

東海大學物理系

碩士論文

指導教授：王昌仁 博士

CeAl₄ 超微粒之製作與物性研究

**The research on the fabrication and physical
properties of CeAl₄ nanoparticles**



研究生：黃豐欽

中華民國 96 年 一月

致謝：

二年半的研究生生活，我最感謝的就是我的老師 王昌仁老師。從一開始進來實驗室，半個儀器的影子都沒有，一直到現在，可以說是頗具規模的實驗室，也不為過。這二年半跟在老師旁邊，從一開始學習架設儀器，了解儀器如何運作，到現在已經可以製作出樣品，並做初步的研究。老師的努力與認真的研究態度，令我折服，還有在 Meeting 的時候，為我們講解許多專業上應該知道的知識。遇到問題時，也會一同跟我們解決、討論，甚至教導我們。雖然我做事的態度還有遇到問題解決的方法還遠不及老師，但我會持續的努力，即使出社會工作也不會忘記老師的教導。除此之外，學生還有幾句話想對老師說，每次老師晚上都還會回辦公室讀書或者實驗室做實驗，雖然研究很重要，但也不要太常熬夜，還有也不要太常喝咖啡，要保重身體。

另外，我還要感謝實驗室的學弟，鍾澤偉、鍾昀璟、鄭家智，常常被我叫去買便當，協助我的實驗，還有跟我一起倒垃圾，甚至熬夜做實驗也會陪我（真是太感動了）。還有後來加入的大學部的學弟詹育霖、張璞、蔡沛修、王大衛，常常陪我打屁聊天，實驗的時候也會給我幫助。總而言之，能夠有這麼棒的老師還有學弟，真的是一件很快樂的事情，也很開心能待在這樣的實驗室，謝謝你們大家

摘 要

CeAl_4 塊材隨溫度降至低溫出現鐵磁性及反鐵磁性，轉變溫度分別為 $T_C = 6.2 \text{ K}$, $T_N = 3.2 \text{ K}$ 。使用雷射蒸鍍方法製作微粒樣品，並藉由控制工作壓力、雷射功率、基板溫度，使微粒的粒徑分布約在 10 ~ 30 nm，經由X-ray 繞射圖確認成份組成與母材成份組成相同後，我們使用SQUID 測量 2 K~ 300 K 的磁性。發現當尺寸縮小，反鐵磁性被抑制，且在 6 K以下出現超順磁性，顯示微粒樣品仍為鐵磁性。我們測量在壓力 0.02 torr 下製作的微粒樣品，其居禮常數只有塊材的 33%，顯示有部分的 Ce 離子轉變成不具磁性。

Abstract

The bulk CeAl_4 undergoes a ferromagnetic transition at $T_C = 6.2$ K , follow by an antiferromagnetic ordering at $T_N = 3.2$ K . The CeAl_4 nanoparticles was fabricated by pulsed-laser deposition methods . By controlling carefully the conditions , including gas pressures , laser power and temperature of substrate, the CeAl_4 nanoparticles were fabricated with sizes between 10 and 30 nm .No impurity phase can be detected by X-ray diffraction patterns . The magnetic behavior of nanoparticles have been measured by SQUID between 2 K and 300 K We find that when the particles' size was reduced , the antiferromagnetism will be depressed . A typical behaviors of superparamagnetism below 6 K . show that the sample remain on ferromagnetic state . The small curie constant of nanoparticles , which was fabricated under 0.02 torr He gas ,was about 33% of the bulk . This imply that a certain degrees of demagnetization of Ce ions in nanoparticles .

目 錄 :

致謝.....	II
摘要(中).....	III
摘要(英).....	IV
目錄.....	V
圖目錄.....	VII
表目錄.....	IX

第一章 導論

§ 1.1 磁性材料介紹.....	3
§ 1.2 奈米微粒簡介.....	4
§ 1.3 重費米子系統.....	7
§ 1.4 RKKY 理論.....	8
§ 1.5 雷射蒸鍍系統.....	9
§ 1.6 CeAl ₄ 基本資料.....	10

第二章 實驗介紹

§ 2.1 實驗配置.....	12
§ 2.2 實驗流程.....	13

第三章 數據分析

§ 3.1 X-ray 與成分鑑定	15
§ 3.2 粒徑大小分析.....	22
§ 3.3 磁性行爲.....	27
§ 3.4 結論.....	36
參考文獻.....	37

圖目錄：

圖 1.6.1 CeAl ₄ 的晶胞.....	10
圖 2.1 實驗配置圖.....	12
圖 3.1.1 塊材與資料庫中的CeAl ₄ 數據(粗藍線)比較圖.....	16
圖 3.1.2 0.02 Torr 的微粒與塊材比較圖	16
圖 3.1.3 0.02 Torr的微粒與資料庫CeAl ₄ 比較圖	17
圖 3.1.4 0.02 Torr的微粒與CeO ₂ 比較圖	18
圖 3.1.5 0.02 Torr 的微粒與 Al 的比較圖	18
圖 3.1.6 0.02 Torr 的微粒與 Ce 的比較圖	19
圖 3.1.7 0.02Torr CeAl ₄ 微粒的繞射圖並標示對應的 Miller index.....	19
圖 3.1.8 0.05 Torr CeAl ₄ 微粒的CeAl ₄ 微粒的 繞射圖並標示對應的 Miller index.....	20
圖 3.1.9 0.1 Torr CeAl ₄ 微粒的 CeAl ₄ 微粒的繞射圖 並標示對應的 Miller index.....	20
圖 3.1.10 0.2 Torr CeAl ₄ 微粒的CeAl ₄ 微粒的 繞射圖並標示對應的 Miller index.....	21
圖 3.2.1 不同壓力製作微粒的繞射圖與塊材比較.....	23
圖 3.2.2 0.02 Torr 的微粒照片.....	23

圖 3.2.3	0.02 Torr 的微粒照片.....	24
圖 3.2.4	0.02 Torr 的微粒照片.....	24
圖 3.2.5	0.02 Torr 的微粒照片.....	25
圖 3.2.6	0.02 Torr 的微粒照片.....	25
圖 3.2.7	0.02 Torr 粒徑分布圖.....	26
圖 3.3.1	CeAl ₄ 塊材 M/H-溫度關係圖.....	28
圖 3.3.2	CeAl ₄ 塊材 M-T(K)關係圖.....	28
圖 3.3.3	0.02Tor 的微粒其磁化率對溫度的關係.....	29
圖 3.3.4	局部放大圖 3.3.3.....	31
圖 3.3.5	0.05 Torr 的微粒 磁化率對溫度的關係.....	32
圖 3.3.6	0.02 Torr 微粒 M-H curve.....	33
圖 3.3.7	CeAl ₄ 0.02 Torr 樣品與塊材的 χ -T 關係圖.....	35
圖 3.3.8	CeAl ₄ 0.02 Torr樣品 χ^{-1} -T關係圖.....	35

表目錄：

表 1.2.1 微粒粒徑大小與表面原子比例關係.....5

表 3.1.1 不同壓力的微粒樣品晶格常數與
資料庫的CeAl₄晶格常數比對.....21

第一章 導論

目前研究奈米級磁性材料，主要都是針對過渡金屬的合金與化合物之磁性行為來做探討，至於稀土元素在這方面的研究就相對較少。在稀土元素合金及化合物方面的研究，目前中央研究院物理所 陳洋元老師的實驗團隊是最重要的實驗室。從他們的研究文獻中，可以發現 Ce-Al 合金系統有許多值得探討的特性及行為，簡略介紹如下：

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

此篇論文對Ce-Al合金系統：CeAl₂、Ce₃Al、Ce₃Al₁₁來進行研究，CeAl₂塊材的T_N為 3.8 K， $\gamma = 150 \text{ mJ} \cdot (\text{mole-Ce})^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ ，測量比熱對溫度的關係，CeAl₂塊材中的比熱來自於電子比熱、聲子比熱以及磁性比熱。LaAl₂因為不具磁性，只有電子比熱、聲子比熱的貢獻，可藉由與LaAl₂比較觀察到CeAl₂磁性比熱的變化。使用熱蒸鍍方法製作出平均粒徑為 80 Å的CeAl₂、LaAl₂微粒樣品。發現CeAl₂微粒樣品在溫度 3.8 K沒有反鐵磁相變，並且Ce³⁺的濃度減少。利用同步輻射測量X-ray吸收光譜研究也發現增加許多的Ce⁴⁺離子，佐證了有效磁性離子減少的現象。而微粒樣品的電子比熱係數，在 0.11 K時 $\gamma = 7000 \text{ mJ} \cdot (\text{mole-Ce})^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ ，明顯比塊材大上許多。另外Ce₃Al₁₁塊材隨溫度的降低出現兩次的相變，T_C= 6.2 K、T_N= 3.8 K、Ce₃Al的T_N為 2.5 K，在

Ce₃Al、Ce₃Al₁₁的微粒樣品(Ce₃Al平均粒徑 200 Å、Ce₃Al₁₁平均粒徑為 100 Å) 也同樣可以看到電子比熱係數變大以及磁性相變被抑制的情形。

II Size effect on magnetic ordering in Ce₃Al₁₁[2]

前篇文獻的樣品均只有一個尺寸，若以濺鍍方法製做微粒樣品，可獲得平均粒徑為 1.4 μ m之Ce₃Al₁₁[2]。樣品在此粒徑時出現超順磁的現象，且低溫時反鐵磁性被抑制。根據微粒樣品求得的居禮常數與塊材的居禮常數比較，發現只有塊材的 70%。由於居禮常數正比於Ce³⁺濃度，所以若假設Ce³⁺的磁矩不變，微粒樣品中的Ce³⁺只剩下 70%。

綜合上述二篇論文所看到的現象，可以發現當Ce-Al合金尺寸變小，表面效應與尺寸效應就明顯重要，並且表現出與原本塊材不同的磁性行爲。由比熱的測量，電子比熱係數明顯增大，說明Kondo effect與磁矩間的直接作用之間的競爭，Kondo effect相對變大。然而上述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，爲了釐清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。由於Ce_{1-x}Al_x爲磁性材料，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。

§ 1.1 磁性材料介紹

物質的磁性來自於原子的磁矩(magnetic moment)，一般而言，磁性物質磁性可分為順磁性、鐵磁性、反鐵磁性三種

一. 順磁性：

由於離子磁矩在高溫時受到熱擾動的影響，呈現散亂無序的狀態。此時若加一外磁場則各個磁矩將不同程度地偏向磁場方向，磁化率在低磁場與高溫條件下將正比於外加磁場。順磁性物質在高溫時，磁化率隨溫度的變化的關係如下

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

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

N 爲原子個數

二. 鐵磁性

當磁性物質的溫度低於磁轉變溫度時，熱擾動的影響減弱，磁矩與磁矩之間的磁能可表示為 $U = J (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2)$ ；J 爲交換常數、 \mathbf{S}_1 ， \mathbf{S}_2 爲磁矩。若交換常數爲正，代表磁矩與磁矩之間平行排列是能量最低的穩定狀態。所以磁矩傾向平行排列，此時呈現鐵磁性(Ferromagnetism)。其特徵溫度稱爲居禮溫度(T_c)。

三. 反鐵磁性

若磁矩間交換常數 J 為負，此時磁矩與磁矩間反平行排列是能量最穩定的狀態，所以呈現反鐵磁性(Antiferromagnetism)。反鐵磁性的物質的溫度高於 T_N (Neel temperature)時，物質也會因為熱擾動而呈現順磁性。在低於 T_N 時，因為磁矩的反平行，磁化量隨溫度降低而減少，在 0 K時磁化量為零。

§ 1.2 奈米微粒簡介

奈米微粒(nanoparticle)為粒徑大小分布介於 $10^{-7}\text{m} \sim 10^{-9}\text{m}$ 的微小顆粒，當微粒小到奈米的程度，體積縮小，粒子內部的原子數減少而表面的原子增多。此時，表面積與表面能增大，進而影響物理及化學的性質。以下我們列舉幾種材料製作成奈米微粒後產生的效應：

1 表面積效應：

隨著粒徑的減小，表面原子所佔的比例持續增加，由於表面原子配位數不足，導致有很高的活性，易與其他原子作用，所以表面能增大，影響原本的物性，如熔點降低等等。表 1.2.1 列出奈米微粒的粒徑大小，與表面原子所佔比例的關係。當銅微粒從 10nm 變小到 1nm，表面原子比例從 20%增加到 99%，幾乎所有原子都是表面原子，物性及化性都將與塊材有著很大的不同。[3]

粒徑大小	包含原子數	表面原子所佔比例 (%)
10	3×10^4	20
4	4×10^3	40
2	2.5×10^2	80
1	30	99

表 1.2.1

2 量子尺寸效應

一般金屬固體因為含有大量的原子（ $\sim 10^{12}$ 以上），因此其電子能譜是連續的，然而隨著粒徑縮小，微粒中所含有的原子數有限，原本的能帶將會分裂，當分裂的能階間隔大於磁能、熱能時，金屬微粒因為能階間隔的增大使得電性、磁性變化，此時就必須考慮量子尺寸效應，奈米微粒將會表現出與宏觀物體不同的物理特性。久保 (Kubo) 理論給出一個對能帶變化很好的分析。對固體金屬而言，其金屬費米能階在高溫時連續的，然而對於有限原子數的奈米微粒，低溫下的能階是離散的。久保導出

$$E_F = (h/4 \pi m)(3 \pi^2 n)^{2/3} \quad E_F: \text{費米面能量}, \quad n: \text{電子數密度}$$

$$\delta = 4/3(E_F/N) \quad N: \text{導電電子數}, \quad \delta: \text{能階間距}$$

以 Ag 微粒為例，我們可以估算，溫度到達 1K 時，利用久保理論的能階公式，可求得 $\delta/k_B = (8.7 \times 10^{-18})/d^3 (\text{k} \cdot \text{cm}^3)$ ，Ag 微粒由於能

階分裂從導體變成絕緣體的臨界尺寸約在 20nm (Ag 的電子數密度： $n=6 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$)，如果溫度高於 1K 則粒徑大小就要小於 20nm，才會變成絕緣體。[4]

3 奈米化對磁性的影響

I. Superparamagnetism(超順磁性)

在 1949 年，Neel 提出當單磁區微粒尺寸減小，各向異性能 $K_a V$ (K_a ：異向性常數、 V ：微粒體積)，也隨之減小。這將使得原本無法影響各向異性能的能量，如熱能有足夠的能量轉動磁化方向，磁化方向因此隨時間呈現不規律的變化。若不加外磁場，平均磁化強度為零。若對此單磁區微粒加一磁場，並在其磁化飽和後去除磁場，此時剩餘的磁化強度 (M_r) 將隨時間減弱，並與周圍的環境達到熱平衡，而這時間稱作弛豫時間 τ 。

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

$$1/\tau = f_0 \exp(-K_a V/k_B T) \quad f_0 = 10^9 \text{ (1/s)} \quad \text{-----(2)}$$

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)； $T_B = K_a V/25 k_B$ ，一但溫度高於 T_B ，熱擾動能將大於各向異性能，使磁化方向散亂，磁性行為近似順磁性。

II. 矯頑力(H_C)變大

鐵磁性材料製作成奈米微粒後，其矯頑力通常比塊材要高出許多 [6]。若我們將微粒近似看成一小的磁域，想要轉動整體微粒的磁矩，就必須要加一很大的磁場才能夠轉動磁矩，因此微粒的矯頑力就比塊材要大上許多。

§ 1.3 重費米子系統

一般金屬的低溫比熱表示式子如下：

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

第一項為電子比熱的貢獻，正比於 T 。第二項為晶格比熱貢獻，正比於 T^3 次方。第三項為磁相變比熱，為磁矩的擾動產生的熱容的貢獻。電子比熱係數 γ 可以反映傳導電子的有效質量(m_e)大小，一般的金屬 m_e 大小接近電子的固有質量，重費米子的傳導電子質量比一般金屬的電子質量大 2~3 個數量級。反映了重費米子系統中電子關聯很強的交互作用。一般將 $\gamma > 400 \text{ mJ/K}^2 \text{ mole}$ 作為粗略區別重費米子的標準。奈米微粒表現出的磁性行為與塊材通常有很大的出入，本篇論文著重在於稀土合金系統的討論，尤其是Ce元素合金的磁性，合金中Ce扮演的角色將會是我們探討的重點。

§ 1.4 RKKY 理論

稀土元素的磁矩來自於 4f 電子，4f 電子為局域性很強的電子。在稀土金屬的結構裡，4f 電子的波函數不易重疊，不易產生直接交互作用。但藉由與傳導電子作用，4f 電子可能產生間接交互作用，彼此影響，此為 RKKY 作用的來源。在稀土合金裡，局域電子通過對傳導電子的作用使磁矩成平行或反平行排列，使磁性材料呈現鐵磁性或反鐵磁性。間接作用的交換常數 (J_r) 的數值可以決定磁矩之間的排列方式，依據 RKKY 理論，交換常數隨磁矩距離的三次方做震盪式的衰減。重費米子金屬在高溫的磁性行為表現順磁性，以 $CeAl_4$ 為例：高溫時，因為熱擾動的影響，磁矩是呈現散亂的現象為順磁性。當溫度低於居禮溫度以後，熱擾動的影響減弱，磁矩與磁矩之間的直接交互作用增強，彼此平行排列呈現鐵磁性。而隨著溫度在降到 T_N 以下，第二次相變發生，主要是系統中 Ce^{3+} 局域磁矩藉由傳導電子的間接交互作用增強 ($J_r > J$)。因此時 J_r 為負值，使得磁矩與磁矩之間反平行排列，呈現反鐵磁性[7]。

§ 1.5 雷射蒸鍍系統

奈米微粒製作的訣竅在於通入較高壓力(~ mtorr)惰性氣體及降低基板的溫度。當靶材表面汽化後，粒子以極高的動能往基板前進，中間引入惰性氣體與其碰撞降低其動能使其未到達基板已冷凝成微粒。較低的基板的溫度可有效避免原子在基板上有過高的能量來進行擴散排列而形成薄膜。從文獻資料發現製程壓力越小，製作出的奈米微粒越小，反之，則越大[8]。還有基板的溫度越低，微粒粒徑也就越小[9]。目前奈米微粒的製作有各種物理與化學的方法，奈米微粒若使用熱蒸鍍來製作樣品，有較化學方法更乾淨的優點。其作法一般藉由提供大電流，使鎢船發熱，大量熱能汽化鎢船上的樣品，並藉由工作氣體的碰撞使其冷凝而形成微粒。然而這種方法通常適用於單元素，對於合金系統並不適合，尤其是當蒸汽壓與沸點差異太大時。以 $CeAl_4$ 為例Ce沸點為 3468 度，Al為 2450 度，彼此的沸點相差甚多，其飽和蒸汽壓也相差甚大。使得蒸發時蒸氣比例與塊材比例不同，而冷凝時凝固的速率也相異，造成微粒樣品形成時容易有成分分離或組成改變的情形。所以熱蒸鍍就不易得到成分組成良好的樣品。經由多方考慮，我們選擇雷射蒸鍍做為我們製作樣品的方法，因為雷射蒸鍍主要是在很短的時間內（~ns）將能量聚焦在靶材的表面，瞬間加熱使靶材表面汽化形成電漿態並往基板方向移動，此時蒸氣的比例與

塊材幾乎相同，因此比較容易形成組成正確的合金樣品。雷射剝鍍相較於熱蒸鍍有許多優點[10]，列舉如下：

- 1 蒸鍍後的成分組成與母材相同。
- 2 瞬間功率高，可以蒸鍍高熔點的物質。
- 3 雷射系統可藉由鏡片引入真空腔，增加了儀器配置的彈性。
- 4 相較傳統熱蒸鍍使用鎢船，雷射蒸鍍不會有其他物質污染之虞。

§ 1.6 CeAl₄基本資料

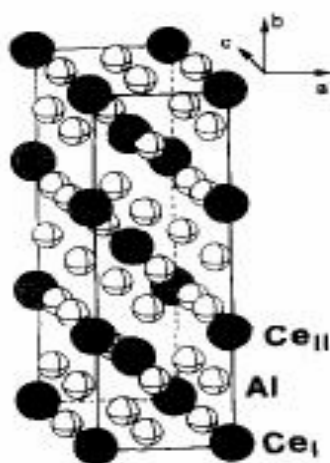


圖 1.6.1 CeAl₄的晶胞

圖 1.6.1 為CeAl₄的單位晶胞，其晶格結構為Orthorhombic，晶格常數： $a = 4.395$ (Å)、 $b = 13.025$ (Å)、 $c = 10.092$ (Å)，Ce具有二個不同的幾何位置Ce_I與Ce_{II}。在幾何結構中Ce_I較對稱，Ce_{II}則較不對稱，所以Ce_{II}有明顯的晶格場效應。CeAl₄與Ce₃Al₁₁具有完全相同的結構與晶格常數，也就是說Ce₃Al₁₁是由於CeAl₄晶格中有Al的缺位所形成。CeAl₄塊

材在高溫的磁性行爲呈現順磁性，在低溫有二個磁性相變分別爲 $T_C = 6.2 \text{ K}$ ， $T_N = 3.2 \text{ K}$ 。低溫下，由中子繞射的實驗，晶胞中的 Ce_I 、 Ce_{II} 的有效磁矩各爲 $1.27 \mu_B$ 、 $0.24 \mu_B$ ，其中 Ce_I 的有效磁矩可能由於晶格場作用因而小於理論值 $2.54 \mu_B$ ($J=5/2$)， Ce_{II} 除了晶格場作用外還有Kondo效應的影響，使其值又更爲降低。[7]

第二章 實驗介紹

§ 2.1 實驗配置

我們使用Nd：YAG固體雷射(EKSPLA Laser NL303HT)作為蒸鍍源製作CeAl₄微粒樣品。所使用的波長為 1064 nm，每個脈衝時間約為 3~5 ns，輸出能量為 800 mJ。並使用聚焦鏡聚焦在靶材表面，聚焦直徑約為 0.7 mm，故可估算輸出的瞬間功率約為 160 MW。基板使用圓形玻璃來收集微粒，與靶材相距約為 3~3.5 cm，並使用液態氮來冷卻基板，估計基板溫度約為 100 K。工作氣體為氦氣He (6N)，其壓力維持在 0.02~0.5 Torr。以下為實驗配置簡圖

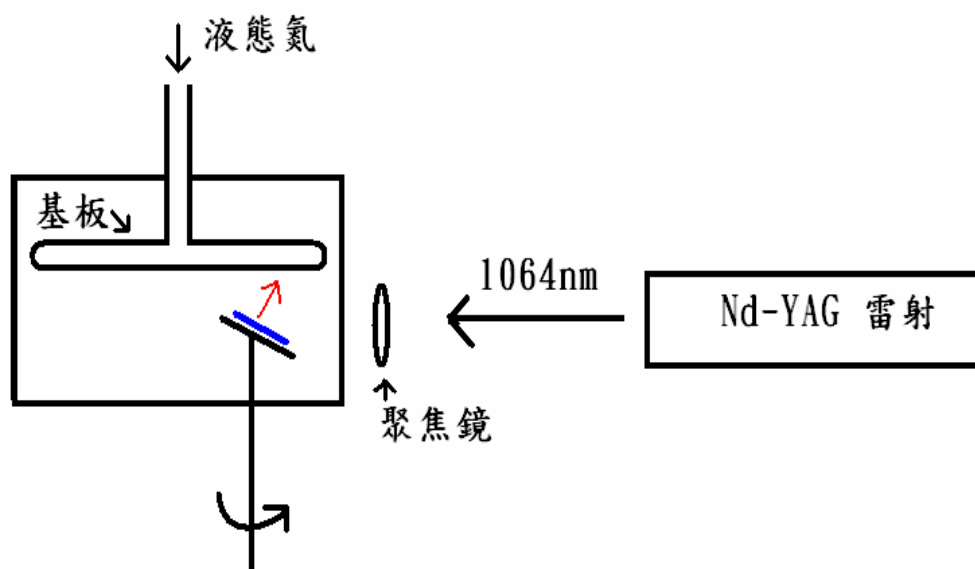


圖 2.1 實驗配置簡圖

§ 2.2 實驗流程

I. 塊材製作與成分鑑定

因為 $CeAl_4$ 與 Ce_3Al_{11} 有相同的晶格結構與磁特性，依據以往熱蒸鍍的結果，Al容易在生成物中減少，因此使用 $CeAl_4$ 作為蒸鍍的靶材，將Al的成分比例些微的提高。使用電弧爐將莫耳數比 1：4 的Ce、Al均勻融合，其中Ce的純度為 99.9%，Al的純度為 99.99%。Ce 元素在空氣中很容易氧化，所以事先必須將Ce 置於充滿氮氣的手套箱中，將表面的氧化層磨掉後迅速置於天平上秤重，再丟入酒精裡避免與氧接觸。其後根據Ce的重量為基準，決定Al的配置比例重量。置於電弧爐內以後，為了讓 $CeAl_4$ 能夠完全的按照比例混合，要先將電弧爐的電弧移到Ce周圍，熔化Ce。此時的高溫會影響Ce旁邊熔點低的Al，稍微移動電弧靠近Al熔化之，之後將樣品翻面重複熔融 3 次，便能得到均勻的塊材。其後我們再將塊材切下一小塊，磨成粉末，使用XRD做粉末繞射確定成分。成分確定後便可進行下一步驟。

II. 微粒製作

將樣品置於真空腔裡，並使用聚焦鏡將雷射光聚焦在樣品表面上來進行雷射蒸鍍，蒸鍍期間轉動靶材，避免雷射侷限在靶材表面同一個位置。當雷射光路與靶材位置都確定無誤後，就可開始抽真空。首先使用乾式幫浦抽至約 10^{-2} Torr的壓力，再開啓渦輪幫浦將壓力下抽

到約 10^{-6} Torr，此時灌入液態氮將基板溫度冷卻至 100 K。降低基板溫度後，灌入純度 99.9999% 的氮氣，分別將真空腔的壓力維持在 0.02 Torr、0.05 Torr、0.1 Torr、0.2 Torr 的條件製作微粒樣品。

III. 微粒樣品收集

實驗結束後，由於基板的溫度很低，所以爲了使溫度快點回升，可通入氣體幫助基板溫度盡快回升到室溫，之後可將基板取出並使用塑膠量角器將微粒刮下。然後再利用 XRD 確認微粒樣品成分與靶材是否一致。成分確定後便可將微粒樣品做後續的測量。

第三章 數據分析

§ 3.1 X-ray 與成分鑑定

爲得到不同粒徑分布的 CeAl_4 奈米微粒，我們以改變製程氣體壓力來作爲製程的主要變因，氮氣壓力範圍從 10^{-3} ~1 Torr。在 10^{-3} Torr 時，因爲壓力過低，雖然成份與母材相同，但是容易形成薄膜，不易從基板上取下收集。當製程壓力接近 0.2 Torr 會發現所收集到的微粒呈現灰色，不同於 0.1 Torr 壓力下收集的微粒顏色爲純黑色，雖然由繞射圖發現成分還是與母材一致，但我們認爲已經開始接近成份分離臨界壓力。一但壓力到達 0.5 Torr，發現大部份收集到的都是鋁的微粒，顯示成份有分離的狀況。利用X-ray繞射圖的結果，可以確定母材的成分無誤(圖 3.1.1)，可以使用作爲雷射蒸鍍之靶材。圖 3.1.2、圖 3.1.3 分別爲在 0.02 Torr 的壓力下所製作出的微粒繞射圖與此塊材及 XRD 資料庫資料的比較。可以發現微粒的圖譜與母材一致。

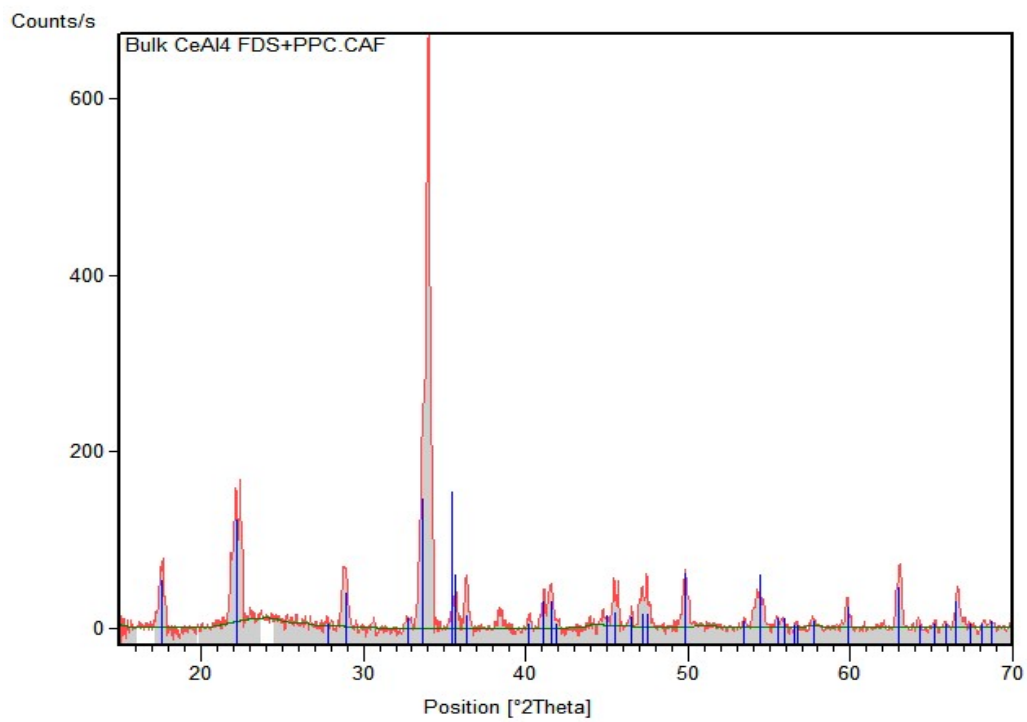


圖 3.1.1 塊材與資料庫中的CeAl₄數據(粗垂線)比較圖

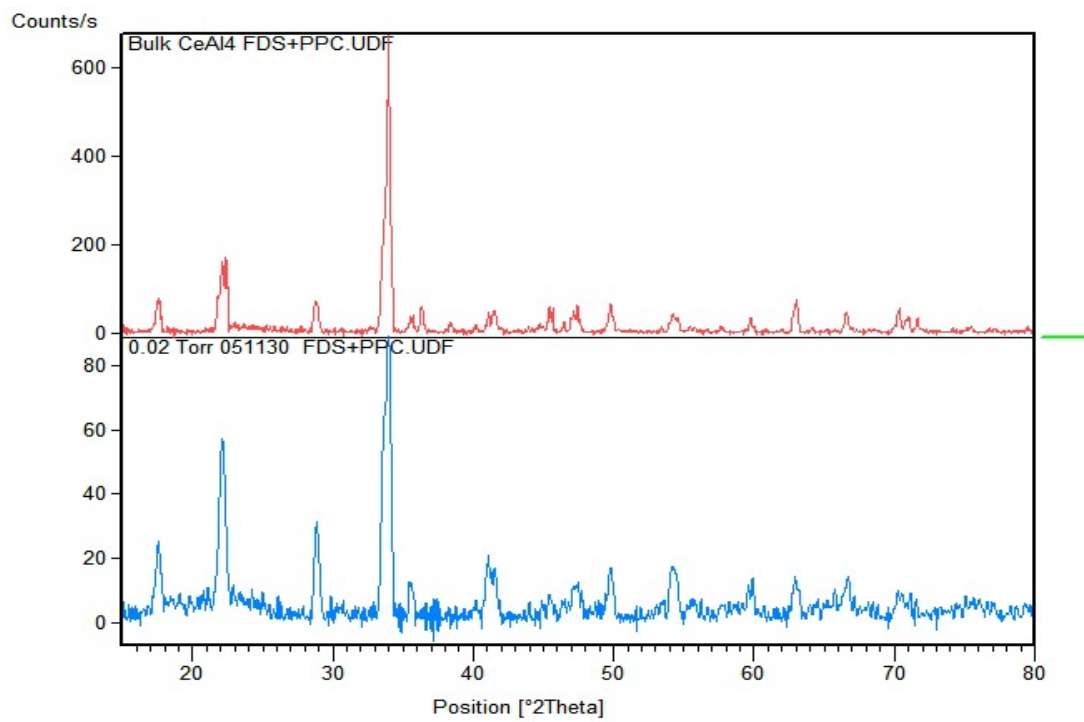


圖 3.1.2 0.02 Torr 的微粒與塊材比較圖

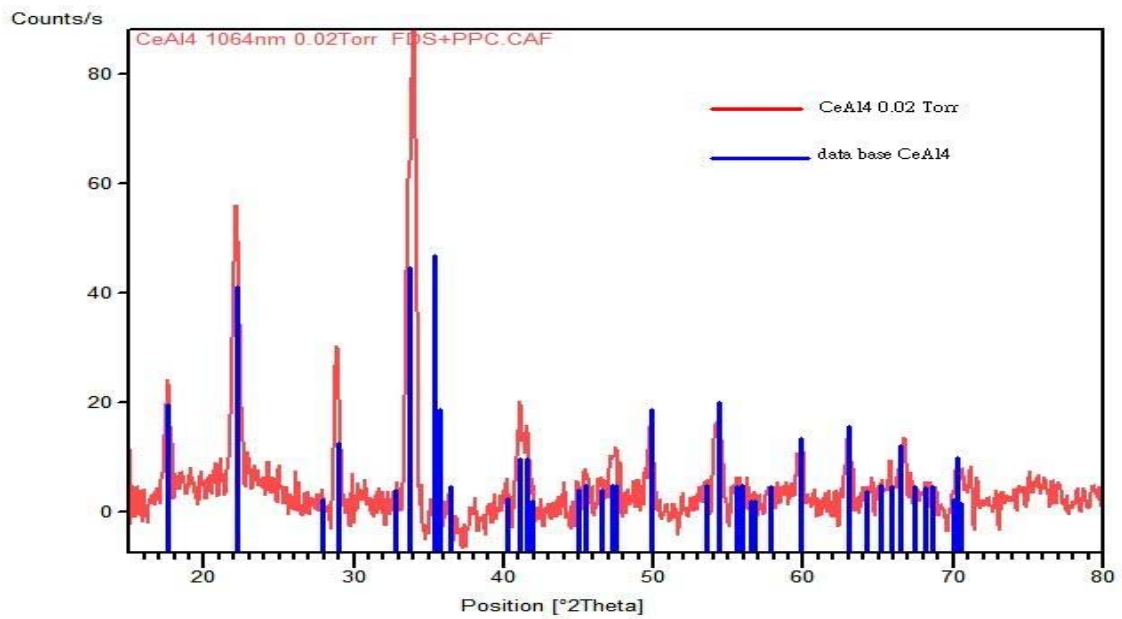


圖 3.1.3 0.02 Torr的微粒與資料庫CeAl₄比較圖

為確定樣品中無其他雜相存在，我們藉由資料庫資料來比對有可能產生的化合物。圖 3.1.4 中與CeO₂ 的比較，確定樣品沒有明顯氧化，圖 3.1.5、圖 3.1.6 分別跟Al、Ce比較確定成份沒有分離。樣品在X-ray所能鑑別的解析度範圍內，沒有觀察到其他雜相。圖 3.1.7 是 0.02 Torr 壓力下製作的微粒之繞射圖，與資料庫中的CeAl₄比對並標示出對應的Miller index (hkl)值。藉由(hkl)晶面的位置，我們可以估算樣品的晶格常數並與資料庫CeAl₄的晶格常數相互比較(表 3.1.1)，結果顯示並無明顯的變化，表示晶格大小沒有因為製作成微粒而產生明顯的改變。圖 3.1.8~圖 3.1.10 分別是 0.05、0.1、0.2 Torr不同壓力下獲得的樣品X-ray繞射圖。由圖中我們觀察到樣品均為單相的CeAl₄，因此壓力在 0.02~0.2 Torr應為適合奈米微粒成長的工作壓力範圍。

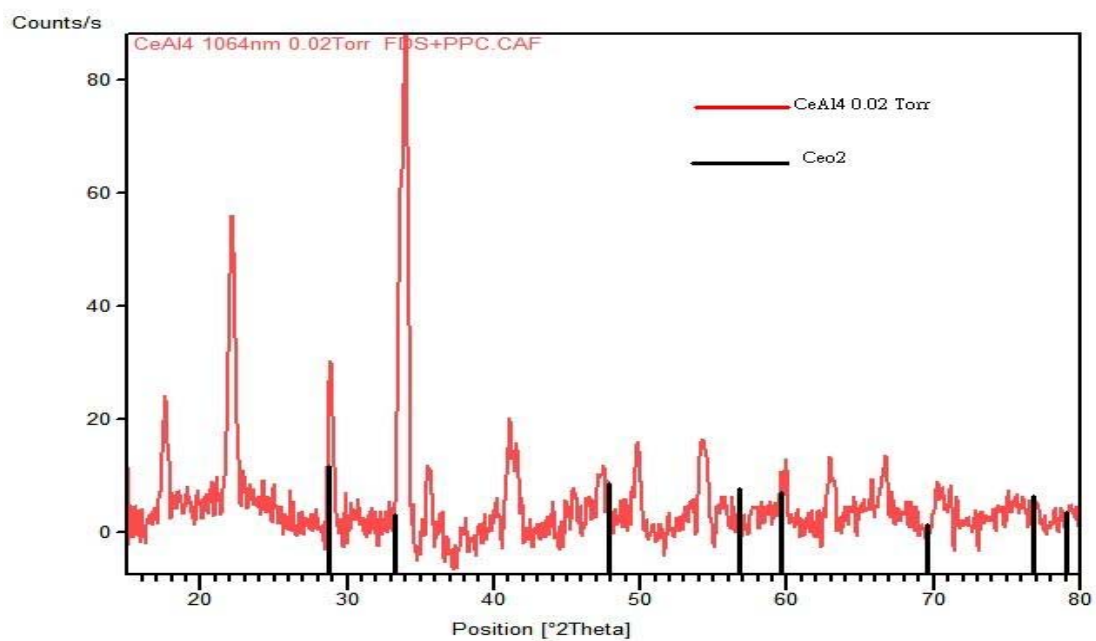


圖 3.1.4 0.02 Torr的微粒與CeO₂比較圖

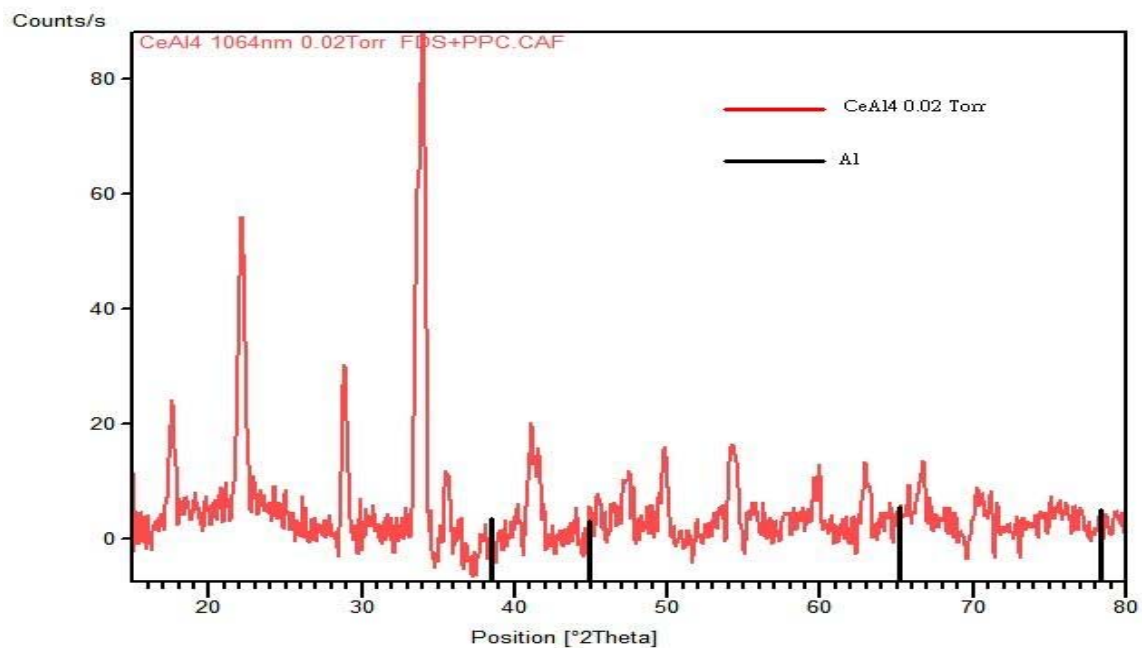


圖 3.1.5 0.02 Torr 的微粒與 Al 的比較圖

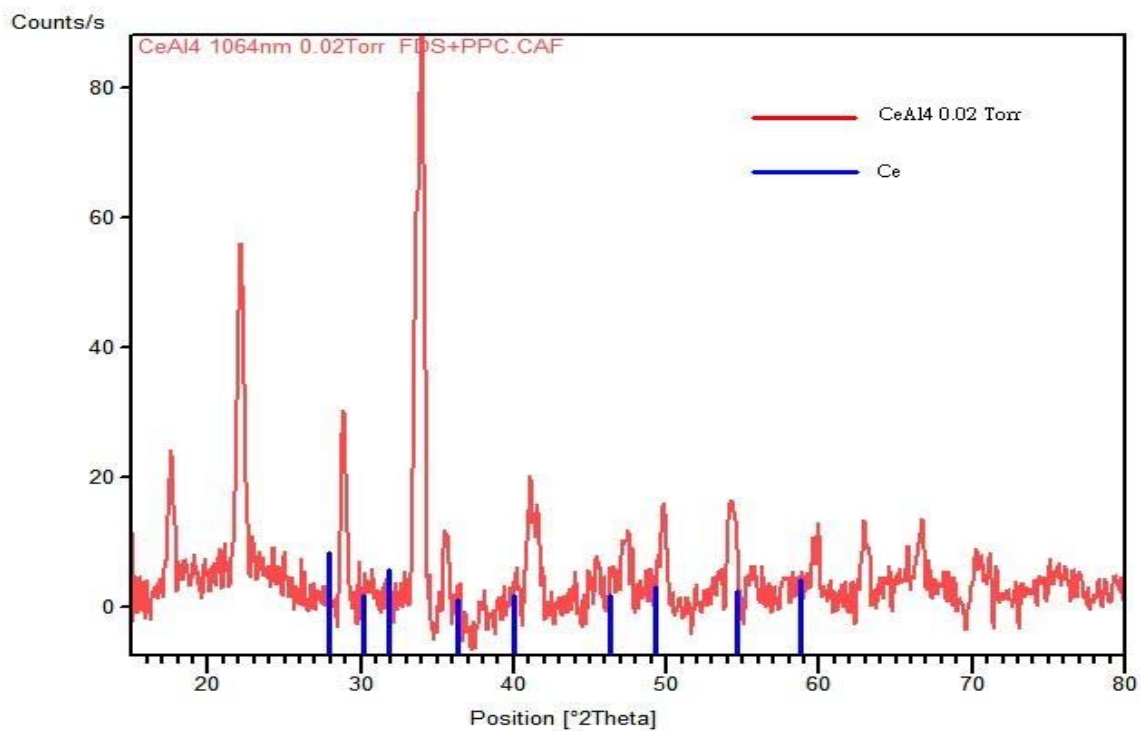


圖 3.1.6 0.02 Torr 的微粒與 Ce 的比較圖

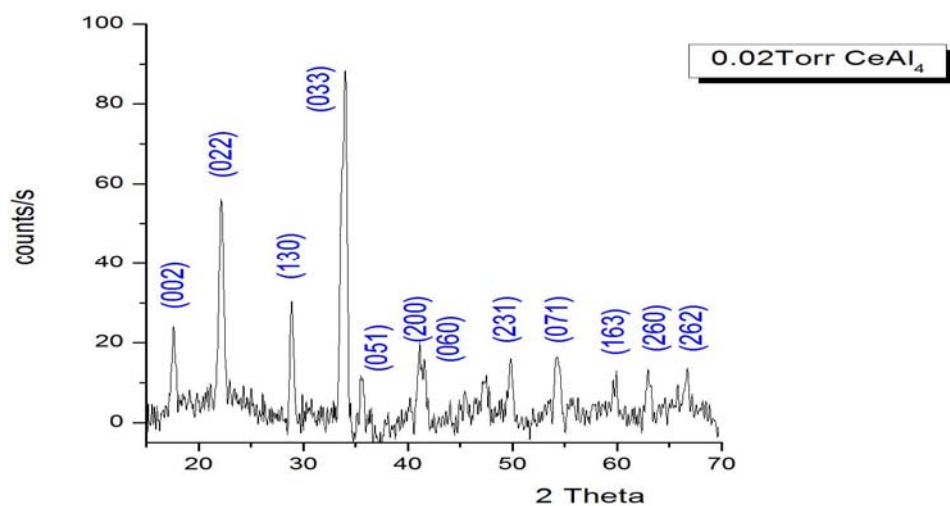


圖 3.1.7 0.02Torr CeAl₄微粒的繞射圖並標示對應的 Miller index

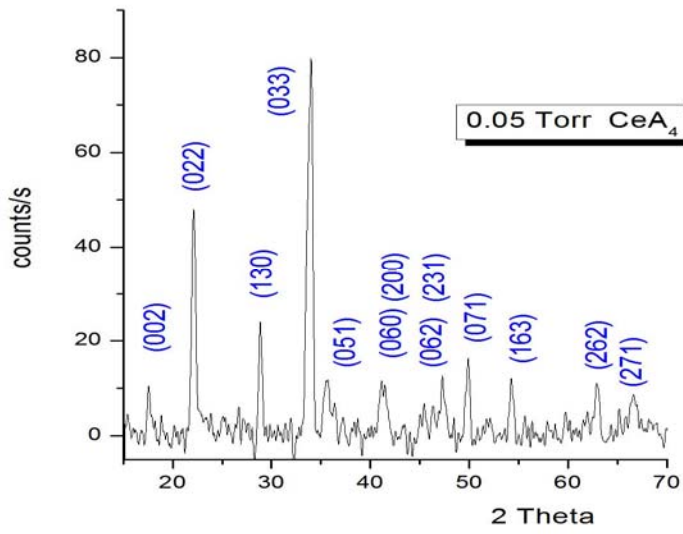


圖 3.1.8 0.05 Torr CeAl₄ 微粒的 CeAl₄ 微粒的繞射圖並標示對應的 Miller index

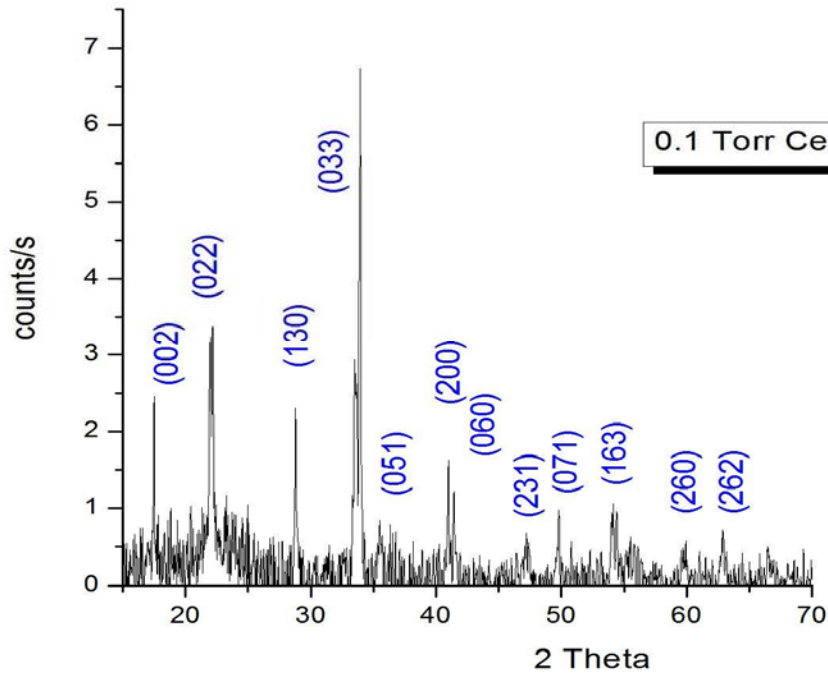


圖 3.1.9 0.1 Torr CeAl₄ 微粒的 CeAl₄ 微粒的繞射圖並標示對應的 Miller index

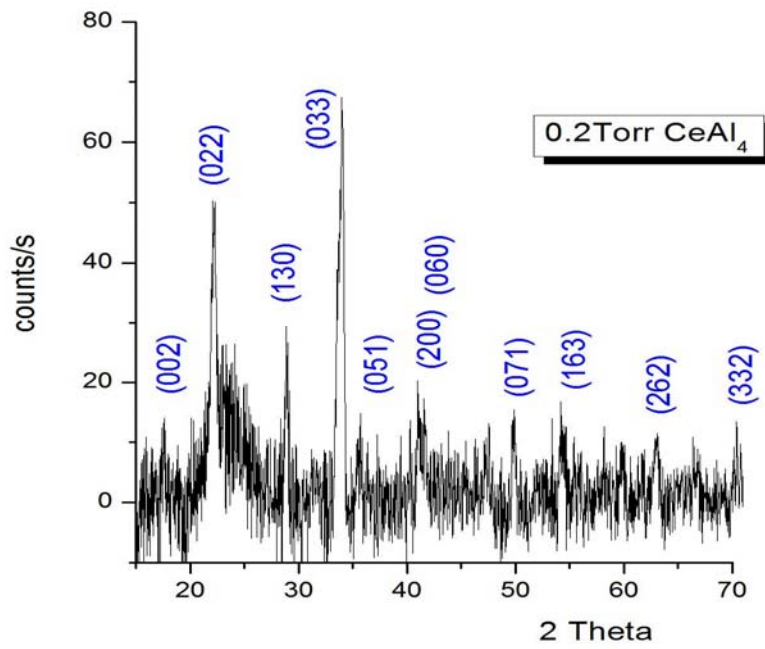


圖 3.1.10 0.2 Torr CeAl₄ 微粒的CeAl₄微粒的

繞射圖並標示對應的 Miller index

Lattice constant 的計算

壓力	a(Å)	b(Å)	c(Å)	Volume of Cell (Å ³)
Data base	4.395	13.025	10.092	577.72
0.02 Torr	4.428	13.042	10.073	581.88
0.05 Torr	4.397	13.008	10.074	576.21
0.1 Torr	4.368	13.137	10.127	581.28
0.2 Torr	4.384	13.059	10.081	577.28

表 3.1.1 不同壓力的微粒樣品晶格常數

與資料庫的CeAl₄晶格常數比對

§ 3.2 粒徑大小分析

圖 3.2.1 是不同壓力下所獲得微粒的 X 光繞射圖與塊材比較圖，可以發現微粒樣品的繞射峰明顯比塊材寬。原因是奈米微粒中可以有效產生建設性干涉的晶格面相對於塊材變少，而造成繞射圖中的繞射峰寬化的現象。在本實驗中，雖然壓力從 0.02 Torr 變化到 0.2 Torr，但是這幾個樣品的線寬相對變化並不明顯，因此無法確定粒徑的相對大小與分布。爲了確定樣品的粒徑大小，我們利用穿透式電子顯微鏡來做觀察，結果顯示不同壓力下所製作的奈米微粒其粒徑分布差異不大。在此以 0.02 Torr 的結果作爲代表，圖 3.2.2~圖 3.2.6 爲在不同區域所觀察到的 CeAl₄ 微粒，可發現其粒徑分布主要集中在 20~50 nm 之間，平均粒徑爲 $30 \text{ nm} \pm 16.7 \text{ nm}$ 。圖 3.2.7 爲其粒徑分布圖。值得注意的是樣品中偶而會出現粒徑很大的顆粒，如圖 3.2.2 中，有一顆將近 100 nm 的顆粒，主要是雷射蒸鍍容易偶爾產生小部份的次微米級顆粒。此現象也同樣常發生於雷射蒸鍍製膜的過程。

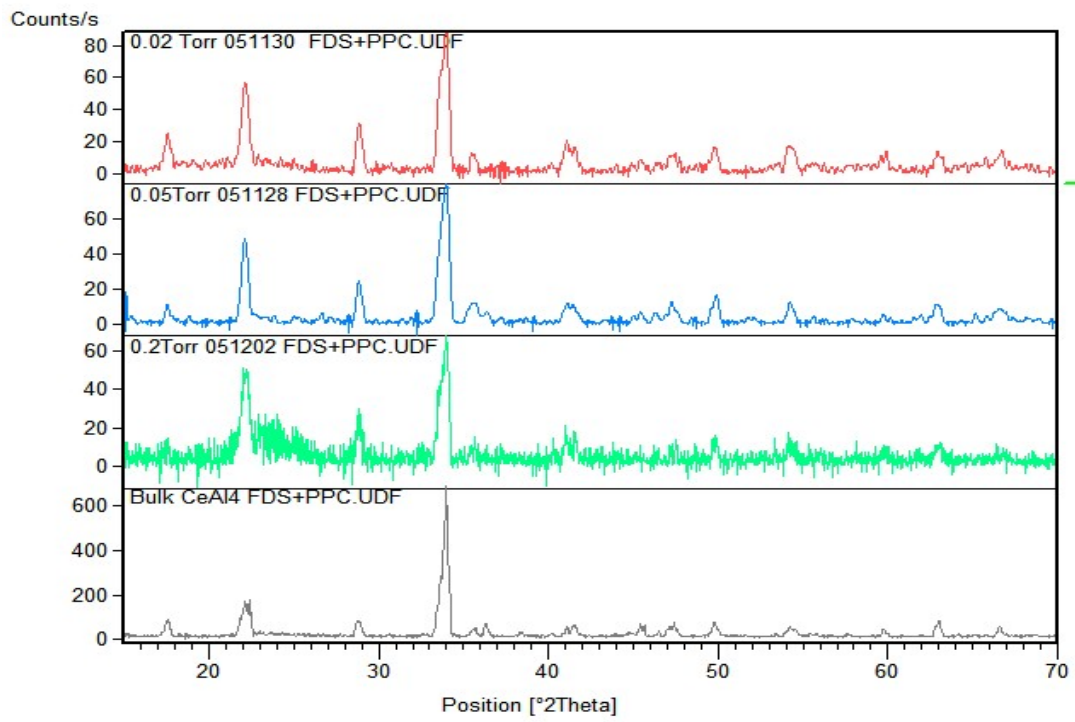


圖 3.2.1 不同壓力製作微粒的繞射圖與塊材比較

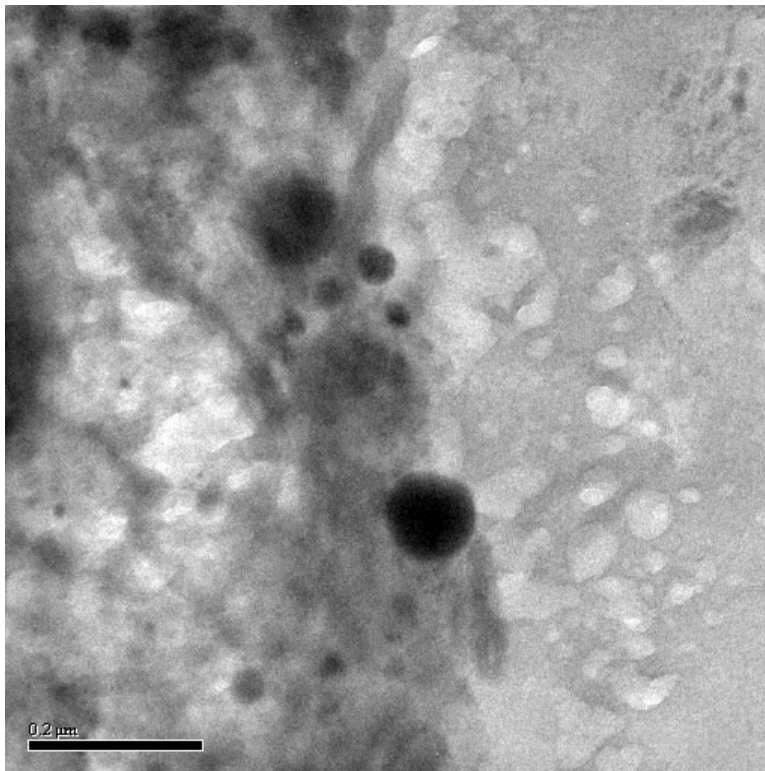


圖 3.2.2 0.02 Torr 的微粒照片

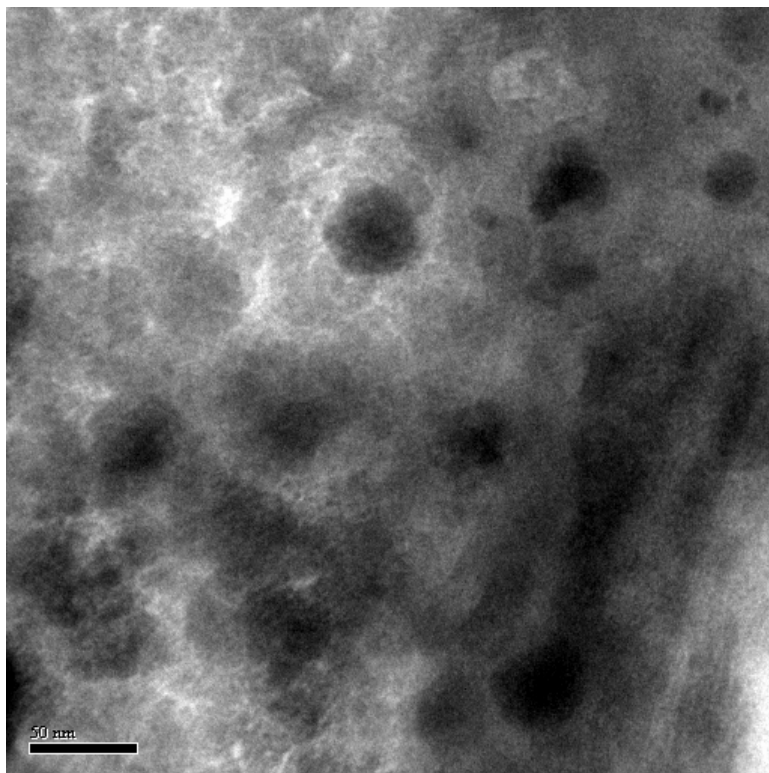


圖 3.2.3 0.02 Torr 的微粒照片

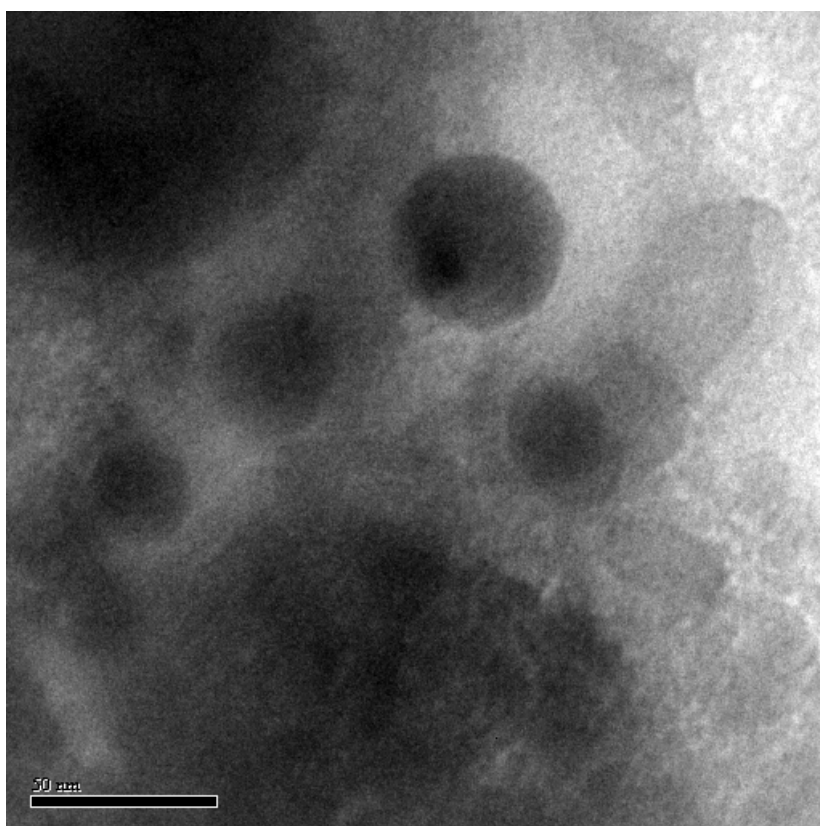


圖 3.2.4 0.02 Torr 的微粒照片

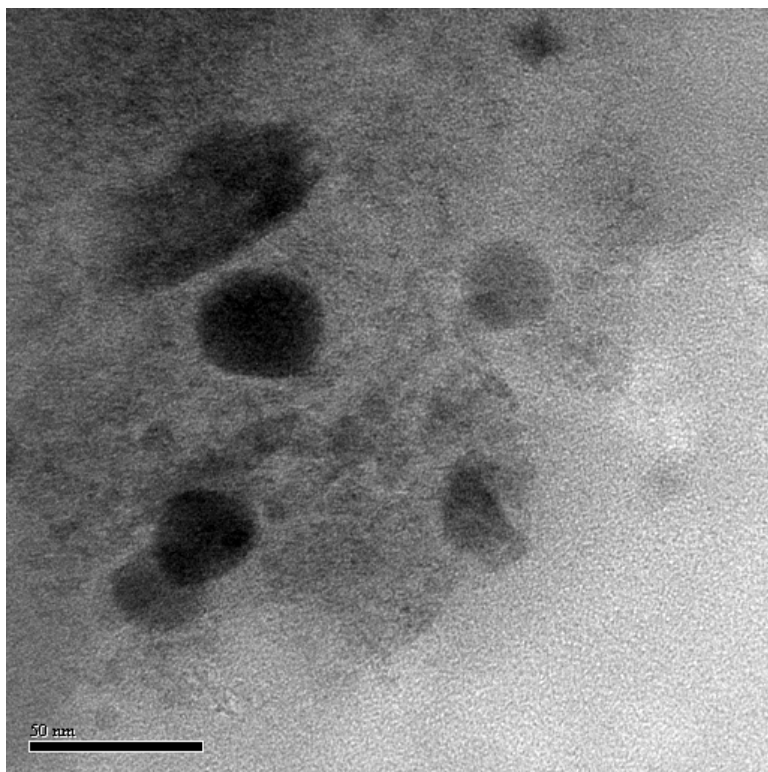


圖 3.2.5 0.02 Torr 的微粒照片

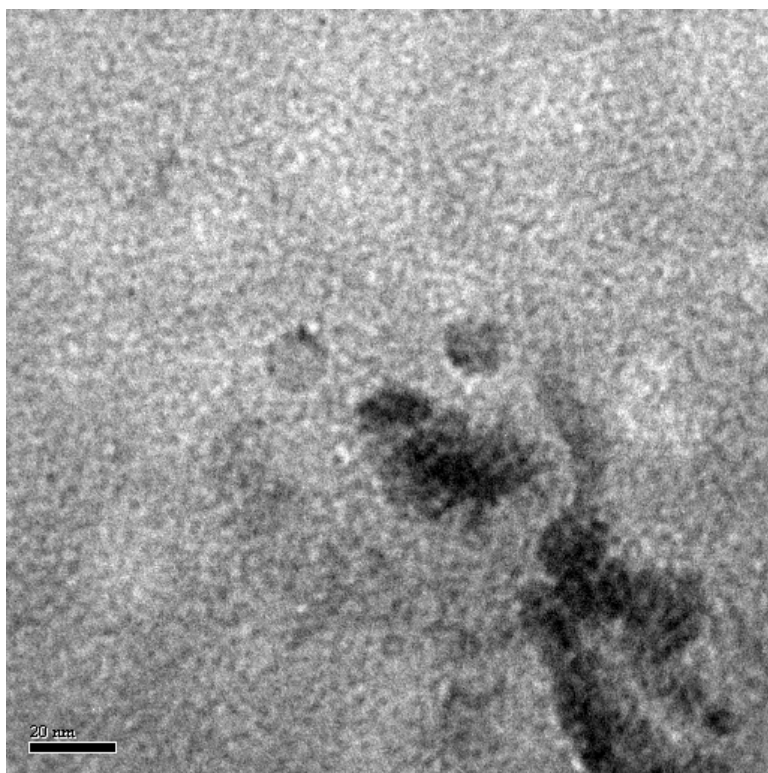


圖 3.2.6 0.02 Torr 的微粒照片

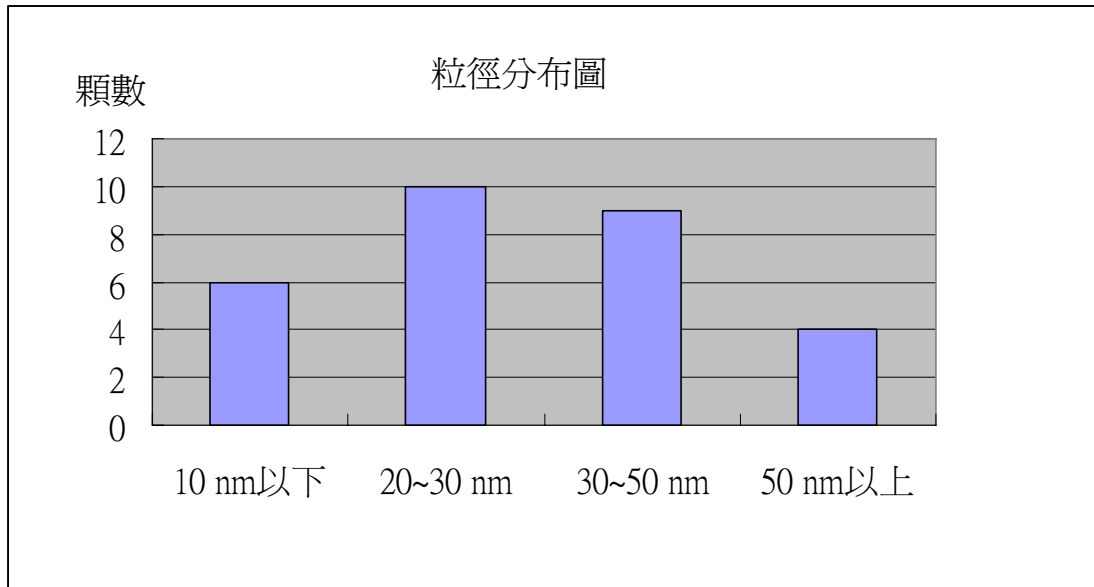


圖 3.2.7 0.02 Torr 粒徑分布圖

使用雷射蒸鍍法製作微粒，我們可以確定工作壓力介於 0.02~0.2 Torr 所製作的微粒成分組成不會有所改變。原本預期藉由製程壓力的改變可形成粒徑大小不同的樣品，但由電子顯微鏡觀察所得到的結果，並無太明顯的變化。所以在未來樣品的製作上，建議改變製程中其他的變因，如雷射光的輸出功率、雷射光的波長、靶材與基板的溫度、氣體の種類，藉以獲得不同大小的微粒。

§ 3.3 磁性行爲

因爲不同壓力下製作的樣品差異不大。本論文將以 0.02 Torr 的壓力下所製作的微粒作爲主要樣品加以研究微粒的磁性行爲。利用 SQUID 分別量測磁化對溫度的關係以及磁化對外加磁場的關係。圖 3.3.1 爲塊材樣品磁化對溫度的行爲，可以觀察到其結果與文獻上的相同。在約 6 K 出現鐵磁性，溫度降低至約 3 K 時呈現反鐵磁性。反鐵磁性的發生主要爲此時 Ce^{3+} 離子的間接交互作用大於直接交互作用 (exchange interaction)，使得 $J(\text{exchange constant}) < 0$ ，而呈現反鐵磁性。當溫度超過 T_N (Neel temperature) 時，間接交互作用受到溫度上升影響而相對減弱，此時直接交互作用較強使得 $J > 0$ ，磁矩間彼此平行排列才是能量最低的狀態，所以呈現鐵磁性。等到溫度再繼續升高超過居禮溫度 (Curie temperature) 時，外界溫度所產生的熱擾動大到足以近乎自由地轉動原子的磁矩時，此時 CeAl_4 就變成順磁性。藉由改變測量時的磁場，可以發現，當磁場加到 4000 G 時，反鐵磁行爲變的不明顯，可能是因爲磁場抑制了間接交互作用，因而使樣品維持在鐵磁性的狀態。由圖 3.3.2 可發現當磁場加越大時，可以看到 T_N 有往低溫移動的傾向，造成這些現象的可能原因在於磁場抑制了間接交互作用，使得鐵磁性提早發生。

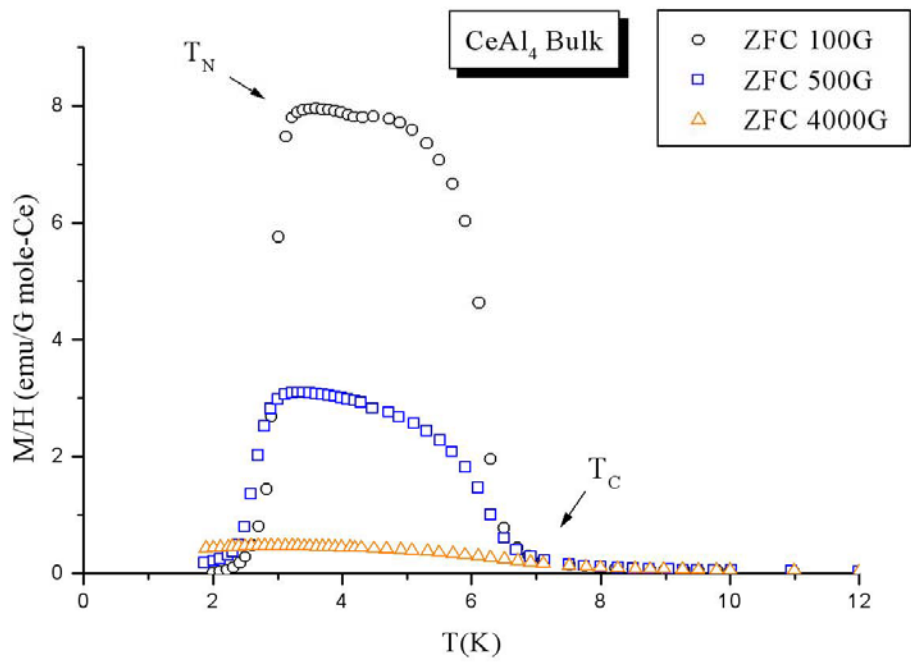


圖 3.3.1 CeAl_4 塊材 M/H -溫度關係圖

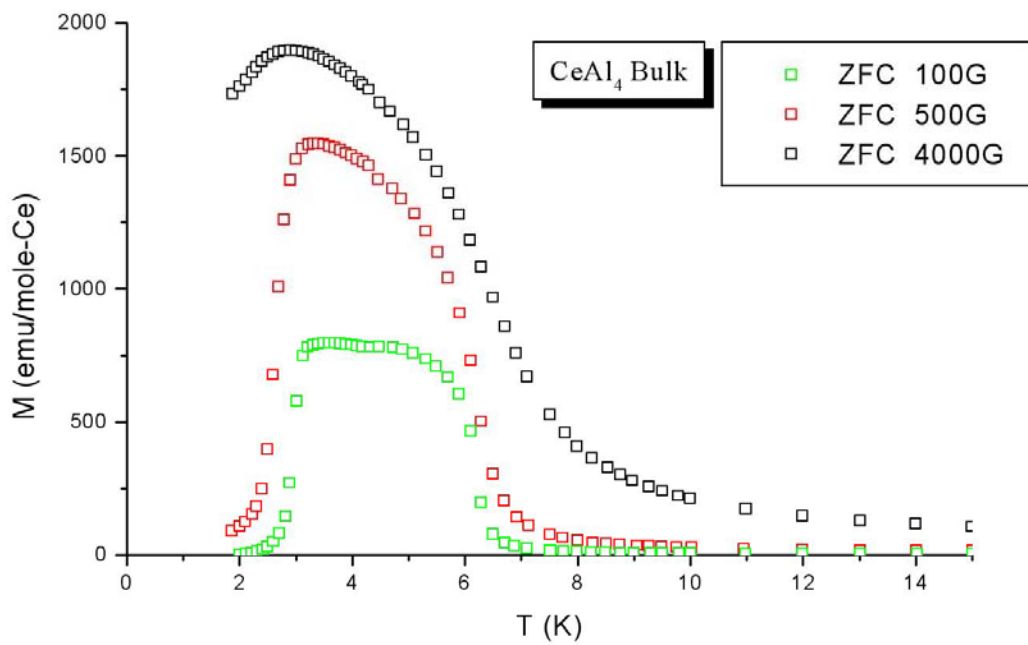


圖 3.3.2 CeAl_4 塊材 $M-T(K)$ 關係圖

圖 3.3.3 為 0.02 Torr 樣品的磁化率在不同磁場下對溫度關係圖，從圖中可觀察到此樣品磁化率的幾個特徵：

- 一. 零磁場下冷卻(zero field cooling ; ZFC)與磁場下冷卻(field cooling ; FC)的曲線在接近 6K 時分岔，低溫的磁化率沒有重合。
- 二. $\chi_{ZFC}(T)$ 曲線呈現一個高峰，此高峰顯示的溫度隨磁場加大，往低溫移動，並且 $\chi_{ZFC}(T_B, H)$ 較小。

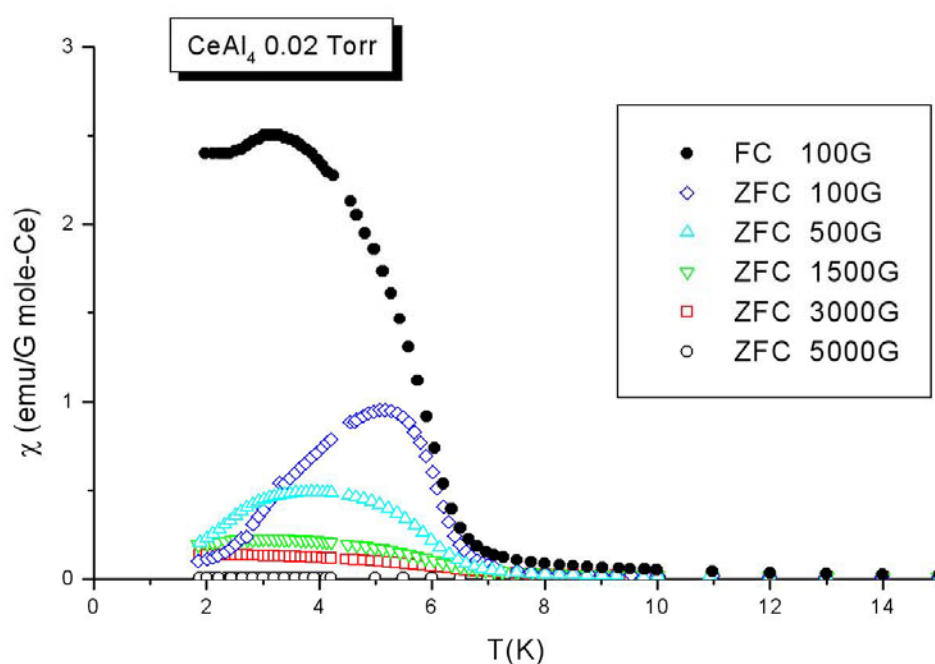


圖 3.3.3 0.02Torr 的微粒其磁化率對溫度的關係

由以上的磁性行爲顯示在 6K 以下，樣品呈現非典型的鐵磁性行爲。超順磁性的特出現，代表每顆微粒仍處於鐵磁性的狀態，近似爲一個小的磁域(magnetic domain)。我們知道當粒徑縮小時將導致各向異性能減小($K_a V$ ： K_a 爲異相性常數， V 爲微粒的體積)，因此磁矩不再固定在一易磁化方向，並容易受到熱擾動呈現散亂的現象，此爲超順磁性形成的基本原因。因此當加磁場冷卻(FC)時，溫度高於 T_c 時，樣品的磁化已傾向外磁場的方向。當溫度低於 T_c 後，磁化便停留在磁場方向排列，導致磁化率居高不下。但對於零磁場冷卻的情形，磁化在高溫時爲散亂的分布，隨著溫度的下降到接近絕對零度時，熱擾動的影響消失，磁化也就固定在散亂的位置，因此平均磁化接近於零。此時外加一磁場，樣品隨著溫度上升，熱能使得微粒的磁化有機會朝磁場排列，溫度越高，此情況發生的機率越高。因此磁化逐漸上升，直到一阻塞溫度 T_B (blocking temperature)，此時所有的磁化均可近似自由地轉動。當溫度再上升，熱擾動開始影響磁化使磁矩不規律的轉動，此時磁化率反而下降並類似順磁性行爲，因此見到

$\chi_{ZFC}(T)$ 與 $\chi_{FC}(T)$ 在 6 K 以上重合。因爲超順磁性的發生，使得原本 $CeAl_4$ 的反鐵磁行爲變的不易判斷，不過從低磁場磁化率曲線在 $T \sim 3K$ 發生的斜率異常轉折(圖 3.3.3)，可判斷反鐵磁性仍然存在只是被抑制到很小。圖 3.3.4 爲當外磁場爲 1500 G~5000 G 的局部放大圖，可以

看到反鐵磁性行為被抑制到很小。若比較微粒與塊材的磁化率大小的差別，從圖 3.3.1 及圖 3.3.4 中發現，塊材樣品的外加磁場要到 4000 G，反鐵磁性才會被抑制到很小，反觀微粒樣品卻只到 1500 G，反鐵磁性就已經幾乎看不到，顯示微粒反鐵磁性被壓抑的程度就比較大。圖 3.3.5 為在 0.05 Torr 壓力下製作的微粒，也觀測到同 0.02 Torr 樣品相似的磁性行為。比較圖 3.3.3 與圖 3.3.5，可以看到 0.02 Torr 樣品，低溫時的 $\chi_{FC}(T)$ 在最大值的區段，於約 3.2 K 處出現異常的減小，與 0.05 Torr 樣品相比對，我們猜測此磁化率的些微下降應為微粒中還殘存有一些大顆的微粒($> 1 \mu m$)並保有塊材的特性。由其磁化量下降的大小，可以估計較大顆的微粒約佔樣品的 2%。

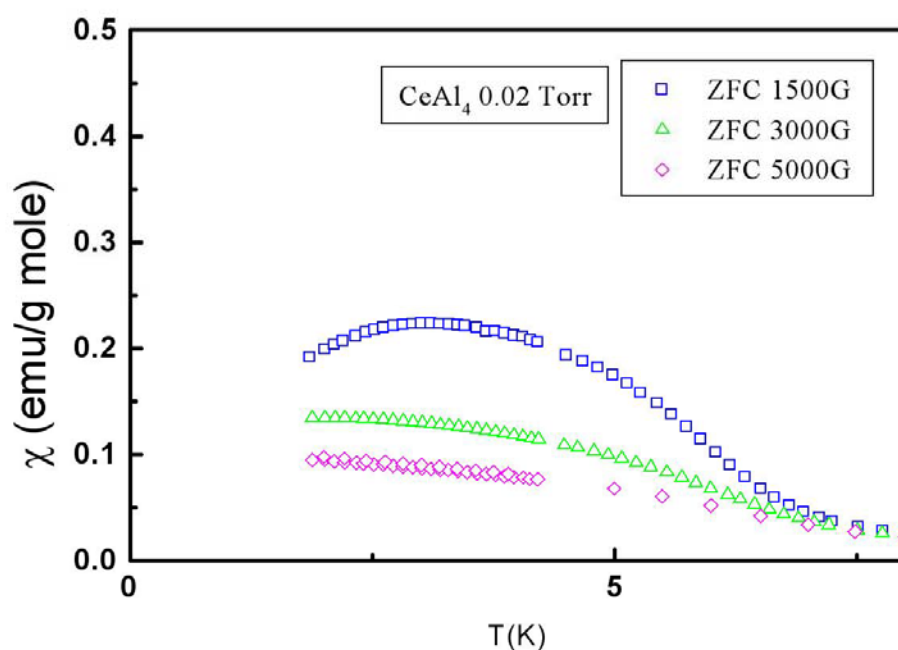


圖 3.3.4 局部放大圖 3.3.3

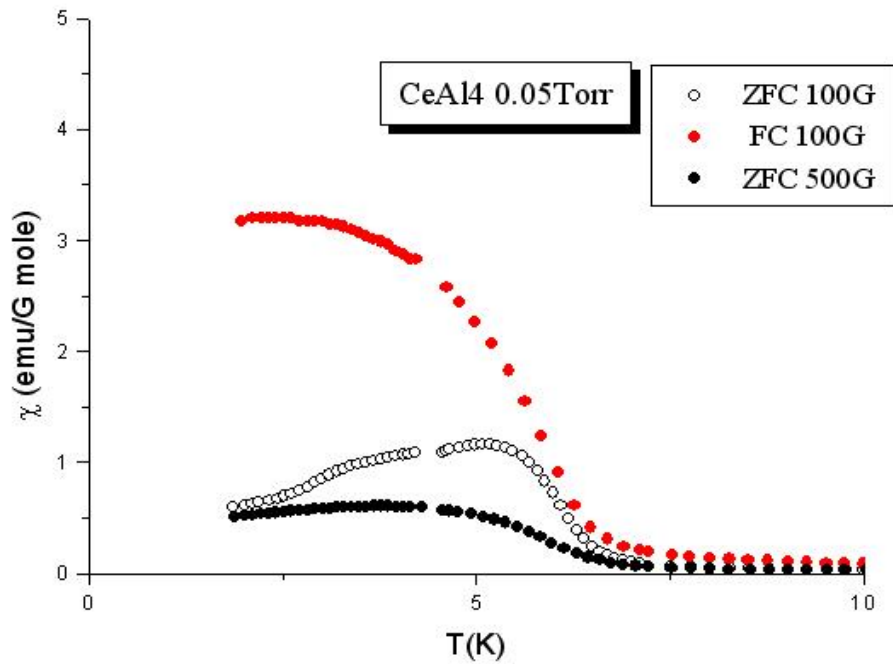


圖 3.3.5 0.05 Torr 的微粒 磁化率對溫度的關係

圖 3.3.6 為 0.02 Torr 樣品在不同溫度之磁滯曲線，在 10 K 時呈現典型順磁行爲，5 K 的磁滯曲線顯示樣品仍爲鐵磁性，在 2 K 時的行爲也近似於鐵磁性。說明了微粒在大磁場下是鐵磁性的，而反鐵磁性則被抑制到很小。值得注意的是圖 3.3.6 的矯頑力 H_c 約爲 0.1 Tesla，比起塊材大上許多(塊材 $H_c \sim 0.005$ Tesla)。

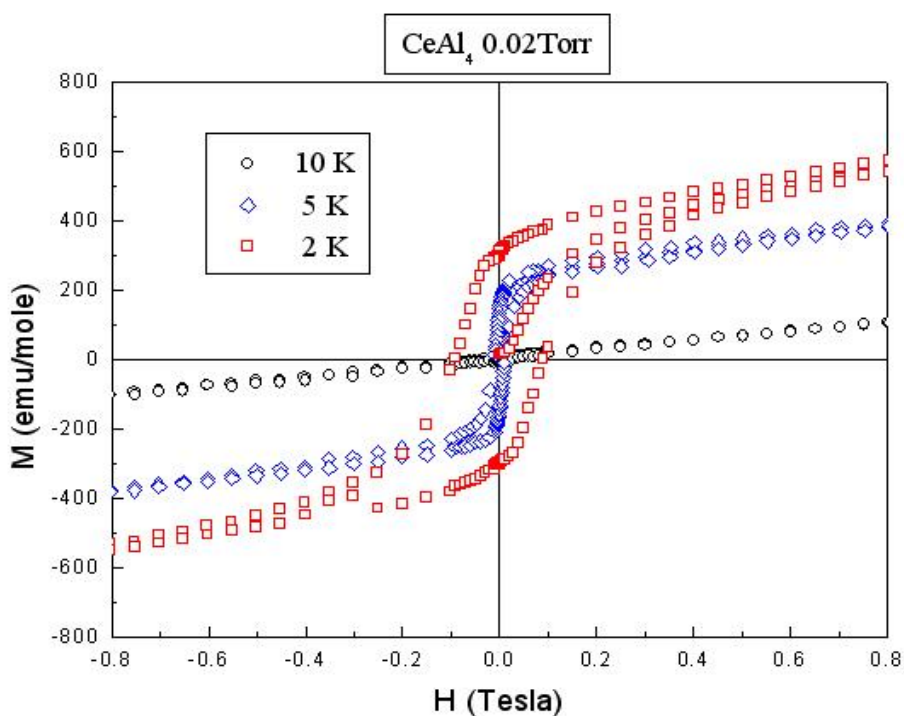


圖 3.3.6 0.02 Torr 微粒 M-H curve

在第一章提到 Ce_3Al_{11} [9、10]在製作成微粒時發現其 Ce^{3+} 的濃度減少， Ce^{4+} 增加。圖 3.3.7 為塊材與微粒樣品 0.02 torr 磁化率對溫度關係圖的比較。塊材在 3 K~6 K 的區間的磁性行為是鐵磁性的，所以磁化率近乎飽和成直線，相較於微粒磁化率的最大值，微粒樣品的磁化率約只有塊材的 30%，似乎暗示微粒中的 Ce^{3+} 的濃度只有塊材的 30%，從微粒樣品在 10 K 的 M-H 圖中，可求出 $\chi = dM / dH = M / H$ ，其正比於 Ce^{3+} 的濃度。與塊材樣品的 χ (10 K) 值比較，微粒樣品中的 Ce^{3+} 濃度約佔塊材樣品的 35%。為了確定此現象也在高於 T_f (晶格場溫度)出現，圖 3.3.8 畫出微粒 $\chi^{-1}(T)$ 的圖形，藉由其直線部分的斜率可以求得

居禮常數C約為 0.26。居禮常數 ($C = N \mu_{\text{eff}}^2 / 3 k_B$) 正比於每莫耳樣品中的 Ce^{3+} 數目。0.02 Torr的居禮常數與塊材樣品相比($C= 0.77$)約為塊材樣品的 33%。由以上結果可知微粒樣品 Ce^{3+} 的數目確實減少，而 Ce^{4+} 的數目增加。顯示微粒樣品中的 Ce^{3+} 濃度為塊材樣品的 33%，在文獻[2] $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$ 的平均粒徑為 $1.4 \mu\text{m}$ 時， Ce^{3+} 的濃度為塊材的 70%，本實驗的樣品平均粒徑為 30 nm， Ce^{3+} 的濃度更加減少。顯示當 CeAl_4 樣品的粒徑變小時， Ce^{3+} 濃度變少，即 Ce^{4+} 增加。雖然發現有此現象但目前的粒徑只有二個尺寸，缺乏更多不同粒徑的樣品，因此無法明確判斷出 Ce^{3+} 濃度與尺寸的函數關係，因此不確定此效應是由體積效應或是表面效應的所造成，但由於我們的樣品，平均粒徑約為 30 nm，表面原子約只佔 10%。若為表面效應造成，即微粒樣品表面的Ce都變成 Ce^{4+} ，似乎尚不足以解釋 Ce^{3+} 這麼小的濃度。相信這當中還有其他的因素，所以我們需要更多不同尺寸的樣品來作更進一步的探討。

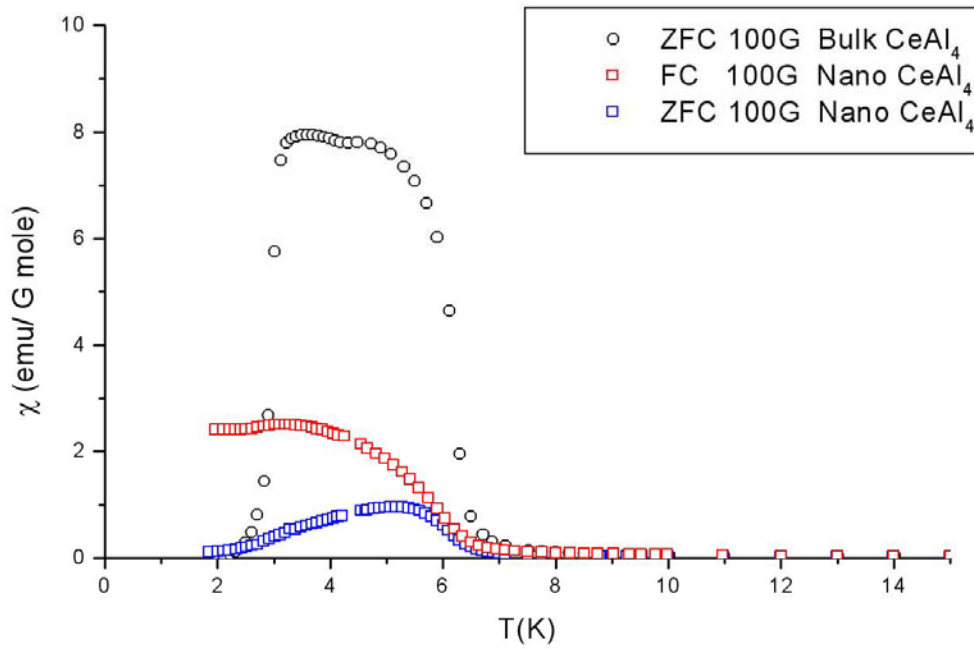


圖 3.3.7 CeAl4 0.02 Torr 樣品與塊材的 χ -T 關係圖

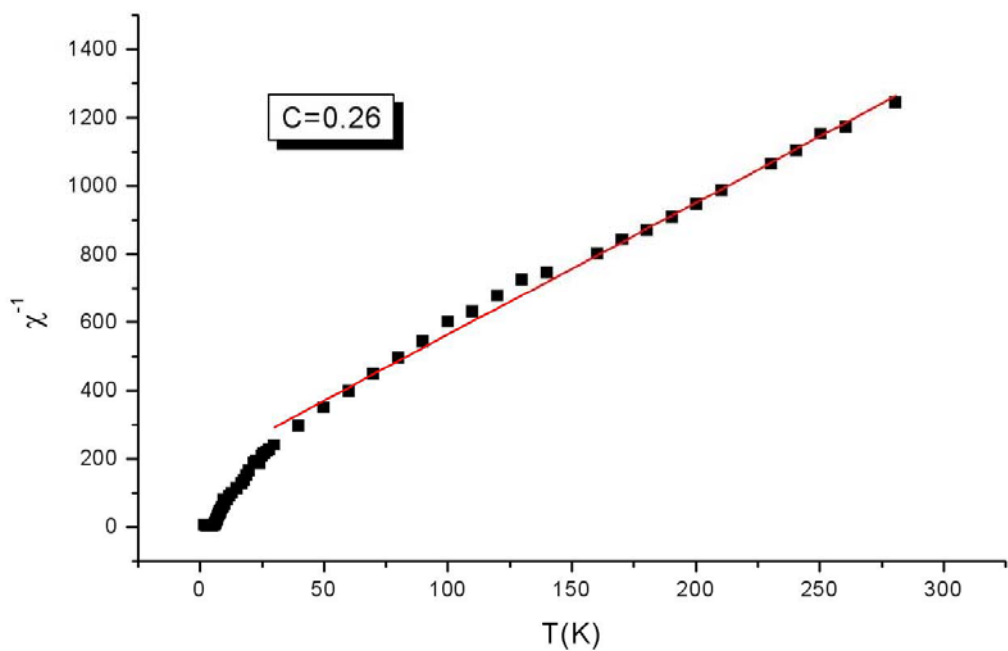


圖 3.3.8 CeAl4 0.02 Torr 樣品 χ^{-1} -T 關係圖

§ 3.4 結論

綜合以上的結果可以獲得下列主要的結論

- 1 Nd : YAG 雷射蒸鍍在 0.02 Torr~0.2 Torr 的氮氣壓力下，能夠獲得良好的奈米微粒樣品，其成分組成與母材一致。
- 2 本實驗預期藉由改變壓力製作不同粒徑大小，結果發現粒徑變化不明顯。顯示在此蒸鍍系統中，製程氣體的壓力可能不是決定樣品顆粒大小的主要因素。
- 2 在磁化率實驗使用的微粒樣品粒徑分布為 $30 \text{ nm} \pm 16.7 \text{ nm}$ 時，在低溫的磁化率顯現出超順磁性。表示樣品仍為鐵磁性。
- 4 微粒樣品的反鐵磁性有明顯被抑制的現象，顯示樣品尺寸變小時，有抑制間接交互作用的可能性。
- 5 微粒樣品中 Ce^{3+} 的濃度明顯減少，約為塊材樣品的 33%， Ce^{4+} 濃度增加。與之前的文獻結果相近，但尚不了解其主要機制為何。

參考文獻：

- 1 Size-Induced Transition from Magnetic Ordering to Kondo Behavior
In(Ce,Al)Compounds,PRL.,Volumn 84,Number 21
- 2 Size effect on magnetic ordering in Ce_3Al_{11} , Physica B329-333(2003)
620-621
- 3 納米材料和納米結構，張立德 牟季美 著，科學出版社(2001)
p61~p62
- 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 Introduction to magnetic materials ， B.D. CULLITY ， p410~p414
- 6 Du Y W , J.Appl.Phys.,63,4100(1998)
- 7 The magnetic structures of Ce_3Al_{11} : a sing crystal study
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 148(1995)397-408
- 8 Surface nanostructuring of metals by laser irradiation : effect of pulse
duration,wavelength and gas atmosphere,Appl.Phys.A79,1433-1437(2004)
- 9 Formation,structure and nonlinear optical properties of carbon nanoprticles
synthesized by pulsed laser ablation, Appl.Phys.A79,1079-1082(2004)
- 10 Pulsed laser vaporization and deposition,Review of modern
Physics,Vol.72,No.1,January 2000