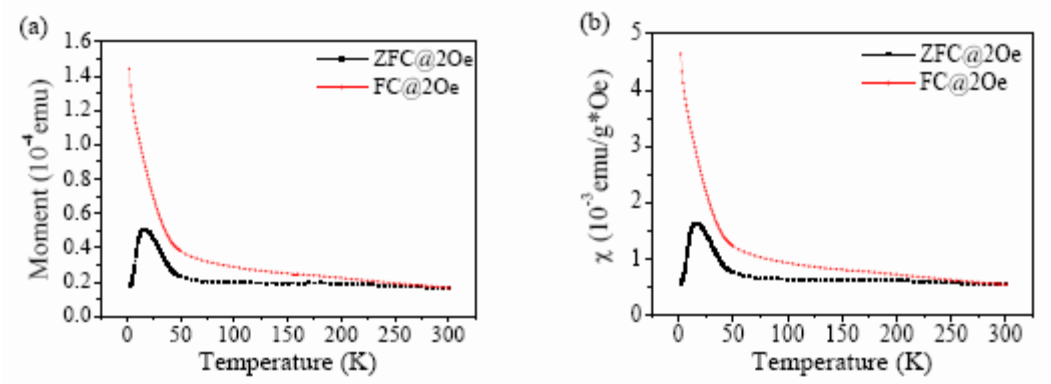


圖 35 以 LiOH 取代 NaOH 之樣品磁性變化曲線圖 (a) M-T 圖 (b) χ-T 圖

七、去除量測時的氧化鐵訊號

雖然整個熱溶劑法的反應都是在充滿氮氣的環境下進行，但由於在離心這段期間勢必會和空氣有所接觸，因此往往會有氧化鐵的訊號影響著磁性量測的結果。為了克服磁性量測時所產生的問題，我們希望能直接將單片的 FeSe 奈米片拿來做電性的四點量測，如此便可避免在測量時受到氧化鐵訊號的干擾。然而這項量測需要較大片的奈米片以接上電極進行量測，故我們藉由分段加入溶液 A, B 的方式讓晶種慢慢形成，以期得到長寬面積較大的奈米薄片。在 XRD 的量測中可以發現此樣品仍為 Tetragonal 的晶相，如圖 36 所示。

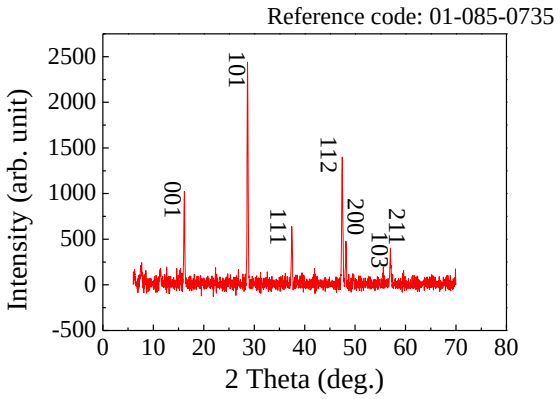


圖 36 分段加入溶液 A, B 之樣品 XRD 量測圖

在 SEM 下觀察樣品的長寬約為 500~600 nm，較原先的樣品大了 2~3 倍，如圖 37 所示。此外樣品於 40K 左右有抗磁的訊號產生，如圖 38 所示。

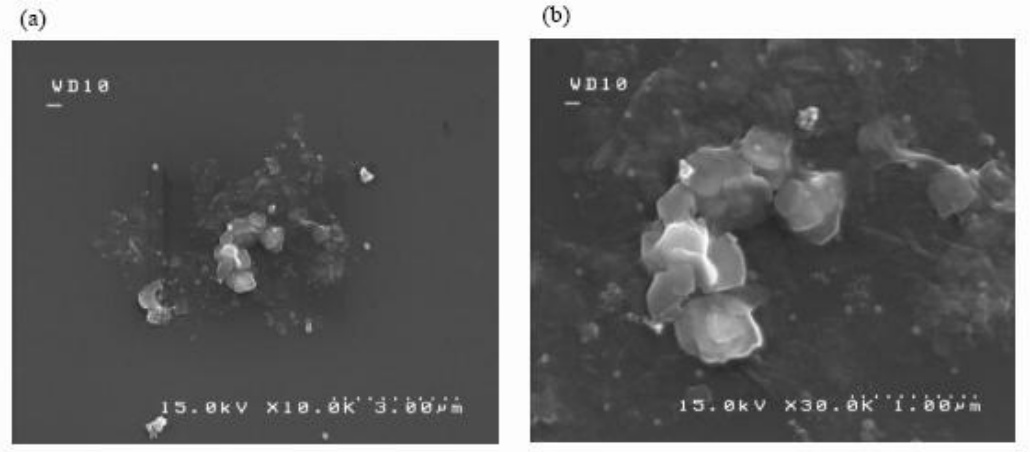


圖 37 (a) (b) 分段加入溶液 A, B 之樣品 SEM 圖

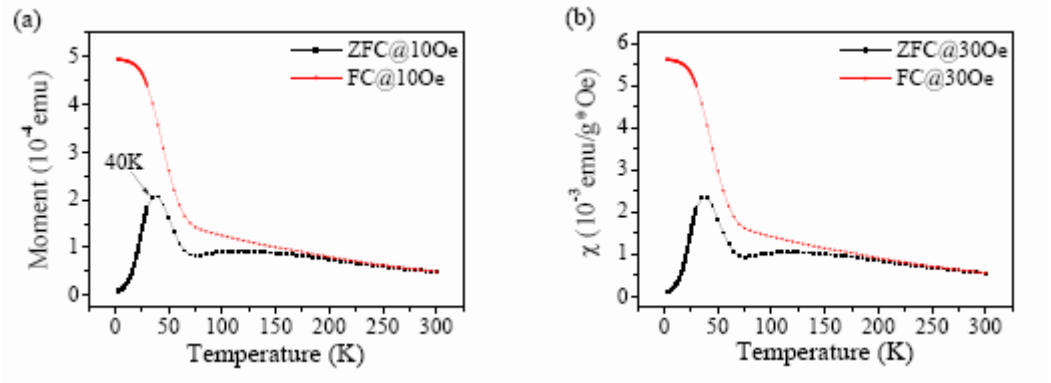


圖 38 較大奈米片之磁性變化曲線圖 (a) M-T 圖 (b) χ-T 圖

由於在合成較大奈米片的實驗當中我們意外的發現了樣品形狀似乎對樣品的磁性有所影響，故我們回過頭進一步討論實驗一中 $Fe_{1.03}Se$ 樣品的超導性質，並使用 AFM 及 STM 做了以下量測。圖 39 顯示樣品表面部分區域並不平整，圖 40 則可觀察到部分區域有氧化的現象。最後我們選擇圖 41 (a)中左下角較平整的部分做 STM 的量測。圖 41 (b)顯示超導臨界溫度約為 9K，此量測結果不同於 M-T 圖所示的 20K 超導臨界溫度 (圖 13)。這兩者間的差異我們認為是由不同的量測方式所導致，因為 SQUID 主要量測的是整體樣品隨著溫度變化所產生的磁性變化，而 STM 則是量測特定樣品中單點的電性，故我們認為在 STM 的量測結果中無法看出特殊薄片結構對超導臨界溫度的影響，也因此只能看出原始 FeSe 所具有的 8, 9K T_c。然而我們也不否認有可能是因為在 STM 量測中所選取的區域並沒有 Na 的摻雜，使得量測結果沒有出現原有的 20K 超導臨界溫度，故這部分的實驗結果仍有待做進一步的確認。

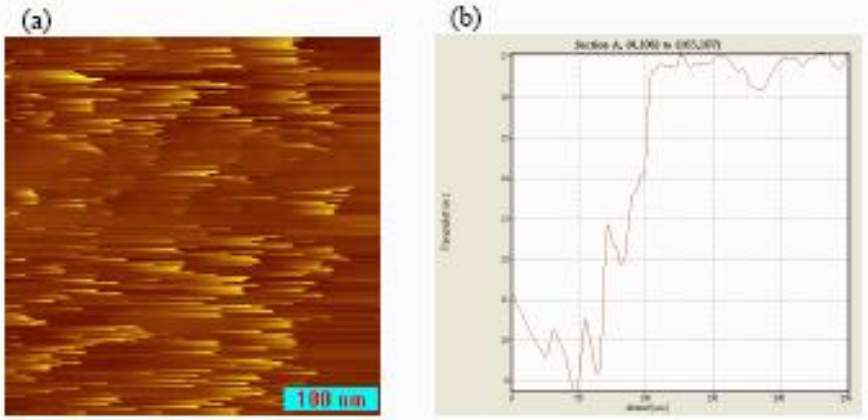


圖 39 (a) 樣品 $Fe_{1.03}Se$ 之 AFM 拍攝圖 (b) 樣品 $Fe_{1.03}Se$ 之 AFM 數值分析圖

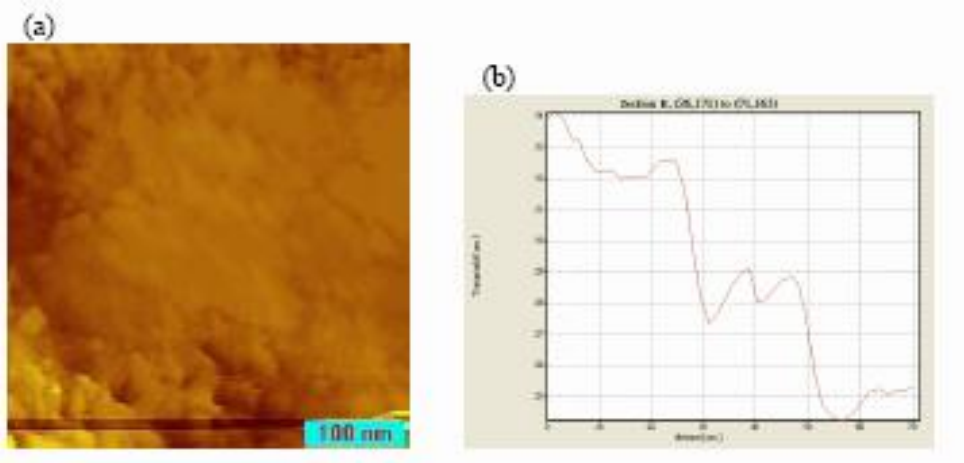


圖 40 (a) 樣品 $Fe_{1.03}Se$ 之 AFM 拍攝圖 (b) 樣品 $Fe_{1.03}Se$ 之 AFM 數值分析圖

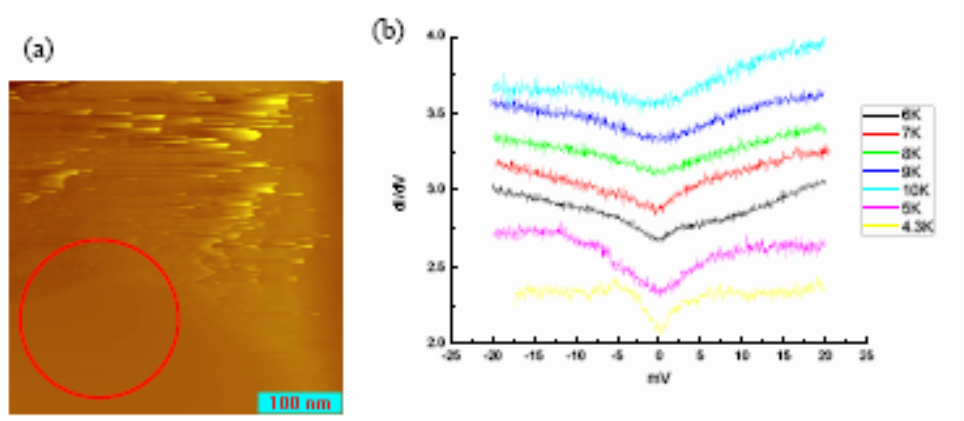


圖 41 (a) 樣品 $Fe_{1.03}Se$ 之 AFM 拍攝圖 (b) 樣品 $Fe_{1.03}Se$ 之 STM 量測圖

陸、結論

（一）我們成功發展一套超導體的化學製程，並合成結晶性良好的鐵硒超導奈米片，其具有特殊的八邊形薄片結構，且超導臨界溫度為 20K。

（二）我們調整反應環境使結晶與摻雜的過程得以在一系統中同時進行，並藉此成功合成摻有鹼金屬之鐵硒超導奈米片。

（三）成功合成長寬為 500~600nm 的鐵硒奈米片，並在 40K 時發現有抗磁訊號產生。

柒、未來展望與應用

（一）調整 N2H4·H2O 的量以提升鹼金屬在 FeSe 結構中的摻雜比例，並嘗試利用更換鹽類的方式摻雜不同的鹼金屬至 FeSe 結構當中。

（二）找出最佳製成使奈米片的長寬增加以進行單片四點電性量測，另外我們將嘗試於溶液中添加適當之螯合物，希望藉由螯合物本身的特性來控制 Fe2+的釋放速率，如此便可和晶種搭配合成較大的奈米片。此外，我們也希望能藉此討論樣品形狀對超導臨界溫度所造成的影響[10]。

（三）將此化學製程套用在其他超導系統身上，並嘗試合成其他的超導材料及進行其物性之研究與探討。

捌、參考文獻

1. Yoichi Kamihara, Hidenori Hiramatsu, Masahiro Hirano, Ryuto Kawamura, Hiroshi Yanagi, Toshio Kamiya, and Hideo Hosono. (2006). Iron-Based Layered Superconductor: LaOFeP. *Journal of American Chemical Society.* 128 (31): 10012–10013.

2. Fong-Chi Hsu, Jiu-Yong Luo, Kuo-Wei Yeh, Ta-Kun Chen, Tzu-Wen Huang, Phillip M. Wu, Yong-Chi Lee,Yi-Lin Huang, Yan-Yi Chu, Der-Chung Yan, and Maw-Kuen Wu. (2008). Superconductivity in the PbO-type structure α-FeSe. PNAS. vol.105 no.38:14262–14264

3. T. P. Ying, X. L. Chen, G. Wang, S. F. Jin, T. T. Zhou, X. F. Lai, H. Zhang,W. Y. Wang.Observation of superconductivity at 30~46K in AxFe2Se2(A=Li, Na, Ba, Sr, Ca, Yb, and Eu).(2012). Nature,Scientific Reports 2. Article number:426.

4. Chung-Chieh Chang, Chih-Han Wang, Min-Hsueh Wen, Yu-Ruei Wu, Yao-Tsung Hsieh, Maw-Kuen Wu. (2012). Superconductivity in PbO-type tetragonal FeSe nanoparticles. Solid State Communications. 152: 649–652

5. Dale R Harshman and Anthony T Fiory. (2012). The superconducting transition temperatures of Fe1CxSe1-y,Fe1+xSe1-yTey and (K/Rb/Cs)zFe2-xSe2. JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED MATTER. 24:135701

6. Liqiao Chen, Xianfeng Yang, Xionghui Fu, Chaomin Wang, Chaolun Liang, and Mingmei Wu. (2011). Facile Solvothermal Synthesis of Uniform Iron Selenide Nanoplates. Eur. J. Inorg. Chem. Volume 2011, Issue 13: 2098–2102

7. Genqiang Zhang, Benjamin Kirk, Luis A. Jauregui, Haoran Yang, Xianfan Xu, Yong P. Chen, and Yue Wu. (2012). Rational Synthesis of Ultrathin n-Type Bi2Te3 Nanowires with Enhance Thermoelectric Properties. Nano Lett. 3:56-60

8. A. Krzton-Maziopa, E.V. Pomjakushina, V. Yu. Pomjakushin, F. von Rohr, A.Schilling, K. Conder. (2012). Synthesis of a new alkali metal-organic solvent intercalated iron selenide superconductor with Tc≈45K. JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED MATTER. 24:382202(6pp)

9. LI Yong-Feng, LIU Gui-Bin, SHI Li-Jie, LIU Bang-Gui. (2009). Fe-Vacancy-Induced Ferromagnetism in Tetragonal FeSe Thin Films. CHIN. PHYS. LETT. Vol. 26, No. 12:127505

10. Qing-Yan Wang, Zhi Li, Wen-Hao Zhang, Zuo-Cheng Zhang, Jin-Song Zhang, Wei Li, Hao Ding, Yun-Bo Ou, Peng Deng, Kai Chang, Jing Wen, Can-Li Song, Ke He, Jin-Feng Jia, Shuai-Hua Ji, Yayu Wang, Lili Wang, Xi Chen, Xucun Ma, and Qi-Kun Xue.(2012). Chinese Phys. Lett. 29:037402

評語

利用簡易的熱溶劑法製備鐵硒超導奈米片，並加鹼金屬的比例，調高具超導的溫度。方法創新、成果佳，值得嘉許。