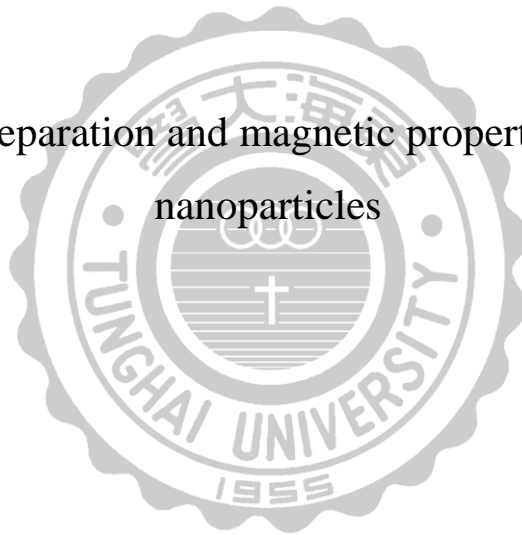


東海大學物理學系

碩士論文

CeAl₄ 奈米微粒之製作與磁特性研究

Study on the preparation and magnetic properties of the CeAl₄
nanoparticles



指導教授：王昌仁 博士

研究生：黃聖原

中華民國一〇二年七月

致謝

首先要感謝王昌仁老師在這段時間的教導，讓我在一開始完全沒有概念的狀況下逐漸步入正軌，在研究的過程中也不厭其煩的解答了我許多的疑問，並花費許多時間幫助我完成此論文，同時也感謝共同實驗室的張晁暉老師在課業與各方面的幫助，以及林志明老師在口試與論文上的糾正與指導。

另外我要感謝小旭及德穎學長，無私的傳授我一些實驗上的操作與技巧，以及小黑在實驗上的幫忙與建議，健群與俊翔在 TEM 上的協助，也謝謝學弟妹們在實驗室的貢獻。

最後我要感謝家人在這段時間的支持與鼓勵，讓我能夠專心的在學業上努力。



中文摘要

使用脈衝式雷射蒸鍍系統，可製備各種不同元素與合金之奈米微粒與薄膜，但以往的實驗結果中發現對於 $CeAl_4$ 合金微粒在可形成純相的壓力範圍(0.01~0.3torr)內微粒的尺寸變化不大而無法藉由上述之工作氣體壓力的改變來有效控制生成微粒之大小。最近的研究發現如果在靶材附近外加一磁場，能夠使得合金材料在較高的工作壓力下仍能避免相分離的狀況的發生而形成單相的奈米微粒。因此本研究想藉由磁場輔助的方式來擴展合金奈米微粒的成相壓力區間進而藉此來製作尺寸不同的奈米微粒。

本研究首先使用脈衝雷射製備 Mo 奈米微粒，主要目的為藉由改變氣氛壓力、基板距離及輔助磁場的大小等參數來觀察這些條件對單質金屬微粒生成時的粒徑變化情形。其後在磁場輔助的技術下，成功地將 $CeAl_4$ 奈米微粒的成相最高壓力由約 0.3torr 提升至 3torr，並製備出不同粒徑大小之單相 $CeAl_4$ 微粒。藉由計算樣品的居禮常數，可發現隨著樣品尺寸變小其居禮常數隨之減小，顯示當樣品尺寸縮小時 Ce^{3+} 轉變為 Ce^{4+} 的比率增加，符合之前我們對 Ce 合金奈米微粒的預期行為。

Abstract

Pulse laser deposition (PLD) is a good method to fabricate alloy nanoparticles. In previous experiments, CeAl_4 nanoparticles can be fabricated in a narrow working pressure range between 0.01 and 0.3 torr. Under low pressure (< 0.01 torr), the samples will form thin film easily. And, under high pressure (> 0.3 torr), some impurity phases should appear in nanoparticles. For this narrow working pressure range, it is difficult to change particle size by controlling working pressure. Recently, we found that via magnetic field assisted, the narrow pressure range can be expanded for fabricating the nanoparticles of alloys.

In this study, firstly Mo nanoparticle were fabricated by PLD with changing working gas pressure, distance (between target and substrate) and magnetic field strength. We found that the increasing of magnetic field was equivalent to change distance. For fabricating CeAl_4 nanoparticles, the highest working pressure can up to 3 torr to obtain pure CeAl_4 nanoparticle via magnetic field assisted PLD. The different size nanoparticle can be fabricated. We found that when the particles' size was reduced, the Curie-constant will be depressed. The small Curie-constant reveals an occurrence of the valence transition from Ce^{3+} to Ce^{4+} . This behavior is similar to that of Ce-Al compound in previous study.

目錄

致謝	I
中文摘要	II
Abstract	III
目錄	IV
表目錄	VI
圖目錄	VII
第一章 序論	1
1.1 Ce 奈米合金微粒的特性	1
1.2 研究動機與目的	4
第二章 基礎背景與原理	6
2.1 粒徑與晶格常數	6
2.2 影響金屬奈米微粒製作之因素	7
2.3 物質磁性之起源	8
2.4 磁性的種類	9
2.5 重費米金屬	11
2.6 Kondo 效應	12
2.7 RKKY 交互作用	13
2.8 CeAl ₄ 基本資料	16
第三章 實驗流程與儀器介紹	17
3.1 塊材的製作	17
3.2 奈米微粒製作	19

3.3 X 光繞射分析儀.....	22
3.4 穿透式電子顯微鏡.....	23
3.5 超導量子干涉儀.....	25
第四章 數據分析與討論.....	27
4.1 脈衝雷射蒸鍍 Mo 靶.....	27
4.1.1 不同氬氣壓力之比較.....	27
4.1.2 不同基板距離之比較.....	30
4.1.3 不同磁場強度之比較.....	32
4.1.4 Mo 之晶格常數與粒徑大小.....	37
4.1.5 小結.....	41
4.2 脈衝雷射蒸鍍 CeAl ₄	43
4.2.1 XRD 成分鑑定.....	44
4.2.2 粒徑大小分析.....	47
4.2.3 磁特性.....	52
4.2.4 討論與小結.....	57
第五章 結論.....	59
參考文獻.....	60

表目錄

表 4.1 不同氬氣壓力之實驗參數.....	28
表 4.2 不同基板距離之實驗參數.....	31
表 4.3 不同磁場強度之實驗參數.....	33
表 4.4 脈衝雷射蒸鍍 $CeAl_4$ 之實驗參數	43
表 4.5 $CeAl_4$ 奈米微粒各相數據之比較	58



圖目錄

圖 1.1 CeAl ₂ 比熱圖	3
圖 1.2 Ce ₃ Al ₁₁ 磁化率對溫度作圖	4
圖 2.1 鎳奈米微粒晶格改變率與晶粒倒數的關係圖	7
圖 2.2 磁矩排列與 1/χ 對 T 示意圖	11
圖 2.3 CeCu ₆ 之電阻率	12
圖 2.4 (a)電阻急遽上升區段的散射機制；(b)傳導電子圍繞在磁矩周圍 產生屏蔽	13
圖 2.5 RKKY 交互作用與 Kondo 交互作用競爭示意圖	14
圖 2.6 Ce ₃ Al ₁₁ 晶體結構示意圖	16
圖 3.1 電弧爐(ARC)裝置圖	19
圖 3.2 脈衝雷射沉積法(PLD)實驗配置圖	21
圖 3.3 倍頻晶體套件	21
圖 3.4 X 光繞射示意圖	22
圖 3.5 穿透式電子顯微鏡(TEM)裝置圖	24
圖 3.6 EDS(Oxford Inca Energy 350)	24
圖 3.7 超導干涉約瑟芬元件	26
圖 3.8 SQUID 裝置圖以及各組件名稱	26
圖 4.1 Mo 塊材之 XRD 繞射圖，下方尖峰位置來自 XRD 資料庫	29
圖 4.2 不同氣氛壓力下 Mo 微粒樣品之 XRD 繞射圖	29
圖 4.3 晶格常數的變化與氬氣壓力的關係	30
圖 4.4 改變基板距離下微粒樣品之 XRD 繞射圖	31

圖 4.5 晶格常數的變化與基板距離之關係.....	32
圖 4.6 壓力在 0.01 torr 下改變磁場微粒樣品之 XRD 繞射圖	33
圖 4.7 壓力在 0.03 torr 下改變磁場微粒樣品之 XRD 繞射圖	34
圖 4.8 壓力在 0.1 torr 下改變磁場微粒樣品之 XRD 繞射圖	34
圖 4.9 壓力在 0.3 torr 下改變磁場微粒樣品之 XRD 繞射圖	35
圖 4.10 壓力在 0.01 torr 下晶格常數的變化與磁場強度之關係圖	35
圖 4.11 壓力在 0.03 torr 下晶格常數的變化與磁場強度之關係圖	36
圖 4.12 壓力在 0.1 torr 下晶格常數的變化與磁場強度之關係圖	36
圖 4.13 壓力在 0.3 torr 下晶格常數的變化與磁場強度之關係圖	37
圖 4.14 Mo 奈米微粒樣品 1 之 TEM 影像圖及粒徑統計	38
圖 4.15 Mo 奈米微粒樣品 2 之 TEM 影像圖及粒徑統計	39
圖 4.16 Mo 奈米微粒樣品 3 之 TEM 影像圖及粒徑統計	40
圖 4.17 Mo 奈米微粒晶格常數與粒徑倒數分布圖	41
圖 4.18 CeAl ₄ 塊材之 XRD 繞射圖，下方尖峰位置來自 XRD 資料庫	44
圖 4.19 CeAl ₄ 微粒樣品之 XRD 繞射圖	46
圖 4.20 CeAl ₄ 微粒樣品無外加磁場下不同收及盤部位之 XRD 繞射圖	46
圖 4.21 氣體壓力為 1 torr 奈米微粒附著在硼玻璃之照片	47
圖 4.22 CeAl ₄ 奈米微粒樣品 1 之 TEM 影像圖及粒徑統計	48
圖 4.23 CeAl ₄ 奈米微粒樣品 2 之 TEM 影像圖及粒徑分析	49
圖 4.24 CeAl ₄ 奈米微粒樣品 3 之 TEM 影像圖及粒徑分析	50
圖 4.25 CeAl ₄ 奈米微粒樣品 4 之 TEM 影像圖及粒徑分析	51
圖 4.26 CeAl ₄ 塊材之磁化率曲線	52

圖 4. 27 在 He 氣壓力 0.25 torr 製程之 CeAl_4 奈米微粒的磁化率對溫度
關係曲線.....54

圖 4. 28 CeAl_4 奈米微粒的磁化率對溫度的關係56

圖 4. 29 CeAl_4 奈米微粒 5 K 時磁化強度對外加磁場的57



第一章 序論

1.1 Ce 奈米合金微粒的特性

鑷系元素(Lanthanides)，指的是第 57 號元素鑷(La)到 71 號元素鑷(71)之間 15 種元素的統稱。釷(Sc)和釷(Y)因為經常與鑷系元素在礦床中共生，且具有相似的化學性質，因此與鑷系元素共稱為稀土元素。要了解鑷系元素的特殊性質，可由電子組態來討論，其最外層和次外層電子組態基本相同，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外層數第三個電子層(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)這些具有磁矩的離子會藉由導帶電子(conduction electron)彼此間的產生稱做 RKKY 交互作用(RKKYinteraction)導致磁有序(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 5s²、5p⁶ 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，隨之而生的是近藤(Kondo)效應。

鈰(Ce)是鑷系元素中含量最多的，其化合物與合金存在包利順磁態

(Pauli paramagnetic state)、超導態(superconducting state)、近藤晶格態(Kondo lattice state)、重費米態(heavy fermion state)、磁序態(magnetically ordered state)等不同特性；含 Ce 的重費米金屬化合物因為其內部的進藤效應(Kondo effect)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 $\Delta \approx \pi(V_{sf})^2 N(E_f)$ 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有序的近藤晶格(Kondo lattice)系統中。

對於 Ce 金屬合金的研究文獻，多注重於塊材，早期對於奈米尺度 Ce 合金微粒的相關研究文獻以中央研究院陳洋元老師的團隊為主，由下列的研究文獻，可以發現 Ce 合金系統有許多值得探討的特性行為。

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

此篇論文是針對 Ce 合金系統： $CeAl_2$ 、 Ce_3Al 、 Ce_3Al_{11} 來進行研究， $CeAl_2$ 塊材為反鐵磁性，其 T_N 為 3.8K。藉由測量其比熱與溫度的關係。可知 $CeAl_2$ 塊材的比熱來自電子比熱($\gamma=150\text{mJmoleCe}^{-1}\text{K}^{-2}$)、聲子比熱及磁性比熱；而 $LaAl_2$ 因不具磁性，僅有電子跟聲子對比熱的貢獻，可藉由扣除 $LaAl_2$ 的比熱而獲得 $CeAl_2$ 的磁性比熱變化。使用熱蒸鍍法可做出平均粒徑為 80Å 的 $CeAl_2$ 及 $LaAl_2$ 微粒，可發現 $CeAl_2$ 的微粒在 3.8K 時並沒有反鐵磁相變，並且 Ce^{3+} 濃度明顯地減少(由計算磁性熵的變化)。利用同步輻射測量 X 光吸收光譜也發現奈米樣品增加了許多 Ce^{4+} 離子，證實了 Ce^{3+} 減少的現象[2]，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 $\gamma=7000$

$\text{mJmoleCe}^{-1}\text{K}^{-2}$ ，明顯比塊材大，表示 Kondo 效應的增強。而在其他不同結構的 Ce_3Al 和 $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$ 也有同樣當尺寸縮小後反鐵磁相變點消失以及 Kondo 效應增強的現象發生。這顯示 Ce 的價數轉變可能是奈米化對 Ce 合金微粒的一種普遍地效應。

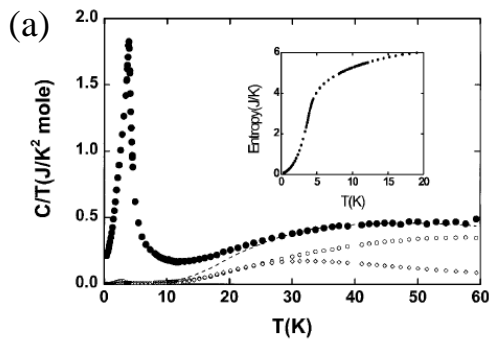


FIG. 1. Temperature dependence of specific heat, in terms of C/T versus T , for bulk CeAl_2 (closed circles). The phonon contribution C_{ph} is assumed to be the same as that for bulk LaAl_2 (open circles, showing a small superconducting-transition peak at 3.2 K). The dashed line represents the sum of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

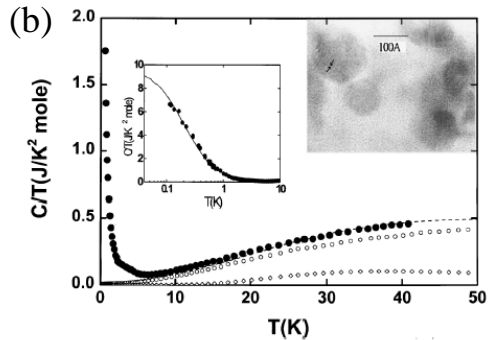


FIG. 2. Temperature dependence of specific heat, in terms of C/T versus T , for 80 Å CeAl_2 (closed circles, with the photograph showing an HRTEM image). The phonon contribution C_{ph} is assumed to be the same as that for 80 Å LaAl_2 (open circles). The dashed line represents the sum of C_{ph} and C_{cry}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

圖 1. 1 CeAl_2 比熱圖 (a)為塊材；(b)為 8nm 之奈米微粒，可明顯觀察到奈米樣品的反鐵磁相變消失

(二) Size effect on magnetic ordering in $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$ [3]

以濺鍍法可製作出平均粒徑約為 140nm 之 $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$ 微粒。樣品在此粒徑時出現超順磁現象，而且低溫時反鐵磁性明顯被抑制。依照微粒樣品所求得的居禮常數與塊材之居禮常數比對發現居禮常數約只有塊材的 70%。由於居禮常數正比於 Ce^{3+} 的濃度，所以可以假設若 Ce^{3+} 的磁矩不變，微粒中的 Ce^{3+} 只剩下原來的 70%。

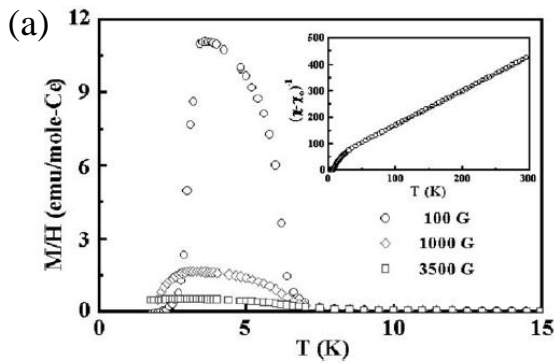


Fig. 2. ZFC reduced-magnetization of bulk Ce_3Al_{11} at various fields. Inset: $1/(\chi - \chi_0)$ at 1000 G fitted to a Curie-Weiss relation for $T > 100$ K.

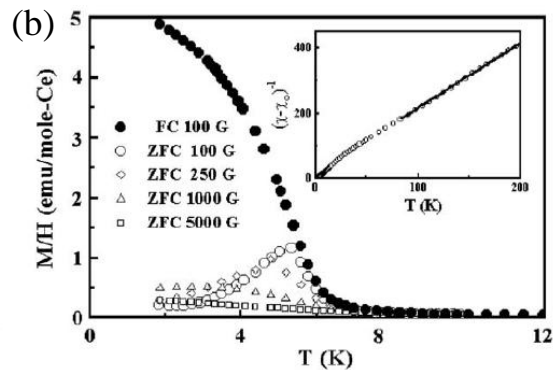


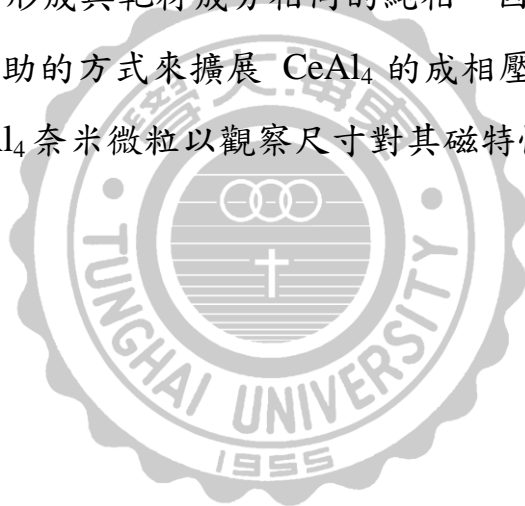
Fig. 3. ZFC and FC reduced-magnetization of nanoparticle Ce_3Al_{11} at various fields. Inset: $1/(\chi - \chi_0)$ at 5000 G fitted to a Curie-Weiss relation for $T > 100$ K.

圖 1.2 Ce_3Al_{11} 磁化率對溫度作圖(a)為塊材；(b)為 140nm 之奈米微粒，可觀察到奈米樣品在低溫時反鐵磁被抑制並呈現超順磁的行為

1.2 研究動機與目的

綜合上述兩篇文章所看到的現象，可以發現當 Ce-Al 合金尺寸變小，表面效應與尺寸效應就明顯重要，並且多數的 Ce^{3+} 轉變為非磁性的 Ce^{4+} ，因此表現出與原本塊材不同的磁性行為。由比熱的測量發現，電子比熱係數明顯增大，說明 Kondo effect 與磁矩間的直接作用之間的競爭，Kondo effect 相對變大。然而上述兩篇論文的粒徑相差太大，我們無法判斷這些現象的發生是連續的抑或是到一臨界值就突然發生。此外也無法確定異常的磁性變化為表面效應或尺寸效應所造成，為了釐清 Ce-Al 合金微粒所看到的現象，我們期望製作出不同尺寸的微粒樣品，進而了解這些現象與粒徑大小的關係。在先前的實驗中我們實驗室分別使用熱蒸鍍、濺鍍及脈衝雷射沉積法製備出 $CeAl_4$ 之奈米微粒，但是因為熱蒸鍍法的失敗率非常高，而濺鍍製程中樣品粒徑分佈大且由於電漿工作壓力的限制，無法藉由惰性氣體壓力的變化來獲得不同

尺寸之微粒。因此期望使用脈衝雷射法藉由控制製程實驗參數來改變微粒之大小，然而在之前學長的實驗中，發現純相的微粒樣品僅在一小範圍的工作壓力(0.01 ~ 0.5torr-He)，如果小於此範圍壓力樣品容易成膜，而高於此範圍則會使雜相開始生成。為了能夠擴展此狹小的成相壓力範圍，我們參考在磁場下能夠控制電漿的概念(磁控濺鍍法)，在靶材下外加一個由永磁體提供的磁場，希望能夠將產生的元素蒸汽有效地維持其正確濃度。避免當壓力上升時，對於原子量差異很大的不同元素其蒸氣分離的現象以致產生雜相。在最近的實驗中[4][5]，使用外加磁場的確有助於形成與靶材成分相同的純相。因此本研究在此基礎下希望使用磁場輔助的方式來擴展 $CeAl_4$ 的成相壓力範圍並進而製作出不同尺寸的 $CeAl_4$ 奈米微粒以觀察尺寸對其磁特性的影響。



第二章 基礎背景與原理

2.1 粒徑與晶格常數[6]

尺寸效應是影響奈米結構材料特性的重要環節之一，因此在控制與最佳化奈米材料上對於尺寸效應的深入了解是非常重要的。當奈米結構材料尺寸小到 100 奈米時，出現許多不同於塊材的特性。當降低顆粒大小時，除了較大的表面積體積比，表面，界面，以及量子效應開始發揮作用。許多物理特性取決於顆粒大小如硬度，可塑性，燒結與合金化能力，擴散，磁性，熱力學性質以及晶體生長(自組裝)。

奈米晶體大小與晶格常數的關係研究始於 1930 年，主要採用電子繞射，並於 1951 年進一步驗證。雖然晶體大小與晶格常數的關係已有許多研究，但到目前為止實驗與理論尚無定論：當晶體大小減少，奈米晶體的晶格常數顯然會收縮與擴張。許多模型或方法被提出來解釋晶體大小與晶格常數關係。這些考慮的因素包括晶體內部壓力、界面應力、晶界焓與多餘的晶界體積。然而這些結果具有限制性，無法解釋所有的實驗結果。對於奈米微粒的晶格常數擴張，可藉由下面這篇文章作進一步的了解。

“Investigation of the lattice expansion for Ni nanoparticles”[7]

在這篇文章使用陽極電弧放電法製備出不同大小的鎳奈米微粒，微粒的晶格常數皆大於完美的晶體。當晶粒大小降低時，晶格常數明顯增加，且晶格常數膨脹的大小與晶粒大小的倒數成正比。而晶格常

數的膨脹貢獻是來自於界面能與彼此的表面張力所造成的結果。

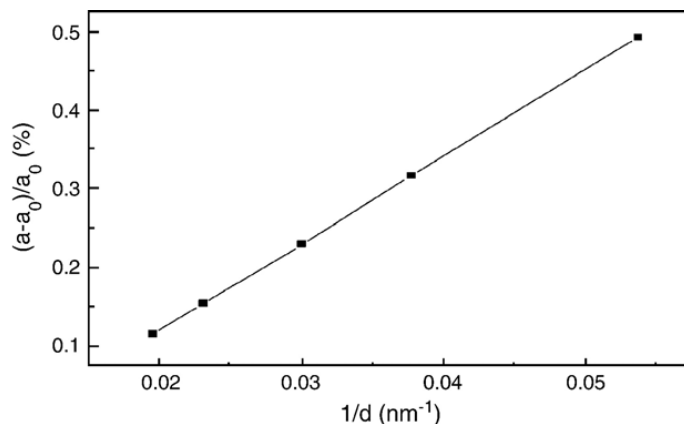


圖 2.1 鎳奈米微粒晶格改變率與晶粒倒數的關係圖

2.2 影響金屬奈米微粒製作之因素[8]

在早期的研究中，對於使用熱蒸鍍法所製備出的微粒，其製程參數對樣品尺寸之影響，已有相當的了解，而本實驗所使用之脈衝雷射製程與熱蒸鍍類似，因此以下將簡單介紹熱蒸鍍製備中影響微粒的主要因素。

1. 鈍氣之種類

由於 M_m/M_{Ar} 小於 M_m/M_{He} ，在氬氣中每回碰撞所造成的能量損失會大於在氦氣中的損耗，其中 M_m 是蒸氣金屬的質量，而 M_{Ar} 或 M_{He} 是氬氣或氦氣的質量。因此在相同壓力下，在氬氣中比起在氦氣中，金屬蒸汽的凝結會發生在較接近蒸發源之處。

2. 氣體壓力之影響

氣體壓力低時，凝結發生在遠離蒸發源之處，有較高之飽和蒸汽壓，成核速率高，成核數目多，因此粒子會較在高壓下小。

3. 蒸發溫度之影響

在高蒸發溫度下，它提供一個高的金屬蒸氣流，金屬原子有更多的機會碰撞、凝結並形成大粒子。

4. 蒸發源與冷凝阱之距離

蒸發源與冷凝阱之距離決定金屬原子成核、成長到被捕捉所需之時間。距離越長，所需時間越長，奈米微粒相互碰撞機率增加，使奈米微粒之平均粒徑變粗，而粒徑分布變寬。

2.3 物質磁性之起源[9][10]

宏觀來說，物質磁性來源於原子中電子的運動。而原子是由原子核和核外電子共同組成。但原子核的磁矩遠小於電子磁矩，核磁矩僅是電子磁矩的千分之一。

由量子力學理論可知磁矩的來源主要有三種：

1. 電子軌道磁矩：電子繞原子核公轉，其磁矩為

$$\mu_{orbit} = ehn/4\pi mc$$

2. 電子自旋磁矩：電子自轉，磁所產生的磁矩為

$$\mu_{spin} = eh/4\pi mc$$

其中 e 為電子電荷、 h 為普朗克常數(Plank's constant)、 n 為主量子數、 m 為電子質量、 c 為光速。

3. 原子核磁矩：原子核自轉或公轉運動所產生的磁矩，但原子核磁矩極小(與電子所產生的磁矩比較)，所以一般都忽略。

因此原子總磁矩的主要來源為電子軌道磁矩與電子自旋磁矩兩者的向量和，原子的磁矩大小為

$$\mu_{total} = |\mu_{orbit} + \mu_{spin}|$$

2.4 磁性的種類[9]

磁性物質每單位體積內所含的磁矩則定義為磁化強度 M ，其關係可寫成：

$$B = H + 4\pi M$$

其中 B 為磁束密度、 H 為外加磁場、 M 為物質受外加磁場下所感應的磁化量

由於晶體內相鄰原子的磁矩(Magnetic Dipoles)會因電子的交互作用(Exchange Interaction)，產生不同的排列而形成性質相異的磁性體，依照磁分子排列的不同而有磁化率(Susceptibility)以及導磁率(Permeability)等特性，定義如下

$$\text{體磁化率 } \kappa = M/H$$

$$\text{質量磁化率 } \chi = \kappa/\rho$$

$$\text{導磁率 } \mu = B/H$$

進一步就 σ_s 及 $1/\chi$ 針對溫度加以改變，所造成不同的變化，加以區別分類，可將磁性體大致上分為以下幾種：

1. 順磁性 (Paramagnetism)

順磁性物質是由具有永久磁偶極矩的原子或離子所產生的，這些磁偶極彼此的交互作用非常微弱，其 κ 為小的正值， μ 略大於 1。且未加外加磁場時是凌亂的，當加以外加磁場時，磁矩方向平行於外加磁場。然而這些排列過程必須與熱運動效應對抗，其決定磁矩排列的凌亂程度。排列的程度正比於外加磁場，反比於絕對溫度。

$$M = C \frac{H}{T}$$

此為居禮定律(Curie law)，其中 C 為居禮常數(Curie constant)，亦可表示為

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

2. 反磁性 (Diamagnetism)

磁偶極的方向與外加磁場方向相反，這是由於外加磁場所產生的電磁感應，依冷次定律，感應電流產生磁通量，阻止外加磁場的變化，此磁性甚弱，其 κ 為小的負值且 μ 略小於 1。

3. 鐵磁性 (Ferromagnetism)

鐵磁性物質所含的原子磁矩，即使在微弱的磁場內，彼此會排列平行。甚至一旦磁矩排列後，即使外加磁場移去，仍維持其磁化量，是由於相鄰磁矩間強烈的正交互作用。當溫度上升時，磁矩受到熱激發而擾亂，當溫度達到或超過臨界溫度，鐵磁性物質失去自然磁性而變成順磁物質而遵守居禮定律。

鐵磁性物質本身具有自發性的磁矩，其物質內部會分成許多小磁區(magnetic domain)，磁區間以磁壁(domain wall)相隔，每個磁區都有許多小磁矩指向同一方向，故每個磁區皆有自發性的磁矩。在無外場的情況下，由於各磁區磁矩方向不同，故總磁矩為零。當外加磁場時，磁區會往外加場方向排列，使得磁壁跟著移動，當磁場大到某一程度，磁壁會消失，鐵磁物質會成為單一磁區；若將外場退掉，鐵磁物質仍會有殘磁存在，此為鐵磁的重要特性之一。

4. 反鐵磁性 (Antiferromagnetism)

反鐵磁性是弱磁性，具小的磁化係數，具溫度對磁化率的影響有明顯特徵。 $\chi - T$ 曲線上，當溫度小於 T_{Neel} (Neel Temperature)，磁陀呈逆平行，正、反方向磁陀相互抵消。此種反鐵磁性磁陀排列，因正負磁陀間很強的作用力，因此磁化係數隨溫度增高而增大。當溫度高於Neel點，磁陀排列雜亂，磁化係數隨溫度增高而減少。

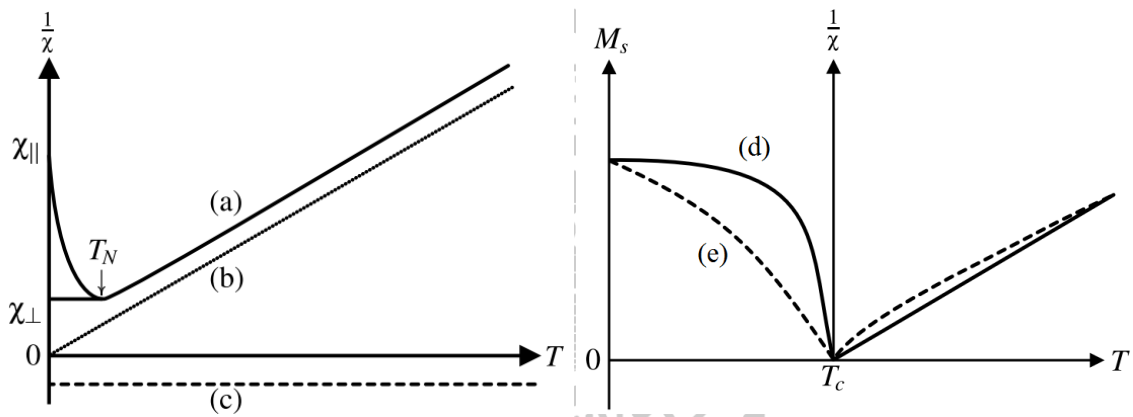


圖 2.2 磁矩排列與 $1/\chi$ 對 T 示意圖[11](a)反鐵磁性；(b)順磁性；(c)反磁性；(d)鐵磁性；(e)亞鐵磁性

2.5 重費米金屬

重費米金屬指的是一種強關聯電子系統，已經在很多鐳系與鈾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，並且它們都含有 f 層電子未填滿的鐳系和鈾系元素，不同的重費米金屬在低溫下的行為差異很大。

以 Ce 的化合物或合金為基礎的重費米金屬，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間接傳遞磁矩方向而有序排列。

2.6 Kondo 效應[12]

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、鑷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。

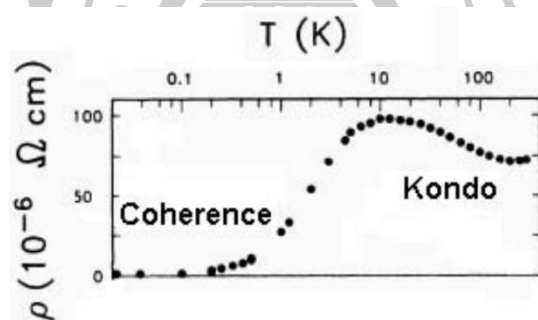


圖 2.3 CeCu₆ 之電阻率[12]

在此由 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 $\log(T/T_K)$ 相。

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。

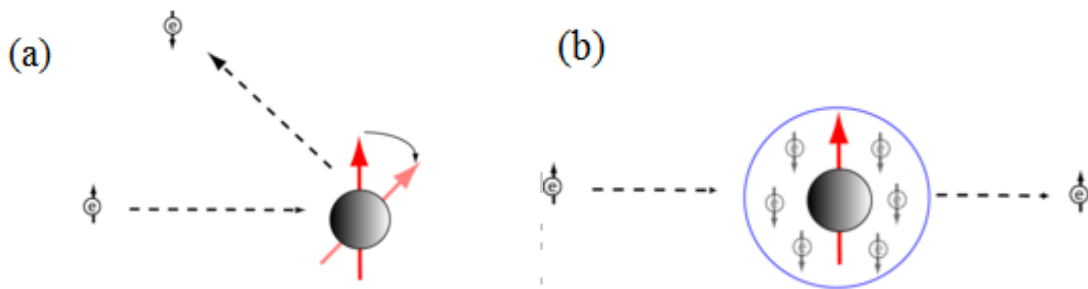


圖 2.4 (a)電阻急遽上升區段的散射機制；(b)傳導電子圍繞在磁矩周圍產生屏蔽[13]

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消， T_K (Kondo temperature)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。

2.7 RKKY 交互作用[12]

在重費米系統中，RKKY 相互作用是稀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相的基態行為。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

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

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

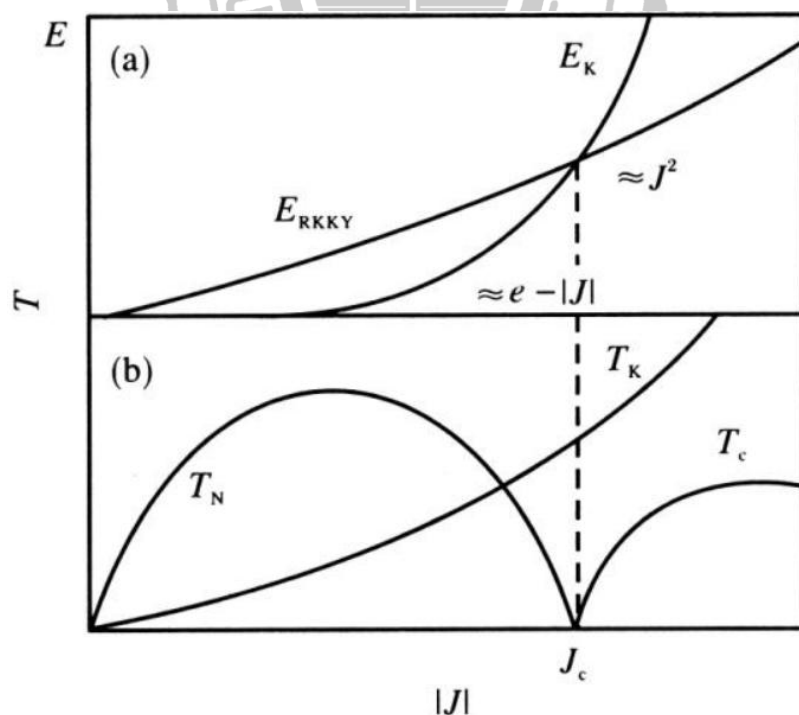


圖 2.5 RKKY 交互作用與 Kondo 交互作用競爭示意圖

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改變而引起的多種相變。

稀磁合金對應到重費米金屬，共通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消的形為類似，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 基礎的重費米金屬來說，因為貢獻磁矩的未填滿 4f 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，類似稀磁合金中因摻雜磁性原子濃度低而可以忽略磁相互作用的結果，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的特徵。

2.8 CeAl₄ 基本資料

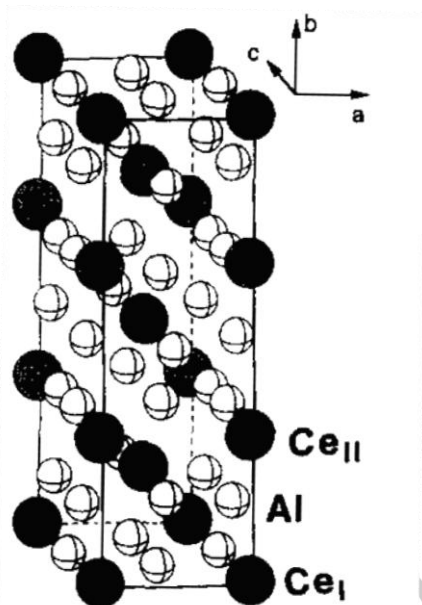


圖 2.6 Ce₃Al₁₁ 晶體結構示意圖[15]

Ce₃Al₁₁ 的單元晶胞結構為 Orthorhombic 結構，如圖 2.5 所示，其晶格常數為 $a=4.395\text{\AA}$ 、 $b=13.025\text{\AA}$ 、 $c=10.092\text{\AA}$ ，由於 Ce 在晶格中有兩個不同的幾何位置，在位置較不對稱的 Ce_{II} 中有明顯的晶格場效應。CeAl₄ 與 Ce₃Al₁₁ 有完全相同的結構與晶格常數，我們可以說 CeAl₄ 的 Al 有缺位造成 Ce₃Al₁₁。Ce₃Al₁₁ 的塊材在常溫下呈現順磁性，低溫中則存在兩次磁相變，分別為 $T_C=6.2\text{K}$ 以及 $T_N=3.2\text{K}$ 。由中子繞射實驗可知低溫下 Ce₃Al₁₁ 的 Ce_I 有效磁矩為 $1.27\mu_B$ ；Ce_{II} 有效磁矩則為 $0.24\mu_B$ 。由於晶格場效應的關係，Ce_I 有效磁矩比理論值 $1.73\mu_B$ 小，Ce 也因為晶格場效應以及 Kondo 效應的影響，有效磁矩更為低下。

第三章 實驗流程與儀器介紹

製程實驗分為兩個部分，首先使用鉬(Mo)塊材在脈衝雷射蒸鍍下製成奈米微粒，在這部分的實驗中，主要經由改變各個實驗參數，探討其效果的不同，以作為製作合金微粒條件設定的參考。之後使用 CeAl₄ 合金塊材為靶在不同參數下製成微粒，並觀察其結果與磁性變化的關係。

在實驗流程上可分為塊材製作、奈米微粒製作及樣品分析，本章將介紹製作塊材所使用的 ARC 電弧爐、製備奈米微粒的脈衝雷射蒸鍍系統、X 光繞射儀(XRD)、穿透式電子顯微鏡(TEM)、X 射線能量分布分析儀(EDS)與超導量子干涉儀(SQUID)。

3.1 塊材的製作

實驗中的 CeAl₄ 是利用電弧爐法(Electric arc furnace)製備而成，其構造如圖 3.1 所示，工作原理是以外加的電壓，使鎢針為負極，銅盤座為正極，迫使兩端的氣體解離產生電弧，利用電弧所產生的高溫可將元素熔融，依照比例選取，即可製作出所需要的合金。製作過程可分為下列步驟。

一、 前製作業

先將銅盤座拆下後與鎢針和可吸附氧氣之鋯(Zr)球使用砂紙將表面的殘留物去除後，再以丙銅清潔後重新裝上。

二、 元素的準備

由於稀土元素 Ce 容易氧化，因此在處理上必須要減少與空氣接觸的時間，先將純度為 99.9% 的 Ce 元素使用慢速切割機取適當體積，在充面氮氣的手套箱裡將表面氧化磨掉，秤重後在置於丙酮內避免氧化，之後再根據莫耳數配比適當重量的 Al，將兩者以及鋁球放入銅盤座後抽真空。

三、 元素融合

在融合前為了避免氧化還必須使用高純度氬氣經過多次換氣的步驟，開始放電前先將腔體內壓力充回 0torr，開啟冷卻水系統與電源，利用電弧的高溫先將鋁球加熱吸收可能殘留的氧氣，反覆數次後便可以開始融合樣品，先將電弧引至 Ce 周圍融化，此時高溫會影響周圍熔點較低的 Al，在稍微將電弧靠近來熔化 Al。之後將樣品翻面熔融 3 次便能得到均勻的塊材。

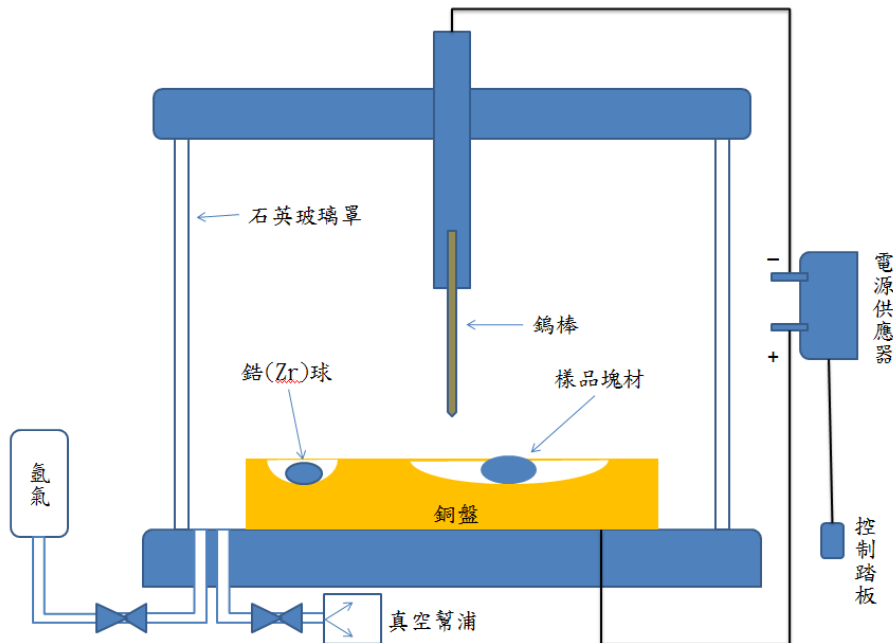


圖 3.1 電弧爐(ARC)裝置圖[16]

3.2 奈米微粒製作

一、脈衝雷射蒸鍍系統(Pulse Laser Deposition)[17]

主要是將脈衝時間(pulse duration)極短的雷射導入並聚焦在具有固定壓力氣氛下真空腔體內的靶材如圖 3.2 所示，經由脈衝雷射照射下，靶材表面因接收到極高的能量瞬間成為汽化的電漿羽狀物，離開靶材到達上方的收集盤前，羽狀物內的離子將與背景氣體相互碰撞，並會損失部分能量，而到達上方注入液態氮的冷卻阱時，將會瞬間冷卻形成奈米微粒附著在硼玻璃收集盤上。

本實驗所使用的雷射源為 EKSPLA 303HT Nd:YAG 雷射，此雷射可搭配光學元件進行波長的調整，原始波長為 1064nm，輸出最大功率為 800 mJ/pulse，脈衝時間約 3~5ns，使用倍頻技術可調整為 532nm(二

倍頻)、355nm(三倍頻)、266nm(四倍頻)，而雷射能量約隨著倍頻數成反比。

二、製作過程

將夾具、鋯片、固定座與靶材分別使用丙酮清潔，使用酒精與無塵紙擦拭真空腔體，更換隔板鋁箔，將固定座與鋯片設置在電極上，塊材背面貼上銅膠貼在磁鐵上並固定在旋轉座上，硼玻璃收集盤使用酒精與丙酮清潔後背面塗上真空膠並使用夾具固定在冷卻阱上，當腔體內的設置都已完成後即可以開始抽真空。首先以乾式幫浦抽至 2×10^{-2} torr 後，在使用渦輪幫浦抽至 1×10^{-5} torr，使用氫氣換氣重覆 3 次過並加熱鋯片後開始灌液態氮至冷卻阱，通入所需之氣氛與壓力等待溫度穩定後即可開始雷射蒸鍍。蒸鍍過程中需要不斷補充液態氮與微調雷射位置避免將塊材打穿。

三、微粒收集

雷射蒸鍍結束等待至室溫後將收集盤取出，使用塑膠量角器將硼玻璃上堆積的微粒刮下後秤重，即完成奈米微粒製作。

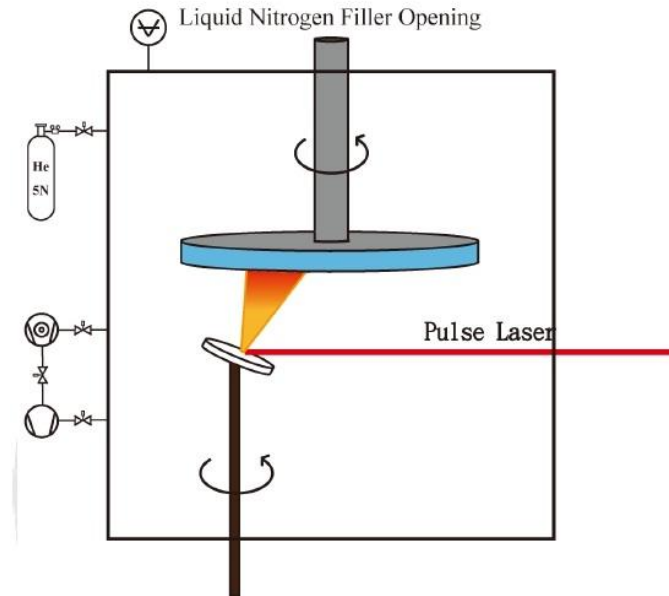


圖 3.2 脈衝雷射沉積法(PLD)實驗配置圖[18]

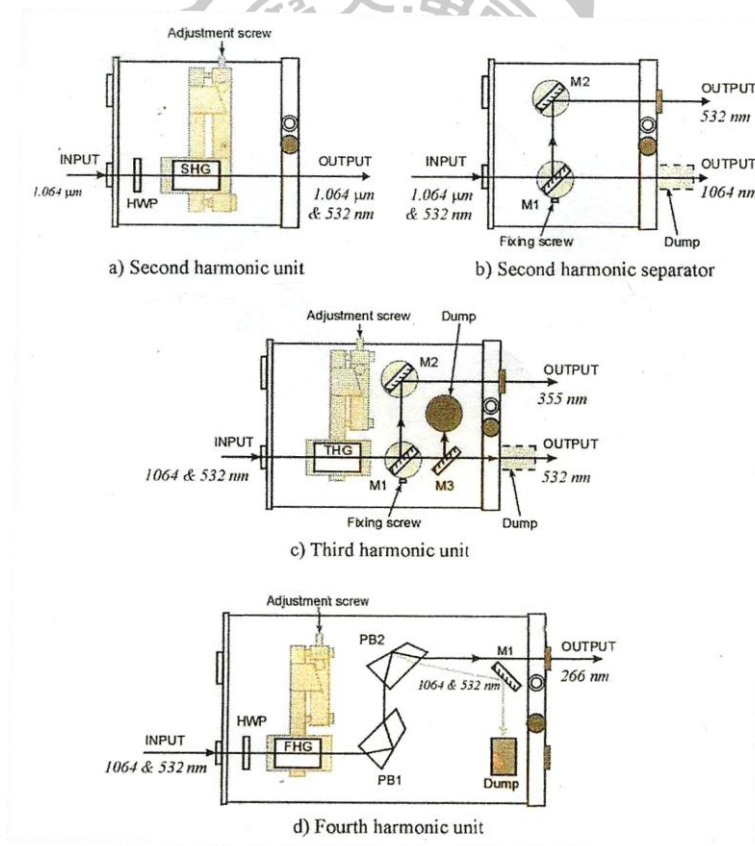


圖 3.3 倍頻晶體套件(a)二次諧波元件；(b)二次諧波分離器；(c)三次諧波元件；(d)四次諧波元件

3.3 X 光繞射分析儀[19]

本實驗所使用的 X 光繞射儀為 PHILIPS 所生產的 X'PERTProMPD，工作電壓 45kV、電壓 40mA。此 X 光繞射儀採用銅靶，銅的特徵光譜波長分別為 $K_{\alpha 1}=1.5405\text{\AA}$ 以及 $K_{\alpha 2}=1.54433\text{\AA}$ 。X 光源是以高速電子撞擊靶材原子，將金屬原子的內層電子撞出，外層電子躍遷回內層電子填補空缺，過程中因此產生特徵 X 光。繞射原理根據布拉格定律 (Bragger's law)： $2d \sin \theta = \lambda$ ，其中 d 為晶格距離， θ 為散射角， λ 為入射 X 光波長，如果各平面所反射出來的 X 射線成建設性干涉，那麼入射的 X 射線經過晶體反射後會產生布拉格尖峰。

實驗時將塊材磨成粉末或是奈米微粒平鋪在石英玻璃上，滴入少許酒精等待揮發後置於測量區域，選擇適合的光閘並設定角度範圍後即可開始量測，完成後可將繞射圖譜與資料庫作對比。

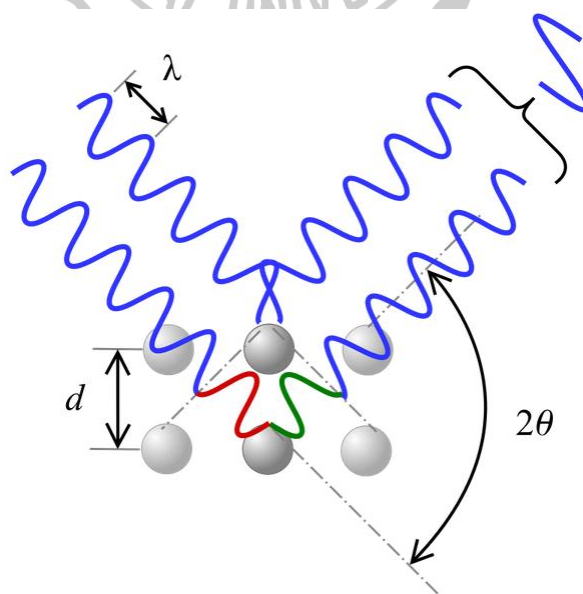


圖 3.4 X 光繞射示意圖[20]

3.4 穿透式電子顯微鏡[21]

本實驗使用 JEOL 所生產的 JEM2100 高解析穿透式電子顯微鏡 (High Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM) 並加掛 OXFED INCA 所生產的 X 光能量散佈分析儀 (Energy Dispersive X-ray Spectorometer, EDS)。TEM 主要的成相原理是利用高能電子束穿透厚度低於 100nm 以下的樣品，入射電子照射到樣品上時，藉由彈性散射電子得到材料內部微觀結構及原子結構訊息，散射後的電子以不同的行徑通過後續的透鏡組合和透鏡光圈，形成明暗對比之影像，而這些明暗對比之微結構影像是由螢光板來呈現。

EDS 為一種 X 光微區分析裝置，經由激發逆偏壓 (Reverse Bias) 的 p-i-n 矽偵測器，此偵測器含有 Li 雜質，會對每一入射的 X 光產生光電子，之後又放出大部分的能量，形成電子-電動對，將所得到之訊號轉換成能譜圖，由於外加電壓使得電子及電洞移動產生脈波，此電壓脈波用多頻道分析器 (Multi-channel Analyzer, MCA) 計數。

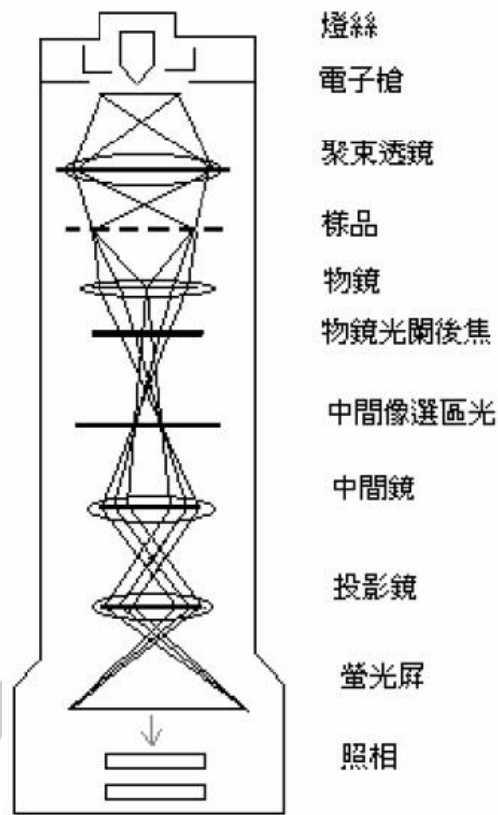


圖 3.5 穿透式電子顯微鏡(TEM)裝置圖

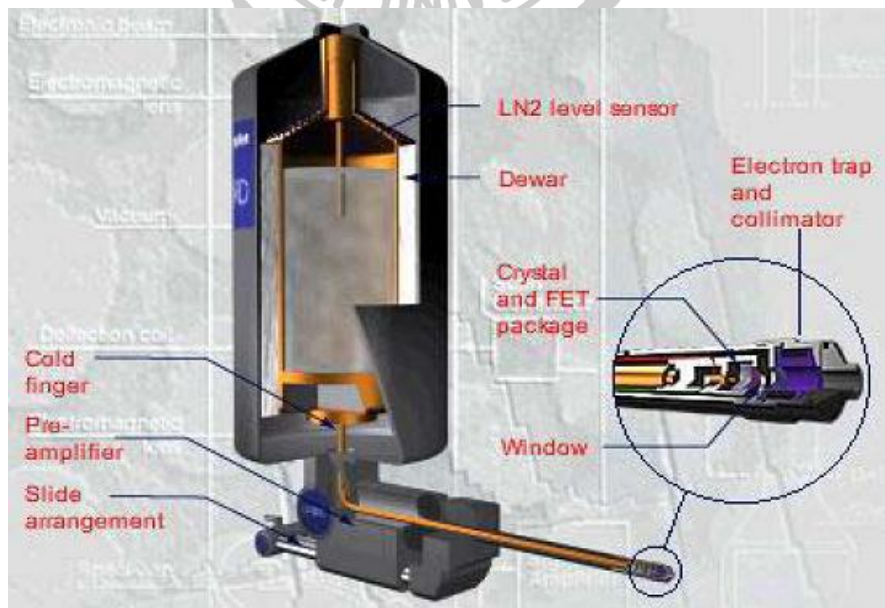


圖 3.6 EDS(Oxford Inca Energy 350)

3.5 超導量子干涉儀[22]

超導量子干涉儀 (Superconducting Quantum Interference Device, SQUID) 是一個非常敏感的磁通偵測計，其獨特的磁通與電壓的周期特性，使得 SQUID 已被使用在精密測量，成為微弱物理量如磁場、磁場梯度、電流、電壓、電阻、電感及磁化率等量測上的感測元件。

SQUID 是由兩個約瑟芬元件 (Josephson junctions) 以並聯方式組合而成，而約瑟芬元件是由兩邊是超導體中間夾著絕緣層所組成的超導元件，當絕緣層的厚度薄到幾埃的時候，則超導電子對 (Cooper pair) 可由一邊的超導體穿隧道另一邊之超導體。宏觀上超導體中的電子對可用波函數， $\psi = |\psi|e^{i\phi}$ 來描述，此處 $|\psi|$ 為波函數的振幅， $i = \sqrt{-1}$ ， ϕ 為兩超導體間的相位差，即 $\phi = \phi_1 - \phi_2$ 。此圖中的 Josephson 公式， $I = I_c \sin \phi$ ，是描述流經元件的電流 I 與兩超導體間的相位角 ϕ 之間的關係，此處 I_c 為臨界電流。當流經約瑟芬元件的電流大於 I_c 時，元件會出現電壓 V ，此時相位差 ϕ 與電壓 V 之間會滿足另一 Josephson 公式，即 $d\phi / dt = -4\pi eV/h$ ，此處 e 為電子的電量， h 為 Planck 常數。

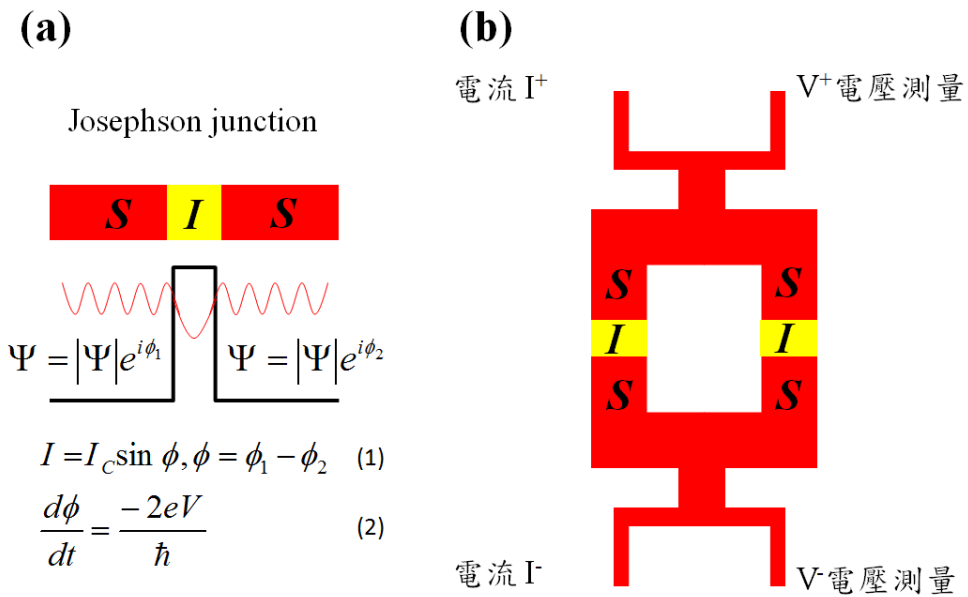


圖 3.7 超導干涉約瑟芬元件(a)組成 SIS 幾何形狀的約瑟芬元件；(b)兩個約瑟芬元件並聯組成 SQUID[23]

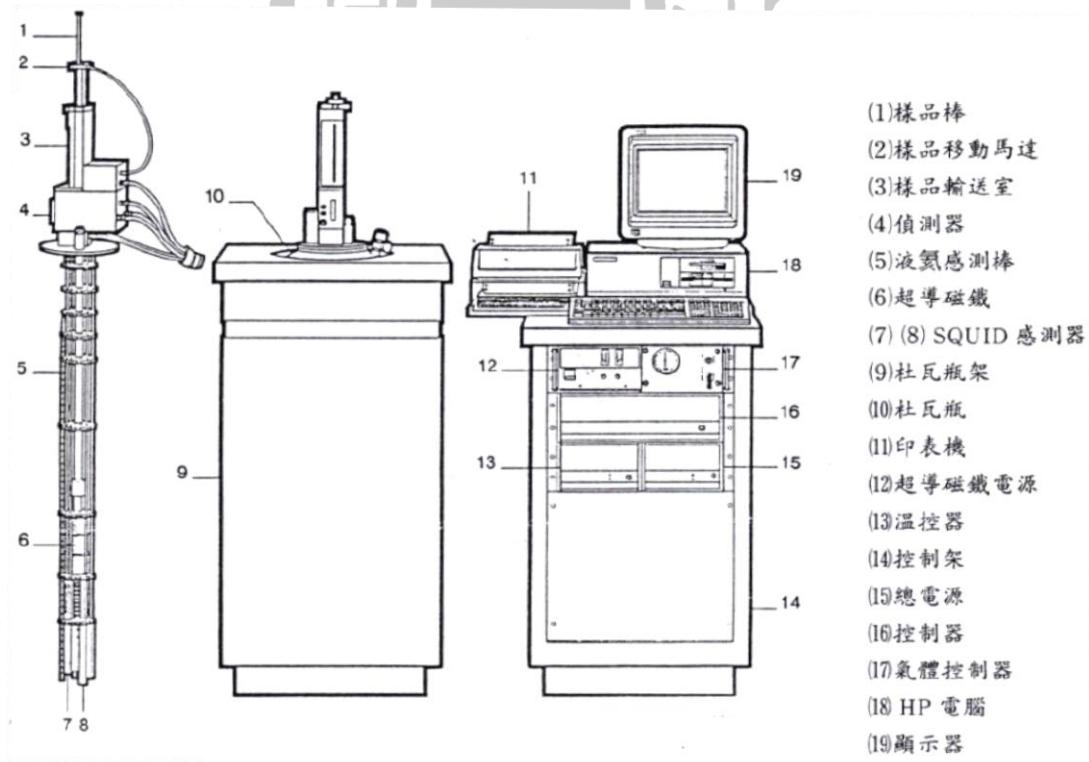


圖 3.8 SQUID 裝置圖以及各組件名稱[23]

第四章 數據分析與討論

本實驗分為兩主要部分，首先使用 Mo 靶材經由雷射蒸鍍製成微粒，藉由改變 3 個主要的實驗參數(工作壓力、基板與靶材距離與外加磁場大小)來觀察各個實驗參數對單質元素奈米微粒製作時的影響。其次使用磁場輔助雷射蒸鍍法製作 $CeAl_4$ 奈米微粒，在外加磁場下改變氬氣壓力，觀察外加磁場是否有助於單相奈米合金微粒的成形，之後使用 SQUID 測量樣品磁性的行為。

4.1 脈衝雷射蒸鍍 Mo 靶

在這個部份的實驗主要是改變以下 3 個參數：氬氣壓力、靶材與基板間距離、在靶材附近磁場大小，來探討在不同製程參數下的結果。

4.1.1 不同氬氣壓力之比較

表 4.1 為不同氬氣壓力所獲的樣品的基本資料與結果，圖 4.1 為塊材的 XRD 繞射圖，米勒指數(Miller index)標示於括號內。圖 4.2 為 Mo 塊材以及改變不同氬氣壓力下樣品之 XRD 繞射圖，可觀察到製作成微粒後 Mo 繞射峰只出現在(110)方位上，且無其他可能雜相之繞射峰的存在，因此以下微粒樣品的繞射圖將以(110)方位的範圍內為主。由圖 4.2 可以明顯觀察到隨著壓力上升，(110)峰值位置也向右偏移，經由布拉格繞射定律可知其變化顯示晶格常數有變小的趨勢。因為 Mo 為體

心立方晶格的結構，所以雖然僅有一繞射峰，由此峰位置的變化仍可粗略推估出晶格常數的變化，其與壓力的關係如圖 4.3 所示。當壓力為 10^{-5} torr 時，因樣品形成薄膜，其結果接近塊材。在 0.01 torr 時兩個相當鄰近的繞射峰則應為微粒及薄膜共存的狀態所造成。因為此次實驗的樣品均僅有一個明顯繞射峰，若單由常用的 Scherrer 公式推估尺寸容易因未考慮其如應力等影響而容易失真。因此參考文獻中 Ni 微粒晶格常數對尺寸的變化行為由繞射峰位置的變化來評估 Mo 微粒尺寸的變化。由目前結果可知當工作壓力越小時樣品的繞射峰位置往低角度變化(相對於塊材晶格常數在變大)顯示樣品的晶粒尺寸越小。

表 4.1 不同氦氣壓力之實驗參數

脈衝雷射波長	1064nm
脈衝雷射頻率	2Hz
雷射能量	800mJ/pulse
基板距離(TS)	4cm
氣體種類	Helium
氣氛壓力	10^{-5} ~0.5torr

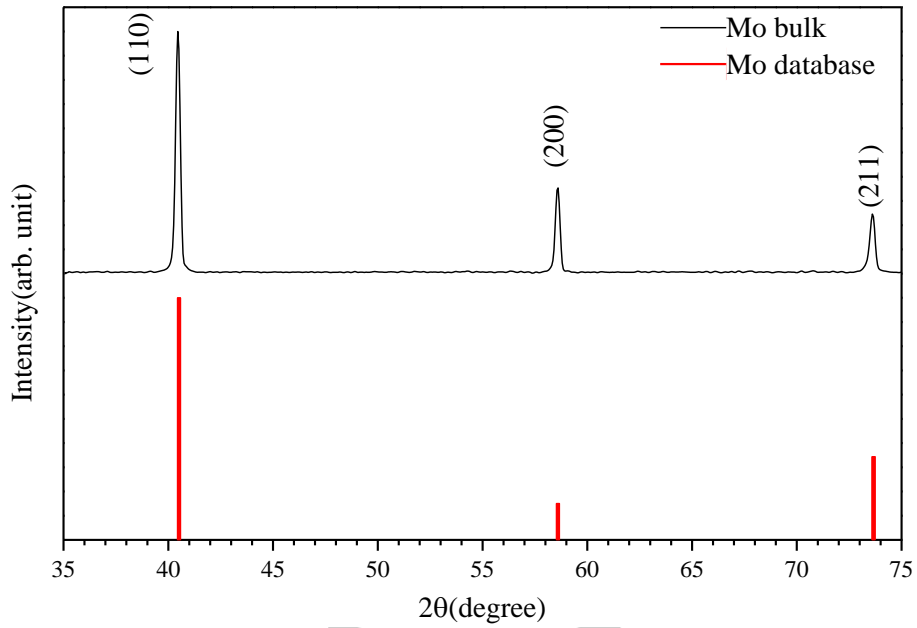


圖 4.1 Mo 塊材之 XRD 繞射圖，下方尖峰位置來自 XRD 資料庫

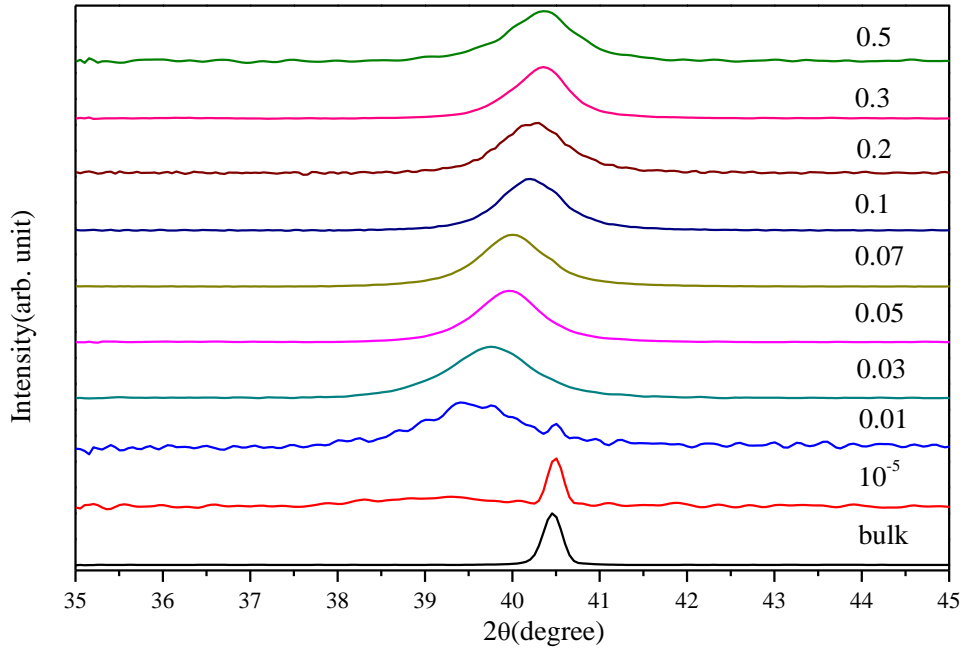


圖 4.2 不同氮氣壓力下 Mo 微粒樣品之 XRD 繞射圖

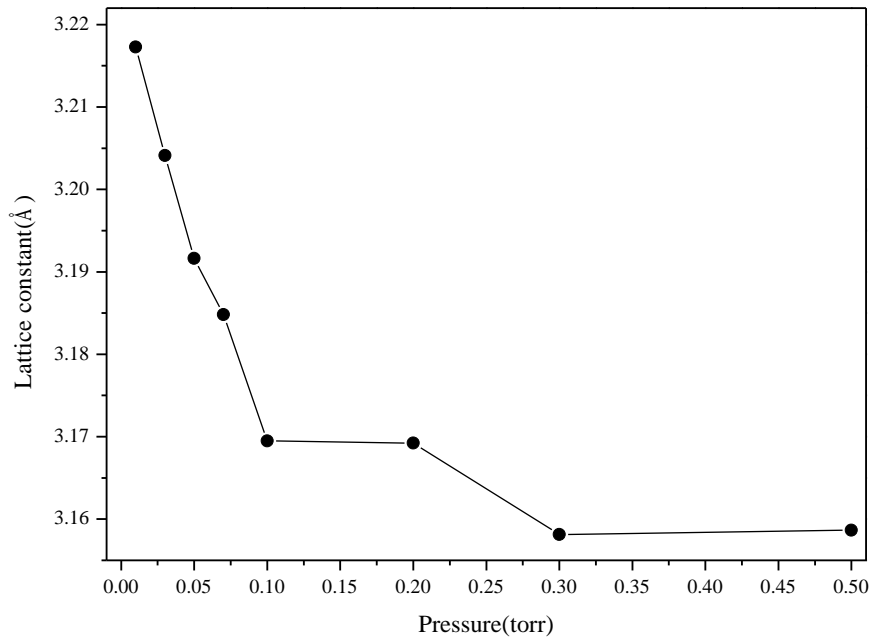


圖 4.3 晶格常數的變化與氮氣壓力的關係

4.12 不同基板距離之比較

表 4.2 為改變基板距離時的實驗參數，圖 4.4 為塊材與基板在不同距離下微粒樣品之 XRD 繞射圖。將繞射峰位置換算過後得出的晶格常數與基板距離的關係如圖 4.5 所示。可以發現晶格常數(粒徑)隨距離增長時有所變化但不是很明顯。較值得注意的是當距離較近時，有部分形成薄膜的跡象，顯示蒸氣在此壓力下仍有部分原子在到達基板時才冷卻成形。

表 4.2 不同基板距離之實驗參數

脈衝雷射波長	1064nm
脈衝雷射頻率	2Hz
雷射能量	800mJ/pulse
基板距離(TS)	3~5cm
氣體種類	Helium
氣氛壓力	0.1torr

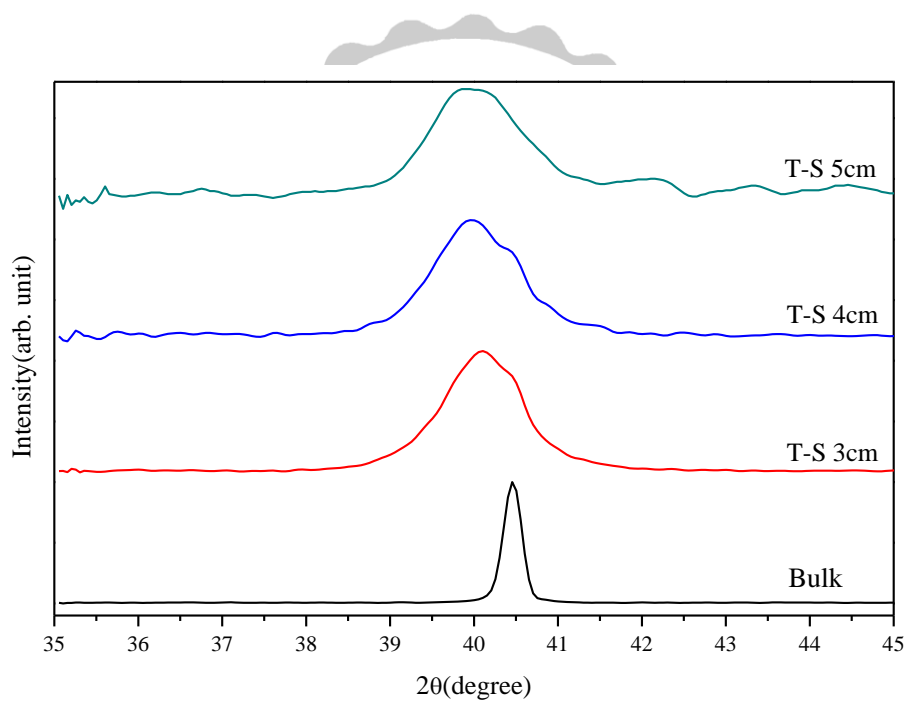


圖 4.4 改變基板距離下微粒樣品之 XRD 繞射圖

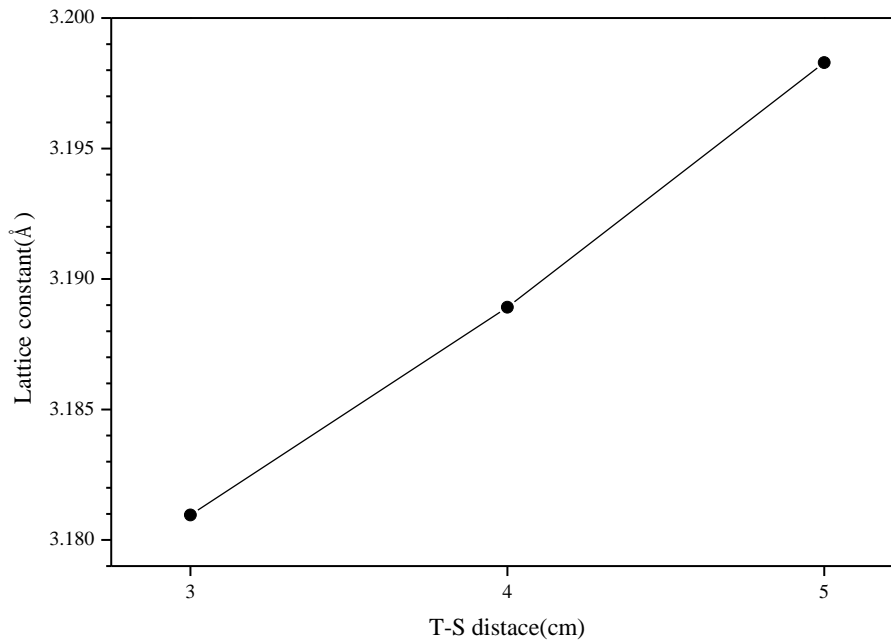


圖 4.5 晶格常數的變化與基板距離之關係

4.1.3 不同磁場強度之比較

表 4.3 為不同磁場強度的實驗參數，磁場的強度將以簡寫表示，圖 4.6 至 4.9 分別為 4 個壓力在不同磁場下微粒樣品的 XRD 繞射圖，其中 M1 代表 2.5 kG、M2 代表 3.6 kG、M3 代表 4.2 kG，圖 4.10 至 4.13 分別為 4 個壓力在不同磁場下微粒的晶格常數與磁場大小的關係圖。在較低壓力時(0.01 torr)在靶材處施加磁場有助於抑制薄膜的產生。其原因應是磁場使得原子蒸氣做迴旋運動而能充分地冷卻。

表 4.3 不同磁場強度之實驗參數

脈衝雷射波長	1064nm
脈衝雷射頻率	2Hz
雷射能量	800mJ/pulse
基板距離(TS)	4cm
氣體種類	Helium
氣氛壓力	0.01~0.3torr
磁場強度	2.5~4.2kG

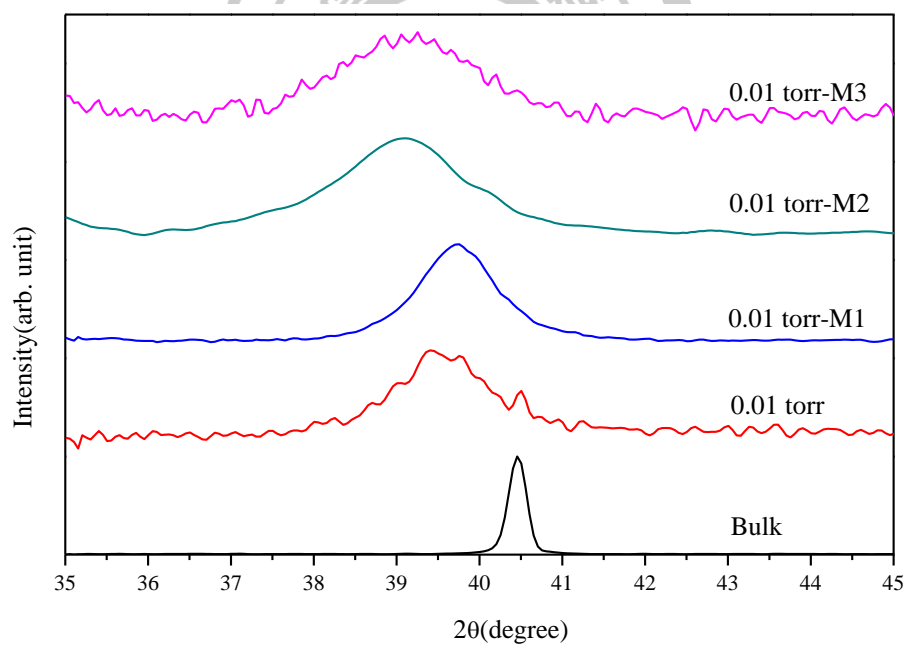


圖 4.6 壓力在 0.01torr 下改變磁場微粒樣品之 XRD 繞射圖

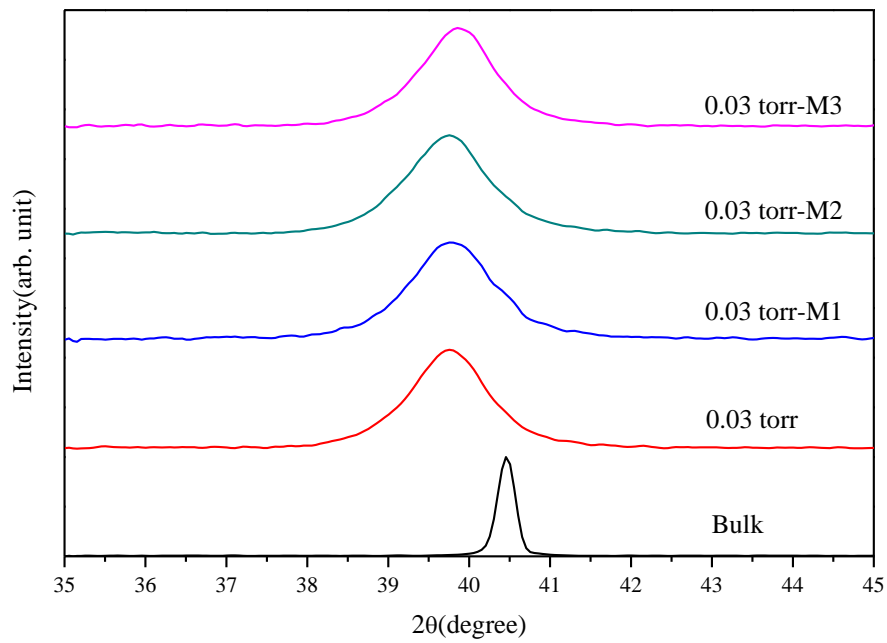


圖 4.7 壓力在 0.03torr 下改變磁場微粒樣品之 XRD 繞射圖

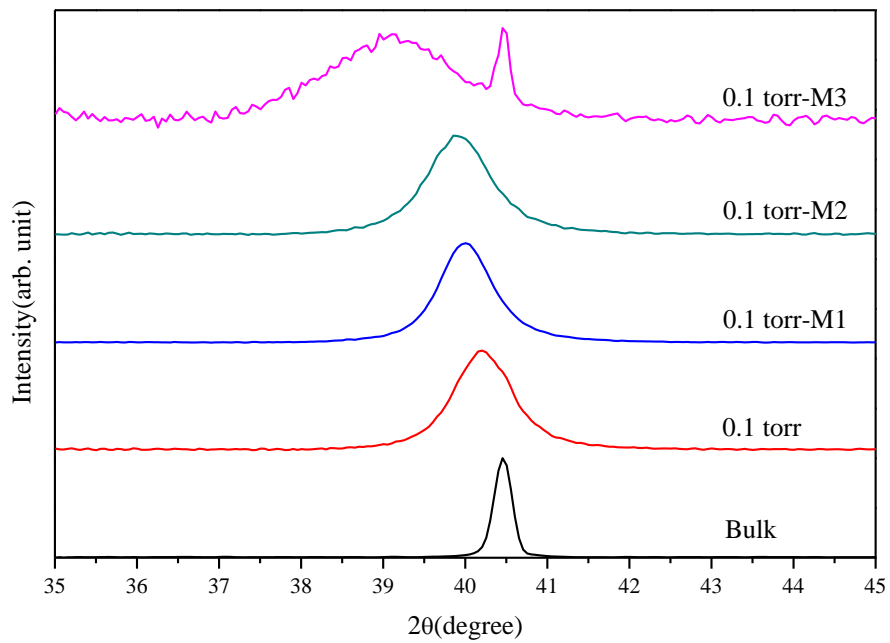


圖 4.8 壓力在 0.1torr 下改變磁場微粒樣品之 XRD 繞射圖

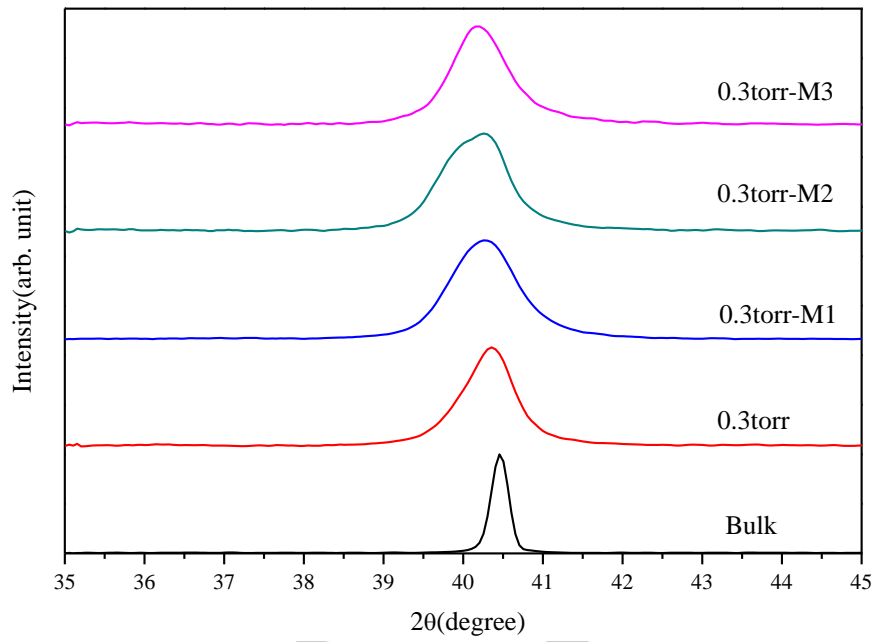


圖 4.9 壓力在 0.3torr 下改變磁場微粒樣品之 XRD 繞射圖

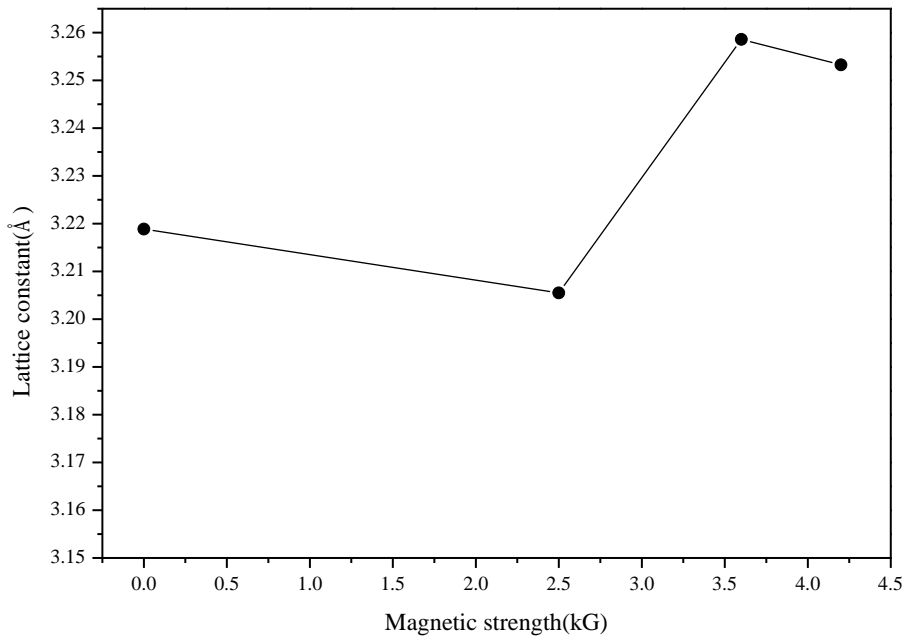


圖 4.10 壓力在 0.01torr 下晶格常數的變化與磁場強度之關係圖

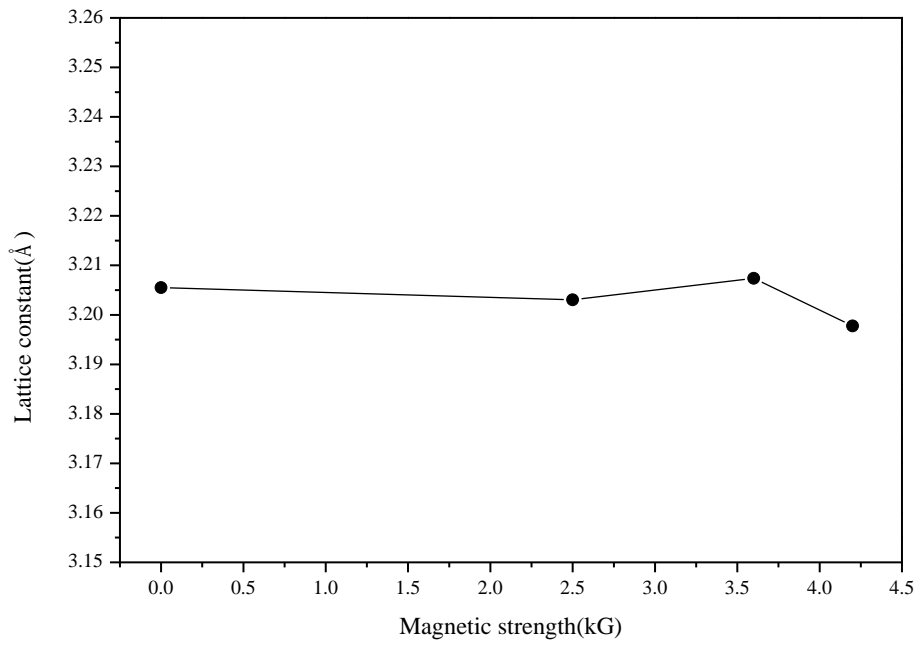


圖 4.11 壓力在 0.03torr 下晶格常數的變化與磁場強度之關係圖

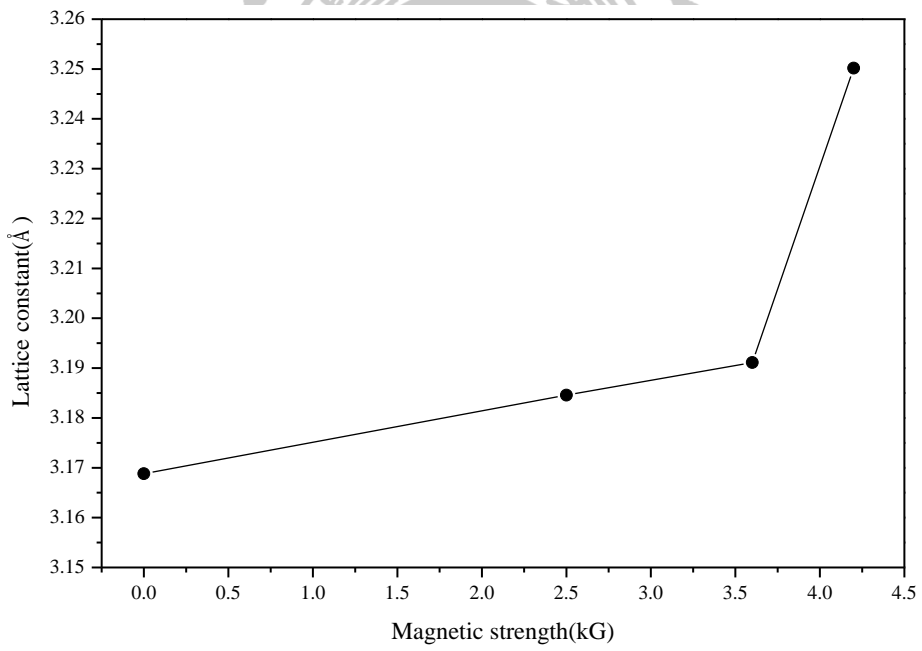


圖 4.12 壓力在 0.1torr 下晶格常數的變化與磁場強度之關係圖

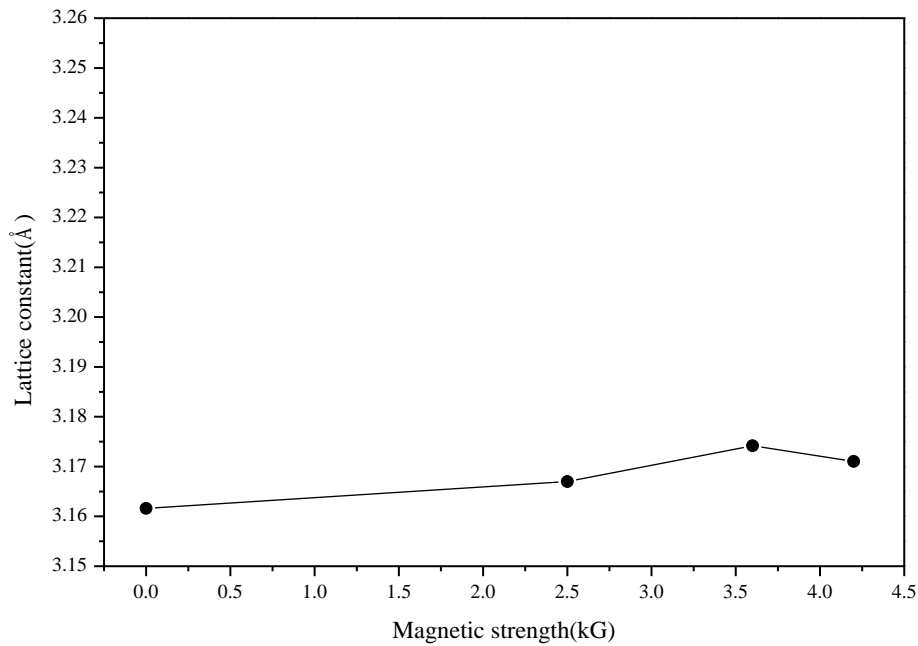


圖 4.13 壓力在 0.3torr 下晶格常數的變化與磁場強度之關係圖

4.1.4 Mo 之晶格常數與粒徑大小

在這節中將以部分樣品之晶格常數與粒徑大小間的關係做為依據，探討 Mo 樣品在不同尺寸下其晶格常數的變化是否與預期的一致。粒徑大小的估算中主要使用 TEM 影像為主，我們挑選以下 3 個樣品來建立 Mo 晶格常數與粒徑大小的分布圖。

樣品 1

氣氛：He 0.05 torr，磁場強度：4.2kG

晶格常數：3.183Å

平均粒徑：4.27±2.01nm

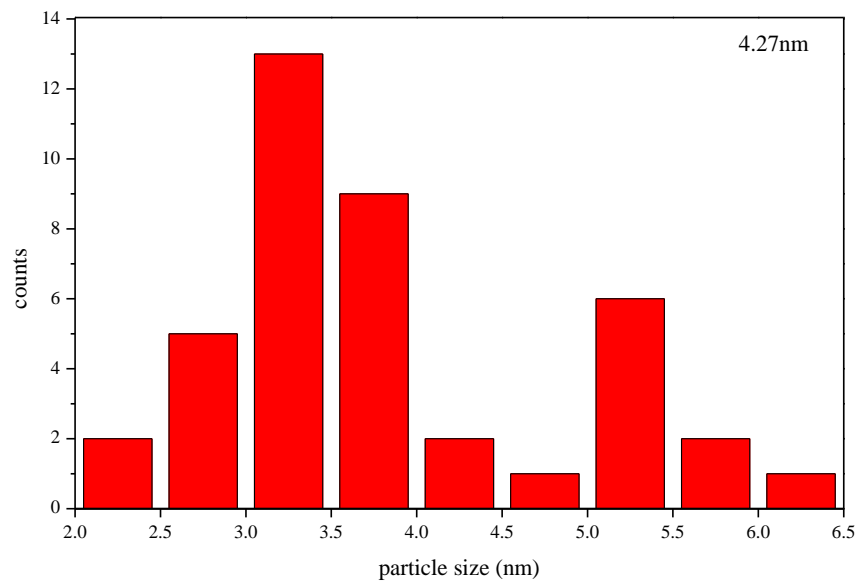
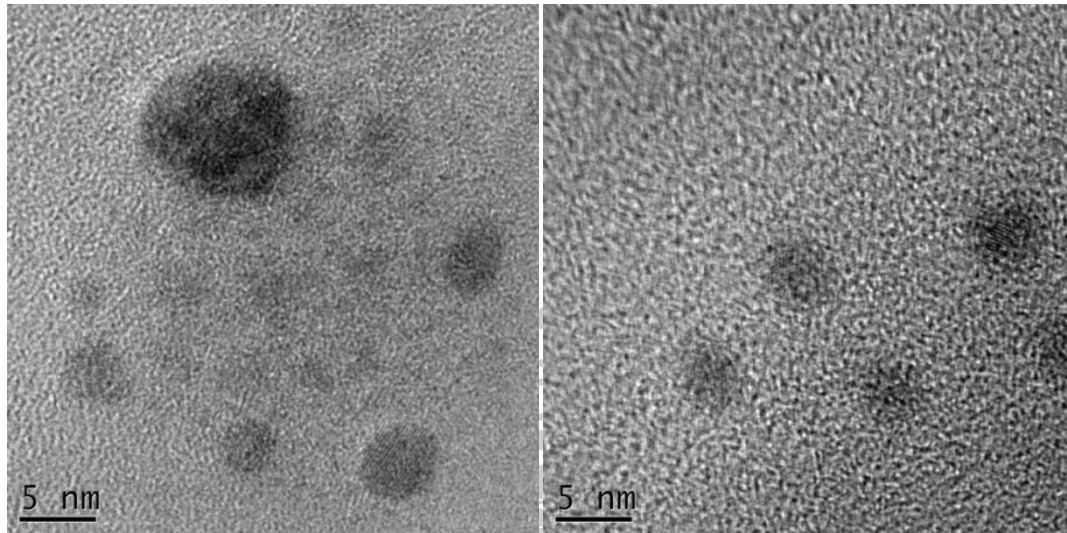


圖 4.14 Mo 奈米微粒樣品 1 之 TEM 影像圖及粒徑統計

樣品 2

氣氛：He 0.03 torr，磁場強度：4.2kG

晶格常數：3.197Å

平均粒徑：3.97±1.89nm

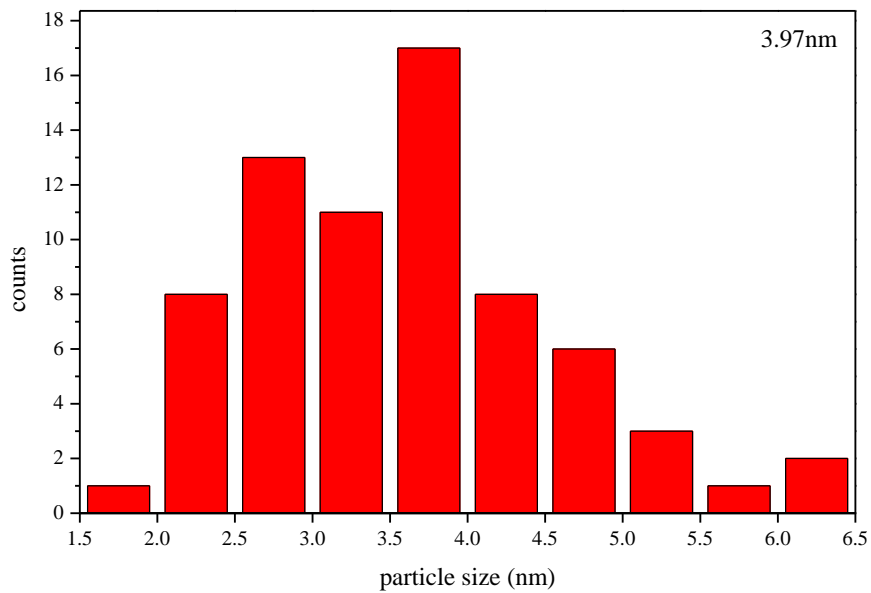
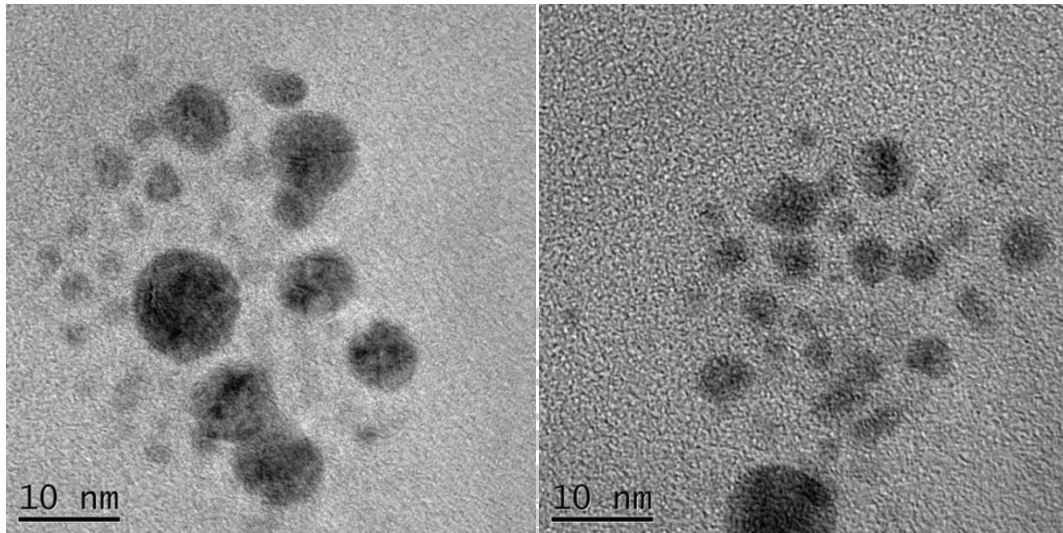


圖 4.15 Mo 奈米微粒樣品 2 之 TEM 影像圖及粒徑統計

樣品 3

氣氛：He 0.03 torr，磁場強度：2.5kG

晶格常數：3.202Å

平均粒徑：2.85±0.27nm

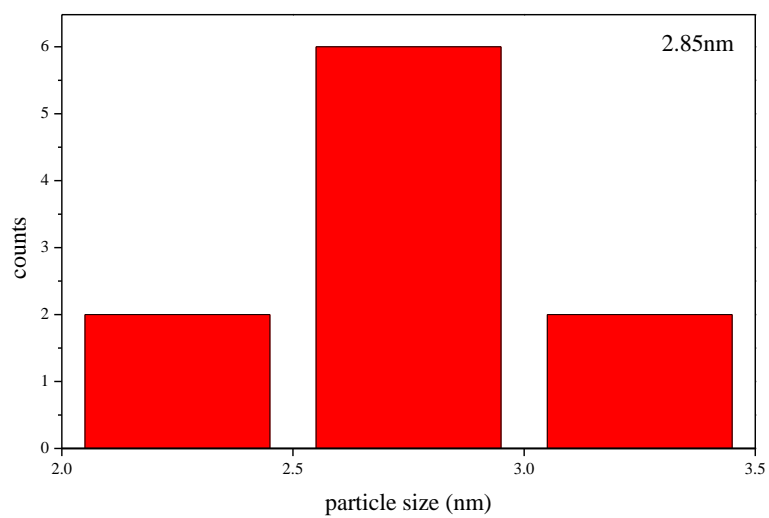
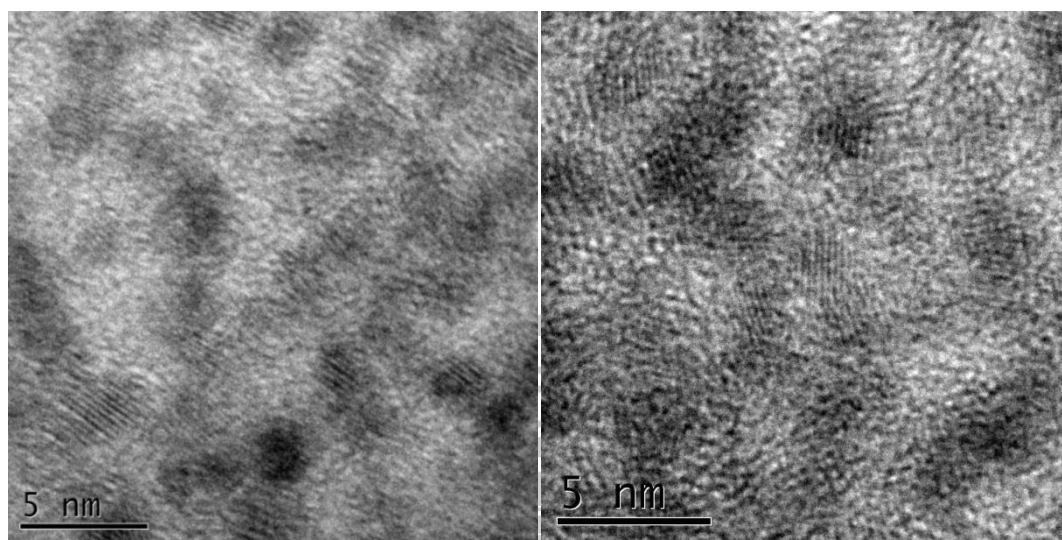


圖 4. 16 Mo 奈米微粒樣品 3 之 TEM 影像圖及粒徑統計

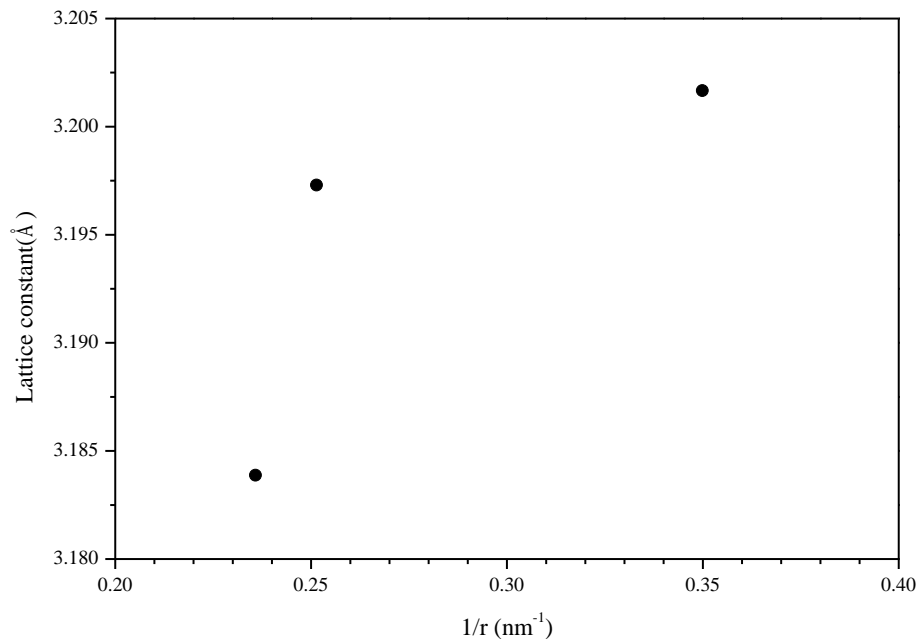


圖 4.17 Mo 奈米微粒晶格常數與粒徑倒數分布圖

以上三個樣品所建構出的晶格常數與粒徑關係圖中，與前述之文獻[7]相似，當塊材製作成奈米微粒後，皆發生類似晶格膨脹之現象，雖然因為微粒分布不均的緣故，使得結果並非完美的線性關係，但 Mo 隨著粒徑減小，它的晶格常數確實有增加的趨勢，因此說明之前我們利用晶格常數的變化來估算晶粒尺寸變化是合理的。

4.1.5 小結

改變氬氣壓力的實驗中，當氬氣壓力在 0.01 torr 時樣品的晶格常數為最大(粒徑最小)，其後當氬氣壓力逐漸增加時，樣品的晶格常數漸漸減小，當壓力大於 0.3 torr 之後，晶格常數的變化已經不明顯，從以上的變化中，我們發現在此壓力範圍內，可藉由控制壓力來改變 Mo

奈米微粒的晶粒大小，但是當壓力到了 0.3 torr 之後的樣品其晶格常數的變化已不明顯，此時似乎改變氬氣壓力來控制晶粒尺寸並非有效的方法。而本實驗顯示在目前的壓力範圍內，隨壓力增加，微粒尺寸較大，其原因可能源自壓力大時增加了 Mo 蒸氣原子的碰撞頻率而使微粒有機會成長成較大尺寸。

在改變基板距離的實驗中，距離在 3 公分時，晶格常數較小，當把距離拉長時可以發現晶粒尺寸隨著距離增加而減小，然而這個實驗使用的最大基板距離為 5 公分，因此無法得知距離的改變是否也與壓力的變化的情況相同，有一個極限之臨界點，但是當距離在 3~5 公分的區間內，距離與晶粒尺寸是具有關聯性的，但變化並不明顯，而更值得注意的是，距離短時出現可能存在薄膜的跡象，表示距離近時，材料的原子到達基板時仍有相當的能量而形成薄膜。

改變外加磁場強度的實驗中，分別在 4 個不同氬氣壓力下改變磁場強度，在晶粒大小與磁場強度的關係上，雖然其中 0.03 torr 的樣品上並無發現規律變化，但大致上的變化是當外加磁場強度越大時，晶粒尺寸會越小。在不同壓力下加磁場的效應似乎並不完全相同，顯示在成粒的過程中，並非僅單一因素(壓力、磁場等)在影響微粒的形成，需更進一步的實驗來討論其成因。但以 0.01 torr 條件下的情況，此壓力約為由薄膜製程跨進微粒製成的最低壓力(不加磁場時有薄膜的形成)，其尺寸變化趨勢類似增加改變基板與靶材的距離，其原因可能源自於磁場使得蒸汽粒子做迴旋運動，類似等效的增加了靶材與基板的距離，而這個效應也讓蒸氣原子有足夠的時間冷卻，而不至於在基板上形成薄膜。

4.2 脈衝雷射蒸鍍 CeAl₄

在以前的研究中，若不外加磁場，CeAl₄ 在工作壓力約 0.3 ~0.5 torr 便開始容易出現 Al 等雜項，其原因可能源自於 Al 與 Ce 原子量與蒸氣壓相差太大，使得壓力增加時，Al 較易被散射至外圍，而使蒸汽中 Ce、Al 的濃度比例改變。由前面 Mo 的實驗，可知磁場可將蒸汽約束在較小的空間而有機會在較高壓力時仍使蒸氣保持合適的濃度比例。因此在這節中使用脈衝雷射在不同的氣氛壓力下以磁場輔助方式製備出 CeAl₄ 奈米微粒樣品，並分別使用 XRD 分析成分、TEM 估算粒徑大小、SQUID 量測磁性。實驗中所使用的塊材來自於之前學長使用電弧爐法所自行製備的 CeAl₄ 樣品。實驗參數如表 4.4 所示。

表 4.4 脈衝雷射蒸鍍 CeAl₄ 之實驗參數

脈衝雷射波長	1064nm
脈衝雷射頻率	2Hz
雷射能量	800mJ/pulse
基板距離(TS)	4~6cm
氣體種類	Helium
氣氛壓力	0.02~10torr
磁場強度	4.2kG

4.2.1 XRD 成分鑑定

由於 CeAl_4 與 $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$ 結構相同，在繞射峰中有許多角度相重疊，因此在資料庫上只列出 $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$ 作為代表，在塊材的 XRD 繞射圖如圖 4.18 所示，括號內為米勒指數。經由資料庫的數據比對過後，確定塊材樣品為純相 Orthorhombic 的結構，並且無任何明顯雜相存在。

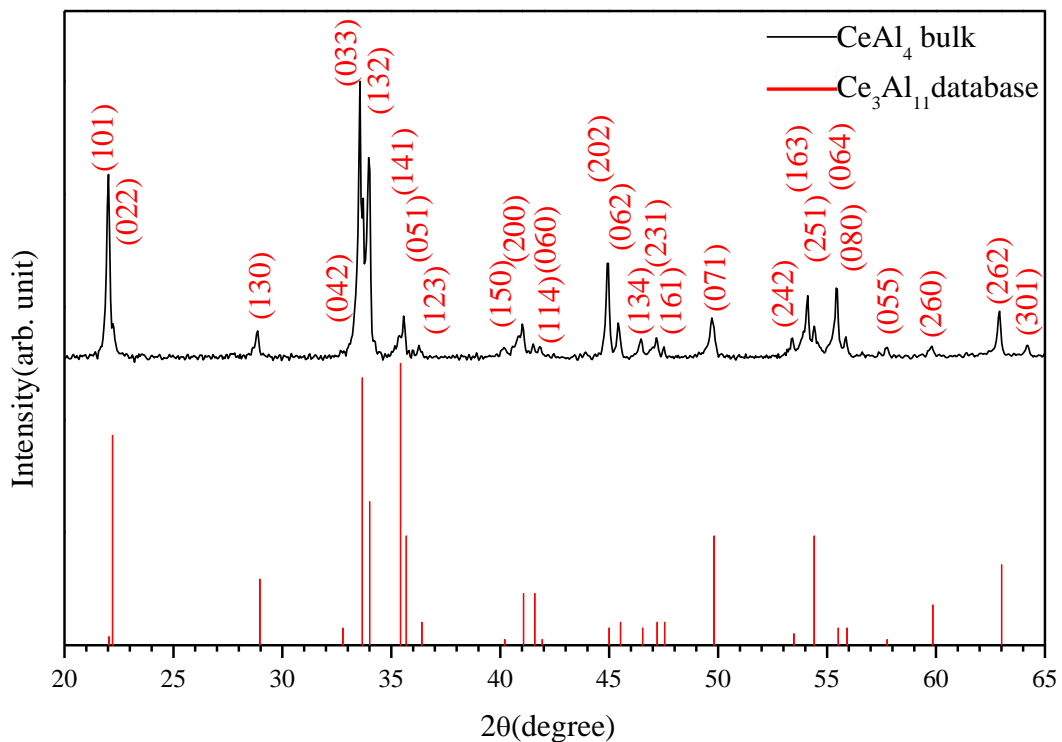


圖 4.18 CeAl_4 塊材之 XRD 繞射圖，下方尖峰位置來自 XRD 資料庫

圖 4.19 為全部奈米微粒之 XRD 比較圖，在氬氣壓力從 0.05torr 到 3torr 的範圍內皆為 CeAl_4 純相，當氬氣壓力到達 10torr 時，則開始出現了些微的 CeAl_2 (繞射峰(220)與(311)出現；如圖中所示)。由以上結果可知在外加場約 4200G 的磁場下，已能擴展製作奈米微粒時的工作壓力，由

0.5 torr 提升至 3 torr 以上，與我們原本的預期相符。

為了進一步瞭解在無外加磁場下其樣品相分離的情況，我們在氬氣為 1 torr 之條件下製備無外加磁場的樣品，其 XRD 圖見圖 4.20。圖 4.21(a)為不同樣品在收集盤之不同部位示意圖。由圖 4.20 可發現在收集圓盤最內側與最外側的樣品，其相分離的狀況(CeAl_2 相的出現)相較於其他部分明顯，而收集盤上 part2 之樣品幾乎沒有觀察到雜相的存在。這可能是因為當未加磁場時，原子量較小的 Al 在此高壓力下容易被工作氣體分子碰撞散射偏離而未完全到達基板使得較外圍的蒸氣濃度不均而使雜相生成。另外觀察在相同條件下具外加磁場的收集盤(圖 4.21(b))可發現，有外加磁場時，收集盤上之微粒樣品分布明顯較無外加磁場的情況下較為集中。這說明在外加磁場的作用之下，蒸汽分子的散射情況似乎受到控制較為集中，使得蒸汽中元素之比例維持在與塊材相同的濃度。

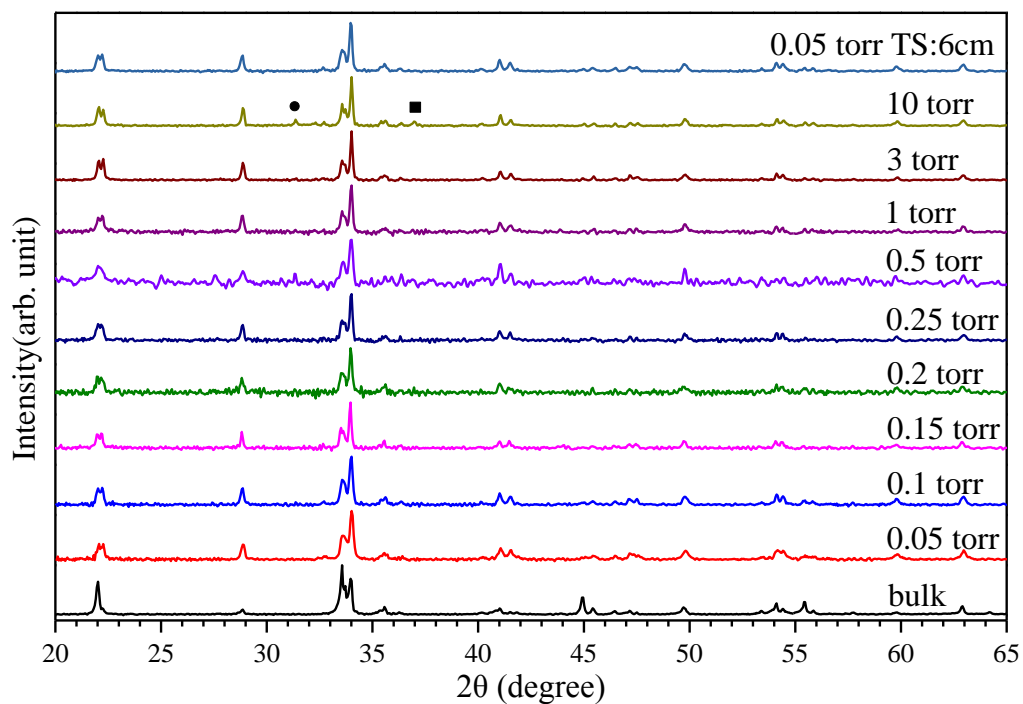


圖 4. 19 $CeAl_4$ 微粒樣品之 XRD 繞射圖，當壓力在 10 torr 時已開始出現雜相(●： $CeAl_2$ (210)；■ $CeAl_2$ (311))

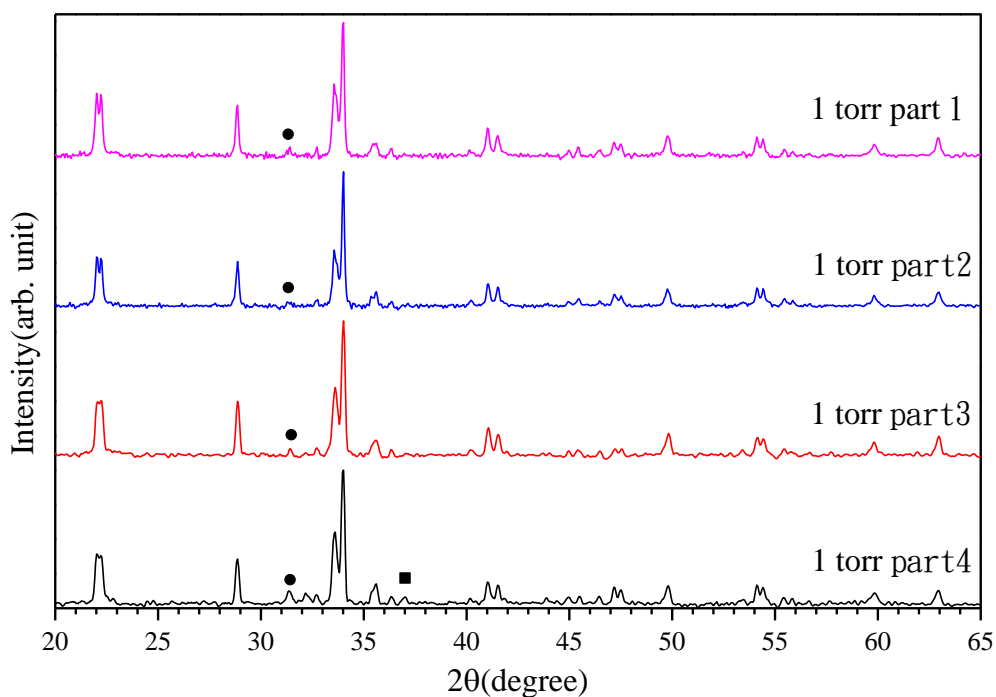


圖 4. 20 $CeAl_4$ 微粒樣品無外加磁場下不同收及盤部位之 XRD 繞射圖

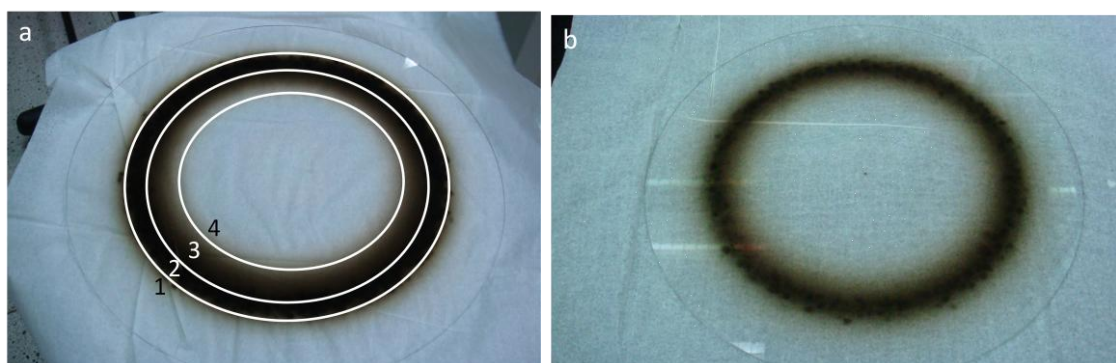


圖 4.21 氣體壓力為 1 torr 奈米微粒附著在硼玻璃之照片(a)無磁場下收集盤不同部位之示意圖；(b)有外加磁場下收集盤之示意圖

4.2.2 粒徑大小分析

本實驗中使用穿透式電子顯微鏡來估算樣品的粒徑大小。我們選用 4 個樣品來估算粒徑大小，分別是 0.1 torr、0.25 torr、3 torr 及 0.05 torr TS:6cm。

樣品 1

樣品名稱：0.1 torr

平均粒徑大小： $5.67 \pm 1.77 \text{ nm}$

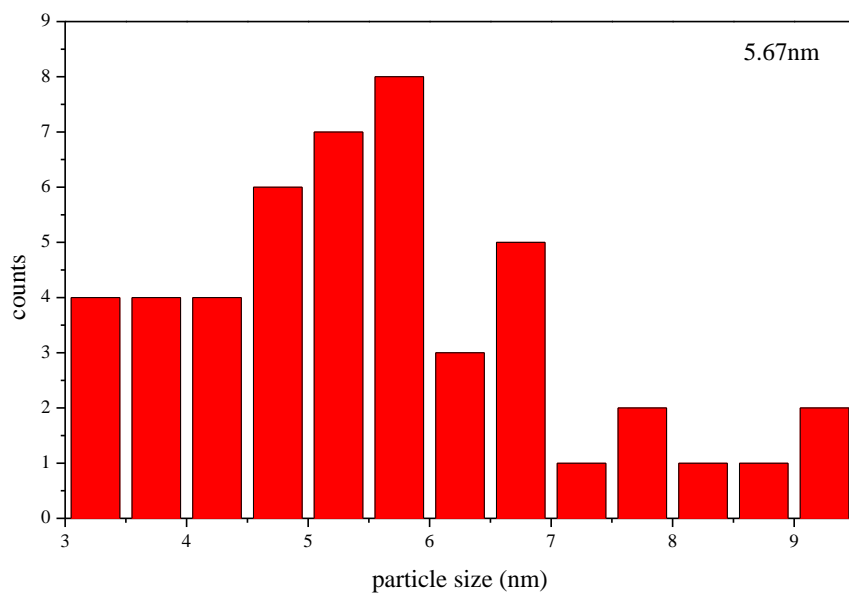
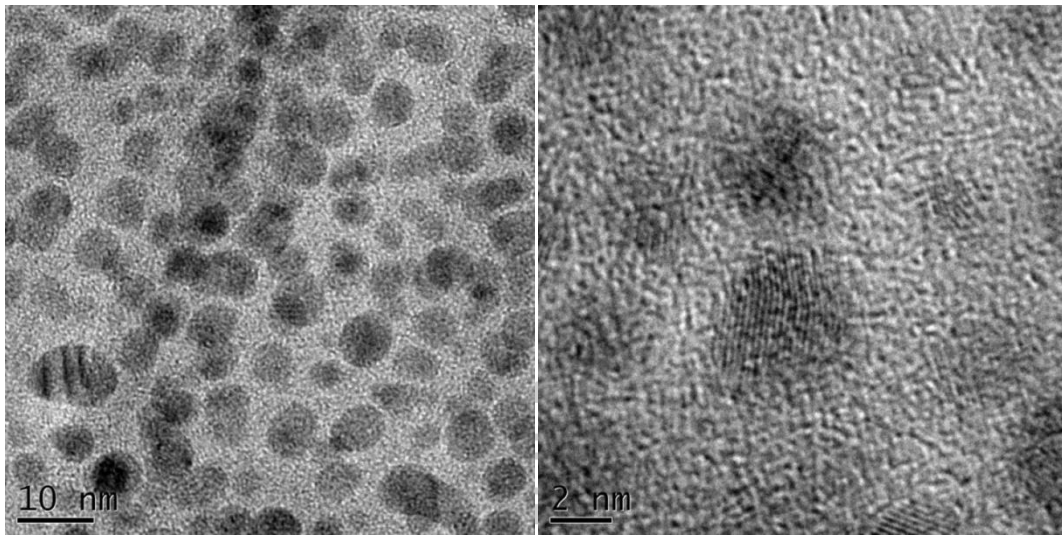


圖 4. 22 CeAl_4 奈米微粒樣品 1 之 TEM 影像圖及粒徑統計

樣品 2

樣品名稱：0.25 torr

平均粒徑大小： $2.7 \pm 1.01 \text{ nm}$

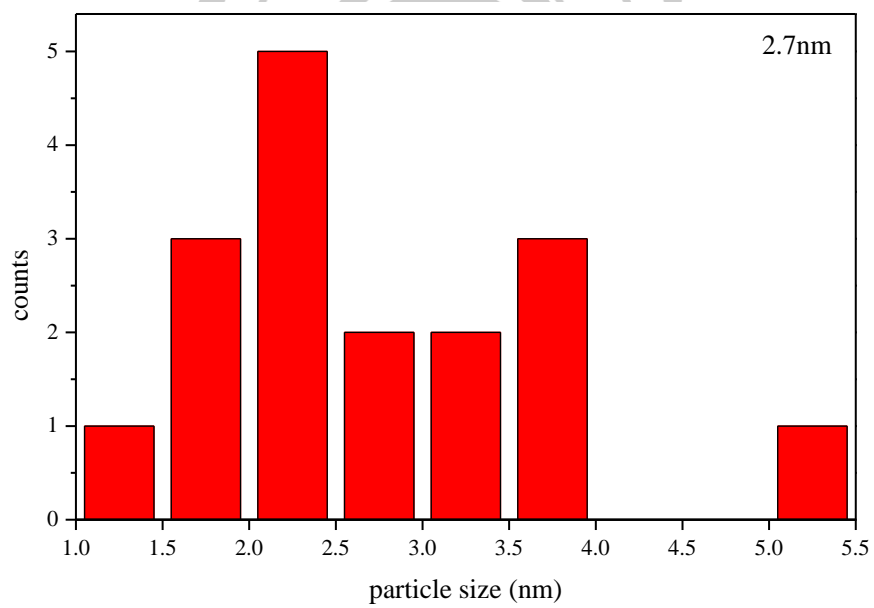
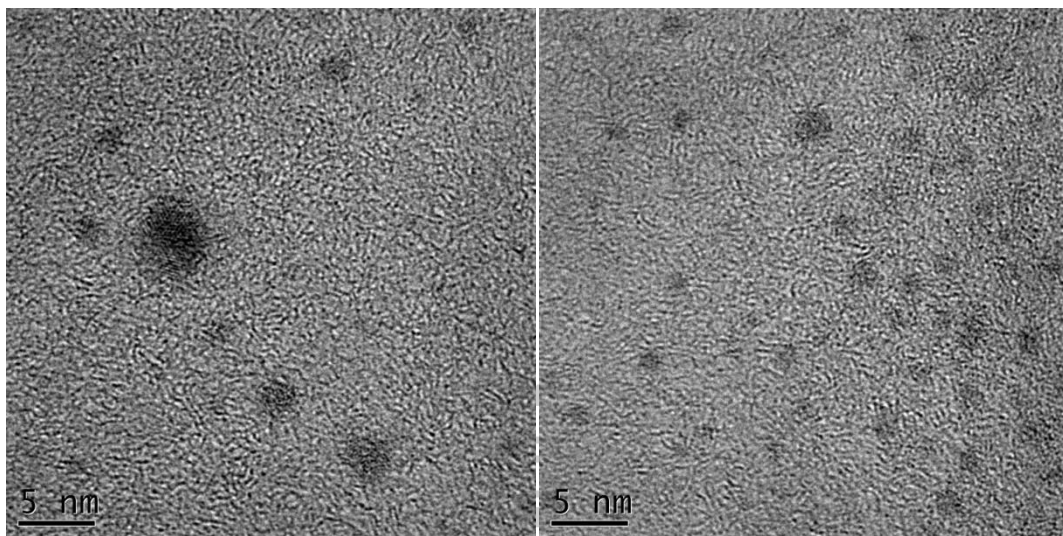


圖 4. 23 CeAl_4 奈米微粒樣品 2 之 TEM 影像圖及粒徑分析

樣品 3

樣品名稱：3 torr

平均粒徑大小： $2.39 \pm 0.73 \text{ nm}$

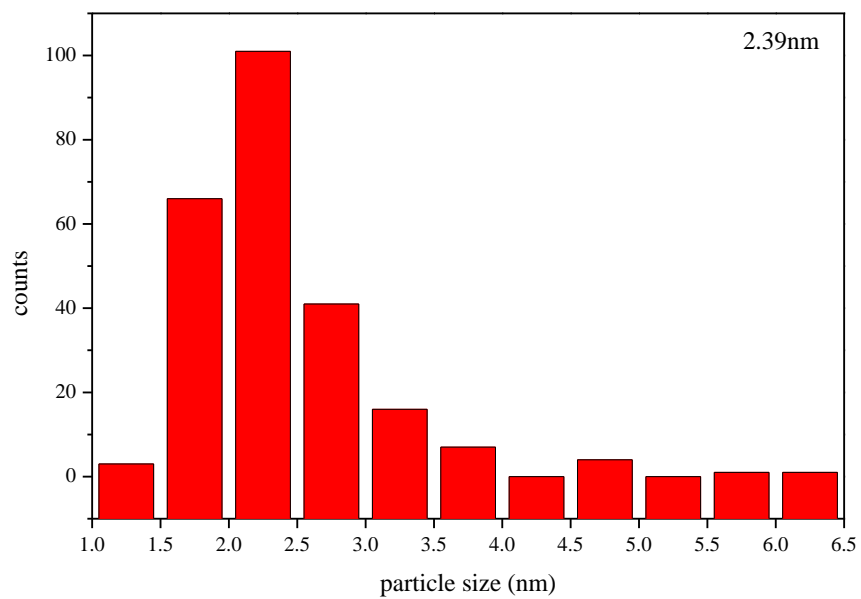
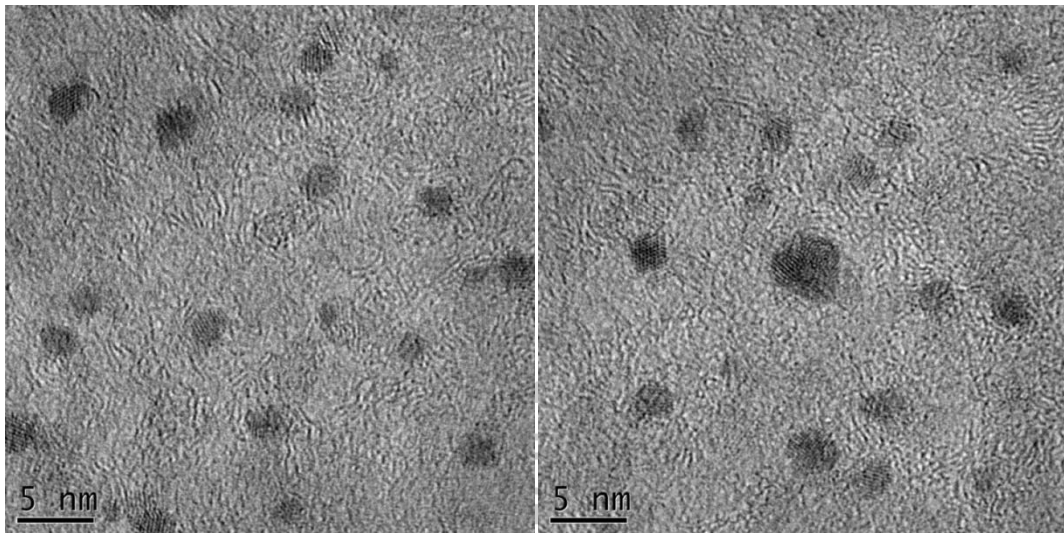


圖 4. 24 CeAl_4 奈米微粒樣品 3 之 TEM 影像圖及粒徑分析

樣品 4

樣品名稱：0.05 torr；TS：6cm

平均粒徑大小：6.66±4.05nm

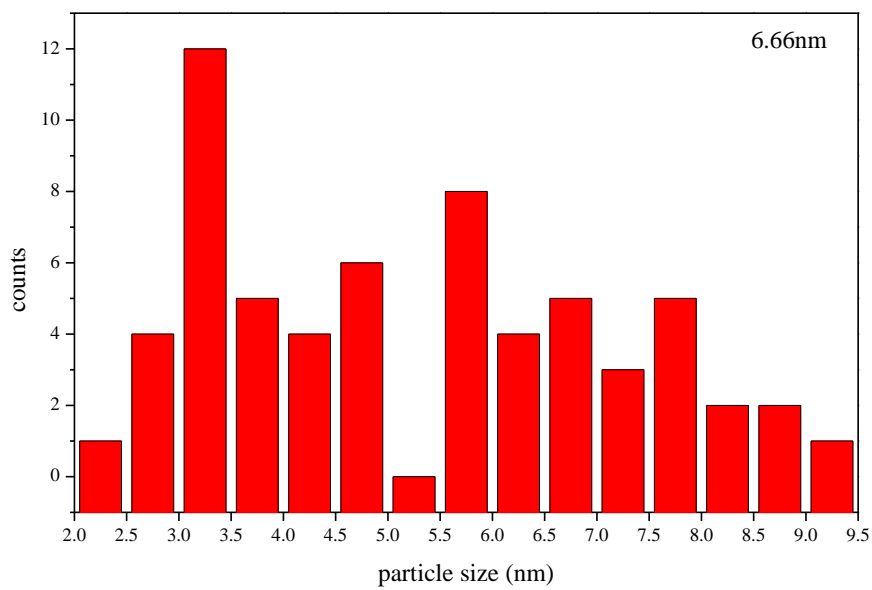
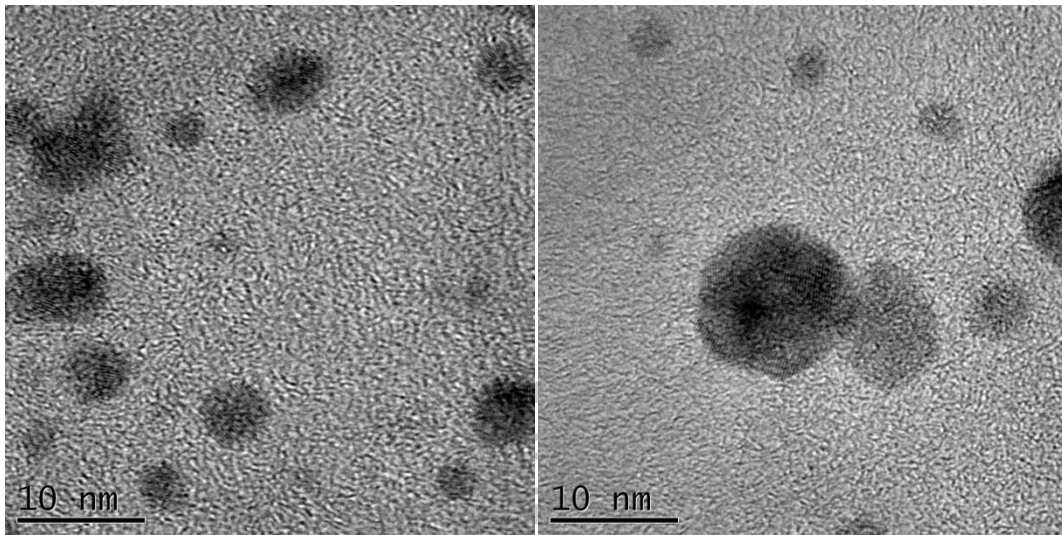


圖 4. 25 CeAl₄ 奈米微粒樣品 4 之 TEM 影像圖及粒徑分析

4.2.3 磁特性

塊材 CeAl_4 已知在低溫存在鐵磁與反鐵磁相變，但由以前的研究可知，在奈米樣品中 Ce^{3+} 轉變 Ce^{4+} 為主導這些樣品磁特性的主要原因，因此在本研究我們主要以量測高溫時(不考慮晶格場效應)的順磁行為，來估算樣品的居禮常數進而決定樣品中 Ce^{4+} 的可能濃度暫不討論磁相變溫度附近的磁行為。

(1) 塊材之磁化率數據

從之前實驗的論文中[24]可以得到塊材 $1/(\chi-\chi_0)$ 對 T 之數據如圖 4.26 所示。高溫時的居禮常數為 0.77emu K ，接近 Ce^{3+} 的理論值 0.8emu K 。

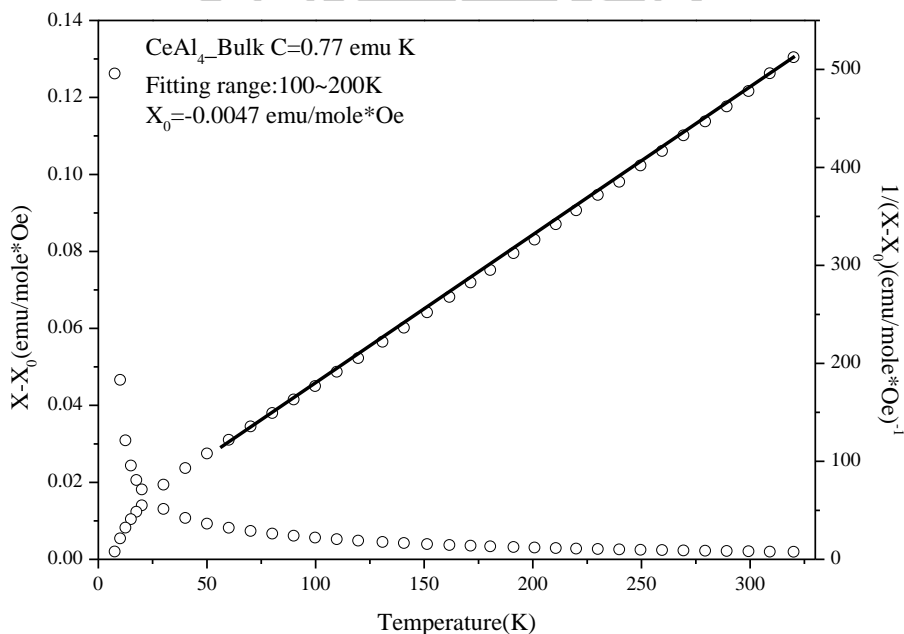


圖 4. 26 CeAl_4 塊材之磁化率曲線

(2) 奈米微粒之磁化率數據

因考慮到雷射蒸鍍過程中可能有較大顆粒的樣品直接噴濺在基板，因此下面的樣品均經沉澱過濾的處理，以濾除可能的大顆粒樣品。

在不同外加場下，可發現若以 $1/\chi$ 對 T 作圖，在高溫時並非直線勢，這使得在擬合斜率求居禮常數時，會發生高溫區段之居禮常數小於低溫區段的異常現象，而非直線的異常現象有可能是與溫度相關的混合價態導致[25][26]或者需考慮存在與溫度無關的磁化率 χ_0 值所導致。

依循以前文獻探討之脈絡，考慮樣品存在一與溫度無關的磁化率 χ_0 ，在此將居禮定律做移項成為

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

以 χT 對 T 作圖下，斜率即為 χ_0 ，截距為居禮常數 C 。

將前述估計之 χ_0 為起始值帶入公式後，以 $1/(\chi - \chi_0)$ 對 T 作圖進行擬合，發現確實能得到合理的直線並由其斜率求出居禮常數。

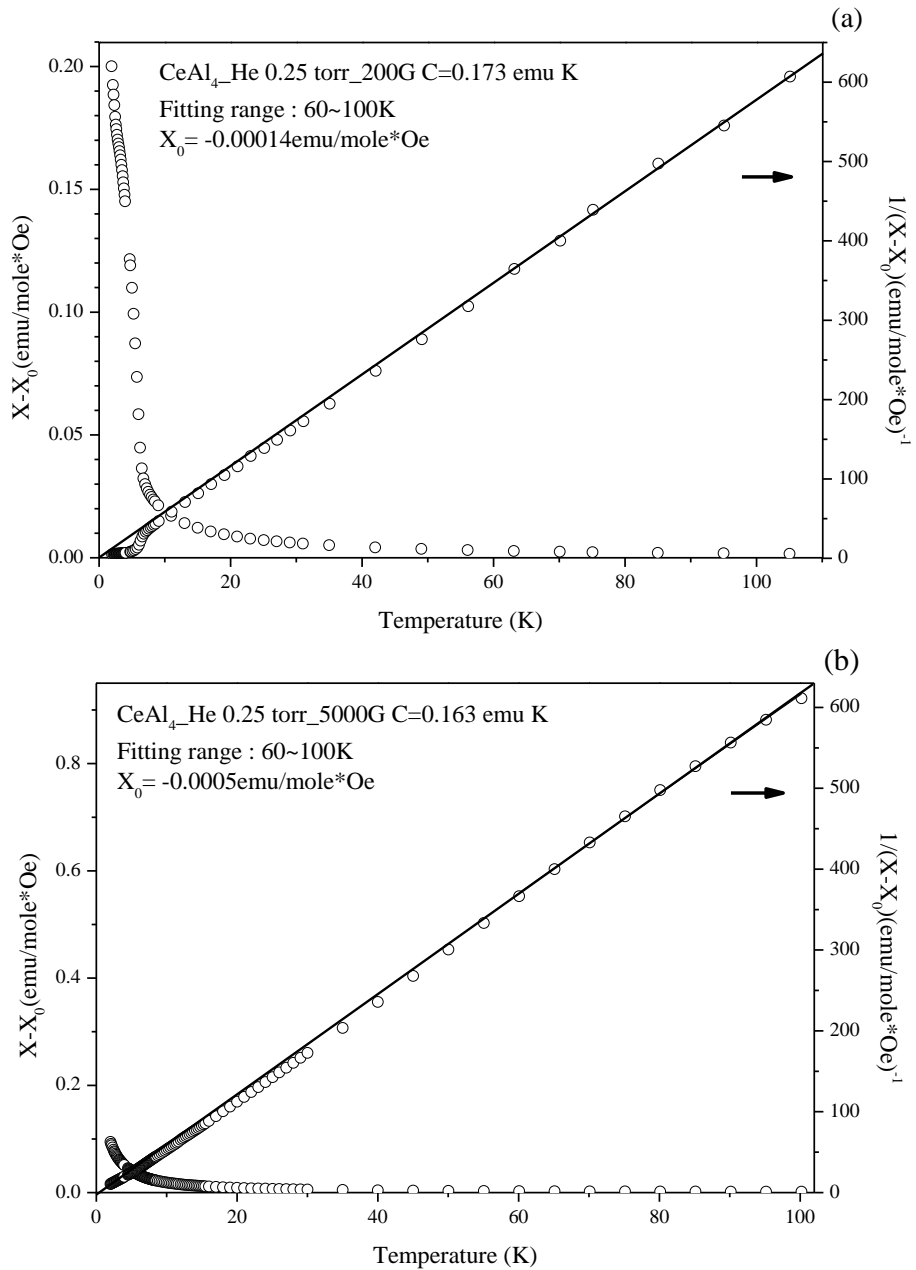
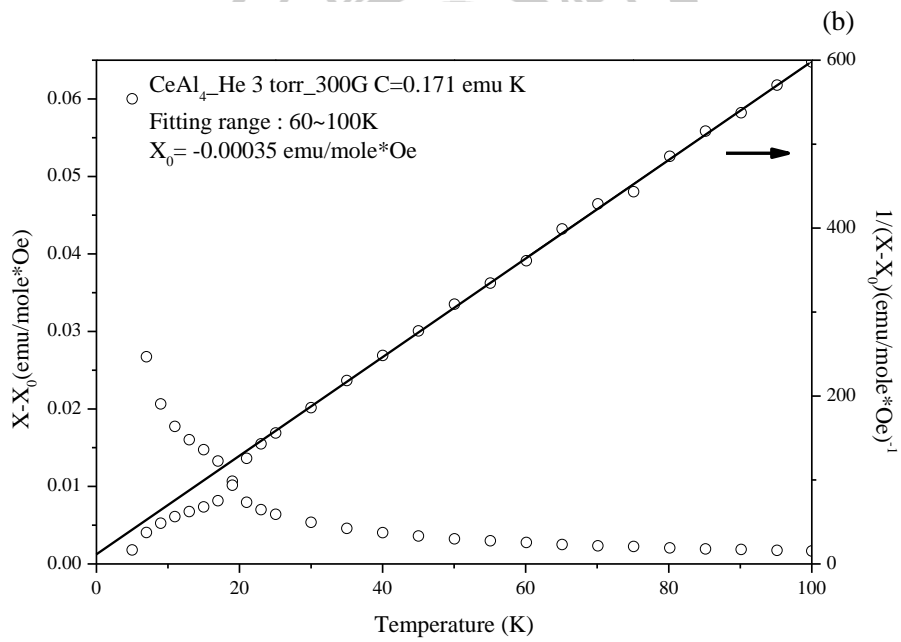
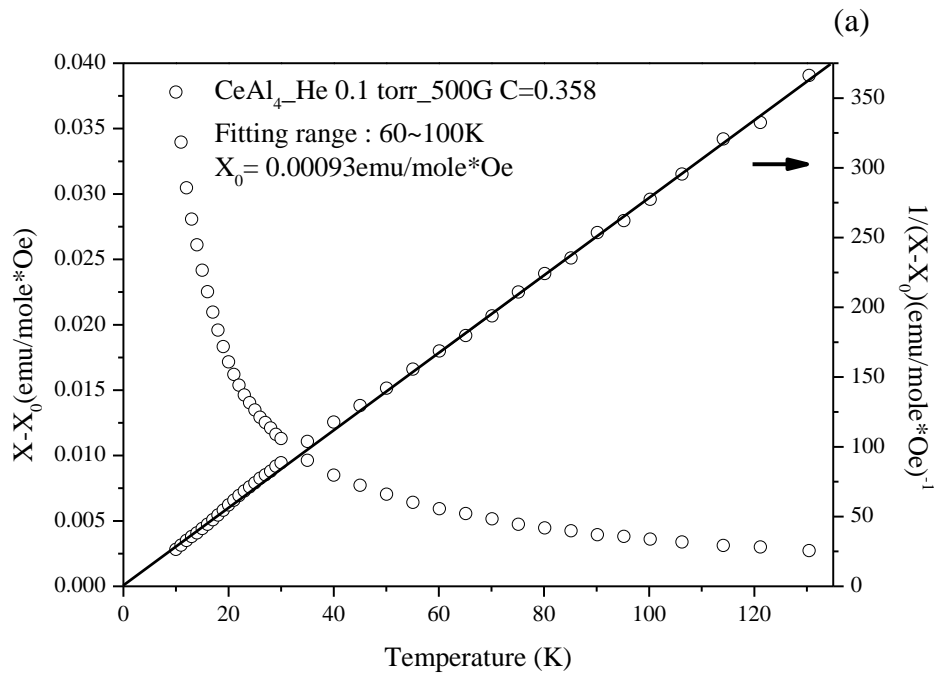


圖 4.27 在 He 氣壓力 0.25torr 製程之 CeAl_4 奈米微粒的磁化率對溫度關係曲線(a)為外加場 200G；(b)為外加場 5000G，實線為高溫區段線性擬合之數據



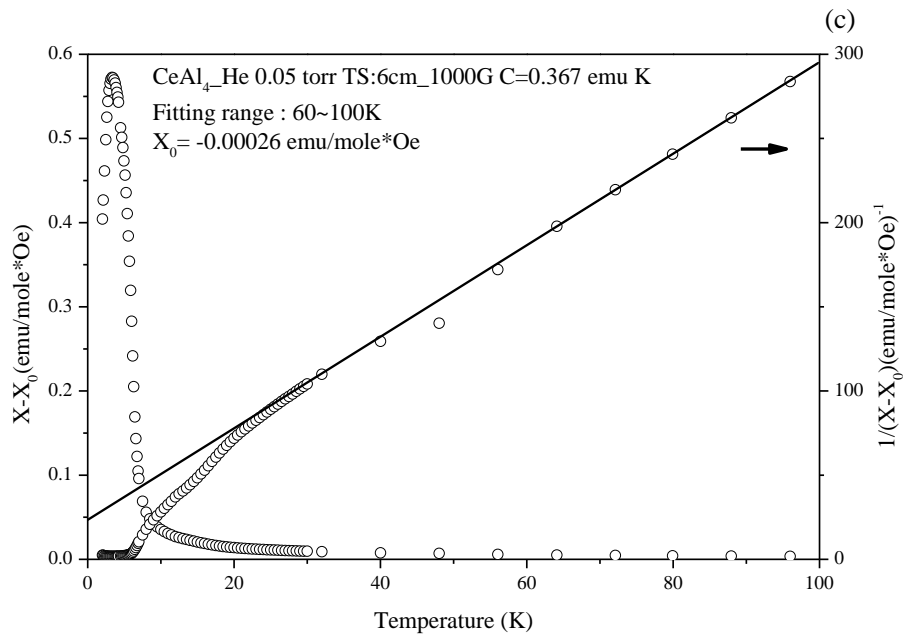


圖 4.28 CeAl₄ 奈米微粒的磁化率對溫度的關係(a)He 氣 0.1torr 樣品，外場為 500G；(b)He 氣 3torr 樣品，外場為 300G；(c)He 氣 0.05torrTS:6cm 樣品，外場為 1000G，實線為高溫區段線性擬合之射線

為了進一步了解不同製程微粒其反鐵磁行為被抑制的情形，我們量測在溫度為 5K 時各樣品之磁滯曲線(圖 4.29)，並估計出飽和磁化量 (Ms)及順磁相的磁化率。由表中可以發現隨著樣品尺寸的變小其相應的居禮常數與飽和磁化量均降低。這與我們先前的研究與預期相符合。

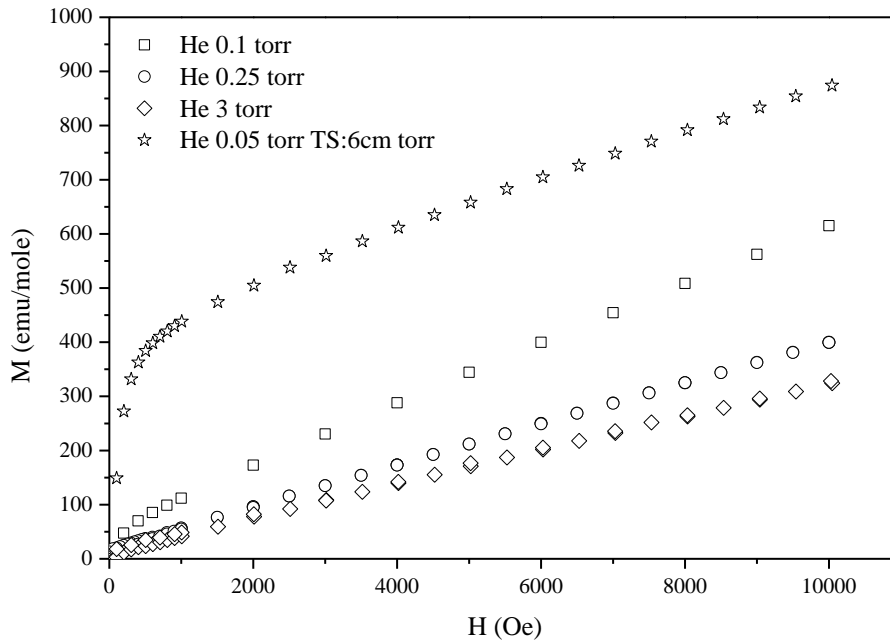


圖 4.29 CeAl_4 奈米微粒 5 K 時磁化強度對外加磁場的關係，其中尺寸最小的兩個樣品其鐵磁特性已不太顯著

4.2.4 討論與小結

在這個研究中我們原始的構想是希望能透過在微粒製作過程以外加磁場的方式擴展可形成 CeAl_4 純相奈米微粒的成相壓力，進而能藉由工作氣體壓力的改變來改變奈米微粒的尺寸。表 4.5 顯示在不同壓力下的確會造成樣品的尺寸變化，然而目前我們還無法明確知道在磁場下，氣體壓力對粒徑尺寸明確關係。因為在 Mo 的例子中隨著壓力的增加所形成的奈米微粒會較大，這符合一般的預期。但在此次 CeAl_4 的實驗結果並未直接顯示相類似的趨勢。這應該跟 CeAl_4 為合金，其成相情形較單質元素的 Mo 複雜有關。而且外加磁場對於此雷射蒸鍍過程的影響顯然比我們預期得更為複雜。因為在目前的結果顯示，在目前磁場

下，當提高成相壓力時所生成的 CeAl_4 尺寸有傾向先變大在減小的情形。推測可能的原因是磁場目前能有效地將合金的蒸汽侷限在靶材與收集盤之間而維持蒸汽中元素的比例與靶材相同。但在較低壓力氬氣壓力時，若提高工作氣體壓力能讓 Ce 與 Al 原子間的碰撞頻率增加使得 CeAl_4 樣品在成核後能持續的成長；而在較高氬氣壓力的區間，若提升氬氣壓力，因為蒸汽中原子與氬氣碰撞頻率很高使得蒸氣冷卻過快，以致微粒成形後無法繼續成長而僅能獲得較小晶粒尺寸的樣品。

本實驗中隨著樣品晶粒尺寸的變小，實驗獲得的居禮常數與 5 K 時的飽和磁化量均同時減小，這與我們之前在不同的 Ce 合金系統 (CeAl_2 , CePt_2 , Ce_3Pt_4 , CeAuAl_3 等) 中觀察到的現象是類似的。顯示部分具磁矩的 Ce^{3+} 已轉變為無磁矩的 Ce^{4+} ，而此種轉變的比率與樣品尺寸的關係則尚需後續製作更多不同尺寸的樣品來加以確定。

表 4.5 CeAl_4 奈米微粒各相數據之比較

CeAl_4 樣品編號	居禮常數 (emu K)	Ce^{3+} 離子濃度 (%)	飽和磁化量 (emu/mole)	平均粒徑 (nm)
3torr	0.171	22	28	2.39 ± 1.01
0.25torr	0.173	22	56	2.7 ± 0.73
0.1torr	0.358	46	85.85	5.67 ± 1.77
0.05torr TS : 6cm	0.367	48	513.3	6.66 ± 4.05

第五章 結論

在 Mo 奈米微粒的製作中，藉由調整三個不同製作參數的實驗結果可發現，工作氣體壓力對於 Mo 粒徑大小的變化似乎相較於其他兩個參數(靶材與基本距離跟外加磁場)為明顯，而隨著壓力的提高，樣品尺寸的逐漸趨於不再明顯變化。

對於合金金屬 CeAl₄ 的製程而言，我們利用外加磁場輔助的形式成功將脈衝雷射蒸鍍微粒的成相區間由先前的 0.3torr 擴大到目前的 3torr，並且在此成相範圍中製備出較以往尺寸小且粒徑不同的微粒樣品。

由磁特性的數據分析中可以發現，當塊材製成微粒後，居禮常數會明顯下降，其原因是因為磁性離子的濃度變小所致，即具有磁性的 Ce³⁺ 離子部分轉變為非磁性的 Ce⁴⁺。其結果與之前的 Ce 合金系統相近。

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. Phys. Rev. Lett, 84-21 (2000)
- [2] C. L. Dong, A. Augustsson, C. L. Chen, Y. Y. Chen, J.-H. Guo. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 144, 581 (2005)
- [3] C. R. Wang, Y. Y. Chen, S. Neeleshwar, M. N. Ou, J. C. Ho. Physica B.620-621 (2003)
- [4] 蔡德穎.東海大學碩士論文 (2012)
- [5] 袁志瑋.東海大學專題論文 (2011)
- [6] J. Sheng, Von der fakultät Chemie der Universität Stuttgart (2010)
- [7] Z. Wei, T. Xia, J. Ma, W. Feng, J. Dai, Q. Wang. Mater. Charact. 58, 1019-1024 (2007)
- [8] 羅吉宗,戴明鳳,林鴻明. 奈米科技導論. 全華圖書 (2008)
- [9] 金重勳.磁性技術手冊. 中華民國磁性技術協會 (2002)
- [10] B. D. Cullity, C. D. Graham. Intorduction to magnetic materials. John Wiley & Sons (2008)
- [11] Bland, John. A M. ossbauer Spectroscopy and Magnetometry Study of Magnetic Multilayers and Oxides. 9 (2002)
- [12] 閻守勝,曹烈兆,陳兆甲. 低溫物理學. 中國科技大學出版社 (2009)
- [13] M. A. Continentino. Brazilian Journal of Physics. 35:197 (2005)
- [14] Néel, Institut. Cohérence quantique et effet Kondo. Institut Néel. [Online]
- [15] J. X. Boucherle, F. Givord, G. Lapertot, A. Munoz, J. Schweizer.

JMMM. 148:397 (1995)

- [16] 蔡至翔. 東海大學碩士論文 (2009)
- [17] 國科會精密儀器發展中心. 真空技術與應用. 全華圖書 (2004)
- [18] 葉日旭. 東海大學碩士論文 (2010)
- [19] 盧天惠. X 光繞射與應用. 滄海書局 (2002)
- [20] H. P. Myers. Introductory Solid State Physics. Taylor & Francis (2002)
- [21] 陳力俊. 材料電子顯微鏡. 行政院國科會精密儀器發展中心 (1994)
- [22] 楊鴻昌. 最敏感的感測元件 SQUID 及其前瞻性應用. 物理雙月刊 (2002)
- [23] 楊鴻昌. 超導量子干涉磁量儀. 12, 6 (1991)
- [24] 黃豐欽. 東海大學碩士論文 (2006)
- [25] Y. Kishimoto, Y. Kawasaki, T. Ohno. Physics Letters A. 317 308-314(2003)
- [26] Y. Muro, D. Eom, N.Takeda, M. Ishikawa.J. PhysSoc.Jpn.67(10), 3601 (1998)
- [27] 黃睿霖. 東海大學碩士論文 (2007)