

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

零熱膨脹 $\text{PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x)\text{O}_4$ 磁電
複材製備與性質之研究

Preparation and Characterization of
 $\text{PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x)\text{O}_4$ Magnetoelectric Composites
of Zero Thermal Expansion

研究生：王柏勳 撰

中華民國 一零七 年 七 月

摘要

磁電複材同時具備了鐵磁性與鐵電性，是一種多鐵性質材料。能應用在微波設備裝置、感應器、傳訊器、無線射頻識別系統(RFID)等。但隨著電子產品的性能要求越來越高，尺寸要求越來越薄，傳輸的速度更快的條件之下，複材元件之間的距離也將更密集，這導致了工作溫度的上升，而此時熱膨脹或收縮就會加劇影響其性能，甚至可能導致故障或是損壞。因此，零熱膨脹將是必須面對的問題之一。

NiFe_2O_4 為性能良好的正熱膨脹鐵磁材料，其具有高導磁性與低磁損之特性。鐵電材料則選用具有負熱膨脹特殊關鍵性質之 PbTiO_3 ，藉由調整 PbTiO_3 及 NiFe_2O_4 之複合比例，以使其達到近乎零熱膨脹之條件，再藉由摻雜第三元素，讓此複材達到最佳效能。

在本研究中，利用固態反應法與溶膠凝膠法製備零熱膨脹之 PbTiO_3 - NiFe_2O_4 磁電複材並以此固定比例，再添加不同莫耳比之第三元素錳Mn於NFO中形成NFMO，以上述固定比例與PTO複合並分別以固態反應法 1096°C 和溶膠凝膠法 1015°C 的溫度下燒結3小時製出PTO-NFMO後，比較兩種製程對複合材料之晶格結構、熱膨脹係數、相對密度、微結構、及磁和電性質的影響。

XRD 結果顯示，添加 Mn 的磁電複材均具有鈣鈦礦和尖晶石結

構，與純 PTO 和純 NFO 相同。

以固態反應法製備之磁電複材，於 PTO : NFO = 1.1 : 1 時可得零熱膨脹，且其熱膨脹係數隨著 mole% Mn 添加的量增加而增大。以溶膠-凝膠法製備磁電複材時，於 PTO : NFO = 12.0 : 1 時存在零熱膨脹，而其熱膨脹係數隨著 mole% Mn 添加的量增加而略微下降。

所有磁電複材的相對密度均高於 50%，而在添加相同之 mole% Mn 下，固態反應法製備之磁電複材的相對密度高於溶膠-凝膠法，而於 Mn 添加量為 1.5 mole% 時具有最大之實際密度及相對密度，其值分別為 5.27 g/cm^3 和 77.46%。

使用 EDS 分析證實了在磁電複材中，大晶粒為 NFMO、小晶粒則為 PTO，而當 Mn 的添加量增加時，NFMO 顆粒的形狀開始出現稜角。並以 SEM 在 200、3000、和 10000X 的放大倍數下觀察微觀結構的變化，發現溶膠-凝膠法製備之磁電複合材料中具有最大之 NFO 粒徑，並隨著 Mn 的添加量增加晶粒有逐漸縮小的趨勢。

使用向量網路分析儀在頻率為 7.0 GHz 下測量介電常數和介電損耗，在頻率為 7.5 GHz 下測量磁導率和磁導損耗。最大介電常數出現於固態反應法製備之 $s\text{-PbTiO}_3\text{-Ni(Fe}_{1.925}\text{Mn}_{0.075})\text{O}_4$ 其值為 18.28，而最低之介電損耗值出現於固態反應法製備之 $g\text{-PbTiO}_3\text{-Ni(Fe}_{1.955}\text{Mn}_{0.045})\text{O}_4$ ，其值為 0.001。最大磁導率出現於固態反應法製

備之 $s\text{-PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{1.925}\text{Mn}_{0.075})\text{O}_4$ ，其值為 21.88，而最低之磁損耗值
出現於固態反應法製備之 $s\text{-PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{1.955}\text{Mn}_{0.045})\text{O}_4$ ，其值為 0.001。

關鍵詞：磁電複材、鐵磁性、鐵電性、零熱膨脹

ABSTRACT

Magnetoelectric composites possess ferromagnetism and ferroelectricity, which is a kind of multiferroic material. They have been applied in microwave equipment, sensors, transducers, and radio frequency identification (RFID). However, the higher performance, smaller size, and faster transport speed of the electronic products are required. The distance between the composite devices will be more intensive, which results in an increase in working temperature. The thermal expansion or contraction will seriously affect the performance of magnetoelectric composites, which may lead to failure or even damage. Therefore, zero thermal expansion have been one of the issues that must be faced.

NiFe_2O_4 is an excellent ferromagnetic material with positive thermal expansion, which possesses high permeability and low magnetic loss characteristics. To achieve zero thermal expansion, PbTiO_3 with a special key property, the negative thermal expansion (NTE), is selected as the ferroelectric material to combine with NiFe_2O_4 . By adjusting the composition ratio of PbTiO_3 and NiFe_2O_4 , the magnetoelectric composites of zero thermal expansion can be reached. By doping a third element, the optimal performance of composite can be achieved.

In this study, PbTiO_3 - NiFe_2O_4 magnetoelectric composites of zero thermal expansion with fixed proportion were prepared by solid state and sol-gel methods, respectively. The third element Mn of various amounts were doped into NFO, which became NFMO. PTO was combined with fixed proportion NFMO, which became PTO-NFMO. Composites were sintered for 3 hours at the temperature of 1096°C and 1015 °C in the atmospheric environment by solid state and sol-gel methods, respectively. The effects of different preparation methods of composites on crystal structure, thermal expansion coefficients, relative density, microstructures and magnetoelectric properties have been investigated.

The XRD results showed that composites with various doping amounts of Mn all had perovskite and spinel structures which were same as those of

pure PTO and NFO.

Magnetoelectric composites which prepared by solid state method have zero thermal expansion at PTO : NFO = 1.1 : 1.0. The thermal expansion coefficients of composites prepared by solid state method increased with increasing doping amount of Mn.

Magnetoelectric composites which prepared by sol-gel method have zero thermal expansion at PTO : NFO = 12.0 : 1.0. The thermal expansion coefficients of composites prepared by sol-gel method decreased with increasing doping amount of Mn.

The relative densities of magnetoelectric composites were all above 50%. At the same doping amount of Mn, the relative densities of the composites prepared by solid state method were higher than those of the composites prepared by sol-gel method. *S*-PbTiO₃-Ni(Fe_{1.985}Mn_{0.015})O₄ prepared by solid state method has the highest densities 5.27 g/cm³ and relative densities 77.46%, respectively.

The microstructures of composites were observed by using SEM at magnifications of 200, 3000, and 10000X. Large grains were NFMO and small grains are PTO in the composites which were proved by EDS. The voids of composites prepared by sol-gel method were larger than those of composites made by solid state method. When the doping amount of Mn increased, the NFMO grain possessed edges and corners.

Dielectric constant and dielectric loss were measured by using network analyzer at frequencies of 7.0 GHz. The *s*-PbTiO₃-Ni(Fe_{1.925}Mn_{0.075})O₄ had a maximum dielectric constant of 18.28 and the *g*-PbTiO₃-Ni(Fe_{1.955}Mn_{0.045})O₄ had a minimum dielectric loss of 0.001.

Permeability and permeability loss were measured by using network analyzer at frequencies of 7.5 GHz. The *s*-PbTiO₃-Ni(Fe_{1.925}Mn_{0.075})O₄ had a maximum permeability of 21.88 and the *g*-PbTiO₃-Ni(Fe_{1.955}Mn_{0.045})O₄ had a minimum permeability loss.

Keywords: magnetoelectric composite, ferromagnetism, ferroelectricity, zero thermal expansion

目錄

摘要.....	I
ABSTRACT.....	IV
目錄.....	VI
表目錄.....	XIII
圖目錄.....	XIV
第一章 緒論.....	1
1-1 前言	1
第二章 文獻回顧	5
2-1 負熱膨脹性	5
2-1-1 熱膨脹係數.....	5
2-1-2 負熱膨脹性定義	8
2-1-3 負熱膨脹機制.....	8
2-1-3-1 振動效應.....	9
2-1-3-2 非振動效應.....	12
2-1-4 負熱膨脹材料之應用	18
2-2 鈦酸鉛(PbTiO_3 , PTO)	19
2-2-1 鈣鈦礦結構.....	19
2-2-1-1 基本結構與性能.....	20

2-2-1-2 改質與應用	23
2-2-2 鐵電材料(ferroelectric materials)	25
2-2-2-1 鐵電性(ferroelectricity)	25
2-2-2-2 焦電性	31
2-2-2-3 壓電性	33
2-2-2-4 介電性	37
2-2-3 鈦酸鉛材料特性	39
2-2-4 極化機構(polarized mechanism)	43
2-2-4-1 電子極化(electronic polarization, \hat{a}_e)	43
2-2-4-2 離子極化(ionic polarization, \hat{a}_i)	44
2-2-4-3 取向極化(orientation polarization, \hat{a}_o)	45
2-2-4-4 界面極化(interfacial polarization, \hat{a}_s)	46
2-2-4-5 總極化	48
2-3 鐵酸鎳(NiFe_2O_4 , NFO)	49
2-3-1 尖晶石結構	49
2-3-1-1 基本結構與性能	51
2-3-1-2 尖晶石結構之磁性機制	53
2-3-2 鐵磁材料(ferromagnetic materials)	56
2-3-2-1 磁性原理	56

2-3-2-2	磁矩.....	57
2-3-2-3	磁性性質與分類.....	61
2-3-2-4	鐵電磁化與磁滯迴線(hysteresis loop)現象.....	67
2-3-3	鐵酸鎳材料特性.....	71
2-4	磁電(magnetoelectric)材料.....	73
2-4-1	磁電效應.....	73
2-4-2	磁電效應原理.....	74
2-5	溶膠-凝膠法(sol-gel method).....	79
2-5-1	溶膠-凝膠法定義.....	79
2-5-2	溶膠-凝膠法原理.....	81
2-5-3	溶液之選用.....	83
2-5-4	優點.....	84
2-5-5	製造過程.....	85
2-5-5-1	溶膠水解與聚縮合.....	85
2-5-5-2	溶膠凝膠化.....	85
2-5-5-3	凝膠乾燥.....	86
2-6	固態反應法(solid state method).....	87
2-6-1	固態反應法定義.....	87
2-6-2	固態反應法原理.....	88

2-6-2-1 狹義：純固相體系.....	88
2-6-2-2 廣義：具固相材料參與.....	89
2-6-2-3 球磨.....	90
2-6-3 影響固態反應法因素.....	91
2-6-3-1 反應物化學組成.....	92
2-6-3-2 反應物顆粒尺寸及均勻性.....	92
2-6-3-3 溫度.....	93
2-6-3-4 壓力.....	93
2-6-3-5 反應物活性.....	93
2-6-4 優點.....	94
2-6-5 特點.....	94
2-6-5-1 非均相反應體系.....	94
2-6-5-2 開始溫度.....	95
2-6-5-3 過程複雜性.....	95
2-6-5-4 反應速度.....	95
第三章 實驗方法及步驟.....	97
3-1 實驗藥品.....	101
3-2 粉體製備.....	102
3-2-1 固態反應法製備粉體.....	102

3-2-2 溶膠-凝膠法製備粉體.....	104
3-3 磁電複材之製備	106
3-3-1 XRD 繞射分析儀之塊材製備	106
3-3-2 熱機械分析儀之塊材製備	106
3-3-3 密度量測之塊材製備	107
3-3-4 掃描式電子顯微鏡之塊材製備	107
3-3-5 網路分析儀之塊材製備	107
3-3-4 磁電複材塊材燒結條件	110
3-4 性質測量與分析	111
3-4-1 X 光繞射分析儀(x-ray diffraction, XRD)	111
3-4-2 熱機械分析儀(thermal mechanical analysis, TMA)....	112
3-4-3 塊材密度量測	113
3-4-4 ...掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscope, SEM)	114
3-4-5 向量網路分析儀(vector network analyzer)	115
第四章 結果與討論	116
4-1 XRD 結構分析.....	116
4-1-1 標準 PTO 繞射圖	116
4-1-2 實驗 PTO 樣品繞射圖	117

4-1-3 標準 NFO 繞射圖	120
4-1-4 實驗 NFO 樣品繞射圖	121
4-2 $\text{PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x)\text{O}_4$ 之零熱膨脹比例分析	127
4-2-1 固態反應法製備純 NFO、PTO 之熱膨脹係數	127
4-2-2 固態反應法製備之磁電複材零熱膨脹分析	128
4-2-3 溶膠凝膠法製備純 NFO、PTO 之熱膨脹係數	130
4-2-4 溶膠凝膠法製備之磁電複材零熱膨脹分析	131
4-2-5 添加微量元素 Mn 後之磁電複材熱膨脹分析	133
4-3 密度測量	136
4-4 斷面微結構	139
4-4-2 溶膠凝膠法製備之 $g\text{-PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x)\text{O}_4$ EDS 量測	142
4-4-3 固態反應法製備之 $s\text{-PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x)\text{O}_4$ SEM 斷面 微結構.....	145
4-4-4 溶膠凝膠法製備之 $g\text{-PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x)\text{O}_4$ SEM 斷面 微結構.....	151
4-5 磁電性質分析	160
4-5-1 介電性質分析	160
4-5-2 磁性質分析	164

第五章 結論.....	168
參考文獻.....	171
附錄.....	178
1. 理論密度計算	178
2. 介電性質計算	182
3. 磁性質計算.....	183

表目錄

表 2-1 常見之各向同性負熱膨脹材料	7
表 2-2 常見之各向異性負熱膨脹材料	7
表 3-1 樣品組成比例表	97
表 3-2 固態反應法製備之 $s\text{-PbTiO}_3\text{-Ni(Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{)O}_4$ 磁電複材複合比例 與燒結溫度、時間關係表	110
表 3-3 溶膠凝膠法製備之 $g\text{-PbTiO}_3\text{-Ni(Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{)O}_4$ 磁電複材複合比例 與燒結溫度、時間關係表	110
表 4.1 不同製備方法之 PTO-NFMO 磁電複材平均粒徑	157

圖目錄

圖 2-1 氧聯橋接配體熱運動模型	10
圖 2-2 M-O 鍵振動模式	10
圖 2-3 剛性多面體耦合擺動示意圖	12
圖 2-4 鈣鈦礦結構示意圖	13
圖 2-5 PbTiO_3 基化合物熱膨脹係數與 c/a 關係(第 I 象限為反常體系)	14
圖 2-6 磁性化合物中自發磁致伸縮與非諧振動對負熱膨脹貢獻.....	16
圖 2-7 完美的鈣鈦礦結構立方晶體結構，A 原子位於立方體角部、B 位於體部中心、氧原子位於面部中心	19
圖 2-8 (a)低於居裡溫度的 BaTiO_3 結構 (b) Ti 和 O 離子在中心的位 移.....	22
圖 2-9 介電、壓電、焦電、鐵電材料之關係.....	26
圖 2-10 鐵電體之電疇結構.....	28
圖 2-11 電滯迴線	30
圖 2-12 壓電效應示意圖	33
圖 2-13 壓電材料受到應力作用產生電壓	34
圖 2-14 PbTiO_3 之鈣鈦礦結構.....	40
圖 2-15 電子極化示意模型	44

圖 2-16 離子極化示意模型	45
圖 2-17 取向極化示意模型	46
圖 2-18 界面極化示意模型	47
圖 2-19 極化頻率分部圖	48
圖 2-20 尖晶石結構圖	50
圖 2-21 超交換作用示意圖	53
圖 2-22 Mn-O-Mn 超交換示意圖	55
圖 2-23 磁疇示意圖	57
圖 2-24 電子自旋磁矩	58
圖 2-25 電子軌道磁矩	59
圖 2-26 磁矩交互作用力	60
圖 2-27 反磁性物質已配對無永磁矩電子及磁化率倒數與溫度的關係	62
圖 2-28 順磁性物質磁矩排列方式以及磁化率倒數與溫度之關係....	63
圖 2-29 鐵磁性物質磁矩排列方式以及磁化率倒數與溫度的關係....	64
圖 2-30 反鐵磁性物質磁矩排列方式以及磁化率倒數與溫度的關係	65
圖 2-31 亞鐵磁性物質磁矩排列方式以及磁化率倒數與溫度的關係	66
圖 2-32 磁化向量與鐵磁性物質感應磁場之關係圖	67
圖 2-33 磁籌與疇壁 a-b	67
圖 2-34 磁籌與疇壁 b-c	68

圖 2-35 磁籌與疇壁 c-d.....	68
圖 2-36 磁籌與疇壁 d-e.....	69
圖 2-37 磁滯迴線.....	70
圖 2-38 NiFe_2O_4 晶體模型和表面模型.....	72
圖 2-39 兩種溶凝膠製程之示意圖.....	81
圖 2-40 磨球於罐中運動之情形.....	90
圖 3-1 固態反應法製作磁電複材流程圖.....	98
圖 3-2 溶膠-凝膠法製作磁電複材流程圖.....	99
圖 3-3 磁電複材性質量測流程圖.....	100
圖 3-4 煨燒後之 PTO 粉體.....	103
圖 3-5 煨燒後之 NFO 粉體.....	103
圖 3-6 烘乾 48 小時後之 PTO 結晶.....	105
圖 3-7 烘乾 48 小時後之 NFO 結晶.....	105
圖 3-8 直徑 15 mm 圓盤狀模具圖.....	108
圖 3-9 直徑 15 mm，高(a) 1.5 mm 與(b) 3 mm 圓盤狀塊材圖.....	108
圖 3-10 長 7 mm、寬 7 mm、高 3 mm 柱狀塊材圖.....	109
圖 3-11 長 20 mm、寬 4 mm、高 4 mm 柱狀模具圖.....	109
圖 3-12 長 20 mm、寬 4mm、高 1.5mm 柱狀塊材圖.....	109
圖 3-13 X-ray 繞射分析儀(Shimadzu 6000).....	111

圖 3-14 熱機械分析儀(TA 2940).....	112
圖 3-15 掃描式電子顯微鏡(JEOL JSM-7000F).....	114
圖 3-16 (a)網路分析儀(Agilent N5230 network analyzer) (b)網路分析儀 共振腔裝置圖.....	115
圖 4-1 模擬數據 PbTiO ₃ 晶體結構之 XRD 繞射圖譜.....	116
圖 4-2 文獻 PbTiO ₃ 晶體結構之 XRD 繞射圖譜.....	117
圖 4-3 固態反應法和溶膠凝膠法製備之 PbTiO ₃ XRD 繞射圖.....	119
圖 4-4 實驗數據和模擬數據之 PbTiO ₃ XRD 繞射圖.....	119
圖 4-5 模擬數據 NiFe ₂ O ₄ 晶體結構之 XRD 繞射圖譜.....	120
圖 4-6 文獻 NiFe ₂ O ₄ 晶體結構之 XRD 繞射圖譜.....	121
圖 4-7 固態反應法和溶膠凝膠法製備之 NiFe ₂ O ₄ XRD 繞射圖.....	122
圖 4-8 固態反應法 <i>s</i> -PbTiO ₃ -Ni(Fe _{2-x} Mn _x)O ₄ 添加不同 mole% Mn 比例 之磁電複材 XRD 繞射圖.....	124
圖 4-9 溶膠凝膠法 <i>g</i> -PbTiO ₃ -Ni(Fe _{2-x} Mn _x)O ₄ 添加不同 mole% Mn 比例 之磁電複材 XRD 繞射圖.....	125
圖 4-10 固態反應法之磁電複材於不同 PbTiO ₃ /NiFe ₂ O ₄ 比值下與熱膨 脹係數之關係.....	129
圖 4-11 溶膠凝膠法之磁電複材於不同 PbTiO ₃ /NiFe ₂ O ₄ 比值下與熱膨 脹係數之關係.....	132

圖 4-12 磁電複材添加不同 mole% Mn 時與熱膨脹係數之關係.....	134
圖 4-13 sol-gel 法添加不同 mole% Mn 於 NFO 並暇燒後之粉體....	135
圖 4-14 $\text{PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x)\text{O}_4$ 磁電複材之 Mn 添加比例與實際密度關係圖.....	136
圖 4-15 $\text{PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x)\text{O}_4$ 磁電複材之 Mn 添加比例與相對密度關係圖.....	138
圖 4-16 固態反應法製備之 $s\text{-PbTiO}_3\text{-NiFe}_2\text{O}_4$ 磁電複材與其大晶粒之元素含量比例.....	139
圖 4-17 固態反應法製備之 $s\text{-PbTiO}_3\text{-NiFe}_2\text{O}_4$ 磁電複材與其小晶粒之元素含量比例.....	140
圖 4-18 固態反應法製備之 $s\text{-PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x)\text{O}_4$ 磁電複材之大晶粒元素含量比例($x = 0.03$)	141
圖 4-19 固態反應法製備之 $s\text{-PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x)\text{O}_4$ 磁電複材之小晶粒元素含量比例($x = 0.03$)	141
圖 4-20 溶膠凝膠法製備之 $g\text{-PbTiO}_3\text{-NiFe}_2\text{O}_4$ 磁電複材與其大晶粒之元素含量比例.....	142
圖 4-21 溶膠凝膠法製備之 $g\text{-PbTiO}_3\text{-NiFe}_2\text{O}_4$ 磁電複材與其小晶粒之元素含量比例.....	143
圖 4-22 溶膠凝膠法製備之 $g\text{-PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x)\text{O}_4$ 磁電複材之大晶	

粒元素含量比例($x = 0.03$)	144
圖 4-23 溶膠凝膠法製備之 $g\text{-PbTiO}_3\text{-Ni(Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{)O}_4$ 磁電複材之小晶	
粒元素含量比例($x = 0.03$)	144
圖 4-24 固態反應法添加不同莫耳比例 Mn 於磁電複材中之 SEM 微	
結構圖，放大倍率為 200 倍	146
圖 4-25 固態反應法添加不同莫耳比例 Mn 於磁電複材中之 SEM 微	
結構圖，放大倍率為 3000 倍	148
圖 4-26 固態反應法添加不同莫耳比例 Mn 於磁電複材中之 SEM 微	
結構圖，放大倍率為 10000 倍	150
圖 4-27 溶膠凝膠法添加不同莫耳比例 Mn 於磁電複材中之 SEM 微	
結構圖，放大倍率為 200 倍	152
圖 4-28 溶膠凝膠法添加不同莫耳比例 Mn 於磁電複材中之 SEM 微	
結構圖，放大倍率為 3000 倍	154
圖 4-29 溶膠凝膠法添加不同莫耳比例 Mn 於磁電複材中之 SEM 微	
結構圖，放大倍率為 10000 倍	156
圖 4-30 $s\text{-PbTiO}_3\text{-Ni(Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{)O}_4$ 磁電複材之 Mn 添加比例與平均粒徑	
關係圖.....	159
圖 4-31 $g\text{-PbTiO}_3\text{-Ni(Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{)O}_4$ 磁電複材之 Mn 添加比例與平均粒徑	
關係圖.....	159

圖 4-32 固態反應法與溶膠凝膠法製備之磁電複材於 7.0 GHz 下介電常數比較圖.....	161
圖 4-33 固態反應法與溶膠凝膠法製備之磁電複材於 7.0 GHz 下介電損耗比較圖.....	163
圖 4-34 固態反應法與溶膠凝膠法製備之磁電複材於 7.5 GHz 下導磁率比較圖.....	165
圖 4-35 固態反應法與溶膠凝膠法製備之磁電複材於 7.5 GHz 下磁損耗比較圖.....	167

第一章 緒論

1-1 前言

1995年，比爾蓋茲(Bill Gates)於《擁抱未來》一書中，展開他對物互相聯智慧家居的構想，成為物聯網概念的濫觴^[1]。時隔二十多年，在這物聯網迅速發展的時代，生活物件通過射頻識別(radio frequency identification, RFID)等信息感測設備與網際網路相連，實現了智能化的識別和自動管理，加速拉近了人們對未來科技模擬藍圖的距離。隨著技術越趨成熟，感測器的要求也更加嚴謹，除了要能及時反應訊息和功能性良好且穩定外，其耐用性、攜帶便利性和材料之成本選擇都是首要考量，因此尋找與研發更高品質之感測器元件更是勢在必行。

磁電複材便是感測器之基礎，更是其運行之核心，在越趨輕薄的電子元件中，運作效率也被要求越高的同時，元件因過熱而膨脹並損壞的問題逐漸浮現，因此對於製作出零熱膨脹之材料更是有其必要性，不僅能大大增加其耐用性，更能減少為了散熱而增設之空間與成本，因此此論文將以零熱膨脹做為最主要前提之一。

多鐵性材料(multiferroics)是指此材料包含兩種或以上之有序鐵性，其中包括了鐵電性(ferroelectric)、反鐵電性(Antiferroelectricity)、鐵磁性(ferromagnetic)、反鐵磁性(antiferromagnetism)、亞鐵磁性、鐵彈性

(ferroelastic)、和鐵環體性(ferrotoroidic)等性質。而磁電材料即是同時具備了鐵磁性與鐵電性，因此當施予一外加電場時，鐵電材料之逆壓電效應使其產生應變，而此應變壓迫到鐵磁材料而產生磁致伸縮效應(magnetostrictive effect)，使得材料因此極化產生磁性。反之，在施加一外加磁場的情況下，則會應變而誘發產生電極化，則此一情形稱之為磁性與電性耦合，亦可稱之為磁電效應(magnetoelectric effect, ME)。

此種磁電耦合效應，正是前述所提到之感測器主要原理之一，除了能利用微波以應用於生活常見之設備裝置，如 RFID 晶片悠遊卡、NFC 手機支付外，磁扣讀寫設備、流量計和 DRAM 動態隨機存取記憶體等也是時時出現在我們生活之中。

1960 年，M. Astrov 便已於 Cr_2O_3 中測得其存在了磁電效應^[2]，而後提出了多鐵性材料之概念。但截至目前為止，由於磁性與鐵電性本質互斥，它們的共存甚至需要新的物理機制，因此除了大家熟知之 BiFeO_3 為罕見同時具有較良好之鐵磁與鐵電性材料外，鮮少材料能同時兼具兩種性質，且即便如此，單一相多鐵材料其各別之磁、電性能仍皆遠低於複材，使得磁電材料研究發展的趨勢便勢必向複合材料之方向進行。

1-2 研究目的與動機

越趨精密且高性能的器件將可能因更大的工作量產生更多的熱，而造成電子零件之工作溫度大幅升高。在傳統物件中皆未顧慮到其熱脹冷縮之性質，造成零件因過熱膨脹而造成不可逆之損害，因此本論文於磁電複材之單一相鐵電、鐵磁材料中各選一分別具備負熱膨脹與正熱膨脹性能，並加以複合而成零熱膨脹之複材。

於鐵電性的材料選擇中，本論文選用了單一相之鐵電材料鈦酸鉛(PbTiO_3 , PTO)，因其具有自發極化特性、較高之焦電係數、可操作之範圍溫度廣($T_c \cong 490^\circ\text{C}$)，更重要的是其擁有足夠高之負熱膨脹特性。

而在鐵磁相中，本論文以單一相之鐵酸鎳(NiFe_2O_4 , NFO)做為鐵磁材料，由於其耐高溫、硬度強度高、熱及化學穩定性好，且兼有陶瓷的抗腐蝕性，因此其已成為了廣大學者研究的對象之一。由於此二者鐵電、鐵磁材料皆有優異之性質，且符合製作零熱膨脹複合材料之條件，故本研究決定選用其做複合並研究。

目前已有眾多研究顯示，添加不同微量元素如：V、Mn、Ti、Li、Cr等可分別增強其各項性能，其中Mn增強之磁性與極性最為顯著，較符合於本論文所需之條件，因此在藉由各項文獻多方參考後，本實驗將以 $\text{Ni}(\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x)\text{O}_4$ (NFMO)做為鐵磁材料，與 PbTiO_3 鐵電材料複合形成 $\text{PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x)\text{O}_4$ 磁電複材。

在製備磁電複合材料的方法中，目前以固態反應法(solid state method) 及溶膠-凝膠法(sol-gel method)最廣泛。故本實驗分別選用固態反應法與溶膠-凝膠法製備出純 PTO 鐵電和純 NFO 鐵磁材料後，將其複合尋得零熱膨脹時之比例，再以該固定比例添加不同莫耳比之微量元素錳(Mn)於 NFO 中形成 NFMO，再和 PTO 複合成 $\text{PbTiO}_3\text{-Ni(Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{)O}_4$ ，其 x 值分別為 0、0.015、0.030、0.045、0.060、0.075，最後比較這兩種製程，對於複合材料的介電性與磁性有何影響。

第二章 文獻回顧

2-1 負熱膨脹性

2-1-1 熱膨脹係數

熱膨脹性的衡量指標主要是熱膨脹係數 α ，其可細分為線性熱膨脹係數和體熱膨脹係數。熱膨脹係數(thermal expansion coefficient, TEC)可定量地衡量材料隨單位溫度的變化下，物質尺寸增減的程度。

而線性膨脹係數 α_l 、與體膨脹係數 α_v 可定義為：

$$\alpha_l = \frac{1}{L} \times \frac{dL}{dT}$$

L ：初始溫度下材料原始長度

dL ：相應的材料長度變化量

dT ：溫度變化量

$$\alpha_v = \frac{1}{V} \times \frac{dV}{dT}$$

V ：初始溫度下材料原始體積

dV ：相應的材料體積變化量

dT ：溫度變化量

對於各向同性(isotropy)的晶體，體膨脹係數 α_v 與線熱膨脹係數 α_l

之間具有 $\alpha_v = 3\alpha_l$ 的簡單關係，對於其他各向異性(anisotropy)晶體，由於沿著晶格的不同方向其原子排列之疏密程度、周期性不盡相同，導致晶體於不同方向之物理化學特性也不同，因此 α_l 與 α_v 需要根據其不同特徵來計算。

由於在一定的溫度範圍內，許多材料的長度或體積隨溫度之變化呈正比關係，因此常採用平均線膨脹係數 $\bar{\alpha}_l$ 和平均體膨脹係數 $\bar{\alpha}_v$ 來描述之，即為：

$$\bar{\alpha}_l = \frac{L_2 - L_1}{L_1} \left(\frac{1}{T_2 - T_1} \right)$$

T_1 ：初始溫度

T_2 ：後來溫度

L_1 ： T_1 時材料的長度

L_2 ： T_2 時材料的長度

$$\bar{\alpha}_v = \frac{V_2 - V_1}{V_1} \left(\frac{1}{T_2 - T_1} \right)$$

T_1 ：初始溫度

T_2 ：後來溫度

V_1 ： T_1 時材料的體積

V_2 ： T_2 時材料的體積

$$\bar{a}_{l_2-l_1} = \frac{L_2 - L_1}{T_2 - T_1} \left(\frac{1}{L_1} \right)$$

$$\bar{a}_{v_2-v_1} = \frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1} \left(\frac{1}{V_1} \right)$$

故由此公式即可得知，負膨脹材料就是 α 為負值的材料，各向同性即為三軸之線膨脹皆同時為正或負值，各向異性則可能因結構關係而導致三軸熱膨脹有正亦有負。目前研究中常見的各向同性、各向異性的負熱膨材料整理於表 2-1、表 2-2。

表 2-1 常見之各向同性負熱膨脹材料

材料	平均線膨脹係數/ K ⁻¹	溫度範圍/K
ThP ₂ O ₇	-8.1 x 10 ⁻⁶	573 ~ 1473
HfW ₂ O ₈	-8.7 x 10 ⁻⁶	0 ~ 1050
ZrW ₂ O ₈	-8.8 x 10 ⁻⁶	0.3 ~ 1050
ZrW ₂ O ₇	-10.8 x 10 ⁻⁶	373 ~ 773

表 2-2 常見之各向異性負熱膨脹材料

材料	平均線膨脹係數/ K ⁻¹	溫度範圍/K
PbTiO ₃	-5.4 x 10 ⁻⁶	373 ~ 873
LiAl ₂ Si ₂ O ₈	-6.2 x 10 ⁻⁶	298 ~ 1273
Sc ₂ W ₃ O ₁₂	-2.2 x 10 ⁻⁶	10 ~ 450
Lu ₂ W ₃ O ₁₂	-6.8 x 10 ⁻⁶	400 ~ 900

2-1-2 負熱膨脹性定義

自然界中大多物質的體積或長度都會隨著溫度升高而增加，我們稱此特性為熱膨脹性，也就是熱脹冷縮；反之，有極少物質於一定溫度範圍內，其隨著溫度升高後，體積與長度卻異常減少，則稱為負熱膨脹性。

西元1996年，美國Oregon State University的Sleight 科研團隊^[3]在鎢(鉬)酸鹽、磷(釩)酸鹽中發現了負熱膨脹效應，其中立方晶體結構之 ZrW_2O_8 ，此材料更是在0.3 K至1050 K區間都呈現了很強的各向同性熱縮冷脹的特性，其負熱膨脹係數高達 $-9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ，該研究而後被《Discover》評為100項重大發現之一。

2-1-3 負熱膨脹機制

在目前已發現的常見各向同性負熱膨脹材料中，由上表可將其歸類為以下結構： AM_2O_8 、 AM_2O_7 、 $A_2M_3O_{12}$ 、 $A(CN)_2$ 、 ABO_3 、 Mn_3AX ，至今為止負熱膨脹效應還未能用統一理論解釋，其中部分化合物與原子之熱振動模式有著高度關聯，還有部份負熱膨脹效應則是與其物理屬性有著密切相關。

此外，電子結構與奈米尺寸效應也是引起負熱膨脹效應的重要起因，因此本文統整出有關負熱膨脹之機制，其可歸納為振動效應和非振動效應，而非振動效應又可再分為鐵電自發極化、磁性轉變、與奈

米尺寸效應。

2-1-3-1 振動效應

振動效應是目前研究中理論較為充分的負熱膨脹原理之一，包括 M_1-O-M_2 氧聯橋接配體熱運動機制、 $M-O$ 鍵振動模式、及剛性多面體熱擺動效應，此原理被廣泛應用於具有開放式框架結構負熱膨脹化合物中，相對其他類型負熱膨脹機制而言，該機制研究較為充分^[4,5]。

(1) 氧聯橋接配體熱運動機制(聲子模型)^[3]：

此原理是連接二個、或二個以上之原子(如金屬原子)的配體產生負熱膨脹的主要原因，如圖 2-1，在二配位橋接配體的熱振動中，如 M_1-O-M_2 (M_1 與 M_2 為金屬原子， O 為氧聯配體)縱向的熱振動(M_1 與 M_2 連線方向)引起 M_1-M_2 之間距增大，產生常見之正熱膨脹；當 $M-O$ 鍵本身強度大到足以忽略溫度升高所導致之膨脹，橫向熱運動(垂直於 M_1 與 M_2 連線方向)即可引起 M_1-M_2 間距縮短而引發負熱膨脹。

由於垂直於 M_1 與 M_2 連線方向的熱振動比平行於 M_1 與 M_2 連線方向熱振動所需之能量低，因此低溫下易激發的橫向熱振動對負熱膨脹起主導作用，使得氧聯橋接配體熱運動是諸多具有開放框架式結構負熱膨脹材料本質之主因。

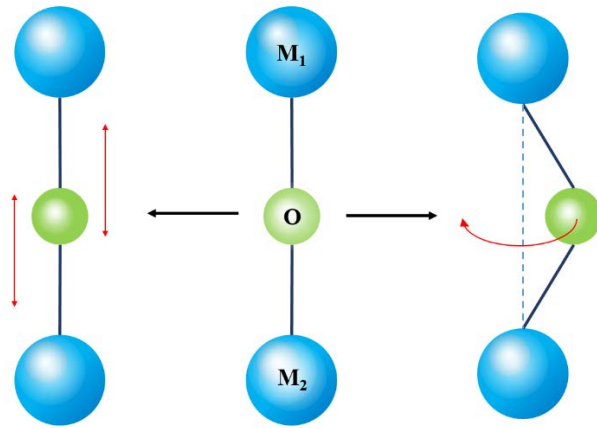


圖 2-1 氧聯橋接配體熱運動模型

(2) M-O鍵振動模式^[3]：

M-O鍵特定方向上的振動模式同樣可以引發負熱膨脹效應，如圖 2-2，如在其鍵長固定不變情況下，溫度升高將導致氧原子垂直於M-O鍵長方向振動，於宏觀測量下所得M-O鍵長則小於真實鍵長(如XRD衍射結果)，因而產生負熱膨脹。

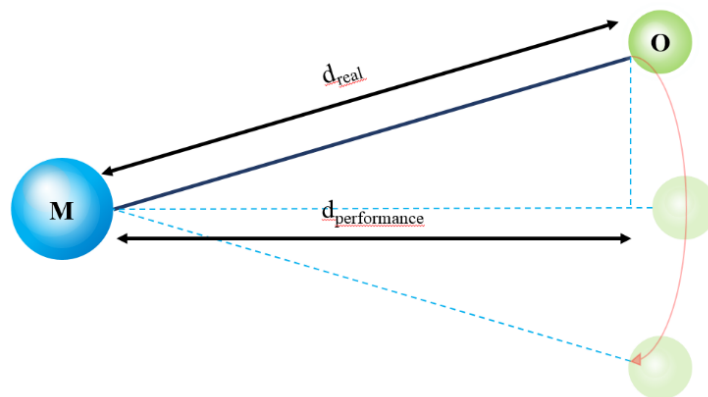


圖 2-2 M-O 鍵振動模式

(3) 剛性多面體熱擺動效應 (rigid unit modes, RUMs)^[5]：

部分具有骨架結構的材料如負熱膨材料 ZrW_2O_8 在較高的溫度下

仍能表現出NTE效應，這種對於剛性多面體可以自由前後傾斜的網絡結構，可由剛性單元模型(RUMs)解釋。此模型首先由Alexandra K. A. Pryde等研究學者於1996年提出^[6]，其解釋了 ZrV_2O_7 的負熱膨脹性，如圖2-3所示。

骨架結構由具剛性特徵的多面體連接而成，能保持多面體則主要是因由特定多面體內的O-O互相排斥作用導致。金屬陽離子(M)位於中心，八面體內M-O 鍵具有很高的強度，使得多面體表現出剛性特徵，隨著溫度變化不易變形。相比之下多面體之間的鍵卻相對彈性，M-O-M的彎曲振動勢能比單個多面體低了數倍，因此我們可以預期，由於更大的中心陽離子，多面體變得更大，在不同溫度下它們也變得更加容易扭曲。當溫度升高時，剛性多面體相互發生旋轉耦合，而多面體之鍵長並不改變，使得八面體中心的金屬原子之間的距離縮短，從而引起總體體積收縮，如 ZrW_2O_8 、 $Fe[Co(CN)_6]$ 、 $Lu_2W_3O_{12}$ 等。

雖然RUMs在解釋具有框架式部分負熱膨脹材料時取得了一定進展，但與一些實驗結論和理論計算還存在一定出入，如：RUMs模型假定M-O-M為線性鏈，然而負熱膨脹化合物 ZrW_2O_8 中M-O-M較大幅度偏離 180° ；與隨著溫度升高，被假定具有剛性特徵的多面體中M-O的鍵長卻有伸長現象。

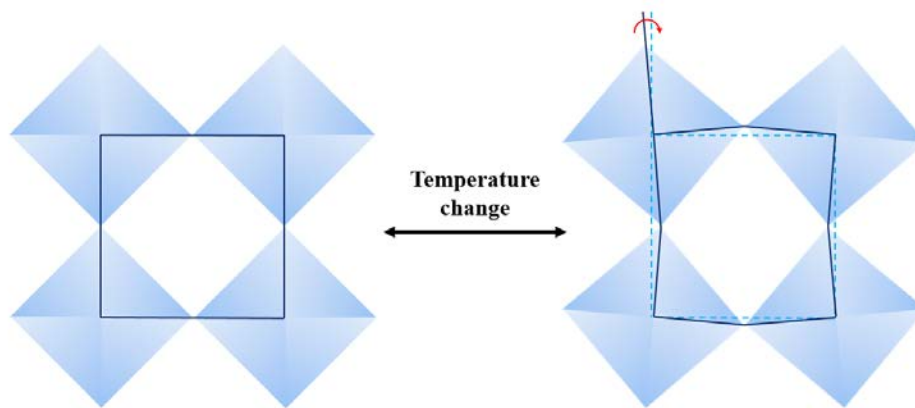


圖 2-3 剛性多面體耦合擺動示意圖

2-1-3-2 非振動效應

前面所述之橋接配體熱運動與RUMs等是建立在原子振動的前提下，但目前為止，學者發現具有負熱膨脹行為的大部分材料並無法以振動效應來解釋，於大多情況下，低溫時之負熱膨脹特性主要成因為非振動效應所引起，但對於些許具有磁性與鐵電性的非振動效應，負熱膨脹也會出現在高溫階段，如本文所使用之 PbTiO_3 鐵電性材料

(1) 鐵電自發極化

具有負膨脹性能的鈣鈦礦化合物通常是鈣鈦礦鐵電體，主要包括 BaTiO_3 、 PbTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 等鐵電陶瓷^[7]。而在本論文中所使用之 PbTiO_3 鈣鈦礦結構的鐵電性化合物，自 25°C 至 490°C 其體積皆發生劇烈的收縮，是因鈣鈦礦中八面體，如圖 2-4，對稱性越高，A-O 鍵的平均鍵長越短，從而成為鈣鈦礦鐵電體的熱收縮推動力^[8]。其低於 490°C 時之結構為鐵電相(四方相結構)，但在高於 490°C

°C 時則為順電相(立方相結構)，意即 PbTiO_3 的居禮溫度(curie temperature, T_c) 為 490°C ，此結構之詳細講解將在本論文之後續提到。而其也因其具有鐵電、壓電、介電多項功能，受到了研究者數十年廣泛的關注與研究^[9]。

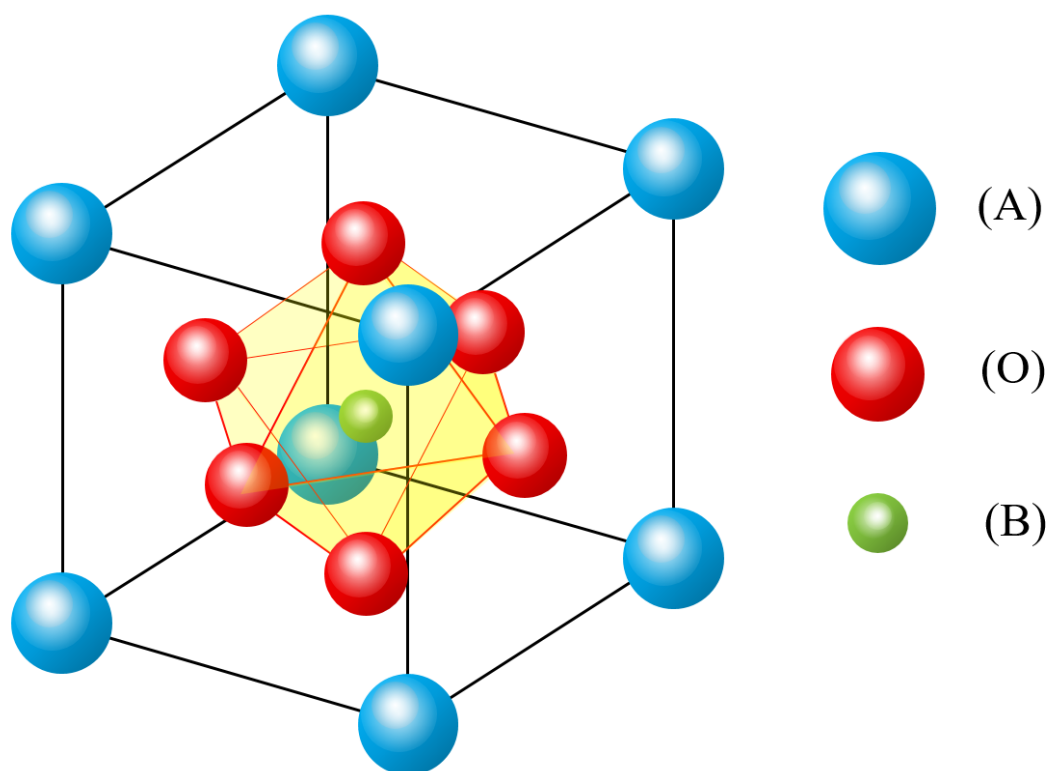


圖 2-4 鈣鈦礦結構示意圖

直至2003年，北京科技大學邢獻然等研究者首次詳細報導了 PbTiO_3 的負熱膨脹性能^[10]，並開始系統性的研究 PbTiO_3 系列化合物負熱膨脹性能的控制、ZTE材料設計以及負熱膨脹原理。其研究指出，對於負熱膨脹性能增強的體系目前只在 $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$ (PCT) 與 PbTiO_3 - BiFeO_3 (PTBF) 體系中發現負熱膨脹增強效應。在 25°C 至 650°C 之間，

PTBF具備更加強烈的負熱膨脹性($a_v = -3.92 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$)，是為 ZrW_2O_8 ($a_v = -2.67 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$)負熱膨脹性之近1.5倍。

過去於此系列之研究中認為，如圖2-5第II、IV象限趨勢顯示著軸比(c/a)之值越高將致使其負熱膨脹性能越強，但後來於 $\text{PbTiO}_3\text{-Bi}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ (PTBZT)體系中卻發現，增強的c/a比卻反常的只得到了近零膨脹之性能，如圖2-5之第I象限所示之例外，因此可得知軸比及 T_c 的改變並不一定能預測其負熱膨脹的特性。

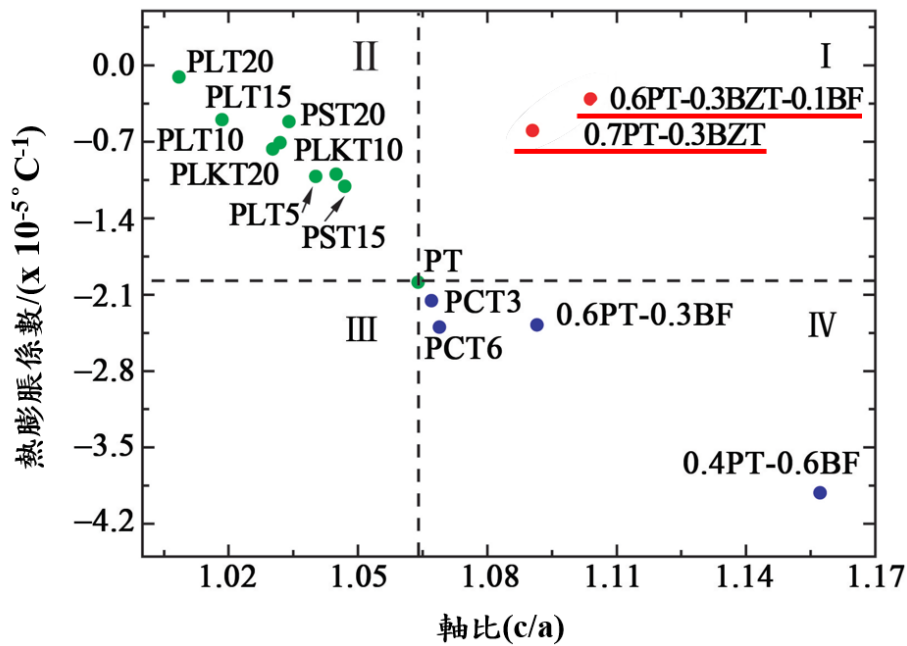


圖 2-5 PbTiO_3 基化合物熱膨脹係數與 c/a 關係(第 I 象限為反常體系)

而於Raman光譜中與自發極化(Ps)位移具有直接相關的 $A_1(1\text{TO})$ 軟模在不同負熱膨脹體系中具有明顯的溫度依賴特性，與c/a比變化趨勢一致，這表明Pb-O與Ti-O電子軌道雜化引起的Ps與 PbTiO_3 負熱膨

脹具有高度的相關性。隨著溫度的上升，Ps降低而削弱了點陣畸變，使單胞體積減小，從而表現出負熱膨脹效應。不過這種機制的提出還需要從電子結構等角度進一步驗證，以期得到更為真實合理的解釋。

(2)磁性轉變

目前鐵磁性合金中發現許多化合物具有負熱膨脹性，如反鈣鈦礦結構 Mn_3AX ($A = Ga, Al, Cu, Zn, In, Sn... ; X = C, N...$)、富鐵稀土化合物永磁 $ThMn_{12}$ 型化合物 $RFe_{12-x}M_x$ ($R =$ 稀土金屬離子; $M = V, Mo, Ti, W, Si...$)、永磁 Th_2Zn_{17} 型化合物 $R_2Fe_{17-x}M_xX$ ($R =$ 稀土金屬離子; $M = Cr, Mn, Si, Al; X = B, C, N, H...$)、稀土永磁化合物 $R_2Fe_{14}B$ ($R =$ 稀土金屬離子)、稀土鈣鈦礦錳氧化物 $R_{1-x}A_xMnO_3$ ($R =$ 稀土金屬離子; $A =$ 鹼土金屬離子)等，其部分 T_c 點以上為正常熱膨脹材料，而 T_c 點以下則出現反常之低、負熱膨脹特性。這是由於在 T_c 以下為鐵磁性，隨著合金飽和磁化強度的改變，體積發生變化，此為磁致伸縮效應所致^[11]。

在具磁性狀態下，影響熱膨脹主要因素為：

(1)磁有序隨溫度的變化，尤其於 T_c 點附近時，磁有序隨溫度升高而消失，導致化合物單胞體積隨溫度升高而下降，即自發磁致伸縮。

(2)晶體中晶體結構集體激發的準粒子對熱膨脹的貢獻，即普遍的熱膨脹效應，它導致了化合物單胞體積隨溫度的升高而增加。

在一定溫度範圍內，自發磁致伸縮導致的體積收縮高於普遍非諧振動熱膨脹，即構成負熱膨脹或低熱膨脹之特性，如圖2-6所示。Invar合金($\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$)即是此磁性轉變引起體積收縮的一個著名零膨脹例子[11]。

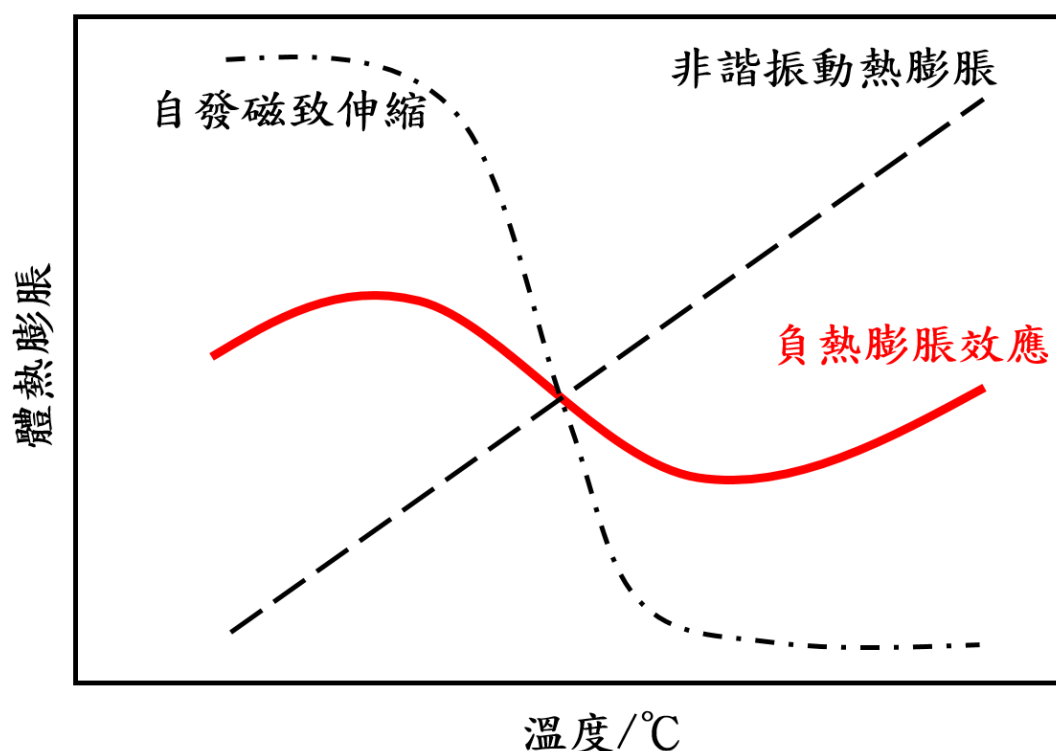


圖 2-6 磁性化合物中自發磁致伸縮與非諧振動對負熱膨脹貢獻^[12]

(3) 奈米尺寸效應

在負熱膨脹材料領域中，奈米粒子的熱膨脹也是為研究的重點之一。

2002年，國立中央大學李文献教授之研究團隊^[13]預期奈米顆粒將會有熱收縮特性，於是製備了平均粒徑為4 nm的FCC對稱結構Au粉末，

觀察到其在100 K以下表現出普遍的正熱膨脹，但在150 K以上時即出現了負熱膨脹($\alpha_v = -25 \times 10^{-6} / \text{K}^{-1}$)的性質。他們同時也發現在15至450 K之間奈米顆粒的結構並無變化或引起熱晶格收縮，因此可推斷此負熱膨脹與並非與結構相關。2004年，Michigan State University的Young-Kyun Kwon團隊^[14]使用了分子動力學模擬後，在分別C₆₀分子和奈米碳管中發現了與電子效應無關的熱收縮，並分析出C₆₀於0-70 K中顯示出與ZrW₂O₈於0-440 K($\alpha_v = -0.9 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$)時相當之體積負熱膨脹($\alpha_v = -1 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$)性質，以及奈米碳管的長度和直徑。奈米碳管則在0K-400K具有最大之負熱膨脹係數($\alpha_v = -1.2 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$)。直至2008年，Saga University 的 X. G. Zheng等研究學者^[15]發現，對於5 nm的CuO奈米晶體，其磁有序溫度之內有著極大的負熱膨脹效應($\alpha_v = -1.06 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$)，而在較大的CuO和MnF₂顆粒中，在其磁性有序溫度常數下則顯示出顯著的Invar效應，因而提出“粒度影響奈米晶磁體的基本熱力學”之理論，並歸因出其在奈米晶體中顯著增強的磁致伸縮效應磁性與晶格之間存在強耦合之關係，其加乘導致強烈的負熱膨脹特質。

2-1-4 負熱膨脹材料之應用

近年來，隨著科技日新月異與蓬勃發展，為適應不同應用領域對負熱膨脹材料的特殊要求，使其能夠逐漸嶄露頭角，有著很高的應用潛力。

通過對負熱膨脹材料的調控作為輔助，與其他具有不同特性之熱脹冷縮基體複合，即可恰當地製得近乎零熱膨脹之材料，甚至仍保有其原材料特性。此類複合材料也已經受到了研究人員的極大關注，致力應用於高精密度的航空航太、微電子、精密醫療行業中將占有重要之應用價值。

2-2 鈦酸鉛(PbTiO_3 , PTO)

2-2-1 鈣鈦礦結構

鈣鈦礦結構(perovskite)是一種金屬有機化合物晶體，其分子通式結構為 ABX_3 。此類氧化物最早由地質學家 Gustav Rose 於 1839 年在俄羅斯的烏拉爾山發現存在於鈣鈦礦石中的鈦酸鈣化合物(CaTiO_3)因而得名^[16]，理想為立方晶體結構，如圖 2-7，但通常會隨著溫度的不同在正交、立方、四方、單斜和三斜構型等晶系之間發生相變。

由於此類化合物結構上有許多特性，因此受到之應用及研究非常廣闊，所以許多研究學者常以其分子公式中各化合物之比例(1:1:3)來簡稱之，因此又名為「113 結構」。

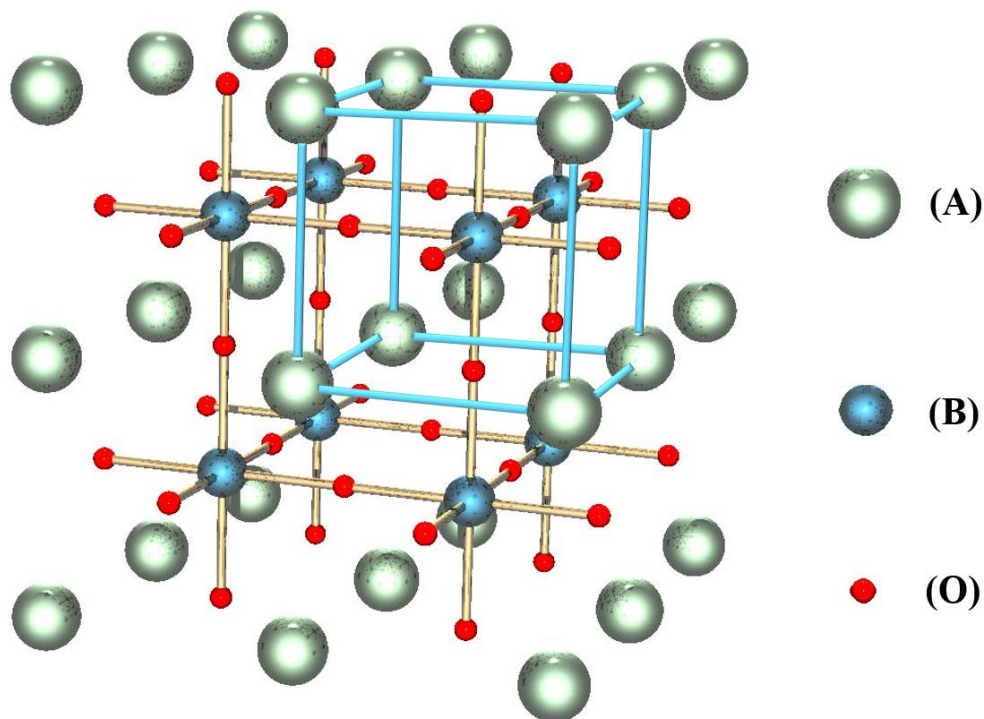


圖 2-7 完美的鈣鈦礦結構立方晶體結構，A 原子位於立方體角部、B 位於體部中心、氧原子位於面部中心

2-2-1-1 基本結構與性能

A、B 位元均為兩大小不同之正電性金屬元素(大多為+2 價與+4 價)，X 則為與兩者結合的氧之複合氧化物所受到的關注程度最高，應用範圍也最為廣泛。以 ABO_3 為化學通式組分的氧化物主要包括鈣鈦礦、方解石、文石(霏石)等結構型離子化合物。

在理想的鈣鈦礦結構中， A^{2+} 和 O^{2-} 離子共同構成近似面心立方堆積，由圖 2 中可見， BX_6 八面體陰離子團頂點相連構成了鈣鈦礦結構其基本之三維骨架，即為其在每個角皆共用了一個 BX_6 八面體， A^{2+} 離子呈 12 配位結構，填充於由八面體構成的晶格空穴內(0 0 0)； B^{4+} 離子則佔據著藉由 6 個氧離子所形成之八面體配位的中心($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$)，而每個氧離子皆有 6 個陽離子(4A + 2B) 連接著，位於單位晶胞之面心位置($0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$)、($\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$)、($\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$)，因此大多具備著 A 離子較大，B 離子較小的先決條件。

A 離子位於立方體的 8 個頂點上，B 離子位於體心，X 離子則位於 6 個面心點上，在這種晶體結構中離子半徑間滿足下列關係：

$$R_A + R_B = t\sqrt{2}(R_A + R_X)$$

R_A ：A陽離子半徑大小

R_B ：B陽離子半徑大小

R_x ：陰離子半徑大小

其中 t 為 1962 年 Goldschmidt 提出之平衡因素的容忍因子 (tolerance factor) ^[17]，通常用容忍因子來表示離子半徑大小和物質結構的關係。只有在 t 接近 1 或高溫情況下才會出現理想結構，多數結構為其不同畸變之形式，這些畸變結構在高溫時則會轉變回立方結構。當 $0.77 < t < 1.1$ 時，物質為 ABO_3 型鈣鈦礦結構存在；當 $t < 0.77$ 時，物質為鐵鈦礦型結構存在；但當 $t > 1.1$ 時，物質則以方解石或者文石的形式存在。

一般而言，包括 ABO_3 ($A = Ca、Sr、Ba、Pb...；B = Ti、Zr、Sn...$) 在內的眾多鈦酸鹽、錫酸鹽、和鋯酸鹽都遵循上式，且具備鈣鈦礦結構。但其中僅部分具有“理想”高對稱性之理想結構：於高溫之下，或者 t 很接近 1 時，此類簡單結構形式確實是常見的，但大多數的真實結構與理想結構實際是為稍有變動，可由理想結構通過原子的微小位移而匯出。這些位移同時造成晶胞產生微小的變動，晶體的對稱性就相對降低，變形也使相鄰的晶胞不再完美地等同，導致氧八面體歪扭而偏離理想結構。

當然，相對於理想結構的偏離程度在諸多例子下都是微乎其微的，如圖 2-8(a) ^[18] 所示之低於居裡溫度的 $BaTiO_3$ 具有四方結構，其軸率為 $c/a = 1.01$ ^[19]，這是由立方結構作平行於其中一稜伸展僅

1%而得，但這微小的偏離卻極其重要，許多氧化物的鐵電、壓電、光電、聲光之效應均歸因於這種偏離。如圖 2-8 (b)所示之 Ti-O 八面體結構即為其強鐵電機制的根本所在。

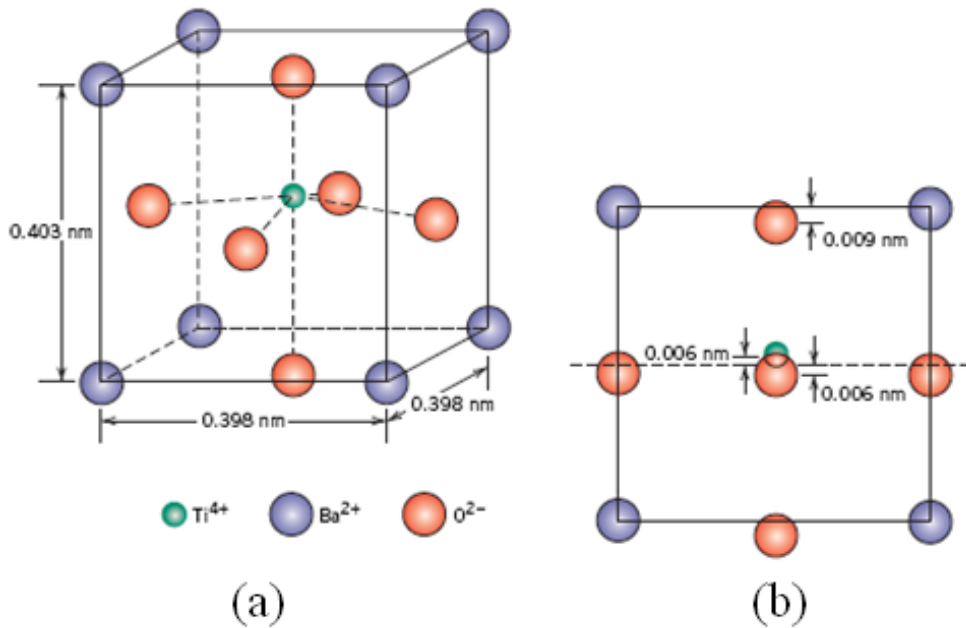


圖 2-8 (a)低於居裡溫度的 BaTiO₃ 結構 (b) Ti 和 O 離子在中心的位移

故我們可知，鐵電性與理想鈣鈦礦結構的高對稱性是不相容的。例如，CaTiO₃、CaSnO₃、CaZrO₃、SrZrO₃ 等高對稱性結構氧化物具有典型的順電體特徵，但鐵電性只能存在於鈣鈦礦族中具有低對稱性的成員，如：本論文所使用之 PbTiO₃。由於 A 離子相較於 B 離子略大，位於氧八面體中的 B 位 Ti⁴⁺離子在一定溫度下會發生 Ti⁴⁺與 O²⁻離子間的相對移動；因 O 離子具有較大的電位移電極化率

和晶體內強大之電場而產生自發極化，若自發極化能被外電場重新定向則處於鐵電相，如： BaTiO_3 ；若相鄰晶格自發極化是反方向平行排列，則處於反鐵電相，如： PbZrO_3 。上述三種材料皆為最具典型特徵的鐵電體和反鐵電體，同時具有強烈的壓電與逆壓電效應。

鈣鈦礦 ABX_3 的能隙(energy gap)與其晶體結構密切相關。在離子半徑增大時，晶胞擴展、能隙變窄、吸收光譜波長增加而向紅外光偏移；反之，離子半徑減小時，晶胞收縮、能隙變寬、吸收光譜波長減少。然而，要維持鈣鈦礦 ABX_3 的三維晶體結構，就需要保證其容限因子 t 在 0.77~1.1 之間，A、B、X 各離子的半徑必須匹配，因此必須要選擇合適的離子，使之既能形成鈣鈦礦結構，又能有合適的能隙^[17]。

2-2-1-2 改質與應用

鈣鈦礦型催化劑具有於中高溫活性高、熱穩定性好、成本低等優良特性。研究發現，表面之吸附氧(adsorbed oxygen)和晶體結構內之晶格氧(lattice oxygen)同時影響其催化活性，在低溫時主要為吸附氧之氧化作用，此類吸附氧之能力由 B 位離子決定，而陽離子 A 的選擇對鈣鈦礦結構材料之光電性能的調控有著較顯著的影響；隨著溫度上升，晶格氧逐漸作用，不僅改變 A、B 金屬離子可以調節晶格氧數量和活性，其陽離子的半徑選擇也會影響到鈣鈦礦之光電性

能，以+2 或+4 價的原子部分替代晶格中+3 價的 A、B 陽離子也能產生晶格缺陷或晶格氧，進而提高其催化之活性。

鈣鈦礦鐵電體已在熱電探測器、光存儲器、濾波器、尤其是在適於表面貼焊技術(Surface-mount technology, SMT)的片式被動元件積層陶瓷電容(MLCC)中大量的應用，甚至近年來在太陽能電池中嶄露頭角成為最具競爭力者，並被《Science》期刊評選為 2013 年度最大科技突破之一^[20]，使之成為電子資訊技術極為重要的基礎材料。目前具鈣鈦礦結構之順電體、鐵電體材料已成功建構出一功能陶瓷與晶體材料產業的重要門類。

2-2-2 鐵電材料(ferroelectric materials)

2-2-2-1 鐵電性(ferroelectricity)

(1)鐵電性定義

1920年，Joseph Valasek於酒石酸鉀鈉($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)中發現了鐵電性質後，便開啟了鐵電材料研究的熱潮^[21]。

根據Jenny E. Rosenthal 和 G. M. Murphy的對稱點群集中，晶體被歸類為32種類型。於32種晶體點群中，有21個並不具有對稱中心，這之中有20個擁有壓電效應，而此類壓電性晶體中僅只有10個具備自發極化現象，其因受熱而能產生電荷者，又稱為焦電體，這之中若能由外加電場作用而改變自發極化方向之材料便是謂鐵電晶體。

因此我們可以理解到，凡是鐵電體必然是焦電體，而焦電體也肯定是壓電體，壓電體則必定具有介電性質(dielectric constant)，如圖2-9^[22]。

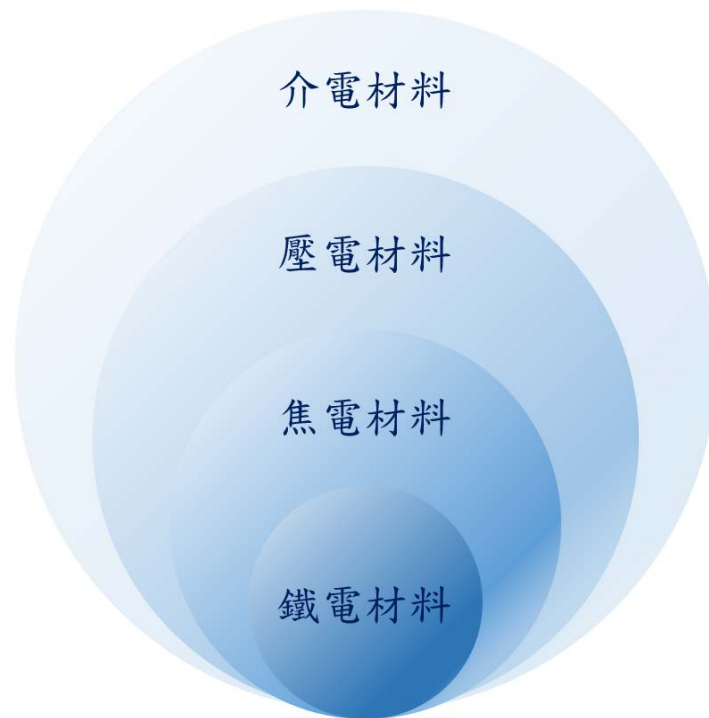


圖 2-9 介電、壓電、焦電、鐵電材料之關係

(2)鐵電性產生機制

鐵電材料內部的電偶極子與材料的晶體結構有著密切關聯，如在晶格內的原子，會由於不同的堆疊結構，如鈣鈦礦 ABX_3 結構，當其晶體具有單一極化軸在 T_c 以下時，其陰、陽離子中心不重合，使得正負電荷產生相對位移，形成電偶極矩(dipole moment)，讓晶體在不加外電場時就展現出多方向自發極化(spontaneous polarization)的特性，此即為材料晶格之變化所導致，該變化致使表面電荷之產生，因此即便並無外加電壓，也會產生電流，此類晶體也稱之為極性晶體(polar crystal)。

由上述可歸納出，當晶體不具有完美中心對稱，使材料在不外加

電場的情況下產生自發極化者，屬於鐵電材料；若自發極化會隨著外加電場的變化的而反轉或重新定向，稱為鐵電性(ferroelectricity)。另外，致使其晶格改變的兩大因素為壓力和溫度，亦即當一晶體具中心對稱因而無產生任何自發極化時，是屬於順電材料(paraelectric materials)，若改變溫度影響自發極化量者，稱為焦電性(pyroelectricity)；而當施加一機械應力導致其產生表面電荷的性質者，則稱作壓電性。

(3)鐵電性性能

(i)鐵電疇(ferroelectric domain)

鐵電體內部分成若干個小區域，每群區域晶格之電偶極(electric dipole)，會朝向相同的自發極化方向排列，此一現象形成一區域，稱為鐵電疇，而在鄰近之晶格也會形成電偶極指向各異的數個鐵電疇。疇與疇之相隔介面稱為疇壁(domain wall)，大多僅幾個晶格厚。在一個鐵電晶體中，通常會含有數個鐵電疇，以降低自由能，使得晶體在未外加電場時以宏觀而言平均淨極化量為零。當施加適當外加電場時，疇壁會移動，致使鐵電疇的電偶極朝往電場方向，而使晶體之淨極化量不為零；當外加電場大於某一值時，各鐵電域的自發極化轉向會趨近平行於電場方向，使得朝電場方向極化的疇壁向外擴張，如圖2-10，此一效應主要為記憶體所應用^[23]。

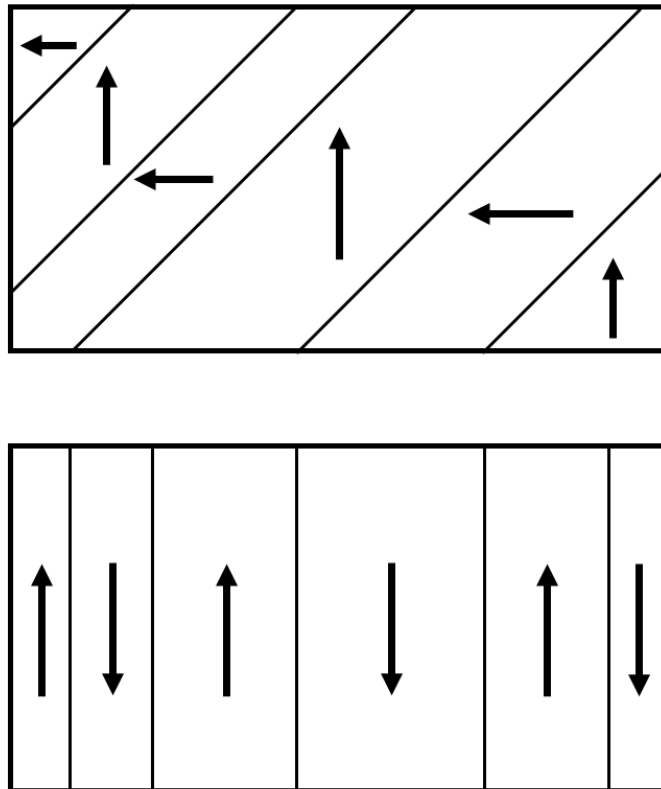


圖 2-10 鐵電體之電疇結構

(ii) 電滯迴線(ferroelectric hysteresis loop)

電滯迴線為鐵電性材料的指標，是指鐵電體的極化強度 P 隨著外加電場強度 E 之變化軌跡，為在施加一外電場作用時鐵電疇所運動的宏觀描述，如圖 2-11。

當沒有外加電場時，晶體之總電矩為零，此時之能量最低，各電疇沿不同方向自發極化。當對其作用一微弱電場時， P 與 E 呈線性關係，電疇的電偶極略朝電場方向，此時之電疇運動軌跡尚可逆，如圖 2-11 中 OA 段所示。但隨著 E 繼續增強， P 的增長速度高於 E 升高之速率，直至晶體電疇方向都將趨近平行於電場方向，此時極化強度達到飽和，

偶極子全排向同一方向，將儲存相當大的能量，此時為圖2-11裡B點附近。此時再增加E，P與E成再呈線性關係，此時將此CB直線回推至E=0也就是縱軸P上所得之點，其值即為自發極化強度 P_s (spontaneous polarization)。

對每個單一電疇而言， P_s 實際就是每個電疇原本之自發極化強度。若E自圖中B處開始降低，晶體的P亦隨之減小，直到當E到達零時，殘存的P則稱為剩餘極化強度 P_r (residual polarization)。這是由於電場減弱時，其大多電疇仍保持著原有的極化方向，所以宏觀上仍表現出一定之 P_r 。但當電場反向達到圖中F點時，即為矯頑場 $-E_c$ (coercive force)，剩餘極化將完全消失。此時若反向電場繼續增強，P才將開始反向^[9]。

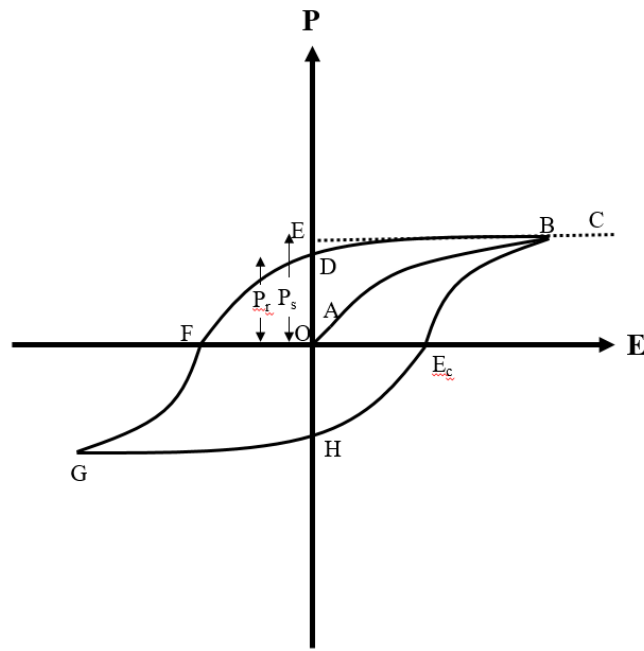


圖 2-11 電滯迴線

(4)鐵電性之應用

鐵電材料的非線性性質與其電滯回歸的自發極化特性常用於製造電容可調的存儲器，如電腦之記憶體和RFID晶片。鐵電電容器的典型結構是兩個電極夾一層鐵電材料，鐵電材料的介電常數不僅能夠調節，且於相變溫度附近值非常大，這些應用通常是基於鐵電薄膜，這樣用一個不太大的電壓就可以產生一個強大的矯頑場，也能使得鐵電之電容器與其他電容器體積相比小了許多。

從其機制原理之段落可明白，於鐵電材料施加一外部電壓時，電偶極矩將會在電場作用下重新排列，此時若改變電壓的極性即可使其方向反轉，此即代表著可於記憶體上標示出「0與1」之訊號。此時

由於鐵電性之電滯回歸特性，即便斷開電壓後這些電偶極矩也會保持在原來的方向，使記憶晶片仍能保存資料。

2-2-2-2 焦電性

(1) 焦電性定義

當晶體受到一外加熱源加熱時，溫度致使其發生自發極化，因而產生了表面電荷，這種現象稱作焦電效應。此種效應反映了晶體材料的電量與溫度之間的關係，可用下式表示：

$$\Delta P_s = P\Delta T$$

ΔP_s ：自發極化變化量；

P：焦電係數；

ΔT ：溫度變化量

由上述式子可得知，晶體中存在焦電性的前提為：

(i) 具有自發極化，即晶體結構之的正、負電荷重心不重疊，其本身存在著電偶極距；

(ii) 須有溫度變化，即焦電性為反應材料在溫度變化狀態下之性能。

(2) 焦電性之應用

焦電陶瓷材料的應用範圍廣闊，溫度感測器即是常見之利用焦電性之產品，當感測器監測範圍內發生溫度變化時，焦電效應將會於兩個電極上會產生電荷，以讓二電極之間產生微弱電壓而輸出訊號。也就是說，當一恆溫動物進入檢測範圍時，因其溫度與環境溫度有差別而產生了溫差，則有信號輸出；倘若此物體進入檢測範圍後不再動後，溫度沒了變化，感測器便無反應，故此類感測器能檢測人體或者動物的活動。

目前焦電傳感器還廣泛的應用於自動門、入侵警報、照明與溫度節能控制、火焰探測、和語音迎賓器等領域，隨著其性能和敏感度不斷的改進，甚至其熱像技術應用至航空、紅外光譜儀、紅外遙感以及熱輻射探測器，更因其價格低廉、技術性能穩定而受到廣大用戶和專業人士的歡迎，廣泛應用於各種自動化控制裝置中。

如鈦酸鉛之焦電係數大，約為 $2 \times 10^{-8} \frac{\text{C}}{\text{cm}^2} \cdot \text{K}$ 、且 T_c 點高、抗輻射性能好，可使元件本身輸出的電壓不變，還可再經複合與改性後增加其性能，實為一適用之原料^[24]。

2-2-2-3 壓電性

(1) 壓電性定義

1880年，Jacques Curie 和 Pierre Curie 兩兄弟於工作時，發現對特定材料施加壓力時會產生電力，此發現也就是至今我們常看到的壓電性(piezoelectricity)^[25]。此特性是指當對一無對稱中心之晶體施加一電場時，其會發生與電場強度相對應之應變，此為逆壓電效應，如圖 2-12；反之，若給予該晶體施加一應力時，晶體則發生與應力成比例的電極化的效應，導致晶體兩端表面出現相應之電荷，即為所熟知的壓電效應。也由於這項發現，自 19 世紀後，材料之壓電性 (piezoelectricity) 與焦電性(pyroelectricity) 開始如火如荼的被科學家們所研究。

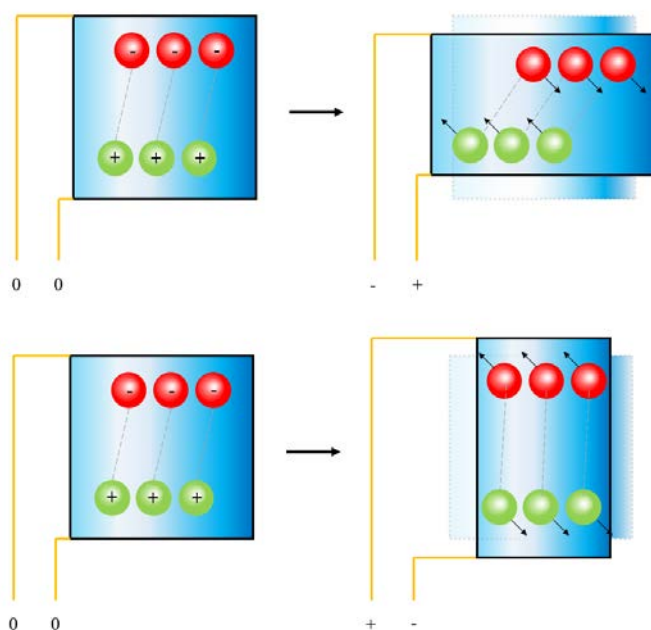


圖 2-12 壓電效應示意圖

(2) 壓電性機制

在晶體結構中，若陰離子與陽離子之幾何中心點不在相同之點上，即不存在著對稱中心時，就會產生出方向由負電荷指向正電荷之電偶極矩(electric dipole moment)，而單位體積內之總電偶極矩則稱之為極化(polarization)。不具有對稱中心的晶體，在未受力前，正負電荷的中心不在同一點上；但當受到應力作用時，便會使正負電荷產生相對位移，因而產生電偶極矩或電壓，如圖2-13，故壓電效應係由於晶體物質中的單位晶胞內缺乏對稱中心所致。

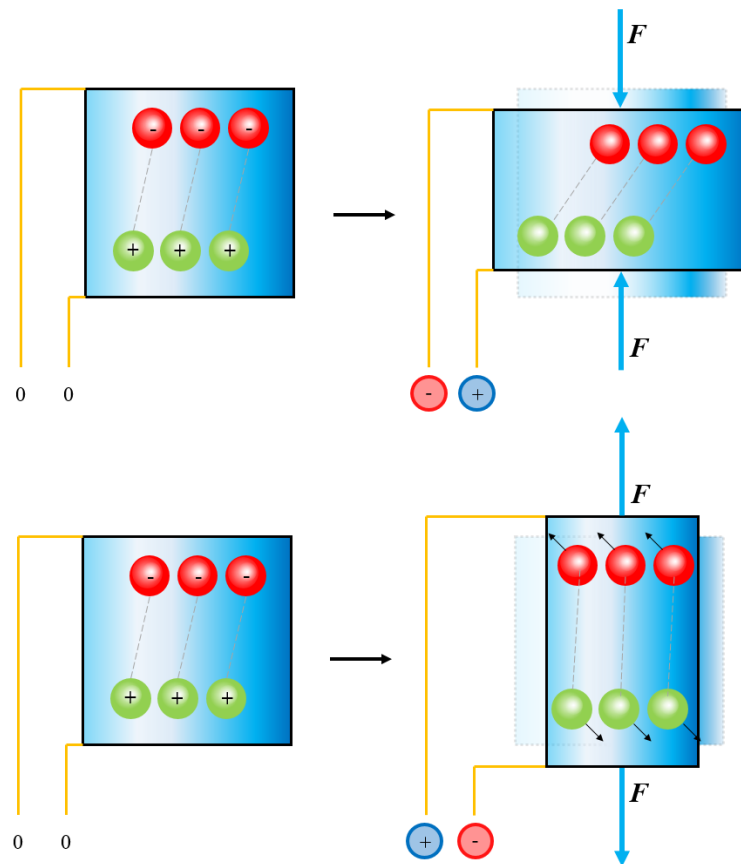


圖 2-13 壓電材料受到應力作用產生電壓

壓電常數是壓電陶瓷重要的特性參數，其為由電介質將機械能與電能互相轉換之比例常數，顯示出應力、應變、和電場或電位移之間的關聯性，直接體現材料機械能與電能之間的耦合相關轉換變化和壓電效應的強弱。

對壓電材料而言，因其具有機械能與電能互換之特性存在，而使其關係變得複雜，而必須在同一方程式裡包含有機械及介電兩部份。對壓電效應而言，其涉及了四種變數，其二為機械彈性量，即機械應力 T 及機械應變 S ，而另外兩種則為介電相關之物理量，即電場 E 及電位移 D ，因此依所選擇的自變數與應變數之不同外，還需考量邊界環境等因素，可將其式子分為四種不同的型態，如下：

d 型態

$$S = s^E T + d_t E$$

$$D = d T + \epsilon^T E$$

g 型態

$$S = s^D T + g_t D$$

$$E = -g T + \beta^T D$$

e 型態

$$T = c^E S - e_t E$$

$$D = eS + \epsilon^S E$$

h 型態

$$T = c^D S - h_t D$$

$$E = -hS + \beta^S D$$

d 、 g 、 e 、 h ：壓電參數(piezoelectric parameters)

d_t 、 g_t 、 e_t 、 h_t ：各壓電參數之易位矩陣(transport matrix)

s^E ：電場不變，測得之韌性常數

s^D ：電位移不變，測得之韌性常數

c^E ：電場不變，測得之剛性常數

c^D ：電位移不變，測得之剛性常數

ϵ^T ：應力不變，測得之介電常數

ϵ^S ：應變不變，測得之介電常數

β^T ：應力不變，測得之反誘電常數

β^S ：應變不變，測得之反誘電常數

至於哪項參數較為重要，端看其用途而定。如若含有較高之 d 值，將傾向應用於濾波器此類振動層面；而若其具有較高之 g 值，則較適合應用於如電點火元件等裝置。

(3) 壓電性的應用

目前於換能器上的應用很廣，無論是產生或接收聲波中都非常實用，其利用壓電晶片在外加電場之驅動下造成彎曲振動，以此原理不僅可生產電聲器件如麥克風和高頻揚聲器等，還可大量用於聲納、高低功率超聲換能器和蜂鳴器

感測器部分其可採用超音波感測器來探測附近環境之物體與測量其距離，一般會用於探測周圍較大的物體，生活常見可從如倒車雷達、距離感測器等，到如航海技術方面則用於完成水下觀測、通信、和探測，以及精密至醫療超音波診斷等。

2-2-2-4 介電性

陶瓷材料之其電阻係數高，因此常被視為絕緣體，但介電陶瓷會藉由外加電場下而產生極化，而影響材料之介電性質，通常會將材料之介電性質可分為介電常數與介電損失：

(1) 介電常數(dielectric constant)

介電常數為綜合反映介質內部電極化行為之主要宏觀物理量。將介電材料做為電容器，並於兩端加入電壓後，其內能所儲存之電荷量 Q (Coulomb) 可表示為：

$$Q = C \times V$$

C：電容

V：施加的電壓

電容之值是由兩塊板間的材料與其尺寸來決定，以平行板電容器而言：

$$C = \epsilon_0 \times \epsilon_r \times A/d$$

A：平行極板面積

d：兩平行極板間距

ϵ_0 ：真空介電常數

ϵ_r ：相對介電常數(relative dielectric constant)

於真空中時，介電常數 ϵ_0 為定值 8.85418×10^{-12} F/cm，因此一般介電材料之介電常數與真空的介電常數比值為：

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \frac{C}{C_0}$$

若有n塊平行板所組成之電容器，其電容如下表示：

$$C = \epsilon_0 \times \epsilon_r \times \left(\frac{A}{d}\right) \times (n - 1)$$

由式中可以得知，當平行極板之間距越小、面積越大及介電常數越高

時，此電容器之儲存電荷能力就越高。

(2)介電損失(dielectric loss)

構成介電材料的分子帶有雙極力矩，在受到外加交流電場作用下將產生導電電流，而於電場中分子隨電場之變化方向而旋轉，此分子之旋轉受熱干擾，且分子間的摩擦造成電阻，因而消耗部分電能轉為熱能，並使電介質本身發熱能且損失能量，此於單位時間內因能量耗損而產生熱能的現象即稱為介質損失。

介電損失愈小，意味著其材料之品質愈好，絕緣性能也愈佳；若介質損失過大，則電介質溫度將快速上升，加速電介質的熱分解與老化，最終導致絕緣性能的失去。

2-2-3 鈦酸鉛材料特性

鈦酸鉛(PbTiO_3 , PTO)是學者們所熟知且被廣泛研究與應用數十餘年的典型鈣鈦礦 ABX_3 結構(perovskite-type)的鐵電體材料，如圖2-14中，A離子(Pb^{2+} 之離子半徑：119 pm)之半徑較B離子(Ti^{4+} 之離子半徑：60.5 pm)大，而 O^{2-} 為氧離子(離子半徑：140 pm)。在單位晶體中，A離子與 O^{2-} 離子形成面心立方結構(face-centered cubic structure)，而B則位於 O^{2-} 離子所構成之八面體的位置。關於鈣鈦礦結構之詳細部分本論文將於後續再做說明。

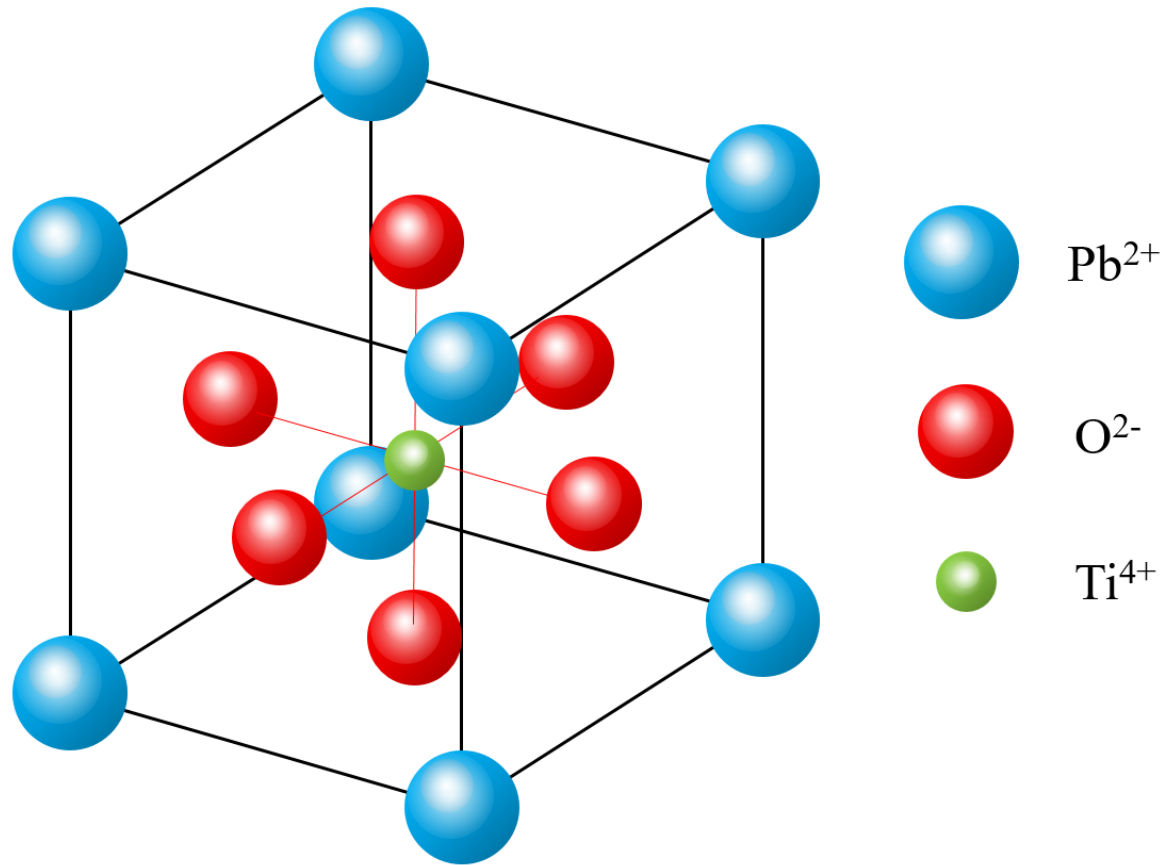


圖 2-14 PbTiO_3 之鈣鈦礦結構

PbTiO_3 具有特殊的負熱膨脹性(negative thermal expansion, NTE)，意即於室溫至 T_c 範圍內皆具有相當異常之熱縮冷脹行為，此為同如鈣鈦礦結構之 BaTiO_3 、 KNbO_3 、 BiFeO_3 等大多其它化合物並不具備之特質。

另外 PbTiO_3 基之固溶體化合物也具有多功能性，其電子陶瓷作為功能陶瓷應用時，在鐵電性、壓電性、介電性、和熱釋電性等方而具有重要的研究與利用價值。由於鈦酸鉛之 T_c 點高(490°C)、相對之介電常數適中、熱釋電常數大($6 \text{ C/m}^2\text{K}$)、各向異性機電耦合參數大

(0.49)，使其適合應用於高溫($< 490^{\circ}\text{C}$)及高頻($> 5\text{ MHz}$)之領域期待獲得廣闊應用。

但由於其四方矯頑場大、燒製成陶瓷的晶界能高、晶格結構各向異性大($c/a = 1.064$)，使 PbTiO_3 在退火過程中經過 T_c 點由立方相轉變至四方相時產生內應力，導致其極易產生微裂紋甚至粉化而難於燒結緻密，也讓其應用受到很大限制。甚至在利用傳統高溫爐作為燒結儀器使用時，因普通高溫電爐升溫速度慢、燒結溫度高、又耗費時間長，亦難以得到緻密的純鈦酸鉛陶瓷。

為了解決此種問題，加上隨著電子工業技術不斷突進，研究專家為此電子功能陶瓷材料的研究進行了各方向之探索：

- (1) 研究表徵方法並研討反應過程，推導反應機制與嘗試降低反應溫度。
- (2) 進行摻雜改性並研究其物理性能，但卻將使其四方性降低、且削弱電學性能。
- (3) 研究各種合成方法以製備結晶良好之粉體原料，或減少並均勻鈦酸鉛的晶粒尺寸因晶介面積的增大而使晶界結合力加強，以降低內應力。
- (4) 製備功能複合材料，不僅同時運用至更廣層面，同時解決其脆弱而粉化的缺陷外，甚至巧妙利用其負熱膨之特性達到較佳調節。

研究 PbTiO_3 的負熱膨脹性不僅有利於開發新型負熱膨脹材料，且更有利的應用於和其他多種具不同性質之材料複合而達到零熱膨脹此一石二鳥之成效。因此，本論文對 PbTiO_3 之負熱膨脹性和製備多功能性複合材料進行了深度研究與探討。

2-2-4 極化機構(polarized mechanism)

介電材料於無外界影響時為絕緣體，但當給予一外加電場時，以微觀的角度來看，介電材料的載子能有短距離的相對位移(displacement)，如此即稱為極化。其會產生幾種電極化機制，包含電子、離子、或分子之極化，每一種極化機制皆有其主要活動之頻率，也都會擁有其特徵的停止頻率，但當超過該截止頻率時，對應的機制便無法隨著電磁波振動，便無法再貢獻出電極化。將此種材料之現象置於電容的兩個極板之間時，就會增加電容的電容量，此一便是介電材料最常見之應用。而本論文將探討極化的四種因素：

2-2-4-1 電子極化(electronic polarization, $\hat{\alpha}_e$)

按照典型介電材料之模型，其內部之每一個原子皆由帶負電荷的電子雲和位於電子雲中心帶正電荷之原子核所組成，如圖 2-15(a)，電子極化便是由原子核旁之電子所引起，因此可說是所有的物質皆有之極化現象，其發生之頻率約大於 10^{14} Hz。

但電子極化只發生於有外電場的情況下，若將物質置於外電場中，因電場之作用，電子相對於原子核位移，正電荷會朝著外電場方向遷移位置，而負電荷則會朝著反方向遷移位置，如圖 2-15(b)，此現象會形成電偶極矩，造成正負電荷分離而形成極化，此即為電子極化。元素表最右側之惰性氣體諸如氦、氖、氬等便主要為只有此種極化。若

此時外加電場消失，電子位移也將消失並返回原先狀態，極化也就隨之消失。而這消失的時差則稱為弛豫時間(relaxation time)^[26]。

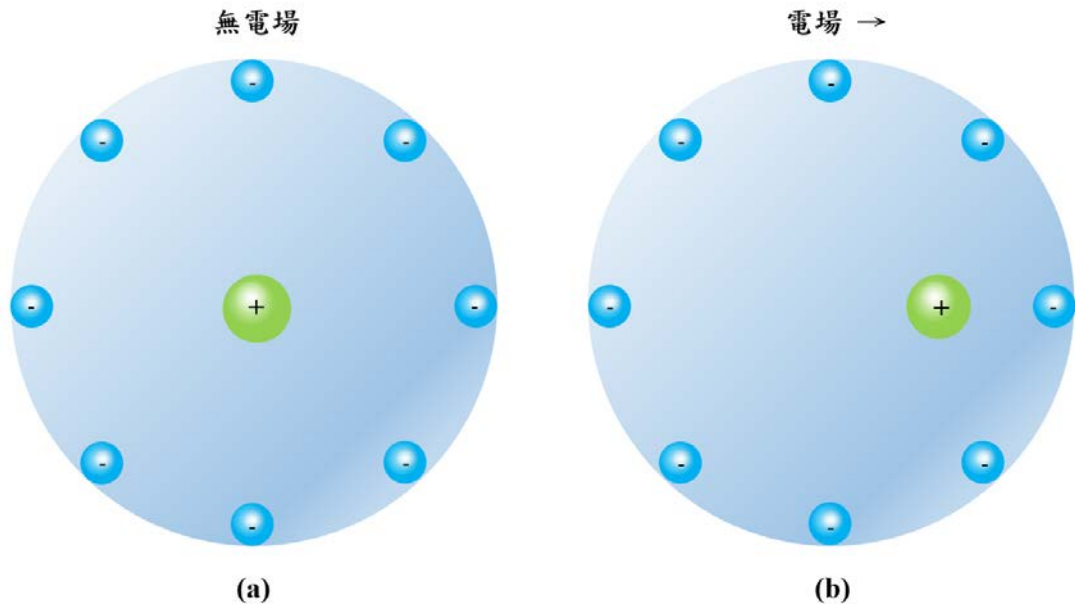


圖 2-15 電子極化示意模型

2-2-4-2 離子極化(ionic polarization, $\hat{\alpha}_i$)

離子晶體內含電荷量相等之陰、陽離子，此二種離子整其規律的交替排列，如圖 2-16(a)。同電子極化的是在無外電場情況下，宏觀之電偶極矩為零；但若外電場作用不為零時，利用離子鍵結的材料其正離子將朝外電場方向遷移位置、負離子則朝著反方向偏移，如圖 2-16(b)。正、負離子間發生電荷分離而產生之相對位移即為離子極化，亦為「原子極化」(atomic polarization)。使時宏觀之電偶極矩將不再等於零，其頻率約略於 $10^9 \sim 10^{14}$ Hz^[27, 28]。

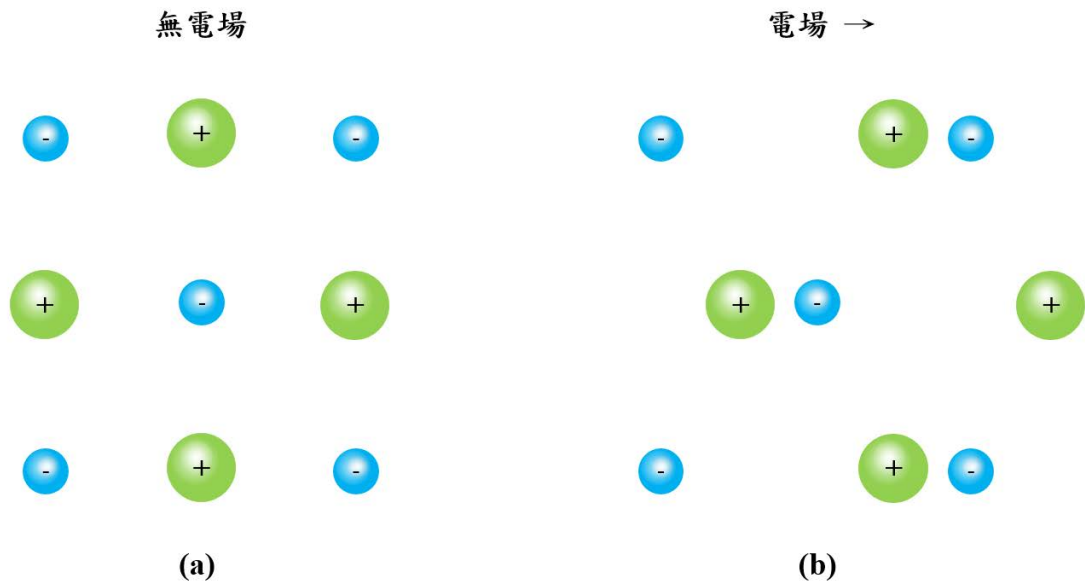


圖 2-16 離子極化示意模型

2-2-4-3 取向極化(orientation polarization, ϵ_0)

此極化現象僅發生於極性分子，為由永久電偶極子的取向改變而產生。如圖2-17(a)所示當無外加電場時，雖內部電偶極無序的隨意排列，但每單一永久電偶極子仍具其極性；假設施一外加電場作用下，雖由於化學鍵的鍵結使正負電荷間距不變，但因電偶極子感應到電場的力矩而趨於平行方向旋轉排列，從而增強宏觀電極化強度、產生最大飽和極化，如圖2-17(b) [27, 28]。

這旋轉之時間、力矩、範圍、與環境之黏滯性有關，因此其過程並非一瞬間完成而會有時間上之延遲，因此若一交流電場之變化頻率過高，其將失去極化之能力。順帶一提，由於此旋轉運動過程中造成

了摩擦並產生熱能，因此微波爐之原理便是利用水分子受到此效應並高達每秒振動24億5000萬次而能快速加熱食物。

因永久偶極的特性，故只要偶極間交互作用力、電場強度夠強，將電場關閉後，將產生殘留永久極化，然而取向極化在一般陶瓷材料並不常見，鐵電材料即為一類，此可由其電滯迴線表明。

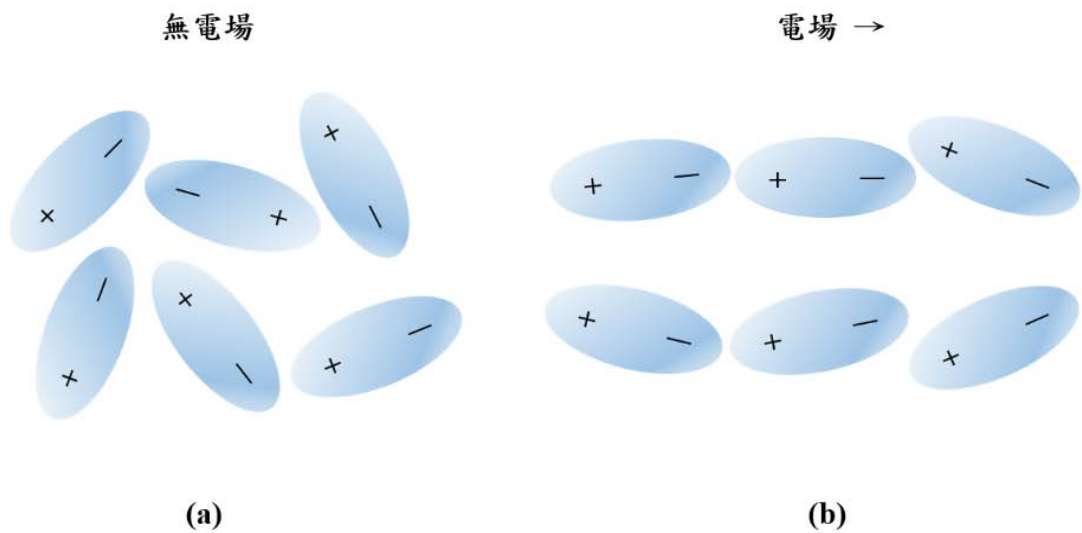


圖 2-17 取向極化示意模型

2-2-4-4 界面極化(interfacial polarization, ϵ_s)

於外電場中，若電荷載子的遷移運動過程受到阻礙，如該材料為兩種或兩種以上導電度不同所複合之材料，其有著非均質之結構界面，由於彼此的導電性不同，導致電荷累積，即產生此界面極化之現象，如圖 2-18。多種陶瓷材料都會於低頻下發生此種極化現象，其發生的頻率約低於 104 Hz 左右^[27]。

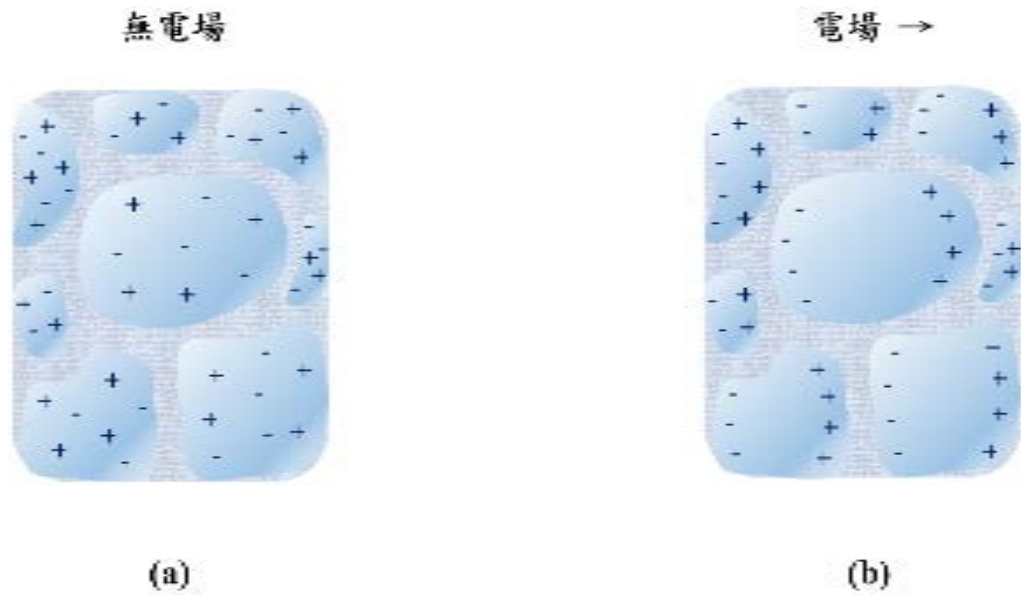


圖 2-18 界面極化示意模型

在上述的各項極化機制並不互相排斥，而界面極化所需之時間最長，因其電荷移動距離較長，可能為數秒甚至數十秒，其他則依取向極化、離子極化、電子極化的順序而所花費之時間越趨越短，因此當外加交流電場時，隨著頻率越來越高，界面極化將優先消失，因其電荷的移動速度跟不上電場方向之轉變，接著是取向極化、再來離子極化，直至極高頻時(約 10^{14} Hz)則只剩電子極化，故當外加交流電場的頻率越來越高時，相對的介電常數也會下降，如圖 2-19。

2-2-4-5 總極化

一般介電材料之總電極化強度即為上述四項極化機制之總和：

$$\dot{a} = \dot{a}_e + \dot{a}_i + \dot{a}_o + \dot{a}_s$$

而由於高頻微波範圍(500 MHz~12 GHz)下電子極化、離子極化為決定介電性質高低之主要因素，故選用離子極化較大之材料即可得到高介電常數之介電材料。若選用強界面極化、取向極化之材料，將於高頻段因其反應較為遲緩而造成大量介電損失。

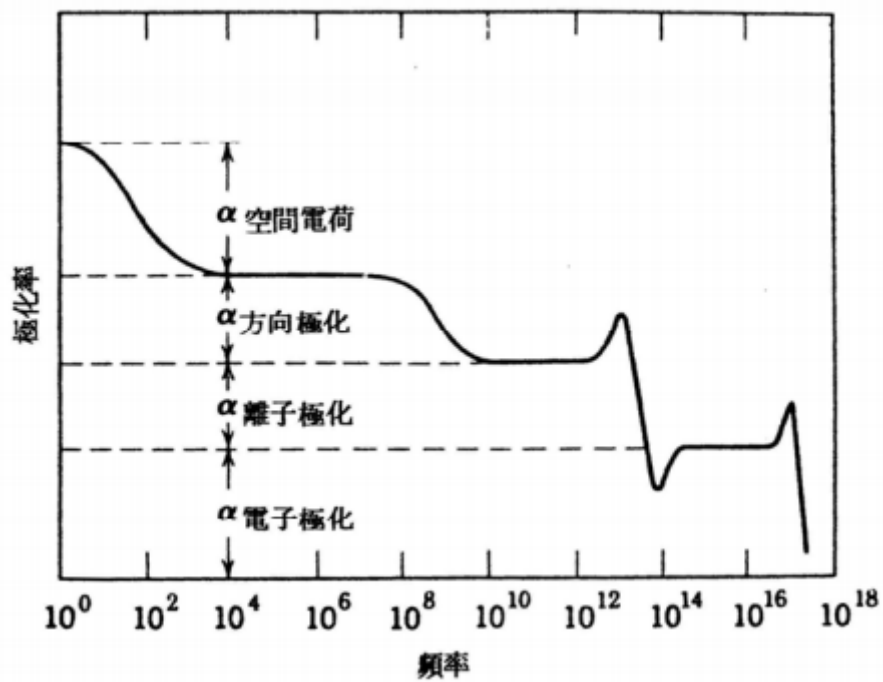


圖 2-19 極化頻率分部圖

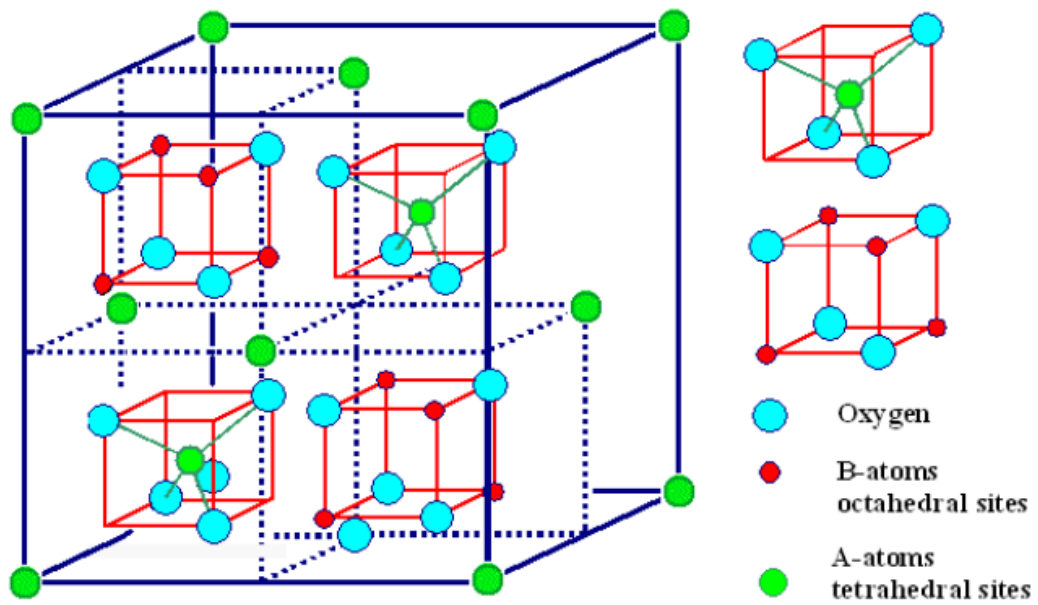
2-3 鐵酸鎳(NiFe_2O_4 , NFO)

2-3-1 尖晶石結構

尖晶石型結構為一種具有獨特晶體結構的離子型晶體化合物，其分子通式結構為 AB_2X_4 。其結構自 1915 年由 Bragg 與 Nishikawa 解析出之礦物尖晶石 (spinel, MgAl_2O_4)^[29] 因而得名，其在形態上通常是完好的八面體晶型之氧化體，理想為立方晶系，而 O^{2-} 離子在 (111) 的面上以 FCC 排列，A 和 B 則分別位在氧所構成的四面體或八面體的孔隙中，如圖 2-20。

尖晶石鐵氧體是一類用途很廣泛的磁性材料，其因擁有獨特的光，磁，電，熱性能，而廣泛應用於高密度磁記錄、磁流體、核磁共振成像、醫藥、微波技術、催化劑、和電子器等領域，且其構造中之 A：O、B：O 為具有較強鍵結之離子鍵，使其各鍵靜電強度相等、結構牢固。因此該化合物也同時具有熔點高、熱穩定性高等優勢，對冰晶石熔體之侵蝕也有較強之抵抗能力。

1984 年，S.P.Ray 首先申請了關於 NiFe_2O_4 尖晶石基複合氧化物惰性陽極材料的專利，這種陽極即是以 NiO 和 Fe_2O_3 為原料，並燒結製備出鎳鐵尖晶石類氧化物，並得到廣大討論。在選作惰性陽極的尖晶石氧化物領域裡，研究最多的尖晶石氧化物有 NiFe_2O_4 ， CoFe_2O_4 和 ZnFe_2O_4 等，自此，對於尖晶石結構之研究便十分活躍^[30]。



AB_2O_4 spinel The red cubes are also contained in the back half of the unit cell

圖 2-20 尖晶石結構圖

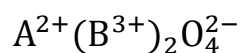
2-3-1-1 基本結構與性能

尖晶石結構之單位晶格中含有 8 個小立方區塊，相互緊鄰的小立方體皆為不同類型，唯與其共頂之小立方區塊是為相同類型。意即於單位晶格中，上段所提到之四面體區塊和八面體區塊共有八格，總計共有 8 個二價 A 離子、16 個三價 B 離子、和 32 個二價氧離子，而以此 32 個 O^{2-} 作立方密堆時，可形成 64 個四面體與 32 個八面體，於正尖晶石體系中，8 個 A 離子即填充 1/8 四面體空隙；16 個 B 離子則填充 1/2 八面體空隙。

由於 O^{2-} 離子半徑比金屬 A、B 離子半徑大得多，因此尖晶石實際上可說是以 O^{2-} 離子以 FCC 方式組合而成，而金屬離子則位於 O^{2-} 離子間隙中，其中 O^{2-} 離子之間隙可分為兩類：第一類為 4 個氧離子位於頂角和面心處所連成之氧四面體，其四面體之中心空位稱為 a 間隙，第二類為 6 個氧離子所連成之八面體，於八面體之中間空隙處，則稱為 b 間隙。依 A、B 離子佔據 a、b 間隙的情況不同，可辨別出其為正尖晶石、反尖晶石或半反尖晶石：

(1) 正尖晶石

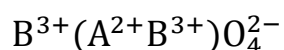
佔據 a 間隙者為 A 離子，b 間隙則為 B 離子所佔據，其通式為：



如鎂鋁尖晶石 $Mg^{2+}(Al^{3+})_2O_4^{2-}$

(2) 反尖晶石

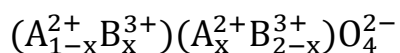
B 離子全部佔據在 a 間隙中，b 間隙一半由 A 離子佔據，一半由 B 離子所佔據，其通式為：



如本論文所使用之鐵酸鎳、鎂鐵尖晶石 $Fe^{3+}(Mg^{2+}Fe^{3+})O_4^{2-}$ 、和磁鐵礦 $Fe^{3+}(Fe^{2+}Fe^{3+})O_4^{2-}$ 。

(3) 半反尖晶石

a 間隙只由一部分 B 離子所佔據，其通式為：



金屬離子之價數不僅 2、3 價，甚至存在 2、4 價等可能性，只要正離子之總價數為 8，並滿足電中性條件即可。

至於要與 Fe_2O_3 化合為尖晶石結構之離子，其條件其實除離子價數外，還需考慮到其離子半徑是否符合 A site 與 B site 的半徑，約為 55 pm 至 90 pm 間

2-3-1-2 尖晶石結構之磁性機制

目前許多研究指出，由尖晶石鐵氧體組成的磁電複合材料能大大提升其磁電效應性能^[31]，而尖晶石之複雜結構使其部份物質能有磁性質，其成因可以荷蘭物理學家 Hendrik Anthony Kramers 與後其 Philip Warren Anderson 提出之超交換作用(Super Exchange Interaction)理論加以解釋^[32]：反鐵磁性物體內兩個磁性離子間之交換作用是透過其中間之非磁性離子做為媒介，意即超交換作用是一種發生於不帶磁性陰離子充當磁性電子與兩個近鄰之磁性陽離子之共價結合，而根據洪德法則(Hund rule)致使陽離子之磁性電子軌道接納自旋與其原子自旋同、反向電子而出現之反鐵磁耦合現象^[33]，如圖 2-21。

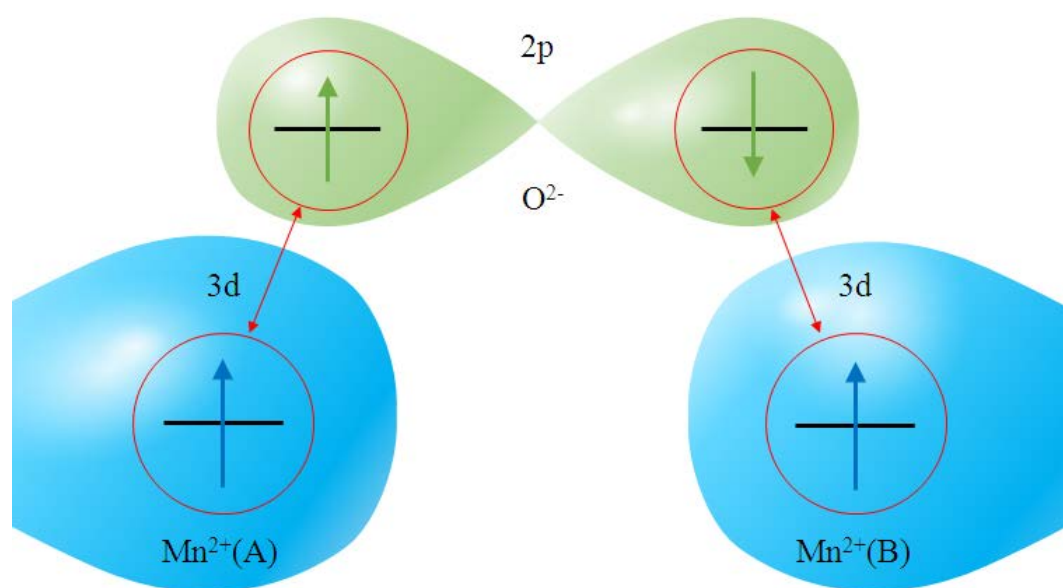


圖 2-21 超交換作用示意圖

以二氧化錳為例子，當 O^{2-} 離子之 2p 軌域電子與 Mn^{3+} 離子之 3d 軌域混成形成鍵結時，此時 Mn^{3+} 離子之 3d 電子為遵守泡立不相容原理(Pauli exclusion principle)而將 O^{2-} 離子兩側之 Mn^{3+} 離子呈現相反的自旋方向，而形成反鐵磁的行為，如圖 2-22。而於尖晶石結構中，A 離子、B 離子與 O 離子間的夾角為 125 度，導致其交互作用高於 A-O-A、B-O-B，而由於泡力不相容原理與洪德法則之因素，則將致使其呈反向排列。因此根據 A、B 離子的磁矩不同，依照科學家 Neel 的歸納結果，可預期大多具磁特性之尖晶石結構。

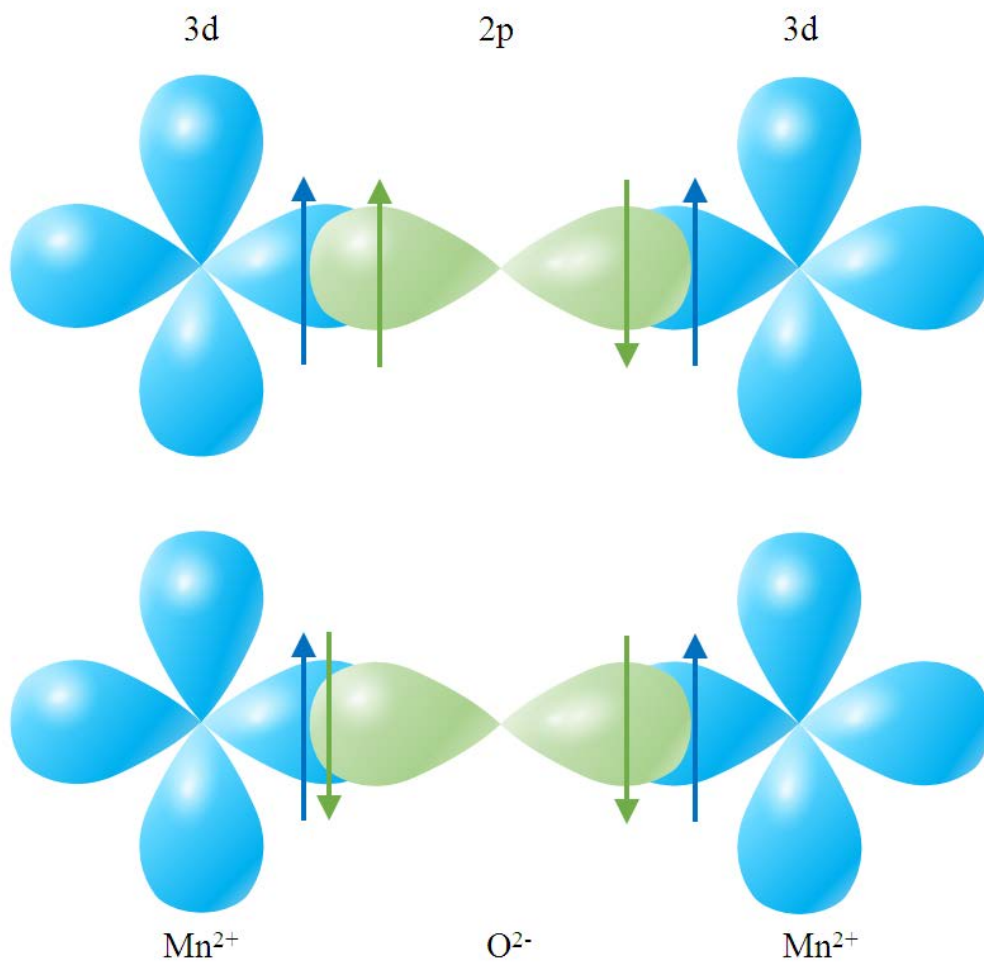


圖 2-22 Mn-O-Mn 超交換示意圖

2-3-2 鐵磁材料(ferromagnetic materials)

2-3-2-1 磁性原理

1928 年 Werner Karl Heisenberg 把量子力學引進了 Weiss 的鐵磁理論，依據自旋交換解釋了磁性的起源^[34]；1932 年時，Niels Henrik David Bohr 發現了反磁性和亞鐵磁性並成功地解釋了這些現象，直至 1970 年榮獲諾貝爾物理獎。

Fe、Co、Ni 或鐵氧體等物質之所以具有鐵磁性，其主因乃是來源於其內部每一區塊之電子自旋可自發排列，形成一自發磁化區，即為磁疇(magnetic domain)，其原理如同 2-2-2-1 章節之電疇，每個磁疇大小介於微米至毫米間，內部約包含著 10^{15} 至 10^{16} 個原子，不過磁疇之發現較電疇更早些。

自發極化之原理是由於相鄰之原子其電子間存在一交換作用(exchange interaction)，使電子之原子磁矩平行排列而達到自發極化的飽和狀態所致。如電疇般，其在未受到外加磁場影響前，為達到最小能量態，使磁疇之間作用力相互抵消，而形成總淨磁矩及與磁化向量皆為零之狀態，如圖 2-23

。



圖 2-23 磁疇示意圖

2-3-2-2 磁矩

磁學中最基本的單元為磁偶極矩(magnetic dipole)，將一磁性物質至於外磁場中，其會受到一力矩促其磁矩沿外磁場的磁場線方向排列。其方向是自磁物質之指南極向指北極，可以向量表示，而大小則取決於其磁性與量值。

磁矩之主要的來源有三：

(1) 電子自旋 (spin momentum)：

由於電子隨時處於自旋之型態，此行為造成之自旋角動量而形成自旋磁矩 M_s ，如圖 2-24，此磁矩可表示為：

$$M_s = eh/4\pi mc$$

e：電子電荷

h：普朗克常數

n：軌道數

m：電子質量

c：光速

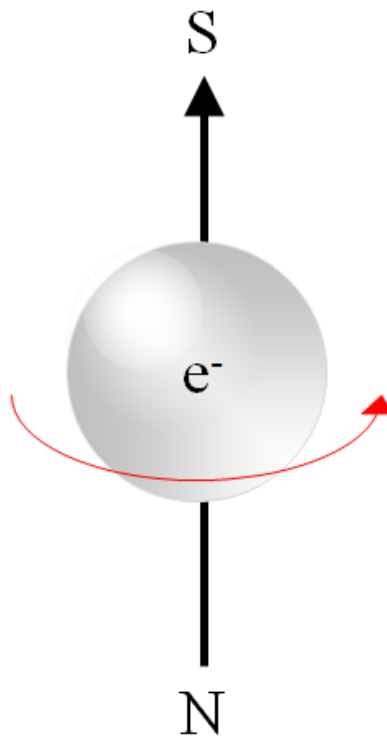


圖 2-24 電子自旋磁矩

(2) 電子軌道環繞(orbital motion)：

原子核上軌道之電子繞行時會產生角動量，此現象形成了封閉電流而造成等效磁矩 M_0 ，如圖 2-25，可表示為：

$$M_0 = ehn/4\pi mc$$

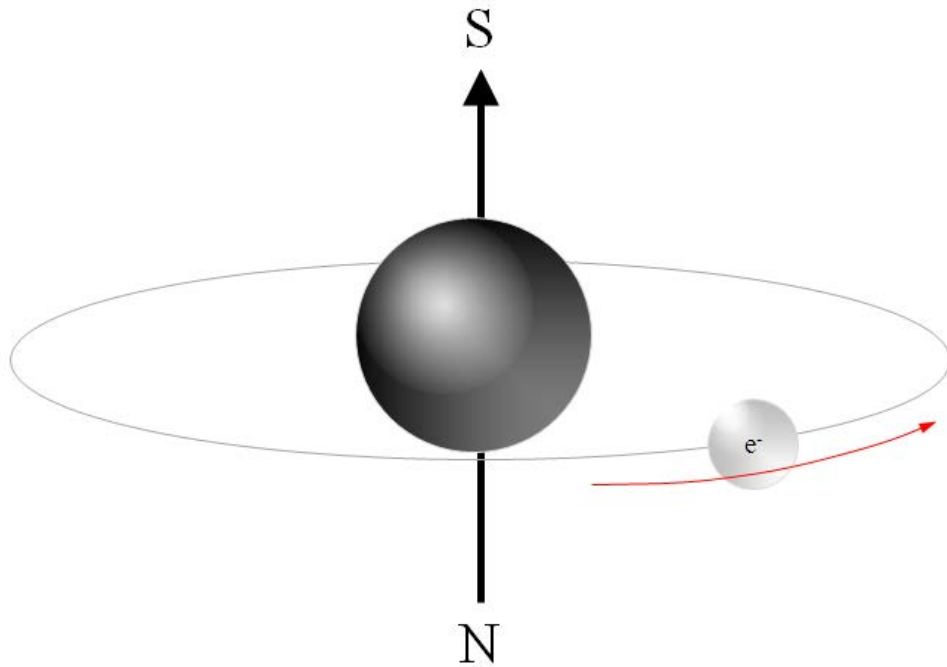


圖 2-25 電子軌道磁矩

(3) 質子自旋：

主因為原子核之自轉，但相對於電子軌道磁矩與電子自旋磁矩，其值相當小，通常將其忽略不計。

磁矩間具有其交互作用力，乃是由晶格、電子自旋、與電子軌道環繞之相互作用，其中以晶格-電子軌道環繞間之作用力最大，電子自旋-電子軌道環繞作用力與晶格-電子自旋，相對較小，此些作用力為主要之磁交互作用，如圖 2.26 所示。

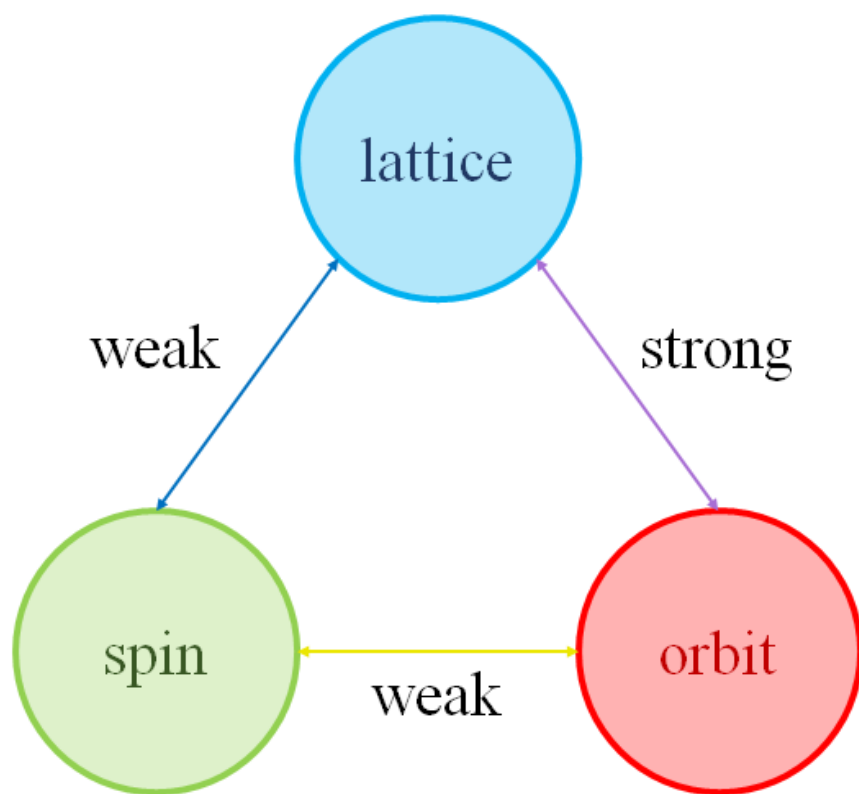


圖 2-26 磁矩交互作用力

2-3-2-3 磁性性質與分類

將物質置於外加磁場 H 時，其磁化強度 M 將產生變化，兩者之關係可表示為： $M = \chi H$ ； χ 為該物質之磁化率(magnetic susceptibility)，其可表示出其被磁化之難易程度。

磁性材料可分為以下幾種：

(1)反磁性(diamagnetism)

亦稱抗磁性，反磁性效應發生於所有物質，只是大小程度相異。其磁化率 χ 為一極小負值僅約為 -10^{-5} ，因此對於同時擁有其他如鐵磁性兩順磁性之材料而言，反磁性小到幾乎可忽略不計，故「反磁性材料」一般並不歸類於磁性材料中。

反磁效應之因素是依據電子軌道運動所導致，由於該物質中每一軌域之電子都有二個自旋相反之電子互相成對，因此其電子繞行原子核所產生之磁矩將相互抵消，使得反磁性物質淨磁矩為零，亦即其本身並不具磁性。但當施予一外加磁場時，軌道上電子失去平衡，改變其軌道角動量而產生一淨磁矩，由 Lenz 定律和此改變所帶來之連帶效應，致使感應出與磁場相反方向之淨磁矩。

感應磁矩與原子之方向無關，因此熱擾動並不影響反磁性的感磁率，意即其磁化率與溫度無關、也與磁場強度無關，如圖 2-27。

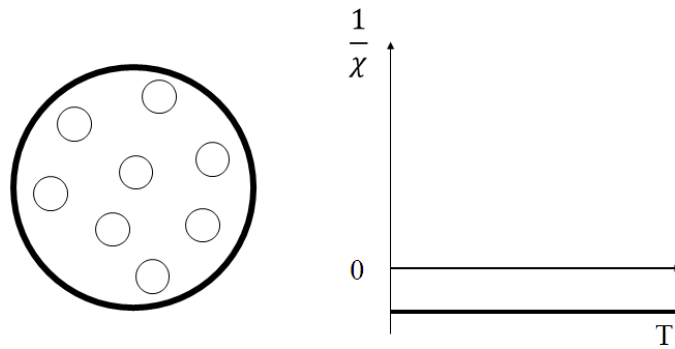


圖 2-27 反磁性物質已配對無永磁矩電子及磁化率倒數與溫度的關係

(2) 順磁性(paramagnetism)

順磁性對磁場之反應微弱，其磁化率 χ 只有 $10^{-3} \sim 10^{-5}$ ，略大於反磁性，故只顯現出微弱磁性。於未外加磁場時，每個原子內部磁矩散亂分佈，其有不成對之電子使順磁性物質中單位原子之淨磁矩並不為零，但由於原子間之磁矩方向不一而抵消造成整體之總淨磁矩為零。故宏觀下並不具磁性；但受到一外部磁場時，不成對之電子易受磁場影響而轉向，使各別磁偶極矩受到一力矩作用而順著磁力線方向轉動排列，因而產生了與外加磁場方向相同的淨磁矩。常見之順磁性材料如：白金、錫、鋁等物質。

順磁性物質多與溫度 T 有密切關係，其遵守居禮定律：

$$X = C/T$$

C ：居禮常數

T ：絕對溫度

但此淨磁矩會受熱所影響，當溫度增加，熱擾動之動能會增加，原子磁矩排列遭到破壞，導致原子磁矩的方向不易轉成與外加磁場同方向，因此在固定磁場下，磁化率與溫度成反比，如圖 2-28。

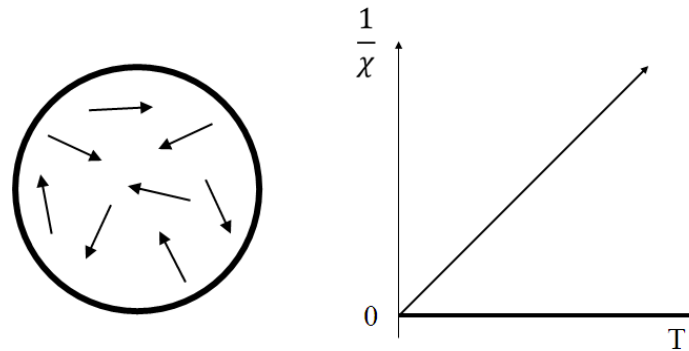


圖 2-28 順磁性物質磁矩排列方式以及磁化率倒數與溫度之關係

(3)鐵磁性

鐵磁性材料之主要特性是具有一很大正數之磁化率 χ ，約為 $10^1 \sim 10^6$ 。與順磁性相同的是，其本身皆有不成對電子而造成原子分別之淨磁矩不為零，但和順磁性材料最大的差異，即為鐵磁性物質之鄰近兩原子磁矩彼此間具有交互作用，此效應將使鄰近磁矩會一同指向固定方向。

未受力在環境影響時，雖磁矩排列整齊方向一致，但每個磁域之排列方向卻不同，故其總磁矩仍為零；但有外加磁場時，只需在很小的作用下，其特性就能表現明顯。於足夠大的磁場下，其可被磁化至飽和狀態，即便關閉此磁場，材料仍保有沿磁場方向之殘餘磁化強度，

亦即滯磁迴線。

溫度低於其居禮溫度時為鐵磁性，但隨著溫度升高，由於熱擾動之動能增加，使磁矩漸漸不再再維持同一方向，直到大於 T_c 時將呈現出順磁性，如圖 2-29。雖具有鐵磁性的元素不多，但具有鐵磁性的合金和化合物(如龐磁阻化合物)卻越來越廣，且仍被積極研發著。

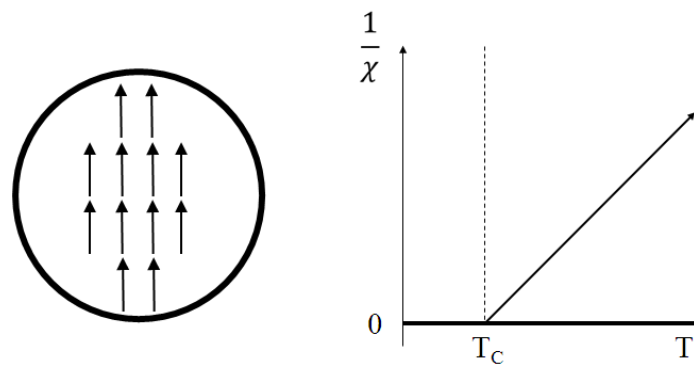


圖 2-29 鐵磁性物質磁矩排列方式以及磁化率倒數與溫度的關係

(4)反鐵磁性(antiferromagnetism)

反鐵磁性也屬弱磁性，與順磁性同樣顯示一小正磁化率，磁疇內之磁矩排列整齊部分也與鐵磁性相同，所不同的是，Louis Néel於1932年發現其相鄰電子自旋呈相反方向排列，因此其磁化率 χ 為接近於零。

其在磁場中之取向效應受到熱激動的抵抗，因而其磁化率隨溫度而變。理論而言，當溫度小於其臨界溫度： T_N 時，可以分成兩種狀況：

(1)假設外磁場垂直於自旋，則垂直磁化率近似為常數 C/T_N

(2)假設外磁場平行於自旋，則在絕對溫度 0 K 時，平行磁化率為零；

在從 0 K 到尼爾溫度之間，平行磁化率會自 0 逐漸遞增至 C/T_N 也就是說若溫度愈低，其內部的之反向排列愈緊密，磁化率隨溫度下降而變小；而當溫度上升至近 T_N 時，反鐵磁物質的磁化率會稍微上昇，直至超越 T_N 時，因磁矩受熱而能擺脫晶格排列與磁矩間作用力之限制，使磁矩散亂排列，滿足 Weiss 定律，則反鐵磁性物質之磁性近似於順磁性，其磁化率 χ 為：

$$\chi = 2C/T + T_N$$

所以反鐵磁性物質在溫度剛好等於 Neel 溫度時，磁化率為最大值約略大於 1，如圖 2-30。許多過渡元素之化合物都有這種反鐵磁性如，鉻、錳、輕鑷系元素等等。

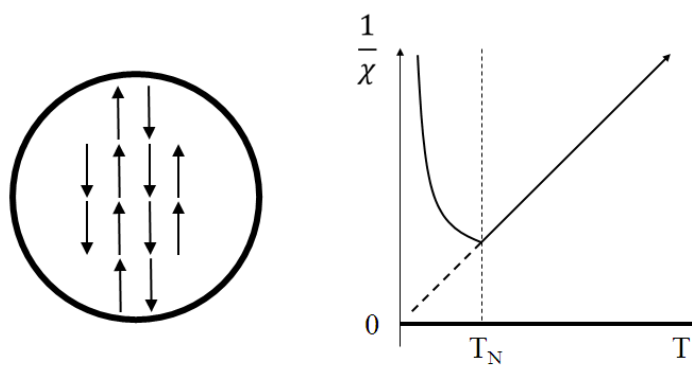


圖 2-30 反鐵磁性物質磁矩排列方式以及磁化率倒數與溫度的關係

(5) 亞鐵磁性

或稱陶鐵磁性，在受外加磁場影響下，所表現出的宏觀磁性與鐵磁性物質相當，只是磁化率之數量級低於鐵磁性物質的磁化率，大約 $10 \sim 10^3$ ，但其內部的磁矩結構則與反鐵磁性具有相同之物理本質，只是反相排列的自旋磁矩大小並不相等，於兩反向之磁矩互相抵消後僅剩部分鐵磁性之自發磁矩。

溫度方面如鐵磁性般，亞鐵磁性物質在 T_c 點以下保有其磁性，而升溫時磁矩排列逐漸散亂、自發磁化逐漸降低，到達 T_c 以上時磁矩排列完全無序、自發磁化消失並呈順磁性關係。

在較高溫時，磁化率倒數與溫度變化曲線呈現良好的線性關係，說明亞鐵磁性與反鐵磁性具有相近之本質關係，如圖 2-31，但有時在低於 T_c 時，其反方向有相同大小的磁矩，從而導致淨磁矩為零。常見的亞鐵磁材料有：磁鐵礦(鐵(II, III)氧化物)。

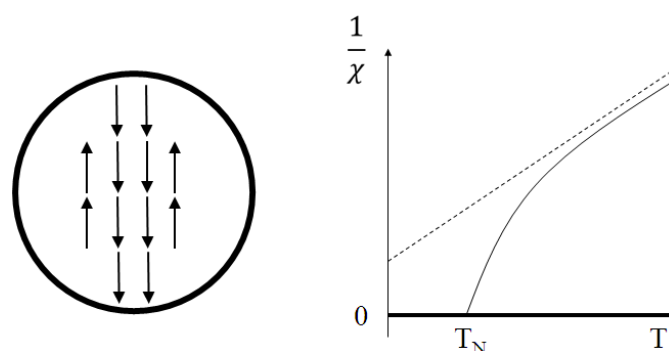


圖 2-31 亞鐵磁性物質磁矩排列方式以及磁化率倒數與溫度的關係

2-3-2-4 鐵電磁化與磁滯迴線(hysteresis loop)現象

當給予鐵磁性物質一外加磁場時，這些磁疇之磁矩將逐漸趨向與外磁場之同方向，從而形成強烈之磁化向量與其感應磁場，以下以圖 2-32 解析之。

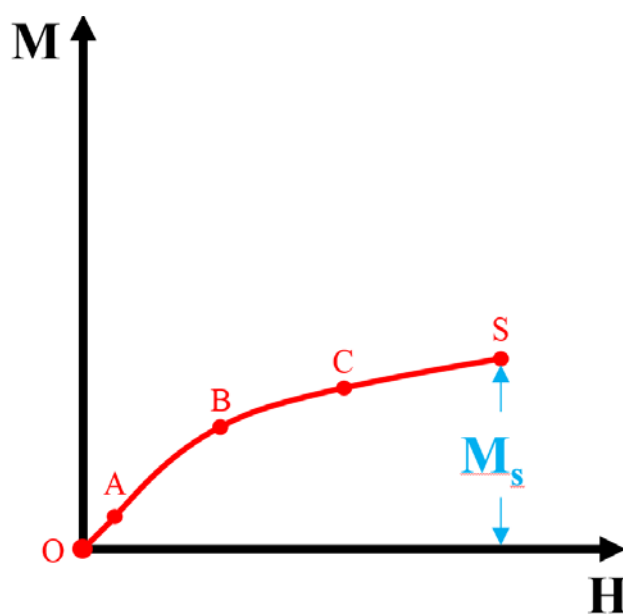


圖 2-32 磁化向量與鐵磁性物質感應磁場之關係圖

OA 線性段：此時仍處於可逆之階段，如圖 2-33。

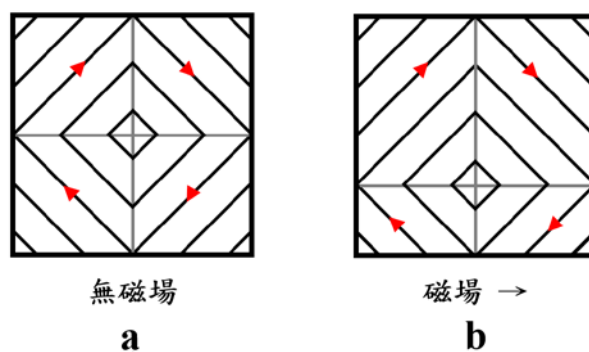


圖 2-33 磁籌與疇壁 a-b

AB 段：隨著外加磁場之能量持續增強，已將反向之磁壁消除，呈現不可逆之階段，如圖 2-34。

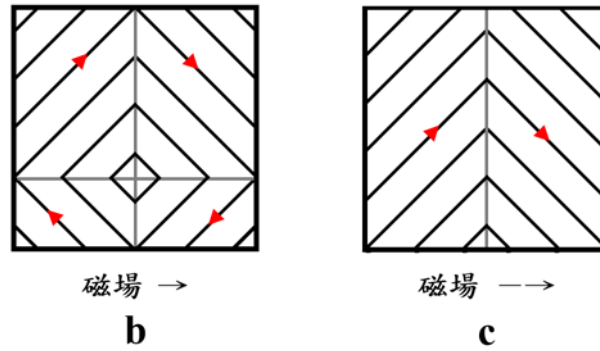


圖 2-34 磁籌與疇壁 b-c

BC 段：到此階段時，磁疇磁矩開始轉動，使其朝向外磁場之方向，如圖 2-35。

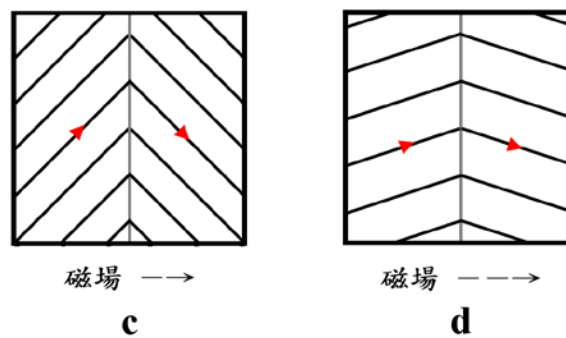


圖 2-35 磁籌與疇壁 c-d

CS 段：磁疇磁化強度逐漸升高至「飽和點」，其方向與外加磁場完全平行，意即淨磁矩達到等於原每個磁疇的飽合磁矩之磁化強度 M_S ，此時即使再增高磁場之強度，也不再影響磁化強度，如圖 2-36。

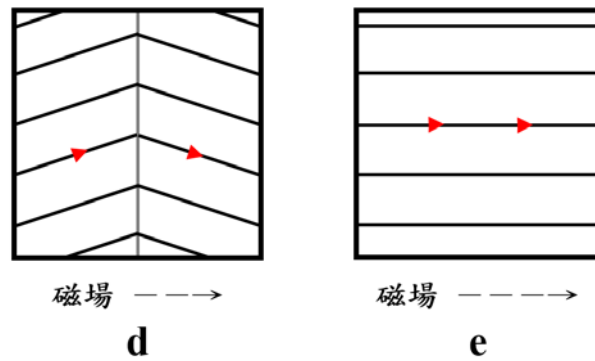


圖 2-36 磁籌與疇壁 d-e

若開始減弱外磁場，其磁化強度也會跟著削弱；直至關閉外加磁場後，鐵磁性物質因其內摻雜、內應力、或其介直存在缺陷，阻礙了磁疇恢復至原來型態而能保留部分磁化狀態，使其淨磁矩與磁化向量不等於零，其稱為殘磁量。若欲消除此現象將磁化強度歸零，則必須外加相當強度的反向磁場，此即為矯頑場。

若該反向外加磁場持續升高，其磁性不僅原有感應磁場將逐漸消失，甚至也產生相應之反向磁場，但如同最初原外加磁場般，增加到其極限值而達到飽和後，便不再增加其磁化強度。

此時描繪磁化強度與外磁場之關係曲線，便形成了該物質之完整磁滯迴線，如圖 2-37。

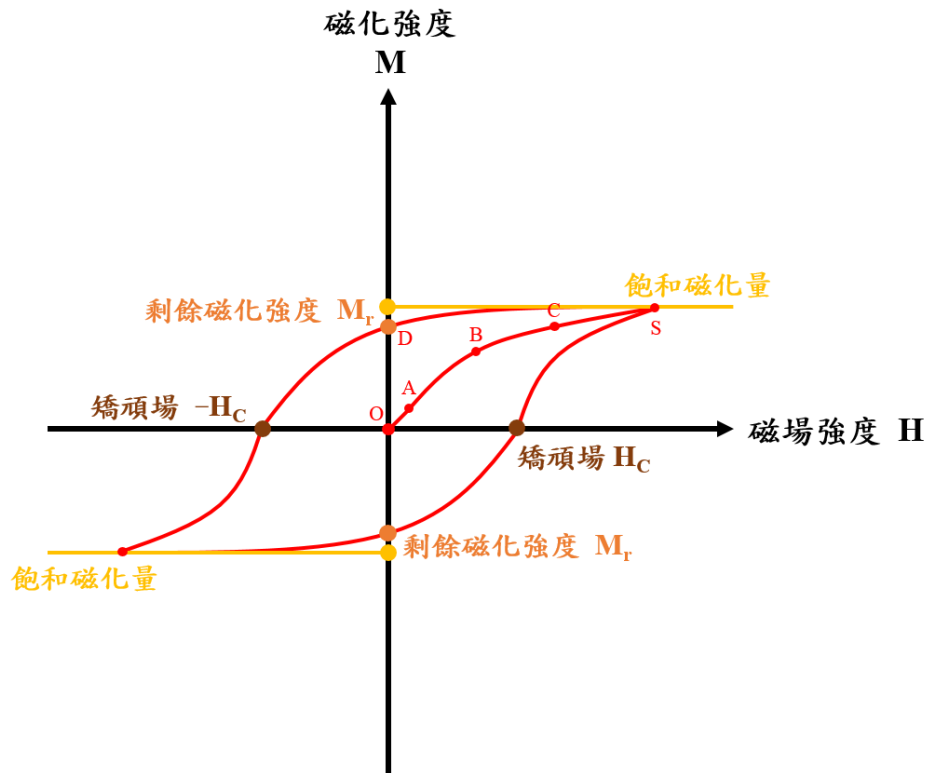


圖 2-37 磁滯迴線

除了磁場之影響外，溫度亦為一重要因素。若溫度高過該物質之居禮溫度，則鐵磁性物質會失去其自發磁矩，從有序鐵磁性轉為無序之順鐵性。這是由於熱力學之無序趨向超過了鐵磁性物質降低能量的有序趨向。

根據 Weiss 定律，磁化率 χ (magnetic susceptibility) 與絕對溫度 T 的關係式為：

$$X = C / (T - T_c)$$

T_c ：居禮溫度(K)

C ：不同物質之居禮常數

2-3-3 鐵酸鎳材料特性

鐵酸鎳(NiFe_2O_4 , NFO)是一已被廣泛應用於半導體、電極、磁性、和氣敏催化材料等諸多領域之陶鐵磁性物質中晶體穩定的反尖晶石 AB_2O_4 結構 (inverse spinel structure)鐵氧體材料， NiFe_2O_4 即是立方晶系中最具代表性之一，也由於其為軟磁鐵氧體的特性，因此化學通式為 MFe_2O_4 亦或 $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 。

如圖2-38^[35]，反尖晶石結構中之A離子(Ni^{2+} 之離子半徑：67 pm)和B離子(Fe^{3+} 之離子半徑：64.5 pm)所處的位置和配位關係與尖晶石結構完全相反，故以此為名。於此晶格結構中之 O^{2-} 離子(離子半徑：140 pm)作面心立方堆積(Face Centered Cubic, FCC)，而 Ni^{2+} 離子和部分之 Fe^{3+} 離子佔據八面體空隙中，餘下之 Fe^{3+} 離子則處於四面體空隙中。因在八面體位置的 Ni^{2+} 和四面體位置的 Fe^{3+} 離子之間的反平行自旋磁矩而使其表現出鐵磁性，故能擁有較大之磁性，並在電子工業領域用途廣泛，下一節將對尖晶石結構做更詳細之探討，故此不詳加贅述。

作為一種具有磁性、高電化學穩定性、低導電性、和較低渦流損耗的功能陶瓷，是目前最通用和技術最成熟的重要鐵氧體材料之一，在宏觀上也具有耐高溫、強度高、硬度高、耐磨損、熱穩定性好等優點，近年來除了被高度應用在高重現性氣體、濕度傳感器、和微波範圍的器件上外，電子器件、鋰電池和磁電行業技術的應用也日趨增多，

其泛用性已讓國內外之學者迄今通過各種繁複手段諸如固態反應法、溶膠-凝膠法、化學共沉澱法、水熱法、溶劑熱法、以及高溫分解法等來合成了各種尺寸與形貌之鐵酸鎳尖晶石結構^[36]。

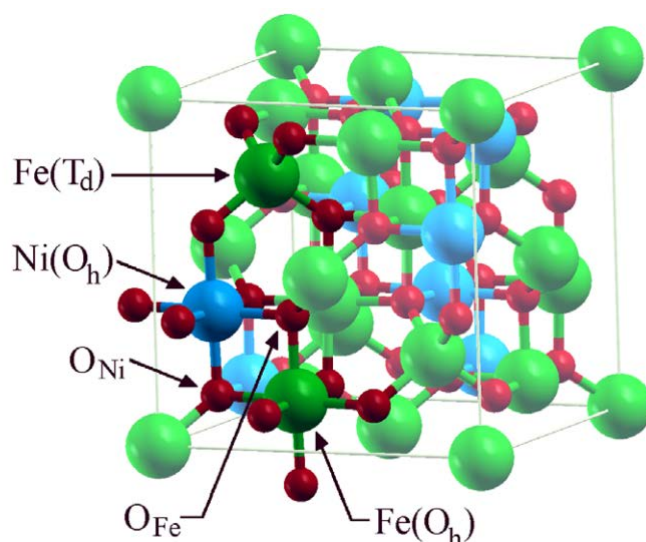


圖 2-38 NiFe₂O₄ 晶體模型和表面模型

即便在各領域之研究中，鐵酸鎳之多功能使其皆能佔上一席之地，但卻同時也有其缺點存在如：導電性、機械性能、及抗熱震性較差，以 NiFe₂O₄ 為基體的陶瓷陽極進入高溫電解質熔體時會因溫度急速升高而開裂等^[30]，因此目前於製備鐵酸鎳的過程中通常會依需求加入微量之氧化物添加劑如 TiO₂、BaO、CaO、MnO₂ 或 V₂O₅ 等以改善其力學性、耐腐蝕性和燒結性能^[37]。

2-4 磁電(magnetoelectric)材料

磁電材料是一種不僅兼鐵磁有序、鐵電有序，還具有磁電效應的多鐵性材料，多鐵性材料即為該物質中同時具有鐵電性、鐵磁性及鐵彈性中其二之性質，而磁電材料正是同時具有前兩項者。

其為於一定溫度範圍內，同時表現出鐵磁性、鐵電性以及磁電耦合特性之材料，而磁電材料不僅只具備這此二單相材料之組合功能，其甚至衍生出一特殊新功能：磁電效應(Magnetoelectric Effect, ME)。

2-4-1 磁電效應

磁電效應是一種典型的鐵性多功能耦合效應，利用鐵電材料的壓電效應和鐵磁材料的磁致伸縮效應之乘積效應來產生磁電效應，於鐵磁相外加磁場中將發生應變，應變傳遞給鐵電相後，再由壓電效應產生電極之自發極化；反之，當施加一外加電場作用下可以在磁電物質中誘導出相應的磁化強度，實現磁電耦合效應。為了使磁電複合材料獲得最大的磁電效應，通常不僅要求鐵電相和鐵磁相具有較大的壓電係數和磁致伸縮係數，同時兩者間還需有良好之耦合狀況。

自磁電效應理論可得知：磁電材料能夠直接將磁場轉換成電場，也可將電場直接轉為磁場。這種不同能量之間的轉換能夠僅藉由一材料而直接完成，甚至不需經過繁複之過程，因此其轉換效率高、操作

也容易許多。

利用磁電材料之磁電效應便能靈活方便地運用電場及磁場的改變來實現其磁化或極化狀態的控制，通過調節電場就能同步的控制磁場，反之亦同。因此磁電材料已成為一種非常重要的功能材料，並受到世界上越來越多科學家之高度關注。

2-4-2 磁電效應原理

在磁電材料中之主要區分為兩大類，分別為單一相磁電材料與本論文所採用現在研究較為盛行且效能較高之複合式磁電材料，因此其原理也來自不同機制。

(1) 單一相磁電材料

對於此類磁電材料，又可細分為磁-電材料與鐵電-鐵磁性材料。前者是指只具有自旋一軌道有序，而不具有鐵電有序的物質，因此該種材料對外不顯鐵電性。此物質之磁電耦合效應其來源於以下五方面之相互作用：對稱交換作用、偶極子相互作用、反對稱交換作用、單離子各向異性、塞曼能量。

鐵電-鐵磁性材料則指具有自發之自旋磁化和鐵電自發極化之磁電材料，即其同時兼具鐵電性亦有鐵磁性之特性，此物質之磁電耦

合效應來自於兩部分：外場作用下的耦合以及本體耦合，一般認為此類材料的本征耦合是通過磁疇與電疇的相互作用，但實際原來仍還在研究確認階段。

(2) 複合式磁電材料

表徵磁電複合材料其磁電效應之物理量是為磁電轉換係數，對於磁電複合材料而言，磁電效應的產生即為其鐵電材料的壓電效應和鐵磁材料的磁致伸縮效應之乘積效應，亦即磁電效應為組成該複材之二項單相特性的乘積體現。其可表示為：

$$dE/dH = k_1 \cdot k_2 \cdot x(1 - x) \cdot dS/dH \cdot dE/dS$$

dE/dH ：複合材料之磁電轉換係數

dS/dH ：複合材料中鐵磁相的磁致伸縮效應

dE/dS ：複合材料中鐵電相的壓電效應

x ：複合材料中鐵磁相體積分數

k_1 、 k_2 ：兩相材料間之耦合係數

依照 Landau theory 定義之材料自由能，其為電場與磁場間關係式

為：

$$\begin{aligned}
 F(\vec{E}, \vec{H}) = & F_0 - P_i^s E_i - M_i^s H_i - \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_i E_j \\
 & - \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j - \alpha_{ij} E_i H_j \\
 & - \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j H_k - \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_j E_k - K
 \end{aligned}$$

ϵ_0 ：介電常數

μ_0 ：導磁率

α_{ij} ：磁電耦合係數

β 、 γ ：更高階之磁電耦合係數

若將上式分別對電場與磁場做微分，且令 E_i 、 H_i 皆為 0，即可得：

$$P_i = \alpha_{ij} H_j + \frac{1}{2} \beta_{ijk} H_j H_k + \Lambda$$

$$\mu_0 M_i = \alpha_{ji} E_j + \frac{1}{2} \gamma_{ijk} E_j E_k - \Lambda$$

P_i ：極化(polarization)

M_i ：磁化(magnetization)

由此式中即能看出磁電耦合係數與電場磁化、磁場極化間之交互作用關係。

2-4-3 磁電效應影響因素

經歷長久的幾十年來，磁電複合材料之研究已多到隨處可見，但常見文獻中所測得之 ME 數值皆比理論低很多，主要可能影響之因素為：

(1)材料選用

為獲得較大之磁電效應，鐵磁性物質需選擇辭致伸縮較大之材料；鐵電性物質則須選用較大之壓電係數材料，且兩者需要有良好的磁電耦合反應。也由於兩相的比例對鐵電-鐵磁複合材料的磁電電壓係數有重要的影響，為了能夠獲得最佳之各項係數性能，鐵磁與鐵電相也必須保持在最佳之體積比^[38]。

還需注意鐵磁、鐵電分別之個體性質，以避免在製備時由於高溫、化學反應、和其他過程等而改變了組成。

(2)缺陷

磁電複合材料中的宏觀缺陷如孔洞、氣泡、裂紋等，皆可能影響材料的性能。若其中存在缺陷，則不僅致使緻密度之降低、缺陷所引起的尖端應力集中效應和尖端電荷集中效應也將大大降低材料的力學、機械、以及電學、磁學性能。因此於製備過程中應儘量降低缺陷的可能，以提高材料緻密度^[39]。

(3)分散性

鐵電、鐵磁兩相分散的均勻性將顯著影響材料之電磁性能，若未有良好之分散性與混合均勻，將導致鐵電或鐵磁相之團聚與偏聚，進而降低材料之電阻率與磁導率。電阻率的降低，將使材料中產生渦流而產生大量之熱量；磁導率的降低，則導致材料對磁場變化無法敏捷地反應，同時也更容易產生漏電流，造成材料本身極化困難，致使磁致伸縮效應降低而無法得到與理論之磁電效應相符合之數據。

(4) 介面擴散與反應

兩相面的擴散、反應可導致壓電性和磁致伸縮性之削弱，從而致使複合材料整體性能降低，因此在材料製備過程中，應嚴格管控制備條件，以避免其介面的擴散或反應。

2-5 溶膠-凝膠法(sol-gel method)

1939年，W. Geffcken和E. Berger等人首次成功利用金屬醇鹽水解和凝膠化製備出氧化物薄膜^[40]；直至1971年，德國學者H. Dislich以此方式製作出多組成玻璃^[41]後，有關溶膠凝膠法之研究便開始備受材料學界之關注並迅速發展。

其方法利用液體般溶膠(sol)之流動性成形後，在不失去溶膠高均質之情況下，固體化始其形成凝膠(gel)態。是目前被廣為製備玻璃、陶瓷等無機材料之成熟技術。但於溶膠轉變成凝膠過程中，常發生相當強烈之收縮體積，此過程易於凝膠上發生裂痕與龜裂。因此若欲將此技術應用於工業上，則需先克服凝膠龜裂之部分。

2-5-1 溶膠-凝膠法定義

溶膠-凝膠法基本上可分為兩種：

(1)膠體式(Colloid)

意指溶液中之溶質不完全溶解於溶劑中，其粒子於常溫下懸浮於溶液中，經過一段時間的靜置後，會以非常緩慢的速度下降，此種懸浮粒子稱為膠體粒子；膠體粒子均勻分佈在液體中而形成溶膠(Sol)。由於膠體粒子的大小約 $1\mu\text{m}\sim 1\text{nm}$ 之間，布朗運動(Brownian motion)

使得溶膠中的膠體穩定而不沈降；同時，粒子表面的電荷對於膠體粒子的分散也有幫助，溶膠經由去穩定作用(Destabilization)而形成凝膠。

(2)聚合式(Polymerization)

意指有基金屬化合物之聚合作用，如溶液中的金屬醇氧化物經水解及濃縮作用而成極微小的膠體粒子，這些粒子藉由氫鍵產生架橋及纏繞作用，並與分散媒之媒合作用，使部分水解的原料聚合連結而成網狀組織，使得溶液最後形成果凍狀半固態(semirigid)之凝膠。

溶膠亦稱膠體溶液，指在液體介質中均勻分散了粒徑大小約為 $1\ \mu\text{m}\sim 1\ \text{nm}$ 之固態膠體懸浮粒子，每一個膠體粒子內約含 10^3 至 10^9 個原子，且由於其粒子於相當的微細，分散中仍能保持相當的活性，可忽略重力的效應影響。粒子本身會不停的進行布朗運動，並持續維持固體顆粒懸浮也不會沉澱。無固定形狀，固性粒子可以自由運動，可藉由膠化作用得到固體。

凝膠則稱凍膠，為一種含豐富液體的柔軟半固態物質。膠體粒子在經過了水解與縮合反應之後，形成高聚物分子相互交連，空間網絡狀結構不斷延伸到整個溶液中，最終逐步失去流動性，形成具半流動性的固體，其產生的多孔性凝膠可藉由化學方法的純化以及高溫燒結而得到高純度之產物。其三維網絡結構為膠束組成，膠束中為分散介質極薄層，有固定形狀，固相粒子會被一定網架結構所固定無法自由

移動。

故溶凝膠法即泛指將均勻分散的膠體粒子交鏈化或將金屬前驅物經水解、聚縮合產生網狀結構物的製程，如圖2-39。

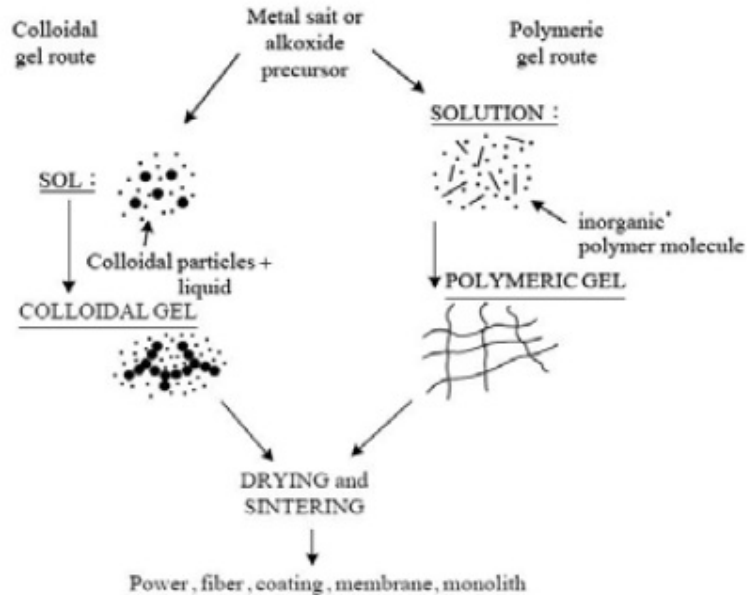


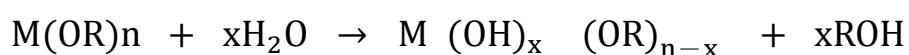
圖 2-39 兩種溶凝膠製程之示意圖

2-5-2 溶膠-凝膠法原理

溶膠凝膠為一種製備陶瓷、玻璃之低溫濕化學合成法，是金屬醇鹽或無機鹽類之化合物經水解或解凝形成溶膠、使溶質聚合凝膠化，再熱處理始其乾燥、焙燒並除去有機成分，形成氧化物或固體無機化合物材料之技術，且因其製備之氧化物處於穩定狀態，故為一快速固化技術，能一次成形又可用來製備多孔胚體，其過程中包含了聚合物的分解、金屬的氧化、和系統的液相溶膠至固相凝膠的轉換，其結構上以溶膠-凝膠法製備出之產物理想情況下應是各向同性且均一的。

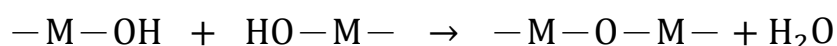
其首要將原料分散在溶劑中，經過水解反應生成活性單體、進行聚合、開始成為溶膠，進而生成具有一定空間結構的凝膠，經過乾燥和熱處理製備出所需之材料，其反應過程敘述如下：

醇氧化物之水解：

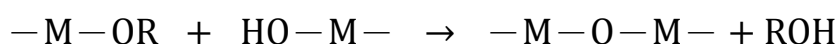


縮合形成 M-O-M 鍵結：

(1)去水作用(dehydration)



(2)去醇作用(dealcoholation)：



M：金屬

R：烷基

水解與聚縮合反應之速率受起始原料種類、濃度、溶劑、溫度以及化學添加劑等因素所影響，其中以水對醇氧化物的比例最為重要，可藉此控制溶膠粒子的大小及其微結構；而整個溶液之膠體化與其濃度、水解程度、及時間相關。此外，由於許多聚合反應可被酸或鹼催化，此

酸鹼之觸媒的濃度與種類亦扮演重要角色。因此，在聚合溶膠凝膠的過程中，各種反應條件之選擇對所獲得膠體性質均有不同之影響，皆須嚴格控制、減少不必要之變因。

2-5-3 溶液之選用

溶膠之原料為易於水解的金屬化合物(通常為無機金屬鹽或金屬醇鹽)懸浮在某種溶劑中。在典型的溶膠凝膠法中，反應物會有一連串的水解反應及聚合反應而生成膠體懸浮液，而其中的物質會凝結成新的相，即含有固體高分子之凝膠溶劑。

起始溶液對溶膠-凝膠法之製程非常重要，起始原料的合成須謹慎選用。藥品之選擇包含以下考量：

- (1)高純度化合物，且易於進行合成反應
- (2)製備過程中分解所產生之氣體或副產物，盡可能不含毒性
- (3)熱過程中無碳殘留，避免其組成不均或產生過多孔隙、缺陷
- (4)注意是否可溶於其共同之溶劑，方能獲得一均質之產物組成

上述之因素可能相互交叉影響，例如為了溶液之穩定性和增加溶質於溶劑中的溶解度，而選用含高碳鏈的化合物；及因預想熱分解時會造成之體積大量收縮，而擇用低碳鏈有機金屬以減低其副作用。

為達到最適合之選擇，故溶膠-凝膠法使用的起始原料大部份是選擇金屬烷基氧化物醇鹽 $M(OR)_n$ ，但此類化合物在質子溶劑(如水)中不穩定，故須要妥善保存。

2-5-4 優點

溶膠-凝膠法與其它方法相比具有許多獨特的優點：

- (1)由於此技術所使用之原料首先被分散到溶劑中，形成低粘度的溶液，因此能夠於短時間內因布朗運動而獲得分子水準的均勻性，故於形成凝膠時，反應物間也將被均勻地以分子水準去混合。
- (2)與固態反應法相比，化學反應將容易進行，而且僅需要較低的合成溫度，一般認為溶膠-凝膠中組分的擴散所製得之粉體粒徑小、純度高且化學均勻性良好，因此反應亦容易進行。
- (3)由於經過溶液反應步驟，因此能夠定量摻入一些微量元素而不失其分子水準之均勻度。

2-5-5 製造過程

溶膠-凝膠法之製造包含以下幾種過程：

2-5-5-1 溶膠水解與聚縮合

如前述提到，溶膠具有兩種製備方法，一是將部份或全部之成分依適當之沉澱劑先沉澱而出，經過解凝後使原來沉澱的團聚顆粒分散為原始顆粒。因原始顆粒之大小一般在溶膠體系中膠核的大小範圍，而可製得溶膠。

另一方法為使用同樣之鹽溶液，通過沉澱之控制過程，其形成的顆粒才不致團聚形成大顆粒沉澱，而能直接得到所需之溶膠。

2-5-5-2 溶膠凝膠化

由於溶膠中含有大量的水，因此為使其凝膠化，形成一開放、連續、剛性的三度空間骨架結構。他骨架結構，需於過程中讓膠體失去流動性。凝膠化有兩種方法：

- (1)化學法，控制溶膠中之電解濃度；
- (2)物理法，促使膠間克服排斥力而能相互靠近進而膠凝化。

溶膠之凝膠化可依幾種方法製得：(i)去除溶媒、(ii)添加凝膠化劑、(iii)在溶液內進行化學反應。但添加凝膠化劑常致使陶瓷中殘留部分不純物，是故目前常用的溶膠-凝膠法集中於有機金屬化合物，特別是

以金屬醇鹽為原料的方法。

2-5-5-3 凝膠乾燥

若欲將此技術應用於製造陶瓷，其必須為無龜裂、無缺陷之凝膠乾燥體做為燒培之前驅物，此步驟之難易在於溶膠之種類、溶膠粒子之大小和形狀、凝膠之骨架構造。獲得凝膠乾燥體最基礎之方法即為於大氣環境中緩慢乾燥，以此方式蒸發出完全乾燥的凝膠需約耗費數日至數周，而這將始乾燥凝膠表面發生與表面溶媒流速和試料厚度成正比，且反比於表面溶媒擴散係數之表面應力。但由於各種原料特性之不同，製備方法也不同，因此沒有固定的技術。

2-6 固態反應法(solid state method)

1927年，W. Jander 首先提出固態反應法^[42]，其主要是考慮二平行介質板間之擴散反應；隨後 A. M. Ginstling 和 B. I. Brounshetin 二人針對其理論做更改，添加了考慮球性對稱的系統；而 G. Valensi 和 R. E. Carter 則分別考量了反應體積之變化部份並套入於方程式中。這些理論模式皆為描述反應量(α_s)和其他參數，如粉末顆粒大小、反應時間、反應常數間之互相關聯。

固態反應是以高溫下固體材料製備過程中的一個普遍的物理、化學現象，其為各種傳統與新型金屬材料和無機非金屬材料製備所涉及的基本過程之一。狹義而言，固態反應是固-固相之間之化學反應而生成新固體產物之過程；廣義而言，凡具有固相材料參與之化學反應皆可稱為固態反應。

2-6-1 固態反應法定義

普遍較為大眾所接受之固態反應定義為：固體材料作為反應物，直接參與化學反應的動力學過程，同時於此過程中，在固體內、外部存在著使反應能持續進行之質傳過程。

從反應的控制過程及影響因素來分析，控制固態反應速度的不僅有介面上的化學反應，且還包含反應物和產物的擴散遷移等過程。

2-6-2 固態反應法原理

在反應燒結中伴隨著化學反應的進行稱之為固態反應法，基本上是經由擴散機制進行的反應，包括了兩個基本過程：

(1)化學鍵的破壞與再結合：此部分本論文以球磨之方式促使原料的混合與粉碎。

(2)物質傳送至反應區：此則為利用燒結高溫來促進原子擴散反應，進而合成出所需之產物。

固態反應屬於非均質反應(heterogeneous reaction)，一般非均質反應之探討藉由均質反應之理論為出發點，假設反應速率均正比於分解速率，則：

$$\frac{d\alpha_s}{dt} = k_s f(\alpha_s)$$

α_s ：反應量

t：時間

k_s ：常數

$f(\alpha_s)$ ：反應函數

2-6-2-1 狹義：純固相體系

研究發現，固相質點在較低溫度下也會進行擴散，但因擴散速率低，故其反應過程無法觀測；隨著反應溫度的升高，擴散速度以指數規律增大，並在某些特定條件下，出現了明顯的化學反應現象。其有以下原則：

(1)固態物質間的反應是直接進行的，氣相、液相沒有或基本不起重要作用。

(2)反應開始溫度比反應物之熔點或共熔點要低得多，通常與其開始進行顯著之擴散作用的溫度接近，且與熔點 T_m 之間存在一定的關係。

(3)當其中有反應物存在多晶轉變時，則該轉變溫度大多為反應開始顯著之溫度。

2-6-2-2 廣義：具固相材料參與

Ginstling 和 Brounshetin 通過研究多元且複雜之體系後發現^[43]：在進行固態反應的高溫條件下，部分固相物質與液相或氣相物質之間存在相平衡，導致某一固態反應物可轉為氣相或液相；然後通過顆粒外部擴散到另一固相非接觸表面上，進而完成固態反應過程。因此液、氣相也可作為固態反應的一部分參與過程，並對其有著重要作用，此研究拓展了固態反應之理論。

2-6-2-3 球磨

球磨為常用且方便的研磨方式之一，然而欲使其產生最高效率，則須考量其因素，如：乾式或溼式、球磨罐轉速與容量控制、磨球的大小、數量、與材質等。

粉體於球磨罐中研磨之程度與磨球之運動情形有關：

當球磨罐轉速過快，磨球將與粉體同沿著罐壁做離心式旋轉，而無法有效混勻，如圖 2-40(a)；

若轉速過慢，則粉體與磨球滯留於罐底使研磨效果下降，如圖 2-40(b)；

唯有轉速適中時，磨球被帶動至磨罐之高處再落下撞擊樣品，而樣品也能隨著磨罐持續旋轉，如圖 2-40(c)，如此其粉體便能除了受磨球滾壓研磨外，還能受到衝擊將較大顆粒予以碾碎。

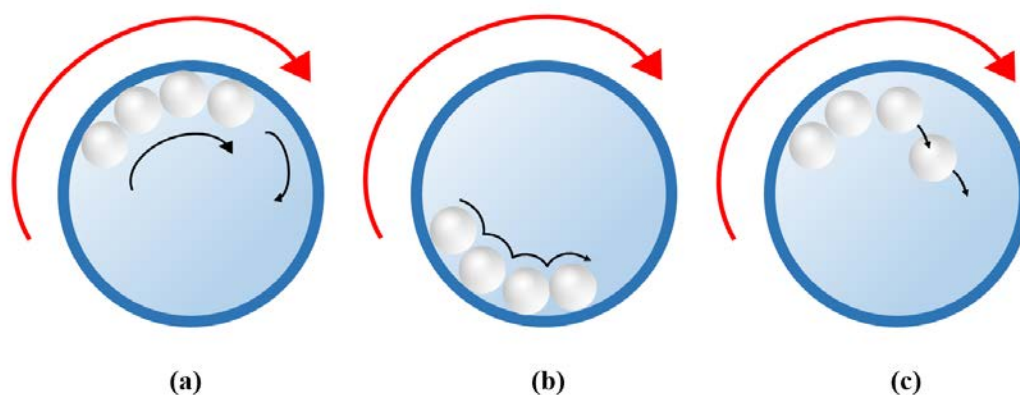


圖 2-40 磨球於罐中運動之情形

2-6-3 影響固態反應法因素

為了有效調控固態物質間反應的進行，除了應瞭解並正確掌握其反應過程和動力學方程相關的基礎理論之外，還應進一步瞭解影響固態物質間反應的各種因素，然而影響固態反應的因素很多、也很複雜。

由於固態反應過程主要包括相界面的化學反應和固相物質內部的物質傳遞兩個步驟。因此凡是能夠影響化學反應之因素如：溫度、壓力、反應時間等參數，及反應物化學組成、特性和結構狀態等，都將影響其進行方向與程度。另一方面，從擴散部分切入，凡是能活化晶格、促進物質內外擴散作用之變因都能造成其進行程度和速度等明顯改變。

2-6-3-1 反應物化學組成

此為影響固態反應的內在因素，其決定了反應方向和速度之重要條件。以熱力學而言，於定溫定壓力下，反應進行方向為自由能減少 ($\Delta G < 0$) 之過程，意味若 ΔG 之值越負，其推動力越大。

2-6-3-2 反應物顆粒尺寸及均勻性

於非均相體系中，其關鍵的部分即為擴散之過程，故能影響擴散過程之主因即為顆粒之尺寸大小，其對整體反應產生不小影響：

(1) 尺寸越小，總表面積、反應介面、和擴散介面都將增加，反應速率也變快。

(2) 隨細微性減小、鍵強分佈曲線平扁化、弱鍵比例增加、反應和擴散能力增強，此現象可用威爾表面學說解釋。因此，粒徑愈小，反應速率愈快。

(3) 顆粒尺寸的影響已直接反映在各動力學方程中的速度常數上，如下式：

$$\frac{2Kt}{R_0^2} = K_J t$$

K ：擴散能力與物質間交換能力

R_0 ：顆粒半徑

K_J ：楊德爾擴散方程式之速度常數

於此 Jander 方程中可見其速度常數 K_j 與顆粒半徑 R_0 的平方成反比，意即顆粒半徑減少， K_j 則以平方之比例增大。

2-6-3-3 溫度

溫度對速度的影響很大，且由於反應之材料會於不同溫度而具有不同物性及化性，因此溫度和速度常數關係將於不同狀況呈現不同之變化規律。

2-6-3-4 壓力

於不同反應下，壓力所造成之影響也不同，如在一個純固態反應過程，增大壓力有助於顆粒間接觸、增大接觸面積、且加速質傳之過程，致使反應速度能順利增加。但若涉及其液、氣相等變化時，則變得複雜。

2-6-3-5 反應物活性

研究證實，同一物質處於不同結構狀態時，其反應活性差別很大。若晶格能高、結構穩定且完整，則其物質之可動性小，其反應活性也低，反之亦是。

2-6-4 優點

利用固態反應法合成陶瓷粉末的優點在於：

- (1)製程單純
- (2)製程簡單
- (3)成本較低
- (4)製造容易
- (5)設備簡單
- (5)可大量生產，滿足工業量產需求。

且該法製備的粉體填充性好、顆粒無團聚、製備工藝簡單等，迄今仍為盛行製備方式之一。

2-6-5 特點

從反應體系來看，液、氣相反應法為均相體系，於進行化學反應時主要考慮為熱力學、反應動力學之條件與速度；而固態反應則是一種非均相之反應過程，。不僅需對其反應熱力、動力學理論進行研究外，還要考慮固態反應之反應條件、原理、過程、速度、及產物等方面的特點，這可從以下幾個方面進行概括：

2-6-5-1 非均相反應體系

其體系大多由尺寸為微米之顆粒進行反應，顆粒間存在明顯之介

面，因此固態反應體系屬非均相反應體系。參與固態反應之顆粒必須顆粒間進行接觸，此為此方法反應物之間發生化學反應作用和進行物質輸送之前提條件。

2-6-5-2 開始溫度

此與固態法主要固體物質之物理化學特性有關。固態物質之反應活性較低、反應速率較慢，因此低溫時固體於化學上一般是不活潑的。

固態反應法一般需要在高溫下才能進行，反應開始溫度與反應物內部開始明顯擴散作用的溫度是相一致的。燒結溫度通常低於固態反應物之 T_m 點或反應體系的低共熔點溫度。

2-6-5-3 過程複雜性

此製備方法往往涉及多個物相體系，其中之化學反應和擴散過程同時進行，因此欲控制之難度較高，相異階段的控制因素也繁雜難數，因此雖其製程過程單純、簡單、且容易，但因可能觸及多相、多變因控制的複雜反應而難以有較高之完整重複性。

2-6-5-4 反應速度

影響其速度最直接原因即為反應溫度，再者，由於反應為非均質，質傳與熱傳過程皆對反應速度有重要影響。且當反應進行時，反應物和產物的物化性質將可能變化，而導致反應體系溫度和反應物濃度分

布及物性的變化。

因此此技術之熱力、動力學參數與速度將隨反應的進行程度的不同而有不同變化。

第三章 實驗方法及步驟

本論文是利用固態反應法(solid state method)與溶膠凝膠法(sol-gel method)製備鈦酸鉛(PbTiO_3)與鐵酸鎳(NiFe_2O_4)之單一相鐵電、鐵磁材料，調整其複合比例以達到零熱膨脹，固定此比例後，並添加第三元素於 NiFe_2O_4 中以增加其性能。

第三元素部分本實驗選用錳(Mn)為添加物，藉由添加不同比例之 Mn 於 NiFe_2O_4 中，再與 PbTiO_3 複合以形成 $\text{PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x)\text{O}_4$ ，其中 $x=0、0.015、0.030、0.045、0.060、0.075$ ，如表 3-1，以探討該元素的添加及不同製程下對複合材料的相對密度、微結構、及磁電性質的影響。固態反應法與溶膠-凝膠法之製程實驗流程分別如圖 3-1、3-2 所示。

表 3-1 樣品組成比例表

$\text{PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x)\text{O}_4$		
x	固態反應法	溶膠凝膠法
0	$s\text{-PbTiO}_3\text{-NiFe}_2\text{O}_4$	$g\text{-PbTiO}_3\text{-NiFe}_2\text{O}_4$
0.015	$s\text{-PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{1.985}\text{Mn}_{0.015})\text{O}_4$	$g\text{-PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{1.985}\text{Mn}_{0.015})\text{O}_4$
0.030	$s\text{-PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{1.970}\text{Mn}_{0.030})\text{O}_4$	$g\text{-PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{1.970}\text{Mn}_{0.030})\text{O}_4$
0.045	$s\text{-PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{1.955}\text{Mn}_{0.045})\text{O}_4$	$g\text{-PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{1.955}\text{Mn}_{0.045})\text{O}_4$
0.060	$s\text{-PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{1.940}\text{Mn}_{0.060})\text{O}_4$	$g\text{-PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{1.940}\text{Mn}_{0.060})\text{O}_4$
0.075	$s\text{-PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{1.925}\text{Mn}_{0.075})\text{O}_4$	$g\text{-PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{1.925}\text{Mn}_{0.075})\text{O}_4$

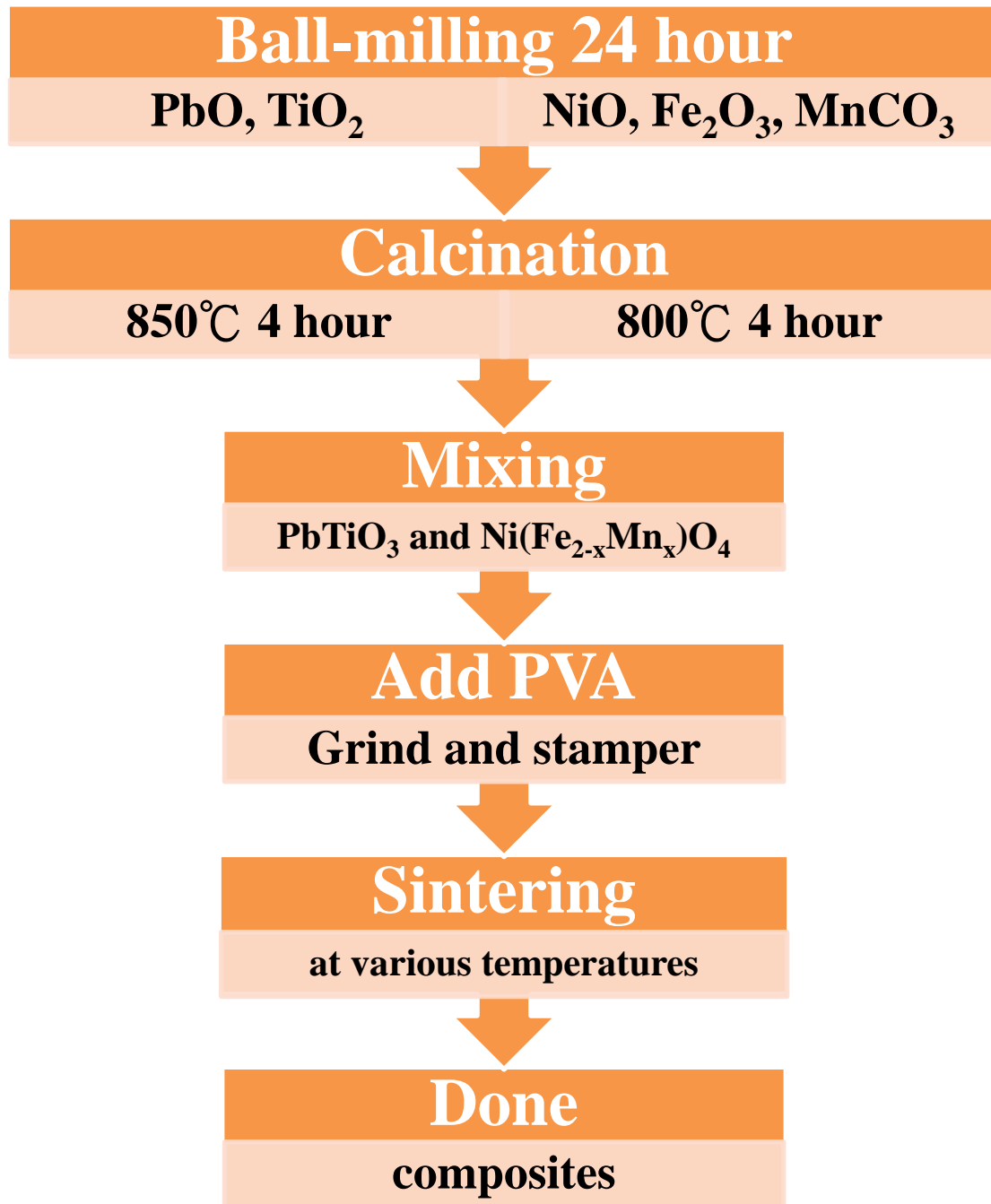


圖 3-1 固態反應法製作磁電複材流程圖

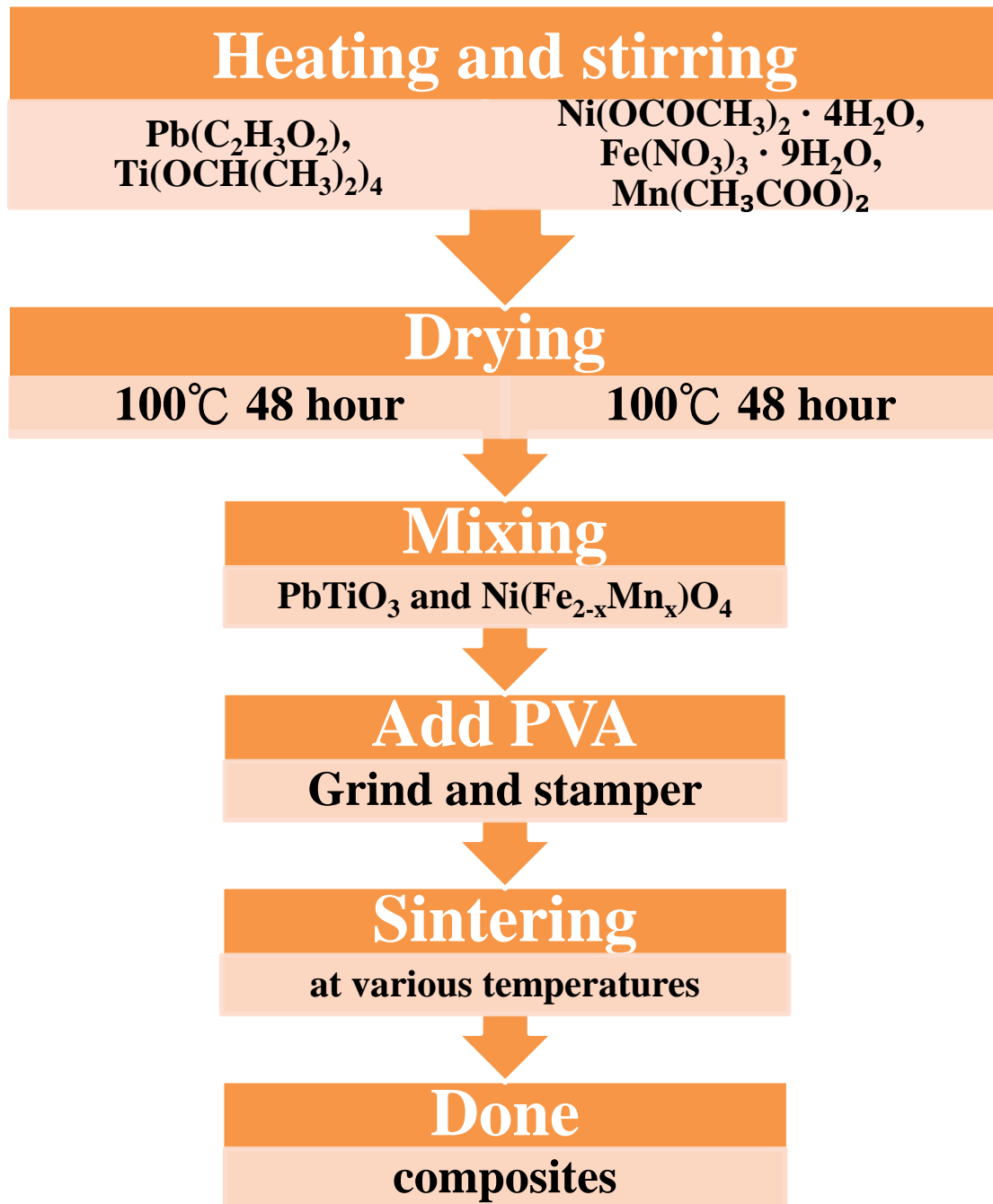


圖 3-2 溶膠-凝膠法製作磁電複材流程圖

製備完成之磁電複材以 XRD 分析其複合晶格結構、TMA 測量添加微量元素後所影響之熱膨脹係數、再以阿基米德法測得其密度、SEM 則觀察其斷面微結構並對其做粒徑分析，最後以網路分析儀測量其磁、電性質，實驗流程圖如圖 3-3 所示。

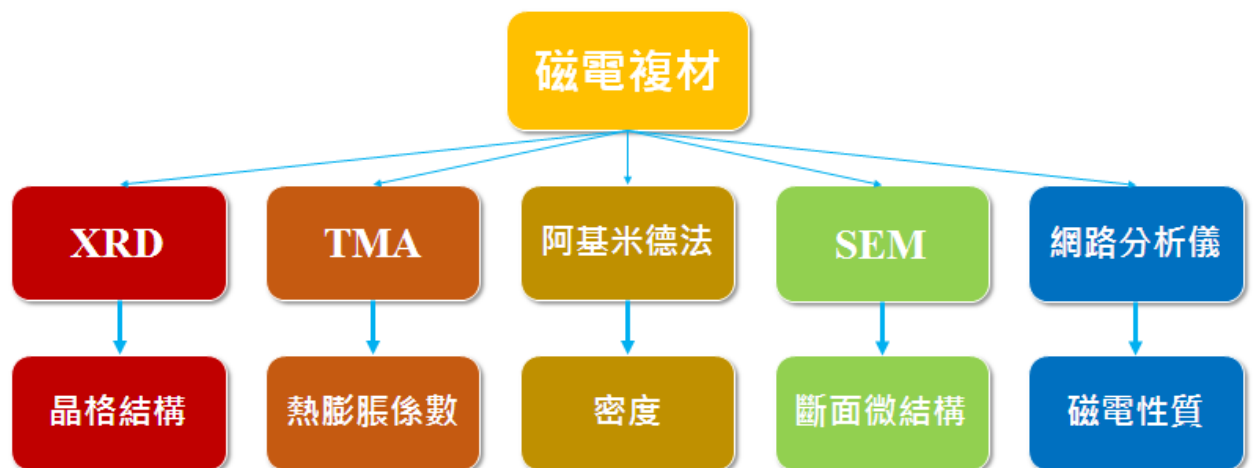


圖 3-3 磁電複材性質量測流程圖

3-1 實驗藥品

本論文使用所涉及化合物和成之實驗用化學藥品如下所示。

(1) Lead(II) Oxide	關東化學株式会社	99.5%.
(2) Titanium(IV) oxide	Riedel-de Haën,	99%.
(3) Iron(III) oxide	Fisher Scientific	99%.
(4) Nickel Oxide	Alfa Aesar	76%
(5) Manganese(II) Carbonate	Acros Organics	44%.
(6) Lead(II) Acetate	昭和化工株式会社	99.5%.
(7) Titanium Tetraisopropoxide	Sigma-Aldrich	97 %.
(8) Iron(III) nitrate enneahydrate	昭和化工株式会社	99%.
(9) Nickel(II) Acetate Tetrahydrate	昭和化工株式会社	99%.
(10)Manganese(II) Acetate	關東化學株式会社	99%.
(11)Acetic Acid	Scharlau Chemicals	99.7 %.
(12)Ethylene Glycol	昭和化工株式会社	99.5 %.
(13)Polyvinyl Alcohol, PVA 螯合劑		

3-2 粉體製備

3-2-1 固態反應法製備粉體

(1) PTO 粉體製備：

將 TiO_2 和 PbO 以莫耳比 1：1 取適量約 9 至 12 克，放進裝有 5 粒氧化鋯球的 20 ml PP 廣口瓶中，轉緊後以封口膜封好瓶蓋接縫處，置於球磨機中以約 400 rpm 經 24 hr 固態反應法球磨。1 天後取出 PP 廣口瓶。將粉體以研鉢研磨至細粉，並倒在氧化鋁坩鍋中，置入高溫爐中以 850°C 煅燒停留 4 小時，待其自然冷卻後取出，再研磨至細粉即可得 PTO 粉體，如圖 3-4。

(2) NFO 粉體製備：

將 Fe_2O_3 和 NiO 以同樣莫耳比 1：1 取適量約 9 至 12 克，放入內有 5 粒氧化鋯球的 20 ml PP 廣口瓶中，轉緊後以封口膜封好瓶蓋接縫處，置入球磨機以約 400 rpm 經 24 hr 固態反應法球磨。完成後取出 PP 廣口瓶，將粉體以研鉢研磨至細粉，並倒入氧化鋁坩鍋中，放入高溫爐以 800°C 煅燒停留 4 小時，自然冷卻後取出，再研磨至細粉即可得 NFO 粉體，如圖 3-5。



圖 3-4 煅燒後之 PTO 粉體



圖 3-5 煅燒後之 NFO 粉體

3-2-2 溶膠-凝膠法製備粉體

(1) PTO 粉體製備：

秤取所需之 $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，加入適量的醋酸配製成濃度為 1M 之溶液，以 120°C 加熱攪拌 30 分鐘至全部溶解，若此時溶液中仍有未溶解粉體，則延長加熱及攪拌時間，至其完全溶解後，加入所需量之四異丙醇基鈦，以 120°C 繼續加熱攪拌 30 分鐘，直至均勻混合後，加入 50 ml 乙二醇靜置使其反應 1 小時，即可得 1M 之 PTO 溶液。

將此溶液置入 100°C 烘箱約 48 小時烘乾成結晶狀，如圖 3-6，再以研鉢研磨至細粉，放入高溫爐中以 850°C 煅燒停留 2 小時，自然冷卻後取出研磨至細粉即可得 PTO 粉體。

(2) NFO 粉體製備：

秤量所需量之 $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，加入欲配製 1M 溶液量之醋酸，以 120°C 加熱攪拌 30 分鐘至固體完全溶解，再加入所需量之 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，繼續以 120°C 加熱攪拌 1 小時，接著加入 50ml 乙二醇反應 1 小時，即可得 NFO 溶液。

將靜置完畢之 NFO 溶液放入 100°C 烘箱中烘乾 48 小時為結晶如圖 3-7，並取出研磨至細粉，置入高溫爐中以 800°C 煅燒停留 2 小時，再取出研磨成細粉即可得所需之 NFO 粉體。



圖 3-6 烘乾 48 小時後之 PTO 結晶



圖 3-7 烘乾 48 小時後之 NFO 結晶

3-3 磁電複材之製備

無論是由固態反應法亦或溶膠凝膠法製備而成之 PTO 與 NFO 粉體，皆使用相同步驟製得磁電複材之塊材樣品。

首先需先配製壓錠黏著劑，取 2 克之聚乙烯醇(PVA)粉末，並加入 18 克之去離子水，將燒杯口封住後，以 80°C 加熱攪拌至完全溶解，即可得 10 wt % 之 PVA 溶液。

3-3-1 XRD 繞射分析儀之塊材製備

將欲燒結之粉體與 10 wt % 之 PVA 以固定之比例在研鉢中混合並研磨至均勻，取約 1 克粉體置入圓盤狀模具中，如圖 3-8，放置油壓機中以 140 kg/cm² 的壓力壓模 1 分鐘，即可得塊材，其尺寸為直徑 15 mm，高約 1.5 mm，如圖 3-9(a)，此塊材經高溫燒結過後，再經過研磨拋光便可進行 XRD 繞射分析測其晶體材料之特性與結構。

3-3-2 熱機械分析儀之塊材製備

取約 3 克之粉體，倒入圓盤狀模具中，置於油壓機中以 140 kg/cm² 的壓力壓模 1 分鐘，可得直徑 15 mm，高約 3 mm 之圓盤，如圖 3-9(b)，此塊材經高溫燒結過後，經過研磨使其尺寸為 3 mm × 7 mm × 7 mm 的大小後，如圖 3-10，用熱機械分析儀測試其熱膨脹係數，也可用於計算相對密度。

3-3-3 密度量測之塊材製備

將熱機械分析儀所使用經研磨尺寸為 3 mm × 7 mm × 7 mm 大小之塊材，經過更加精確的研磨與拋光使其體積呈標準之長方體後，即可做為測量密度及計算相對密度之樣品。

3-3-4 掃描式電子顯微鏡之塊材製備

將 XRD 繞射分析儀所使用之尺寸為直徑 15 mm、高約 1.5 mm 塊材經敲碎後，選取具有較為平整斷裂面且三軸皆小於 3 mm 之樣品，即可備為一掃描式電子顯微鏡所需之塊材。

3-3-5 網路分析儀之塊材製備

取 0.3 克粉體，置入柱狀模具中，如圖 3-11，用油壓機以 140 kg/cm² 的壓力壓模 1 分鐘，可得大小 20 mm × 4 mm × 1.5 mm 之長方體，如圖 3-12，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 種樣品放入高溫爐中，以固定時間、溫度燒結後可得所需之陶瓷塊材，其製程條件與燒結條件如下表 3-1 與 3-2 所示。

受限於儀器限制，高溫爐若於超過 1000℃ 以上高溫長時間運作，易使高溫爐內之加熱棒脆化而致使斷裂，故超過 1000℃ 之燒結時間將固定於 3 小時。而溫度之選擇起初為依照文獻所參考並整合後，再按照 XRD 繞射圖譜的結構訊號強度來決定，溫度太低則結構之繞射峰

減弱，溫度過高也將使繞射峰變小甚至使塊材熔化。

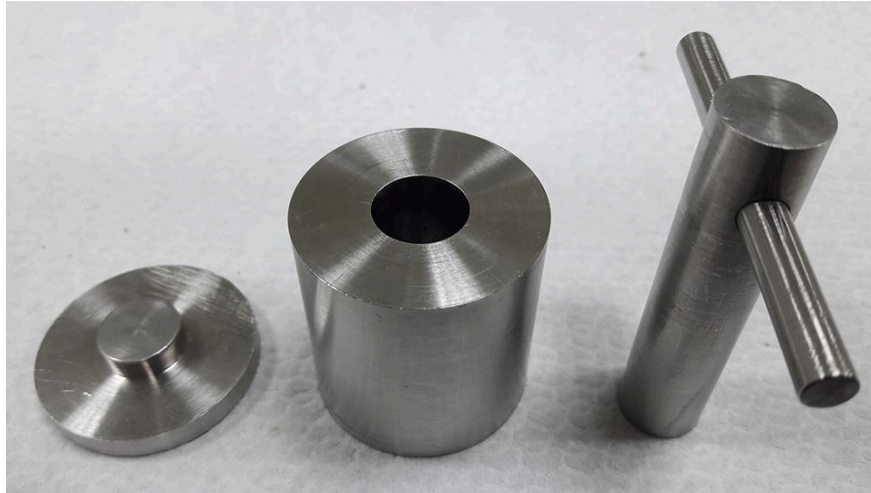


圖 3-8 直徑 15 mm 圓盤狀模具圖



圖 3-9 直徑 15 mm，高(a) 1.5 mm 與(b) 3 mm 圓盤狀塊材圖

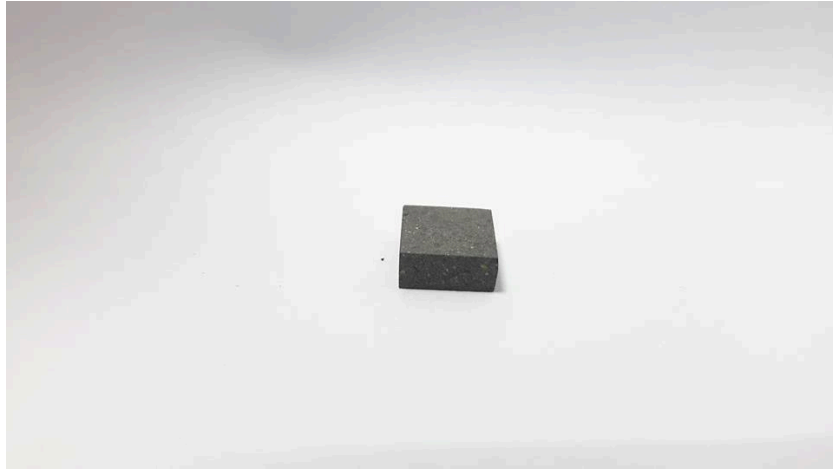


圖 3-10 長 7 mm、寬 7 mm、高 3 mm 柱狀塊材圖

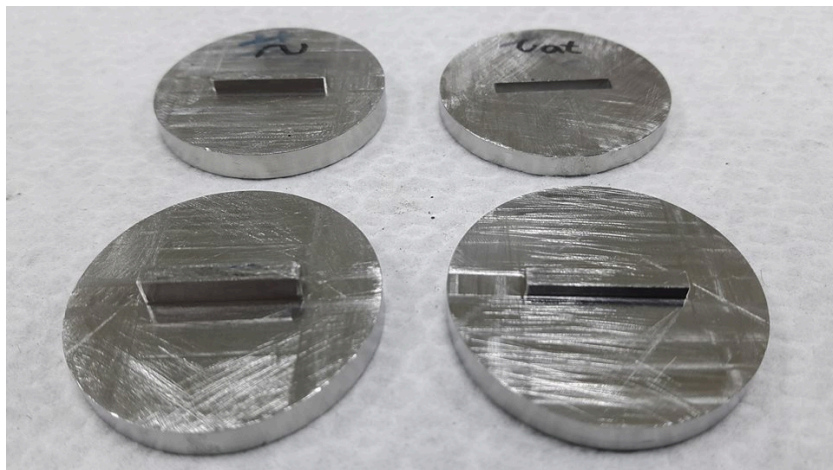


圖 3-11 長 20 mm、寬 4 mm、高 4 mm 柱狀模具圖



圖 3-12 長 20 mm、寬 4mm、高 1.5mm 柱狀塊材圖

3-3-4 磁電複材塊材燒結條件

表 3-2 固態反應法製備之 $s\text{-PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x)\text{O}_4$ 磁電複材複合比例

與燒結溫度、時間關係表

PbTiO ₃ / NiFe ₂ O ₄ molar ratio	燒結溫度 (°C)	燒結停留時間 (hr)	升溫條件
0.48	1136	3	室溫經 5hr 至 600°C， 於 600°C 停留 2hr，再 經 3hr 至燒結溫度並 停留 3hr。
0.63	1123	3	
0.77	1113	3	
1.00	1100	3	
1.07	1097	3	
1.41	1083	3	

表 3-3 溶膠凝膠法製備之 $g\text{-PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x)\text{O}_4$ 磁電複材複合比例

與燒結溫度、時間關係表

PbTiO ₃ / NiFe ₂ O ₄ molar ratio	燒結溫度 (°C)	燒結停留時間 (hr)	升溫條件
4.0	1040	3	室溫經 5hr 至 600°C， 於 600°C 停留 2hr，再 經 3hr 至燒結溫度並 停留 3hr。
6.0	1029	3	
10.0	1018	3	
12.0	1015	3	
15.0	1012	3	

於比例中找到最佳之零熱膨脹條件後，再進行第三元素 Mn 之添加，並重複上述塊材製備工作，從而分別測量其添加後複合晶格結構、熱膨脹係數、密度、表面微結構做粒徑分析和介電與磁性之性質。

3-4 性質測量與分析

3-4-1 X 光繞射分析儀(x-ray diffraction, XRD)

將磁電複材壓製並磨為直徑 15 mm，高約 1 mm 之塊材，以如圖 3-13 之 X-ray 繞射分析儀(Shimadzu 6000)進行晶格結構分析。

操作條件：以銅靶 Cu K α ($\lambda = 1.541838 \text{ \AA}$)為光源，操作電壓 40 KV，電流 30 mA，繞射掃描角度為 20°~70°，掃描速率為 5°/min 下進行結構分析。



圖 3-13 X-ray 繞射分析儀(Shimadzu 6000)

3-4-2 熱機械分析儀(thermal mechanical analysis, TMA)

將塊材磨成約7 mm × 7 mm × 3 mm之大小，利用如圖3-4之熱機械分析儀(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 200 °C，然後自然降至室溫。

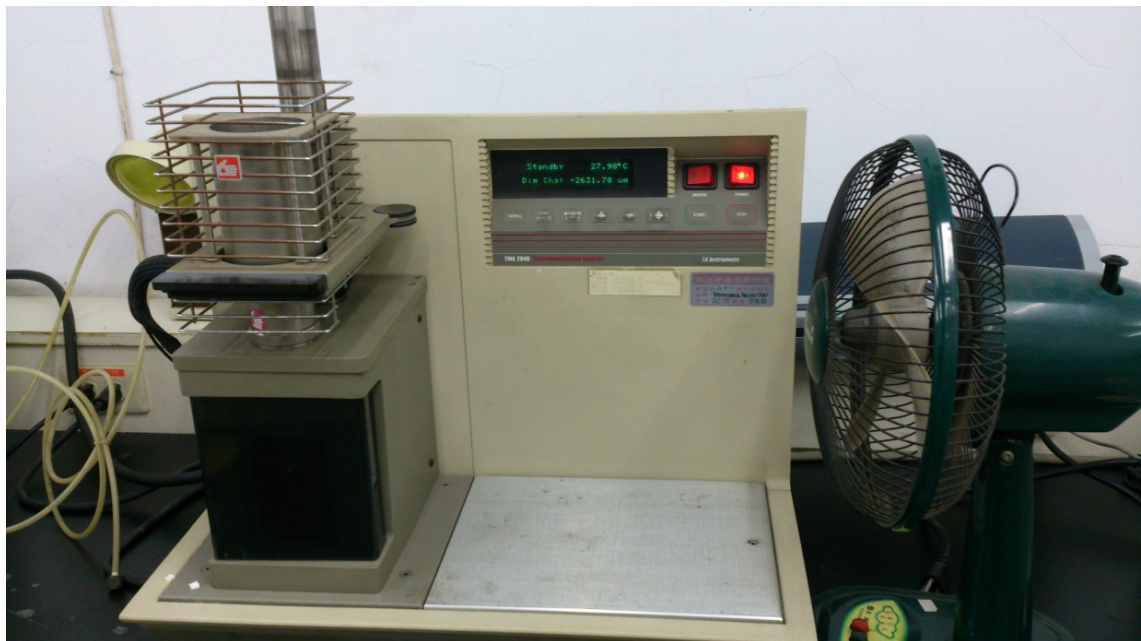


圖 3-14 熱機械分析儀(TA 2940)

3-4-3 塊材密度量測

計算燒結且研磨後之磁電複材樣品密度，將長7 mm、寬7 mm、高3 mm 柱狀塊材放上天秤秤其重量後，再計算塊材之體積，並將其相除後之比值即可得到塊材密度。

本實驗在溶膠凝膠法上所求出來的相對密度是偏低的，且於塊材的外觀上便很明顯地能觀察出其結構鬆散許多。

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

先將塊材表面研磨拋光，並使用如圖3-15之掃描式電子顯微鏡(JEOL JSM-7000F)觀察表面微結構。

操作條件：加速電壓為10 kV，放大倍率500、3000、5000、及10000倍，進而觀察塊材的表面微結構。

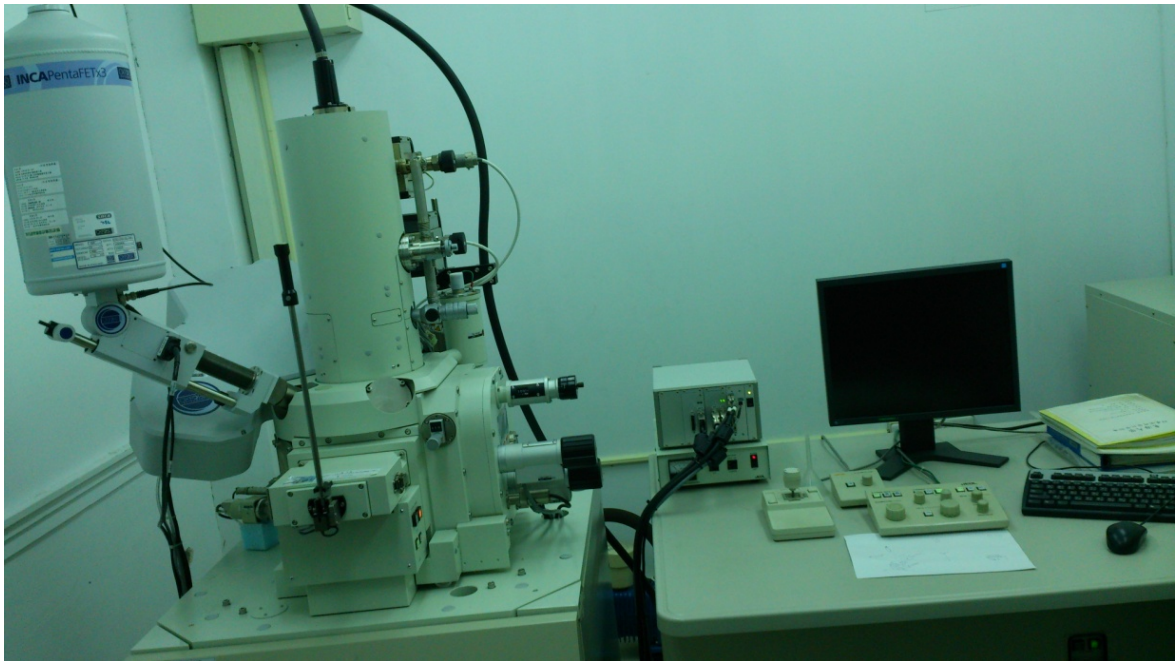


圖 3-15 掃描式電子顯微鏡(JEOL JSM-7000F)

3-4-5 向量網路分析儀(vector network analyzer)

以圖 3-16(a)之網路分析儀(Agilent N5230 network analyzer)測量磁電複材於不同頻率下之能量反射與穿透係數，藉以分析待測物之介電與導磁等性質，其量測頻率範圍於 10 MHz 至 20 GHz，並具有 108 dB 的動態範圍和小於 0.006 dB 的軌跡雜訊，即擁有 16,001 個量測點。

共振腔則採用 X-Band 鋁金屬材質之矩形共振腔，其由封閉之波導管所組，將兩端短路可將電能與磁能存於在腔中，將塊材置入後會導致其共振頻率之偏移，此偏移量可經公式計算該複材複數介電常數與複數導磁率。內部尺寸為 100 mm × 22.86 mm × 10.16 mm，裝置圖如圖 3-17(b)。



圖 3-16 (a)網路分析儀(Agilent N5230 network analyzer)

(b)網路分析儀共振腔裝置圖

第四章 結果與討論

4-1 XRD 結構分析

4-1-1 標準 PTO 繞射圖

利用 Open Database 數據模擬出之 PTO 為鈣鈦礦結構，其繞射圖譜如圖 4-1 所示，可觀察到純 PTO 繞射峰位置： (001) 、 (100) 、 (101) 、 (110) 、 (111) 、 (002) 、 (200) 、 (102) 、 (201) 、 (210) 、 (112) 、 (211) 、 (202) 、 (003) 、 (220) 、 (212) 、 (221) 、 (103) 、 (300) ，其 2θ 角度分別為： 21.5° 、 22.8° 、 31.7° 、 32.5° 、 39.2° 、 43.7° 、 46.7° 、 49.8° 、 52.0° 、 52.5° 、 55.5° 、 57.3° 、 65.7° 、 68.0° 、 70.7° 、 72.5° ，由此特徵峰我們確定材料為 Tetragonal。

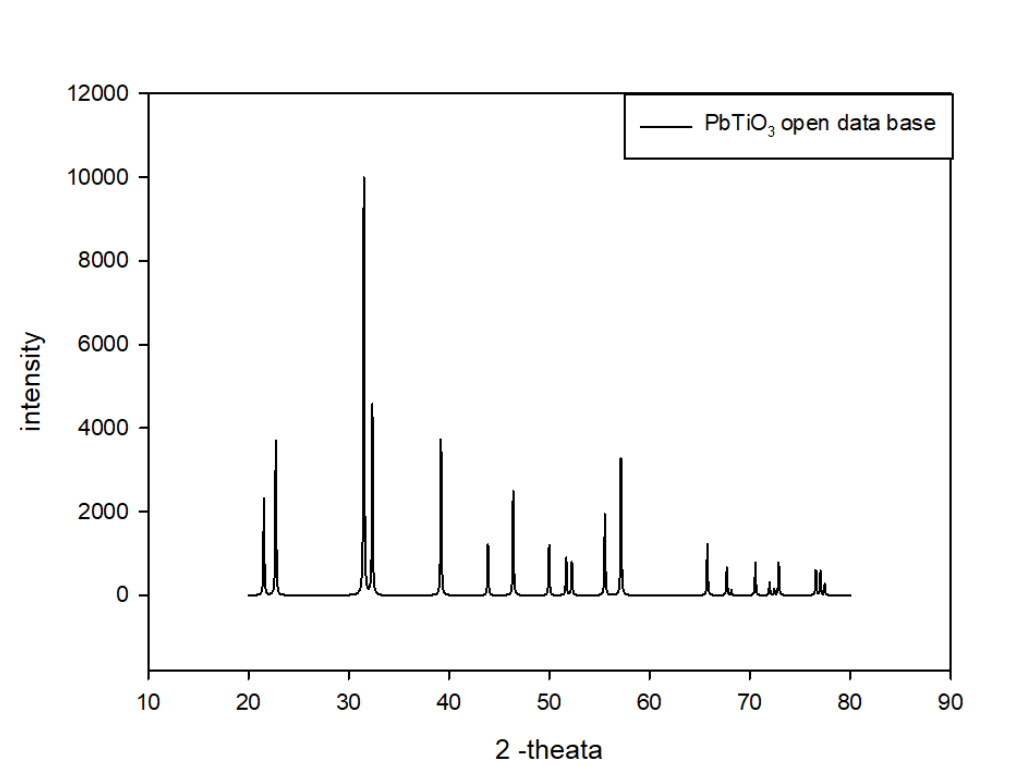


圖 4-1 模擬數據 PbTiO_3 晶體結構之 XRD 繞射圖譜

文獻之 PTO 繞射圖譜如圖 4-2^[44]所示，可觀察其 PTO 繞射峰之位置亦有(001)、(100)、(101)、(110)、(111)、(002)、(200)、(102)、(201)、(210)、(112)、(211)、(202)、(003)、(220)、(212)、(221)、(103)、(300)，而 2θ 角也皆與模擬數據之 PTO 鈣鈦礦結構相同。

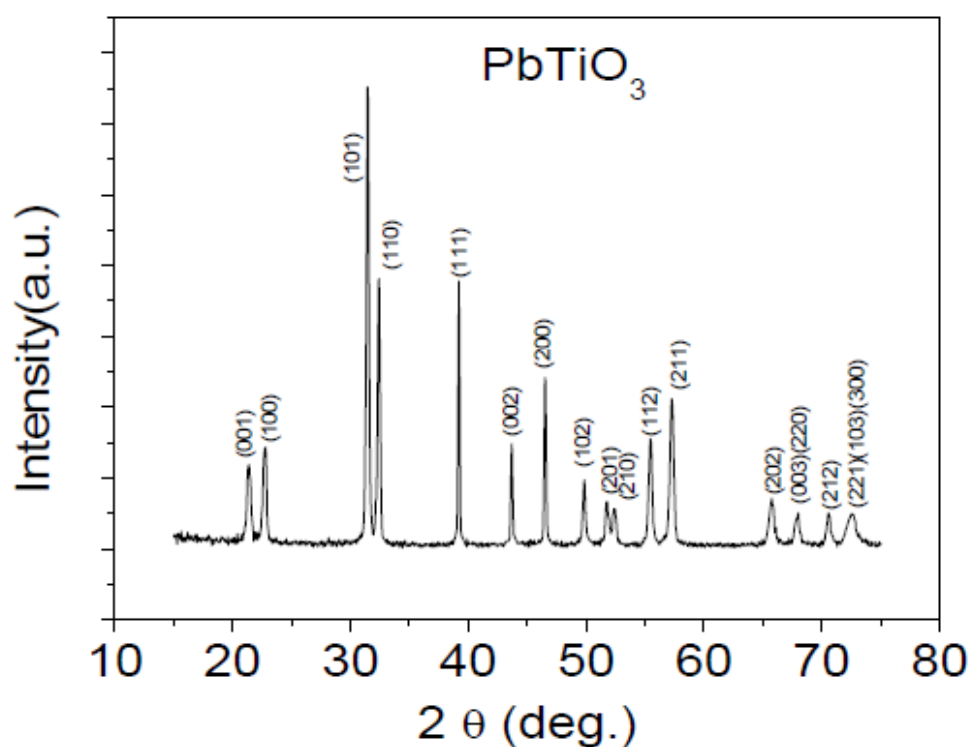


圖 4-2 文獻 PbTiO_3 晶體結構之 XRD 繞射圖譜

4-1-2 實驗 PTO 樣品繞射圖

固態反應法與溶膠凝膠法製備之 PTO 實驗樣品 XRD 繞射圖如圖 4-3 所示，兩者之繞射峰皆很明顯，分別為(001)、(100)、(101)、(110)、(111)、(002)、(200)、(102)、(201)、(210)、(112)、(211)、(202)、(003)、(220)、(212)、(221)、(103)、(300)，與模擬數據相同。而固態反應法

製備之樣品其 2θ 角度位於 21.96° 、 23.34° 、 32.14° 、 33.02° 、 39.76° 、 44.14° 、 47.16° 、 50.34° 、 52.28° 、 52.92° 、 55.98° 、 57.78° 、 65.96° 、 68.40° 、 71.04° 、 73.02° ，溶膠凝膠法製備複材之 2θ 角度部分則坐落於 21.9° 、 23.2° 、 31.94° 、 32.94° 、 39.66° 、 44.08° 、 46.98° 、 50.18° 、 52.2° 、 52.82° 、 55.8° 、 57.68° 、 65.98° 、 68.26° 、 70.9° 、 72.9° ，皆相較模擬數據繞射圖之角度向右偏移約 0.4° 左右。

將實驗數據和模擬數據之圖重疊後如圖 4-4，可發現其的確有約 0.4° 之偏移量，並利用 Tetragonal 公式計算出實驗數據之晶格常數，其公式如下：

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

其中 2θ 於 21.96° 和 23.34° 時有 (001) 及 (100) 面，代入上述公式和 Bragg 定律後可得 $a = b = 3.813$ 、 $c = 4.049$ ，故樣品之晶格體積為 58.877，小於模擬數據之 63.108，由此可證明實驗結果之晶格體積比模擬數據更小，由於固態反應法與溶膠凝膠法之製程關係，造成排列比文獻中更為緊密，因此才會向右偏移 0.4° 。

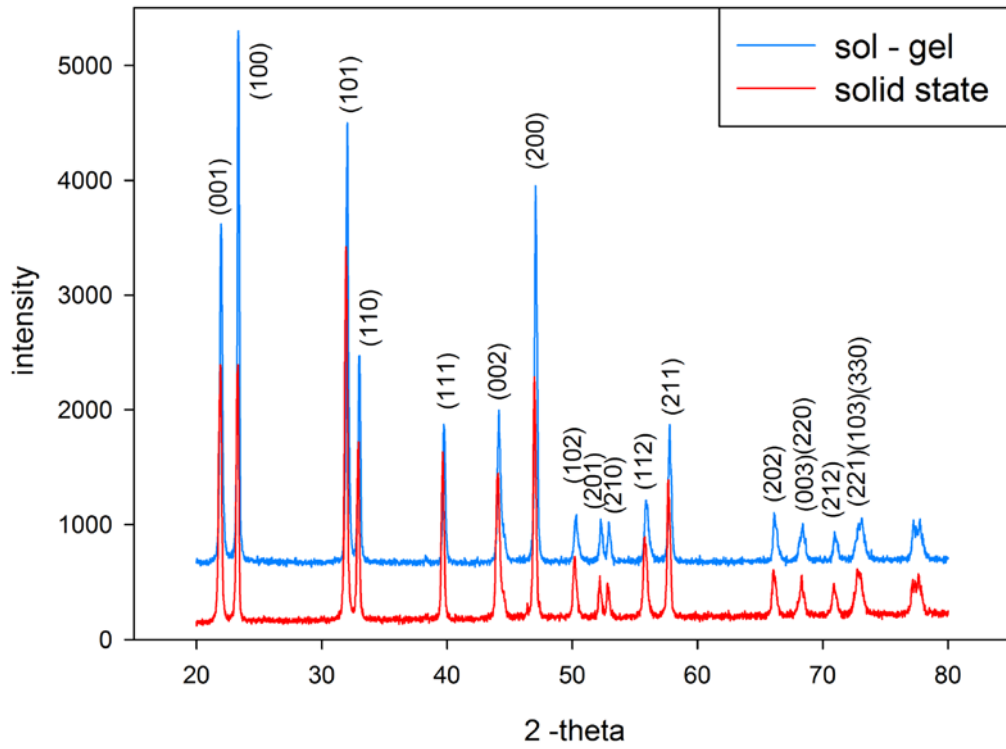


圖 4-3 固態反應法和溶膠凝膠法製備之 PbTiO_3 XRD 繞射圖

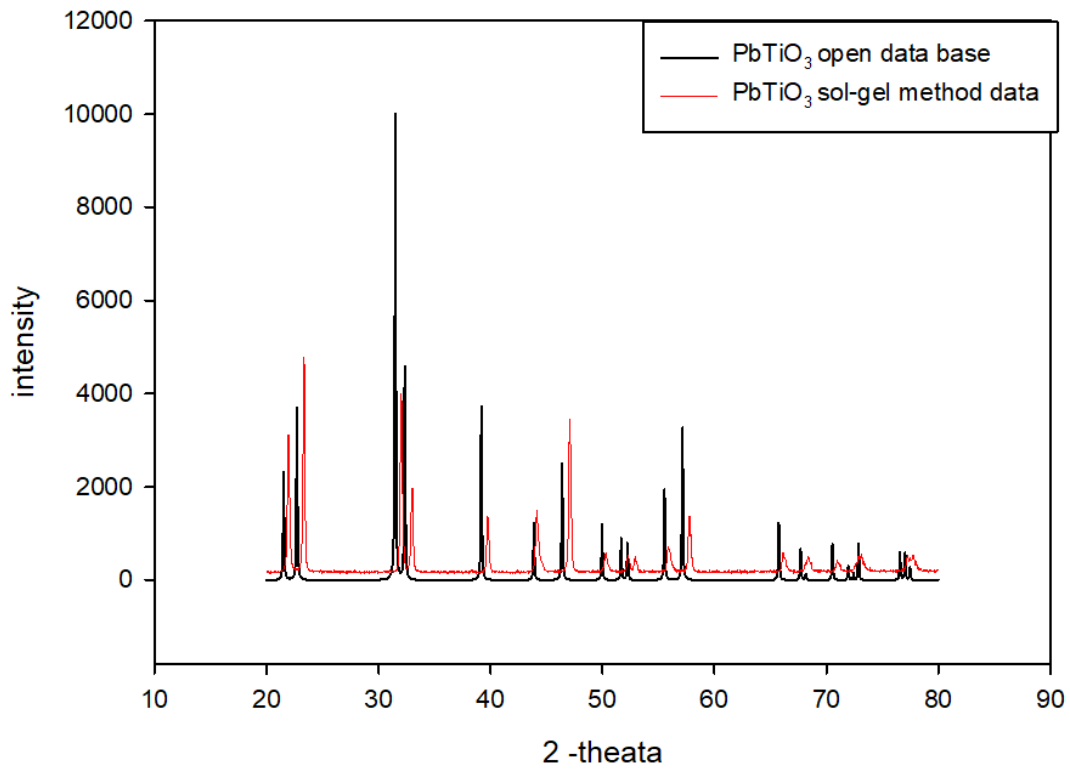


圖 4-4 實驗數據和模擬數據之 PbTiO_3 XRD 繞射圖

4-1-3 標準 NFO 繞射圖

數據模擬之 NFO 為尖晶石結構之繞射圖譜如圖 4-5 所示，其繞射峰位置為：(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511)、(440)，而 2θ 角度則分別為： 30.3° 、 35.7° 、 37.3° 、 43.4° 、 53.8° 、 57.4° 、 $63.^\circ$ 。

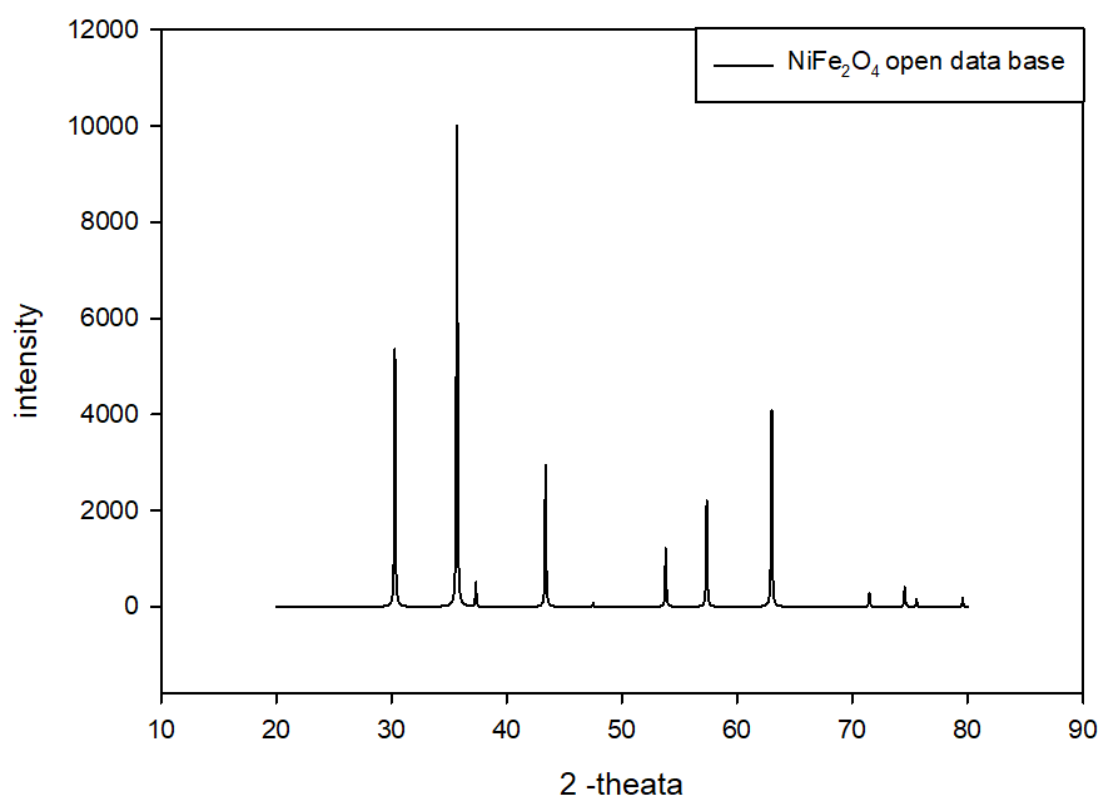


圖 4-5 模擬數據 NiFe₂O₄ 晶體結構之 XRD 繞射圖譜

文獻之 NFO 之繞射圖譜如圖 4-6^[45]所示，可觀察其繞射峰之位置亦有(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511)、(440)，而 2θ 角也皆與模擬數據 NFO 之尖晶石結構相同。

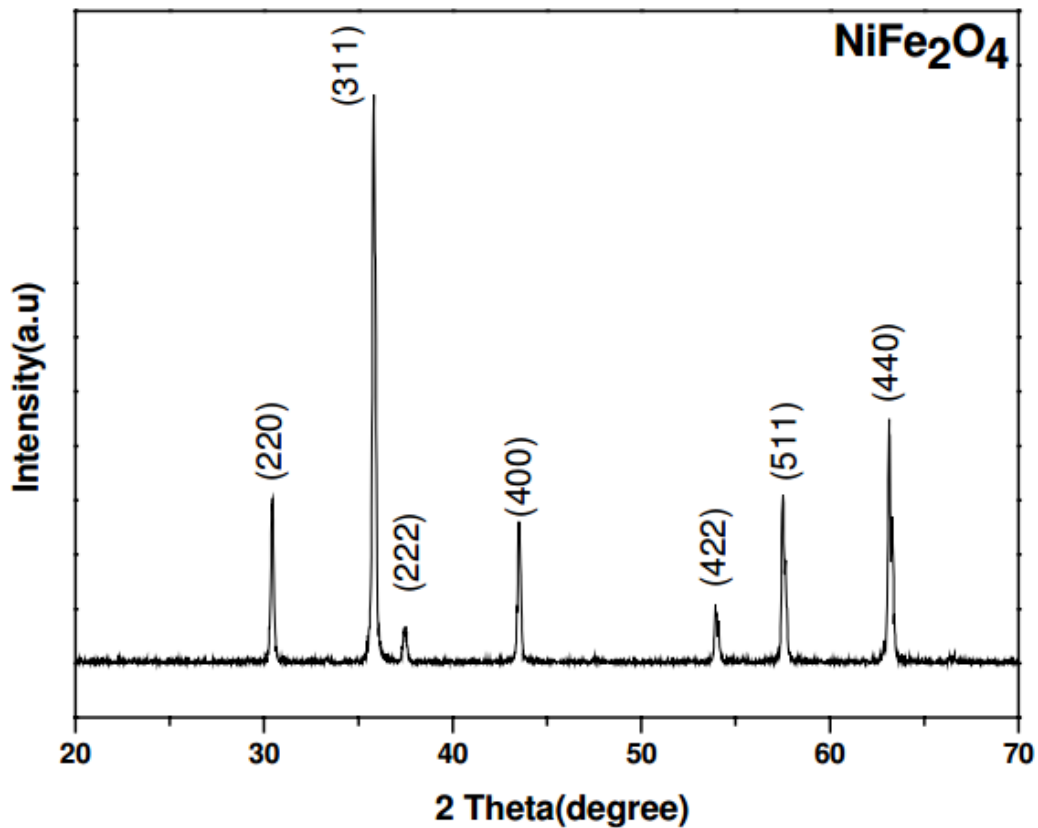


圖 4-6 文獻 NiFe₂O₄ 晶體結構之 XRD 繞射圖譜

4-1-4 實驗 NFO 樣品繞射圖

固態反應法與溶膠凝膠法製備之 NFO 實驗樣品 XRD 繞射圖如圖 4-7，兩方法所製備之複材皆與標準品相同具有(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511)、(440)之繞射峰，於固態反應法所製備之 NFO 其 2θ 角度分別位於 30.48° 、 36.10° 、 37.73° 、 43.84° 、 54.30° 、 57.84° 、

63.50°，溶膠凝膠法製程之複材 2θ 角度則分布於 30.42°、36.02°、37.56°、43.72°、54.10°、57.68°、63.30°。角度部分實驗之樣品與模擬數據圖譜間相差約 0.2°，但於圖中可觀察到當角度越高時其背景值明顯越趨上升，在溶膠凝法中尤為明顯，是因本實驗所使用之 X 光繞射分析儀選用銅靶做為其激發之陽極靶材，因此當樣品中含有鐵鈷鎳這些元素時會因其螢光效應之影響而造成其具有高背景值^[46]，若覆蓋一濾片或經過特定之過濾器即可解決此問題。

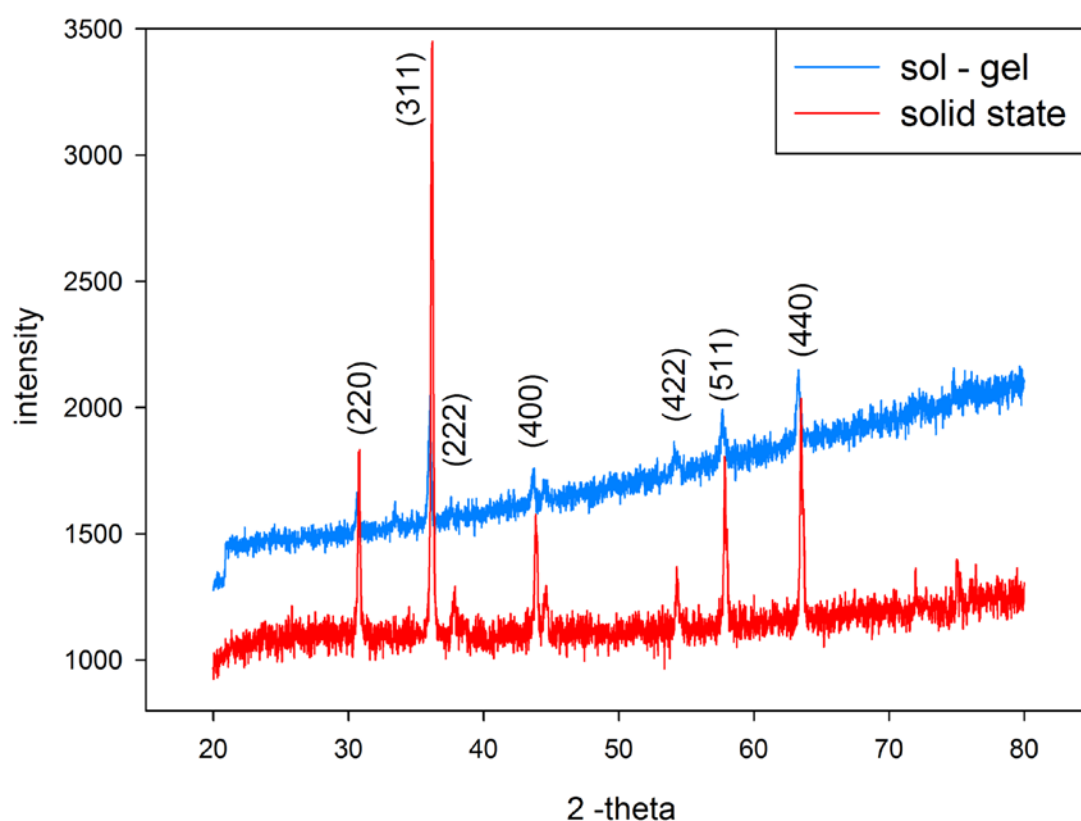


圖 4-7 固態反應法和溶膠凝膠法製備之 NiFe₂O₄ XRD 繞射圖

4-1-4 $\text{PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x)\text{O}_4$ 磁電複材繞射圖

確認 PTO 及 NFO 樣品之結構與標準值相符後，即可進行下一步複合尋找零熱膨脹係數與添加第三元素之步驟。

將兩種製程之鐵電 PTO 與鐵磁 NFO 材料以各別能使其複合至零熱膨脹比例之方法做複合，固態反應法之複合莫耳比例為 PbTiO_3 ： $\text{NiFe}_2\text{O}_4 = 1.1 : 1$ ，而溶膠凝膠法之複合莫耳比例為 PbTiO_3 ： $\text{NiFe}_2\text{O}_4 = 12.0 : 1$ ，詳見章節 4-2。之後再添加微量元素 Mn 於 NiFe_2O_4 形成 NFMO 後，以上述達到零熱膨脹之相同 mole 比例與 PTO 複合，燒結 3 小時形成 PTO-NFMO 並再次進行 XRD 結構分析。

固態反應法所製備之磁電複材經 XRD 測量並整合後如圖 4-8 所示，可觀察到與純 PTO 相同之鈣鈦礦繞射峰(001)、(100)、(101)、(110)、(111)、(002)、(200)、(102)、(201)、(210)、(112)、(211)、(202)、(003)、(220)、(212)、(221)、(103)、(300)；增加 Mn 元素後之 NFMO 部分亦有明顯的純 NFO 相同之尖晶石繞射峰(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511)、(440)。其中於約 44.33° 及 57.67° 時，由於 PTO 之(002)繞射峰、NFMO 之(400)繞射峰與 PTO 之(211)繞射峰、NFMO 之(511)繞射峰角度近似，導致其相互有所重疊，其中當 Mn 之複合添加比例至 6% 時會有訊號最強之繞射峰。

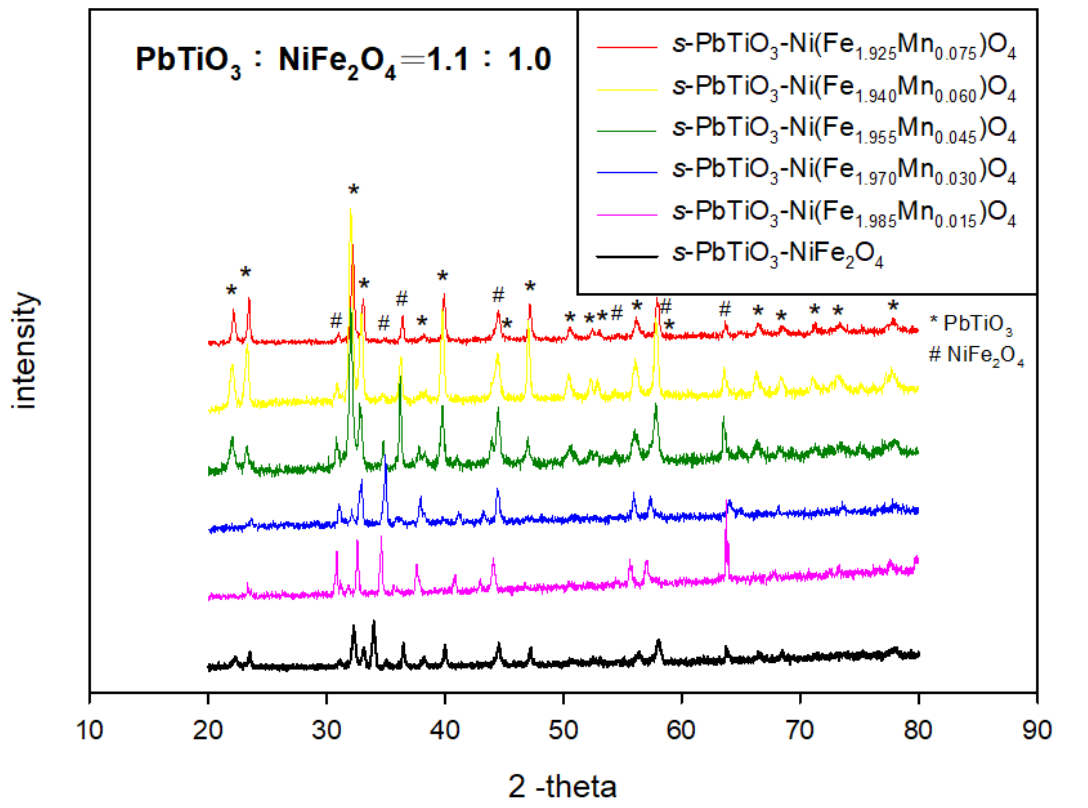


圖 4-8 固態反應法 $s\text{-PbTiO}_3\text{-Ni(Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{)O}_4$ 添加不同 mole% Mn 比例之磁電複材 XRD 繞射圖

溶膠凝膠法製備之複材以 XRD 分析儀測量後整合如圖 4-9 所示，由於其 PTO 之質量為 NFMO 之 12.0 倍，因此其 PTO 之繞射峰(001)、(100)、(101)、(110)、(111)、(002)、(200)、(102)、(201)、(210)、(112)、(211)、(202)、(003)、(220)、(212)、(221)、(103)、(300)皆特別明顯，並呈現出很高之再現性，而 NFMO 之繞射峰(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511)、(440)，則皆因含量較低顯得峰值較低。

同固態反應法之現象，於 PTO (002)繞射峰、NFMO (400)繞射峰

與 PTO (211)繞射峰、NFMFO (511)繞射峰分別於約 44.3°及 57.7°時，因其相互角度接近，亦致使其峰相互重疊著。而由於溶膠凝膠法之之 PTO 與 NFO 比為 12.0 : 1，因此添加於 NFO 之 Mn 比例即便其含量逐漸增加，也對整體繞射圖譜之訊號強度無明顯影響。

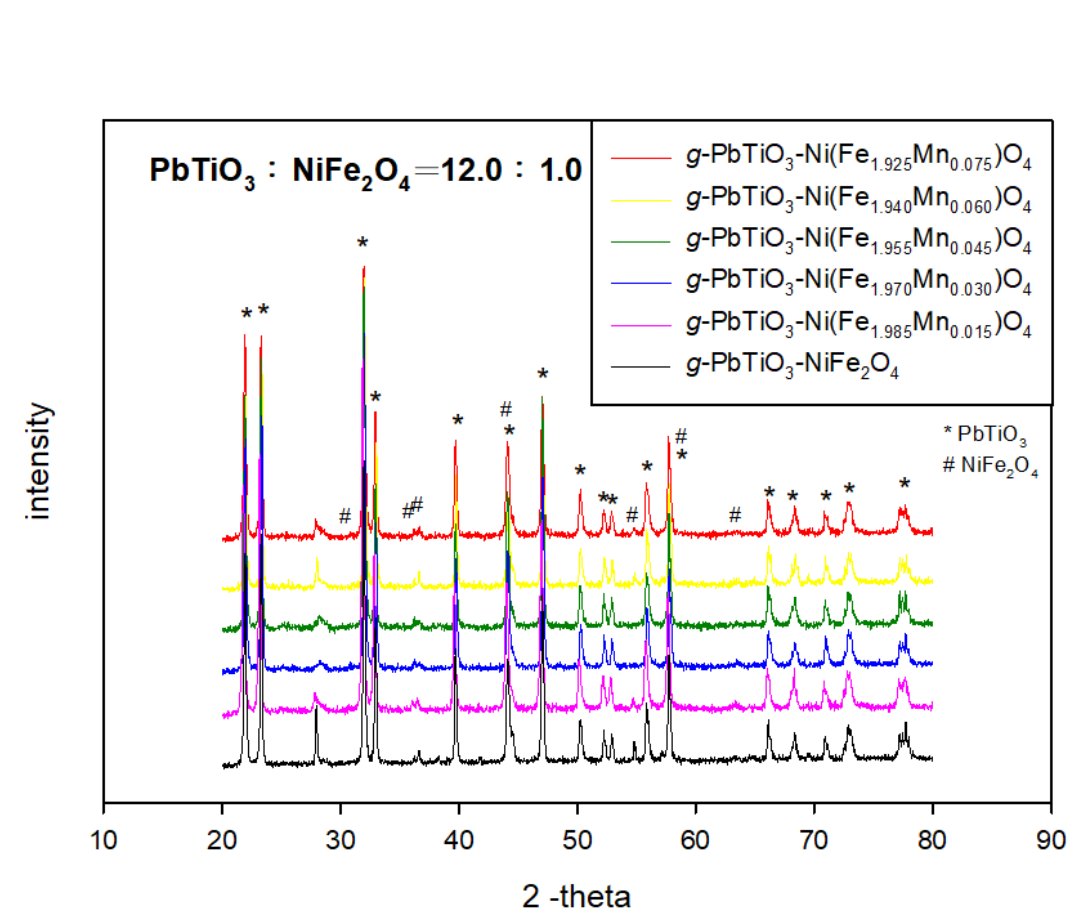


圖 4-9 溶膠凝膠法 $g\text{-PbTiO}_3\text{-Ni(Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{)O}_4$ 添加不同 mole% Mn 比例之磁電複材 XRD 繞射圖

整體而言，二種製備方法中皆可明顯看出其存在著兩相共存之結構。仔細觀察下，會發現在 Mn 之添加量越多時，有著稍微向右偏移且繞射角越高其位移程度越明顯的現象，依照 Bragg 定律：

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

n：繞射級數

λ ：入射波波長

d：晶面間距

θ ：繞射角度

當繞射級數、入射波之 X 射線、及其角度固定時，即可求得其晶面間距，而當繞射圖譜發生繞射角向高角度偏移時，即可推知晶面間距的縮小，此意味著該物質之晶格發生變化，而此晶格的變化引起了衍射峰位置的改變，而這之中的變因即為摻入了和主體 Fe^{3+} 離子半徑(64.5 pm)不同之 Mn^{2+} 離子(67 pm)。

4-2 $\text{PbTiO}_3\text{-Ni(Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{)O}_4$ 之零熱膨脹比例分析

4-2-1 固態反應法製備純 NFO、PTO 之熱膨脹係數

以固態反應法製備 NFO 鐵磁材料，由於 NFO 之機械強度較高，且其材料之結構穩定、熔點亦高，因此中間溫度僅以 400°C 停留 2hr，便直接升溫至該燒結溫度 1200°C 持續 3hr 並自然冷卻後，經砂紙磨至 $7\text{mm} \times 7\text{mm} \times 3\text{mm}$ 並磨其表面至光滑即可使用熱機械分析儀來測量其熱膨脹係數，所得之平均值為 $7.6 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 。

同樣以固態反應法製備出 PTO 鐵電材料，但因該材料較脆且易碎，且其雖於 490°C 下之熱膨脹係數理論值高達 $-16.2 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ^[47]，但在 T_c 點時卻轉為 $5.5 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 之正熱膨脹材料^[48]，此因素造成 PTO 於燒結中極易因殘留應力之釋放而產生裂紋，因此經多次嘗試後找到其最佳升溫條件：以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 之速率由室溫經 5hr 至 600°C ，並於 600°C 停留 2hr 將 PVA 溶液蒸發後，再經 3hr 至燒結溫度 1000°C 並停留 3hr 後自然降溫得到 PTO 之塊材，最後經砂紙磨至 $7\text{mm} \times 7\text{mm} \times 3\text{mm}$ 並磨其表面至光滑後，使用熱機械分析儀來測量其熱膨脹係數，所得之平均值為 $-12.1 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 。

完成此前置實驗後，即可根據兩樣品之平均熱膨脹係數並經比例計算後，著手於鐵磁與鐵電材料之複合階段。

4-2-2 固態反應法製備之磁電複材零熱膨脹分析

最初選擇測量之 $\text{PbTiO}_3\text{-NiFe}_2\text{O}_4$ 比例為 $\text{PbTiO}_3:\text{NiFe}_2\text{O}_4 = 0.48:1$ ，其緣自於先以文獻之 PTO 熱膨脹係數 $-16.2 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ^[47] 數據與自身量測的 NFO 熱膨脹係 $7.6 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 做比例複合，預估將於 $\text{PTO}:\text{NFO} = 0.48:1$ 時具有零熱膨脹。由於複合物中內含 PTO 元素，為避免材料燒結後機械強度過低造成易碎之結果，因此至燒結溫度前之升溫條件採用與 PTO 一致，而燒結溫度則依兩者含量之莫耳比做調控，而 PTO 和 NFO 燒結溫度分別為 1000°C 及 1200°C ，經計算後其應燒結溫度即為 1136°C ，因此其總升溫條件為，由室溫經 5hr 至 600°C ，並於 600°C 停留 2hr，再經 3hr 至燒結溫度 1136°C 並停留 3hr 後自然降至室溫即可得到 PTO-NFO 磁電複材，並在研磨至所需尺寸後將之置於熱機械分析儀中測量，所得之熱膨脹係數為 $6.96 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 。

由於 $6.96 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 之值比預想中之零熱膨脹高出許多，因此再將自身量測之 PTO 熱膨脹係數 $-12.1 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 與量測之 NFO 熱膨脹係數 $7.6 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 做比例上之調控，再經計算後預估於莫耳比值為 $\text{PbTiO}_3:\text{NiFe}_2\text{O}_4 = 0.63:1$ 時會有零熱膨脹。為減少變因及顧及內含 PTO 材料，因此升溫條件保持不變，僅依照兩物質之比例改變燒結終點溫度為 1123°C ，並於儀器中分析出其熱膨脹係數為 $5.08 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 。見其熱膨脹性能確實有因 PTO 之含量升高而降低，便持續進行比例提升之

動作，直至尋得理想中之零熱膨脹係數，便可進行下一步之添加微量元素 Mn 步驟。

圖 4-10 為固態反應法中 PTO 與 NFO 依各不同複合比例下與熱膨脹係數之關係圖，其分別之 $\text{PbTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 值為：0.48、0.63、0.77、1.00、1.07、和 1.41，而熱膨脹係數則分別為：6.96、5.08、3.42、0.83、0.12、及 $-3.75 \text{ ppm}^\circ\text{C}$ ，依照其數值做趨勢線並計算其線性迴歸後得出公式 $y = -11.507x + 12.382$ ， R^2 值高達 0.9995，由此公式將 y 值代入 0 後即可推算出，固態反應法製備之零熱膨脹磁電複材 PTO : NFO = 1.1 : 1。

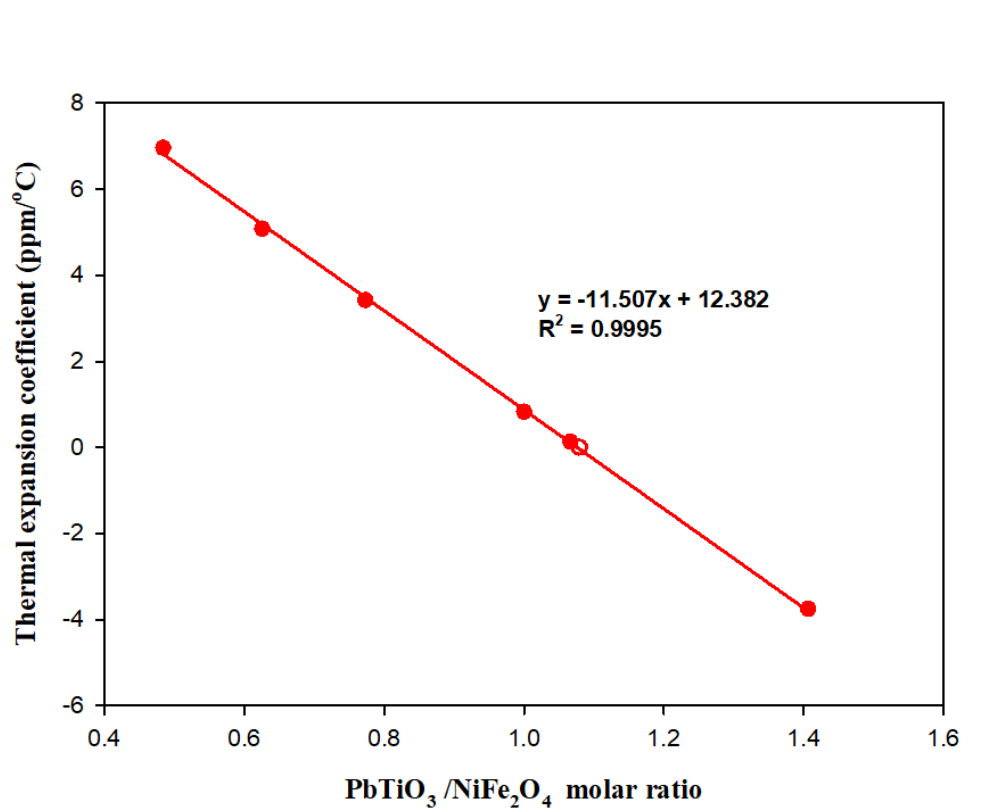


圖 4-10 固態反應法之磁電複材於不同 $\text{PbTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 比值下與熱膨脹係數之關係

4-2-3 溶膠凝膠法製備純 NFO、PTO 之熱膨脹係數

以溶膠凝膠法製備 NFO 鐵磁材料，由於製備固態反應法時並無遇上太大困難，且其燒結後之材料硬度夠高，因此亦遵循之前之燒結條件，先由室溫升至 400°C 停留 2hr 後再升至燒結溫度 1200°C 持續 3hr 再自然冷卻後，經砂紙磨至欲測量之尺寸且磨至光滑，即可使用熱機械分析儀測量其熱膨脹係數，所得之平均值為 8.6 ppm/°C。

使用溶膠凝膠法製備 PTO 鐵電材料，般鑑於固態反應法製程所遭遇之問題，再次重新嘗試多次不同之升溫條件後，最後以與固態反應法製程相同之條件找到能完整製備出無裂紋之 PTO，由室溫經 5hr 至 600°C，並於 600°C 停留 2hr 再經 3hr 升溫至燒結溫度 1000°C 停留 3hr 後自然降溫得到 PTO 塊材，並研磨至測量尺寸並且表面光滑後側其熱膨脹係數，所測得之平均值為 -4.4 ppm/°C。

完成此前步驟，便根據兩項塊材之平均熱膨脹係數計算複合 PTO-NFMO 零熱膨脹之比例。

4-2-4 溶膠凝膠法製備之磁電複材零熱膨脹分析

由於溶膠凝膠法製程所測得之 PTO 負熱膨脹係數值 $-4.4 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 為固態反應法製備之 PTO $-12.1 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 的 $1/3$ ，且溶膠凝膠法製備之 NFO 熱膨脹係數 $8.6 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 亦高出固態反應法所製備之 NFO 熱膨脹係數 $7.6 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ ，因此首先嘗試選擇測量比例為 $\text{PbTiO}_3 : \text{NiFe}_2\text{O}_4 = 4 : 1$ 之複合材料，同樣因複合物中內含 PTO 元素，因此升溫條件採用與固態反應法之複合法一致，燒結溫度依其含量莫耳比例做調整，於此複合物中 $\text{PTO} : \text{NFO} = 4 : 1$ ，而燒結溫度分別為 1000°C 及 1200°C ，計算後可得出燒結溫度為 1040°C ，而總升溫條件即為：由室溫經 5hr 至 600°C 並停留 2hr，再經 3hr 至燒結溫度 1040°C 並停留 3hr 後，自然降至室溫並研磨成所需尺寸後測其熱膨脹係數，所得之數值為 $3.45 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 。

依照固態反應製程之經驗，繼續提高 PTO 之含量將能使材料越趨近於零之值，值至比例增加至 $\text{PbTiO}_3 : \text{NiFe}_2\text{O}_4 = 13 : 1$ 時首次出現穩定低於零熱膨脹之值為 $-0.89 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ ，便做線性迴歸找尋零熱膨脹之比例。

圖 4-11 為溶膠凝膠法中 PTO 與 NFO 依各不同複合比例下與熱膨脹係數之關係圖，其 $\text{PbTiO}_3 / \text{NiFe}_2\text{O}_4$ 之值分別為：4.0、6.0、10.0、12.0、和 13.0，而熱膨脹系數則分別為：3.45、2.93、1.47、 -0.03 、和

-0.89 ppm/°C，根據此值做趨勢線並計算其線性迴歸後得出公式 $y = -0.4745x + 5.6512$ ， R^2 值則為 0.9549，將此公式之y值代入 0 後即可推算出，溶膠凝膠法製備之零熱膨脹磁電複材 PTO : NFO = 12.0 : 1。

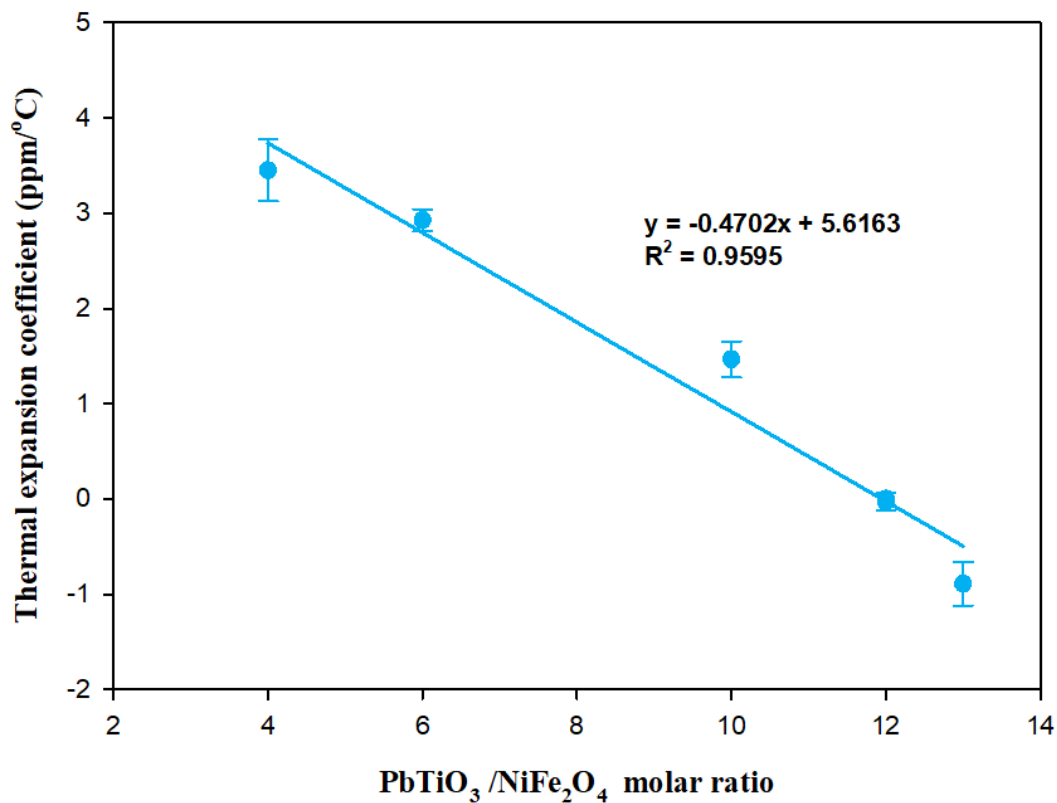


圖 4-11 溶膠凝膠法之磁電複材於不同 PbTiO₃/NiFe₂O₄ 比值下與熱膨脹係數之關係

4-2-5 添加微量元素 Mn 後之磁電複材熱膨脹分析

前一實驗步驟於不同製程中，固定了鐵電與鐵磁材料之比例，經由相同升溫條件並燒結 3 小時後所得到之複材，以砂紙研磨至 $7\text{mm} \times 7\text{mm} \times 3\text{mm}$ 並光滑表面，便可使用熱機械分析儀來尋找其零熱膨脹係數。此步驟則為開始添加第三元素 Mn 於 NFO 中，再分別以上述達到固態反應法 $\text{PTO}:\text{NFO} = 1.1:1$ 及溶膠凝膠法 $\text{PTO}:\text{NFO} = 12.0:1$ 條件之零熱膨脹比例複合、同樣燒結之升溫條件，並測其添加不同莫耳比之 Mn 後對熱膨脹之影響。

如圖 4-14 所示，添加第三微量元素 Mn 後，固態反應法之熱膨脹係數出現了很明顯的上升，僅 1.5 mole% 的錳即達到了 $3.39 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ，直到添加至 3.0 mole% 時出現最高值 $3.87 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ，在加了 4.5 mole% 之 Mn 時其熱膨脹係數開始出現回降的現象到達 $2.86 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ，並在 7.5 mole% 時降到了 $2.57 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 。

溶膠凝膠法則是皆為很穩定的落於 0 至 $-0.7 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 之間，並由 0 為基準緩慢下降，其 Mn 添加量之值 1.5、3.0、4.5、6.0、至 7.5 mole% 分別之熱膨脹係數為： -0.14 、 -0.12 、 -0.19 、 -0.35 、及 $-0.69 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 。

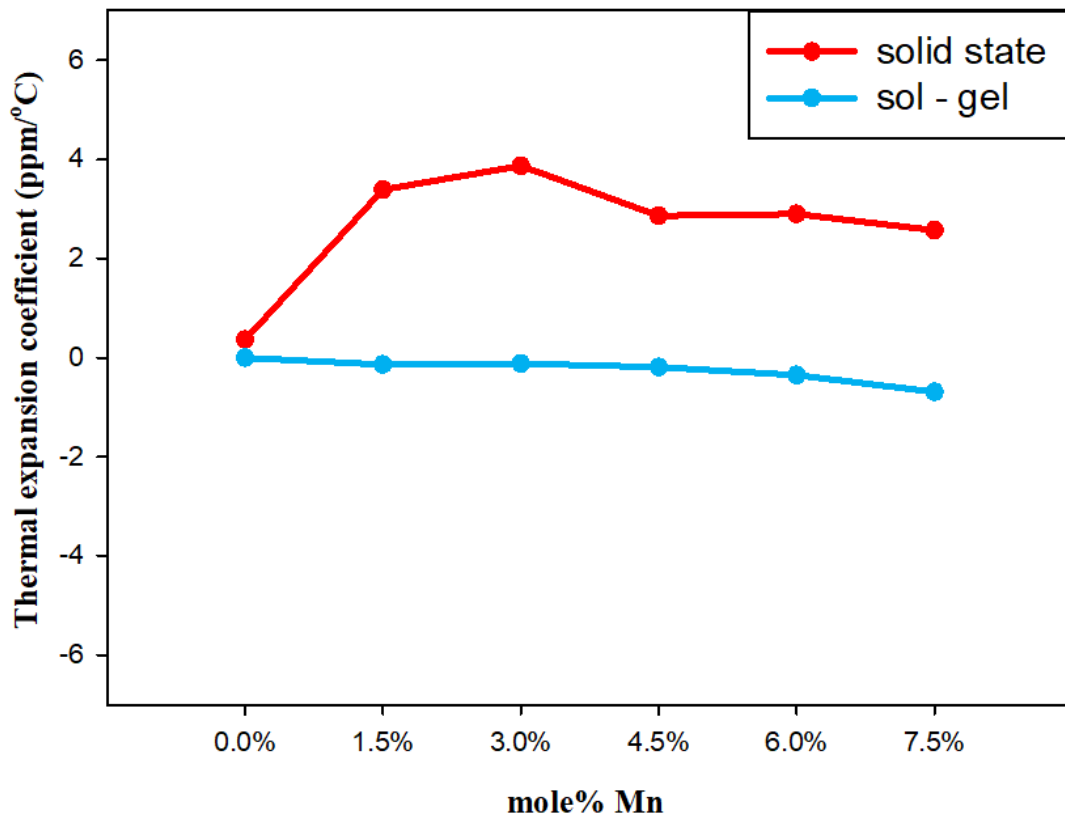


圖 4-12 磁電複材添加不同 mole% Mn 時與熱膨脹係數之關係

Mn 添加量之影響差異會如此之多，歸因於固態反應法所含之 NFO 比例較高，由於固態反應法之 PTO : NFO 比為 1.1 : 1，而溶膠凝膠法之 PTO : NFO = 12.0 : 1 中，其 NFO 之比例極低，因此即使兩方法間錳的添加莫耳比例相同，也將使固態反應法之 Mn 實際含量多於溶膠凝膠法，因而產生較顯著之影響。

不僅 Mn 的添加量會增加 NFO 之熱膨脹係數，材料之體積與孔隙度的改變也會影響該物質之熱膨脹係數。由圖 4-13 可觀察到，在固態反應法方面自 Mn 元素添加後，其熱膨脹性皆為正值，而固態反

應法製備各 Mn 添加比例之 NFMO 於暇燒後其不論外觀、顏色、體積皆與未添加時相同，故其體積之影響可被忽略。此時影響固態反應法製備之磁電複材熱膨脹係數之因素僅剩 Mn 的添加，由於純 Mn 之熱膨脹係數為 23 ppm/°C，而鐵之熱膨脹係數則為 12.2 ppm/°C，因此當 Mn 之取代比例越高時，其熱膨脹係數即越高。

而溶膠凝膠法方面，其隨著 Mn 元素添加的量越多，其熱膨脹性質皆往負之方向發展，是由於其在暇燒製成各 Mn 添加比例之 NFMO 粉體時，在相同質量下其體積皆明顯因 Mn 含量增加而增加，如圖 4-13，致使其於材料內產生諸多孔洞，因而降低其熱膨脹之係數，即便 Mn 的增添會造成 NFO 的熱膨脹係數微幅上升，也將被其孔隙所影響之體積效應相抵之後仍有餘，因而僅具較低之熱膨脹係數，並在與高比例之 PTO 複合時被其負熱膨脹之特性所覆蓋並低於零熱膨脹之係數。

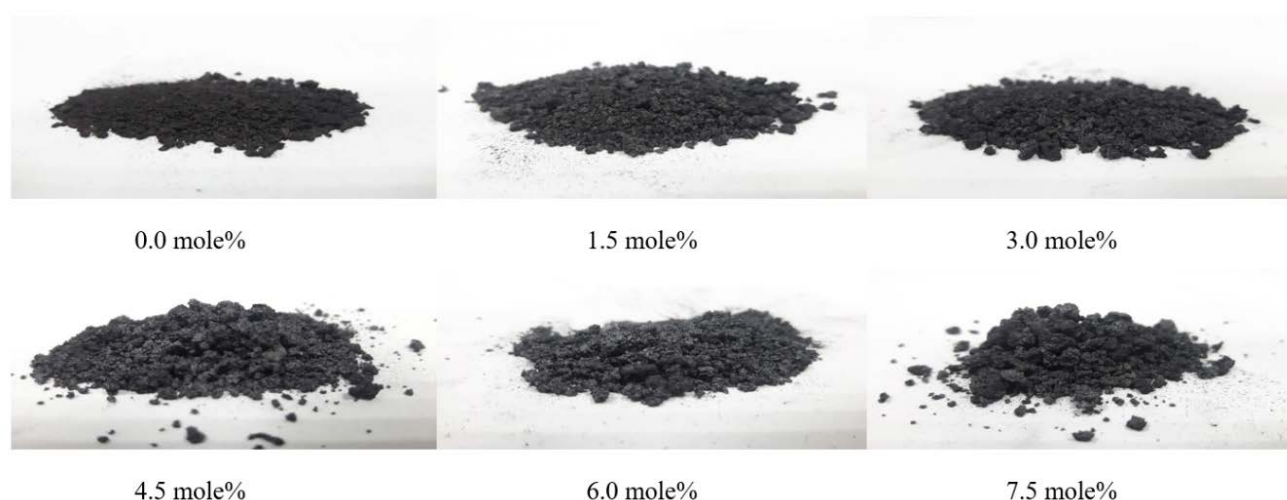


圖 4-13 sol-gel 法添加不同 mole% Mn 於 NFO 並暇燒後之粉體

4-3 密度測量

將固態反應法與溶膠凝膠法以不同第三元素Mn添加比例之複材，利用阿基米得法測量其實際密度。於固態反應法中，測得未添加Mn之磁電複材密度為5.26，而隨著Mn添加量由1.5、3.0、4.5、6.0、及7.5 mole%增加，其實際密度分別為5.27、5.21、5.01、4.82、和4.51 g/cm³。而溶膠凝膠法之錳添加量由0.0、1.5、3.0、4.5、6.0、至7.5 mole%增加，則其實際密度分別為4.22、4.96、4.89、4.70、4.63、和4.58 g/cm³，其中在Mn添加量為7.5 mole%時固態反應法之實際密度首次低於溶膠凝膠法，如圖4-14所示。

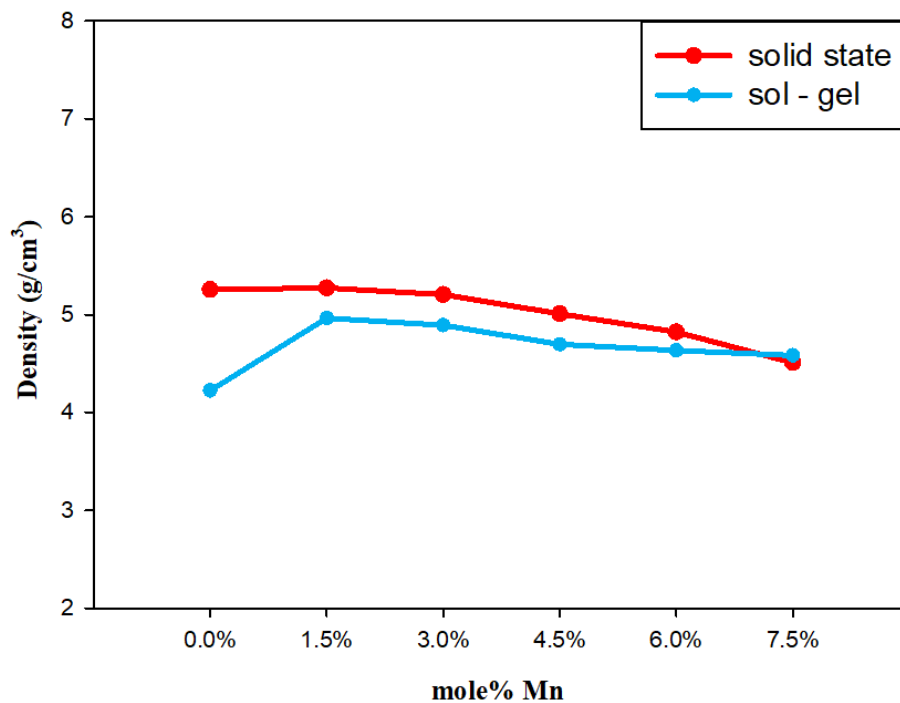


圖 4-14 PbTiO₃-Ni(Fe_{2-x}Mn_x)O₄ 磁電複材之 Mn 添加比例與實際密度

關係圖

量測完實際密度後，再計算其理論密度後使之相除即可得到相對密度，PTO與NFMO塊材之理論密度計算過程如附錄所示，而相對密度之公式如下：

$$\text{相對密度} = \frac{\text{實際密度}}{\text{理論密度}} \times 100\%$$

由於PTO與NFMO之晶型結構相異，增添之錳元素也會影響其結構密度，故其不同添加比例的複材緻密程度也會不同。

圖4-15為PTO與NFMO複合後各添加不同莫耳比例錳與相對密度之關係圖，固態反應法與溶膠凝膠法製備未添加Mn之PTO-NFMO的條件為1096°C與1015°C燒結持續3小時，相對密度為77.46%、54.39%，與其他添加比例用此二種方法所製備出之複材相對密度相差比較其差距最大。

在固態反應法中，其相對密度最大的為Mn添加比例為0 mole%之磁電複材，其值為77.46%，其後隨著Mn%的比例增加而遞減，依序分別為77.72%、76.73%、73.83%、71.09%，直至Mn添加至7.5%時固態反應法有著最低的相對密度66.44%。

溶膠凝膠法製備之複材部分，未添加Mn元素則為其相對密度最小之時，其值僅54.39%，在開始添加後先跳增至63.94%，其後皆同固態

反應法慢慢下降分別為63.01%、60.50%、59.67%，直至7.5 mole%添加比例時有較低之相對密度59.02%。

於未添加微量元素之溶膠凝膠法所製備出的複材實際密度與相對密度同時是所有複材中最低的，其值分別為4.22 g/cm³及0.54，於製程製出成品時便可明顯感覺出其鬆散程度，因此該樣品之密度於量測時會因複材之掉粉及崩裂而導致數值有較大之誤差，但此狀況會在添加Mn元素後增加整體複材之硬度而改善。最高之實際密度與相對密度皆出現於固態反應法Mn添加量為1.5 mole%之磁電複材中，分別為5.27 g/cm³和77.46%。

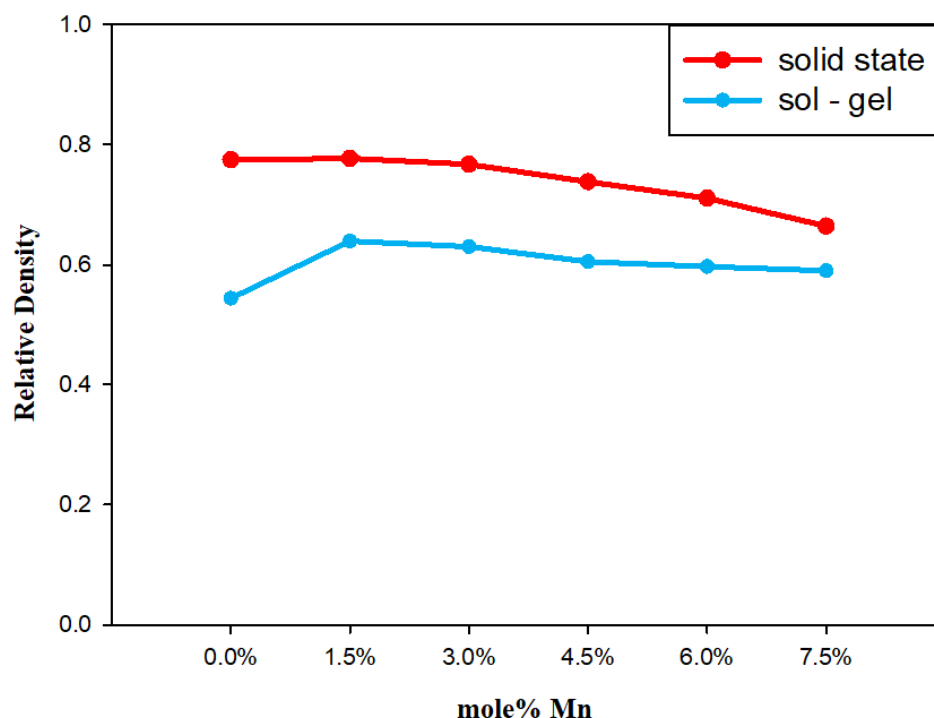


圖 4-15 PbTiO₃-Ni(Fe_{2-x}Mn_x)O₄ 磁電複材之 Mn 添加比例與相對密度關係圖

4-4 斷面微結構

為避免量測 XRD 時所研磨之過程造成其原始表面被破壞及孔洞被磨平，因此選擇將其敲碎並以掃描式電子顯微鏡 SEM 觀察其斷裂面之微結構。

4-4-1 固態反應法製備之 $s\text{-PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x)\text{O}_4$ EDS 量測

於圖 4-16 中可見，利用 EDS 分析固態反應法製備之 $s\text{-PbTiO}_3\text{-NiFe}_2\text{O}_4$ 磁電複材，可確定其較大且具稜角之方形晶粒為 NFO 晶粒，而圖 4-17 則可觀察到圓球狀小晶粒即為 PTO。

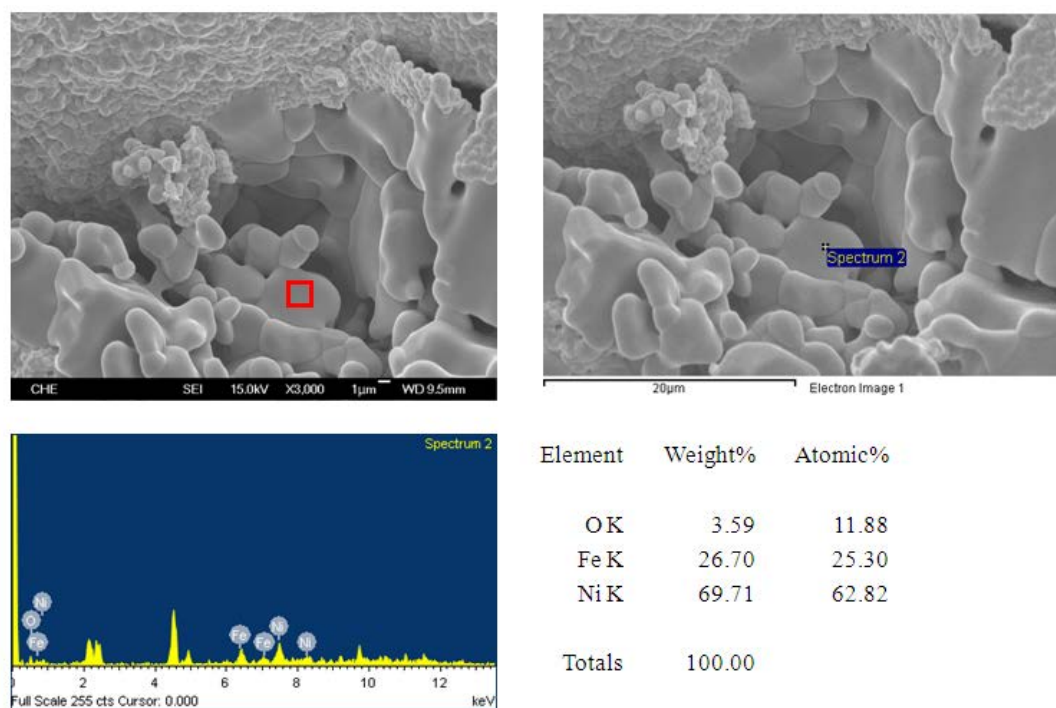


圖 4-16 固態反應法製備之 $s\text{-PbTiO}_3\text{-NiFe}_2\text{O}_4$ 磁電複材與其大晶粒之元素含量比例

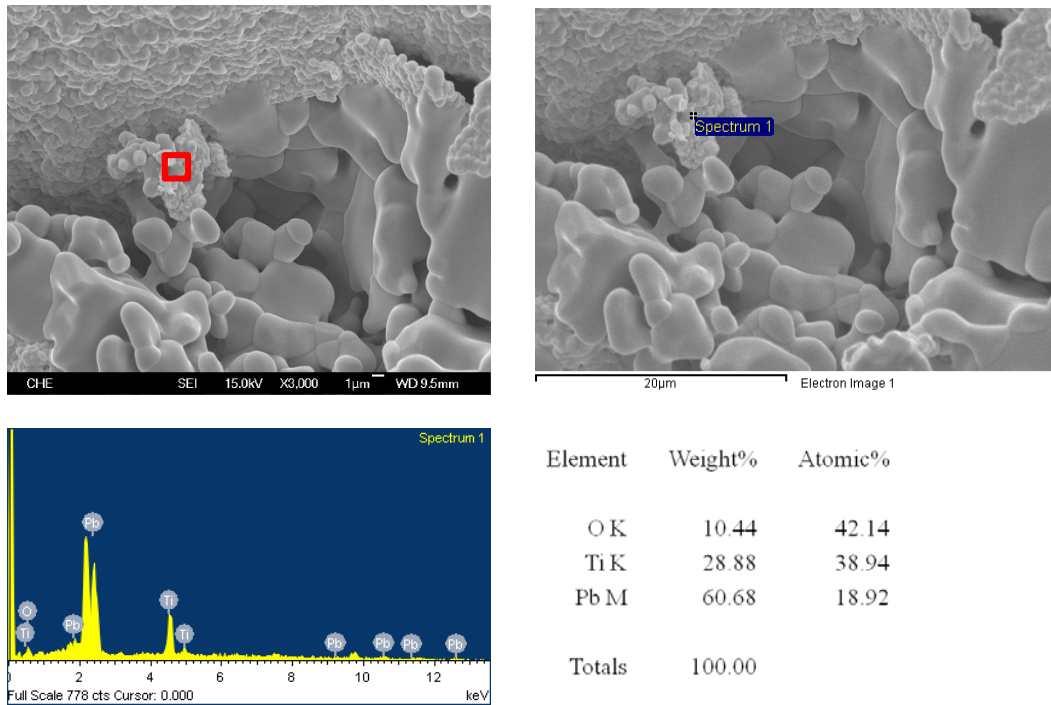


圖 4-17 固態反應法製備之 $s\text{-PbTiO}_3\text{-NiFe}_2\text{O}_4$ 磁電複材與其小晶粒之元素含量比例

在添加 Mn 元素後，如圖 4-18 所示，固態反應法製備之 $s\text{-PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x)\text{O}_4$ 磁電複材亦在大晶粒中測得 Ni、Fe、與 O 之元素，並也測出微量元素 Mn 之稀少含量，證實 NiFe_2O_4 中確實含有 Mn 之成分而形成 NFMO。而圖 4-19 中 EDS 所測得之元素有 Pb、Ti、及 O 之元素，其外觀也與未添加元素 Mn 時幾乎一致，亦證實小顆粒仍為 PTO 之晶粒。

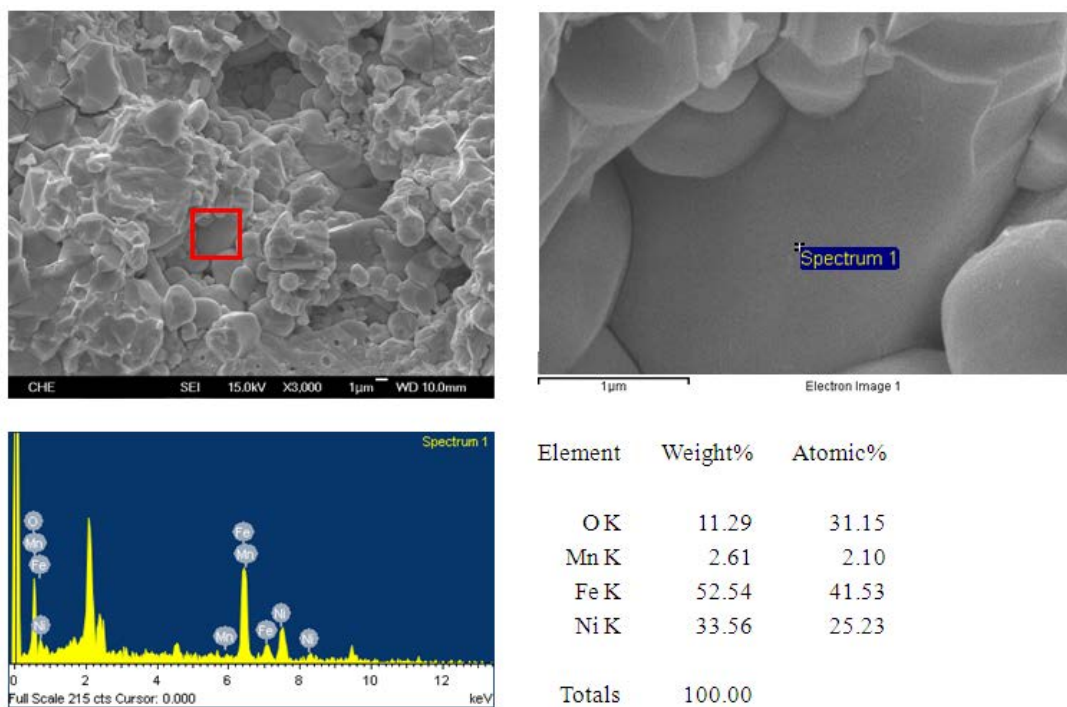


圖 4-18 固態反應法製備之 $s\text{-PbTiO}_3\text{-Ni(Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{)O}_4$ 磁電複材之大晶

粒元素含量比例($x = 0.03$)

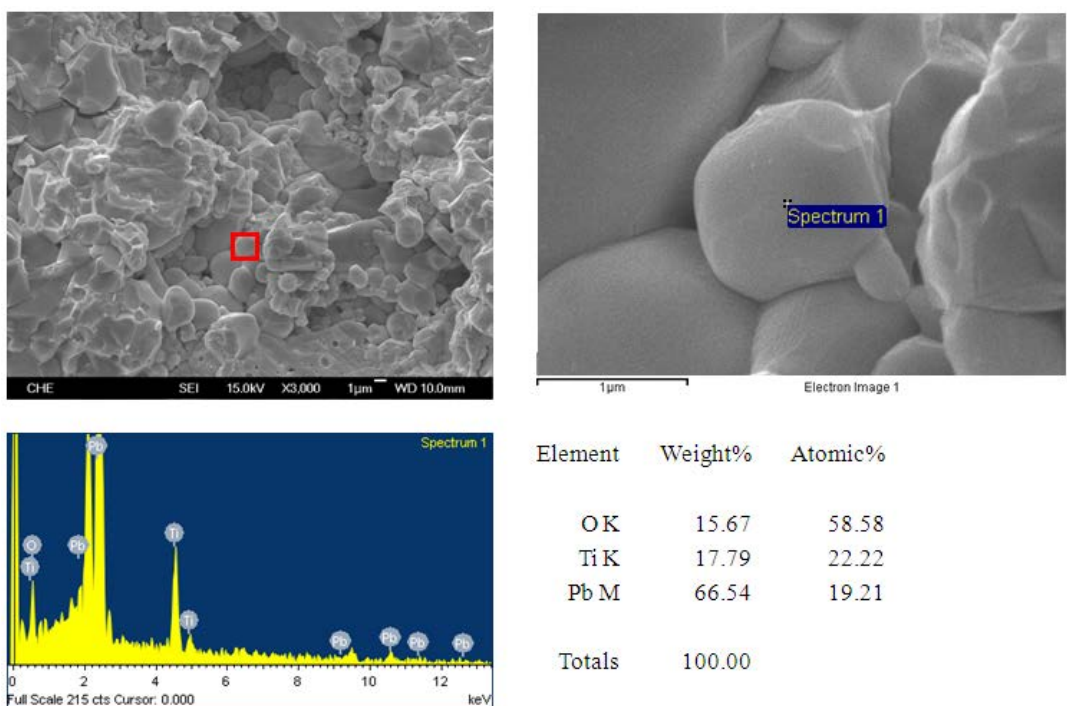


圖 4-19 固態反應法製備之 $s\text{-PbTiO}_3\text{-Ni(Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{)O}_4$ 磁電複材之小晶

粒元素含量比例($x = 0.03$)

4-4-2 溶膠凝膠法製備之 $g\text{-PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x)\text{O}_4$ EDS 量測

另一方面，於溶膠凝膠製備法之磁電複材中也有明顯大小相差甚距的兩種晶粒存在，但大多無固定形狀，以 EDS 分析後，如圖 4-20 顯示，可觀察到較大之方形晶粒為 NFO 晶粒，而小晶粒為 PTO。

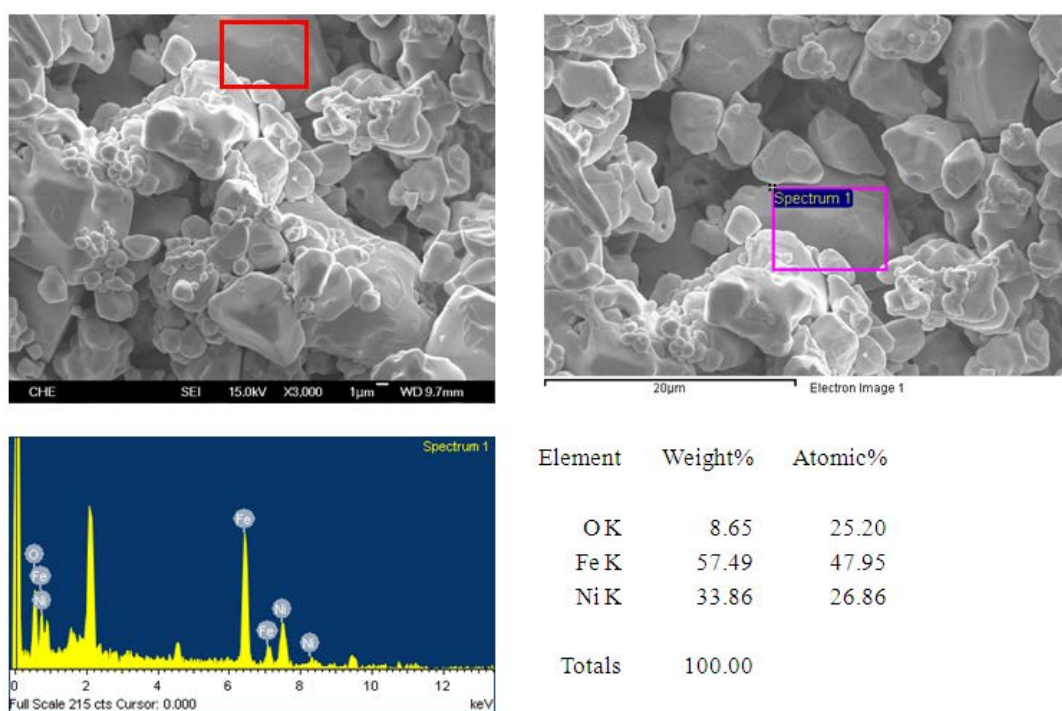


圖 4-20 溶膠凝膠法製備之 $g\text{-PbTiO}_3\text{-NiFe}_2\text{O}_4$ 磁電複材與其大晶粒之元素含量比例

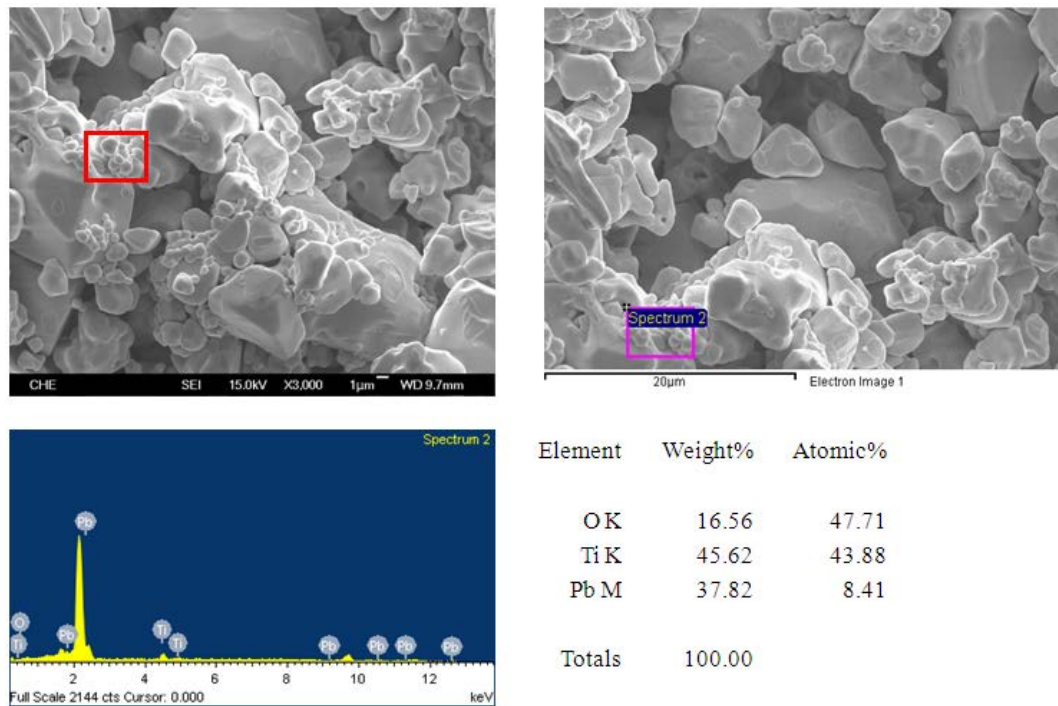
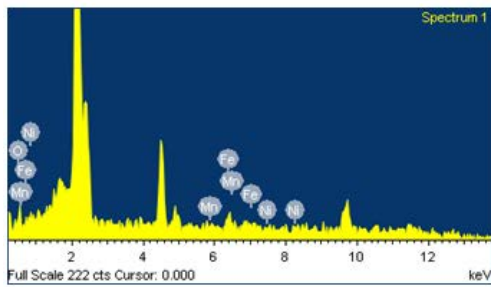
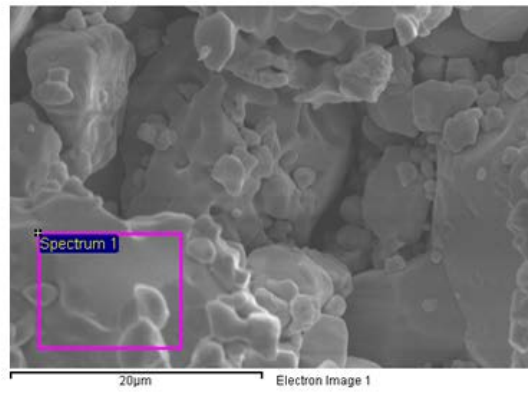
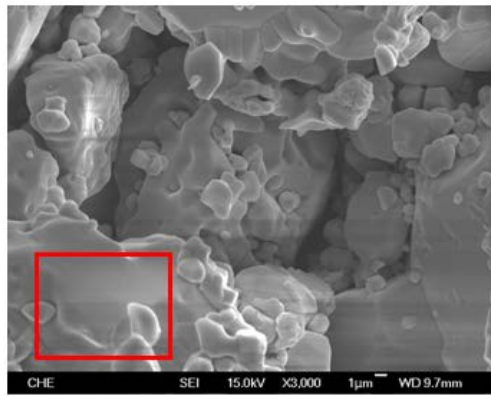


圖 4-21 溶膠凝膠法製備之 $g\text{-PbTiO}_3\text{-NiFe}_2\text{O}_4$ 磁電複材與其小晶粒之元素含量比例

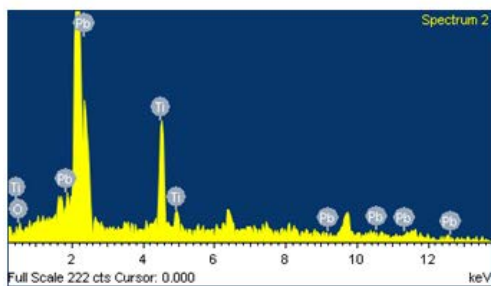
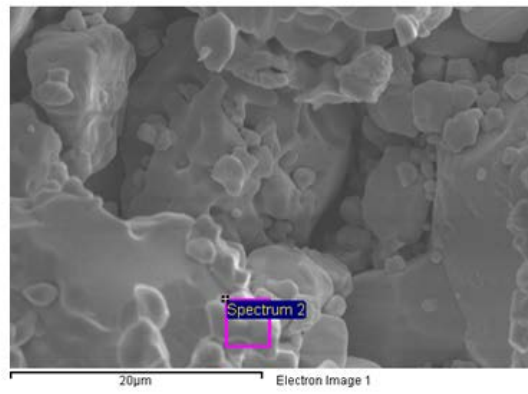
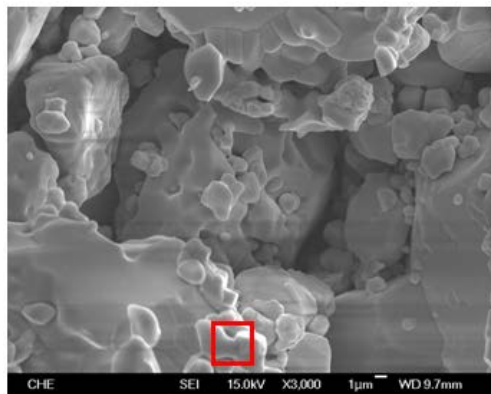
由圖 4-22 所示，於添加微量元素 Mn 後，溶膠凝膠法 $s\text{-PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x)\text{O}_4$ 磁電複材在較不均勻之大顆晶粒中測得 Ni、Fe、Mn、與 O 之元素，代表大顆之晶粒在添加 Mn 後仍為 NFMO 之塊材。見圖 4-23，EDS 在打入其旁之小顆粒時，也有著 Pb、Ti、及 O 之元素，證明小顆之晶粒仍為 PTO 材料。



Element	Weight%	Atomic%
O K	22.27	50.18
Mn K	3.21	2.11
Fe K	62.02	40.04
Ni K	12.50	7.68
Totals	100.00	

圖 4-22 溶膠凝膠法製備之 $g\text{-PbTiO}_3\text{-Ni(Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{)O}_4$ 磁電複材之大晶

粒元素含量比例($x = 0.03$)



Element	Weight%	Atomic%
O K	9.45	31.77
Ti K	51.80	58.17
Pb M	38.76	10.06
Totals	100.00	

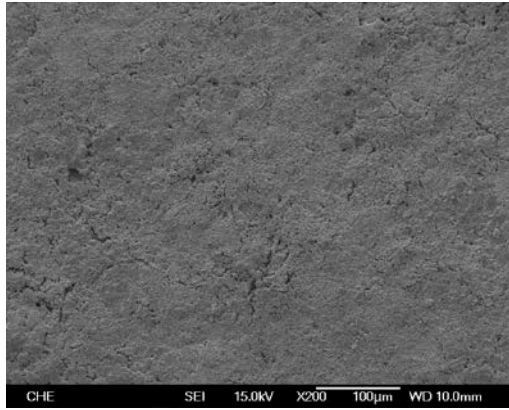
圖 4-23 溶膠凝膠法製備之 $g\text{-PbTiO}_3\text{-Ni(Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{)O}_4$ 磁電複材之小晶

粒元素含量比例($x = 0.03$)

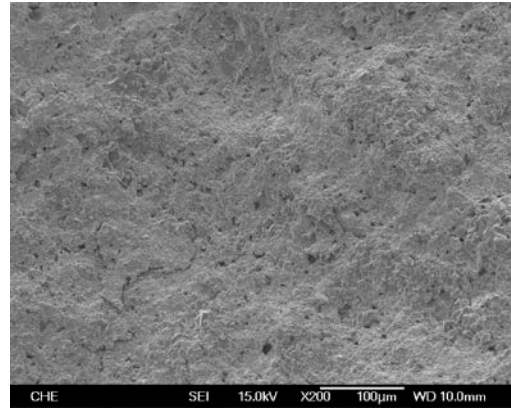
4-4-3 固態反應法製備之 $s\text{-PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x)\text{O}_4$ SEM 斷面微結構

複材經過高溫燒結後將其敲碎，並以掃描式電子顯微鏡 SEM 觀察其斷面之微結構。圖 4-24 為固態反應法製備之添加不同莫耳比例 Mn 之磁電複材中的 SEM 微結構圖，其倍率為 200 倍。

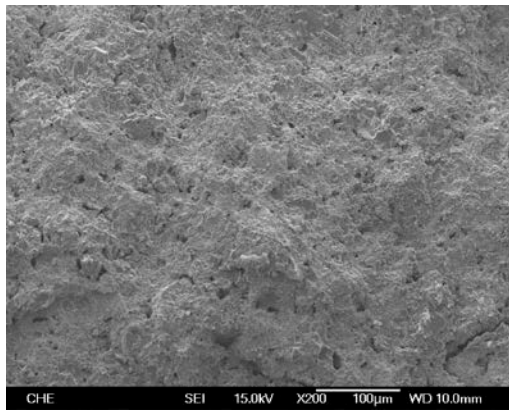
固態反應法製備之磁電複材於 200 倍下，可發現不論哪個添加量中，以大範圍觀察而言其斷裂面皆較為平整而非參差不齊之粉狀，於敲碎及折裂的過程中亦可發現其硬度較高，意即此固態反應法製備之磁電複材具有一定的緻密程度，但仔細觀察下仍不難看出都含有細微的孔洞，估計此為實際密度低於理論密度之主要因素。



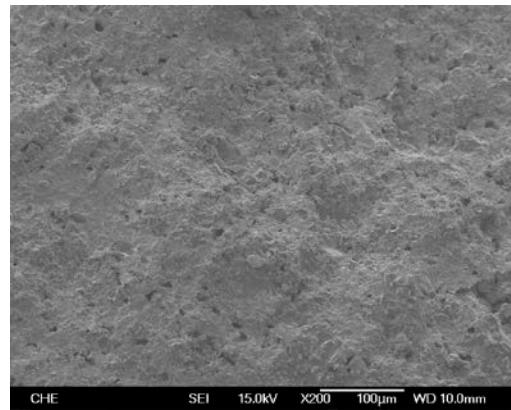
(a) $s\text{-PbTiO}_3\text{-NiFe}_2\text{O}_4$



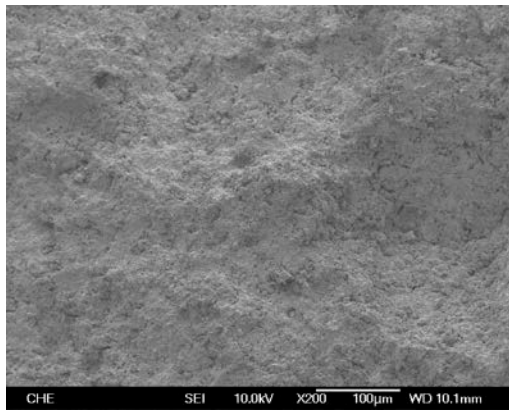
(b) $s\text{-PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{1.985}\text{Mn}_{0.015})\text{O}_4$



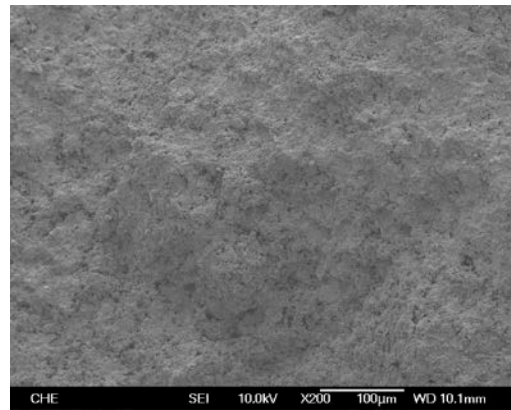
(c) $s\text{-PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{1.970}\text{Mn}_{0.030})\text{O}_4$



(d) $s\text{-PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{1.955}\text{Mn}_{0.045})\text{O}_4$



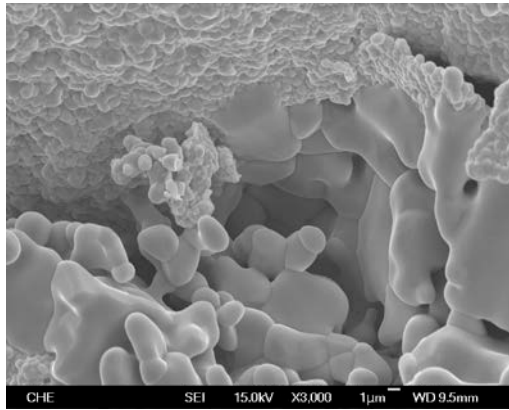
(e) $s\text{-PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{1.940}\text{Mn}_{0.060})\text{O}_4$



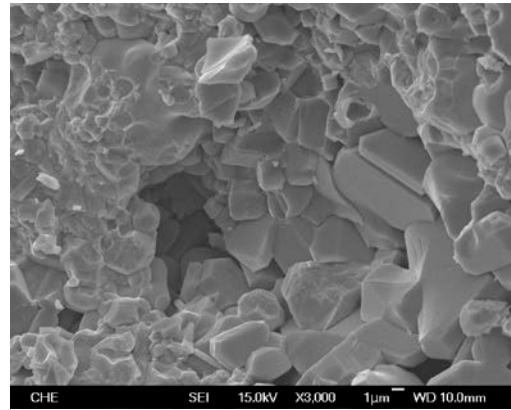
(f) $s\text{-PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{1.925}\text{Mn}_{0.075})\text{O}_4$

圖 4-24 固態反應法添加不同莫耳比例 Mn 於磁電複材中之 SEM 微結構圖，放大倍率為 200 倍

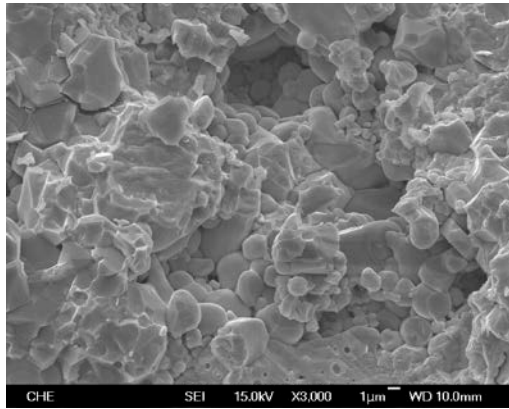
固態反應法製備之磁電複材於 3000 倍下，如圖 4-25 所示可觀察到在 $s\text{-PbTiO}_3\text{-NiFe}_2\text{O}_4$ 中，其無論大晶粒之 NFO 及小晶粒之 PTO 皆較為圓滑且分散程度較為不均，而在開始添加 Mn 時則依照添加量之含量越高，有著分散程度越好且大晶粒 NFMO 開始出現稜角形狀之趨勢。直到 Mn 之添加量到達 6.0 mole% 之 $s\text{-PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{1.940}\text{Mn}_{0.060})\text{O}_4$ 時，為大小晶粒分散最均勻的狀態，是因 Mn 之添加有助於其燒結之特性^[30]。但當其添加量到達 7.5 mole% 時，卻有著大晶粒 NFMO 尺寸分布較為紊亂之情形，且大小顆粒間之分布也顯得較 $s\text{-PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{1.940}\text{Mn}_{0.060})\text{O}_4$ 為不均。



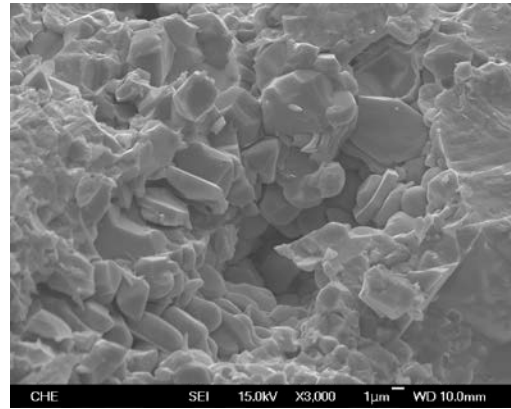
(a) $s\text{-PbTiO}_3\text{-NiFe}_2\text{O}_4$



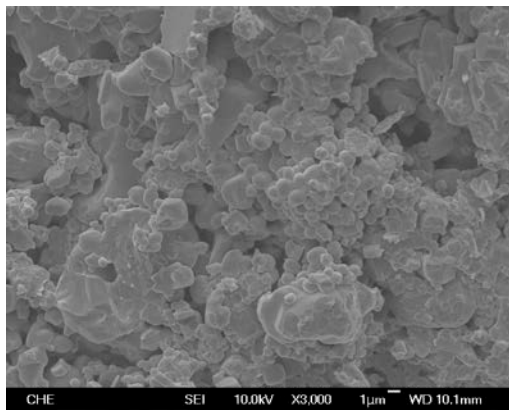
(b) $s\text{-PbTiO}_3\text{-Ni(Fe}_{1.985}\text{Mn}_{0.015}\text{)O}_4$



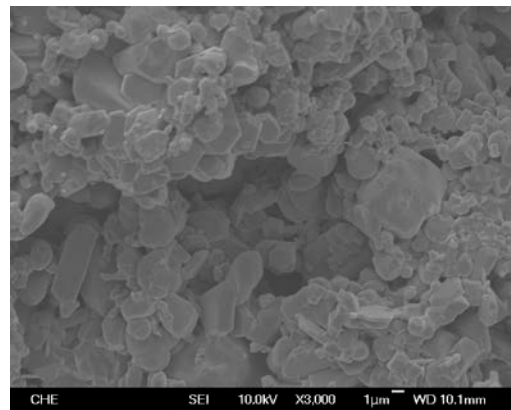
(c) $s\text{-PbTiO}_3\text{-Ni(Fe}_{1.970}\text{Mn}_{0.030}\text{)O}_4$



(d) $s\text{-PbTiO}_3\text{-Ni(Fe}_{1.955}\text{Mn}_{0.045}\text{)O}_4$



(e) $s\text{-PbTiO}_3\text{-Ni(Fe}_{1.940}\text{Mn}_{0.060}\text{)O}_4$

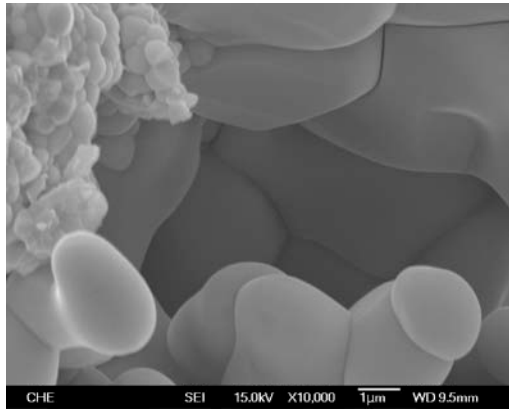


(f) $s\text{-PbTiO}_3\text{-Ni(Fe}_{1.925}\text{Mn}_{0.075}\text{)O}_4$

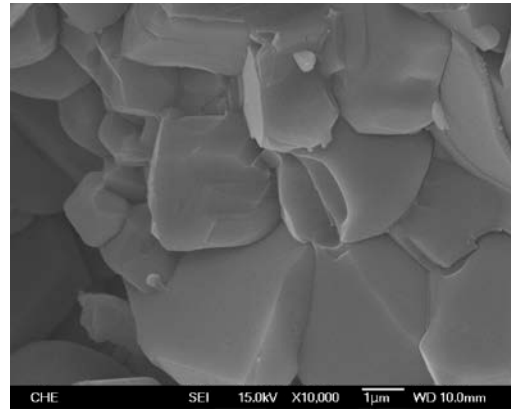
圖 4-25 固態反應法添加不同莫耳比例 Mn 於磁電複材中之 SEM 微

結構圖，放大倍率為 3000 倍

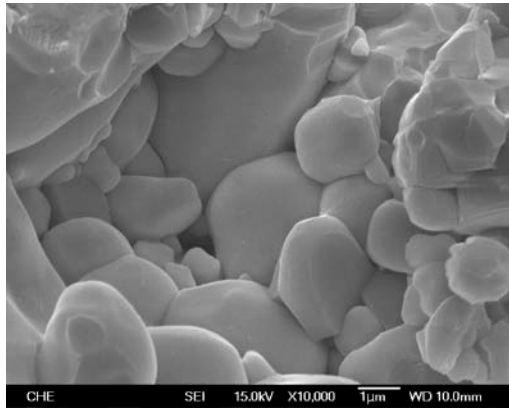
圖 4-26 為固態反應法添加不同 mole% Mn 於磁電複材中之 10000 倍下 SEM 微結構圖，於此圖中可更加明顯觀察出於添加 Mn 對大晶粒之 NFMO 形狀之影響，造成其由圓滑轉為具稜角之晶粒。



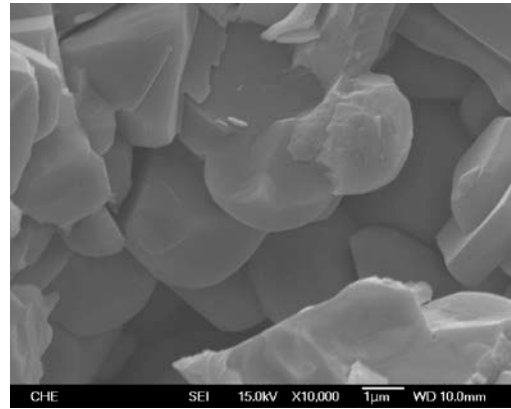
(a) $s\text{-PbTiO}_3\text{-NiFe}_2\text{O}_4$



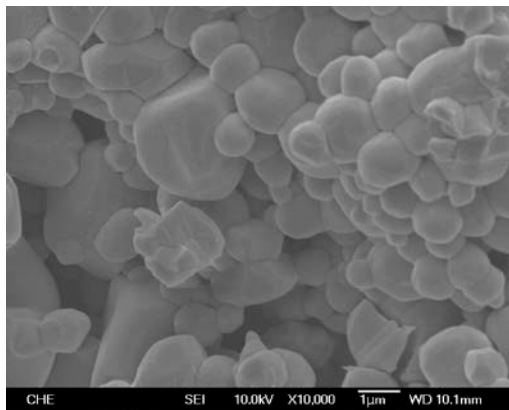
(b) $s\text{-PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{1.985}\text{Mn}_{0.015})\text{O}_4$



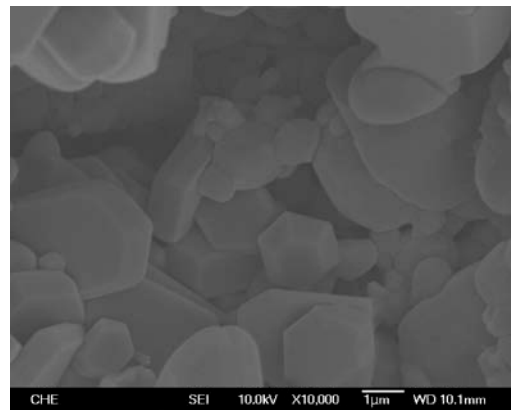
(c) $s\text{-PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{1.970}\text{Mn}_{0.030})\text{O}_4$



(d) $s\text{-PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{1.955}\text{Mn}_{0.045})\text{O}_4$



(e) $s\text{-PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{1.940}\text{Mn}_{0.060})\text{O}_4$



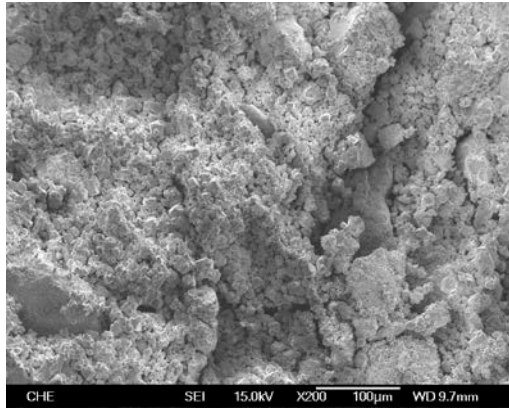
(f) $s\text{-PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{1.925}\text{Mn}_{0.075})\text{O}_4$

圖 4-26 固態反應法添加不同莫耳比例 Mn 於磁電複材中之 SEM 微

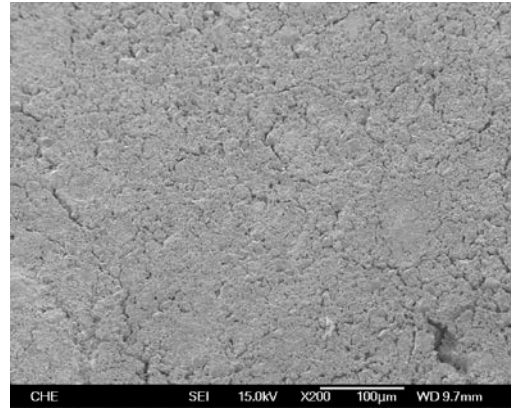
結構圖，放大倍率為 10000 倍

4-4-4 溶膠凝膠法製備之 $g\text{-PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x)\text{O}_4$ SEM 斷面微結構

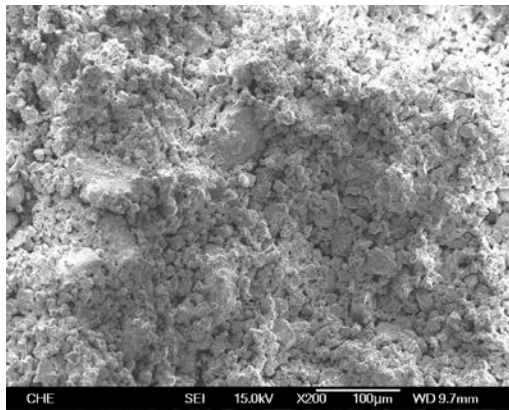
溶膠凝膠法製備之磁電複材之 200 倍 SEM 圖顯示，溶膠凝膠法製備之磁電複材結構較為鬆散，尤其在未添加之溶膠凝膠法所製備之 $g\text{-PbTiO}_3\text{-NiFe}_2\text{O}_4$ 中更為明顯，如圖 4-27 所示。其所製備之複材孔洞較多且表面極度不平整，於敲碎該複材之過程即發現該複材非常脆弱且易碎為粉末，推測是由於溶膠凝膠法所製備之 PTO : NFO = 12.1 : 1 造成 PTO 之含量比例很高，而 PTO 本身於燒結完後便有著極脆弱之性質，為造成複合後整體複材如此鬆散之主因。



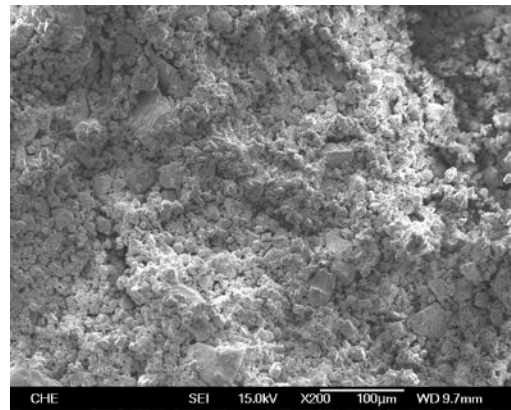
(a) $g\text{-PbTiO}_3\text{-NiFe}_2\text{O}_4$



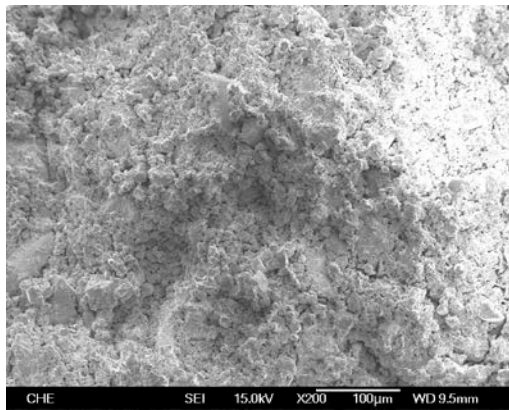
(b) $g\text{-PbTiO}_3\text{-Ni(Fe}_{1.985}\text{Mn}_{0.015})\text{O}_4$



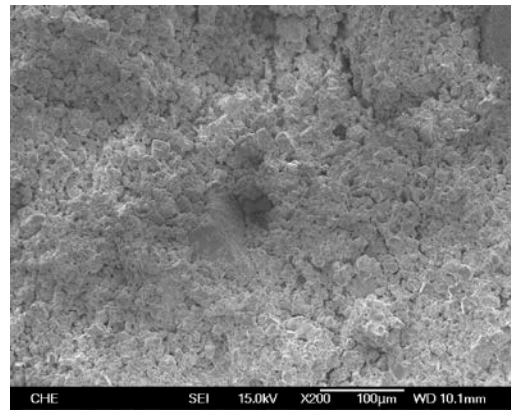
(c) $g\text{-PbTiO}_3\text{-Ni(Fe}_{1.970}\text{Mn}_{0.030})\text{O}_4$



(d) $g\text{-PbTiO}_3\text{-Ni(Fe}_{1.955}\text{Mn}_{0.045})\text{O}_4$



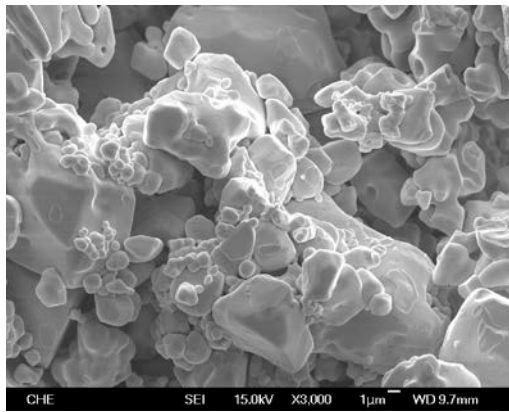
(e) $g\text{-PbTiO}_3\text{-Ni(Fe}_{1.940}\text{Mn}_{0.060})\text{O}_4$



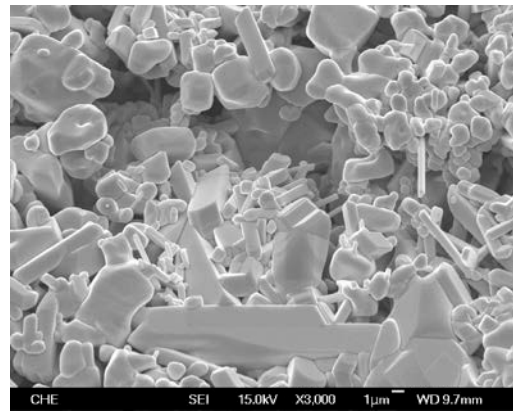
(f) $g\text{-PbTiO}_3\text{-Ni(Fe}_{1.925}\text{Mn}_{0.075})\text{O}_4$

圖 4-27 溶膠凝膠法添加不同莫耳比例 Mn 於磁電複材中之 SEM 微結構圖，放大倍率為 200 倍

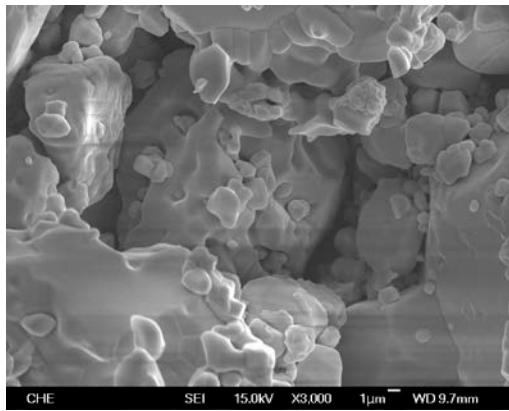
溶膠凝膠法製備之磁電複材的 3000 倍 SEM 圖中，能清楚觀察到於添加不同莫耳比例 Mn 的複合材料中，其顆粒之形狀較為不規則，而其中此部分也可分別自為 3.0 mole%、4.5 mole% 和 6.0 mole% 之 Mn 微量元素添加量中較為清楚觀察出，大晶粒之 NFMO 於 Mn 添加量增加時有細化顆粒之趨勢，有助於增加其燒結性能^[30]，但於增加至 7.5 mole% 時其大晶粒粒徑大小卻又增大，如圖 4-28 所示。



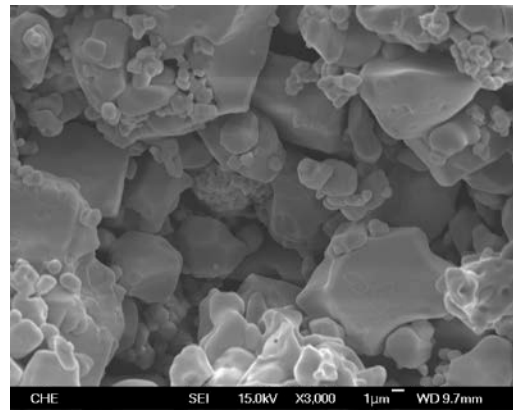
(a) $g\text{-PbTiO}_3\text{-NiFe}_2\text{O}_4$



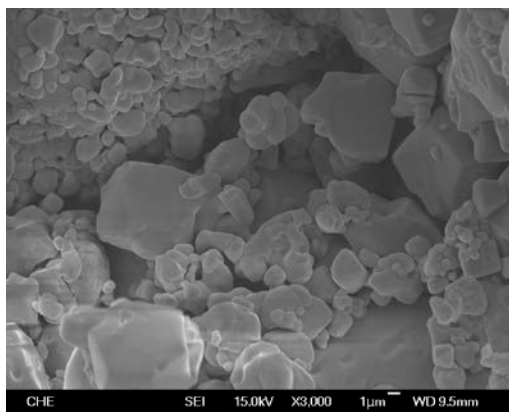
(b) $g\text{-PbTiO}_3\text{-Ni(Fe}_{1.985}\text{Mn}_{0.015})\text{O}_4$



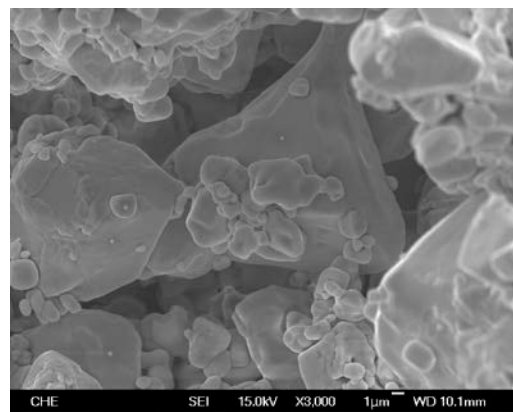
(c) $g\text{-PbTiO}_3\text{-Ni(Fe}_{1.970}\text{Mn}_{0.030})\text{O}_4$



(d) $g\text{-PbTiO}_3\text{-Ni(Fe}_{1.955}\text{Mn}_{0.045})\text{O}_4$



(e) $g\text{-PbTiO}_3\text{-Ni(Fe}_{1.940}\text{Mn}_{0.060})\text{O}_4$

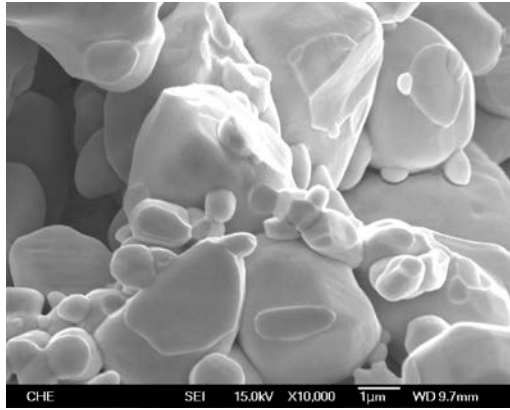


(f) $g\text{-PbTiO}_3\text{-Ni(Fe}_{1.925}\text{Mn}_{0.075})\text{O}_4$

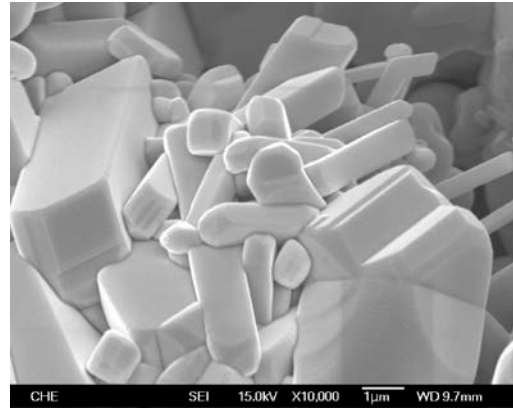
圖 4-28 溶膠凝膠法添加不同莫耳比例 Mn 於磁電複材中之 SEM 微

結構圖，放大倍率為 3000 倍

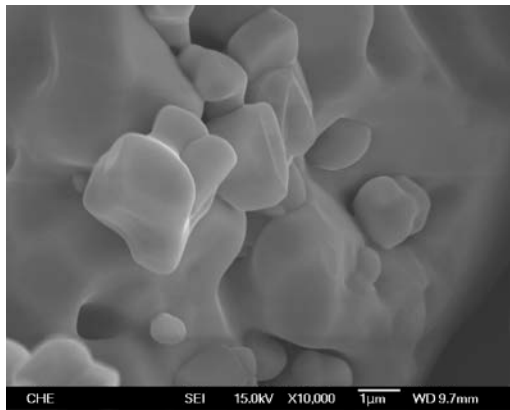
溶膠凝膠法製備之磁電複材之 10000 倍 SEM 圖中可觀察到，隨著 Mn mole% 的增加，NFMO 粒徑大小及形狀有較為穩定之跡象，尤其在 $g\text{-PbTiO}_3\text{-Ni(Fe}_{1.940}\text{Mn}_{0.060})\text{O}_4$ 中有著最平均之晶粒大小和稜角形狀，如圖 4-29 所示。



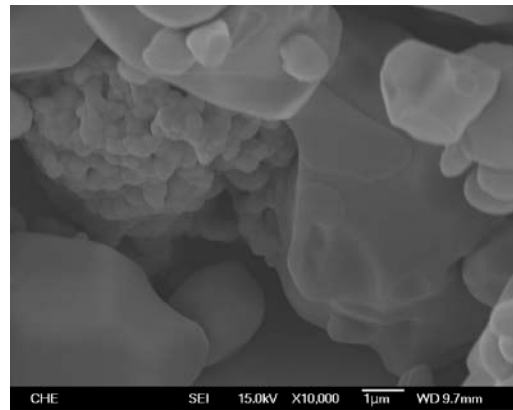
(a) $g\text{-PbTiO}_3\text{-NiFe}_2\text{O}_4$



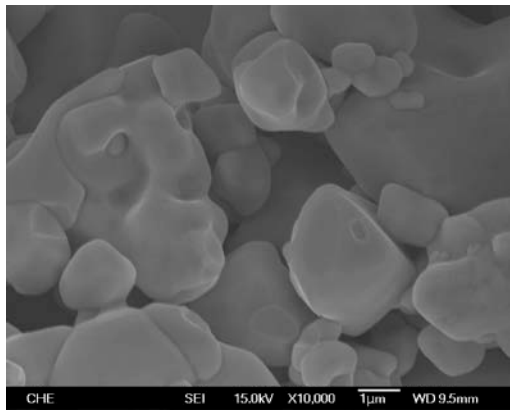
(b) $g\text{-PbTiO}_3\text{-Ni(Fe}_{1.985}\text{Mn}_{0.015})\text{O}_4$



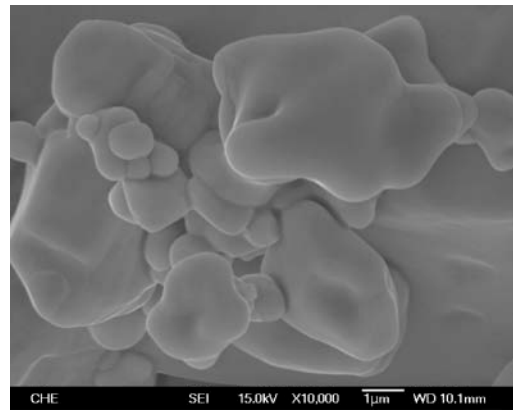
(c) $g\text{-PbTiO}_3\text{-Ni(Fe}_{1.970}\text{Mn}_{0.030})\text{O}_4$



(d) $g\text{-PbTiO}_3\text{-Ni(Fe}_{1.955}\text{Mn}_{0.045})\text{O}_4$



(e) $g\text{-PbTiO}_3\text{-Ni(Fe}_{1.940}\text{Mn}_{0.060})\text{O}_4$



(f) $g\text{-PbTiO}_3\text{-Ni(Fe}_{1.925}\text{Mn}_{0.075})\text{O}_4$

圖 4-29 溶膠凝膠法添加不同莫耳比例 Mn 於磁電複材中之 SEM 微

結構圖，放大倍率為 10000 倍

以 Image J 計算固態反應與溶膠凝膠製備之磁電複材平均粒徑大小，其結果如表 4.1 所示。未添加第三元素 Mn 時，溶膠凝膠法所製備出之 NFO 其粒徑為 $6.11\pm 0.28 \mu\text{m}$ ，大於固態反應法之 $5.82\pm 0.73 \mu\text{m}$ ，而 PTO 則分別為 1.31 ± 0.10 與 $1.28\pm 0.11 \mu\text{m}$ ，粒徑大小部分並無明顯差異。

在添加了第三元素 Mn 之磁電複材後，最小之 NFMO 粒徑出現於固態反應法製備之 $\text{Ni}(\text{Fe}_{1.94}\text{Mn}_{0.06})\text{O}_4$ 中其值為 $4.45\pm 0.43 \mu\text{m}$ ，而最大之 NFMO 粒徑則出現於溶膠凝膠法製備之 NiFe_2O_4 中其值為 $6.11\pm 0.28 \mu\text{m}$ 。

表 4.1 不同製備方法之 $\text{PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x)\text{O}_4$ 磁電複材平均粒徑

Mn 添加 莫耳比例	固態反應法		溶膠凝膠法	
	$\text{Ni}(\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x)\text{O}_4$	PbTiO_3	$\text{Ni}(\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x)\text{O}_4$	PbTiO_3
	大粒徑(μm)	小粒徑(μm)	大粒徑(μm)	小粒徑(μm)
0	5.82 ± 0.73	1.31 ± 0.10	6.11 ± 0.28	1.28 ± 0.11
0.015	5.36 ± 0.64	1.36 ± 0.19	5.19 ± 0.42	1.36 ± 0.09
0.030	4.96 ± 0.52	1.46 ± 0.14	4.86 ± 0.41	1.41 ± 0.02
0.045	4.66 ± 0.47	1.41 ± 0.09	4.95 ± 0.44	1.41 ± 0.15
0.060	4.45 ± 0.43	1.30 ± 0.07	4.55 ± 0.48	1.31 ± 0.15
0.075	5.23 ± 0.86	1.42 ± 0.25	4.91 ± 0.56	1.36 ± 0.19

以表 4-1 繪出固態反應法及溶膠凝膠法製備出之 $\text{PbTiO}_3\text{-Ni(Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{)O}_4$ 添加不同 Mn mole% 比例與平均粒徑關係，如圖 4-30 和圖 4-31。

固態反應法製備之 $s\text{-PbTiO}_3\text{-Ni(Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{)O}_4$ 磁電複材在添加 Mn 後其大晶粒之 NFMO 有了明顯之粒徑下降趨勢^[30]，粒徑最小出現於 Mn 添加量為 6.0 mole% 時之固態反應法所製備的複材，其值為 $4.45\pm 0.43\ \mu\text{m}$ 且大小尺寸均勻且較為緊密，直至添加量達 7.5 mole % 時轉為上升，其值為 5.23 ± 0.86 ，此時晶粒尺寸明顯變得分布不均，使其較不利於燒結，此現象與文獻表明一致^[30]。

溶膠凝膠法所製備的 $s\text{-PbTiO}_3\text{-Ni(Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{)O}_4$ 磁電複材之 Mn 添加比例與平均粒徑關係如圖 4-31，在未添加 Mn 元素時其有最大粒徑 $6.11\pm 0.28\ \mu\text{m}$ ，但當 Mn 之添加量增加時，NFMO 粒徑也有著縮小的趨勢，直到 Mn 添加量為 6.0 mole% 時其有最小的粒徑 $4.55\pm 0.48\ \mu\text{m}$ ，而與固態反應法相同，在 Mn 添加量為 7.5 mole % 時 NFMO 之粒徑增加且其粒徑大小亦較為不均勻。

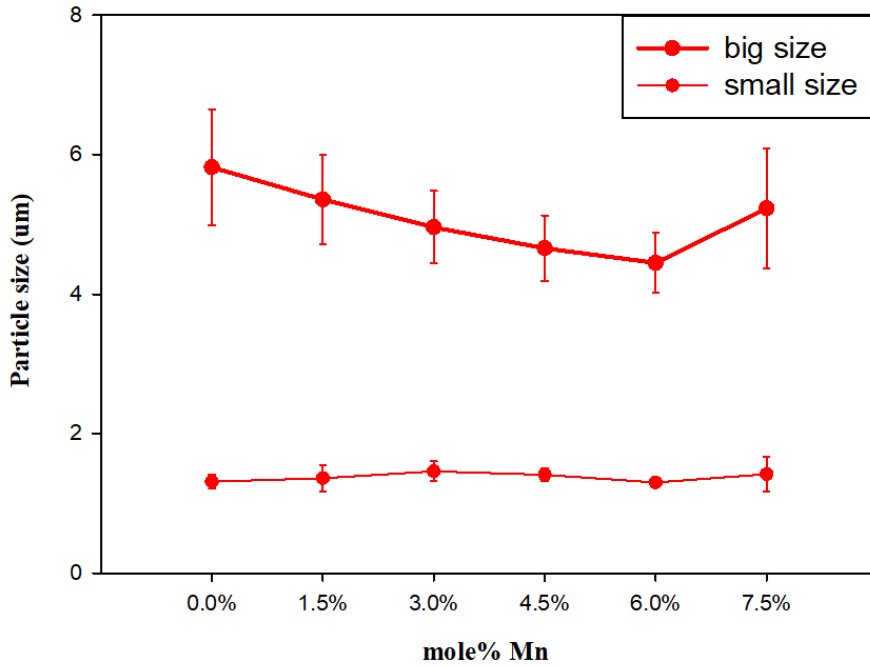


圖 4-30 $s\text{-PbTiO}_3\text{-Ni(Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{)O}_4$ 磁電複材之 Mn 添加比例與平均粒徑

關係圖

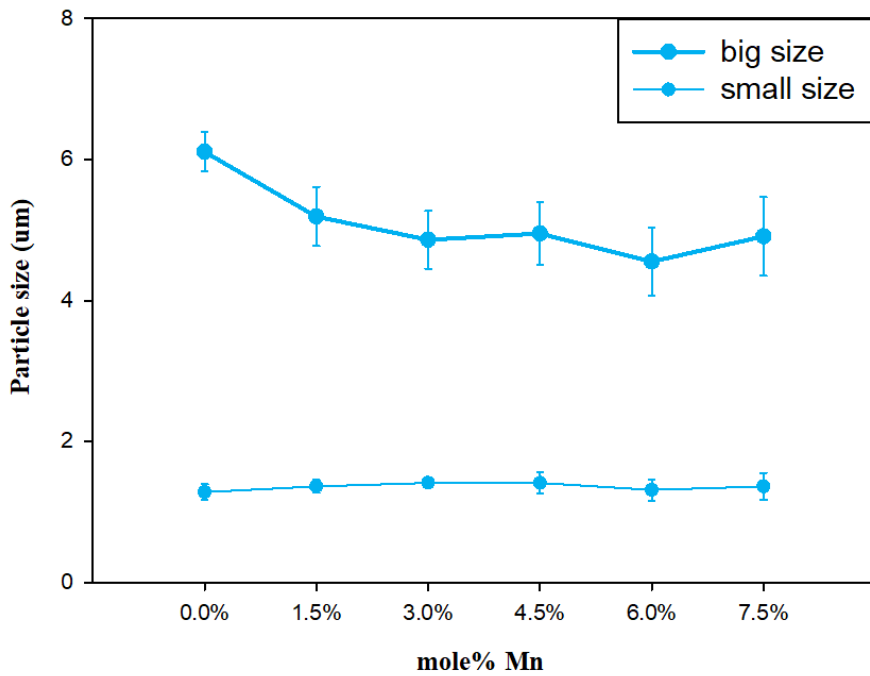


圖 4-31 $g\text{-PbTiO}_3\text{-Ni(Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{)O}_4$ 磁電複材之 Mn 添加比例與平均粒徑

關係圖

4-5 磁電性質分析

此步驟之實驗以共振腔法求得其磁電參數，將壓模並燒結完之 $20\text{mm} \times 4\text{mm} \times 1.5\text{mm}$ 之長條狀磁電複材，以砂紙將其仔細且細心研磨至 $20\text{mm} \times 1\text{mm} \times 1\text{mm}$ 後，便可於網路分析儀測量其磁與電之性質。

4-5-1 介電性質分析

此步驟將於共振腔中以 7.0 GHz 、品質因子 Q 為 1899 之條件下，放入研磨好之複材於共振腔內電場最強且磁場最弱處，以量測兩製備方法中 $\text{PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x)\text{O}_4$ 磁電複材之複數介電常數實部 ϵ' 與複數介電常數虛部 ϵ'' ，並計算出其介電損耗 (dielectric loss)。

圖 4.29 為固態反應法製備之 $s\text{-PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x)\text{O}_4$ 與溶膠凝膠法製備之 $g\text{-PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x)\text{O}_4$ 磁電複材於 7.0 GHz 下介電常數比較圖。

於固態反應法中，如圖 4-29 紅線部分我們可以發現在未添加微量元素 Mn 時，其介電常數僅為 13.48 ，而在始於添加 Mn 後，自 1.5 mole\% 開始便有上升之跡象，其值為 15.45 ，而後分別添加至 3.0 mole\% 和 4.5 mole\% 時有著分別為 15.86 和 16.18 之值，但在 6.0 mole\% 時卻

反常下降至固態反應法之最低值 11.17，直到添加量到最高之 7.5 mole% 時亦出現最高之介電常數 18.28。

而於溶膠凝膠法中如圖 4-29 藍線部分，可觀察到其在 Mn 元素尚未添加時介電常數為 10.21，而在 Mn 添加量為 1.5 mole%、3.0 mole%、及 4.5 mole% 時介電常數分別逐漸上升，分別為 10.83、12.94、13.11，同固態反應法卻皆在 6.0 mole% 時下降至最低值 8.27，並於 7.5 mole% 時回升至最高 14.52。

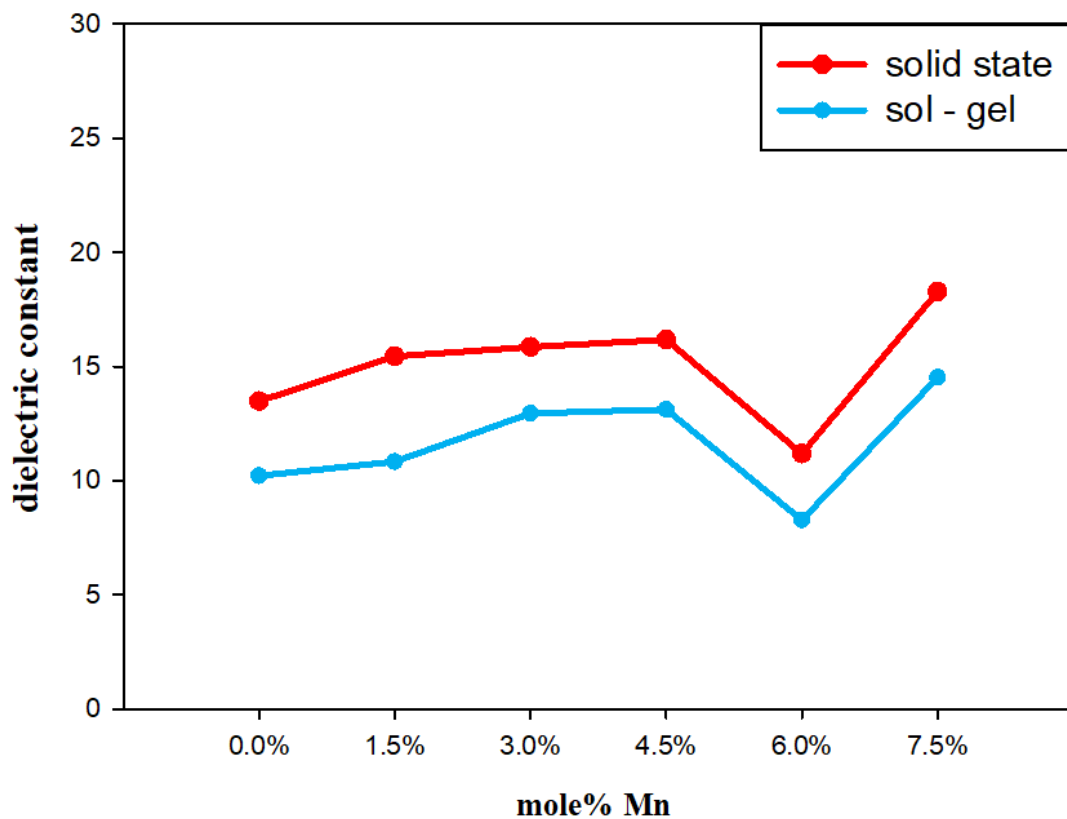


圖 4-32 固態反應法與溶膠凝膠法製備之磁電複材於 7.0 GHz 下介電常數比較圖

圖 4.30 為固態反應法製備之 $s\text{-PbTiO}_3\text{-Ni(Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{)O}_4$ 與溶膠凝膠法製備之 $g\text{-PbTiO}_3\text{-Ni(Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{)O}_4$ 磁電複材於 7.0 GHz 下介電損耗比較圖。

從圖中可發現固態反應法製備未添加 Mn 之磁電複材時，有最高之介電損耗 0.021，但在添加微量元素 Mn 後有所改善，其後依照添加量 1.5、3.0、及 4.5 mole% 分別之介電損耗為 0.015、0.008、0.001，但卻在添加量為 6.0 mole% 時回升至與未添加 Mn 時相近之 0.019，並在 7.5 mole% 時再降低至 0.01

而於溶膠凝膠法製備未添加 Mn 之磁電複材可從圖中看到，其也有著最高之介電損耗 0.067，並在添加微量元素錳時大幅降低至分別為 0.053、0.032、及 0.022，但在 Mn 之添加量為 6.0 mole% 時又升高至 0.034，並於 7.5 mole% 時降到最低之 0.003。

由圖 4-30 中還可觀察到，比較兩種方法時固態反應法大部分之介電損耗值是低於溶膠凝膠法的，甚至溶膠凝膠法在添加量為 6.0 mole% 前之損耗皆高於固態反應法任何一點，直到 Mn 添加量達到 7.5 mole% 時方低於固態反應法製備之添加量為 7.5 mole% Mn 微量元素。

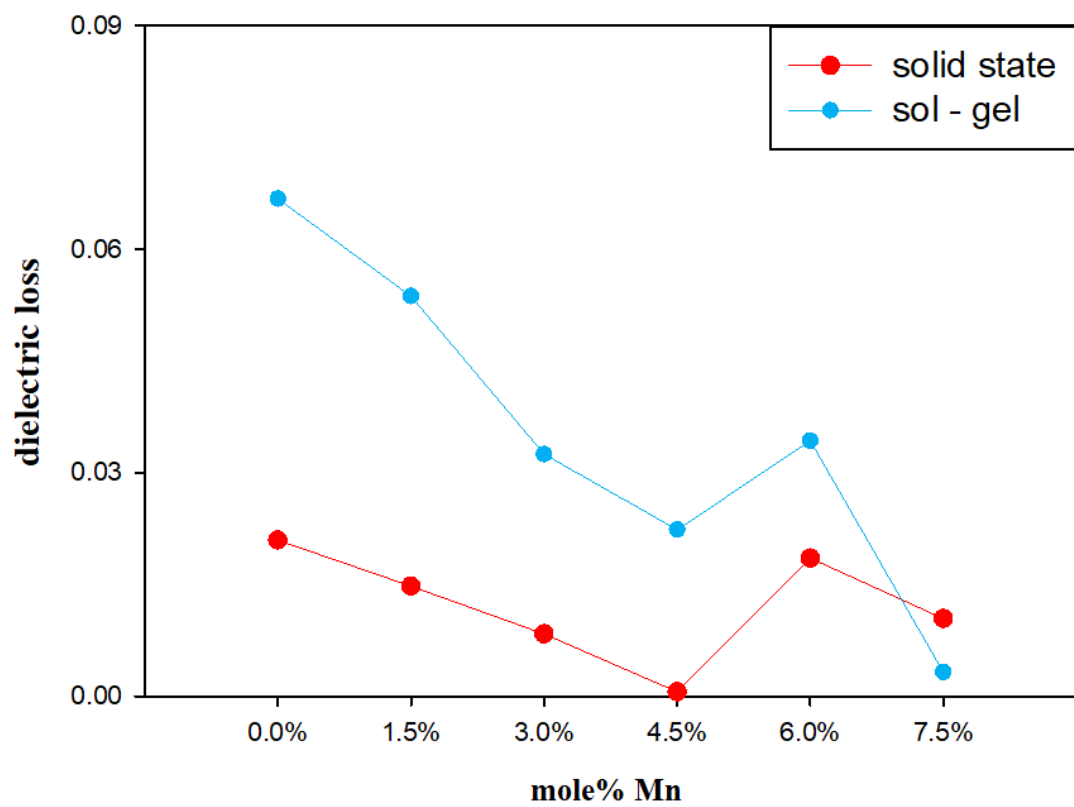


圖 4-33 固態反應法與溶膠凝膠法製備之磁電複材於 7.0 GHz 下介電
損耗比較圖

4-5-2 磁性質分析

此步驟將於共振腔中以 7.4819 GHz、品質因子 Q 為 914 之條件下，放入研磨好之複材於共振腔內磁場最強且電場最弱處，以量測兩製備方法中 $\text{PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x)\text{O}_4$ 磁電複材之複數導磁率實部 μ' 與複數導磁率虛部 μ'' ，並計算其磁損耗 (magnetic loss)。

可觀察到在圖 4-31 中，固態反應法之 Mn 未添加時其具有導磁率 9.00，但隨著添加微量元素 Mn 後導磁率有顯著增長之趨勢，其分別添加量為 1.5、3.0、4.5、6.0、和 7.5 mole% 時有著 10.31、10.98、11.52、16.99、21.88 之導磁率，可發現在添加量為 4.5 mole % Mn 後有著跳躍性之成長。

而溶膠凝膠法製備之磁電複材於最初始時之導磁率為 6.20，在增加 1.5 mole% Mn 時卻降低其導磁率至 4.48，而後恢復正常之導磁率提升，其添加量為 3.0、4.5、6.0 mole% 時分別之導磁率為 6.84、9.06、13.69，唯在添加量增加至 7.5 mole% 時再度下降，其值為 11.35。

整體而言，圖 4-31 中最高導磁率出現在固態反應法製備之 *s*- $\text{PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{1.925}\text{Mn}_{0.075})\text{O}_4$ ，其值高達 21.88；而溶膠凝膠法製備之磁電複材最高值為 *g*- $\text{PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{1.940}\text{Mn}_{0.060})\text{O}_4$ ，其導磁率為 13.69。

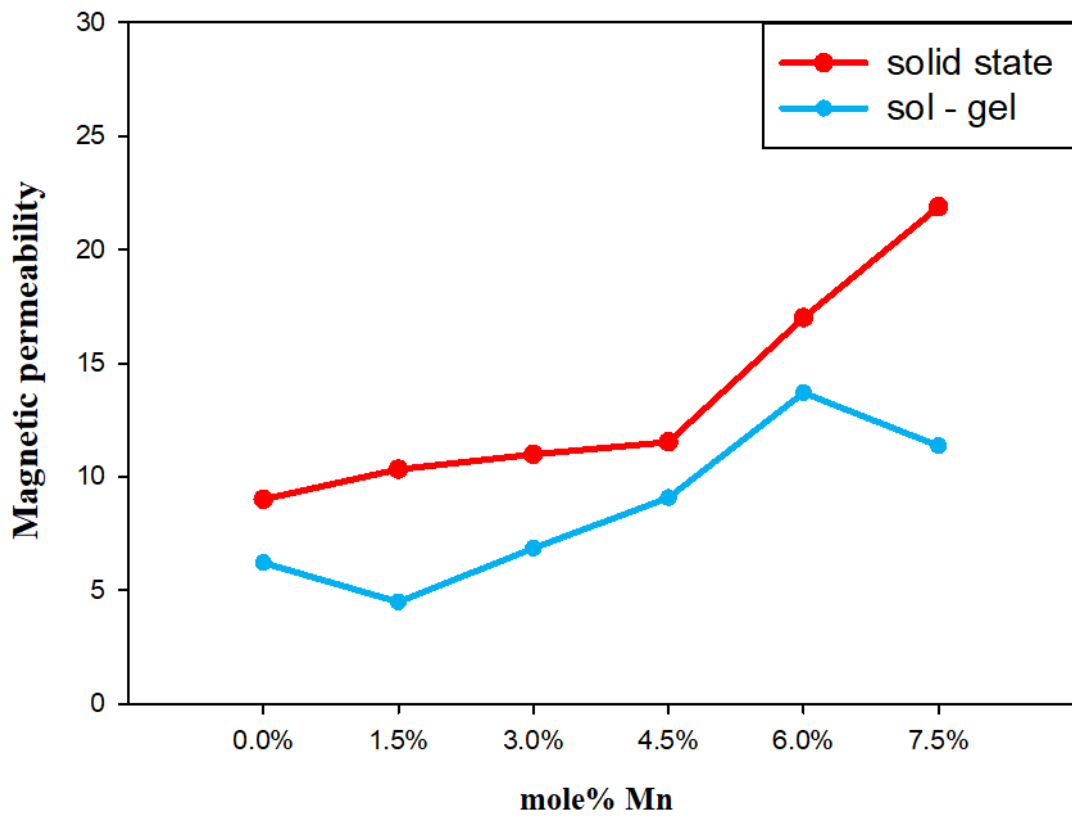


圖 4-34 固態反應法與溶膠凝膠法製備之磁電複材於 7.5 GHz 下導磁率比較圖

圖 4.32 為固態反應法製備之 $s\text{-PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x)\text{O}_4$ 與溶膠凝膠法製備之 $g\text{-PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x)\text{O}_4$ 磁電複材於 7.5 GHz 下磁損耗比較圖。

於固態反應法中可看到，當尚未添加額外微量元素時，其磁損耗值為 0.014，在添加 1.5 mole% Mn 時有稍微降低其數值，直到添加量達 4.5 mole% 時有最低之磁損耗 0.001，但持續增加至 6.0 mole% 後，卻再度增加為 0.016，並於 7.5 mole% 時其磁損耗降低至 0.01。

在溶膠凝膠法部分，在未添加 Mn 元素時，其有值 0.04，在添加 1.5 mole% 之 Mn 微量元素後，則下跌至 0.007，並於 3.0 mole% 後持續性之成長，其值分別為 0.066、0.069、0.081、0.083。

由整體來看，在固態反應法製備之 $s\text{-PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{1.955}\text{Mn}_{0.045})\text{O}_4$ 有最低之磁損耗，而溶膠凝膠法製備之最低磁損耗則出現於 $g\text{-PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{1.985}\text{Mn}_{0.015})\text{O}_4$ 中，但其他比例上皆為固態反應法製備之複材數值表現較為良好，有著較低之磁損耗。

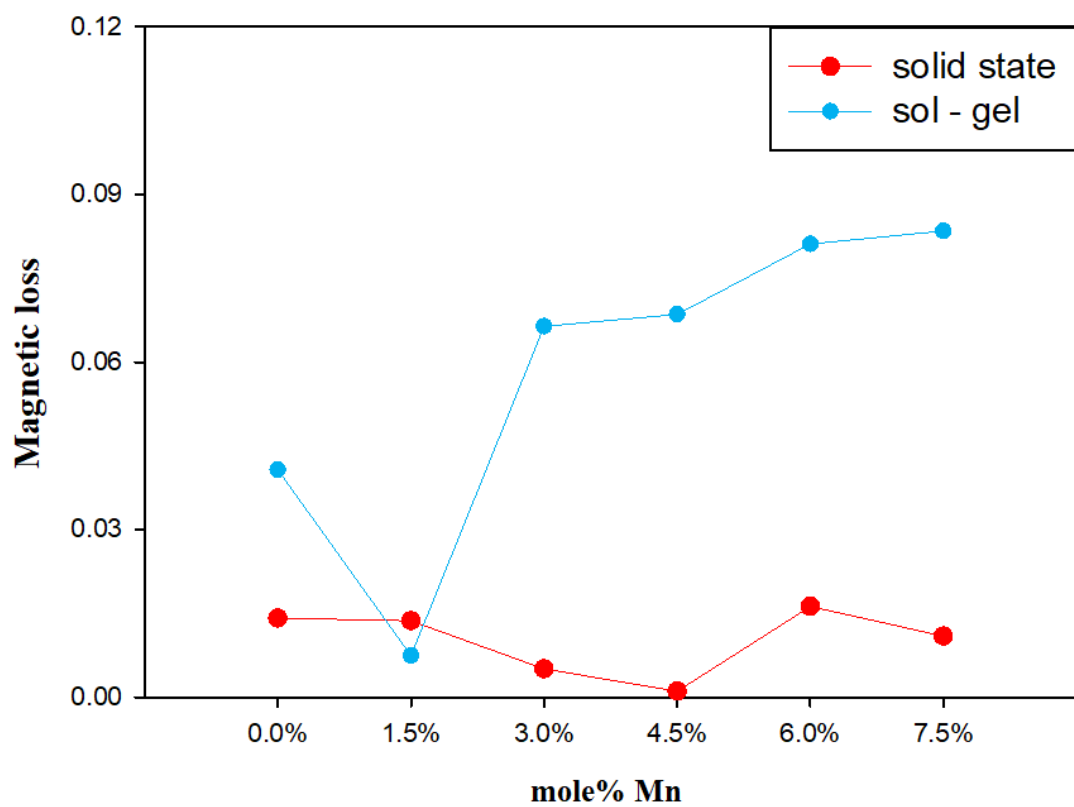


圖 4-35 固態反應法與溶膠凝膠法製備之磁電複材於 7.5 GHz 下磁損耗比較圖

第五章 結論

本實驗是選用固態反應法與溶膠-凝膠法來製備出零熱膨脹之 PTO-NFO 複合材料後，以此固定比例再添加不同莫耳比之微量元素錳 Mn 於 NFO 中形成 NFMO，再以原固定比例複合並製出 PTO-NFMO，比較在兩種製程上，對於複合材料的各項性能有何差異。

製備完成之磁電複材以 XRD 分析其複合晶型結構、TMA 測量添加微量元素後所影響之其熱膨脹係數、再以阿基米得法測得其密度、SEM 則觀察其表面微結構並對其做粒徑分析，最後以網路分析儀測量其磁、電性質，其結論如下：

1. 以固態反應法製備之 $s\text{-PbTiO}_3\text{-NiFe}_2\text{O}_4$ 磁電複材，當 $\text{PbTiO}_3 : \text{NiFe}_2\text{O}_4 = 1.1 : 1$ 時，及以溶膠凝膠法製備之 $g\text{-PbTiO}_3\text{-NiFe}_2\text{O}_4$ 磁電複材，當 $\text{PbTiO}_3 : \text{NiFe}_2\text{O}_4 = 12.0 : 1$ 時，皆可得零熱膨脹。
2. 經由測量 XRD 可發現，固態反應法與溶膠凝膠法所製備之磁電複材皆可觀察到具有與純 PTO 相同之鈣鈦礦繞射峰，而添加 Mn 元素之 NFMO 亦具有與純 NFO 相同之尖晶石繞射峰。可得知兩種方法所製備出之複材都有鈣鈦礦與尖晶石之結構並共存於複材之中。
3. 熱性質分析結果顯示，固態反應法添加微量元素 Mn 後所製備出的複材之熱膨脹係數絕對值最小值出現於 $s\text{-PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{1.925}\text{Mn}_{0.075})\text{O}_4$ 時，其值為 $2.57 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ；溶膠凝膠法添加微量元素 Mn 後所製備出之複材熱膨脹係數絕對值最小值則出現於 $g\text{-PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{1.985}\text{Mn}_{0.015})\text{O}_4$ 時，其值僅有 $-0.036 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 。
4. 在固態反應法中，其相對密度最大的磁電複材為 $s\text{-PbTiO}_3\text{-NiFe}_2\text{O}_4$ ，其值為 77.46%；而於溶膠凝膠法中，其相對密度最大的磁電複材為 $g\text{-PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{1.985}\text{Mn}_{0.015})\text{O}_4$ ，其值為 63.94%。
5. 利用 EDS 分析固態反應法製備之磁電複材，可確定其較大且具稜角之方形晶粒為 NFMO 晶粒，而圓球狀小晶粒則為 PTO，並在 $s\text{-PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{1.940}\text{Mn}_{0.060})\text{O}_4$ 時有最均勻之粒徑；而溶膠凝膠法製備

之磁電複材，亦可測量出較大之晶粒為 NFMO，小型則為 PTO 之化合物，並在 $g\text{-PbTiO}_3\text{-Ni(Fe}_{1.940}\text{Mn}_{0.060})\text{O}_4$ 時有最均勻之粒徑。

6. 固態反應法所製備的複材中其粒徑最小之 NFMO 出現於 $s\text{-PbTiO}_3\text{-Ni(Fe}_{1.940}\text{Mn}_{0.060})\text{O}_4$ 時，其值為 $4.45\pm 0.43\ \mu\text{m}$ ，此時粒徑大小尺寸均勻；而溶膠凝膠法所製備的複材其粒徑最小之 NFMO 出現於 $g\text{-PbTiO}_3\text{-Ni(Fe}_{1.940}\text{Mn}_{0.060})\text{O}_4$ 時，其值為 $4.55\pm 0.48\ \mu\text{m}$ 。
7. 固態反應法製備之磁電複材 $s\text{-PbTiO}_3\text{-Ni(Fe}_{1.925}\text{Mn}_{0.075})\text{O}_4$ 有最高之介電常數，其值為 18.28；而固態反應法製備之磁電複材 $g\text{-PbTiO}_3\text{-Ni(Fe}_{1.955}\text{Mn}_{0.045})\text{O}_4$ 有最低之介電損耗，其值為 0.001。
8. 固態反應法製備之磁電複材 $s\text{-PbTiO}_3\text{-Ni(Fe}_{1.925}\text{Mn}_{0.075})\text{O}_4$ 有最高之導磁率 21.88；而固態反應法製備之磁電複材 $g\text{-PbTiO}_3\text{-Ni(Fe}_{1.955}\text{Mn}_{0.045})\text{O}_4$ 有最低之磁損耗 0.001。

參考文獻

- [1] 張志勇，陳正昌，物物相連的龐大網路：物聯網，科學月刊，**534** (2014) 419-427.
- [2] 徐悅，金鑽明，李高芳，張鄭兵，林賢，馬國宏，程振祥，*錳酸鈮薄膜中 Mn^{3+} 離子 $d-d$ 躍遷的超快光譜學研究*，物理學報，**61** (2012) 177802.
- [3] J. S. O. Evans, T.A. Mary, T. Vogt, M.A. Subramanian, A.W. Sleight, *Negative thermal expansion in ZrW_2O_8 and HfW_2O_8* , Chemistry of Materials, **8** (1996) 2809-2823.
- [4] A. W. Sleight, *Isotropic negative thermal expansion*, Annual Review of Materials Science, **28** (1998) 29-43.
- [5] M. T. Dove, H. Fang, *Negative thermal expansion and associated anomalous physical properties: review of the lattice dynamics theoretical foundation*, Rep. Prog. Phys., **79** (2016) 066503.
- [6] A. K. A. Pryde, K. D Hammonds, M. Dove, V. Heine, J. D Gale, M. Warren, *Origin of the negative thermal expansion in ZrW_2O_8 and ZrV_2O_7* , Journal of Physics: Condensed Matter, **8** (1996) 10973–10982
- [7] 汪宣宇， *$Pb(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O_3-(Mn_{0.7}Zn_{0.3})Fe_2O_4$ 磁電複材製備及性質之研究*，私立東海大學化學工程與材料工程學系，碩士論文(2016).

- [8] 李東，鈦酸鉛顆粒增強銅基複合材料的性能研究，哈爾濱工業大學，碩士論文(2015).
- [9] 彭鑫，鈦酸鉛基化合物的負熱膨脹調控與多功能化，北京科技大學，博士論文(2016).
- [10] J. Chen, X. R. Xing, R. B. Yu, G. R. Liu, H. S. V., F. M., S. D. J., *Structure and enhancement of negative thermal expansion in the $PbTiO_3$ - $CdTiO_3$ system*, Applied Physics Letters, **87** (2005) 231915.
- [11] 陳駿，鄧金俠，于然波，孫策，胡澎浩，邢獻然，熱收縮化合物—負熱膨脹性及成因，物理，**39** (2010) 691-698.
- [12] 溫永春，王聰，孫瑩，具有負膨脹性能的磁性材料，物理，**36** (2007) 720-725.
- [13] W. H. Li, S. Y. Wu, C. C. Yang, S. K. Lai, K. C. Lee, H. L. Huang, H. D. Yang, *Thermal contraction of Au nanoparticles*, Phys. Rev. Lett., **89** (2002) 135504.
- [14] Y. K. Kwon, S. Berber, D. Tomanek, *Thermal contraction of carbon fullerenes and nanotubes*, Phys. Rev. Lett., **92** (2004) 015901.
- [15] X. Zheng, H. Kubozono, H. Yamada, K. Kato, Y. Ishiwata, C. Xu, *Giant negative thermal expansion in magnetic nanocrystals*, Nature Nanotechnology, **3** (2008) 724-724.

- [16] 陳信宏，添加錳離子對鈦酸鋇微結構及性質之影響，臺北科技大學材料科學與工程研究所，碩士論文(2008).
- [17] 陸新榮，趙穎，劉建，李承輝，游效曾， ABX_3 型鈣鈦礦光伏材料的結構與性質調控，無機化學學報，**31** (2015) 1678-1686.
- [18] W. D. Callister, D. G. Rethwisch, *Fundamentals of materials science and engineering*, London, UK, John Wiley & Sons Inc. (2000).
- [19] F. Maxim, P. Ferreira, P. M. Vilarinho, I. Reaney, *Hydrothermal synthesis and crystal growth studies of $BaTiO_3$ using Ti nanotube precursors*, *Crystal Growth and Design*, **8** (2008) 3309-3315.
- [20] J. Burschka, N. Pellet, S.J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M.K. Nazeeruddin, M. Gratzel, *Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells*, *Nature*, **499** (2013) 316-319.
- [21] A. Lüker, *A short history of ferroelectricity*, Instituto Superior Tecnico. Lisboa,
http://groups.ist.utl.pt/~rschwarz.daemon/rschwarzgroup_files/Ferroelectrics_files/A%20Short%20History%20of%20Ferroelectricity.pdf.
- [22] 張素芳，鈦酸鉛系電子陶瓷的製備及其電性能，河北師範大學，碩士論文(2003).
- [23] 江長凌，林煥祐，朱智謙，半導體製程中高介電 (*High K*) 材料

的介紹，台灣大學化研所，

<https://www.ch.ntu.edu.tw/~rslu/teaching/molpdf->

[liu/Group01_Report.pdf](#).

[24] 高銘政，以溶膠-凝膠法製備鈦酸鉛鎂焦電薄膜感測元件之研究，國立中山大學電機工程學系，碩士論文(2000).

[25] J. Curie, P. Curie, *On electric polarization in hemihedral crystals with inclined faces*, *Comptes Rendus*, **91** (1880) 383-386.

[26] A. A. Note, *Agilent Basics of Measuring the Dielectric Properties of Materials*, http://academy.cba.mit.edu/classes/input_devices/meas.pdf.

[27] P. Maheshwari, *Electronic Components And Processes*, New Delhi, India, New age international (2008).

[28] H. Eugene, *Optics 4th edition*, Boston, US, Addison Wesley (2002).

[29] C. B. Ma, *Structure refinement of high-pressure Ni₂SiO₄ spinel*, *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, **141** (1975) 126-137.

[30] 杜金晶，劉宜漢，姚廣春，張嘯，*MnO₂ 對鎳鐵尖晶石燒結行為及磁性的影響*，東北大學學報：自然科學版，**32** (2011) 1452-1455.

[31] M. Gharagozlou, *Study on the influence of annealing temperature and ferrite content on the structural and magnetic properties of x (NiFe₂O₄)/(100-x) SiO₂ nanocomposites*, *Journal of Alloys and*

Compounds, **495** (2010) 217-223.

[32] 林俊宇，正交結構鎢錳氧(100)薄膜之磁電特性研究，國立交通大學，碩士論文(2009).

[33] 馮端，固體物理學大辭典，臺北，建宏(1998).

[34] W. Heisenberg, *Zur Theorie des Ferromagnetismus*, Zeitschrift für Physik, **49** (1928) 619-636.

[35] H. Perron, T. Mellier, C. Domain, J. Roques, E. Simoni, R. Drot, H. Catalette, *Structural investigation and electronic properties of the nickel ferrite NiFe₂O₄: a periodic density functional theory approach*, Journal of Physics: Condensed Matter, **19** (2007) 346219.

[36] 木提拉，阿曼，拜山，沙德克，水熱法合成鐵酸鎳納米磁性粉體及表徵，新疆大學學報：自然科學版，**29** (2012) 195-198.

[37] 杜金晶，王斌，劉宜漢，姚廣春，MnO₂ 摻雜 NiFe₂O₄ 的初期燒結動力學特徵，功能材料，**47** (2016) 138-141.

[38] 張輝，楊俊峰，方亮，楊衛明，鐵電-鐵磁複合材料的研究現狀及發展趨勢，材料導報，**6** (2003) 64-66.

[39] J. Ryu, A. V. Carazo, K. Uchino, H. E. Kim, *Magnetoelectric properties in piezoelectric and magnetostrictive laminate composites*, Japanese Journal of Applied Physics, **40** (2001) 4948.

- [40] W. Geffcken, E. Berger, *Verfahren zur Änderung des Reflexionsvermögens optischer Gläser*, Deutsches Reichspatent, Assigned to Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Jena, **736** (1939) 411-411.
- [41] H. Dislich, *New routes to multicomponent oxide glasses*, *Angewandte Chemie International Edition in English*, **10** (1971) 363-370.
- [42] W. Jander, *Reaktionen im festen Zustande bei höheren Temperaturen. Reaktionsgeschwindigkeiten endotherm verlaufender Umsetzungen*, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **163** (1927) 1-30.
- [43] A. Khawam, D.R. Flanagan, *Solid-state kinetic models: basics and mathematical fundamentals*, *J. Phys Chem B.*, **110** (2006) 17315-17328.
- [44] N. Sahu, M. Kar, S. Panigrahi, *Rietveld Analysis of a single phase PbTiO₃*, Proceedings of NCMSTA'08 Conference, National Conference on Mechanism Science and Technology: from Theory to Application, National Institute of Technology, Hamirpur, (2008) 261-265.
- [45] A. Baykal, M. Toprak, *Synthesis and characterization of NiFe₂O₄ nano-octahedrons by EDTA-assisted hydrothermal*, *Turk. J. Chem.*, **31** (2007) 659-666.
- [46] S. A. Speakman, *Basics of X-ray powder diffraction*, Massachusetts, USA, Disponível, <http://prism.mit.edu/xray/Basics%20of%20X->

Ray%20Powder%20Diffraction.pdf.

[47] 邢獻然，陳駿，鄧金俠，于然波，劉蘊韜，劉桂榮，鈦酸鉛基化合物的結構與負熱膨脹性，功能材料資訊，**4** (2007) 56-56.

[48] M. D. Carper, P. P. Phulé, *Preparation of oriented PbTiO₃ thin films using a spin-on sol-gel process*, Applied Physics Letters, **63** (1993) 153-155.

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， $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ 。

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 PbTiO_3 塊材為例

在 $2\theta = 31.7^\circ$ 時，有(101)面的繞射峰

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta} = \frac{0.154}{2\sin 15.85^\circ} = 0.282 \text{ nm}$$

$$0.282 = \frac{a_0}{\sqrt{1^2 + 0^2 + 1^2}}$$

$$a_0 = 0.3988 \text{ nm} = 0.3988 \times 10^{-7} \text{ cm}$$

$$M = [\text{Pb 質量} \times 1 + \text{Ti 質量} \times 1 + \text{O 質量} \times 3]$$

$$= (207.2 \times 1 + 47.88 \times 1 + 16 \times 3) / (6.02 \times 10^{23})$$

$$= 5.04 \times 10^{-22} \text{ g/unit cell}$$

理論密度 $\frac{M}{V}$

$$= 5.04 \times 10^{-22} / (0.3988 \times 10^{-7})^3$$

$$= 7.95 \text{ g/cm}^3$$

(2) 以 $\text{Ni}(\text{Fe}_{1.94}\text{Mn}_{0.06})\text{O}_4$ 塊材為例

在 $2\theta = 36^\circ$ 時，有(311)面的繞射峰

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta} = \frac{0.154}{2\sin 18^\circ} = 0.2492 \text{ nm}$$

$$0.2492 = \frac{a_0}{\sqrt{3^2 + 1^2 + 1^2}}$$

$$a_0 = 0.8258 \text{ nm} = 0.8258 \times 10^{-7} \text{ cm}$$

$$\begin{aligned}
M &= (\text{Ni 質量} + [\text{Fe 質量} \times 1.94 + \text{Mn 質量} \times 0.06] + \text{O 質量} \times 4) \times 8 \\
&= [58.69 \times 1 + (55.854 \times 1.94 + 54.938 \times 0.06) + 16 \times 4] \times 8 / \\
&\quad (6.02 \times 10^{23}) \\
&= 3.11419 \times 10^{-21} \text{ g/unit cell}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{理論密度 } \frac{M}{V} \\
&= 3.11419 \times 10^{-21} / (0.8258 \times 10^{-7})^3 \\
&= 5.52995 \text{ g/cm}^3
\end{aligned}$$

(3) PbTiO_3 - $\text{Ni}(\text{Fe}_{(2-x)}\text{Mn}_x)\text{O}_4$ 固態反應法複合材料理論密度

以 $x = 6\%$ 為例

$$\begin{aligned}
\text{理論密度} \\
&= 1.1 \times \text{PbTiO}_3 + \text{Ni}(\text{Fe}_{1.94}\text{Mn}_{0.06})\text{O}_4 \\
&= (1.1 \times 7.95 + 1.0 \times 5.52995) / 2.1 \\
&= 6.7842 \text{ g/cm}^3
\end{aligned}$$

故固態反應法之各比例理論密度如下表：

x 值	0%	1.5%	3.0%	4.5%	6.0%	7.5%
理論密度 (g/cm^3)	6.7848	6.7847	6.7845	6.7844	6.7842	6.7841

(4) $\text{PbTiO}_3\text{-Ni}(\text{Fe}_{(2-x)}\text{Mn}_x)\text{O}_4$ 溶膠凝膠法複合材料理論密度

以 $x = 6\%$ 為例

理論密度

$$= 12.0 \times \text{PbTiO}_3 + \text{Ni}(\text{Fe}_{1.94}\text{Mn}_{0.06})\text{O}_4$$

$$= (12.0 \times 7.95 + 1.0 \times 5.52995)/13$$

$$= 6.7842 \text{ g/cm}^3$$

故溶膠凝膠法之各比例理論密度如下表：

x 值	0%	1.5%	3.0%	4.5%	6.0%	7.5%
理論密度 (g/cm ³)	7.7639	7.7639	7.7639	7.7639	7.7638	7.7638

2. 介電性質計算

根據介電性質計算公式：

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

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

$$\text{losstan}_\varepsilon = \frac{\varepsilon_{re}}{\varepsilon_{im}}$$

ε' - 複數介電常數實部

ε'' - 複數介電常數虛部

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：

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

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

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

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_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 ：空腔所測得之磁損失。

Q_s ：樣品所測得之磁損失。