

國立臺灣師範大學物理研究所

碩士論文

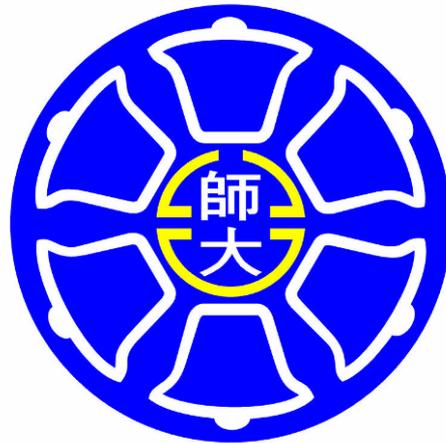
指導教授：徐永源 (Hsu, Yung Yuan) 博士

共同指導教授：陳洋元 (Chen, Yang Yuan) 博士

壓力效應下鈰鈹矽與鋇鈹鎳鍺化合物之超導與磁性研究

Pressure effects on superconductivity and magnetism

in CePd_2Si_2 and $\text{Sr}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Ge}_2$



研究生：曾文彥 (Tseng, Wen Yen) 撰

中華民國 100 年 1 月

國立臺灣師範大學物理學系研究所碩士論文通過簽名表

系所別： 物理 學系（研究所）

姓名： 曾文彥 學號：697410092

碩士論文題目：Pressure effects on superconductivity and magnetism in CePd_2Si_2 and $\text{Sr}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Ge}_2$

經審查合格，特予證明

論文口試委員

博士

陳洋元

博士

劉祥麟

博士

徐水源

博士

國立臺灣師範大學物理學系（研究所）教授
論文指導教授

系主任（所長）簽章：

物理學系 高賢忠
系主任

中華民國 100 年 1 月 20 日

誌謝

首先要感謝徐永源老師的指導，不管是學術研究或是待人處事，老師總是以身作則，讓學生學到很多，並感謝陳洋元老師的指導，從實驗態度到人生態度，讓我可以站在巨人的肩膀上，學得更多看得更遠，長期以來對於學生的耐心與愛心，從不放棄學生的精神，是學生堅持下去的原動力，還要感謝口試委員劉祥麟老師，在口試與修改論文的部分，給予專業且細心的建議。衷心感謝三位老師。

在碩士班的日子，很高興能夠進入中研院低溫物理實驗室，在這個大家庭中彼此相互照應認真學習，實在是人生中難忘的回憶。感謝許多學長姐的教導與幫助，論文研究部份感謝歐敏男學長的廢寢忘食、李秉中學長的積極作為、洪慈蓮學姐的苦口婆心、陳志挺學長的一針見血、周宗輝學長的冒險犯難、熊德智的情義相挺，以及精工室的六位師傅謝家和、林呈應、郭忠賢、陳志勝、廖大宏、鄭智全。在生活部分感謝學長陳正龍、陳伯仲、吳欣航、洪圖均、藍天蔚、陳虹圻、林暉閔、朱寬仁、黃偉嘉，師大楊昌德學長，學姐林宜欣、郭玲如、曾仔菁，研究助理錢佳華、黃翊綺、蔡宜真、黎瀨謙、陳琬婷、許雲傑、林育竹，學弟蔡明原、陳尚謙、李時甫、劉耀文、李政憲、黃翊誠、鄒沛勳、簡宇杰、張耀庭、陳鼎元，學妹王韻筑、李欣瑜。

摘要

本論文主要探討重費米化合物 CePd_2Si_2 在高壓環境下的反鐵磁與磁的不穩定行為，在量子臨界點（quantum critical point）的附近，將可觀察到其超導性與非費米液體的現象；塊材 CePd_2Si_2 反鐵磁相轉變點大約存在於絕對溫度10 K，施予3 GPa 的外在壓力將使得反鐵磁相轉變點被抑制至0 K，並且當外在壓力達到2.4 GPa時，其超導轉變溫度約為0.3 K。一旦外在壓力超過7 GPa，其超導表現將會消失。研究目標為探討 CePd_2Si_2 奈米微粒在壓力效應下是否也擁有與塊材相同的超導性與磁性行為。

本實驗中 CePd_2Si_2 奈米微粒是以準分子雷射濺鍍法製備而成，雷射能量約為200 mJ以及工作壓力約為1 torr，靶材至收集盤的距離為4 cm。分別透過 XRD、TEM以及EDS來做晶體結構分析與成份分析，奈米微粒粒徑大小約為2 nm。奈米微粒的超導性與磁性量測，則是利用鑽石高壓鈷Mcell Ultra以及SQUID來完成。

ThCr_2Si_2 類型的三元金屬化合物，其超導性與磁性已經被廣泛研究；此類晶格結構是找尋較高超導轉變溫度的金屬化合物超導體的關鍵之一。

SrPd_2Ge_2 塊材是以弧光放電法製備而成，結構與成份分析則是透

過X光粉末繞射儀，超導性是以自製的壓力鈷進行量測。SrPd₂Ge₂ 常壓下的超導轉變溫度約為3.04 K。研究重點在於系統性的實驗不同摻雜比例的Sr(Pd_{1-x}Ni_x)₂Ge₂ 與其晶格結構和超導轉變溫度的對應關係，也顯示了外在壓力的增加與鎳的摻雜比例造成的化學壓力增加，對於超導溫度的提升有著相同的趨勢。

Abstract

The heavy fermion compound CePd_2Si_2 provides an ideal system to study the antiferromagnetism (AFM), and instability under hydrostatic pressure. Around its quantum critical point (QCP), remarkable features such as superconductivity and non-Fermi liquid behavior can be observed. Bulk CePd_2Si_2 exhibits a AFM phase transition at ~ 10 K. In presence of external pressure, the AFM transition temperature T_N was suppressed to 0 K as applied pressure was increased to 3 GPa, in the meantime, a superconducting transition with $T_c \sim 0.3$ K appears at $P = 2.4$ GPa. As long as external pressure exceeds 7 GPa, the superconducting transition is no longer observed. The goal of this research is to determine whether the nanoparticles of CePd_2Si_2 have the similar pressure effects on T_c and T_N as those of the bulk. In our work, CePd_2Si_2 nanoparticles were fabricated by pulse laser deposition (PLD) method with laser energy ~ 200 mJ and work pressure ~ 1 torr. The distance between target and collect plate is near 4 cm. The crystal structures, diameters and compositions were examined by XRD, TEM, and EDS respectively. The diameter of nanoparticles is around 2 nm. In this work the superconductivity and magnetism of CePd_2Si_2 nanoparticles under hydrostatic pressure were studied by Mcell Ultra in SQUID.

Among ternary intermetallic compounds, ThCr_2Si_2 -type intermetallics have been extensively studied, especially for the interest of superconducting and magnetic properties. This structure is one of the keys to search new intermetallic superconductors with higher T_c . SrPd_2Ge_2 bulk was formed by arc melting and characterized by XRD for its crystal structure and compositions. SrPd_2Ge_2 is the ThCr_2Si_2 -type superconductors with $T_c \sim 3.04$ K. The systematic variations of lattice structure and superconducting transition temperature T_c in $\text{Sr}(\text{Ni}_x\text{Pd}_{1-x})_2\text{Ge}_2$ were studied, both pressure effects on T_c enhancement through chemical pressure of Ni doping and hydrostatic pressure showed similar tendency. Home-made high pressure cell were employed to determine superconductivity.

目錄

| | |
|---|-----|
| 誌謝..... | i |
| 摘要..... | ii |
| Abstract..... | iv |
| 目錄..... | v |
| 圖目錄..... | vii |
| 表目錄..... | xi |
| 第一章 導論..... | 1 |
| 1-1 研究動機..... | 1 |
| 1-2 CePd ₂ Si ₂ 簡介..... | 5 |
| 1-3 Sr(Pd _{1-x} Ni _x) ₂ Ge ₂ 簡介..... | 6 |
| 第二章 基本原理..... | 7 |
| 2-1 超導體簡介..... | 7 |
| 2-2 磁性原理簡介..... | 13 |
| 第三章 樣品製備與基本物性量測..... | 17 |
| 3-1 塊材製作..... | 17 |
| 3-2 奈米微粒製作..... | 20 |
| 3-3 X-Ray Diffraction量測..... | 23 |
| 3-4 TEM量測..... | 25 |

| | |
|---|----|
| 3-5 高壓磁性量測 | 25 |
| 3-5-1 SQUID結構與原理 | 25 |
| 3-5-2 High pressure cell結構與原理 | 27 |
| 3-5-3 Mcell Ultra結構與原理 | 31 |
| 3-5-4 錫與鉛壓力計校正計算 | 34 |
| 第四章 實驗結果與分析 | 37 |
| 4-1 CePd_2Si_2 塊材與奈米微粒量測結果 | 37 |
| 4-1-1 CePd_2Si_2 塊材與奈米微粒XRD量測結果 | 37 |
| 4-1-2 CePd_2Si_2 奈米微粒TEM量測結果 | 40 |
| 4-1-3 CePd_2Si_2 塊材與奈米微粒SQUID量測結果 | 42 |
| 4-1-4 CePd_2Si_2 奈米微粒高壓磁性量測結果 | 47 |
| 4-2 $\text{Sr}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Ge}_2$ 塊材量測結果 | 48 |
| 4-2-1 $\text{Sr}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Ge}_2$ 塊材高壓磁性量測結果 | 48 |
| 第五章 結論 | 53 |
| 參考文獻 | 54 |

圖目錄

| | | |
|-----------|--|----|
| 圖 1-1-1 | 所有的鐵基超導體可分類為四大型態 | 2 |
| 圖 1-2-1 | CePd ₂ Si ₂ 的原子結構位置圖 | 6 |
| 圖 1-3-1 | Sr(Pd _{1-x} Ni _x) ₂ Ge ₂ 的原子結構位置圖 | 6 |
| 圖 2-1-2 | 汞電阻與溫度關係圖 | 8 |
| 圖 2-1-3 | 邁斯納效應(Meissner Effect)圖示 | 9 |
| 圖 2-1-4 | (a)第一類與(b)第二類超導體在外加磁場下對應的 磁感應性質 | 11 |
| 圖 2-1-5 | 溫度、磁場及電流密度的三維空間 | 12 |
| 圖 2-2-1 | 各種磁性內部磁矩示意圖 | 16 |
| 圖 3-1-1 | 弧熔爐(Arc melting furnace)示意圖 | 19 |
| 圖 3-1-2 | 弧熔爐(Arc melting furnace)實際操作圖 | 19 |
| 圖 3-2-1 | 準分子雷射實際圖 | 21 |
| 圖 3-2-2 | 表層剝離示意圖 | 22 |
| 圖 3-3-1 | X-ray繞射示意圖 | 23 |
| 圖 3-3-2 | X-ray儀器實際圖 | 24 |
| 圖 3-5-1-1 | 超導量子干涉儀(SQUID) | 26 |
| 圖 3-5-1-2 | 超導量子干涉儀實際圖 | 26 |

| | | |
|-----------|---|----|
| 圖 3-5-2-1 | High pressure cell構造示意圖 | 28 |
| 圖 3-5-2-2 | High pressure cell實物各部件圖 | 28 |
| 圖 3-5-3-1 | Mcell Ultra加壓示意圖 | 32 |
| 圖 3-5-3-1 | Mcell Ultra實物圖 | 32 |
| 圖 3-5-4-1 | 文獻中鉛與錫壓力對超導溫度作圖以及擬合結果 ^{[17][18][19]} | 35 |
| 圖 3-5-4-2 | 鉛在Mcell Ultra中不同壓力下的 χ -T圖 | 35 |
| 圖 3-5-4-3 | MK2 Press加壓器與壓力指示計實物圖 | 36 |
| 圖 4-1-1-1 | CePd ₂ Si ₂ 塊材與奈米微粒X-ray粉末繞射圖及hkl | 37 |
| 圖 4-1-1-2 | 調整相關長度得到的各種粒徑繞射峰圖 | 39 |
| 圖 4-1-1-3 | 粒徑與半高寬(FWHM)關係圖 | 39 |
| 圖 4-1-2-1 | 平均粒徑為 2.13 nm 的 TEM圖與粒徑分布圖 ... | 40 |
| 圖 4-1-2-2 | 平均粒徑為 2.78 nm 的 TEM圖與粒徑分布圖 ... | 41 |
| 圖 4-1-2-3 | 平均粒徑為 2.21 nm 的 TEM圖與粒徑分布圖 ... | 41 |
| 圖 4-1-2-4 | EDX 元素分析圖 | 41 |
| 圖 4-1-3-1 | CePd ₂ Si ₂ 塊材磁化率圖與局部放大圖 | 43 |
| 圖 4-1-3-2 | CePd ₂ Si ₂ 奈米微粒 2.13 nm磁化率圖 | 44 |
| 圖 4-1-3-3 | CePd ₂ Si ₂ 奈米微粒 2.78 nm磁化率圖 | 44 |
| 圖 4-1-3-4 | CePd ₂ Si ₂ 奈米微粒 2.21 nm磁化率圖 | 45 |

| | | |
|-----------|---|---------|
| 圖 4-1-3-5 | CePd ₂ Si ₂ 塊材與不同尺寸的奈米微粒磁化率圖 | ...45 |
| 圖 4-1-3-6 | CePd ₂ Si ₂ 塊材與不同尺寸的奈米微粒磁化率局部 放大圖 |46 |
| 圖 4-1-3-7 | CePd ₂ Si ₂ 塊材磁化率居里定律擬合圖，插圖部分 為 $1/\chi - T$ 的高溫直線部分線性擬合圖 |46 |
| 圖 4-1-4-1 | 裝置背景與CePd ₂ Si ₂ 壓力 2.4 GPa，磁場 10 Oe 的溫度對磁化率關係圖 |47 |
| 圖 4-1-4-2 | 背景值與CePd ₂ Si ₂ 壓力 2.4 GPa，磁場 1000 Oe 的溫度對磁化率關係圖 |48 |
| 圖 4-2-1-1 | SrPd ₂ Ge ₂ T _c = 3.04 K，P = 0.5 kbar，較高溫之T _c = 7.19 K，則為用作壓力計之Pb的超導轉變溫度 |49 |
| 圖 4-2-1-2 | 不同壓力下SrPd ₂ Ge ₂ 塊材溫度對磁化率關係圖 | ..49 |
| 圖 4-2-1-3 | SrPd ₂ Ge ₂ 壓力對超導溫度關係圖黑線為趨勢示意 線 |50 |
| 圖 4-2-1-4 | 不同壓力下Sr(Pd _{0.9} Ni _{0.1}) ₂ Ge ₂ 塊材溫度對磁化率 關係圖 |50 |
| 圖 4-2-1-5 | Sr(Pd _{0.9} Ni _{0.1}) ₂ Ge ₂ 壓力對超導溫度關係圖黑線為 趨勢示意線 |51 |
| 圖 4-2-1-6 | 不同壓力下Sr(Pd _{0.5} Ni _{0.5}) ₂ Ge ₂ 塊材溫度對磁化率 | |

| | |
|---|----|
| 關係圖..... | 51 |
| 圖 4-2-1-7 $\text{Sr}(\text{Pd}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_2\text{Ge}_2$ 壓力對超導溫度關係圖黑線為 趨勢示意線 | 52 |
| 圖 4-2-1-8 $\text{Sr}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Ge}_2$ 塊材摻雜三組成分比的壓力對超 導溫度關係圖 | 52 |

表目錄

| | | |
|-----------|--|----|
| 表 1-1-1 | 四類鐵基超導體的基本參數 | 2 |
| 表 3-2-1 | 準分子雷射使用之氣體與產生之波長對照表 | 20 |
| 表 3-5-2-1 | High pressure cell各項規格 | 28 |
| 表 3-5-3-1 | Mcell Ultra各項規格 | 32 |
| 表 4-1-2-1 | CePd ₂ Si ₂ 奈米微粒雷射參數表 | 40 |
| 表 4-1-2-2 | EDX 元素分析 | 42 |
| 表 4-1-4-1 | CePd ₂ Si ₂ 與Pb相同體積下磁化量比較表 | 48 |

第一章 導論

1-1 研究動機

2008年中央研究院物理研究所吳茂昆院士研究團隊，發現了FeSe此一毒性較低的鐵基超導體，超導溫度為8 K，鐵基超導體是指化合物中含有鐵，在低溫時具有超導現象，並且鐵在形成超導的機制中是關鍵性的主要材料。2006年日本東京工業大學Hideo Hosono教授的團隊發現有史以來頭一個以鐵為超導主體的化合物LaFeOP^[1]，打破從以前到現在普遍認為鐵元素不利於形成超導的迷思。根據BCS理論，產生超導性的必要條件是材料中的電子必須形成庫柏電子對。庫柏對中的兩個電子自旋相反，所以總自旋為零，因而科學家認為超導性與鐵磁性可能無法共存，材料中如果加入（如鐵、鈷、鎳）等磁性元素，會大為降低超導性。鐵基超導體雖然含有鐵元素且是產生超導的主體，但是鐵和其他元素（如砷、硒）形成鐵基平面後，鐵磁性已經消失。鐵基超導體的結構與高溫超導的銅氧平面類似，超導性發生在鐵基平面上，屬於二維的超導材料。就算鐵基超導體的臨界溫度未高於液氮溫度，研究鐵基超導體仍有助於了解高溫超導的機制^[2]。

我們已明確的知道所有的鐵基超導可以從組成元素莫耳比的差異，區分為四大系統：最早發現的REFeAsO_{1-x}F_x(1111)系統，也具有

最高的超導轉變溫度；次高溫度的 $AE_{1-x}K_xFe_2As_2(122)$ 系統；三元的 $LiFeAs(111)$ 系統以及 $FeSe(11)$ 系統。這些系統的晶體結構與一些基本參數概要顯示於圖 1-1-1^[2]與表 1-1-1^{[2][3]}。

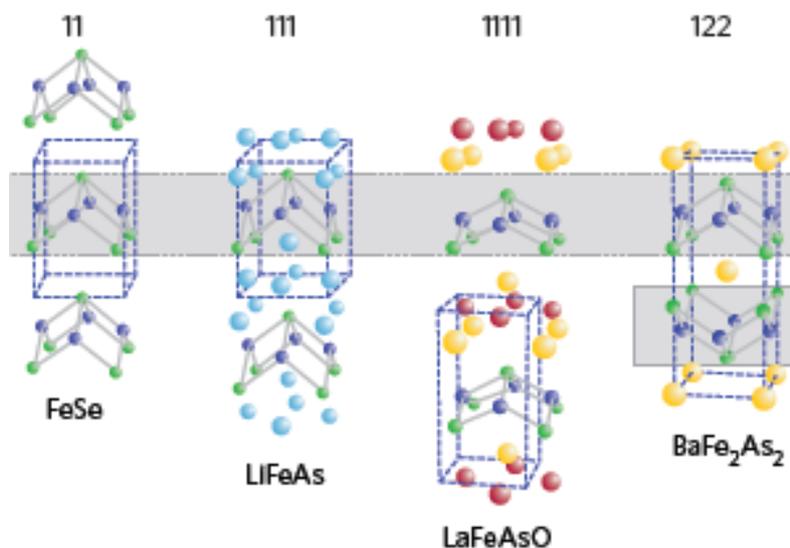


圖 1-1-1 所有的鐵基超導體可分類為四大型態^[2]

| Name | Space group | Fe-Fe distance(Å) | M-Fe-M angle (°) | Layer distance (Å) | superconductor | T _c (K) |
|-------------|------------------------------|-------------------|------------------|--------------------|--|--------------------|
| 1111 system | P4/nmm ZrCuSiAs structure | 2.84 | 107.4 | 8.3 | REFeAsO _{1-x} F _x (RE=La,Ce,Pr, Nd,Sm,Gd) | ~56 |
| 122 system | I4/nmm ZrCuSiAs structure | 2.77 | 108.9 | 6.5 | AE _{1-x} K _x Fe ₂ As ₂ AEFe _{2-x} M _x As ₂ (AE=Sr,Ba;M=Co,Ni) | ~38 |
| 111 system | P4/nmm ZrCuSiAs structure | 2.67 | 112.7 | 5.5 | LiFeAs NaFeAs | ~18 |
| 11 system | P4/nmm ZrCuSiAs structure | 2.65 | 112.18 | 5.3 | FeSe FeTe _{1-x} Se _x | ~10 |

表 1-1-1 四類鐵基超導體的基本參數^{[2][3]}

本研究選擇的材料 CePd_2Si_2 以及 $\text{Sr}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Ge}_2$ 其空間群皆為 $I4/nmm$ 與 122 系統的鐵基超導體結構相同，雖然元素成分中不含鐵元素，但從表 1-1-1 的各種基本參數看來，從相同結構且廣為人知的超導體出發，藉由壓力效應改變原子間距與鍵長、鍵角或是超導平面的間距，對於了解鐵基超導體的形成機制，將會有很大的幫助。

物質在高壓作用下的物理行為，往往伴隨着溫度的變化（高溫或低溫），由大量原子或分子所組成的凝聚體，在高壓作用之下，體積將會縮小，使得原子或分子的間距縮短，產生結構相變，同時其自由能改變；本來是液態的物質會凝固結晶；原本是晶態的固體，晶體結構上的或電子結構上的可能會發生變化；非晶態的物質，其晶化規律可能改變；在很高的壓力環境下，半導體、絕緣體甚至分子固體氫可能變為金屬態^[4]等。這些在高壓下發生相變的現象，也成為凝態物理研究的重要工具與手段。時至今日以鑽石高壓鈷可以產生的壓力最大為 320 GPa ，約為大氣壓的 3 萬 2 千倍，而地球中心的壓力約為 364 GPa 。

本實驗想要研究壓力效應下的超導性與磁性，有兩種方式，第一種是將材料置放於高壓環境當中，以鑽石高壓鈷產生壓力，使得材料在超過臨界壓力之下，出現超導行為如 CePd_2Si_2 ^[5]。第二種是將材料製作為奈米微粒，近年來的研究指出，縮小材料尺寸，將伴隨著許多

的物理性質改變，以及內部結構的微改變，例如：Pd 奈米微粒其晶格常數相較於塊材，具有縮短的趨勢，主要是量子尺寸效應或是表面效應產生的差異^[6]。

球狀顆粒的表面積正比於直徑的平方，而體積與直徑的立方成正比，將表面積除上體積，其比值與直徑成反比。隨著顆粒直徑變小，此比值將會顯著增大，顯示表面原子所占的百分比將會明顯地增加。對直徑大於 100 nm 的顆粒而言，表面效應可以不被考慮，但是當尺寸小於 100 nm 時，其表面原子百分比迅速增長，甚至 1 克奈米微顆粒表面積的總和可高達 100 m^2 ，這時的表面效應影響力不可忽視。

原子模型與量子力學已用能級的概念表達了合理的闡述，由無數原子構成的固體，其每一單獨原子的能級總和將能構成能帶，因為每一能階間距很小，所以可以視為連續的能帶，從能帶理論出發成功地解釋了金屬塊材、半導體、絕緣體之間的聯繫與差異，對尺寸介在原子、分子與塊材之間的奈米微粒來說，塊材中連續的能帶將分裂為離散的能級；能級間距隨顆粒尺寸減小而增大。當平均的能級間距大於熱能、電場能或是磁場能時，在微觀尺度下將會表現一連串與宏觀物體大相逕庭的反常特性，將此現象稱為量子尺寸效應。例如，導電的金屬塊材縮小至奈米微粒時變成絕緣體，磁矩的大小和奈米微粒中電子是奇數或偶數相關，比熱亦會反常變化，光譜線產生藍移現象，這

就是量子尺寸效應的宏觀表現。因此，對奈米微粒來說，在低溫狀況下必須考慮量子效應，原有的宏觀法則已不存在。

小尺寸的奈米微粒磁性與塊材的差異相當顯著，純鐵塊材的矯頑力約為 80 安培／米，而當粒徑大小縮到 20 nm 以下時，其矯頑力將可增加一千倍，如果粒徑再小一點，大約小於 6 nm 時，其矯頑力反而下降至零，呈現出超順磁性。利用磁性奈米微粒具有高矯頑力的特性，將其製作成高儲存密度的磁記錄磁粉，廣泛應用於磁卡、磁盤、磁帶以及磁性鑰匙等^[7]。

1-2 CePd₂Si₂ 簡介

元素成分莫耳比 122 之 CePd₂Si₂，其晶體結構為四方晶系 (Tetragonal) (圖 1-2-1)，常壓下尼爾溫度(T_N)為 10 K，常壓下不超導，當壓力增至 28 kbar 時， T_N 降為 0 K，且在壓力為 24 kbar 時顯現超導特性，臨界溫度 T_c 為 0.2 K，本實驗希望藉由將樣品奈米化，使得晶格扭曲，進而產生內部壓力，觀察其超導與反鐵磁性與塊材是否有相同性質^{[5][8]}。

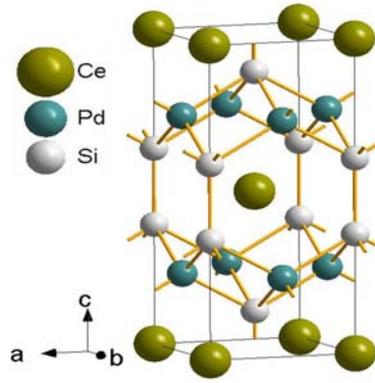


圖 1-2-1 CePd_2Si_2 的原子結構位置圖

1-3 $\text{Sr}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Ge}_2$ 簡介

近期發現 122 系統之鐵基超導體 $(\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{Fe}_2\text{As}_2$ 其超導溫度為 38 K，為了更加了解 122 系統，所以我們選擇了 $\text{Sr}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Ge}_2$ ，同樣是元素成分莫耳比 122 之超導系統，晶體結構也是四方晶系 (Tetragonal) (圖 1-3-1)，當 $x = 0$ 時，超導臨界溫度為 3 K，當 $x = 1$ 時，超導臨界溫度為 0.9 K，隨著鎳的摻雜量增加， a 軸逐漸縮短， c 軸逐漸伸長，單位晶格體積逐漸縮小^[9]。本實驗希望觀察此樣品在外加壓力之下造成晶格扭曲之後，其超導特性是否有相同之行為。

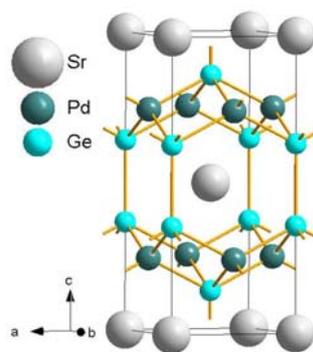


圖 1-3-1 $\text{Sr}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Ge}_2$ 的原子結構位置圖

第二章 基本原理

2-1 超導體簡介

1908 年 7 月 10 日 Heike Kamerlingh Onnes 成功的完成了世界上第一次將氦氣液化的偉大成就，為低溫物理開啟了全新的章節，得到了 4.2 K 新的溫區。

自此便在低溫狀態下開始進行純元素的電阻行為量測。由於汞容易純化，於是他首先量測汞在 4.2 K 溫區的電阻，1911 年 10 月 26 日 Onnes 觀察到溫度大約在 4.2 K 時，汞的電阻突然向下跳到比儀器的最小極限值還低，從 0.1 歐姆跳到了 0.00001 歐姆以下，電阻變化比例超過一萬倍(圖 2-1-2)。Onnes 宣稱汞進入了一個新的態，表現出異常的電性，他起初稱之為超導電狀態(supraconductivity state)。而後世人稱之為超導態(superconductivity)。而電阻突然消失的溫度稱為「超導體的臨界溫度」，通常用 T_c (critical temperature)表示^[10]。

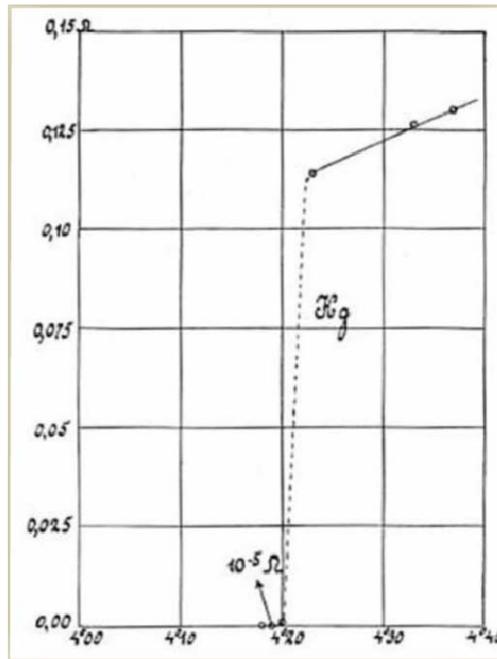


圖 2-1-2 汞電阻與溫度關係圖^[10]

當溫度低於超導轉變溫度，超導體具有二種特性，零電阻以及抗磁性。

1. 零電阻：

材料進入超導態之後，通以電流量測電阻時，J. Bardeen, L. N. Cooper 及 R. J. Schrieffer 提出解釋超導現象的微觀理論：BCS 理論，因為電子和離子交互作用下產生的聲子，其能量與動量會由甲電子傳給能量與甲電子相同的但動量與自旋方向相反的乙電子，而乙電子也同時進行著相同的傳遞，造成了整個電子與離子系統間，宏觀上來看並不具有能量轉換，此一相互吸引的成對電子被稱之為超導電子對或是 Cooper pair，整體來說可視為沒有電阻，也不產生任何的熱。而到某一個極限溫度吸引作用力將減弱到不足以克服屏蔽庫倫斥力，淨吸

引力消失，則電子不再形成 Cooper pair，變回正常態，此一極限溫度就是超導體的臨界溫度 T_c ，當時電子的淨吸引力強度將可決定 T_c 的大小^[11]。

2. 抗磁性：

1933 年，Meissner 與 Oschenfeld 發現，當樣品被冷卻到 T_c 以下，然後外加磁場，稱之為零場冷(ZFC)，此時磁力線會完全進不去已轉變為超導態的樣品中，維持相同的外加磁場並且升高溫度，當溫度超過 T_c 則磁力線方可穿透進入樣品中。另一情形是在溫度大於 T_c 時，先外加磁場使磁力線進入樣品，這時降低溫度至 T_c 以下，稱之為場冷(FC)，磁力線將完全被排除在外。如圖 2-1-3。此即邁斯納效應 (Meissner Effect)^[12]。

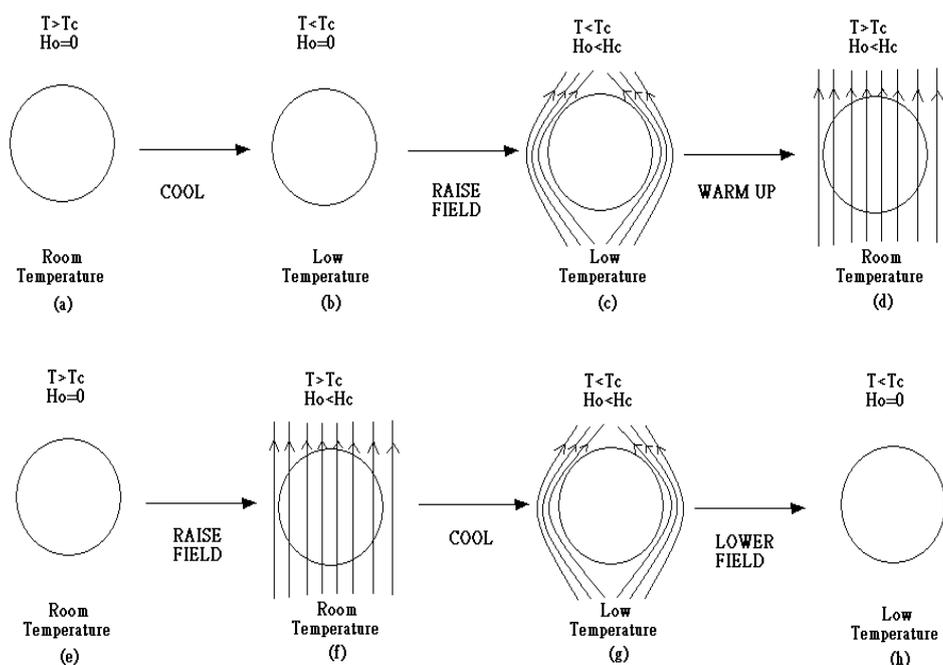


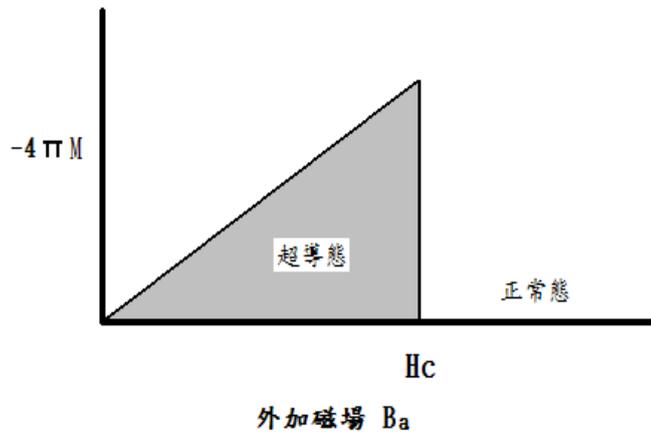
圖 2-1-3 邁斯納效應(Meissner Effect)圖示^[12]

超導體分為第一類(Type I)和第二類(Type II)。

早期發現具有較低 T_c 的純元素，多屬於第一類超導體。特徵是它們的超導相干長度遠超過磁場穿透深度。在達到臨界磁場 H_c 前，抗磁性的負磁化強度隨磁場線性增加，理想的 Meissner 效應使得材料整體呈超導態。

第二類超導體與第一類超導體在超導電性機制上差異性不大，在零磁場下兩類型之超導態—正常態的轉變有相似的熱性質，但是邁斯納效應則是完全不一樣。第二類超導體多數是有較高 T_c 的合金或化合物。它們的超導相干長度小於磁場穿透深度。臨界磁場就有了上、下兩值，分別用 H_{c1} 和 H_{c2} 表示。而理想的 Meissner 效應只發生在磁場低於 H_{c1} 以前，而 H_{c1} 一般都不高。超過 H_{c1} ，就進入了渦旋態(Vortex state)或混合態(Mixed state)。磁場可以部分留存體內，呈現有規律分布的陷獲磁通(Trapped magnetic flux)，與磁場平行。磁通密度隨磁場增加，負磁化強度逐漸減小，但電阻依然為零。一直到 H_{c2} ，磁通占滿整個體積，超導才被完全破壞^[13] (圖 2-1-4)。

(a) 第一類超導體



(b) 第二類超導體

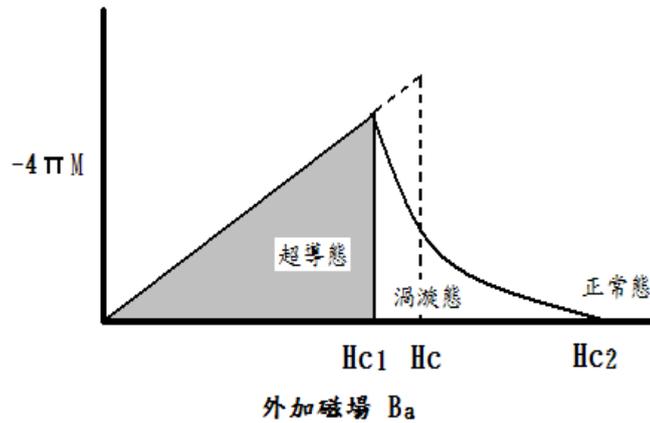


圖 2-1-4 (a)第一類與(b)第二類超導體在外加磁場下對應的磁感應性質^[12]

除了溫度以外磁場與電流也是影響超導的因素。在溫度、磁場及電流密度的三維空間中，超導態存在於一曲面下，而曲面上的各個點代表著臨界參數(圖 2-1-5)。

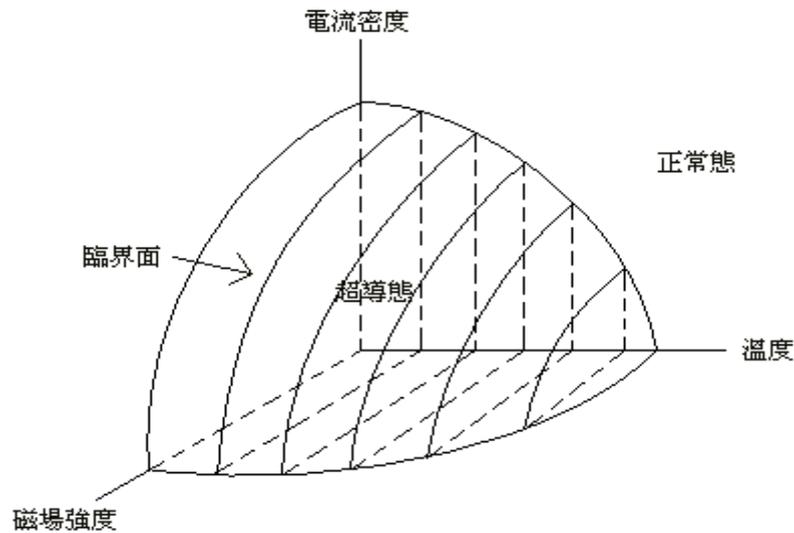


圖 2-1-5 溫度、磁場及電流密度的三維空間^[14]

相干長度 ζ :

倫敦穿透長度是超導特性的一個基本長度，而另一個獨立長度是相干長度 ζ (Coherence length)。相干長度是一種距離的量度，在此距離範圍內超導電子濃度在一個空間變化的磁場中不會有劇烈的改變。

臨界電流密度 J_c :

當超導體形成超導後，在外加磁場介於 H_{c1} 與 H_{c2} 中間時，一旦電流增加，被陷獲的磁通就會受到 Lorentz 電磁力而移動。這種磁通運動構成電能的耗散轉成熱能，進而使溫度上升導致超導特性被破壞，此臨界電流密度我們稱之為 J_c 。而 $J_c = I_c / A$ ，其中 A 是與電流方向垂直的截面積。

臨界磁場 H_c :

當磁場加在已經成為超導態的超導體時，在一定的磁場強度之下，超導體的零電阻現象會突然消失，而這使電阻突然消失的磁場強度，我們稱之為臨界磁場 H_c 。在溫度小於 T_c 的不同溫度下， H_c 也會不同^[13]。

2-2 磁性原理簡介

能吸引鐵、鈷、鎳等物質的物理性質稱為磁性。磁鐵兩端磁性較強的區域稱為磁極，一端稱為北極（N 極），一端稱為南極（S 極）。實驗證明，同性磁極相互排斥，異性磁極相互吸引。

物質大都是由原子和分子組成的，原子又是由原子核和電子組成的。在原子內部，電子不停地自轉，並繞原子核公轉。電子公轉或自轉都會產生磁性。但因為一般物質中，各個原子其電子運動的方向彼此間隨機分布沒有規律，使得磁性相互抵消。所以，大多數物質在一般情形下，並不具有磁性。

鐵、鈷、鎳或鐵氧體等鐵磁性物質有所不同，它們內部的自旋電子會在小區域內自發性地排列起來，形成一個自發磁化區，這種自發磁化區被稱為磁疇(magnetic domain)。鐵磁類物質被磁化後，內部的磁疇整齊排列，使磁性朝同一方向加強，就構成了磁鐵。磁鐵之所以

能夠吸鐵就是對鐵塊的磁化過程，若磁鐵一端為 N 極，則將靠近磁鐵的鐵塊端磁化為 S 極，異性相吸使得鐵塊與磁鐵牢固的“黏”在一起。巨觀物體內部總是具有很多磁疇，每塊磁疇的磁矩方向各不相同，結果相互抵消，導致矢量和為零，也就是磁矩為零，所以也就不能吸引其它的磁性材料。因此，磁性材料在一般情況形下並不對外顯示磁性。唯有當磁性材料被磁化以後，才會對外顯示出磁性。

磁性分類：

1. 抗磁性(dimagnetism)

在與外磁場相反的方向誘導出磁化強度的現象稱為抗磁性。它出現在沒有原子磁矩的材料中，其抗磁磁化率是負的，而且很小， $\chi \sim 10^{-5}$ 。產生的原理：外磁場穿過電子軌道時，引起的電磁感應使軌道電子加速。根據楞次定律，由軌道電子的這種加速運動所引起的磁通，總是與外磁場變化相反，因而磁化率是負的。

半經典理論：每個原子內有 z 個電子，每個電子有自己的運動軌道，在外磁場作用下，電子軌道繞 H 進動，進動頻率為 w 。稱為拉莫爾進動頻率。由於軌道面繞磁場 H 進動，使電子運動速度有一個變化 dv 。使電子軌道磁矩增加 $d\mu$ ，但方向與磁場 H 相反，使總的電子軌道磁矩減小。如果 $\theta > \pi/2$ (電子旋轉方向相反)，則進動使電子運動速度減小，使在磁場 H 方向的磁矩減小，所得磁化率仍是負的。

總之，由於磁場作用引起電子軌道磁矩減小，表現出抗磁性。

2. 順磁性(paramagnetism)

順磁性物質的原子或離子具有一定的磁矩，這些原子磁矩來源於未滿的電子殼層(例如過渡族元素的 3d 殼層)。在順磁性物質中，磁性原子或離子分開得很遠，以致它們之間沒有明顯的交互作用，因而在沒有外磁場時，由於熱運動的作用，原子磁矩是無規混亂取向。當有外磁場作用時，原子磁矩有沿磁場方向取向的趨勢，從而呈現出正的磁化率，其數量級為 $\chi = 10^{-5} \sim 10^{-2}$ 。順磁物質的磁化率隨溫度的變化 $\chi(T)$ 有兩種類型：第一類遵從居里定律： $\chi = C / T$ ， C 稱為居里常數。第二類遵從居里-外斯定律： $\chi = [C / (T - T_C)]$ ， T_C 稱為順磁居里溫度。如鐵磁性物質在居里溫度以上的磁性行為是順磁性^[14]。

3. 鐵磁性(ferromagnetism)與反鐵磁性(anti-ferromagnetism)

鐵磁性是指一種材料的磁性狀態，具有自發性的磁化現象。各材料中以鐵最廣為人知，因此以鐵入名。某些材料在外部磁場的作用下被磁化後，就算外部磁場消失，還是能具有磁性並維持其磁化狀態，即所謂自發性的磁化現象。所有的永久磁鐵均具有鐵磁性或亞鐵磁性。基本上鐵磁性這個概念包括任何在沒有外部磁場時顯示磁性的物質。但是通過對不同顯示磁性物質及其磁性的更深刻認識，從微觀角度來精確定義的話，一個物質的原胞中所有的磁性離子均指向它的磁

性方向時才被稱為是鐵磁性的。若只有部分離子的磁場指向其磁性方向，則稱為亞鐵磁性(ferrimagnetism)。若其磁性離子所指的方向正好相互抵消（儘管所有的磁性離子只指向兩個正好相反的方向）則被稱為反鐵磁性（圖 2-2-1）。物質的磁性現象存在一個臨界溫度，在此溫度下才會發生。對於鐵磁性和亞鐵磁性物質，此溫度被稱為居里溫度 (T_C)；對於反鐵磁性物質，此溫度被稱為尼爾溫度(T_N)^[16]。

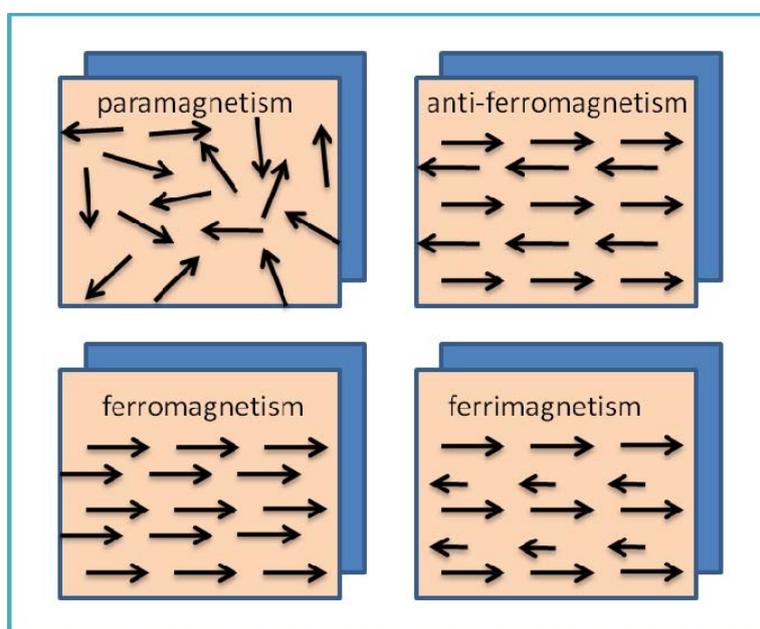


圖 2-2-1 各種磁性內部磁矩示意圖

第三章 樣品製備與基本物性量測

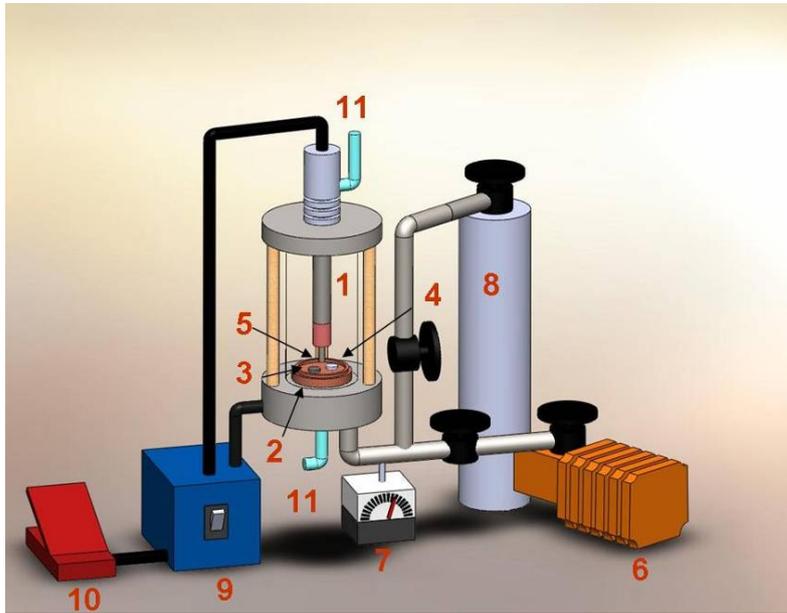
3-1 塊材製作

塊材樣品的製作是以弧光放電法(簡稱 Arc)製作，其主要是利用尖端放電原理，在通以高壓電下將無氧銅盤當作負極，針狀且高熔點的鎢棒則當做正極(圖 3-1-1、3-1-2)。在弧熔爐(Arc melting furnace)內通入純度為 99.999 %的氬氣，利用瞬間電壓差解離鎢棒與無氧銅盤間的氬氣，進而引出電弧轟擊放置在無氧銅盤上的待熔樣品。在開始製做樣品之前，為了確定 Arc 過程中不會有其他污染物影響樣品的磁性，所以要非常仔細的清理弧熔爐內部每一部份。鎢棒與銅盤必須先以細砂紙磨去表面一層，此動作可確定之前使用過所殘留的污染物，不會隨著這一次的 Arc 而污染我們樣品。玻璃罩內部及所有零件最後再以丙酮擦拭乾淨，去除上一次使用時或多或少被高溫蒸出的樣品及手的油污。

因 Ce 元素極易氧化，所以平時存放在充滿氬氣之手套箱中，在要製作樣品時再從中取出。取出後先以鑽石切割機切取適當大小，以高精度天平秤取重量，之後放置在充滿氬氣之簡易手套箱中，以砂紙磨去 Ce 表層氧化物。當 Ce 表面皆呈現金屬光澤後迅速放入裝有丙酮之燒杯中，以超音波震洗機除去表面其他污染物。丙酮雖然可以隔

離空氣，但經過約 1~2 小時後氧氣還是會慢慢融入丙酮而使 Ce 氧化，所以準備三元素的過程時間不可拖的太久。將 Ce、Pd 與 Si 三元素還有 Zr 塊材置於銅盤之中 (Zr 需要儘量遠離樣品，以免一起與樣品熔融)，在確認無氧化之慮後用機械幫浦抽去弧熔爐中之氣體。為了降低氧化機會，可以在機械幫浦抽氣至約 10^{-1} torr 時將幫浦關閉並通入氫氣，以此方式連續抽氣、充氣換氣三次，這樣會使爐中氧氣濃度相對大幅降低。最後抽氣至 4×10^{-2} torr 以下，關掉抽氣幫浦，再以氫氣回灌。在產生電弧中為了避免弧熔爐係縫有漏氣造成氧化的情形，我們持續填入氫氣使爐內壓力大於爐外，多餘氫氣由洩氣閥洩出。準備就緒後先將鎢棒尖端輕觸銅環，如此較容易引出電弧。藉由快速打開電壓開關所造成的電壓差引出電弧，先將電弧引向 Zr 上方，加熱 Zr 使其表面燒紅。因為 Zr 在高溫時會吸附氧氣，關掉電源待其冷卻後可藉由觀察 Zr 表面推測腔體內部氧氣殘存量的多寡，如果 Zr 表面變黑的話就表示爐內尚有過多氧氣，反之則呈現金屬光澤。在確定沒有問題後便以相同方式先加熱 Zr 後，再接著將電弧引向樣品，藉由加大電壓使樣品上的溫度加高而融為一塊。為確保樣品均勻度，需將其翻面重複數次。在 Arc 第二次後為了避免樣品溫差過大而裂開，將電弧引向樣品前需在樣品附近先加熱銅盤使樣品先預熱。最後得到的 CePd_2Si_2 塊材需秤重計算前後之損失率，損失率不可太高以確保樣品

比例不變，再利用 X-Ray 確定成分組成。



| | |
|----|--------|
| 1 | 真空腔 |
| 2 | 無氧銅盤 |
| 3 | 樣品 |
| 4 | 鋇 |
| 5 | 鎢針 |
| 6 | 真空幫浦 |
| 7 | 真空計 |
| 8 | 氫氣鋼瓶 |
| 9 | 電源供應器 |
| 10 | 功率控制踏板 |
| 11 | 冷卻水 |

圖 3-1-1 弧熔爐 (Arc melting furnace) 示意圖

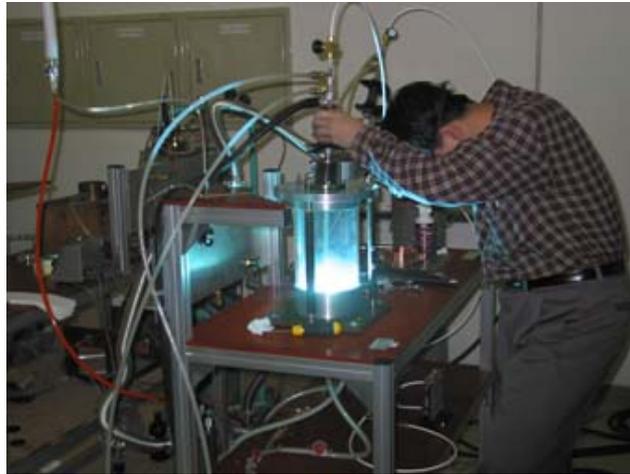


圖 3-1-2 弧熔爐 (Arc melting furnace) 實際操作圖

3-2 奈米微粒製作

我們是使用 Lambda Physike 公司所生產的脈衝式雷射(圖 3-2-1)來製作奈米微粒，這種雷射可以使用的雷射光可依填充不同的氣體進入其共振腔，可產生下面四種不同的波長(表 3-2-1)。

表 3-2-1 準分子雷射使用之氣體與產生之波長對照表

| Gas Mixture | Wavelength |
|--|------------|
| Ar, F ₂ in He, Buffer(Ne) | 193 nm |
| Kr, F ₂ in He, Buffer(Ne) | 248 nm |
| Xe, HCl and H ₂ in He, Buffer(Ne) | 308 nm |
| Xe, F ₂ in He, Buffer(Ne) | 351 nm |

氣體的純度也影響了雷射產生的功率，因為上述的氣體分子除了 He 氣之外大多皆比較重，而加入 He 氣也只是方便抽取共振腔之氣體。如果使用了較不純淨的氣體則當雜質進入共振腔之後，沈積於共振腔底部則很難將其抽出。因此在灌入氣體之前要先注意氣體的純度，以產生 193 nm 所需的氣體為例，Ar 氣、F₂ 氣、He 氣跟 Ne 氣都是要求高於 99.995 % 的純度。當將氣體灌入共振腔之後，得將之前灌入 F₂ 氣的氣體管路抽乾淨，因為氟氣是有毒的氣體只要 0.06 ppm 即可使人致命。而且如果管路內含有水氣的話，則 F₂ 氣會和水氣起作

用，進而產生氫氟酸(HF)，這是一種強酸，所以有可能腐蝕管路，一旦管路被腐蝕之後則會使氣體外漏，產生危險。所以在將氣體灌進共振腔之前得先將管路抽乾淨以防止水氣進入產生氫氟酸。

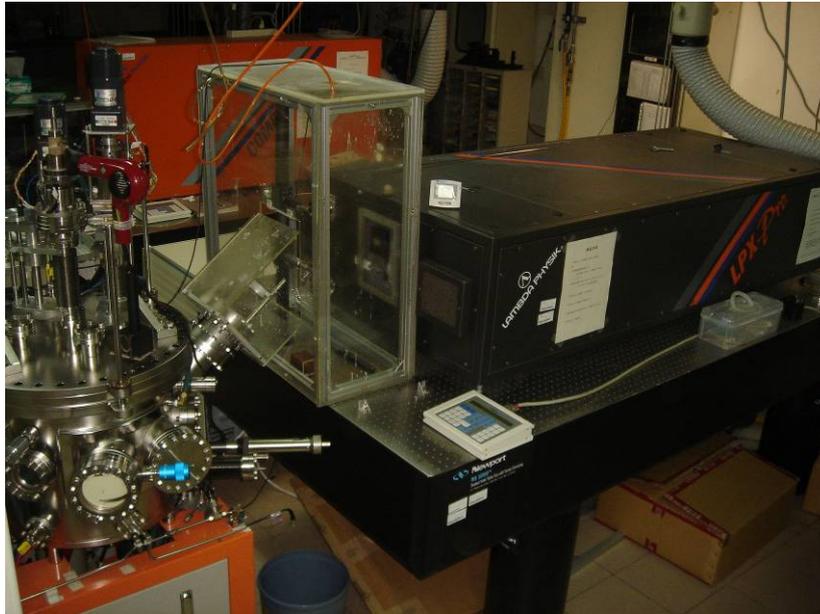


圖 3-2-1 準分子雷射實際圖

儀器所使用的雷射波長是 193 nm 的 ArF 雷射，但並不是 Ar 氣和 F₂ 氣結合所產生的光，而是利用一高電壓將 Ar 氣及 F₂ 氣結合為 ArF。因為 ArF 為一不穩定的狀態，所以很快的會分解為 Ar 及 F，在此分解的過程中產生了 193 nm 的雷射光。再將所產生的雷射光利用透鏡，移到所須的光路上，之後利用一凸透鏡聚焦。將靶材放置於焦點上，再配合旋轉機制，使靶材持續旋轉以減少其損耗量，而且樣品產生的量也較多。

在將真空腔清潔乾淨之後，在兩電極間置入 Zr 片，利用機械幫浦抽至 1×10^{-2} torr 之後再用冷凍幫浦抽至 3×10^{-7} torr 以下。為確保

真空腔體內沒有多餘的氧氣，因此在開始使用雷射之前得先以電阻加熱方式將 Zr 加熱，使其吸收腔內氧氣(O₂)。如果在製作有必要通入液氮來冷卻收集盤的樣品時，也在開 Zr 的同時通入，停止抽真空並將 He 氣通入真空腔體內，依不同的條件改變通入工作氣體(He)量。打開靶材與收集盤之旋轉機制，在雷射的出口處持續通入氮氣(N₂)，通入氮氣的主要原因是因為雷射所發出的光會將空氣中的氧變成臭氧(O₃)。因此通入氮氣，使雷射光不和氧作用產生臭氧，如此便可以打開雷射，使其開始工作(圖 3-2-2)。至於要什麼樣的條件才可以得到所要的樣品，則需要去嘗試一些不同的條件，改變雷射之能量、頻率與收集盤距離靶材的高度，都會得到不一樣的結果。

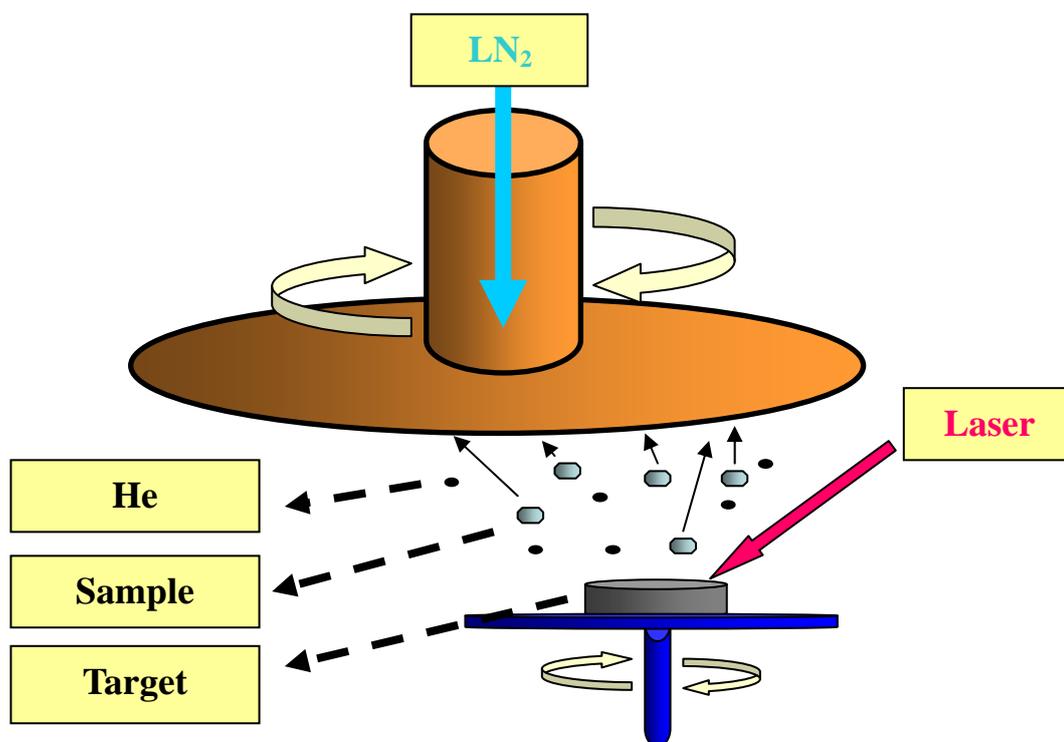


圖 3-2-2 表層剝離示意圖

3-3 X-Ray Diffraction量測

實驗室用來確定樣品的成分的方法是使用 X-Ray 粉末繞射量測。根據布拉格定律(Bragg law)： $n\lambda = 2d \sin \theta$

λ 為入射光波長， d 為晶格面的間距， θ 為繞射角。當兩入射波波程差相差 $2d\sin\theta$ 時，會有建設性干涉產生，並可由強度看出。因此判斷出樣品晶面的角度，進而得知其結構(圖 3-3-1)。

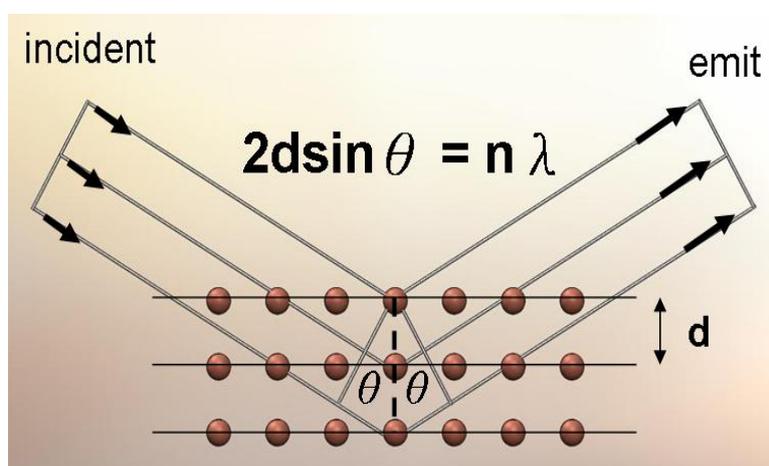


圖 3-3-1 X-ray 繞射示意圖

樣品的晶面不一定會以無序的方式排列。可能只有部分晶面出現在塊材的表面，其餘的就會被隱藏住，而導致強度失真。一般來說，為了避免這一種問題出現，必須將塊材以瑪瑙研鉢磨碎成粉末狀，如此便可以平均的看到樣品的每一個晶面。X-Ray 打出的光束線是一個長條形，隨著角度由小至大長條形面積也有所變化。因此在擺放樣品，特別是訊號較小的奈米顆粒時，需將樣品以牙籤撥放成長條狀，其寬度最好不超過光束線最小的寬度，另外也要注意以載玻片壓平粉

末狀之樣品時，樣品是否有確實被平放於矽之單晶片上，如此所得到的強度比較可信。

實驗室是使用飛利浦公司的 X-Ray 繞射儀，機器是以高速電子打擊銅靶減速釋出 X-Ray，其中主要有三條特徵波長： $K_{\alpha 1}$ 、 $K_{\alpha 2}$ 與 K_{β} 。我們主要使用的是 $K_{\alpha 1}$ ，可在 X-Ray 出口使用鎳薄膜濾除 K_{β} 。然而 $K_{\alpha 1}$ 與 $K_{\alpha 2}$ 的波長太過接近難以用薄膜濾除，只能用軟體扣除 $K_{\alpha 2}$ 的貢獻，所以我們最後得到繞射光譜波長 $K_{\alpha 1} = 1.5405 \text{ \AA}$ 的特徵光譜。

實驗儀器所使用的參數為：

波長： 1.5405 \AA 、電流：40 mA、電壓：45 kV

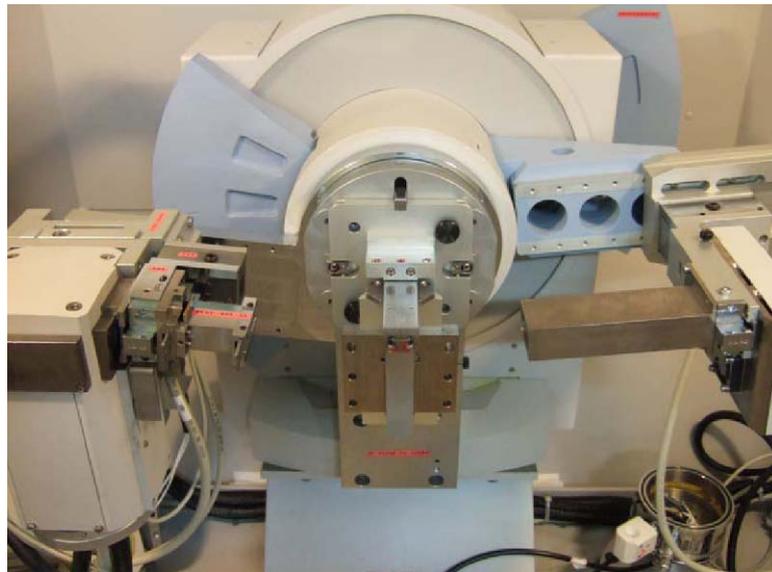


圖 3-3-2 X-ray 儀器實際圖

數據的分析上扣除 $K_{\alpha 2}$ 與扣除背景值是以 Philips X'Pert HighScore 軟體，找尋半高寬 (half-high width) 是用 Origin8.0 以 PseudoVoigt1 的繞射峰形進行非線性之擬合。

3-4 TEM量測

穿透式電子顯微鏡 (transmission electron microscope, TEM) 利用穿透電子來呈像以觀察物體內部之微細構造。利用場發射原理將電子加速，經過電磁透鏡聚焦，穿過樣品投射於底片或 CCD 顯示器，達到高解析品質之影像。可提供奈米材料、高分子材料、生物樣品，及超薄切片樣品之內部結構、粒子型態尺寸之觀察，同時具有繞射圖像可提供材料的晶體排列度，晶格大小之鑑定。X 射線能量散佈分析儀 (EDS)，可定性定量量測極小區域的化學成分 (原子序約 > 11)、電子能量損失譜儀 (EELS)，能夠定性量測微小範圍的輕元素。既有成分結構分析的能力，更能針對小區域來量測檢視。

3-5 高壓磁性量測

3-5-1 SQUID結構與原理

超導線圈於超導態時對外在磁場的改變會有相對應的電流變化，此種變化較一般磁性物質都來的靈敏，因此可利用來感測外部磁場的變化。超導量子干涉儀 (Superconducting Quantum Interference

Device ; SQUID)(圖 3-5-1-1、3-5-1-2)即是利用此種原理所製成的磁
 量測儀器。其設計為將樣品置於超導線圈內，施加一磁場，而後讓樣
 品往復進出線圈。

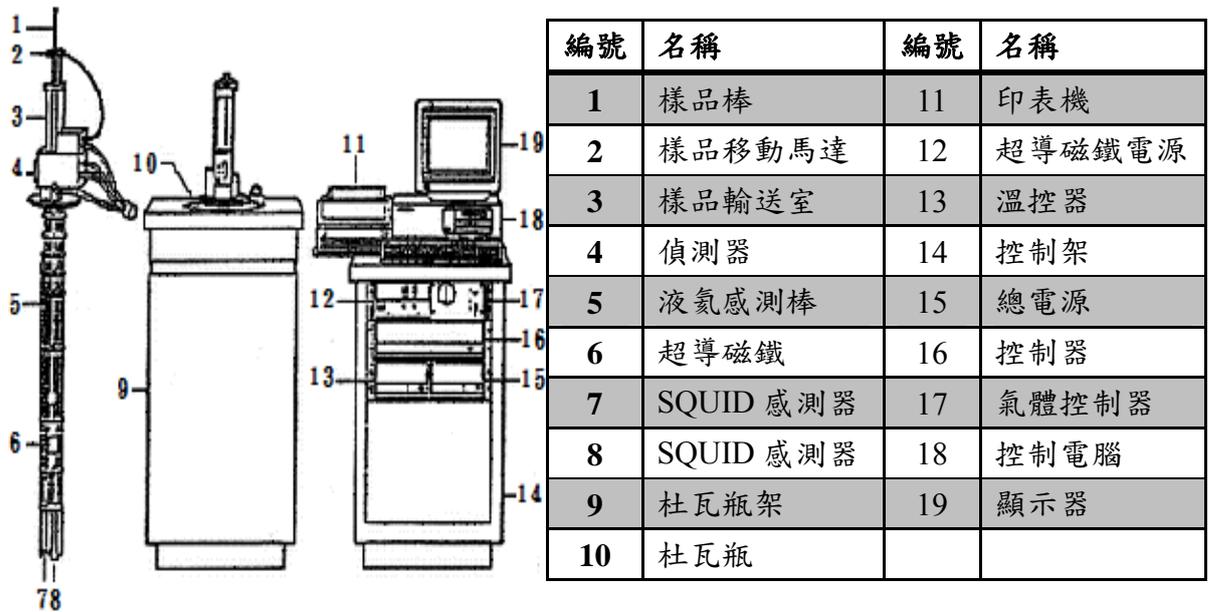


圖 3-5-1-1 超導量子干涉儀(SQUID)



圖 3-5-1-2 超導量子干涉儀實際圖

樣品若對磁場有所感應，則會對週遭的磁場產生影響，而這種影響可由超導線圈的電流變化得知，進而得知樣品的磁特性。

根據電磁學：

$$V_{emf} = - \frac{d\Phi}{dt}$$

$$\Phi_{total} = \Phi_{sample} + LI$$

$$\Delta\Phi = -L\Delta I$$

其中 V_{emf} 是感應電動勢， Φ 是磁通量， L 是電感， I 是電流。由超導線圈感應磁場的變化，並以電流 I 表現出來。由所得出的電流 I 換算回磁通量改變而有電動勢 V_{emf} 。所以只要量到感應線圈所產生的電動勢 V_{emf} ，便可求得單位體積磁化量 M 。再將 M 除以外加磁場 H ，便可得到磁化率 χ ($\chi = M / H$)， χ 除以克數便為每克的磁化率 χ_g 。實驗時可控溫做磁化量 (M) 對外加磁場 (H) 的測量；也可在定磁場下做磁化量 (M) 對溫度 (T) 的測量。

3-5-2 High pressure cell 結構與原理

High pressure cell 是由我們自行設計並製作的高壓裝置，為了量測高壓環境下的磁性訊號，材料的選擇就顯得十分重要，裝置本體需選擇低磁性高耐壓強度且硬度低於加工刀具的可加工材料，經過多方比較下，裝置主體我們選擇了熱處理過後的高拉力鈹銅。內部傳壓柱則選擇了陶瓷材料 ZrO_2 ，其優點為硬度高磁性低。樣品室的材料需

要磁性低，可以包住粉末狀的樣品，且不讓傳壓介質溢出，並且具有高度延展性，鐵氟龍就具有以上各項優點。加壓柱的部分則是使用高硬度鎢鋼棒。此裝置的各項規格列於(表 3-5-2-1)以及構造示意圖與實物部件圖如下(圖 3-5-2-1、 3-5-2-2)。

表 3-5-2-1 High pressure cell 各項規格

| | |
|--------------------|--------------------------------|
| Cell Material | High-strength Beryllium Copper |
| Pressure Mechanism | Screw-drive |
| Maximum Pressure | 1.0 GPa |
| Pressure volume | dia. x length |
| Manometers | Tin (4 K) , Lead (7 K) |
| Sensitivity | 10 ⁻⁵ emu |

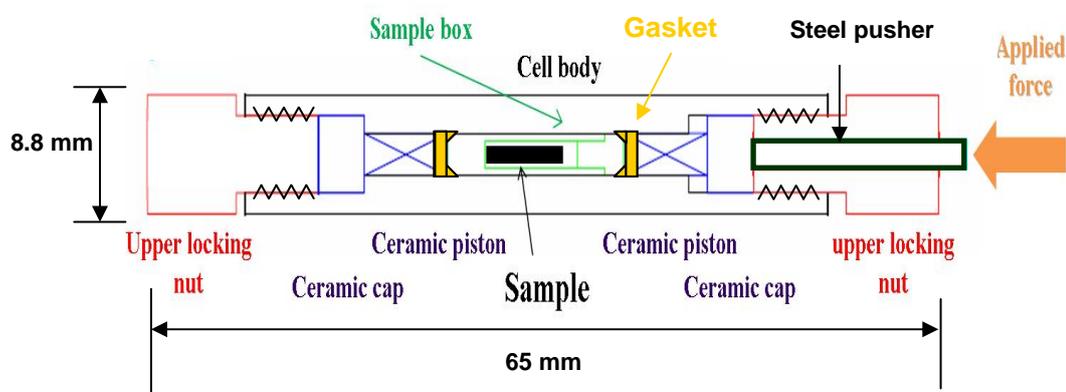


圖 3-5-2-1 High pressure cell 構造示意圖



圖 3-5-2-2 High pressure cell 實物各部件圖

實驗步驟：

(一)環境準備:打掃地板及準備桌面清潔乾淨，工具以酒精與無塵紙清潔乾淨防止汙染，準備一盞檯燈以便照明。(二)清潔:將所有配件以酒精與無塵紙或棉花棒擦拭過一次，再將所有配件放入 10 ml 的量筒以丙酮震洗 20 分鐘，清除油汙與汙漬。鈹銅身體部分以無塵紙捲清螺紋，中間通洞以鐵絲外包無塵紙清潔。震洗後之鐵氟龍樣品腔，對著日光燈可見內部會有丙酮殘留，需要於無塵紙上丟擲多次之後，最後以高壓空氣吹乾，以免內部有丙酮殘留。鎢鋼棒用酒精震洗乾淨。

(三)填裝樣品:先將高壓物件做前段組合作業，以棉花棒沾取真空油之後，再沾到鐵絲外包無塵紙，潤滑鈹銅身體中間通洞。從底部放入細陶瓷棒，將墊片放入直徑 2 mm 洞的螺絲頭，再將螺絲頭鎖上鈹銅身體，從下方以鎢鋼棒緩緩將墊片向上推，推入後確認墊片方向是否凹槽朝內，接著從底部放入粗陶瓷棒，以扳手輕輕鎖上底部螺絲頭，即完成前段組合作業。開天秤等計算完畢，放上秤量紙並歸零，量測壓力計如鉛或錫之重量，記錄重量，不熟悉的樣品，以磁化率和樣品密度來估計壓力計重量，以達到訊號大小約為 1:1，接著量測空的鐵氟龍，記錄重量，歸零天秤，放入壓力計再量測，記錄重量，歸零天秤，在小平板基座上放入樣品，以直徑 1.3 mm 的長棒壓密樣品，從基座底部用直徑 1 mm 的長棒頂出，量測重量記錄重量。以針筒吸取

傳壓介質，注入樣品腔，蓋上蓋子，反覆三次，將鐵氟龍放入鈹銅身體，以粗鎢鋼棒下壓後，鎖上直徑 2 mm 洞的螺絲頭，以直徑 2 mm 的鎢鋼棒向下壓，以游標尺量測長度，確定到底，打開直徑 2 mm 洞的螺絲頭，檢查下壓狀態，鎖上直徑 2 mm 洞的螺絲頭，從下方以鎢鋼棒緩緩將另一個墊片向上推，推入後確認墊片方向是否凹槽朝內。打開直徑 2 mm 洞的螺絲頭，於直徑 3 mm 洞的螺絲頭螺紋上塗上真空膠幫助潤滑，反覆鎖緊轉鬆三次鈹銅身體，放入細陶瓷棒，放入粗陶瓷棒，鎖上直徑 3 mm 洞的螺絲頭。(四)加壓:放入長度 25 mm 的鎢鋼棒，以扳手打開油壓機小錶頭，放上底部平行規，將高壓裝置放入鋁外基座，確認在油壓機中心軸上，緩慢加壓上升至鎢鋼棒與上部平行規對頂，加壓少許用手鎖緊，鬆開油壓機，再次加壓，用扳手鎖緊至輕輕推扳手尾端不動即停止，千萬不要用力，加壓一點鎖一點，一次一點慢慢來，加壓一些之後就一定要鬆開油壓機，以免加壓角度過大，導致鎢鋼棒彎曲斷裂。(五)量測:以合適大小之吸管套上加壓裝置上部，旋轉確定筆直之後，以針線縫十字縫緊，打三個結，調整樣品位置於桌面標準位置處，與量測棒連接也用針線縫十字縫緊，打三個結，絕不調整量測棒上部銀色核狀部分，因為量測棒是 High pressure cell 與 Mcell Ultra 共用，背景值量測須固定於同一位置。吸管插一個洞之後，以酒精與無塵紙擦拭量測裝置，垂直拿起，旋轉觀

察整體是否筆直。因為壓力計的對應磁場是在 10 Oe，所以做之前要先消去殘餘磁場。破真空，放入量測棒，白點朝自己，抽氣七次，旋開閥門，緩慢放下量測棒，溫度上升即停止，分段放入，即可開始量測。(六)以油壓機加壓至實驗最大壓力，鬆開頂部螺絲頭，油壓機洩壓，將粗陶瓷棒輕輕敲出，用扳手鬆開底部螺絲頭，將另一粗陶瓷棒輕輕敲出。將頂部粗陶瓷棒放入，鎖上頂部螺絲頭，以鎢鋼棒加壓將細陶瓷棒向下推平，再換成直徑 2 mm 洞的螺絲頭，從最短的鎢鋼棒每隔 5 mm 逐漸替換成較長之鎢鋼棒，逐次將細陶瓷棒與樣品推出鈹銅身體。最後將樣品放入一號夾鏈袋，並標示樣品名稱、日期與樣品提供者，並放入真空樣品腔中保存。將準備樣品的桌面整理乾淨，物品歸回原位。

3-5-3 Mcell Ultra結構與原理

Mcell Ultra 是 EasyLab 出品的鑽石高壓鈹，將樣品放置於兩鑽石截面中，藉由鎢鋼棒加壓，鈹銅螺絲維持壓力的方式，使樣品能在高壓環境下進行磁性量測。裝置材料同樣也使用低磁性高拉伸強度鈹銅。

Mcell Ultra 和 High pressure cell 的差異性在於，前者可以達到最高壓力為 2.5 GPa，但樣品的裝填量卻是後者的百分之一，於是樣品訊號的大小與目標壓力成為了我們選擇裝置的先決條件。此裝置的各

項規格列於(表 3-5-3-1)以及加壓示意圖與實物圖如下(圖 3-5-3-1、3-5-3-2)。

表 3-5-3-1 Mcell Ultra 各項規格

| | |
|--------------------------------|--------------------------------|
| Cell Material | High-strength Beryllium Copper |
| Pressure Mechanism | Screw-drive |
| Maximum Pressure | 2.5 GPa |
| Sensitivity | 10^{-5} emu |
| Diamond cross-section Diameter | 1 mm |
| Pressure volume | 0.5mm dia. X 0.3 mm length |

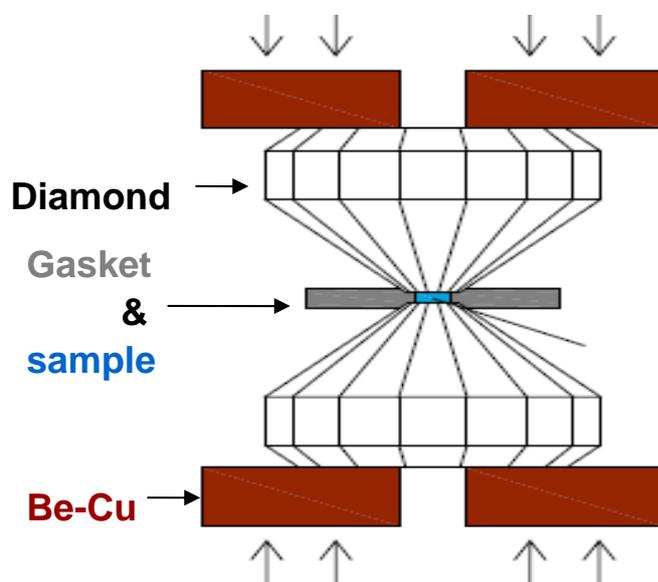


圖 3-5-3-1 Mcell Ultra 加壓示意圖



圖 3-5-3-1 Mcell Ultra 實物圖

實驗步驟:

(一)鑽石截面同軸度與平行度矯正:整理地面桌面與清潔顯微鏡,初步清潔鑽石鈔。將固定套筒的側邊螺絲鬆開,旋轉底部大螺絲體,將兩鑽石截面靠近,透過顯微鏡觀察,以陶瓷螺絲起子調整水平的四顆螺絲,以達到兩鑽石同軸心的狀態。調好之後輕輕的將兩鑽石相貼,從側面觀察若發現有空隙,則將空隙方向的螺絲轉鬆,或是將貼緊方向之螺絲轉緊。從側面看不出空隙後,將鑽石鈔直立,透過上下孔,觀察牛頓環之現象,彩虹密集處代表鑽石較為緊貼,要將密集方向之螺絲旋緊,使鑽石面分離,不斷調整至無牛頓環現象,表示鑽石已經完成平行度調整。平行度調整過後,需要再回頭檢查同軸度,以上調整過程,務必讓螺絲起子對好之後再轉,並且切勿施力過度,以免造成螺紋滑牙與崩牙。(二)墊片準備與固定:以 0.5 mm 的鑽頭於墊片中心打洞,加工後以丙酮震洗。用牙籤沾鍍膠於鑽石鈔的內部基座四處,放置墊片於鑽石鈔的內部基座上,調整墊片洞於鑽石中心處,以鹵素燈烤乾一小時以上即可。若要量測背景值,只要再注入傳壓介質並以手轉緊含住,即可進行量測。(三)填充樣品:樣品需要分多次放入,每填充一次,就用手將樣品對壓緊,用針將洞外樣品挑出,直到洞已經填滿之後,就把多餘的樣品粉末清潔乾淨,準備注入傳壓介質。傳壓介質共加三次,前兩次加完之後,用手將樣品對壓緊,第三

次時，用手對壓緊之後，接上不鏽鋼轉接棒以及放入鎢鋼棒，準備加壓。(四)加壓:將高壓鈷放入 MK2 Press 之中，確認放入後確實對到底部凹洞，插上插頭，打開壓力計開關，將蓋子轉上，轉到讀值顯示 4 或 5 即可。轉動加壓轉輪至目標讀值，以扳手轉緊螺絲，每次轉動 5 度，記錄轉動角度與下降後的讀值，直到下降後的讀值差總合與目標讀值相等，即代表加至目標壓力。(五)量測:轉開加壓轉接棒，轉接上量測時的上下鈹銅，將固定插硝拔出，套上量測竿並插入插硝，量測竿上部的核狀固定處，絕對不能移動，因為要扣背景值，鑽石鈷於每次量測時必須位於相同的絕對位置，所以一定要有一支專屬於高壓鈷的量測竿。

3-5-4 錫與鉛壓力計校正計算

在對樣品進行量測之前，要先對壓力進行校正，以確定加壓之後樣品因壓力效應產生的各種物理變化，其對應的壓力值大小是準確無誤的。因此我們利用文獻中已經對於純元素錫與鉛的壓力對超導溫度變化的研究資料^{[17] [18] [19]}，來對我們的壓力計進行校正，雖然我們的元素在常壓下的 T_c 和文獻中不一定相同，但是對於壓力的對應變化行為卻是相同的，因此我們可以對文獻中的數據進行二次方程式的擬合，再將整個曲線依照常壓下的差值平移，即可利用錫與鉛隨著壓力增大，超導溫度逐漸下降的特性，做為我們高壓裝置中的壓力指示計。

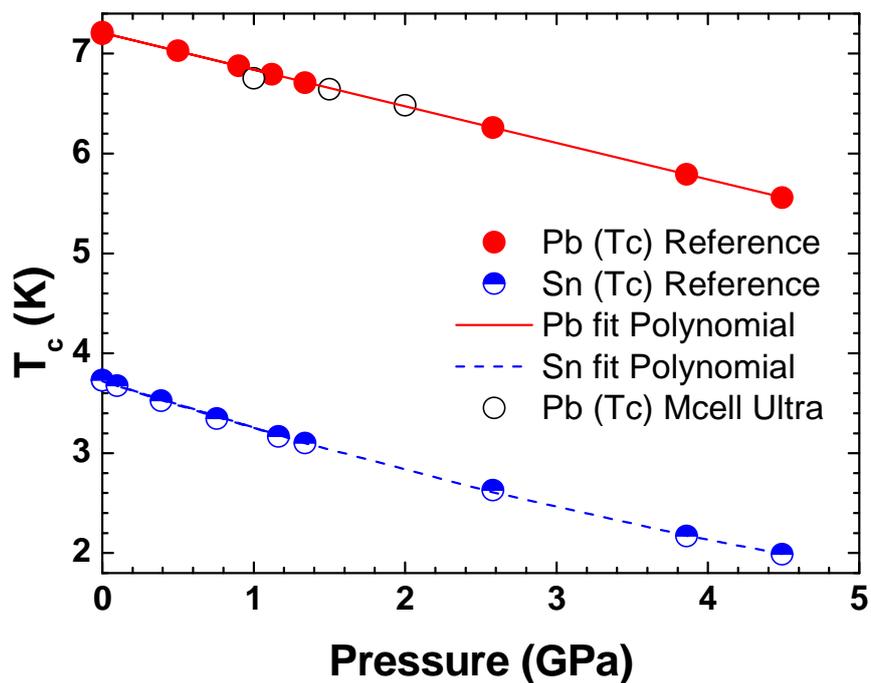


圖 3-5-4-1 文獻中鉛與錫壓力對超導溫度作圖以及擬合結果^{[17][18]}

[19]

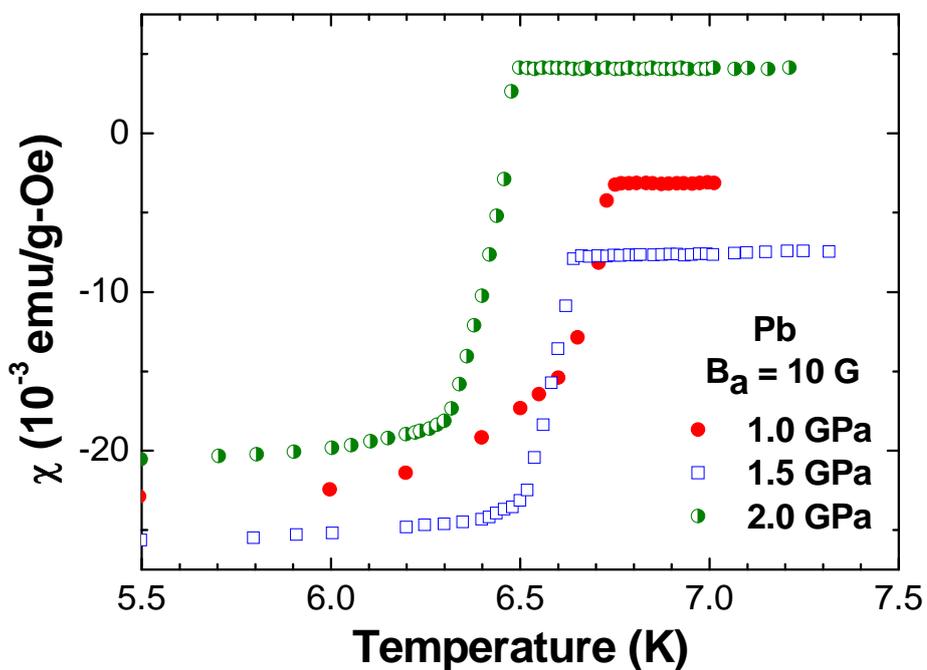


圖 3-5-4-2 鉛在 Mcell Ultra 中不同壓力下的 χ -T 圖

以下就是對文獻擬合之後所得到的二次式方程式

$$\text{Pb: } T_c(P) = 7.208 - (0.370)P + (0.0006)P^2$$

$$\text{Sn: } T_c(P) = 3.722 - (0.496)P + (0.0246)P^2 \quad (P \text{ 的單位是 GPa})$$

另外一方面，Mcell Ultra 於量測時並未將壓力計與樣品同時放入樣品室，所以必須利用鉛對 MK2 Press 的壓力指示計做校正，圖 3-5-4-2 是鉛在 Mcell Ultra 中不同壓力下的 χ -T 圖，從圖中取得各個壓力的 T_c ，與文獻相比較畫於圖 3-5-4-1 中以空心圈表示，由此確定 MK2 Press 的壓力指示計讀值是可信的(圖 3-5-4-3)。



圖 3-5-4-3 MK2 Press 加壓器與壓力指示計實物圖

第四章 實驗結果與分析

4-1 CePd₂Si₂ 塊材與奈米微粒量測結果

4-1-1 CePd₂Si₂ 塊材與奈米微粒XRD量測結果

經由弧光放電法融合成的 CePd₂Si₂ 塊材，將樣品切一小塊以研鉢在氮氣箱內磨成粉末，再進行晶格分析，從 CePd₂Si₂ 的 X-ray 粉末繞射圖，與 JCPDS 資料庫#01-073-08532 的 CePd₂Si₂ 做繞射角度與強度比對，可以確定 CePd₂Si₂ 塊材與奈米微粒，其莫耳比例為 1:2:2，且無氧化或是其他雜質的繞射峰值出現。

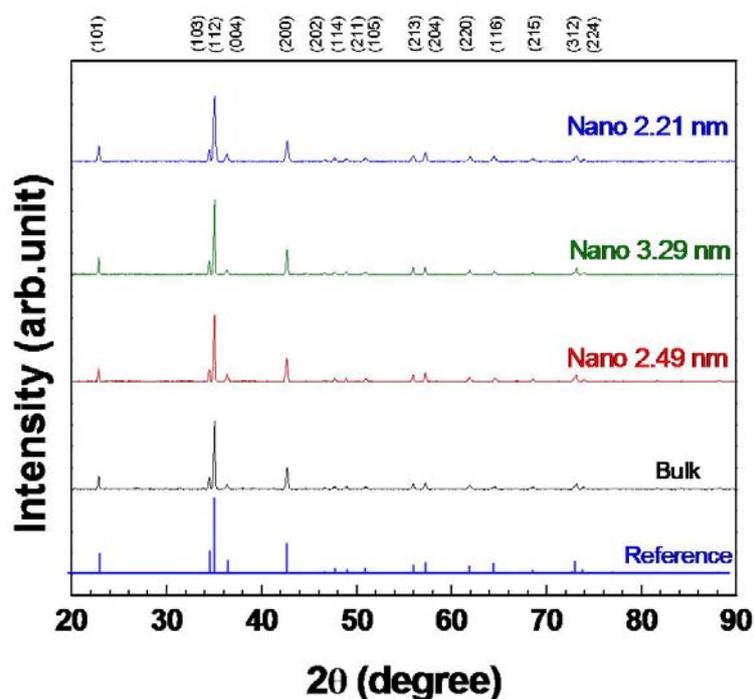


圖 4-1-1-1 CePd₂Si₂ 塊材與奈米微粒 X-ray 粉末繞射圖及 hkl

平均粒徑是以下面這個強度方程式^[20]計算而得。

$$I_{hkl}(\theta) = C \left(\frac{1}{v^2} \right) \left[|F_{hkl}|^2 P \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin \theta} \right) \right] \frac{e^{-2M}}{2\mu} F(\theta)$$

C , F_{hkl} , p , $2M$, and μ , and $P(\theta-\theta_i, W_L, W_G)$ ，分別代表著儀器參數、結構因子、多重性因子、Debye-Waller 因子、線性吸收係數，這些都對 X 光散射強度有所貢獻，其中 $F(\theta)$ 稱之為相因子，如下方的分布方程式，

$$F(\theta) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{\pi} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left(\frac{4\pi}{\lambda} [\sin \theta (\sin \alpha \cos \beta + \sin \alpha \sin \beta + \cos \alpha) - \sin \theta_B] \right)^2 d_L^2 \right\} d\alpha d\beta$$

其中 d_L 稱之為相關長度，與粒徑大小十分有關，一般來說，塊材的相關範圍很廣，也就是說 d_L 可以視為無限大，而方程式也必須當 $\theta = \theta_B$ 時才有值， $F(\theta)$ 也就可以從強度方程式中忽略。從另一方面來看，對於像完美玻璃般非晶相，彼此之間不相關的結構，將導致 $d_L \doteq 0$ ，使得 $F(\theta)$ 在任何角度的值都是 1，有如背景散射一般，藉由調整 d_L 可以得到各種粒徑大小的強度分布。在開始計算之前最需要確認的是儀器解析度，以免粒徑分布都是由儀器解析度貢獻而來，接著利用代表真正強度的捲積方程式 $I(\theta)$ 和 $P(\theta-\theta_i, W_L, W_G)$ 如下(圖 4-1-1-2)，

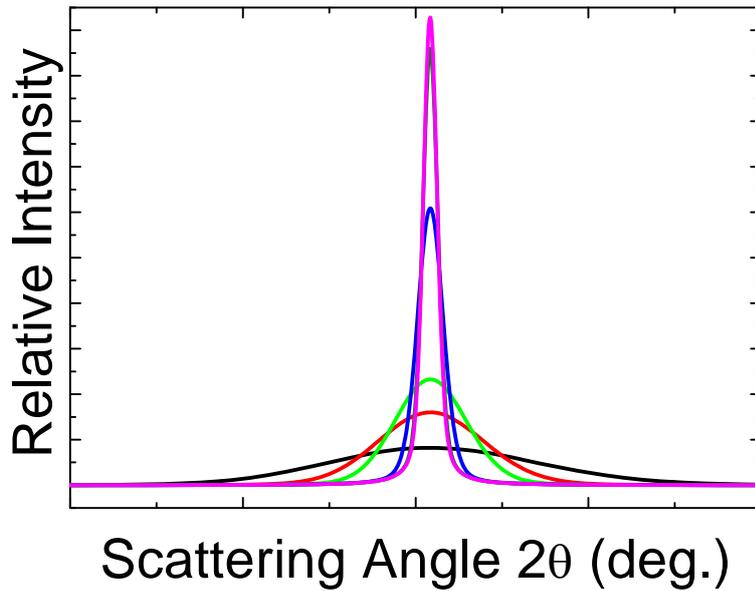


圖 4-1-1-2 調整相關長度得到的各種粒徑繞射峰圖

於是我們可以模擬出各種粒徑的 $I(\theta)$ 如圖，接著對每個繞射峰進行擬合，即可求得半高寬(FWHM)與粒徑關係圖^[21]如下(圖 4-1-1-3)。

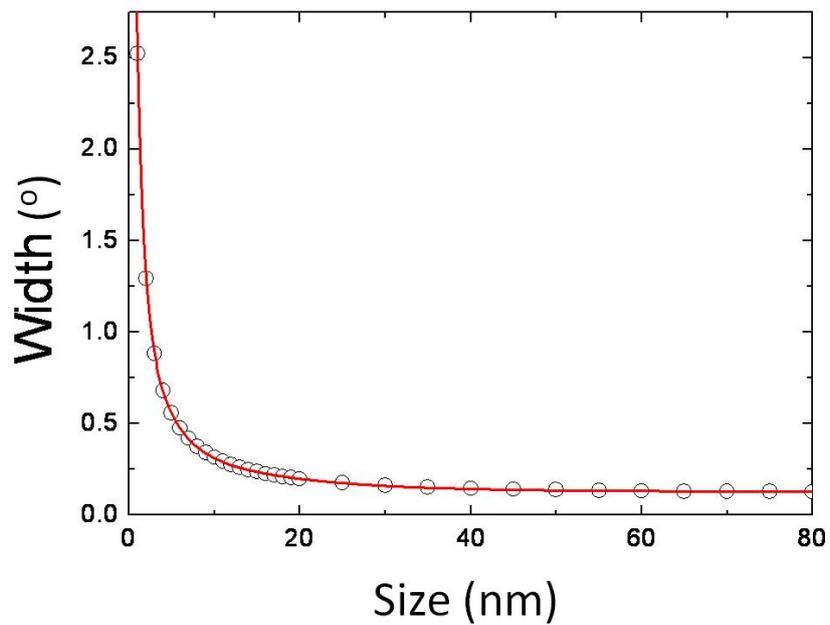


圖 4-1-1-3 粒徑與半高寬(FWHM)關係圖

4-1-2 CePd₂Si₂ 奈米微粒TEM量測結果

利用 TEM 來觀測樣品的尺寸大小，統計各種粒徑的總個數，並利用高斯分布曲線擬合，可以得到三組不同雷射參數的奈米微粒的粒徑大小(表 4-1-2-1)，其 TEM 圖與粒徑分布統計分析圖如下(圖 4-1-2-1、4-1-2-2、4-1-2-3)，另外也利用能量散射光譜儀(EDX)，再次確認奈米微粒成分組成正確，奈米微粒之原子個數比接近 1:2:2(圖 4-1-2-4)(表 4-1-2-2)。

表 4-1-2-1 CePd₂Si₂ 奈米微粒雷射參數表

| ArF Laser $\lambda = 193$ nm | | | |
|------------------------------|--------------|------------------|----------|
| Sample | Laser energy | Working pressure | Distance |
| No.08 | 200 mJ | 1 torr | 3 cm |
| No.10 | 200 mJ | 1 torr | 4 cm |
| No.16 | 200 mJ | 1.3 torr | 4 cm |

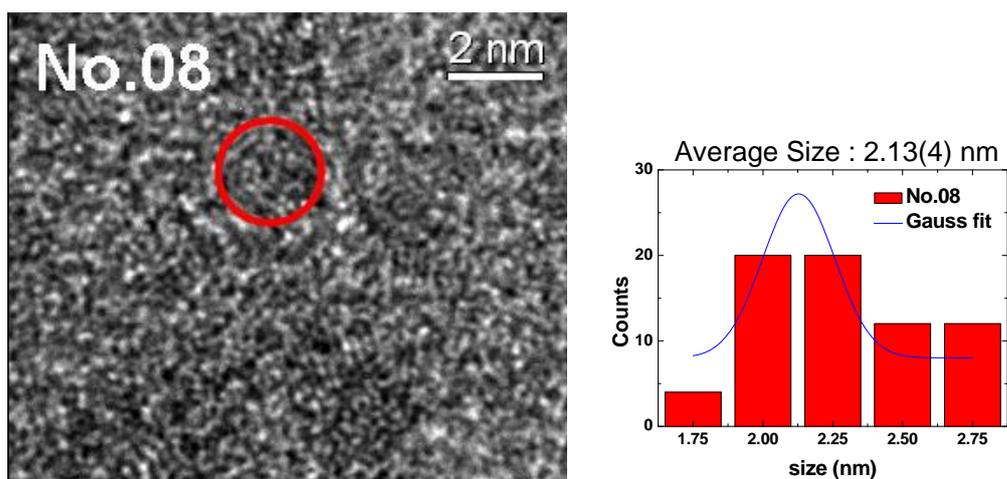


圖 4-1-2-1 平均粒徑為 2.13 nm 的 TEM 圖與粒徑分布圖

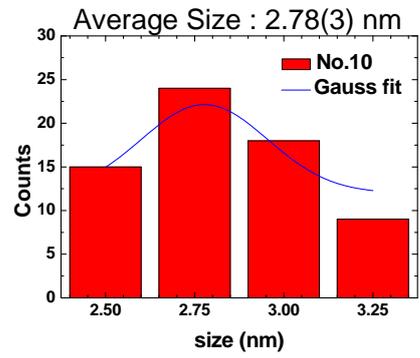
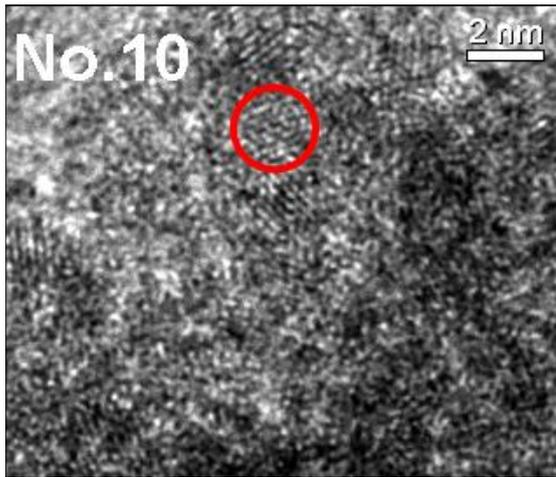


圖 4-1-2-2 平均粒徑為 2.78 nm 的 TEM 圖與粒徑分布圖

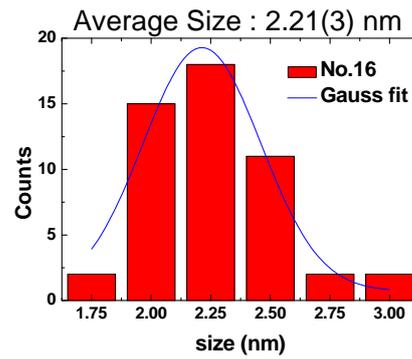
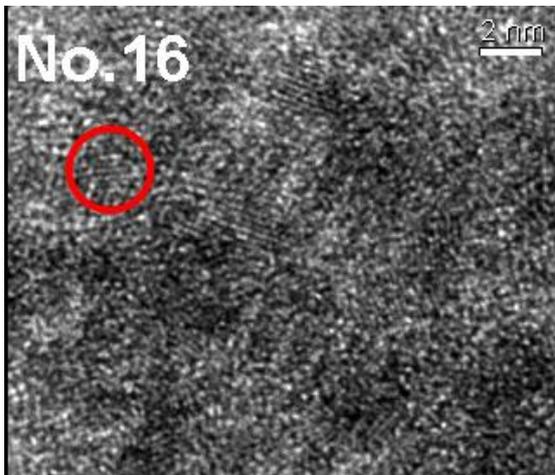


圖 4-1-2-3 平均粒徑為 2.21 nm 的 TEM 圖與粒徑分布圖

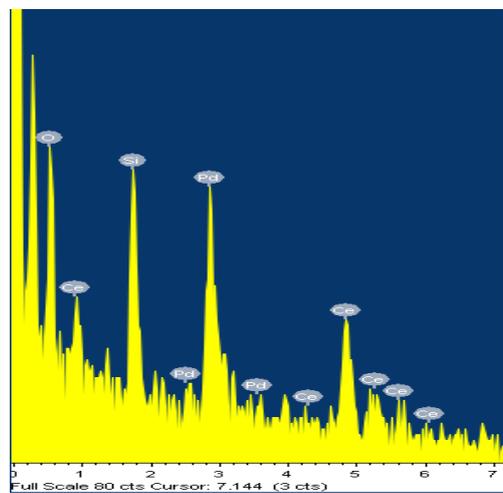


圖 4-1-2-4 EDX 元素分析圖

表 4-1-2-2 EDX 元素分析

| Element | Weight (%) | Atomic (%) |
|---------|------------|------------|
| Ce | 35.15 | 19.88 |
| Pd | 49.53 | 36.89 |
| Si | 15.32 | 43.23 |
| Totals | 100 | 100 |

由 XRD 比較樣品半高寬得出之奈米微粒尺寸大小，與 TEM 所得結果的差異原因來自於，兩者間的統計區域大小與粒徑分布是否均勻，TEM 所能觀測到的樣品數有限，只能得到區域性的結果，而 XRD 對粒徑的計算方式，因為繞射強度與體積成正比，導致大顆粒的貢獻較為顯著，於是整體的平均粒徑將因此而變大，所以各樣品的 XRD 統計結果會有比 TEM 來得大的趨勢。

4-1-3 CePd₂Si₂ 塊材與奈米微粒 SQUID 量測結果

CePd₂Si₂ 塊材與奈米微粒的磁性量測結果與比較如下列各圖，可以得知塊材在 9 K 有反鐵磁峰，當樣品被製成奈米微粒之後，反鐵磁峰消失(圖 4-1-3-5)。藉由文獻中隨著將樣品製作為奈米微粒後，其晶格常數 a 軸拉伸，單位晶胞體積增加^[8]，猜測是因為製作成奈米微粒後，晶格扭曲造成晶格內部壓力，如文獻中加壓至 28 kbar 後使得反鐵磁峰消失，同時也進入超導態。但因超導溫度於外部壓力 24 kbar 時，其超導溫度為 0.2 K，因此接下來會將奈米微粒進行更低溫高壓

磁性量測，觀測是否和塊材有相同的超導性質。先將磁化率取倒數後與溫度作圖，取直線部分進行線性擬合，再利用居里定律對其直線部分的數據點做擬合，可得塊材有效磁矩(P)為 2.421 μB ，居里常數(C)為 0.55 k，居里溫度(T_C)為 79.1 K 與文獻中的塊材實驗值相符^[22]。

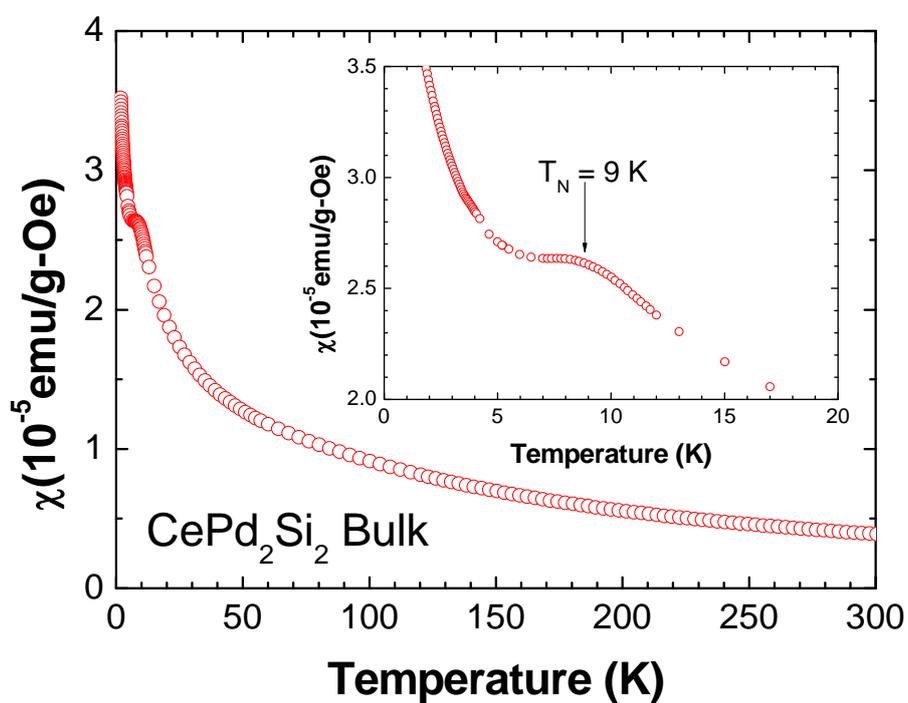


圖 4-1-3-1 CePd_2Si_2 塊材磁化率圖與局部放大圖

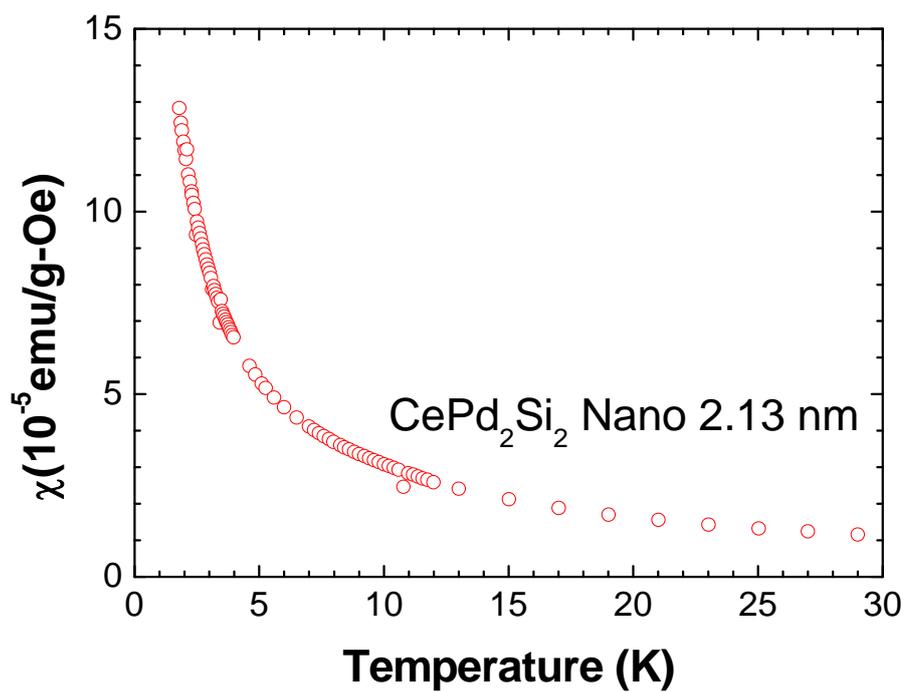


圖 4-1-3-2 CePd₂Si₂ 奈米微粒 2.13 nm 磁化率圖

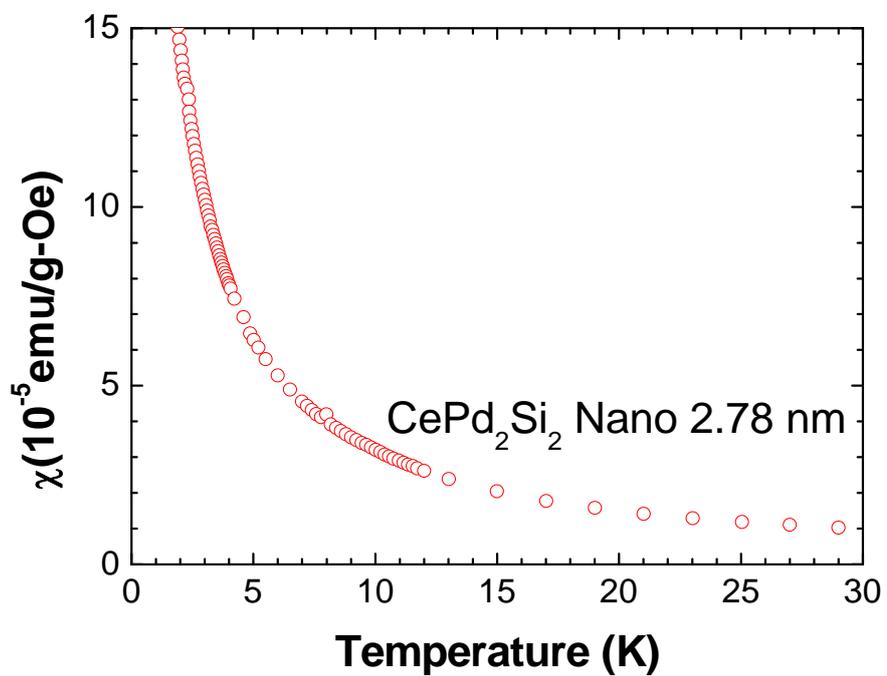


圖 4-1-3-3 CePd₂Si₂ 奈米微粒 2.78 nm 磁化率圖

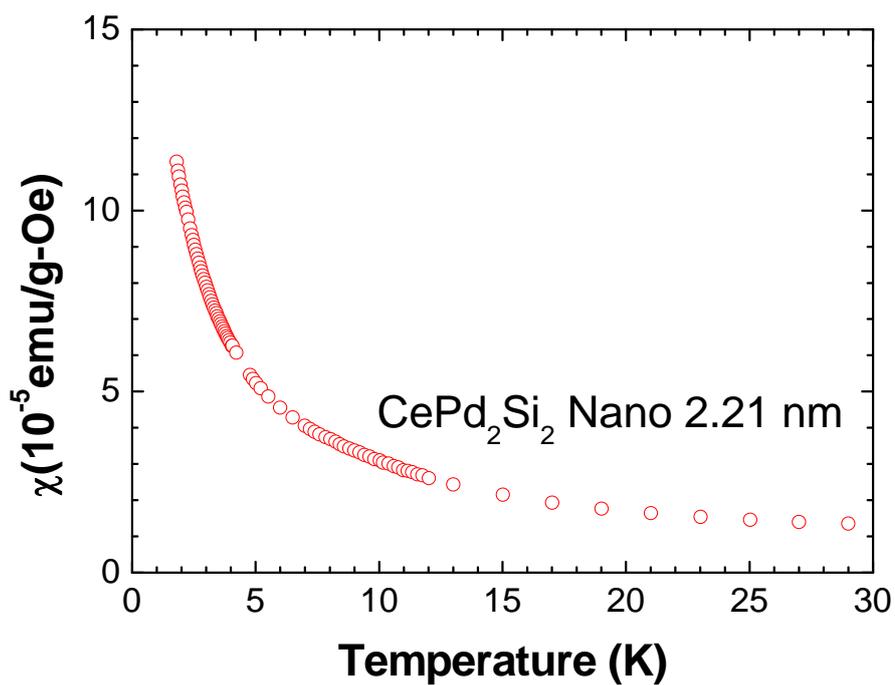


圖 4-1-3-4 CePd₂Si₂ 奈米微粒 2.21 nm 磁化率圖

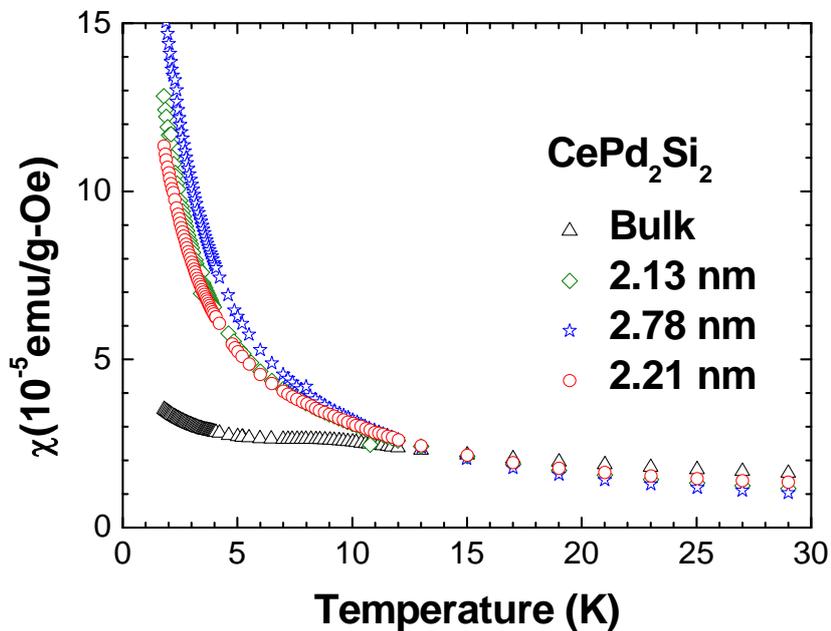


圖 4-1-3-5 CePd₂Si₂ 塊材與不同尺寸的奈米微粒磁化率圖

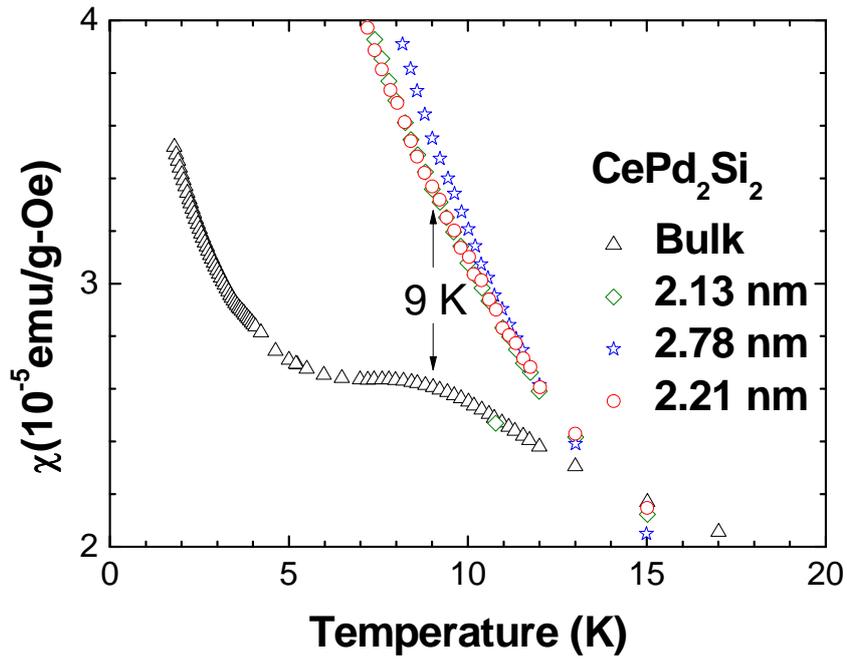


圖 4-1-3-6 CePd₂Si₂ 塊材與不同尺寸的奈米微粒磁化率局部放大

圖

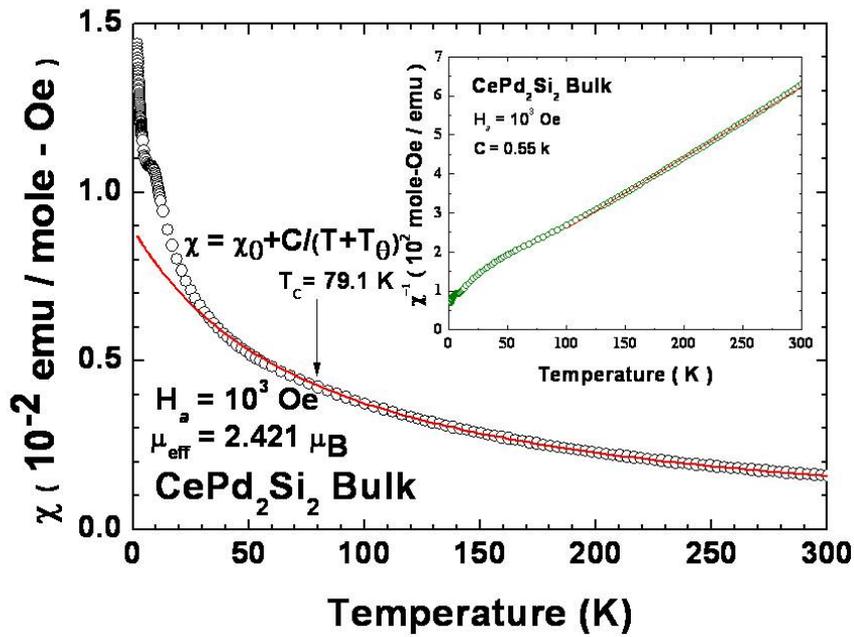


圖 4-1-3-7 CePd₂Si₂ 塊材磁化率居里定律擬合圖，插圖部分為 $1/\chi-T$ 的高溫直線部分線性擬合圖

4-1-4 CePd₂Si₂ 奈米微粒高壓磁性量測結果

將粒徑 2.13 nm 的 CePd₂Si₂ 奈米微粒利用 Mcell Ultra 加壓至 2.4 GPa，首先加磁場 10 Oe(圖 4-1-4-1)，量測至最低溫 1.8 K，並未發現超導行為，且量測訊號背景雜訊太大，故後來加磁場至 1000 Oe(圖 4-1-4-2)，訊號因此變好了，但卻還是未能看見超導行為。於是便針對樣品的重量進行訊號估計，如下表(表 4-1-4-1)，於是我們可以得知，因為 Mcell Ultra 的背景訊號大小是 10^{-5} emu，唯有在樣品進入超導態時其磁化量訊號大小才可被偵測到。

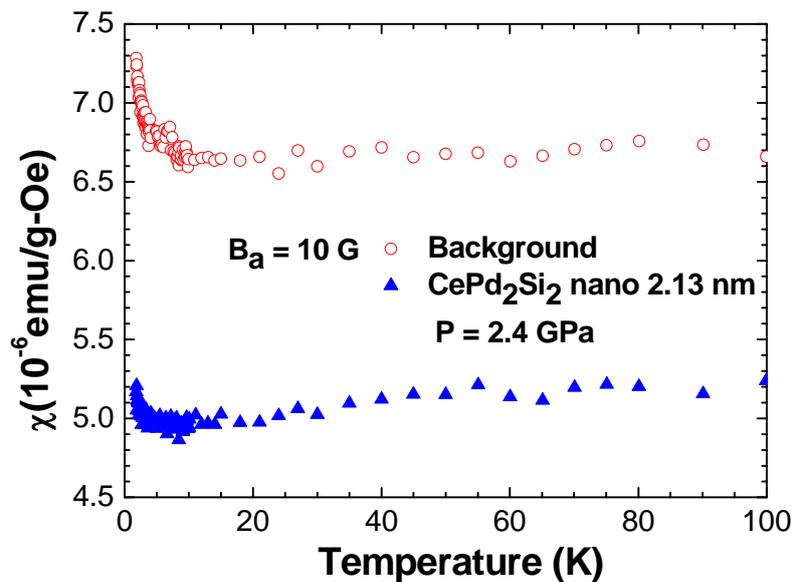


圖 4-1-4-1 裝置背景與 CePd₂Si₂ 壓力 2.4 GPa，磁場 10 Oe 的溫度對磁化率關係圖

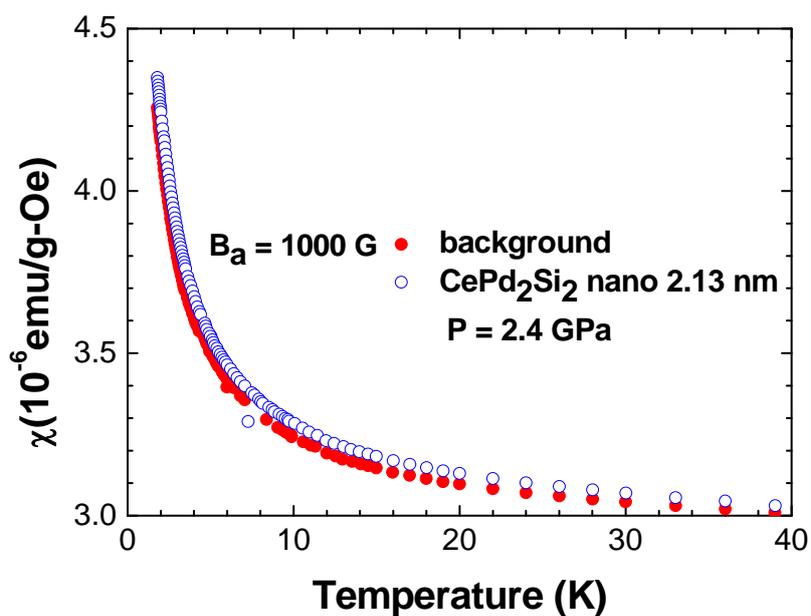


圖 4-1-4-2 背景值與 CePd₂Si₂ 壓力 2.4 GPa，磁場 1000 Oe 的溫度對磁化率關係圖

表 4-1-4-1 CePd₂Si₂ 與 Pb 相同體積下磁化量比較表

| sample | Density (g/cm ³) | Weight (mg) | Susceptibility (emu / (Oe x g)) | Moment (emu) (B = 10 G) | Moment (emu) (B = 1000 G) |
|--|------------------------------|-------------|---------------------------------|-------------------------|---------------------------|
| Lead | 11.34 | 0.67 | 8×10^{-2} | 5.3×10^{-4} | 5.3×10^{-2} |
| CePd ₂ Si ₂ nano | 7.65 | 0.45 | 1.5×10^{-4} | 6.8×10^{-7} | 6.8×10^{-5} |

4-2 Sr(Pd_{1-x}Ni_x)₂Ge₂ 塊材量測結果

4-2-1 Sr(Pd_{1-x}Ni_x)₂Ge₂ 塊材高壓磁性量測結果

這一系列不同摻雜比例的樣品，是由臺灣師範大學楊昌德學長製作提供，利用 High pressure cell 製造高壓環境，可以觀察到不同摻雜比例的 Sr(Pd_{1-x}Ni_x)₂Ge₂ 其超導溫度隨壓力上升，產生的一連串變化。

(圖 4-2-1-8)壓力是利用兩線交叉法來決定壓力計的 T_c 值反推得到的，而樣品的超導溫度則是利用線性擬合高於 T_c 的部分，比較剛脫離擬合線之數據點磁化量的變化差異量來決定(圖 4-2-1-1)。

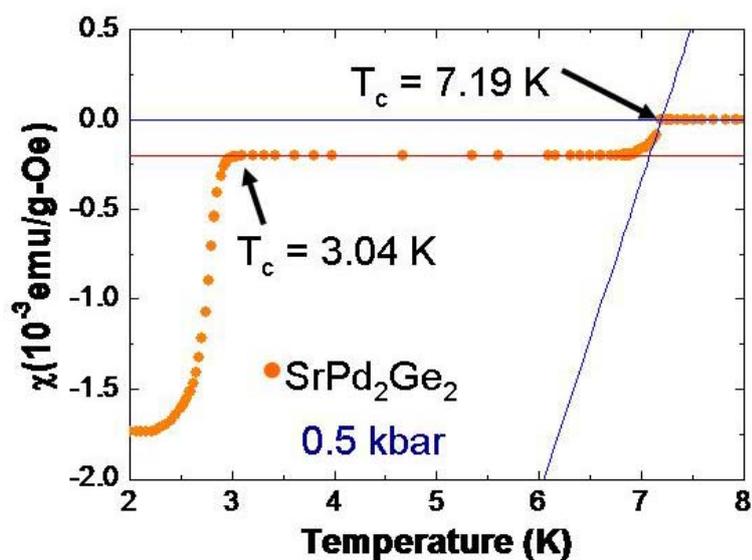


圖 4-2-1-1 SrPd_2Ge_2 $T_c = 3.04$ K, $P = 0.5$ kbar, 較高溫之 $T_c = 7.19$

K, 則為用作壓力計之 Pb 的超導轉變溫度

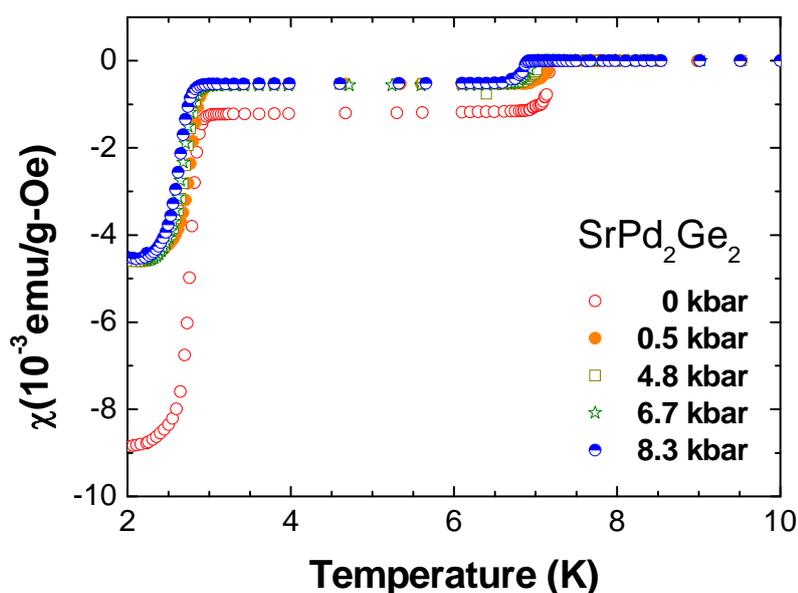


圖 4-2-1-2 不同壓力下 SrPd_2Ge_2 塊材溫度對磁化率關係圖

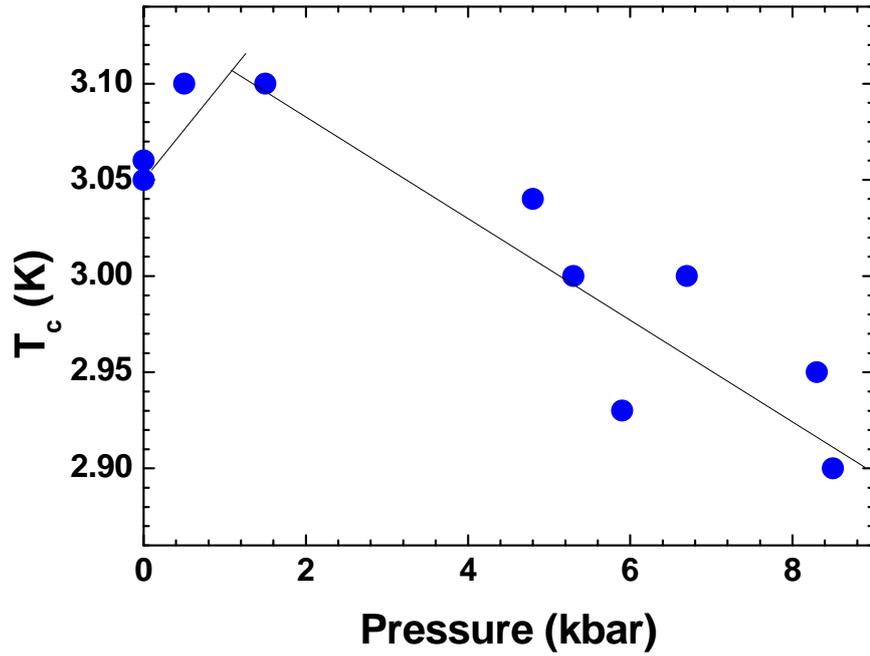


圖 4-2-1-3 SrPd_2Ge_2 壓力對超導溫度關係圖黑線為趨勢示意線

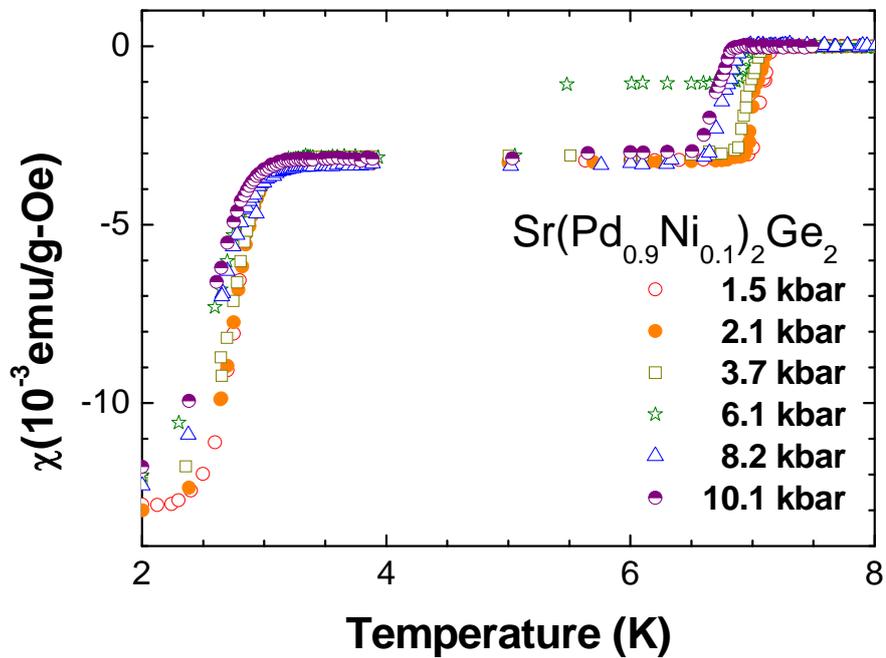


圖 4-2-1-4 不同壓力下 $\text{Sr}(\text{Pd}_{0.9}\text{Ni}_{0.1})_2\text{Ge}_2$ 塊材溫度對磁化率關係圖

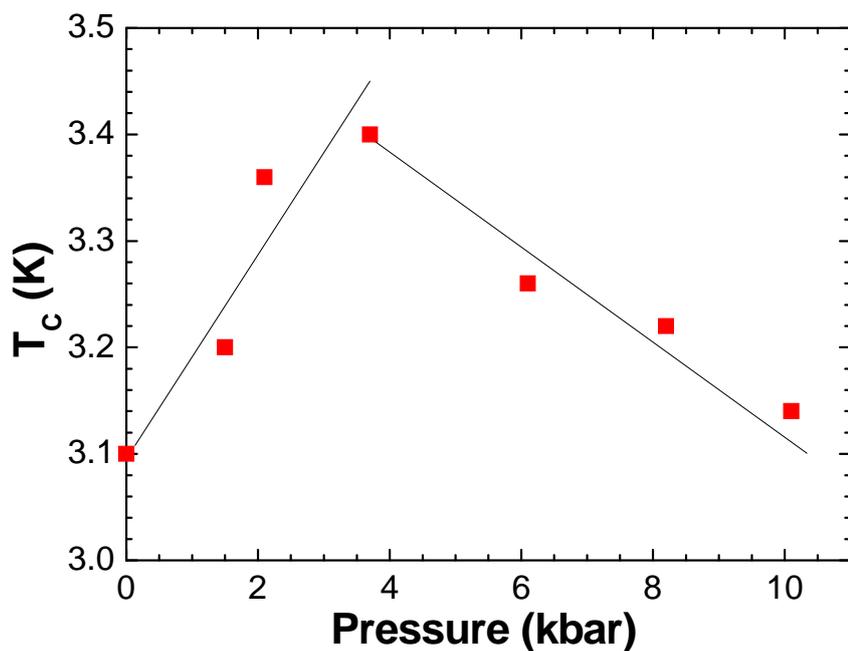


圖 4-2-1-5 $\text{Sr}(\text{Pd}_{0.9}\text{Ni}_{0.1})_2\text{Ge}_2$ 壓力對超導溫度關係圖黑線為趨勢示意線

意線

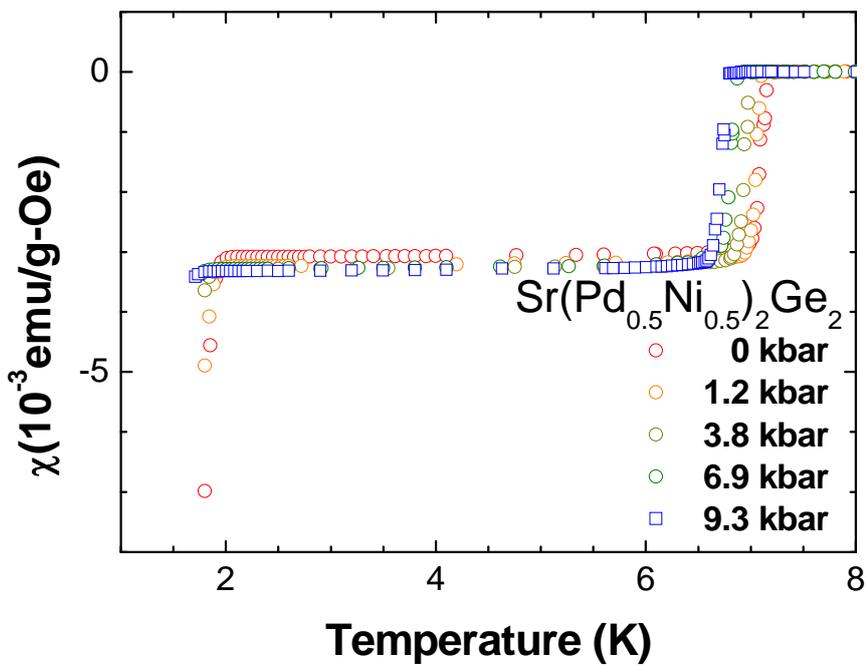


圖 4-2-1-6 不同壓力下 $\text{Sr}(\text{Pd}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_2\text{Ge}_2$ 塊材溫度對磁化率關係圖

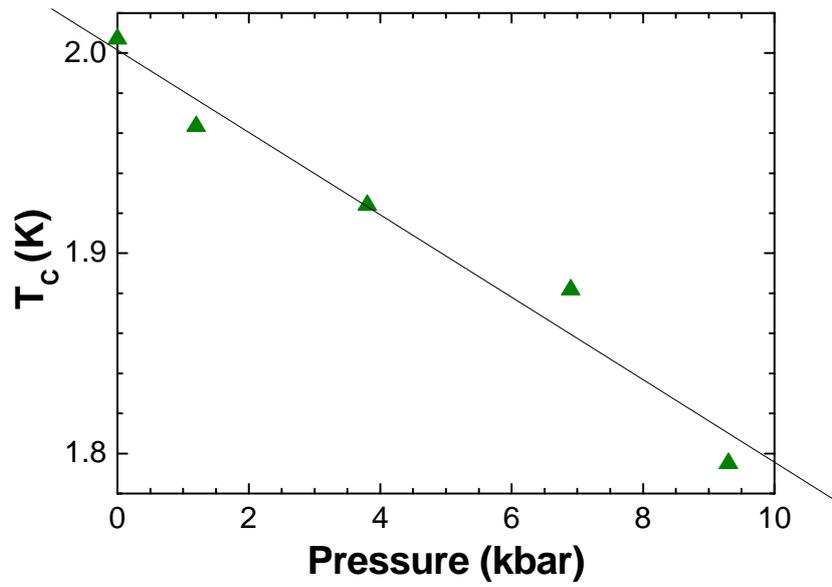


圖 4-2-1-7 $\text{Sr}(\text{Pd}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_2\text{Ge}_2$ 壓力對超導溫度關係圖黑線為趨勢示

意線

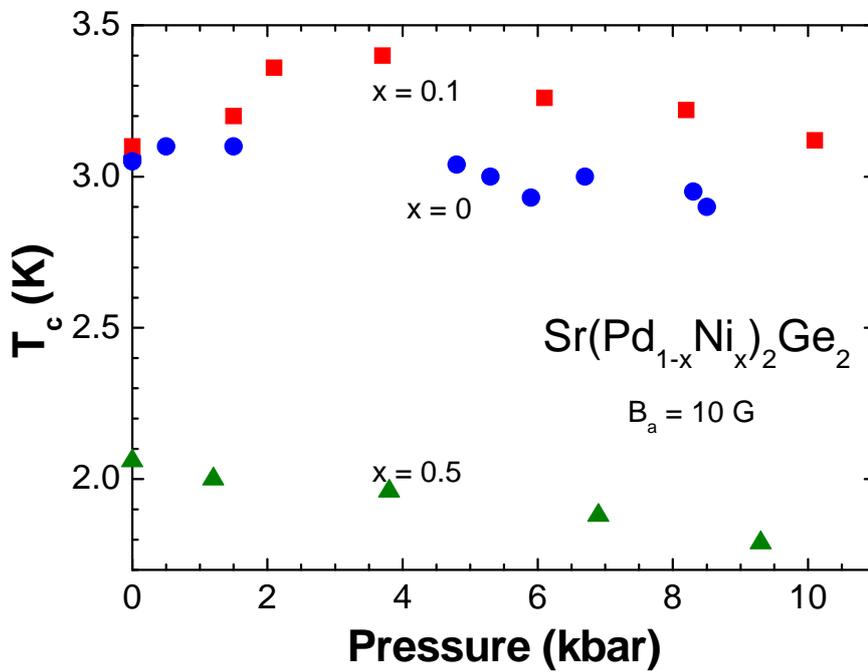


圖 4-2-1-8 $\text{Sr}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Ge}_2$ 塊材摻雜三組成分比的壓力對超導溫

度關係圖

第五章 結論

X 光繞射、穿透式電子顯微鏡(TEM)與電子能量散佈光譜(EDS)，分別用來分析材料的結構、粒徑與成分。顯示樣品確實成相為 CePd_2Si_2 。塊材於 9 K 附近具有一反鐵磁峰，而奈米微粒即使量測至 2 K 卻不見此一反鐵磁峰，猜測是奈米微粒相對於塊材晶格扭曲造成內部壓力上升的結果，奈米微粒進行高壓磁化率實驗後，數據結果只見鑽石高壓鈷背景訊號，估計樣品重量的磁化量貢獻，唯有當樣品進入超導態時，其數量級才能大過背景值，所以我們可以得知 CePd_2Si_2 奈米微粒於壓力 2.4 GPa 且溫度 1.8 K 時，並未進入超導態。

$\text{Sr}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Ge}_2$ 不同 Ni 摻雜量的塊材，當 $x = 0$ 及 $x = 0.1$ 時，其超導溫度隨著壓力的上升而先向上提升，至一最高點後逐漸下降。此一系列常壓下 T_c 最高的 $\text{Sr}(\text{Pd}_{0.9}\text{Ni}_{0.1})_2\text{Ge}_2$ ，其 $T_c = 3.1$ K 從常壓開始逐漸加壓，在壓力到達 4 kbar 之前， T_c 逐漸上升至 $T_c = 3.4$ K，上升程度大約 10 %。而當 $x = 0.5$ 時，超導溫度則隨著壓力上升而下降，此一行為恰巧與 Ni 微量摻雜時 T_c 先升後降的行為類似，可能是晶格結構其鍵長鍵角產生改變導致的結果，此一實驗尚需要進行高壓變溫 XRD 以觀測其結構於低溫下的壓力變化，以求得結構變化的各項參數，另外為了進一步了解此系統， $x = 0.2$ 的實驗正在進行中。

參考文獻

- [1] Y. K. Amihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya, and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* 128, (31), pp 10012–10013 (2006).
- [2] 吳茂昆 物理雙月刊(卅一卷六期) P.623. 2009 年十二月.
- [3] 聞海虎、程鵬、沈冰 物理雙月刊(卅一卷六期) P.631. 2009 年十二月.
- [4] *Chinese Journal of High Pressure Physics.*
- [5] A. Demuer, D. Jaccard, I. Sheikin, S. Raymond, J. Flouquet, *Physica B* 312–313, 418–419 (2002).
- [6] C. M. Lin, T. L. Hung, Y. H. Huang, K. Te. Wu, M. T. Tang, C. H. Lee, C. T. Chen, and Y. Y. Chen, *Phys. Rev. B* 75, 125426 (2007).
- [7] 邱信凱 鎳金合金奈米粒子之製備與特性研究 成功大學碩士論文 (2005).
- [8] 周宗輝 重費米化合物 CePd_2Si_2 奈米微粒之磁性研究 東華大學碩士論文 (2009).
- [9] 楊昌德 Superconductivity of $\text{Sr}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Ge}_2$ and magnetism of $\text{Sr}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Ge}_2$ 臺灣師範大學碩士論文 (2010).
- [10] D. van Delft, and P. Kes. *Physics Today*. 63, No.9, 38-42 (2010).

- [11]J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, Phys. Rev. 108, 1175 (1957).
- [12]陳伯仲 二鈷化鈾奈米微粒之超導、比熱及磁性研究 輔仁大學碩士論文 (2004).
- [13]何建民 低溫·超導·磁浮 P.55 - P.60 (1996).
- [14]林宗立 CeRu₂ 的奈米微結構與物性研究 輔仁大學碩士論文 (2007).
- [15]中科院物理所磁學國家重點實驗室 磁性物理的基礎.
- [16]CHARLES KITTEL. Introduction to Solid State Physics EIGHTH EDITION WILEY.
- [17]A. Eiling, and J. S. Schilling, J. Phys. F: Metal Phys, 11. 6. 23-39(1981)
- [18]Application Note easyLab Mcell 10 – 10 kbar hydrostatic pressure cell for Quantum Design MPMS measurement platform(2004).
- [19]N. Suresh, and J. L. Tallon. Phys. Rev. B 75, 174502 (2007).
- [20]許樹恩 吳泰伯 X 光繞射原理與材料結構分析 P.147 – P.160
- [21]W. H. Li, S. Y. Wu, C. C. Yang, S. K. Lai, K. C. Lee, H. L. Huang, and H. D. Yang, Phys. Rev. Lett. 89, 135504-135507 (2002)
- [22]S. K. Dhar, and E. V. Sampathkumaran, Phys. Let A,121(1987)