# 東海大學應用物理學系

## 碩士論文

### 指導教授:王昌仁 博士

共同指導教授:張晃暐 博士

重稀土元素掺雜對淬火 Fe87Ga13 合金磁-機械性質之影響

Magneto-mechanical properties of quenched Fe<sub>87</sub>Ga<sub>13</sub> alloys with heavy rare-earth elements doping

研究生:曾德翰

#### 中華民國一〇八年七月

## 東海大學應用物理學系

## 碩士論文

#### 論文題目

- (中文) 重稀土元素掺雜對淬火 Fe87Ga13 合金磁-機械性 質之影響
- (英文) Magneto-mechanical properties of quenched Fe<sub>87</sub>Ga<sub>13</sub> alloys with heavy rare-earth elements doping

指導教授:王昌仁 博士

共同指導教授:張晃暐 博士

研究生:曾德翰

中華民國一〇八年七月四日

## 東海大學碩士班研究生 論文指導教授推薦書

應用物理學系 碩士班 曾德翰 君所提之論文

論文題目:

(中文) 重稀土元素掺雜對淬火 Fe87Ga13 合金磁-機械 性質之影響

Magneto-mechanical properties of quenched (英文) Fe87Ga13 alloys with heavy rare-earth elements doping0

係由本人指導撰述,同意提付審查。

指導教授 (簽章) 共同指導教授 法 乳 追 (簽章) \_107\_年\_7\_月\_4\_日

## 東海大學碩士班研究生 論文口試委員審定書

應用物理學系 碩士班 曾德翰 君所提之論文

(中文) 重稀土元素掺雜對淬火 Fe87Ga13 合金磁-機械 性質之影響

Magneto-mechanical properties of quenched (英文) Fe87Ga13 alloys with heavy rare-earth elements doping

論文口試委員會

召集人 王戲 (资章) 員 委

中華民國 108 年 7 月 4 日

#### 致謝

首先,感謝我的指導教授王昌仁老師及張晃暐老師,在兩位老師 的悉心指導下我才能順利的完成碩士學位。在磁電實驗室的四年期間, 張老師會特地開設許多相關的課程,讓我們對自己研究的題目有更深 入的了解,而在老師的指導下,學到了許多與研究相關的知識,也學 到了做事情及為人處事的態度,使我受益良多。

本論文能順利的完成不僅要感謝兩位老師的指導,還有口試委員 們提供給我的寶貴意見,也要感謝實驗室的學長及學弟妹,和曾經幫 助過我排除問題的工程師們,因為有大家的幫忙,使得本論文更加完 整且嚴謹。另外,實驗室方面,感謝阿哲、昱文、士嘉、孔、熊、郁 翔等學長們,謝謝你們在我還是專題生時,教會我各項儀器及給我實 驗上的協助,有了你們的幫忙,讓我往後的實驗更加順利!研究所這 段期間,也和德育一起解決了不少儀器上的問題,謝謝你協助我解決 了許多問題,每次有問題需要解決時,只要我一開口你都願意幫忙, 期望你未來在研究所一切順利。

碩二開始,幾乎每周都會搭老師的車到中正,回想起來這過程真 的很累。在中正準備要做碩士班的題目前,我把一台接近報廢的濺鍍 系統,從拆卸、清理在到組裝及測試,直到最後完成我的研究,真的 花了非常多的時間與精力,而經歷過的事情和遇到的困難足以讓我的 誌謝至少多了三頁。這期間也感謝泡哥的幫忙,雖然很愛嗆我,但總 在我需要幫忙時,都會幫我一把,在這我也要特別感謝兩位賴學長的 幫忙,每當我遇到濺鍍設備上的問題時,你們都會提供意見或給予協 助,還有馗鼎奈米的劉先生,自從大四開始顧 Co-sputter 後,就常常 麻煩你處理許多問題。這四年過程中,幫助過我的人不僅僅只有上面 提到的這些人,要感謝的人太多了,如果沒有提到你,可能是我一時 忘記了,我在一次誠摯的感謝陪伴在我身邊的朋友及實驗室的夥伴們。

最後,感謝女友的陪伴,在研究的路上我們互相扶持也互相鼓勵, 期望未來我們都能達成各自的理想,我們就一起繼續努力吧!再來是 感謝我的家人,謝謝你們支持我唸研究所,而在這過程我很努力而且 也順利完成了!

### 中文摘要

本實驗研究了淬火處理及稀土元素 R(R=Tb、Dy、Ho)參雜效應對 Fe87Ga13 合金磁-機械耦合特性之影響。在淬火效應中,發現淬火能有 效改善  $Fe_{87}Ga_{13}$  合金之磁-機械耦合特性(包含: KE、ξ、dλ/dH、 $\Delta$ Es/E0、  $\Delta Gs/G0$ )。其中 Fe87Ga13 合金之阻尼能力在淬火後有高達 74%之提高, 並與理論計算中由磁區壁共振所貢獻之阻尼能力變化率(88%)高度吻 合。此顯示 FegrGa13 合金經淬火阻尼能力之提高乃由磁區壁共振所導 致之微觀渦電流機制所主導。經淬火處理之 Fes7Ga13 合金具有(200)織 構,有別於爐冷合金之(110)織構,此影響其磁-機械耦合特性(包 含:dλ/dH 及 ΔE/E0 與 ΔG/G0)及磁區結構,並導致 FegrGa13 合金之阻 尼能力と以及磁機械耦合因子 KE 的提升。此外,在 Dy 參雜效應中, 發現參雜 0.2% Dy 並淬火能使 Fe87Ga13 合金在磁場下之楊式係數 E 變  $(\Delta E/E0)$ 大幅提升。在外加場 H=2.5 kOe 之測試條件下,  $\Delta E/E0$  可由 6.1%提升至 12.0%,提升幅度接近 100%。除此之外, Fe86.8Ga13Dy0.2合 金之在 H=0.25 kOe 之低場下, E 便有高達 9%之提升。由 XRD 分析 中發現,所有參雜比例之 FegrGa13 合金皆由 A2、D03 以及 D03 變體 等三相構成。其中以參雜 0.2%Dy 之 Fe87Ga13 合金具有最高之 D03 變 ·體相分率,同時具有最高之 dλ///dH=0.79 ppm/Oe 及 ΔE/E0=12%。這 使得參雜 0.2%Dy 之 Fe87Ga13 合金具有高達 22%之磁-機械耦合係數 K。但過量 Dy(x>2%)降低 D03 變體相比率並提高 D03 相分率,導致磁 致伸縮下降,因而降低了 dλ///dH、K 及 ΔEs/E0 等物理性質。最後對 比計算與實驗之 ΔEs/E0 與 K2 關係,並發現兩者有良好的一致性。 本研究以 0.2%之稀土元素 R(R=Tb、Dy、Ho)參雜成功提升了 Fe87xGa13@Rx 合金磁機械性質。

關鍵字:鐵鎵合金、稀土元素參雜、磁-機械耦合特性



### 英文摘要

In this study, The effect of quenching and re element R(R=Tb, Dy, Ho) on magnetic - mechanical coupling of Fe<sub>87</sub>Ga<sub>13</sub> alloy was studied. Found in hardening quenching effect, can effectively improve magnetic mechanical coupling Fe<sub>87</sub>Ga<sub>13</sub> alloy properties (include: KE, is deduced, d lambda/dH,  $\Delta$  Es/E0,  $\Delta$  Gs/G0). Among them, the damping capacity of Fe<sub>87</sub>Ga<sub>13</sub> alloy increased by 74% after quenching, and was highly consistent with the theoretical calculation rate (88%) of damping capacity contributed by magnetic resonance. It is shown that the enhancement of quenching damping capacity of Fe<sub>87</sub>Ga<sub>13</sub> alloy is dominated by the microscopic eddy current mechanism caused by magnetic field wall resonance. After quenching treatment of Fe<sub>87</sub>Ga<sub>13</sub> alloy (200) texture, is different from the furnace cooling (110) texture of alloy, the influence the coupling characteristics of magnetic - mechanical (include: d lambda/dH and  $\Delta E/E0$ and  $\Delta$  G/G0) and magnetic structure, and lead to Fe<sub>87</sub>Ga<sub>13</sub> alloy damping capacity is deduced and the magnetic mechanical coupling factors KE. In addition, in Dy mixed effect, found that 0.2% mixed Dy and quenching can make Fe<sub>87</sub>Ga<sub>13</sub> yang-style coefficient E quan changes of alloy under magnetic field ( $\Delta$  E/E0) increase greatly. In plus H = 2.5 under the test conditions of kOe,  $\Delta E/E0$  can be increased from 6.1% to 12.0%, the increase of nearly 100%. In addition, alloy Fe<sub>86.8</sub>  $ga_{13}dy_{0.2}$  showed a 9% increase in E at a low field of H=0.25 kOe. It was found by XRD analysis that all the Fe<sub>87</sub>Ga<sub>13</sub> alloys were composed of A2, D0<sub>3</sub> and D0<sub>3</sub> variants. With 0.2% mixed Fe<sub>87</sub>Ga<sub>13</sub> alloy with the highest of Dy D0<sub>3</sub> variant phase fraction, at the same time with the highest lambda / / / d of dH = 0.79 PPM/Oe and  $\Delta$   $E/E0 = 12_{\%}$ . This results in a Fe<sub>87</sub>Ga<sub>13</sub> alloy with 0.2%Dy and a magnetic mechanical coupling coefficient K of up to 22%. But excessive Dy lower D0<sub>3</sub> variant phase ratio (x > 2<sub>%</sub>) and increase the rate of D0<sub>3</sub> phase points, led to the decrease of the magnetostriction, and thus reduce the lambda // / dH, K and d  $\Delta$  Es/E0 and other physical properties. The contrast calculation and experiment  $\Delta$  Es/E0 and K2, and found that both have good consistency. In this study, 0.2% rare-earth elements R(R=Tb, Dy, Ho) were used to improve the magnetic mechanical properties of Fe<sub>87-x</sub>Ga<sub>13</sub>Rx alloy.

Keywords: Galfenol, Rare-earth element doping, magnetomechanical coupling properties



致謝i			
中文摘要iii			
英文摘要V			
目錄vii			
表目錄X			
圖目錄xi			
第一章 緒論1			
1-1 前言1			
1-2 Fe-Ga 二元合金之結構與相圖2			
1-2-1 Fe-Ga 合金之結構2			
1-2-2 Ga 成份比對 Fe-Ga 合金結構之影響			
1-3 文獻回顧			
1-4 動機與目的9			
第二章 基礎理論10			
2-1 磁性的來源10			
2-2 磁性物質分類10			
2-3 鐵磁性物質15			
2-4 磁異向性(Magnetic anisotropy)18			

2-5	磁致伸縮(Magnetostriction)
第三章	實驗流程
3-1	樣品切割27
3-2	樣品震動式磁力計(VSM)27
3-3	磁致伸縮量測27
3-4	電阻率量測31
3-5	原子力及磁力顯微鏡 (Atomic and Magnetic Force Microscope;
AFN	M & MFM)
第四章	結果與討論35
4-1	淬火效應對 Fe87Ga13 合金磁-機械性質之影響
	4-1-1 磁機械性質之分析
	4-1-2 磁致伸縮之分析41
	4-1-3 磁區觀測
	4-1-4 結構分析44
	4-1-5 小结45
4-2	Fe <sub>86.8</sub> Ga <sub>13</sub> R <sub>0.2</sub> 合金磁-機械性質之研究47
	4-2-1 磁致伸縮之分析47
	4-2-2 磁機械性質之分析49
	4-2-3 磁機械性質之彙整51

	4-2-4	結構之分析	53
	4-2-5	小結	54
4-3	Fe <sub>87-&gt;</sub>	Ga13Tbx 合金磁機械性質之研究	55
	4-3-1	磁致伸縮之分析	55
	4-3-2	磁機械性質之分析	58
	4-3-3	結構之分析	60
4-4	- Fe <sub>87-x</sub>	Ga13Dyx 合金磁機械性質之研究	62
	4-4-1	ΔE 及 ΔG 效應	62
	4-4-2	磁機械耦合因子之分析	66
	4-4-3	結構分析	69
	4-4-4	小結	71
第五章	結論		72
參考文)	款	1955	74

# 表目錄

表 4-1-1 Fe87Ga13 合金經爐冷及 800℃淬火熱處理後之磁-機械耦合特
性一覽表
表 4-2-1. Fe <sub>86.8</sub> Ga <sub>13</sub> R <sub>0.2</sub> 合金之物理性質彙整表64



# 圖目錄

圖 1-1-1 磁致伸縮材料之應用[21]14
圖 1-2-1 A2、B2、D019、Ll2、D019,和 B2-like 晶體結構圖[22]16
圖 1-2-2 Fe-Ga 合金相圖[26]。17
圖 1-2-3 Fe-Ga 合金 B.C.C 亞穩相圖[26]。18
圖 1-3-1 (A)透過定向凝固法製備之 Fe83-xGa17Tbx 織構與 Tb 比例 x 之
關係圖及(B)透過定向凝固法製備之 Fes3-xGa17Tbx 不同 Tb 比例之磁致
伸縮量-外加磁場圖[27]19
圖 1-3-2 (A) 在參雜 0.47%Tb 下,爐冷及熔融旋淬法製備之 Fe83Ga17
合金 XRD 圖及(B)透過爐冷、定向凝固法及熔融旋淬法製備之
Fe83Ga17 合金磁致伸縮值與了 Tb 參雜比例之關係 [28]21
圖 1-3-3 DO <sub>3</sub> 變體結構之單晶(A) Dy (B) Ho 之 XRD 圖譜 [29]27
圖 2-3-1 磁性物質分類表[32]32
圖 2-3-2 鐵磁性材料的磁域結構[33]29
圖 2-3-3 典型磁滞曲線圖[33]
圖 2-4-1 單晶鐵的磁化曲線[32]33
圖 2-4-2 鐵之結晶結構及其磁化的易軸與難軸[32]

圖 2-4-3 磁區磁化的旋轉和相隨的自發應變旋轉	4
圖 3-1-1 實驗流程圖	9
圖 3-5-1 磁彈致伸縮示意圖4	3
圖 3-4-1 四點量測法實驗裝置圖	5
圖 3-5-1 兩相臨原子間作用力與原子間距關係圖5	1
圖 4-1-1 Fe87Ga13 合金經爐冷與淬火處理後之(a)楊氏係數 E 及(b)剪t	刀
膜數 G 與外加磁場 H 之關係圖。5	2
圖 4-1-2 Fe87Ga13 合金爐冷與淬火處理後之阻尼能力(ΔW/W)與外加磁	兹
場 H 之關係	4
圖 4-1-3 (a) Fe <sub>87</sub> Ga <sub>13</sub> 經爐冷及(b)淬火處理後之磁致伸縮λ與外加磁域	易
H 之關係圖5	6
圖 4-1-4. Fe87Ga13 合金經(a)爐冷及(b)淬火處理後之磁區形貌圖	5
(scan size:100 μm×100 μm)5	7
圖 4-1-5 Fe <sub>87</sub> Ga <sub>13</sub> 經爐冷及淬火處理後之 XRD 繞射圖4	0
圖 4-2-1 Fe <sub>86.8</sub> Ga <sub>13</sub> R <sub>0.2</sub> 合金合金經淬火處理後之磁致伸縮λ與外加码	兹
場 H 關係圖	1
圖 4-2-2 Fe <sub>86.8</sub> Ga <sub>13</sub> R <sub>0.2</sub> 合金之 E-H 比較圖63	;
圖 4-2-3 Fe <sub>86.8</sub> Ga <sub>13</sub> R <sub>0.2</sub> 合金之 XRD 圖6	6

圖 4-3-1 Fe<sub>87-x</sub>Ga<sub>13</sub>Tbx 之磁致伸縮λs 與外加磁場 H 之關係圖.......69

圖 4-3-2 Fe <sub>87-x</sub> Ga <sub>13</sub> Tbx 之磁致伸縮 $\lambda$ s 隨 Tb 添加比例 x 變化之趨勢
圖70
圖 4-3-3 Fe <sub>87-x</sub> Ga <sub>13</sub> Tbx 合金之 XRD 圖74
圖 4-4-1 (a) Fe86.8Ga13Dy0.2之楊氏係數 E 與外加磁場 H 之關係圖;(b)
Fe86.8Ga13Dy0.2之剪切膜數 G 與外加磁場 H 之關係圖;(c)
Fe <sub>86.8</sub> Ga <sub>13</sub> Dy <sub>0.2</sub> 之楊氏係數變化比(ΔE/E0) 與外加磁場 H 之關係圖(即
ΔE/E0-H 曲線圖) (附圖為低外加場 H<0.5kOe 之 ΔE/E0-H 曲線圖);
(d) Fe <sub>86.8</sub> Ga <sub>13</sub> Dy <sub>0.2</sub> 之剪切膜數變化比(ΔG/G0) 與外加磁場 H 之關係圖
(即 △G/G0-H 曲線圖)(附圖為低外加場 H<0.5kOe 之 △G/G0-H 曲線圖)
及(e) Fe <sub>87-x</sub> Ga <sub>13</sub> Dy <sub>x</sub> (x=0-2)合金之 ΔEs/E0 及 ΔGs/G0 與 Dy 含量關係
圖
圖 4-4-2 (a)Fe <sub>87-x</sub> Ga <sub>13</sub> Dyx 合金之相對導磁率 μR 及 dλ///dH 之關係圖
及(b) Fe <sub>86.8</sub> Ga <sub>13</sub> Dy <sub>0.2</sub> 之磁-機械耦合係數(K)與 Dy 含量 x(x=0、0.2、
1.0、2.0)之關係圖80
圖 4-4-3 Fe <sub>87-x</sub> Ga <sub>13</sub> Dyx 系列合金 ΔE <sub>s</sub> /E <sub>0</sub> 與 K <sup>2</sup> 關係圖81
圖 4-4-4 (a) Fe <sub>87</sub> Ga <sub>13</sub> 與(b) Fe <sub>86.8</sub> Ga <sub>13</sub> Dy <sub>0.2</sub> 合金經擬合分析之(110)取
向繞射峰及(c) Fe87-xGa13Dyx 合金相組成比例

### 第一章 緒論

1-1 前言

Fe-Ga 合金乃繼 Terfenol-D 合金後之新型巨磁致伸縮(giant magnetostriction)材料。由於其價格較 Terfenol-D 低廉,並具有高居 禮溫度、機械強度、延展性及低磁矯頑場和飽和磁化場,並於低場 (~100 Oe)下具有優異之磁致伸縮靈敏度(~3.5 ppm/Oe),使之有潛力取 代 Terfenol-D 合金作為巨磁致伸縮材料之應用,如圖 1-1-1 所示,包 含聲納探測器、超音波產生器、線性馬達,致動器,阻尼裝置和磁彈 性傳感器等[1-20],因此近年備受矚目。



圖 1-1-1 磁致伸縮材料之應用[21]

1-2 Fe-Ga 二元合金之結構與相圖

Fe-Ga 合金有之結構是影響 Fe-Ga 合金磁致伸縮性能的主要關鍵 因素之一。關於相的研究則在 Fe-Ga 合金中無序 A2 向和 D03 變體 相是合金磁致伸縮性能的關鍵。以下將簡介其存在之相種類與二元相 圖。

1-2-1 Fe-Ga 合金之結構

Fe-Ga 合金具有多種可能結構,包含 A2、D03、L12、B2、D019 和 B2-like 以及 D03 變體。其晶體結構如圖 1-2-1 所示。其中 A2、 B2、D03 和 B2-like 為體心立方結構(BCC, Body centered cubic);而 L12 與 D019 分別為面心立方 (FCC, Face centered cubic)及六方晶結 構(Hexagonal)。最為特別的 D03 變體(Modified D03)結構屬於 B2-like (110) 織 構 中 的 CuTi3(L60) 面 心 四 方 結 構 (FCT, Face centered tetragonal)[22]。



圖 1-2-1 A2、B2、D019、L12、D019,和 B2-like 晶體結構圖

[22] •

1-2-2 Ga 成份比對 Fe-Ga 合金結構之影響

相與其存在的溫度和成分關係可以從相圖中得到。圖 1-2-3 為 Ikeda 實驗所做之平衡相圖[23]。圖 1-2-4 為 Ikeda 和 Kawamiya 等人 [23]獲得的 Fe-Ga 合金亞穩相圖。從圖上可以看出亞穩相圖與平衡相 圖的差異明顯,在 550°C以下溫度相區,無法得到 L12 相,D03 相 成為室溫穩定相。

關於相與成分的關係及穩定相的獲得仍存在分歧。當 Fe-Ga 合金中 Ga 原子百分含量在 15%至 30%範圍內變化時, Bowornchai 等人[24]在很寬成分範圍內淬火均為 A2 相結構。Kawamiya[25]則認為

當 Ga ≤ 20%時,600°C淬火下為 A2 相結構。當 Ga ≥ 23%時,不能 通過任何淬火方式得到 A2 結構和 B2-like 結構。所有的分歧來源 在於 Fe-Ga 合金在不同冷卻方式和成分下 之室溫相結構的鑑別和 相變化之異同上。



圖 1-2-2 Fe-Ga 合金相圖[26]。



圖 1-2-3 Fe-Ga 合金 B.C.C 亞穩相圖[26]。

#### 1-3 文獻回顧

2013 年, Liping Jiang [27] 等人透過真空電弧熔煉法(vacuum electric arc-melting)及定向凝固法(directional solidification)製備了參雜 0.2-0.8%Tb 之 Fe83Ga17 合金,並分析不同製備方法下,Tb 參雜對 Fe83Ga17 合金磁致伸縮量的影響。研究發現,透過定向凝固法能使 0.2%Tb 參雜之 Fe83Ga17 合金在外加場為 2000e 時,獲得 72ppm 之 磁致伸縮值,具有最佳之磁致伸縮靈敏度。若與未添加 Tb 樣品相比, 磁致伸縮靈敏度提升比例高達 128%。此外,添加 0.2%Tb 能誘導 Fe83Ga17 合金形成較強之(200)織構。



圖 1-3-1 (A)透過定向凝固法製備之 Fe<sub>83-x</sub>Ga<sub>17</sub>Tb<sub>x</sub> 織構與 Tb 比例 x 之關係圖[27]; (B)透過定向凝固法製備之 Fe<sub>83-x</sub>Ga<sub>17</sub>Tb<sub>x</sub> 不同 Tb 比 例之磁致伸縮量-外加磁場圖[27]。

2015年,Wu[28]等人透過爐冷鑄造法,定向凝固法(directional solidification)及熔融旋淬法(melt-spinning)製備了參雜 0-0.47%Tb 之 Fe83Ga17 合金,並分析不同製備方法下,Tb 參雜對 Fe83Ga17 合金磁 致伸縮量的影響。研究發現,透過熔融旋淬法能使參雜 0.23% Tb 之 Fe83Ga17 合金具有高達 886 ppm 之飽和磁致伸縮量。此外,在三種 製備方法中,當Tb參雜小於0.1%時,Fe83Ga17合金之磁致伸縮量皆 會隨 Tb 添加量提高而上升。經分析發現,三種製備方法中,Tb 與 Fe83Ga17皆形成固溶體,使合金之磁晶易向性能提升,並進而導致 Fe83Ga17合金磁致伸縮量的提高。然而,當Tb參雜量超過0.25%, 透過爐冷鑄造法及定向凝固法製備 Feg3Ga17 合金之 Tb 會析出,並於 晶界形成具 Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub> 菱方結構之第二相(secondary phase),進而使合 金磁晶易向性能降低並導致飽和磁致伸縮量驟降。而熔融旋淬法具 有較高之合金冷卻速率,使參雜之 Tb 與 Feg3Ga17 合金舉有較佳之固 溶度,使合金於高 Tb 參雜量下獲得較高之磁晶異向性,進而導致其 飽和磁致伸縮量提高。

T.A. Lograsso 等人[29]研究了單晶 Dy 與 Ho 中, A2、B2、L12、
D03 以及 D03 變體結構之 X 射線衍射圖譜,發現 D03 相的衍射圖譜
中,除了 BCC-Fe 的特徵峰外,還在 31°出現了(100)的衍射峰以及 26.5°

7

和 55°有(111)的衍射峰。而 D03 變體 相的 X 射線衍射圖的特徵是 64°(200)的衍射峰劈裂,這是由於 D03 變體 相的晶格畸變造成的。



圖 1-3-2 (A) 在參雜 0.47% Tb 下,爐冷及熔融旋淬法製備之 Fe83Ga17 合金 XRD 圖;(B) 透過爐冷、定向凝固法及熔融旋淬法製備之 Fe83Ga17 合金磁致伸縮值與了 Tb 參雜比例之關係 [28]。



圖 1-3-3 D03 變體結構之單晶(A) Dy (B) Ho 之 XRD 圖譜 [29]。

1-4 動機與目的

由於高飽和磁化量、大高磁致伸縮與磁異向性場比值及低矯頑場 等優異的物理特性,鐵鎵合金具有廣泛的應用潛能,並於近年來受到 各界關注。除了優良的機械強度及延展性外,鐵鎵合金可在低外加磁 場(Hs~100 Oe)下達飽合磁致伸縮(λs~350 ppm),這使得鐵鎵合金可 以被應用於線性馬達、致動器、阻尼元件與磁彈感測器[1-20]。

近年來研究顯示,Fe-Ga 合金之磁-機械耦合特性與其晶體結構具 有高度相關性。其中,D03 變體結構具有延(001)方向排列之 Ga-Ga 原 子對主導了 Fe-Ga 合金之磁-機械耦合性質。此外,Fe-Ga 合金之 D03 變體結構相比率與 Ga 在 Fe-Ga 合金中的組成比率相關性也被發現。 當 Ga 之原子百分比為 19%與 27%時,Fe-Ga 合金之 D03 變體結構相比 率具有相對極大值,並導致 Fe81Ga19 及 Fe73Ga27 可觀的磁致伸縮 量[1,5-7]。

然而,高Ga含量(>19%)降低了Fe-Ga合金之延展性,使其應用範 圍受限。本研究意圖透過淬火處理及重稀土元素參雜提升低Ga含量 (13%)Fe-Ga合金之磁-機械性質(包含:KE、ξ、dλ/dH、ΔEs/EO、ΔGs/GO), 並透過其結構、磁結構、磁性及磁致伸縮等物理特性分析Fe-Ga合金 磁-機械性質提升之機制,以拓展Fe-Ga合金之應用範圍。

9

## 第二章 基礎理論

2-1 磁性的來源

磁性的來源是因磁矩(magnetic moment)所產生,而物質的磁性是 由原子或分子間的磁矩排列或相互作用而產生的。原子磁矩主要有三 個來源:

(1) 電子軌道(Orbital)磁矩:電子繞原子核公轉所產生的磁矩為

2-2 磁性物質分類

磁性物質在外加磁場 H 作用下,會呈現相對應之磁化強度 M, 並具有 M=χH之關係,其中 χ 為物質之相對導磁率。物質的磁性之 不同亦源於其價電子數量,晶體結構與磁矩間交換能不同所導致。 略分為五大類:反磁性、順磁性、鐵磁性、反鐵磁性、陶鐵磁性。

a. 反磁性(Diamagnetism)

反磁性是一種弱磁性,當在一物質施加一外加磁場 H,而物質 裡面的磁化強度 M,和外加磁場呈現相反的方向,所以磁化率變為 負的,此種磁性乃是由於外加磁場所產生的電磁感應,使電子繞原 子核旋轉,依據冷次定律,電流產生磁通量以阻止外加磁場的變 化,例如惰性氣體和一些電子結構全填滿之金屬或大多陶瓷與共價 鍵材料,都是屬於反磁性物質。不過大部分的物質都具有反磁性, 只是因為通常磁化率χ都非常的小,只要有物質同時有著其他磁的 性質,反磁性的現象都會被抵銷掉。反磁性的χ一般與溫度無關 [30]。

b. 順磁性(Paramagnetism)

在外施磁場 H 下,出現與 H 同方向的磁化向量,所以有正的磁 化率。但是其數值很小,室溫下約有 10<sup>-3</sup>~10<sup>-6</sup> 的數量級,僅顯 示微弱的磁性。屬於順磁性的物質,其原子、離子或分子具有固定

11

磁矩,因熱擾動影響而隨機排列。當受外加磁場作用時,磁矩沿磁 場方向並產生淨磁矩。鹼金屬、稀土族金屬、鐵族元素的鹽類等均 屬順磁性。

順磁性物質的磁化率與溫度有密不可分的關係,有些遵守居禮定律 (Curie's law):

$$\chi = -\frac{c}{T} \tag{2-2-1}$$

另一些則是遵守「居禮-魏斯定律」(Curie-Weiss Law):

$$\chi = \frac{c}{T - T_c}$$
(2-2-2)

式中,Tc為臨界溫度,稱為順磁居禮溫度。臨界溫度的存在,代表磁原子(離子)間有交互作用,當溫度低於臨界溫度時形成鐵磁有序 [31]。

c. 鐵磁性(Ferromagnetism)

鐵磁性材料具有正的磁化率,並且只需很小的磁場就能使磁化 達到飽和,磁化率可高達10<sup>6</sup>。其 M 和 H 的關係卻是複雜的非線 性關係。具有自發磁化和磁滯現象是鐵磁性材料最重要的特徵。然 而,在溫度超過一臨界溫度 TC 時,鐵磁性會消失,變成順磁性。 鐵磁性物質中相鄰的磁矩間具強烈的正交互作用,彼此平行排列, 因此形成很強的自主磁化。鐵磁性物質大部份為金屬及合金,例 如:鐵、鈷、鎳及其合金、輕稀土-鐵或鈷基合金及 Fe-Ga 合金。 d. 反鐵磁性(Antiferromagnetism)

反鐵磁性也是弱磁性,與順磁性依樣顯示小的磁化係數。這種 物質通常為過渡族的鹽類及其化合物,Fe、Ir、CoO等,當將其加 熱至尼爾溫度 TN(Neel temperature)以上,磁矩成雜亂排列,就會形 成順磁性。當溫度慢慢降低,χ就會慢慢趨於穩定,而在此溫度反 磁性物質在相鄰原子的磁矩將會形成反向的排列,外部看起來的淨 磁矩為零。

e. 陶鐵磁性(Ferrimagnetism)

陶鐵磁性(Ferrimagnetism) 陶鐵磁性也可稱亞鐵磁性,此種材 料也是有著正的磁化率,巨觀的現象跟鐵磁性相同,一樣有磁滯與 飽和磁化強度,只是磁化率較小;不過在微觀的角度,則是和反鐵 磁性相同,但是兩個次晶格的磁矩不相同,因此磁矩是反平行的排 列方向,不過無法完全相互抵消。 當溫度升高,磁矩排列受熱激發 擾動,使自生磁化減小,當溫度到達某一點時,磁矩排列雜亂,自 生磁化消失,呈順磁性,此溫度稱居禮溫度。 高於此溫度時,磁化 係數隨溫度增加而減小。

13

種類	反磁性	順磁性	反鐵磁性	陶鐵磁性	鐵磁性
磁性原子自			$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c} \uparrow & \downarrow \\ \uparrow & \downarrow & \uparrow \\ \uparrow & \downarrow & \uparrow & \downarrow \\ \uparrow & \downarrow & \uparrow & \downarrow \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ \downarrow & \downarrow &$	$\begin{array}{c} \rightarrow \\ \rightarrow $
磁化率倒数	1/x		Ms T <sub>N</sub> T	Ms T <sub>C</sub> T	Ms 1/x T
磁化曲線	M H	M H	M H	M H	M H

圖 2-3-1 磁性物質分類表[32]

#### 2-3 鐵磁性物質

鐵磁性物質具有非常大的磁化係數,即χ值為一個很大的正數。 指標性的鐵磁性物質包括鐵(Fe)、鈷(Co)、鎳(Ni)等材料。在鐵磁性材 料內部的永久磁偶極會依平行作用的交換場方向而彼此平行排列著。 因此只要有一個很小的磁場就可使鐵磁性材料擁有很大的磁感。由於 偶極的方向會受鄰近偶極影響,會造成磁區(Magnetic domain),即同 一磁區內的原子其偶極方向一致,但不同磁區其方向就不一定相同 [32]。

雖然有自發磁化存在,整塊的鐵磁物質通常並非自發磁化,而是 處於去磁狀態(Demagnetized state)。這是由於磁塊的內部分成許多磁 區,各磁區均自生地磁化。因為各磁區的磁化方向,各不相同,其合 成磁化可從零變到自生磁化之值,最後到達飽和磁化(Saturation magnetization),其值等於自生磁化。假如磁場減少,磁化亦隨之減少, 可是並不回復到原來的值。這種磁化不可逆過程,稱為磁滯 (Hystersis)。飽和磁化和磁滯是鐵磁性的重要特徵[33],如圖 2-3-1 及 2-3-2 所示。

鐵磁性物質受到外加磁場作用時,其磁化顯示相當複雜的變化。 其情形可用磁滯曲線敘述如圖 2-3-2 所示。當外加磁場作用於鐵磁性 材料上,假如磁場從飽和狀態 C 減少,則磁化 I 不沿 CBAO 而沿 CD

15

逐漸減少。當H=0時磁化達到有限值OD,稱為殘餘磁化量。當磁場 繼續往反方向增加時,則磁化繼續減少,磁化值會降至零,這一點的 磁場大小稱之為矯頑磁力Hc(Coercivity)。磁化曲線在DE的部分, 通常稱為去磁曲線。反向磁場繼續增加,使得磁化也在反方向增加, 最後到達負飽和磁化。假設磁場換成正向,則磁化沿F-G-C變化。封 閉圈 C-D-E-F-G-C 稱為磁滯曲線(Magnetic Hysteresis loop)[33]。



圖 2-3-2 鐵磁性材料的磁域結構[33]



圖 2-3-3 典型磁滞曲線圖[33]

2-4 磁異向性(Magnetic anisotropy)

磁異向性簡單的表示可解釋為支配材料之磁化難易程度,也就是 磁滞曲線形狀至少會受到該因素的影響。磁異向性是指內在能量隨自 生磁化方向而變,這類能量稱為磁異向性能量。當一固定的外加磁場 沿著磁性物質的不同方向磁化時,磁滯曲線的形狀會隨著量測的方向 不同而改變,其中較容易達到磁化飽和的方向稱之為易磁化軸(Easy axis), 而較難達到磁化飽和的方向稱之為難磁化軸(Hard axis)。一般 皆以磁異向能(Anisotropy energy)來討論易磁化軸及難磁化軸的方向。 通常磁異向性能量具有材料的晶體對稱性稱之為晶體異向性或磁晶 異向性。其他如在磁場中可以施加機械張力於材料以產生形變異向性, 稱為磁伸縮異向性。在磁場中施行熱處理或冷作(Cold work)來控制 磁異向性,稱為感應磁異向性,本論文之實驗即是使用熱處理來控制 磁異向性。影響磁異向性的因素有很多,包括晶格形式、應力效應、 形狀效應、磁致伸縮等。以下就分別介紹各種磁異向性的種類[33]。

#### 磁晶軸異向性(Magneto crystalline anisotropy)

磁晶軸異向性形成原因,存在自旋磁矩晶格對稱性結構內,此結構可 視為自旋間之異向的交互作用。主要是源於自旋-軌道耦合(Spin-orbit coupling),由於自旋-軌道的交互作用,使得鐵磁性物質的自生磁化 方向沿著某些晶軸的方向,即為磁晶軸異向性的易磁化方向。當晶格 中的電子受到一外加磁場時,將會改變電子的自旋方向,同時也會改 變電子在晶格中的軌道,但是晶格中電子的軌道受到晶格強烈的束縛, 因此會阻止電子自旋方向的旋轉。隨著晶格的方向不同時,對電子軌 道的束縛亦不同,所以沿著不同的晶格方向外加磁場,其磁化情形亦 不同。

常見的三種不同晶體的磁晶軸異向性。試就鐵單晶之主要結晶方 向所測定的磁化曲線,圖 2-4-1 中觀察圖中之磁化曲線可瞭解,易磁 化之結晶方向,與不易磁化的結晶方向存在。圖 2-4-4 所顯示的是鐵 之體心立方結構,其中橫座標處(100)之三軸為容易軸處(111)之四軸 則為難磁化軸。另一方面單晶鎳的磁化曲線,觀察圖 2-4-3 時,則可 瞭解易磁化軸或難磁化軸均與鐵的情況不同。與鎳同為面心立方結構 結構,其(111)處為易磁化軸,(100)為難磁化軸。


圖 2-4-1 單晶鐵的磁化曲線[32]



圖 2-4-4 鐵之結晶結構及其磁化的易軸與難軸[32]



圖 2-4-3 磁區磁化的旋轉和相隨的自發應變旋轉

形狀異向性(Shape anisotropy)

磁性薄膜樣品被磁化後,試片表面的自旋 Spin 會因邊界條件之 不連續而形成磁荷(Magnetic charges),這些磁荷間會有交互作用, 即磁偶極矩交互作用(Dipole-dipole interaction)的能量亦稱為靜磁能 (Magneto static energy)。磁偶極矩交互作用所產生之磁異向性,和 試片的幾何形狀有關,稱為形狀異向性[33]。

磁彈性異向性(Magneto-elastic anisotropy)

施以機械張力於材料以產生磁異向性稱為磁彈性異向性或磁伸 縮異向性(Magnetostriction anisotropy),磁伸縮和磁異向性一樣是由 自旋-軌道間的交互作用而產生。是指在鐵磁性物體加以外力,材料 內部由於受到應力而產生應變時,藉由磁伸縮而影響到磁區磁化的 方向,造成異向性。磁伸縮所生的應變隨磁場強度而增加。圖 2-3-1 表示每一磁區內的晶體格子自動地在磁區的磁化方向變形,而其應 變軸隨磁區的磁化而旋轉,因此使樣品全體變形[33]。

感應磁異向性(Induced magnetic anisotropy)

感應磁異向性表示若在強磁性體上施加具有有向性的處理時, 所感應的磁異向性,可使磁化曲線形狀,發生變化。以人工方式所 獲得的磁性各向異性,即稱之為感應磁異向性。例如在大多數的鐵 磁性合金在磁場下加以熱處理,會顯示出單軸異向性,稱為磁性退 火效應(Magnetic annealing effect)。多數的鐵磁性合金加以冷軋延 (Cold-rolled)或冷作(Cold-worked),也會產生相當強的異向性,稱 為軋延磁異向性(Roll magnetic anisotropy)[32,33]。

交換異向性(Exchange anisotropy)

鐵磁性物質和反鐵磁性物質的界面間形成交換耦合所產生的一種單方向異向性現象而使得磁滯曲線偏移而不是呈現左右對稱。

2-5 磁致伸縮(Magnetostriction)

磁性材料在磁場的作用下顯示行狀及體積的改變,稱為磁伸 縮,隨著所加磁場的大小不同,形變也可以不同,當磁場比飽和磁 化場 HS 小時,樣品的形狀主要市場度的改變(線性磁伸縮),而體 積幾乎不改變;當磁場大於 HS 時,樣品的形變主要是體積的改 變,即所謂體機磁伸縮。體積磁伸縮再磁場大於 HS 時才發生,體 積磁伸縮比起線性磁伸縮還要微弱許多,用途較少,所以我們討論 都是線性磁伸縮。線性磁伸縮奧磁化過程程度相當密切,並且表現 出各向異性,目前我們認為引起線性磁伸縮的原因是軌道耦合和自 旋-軌道耦合相疊加結果。我們要求出任意方向上的長度變化,可利 用彈性力學的知識,球形鐵磁體上任一點A(x<sub>0</sub>, y<sub>0</sub>, z<sub>0</sub>)在形變後變至 B(x, y, z)。設rr<sub>0</sub>表示 OA 和 OB 的徑向量,則形變前後的長度變化 如式(2-5-1)所示

$$\frac{dL}{L} = \frac{r - r_0}{r_0}$$
(2-5-1)

若長度變化是由於磁性狀態的改變所引起的,則表示r0方向的 磁伸縮 由實驗知道,磁伸縮得數量很小(10-3-10-6),所以這種形變 是彈性的小形變,根據彈性力學中的應變分析,可寫出下列線性變 換:

23

$$\begin{cases} x = x_0 + A_{11}x_0 + A_{12}y_0 + A_{13}z_0 \\ y = y_0 + A_{21}x_0 + A_{22}y_0 + A_{23}z_0 \\ z = x_0 + A_{31}x_0 + A_{32}y_0 + A_{33}z_0 \end{cases}$$
(2-5-2)  
(x<sub>0</sub>, y<sub>0</sub>, z<sub>0</sub>)是 A 點的座標, (x, y, z)是 B 點座標, A<sub>ij</sub>表示應變分量,  
在立方晶系中,設 r0 的方向餘弦為  $\beta$ 1、 $\beta$ 2 及  $\beta$ 3, 故 $\beta_1 = \frac{x_0}{r_0} \times \beta_2 = \frac{y_0}{r_0}$ 和  $\beta_3 = \frac{z_0}{r_0}$ 也可將式(2-5-2)改寫成式(2-5-3):

$$\begin{cases} x = r_0 (\beta_1 + \sum_j A_{1j} \beta_j) \\ y = r_0 (\beta_2 + \sum_j A_{2j} \beta_j) \\ z = r_0 (\beta_3 + \sum_j A_{3j} \beta_j) \end{cases}$$
(2-5-3)

所以可以將這兩個相量長度關係表是為:

$$r = r_0 \left( 1 + \sum_{ij} 2A_{ij} \beta_i \beta_j \right)^{\frac{1}{2}}$$
 (2-5-4)

因為形變很小,所以我們將 的高次項忽略,可得式(2-5-5):  $\frac{\delta l}{l} = \sum_{ij} A_{ij} \beta_i \beta_j$  (2-5-5)

若磁場方向和測量方向一致,則(100)(111)方向的飽和磁伸縮量

$$\frac{dl}{l} = \frac{2}{3}\lambda_{100} \left( \alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2 - \frac{1}{3} \right) + 3\lambda_{111} (\alpha_1 \alpha_2 \beta_1 \beta_2 + \alpha_2 \alpha_3 \beta_2 \beta_3)$$
(2-5-7)

對於磁伸縮是各向同性的鐵磁材料 $\lambda_{100} = \lambda_{111} = \lambda_s$ ,所以可得:  $\frac{dl}{l} = \frac{3}{2}\lambda_s \left(\cos^2\theta - \frac{1}{3}\right)$ (2-5-8) 其中,  $\theta = \cos^{-1}\Sigma\alpha_i\alpha_j$ ,  $\cos\theta = \alpha_1\beta_1 + \alpha_2\beta_2 + \alpha_3\beta_3$ 。



## 第三章 實驗流程

本研究的實驗流程,如圖 3-1-1 所示,首先合金成份計量配重, 利用電弧熔煉將樣品熔成合金,用線切割放電加工機將樣品依序切 成長方體、正方體、圓柱體以利實驗量測,並透過 VSM 量測樣品磁 化量; XRD 分析 樣品結構;

在最大外加磁場6kOe下做及並獲取磁導率,量測XRD獲取樣品之結構,量測在最大外加場2.5kOe下之磁伸縮變化及磁彈性質,並用四點探針量電阻率。



圖 3-1-1 實驗流程圖

3-1 樣品切割

本次實驗是委託中央研究院物理所精工室製作,將熔煉完成的 合金錠,以CNC線切割放電加工機加工,分別將合金錠切成12× 5×1mm<sup>3</sup>、6×6×1mm<sup>3</sup>的六面體及φ=3,t=1之圓柱體,其用 途分別是磁致伸縮量測和磁彈性質量測、XRD和VSM量測。

3-2 樣品震動式磁力計(VSM)

磁性量測主要是利用樣品振盪磁力量測儀(Vibrating sample magnetometer, VSM)。主要元件包括電磁鐵、高斯計、電源供應 器、接收線圈及控制系統等部份。其原理主要根據法拉第定律, 感 應電動勢與單位時間的磁通變化率有關, 磁通量的改變會造成感應 電流, 震動頭會使樣品做正弦波的震盪,造成磁通量改變,產生感應訊號。

3-3 磁致伸縮量测

電阻式應變計是利用金屬電阻線或箔、半導體等的電阻因應變 而變化的現象,屬於點測定型的方式。應變計本身的電阻變化很 小,必須用適當的放大器來求得。因把應變變換為電器量而測定, 容易遠隔操作,可測定靜性及動性應變、塑性應變。

27

為了容易說明起見,現在假設金屬電阻為一直線狀,設在某溫度的 全電阻為 R,比電阻為 ρ,截面積為 A,可知:

$$R = \frac{\rho L}{A}$$

(3-1)

各值由(3-1)式右邊第全為變數時,取(3-1)式而為分可得(3-2)式:

$$\frac{\mathrm{dR}}{\mathrm{R}} = \frac{d\rho}{\rho} + \frac{dL}{L} - \frac{dA}{A}$$

(3-2)

電阻體的斷面形狀為圓或長方形,半徑為r時,用係數k表示成面  $fA = kr^2$ ,

$$\frac{dA}{A} = \frac{2kdr}{kdr^2} = 2\frac{dr}{r} = -2\nu\frac{dL}{L}$$

(3-3)

其中 v 為 Poisson ratio。把式(3-3)代入(3-2)中,再以應變 ε 表示 dL 可得(3-4)式:

$$\frac{dR}{R} = (1+2V)\frac{dL}{L} + \frac{d\rho}{\rho} = (1+2V)\varepsilon + \frac{d\rho}{\rho}$$
(3-4)

導入應變感度(strain sensitivity)k0,可表示成 $\frac{dR}{R} = k_0 \varepsilon$  可得(3-5)式:  $\frac{dR}{R} \varepsilon = k_0 = (1 + 2V) + \left(\frac{d\rho}{\rho}\right) \varepsilon$ (3-5) 第一項代表電阻體的變形,第二項代表物性項。而 k0(gauge factor)

基本構造及材料

的值大約在 2.0 到 2.2 左右。

應變計由電阻元件的應變計感受部,應變計基座,引出線所組成, 待測樣品的應變經由接著層及基座傳到狗受部。

感受部的電阻體為在小面積內有成線所需電阻的長度,採用折返的 形狀,連同引出線以接著劑固定於基座上。對於電阻體的要求,必 須在我們需要的應變範圍內盡量不變化,電阻溫度係數(temperature coefficient of resistance)小。電阻體材料一般用式 Cu-Ni 合金,在高 溫下使用 Ni-Cr 合金。

應變計因測量的方式不同,分成單軸、多軸以及特殊樣式的應變計:

單軸應變計(single element gauge),基座上只有一個電阻元件,在特 定方向的應變靈敏度係數最大。而雙軸應變計(rosette gauge),在同 一基座上配置兩個以上的電阻元件,互成所定角度。由各元件的應 變成分求主應變力時,採用此應變計。

應變計的特性

實際上應變計對於應力的偵測情況,會與本身應變計而有所影響, 因此在實驗過程中,應變規的靈敏度並不是保持直線的,在單軸應 力狀態,配合應力方向接著應變計,電阻變化率與試料縱應變ε之 比為應變靈敏度係數 k(gauge factor)也就是之前推導的。

29

應變計對於所受的應變有其極限,若在此極限之內,量測時應 變會有似值線性反應,而當應變負荷增大時,應變的領靈敏度會變 化,基座剝離、元件階段無法使用。



圖 3-5-1 磁彈致伸縮示意圖

3-4 電阻率量測

本實驗之電阻率量測操作步驟如下:

取四小段漆包線,漆包線兩端用砂紙將外層的漆給磨掉,之後將在 漆包線的一端用慢速銀膠黏在爪子狀的樣品上,須等待銀膠凝固, 漆包線才不容易脫落。

將漆包線另一端焊接在試片座上,依序焊接到標示 I(-)、V(-)、 V(+)、I(+)的銅線上,再將標示 I(-)、I(+)的銅線接到機器 120 Current Source,標示 V(-)、V(+)的銅線接到多功能電表。 此步驟需注意是否焊接成功,若失敗,未通入電流的時候,多功能 電表會顯示跳動不定的電壓值。

在通入電流為 0mA 的時候,記錄電壓值(mV);之後通入+1mA 的電流,記錄電壓值;隨後通入-1mA 的電流,記錄電壓值;重複此動作四次,得到四組正負電流-電壓值。

將測得的電壓值取平均,再利用歐姆定律求得電阻值 R,進而求得 電阻率 ρ。

爪子狀的樣品的電阻值及電阻率的關係為:本實驗樣品長寬高12× 5×1mm<sup>3</sup>。

31



圖 3-4-1 四點量測法實驗裝置圖



3-5 原子力及磁力顯微鏡 (Atomic and Magnetic Force Microscope; AFM&MFM)

原子力顯微鏡利用原子之間的凡得瓦力(Van Der Waals Force)作 用來呈現樣品的表面特性。假設兩個原子中,一個是在懸臂的探針 尖端,另一個是在樣本的表面,它們之間的作用力會隨距離的改變 而變化,其作用力與距離的關係如圖 3-5-1 所示,當原子與原子很接 近時,彼此電子雲斥力的作用大於原子核與電子雲之間的吸引力作 用,所以整個合力表現為斥力的作用,反之若兩原子分開有一定距 離時,其電子雲斥力的作用小於彼此原子核與電子雲之間的吸引力 作用,故整個合力表現為引力的作用。

本實驗主要以輕拍式的模組(Tapping mode)下操作,是非接觸式 加以改良後其原理為將探針與樣品距離加近,然後高頻輕拍增大振 幅,使探針在振盪至波谷時接觸樣品,由於樣品的表面高低起伏, 使得振幅改變,再利用四相感光片接收定位用雷射之反射訊號以判 定探針與樣品之距離,便能取得高度影像。

磁力顯微鏡則是基於原子力顯微鏡系統,並使用具有磁性塗層(一 般為 Co-Cr)之掃描探針,使之能與材料表面磁區交互作用。在 AFM 量測同時,MFM 測量會增加一段較 AFM 量測高度高約 60~110nm 之 量程,過用訊號強弱在掃瞄表面形貌同時能增加

33

在特定距離以內會互相吸引或排斥,MFM 在實驗過程中會利用 掃描過去之 AFM 圖後回饋至電腦,掃描回來之機台將探針抬起約, 利用探針上之磁性塗層,掃描類似像輕拍式一樣,用振幅回饋給演算 系統。



圖 3-5-1 兩相臨原子間作用力與原子間距關係圖。

## 第四章 結果與討論

由於高飽和磁化量、大高磁致伸縮與磁異向性場比值及低矯頑場 等優異的物理特性,鐵鎵合金具有廣泛的應用潛能,並於近年來受到 各界關注。除了優良的機械強度及延展性外,鐵鎵合金可在低外加磁 場(Hs~100 Oe)下達飽合磁致伸縮(λs~350 ppm),這使得鐵鎵合金可 以被應用於線性馬達 致動器 阻尼元件 與磁彈感測器[1-20]。

近年來研究顯示,Fe-Ga 合金之磁-機械耦合特性與其晶體結構具 有高度相關性。其中,D03 變體結構具有延(001)方向排列之 Ga-Ga 原 子對主導了 Fe-Ga 合金之磁-機械耦合性質。此外,Fe-Ga 合金之 D03 變體結構相比率與 Ga 在 Fe-Ga 合金中的組成比率相關性也被發現。 當 Ga 之原子百分比為 19%與 27%時,Fe-Ga 合金之 D03 變體結構相比 率具有相對極大值,並導致 Fe81Ga19 及 Fe73Ga27 可觀的磁致伸縮 量。然而,高 Ga 含量降低了 Fe-Ga 合金之延展性,使其應用範圍受 限。以利擴展其應用與提高磁機械性質,本實驗將研究不同製備方法 (爐冷與快淬)及重稀土元素(Tb, Dy, Ho)參雜對低 Ga 含量 Fe87Ga13 合 金之磁-機械性質之影響,其中包含 E、G 及阻尼能力(damping capacity) 在磁場(H)中的變化效應外,亦研究了其結構、磁結構、磁性及磁致伸 縮等物理特性用以解釋其磁-機械性質。 4-1 淬火效應對 Fe87Ga13 合金磁-機械性質之影響

本節探討了淬火效應對 Fes7Ga13 合金磁-機械性質之影響,除了比較了爐冷(furnace cooled)與經 800°C淬火(Quenched)處理後 Fes7Ga13 合金之磁-機械性質包含 E、G 及阻尼能力(damping capacity)在磁場(H) 中的變化效應外,亦研究了其結構、磁結構、磁性及磁致伸縮等物理 特性用以解釋其磁-機械性質。

4-1-1 磁機械性質之分析

圖 4-1-1(a)及(b)分別比較了爐冷(furnace cooled)與經 800°C淬火 (Quenched)處理後 Fe<sub>87</sub>Ga<sub>13</sub> 合金之 E 及 G 在磁場(H)中的變化效應(即 ΔE 及 ΔG 效應)。由圖中可以觀察到,經淬火處理之 Fe<sub>87</sub>Ga<sub>13</sub> 合金, 其 E 及 G 在 H=0 時(分別表示為 E0 及 G0),皆些微下降。E 及 G 在 磁場下之變化率分別表示成 ΔE/E0 與 ΔG/G0,經淬火處理後皆有明 顯提升。在外加場達到 2.5 kOe 時,淬火處理之 ΔE/E0 與 ΔG/G0 分別 達到 6.0%及 3.1%。若與爐冷處理之 Fe<sub>87</sub>Ga<sub>13</sub> 合金(4.1%及 1.9%)相比, 分別獲得高達 46%及 63%的提升。

圖 4-1-2 比較爐冷與淬火處理對 Fe<sub>87</sub>Ga<sub>13</sub> 合金之阻尼能力(damping capacity)之影響。由圖可知,爐冷與淬火 Fe<sub>87</sub>Ga<sub>13</sub> 合金之阻尼能力 (ΔW/W)隨磁場變化之趨勢相似:其皆在外加場 H=0 至 0.75 kOe 區間 中,隨磁場強度增加而大幅度下降,並在 H=0.75 kOe 至 2.5 kOe 間, 隨磁場強度增加而些微上升。經淬火處理後之 FegrGa13 合金在外加場 H=0 之阻尼能力(ΔW/W)H=0 達到了 1.43%。相對來說,爐冷處理之 FegrGa13 合金之(ΔW/W)H=0 僅具有 0.82%。換言之,淬火處理使 FegrGa13 合金之(ΔW/W)H0 提升了 74.3%。值得注意的是,在磁化飽和 之外加場(Hs~0.8 kOe)時,經爐冷與淬火處理之 FegrGa13 合金 ΔW/W 皆降至約 0.12%。

為了解磁場對 ΔW/W 之影響,便定義了ζ為 H=0與 H=Hs 之 ΔW/W 差,亦即ζ=(ΔW/W)H=0-(ΔW/W)Hs,此代表磁化狀態差異所貢獻之 ΔW/W。計算可得爐冷與淬火處理之 Fe87Ga13 合金之ζ分別為 0.70%及 1.31%。此結果指出 Fe87Ga13 合金在淬火後可有效地提高ζ,使其更具 應用性。



圖 4-1-1 Fe<sub>87</sub>Ga<sub>13</sub> 合金經爐冷與淬火處理後之(a)楊氏係數 E 及(b)剪切 膜數 G 與外加磁場 H 之關係圖。



圖 4-1-2 Fe<sub>87</sub>Ga<sub>13</sub> 合金爐冷與淬火處理後之阻尼能力(ΔW/W)與外加 磁場 H 之關係

為進一步探討淬火處理使 Fes7Ga13 合金  $\Delta W/W$  大幅提高之機 制,將引入下述  $\Delta W/W$  之熱力學方程以量化分析之,因 Fes7Ga13 合 金為鐵磁性材料,故其  $\Delta W/W$  由以下四項構成,即  $\left(\frac{\Delta W}{W}\right)_T = \left(\frac{\Delta W}{W}\right)_h + \left(\frac{\Delta W}{W}\right)_e + \left(\frac{\Delta W}{W}\right)_E + \left(\frac{\Delta W}{W}\right)_{NM}$  .....(4-1-1) 其中 $\left(\frac{\Delta W}{W}\right)$ T: 系統總阻尼能力  $\left(\frac{\Delta W}{W}\right)$ h: 磁-機械滯留行為所貢獻之阻尼能力  $\left(\frac{\Delta W}{W}\right)$ e: 磁區壁共振造成之微觀渦電流貢獻的阻尼能力  $\left(\frac{\Delta W}{W}\right)$ E: 巨觀渦電流所貢獻的阻尼能力  $\left(\frac{\Delta W}{W}\right)$ NM: 與系統磁化狀態無關之物理量所貢獻之阻尼能力 由式(4-1-1)可知, Fe<sub>87</sub>Ga<sub>13</sub>合金  $\Delta$ W/W 大幅提高僅可能由與系統磁 化狀態相關之 $\left(\frac{\Delta W}{W}\right)_{h}$  +  $\left(\frac{\Delta W}{W}\right)_{e}$  = 項導致。然而,在 RFDA 量 測中,系統振盪模式為高頻及低振幅。同時,所量測之 Fe<sub>87</sub>Ga<sub>13</sub>合 金具有相對高之導磁率  $\mu$ R 及電阻率  $\rho$ ,使得實驗中 Fe<sub>87</sub>Ga<sub>13</sub>合金阻 尼能力僅有可能由其磁區壁共振造成微觀渦電流之阻尼能力 $\left(\frac{\Delta W}{W}\right)_{e}$ 差 異所導致。

若進一步分析由 Fe<sub>87</sub>Ga<sub>13</sub> 合金微觀渦電流所造成之阻尼能力 $\left(\frac{\Delta W}{W}\right)_e$ 與磁區壁共振頻率 f0 之關係,將如式(4-1-2)所示:

 $\left(\frac{\Delta W}{W}\right)e = \left(\frac{9}{10}\right) \left[\frac{\mu R(\lambda s)^2 E}{(Is)^2}\right] \left[\frac{(fRF/f0)}{1+(fRF/f0))^2}\right]\dots(4-1-2)$ 

其中  $f0 = \frac{\pi \rho}{24\mu R(Dw)^2}$ .....(4-1-3)

由此可知,對於鐵磁材料而言,透過RFDA量測之阻尼能力主要由 四個物理量主導,包含材料之飽和磁致伸縮λS、飽和磁化量IS、相 對導磁率μR及其磁區寬度DW。以上物理量量測與分析進行如下: 4-1-2 磁致伸縮之分析

圖 4-1-3 (a)及(b)分別呈現了 Fe<sub>87</sub>Ga<sub>13</sub> 合金經爐冷及淬火處理後之 磁致伸縮λ與外加磁場H關係圖。由圖可以觀察到,經淬火處理之 Fe<sub>87</sub>Ga<sub>13</sub> 合金在低場下磁致伸縮對外加場之感度 dλ/dH(=0.36 ppm/Oe) 較爐冷(=0.13 ppm/Oe)高。較高之 dλ/dH 提高了  $\Delta$ E/E0 與  $\Delta$ G/G0。此 外,經淬火處理之 Fe<sub>87</sub>Ga<sub>13</sub> 合金之飽和磁致伸縮值  $\lambda$ s(60.2 ppm)較爐冷 處理略低(59.2 ppm)。



圖 4-1-3 (a) Fe<sub>87</sub>Ga<sub>13</sub>經爐冷及(b)淬火處理後之磁致伸縮λ與外加磁 場H之關係圖

4-1-3 磁區觀測

圖 4-1-4 (a)及(b)分別為 FegrGa13 合金經爐冷與淬火處理後透過磁 力顯微鏡(MFM)測得之磁區形貌圖,量測範圍為 100 μm×100 μm。 由圖中可以觀察到,爐冷與淬火之 FegrGa13 合金皆呈現長距離綿延 之條狀磁區,並具有清楚的磁區邊界等軟磁性特徵,並具有不盡相 同之形貌。其中,FegrGa13 合金呈現樹狀分布之磁區形貌,而淬火處 理之 FegrGa13 合金在磁區形貌上較為接近迷宮狀磁區。此外,爐冷 與淬火 FegrGa13 合金之磁區寬度 DW 也有明顯不同,分別為 0.4 μm 以及 0.6 μm,代表經淬火處理會使之 FegrGa13 合金之磁區寬度提 升。

由式(4-1-3)磁區壁寬度 DW 提升可能使得 Fe<sub>87</sub>Ga<sub>13</sub> 合金震盪時, 磁區壁共振頻率 f0 由原先之 7.7 kHz 降低為 5.0 kHz,並式(4-1-3)可 知由於導致 Fe<sub>87</sub>Ga<sub>13</sub> 合金微觀渦電流所造成之阻尼能力( $\frac{\Delta W}{W}$ )e 提 高。由式(4-1-3)計算所得之阻尼能力由爐冷之 1.37%經淬火處理提升 至 2.58%,提升比例為 88%。

由計算結果所得之阻尼能力雖略高於實驗之ζ(0.70%及1.31%),但 卻有相近之提升比例。此代表 FegrGa13 合金阻尼能力提升由微觀渦 電流(ΔW/W)e機制所主導。



圖 4-1-4. Fe<sub>87</sub>Ga<sub>13</sub> 合金經(a)爐冷及(b)淬火處理後之磁區形貌圖 (scan size:100 μm×100 μm)

4-1-4 結構分析

圖 4-1-5 為 Fe87Ga13 合金經爐冷及淬火處理後之 XRD 圖。 由圖可知, Fe87Ga13 合金經爐冷及淬火處理後皆呈現體心立方結構 (body centered cubic),並分別呈現(110)及(200)織構。

淬火處理使 FegrGa13 合金織構轉變為(200),進而略降低其磁致伸縮 並提升其導磁率,導致 dλ/dH 及 ΔE/E0 與 ΔG/G0 等磁-機械耦合特 性提升。此結果與文獻報導之 Fe81Ga19 合金[]相符。此外,不同織 構亦調節磁區結構與寬度,使淬火處理之 FegrGa13 合金具有較高的 阻尼能力。



圖 4-1-5 Fe87Ga13 經爐冷及淬火處理後之 XRD 繞射圖。

4-1-5 小結

本節實驗研究了不同熱處理製程-爐冷及 800°C淬火對 Feg7Ga13 合 金之磁-機械耦合特性影響。在研究中發現,800°C淬火能有效改善 Feg7Ga13 合金之磁-機械耦合特性(包含:KE、ξ、dλ/dH、ΔEs/EO、ΔGs/G0) 獲得大幅度優化,詳細數值如表 4-1-1 所示。其中 Feg7Ga13 合金之阻 尼能力在淬火後有有顯著之提高(74.3%),並與理論計算中由磁區壁共 振所貢獻之阻尼能力變化率高度吻合(88%),顯示 Feg7Ga13 合金經淬火 阻尼能力之提高乃由磁區壁共振所導致之微觀渦電流機制主導。此外, 由結構分析中可以發現,經爐冷及淬火處理之 Feg7Ga13 合金具有不同 織構,進而影響其磁-機械耦合特性(包含:dλ/dH 及 ΔE/EO 與 ΔG/G0) 及磁區結構,並導致 Feg7Ga13 合金之阻尼能力ξ以及磁機械耦合因子 KE 的在淬火後的提升。本研究透過淬火,成功改善了 Feg7Ga13 合金 磁機械性質。

表 4-1-1 Fe87Ga13 合金經爐冷及 800°C淬火熱處理後之磁-機械耦合特

性一舅	흰表
-----	----

	σs (emu/ g)	Hc (Oe)	μR	KE (%)	ρ (μΩc m)	Dw (µm)	f0 (kHz)
Furnace- cooled	203	8.5	45	0.64	66	0.5	7.7
Quenched	185	6.5	58	3.32	80	0.6	5.0

	E0	G0	$\Delta Es/E$	∆Gs/G	ξ	λs	$d\lambda/dH$
	(GPa)	(GPa)	0	0	(%)	(ppm)	
			(%)	(%)			
Furnace- cooled	146	70.0	4.1	1.9	0.75	60.1	0.125
Quenched	128	49.6	6.0	3.1	1.31	59.2	0.364

4-2 Fe86.8Ga13R0.2 合金磁-機械性質之研究

本節探討了重稀土元素(Tb、Dy、Ho)參雜效應對 Fe86.8Ga13R0.2合 金磁-機械性質與結構之影響。添加 0.2 at.% R 進淬火處理之 Fe86.8Ga13R0.2合金中(R=Tb、Dy、Ho),除了研究 Fe86.8Ga13R0.2合金磁 -機械性質外,亦研究了其結構及磁致伸縮等物理特性以解釋其磁-機 械性質。

4-2-1 磁致伸縮之分析

圖 4-2-1 為 Fe<sub>86.8</sub>Ga<sub>13</sub>R<sub>0.2</sub> 合金合金經淬火處理後之磁致伸縮λ與 外加磁場H關係圖。由圖可以觀察到,參雜不同元素之合金之磁致伸 縮皆無出現滯留現象。值得注意的是,添加 Tb 能使合金具有較高的 飽和磁致伸縮量,但大幅度降低了合金的磁致伸縮-磁場感度(dλ/dH)。 然而,添加 Dy 雖降低合金的飽和磁致伸縮,卻大幅提升合金 dλ/dH, 此現象與 Tb 添加效應對合金的磁致伸縮行為影響相反。



圖 4-2-1. Fe86.8Ga13R0.2 合金合金經淬火處理後之磁致伸縮λ與外加磁

場H關係圖。

4-2-2 磁機械性質之分析

圖 4-2-2 為 Fe<sub>86.8</sub>Ga<sub>13</sub>R<sub>0.2</sub> 合金合金經淬火處理後之楊氏模數 E 在 磁場(H)中的變化效應(即 ΔE 效應)。由圖可知,參雜不同元素之合金 的楊氏模數皆隨外加磁場增加而提升,並在 2.5kOe 左右接近飽和。 然而,合金在參雜 Tb 與 Ho 後楊氏模數變化率(ΔE/E0)相對於未添加 之合金皆有所下降,分別使從 6%降低至 4.5%以及 4.3%。 值得注意的 是,添加 Dy 卻能使合金之 ΔE/E0 提升至 12%,相對於未添加之合金, 其提升幅度高達 100%。另外可以觀察到,添加 Dy 以及 Ho 會使合金 之 E0 大幅度下降,分別由 128.7GPa 降低至 100.7GPa 以及 95.9GPa, 推測是由於添加元素之離子半徑較小導致合金發生晶格軟化現象。至 於添加 Dy 合金提升 ΔE/E0 之因將在 4-4 節探討。



圖 4-2-2. Fe86.8Ga13R0.2 合金之 E-H 比較圖

表 4-2-1 為 Fe<sub>86.8</sub>Ga<sub>13</sub>R<sub>0.2</sub> 合金之磁機械性質彙整表。由表可知, Fe<sub>86.8</sub>Ga<sub>13</sub>R<sub>0.2</sub>合金之磁機械性質分別為 E0=128.7 GPa、dλ///dH=0.35、  $\Delta$ Es/E0=6.0%,及λs=59.0 ppm。當 Tb 之參雜後,E0 並無太大改變 (126.8GPa),但由於 dλ///dH 之下降至 0.04 導致  $\Delta$ Es/E0 降至 4.5%, 但其  $\lambda$ s 則提升至 62.4 ppm。Dy 與 Ho 之參雜導致 E0 分別下降至 100.7 GPa 及 95.9 GPa,推測是與添加元素之離子半徑較小導致合金 發生晶格軟化現象有關。其  $\lambda$ s 分別降至 35.0ppm 及 36.5 ppm。而 Ho 之參雜導致 dλ///dH 下降至 0.14 因而降低了  $\Delta$ Es/E0 至 4.3%。與前兩 種元素參雜效應不同的是,Dy 之參雜可大幅提高 dλ///dH 至 0.79,因 而大幅提高其  $\Delta$ Es/E0 至 12.0%。此將在 4-4 節中深入探討。

R	E0 (GPa)	ΔEs/E0 (%)	dλ///dH (ppm/Oe)	λs (ppm)
None	128.7	6.0	0.35	59.0
Tb	126.8	4.5	0.04	62.4
Dy	100.7	12.0	0.83	35.1
Но	95.9	4.3	0.14	36.5

表 4-2-1. Fe<sub>86.8</sub>Ga<sub>13</sub>R<sub>0.2</sub>合金之物理性質彙整表



圖 4-2-3 為添加不同稀土元素之 Fes6.8Ga13R0.2合金 XRD 圖(R=Tb、 Dy、Ho)。由圖中可以觀察到,不同添加元素之 Fes6.8Ga13R0.2合金皆 呈現高強度之(110)以及(200)取向,並皆為體心立方結構(BCC)。值得 注意的是,在添加 Tb 時,合金出現少量屬於 Tb2Fe17 雜相之繞射峰。 此指出 Tb 之添加易與 Fe 形成 Tb2Fe17 相,可能使主相 Fe 含量下降, 因而提高其飽和磁致伸縮。由繞射峰往低角度偏移揭示出 Dy 及 Ho 之添加固溶進主相中。另外, Dy 添加會使合金由二元合金的(200) 織 構轉換為(110)織構,此可能影響其 ΔE 效應。



Fe<sub>86.8</sub>Ga<sub>13</sub>R<sub>0.2</sub>(Quenched)

圖 4-2-3 Fe<sub>86.8</sub>Ga<sub>13</sub>R<sub>0.2</sub> 合金之 XRD 圖

4-2-5 小結

本節實驗研究了透過800°C淬火及不同比例之稀土元素R(R=Tb、 Dy、Ho)參雜對Fes7Ga13合金之磁-機械耦合特性影響。在研究中發現 在參雜 0.2%Tb 並淬火能使 Fes7Ga13合金在磁場下之飽和磁致伸縮量 提升約5%,而磁致伸縮對外加場之感度卻會降低87%。相對來說, 參雜 0.2%Dy 以及 Ho 皆會使得合金飽和磁致伸縮量下降。然而,磁 致伸縮對外加場之感度僅有參雜 Dy 的樣品提升,相對於未添加之合 金,其提升幅度高達130%,並間接導致參雜 0.2%Dy 之樣品在磁場 下之楊式係數 E 變化量(ΔE/E0)相對優異。元素參雜對 Fes7Ga13合金 之磁-機械耦合特性影響之機制可歸咎於添加使得於合金織構轉變。 本研究透過 0.2%之稀土元素 R(R=Tb、Dy、Ho)參雜,成功調節了 Fes7Ga13合金磁機械性質。 4-3 Fe87-xGa13Tbx 合金磁機械性質之研究

本節探討了 Tb 添加含量(x)效應對淬火處理之 Fe87-xGa13Tbx 合金 (x = 0-2)磁-機械性質之影響。除了研究 Fe87-xGa13Tbx 合金磁-機械性 質外,亦研究了其結構、磁性及磁致伸縮等物理特性用以解釋其磁-機 械性質。

4-3-1 磁致伸縮之分析

圖 4-3-1 比較 Tb 添加量 x(x=0-2)對 Fes7Ga13 合金之磁致伸縮特性 的影響,其飽和磁致伸縮量( $\lambda$ s)與 d $\lambda$ /dH 隨 x 之趨勢彙整於圖 4-3-2。 由圖可知,不同 Tb 添加量的 Fes7Ga13 合金磁致伸縮皆無出現磁場滯 留現象。飽和磁致伸縮量( $\lambda$ s)會隨 Tb 添加量提升而呈現先升後降的 趨勢。當  $x=_{0.2}$ 時, Fes7Ga13 合金具有最大之  $\lambda$ s= 62.4 ppm。此外,在 添加 0.2%之 Tb 後 Fes7Ga13 合金之磁致伸縮對磁場的感度(d $\lambda$ /dH)卻發 生驟降。相對於未添加的 Fes7Ga13 合金之 d $\lambda$ /dH (=0.35ppm/Oe),添加 0.2% Tb 後 Fes7Ga13 合金 d $\lambda$ /d H 僅為 0.04 ppm/Oe,降幅高達 88.5%。


圖 4-3-1 Fe<sub>87-x</sub>Ga13Tbx 之磁致伸縮λs 與外加磁場 H 之關係圖



圖 4-3-2 Fe<sub>87-x</sub>Ga<sub>13</sub>Tbx 之磁致伸縮  $\lambda s$  隨 Tb 添加比例 x 變化之趨勢

圖

4-3-2 磁機械性質之分析

圖 4-3-2 Fe<sub>87-x</sub>Ga<sub>13</sub>Tbx 之 E-H 曲線圖及 ΔE/E0 趨勢圖。由圖可知, 參雜不同比例 Tb 之合金的楊氏模數皆隨外加磁場增加而提升,並在 2.5kOe 左右接近飽和。然而,合金參雜不同比例 Tb 後 ΔE/E0 及 E0 皆降低,並隨添加量增加而下降。值得注意的是,E0 隨 Tb 添加量的 提升並沒有發生劇烈的降低,顯示 Tb 添加並不會使合金發生晶格軟 化現象。此外,在添加 0.2% Tb 時,相對未添加合金的 E0 的變化量 ΔE/E0 變化更為顯著,推測此特性與其較低的 dλ/ dH 有關。





圖 4-3-2 Fe<sub>87-x</sub>Ga<sub>13</sub>Tbx 之 E-H 曲線圖及 ΔE/E<sub>0</sub> 趨勢圖

4-3-3 結構之分析

圖 4-3-3 為添加不同稀土元素之 Fe<sub>87-x</sub>Ga<sub>13</sub>Tbx 合金 XRD 圖(x=0、 0.2、1、2.0)。由圖中可以觀察到,不同添加量之 Fe<sub>87-x</sub>Ga<sub>13</sub>Tbx 合金皆 呈現 (200)織構,並皆為體心立方結構(BCC)。值得注意的是,相對於 添加較高比例 Tb 之合金(x=1.0、2.0),合金出現少量屬於 Tb2Fe17 雜 相之繞射峰。此指出 Tb 之添加易與 Fe 形成 Tb2Fe17 相,可能使主 相 Fe 含量下降,因而提高其飽和磁致伸縮。





圖 4-3-3 Fe<sub>87-x</sub>Ga<sub>13</sub>Tbx 合金之 XRD 圖

4-4 Fe87-xGa13Dyx 合金磁機械性質之研究

本節探討了 Dy 添加含量(x)效應對淬火處理之 Fe87-xGa13Dyx 合金 (x = 0-2)磁-機械性質之影響。除了研究 Fe87-xGa13Dyx 合金磁-機械性 質外,亦研究了其結構、磁性及磁致伸縮等物理特性用以解釋其磁-機 械性質。

4-4-1 ΔE 及 ΔG 效應

圖 4-4-1(a)及(b)分別是 Fe<sub>86.8</sub>Ga<sub>13</sub>Dy<sub>0.2</sub> 合金的 E-H 及 G-H 圖,其 中量測程序為外加場 H 由 0 到 2.5 kOe 至-2.5 再回到 0 之全曲線(full loop)。由圖 1(a)及 1(b)中可以明顯觀察到 Fe<sub>86.8</sub>Ga<sub>13</sub>Dy<sub>0.2</sub> 合金之 E 及 G 受外加磁場作用而改變之趨勢相當,皆會在±2.5kOe 時接近飽和值, 表示為 Es 及 Gs,其值分別為 Es = 122.8 GPa 及 Gs = 37.1 GPa。其 E-H 與 G-H 曲線表現出無滯留現象(non-hysteresis),此指出了 Fe<sub>86.8</sub>Ga<sub>13</sub>Dy<sub>0.2</sub> 合金之 E 及 G 具有良好磁場可控性。此外, Fe<sub>86.8</sub>Ga<sub>13</sub>Dy<sub>0.2</sub> 合金之 E 及 G 具有良好磁場可控性。此外, Fe<sub>86.8</sub>Ga<sub>13</sub>Dy<sub>0.2</sub> 合金之 E 及 G 在小的外加場下,分別為 0.25 kOe 與 0.5 kOe 時,便可以達到飽和值的 98%以及 99%,顯示 Fe<sub>86.8</sub>Ga<sub>13</sub>Dy<sub>0.2</sub> 合金 之 E 及 G 在低磁場下具有優異的感度。

為進一步觀察 Fe<sub>86.8</sub>Ga<sub>13</sub>Dy<sub>0.2</sub>合金之 E 及 G 變化效應(ΔE & ΔG 效 應),便根據圖 4-4-1(a)跟 1(b)之 E-H 及 G-H 曲線整理繪成 ΔE/E0-H 及 ΔG/G0-H 曲線圖,並特寫低場區間(0 kOe≦H≦0.5 kOe)作為附圖, 分別彙整於圖 4-4-1(c)及(d)。

由圖 4-4-1(c)及(d)可知, Fe<sub>86.8</sub>Ga<sub>13</sub>Dy<sub>0.2</sub> 合金的 ΔE/E0 及 ΔG/G0 皆 随 H 提升而提升,並皆在 2.5 kOe 時,分別達到 12.0%及 4.5%之提升 率。值得注意的是,在低場區間中,如附圖所見,Fe<sub>86.8</sub>Ga<sub>13</sub>Dy<sub>0.2</sub> 合金 之 ΔE/E0 及 ΔG/G0 皆随 H 微幅增加而大幅的提升。Fe<sub>86.8</sub>Ga<sub>13</sub>Dy<sub>0.2</sub> 合 金之 E 及 G 僅須 0.25 kOe 及 0.5 kOe 之外加場,便可獲得高達到 9% 與 3.1%的提升率,如此顯著的提升比例率將有助於增強其應用上所需 的磁-機械耦合性能[4-4-1]。

圖 4-4-1(e)整理了 Fe<sub>87-x</sub>Ga<sub>13</sub>Dyx 合金之 ΔEs/E0 以及 ΔGs/G0,其 中 Dy 含量 x 為 0、0.2、1.0、2.0。由圖可知,經過 800°C淬火處理之 Fe<sub>87-x</sub>Ga<sub>13</sub>Dyx 合金,其 ΔEs/E0 及 ΔGs/G0 皆隨含量 x 提升而有先升 後降之趨勢,並分別介於 2.3-12.0%以及 1.4-4.5%之間。其中以 Dy 含 量 0.2%之樣品具有最高之提升比率:ΔEs/E0=12.0%以及 ΔGs/G0=4.5%。 相對來說,Fe<sub>81</sub>Ga<sub>19</sub> 合金之 ΔE/E0 及 ΔG/G0 僅分別為 1.3%及 1.6%, 可見淬火及適量 Dy 參雜能有效地提升 Fe<sub>87</sub>Ga<sub>13</sub> 合金之磁-機械耦合特 性。

相對於二元以及其他 Dy 參雜含量之 Fe<sub>87</sub>Ga<sub>13</sub> 合金,參雜 0.2%之 Fe<sub>87</sub>Ga<sub>13</sub> 合金在無外加磁場作用下之楊氏係數 E0 = 100.7 GPa 及剪切

63

膜數 G0 = 35.5 GPa 較小。此代表了 0.2% Dy 參雜可能使 Fe<sub>87</sub>Ga<sub>13</sub> 發 生晶格軟化現象(lattice softening),即 Fe<sub>87</sub>Ga<sub>13</sub> 合金發生二階相變並導 致其彈性膜數降低。可能因此造成了 Fe<sub>86.8</sub>Ga<sub>13</sub>Dy<sub>0.2</sub> 合金在 ΔEs/E0 及  $\Delta$ Gs/G0 上的大幅提升。





圖 4-4-1 (a)  $Fe_{86.8}Ga_{13}Dy_{0.2}$ 之楊氏係數 E 與外加磁場 H 之關係圖、(b)  $Fe_{86.8}Ga_{13}Dy_{0.2}$ 之剪切膜數 G 與外加磁場 H 之關係圖、(c)  $Fe_{86.8}Ga_{13}Dy_{0.2}$ 之楊氏係數變化比( $\Delta E/E0$ ) 與外加磁場 H 之關係圖(即  $\Delta E/E0$ -H 曲線圖) (附圖為低外加場 H<0.5kOe 之  $\Delta E/E0$ -H 曲線圖)、 (d)  $Fe_{86.8}Ga_{13}Dy_{0.2}$ 之剪切膜數變化比( $\Delta G/G0$ ) 與外加磁場 H 之關係圖 (即  $\Delta G/G0$ -H 曲線圖)(附圖為低外加場 H<0.5kOe 之  $\Delta G/G0$ -H 曲線圖) 與(e)  $Fe_{87-x}Ga_{13}Dy_x$  (x=0-2)合金之  $\Delta E_s/E_0$ 及  $\Delta G_s/G_0$  與 Dy 含量關係 圖。

4-4-2 磁機械耦合因子之分析

由圖 4-4-1 可知 Fe<sub>87-x</sub>Ga<sub>13</sub>Dy<sub>x</sub> (x=0-2)合金合金具有良好磁-機械 耦合特性。由於磁機械耦合因子(K)與磁致伸縮係數對磁場的感度 (dλ///dH)及導磁率(μR)關係如下式所示:

$$K^{2} = \frac{4\pi [\frac{d\lambda_{//}}{dH}]^{2} E_{0}}{\mu_{R}}....(1)$$

為獲 K,因此量測了 Fes7-xGa13Dyx (x=0-2)合金之 d $\lambda$ ///dH 與 µR。圖 4-4-2 (a)為 Fes7-xGa13Dyx 合金之 µR 及 d $\lambda$ ///dH 關係圖。由圖 可知,二元 Fes7Ga13 合金之 µR 及 d $\lambda$ ///dH 分別為 58.0 及 0.36 ppm/Oe;參雜 0.2 at.% Dy 可將其分別提高至 97.3 and 0.79 ppm/Oe; 進一步提高 Dy 含量至 2 at.%將其分別降至 39.4 and 0.16 ppm/Oe。 µR 之提高揭示出磁軟化現象(magnetic softening),此磁軟化效應導 致 d $\lambda$ ///dH 大幅提高。本實驗中此磁軟化效應與最高 d $\lambda$ ///dH 值出現 在 Fes6.8Ga13Dy02 合金,此與 Tb 參雜於 Fes3Ga17 合金具巨大磁致伸 縮之文獻報導[4]一致。更重要的是,本實驗之 Fes6.8Ga13Dy02 合金具 更高之 d $\lambda$ ///dH 值,為 0.79 ppm/Oe。

圖 4-4-2 (b)為 Fe<sub>87-x</sub>Ga<sub>13</sub>Dyx 合金之 K 對 x 關係圖。由圖可知, 此系列合金具有可觀的 K,其範圍可達為 12.0-22.0%。K 隨著 Dy 含 量提高而有先升後降的趨勢。K 由 x=0 時之 18%大幅提升至 x=0.2 時 之 22%,此與 dλ///dH 之提升有關。然而過量的 Dy 含量會導致 dλ///dH 下降,因而降低了 K 至 x=2.0 時之 11.9%。



圖 4-4-2 (a)Fe<sub>87-x</sub>Ga<sub>13</sub>Dyx 合金之相對導磁率 μR 及 dλ///dH 與(b) Fe<sub>86.8</sub>Ga<sub>13</sub>Dy<sub>0.2</sub>之磁-機械耦合係數(K)與 Dy 含量 x(x=0、<sub>0.2</sub>、1.0、 2.0)之關係。

圖 4-4-3 為  $Fe_{87-x}Ga_{13}Dy_x$  系列合金  $\Delta E_s/E_0$  與  $K^2$  關係圖。由圖可 知,  $\Delta E_s/E_0$  與  $K^2$  呈現線性正相關。此指出實驗結果所得之  $\Delta E_s/E_0$ 與式(1)中的計算所得的  $K^2$  關係一致。



圖 4-4-3  $Fe_{87-x}Ga_{13}Dy_x$  系列合金  $\Delta E_s/E_0$  與  $K^2$  關係圖。

4-4-3 結構分析

圖 4-4-4(a)及(b)分別為 Fe<sub>87</sub>Ga<sub>13</sub> 及 Fe<sub>86.8</sub>Ga<sub>13</sub>Dy<sub>0.2</sub> 合金(110)晶面經 擬合分析之 XRD 圖。由圖可知,此兩合金皆由三相構成,包含 A2 主 相、D03 相以及 D03 變體相(modified D03)。Fe<sub>87-x</sub>Ga<sub>13</sub>Dyx 系列合金相 組成比例分析之結果彙整於圖 4-4-4(c)。由圖可知,當 Dy 含量提高, Fe<sub>87-x</sub>Ga<sub>13</sub>Dyx 合金 D03 相會隨之先降而後升,然而 D03 變體相卻呈現 先升而後降的反向趨勢。在 Dy 含量為 0.2%時,有最高之 D03 變體 相比率,且含相對低之 D03 相比率,此導致 dλ///dH 之提升[6]。由於 相組成比率之調整導致磁軟化現象與磁致伸縮之提升,因而大幅提高 dλ///dH、K 及 ΔEs/E0。不過,過量 Dy 將 D03 變體相比率並提高 D03 相分率導致磁致伸縮下降,因而降低了 dλ///dH、K 及 ΔEs/E0 等物理 量。



圖 4-4-4 (a) Fe<sub>87</sub>Ga<sub>13</sub> 與(b) Fe<sub>86.8</sub>Ga<sub>13</sub>Dy<sub>0.2</sub> 合金經擬合分析之(110)取 向繞射峰及(c) Fe<sub>87-x</sub>Ga<sub>13</sub>Dyx 合金相組成比例。

4-4-4 小結

本節實驗研究了透過800°C淬火及不同比例之Dy參雜對Fe87Ga13 合金之磁-機械耦合特性影響。在研究中發現在參雜 0.2%Dy 並淬火能 使 FegrGa13 合金在磁場下之楊式係數 E 變化(ΔE/E0)大幅提升。在外 加場 H=2.5 kOe 之測試條件下, ΔE/E0 可由 6.1 %提升至 12.0 %, 提升 幅度接近 100%。除此之外, Fe86.8Ga13Dy0.2 合金之在 H=0.25 kOe 之低 場下,E便有高達9%之提升。由XRD分析中發現,所有參雜比例之 Fe87Ga13 合金皆由 A2、D03 以及 D03 變體等三相構成,並以參雜 0.2%Dy 之 FegrGa13 合金具有最高之 D03 變體相分率,同時具有最高 之 dλ///dH=0.79 ppm/Oe 及 ΔE/E0=12%。這使得參雜 0.2%Dy 之 FegrGa13 合金具有高達 22%之磁-機械耦合係數 K。相對來說,過量 Dy(x>2%) 將 D03 變體相比率並提高 D03 相分率導致磁致伸縮下降,因而降低了 dλ///dH、K 及 ΔEs/E0 等重要物理性質。實驗最後運用由 IEV 及 RFDA 實驗結果,對比計算與實驗之 ΔEs/E0 與 K2 關係,並發現兩者有良 好的一致性。本研究透過 0.2%之 Dy 參雜,成功提升了 Fe87-xGa13Dyx 合金磁機械性質。

71

## 第五章 結論

本實驗研究了淬火處理及 Dy 參雜效應對 Fes7Ga13 合金磁-機械耦 合特性之影響。在淬火效應中,發現淬火能有效改善 Fes7Ga13 合金之 磁-機械耦合特性(包含: KE、ξ、dλ/dH、ΔEs/E0、ΔGs/G0)。其中 Fes7Ga13 合金之阻尼能力在淬火後有高達 74%之提高,並與理論計算中由磁區 壁共振所貢獻之阻尼能力變化率(88%)高度吻合。此顯示 Fes7Ga13 合金 經淬火阻尼能力之提高乃由磁區壁共振所導致之微觀渦電流機制所 主導。經淬火處理之 Fes7Ga13 合金具有(200)織構,有別於爐冷合金之 (110)織構,此影響其磁-機械耦合特性(包含:dλ/dH 及 ΔE/E0 與 ΔG/G0) 及磁區結構,並導致 Fes7Ga13 合金之阻尼能力ξ以及磁機械耦合因子 KE 的提升。本研究透過淬火成功改善了 Fes7Ga13 合金磁機械性質。

此外,在Dy參雜效應中,發現參雜 0.2%Dy 並淬火能使 Fe<sub>87</sub>Ga<sub>13</sub> 合金在磁場下之楊式係數 E 變化( $\Delta E/E0$ )大幅提升。在外加場 H=2.5 kOe 之測試條件下, $\Delta E/E0$  可由 6.1 %提升至 12.0 %,提升幅度接近 100%。除此之外,Fe<sub>86.8</sub>Ga<sub>13</sub>Dy<sub>0.2</sub>合金之在 H=0.25 kOe 之低場下,E便 有高達 9%之提升。由 XRD 分析中發現,所有參雜比例之 Fe<sub>87</sub>Ga<sub>13</sub> 合 金皆由 A2、D0<sub>3</sub> 以及 D0<sub>3</sub> 變體等三相構成。其中以參雜 0.2%Dy 之 Fe<sub>87</sub>Ga<sub>13</sub> 合金具有最高之 D0<sub>3</sub> 變體相分率,同時具有最高之 d $\lambda$ ///dH=0.79 ppm/Oe 及  $\Delta E/E0=12\%$ 。這使得參雜 0.2%Dy 之 Fe<sub>87</sub>Ga<sub>13</sub> 合金具有高達 22%之磁-機械耦合係數 K。但過量 Dy(x>2%)降低 D03 變體相比率並提高 D03 相分率,導致磁致伸縮下降,因而降低了 dλ///dH、K 及 ΔEs/E0 等物理性質。最後,由 IEV 及 RFDA 實驗結果, 對比計算與實驗之 ΔEs/E0 與 K2 關係,並發現兩者有良好的一致性。 本研究以 0.2%之 Dy 參雜,成功提升了 Fe87-xGa13Dyx 合金磁機械性 質。



## 參考文獻

[1] J. Atulasimha and A. B. Flatau, Smart Mater. Struct. 20, 043001 (2011).[2] N. Srisukhumbowornchai and S. Guruswamy, J. Appl. Phys. 90, 5680 (2001).

[3] O.Ikeda, R. Kainuma, I. Ohnuma, K. Fukamichi, and K. Ishida, J.Alloys Compd. 347, 198 (2002).

[4] L.P. Jiang, J.D. Yang, H.B. Hao, G.R. Zhang, S.X. Wu, Y. Chen, O. Obi,T. Fitchorov, V.G. Harris, Appl. Phys. Lett. 102, 222409 (2013).

[5] Q. Xing, Y. Du, R.J. McQueeney, T.A. Lograsso, Acta Mater. 56, 4536(2008).

[6] Yangkun He, Chengbao Jiang, Wei Wua, Bin Wang, Huiping Duan, Hui Wang, Tianli Zhang, Jingmin Wang, Jinghua Liu, Zaoli Zhang, Plamen Stamenov, J.M.D. Coey, Huibin Xu, Acta Mater. 109, 177 (2016).

[7] W.F. Rao, M. Wuttig, A. Khachaturyan, Phys. Rev. Lett. 106, 105703(2011).

[8] M. Wuttig, L.Y. Dai, J. Cullen, Appl. Phys. Lett. 80, 7 (2002).

[9] T.A. Lograsso, A.R. Ross, D.L. Schlagel, A.E. Clark, M. Wun-Fogle, J. Alloys Compds. 350, 95 (2003).

[10] M.P. Ruffoni, P. Pascarelli, R. Gr€ossinger, R.S. Turtelli, C. Bormio-Nunes, R.F. Pettifer, Phys. Rev. Lett. 101, 147202 (2008).

[11] H. Cao, P.M. Gehring, C.P. Devreugd, J.A. Rodriguez-Rivera, J. Li, D.Viehland, Phys. Rev. Lett. 102, 127201 (2009).

[12] M. Laver, C. Mudivarthi, J.R. Cullen, A.B. Flatau, W.C. Chen, S.M.Watson, M. Wuttig, Phys. Rev. Lett. 105, 027202 (2010).

[13] E.M. Summers, T.A. Lograsso, M. Wun-Fogle, J. Mater. Sci. 42, 9582(2007).

[14] T.I. Fitchorov, S. Bennett, L.P. Jiang, G.R. Zhang, Z.Q. Zhao, Y.J.Chen, V.G., Acta Mater. 73, 19 (2014).

[15] Wei Wu, Jinghua Liu, Chengbao Jiang, J. Alloys Compds. 622, 379(2015).

[16] Chongzheng Meng, Yuye Wu, Chengbao Jiang, Mater. Design 130, 183 (2017).

[17] Hui Wang, Y. N. Zhang, R. Q. Wu, L. Z. Sun, D. S. Xu Z. D. Zhang, Scientific Reports 3:3521 (2013).

[18] O. Ikeda, R. Kainuma, I. Ohnuma, K. Fukamichi, K. Ishida, J. Appl. Phys. 347, 198 (2002).

[19] R.A. Dunlap, J.D. McGraw, S.P. Farrell, J. Magn. Magn. Mater. 305, 315 (2006).

[20] S.U. Jen, W.C. Cheng, and F.L. Chiang, J. Alloys Compds. 651, 544 (2015).

[21]一張圖看懂能屈能伸的材料,新材料在線

[22]L. Mayer, J. Appl. Phys. 29 1454 (1958).

[23] Legvold etal., Phys. Rev. Lett., 10 509 (1963).

[24] Srisukhumbowornchai N, Guruswamy S, Influence of ordering on the magnetostriction of Fe-27.5 at., Ga alloys, J. Appl. Phys. 92, 5371(2002).
[25] J. Rhyne et al., Phys. Rev. 138 A507 (1965).

[26] Srisukhumbowornchai N, Guruswamy S, Influence of ordering on the magnetostriction of Fe-27.5 at.%Ga alloys, Journal of Applied Physics,92,5371(2002).

[27] Liping Jiang, Jiandong Yang, Hongbo Hao, Guangrui Zhang, Shuangxia Wu, Yajie Chen, Ogheneyunume Obi, Trifon Fitchorov, and Vincent G. Harris, APPLIED PHYSICS LETTERS, 222409 (2013) 102.

[28] Wei Wu, Jinghua Liu, Chengbao Jiang, J. Alloys Compds. 622 (2015)379.

- [29] Legvold e tal., Phys. Rev. Lett., 10,509 (1963).
- [30] N. V. Rama Rao, R. Gopalan, M. Manivel Raja, V. Chandrasekaran, and K. G. Suresh, Appl. Phys. Lett. 93,202503 (2008)
- [31] Cullen J R, A. E. Clark, M. Wun-Fogle, et al. Magnetoelasticity of Fe-

Ga and Fe-Al alloys, J Magn Magn Mater, 2001, 226-230:948

[32]L. Mayer, J. Appl. Phys. 29 1454 (1958).

[33] D.Chen, G.N. Otto and F.M. Schimit, IEEE Tran on Magn.,9,66 (1973).