

東海大學物理學系 碩士論文

指導教授：王昌仁 教授

CeAuAl₃ 奈米微粒的製作與磁特性研究

The reserch on the magnetic properties of CeAuAl₃
nanoparticles

研究生：葉日旭

中華民國九十九年七月

東海大學碩士班研究生

論文指導教授推薦書

物理學系 碩士班 葉日旭 君所提之論文

論文題目：

(中文) CeAuAl₃ 奈米微粒的製作與磁特性研究

(英文) The research on the magnetic properties of
CeAuAl₃ nanoparticles

係由本人指導撰述，同意提付審查。

指導教授 葉日旭 (簽章)

99年 7月 20日

東海大學碩士班研究生

論文口試委員審定書

物理學系 碩士班 葉日旭 君所提之論文

(中文) CeAuAl₃ 奈米微粒的製作與磁特性研究

(英文) The research on the magnetic properties of
CeAuAl₃ nanoparticles

論文口試委員會

召集人

林志卿 (簽章)

委員

王育仁
張昊暉

中華民國 99 年 7 月 20 日

誌謝

感謝家人無條件的支持我，讓我可以無後顧之憂的完成學業。感謝王昌仁老師總是在把一扇門關上後又點亮一扇窗讓我去探究，進而引導我完成這論文，以及張晃暉老師的在課業和各方面的幫助，迥異於王老師的風格及領域，讓在碩班期間得以更加廣泛的學習與觀摩。也感謝林志明老師在口試與論文上的糾正與指導。然而在論文之外，這兩年來王老師交付的實驗、儀器以及行政等等的各項任務，這些經驗是更為重要，多虧了老師一直以來願意放手讓我去嘗試、去學習。

感謝依然很親切的系辦。感謝學長們，不厭其煩地傳授我實驗技術。感謝學弟妹，一直在磨練我的耐性。也感謝學弟妹，讓我相信這個現實的世界仍然值得守護。以及要感謝中研院熱情親切的宜欣和專業又有耐心的慈蓮。還有各實驗室一起奮鬥的夥伴們，不管是實驗上的幫助，還是一月一大餐的熱情支持等等，讓東海物理增添了更多繽紛的色彩。

碩班，逐夢的第一步，儘管這路走得戰戰兢兢，但是在今天，我站穩了這一步，除了感謝，還是感謝，謝謝你們，我身邊的夥伴以及老師，這一切，我會謹記在心。最後，要感謝附中人「五月天」和「蘇打綠」，永遠向你們的精神看齊。

「永遠等待那一天，咱會出頭天」

中文摘要

在之前的研究中，一些 Ce 合金系統(例如 CeAl_2 、 CePt_2 等)，當尺寸縮小時為奈米尺度時，發現 Ce^{3+} 會轉變為 Ce^{4+} 的現象，同時觀察到磁相變點消失與 Kondo 效應增強的行為。本實驗中選取與先前研究不同結構的三元合金 CeAuAl_3 ，其為體心四方晶系 BaNiSn_3 結構的 CeAuAl_3 ，以觀察在尺寸縮小為奈米尺度時上述行為是否仍然會發生。

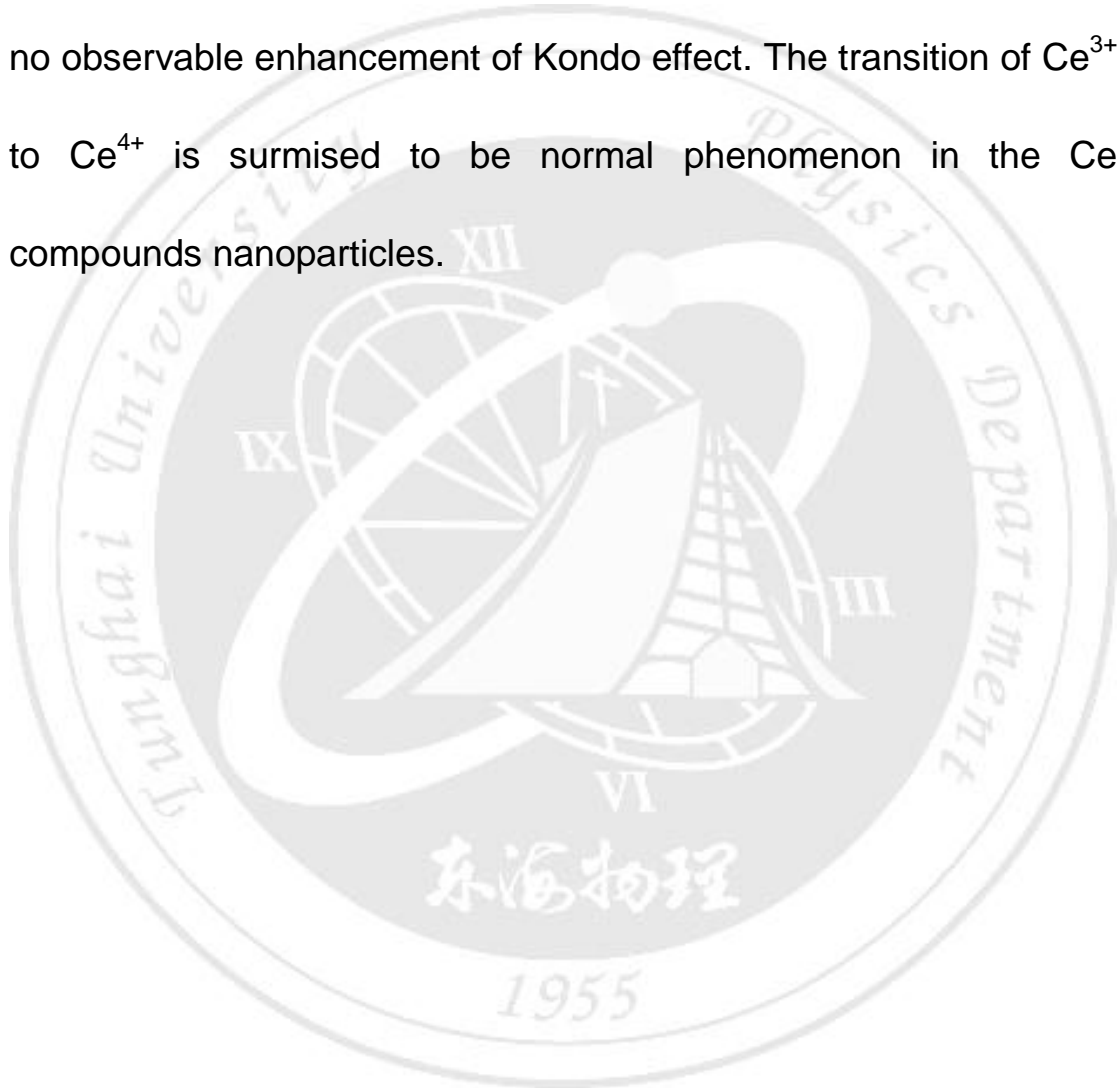
塊材 CeAuAl_3 在 c 軸磁矩呈現簡單螺旋排列，在 ab 平面磁矩則為鐵磁排列，為一反鐵磁重費米金屬化合物($T_N = 1.32 \text{ K}$)，在此研究以脈衝雷射濺鍍法成功將 CeAuAl_3 製成奈米微粒。由 XRD 及 TEM 可確認該合金微粒為單相、平均粒徑約為 3 nm。由磁化率的量測計算樣品之居里常數，可發現奈米微粒的居里常數明顯較塊材小。由低溫比熱觀察到在當塊材製作成奈米樣品時有下列結果：(1) 電子比熱係數(γ)與晶格比熱係數(β)明顯增大。(2) 由磁熵的計算，奈米微粒的磁熵約為塊材之 15%，與居里常數的變化相符，這顯示應為部分 Ce^{3+} 轉為 Ce^{4+} 致使磁性離子濃度降低所致。(3) 沒有明顯的 Kondo 效應增強現象。 Ce^{3+} 轉為 Ce^{4+} 的結果可推測為 Ce 價數在奈米尺度的變化是一普遍存在的現象。

英文摘要

For CeAl_2 , CePt_2 and Ce_3Pt_4 nanoparticles, two phenomenon were reported : (1) the most Ce^{3+} transit to Ce^{4+} ;(2) the suppression of magnetic order is accompanied by an enhancement of the single ion Kondo interactions . These behaviors may be a universal behavior for Ce-based nanoparticles. The CeAuAl_3 with body centered tetragonal BaNiSn_3 -type structure was choose to verify the hypotheses.

Bulk CeAuAl_3 is an antiferromagnetic compound with $T_N = 1.32$ K. CeAuAl_3 is of a simple spiral type with the ordered Ce moments aligned ferromagnetically within the basal planes of tetragonal CeAuAl_3 . The CeAuAl_3 nanoparticles were successfully fabricated by Pulse laser deposition (PLD). The samples are single phase confirmed by x-ray diffraction (XRD). The transmission electron microscopy (TEM) analysis show that their particle sizes were estimated to about 3 nm. Base on the magnetic susceptibility measurement, the curie constant of nanoparticles is much smaller than that of bulk. The specific-heat measurement reveals more behaviors : (1). larger specific coefficient γ and β , which were

obeyed in CeAl_2 , Ce_3Pt_4 nanoparticles, (2). the magnetic entropy of nanoparticles is about 15% of that of bulk, similar to the changing in magnetic susceptibility measurement. That should be attributed to an occurrence of valence transition from portion of Ce^{3+} to Ce^{4+} , (3). no observable enhancement of Kondo effect. The transition of Ce^{3+} to Ce^{4+} is surmised to be normal phenomenon in the Ce compounds nanoparticles.



目錄

誌謝.....	i
中文摘要.....	ii
英文摘要.....	iii
目錄.....	v
表目.....	vii
圖目.....	viii
第一章 導論.....	1
第二章 樣品與實驗原理介紹.....	7
§2-1 物質的磁性.....	7
§2-1-1 順磁性.....	7
§2-1-2 反磁性.....	7
§2-1-3 鐵磁性.....	8
§2-1-4 反鐵磁性與陶鐵磁性.....	8
§2-1-5 泡利順磁性.....	9
§2-2 釧系元素.....	11
§2-3 重費米金屬.....	13
§2-4 Kondo 效應.....	14
§2-5 RKKY 交互作用.....	16
§2-6 比熱.....	18
§2-6-1 晶格比熱.....	19
§2-6-2 電子比熱.....	19
§2-6-3 Schottky 比熱.....	20
§2-6-4 磁比熱.....	21
§2-7 CeAuAl ₃ 基本資料.....	23

第三章 樣品製備及儀器介紹.....	28
§3-1 樣品的製作(弧光放電原理).....	29
§3-2 脈衝雷射沉積法(PLD)	32
§3-3 穿透式電子顯微鏡(TEM)	36
§3-4 X 射線能量分佈分析儀(EDS).....	39
§3-5 X 光繞射分析(XRD)	41
§3-6 超導量子干涉儀(SQUID).....	44
§3-7 比熱量測	45
第四章 數據分析及討論.....	49
§4-1 結構及型態.....	49
§4-1-1 塊材分析.....	49
§4-1-2 奈米微粒分析.....	51
§4-1-3 樣品製作小結.....	55
§4-2 磁特性.....	56
§4-2-1 塊材之磁化率數據	56
§4-2-2 奈米微粒之磁化率數據	61
§4-2-3 塊材與微粒數據之比較	65
§4-2-4 過濾之奈米微粒 SQUID 之數據與比較.....	67
§4-2-5 比熱量測.....	70
§4-2-5 小結.....	80
第五章 結論	81
§5-1 磁化率及比熱結果總表.....	81
§5-2 PLD 奈米微粒製程.....	82
§5-3 磁特性.....	82
參考文獻.....	83

表目

表 2-1	鑷系元素電子組態	12
表 2-2	鑷系元素的有效磁矩	13
表 2-3	CeAuAl ₃ 的原子位置	26
表 2-4	CeAuAl ₃ 的晶格常數	27
表 2-5	CeAuAl ₃ 的特性溫度	27
表 3-1	雷射基本資料	34
表 3-2	各條件下製作之 CeAuAl ₃ 奈米微粒	34
表 4-1	扣除 χ_0 前，奈米微粒及塊材之居里常數及其減小比例	66
表 4-2	扣除 χ_0 後，奈米微粒及塊材之居里常數及其減小比例	66
表 4-3	經懸浮選取之奈米微粒及塊材之居里常數及其減小比例	69
表 4-4	比熱之 C/T 對 T^2 圖線性擬合之數值	74
表 4-5	比熱相關參數總表	79
表 5-1	磁化率及比熱結果總表	81



圖目

圖 1-1	CeAl ₂ 之比熱圖.....	3
圖 1-2	Ce 之 L _{III} XANES.....	4
圖 1-3	CePt ₂ 之比熱圖及 1/χ 對 T 作圖.....	5
圖 2-1	磁矩排列與 1/χ 對 T 示意圖.....	10
圖 2-2	CeCu ₆ 之電阻率.....	14
圖 2-3	電阻急劇上升區段的散射機制.....	15
圖 2-4	傳導電子圍繞在磁矩週圍產生屏蔽.....	15
圖 2-5	局域磁矩附近傳導電子的 Friedel 震盪和極化電子雲，以及在 兩個局域磁矩間的 RKKY 交互作用。.....	16
圖 2-6	RKKY 交互作用與 Kondo 交互作用競爭示意.....	17
圖 2-7	CeAuAl ₃ 之比熱圖.....	24
圖 2-8	CeAuAl ₃ 之 1/χ 對 T 圖.....	25
圖 2-9	CeAuAl ₃ 的晶體結構.....	26
圖 3-1	實驗流程圖.....	28
圖 3-2	ARC 配置圖.....	30
圖 3-3	脈衝雷射濺鍍法之實驗配置圖.....	32
圖 3-4	電子束與樣品作用示意圖.....	38
圖 3-5	HR-TEM (JEOL JEM-2100).....	39
圖 3-6	EDS 量測示意圖.....	40
圖 3-7	EDS(Oxford Inca Energy 350).....	41
圖 3-8	X 光繞射量測簡圖(Bragg's law).....	43
圖 3-9	HR-XRD (X'Pert PRO MRD).....	43
圖 3-10	SQUID(Quantum Design).....	44
圖 3-11	樣品座(Sample holder)結構.....	45
圖 3-12	³ He 棒結構圖.....	48
圖 4-1	CeAuAl ₃ 塊材之 XRD 繞射圖.....	50
圖 4-2	不同 PLD 製程下 CeAuAl ₃ 奈米微粒之 XRD 繞射圖.....	52
圖 4-3	He0.05 torr 奈米微粒之 TEM 影像及粒徑統計.....	53
圖 4-4	He0.05 torr 奈米微粒之 EDS 成分分析圖.....	53
圖 4-5	He0.06 torr 奈米微粒之 TEM 影像及粒徑統計.....	54
圖 4-6	He0.05 torr 奈米微粒之 EDS 成分分析圖.....	54
圖 4-7	SQUID 量測 CeAuAl ₃ 塊材之磁化率曲線.....	58
圖 4-8	SQUID 量測 CeAuAl ₃ 塊材之 χT 對 T 圖.....	59
圖 4-9	SQUID 量測 CeAuAl ₃ 塊材已扣除 χ ₀ 之磁化率曲線.....	60
圖 4-10	SQUID 量測 CeAuAl ₃ 奈米微粒之磁化率曲線.....	62
圖 4-11	SQUID 量測 CeAuAl ₃ 奈米微粒之 χT 對 T 圖.....	63

圖 4-12	SQUID 量測 CeAuAl_3 奈米微粒已扣除 χ_0 之磁化率曲線	64
圖 4-13	經懸浮選取之奈米微粒其 XRD 繞射圖	68
圖 4-14	經懸浮選取之奈米微粒之磁化率曲線	68
圖 4-15	CeAuAl_3 的塊材與奈米微粒樣品以及經懸浮選取的微粒樣品的 C 對 T 圖	75
圖 4-16	CeAuAl_3 的塊材與奈米微粒樣品以及經懸浮選取之微粒樣品的 C/T 對 T^2 圖	75
圖 4-17	CeAuAl_3 塊材之比熱圖	76
圖 4-18	CeAuAl_3 奈米微粒樣品之比熱圖	76
圖 4-19	CeAuAl_3 經懸浮選取之奈米微粒之比熱圖	77
圖 4-20	塊材與奈米微粒樣品以及經過濾的微粒樣品磁比熱之比較圖	77
圖 4-21	塊材與奈米微粒樣品以及經懸浮選取之奈米微粒三種樣品的 C_m/T 對 T 圖	78
圖 4-22	塊材及奈米微粒樣品磁性熵之比較	78



第一章 導論

鑷系元素(Lanthanides)是第57號元素鑷(La)到71號元素鑷(Lu)之間15種元素的統稱，通常被稱為稀土元素，其最外層和次外層的電子組態基本相同，使得鑷系元素及其離子的物理和化學性質十分相似，同時因為新增加的電子大多逐一填充到從外側數第三個電子層(4f層)，所以鑷系元素又可稱為4f系元素。

鑷系元素中未填滿4f層軌域的電子支配著該元素的磁性和光學性質，在形成化合物時，外層的5d、6s變成自由電子，而內層4f電子若具有非零的總自旋S或總軌道角動量L則會形成磁矩(magnetic moment)這些具有磁矩的鑷系離子會藉由導帶電子(onduction electron)彼此間的產生一稱作RKKY交互作用(RKKY interaction)致磁有序(magnetic ordering)排列，這類型的磁性排列只有在小於臨界溫度(critical temperature) T_c 時才會形成；另一方面，由於4f層電子外圍還包覆著 $5s^2$ 、 $5p^6$ 層的電子，這樣的電子組態會造成4f層電子的磁矩被外層電子屏蔽(screen)而顯現出類似於稀磁合金中磁無序現象，隨之而生的是Kondo 效應。

Ce 為鑷系元素中地球含量最多的金屬，其各種金屬化合物與合金存在包利順磁態(Pauli paramagnetic state)、超導態

(superconducting state)、Kondo 晶格態(Kondo lattice state)、重費米態 (heavy fermion state)、磁序態(magnetically ordered state)等等不同特性；含 Ce 的重費米金屬化合物因為其內部的 Kondo 效應與 RKKY 效應兩者的相互競爭相當而引起學界廣泛的研究。這類情況主要是發生在軌道重疊寬度 $\Delta \approx \pi \langle V_{sf} \rangle^2 N(E_F)$ 稍微小於 4f 層軌道電子能階與費米面之間能量差 $E_0 = E_f - E_F$ 的情況下，有效磁矩被屏蔽的現象會存在於這類磁有序的 Kondo 晶格(Kondo lattice)系統中。

對於Ce金屬化合物研究的文獻，多著重於塊材，對於奈米尺度微粒的相關研究文獻以中央研究院 陳洋元老師領導的團隊為主，並且在Ce金屬化合物微粒方面有了一定的成果，藉由他們的在下列的研究文獻中，可以發現Ce的合金系統有許多值得探討的特性及行為

(一) Size-Induced Transition from Magnetic Ordering to Kondo Behavior In(Ce,Al)Compounds.[1]

當CeAl₂塊材製作成平均粒徑為80Å的微粒；由低溫比熱可發現原本塊材的反鐵磁相變點在製作成奈米微粒時消失了，Ce³⁺的濃度也降低。同時藉由測量X光吸收光譜顯示Ce⁴⁺離子有所增加，佐證了Ce³⁺離子減少的現象，推測是因為尺寸效應(size-effect)或是表面積效應(surface effect)的影響。此外電子比熱係數 $\gamma = 7000 \text{ mJ} \cdot (\text{mole-Ce})^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ ，明顯比塊材大，顯示Kondo效應的增強。

在其他不同結構的 Ce_3Al 和 Ce_3Al_{11} 也有同樣當尺寸縮小為奈米微粒後反鐵磁相變點消失以及Kondo效應增強的現象發生。

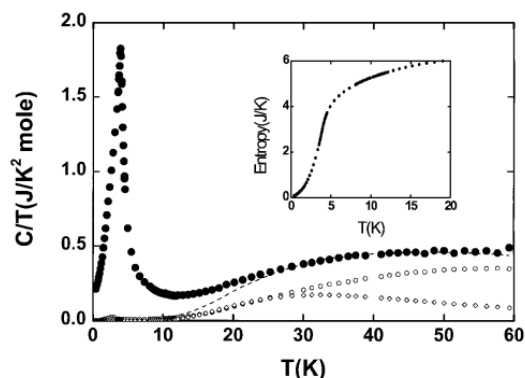


FIG. 1. Temperature dependence of specific heat, in terms of C/T versus T , for bulk $CeAl_2$ (closed circles). The phonon contribution C_{ph} is assumed to be the same as that for bulk $LaAl_2$ (open circles, showing a small superconducting-transition peak at 3.2 K). The dashed line represents the sum of C_{ph} and C_{cry} (diamonds). Inset: Integrated entropy $S = \int [(C - C_{ph} - C_{cry})/T] dT$.

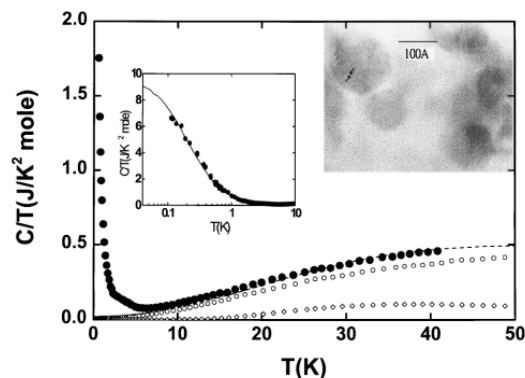


FIG. 2. Temperature dependence of specific heat, in terms of C/T versus T , for 80 Å $CeAl_2$ (closed circles, with the photograph showing an HRTEM image). The phonon contribution C_{ph} is assumed to be the same as that for 80 Å $LaAl_2$ (open circles). The dashed line represents the sum of C_{ph} and C_{cry} (diamonds). Inset: Lower temperature ($C - C_{ph} - C_{cry}$) values being fitted to the Kondo ion ($J = 1/2$) model with $T_K = 0.65$ K.

圖 1-1 $CeAl_2$ 之比熱圖

左側為塊材，右側為80Å之奈米微粒，明顯觀察到反鐵磁相變消失。

(二) Disorder-induced Kondo behavior in nanostructured $CeAl_2$. [2]

平均粒徑 80 Å $CeAl_2$ 的奈米微粒，發現其 Ce-Al 間距有 0.4 Å 的壓縮並且相較於塊材有部分晶格無序的發現，這說明 Kondo 行為影響因素除了尺寸和表面效應外，無序性也將是原因之一。

(三) Size dependence of heavy-fermion behavior in $CeAl_2$. [3]

將 $CeAl_2$ 塊材以閃蒸與球磨之方法製造出 17000 Å、9000 Å 以及 80 Å 三種不同尺寸之微粒，發現隨著 $CeAl_2$ 尺寸的縮小，Kondo 溫度以及磁有序的強度也同時被壓抑。另一方面，在 80 Å 的奈

米微粒的低溫比熱圖中以外推法推估其 γ 依在溫度 0 K 時為相當高的 9500 mJ/K²。

(四) Lattice Disorder and Size-Induced Kondo Behavior in CeAl₂ and CePt_{2+x}. [4]

CePt_{2+x} (x = 0, 0.5) 以及 CeAl₂ 均有相似的混合價態的現象。並指出在奈米微粒樣品中，發生晶格扭曲使 Ce 離子偏離的原始位置，儘管這樣的晶格扭曲使得導帶寬度和費米面上的態密度發生變化而影響 Kondo 效應的強弱，但是仍然無法解釋在比熱圖中 T_K 的變化，表示其他的尺寸效應將更具關鍵性的影響。

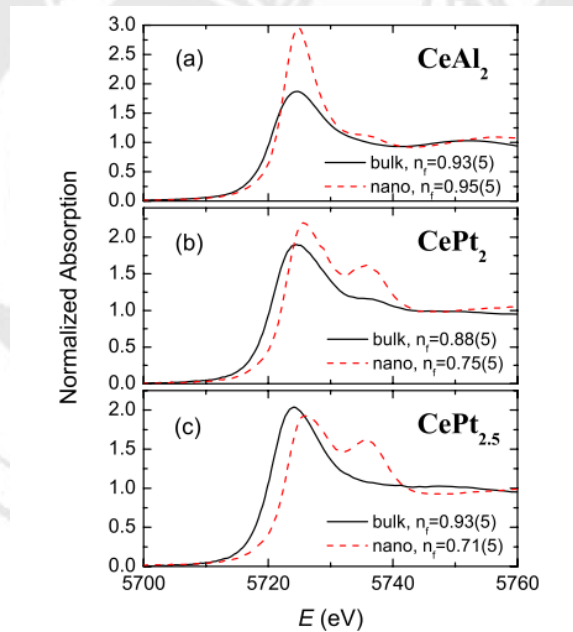


FIG. 1 (color online). Ce L_{III}-edge XANES at 20 K on (a) CeAl₂, (b) CePt₂, and (c) CePt_{2.5}, together with estimates of n_f . These n_f estimates include the contribution of any cerium impurities (see text). Energy is calibrated by setting the first inflection point of the CeO₂ Ce L_{III} edge to 5724.0 eV.

圖 1-2 Ce 之 L_{III} XANES

實線為塊材，虛線為奈米微粒，原本正三價的 Ce 離子在奈米大小時出現混和價態。

(五) Kondo Interactions and Magnetic Correlations in CePt₂

Nanocrystals.[5]

CePt₂ 塊材以閃蒸及脈衝雷射濺鍍之方法製作成 3.1 nm、22 nm 與 26 nm 三種尺寸之奈米微粒，隨著 CePt₂ 的粒徑尺寸減小使 Kondo 效應增強而磁性卻被壓抑。在較大的奈米微粒中，晶格的無序可能是影響 Kondo 效應與磁有序性的主要因素。在較小的微粒中 (~30 Å) 態密度的增加是多數微粒轉變為混和價態主要原因。另一方面，CePt₂ 奈米微粒中 T_K 的減小的現象都可能來自於量子效應。

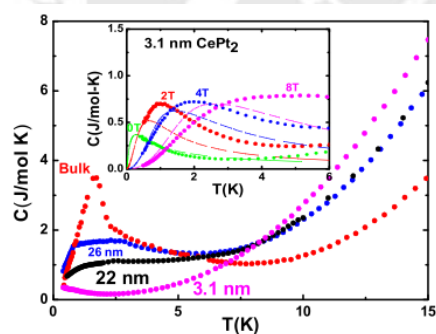


FIG. 2 (color online). $C(T)$ versus T for bulk and nanoparticle CePt₂. Inset: The solid circles represent the specific heat at various magnetic fields, the lines are the theoretical calculation.

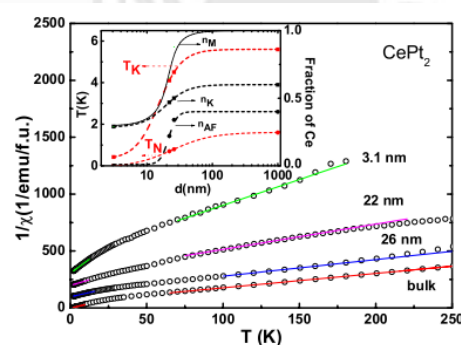


FIG. 4 (color online). The temperature dependence of the inverse susceptibility $1/\chi$ for bulk and nanoparticle CePt₂. The solid lines are Curie-Weiss fits. Inset: T_K and T_N (referred to the left axis) as well as the total fraction n_M of magnetic, trivalent cerium and the fraction Kondo and antiferromagnetic contributions n_K and n_{AF} (referred to the right axis) versus particle size d .

圖 1-3 CePt₂ 之比熱圖及 1/χ 對 T 作圖

比熱圖顯示磁有序強度隨著尺寸縮小而減小，同樣的，1/χ 對 T 圖顯示居里常數(斜率倒數)隨著尺寸縮小而減小。

(六) Ce₃Pt₄ 奈米微粒的製作與磁特性研究[6]

依磁特性而言，微粒的粒徑縮小，低溫比熱中的反鐵磁相變不明

顯，多數磁性的 Ce^{3+} 轉變成非磁性的 Ce^{4+} 。使得原先被反鐵磁壓抑的Kondo效應顯現出來。另一方面，由 C/T 對溫度關係圖的觀察，在低溫下奈米微粒的電子比熱隨粒徑縮小而增大，反應出樣品有似heavy fermion的情形。此行為主要來自於原先被反鐵磁相變壓抑的Kondo效應在微粒中增強許多。

綜合上述的結果針對Ce金屬化合物或合金有以下結論：

1. 製作成奈米微粒後，多數的 Ce^{3+} 轉變為非磁性的 Ce^{4+} 。
2. 在奈米尺度下，隨著樣品的縮小，磁有序會被壓抑，而Kondo效應會增強。
3. 奈米微粒的製程可能會伴隨著晶格扭曲以及晶格無序發生，這會降低磁有序性並增強Kondo效應。

如今已經發現在諸如上述 $CeAl_2$ 、 Ce_3Al 、 Ce_3Al_{11} 以及 $CePt_2$ 、 $CePt_{2.5}$ 、 Ce_3Pt_4 等不同結構之二元種費米系統，卻共同擁有因為尺寸縮小至奈米級微粒大小後而發生的Ce離子價數由 $3+$ 轉變成為 $4+$ ，以及Kondo效應增強的現象，這是尺寸效應的結果。

本研究將延續上序之切入觀點，進一步研究別於上述系統之結構，而是三元的 $CeAuAl_3$ 重費米系統，探討奈米尺度下的Ce金屬化合物價數改變是否為一個普遍的結果，同時探索微粒中Kondo效應和RKKY效應彼此間的消長。

第二章 樣品與實驗原理介紹

§2-1 物質的磁性[7-9]

局部原子磁矩彼此耦合的方式有平行、反平行，或者是不平行，如此排列上的不同提供了磁性材料分類的最佳方式，配合磁化率 χ ，通常將磁性區分為順磁、反磁、鐵磁、亞鐵磁以及反鐵磁，以下分別做說明

§2-1-1 順磁性

如果原子磁矩彼此並不相互作用，則它們的取向可以是雜亂的。此情況下，外加場 $H=0$ 時總磁矩為零；另一方面， $H \neq 0$ 時部分磁矩可能會克服熱擾動而排列起來(通常熱擾動的能量遠大於外加場給予的磁性能)，這種微弱的磁場感應磁化行為其 χ 通常是小於 10^{-4} (SI 單位制)，定義為順磁性 (Paramagnetism)。其磁化率 (magnetic susceptibility) 特性可簡單用居禮定律 (Curie law) 表示

$$\chi = \frac{C}{T}, \quad C = \frac{N\mu_{\text{eff}}^2}{3k_B}$$

其中 χ 為磁化率， C 為居禮常數 (Curie constant)，磁化率隨溫度升高而減小。

§2-1-2 反磁性

反磁性 (Diamagnetism) 為類似於冷次定律 (Lenz' s law) 的行為，

由於環繞原子的電荷部分的遮蔽物體內部，使其內部不受外加磁場的影響，如此的抗磁性並非是預先存在磁矩排列，而是對應於外加場而生的電流感應；感應電流所產生的磁場是反抗外加磁場，相應的 χ 是介於 $-10^{-4} \sim 10^{-6}$ (SI 單位制) 之間。即使在正常的金屬中，傳導電子亦會貢獻出一反磁性，且此反磁性不會因電子的碰撞而破壞。

§2-1-3 鐵磁性

鐵磁性 (Ferromagnetism) 材料，本身具有自發磁矩 (spontaneous magnetic moment)，即在無外加磁場時仍然具有磁矩。自發磁矩意味著電子自旋與原子磁矩成規則的長程有序，但是在高於居禮溫度 T_C 後，磁有序隨即消失，轉變成順磁性，此磁化率特性可用居禮-外斯定律 (Curie-Weiss law) 來描述

$$\chi = \frac{C}{T - T_C}$$

此一定律是外斯 (Weiss) 考慮了分子場 (molecular field) 後修正居禮定律修正而得的，如此就可以解釋鐵磁體在零場仍然有磁化的現象；鐵磁體中的分子場克服了熱擾動效應使得鐵磁體具有自發磁化，但是當溫度升高到 T_C 以上時，自發磁化因熱擾動而消失。

§2-1-4 反鐵磁性與陶鐵磁性

反鐵磁 (Antiferromagnetism) 體中，在尼爾溫度 (Néel Temperature) T_N 以下，原子磁矩以淨磁矩為零成反平行排列，不同

於鐵磁體中的平行排列，在 $T = T_N$ 時 χ 並不是無限大，但有一個微弱的尖點，溫度高於 T_N 後，呈現順磁性。除了反平行排列外，也有受交換作用和晶格場作用影響下形成的螺旋排列，其淨磁矩也是為零，同樣也屬於反鐵磁體。其磁化率特性可由下式描述

$$\chi = \frac{C}{T - T_N}$$

當材料中兩個做反鐵磁有序排列的子晶格有不平等的磁矩時，淨磁矩就不再為零，這就稱為亞鐵磁性(Ferrimagnetism)。

§2-1-5 泡利順磁性

自由電子自旋的在外場下順磁排列的貢獻稱為泡利順磁性(Pauli paramagnetism)，如下式所示，泡利順磁性僅受到電子在費米面之態密度影響，其磁化率和溫度無關，這反映了兩個相反因素的抵消，即在較高溫度時，有更多的電子躍遷至費米能階附近並得以和外加場整齊排列，另一方面隨著溫度的升高，這些和外加場排序的自旋電子熱擾動能也增大。式中 χ_{Pauli} ：Pauli 磁化率， μ_0 ：自由空間磁導率， μ_m ：局域磁矩； $D(E_F)$ ：自由電子態密度， T_F ：費米溫度， N_V ：單位體積粒子數。

$$\chi_{\text{Pauli}} = \mu_0 \mu_m^2 D(E_F), \quad D(E_F) = \frac{3N_V}{2k_B T_F}$$

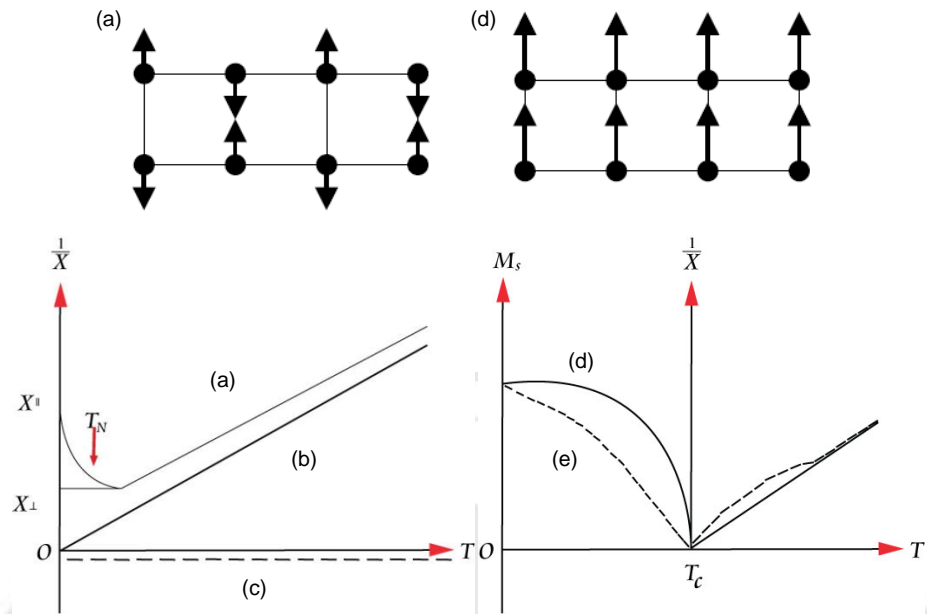


圖 2-1 磁矩排列與 $1/\chi$ 對 T 示意圖[10]
 (a)反鐵磁性(b)順磁性(c)反磁性(d)鐵磁性(e)亞鐵磁性

§2-2 鑷系元素

鑷系(Lanthanides)元素是第57號元素鑷(La)到71號元素鑷(Lu)之間15種元素的統稱，通常被稱為稀土元素，其最外層和次外層的電子組態基本相同，使得鑷系元素及其離子的物理和化學性質十分相似，同時因為新增加的電子大都逐一填充到從外側數第三個電子層(4f層)，所以鑷系元素又可稱為4f系元素。

在最近的研究中發現，稀土族元素具有幾項非常特殊的性質，例如某些稀土元素像Ce、Yb等之價數變動(valence fluctuation or mixed valence)[5,11,12]，和重費米子行為(heavy fermion behavior)[1,12-16]。

在稀土族元素中，其4f電子數目由 $n=0$ 增至 $n=14$ ，4f電子為局域的束縛於原子核的內層電子中，外層電子則因容易移去而成為價電子。以Ce元素為例，在室溫下為+3價，但在高壓下會轉變為+4價。此時Ce元素之4f電子每隔一段固定週期在f軌域及s-d導電帶間進行來回躍遷，即在+3價及+4價的組態間擾動，因而形成價位非整數的現象此現象稱為混合價態(mixed valence)。在一般狀況下，4f位能遠離費米面，而在高壓狀態下，此時費米面下之4f電子位能升高而接近費米面和s-d價帶交疊，則4f電子即可在價帶自由出入，形成混合價態現象。

鑷系元素中未填滿4f層軌域的電子支配著該元素的磁性和光學性質，在形成化合物時，外層的 $5s^2$ 、 $5p^6$ 變成自由電子，而內層4f電子若具有非零的總自旋S或總軌道角動量L則會形成磁矩(magnetic moment)這些具有磁矩的鑷系離子會藉由導帶電子(conduction electron)彼此間的產生一稱作RKKY交互作用(RKKY interaction)致磁有序(magnetic ordering)排列，這類型的磁性排列只有在小於臨界溫度(critical temperature) T_c 時才會形成；另一方面，由於4f層電子外圍還包覆著 $5s^2$ 、 $5p^6$ 層的電子，這樣的電子組態會造成4f層電子的磁矩被外層電子屏蔽(screen)而顯現出類似於稀磁合金中磁無序現象，隨之而生的是康斗效應(Kondo effect)。

表 2-1 鑷系元素電子組態[7]

原子序	元素符號	電子組態
57	La	$[\text{Xe}]6s^25d^14f^0$
58	Ce	$[\text{Xe}] 6s^25d^1 4f^1$
59	Pr	$[\text{Xe}] 6s^25d^0 4f^3$
60	Nd	$[\text{Xe}] 6s^25d^0 4f^4$
61	Pm	$[\text{Xe}] 6s^25d^0 4f^5$
62	Sm	$[\text{Xe}] 6s^25d^0 4f^6$
63	Eu	$[\text{Xe}] 6s^25d^0 4f^7$

64	Gd	[Xe] 6s ² 5d ¹ 4f ⁷
65	Tb	[Xe] 6s ² 5d ¹ 4f ⁸

表 2-2 鑷系元素的有效磁矩[7]

稀土離子	電子組態	離子基態	$g=J(J+1)$ (μ_B)	實驗值
Ce ³⁺	4f ¹ 5s ² 5p ⁶	² F _{5/2}	2.54	2.4
Pr ³⁺	4f ² 5s ² 5p ⁶	³ H ₄	3.56	3.5
Nd ³⁺	4f ³ 5s ² 5p ⁶	⁴ I _{9/2}	3.68	3.6
Gd ³⁺	4f ⁷ 5s ² 5p ⁶	⁴ S _{7/2}	7.94	8.0
Tb ³⁺	4f ⁸ 5s ² 5p ⁶	⁵ F ₆	9.72	9.6
Dy ³⁺	4f ⁹ 5s ² 5p ⁶	⁶ H _{15/2}	10.63	10.6

§2-3 重費米金屬[8]

重費米金屬指的是一種強關聯電子系統，已經在很多鑷系與鈷系金屬化合物中被發現，最明顯的特徵為在低溫比熱中的 γ 值是自由電子模型理論的數百至數千倍，並且他們都含有 f 層電子未填滿的鑷系和鈷系元素，不同的重費米金屬在低溫下的行為差異很大，換句話說是他們有著截然不同的基態；有的出現長程磁有序，有的具超導性，有的出現費米液體行為而未發現任何有序相，還有的是半導體或是絕

緣體。

Ce 基重費米金屬化合物或合金，其局域磁矩受到外圍導帶電子屏蔽，使得 Ce 離子彼此間交互作用力甚弱，僅可在特定條件下藉由導帶電子間接傳遞磁矩方向而有序排列。

§2-4 Kondo 效應[8]

Kondo 相互作用是研究稀磁合金低溫電阻時提出的，即在一些含有少量磁性雜質的合金中，其電阻在低溫下有一極小值，低於此溫度後電阻又急遽上升。會發生這一現象的稀磁合金中磁性雜質可以是過渡元素、鏷系元素或是銅系元素，因為它們都含有未填滿的 d 或 f 電子層，從而具有磁性。

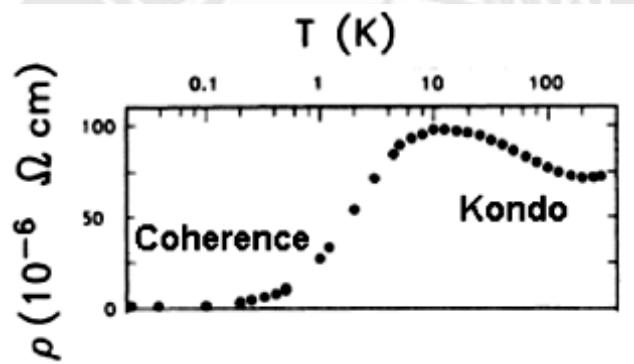


圖 2-2 CeCu₆ 之電阻率[14]

在此以由 Continentino 提出的 CeCu₆ 電阻對溫度曲線為例，低溫下在約 120K 電阻率又急遽上升的原因是傳導電子於雜質的局域 d 電子 f 電子相互作用，磁雜質因為距離較遠作用力微弱使得磁矩是自由轉動的，它做為具有內部自由度的散射中心，在散射過程中，傳導電

子自旋和磁雜質自旋同時發生翻轉，雜質對傳導電子的散射機率隨溫度的下降而急遽增大，理論上得出，在接近特徵溫度 T_K 時，單個磁雜質對傳導電子的散射引起的電阻貢獻中包含 $\lg(T/T_K)$ 項。

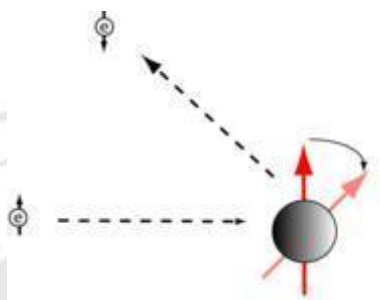


圖 2-3 電阻急劇上升區段的散射機制[17]

在低於 Kondo 特徵溫度下，也就是電阻曲線中的最相對峰點，電子和磁性雜質相互靠近時仍然發生交換相互作用，這是一種量子效應引起的相互作用，其效果是傳導電子的自旋和磁雜質的自旋方向相反，並且使雜質的自旋磁矩逐漸被抵消產生屏蔽(screen)。

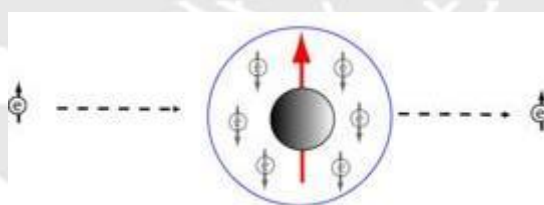


圖 2-4 傳導電子圍繞在磁矩週圍產生屏蔽。[17]

這是 Kondo 先生提出的一個重要圖像，並用來解釋一些與此有關的物理現象，故稱做 Kondo 交換相互作用，在較高溫度下，熱擾動破壞了此相互作用，只有在較低的溫度下，磁性雜質才開始逐漸被傳導電子的自旋抵銷， T_K (Kondo 溫度) 在物理概念上可以理解為雜質磁矩開始被傳導電子自旋抵消的溫度， T_K 是含有局域磁矩的金屬或合

金系統的一個特徵物理量， $K_B T_K$ 代表 Kondo 相互作用能的大小。

§2-5 RKKY 交互作用[8]

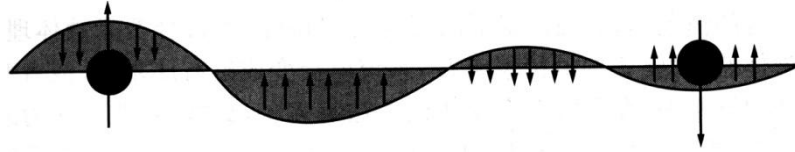


圖 2-5 局域磁矩附近傳導電子的 Friedel 震盪和極化電子雲，以及在兩個局域磁矩間的 RKKY 交互作用。

如圖 2-6 所示，在重費米系統中，RKKY 相互作用是磁合金中普遍存在的另一種交互作用，指的是造成局域磁矩的電子雲之間沒有直接的交疊，而是通過極化的傳導電子雲為媒介而發生間接交換相互作用，此作用是由 Ruderman、Kittel、Kasuya、Yosida 等四位提出，故稱為 RKKY 交換相互作用。

S.Doniach 提出，Kondo 和 RKKY 交互作用的競爭使得重費米子系統在極低溫下表現出多種多樣的基態行為。兩種交互作用的強弱都和局域磁矩於傳導電子自旋之間的交互作用常數 J 有關，但兩者的函數關係不一樣，他們的交互作用能分別表示為

$$E_{\text{RKKY}} \propto N(E_F)J^2$$

$$E_{\text{Kondo}} \propto \frac{1}{N(E_F)} \cdot \exp \left[\frac{-1}{N(E_F)|J|} \right]$$

兩個關係式如圖

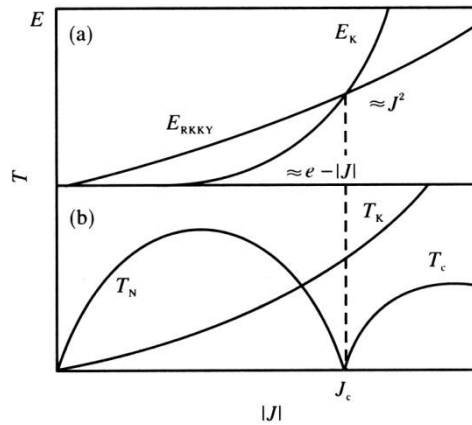


圖 2-6 RKKY 交互作用與 Kondo 交互作用競爭示意

可以看出在交換力 J 的絕對值小的時候 $E_{\text{RKKY}} > E_{\text{Kondo}}$ ，在降溫時 RKKY 交互作用為主，相鄰局域磁矩之間產生反鐵磁關聯，在 T_N 下系統轉變為反鐵磁長程有序；對於 J 的絕對值大的情況， $E_{\text{RKKY}} < E_{\text{Kondo}}$ ，降溫到 T_K 以下時，傳導電子之自旋屏蔽局域磁矩的趨勢很強，還沒來的及形成磁有序狀態，局域磁矩就逐漸被屏蔽，轉變為非磁原子，此時系統為費米液體態。對於兩種作用力的競爭，實驗上常常藉由摻雜，加壓或是改變外場等方式去探索因 J 改變而引起的多種相變。

稀磁合金對應到重費米金屬，共同點是每一磁性原子的比熱貢獻都異常的高，磁矩隨溫度降低而被抵銷的行為類似，並且在不是很低的溫度範圍電阻有一段 $\log(T/T_K)$ 的變化規律等；以 Ce 基重費米金屬化合物來說，因為貢獻磁矩的未填滿 4f 層電子外層仍有 5s 和 5p 軌域的導帶電子，造成了磁性屏蔽，導致各原子磁矩間磁性交互作用微弱，類似於稀磁合金中因摻雜磁性原子濃度低而可以忽略磁性交互作用的結果，因而重費米金屬化合物的現象可以引用稀磁合金中的

Kondo 理論來解釋，隨著不同條件致使磁有序的作用變強，Kondo 效應會演變成重費米子的特徵。

§2-6 比熱[7-9]

比熱是凝態物質中極為重要的宏觀參量之一，按照比熱定義：

$$C_V = \frac{dQ}{dT} = \frac{TdS}{dT}$$

其中 dQ 是使物體升溫 dT 所需要的熱量， dS 則是物體系統的熵變化量，系統的宏觀參量是相應於微觀量的統計平均，著名的波茲曼關係 (Boltzmann Relation) $S = k_B \ln \omega$ 把宏觀量 S 與系統的微觀狀態數 ω 用一個簡潔的公式聯繫起來， ω 越大表明系統越亂， ω 小則表示有序。微觀狀態的任何變化，必將引發熵的改變，這就是研究比熱的意義所在。

在實際的系統中，熵的組成是非常複雜的，例如磁性合金的熵包括晶格震動熵、電子運動熵、磁矩轉動熵等的總合，有些固體分子本身除了質心震動外還有轉動，因此晶格熵中應該包括震動自由度和轉動自由度兩方的貢獻。

在很低的溫度下，由於晶格震動變得很弱，其他如電子系統或是磁矩系統的比熱貢獻就越來越突出，這對於通過低溫比熱研究很多現象的微觀機制十分有利。系統、子系統的熵或微觀狀態數與微觀粒子之間的相互作用與能級分布密切相關，因此研究比熱與溫度的依賴關

係能夠提供被測量的系統許多極其有用的微觀訊息。重費米子系統的發現也是源自於低溫比熱的研究，巨大的電子比熱直接反映出電子之間極強的關聯作用。

以下分別就幾個對比熱貢獻較大的機制作介紹

§2-6-1 晶格比熱

三維固體的晶格震動一般用聲子(phonon)來描述，每一種振動模式可表示為一種聲子的頻率；在低溫下晶格震動以長波(低頻)為主，其波長是遠大於原子半徑的，因此可視為連續彈性震動來處理，這時德拜模型(Debye model)的引入就符合實際固體的情況，按德拜模型，晶格比熱可寫成

$$C_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\Theta/T} \frac{e^x x^4 dx}{(e^x - 1)^2}$$

其中 N 為原子個數， k_B 為波茲曼常數(Boltzmann constant)， Θ_D 為德拜溫度(Debye temperature)。由上式經計算，在極低溫下積分式可近似為一與溫度無關之常數，因此可視極低溫下晶格比熱正比於溫度的三次方。

§2-6-2 電子比熱

如果沒有磁的貢獻，低溫下金屬的比熱可以寫為兩項之和

$$C_V = \gamma T + \beta T^3$$

在很低溫度，晶格比熱項 βT^3 很快的趨近於零，電子比熱反而成為主要的貢獻；這裡所指的電子比熱，實際上是指電子的平均自由度對比熱的貢獻，電子自旋運動的貢獻則歸類到磁比熱中來考慮。

由於量子效應，金屬中的自由電子並不是都對比熱有貢獻，而是只有在費米面(Fermi surface)附近的約 $2k_B T$ 能級範圍的電子有貢獻，電子比熱只和費米面電子的態密度成正比，而和金屬總電子數無關。

低溫下的自由電子比熱為

$$C_e = \gamma T, \quad \gamma = \frac{1}{3} \pi^2 k_B^2 N(E_F)$$

由上式可知其大小直接受到金屬費米面態密度 $N(E_F)$ 的影響。此外，金屬中的自由電子實際上並不是完全自由，在晶格中正離子的作用下，電子運動不可能完全獨立，因此在溫度升高時電子所獲得的動能必然有一部份經由碰撞交給了晶格，顯示出電子有效質量的增加，在室溫下，由於熱造成的動能很大，相比之下電子和晶格的相互作用幾乎可以忽略，但是在低溫下的電子和晶格的相互作用效應就變得重要起來。

§2-6-3 Schottky 比熱

單一個粒子的總自旋為 J ，自由狀態下 $(2J+1)$ 個取向是簡併的；當形成化合物時，其最外層電子之能階會與配位體(ligands)之最外層電子能階相互作用使得能級部份或全部去除簡併導致分裂

(splitting) 以讓金屬化合物趨於穩定，這稱為晶格場效應，影響的因素有以下四點：1. 金屬離子的性質 2. 金屬的氧化物，高氧化態的分裂能較大 3. 金屬化合物立體構型，即配位體在金屬離子周圍的分布 4. 配位體的性質。由於原子與原子之間同時具有庫倫吸引力與排斥力，兩者之間的交互作用力隨距離接近而增大，能階分裂的情形也越明顯。

當 $T = 0$ 時，所有離子都在最低能態，即處於基態， $T > 0$ 時電子有一定的機率從基態能級躍遷到較高的能態上，因此升高溫度時離子吸收能量，對比熱有貢獻。當溫度升高到足以克服能級分裂的寬度 ΔE ，即 $T > \Delta E/k_B$ ，離子幾乎等機率分布在能級分裂後的各能態上，這時溫度改變不再影響離子的能級分布，系統不吸收能量，比熱又趨近於零。

因此，基於晶格場引起之能級分裂引起的比熱貢獻是兩端小，中間大的鼓包，稱為 Schottky 比熱(C_S)，其表示式如下，其中 a_S 為比例常數， $\Delta E/k_B$ 代表晶格場造成的能階分裂寬度。

$$C_S = a_S \frac{(\Delta E/k_B T)^2 \exp(\Delta E/k_B T)}{(1 + \exp(\Delta E/k_B T))^2}$$

§2-6-4 磁比熱

固體中具有磁矩的粒子有電子、離子(或原子)、原子核，這些粒子除了貢獻磁特性外，對比熱的貢獻也非常重要的。

在此論文中，我們將討論磁相變比熱；當一系統接近臨界溫度時，粒子的熱動能足夠與相互作用力對抗，導致系統組態容易發生劇烈變化，而引起某種相變。反鐵磁材料中，磁矩間有強的相互作用，在低溫下各層磁矩都整齊地反向排列，但是在臨界溫度時，由於熱擾動影響，少數磁矩掙脫周圍磁矩的束縛離開原本的排列方向而發生動搖，每個動搖的磁矩引起它周圍磁矩作用力的減弱，從而引起更多的磁矩動搖，系統磁矩因而取相混亂，相變過程也就完成，除了反鐵磁相變外，還有鐵磁相變、有序 - 無序相變等等，這類相變的比熱曲線很像希臘字母 λ ，所以又稱做 λ - 相變。

對一磁性材料而言，在磁矩排列一致的溫度範圍時，比熱會受到很大的影響，排列程度的改變即表現在上述磁比熱曲線下放的面積，也就是所謂的磁性熵（entropy）變化。以Ce金屬化合物為例，Ce間的磁相互作用力極其微弱，在低溫下的降溫過程，基本上孤立的磁矩由於被周圍聚集的傳導電子自旋逐漸抵銷，而從磁性過渡到非磁性，這一轉變過程是Ce帶磁矩電子失去自旋自由度的過程，會伴隨著部分熵的消失，假定高溫下自旋為 s ，所對應的熵為

$$S = k_B \ln (2s + 1)$$

在絕對零度自旋完全被抵消，這部分熵為零，因此反映在比熱上是出現一個鼓包，比熱曲線下面的面積恰好對應熵的變化量。

§2-7 CeAuAl₃ 基本資料

CeAuAl₃ 為一體心四方晶系下 BaNiSn₃ 結構的金屬化合物(參考圖 1)，室溫下晶格常數分別為 $a = 4.3318 \text{ \AA}$ 、 $c = 10.8390 \text{ \AA}$ ，屬於 $C_{4v}(4 \text{ mm})$ 點群[18]；在溫度低於磁相變點時，磁矩在 ab 面為鐵磁排列，然而在 C 軸上呈現簡單的螺旋狀的排列，各層 ab 平面間磁矩水平旋轉 100° [19]；順磁轉反鐵磁相變溫度 T_N (Néel temperature) 為 1.32 K ，Kondo 溫度 $T_K = 4.5 \text{ K}$ ，居禮常數 $C = 0.8061$ ，有效磁矩 $\mu_{\text{eff}} = 2.54\mu_B/\text{Ce-ion}$ [15]。

關於CeAuAl₃的研究，主要是由ETH, Zurich固態物理實驗室的團隊進行，並於90年代發表數篇期刊論文，提供我們對於CeAuAl₃的基本訊息以做進一步研究，以下是相關論文的整理：

(一)Transport and thermodynamic properties of CeAuAl₃. [15]

在比熱圖中溫度為 1.32K 處有一異常的尖峰，為順磁轉反鐵磁之磁相變溫度 T_N ，同時定義磁熵達 $R\ln 2 \text{ J/mole}\cdot\text{K}$ 時之溫度為Kondo溫度 $T_K=4.5 \text{ K}$ ；並於溫度低於 1 K 時，觀察到電子有效質量的上升的行為：電阻率 $\rho \propto T^2$ ，電子比熱 $(C_{el}/T)=\text{常數}$ 。換句話說，CeAuAl₃是一具反鐵磁相的重費米基態金屬化合物。

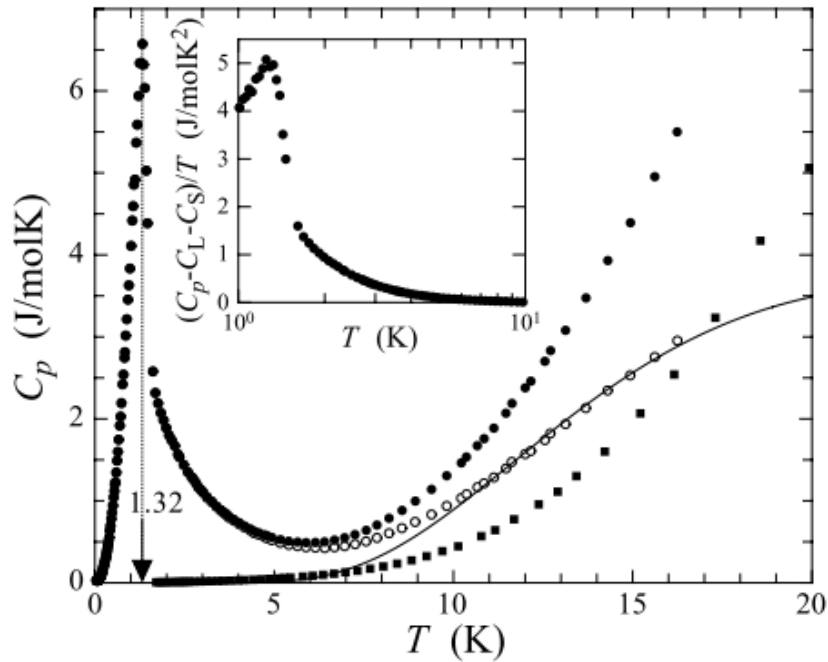


Fig. 1. Temperature dependence of the molar specific heat C_p of CeAuAl_3 (full circles) and of LaAuAl_3 (full squares). The λ -type anomaly has its maximum at 1.32 K. The open circles represent $C_p - C_L$ of CeAuAl_3 , where C_L is the lattice contribution of LaAuAl_3 . The solid curve is the fit according to equation (3). The inset shows $(C_p - C_L - C_S)/T$ versus $\log T$, where C_S is the contribution due to the Schottky anomaly.

圖 2-7 CeAuAl_3 之比熱圖

顯示反鐵磁相變溫度 $T_N = 1.32$ K，並由實線擬合出晶格場能級分裂寬度為 57 K。

(二) **On rare earth gold aluminides LnAuAl_3 and related compounds.**[18]

LnAuAl_3 ($\text{Ln} \equiv \text{La-Tb}$) 的單晶金屬化合物被製作並發現結構為化學有序或無序的 BaNiSn_3 類型或是 CeCuAl_3 型的四角晶系 ($a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma$) BaAl_4 結構。

(三) **^{27}Al nuclear magnetic resonance studies of CeAuAl_3 .**[19]

經由 ^{27}Al 核磁共振儀測定和理論模型擬合後，作者認在磁有序相

時，其Ce磁矩在c軸上是簡單螺旋狀排列，但是在ab平面是呈現鐵磁排序，c軸上每層Ce磁矩在ab平面轉向 100° ，其示意為圖2-10；

另一方面，磁化率減小為理論之25%，被認為是Kondo效應導致。

(四) Magnetic and transport properties in CeAuAl₃ single crystal.[16]

磁化率對溫度曲線與晶格場理論擬合計算後指出 $J=5/2$ 的Ce³⁺多重態晶格場分裂能階寬度分別為 $\Delta_1=60$ K與 $\Delta_2=240$ K。

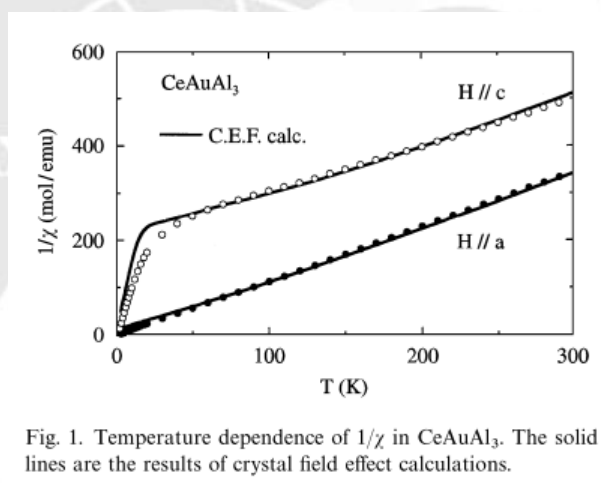


Fig. 1. Temperature dependence of $1/\chi$ in CeAuAl₃. The solid lines are the results of crystal field effect calculations.

圖 2-8 CeAuAl₃ 之 $1/\chi$ 對 T 圖。由理論擬合結果得到第一階與第二階晶格場能級分裂寬度為 $\Delta_1=60$ K 與 $\Delta_2=240$ K。

(五) Anomalous low-energy excitation in CeAuAl₃. [20]

經由低溫比熱測量，在低於 2 K 發現無論外場為何，其比熱 $C=\alpha T^{1.7}$ ，

α 為比例常數；當外場介於 1 Tesla~8 Tesla 區間時， α 隨著磁場的

-1.7 次方減少，換句話說，即是 $C \propto (T/B)^{1.7}$ ，意指在零磁場反鐵

磁態中的一種不明的異常現象，即便是在高場下依然存在。

CeAuAl₃

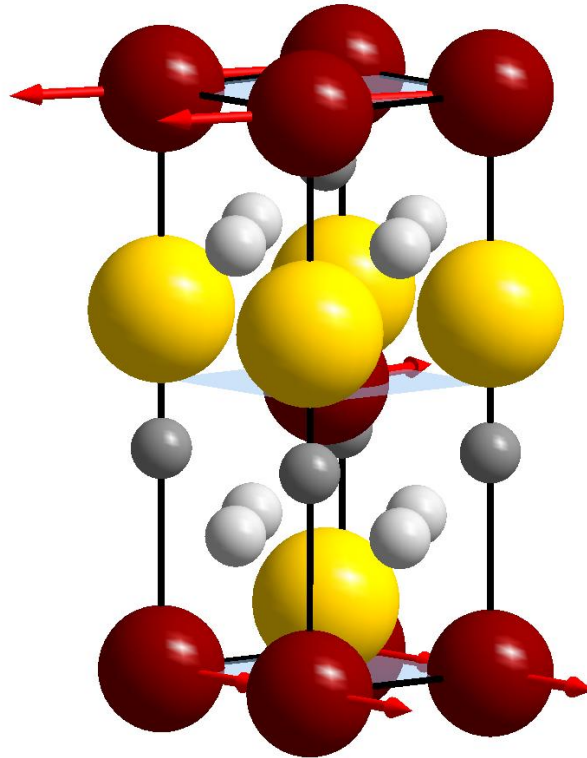
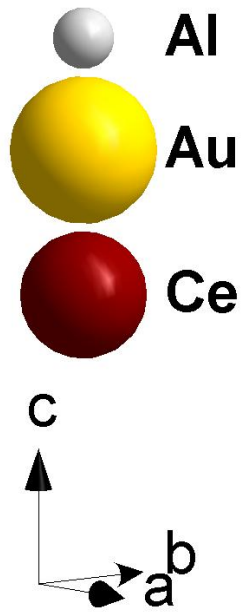


圖 2-9 CeAuAl₃ 的晶體結構

表 2-3 CeAuAl₃ 的原子位置[18]

Atom	site	e	Y	Z
Ce	2a	0	0	0
Au	1/2 2e	0	0	0.38
Al(1)	1/2 2e	0	0	-0.38
Al(2)	2d	0	0.5	0.25
Al(3)	2d	0	0.25	0.5

表 2-4 CeAuAl₃ 的晶格常數[18]

Compound	Lattice constants(Å)		c/a	Cell volume(Å) ³
	a	c		
CeAuAl ₃	4.3318	10.8390	0.3721	203.3883

表 2-5 CeAuAl₃ 的特性溫度[15]

Compound	T _N	T _K	T _{Cry}
CeAuAl ₃	1.32 K	4.5 K	57 K

第三章 樣品製備及儀器介紹

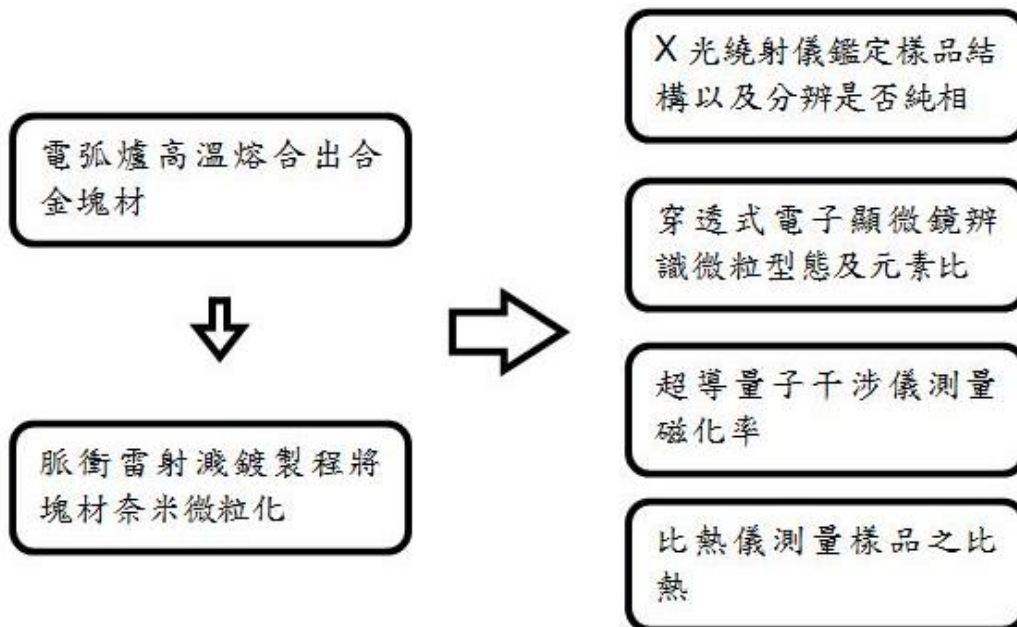


圖 3-1 實驗流程圖

在整個實驗過程，可粗分為塊材製作、奈米微粒製作、樣品結構與外觀型態以及磁特性分析四大部分，本章將介紹實驗用來製作CeAuAl₃的設備，如電弧爐(Arc Furnace)、脈衝雷射沉積法(PLD)；用來鑑定型態結構的各種量測與分析儀器，如X光繞射儀(XRD)、穿透式電子顯微鏡(TEM)、X射線能量分佈分析儀(EDS)，以及用來分析磁特性的超導量子干涉儀(SQUID)和比熱量測。

§3-1 樣品的製作(弧光放電原理)

如圖3-1，電弧爐系統製作合金之工作原理是以外加電壓使鎢棒帶負電、銅座帶正電以解離充滿系統腔體的氬氣，鎢棒上的電子通過解離的氬氣所形成的通路向銅座流去，形成電弧。當電弧打在帶熔融的樣品上時，樣品本身的電阻將電能轉換成大量的熱能，使溫度升高熔化樣品，同時搭配適當配比的多種元素，即可製作出合金。

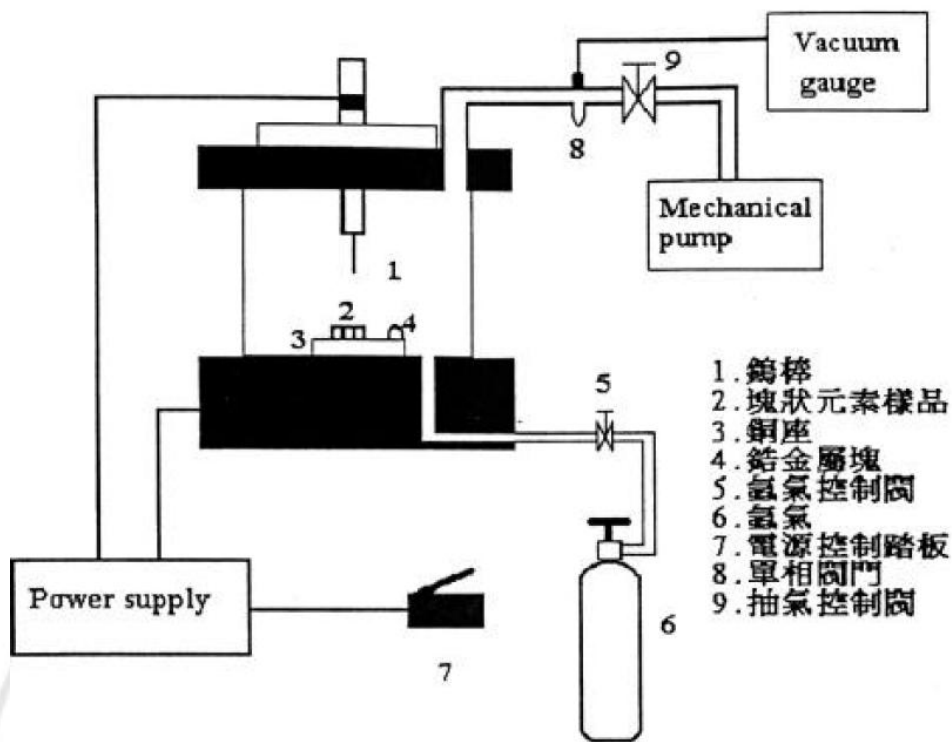


圖 3-2 ARC 配置圖

CeAuAl₃製作樣本之過程可分為下列幾個步驟：

一、清潔電弧爐及鎢棒

先將電弧爐各部分解開，使用無塵紙沾丙酮擦拭乾淨，對於銅座及鎢棒則利用細砂紙磨亮，再以丙酮清潔乾淨。另外還需準備一顆在高溫可吸附氧氣之Zr球，用丙酮清洗後，放置於銅座。

二、元素的準備

由於Ce易氧化，因此最好先將Au以及Al依照莫耳數配比調製清洗好後，最後再處理Ce；對於易氧化元素務必先用砂紙將表面氧化層磨除，迅速秤重後以丙酮洗淨，連帶其他元素一起放入電弧爐之腔體內抽真空，以減少再次氧化的比例。

三、元素鎔合

氧化在本實驗的樣品製備過程是很容易發生的現象，因此除了先前步驟一些避免氧化的動作外，在元素熔合前還必須進行多次換氣(purge)之步驟，即反覆將腔體中空氣抽掉，並回充高純度氫氣，目的在於將腔體內氧氣濃度稀釋，盡可能在程度上防止樣品氧化。

打開冷卻水系統，啟動電弧爐電源，立刻有高亮度明顯尖端放電現象。利用此尖端放電所產生的高熱將鋇 (Zr) 熔融，用以吸收爐內所殘留的氧氣，待其冷卻後觀察表面是否有被嚴重氧化(變黃)的現象。如果沒有明顯氧化的發生，再對待熔融元素放電，將各元素融合在一起；值得注意的是，熔融時放電尖端宜從熔點最高的元素開始，同時在電源供應器上的起始電流和最大電流也須做恰當的控制。當各元素熔化後，停止加熱，待其降溫凝固後，將此樣品翻轉再加熱重新熔燒，重複此動作多次，可使各元素均勻融合在一起，以確保整顆樣品能夠均勻成相。

等待銅座冷卻後，取出樣本並稱重，重量損失百分比必須在1%以內，否則各元素比例可能會不同，合金或金屬化合物成相可能會不同於預期。在本實驗中 CeAuAl_3 金屬化合物塊材熔合過程重損為0.09%。

§3-2 脈衝雷射沉積法(PLD) [21]

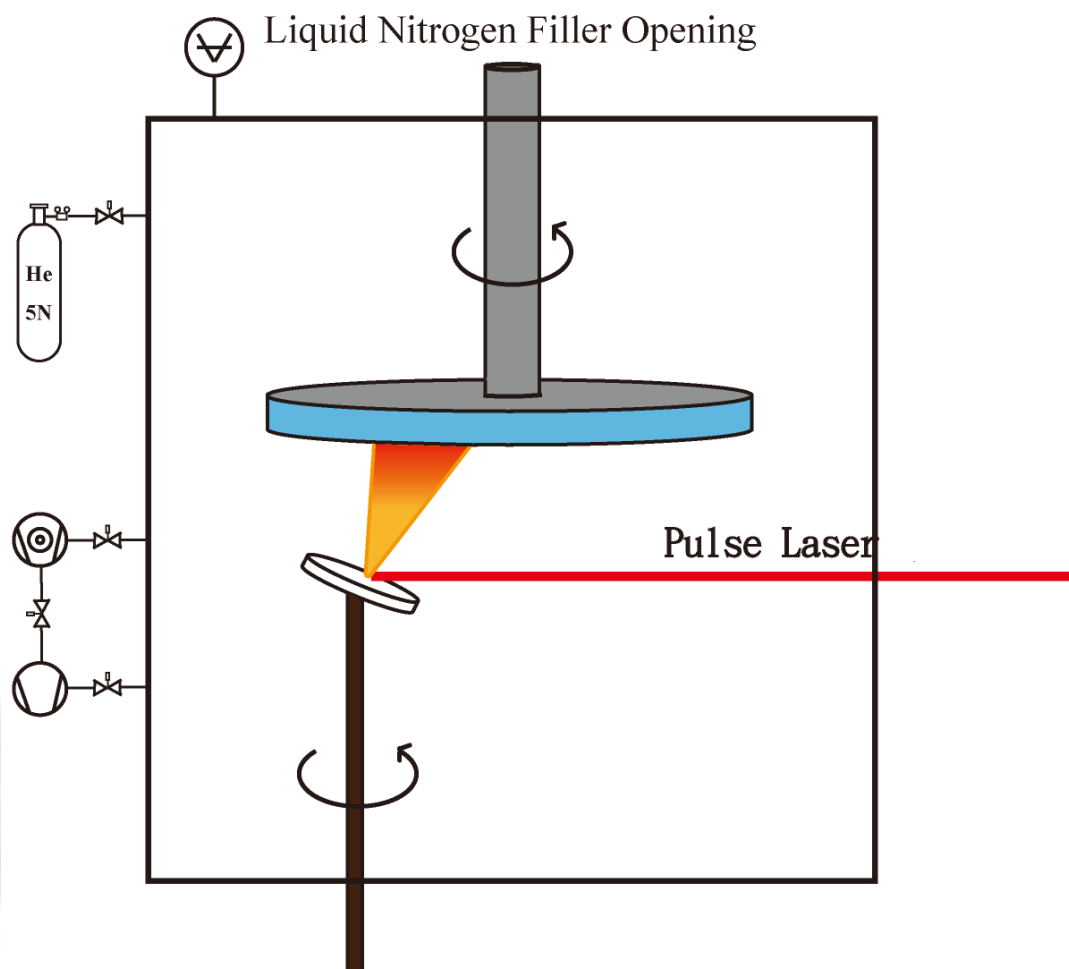


圖 3-3 脈衝雷射濺鍍法之實驗配置圖

脈衝雷射沉積法技術主要是將極短的脈衝雷射(\sim ns)將極高的能量密度聚焦在靶材的表面，藉由快速加熱，氣化並形成電漿物質，高速往靶材表面法線方向噴濺，在相互間碰撞並與背景氣體碰撞後，在到達基板表面時失去原有動能，進而沉積在基板表面。此技術通常用於鍍膜，要製作奈米微粒的關鍵在於通入惰性氣體並在基板上加上冷陷(cold trap)。當雷射將靶材表面瞬間汽化後，粒子以極高的動能往基板前進，在到達基板前的飛行過程中，和腔體內惰性氣體分子碰

撞並被帶走能量，逐漸聚集形成微粒，最後以奈米微粒型態附著在冷卻的基板上；低溫的基板可有效避免粒子到達基板後有過高的能量來進行擴散排列而形成薄膜。

此奈米微粒製作技術優點在於脈衝雷射極短的加熱氣化過程，使樣品成分比例得以保持，相分離機率較低，容易形成和靶材成分相同的奈米微粒。

脈衝雷射沉積法製備奈米微粒的製程條件主要有：雷射輸出功率、雷射脈衝頻率、真空腔氣體種類、真空腔氣體壓力等...。當氣體壓力越大粒徑越大，壓力越小則越小，但是若壓力太小，則有形成薄膜的可能。由此可知氣體壓力在製作奈米微粒的過程中是一項重要的因素，雷射光的能量也會影響微粒的大小及製程率。當雷射光的能量太小時，即使是電漿噴向收集基板，但分子獲得的能量不足，在未到達收集基板時已落下，或根本無法打出微粒。另一方面，收集盤設計為轉動式，在於避免瞬間蒸鍍太多的微粒聚集，造成微粒無法迅速將多餘的熱量藉由收集盤移除，而使微粒容易聚集成為膜狀的現象。

本實驗所使用的雷射為Nd:YAG固態雷射，型號為EKSPLA Laser NL303HT，共有四種波長可選擇：

表 3-1 雷射基本資料

Wavelength (nm)	Pulse energy (mJ)	Pulse duration (ns)	Repetition rate (Hz)
1064	800		
532	360	3~6	10
355	240		
266	80		

EKSPLA Laser NL303HT 雷射基本資料

表 3-2 各條件下製作之 CeAuAl₃ 奈米微粒

Laser	Pulses	Energy	Frequency
532 nm	40 K	480 mJ	2 Hz
Name and Atmosphere		Target -Substrate distance	
Ar 0.05 torr		40 mm	
Ar 0.10 torr		40 mm	
He 0.03 torr		50 mm	
He 0.05 torr		45 mm	
He 0.06 torr		40 mm	
He 0.08 torr		45 mm	

在CeAuAl₃奈米微粒製程中，測試了一些條件，整理如上表

CeAuAl₃奈米微粒製作過程可分為下列幾個步驟：

一、清潔腔體及內部配件

將真空腔內轉盤及配件，以無塵紙沾丙酮擦拭乾淨，然後將鋁片以砂紙磨光，並加丙酮震盪洗淨後備用。

二、校正光路及雷射熱機

為使雷射更加穩定，使用前會先預熱雷射晶體。將樣品放置在真空腔中，使用聚焦鏡將雷射光聚集在樣品表面，聚焦後的雷射光直徑約1 mm，當雷射光路與靶材位置都確定沒問題後，即可開始抽真空。

三、真空環境準備

先以乾式幫浦抽至 1×10^{-2} torr後，在使用渦輪幫浦抽至 1×10^{-5} torr以下，通入些許的氬氣氣體，重複二至三次此上述步驟，可大量稀釋腔體內的氧氣濃度。通入液態氮將收集盤的溫度冷卻，待溫度穩定後，打開加熱器將Zr片燒紅等待數分鐘，藉由Zr片吸附真空腔內殘餘的氧氣。最後再充以微粒製備條件的氣氛氣體至所需要的壓力。

四、脈衝雷射濺鍍

雷射及壓力都穩定後，即可開始脈衝雷射濺鍍製程，整個過程中

需要不斷地藉由透鏡調整光束聚焦在樣品上的位置，以更精確控制電漿飛出的方向和飛行距離，同時也防止樣品被打穿，持續如此之過程至達到預定雷射發射次數為止，在這次的實驗中，都取四萬次。

五、微粒收集

實驗結束後，收集盤仍然處於極低溫下，若立即打開會造成水汽凝結在盤面，微粒將不易取下，同時也可能造成樣品氧化或變質，因此可在腔體中通入些許氣體，加速熱傳導使腔體內收集盤儘快回溫。待回溫後，使用塑膠量角器小心刮下樣品，奈米微粒製作完成。

§3-3 穿透式電子顯微鏡(TEM)[22] (東海大學共儀中心)

高能電子束打在試片上會產生許多類型的訊號，穿透式電子顯微鏡主要觀測穿透電子的訊號。穿透式電子顯微鏡大致結構上照明系統、成像電磁透鏡系統、試片室及影像記錄系統。本穿透式電子顯微鏡所使用照明系統為 LaB_6 晶體。當尖端溫度達至 $1700\sim 2100\text{ K}$ 時，電子束將會從尖端射出，其電子密度可達 $10^2(\text{A}/\text{cm}^2)$ ，而加速電壓影響電子的波長，一般商業主流使用 200 KV 的加速電壓而電子波長為 0.00251 nm 。射出的電子束穿透極薄的樣品試片，電子束和試片作用後，由中間的電磁透鏡包含物鏡負責第一次放大、中間鏡決定影像放大倍率

以及投影鏡將影像投影至下方的螢光板。放大倍率可達一百五十萬倍。此外調整電磁透鏡可將交在物鏡上的繞射圖樣藉由中間靜孔徑選取特定區域以獲得微小區域的繞射資料，在繞射途中繞射電子束與直接穿透電子束投影點間的距離正好反比於某晶面間距，由不同的繞射圖形可精確決定晶格常數及晶格結構，故在晶體研究方面，由繞射圖樣與微結構觀察等同重要。穿透式電子顯微鏡也可加裝X射線能量分佈分析儀(energy dispersive X-ray spectrometer, EDS)，可用來分析材料結構與成分。本實驗使用的穿透式電子顯微鏡為JEOL JEM-2100高解析型穿透式電子顯微鏡並且加裝EDS(Oxford)。



圖 3-4 電子束與樣品作用示意圖

VI
东海物理

1955

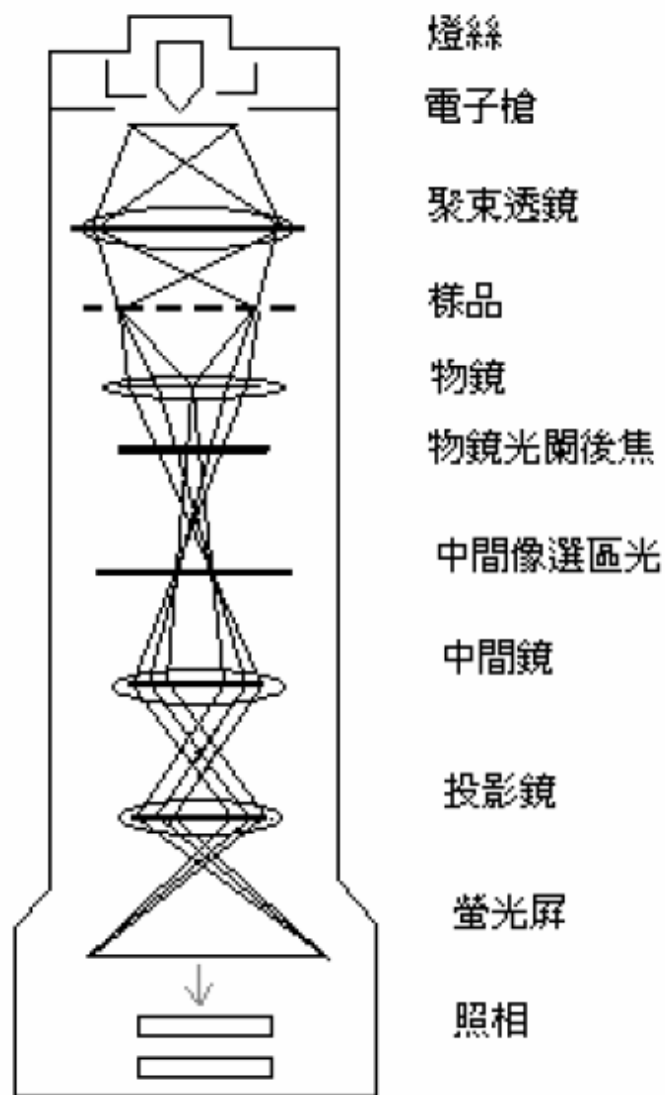


圖 3-5 HR-TEM (JEOL JEM-2100)

§3-4 X射線能量分佈分析儀(EDS)

X射線能量分佈分析儀是電子顯微鏡常見的配件，做為材料分析的重要儀器，當入射電子照射在樣品上，會撞及樣品表面原子，當表面原子的內層軌道電子被撞離後，外層軌道電子會掉至內層軌道，同時放出特徵X-ray，不同的原子會有不同的X-ray特性光譜。X射線能量分佈分析儀的矽偵測器含有Li雜質，元素產生的特性X-ray通過一

層鈹窗(beryllium window)到達矽偵測器，將離子轉為電子—電動對後，Li在矽偵測器中再中和時即產生一個脈衝，使記數、量測電子，因此電子—電動對的數量與X-ray的光子能量成正比。

矽偵測器則需要在液態氮及高真空的環境下工作以減少雜訊干擾以及減少Li離子的遷移率。經電腦系統處理計算後可匯出X-ray光譜的強度—能量圖。本實驗所使用的是Oxford所生產的X射線能量分佈分析儀(Oxford Inca Energy 350)，附加在JEOL JEM-2100的高解析穿透式電子顯微鏡上，分析範圍為 $B^5 \sim U^{92}$ ，由於B原子序小於11，若要準確的偵測到B，必須使用無窗的偵測器。

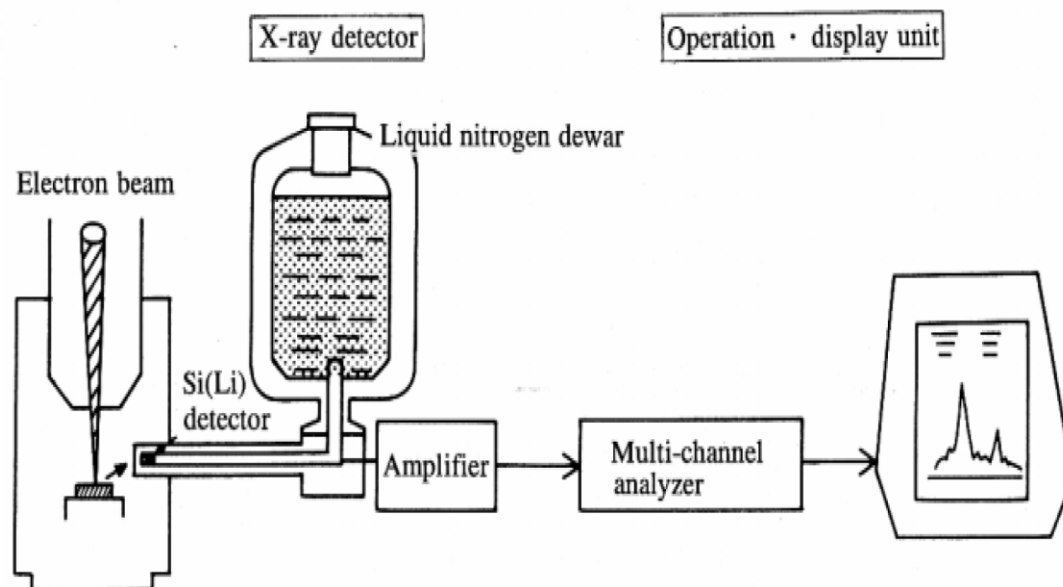


圖 3-6 EDS 量測示意圖

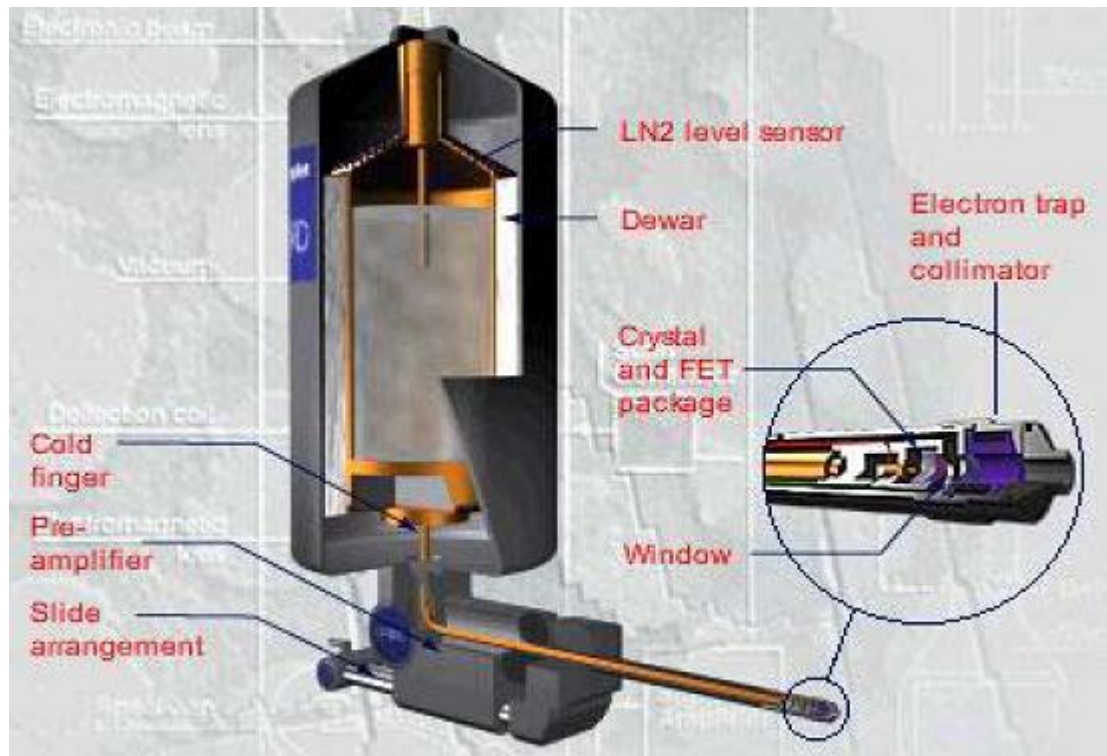


圖 3-7 EDS(Oxford Inca Energy 350)

§3-5 X光繞射分析(XRD) (東海大學共儀中心)

X光產生的方法有二種；一種是以高速電子受靶材原子的阻擋而急遽停止，以此方法產生的X光與靶材原子之特性無關，產生的光譜為連續光譜。另一種是以高速電子撞擊靶材原子，高速電子將能量傳給原子中的電子，使原子內層軌域的電子被激發，隨之外層電子躍遷到空出的內層軌域位置，因不同軌域的能階差放出X光，此X光和原子種類有關，稱為特徵光譜。

本實驗使用X'Pert PRO MRD多功能繞射儀，光源使用Cu靶，操作電壓/電流為 45 KV / 40 mA。Cu靶產生的特徵光譜其波長是 1.5405\AA (K_{α})。如圖3-8粉末繞射所依循之原理乃布拉格定律： $2d_{hkl}$

$\sin\theta_{hkl} = n\lambda$ ， d 為晶格距離， θ 為散射角，其中 d_{hkl} 表示法向量為 (hkl) 之平行晶面之距離， λ 則為 X 光之波長。當繞射角滿足布拉格定律時，便會產生建設性干涉，而形成繞射峰。

實驗上，在室溫下將樣品研磨成細緻的粉末，再把樣品平整地放在凹槽載玻片的凹槽中，粉末的平片必須與載玻片切齊。再將樣品座小心地放在測量的區域，選用合適的光柵，設定電壓及電流，並設定測量的角度範圍，開始執行測量的程序。



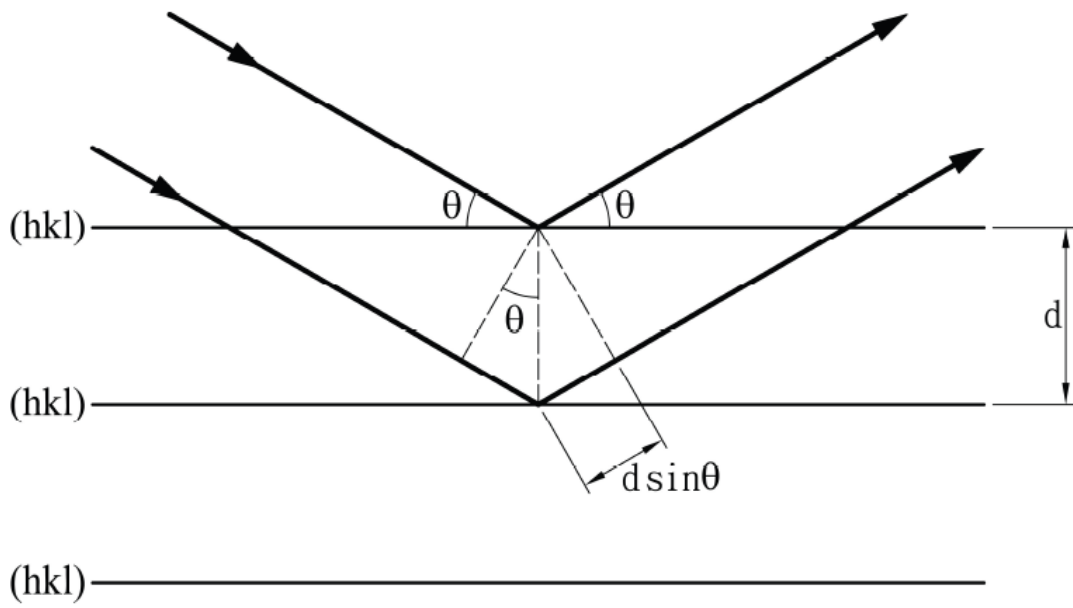


圖 3-8 X 光繞射量測簡圖(Brage's law)

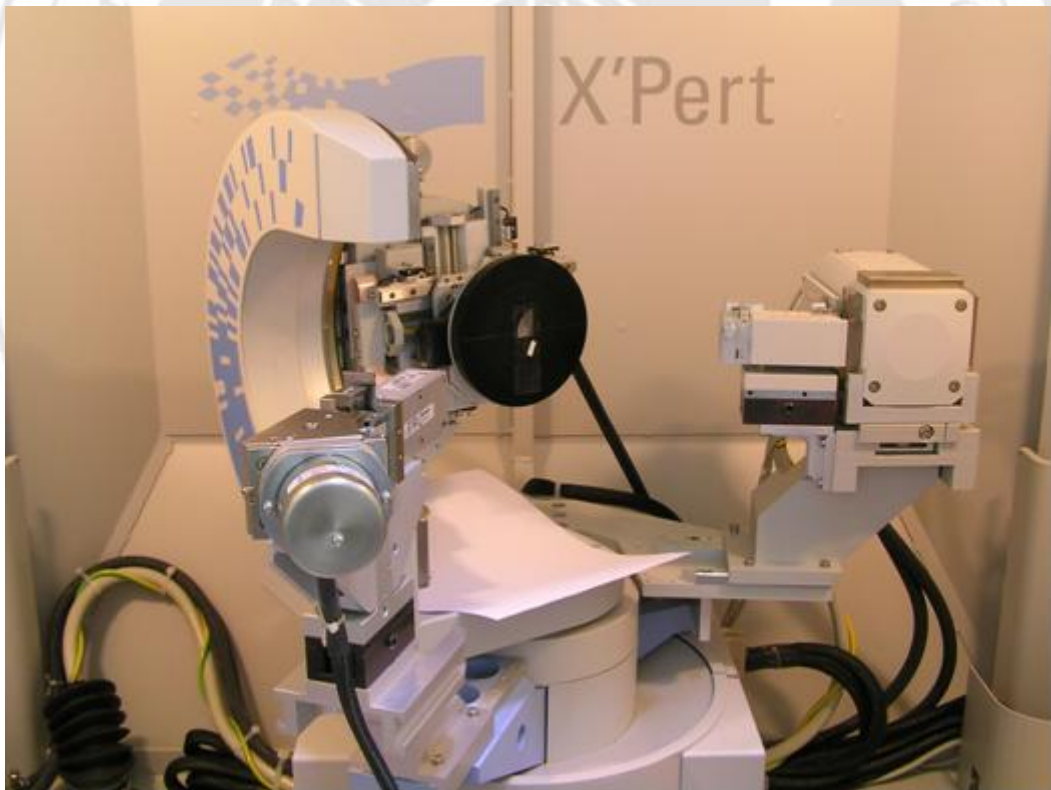


圖 3-9 HR-XRD (X'Pert PRO MRD)

§3-6 超導量子干涉儀(SQUID) (中研院物理所)

Quantum Design的超導量子干涉儀(SQUID)是利用約瑟芬超導元件(Josephson Superconducting Device)，並結合電子、低溫及真空等技術組合而成的磁化率量測儀器，此磁化率量測儀包含七個部份：

(1)溫控系統 (2)超導磁鐵系統 (3)SQUID偵測系統 (4)樣品移動系統 (5)氣體處理系統 (6)液氦杜瓦瓶系統 (7)電腦自動控制系統。此系統可提供的磁場範圍為 ± 5.5 Tesla，溫度量測範圍1.9 K~400 K，最高靈敏度為 1×10^{-8} emu。

實驗上，將樣品放置於膠囊內並固定於麥管中，放入儀器內測量。

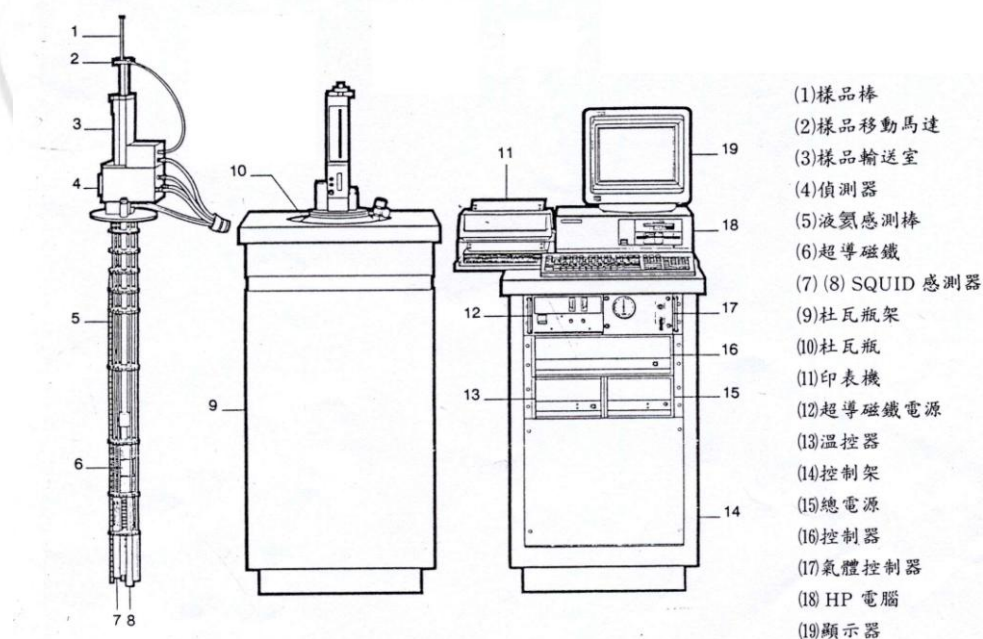


圖 3-10 SQUID(Quantum Design)

§3-7 比熱量測(中研院物理所)

比熱量測的基本原理是在給定時間內測量樣品熱量損耗隨溫度變化的關係，比熱值可由 $C = dQ/dT$ 得到。

本實驗是利用熱弛豫法 (Thermal relaxation method) 來量測比熱。利用金絲連接晶片與銅環，其中銅環具有良好的傳熱性質。晶片上附有薄膜加熱器和薄膜溫度計，設定溫度後將樣品加熱到稍高於特定溫度後放熱，晶片的放熱由金絲來散熱，同時用薄膜溫度計紀錄當時的溫度變化。

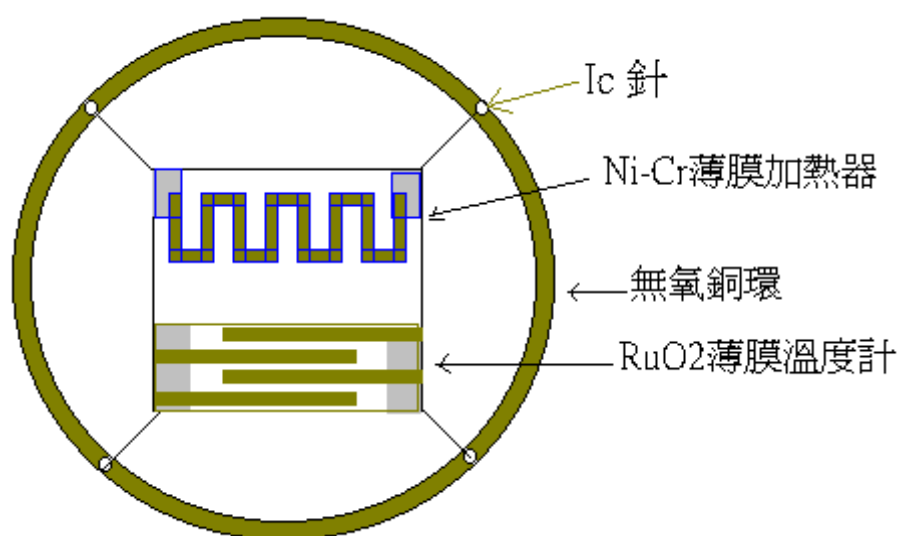


圖 3-11 樣品座(Sample holder)結構

實驗中加熱器提供一固定功率 $P(t)$ 的熱至樣品，使溫度達到 T_K ，此時系統的熱平衡方程式為

$$P(t) = \frac{CdT(t)}{dt} + KT(t)$$

其中 K 為金絲熱傳導係數。當加熱器穩定供熱至樣品溫度為 T_0 時，停

止加熱，即 $P(t)=0$ ，晶片和樣品慢慢降溫，熱量由熱阻 $1/K$ 散熱到銅環（環境熱庫），此時式變為

$$\begin{aligned}0 &= \frac{CdT(t)}{dt} + KT(t) \\ \Rightarrow \int_{T_0}^T \frac{dT(t)}{T(t)} &= - \int_0^t \frac{K}{C} dt \\ \Rightarrow T(t) &= T_0 e^{-Kt/C}\end{aligned}$$

在一大氣壓下，液態氦的凝結溫度約為4.2 K，若我們將容器內的氦氣抽掉使蒸氣壓下降，則氦的凝結點便會降低，我們使用這種方法可將溫度下降至1 K 左右，若欲降至更低溫可使用 ^3He ， ^3He 的凝結溫度約為3 K，當我們抽氣後可將溫度降至0.3 K。

我們所使用 OXFORD 製造之 Heliox Sorption pumped ^3He Insert，棒子如圖3-12所示整支棒子分三個部分。圖最上方圓筒(^3He storage dump)內裝 ^3He 氣體，內有管路向下經過Sorb部分，經過「1 K」通到最下方 ^3He pot(^3He 槽)。下面那段做實驗時要用一個銅管套起來，內部(IVC)用擴散泵浦(Diffusion pump)抽真空至 5×10^{-4} mbar，以防氣體導熱及確保樣品熱量全由金絲散熱而不是由氣體散熱。整根棒子浸入裝滿液氦的杜瓦瓶內。有兩根毛細管在銅管的外面，分別為「1 K」及Sorb。用抽氣泵抽毛細管吸外面的液氦來冷卻「1 K」及Sorb至1.5 K。Sorb為 ^3He 的一部份內有活性碳。當此活性碳在低於

45 K 時有吸附作用，用來吸附 ^3He 氣體。溫度越低活性碳吸附 ^3He 能力越強。「1 K」主要用來凝結 ^3He ，當「1 K」低於2 K時 ^3He 筒內的 ^3He 氣體就開始被「1 K」凝結成液體流到 ^3He pot。一般「1 K」為維持在1.8K約30分鐘就可以將 ^3He 全部凝結下來。在「1 K」上方有一個活性碳(Charcoal)，當「1 K」溫度保持在1.8 K 時，活性碳也跟著冷卻而具有吸附氣體的功能，可使IVC(內真空)的真空更好。

當「1 K」將 ^3He 完全凝結到 ^3He pot後，抽毛細管吸外面液氮冷卻Sorb至4 K，Sorb內部的活性碳開始吸附 ^3He pot(3 He槽)內的液態 ^3He ，可使 ^3He pot降溫至0.3 K。 ^3He pot下方裝上樣品座而待測的待測樣品就裝在樣品座上，如此就可以提供測比熱的低溫環境。

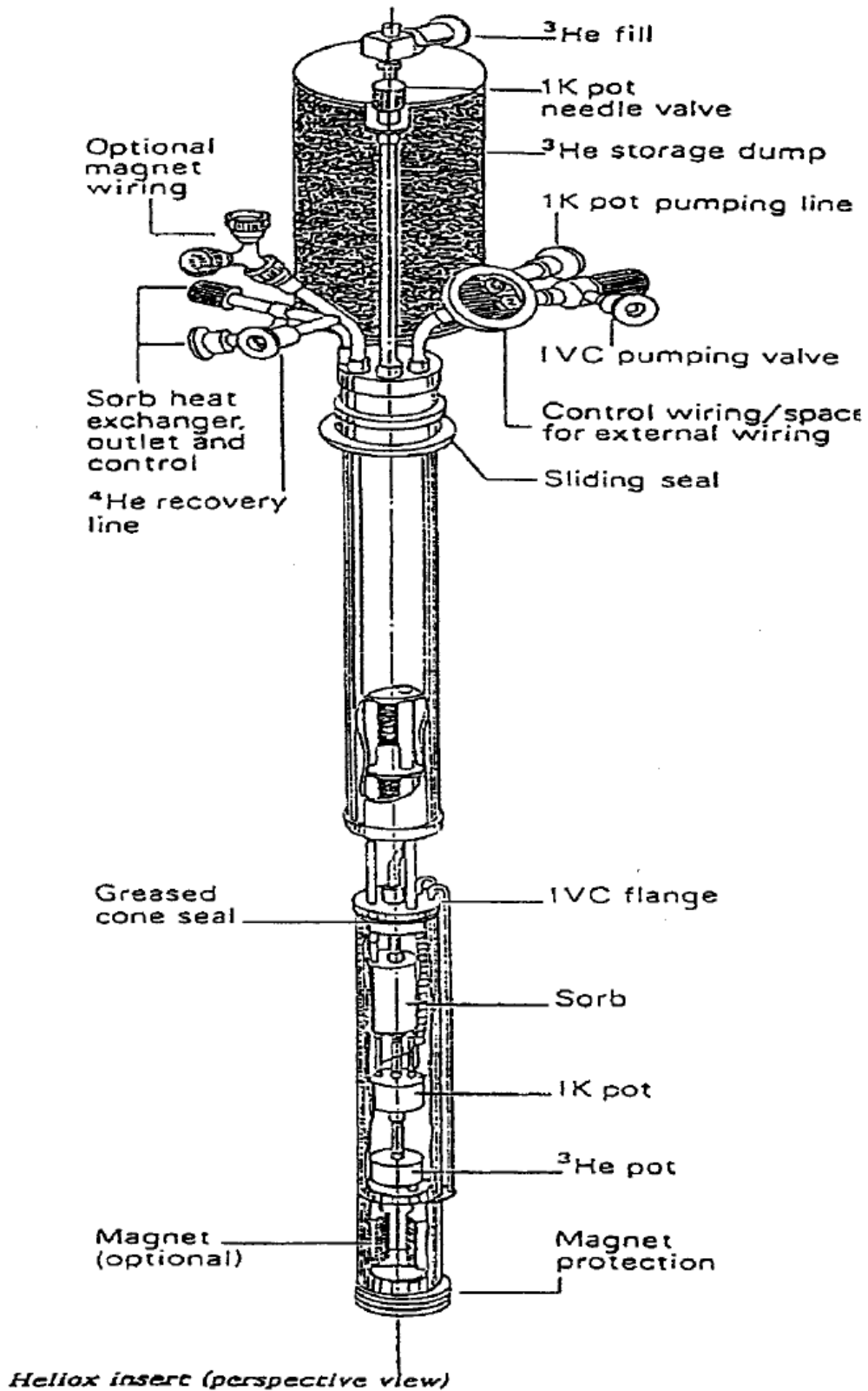


圖 3-12 ^3He 棒結構圖

第四章 數據分析及討論

在整個實驗過程，可粗分為塊材製作、奈米微粒製作、樣品結構及型態鑑定以及磁特性分析四大部分， CeAuAl_3 樣品製作的細節已在上一章說明，在本章將以嚴謹的態度就量測結果加以分析討論。

§4-1 結構及型態

§4-1-1 塊材分析

以電弧爐鎔鑄之 CeAuAl_3 金屬化合物塊材取一小部分經由瑪瑙研鉢研磨成粉狀後以 XRD 作結構鑑定，磨粉的過程是為了盡可能使樣品失去形狀結構取向性以達到多晶粉末繞射之目的，便於和參考數據比對。結果如圖 4-1 之實線曲線，Database 為依照文獻[19,20]結構資料重建之繞射峰位置及強度，括弧內為 Miller 指數。經比對，這次實驗所使用之母材結構確定為體心四方晶系下 BaNiSn_3 結構的 CeAuAl_3 ，無任何雜相存在。

CeAuAl₃_20100123_Bulk

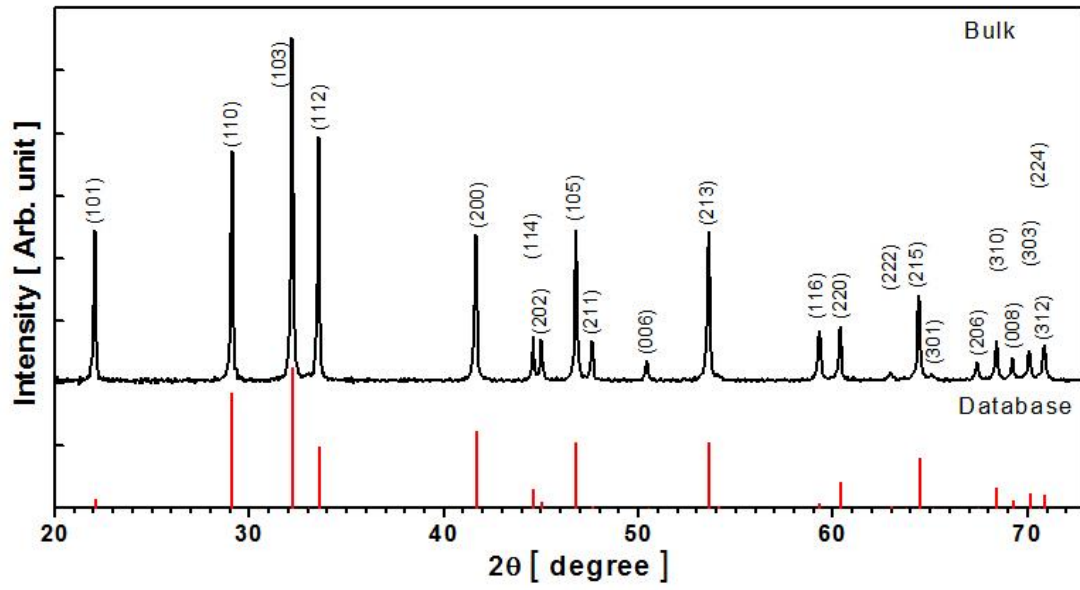


圖 4-1 CeAuAl₃ 塊材之 XRD 繞射圖。database 為比照文獻提供之結構資料重建之繞射峰位置及強度。括弧內為 Miller 指數。

§4-1-2 奈米微粒分析

圖 4-2 為全部奈米微粒之 XRD 比較圖，各種條件下之 PLD 製程均有 CeAuAl_3 的相，不過如圖中黑色實心圓所標示之額外尖峰(Ar 0.1 torr、Ar0.05 torr 以及 He0.03 torr、He0.08 torr 四個條件)，則為 Al(111) 的訊號，顯示有部分的相分離發生，其餘樣品無明顯雜相；經 XRD 確認後，選取部分樣品由 TEM 觀察其型態，如圖 4-3~6。綜觀 He0.05 torr 以及 He0.06 torr 製程之奈米微粒的 TEM 影像，其大小幾乎均為 5 nm 以下的單晶顆粒，平均粒徑分別為 3.10 ± 0.60 nm (He0.05 torr) 以及 3.50 ± 0.62 nm (He0.06 torr)，並且有聚集在一起的趨勢，同時仍然觀測到有少量微米級或數百奈米級之微粒，這是在 PLD 製程中常見的現象。由 TEM 電子繞射圖譜換算成晶面間距後符合體心四方晶系下 BaNiSn_3 結構以及 EDS 圖譜分析各個元素比例符合 Ce:Au:Al = 1 : 1 : 3，輔以 X 光繞射圖譜，證實奈米微粒樣品為 CeAuAl_3 。

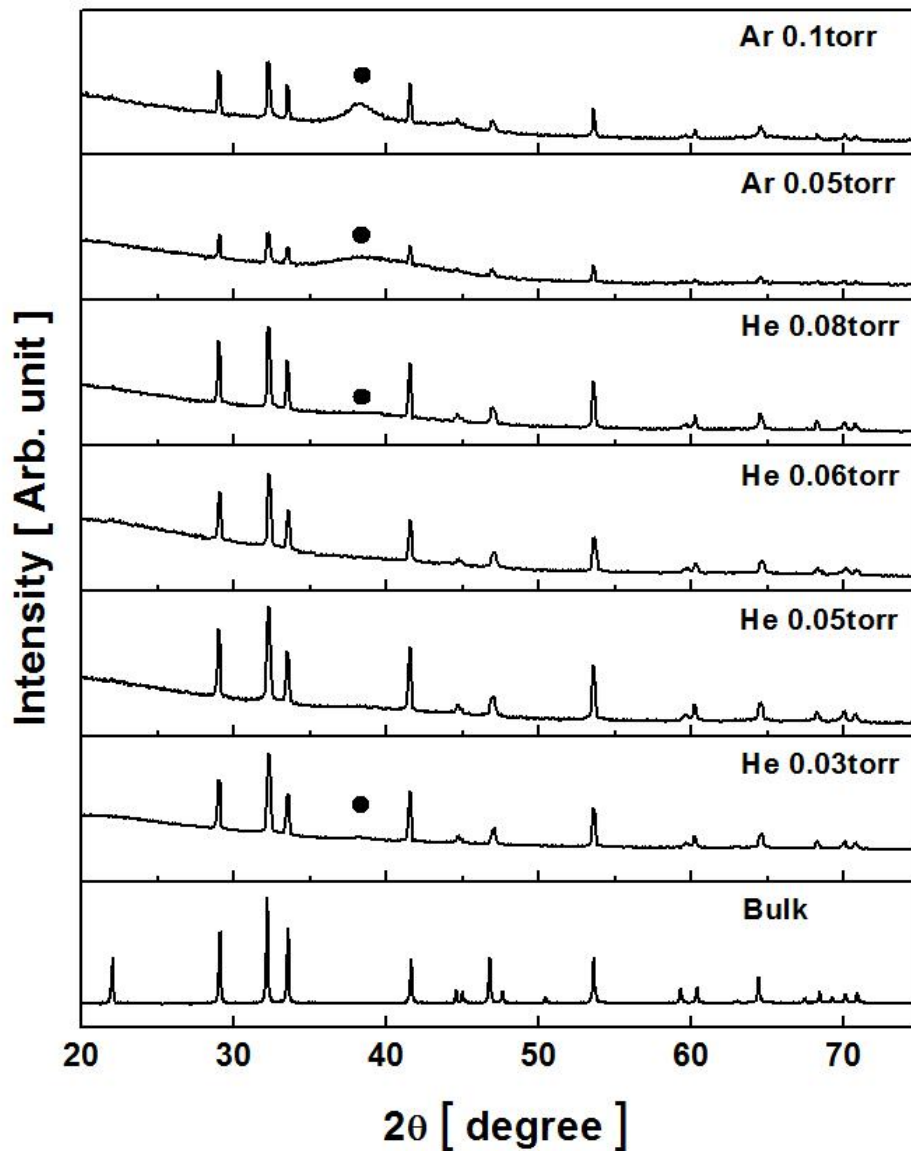


圖 4-2 不同 PLD 製程下 CeAuAl_3 奈米微粒之 XRD 繞射圖。各奈米微粒的繞射峰均與塊材相合，唯有部分樣品出現黑色實心圓所標示之 Al(111) 訊號。

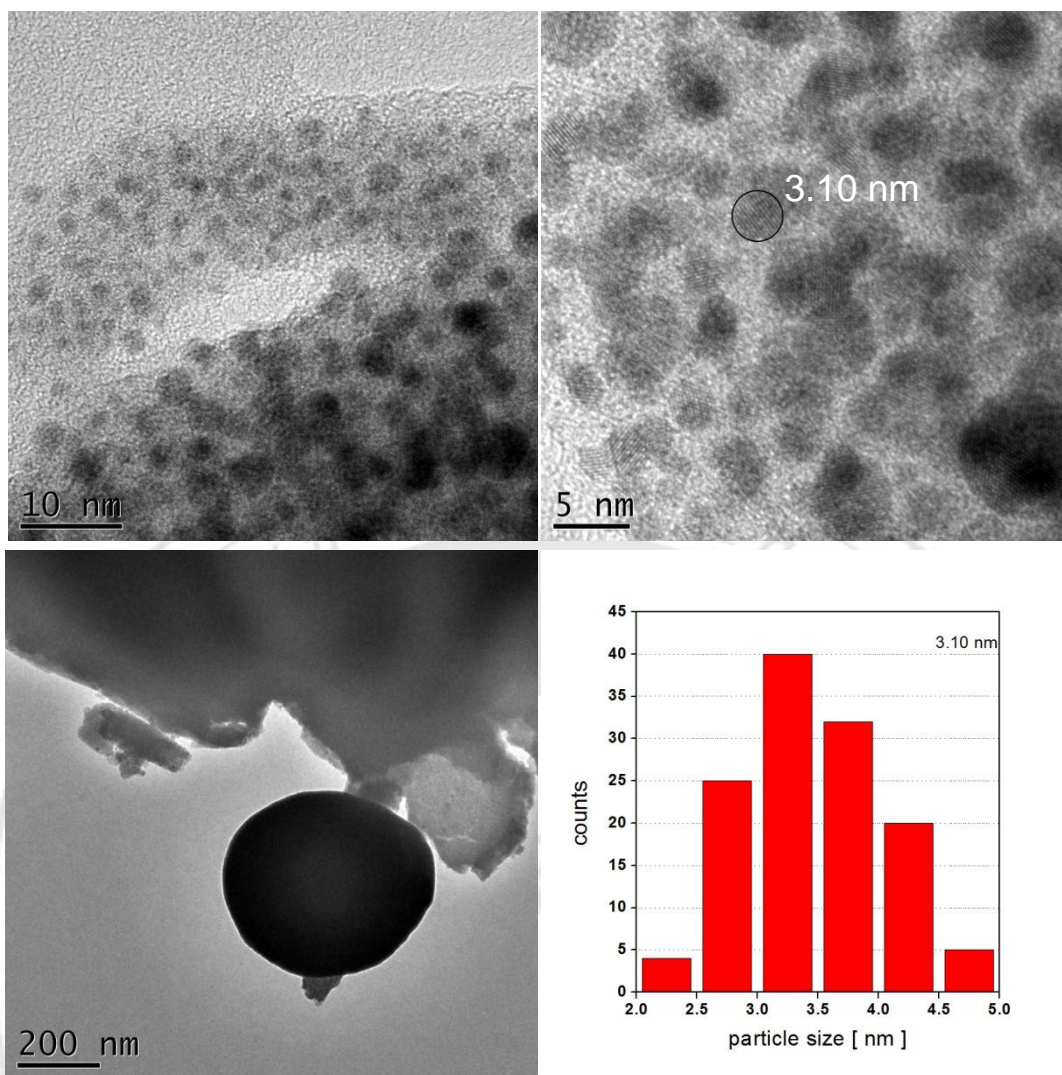


圖 4-3 He0.05 torr 奈米微粒之 TEM 影像及粒徑統計。上方兩張 TEM 影像顯示奈米級微粒皆小於 5 nm 並且為單晶顆粒，並且有聚在一起的现象。同時在左下方影像觀察到仍然有數百奈米級之大顆粒摻雜其中。右下方柱狀圖為在 TEM 影像統計之微粒粒徑分布圖，平均粒徑為 3.10 ± 0.60 nm。

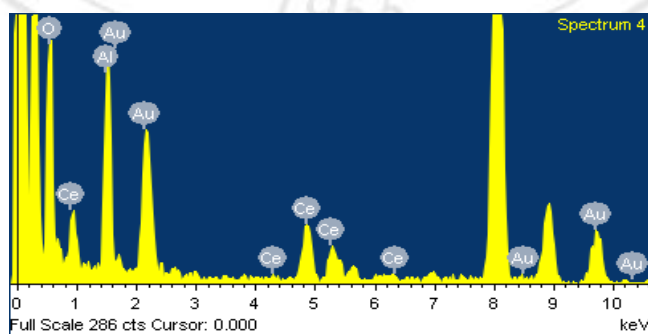


圖 4-4 He0.05 torr 奈米微粒之 EDS 成分分析圖。
 $Ce : Au : Al = 19 : 20 : 61$ 符合 1 : 1 : 3 之比例

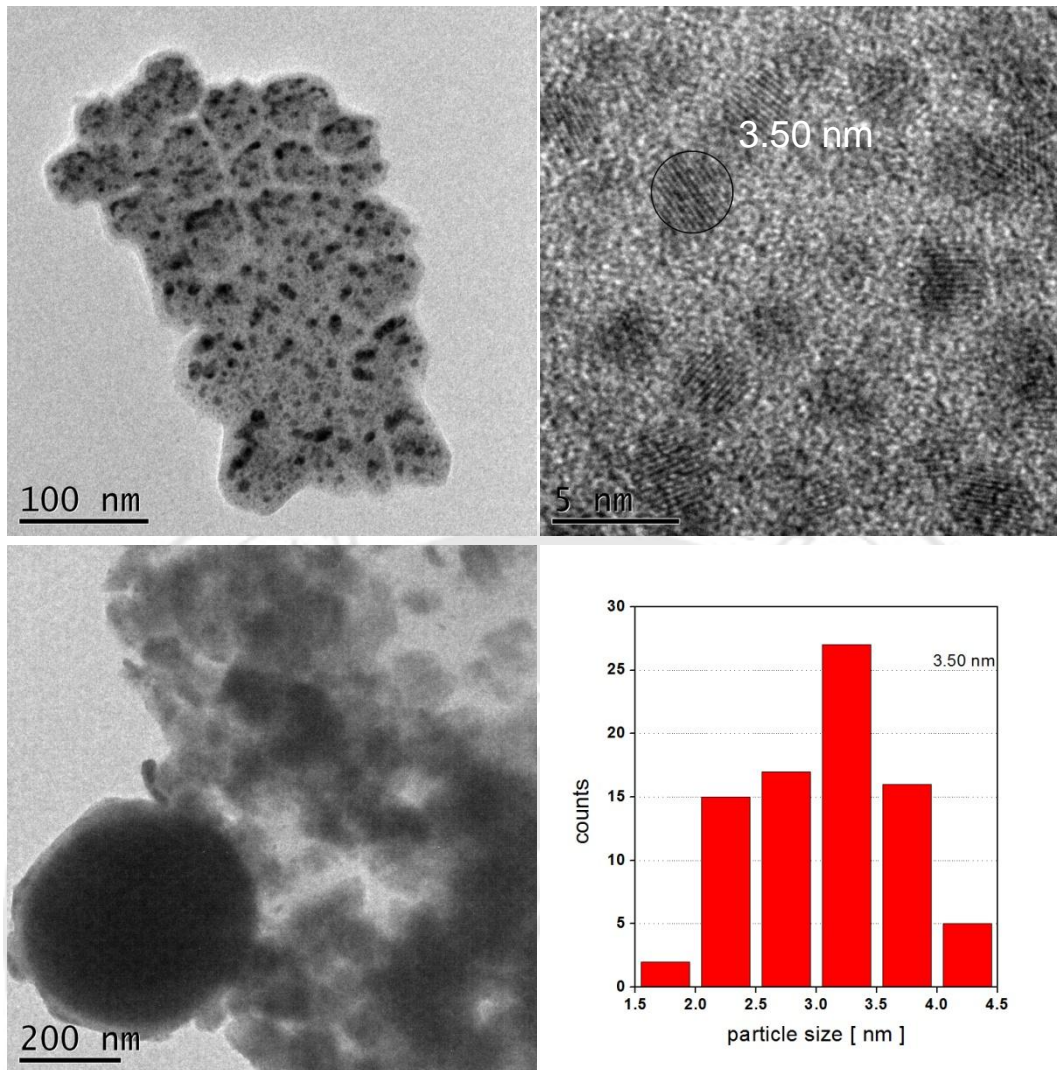


圖 4-5 He0.06 torr 奈米微粒之 TEM 影像及粒徑統計。上方兩張 TEM 影像顯示奈米級微粒皆小於 5 nm 並且為單晶顆粒，並且有聚在一起之現象。同時在左下方影像觀察到仍然有數百奈米級之大顆粒摻雜其中。右下方柱狀圖為在 TEM 影像統計之微粒粒徑分布圖，平均粒徑為 3.10 ± 0.60 nm。

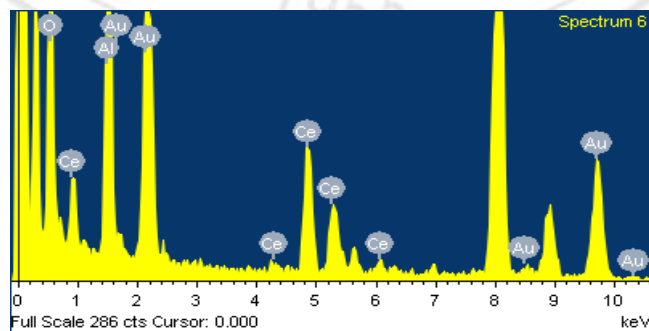


圖 4-6 He0.05 torr 奈米微粒之 EDS 成分分析圖。Ce : Au : Al = 19 : 19 : 62 符合 1 : 1 : 3 之比例

§4-1-3 樣品製作小結

綜合 XRD、TEM 以及 EDS 之結果，歸納成下列幾點：

1. 製作奈米微粒之母材為純相 CeAuAl_3 。
2. 微粒製程中，腔體內的氣氛及壓力會影響微粒的成相，有 Ar 氣氛的條件下均有相分離的現象被觀察到，由於只變換了兩種不同的氣氛，可能為 Ar 氣體分子量大，對於原子量差異很大的 Ce、Au、Al 的碰撞散射能力不同，影響了噴濺出的電漿態離子飛行路徑，可能導致離子無法到達樣品收集盤，或是造成不同原子量的電漿態樣品離子因飛行速度不同而不同時到達樣品收集盤成相；另一方面，He 氣氛中，0.03 torr 的製程中在 XRD 有明顯 Al 的訊號，其餘 He 氣氛製程卻沒有明顯觀測到相分離，在此認定 He 氣是 CeAuAl_3 之 PLD 製程中較恰當的氣氛。可能為 He 的原子量小，對所有的 Ce、Au、Al 三種原子的飛行路徑影響較小的緣故。
3. 儘管有嘗試使用不同的製程條件，不同氣氛，不同壓力及不同靶材到樣品收集盤的距離，在製作樣品時對奈米微粒的大小都沒有顯著的影響。
4. 仍然有觀測到百奈米等級以上之顆粒，這是 PLD 製程中常發現的現象，在進一步做磁特性分析時需要考量此一影響，需以經懸浮選取法濾除大顆粒，以獲得粒徑較均勻的奈米微粒。

§4-2 磁特性

§4-2-1 塊材之磁化率數據

針對磁特性首先探討 CeAuAl_3 塊材之磁化率對溫度的變化，圖 4-7 為同一塊材分別在外加場為 200 G 及 20000 G 之 SQUID 測量結果。在不同外場下， $1/\chi$ 對 T 作圖皆有著些微凹向上的趨勢，這使得在擬合斜率求居里常數時，會發生高溫區段之居里常數小於低溫區段的異常現象，並且高溫區段之居里常數數值(200 G : $C = 0.5614$, 20000 G : $C = 0.5114$)和理論以及文獻提及之數值[15]有著很大的差異；如此的 $1/\chi$ 對 T 曲線凹向上之異常現象有可能是溫度相關的混和價態[11,12]或者是未考慮 χ_0 值兩者所導致。

依循文獻[11]探討之脈絡，在此將居禮定律作移項成為

$$\chi T = C + \chi_0 T$$

以 χT 對 T 作圖下，斜率即為 χ_0 ，截距為居里常數 C。圖 4-8 為 χT 對 T 作圖的結果，經線性擬合運算後，在外加場為 200 G 以及 20000 G 之 χ_0 分別為 -0.00043 ± 0.000009 [emu/mole · Oe]及 -0.00072 ± 0.000010 [emu/mole · Oe]，負值表示有反磁的貢獻。

以前述估計的 χ_0 代入後，以 $1/(\chi - \chi_0)$ 對 T 作圖(見圖 4-9)求居里常數(擬合溫度介於 100 K ~ 300 K)，在外加場為 200 G 下 $C = 0.7541$ ，在外加場為 20000 G 下 $C = 0.8260$ ，此結果近似 $\mu_{\text{eff}} = 2.54 \mu_B$ 之

Ce^{3+} 離子之居里常數理論值： $C = 0.8061$ ，以及文獻[15]之實驗值：

$C_{\text{c-axis}} = 0.8126$ ， $C_{\text{a-axis}} = 0.8512$ ；此外，由 χT 對 T 圖之截距以及

$1/\chi$ 對 T 圖之斜率所得到之居里常數之間差異非常微小。



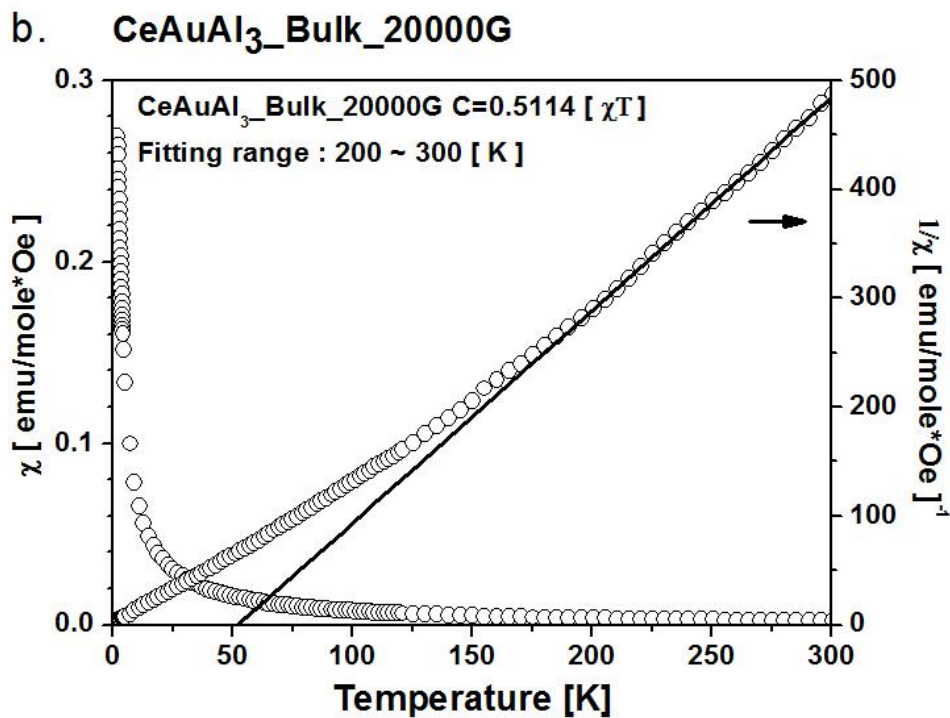
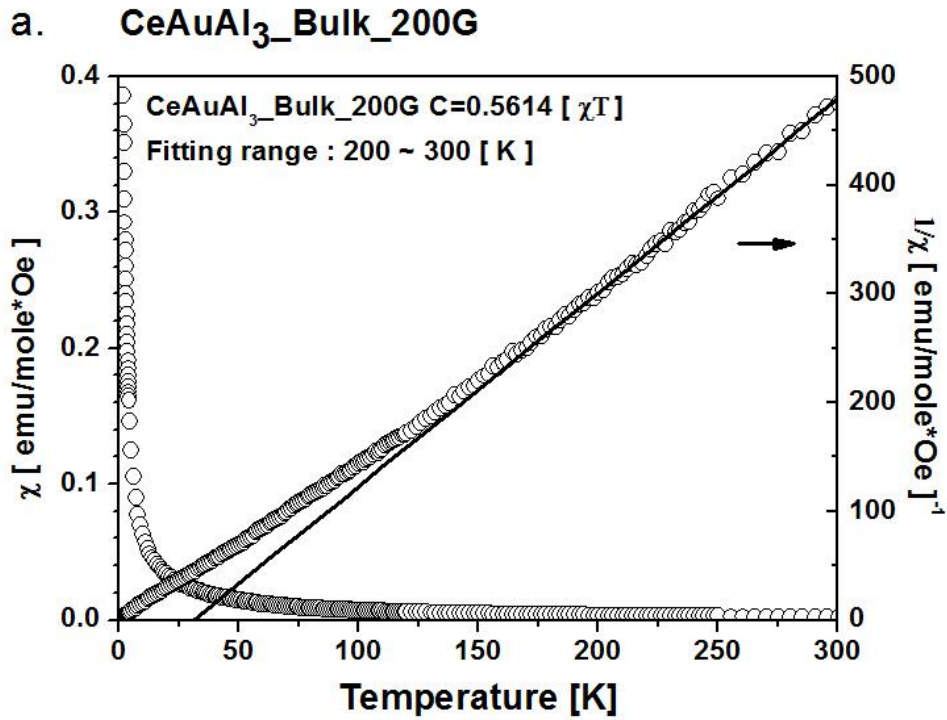


圖 4-7 SQUID 量測 CeAuAl₃ 塊材之磁化率曲線。
a.外加場為 200 G，b.外加場為 20000 G。實線為
1/ χ 對 T 圖高溫區段經線性擬合之射線，在 200 K
以下數據已經偏離直線，呈現凹向上之異常行為。

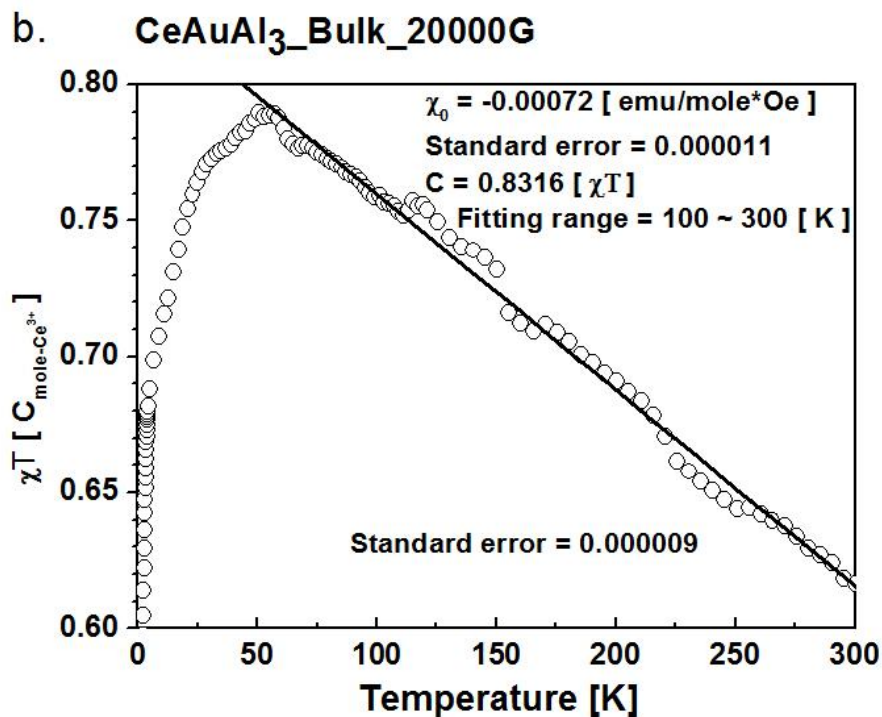
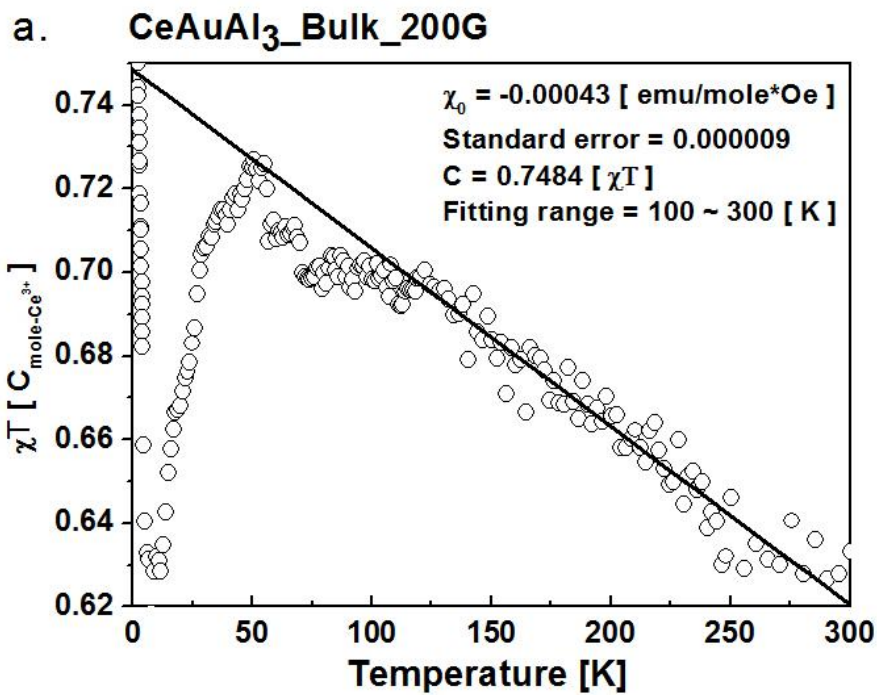


圖 4-8 SQUID 量測 CeAuAl₃ 塊材之 χT 對 T 圖。
 a. 外加場為 200 G，b. 外加場為 20000 G。實線為
 100 K ~ 300 K 溫區線性擬合之射線，斜率為 χ_0 ，截
 距為居里常數(C)。

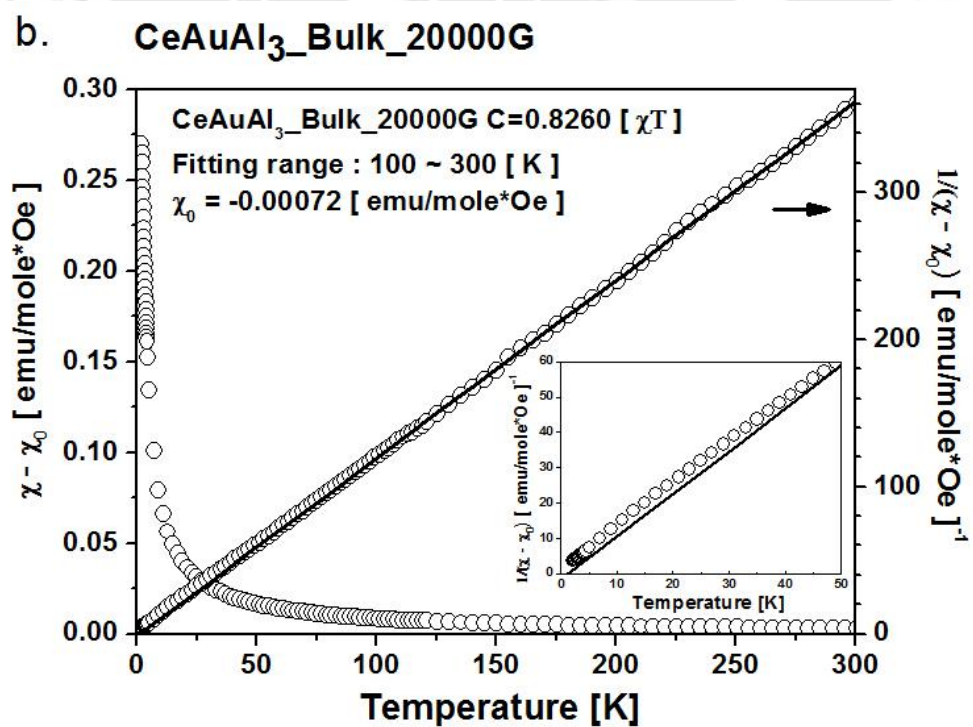
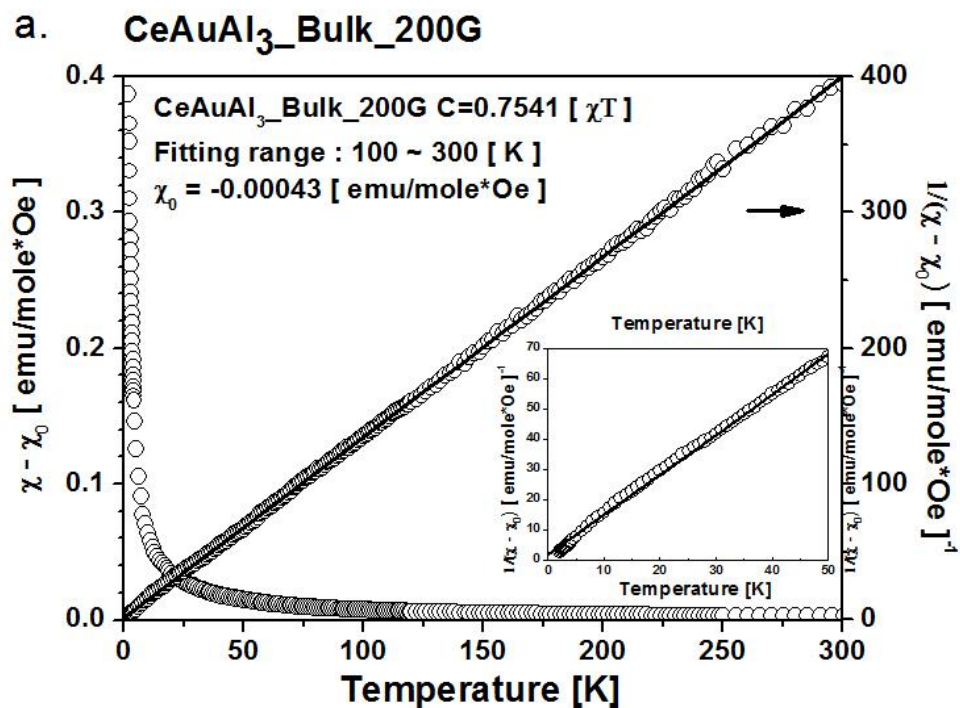


圖 4-9 SQUID 量測 CeAuAl₃ 塊材已扣除 χ_0 之磁化率曲線。a.外加場為 200 G, b.外加場為 20000 G。實線為 100 K ~ 300 K 溫區線性擬合之射線，斜率為居里常數(C)。

§4-2-2 奈米微粒之磁化率數據

圖 4-10 為 He 0.05 torr 及 He 0.06 torr 製程下之奈米微粒磁化率對溫度的曲線。如同塊材，在未考慮 χ_0 時， $1/\chi$ 對 T 圖依然可觀察到明顯凹向上的行為，He 0.05 torr 及 He 0.06 torr 製程高溫區段線性擬合得到之居里常數數值分別為 $C = 0.2493$ 及 $C = 0.2553$ ，經圖 4-11 以 χT 對 T 圖求得 χ_0 ，再如圖 4-12 以 $1/(\chi - \chi_0)$ 對 T 圖求得可信之居里常數；He 0.05 torr 製程之奈米微粒 $\chi_0 = -0.00036 \pm 0.000008$ [emu/mole · Oe]， $C = 0.3992$ ；He 0.06 torr 製程之奈米微粒 $\chi_0 = -0.00059 \pm 0.000022$ [emu/mole · Oe]， $C = 0.4214$ 。

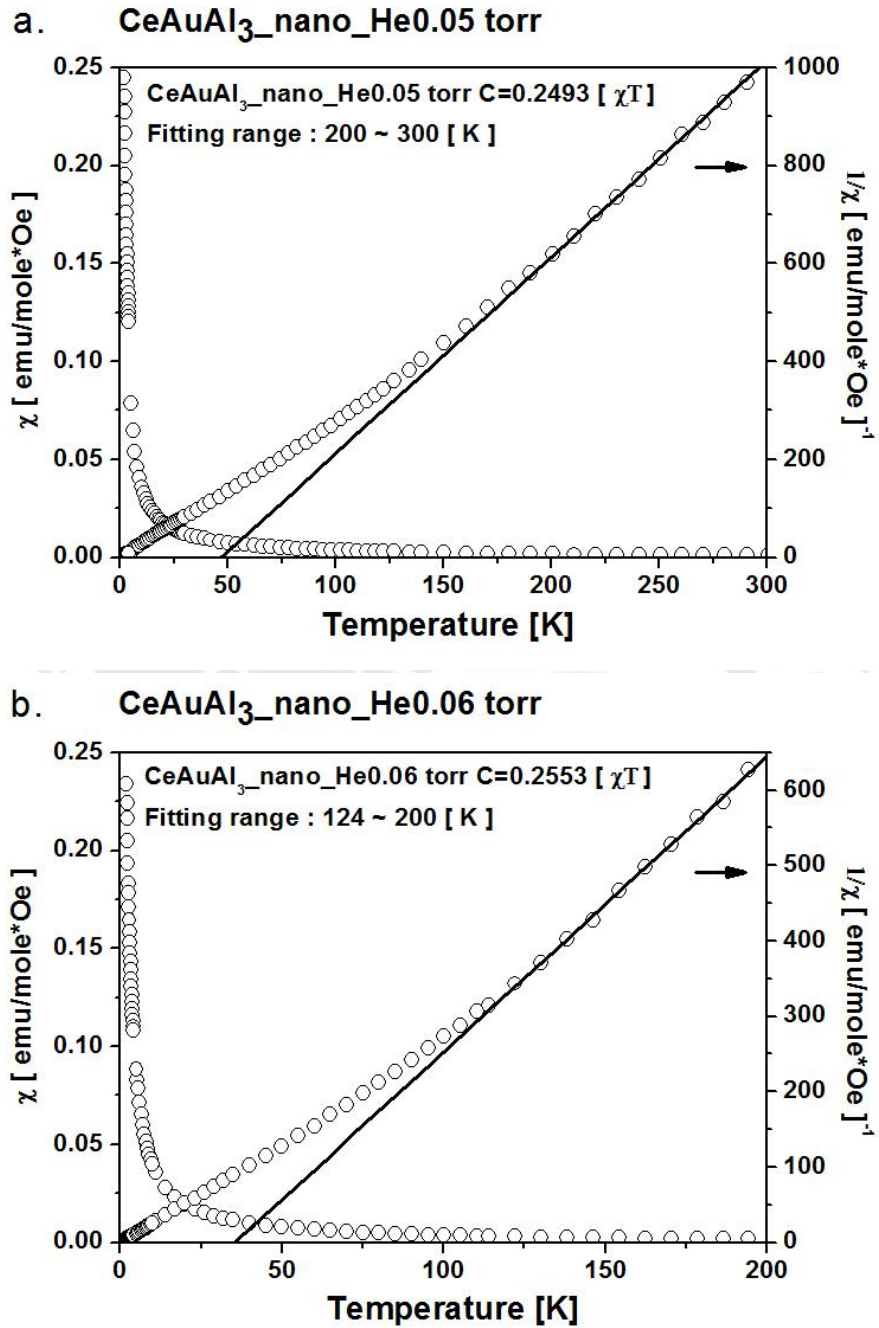


圖 4-10 SQUID 量測 CeAuAl₃ 奈米微粒之磁化率曲線。a. 為 He 0.05 torr 製程之奈米微粒，b. He 0.06 torr 製程之奈米微粒，外加場為 1000 G。實線為 $1/\chi$ 對 T 圖高溫區段經線性擬合之射線，類似於塊材在低溫區段數據已經偏離直線，呈現凹向上之異常行為。

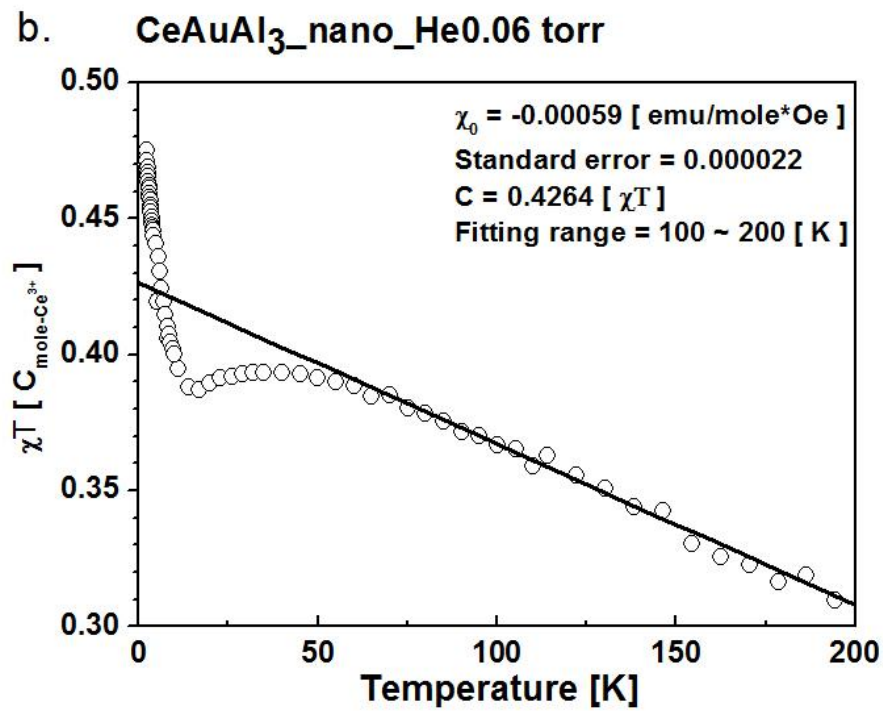
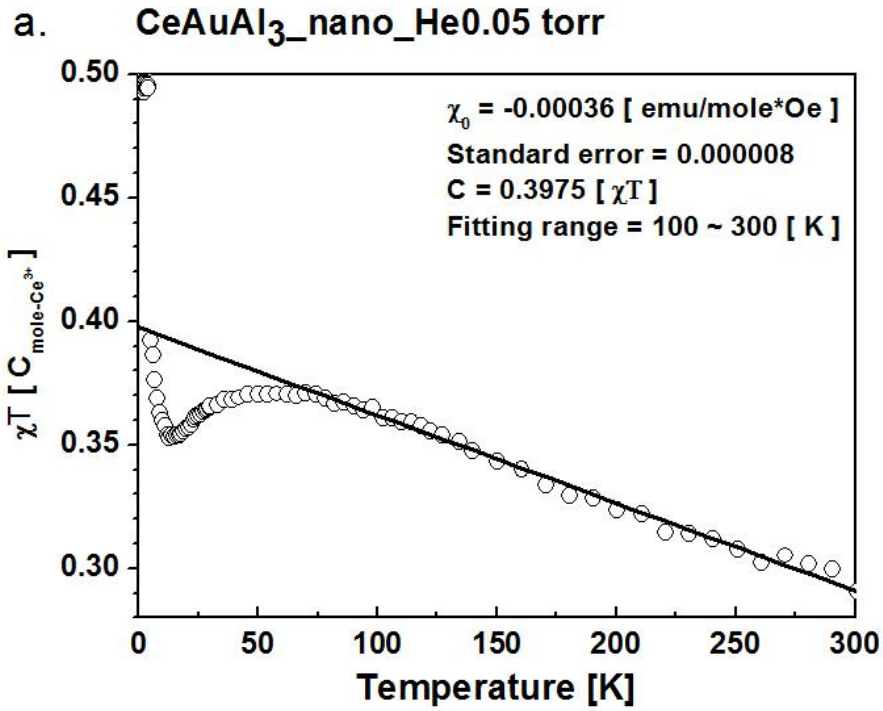


圖 4-11 SQUID 量測 CeAuAl₃ 奈米微粒之 χT 對 T 圖。a. 為 He 0.05 torr 製程之奈米微粒，b. He 0.06 torr 製程之奈米微粒，外加場為 1000 G。實線為高溫區段線性擬合之射線，斜率為 χ_0 ，截距為居里常數(C)。

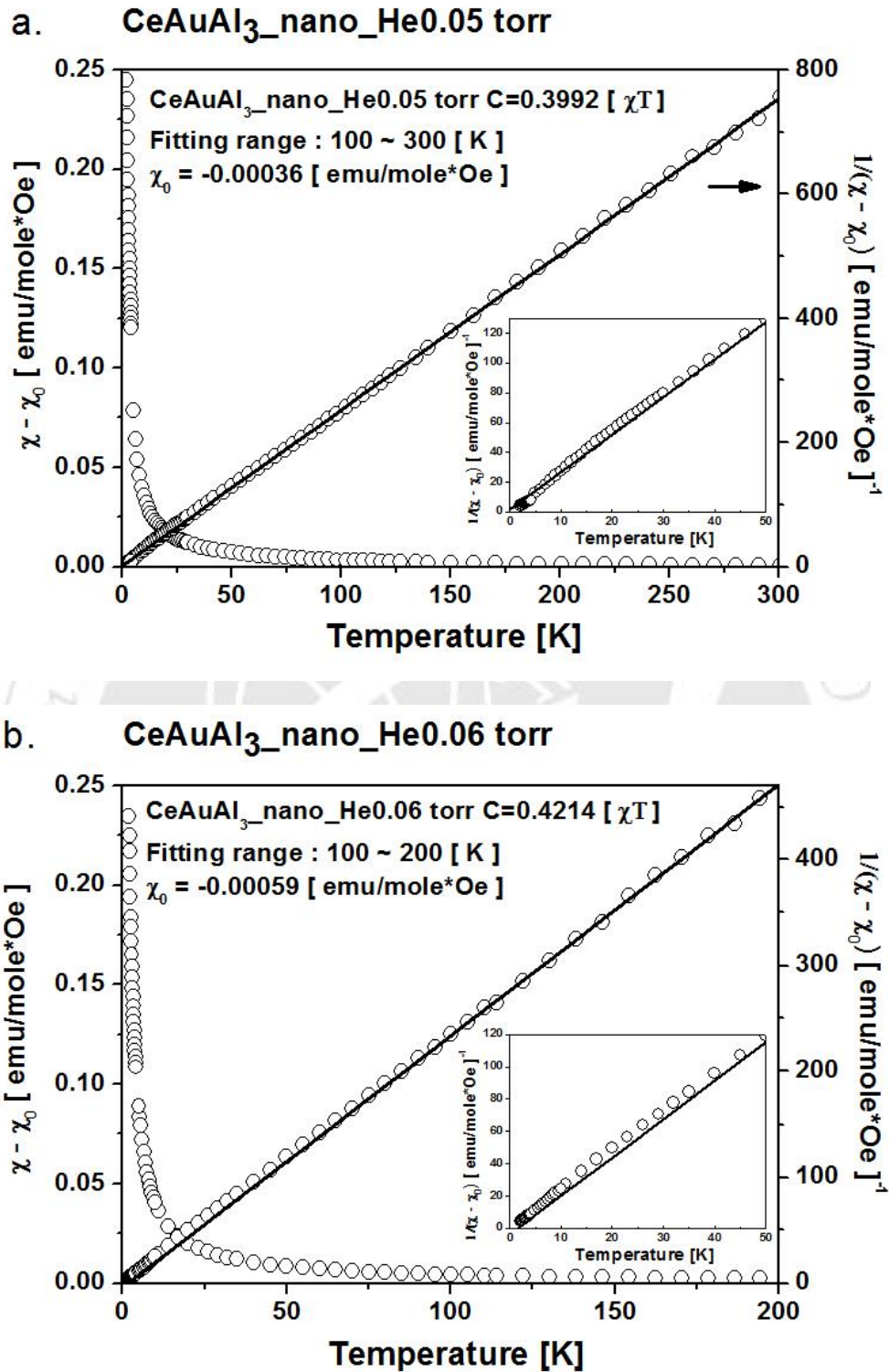


圖 4-12 SQUID 量測 CeAuAl₃ 奈米微粒已扣除 χ_0 之磁化率曲線。a. 為 He 0.05 torr 製程之奈米微粒，b. He 0.06 torr 製程之奈米微粒，外加場為 1000 G。實線為高溫區段線性擬合之射線，斜率為居里常數 (C)。

§4-2-3 塊材與微粒數據之比較

奈米微粒與塊材之居里常數，整理於表 4-1 及表 4-2，不論是否有扣除 χ_0 ，奈米微粒之居里常數均較塊材減少約 50%。兩個奈米微粒樣品並無太大的差異，符合在 TEM 影像下統計下平均粒徑相近之事實；同時支持在 χ_0 估算和扣除過程的合理性；而會如此減小的原因可能是因為帶磁性之 Ce 離子濃度減少所致[5]。



表 4-1 扣除 χ_0 前，奈米微粒及塊材之居里常數以及其減小比例。扣除 χ_0 前，奈米微粒及塊材之居里常數以及其減小比例，顯示奈米微粒之居里常數均相較於塊材減小約 50%。

CeAuAl₃		
C [χT]	He 0.05 torr C = 0.2493	He 0.06 torr C = 0.2553
Bulk 20000 G C = 0.5114	49%	50%
Bulk 200 G C = 0.5614	44%	45%

表 4-2 扣除 χ_0 後，奈米微粒及塊材之居里常數以及其減小比例。扣除 χ_0 後，奈米微粒及塊材之居里常數以及其減小比例，顯示奈米微粒之居里常數均相較於塊材減小約 50%。

CeAuAl₃		
C [χT]	He 0.05 torr C = 0.3992	He 0.06 torr C = 0.4214
Bulk 20000G C = 0.8260	48%	51%
Bulk 200G C = 0.7541	53%	56%

§4-2-4 過濾之奈米微粒 SQUID 之數據與比較

如先前文獻所提[1-6]，微粒尺寸大小，可能對 Ce 重費米系統之磁性有明顯影響。但就先前文獻比較，當粒徑小至 10 nm 以下時， Ce^{3+} 已大幅減少，但吾人之樣品，居里常數僅減小 50%，和文獻的結果有所差異，推測可能存在少部分微米級顆粒在吾人之奈米微粒樣品中，這是在 PLD 製程中時常會發生的現象。有鑑於此，選擇了 He 0.05 torr 製程之樣品進一步做過濾，濾除可能摻雜在奈米微粒中數百，甚至是微米級之微粒，再觀察其磁特性有無變化。

經懸浮選取之微粒之 XRD 如圖 4-13，沒有觀察到明顯雜相以及氧化的現象(其 $a = 4.3565 \text{ \AA}$, $c = 10.8073 \text{ \AA}$)。圖 4-14 為之磁化率對溫度圖，低溫區段分別在外加場為 1000 G 及 20000 G 之環境下 $1/\chi$ 對 T 作圖，斜率為居里常數，外加場為 1000 G 及 20000 G 之居里常數分別為 $C = 0.1343 [\chi T]$ 及 $C = 0.1021 [\chi T]$ ，明顯比未過濾之奈米微粒居里常數小，相對於塊材亦是僅僅剩下不足 20%(參考表 4-3)，這表示的確有較大尺寸的微粒摻雜於奈米樣品並且在懸浮選取過程中被濾除。因此推測 $CeAuAl_3$ 樣品尺寸縮小至 $\sim 3 \text{ nm}$ 時， Ce^{3+} 濃度減少之現象更為顯著，接近於文獻[5]中 3.1 nm 之 $CePt_2$ 居里常數 $C = 0.10$ 並減小 27%的結果。

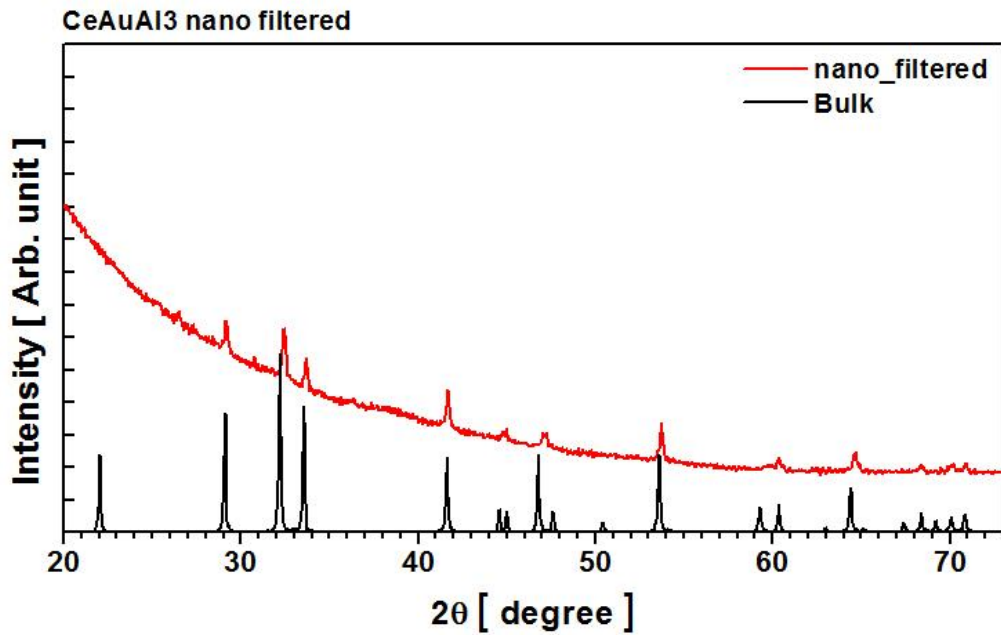


圖 4-13 經懸浮選取之奈米微粒其 XRD 繞射圖。相較於塊材訊號無明顯雜相與氧化的發現。

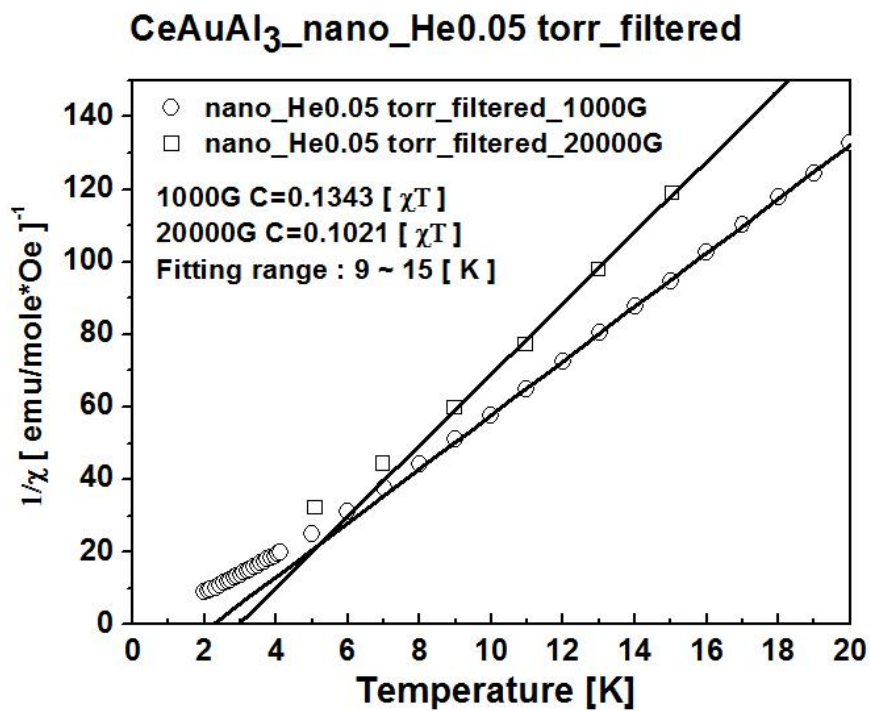


圖 4-14 經懸浮選取之奈米微粒之磁化率曲線。外加場分別為 1000 G 及 20000 G。實線為 9 K 至 15 K 線性擬合之射線，斜率為居里常數(C)。

表 4-3 經懸浮選取之奈米微粒及塊材之居里常數
 以及其減小比例。經懸浮選取之奈米微粒及塊材之
 居里常數以及其減小比例，居里常數相較於塊材僅
 剩約 15%。

CeAuAl₃		
C [χT]	He 0.05 torr Filtered_1000G C = 0.1343	He 0.05 torr Filtered_20000G C = 0.1021
Bulk 20000G C = 0.8260	16%	12%
Bulk 200G C = 0.7541	18%	14%



§4-2-5 比熱量測

為了與磁化率的結果比對，吾人進一步量測樣品的比熱，藉由磁性熵的量測來進一步觀測微粒 Ce^{3+} 轉 Ce^{4+} 之現象。將塊材處理成大小不超過 3 mm x 3 mm 方形之薄片後，於中研院低溫物理實驗室協助下進行比熱量測。此樣品的比熱，是多種比熱貢獻機制的加總，所以要得到磁比熱的貢獻，必須先扣除非磁性比熱的數值；圖 4-15 為塊材與奈米微粒以及經懸浮選取之奈米微粒其比熱量測曲線，在我們量測的區段，比熱將由下列諸項組成

$$C = C_m + C_e + C_L + C_S$$

其中 C_m 為磁比熱(高溫區無貢獻)， C_e 為電子比熱， C_L 為晶格比熱， C_S 為 Shottky 比熱，因此為了得到磁比熱之數值，必須將電子比熱、晶格比熱以及 Shottky 比熱扣除，如下式

$$\begin{aligned} C_m &= C - C_e - C_L - C_S \\ &= C - \gamma T - \beta T^3 - a_s \frac{(\Delta E/k_B T)^2 \exp(\Delta E/k_B T)}{(1 + \exp(\Delta E/k_B T))^2} \end{aligned}$$

各個比熱貢獻於圖 4-17~19 分別就三個樣品個別的擬合，其中 γ 及 β 的獲取，可利用 C/T 對 T^2 圖中做線性擬合後的截距為電子比熱中之 γ ，這項數值可推估電子有效質量的大小，能反映 4f 電子和導帶電子交互作用的強弱，將會被用來在稍後的數據分析中估計電子比熱；但是，在此篇論文中暫不採用 C/T 對 T^2 圖中的斜率做為 β 值來計算

所在溫度區的晶格比熱的貢獻。雖然 β 值反映晶格震盪的強弱，但是因為 $C_L = \beta T^3$ 僅僅是溫度遠低於 Debye 溫度時簡化近似之等式，所以選取文獻[15]中，利用結構與 $CeAuAl_3$ 相同卻不具磁性的 $LaAuAl_3$ 比熱數據作為此篇論文中的參考晶格比熱來扣除，而不使用估計的 β 值作為全溫區擬合計算。

擬合結果如圖 4-16， $\gamma = 20.61 \text{ mJ/mole} \cdot \text{K}^2$ ， $\beta = 2.12 \text{ mJ/mole} \cdot \text{K}^4$ （線性擬合區間：8.5 ~ 10.5 K）， $\Delta E/k_B$ 為 44 K。 $C_S + C_L + C_e$ 與 C 在 8 K 以上都相當吻合，亦即溫度 8 K 以上 $C - C_L - C_e - C_S$ 趨近於零；如此以來，在 8 K 以下之溫區 $C - C_L - C_e - C_S$ 所殘餘之值僅僅是由磁性貢獻之 C_m 。

由於 He 0.05 torr 及 He 0.06 torr 兩製程之奈米微粒樣品不論粒徑、外型以及磁化率結果上十分相近，在此選擇 He 0.05 torr 製程之奈米微粒樣品做比熱量測。比照處理塊材數據的步驟，擬合得到 $\gamma = 81.18 \text{ mJ/mole} \cdot \text{K}^2$ ， $\beta = 2.36 \text{ mJ/mole} \cdot \text{K}^4$ （線性擬合區間：6.4 ~ 9.7 K）， $\Delta E/k_B$ 為 37 K。經懸浮選取之奈米微粒由擬合結果得到 $\gamma = 93.96 \text{ mJ/mole} \cdot \text{K}^2$ ， $\beta = 7.10 \text{ mJ/mole} \cdot \text{K}^4$ （線性擬合區間：5.3 ~ 6.6 K）， $\Delta E/k_B$ 為 34 K。各個樣品之數值整理如表 4-6。 γ 隨微粒尺度減小而增大，表示 4f 電子和導帶電子交互作用力變強，可能是 4f

能帶在向費米面貼近的結果。 β 同樣有著增大的趨勢，導因於晶格軟化。 γ 與 β 之趨勢與文獻一致。

圖 4-20 為三種樣品磁比熱之比較，奈米微粒以及經過濾之奈米微粒的相變點峰值明顯比塊材要小，這將在圖 4-21 以磁熵來討論；另一方面，塊材與奈米微粒樣品之相變溫度 T_N 分別為 1.13 K、1.07 K 以及 1.60 K，近似於文獻[15]之 $T_N = 1.32$ K。

圖 4-21 為 C_m/T 對 T 圖，曲線下方所圍之面積即為磁熵，其數值改變可以反映在微觀狀態的變化。通常在高溫時，磁熵將趨近於 $R \ln 2$ ；如圖 4-22，Y 軸定為 $S/R \ln 2$ ，當磁熵趨近於 $R \ln 2$ ，此時 Y 軸上會趨近於 1。圖中黑色空心圓為塊材之磁熵，在 ~ 8 K 處已經趨近於 1.02，近乎於飽和磁熵理論值；奈米微粒則為圖中紅色空心圓所示， ~ 7 K 處已趨近於 0.30。此一達到磁熵飽和之溫度可認定為磁矩由高溫降至低溫而開始排起來的溫度，因為磁相變造成之比熱峰隨著溫度上升漸漸消滅，圖 4-21 塊材之磁比熱比奈米微粒在更高溫區才趨近於零（不對磁熵有所貢獻），磁熵曲線飽和呈現水平狀態，如果反向以此溫度為起點向低溫區走，即為磁矩開始排列起來的起點，但是奈米微粒中更多的邊界以及晶格無序性增加了有序排列的困難度，必須在更低的溫度才得以漸漸束縛住原本因為擾動而彼此無序的磁矩。此外，磁熵大小，在此可用來判別磁性離子濃度。磁熵由塊材 1.02 轉變為微

粒的 0.30，減少幅度達 71%，意指在塊材製作成微粒後有 71%的磁性磁矩消失。如同文獻[1,3-6]所探討的結論，對於本實驗的 CeAuAl_3 樣品，磁性的消失推測為~ 3nm 奈米微粒中有 71%帶磁性的 Ce^{3+} 轉變為非磁性的 Ce^{4+} ，導致磁性離子濃度大幅降低；同時，在初製成的微粒樣品，應該仍然有少許數百奈米，甚至是微米級微粒摻雜於奈米微粒樣品之中。30%磁性濃度的減小相較於在磁化率量測中無論是 He0.05 torr 或是 He0.06 torr 都比塊材減小 50%的結果有所差異，這可能是因為量測比熱和磁化率之樣品是分兩次取樣下不同的樣品，摻雜在奈米微粒中的特性和塊材相同的百奈米甚至是微米級微粒比例也會不同。

經懸浮選取之奈米微粒其磁性熵相較於塊材減小 15%，這一數值和磁化率的結果不謀而合，這是懸浮選取法中濾除大顆微粒，獲得更均勻之奈米微粒樣品的結果。也更加支持了未經過濾之樣品摻雜著大顆粒的推測。

表 4-4 比熱之 C/T 對 T^2 圖線性擬合之數值。比熱之 C/T 對 T^2 圖中線性擬合之斜率為 β ，截距為 γ ，依 $\Theta_D = (1944/\beta)^{1/3}$ 求得 Debye 溫度。

CeAuAl ₃				
	γ [mJ/mole · K ²]	β [mJ/mole · K ⁴]	fitting rage [K]	Θ_D [K]
Bulk	20.61	2.12	8.5 ~ 10.5	97.15
nano He0.05 torr	81.18	2.36	6.3 ~ 9.7	93.74
nano filtered	93.96	7.10	5.3 ~ 6.5	64.93



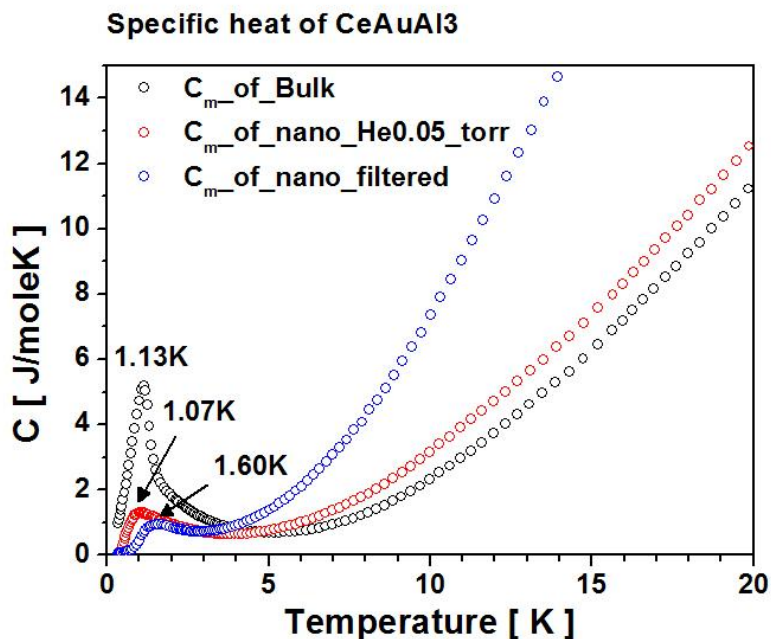


圖 4-15 CeAuAl_3 的塊材與奈米微粒樣品以及經懸浮選取的微粒樣品的 C 對 T 圖。相變點之峰值大小依序為塊材、He0.05 torr 之微粒以及經懸浮選取之奈米微粒，並且相變溫度有些許變化。高溫區段因為晶格軟化而使得奈米微粒和經懸浮選取之奈米微粒樣品之比熱較塊材高。

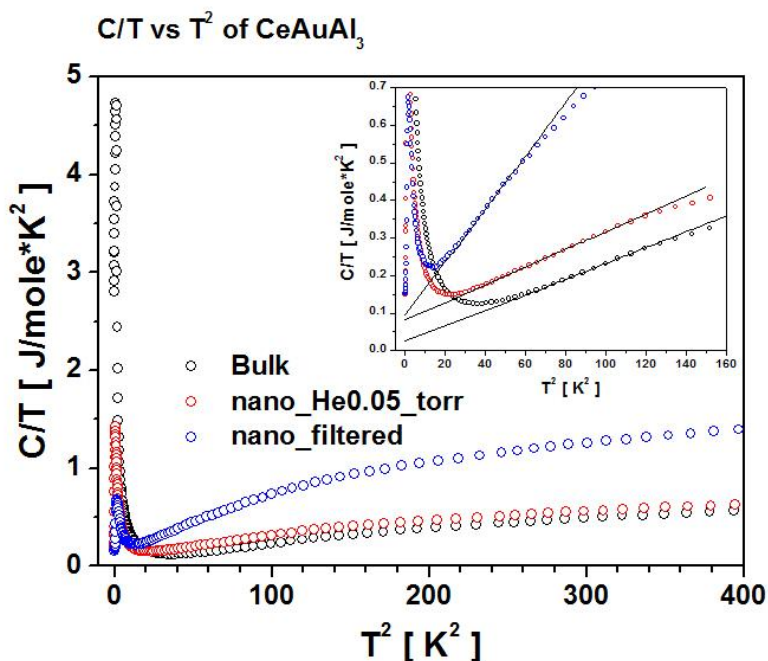


圖 4-16 CeAuAl_3 的塊材與奈米微粒樣品以及經懸浮選取之微粒樣品的 C/T 對 T^2 圖。相變溫度之上有一線性的區間，可由線性擬合求 γ 與 β ，插圖為低溫區放大圖與擬合之直線。

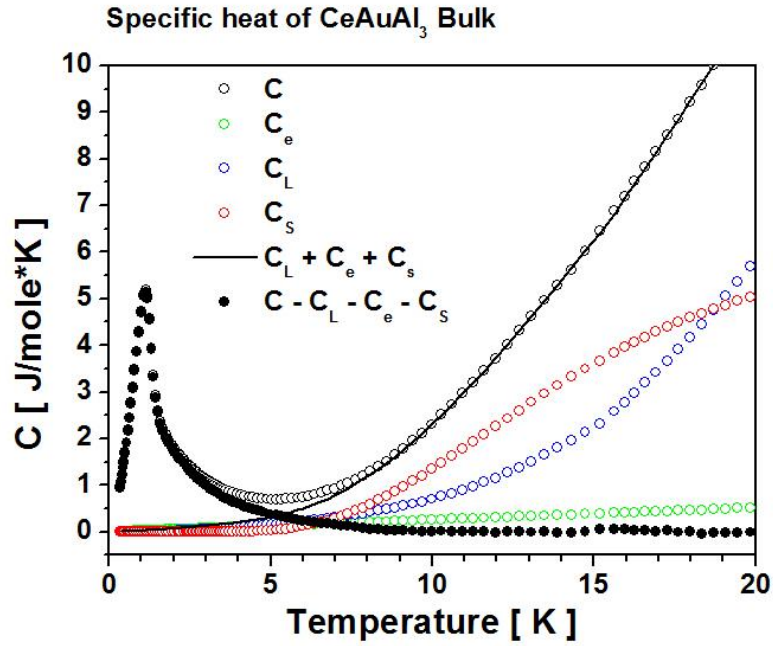


圖 4-17 CeAuAl₃ 塊材之比熱圖。C 為總和比熱，C_e 為電子比熱，C_L 為晶格比熱，C_S 為 Shottky 比熱，C - C_L - C_e - C_S 為磁比熱 C_m。C_L + C_e + C_S 與 C 在高溫段重合良好。

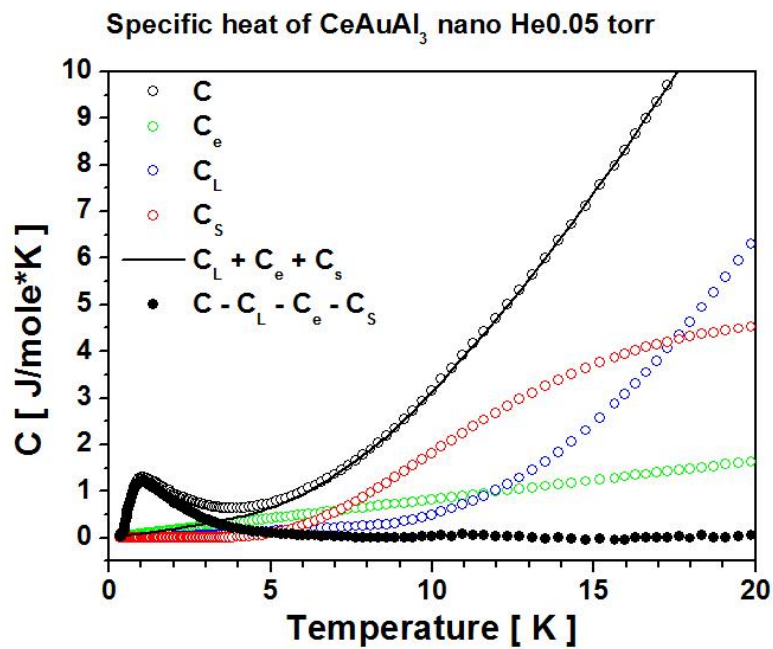


圖 4-18 CeAuAl₃ 奈米微粒樣品之比熱圖。C 為總和比熱，C_e 為電子比熱，C_L 為晶格比熱，C_S 為 Shottky 比熱，C - C_L - C_e - C_S 為磁比熱 C_m。C_L + C_e + C_S 與 C 在高溫段重合良好。

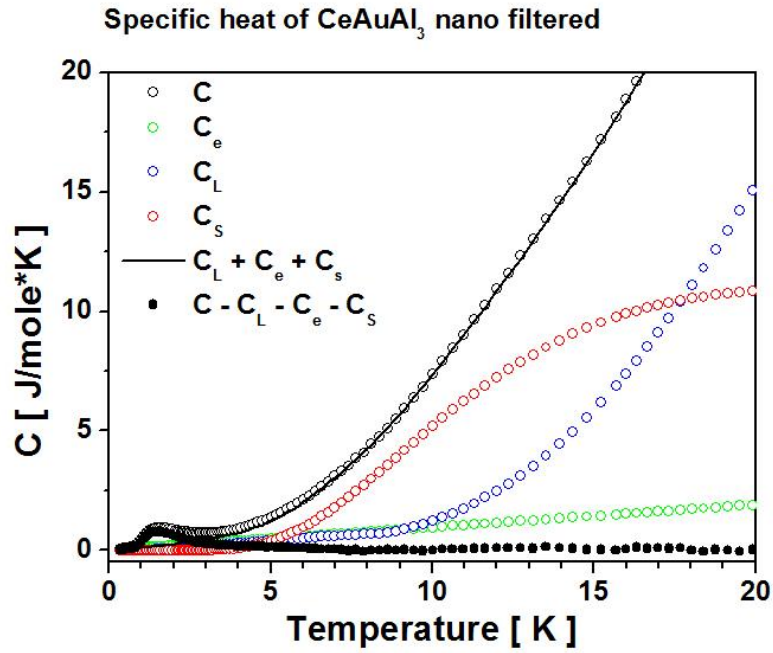


圖 4-19 CeAuAl_3 經懸浮選取之奈米微粒之比熱圖。 C 為總和比熱， C_e 為電子比熱， C_L 為晶格比熱， C_S 為 Shottky 比熱， $C - C_L - C_e - C_S$ 為磁比熱 C_m 。 $C_L + C_e + C_S$ 與 C 在高溫段重合良好。

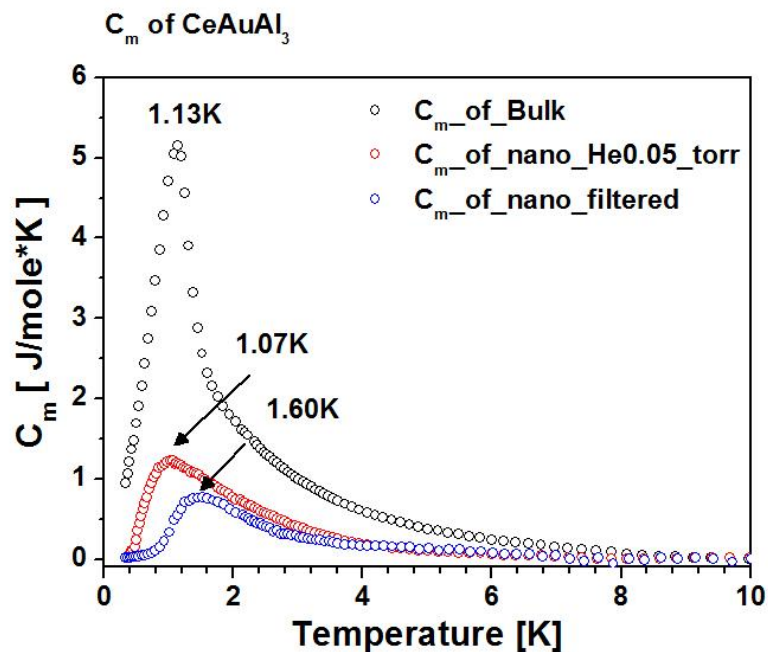


圖 4-20 塊材與奈米微粒樣品以及經過濾的微粒樣品磁比熱之比較圖。相變點之峰值大小依序為塊材、He0.05 torr 之微粒以及經過濾之奈米微粒，並且相變溫度有所不同。在高溫段各曲線都已重合並且趨近於 0。

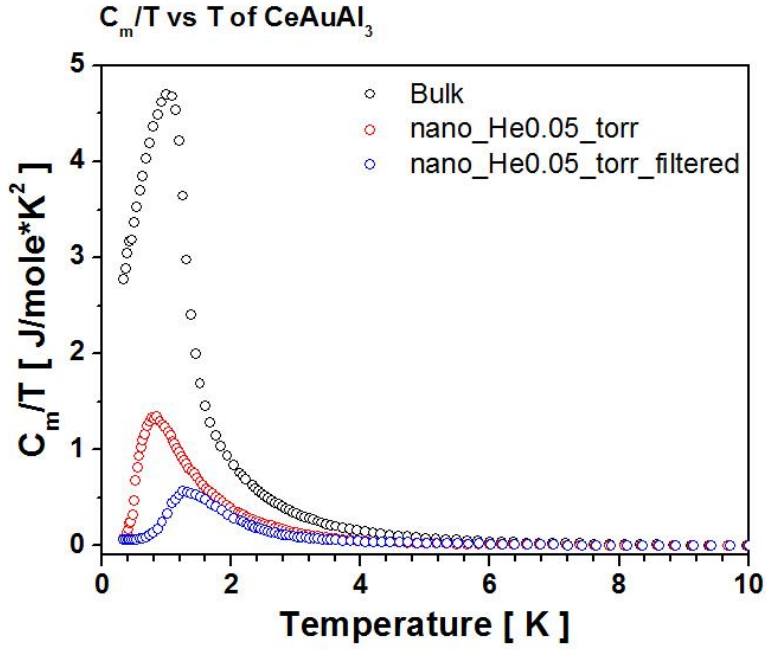


圖 4-21 塊材與奈米微粒樣品以及經懸浮選取之奈米微粒三種樣品的 C_m/T 對 T 圖。利用積分得曲線下方之面積為磁性熵 S 。

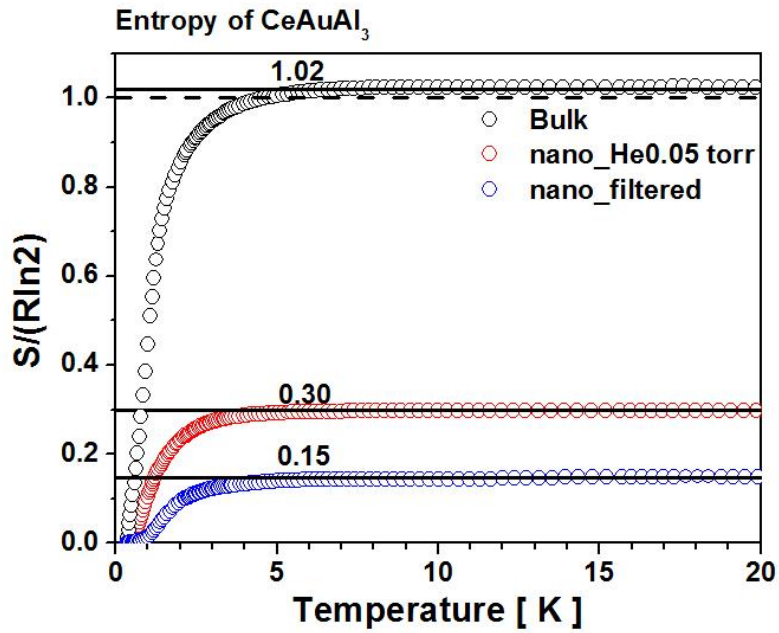
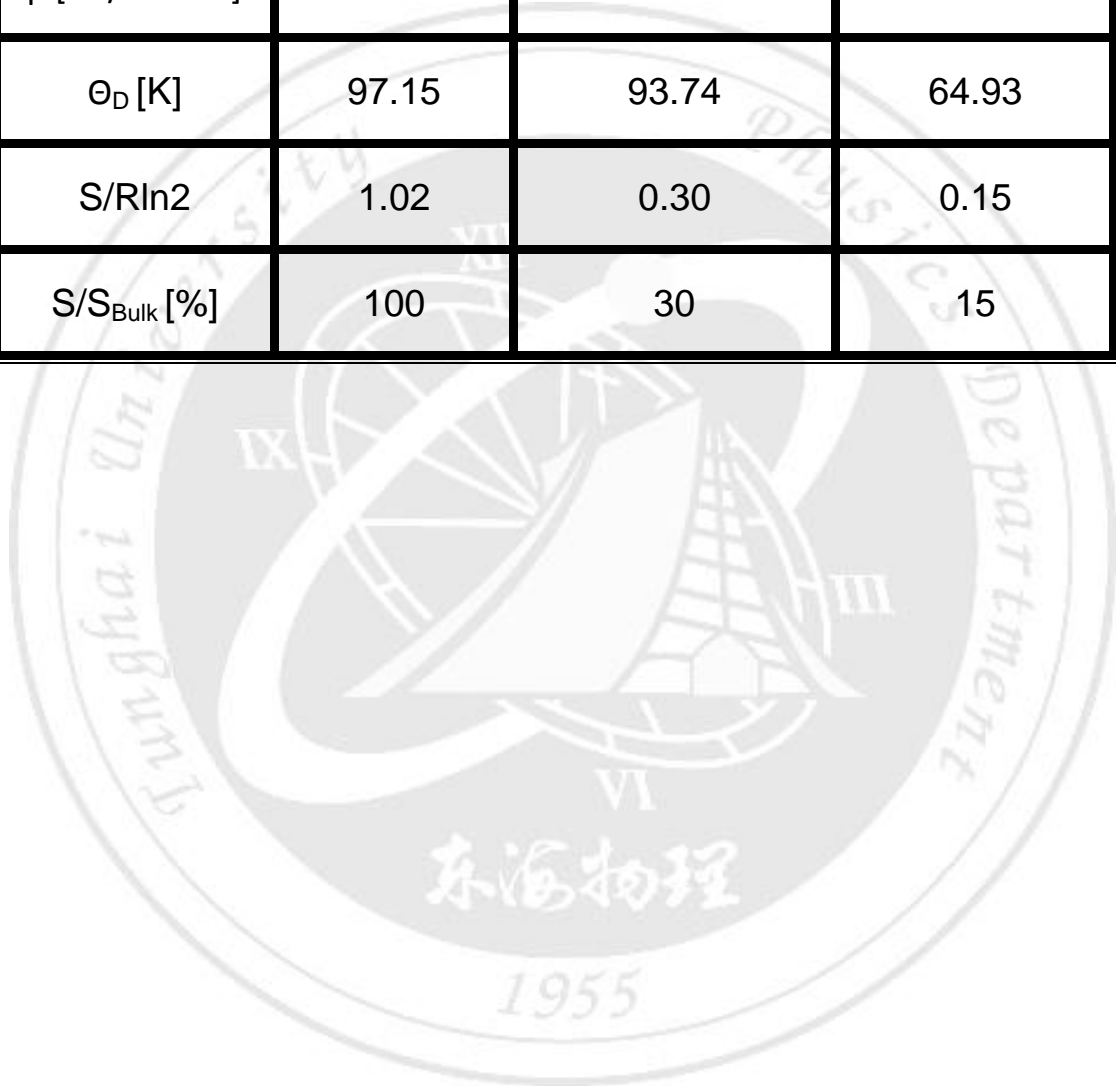


圖 4-22 塊材及奈米微粒樣品磁性熵之比較。塊材和奈米微粒以及經過濾之奈米微粒 $S/(R\ln 2)$ 分別趨近於 1.02、0.30 與 0.15。

表 4-5 比熱相關參數總表

CeAuAl ₃	Bulk	Nano He0.05 torr	Nano filtered
γ [mJ/moleK ²]	20.61	81.18	93.96
β [mJ/moleK ⁴]	2.12	2.36	7.10
θ_D [K]	97.15	93.74	64.93
S/Rln2	1.02	0.30	0.15
S/S _{Bulk} [%]	100	30	15



§4-2-5 小結

1. ~ 3 nm 的 CeAuAl₃ 奈米微粒其居里常數與磁熵相較於塊材均有大幅的減小，基於文獻[1,3-6]，推測為帶磁性的 Ce³⁺ 轉變為非磁性的 Ce⁴⁺，致使磁性離子濃度減小，反映在我們觀測到的居里常數及磁熵之數值上。
2. 在低溫比熱中，低於 T_N 趨近於 0K 時卻沒有觀測到如同文獻[1,3,5] 觀察到之 Kondo 效應引起的比熱急遽上升的現象。
3. 使用 χT 對 T 圖足以估算出可信之 χ_0 。
4. 塊材之磁化率以及比熱特徵均符合文獻指出之結果，更加支持塊材品質良好。

第五章 結論

§5-1 磁化率及比熱結果總表

本研究有關磁特性的相關數值將整理如表 5-1。

表 5-1 磁化率及比熱結果總表

CeAuAl₃				
	Bulk	nano He0.05 torr	nano He0.06 torr	nano filtered
粒徑 [nm]	N/A	3.10±0.60	3.50±0.62	N/A
χ_0 [emu/moleOe]	-0.00043	-0.00036	-0.00059	N/A
C	0.7541	0.3992	0.4214	0.1343
C/C _{Bulk} [%]	N/A	53	56	18
γ [mJ/moleK ²]	20.61	81.18	N/A	93.96
β [mJ/moleK ⁴]	2.12	2.36	N/A	7.10
θ_D [K]	97.15	93.74	N/A	64.93
S/Rln2	1.02	0.30	N/A	0.15
S/S _{Bulk} [%]	N/A	30	N/A	15

§5-2 PLD 奈米微粒製程

1. 藉由改變脈衝雷射濺鍍製程之氣氛及氣氛壓力的實驗，He 氣為三元金屬化合物 CeAuAl_3 奈米微粒較為理想的氣氛氣體，壓力區間以 0.05 torr ~ 0.06 torr 為佳。
2. T - S 距離及壓力尚未發現和粒徑有明顯相關。

§5-3 磁特性

1. 當 CeAuAl_3 製作成 ~3 nm 奈米微粒大小時，居里常數以及磁熵明顯減小的原因是因為磁性離子濃度變小所致，即磁性的 Ce^{3+} 部分轉變為非磁性的 Ce^{4+} 。綜合文獻[1,3-6]之結果，在不同結構之 CeAl_2 、 $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$ 、 Ce_3Al 與 CePt_2 、 $\text{CePt}_{2.5}$ 、 Ce_3Pt_4 以及 CeAuAl_3 被製成奈米微粒時，皆存在 Ce^{3+} 轉 Ce^{4+} 的現象，此一現象應為 Ce 基合金普遍存在的現象。
2. 為了明確觀察到 CeAuAl_3 價態改變的行為，可進一步做 X 光吸收光譜量測，以確認奈米樣品為 Ce^{3+} 轉 Ce^{4+} 或是發生混合價態。
3. CeAuAl_3 的低溫比熱中沒有發現明顯的 Kondo 現象，此結果與先前文獻不同，需進一步探究其異同。

參考文獻

- 1 Y. Y. Chen, Y. D. Yao, C. R. Wang, W. H. Li, C. L. Chang, T. K. Lee, T. M. Hong, J. C. Ho, and S. F. Pan, *Physical Review Letters* **84** (21), 4990 (2000).
- 2 S. W. Han, C. H. Booth, E. D. Bauer, P. H. Huang, Y. Y. Chen, and J. M. Lawrence, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **272-276** (Supplement 1), E101 (2004).
- 3 C. R. Wang, Y. Y. Chen, Y. D. Yao, S. F. Pan, J. C. Ho, C. L. Chang, and C. L. Huang, *Physica B: Condensed Matter* **284-288** (Part 2), 1738 (2000).
- 4 S. W. Han, C. H. Booth, E. D. Bauer, P. H. Huang, Y. Y. Chen, and J. M. Lawrence, *Physical Review Letters* **97** (9), 097204 (2006).
- 5 Y. Y. Chen, P. H. Huang, M. N. Ou, C. R. Wang, Y. D. Yao, T. K. Lee, M. Y. Ho, J. M. Lawrence, and C. H. Booth, *Physical Review Letters* **98** (15), 157206 (2007).
- 6 詹育霖, (2009).
- 7 C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8 ed. (2004).
- 8 閻守勝. 曹烈兆, 陳兆甲, *低溫物理學*, 2 ed. (中國科學技術大學出版社, 2009).
- 9 R. C. O'Handley, *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications*. (Wiley-Interscience, 1999).
- 10 J. Bland, (Oliver Lodge Laboratory, Department of Physics, University of Liverpool, 2002).
- 11 Y. Kishimoto, Y. Kawasaki, and T. Ohno, *Physics Letters A* **317** (3-4), 308 (2003).
- 12 Y. Muro, D. Eom, N. Takeda, and M. Ishikawa, *Journal of the Physical Society of Japan* **67** (10), 3601 (1998).
- 13 Y. Y. Chen, P. H. Huang, M. N. Ou, C. R. Wang, Y. D. Yao, T. K. Lee, M. Y. Ho, J. M. Lawrence, and C. H. Booth, *Physical Review Letters* **98** (15), 157206 (2007); Y. Y. Chen, J. M. Lawrence, J. D. Thompson, and J. O. Willis, *Physical Review B* **40** (16), 10766 (1989).
- 14 M. A. Continentino, *Brazilian Journal of Physics* **35**, 197 (2005).
- 15 S. Paschen, E. Felder, and H. R. Ott, *European Physical Journal B* **2** (2), 169 (1998).
- 16 H. Sugawara, S. R. Saha, T. D. Matsuda, Y. Aoki, H. Sato, J. L. Gavilano, and H. R. Ott, *Physica B: Condensed Matter* **259-261**, 16 (1999).
- 17 I. Néel.
- 18 F. Hulliger, *Journal of Alloys and Compounds* **218** (2), 255 (1995).
- 19 P. Vonlanthen, J. L. Gavilano, B. Ambrosini, and H. R. Ott, *Physica B: Condensed Matter* **259-261**, 18 (1999).
- 20 Y. Aoki, S. R. Saha, T. D. Matsuda, H. Sugawara, and H. Sato, *Physica B:*

Condensed Matter **281-282**, 110 (2000).

- 21 丁南宏等, *真空技術與應用*. (行政院國科會精密儀器發展中心, 2004).
- 22 陳力俊, *材料電子顯微鏡*. (行政院國科會精密儀器發展中心, 1990).

