

第一章 緒論

1-1 前言

科技的進步，將世界帶往快捷便利的領域，各類電子元件，為因應快速處理的需求，均朝向功能性好、運作速率快研究，而為求攜帶方便與商業量產，材料的選擇也趨向低成本、製作穩定的方向。而電子元件為達到高密度、高集積度、高速與小型化的條件，以往所使用的 DRAM、SRAM 勢必要走向性能更高的複合材料發展。

多鐵性質(multiferroic)材料，其同時具備有鐵電性、鐵磁性、與鐵彈性三種性質中的兩種性質。而磁電材料由於同時具備了鐵磁鐵電性，因此，在外加電場的狀況下，鐵電材料的壓電性使其產生應變，而此應變壓迫到鐵磁材料而產生磁致伸縮效應，使得材料因此極化產生磁性。反之在外加磁場的情形下，則會應變誘發產生電極化。此一情形稱之為磁電效應(magnetoelectric effect, ME)^[1]。而此種磁電耦合效應，使其能應用在 microwave devices、sensors、transducers、heterogeneous read/write devices 等。目前為止，除了大家熟知的 BiFeO₃ 為罕見同時具有鐵磁與鐵電性的材料外，很少材料能同時兼具兩種性質，因此磁電材料研究發展的趨勢便往複合材料方向進行。而好的複合材料必須達到：

- (1) 兩相間的機械耦合可以達到平衡。

- (2) 為了達到好的機械偶合，樣品的多孔性需盡量降低。
- (3) 兩相間在燒結製備時，不能有化學反應的發生，若有化學反應的發生，恐會影響壓電相與磁致伸縮相的性質。
- (4) 磁致伸縮阻抗須盡量提高，若磁致伸縮阻抗太低，電極化的效果會因為電流洩露而變困難，而此結果會降低磁電複材的性質。
- (5) 磁致伸縮係數與壓電係數須儘可能提高。
- (6) 需有好的極化條件，才能達到好的磁電效應。

因此，在單一相鐵磁材料與單一相鐵電材料的選用上就必須符合

以下五個條件：

- (1) 高磁致伸縮係數。
- (2) 高壓電偶合常數。
- (3) 高極化強度。

1-2 研究目的與動機

鈦酸鋇 (BaTiO_3 , BTO) 為最早應用在壓電用途的陶瓷材料。而鈦酸鋇鋇 ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$, BST) 因具有比 BTO 更良好的壓電、焦電、及介電等性質，近年來已廣泛的應用於商業製造介電陶瓷、半導體工業、及學術研究，諸如動態隨機存取記憶體 (dynamic random access memory, DRAM) ^[2-3]、感測器 (sensor)、資料儲存器 (data storage) 以及可調式微波元件，如共振器 (resonator)、相移器 (phase shifter)、濾波器 (filter) ^[4-6] 等，其主要應用於積層電容器中。而鈦酸鋇鋇能取代早期的雲母電容器及紙質電容器主要是因為鈦酸鋇鋇的高介電常數。且鈦酸鋇鋇薄膜因具有介電可調性，開始被應用在可調的微波元件之中。故本實驗將採用鈦酸鋇鋇做為壓電材料。

鐵酸鎳 (NiFe_2O_4 , NFO) 為一種軟鐵磁性材料，由於其高導磁性與低損失之特性，目前商業上已廣泛運用於變壓器、磁頭、錄音帶等。由於此二者在單一相鐵磁材料與單一相鐵電材料優異的性質，故本實驗選用 BTO 與 NFO 作複合，並在 BTO 中摻雜鋇 (BST)，以加強其介電性^[7]；在 NFO 中摻雜了 Co 與 Mn (NCMFO) 使其鐵磁性更加強^[8]。

在製備磁電複合材料的方法中，目前以固態反應法 (solid state) 及溶膠-凝膠法 (sol-gel method) 最廣泛。除此之外，在製備磁電複合材料薄膜以使用脈衝雷射剝鍍 (pulsed laser deposition, PLD)^[9] 最為熱

門,但其缺點為設備成本太高而不及固態反應法與溶膠-凝膠法廣泛。

本實驗是選用固態反應法與溶膠-凝膠法來製備不同複合比例之 BST-NCMFO 複合材料,以比較在兩種製程上,對於複合材料的介電性與磁性有何差異。磁電複材 $(\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})\text{TiO}_3-(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.07})\text{Fe}_2\text{O}_4$, 其複合比例分別為 $x\text{BST}-(1-x)\text{NCMFO}$, 其中 $x = 0, 25, 50, 75, 100$ mol%。

而選擇鈷離子與錳離子作為摻雜之元素,是因為文獻指出鈷離子與錳離子皆具有鐵磁性質。而在針對 NFO 分別摻雜鈷離子或錳離子的研究中發現,摻雜了鈷離子或錳離子後,NCFO 與 NMFO 的飽和磁化量的確增加了^[10,11],因此本實驗試以同時摻雜鈷與錳,以期達到更好的效果。

第二章 文獻回顧

2-1 介電材料

2-1-1 鈦酸鋇鋇(Ba,Sr)TiO₃材料特性

鈦酸鋇 (BTO)是介電材料中廣泛被研究與應用的鈣鈦礦結構(perovskite-type)的一種晶型結構。鈣鈦礦結構其化學通式為 ABO_3 ，結構示意圖如圖 2.1^[12]。圖中 A (即 Ba^{2+})離子半徑較 B (Ti^{4+})大，而 O 為氧離子。在單位晶體中，A 離子與 O 離子形成面心立方結構，而 B 則位於 O 離子所構成之八面體的位置；相對於 A 離子與 O 離子，B 離子的離子半徑小的多，且又位於八面體中心位置，故有足夠的空間使其產生上下移動。因此在室溫下，在體心位置的鈦會有偏移的情形出現，如圖 2.2^[13]。

溫度的改變，會造成鈦酸鋇的鈣鈦礦結構有所變化，如圖 2.3^[12]所示。在 130 以上，鈦酸鋇為順電性(paraelectric)的立方晶結構，沒有自發極化。當溫度降到 130 的居里溫度(Curie temperature)時，會形成正方晶(tetragonal)結構，並產生自發極化。而當溫度下降到 0 時，會由正方晶型轉換成為斜方晶型(monoclinic)，而當溫度繼續降到-90 時，晶型更會形成菱形晶型。

鈦酸鋇在經過等價原子置換後，可以將鋇置換鈦酸鋇中的鋇，形成(Ba,Sr)TiO₃。而 Bunting 等人^[14]發現，當鋇置換部分鋇時，會造成

鈦酸鋇的居里溫度降低，因此也降低了其電性對溫度的敏感性，且使得 BST 的介電性質較 BTO 更佳，並具有 BTO 所沒有的介電可調性，且具有鈦酸鋇(STO)在室溫下電性對溫度敏感性小的特性，使其介電性更穩定。一般而言，改變其成分有五種常見的效果^[15]：

- (1) 改變居里溫度與其他的相轉移溫度。
- (2) 阻止疇域(domain wall)的移動。
- (3) 引入第二相或組成的異質性。
- (4) 控制晶粒大小。
- (5) 控制氧含量與鈦離子的價數。

而通常鈦酸鋇的等價離子置換分為三種，分別為：

- (1) 佔據鈦酸鋇中的 A 位置，即鋇離子的位置。
- (2) 佔據鈦酸鋇中的 B 位置，即鈦離子的位置。
- (3) 同時佔據 A 位置與 B 位置的離子。

其中，有些離子的置換會造成居里溫度的提高或降低，通常稱之為居里溫度的移動者，如 Sr^{2+} 離子置換會使居里溫度降低，而 Pb^{2+} 離子置換則會使居里溫度上升。另外有些離子置換可使居里溫度以下的介電曲線變寬，改善溫度的特性，稱其為居里溫度的加寬者，如 Ca^{2+} 、 Zr^{4+} 、 Sn^{4+} 。

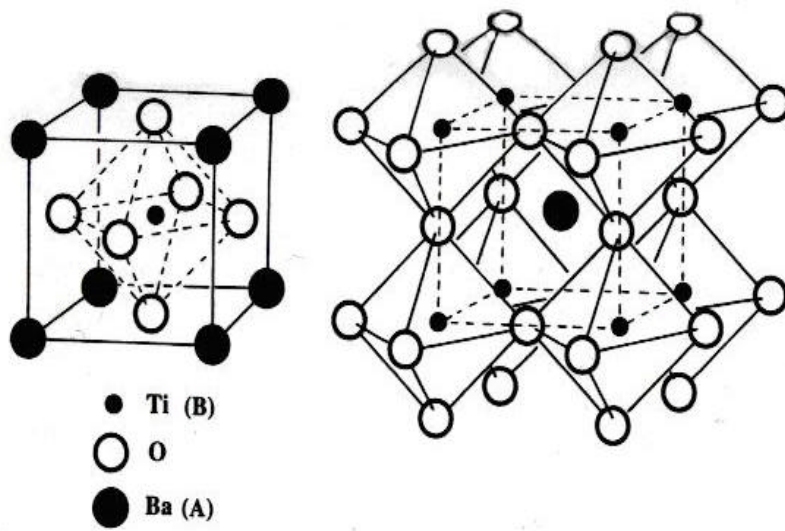


圖 2.1 鈣鈦礦結構

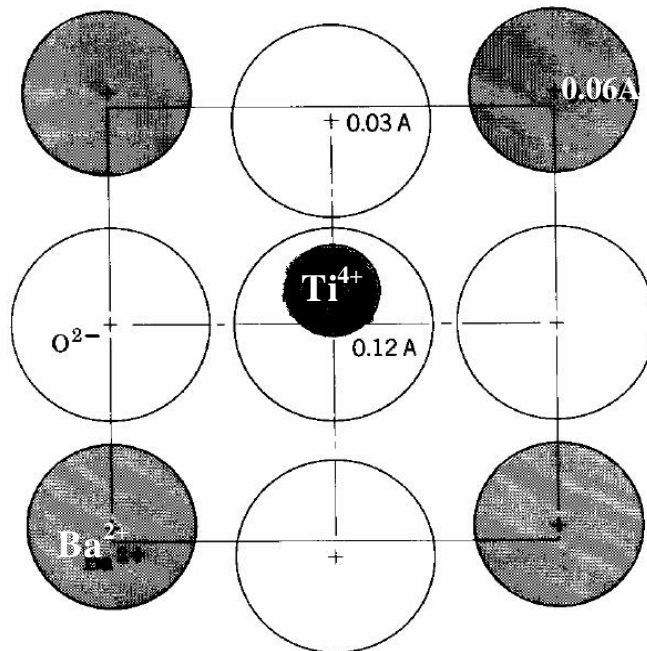


圖 2.2 鈦酸鋇於(100)方向極化時，鈦離子相對於氧離子的位移量

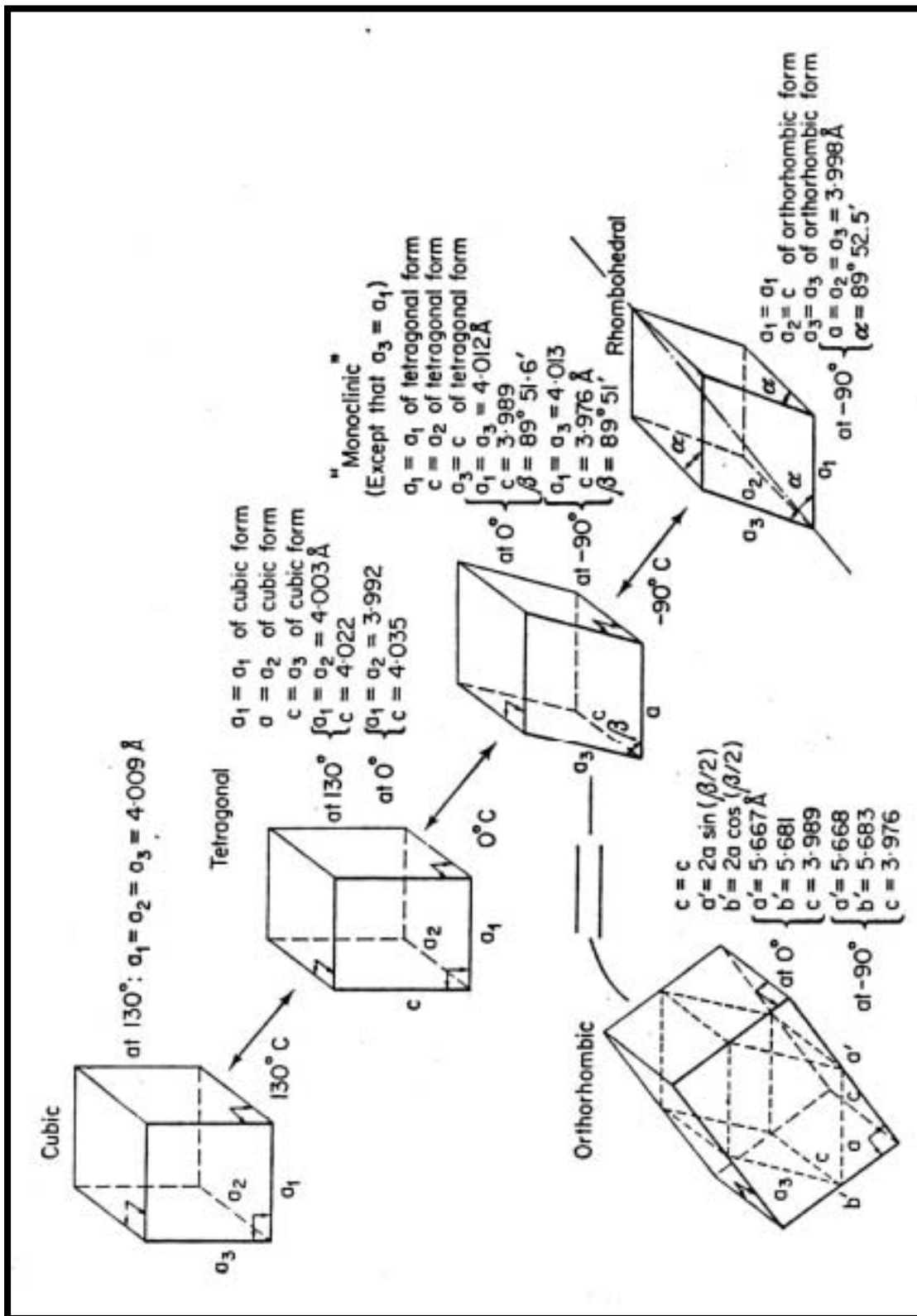


圖2.3 隨溫度的改變，鈦酸鋇結構晶體上的變化。

2-1-2 極化機構(polarized mechanism)

介電材料的介電常數與介電損失會因為極化機構不同而在不同頻率會有變化，如圖 2.4 所示。而極化的機制主要有四種，分別為：電子極化、離子極化、電偶極化、及空間電荷極化^[15-16]，如圖 2.5 所示。

(1) 電子極化(electronic polarization)：

電子極化是因為原子核旁之電子所引起的，故所有的物質皆有電子極化的現象存在。而電子極化，只會發生於外加電場的情形下，因為外加電場，電子相對於原子核位移，造成正負電荷分離而形成極化。當外加電場消失，電子位移消失，極化也就消失。

(2) 離子極化(ionic polarization)：

與電子極化相同，只有有外加電場才會發生。在外加電場作用下，利用離子鍵結的材料，其陽離子中心與陰離子中心會發生電荷分離而產生極化。

(3) 電偶極化(dipole polarization)：

在有電場介入下，材料內部受一彈性回復力(elastic restoring force)作用，其電偶極會隨著電場方向轉換，此為電偶極化。

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

此為兩種或兩種以上材料混合時，由於彼此的導電性不同所致。為低頻下的極化現象，在外加電場作用下，會順著電場方向排列而產生極化。

電子極化與離子極化，在外加電場瞬間便已極化完成，且除去電場後馬上消失，屬可逆型變化；而電偶極化與空間電荷極化需要較長的時間才會極化完成，且為不可逆型變化。

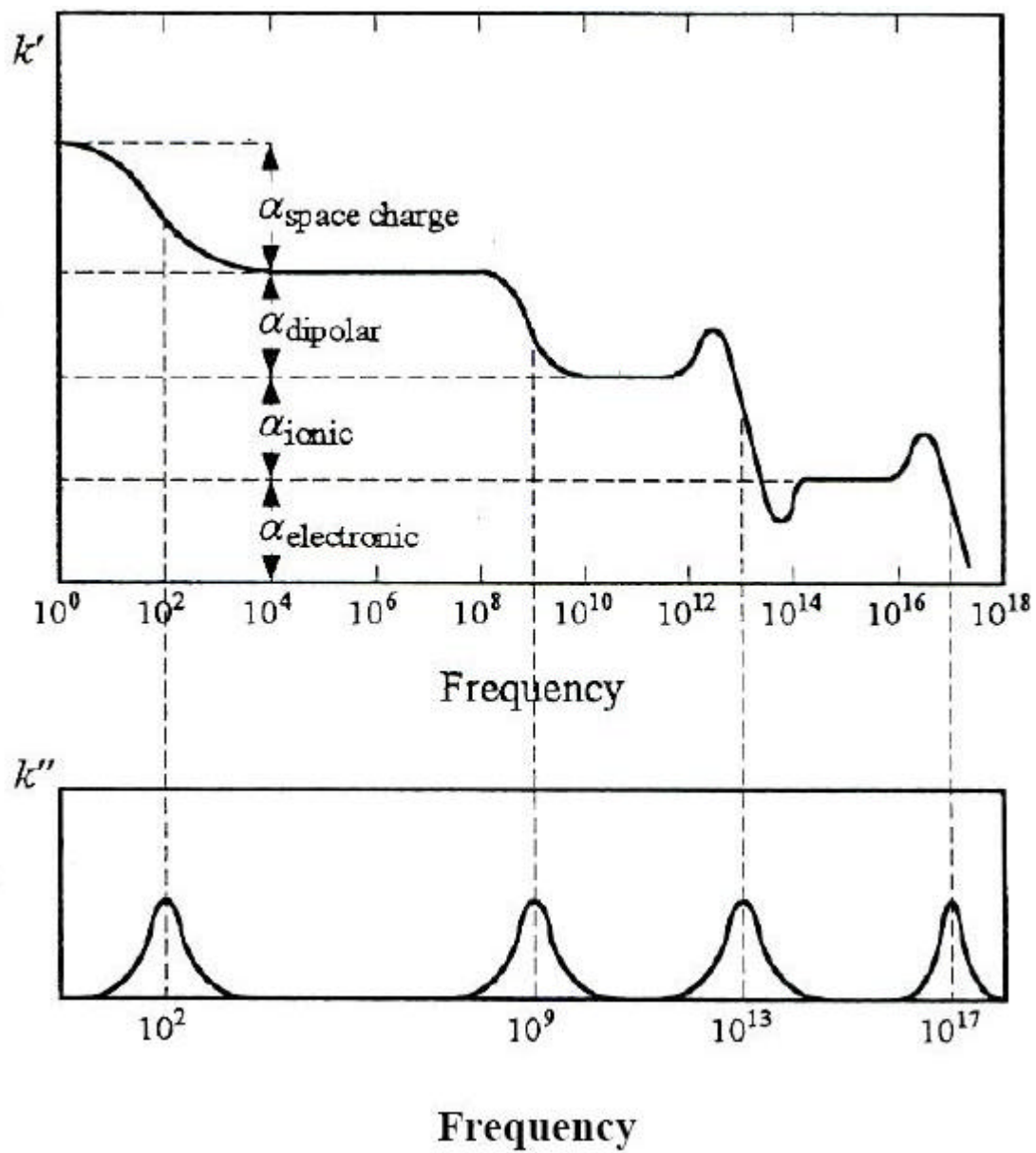


圖2.4 不同頻率對不同極化機構之介電常數及介電損失的影響。

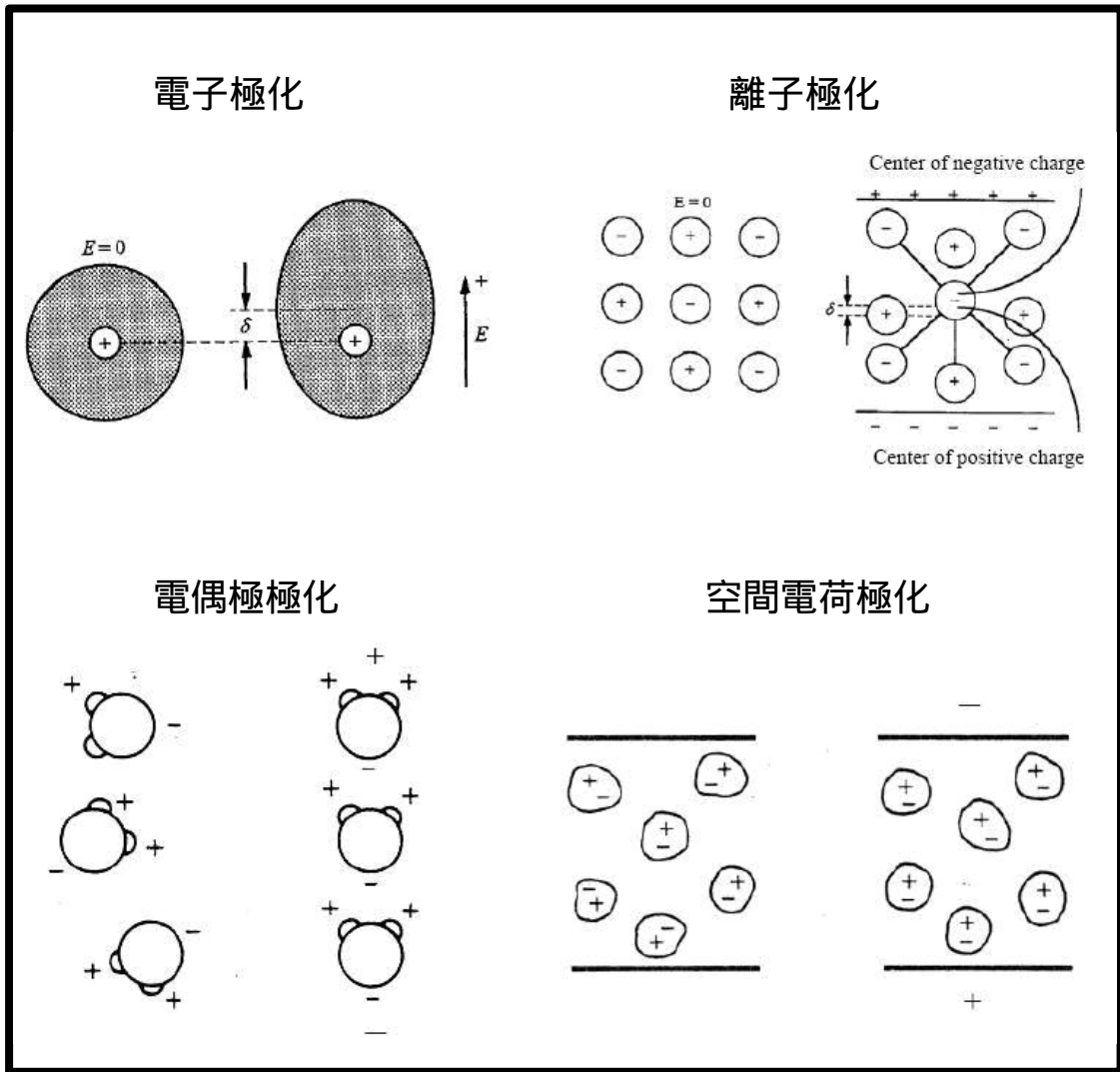


圖 2.5 極化的四種物理機制。

2-1-3 介電性質

一般而言，陶瓷材料會被視為絕緣體，乃是由於其電阻係數高，但介電陶瓷會因外加電場的作用下產生極化現象，因此會影響材料之介電性質。材料之介電性質可分為介電常數與介電損失。

(1) 介電常數(dielectric constant)

在介電材料兩端加入電壓，此材料相當一電容器，在其內能儲存之電荷量 Q (庫倫，Coulomb)可表示為：

$$Q = C \times V \quad (2-1)$$

其中 V 為施加的電壓， C 為電容。

電容是由兩塊板間的材料與其尺寸來決定其值的，以平行板電容器而言：

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

其中， A 為平行板之面積， d 為平行板間之距離， ϵ 即為介電常數。

於真空中時，介電常數 ϵ_0 為一定值 8.85×10^{-12} (F/m)，因此一般介電材料之介電常數與真空的介電常數比值為：

$$\mathbf{e}_r = \frac{\mathbf{e}}{\mathbf{e}_0} = \frac{C}{C_0} \quad (2-3)$$

其中 \mathbf{e}_r 為相對介電常數(relative dielectric constant)。

若有 n 塊平行板所組成之電容器，其電容如下表示：

$$C = \mathbf{e}_0 \times \mathbf{e}_r \times \frac{A}{d} \times (n-1) \quad (2-4)$$

由式子中可以看出，當平行板間間距越小、平板面積越大及介電常數越高，此電容器之儲存電荷能力就越高^[17]。

(2) 介電損失(dielectric loss)

當在介電材料上施加一交流電場時，在極化的過程中，會造成能量損失，此一能量損失稱之為介電損失(loss tangent, tand)^[14]。

$$\tan d = \frac{1}{Q} \quad (2-5)$$

其中 Q 為品質因子(quality factor)， d 為介電損失角。 Q 值會直接影響材料使用時的品質， Q 值太低，信號的損失就會很大。一般電容器的好壞可用 $\tan d$ 來表示，而陶瓷材料作為介電材料的最大優點之一就是其

介電損失比其他材料小很多。

介電材料能量損失的路徑有三，分別如下所列：

- (1) 離子遷移損失 (ion migration losses)。
- (2) 離子震動與變形損失(ion vibration and deformation losses)。
- (3) 電子極化損失(electron polarization losses)。

圖 2.6^[18] 所表示的是在室溫下，離子遷移損失、離子震動與變形損失在 $\tan \delta$ 中所佔的比例。電子極化損失部分會導致介電材料吸收可見光，而顯現出顏色。而在紅外線區域，離子震動與變形損失相當重要。在頻率低於 10^{10} Hz 的部分，主要影響則是離子遷移損失，其值在低頻率時較大，且隨溫度升高而增大。

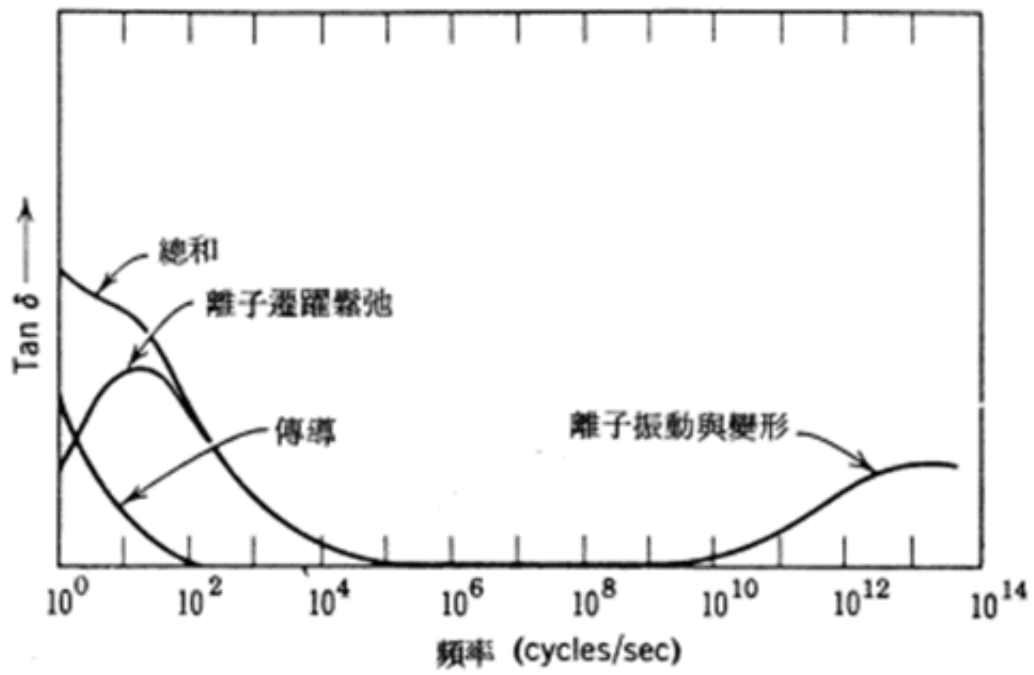


圖2.6 室溫下，離子遷移損失、離子震動與變形損失在 $\tan \delta$ 中所佔的比例。

2-2 磁性材料

2-2-1 磁性原理

造成材料具有磁性的主要原因乃是因為其原子內電子運動所致，稱其為磁矩^[19]，主要的磁矩來源有三：

(1) 電子軌道磁矩(orbital motion)：

如圖 2.7 所示，電子繞行原子核軌道時，會產生角動量，而此運動形成了封閉電流就造成了等效磁矩 M_0 ，此磁矩可表示為：

$$M_0 = \frac{ehn}{4\pi mc} \quad (2-6)$$

(2) 電子自旋磁矩(spin momentum)：

如圖 2.8 所示，由於電子一直處於自旋的狀態，因此會有自旋角動量，因此形成的自旋磁矩 M_s ，可表示為：

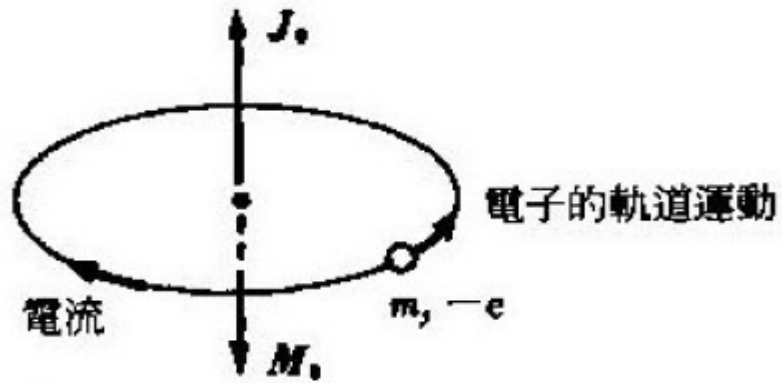
$$M_s = \frac{eh}{4\pi mc} \quad (2-7)$$

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

(3) 原子核磁矩：

主要原因為原子核的自轉，但相對於電子軌道磁矩與電子自旋磁矩，其值相當小，一般而言會忽略。

磁矩交互作用力乃是由晶格、電子自旋與電子軌道間互相交互作用，如圖 2.9^[20]所示，其中以晶格-電子軌道磁矩間的作用力較大，電子自旋磁矩-電子軌道磁矩作用力與晶格-電子自旋磁矩，相對較小，此些作用力為主要的磁交互作用。



電子之軌道角動量與軌道磁矩

圖2.7 電子軌道磁矩。



電子之自旋角動量與自旋磁矩

圖2.8 電子自旋磁矩。

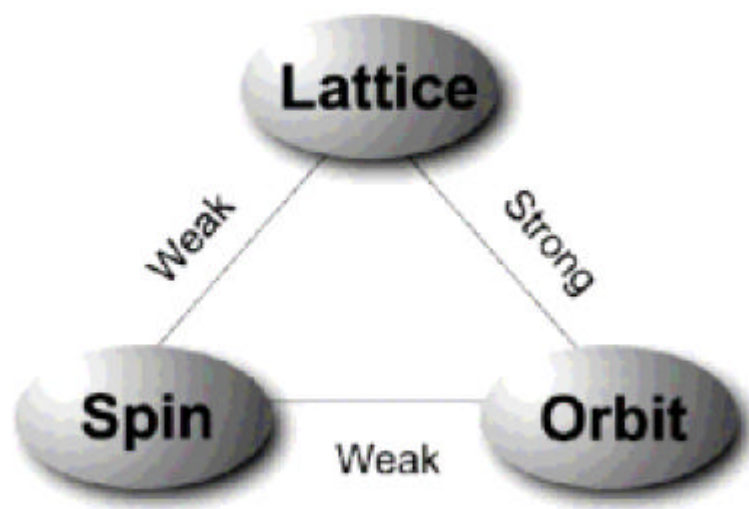


圖2.9 磁交互作用力。

2-2-2 磁性性質與分類

磁性材料在外加磁場的情形下，自身疇域(domain)對外加磁場的交互作用會有一變化曲線，稱之為磁滯曲線(hysteresis loop)，如圖 2.10^[21]所示。當隨外加磁場增大時，磁化量由 O 開始增加，至 a 點時磁化量達到最大，不因外加磁場增加而繼續上升，此點稱之為飽和磁化量 M_s (saturated magnetization)。當外加磁場減少到 0 也就是 b 點時，磁化量並不會隨之歸 0，而會能存在一定值，稱之為殘磁量 M_r (remanence magnetization)。再將磁場與原先磁場反方向增加，當磁場增加到 c 點位置，會使磁性物質失去磁性，此磁場作用力稱為矯頑場(或頑磁力)， H_c (coercivity)。再將反向磁場加大，磁性材料依然會達到反向磁場的飽和磁化量，即 d 點位置。再慢慢減小反向磁場至反向磁場消失，在 e 點仍舊可以觀察到殘磁量。此後慢慢增加原本的正向磁場，磁性材料依然會先變為沒有磁性，即 f 點位置。最後繼續增加正向磁場，磁性材料又會達到飽和磁化量，即 a 點位置。此一迴圈即是磁滯曲線。

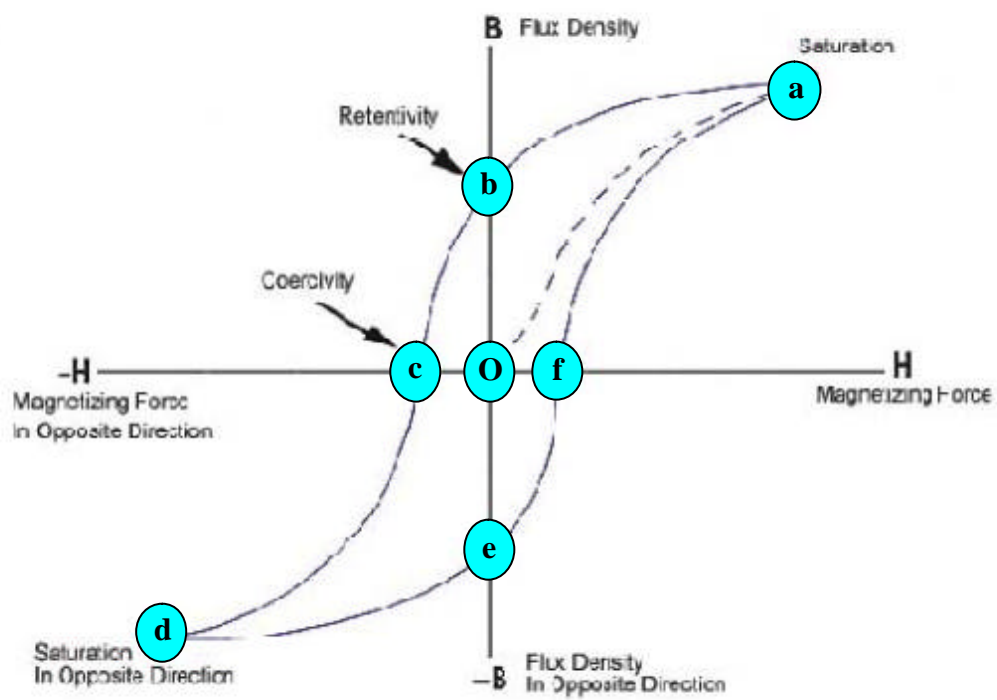


圖2.10 磁滯曲線。

眾多鐵磁材料對於外加磁場有不同的響應，可將磁性材料區分為如表 2.1^[20]所示，主要有五大類，：

- (1) 鐵磁性(ferromagnetism, FM)：磁化率相當高的材料，磁矩為平行排列，其遵守居里-衛斯定律(Curie-Weiss Law)：

$$X = \frac{c}{T - T_c} \quad (2-8)$$

其中 X 為磁化率，c 為居里常數，T 為溫度， T_c 為居里溫度。居里溫度為一臨界溫度，鐵磁性材料超過此溫度將會轉換為順磁性，由式子看出，當溫度越高，鐵磁性材料磁化率就越小。

- (2) 順磁性(paramagnetism, PM)：此類材料磁矩會因為受熱而成無序化狀態，因為其遵守居里定律：

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

由此可以看出，熱對順磁性材料影響很大。

- (3) 反鐵磁性(antiferromagnetism, AFM)：此類鄰近原子的原子磁矩為相互平行卻為反向，故無外加磁場下亦無磁矩現象，但外加

磁場仍可響應一極小磁化率。反鐵磁材料亦遵守居里定律，但在溫度高於尼爾溫度 T_N 時，其磁化現象與順磁材料相同，但當溫度低於尼爾溫度，磁化率會降低並趨於定值，故此材料最大磁化率發生在尼爾溫度時。

- (4) 陶鐵磁性(ferrimagnetism, FIM)：與反鐵磁性材料不太相同，其原子磁矩間為間接交互作用^[22]，即透過類似氧離子類的非磁性離子，發生交互作用，磁矩亦是平行反向，但與反鐵磁材料不同的是，其兩兩原子磁矩間彼此數目或大小不相同，因此磁矩不會剛好抵銷，故仍有磁矩出現，所以在無外加磁場，其性質近似鐵磁材料且遵守居里-衛斯定律。
- (5) 反磁性(diamagnetism, DM)：與外加磁場相反的磁化量，且所有物質均具有反磁性，只是一般材料的反鐵磁性相當小，因此若此材料同時具有其他磁性性質，就會出現遮蔽效應。反鐵磁材料的磁化率 χ 與溫度無關，常見物質只有惰性氣體。

表 2-1 磁性分類表

種類	反磁性	順磁性	反鐵磁性	陶鐵磁性	鐵磁性
磁旋性磁原分子子組自態					
磁飽化和率磁倒化數量					
磁化曲線					
材料	Cu、Ag、Au、 B、C、Si、Ge、 NaCl . . .	Al、Sn、Li、Na、 Ca、Mg、V . . .	Cr、NiO、 FeMn、FeS、 NiMn . . .	MO、Fe ₂ O ₃ 、Ni、 Fe、Co、Mg、 Tb、Gd-Co . . .	Fe、Co、Ni、 NiFe、SmCo、 NdFeB . . .

2-2-3 鐵酸鎳(NiFe_2O_4 , NFO)材料特性

鐵酸鎳(NiFe_2O_4 , NFO)為陶鐵磁性物質中的鐵氧體材料^[23]，其晶型結構為四大結構中的尖晶石結構(spinel)，其為立方晶系，化學通式為 $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ，NFO 即是其中最具代表性的一種，主要應用於軟性磁鐵。以下即對尖晶石結構及其磁性加以說明。而除尖晶石結構外，尚有磁鉛石結構、石榴石結構、與鈣鈦石結構，在此不詳加贅述。

尖晶石結構得名自礦物尖晶石(spinel, MgAl_2O_4)。在 1915 年由 Bragg 與 Nishikawa 解析出來，其示意圖如下圖 2.11 所示。其單位晶格中，總共有陽離子 24 個與陰離子 32 個。正常尖晶石結構中，四面體皆為二價陽離子，八面體皆為三價陽離子，而反尖晶石結構在八面體有兩種離子各半的情形出現。

以 NFO 為例，32 個氧離子形成了 64 個四面體空隙與 32 個八面體空隙，氧離子本身是依面心立方堆積(FCC)的。而並非所有的空隙皆有陽離子填滿，而是 64 個四面體僅填滿 1/8，皆由 Fe^{3+} 填入，而 32 個八面體填滿一半，分別由 8 個 Ni^{2+} 與 8 個 Fe^{3+} 所填入，此為反尖晶石結構。至於要與 Fe_2O_3 化合形成尖晶石結構的離子，除離子價數需考慮到之外，還需考慮到其離子半徑是否符合 A site 與 B site 的半徑，而 A site 與 B site 半徑大小約在 0.055 nm ~ 0.09 nm 之間。

尖晶石結構的複雜影響到其磁性質，以超交換(super exchange)

理論解釋。尖晶石結構中的 A 陽離子、B 陽離子與 O 氧離子間的夾角為 125 度，導致其交互作用會比 A-O-A、B-O-B 來的大，且由漢德定律(Hund rule)與泡力不相容原理(Pauli exclusive principle)，其會呈反向排列。而由於 A、B 離子的磁矩不同，根據科學家 Neel 的歸納結果，可以成功地預期大部分尖晶石結構的磁特性^[24]。

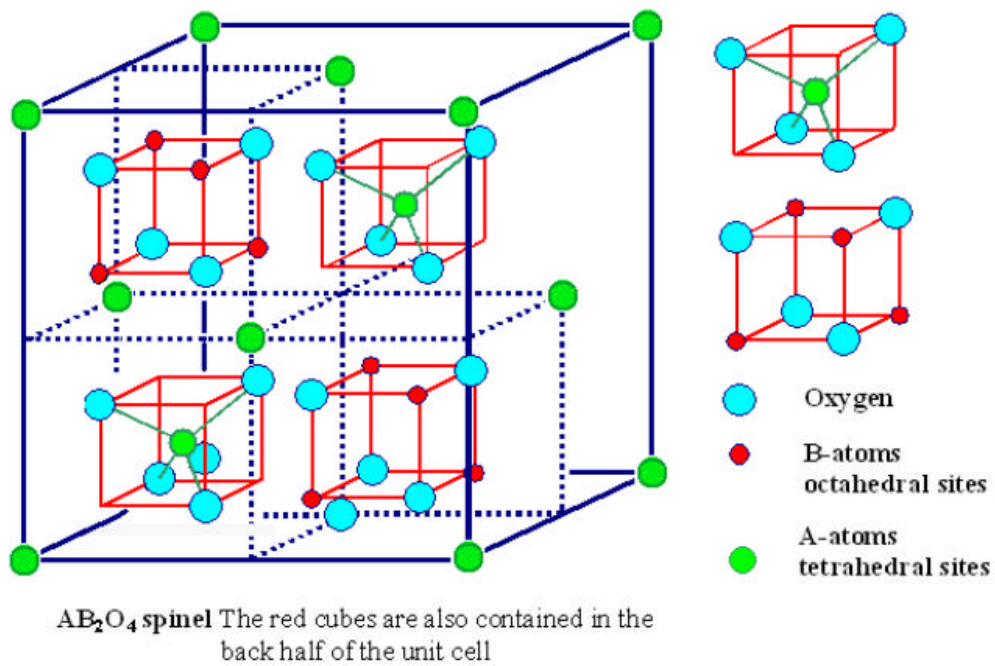


圖 2.11 尖晶石結構圖

2-3 磁電(magnetoelectric)材料

磁電材料屬於多鐵性材料中的一種，因為多鐵性材料乃是指材料中同時具有鐵電性、鐵磁性及鐵彈性其中之二的性質，而磁電材料正是同時具有鐵磁性與鐵電性。在磁電材料中主要區分為兩大類，分別為單一相磁電材料與複合式磁電材料。

2-3-1 單一相磁電材料

單一相磁電材料是指在同一下化合物組成的材料中同時具有鐵電性與鐵磁性，若不算進人為合成的單一相磁電材料，自然界的物質同時具有鐵磁與鐵電性的材料少之又少，目前只有 $\text{Fe}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ 與 $\text{Mn}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ 兩種材料^[25]。自然形成單一相磁電材料之所以稀少，是因為鐵磁材料離子 d 軌域是填滿的，而鐵電材料的 d 軌域卻必須是空缺的，故單一相磁電材料中的偏移中心(off centering)原子必須與形成磁性的原子不同^[26-27]。

目前應用與研究最廣泛的單一相磁電材料是人為合成的鐵酸鉍 (BiFeO_3)， BiFeO_3 為類鈣鈦礦結構，如下圖 2.12^[28]，具有極高的漏電流^[29]。由於近年來 BiFeO_3 開始被應用於電子元件中，故一直到最近的研究，皆想辦法要降低其漏電流，最常見的是 doping 第三元素進去進行改質，如下表 2-2 所示^[30-38]。漏電流的主要機制乃是因為氧空

缺與亞鐵相的出現，因此，doping 的第三元素若可減少氧空缺數或抑制亞鐵相出現，相對即可抑制 BiFeO_3 的漏電流。

而在製備純相 BiFeO_3 須特別注意除去水分子，因為在製備極易形成富鉍相($\text{Bi}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_{57}$)與富鐵相($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$)，造成 BiFeO_3 的磁電性質降低。經過試驗，在固態反應法製備 BiFeO_3 可以乾式球磨的方式有效減少兩相雜相生成。而在溶膠-凝膠法則可以加入大量乙二醇作為溶劑，亦可有效減少雜相生成，或是將過量的氧化鉍與氧化鐵，以濃硝酸當溶劑淨洗雜相^[39,40]。

Doping 第三元素除了有改善漏電流的研究，亦有為求改善 BiFeO_3 的鐵磁性或鐵電性的研究。因為 BiFeO_3 雖同時具有磁電性質，卻不是非常傑出，因此 doping 第三元素，希冀得到更好的磁電性質。

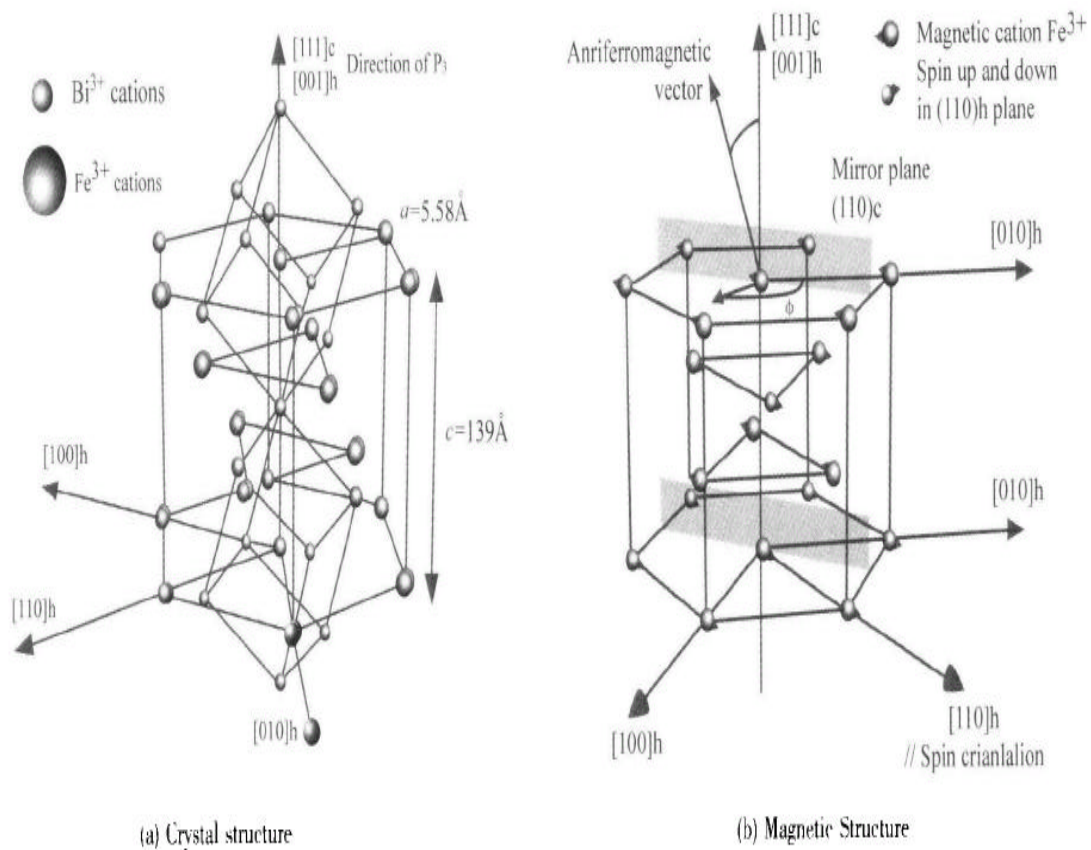


圖 2.12 BiFeO₃ 結構圖

表 2-2 BiFeO₃ 摻雜之第三元素及其修飾性質

	元素	離子價數	離子半徑(nm)	修飾性質	參考文獻
	Bi(83)	3	0.96	X	X
	Fe(26)	2	0.74	X	X
		3	0.64		
1	Cr(24)	2	0.77	Leakage current	30, 31
2	Mn(25)	2	0.8	Magnetization	32, 33
3	Co(27)	2	0.72	Magnetization Polarization	34
		3	0.63		
4	Ni(28)	2	0.69	X	34
		3	0.58		
5	Cu(29)	2	0.72	Polarization	34
		3	0.54		
6	Ti(22)	4	0.68	Polarization	35, 36
7	La(57)	1	1.39	Leakage current Polarization	37, 38
		3	1.15		

2-3-2 複合式磁電材料

由於單一相磁電材料的稀有與不易製備，遂而衍生出將鐵磁材料與鐵電材料製成複合材料的想法。儘管鐵磁材料與鐵電材料分別在其鐵磁性與鐵電性有出色的表現，但製成複合材料時，其 interface 間的作用力，卻會造成複合材料的磁電性質有增益損益的效果。常見用以製成磁電複合材料的鐵磁材料與鐵電材料如表 2-3^[24]所示。這些材料所選用的基準，是基於為得到好的磁電效應，而磁電效應要出色，就必須有出色的壓電效應或磁致伸縮效應。

本實驗選用的 $(\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})\text{TiO}_3$ 由文獻中可得知其比 BaTiO_3 具有更好的壓電效應^[7,41,42]，而 $(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.07})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 是以具有高阻值高磁致伸縮係數的 NiFe_2O_4 為基礎材料再摻雜 Co 與 Mn 加強其磁性^[8]。且鈣鈦礦結構與尖晶石結構互溶度不高，因此兩材料不會起反應，並可得到獨立結構，相當適合做為磁電效應系統的研究材料。

表 2-4 為文獻中以 BST 或 BTO 為基礎材料，與 NFO 或 NCMFO 做成複合材料所得到的介電常數與飽和磁化量的值，可以發現在居里溫度時，複合材料的介電常數會隨 BST 或 BTO 的複合比例增加而增加，最大值達到 10809。且可以發現文獻中的複合材料之飽和磁化量會隨鐵磁相的複合比例增加而增加，最大值達到 10.54 emu/g。

表 2-3 常見磁電複合材料與製程

複材	製備方法	參考文獻
BaTiO ₃ -CoFe ₂ O ₄	Solidification Eutectic unidirectional	43,44,45,46,47
BaTiO ₃ -NiFe ₂ O ₄	Solidification Eutectic unidirectional Ceramic sintering	46,48,49
BaTiO ₃ -Ni(Co,Mn)Fe ₂ O ₄	Ceramic sintering	50
BaPbTiO ₃ -CuFeCrO ₄	Ceramic sintering	51
PZT-NiFe ₂ O ₄	Ceramic sintering	52
PZT-NiZnFe ₂ O ₄	Multilayers by tape casting	52
PZT-CoFe ₂ O ₄	Ceramic sintering	52,53
PZT/polyvinylidene fluoride (PVDF) and Terfenol-D/PVDF	Multilayers by tape casting	54
Pb(Mg _{1/3} Na _{2/3})O ₃ -PbTiO ₃ (PMN-PT)/Terfenol-D	Multilayers bonded epoxy binders Pulsed laser ablation	55
PZT-Tb-Dy-Fe alloy (Terfenol-D)	Multilayers bonded epoxy binders Pulsed laser deposition	56
PZT/La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃	Multilayers by tape casting	57

表 2-3 磁電複合材料介電常數與飽和磁化量值

複合材料與比例	dielectric constant at Tc	magnetization (emu/g)	參考文獻
1. $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3\text{-NiFe}_2\text{O}_4$			58
BST=85%	9660	2.96	
BST=70%	7960	8.24	
BST=55%	5490	10.54	
2. $\text{BaTiO}_3\text{-Ni}_{0.94}\text{Co}_{0.01}\text{Mn}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_4$			59
BTO=85%	10809	X	
BTO=70%	9471	X	
BTO=55%	1308	X	
3. $\text{BaTiO}_3\text{-Ni}_{0.93}\text{Co}_{0.02}\text{Mn}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_4$			8
BTO=85%	6000	1.66	
BTO=70%	4500	4.94	
BTO=55%	1500	9.76	

2-3-3 磁電偶合效應(magnetolectric coupling effect)

事實上，在磁電複合材料裡，鐵磁鐵電性並不會只是獨立存在，兩者之間仍會有交互作用的發生，此作用稱為磁電偶合效應或磁電效應(magnetolectric effect, ME)。文獻中，依照 Landau theory 定義一個材料自由能，其為電場 E 與磁場 H 的關係式^[60]，如下所示：

$$\begin{aligned}
 F(\vec{E}, \vec{H}) = & F_0 - P_i^s E_i - M_i^s H_i - \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_i E_j \\
 & - \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j - a_{ij} E_i H_j \\
 & - \frac{1}{2} b_{ijk} E_i H_j H_k - \frac{1}{2} g_{ijk} H_i E_j E_k - \dots
 \end{aligned} \tag{2.10}$$

其中， ϵ_0 為介電常數， μ_0 為導磁率， ϵ_{ij} 為磁電偶合係數， a_{ij} 與 b_{ijk} 為更高階之磁電偶合係數。若將 2.8 式分別對電場與磁場做微分且令 E_i 、 H_i 皆為 0，可得：

$$\begin{aligned}
 P_i = & a_{ij} H_j + \frac{1}{2} b_{ijk} H_j H_k + \dots \\
 \mu_0 M_i = & a_{ji} E_j + \frac{1}{2} g_{ijk} E_j E_k + \dots
 \end{aligned} \tag{2.11}$$

式中 P_i 與 M_i 即為極化(polarization)與磁化(magnetization)。由關係式中可以看出磁電偶合係數與電場磁化、磁場極化間的交互作用關係。

目前的磁電效應研究，皆泛指線性磁電效應。

由上表 2-3 可以看出，過去幾十年來，所做的磁電複合材料之研究不在少數，但在文獻中所測到的 ME 數值皆比理論低很多，主要可能為：

- (1) 選用的材料，在燒結時起了高溫的化學反應，改變了組成。
- (2) 複合之磁致伸縮材料，會產生極高的漏電流，造成材料本身極化困難，因而無法得到與理論算出之磁電效應相符合。
- (3) 兩材料在複合時，interface 所造成的晶格應力、介面孔洞大小、domain size 等，與原先的材料起極大的變化，因而妨礙的磁電效應的發生。

因此即便是多鐵性之複合材料，亦無法有效避免上述事情之發生，是故如何有效的解決上述之情形，乃是目前研究的當務之急。

第三章 實驗方法及設備

本實驗是以固態反應法(solid state method)與溶膠-凝膠法(sol-gel method) , 製備鈦酸鋇鋁(BST)與鐵酸鎳鈷錳(NCMFO)之磁電複合塊材。溶膠-凝膠法與固態反應法之實驗流程如圖 3.1、3.2 所示。藉由複合不同比例之 $(x)(\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})\text{TiO}_3-(1-x)(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.07})\text{Fe}_2\text{O}_4$, 其中 $x = 0、0.25、0.5、0.75、1$, 來探討不同製程對複合材料的介電與磁性之影響。

磁電複材以 XRD 來分析其複合結構並以阿基米得法測得其密度。輔以 SEM 觀察其表面微結構並對其做粒徑分析。TMA 乃是用以測量其熱膨脹係數。而由阻抗分析儀測量其介電性質。最後以 VSM 測量其磁性。實驗流程圖如圖 3.3 所示。

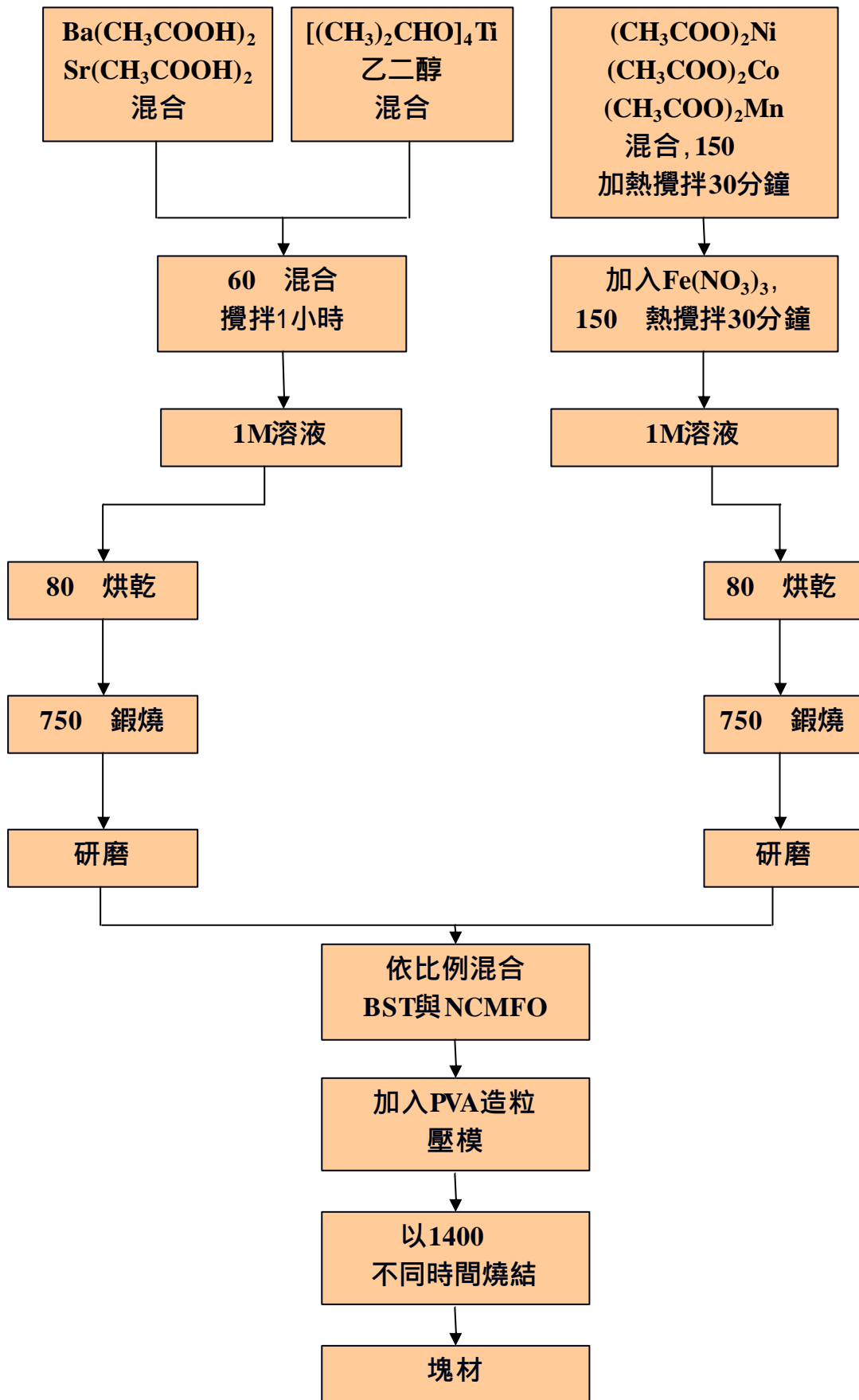


圖 3.1 Sol-gel 法製作磁電塊材流程圖

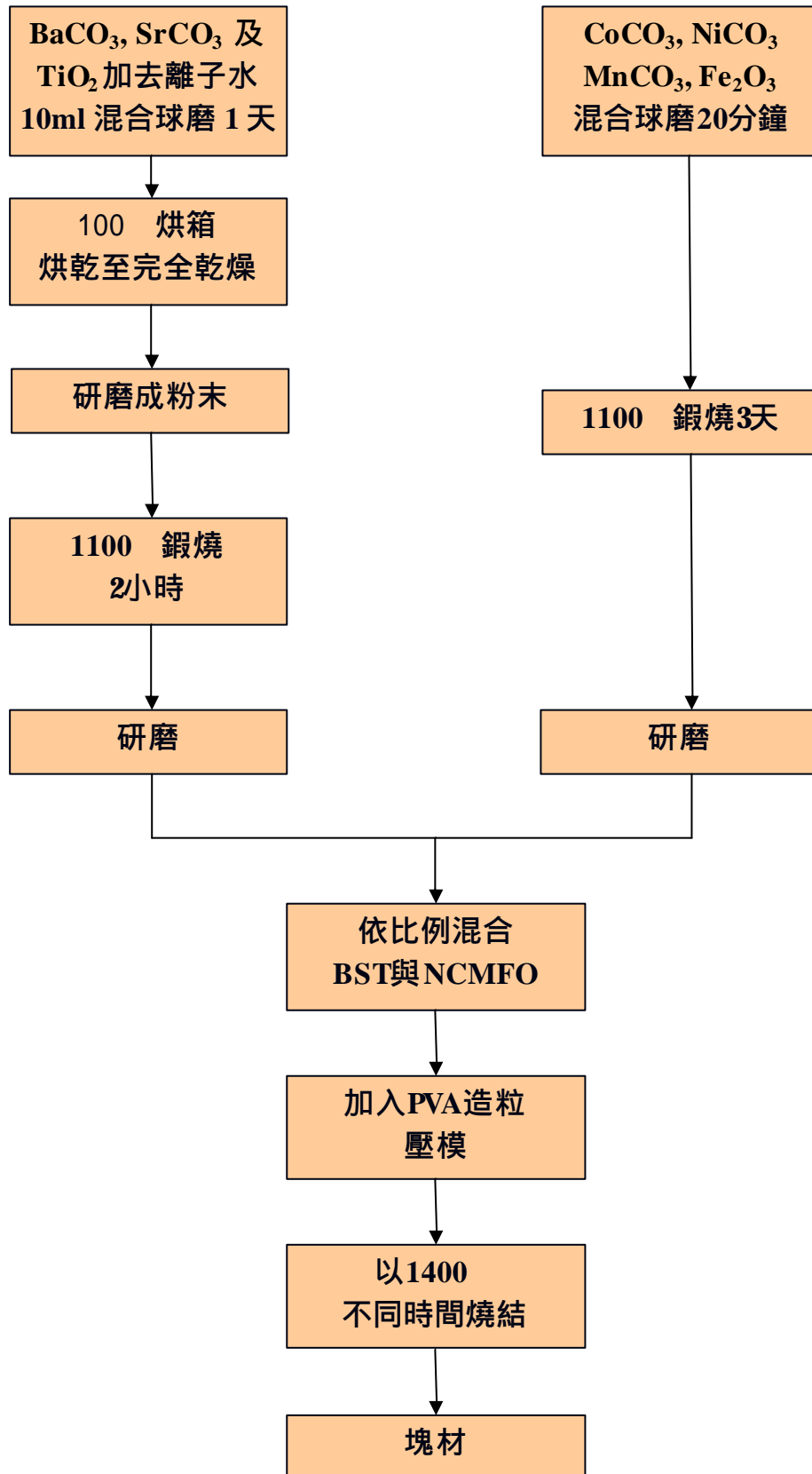


圖 3.2 Solid state 法製作磁電塊材流程圖

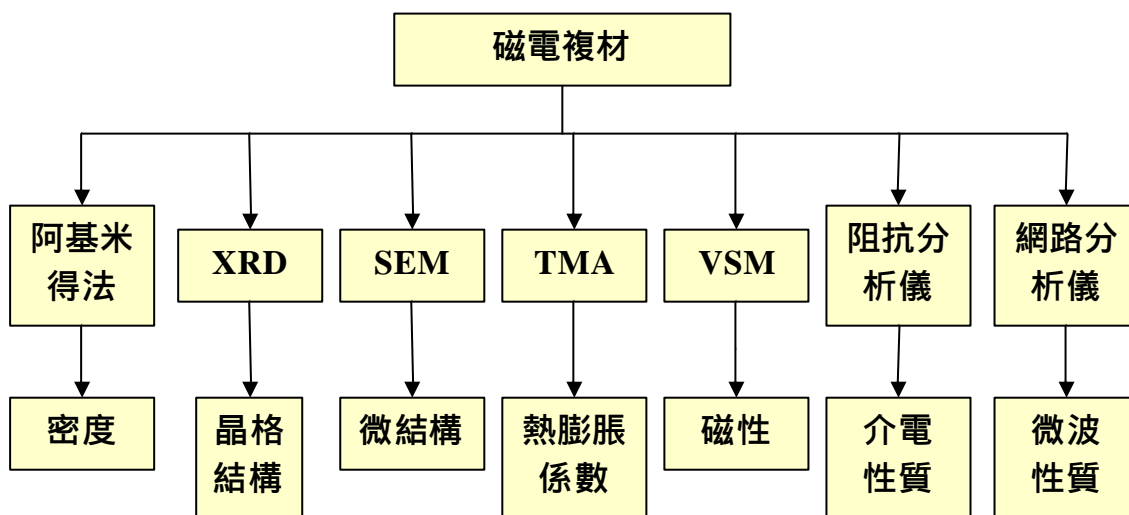


圖 3.3 磁電塊材性質量測流程圖。

3-1 實驗藥品

使用藥品皆為關東化學株式會社所製造。

- (1) Barium(II) Acetate (醋酸鋇), $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$, 99.0 % .
- (2) Strontium(II) Acetate 0.5-Water (醋酸銻), $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, 99.0 %.
- (3) Titanium Tetraisopropoxide (四異丙醇基鈦), $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_4\text{Ti}$, 97.0 %.
- (4) Nickel(II) Acetate Tetrahydrate (醋酸鎳), $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 98%.
- (5) Cobalt(II) Acetate Tetrahydrate (醋酸鈷), $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99%.
- (6) Manganese(II) Acetate Tetrahydrate (醋酸錳), $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99%.
- (7) Iron(III) nitrate enneahydrate (硝酸鐵), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 99%.
- (8) Acetic Acid (醋酸), CH_3COOH , 99.7 %.
- (9) Ethylene Glycol (乙二醇), $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 99.5 %.
- (10) Polyvinyl Alcohol # 500 (PVA), $[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-]_n$.
- (11) Barium Carbonate (碳酸鋇), BaCO_3 , 99%.
- (12) Strontium Carbonate (碳酸銻), SrCO_3 , 97%.

(13) Titanium(IV) oxide (氧化鈦), TiO_2 , 99%.

(14) Nickel Carbonate (碳酸鎳), NiCO_3 , 45~50%.

(15) Cobalt(II) Carbonate Basic (碳酸鈷), $x\text{Co CO}_3 \cdot y\text{Co(OH)}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$,
47%.

(16) Manganese(II) Carbonate n-Hydrate (碳酸錳), $\text{Mn CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,
41~46%.

(17) Iron(III) oxide (氧化鐵), Fe_2O_3 , 99%.

3-2 粉體製備

3-2-1 固態反應法製備粉體

(1) BST 粉體製備：

秤量所需量之碳酸鋇、碳酸鋁與氧化鈦，放進裝有 5 粒氧化鋯球的 PE 罐中，再加入 10 ml 的去離子水，以封口膜封好瓶蓋接縫處，置入球磨機中球磨 1 天。1 天後取出 PE 罐，將泥漿狀溶液倒入燒杯中，以 100 ℃ 烘箱烘至完全乾燥。再以研鉢研磨至細粉，置入高溫爐中以 1100 ℃ 煅燒 2 小時，自然冷卻取出研磨至細粉即可得 BST 粉體

(2) NCMFO 粉體製備：

秤量所需量之碳酸鎳、碳酸鈷、碳酸錳及氧化鐵，置入同樣內有 5 粒氧化鋯球的 PE 罐中，以封口膜封好瓶蓋接縫處，置入球磨機中乾式球磨 20 分鐘。取出 PE 罐，將粉體倒在氧化鋁坩鍋中，放入高溫爐以 1100 ℃ 煅燒 3 天，取出研磨至細粉即可得 NCMFO 粉體。

3-2-2 溶膠-凝膠法製備粉體

(1) BST 粉體製備：

秤量所需之醋酸鋇與醋酸鋁粉體，依配製濃度為 1M 之溶液，在醋酸鋁與醋酸鋇粉體中加入適量的醋酸，以 60 ℃ 加熱攪拌 30 分鐘。若此時溶液中仍有未溶解粉體，則延長加熱攪拌時間，至其完全溶解

後，加入所需量之四異丙醇基鈦及 1ml 乙二醇，繼續以 60 加熱攪拌 30 分鐘，即可得 1M 之 BST 溶液。將此溶液靜置一天後將其製成粉體。將欲製成粉體的溶液取出後，將其置入 100 烘箱烘乾成結晶狀，再以研鉢研磨至細粉，放入高溫爐中以 750 煅燒 1 小時，自然冷卻後取出研磨至細粉即可得 BST 粉體。

(2) NCMFO 粉體製備：

秤量所需量之醋酸鋁、醋酸錳及醋酸鈷，加入欲配製 1M 溶液量之醋酸，以 150 加熱攪拌 30 分鐘至粉末完全溶解，再加入所需量之硝酸鐵($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$)，繼續以 150 加熱攪拌 30 分鐘可得深褐色 NCMFO 溶液，此溶液完全用於粉體製作。將配製好之 NCMFO 溶液馬上放入 120 烘箱中烘乾至結晶，爾後取出研磨至細粉，置入高溫爐中以 750 煅燒 1 小時，取出研磨至細粉即可得所需之 NCMFO 粉體。

3-3 磁電複材塊材製備

無論是由固態反應法或溶膠-凝膠法製備得到之 BST 與 NCMFO 粉體，皆以相同的步驟製成磁電塊材。

首先配製壓錠黏著劑，取 2 克之 PVA 粉末置入燒杯中，並加入 18 克的去離子水，封口膜封好燒杯後，以 80 加熱攪拌至完全溶解，即可得 10 wt % 之 PVA 溶液。

將 BST 粉體與 10 wt % 之 PVA 在研鉢中混合研磨至細粉，取 3.7 克粉體置入模具中，以 140 kg/cm² 的壓力壓模 1 分鐘，即可得生胚塊材，其尺寸為直徑 15mm，高 5mm。取 0.7 克粉體依上述條件可製出直徑 15mm，厚度為 1mm 的薄層塊材。取 0.2 克粉體，置入金屬模具中，可得直徑 4mm，柱高 2mm 之小圓柱。將上述 3 種樣品放入高溫管狀爐中，以 1400 燒結 2 小時後可得 BST 陶瓷塊材。而 BST 與 NCMFO 複合塊材的製備，與上述製程相似，其製程條件與燒結條件如下表 3-1 所示。

表 3-1 磁電複材複合比例與燒結時間關係表

BST 複合比例 (mol%)	燒結時間 (hr)
0	72
25	54
50	36
75	10
100	2

3-4 性質測量與分析

3-4-1 塊材密度量測

燒結完的樣品，利用阿基米得原理來計算磁電塊材的密度，將量測得到的密度和理論密度(theoretical density)相除，兩者的比值即為相對密度(relative density)。本實驗樣品除純NCMFO相對密度為88%以外，其餘樣品皆在相對密度90%以上。

3-4-2 X 光繞射分析儀(x-ray diffraction, XRD)

磁電複材以 X-ray 繞射分析儀(Shimadzu 6000)來進行晶格結構分析，操作條件為：以銅靶 Cu K α ($\lambda = 1.541838 \text{ \AA}$)為光源，操作電壓為 40 KV，電流為 30 mA，繞射掃描角度為 $20^\circ \sim 70^\circ$ ，掃描速率為 $5^\circ/\text{min}$ 下進行結構分析。

3-4-3 掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscope, SEM)

使用的儀器是Hitachi S-4200，塊材部分先將塊材表面研磨拋光，腐蝕條件為酸腐蝕：5%氫氟酸+ 95%乙醇，時間為20秒，操作條件為加速電壓為 10 kV，放大倍率1000、10000、及30000倍，來觀察塊材的表面及斷面微結構。薄膜部分則是以加速電壓 15 kV，放大倍率100 k倍，觀察薄膜表面之晶粒大小、分佈、及形狀。

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

將塊材切成約5 mm × 5 mm × 3 mm的大小，利用熱機械分析儀(TA 2940)測量塊材的熱膨脹係數(α)，操作條件：以10 °C/min的加熱速率，從室溫加熱到180 °C，然後自然降至室溫。

3-4-5 介電性質量測

利用阻抗分析儀(Agilent 4294A precision impedance analyzer)測量塊材及薄膜的介電常數和介電損失。掃描頻率範圍為40 Hz ~ 30 MHz。經由平板電容公式($C_p = \epsilon_0 \epsilon A/d$, $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ F/m, A：電極面積，d：試片厚度)的轉換，可得到介電常數。

3-4-6 磁性質量測(vibrating sample magnetometer, VSM)

利用VSM測量磁電複材的磁滯曲線。掃描範圍為-8000 Oe~8000 Oe。由磁場對磁化量moment(或magnetization, emu/g)可以觀察出飽和磁化量。

3-4-7 微波性質量測

利用網路分析儀測量在高頻下磁電複材的介電常數。測量頻率為6 GHz~13GHz。由測得的最高峰頻率之偏移量，可以換算出高頻下的介電常數變化量。

第四章 結果與討論

4-1 密度測量

在 1400 °C 下，複合不同比例之 BST 與 NCMFO 的磁電塊材依不同時間燒結後，利用阿基米得法測量其密度，並與理論密度比較後可得相對密度。BST、NCMFO 與兩者複合之理論密度算法如附錄所示。由於 BST 與 NCMFO 的晶型結構不同，造成在相同燒結溫度下，兩者欲達到相對密度 90% 左右的燒結時間也不同。

BST 燒結溫度與時間，參考大部分文獻皆為 1400 °C 下燒結 2 小時，因此直接使用此燒結條件。而由於文獻上 NCMFO 的燒結溫度與時間大部分皆不相同，因此自行測試了在 1400 °C 下燒結純 NCMFO，能達到相對密度 90% 以上之燒結時間，測試結果如圖 4.1。當 NCMFO 燒結時間與 BST 燒結時間同為 2 小時，其相對密度只有 65%。隨燒結時間增加至 72 小時，NCMFO 的相對密度已達到 86%。在燒結至 90 小時，雖然增加至 87%，但沒有明顯變化。因此，在 1400 °C 下，純 NCMFO 的燒結時間設定為 72 小時。

BST 與 NCMFO 複合塊材，在 1400 °C 燒結溫度下，燒結時間依 NCMFO 複合比例增加而增加，如表 3-1 所示。純 BST 燒結時間為 2 小時。當 NCMFO 複合比例為 25 mol% 時，燒結時間為 10 小時。複合比例增加到 50 mol%，燒結時間亦增加到 36 小時。而複合比例達

到 75 mol%時，燒結時間也增加至 54 小時。最後純 NCMFO 燒結時間即為 72 小時。最後得到各比例之相對密度如圖 4.2 所示。而由於複合 BST 與 NCMFO 的關係，當 NCMFO 複合比例越多，磁電塊材中之孔洞也隨之增加，此一現象在之後的 SEM 微結構圖中可以清楚看到。而由於孔洞增加的緣故，故相對密度亦隨之下降。

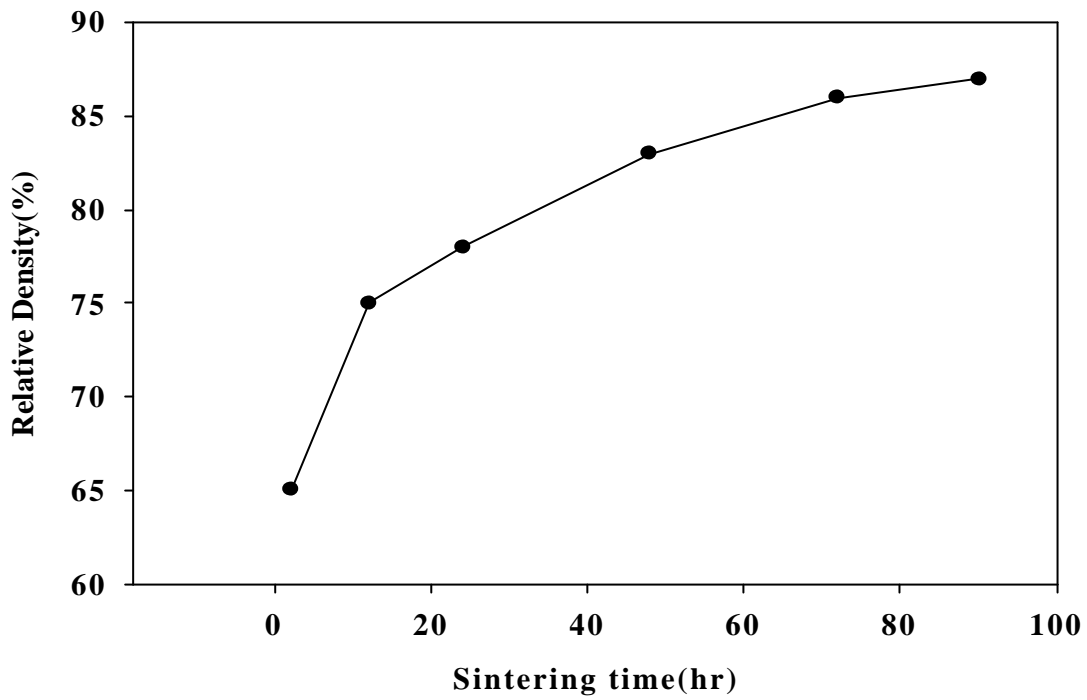


圖 4.1 1400 燒結溫度下，NCMFO 燒結時間與相對密度關係圖。

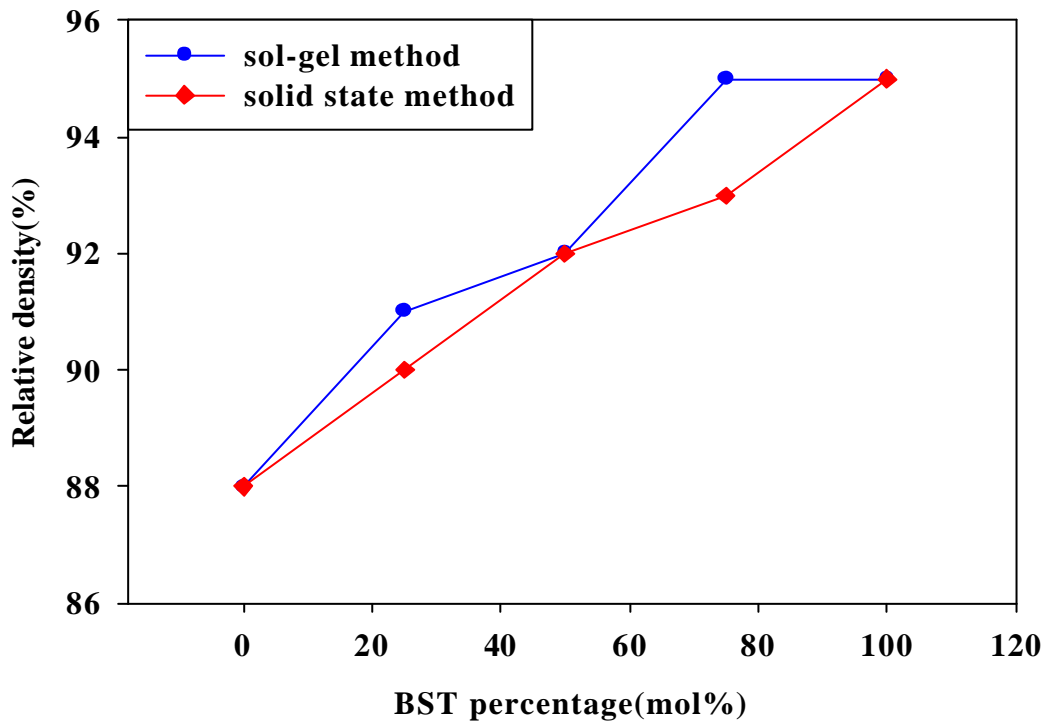


圖 4.2 在 1400 燒結溫度下，磁電複材之複合比例與相對密度關係圖。

4-2 XRD 結構分析

以溶膠-凝膠法與固態反應法製備之磁電複材，在 1400 燒結後進行 XRD 結構分析，其結果分別如圖 4.3、圖 4.4 所示。

無論溶膠-凝膠法或固態反應法所製備之磁電複材，可清楚觀察到純 BST 繞射峰(100)、(110)、(111)、(200)、(210)、(211)、(220)，純 NCMFO 亦有明顯的繞射峰(220)、(311)、(400)、(511)、(440)。而當 BST 複合比例從 0 mol% 增加至 75 mol%，可以明顯看出兩相共存的結構存在，在複合比例為 50 mol% 時，兩相結構共存最為明顯。

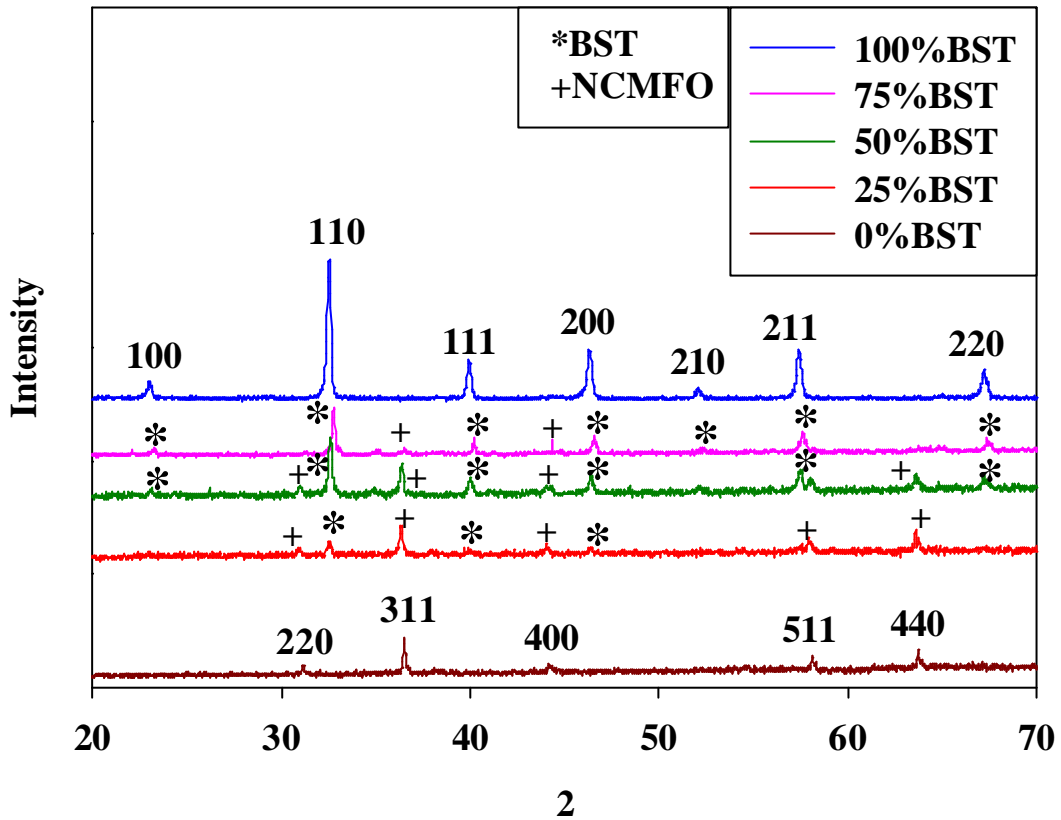


圖 4.3 以溶膠-凝膠法製備之磁電複材，在 1400 燒結溫度下各複合比例之 XRD 量測結果。

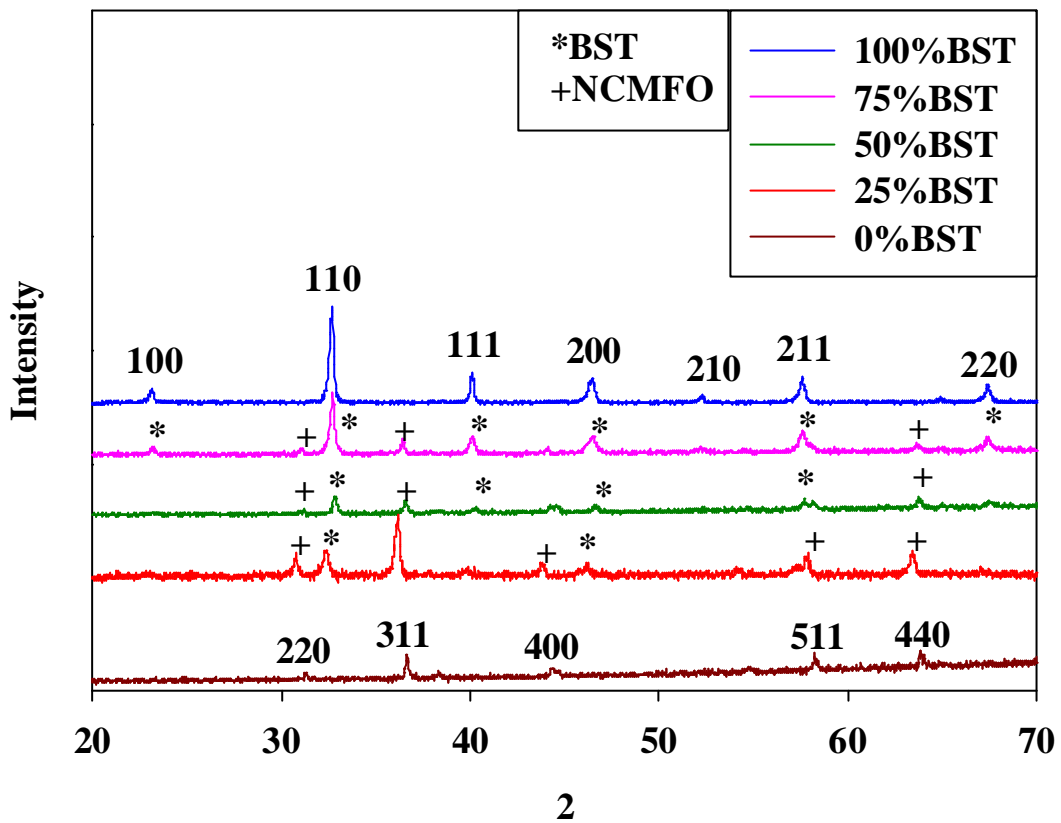


圖 4.4 以固態反應法製備之磁電複材，在 1400 燒結溫度下各複合比例之 XRD 量測結果。

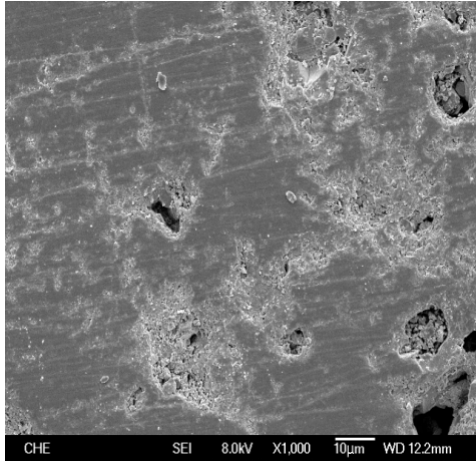
4-3 表面微結構

磁電塊材以 1400 燒結，塊材經過表面研磨拋光，再以掃描式電子顯微鏡 SEM 觀察其微結構。圖 4.5 與圖 4.6 分別為溶膠-凝膠法與固態反應法製備之各比例複材放大 1000 倍的影像。可以看出在溶膠-凝膠法製程中，從 25 mol% BST 至 100 mol% BST 塊材的孔洞較少，而 100 mol% NCMFO 塊材孔洞則較多。同樣的情形亦發生在固態反應法製程中，純 NCMFO 之孔洞較其他比例多，而其他複合比例則是隨著 NCMFO 的複合量增多，孔洞也變多。對照圖 4.2 可以發現，相對密度達到 90% 以上的比例，表面孔洞較少，而未達相對密度 90% 以上之純 NCMFO 表面孔洞明顯較多。

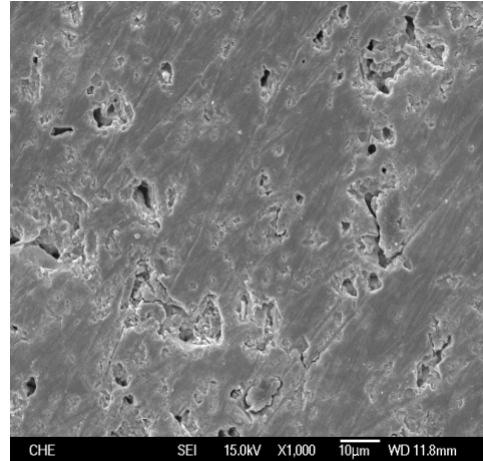
在放大 10,000 倍的 SEM 圖中可以看出，固態反應法與溶膠-凝膠法製備之磁電複材各複合比例皆有明顯晶粒形成，分別如圖 4.7、圖 4.8 所顯示。由圖中可以看出，純 BST 與純 NCMFO 的粒徑大小皆很平均。而當 NCMFO 複合比例為 75 mol%、50 mol%、和 25 mol% 時，由 SEM 圖中可以發現有大小相差甚巨的兩種晶粒存在。利用 EDS 分析後，可以確定大晶粒為 NCMFO 晶粒，而小晶粒則為 BST，如圖 4.9~圖 4.12 所示。兩種製程所製備之磁電複材的平均粒徑如表 4-1 所示。在相同 BST 複合比例時，固態反應法製備之磁電複材，其 NCMFO 粒徑皆較溶膠-凝膠法製備之磁電複材大，而 BST 粒徑則較無規律。

其中 NCMFO 粒徑最大值為 2891 nm , BST 最大粒徑為 1712 nm。

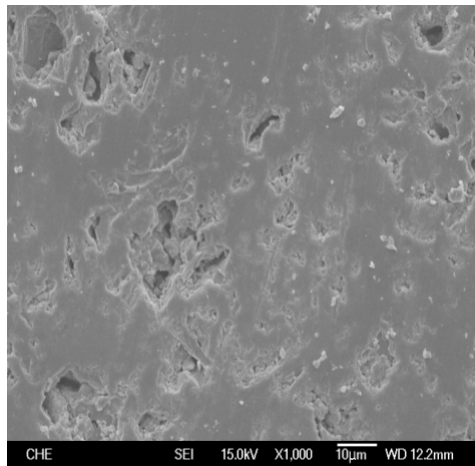
(a) 100 % BST - 0 % NCMFO



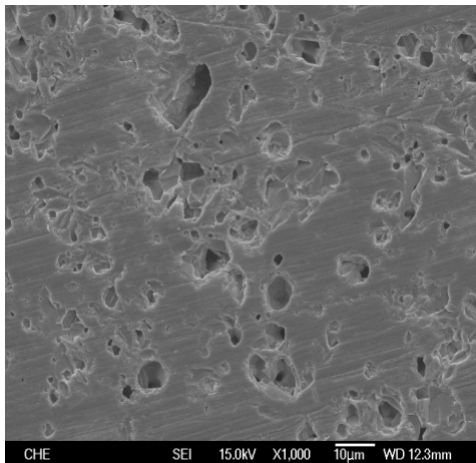
(b) 75 % BST – 25 % NCMFO



(c) 50 % BST – 50 % NCMFO



(d) 25 % BST – 75 % NCMFO



(e) 0 % BST – 100 % NCMFO

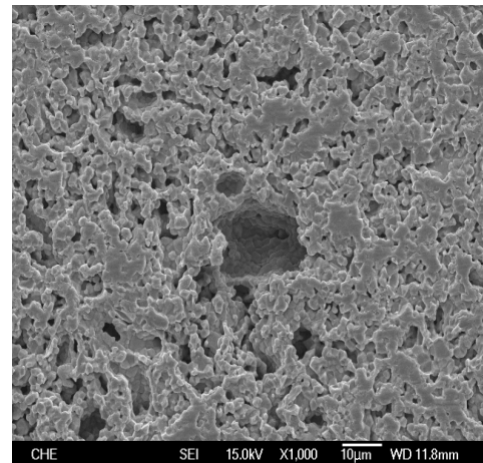
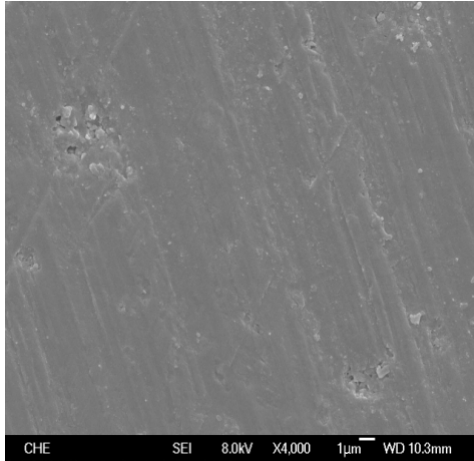


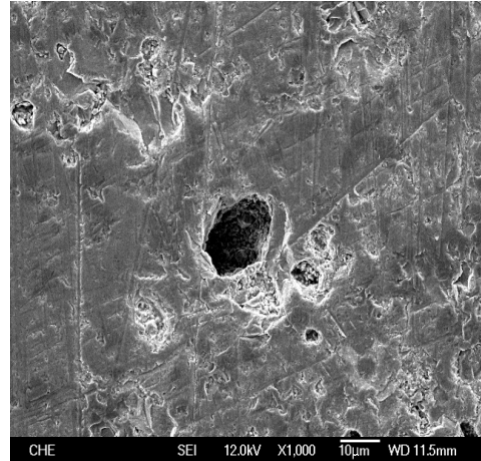
圖 4.5 以溶膠-凝膠法製備不同複合比例之磁電複材 SEM 微結構

圖，放大倍率為 1000 倍。

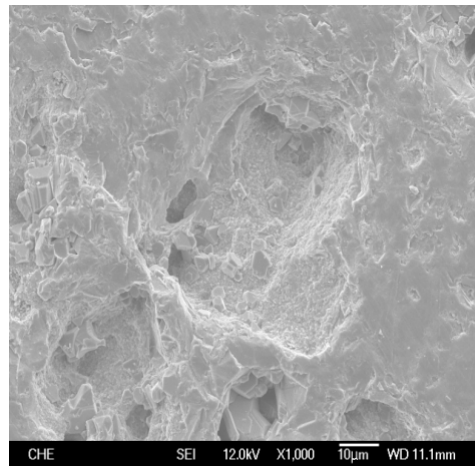
(a) 100 % BST – 0 % NCMFO



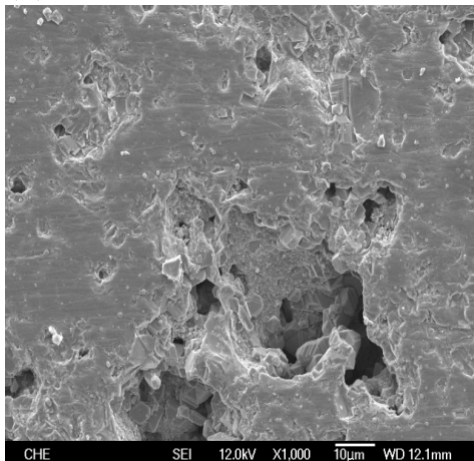
(b) 75 % BST – 25 % NCMFO



(c) 50 % BST – 50 % NCMFO



(d) 25 % BST – 75 % NCMFO



(e) 0 % BST – 100 % NCMFO

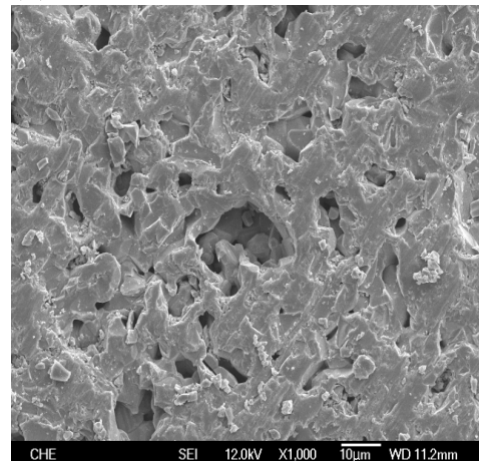
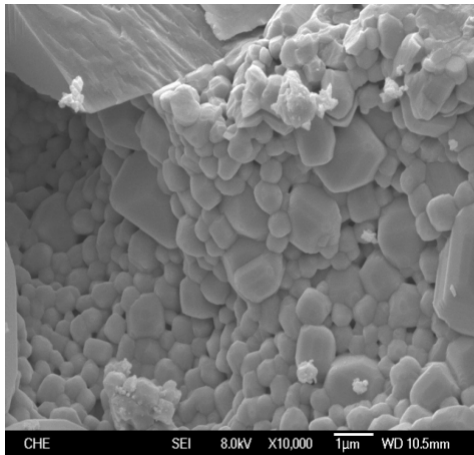
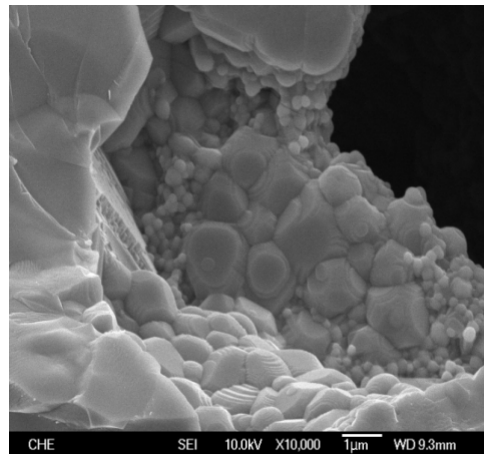


圖 4.6 以固態反應法製備不同複合比例之磁電複材 SEM 微結構圖，放大倍率為 1000 倍。

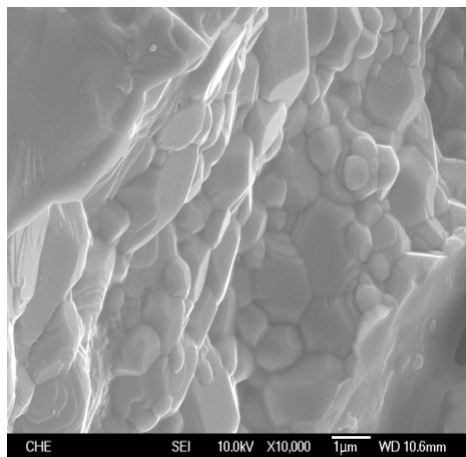
(a) 100 % BST – 0 % NCMFO



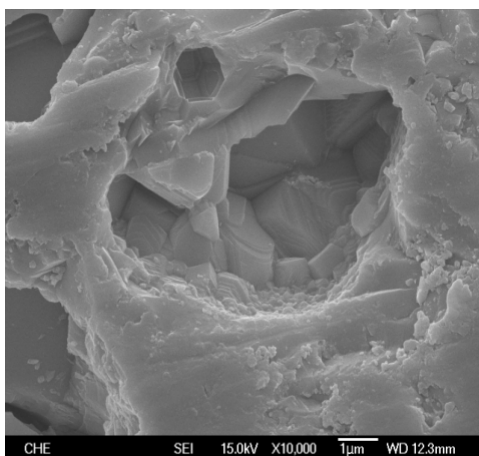
(b) 75 % BST – 25 % NCMFO



(c) 50 % BST – 50 % NCMFO



(d) 25 % BST – 75 % NCMFO



(e) 0 % BST – 100 % NCMFO

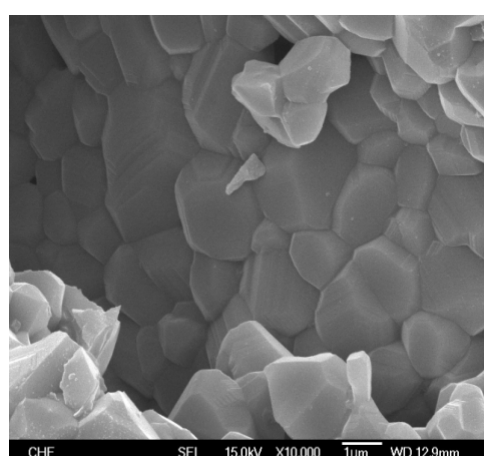
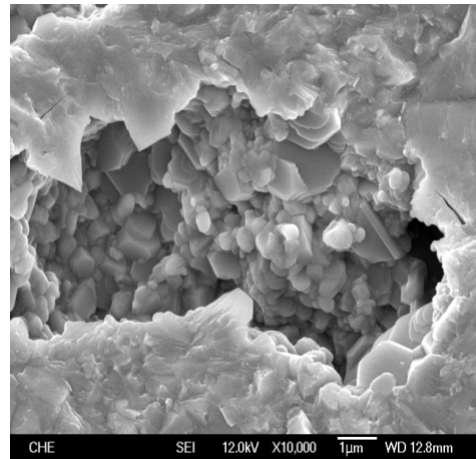


圖 4.7 以溶膠-凝膠法製備不同複合比例之磁電複材 SEM 微結構圖，放大倍率為 10000 倍。

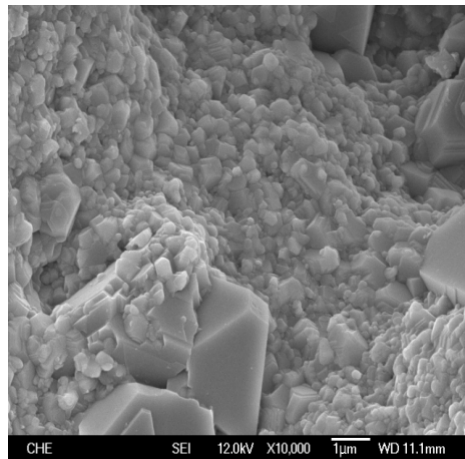
(a) 100 % BST – 0 % NCMFO



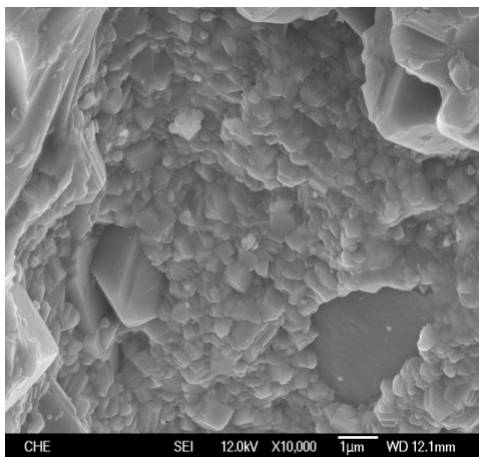
(b) 75 % BST – 25 % NCMFO



(c) 50 % BST – 50 % NCMFO



(d) 25 % BST – 75 % NCMFO



(e) 0 % BST – 100 % NCMFO

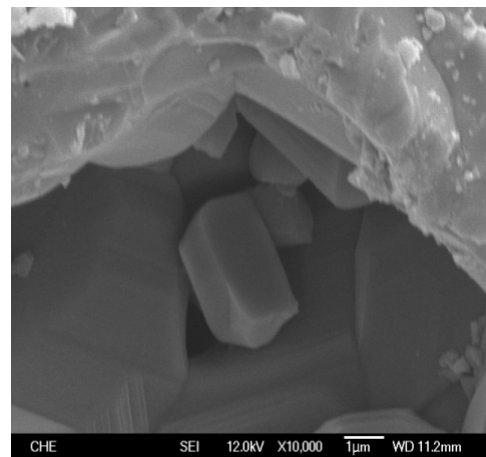


圖 4.8 以固態反應法製備不同複合比例之磁電複材 SEM 微結構圖，放大倍率為 10000 倍。

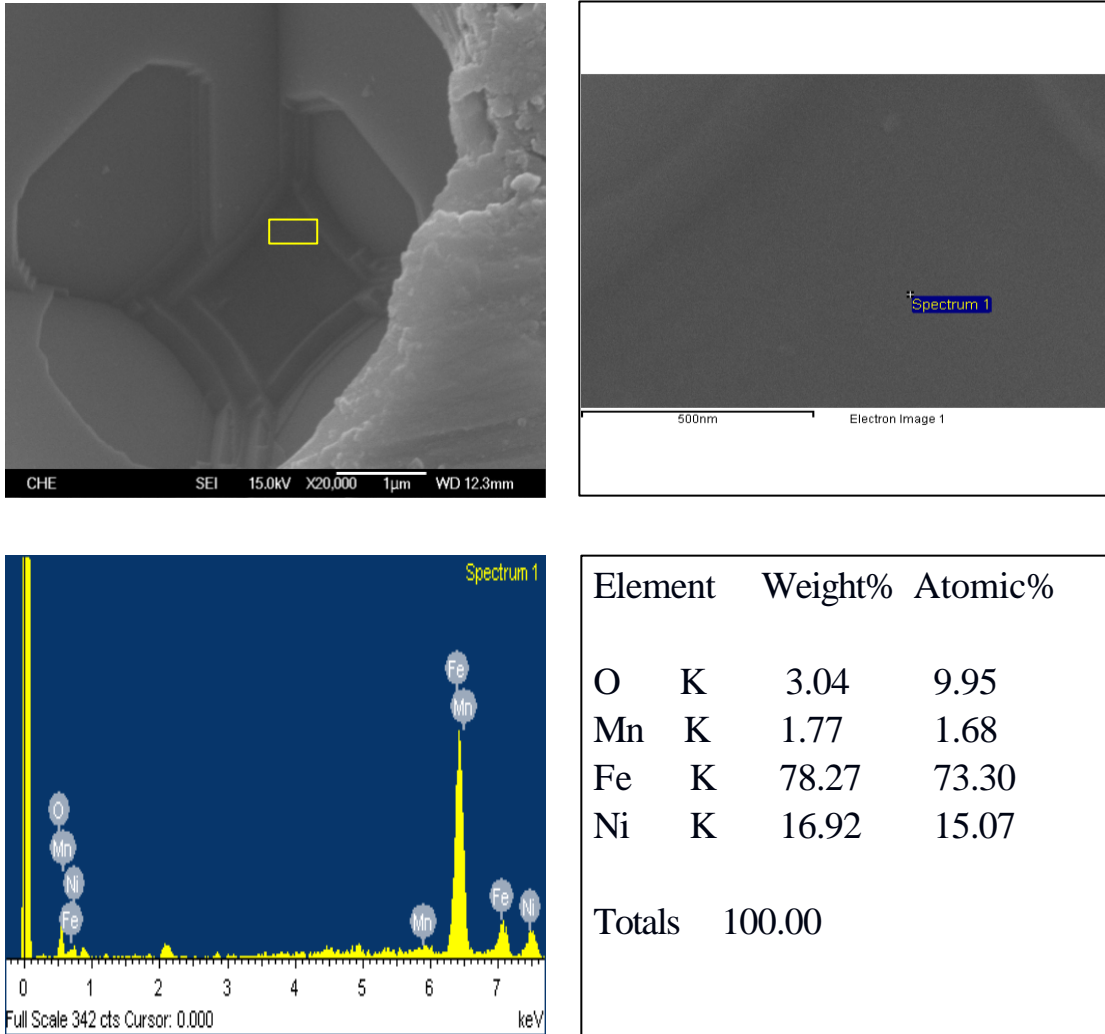
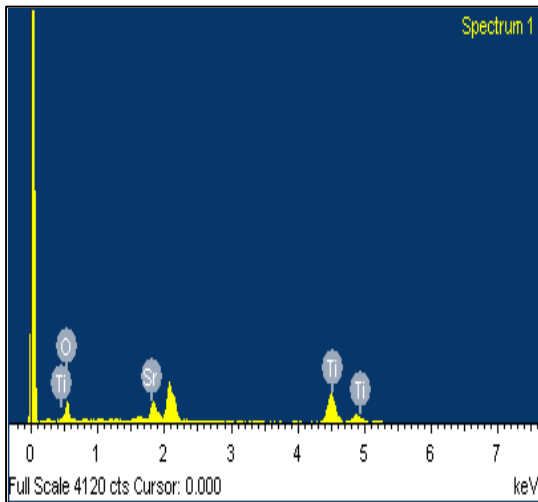
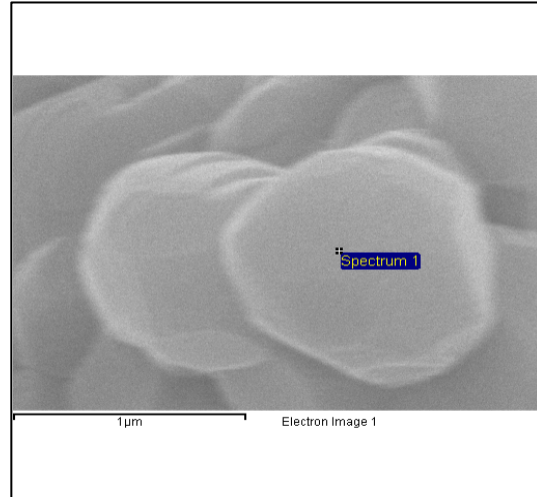
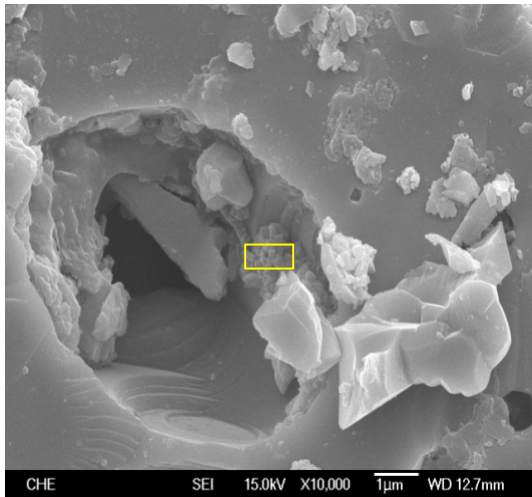
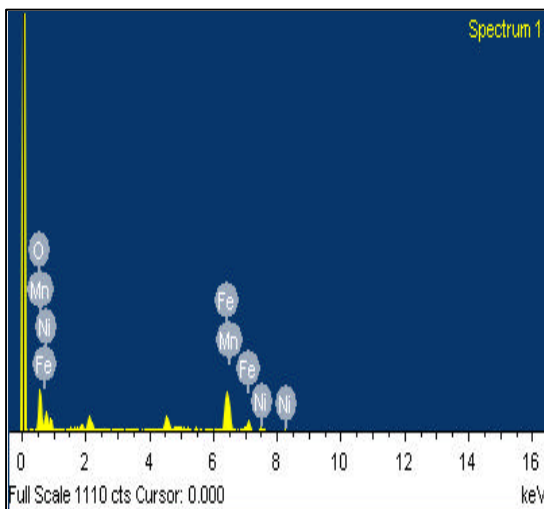
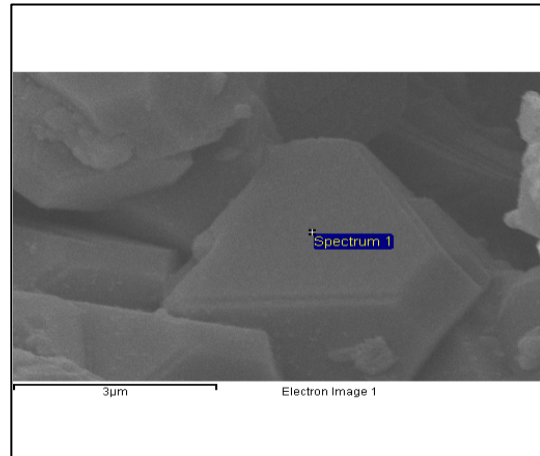
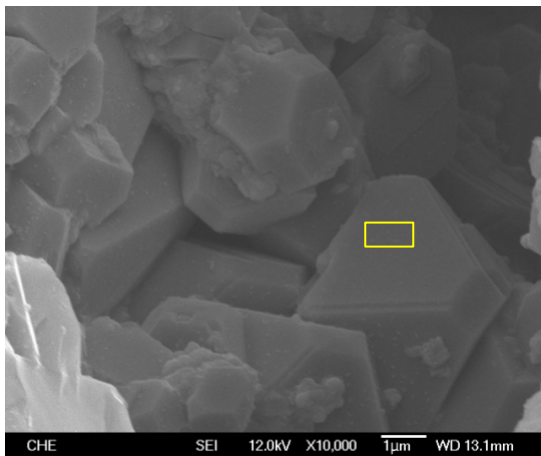


圖 4.9 以溶膠-凝膠法製備之磁電複材,其大晶粒之 EDS 元素含量比例圖。



Element	Weight%	Atomic%
O K	41.16	71.53
Ti K	37.25	21.62
Sr L	21.59	6.85
Totals	100.00	

圖 4.10 以溶膠-凝膠法製備之磁電複材,其小晶粒之 EDS 元素含量比例圖。



Element	Weight%	Atomic%
O K	23.42	52.12
Mn K	3.86	2.50
Fe L	41.51	26.46
Ni L	31.21	18.92
Totals	100.00	

圖 4.11 以固態反應法製備之磁電複材，其大晶粒之 EDS 元素含量比例圖。

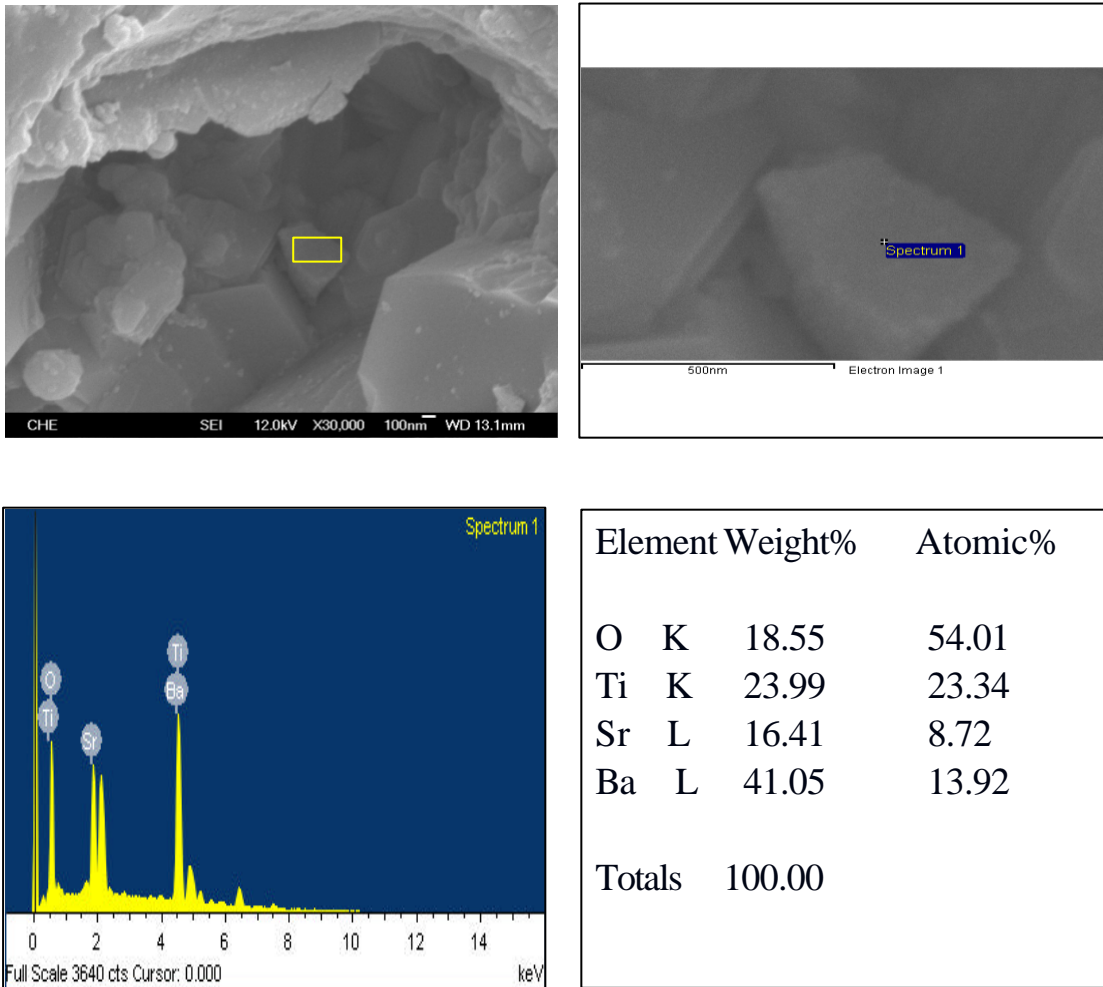


圖 4.12 以固態反應法製備之磁電複材，其小晶粒之 EDS 元素含量比例圖。

表 4-1 磁電複材之 NCMFO 與 BST 粒徑大小

BST 比例	Sol-gel method		Solid state method	
	NCMFO 大粒徑 (nm)	BST 小粒徑 (nm)	NCMFO 大粒徑 (nm)	BST 小粒徑 (nm)
0	1177	X	2664	X
25	1072	172	1780	456
50	1434	500	2891	405
75	1191	491	2035	431
100	X	469	X	1712

4-4 熱性質分析

對於微波元件的實際應用來說，材料的熱膨脹係數是十分重要的參數，材料的體積要盡可能不因外界溫度影響而有所變化。因此我們利用熱機械分析儀，來分析磁電塊材的熱膨脹係數。

圖 4.13 為兩種製程的熱膨脹係數變化圖，可以發現熱膨脹係數隨著 NCMFO 複合比例增加而有減少的趨勢。且在相同 BST 複合比例下，溶膠-凝膠法製備之磁電複材其熱膨脹係數比固態反應法製備之磁電複材的熱膨脹係數高。而兩種製程的熱膨脹係數最小值皆出現在 100 mol% NCMFO。其原因是由於 NCMFO 之相對密度較小，由圖 4.5、圖 4.6 中可以發現純 NCMFO 塊材孔洞較多，使得塊材在受熱膨脹後，部分膨脹的形變是由孔洞吸收，造成整體塊材的膨脹形變較小，因此造成純 NCMFO 的熱膨脹係數最小。

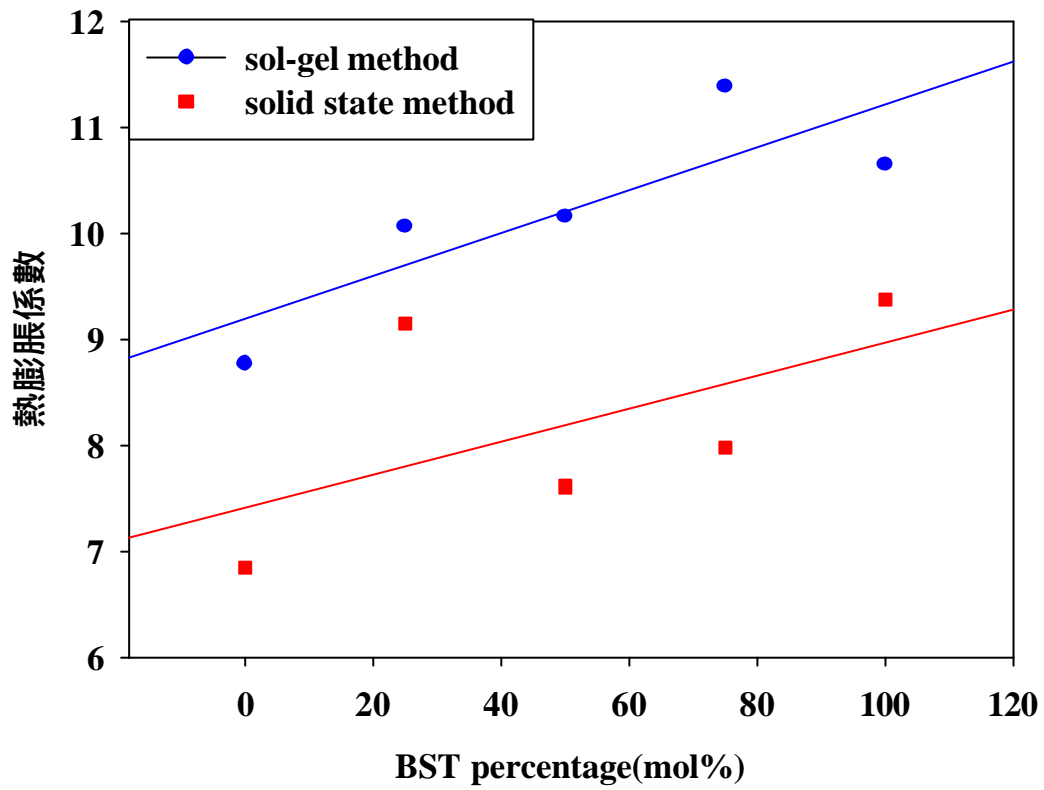


圖 4.13 磁電複材之熱膨脹係數變化圖。

4-5 介電性質分析

介電性質分析是在室溫下以阻抗分析儀進行量測，掃描頻率為 40Hz~30MHz。圖 4.14、圖 4.15 分別為溶膠-凝膠法與固態反應法製成的磁電複材之介電常數與頻率關係圖。由介電常數圖中可看出，在低頻有較高的值，隨頻率增加，介電常數會快速減少，爾後頻率再增加，不會再有太大的變化。而溶膠-凝膠法製備之 25 mol% BST 磁電複材與固態反應法製備之 50 mol% BST 磁電複材會隨著頻率下降而持續下降。

圖 4.16、圖 4.17 分別為溶膠-凝膠法與固態反應法製成的磁電複材之介電損失與頻率關係圖。大部分趨勢與介電常數相似，也是在低頻有較高的介電損失，而隨著頻率增加，不再有太大變化，只有固態反應法製備之 50 mol% BST 磁電複材與 25 mol% BST 磁電複材是隨著頻率上升而介電損失值隨之變大。

圖 4.18 為在 10MHz 下，兩種製程的介電常數比較圖。由圖中可以看出，當 BST 複合的比例越多時，介電常數也隨之增加，此情形在兩種製程皆適用。由於 BST 的高介電常數，因此當複合 BST 的比例增加，介電常數也會隨之增加。總體趨勢而言，以固態反應法的介電常數較溶膠-凝膠法的介電常數高。

而在溶膠-凝膠法中，BST-NCMFO 複合比例為 25 mol% 的介電

常數比 50 mol% 與 75 mol% 的介電常數要高，這是因為複合材料中的 BST 相外圍包覆著 NCMFO 相，使得 BST 相獲得舒緩，因此 25 mol% 呈現較高的介電常數，此現象稱之為鬆弛效應^[8]。而鬆弛效應的程度與 NCMFO 分散在 BST 外圍的均勻程度有關，因此推測此為同樣具有鬆弛效應作用的 50 mol% 與 75 mol%，介電常數卻比 25 mol% 小的原因。類似的情形也發生在固態反應法的 BST-NCMFO 複合比例為 50 mol% 時，使得 50 mol% 的介電常數比 25 mol% 與 75 mol% 的介電常數要高。

圖 4.19 為 10MHz 下，兩種製程介電損失比較圖。介電損失與眾多文獻相同^[59,61]，並沒有一定的趨勢是 BST 的複合比例較高，介電損失就會較低或較高。由圖中可以看出，溶膠-凝膠法的介電損失最大值發生在複合 BST 比例為 25 mol% 時；而固態反應法的介電損失最大值發生在複合 BST 比例為 50 mol% 時。從圖中可見兩種製程的磁電複材介電損失皆較純 BST 或純 NCMFO 高，此現象乃是由於複合兩結構不同的材料，兩者間的作用力與兩者晶型間的空隙，會造成介電損失上升，介電常數較純 BST 低^[17]。

而由粒徑分析中可以對照發現，此兩種製程的介電損失最大值皆發生在複合材料中 BST 粒徑為最小時，此一現象與文獻提到之情形符合^[62]。除純 BST 之外，由圖 4.20、圖 4.21 中可以看出兩種製程複

合 BST 比例為 75 mol% 時，有較高的介電常數與較低的介電損失。
固態反應法製成之 75 mol% 磁電複材，其介電常數與介電損失值分別
為 353.68 及 0.0351。溶膠-凝膠法製成之 75 mol% 磁電複材，其介電
常數與介電損失值分別為 169.81 及 0.002。

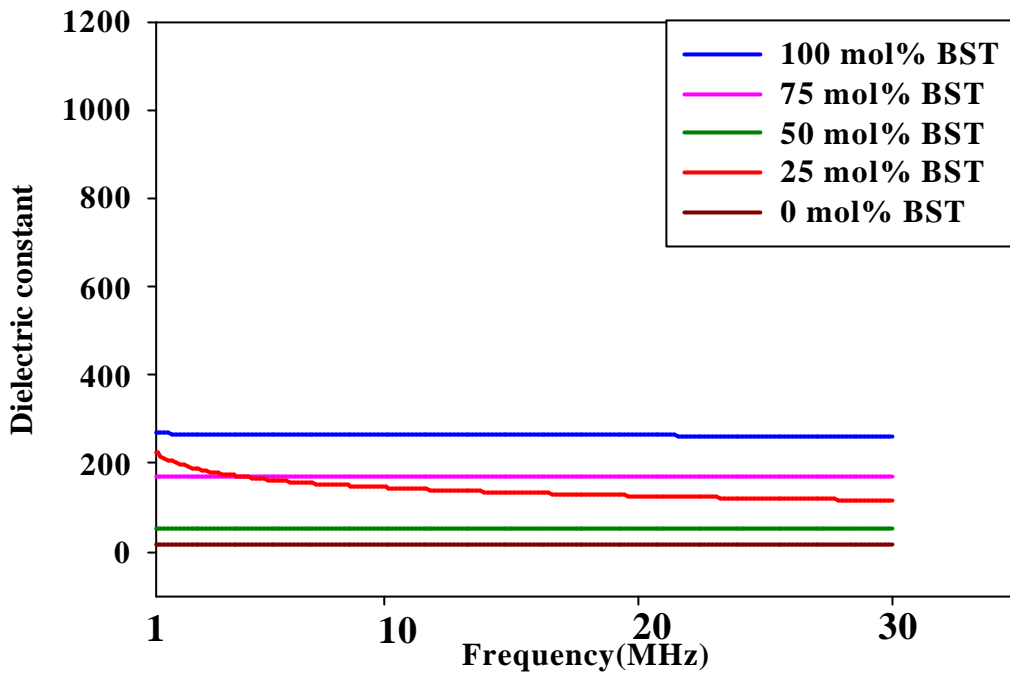


圖 4.14 以溶膠-凝膠法製備磁電複材之介電常數對頻率變化圖。

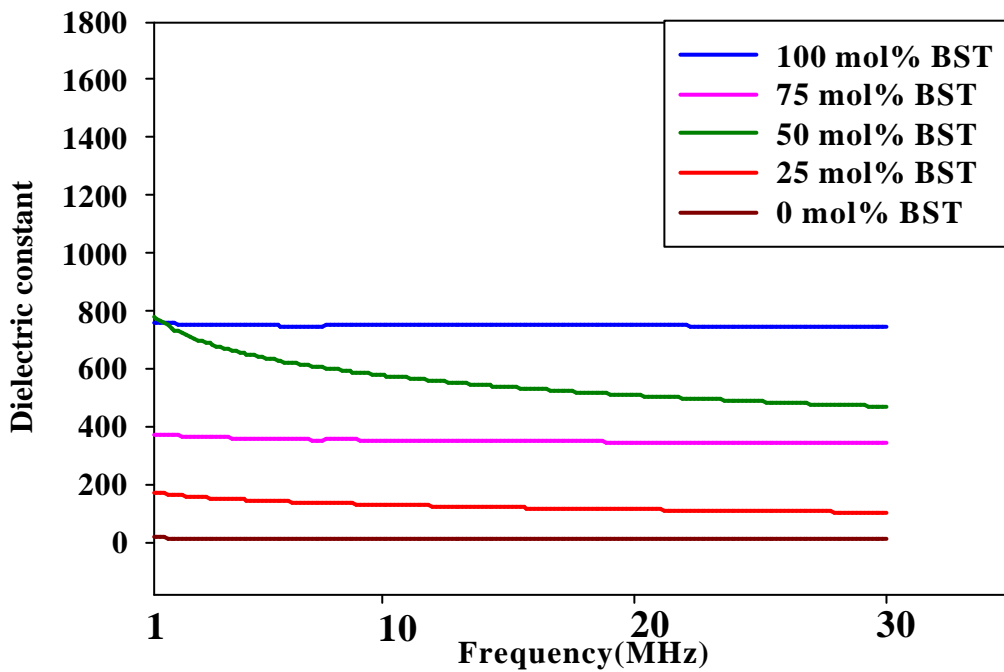


圖 4.15 以固態反應法製備磁電複材之介電常數對頻率變化圖。

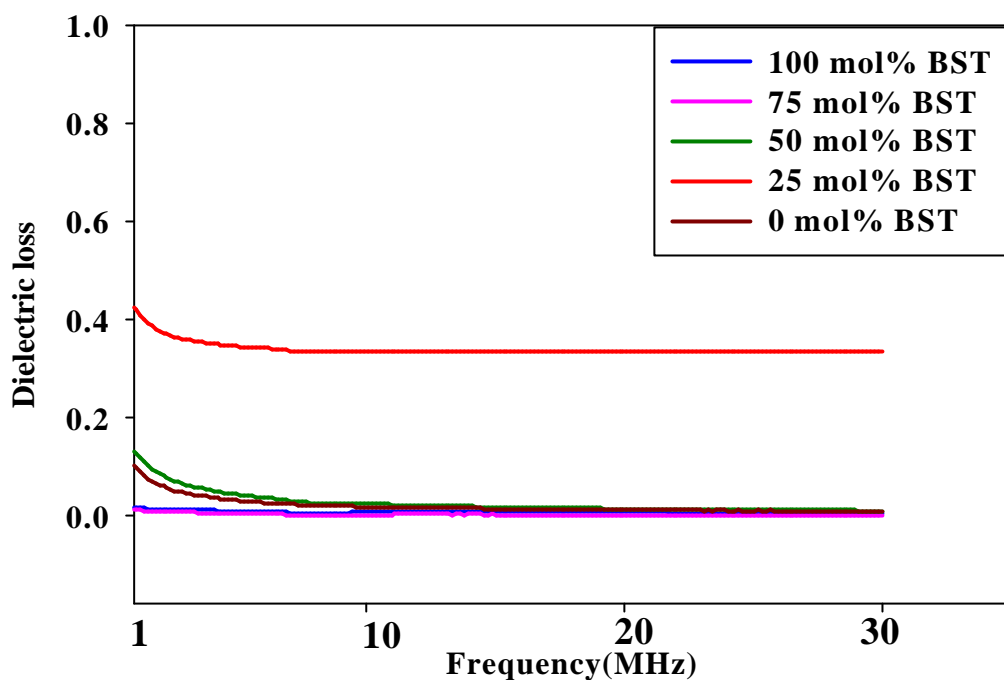


圖 4.16 以溶膠-凝膠法製備磁電複材之介電損失對頻率變化圖。

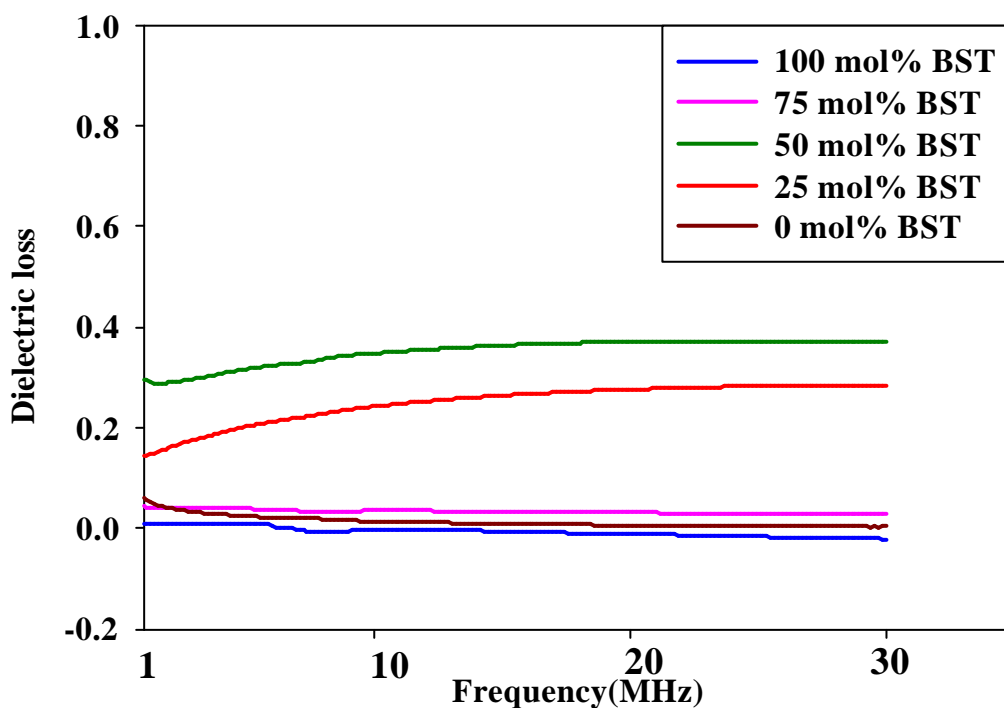


圖 4.17 以固態反應法製備磁電複材之介電損失對頻率變化圖。

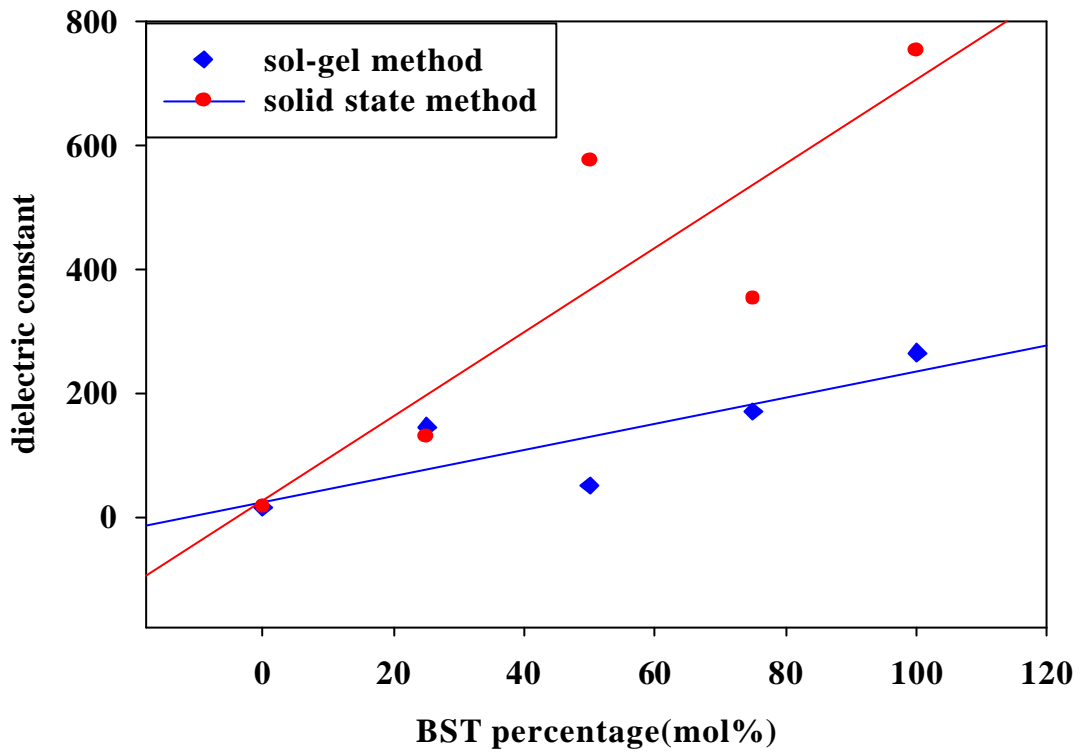


圖 4.18 磁電複材在 10MHz 時介電常數比較圖。

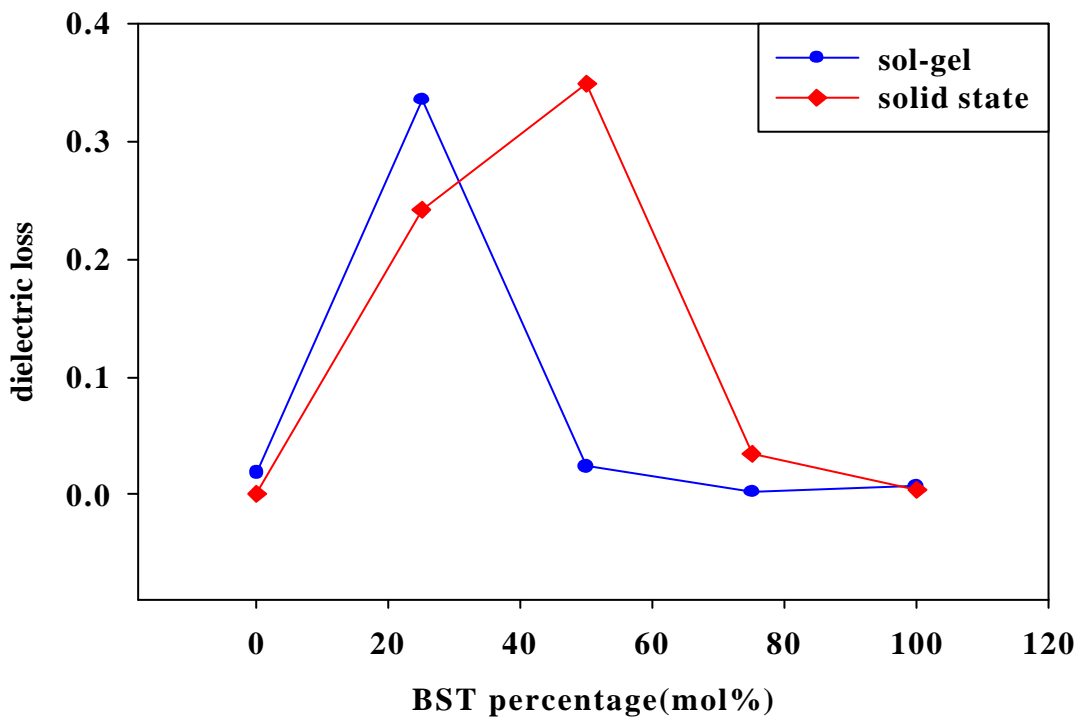


圖 4.19 磁電複材在 10MHz 時介電損失比較圖。

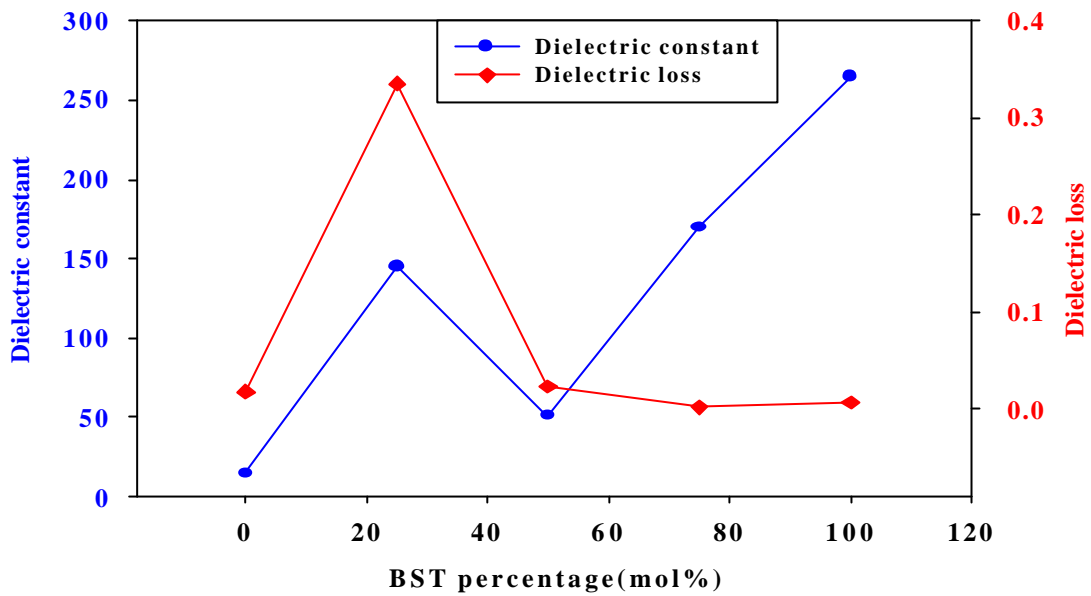


圖 4.20 以溶膠-凝膠法製備之磁電複材在 10MHz 時介電常數與介電損失對照圖。

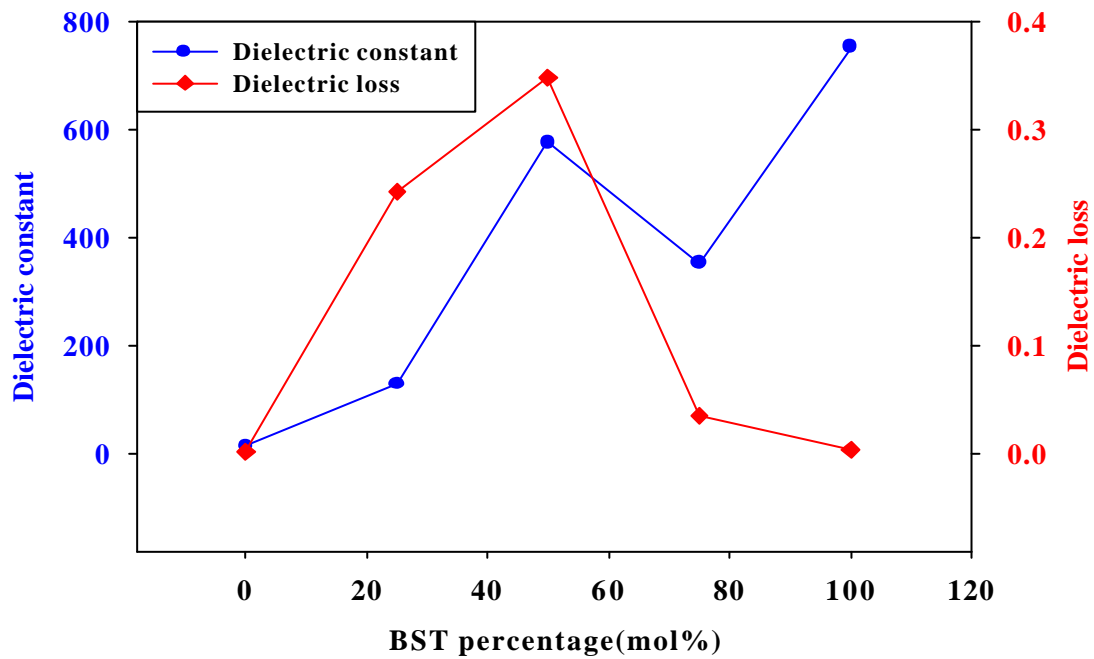


圖 4.21 以固態反應法製備之磁電複材在 10MHz 時介電常數與介電損失對照圖。

4-6 磁性質分析

磁性性質分析是藉由 VSM 的量測以得到塊材之飽和磁化量，掃描磁場強度為-8000 Oe~8000 Oe。溶膠-凝膠法與固態反應法製備之磁電複材的磁滯曲線圖分別如圖 4.22、圖 4.23 所示。

圖中可以看出，兩種製程皆呈現陶鐵磁性(或亞鐵磁性)，如表 2-2 磁性分類表所示。當 NCMFO 複合比例越高時，其飽和磁化量也隨之增大，其中以純 NCMFO 之飽和磁化量最大。固態反應法與溶膠-凝膠法製備之純 NCMFO 飽和磁化量值分別為 56.9989 及 54.1359。

純 BST 因不含磁性，因此呈現水平直線。兩種製程的飽和磁化量值如表 4-2 所列。由表中可以看出，固態反應法各複合比例的飽和磁化量均較溶膠-凝膠法高。

表 4-3 為兩種製程的矯頑場(coercivity)值 可以發現相同 NCMFO 複合比例下，溶膠-凝膠法製備之磁電複材的矯頑場值均較固態反應法製備之磁電複材高。溶膠-凝膠法製備之磁電複材矯頑場，會隨著 NCMFO 複合比例增加而減少，而其最大值為複合 NCMFO 比例為 25 mol% 時，其值為 108.74 Oe。固態反應法製備之磁電複材矯頑場最大值為複合 NCMFO 比例為 50 mol% 時，其值為 89.24 Oe。

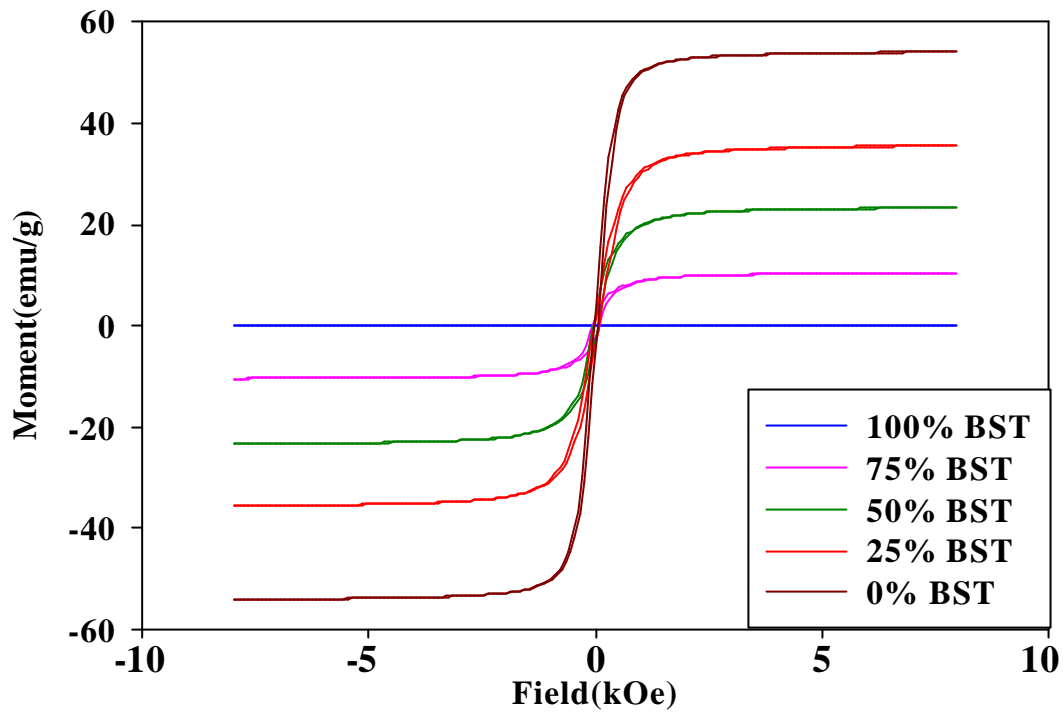


圖 4.22 以溶膠-凝膠法製備磁電複材之磁滯曲線。

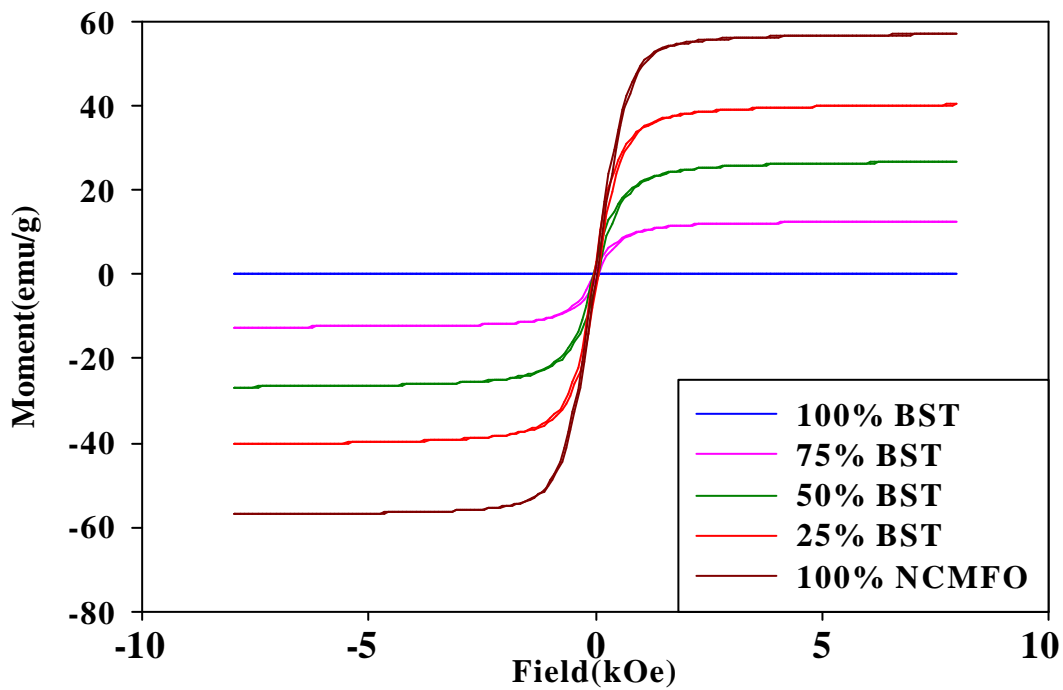


圖 4.23 以固態反應法製備磁電複材之磁滯曲線。

表 4-2 磁電複材之飽和磁化量

BST 比例	Sol-gel method (emu/g)	Solid state method (emu/g)
0	54.1359	56.9989
25	35.645	40.2849
50	23.3023	26.6869
75	10.3856	12.4985
100	$3.4885e^{-3}$	$5.026e^{-3}$



表 4-3 磁電複材之矯頑場

NCMFO 比例	Sol-gel method (Oe)	Solid state method (Oe)
0	X	X
25	108.74	83.99
50	89.45	89.24
75	86.23	77.27
100	58.04	44.43

4-7 微波訊號分析

以微波訊號測量兩種製程之磁電複材在 6GHz~13GHz 的介電常數與損耗，並加以外加磁場，量測外加磁場對介電常數的影響。

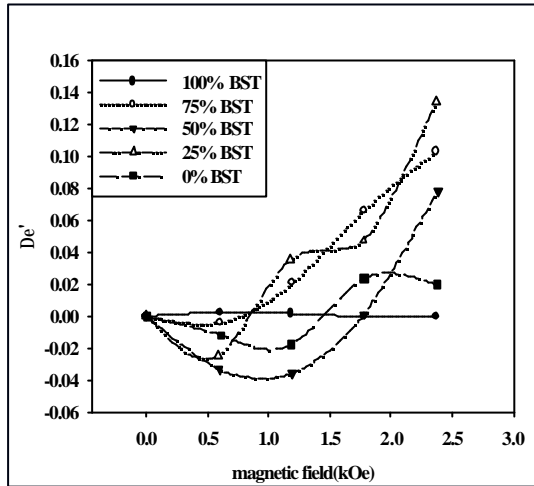
圖 4.24 為溶膠-凝膠法製備之磁電複材在不同頻率作用下，介電常數差值($\Delta\epsilon'$)對磁場的變化圖。(a)為頻率為 7 GHz 時；(b)為頻率為 8 GHz 時；(c)為外加磁場為 10 GHz 時；(d)為外加磁場為 12 GHz 時。

從圖 4.24 (a)中可以看出，在不考慮純 BST 與純 NCMFO 的 $\Delta\epsilon'$ 情形下，複合 BST 比例 75 mol%、50 mol%、25 mol% 介電常數皆為先減少後上升的趨勢。

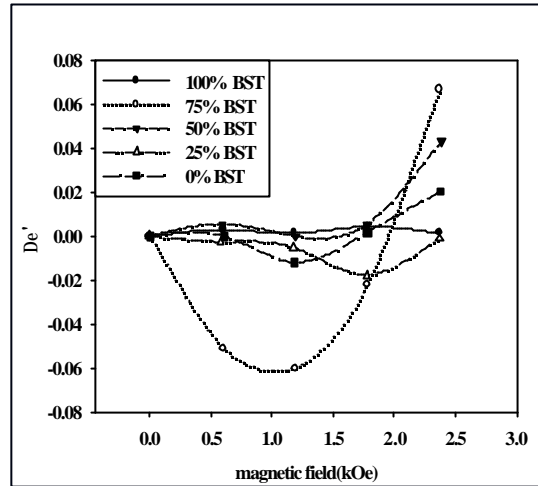
當頻率增大時，前述之趨勢依然沒有變化，僅 $\Delta\epsilon'$ 的變化值大小明顯差很多，其中以複合 BST 比例 75 mol% 變化值最多。當頻率持續增加至 10 GHz 時，複合 BST 比例 75 mol% 的 $\Delta\epsilon'$ 會隨磁場增大而減少。

圖 4.25 為固態反應法製備之磁電複材在不同頻率作用下， $\Delta\epsilon'$ 對磁場的變化圖。(a)為頻率為 7 GHz 時；(b)為頻率為 8 GHz 時；(c)為外加磁場為 10 GHz 時；(d)為外加磁場為 12 GHz 時。圖中可以看出，雖然外加磁場對此磁電複材的 $\Delta\epsilon'$ 會有所影響，卻看不出有一定的規律存在。

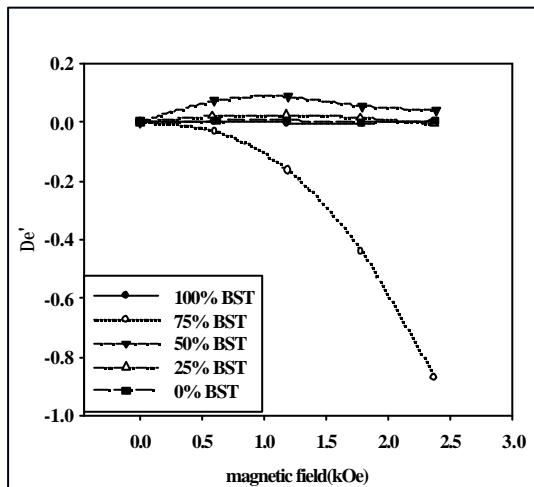
(a) 頻率 7 GHz



(b) 頻率 8 GHz



(c) 頻率 10 GHz



(d) 頻率 12 GHz

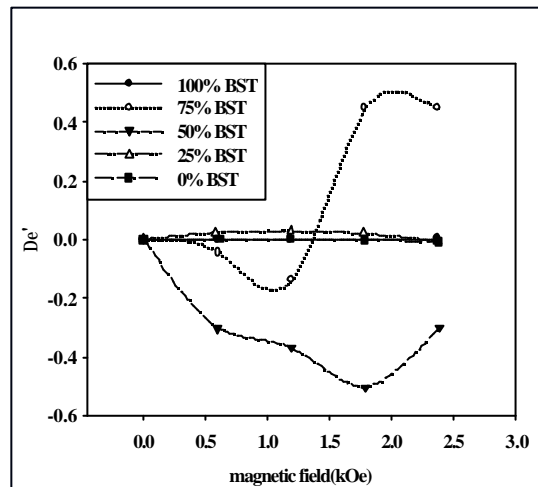
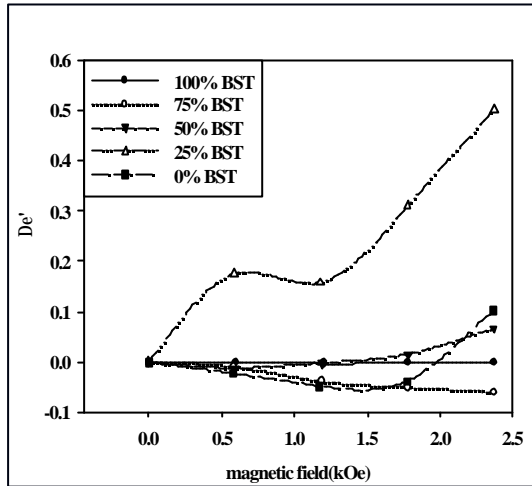
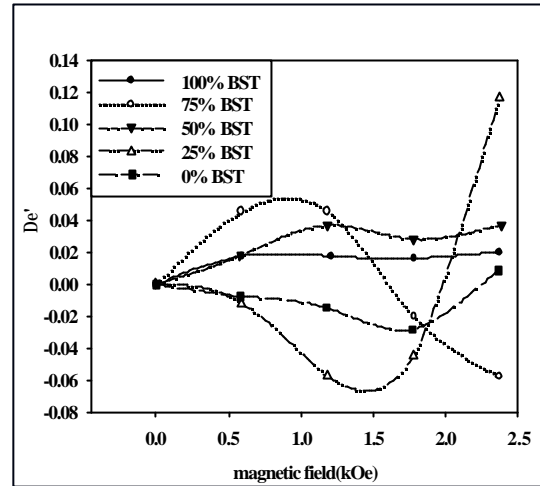


圖 4.24 溶膠-凝膠法製備之磁電複材在不同頻率作用下，介電常數差值(De'')對磁場的變化圖。

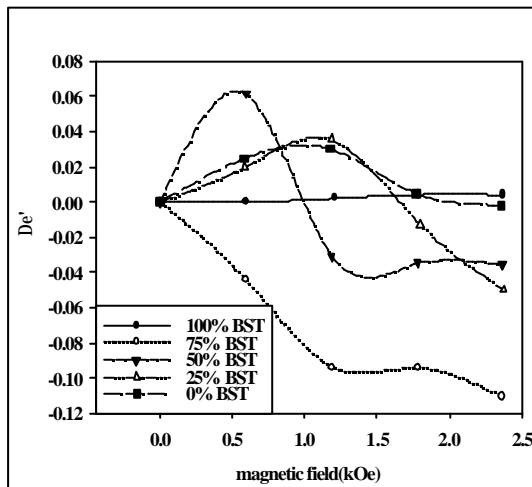
(a) 頻率 7 GHz



(b) 頻率 8 GHz



(c) 頻率 10 GHz



(d) 頻率 12 GHz

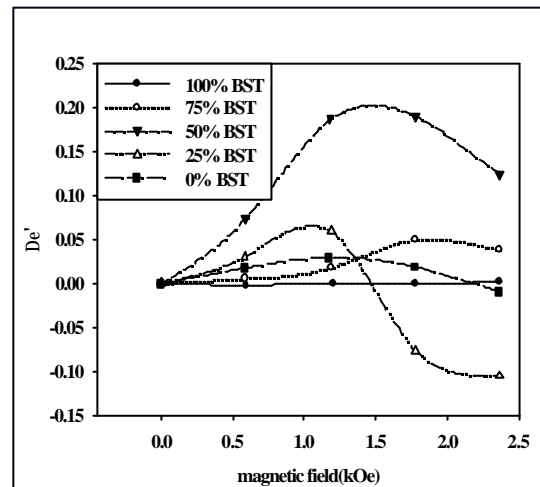


圖 4.25 固態反應法製備之磁電複材在不同頻率作用下，介電常數差值(De'')對磁場的變化圖。

第五章 結論

本研究是以溶膠-凝膠法與固態反應法分別製備 BST-NCMFO 之磁電複合塊材，並觀察其磁性和介電性質與複合比例間的變化情形。其組成比例分別為 $x(\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})\text{TiO}_3-(1-x)(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.07})\text{Fe}_2\text{O}_4$ ，其中 $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0$ 。

磁電複材藉由 XRD 來分析晶格結構，利用阿基米得法測量其密度，以及使用 TMA 測量其熱膨脹係數，並用 SEM 觀察其表面微結構，且以阻抗分析儀來測量其介電性質，再以 VSM 來測量其磁性，最後以網路分析儀測量其在高頻與外加磁場下的介電性質變化，實驗結論如下：

1. 經過 1400 °C 燒結後的 BST-NCMFO 磁電塊材，其密度會隨著複合 NCMFO 的含量增加而有些許的降低。且各組成的 BST-NCMFO 磁電塊材，相對密度皆達 88 % 以上。
2. 經由測量 XRD 可以發現，兩種製程所製備之磁電塊材，在複合 25 mol% BST、50 mol% BST、75 mol% BST 皆可看到有兩相共存的結構，而以在 50 mol% 時，兩相的特徵峰最明顯。
3. 藉由 EDS 元素成分分析，可驗證 XRD 所呈現的兩相共存的結構。在複合 BST 比例為 75、50、25 mol% 時，會出現大小兩種粒徑的晶粒，大晶粒為 NCMFO，小粒徑為 BST，而大粒徑約在 1~2 μm ，小粒徑約為 400 nm。
4. 兩種製程當複合 BST 比例增加時，熱膨脹係數也隨之增加，而熱膨脹係數最小值皆出現在純 NCMFO。在相同 BST 複合比例下，兩種製程以固態反應法製備之磁電複材的熱膨脹係數較小。
5. 兩種製程當複合 BST 比例增加時，介電常數也隨之增加。在比較 10 MHz 時的介電常數可以發現，在相同 BST 複合比例下，固態反應法製備之磁電複材介電常數較溶膠-凝膠法製備之磁電複材高。
6. 磁性質的測量結果顯示，當 NCMFO 複合比例越多，飽和磁化量越大。在相同 BST 複合比例下，固態反應法製備之磁電複材飽和

磁化量較溶膠-凝膠法製備之磁電複材高，而溶膠-凝膠法製備之磁電複材矯頑場較固態反應法製備之磁電複材高。

7. 微波測量高頻介電常數的結果顯示，無論是固態反應法製備之磁電複材或是溶膠-凝膠法製備之磁電複材，外加磁場及頻率對介電常數有顯著的影響。

第六章 參考文獻

1. Manfred Fiebig, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, R123-R152 (2005).
2. C. S. Hwang, S. O. Park, H.-J. Cho, C. S. Kang, H.-K. Kang, S. I. Lee, and M. Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2819 (1995).
3. J. C. Shin, C. S. Hwang, and H. J. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2819 (1995).
4. W. Chang and L. Sengupta, *J. Appl. Phys.* **92**, 3941 (2002).
5. W. Chang, J. S. Horwitz, A. C. Carter, J. M. Pond, S. W. Kirchoefer, C. M. Gilmore, and D. B. Chrisey, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1033 (1999).
6. M. W. Cole, C. Hubbard, E. Ngo, M. Ervin, M. Wood, and R. G. Geyer, *J. Appl. Phys.* **92**, 475 (2002).
7. 吳俊德 , 以溶膠-凝膠法製備多重摻雜鈦酸鋇鋇薄膜與塊材及其介電性質之研究 , 國立東華大學 , 2003。
8. S. A. Lokare, D. R. Patil, and B. K. Chougule, *Journal of Alloys and Compounds* **453**, 58-63, (2008).
9. Y.-A. Jeon, T.-S. Seo, and S.-G. Yoon, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **40**, 6496 (2001).
10. B. K. Bammannavar, G. N. Chavan , L. R. Naik, B. K. Chougule, *Materials Chemistry and Physics* **13242**, 5 (2009).
11. M. K. Shobana, S. Sankar, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **321**, 2125-2128 (2009).
12. B. Jaffe, W. R. Cook, Jr. and H. Jaffe, Academic Press, India (1971).

13. S. Saha, S. B. Krupanidhi, J. Appl. Phys. , **87**(2), 849 (2000).
14. E. N. Bunting, G. R. Shelton and A. S. Creamer, J. Res. Natl. Bur. Std. **38**, 337 (1947).
15. A. J. Moulson, J. M. Herbert, Chapman & Hall, London (1990).
16. 林振華，電子材料，全華科技圖書股份有限公司，2001，12月。
17. 陳皇鈞譯，材料科學與工程，曉園出版社，1989，1月。
18. N. H. Chan et al. , J. Am. Cer. Soc. **65** (3), 167 (1982).
19. 鄭振東編譯，實用磁性材料，全華科技圖書公司，1999，第2-11頁。
20. 江明彥，NiO/NiFe₂O₄奈米複合材料之合成與磁性研究，碩士論文，南台科技大學機械工程學系，2007。
21. C. Kittel, Wiley New York, 1996.
22. 山口喬、柳田博明、岡本祥一、近桂一郎，磁性陶瓷，復漢出版社，1986，第42頁。
23. J. Smit and H.P.J. Wijn, Ferrites (John Wiley & Sons, 1959).
24. 林睿哲，尖晶石CoFe₂O₄與鈣鈦礦Pb(Zr, Ti)O₃積層複合薄膜的多重鐵性與磁電耦合特性研究，博士論文，國立清華大學材料科學工程學系，新竹，2008。
25. G. A. Smolenski and I. E. Chupis, Physics-Uspekhi **25**, 1982, p 475.
26. N. A. Hill, J. Phys. Chem. **B 104**, 6694, 2000.
27. D. I. Khomskii, Arxiv preprint cond-mat/0601696, 2006.

28. 林元華、姜慶輝、何滋材、王?、南策文，多鐵性氧化物基磁電材料的製備及性能，矽酸鹽學報，Vol. 35, No. S1。
29. X. Qi, J. Dho, R. Tomov, M. G. Blamire, J. L. MacManus-Driscoll, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 062903, 2005.
30. J. K. Kim, S. S. Kim, W.-J. Kim, A. S. Bhalla, and R. Guo, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 132901 (2006).
31. S. K. Singh, K. Sato, K. Maruyama, and H. Ishiwara, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* **45**, L1087 (2006).
32. C.-F. Chung, J.-P. Lin, and J.-M. Wu, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 242909 (2006).
33. S. K. Singha, H. Ishiwara, and K. Maruyama, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 262908 (2006).
34. Hiroshi Naganuma, Jun Miura, and Soichiro Okamura, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 052901 (2008).
35. X. Qi, J. Dho, R. Tomov, M. G. Blamire, and J. L. M. Driscoll, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 062903 (2005).
36. Y. Wang and C.-W. Nan, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 052903 (2006).
37. H. Uchida, R. Ueno, H. Nakai, H. Funakubo, and S. Koda, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **44**, L561 (2005).
38. Y.-H. Lee, J.-M. Wu, and C.-H. Lai, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 042903(2006).
39. M. M. Kumar and V. R. Palkar, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2764 (2000).
40. Y. P. Wang, L. Zhou, M. F. Zhang, X. Y. Chen, J-M Liu and Z. G. Liu,

- Apl. Phys. Lett. **84**, 1731 (2004).
41. Laishram Radhapiyari, O. P. Thakur, and Chandra Prakash, *Materials Letters* **57**, 1824 (2003).
 42. S. Garcia, R. Font, J. Portelles, R. J. Quinones, J. Heiras, and J. M. Siqueiros, *Journal of Electro-ceramics* **6:2**, 101 (2001).
 43. J. Van Suchtelen, *Philips Research Reports*, **27**, 28 (1972).
 44. A. Run, D. R. Terrell, and J. H. Scholing, *Journal of Materials Science* **9**, 1710-1714 (1974).
 45. J. Boomgaard, D. R. Terrell, R. A. Born, and H. Giller, *Journal of Materials Science* **9**, 1705 (1974).
 46. J. V. D. Boomgaard, A. Van Run, and J. Van Suchtelen, *Ferroelectrics* **10**, 295 (1976).
 47. A. Hanumaiah, T. Bhimasankaram, S. V. Suryanarayana, and G. S. Kumar, *Bulletin of Materials Science* **17**, 405 (1994).
 48. W. E. Kramer, R. H. Hopkins, and M. R. Daniel, *Journal of Materials Science* **12**, 409 (1977).
 49. V. M. Laletin, *Soviet Technical Physics Letters* **18**, 484 (1992).
 50. J. van den Boomgaard and R. A. J. Bom, *Journal of Materials Science* **13**, 1583 (1978).
 51. K. K. Patankar, V. L. Mathe, A. N. Patil, S. A. Patil, S. D. Lotke, Y. D. Kolekar, and P. B. Joshi, *Journal of Electroceramics* **6**, 115 (2001).
 52. G. Harshe, J. P. Dougherty, and R. E. Newnham, *International Journal of Applied Electromagnetics in Materials* **4**, 145 (1993).
 53. M. Avellaneda and G. Harshe, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* **5**, 501 (1994).

54. N. Cai, J. Zhai, C. W. Nan, Y. Lin, and Z. Shi, *Physical Review B* **68**, 224103 (2003).
55. J. Ryu, S. Priya, K. Uchino, H. E. Kim, and D. Viehland, *Journal of Korean Ceramic Society* **39**, 813 (2002).
56. C. W. Nan, G. Liu, and Y. Lin, *Applied Physics Letters* **83**, 4366(2003).
57. G. Srinivasan, E. T. Rasmussen, B. J. Levin, and R. Hayes, *Physical Review B* **65**, 134402 (2002).
58. D.R. Patil, S.A. Lokare, S.S Chougule and B.K. Chougule, *Phys B* **400**, 77-82 (2007).
59. S.A. Lokare, D.R. Patil, R.S. Devan, S.S. Chougule, Y.D. Kolekar and B.K. Chougule, *Materials Research Bulletin* **43**, 326–332 (2008).
60. H. Schmid, *Ferroelectrics* **161**, 1 (1994).
61. S.A. Lokare, R.S. Devan and B.K. Chougule, *Journal of Alloys and Compounds* **454**, 471–475 (2008).
62. K.-T. Kim and C.-I. Kim, *Thin Solid Films* **472**, 26 (2005).

附錄

理論密度計算

根據 Bragg diffraction law :

$$n\lambda = 2d \times \sin \theta$$

λ : x-ray 波長 , 以銅靶 Cu K α 為光源 , $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ 。

d : 結晶的平面距離。

θ : x-ray 的入射角度。

n : 繞射級數 , $n = 1$ 時有最大的繞射強度。

$$d = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

a_0 : 晶格常數。

h 、 k 、 l : 晶格方向。

θ : x-ray 的入射角度。

$$\text{理論密度} = \frac{M}{V} = \frac{M}{a_0^3}$$

M : 單位晶胞質量。

V : 單位晶胞體積。

1. 以 $(\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})\text{TiO}_3$ 塊材而言：

在 $2\theta = 32^\circ$ 時，有(110)面的繞射峰

$$d = \frac{l}{2\sin\theta} = \frac{0.154}{2\sin 16^\circ} = 0.279 \text{ (nm)}$$

$$0.279 = \frac{a_0}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 0^2}}$$

$$a_0 = 0.3945 \text{ (nm)} = 0.3945 \times 10^{-7} \text{ (cm)}$$

$$\begin{aligned} M &= [(\text{Ba 質量} \times 0.6 + \text{Sr 質量} \times 0.4) \times 1 + \text{Ti 質量} \times 1 + \text{O 質量} \times 3] \\ &= [(137.33 \times 0.6 + 87.62 \times 0.4) \times 1 + 47.88 \times 1 + 16 \times 3] / (6.02 \times 10^{23}) \\ &= 3.54 \times 10^{-22} \text{ (g/mol)} \end{aligned}$$

$$\text{理論密度} = \frac{M}{V} = \frac{3.54 \times 10^{-22}}{(0.3945 \times 10^{-7})^3} = 5.77 \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right)$$

2. 以 $(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.07})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 塊材而言

在 $2\theta = 36^\circ$ 時，有(311)面的繞射峰

$$d = \frac{l}{2\sin\theta} = \frac{0.154}{2\sin 18^\circ} = 0.2492 \text{ (nm)}$$

$$0.2492 = \frac{a_0}{\sqrt{3^2 + 1^2 + 1^2}}$$

$$a_0 = 0.8258 \text{ (nm)} = 0.8258 \times 10^{-7} \text{ (cm)}$$

$$\begin{aligned} M &= [(\text{Ni 質量} \times 0.9 + \text{Co 質量} \times 0.03 + \text{Mn 質量} \times 0.07) \times 8 + \text{Fe 質量} \times 16 + \text{O} \\ &\quad \text{質量} \times 32] \end{aligned}$$

$$= [(58.69 \times 0.9 + 58.933 \times 0.03 + 54.938 \times 0.07) \times 8 + 55.854 \times 16 + 16 \times 32] / (6.02 \times 10^{23})$$

$$= 3.11 \times 10^{-21} \text{ (g/mol)}$$

$$\text{理論密度} = \frac{M}{V} = \frac{3.11 \times 10^{-21}}{(0.8258 \times 10^{-7})^3} = 5.52 \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right)$$

3. xBST-(1-x)NCMFO 複合材料理論密度

以 x = 25 mol% 為例

$$\text{理論密度} = x\text{BST} + (1-x)\text{NCMFO} = 0.25 \times 5.77 + 0.75 \times 5.52 = 5.58$$

故各比例之理論密度如下表：

BST 比例	100 mol%	75 mol%	50 mol%	25 mol%	0 mol%
理論密度	5.77	5.71	5.65	5.58	5.52