

致謝：

這篇碩士論文得以順利完成，首先必須感謝的就是我的指導老師王昌仁老師。這幾年下來，老師除了讓底子不是那麼好的我可以慢慢學習之外，細心的教導還有耐心的示範，不僅在我做研究的過程幫我解答了許多問題，更從中讓我知道如何自己找到答案，解決問題。老師時常在實驗室親自動手做實驗，更讓我從中學到許多實驗上的技巧。也要在此謝謝師母，教我學會操作 TEM。

另外我要感謝協助我鑑定樣品的學弟詹育霖，除了在 XRAY 方面的幫助之外，學弟也常常在我熬夜做實驗的時候捨命陪君子陪我到天亮，真的是很令人感動！還有其它的學弟志彬、呱呱(叫李翊榮大概很多人不認識吧)，還有蔡沛修，也常常在我做實驗時協助我，還有幫忙做許多實驗室的雜務。

我還要感謝中興大學 MDL 實驗室一起合作做實驗的鄭人瑞、劉士誠還有李宏顯同學，雖然各自的題目並不相同，但是從合作的互動中啟發了我，許多解決自己實驗上的問題。

最後我要謝謝默默支持我完成這段學業的家人女友跟朋友，謝謝你們大家。

摘要：

Ce_3Al_{11} 塊材在低溫時有一鐵磁性相變及反鐵磁相變，轉變溫度分別為 $T_C=6.2K$ 及 $T_N=3.2K$ 。本實驗在發展一套利用雷射蒸鍍製作奈米微粒的製程，主要原理利用高能的 Nd:YAG 脈衝式雷射聚焦在靶材上使靶材經過蒸發-凝聚-冷凝的過程形成奈米微粒。我們控制雷射波長、靶材到基板的間距及通入的氣體並製作出 Ce_3Al_{11} 微粒，使用 TEM 及 SEM 檢測其粒徑並發現基板到靶材的間距是控制粒徑的主要參數。本研究亦於液體中製得 Ce_3Al_{11} 微粒並發現控制雷射波長及環境溫度可以控制粒徑。

Abstract

The bulk Ce_3Al_{11} undergoes a ferromagnetic transition at $T_c=6.2K$, follow by an antiferromagnetic ordering at $T_N=3.2K$. This research, we develop a Pulsed Laser Deposition System which working with a Nd:YAG laser. Ce_3Al_{11} were fabricated by controlling the distance between substrate and target with different gas and wavelength of laser. The sizes of nanoparticles were checked by TEM and SEM. We find the distance between target and substrate is main factor to change the size of nanoparticle. The Liquid-Pulsed-Laser(LPLD) process is also developed to fabricate the particles. The smaller nanoparticles can be obtained by shorter wavelength of laser in LPLD process.

目錄

致謝：	I
摘要：	II
Abstract.....	III
第一章 導論	1
第二章 實驗理論介紹	4
2.1 磁性材料簡介.....	4
2.2 奈米微粒的物理特性.....	6
2.3 奈米微粒的磁特性.....	8
2.4 雷射蒸鍍系統(Pulsed Laser Depotion).....	11
2.5 塊材 Ce_3Al_{11} 基本資料[13].....	12
第三章 樣品製作及量測	14
3.1 弧光放電法(Arc melting furnace)製作靶材.....	14
3.2 雷射蒸鍍法製作 Ce_3Al_{11} 微粒.....	15
3.3 X-ray 繞射分析.....	21
3.4 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope).....	22
3.5 穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscope, TEM).....	24
第四章 實驗結果討論	26
4.1 雷射蒸鍍法製備 Ce_3Al_{11} 之結果.....	28
4.2 液體中雷射蒸鍍法製備 Ce_3Al_{11} 微粒之結果.....	44
第五章 結論	54
參考文獻：	55

圖目錄：

圖 2. 1 Ce_3Al_{11} 晶體結構圖.....	12
圖 3. 1 Nd:YAG 雷射 EKSPLA Laser 303HT.....	16
圖 3. 2 雷射蒸鍍系統示意圖.....	18
圖 3. 3 雷射蒸鍍所使用之真空腔.....	18
圖 3. 4 液體中雷射蒸鍍系統	21
圖 3. 5 電子束撞擊試片後產生的二次訊號.....	23
圖 3. 6 掃描式電子顯微鏡 JEOL JSM-6500F.....	23
圖 3. 7 TEM 成像之(a)影像與(b)繞射的光路圖.....	25
圖 3. 8 穿透式電子顯微鏡 JEOL-2100F.....	25
圖 4. 1 Ce_3Al_{11} 塊材之繞射圖譜.....	26
圖 4. 2 Ce_3Al_{11} 塊材與 Al 之比較圖.....	27
圖 4. 3 Ce_3Al_{11} 塊材與 Ce 之比較圖.....	27
圖 4. 4 Ce_3Al_{11} 塊材與 CeO_2 之比較圖.....	28
圖 4. 5 樣品 A 與塊材比對之繞射圖譜.....	29
圖 4. 6 樣品 B 與塊材比對之繞射圖譜.....	30
圖 4. 7 樣品 C 與塊材比對之繞射圖譜.....	30
圖 4. 8 樣品 D 與塊材比對之繞射圖譜.....	31

圖 4.9 樣品 A 之 SEM 照片.....	32
圖 4.10 樣品 A 之 SEM 照片.....	32
圖 4.11 樣品 B 之 SEM 照片.....	33
圖 4.12 樣品 B 之 SEM 照片.....	33
圖 4.13 樣品 C 之 SEM 照片.....	34
圖 4.14 樣品 C 之 SEM 照片.....	34
圖 4.15 樣品 D 之 SEM 照片.....	35
圖 4.16 樣品 D 之 SEM 照片.....	35
圖 4.17 樣品 E 與塊材比對之繞射圖譜.....	37
圖 4.18 樣品 F 與塊材比對之繞射圖譜.....	37
圖 4.19 樣品 G 與塊材比對之繞射圖譜.....	38
圖 4.20 樣品 H 之繞射圖譜.....	38
圖 4.21 樣品 E 之 TEM 照片.....	40
圖 4.22 樣品 E 之 TEM 照片.....	40
圖 4.23 樣品 E 之粒徑統計長條圖.....	41
圖 4.24 樣品 F 之 SEM 照片.....	41
圖 4.25 樣品 F 之 SEM 照片.....	42
圖 4.26 樣品 G 之 TEM 照片.....	42
圖 4.27 樣品 H 之 SEM 照片.....	43

圖 4.28	樣品 H 之 SEM 照片.....	43
圖 4.29	樣品 I 與塊材比對之繞射圖譜.....	46
圖 4.30	樣品 L 與塊材比對之繞射圖譜.....	46
圖 4.31	樣品 I 之 TEM 照片.....	48
圖 4.32	樣品 I 之 TEM 照片.....	48
圖 4.33	樣品 J 之 TEM 照片.....	49
圖 4.34	樣品 J 之 TEM 照片.....	49
圖 4.35	樣品 J 之 TEM 繞射圖像.....	50
圖 4.36	樣品 K 之 TEM 照片.....	50
圖 4.37	樣品 L 之 TEM 照片.....	51
圖 4.38	樣品 L 之 TEM 照片.....	51

表目錄：

表 2.1 微粒尺寸對表面積的影響.....	6
表 3. 1 雷射波長對最大功率一覽.....	16
表 4.1 樣品代號表.....	29
表 4.2 樣品代號表.....	36
表 4.3 樣品代號表.....	44
表 4.4 液體下 PLD 製程參數與結果.....	52
表 4.5 PLD 製程參數與結果.....	53

第一章 導論

近一二十年來，關於稀土元素及其化合物的各項物理性質有許多重要的研究，截至目前這個題材仍然吸引許多學者進行研究。其中 Ce 的合金及化合物存在許多物理現象，例如泡利順磁態(Pauli paramagnetic state)、近藤晶格態(Kondo lattice state)、重費米態(Heavy fermion state)、磁序態(magnetically ordered state)等，主要都是關於塊材方面的研究，奈米尺度下的研究則著墨較少。

關於奈米磁性材料的研究，目前主要都針對過渡金屬的合金及化合物之磁性行為進行探討，至於稀土元素在這方面的研究相對較少。本文之實驗所研究的重點則是在 Ce-Al 合金的微粒系統。

研究稀土元素的合金及化合物，目前國內中央研究院物理所 陳洋元老師的實驗室團隊，是這方面的研究最重要的實驗室。在他們的文獻裡也可以發現 Ce-Al 的合金系統有許多值得探討的行為，簡略介紹如下：

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

這篇論文針對 Ce-Al 合金系統進行研究，CeAl₂塊材的 T_N 為 3.8K， $\gamma=150\text{mJ}\cdot(\text{mole-Ce})^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ ，測量其比熱與溫度的關係。CeAl₂塊材的比熱來自電子比熱、聲子比熱及磁性比熱；LaAl₂不具磁性，僅有電子跟聲子對比熱的貢獻，可由 LaAl₂的比較觀察得到 CeAl₂的磁性比熱變化。使用熱蒸鍍法做出平均粒徑為 80Å 的 CeAl₂及 LaAl₂微粒，發現 CeAl₂的微粒在 3.8K 時並沒有反鐵磁相變，並且 Ce³⁺濃度減少。利用同步輻射測量 X-Ray 吸收光譜也發現增加了許多 Ce⁴⁺離子，佐証了 Ce³⁺減少的現象。而奈米微粒樣品的電子比熱係數，在 0.11K 時 γ 為 $7000\text{mJ}\cdot(\text{mole-Ce})^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ ，明顯大出塊材許多。Ce₃Al₁₁(塊材 T_c=6.2K、T_N-3.8K)與 Ce₃Al(塊材 T_N=2.5K)的微粒樣品也同樣看到電子比熱係數變大及磁相變被抑制的情形。

II Size effect on magnetic ordering in Ce₃Al₁₁[\[2\]](#)

前篇文獻樣品都是單一尺寸，若以濺鍍法製作微粒，則可得到平均粒徑為 140nm 之 Ce₃Al₁₁[\[2\]](#)。樣品在此粒徑時出現超順磁現象，而且低溫時反鐵磁被抑制。依照微粒樣品所求得的居禮常數與塊材之居禮常數比對發現只有塊材的 70%。由於居禮常數正比於 Ce³⁺的濃度，所以可以假設若 Ce³⁺的磁矩不變，微粒中的 Ce³⁺只剩下原來的 70%。

綜合前述二篇所觀察到的現象，可以發現當 Ce-Al 合金的尺寸變小，表面效應以及尺寸效應就變得明顯重要，並且表現出與原本塊材不同的磁性行為。由比熱的量測，電子比熱係數明顯增大，說明 Kondo effect 與磁矩間直接作用之間的競爭中，Kondo effect 相對變大。然而上述二篇論文的粒徑相差太大，我們無法判斷這些現象的發生是連續的抑或是到一臨界值就突然發生。此外也無法確定異常的磁性變化為表面效應或尺寸效應所造成，為了釐清 Ce-Al 合金微粒在低溫所看到的現象，我們期望製作出更多中間尺寸的微粒樣品，進而瞭解這些現象與粒徑大小的關係。因此本實驗的目的，在於找尋控制樣品尺寸大小的主要製程參數以製作不同顆粒大小的微粒。由於 $\text{Ce}_{1-x}\text{Al}_x$ 為磁性材料，主要磁特性多與 RKKY 理論、重費米子等知識有關係，以下介紹與其本論文相關的理論知識與實驗技術。

第二章 實驗理論介紹

2.1 磁性材料簡介

物質的磁性來自原子的磁矩(magnetic moment)，磁性材料一般又分作順磁性，鐵磁性及反鐵磁性三種。

2.1.1 順磁性

粒子的磁矩受到一定程度以上的熱擾動影響，排列便會變得散亂無序。如果此時在此物質上外加磁場，則各原子的磁矩將各自不同程度地往磁場方向偏轉。一般而言，這個磁化的程度在高溫(維持順磁的條件下)下正比於外加磁場，此現象以數學形式表示就是居禮定律(Curie's Law)：

$$\chi = C / (T - T_c) , \quad T_c \text{ 為居禮溫度}$$

$$C = N \mu_{\text{eff}}^2 / 3 k_B , \quad C \text{ 為居禮常數； } \mu_{\text{eff}} = g[J(J+1)]^{1/2}$$

N 為原子個數

2.1.2 鐵磁性

磁性物質的磁能可表示為 $U=J(S_1 \cdot S_2)$ ，其中 J 是交換常數，而 S_1 及 S_2 為磁矩。如果 $J>0$ 則為鐵磁性。鐵磁性的特徵是粒子的磁矩在居禮溫度以下會自發性地平行排列。在無外加磁場的情況下，鐵磁性的物質雖然磁矩是平行排列的，但內部區分了許多磁區，而磁矩在磁區中各自平行排列，是以外界感受不到它們造成很大的磁場；一旦外加了磁場，這些磁區就會傾向轉向磁場方向，直到內部所有磁區通通轉向磁場，而形成飽和狀態，此時即便退去磁場，這些磁矩也會通通指向同一方向。當溫度超過居禮溫度，熱擾動影響較大，就會破壞磁矩有序的排列，變成順磁性。

2.1.3 反鐵磁性

如果一磁性物質中的磁矩交換常數為負，則磁矩間反平行排列的能量是最穩定的狀態。反鐵磁性在高於某一個溫度 T_N (Neel Temperature) 時，也因為熱擾動而呈現順磁性的行為，然而在 T_N 以下，因為磁矩的反平行排列，磁化量隨溫度降低而變少，在 $0K$ 時的磁化量為 0 。

2.2 奈米微粒的物理特性

奈米尺寸的大小約在 $10^{-7}\text{m}\sim 10^{-9}\text{m}$ 之間，當顆粒大小主要分布在這個尺度便稱之為奈米微粒(nanoparticle)。此時顆粒就比例上而言分布在表面的原子增多而位於內部的原子減少，物理性質也會隨著顆粒變小而發生變化：

2.2.1 表面積效應

奈米粒子的表面原子數及總原子數的比例會隨著粒徑變小而急速增加。如表所示，當粒徑降至 1nm 時，表面的原子數已達到 99%，原子幾乎都集中在表面。也因此表面原子的配位數不足會導致粒子的化學活性變很高，物性和化性都將和塊材有很顯著的改變。[\[3\]](#)

表 2.2 微粒尺寸對表面積的影響

尺寸(nm)	總原子數	1 表面原子佔 比例%	比表面(m^2/g)
10	3×10^4	20	90
4	4×10^3	40	225
2	2.5×10^2	80	450
1	30	99	900

2.2.2 量子尺寸效應

金屬物質的塊材能帶可以看成是連續的，而介於單一原子和塊材的奈米材料其能帶將分裂成不連續的能階。當分裂的能階間隔大過磁能、熱能時，微粒就會因為能階間隔的增大使得電性、磁性跟著變化，此現象就稱作量子尺寸效應。久保(Kubo)理論對此能帶的變化提供一個很好的分析。在有限原子數的奈米微粒，低溫下的能階是離散的。久保導出了以下的公式：

$$E_f = \left(\frac{h}{4\pi m}\right) (3\pi^2 n)^{2/3} \quad E_f: \text{費米面能量} ; n: \text{電子數密度}$$

$$\delta = \frac{4}{3} \left(\frac{E_f}{N}\right) \quad N: \text{導電電子數} ; \delta: \text{能階間距}$$

以 Ag 為例，我們利用能階公式可以估算溫度在 1K 時可求得

$$\frac{\delta}{K_B} = \frac{(8.7 \times 10^{-18})}{d^3} \quad (\text{k} \cdot \text{cm}^3)$$

Ag 微粒因為能階分裂由導體變成絕緣體的臨界尺寸約在 20nm (Ag 的電子數密度：

$(n = 6 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3})$ ，如果溫度比 1K 高，則粒徑就要小於 20nm 才會絕緣體。)[4]

2.3 奈米微粒的磁特性

2.3.1 超順磁效應(Superparamagnetism)

1949年 Neel 提出當單磁區的尺寸減小，各向異性能 K_aV (K_a : 異向性常數; V 微粒體積) 也將隨之減小。這使得如熱能等原本影響不了各向異性能的能量足以轉動磁化方向，磁化方向因此呈現隨時間的不規則變化。若不外加磁場，平均磁化強度為零。若對此單磁區外加一磁場並待其磁飽和後退去磁場，此時殘餘的磁化強度將隨時間減弱，並與周圍環境達到熱平衡，此時經過的時間稱為弛豫時間 τ 。

$$M_r = M_s \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad \text{---(1)}$$

$$\frac{1}{\tau} = f_0 \exp\left(-\frac{K_a V}{k_b T}\right) \quad ; \quad f_0 = 10^9 \left(\frac{1}{s}\right) \quad \text{---(2)}$$

一般是以 $\tau = 10^2$ (s) 作為初步估算的數值[5]，若將 $\tau = 10^2$ (s) 代入上式求得 $K_a V / k_b T_B = 25$ 。若已知微粒的體積，則可以利用式(1)的關係，粗略求出阻塞溫度 T_B (blocking temperature); $T_B = K_a V / 25 k_b$ 。如果溫度高過 T_B ，熱擾動的影響將大過磁異向能，磁化方向會散亂使行為近於順磁性。因為散亂的磁區大小相當是單一個磁區磁化，因此稱作超順磁性。[5]

2.3.2 矯頑力(H_c)變大

鐵磁性材料做成奈米微之後通常矯頑力會比塊材高出許多。[6]奈米微粒可以視為是一個單一磁區，要想轉動整個微粒的磁矩，就必須加一個相當大的磁場，也因此微粒的矯頑力要比塊材大上許多。[6]

2.3.3 重費米子系統[7]

一般金屬材料的低溫比熱可以用下列的式子表示：

$$C = \gamma T + \beta T^3 + C_M$$

其中第一項主要是來自電子比熱，其值正比於溫度；第二項是晶格比熱的貢獻，和溫度的三次方成正比，第三項則是磁相變比熱，為磁矩擾動所生成的熱容。其中 γ 為電子比熱係數，正比於有效質量，因此我們可以由此估算重費米子系統中的有效質量

$$\frac{m_{\text{eff}}}{m} = \frac{\gamma_{\text{observed}}}{\gamma_{\text{free}}}$$

重費米子系統中傳導電子的質量比一般金屬中傳導電子的質量大 2~3 個數量級，這反映了重費米子系統中的電子關聯很強的交互作用。

一般我們區分一個系統是否為重費米子系統是以 $\gamma > 400 \text{ mJ/K}^2 \text{ mole}$ 粗略作為標準。重費米子系統的奈米微粒的磁性行為通常與塊材大不相同，本文著重在稀土元素合金系統的討論，尤其我們將會針對 Ce 元素在合金系統中所扮演的角色作重點探討。

2.3.4 混合價鍵(mixed valence)[8][9]

s-f 混成軌域作用造成 4f 軌域的電子較容易變成傳導電子，此時因為 4f 軌域的電子局域性被破壞，材料在此時會呈現較差的磁性，一般我們可以利用安德森模型來解釋混合價鍵的形成。對 Ce 離子來說，混合價鍵的效應會讓它的價數介於 +3~+4 價之間，而顯現較弱的磁性。

2.3.5 RKKY 理論[10]

稀土元素的磁矩來自局域性強的 4f 軌域電子。在稀土元素的結構裡，由於 4f 軌域的波函數不易重疊，不太形成直接交互作用；但藉由與傳導電子的相互作用，4f 的電子也可能產生間接交互作用而彼此影響，RKKY 理論便來自於此。稀土合金中局域電子透過傳導電子

的作用使磁矩平行或反平行排列，使物質呈現鐵磁性或反鐵磁性的物理特性。其中間接交互作用的交換常數(J_r)決定了磁矩間的排列方式，如圖，RKKY 理論的交換常數隨著磁矩間距的三次方振盪衰減。高溫下重費米子的磁性行為呈現順磁性。而溫度降低到居禮溫度(T_c)以下，熱擾動的影響開始小於磁矩之間的交互作用，而呈現鐵磁性；當溫度進一步降底到 T_N (Neel Temperature)以下，第二次相變發生，由於系統中 Ce^{3+} 磁矩藉著間接交互作用增強($J_r > J$)，此時磁矩間是反平行排列，而呈現出反鐵磁的物性。

2.4 雷射蒸鍍系統(Pulsed Laser Deposition)

物理方法製作奈米微粒的技術關鍵在於高速地使剝離或蒸發出來的靶材冷卻或是失去動能凝結，而形成微粒。也因此，大部分以物理方法製備奈米微粒的製程，都必需具備加熱 - 經過氣體 - 冷卻收集三個步驟。從已知的文獻資料可以知道，製程中通入氣體的壓力愈小，微粒的粒徑就愈小 [11]，還有基板的溫度愈低，粒徑也會愈小。 [12] 使用物理方法製作奈米微粒，有著樣品較乾淨不必擔心污染的優點；使用熱蒸鍍法是一般常見的物理製作奈米顆粒的製程，然而對於熔沸點彼此不同的合金元素來說，此方法容易導致相分離，即意謂著不容易得到成分和塊材一致的樣品。本文中使用的 Ce 的沸點為 3468 度、

Al 則是 2450 度，並不容易由熱蒸鍍得到好的樣品，因而決定使用雷射蒸鍍法。

雷射蒸鍍法的優點是它可以在非常短的時間內(~ns)把能量聚焦在塊材表面，瞬間加熱汽化形成電漿態沖向基板，此時沖上去的蒸汽成份與母材幾乎相同，因而能得到成份正確的合金樣品。而且雷射的高瞬間功率也可以製備熔點高的樣品又不致於像熱蒸鍍一樣有被鎢船污染之虞。

2.5 塊材 Ce_3Al_{11} 基本資料[13]

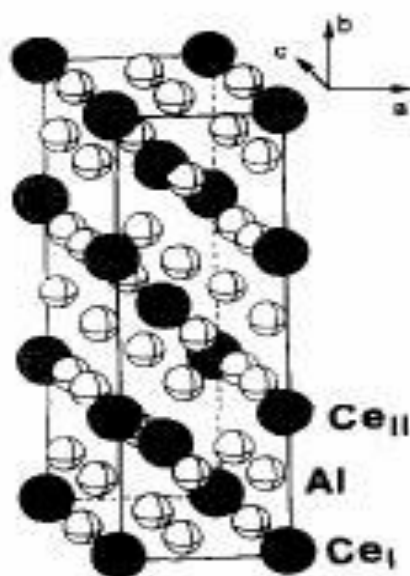


圖 2.2 Ce_3Al_{11} 晶體結構圖

Ce_3Al_{11} 的單元晶胞結構為 Orthorhombic 結構，其晶格常數為 $a=4.395(\text{\AA})$ 、 $b=13.025(\text{\AA})$ ， $c=10.092(\text{\AA})$ ，如圖 2.2，由於 Ce 在晶格中有兩個不同的幾何位置，在位置較不對稱的 Ce_{II} 中有明顯的晶格場效應。 $CeAl_4$ 與 Ce_3Al_{11} 有完全相同的結構與晶格常數，我們可以說 $CeAl_4$ 的 Al 有缺位造成了 Ce_3Al_{11} 。 Ce_3Al_{11} 的塊材在常溫下呈現順磁性，低溫中則存在兩次磁相變分別為 $T_c=6.2\text{K}$ 以及 $T_N=3.2\text{K}$ 。由中子繞射實驗可知低溫下 Ce_3Al_{11} 的 Ce_I 有效磁矩為 $1.27\mu_B$ ； Ce_{II} 有效磁矩則為 $0.24\mu_B$ 。由於晶格場效應的關係， Ce_I 有效磁矩比理論值 $1.73\mu_B$ 小，Ce 也因為晶格場效應以及近藤效應(Kondo effect)的影響，有效磁矩更為低下。

第三章 樣品製作及量測

3.1 弧光放電法(Arc melting furnace)製作靶材

弧光放電法(簡稱 ARC)係使用高電壓產生尖端放電熔融塊材之製程。我們在 Ar 氣的環境底下，對鎢針施加高壓負電之後，由鎢針的尖端放電解離 Ar 氣，進而和銅盤之間產生高溫電弧來熔融塊材。由於本文實驗中的 $CeAl_4$ 與 Ce_3Al_{11} 的晶體結構及磁特性都相同，而且因為 Al 的熔點低於 Ce 使得熱蒸鍍的過程中 Al 往往容易在實驗過程中減少，故我們使用 $CeAl_4$ 作為實驗的靶材。

3.1.1 前置作業

首先將電弧爐各部拆開以丙酮清洗乾淨，銅座及鎢針則用細砂紙磨光之後再裝回去。在元素的準備上我們使用純度 99.9% 的 Ce 以及 99.99% 的 Al。由於 Ce 非常容易氧化，所以我們必須將其在隔絕氧氣的手套箱中磨掉其表面的氧化層，再迅速用天平秤重之後丟入丙酮中避免氧化。之後再以 Ce 為基準決定 Al 的重量，以 Ce、Al 莫耳數比 1:4 的比例換算得到之重量置入電弧爐中。

3.1.2 熔合塊材

將元素以及為吸附剩餘氧氣而準備的鋯球(Zr)放入電弧爐中之後，便以真空幫浦抽至 10^{-2} torr，再經過反覆抽氣並通入高純度氬氣之步驟，以確保電弧爐內已經幾乎沒有氧氣，以防元素在熔合過程中氧化。由於 Ce 的熔點較高，引出電弧後，加熱鋯球之後，便先將電弧引至 Ce 周圍熔化之，此時 Ce 的高溫就會影響周圍熔點較低的 Al，再稍微將電弧靠近 Al 來熔化它。之後將塊材翻面重覆熔融 3 次，就能得到均勻的塊材。最後我們將塊材切下一小塊磨成粉之後使用 XRD 確定成份，便可進行下一步驟。

3.2 雷射蒸鍍法製作 Ce_3Al_{11} 微粒

雷射是經由光學振盪放大的光線，其輸出的光子具有相同的相位、方向、波長及振幅。本實驗所使用 Nd:YAG 固體雷射(EKSPLA Laser 303HT)作為蒸鍍源製作 Ce_3Al_{11} 微粒，其脈衝時間約為 3~5ns，基本波長為 1064nm，並可透過裝置變頻為 532nm、355nm 及 266nm，我們將雷射透過聚焦鏡聚焦至靶材表面，成為直徑約 0.7mm 的光點。雷射的波長及輸出的瞬間功率可整理為下表：

表 3.2 雷射波長對最大功率一覽

雷射波長 (nm)	最大脈衝功率 (mJ)	最大能量差 (%)
1064	800	1
532	360	1.5
355	240	3
266	80	3.5

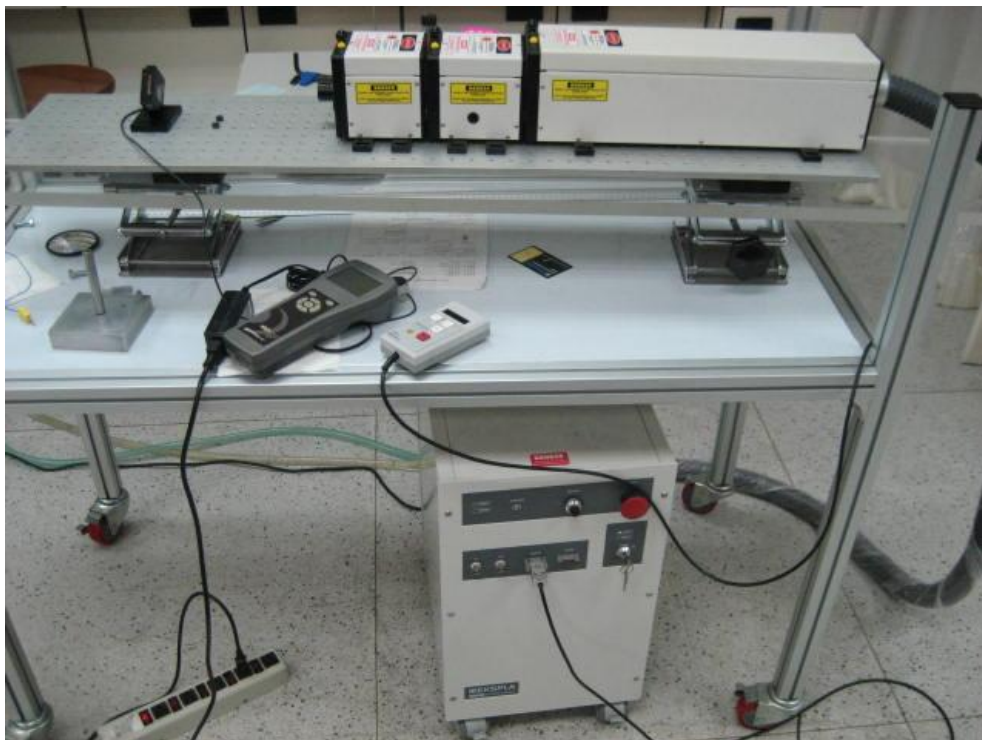


圖 3.1 Nd:YAG 雷射 EKSPLA Laser 303HT

3.2.1 真空腔體中雷射蒸鍍製程

雷射蒸鍍在真空中的製程，可以操作的製程條件主要有：雷射輸出功率、雷射波長、真空腔氣體種類、真空腔氣體壓力、基板與靶材間距等。參考實驗室先前的結果[14]，我們已知道在相分離的臨界壓力內，氣體壓力與樣品的粒徑並無太大關連。本實驗主要改變雷射波長、使用氣體種類以及基板靶材間距等條件嘗試製作並控制 $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$ 的微粒粒徑。

製作樣品

首先先將真空腔的基板調整至實驗參數設定的高度，並貼上玻璃基板。將實驗使用的雷射調整至參數設定的波長並且打開預熱及確認在該波長底下所輸出的最大功率。將靶材置入真空腔中，調整好光路並對焦使雷射光得以聚焦在旋轉的靶材上又不致於侷限在同一個位置。最後將鋁薄片設置在真空腔內的電極上，以便在實驗中加熱來吸收殘餘的氧氣。當腔體內的設置都已經完成，就可以開始抽真空。首先我們以乾式幫浦抽至 10^{-2} torr，再以渦輪幫浦將壓力下抽至約 10^{-6} torr。此時以液態氮冷卻基板至 100K 左右。降溫後再依實驗需要通入氬氣或氫氣(純度 99.9999%)，依照條件製作樣品。

實驗結束之後，因為基板的溫度很低，等其回溫至室溫附近之後再行將基板取出，並以量角器刮下微粒。然後便可以 XRD 鑑定成份並作後續的各種測量。

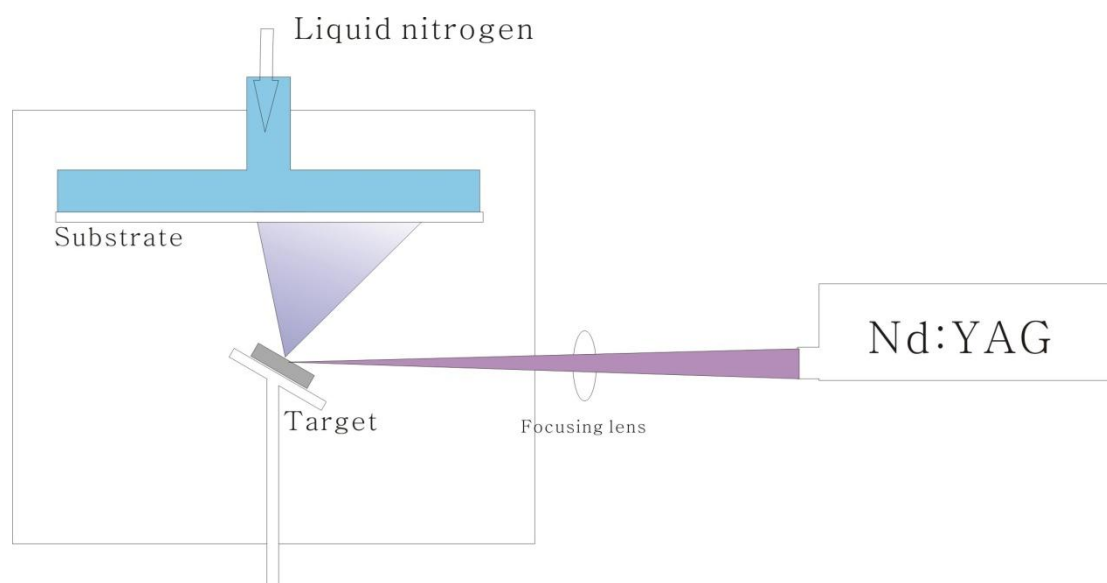


圖 3.2 雷射蒸鍍系統示意圖



圖 3.3 雷射蒸鍍所使用之真空腔

3.2.2 液體中雷射蒸鍍製程(Liquid Pulsed Laser Deposition)

液體中的雷射蒸鍍(以下簡稱 LPLD)承襲了雷射蒸鍍的優點，在短時間將能量聚在很小的面積上，使塊材的局部表面瞬間汽化成高能量的電漿態，此時蒸氣的成分比例與塊材殊無二致；汽化的樣品遇到週遭的液體，則又瞬間冷凝能形成微粒。

液體中的製程相較於真空腔體，實驗過程簡單而又能在短時間產出微粒，亦有著樣品保存容易不易氧化的優點；相反地，工作液體被雷射照射後可能裂解變質，以及收集的樣品可能混有塊材的碎片則是雷射蒸鍍在液體中的製程較為不足的地方。

在實驗上 LPLD 可改變的參數有雷射功率、雷射波長、溫度、液體種類等，我們嘗試改變雷射波長與工作液體，觀察其與製作出來粒徑變化的關係。

製作樣品

我們將靶材在 holder 中固定並放進燒杯中並倒入選用之工作液體，由於選用的液體有酒精以及液態氮等，為避免雷射擊中液體發生燃燒及溫差造成結霜，將燒杯置入 chamber 中並通氮氣 20 分鐘。將雷射

調整到所需的波長，預熱雷射使其輸出的功率穩定並架設光路讓雷射得以聚焦在靶材上。在實驗中雷射造成的高溫會很快地蒸發工作液體，所以要適時補充適量的酒精或液態氮。雷射長久轟擊靶材同一位置將會打穿靶材，因此我們每隔一段時間，就要微調反射鏡的角度藉以改變光路，使靶材的消耗更均勻。

實驗結束後，我們將所得載有微粒的液體靜置一兩天，使大顆粒得以沉澱；若選用的液體是液態氮，為防止微粒在液態氮自然揮發的過程中被帶走，我們在實驗結束後在燒杯中加入丙酮。丙酮在剛加進去時會馬上結冰，而在液氮揮發之後則變回液態，取代液氮成為樣品的載液。

實驗完畢載液在靜置沉澱之後，我們取上層較易有小顆粒的部份液體，滴在蒸發皿上蒸乾，並以量角器刮下收集，便可再進行下一步的量測。

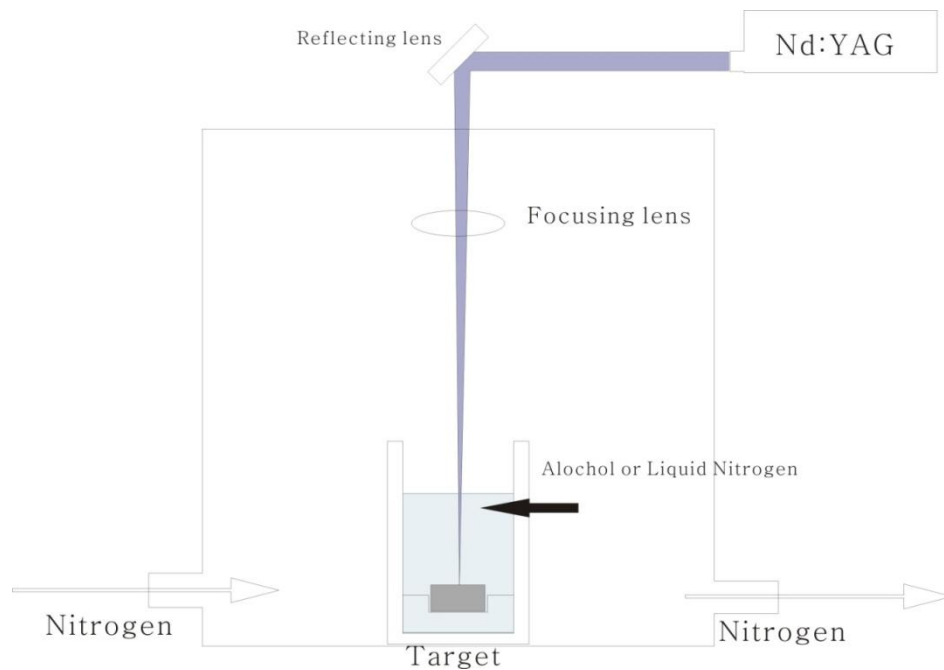


圖 3.4 液體中雷射蒸鍍系統

3.3 X-ray 繞射分析

本實驗使用 X'Pert PRO MRD 多功能繞射儀來檢測樣品的晶相及成分，光源使用 Cu 靶，操作電壓電流為 40KV/40mA，使用波長為 $K_{\alpha 1}$ ， $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ 。使用的偵測器為 X'celerator，設定樣品的掃描範圍由 10 度到 100 度，每 0.0313 度作一次掃描。

X 光繞射儀主要分成 X 光源和偵測器兩個部分，X 光源是由加熱電熱絲產生電子束，在電壓加速後撞擊金屬靶材，電子減速而發出 X 光。偵測器 X'celerator 利用半導體元件，掃描偵測 X 光打在樣品上之後發出的訊號，由於偵測器中內含 100 個陣列，因此有可以快速掃描並降低噪訊的優點。當 X 光照到樣品之後產生繞射，此時對一個具有晶

體結構的樣品，將可以在特定的角度偵測到透過晶體繞射的 X 光，亦即遵守布拉格定律， $2d\sin\theta = n\lambda$ (d 為晶格間距， θ 為散射角， λ 為 X 光波長)。

3.4 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope)

掃描式電子顯微鏡 (SEM) 主要是利用電加速電壓加速電子之後，經過電磁透鏡聚焦成數個 nm 大的電子束，打擊在試片上。電子束打在試片之後將產生許多相關的二次訊號，有穿透電子、二次電子、背向散射電子、歐傑電子、X 光等各式各樣的訊號，SEM 主要是掃描接收二次電子的訊號後，再由電腦處理成像。所謂二次電子則是指電子束打在試片上後，由樣品表面發出的二次電子訊號，能量約在 0~50eV 之間。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表現試片的微觀形貌。

本實驗所使用的是場發射掃描式電子顯微鏡 JEOL JSM-6500F，我們利用它來觀測 $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$ 的表面形貌。

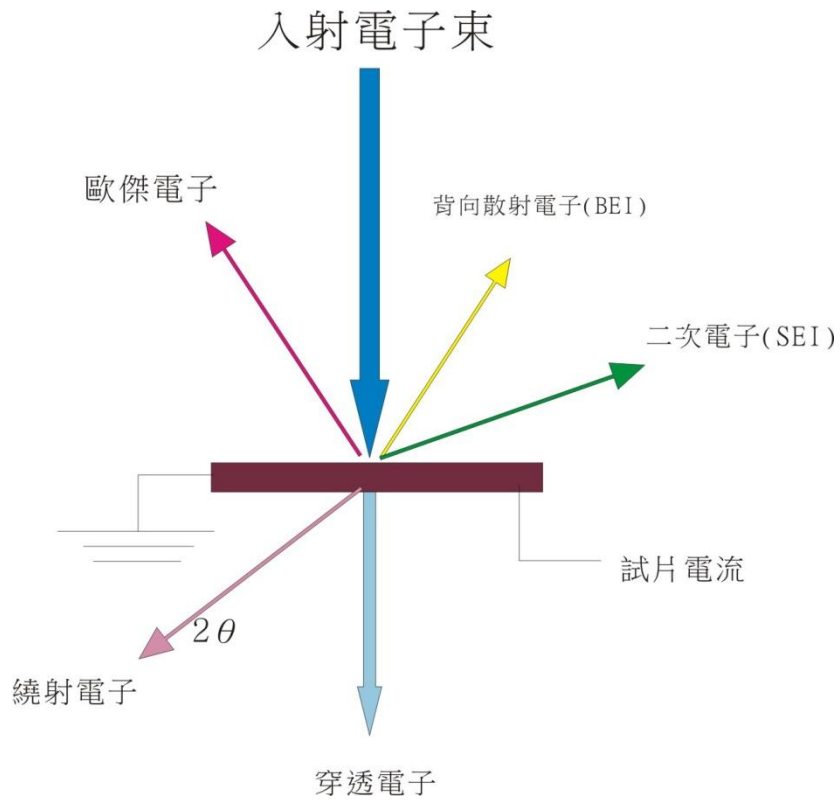


圖 3.5 電子束撞擊試片後產生的二次訊號



圖 3.6 掃描式電子顯微鏡 JEOL JSM-6500F

3.5 穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscope, TEM)

電子經過高壓加速之後聚焦打在試片上會產生各種二次訊號，穿透式電子顯微鏡主要是觀察它的穿透電子放大成像之後的訊號。一台 TEM 主要的結構有照明系統、電磁透鏡系統、試片室及影像偵側及紀錄系統之外，還可以加掛 X 光能量散佈分析儀(Energy dispersive X-ray spectrometer, EDS)與電子能量損失譜儀(Electron energy loss spectrometer, EELS)以分析材料的成分。TEM 主要的成相原理是利用高壓電加速電子形成電子束，電子束穿過試片之後再利用電磁透鏡系統層層放大，最後投影在螢光屏上。穿透式電子顯微鏡的另一個成像模式則可以將樣品的繞射圖樣直接放大到光屏上，由繞射圖像可以精確決定晶格常數跟晶體結構。

本實驗所使用的 TEM 為 JEOL JEM-2100F 高解析型穿透式電子顯微鏡，我們利用它來觀測 $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$ 之奈米結構。

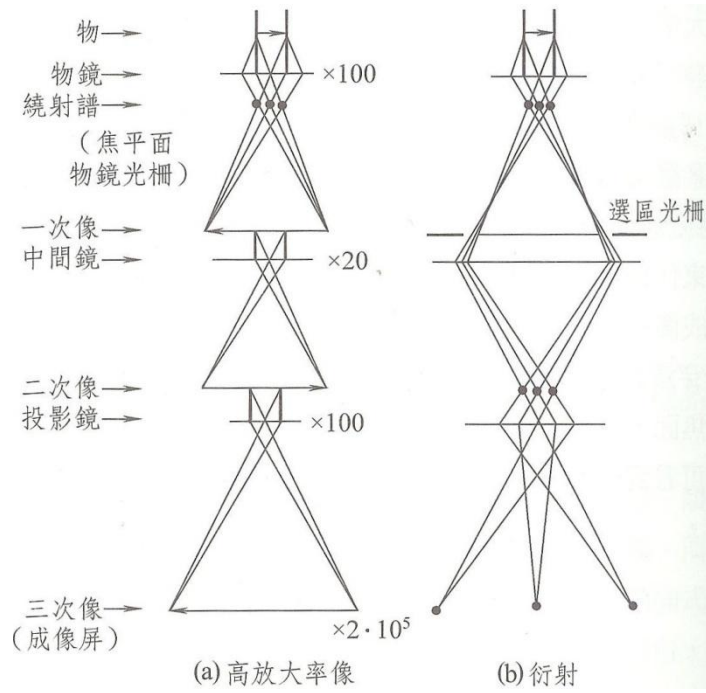


圖 3.7 TEM 成像之(a)影像與(b)繞射的光路圖[15]



圖 3.8 穿透式電子顯微鏡 JEOL-2100F

第四章 實驗結果討論

本實驗所探討之 Ce_3Al_{11} 樣品，包含了雷射蒸鍍在真空腔以及在液體下製作的兩個不同製程，兩個製程則使用相同的靶材。在成份及粒徑分析的部分，我們將會分開討論以比較在相同製程下不同的條件所得到的結果。

首先我們鑑定了利用 Arc 製作出來的 Ce_3Al_{11} 塊材，將塊材的一部分切下磨成粉之後利用 X 光繞射鑑定成份，並確認其成份無誤，亦無發現相分離時容易出現的 Al 及 CeO_2 的相，可以當作雷射蒸鍍之靶材。

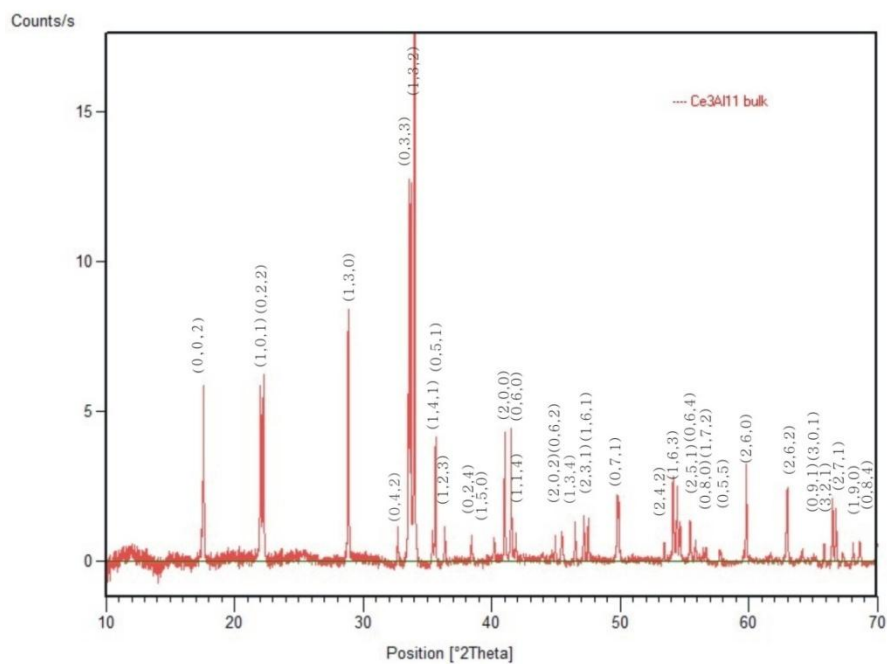


圖 4.1 Ce_3Al_{11} 塊材之繞射圖譜

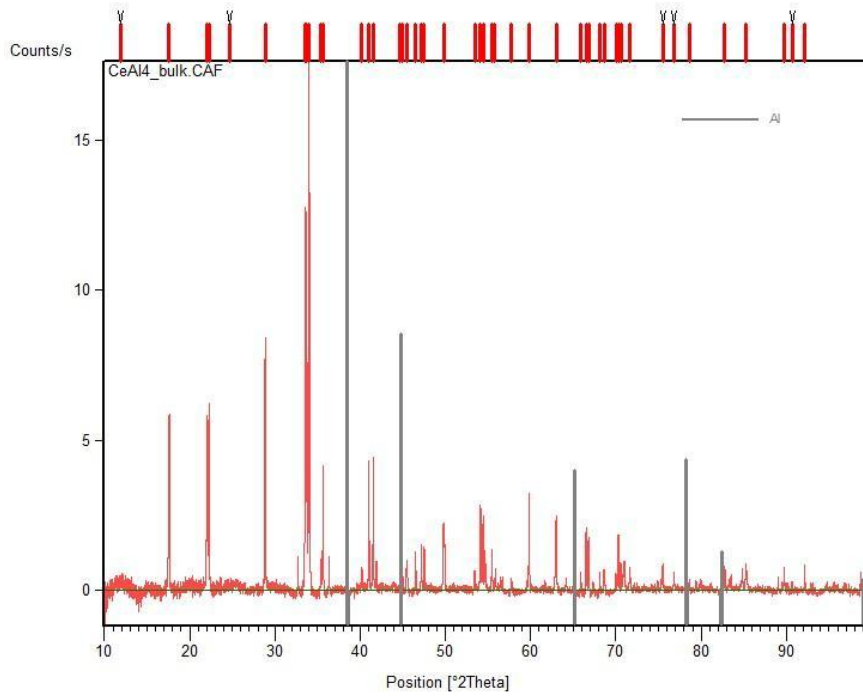


圖 4.2 Ce_3Al_{11} 塊材與 Al 之比較圖

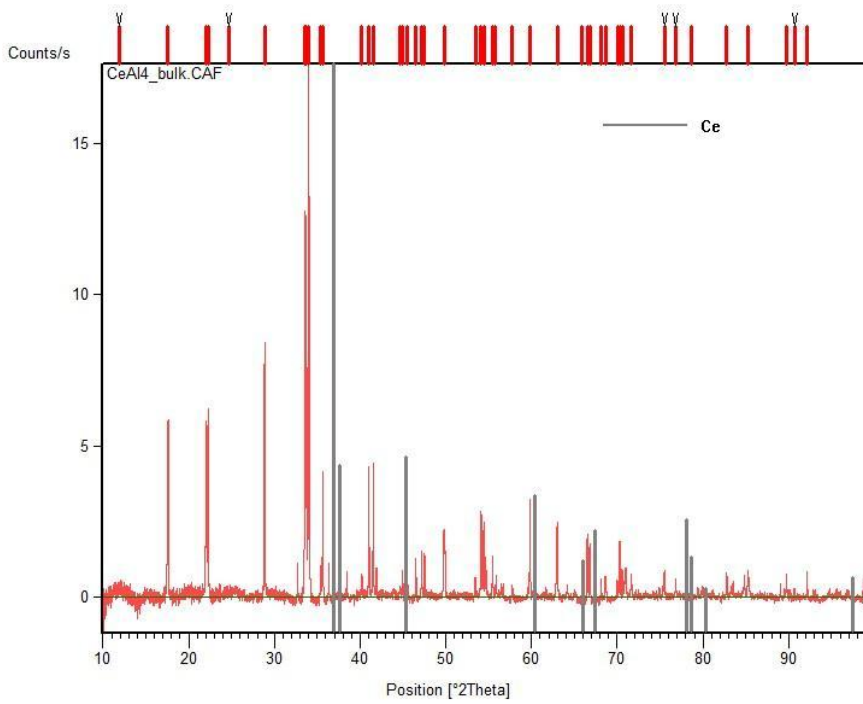


圖 4.3 Ce_3Al_{11} 塊材與 Ce 之比較圖

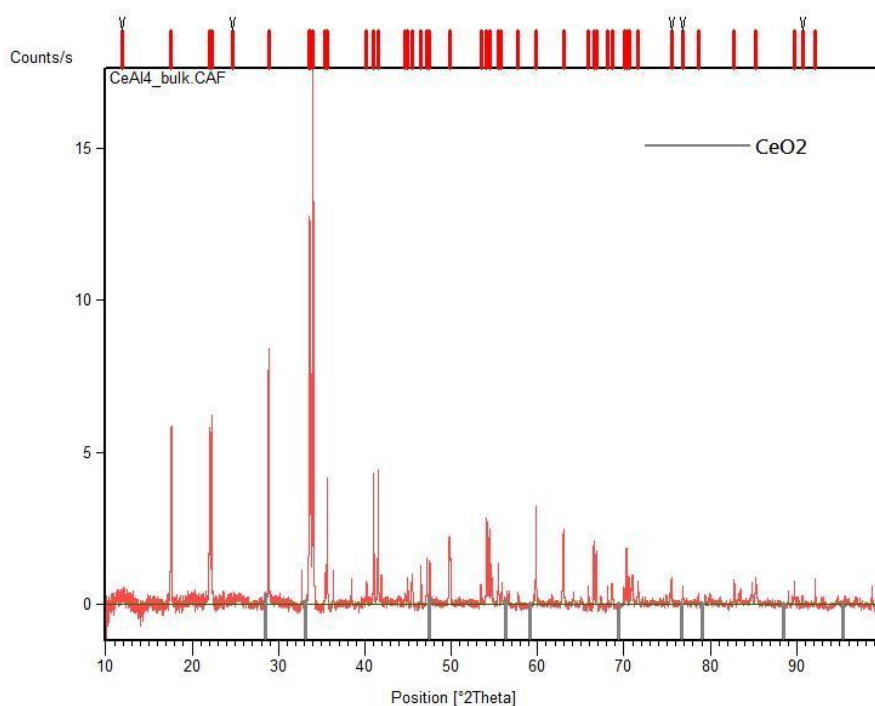


圖 4.4 Ce_3Al_{11} 塊材與 CeO_2 之比較圖

4.1 雷射蒸鍍法製備 Ce_3Al_{11} 之結果

4.1.1 基板靶材間距之影響

X-ray 成分鑑定

首先我們嘗試固定雷射波長在 1064nm、使用氣體為 He 氣，壓力為 0.1torr 的條件下，改變靶材與基板之間的距離製作 Ce_3Al_{11} 之奈米微粒，以下分別以樣品 A、B、C、D 代稱。

樣品從基板上收集下來的外觀為黑色，隨著基板和靶材的距離漸遠會慢慢變成灰黑色，樣品 D 之基板距離靶材較遠，收集到的顆粒則是灰白色。我們則用 X-ray 繞射圖的結果進行比對，可以確定 ABCD

四個樣品的成份都和母材一致，樣品之外觀顏色似乎與成份無關，而且與塊材相較，微粒樣品的繞射圖峰寬變得較寬。

表 4.1 樣品代號表

樣品代號	雷射波長/能量 (nm/mJ)	通入氣體/壓力 (torr)	樣品靶材距離 (cm)
A	1064/800±20	He/0.1	2.5
B	1064/800±20	He/0.1	3.5
C	1064/800±20	He/0.1	4.5
D	1064/800±20	He/0.1	5.5

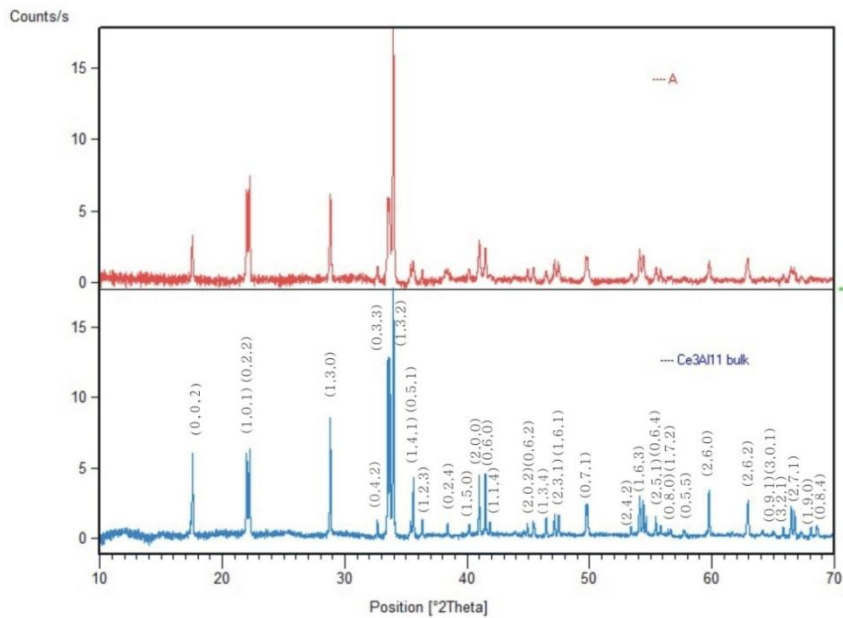


圖 4.5 樣品 A 與塊材比對之繞射圖譜

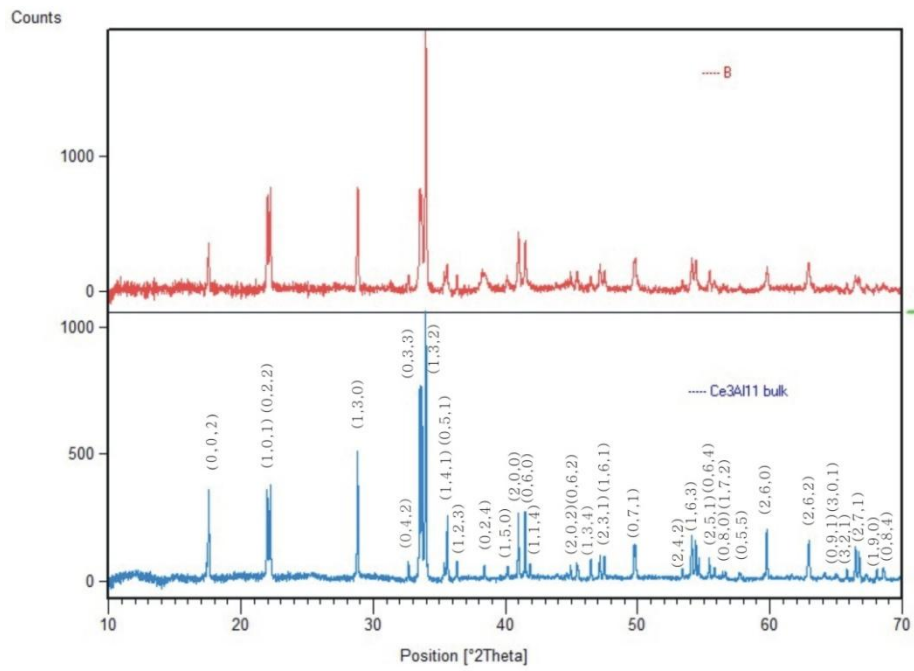


圖 4.6 樣品 B 與塊材比對之繞射圖譜

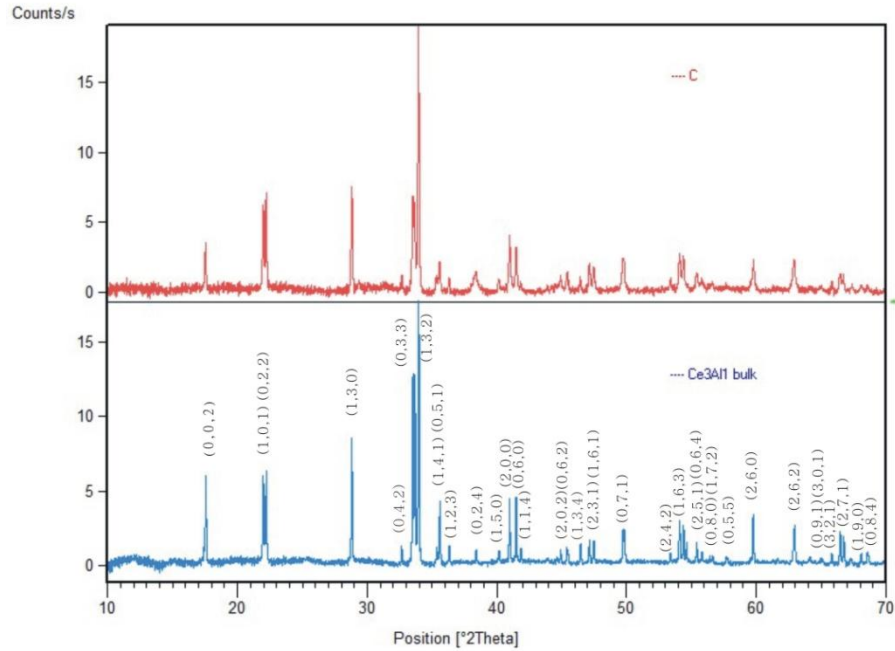


圖 4.7 樣品 C 與塊材比對之繞射圖譜

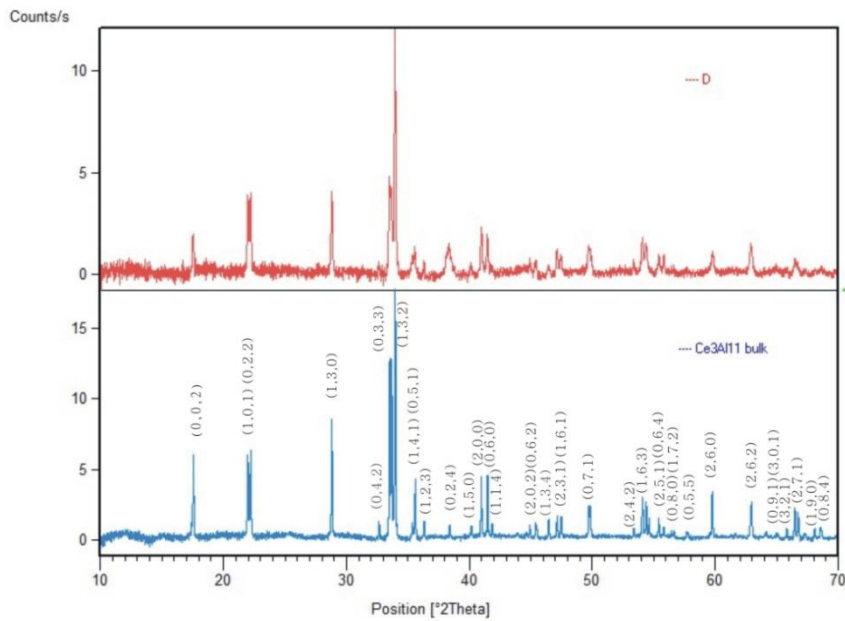


圖 4.8 樣品 D 與塊材比對之繞射圖譜

粒徑分析

我們分別使用 SEM 及 TEM 觀察所收集到之樣品，並比較靶材到基板間距對所得樣品形狀的影響。由 SEM 的照片可得知，樣品 A 已經成膜，膜的表面並不平整，似是有許多凹洞。樣品 B 可以觀察到島狀結構的膜，還有數十到數百奈米不等形狀不規則的顆粒聚成塊狀。樣品 C 可以看到約 100 到 200nm 的顆粒聚在一起，若放大倍率看則發現顆粒的邊緣都已經熔成一塊。樣品 D 則可以看到比較明顯的顆粒，但依然可以觀察到成膜的現象。至此我們可以猜測成膜的原因可能是因為遭到雷射撞擊蒸上來的靶材粒子沒有足夠的距離與惰性氣體反應，使得蒸鍍到基板的粒子仍有過大的動能以致成膜。

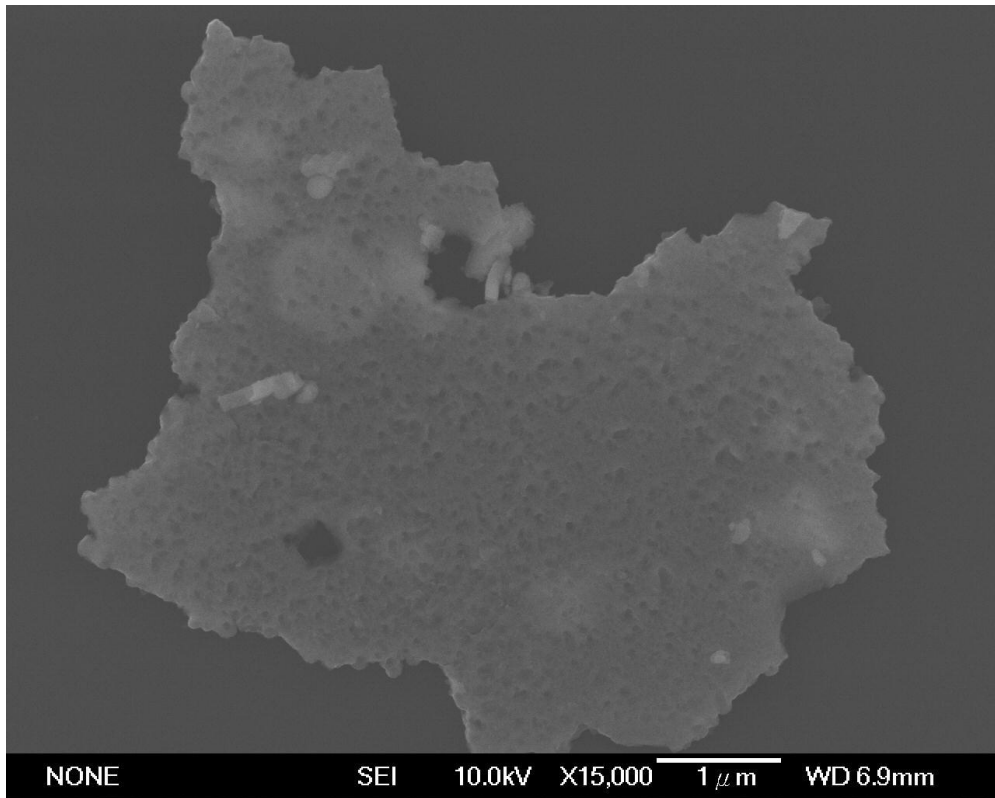


圖 4.9 樣品 A 之 SEM 照片

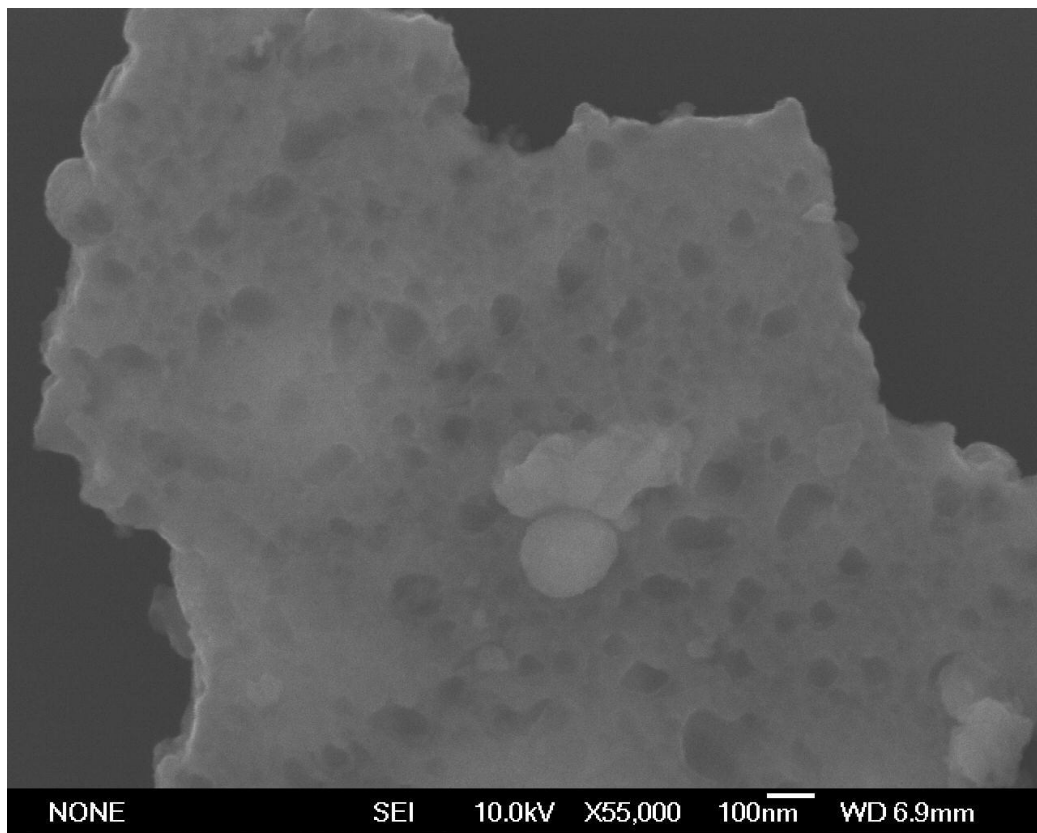


圖 4.10 樣品 A 之 SEM 照片

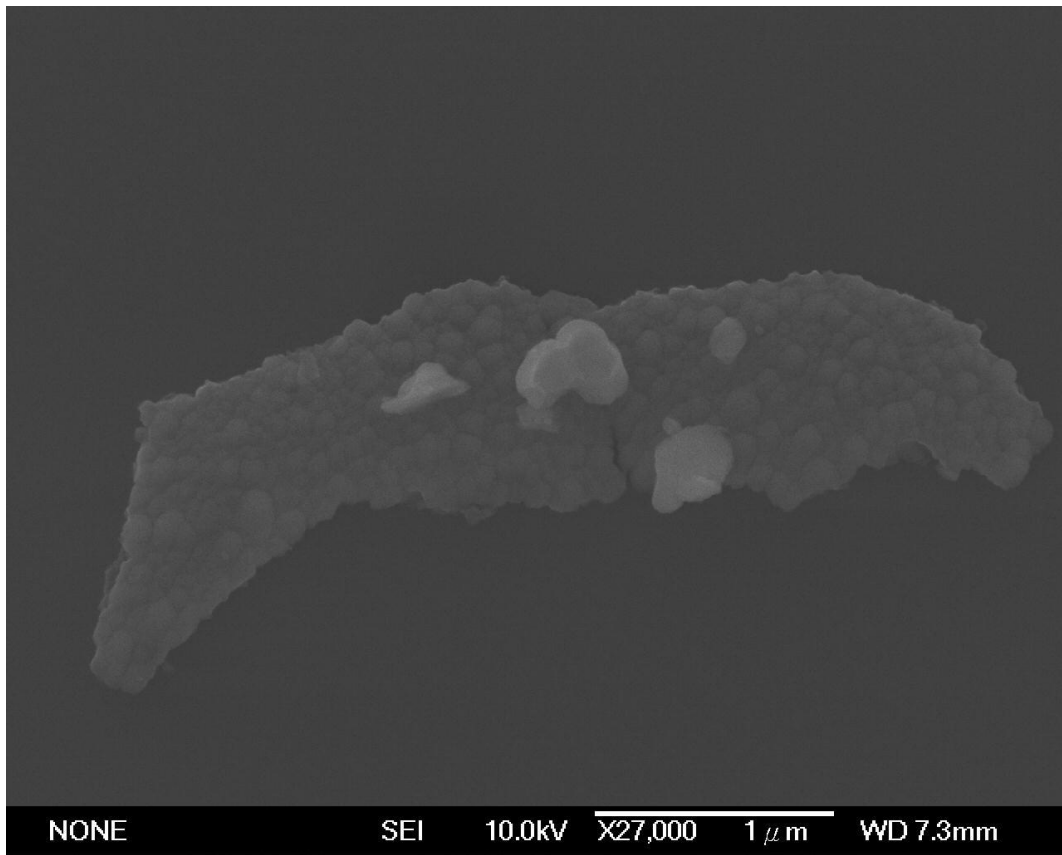


圖 4.11 樣品 B 之 SEM 照片

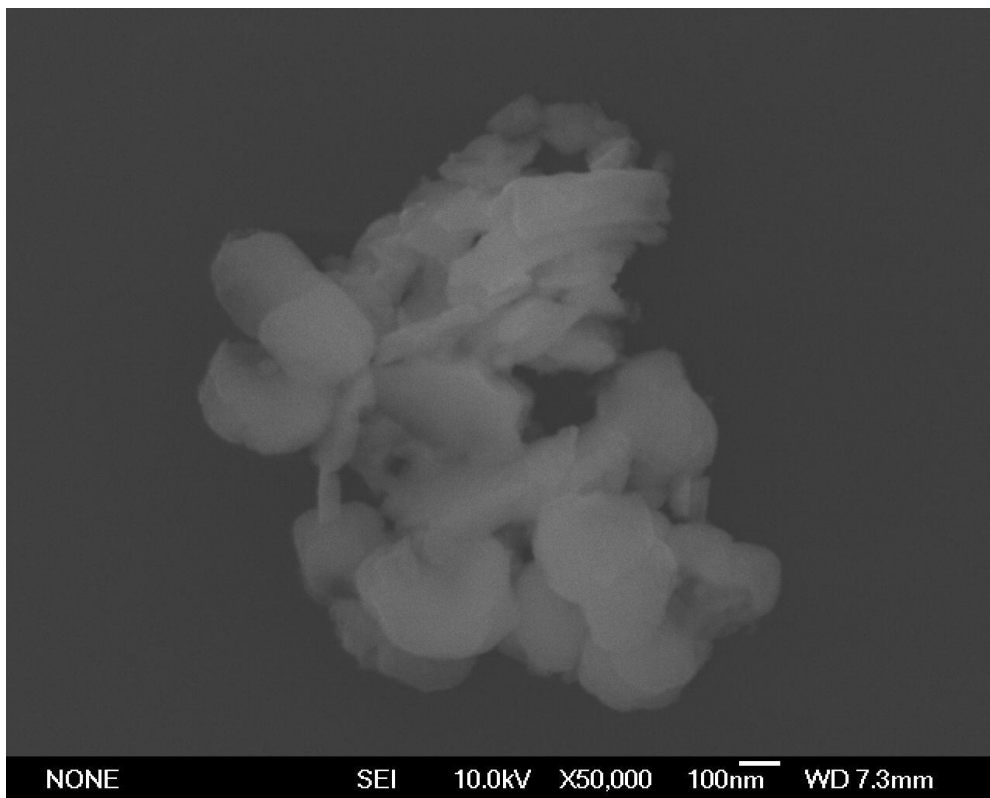


圖 4.12 樣品 B 之 SEM 照片

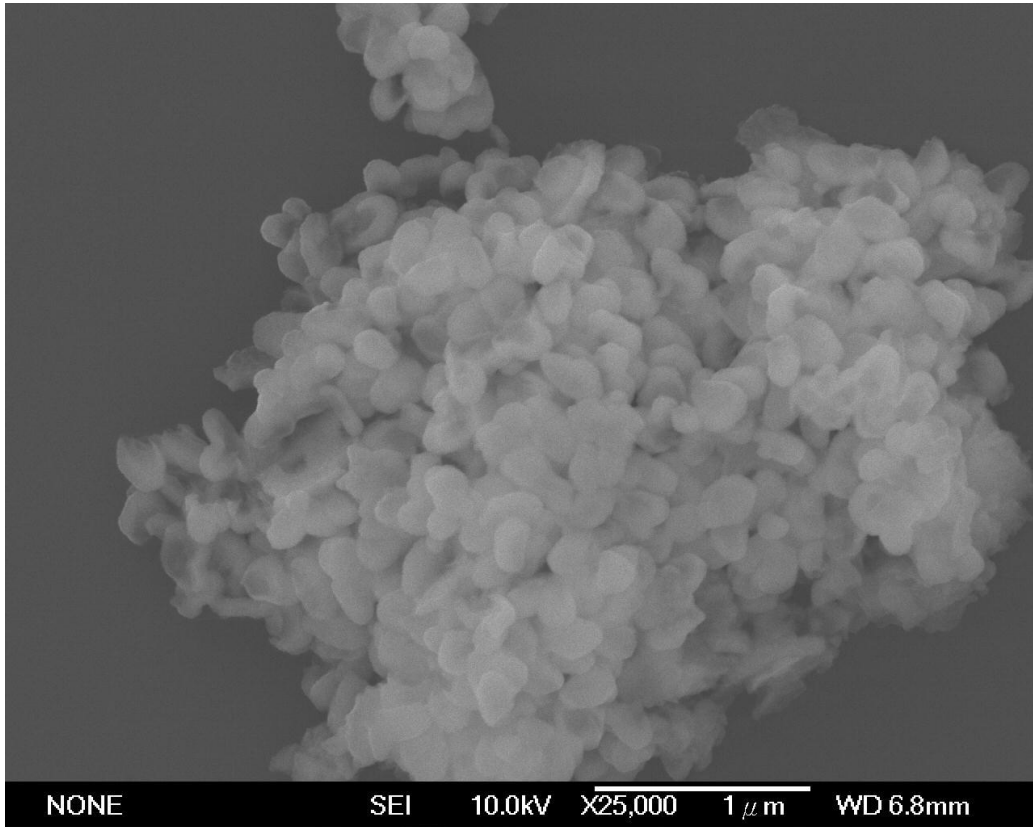


圖 4.13 樣品 C 之 SEM 照片

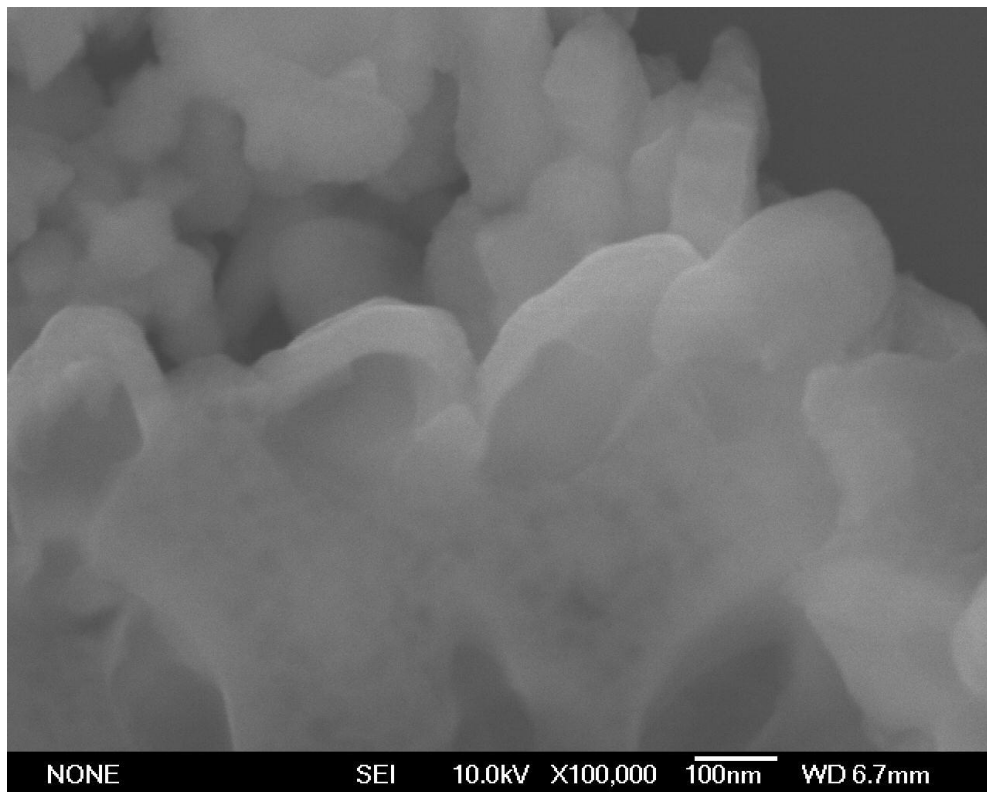


圖 4.14 樣品 C 之 SEM 照片

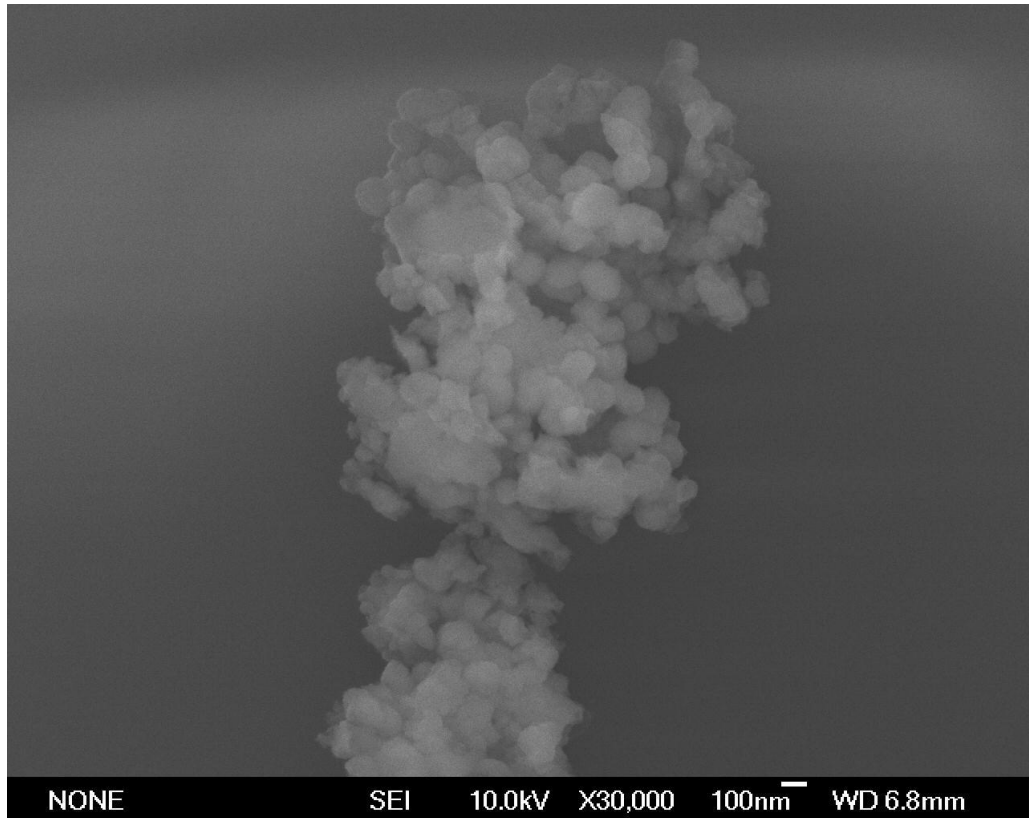


圖 4.15 樣品 D 之 SEM 照片

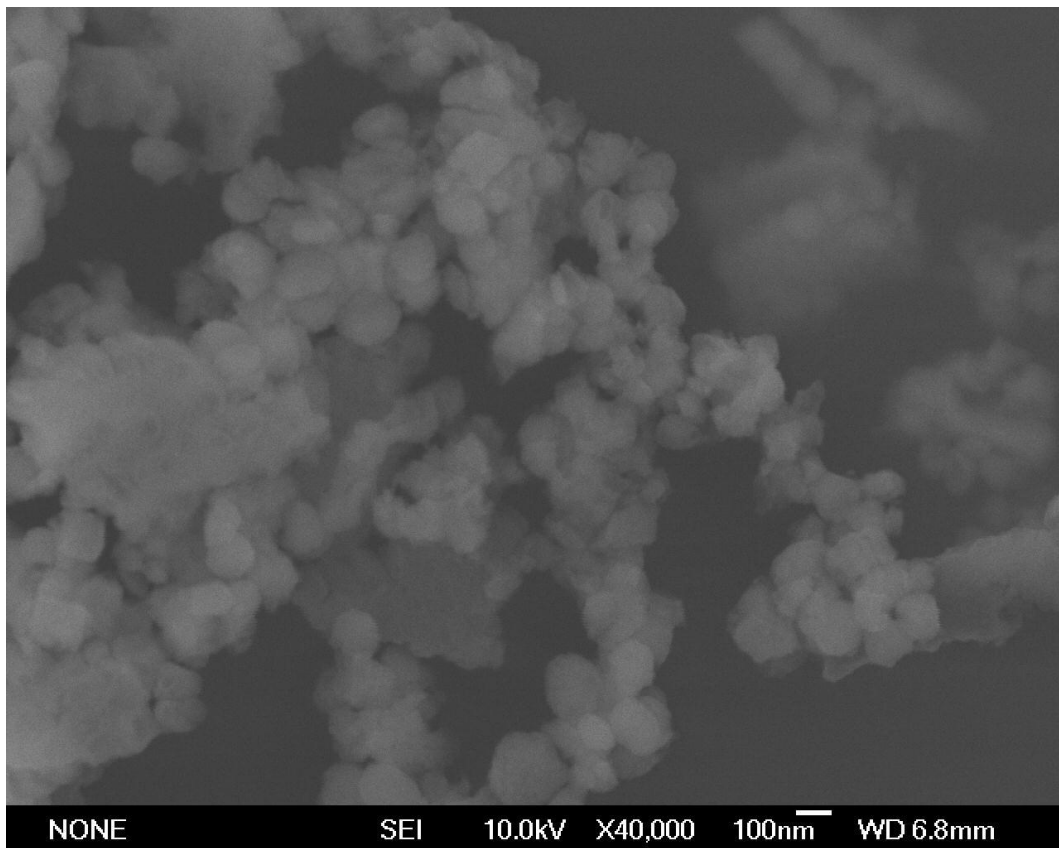


圖 4.16 樣品 D 之 SEM 照片

4.1.2 通入氣體與雷射波長的影響

雷射蒸鍍製作微粒的過程中，通入的惰性氣體扮演著帶走蒸鍍上來的微粒動能的角色，在此我們試著將通入氣體改為分子量較高的 Ar 氣。另一方面，我們改變使用雷射的波長，觀察不同波長所製得樣品粒徑的變化，以下分別以 E、F、G、H 稱之。

X-ray 成分鑑定

改變工作氣體及雷射波長所製得之四個樣品，收集下來的樣品外觀都是呈現灰白色的粉末。由 X-ray 繞射圖譜可知，樣品 G 中多出來的相，經比對應為 Al_2O_3 ；樣品 H 因產量過少的關係，訊號較弱，只看得見(0, 2, 2)及(0, 3, 3)晶面的繞射峰，訊號在 20~40 度的凸起則是玻璃的訊號。樣品 E 和樣品 F 成分則是確認和母材一致，而且繞射峰相較塊材有寬化的現象。

表 4.2 樣品代號表

樣品代號	雷射波長/能量 (nm/mJ)	通入氣體/壓力 (torr)	樣品靶材距離 (cm)
E	1064/800±20	Ar/0.1	3
F	532/240±20	Ar/0.1	3
G	355/150±10	Ar/0.1	3
H	355/150±10	He/0.1	8

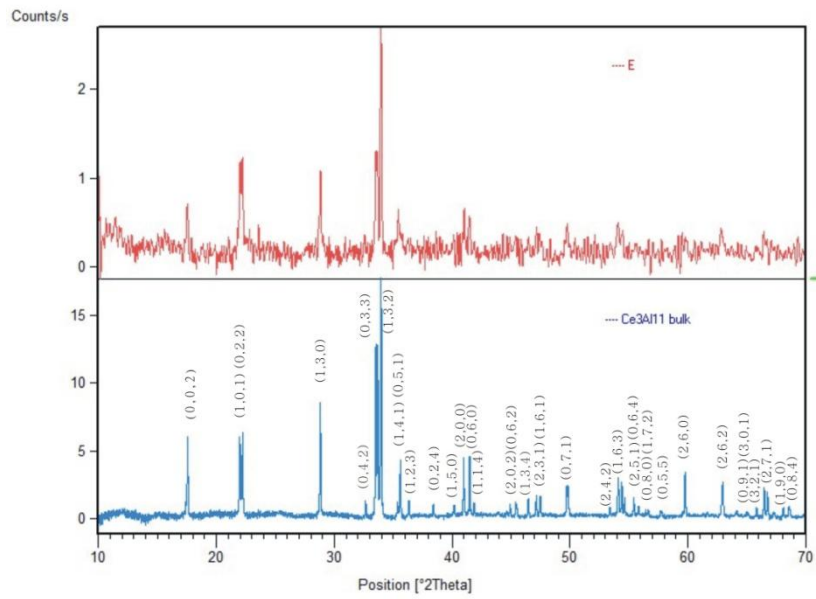


圖 4.17 樣品 E 與塊材比對之繞射圖譜

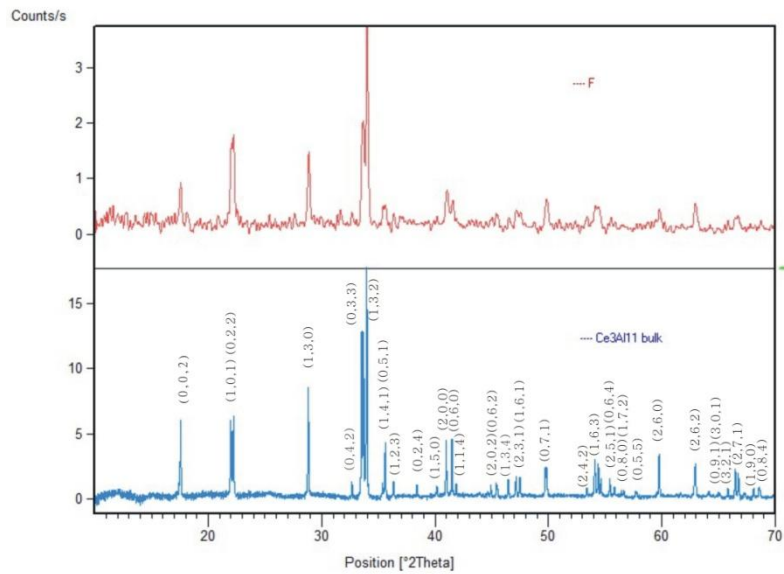


圖 4.18 樣品 F 與塊材比對之繞射圖譜

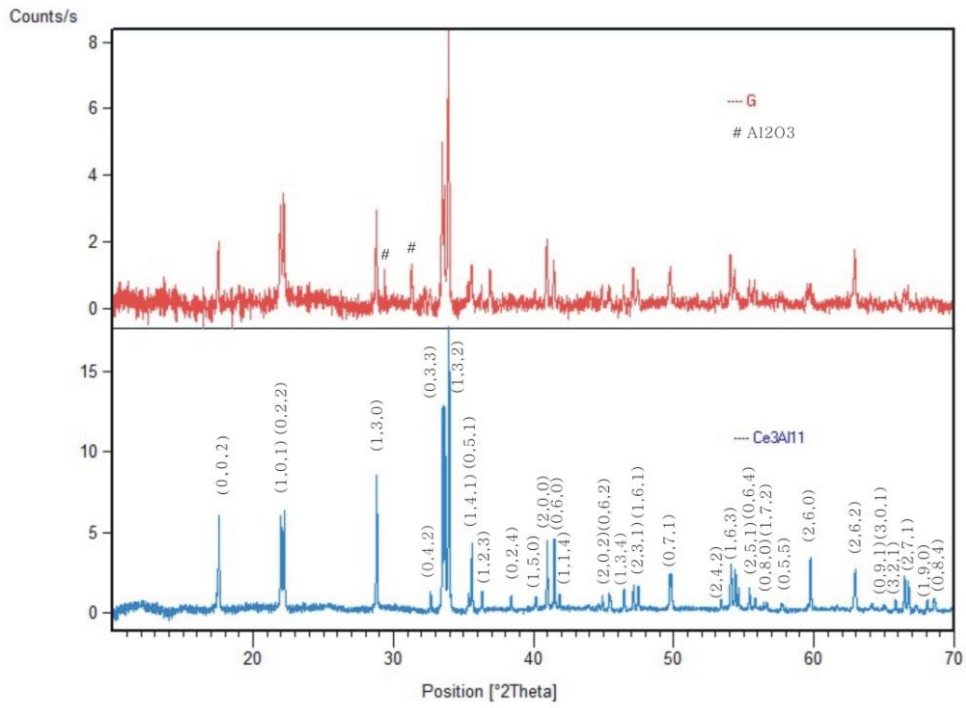


圖 4.19 樣品 G 與塊材比對之繞射圖譜

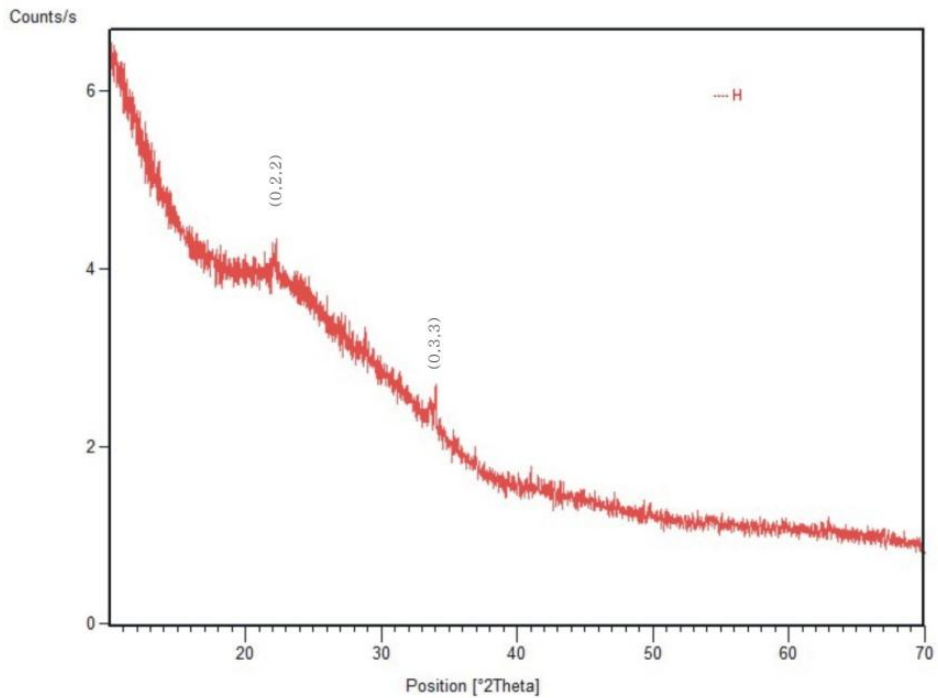


圖 4.20 樣品 H 之繞射圖譜

粒徑分析

由 TEM 的分析，我們可以在樣品 E 觀察到較分散的 Ce_3Al_{11} 微粒，粒徑分布約在數十奈米附近，偶有一些較大的顆粒則有 150nm 左右，我們由 TEM 照片統計其粒徑，發現樣品 E 的平均粒徑為 67.8 ± 25 nm。樣品 F 則是由 SEM 觀測得知樣品的粒徑約在 40nm 到 80nm 之間。樣品 G 可以看到數百奈米的大顆粒以及微粒聚在一起，並且也有成膜的現象；樣品 H 則是觀測到 70nm 左右的粒與少許 150nm 左右的聚在一起，並有成膜的現象。我們在 1064nm 使用 Ar 氣，壓力 0.1torr 下，基板距離靶材 3cm 的條件下，得到良好的微粒樣品，至於將雷射波長改為 532nm、355nm 之後所得之樣品，則仍然有成膜的現象，原因目前尚未可知。

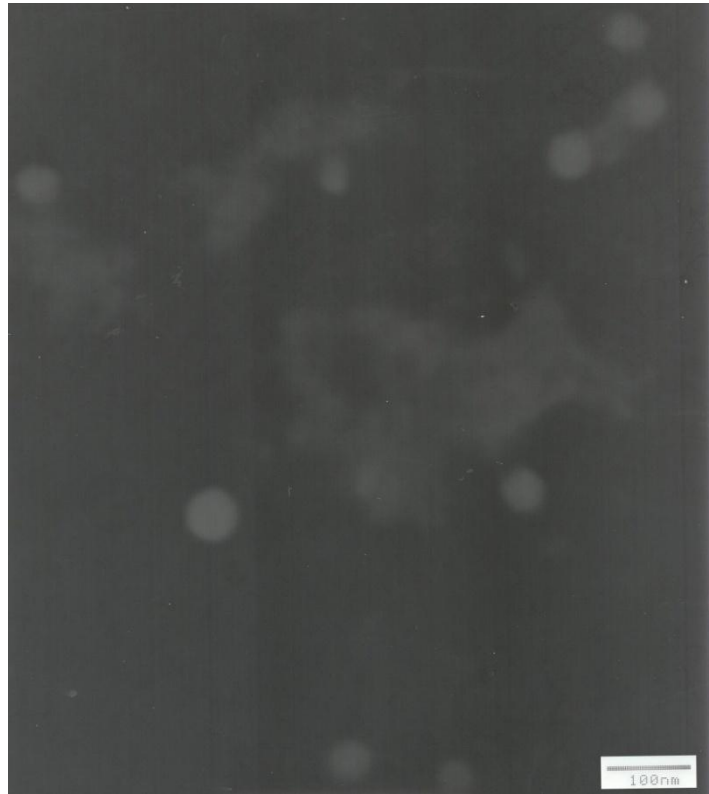


圖 4.21 樣品 E 之 TEM 照片

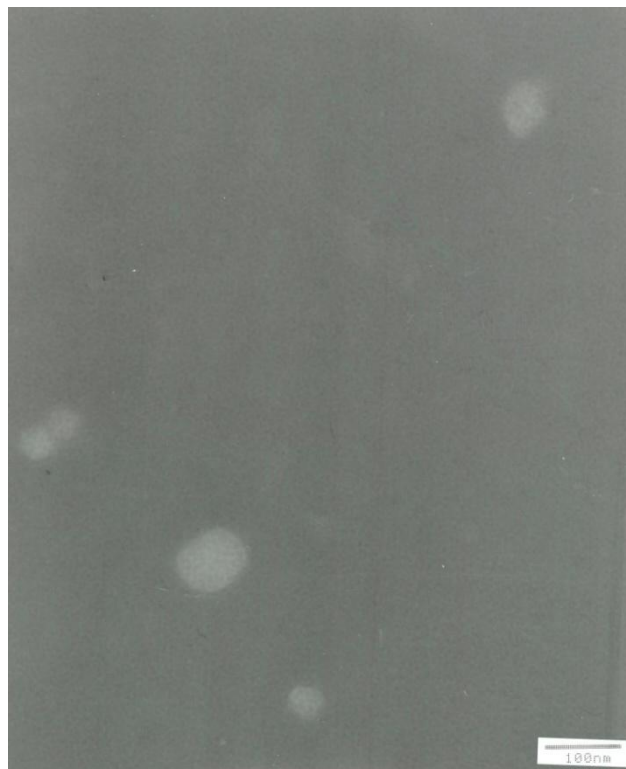


圖 4.22 樣品 E 之 TEM 照片

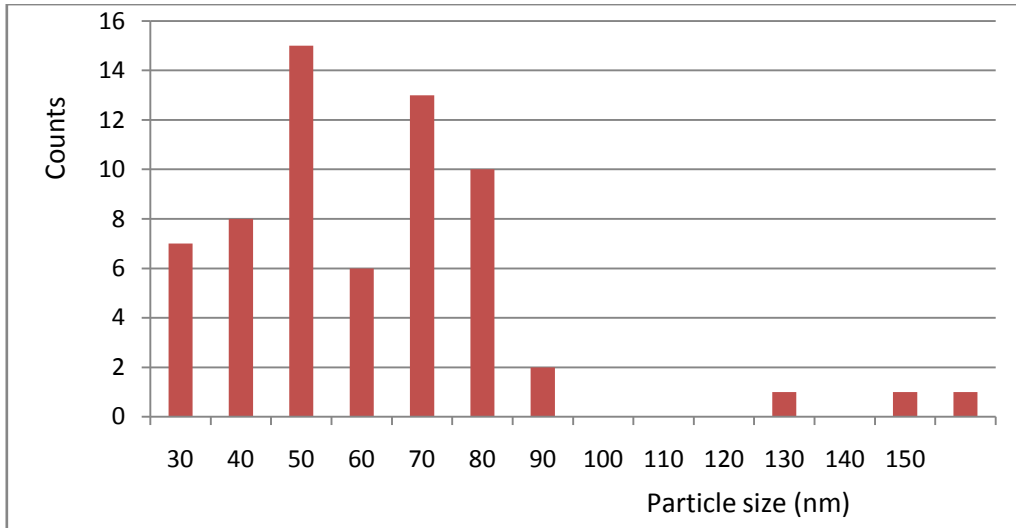


圖 4.23 樣品 E 之粒徑統計長條圖

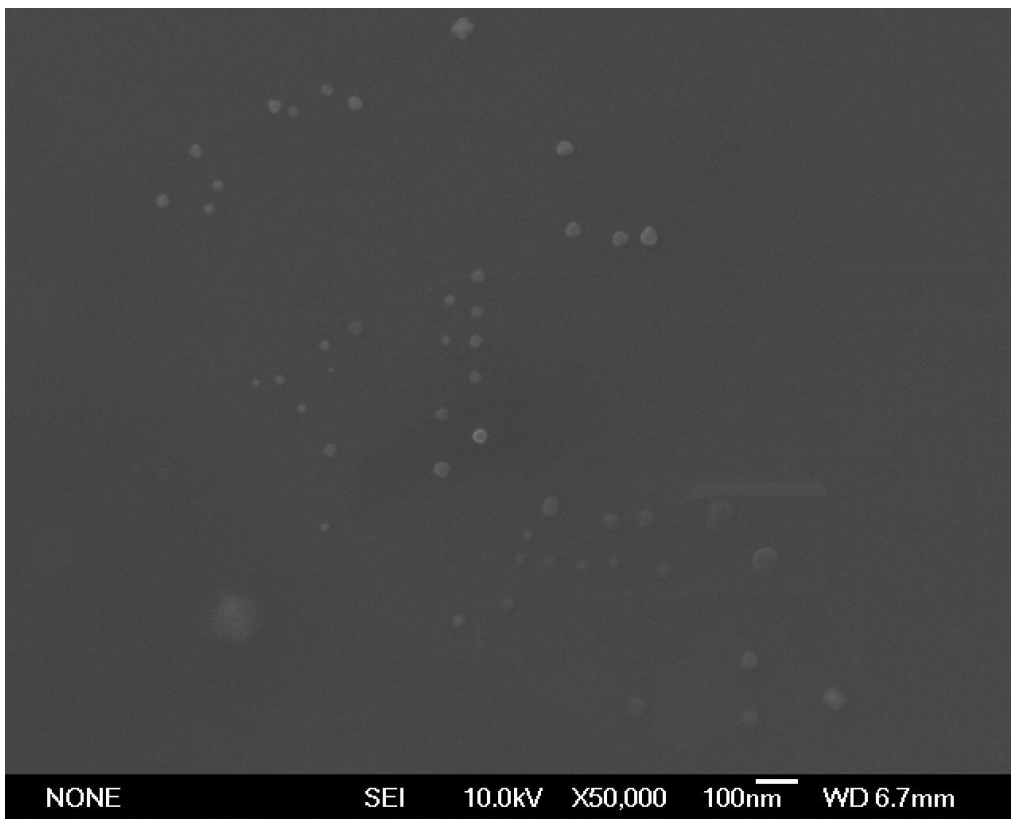


圖 4.24 樣品 F 之 SEM 照片

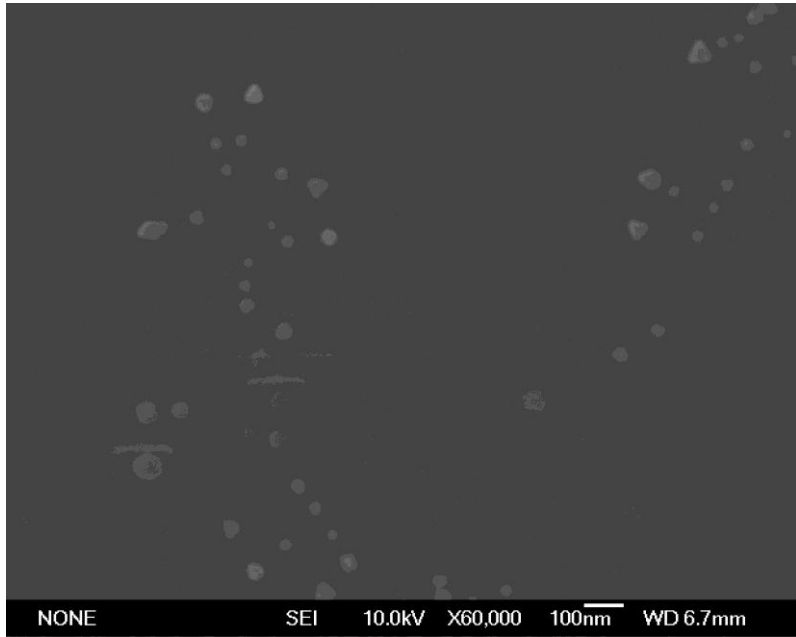


圖 4.25 樣品 F 之 SEM 照片

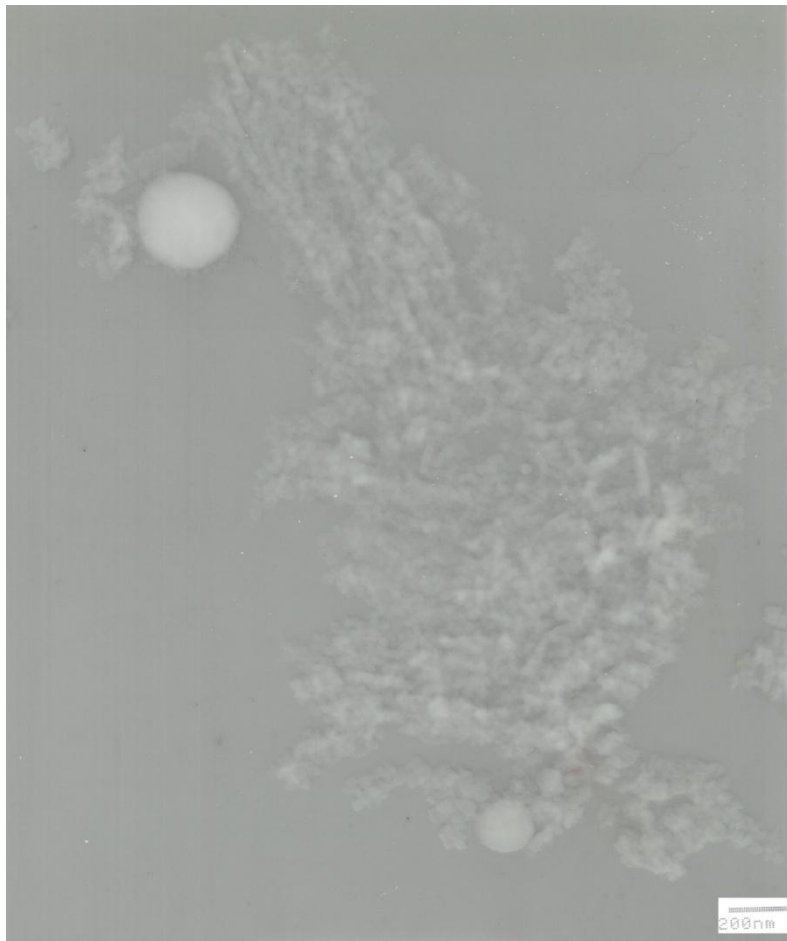


圖 4.26 樣品 G 之 TEM 照片

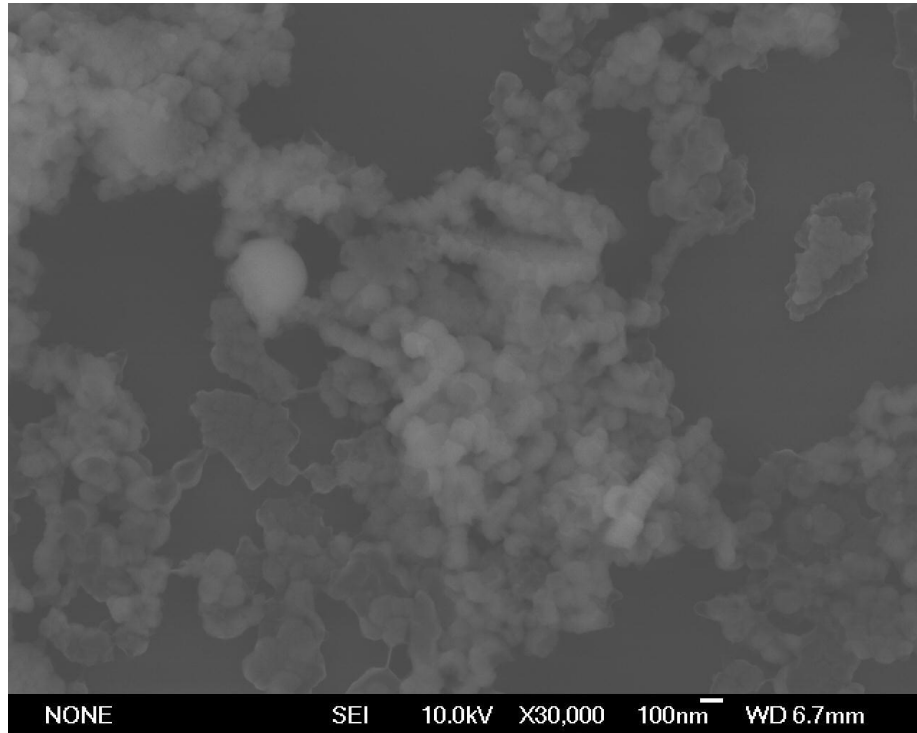


圖 4.27 樣品 H 之 SEM 照片

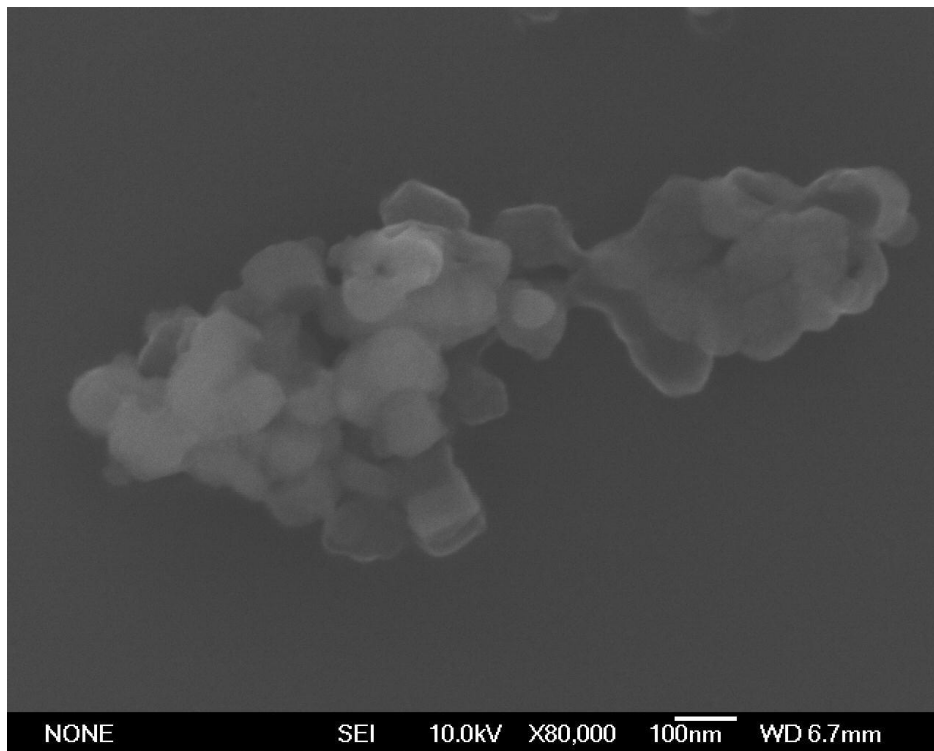


圖 4.28 樣品 H 之 SEM 照片

4.2 液體中雷射蒸鍍法製備 Ce_3Al_{11} 微粒之結果

由 SEM 和 TEM 的影像我們可以得知，雷射蒸鍍法製作 Ce_3Al_{11} 的奈米微粒是可行的，但是目前仍未抓出一個有效的參數可以控制粒徑和改善成膜的情形。液體中之 PLD 製程裡，雷射轟擊靶材所形成的電漿，遇到周遭的工作溶液之後會瞬間冷凝成微粒，沒有成膜的問題，因此我們改在液體中製造 Ce_3Al_{11} 的微粒。我們利用波長 1064nm、532nm、355nm 的雷射，作為蒸鍍源，並以無水酒精(濃度 99.95%)作為工作液體，進行實驗。我們發現所收集到的溶劑呈現金黃色，推測是酒精遭到雷射打擊時裂解所造成，而蒸乾收集之微粒的外觀也是呈現黃黑色。另一組則以波長 1064nm，但改變工作液體為液態氮，實驗完畢之溶液則為透明無色，蒸乾收集之微粒則為黑色。我們以四個條件分別製作樣品，以下以 I、J、K、L 稱之。

表 4.3 樣品代號表

樣品代號	雷射波長/能量(nm/mJ)	使用溶液
I	1064/800±20	無水酒精
J	532/244±20	無水酒精
K	355/145±10	無水酒精
L	1064/800±20	液態氮

X-Ray 成分鑑定

在液體中的 PLD 製程，由於在實驗中遭到雷射直擊打碎的塊材也會散落在溶液中，所以在收集微粒的過程便要經過靜置沉澱，使大顆粒及塊材的碎片沉澱之後，再吸取上層液蒸乾收集微粒。這樣的過程將使微粒的產量變小許多，使得樣品 J、樣品 K 無法取得足夠的微粒進行 X 光分析。至於樣品 I 以及樣品 L，由繞射圖譜的結果可以發現其成分與母材一致，並且繞射峰似乎變得比塊材寬。

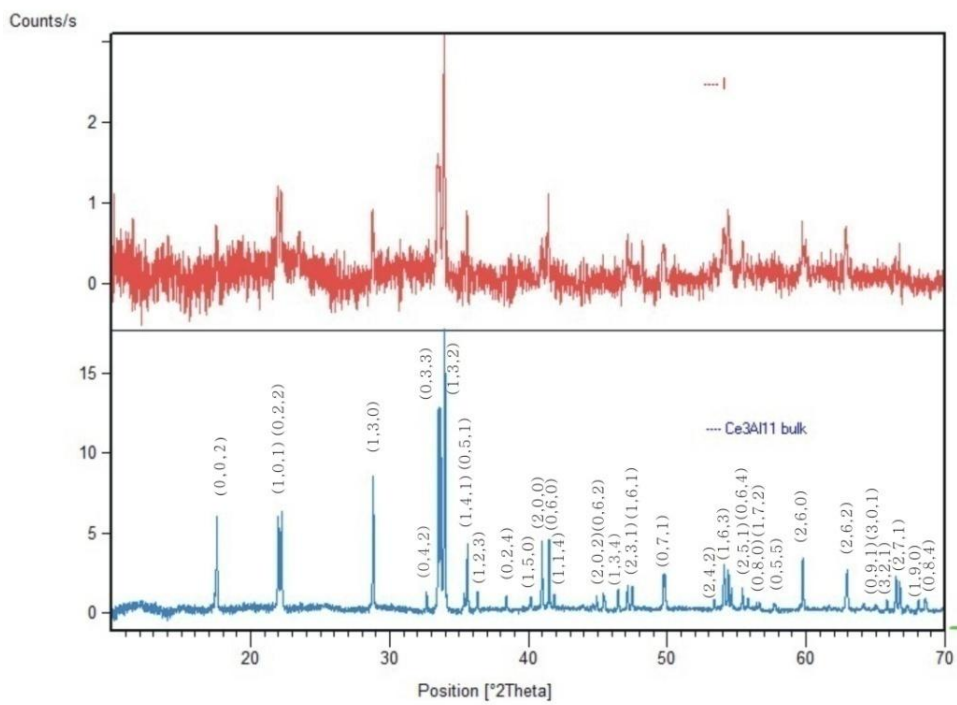


圖 4.29 樣品 I 與塊材比對之繞射圖譜

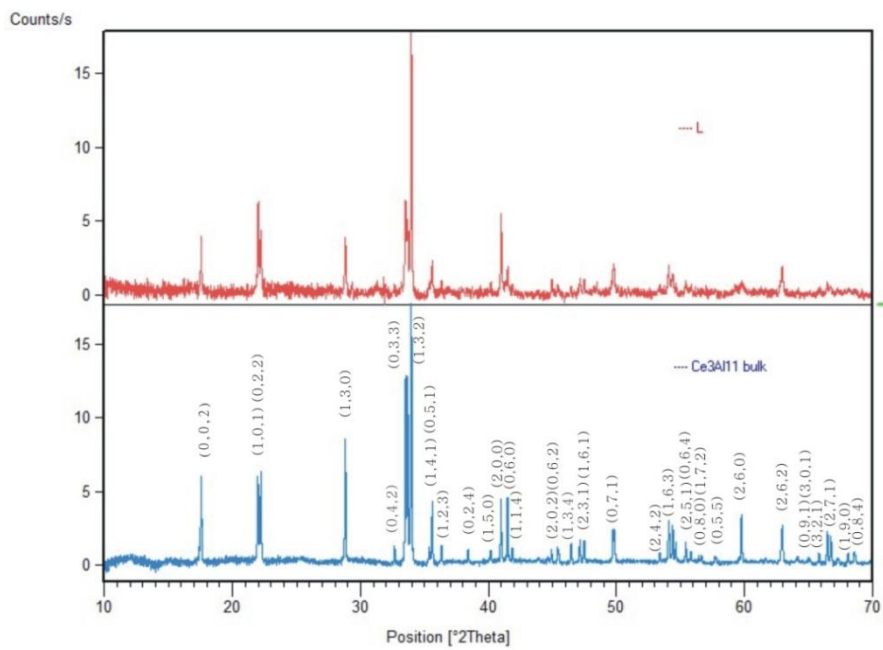


圖 4.30 樣品 L 與塊材比對之繞射圖譜

粒徑分析

我們利用 TEM 觀察四個樣品，直接觀察 $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$ 微粒的形貌。由 TEM 的觀察得知，樣品 I 可以觀察到樣品的粒徑分布相當大，粒徑介於 10nm 到 500nm，外觀則為圓形。樣品 J 的粒徑大多分布在 10nm 以下，最大粒徑亦不超過 20nm，分析其繞射圖像，我們可以知道所拍攝之微粒為 $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$ 無誤。樣品 K 之 TEM 觀察結果，粒徑主要分布在 20nm 以下，有很少的大顆粒粒徑也在 50nm 以下。樣品 L 主要粒徑分布都在 10nm 以下，由照片可以看到小於 5nm 之 $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$ 微粒。

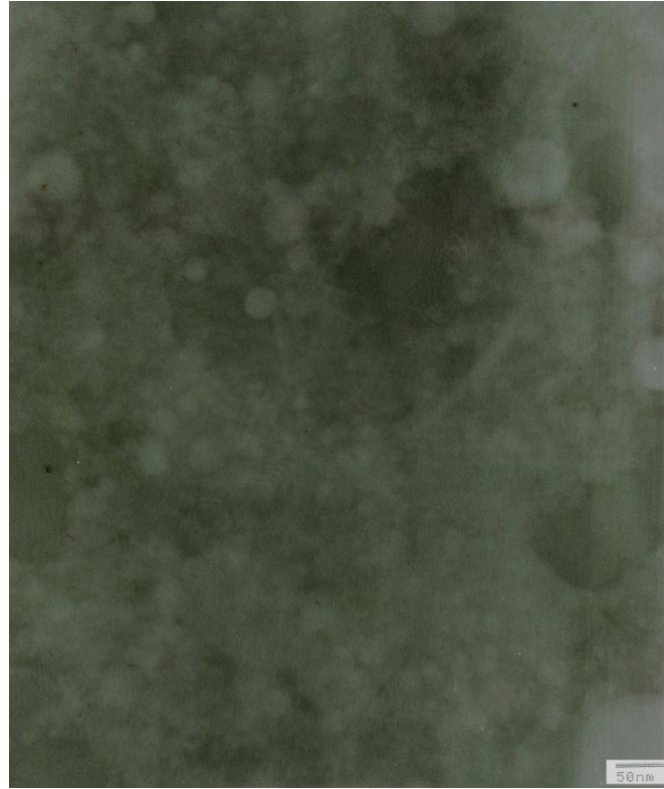


圖 4.31 樣品 I 之 TEM 照片

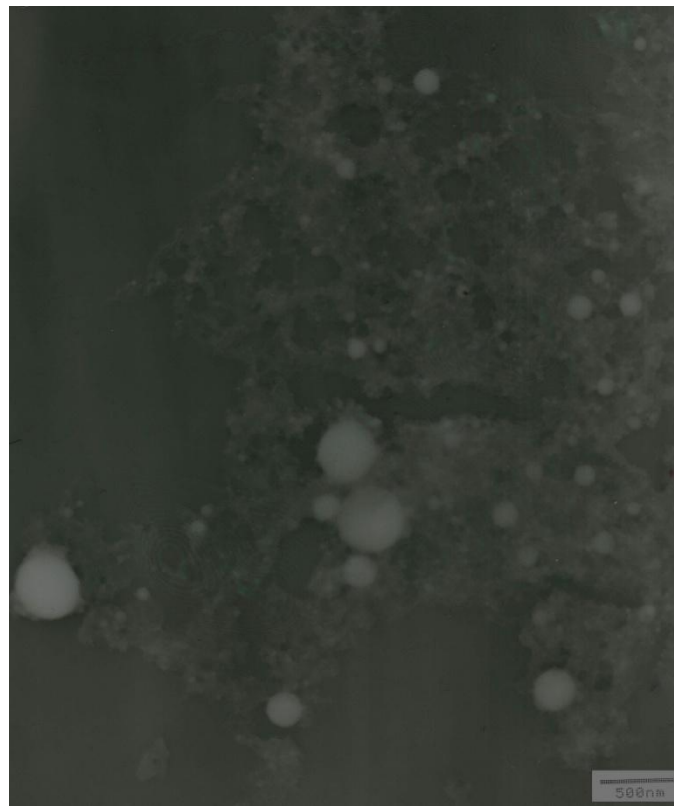


圖 4.32 樣品 I 之 TEM 照片



圖 4.33 樣品 J 之 TEM 照片

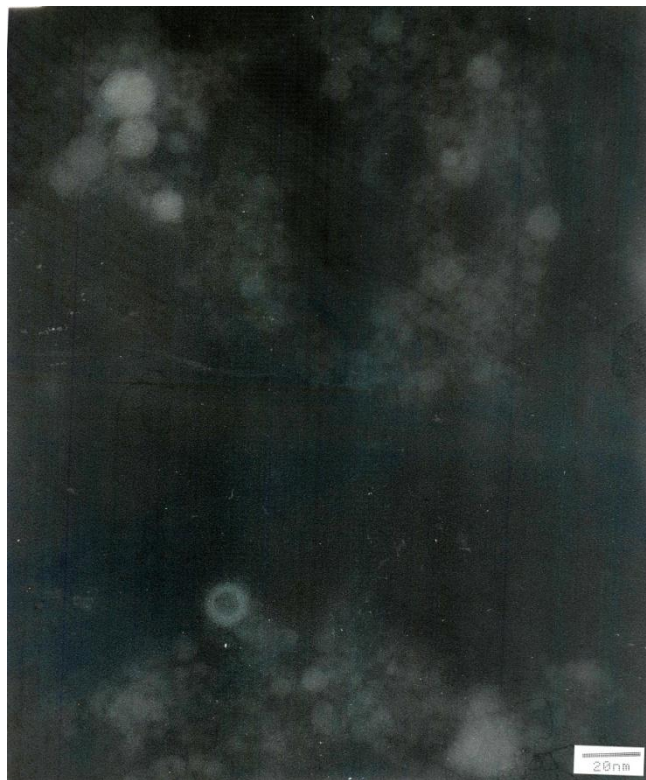


圖 4.34 樣品 J 之 TEM 照片

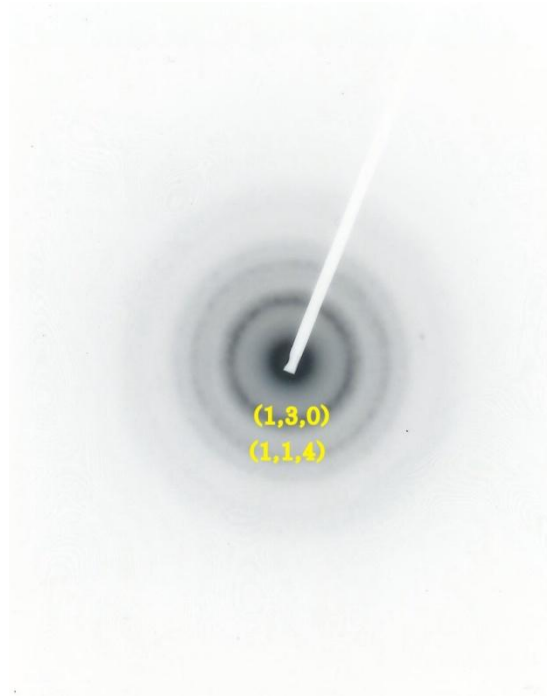


圖 4.35 樣品 J 之 TEM 繞射圖像

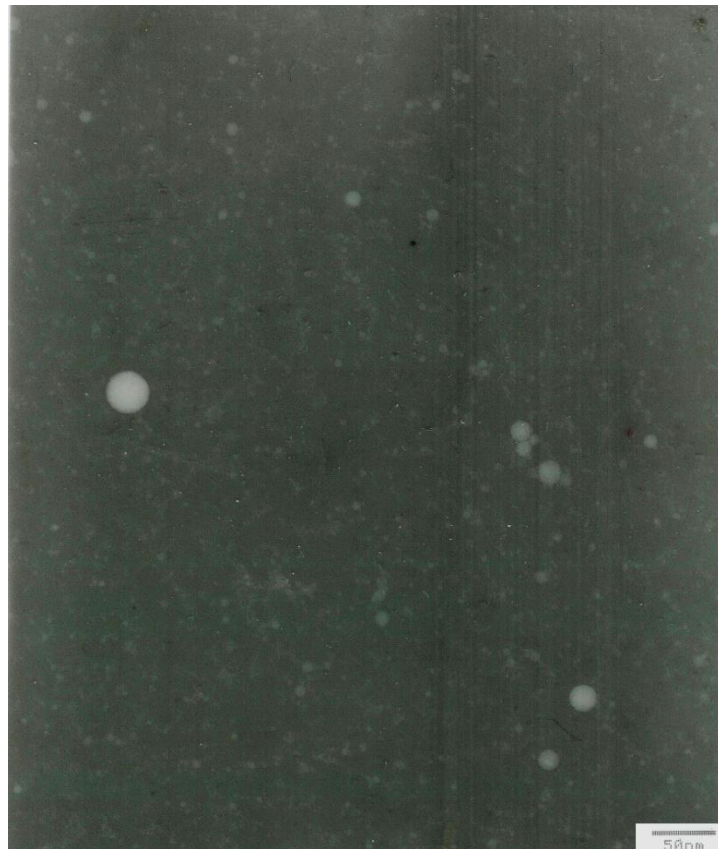


圖 4.36 樣品 K 之 TEM 照片

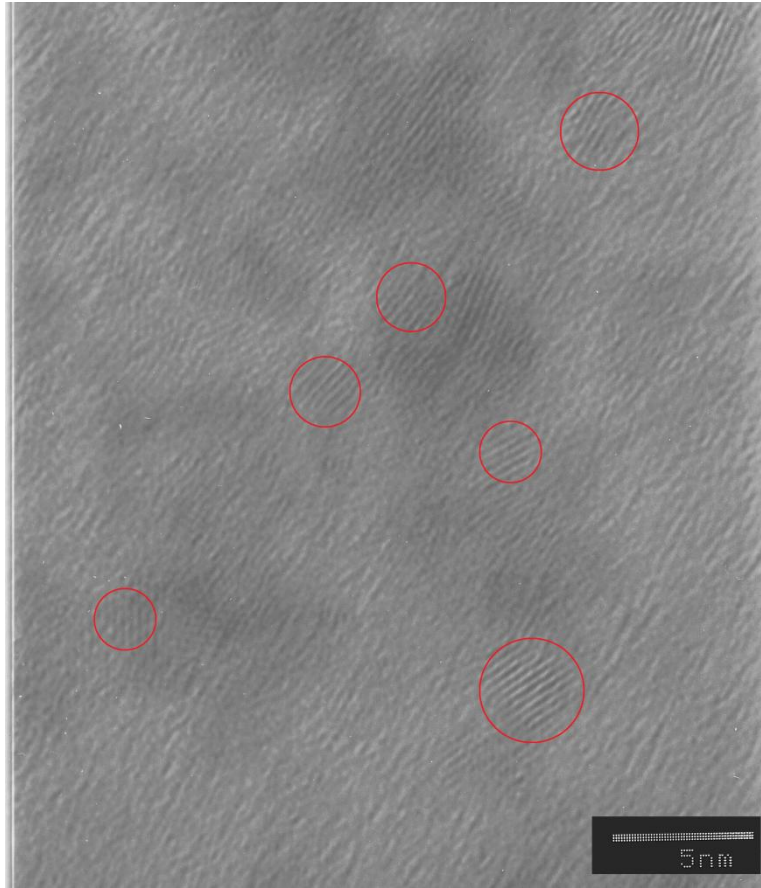


圖 4.37 樣品 L 之 TEM 照片

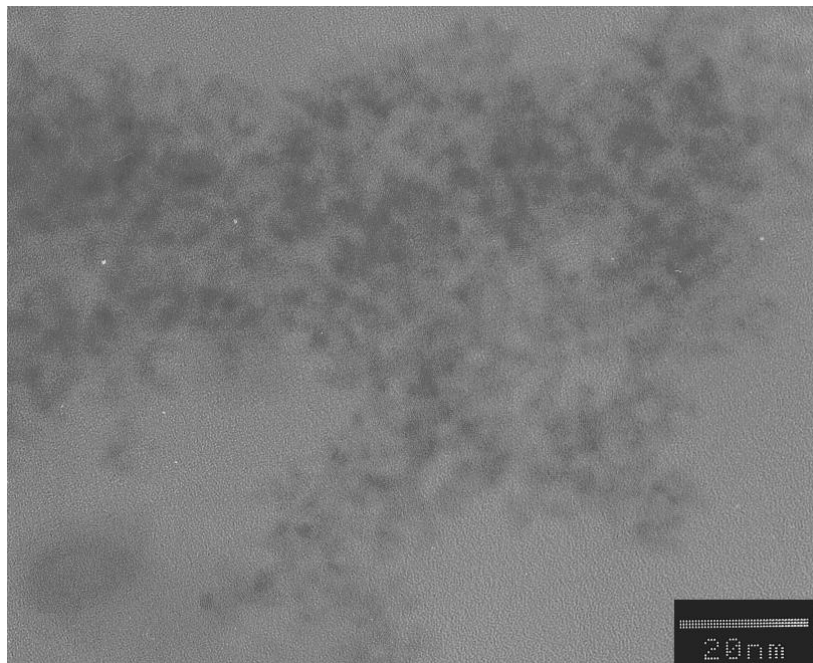


圖 4.38 樣品 L 之 TEM 照片

製程參數列表

最後在此附上本實驗所控制的參數條件及結果的總表，以供之後

進行類似研究的人參考：

表 4.4 液體下 PLD 製程參數與結果

LPLD 製程	Wavelength (nm)	Power (mJ)	工作溶液	備註	mass (mg)	微粒分類
060707	1064		液氫	5nm~2um 粒，無過濾	2.1	粒
070612	532	240	液氮	沒有東西	0	
070623 (L)	1064	780	液氮	收集到黑色的粉，粒徑大多小於 10nm	0	
070522 (K)	355	145	酒精	量少無法收集-黃金色液體	0	
070525 (I)	1064	792	酒精	粒，7~300nm	1.3	粒
070528 (J)	532	244	酒精	金黃色液體，放 3 天後少許沉澱	0	粒
070529	1064	796	異丙醇	粒徑<5~70nm，有 squid	1.1	粒
070603	266	55	異丙醇	實驗完液體清徹塊材損失極少	0	none

表 4.5 PLD 製程參數與結果

PLD 製程	Wavelength (nm)	Power (mJ)	Distance(cm)	gas	pressure (torr)	備註	mass (mg)	微粒分類
060809 (E)	1064	n/a	3	Ar	0.1	微粒 40~80nm	10	粒
060917 (F)	532	n/a	3	Ar	0.1	約 40nm 粒	3.6	粒
061226	532	244	3	Ar	0.1	膜，邊緣有顆粒狀	2.1	半膜半粒
070214	266	70	1.5	Ar	0.1	太少不能做量測	0	none
070303	266	65	1.5	Ar	0.1	成「較顆粒的膜」	4.2	半膜半粒
070314	266	65	1.5	Ar	0.2	形狀不平整的膜	1.3	半膜半粒
070329	355	155	1.5	Ar	0.2	膜	4.6	膜
070403	355	145	1.5	He	0.2	非常平整的膜	1.6	全都是膜
070430	532	260	3	He	0.1	膜塊 混著熔在一起的顆粒	3.4	半膜半粒
070508 (G)	355	150	7	Ar	0.1	顆粒膜，有大顆約 100nm 粒	1.4	半膜半粒
070511 (H)	355	145	8	He	0.1	約 70nm 的粒，粒有燒融現象	1.3	半膜半粒
070516	355	153	5	He	0.1	成膜，有 200~300nm 的顆粒混雜	14	膜
070519	266	58	7	He	0.1	300nm 左右粒+30nm 的顆粒，包著方型像膜的東西	2	半膜半粒
070606	266	52	8	He	0.1	全都是膜，TEM 繞射沒有環	2.7	膜
070629-1 (C)	1064	784	4.5	He	0.1	黑色粉末，粒徑約 100nm	12	半膜半粒
070701-1 (D)	1064	804	5.5	He	0.1	灰白色粉末，粒徑約 200nm	8.2	半膜半粒
070703-1 (A)	1064	800	2.5	He	0.1	黑粉，大片膜	5.2	膜
070706-1 (B)	1064	804	3.5	He	0.1	黑粉，大片膜	6.7	膜

第五章 結論

綜合以上的結果可以獲得以下的結論：

1. Nd:YAG 雷射在波長 1064nm、532nm 下，通入 Ar 氣製作可以得到良好的奈米微粒，其成分與母材一致。
2. 改變基板到靶材的距離會影響所得樣品的形態，此一間距太近則所得微粒容易成膜。拉長基板到靶材的間距到適當的距離有利形成微粒。
3. 在液體中的雷射蒸鍍製程，使用較短波長的雷射作為蒸鍍源，可以得到粒徑較均勻的微粒；使用溫度較低的液態氮作為工作液體，則可以得到粒徑較小的奈米顆粒。

參考文獻：

- [1]Y. Y. Chen, Y. D. Yao, C. R. Wang, W. H. Li, C. L. Chang, T. K. Lee, T. M. Hong, J. C. Ho, and S. F. Pan, Phys. Rev. Lett. 84(2000) 4990.
- [2]C. R. Wang, Y. Y. Chen, S. Neeleshwar, M. N. Ou, J. C. Ho, Physica B 9-333(2003)620-621.
- [3]納米材料技術，周瑞發 韓雅芳 陳祥寶 著，國防工業出版社 (2003 年 7 月 1 版)，P5~p6
- [4]納米材料和納米結構，張立德 牟季美 著，科學出版社(2001) p59~p60
- [5]B. D. CULLITY, Introduction to magnetic materials, p410~p414.
- [6]Du Y W , J. Appl. Phys. , 63, 4100(1998).
- [7]G. R. Stewart, Rev. Mod. Phys. 56(1984)755
- [8]J. M. Lawrence, P. S. Riseborough, and R. D. Park, Rep. Prog. Phys. 44(1981)1.
- [9]J. M. Robinson, Phys. Rep. 51(1979)1.

- [10]The magnetic structures of Ce_3Al_{11} : a single crystal study
Journal of Magnetism and Magnetic Materials
148(1995)397-408
- [11]Surface nanostructuring of metals by laser irradiation :
effect of pulseduration, wavelength and gas
atmosphere, Appl. Phys. A79, 1433-1437(2004)
- [12]Formation, structure and nonlinear optical properties of
carbon nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation,
Appl. Phys. A79, 1079-1082(2004)
- [13]J. X. Boucherle, F. Givord, G. Lapertot, A. Munoz, J.
Schweizer, Journal of Magnetism and Magnetic Materials
148(1995)397-408.
- [14] Ce_3Al_{11} 超微粒之製作與物性研究, 碩士論文, 黃豐欽著
- [15]奈米材料分析, 黃惠忠 等著, 滄海書局