

私立東海大學化學工程與材料工程研究所
碩士論文

指導教授：何志松 博士

$(\text{Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$ 複鐵性材料
製備及性質研究

Preparation and characterization of
 $(\text{Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$
multiferroic materials

研究生：許文華 撰

中華民國 一零六年 九月

致謝

說長不長說短不短的兩年研究所就這樣過了，也體驗了不同於大學的生活。最先要感謝的是我的指導教授何志松老師，在我最煩惱的時候，答應了讓我進入 103 薄膜實驗室，讓我了解研究所的一切。在每一次的 Meeting 中讓我了解您的用心，學會正確做事的態度，也讓我學會獨立思考解決問題的能力，並且適時的提醒與指導，讓我能夠往正確的實驗方向前進，也感謝洪東興老師在實驗上的指導和協助；粘譽薰老師在論文上的指教，使這份論文能夠更加完美。還有實驗室的夥伴，宇翔、志謙、昕儒、宣宇、奕宏、定華、蕭涵和柏勳，感謝在實驗上的幫助以及討論，也讓我學習不同人之間不同的相處模式。亦感謝這兩年來，系上所有幫助過我的師長、助教、同學們及學長們，不管是實驗或者人生尚有莫大的幫助，有大家的幫忙，我才能夠順利畢業，這是無論怎麼感謝都感謝不完的。

特別感謝信寧、奕宏、鬍渣學長、幾米、猩猩還有沒寫到的各位朋友們，在最困頓的時候能夠陶冶我的心情和我說說話了解人心，解解悶，世界還是很美好的，不管遇到什麼困難。最後謝謝我的爸媽，讀完大學四年還能夠在接受我讀兩年研究所，在當兵一年我就能夠孝順你們了，我的弟弟你也讀大學了，希望你也能夠讀的很順利，往自己想要的目標前進。

摘要

在本論文中，我們利用溶膠-凝膠法與固態反應法製備 $(\text{Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$ (BGFCO, $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 複鐵性塊材，探討摻雜 Gd 及 Cr 後對結構、熱膨脹係數、微結構及磁、電性質的影響。

BGFCO 複鐵性塊材在空氣環境下，分別經 720-900 °C 的溫度燒結，在 16 小時燒結時間下，所有樣品的相對密度皆在 60% 以上。 BiFeO_3 出現較多雜相，添加 10 mol% Gd 後，雜相明顯降低，再隨 Cr 添加量增加，主要繞射峰(104)、(110)強度明顯降低，(201)會成為最強繞射峰。以 SEM 分別在 200、3000、10000 X 的倍率下，觀察其微結構變化，結果發現添加 10 mol% Gd 後，孔洞明顯變小，晶粒形狀為橢圓形，隨 Cr 添加量增加，形狀轉為方形。熱膨脹係數量測溫度範圍在 24-180 °C，在相同組成比例下，溶膠-凝膠法製備之塊材的熱膨脹係數皆低於固態反應法，其中溶膠-凝膠法製備之 $g\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})(\text{Fe}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})\text{O}_3$ 有最小的熱膨脹係數值 7.29 $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ 。

網路分析儀在共振腔頻率為 7 GHz 下，分別使用 7、8、10 GHz 之微波量測介電性質和 7.5、9、11 GHz 之微波量測磁性質。溶膠-凝膠法製備之 $g\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})(\text{Fe}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})\text{O}_3$ 在 7 GHz 有最大介電常數 7.625；溶膠-凝膠法製備之 $g\text{-BiFeO}_3$ 在 7 GHz 時，有最小介電損失

0.00096。溶膠-凝膠法製備之 $g\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{)(Fe}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{)O}_3$ 在 7.5 GHz 時，有最大導磁率 28.721；固態反應法製備之 $s\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{)(Fe}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{)O}_3$ 在 7.5 GHz 時，有最小磁損率 0.063。

關鍵詞：BiFeO₃、複鐵性材料、鐵電性、鐵磁性

Abstract

In this study, $(\text{Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$ (BGFCO, $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) multiferroic materials were prepared by sol-gel and solid-state methods. The effects of doping Gd and Cr on the structure, thermal expansion coefficient, microstructure, and magnetic and dielectrical properties have been investigated.

The multiferroic materials were sintered for 16 hours at the temperature of 720-900°C in the atmospheric environment. The relative densities of multiferroic materials were all above 60%. The XRD result showed that heterogeneous phase was reduced after doping 10 mol% Gd. When the doping amount of Cr increased, the signal of (201) was higher than those of (104) and (110) and became the main diffraction peak. The variations of microstructure were observed by using SEM at magnifications of 200, 3000, and 10000X, respectively. The voids became smaller after doping 10 mol% Gd and the grain shape was elliptical. When the doping amount of Cr increased, the grain shape transferred to square. The coefficients of thermal expansion of the multiferroic materials prepared by the sol-gel method were lower than those prepared by solid-state method at the same composition ratios. The $g\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})(\text{Fe}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})\text{O}_3$ prepared by sol-gel method possessed a minimum coefficient of thermal expansions of 7.29 $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$.

By using network analyzer with a resonator frequency of 7 GHz, dielectric properties were measured by microwaves of 7, 8, and 10 GHz, respectively. Magnetic properties were measured by microwaves of 7.5, 9, and 11 GHz, respectively. The $g\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})(\text{Fe}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})\text{O}_3$ and the

g-BiFeO₃ prepared by sol-gel method possessed a maximum dielectric constant of 7.625 and a minimum dielectric loss of 0.00096 at 7 GHz, respectively. The g-(Bi_{0.9}Gd_{0.1})(Fe_{0.95}Cr_{0.05})O₃ prepared by sol-gel method and s-(Bi_{0.9}Gd_{0.1})(Fe_{0.9}Cr_{0.1})O₃ prepared by solid state method possessed a maximum permeability of 28.721 and a minimum magnetic loss of 0.063 at 7.5 GHz, respectively

Keywords: BiFeO₃, multiferroic materials, ferroelectricity, ferromagnetism

目錄

摘要.....	I
Abstract.....	III
目錄.....	V
表目錄.....	VIII
圖目錄.....	IX
1-1 前言	1
1-2 研究目的與動機	2
第二章 文獻回顧	3
2-1 鈣鈦礦材料特性	3
2-2 鈹鐵氧(BiFeO_3)的基本性質	6
2-2-1 晶體結構.....	6
2-2-2 鐵電性質	8
2-2-3 磁性質	10
2-3 摻雜第三元素改質	12
2-3-1 摻雜 Gd.....	14
2-3-2 摻雜 Cr.....	15

2-4 製備方法	16
2-4-1 溶膠-凝膠法	16
2-4-2 固態反應法	20
第三章 實驗方法及設備	22
3-1 實驗藥品	23
3-2 粉體之製備	24
3-2-1 溶膠-凝膠法製備粉體	24
3-2-2 固態反應法製備粉體	26
3-3 複鐵性塊材之製備	28
3-4 性質測量與分析	30
3-4-1 塊材密度量測	31
3-4-2 X 光繞射分析儀 (x-ray diffraction, XRD)	31
3-4-3 掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscope, SEM)	31
3-4-4 熱機械分析儀 (thermal mechanical analysis, TMA)	31
3-4-5 網路分析儀 (network analyzer)	32
第四章 結果與討論	32
4-1 密度測量	33
4-2 XRD 結構分析	35

4-3 表面微結構	39
4-4 熱性質分析	52
4-5 磁電性質分析	54
4-5-1 介電性質分析	54
4-5-2 磁性質分析	65
第五章 結論	75
參考文獻	78
附錄	85
1. 理論密度計算	85
2. 介電性質計算	88
3. 磁性質計算	89

表目錄

表 2-1 BiFeO ₃ 摻雜之第三元素及其修飾性質	13
表 3-1 樣品組成比例	22
表 3-2 溶膠-凝膠法製備 g-BGFCO 塊材與燒結溫度關係.....	29
表 3-3 固態反應法製備 s-BGFCO 塊材與燒結溫度關係.....	29
表 4-1 複鐵性塊材之平均粒徑大小	51

圖目錄

圖 2.1 鈣鈦礦結構	3
圖 2.2 鐵酸鈹於(111)方向極化時，鐵離子相對於氧八面體的位移量	4
圖 2.3 隨溫度的改變，鈣鈦礦結構晶體上的變化	5
圖 2.4 BiFeO ₃ 結構.....	6
圖 2.5 BiFeO ₃ 相轉變溫度圖	7
圖 2.6 BiFeO ₃ 單晶(上)與薄膜(下)之鐵電極化大小	8
圖 2.7 BiFeO ₃ 六方晶的自旋結構.....	11
圖 2.8 溶膠-凝膠法的反應程序	19
圖 2.9 磨球在罐中運動的情形	21
圖 3.1 溶膠-凝膠法製作複鐵性塊材流程圖	25
圖 3.2 固態反應法製作複鐵性塊材流程圖	27
圖 3.3 BGFCO 燒結條件	29
圖 3.4 BGFCO 塊材性質量測流程圖	30
圖 4.1 BGFCO 複鐵性塊材之相對密度變化圖	34
圖 4.2 標準 BiFeO ₃ XRD 繞射圖譜.....	35
圖 4.3 溶膠-凝膠法製備之複鐵性塊材 XRD 繞射圖	36
圖 4.4 固態反應法製備之複鐵性塊材 XRD 繞射圖.....	37

圖 4.5 溶膠-凝膠法製備之複鐵性塊材 SEM 微結構圖，放大倍率 200 倍	40
圖 4.6 固態反應法製備之複鐵性塊材 SEM 微結構圖，放大倍率 200 倍	41
圖 4.7 溶膠-凝膠法製備之複鐵性塊材 SEM 微結構圖，放大倍率 3000 倍	43
圖 4.8 固態反應法製備之複鐵性塊材 SEM 微結構圖，放大倍率 3000 倍	44
圖 4.9 溶膠-凝膠法製備之複鐵性塊材 SEM 微結構圖，放大倍率 10000 倍	46
圖 4.10 固態反應法製備之複鐵性塊材 SEM 微結構圖，放大倍率 10000 倍	47
圖 4.11 固態反應法製備之 $s\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{(Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.15})\text{O}_3$ 複鐵性塊材，其大晶粒之 EDS 元素含量比例圖	48
圖 4.12 固態反應法製備之 $s\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{(Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.15})\text{O}_3$ 複鐵性塊材，其小晶粒之 EDS 元素含量比例圖	49
圖 4.13 BGFCO 複鐵性塊材之熱膨脹係數變化圖	53
圖 4.14 BGFCO 複鐵性塊材在 7 GHz 下之介電常數變化圖	55
圖 4.15 BGFCO 複鐵性塊材在 7 GHz 下之介電損失變化圖	56

圖 4.16 BGFCO 複鐵性塊材在 8 GHz 下之介電常數變化圖	57
圖 4.17 BGFCO 複鐵性塊材在 8 GHz 下之介電損失變化圖	58
圖 4.18 BGFCO 複鐵性塊材在 10 GHz 下之介電常數變化圖	59
圖 4.19 BGFCO 複鐵性塊材在 10 GHz 下之介電損失變化圖	60
圖 4.20 溶膠-凝膠法製備之複鐵性塊材在不同頻率下介電常數變化 圖	61
圖 4.21 溶膠-凝膠法製備之複鐵性塊材在不同頻率下介電損失變化 圖	62
圖 4.22 固態反應法製備之複鐵性塊材在不同頻率下介電常數變化圖	63
圖 4.23 固態反應法製備之複鐵性塊材在不同頻率下介電損失變化圖	64
圖 4.24 BGFCO 複鐵性塊材在 7.5 GHz 下之導磁率變化圖	65
圖 4.25 BGFCO 複鐵性塊材在 7.5 GHz 下之磁損率變化圖	66
圖 4.26 BGFCO 複鐵性塊材在 9 GHz 下之導磁率變化圖	67
圖 4.27 BGFCO 複鐵性塊材在 9 GHz 下之磁損率變化圖	68
圖 4.28 BGFCO 複鐵性塊材在 11 GHz 下之導磁率變化圖	69
圖 4.29 BGFCO 複鐵性塊材在 11 GHz 下之磁損率變化圖	70
圖 4.30 溶膠-凝膠法製備之複鐵性塊材在不同頻率下導磁率變化圖	71
圖 4.31 溶膠-凝膠法製備之複鐵性塊材在不同頻率下磁損率變化圖	

.....	72
圖 4.32 固態反應法製備之複鐵性塊材在不同頻率下導磁率變化圖	
.....	73
圖 4.33 固態反應法製備之複鐵性塊材在不同頻率下磁損率變化圖	
.....	74

第一章 緒論

1-1 前言

隨著科技進步，電子產品在生活中不可或缺，需要功能性強；產品輕薄；高效能且低耗能。因為各種電子元件的發展造成組裝密度提高，為了使攜帶式的電子產品更進步能夠商業量產，材料的選擇也趨向低成本、製作穩定的方向努力。

傳統記憶體已經無法符合需求，快閃記憶體(flash memory)在斷電下保有記憶功能，缺點是讀取慢且次數少，隨機存取記憶體(random access memory)讀寫快速，必須在供電下才能維持其記憶性，綜合兩種記憶體的特性，開發出 FRAM (ferroelectric random access memory)^[1-2]，目前主要製造材料為鈇鐵氧(BiFeO_3 , BFO)的複鐵磁性材料。但是純相 BiFeO_3 不易製造，且必須提升性質，以提高其性能。

鈇鐵氧同時具有鐵電與鐵磁性的性質，經極化或磁化後，在沒有外加電、磁場的情況下，具有殘留極化值 Pr (remanent polarization)^[3]和殘留磁化值 Mr (remanent magnetization)^[4]，使其在記憶體方面被廣泛的研究。其他的應用有微型馬達、感測器、超聲波探測器等需要磁電或壓電特性的產品。儘管 BiFeO_3 的應用廣泛，但有電子傳導的缺點，會降低其性能。提高性能的方法則有摻雜元素、快速液相燒結法、共沉法等，其中摻雜第三元素改善性質是較常見且簡單有效的方法。

1-2 研究目的與動機

BiFeO_3 為複鐵性材料，因為有較高的居禮溫度(T_C)和尼爾溫度(T_N)，推測 BiFeO_3 有極高的極化量。不僅在室溫下同時擁有鐵磁性與鐵電性的優點，而且因環保意識提高，尋找其他未含鉛的鐵電材料而被廣泛研究。由於製程中容易造成 Bi 的揮發^[5]產生其他缺陷，造成低電阻率和高漏電流，因而降低其應用價值。

BiFeO_3 進行摻雜第三元素來增進性質是比較常見而且容易的方法，本研究將添加 10 mol% 的 Gd 進行 Bi 的 A 位的取代，有研究顯示，添加 10 mol% 為最佳的添加比例，降低雜相並增加磁性的效果最顯著^[6]。Kim^[7] 等人以化學旋鍍法於 Pt/ TiO_2 / SiO_2 /Si(100) 基板上製備了 Cr 摻雜的 BiFeO_3 薄膜，為 Fe 的 B 位的取代，並且證實 Cr 摻雜後的 Pr 值由 $31 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 提高為 $61 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，且磁化強度也得到提升，但是目前文獻有關於 Cr 摻雜對於 BiFeO_3 複鐵性塊材性質影響之研究數量較少。

本研究希望添加 10 mol% 的 Gd 取代 Bi 來降低雜相，提升磁性質，以及不同比例的 Cr 來取代 Fe，找出最佳 Cr 的摻雜比例來提高 BiFeO_3 的鐵電性。本研究添加 Cr 的比例為 5、10、15 和 20 mol%，希望在添加此兩種成份後，可以得到比純 BFO 更好的鐵電性質以及磁性質。

第二章 文獻回顧

2-1 鈣鈦礦材料特性

介電材料中以鈣鈦礦結構(perovskite-type)晶型結構較廣泛被研究與應用，其結構通式為 ABO_3 ，最早被發現是存在於鈣鈦礦石中的化合物 $CaTiO_3$ 。鈣鈦礦結構示意圖如圖 2.1^[8]，其中 A 離子為半徑較大之陽離子， B 為半徑較小之陽離子，而 O 為氧離子，單位晶胞中， A 離子與氧離子形成面心立方，而 B 離子佔據體心，如圖 2.1 之左圖；當 B 離子在氧離子所構成之八面體的中心位置時，以 A 為中心的正立方體來說， B 位於單位晶胞的角落，氧在邊線的中心上，如圖 2.1 之右圖。

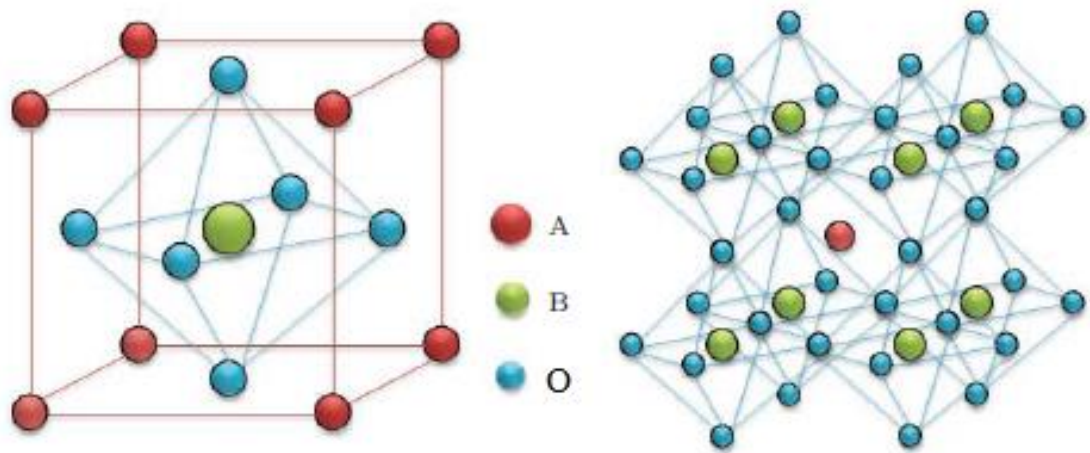


圖 2.1 鈣鈦礦結構

鈣鈦礦具有多種物理特性^[9]，包括鐵電性(ferroelectric)、鐵磁性(ferromagnetic)、超導性(superconductivity)與複鐵性(multiferroism)。因電性和晶體結構相關聯，所以具有極化現象，通常為陰離子或陽離子在晶格中單一方向偏移，因而產生偶極矩(dipole moment)，如圖 2.2^[10]所示。

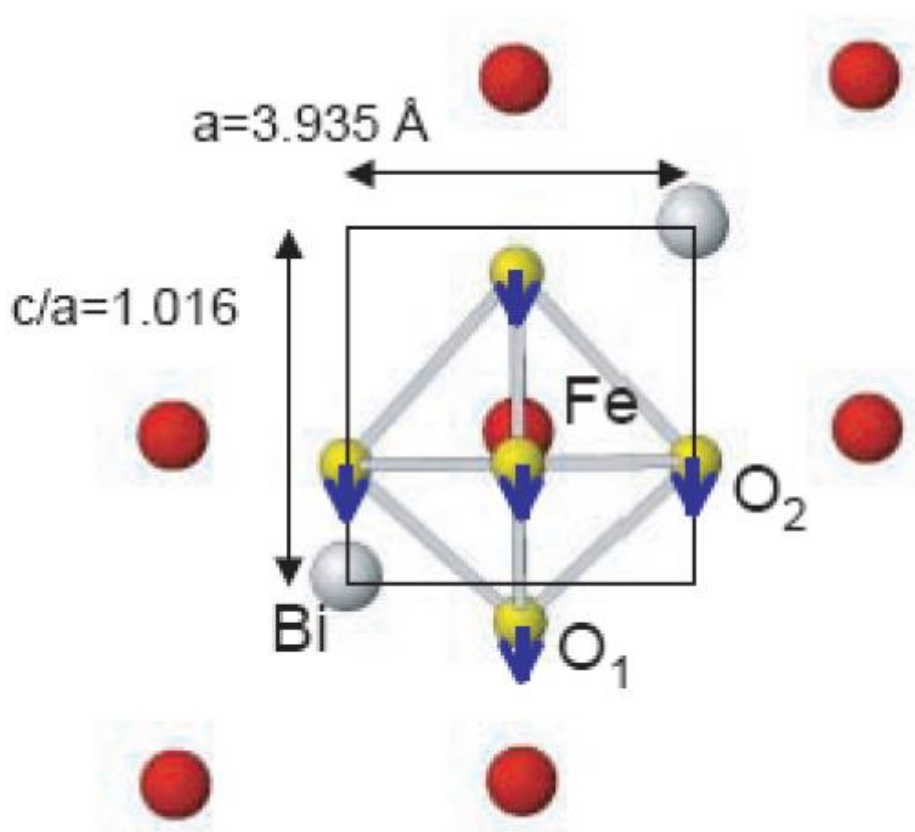


圖 2.2 鐵酸鈹於(111)方向極化時，鐵離子相對於氧八面體的位移量

鈣鈦礦的材料，會受到溫度改變的影響造成結構有所變化，其中在 0-130 °C 溫度範圍，為四方晶或正方晶(tetragonal)結構。當溫度由 0 °C 上升到 130 °C 時，自發極化會逐漸消失，此時的相變化溫度稱為居禮溫度 T_c (Curie temperature)。當溫度上升超過居禮溫度時，會轉變成立方晶體(cubic)結構，由於中心對稱不具鐵電性，其為順電性(paraelectric)沒有自發極化。而當溫度下降到 0 °C 時，會由四方晶型(tetragonal)轉換成為斜方晶型或正交晶型(orthorhombic)，而當溫度繼續降到 -90 °C 時，晶型則會形成菱面晶型或三方晶型(rhombohedral)。如圖 2.3^[11]所示。

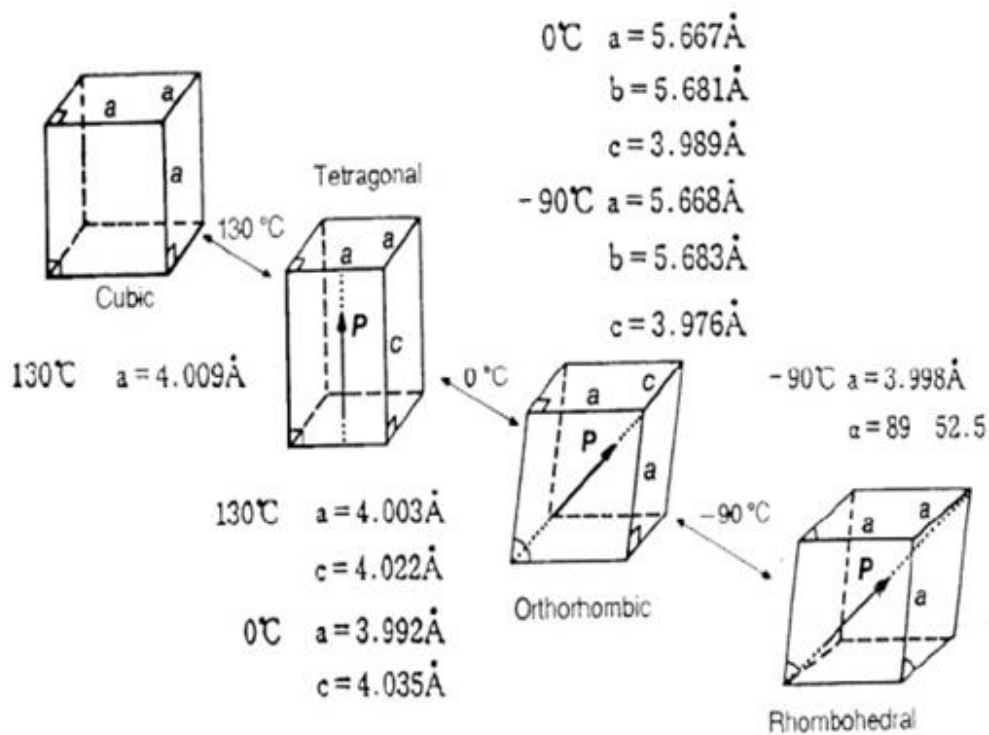


圖 2.3 隨溫度的改變，鈣鈦礦結構晶體上的變化

2-2 鈹鐵氧(BiFeO_3)的基本性質

2-2-1 晶體結構

BiFeO_3 結構上為類鈣鈦礦(perovskite-like)結構，化學通式為 ABO_3 ， Bi^{3+} 離子半徑為 103 pm， Fe^{3+} 離子半徑為 64 pm，一般以 A 來表示 Bi^{3+} 、 B 表示 Fe^{3+} 、 O 表示 O^{2-} 。晶格結構是菱面晶(rhombohedral)為扭曲的鈣鈦礦結構，往 $\langle 111 \rangle$ 方向拉長扭曲後形成菱面晶系，其晶格參數 $a_r = 5.364 \text{ \AA}$ ，角度 $\alpha_r = 59.348^\circ$ 屬於 $R3c$ 空間群，如圖 2.4^[5] 所示。當 Bi 原子在菱面晶的角落時，可視為六方晶(hexagonal)結構中形成菱面晶的單位晶胞，此結構可以轉換成立方晶(cubic)結構。但因結構本身有形變，只能視為近似立方晶(pseudocubic)結構，此近似立方晶的 $\langle 111 \rangle$ 方向和六方晶的 $\langle 001 \rangle$ 方向相同。由於晶胞中陰陽離子相對位移， Fe^{3+} 偏離體心， Bi^{3+} 也偏移，使得在 $\langle 111 \rangle$ 方向具有自發極化^[12] 的現象。

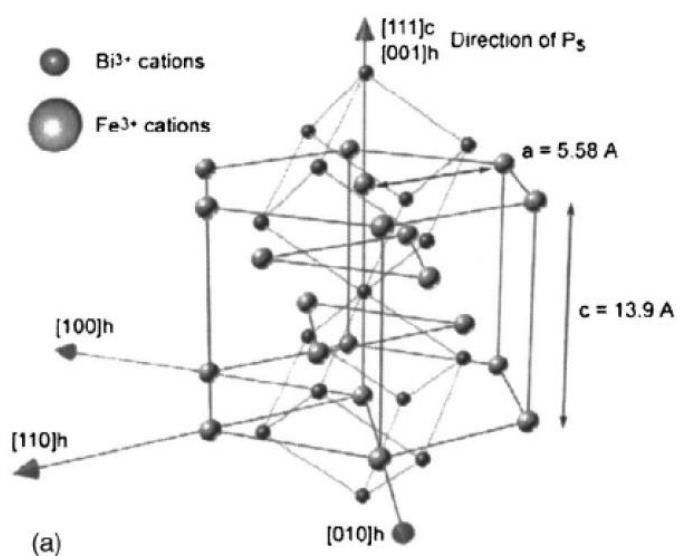


圖 2.4 BiFeO_3 結構

BiFeO_3 結構為扭曲的鈣鈦礦結構，一般而言其結構扭曲程度越大則居里溫度會越高。根據文獻^[13] BiFeO_3 具有七個相轉變溫度，分別為 124°C 、 200°C 、 278°C 、 375°C 、 485°C 、 580°C 、 835°C ，最高的相轉變溫度 835°C 定義為居禮溫度(T_c , Curie temperature)，當溫度高於 835°C 後即轉鈣鈦礦結構。

BiFeO_3 的製作必須經過不同階段溫度的燒結，會有不同的雜相產生，常見的有富鉍相($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$)和富鐵相($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$)結構的生成，如圖 2.5^[14]所示。要如何讓其只有純的 BiFeO_3 單一相生成，相當不容易。有文獻顯示，添加 Gd 能夠降低雜相^[6]，在作法上比較容易形成單一相的純 BFO。

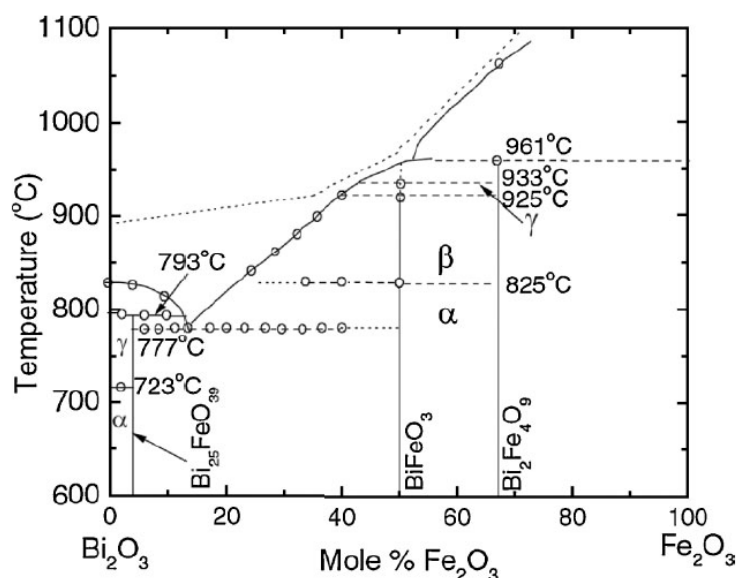


圖 2.5 BiFeO_3 相轉變溫度圖

2-2-2 鐵電性質

由於 BiFeO_3 有極高的居禮溫度，推測在室溫結構排列具有很高的自發極化量和壓電係數，最早由 Teague^[15] 等人所量測到的 BiFeO_3 單晶的極化量約 $6.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，J. Wang^[16] 等人製出高品質 BiFeO_3 薄膜並量測極化量大約 $60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 如圖 2.6^[17]，由於極化的提高被認為是薄膜的應力造成，直到 D. Lebeugle^[18] 指出 BiFeO_3 單晶的極化量在 $\langle 001 \rangle$ 與 $\langle 111 \rangle$ 方向分別為 60 與 $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，與薄膜的極化量相符，並且推算出的極化量大約為 $90\text{-}100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，證實 BiFeO_3 有很高的自發極化量^[19]。

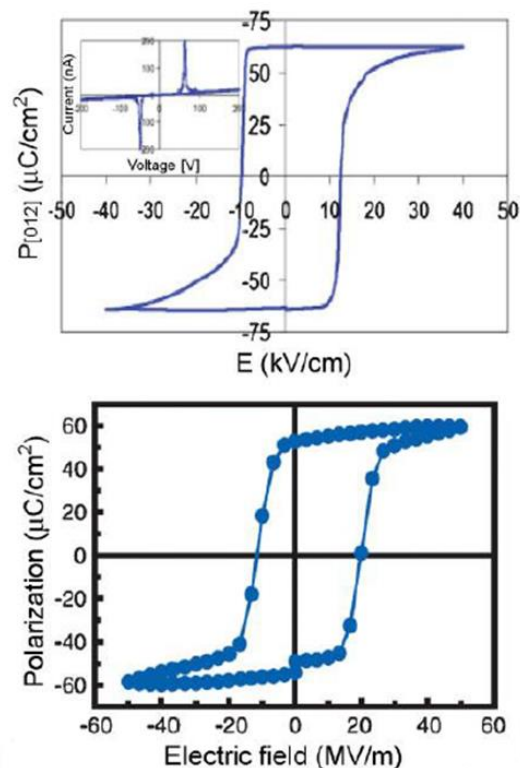


圖 2.6 BiFeO_3 單晶(上)與薄膜(下)之鐵電極化大小

然而 BiFeO_3 的缺點是易揮發^[5], Fe^{3+} 價數容易變化造成電子傳導, 使得結果不如預期, 嘗試將 Fe^{3+} 穩定並增加鐵電性質, 方法主要為與其他鐵電材料進行固溶反應合成複合式鐵電材料, 或是摻雜其他離子取代原本 BiFeO_3 (ABO_3) 的 A/B 位, 以抑制氧空缺的形成^[20]。

造成 BiFeO_3 缺點的主要原因是 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 同時存在時, 會發生電子轉移 (electron transfer) 的情況, 此方式的機制為離子傳導 (ion conduction)^[21]; 由於晶體之間電荷的不平衡, 經過電荷補償 (charge compensation) 後形成氧空缺, 此種機制為空間電荷限制傳導 (space charge limited conduction)^[22]。其中漏電流、雜相 (impurity phase)、孔洞 (porosity)、缺陷濃度 (concentration of defects)、化學劑量比變動 (chemical fluctuation) 等都會影響電性行為^[23]。

2-2-3 磁性質

BiFeO₃ 為 G-type 反鐵磁性(antiferromagnetism, AFM)，尼爾溫度 370°C。反鐵磁性的類型有 A 型、G 型、CE 型、自旋傾斜型，依照不同傾斜方向來分類，其中 G 型的傾斜全為反鐵磁方向。磁性來源是由 Fe³⁺ 提供自旋電子，一個 Fe³⁺ 周圍有六個 Fe³⁺ 離子包圍著，因自旋方向相反而互相抵消磁性，但在 [111]c/[001]h 指向卻有相同的磁化方向，故在這個方向上具有鐵磁性^[24-25]，但不同面層之間的磁化方向呈反平行且大小相等，使得各層之間磁性互相抵消，在宏觀上磁性等於零，當外加磁場作用 > 18 T^[26] 時，磁化方向皆同向，才會顯現微弱的磁性。磁性結構如圖 2.7^[5] 所示。

尼爾溫度(Néel temperature, T_N)，指的是反鐵磁性材料轉變為順磁性所需要的溫度，當溫度高於 T_N 時，晶體內的原子能過多足以使磁矩受熱而成無序化狀態，在外加磁場的作用下，原子磁矩會轉向磁場方向，形成和外加磁場方向一致的磁場強度。當溫度低於 T_N 時，隨著溫度降低，磁化率會降低並趨於定值。在尼爾溫度時會發生反鐵磁性材料的最大磁化率。

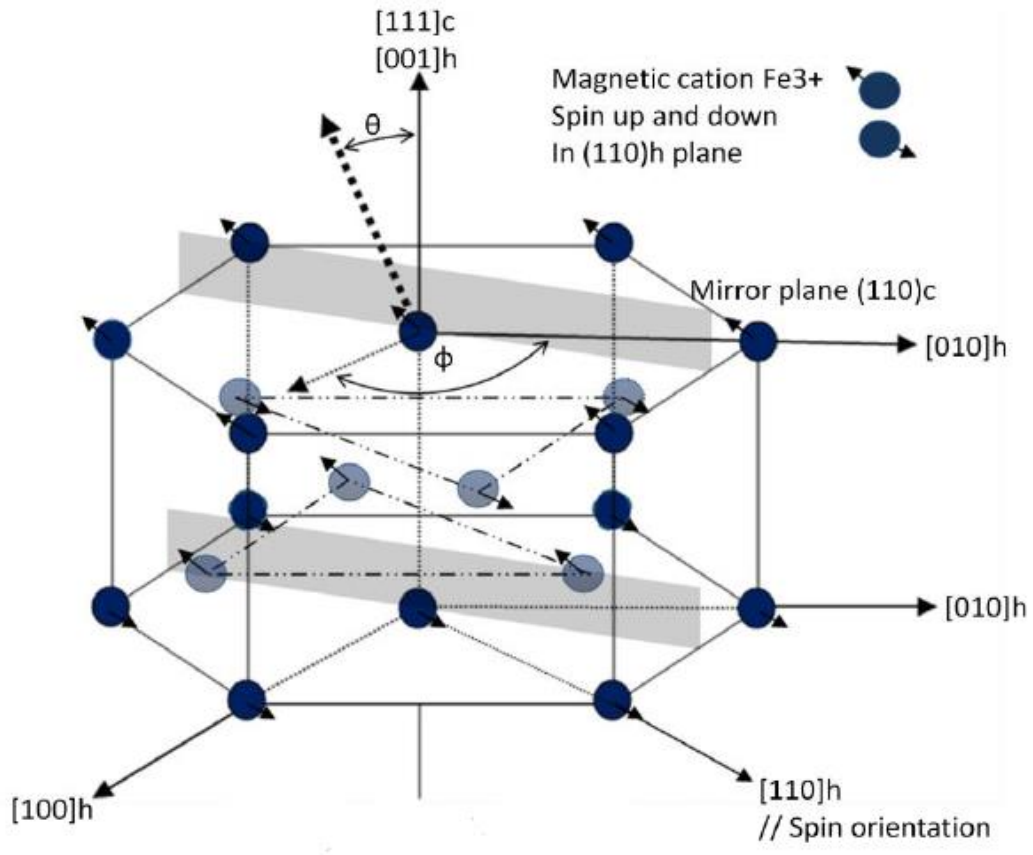


圖 2.7 BiFeO₃ 六方晶的自旋結構

2-3 摻雜第三元素改質

BiFeO_3 是少數在室溫下同時擁有鐵電性和反鐵磁性的單相材料，近年來被應用於電子元件中，因為有極高的漏電流^[20,27]，目前較多學術研究進行 BiFeO_3 的 *A* 位和 *B* 位摻雜第三元素，來改善其缺點並增進優點，如表 2-1 所示^[7,20,28-35]。摻雜第三元素除了改善氧空位的研究，亦有改善 BiFeO_3 的磁、電性質的研究，雖然摻雜第三元素可以彌補氧空位並增加鐵電性質，但是增強幅度不大，因此再藉由摻雜第四元素，希望能得到更好的磁、電性質。

許多研究以添加不同 mol% 過渡金屬 Mn、Ti、Cr、Co 和稀土元素 La、Pr、Sm、Gd 等，來探討其對於純 BiFeO_3 的磁、電性質影響。X. Qi^[20] 等人在 BiFeO_3 薄膜添加 2 mol% Ti 以降低氧空位的數量；而 C.-H. Yang^[36] 等人指出添加 Mn 會降低尼爾溫度對磁性有顯著的影響；B. Yu 和 M. Li^[5] 的研究中表示加入不同稀土元素 La、Nd、Sm 等， BiFeO_3 塊材的單位晶胞和晶格常數會隨著稀土元素濃度的增加而減少，尼爾溫度(T_N)和鐵磁性質會隨著稀土元素摻雜比例增加而上升，這都是因為內部鍵結交互作用增強產生變化的結果。

宋桂林^[28] 等人表示添加 Gd，氧空位下降約 2 倍的數量，在磁場為 30 kOe 下磁性強度為純 BiFeO_3 的 34 倍；張娜^[37] 表示，在低頻下少量的添加 Cr，可以增加樣品的介電常數。

表 2-1 BiFeO₃ 摻雜之第三元素及其修飾性質

	元素	離子價數	離子半徑(pm)	修飾性質	參考文獻
1	Bi(83)	3	103	X	X
2	Fe(26)	2	78	X	X
		3	64		
3	Gd(64)	3	93.8	leakage current magnetization	28
4	Cr(24)	2	80	dielectricity	7, 29
		3	61.5		
5	Mn(25)	2	67	magnetization	30, 31
6	Co(27)	2	74.5	magnetization polarization	32
		3	61		
7	Ni(28)	2	69	X	32
		3	60		
8	Cu(29)	2	73	polarization	32
		3	54		
9	Ti(22)	4	60.5	polarization	20, 33
10	La(57)	1	139	leakage current polarization	34, 35
		3	103.2		

※ X：表示無修飾效果

2-3-1 摻雜 Gd

釷是一種稀土元素，屬於鑷系元素。原子半徑和離子半徑分別為 180 pm 和 93.8 pm，在 25°C 下熱膨脹係數為 $9.4 \mu\text{m}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

具有順磁性，居禮溫度約在 19°C，放入冰水中冷卻會吸附磁鐵，屬於磁致冷，乾燥空氣中比其他稀土元素穩定，潮濕下形成一層易脫落氧化層，是一種強還原劑，可還原金屬。因為高順磁性，常作為核磁共振成像的顯影劑，對核磁共振造影機有強烈反應。也常用來製造光學鏡頭。

添加 Gd 後，純 BiFeO₃ 的菱面晶系會改變成斜方晶系，由 Fe 的 XAS 分析發現，鐵離子在 Gd 添加量 15 mol% 以下，不論添加量多少，部分鐵離子的價數從 2+ 變為 3+，讓氧空位數量減少，造成雜相降低^[38]。晶體和電子結構在它們之間表現出因果關係，並在相應的變化中表現出內在的相互依賴關係。

本研究將添加 10 mol% 的 Gd 進行 Bi 的 A 位取代，有研究顯示添加 10 mol% 為最佳的添加比例，降低雜相並增加磁性的效果最為顯著^[6]。

2-3-2 摻雜 Cr

鉻是一種銀白色金屬，光澤良好，質地堅硬，具有很高熔點。原子半徑和離子半徑分別為 128 pm 和 61.5 pm，在 25°C 下熱膨脹係數為 $4.9 \mu\text{m}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，磁序為反鐵磁性。

Cr 有很強的鈍化性，抗腐蝕性強，在鹼、酸、硫化物以及有機酸等介質中非常穩定，耐磨性高約在 900-1100 HV，有較好耐熱性加熱至 700°C 才會開始軟化，因此鉻常被用來鍍在其他金屬的表面，防銹且耐用，鉻與鐵、鎳能組成各種性能的抗腐蝕性的不銹鋼，常用於汽車、飛機等堅固外觀，化工設備也常使用。

添加 Cr 後^[39]，BiFeO₃ 的晶格亦會發生扭曲，在添加量 30 mol% 以下，10 mol% 扭曲程度最大。濃度越高，能夠增加磁性，且有較低的尼爾溫度(T_N)，更容易磁化，晶粒會變小^[40]。摻雜 1 mol% Cr，介電常數和剩餘極化會增強四到十倍^[41]。

本研究將添加 5、10、15 和 20 mol% 的 Cr 進行 Fe 的 B 位取代，希望能找出提升 BiFeO₃ 磁、電性質最佳的 Cr 摻雜量。

2-4 製備方法

2-4-1 溶膠-凝膠法

溶膠-凝膠法是一種製造陶瓷和玻璃的低溫濕式化學合成法，包含了液相到固相的轉換，有各式各樣的應用。

所謂溶膠(sol)^[42]是指膠體粒子(colloid)均勻分散在溶液中，並且保持相當的活性。而膠體是指某極小物質分散於連續的介質中，該物質及介質可能為固態、液態、氣態。膠體的粒徑分佈在1-100 nm間，受到布朗運動作用而均勻分散在溶劑中的固態膠體，同時粒子表面因有電雙層作用而不會沉降。而凝膠(gel)是指當溶液中的微小粒子繼續縮合反應，經由鍵結形成半固態物質之一維、二維或三維的網狀結構，其平均分子鏈長度超過數 μm ，孔洞大小則平均約數 μm 左右。

一般而言，溶膠-凝膠法所使用的前驅物^[43](precursor)為水溶性鹽類、油溶性醇鹽類、有機鹽類(organic salts)、金屬烷基氧化物(metal alkoxide) 或無機金屬化合物(inorganic metal compound)，溶於水或者有機溶劑中進行水解(hydrolysis)以及聚縮合(polycondensation)反應。其中以金屬烷基氧化物(簡寫為 $\text{M}(\text{OR})_n$ ，其中M為金屬元素，OR為烷氧基，n為金屬元素的價數)或無機金屬化合物(簡寫為ML，M為金屬離子，L為陰離子)為前驅物最為常用，以水為溶劑，製備所需的溶膠-凝膠溶液。

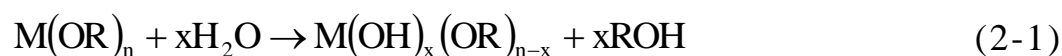
溶膠-凝膠法包含五個程序：(1)水解與聚縮合反應；(2)凝膠化(gelling)；(3)老化(aging)；(4)乾燥(drying)；(5)熱處理(heat treating)。

溶膠-凝膠法中，其中主要的反應機制分別為水解、聚縮合反應，其化學通式如下^[43]：

步驟一：水解反應

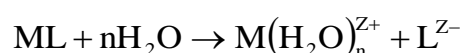
將金屬烷基氧化物與水進行反應，將烷氧基(OR)取代成羥基(OH)，誘發縮合反應，形成含有羥基(OH)鏈狀或網狀交聯之聚合物，並釋出醇類，如(2-1)式。

金屬烷基氧化物的水解：



將無機金屬化合物與水進行反應，將陰離子(L)取代成水合物($M(H_2O)_n^{z+}$)，誘發縮合反應，形成含有水合物的鏈狀或網狀交聯之聚合物，並釋出 H^+ ，如(2-2)式。

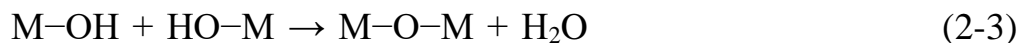
無機金屬化合物的水解：



步驟二：聚縮合反應

在進行水解反應步驟時，亦同時發生聚縮合反應，包括脫水 (dehydration) 及脫醇 (dealcoholation) 兩機制。經由上述水解反應所得到的金屬醇氧化物，其羥基(OH)與其他金屬氧衍生物的羥基(OH)或烷氧基(OR)會發生反應，形成架橋鍵氧(bridging oxygen)，會釋出水或醇，如(2-3)、(2-4)式。

脫水:



脫醇:



在製備時，從巨觀來看並沒有明顯的凝膠形成過程，但溶液中水解反應與聚縮合反應正在同時進行。依水解和聚縮合的程度決定結構的優劣，因此原始顆粒(primary particles)的大小、水解速率(hydrolysis rates)、溫度、濃度、前驅物、溶劑、添加劑和pH值等因素有一定的關係，所以選用的材料不同，水解速率與凝膠形成時間都會有不同的改變。

相較於固態反應法而言，其優點為組成較易控制、純度高、化學均勻性好及顆粒均勻。缺點為大量微孔造成製程中有較大的收縮率、藥品成本較高。

將原料與溶劑配好均勻分散後，形成膠體，進而變成溶膠，劇烈攪拌繼續反應連結在一起，溶膠就凝固化形成凝膠。將凝膠乾燥後，在於高溫中煨燒，以得到陶瓷粉末，反應過程如圖 2.8 所示^[44]。

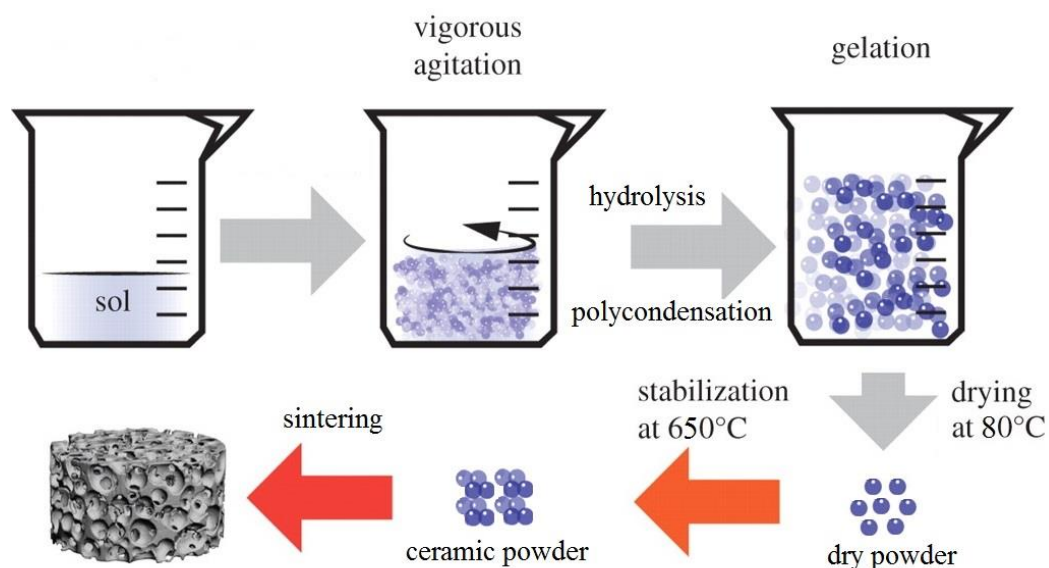


圖 2.8 溶膠-凝膠法的反應程序

2-4-2 固態反應法

將至少兩種以上的固態粉末在混合及燒結中，隨著化學反應的過程稱為固態反應法^[45]。其中粉末的調配和燒結的溫度時間將決定材料的性質，以研磨的方式使不同原料間相互混合與粉碎，使化學鍵斷裂與再結合。而燒結過程是利用高溫促進原子擴散，使混合之後的粉末反應合成出所需的產物。

研磨方式依設備不同大致上分為：球磨(ball milling)、攪磨(attrition milling)、鎚磨(hammer milling)和振動研磨(vibration milling)等。

在本實驗中原料的混合與粉碎，是利用球磨的方式進行。球磨是最常見而且方便的研磨方式，利用下落的研磨體的衝擊作用以及研磨體與球磨內壁的研磨作用，充分將原料粉碎並混合。要讓球磨產生最大效率，必須考慮以下的因素：球磨機轉速、磨球的形狀、大小、數量、磨球材質、原料的裝填量、乾磨或溼磨與粉末原始粒度也有關係。

原料在球磨罐中研磨的程度與磨球在罐中的運動情形有關，如圖 2.9 所示，此運動情形與轉速有關，當球磨罐轉速過快，磨球與原料將沿著壁做離心式旋轉；轉速過慢時，原料與磨球便會停留在罐底而無法達到研磨的效果；只有轉速適中時，磨球會被提升至磨罐的高處再落下撞擊粉末，而原料則始終隨著磨罐旋轉。因此，粉末除了受磨

球滾壓研磨作用之外，另外衝擊作用可使使較大顆粒得以粉碎。

固態反應法是直接利用固態粉末來反應，為了讓粉末有足夠的反應活化能，必須利用高溫燒結才能反應完成。燒結過程中，原子或空位除了沿著材料表面擴散，還有沿內部晶粒邊界穿過晶格之差排(dislocation)的體擴散(volume diffusion)。

固態反應法優點在於製程單純、設備簡單可大量生產，滿足商業化量產需求。雖然其製程簡單，但卻無法避免固態粉末的混和不均勻、粒徑大小和形狀不易控制、時間較長、消耗能量大，使得各個成份含量對粉末的物理和化學性質影響不易確立。

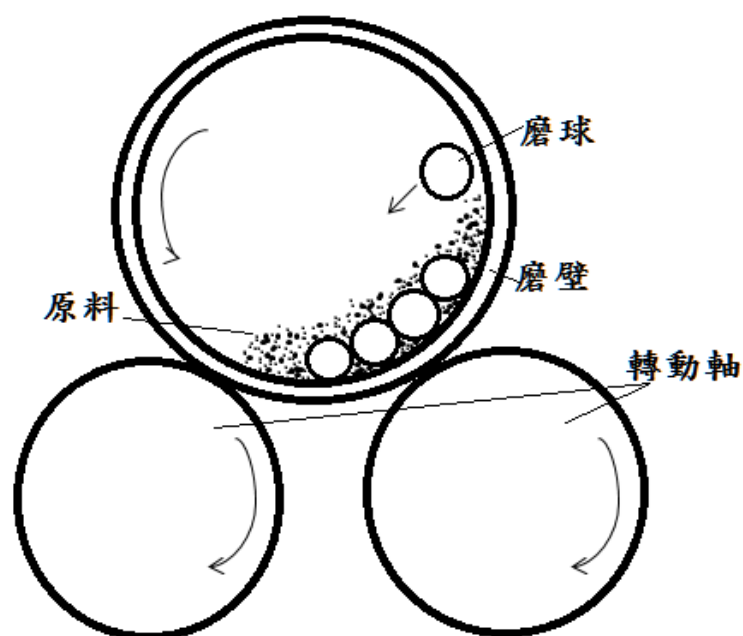


圖 2.9 磨球在罐中運動的情形

第三章 實驗方法及設備

「陶瓷(ceramic)」是經人為高溫處理所得之無機非金屬固體化合物，分為傳統陶瓷與精密陶瓷，傳統陶瓷只要利用黏土及長石等原料製成，常見於生活用品；精密陶瓷是指經過高溫萃取純度高、組成確定之材料，目的是為了品質穩定^[17]。

本實驗以溶膠-凝膠法(sol-gel method)與固態反應法(solid state method)，製備摻雜固定 10 mol%的第三元素釷，改變第四元素鉻的摻雜 mol% (0%, 5%, 10%, 15%, 20%)，形成第三元素釷(Gd)取代 Bi 及摻雜不同比例的第四元素鉻(Cr)取代 Fe 之鈹鐵氧複鐵性塊材 $((\text{Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3, \text{BGFCO})$ ，其組成比例如表 3.1 所示，來探討不同製程參數對複鐵性材料 BGFCO 的結構、熱性質、鐵電性與鐵磁性之影響。

表 3-1 樣品組成比例

化學式	Gd 添加量(mol%)	Cr 添加量(mol%)
BiFeO_3	0	0
$(\text{Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{FeO}_3$	10	0
$(\text{Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})(\text{Fe}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})\text{O}_3$	10	5
$(\text{Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})(\text{Fe}_{0.9}\text{Cr}_{0.1})\text{O}_3$	10	10
$(\text{Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})(\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.15})\text{O}_3$	10	15
$(\text{Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})\text{O}_3$	10	20

3-1 實驗藥品

除了 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 之外，其餘使用藥品皆為關東化學株式會社所製造。

- (1) iron(III) nitrate enneahydrate(硝酸鐵), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 99.0 %.
- (2) bismuth(III) acetate(醋酸鉍), $\text{Bi}(\text{OOCCH}_3)_3$.
- (3) gadolinium(III) acetate hydrate (醋酸釷), $\text{Gd}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99.0 %.
- (4) chromium(III) nitrate nonahydrate (硝酸鉻), $\text{CrN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 99%.
- (5) acetic acid (醋酸), CH_3COOH , 99.7 %.
- (6) ethylene glycol (乙二醇), $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 99.5 %.
- (7) polyvinyl alcohol # 500 (PVA), $[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-]_n$.
- (8) bismuth carb bismuth carbonate oxide (氧化態碳酸鉍), $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, 99%, Alfa Aesar 製造。
- (9) iron(III) oxide (氧化鐵), Fe_2O_3 , 99%.
- (10) gadolinium(III) carbonate hydrate (碳酸釷), $\text{Gd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 99%.
- (11) chromium(III) oxide (氧化鉻), Cr_2O_3 , 99%.
- (12) iron(III) oxide (氧化鐵), Fe_2O_3 , 99%.

3-2 粉體之製備

3-2-1 溶膠-凝膠法製備粉體

量秤 3.475 g、0.334 g 的醋酸鈹、醋酸釷和不同比例的硝酸鉻和硝酸鐵粉體，分別加入 150 ml 的醋酸，以 120°C 加熱攪拌一小時，如未溶解完全，則延長攪拌時間。完全溶解後，分別加入 50 ml 的乙二醇，以 120°C 加熱攪拌一小時後，將兩杯溶液混合，並以 120°C 加熱攪拌一小時，即可得 BGFCO 溶液。當中醋酸/乙二醇的體積比例為 3:1，此時溶液濃度為 0.1M。置入 80°C 烘箱烘乾成粉末，再以研鉢研磨成細粉，放入高溫爐中以 650°C 煅燒 2 小時，自然冷卻後取出研磨成細粉，即可得 BGFCO 粉體，圖 3.1 為溶膠-凝膠法製作複鐵性塊材之流程圖。

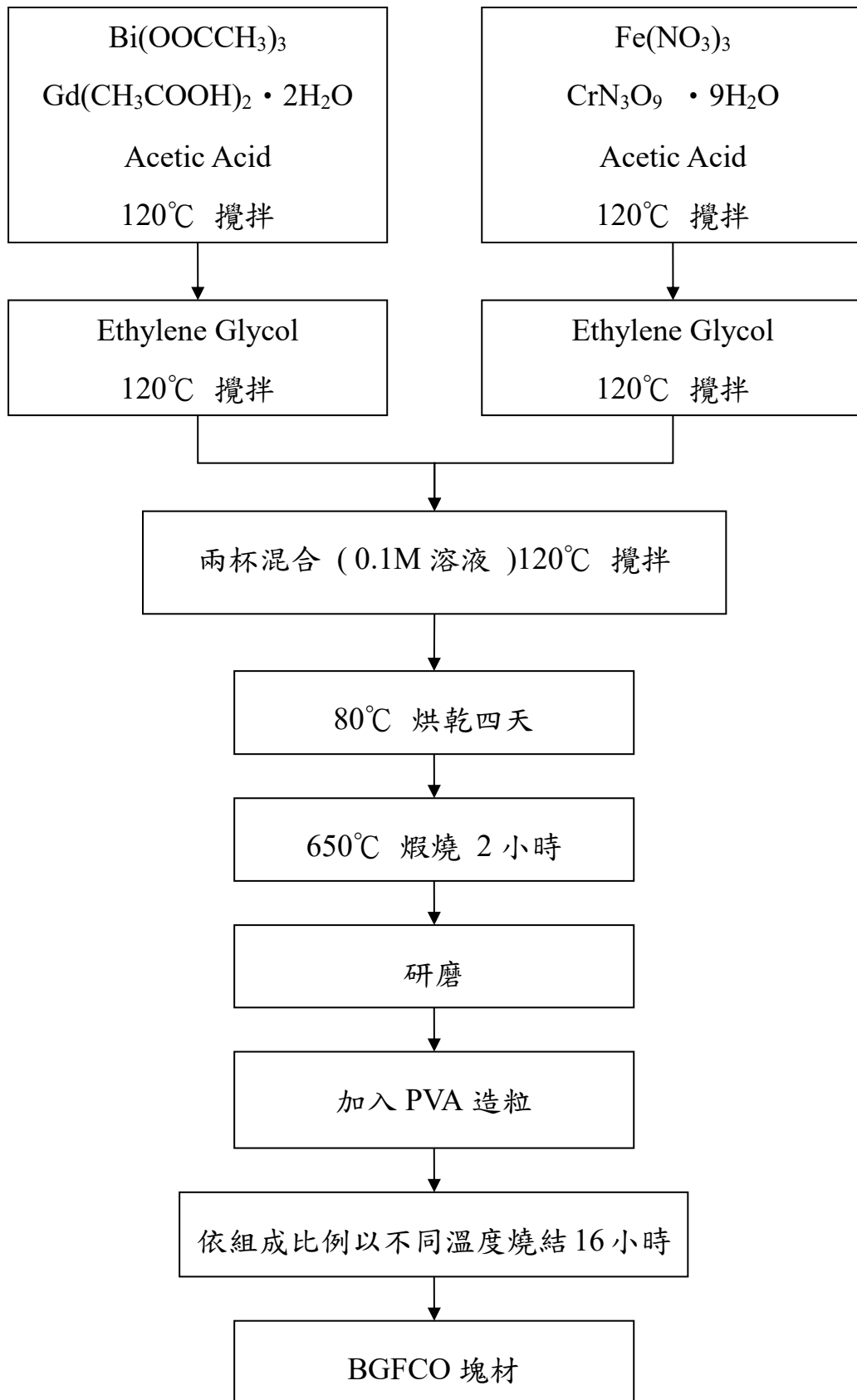


圖 3.1 溶膠-凝膠法製作複鐵性塊材流程圖

3-2-2 固態反應法製備粉體

量秤 4.59 g、0.495 g 的氧化態碳酸鈹、水合碳酸釷和不同比例的氧化鉻與氧化鐵，置入含有 5 粒氧化鋯球的 PE 罐中，以封口膜封好瓶蓋接縫處，置入球磨機中乾式球磨 24 小時。24 小時後取出 PE 罐，將粉末倒入氧化鋁坩鍋中鋪平，置入高溫爐中以 700°C 煅燒 2 小時，自然冷卻取出研磨至細粉即可得 BGFCO 粉體，圖 3.2 為固態反應法製作複鐵性塊材之流程圖。

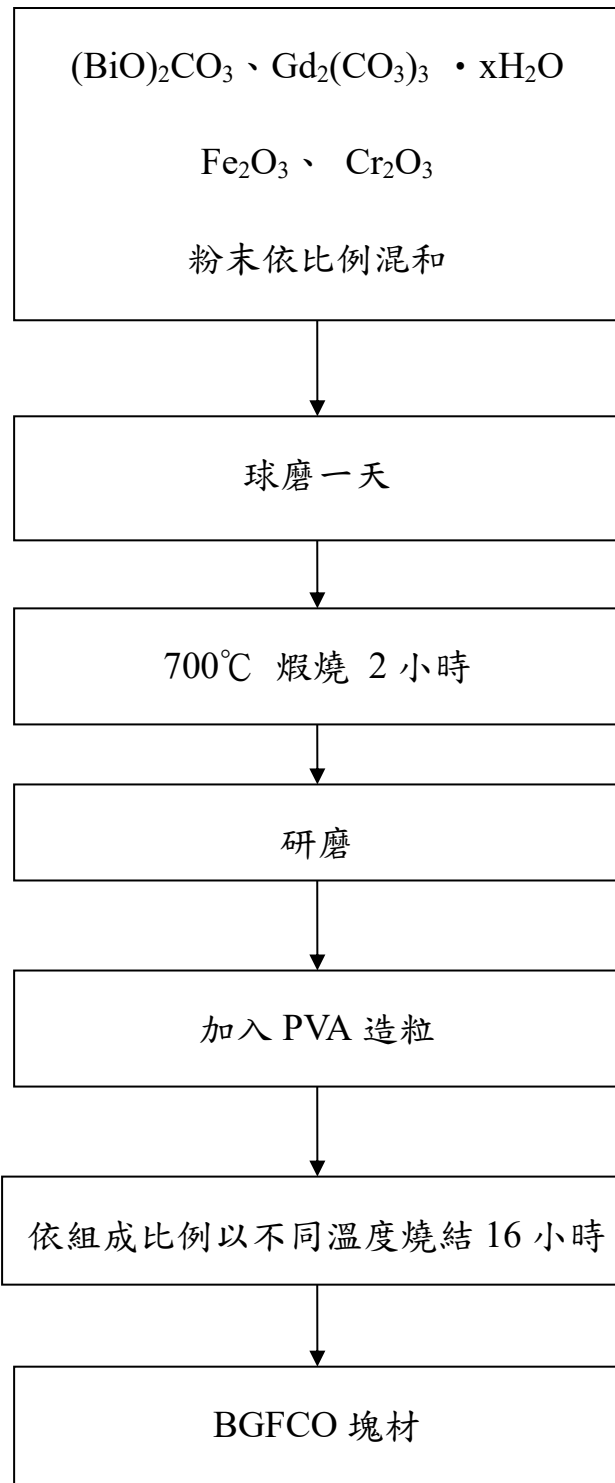


圖 3.2 固態反應法製作複鐵性塊材流程圖

3-3 複鐵性塊材之製備

固態反應法和溶膠-凝膠法製備出的 BGFCO 粉體，都以相同的步驟再製成複鐵性塊材。

首先配製壓錠黏著劑，取 2 克之 PVA 粉末置入燒杯中，並加入 18 克的去離子水，封口膜封好燒杯後，以 80°C 加熱攪拌至完全溶解，即可得 10 wt % 之 PVA 溶液。將 BGFCO 粉體與 10 wt % 之 PVA 在研鉢中混合研磨至細粉，其中粉體/PVA 溶液比例為 1 g : 0.075 ml。

取 1.5 克混合細粉，置入圓盤狀模具中，在以 140 kg/cm² 的壓力壓模 1 分鐘，即可得生胚塊材，其尺寸為直徑 15 mm，厚度為 2 mm，此塊材經高溫燒結過後，再經過研磨拋光可用以進行 XRD 繞射分析。

取 3 克混合細粉，置入圓盤狀模具中，以 140 kg/cm² 的壓力壓模 1 分鐘，可得直徑 15 mm，高 3 mm 之圓盤；此塊材經高溫燒結過後可以先用以計算相對密度，再經過研磨使其尺寸大小為 3 mm × 7 mm × 7 mm，可用以進行熱機械分析測試。取 0.5 克混合細粉，置入柱狀模具中，可得長 20 mm，寬 2mm，高 2 mm 之長方體，此塊材經高溫燒結過後可利用網路分析儀進行分析。

將上述 3 種樣品放入箱型式高溫爐中，依組成比例以不同的燒結溫度燒結 16 小時後，可以得到 BGFCO 複鐵性塊材，其燒結溫度如表 3-2、表 3-3 所列，燒結條件如圖 3.4 所示。

表 3-2 溶膠-凝膠法製備 g-BGFCO 塊材與燒結溫度關係

塊材名稱	燒結溫度(°C)
g-BiFeO ₃	800
g-(Bi _{0.9} Gd _{0.1})FeO ₃	820
g-(Bi _{0.9} Gd _{0.1})(Fe _{0.95} Cr _{0.05})O ₃	840
g-(Bi _{0.9} Gd _{0.1})(Fe _{0.9} Cr _{0.1})O ₃	900
g-(Bi _{0.9} Gd _{0.1})(Fe _{0.85} Cr _{0.15})O ₃	840
g-(Bi _{0.9} Gd _{0.1})(Fe _{0.8} Cr _{0.2})O ₃	820

表 3-3 固態反應法製備 s-BGFCO 塊材與燒結溫度關係

塊材名稱	燒結溫度(°C)
s-BiFeO ₃	720
s-(Bi _{0.9} Gd _{0.1})FeO ₃	780
s-(Bi _{0.9} Gd _{0.1})(Fe _{0.95} Cr _{0.05})O ₃	800
s-(Bi _{0.9} Gd _{0.1})(Fe _{0.9} Cr _{0.1})O ₃	860
s-(Bi _{0.9} Gd _{0.1})(Fe _{0.85} Cr _{0.15})O ₃	780
s-(Bi _{0.9} Gd _{0.1})(Fe _{0.8} Cr _{0.2})O ₃	760

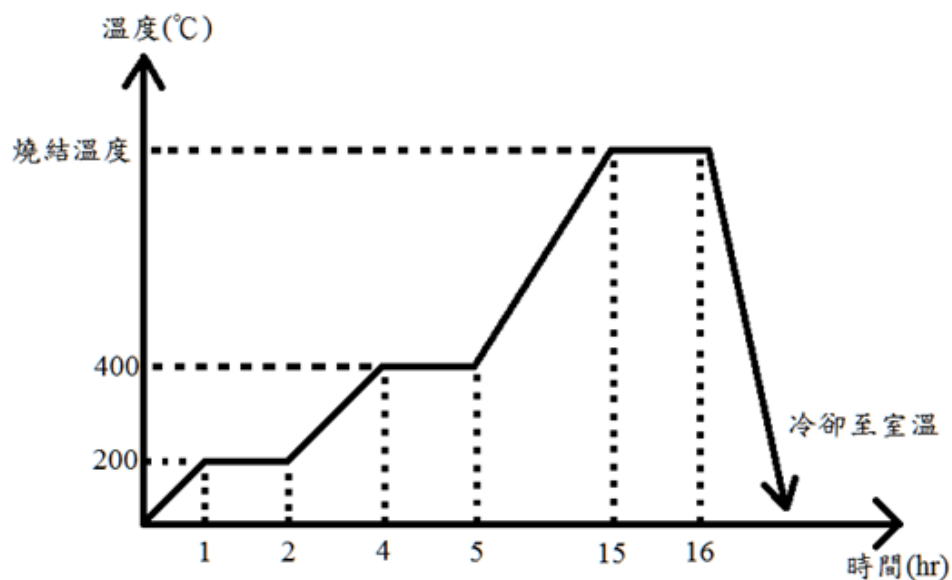


圖 3.3 BGFCO 燒結條件

3-4 性質測量與分析

塊材性質測量上利用阿基米得法量測其密度，以 XRD 來分析其塊材結構；再以 SEM 觀察表面微結構並對粒徑做分析；TMA 測量熱膨脹係數；最後以網路分析儀量測磁電性質，實驗流程圖如圖 3.3 所示。

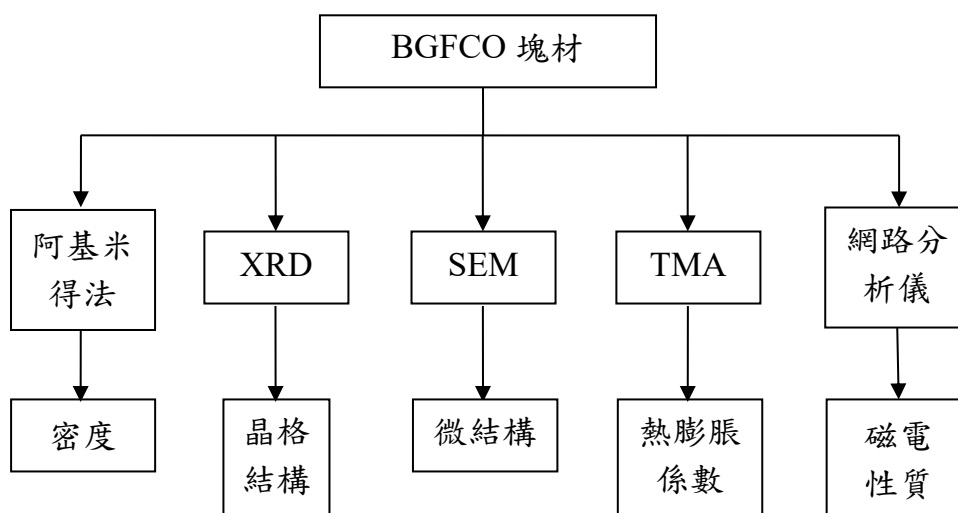


圖 3.4 BGFCO 塊材性質測量流程圖

3-4-1 塊材密度量測

燒結完的樣品，利用阿基米得原理來計算磁電塊材的密度，將量測得到的密度和理論密度(theoretical density)相除，兩者的比值即為相對密度(relative density)。

3-4-2 X 光繞射分析儀 (x-ray diffraction, XRD)

複鐵性塊材以 X-ray 繞射分析儀(Shimadzu 6000)來進行晶格結構分析，操作條件為：以銅靶 Cu K α ($\lambda = 1.541838 \text{ \AA}$)為光源，操作電壓為 40 KV，電流為 30 mA，繞射掃描角度為 20°-80°，掃描速率為 5°/min 下進行結構分析。

3-4-3 掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscope, SEM)

使用的儀器是Hitachi S-4200，塊材部分先將塊材表面研磨拋光，厚度為1mm，敲碎放入80°C烘箱，時間為16小時，操作條件為加速電壓為10 kV，放大倍率200、3000、及10000倍，來觀察塊材的表面微結構。

3-4-4 熱機械分析儀 (thermal mechanical analysis, TMA)

將塊材切成約7 mm \times 7 mm \times 3 mm的大小，利用熱機械分析儀(TA 2940)測量塊材的熱膨脹係數(α)，操作條件：以10 °C/min的加熱

速率，從室溫加熱到180 °C，然後自然降至室溫。

3-4-5 網路分析儀 (network analyzer)

網路分析儀(Agilent N5230 network analyzer)在共振腔頻率為 7 GHz 下，分別使用 7、8、10 GHz 之微波量測複鐵性塊材的介電性質和 7.5、9、11 GHz 之微波量測複鐵性塊材的磁性質。

第四章 結果與討論

4-1 密度測量

在相同時間下，添加不同比例 Cr 的磁電塊材依不同溫度燒結後，利用阿基米得法測量其密度，並與理論密度比較後可得相對密度。純 BFO 與添加不同比例 Cr 的磁電塊材之理論密度算法如附錄 1 所示。由於添加不同比例 Cr 的會使晶型結構有些許的改變，造成在相同燒結時間下，欲達到較高的密度，燒結的溫度也不同。

純 BFO 燒結溫度與時間，參考大部分文獻皆在 700°C 與 800°C 之間，時間為 10-16 小時。在添加 10 mol% Gd 並隨著添加不同 mol% 比例的 Cr 後，欲提高相對密度，將有不同燒結溫度，測試結果如表 3-1 和表 3-2 所列，時間皆為 16 小時。

結果發現，在相同組成比例下，溶膠-凝膠法製備之塊材的相對密度較固態反應法來得低，如圖 4.1 所示。溶膠-凝膠法製備之 g-BiFeO₃ 有最小的相對密度 60%，固態反應法製備之 s-BiFeO₃ 則為 68.3%；當添加 10 mol% 的 Gd 且燒結溫度提高時，相對密度大幅提升，g-(Bi_{0.9}Gd_{0.1})FeO₃ 和 s-(Bi_{0.9}Gd_{0.1})FeO₃ 分別為 80.39% 和 80.97%；隨著 Cr 添加量增加到 10 mol% 有最大相對密度，g-(Bi_{0.9}Gd_{0.1})(Fe_{0.9}Cr_{0.1})O₃ 和 s-(Bi_{0.9}Gd_{0.1})(Fe_{0.9}Cr_{0.1})O₃ 分別為 82.95% 和 92.74%，之後隨著 Cr 添加量增加且燒結溫度降低，相對密度也較低。

當 Cr 添加量增加到 20 mol% 時有較低相對密度， $g\text{-}(\text{Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})\text{O}_3$ 和 $s\text{-}(\text{Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})\text{O}_3$ 分別為 73.4% 和 78.95%，與 BiFeO_3 比較還是有較高的相對密度。

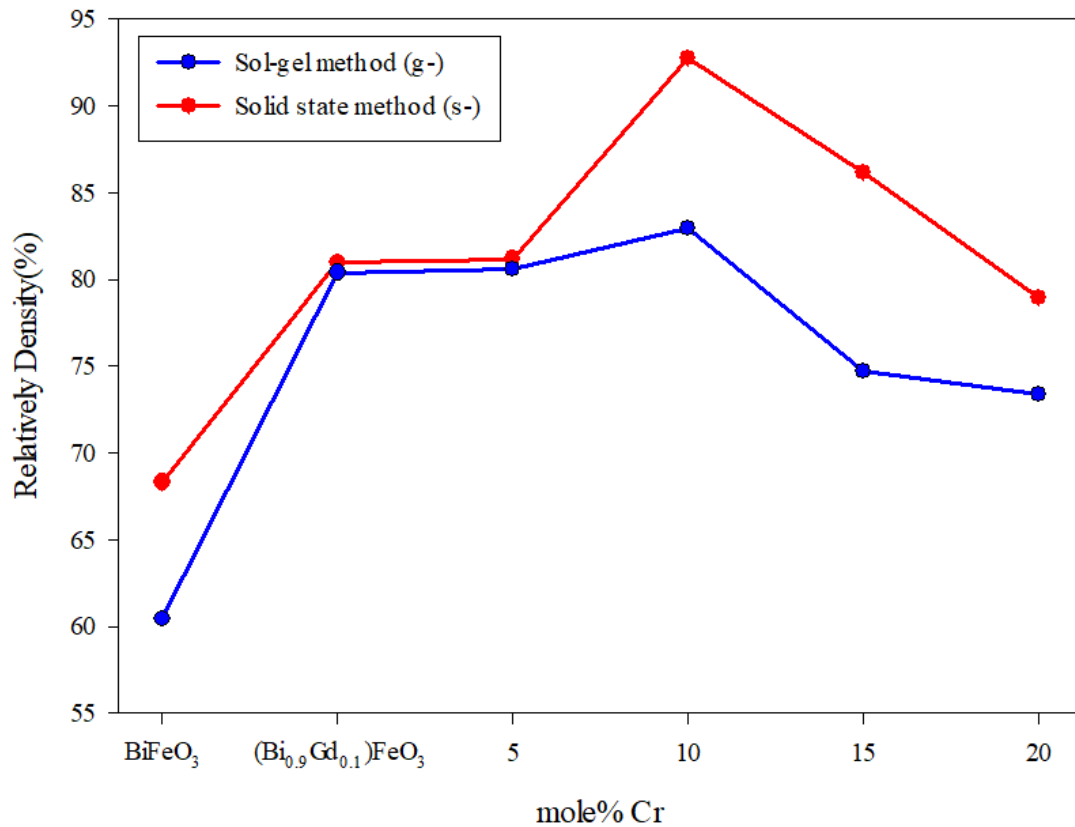


圖 4.1 BGFCO 複鐵性塊材之相對密度變化圖

兩種製備方法在添加 10 mol% Gd 後相對密度大幅提升，可見 Gd 對 BiFeO_3 氧空位減少有明顯的改善作用^[28]。至於 Cr 添加量在 15% 和 20% 時造成密度下降，可能與過多的 Cr 取代 Fe 形成新的雜相 $\text{Bi}_{7.38}\text{Cr}_{0.62}\text{O}_{12}$ 有關^[37]。

4-2 XRD 結構分析

標準 BiFeO_3 塊材為菱面(rhombohedral)結構，繞射圖譜(ICSD 015299)如圖 4.2 所示。可以清楚的觀察到 BFO 繞射峰位置： (012) 、 (104) 、 (110) 、 (006) 、 (202) 、 (024) 、 (116) 、 (122) 、 (018) 、 (214) 、 (300) 、 (220) 、 (036) 、 (312) ， 2θ 分別為： 22.41° 、 31.75° 、 32.04° 、 38.97° 、 39.45° 、 45.73° 、 51.3° 、 51.67° 、 56.38° 、 56.92° 、 57.1° 、 66.99° 、 71.3° 、 71.62° 。

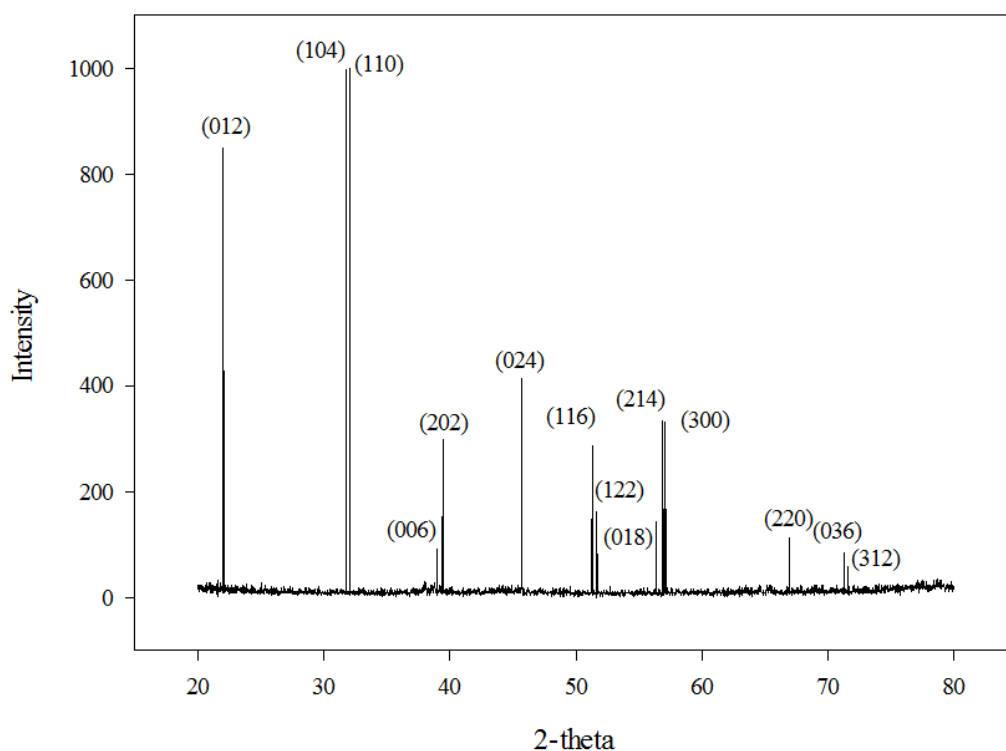


圖 4.2 標準 BiFeO_3 XRD 繞射圖譜

圖 4.3 為溶膠-凝膠法製備添加不同 Cr mol%比例塊材的 XRD 繞射圖，其中純 BFO 塊材結構繞射圖和標準 BiFeO₃ 結構繞射圖比較，主要繞射峰皆有出現，但是分別在 28.28° 和 28.88° 多了富鉍相 (Bi₂₅FeO₃₉) 以及富鐵相 (Bi₂Fe₄O₉) 的產生。添加 10 mol% Gd 後，富鉍相及富鐵相皆會減弱，但是隨著添加 5 mol% Cr 後富鉍相會再提高。添加 Cr 至 20 mol% 時，主要繞射峰 (104)、(110) 強度明顯降低，(201) 會成為最強繞射峰。

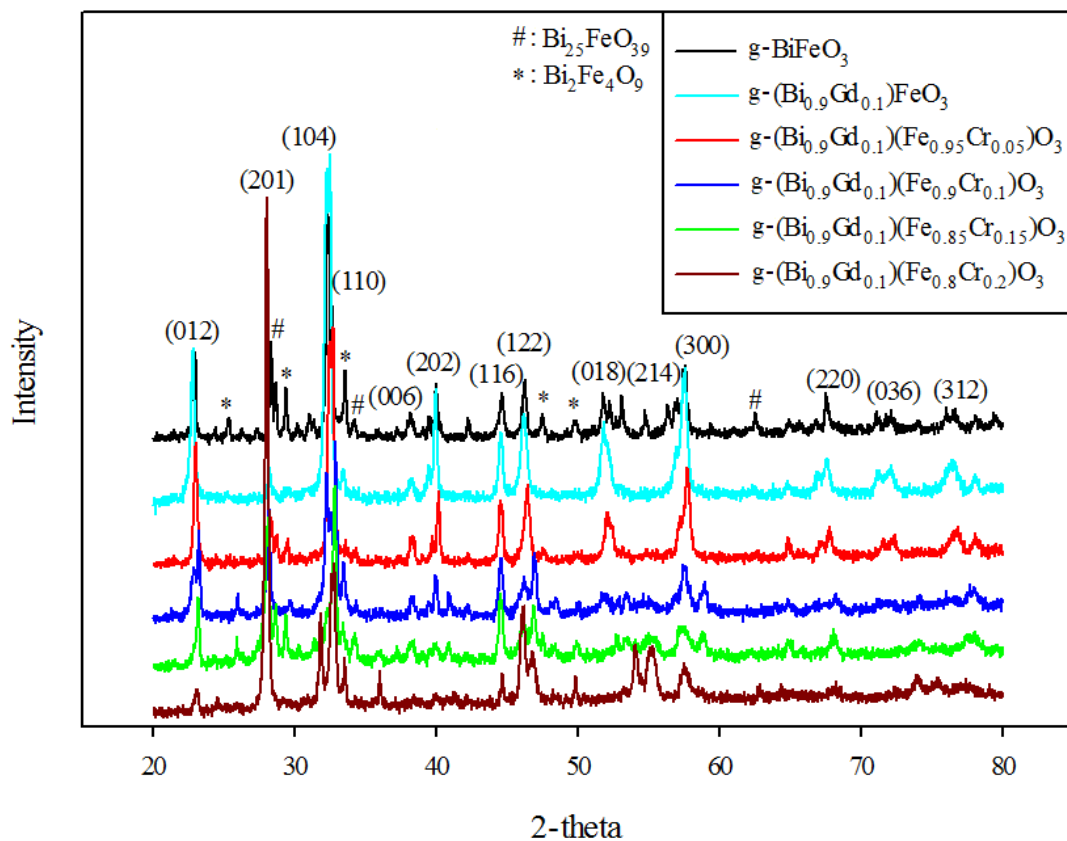


圖 4.3 溶膠-凝膠法製備之複鐵性塊材 XRD 繞射圖

圖 4.4 為固態反應法製備添加不同 Cr mol% 比例塊材的 XRD 繞射圖，其中純 BFO 塊材結構繞射圖和標準 BiFeO_3 結構繞射圖比較，主要繞射峰皆有出現，但是在 27.88° 和 28.98° 也會多出富鉍相 ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$) 以及富鐵相 ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$) 的產生。添加 10 mol% Gd 後，富鉍相及富鐵相皆會減弱，但是隨著添加 5 mol% Cr 後富鉍相會再提高，和溶膠-凝膠法製備的結果有相同趨勢。

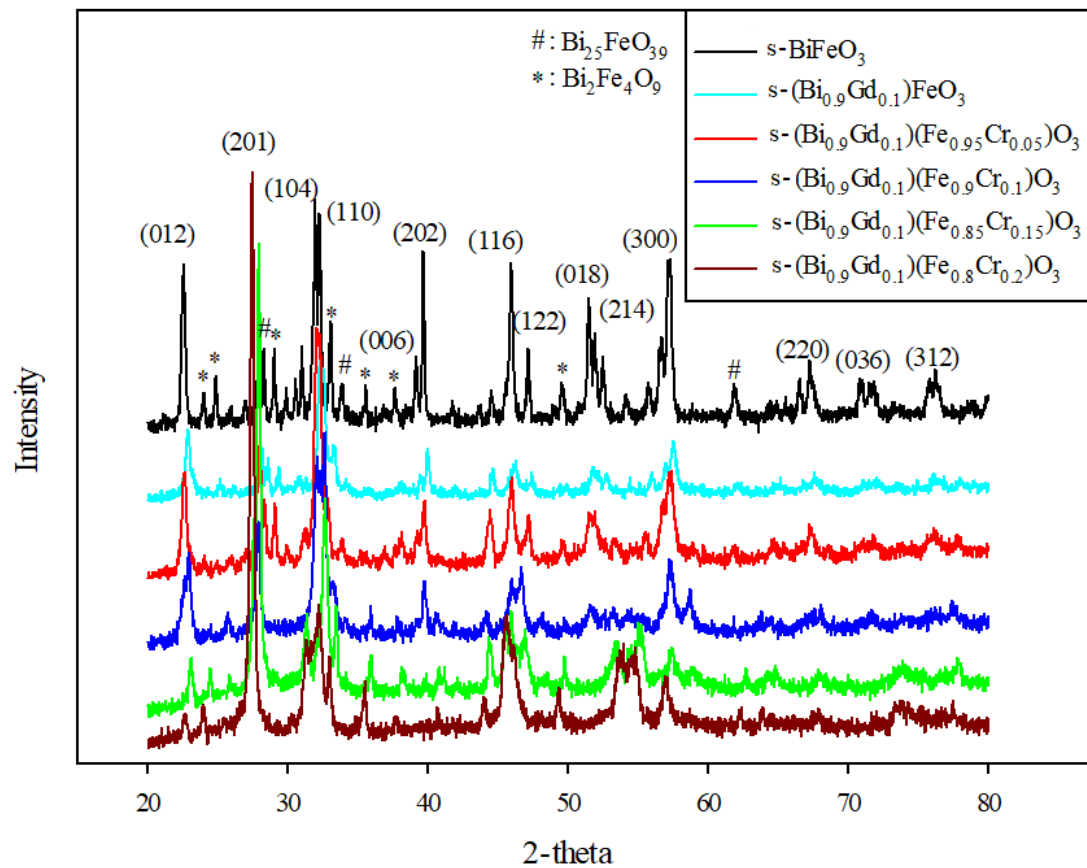


圖 4.4 固態反應法製備之複鐵性塊材 XRD 繞射圖

比較圖 4.3、圖 4.4 觀察可發現，添加 10 mol% Gd 和不同比例 Cr 在 $2\theta = 31.75^\circ$ 和 32.04° 左右的(104)、(110)兩個訊號較高的繞射峰，會因為添加第三元素及第四元素的影響，使得原本為兩個繞射峰合併成一個繞射峰，晶體結構由菱面(rhombohedral)結構變為斜方晶(orthorhombic)或四方晶(tetragonal)，此為菱面結構的扭曲變形^[44]。同時也發現到當添加 10 mol% Gd 時，雜相的比例特別低，再添加 Cr 時雜相的比例又升高。根據文獻^[37]顯示，隨著 Cr 添加比例的增加，(104)、(110)兩個繞射峰的強度有減弱的趨勢，是因為過多的 Cr 取代了 Fe，產生新的雜相 $\text{Bi}_{7.38}\text{Cr}_{0.62}\text{O}_{12}$ ，造成鈣鈦礦結構的改變，讓(201)成為最強繞射峰。

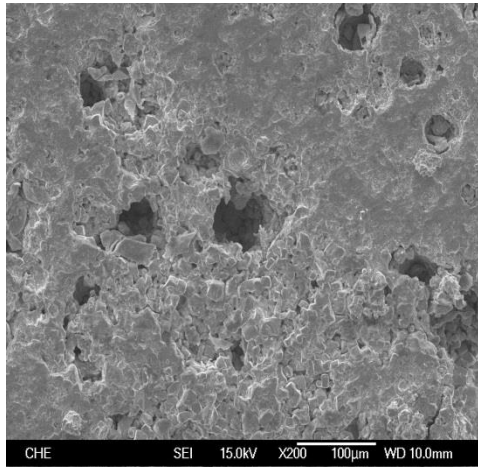
4-3 表面微結構

複鐵性塊材以高溫燒結，塊材經過壓折後，再以掃描式電子顯微鏡 SEM 觀察其表面微結構，圖 4.5、圖 4.6 分別為溶膠-凝膠法與固態反應法製備添加不同 mol% Cr 塊材的 200 倍影像；圖 4.7、圖 4.8 為 3000 倍；圖 4.9 和圖 4.10 為 10000 倍。

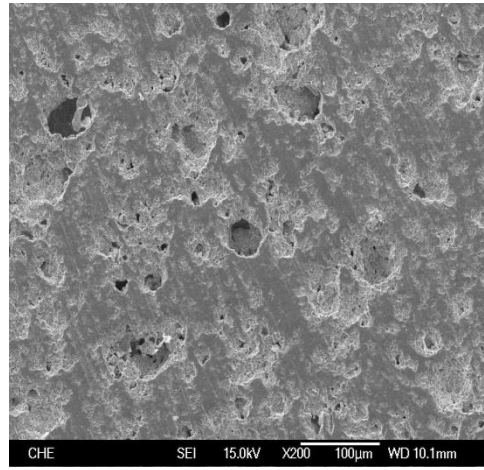
由圖 4.5(a)可以發現，製備之 g-BiFeO₃ 孔洞較大，添加 10 mol% Gd 後孔洞有縮小的情況，如圖 4.5(b)，再添加 5 mol% Cr，孔洞有明顯的變小，如圖 4.5(c)。孔洞隨著 Cr 添加越多則越小越少，如圖 4.5(d)-圖 4.5(f)，但燒結溫度亦可能會影響孔洞的多寡和大小，所以無法判斷 Gd、Cr 的添加是否為影響孔洞變化的唯一因素。

由圖 4.6(a)可以發現，製備之 s-BiFeO₃ 孔洞很多也很深，添加 10 mol% Gd 孔洞有縮小情況，如圖 4.6(b)。孔洞隨著 Cr mol% 添加量增加則越小越少，如圖 4.6(c)-(f)。但 s-(Bi_{0.9}Gd_{0.1})(Fe_{0.9}Cr_{0.1})O₃ 呈現較多較大的孔洞，與 s-BiFeO₃ 比較，深度較淺，如圖 4.6(d)。同樣的，孔洞的多寡和大小，和燒結溫度亦可能有關聯，無法判斷 Gd、Cr 的添加是否為影響孔洞變化的唯一因素。

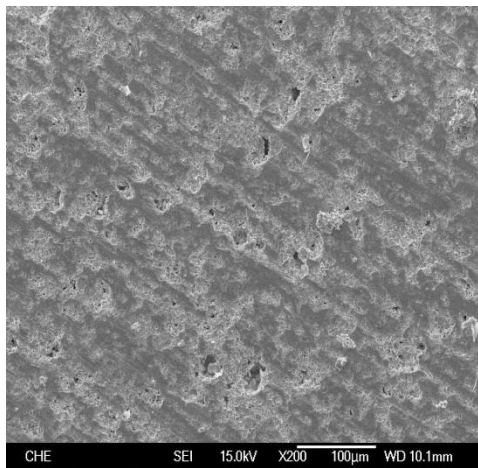
比較圖 4.5(a)和圖 4.6(a)，結果發現圖 4.5(a)的孔洞較大，圖 4.6(a)的數量較多；比較圖 4.5(b)和圖 4.6(b)，圖 4.6(b)孔洞縮小程度較明顯；圖 4.5 和圖 4.6 的(c)-(f)差別不大，只有圖 4.6(d)的孔洞較大。



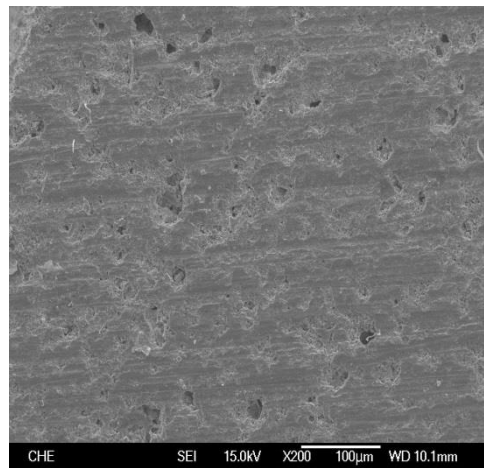
(a) $g\text{-BiFeO}_3$



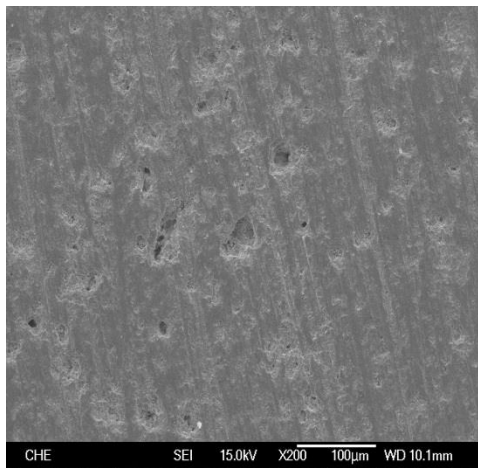
(b) $g\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{)FeO}_3$



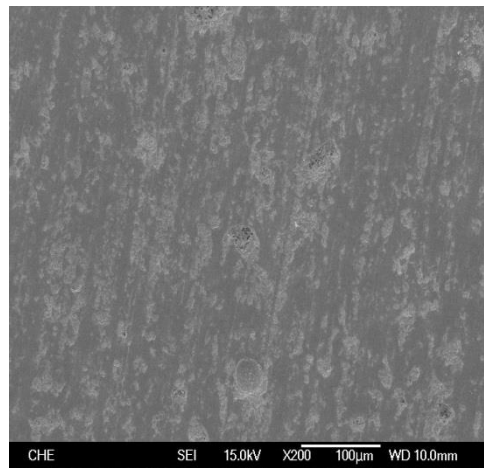
(c) $g\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{)(Fe}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{)O}_3$



(d) $g\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{)(Fe}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{)O}_3$

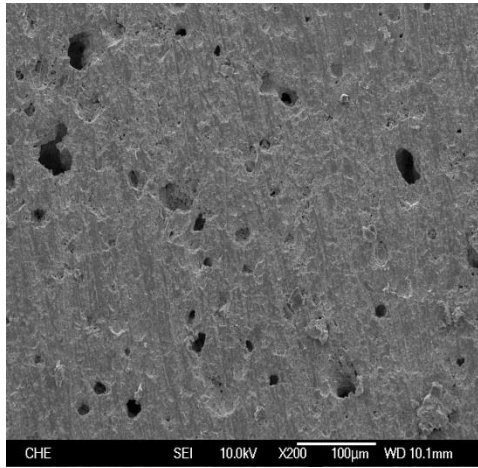


(e) $g\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{)(Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.15}\text{)O}_3$

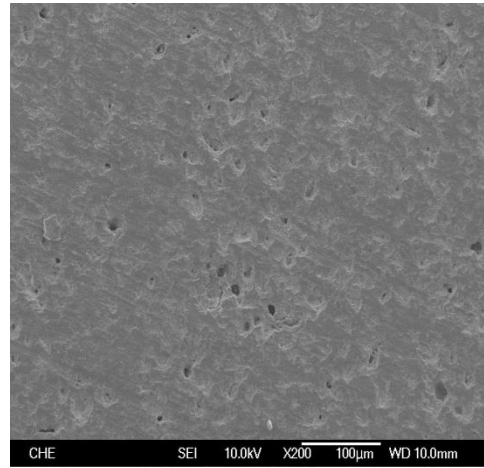


(f) $g\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{)(Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{)O}_3$

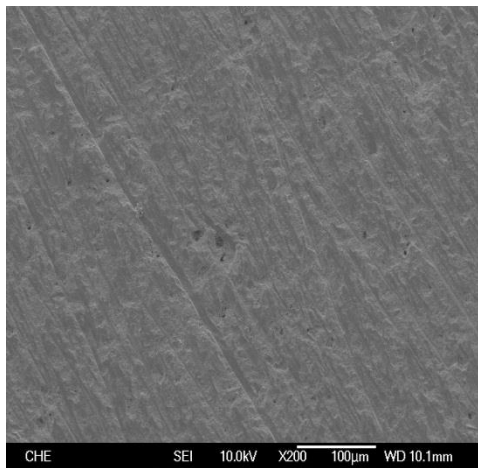
圖 4.5 溶膠-凝膠法製備之複鐵性塊材 SEM 微結構圖，放大倍率 200 倍



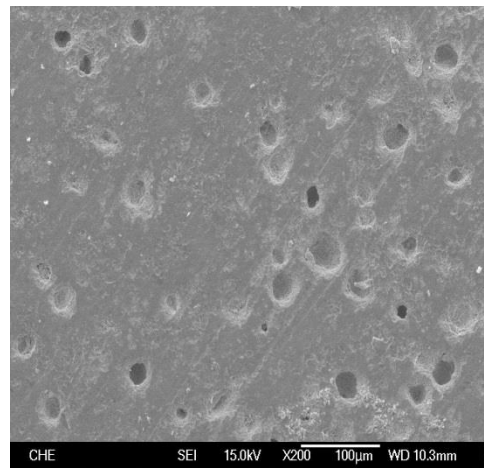
(a) s-BiFeO₃



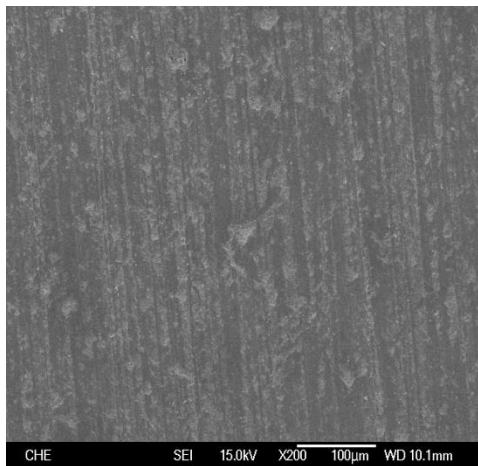
(b) s-(Bi_{0.9}Gd_{0.1})FeO₃



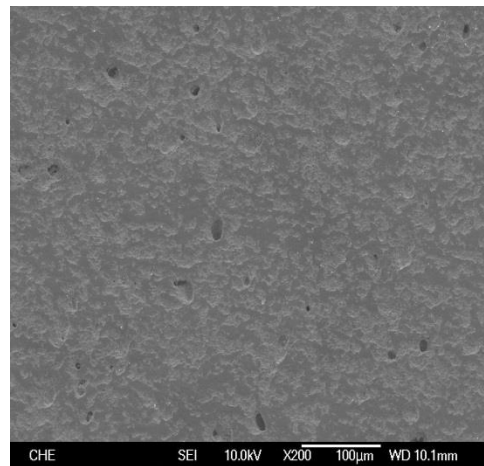
(c) s-(Bi_{0.9}Gd_{0.1})(Fe_{0.95}Cr_{0.05})O₃



(d) s-(Bi_{0.9}Gd_{0.1})(Fe_{0.9}Cr_{0.1})O₃



(e) s-(Bi_{0.9}Gd_{0.1})(Fe_{0.85}Cr_{0.15})O₃



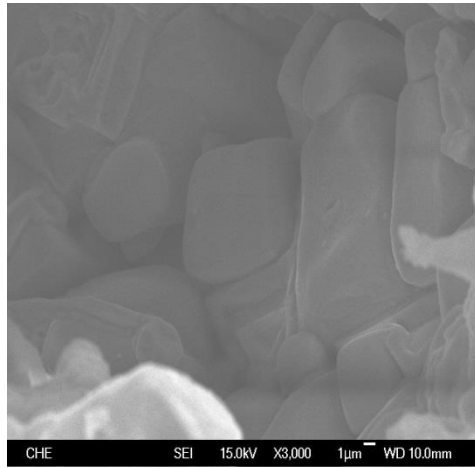
(f) s-(Bi_{0.9}Gd_{0.1})(Fe_{0.8}Cr_{0.2})O₃

圖 4.6 固態反應法製備之複鐵性塊材 SEM 微結構圖，放大倍率 200 倍

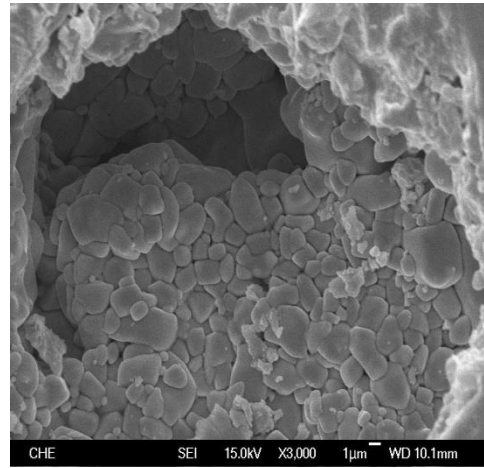
由圖 4.7(a)可以發現，製備之 g-BiFeO₃ 的晶粒呈不規則形狀，粒徑較大。添加 10 mol% Gd 後，晶粒呈現橢圓形，粒徑明顯縮小，如圖 4.7(b)。當 Cr 添加量為 5 mol%時，晶粒逐漸變為方形，如圖 4.7(c)。隨著添加 Cr mol%含量增加，晶粒呈現方形，平均粒徑無明顯變化，如圖 4.7(d)-(e)。添加 20 mol% Cr 時，粒徑明顯縮小，如圖 4.7(f)。

由圖 4.8(a)可以發現，製備之 s-BiFeO₃ 的晶粒呈不規則形狀。添加 10 mol% Gd 後，晶粒呈現橢圓形，粒徑明顯縮小，如圖 4.8(b)。當 Cr 添加量為 5 mol%時，晶粒逐漸變為方形，如圖 4.8(c)。隨著添加 Cr mol%含量增加，晶粒呈現方形，平均粒徑無明顯變化，如圖 4.7(d)-(f)。

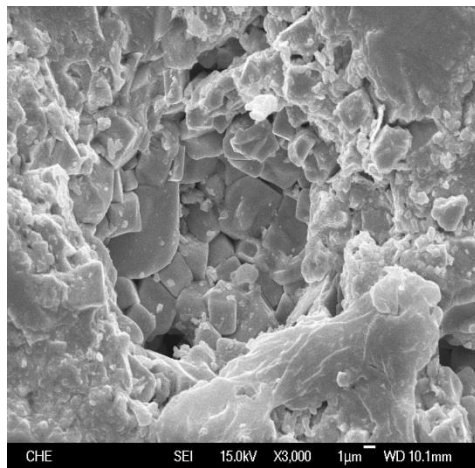
比較圖 4.7(a)和圖 4.8(a)結果發現，g-BiFeO₃ 晶粒較大，s-BiFeO₃ 則晶粒較小；比較圖 4.7(b)和圖 4.8(b)發現，添加 10 mol% Gd 後，晶粒皆有縮小。比較圖 4.7 和圖 4.8 的(c)-(f)發現，再隨著 Cr mol%含量增加，晶粒形狀呈現方形。



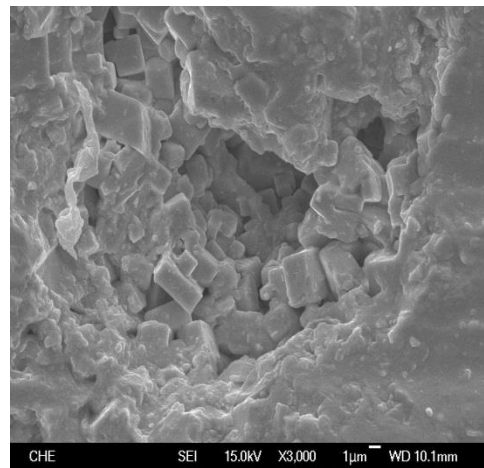
(a) $g\text{-BiFeO}_3$



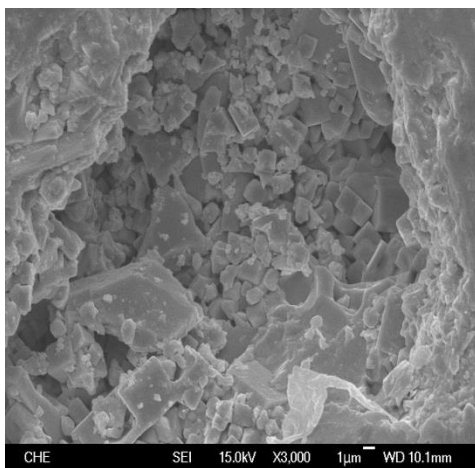
(b) $g\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{)FeO}_3$



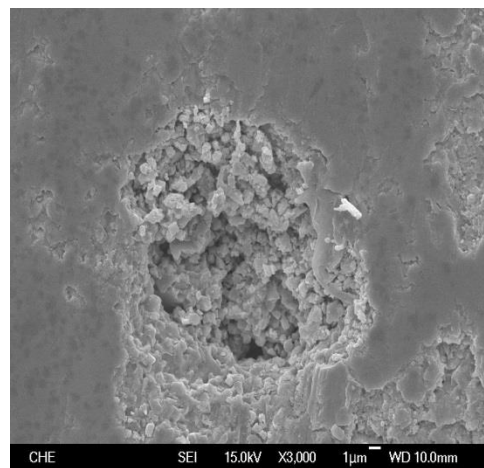
(c) $g\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{)(Fe}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{)O}_3$



(d) $g\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{)(Fe}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{)O}_3$

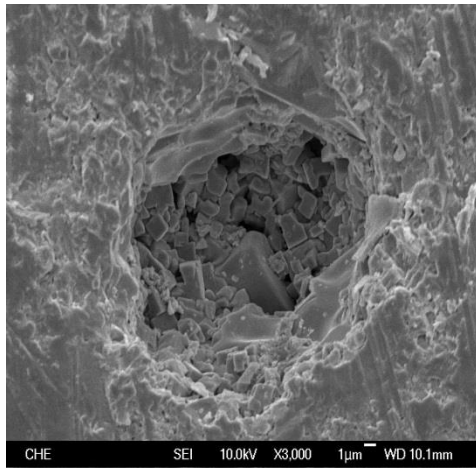


(e) $g\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{)(Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.15}\text{)O}_3$

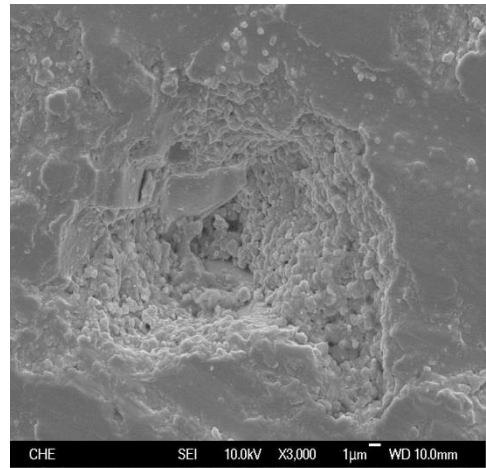


(f) $g\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{)(Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{)O}_3$

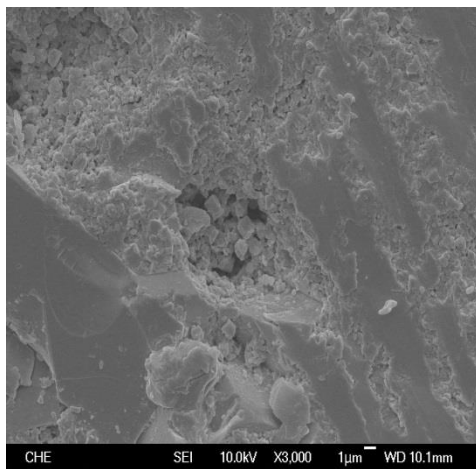
圖 4.7 溶膠-凝膠法製備之複鐵性塊材 SEM 微結構圖，放大倍率 3000 倍



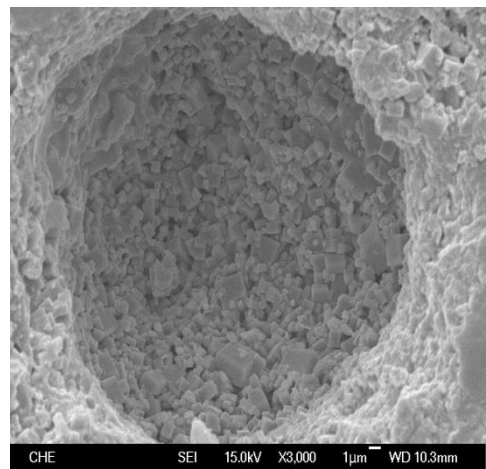
(a) s-BiFeO₃



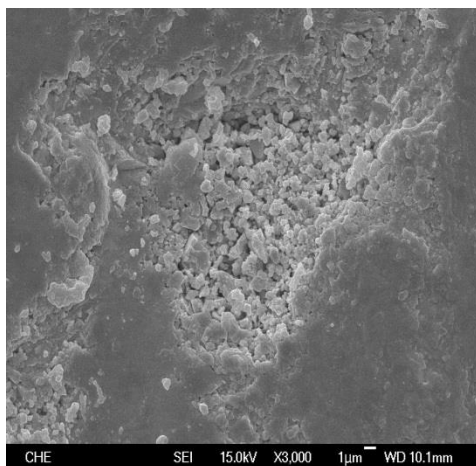
(b) s-(Bi_{0.9}Gd_{0.1})FeO₃



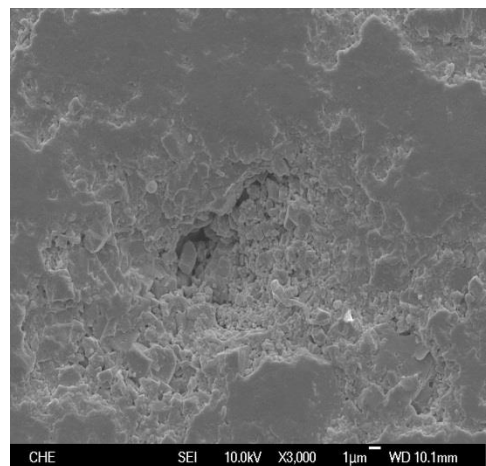
(c) s-(Bi_{0.9}Gd_{0.1})(Fe_{0.95}Cr_{0.05})O₃



(d) s-(Bi_{0.9}Gd_{0.1})(Fe_{0.9}Cr_{0.1})O₃



(e) s-(Bi_{0.9}Gd_{0.1})(Fe_{0.85}Cr_{0.15})O₃



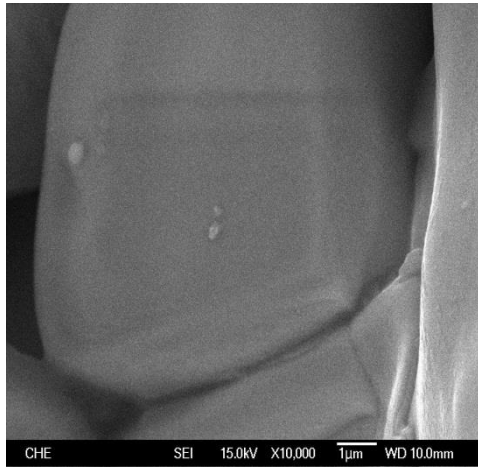
(f) s-(Bi_{0.9}Gd_{0.1})(Fe_{0.8}Cr_{0.2})O₃

圖 4.8 固態反應法製備之複鐵性塊材 SEM 微結構圖，放大倍率 3000 倍

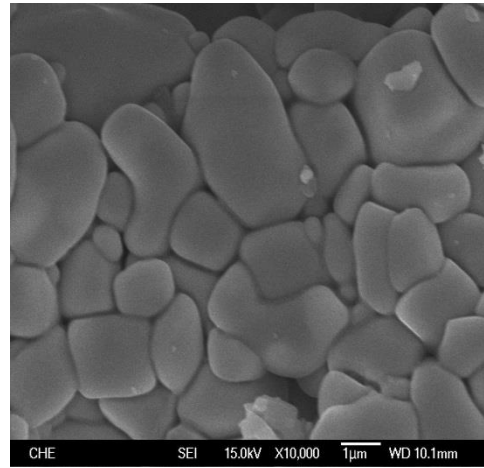
由圖 4.9(a)可以發現，大塊的晶粒是 $g\text{-BiFeO}_3$ 呈不規則形。添加 10 mol% Gd 後，晶粒形狀變為橢圓形，粒徑變小，排列緊密，如圖 4.9(b)。隨著 Cr mol% 含量增加，形狀從橢圓形逐漸變成方形，平均粒徑無明顯變化，如圖 4.9(c)-(e)。

由圖 4.10(a)可以發現， $s\text{-BiFeO}_3$ 的晶粒呈不規則形。添加 10 mol% Gd 後，形狀為橢圓形，粒徑變小，如圖 4.10(b)。隨著 Cr mol% 含量增加，形狀從橢圓形逐漸變成方形，平均粒徑無明顯變化，如圖 4.10(c)-(f)。

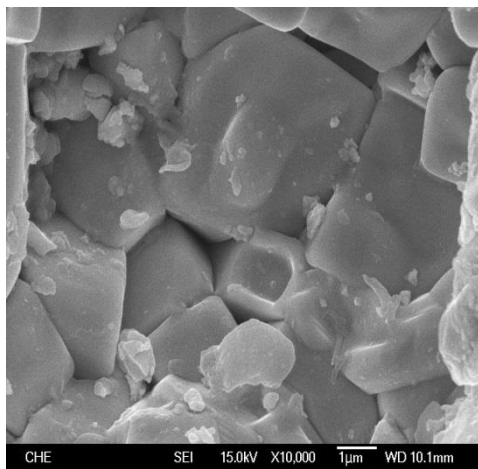
比較圖 4.9 和圖 4.10 結果發現，溶膠-凝膠法製備之複鐵性塊材，粒徑較大，固態反應法製備之複鐵性塊材，粒徑較小。隨 Gd 及 Cr 的添加，晶粒形狀的變化情況相同，從不規則到橢圓形最後變為方形，如圖 4.9 和圖 4.10 的(a)-(d)。隨著 Cr mol% 含量增加，尺寸較小的雜相晶粒附著量也增加，如圖 4.9 和圖 4.10 的(e)-(f)。



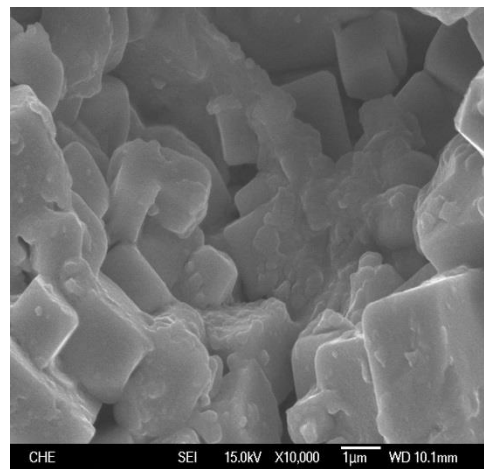
(a) $g\text{-BiFeO}_3$



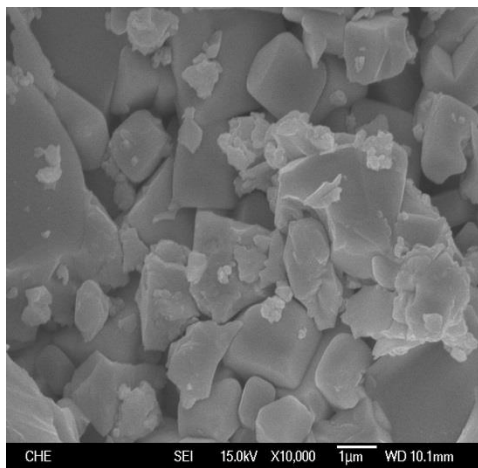
(b) $g\text{-(Bi}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{)FeO}_3$



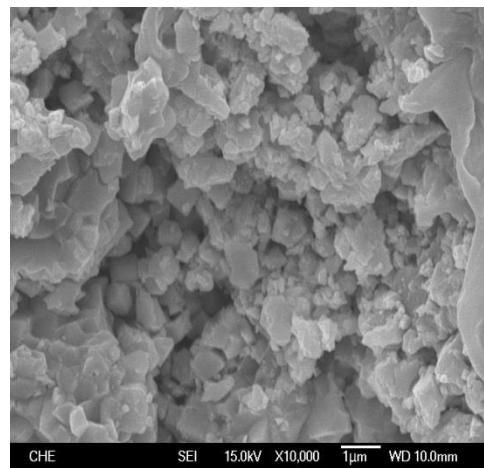
(c) $g\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{)(Fe}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{)O}_3$



(d) $g\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{)(Fe}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{)O}_3$

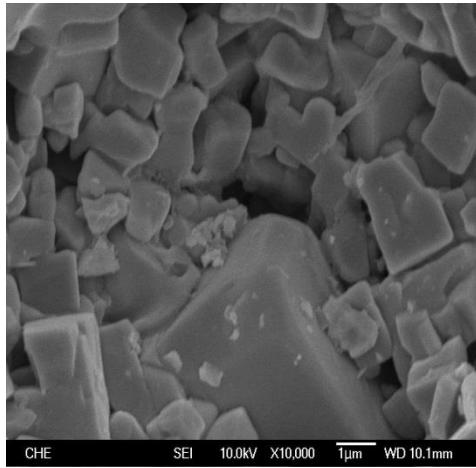


(e) $g\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{)(Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.15}\text{)O}_3$

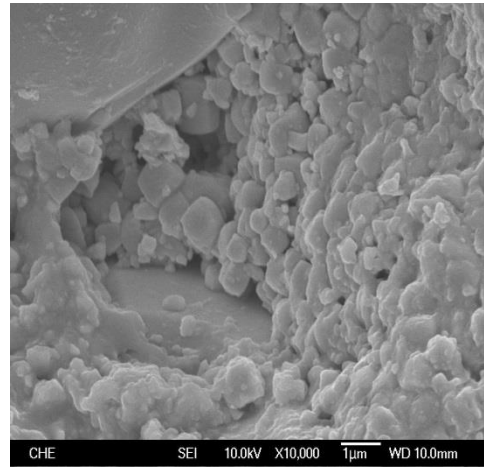


(f) $g\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{)(Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{)O}_3$

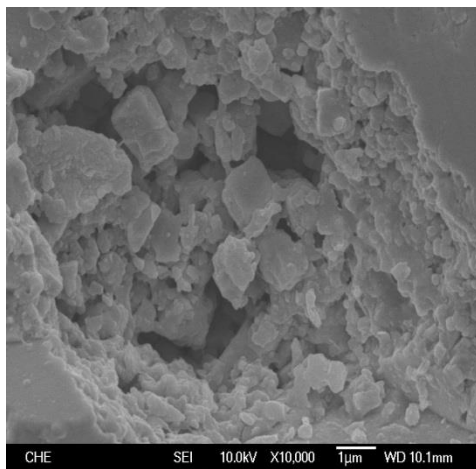
圖 4.9 溶膠-凝膠法製備之複鐵性塊材 SEM 微結構圖，放大倍率 10000 倍



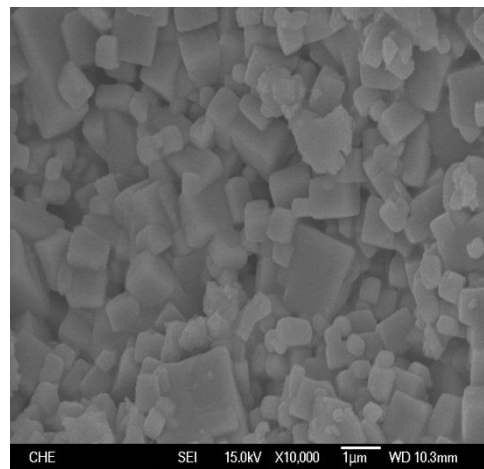
(a) s-BiFeO₃



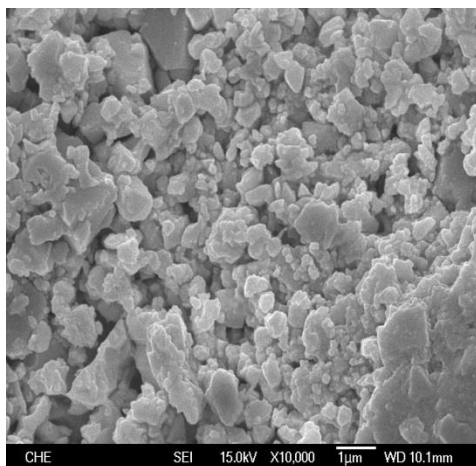
(b) s-(Bi_{0.9}Gd_{0.1})FeO₃



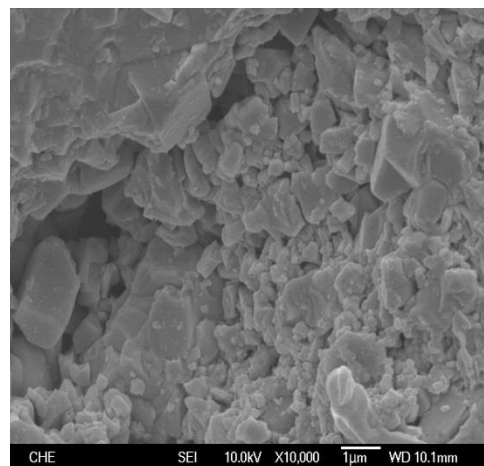
(c) s-(Bi_{0.9}Gd_{0.1})(Fe_{0.95}Cr_{0.05})O₃



(d) s-(Bi_{0.9}Gd_{0.1})(Fe_{0.9}Cr_{0.1})O₃



(e) s-(Bi_{0.9}Gd_{0.1})(Fe_{0.85}Cr_{0.15})O₃



(f) s-(Bi_{0.9}Gd_{0.1})(Fe_{0.8}Cr_{0.2})O₃

圖 4.10 固態反應法製備之複鐵性塊材 SEM 微結構圖，放大倍率

10000 倍

由圖 4.11 可以發現，方形大晶粒之 EDS 分析結果顯示，樣品中含有 Bi、Gd、Fe、Cr、O 五種元素，其中 Bi、Fe、Cr 的原子百分比分別為 2.61%、59.2%、3.45%。

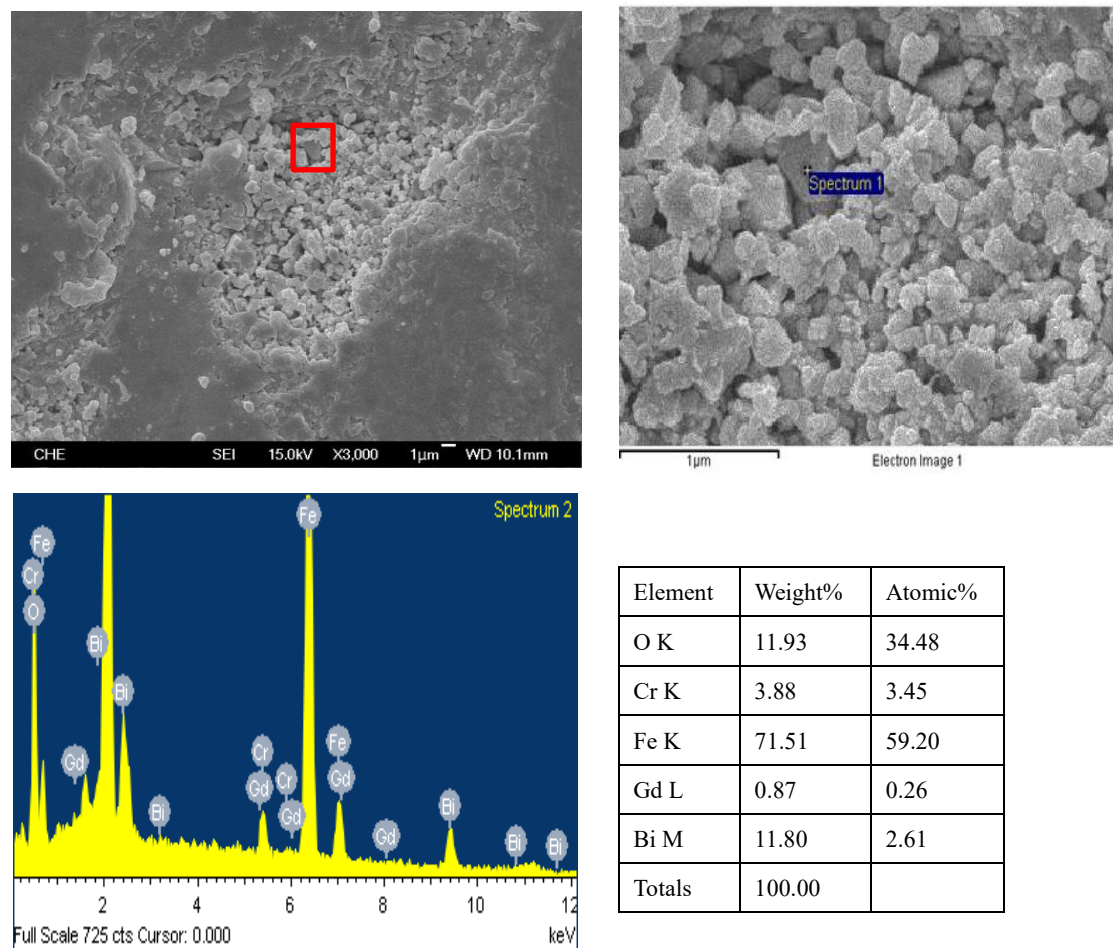


圖 4.11 固態反應法製備之 $s-(\text{Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})(\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.15})\text{O}_3$ 複鐵性塊材，其大晶粒之 EDS 元素含量比例圖

由圖 4.12 可以發現，圓形小晶粒之 EDS 分析結果顯示，樣品中含有 Bi、Gd、Fe、Cr、O 五種元素，其中 Bi、Fe、Cr 的原子百分比分別為 28.82%、6.4%、7.45%。

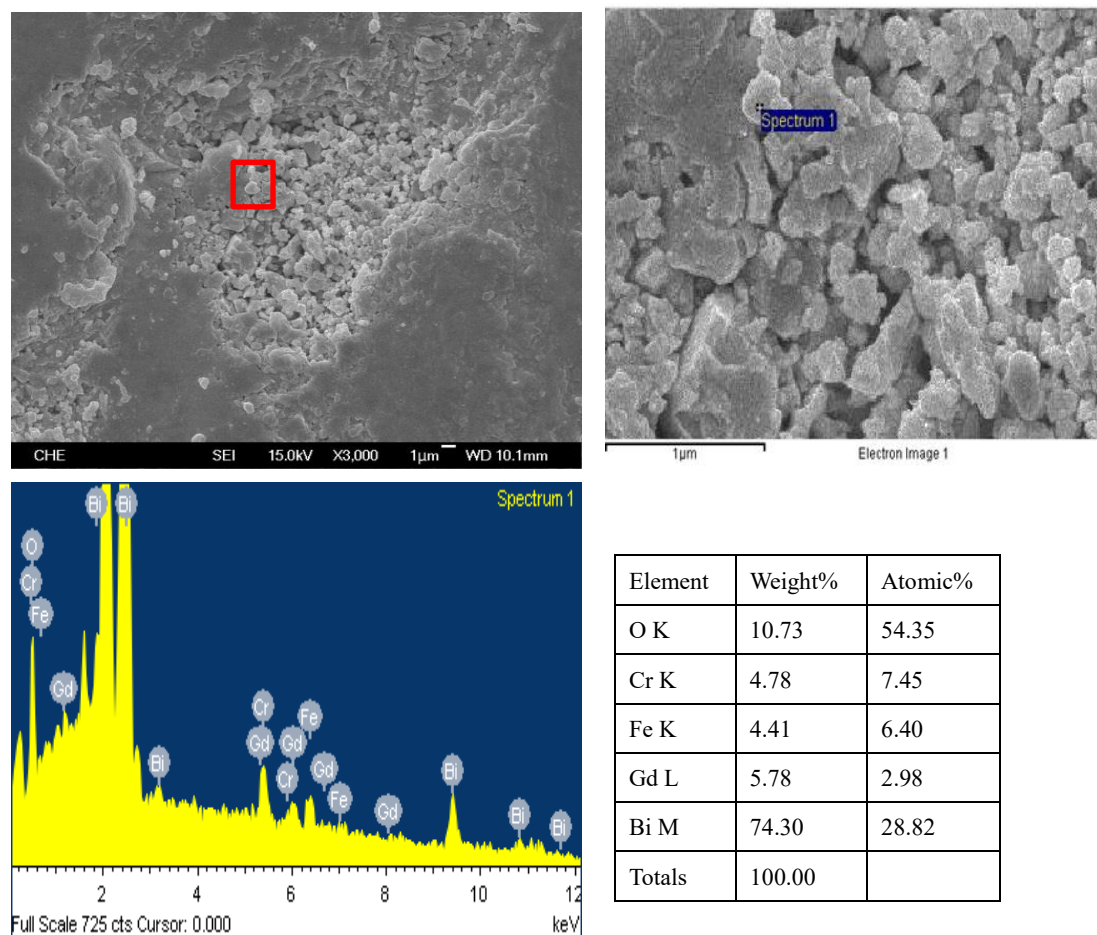


圖 4.12 固態反應法製備之 $s\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})(\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.15})\text{O}_3$ 複鐵性塊材，其小晶粒之 EDS 元素含量比例圖

比較圖 4.11 和圖 4.12 結果發現，圓形小晶粒的 Bi 原子百分比增加，Fe 原子百分比減少，Cr 原子百分比增加。方形大晶粒為含有 Gd、Cr 成分的 BiFeO_3 ，圓形小晶粒為含有 Gd、Fe 成分的 $\text{Bi}_{7.38}\text{Cr}_{0.62}\text{O}_{12}$ 。根據文獻^[37]顯示，圓形小晶粒可能是因為添加過多的 Cr，所產生的雜相 $\text{Bi}_{7.38}\text{Cr}_{0.62}\text{O}_{12}$ 。

表 4-1 為根據 10000 倍率下 SEM 影像圖所計算的 BGFCO 平均粒徑大小。在相同組成比例下，溶膠-凝膠法製備之 g-BiFeO₃ 大於固態反應法製備之 s-BiFeO₃，粒徑分別為 10.611 μm 和 2.138 μm，差異極大；添加 10 mol% 的 Gd 後，粒徑下降明顯，分別為 1.542 μm 和 1.351 μm；再添加不同 mol% 的 Cr，粒徑沒有明顯改變，但在 Cr 添加量 20 mol% 時有最小粒徑，分別為 0.611 μm 和 1.292 μm。

表 4-1 複鐵性塊材之平均粒徑大小

塊材名稱	平均粒徑(μm)
g-BiFeO ₃	10.611±3.411
g-(Bi _{0.9} Gd _{0.1})FeO ₃	1.542±0.424
g-(Bi _{0.9} Gd _{0.1})(Fe _{0.95} Cr _{0.05})O ₃	2.379±0.711
g-(Bi _{0.9} Gd _{0.1})(Fe _{0.9} Cr _{0.1})O ₃	1.871±0.552
g-(Bi _{0.9} Gd _{0.1})(Fe _{0.85} Cr _{0.15})O ₃	2.117±0.950
g-(Bi _{0.9} Gd _{0.1})(Fe _{0.8} Cr _{0.2})O ₃	0.611±0.141
s-BiFeO ₃	2.138±0.741
s-(Bi _{0.9} Gd _{0.1})FeO ₃	1.351±0.962
s-(Bi _{0.9} Gd _{0.1})(Fe _{0.95} Cr _{0.05})O ₃	1.454±0.340
s-(Bi _{0.9} Gd _{0.1})(Fe _{0.9} Cr _{0.1})O ₃	1.609±0.441
s-(Bi _{0.9} Gd _{0.1})(Fe _{0.85} Cr _{0.15})O ₃	1.323±0.432
s-(Bi _{0.9} Gd _{0.1})(Fe _{0.8} Cr _{0.2})O ₃	1.292±0.240

4-4 熱性質分析

對於微波元件的實際應用來說，材料的熱膨脹係數是非常重要的參數，材料的體積要不受外界溫度影響而有所變化，表示是優質的塊材。因此我們利用熱機械分析儀，來分析複鐵性材料的熱膨脹係數。

理論上來說在製備複鐵性材料時，溶膠-凝膠法因為收縮率較大，所以其熱膨脹係數應會比固態反應法略高^[35]。圖 4.13 為兩種製備方法的熱膨脹係數變化圖，在相同組成比例下，溶膠-凝膠法製備之複鐵性塊材其熱膨脹係數反而較固態反應法小，可能是因為孔洞較大及數量較多的差異，所以能吸收較多的膨脹變形量，使得熱膨脹係數降低。

溶膠-凝膠法和固態反應法製備之 BiFeO_3 複鐵性塊材其熱膨脹係數分別為 $7.54 \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ 和 $8.461 \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ ；添加 10 mol% Gd 後略微提高，再加入 Cr 可以發現熱膨脹係數隨著 Cr 比例增加有先減後增的趨勢，在添加 5 mol% Cr 時， $\text{g}-(\text{Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})(\text{Fe}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})\text{O}_3$ 有最小的熱膨脹係數 $7.29 \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ ；最後在添加 20 mol% Cr 時， $\text{s}-(\text{Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})\text{O}_3$ 有最大熱膨脹係數 $15.33 \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ 。推測原因可能是過多的 Cr 取代 Fe，產生新的雜相 $\text{Bi}_{7.38}\text{Cr}_{0.62}\text{O}_{12}$ ，造成晶型改變^[37]的結果，代表適量的 Cr 添加可降低熱膨脹係數，但 Cr 過多反而會使熱膨脹係數升高。

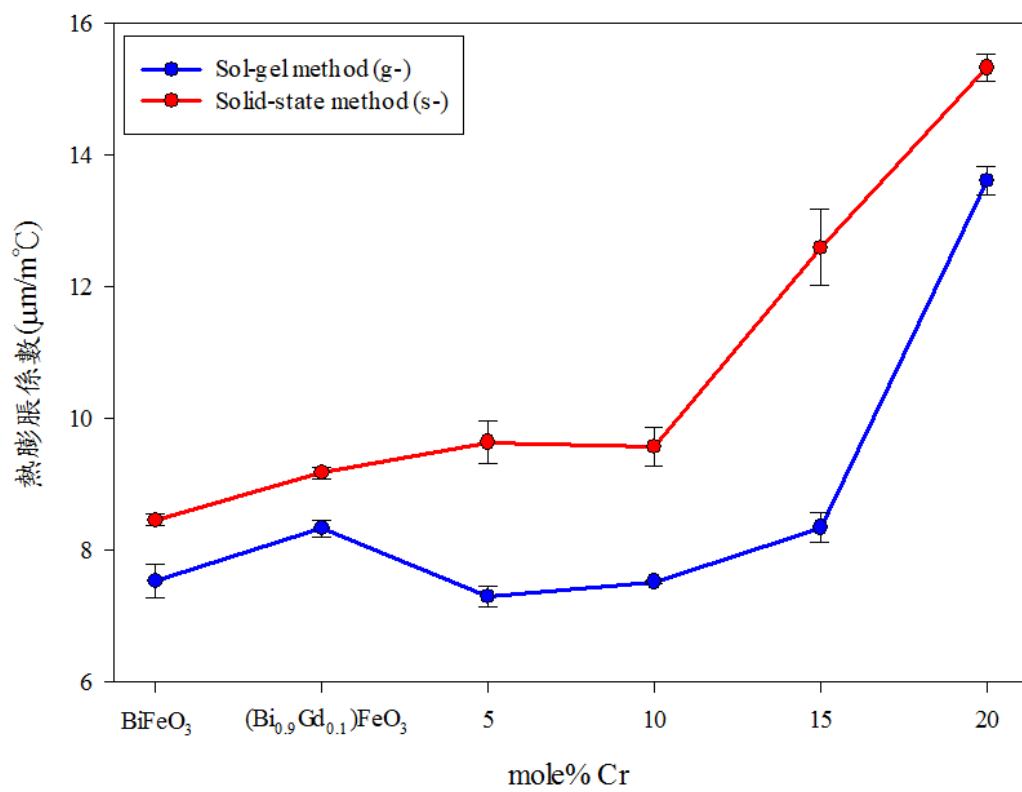


圖 4.11 BGFCO 複鐵性塊材之熱膨脹係數變化圖

4-5 磁電性質分析

由測得的最高峰頻率之偏移量，可以計算出高頻下的介電常數、介電損失、導磁率和磁損率的變化量，計算公式如附件 2、3 所示。

4-5-1 介電性質分析

網路分析儀在共振腔頻率為 7 GHz 下，分別使用 7、8、10 GHz 之微波，進行兩種方法製備之複鐵性塊材的介電常數(dielectric constant)與損失(loss tangent)測量。

圖 4.14 為溶膠-凝膠法和固態反應法製備之塊材在 7 GHz 頻率下的介電常數變化圖。添加 10 mol% Gd 後，介電常數均有提升，再隨 Cr 添加量增加至 5 mol%， $g\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})(\text{Fe}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})\text{O}_3$ 明顯上升， $s\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})(\text{Fe}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})\text{O}_3$ 則下降，Cr 添加量增加至 10 mol% 均會下降，之後則沒有一定變化趨勢。 $g\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})(\text{Fe}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})\text{O}_3$ 和 $s\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{FeO}_3$ 有最大介電常數，其值分別為 7.625、5.801。

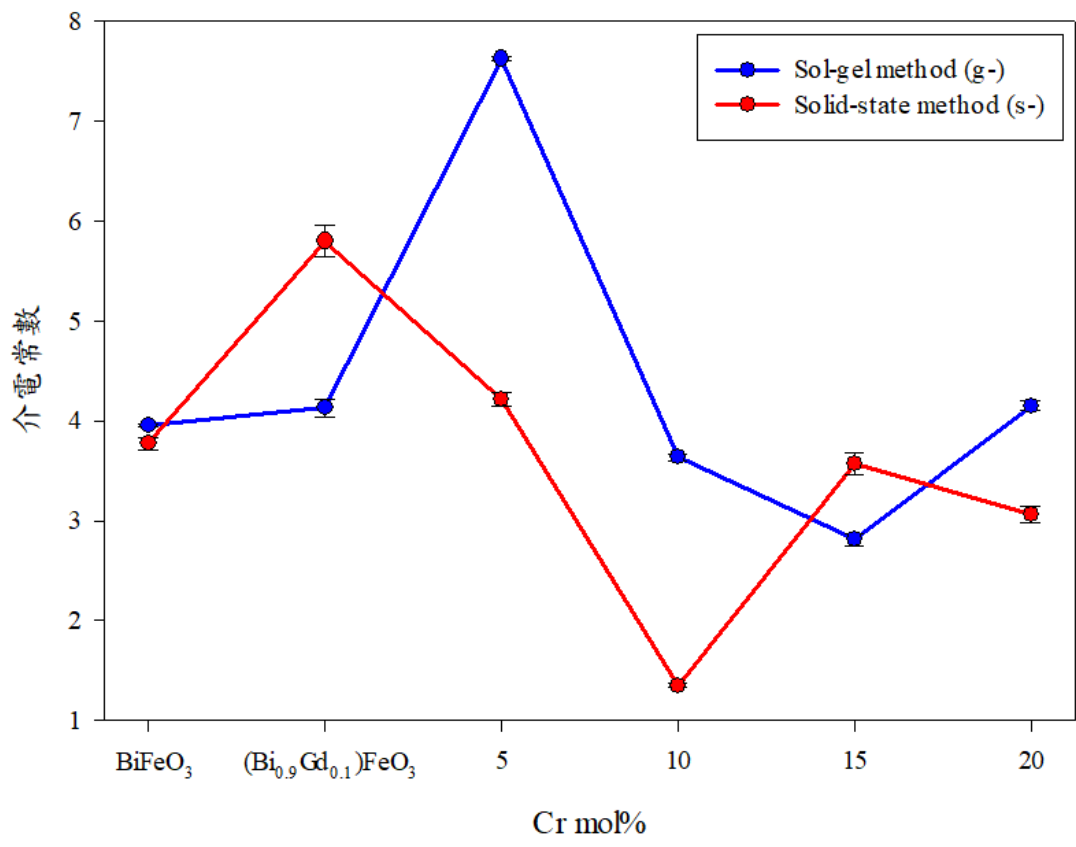


圖 4.14 BGFCO 複鐵性塊材在 7 GHz 下之介電常數變化圖

圖 4.15 為溶膠-凝膠法和固態反應法製備之塊材在 7 GHz 頻率下的介電損失變化圖。添加 10 mol% Gd 後，介電損失均會增大，再隨 Cr 添加量增加至 5 mol%，損失均會上升，Cr 添加量增加至 10 mol% 均會下降，之後則沒有一定變化趨勢。g-BiFeO₃ 和 s-BiFeO₃ 有最小介電損失，其值分別為 0.00096、0.01402。

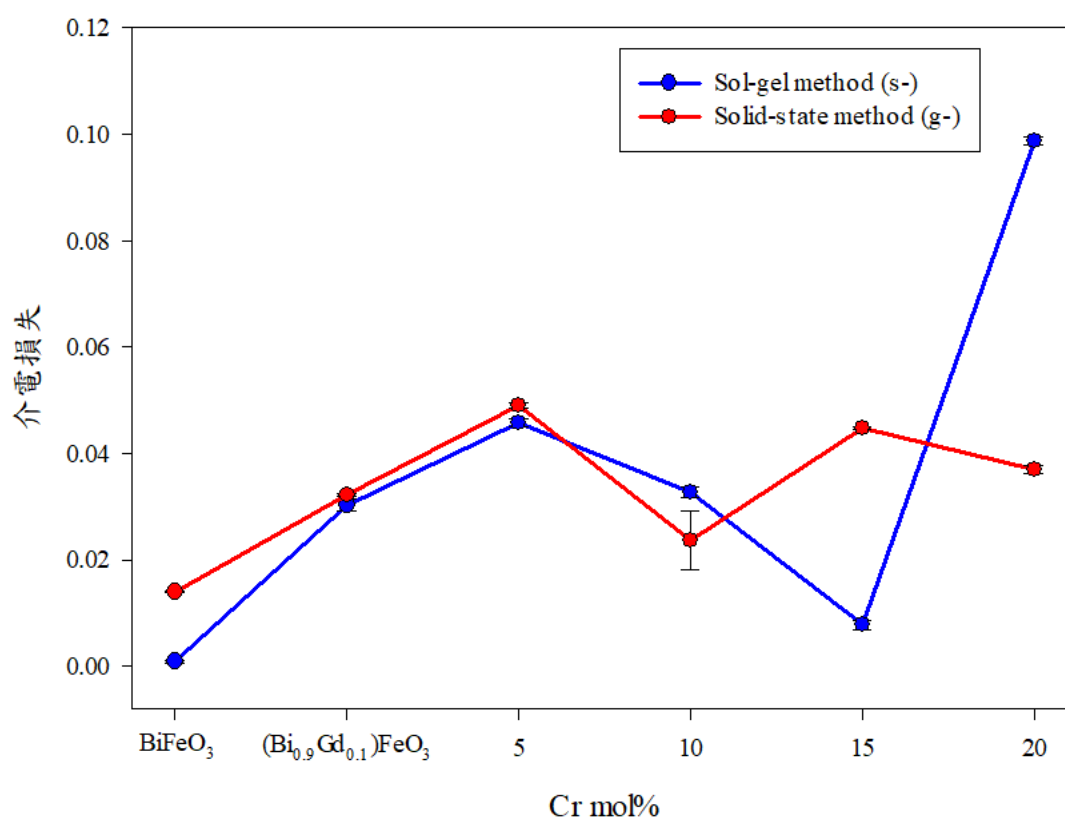


圖 4.15 BGFCO 複鐵性塊材在 7 GHz 下之介電損失變化圖

圖 4.16 為溶膠-凝膠法和固態反應法製備之塊材在 8 GHz 頻率下的介電常數變化圖。添加 10 mol% Gd 後，介電常數均有提升，再隨 Cr 添加量增加至 5 mol%，g-(Bi_{0.9}Gd_{0.1})(Fe_{0.85}Cr_{0.05})O₃ 明顯上升，s-(Bi_{0.9}Gd_{0.1})(Fe_{0.85}Cr_{0.05})O₃ 則下降，Cr 添加量增加至 10 mol% 均會下降，之後則沒有一定變化趨勢。g-(Bi_{0.9}Gd_{0.1})(Fe_{0.85}Cr_{0.05})O₃ 和 s-(Bi_{0.9}Gd_{0.1})FeO₃ 有最大介電常數，其值分別為 6.708、4.178。

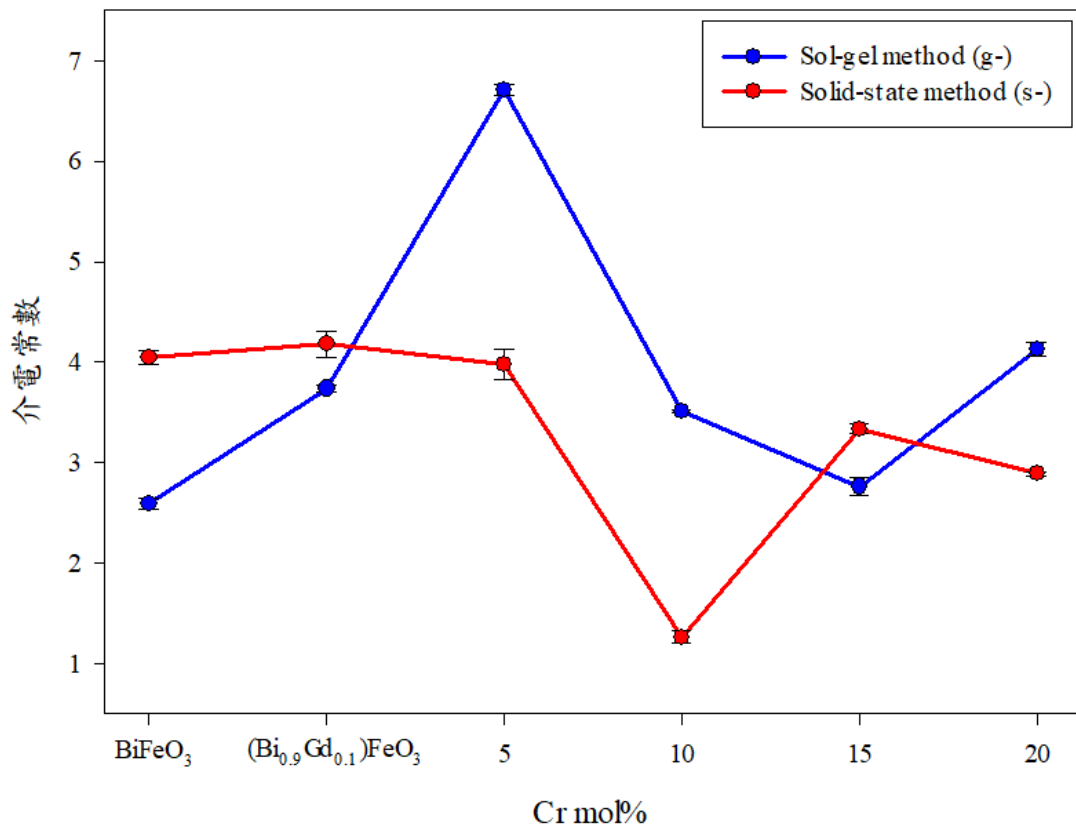


圖 4.16 BGFCO 複鐵性塊材在 8 GHz 下之介電常數變化圖

圖 4.17 為溶膠-凝膠法和固態反應法製備之塊材在 8 GHz 頻率下的介電損失變化圖。添加 10 mol% Gd 後，g-(Bi_{0.9}Gd_{0.1})FeO₃ 的介電損失下降，s-(Bi_{0.9}Gd_{0.1})FeO₃ 則上升，再隨 Cr 添加量增加至 5 mol%，損失均會上升，之後則沒有一定變化趨勢。g-(Bi_{0.9}Gd_{0.1})(Fe_{0.85}Cr_{0.15})O₃ 和 s-(Bi_{0.9}Gd_{0.1})(Fe_{0.8}Cr_{0.2})O₃ 有最小介電損失，其值分別為 0.00952、0.02399。

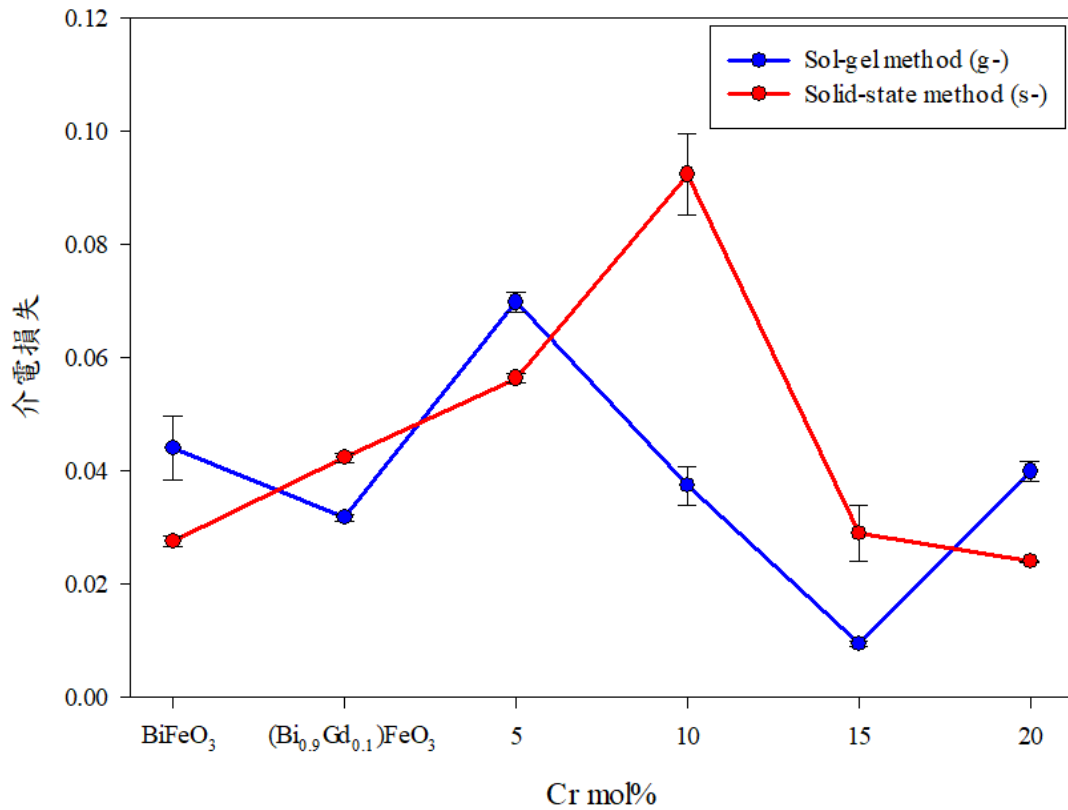


圖 4.17 BGFCO 複鐵性塊材在 8 GHz 下之介電損失變化圖

圖 4.18 為溶膠-凝膠法和固態反應法製備之塊材在 10 GHz 頻率下的介電常數變化圖。添加 10 mol% Gd 後，介電常數均會下降，再添加 5 mol% Cr 後， $g\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{(Fe}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})\text{O}_3$ 持續下降， $s\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{(Fe}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})\text{O}_3$ 則明顯上升，Cr 添加量增加至 10 mol% 均會下降。再隨 Cr 添加量增加，則沒有一定變化趨勢。 $g\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{(Fe}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})\text{O}_3$ 和 $s\text{-BiFeO}_3$ 有最大介電常數，其值分別為 4.686、4.454。

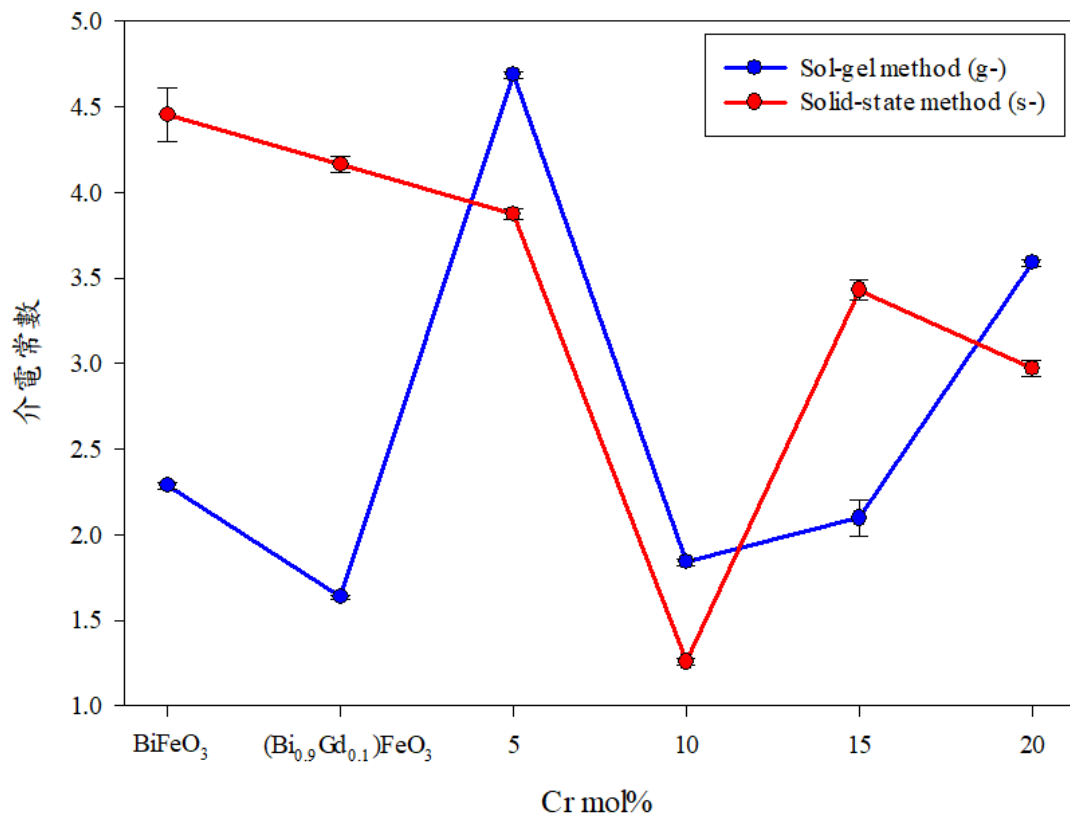


圖 4.18 BGFCO 複鐵性塊材在 10 GHz 下之介電常數變化圖

圖 4.19 為溶膠-凝膠法和固態反應法製備之塊材在 10 GHz 頻率下的介電損失變化圖。添加 10 mol% Gd 後，介電損失均會上升，再隨 Cr 添加量增加至 5 mol%，損失持續上升，Cr 添加量超過 10 mol% 之後則持續下降。g-(Bi_{0.9}Gd_{0.1})(Fe_{0.8}Cr_{0.2})O₃ 和 s-Bi_{0.9}Gd_{0.1}FeO₃ 有最小介電損失，其值分別為 0.04532、0.06139。

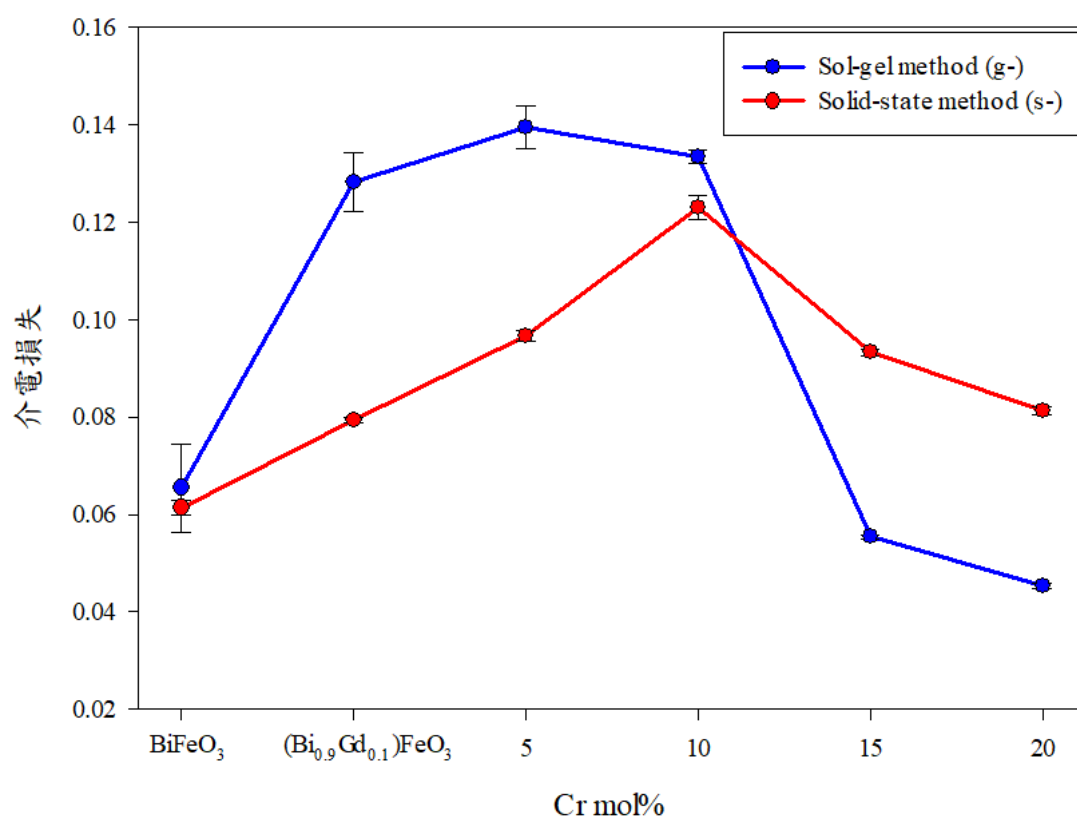


圖 4.19 BGFCO 複鐵性塊材在 10 GHz 下之介電損失變化圖

圖 4.20 為溶膠-凝膠法製備之複鐵性塊材在不同頻率下介電常數變化圖。在相同組成比例下，當頻率越低，介電常數越高。在 7 GHz 時， $g\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{(Fe}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})\text{O}_3$ 有最高介電常數 7.625。在 8 GHz 時， $g\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{(Fe}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})\text{O}_3$ 有最高介電常數 6.708。在 10 GHz 時， $g\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{(Fe}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})\text{O}_3$ 有最高介電常數 4.686。可以發現 $g\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{(Fe}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})\text{O}_3$ 在 7、8、10 GHz 三個頻率下均有最高介電常數。

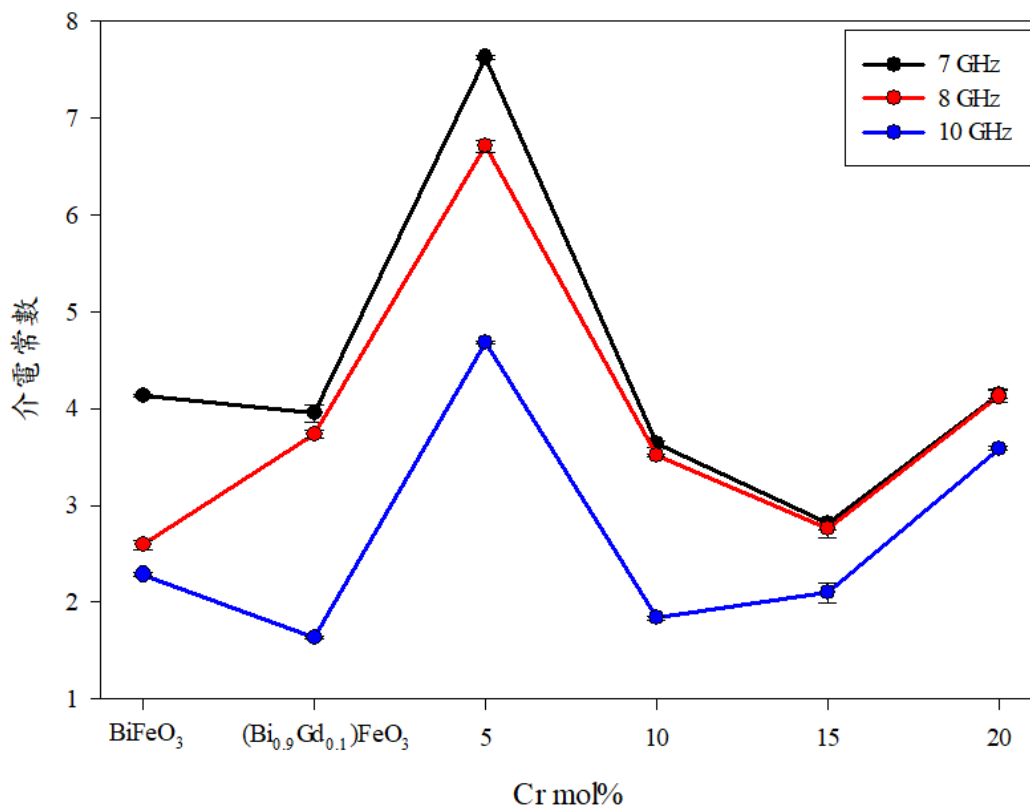


圖 4.20 溶膠-凝膠法製備之複鐵性塊材在不同頻率下介電常數變化圖

一般來說，介電損失以 10^{-2} 為基準值，小於 10^{-2} 代表可商業化之優良值。圖 4.21 溶膠-凝膠法製備之複鐵性塊材在不同頻率下介電損失變化圖。在相同組成比例下，當頻率越低，損失越少。但 $g\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{)(Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{)O}_3$ 在 7 GHz 時，介電損失高於在 8、10 GHz 時。在 7 GHz 時， $g\text{-BiFeO}_3$ 有最小的損失值為 0.00096。在 8 GHz 時， $g\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{)(Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.15}\text{)O}_3$ 有最小介電損失值 0.00952。在 10 GHz 時， $g\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{)(Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{)O}_3$ 有最小介電損失值 0.04532。

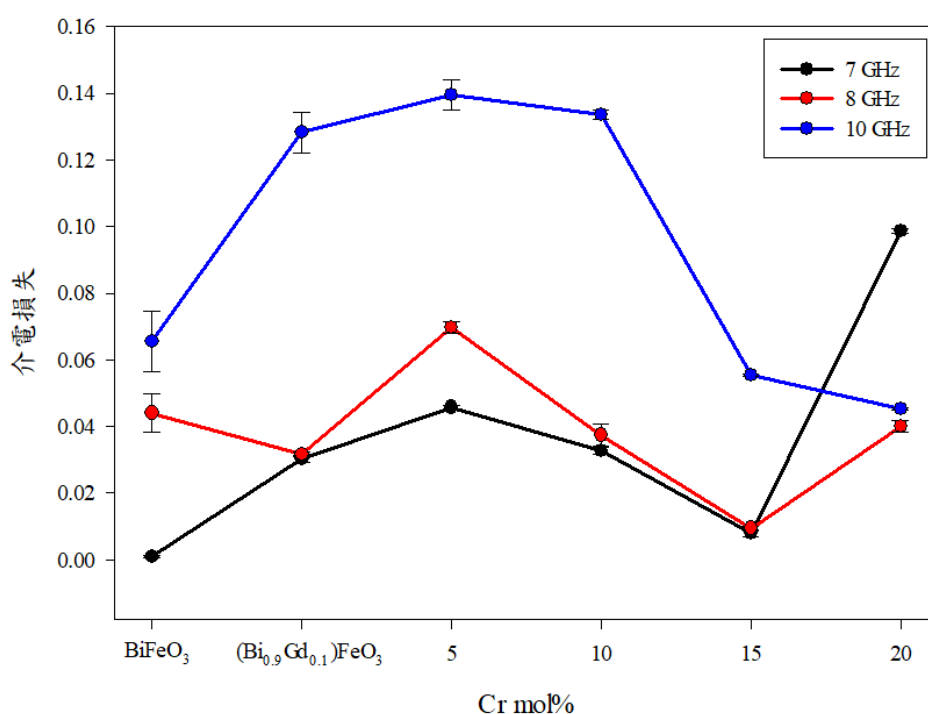


圖 4.21 溶膠-凝膠法製備之複鐵性塊材在不同頻率下介電損失變化圖

比較圖 4.20 和圖 4.21 結果發現，在相同組成比例下，溶膠-凝膠法製備之複鐵性塊材在頻率越低時，介電常數越高，介電損失越低。

圖 4.22 為固態反應法製備之複鐵性塊材在不同頻率下介電常數變化圖。在相同組成比例下，當頻率越低，介電常數越高。但 g-BiFeO₃ 在 7 GHz 時，介電常數低於在 8、10 GHz 時。在 7 GHz 時，s-(Bi_{0.9}Gd_{0.1})FeO₃ 有最高介電常數 5.801。在 8 GHz 時，s-(Bi_{0.9}Gd_{0.1})FeO₃ 有最高介電常數 4.178。在 10 GHz 時，s-BiFeO₃ 有最高介電常數 4.454。可以發現 s-(Bi_{0.9}Gd_{0.1})(Fe_{0.9}Cr_{0.1})O₃ 在 7、8、10 GHz 三個頻率下，均有最小介電常數。

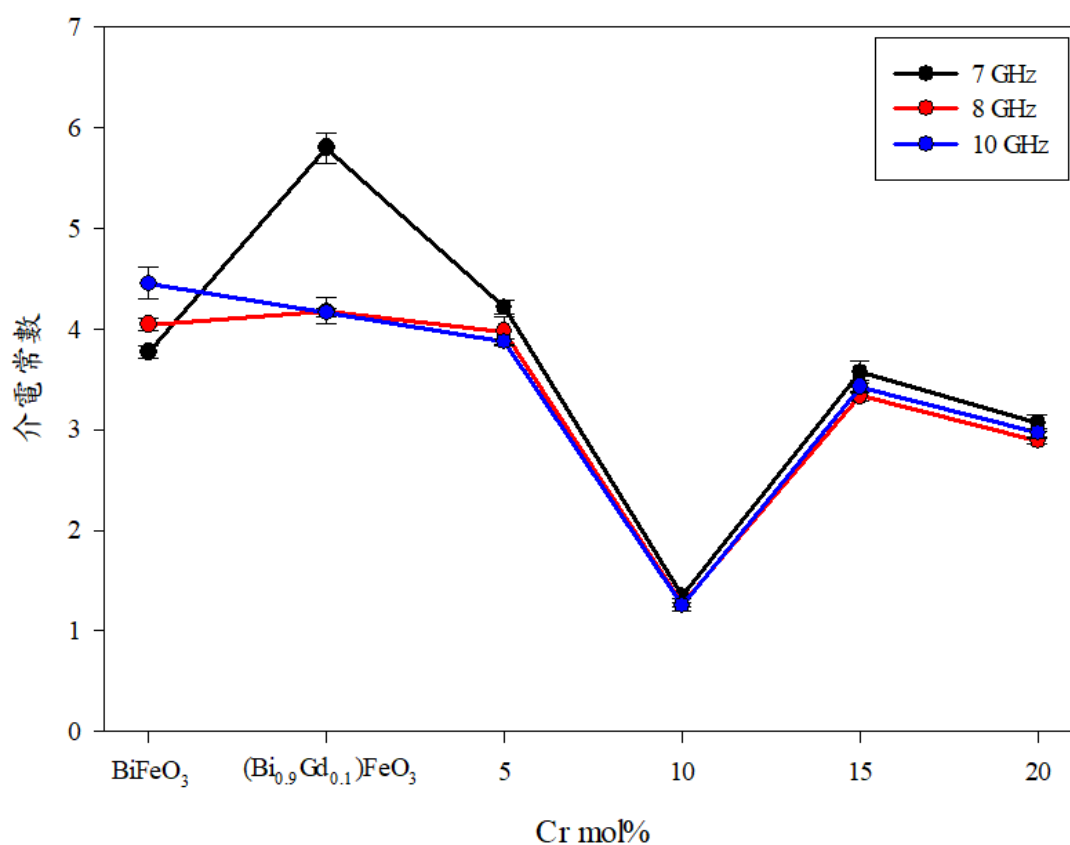


圖 4.22 固態反應法製備之複鐵性塊材在不同頻率下介電常數變化圖

圖 4.23 為固態反應法製備之複鐵性塊材在不同頻率下介電損失變化圖。在相同組成比例下，當頻率越低，損失越少。但 $s\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{(Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.15})\text{O}_3$ 、 $s\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{(Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})\text{O}_3$ 在 7 GHz 時，介電損失高於在 8 GHz 時。在 7 GHz 時， $s\text{-BiFeO}_3$ 有最小的損失值 0.01402。在 8 GHz 時， $s\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{(Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})\text{O}_3$ 有最小損失值 0.02399。在 10 GHz 時， $s\text{-BiFeO}_3$ 有最小介電損失值 0.06139。

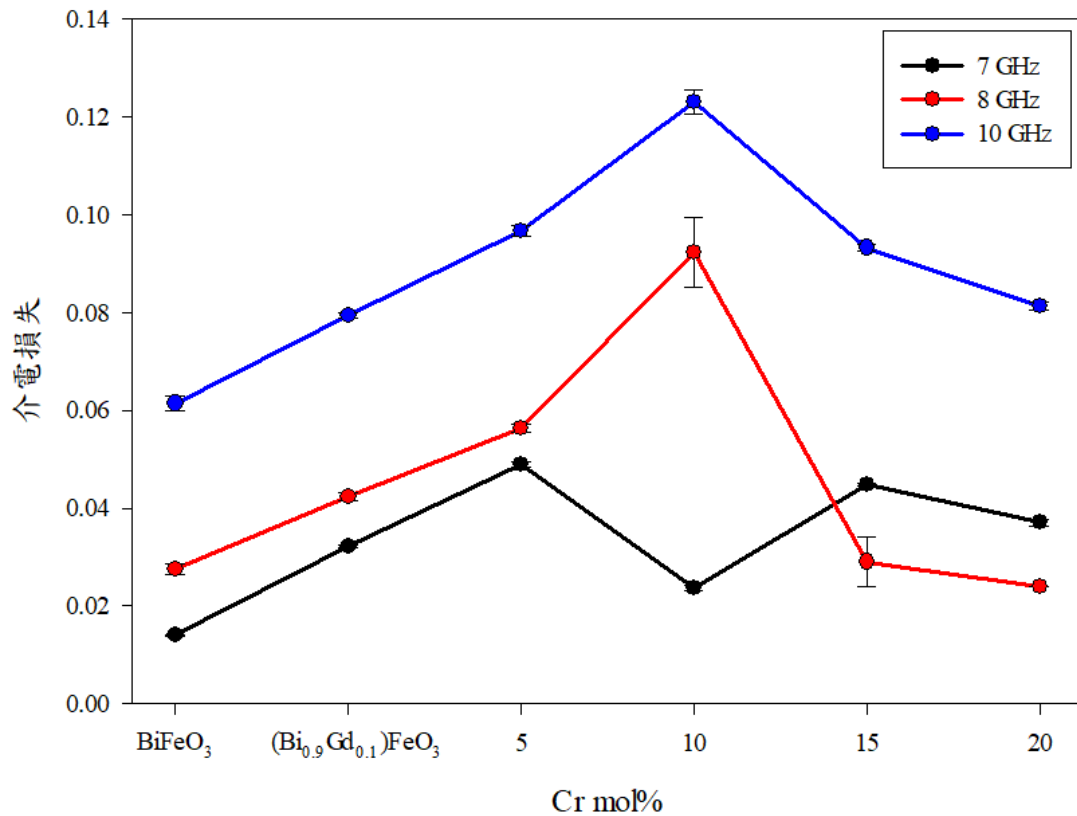


圖 4.23 固態反應法製備之複鐵性塊材在不同頻率下介電損失變化圖

比較圖 4.22 和圖 4.23 結果發現，在相同組成比例下，固態反應法製備之複鐵性塊材在頻率越低時，介電常數越高，介電損失越低。

4-5-2 磁性質分析

網路分析儀在共振腔頻率為 7 GHz 下，分別使用 7.5、9、11 GHz 之微波，進行兩種製備方法之複鐵性塊材的導磁率(Permeability)與磁損率(Magnetic loss rate)測量。

圖 4.24 為溶膠-凝膠法和固態反應法製備之塊材在 7.5 GHz 頻率下的導磁率比較圖。BiFeO₃ 加入 10 mol% Gd 之後導磁率皆下降，再隨 Cr 添加量增加至 5 mol%，導磁率皆上升，Cr 添加量增加至 10 mol% 均會下降，之後則沒有一定變化趨勢。g-(Bi_{0.9}Gd_{0.1})(Fe_{0.95}Cr_{0.05})O₃ 和 s-(Bi_{0.9}Gd_{0.1})(Fe_{0.95}Cr_{0.05})O₃ 有最大導磁率，其值分別為 28.7219、16.0641。

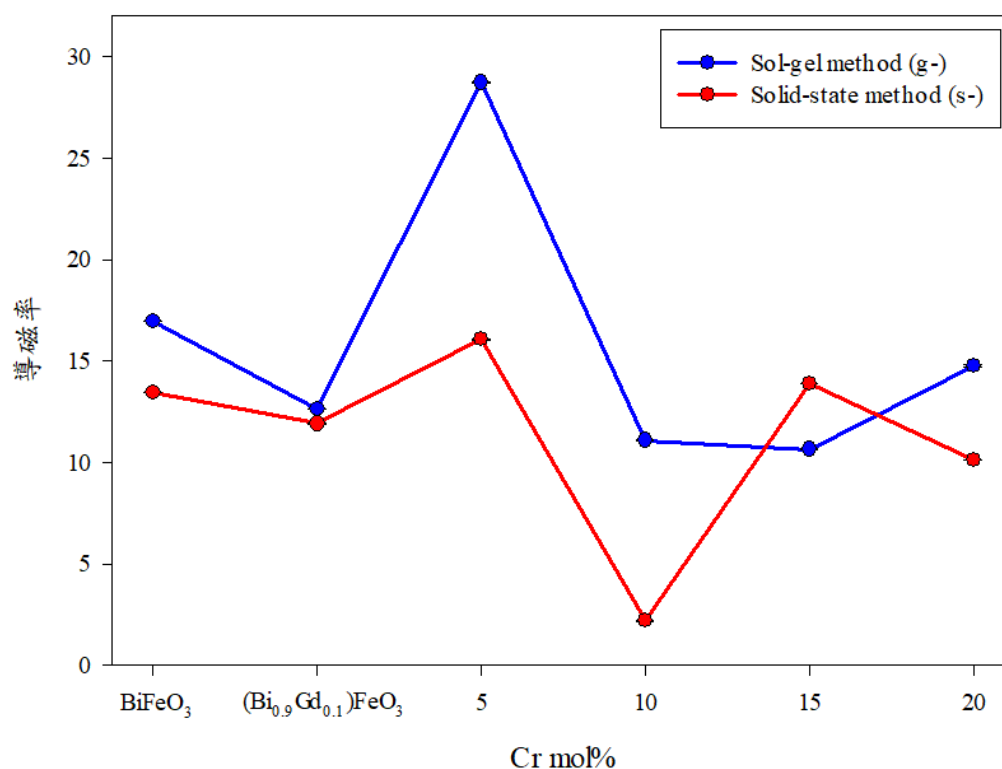


圖 4.24 BGFCO 複鐵性塊材在 7.5 GHz 下之導磁率變化圖

圖 4.25 為溶膠-凝膠法和固態反應法製備之塊材在 7.5 GHz 頻率下的磁損率比較圖。添加 10 mol% Gd 後，g-(Bi_{0.1}Gd_{0.9})FeO₃ 幾乎不變，s-(Bi_{0.1}Gd_{0.9})FeO₃ 則上升，Cr 添加量增加至 5 mol%，磁損率均上升，Cr 添加量增加至 10 mol%，均會下降，之後則沒有一定變化趨勢。g-(Bi_{0.9}Gd_{0.1})(Fe_{0.85}Cr_{0.15})O₃ 和 s-(Bi_{0.9}Gd_{0.1})(Fe_{0.9}Cr_{0.1})O₃ 有最小磁損率，其值分別為 0.223、0.063。

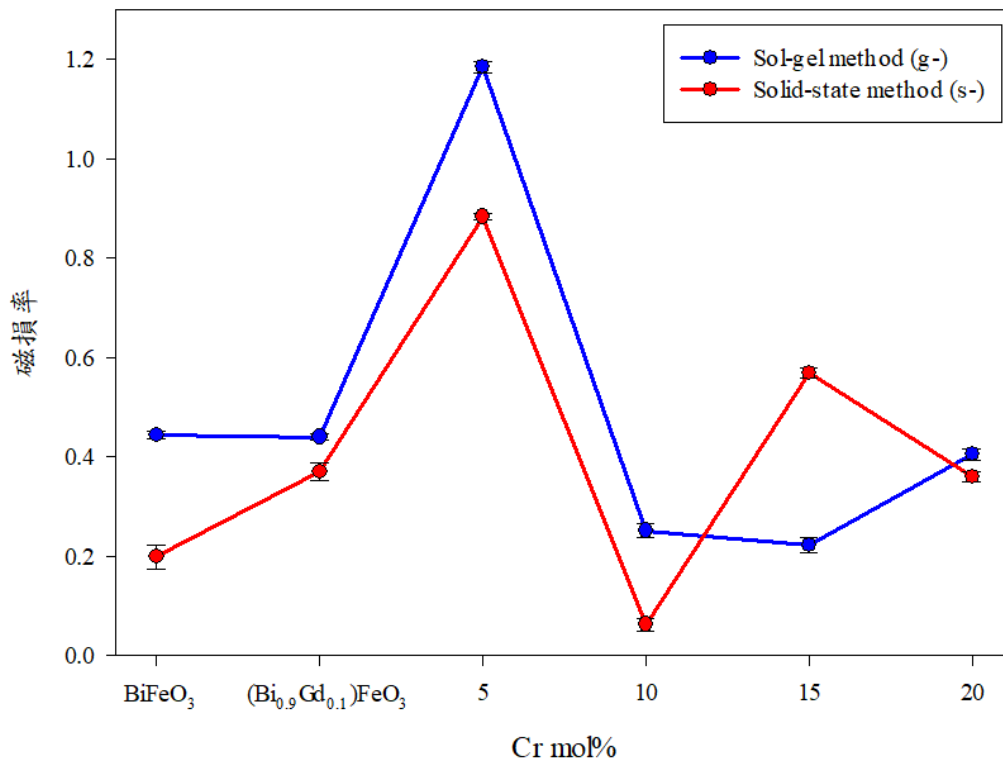


圖 4.25 BGFCO 複鐵性塊材在 7.5 GHz 下之磁損率變化圖

比較圖 4.24 和圖 4.25 結果發現，在 7.5 GHz 頻率下，複鐵性塊材的導磁率和磁損率隨著組成變化有相同的趨勢，導磁率越大，磁損率就越大。

圖 4.26 為溶膠-凝膠法和固態反應法製備之塊材在 9 GHz 頻率下的導磁率比較圖。添加 10 mol% Gd 後， $g\text{-}(\text{Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{FeO}_3$ 導磁率上升， $s\text{-}(\text{Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{FeO}_3$ 則下降，Cr 添加量增加至 5 mol%，導磁率均會上升，Cr 添加量增加至 10 mol%，均會下降，之後則沒有一定變化趨勢。 $g\text{-}(\text{Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})(\text{Fe}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})\text{O}_3$ 和 $s\text{-}(\text{Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})(\text{Fe}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})\text{O}_3$ 有最大導磁率，其值分別為 20.2838、13.3824。

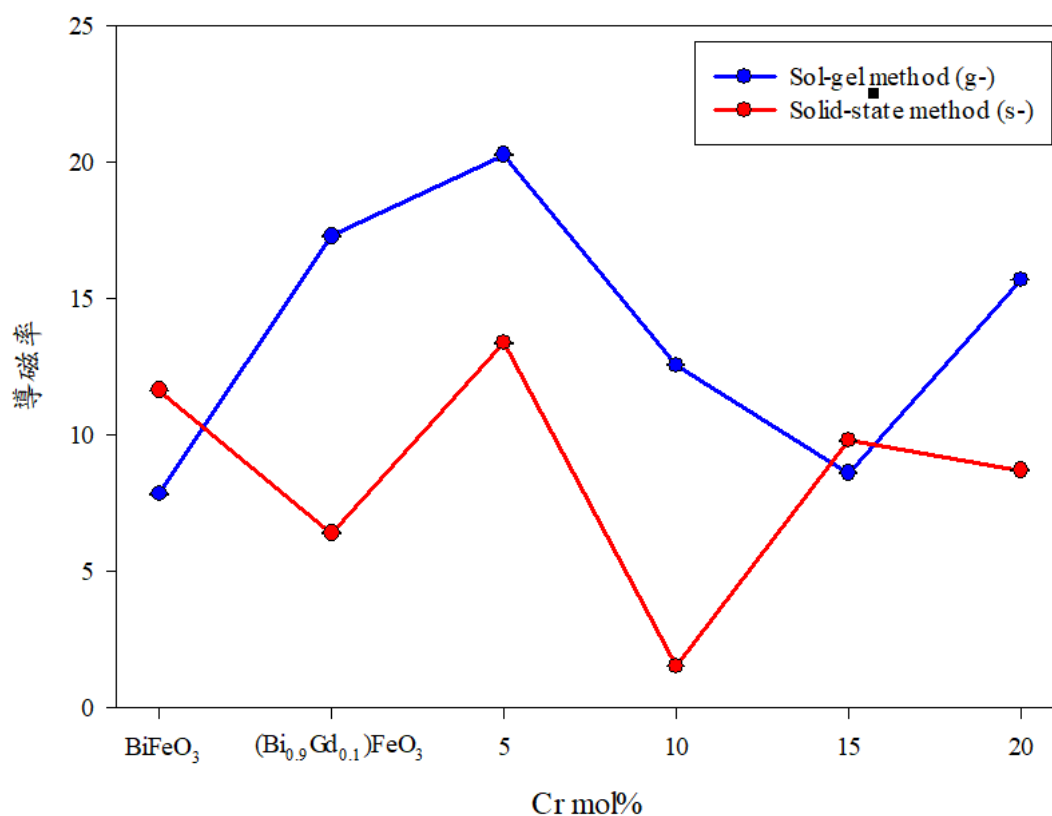


圖 4.26 BGFCO 複鐵性塊材在 9 GHz 下之導磁率變化圖

圖 4.27 為溶膠-凝膠法和固態反應法製備之塊材在 9 GHz 頻率下的磁損率比較圖。添加 10 mol% Gd 後，磁損率皆上升，再隨 Cr 添加量增加至 5 mol%，磁損率持續上升，再隨著 Cr 添加量增加至 15 mol%，磁損率則持續下降。g-BiFeO₃ 和 s-(Bi_{0.9}Gd_{0.1})(Fe_{0.8}Cr_{0.2})O₃ 有最小磁損率，其值分別為 0.262、0.401。

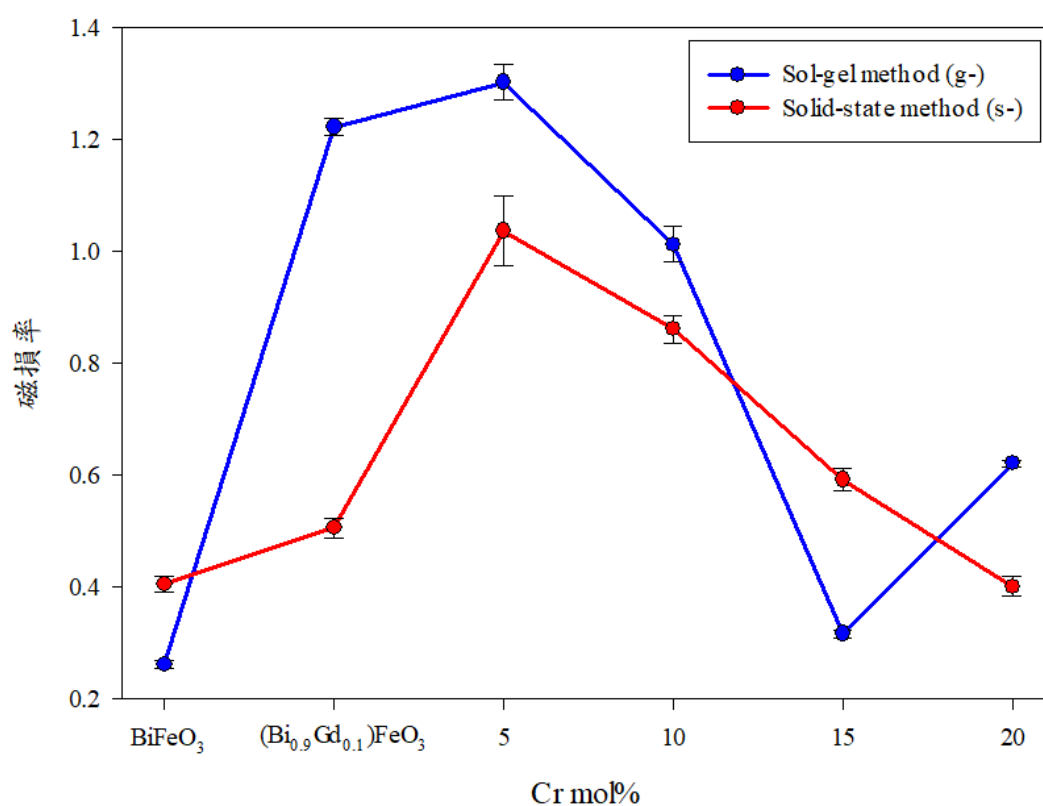


圖 4.27 BGFCO 複鐵性塊材在 9 GHz 下之磁損率變化圖

圖 4.28 為溶膠-凝膠法和固態反應法製備之塊材在 11 GHz 下的導磁率比較圖。添加 10 mol% Gd 後，導磁率皆上升，再添加 5 mol% Cr 後， $g\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{(Fe}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})\text{O}_3$ 稍微下降， $s\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{(Fe}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})\text{O}_3$ 則上升，再隨 Cr 添加量增加，則沒有一定變化趨勢。 $g\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{(Fe}_{0.9}\text{Cr}_{0.1})\text{O}_3$ 和 $s\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{(Fe}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})\text{O}_3$ 有最大導磁率，其值分別為 7.7163、4.0821。

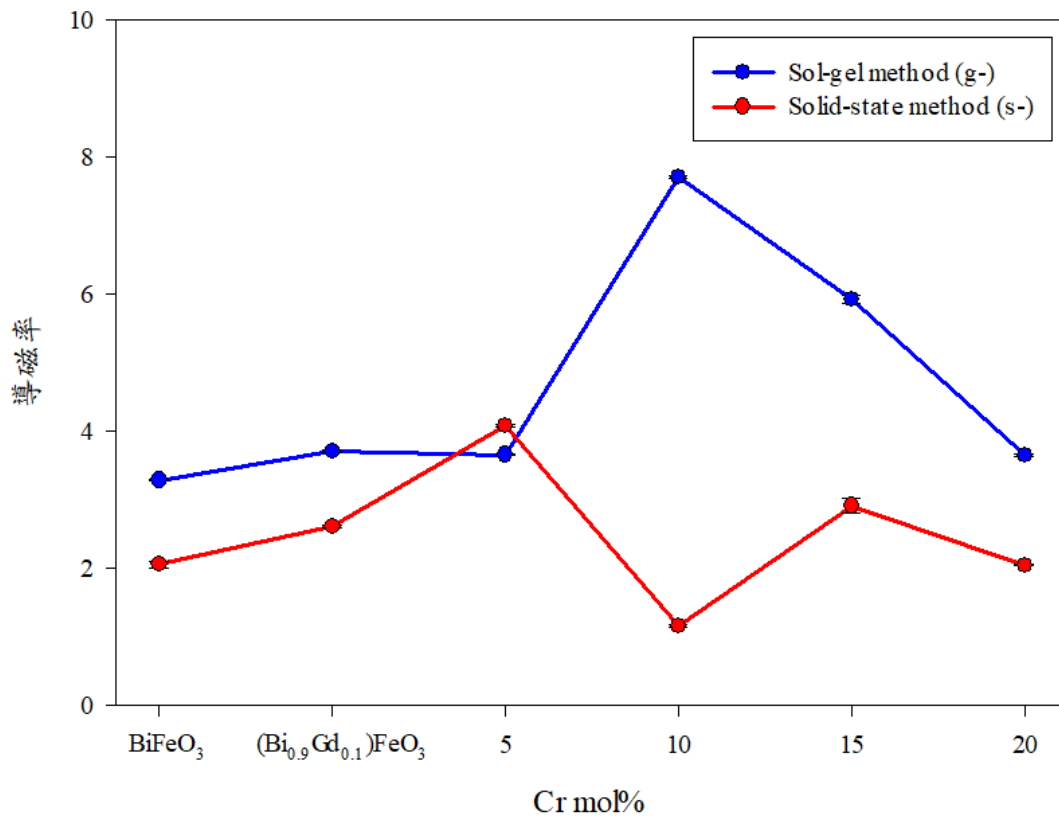


圖 4.28 BGFCO 複鐵性塊材在 11 GHz 下之導磁率變化圖

圖 4.29 為溶膠-凝膠法和固態反應法製備之塊材在 11 GHz 下的磁損率比較圖。添加 10 mol% Gd 後，磁損率皆上升，再隨 Cr 添加量增加至 5 mol%，磁損率持續上升，再隨著 Cr 添加量增加至 15 mol%，磁損率則持續下降。g-BiFeO₃ 和 s-BiFeO₃ 有最小磁損率，其值分別為 0.515 和 0.376。

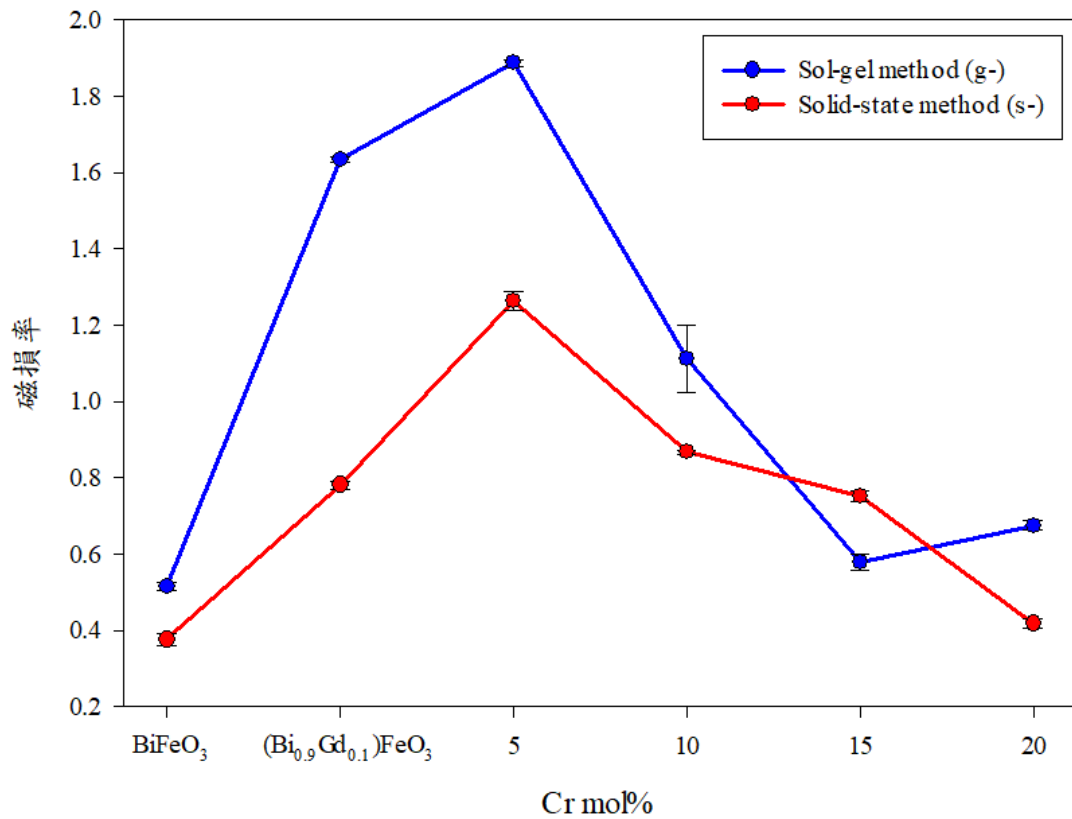


圖 4.29 BGFCO 複鐵性塊材在 11 GHz 下之磁損率變化圖

圖 4.30 為溶膠-凝膠法製備之複鐵性塊材在不同頻率下，導磁率變化圖。在相同組成比例下，當頻率越低，導磁率越高。但 $g\text{-Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{FeO}_3$ 、 $g\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})(\text{Fe}_{0.9}\text{Cr}_{0.1})\text{O}_3$ 、 $g\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})\text{O}_3$ 在 9 GHz 時，會略高於在 7.5 GHz 時。在 7.5 GHz 時， $g\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})(\text{Fe}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})\text{O}_3$ 有最大導磁率 28.7219。在 9 GHz 時， $g\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})(\text{Fe}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})\text{O}_3$ 有最大導磁率 20.2838。在 11 GHz 時， $g\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})(\text{Fe}_{0.9}\text{Cr}_{0.1})\text{O}_3$ 有最大導磁率 7.7163。

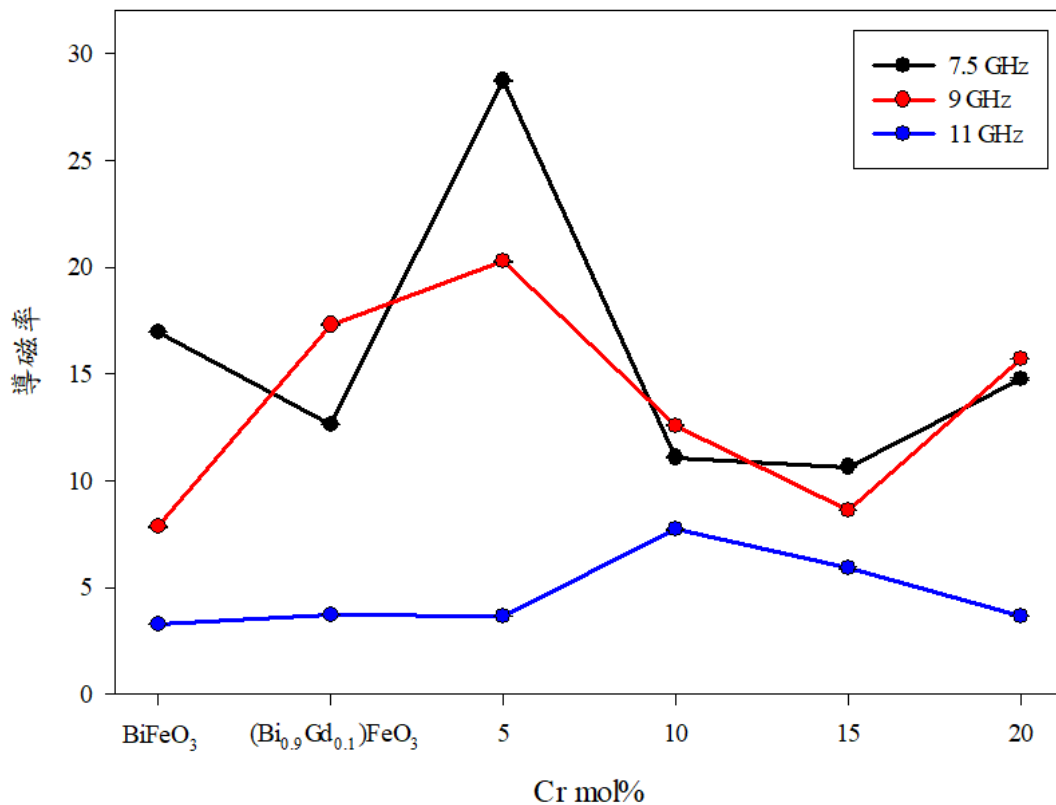


圖 4.30 溶膠-凝膠法製備之複鐵性塊材在不同頻率下導磁率變化圖

圖 4.31 為溶膠-凝膠法製備之複鐵性塊材在不同頻率下，磁損率變化圖。在相同組成比例下，當頻率越低，磁損率越低。但 g-BiFeO_3 在 7.5 GHz 時，會略高於在 9 GHz 時。在 7.5 GHz 時， $\text{g-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})(\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.15})\text{O}_3$ 有最小磁損率 0.223。在 9 GHz 時， g-BiFeO_3 有最小磁損率 0.262。在 11 GHz 時， g-BFeO_3 有最小磁損率 0.515。但 $\text{g-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})(\text{Fe}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})\text{O}_3$ 在 7.5、9、11 GHz 三個頻率下，均有最大磁損率。

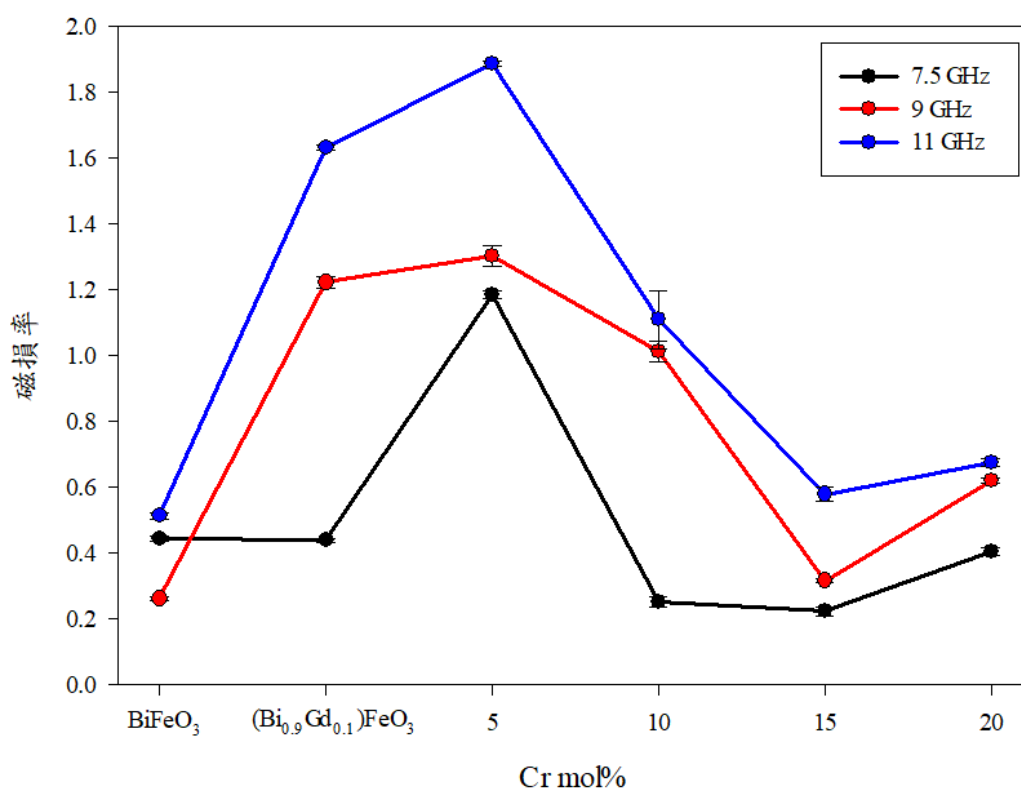


圖 4.31 溶膠-凝膠法製備之複鐵性塊材在不同頻率下磁損率變化圖

比較圖 4.30 和圖 4.31 結果發現，在相同組成比例下，溶膠-凝膠法製備之複鐵性塊材在頻率越低時，導磁率越高，磁損率越低。

圖 4.32 為固態反應法製備之複鐵性塊材在不同頻率下導磁率變化圖。在相同組成比例下，當頻率越低，導磁率越高。在 7.5 GHz 時， $s\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{(Fe}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})\text{O}_3$ 有最大導磁率 16.0641。在 9 GHz 時， $s\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{(Fe}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})\text{O}_3$ 有最大導磁率 13.3824。在 11 GHz 時， $s\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{(Fe}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})\text{O}_3$ 有最大導磁率 4.0821。但 $s\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{(Fe}_{0.9}\text{Cr}_{0.1})\text{O}_3$ 在 7.5、9、11 GHz 三個頻率下，均有最小導磁率。

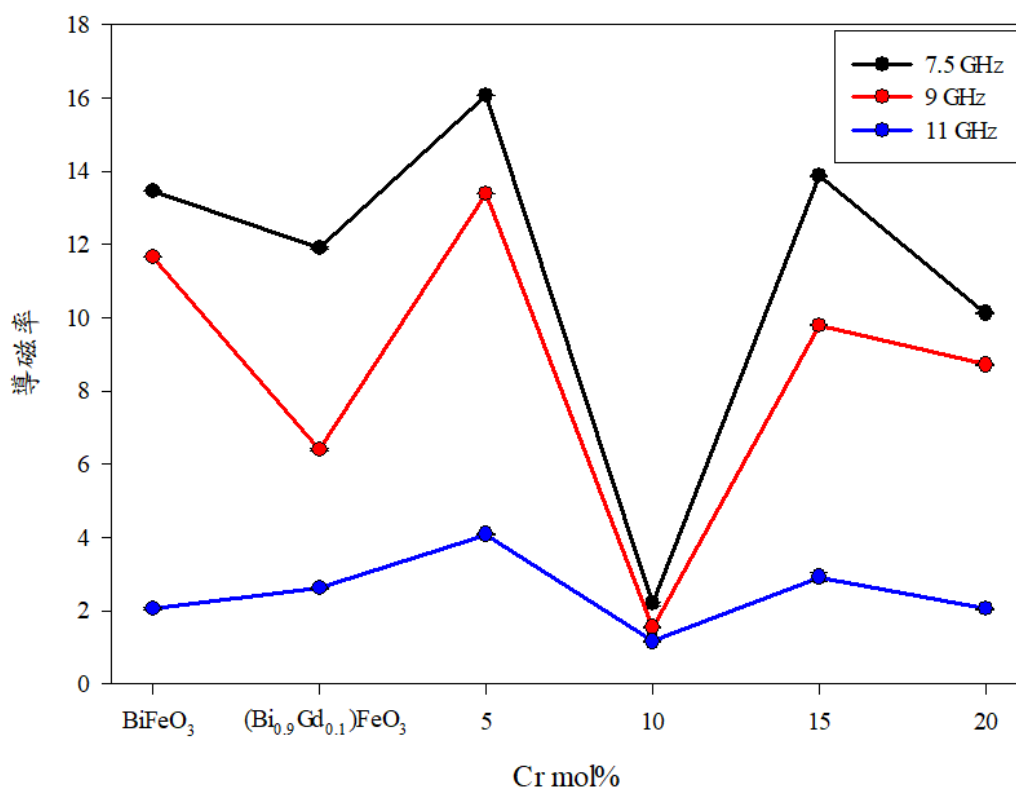


圖 4.32 固態反應法製備之複鐵性塊材在不同頻率下導磁率變化圖

圖 4.33 為固態反應法製備之複鐵性塊材在不同頻率下磁損率變化圖。當頻率越低，磁損率越低。但 s-BiFeO₃ 在 9 GHz 時，略高於在 11 GHz 時。在 7.5 GHz 時，s-(Bi_{0.9}Gd_{0.1})(Fe_{0.9}Cr_{0.1})O₃ 有最小磁損率 0.063。在 9 GHz 時，s-(Bi_{0.9}Gd_{0.1})(Fe_{0.8}Cr_{0.2})O₃ 有最小磁損率 0.401。在 11 GHz 時，s-BiFeO₃ 有最小磁損率 0.376。但 s-(Bi_{0.9}Gd_{0.1})(Fe_{0.95}Cr_{0.05})O₃ 在 7.5、9、11 GHz 三個頻率下，均有最大磁損率。

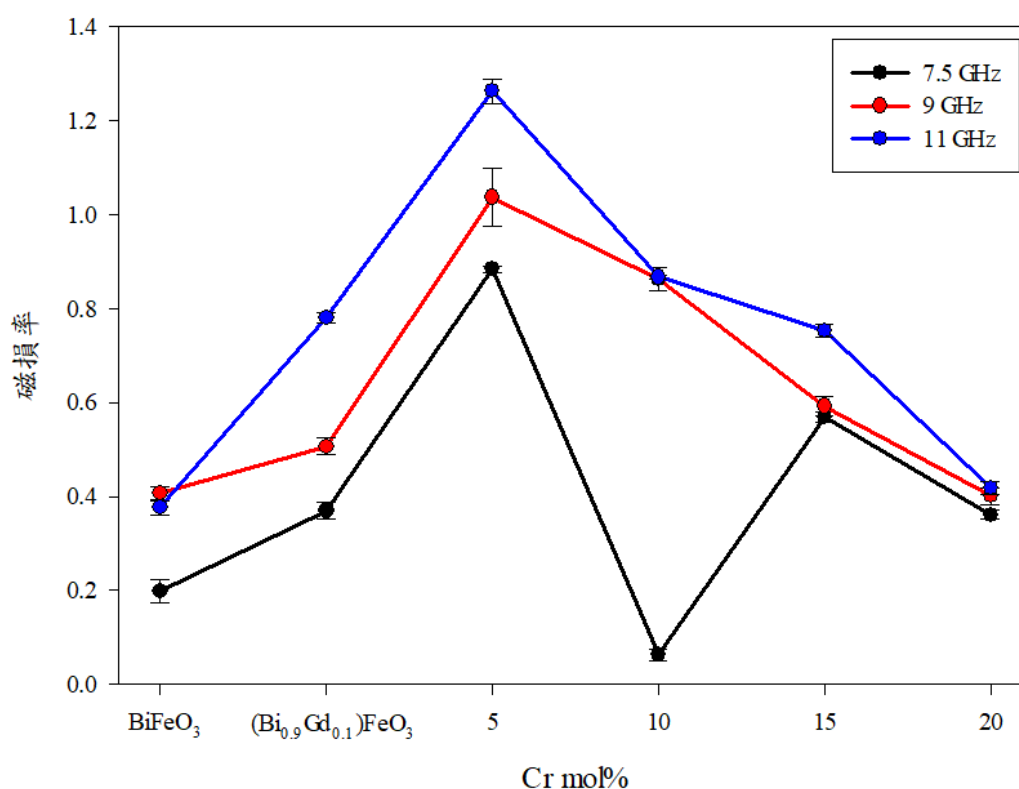


圖 4.33 固態反應法製備之複鐵性塊材在不同頻率下磁損率變化圖

比較圖 4.32 和圖 4.33 結果發現，在相同組成比例下，固態反應法製備之複鐵性塊材在頻率越低時，導磁率越高，磁損率越低。

第五章 結論

本研究是以溶膠-凝膠法與固態反應法分別製備 BGFCO 之複鐵性塊材，並觀察其介電性質和磁性質隨添加第三元素 10 mol% Gd 和不同比例第四元素 Cr 的變化情形。其組成比例為 $(\text{Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$ ，其中 $x = 0、0.05、0.1、0.15$ 和 0.2 。燒結溫度介於 $800-900\text{ }^\circ\text{C}$ ，燒結時間 16 小時。

複鐵性材料藉由 XRD 來分析晶格結構，利用阿基米得法測量其密度，以及使用 TMA 測量其熱膨脹係數，並用 SEM 觀察其表面微結構，最後以網路分析儀在共振腔頻率為 7 GHz 下，分別使用 7、8、10 GHz 之微波量測介電性質和 7.5、9、11 GHz 之微波量測磁性質，實驗結論如下：

1. 添加 10 mol% Gd 之後的 BGFCO 複鐵性塊材，相對密度皆達 73% 以上，其中 $s\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{(Fe}_{0.9}\text{Cr}_{0.1})\text{O}_3$ 有最大相對密度 92.74%。
2. 經由測量 XRD 可以發現，添加 10 mol% Gd 有降低雜相的效果，再添加 Cr 之後，雜相會隨 Cr 添加量增加逐漸變大。
3. 藉由 SEM 分析複鐵性塊材表面微結構， $g\text{-BiFeO}_3$ 有最大平均粒徑為 10.611 μm ，添加 10 mol% Gd 後粒徑下降，而 $g\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{(Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})\text{O}_3$ 有最小平均粒徑為 0.611 μm 。
4. 在相同組成比例下，溶膠-凝膠法製備的複鐵性塊材之熱膨脹係數皆低於固態反應法，添加 10 mol% Gd 後，熱膨脹係數皆會上升，其中 $g\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{(Fe}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})\text{O}_3$ 有最小的熱膨脹係數值 7.29 $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ 。
5. 微波測量介電常數的結果顯示，頻率越低，介電常數越高。 $g\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{(Fe}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})\text{O}_3$ 在 7 GHz 時，介電常數有最大值 7.625； $s\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{FeO}_3$ 在 7 GHz 時，介電常數有最大值 5.801。
6. 微波測量介電損失結果顯示，頻率越低，介電損失越低。 $g\text{-BiFeO}_3$ 在 7 GHz 時，介電損失有最小值 0.00096； $s\text{-BiFeO}_3$ 在 7 GHz 時，介電損失有最小值 0.01402。
7. 微波測量導磁率結果顯示，頻率越低，導磁率越高。 $g\text{-(Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{(Fe}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})\text{O}_3$ 在 7.5 GHz 時，導磁率有最大值 28.7219；

s-(Bi_{0.9}Gd_{0.1})(Fe_{0.95}Cr_{0.05})O₃ 在 7.5 GHz 時，導磁率有最大值 16.0641。

8. 微波測量磁損率結果顯示，頻率越低，磁損率越低。

g-(Bi_{0.9}Gd_{0.1})(Fe_{0.85}Cr_{0.15})O₃ 在 7.5 GHz 時，磁損率有最小值 0.223；

s-(Bi_{0.9}Gd_{0.1})(Fe_{0.9}Cr_{0.1})O₃ 在 7.5 GHz 時，磁損率有最小值 0.063。

參考文獻

1. R. Ramesh, "Thin Film Ferroelectric Materials and Devices", Kluwer Academic, London, Chap1-3 (1997).
2. J. F. Scott, and C. A. Araujo, "Ferroelectric Memory", *Science*, **246**, 1400-1405 (1989).
3. H. S. Nalwa, "Ferroelectric and dielectric thin films", Academic press, New York (2002).
4. H. Uchida, R. Ueno, H. Nakaki, H. Funakubo and S. Koda, "Ion Modification for Improvement of Insulating and Ferroelectric Properties of BiFeO₃ Thin Films Fabricated by Chemical Solution Deposition", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44(18)**, L561-L563 (2005).
5. 吳允中, 「鐵酸鈹(BiFeO₃)摻Sm、Gd、Nd、La的高頻磁電性質量測」, 碩士論文, 國立中正大學物理學系, 2011。
6. 肖歡, 「BiFeO₃基多鐵性材料的製備及摻雜改性研究」, 碩士論文, 南京航空航天大學核技術及應用學系, 2009。
7. J. K. Kim, S. S. Kim, W. J. Kim, A. S. Bhalla and R. Guo, "Enhanced ferroelectric properties of Cr-doped BiFeO₃ thin films grown by chemical solution deposition", *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 132901 (2006).
8. B. Jaffe, W. R. Cook, Jr. and H. Jaffe, "Piezoelectric ceramics", Academic Press, New York, 1971.
9. 陳智群, 「摻雜釩與鎳對鐵酸鈹陶瓷電性與磁性的影響」, 碩士論文, 國立清華大學材料科學與工程學系, 2007。

10. 鐘金峰，「化學液相法製備BiFeO₃ 氧化物薄膜」，碩士論文，國立清華大學材料科學工程學系，2006。
11. 汪宣宇，「Pb(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O₃-(Mn_{0.7}Zn_{0.3})Fe₂O₄磁電複材製備及性質之研究」，碩士論文，私立東海大學化學工程與材料工程學系，2016。
12. M. M. Kumar, V. R. Palker, K. Srinivas, S. V. Sueyanaryyana, “Ferroelectricity in a pure BiFeO₃ ceramic”, *Appl. Phys. Lett.*, **76(19)**, 2764-2766 (2000).
13. N. N. Krainik, N. P. Khuchua, V. V. Zhdanova, and V. A. Evseev, “Phase transition in BiFeO₃”, *Sov. Phys. Solid State.*, **8**, 654-658 (1966).
14. A. Maître, M. François and J.C. Gachon “Experimental Study of the Bi₂O₃-Fe₂O₃ Pseudo-Binary System”, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, **25(1)**, 59-67 (2004).
15. J. R. Teague, R. Gerson, and E. J. James, “Dielectric hysteresis in single crystal BiFeO₃”, *Solid State Commun.*, **8(13)**, 1073-1074 (1970).
16. J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, R. Ramesh, “Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures”, *Science*, **299**, 1719-1722 (2003).
17. 王子翔，「(Ba,Ti)取代之BiFeO₃複鐵性陶瓷的製程與分析」，博士論文，天主教輔仁大學應用科學與工程學系，2011。
18. D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, P. Bonville, J. F.

- Marucco, S. Fusil “Room-temperature coexistence of large electric polarization and magnetic order in BiFeO₃ single crystals”, *Phys. Rev. B.*, **76**, 024116 (2007).
19. C. Ederer and N. A. Spaldin, “Effect of epitaxial strain on the spontaneous polarization of thin film ferroelectrics”, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 257601 (2005).
 20. X. Qi, J. Dho, R. Tomov, M. G. Blamire, J. L. MacManus-Driscoll, “Greatly reduced leakage current and conduction mechanism in aliovalent-ion-doped BiFeO₃”, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 062903 (2005).
 21. Y. P. Wang, L. Zhou, M. F. Zhang, X. Y. Chen, J. M. Liu and Z.G. Liu, “Room-temperature saturated ferroelectric polarization in BiFeO₃ ceramics synthesized by rapid liquid phase sintering”, *Appl. Phys. Lett.*, **84(10)**, 1731-1733 (2004).
 22. V. R. Palkar, K. G. Kumara and S. K. Malik, “Observation of room-temperature magnetoelectric coupling in pulsed-laser-deposited Bi_{0.6}Tb_{0.3}La_{0.1}FeO₃ thin films”, *Appl. Phys. Lett.*, **84(15)**, 2856-2858 (2004).
 23. I. Kornev, M. Bichurin, J.-P. Rivera, S. Gentil, H. Schmid, A.G.M. Jansen, H. Schmid, and P. Wyder, “Magnetoelectric properties of LiCoPO₄ and LiNiPO₄”, *Phys. Rev. B.*, **62**, 12247 (2000).
 24. B. Ruetter, S. Zvyagin, A. P. Pyatakov, A. Bush, J. F. Li, V. I. Belotelov, A. K. Zvezdin and D. Viehland. “Magnetic-field induced phase transition in BiFeO₃ observed by high-field electron spin resonance: cycloidal to homogenous spin order”, *Physical Review B.*, **69**, 064114 (2004).
 25. A. A. Gippius, D. F. Khozeev, E. N. Morozova, A. V. Zalessky, “Observation of spin modulated magnetic structure at Bi- and Fe-sites in BiFeO₃ by nuclear magnetic resonance”, *Phys. Stat. Sol. (a).*, **196**, 221-224 (2003).
 26. A. Kadomtseva, Yu. Popov, G. Vorob’ev, and A. Zvezdin, “Spin

density wave and field induced phase transitions in magnetoelectric antiferromagnets”, *Physica B*, **211**, 327-330 (1995).

27. K. U. H. Tabata and T. Kawai, “Coexistence of ferroelectricity and ferromagnetism in BiFeO₃-BaTiO₃ thin film at room temperature”, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 555-557 (1999).
28. 宋桂林，周曉輝，蘇健，楊海剛，王天興，常方高，「Gd，Co共摻雜對BiFeO₃陶瓷電輸運和鐵磁特性的影響」，*物理學報*， **61(17)**, 177501 (2012).
29. S. K. Singh, K. Sato, K. Maruyama and H. Ishiwara, “Cr-doping effects to electrical properties of BiFeO₃ thin films formed by chemical solution deposition”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45(41)**, L1087-L1089 (2006).
30. C. F. Chung, J. P. Lin and J. M. Wu, “Influence of Mn and Nb dopants on electric properties of chemical-solution-deposited BiFeO₃ films”, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 242909 (2006).
31. S. K. Singha, H. Ishiwara and K. Maruyama, “Room temperature ferroelectric properties of Mn-substituted BiFeO₃ thin films deposited on Pt electrodes using chemical solution deposition”, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 262908 (2006).
32. H. Naganuma, J. Miura and S. Okamura, “Ferroelectric, electrical and magnetic properties of Cr, Mn, Co, Ni, Cu added polycrystalline BiFeO₃ films”, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 052901 (2008).
33. Y. Wang and C.-W. Nan, “Enhanced ferroelectricity in Ti-doped multiferroic BiFeO₃ thin films”, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 052903 (2006).
34. Y. H. Lee, J.M. Wu and C.H. Lai, “Influence of La doping in multiferroic properties of BiFeO₃ thin films”, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 042903 (2006).

35. 林志隆，「製備 $(\text{Bi}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_3$ 複鐵磁塊材及相關物性研究」，碩士論文，私立東海大學化學工程與材料工程學系，2010。
36. C.-H. Yang, T.Y. Koo, Y.H. Jeong, “How to obtain magnetocapacitance effects at room temperature: The case of Mn-doped BiFeO_3 ”, *Solid State Commun.*, **134**, 299-301 (2005).
37. 張娜，「Cr替代對 BiFeO_3 陶瓷結構和電學性質影響」，碩士論文，河南師範大學物理系，2008。
38. R. Wu, M. Mamat, J. Li, E. Muhemmed, C. Si, Rui Wu, J. Wang, H. Qian, K. Ibrahim, “Structural analysis and magnetic properties of Gd doped BiFeO_3 ceramics”, *Ceramics International*, **40(9)**, 14083-14089 (2014).
39. S. S. Arafat, “Structural and magnetic properties of $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ synthesized samples”, *Chin. Phys. B*, **23(6)**, 066101 (2014).
40. A. K. Sinha, B. Bhushan, D. Rout, R. K. Sharma, J. Gupta, S. Sen, M. D. Mukadam, S. S. Meena, S. M. Yusuf, “Structural and magnetic properties of Cr doped BiFeO_3 multiferroic nanoparticles”, *American Institute of Physics*, **1832**, 050088 (2017).
41. F. Chang, N. Zhang, F. Yang, S. Wang, G. Song, “Effect of Cr substitution on the structure and electrical properties of BiFeO_3 ceramics”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **40(24)**, 7799-7803 (2007).
42. 李佳融，「以溶凝膠法製作 SiO_2 奈米多孔質載體之加工特性的初步探討」，碩士論文，國立交通大學機械工程學系，2002。
43. 張均豪，「以溶膠凝膠法製備氧化鋅奈米結構於半導體型氣體感測

- 器之應用」，碩士論文，國立臺灣師範大學機電科技學系，2008。
44. R.A. Martin, S. Yue, J.V. Hanna, P.D. Lee, R.J. Newport, M.E. Smith, J.R. Jones, "Characterizing the hierarchical structures of bioactive sol-gel silicate glass and hybrid scaffolds for bone regeneration", *Phil. Trans. R. Soc. A.*, **370**, 1422-1443 (2012).
45. Y. Li, T. Sritharan, S. Zhang, X. He, Y. Liu and T. Chen, "Multiferroic properties of sputtered BiFeO₃ thin films", *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 132908 (2008).
46. V. R. Palkara and K. Prashanthi, "Observation of magnetoelectric coupling in Bi_{0.7}Dy_{0.3}FeO₃ thin films at room temperature", *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 132906 (2008).
47. 劉增勳，「以化學共沈法製備純及摻雜釩鉻鐵酸鈹陶瓷之性質」，碩士論文，國立清華大學材料科學工程學系，2006。
48. 邱冠逢，「Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃-Ni_{0.9}Co_{0.03}Mn_{0.07}Fe₂O₄磁電複材性質之研究」，碩士論文，私立東海大學化學工程與材料工程學系，2009。
49. 吳巧玲，「以溶膠-凝膠法製備摻雜鉍之鈦酸鋇鉬介電陶瓷塊材及薄膜及其性質之研究」，碩士論文，私立東海大學化學工程與材料工程學系，2008。
50. 張文智，「利用射頻磁控濺鍍系統製備BiFeO₃複鐵式薄膜及相關物性研究」，碩士論文，國立成功大學材料科學及工程學系，2008。

51. 鄭振東編譯,「實用磁性材料」,全華科技圖書公司,新北市,1999。
52. 江明彥,「NiO/NiFe₂O₄ 奈米複合材料之合成與磁性研究」,碩士論文,南台科技大學機械工程學系,2007。
53. 山口喬、柳田博明、岡本祥一、近桂一郎,「磁性陶瓷」,復漢出版社,第42頁,台南市,1986。

附錄

1. 理論密度計算

根據 Bragg diffraction law :

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

λ : x-ray 波長，以銅靶 Cu K α 為光源， $\lambda = 0.154$ nm。

d : 結晶的平面距離。

θ : x-ray 的入射角度。

n : 繞射級數， $n = 1$ 時有最大的繞射強度。

$$d = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

a_0 : 晶格常數。

h 、 k 、 l : 晶格方向。

θ : x-ray 的入射角度。

$$\text{理論密度} = \frac{M}{V} = \frac{M}{a_0^3}$$

M : 單位晶胞質量。

V : 單位晶胞體積。

(1) 以固態反應法製備之 BiFeO_3 塊材

在 $2\theta = 32.04^\circ$ 時，有(110)面的繞射峰

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta} = \frac{0.154}{2\sin 16.02} = 0.279(\text{nm}) , 0.279 = \frac{a_0}{\sqrt{1^2+1^2+0^2}}$$

$$a_0 = 0.392 (\text{nm}) = 0.392 \times 10^{-7} (\text{cm})$$

$$\begin{aligned} M &= [\text{Bi 質量} \times 1 + \text{Fe 質量} \times 1 + \text{O 質量} \times 3] \\ &= [208.98 \times 1 + 55.845 \times 1 + 16 \times 3] / (6.02 \times 10^{23}) \\ &= 5.1964 \times 10^{-22} (\text{g/mol}) \end{aligned}$$

$$\text{理論密度} = \frac{M}{V} = \frac{5.1079 \times 10^{-22}}{(0.392 \times 10^{-7})^3} = 8.6267 \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right)$$

(2) 以固態反應法製備之 $(\text{Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{FeO}_3$ 塊材

在 $2\theta = 32.2^\circ$ 時，有(110)面的繞射峰

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta} = \frac{0.154}{2\sin 16.1} = 0.278(\text{nm}) , 0.278 = \frac{a_0}{\sqrt{1^2+1^2+0^2}}$$

$$a_0 = 0.393 (\text{nm}) = 0.393 \times 10^{-7} (\text{cm})$$

$$\begin{aligned} M &= [(\text{Bi 質量} \times 0.9 + \text{Gd 質量} \times 0.1) + \text{Fe 質量} \times 1 + \text{O 質量} \times 3] \\ &= [(208.98 \times 0.9 + 157.25 \times 0.1) + 55.845 \times 1 + 16 \times 3] / (6.02 \times 10^{23}) \\ &= 5.1079 \times 10^{-22} (\text{g/mol}) \end{aligned}$$

$$\text{理論密度} = \frac{M}{V} = \frac{5.1079 \times 10^{-22}}{(0.393 \times 10^{-7})^3} = 8.4152 \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right)$$

(3) 以固態反應法製備之(Bi_{0.9}Gd_{0.1})(Fe_{0.95}Cr_{0.05})O₃ 塊材

在 $2\theta = 32.22^\circ$ 時，有(110)面的繞射峰

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta} = \frac{0.154}{2\sin 16.11} = 0.278(\text{nm}) , 0.278 = \frac{a_0}{\sqrt{1^2+1^2+0^2}}$$

$$a_0 = 0.393 (\text{nm}) = 0.393 \times 10^{-7} (\text{cm})$$

$$\begin{aligned} M &= [(\text{Bi 質量} \times 0.9 + \text{Gd 質量} \times 0.1) + (\text{Fe 質量} \times 0.95 + \text{Cr 質量} \times 0.05) \\ &\quad + \text{O 質量} \times 3] \\ &= [(208.98 \times 0.9 + 157.25 \times 0.1) + (55.845 \times 0.95 + 51.996 \times 0.05) + 16 \times 3] \\ &\quad / (6.02 \times 10^{23}) \\ &= 5.1047 \times 10^{-22} (\text{g/mol}) \end{aligned}$$

$$\text{理論密度} = \frac{M}{V} = \frac{5.1047 \times 10^{-22}}{(0.393 \times 10^{-7})^3} = 8.4099 \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right)$$

故各比例之理論密度如下表：

塊材名稱	理論密度(g/cm ³)
g-BiFeO ₃	8.6224
g-(Bi _{0.9} Gd _{0.1})FeO ₃	8.6109
g-(Bi _{0.9} Gd _{0.1})(Fe _{0.95} Cr _{0.05})O ₃	8.7393
g-(Bi _{0.9} Gd _{0.1})(Fe _{0.9} Cr _{0.1})O ₃	8.8017
g-(Bi _{0.9} Gd _{0.1})(Fe _{0.85} Cr _{0.15})O ₃	8.8717
g-(Bi _{0.9} Gd _{0.1})(Fe _{0.8} Cr _{0.2})O ₃	8.7229
s-BiFeO ₃	8.6267
s-(Bi _{0.9} Gd _{0.1})FeO ₃	8.4152
s-(Bi _{0.9} Gd _{0.1})(Fe _{0.95} Cr _{0.05})O ₃	8.4099
s-(Bi _{0.9} Gd _{0.1})(Fe _{0.9} Cr _{0.1})O ₃	8.7338
s-(Bi _{0.9} Gd _{0.1})(Fe _{0.85} Cr _{0.15})O ₃	8.7284
s-(Bi _{0.9} Gd _{0.1})(Fe _{0.8} Cr _{0.2})O ₃	8.3942

2. 介電性質計算

根據介電性質計算公式：

$$\epsilon_{re} = \left[1 + \left(\frac{1}{2} \right) \times \left(\frac{f_o - f_s}{f_s} \right) \times \left(\frac{V_o}{V_s} \right) \right] \times \left(\frac{8.09}{4} \right)$$

$$\epsilon_{im} = \left(\frac{1}{4} \right) \times \left(\frac{1}{Q_s} - \frac{1}{Q_o} \right) \times \left(\frac{V_o}{V_s} \right) \times \left(\frac{8.09}{4} \right)$$

$$\text{loss tan } \epsilon = \frac{\epsilon_{re}}{\epsilon_{im}}$$

ϵ_{re} ：介電常數。

f_o ：所測得之空腔頻率。

f_s ：樣品所測得之頻率。

V_o ：空腔之體積。

V_s ：樣品之體積。

Q_o ：空腔所測得之電損失。

Q_s ：樣品所測得之電損失。

3. 磁性質計算

根據磁性質計算公式：

$$\mu' = \left[1 + \left(\frac{\lambda_g^2 + 4a^2}{8a^2} \right) \times \left(\frac{f_0 - f_s}{f_s} \right) \times \left(\frac{V_0}{V_s} \right) \right]$$

$$\mu'' = \left(\frac{\lambda_g^2 + 4a^2}{16a^2} \right) \times \left(\frac{1}{Q_s} - \frac{1}{Q_0} \right) \times \left(\frac{V_0}{V_s} \right)$$

$$\lambda_g = \frac{2d}{L} \quad , L = 1, 2, 3, 4, \dots$$

μ' ：導磁率。

μ'' ：磁損率。

λ_g ：波長。

d ：空腔之長度。

a ：空腔之高度。

f_0 ：所測得之空腔頻率。

f_s ：樣品所測得之頻率。

V_0 ：空腔之體積。

V_s ：樣品之體積。

Q_0 ：空腔所測得之磁損失。

Q_s ：樣品所測得之磁損失。