

# 東海大學物理學系

## 碩士論文

論文題目

Ni-Mn-Ga 塊材與薄膜磁特性與磁卡效應之研究

Magnetic properties and magnetocaloric effect of Ni-Mn-Ga  
bulks and thin films

指導教授：張晃暉 教授

研究生：游竣翔

中華民國一〇二年七月十五日

# 致謝

五年的東海生活，轉眼即逝。在這五年中，讓我能夠如期完成學士與碩士學位，首先要感謝我的指導教授—張晃暉教授，在大學時期願意讓我加入磁電實驗室，得以繼續進修碩士學位。在此也特別感謝王昌仁教授，給予寶貴的實驗建議與儀器的提供。同時也要感謝口試委員：中研院—任盛源教授細心閱讀我的碩士論文，給予指導與量測儀器的提供。感謝申繼陽老師前來聆聽我的口試報告。

感謝 CoCo、石至為、袁志瑋三位學長，在實驗與處世上的幫助與教誨。感謝小黑學長在 TEM 上的嚴厲執導，讓我在 TEM 技術與精神力上有所成長。感謝小炳學長每日老媽子一般的嘮叨，讓我在實驗上不至於怠惰。感謝便當學長在茶餘飯後的消遣，讓我得以排解一日的疲憊。感謝健群學長，在我撰寫論文時，給予極大的鼓勵與幫助。感謝聖原學長。感謝碩庭與明忠學弟帶來的磨練與歡樂。感謝實驗室裡的大家：宥峻、柏毅、士惟、煒杰、山姆、C.C.、丕晟、凱騰、修宏、梅鳳以及智堯，在實驗室裡的相互幫忙與照顧。也在此感謝大學四年好友，阿缺在於課業與生活上的莫大幫助，沒有你，沒有我。此學、碩士學位與你共享。

感謝我的家人一直以來的支持與鼓勵還有壓力(呵呵)，讓我可以順利的完成學士與碩士學位。也特別感謝妳，豐富了我的人生。最後，再次感謝所有在我身邊的所有人，是你們給予了我絢麗力的碩士生涯。



# 中文摘要

NiMnGa 合金為多功能智能材料，其擁有多種特性如：形狀記憶、磁致伸縮、磁卡效應及交換偏壓效應等。而在這眾多特性上，其中最為引人注目的是磁致伸縮與磁卡效應。本實驗採用  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_x\text{Ga}_{50-x}$  ( $x = 26-32$ ) 系列合金，研究其塊材與薄膜結構、磁性、磁卡效應及磁致伸縮特性。在塊材方面， $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{26}\text{Ga}_{24}$  及  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$  在低溫時擁有低溫鐵磁馬氏體相，當溫度升高時由馬氏體相轉變為鐵磁奧氏體相；在更高溫時，其鐵磁奧氏體相再轉變為順磁奧氏體相。但當 Mn 含量提高至 30 及 32 at% 時，在磁熱曲線中，僅觀察到鐵磁相轉順磁相之行為。而隨著塊材 Mn 原子的含量增加，其磁化量下降，因此隨著 Mn 含量提高，其最大磁熵變值降低。此四塊材可得最大磁熵變值分別為  $x = 26$  之 1.1 J/kgK、 $x = 28$  之 1.4 J/kgK、 $x = 30$  之 0.74 J/kgK 及  $x = 32$  之 0.4 J/kgK。另一方面， $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_x\text{Ga}_{50-x}$  ( $x = 26-32$ ) 薄膜經不同溫度下後退火，其相可分為 A(奧氏體)、A+M(共存)及 M(馬氏體)等三區：低退火溫度與低 Mn 含量為 A 相；低退火溫度與高 Mn 含量為 M 相；高退火溫度與高 Mn 含量則為 A+M 共存相。且不同膜厚下，相分布區域差異不大。其最大磁熵變隨著 Mn 含量提高隨之上升。推測可能為當 Mn 含量提高時，薄膜有 M 相存在時，其擁有較大磁化量進而提升其熵變值。在磁伸縮量測方面， $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$  薄膜於 2 kOe 之外加磁場下，呈現出 5054 ppm 之應變量。其可能來自於兩個原因：一為膜本身受磁場影響所產生之磁致伸縮效應、另一則可能為外加磁場於膜面上磁場分布不均的情形發生亦會造成此結果。

# Abstract

Ni-Mn-Ga alloy is a multifunctional smart material, which has various features, such as: shape memory effect, magnetostriction, magnetocaloric effect, exchange bias and so on. Among them, the most striking of which include the magnetocaloric and magnetostrictive effects. In this study, structure, magnetic, magnetocaloric, and magnetostrictive properties of  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_x\text{Ga}_{50-x}$  ( $x = 26-32$ ) alloy ingots and films have been investigated. For  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_x\text{Ga}_{50-x}$  bulks,  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{26}\text{Ga}_{24}$  and  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$  alloys show a ferromagnetic martensite phase at low temperature. When temperature is risen, the ferromagnetic martensite phase transforms into the ferromagnetic austenite phase, and then into paramagnetic austenite phase at higher temperature. However, Mn content is increased to 30-32 at%, only transformation of ferromagnetic into paramagnetic phase is observed. Besides, magnetization of the alloys is decreased and thus the maximum value of the magnetic entropy is decreased with increasing Mn content. Their values are  $\Delta S_M = 1.1$  J/kgK for  $x = 26$ , 1.4 J/kgK for  $x = 28$ , 0.74 J/kgK for  $x = 30$  and 0.4 J/kgK for  $x = 32$ , respectively. On the other hand, structure of  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_x\text{Ga}_{50-x}$  films prepared by PLD at room temperature then followed by various post-annealing temperature can be divided into three regions: 1. A (austenite) phase: lower annealing temperature and low Mn content is A; 2. M (martensite) phase: low annealing temperature and the high Mn content; 3. A+M phases: high annealing temperature and high Mn content. Phase constitution area is not distinct for the thickness region between 300-500 nm. The maximum magnetic entropy change is increased with increasing Mn content, which might be due to increased volume fraction of M phase with higher magnetization. Large strain of 5054 ppm is obtained for  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$

film at applied magnetic field of 2 kOe. Two possible reasons are proposed for such a large strain value: the magnetostrictive effect of the films induced and also nonuniformly applied magnetic field may contribute.



# 目錄

致謝.....	i
中文摘要.....	iii
Abstract.....	iv
目錄.....	vi
表目錄.....	ix
圖目錄.....	x
第一章 緒論.....	1
1-1 前言.....	1
1-2 Ni <sub>2</sub> MnGa 晶體結構.....	3
1-3 Ni-Mn-Ga 合金之文獻回顧.....	5
1-3-1 Ni-Mn-Ga 塊材文獻.....	5
1-3-2 Ni-Mn-Ga 薄膜文獻.....	12
1-4 動機與目的.....	18
第二章 基礎原理.....	19
2-1 磁性.....	19

2-1-1 物質磁性之起源 .....	19
2-1-2 磁性種類.....	20
2-2 磁異向性.....	25
2-3 磁卡效應(MCE)理論基礎.....	29
2-3-1 磁卡效應的熱力學理論 .....	29
2-3-2 磁熵變的計算 .....	32
2-3-3 致冷率的計算 .....	34
2-3-4 磁卡效應測量方法 .....	35
2-3-5 磁性轉變之分類相 .....	36
2-4 磁致伸縮.....	39
第三章 實驗方法 .....	42
3-1 實驗流程.....	42
3-1-1 實驗材料.....	43
3-1-2 基板清洗與步驟 .....	44
3-1-3 脈衝雷射沉積系統 .....	45
3-1-4 沉積薄膜之參數與步驟 .....	47
3-1-5 薄膜後退火處理 .....	48

3-2 實驗量測.....	49
3-2-1 膜厚分析.....	49
3-2-2 XRD 分析.....	50
3-2-3 掃描式電子顯微鏡(SEM)薄膜表面分析.....	52
3-2-4 磁性量測.....	56
3-2-5 磁伸縮量測.....	57
第四章 結果與討論.....	58
4-1 不同塊材成份對其結構與磁特性之影響.....	59
4-2 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_x\text{Ga}_{50-x}$ ( $x = 26-32$ ) 薄膜相結構之分析.....	67
4-3 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_x\text{Ga}_{50-x}$ ( $x = 26-32$ ) 薄膜之磁性分析.....	85
4-4 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_x\text{Ga}_{50-x}$ ( $x = 26-32$ ) 薄膜之磁卡效應.....	89
4-5 薄膜之磁伸縮.....	96
第五章 結論.....	99
參考文獻.....	101

# 表目錄

表 1-1-1 傳統磁伸縮材料伸縮係數.....	2
表 1-3-1 NiMnGa 不同成分下之物理特性.....	7
表 1-3-1 一級相變與二級相變比較.....	36
表 3-1-1 NiMnGa 塊材 EDX 成分分析表.....	43
表 3-1-2 NiMnGa 塊材與薄膜 EDX 成分分析表.....	46
表 3-1-3 Ni-Mn-Ga 薄膜製程參數.....	47
表 4-2-1 膜厚 300 nm NiMnGa 薄膜不同成份與退火條件下之結構.....	84
表 4-2-2 膜厚 500 nm NiMnGa 薄膜不同成份與退火條件下之結構.....	84
表 4-3-1 膜厚 500 nm NiMnGa 薄膜不同相結構之磁特性.....	88

# 圖目錄

圖 1-2-1 NiMnGa 不同結構之示意圖.....	4
圖 1-3-1 Mn 與 Ga 元素變化與相轉變溫度作圖.....	6
圖 1-3-2 電子濃度對相轉變與居禮溫度作圖.....	6
圖 1-3-3 $\text{Ni}_{48.8}\text{Mn}_{29.7}\text{Ga}_{21.5}$ 單晶在室溫以約 1 T 磁場磁伸縮圖.....	9
圖 1-3-4 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28.7}\text{Ga}_{21.3}$ 單晶在室溫以約 800 kA/m 磁場磁伸縮圖.....	9
圖 1-3-5 $\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{22.7}\text{Ga}_{25.8}$ 磁熵變化量與溫度作圖.....	11
圖 1-3-6 $\text{Ni}_{49.5}\text{Mn}_{25.4}\text{Ga}_{25.1}$ 磁熵變化量與溫度作圖.....	11
圖 1-3-7 NiMnGa 薄膜厚度與各相變溫度作圖.....	14
圖 1-3-8 $\text{Ni}_{51.4}\text{Mn}_{28.3}\text{Ga}_{20.3}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜磁伸縮變化量與外加場作圖.....	14
圖 1-3-9 $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ 薄膜不同基板加溫之 XRD 圖.....	16
圖 1-3-10 (a)Si(b)GaAs 不同基板上 Ni-Mn-Ga 薄膜表面形貌圖.....	16
圖 1-3-11 $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{20}$ 薄膜磁熵變化量與溫度作圖.....	17
圖 2-1-1 磁性體的主要種類.....	21
圖 2-1-2 鐵磁性物質的磁區結構示意圖.....	23
圖 2-1-3 磁滯曲線示意圖.....	24
圖 2-2-1 (a)Fe (b)Ni 的磁晶異向行為圖.....	27
圖 2-2-2 圖 2-3-4-2 Co 的磁晶異向行為圖.....	28

圖 2-3-1 磁卡效應的 S-T 示意圖.....	29
圖 2-3-2 計算致冷效率參數選取示意圖.....	34
圖 2-3-3 MnCo <sub>0.95</sub> Ge <sub>1.14</sub> 合金之升溫及降溫 M-T 曲線圖.....	37
圖 2-3-4 Fe <sub>79</sub> Zr <sub>10</sub> B <sub>10</sub> Mn <sub>1</sub> 合金之升溫及降溫 M-T 曲線圖.....	37
圖 2-3-5 (a)DyCo <sub>2</sub> 和(b)Dy(Co <sub>0.98</sub> Fe <sub>0.02</sub> ) <sub>2</sub> 之 Arrott plots 圖.....	38
圖 2-4-1 電子自旋軌道耦合所致伸縮示意圖.....	39
圖 2-4-2 磁區壁移動所致伸縮示意圖.....	40
圖 2-4-3(a) (b) Ni-Mn-X 形狀記憶合金產生磁致伸縮之機制圖.....	41
圖 3-1-1 為製備 Ni-Mn-Ga 薄膜之流程圖.....	42
圖 3-1-2 Nd-YAG 脈衝雷射電源供應器、雷射槍體與腔體內外部 圖.....	46
圖 3-1-3 型號 : MILA 3000 快速升溫退火爐 (RTA)圖.....	48
圖 3-2-1 膜厚測量示意圖.....	51
圖 3-2-2 布拉格繞射之示意圖.....	51
圖 3-2-3 各種二次訊號示意圖.....	53
圖 3-2-4 SEM 構造示意圖.....	55
圖 3-2-5 VSM 示意圖.....	56
圖 3-2-6 數位式二維全景全像干涉顯微鏡圖.....	57
圖 4-1-1 Ni <sub>50</sub> Mn <sub>x</sub> Ga <sub>50-x</sub> (x = 26-32) 塊材之 x-ray 繞射圖.....	61
圖 4-1-2 Ni <sub>50</sub> Mn <sub>x</sub> Ga <sub>50-x</sub> (x = 26-32)塊材之 SEM 圖.....	61
圖 4-1-3 Ni <sub>50</sub> Mn <sub>x</sub> Ga <sub>50-x</sub> (x = 26-32)塊材之熱磁曲線圖.....	63

圖 4-1-4 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_x\text{Ga}_{50-x}$ ( $x = 26-32$ )合金塊材之 $dM/dT$ 圖	64
圖 4-2-5 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_x\text{Ga}_{50-x}$ ( $x = 26-32$ )合金塊材之居禮溫度圖	64
圖 4-1-6 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_x\text{Ga}_{50-x}$ ( $x = 26-32$ )合金塊材之磁熵變與溫度關係圖	66
圖 4-2-1 (a)300 nm (b)500 nm $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{26}\text{Ga}_{24}$ 薄膜經不同退火溫度之 XRD 圖	70
圖 4-2-2 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{26}\text{Ga}_{24}$ 薄膜於膜厚 300 nm 經不同退火溫度(a)600 °C (b)700 °C (c)800 °C 以及 500 nm 經不同退火溫度(d)600 °C (e)700 °C (f)800 °C 之 SEM 圖	71
圖 4-2-3 (a)300 nm 及(b)500 nm $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$ 薄膜經不同退火溫度之 XRD 圖	73
圖 4-2-4 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$ 薄膜於膜厚 300 nm 經不同退火溫度(a)600 °C (b)700 °C (c)800 °C 以及 500 nm 經不同退火溫度(d)600 °C (e)700 °C (f)800 °C 之 SEM 圖	75
圖 4-2-5 (a)300 nm 及(b)500 nm $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$ 薄膜經不同退火溫度之 XRD 圖	78
圖 4-2-6 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$ 薄膜於膜厚 300 nm 經不同退火溫度(a)600 °C (b)700 °C (c)800 °C 以及 500 nm 經不同退火溫度(d)600 °C (e)700 °C (f)800 °C 之 SEM 圖	79
圖 4-2-7 (a)300 nm 及(b)500 nm $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{Ga}_{18}$ 薄膜經不同退火溫度之 XRD 圖	82
圖 4-2-8 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{Ga}_{18}$ 薄膜於膜厚 300 nm 經不同退火溫度(a)600 °C (b)700 °C (c)800 °C 以及 500 nm 經不同退火溫度(d)600 °C (e)700 °C (f)800 °C 之 SEM 圖	83

圖 4-3-1 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_x\text{Ga}_{50-x}$ 薄膜經 700 °C 後退火 10 分鐘之熱磁曲線 圖 .....	86
圖 4-3-2 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_x\text{Ga}_{50-x}$ 薄膜 700 °C 後退火 10 分鐘磁化量對溫度微分 之 $dM/dT$ 圖 .....	86
圖 4-3-3 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_x\text{Ga}_{50-x}$ 薄膜 700 °C 後退火 10 分鐘之居禮溫度變化 圖 .....	87
圖 4-4-1 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_x\text{Ga}_{50-x}$ ( $x = 26-32$ ) 薄膜之 Arrott plots 圖 .....	91
圖 4-4-2 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_x\text{Ga}_{50-x}$ ( $x = 26-32$ ) 薄膜經 700 °C 退火溫度後在 10 kOe 外場下，不同溫度之等溫初始磁化曲線 .....	93
圖 4-4-3 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_x\text{Ga}_{50-x}$ ( $x = 26-32$ ) 薄膜，磁熵變值與溫度關係圖 .....	95
圖 4-5-1 (a)正面、(b)反面水平方向 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$ 薄膜之磁致伸縮量測 圖 .....	97
圖 4-5-3 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$ 薄膜之磁滯曲線圖 .....	98

# 第一章 緒論

## 1-1 前言

NiMnGa 合金為多功能智能材料，其擁有多種特性如：形狀記憶、磁致伸縮、磁卡效應及交換偏壓效應等等。而在這眾多特性上，其中最為引人注目的就是其磁卡效應與磁致伸縮效應[1-18]。

在環境變遷下，環保意識抬頭，磁製冷技術的高效節能和無環境污染的兩大突出優點，而受到國內外研究者的青睞和重視，因此科學家認為磁致冷技術，具有良好的發展前景。磁卡效應：在 2000 年，Hu 等人在成份  $\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{22.7}\text{Ga}_{25.8}$  下得到了 NiMnGa 磁熵變化量  $\Delta S = -4.2 \text{ J/kg K}$ ， $T = 197 \text{ K}$ ， $0.9 \text{ T}$  外加磁場量測下[19]。而因其相轉變溫度易於控制，而為潛力十足的磁製冷材料。

近年來隨著科技進步，輕、薄、短、小的微機電系統是未來科技發展的重點之一。而磁伸縮材料可將電磁能轉換成機械能。若將磁伸縮材料製備成薄膜，更可以應用在微機電系統上，尤其再為小馬達，磁伸縮薄膜更是扮演重要角色。磁致伸縮效應：在 2002 年， $\text{Ni}_{48.8}\text{Mn}_{29.7}\text{Ga}_{21.5}$  單晶在室溫以約  $1 \text{ T}$  磁場可產生 9.5 % 之巨大應變[20]。此比起擁有最高磁致伸縮係數之傳統材料( $\text{TbFe}_2$ )高出一個數量級，如表 1 所示[21]。

而近數十年來，此合金在於單晶塊材方面，實驗及理論研究上已經有完善的發展[19-34]。然而在薄膜型態上之研究卻十分少有，而此薄膜磁卡效應與磁致伸縮之研究迄今更是罕見。這對於其材料在於微

機電上的應用是十分可惜的。因此，此材料在薄膜上的研究實是有其  
 必要性。

表 1-1-1 傳統磁伸縮材料伸縮係數 [21]。

	$T = 4.2\text{ K}$		Room temperature		
	$\lambda_{100}(\lambda^{\gamma,2})$	$\lambda_{111}(\lambda^{\epsilon,2})$	$\lambda_{100}(\lambda^{\gamma,2})$	$\lambda_{111}(\lambda^{\epsilon,2})$	Polycrystal $\lambda_s$
<i>3d metals</i>					
BCC-Fe	26	-30	21	-21	-7
HCP-Co <sup>u</sup>	(-150)	(45)	(-140)	(50)	(-62)
FCC-Ni	-60	-35	-46	-24	-34
BCC-Fe-Ga	-	-	400	30	-
<i>a</i> -Fe <sub>80</sub> B <sub>20</sub>	48	-	-	-	+32
<i>a</i> -Fe <sub>40</sub> Ni <sub>40</sub> B <sub>20</sub>	+20	-	-	-	+14
<i>a</i> -Co <sub>80</sub> B <sub>20</sub>	-4	-	-	-	-4
<i>4f metals/alloys</i>					
Gd <sup>u</sup>	(-175)	(105)	(-10)	0	-
Tb <sup>u</sup>	-	(8700)	-	(30)	-
TbFe <sub>2</sub>	-	4400	-	2600	1753
Tb <sub>0.3</sub> Dy <sub>0.7</sub> Fe <sub>2</sub>	-	-	-	1600	1200
<i>Spinel ferrites</i>					
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0	50	-15	56	+40
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-	-	-670	120	-110
<i>Garnets</i>					
YIG	-0.6	-2.5	-1.4	-1.6	-2



## 1-2 Ni<sub>2</sub>MnGa 晶體結構[22]

Ni<sub>2</sub>MnGa 合金為 Ni-Mn-基的 Heusler 合金。而在 Heusler 合金 X<sub>2</sub>YZ 三元金屬化合物，在奧氏體狀態的 Heusler 合金具有 L<sub>21</sub> 結構（空間群為 Fm3m）由四個相互穿插的 fcc 次晶格結構所組成，如在圖 1-2-1-(a) 中所示。而其化學計量組成為，鎳原子佔據在 8C 位置（在 Wyckoff 符號），而其錳原子和 Z 原子則分別佔據在 4a 和 4b 的位置。而當溫度下降至相轉變溫度時，其 L<sub>21</sub> 奧氏體相會發生相轉變形成馬氏體相變並得到不同的馬氏體結構。在特定成分下的哈斯勒合金，鎳錳-Z（Z：鎳，鋁，鈷，錫，銻）在較低 Z 原子濃度時，其 L<sub>21</sub> 結構將會轉變成立方結構的 L<sub>10</sub>，由於 L<sub>10</sub> 立方結構亦是母相 Ni<sub>50</sub>Mn<sub>50</sub> 化合物的基態結構。其 L<sub>21</sub> 結構與立方結構如圖 1-2-1-(a) 所示，而四方結構如圖 1-2-1-(b) 所示。但這不是唯一的馬氏體結構形態，在馬氏體狀態和有關四方結構的調製結構文獻中，特別是在較高的 Z 原子濃度時可以發現，不同調製結構。最常見的是 5M, 7M 調製結構。圖 1-2-1-(c) 為立方結構圖 1-2-1-(b) 從頂面所視。從這個角度來看，可以看出，圖 1-2-1-(d) 和 (e) 為 5M, 7M 的情況下產生的調製。'M' 是指產生與調製相關的失真的單斜晶。

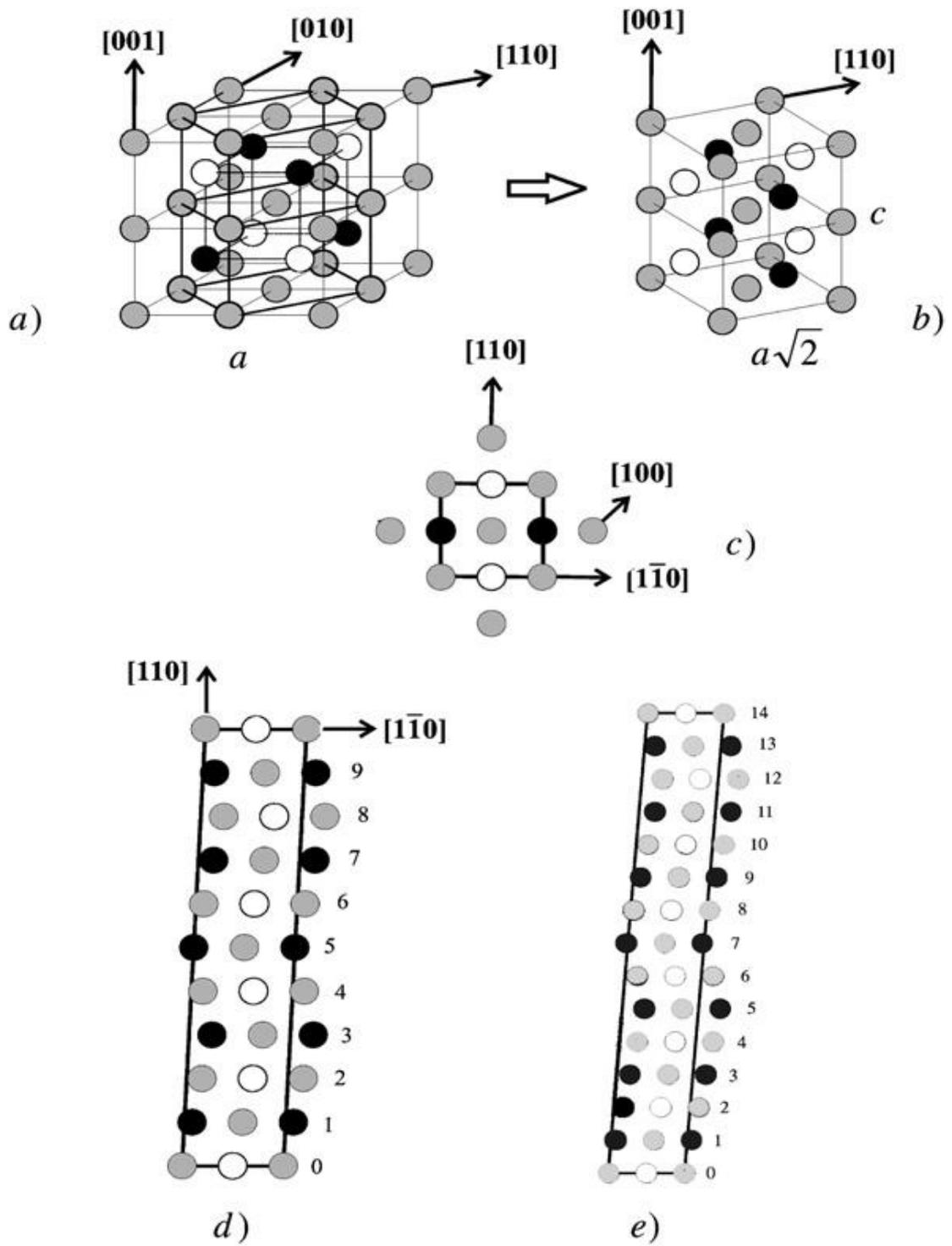


圖 1-2-1 NiMnGa 不同結構之示意圖[22]。

## 1-3 Ni-Mn-Ga 合金之文獻回顧

多功能智能的鐵磁性形狀記憶 Ni-Mn-Ga 系列合金，擁有多種優越物理性質，不僅有豐富的物理現象存在其中，且具多種實用價值之高度可能性，故吸引許多團隊涉入研究 [1-42]。以下分為 Ni-Mn-Ga 塊材及薄膜之研究結果做簡介：

### 1-3-1 Ni-Mn-Ga 塊材文獻

#### 1) NiMnGa 塊材成分對相變之影響

1995 年，V. A. Chernenko 等人[23]以低磁場磁化率  $\chi$  (T)以及熱差分析儀不同成分 NiMnGa 進行物理特性分析，如表 1-3-1，發現在成分的變化下，其塊材之居禮溫度  $T_C$  隨者成份改變不大(約 340~390K)，但在其馬氏體相轉變溫度卻有很大的不同從 4.2 K 低溫到 500 K 高溫都可能發生，如圖 1-3-1，結果顯示相轉變溫度隨著 Ni 原子含量增加而上升，而 Ga 原子含量升高而降低。

在 Heusler 合金中，各成分原子之平均價電子數(e/a)對於結構上與特性上扮演著重要角色。因此 1998 年，V. A. Chernenko 等人[24]特別以 V 或 Ge 慘雜入  $Ni_2MnGa$  後研究其與平均價電子之關係，如圖 1-3-2 所示。發現平均價電子數與馬氏體相變溫度兩者間大略呈現性關係。

1999 年，M. Matsumoto 等人[25]也以低磁場磁化率  $\chi$  (T)及熱差分析儀對不同原子比例的成分  $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$  ( $x=0\sim 0.19$ )進行物理特性分析。結果顯示隨著 Ni 含量的提升，其相變溫度亦隨之上升，而居禮溫度則隨之降低，其熱滯留平台減少後增加。

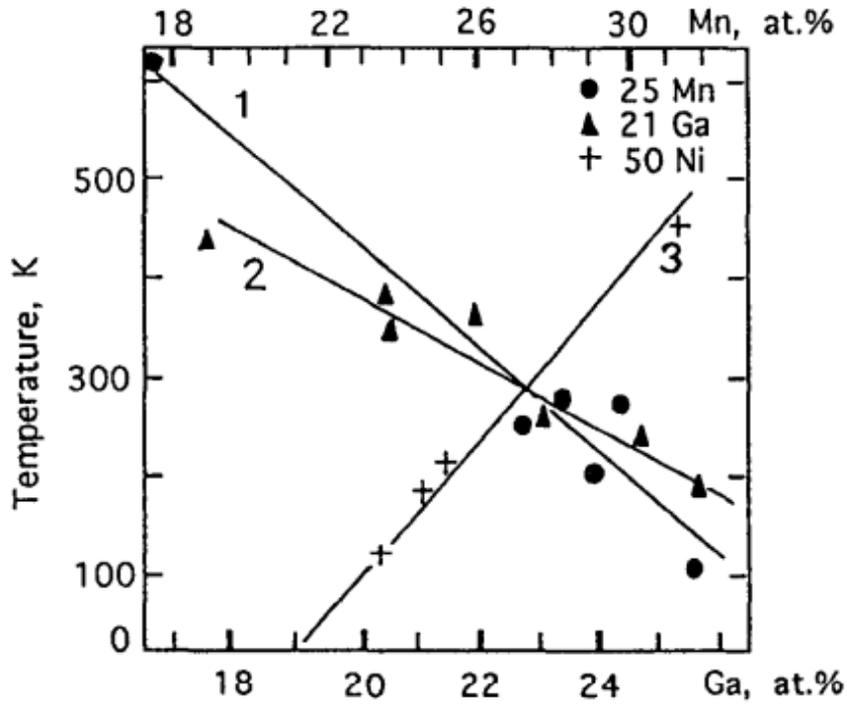


圖 1-3-1 Mn 與 Ga 元素變化與相轉變溫度作圖[23]。

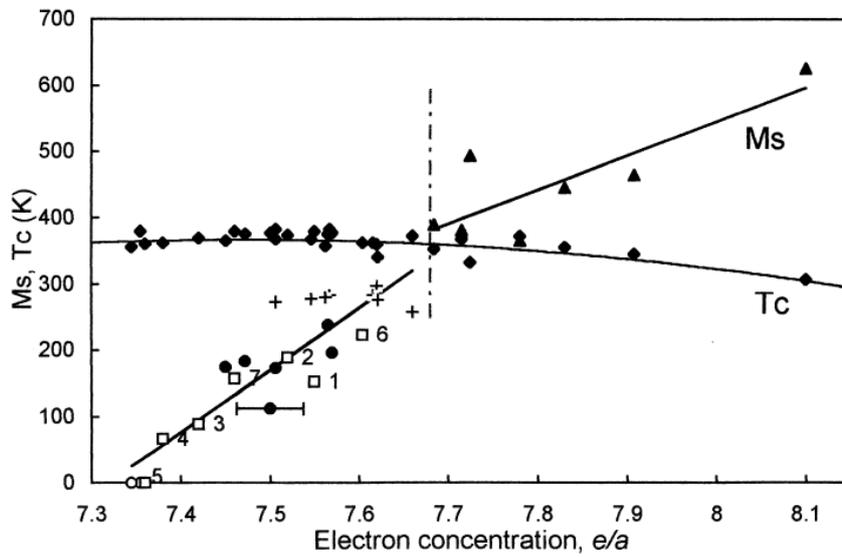


圖 1-3-2 電子濃度對相轉變與居禮溫度作圖[24]。

表 1-3-1 NiMnGa 不同成分下之物理特性表[23]。

Alloy	Ni	Mn	Ga	$M_s$ , K	$\Delta T$ , K	$Q$ , J/g	$T_c$ , K	$a$ , nm
1	47.7	30.5	21.8	238	20	1.6	376	
2	45.6	32.0	22.4	183	20	1.6	376	
3 (SC)	49.7	24.3	26.0	175	15	1.6	366	0.584
4	51.1	24.9	24.0	196	20	1.5	378	0.583
5	50.9	23.4	25.7	113	30		387	0.580
6 (SC)	49.2	26.6	24.2	173	16	1.3	368	
7	52.6	24.4	23.0	258	30	3.3	373	
8	52.0	24.4	23.6	298	15	4.2	360	0.576
9	49.4	27.7	22.9	283	18	3.4	383	0.584
10 (SC)	51.5	23.6	24.9	278	10	4.2	368	0.582
11	51.2	24.4	24.4	280	25	4.1	358	
12 (SC)	52.6	23.5	23.9	283	10	4.2	363	
13	54.3	20.5	25.2	276	10	4.1	341	0.578
14	51.7	22.2	26.2	273	20	4.0	383	
				$T_r$ , K	$(\Delta T)^*$ , K			
15	53.1	26.6	20.3	366	7	7.1	373	0.591
16	53.8	23.7	22.5	382	13	6.3	368	0.579
17	45.7	37.2	17.1	390	15	8.5	353	0.597
18 (SC)	51.2	31.1	17.7	446	8	11.0	356	0.590
19	59.0	19.4	21.6	465	40	8.3	346	0.589
20	58.3	15.9	25.8	494	27	7.8	333	0.587
21	58.4	25.3	16.3	626	53	9.5	308	0.586
22	47.6	25.7	26.7	<4.2	—	—	380	0.585
23	49.6	21.9	28.5	<4.2	—	—	356	0.584

## 2) NiMnGa 塊材之磁伸縮相關研究

在 1996 年時，K. Ullakko 等人 [26]，於溫度為 265 K，藉由 8 kOe 之外加磁場使得  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  單晶擁有沿著 [001] 方向產生將近 0.2 % 的單向磁致伸縮量。而磁致伸縮量在溫度 274 K 下時，來自於馬氏體相內孿晶界的超彈性運動所致。由此紛紛吸引了許多團隊涉入研究。

1998 年，S. J. Murray 等人 [27] 對於多晶的 Ni-Mn-Ga 進行磁性與彈性的研究，發現多晶樣品的 Ni-Mn-Ga 的居禮溫度及馬氏體相變溫度可高於室溫之上。1999 年，R. Tickle 和 R. D. James [28] 等人發現在低溫時，單晶  $\text{Ni}_{51.3}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{24.7}$  在 [100] 方向先給於 8 Mpa 的預先壓應力後，在加以 12 kOe 的外加場可以獲得 4.3 % 的單向應變量比無附加預先壓應力的樣品之 0.5 % 大上許多。

2000 年，S.J. Murray 等人 [29] 發現於室溫時  $\text{Ni}_{49.8}\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.7}$  單晶可藉由預先外加 5 kOe 的磁場及給予 0.5 Mpa 預先壓應力，獲得 6% 的單向磁致應變量。同年，C.H. Yu 等人 [30] 以 Czochralski Method 方法製得  $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{23}\text{Ga}_{25}$  單晶，並在 300 K 時，給予 2 T 的外加場獲得了高雙向的磁致伸縮量 (-2700 ppm)，而最大的伸縮量僅在馬氏體相與母相共存時獲得。

2002 年，A. Sozinov 等人 [20] 使用感應熔煉獲得  $\text{Ni}_{48.8}\text{Mn}_{29.7}\text{Ga}_{21.5}$  單晶，在室溫 300K 時，給予 2 Mpa 的預先壓應力後，在 1 T 的外加磁場下，獲得了 9.5 % 的單向磁致伸縮量。

在 2006 年，由 A. Malla 等人 [31]，對  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28.7}\text{Ga}_{21.3}$  進行不同的壓力下給於磁場進行磁伸縮測量，而研究發現，此合金在無壓力下，在 7.5 kOe 的磁場下，即可以獲得 -4000 ppm 的雙向磁伸縮量。

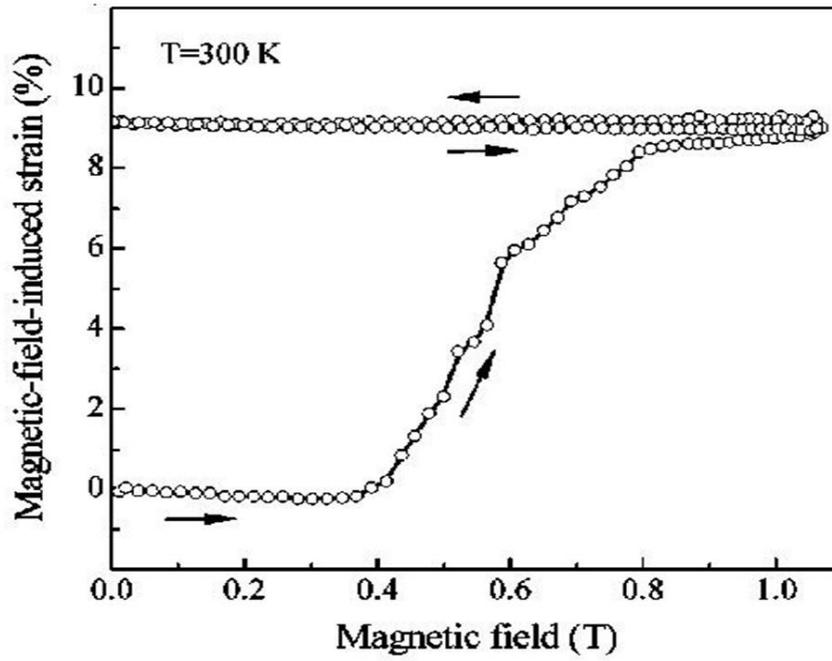


圖 1-3-3  $\text{Ni}_{48.8}\text{Mn}_{29.7}\text{Ga}_{21.5}$  單晶在室溫以約 1 T 磁場磁伸縮圖[20]。

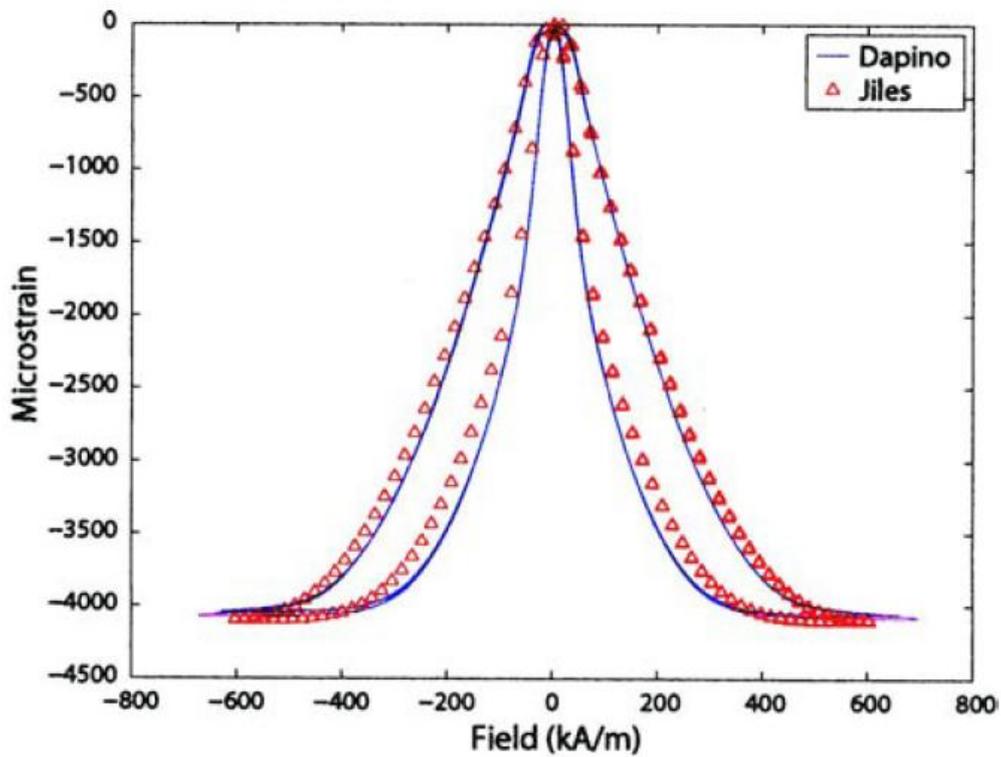


圖 1-3-4  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28.7}\text{Ga}_{21.3}$  單晶在室溫以約 800 kA/m 磁場磁伸縮圖

[31]。

### 3) NiMnGa 塊材之磁卡效應相關研究

2000 年，Feng-xia Hu 等人[32]對  $\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{22.7}\text{Ga}_{25.8}$  合金在 0.9T 的磁場量測下，得到了可觀的磁熵變化  $\Delta S = -4.2 \text{ J/kg K}$ ，如圖 1-3-5，而這劇烈的磁化量變化可能原因來自於馬氏體轉奧氏體所造成。

2002 年，Jordi Marcos 等人[33]對單晶  $\text{Ni}_{49.5}\text{Mn}_{25.4}\text{Ga}_{25.1}$  進行磁卡效應之研究，發現在不同相結構下不同鐵磁相互作用下促使不連續磁化，使得磁熵變化發生在馬氏體轉奧氏體相，相轉變溫度下。得知磁卡效應源自於 NiMnGa 形狀記憶合金的相轉變上。

2003 年，Jordi Marcos 等人[34]對一系列不同成分的 Ni-Mn-Ga 進行磁化量測量，發現在附近的馬氏體相變的磁卡效應主要來源於兩個不同的貢獻：1)馬氏體轉變與磁矩間的磁結構耦合，此亦為形狀記憶效應之原因 2)自旋-聲子間耦合，外加磁場下影響相轉溫度偏移之原因。

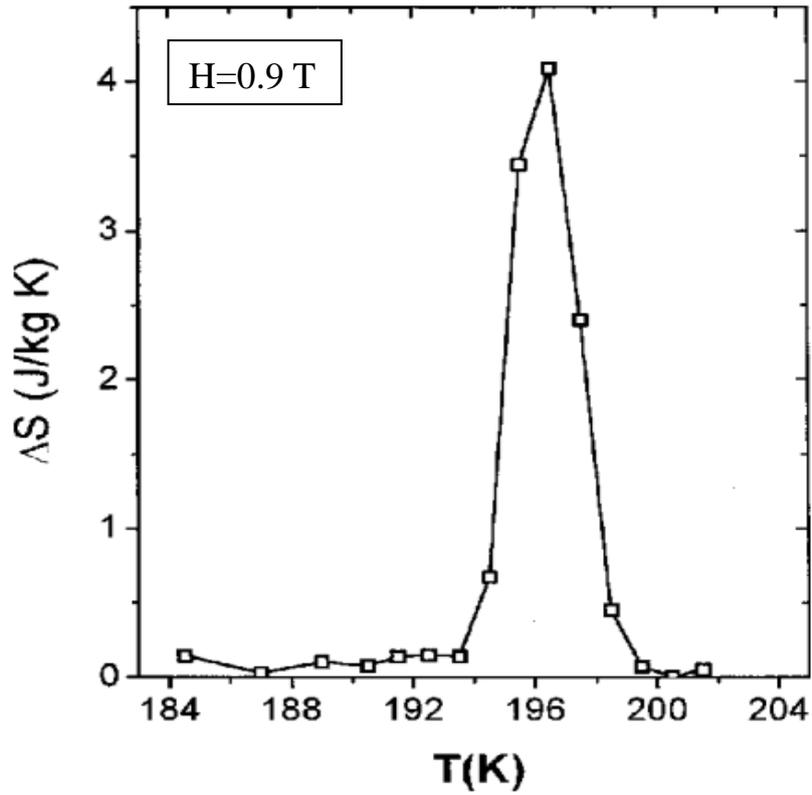


圖 1-3-5  $\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{22.7}\text{Ga}_{25.8}$  磁熵變化量與溫度作圖[32]。

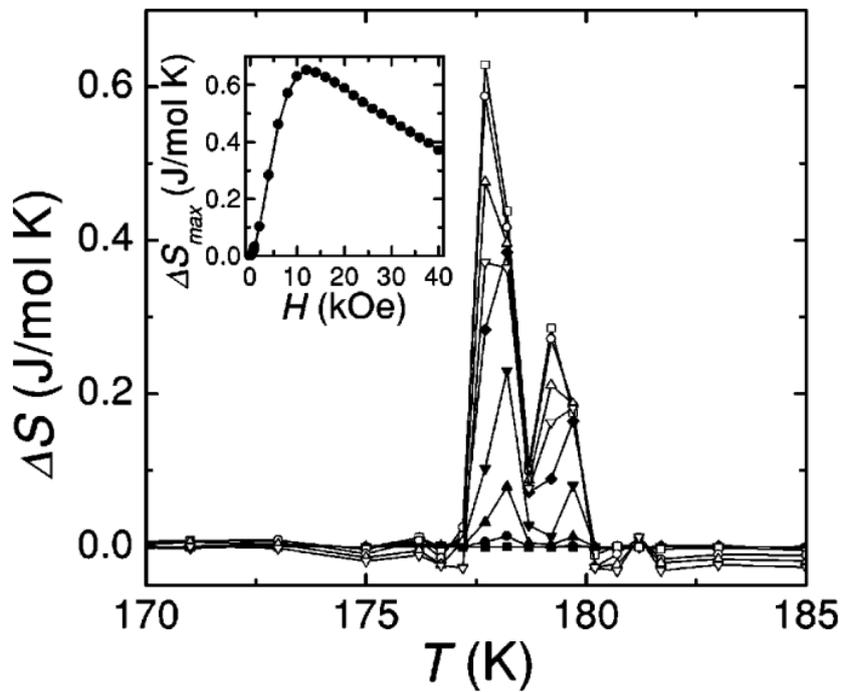


圖 1-3-6  $\text{Ni}_{49.5}\text{Mn}_{25.4}\text{Ga}_{25.1}$  磁熵變化量與溫度作圖[33]。

## 1-3-2 Ni-Mn-Ga 薄膜文獻

### 1) 以濺鍍研究 Ni-Mn-Ga 膜之實驗研究

2000 年，Makoto Ohtsuka 和 Kimio Itagaki 兩人[35]使用射頻磁控濺鍍系統( radio-frequency magnetron sputtering )以 200W 功率沉積膜厚 5 $\mu$ m 之 Ni<sub>52</sub>Mn<sub>24</sub>Ga<sub>24</sub>、Ni<sub>50</sub>Mn<sub>25</sub>Ga<sub>25</sub> 兩種不同成份之薄膜於 poly-vinyl alcohol 基板，再進行 600 °C~1000 °C 一小時後退火處理，進行熱處理對薄膜之影響。結果發現在不同退火條件下，Ni<sub>52</sub>Mn<sub>24</sub>Ga<sub>24</sub> 薄膜結構由 cubic 轉變為 tetragonal，且經退火後出現 MnO 之繞射峰訊號。而在薄膜成份方面，Ni 元素含量增加，使得馬氏體相轉溫度隨著提高，而薄膜居理溫度隨著降低。並在退火 800 °C 之樣品得到可藉由溫度變化之形狀記憶效應。

於 2001 年，Jae-Pyoung Ahn 和 Ning Cheng 等人[36]使用電子束濺鍍系統( Ion-Beam Sputtering )，沉積 100 nm 之 Ni-Mn-Ga 薄膜於 NaCl(001)、MgO(001)和 Si(001)基板，再沉積 4 nm Pt 保護層，研究不同基板與沉積溫度之影響。結果顯示不同的薄膜特性影響於不同的基板沉積與沉積溫度，而在溫度 300 °C 沉積於 Si(001) 基板上，獲得了居禮溫度 67 °C 的室溫鐵磁薄膜，且相轉變溫度為 500-520 °C。由不同的基板溫度沉積下，由 TEM 選區繞射得知薄膜結構由室溫的 7M 結構在基板溫度 500-520 °C 沉積時，轉變成 Cubic 結構。

2005 年，Volodyr Chernenko 和 M Ohtsuka 等人[37]，觀察不同膜厚對薄膜之影響。以射頻磁控濺鍍系統，沉積 Ni<sub>49.5</sub>Mn<sub>28.0</sub>Ga<sub>22.5</sub> 以

及  $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{24}$  兩種成份不同膜厚(0.1、0.4、0.6、1、5  $\mu\text{m}$ )之薄膜於  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板上。結果顯示，在結構上兩種不同成分之薄膜，皆擁有馬氏體繞射峰值，而其繞射峰訊號因不同成分之影響有些偏移。且皆隨著其薄膜厚度增加，其繞射峰值也逐漸增強，而繞射峰數也有所增加。在特定膜厚度不同成份下，成份  $\text{Ni}_{49.5}\text{Mn}_{28.0}\text{Ga}_{22.5}$  在薄膜厚度小於 1  $\mu\text{m}$  下，相轉變溫度隨著薄膜厚度增加而線性增加。成份  $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{24}$ ，則隨著膜厚增加而相轉變溫度線性下降。而當膜厚過後時，其線性性消失。

2006 年，V. Chernenko 等人[38]以射頻磁控濺鍍系統，沉積  $\text{Ni}_{51.4}\text{Mn}_{28.3}\text{Ga}_{20.3}$  不同膜厚(0.1、0.4、0.6、1、5  $\mu\text{m}$ )之薄膜於  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板上，更進一步觀察膜厚對結構取向影響。研究結果顯示，在此薄膜成分下，其相轉變溫度也雖著薄膜厚不同有所改變。且在結構上，其馬氏體 202 峰值亦隨著薄膜厚度不同有所消滅。並在薄膜厚度與基板厚度比例( $\text{Ni}_{51.4}\text{Mn}_{28.3}\text{Ga}_{20.3}:\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 1:30 時，獲得了磁致伸縮，如圖所示。

2009 年，A. Annadurai 等人[39]以直流濺鍍系統以不同氬氣條件下沉積 Ni-Mn-Ga 薄膜於 Si(100)基板與玻璃基板上，研究不同氬氣壓力下對於薄膜的組成，結構和磁學性質有何影響。結果顯示，在較低的氬壓環境下可濺鍍出，擁有奧氏體與馬氏體兩相共存的薄膜，而在高氬壓條件下則薄膜擁有高序化的奧氏體結構，但在於薄膜磁熱特性上的量測，僅顯示出鐵磁相轉順磁相並無相轉變之情形。

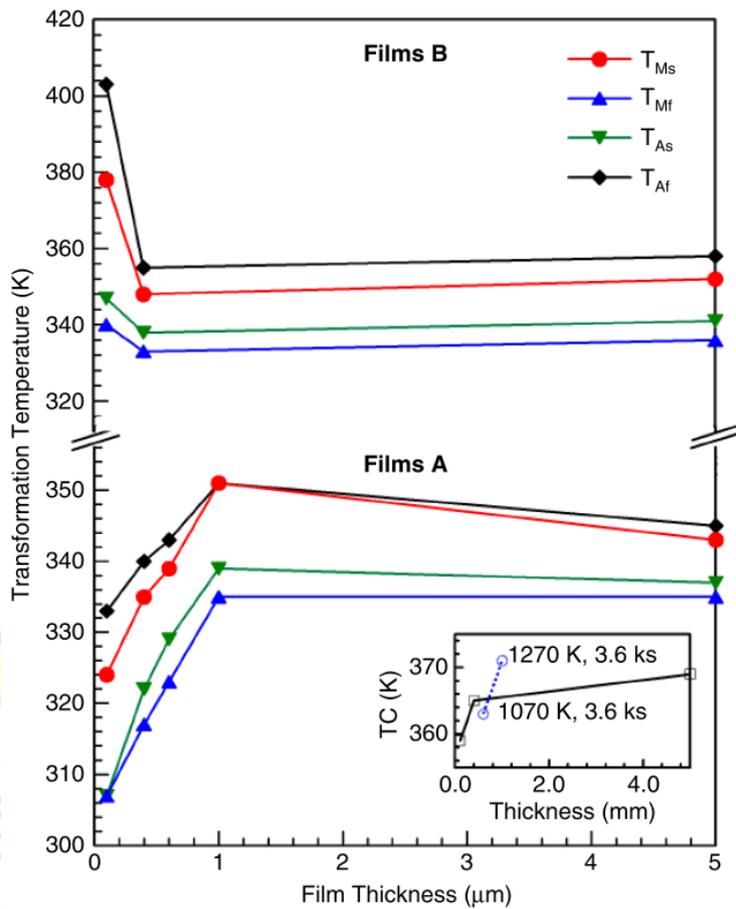


圖 1-3-7 NiMnGa 薄膜厚度與各相變溫度作圖[37]。

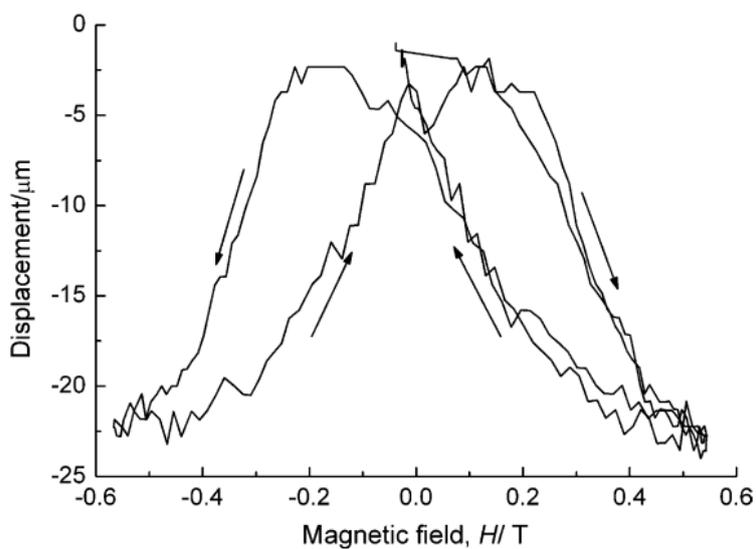


圖 1-3-8  $\text{Ni}_{51.4}\text{Mn}_{28.3}\text{Ga}_{20.3} : \text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜磁伸縮變化量與外加場作圖

[38]。

## 2) 以雷射沉積研究 NiMnGa 膜之實驗結果

2002、2003 年，R.C.O'Handley 等人[40,41]，使用 Nd-YAG 雷射以不同雷射波長 355、532 nm 以及不同沉積溫度製備 Ni<sub>2</sub>MnGa 薄膜。在以波長 355 nm，基板溫度 823 K 時，薄膜擁有(220)奧氏體基本峰值，在基板溫度 723 K 時，(220)基本峰往高角度偏移。而在以 532 nm 波長，基板溫度 773 K 時，薄膜擁有(220)奧氏體基本峰值，提高基板溫度沉積時，即有雜相峰值出現，在更高溫時，基本繞射峰也消失。而再進一步對薄膜進行成分分析可以得知，兩種不同波長沉積薄膜時，在於不同的基板溫度沉積 Ni-Mn-Ga 薄膜時，其成份會隨著基板溫度而有所偏移。當基板溫度從 500 °C 上升至 600 °C 時 Mn 元素隨之上升，而當溫度上升時，其 Ga 元素則隨之下降，而 Ni 元素則不隨沉積溫度變化。

2004 年，A. Hakola 等人[42]，以波長 248 nm-Kr-Fr 進行脈衝雷射於 550 °C 沉積 Ni-Mn-Ga 薄膜在 Si 基板與 450 °C 沉積薄膜於 GaAs 基板上，觀察不同基板對薄膜之影響。結果顯示，在 Si 基板上可得到較好的磁特性與較好的表面形貌。

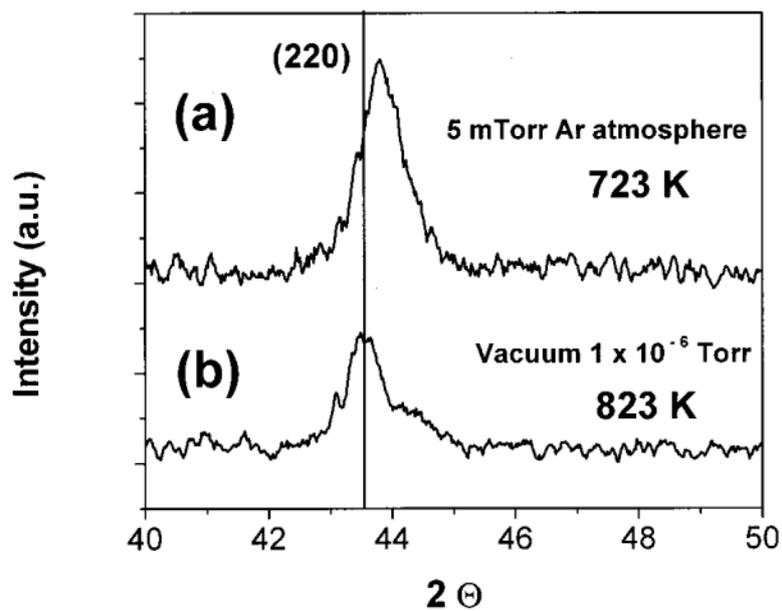


圖 1-3-9 Ni<sub>2</sub>MnGa 薄膜不同基板加溫之 XRD 圖[40]。

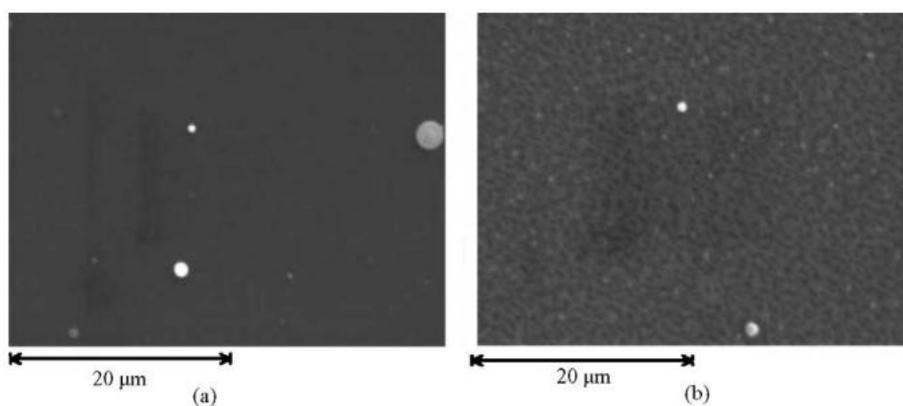


圖 1-3-10 (a)Si(b)GaAs 不同基板上 Ni-Mn-Ga 薄膜表面形貌圖[42]。

### 3) NiMnGa 薄膜磁卡效應文獻

2009 年，V. Recarte 等人[43]以 RF 磁控濺鍍系統，沉積 400 nm  $\text{Ni}_{53.5}\text{Mn}_{23.8}\text{Ga}_{22.7}$  薄膜於氧化鋁基板上，研究其薄膜磁卡效應。而在其樣品相轉變溫度附近，在 60 KOe 的磁場下量測得磁熵為  $-8.5 \text{ J/KgK}$ 。

2011 年，Yuepeng Zhang 等人[44]以雷射沉積系統，沉積  $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{20}$  薄膜進行磁卡效應研究。在溫度為 355K 時，得到該薄膜最大磁熵變化值為  $-1.4 \text{ J/KgK}$ ，圖 1-3-11，在 0.5 T 的磁場下。認為磁卡效應發生重點在於其磁結構馬氏體相轉變，但也會伴隨著使奧氏體更加的磁有序。

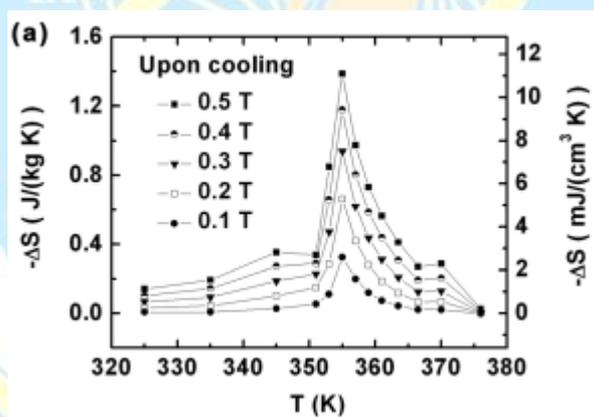


圖 1-3-11  $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{20}$  薄膜磁熵變化量與溫度作圖[44]。

## 1-4 動機與目的

近年來，多功能智能的鐵磁性形狀記憶 Ni-Mn-Ga 系列合金因擁有多種優越物理性質，而具多種實用價值之高度可能性，故吸引許多團隊涉入研究 [1-44]，如 1-3 節所示。此合金在於單晶塊材方面之研究，雖已有完善實驗及理論之發展。然而，於合金薄膜型態方面之相關研究相當稀少，且於磁卡效應上之研究更為稀少。

文獻上可知[23-25]，Ni-Mn-Ga 系列合金其物理特性上，對於合金成份有著相當敏感影響，為此在本實驗中選用了不同的成份  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_x\text{Ga}_{50-x}$  ( $x = 26-32$ )合金進行研究。

以往的文獻中[35-44]，多使用單晶  $\text{Al}_2\text{O}_3$  與單晶 Si 基板沉積 Ni-Mn-Ga 薄膜，因此為降低製成成本，在本實驗中選用了康寧玻璃基板，沉積 Ni-Mn-Ga 奈米薄膜。

因在文獻[40,41]中指出在基板加熱沉積過程中，其薄膜成份會有偏移，所以在本實驗中採用室溫沉積 Ni-Mn-Ga 薄膜，且亦有文獻[35]指出在退火處理下其薄膜成分並不會有影響且在退火後其薄膜擁有更好的結晶性，故採用室溫沉積進行後退火處理，其退火條件選用 600、700、800°C 後退火 10 分鐘。

據此本研究使用脈衝雷射沉積法(Pulse Laser Deposition; PLD)製作 Ni-Mn-Ga 奈米薄膜，研究成份與膜厚對其結構、磁性、磁卡效應及磁致伸縮特性之影響。

# 第二章 基礎原理

## 2-1 磁性

### 2-1-1 物質磁性之起源[43,44]

宏觀來說，物質磁性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，由於原子核與電子的自身運動因而產生磁矩。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。故一般而言原子磁矩主要來源於電子磁矩，而電子磁矩又可分為電子軌道磁矩和電子自旋磁矩兩種。

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

$$\mu_{\text{orbit}} = ehn/4\pi mc \quad (\text{cgs 制})$$

2. 電子自旋磁矩：電子自轉，其所產生的磁矩為

$$\mu_{\text{spin}} = eh/4\pi mc \quad (\text{erg/Oe or emu. cgs 制})$$

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。

其中： e：電子電荷

h：普郎克常數(Plank's Constant)

n：主量子數

m：電子質量

c：光速

故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，原子的總磁矩大小為  $\mu_{\text{total}} = \left| \overline{\mu_{\text{spin}}} + \overline{\mu_{\text{orbit}}} \right|$

## 2-1-2 磁性種類[43]

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， $B$ ：磁束密度、

$H$ ：外加磁場、

$M$ ：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：

$$\text{體磁化率 } \kappa = M/H \text{ (emu/cm}^3 \text{ Oe)}$$

$$\text{質量磁化率 } \chi = \kappa/\rho \text{ (emu/g Oe)}$$

$$\text{導磁率 } \mu = B/H$$

如圖 2-3 所示。進一步就  $\sigma_s$  及  $\frac{1}{\chi}$  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類為以下幾種：

順磁性 (diamagnetism)

反磁性 (paramagnetism)

鐵磁性 (ferromagnetism)

反鐵磁性 (antiferromagnetism)

陶鐵磁性 (ferrimagnetism)

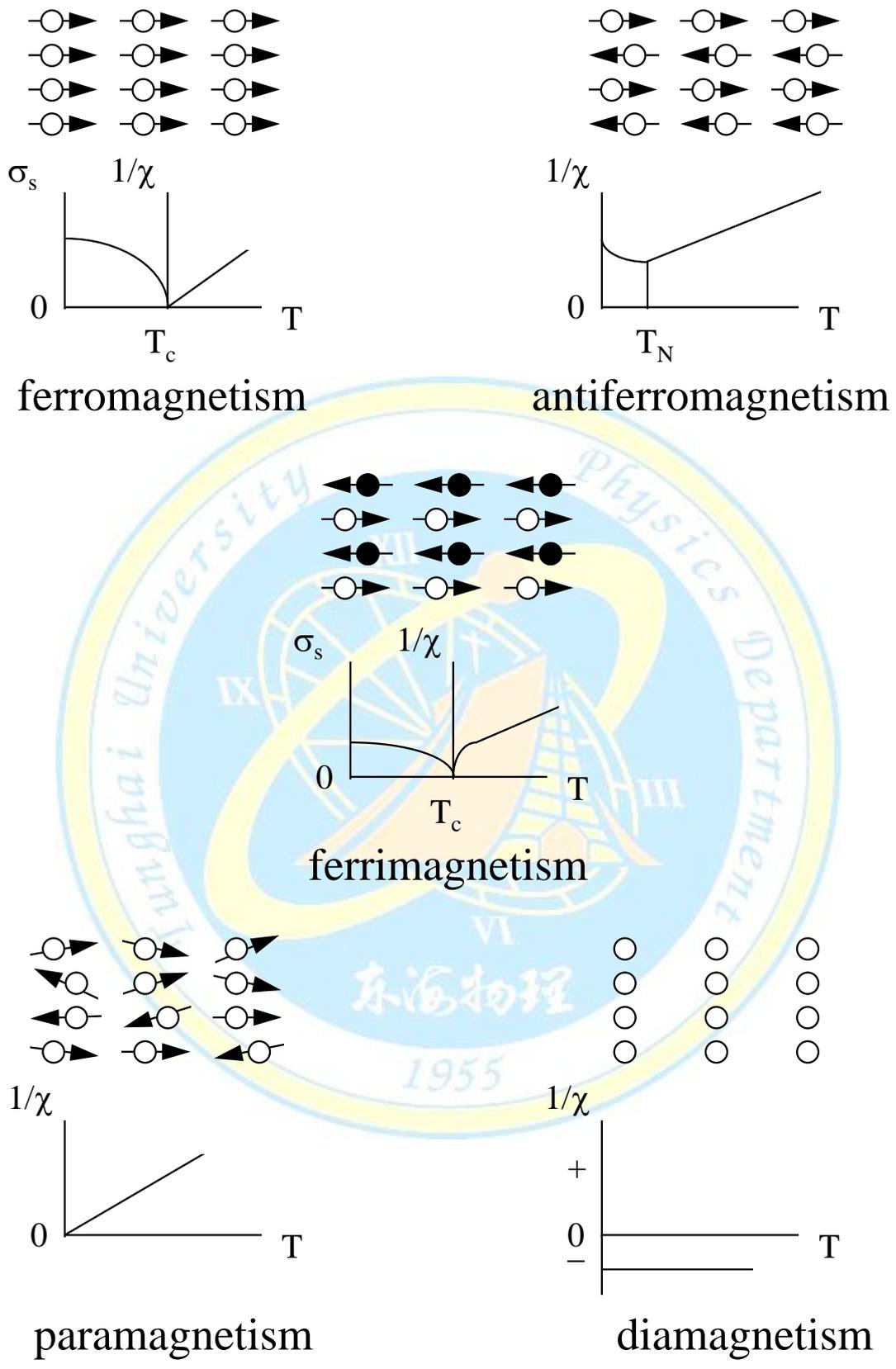


圖 2-1-1 磁性體的主要種類 [43]

### (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  $\kappa$  為極小的正值， $\mu$  略大於 1。且未加外加磁場時是凌亂的，當加以外加磁場時，磁陀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有所對抗，其決定磁矩排列的凌亂程度。排列的程度(淨磁化量)正比於外加磁場，反比於絕對溫度。

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

此為所謂的 Curie 定律，其中 C 為 Curie 常數，亦可表示為

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

典型的順磁性體有鋰(Li)、鈉(Na)、鋁(Al)、釩(V)等。

### (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  $\kappa$  為極小的負值且  $\mu$  略小於 1。

典型的反磁性體有銅(Cu)、鋅(Zn)、金(Au)、汞(Hg)、水(H<sub>2</sub>O)、氫(H)等。

### (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，是由於相鄰磁陀間強烈的正交互作用。當溫度上升時，磁陀受到熱激發而擾亂，當溫度達到或超過臨界溫度(Curie 溫度)，鐵磁性物質失去自然磁性，如圖 2-2-2 所示，而變成順磁物質而遵守居禮定律。典型

的鐵磁性體有鐵(Fe)、鈷(Co)、鎳(Ni)等。

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) 如圖 2-4 所示，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，如圖 2-5 所示，此為鐵磁的重要特性之一。

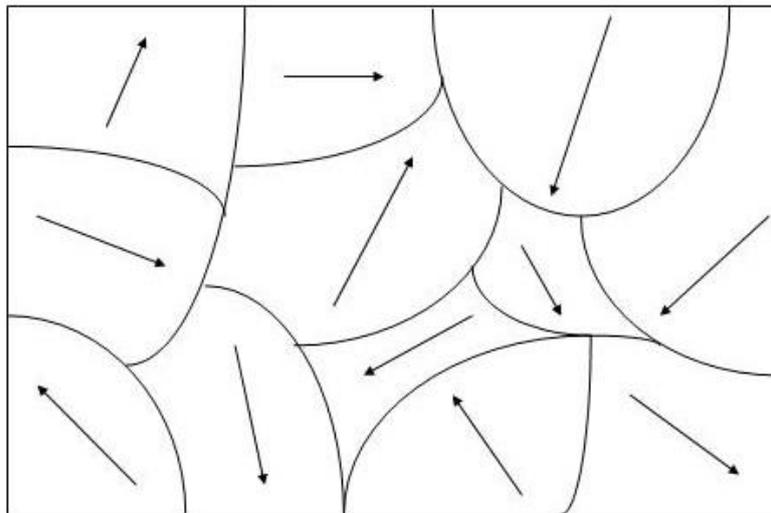


圖 2-1-2 鐵磁性物質的磁區結構示意圖[44]

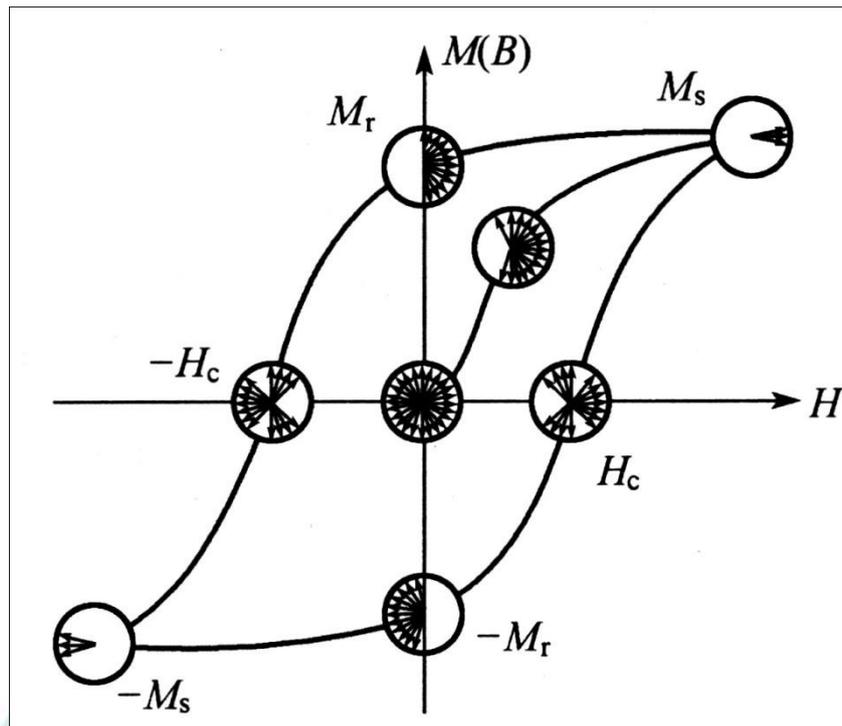


圖 2-1-3 磁滯曲線示意圖[44]

#### (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  $T_{\text{neel}}$  (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小。

#### (5) 陶鐵磁性 (ferrimagnetism)

此物質在宏觀上，與鐵磁性相同，只是在磁化率的數量及上略低一些，約  $10^0 \sim 10^3 \text{ emu/cm}^3 \text{Oe}$ ，其來源就內部結構而言，與反鐵磁性相同，相異處是相反排列之磁矩不等量，產生靜磁矩，故有似鐵磁性之性質。這樣的性質稱為陶鐵磁性。最具代表性的材料為鐵氧磁石。

## 2-2 磁異向性[43]

磁異向性表示磁性材料在不同方向下磁化程度難易不同。對磁晶軸異向性材料，最容易磁化的方向，就稱之為易磁化軸。磁異向性包括下列幾種：

1. 磁晶異向性 (Magnetocrystalline anisotropy)
2. 形狀異向性 (Shape anisotropy)
3. 應力異向性 (Stress anisotropy)
4. 交換異向性 (Exchange anisotropy)
5. 誘發異向性 (Induced anisotropy) :
  - i. 塑性變形 (Plastic deformation)
  - ii. 磁場熱處理 (Magnetic annealing)
  - iii. 輻射照射 (Irradiation)。

其中只有磁晶異向性是材料的本質特性，其餘皆屬於外在性質或誘發性質，因此，追求高的磁晶異向性一直是永磁材料的努力目標。

磁晶異向性主要決定在自旋-軌道 (Spin-orbit) 的耦合強弱，因為晶格-軌道的耦合受結晶構造影響甚鉅，除非有非常巨大的外力否則不足以改變此軌道電子運動的方向。所以當外加磁場欲使磁陀重新排列或轉向，克服此所需的能量即為異向性能 (Anisotropy energy)、外加磁場則稱為異向性場 (Anisotropy field,  $H_A$ )。

## 1)磁晶異向性

立方晶體 Fe、Ni 的磁晶異向能可用內部磁化方向和三個晶軸的方向餘弦(direction cosines  $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$ 、 $\alpha_3$ ) 表達，如下式：

$$E_a = k_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + k_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) \dots$$

鎳在室溫而言，

$$k_1 = -4.5 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3, k_2 = 2.34 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$$

鐵在室溫而言，

$$k_1 = -4.5 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3, k_2 = 2.34 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$$

由上可知，同為立方晶體的 Ni 及 Fe 會由於磁異向常數的差異，使得兩者磁晶異向性行為截然不同。對 Ni 而言，其從難磁化軸到易磁化軸的晶軸方向分別為 $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 100 \rangle$ ；對 Fe 而言，從難磁化軸至易磁化軸的晶軸方向分別為 $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle$ ，如圖 2-2-1 所示。

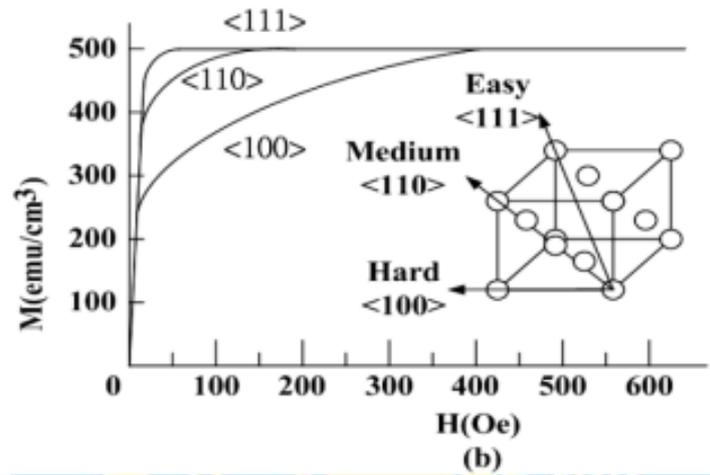
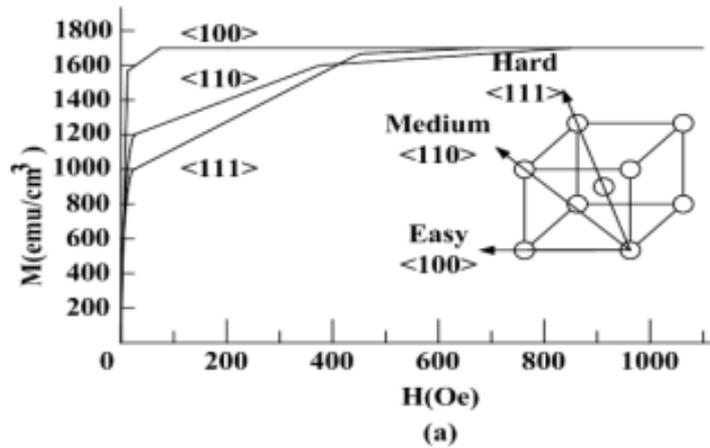


圖 2-2-1 (a)Fe (b)Ni 的磁晶異向行為[43]

對於六角形的鈷呈現單軸異向性（如圖 2-2-2 所示），在室溫時內部磁化的穩定方向是與晶體的 C 軸平行。當內部磁化旋轉偏離 C 軸時，異向性能量隨 C 軸與內部磁化方向間的  $\varphi$  角增大而增加，在  $\varphi=180^\circ$  時減至最初值，在  $\varphi=90^\circ$  時為最大值。此磁晶異向性能量可展成  $\sin^2 \varphi$  乘方的級數：

$$E_a = k_1 \sin^2 \varphi + k_2 \sin^4 \varphi \cdots$$

通常第一項即是表達實際的異向性能量， $k_1$ 、 $k_2$  稱為磁異向常數。

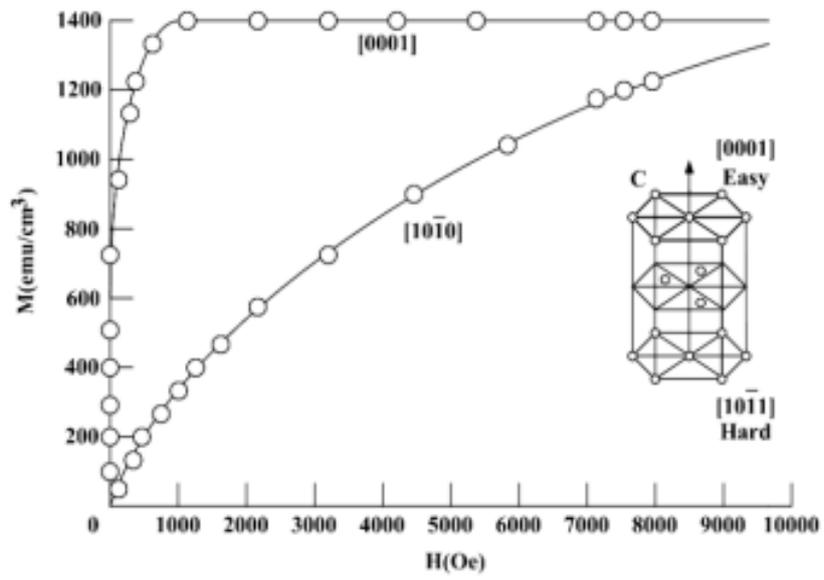


圖 2-2-2 Co 的磁晶異向行為[43]



## 2-3 磁卡效應(MCE)理論基礎

### 2-3-1 磁卡效應的熱力學理論[45]

對於在不同外場下的鐵磁材料，分別對應於磁化和非磁化狀態。當絕熱施加外磁場時，就可以看到磁卡效應作為相應的  $S(T)_B$  函數的等熵變化，如圖2-3-1中的水平箭頭所示， $\Delta T_{ad} = T_1 - T_0$ 。當等溫施加外場時，磁卡效應也可由等溫磁熵變化來表示，即  $\Delta S_M = S_1 - S_0$ ，相應於圖2-3-1中的垂直箭頭，也就是相應的  $S(T)_B$  函數的等溫變化。因此，絕熱溫度變化  $\Delta T_{ad}$  和磁熵變  $\Delta S_M$  是表示磁卡效應性能的兩個特徵。很顯然，絕熱溫度變化和磁熵變是初始溫度  $T_0$  和磁場變化的函數。從圖2-3-1中容易看出，磁場增大，提高了磁有序，所以  $\Delta T_{ad}$  為正，工質溫度升高，而  $\Delta S_M$  為負。當磁場減小時， $\Delta T_{ad}(T, -\Delta B)$  和  $\Delta S_M(T, -\Delta B)$  的變化則為相反。

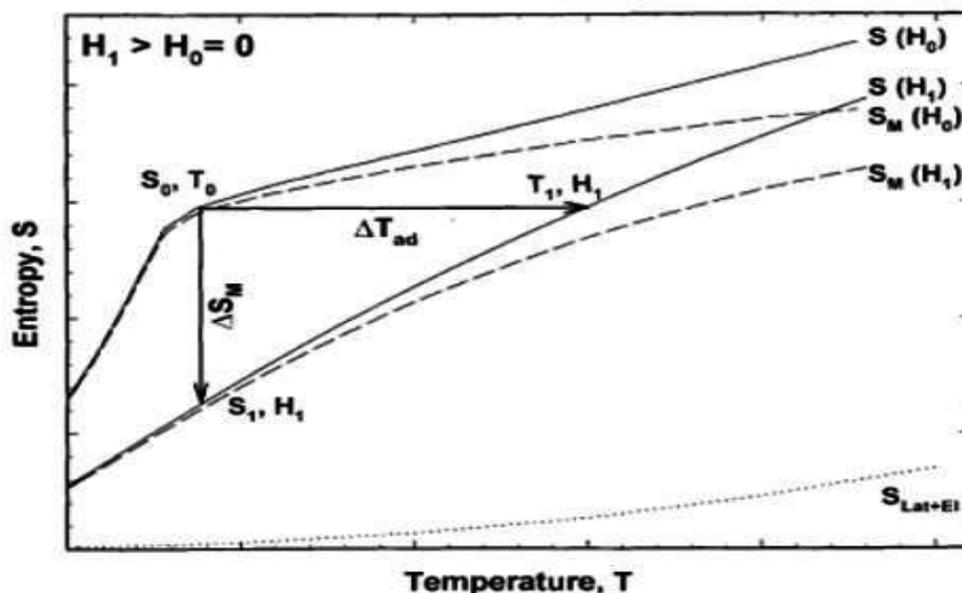


圖 2-3-1 磁卡效應的 S-T 示意圖[45]。

根據熱力學第二定律，

$$dS(T)_{H,P} = \frac{C(T)_{H,P}}{T} dT \quad (2-1)$$

$C(T)_{H,P}$  為在常壓  $P$ 、常磁場  $H$  下的熱容量， $S(H)_{H,P}$  則為相同條件下的總熵， $T$  為絕對溫度。假設熱容的測量在常壓下溫度在  $T_1$ 、 $T_2$  之間 ( $T_2 > T_1$  且  $T_1$  趨近  $0$ )，在兩個固定的磁場下  $H_1$ 、 $H_2$  ( $H_2 > H_1$ ， $H_1$  通常為  $0$ ) 被量測出來，則當總熵在任意的  $T$  之下 ( $T_1 \leq T \leq T_2$ ) 在不同磁場下  $H_1$ 、 $H_2$ ，可以利用 2-1 式寫成下列公式做簡單的運算：

$$S(T)_{H_1,P} = \int_{T_1 \rightarrow 0}^T \frac{C(T)_{H_1,P}}{T} dT \quad (2-2a)$$

$$S(T)_{H_2,P} = \int_{T_2 \rightarrow 0}^T \frac{C(T)_{H_2,P}}{T} dT \quad (2-2b)$$

根據熱力學第三定律，在溫度為零度時，式(2-2a)與式(2-2b)被假設為零，且與磁場無關。則磁卡效應的磁熵變方程式在  $\Delta H = H_1 - H_2$  可以寫成式(2-3)：

$$\Delta S_M(T)_{T,\Delta H,P} = [S_M(T)_{H_2} - S_M(T)_{H_1}]_{T,P} = [S(T)_{H_2} - S(T)_{H_1}]_{T,P} \quad (2-3)$$

將式(2-3)帶入式(2-2a)與式(2-2b)積分於溫度為  $0\text{ K}$  到任意溫度  $T$ ，磁熵在不同的場之下其熵變值可寫成式(2-4)

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H,P} = \Delta S(T)_{\Delta H,P} = \int_0^T \frac{[C(T)_{H_2} - C(T)_{H_1}]_P}{T} dT \quad (2-4)$$

由此可得知，在不同的磁場之下，在  $0\text{ K}$  和溫度  $T$  之間，具有很大的熱容量差值，而在相同的溫度下會擁有很大的  $|\Delta S_M(T)_{\Delta H,P}|$  值。換句話說，大的磁卡效應是透過磁場強度所影響的熱容量大小來決定的。

在不同的磁場，與結構有關的熵在磁性材料中通常保持不變，因此只有熱晶格與電子所應變出的熵之間的不同導致絕熱溫度改變。

由圖 2-3-1 可知，將  $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H,P}$  在一個固定的  $\Delta H$  與任意的溫度  $T$  之下，可將它寫成下列的公式：

$$\Delta T_{ad}(T)_{T,\Delta H,P} = [T(S)_{H_2} - T(S)_{H_1}]_{S,P} \quad (2-5)$$

而式(2-3)與式(2-5)也是用來表現整個磁性材料的總熵與溫度和磁場的關係，這也是磁卡效應的完整特性。



## 2-3-2 磁熵變的計算

磁性材料的一個重要特徵就是具有磁熵  $S_M$ ，磁熵可受溫度、磁場及其他熱力學參數的影響。而磁熵或磁熵變化  $\Delta S_M$  與我們要討論的磁卡效應密切相關。除 2-3-1 節討論的  $\Delta T_{ad}$  外， $\Delta S_M$  也常被用來表徵材料的磁致冷特性。

磁性材料的總熵是由三個部分構成：分別為磁熵( $S_M$ )、晶格對應的熵( $S_L$ )和導電電子所對應的熵( $S_e$ )，假設  $S_L$  和  $S_e$  不隨磁場而改變，即

$$S(H, T, p) = S_M(H, T, p) + S_L(T, p) + S_e(T, p) \quad (2-6)$$

(1) 晶格的熵  $S_L$  可由 Debye 理論來計算：

$$S_L = R \left[ -3 \ln(1 - e^{-T_D/T}) + 12 \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right] \quad (2-7)$$

其中  $R$  為氣體常數， $T_D$  為 Debye 溫度。

(2) 電子的熵  $S_e$  可表示為

$$S_e = a_e T$$

其中  $a_e$  為電子熱容量係數，其大小一般為  $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ，因此一般可忽略。

(3) 磁熵  $S_M$  可採用分子場近似法計算，由  $S(T, H, V) = -(\partial F / \partial T)_{H, V}$  和  $F_M = -k_B T \ln(Z_J(x))^N$  得

$$S_M(T, H) = Nk_B \left[ \ln \frac{\sinh\left(\frac{2J+1}{2J}x\right)}{\sinh\left(\frac{1}{2J}x\right)} - xB_J(x) \right] \quad (2-8)$$

理想情況下(完全無序:  $H = 0, T \rightarrow \infty$ )，磁熵的理論最大值為

$$S_M = Nk_B \ln(2J+1) = R \ln(2J+1) \quad (2-9)$$

由測試的初始磁化曲線以及麥克斯威爾方程式(Maxwell's Equation)可計算出，磁場由  $H_1$  變到  $H_2$  時材料的磁熵變  $\Delta S_M$ ：

$$\Delta S_M(T, H) = S_M(H_2, T) - S_M(H_1, T) = \int_{H_1}^{H_2} \left( \frac{\partial M(H, T)}{\partial T} \right)_H dH \quad (2-10)$$

由式(2-10)可知，磁熵變的最大值  $|\Delta S_M|_{\max}$  將出現在相轉變點附近(此時的  $(\partial M/\partial T)$  最大)，因此需要尋找相轉變點在室溫附近的材料來滿足室溫磁致冷機的需求。

針對式(2-10)，當磁場由 0 增加到  $H$ ，溫度  $T$  由 0 ( $M=M_0$ ) 增到  $\infty$  (此時  $M=0$ )，則可得到材料熵變的總和為

$$\int_0^\infty \Delta S_M dT = \int_0^\infty [S_M(H, \infty) - S_M(0, T)] dT = -M_0 H \quad (2-11)$$

其中  $M_0$  為材料的飽和磁化強度。式(2-11)表示，對於相同  $M_0$  的材料，當在某一個溫度具有高的  $\Delta S_M$  時，在其餘的溫度區間必定具有相對較低的熵變值。

在絕熱等壓過程中磁場改變引起磁熵的微小變化  $dS_M$  所導致的材料溫度的微小變化  $dT$ ，可表示為：

$$dT = -\frac{T dS_M}{C_{H,p}} \quad (2-12)$$

通過對式(2-12)在有限溫度範圍內積分，即可得到  $\Delta T$ 。當在較弱磁場或離相轉變點較遠情況下，可以認為  $C_{H,p}$  不隨磁場而變化且  $\Delta S/C_{H,p}$  數值較小，則  $\Delta T$  與  $\Delta S_M$  滿足下式：

$$\Delta T = -\frac{T \Delta S_M}{C_{H,p}} \quad (2-13)$$

### 2-3-3 致冷率的計算

除了可由等溫磁熵變( $\Delta S_M$ )和絕熱溫度改變( $\Delta T_{ad}$ )判斷材料的好壞外，致冷效率的大小也可拿來比較。目前計算致冷效率的方法主要有以下三種：

(1) 利用 $-\Delta S_M(T)$ 曲線在  $T_1$  和  $T_2$  之間所圍的面積來計算致冷率( $q$ )。

$$q = -\int_{T_1}^{T_2} \Delta S_M(T) dT \quad (2-14)$$

(2) 利用 $-\Delta S_M(T)$ 曲線的峰值 $-\Delta S_{M(max)}$ 與峰形半高寬的 $\delta T_{FWHM}$  的乘積來計算相對致冷功率(Relative Cooling Power, RCP)。

$$RCP = -\Delta S_{M(max)} \times \delta T_{FWHM} \quad (2-15)$$

與第一種計算方法相比，若選取相同的溫度範圍，則 RCP 將是  $q$  值的 4/3 倍。

(3) 由 Wood 和 Potter 所提出的，利用熱端與冷端的溫度  $T_{hot}$  和  $T_{cold}$  以及它們所對應的磁熵變值 $-\Delta S_M$ 來計算致冷率(RC)。

$$RC = -\Delta S_M(T_{hot} - T_{cold}) \quad (2-16)$$

採用此公式時，必須使得  $T_{hot}$  和  $T_{cold}$  所對應的 $-\Delta S_M$ 相同。

上述三種計算方法中相應參數的選取如圖 2-3-1 所示。

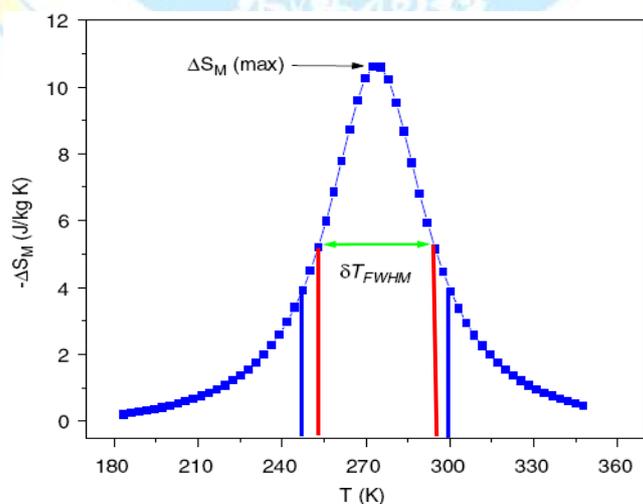


圖 2-3-2 計算致冷效率參數選取示意圖[46]。

## 2-3-4 磁卡效應測量方法[47]

磁卡效應測試的方法主要有兩種，分為(1)直接測量法(direct measurement)和(2)間接測量法(indirect measurement)。直接測量法即直接量測材料磁化時的絕熱溫度變化  $\Delta T_{ad}$ ，但測試儀器和過程比較複雜；而間接測量法通過計算不僅可以獲得  $\Delta T_{ad}$ ，還可以得到  $\Delta S_M$ ，以下對間接測量法簡單介紹。

### 間接測量法(indirect measurement)

間接測量法主要有兩種方式，即由磁化強度  $M$  變化計算  $\Delta S_M$  的磁化強度法和由材料的比熱容  $C$  變化計算  $\Delta T_{ad}$  和  $\Delta S_M$  的比熱容法。

#### 1. 磁化強度法

本實驗即利用此方法測量磁卡效應。首先測試一系列不同溫度下的等溫磁化  $M$ - $H$  曲線後，將式(2-15)的積分用求和的方式可近似為

$$\Delta S_M(T, H) = \sum_i \frac{M_{i+1}(T_{i+1}, H) - M_i(T_i, H)}{T_{i+1} - T_i} \Delta H_i \quad (2-22)$$

其中， $M_i(T_i, H)$  是溫度  $T_i$  和磁場  $H$  下樣品的磁化強度。

因此，通過測量不同溫度下的磁化強度隨著磁場的變化關係，由式(2-22)計算出  $\Delta S_M$ ，再透過零磁場比熱容及  $\Delta S_M$  可確定  $\Delta T_{ad}$ 。由於採用數值積分，造成累積誤差(3%~10%)，與直接測量法比較，精度要高一些。因此，此法雖然需要使用變溫的超導量子干涉儀或是振動樣品測磁儀(VSM)來測試不同溫度下的  $M$ - $H$  曲線，但因其可靠性高、可重複性好、操作簡單快速而被廣大研究者採納。

## 2-3-5 磁性轉變之分類相[48]

磁致冷材料相變類型可分為兩類：一種是一級相變(first order magnetic transition, FOMT)，另一種是二級相變(second order magnetic transition, SOMT)，表 1-3-1 列出兩者比較。

表 1-3-2 一級相變與二級相變比較[48]

	一級相變(FOMT)	二級相變(SOMT)
相變類型	結構	磁性相
優點	等溫磁熵變值( $\Delta S_M$ )較大	等溫磁熵變值( $\Delta S_M$ )較小
缺點	工作溫區狹窄，致冷率(RC)較小	工作溫區寬，致冷率(RC)較大
代表性材料	GdSiGe 系列合金 MnFePAs 系列合金 LaFeSi 系列合金 NiMnGa 惠斯勒 (Heusler)合金	金屬 Gd (Tb,Gd)Co <sub>2</sub> GdAlCo 系列
判定方法	升降溫 M-T 曲線圖有熱滯現象。 2.Arrott plots 曲線有負的斜率或出現轉折點。	1.升降溫 M-T 曲線圖無熱滯現象。 2.Arrott plots 曲線為一斜直線。

當磁性材料為一級相變時，除了在相轉變溫度有結構上的轉變或晶格常數產生變化外，還會有磁性相的變化。由於不同結構之磁特性差異很大，使得在相轉變溫度時，磁化量對溫度的變化更為明顯；而二級相變的材料只有磁性相之轉變。因此，一級相變材料的磁熵變值會比二級相變材料來得大。

目前判定材料為一級相變或二級相變的方法有兩種，一種是透過材料升溫與降溫的磁化量(M)-溫度(T)曲線圖，其二是以 Arrott plots

曲線來判定，介紹如下：

### (1)M-T 曲線

在一固定的外加磁場下，記錄材料磁化量(M)與溫度(T)的關係，在升溫及降溫的 M-T 曲線圖中，如果在相轉變溫度附近出現曲線分離的現象，表示在同一個溫度下，其磁化量有明顯差異，而往往升溫的磁化量比降溫要來的大，因此材料有一熱滯的現象，則此材料屬於一級相變，如圖 2-3-3 所示。當材料之升溫及降溫 M-T 曲線圖在相變點附近重合，表示無熱滯現象產生，此材料屬二級相變，如圖 2-3-4 所示。

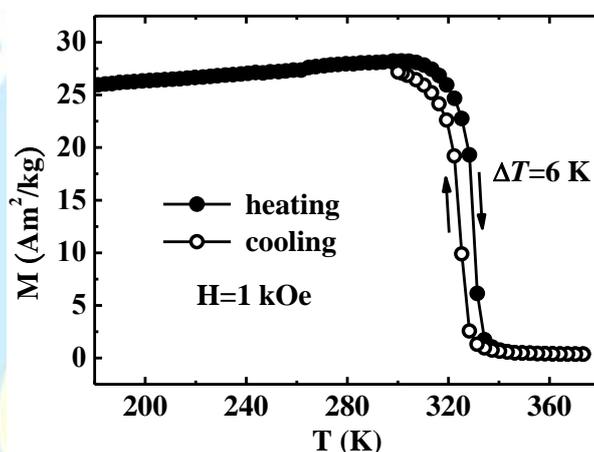


圖 2-3-3  $\text{MnCo}_{0.95}\text{Ge}_{1.14}$  合金之升溫及降溫 M-T 曲線圖[49]。

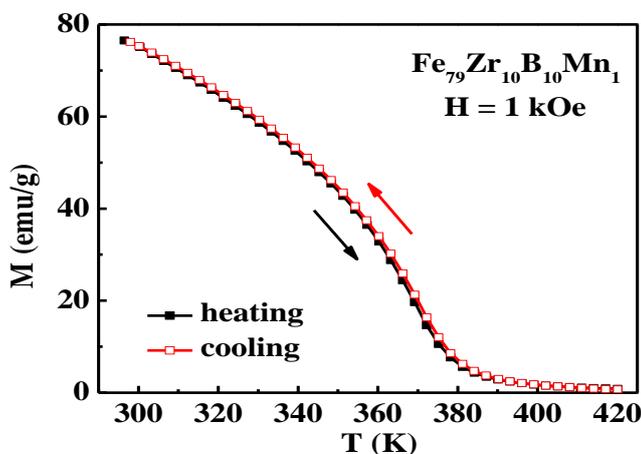


圖 2-3-4  $\text{Fe}_{79}\text{Zr}_{10}\text{B}_{10}\text{Mn}_1$  合金之升溫及降溫 M-T 曲線圖[46]。

## (2) Arrott plots 曲線

Arrott plots 曲線定義為  $M^2$  與  $\mu_0 H/M$  的關係曲線，被廣泛用於磁性量測與分析中。Arrott plots 曲線是根據磁化強度的 Landau 理論。對於一個均勻的系統，可忽略  $M^6$  及更高次方以上的項，則其自由能  $F$  可表示為：

$$F = F^0 + \frac{1}{2}AM^2 + \frac{1}{4}BM^4 - \mu_0 M \cdot H \quad (2-1)$$

其中  $F^0$  為與  $M$  無關的能量， $A$ 、 $B$  為比例係數。

當  $\partial F/\partial M = 0$  時，則式(1-1)可表示成

$$\mu_0 \cdot H = AM + BM^3$$

$$M^2 = \frac{1}{B} \frac{\mu_0 H}{M} - \frac{A}{B} \quad (2-2)$$

由式(2-2)可知，Arrott plots 應為一條斜直線，但是通常實驗得到的圖形在磁場小的地方為曲線，主要是由於材料中的不均勻性或擾動使得  $A$ 、 $B$  偏離線性的範圍。係數  $B$  在接近居禮溫度的正負值可判斷材料之相變是屬於一級相變還是二級相變。對於一級相變( $B < 0$ )，此時的 Arrott plots 上在接近  $T_C$  的曲線會有負的斜率或出現轉折點(呈現 S 形)，如圖 2-3-5(a)所示；而二級相變( $B > 0$ )，在  $T_C$  附近則為一條斜直線，如圖 2-3-5(b)所示。

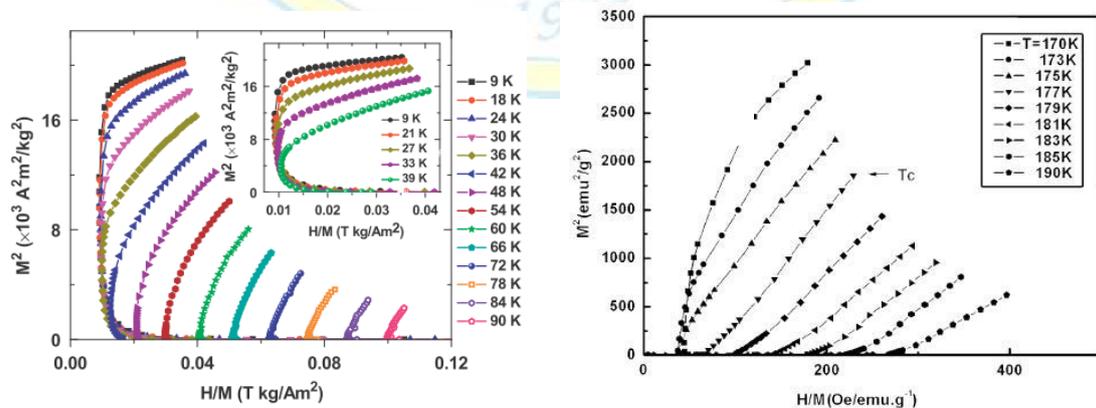


圖 2-3-5 (a)TbPdAl [50]和(b)Dy(Co<sub>0.98</sub>Fe<sub>0.02</sub>)<sub>2</sub>[51]之 Arrott plots

## 2-4 磁致伸縮[43]

### 1) 電子自旋-軌道耦合

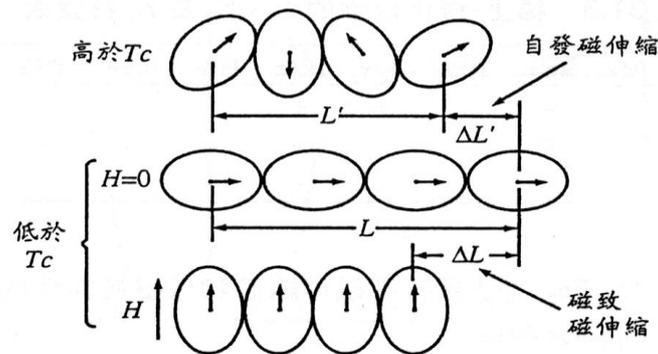


圖 2-4-1 電子自旋軌道耦合所致伸縮示意圖。

磁伸縮主要是源於電子的自旋以及軌道的耦合所產生。而圖 2-4-1 就是對於磁伸縮的起源做說明，黑點代表原子核，其外圍環繞著電子，第一排是處於居里溫度以上時，磁矩零亂排列，但當溫度低於居里溫度時，電子之自旋-軌道耦合產生自發性磁化效應，旋轉了磁矩和電子雲朝向同一方向。因此，造成原子核被偏移而產生一自發性的磁伸縮值  $\lambda = \Delta L' / L'$ ，此時若外加一垂直方向的強磁場，使得磁矩和電子雲旋轉 90 度，則磁區尺寸就產生變化，這時的磁伸縮值  $\lambda = \Delta L / L$ ，也就是我們量測的值。

而在磁伸縮中在磁材料內部伴隨的現象，就是磁區壁的移動。

### 磁區壁的移動：

各個磁區在飽和前均呈磁化狀態，各磁區均有自發磁化功能，但因各磁區自發磁化方向不盡相同，就整體而言，物體可能呈現未磁化狀態或殘留少許磁化狀態，當外加磁場後，可使磁區打破混亂狀態，使磁矩成有序排列。

當外加一磁場與磁區自發磁化方向相同時，其他與之平行與反平行磁區不受影響，但磁壁內之磁矩因與外加磁場有一夾角，故受磁場作用開始向磁場方向旋轉，使得磁壁中心移動，進而增加磁化方向平行磁場之磁區體積，此稱為磁區移動。

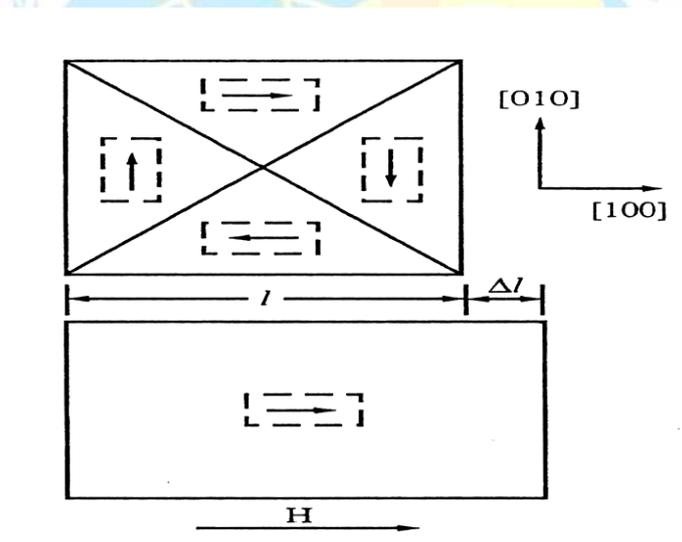
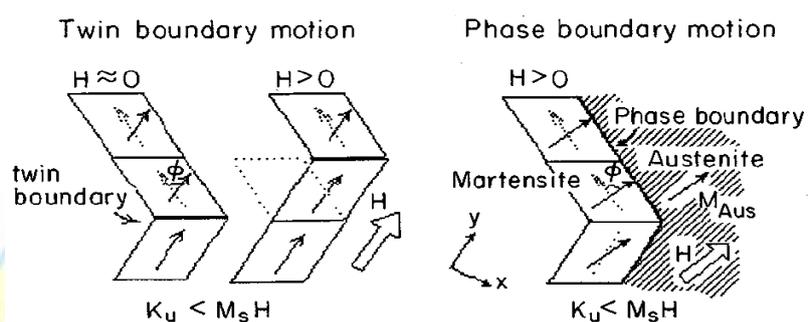


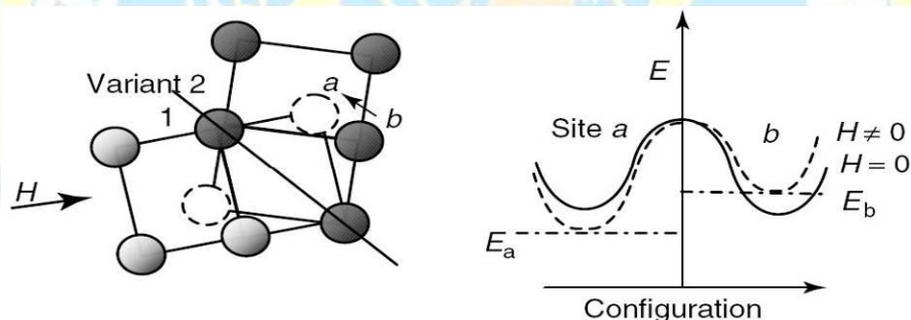
圖 2-4-2 磁區壁移動所致伸縮示意圖。

## 2) 孿晶界運動[52, 53]

Ni-Mn-基 Heusler 合金擁有如此大之磁場誘導應變之主要機制不同於以往來自於電子的自旋-軌道耦合之磁伸縮原理，而源於外加磁場使得雙晶晶界(Twin boundary)易於滑動，促使麻田散相變化產生，如圖 2-4-3(a)所示;或是磁場作用下使得相轉變活化能下降，導致相變化容易發生，如圖 2-4-3(b)所示。



(a)



(b)

圖 2-4-3(a) (b) Ni-Mn-X 形狀記憶合金產生磁致伸縮之機制[52,53]。

# 第三章 實驗方法

## 3-1 實驗流程

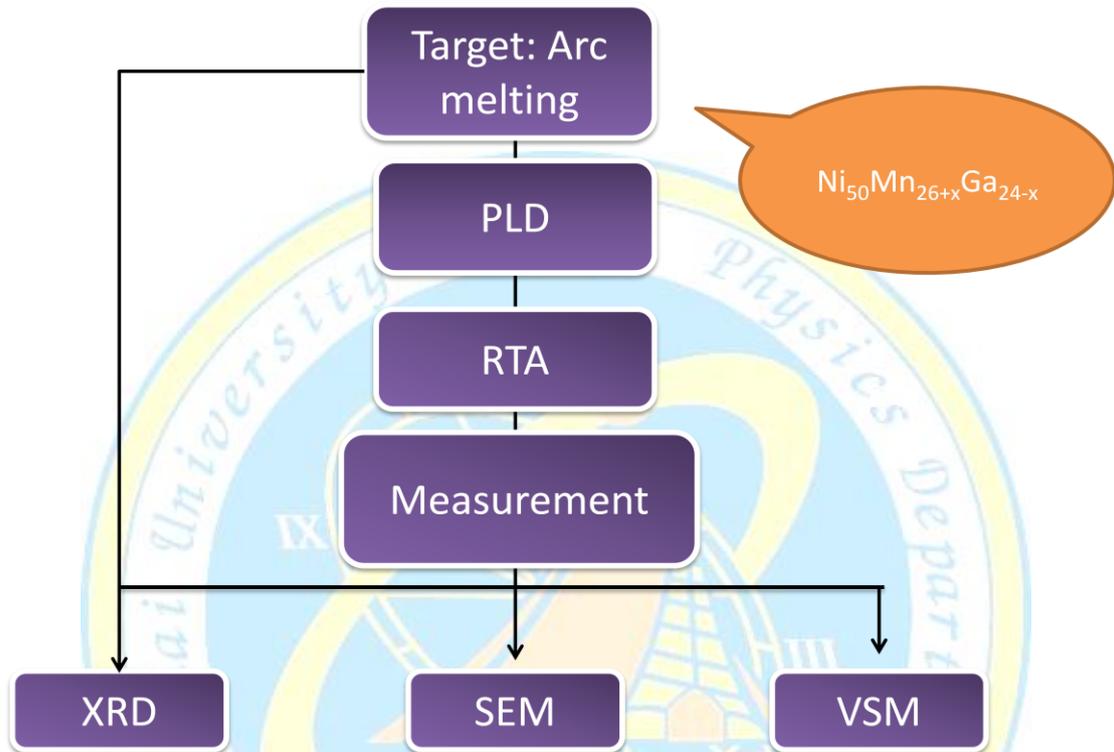


圖 3-1-1 為製備 Ni-Mn-Ga 薄膜之流程圖，其細節與分析儀器在後面  
章節會說明。

### 3-1-1 實驗材料

#### 靶材製作

NiMnGa 靶材合金配比為  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{26+x}\text{Ga}_{24-x}$  ( $x = 0, 2, 4, 6$ ) (at%)。以上成份均採用純度大於 99.99 wt% 的純 Ni、Mn 及 Ga 元素，使用精密的電動天平秤其所需重量，在氬氣保護下以電弧熔煉法製成 3g 重之鑄錠塊，成分分析如表 3-1-1 所示。再使用鑽石切割機切割出我們適用的靶材大小，並將靶材表面拋光，使其除去表面汙垢及確保表面平整。

表 3-1-1 NiMnGa 塊材 EDX 成分分析表。

Samples	EDX
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{26}\text{Ga}_{24}$	$\text{Ni}_{49.7}\text{Mn}_{27}\text{Ga}_{23.3}$
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$	$\text{Ni}_{50.1}\text{Mn}_{27.7}\text{Ga}_{22.2}$
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$	$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{29.5}\text{Ga}_{20.5}$
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{Ga}_{18}$	$\text{Ni}_{49.9}\text{Mn}_{32.1}\text{Ga}_{18}$

### 3-1-2 基板清洗與步驟

步驟:

1. 置於丙酮有機溶劑中，以超音波震洗機震洗20分鐘。
2. 置於去離子水中，以超音波震洗機震洗20分鐘，去除有機溶劑。
3. 置於異丙醇有機溶劑中，以超音波震洗機震洗20分鐘。
4. 置於去離子水中，以超音波震洗機震洗20分鐘，去除有機溶劑。
5. 置於乙醇有機溶劑中，以超音波震洗機震洗10分鐘兩次。
6. 最後將清洗完之基板保存於無水酒精中。

使用前以氮氣吹乾，放入載台並送入腔體。



### 3-1-3 脈衝雷射沉積系統

本實驗選用的雷射為 Nd-YAG 固態雷射，有等四種波長:1064nm、532nm、355nm、266nm 可選擇，脈衝能量(Pulse energy)分別為 480mJ、360 mJ、220mJ、90mJ 以及頻率為 5 Hz。

如圖 3-1-2 所示，脈衝雷射沉積法是使 用高功率脈衝雷射光束，經過透鏡聚焦後打入真空腔內之靶材，雷射光束照射靶材表面，靶材表面吸收高能量而瞬間氣化成一團具有高能量的電漿氣體，此蒸氣元素比例與靶材幾乎相同，因此較容易產生預期的相組成，成分分析如表 3-1-2 所示，可知在室溫沉積與 800 oC 後退火薄膜無成份偏移。然而高能量電漿撞擊到基板之後，尚有動能進行擴散排列形成薄膜。

腔體內部部分，靶材與基板距離如表 3-1-3 所示，使用乾式幫浦配合渦輪分子幫浦抽真空至  $2 \times 10^{-6}$  torr 以下，此過程當中可以通入些許惰性氣體幫助降低壓力(重複 3 次)，之後便可以開始進行雷射沉積 Ni-Mn-Ga 薄膜。

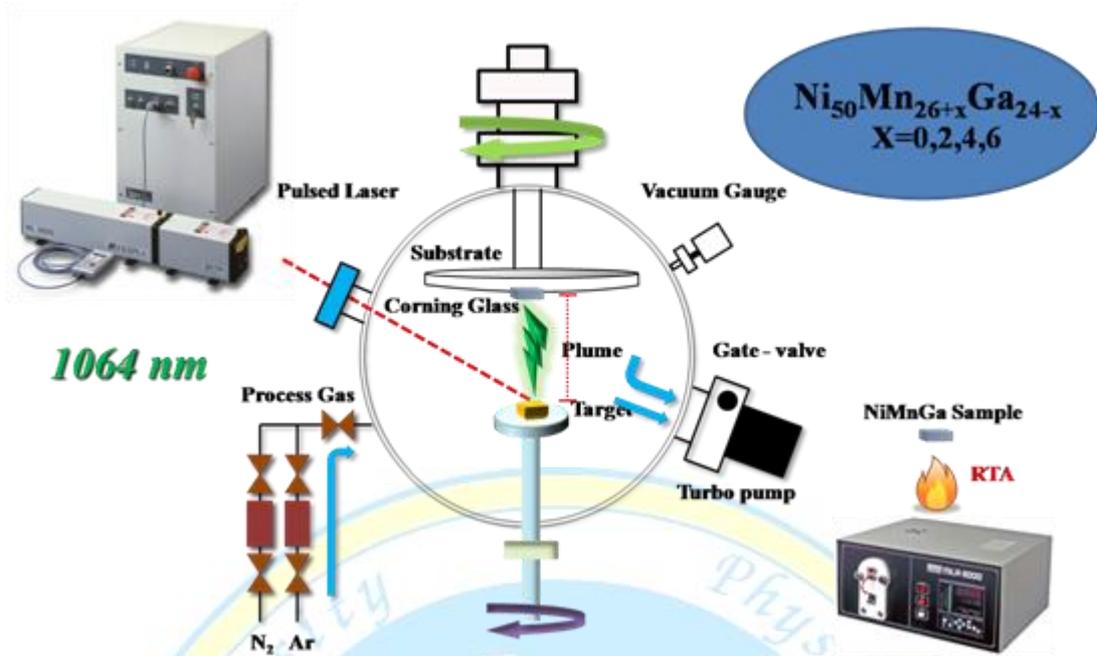


圖 3-1-2 Nd-YAG 脈衝雷射電源供應器、雷射槍體與腔體內外部。

表 3-1-2 NiMnGa 塊材與薄膜 EDX 成分分析表。

Bulk-Mn28	RT	800 °C
$\text{Ni}_{50.1}\text{Mn}_{27.7}\text{Ga}_{22.2}$	$\text{Ni}_{49.8}\text{Mn}_{28.2}\text{Ga}_{22.0}$	$\text{Ni}_{50.2}\text{Mn}_{27.9}\text{Ga}_{21.9}$

### 3-1-4 沉積薄膜之參數與步驟

表3-1-3 Ni-Mn-Ga薄膜製程參數

<b>Substrate</b>	<b>glass</b>
<b>Background pressure</b>	<b><math>2 \times 10^{-6}</math> torr</b>
<b>Work distance</b>	<b>4 cm</b>
<b>Wavelength/energy</b>	<b>1064 nm/800 mJ</b>
<b>Annealing Temperature</b>	<b>350~550 °C</b>
<b>Working Pressure</b>	<b>10~90 mtorr</b>
<b>Thickness</b>	<b>300 nm 、 500 nm</b>

### 3-1-5 薄膜後退火處理

本實驗退火方式採用快速升溫退火爐(rapid thermal annealing, RTA)來進行後退火製程 (post-annealing), 相較於一般退火爐, RTA 系統可在短短數秒內(10 sec.)升溫到 700 °C。

本實驗退火方式採用快速升溫退火爐(rapid thermal annealing, RTA)來進行後退火製程 (post-annealing), 相較於一般退火爐, RTA 系統可在短短數秒內(10 sec.)升溫到 700 °C。

退火程序為：將初鍍好之 Ni-Mn-Ga 薄膜送進 RTA 腔體內部, 如圖 3-1-3 所示, 抽真空至  $< 4 \times 10^{-6}$  Torr, 熱處理條件如表 3-1-1 所示。



圖 3-1-3 型號 : MILA 3000 快速升溫退火爐 (RTA)

## 3-2 實驗量測

### 3-2-1 膜厚分析

欲量膜厚之試片，在薄膜濺鍍前於試片上使用奇異筆劃上十字圖形後在進行鍍膜。沉積完成後，置於丙酮溶液中以超音波震洗方式去除奇異筆痕跡使基材裸露，此時薄膜與基材間便有高低狀如台階般差異，再以 $\alpha$ -step機械傳動式的探針掃描之並讀取數值，求得膜厚並計算出鍍率。如圖3-2-1所示。

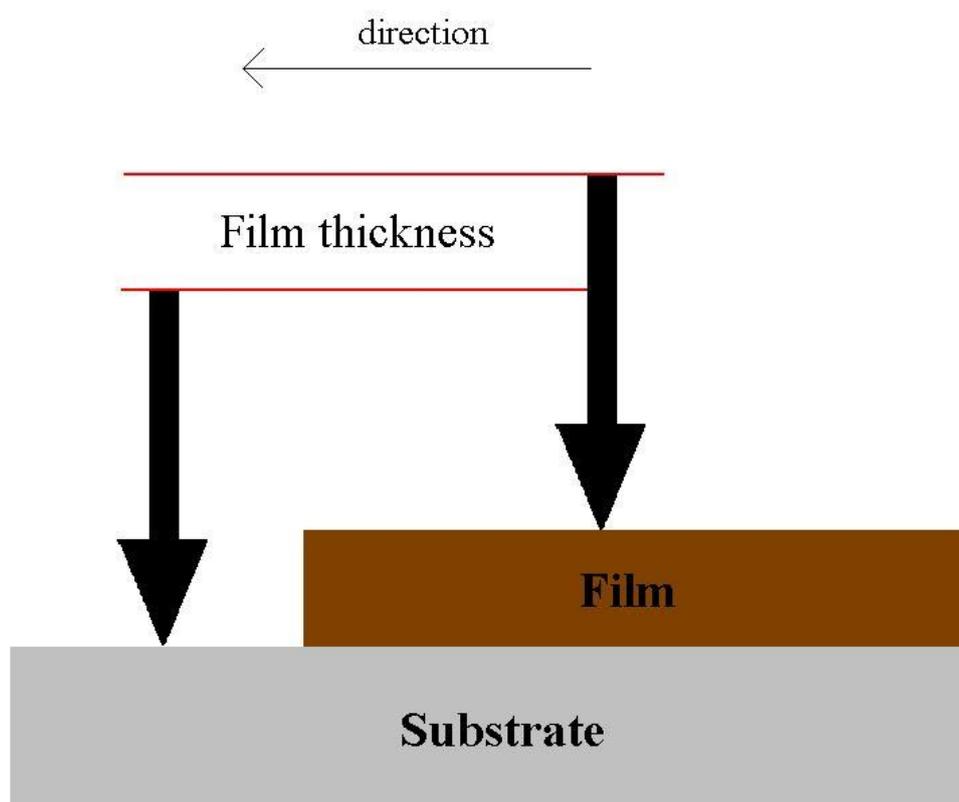


圖 3-2-1 膜厚測量示意圖。

### 3-2-2 XRD 分析

X 光繞射分析法的光源為 X 光射線，X 光是一種短波長電磁輻射，其波長約為  $1\text{\AA}$  左右，穿透力大，空間解析度高。由於如此波長之電磁波是無法以透鏡聚焦，使得僅能用來分析一較大區域，獲得一整體平均的結果，其提供一種非破壞性的結構分析方式。

利用此光源可以做各種的分析，小至分子中原子的距離、鍵結型態，大至人體各部位的透視，可廣泛應用於材料結晶構造鑑定、醫學及非破壞檢測實務上。由於在材料晶體中，各結晶面間的距離與 X 光的波長的數量級相當，當 X 光源入射在一組平行結晶面(hkl)上時，兩鄰近面在入射及繞射光之光程差為波長的整數倍時，會呈現加乘效應，產生建設性干涉，即符合布拉格公式(Bragg's law)之關係，如下：

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

其中，d 為鄰近平行晶面(hkl)兩平行面間的距離， $\theta$  為入射光與平面之夾角， $\lambda$  為 X 光源波長，n 為任意整數，如圖 3-3 所示。

藉由 X-ray 繞射儀量測可得到不同角度之繞射訊號，並計算求得  $d_{hkl}$  與晶面(h k l)之關係，與晶格常數 a。

而本實驗利用同步輻射之二環 X-ray 繞射儀來鑑定薄膜之結構。以  $\theta$ - $2\theta$  廣角入射模式(傳統布拉格繞射法)做連續掃描，由每分鐘 5 度之速度掃描 20~68 度的範圍。光源為:  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5418\text{\AA}$ )，輸出功率：50KV，200mA。

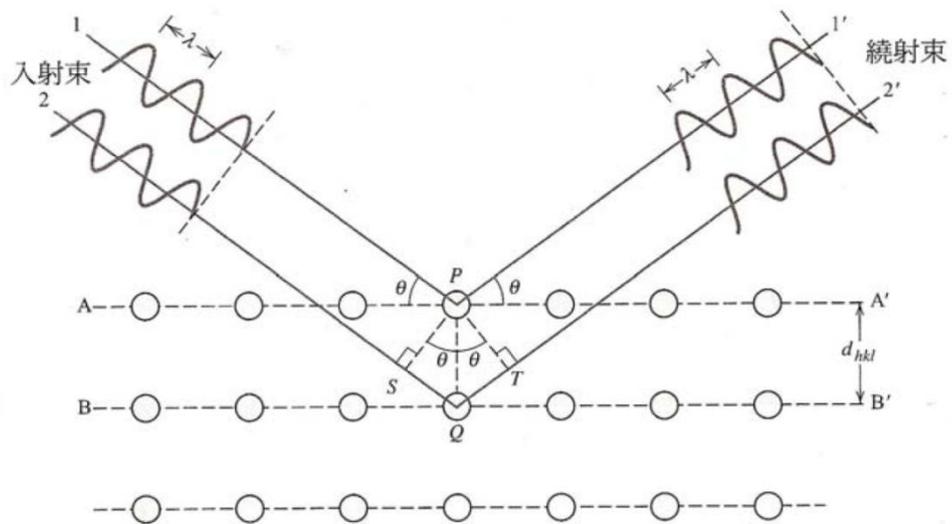


圖 3-2-2 布拉格繞射之示意圖。



### 3-2-3 掃描式電子顯微鏡(SEM)薄膜表面分析

#### (1) 訊號種類：

SEM 主要是利用高電壓加速電子，當電子束打到樣品試片後產生二次訊號，我們便可利用這些二次訊號來分析試片。圖 3-7 為各種訊號的示意圖，一般二次訊號包含底下幾種：

#### (a) 入射電子：

由電子槍所產生，利用電磁透鏡聚焦打擊試片，又稱為一次電子。

#### (b) 二次電子：

二次電子為入射一次電子進入試片後，入射深度約 5~50nm 所激發的電子，能量約在 0~50eV 之間。二次電子的激發量隨入射電子能量增加而增加，但達到一定值後會再度遞減，主要原因是隨入射電子能量增加，電子穿透之深度加大，所生成之二次電子由於逸出表面之路徑增長，不易到達試片表面，故其激發量漸減。二次電子屬於低能量電子，對試片的表面非常敏感，因此二次電子能有效的表現試片之微觀形貌。

#### (c) 背向散射電子：

背向電子為入射一次電子在試片內，受原子核散射作用，形成大角度散射之後，再逸出表面的電子，稱為背向電子。由於其在試片內散射過程中並無多大之能量損失，故屬於高能量之電子。此種背向電子的成像，受試片表面形貌之影響不如試片組成元素之影響來得大，即背向電子之強度隨試片元素之原子序增加而增大，故能充分用以觀測不同元素之組成相及成分元素分佈情形；此外背向電子影像之陰影對比效果良好，亦能充分反應試片表面凹凸形狀。

(d) 穿透電子：

當試片較薄時，入射電子將穿透試片，即所謂的穿透電子，為 TEM 使用。

(e) X 光與歐傑電子：

當原子的內層電子受到外來能量源的激發(如電子束等)而脫離原子時，外層電子將很快的躍遷到內層電子的空位並釋出能量。所被釋出的能量可能以 X 光的形式釋出，或者此釋出的能量轉而激發另一外層電子使其脫離原子。前者乃為元素的特性 X 光射線，常見的能量散佈分析儀(EDS)、波長散佈分析儀(WDS)就是分析這種特性 X 光射線以鑑定成份；被激發而脫離原子束縛離開試片表面的電子即為歐傑電子(Auger Electron)，此電子同樣具有代表該原子特性的能量，因此分析歐傑電子亦可得材料成份的資訊。

(f) 陰極螢光：

入射電子打擊試片，在表面發生能量變化而放出波長介於可見光與紅外光之螢光。

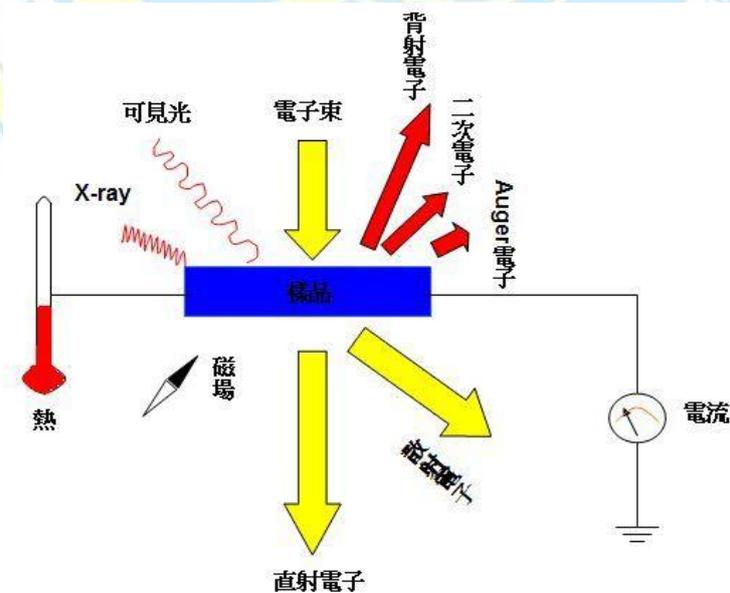


圖 3-2-3 各種二次訊號示意圖。

## (2) SEM 構造：

如圖 3-8 所示，SEM 構造示意圖，其主要構造如下：

### (a) 電子槍：

電子槍及所謂的發射系統，利用高電壓在陰極產生加速電子，利用陰極調整電子流量。

### (b) 電子腔：

由電子槍發射的電子束，經過電子腔內一組磁透鏡聚焦後，用遮蔽孔徑選擇電子束的尺寸後，通過一組控制電子束的掃描線圈，再透過物鏡聚焦，打在試片上。

### (c) 真空系統：

真空系統主要是針對電子腔和試片室內的真空度，如此可避免電子束聚焦後的干擾。

### (d) 試片室：

放置試片的部份，一般皆裝置二次電子偵測器、背向電子偵測器...等偵測儀器，作為成像與分析之用。SEM 主要為接收二次電子與背向散射電子之訊號以成像。

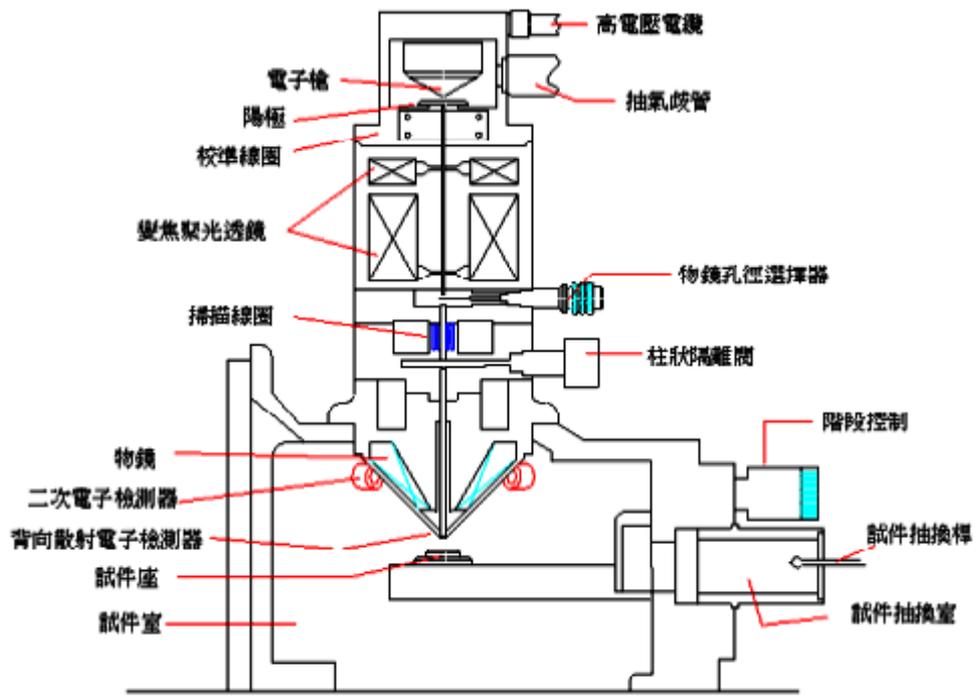


圖 3-2-4 SEM 構造示意圖。



### 3-2-4 磁性量測

合金薄帶的磁性量測使用振動樣品測磁儀(Vibrating sample magnetometer, VSM; 型號 DMS 1660)進行，屬於開路式量測系統。電磁鐵提供外加磁場，震盪器振動樣品薄帶，以精密高斯計量測感應磁場變化速率，根據法拉第定律換算成電子訊號輸出。

實驗步驟首先利用精密電子秤秤取薄帶重量(約2毫克)，包裹一層雙面膠後黏貼在VSM之石英棒上(如圖3-3-1所示)進行磁性量測。測量前以純鎳片進行校正，用測磁儀測量M-T曲線以決定居禮溫度(外加磁場200 Oe)，接著測量居禮溫度附近的初始磁化曲線透過數值分析方式求得合金薄帶之磁熵變值。

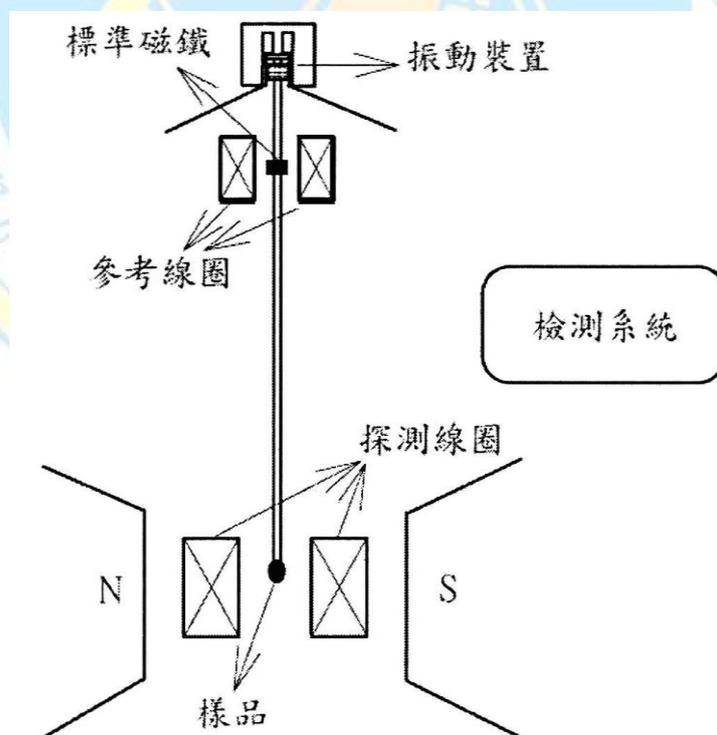


圖 3-2-5 VSM 示意圖。

### 3-2-5 磁伸縮量測

薄膜的磁伸縮量測使用數位式二維全景全像干涉顯微鏡進行，給予 2 kOe 外加磁場，進行量測薄膜磁伸縮。當樣品因伸縮產生形變時，打在樣品膜面上之雷射光干涉變化，藉由此進而獲得薄膜磁致伸縮量值。

實驗首先，須先校正期雷射打在樣品之位子，在零場下，量測其變化值，作為基準。在給於 2 kOe 外加磁場，量測其變化值。最後將所得其值，藉由公式將其薄膜伸縮量值化。



圖 3-2-6 數位式二維全景全像干涉顯微鏡圖。

## 第四章 結果與討論

本實驗乃使用多晶  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_x\text{Ga}_{50-x}$  ( $x = 26-32$ ) 合金，研究不同成份對  $\text{NiMnGa}$  結構、磁特性與磁卡效應之影響。以脈衝雷射沉積系統沉積  $\text{NiMnGa}$  薄膜，其雷射為 Nd-YAG，以高真空脈衝雷射沉積系統於室溫下沉積膜厚為 300 nm 及 500 nm  $\text{NiMnGa}$  膜於康寧玻璃基板上，研究不同實驗參數對  $\text{NiMnGa}$  薄膜結構、磁性、磁卡效應之影響與薄膜磁伸縮效應。

本章實驗結果與討論的分為以下五個部分論述：

1.  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_x\text{Ga}_{50-x}$  ( $x = 26-32$ )之不同成份塊材，比較不同成份對其結構、磁性與磁卡效應之影響。
2.  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_x\text{Ga}_{50-x}$  ( $x = 26-32$ )之不同成份薄膜，比較不同後退火溫度對其薄膜結構之影響。
3.  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_x\text{Ga}_{50-x}$  ( $x = 26-32$ )薄膜磁性之研究。
4.  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_x\text{Ga}_{50-x}$  ( $x = 26-32$ )薄膜磁卡效應之研究。
5.  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$  磁伸縮之研究。

## 4-1 不同塊材成份對其結構與磁特性之影響

圖 4-1-1 為  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{26}\text{Ga}_{24}$ 、 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$ 、 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$  以及  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{Ga}_{18}$  四種不同成分塊材之 x-ray 繞射圖。由圖可知，在不同塊材成分下，其皆擁有(220)奧氏體基本峰。隨著 Mn 含量的增加，其(220)奧氏體基本峰訊號強度隨之減少，而其半高寬隨之增加，而在成分為  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{Ga}_{18}$  時，其擁有(220)及(202)馬氏體繞射峰訊號，與(220)奧氏體繞射峰，可知在奧氏體與馬氏體相共存於此成分下之塊材。

圖 4-1-2 為不同成份  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_x\text{Ga}_{50-x}$  ( $x = 26-32$ )塊材之 SEM 圖。由圖可知，在不同 Mn 元素含量下，其表面形貌並無太大變化，其粒徑大小分布為 1-3  $\mu\text{m}$ 。

圖 4-1-3 (a)-(d) 分別為  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_x\text{Ga}_{50-x}$  ( $x = 26-32$ )塊材，在 1 kOe 的外加磁場下，磁化量對溫度作圖之磁熱曲線。由圖可知，成分為  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{26}\text{Ga}_{24}$  以及  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$  塊材，在低溫時擁有低溫鐵磁馬氏體相，而當溫度升高時由馬氏體相轉變為鐵磁奧氏體相；在更高溫時，其鐵磁奧氏體相再轉變為順磁奧氏體相。而隨著 Mn 含量提高，其鐵磁奧氏體相熱滯留區間縮短。

但當 Mn 含量提高至 30 及 32 at% 時，由圖 4-1-3 (c)及(d)可知，在磁熱分析上僅能觀察到鐵磁相轉變為順磁相。由 X-ray 繞射圖推測，其為鐵磁馬氏體相過其居禮溫度後轉變為順磁相。由於在此兩種成分下，其奧氏體相形成溫度在此溫度之上，故在磁熱曲線上，僅觀察到鐵磁相轉順磁相之行為。

圖 4-1-4 為  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_x\text{Ga}_{50-x}$  ( $x = 26-32$ )塊材之磁化量對溫度微分之  $dM/dT$  圖。由圖可知，在成分為  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{26}\text{Ga}_{24}$  以及  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$  下，

不同溫度下皆有兩個峰值存在，而在低溫所出現峰值為馬氏體轉奧氏體相所生成；而在高溫下之峰值為鐵磁奧氏體轉為順磁相所生成。

圖 4-1-5 為不同 Mn 原子含量之塊材對其居禮溫度作圖，由圖可知，其居禮溫度隨著塊材 Mn 原子的含量增加而降低，推測可能為 Mn 原子含量增加降低了磁性原子間之交互作用，而使其居禮溫度下降。

圖 4-1-6 為  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_x\text{Ga}_{50-x}$  ( $x = 26-32$ ) 合金塊材之磁熵變與溫度關係圖。由圖可知，此四塊材皆於其居禮溫度附近可得最大磁熵變值分別為  $x=26$  之  $1.1 \text{ J/kgK}$ 、 $x=28$  之  $1.4 \text{ J/kgK}$ 、 $x=30$  之  $0.74 \text{ J/kgK}$  及  $x=32$  之  $0.4 \text{ J/kgK}$ 。而隨著塊材 Mn 原子的含量增加，使得其磁化量下降，因此隨著 Mn 含量提高，其最大磁熵變值降低。



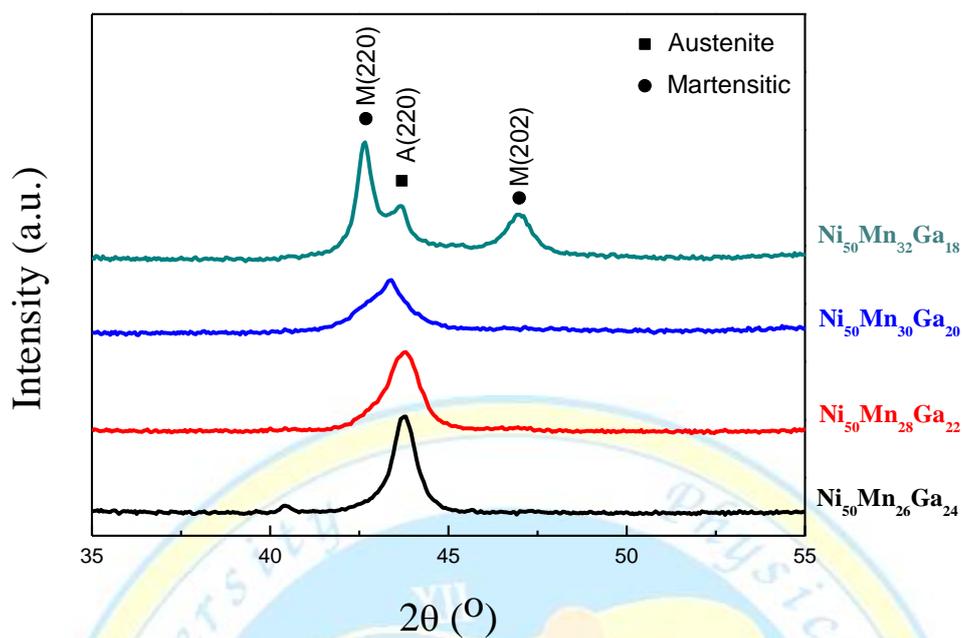


圖 4-1-1  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_x\text{Ga}_{50-x}$  ( $x = 26-32$ ) 塊材之 x-ray 繞射圖。

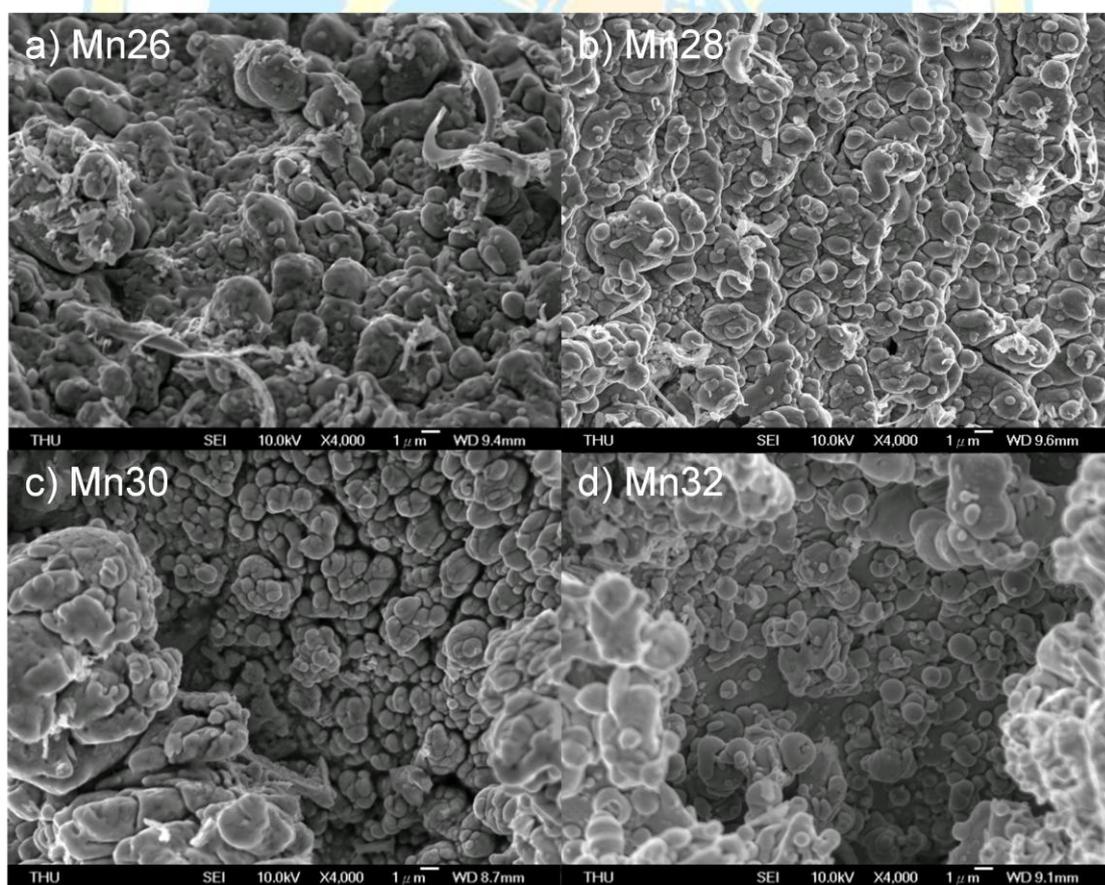
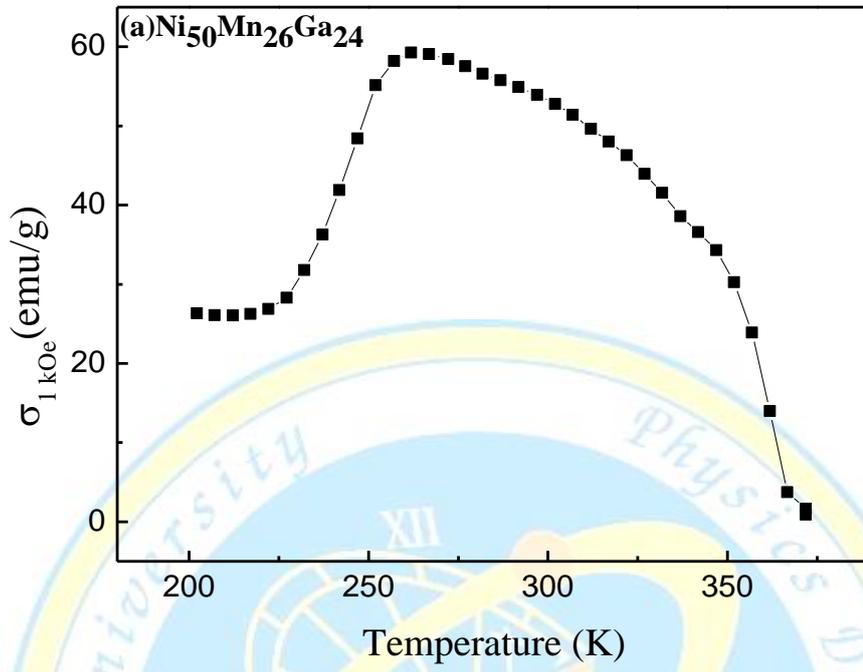
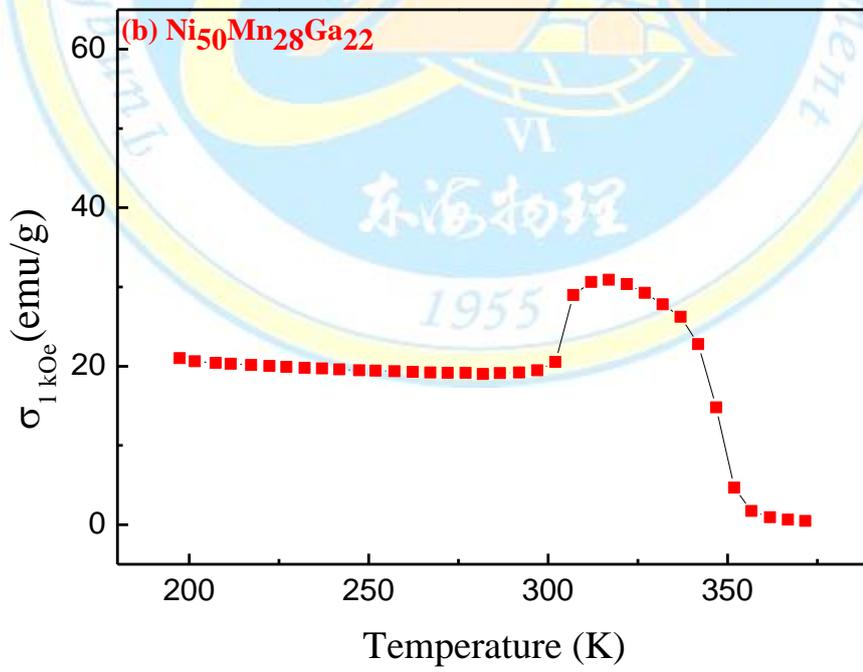


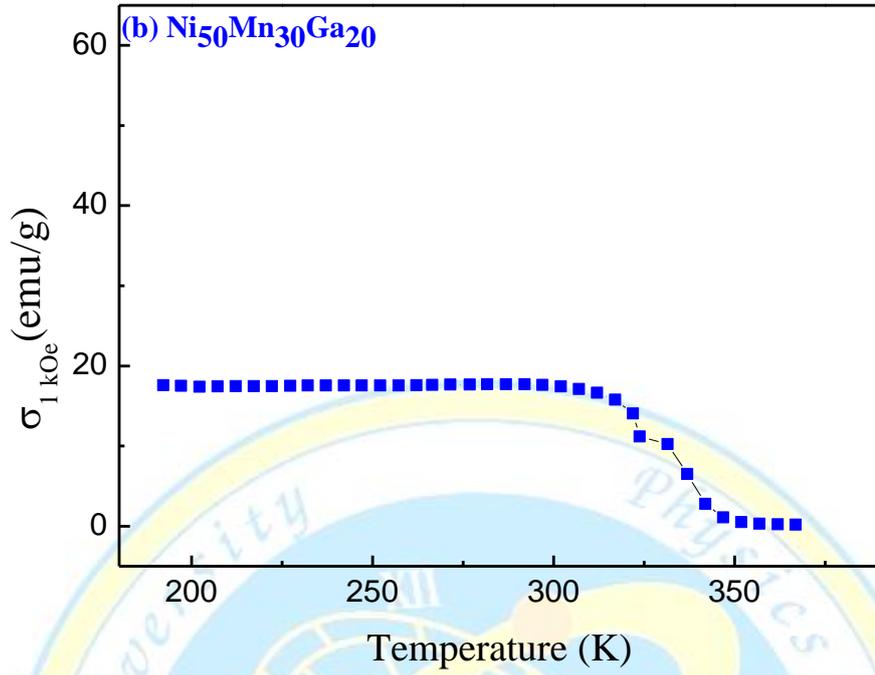
圖 4-1-2  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_x\text{Ga}_{50-x}$  ( $x = 26-32$ ) 塊材之 SEM 圖。



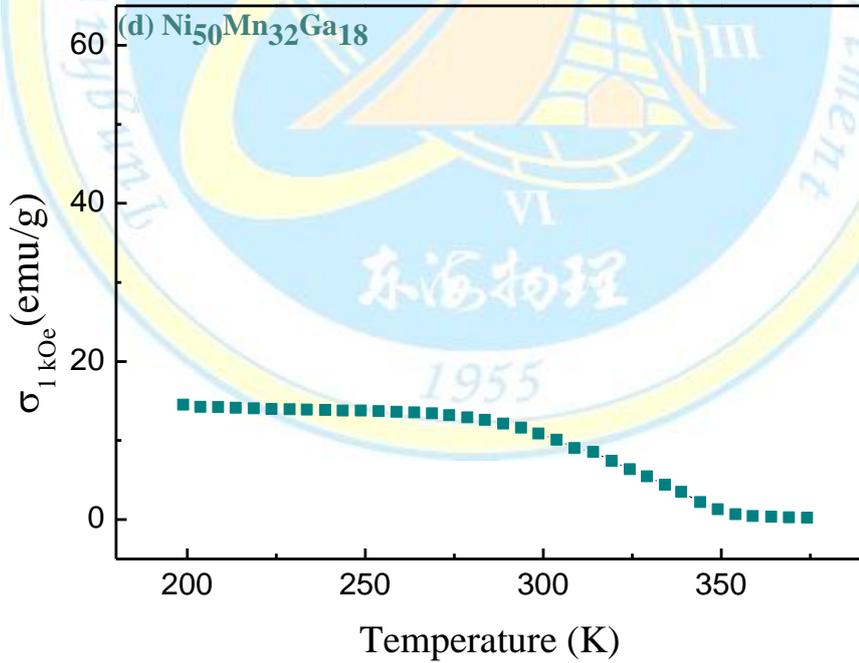
(a)



(b)



(c)



(d)

圖 4-1-3  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_x\text{Ga}_{50-x}$  ( $x = 26-32$ )塊材之熱磁曲線圖。

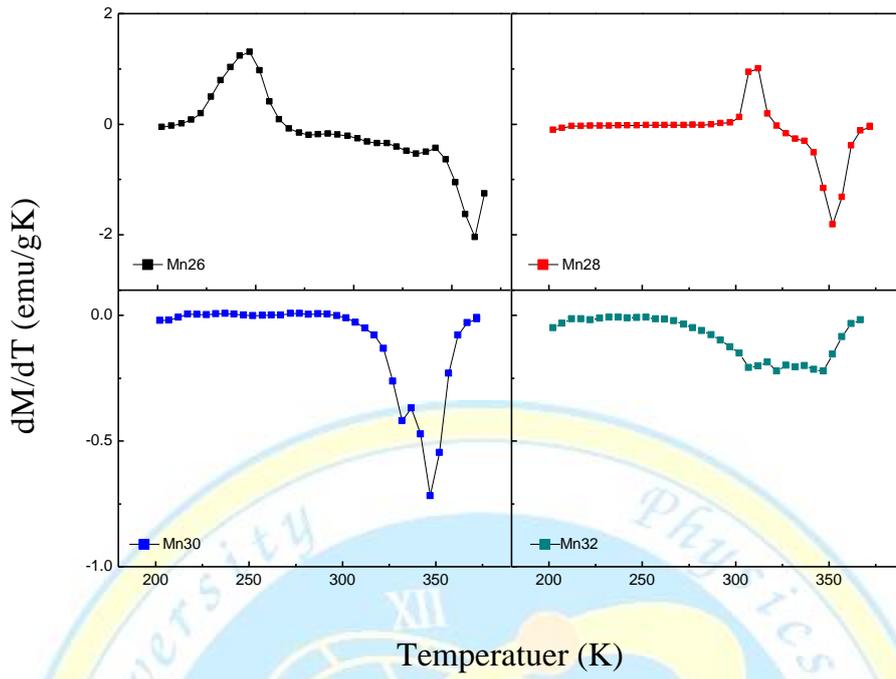


圖 4-1-4  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_x\text{Ga}_{50-x}$  ( $x = 26-32$ )合金塊材之  $dM/dT$  圖。

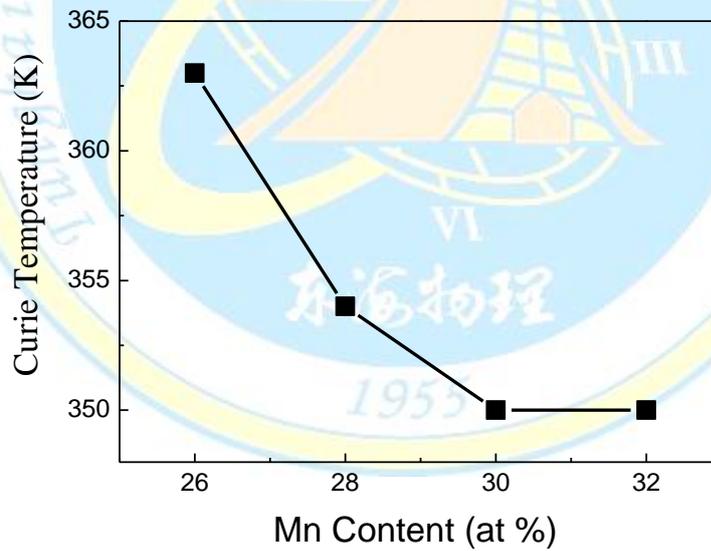
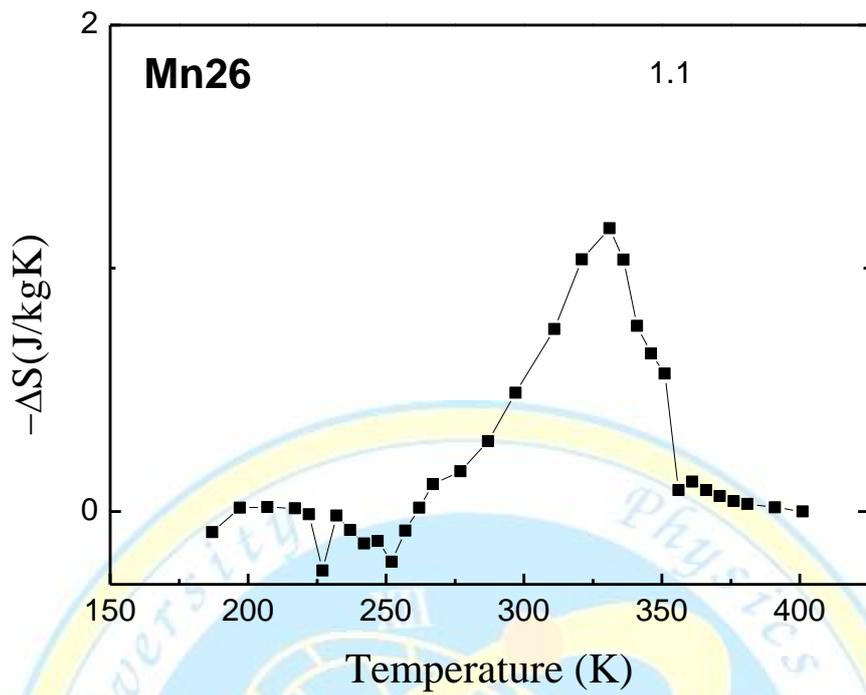
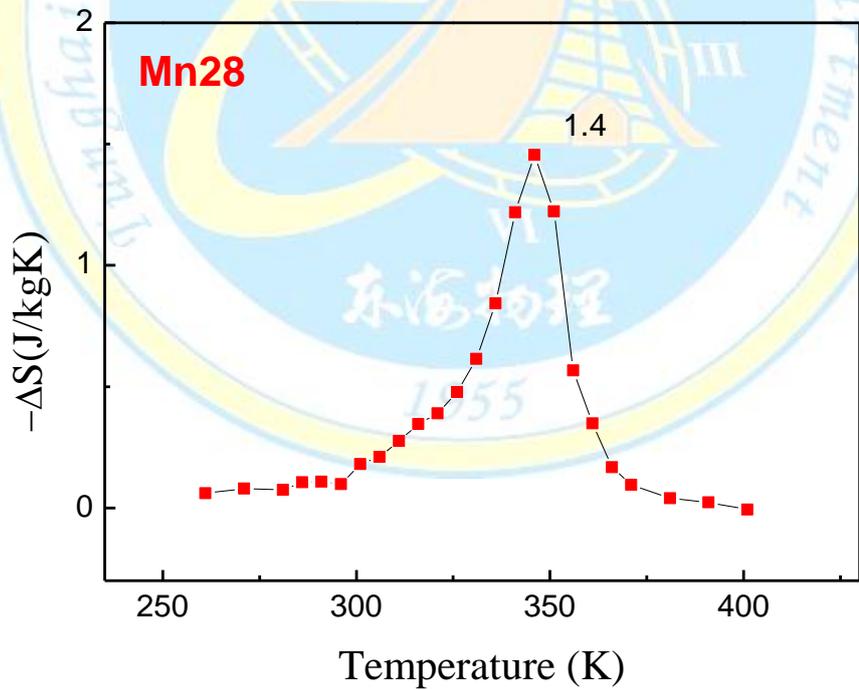


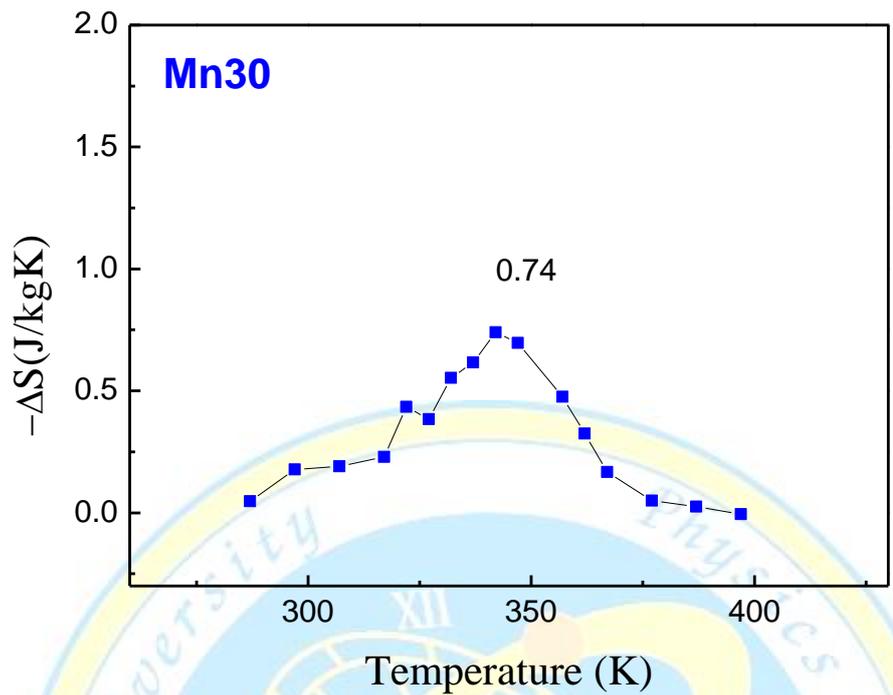
圖 4-2-5  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_x\text{Ga}_{50-x}$  ( $x = 26-32$ )合金塊材之居禮溫度圖。



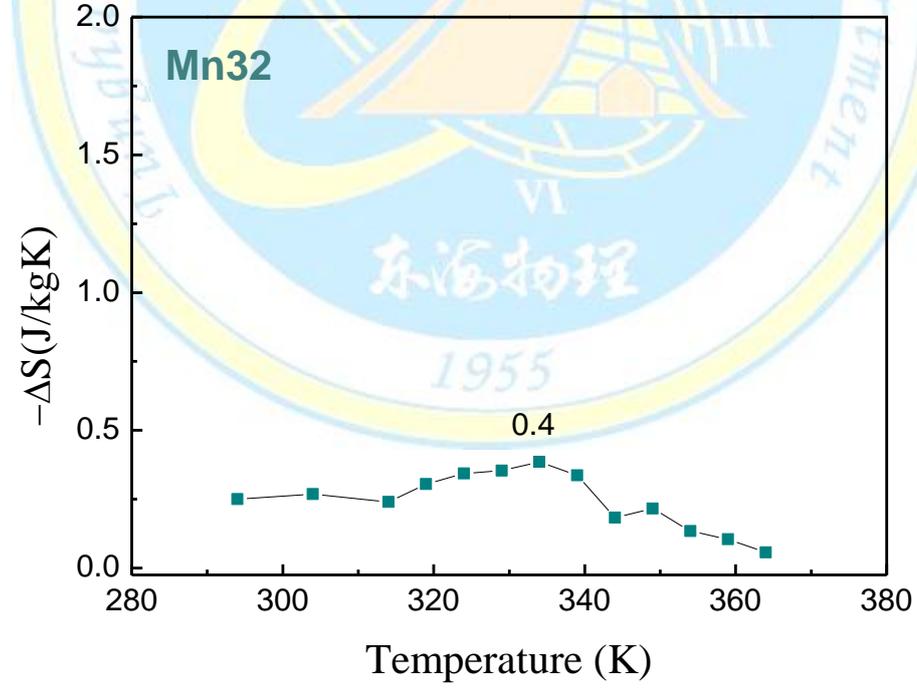
(a)



(b)



(c)



(d)

圖 4-1-6 Ni<sub>50</sub>Mn<sub>x</sub>Ga<sub>50-x</sub> (x = 26-32)合金塊材之磁熵變與溫度關係圖。

## 4-2 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_x\text{Ga}_{50-x}$ ( $x = 26-32$ ) 薄膜相結構之分析

本節實驗藉由使用不同的塊材成份  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_x\text{Ga}_{50-x}$  ( $x = 26-32$ )，以 PLD 沉積之  $\text{NiMnGa}$  薄膜，其雷射為 Nd-YAG 以高真空脈衝雷射沉積系統於室溫下沉積膜厚 300 nm 及 500 nm 之  $\text{NiMnGa}$  膜於康寧玻璃基板上，再進行不同溫度後退火處理，研究不同後退火溫度對其結構之影響。

### 4-2-1 不同退火溫度之影響

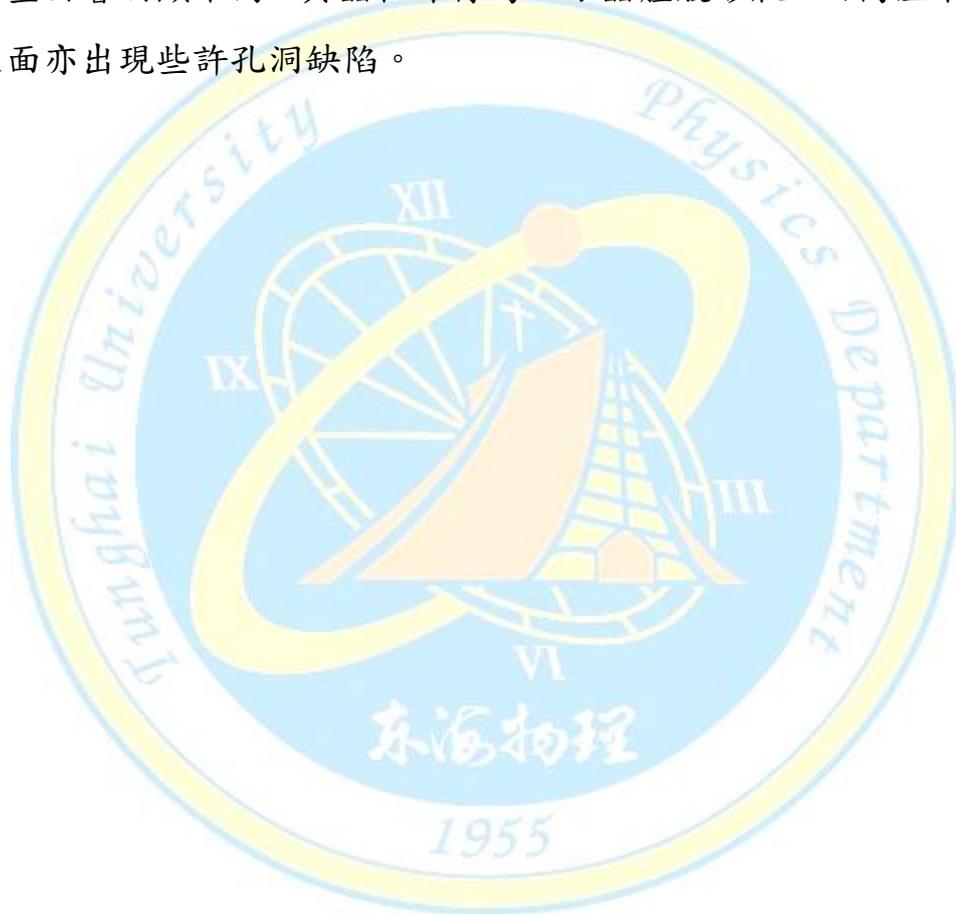
圖 4-2-3 為(a)300 nm 及(b)500 nm  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{26}\text{Ga}_{24}$  薄膜經不同退火溫度之 XRD 圖。由圖 4-2-3-(a)可知，當膜厚為 300 nm 時，經過 600 °C 退火後，其薄膜出現奧氏體峰值 A(202)，而在 700 °C 後退火後，其奧氏體峰 A(202)值增強，且出現馬氏體 M(202)微小峰值，當經過 800 °C 處理過後，其馬氏體繞射 M(202)峰值增強。

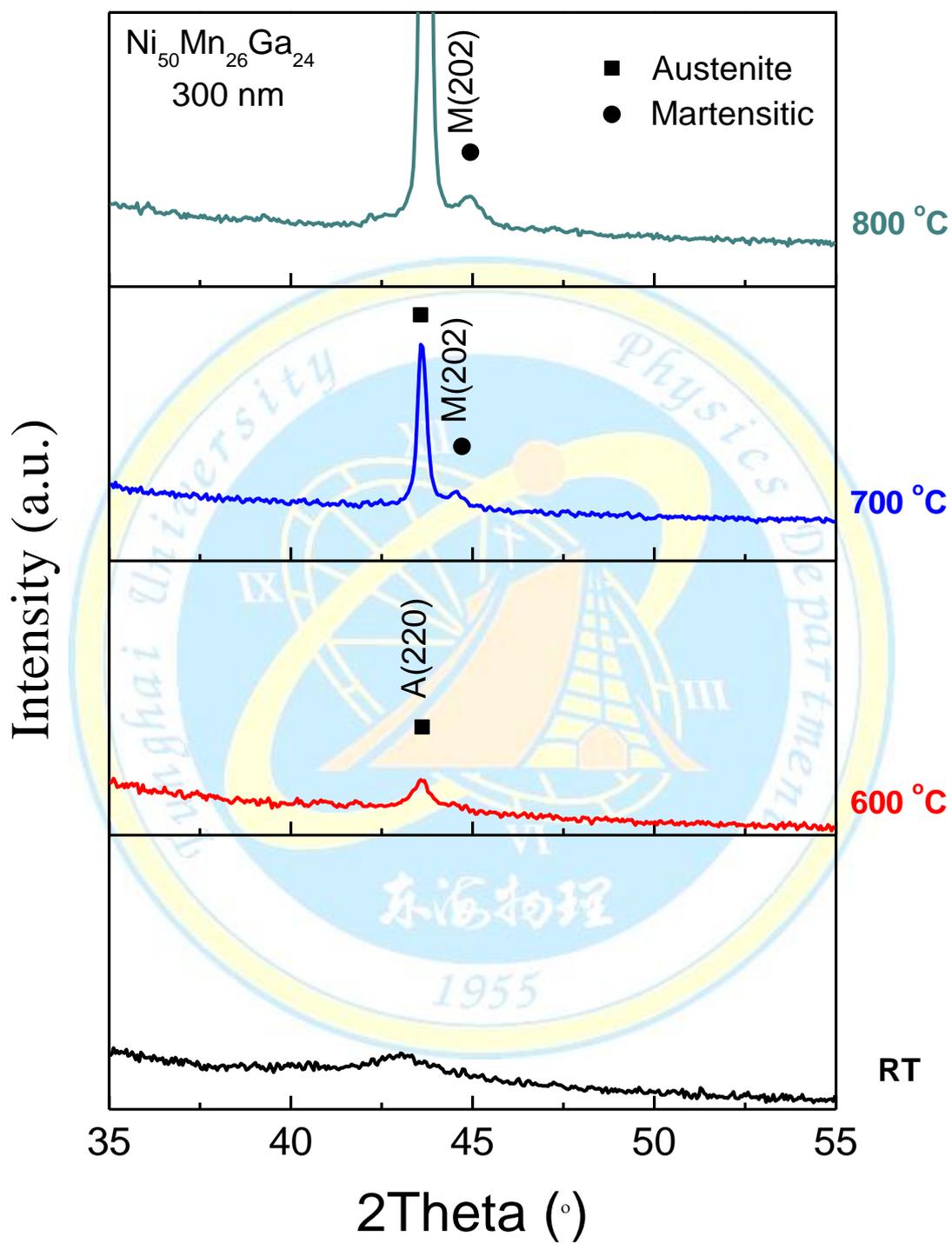
圖 4-2-3-(b)可知，當膜厚為 500 nm 時，其薄膜再經過 600 °C 退火處理後，薄膜亦出現奧氏體基本峰值，而當經 700 °C 退火過，其有著較明顯的奧氏體基本繞射峰值 A(202)，而當 800 °C 熱處理過後，其馬氏體繞射峰值有明顯增強。

圖 4-2-4 為 300 nm、500 nm 薄膜不同退火溫度之 SEM 圖。當膜厚為 300 nm 時，由圖(a)可知，在 600 °C 退火下其薄膜為一片平坦狀，並沒有觀察到有明顯晶粒出現。圖(b)可知，在 700 °C 下晶粒開始成長，在其薄膜上可觀察到緊密且細小晶粒形成，但也可發現在表面上有微小的孔洞缺陷形成。而在圖(c)可知，經 800 °C 退火處理過後，

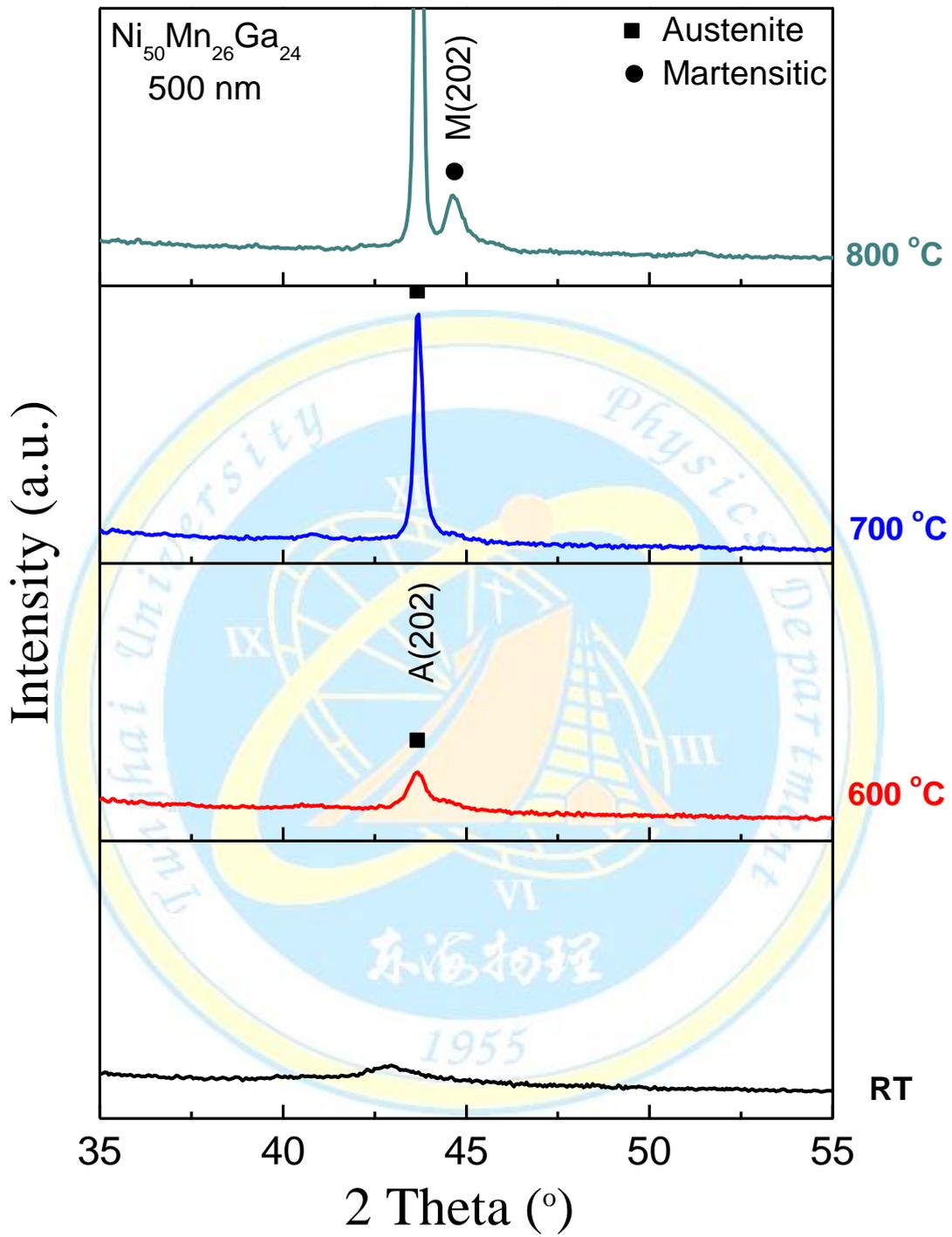
其晶粒明顯成長但在此高溫下其薄膜表面孔洞缺陷更加明顯。

當膜厚為 500 nm 時，由圖(d)可知，在 600 °C 退火下其薄膜亦為一片平坦狀，也沒有觀察到有明顯晶粒出現。由圖(e)可知，在 700 °C 下晶粒也隨著開始成長，在其薄膜上也可觀察到緊密且細小晶粒形成，但其晶粒尺寸較為 300 nm 薄膜大，且無孔洞缺陷形成。而在圖(f)可知，經 800 °C 退火處理過後，其晶粒明顯成長但在此膜厚下，其晶粒外型由著明顯不同，其晶粒外行為立方晶體般形狀，而高溫下其薄膜表面亦出現些許孔洞缺陷。





(a)



(b)

圖 4-2-1 (a)300 nm (b)500 nm  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{26}\text{Ga}_{24}$  薄膜

經不同退火溫度之 XRD 圖。

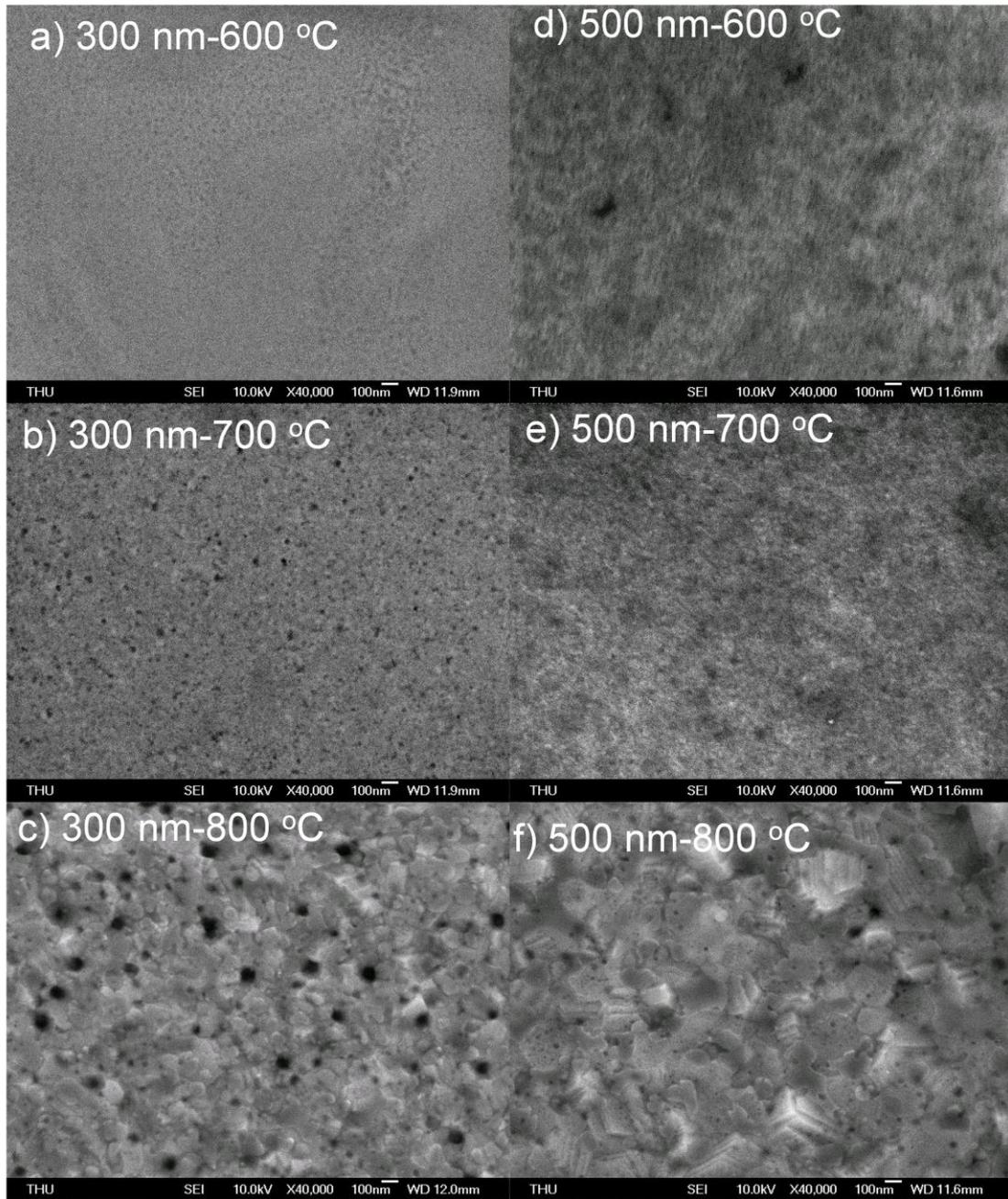


圖 4-2-2  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{26}\text{Ga}_{24}$  薄膜於膜厚 300 nm 經不同退火溫度(a)600 °C (b)700 °C (c)800 °C 以及 500 nm 經不同退火溫度(d)600 °C (e)700 °C (f)800 °C 之 SEM 圖。

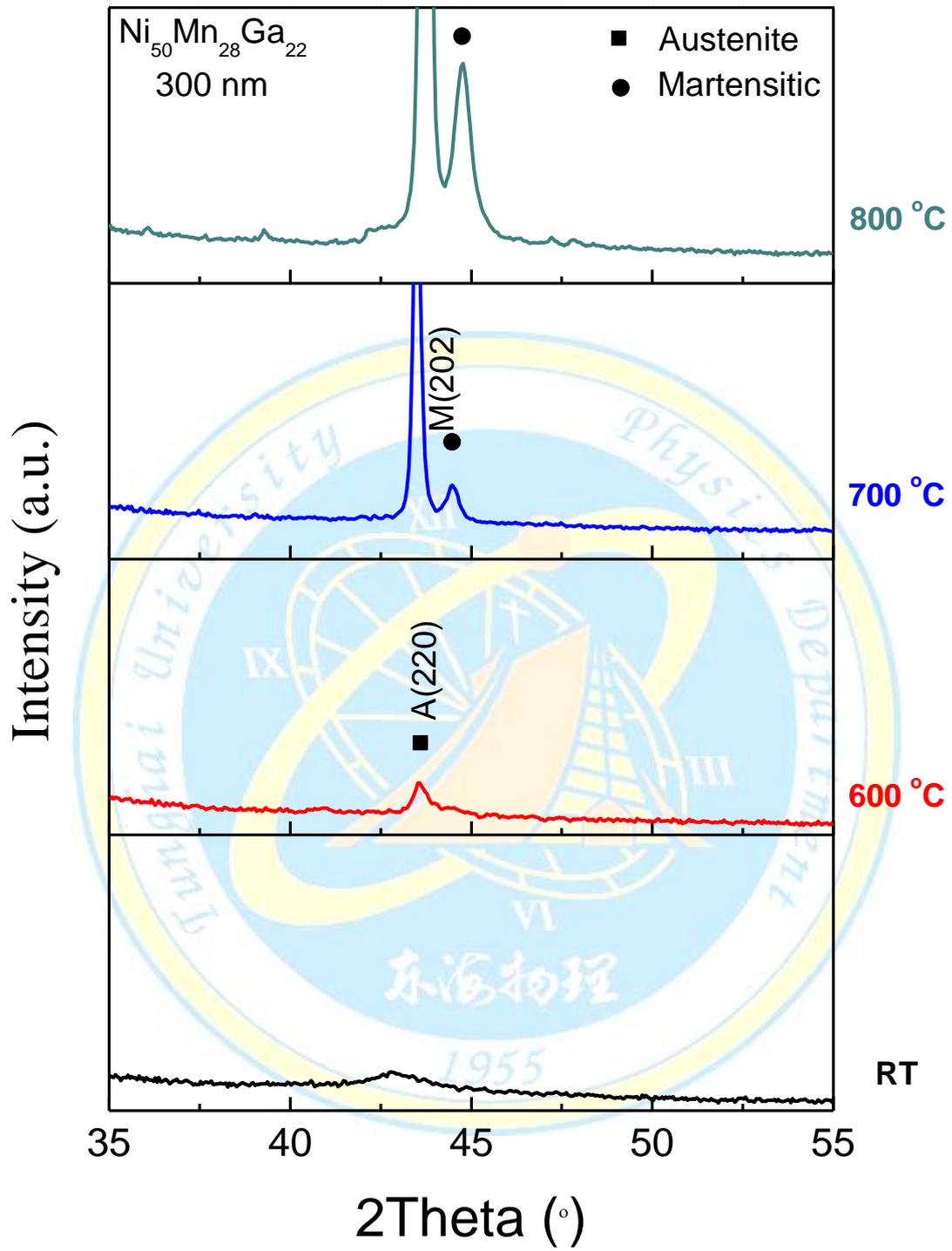
## 2. Ni<sub>50</sub>Mn<sub>28</sub>Ga<sub>22</sub> 薄膜

圖 4-2-3 為(a)300 nm 及(b)500 nm Ni<sub>50</sub>Mn<sub>28</sub>Ga<sub>22</sub> 薄膜不同退火溫度之 XRD 圖。由圖 4-2-3-(a)可知，當膜厚為 300 nm 時，經過 600 °C 退火後，其薄膜出現奧氏體峰值 A(202)，而在 700 °C 後退火後，其奧氏體峰 A(202)值增強，且出現馬氏體 M(202)微小峰值，當經過 800 °C 處理過後，其馬氏體繞射 M(202)峰值明顯增強。

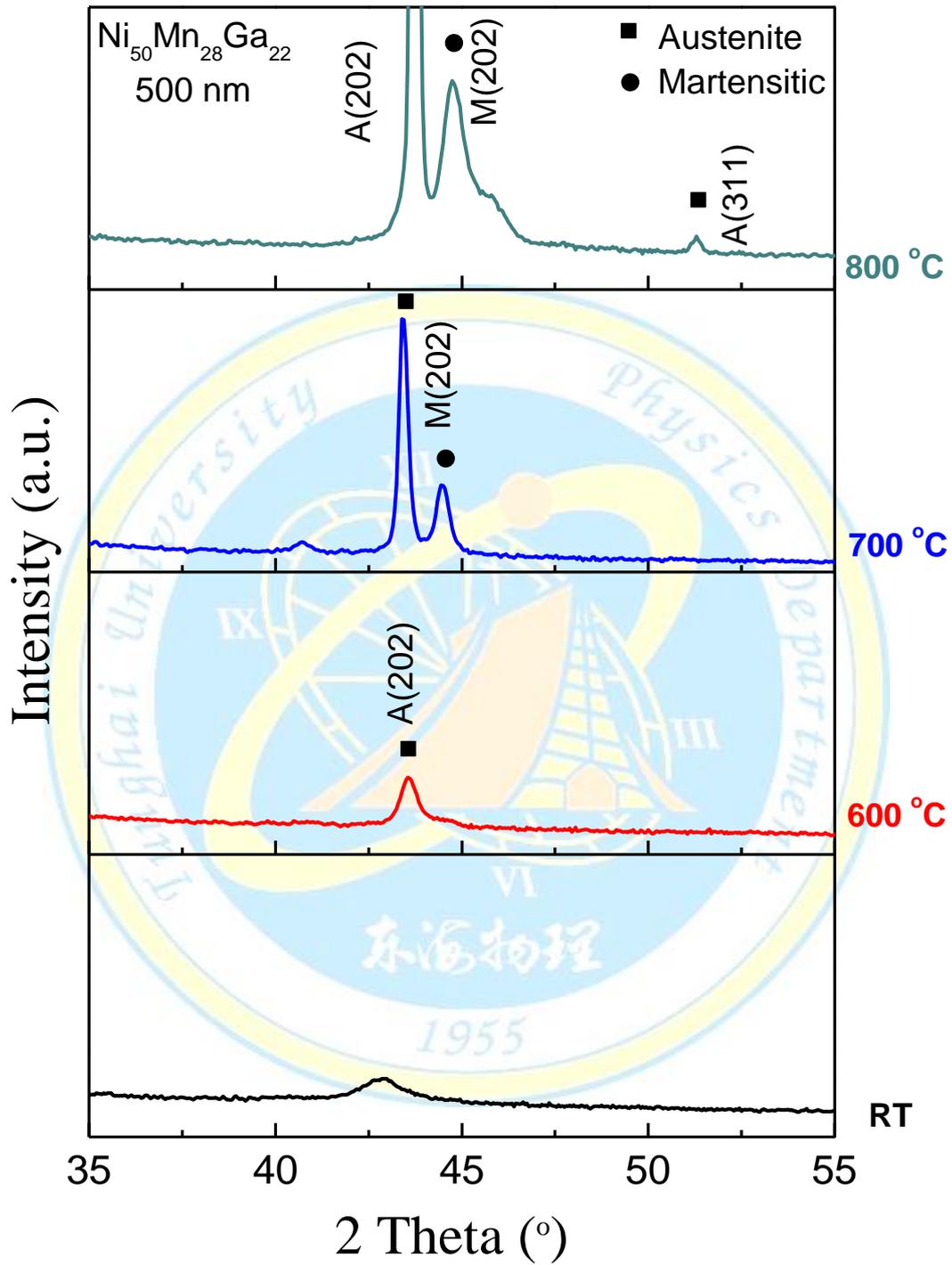
由圖 4-2-3-(b)可知，當膜厚為 500 nm 時，其薄膜再經過 600 °C 退火處理後，薄膜亦出現奧氏體基本峰值，而當經 700 °C 退火過，其有著較 300 nm 薄膜明顯的馬氏體繞射峰值 M(202)，而當 800 °C 熱處理過後，其馬氏體繞射峰值有明顯增強，亦出現奧氏體 A(311)峰值。

圖 4-2-4 為 300 nm、500 nm 薄膜不同退火溫度之 SEM 圖。當膜厚為 300 nm 時，由圖(a)可知，在 600 °C 退火下其薄膜為一片平坦狀，並沒有觀察到有明顯晶粒出現。圖(b)可知，在 700 °C 下晶粒開始成長，在其薄膜上可觀察到緊密且細小晶粒形成。而在圖(c)可知，經 800 °C 退火處理過後，其晶粒明顯成長但在此高溫下其薄膜表面出現孔洞缺陷。

當膜厚為 500 nm 時，由圖(d)可知，在 600 °C 退火下其薄膜亦為一片平坦狀，也沒有觀察到有明顯晶粒出現。圖(e)可知，在 700 °C 下晶粒也隨著開始成長，在其薄膜上也可觀察到緊密且細小晶粒形成，但其晶粒尺寸較為 300 nm 薄膜大。而在圖(f)可知，經 800 °C 退火處理過後，其晶粒明顯成長。但在此膜厚下，其晶粒外型由著明顯不同，其晶粒外型為立方晶體般形狀，而高溫下其薄膜表面亦出現些許孔洞缺陷。



(a)



(b)

圖 4-2-3 (a)300 nm 及(b)500 nm  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$  薄膜

經不同退火溫度之 XRD 圖。

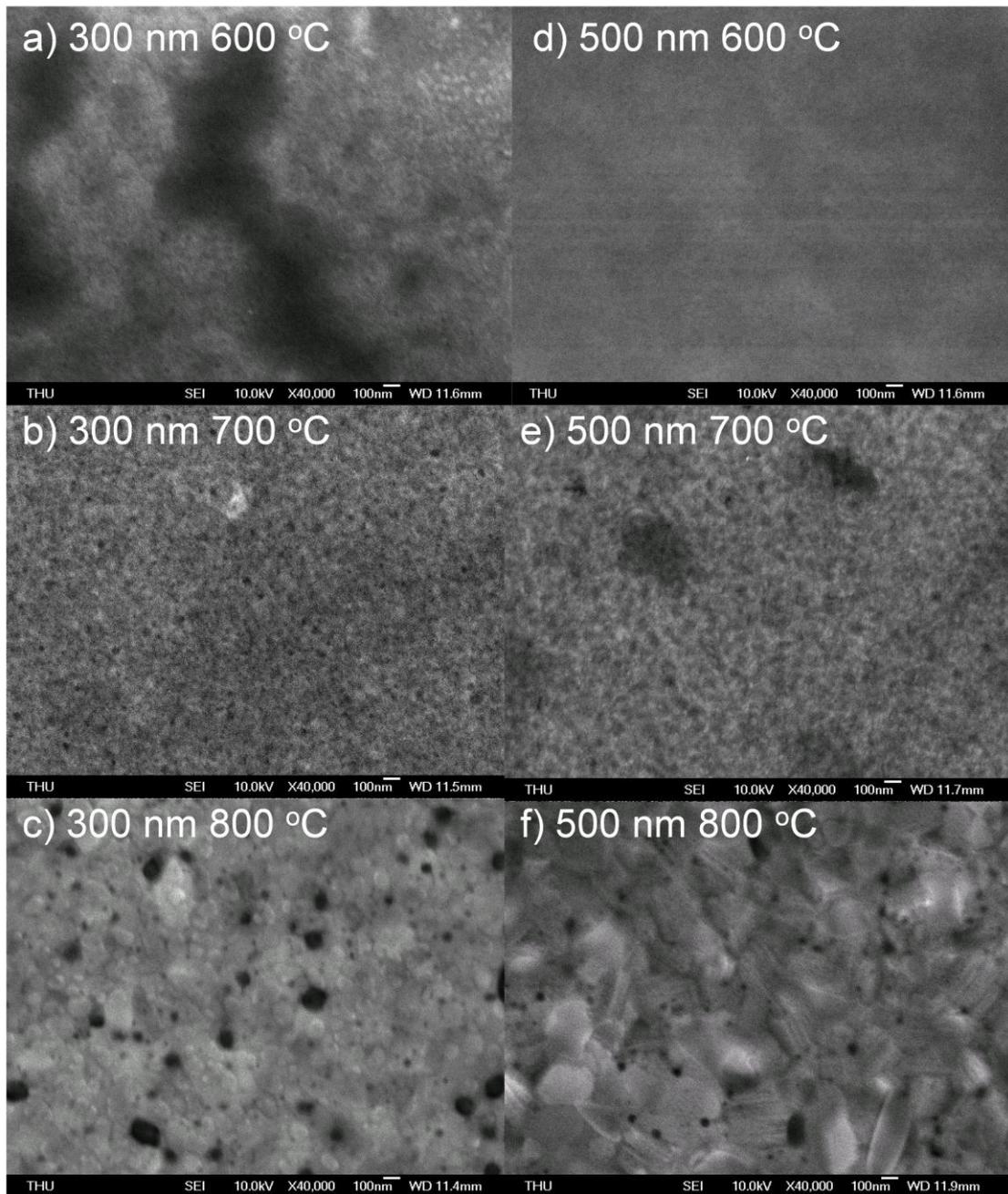


圖 4-2-4  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$  薄膜於膜厚 300 nm 經不同退火溫度(a)600 °C (b)700 °C (c)800 °C 以及 500 nm 經不同退火溫度(d)600 °C (e)700 °C (f)800 °C 之 SEM 圖。

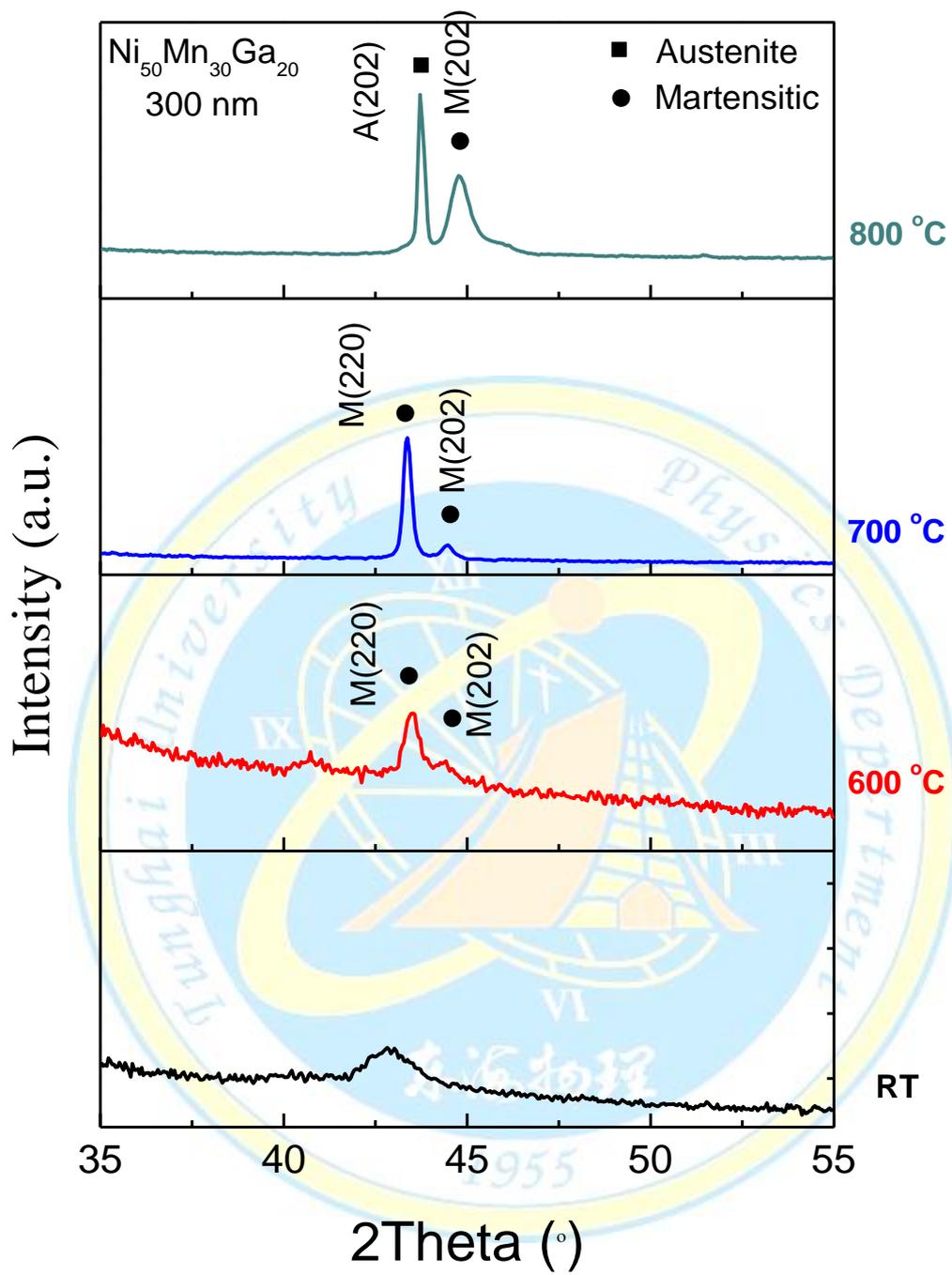
### 3. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$ 薄膜

圖 4-2-5 為(a)300 nm 以及(b)500 nm  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$  薄膜經不同退火溫度之 XRD 圖。由圖 4-2-5-(a)可知，當膜厚為 300 nm 時，經過 600 °C 退火後，其薄膜亦出現兩根馬氏體繞射峰值 M(220)、M(202)，而在 700 °C 後退火後，其馬氏體繞射峰值 M(220)明顯增強，當經過 800 °C 處理過後，其奧氏體基本峰值出現，而其馬氏體繞射 M(202) 峰值明顯增強，但馬氏體 M(220)消失。

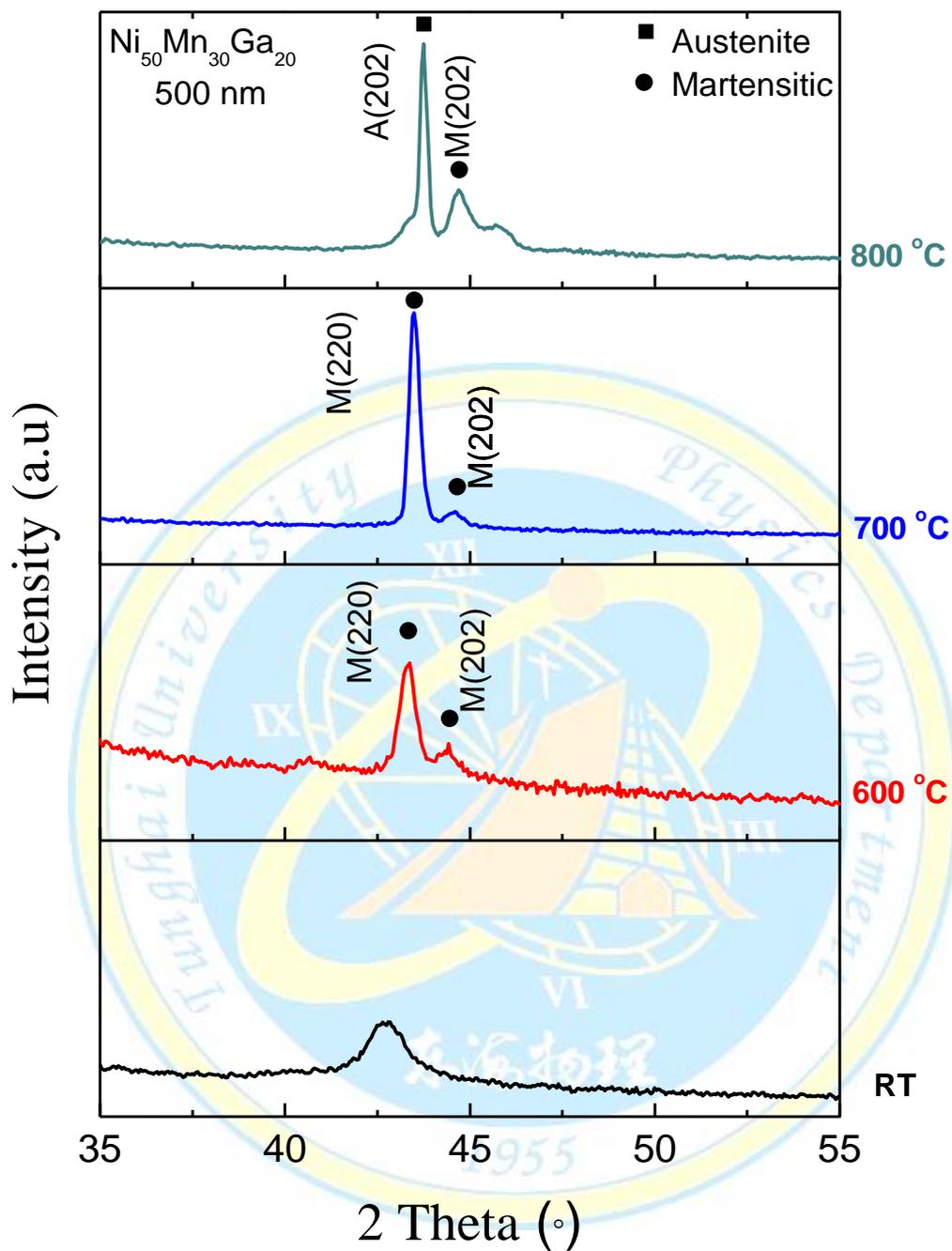
由圖 4-2-5-(b)可知，當膜厚為 500 nm 時，其薄膜再經過 600 °C 退火處理後，薄膜亦出現兩根馬氏體峰值，但其峰值較 300 nm 訊號強，而當經 700 °C 退火過，其馬氏體繞射峰值 M(220)也明顯增強，而當 800 °C 熱處理過後，其與膜厚 300 nm 薄膜有相同情形，奧氏體峰值出現，馬氏體繞射峰值 M(202)增強，M(220)消失。

圖 4-2-6 為 300 nm、500 nm 薄膜不同退火溫度之 SEM 圖。當膜厚為 300 nm 時，由圖(a)可知，在 600 °C 退火下其薄膜可觀察到十分細小的晶粒出現。圖(b)可知，在 700 °C 下晶粒開始成長，在其薄膜上可觀察到緊密且細小晶粒形成。而在圖(c)可知，經 800 °C 退火處理過後，其晶粒明顯成長但在此高溫下其薄膜表面出現孔洞缺陷。

當膜厚為 500 nm 時，由圖(d)可知，在 600 °C 退火下其薄膜亦為一片平坦狀，也沒有觀察到有明顯晶粒出現。圖(e)可知，在 700 °C 下晶粒也隨著開始成長，在其薄膜上也可觀察到不同幾何形狀之晶粒形成，但其晶粒尺寸較為 300 nm 薄膜明顯大。而在圖(f)可知，經 800 °C 退火處理過後，其晶粒明顯成長，且在此膜厚下，其晶粒外型由著明顯不同，其晶粒外行為立方晶體般形狀，但有明顯橫條紋路。



(a)



(b)

圖 4-2-5 (a)300 nm 及(b)500 nm  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$  薄膜  
經不同退火溫度之 XRD 圖。

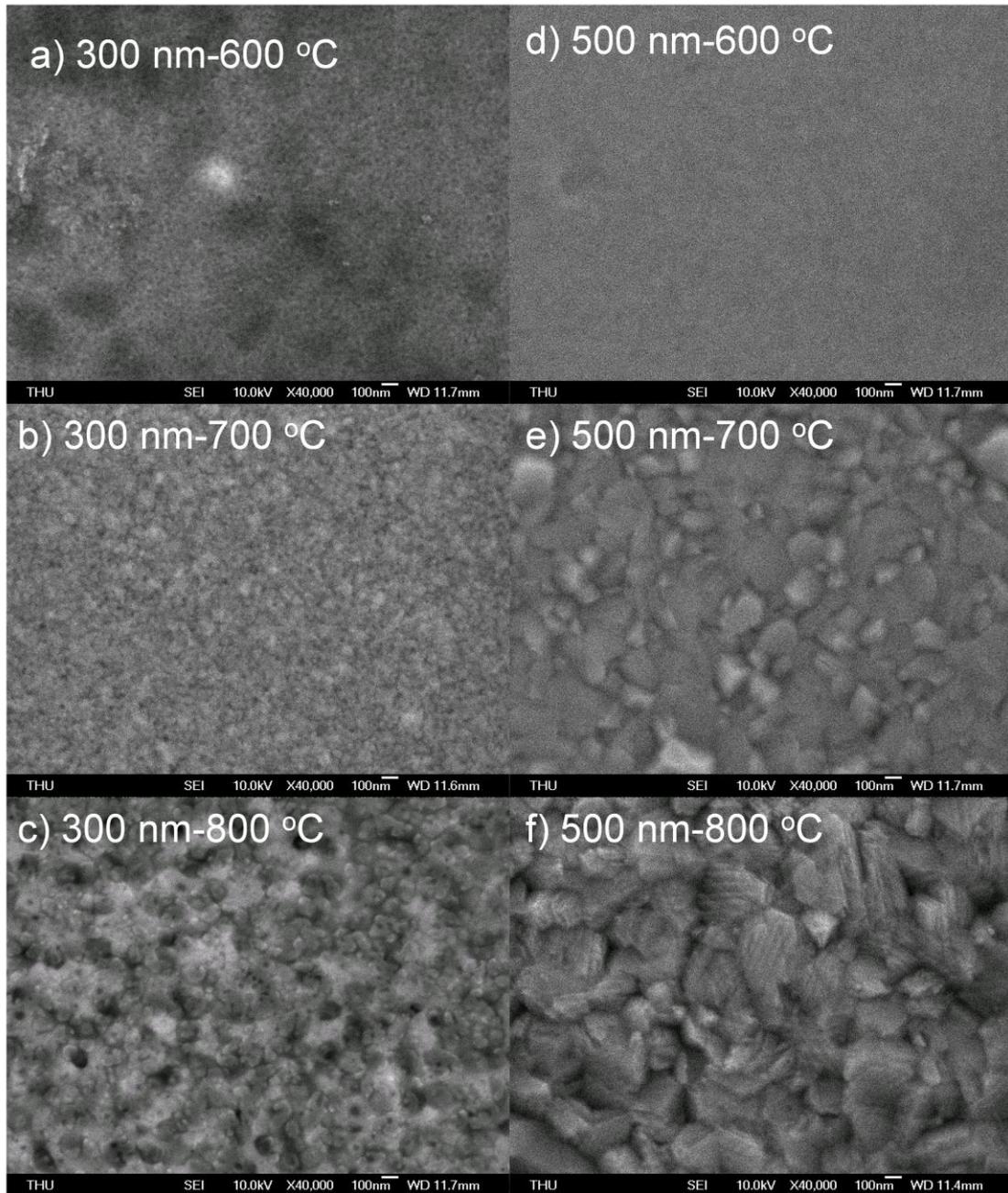


圖 4-2-6  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$  薄膜於膜厚 300 nm 經不同退火溫度(a)600 °C (b)700 °C (c)800 °C 以及 500 nm 經不同退火溫度(d)600 °C (e)700 °C (f)800 °C 之 SEM 圖。

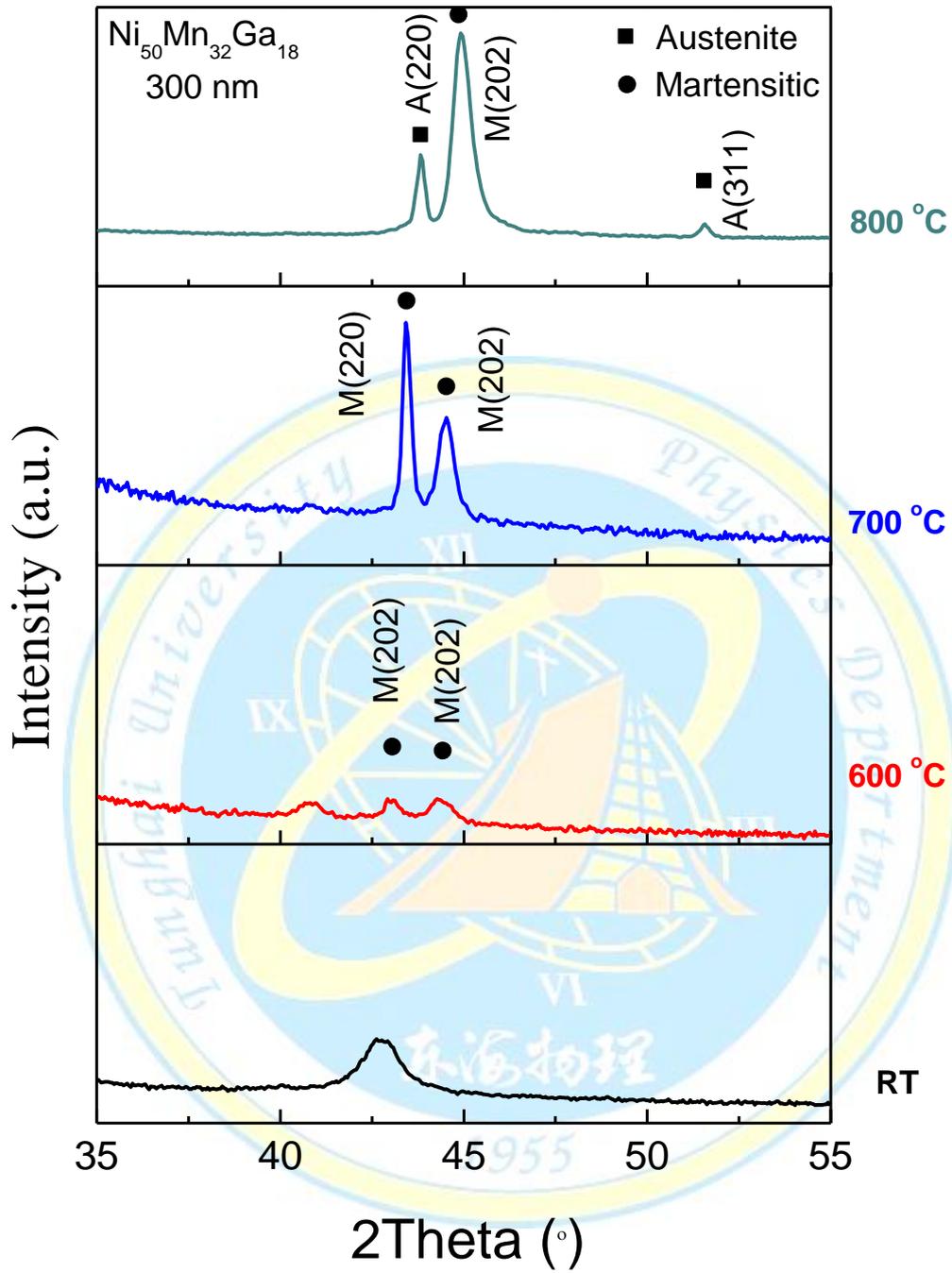
#### 4. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{Ga}_{18}$ 薄膜

圖 4-2-7 為(a)300 nm 以及(b)500 nm  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$  薄膜不同退火溫度之 XRD 圖。由圖 4-2-7-(a)可知，當膜厚為 300 nm 時，經過 600 °C 退火後，其薄膜出現微弱的兩根馬氏體繞射峰值 M(220)、M(202)，而在 700 °C 後退火後，其馬氏體繞射峰值 M(220)與 M(202)皆明顯增強，當經過 800 °C 處理過後，其奧氏體基本峰值 A(202)與 A(311)出現，但其馬氏體繞射 M(202)峰值明顯增強，但馬氏體 M(220)消失。

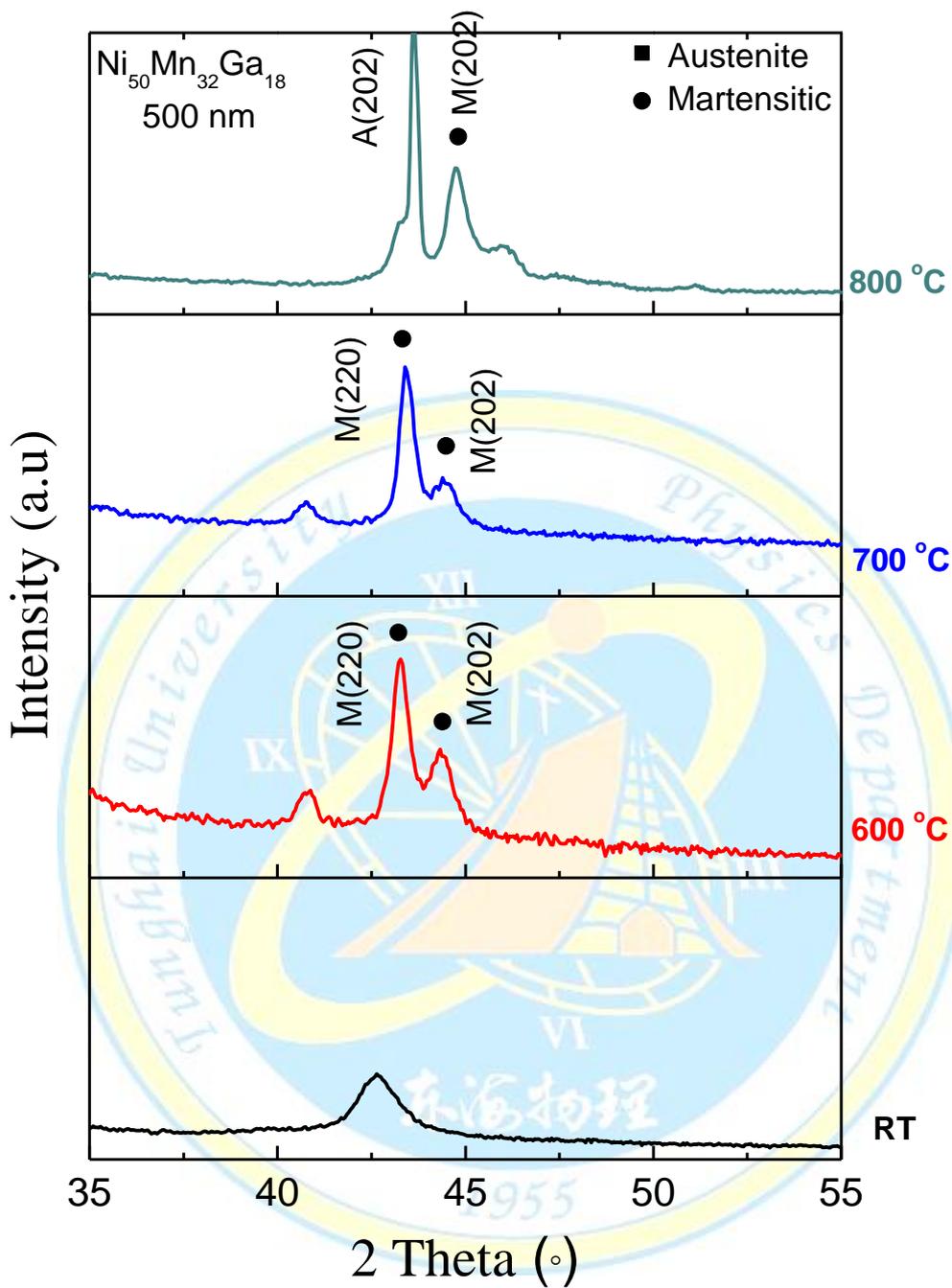
圖 4-2-8-(b)可知，當膜厚為 500 nm 時，其薄膜再經過 600 °C 退火處理後，薄膜亦出現兩根馬氏體峰值，而當經 700 °C 退火過，其薄膜亦出現兩根馬氏體峰值，而當 800 °C 熱處理過後，其與膜厚 300 nm 薄膜有相同情形，奧氏體峰值出現，馬氏體繞射峰值 M(202)增強，M(220)消失。

圖 4-2-8 為 300 nm、500 nm 薄膜不同退火溫度之 SEM 圖。當膜厚為 300 nm 時，由圖(a)可知，在 600 °C 退火下其薄膜有細小晶粒出現。圖(b)可知，在 700 °C 下晶粒開始成長，在其薄膜上可觀察到緊密且較大晶粒形成。而在圖(c)可知，經 800 °C 退火處理過後，其晶粒明顯成長但在此高溫下其薄膜表面出現孔洞缺陷。

當膜厚為 500 nm 時，由圖(d)可知，在 600 °C 退火下其薄膜有細小晶粒出現。圖(e)可知，在 700 °C 下晶粒也隨著開始成長，在其薄膜上也可觀察到緊密且細小晶粒形成。而在圖(f)可知，經 800 °C 退火處理過後，其晶粒明顯成長，而高溫下其薄膜表面亦出現明顯孔洞缺陷。



(a)



(b)

圖 4-2-7 (a)300 nm 及(b)500 nm  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{Ga}_{18}$  薄膜  
經不同退火溫度之 XRD 圖。

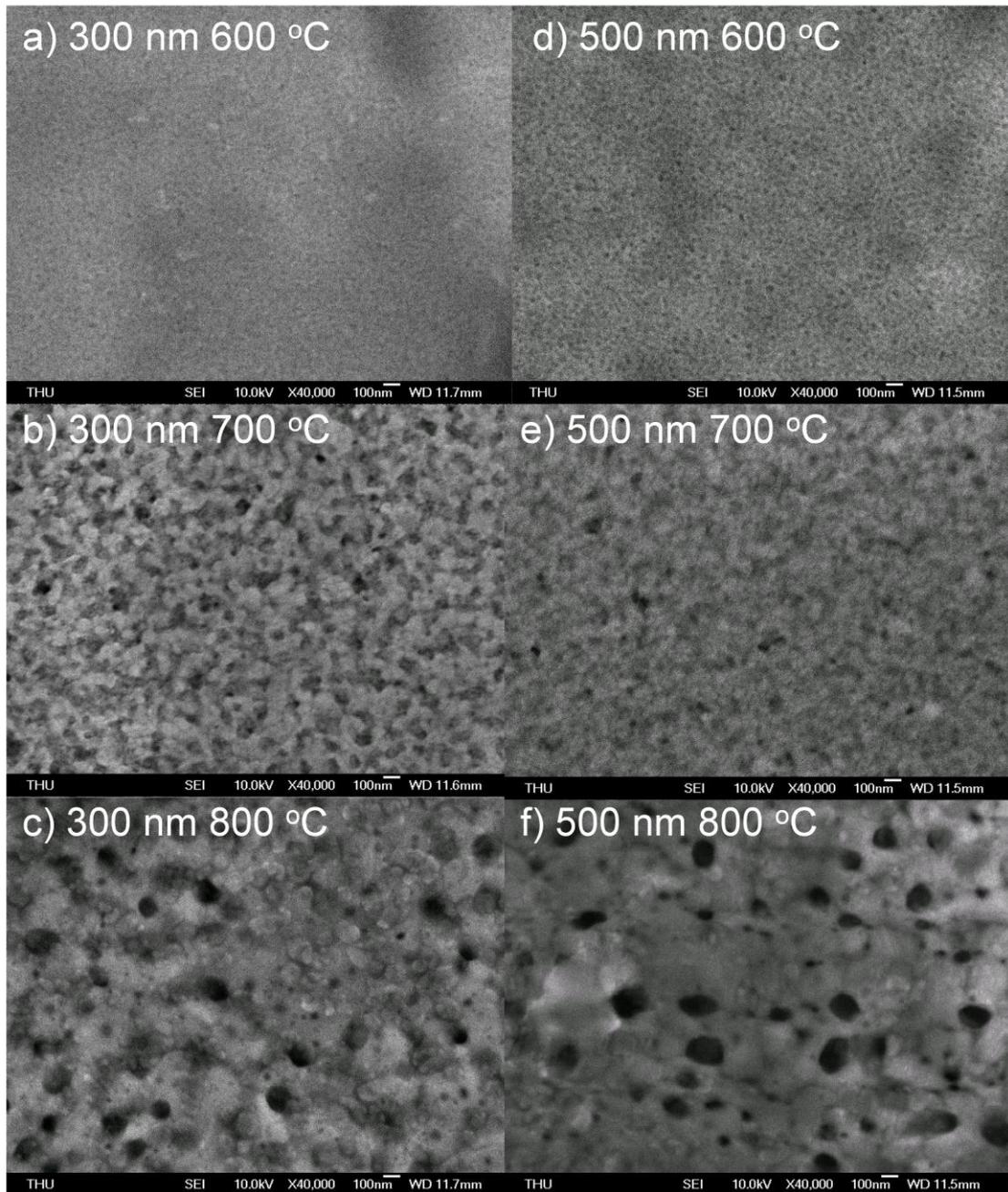


圖 4-2-8  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{Ga}_{18}$  薄膜於膜厚 300 nm 經不同退火溫度(a)600 °C (b)700 °C (c)800 °C 以及 500 nm 經不同退火溫度(d)600 °C (e)700 °C (f)800 °C 之 SEM 圖。

本節分析了不同成分薄膜在不同後退火條件下之結構，其相被彙整於表 4-2-1 與表 4-2-2 中。由表可知，其相約可分為 A(奧氏體)、A+M(共存)及 M(馬氏體)等三區:低退火溫度與低 Mn 含量為 A 相; :低退火溫度與高 Mn 含量為 M 相;高退火溫度與高 Mn 含量則為 A+M 共存相。且不同膜厚下，相分布區域差異不大。

且在不同成分上對其結構之影響方面，其在 Mn 原子增加下，可在較低的退火條件下獲得馬氏體結構，其結果與塊材相同。

表 4-2-1 膜厚 300 nm NiMnGa 薄膜不同成份與退火條件下之結構

<b>Ta (°C)</b>	<b>Mn26 (at.)</b>	<b>Mn28 (at.)</b>	<b>Mn30 (at.)</b>	<b>Mn32 (at.)</b>
<b>600</b>	A	A	M	M
<b>700</b>	A+M	A+M	M	M
<b>800</b>	A+M	A+M	A+M	A+M

表 4-2-2 膜厚 500 nm NiMnGa 薄膜不同成份與退火條件下之結構

<b>Ta (°C)</b>	<b>Mn26 (at.)</b>	<b>Mn28 (at.)</b>	<b>Mn30 (at.)</b>	<b>Mn32 (at.)</b>
<b>600</b>	A	A	M	M
<b>700</b>	A	A+M	M	M
<b>800</b>	A+M	A+M	A+M	A+M

### 4-3 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_x\text{Ga}_{50-x}$ ( $x = 26-32$ ) 薄膜之磁性分析

本節實驗藉由使用不同的塊材成份  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_x\text{Ga}_{50-x}$  ( $x = 26-32$ )，以 PLD 沉積之 NiMnGa 薄膜，其雷射為 Nd-YAG 以高真空脈衝雷射沉積系統於室溫下沉積膜厚 500 nm 之 NiMnGa 膜於康寧玻璃基板上，再進行 700 °C 後退火處理，隨 Mn 含量提高，膜之相演變為次序為 A、A+M、M，如表 4-2-2 所示。因此，本節選取此系列，研究了不同相結構對其磁性之影響。

圖 4-3-1 為  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_x\text{Ga}_{50-x}$  ( $x = 26-32$ ) 薄膜之熱磁曲線圖。由圖可知， $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_x\text{Ga}_{50-x}$  ( $x = 26-32$ ) 薄膜經 700 °C 退火後皆觀察到鐵磁相轉變為順磁相之現象，並沒有觀察到馬氏體轉變為奧氏體之相變化。 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_x\text{Ga}_{50-x}$  ( $x = 26-32$ ) 薄膜經 700 °C 退火後，於 200 K 之  $\sigma_{1kOe}$  分別為 127、132、193 及 200  $\text{emu}/\text{cm}^3$ 。因馬氏體相有較高之飽和磁化量，故隨 Mn 含量提高由於馬氏體相之出現提高了其於 200 K 時之磁化量。

圖 4-3-2 為  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_x\text{Ga}_{50-x}$  ( $x = 26-32$ ) 薄膜磁化量對溫度微分之  $dM/dT$  圖。藉由  $dM/dT$  圖判斷其薄膜之居禮溫度，將其結果彙整於圖 4-3-3。由圖 4-3-3 可知，其居禮溫度隨 Mn 含量之提高有先升後降之趨勢。

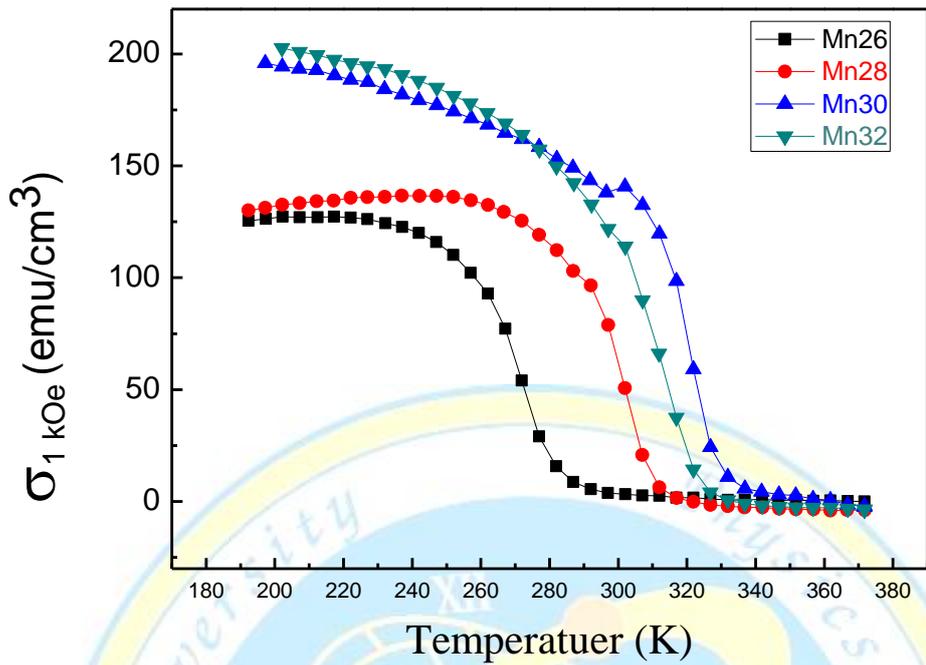


圖 4-3-1  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_x\text{Ga}_{50-x}$  薄膜經  $700^\circ\text{C}$  後退火 10 分鐘之熱磁曲線圖。

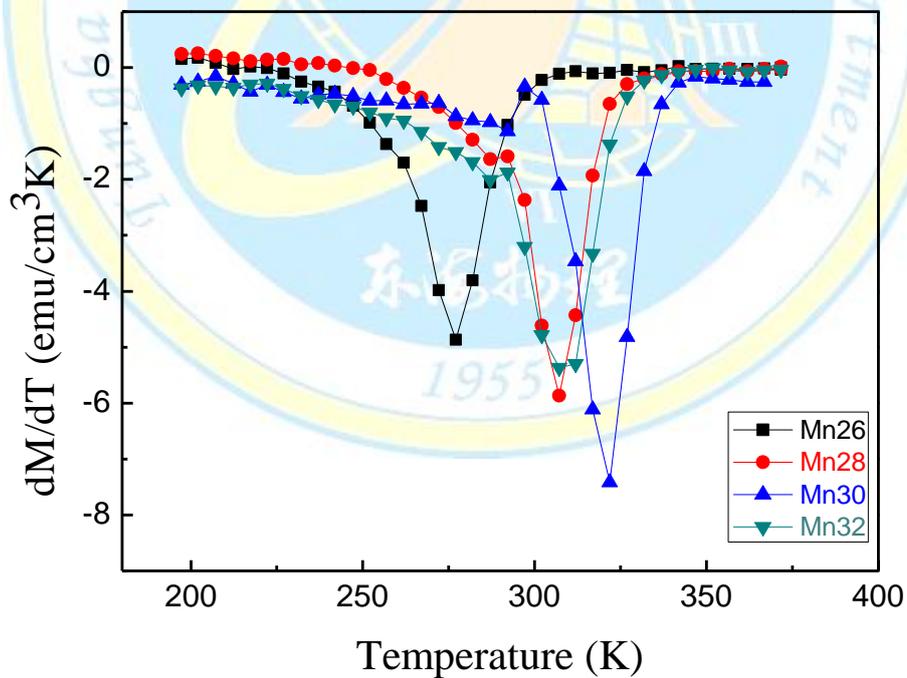


圖 4-3-2  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_x\text{Ga}_{50-x}$  薄膜  $700^\circ\text{C}$  後退火 10 分鐘磁化量對溫度微分之  $dM/dT$  圖。

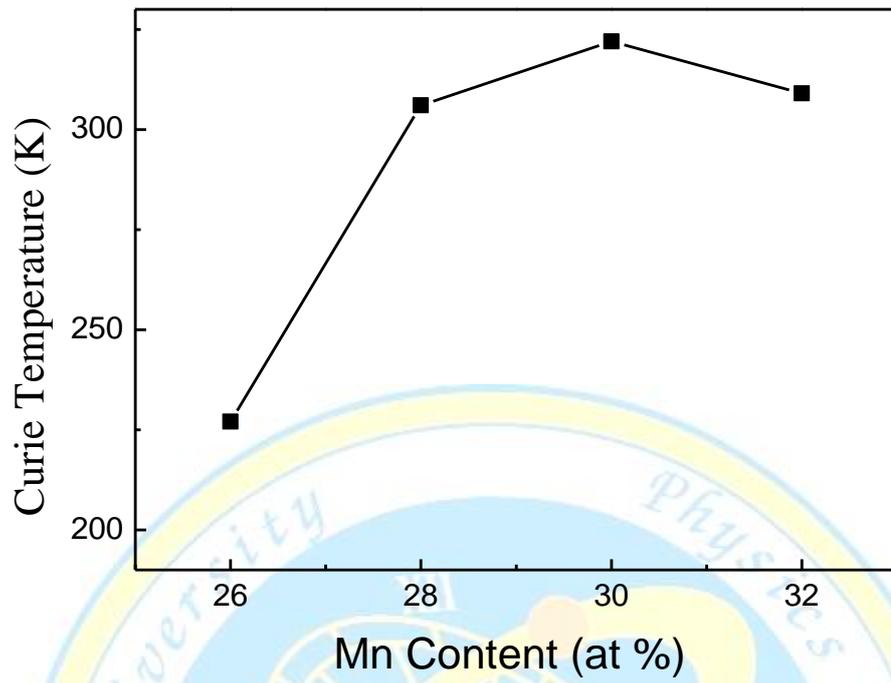
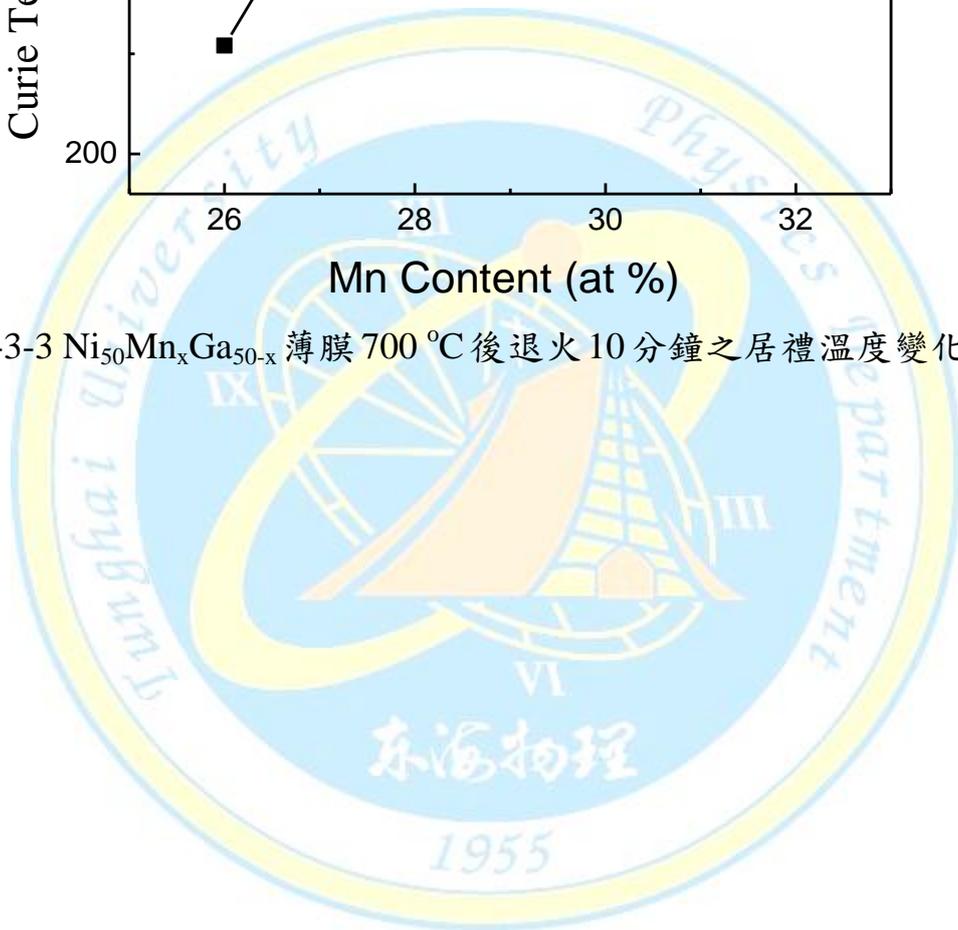


圖 4-3-3  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_x\text{Ga}_{50-x}$  薄膜  $700^\circ\text{C}$  後退火 10 分鐘之居禮溫度變化圖。



本節分析了  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_x\text{Ga}_{50-x}$  薄膜經  $700\text{ }^\circ\text{C}$  後退火條件下之磁性。結果彙整於表 4-3-1。由表可知， $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_x\text{Ga}_{50-x}$  薄膜之熱磁曲線皆僅能觀察到鐵磁相轉變為順磁相，即使  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$  及  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{Ga}_{18}$  薄膜也無法觀察到與塊材中馬氏體相轉變為奧氏體之相變化。隨 Mn 含量之增加，由 A 相轉變至 A+M 相再至 M 相，其居禮溫度先升後降，而薄膜之磁化量隨之上升情形。

表 4-3-1 膜厚 500 nm NiMnGa 薄膜不同相結構之磁特性。

	<b>Mn26 (at%)</b>	<b>Mn28 (at%)</b>	<b>Mn30 (at%)</b>	<b>Mn32 (at%)</b>
<b>Phase</b>	A	A+M	M	M
<b><math>\sigma_{1\text{kOe}}</math> at 200 K (emu/cm<sup>3</sup>)</b>	127	132	193	200
<b>T<sub>c</sub> (K)</b>	272	306	322	309

## 4-4 Ni<sub>50</sub>Mn<sub>x</sub>Ga<sub>50-x</sub> (x = 26-32) 薄膜之磁卡效應

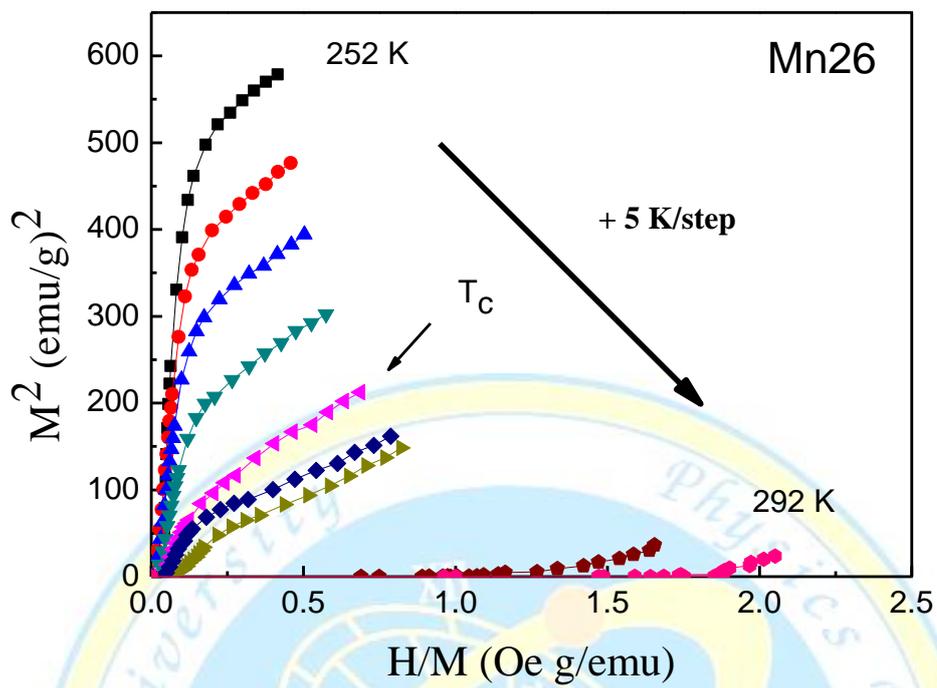
圖 4-4-1(a), (b), (c)及(d)分別為 Ni<sub>50</sub>Mn<sub>x</sub>Ga<sub>50-x</sub> (x = 26-32) 薄膜之 Arrott plots 圖。先前 1-3-1 節所述，由材料之升降溫 M-T 曲線圖或 Arrott plots 圖可判斷此材料為一級相變或二級相變。由圖可看出，Arrott plots 圖皆呈現一斜直線，顯示 Ni<sub>50</sub>Mn<sub>x</sub>Ga<sub>50-x</sub> (x = 26-32) 之薄膜屬於二級相變材料。

圖 4-4-2(a), (b), (c)及(d)分別為 Ni<sub>50</sub>Mn<sub>x</sub>Ga<sub>50-x</sub> (x = 26-32) 薄膜經 700 °C 退火溫度後在 10 kOe 外場下，不同溫度之等溫初始磁化曲線。經由不同溫度之等溫初始磁化曲線及式(2-15)，利用積分方式將式

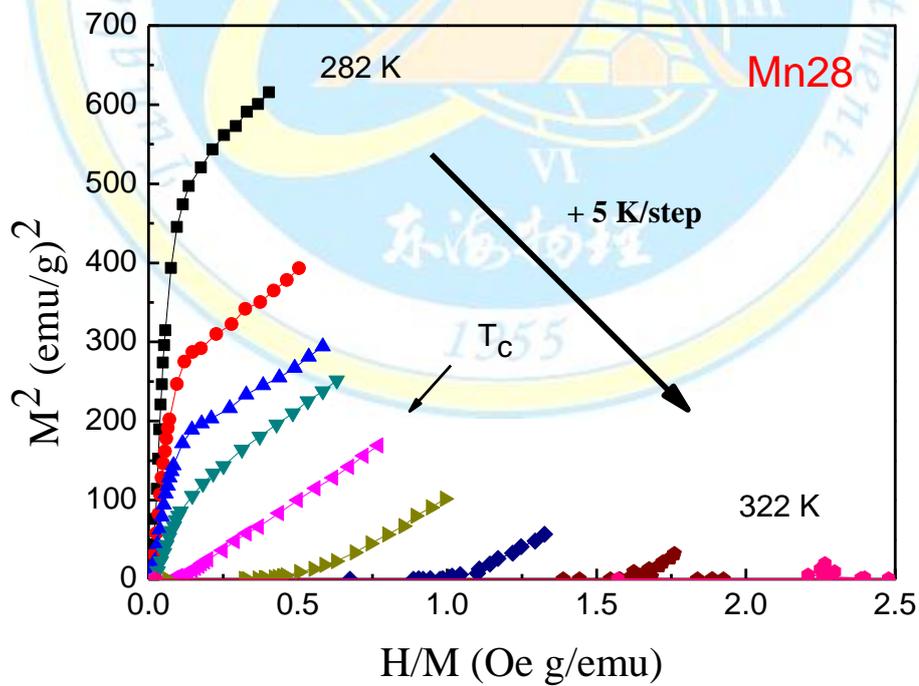
(2-15) 近似於  $\Delta S_M(T, H) = \sum_i \frac{M_{i+1}(T_{i+1}, H) - M_i(T_i, H)}{T_{i+1} - T_i} \Delta H_i$ ，計算出合金薄帶

之  $\Delta S_M$  值。

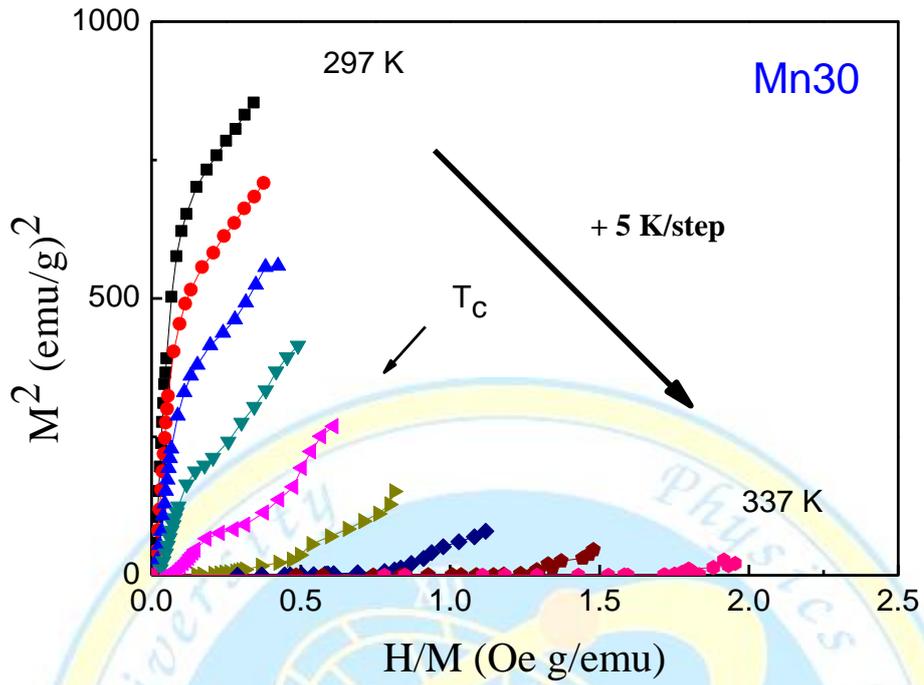
圖 4-4-3(a), (b), (c)及(d)分別為 Ni<sub>50</sub>Mn<sub>x</sub>Ga<sub>50-x</sub> (x = 26-32) 薄膜，磁熵變值與溫度關係圖。由圖可知，Ni<sub>50</sub>Mn<sub>x</sub>Ga<sub>50-x</sub> (x = 26-32) 薄膜經 700 °C 退火後，於 10 kOe 外加場下獲得最大磁熵變  $\Delta S$  分別為 -0.63、-0.68、-0.89 及 -1.85 J/kgK。Ni<sub>50</sub>Mn<sub>x</sub>Ga<sub>50-x</sub> (x = 26-32) 薄膜最大磁熵變隨著 Mn 含量提高隨之上升。推測可能為當 Mn 原子提高時，其相漸漸由 A 相轉變為 A+M 相在至 M 相，當薄膜有 M 相存在時，其擁有較大磁化量進而提升其熵變值。



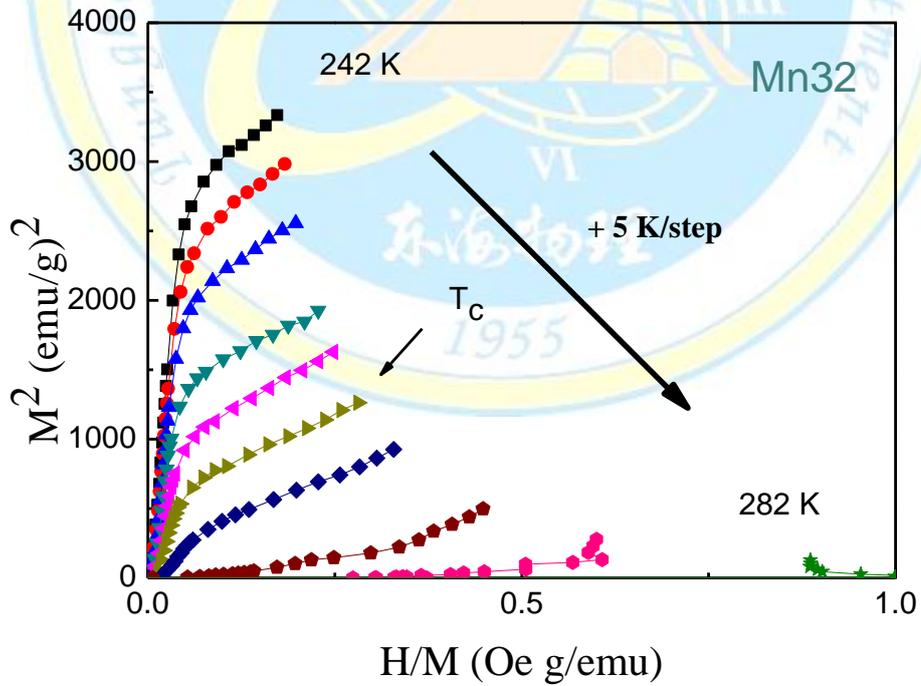
(a)



(b)

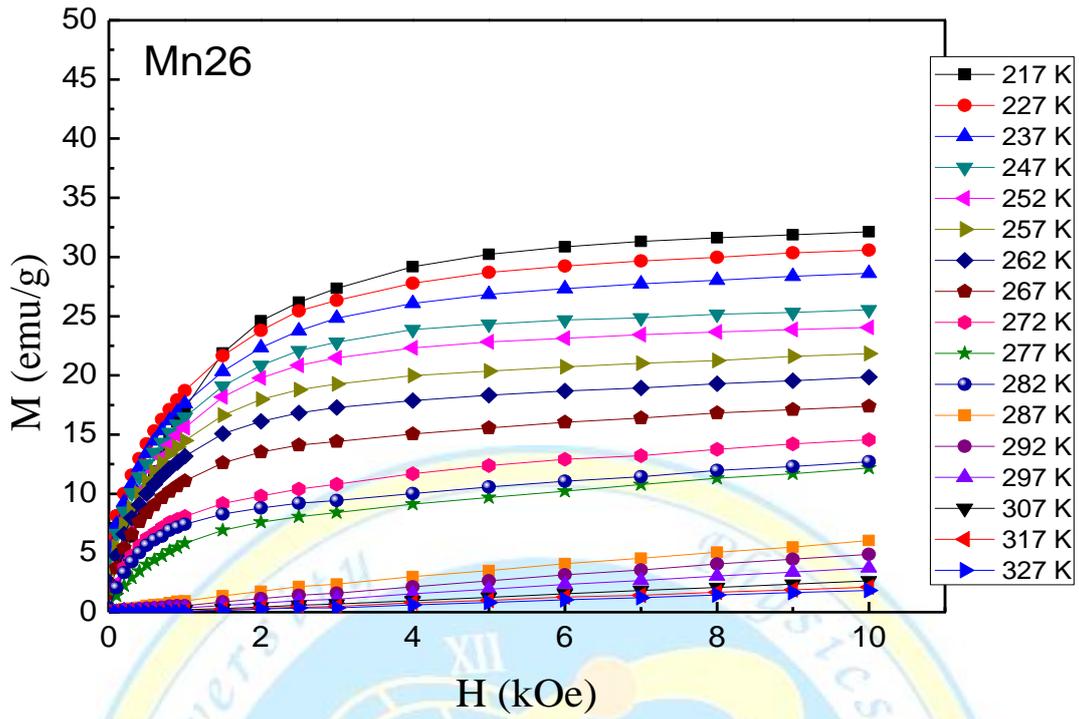


(c)

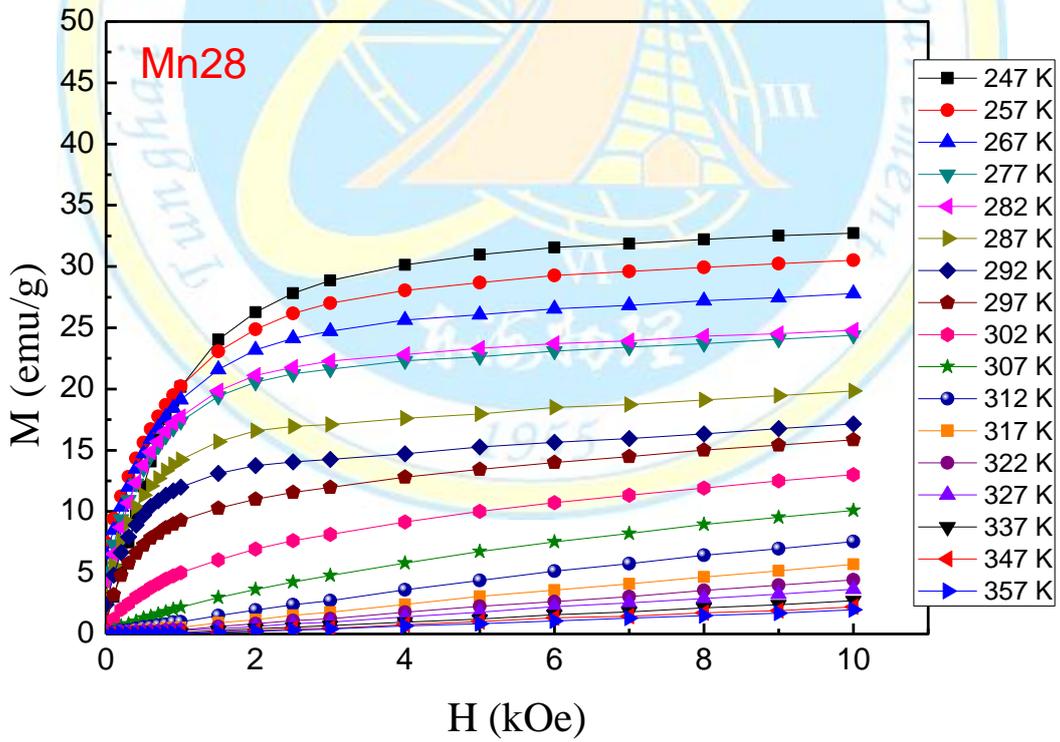


(d)

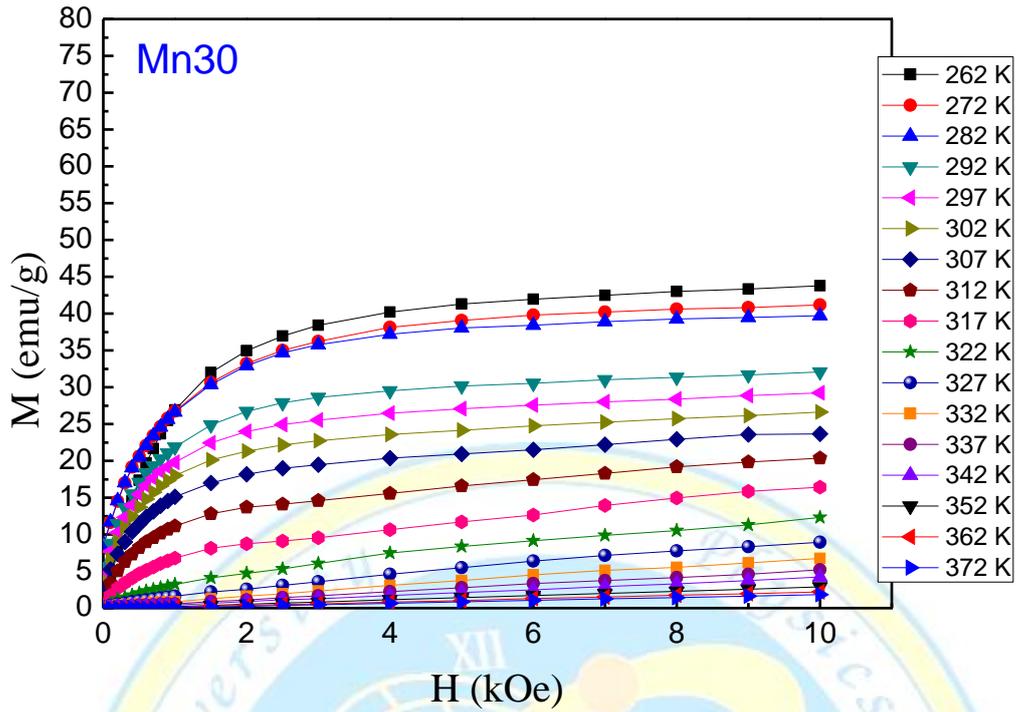
圖 4-4-1 Ni<sub>50</sub>Mn<sub>x</sub>Ga<sub>50-x</sub> (x = 26-32) 薄膜之 Arrott plots 圖。



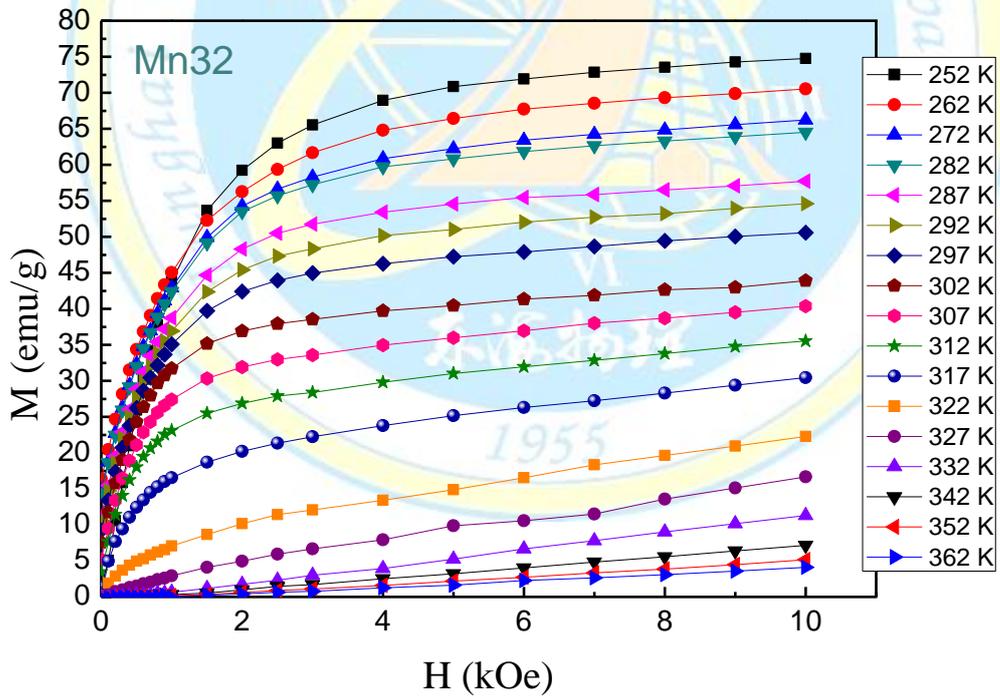
(a)



(b)



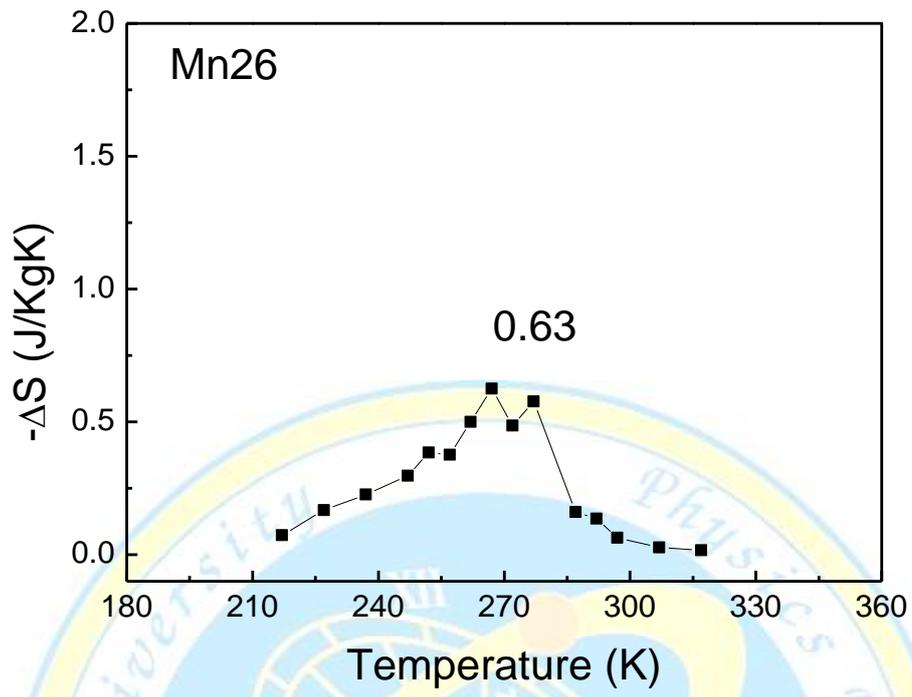
(c)



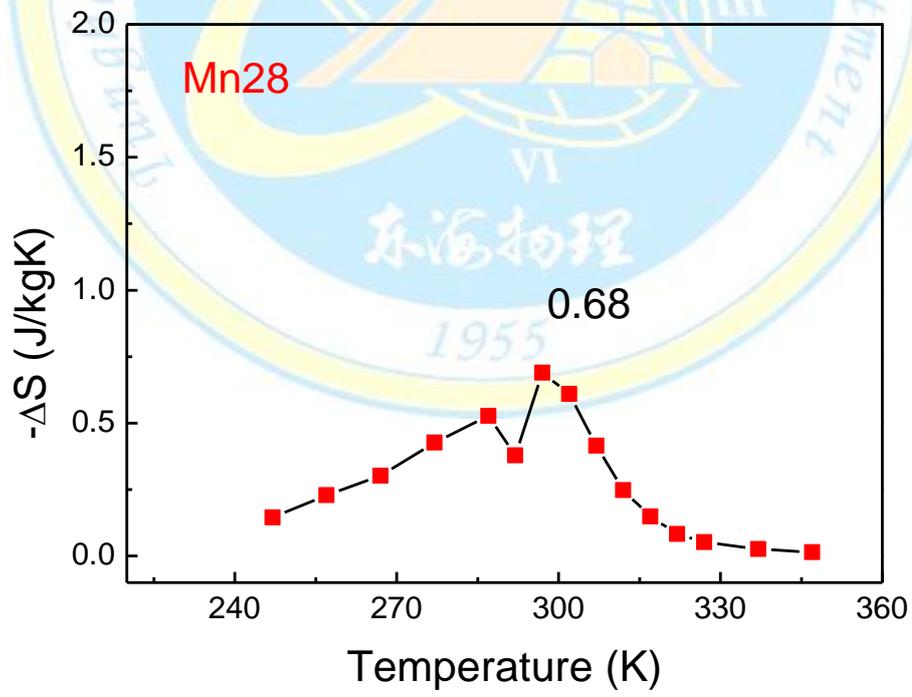
(d)

圖 4-4-2  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_x\text{Ga}_{50-x}$  ( $x = 26-32$ ) 薄膜經  $700^\circ\text{C}$  退火溫度後在 10 kOe

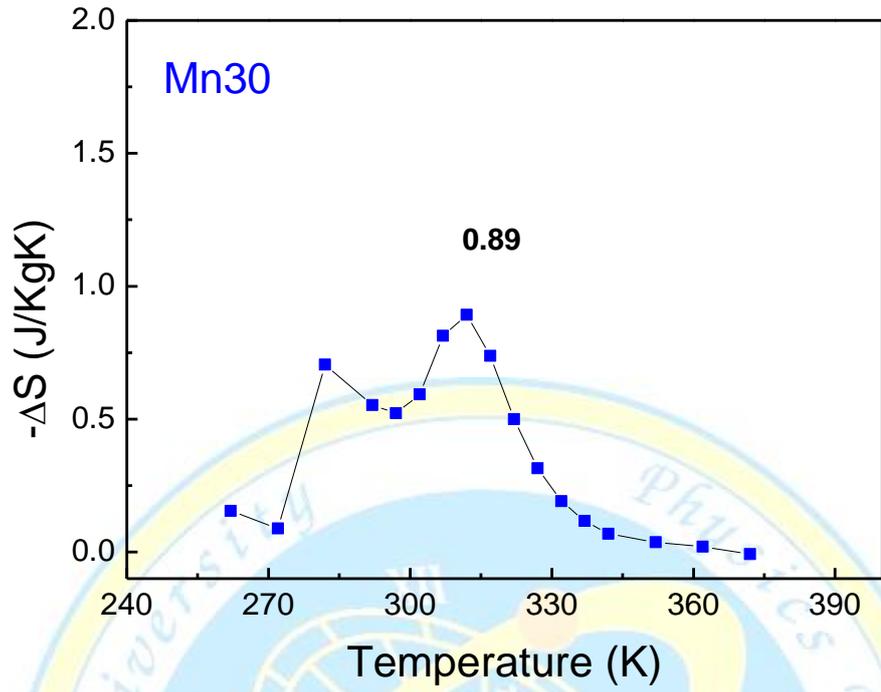
外場下，不同溫度之等溫初始磁化曲線。



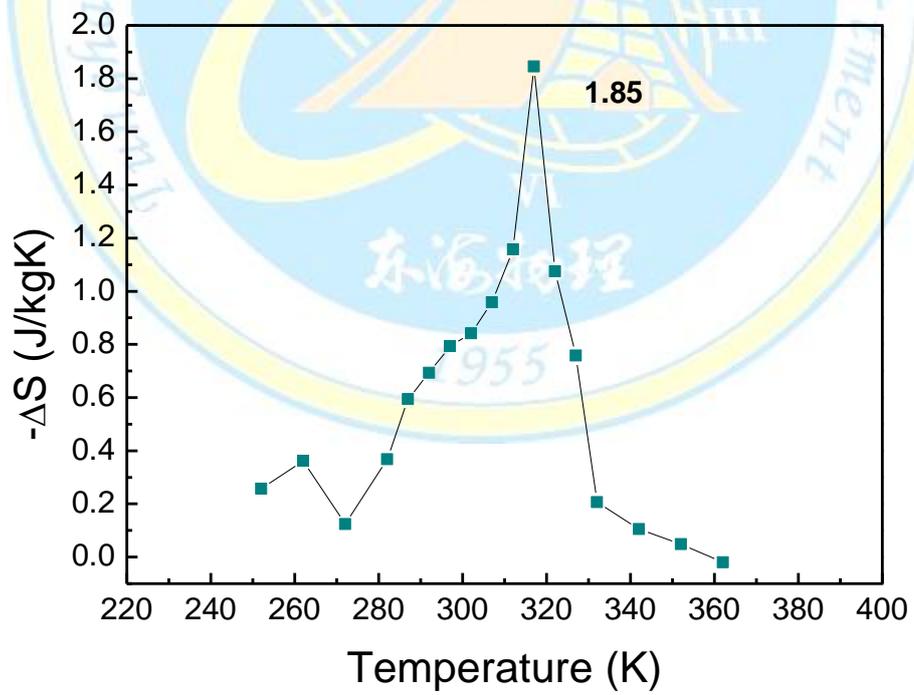
(a)



(b)



(c)



(d)

圖 4-4-3  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_x\text{Ga}_{50-x}$  ( $x = 26-32$ ) 薄膜，磁熵變值與溫度關係圖。

## 4-5 薄膜之磁伸縮

本節挑選成份  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$  沉積於  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板之薄膜經  $700^\circ\text{C}$  退火後，進行磁伸縮量測。圖 4-5-1 (a) 為水平方向  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$  薄膜正面之磁致伸縮量測圖。於 2000 Oe 之外加磁場下，薄膜發生形變在正 Z 方向獲得可觀的變化量， $\Delta Z = 42 \text{ nm}$ ，再由下述公式計算，其磁伸縮變化量為  $\lambda_s = 5040 \text{ ppm}$ 。但在圖 4-5-2 (b) 為水平方向  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$  薄膜反面之磁致伸縮量測圖。亦於 2000 Oe 之外加磁場下，薄膜仍發生形變，但其亦朝在正 Z 方向獲得可觀的變化量。

由此推斷，此變化量值可能來自於兩個原因：

一為膜本身受磁場影響所產生之磁致伸縮效應、另一則可能為因在反轉膜面後其變化量因為朝負 Z 方向而非正 Z，因在量測儀器上，外加磁場於膜面上磁場分布不均的情形發生亦會造成此結果。故此在磁場下所量測到伸縮值之來源有待進一步釐清。

$$\lambda_{\parallel} = \frac{1}{3} \kappa_{\parallel} \left[ \frac{E_s t_s^2 (1 + \nu_f)}{E_f t_f (1 + \nu_s)} \right]$$

$$\lambda_{\perp} = \frac{1}{3} \kappa_{\perp} \left[ \frac{E_s t_s^2 (1 + \nu_f)}{E_f t_f (1 + \nu_s)} \right]$$

$$\kappa \equiv \frac{4(\Delta Z)}{L^2}$$

$$\lambda_s = \frac{2}{3} (\lambda_{\parallel}^s - \lambda_{\perp}^s)$$

其中  $E_s$ 、 $E_f$  為基板與薄膜之楊氏係數； $t_s$ 、 $t_f$  為基板與薄膜厚度； $\nu_s$ 、 $\nu_f$  為基板與薄膜之包松比； $\lambda_{\parallel}$ 、 $\lambda_{\perp}$ 、 $\lambda_s$  為水平、垂直以及總磁伸縮量。

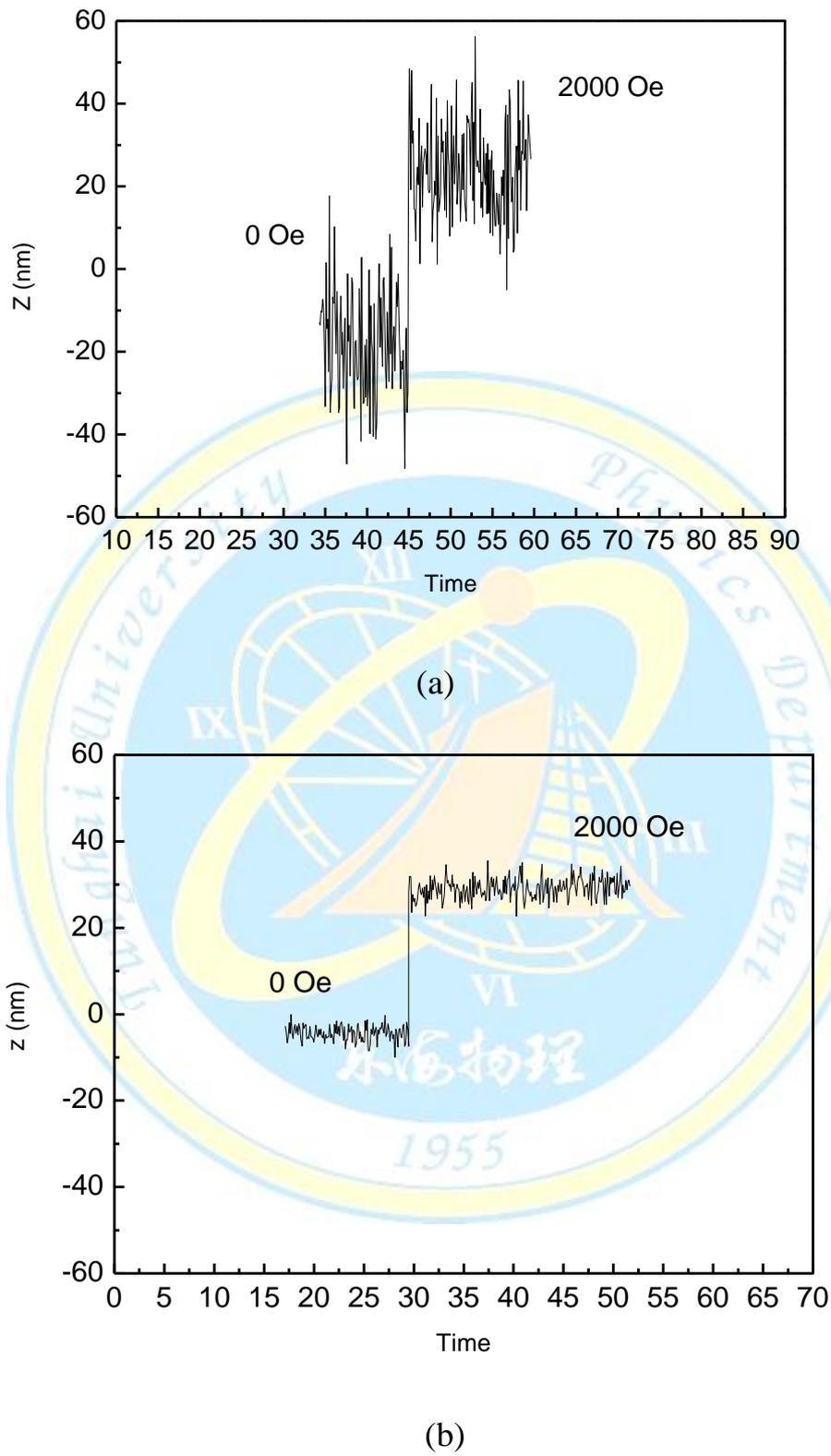


圖 4-5-1 (a)正面、(b)反面水平方向  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$  薄膜之磁致伸縮量測

圖。

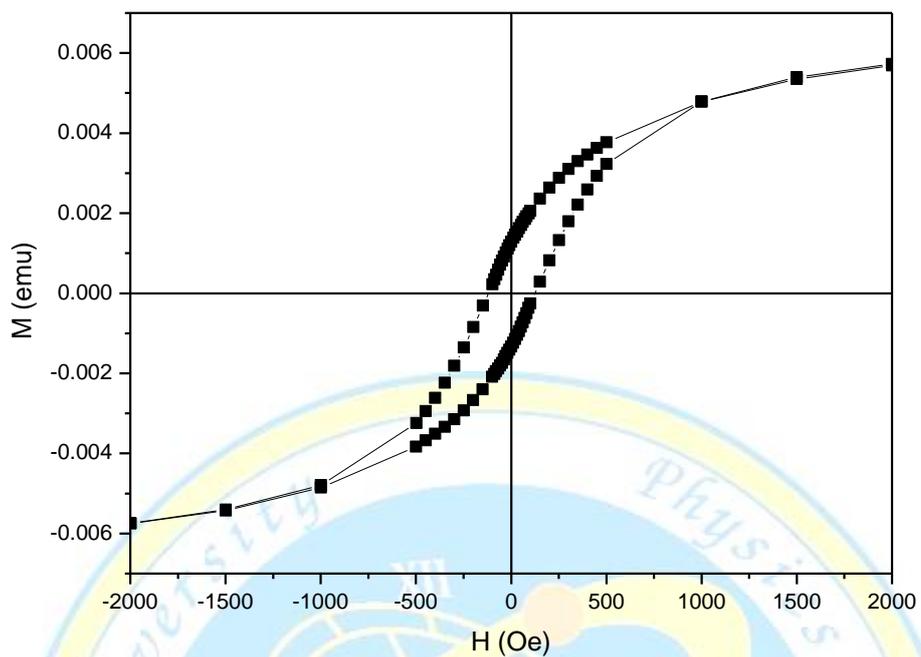


圖 4-5-3  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$  薄膜之磁滯曲線圖。

## 第五章 結論

本研究使用電弧融煉法與脈衝雷射沉積法(Pulse Laser Deposition; PLD)分別製作  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_x\text{Ga}_{50-x}$  ( $x = 26-32$ )塊材與薄膜，研究其塊材和薄膜結構、磁性、磁卡效應及磁致伸縮。本實驗結果總結如下：

1.  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{26}\text{Ga}_{24}$  及  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$  塊材，在低溫時擁有低溫鐵磁馬氏體相，而當溫度升高時由馬氏體相轉變為鐵磁奧氏體相；在更高溫時，其鐵磁奧氏體相再轉變為順磁奧氏體相。但當 Mn 含量提高至 30 及 32 at% 時，由 X-ray 繞射圖推測，其為鐵磁馬氏體相過其居禮溫度後直接轉變為順磁相。由於在此兩種成分下，其奧氏體相形成溫度在此溫度之上，故在磁熱曲線中，僅觀察到鐵磁相轉順磁相之行為。
2. 此四個成分之塊材皆於其居禮溫度附近可得最大磁熵變值分別為  $x=26$  之  $1.1 \text{ J/kgK}$ 、 $x=28$  之  $1.4 \text{ J/kgK}$ 、 $x=30$  之  $0.74 \text{ J/kgK}$  及  $x=32$  之  $0.4 \text{ J/kgK}$ 。而隨著塊材 Mn 原子的含量增加，使得其磁化量下降，因此隨著 Mn 含量提高，其最大磁熵變值降低。
3. 在  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_x\text{Ga}_{50-x}$  ( $x = 26-32$ )薄膜上，藉由不同後退火條件下，可得其相可分為 A(奧氏體)、A+M(共存)及 M(馬氏體)等三區：低退火溫度與低 Mn 含量為 A 相；低退火溫度與高 Mn 含量為 M 相；高退火溫度與高 Mn 含量則為 A+M 共存相。且不同膜厚下，相分布區域差異不大。
4. 在  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_x\text{Ga}_{50-x}$  ( $x = 26-32$ )薄膜之磁卡效應研究中，其最大磁熵值皆出現在其居禮溫度附近，且隨著 Mn 含量提高隨之上升。推測可能為當 Mn 原子提高時，薄膜有 M 相存在時，而擁有較大磁化量進而提升其熵變值。

5. 在磁伸縮量測方面， $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$  薄膜於 2 kOe 之外加磁場下，有 5054 ppm 之變化量，其可能來自於兩個原因：一為膜本身受磁場影響所產生之磁致伸縮效應、另一則可能為外加磁場於膜面上磁場分布不均的情形發生亦會造成此結果。故此在磁場下所量測到伸縮值之來源有待進一步釐清。



## 參考文獻

- [1] V. A. Chernenko, C. Segui', E. Cesari, J. Pons, V. V. Kokorin, "Sequence of martensitic transformations in Ni-Mn-Ga alloys", PHYSICAL REVIEW B. Vol. 57, P. 2659 (1998)
- [2] R.W. Overholser, Manfred Wuttig, D.A. Neumann, "CHEMICAL ORDERING IN Ni-Mn-Ga HEUSLER ALLOYS", Scripta Materialia, Vol. 40, P. 1095 (1999)
- [3] D.L. Schlagel , Y.L. Wu , W. Zhang , T.A. Lograsso, "Chemical segregation during bulk single crystal preparation of Ni–Mn–Ga ferromagnetic shape memory alloys", Journal of Alloys and Compounds., Vol. 312 P.77 (2000)
- [4] A.A. Likhachev, K. Ullakko, "Magnetic-field-controlled twin boundaries motion and giant magneto-mechanical effects in Ni–Mn–Ga shape memory alloy", Physics Letters A. Vol. 275, P. 142 (2000)
- [5] Oleg Heczko, Ladislav Straka, Natalya Lanska, Kari Ullakko, Jussi Enkovaara, "Temperature dependence of magnetic anisotropy in Ni–Mn–Ga alloys exhibiting giant field-induced strain", JOURNAL OF APPLIED PHYSICS. Vol. 91, P.8228 (2002)
- [6] V.A. Chernenko, J. Pons, C. Segui', E. Cesari, "Premartensitic phenomena and other phase transformations in Ni–Mn–Ga alloys studied by dynamical mechanical analysis and electron diffraction", Acta Materialia. Vol. 50, P. 53(2002)
- [7] P. Mu'llner, V. A. Chernenko, M. Wollgarten, G. Kostorz, "Large cyclic deformation of a Ni-Mn-Ga shape memory alloy induced by magnetic fields", JOURNAL OF APPLIED PHYSICS. Vol. 92,P. 6708 (2002)
- [8] Guodong Liu, Jinglan Chen, Yuting Cui, Zhuhong Liu, Ming Zhang,

- Guangheng Wu, E. Brućk, F.R. de Boer, Fanbin Meng, Yangxian Li, Jingping Qu, “Characterization of preferential orientation of martensitic variants in a single crystal of NiMnGa”, *Solid State Communications*. Vol. 130 P. 687 (2004)
- [9] G. Pirge, C.V. Hyatt, S. Altintas, “Characterization of NiMnGa magnetic shape memory alloys”, *Journal of Materials Processing Technology*. Vol. 155, P. 1266 (2004)
- [10] C. Seguí, V.A. Chernenko, J. Pons, E. Cesari, V. Khovailo, T. Takagi, “Low temperature-induced intermartensitic phase transformations in Ni–Mn–Ga single crystal”, *Acta Materialia*. Vol. 53, P. 111 (2005)
- [11] H.E. Karaca, I. Karaman, B. Basaran, Y.I. Chumlyakov, H.J. Maier, “Magnetic field and stress induced martensite reorientation in NiMnGa ferromagnetic shape memory alloy single crystals”, *Acta Materialia*. Vol. 54, P. 233 (2006)
- [12] Ladislav Straka, Oleg Heczko, “Magnetization changes in Ni–Mn–Ga magnetic shape memory single crystal during compressive stress reorientation”, *Scripta Materialia*. Vol. 54, P. 1549 (2006)
- [13] N. Sarawate, M. Dapino, “Experimental characterization of the sensor effect in ferromagnetic shape memory Ni–Mn–Ga”, *APPLIED PHYSICS LETTERS*. Vol. 88, P. 121923 (2006)
- [14] L. Righi, F. Albertini, L. Pareti, A. Paoluzi, G. Calestani, “Commensurate and incommensurate “5M” modulated crystal structures in Ni–Mn–Ga martensitic phases”, *Acta Materialia*. Vol. 55, P. 5237 (2007)
- [16] Nils Scheerbaum, Dietrich Hinz, Oliver Gutfleisch, Werner Skrotzki, Ludwig Schultz, “Compression-induced texture change in NiMnGa-polymer composites observed by synchrotron radiation”, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*. Vol. 101, P. 09C501 (2007)
- [17] M. Thomas, O. Heczko, J. Buschbeck, L. Schultz, S. Fähler, “Stress

- induced martensite in epitaxial Ni–Mn–Ga films deposited on MgO(001)”, APPLIED PHYSICS LETTERS. Vol. 92, P. 192515 (2008 )
- [18]O. Söderberg, I. Aaltio, Y. Ge, O. Heczko, S.-P. Hannula, “Ni–Mn–Ga multifunctional compounds”, Materials Science and Engineering A. Vol.481 (2008)
- [19]Feng-xia Hu, Bao-gen Shen, and Ji-rong Sun, “Magnetic entropy change in Ni<sub>51.5</sub>Mn<sub>22.7</sub>Ga<sub>25.8</sub> alloy”, Applied Physics Letters. Vol. 76, P. 3460 (2000) .
- [20]A. Sozinov, A. A. Likhachev, N. Lanska, and K. Ullakko, “Giant magnetic-field-induced strain in NiMnGa seven-layered martensitic phase”, Applied Physics Letters. Vol. 80, P. 1746 (2002).
- [21]H. Kronmuller and S. Parkin, Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials. Vol. 4, P. 2401 (2007).
- [22]Antoni Planes , Lluís Mañosa and Mehmet Acet, ”Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys”, JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED MATTER. Vol. 21, P. 233201 (2009).
- [23]V. A. Chernenko, E. Cesari, V. V. Kokorin, I. N. Vitenko, ”THE DEVELOPMENT OF NEW FERROMAGNETIC SHAPE MEMORY ALLOYS IN Ni-Mn-Ga SYSTEM”, Scripta Metallurgica et Materialia, Vol. 33. No. 8. P. 1239 (1995)
- [24]V.A. Chernenko. ”COMPOSITIONAL INSTABILITY  $\beta$ -PHASE IN Ni-Mn-Ga ALLOYS”, Scripta Materialia, Vol. 40, No. 5, P. 523 ( 1999).
- [25]M. Matsumoto a, T. Takagi b, J. Tani b, T. Kanomata, N. Muramatsu , A. N. Vasil’ev, ”Phase transformation of Heusler type Ni<sub>2+x</sub>Mn<sub>1-x</sub>Ga (x=0 ~0.19)”, Materials Science and Engineering. A273–275, P. 326–(1999).
- [26]K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, R. C. O’Handley, V. V. Kokorin, ”Large magnetic-field-induced strains in Ni<sub>2</sub>MnGa single crystals” , Applied Physics Letters. Vol. 69, P. 1966 (1996) .

- [27]S. J. Murray, M. Farinelli, C. Kantner, J. K. Huang, S. M. Allen, and R. C. O'Handley, "Field-induced strain under load in Ni–Mn–Ga magnetic shape memory materials", JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, Vol. 83, P. 7297(1998).
- [28]R. Tickle, R.D. James, "Magnetic and magnetomechanical properties of Ni<sub>2</sub>MnGa", Journal of Magnetism and Magnetic Materials. Vol. 195, P. 627 (1999).
- [29]S. J. Murray, M. A. Marioni, A. M. Kukla, J. Robinson, R. C. O'Handley, and S. M. Allen, "Large field induced strain in single crystalline Ni–Mn–Ga ferromagnetic shape memory alloy", JOURNAL OF APPLIED PHYSICS. Vol. 87, P. 5774 (2000).
- [30]C. H. Yu, W. H. Wang, J. L. Chen, G. H. Wu, F. M. Yang, N. Tang, S. R. Qi, W. S. Zhan, "Magnetic-field-induced strains and magnetic properties of Heusler alloy Ni<sub>52</sub>Mn<sub>23</sub>Ga<sub>25</sub>", JOURNAL OF APPLIED PHYSICS. Vol. 87, P. 6292 (2000).
- [31]A. Malla, M. J. Dapino, T. A. Lograsso, D. L. Schlagel, "Large magnetically induced strains in Ni<sub>50</sub>Mn<sub>28.7</sub>Ga<sub>21.3</sub> driven with collinear field and stress", JOURNAL OF APPLIED PHYSICS. Vol. 99, P. 063903 ( 2006 ).
- [32]Feng-xia Hu, Bao-gen Shen, Ji-rong Sun, "Magnetic entropy change in Ni<sub>51.5</sub>Mn<sub>22.7</sub>Ga<sub>25.8</sub> alloy., Applied Physics Letters", Vol. 76, P . 3460 (2000)
- [33]Jordi Marcos, Antoni Planes, and Lluís Manósa, Fe`lix Casanova, Xavier Batlle, Amílcar Labarta, Benjamí'n Martí'nez, "Magnetic field induced entropy change and magnetoelasticity in Ni-Mn-Ga alloys", PHYSICAL REVIEW B. Vol. 66, P. 224413 (2002) .
- [34]Jordi Marcos, Lluís Manósa, Antoni Planes, Fe`lix Casanova, Xavier Batlle, Amílcar Labarta, "Multiscale origin of the magnetocaloric effect in Ni-Mn-Ga shape-memory alloys", PHYSICAL REVIEW B. Vol. 68,

P. 094401 ( 2003 ).

- [35] Makoto Ohtsuka and Kimio Itagaki, "Effect of heat treatment on properties of Ni-Mn-Ga films prepared by a sputtering method", International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics. Vol.12, P. 49 (2000).
- [36] Jae-Pyoung Ahn, Ning Cheng, Thomas Lograsso, and Kannan M. Krishnan, "Magnetic Properties, Structure and Shape-Memory Transitions in Ni-Mn-Ga Thin Films Grown by Ion-Beam Sputtering", IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS., Vol. 37, P. 2141 (2001).
- [37] V A Chernenko, M Ohtsuka, M Kohl, V V Khovailo and T Takagi, "Transformation behavior of Ni-Mn-Ga thin films", SMART MATERIALS AND STRUCTURES., Vol. 14, P. S245 (2005).
- [38] Volodymyr Chernenko, Manfred Kohl, Stephen Doyle, Peter Mu'llner , Makoto Ohtsuka, "Texture and transformation characteristics of Ni-Mn-Ga films deposited on alumina", Scripta Materialia. Vol. 54, P1287 (2006).
- [39] A. Annadurai, A.K. Nandakumar, S. Jayakumar, M.D. Kannan, M. Manivel Raja, S. Bysak, R. Gopalan, V. Chandrasekaran, "Composition, structure and magnetic properties of sputter deposited Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape memory thin films", Journal of Magnetism and Magnetic Materials., Vol. 321, P. 630 (2009) .
- [40] P. G. Tello, F. J. Castaño, R. C. O'Handley, S. M. Allen, M. Esteve, F. Castaño, A. Labarta, X. Batlle, Ni-Mn-Ga thin films produced by pulsed laser deposition., JOURNAL OF APPLIED PHYSICS. Vol. 91, P. 8234(2002)
- [41] F. J. Castaño, B. Nelson-Cheeseman, R. C. O'Handley, C. A. Ross, C. Redondo. "Structure and thermomagnetic properties of polycrystalline Ni-Mn-Ga thin films", JOURNAL OF APPLIED PHYSICS. Vol. 93, P. 8492 (2004).

- [42]A. Hakola, O. Heczko, A. Jaakkola, T. Kajava, K. Ullakko. "Ni–Mn–Ga films on Si, GaAs and Ni–Mn–Ga single crystals by pulsed laser deposition", Applied Surface Science. Vol. 238, P. 155 (2004).
- [43]金重勳 著，磁性技術手冊，中華民國磁性技術協會，第二章。
- [44]李文慶，東海大學碩士論文，(2010)
- [45]V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, Jr., A. O. Pecharsky, A. M. Tishin, "Thermodynamics of the magnetocaloric effect", PHYSICAL REVIEW B. Vol. 64,P. 144406 (2001) . **64** (2001)
- [46]葉佳鋆，國立中正大學碩士論文 (2008)。
- [47]鮑雨梅、張康達，磁製冷技術，新文京開發出版股份有限公司(2006)。
- [48]李翊豪，國立中正大學碩士論文 (2011)。
- [49]Y. K. Fang, C. C. Yeh, C. W. Chang, W. C. Chang, M. G. Zhu and W. Li, "Large low-field magnetocaloric effect in MnCo<sub>0.95</sub>Ge<sub>1.14</sub> alloy", Scripta Materialia **57** (2007) 453.
- [50]Jun Shen, Zhi-Yi Xu, Hu Zhang, Xin-Qi Zheng, Jian-Feng Wu, Feng-Xia Hu, Ji-Rong Sun, Bao-gen Shen, " Metamagnetic transition and magnetocaloric effect in antiferromagnetic TbPdAl compound", Journal of Magnetism and Magnetic Materials Vol.323, P. 2949 (2011)
- [51]Z. Han, Z. Hua, D. H. Wang, C. L. Zhang, B. Gu, and Y. W. Du, "Magnetic properties and magnetocaloric effect in Dy(Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub> alloys" Journal of Magnetism and Magnetic Materials. Vol. 302, P. 119 (2006)
- [52]H. Kronmuller and S. Parkin, Handbook of Magn. Adv. Magn. Mat. 4, 2401 (2007).
- [53]R.C. O'Handley, "Model for strain and magnetization in magnetic shape-memory alloys" JOURNAL OF APPLIED PHYSICS. Vol. 83, P. 3263 (1998).