

私立東海大學化學工程研究所
碩士論文

指導教授：何志松 博士

製備 $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95-x}\text{Mn}_{0.05}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ 複鐵材料
及其性質之研究

Preparation and characterization of
 $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95-x}\text{Mn}_{0.05}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ multiferroic materials

研究生：吳文欽 撰

中華民國一零二年七月

碩士學位論文指導教授推薦書

化學工程與材料工程研究所 吳文欽 君所提供之論文

製備 $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95-x}\text{Mn}_{0.05}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ 複鐵材料及其性質之研究

係由本人指導撰述，同意提付審查

此致

化學工程與材料工程研究所所長

指導教授：何志彬

日期：102年6月26日

碩士學位論文口試委員會審定書

化學工程與材料工程研究所 吳文欽 君所提供之論文

製備 $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95-x}\text{Mn}_{0.05}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ 複鐵材料及其性質之研究

經本委員會審定通過，特此證明。

論文口試委員會

委員：

艾東明

莊榮堯

何志松

指導教授：

何志松

中華民國 102 年 7 月 18 日

致謝

鳳凰花開，驪歌聲起，研究所短短兩年的時間匆匆的過去，這段日子的學習，讓我覺得很充實也很快樂。

這本論文可以順利完成要感謝的人很多，首先感謝指導教授何志松老師，在論文和實驗的指導方面耐心的教導我，讓我受益良多。亦感謝中研院的洪東興老師對論文的指導和教導我實驗儀器原理及操作方法，感謝口委粘譽薰老師發現我論文中的問題並協助我改進，感謝喬緒明老師對於實驗助教方面的指導。另外感謝系上怡娟和月華學姐對我實驗數據的量測。謝謝 103 實驗室的小隆、韋銜和志誠在實驗儀器上的教導和經驗的分享。威戎、奕鈞和我討論實驗遇到的難題。哲維、駿睿、昌達、專題生浩浩和猴子王，因為有讓我嘲笑的你們，才有開心渡過碩二這艱辛一年的我。另外特別感謝陳英吟小妹妹所提供的尺還有當我心情不好都會陪我聊天的妳。

感謝我的爸媽和哥哥還有大學同學凱駿，你們的支持與鼓勵使我讀研究所這個任性的計畫可以放心的實行，並在我在失落的時候扶了我一把。最後謝謝這兩年遇到的所有的人和系上的老師及助教，因為有你們才可以使我更加的成長和茁壯。

摘要

在本論文中，以溶膠-凝膠法與固態反應法製備 $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95-x}\text{Mn}_{0.05}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ($x=0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$) 磁電複材，並測量與討論其熱膨脹係數、微結構、介電性質、微波性質及磁性質的變化。實驗發現當添加第三、四元素Mn及Ti後，對BFMTO複材的性質會有影響。

熱機械分析儀量測結果顯示，添加Mn會提高熱膨脹係數，而增加Ti的添加量會導致熱膨脹係數降低，最低值為固態反應法製備之塊材添加10 mol%的Ti時，值為7.87 ppm/K。

阻抗分析儀測量結果顯示，在頻率30 MHz時，製備之塊材及薄膜當添加7.5 mol% 的Ti時，不但皆擁有最高的介電常數，也存在較低的損失正切。

VSM測量磁性質的結果顯示，添加Mn及Ti可以增強其磁性質，但是變化不明顯。

網路分析儀測量的結果顯示，在3.5 GHz下溶膠-凝膠法及固態反應法製備之複材於Ti添加量 7.5 mol%時，皆出現最大的介電常數，其值分別為4.65及4.83。

關鍵詞： BiFeO_3 、磁電複材、介電常數、損失正切、磁性質

ABSTRACT

In this study, we reported on the thermal expansion coefficients, microstructures, dielectric properties, microwaves properties, and magnetic properties of $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95-x}\text{Mn}_{0.05}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ($x=0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$) magnetoelectric composites prepared by sol-gel method and solid state method. Doping of Mn and Ti has obvious influence on the properties of the BFMTO composites.

The thermal expansion coefficients of BFMTO composites rise after doping 5 mol% of Mn but decrease with increase doping amount of Ti. The $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.05}\text{Ti}_{0.10})\text{O}_3$ composite prepared by solid state method exhibits the lowest thermal expansion coefficient of $7.87 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$.

The $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.875}\text{Mn}_{0.05}\text{Ti}_{0.075})\text{O}_3$ bulk and thin film measured by impedance analyzer both exhibit the highest dielectric constants and lowest loss tangents at 30 MHz.

The magnetic properties of BFMTO composites are enhanced after doping of Mn and Ti. Nevertheless, the variation of magnetic properties is not significant.

The $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.875}\text{Mn}_{0.05}\text{Ti}_{0.075})\text{O}_3$ composites prepared by sol-gel and solid state methods exhibit the highest dielectric constants of 4.65 and 4.83 at 3.5 GHz, respectively.

Keywords: BiFeO_3 ; magnetoelectric composites; dielectric constant; loss tangent; magnetic properties.

目錄

摘要.....	I
ABSTRACT.....	II
目錄.....	III
表目錄.....	VI
圖目錄.....	VII
第一章 緒論.....	1
1-1 前言.....	1
1-2 研究目的與動機.....	2
第二章 文獻回顧.....	3
2-1 介電材料.....	3
2-1-1 鈣鈦礦材料特性.....	3
2-1-2 極化機構.....	7
2-1-3 介電性質.....	11
2-2 磁性材料.....	15
2-2-1 磁性原理.....	15
2-2-2 磁性分類.....	19
2-2-3 磁性性質.....	22
2-3 鈹鐵氧(BiFeO_3)的基本性質.....	24
2-3-1 BiFeO_3 晶體結構.....	25

2-3-2 鐵電性質	27
2-3-3 磁性質	30
2-4 溶膠-凝膠法.....	32
2-5 固態反應法.....	36
第三章 實驗製程及量測設備	39
3-1 實驗藥品.....	43
3-2 粉體之製備.....	44
3-2-1 溶膠-凝膠法製備粉體.....	44
3-2-2 固態反應法製備粉體.....	44
3-3 磁電塊材之製備.....	45
3-4 磁電薄膜之製備.....	47
3-4-1 基板及下電極之製備.....	47
3-4-2 旋轉塗佈鍍膜.....	47
3-4-3 製備上電極.....	47
3-5 性質測量與分析.....	50
3-5-1 塊材密度量測.....	50
3-5-2 X 光繞射分析儀.....	50
3-5-3 掃描式電子顯微鏡.....	50
3-5-4 熱機械分析儀.....	52

3-5-5 介電性質量測	52
3-5-6 微波性質量測	52
第四章 結果與討論	55
4-1 密度測量	55
4-2 XRD 結構分析	58
4-3 斷面微結構	62
4-4 熱性質分析	69
4-5 介電性質分析	71
4-6 磁性質分析	79
4-7 微波訊號分析	83
4-8 薄膜介電性質分析	85
第五章 結論	87
5-1 溶膠-凝膠法	88
5-2 固態反應法	90
第六章 參考文獻	92
附錄一:以程式計算理論密度及晶格常數	100
附錄 1-1 溶膠-凝膠法	100
附錄 1-2 固態反應法	101

表目錄

表 2-1 磁性分類表	21
表 3-1 溶膠-凝膠法製備之 BFMTO 塊材添加 Ti mol% 比例與燒結溫度關係	46
表 3-2 固態反應法製備之 BFMTO 塊材添加 Ti mol% 比例與燒結溫度關係	46
表 4-1 磁電塊材之平均粒徑大小	68
表 4-2 BFMTO 塊材之飽和磁化量	82
表 4-3 BFMTO 塊材之矯頑場	82
表 4-4 BFMTO 磁電薄膜之介電常數於 10 MHz 及 30 MHz 下的比較表	86
附錄表 1-1 溶膠-凝膠法製備之塊材其晶格常數與理論密度	100
附錄表 1-2 固態反應法製備之塊材其晶格常數與理論密度	101

圖目錄

圖 2.1 鈣鈦礦結構	5
圖 2.2 隨溫度的改變，鈦酸鋇結構晶體上的變化	6
圖 2.3 極化的四種物理機制	9
圖 2.4 不同頻率對不同極化機制的截止頻率	10
圖 2.5 室溫下，離子遷移損失、離子震動與變形損失在 $\tan \delta$ 中所 估的比例	14
圖 2.6 電子之軌道角動量與軌道磁矩	17
圖 2.7 電子之自旋角動量與自旋磁矩	17
圖 2.8 磁交互作用力	18
圖 2.9 磁滯曲線。	23
圖 2.10 BiFeO ₃ 結構圖。	26
圖 2.11 S. J. Kim 等人研究 BFO 添加不同 Ti 之(a)介電常數及(b)損 失正切對頻率作圖	29
圖 2.12 BiFeO ₃ 六方晶的自旋結構	31
圖 2.13 B. L. Choudhary 等人研究 BiFeO ₃ 摻雜 Mn(0%, 20%, 40%)之 磁滯曲線圖	31
圖 2.14 溶膠-凝膠法的反應程序。	35
圖 2.15 不同轉速下，磨球在罐中運動的情形。	38

圖 3.1 溶膠-凝膠法製作磁電塊材與薄膜流程圖	40
圖 3.2 固態反應法製作磁電塊材流程圖	41
圖 3.3 BFMTO 塊材性質量測流程圖.....	42
圖 3.4 鋁板遮罩示意圖	48
圖 3.5 MIM 結構的電容器示意圖.....	49
圖 3.6 X-ray 繞射分析儀.....	51
圖 3.7 掃描式電子顯微鏡.....	51
圖 3.8 熱機械分析儀.....	53
圖 3.9 阻抗分析儀.....	53
圖 3.10 網路分析儀.....	54
圖 4.1 BFMTO 塊材之 Ti 的添加量與相對密度關係圖.....	57
圖 4.2 標準 BiFeO ₃ 菱面晶結構之 XRD 繞射圖譜.....	60
圖 4.3 溶膠-凝膠法添加不同莫耳比例的 Ti 之塊材 XRD 繞射圖..	61
圖 4.4 固態反應法添加不同莫耳比例的 Ti 之塊材 XRD 繞射圖..	61
圖 4.5 溶膠-凝膠法添加不同莫耳比例的 Ti 之磁電塊材 SEM 微結構 圖，放大倍率為 500 倍.....	64
圖 4.6 固態反應法添加不同莫耳比例的 Ti 之磁電塊材 SEM 微結構 圖，放大倍率為 500 倍.....	65
圖 4.7 溶膠-凝膠法添加不同莫耳比例的 Ti 之磁電塊材 SEM 微結構	

圖，放大倍率為 10000 倍.....	66
圖 4.8 固態反應法添加不同莫耳比例的 Ti 之磁電塊材 SEM 微結構	
圖，放大倍率為 10000 倍。.....	67
圖 4.9 BFMTO 磁電塊材之 Ti 添加量與熱膨脹係數關係圖	70
圖 4.10 溶膠-凝膠法製備不同 Ti 添加比例磁電塊材之介電常數與頻	
率關係圖	73
圖 4.11 固態反應法製備不同 Ti 添加比例的磁電塊材之介電常數與	
頻率關係圖	73
圖 4.12 磁電塊材於 10 MHz 時的 Ti 添加量與介電常數變化圖	74
圖 4.13 磁電塊材於 30 MHz 時的 Ti 添加量與介電常數變化圖	74
圖 4.14 溶膠-凝膠法製備不同 Ti 添加比例的磁電塊材之損失正切對	
頻率變化圖。.....	77
圖 4.15 固態反應法製備不同 Ti 添加比例的磁電塊材之損失正切對	
頻率變化圖。.....	77
圖 4.16 溶膠-凝膠法與固態反應法製備之磁電塊材於 10 MHz 之損	
失正切比較圖	78
圖 4.17 溶膠-凝膠法與固態反應法製備之磁電塊材於 30 MHz 之介	
損失正切比較圖.....	78
圖 4.18 溶膠-凝膠法製備磁電複材之磁滯曲線。.....	81

圖 4.19 固態反應法製備磁電複材之磁滯曲線。 81

圖 4.20 磁電塊材於 3.5 GHz 下其介電常數對組成成份的變化圖 84

圖 4.21 磁電塊材於 3.5 GHz 下其損失正切對組成成份的變化圖 . 84

圖 4.22 BFMTO 磁電薄膜添加不同比例的 Ti 其介電常數對頻率變化
圖 86



第一章 緒論

1-1 前言

近幾年複鐵式(multiferroic) 材料因為具鐵電性(ferroelectricity)及反鐵磁性(antiferromagnetism)，而具有多方面發展性，並且能通過鐵性之間的偶合作用，產生額外的功用，例如磁電效應(magnetoelectric effect)，施加一電場產生感應磁化，或是施加一磁場產生感應電極。因此，藉著磁電耦合的性質，完成磁與電的交互作用，也提升應用元件設計自由度的多元化，可用於感應器、轉換器、微波、通訊衛星、磁電性質資料儲存等方面，再加上所衍伸的待研究課題，使得近年來多鐵性材料引起學術間的重視。

鉍鐵氧(bismuth ferrite, BiFeO_3 , BFO) 在 1960 年代^[1-2]就有多篇論文探討其性質，但是在電子工業應用上卻得不到發展，原因在於合成單相 BFO 不容易，而易產生雜相如富鉍相($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$)及富鐵相($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$)，且鐵的價數容易產生變動(Fe^{3+} 轉為 Fe^{2+})。近年來學者利用不同方法製備單相 BFO 材料，如(1)固態反應法，利用氧化或碳酸物進行反應。(2)溶膠-凝膠法，將醋酸或硝酸物加入溶劑和醇類進行水解-聚縮合反應。此外並添加多種元素或材料進行純 BFO 的改質。

1-2 研究目的與動機

鐵電材料主要研究為鈣鈦礦(perovskite)結構的材料，而 BFO 磁電複材會成為最具有潛力的研究材料之一，主要是在於它具有很高的居禮溫度 T_C ($\sim 850^\circ\text{C}$)和尼爾溫度 T_N ($\sim 370^\circ\text{C}$)，在室溫下同時擁有反鐵磁與鐵電性質。對大部分的磁電複材而言，尼爾溫度在室溫以下，因而無法達到室溫應用的要求。

由於 BiFeO_3 同時擁有反鐵磁與鐵電性質，但對於鐵電及鐵磁性質的效能並不突出，目前國際學術研究有利用添加 Mn、Sr、Ba、Ca、Ti 或釧系元素不同添加量來嘗試增加其鐵電和鐵磁性，添加比例少則 1% ~ 10%，多則 10% ~ 40% 不等皆有不錯的成效。本研究將添加 5 mol% 的 Mn 來取代 Fe，希望能利用 Mn 之鐵磁性質來改善 BFO 的磁性質。另一方面摻雜不同莫耳比例的 Ti 以取代 Fe，來探討 Ti 的摻雜量對於 BFMTO 磁電複材介電性質的影響。本研究添加 Ti 的比例為 2.5 mol%、5 mol%、7.5 mol% 和 10 mol%。希望藉由添加此兩種元素，以得到比純 BFO 更好的介電性質以及磁性質。

第二章 文獻回顧

2-1 介電材料

介電材料具有自發極化(spontaneous polarization)的性質，而其極化方向會因外加電場或應力場而轉換(switching)。在未施加電場或應力場的狀態下，介電材料的正、負電荷中心會自行偏離，造成自發極化的現象。

2-1-1 鈣鈦礦材料特性

鈣鈦礦結構(perovskite-type)為介電材料中較常被廣泛被研究與應用，例如 BaTiO_3 、 BiFeO_3 、 PbTiO_3 等。其化學通式為 ABO_3 ，以 BiFeO_3 而言，結構示意圖如圖 2.1^[3]。圖中 Bi^{3+} 離子(A)半徑大於 Fe^{3+} 離子(B)，而 O 為氧(O^{2-})離子。在單位晶體中， Bi^{3+} 離子與 O^{2-} 離子形成面心立方結構(face-centered cubic structure)， Fe^{3+} 離子為體心位子； Fe^{3+} 離子在 O^{2-} 離子所構成之八面體的位置時，則 Fe^{3+} 會位於單位晶包的角落， O^{2-} 會在軸心上， Bi^{3+} 位於體心位子。相對於 Bi^{3+} 離子與 O^{2-} 離子，B 離子的離子半徑小的多，且又位於八面體中心位置，故有足夠的空間使其產生上下移動。因此在室溫下，在體心位置的 Fe^{3+} 離子會有偏移的情形出現，而偏移對稱中心會造成材料內部會產生自發性極化。

鈣鈦礦的材料，會受溫度改變的影響而造成結構上的改變，如圖

2.2^[4]所示的鈦酸鋇(BaTiO_3 , BTO)。當溫度從 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 升溫至 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 時，BTO 結構為正方晶(tetragonal)結構，自發極化將逐漸消失，此時的相變化溫度稱為居禮溫度 T_c (Curie temperature)；當溫度上升超過居禮溫度時，會轉變成正立方晶體(cubic)結構，造成中心對稱而不具鐵電性，其為順電性(paraelectric)而沒有自發極化現象。而當溫度下降到 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 時，會由正方晶(tetragonal)型轉變為斜方晶型(monoclinic)，而當溫度繼續降到 $-90\text{ }^\circ\text{C}$ 時，晶型會再轉成菱形晶型。



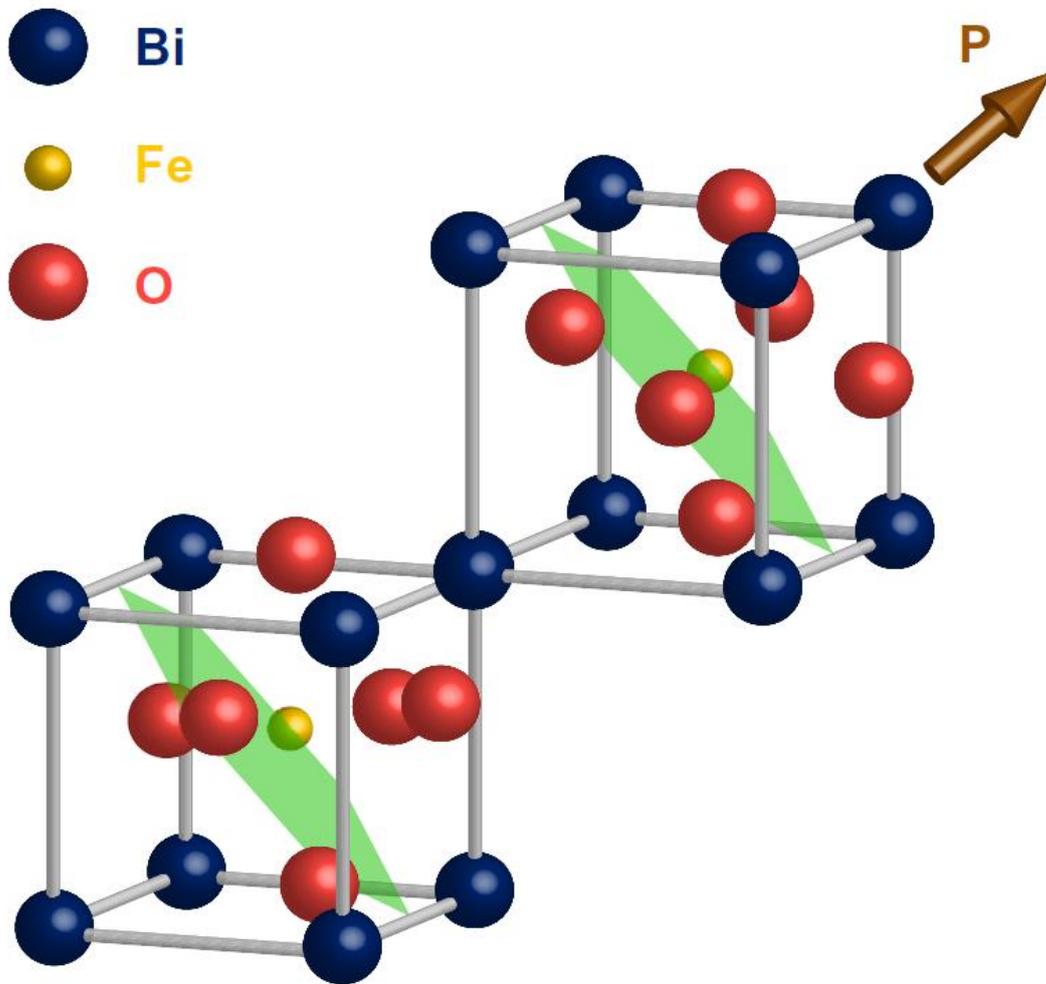


圖 2.1 鈣鈦礦結構

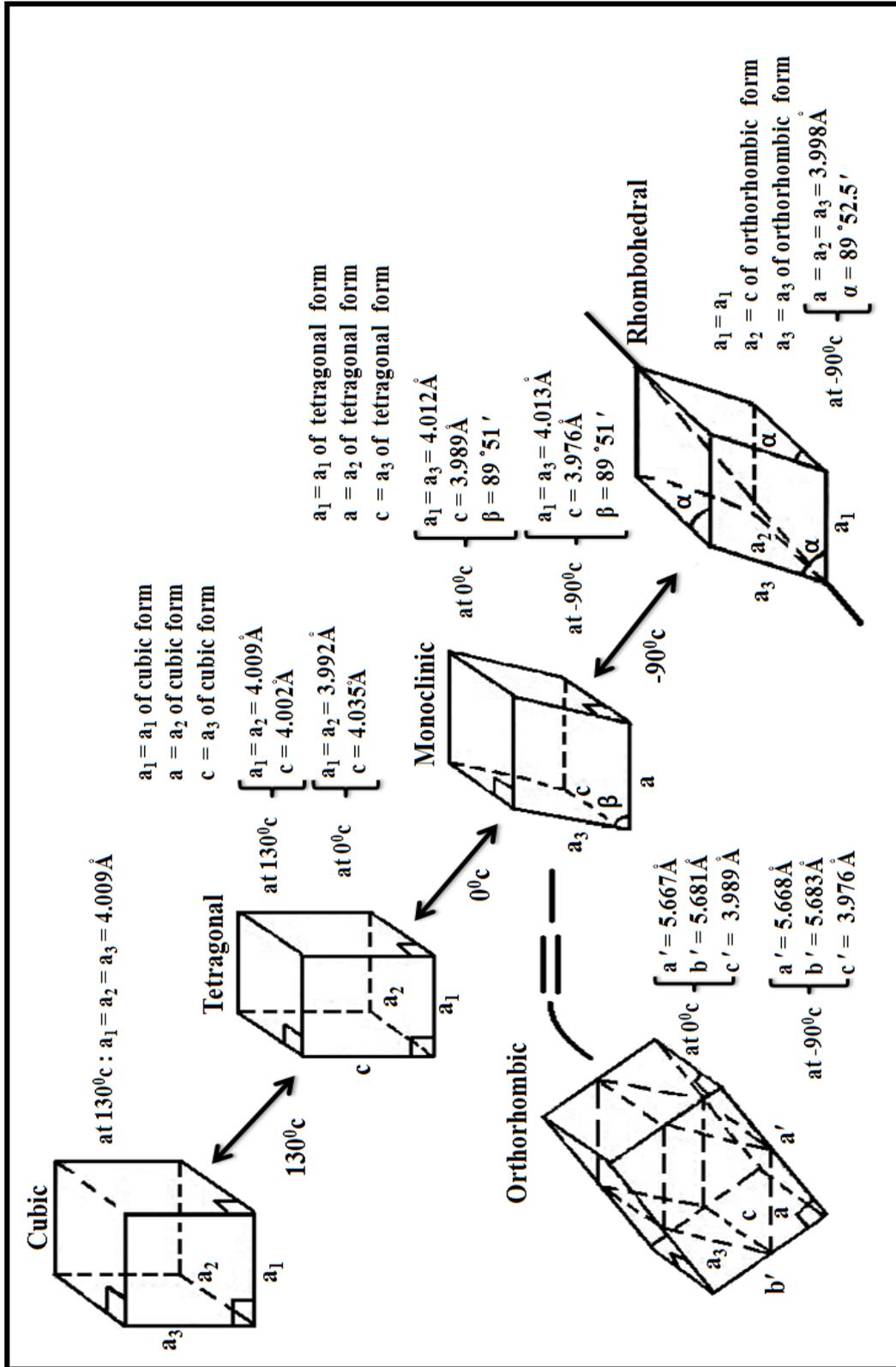


圖 2.2 隨溫度的改變，鈦酸鋇結構晶體上的變化

2-1-2 極化機構 (polarized mechanism)

極化的機制主要有四種^[5-7]，分別為：電子極化、離子極化、電偶極化、及空間電荷極化，如圖2.3^[8]所示，發生的頻率範圍如圖2.4^[8]所示。

(1) 電子極化(electronic polarization ; α_e) :

電子極化是因為原子內的電子雲受到外加電場作用，電子相對於中心的原子核產生偏移，造成正負電荷分離造成極化現象。去除外加電場後，電子極化隨即消失，原子恢復原來正負電荷重疊的狀態，所以電子極化只有在外加電場作用下才會存在，而因為物質都是由原子所組成，因而所有物質皆具有電子極化之特性。

(2) 離子極化(ionic polarization ; α_i) :

離子極化是因為離子鍵結的材料，在外加電場作用下，使陽離子中心的正電荷和陰離子中心的負電荷發生電荷分離，產生離子極化現象，當電場移除後離子極化也隨之消失。

(3) 電偶極化(dipole polarization ; α_d) :

材料無外加電場時，內部電偶極將隨意排列，而外加電場作用下，偶極將順著電場平行方向排列，產生最大飽和極化。因為有永久偶極的特性，故只要偶極間交互作用力夠強，在電場去除後，將導致殘留永久極化，然而電偶極化在一般陶瓷材料並不常見。

(4) 空間電荷極化(space charges polarization ; α_s) :

空間電荷極化發生在兩種或以上材料混合時，由於可移動的電荷不屬於同一晶粒，當外加電場感應影響下，受到界面的阻撓或材料的拘留，而聚集在界面上並隨電場方向排列，一般發生於晶界(grain boundary)或相界(phase boundary)上。

介電材料的總極化率(α)為四種不同極化相加，如式 2-1 :

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_d + \alpha_s \quad (2-1)$$

此四種極化機構與賦予的頻率有關^[9]，不同的極化機制截止頻率(cutoff frequency)亦不相同，電子極化的截止頻率約為 $10^{14} \sim 10^{18}$ Hz，離子極化約為 $10^{10} \sim 10^{14}$ Hz，方向極化約為 10^{10} Hz，空間電荷極化約為 10^3 Hz。當外加電場頻率大於其截止頻率時，該極化機制會跟不上外加頻率的改變，因而失去作用，材料也因而缺少了該極化機制所貢獻的介電導致了介電常數值的降低。

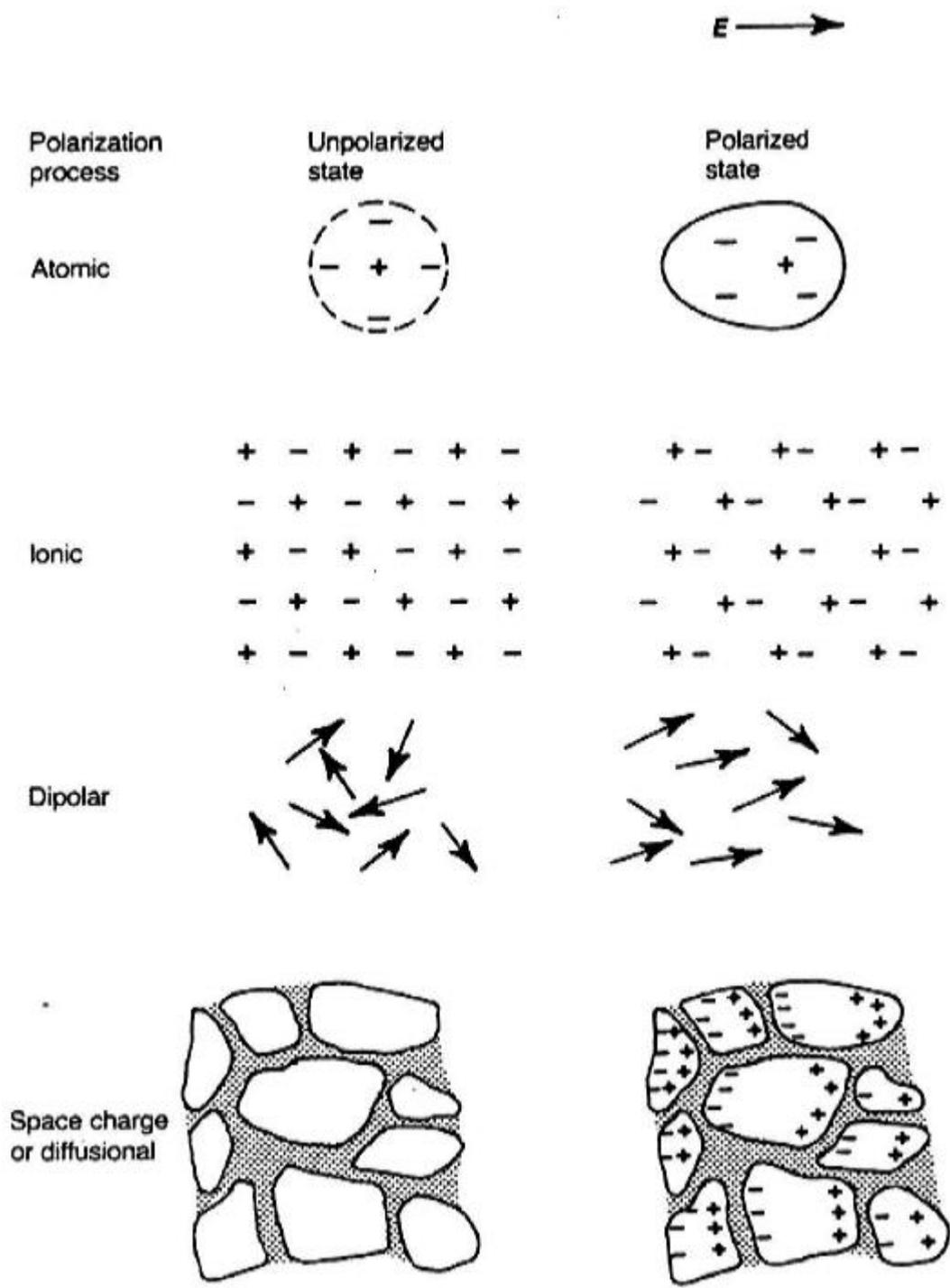


圖 2.3 極化的四種物理機制

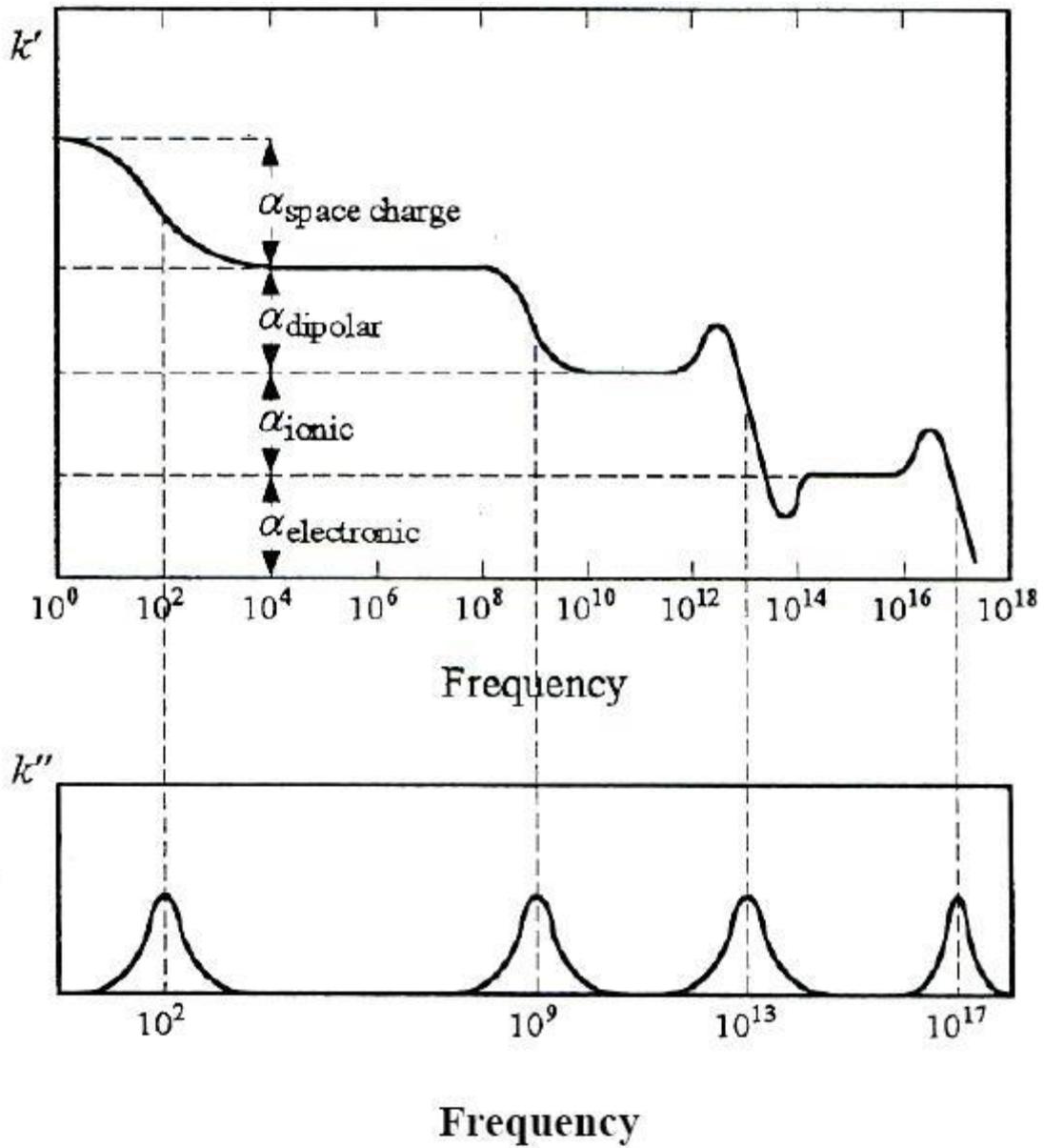


圖 2.4 不同頻率對不同極化機制的截止頻率

2-1-3 介電性質

介電材料在外加電場作用下，會有極化現象產生而影響其介電性質，一般而言，材料之介電性質可分為介電常數與損失正切。

(1) 介電常數(dielectric constant ; ϵ)

當介電材料兩端施加一電壓 V ，使材料儲存一電荷量 Q ，其關係式可表示為式 2-2：

$$Q = C \times V \quad (2-2)$$

其中 Q 為儲存的電荷量(庫倫, Coulomb)， V 為施加的電壓(伏特, Voltage)， C 為電容(法拉第, Faraday)。

以平行板電容而言，電容是由兩板間的材料與尺寸來決定的，則其電容可以表示為：

$$C_P = \epsilon \times \frac{A}{d} \quad (2-3)$$

其中， A 為平板之面積， d 為平板間之距離， ϵ 為介電常數。

公式 2-3 為描述介電材料其極化和儲存電荷的能力。真空條件下，介電常數 ϵ_0 為一定值 8.85×10^{-12} (F/m)，因此介電常數與真空的介電常數比值定義為相對介電常數 ϵ_r (relative dielectric constant)：

以式 2-4 表示之:

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \frac{C}{C_0} \quad (2-4)$$

整理式 2-3 與式 2-4 而得:

$$C_P = \varepsilon_0 \varepsilon_r \times \frac{A}{d} \quad (2-5)$$

由式 2-5 中可以看出，當材料的相對介電常數越高、平行板面積越大及間距越小，此電容器會有越好之儲存電荷能力^[10]。

(2) 損失正切(loss tangent, $\tan\delta$)

當對一介電材料上施加電場時，其誘導極化過程有一部分的能量會損失掉，而這樣造成能量損失的現象稱之為損失正切(loss tangent, $\tan\delta$)^[11]。

$$\tan \delta \approx \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{1}{Q_q} \quad (2-6)$$

其中 δ 為介電損失角， ε' 為介電材料的極化， ε'' 為介電損失， Q_q 為品質因子(quality factor)。 Q_q 值會直接影響材料使用時的品質， Q_q 值太低，信號的損失就會很大。電容器的優劣可用 $\tan \delta$ 來表示，而陶瓷材料作

為介電材料的最大優點之一就是介電損失比其他材料小很多。

而介電材料能量損失的路徑有以下三種：

- (1) 離子遷移損失 (ion migration losses)。
- (2) 離子震動與變形損失(ion vibration and deformation losses)。
- (3) 傳導損失(conduction losses)。

室溫條件下各路徑在 $\tan\delta$ 中所佔的比例如圖 2.5^[11]。在頻率高於 10^{10} Hz 的，損失主要影響來自於離子震動與變形。然而在頻率 $0\sim 10^{10}$ Hz 的部分，主要影響則則是離子遷移損失和傳導，且隨頻率降低而增大。

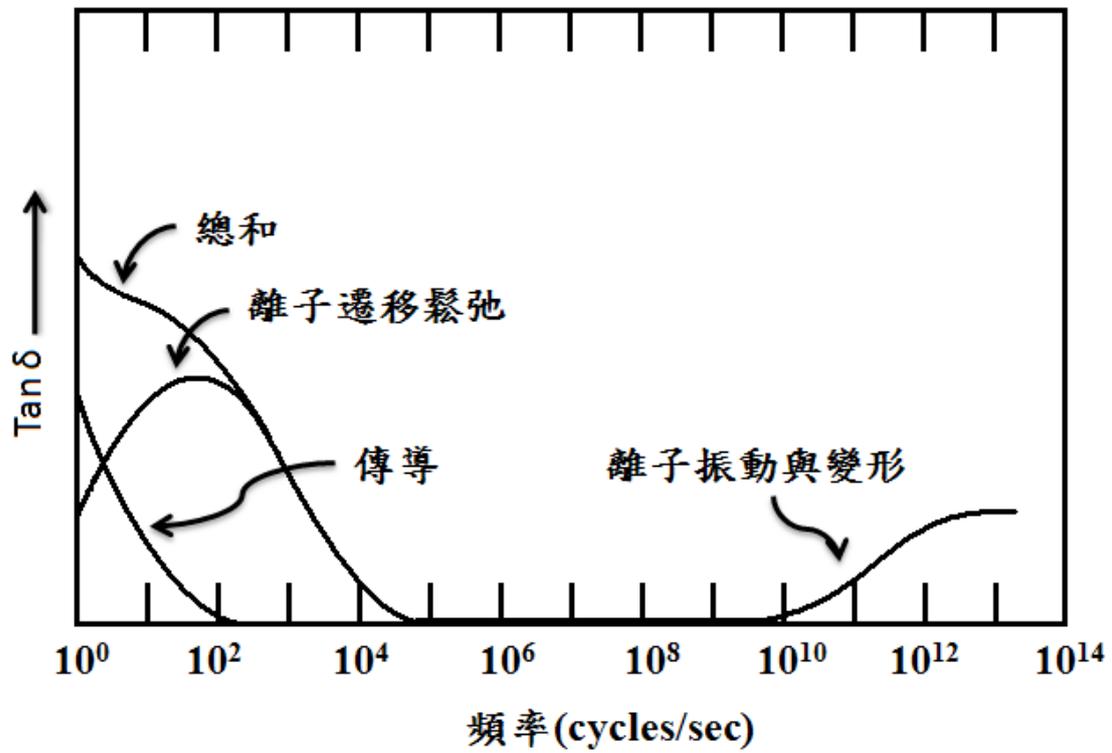


圖 2.5 室溫下，離子遷移損失、離子震動與變形損失在 $\tan \delta$ 中所佔的比例

2-2 磁性材料

2-2-1 磁性原理

造成材料具有磁性的主要原因乃是過渡金屬元素與稀土元素，其 d 軌域的不成對電子造成區域偶極矩(moment)而產生磁性^[12]。而離子晶格中，磁化量為所有晶格內離子磁化量的總和，依據有兩種因素；

(a)各離子貢獻的磁偶矩，(b)各磁偶矩間的交互作用。而主要的磁偶矩來源有三：

(1) 電子繞原子核軌道產生磁矩(orbital angular momentum)：

電子繞行原子核軌道時，會產生角動量，因而形成封閉電流造成等效磁矩 M_0 ，如圖 2.6 所示，此磁矩可以式 2-7 表示為：

$$M_0 = \frac{ehn}{4\pi mc} \quad (2-7)$$

(2) 電子自旋產生磁矩(spin of electrons)：

由於電子處於自旋的狀態，因此產生自旋角動量，形成的自旋磁矩 M_s ，如圖 2.7 所示，此磁矩可以式 2-8 表示為：

$$M_s = \frac{eh}{4\pi mc} \quad (2-8)$$

兩式中，h 為普朗克常數，m 為電子質量，e 為電子電荷，c 為光速，n 為軌道數。

(3) 原子核的自旋產生磁矩：

原子核本身會自旋會產生磁矩，但是因為原子的質量遠大於電子，而其角動量則遠小於電子，與電子軌道磁矩和電子自旋磁矩相比，其原子核的自旋產生磁矩相當小，一般而言可以忽略。

各磁偶矩間的交互作用是由晶格、電子自旋與電子軌道間互相交互作用，如圖 2.8^[13]所示，其中以晶格-電子軌道磁矩間的作用力較大，電子自旋磁矩-電子軌道磁矩作用力與晶格-電子自旋磁矩，相對較小。



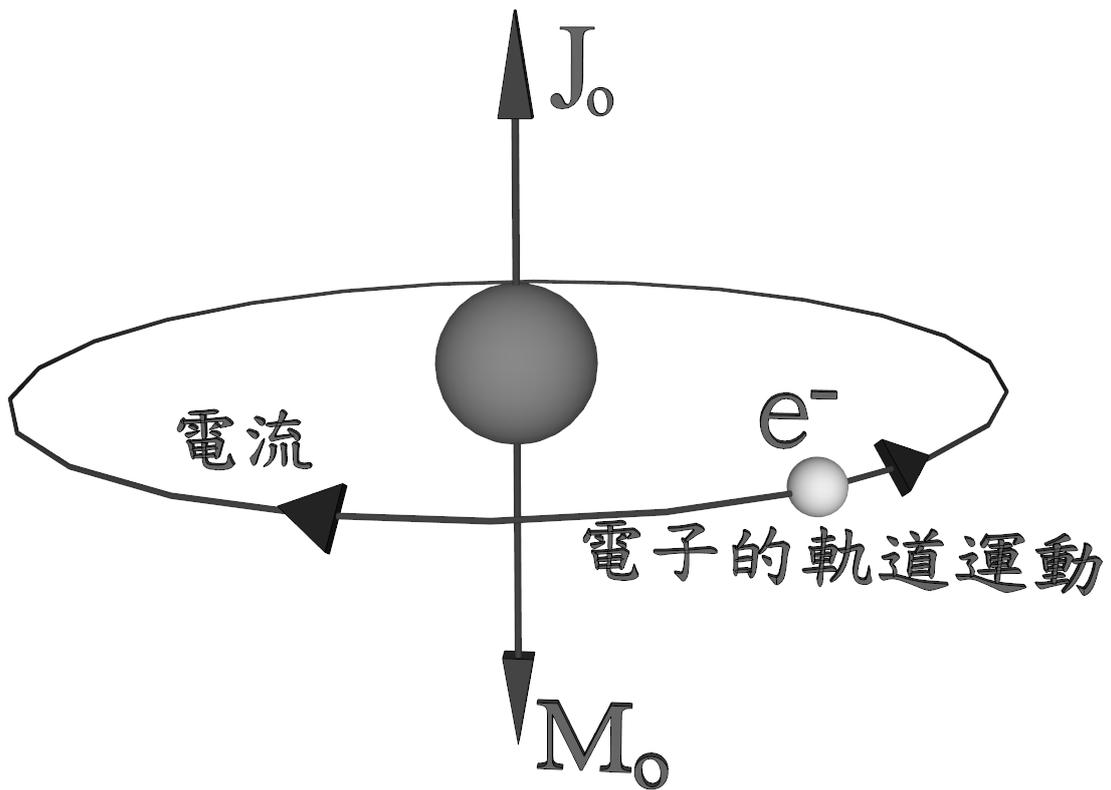


圖 2.6 電子之軌道角動量與軌道磁矩

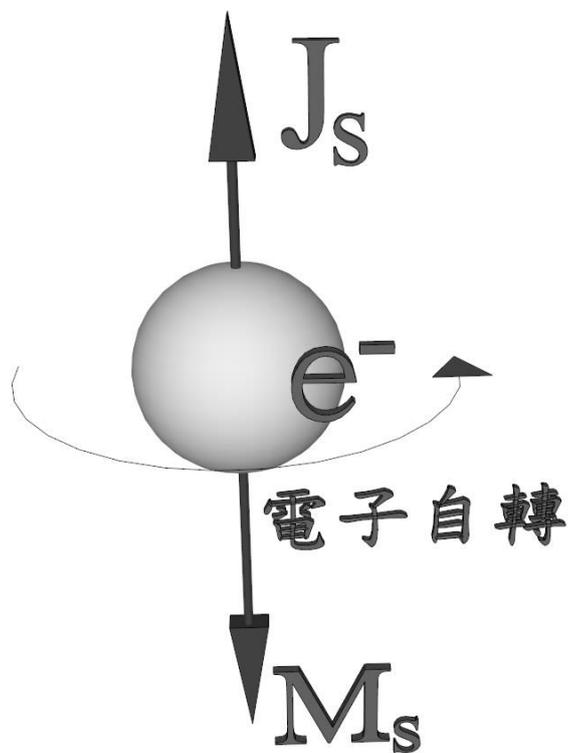


圖 2.7 電子之自旋角動量與自旋磁矩

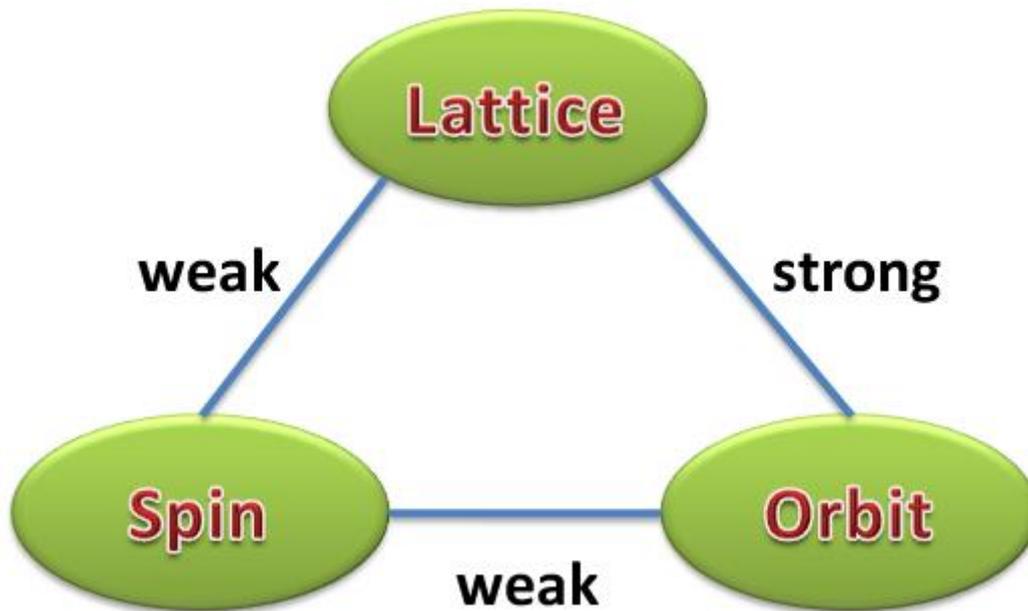


圖 2.8 磁交互作用力

2-2-2 磁性分類

眾多鐵磁材料對於外加磁場有不同的響應，可將磁性材料區分為如表 2.1^[13]所示，主要有五大類，：

(1) 順磁性(paramagnetism, PM)：

對某些固體材料，因電子旋轉或是軌道磁力矩不完全抵消，造持材料具有永久的磁力矩。沒有外加磁場的時，這些原子磁力矩的方向呈任意排列，此時無淨磁力；但當外加磁場的時候，因為這些原子偶極矩能夠自由旋轉，所以偶極矩會有往一優先方向的排列，即為是順磁性。

(2) 反磁性(diamagnetism, DM)：

所有物質皆具有反磁性，而反磁性是一種很微弱形式的磁性，當無外加磁場的時候，材料不會具有永久的磁力矩；而當外加一磁場，就會呈現很微弱的磁性，此磁性是藉由軌道電子運動的改變而產生，方向與外加磁場相反。只是一般材料的反鐵磁性非常小，因此若此材料同時具有其他磁性質，則會產生遮蔽效應。反磁性材料的磁場是由感應而來與溫度無關，常見物質只有惰性氣體。

(3) 鐵磁性(ferromagnetism, FM)：

在無外加磁場下，鐵磁性材料本身即具有永久磁力矩。當施加一磁場後，其材料磁矩會方向會與外加磁場方向相同。磁化率相當高，

磁矩為平行排列，其遵守居里-衛斯定律(Curie-Weiss Law)：

$$X = \frac{c}{T - T_c} \quad (2-9)$$

其中 X 為磁化率， c 為居里常數， T 為溫度， T_c 為居里溫度。居里溫度為臨界溫度，鐵磁性材料當溫度高於居里溫度，將會由鐵磁性轉換為順磁性。由式子看出，當溫度越高，鐵磁性材料磁化率就越小。

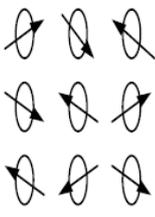
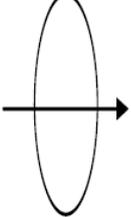
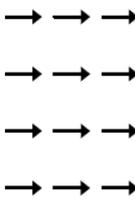
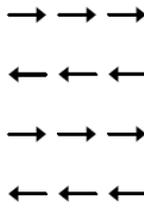
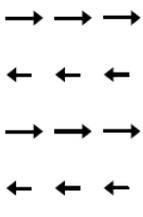
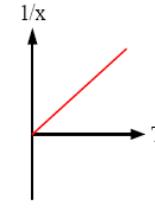
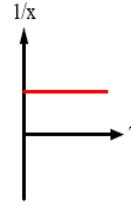
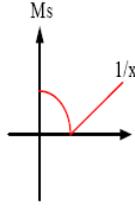
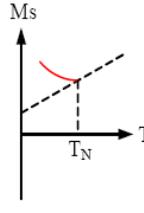
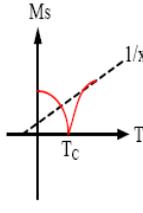
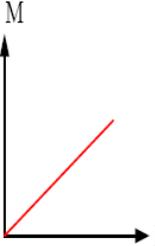
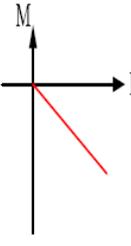
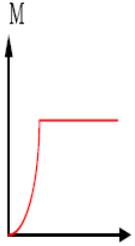
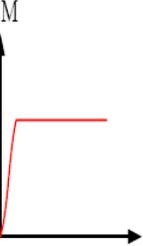
(4) 反鐵磁性(antiferromagnetism, AFM)：

相鄰原子或離子的磁矩為相互平行卻相反方向旋轉力矩的排列稱為反鐵磁性。無外加磁場下並無磁矩現象，但外加磁場仍可影響一極小磁化率。反鐵磁材料亦遵守居里定律，但當溫度高於尼爾溫度 T_N 時，其磁化現象與順磁材料相同，當溫度低於尼爾溫度，磁化率會降低並趨於定值，所以此材料最大磁化率發生在尼爾溫度時。

(5) 陶鐵磁性(ferrimagnetism, FIM)：

與反鐵磁性材料不盡相同，原子磁矩間為非等量的交互作用^[14]，即原子磁矩之間彼此數目或大小不相同，因此磁矩並不會相互抵銷，而仍有磁矩出現。固在無外加磁場，其性質是近似鐵磁材料且遵守居里-衛斯定律。

表 2-1 磁性分類表

種類	順磁性	反磁性	鐵磁性	反鐵磁性	陶鐵磁性
磁旋 性磁 原矩 子組 自態					
磁飽 化和 率磁 倒化 數量					
磁 化 曲 線					
材料	Al、Sn、Li、Na、 Ca、Mg、V . . .	Cu、Ag、Au、 B、C、Si、Ge、 NaCl . . .	Fe、Co、Ni、 NiFe、SmCo、 NdFeB . . .	Cr、NiO、 FeMn、FeS、 NiMn . . .	MO、Fe ₂ O ₃ 、Ni、 Fe、Co、Mg、 Tb、Gd-Co . . .



2-2-3 磁性性質

磁性材料在外加磁場下，自身疇域(domain)在外加磁場的交互作用下會有一變化曲線，稱之為磁滯曲線(hysteresis loop)，如圖 2.9^[15]所示。當外加磁場強度增強時，磁化量由 O 點開始增加，而當外加磁場達到某一強度後，磁化量達最大值 a 點，不再隨外加磁場增加而繼續升高，此時稱之為飽和磁化量 M_s (saturated magnetization)。而當外加磁場減為 0 也就是 b 點時，磁化量並不會隨之歸 0，而存在一定值，稱為殘餘磁量 M_r (remanence magnetization)。接著對磁性材料施以反向磁場並逐漸增加，當磁場增加到 c 點，會使磁性材料失去磁性達到磁化量歸零，此時磁場作用力稱之為矯頑場 H_c (coercivity)。再將反向磁場增加到一定程度，使其克服矯頑場後達到反向磁場的飽和磁化量，即 d 點。再使反向磁場減為 0 時，在 e 點仍舊可以觀察到殘磁量。此後增加原本的正向磁場，磁性材料依然會先變為沒有磁性，即 f 點位置。最後繼續增加正向磁場使其克服矯頑場後，磁性材料又會達到飽和磁化量，即 a 點位置。此迴圈即稱為磁滯曲線。

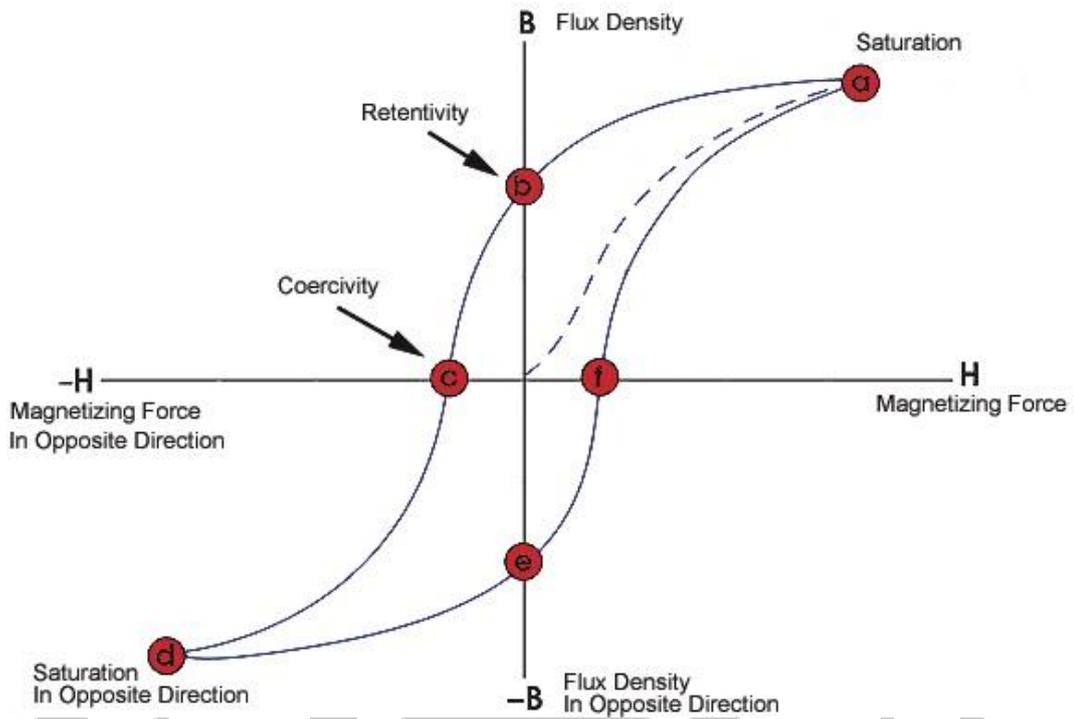


圖 2.9 磁滯曲線。



2-3 鈹鐵氧(BiFeO_3)的基本性質

近年來 BiFeO_3 開始被應用於電子元件中，最近的研究，皆想辦法要改善 BiFeO_3 的鐵磁性或鐵電性，最常見為摻雜元素進行改質，如 $\text{Mn}^{[16-18]}$ 、 $\text{Ba}^{[19-21]}$ 、 $\text{Zn}^{[22-23]}$ 、 $\text{Ti}^{[24-26]}$ 和釧系元素^[27-29]。因為 BiFeO_3 雖同時具有磁電性質，卻沒有非常傑出，因此藉由摻雜其餘元素，希望獲得更好的磁電性質。



2-3-1 BiFeO₃ 晶體結構

BiFeO₃結構上具有類鈣鈦礦(perovskite-like)結構的ABO₃結構群，Bi³⁺為1.17 nm，Fe³⁺離子半徑為0.69 nm，一般以A表示Bi³⁺、B表示Fe³⁺、O表示O²⁻。其塊材室溫下空間群為菱面晶R3c(rhombohedral)晶系，晶格結構上可看成鈣鈦礦立方晶(perovskite cubic)結構往<111>方向拉長扭曲後形成菱面晶晶系，如圖2.10^[30]所示。當Bi原子在角落時，則可視為六方晶(hexagonal)結構中包含菱面晶結構，此結構可以轉換成立方晶(cubic)結構，但因結構本身有形變，只能視為近立方晶(pseudocubic)結構。而近似立方晶的<111>方向和六方晶的<001>方向相同。

因 BiFeO₃ 結構為扭曲的鈣鈦礦結構，一般而言其結構扭曲程度會與居里溫度成正比，根據文獻^[31]BiFeO₃ 有七個相轉變溫度，分別為 124°C、200°C、278°C、375°C、485°C、580°C、835°C，最高的相轉變溫度 835°C 定義為居禮溫度(T_c, Curie Temperature)，當溫度高於 835°C 後即轉變為鈣鈦礦結構。

BiFeO₃ 製備過程須經歷不同階段溫度的燒結，會產生不同雜相，常見為富鉍相(Bi₂₅FeO₄₀)和富鐵相(Bi₂Fe₄O₉)結構，如何讓 BiFeO₃ 只有純相的生成相當不易。

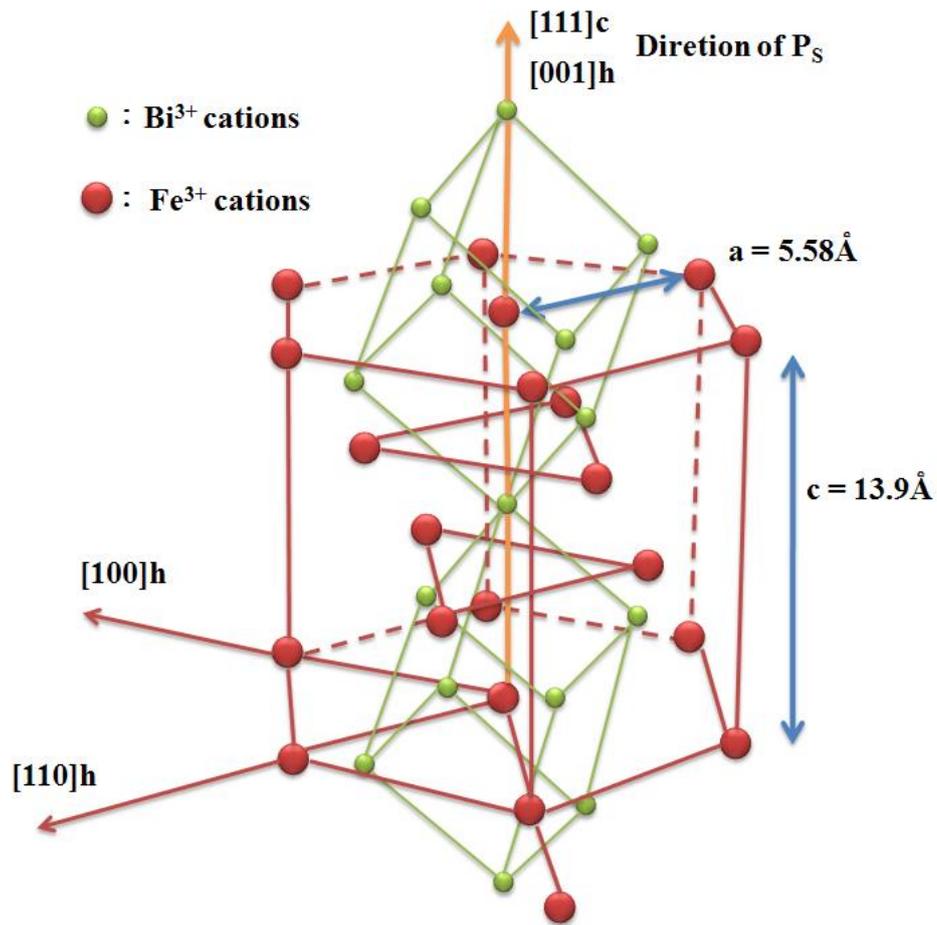


圖 2.10 BiFeO_3 結構圖。

2-3-2 鐵電性質

由於 BiFeO_3 的類鈣鈦礦結構，使得 Bi^{3+} 和 Fe^{3+} 偏離中心對稱位置而形成鐵電性質，加上有較高的居禮溫度，使其在室溫結構排列具有高自發極化量與壓電係數。但是 BiFeO_3 電性質上的表現往往受到氧空穴的形成^[32]與亞鐵相的出現。當 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 同時存在時，將發生電子互相傳遞(hopping)作用，這種機制稱之為離子傳導(ion conduction)^[33]；由於晶體之間電荷不平衡，經過電荷補償(charge compensation)後形成氧空穴，而此種機制為空間電荷限制傳導(space charge limited conduction)^[34]，由於價數易變動使得其容易有多餘之電洞形成而造成電阻下降，因此 BiFeO_3 常被歸類於半導體陶瓷^[35]。所以許多研究嘗試各種方法，來達到減少鐵價數的變動，主要方法為與其他鐵電材料進行合成複合式鐵電材料，或是摻雜其他離子取代原本 BiFeO_3 的 Fe^{3+} ，例如添加 Ti^{4+} 以取代 Fe^{3+} 。

如圖2.11，S. J. Kim 等人^[36]研究指出當添加0.5 mol% 的Ti於1 MHz 時BFT塊材其介電常數約為92，優於純BFO塊材的介電常數值72。但是同樣於1 MHz，BFT塊材添加1 mol% 的Ti其介電常數值為82，當添加量1.5 mol% 的Ti 時，BFT塊材介電常數值為90。損失正切方面，當BFT塊材添加0.5 mol% 的Ti於1 MHz時其損失正切約為0.06，略大於純BFO塊材的損失正切值0.05。但是同樣於1 MHz，BFT塊材

添加1 mol% 的Ti其損失正切值為0.015，添加量1.5 mol% 的Ti，其BFT塊材損失正切值為0.02，顯示出添加Ti對鐵電性的改善是有幫助的。S. J. Kim 解釋由於 Ti^{4+} 具有更高的價數及更小的離子半徑，能取代 Fe^{3+} 以減少 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 所產生電子互相傳遞而降低氧空缺的形成，造成鐵電性質的提升。



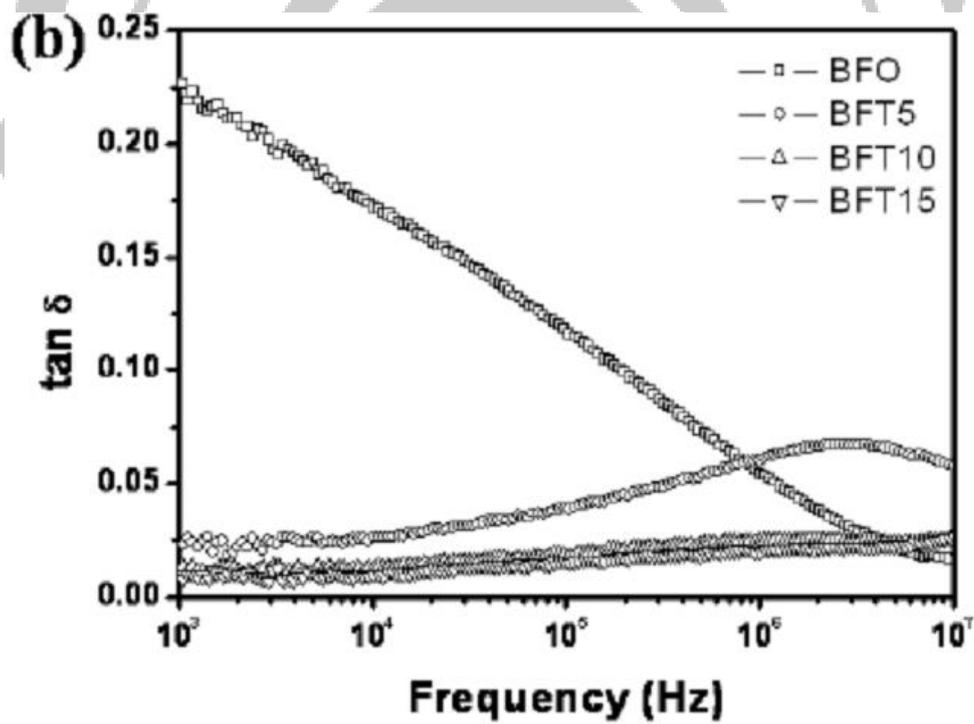
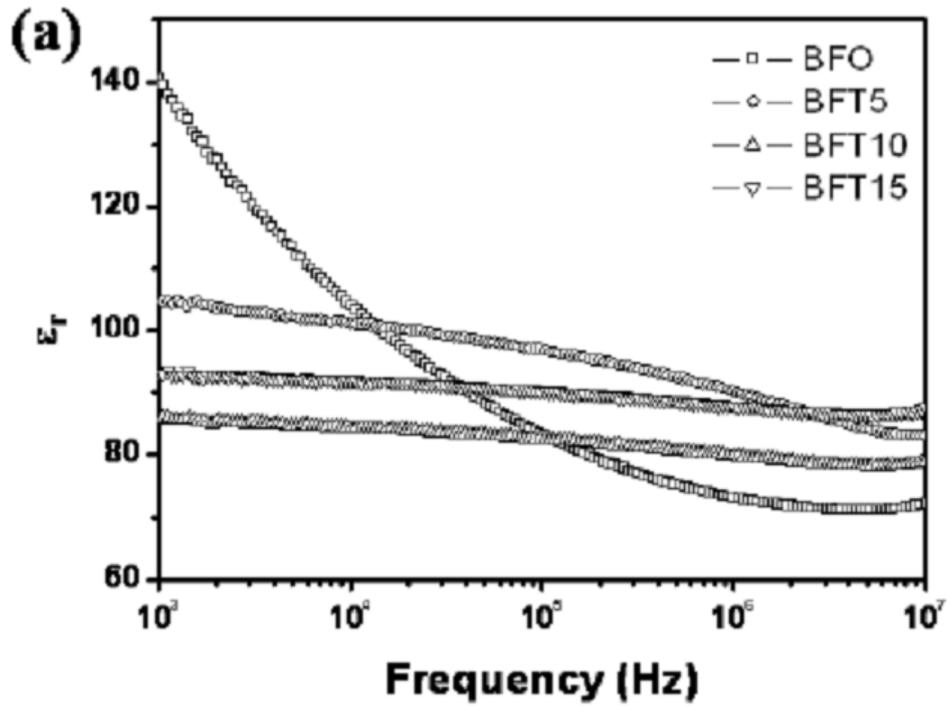


圖 2.11 S. J. Kim 等人研究 BFO 添加不同 Ti 之(a)介電常數及(b)損失

正切對頻率作圖

2-3-3 磁性質

BiFeO_3 為 G-type 反鐵磁性(antiferromagnetism, AFM)。磁性產生是由 Fe^{3+} 提供自旋電子，由於一個 Fe^{3+} 離子周圍有六個 Fe^{3+} 離子包圍著，但因自旋方向相反而互相抵消磁性，卻在 $[111]_c/[001]_h$ 指向相同的磁化方向，因而在這個方向上具有鐵磁性^[37-38]，而不同面層之間的磁化方向呈反平行且大小相等，導致層與層之間的磁性互相抵消，在巨觀上磁性等於零，只有在很強的外加磁場作用下才得以顯現微弱的磁性。磁性結構如圖 2.12^[39]所示。

而反鐵磁性材料具有一臨界溫度，稱為尼爾溫度(Néel temperature, T_N)。當溫度高於時 T_N ，磁化現象會呈現順磁性，磁矩因受熱而成為無序化狀態，當外加磁場的作用，原子磁矩會轉向磁場方向，形成和外加磁場方向一致的磁場強度。當溫度低於 T_N 時，隨溫度降低，磁化率會降低並趨於定值。故尼爾溫度時反鐵磁性材料擁有最大的磁化率。

如圖 2.13，B.L. Choudhary 等人^[40]研究結果顯示出，BFO 塊材呈現反鐵磁性，在添加 20 mol% 的 Mn 時對純 BFO 磁性的影響仍然有限，直到添加 40 mol% 的 Mn 時，才可看出明顯的成效。

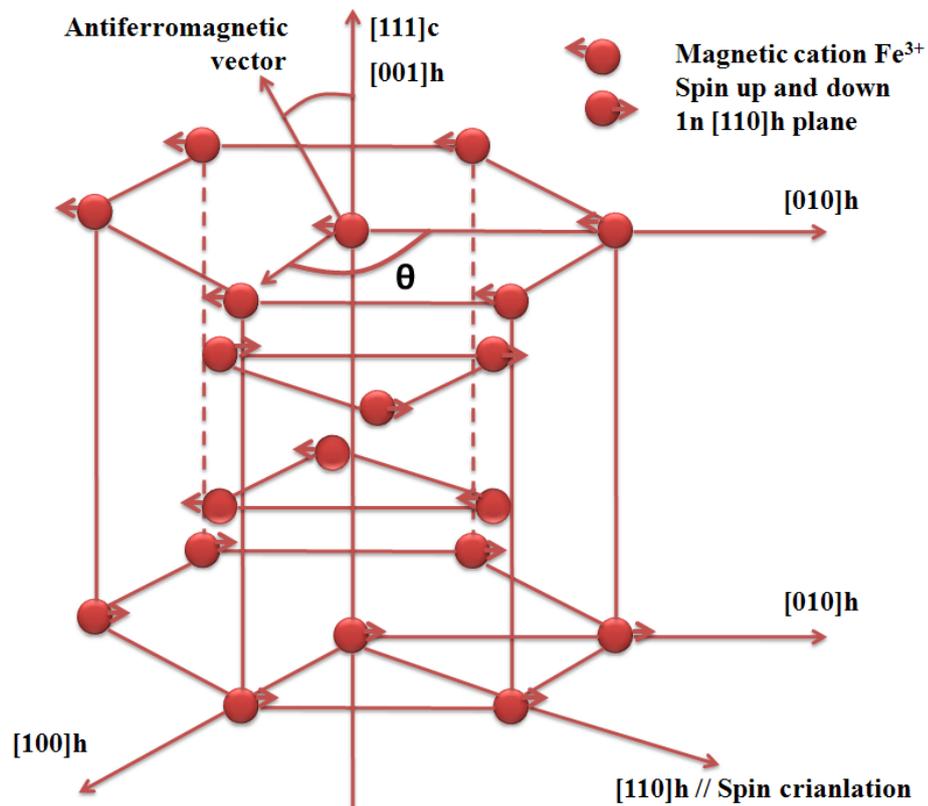


圖 2.12 BiFeO_3 六方晶的自旋結構

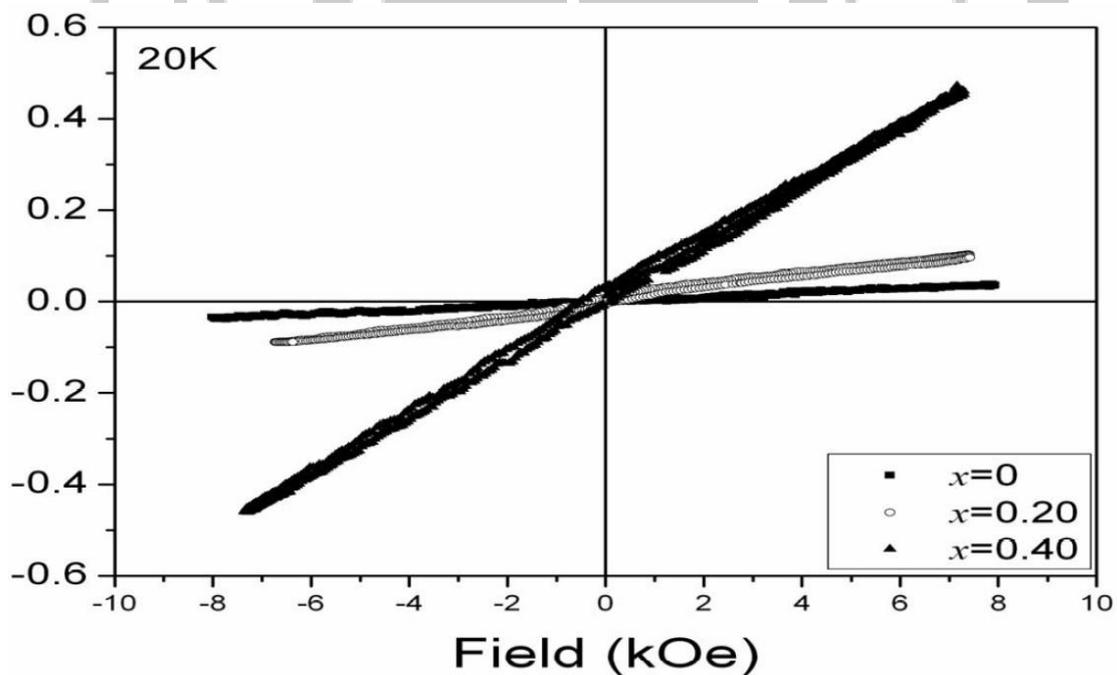


圖 2.13 B. L. Choudhary 等人研究 BiFeO_3 摻雜 Mn(0%, 20%, 40%)之磁

滯曲線圖

2-4 溶膠-凝膠法 (sol-gel method)

溶膠-凝膠法為應用膠體所衍生出來的技術，相較於固態反應法，優點為組成成份較易控制、化學均勻性好及顆粒小。缺點則為獲得的粉體純度較低、藥品成本高、及製程中有較大的收縮率。

溶膠-凝膠法的製備過程由sol(在溶液中形成的固體粒子，但存在溶液中沒有沉澱) 持續將溶液加熱蒸發，直到形成gel(介於固體和液體間熔融的狀態)；使用的材料常為金屬醇氧化物(簡寫為 $M(OR)_n$ ，其中M為金屬元素，OR為烷氧基，n為金屬元素的價數) 或無機金屬化合物(簡寫為ML，M為金屬離子，L為陰離子)為前驅物，以醇類為溶劑，來製備所需的溶膠-凝膠液。

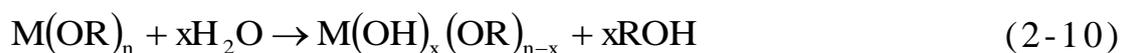
溶膠-凝膠法主要包含五個程序：(1)水解與聚縮合反應；(2)凝膠化(gelling)；(3)老化(aging)；(4)乾燥(drying)和(5)熱處理(heat treating)。

溶膠-凝膠法中，其主要的反應機制為水解、聚縮合反應，其化學通式如下：

(1) 水解步驟

前驅物與水進行反應，將烷氧基(OR)或陰離子取代成羥基(OH)，藉此誘發縮合反應，形成含有羥基(OH)鍊狀或網狀交聯之聚合物，並釋放出醇類。如(2-10)、(2-11)式。

金屬醇烷氧化物的水解：



金屬鹽類的水解：



(2) 聚縮合步驟

進行水解反應時，亦會同時發生聚縮合反應，包括脫水 (dehydration) 及脫醇 (dealcoholation) 機制。由上述水解反應所得到的金屬醇氧化物，其羥基(OH)與其他金屬氧衍生物的羥基(OH)或烷氧基(OR)反應，形成架橋鍵氧(bridging oxygen)，同時釋放出水或醇，如(2-12)、(2-13)式。

脫水：



脫醇:



因水解與聚縮合反應是同時進行，並沒明顯的凝膠形成過程，聚縮合程度決定在原顆粒(primary particles)大小，聚縮合速度則決定於水解速率(hydrolysis rates)。水解與聚縮合反應的發生與溫度、前驅物、溶劑、添加劑和PH值等因素有關，因此選用的材料不同，水解速率與凝膠形成時間都會隨之改變。

在進行水解及聚縮合反應後，形成的微小粒子，進而變成溶膠，微小粒子繼續反應連結在一起，溶膠就凝固化形成凝膠。將凝膠乾燥後，在於高溫中燒結，以得到陶瓷粉末，反應過程如圖2.14所示^[41]。

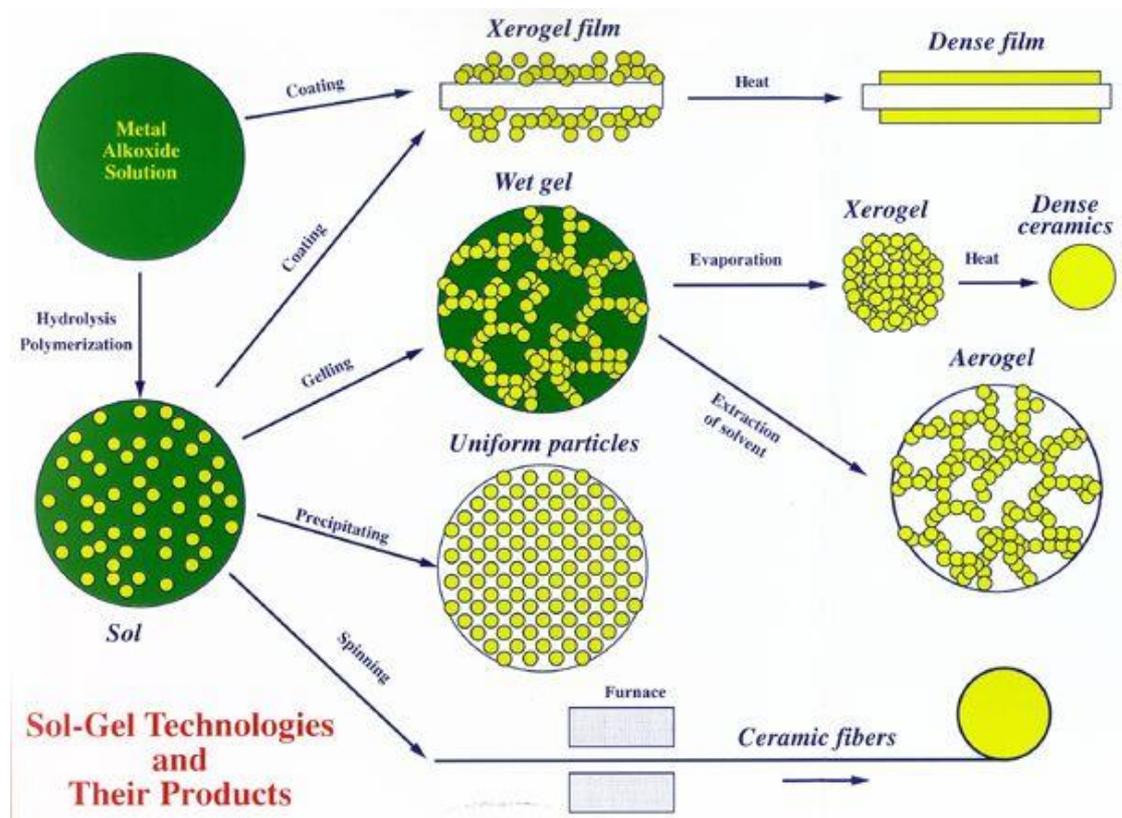


圖 2.14 溶膠-凝膠法的反應程序。

2-5 固態反應法 (solid state method)

固態反應法為將兩種或以上的固態粉在混合及燒結中伴隨著化學反應的過程。主要製備在於原料粉末調配、塊材成型及燒結過程。其中粉末的調配和燒結的溫度時間將決定材料性質的優劣，利用研磨的方式完成使粉末中的化學鍵斷裂與再結合，促使原料的混合與粉碎。而燒結則是利用高溫來促進原子擴散而反應合成出所需的產物。

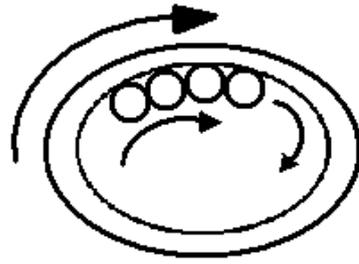
研磨方式可由設備大致可分為：球磨(ball milling)、攪磨(attrition milling)、鎚磨(hammer milling)和振動研磨(vibration milling)等。

本實驗中原料之混合與粉碎，是利用球磨的方式進行的。球磨是常用且方便的一種研磨方式。然而欲使球磨產生最大效率，必須考慮下列因素：

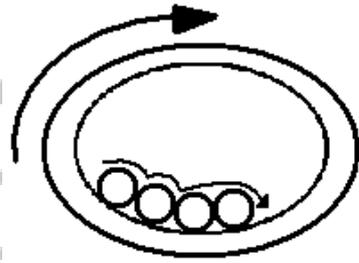
- (1) 球磨罐之轉速
- (2) 磨球之大小、形狀、數量與材質
- (3) 原料裝填量
- (4) 乾式或溼式球磨
- (5) 粉末之原始粒度

樣品在球磨罐中研磨的程度與磨球的運動情形有關，如圖 2.15 所示。當球磨罐轉速過快，則磨球與樣品會沿著罐壁做離心式旋轉；如果轉速過慢時，則樣品與磨球便會滯留罐底而使研磨的效果降低；而在轉速當適中時，磨球會被帶動至磨罐的高處再落下撞擊樣品，而樣品則始終隨著磨罐旋轉。因此，樣品除了受磨球滾壓研磨外，也受其衝擊可使較大顆粒粉碎。

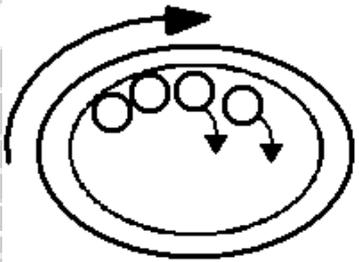
固態反應法優點在於製程單純、設備簡單可大量生產，滿足工業量產需求。然而其製程簡單，卻無法避免固態粉末的混和的不均勻現象、粒徑大小不相等及形狀不易控制，使得各個成份組成含量對粉末物理和化學性質影響不易確立。



(a) 太快



(b) 太慢



(c) 適中

圖 2.15 不同轉速下，磨球在罐中運動的情形。

第三章 實驗製程及量測設備

以溶膠-凝膠法(sol-gel method)與固態反應法(solid state method)，製備摻雜第三、第四元素錳(Mn)和鈦(Ti)取代鐵(Fe)之鈹鐵氧複材(BFMTO)。溶膠-凝膠法與固態反應法之實驗流程如圖 3.1、3.2 所示。探討藉由固定第三元素 Mn 的比例(5%)，改變第四元素 Ti 的添加比例(0%，2.5%，5.0%，7.5%，10%)對 BFO 磁電複材的介電與磁性之影響。

性質量測上利用阿基米得法量測磁電塊材之密度，以 XRD 來分析其塊材結構，以 SEM 觀察表面微結構及粒徑分析、用 TMA 測量其熱膨脹係數、阻抗分析儀測量其介電性質，最後以網路分析儀量測微波性質。實驗流程圖如圖 3.3 所示。

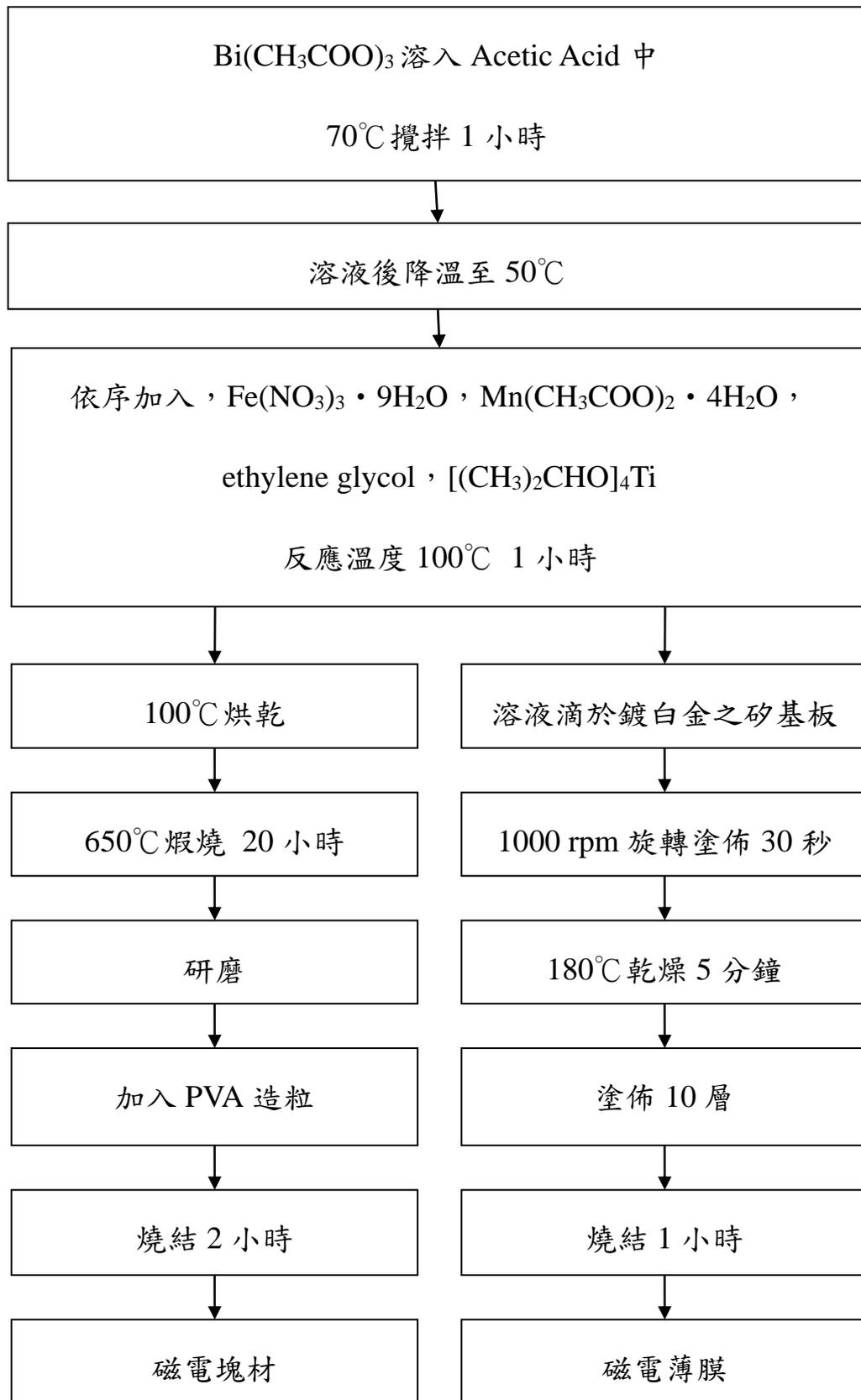


圖 3.1 溶膠-凝膠法製作磁電塊材與薄膜流程圖

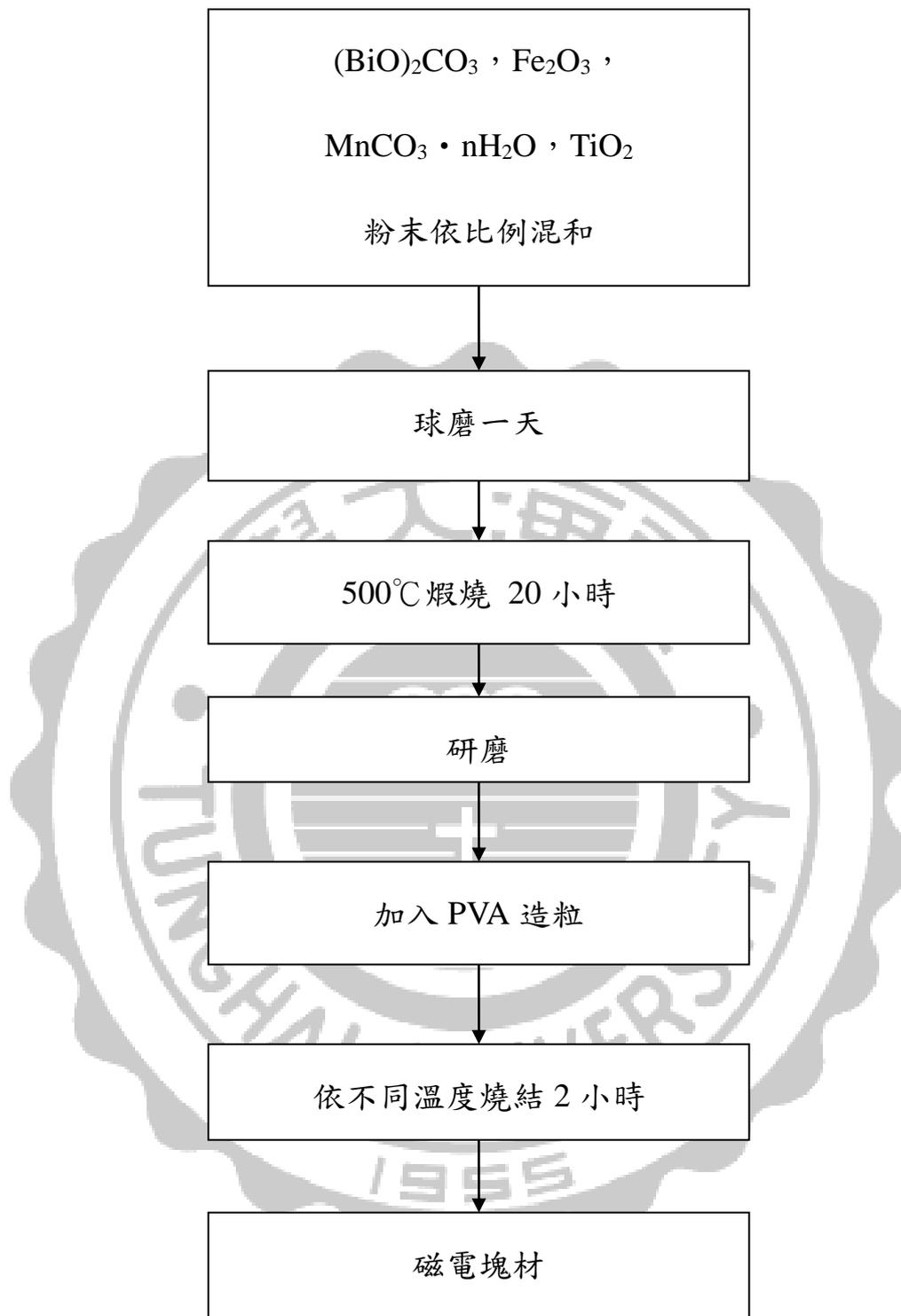


圖 3.2 固態反應法製作磁電塊材流程圖

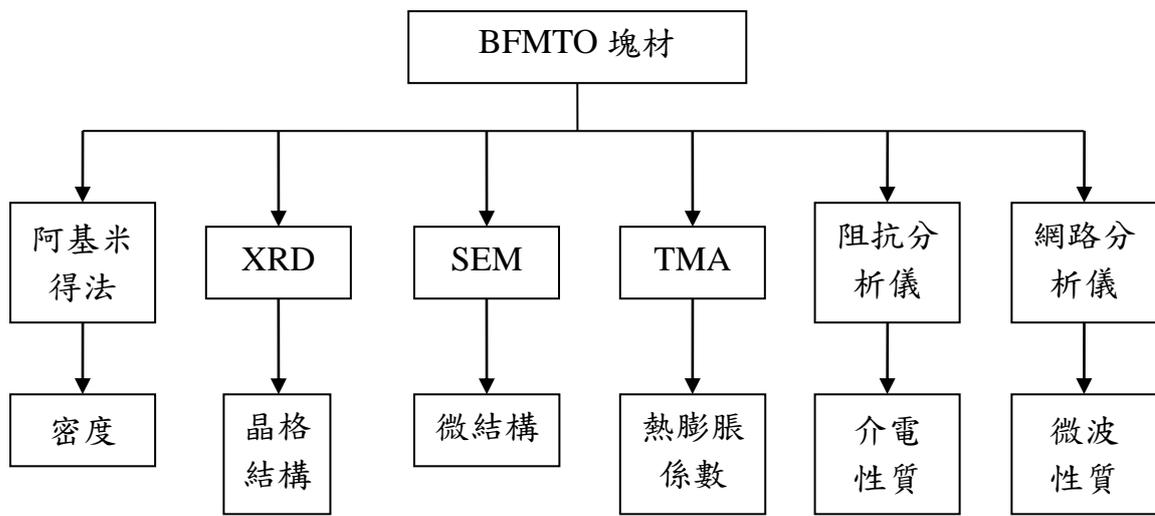


圖 3.3 BFMTO 塊材性質量測流程圖



3-1 實驗藥品

藥品皆為關東化學株式會社製造。

- (1) iron(III) nitrate enneahydrate(硝酸鐵), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 99.0 %。
- (2) bismuth(III) acetate(醋酸鉍), $\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, 99.0 %。
- (3) manganese(II) acetate tetrahydrate (醋酸錳四水合物),
 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99.0 %。
- (4) titanium(IV) tetraisopropoxide (四氧異丙基鈦), $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_4\text{Ti}$,
97%。
- (5) acetic acid (醋酸), CH_3COOH , 99.7 %。
- (6) ethylene glycol (乙二醇), $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 99.5 %。
- (7) polyvinyl alcohol # 500 (PVA), $[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-]_n$ 。
- (8) bismuth carb bismuth carbonate oxide (氧化態碳酸鉍), $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$,
99%, Alfa Aesar 製造。
- (9) iron(III) oxide (氧化鐵), Fe_2O_3 , 99%。
- (10)manganese(II) carbonate n-hydrate (碳酸錳), $\text{MnCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,
41~46%。
- (11)titanium(IV) oxide (二氧化鈦), TiO_2 , 99%。
- (12)iron(III) oxide (氧化鐵), Fe_2O_3 , 99%。

3-2 粉體之製備

3-2-1 溶膠-凝膠法製備粉體

秤量一定比例之醋酸鈹、醋酸錳、硝酸鐵粉體和四氧異丙基鈦溶液。先以醋酸鈹加入醋酸，以 70°C 加熱攪拌一小時，得完全溶解之醋酸鈹溶液。完全溶解降溫至 50°C 後，依序加入適量的硝酸鐵、醋酸錳、乙二醇和四氧異丙基鈦，以 100°C 加熱攪拌一小時後，即可得 BFMT0 溶液。當中醋酸/乙二醇的比例為 3:1，此時溶液濃度為 0.1 M。置入 100°C 烘箱烘乾成粉末，再以研鉢研磨成細粉，放入高溫爐中以 650°C 煅燒 20 小時，自然冷卻後取出研磨成細粉，即可得 BFMT0 粉體。

3-2-2 固態反應法製備粉體

秤量所需量之氧化態碳酸鈹、碳酸錳、二氧化鈦與氧化鐵，放進裝有 5 粒氧化鋯球的 PE 罐中，以封口膜封好瓶蓋接縫處，置入球磨機中乾式球磨 24 小時。24 小時後取出 PE 罐，將粉末倒入氧化鋁坩鍋中，鍋蓋蓋上，置入高溫爐中以 500°C 煅燒 16 小時，自然冷卻取出研磨至細粉即可得 BFMT0 粉體。

3-3 磁電塊材之製備

固態反應法或溶膠-凝膠法製程之 BFMTO 粉體，在磁電塊材製備上是相同的。

將 BFMTO 粉體/PVA (10 wt %) 溶液比例為 1 g : 0.15 ml 在置於研鉢中混合研磨至細粉。取 3 克粉體置入模具中，以 140 kg/cm^2 的壓力壓模 1 分鐘，即可得生胚塊材，其尺寸為直徑 15 mm，高 3 mm。取 1.3 克粉體依上述條件可製出直徑 15 mm，厚度為 1 mm 的薄層塊材。將上述樣品放入高溫爐中，以不同的燒結溫度燒結 2 小時後可得 BFMTO 陶瓷塊材，其製程條件與燒結條件如下表 3-1、表 3-2 所示。



表 3-1 溶膠-凝膠法製備之BFMTO 塊材添加 Ti mol% 比例與燒結溫度

關係

塊材名稱	燒結溫度(°C)
BiFeO_3	700
$\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3$	785
$\text{Bi}(\text{Fe}_{0.925}\text{Mn}_{0.05}\text{Ti}_{0.025})\text{O}_3$	800
$\text{Bi}(\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.05}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$	805
$\text{Bi}(\text{Fe}_{0.875}\text{Mn}_{0.05}\text{Ti}_{0.075})\text{O}_3$	820
$\text{Bi}(\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.05}\text{Ti}_{0.1})\text{O}_3$	820

表 3-2 固態反應法製備之BFMTO 塊材添加 Ti mol% 比例與燒結溫度

關係

塊材名稱	燒結溫度(°C)
BiFeO_3	630
$\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3$	810
$\text{Bi}(\text{Fe}_{0.925}\text{Mn}_{0.05}\text{Ti}_{0.025})\text{O}_3$	830
$\text{Bi}(\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.05}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$	850
$\text{Bi}(\text{Fe}_{0.875}\text{Mn}_{0.05}\text{Ti}_{0.075})\text{O}_3$	870
$\text{Bi}(\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.05}\text{Ti}_{0.1})\text{O}_3$	880

3-4 磁電薄膜之製備

3-4-1 基板及下電極之製備

本實驗所使用八吋矽晶片，表面鍍一層約 350 nm 的二氧化矽。首先將矽晶片裁切成 15 mm × 15 mm 的大小，浸泡於丙酮和去離子水中並以超音波震盪機清洗 20 分鐘後，以氮氣槍吹乾。再利用濺鍍機鍍上一層約 100 nm 的鈦作為下電極。而二氧化矽的作用主要是防止矽與白金生成化合物。

3-4-2 旋轉塗佈鍍膜

將凝膠以 1000 rpm 於旋轉塗佈機上鍍膜 30 秒，塗佈完放入 180 °C 的高溫爐中乾燥 5 分鐘，烘乾薄膜表面。反覆鍍膜達到 10 次後，把試片放入高溫爐中。以升溫速率 10°C /min，升溫至 450 °C 燒結 1 小時，進行退火處理。

3-4-3 製備上電極

利用鋁板遮罩(mask)，如圖 3.4 所示，在薄膜上鍍一層約 100 nm 厚的 Pt，形成直徑為 1 mm 的圓形上電極，即完成 Pt/BFMTO/Pt/SiO₂/Si 的金屬-絕緣體-金屬(metal-insulator-metal, MIM)結構之電容器，如圖 3.5 所示。

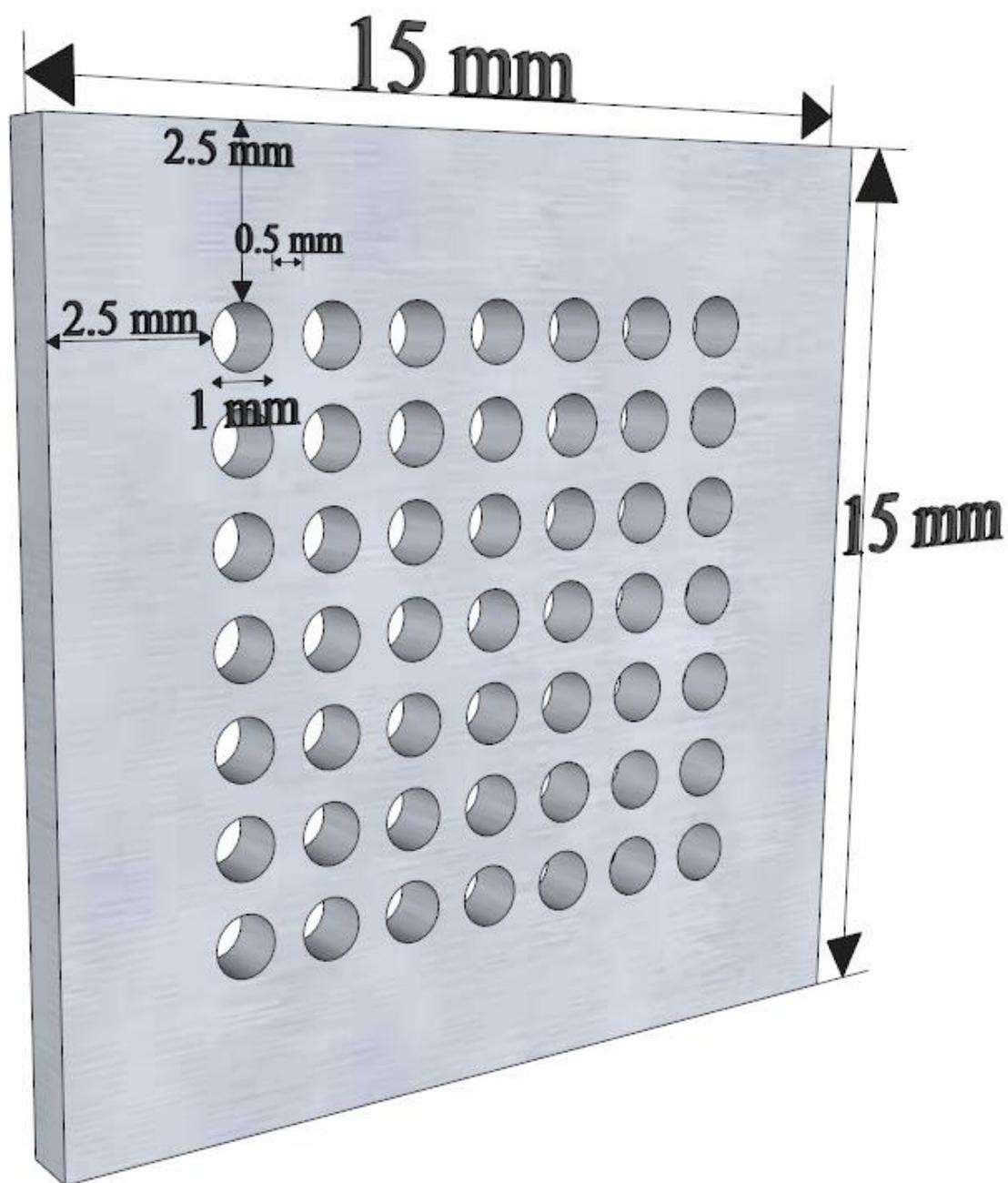


圖 3.4 鋁板遮罩示意圖

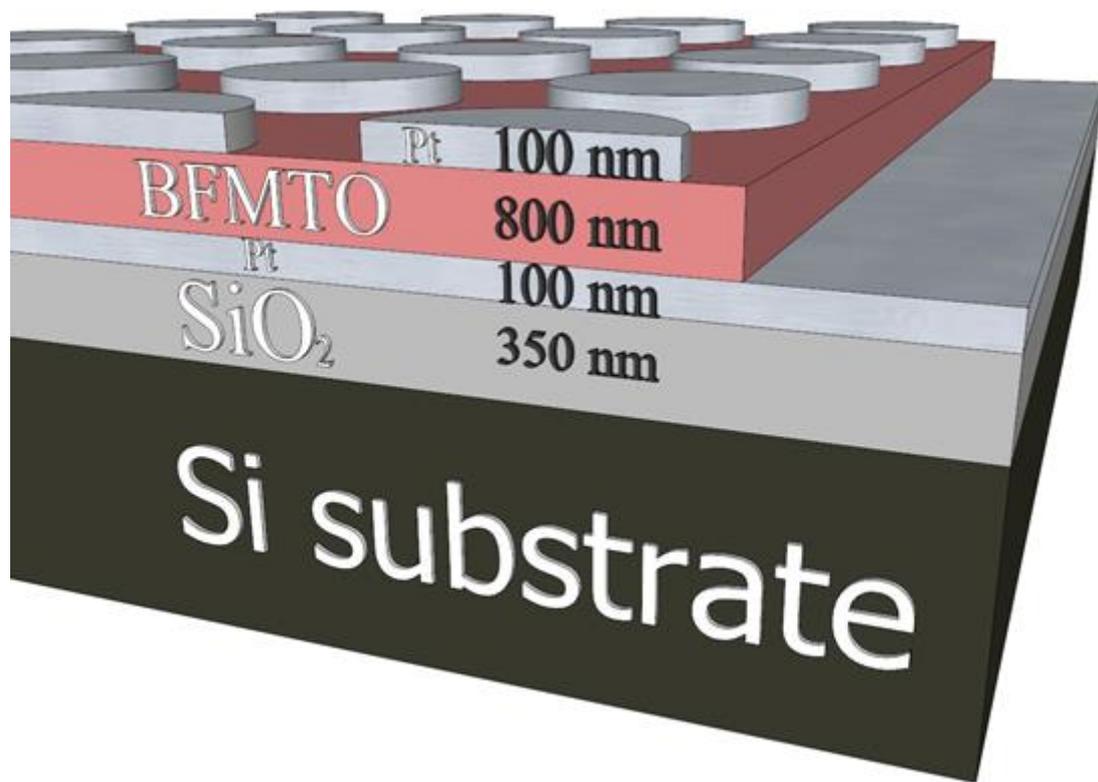


圖 3.5 MIM 結構的電容器示意圖



3-5 性質測量與分析

3-5-1 塊材密度量測

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

3-5-2 X 光繞射分析儀 (x-ray diffraction, XRD)

如圖 3.4，磁電複材以 X-ray 繞射分析儀(Shimadzu 6000)來進行晶格結構分析。操作條件為：以銅靶 Cu K α ($\lambda = 1.541838 \text{ \AA}$)為光源，操作電壓為 40 KV，電流為 30 mA，繞射掃描角度為 $20^\circ \sim 60^\circ$ ，掃描速率為 $5^\circ/\text{min}$ 下進行結構分析。

3-5-3 掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscope, SEM)

如圖 3.5，利用掃描式電子顯微鏡(JEOL JSM-7000F)觀察表面微結構。塊材部分先將塊材表面研磨拋光，操作條件為加速電壓為 10 kV，放大倍率 500、3000、及 10000 倍，來觀察塊材的表面及斷面微結構。



圖 3.6 X-ray 繞射分析儀(Shimadzu 6000)



圖 3.7 掃描式電子顯微鏡(JEOL JSM-7000F)

3-5-4 熱機械分析儀 (thermal mechanical analysis, TMA)

如圖3.6，利用熱機械分析儀(TA 2940)測量塊材的熱膨脹係數(α)。

操作條件：塊材裁切為大小7 mm × 7 mm × 3 mm，以10 °C/min的加熱速率，從室溫加熱到180 °C。

3-5-5 介電性質量測

如圖3.7，利用阻抗分析儀(Agilent 4294A precision impedance analyzer)測量塊材及薄膜的介電常數和介電損失。掃描頻率範圍為1000Hz ~ 30 MHz。由平板電容公式($C_p = \epsilon_0 \epsilon A/d$, $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ F/m, A：電極面積，d：樣品厚度)，可得到介電常數。

3-5-6 微波性質量測

如圖3.8，利用網路分析儀(Agilent 8510C network analyzer)測量在高頻下磁電複材的介電常數。共振腔內塊材大小為8 mm × 2.88 mm × 1 mm，測量頻率為3.5 GHz。由最高峰頻率之偏移量，換算出高頻下的介電常數變化量。



圖 3.8 熱機械分析儀(TA 2940)



圖 3.9 阻抗分析儀(Agilent 4294A precision impedance analyzer)



圖 3.10 網路分析儀(Agilent 8510C network analyzer)

第四章 結果與討論

4-1 密度測量

使用阿基米得法量測 BFO 磁電塊材摻雜 Mn 及 Ti 元素後之密度，並和理論密度相除後可得到相對密度，算法如附錄一所示。純 BFO 與添加 Mn 及 Ti 的磁電塊材之理論密度會因為摻雜不同比例的元素，而使晶型結構有些許的改變，造成在相同燒結時間下，欲達到高相對密度的燒結溫度也不同。

如圖 4.1 所示，BFMTO 塊材其 Ti 的添加比例和相對密度關係，欲使摻雜不同 mol % 比例的 Ti，其相對密度達 80% 以上，則燒結溫度要有所調整，摻雜比例與燒結溫度如表 3-1 所列。溶膠-凝膠法和固態反應法製備純 BFO 塊材條件分別為 700°C 及 630°C 燒結 2 小時，相對密度為 66.3% 及 67%，無法繼續提高相對密度的原因在於，若升高其溫度，XRD 分析下會產生過多雜相的繞射峰。而添加 5 mol% 的 Mn 取代 Fe 後，溶膠-凝膠法和固態反應法製備之塊材燒結溫度為 785°C 和 810°C，可得到相對密度 81.5% 及 82.3%。

添加 Ti 不同 mol% 比例，結果顯示隨著 Ti 添加量越多，燒結溫度也要越高，但是皆可使相對密度維持在 83 ~ 87% 之間。而溶膠-凝膠法和固態反應法製備之 BFMTO 塊材其最高相對密度皆出現於 Ti 添加量 5 mol% 時，分別為 85.3% 及 87.5%。

將溶膠-凝膠法和固態反應法相比，顯現固態反應法製備之磁電塊材相對密度較高。



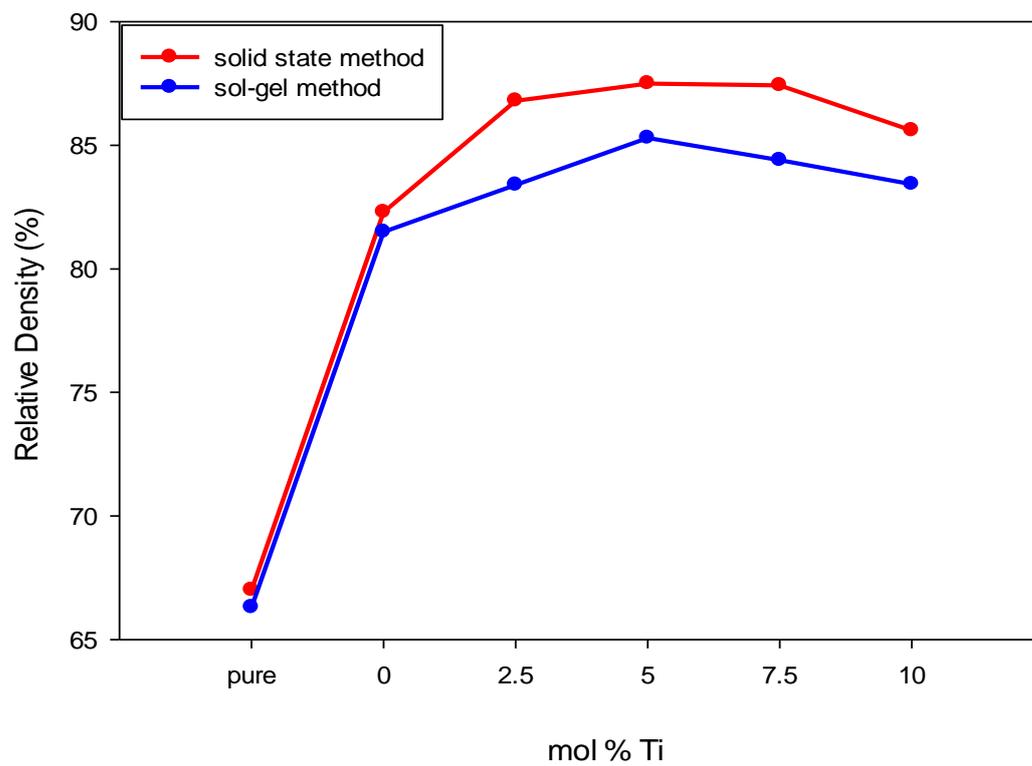


圖 4.1 BFMTO 塊材之 Ti 的添加量與相對密度關係圖



4-2 XRD 結構分析

標準 BiFeO_3 菱形 (rhombohedral) 結構繞射圖譜 (ICDD PDF 20-0169)，如圖 4.2 可以清楚的觀察到 BFO 的繞射峰位置。

圖 4.3 為溶膠-凝膠法添加不同莫耳比例的 Ti 之塊材 XRD 繞射圖，其中純 BFO 塊材結構繞射圖和標準 BiFeO_3 結構繞射圖相較之下，主要繞射峰皆有出現，但是多了富鈹相 ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$) 以及富鐵相 ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{40}$) 的繞射峰。添加 5 mol% 的 Mn 後，富鐵相繞射峰增強，而隨著 Ti 莫耳比例的增加，富鐵相會減弱，但富鈹相的抑制並不明顯，且添加 Mn 及 Ti 的結果顯現繞射峰會有些微的偏移。

圖 4.4 為固態反應法添加不同莫耳比例的 Ti 之塊材 XRD 繞射圖，其中純 BFO 塊材結構繞射圖和標準 BiFeO_3 結構繞射圖相較之下，主要繞射峰皆有出現，但是多了富鈹相 ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$) 的產生。添加 Mn 及 Ti 後，富鈹相及富鐵相繞射峰皆無顯現。而隨著 Ti 的添加量上升，結果也顯示繞射峰有些許的偏移。

由圖 4.3 溶膠-凝膠法製備之 BFMTO 塊材 XRD 圖中顯示，在 $2\theta = 32^\circ$ 左右的 (012)、(110) 兩個強烈的繞射峰，會因為 Ti 的添加量 7.5 mol% 和 10 mol% 影響，使得原本為兩個繞射峰合併成一個繞射峰，結構變為四方晶 (tetragonal) 結構，此為菱形 (rhombohedral) 結構的扭曲變形^[39]。然而比較兩種不同作法所得 BFMTO 磁電塊材，可以發現固

態反應法相較於溶膠-凝膠法更具有能夠製備出單相 BFMTO 磁電塊材的能力。



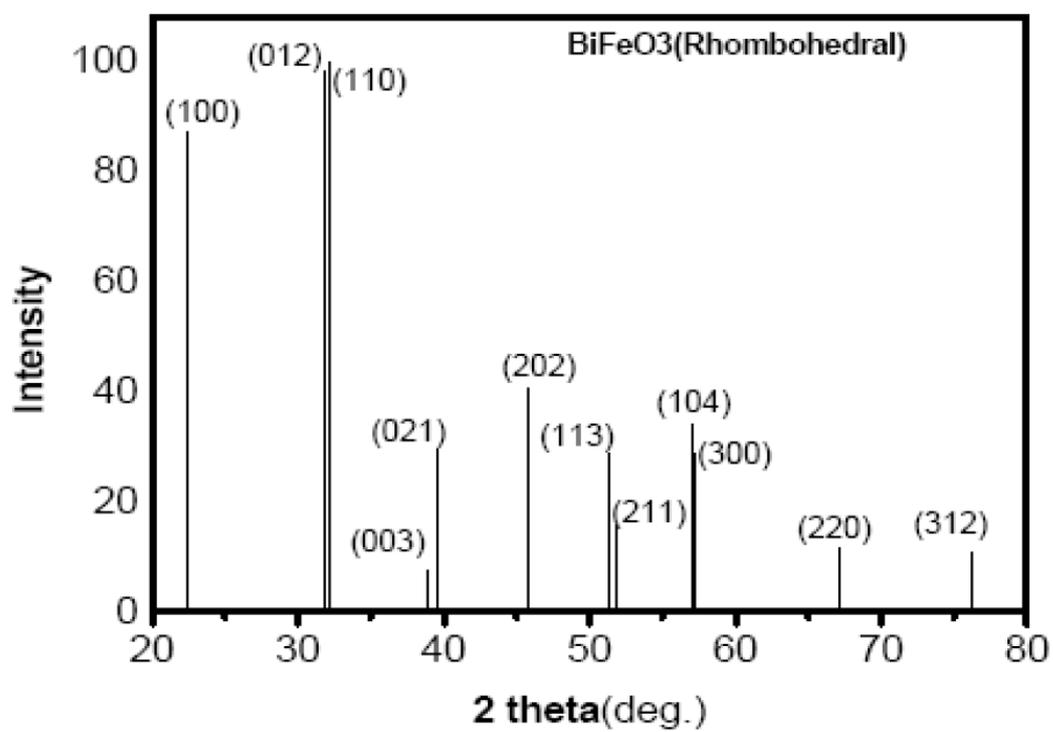


圖 4.2 標準 BiFeO₃ 菱面晶結構之 XRD 繞射圖譜

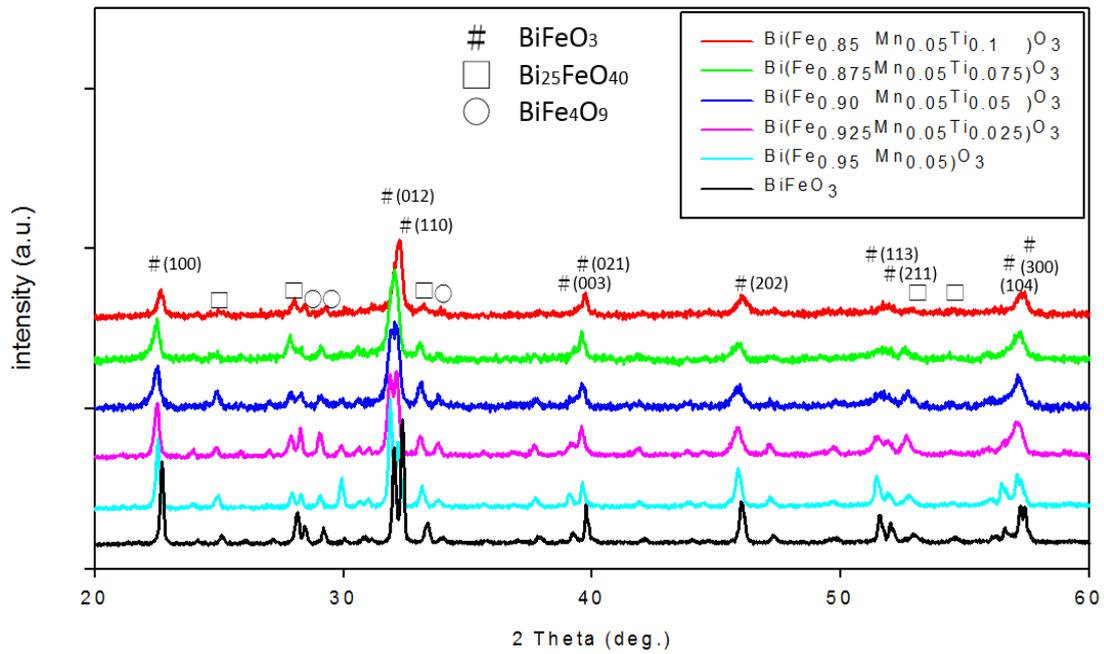


圖 4.3 溶膠-凝膠法添加不同莫耳比例的 Ti 之塊材 XRD 繞射圖

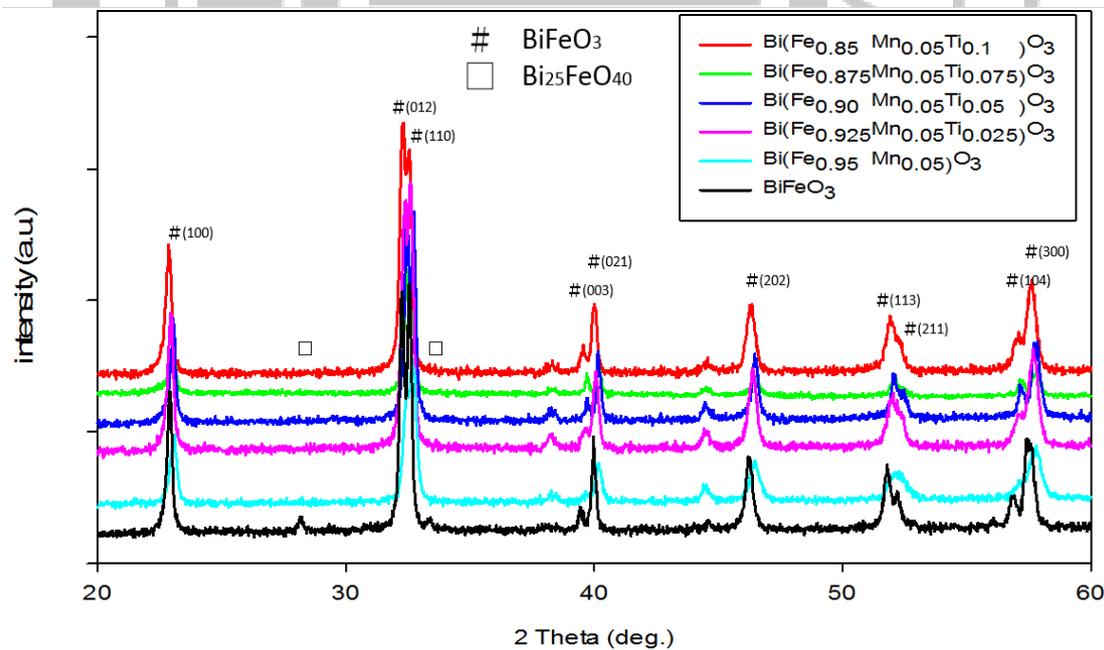


圖 4.4 固態反應法添加不同莫耳比例的 Ti 之塊材 XRD 繞射圖

4-3 斷面微結構

磁電塊材以高溫燒結，塊材經過壓折後，再以掃描式電子顯微鏡 SEM 觀察其斷面微結構。圖 4.5、圖 4.6 分別為溶膠-凝膠法與固態反應法製備添加不同莫耳比例的 Ti 之塊材放大 500 倍的影像。

圖 4.5、圖 4.6 為 SEM 電子顯微鏡下，溶膠-凝膠法及固態反應法製備之塊材表面放大 500 倍之影像，兩種不同製程之塊材皆觀察出表面具有些微的孔洞分佈。推測是由於塊材燒結前之製程，有添加 PVA 進行造粒，之後再以高溫燒結，而將 PVA 燒掉所遺留下的空洞。溶膠-凝膠法製備之塊材其孔洞面積平均值為 $532.07 \mu\text{m}^2$ ，固態反應法製備之塊材其孔洞面積平均值為 $63.10 \mu\text{m}^2$ ，顯示出固態反應法製備之塊材其孔洞面積較小。

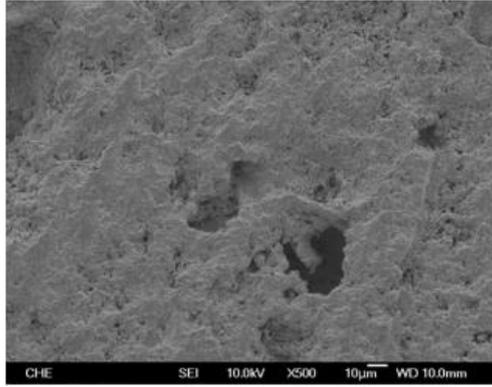
圖 4.7、圖 4.8 分別為溶膠-凝膠法與固態反應法製備添加不同莫耳比例的 Ti 之塊材放大 10000 倍之影像。圖 4.7 溶膠-凝膠法製備之塊材的 SEM 圖中可以看出，純 BFO 的平均粒徑較其他塊材比例較大，值約為 $1.4893 \pm 0.23 \mu\text{m}$ ，添加 5 mol% 的 Mn 後粒徑會下降，其值約為 $1.06422 \pm 0.26 \mu\text{m}$ ，如表 4-1 所列。而當添加 Ti 後，可以觀察出平均粒徑會隨著 Ti 的添加量的增加而降低至 $0.5954 \pm 0.15 \mu\text{m}$ 。

由圖 4.8 固態反應法製備之塊材的 SEM 圖中可觀察到，純 BFO 的平均粒徑小於其他摻雜元素之塊材，其值約為 $0.8147 \pm 0.24 \mu\text{m}$ ，

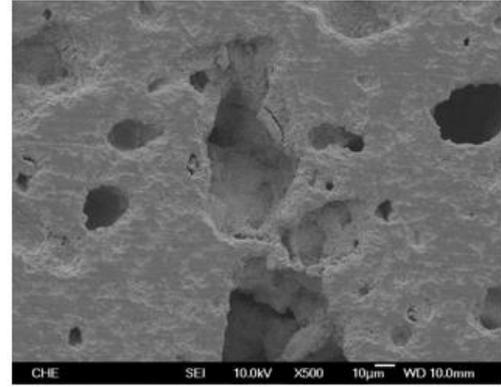
在添加 5 mol% 的 Mn 後平均粒徑上升至 $1.2266 \pm 0.44 \mu\text{m}$ ，如表 4-1 所列。當 Ti 添加量增加後平均粒徑會隨之上升，當 Ti 添加量為 7.5 mol% 時，平均粒徑呈現最大值為 $2.6211 \pm 0.83 \mu\text{m}$ ，而 10 mol% 時又降回 $1.6606 \pm 0.35 \mu\text{m}$ 。

固態反應法相較於溶膠-凝膠法製備之磁電塊材，在添加量 7.5mol% 後呈現無規律性。且由表 4-1 比較可以得出溶膠-凝膠法所製備之塊材的晶格大小會比固態反應法小，原因來自於溶膠-凝膠法中的水解-聚縮合反應會使得合成的樣品細緻且顆粒較小。

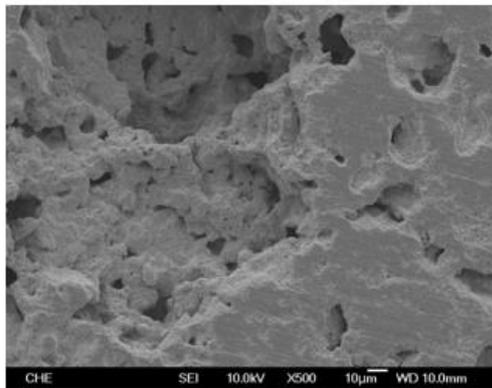




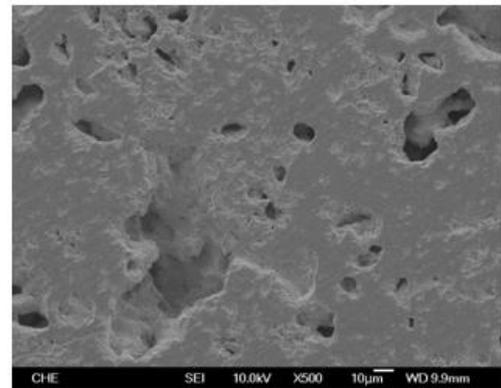
(a) pure BiFeO₃



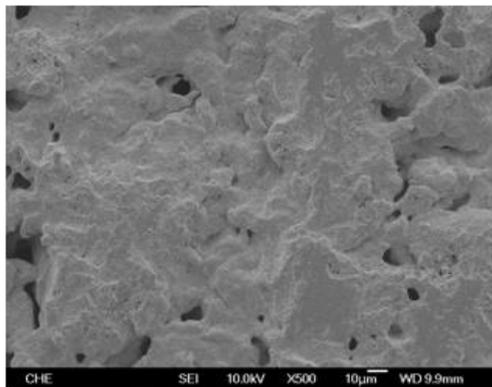
(b) Bi(Fe_{0.95}Mn_{0.05})O₃



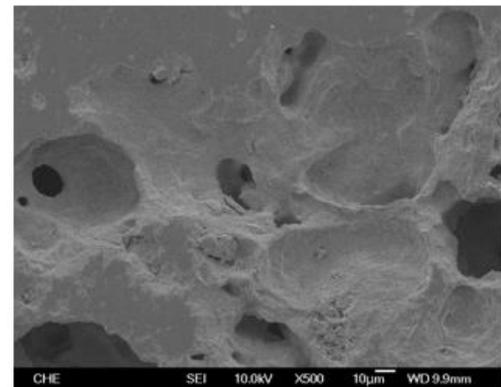
(c) Bi(Fe_{0.925}Mn_{0.05}Ti_{0.025})O₃



(d) Bi(Fe_{0.9}Mn_{0.05}Ti_{0.05})O₃



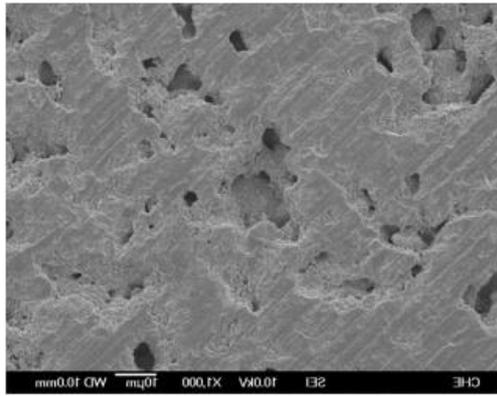
(e) Bi(Fe_{0.875}Mn_{0.05}Ti_{0.075})O₃



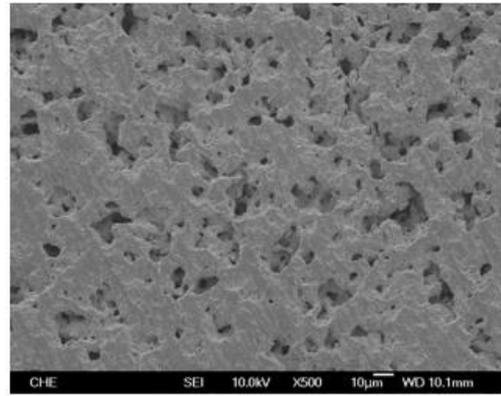
(f) Bi(Fe_{0.85}Mn_{0.05}Ti_{0.1})O₃

圖 4.5 溶膠-凝膠法添加不同莫耳比例的 Ti 之磁電塊材 SEM 微結構

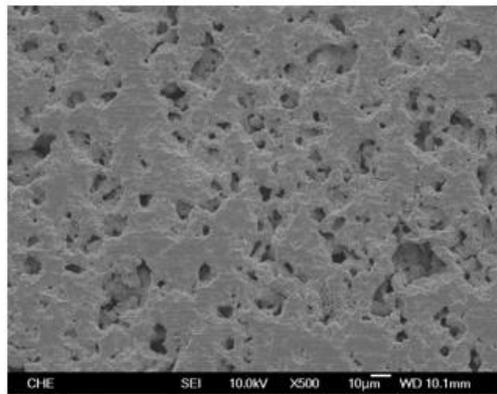
圖，放大倍率為 500 倍



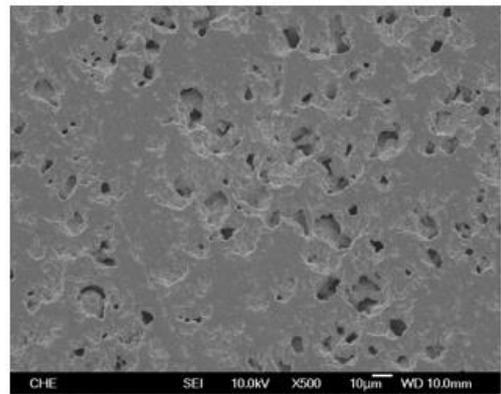
(a) pure BiFeO_3



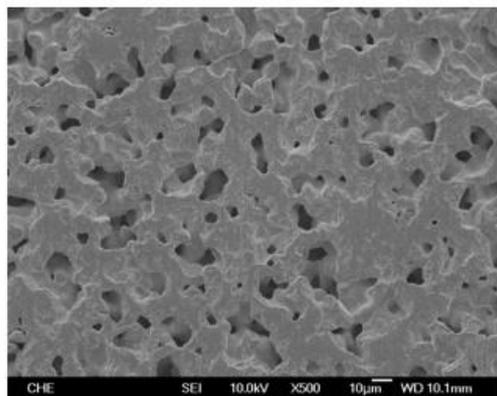
(b) $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3$



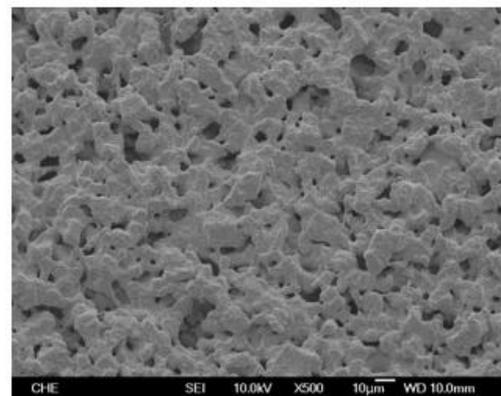
(c) $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.925}\text{Mn}_{0.05}\text{Ti}_{0.025})\text{O}_3$



(d) $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.05}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$



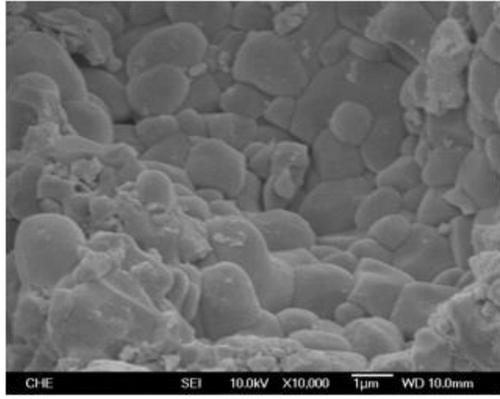
(e) $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.875}\text{Mn}_{0.05}\text{Ti}_{0.075})\text{O}_3$



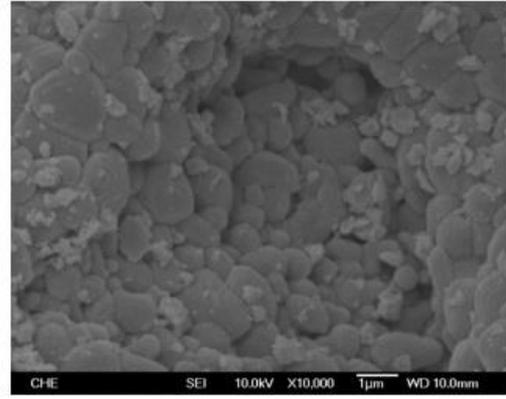
(f) $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.05}\text{Ti}_{0.1})\text{O}_3$

圖 4.6 固態反應法添加不同莫耳比例的 Ti 之磁電塊材 SEM 微結構圖，

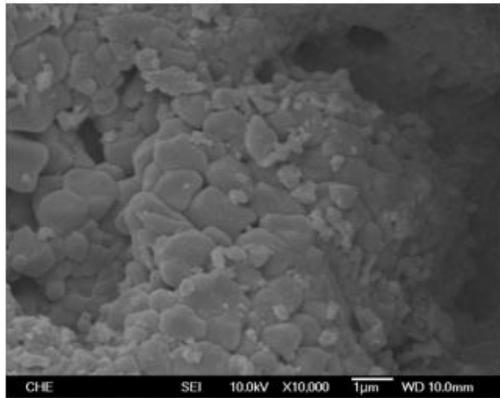
放大倍率為 500 倍



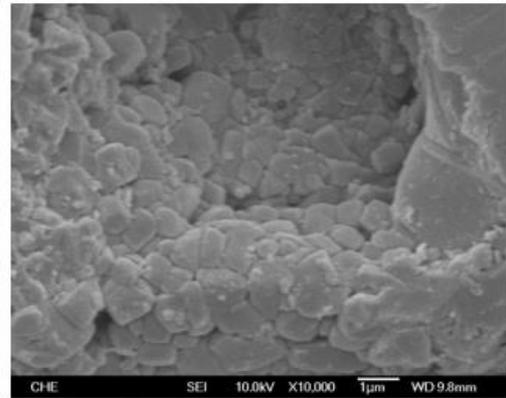
(a) pure BiFeO_3



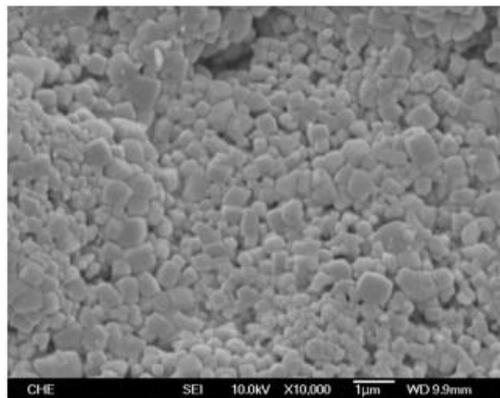
(b) $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3$



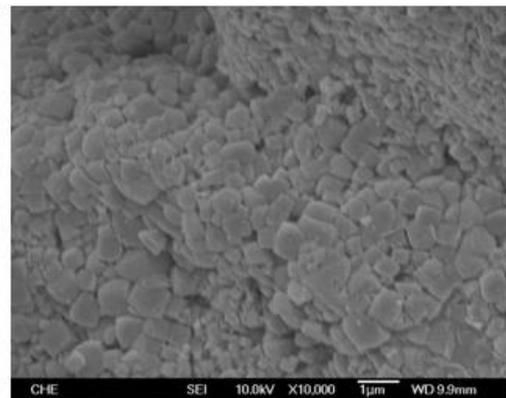
(c) $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.925}\text{Mn}_{0.05}\text{Ti}_{0.025})\text{O}_3$



(d) $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.05}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$



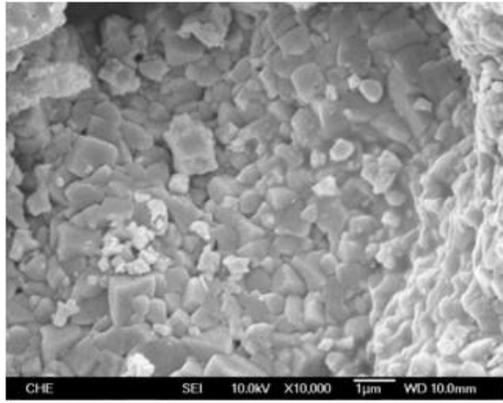
(e) $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.875}\text{Mn}_{0.05}\text{Ti}_{0.075})\text{O}_3$



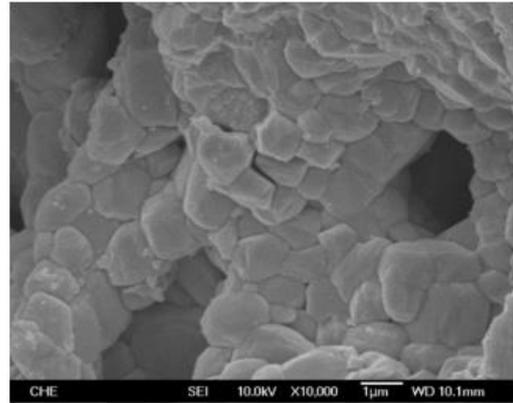
(f) $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.05}\text{Ti}_{0.1})\text{O}_3$

圖 4.7 溶膠-凝膠法添加不同莫耳比例的 Ti 之磁電塊材 SEM 微結構

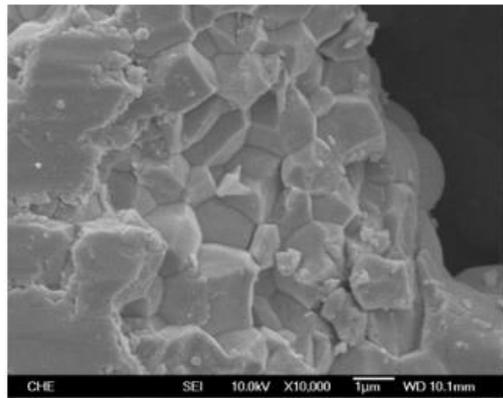
圖，放大倍率為 10000 倍



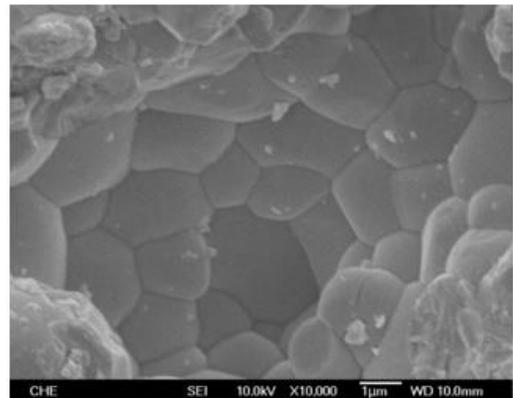
(a) pure BiFeO_3



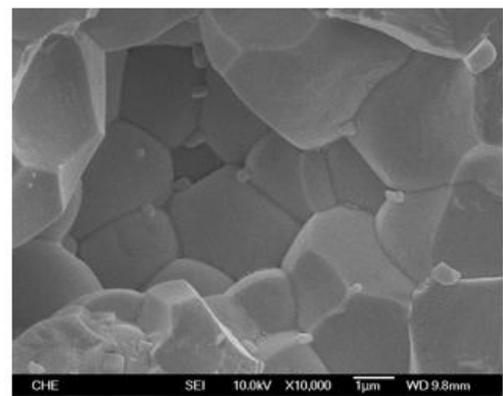
(b) $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3$



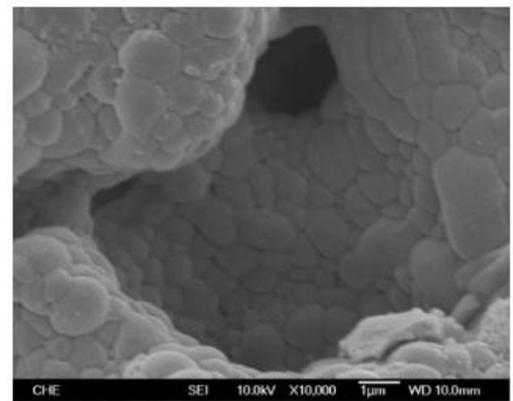
(c) $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.925}\text{Mn}_{0.05}\text{Ti}_{0.025})\text{O}_3$



(d) $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.05}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$



(e) $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.875}\text{Mn}_{0.05}\text{Ti}_{0.075})\text{O}_3$



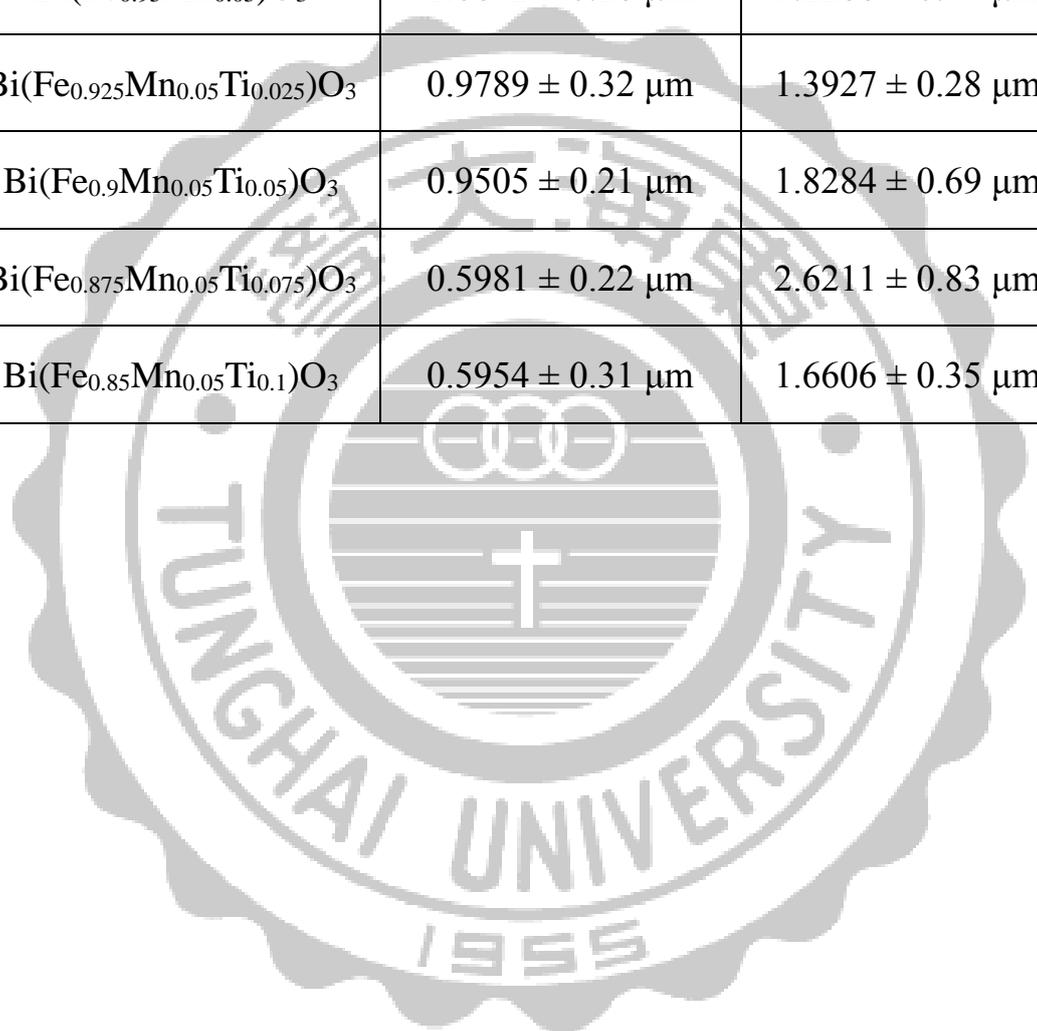
(f) $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.05}\text{Ti}_{0.1})\text{O}_3$

圖 4.8 固態反應法添加不同莫耳比例的 Ti 之磁電塊材 SEM 微結構圖，

放大倍率為 10000 倍。

表 4-1 磁電塊材之平均粒徑大小

塊材名稱	溶膠-凝膠法	固態反應法
BiFeO_3	$1.4893 \pm 0.23 \mu\text{m}$	$0.8147 \pm 0.24 \mu\text{m}$
$\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3$	$1.0642 \pm 0.26 \mu\text{m}$	$1.2266 \pm 0.44 \mu\text{m}$
$\text{Bi}(\text{Fe}_{0.925}\text{Mn}_{0.05}\text{Ti}_{0.025})\text{O}_3$	$0.9789 \pm 0.32 \mu\text{m}$	$1.3927 \pm 0.28 \mu\text{m}$
$\text{Bi}(\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.05}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$	$0.9505 \pm 0.21 \mu\text{m}$	$1.8284 \pm 0.69 \mu\text{m}$
$\text{Bi}(\text{Fe}_{0.875}\text{Mn}_{0.05}\text{Ti}_{0.075})\text{O}_3$	$0.5981 \pm 0.22 \mu\text{m}$	$2.6211 \pm 0.83 \mu\text{m}$
$\text{Bi}(\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.05}\text{Ti}_{0.1})\text{O}_3$	$0.5954 \pm 0.31 \mu\text{m}$	$1.6606 \pm 0.35 \mu\text{m}$



4-4 熱性質分析

利用熱機械分析儀，來分析磁電塊材的熱膨脹係數。對於材料在實際應用來說，熱膨脹係數會是十分重要的因素，溫度對材料的體積變化量要越小越好。

圖 4.9 為溶膠-凝膠法與固態反應法之 Ti 添加量與熱膨脹係數關係圖，在相同塊材混和比例下，結果顯示溶膠-凝膠法製備磁電塊材其熱膨脹係數比固態反應法製備之磁電塊材的熱膨脹係數略高。純 BFO 塊材的熱膨脹係數值分別為 8.92 ppm/K 和 8.33 ppm/K；添加 Mn 後可以發現熱膨脹係數有增加的趨勢，而隨著增加 Ti 添加量後明顯使的塊材熱膨脹係數漸漸降低，其添加 10 mol% Ti 分別有最小值為 8.25 ppm/K 和 7.87 ppm/K。原因在於 Mn 的熱膨脹係數為 21.7 ppm /K^[37]，Ti 的熱膨脹係數為 10.2 ppm /K^[37]，而 Fe 的熱膨脹係數為 11.8 ppm /K^[38]，代表添加 Mn 會使其熱膨脹係數會增大，而添加 Ti 有助於熱膨脹係數減小。

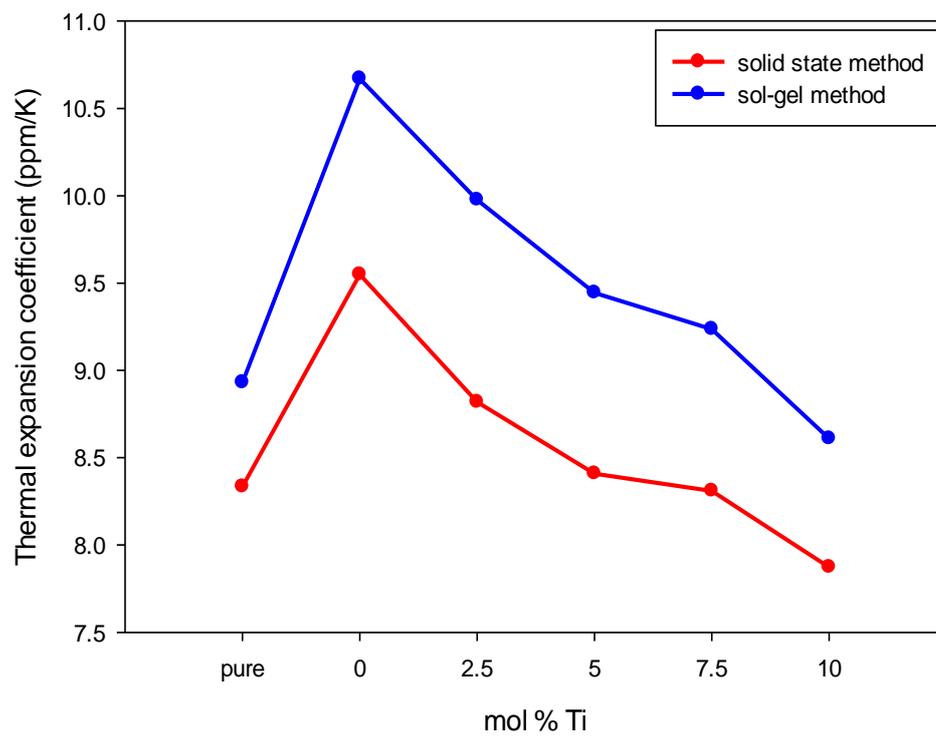


圖 4.9 BFMTO 磁電塊材之 Ti 添加量與熱膨脹係數關係圖



4-5 介電性質分析

利用阻抗分析儀在室溫下進行介電性質的量測，掃描頻率為 1000 Hz ~ 30 MHz。溶膠-凝膠法製備不同 Ti 添加比例的磁電塊材之介電常數與頻率關係，如圖 4.10 所示。圖中顯示出當較低頻率時有較大的介電常數，隨著頻率的逐漸增加，介電常數會下降到達一個穩定值，爾後頻率再增加，不再有太大的變化。而純 BFO 塊材在低頻率時介電常數是高於其添加物的，但 10 MHz 後由於添加 Ti 的 BFMTO 塊材介電常數隨著頻率變動不大，所以在高頻率的範圍下添加 Ti 的介電常數比純 BFO 塊材高，而在添加 7.5 mol% 的 Ti 可以看到擁有最高的介電常數，但是添加 Ti 對於介電常數的影響並沒有規律。

圖 4.11 為固態反應法製備不同 Ti 添加比例的 BFMTO 磁電塊材之介電常數與頻率關係。由圖中也可看與溶膠-凝膠法有相同的結果，當頻率較低時有較大的介電常數，當高頻率時，曲線則略呈定值。而不論是添加 Mn 或 Ti 後在低頻下介電常數的表現都沒有純 BFO 塊材高，但是在 30 MHz 之下則皆優於純 BFO 塊材。同溶膠-凝膠法結果，添加 7.5 mol% 的 Ti 可以看到擁有最高的介電常數，但是添加 Ti 比例的多寡對介電常數的影響並沒有規律性存在。

圖 4.12 及 4.13 為將溶膠-凝膠法與固態反應法製備之塊材其介電常數，在頻率為 10 MHz 及 30 MHz 下分析。如圖 4.12，在頻率 10 MHz

時，溶膠-凝膠法與固態反應法制備之純 BFO 磁電塊材介電常數值分別為 83.5 和 123.2。當添加 5 mol% 的 Mn 時，可以看出介電常數皆為下降，值為 51.1 及 99.2，與純 BFO 相比顯示添加 Mn 會造成介電常數的降低。而摻雜 Ti 的比例增加，則可使介電常數上升，在添加量於 7.5 mol% 會有其最大值，分別為 85.7 及 109.1。結果顯示固態反應法製備之磁電塊材在 10 MHz 時會有較高的介電常數。

圖 4.13 顯示出頻率於 30 MHz 時，溶膠-凝膠法與固態反應法製備純 BFO 塊材值分別為 54.9 及 82.4，而溶膠-凝膠法添加 Mn 後會造成介電常數的降低，但固態反應法則剛好相反，而 30 MHz 介電常數最高值仍出現在 Ti 的添加量為 7.5 mol%，值為 85.3 及 108.6。同 10 MHz 結論，在 30 MHz 時，結果顯示固態反應法有較高的介電常數。

與 S. J. Kim 的文獻相比，結果顯示出添加 Ti 能有效改善介電常數。推測是由於 Ti^{4+} 具有更高的價數及更小的離子半徑，能取代 Fe^{3+} 以減少 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 之間所產生之電子傳遞現象，進而降低氧空缺的形成，使的介電常數上升。

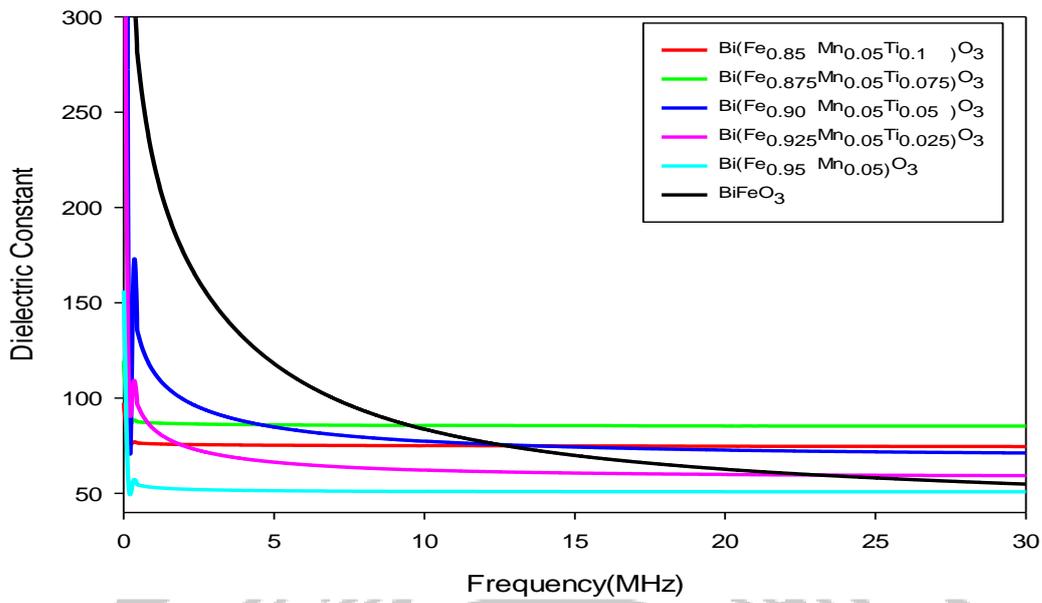


圖 4.10 溶膠-凝膠法製備不同 Ti 添加比例磁電塊材之介電常數與頻率關係圖

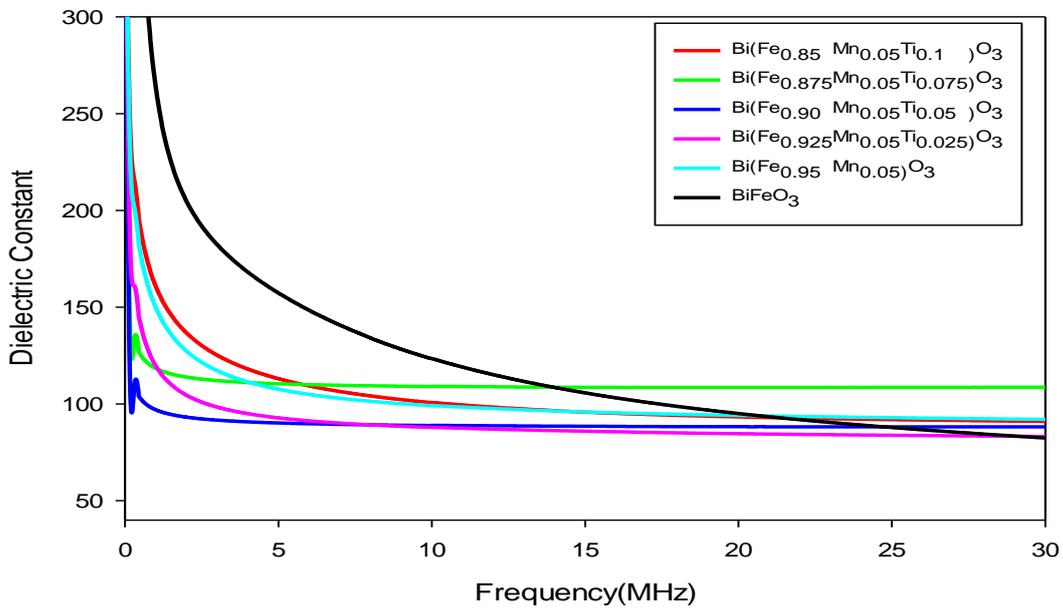


圖 4.11 固態反應法製備不同 Ti 添加比例的磁電塊材之介電常數與頻率關係圖

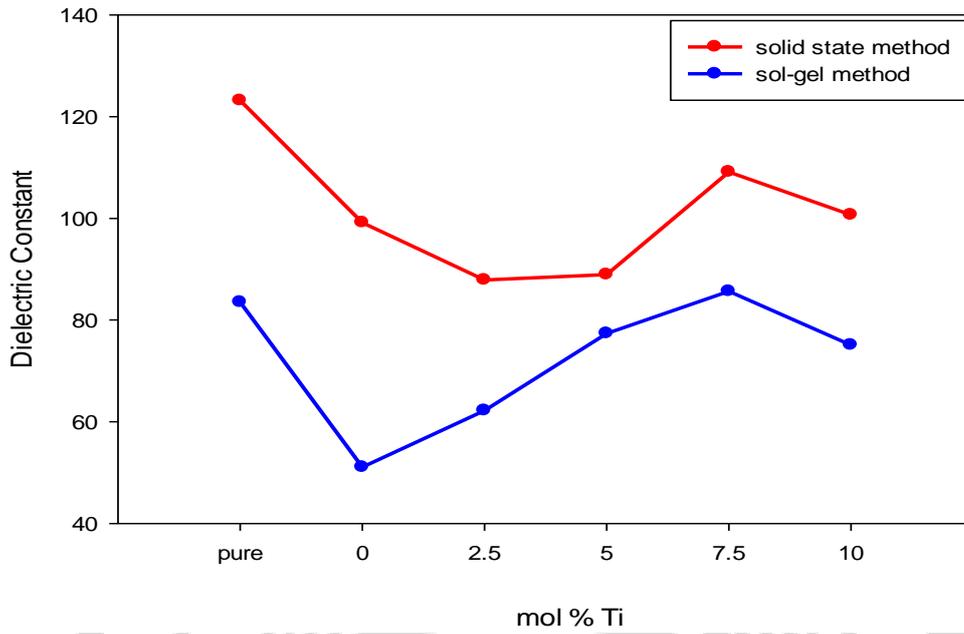


圖 4.12 磁電塊材於 10 MHz 時的 Ti 添加量與介電常數變化圖

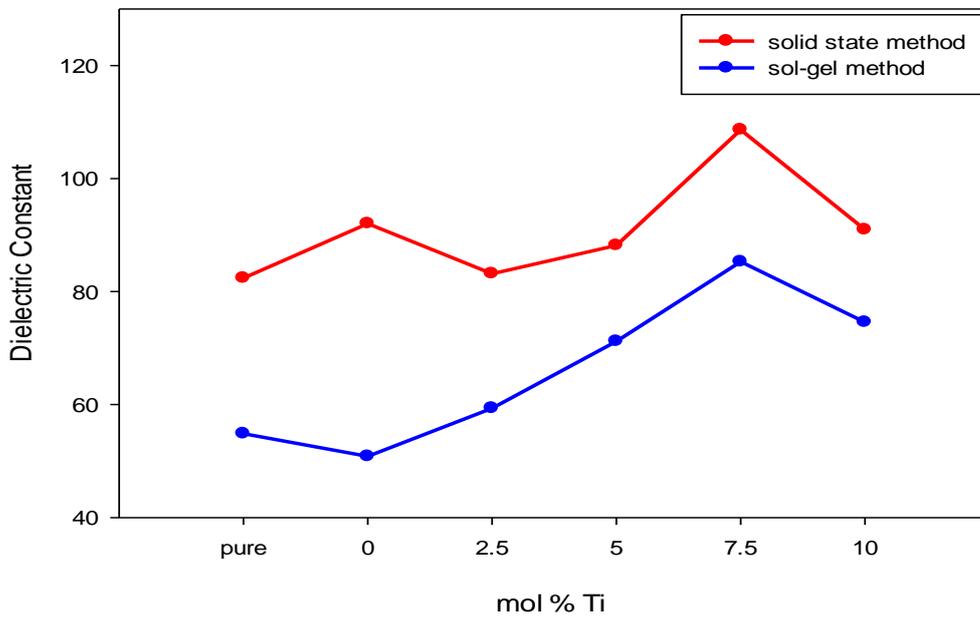


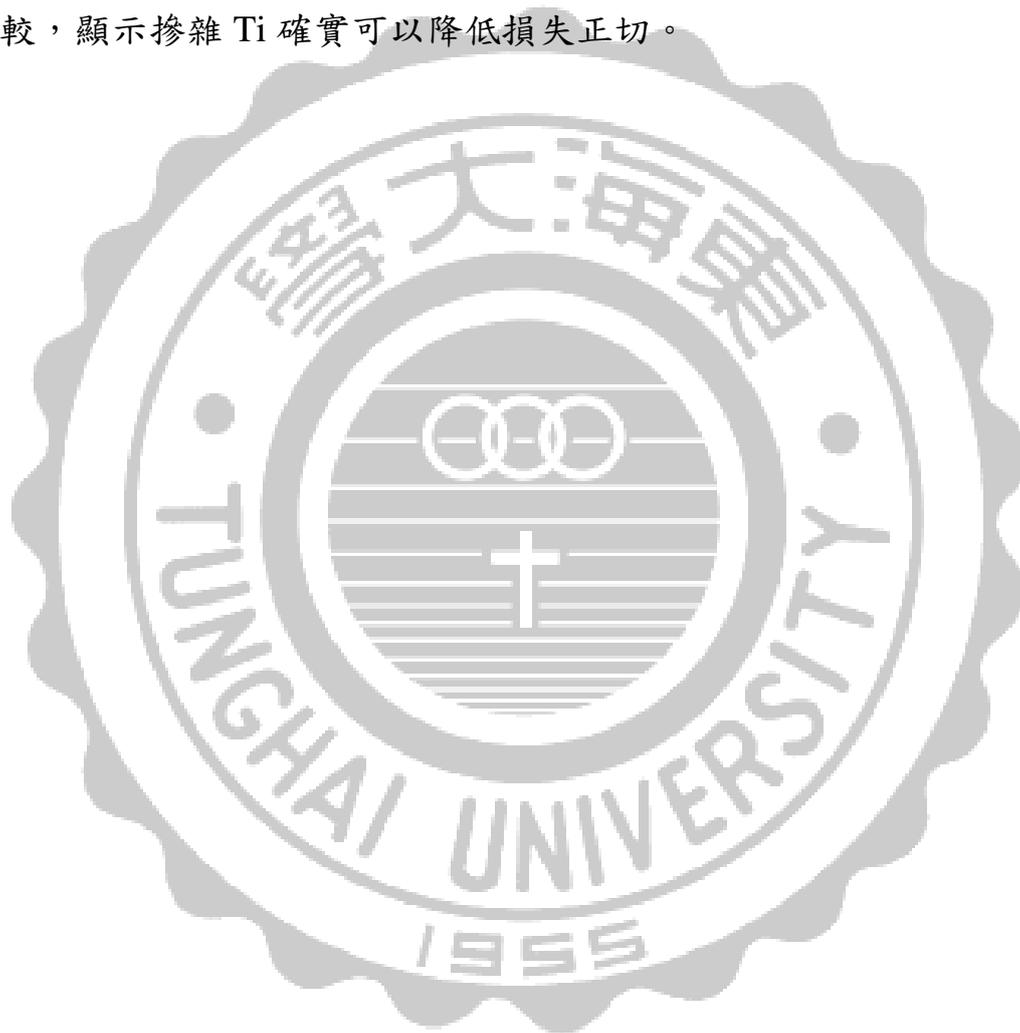
圖 4.13 磁電塊材於 30 MHz 時的 Ti 添加量與介電常數變化圖

電容元件塊材的損失正切(loss tangent)實際運用範圍為 10^{-3} 以下。圖 4.14 為溶膠-凝膠法製備不同 Ti 添加比例的磁電塊材之損失正切圖，可以觀察到純 BFO 磁電塊材的損失正切值相較於添加 Mn 和 Ti 大，其損耗值在 20 MHz 呈現最大值 1.00×10^{-2} ，所以純 BFO 塊材的損失正切表現效能不佳，難以實際應用於電容元件。而添加 2.5 mol% 和 5 mol% 的 Ti 其 BFMT0 塊材雖然可使損失正切在 30 MHz 分別降至最小值為 1.07×10^{-3} 和 1.38×10^{-3} ，但是對於實際運用還是不佳。值得注意的是添加 7.5 mol% 和 10 mol% 的 Ti，其損失正切於 10 KHz 就已經達到應用範圍，數值分別為 3.34×10^{-4} 和 2.91×10^{-4} ，30 MHz 更可達到 7.18×10^{-5} 和 6.41×10^{-5} 。由結果可以觀察到，添加 Ti 對塊材的損失正切值有明顯的改善。

圖 4.15 為固態反應法製備不同 Ti 添加比例的磁電塊材之損失正切圖，可以觀察到純 BFO 塊材的損失正切相較於添加 Mn 和 Ti 大，其損失正切值在 30 MHz 約為 6.48×10^{-3} 。而添加 5 mol% 和 7.5 mol% 的 Ti 其 BFMT0 塊材可使損失正切下降最多，在 2.7 MHz 附近已達可應用範圍界線，最低值在 30 MHz，其值分別為 2.27×10^{-4} 和 1.85×10^{-4} ，但是比較其他添加量並無規則性。

比較圖 4.16 及 4.17 分別對兩種不同製程方法做 10 MHz 和 30 MHz 分析，結果顯示添加 Mn 或 Ti 後，不論是溶膠-凝膠法或固態反

應法製備之 BFMT0 塊材的損失正切皆會下降，且以溶膠-凝膠法製備之 BFMT0 塊材有較低的損失正切。而當添加 7.5 mol% 的 Ti 時，兩種方法所得的 BFMT0 磁電塊材皆有較低的損失正切，顯示出添加 7.5 mol% 的 Ti 在應用電容元件上為較佳的條件。與 S. J. Kim 文獻相比較，顯示摻雜 Ti 確實可以降低損失正切。



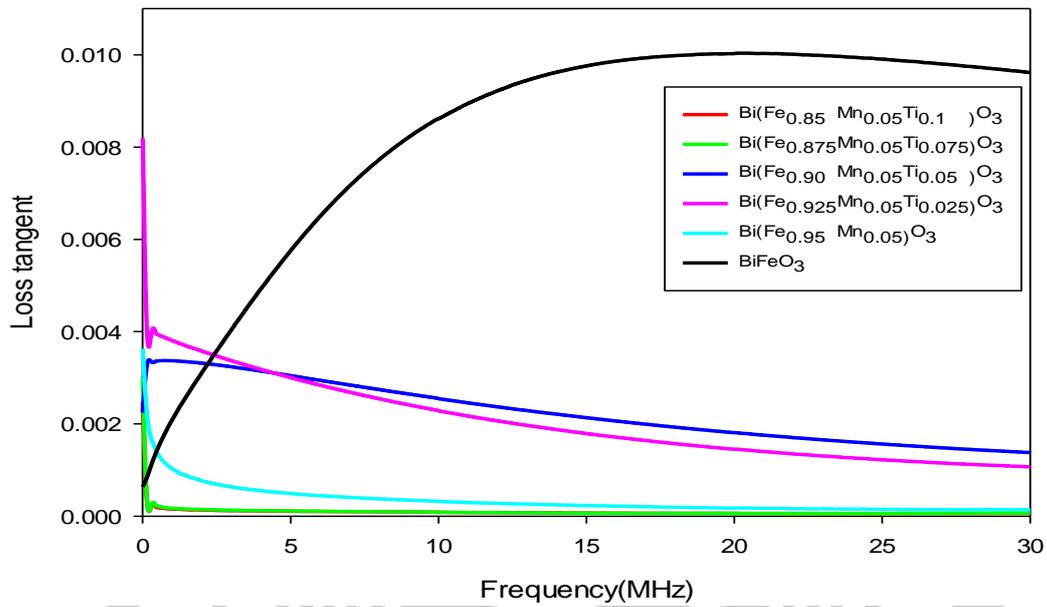


圖 4.14 溶膠-凝膠法製備不同 Ti 添加比例的磁電塊材之損失正切對頻率變化圖。

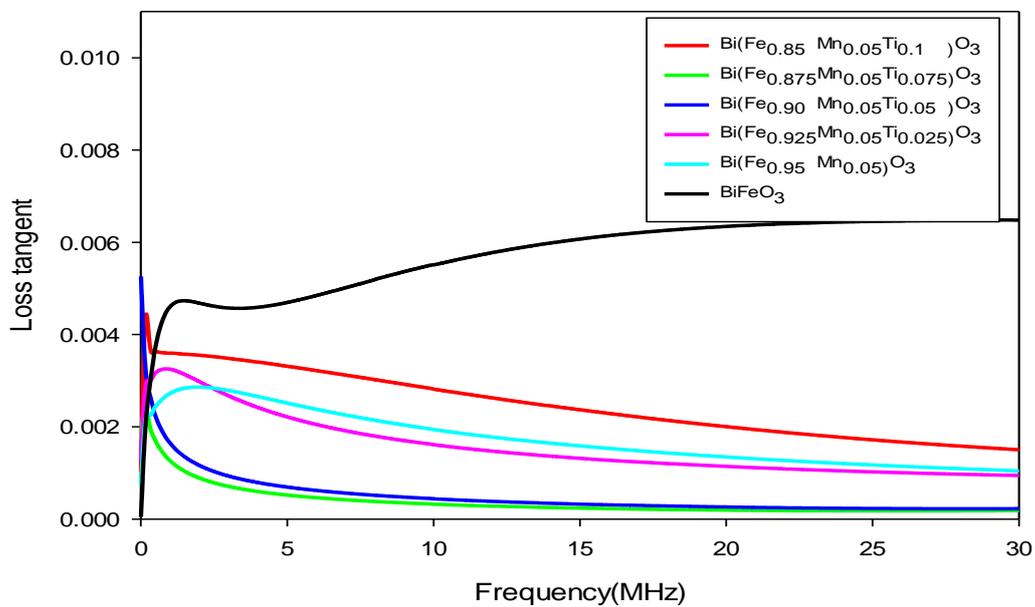


圖 4.15 固態反應法製備不同 Ti 添加比例的磁電塊材之損失正切對頻率變化圖。

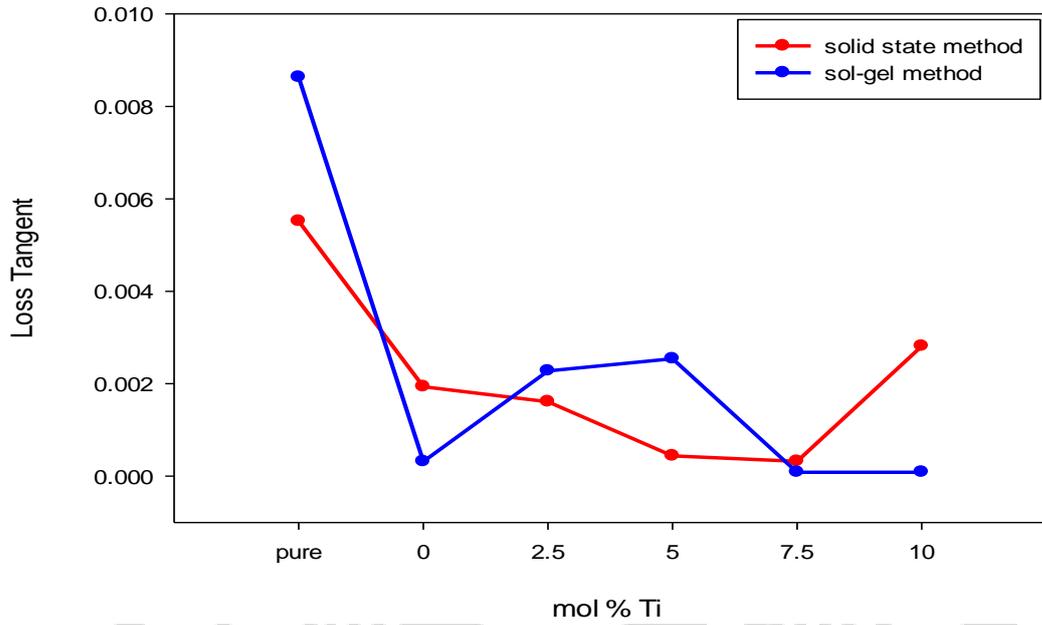


圖 4.16 溶膠-凝膠法與固態反應法製備之磁電塊材於 10 MHz 之損失正切比較圖

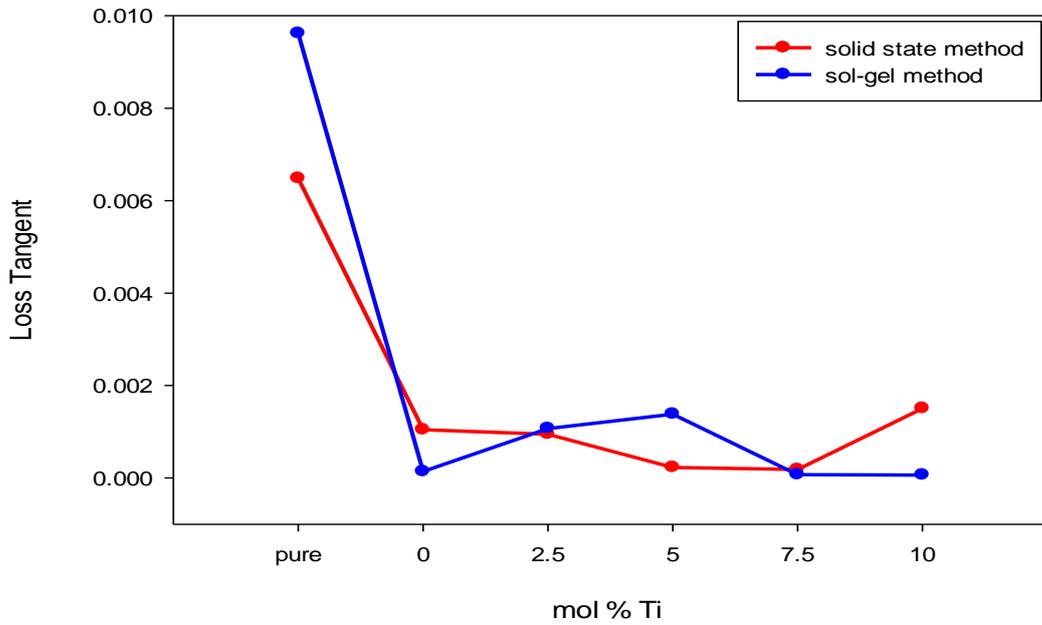


圖 4.17 溶膠-凝膠法與固態反應法製備之磁電塊材於 30 MHz 之介損失正切比較圖

4-6 磁性質分析

利用 VSM 分析 BFMTO 的磁性性質，掃描磁場強度為-3000 Oe ~ 3000 Oe。溶膠-凝膠法與固態反應法製備之磁電複材的磁滯曲線圖分別如圖 4.18、圖 4.19 所示。

圖中可以觀察，兩種製程的磁電塊材皆呈現反鐵磁性，如表 2-1 磁性分類表所示。如圖 4.14，溶膠-凝膠法製備之塊材中，添加量 7.5 mol% 的 Ti 顯示出有最大飽和磁化量 0.1947 emu/g，但是其餘的添加量其飽和磁化量和純 BFO 相比為較低的。圖 4.15 固態反應法製備之塊材與純 BFO 相比較，顯示出添加 Mn 和 Ti 可以增加飽和磁化量，其最大的飽和磁化量在添加 2.5 mol% Ti 時，值為 0.1375 emu/g。由圖可以觀察出添加 Mn 及 Ti 對磁性質並沒有明顯的影響，推測是由於 Mn 相較於 Fe 為弱磁性，而 Ti 則無磁性。與 B.L. Choudhary 研究相比較，本實驗可能由於添加 Mn 的比例過低，導致在磁性質方面變化不大。

表 4-2 為 BFMTO 不同製備方法的飽和磁化量。由表中可以看出，由於 BFO 其尼爾溫度約為 370°C，磁化率最大值發生在 370°C，所以在室溫下，飽和磁化量的值並沒有很突出。而相比較可以發現溶膠-凝膠法所製程的塊材其飽和磁化量均較固態反應法高。

表 4-3 為 BFMTO 不同製備方法的矯頑場(coercivity)值。可以發

現相同 BFMT0 複合比例下，固態反應法製備之磁電複材的矯頑場值均較溶膠-凝膠法製備之磁電複材高。然而由於磁性質的變化並不明顯，使得各成分中矯頑場的差距並不明顯。



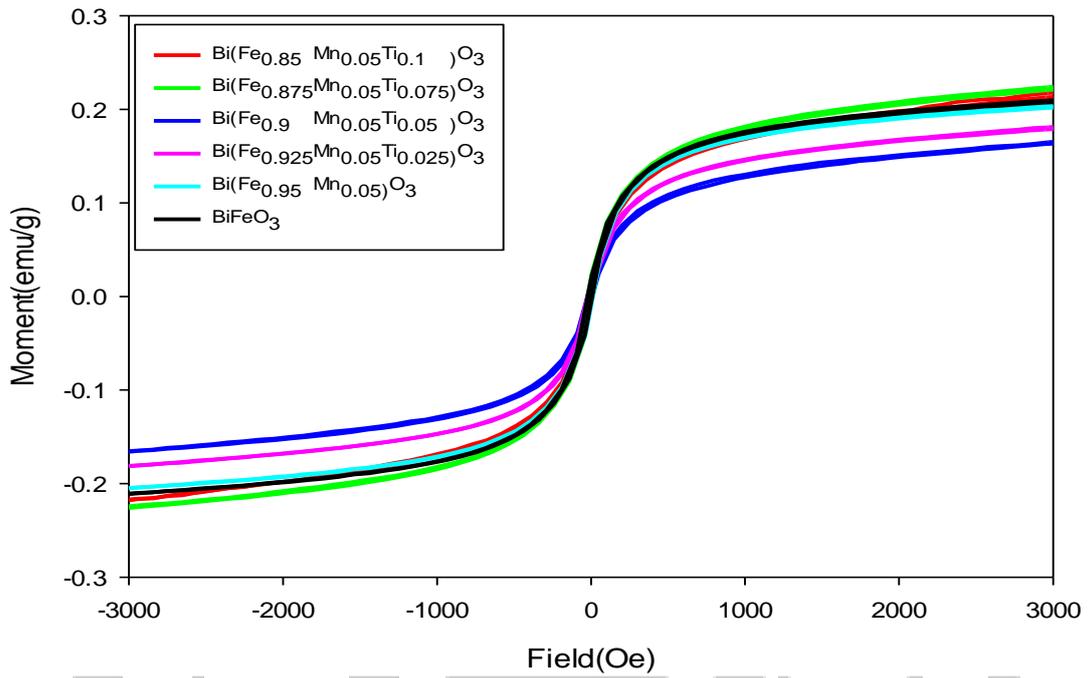


圖 4.18 溶膠-凝膠法製備磁電複材之磁滯曲線。

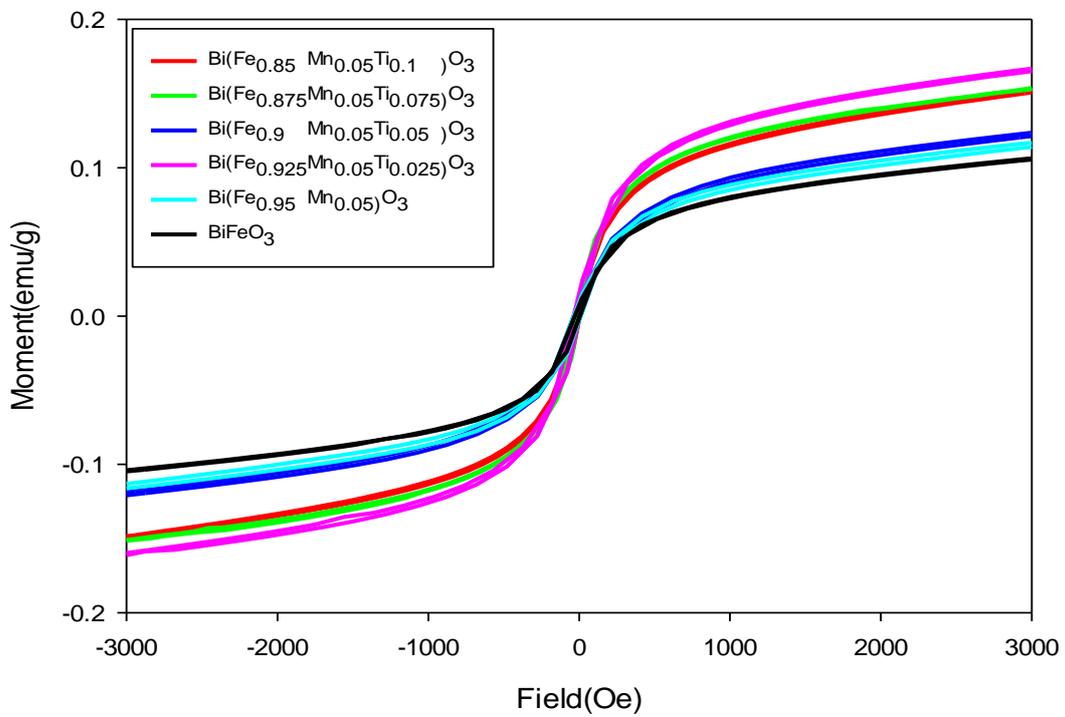


圖 4.19 固態反應法製備磁電複材之磁滯曲線。

表 4-2 BFMTO 塊材之飽和磁化量

塊材名稱	溶膠-凝膠法	固態反應法
BiFeO_3	0.1867 emu/g	0.0859 emu/g
$\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3$	0.1815 emu/g	0.0941 emu/g
$\text{Bi}(\text{Fe}_{0.925}\text{Mn}_{0.05}\text{Ti}_{0.025})\text{O}_3$	0.1565 emu/g	0.1375 emu/g
$\text{Bi}(\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.05}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$	0.1408 emu/g	0.0993 emu/g
$\text{Bi}(\text{Fe}_{0.875}\text{Mn}_{0.05}\text{Ti}_{0.075})\text{O}_3$	0.1947 emu/g	0.1285 emu/g
$\text{Bi}(\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.05}\text{Ti}_{0.1})\text{O}_3$	0.1841 emu/g	0.1241 emu/g

表 4-3 BFMTO 塊材之矯頑場

塊材名稱	溶膠-凝膠法	固態反應法
BiFeO_3	13.81 Oe	16.94 Oe
$\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3$	14.92 Oe	21.56 Oe
$\text{Bi}(\text{Fe}_{0.925}\text{Mn}_{0.05}\text{Ti}_{0.025})\text{O}_3$	13.98 Oe	18.94 Oe
$\text{Bi}(\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.05}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$	14.17 Oe	21.36 Oe
$\text{Bi}(\text{Fe}_{0.875}\text{Mn}_{0.05}\text{Ti}_{0.075})\text{O}_3$	15.32 Oe	12.86 Oe
$\text{Bi}(\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.05}\text{Ti}_{0.1})\text{O}_3$	13.90 Oe	14.03 Oe

4-7 微波訊號分析

利用網路分析儀測量 BFMTO 磁電塊材在 3.5 GHz 下的介電常數，圖 4.20 為溶膠-凝膠法與固態反應法製備之磁電塊材在測量頻率 3.5 GHz 下之介電常數對組成成份的變化圖。結果顯示於 3.5 GHz 下溶膠-凝膠法與固態反應法製備之純 BFO 塊材之介電常數值分別為 2.896 及 3.074，而添加 Mn 後可以改善純 BFO 塊材的介電常數，值上升至 3.482 及 3.698，之後隨著增加摻雜 Ti 的量後，介電常數會隨之上升，而摻雜 7.5 mol% 的 Ti 達到最大的值，分別為 4.65 及 4.83。比較下顯示兩種方法製備之 BFMTO 磁電塊材在 3.5GHz 下顯現出同樣的趨勢。

圖 4.21 為溶膠-凝膠法與固態反應法製備之磁電塊材於 3.5 GHz 下其損失正切對組成成份的變化圖。溶膠-凝膠法與固態反應法製備之純 BFO 塊材的損失正切都比添加 Mn 及的 Ti 高，值分別為 0.025 及 0.053。而溶膠-凝膠法製備之塊材隨著 Ti 添加量增加，其損失正切隨之降低，呈現規律性，最低值為 9.3×10^{-3} 在添加 10 mol% 的 Ti 時。但是固態反應法製備之塊材其損失正切和其添加量並沒有規律，最低值為添加 5 mol% 的 Ti 時，值為 0.34。比較兩種製備方法，顯示出溶膠-凝膠法製備之塊材在 3.5 GHz 下，其損失正切是較低的。

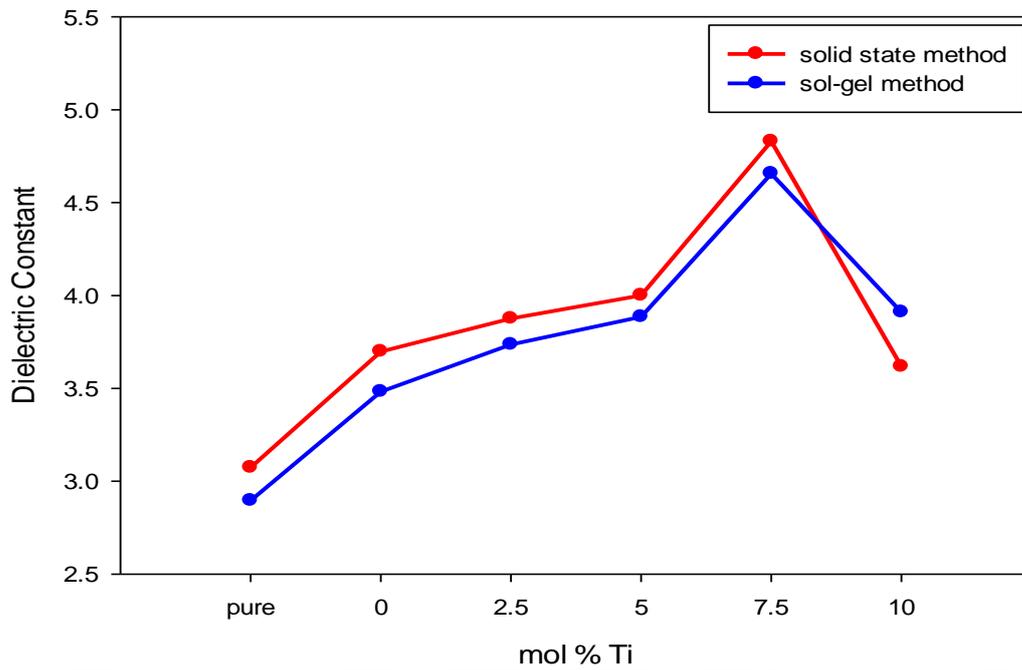


圖 4.20 磁電塊材於 3.5 GHz 下其介電常數對組成成份的變化圖

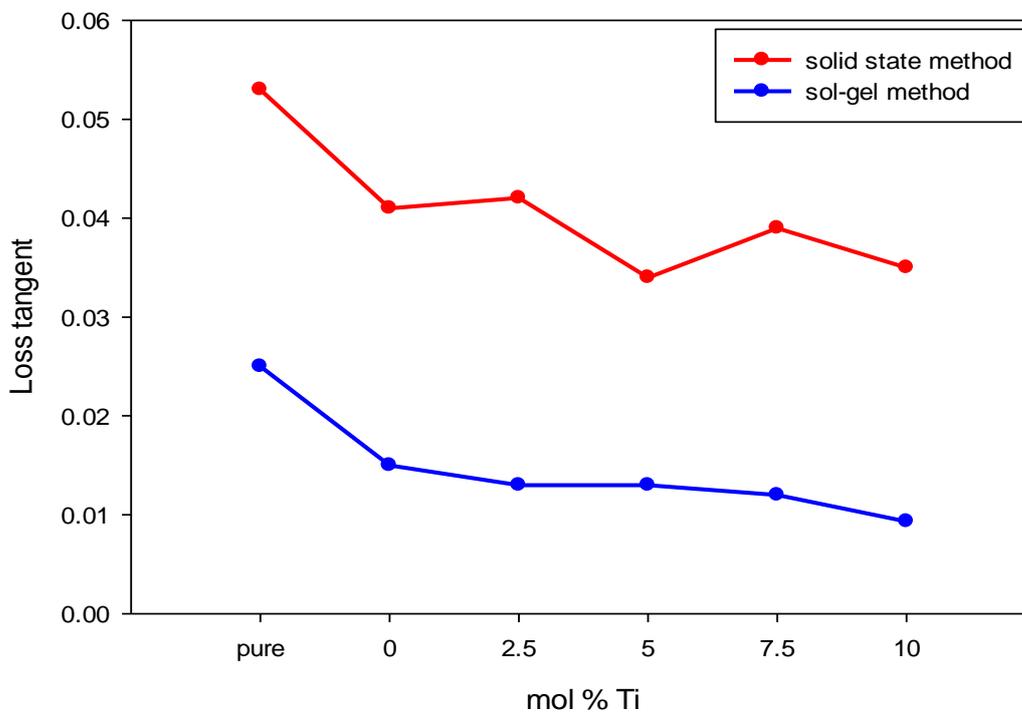


圖 4.21 磁電塊材於 3.5 GHz 下其損失正切對組成成份的變化圖

4-8 薄膜介電性質分析

將鍍好上電極的薄膜試片，在室溫下利用 Agilent 4294A 阻抗分析儀，測量 BFMTO 薄膜的介電常數，掃描頻率範圍為 1000 Hz ~ 30 MHz。圖 4.20 為不同 Ti 添加比例的 BFMTO 薄膜，於室溫下，介電常數與頻率之關係圖。由圖得知，當低頻率時介電常數較高，而隨著頻率增加會快速降低到一定值後慢慢減緩。

表 4-4 為 BFMTO 薄膜之介電常數 10 MHz 及 30 MHz 比較表。在 10 MHz 下，唯有摻雜 5 mol% 的 Ti 其介電常數低於純 BFO 薄膜，介電常數值為 0.8344，當摻雜 7.5 mol% 的 Ti 則擁有最高的介電常數 1.7263。30 MHz 下，所有薄膜添加不同莫耳比例的 Ti 其介電常數皆高於純 BFO 磁電薄膜，而同樣在 30 MHz 也是添加 7.5 mole % 的 Ti 擁有最高的介電常數 0.5633。

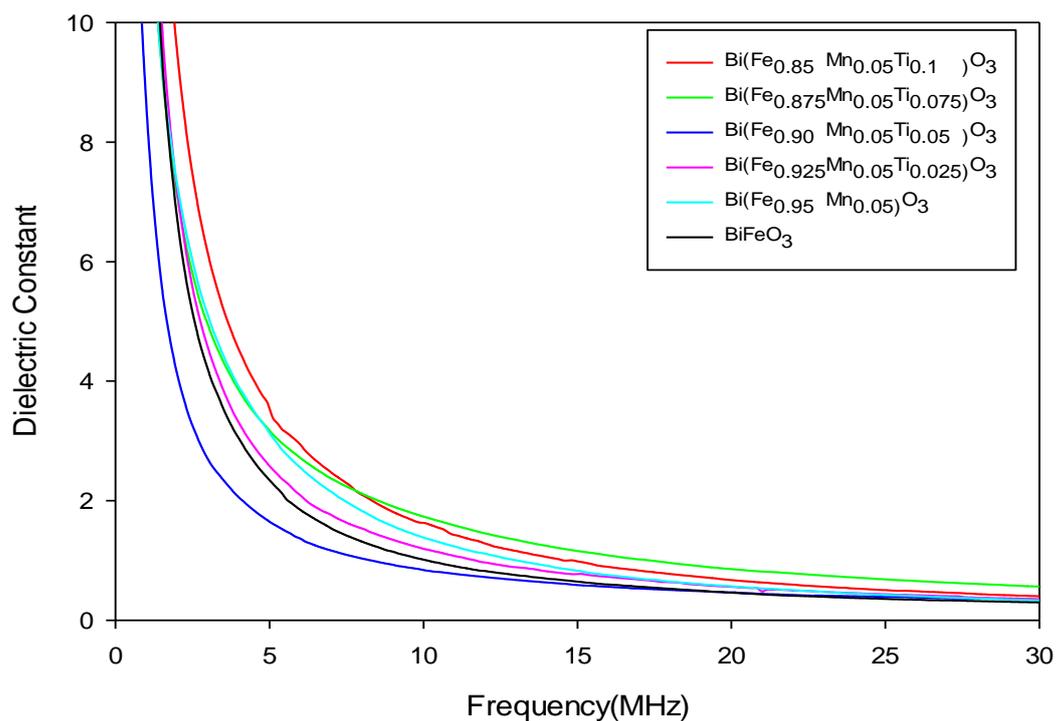


圖 4.22 BFMTO 薄膜添加不同比例的 Ti 其介電常數對頻率變化圖

表 4-4 BFMTO 薄膜之介電常數於 10 MHz 及 30 MHz 下的比較表

塊材名稱	10 MHz	30 MHz
BiFeO ₃	1.0079	0.2983
Bi(Fe _{0.95} Mn _{0.05})O ₃	1.3733	0.3316
Bi(Fe _{0.925} Mn _{0.05} Ti _{0.025})O ₃	1.1887	0.3520
Bi(Fe _{0.9} Mn _{0.05} Ti _{0.05})O ₃	0.8344	0.3463
Bi(Fe _{0.875} Mn _{0.05} Ti _{0.075})O ₃	1.7263	0.5633
Bi(Fe _{0.85} Mn _{0.05} Ti _{0.1})O ₃	1.6256	0.4001

第五章 結論

研究溶膠-凝膠法與固態反應法製備 BFMTO 磁電塊材及薄膜，並觀察添加第三元素 Mn 第四元素 Ti 其磁性和介電性質與各比例間的變化情形。其組成比例分別為 $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95-x}\text{Mn}_{0.05}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ，其中 X 設定為 0、0.025、0.05、0.075 和 0.1。

磁電材料藉由阿基米得法測量其密度，XRD 分析晶格結構，TMA 測量其熱膨脹係數，SEM 觀察其表面微結構，且以阻抗分析儀來測量塊材及薄膜其介電性質，網路分析儀測量其在高頻下的介電性質變化，結論如下：

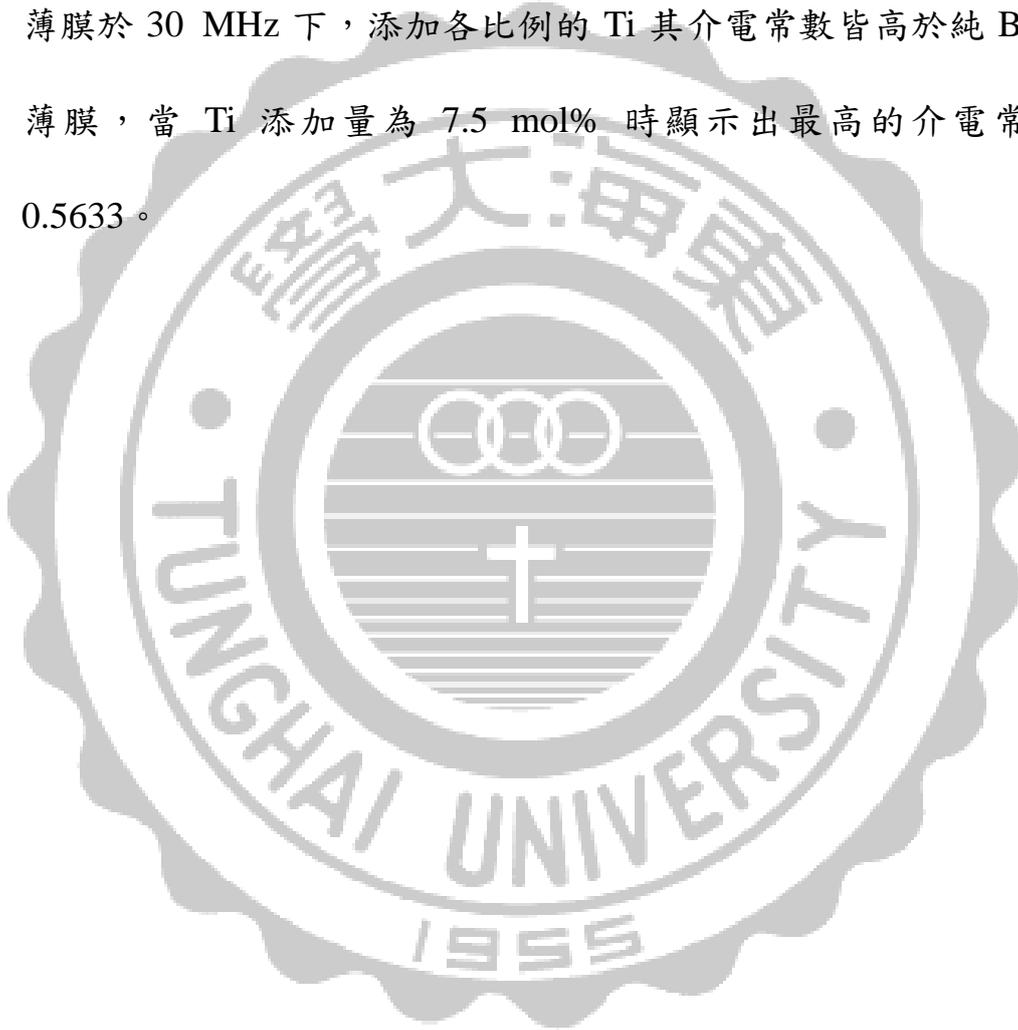


5-1 溶膠-凝膠法

1. XRD 結果顯示，溶膠-凝膠法製備之磁電塊材，皆有 BFO 鈣鈦礦結構的繞射峰，但仍可見富鈹相及富鐵相的繞射峰。而在 Ti 添加量為 7.5 mol% 及 10 mol% 時，主要繞射峰(012)和(110)繞射峰會合併在一起，形成四方晶結構。
2. 斷面微結構分析結果顯示，純 BFO 的平均粒徑為 1.49 μm ，其沿著晶界方向斷裂，隨著添加 Mn 和 Ti 的含量增加，平均粒徑會隨著降低，當 Ti 添加量為 10 mol% 時有最低值，平均為 0.60 μm 。
3. 熱膨脹係數分析結果顯示，純 BFO 熱膨脹係數值為 8.92 ppm/K，當添加 Mn 時會造成 BFMT0 塊材熱膨脹係數升高，而隨著 Ti 添加量上升，熱膨脹係數會降低，於添加 10 mol% 的 Ti 時，值最低為 8.25 ppm/K。
4. 介電常數在 30MHz 時，會隨著添加 Ti mol% 的比例增加而逐漸上升，在添加 7.5 mol% Ti 時達到最大值為 85.3。損失正切隨著 Ti 添加量變化而沒有規律，但在添加 10 mol% Ti 時可達到最小值為 6.41×10^{-5} 。由結果可以觀察到，添加 Ti 對塊材的損失正切值會有明顯的改善。
5. 磁性質測量其結果顯示，當 Ti 添加量為 7.5 mol% 時，有最大的飽和磁化量 0.1947 emu/g，但是添加 Mn 及 Ti 並沒有造成明顯的

磁性質變化。

6. 於 3.5 GHz 下介電常數的結果顯示，BFMTO 磁電塊材在 Ti 的添加量為 7.5 mol% 時有最大值 4.65，而損失正切則隨著 Ti 的添加量而降低，最低出現於添加 10 mol% 的 Ti 時，值為 9.3×10^{-3} 。
7. 薄膜於 30 MHz 下，添加各比例的 Ti 其介電常數皆高於純 BFO 薄膜，當 Ti 添加量為 7.5 mol% 時顯示出最高的介電常數 0.5633。



5-2 固態反應法

1. XRD 結果顯示，磁電塊材皆有 BFO 鈣鈦礦結構的繞射峰，而除了純 BFO 以外，添加 Mn 及 Ti 元素皆沒有出現富鈹相及富鐵相的繞射峰，顯示出固態反應法可合成純度較高的 BFMT0 塊材。
2. 斷面微結構分析結果顯示，純 BFO 塊材的平均粒徑為 0.81 μm ，隨著 Mn 及 Ti 的添加量增加，其平均粒徑會隨著上升，當 Ti 的添加量為 7.5 mol% 時，會有最大值 2.62 μm 。
3. 熱膨脹係數分析結果顯示，純 BFO 熱膨脹係數值為 8.33 ppm/K，當添加 Mn 時會造成 BFMT0 塊材熱膨脹係數升高，而隨著 Ti 添加量上升，熱膨脹係數會降低，當 Ti 的添加量為 10 mol% 時，有最低值為 7.87 ppm/K。
4. 介電常數在 30 MHz 時，添加 Mn 介電常數會降低，爾後隨著添加 Ti mol 的比例增加而逐漸上升，當 Ti 的添加量 7.5 mol% 時達到最大值為 108.6。而損失正切隨著 Ti 添加量的變化並沒有規律，當 Ti 添加量 5 mol% 時有最小值為 1.85×10^{-4} 。由結果可以觀察到，添加 Ti 對塊材的損失正切值有明顯的改善。
5. 磁性質測量其結果顯示，當 Ti 添加量為 2.5 mol% 時有最大的飽和磁化量 0.1947 emu/g。而添加 Mn 及 Ti 可以看出其磁性質皆優於純 BFO。顯示添加 Mn 和 Ti 可以增加飽和磁化量，但是差異並

不大。

6. 於 3.5 GHz 下介電常數量測的結果顯示，磁電塊材於添加 7.5 mol% 的 Ti 時有最大值 4.83，而損失正切最低出現於添加 5 mol% 的 Ti 時，值為 0.034。



第六章 參考文獻

1. V. G. Bhide, and M. S. Multani. “Mössbauer effect in ferroelectric-antiferromagnetic BiFeO_3 ”, *Solid State Communications*, **3**, 9 (1965): 271.
2. G. D., W. J. James, and R. Gerson. “Preparation of Single-Phase Polycrystalline BiFeO_3 ”, *Journal of the American Ceramic Society*, **50**, 8 (1967): 437.
3. Q. He, E. Arenholz, A. Scholl, Y.-H. Chu, R. Ramesh. “Nanoscale characterization of emergent phenomena in multiferroics”, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **16**, 5 (2012): 216.
4. B. Jaffe, W. R. Cook, Jr. and H. Jaffe, “Piezoelectric ceramics”, *Academic Press*, New York (1971).
5. W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, “Introduction to ceramics”, *John Wiley and Sons*, New York (1976).
6. A. J. Moulson, J. M. Herbert, “Electroceramic : Material properties and applications”, *Chapman and Hall*, London (1990).
7. 林振華，「電子材料」，全華科技圖書股份有限公司，2001。
8. C. Kittel, “Introduction to solid state physics”, 7th ed., *John Wiley and Sons*, New York (1996).

9. A. J. Moulson and J. M. Herbert, “Electroceramics”, *John Wiley*, England (2003).
10. 陳皇鈞譯，「材料科學與工程」，曉園出版社，1989。
11. N. H. Chan, R. K. Sharma, and Donald M. Smyth., “Nonstoichiometry in Acceptor-Doped BaTiO₃”, *J. Am. Cer. Soc.*, **65** (1982): 167.
12. 鄭振東編譯，「實用磁性材料」，全華科技圖書公司，1999。
13. 江明彥，「NiO/NiFe₂O₄ 奈米複合材料之合成與磁性研究」，碩士論文，南台科技大學機械工程學系，2007。
14. 山口喬、柳田博明、岡本祥一、近桂一郎，「磁性陶瓷」，復漢出版社，1986。
15. C. Kittel, “Introduction to solid state physics”, *John Wiley*, New York (1986).
16. S. K. Singha, H. Ishiwara, and K. Maruyama. “Room temperature ferroelectric properties of Mn-substituted BiFeO₃ thin films deposited on Pt electrodes using chemical solution deposition”, *Appl. Phys. Lett.*, **88** (2006): 262908.
17. W. Zheng, G. Hu, S. Fan, C. Yang, W. Wu, Y. Zhou, X. Chen, “Effects of annealing process and Mn substitution on structure and

- ferroelectric properties of BiFeO₃ films”, *Thin Solid Films*, **517**, 16 (2009): 4497.
18. E. J. Choi, S. S. Kim, J. W. Kim, M. H. Park, H. K. Cho, W. J. Kim, S. Yi, D. Yoo, J. K. Chung, “Ferroelectric properties of (La, Mn)-codoped BiFeO₃ thin films prepared by chemical solution deposition”, *Journal of the Korean Physical Society*, **51** (2007): 138.
19. A. Gautam, and V. S. Rangra. “Effect of Ba ions substitution on multiferroic properties of BiFeO₃ perovskite”, *Crystal Research and Technology*, **45**, 9 (2010): 953.
20. M. Li, M. Ning, Y. Ma, Q. Wu and C. Kong “Room temperature ferroelectric, ferromagnetic and magnetoelectric properties of Ba-doped BiFeO₃ thin films”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **40**, 6 (2007): 1603.
21. P. Singh, K. D. Sung, Y. A. Park, N. Hur and J. H. Jung, “Magnetic and Electric Properties of Ba-doped BiFeO₃ Epitaxial Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition”, *Journal of the Korean Physical Society*, **55**, 2 (2009): 609.
22. G. D. Hu, S. H. Fan, C. H. Yang, and W. B. Wu, “Low leakage current and enhanced ferroelectric properties of Ti and Zn codoped

- BiFeO₃ thin film”, *Applied Physics Letters*, **92**, 19 (2008): 192905.
23. Park, Jung Min, N. Seiji, G. Fumiya, K. Takeshi, O. Masanori, “Pulsed Laser Deposition and Characterization of Sr and Zn Co-Substituted BiFeO₃ Thin Films”, *Japanese Journal of Applied Physics*, **48**, 9 (2009): 09KB03.
24. H. Liu, Z. Liu, X. Li, K. Yao, “Effects of substitution of Ti for Fe in BiFeO₃ films prepared by sol-gel process”, *Physical B: Condensed Matter*, **400**, 1 (2007): 252.
25. H. Liu, Z. Liu, X. Li, K. Yao, “Improved electric properties in BiFeO₃ films by the doping of Ti”, *Journal of sol-gel science and technology*, **41**, 2 (2007): 123.
26. J. Wu, and J. Wang. “Ferroelectric and Impedance Behavior of La- and Ti-Codoped BiFeO₃ Thin Films”, *Journal of the American Ceramic Society*, **93**, 9 (2010): 2795.
27. K. Sen, K. Singh, A. Gautam, M. Singh, “Dispersion studies of La substitution on dielectric and ferroelectric properties of multiferroic BiFeO₃ceramic”, *Ceramics International*, **38**, 1 (2012): 243.
28. B. Yu, M. Li, J. Liu, D. Guo, L. Pei and X. Zhao, “Effects of ion doping at different sites on electrical properties of multiferroic

- BiFeO₃ ceramics”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **41**, 6 (2008): 065003.
29. J. Wu and J. Wang. “Fatigue and ferroelectric behavior of La and Zn comodified BiFeO₃ thin films”, *Journal of Applied Physics*, **108**, 2 (2010): 024104.
30. B. Ruetter, S. Zvyagin, A. P. Pyatakov, A. Bush, J. F. Li, V. I. Belotelov, A. K. Zvezdin and D. Viehland, “Magnetic-field induced phase transition in BiFeO₃ observed by high-field electron spin resonance: cycloidal to homogenous spin order”, *Physical Review B*, **69** (2004): 064114.
31. A. Maitre, M. Francois, and J. C. Gachon. “Experimental study of the Bi₂O₃-Fe₂O₃ pseudo-binary system”, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, **25**, 1 (2004): 59.
32. X. Qi, J. Dho, R. Tomov, M. G. Blamire, J. L. MacManus-Driscoll, “Greatly reduced leakage current and conduction mechanism in aliovalent-ion-doped BiFeO₃”, *Appl. Phys. Lett.*, **86** (2005): 062903.
33. Y. P. Wang, L. Zhou, M. F. Zhang, X. Y. Chen, J. M. Liu and Z.G. Liu, “Room-temperature saturated ferroelectric polarization in BiFeO₃ ceramics synthesized by rapid liquid phase sintering”, *Appl.*

- Phys. Lett.*, **84** (2004): 1731.
34. V. R. Palkar, K. G. Kumara and S. K. Malik, “Observation of room-temperature magnetoelectric coupling in pulsed–laser–deposited $\text{Bi}_{0.6}\text{Tb}_{0.3}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ thin films”, *J. Phys.*, **58** (2002): 1003.
35. Y. E. Roginskaya, Y. Y. Tomashpol’skii, Y. N. Venevtsev, V. M. Petrov, and G. S. Zhdanov, “The Nature of the Dielectric and Magnetic Properties of BiFeO_3 ,” *Soviet Phys. JETP.*, **44** (1966): 1418.
36. C. I. Cheon, S. J. Kim, S. H. Han, H. G. Kim, A. Y. Kim and J. S. Kim, “Multiferroic Properties of Ti-doped BiFeO_3 Ceramics”, *Journal of the Korean Physical Society*, **56** (2010): 439
37. A. A. Gippius, D. F. Khozev, E. N. Morozova and A. V. Zalesky “Observation of spin modulated magnetic structure at Bi-and Fe-sites in BiFeO_3 by nuclear magnetic resonance”, *physica status solidi (a)*, **196**, 1 (2003): 221.
38. B. Ruetter, S. Zvyagin, A. P. Pyatakov, A. Bush, J. F. Li, V. I. Belotelov, A. K. Zvezdin and D. Viehland. “Magnetic-field induced phase transition in BiFeO_3 observed by high-field electron spin

- resonance: cycloidal to homogenous spin order”, *Physical Review B*, **69** (2004): 064114.
39. I. Sosnowska, M. Loewenhaupt, W. I. F. Davie and R. M. Ibberson. “Investigation of the unusual magnetic spiral arrangement in BiFeO_3 ”, *Physica B*, **180** (1992): 117.
40. B. L. Choudhary, et al. "Preparation and Magnetic Studies of Mn Substituted Analogues of BiFeO_3 ." *AIP Conference Proceedings*. **1372** (2011): 83
41. Chemat Technology, Inc. SOL-GEL TECHNOLOGY. Available at: smt2.thewwwstore.com/chemat/solgel.tpl. Accessed 10 April 2012.
42. 賴至緯，「鐵酸鈹的合成機制以及介電行為」，碩士論文，國立成功大學，2010。
43. 林志安，「磁控濺鍍法製備摻雜錳之鐵酸鈹的研究」，碩士論文，國立成功大學，2008。
44. 丁俊彰，「酒石酸溶膠法製備鐵酸鈹奈米線」，碩士論文，國立成功大學，2008。
45. 吳巧玲，「以溶膠-凝膠法製備摻雜鉍之鈦酸鋇鉬介電陶瓷塊材及薄膜及其性質之研究」，碩士論文，私立東海大學，2008。

46. 林志隆,「製備 $(\text{Bi}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_3$ 複鐵磁塊材及相關物性研究」,
碩士論文,私立東海大學,2010。



附錄一:以程式計算理論密度及晶格常數

以 XRD 測量之結果，並將磁電塊材結構設定為六方晶，再利用程式模擬計算 BFMTO 之晶格常數與理論密度，結果如附錄表 1-1 及 1-2 所示。

附錄 1-1 溶膠-凝膠法

附錄表 1-1 溶膠-凝膠法製備之塊材其晶格常數與理論密度

塊材名稱	a = b (Å)	c (Å)	理論密度 (g/cm ³)	實際密度 (g/cm ³)	相對密度 (%)
BiFeO ₃	5.58	6.91	8.37	5.55	66.31
Bi(Fe _{0.95} Mn _{0.05})O ₃	5.56	6.92	8.41	6.85	81.45
Bi(Fe _{0.925} Mn _{0.05} Ti _{0.025})O ₃	5.55	6.90	8.46	7.06	83.45
Bi(Fe _{0.9} Mn _{0.05} Ti _{0.05})O ₃	5.56	6.93	8.41	7.17	85.26
Bi(Fe _{0.875} Mn _{0.05} Ti _{0.075})O ₃	5.57	6.89	8.43	7.12	84.46
Bi(Fe _{0.85} Mn _{0.05} Ti _{0.1})O ₃	5.56	6.89	8.44	7.04	83.41

附錄 1-2 固態反應法

附錄表 1-2 固態反應法製備之塊材其晶格常數與理論密度

塊材名稱	a = b (Å)	c (Å)	理論密度 (g/cm ³)	實際密度 (g/cm ³)	相對密度 (%)
BiFeO ₃	5.56	6.94	8.36	5.61	67.00
Bi(Fe _{0.95} Mn _{0.05})O ₃	5.55	6.91	8.44	6.95	82.30
Bi(Fe _{0.925} Mn _{0.05} Ti _{0.025})O ₃	5.57	6.92	8.40	7.29	86.80
Bi(Fe _{0.9} Mn _{0.05} Ti _{0.05})O ₃	5.56	6.91	8.41	7.36	87.50
Bi(Fe _{0.875} Mn _{0.05} Ti _{0.075})O ₃	5.56	6.92	8.41	7.35	87.43
Bi(Fe _{0.85} Mn _{0.05} Ti _{0.1})O ₃	5.58	6.91	8.37	7.16	85.60