

第一章 緒論

1-1 研究的動機與背景

在二十一世紀的今日，奈米科技是全世界科學界極力發展的技術之一，歐洲聯盟委員會在 1995 年研究報告中提到，「今後十年，奈米技術的開發將成為僅次於晶片製造的世界第二大製造業，到了 2010 年，奈米技術市場的產值將達 400 億英磅。」

台灣奈米技術之研究稍晚，除學術界作理論研究外，工研院化工所亦於 1997 年開始投入奈米黏土（Clay）純化改質技術，並作奈米複合材料之研製與應用，目前已與多家廠商配合開發中，顯示對奈米材料 / 技術之興趣與期待，或許能成為 21 世紀最有前景的技術之一。

本實驗研究高熔點金屬奈米微粒之製作與物性研究，所採用的金屬是 Au、Mo 及 Re，由於 Re 和 Mo 的奈米微粒不容易獲得，因為 Re 和 Mo 是易氧化的金屬物質，因此我們希望發展出可以得到大量 Re 和 Mo 的奈米微粒的方法，同時避免奈米微粒製作過程中接觸到空氣而被氧化，因此我們利用放電加工（EDM）在加工液（純酒精）下來製作我們的樣品，進而探討純金屬（Re 和 Mo）奈米微粒之超導特性是否因奈米化而有所改變。

1-2 放電加工 (Electrical Discharge Machine) 原理

簡單而言，放電加工 (EDM) 是利用電能轉換成工件熱能，使工件急速融熔的一種熱性加工方法。換言之，放電加工時，在電極與工件極微細的間隙中產生過渡電弧放電現象，進而對工件產生熱作用，此時加工中液體由於受到放電壓力及熱作用產生氣化爆發現象，工件的融熔部份，將伴隨液體氣化現象排入加工液中，工件因放電的作用產生放電痕，如此反覆進行，我們所希望的形狀便可加工完成，由此可知放電加工與工件的硬度無關只要是可通電的材料均可加工，而像陶瓷、玻璃等非導體材料，在我們一般的印象中是無法利用放電來加工的，然而最近這幾年的研究發現，利用特殊的方式，利用放電亦可加工非導體材料。本實驗的目的不同於傳統的放電加工過程研究，主要目的在研究加工屑之形成狀態。

放電過程詳述過程如下：【1】

- (1) 電極與工件之間距小到數微米 (μm) 的距離時，首先距離最短的地方，產生火花放電，此時電流密度極高的電子流，衝擊被加工物，由於電子流急速衝擊，被加工物急劇受到熱的作用到達熔點。同時陽離子流向陰極，電極 (工具) 也同時被加熱。
- (2) 由於放電電壓及熱的作用，放電點周圍的加工液急速氣化。

(3) 加工液急速氣化膨脹因而對熔融的工件及電極產生壓力的作用。這種液體氣化的壓力是放電加工過程中不可缺少的。若以巨觀來看放電壓是非常的小，若以單位面積來考慮的話，加工液的氣化膨脹壓力不可忽視。

(4) 熔融的金屬飛散於加工液中形成加工屑。

(5) 加工液中流入放電間隙中將殘餘的熱量帶走，並恢復絕緣狀態。

放電加工是放電痕的累積，而單發的放電能量愈大，放電凹痕也愈大，加工速度，放電間隙，及加工面的粗糙度也相對增加，其關係如圖 1.2.1 所示。

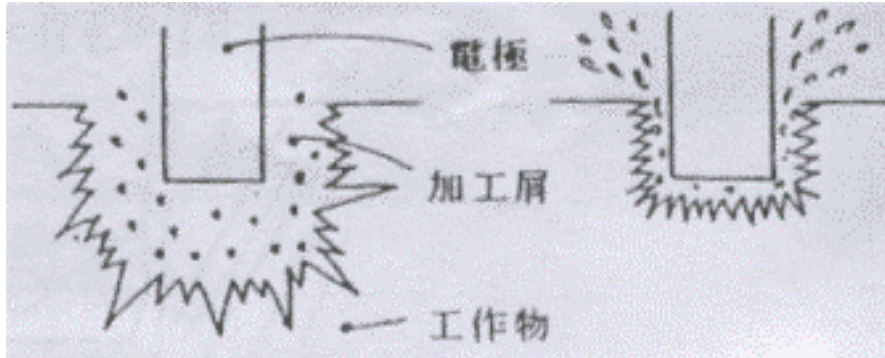


圖 1.2.1 單發放電狀況【1】

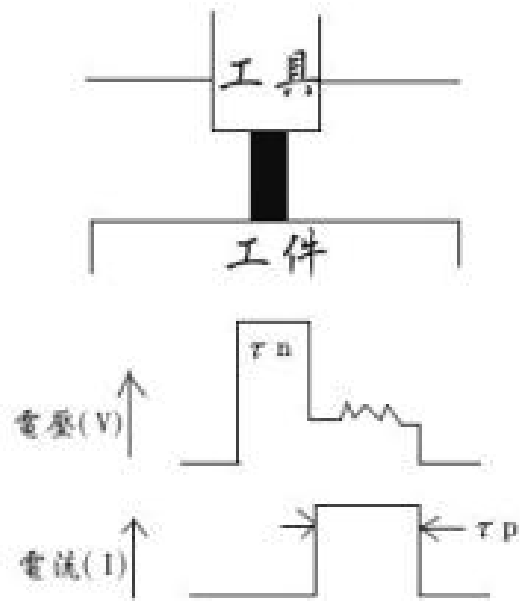


圖 1.2.2 電壓、電流的關係【1】

1-3 奈米微粒的材料特性

奈米微粒一般是指尺寸在 1~100nm 間的粒子,奈米粒子是處在原子簇和宏觀物體交界的過渡區域,從通常的對於微觀和宏觀的觀點看,這樣的系統既非典型的微觀系統亦非典型的宏觀系統,是一種典型的介觀系統。當物質尺度小到一定程度時,一般必須採用量子力學來取代傳統力學的觀點來描述它的行為,因此奈米粒子也顯現出其許多奇異的特性。【2】

奈米微粒的主要物理效應包括:小尺寸效應、表面效應、體積效應、量子隧道效應、量子尺寸效應等。

1-3-1 小尺寸效應

藉由降低晶粒的尺寸大小以達到阻止插排移動的效果,常應用於提昇複晶材料的機械強度。對許多材料而言,降伏強度 s_y (或是硬度 H) 隨晶粒尺寸減小而增大的關係,可由 Hall-Petch eq. 來表示:

$$\sigma_y = \sigma_0 + Kd^{-1/2}; H = H_0 + Kd^{-1/2}$$

式中 s_0 、 H_0 與 K 為常數, d 為平均晶粒直徑。一般而言, K 值為正數,且 s_y 或 H 是與 $d^{-1/2}$ 成正比線性關係。然而在奈米晶粒大小的材料中,其尺度接近於內部相鄰插排的間距,使得奈米材料的硬度與晶粒尺寸的關係,無法用上述關係式解釋,而有複雜的正 K 值、負 K

值以及正負 K 值混合的關係。在此同時，奈米晶粒材料所具有極大體積比例的晶界，會大幅改善陶瓷材料的塑性、衝擊韌性與斷裂韌性，而欲得到高強度、超塑性的精密陶瓷材料，則晶粒大小的控制須在一臨界的尺度範圍內。

當奈米微粒的尺寸小於光波長度時，即無法再反射入射光，且具有很強的光吸收率，使得多種奈米金屬微粒均呈現黑色的外觀。若電子波於奈米尺寸的物質微粒中傳導時，其週期性晶格的邊界條件將於奈米微粒的表面被破壞，而表面原子則會產生大量的表面態能階，並在原先塊材的能隙中生成新的能階。奈米微粒中的磁化方向因尺寸的縮小，可因熱運動致使向異性降低，而有超順磁性的特性。另外一方面，因奈米微粒的尺寸小至僅單磁疇的大小時，欲使此一永磁性微粒的磁矩反轉，則須加大反向磁場強度以使整個粒子反轉，使得奈米微粒具有很高的磁矯頑力。

1-3-2 奈米微粒的表面效應

物質微粒隨著尺度的降低，分佈於微粒表面的原子數比例隨之增加，這些表面原子由於近鄰配位不全，無法形成最低鍵結位能的穩定態，而有較高的表面位能且極不穩定，具有極高的化學活性易與其他原子鍵結。此一表面原子活性的效應，是構成惰性貴金屬觸媒活性

的主要原因。奈米微粒表面原子最近鄰數低於微粒內部，再加上大的比表面積，使得相鄰原子間的非鍵結電子對排斥力降低，這會導致奈米粒子內鍵長的縮短以及晶格排列的變形，原子間距的縮小，將會使磁性材料的特徵物理量—居里溫度 (T_c) 隨粒徑減小而下降。另外，在金屬微粒中，因粒徑減小所導致的表面能增大，使得奈米金屬微粒於熔融時，所需增加熱能以促進原子擴散遠比塊材小得多，這正是奈米金屬微粒熔點急遽下降的原因。將奈米微粒的陶瓷粉末在高壓下壓製成型，應用於陶瓷的燒結製程時，可在較低的燒結溫度，利用奈米微粒的高界面能驅動原子的擴散，達到精密陶瓷高緻密化的效果。

1-3-3 奈米微粒的體積效應

由於奈米粒子的體積極小，所包含的原子數很少，因此相應的質量也極小，故許多現象不能以通常對於無限個原子假設的塊狀物質的性質加以說明。以金屬奈米粒子為例，奈米粒子的體積極小，費米能級の間隔也隨奈米粒子直徑的減小，電子移動困難，電阻率增大，使能隙變寬，金屬導體將可能變為絕緣體。

1-3-4 量子尺寸效應

在能帶理論中，金屬材料的電子能階於費米能階附近是連續性分佈的能帶，隨著粒子尺寸的降低，轉變為離散性的電子能階。久保 (Kubo) 理論進一步說明相鄰電子能階間距與奈米金屬粒子直徑的關

係。

量子尺寸效應，顯現於奈米半導體微粒的效應則是能隙變寬，而鍵價帶與導電帶的能帶則轉變成不連續分佈的能階。在材料的光性質上，主要是光的吸收與發光，能階之間的電子轉移。奈米半導體微粒因尺度的縮小，通常伴隨著光吸收的藍位移，其原因即是因為能隙變寬所致。在奈米微粒的發光現象上，當激發態電子轉移至基態時，其發射光的波長由能隙寬度所決定，隨著微粒尺寸的縮小，發射光的顏色相較於塊材，因能隙變寬而產生往短波長偏移的現象（如圖 1-3.4）亦即，我們可藉由製備不同粒徑大小的奈米半導體微粒來控制所發出的光色。若是所使用的奈米半導體微粒為寬能隙的 n-型半導體（如 TiO_2 、 ZnO 、 CdS 、 PbS 等），則在大於能隙能量的可見光或紫外光照射下，受光激發所產生的電子躍遷至導電帶，並在鍵價帶留下電洞，此一電子-電洞對的分離，因奈米半導體粒子粒徑縮小所致的能隙寬度變大，而變得極有效率，再加上粒徑縮小至與半導體的德拜長度（Debye length）相當，則光激發所產生的載子流可以經由擴散由粒子內部遷移到粒子的表面，電子可以轉移至電子受體的化合物進行還原反應，而電洞則與氧化物半導體表面的官能基進行氧化反應，生成高活性的 OH 自由基，可將許多難分解的有機化合物，降解氧化成二氧化碳和水等簡單的化合物，此即為奈米半導體微粒所具有的光觸媒

催化特性。【3】

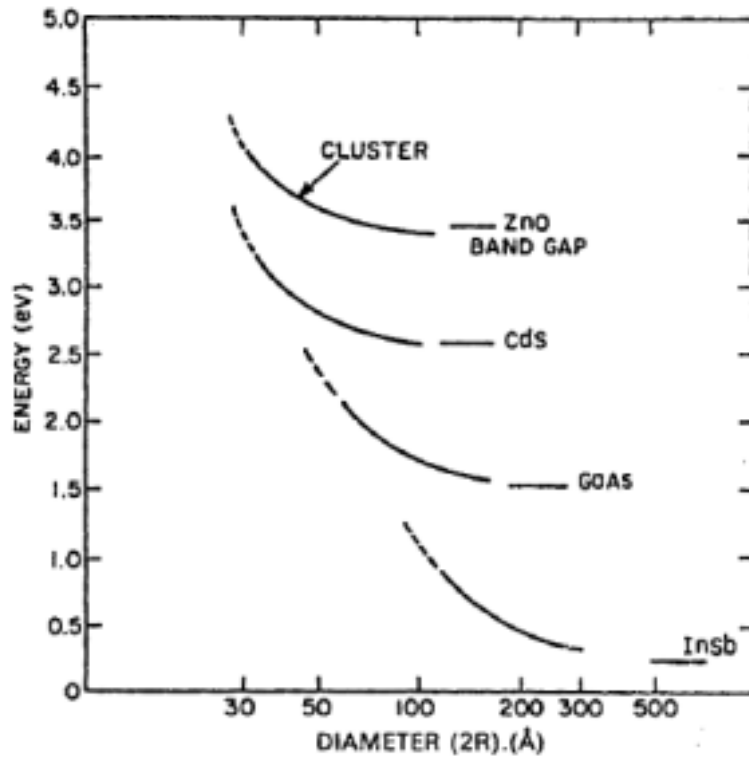


圖 1-3.4 奈米半導體微粒能隙值與粒徑大小的關係【3】

1-3-5 宏觀量子隧道效應

電子具有粒子性又具有波動性，因此存在隧道效應。近年來，人們發現一些宏觀物理量，如微顆粒的磁化強度、量子相干器件中的磁通量等亦顯示出隧道效應，稱之為宏觀的量子隧道效應。

1-4 超導相關原理

一般導體有電阻，所以當電流流過時電能會產生耗損而變成熱能，而以超導體作為電流的傳播媒介時，在其內引發電流，由於無電阻，則電流將可持續流轉，也不會因熱效應而衰減，此電流稱為超導電流。

人類探索低溫物性研究是由 20 世紀初開始，它是在成功地將氣體液化的基礎上展開的，1908 年荷蘭萊登大學的 Kamerlingh Onnes 成功的將氦液化，達到 4.2K。三年後，他發現汞在溫度降到 4.2K 附近時，汞的電阻降低為零，並將此一現象命為超導態，而電阻突然消失的溫叫做「超導體的臨界溫度」（如圖 1-4.1），通常用 T_c 表示。

1950 年時發現臨界溫度與原子平均質量的平方根及乘積都為一定；若以較重的同位素取代超導體中的原子，則 T_c 會降低。此即所謂的同位素效應，說明了超導體中不僅是傳導電子，也和離子的運動有關。而後又有研究指出提出超導體的自由電子與晶格振動有關的理論，此結果對於日後超導理論的研究有很大的影響。Cooper 提出電子會因聲子（phonon 即量子化的晶格振動）而產生相互作用，當其克服電子之間的庫倫排斥力時，便會形成電子對，稱為「庫伯對」（Cooper pair）；形成庫伯對的電子彼此的自旋相反，而動量和守恆。接著於 1957 年在伊利諾大學的 B. D. Bardeen、L. N. Cooper

及 J. R. Schrieffer 發表了著名且完整的超導微觀理論，稱為 BCS 理論。BCS 理論則進一步說明庫伯對在超導狀態時有效的運作，例如一電子散亂而失去動量，另一電子立即獲得相同大小的動量，則電子即呈現規則性地持續電流，而產生超導現象。【4】

超導體處於臨界溫度 (critical temperature, T_c) 以下時具有超導現象，主要的超導現象為零電阻和反磁性：【5】

(1) 零電阻：是指電流通時無阻力的現象，也就是產生永久電流 (persistent current)，但在超導體內引發的電流，有其上限 (稱臨界電流)，超過此上限，超導態立即消失。

(如圖 1-4.2)

(2) 反磁性：是將超導體放入磁場中，會將其內部的磁場完全排除，其內部磁通量 (magnetic flux) 保持為零。因此，若將一超導體放在一個普通的磁體上方，則會因排斥作用而懸浮在空中。(如圖 1-4.3)

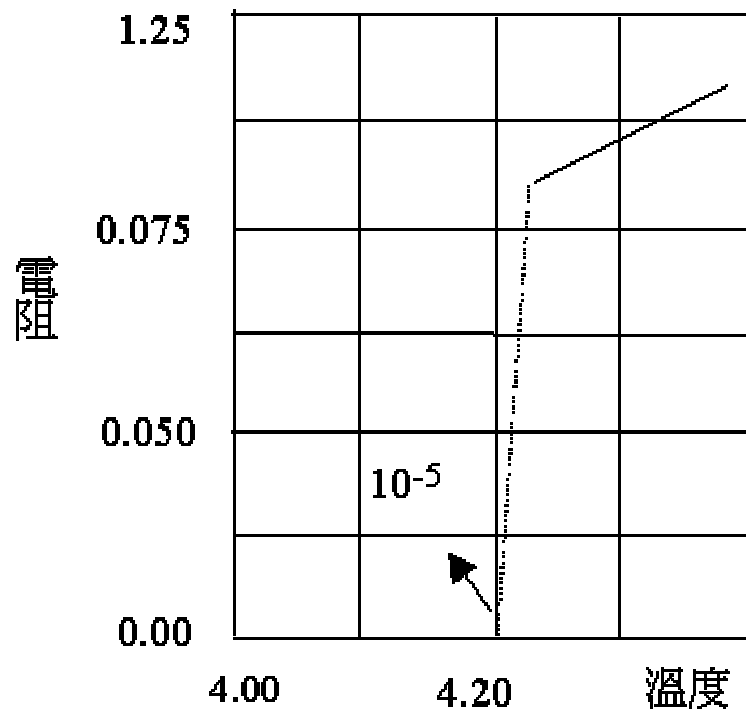


圖 1-4.1 Kamerlingh Onnes 發現汞金屬在低溫時的零電阻現象【5】

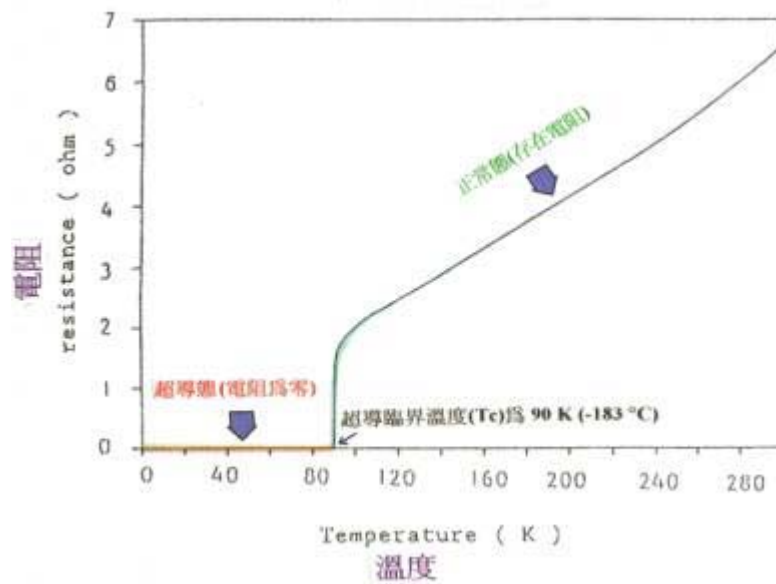
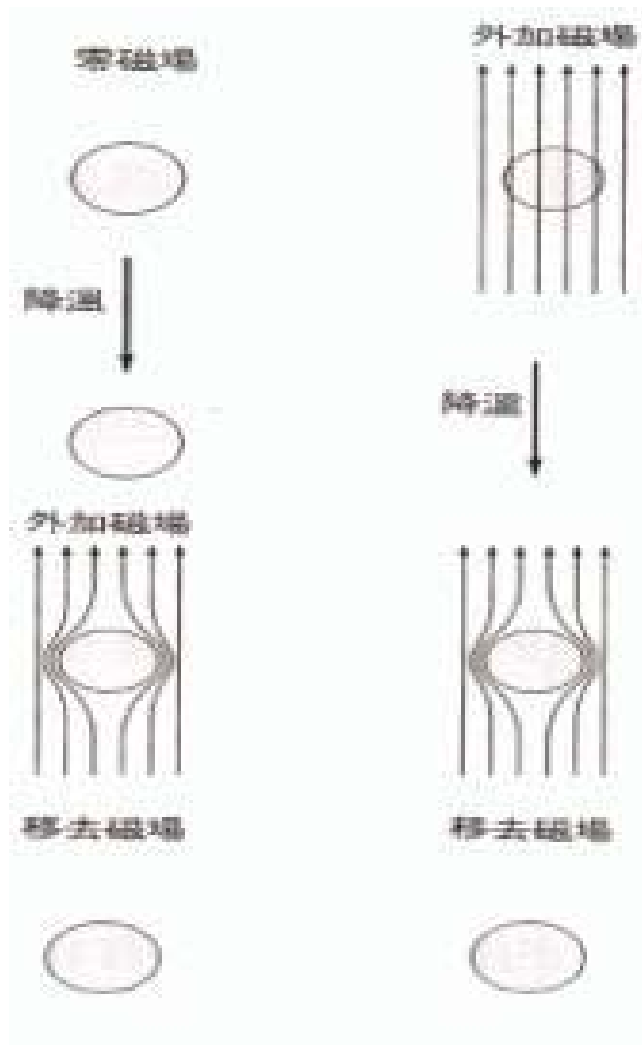


圖 1-4.2 超導態臨界電流【6】



如圖 1-4.3 超導體放入磁場中，會將其內部的磁場完全排除，

其內部磁通量保持為零。【6】

超導體主要分類為第一類超導體及第二類超導體：

第一類超導體中，外加磁場一旦超過臨界磁場值，超導狀態便消失。

第二類超導體則有兩個臨界磁場值，當外加磁場超過較低的一個，內部則有少數的地方成為正常態，使磁力線可以穿過。一直到外加磁場超過另一上限值，超導態才消失。【如圖 1-4.4】

典型的 BCS 主要結果如下，提供了影響 T_c 的主要因素【7】

$$[N(0)V]^{-1} = \int_0^{\bar{\hbar}\omega_D} \frac{d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2(p) + \Delta^2(T)}} \frac{\varepsilon}{2k_B T}$$

$$[N(0)V]^{-1} = \int_0^{\bar{\hbar}\omega_D} \frac{d\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\varepsilon}{2k_B T_c}$$

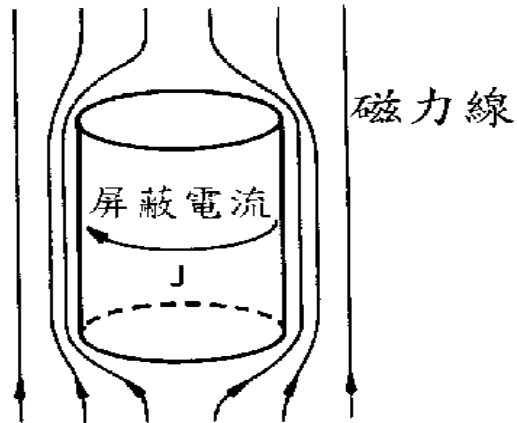
$$\int_0^{\bar{\hbar}\omega_D} \frac{d\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\varepsilon}{2k_B T_c} d(\ln \frac{\varepsilon}{2k_B T_c}) = \frac{\varepsilon}{2k_B T_c} \ln \frac{\varepsilon}{2k_B T_c} \Big|_0^{\bar{\hbar}\omega_D} - \int_0^{\bar{\hbar}\omega_D} \ln \frac{\varepsilon}{2k_B T_c} \operatorname{sech}^2 \frac{\varepsilon}{2k_B T_c} d\left(\frac{\varepsilon}{2k_B T_c}\right)$$

由於 $\bar{\hbar}\omega_D / 2k_B T_c \gg 1$ $\frac{\bar{\hbar}\omega_D}{2k_B T_c} \approx 1$ $\lim_{t \rightarrow 0} (t \ln t) = 0$

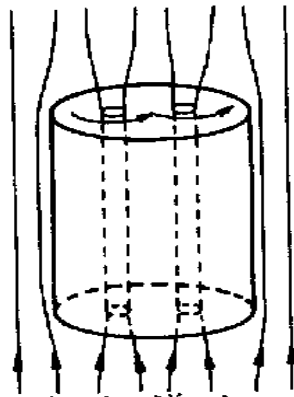
$$\int_0^{\bar{\hbar}\omega_D} \ln \frac{\varepsilon}{2k_B T_c} \operatorname{sech}^2 \frac{\varepsilon}{2k_B T_c} d\left(\frac{\varepsilon}{2k_B T_c}\right) = \int_0^{\infty} \ln t \operatorname{sech}^2 t dt = \gamma + \ln \frac{4}{\pi} \quad (\text{是歐拉常數 } 0.577)$$

$$\ln \frac{\bar{\hbar}\omega_D}{2k_B T_c} - \left(\gamma + \ln \frac{4}{\pi}\right) = \frac{1}{N(0)V}$$

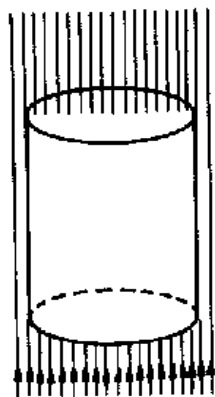
$$k_B T_c = 1.14 \bar{\hbar}\omega_D e^{-\frac{1}{N(0)V}} \quad (\text{著名的 BCS 公式})$$



第一類超導在 $<H_c$ 及
第二類超導 $<H_{c1}$ 的情形



第二類超導在
 $H_{c1} < \text{外加磁場} < H_{c2}$ 時
所呈現的混合態情形



當外加磁場 $> H_c$ 或 $> H_{c2}$ 時
超導體恢復為正常態的情形

如圖 1-4.4 第一類超導體、第二類超導體【6】

1-5 Re, Mo 材料特性

鉬 (Molybdenum, Mo) 元素, 1778 年, 瑞典 Seheele 在鉛礦中發現, 元素週期表裡屬 B 過渡元素, 原子序為 42, 分子量為 95.95, 熔點為攝氏 2610 度, 沸點為攝氏 5560 度。在所有元素中熔點為第四位, 僅次於鎢 (W) 的 3410 度及 Ta 的 2996 度。鉬的熱傳導高, 導電佳, 膨脹係數低, 高彈性模數且不易揮發。

1894 年, 法國人成功的將鉬運用在韌化裝甲防護鋼板。1911 年鉬是用來固定鎢絲燈泡內鎢絲用。其它在鉬的應用還有包括: 高溫合金, 工具鋼 等。

鉬的原子價數可以由+2 價到+6 價, 因此鉬的氧化物也存在很多, 其中以二氧化鉬 (Mo_2), 和三氧化鉬 (Mo_2) 較為穩定。

鎳 (Re) 此元素於 1925 年被 Noddack 夫婦及 Berg 以 X-ray 繞射分析所發現, Re 屬於 B 族過渡金屬中的稀土元素, 同時也是耐火金屬 (Refractory Metal) 的一種, 主要包括物理、化學性質、熱性質、電性質、Re 的結晶構造為六方最密堆積結構

(Hexagonal-Close-Packed, HPC), 其外觀為具銀白色的金屬光澤, 有非常高的熔點 (3180) , 僅次於鎢 (W) , 其蒸氣壓隨溫度的變化量比鉬還要來得小, 且 Re 的比重相當大, 為 21.04 (公克/立方公方), 電阻 19.3μ -cm, 熱膨脹係數為 6.7×10^{-6} , 另外在機械性質

方面，在高溫時能保持良好的機械強度，且 Re 的延展性相當優異，在低溫時卻不見有延性轉脆溫度（ductile-brittle transition temperature）存在。擁有許多特性的 Re 其性質本身的純度相當敏感，且 Re 也極易發生氧化，而使高溫強度遞減。同時由於 Re 的高溫特性使得材料製造不易，故製造技術一直要到 1960 年之後才開發出來，主要是用粉末冶金法（Powder Metallurgy, P/M）及化學氣相沉積法（CVD）。

第二章 放電加工(EDM)製作奈米微粒技術原理

2-1 放電加工(EDM)功用

放電加工亦稱火花腐蝕加工，顯名思義，此方法是利用放電產生的火花，侵蝕且揮發微量的金屬工件而得出所需求的大小與形狀。【8】

EDM 系統是由加工成所須形狀的電極、工件、直流電源供應器以及裝有非導電介質(dielectric)的容器所組成。

電源接通後，即進行充電過程，俟電容器充電到適當程度時，升高的電壓達至足以克服電極與工件間的電阻，即進行放電過程。此時，由於間隙最小處的電流密度最高，因而會在該處產生放電火花，它沖蝕並揮發掉工件上的金屬微粒。放電速率約在 50KHZ 到 500KHZ 之間。

非導電介質的功用：

1. 當作絕緣體，直到電壓足夠高時，方轉成導體。
2. 沖走間隙中的侵蝕金屬顆粒。
3. 當作冷卻介質。

由於電極與工件間の間隙對於放電加工性能十分重要，因而可用伺服機構控制著電極的向下進給，以維持定值的間隙。大多數的機器都設

有頻率選擇器，用以控制電極和工件間的電火花頻率。若放電的頻率增加，每次放電的能量就會相形地減少，每次放電所侵蝕的金屬也就減少，因而可增進工件的表面光平度。

電極即為工具，它與工件中所欲切除的形狀相同，雖然並不承受大量的熱，但必須有較高的熔點與良好的導電性，通常使用銅、黃銅、石墨、碳化鎢、銅鎢合金，和鋅合金等。而工件材料只須具有良好的導電性即可。【9】

此種方法的主要用途計有硬化鎢具中的鎢穴加工、加工小徑的深孔、窄槽、渦輪葉片，亦可用於沖蝕斷裂在孔中的絲攻。在粗放電加工中，其表面粗度(Ra)由 12.5 到 1.6 μm ，公差 $\pm 125\sim 25\text{mm}\times 10^{-3}$ 。而細放電加工時，則為 6.3~0.4 μm ，公差為 $\pm 30\sim 8\text{mm}\times 10^{-3}$ ，切除速率約 0.15 cm^3/min 。

2-2 放電加工 (EDM) 製作原理

2-2.1 放電加工(EDM)的過程

單放電加工的去除過程，可分為五大部份：

一、放電現象的發生：

利用伺服系統控制兩極間隙，逐漸靠近，極間的電場強度亦漸增強，使帶負電荷的電子開始跳脫，直至間隙僅約數微米至數米微米時，逃逸的電子開始加速撞擊陽極，遂於兩極最近處瓶發火花，火花瞬間膨脹成為細小電弧柱 (Column)，稱為放電柱。放電柱係由電流密度很高的電子流構成，高速撞擊加工物的表面，所產生之高溫足以熔化所有材料。如圖 2.2.1 (a) ~ (c) 所示。

二、產生電離作用：

自由電子向正極加速過程中，會碰到介電液中的中性粒子，其中有些粒子獲得電子，有些失去電子，這稱為電離作用。電弧柱係由此帶負電與帶正電之粒子所組成，為電中性。帶負電之粒子向正極撞擊，帶正電之粒子朝負極撞擊，由於速度很快，分別撞擊正、負極時，動能將轉變為大量的熱能。如圖 2.2.1 (d) 所示。

三、熔融蒸發：

兩極表面因電離作用獲得的大量熱能，足以將其熔融，蒸發，發生於工件端即為材料移除；相對的，發生在電極端就是電極消耗。如

圖 2.2.1 (c) 所示。

四、沖除加工屑：

在工件與電極表面材料熔融的同時，放電柱周圍的介電液，因高溫汽化膨脹產生極高壓力，此壓力順勢將熔融金屬液濺起，濺起之金屬液受到周圍介電液的冷卻而瞬間凝固，形成加工屑。介電液本身亦汽化產生分解物，如焦油、碳素等，並因介電液的對流隨加工屑帶離。

如圖 2.2.1 (f) (g) 所示。

五、單發放電加工週期的完成：

當放電柱消失，兩極間回復絕緣狀態，進入休止期，溫度與壓力快速下降，未除之融金屬受介電液冷卻作用而重新凝固，生成如同火山口狀的放電痕 (Crater)，此放電凸起之部份，將成為下次的放電點，即完成單發放電加工週期。如圖 2.2.1 (h) (i) 所示。

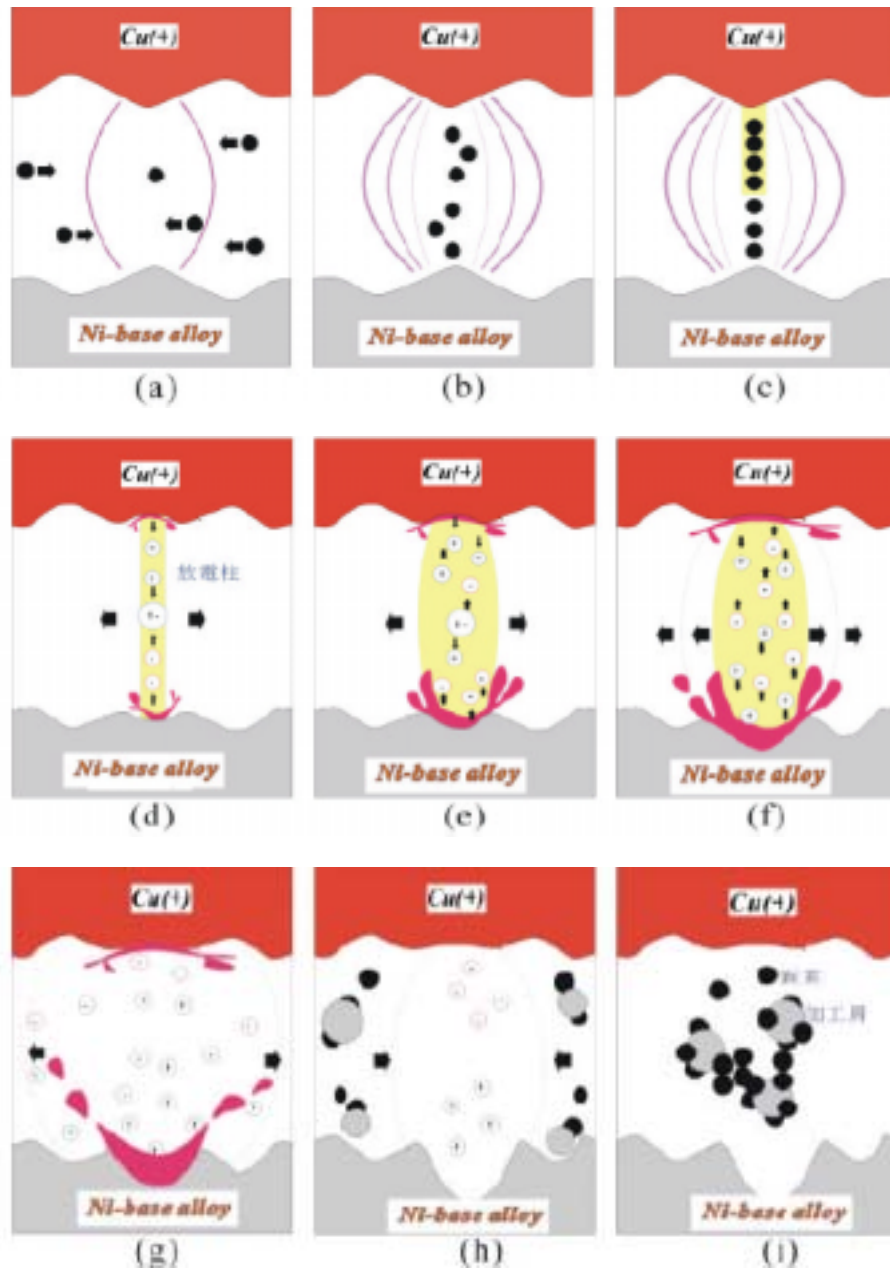


圖 2.2.1 放電加工過程示意圖【10】

2-2.2 放電加工(EDM)五大重要參數:

依成品的表面精度、工件與電極的材料特性，放電加工機本身參數也需在一定範圍做調整。若放電加工機輸入的參數範圍適當，放電加工後之特性必定相互理想，因此各種條件均需相配合，才會有好的加工效益。

一、極性(Polarity):

極性的不同的加工結果稱為極性效應，當工件接正極而電極為負極時，稱為正極性加工，反之稱為負極性加工；以一般加工而言負極性加工有較好材料移除率及相關加工特性，但有時會因為特別材料以及不同的能量條件下而有不同加工效應。

二、脈衝時間(Pulse duration time):

電流由電極透過介電液流向工件，形成通路，高熱將工件部熔融、沖除的放電持續時間稱之，其值在數微秒到數千微秒(1~2000 μ s)之間。脈衝時間短，放電時間短暫形成瞬間放電，每次放電平均電流小而電壓高；反之長脈時間的效應則相反，因此脈衝時間的長短會造成不同的加工效應，有時會顯著影響材料移除率、電極消耗率及表面粗糙度。

三、脈衝休止時間(Pause off time):

休止時間是指放電脈衝結束，直至下一次脈衝產生之放電停止時間，主要是提供足夠時間讓熔融工作物凝固，並由介電液將放電屑沖出，使極間間隙回復絕緣狀態，控制放電休止時間可使放電加工進行順遂，確立一個放電加工週期完成，休止時間控制得宜可使加工效率提高。

四、放電電流(Peak current):

放電電流為放電時最大電流值，又稱峰值電流，在大部分加工條件下為放電結果與放電能量主要影響因素，因放電時間因子會顯著影響放電效率，當脈波寬度(脈衝時間及脈衝休止時間的比)一定時，電流愈大加工速度愈快，但是每平方公分的電阻值超過 10A 時，會有下降傾向，所以細孔及小面積加工應使用較小的電流加工，但仍須其它因子相互配合才能獲得條件更佳之加工。

五、電極電壓(Gap voltage):

極間間隙由極電壓控制，即放電過程中，伺服系統藉由電壓偵測，以控制電極與工件之間隙，是穩定放電加工重要條件。極間電壓愈大，極間間隙也愈大，雖有助於排渣，但高極間電壓會造成低電流密度，降低加工速率。

2-2.3 放電加工的特性

一、材料移除率 (Material removal rate, MRR)

指單位時間內材料移除量，一般以 mg/min 為單位，定義如下：

材料移除率 = 移除材料重量 / 加工時間

表示放電加工效率的指標，其值希望愈大愈好。

二、相對電極消耗率(Relativity electrode wear rate, REWR)：

指電極消耗率與材料移除率比，為無因次百分比(%)單位，定義如下：

相對電極消耗率 = 電極消耗率 / 材料移除率 (EWR / MRR) × 100%

表示電極的相對消耗，消耗率愈少，其值希望愈小。

三、電極消耗率(Electrode wear rate ,EWR)：

指單位時間內電極消耗重量 / 加工時間

表示電極消耗指標，消耗愈少愈好，故其值愈小愈好。【9】

放電加工優點：

一、 工件材料只要具有導電性即可加工，與硬度、強度無關，且能熔化高熔點之金屬，因此可加工超硬合金，可大量製做出奈米微粒。

二、 樣品成份的控制比較容易。

三、 為非接觸性加工，加工中不會產生機械應力，較傳統加工表面無殘留應力之困擾。

四、 凡導電材料皆可為電極，常以銅、石墨等低價、強度不大的材料。

五、複雜形狀電極，能由數塊分開的電極組裝而成，因「件」較易製作，完成後就能獲得母件。【11】

放電加工的缺點：

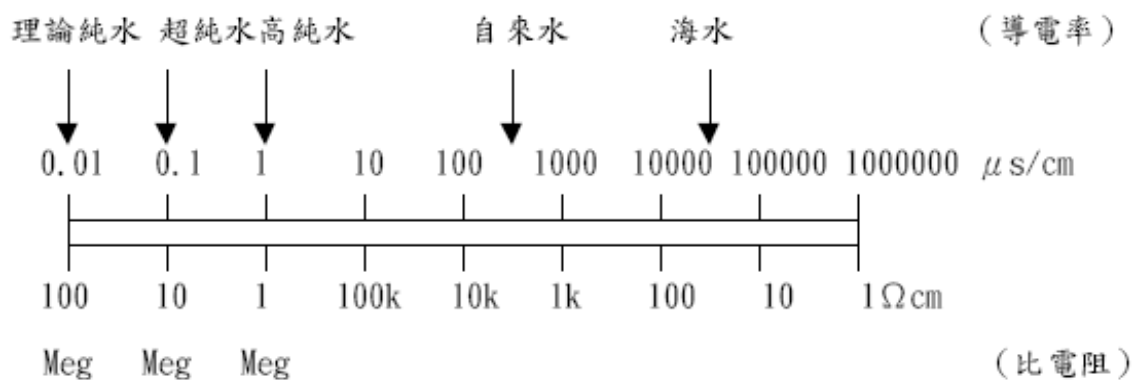
- 一、製作製等金屬奈米微粒時，可能造成氧化，形成氧化物。
- 二、加工時的參數條件不易控制，製成奈米微粒後顆粒大小不易控制。
- 三、放電加工時，因高溫容易發生危險；因此要特別注意，以免發生意外。

2-3 加工液對放電加工(EDM)的影響

放電加工液本實驗使用的加工液有蒸餾水、酒精等加工液，在市面上常用煤油當加工液，加工液的本身主要是配合在不同的加工物件中，所選擇不同的加工液。

如圖 2-3.1 中不同的加工液的導電率和電阻比，我們可知做用不同的加工液對於加件將有不同的影響，而加工液也隨溫度的變化而有所變化，市面上有煤油和蒸餾水以一定的比值做調整之混合液，其加工液隨溫度的影響如圖 2-3.2，由於混合液並不會因為加了煤油而導致冷卻性變差，混合液的導電率變化卻跟蒸餾水相反，蒸餾水因解離現象導電率會隨著時間而升高，而混合液卻隨時間增加導電率降至 0.6~0.7 ($\mu\text{m}/\text{cm}$)，如圖 2-3.3 所示。【11】

放電加工液直接影響放電加工後工件表面的成份，以蒸餾水為加工液加工金屬合金，因為蒸餾水會在放電加工進行時分解成氫和氧，氧與金屬合金容易形成氧化物。相反的煤油為碳氫化合物，放電過程中會分解氫與碳，較不易形成氧化物，但易形成焦油積碳等副產品。



2-3.1 不同的加工液的導電率和電阻比【10】

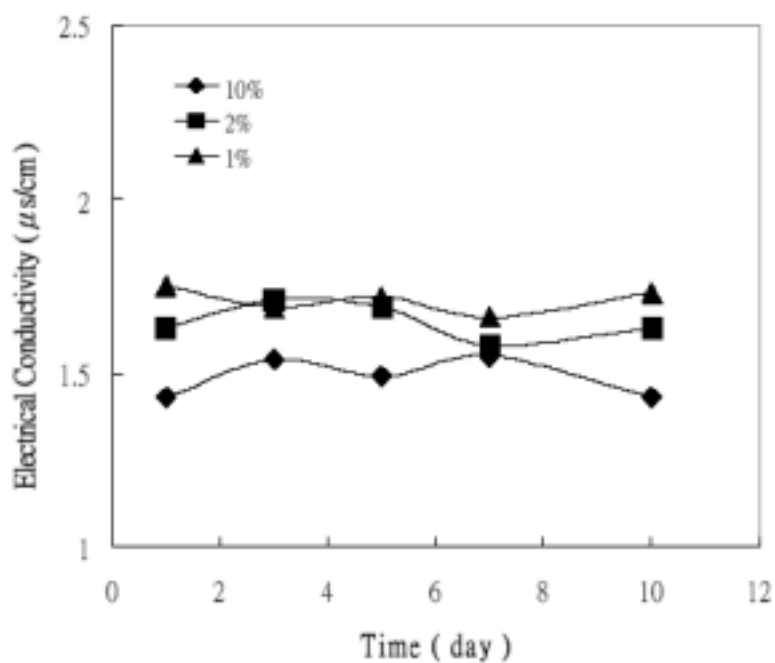


圖 2-3.2 不同比例加工液對溫度的變化【11】

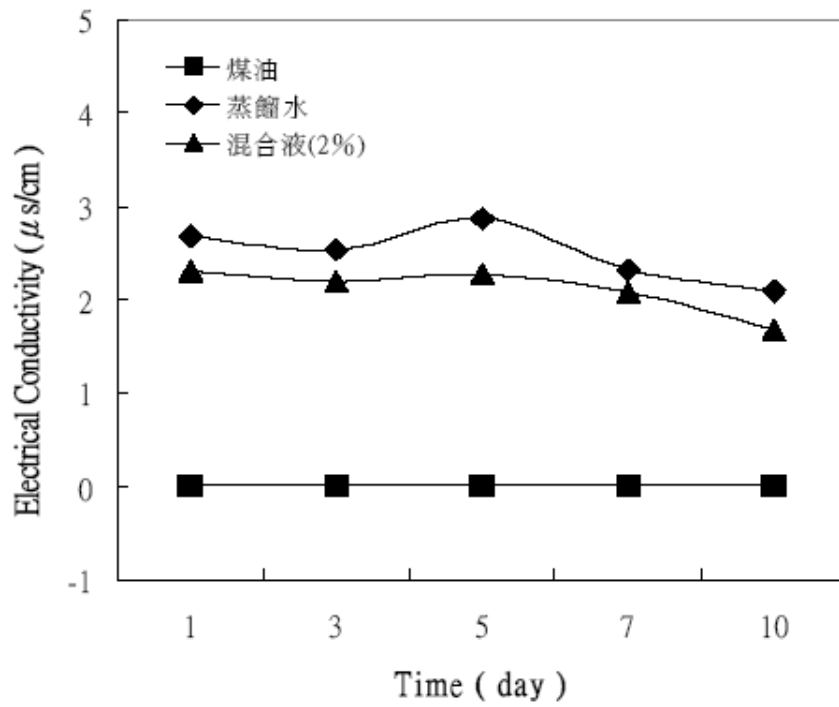


圖 2-3.3 不同加工液導電率值比較【11】

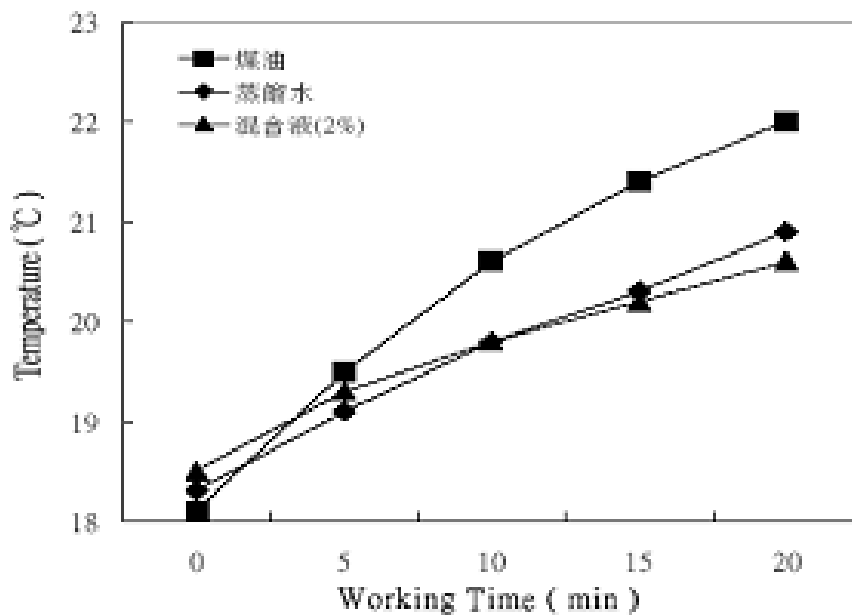


圖 2-3.4 放電時不同加工液隨溫度變化情形【11】

第三章 樣品製作與實驗裝置

3-1 實驗設備

3-1.1 放電加工機(EDM)

本實驗所用的放電加工機，在控制電源箱控制面板上可自行設定加工參數的加工條件，包括極性、放電電流、極間電壓、脈衝時間、休止時間、伺服進給速度及強制排高度等，加工參數選擇的範圍如下：

極間電壓：範圍從 0~200V，控制極間間隙主要的參數

放電脈衝時間 (Ton)：範圍從 5~2400 μ s，控制單發放電加工時間

放電休止時間 (Toff)：範圍從 5~2400 μ s，控制單發休止加工時間

極性：可選擇正極性或負極性加工，極性以工件所接極為定義

高壓電流：範圍從 0.5~2 (A)之間，主要用於精加工。

底壓電流：範圍從 0.5~200 (A)之間，主要用於粗加工。

放電狀況發生，多數的放電痕逐漸累積而成的加工方式，就是放電加工去除的原理。

大 單發放電能量 小

寬大 放電間隙 狹小

快 加工速度 慢

3-1.2 超音波振動清洗機

清洗原理：

超音波洗淨是利用人耳聽不到的聲音(即超音波熱能),在液體裏以每秒數萬次反覆的振動中,所產生或消失極小的氣泡來達到洗淨的效果。這種產生或消失的瞬間,所產生的熱能可能達到數萬氣壓,即 10,000 的程度,此熱能可去除附在物品上的灰塵、油垢。

本實驗利用我們所製得的奈米微粒,放置於超音波振動清洗機,以每秒數萬次反覆的振動中,將連結在一起的顆粒分離,以達到我們所要觀審測的 Au、Re、Mo 等單顆粒徑的大小。

當材料在放電火花之高溫下被熔融及汽化後,同時立即由冷卻系統冷凝於冷卻液中而形成奈米顆粒。此種製程中電流、冷卻溫度、及顆粒沉澱效應與所生成奈米顆粒大小及顆粒分散性等之關聯性,在較低之冷卻溫度及特定電流下所獲致之奈米顆粒尺寸較小,又再與先前無超音波震盪之系統所得之奈米顆粒經 TEM 與粒徑分析比較後,超音波震盪器加入系統中可以得到較佳之顆粒分散性,同時亦可以提高奈米顆粒之產出率。

3-1.3 電子天平

本實驗以電子天平秤量測工件與電極加工前後重量，以計算材料及電極去除率，精度範圍可達小數點第四位。

3-1.4 SEM 電子顯微鏡

掃描式電子顯微鏡最早是由德國人 Von Ardenne 在 1930 年發明，並於 1965 年正式在英國發售。掃描式電子顯微鏡的解像力是介於光學顯微鏡與穿透式電子顯微鏡之間，其成像原理是利用一束具有 5 30 KV 之電子束掃描試片的表面，並將表面產生之訊號（包括二次電子、背向反射電子、吸收電子、X 射線等）加以收集經放大處理後，輸入到同步掃描之陰極射線管 (CRT)，以顯現試片圖形之影像。

由於電子顯微鏡觀察需在高真空環境下進行，潮濕或易揮發之物質會妨礙高真空之維持，所以為了避免標本所含的水份、流質在高真空下揮發而影響觀察，所以必須先將樣品作固定、脫水等處理；一般採用臨界點乾燥法來作樣品的前處理，因為非導電性標本會因電荷累積於試片表面無法去除，產生排斥力，使電子束受到干擾無法進行觀察，同時為了避免標本在電子束掃描時因高溫而遭破壞及增加二次電子的產生來得到更清晰的影像，必須在標本的表面上覆蓋一層金屬或碳的薄膜。為了避免電子束在照射到標本表面之前與殘留的氣體分

子相撞，所以掃描式電子顯微鏡必須保持在一定高真空度環境下。一般而言，電子顯微鏡必須維持在 10^{-4} 至 10^{-6} Torr 的真空度內，真空度低會損傷燈絲（鎢絲）的正常使用壽命。【12】

3-1.5 TEM 電子顯微鏡

電子顯微鏡 (electron microscope, EM) 一般是指利用電磁場偏折、聚焦電子及電子與物質作用所產生散射之原理來研究物質構造及微細結構的精密儀器。近年來，由於電子光學的理论及應用發展迅速，此項定義已嫌狹窄，故重新定義其為一項利用電子與物質作用所產生之訊號來鑑定微區域晶體結構 (crystal structure, CS)、微細組織 (microstructure, MS)、化學成份 (chemical composition, CC)、化學鍵結 (chemical bonding, CB) 和電子分佈情況 (electronic structure, ES) 的電子光學裝置。一般之電子顯微鏡，係如電子穿過試片，經電磁透鏡系統的透鏡放大效應，而得高倍率的影像，此類電子顯微鏡為穿透式電子顯微鏡 (transmission electron microscope, 簡稱 TEM)。

隨著材料科學的進步，微結構在材料本身的性質上影響甚鉅，因此欲瞭解材料本身的性質，就必須能夠有良好的顯微分析技術及工具。一般光學顯微鏡，受限於光波長、像差等因素，放大被率有限，

在基於更高倍率的需求，新的『顯微』設備便慢慢發展，電子顯微鏡就是其中之一，為一項利用電子與物質作用所產生之訊號來鑑定微區域結構、微細結構、化學成份、化學鍵結和電子分佈情況的電子光學裝置。

電子顯微鏡主要的用途即在辨明各種訊號以作晶體結構、微細組織、化學成份、化學鍵結和電子分佈情況分析。

因實際使用 TEM 時，其解像能之極限及整體之性能主要由電子槍之型態決定。其電子槍主要包括陰極和陽極兩部分，其中陰極即燈絲(Filament)當成電子源，而陽極則作為加速之用。

1. 熱游離式(Thermionic Emission)：(JEOL JEM-2000 FXII LaB₆ TEM)

熱游離發射即是利用加熱至高溫而使電子克服功函數(Work-Function)而脫離金屬表面。使用鎢絲時乃直接加熱。鎢絲成 V 形，當到達足夠溫度時，發射電子束。通常鎢絲的電流 $A \sim 60A / (cm^2 K^2)$ ， $E_w = 4.5eV$ ，一般操作溫度大約為 2700K。J_e 可由 Richardson 公式算出，約為 $1.75A / cm^2$ ，其壽命在 10^{-5} torr 的真空下平均 40-80 小時。

LaB₆ 電子源由晶體方式生成，一般成棒狀而頂端磨尖。採間接方式加熱；由加熱線圈將 LaB₆ 絲加熱。其發射電子原理和使用

鎢絲時一樣，符合 Richardson 定律。通常 LaB₆ 電子源之 $A \sim 40A/(cm^2K^2)$ ， $E_w=2.4eV$ 。一般操作時在尖端的溫度為 1700~2100K。 J_e 可達 $10^2 (A/cm^2)$ 。如在 $J_e \sim 10(A/cm^2)$ 時使用壽命可超過 10,000 小時。使用 LaB₆ 絲比使用鎢絲的好處很多，如 E_w 小、電流密度 J_e 大、壽命較長等；但必須在較高之真空環境下操作(約 10^{-6} torr)，且不能直接加熱。

2. 場發射式 (Field Emission) : (JEOL JEM-2010F Field Emission Gun TEM)

場發射是利用很大的電場，使電位壁障變得非常小，如此電子得以穿隧效應(Tunneling Effect)方式直接脫離固體表面。其燈絲之前端為一曲率半徑非常小，約 100~1000Å 之針尖，外加一約數 kV 之小電壓即可產生高達 $10^7V/cm$ 之高電場。此型電子顯微鏡可提供 200 kV 電子加速電壓，放大倍率最大 1.5 M 倍。【13】

3-1.6 X-ray 繞射儀

X 光是一種短波長電磁輻射，其波長約為 1\AA 左右。由於如此波長之電磁波是無法以透鏡聚焦，使得僅能用來分析一較大區域，而獲得一整體平均的結果，然而也因如此，其為提供一非破壞性的分析方式，甚至可在不同的分析條件，如高溫、低溫、真空、高壓 等特殊環境下進行分析工作。

X 射線的波長在 10^{-8}cm (1\AA) 附近，穿透力大，空間解析度高。利用此光源可以做各種的分析，小至分子中原子的距離、鍵結型態，大至人體各部位的透視，可廣泛應用於材料結晶構造鑑定、醫學及非破壞檢測實務上。由於在材料晶體中，各結晶面間的距離與 X 光的波長的數量級相當，當 X 光源照射在一組平行結晶面 (hkl) 上時，兩鄰近面在入射及繞射光之光程差為波長的整數倍時，會呈現加乘效應，即符合布拉格公式 (Bragg's law)

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

的關係；其中， d 為鄰近平行結晶面 (hkl) 兩平行面間的距離， θ 為入射光與平面的夾角， λ 為 X 光源的波長， n 為任意整數。圖 4-2 是一個單晶繞射的示意簡圖。當光程差是 λ 的整數倍時，呈現加成效應；而若光程差非 λ 之整數倍時，視為削減效應。由此，可預期

繞射峰另在特定的 θ 產生。為滿足 Bragg 繞射公式，必須滿足下列兩個條件。第一、入射光、繞射光與晶體平行面之法線這三個向量需在同一平面。第二、欲測面的法線平分入射光與繞射光的夾角。

單晶繞射分析儀的構造大致上可分為 X 光光源、電源產生器、測向旋轉裝置、X 光射線偵測器 (detector) 及電腦自動控制等部份。測向旋轉裝置主要有三軸旋轉機制，可以利用三個方向的旋轉到各晶格面 (hkl) 的法線向量 (n_{hkl}) 是與入射光及繞射光在同一平面上 (滿足第一個條件)。X 光射線偵測器的位置，必須設計一個與 θ 軸共圓心的 2 θ 環。每當 θ 軸旋轉 θ 角時，偵測器就必須旋轉 2 θ 的角度。電荷偶極偵測器 (CCD) 是利用金屬氧化半導體電容物質造成電荷儲存的能力，X 光光子經由鈹窗進入，經由尖錐光纖聚焦而傳送到 CCD 晶片中。在 CCD 晶片中，光子就轉換成電子訊號儲存起來。最後的曝光過程中，CCD 晶片區域內的電荷就會被依序讀出、處理，並顯示出來，其好處是收集數據速度快，且測向裝置不再需要三個軸，單軸或是雙軸均可。但它的相對強度的校正問題，仍有相當大的空間可以改善。電腦自動控制部份需要有幾種功能：一是尋找晶體之位向矩陣；二是計算量測時各測向裝置及偵測器的角度；三是實際驅動各馬達轉動至預定的位置；四是快門的開關功能；五是接受偵測器送來的訊號。

【14】

3-1.7 電弧爐

電弧爐製造樣品操作步驟：

- 1、先將各成份元素磨光(主要除去表面氧化和雜質)然後秤重按所需的重量置入電弧爐腔體中。
- 2、易氧化的元素需在充滿氫氣的環境下、進行表面磨光的動作，磨光後可將元素放入丙酮內，防止在空氣中氧化。
- 3、腔體內必須放一顆鋯(Zr)因為鋯(Zr)在高溫狀態下具有吸附氧氣的作用。
- 4、使用電弧爐之前必須將銅座、鎢針及電弧爐內部玻璃罩等以丙酮清洗，以確保製作時樣品的純度。
(銅座:1、初步用沙拉脫。2、有沾附可用細砂紙。3、最後使用硝酸清洗。)、(鎢針:用砂輪機磨尖。)
- 5、連續三次以上的換氣(氫氣)動作。
- 6、打開加熱電源及冷卻系統。(check 冷卻水正常和電源設定)
- 7、先將鋯(Zr)熔一次，吸收爐內部的殘留的氧。
- 8、利用放電把各元素熔化後，停止加熱待降溫，凝固後將樣品翻轉，熔融多次便可使元素均勻融合在一起。

3-2 放電加工實驗步驟

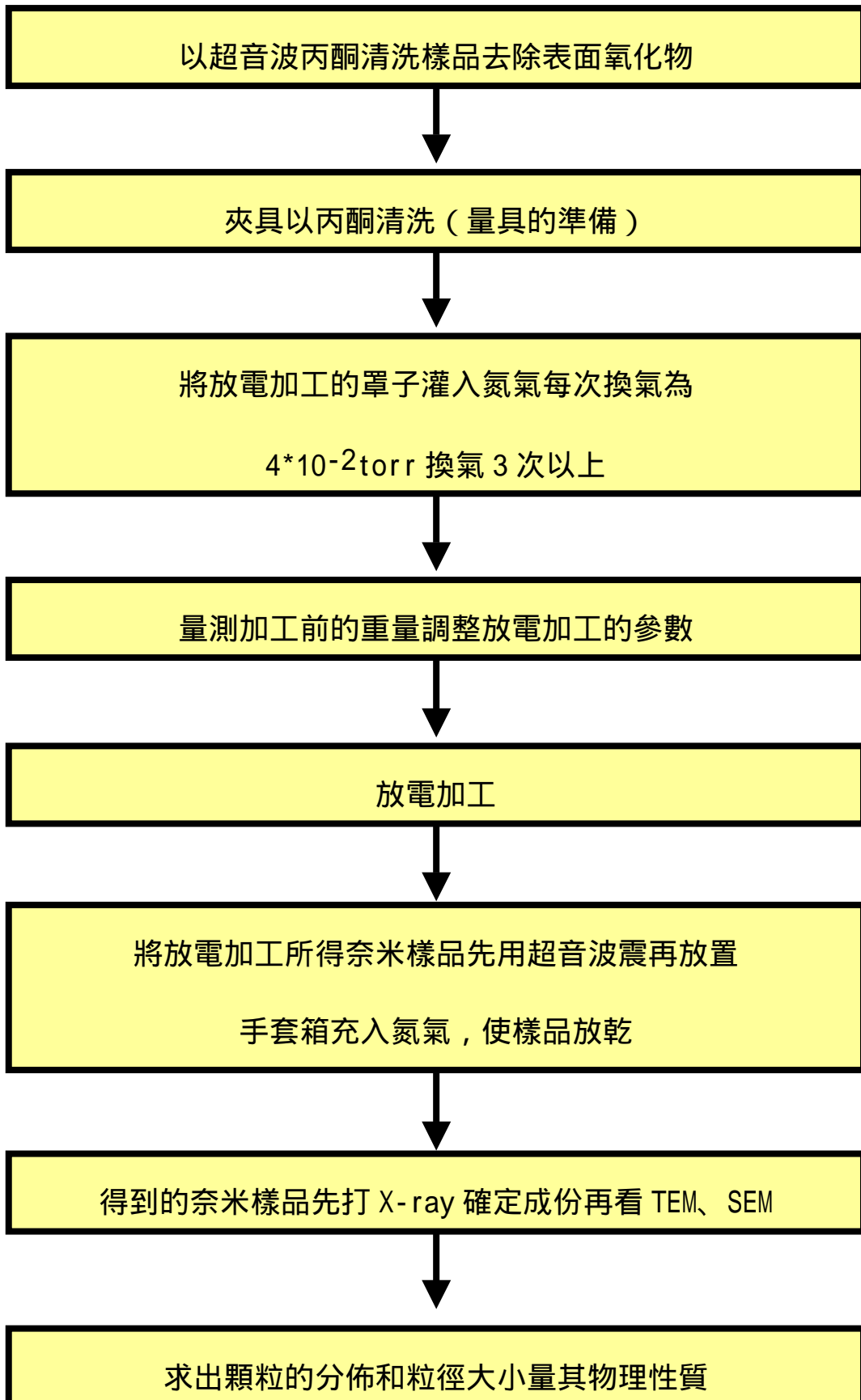




圖 3-2.1 本實驗所使用的放電裝置圖

3-3 Au 的奈米微粒製作(EDM)

本實驗主要利用傳統的放電加工機提供週期性的電壓，形成間歇的放電過程，利用純水做介質，來製造金的奈米顆粒。

在放電的過中有幾個比較重要的參數：

- a. Ton (time for one shot)
- b. Toff (time between two shot)
- c. working electric current
- d. working voltage

實驗目地：

本研究在利用放電的方式做出金的奈米微粒，研究目標為：

- a. 利用放電的方法製作不同的 Au 的顆粒大小。
- b. 找出不同的放電條件，對 Au 顆粒的影響。

實驗過程：

首先將 Au 的塊材，先用乙醇以超音波洗淨後，測其重量，利用傳統放電加工機，製造出 Au 的奈米微粒，我們選擇在水中的環境中，控制放電的條件，觀測其對 Au 放電過程的影響。得到 Au 的微粒後，使用 TEM 分析粒徑分佈的情形依此求出我們的實驗上所控制的條件中粒徑最大和最小的尺度，重複幾次的實驗和計算，找出控制的因素，以找到控制粒徑大小的條件。

3-4 Re, Mo 的奈米微粒製作 (EDM)

實驗流程：

- 一、洗樣品，將 Re、Mo 放置手套箱中灌入氮氣，以酒精清洗樣品，因為 Re、Mo 不像 Au 在空氣中比較不會氧化，Re、Mo 是極易氧化之金屬，故在氮氣下去 Re、Mo 表面氧化物。
- 二、將樣品放入放電加工的罩子，將罩子抽真空至 4×10^{-2} 灌入氮氣，換氣動作至少三次以上。
- 三、放入酒精 (99.95%)，當做加工液，調整放電加工的參數 (注意酒精的高度至少要高於加工物 3 cm 以上，以免電極直接打在加工物上)。
- 四、加工液 (酒精) 放的量要和加工參數調整配合，才可達到最佳的放電效果。
- 五、放電加工時，採用放電 30s 休息 30s，以防加工液過熱而使酒精完全蒸發，進而產生白色的煙霧。(休止及放電的時間由放電時電流的大小控制)。
- 六、放電加工完後、收集樣品、先用量杯裝收酒精，放置超音波震動，等待樣品乾後再加以起來 (由於 Re、Mo 是極易氧化故在收放置超音波震動時多是在手套箱中作業，灌入氮氣，以減少樣品接觸氧的機會而保持樣品成份的完整)。

- 六、將所得到的樣品，先是打 X-ray 確定成份後，再做 SEM 及 TEM 其奈米微粒的分佈和粒徑的大小，最後確定成份後可進一步量其超導性或其它物性。
- 七、由於放電加工時我們重復實驗的結果可以得到剛電流小時，所得到的微粒很少，達不到可以量測 X-ray 的量，而在實驗中樣品的收集中還是會有氧化的現象發生。
- 八、在反復的實驗中，我們可以發現 Re、Mo 的奈米微粒生成。

第四章 實驗量測結果與討論

4-1 Au 樣品 X-ray 成份分析及 TEM 觀查微粒分佈大小和分析。

Au 樣品的結果如下：

圖 4-1.1 與圖 4-1.1 分別為不同放電條件下所獲的奈米金樣品。我們可以確定放電時，所得的 Au 的奈米微粒成份。表 4-1.1 與表 4-1.2 為其相應的 EDS 成分分析的結果。結果顯示金在放電的製程中很容易形成奈米微粒，因為其鎔點不算特別地高 (~1063 C)。而在製作的過程中，作為電級之一的 W 棒亦有損耗進入加工液。可推估相片中顏色較深顆粒較大的微粒可能為 W 的微粒。

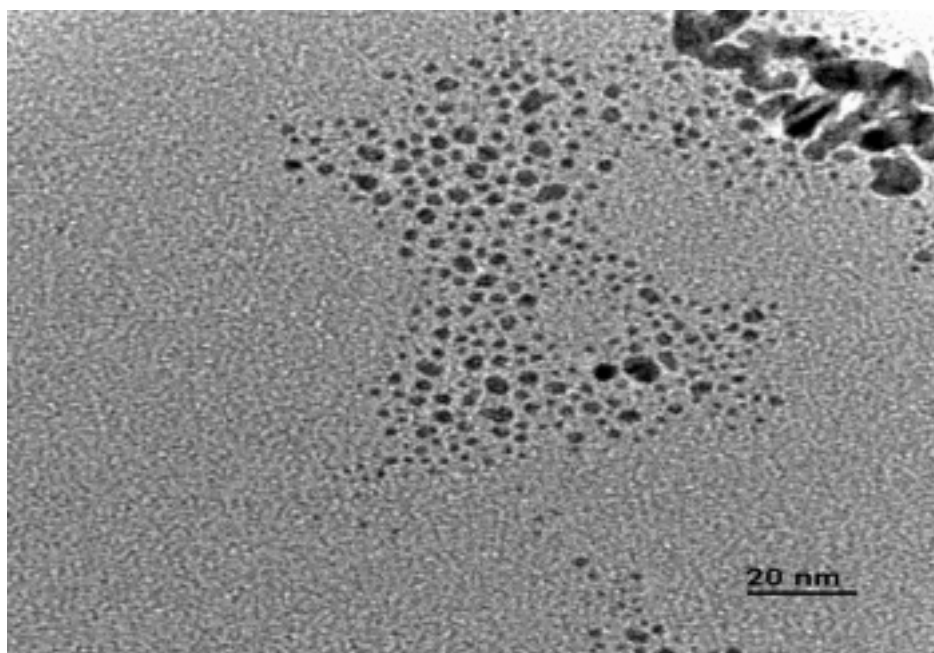
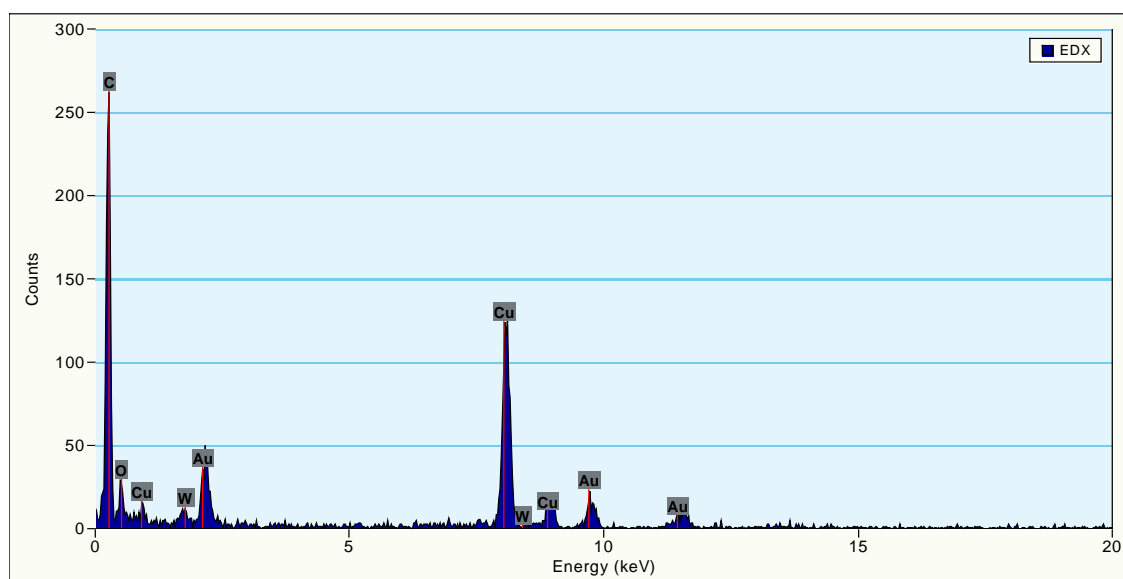


圖 4-1.1 金的奈微粒放電加工 TEM 圖



Elemental Composition

Edge	Intensity	k-factor	Weight%	Atomic%
W Ma	101	0.000*	24.49%	25.79%
Au Ma	439	0.000*	75.51%	74.21%
Total: 100.00 wt%		100.00 at%		

表 4-1.1 樣品金微粒的成份分析圖

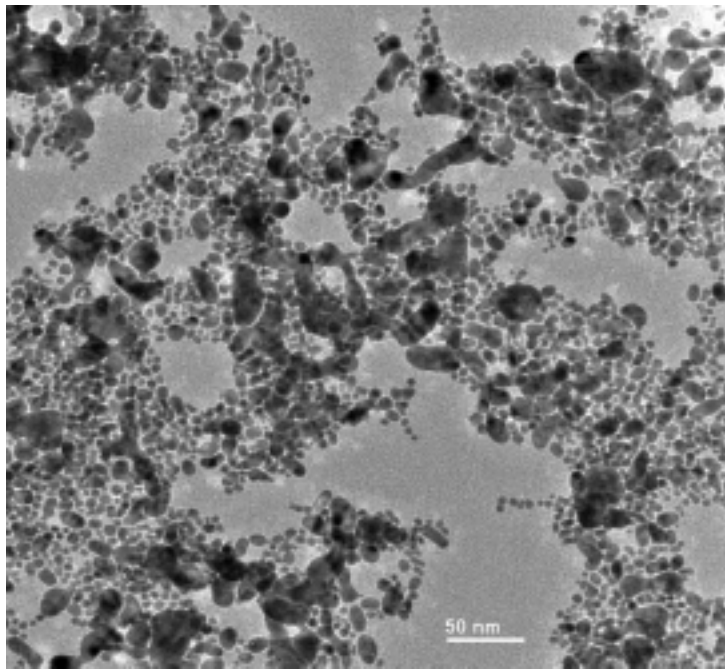
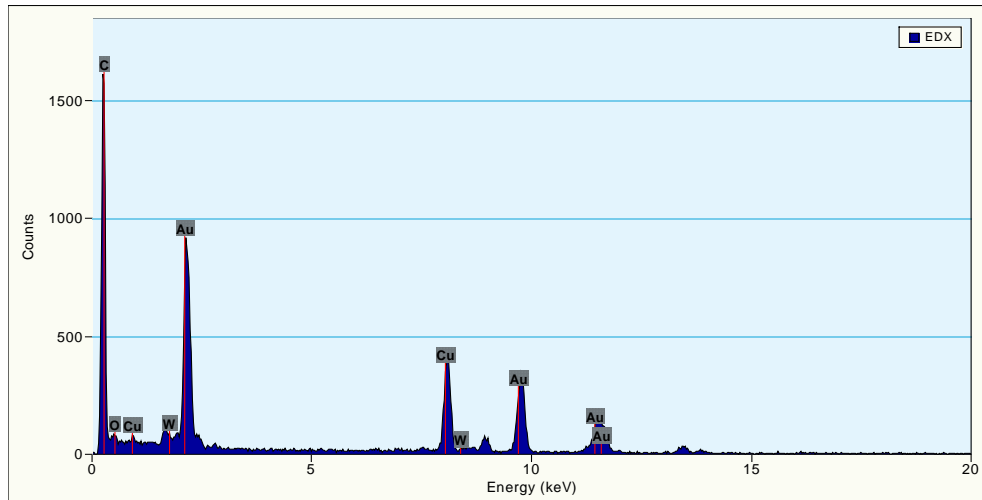


圖 4-1.2 金的奈粒放電加工 TEM 圖



Elemental Composition

Edge	Intensity	k-factor	Weight%	Atomic%
W Ma	1045	0.000*	13.26%	14.07%
Au Ma	9609	0.000*	86.74%	85.93%

Total: 100.00 wt% 100.00 at%

表 4-1.2 樣品金微粒的成份分析圖

當製作條件(a.Ton-time:6 μ s ;b.Toff-time:4 μ s ;c.working current:7.5A ;d. working voltage:70V),所獲得金的奈米微粒電子顯微鏡的照片見圖 4-1.3 與圖 4-1.4 ,其樣品形態的分佈大多成為鏈珠狀和小部份的分散粒子,故無法精準計算出平均的粒徑,其有少部份分散的粒子,其粒徑範圍約在 5~25nm 之間。而分散小顆粒的粒徑為 2~5nm 之間。

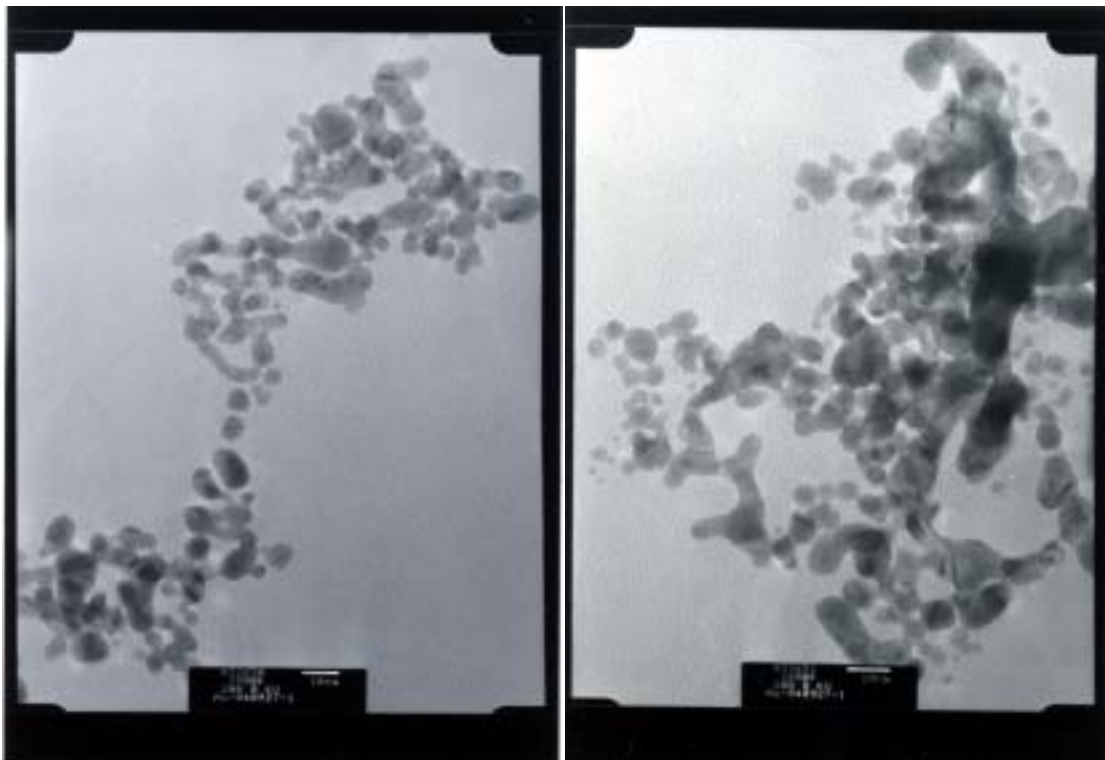


圖 4-1.3 放電加工金的 TEM 圖

圖 4-1.4 放電加工金的 TEM 圖

當製作條件(a.Ton-time:25 μ s ;b.Toff-time:4 μ s ;c.working current:7.5A ;d. working voltage:70V)所獲得金的奈米微粒電子顯微鏡的照片如圖 4-1.5 及圖 4-1.6. 樣品中主要為分散的奈米顆粒，但也有少部份形成鏈珠狀。圖 4-1.5 其平均粒徑約為 4.04nm ，但就重量百分比而言，其集中的範圍大多在 2-4nm 之間，而圖 4-1.6 樣品中我們可以知道樣品中粒徑在 10nm 以上的比例較重。算其重量百分比如表 4-1.4 重量百分比圖我們可以很明顯的知道大顆粒的明顯較多，故量其物性可能是小顆粒的集中平均物性，無法正確的測得我們所要的數值。

當製作條件為(a.Ton-time:400 μ s ;b.Toff-time:50 μ s ;c.working current:7.5A ;d.working voltage:70V)所獲得金的奈米微粒電子顯微鏡的照片見圖 4-1.7 及圖 4-1.8, 樣品中主要為分散的奈米顆子，僅有少部份形成鏈珠狀。其平均粒徑為 2.84 nm(圖 4-1.7)，就重量百分比而言，我們可以知道主要的樣品的粒徑集中在 2~6 nm 附近如表 4-1.5 粒子數百分比圖。而圖 4-1.8 主要的樣品的粒徑集中在 4~10 nm 附近如表 4-1.6 粒子數百分比圖。



圖 4-1.5 放電加工金的 TEM 圖



圖 4-1.6 放電加工銀的 TEM 圖

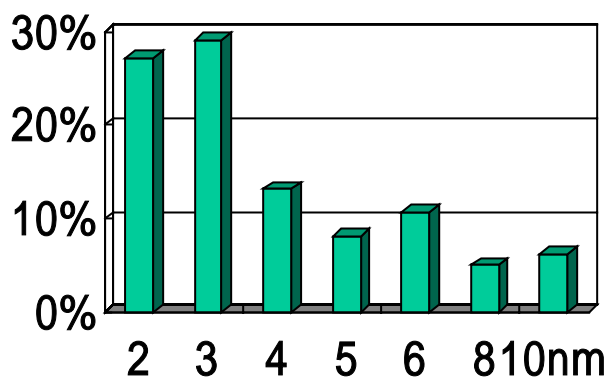


表 4-1.3 的粒子數百分比圖

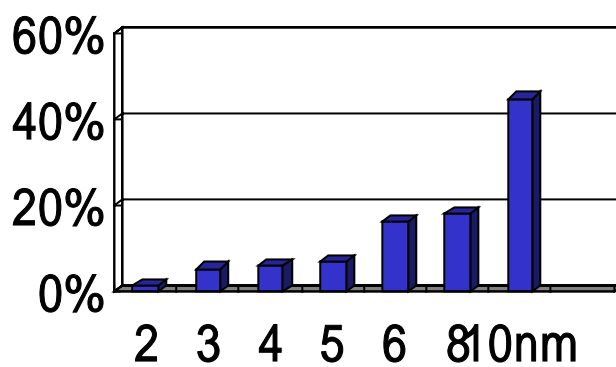


表 4-1.4 重量百分比圖



圖 4-1.7 放電加工金的 TEM 圖



圖 4-1.8 放電加工金的 TEM 圖

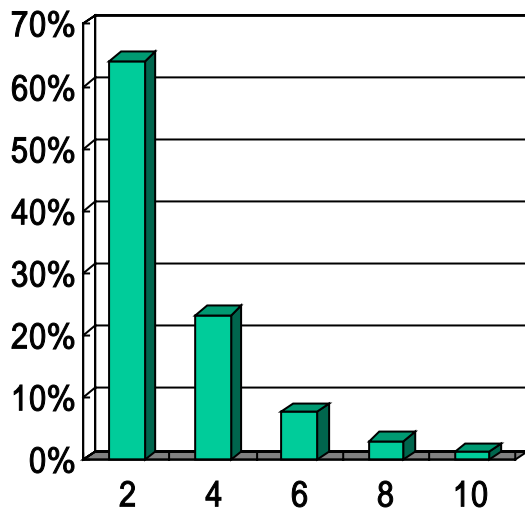


表 4-1.5 粒子數百分比圖

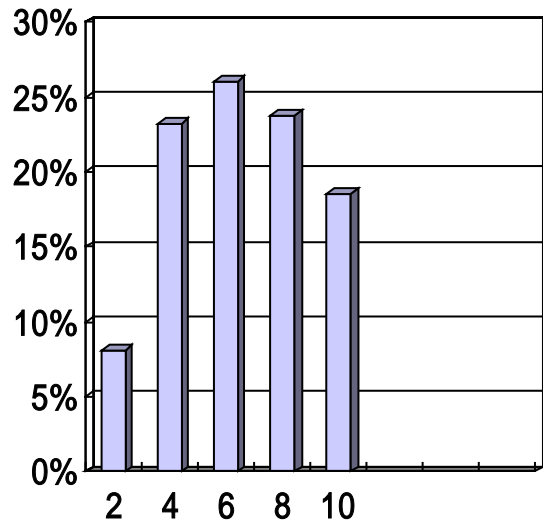


表 4-1.6 粒子數百分比圖

結論：

- a. 火花放電的方法可以很容易製得奈米級的金屬微粒，而樣品的形成乃因金屬表層原子被放電過程溶化所致，故樣品多為球型。
- b. 當 Ton 小時樣品容易粘成念珠狀型態。其原因可能為因為放電時間相對於休止時間(Toff)太短，使得樣品在還未凝固前，次一放電過程的微粒又再產出因此使得樣品連結在一起。
- c. 原本預測 Ton 對樣品的粒徑大小會顯著的影響，但目前的結果顯示並沒有非常明顯的改變。Ton 的影響則主要表現在顆粒樣品成鍊狀的行為。

4-2 Mo 樣品 X-ray 成份分析

Mo 的樣品

在控制放電加工的參數條件下，我們所得到的樣品大多是非純的 Mo 奈米微粒，而 Mo 在酒精的製做過程中，所得到的奈米微粒，放在手套箱中放乾後有一層難以去除的黏膜，目前估計猜想可能是油氣沾附其上。圖 4-2.1 與表 4-2.1 為在製作條件如下樣品的 X-ray 繞射圖與分析。

a. Ton-time : 50 μ s

b. Toff-time : 12 μ s

c. working current : 25A

d. working voltage: 100V

我們可以發現除 Mo 的成份外，還有電極 W 的成份也出現在圖譜中。

此外尚有未能明確定義出的其他相存在，推估可能為 Mo 的氧化物。或碳化物。因此目前還未能找出可以獲致較乾淨 Mo 樣品的製程。但知道在此製程下 Mo 的微粒可以被製造出來。

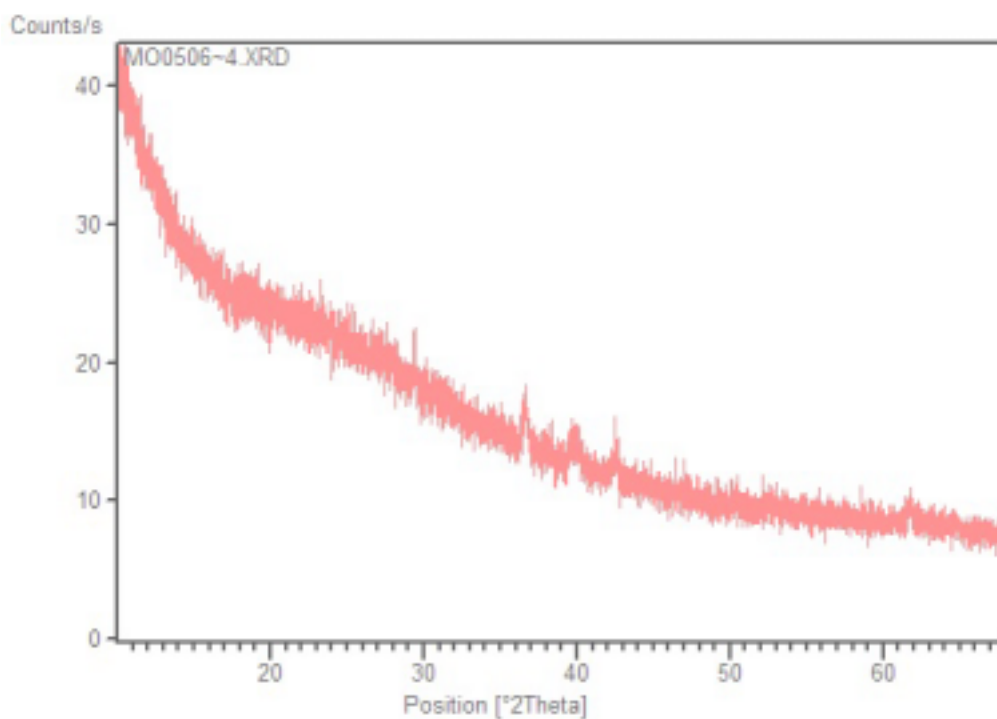


圖 4-2.1 樣品 Mo X-ray 繞射圖

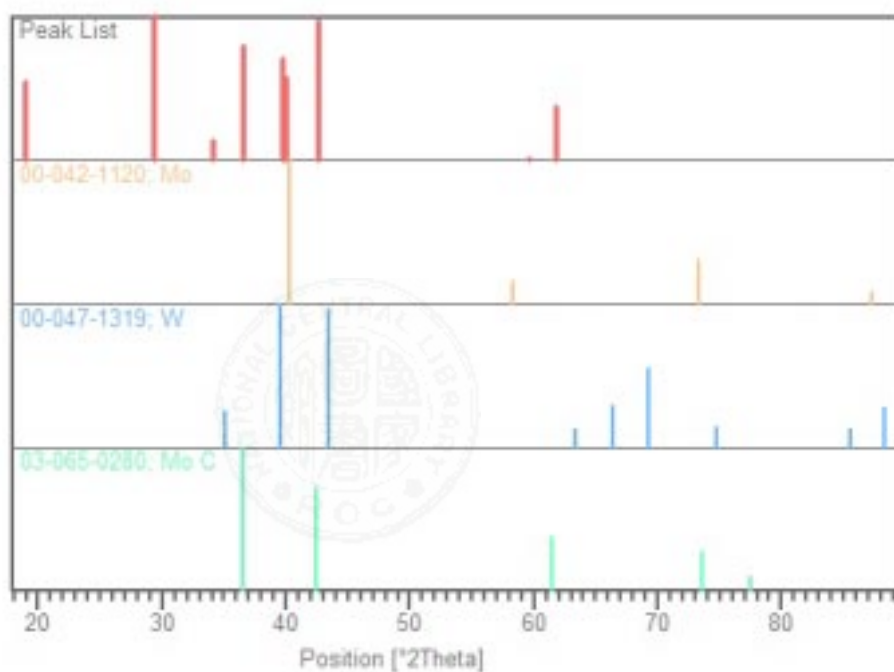


表 4-2.1 樣品 Mo X-ray 的成份分析圖

4-3 Re 樣品 X-ray 成份分析及 SEM 觀查微粒大小及超導量測

Re 的樣品：

在控制不同的放電加工的參數條件下，我們也能製做 Re 的奈米微粒樣品。其品質目前尚無法精確的控制因此在本論文中僅選擇一品質較佳的樣品作為物性研究的對象。但其物性的主要特徵在其他樣品中也均可發現。此處所研究的樣品其製作條件如下：

a. Ton-time : 50 μ s

b. Toff-time : 12 μ s

c. working current : 25A

d. working voltage: 100V

圖 4-3.1~4-3.4 為利用 X-ray 繞射與電子顯微鏡觀察的結果。

結果顯示此樣品確為奈米微粒樣品，其粒徑大小約在 10~30 nm 之間，偶而有少數微米級的樣品。

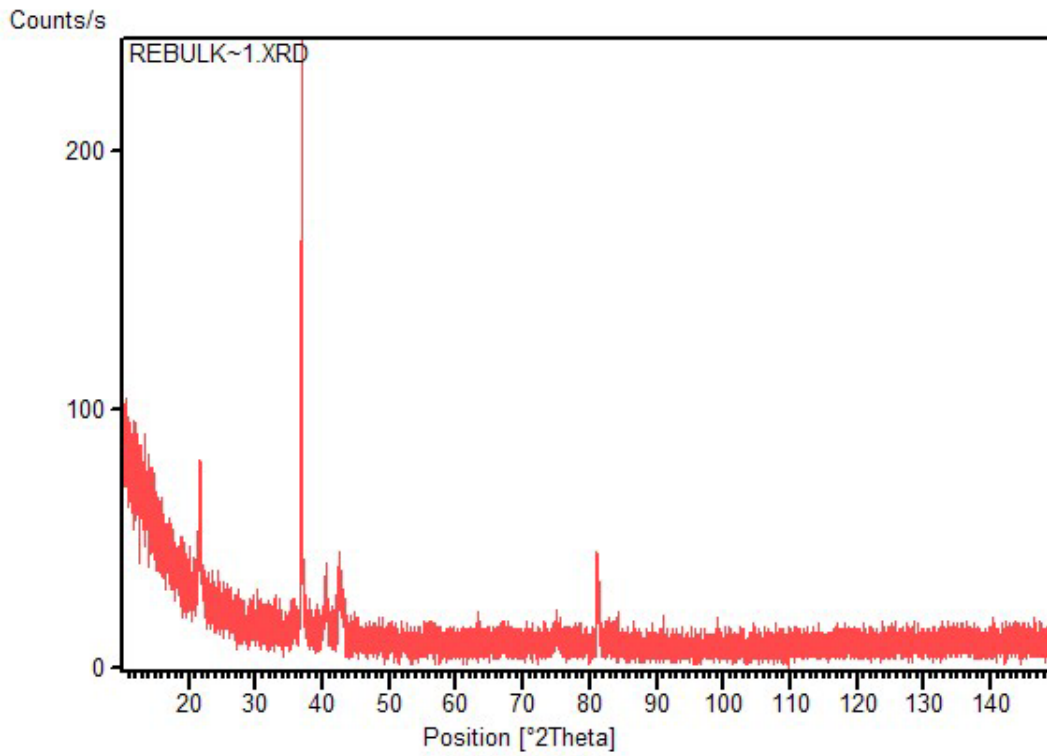


圖 4-3.1 樣品 Re X-ray 量測的成份分析圖



圖 4-3.2 樣品 Re 在 HRTEM 所觀查的情形,顯示微粒大小分布並不均勻

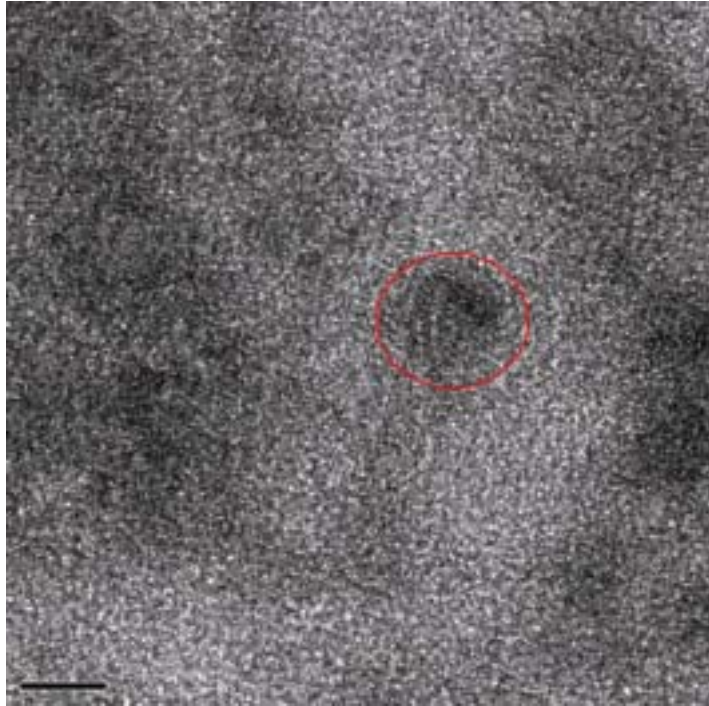


圖 4-3.3 nano-Re 在 HRTEM 可觀察到晶格線,顯示其唯一單晶

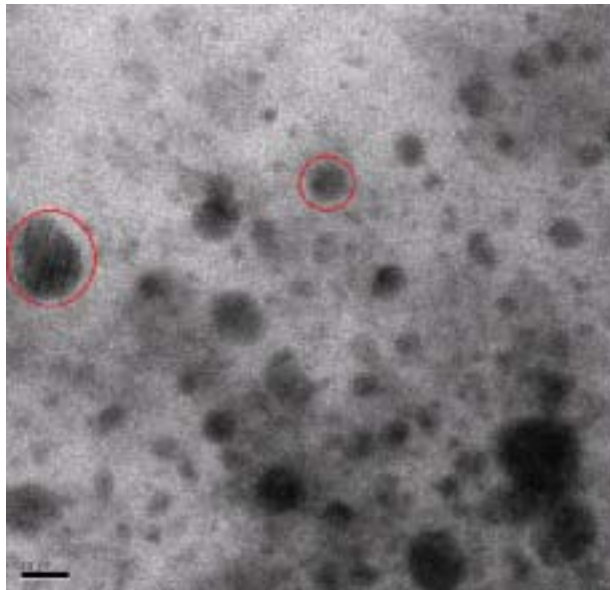


圖 4-3.4 nano-Re 在 HRTEM 下顯示其大小為一分佈

就 Re 奈米微粒的物性量測, 主要為利用中央研究院物理所的 SQUID 進行磁化率的研究. Re 的塊材在文獻上可發現其超導臨界溫度 $T_c \sim 1.7K$; 0 K 時的臨界磁場約為 200G. 本實驗所用的 Re 母材經 SQUID 的量測結果見圖 4-3.5, 可知其 T_c 約為 2.5 K; 當磁場增加至 50G 時, 在可量測的溫度範圍已無法觀察到明顯的抗磁性. 較文獻所載稍高的 T_c 顯示此樣品雖然純度為 99.99%, 但仍有小量的雜質存使得樣品的 T_c 升高. 圖 4-3.6 為此樣品在 2K 時的 M-H 曲線圖; 顯示出典型的第二類超導體的特徵, 其臨界磁場約為 70G.

圖 4-3.7 為 Re 微粒樣品在 50G 磁場下的磁化率對溫度關係圖. 當以零磁場降溫 (Zero-Field-Cooling) 後, 與在磁場中降溫 (Field-Cooling) 的結果同時顯示圖中. 吾人可發現樣品在低溫時清楚與抗磁態, T_c 估計約為 6.5K. χ_{ZFC} 與 χ_{FC} 的差異顯示出樣品第二類超導的特徵, 有部分的磁通量在 FC 過程已進入超導樣品中. 圖 4-3.8 則顯示出當外加磁場增大時, T_c 開始有被壓抑的趨勢. 圖 4-3.9 為在不同溫度下樣品的 M-H 曲線. 從此圖可發現樣品在低磁場時具有超導態的抗磁特徵但當磁場持續增加後則顯示出順磁性的行為. 若進一步觀察低磁場的行為 (圖 4-3.10), 可以發現其仍具有第二超導體的行為特徵. 惟因為順磁項的貢獻使得 M-H 曲線並不像塊材般成為一封閉的曲線. 若以抗磁的最大值時的磁場為 H_{C1} ; 抗磁量為 0 的磁場為 H_{C2} .

可以畫出這兩個特徵磁場與溫度的關係. 若考慮一般超導體有 $H_c(T) = H_0 [1 - (T/T_c)^2]$ 的關係. 由此樣品的 H_c - T 圖(見圖 4-3.11)可大略推估此樣品的 H_0 約為 600 G.

由以上的實驗結果可以發現當 Re 形成奈米微粒時其物性產生了明顯的變化. 一為原本不具磁性的 Re 樣品顯現出順磁性的特徵. 二為發現 Re 的超導臨界溫度與臨界磁場顯著的提高約 3 倍. 就磁性而言, 順磁性的發生顯示原子磁矩的出現. 其原因可能來自奈米微粒因為其尺寸效應造成樣品能帶結構的變化或其表面因原子的空缺所造成表面態異於塊材樣品, 使得不成對電子磁矩出現. 就超導溫度的改變, 有幾種可能的原因. 一為有雜質混入樣品中造成每單位原子的自由電子數改變, 因而造成 T_c 上升(即如同本實驗中 Re 母材 T_c 較文獻值高). 另一可能的原因, 若依照 BCS 的微觀理論, 較強的聲子作用(較大的 ω_D) 或較高的電子態密度 (Density of State) 均可使得 T_c 高. 當樣品進入奈米級的尺度後這兩種情況是可能發生的, 但是否出現在目前的樣品則尚待其他實驗進一步的証實.

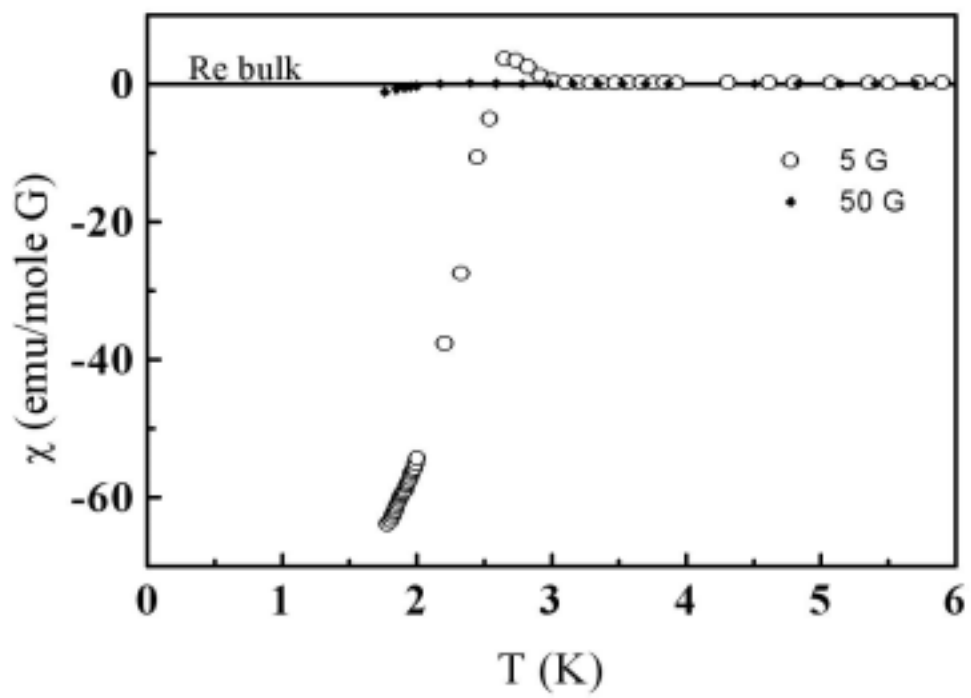


圖 4-3.5 塊材 Re 的磁化率

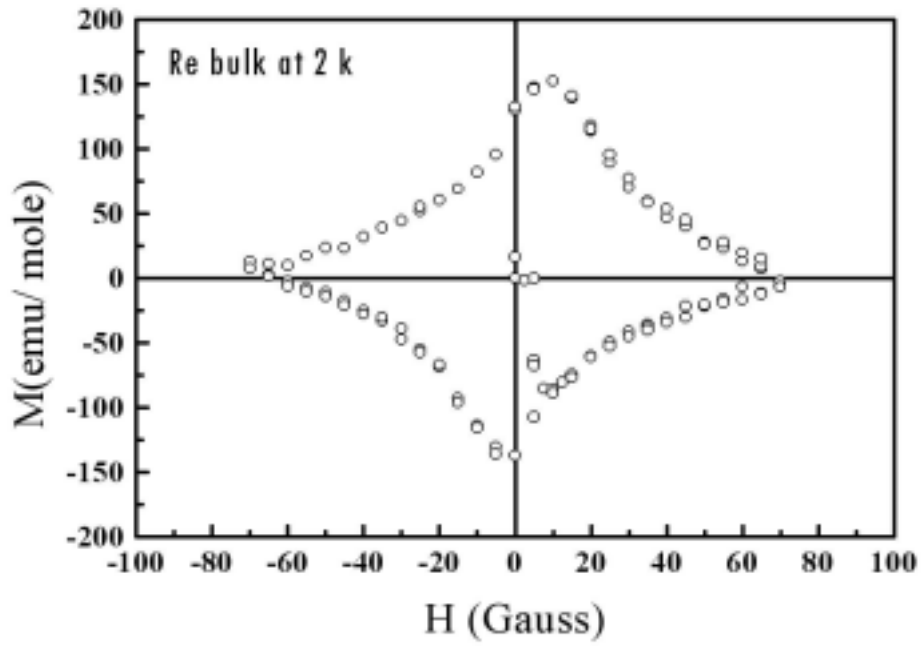


圖 4-3.6 塊材 Re 的磁化對外加磁場關係圖

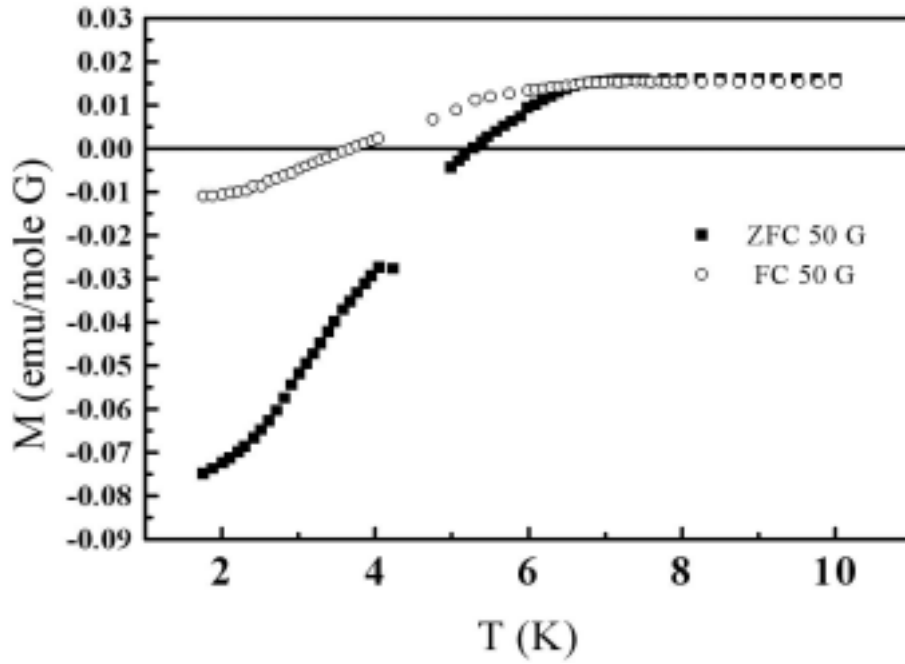


圖 4-3.7 Re 奈米微粒在 50G 的磁化率對溫度關係

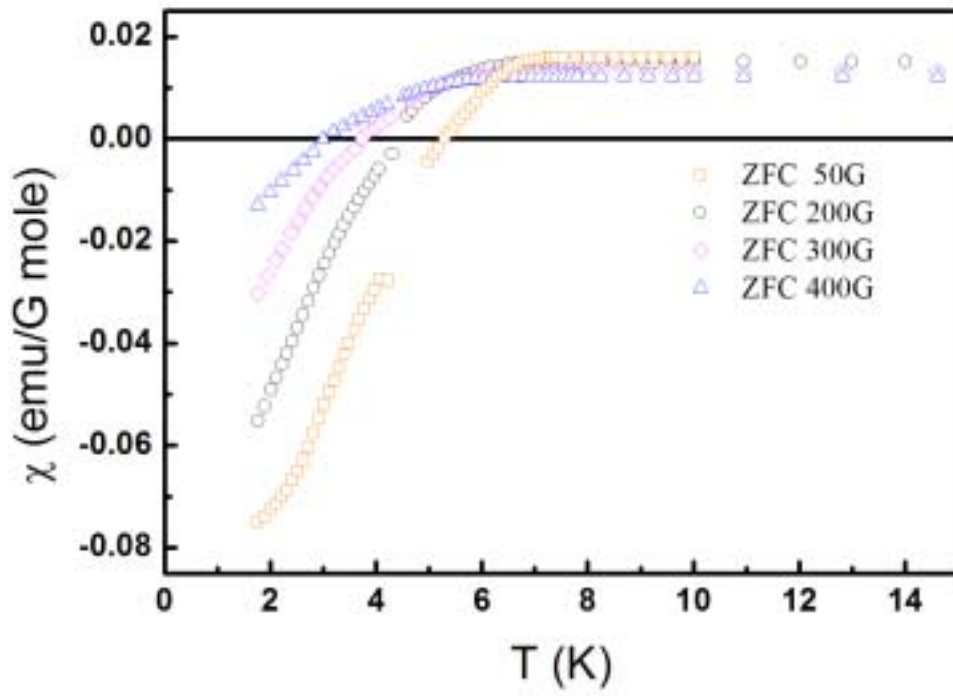


圖 4-3.8 Re 奈米微粒在不同磁場下的磁化率對溫度關係

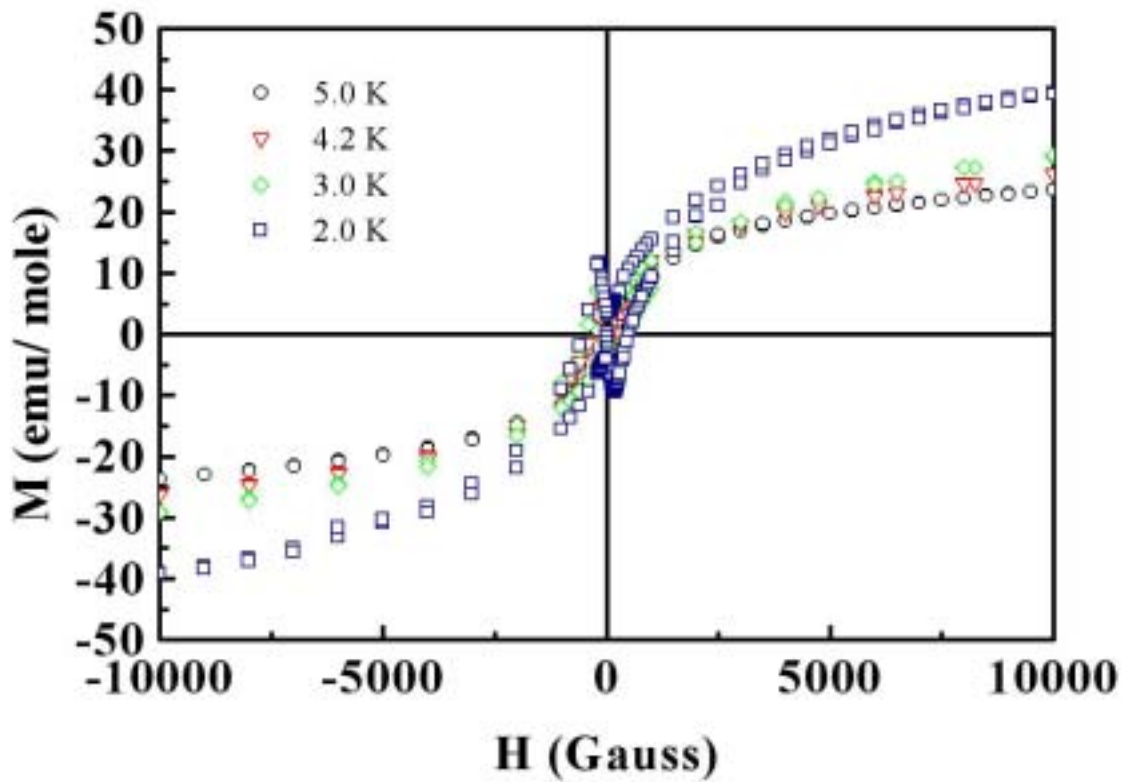


圖 4-3.9 Re 奈米微粒在不同溫度下的磁化對外加磁場的關係

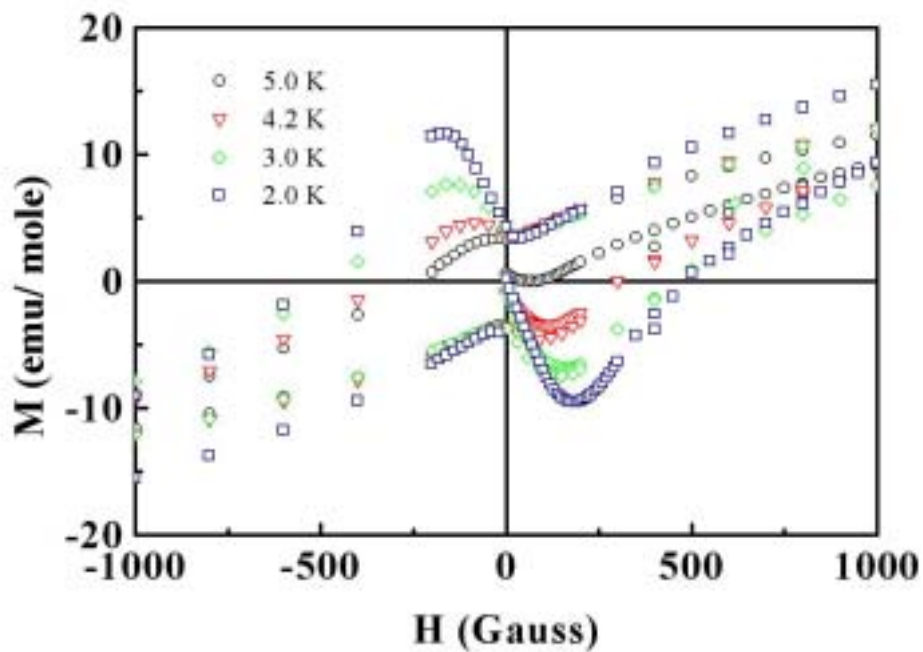


圖 4-3.10 Re 奈米微粒在不同溫度下的磁化在較低外磁場下的行為

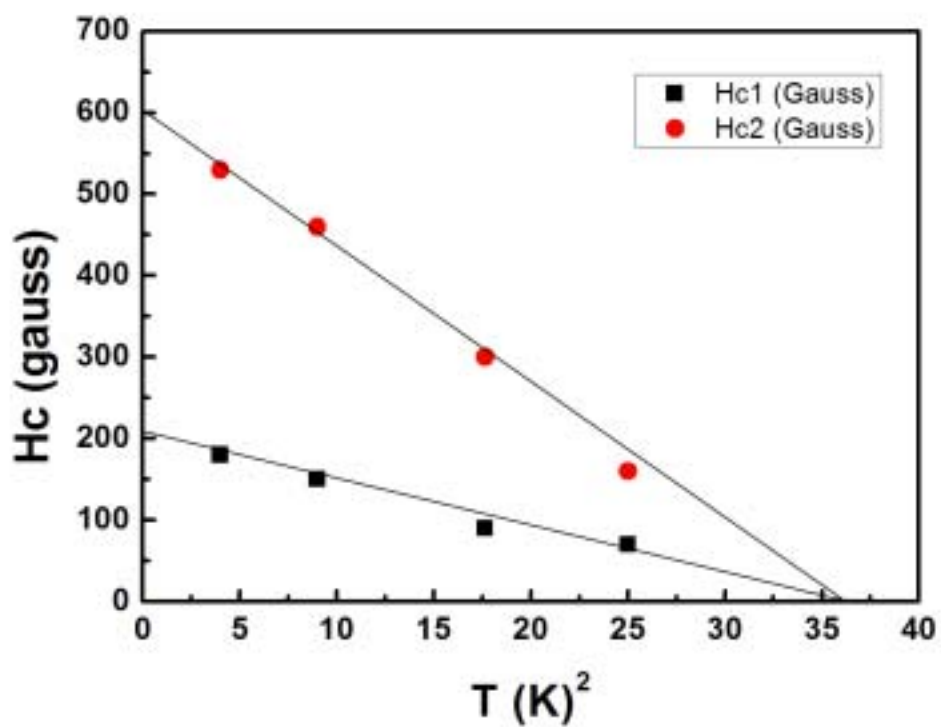


圖 4-3.11 Re 奈米微粒臨界磁場的溫度關係圖

第五章結論

- a. 目前還未能找出可以獲致較乾淨 Mo 樣品的製程. 但可以知道在此製程下 Mo 的微粒可以被製造出來。
- b. Re 形成奈米微粒時其物性產生了明顯的變化. 一為原本不具磁性的 Re 樣品顯現出順磁性的特徵. 二為發現 Re 的超導臨界溫度與臨界磁場顯著的提高約 3 倍。
- c. 順磁性的發生顯示原子磁矩的出現. 其原因可能來自奈米微粒因為其尺寸效應造成樣品能帶結構的變化或其表面因原子的空缺所造成表面態異於塊材樣品, 使得不成對電子磁矩出現。
- d. 超導溫度的改變, 有幾種可能的原因. 一為有雜質混入樣品中造成每單位原子的自由電子數改變, 因而造成 TC 上升. 另一可能的原因, 若依照 BCS 的微觀理論, 較強的聲子作用(較大的 ω_D)或較高的電子態密度(Density of State)均可使得 Tc 高。

參考文獻

- 【1】第六章 精密放電加工(Precision Electrical Discharge Machining) elearning.stut.edu.tw/m_manufacture/ch6.htm
- 【2】蘇品書，超微粒子材料技術，P160~P180，(1989)。
- 【3】張力德，牟季美，「納米材料和納米結構」，科學出版社，北京(2001)。
- 【4】Soshin Chikazumi，磁性物理學，P8~15 (1990)。
- 【5】Kittel，Introduction To Solid State Physics, 歐亞書局有限公司, P143~176。
- 【6】http://phys.thu.edu.tw/~beta/3/final_report/1G_superconductor.ppt (超導研究)。
- 【7】張裕恆、李玉芝，超導物理，儒林出版社，P55~67，P342。
- 【8】鄒大鈞譯、放電加工，復漢出版社，P8~P27。
- 【9】井上潔著、黃錦鐘譯、，放電加工高立出版社 P22~P35。
- 【10】李長征、王則眾，多種鎳基超合金放電加工與表面之研究 P10~P13。
- 【11】林耀乾、王則眾，鎢銅複合材料放電加工與多重品質研究 P15~18、p42。

【12】黃瀛文、黃虹雯、吳憲昌、吳仲卿毫微米鑄型磁區之製作與特性分析(掃描電子顯微鏡的特點)

【13】<http://www.ess.nthu.edu.tw/htdocs/b.htm> (穿透式電子顯微鏡 (TEM))

【14】陸坤池、周鈺峰、施威名、許智鈞、簡隆至、許博仁, X-ray 影像系統介紹 (1.X-ray 的原理)