

國立交通大學

電子物理系

碩士論文

摻鐵釷錳氧化物的磁性研究

Magnetic Properties of Fe-doped YMnO_3



研究生：張竣揚

指導教授：莊振益 教授

中華民國九十八年一月

摻鐵鈮錳氧化物的磁性研究

Magnetic Properties of Fe-doped YMnO_3

研究生：張竣揚

Student : Chun-Yang Chang

指導教授：莊振益 教授

Advisor : Prof. Jenh-Yih Juang

國立交通大學

電子物理學系



Submitted to Department of Electrophysics
College of Science
National Chiao Tung University
in partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master
in
Electrophysics
January 2009
Hsinchu, Taiwan

中華民國九十八年一月

摻鐵鈮錳氧化物的磁性研究

學生：張竣揚

指導教授：莊振益 教授

國立交通大學 電子物理系碩士班

中文摘要

在本論文研究使用固態燒結法來製備 $YMn_{1-x}Fe_xO_3$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) 化合物時，其晶體結構與磁性和鐵摻雜的關係。當三價的鐵離子 Fe^{3+} 摻雜在六方晶系結構的 $YMnO_3$ 中時，摻雜的鐵會取代 Mn，由於兩者的離子半徑的不同，摻雜會導致晶格扭曲，最後並造成相轉變。本實驗發現 $YMnO_3$ 六方晶系結構在 $x > 0.2$ 以上時，即有轉變成正交結構的情形，這樣的轉變是受到離子的特性和離子半徑影響。藉由脈衝雷射鍍膜(Pulse Laser Deposition, PLD)的技術，我們在(111)YSZ 的基板上成長 C 軸方向的 $YMn_{1-x}Fe_xO_3$ ($x=0, 0.1, 0.2$) 薄膜，並使用 X 光繞射(X-ray diffraction, XRD)與超導量子干涉儀(Superconducting Quantum Interference Device, SQUID)來研究薄膜的晶體結構與磁性，以進一步比較摻雜 Fe^{3+} 的效應。結果發現 Fe^{3+} 離子在 $YMn_{1-x}Fe_xO_3$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) 的粉末中表現出順磁的特性，而在 $YMn_{1-x}Fe_xO_3$ ($x=0, 0.1, 0.2$) 薄膜中則是呈現反鐵磁性，顯示基板與薄膜間的應力，可能在材料的磁性作用中，扮演極為關鍵的角色。

Magnetic Properties of Fe-doped YMnO_3

Student : Chun-Yang Chang

Advisor : Prof. Jenh-Yih Juang

Department of Electrophysics

National Chiao Tung University

Abstract

The compounds of $\text{YMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) studied in this thesis were synthesized by conventional solid state reaction method. The substitution of trivalent cation Fe^{3+} for Mn in the hexagonal YMnO_3 may lead to phase transition when exceeding certain concentration. In this study, we succeed that the hexagonal structure of $\text{YMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ can only sustain to $X \leq 0.2$. Such a transition usually depends on the cation nature and ionic radius . Epitaxially c -axis oriented thin films of $\text{YMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2$) were grown on (111) YSZ substrates by pulsed laser deposition technique .The crystalline structure and magnetic measurement of the compounds were studied to delineate the effect of doped Fe^{3+} . We observe that the magnetic properties of the bulk powders are quite different from that of the films with similar composition ,indicating that the substrate strain may also play an important role. The Fe^{3+} ion in the $\text{YMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) powder exhibits a paramagnetic characteristics while in the $\text{YMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.2$) thin films antiferromagnetism was observed.

致謝

經過了不少日子，終於完成了碩士論文，首先感謝我的指導教授-莊振益老師這幾年來的指導，有任何的問題總是可以教導我們許多的觀念及知識，還有固態實驗室的溫增明老師、吳光雄老師、林俊源老師，以及羅志偉老師，豐富的學識以及實驗的經驗技巧是我們要學習的。接者也要感謝固態實驗室的大家們，學長們無私的教導以及同學跟學弟妹的幫助，總在我需要幫助時適時地伸出援手，非常謝謝大家這幾年來的照顧，這一段相處的回憶我會牢牢記得的。

最後，我要感謝我的家人，媽媽總是常常鼓勵我、支持著我，當然爸爸和妹妹也是一樣的關心著我，讓我可以放心的好好唸完研究所，這只是一個人生階段，在下一個階段我會更加的努力認真。

目錄

中文摘要	i
英文摘要	ii
致謝	iii
目錄	iv
圖目錄	vi
表目錄	x
第一章 緒論	1
第二章 多鐵材料基本特性簡介	5
2-1. 磁性特性介紹	5
2-1-1. 順磁性	5
2-1-2. 反磁性	6
2-1-3. 鐵磁性	7
2-1-4. 反鐵磁性	11
2-2. 鐵電性介紹	12
2-3. 鈮錳氧化物 $YMnO_3$ 特性介紹	14
第三章 實驗樣品製備與量測介紹	19
3-1. 靶材製作流程	19
3-2. 薄膜製備流程與脈衝雷射	22

3-3. X-Ray 繞射	25
3-4. 磁化率量測	27
第四章 實驗結果與討論.....	29
4-1. 粉末分析.....	29
4-1-1. XRD 分析	29
4-1-2. 磁性分析	33
4-2. 薄膜分析	49
4-1-1. XRD 分析	49
4-1-2. 磁性分析	53
第五章 結論.....	59
參考文獻	61



圖目錄

圖 1-1. The relation between multiferroic and magnetoelectric materials.....	2
圖 2-1-1 順磁性磁矩示意圖與磁化率跟溫度的關係圖。.....	6
圖 2-1-2 反磁性磁矩示意圖(左圖)與磁化率跟溫度的關係圖(右圖).....	7
圖 2-1-3-1 鐵磁性磁矩示意圖與磁化率跟溫度的關係圖。.....	9
圖 2-1-3-2 磁滯曲線.....	10
圖 2-1-3-3 順磁性、反鐵磁性以及反磁性的 M-H 圖.....	10
圖 2-1-4 反鐵磁性磁矩示意圖與磁化率跟溫度的關係圖.....	11
圖 2-2-1 電滯曲線.....	13
圖 2-2-2 各種 PE 曲線所代表的材料極化特性.....	13
圖 2-3-1 稀土族錳氧化物其稀土族離子半徑大小與所存在的結構.....	15
圖 2-3-2 各種稀土族錳氧化物單晶的相轉變溫度。(綠點為六方晶系；紅點為正交晶系).....	16
圖 2-3-3 (a)YMnO ₃ 的六方晶系結構以及(b)ab 平面上 z=0 與(c)z=1/2 的結構.....	16
圖 2-3-4 各種反鐵性的磁性結構的分類.....	17

圖 2-3-5 eg 跟 t2g 的軌域圖。	17
圖 2-3-6 YMnO ₃ 六方晶系的 3d 軌域能階。	18
圖 3-1-1 塊材樣品製備流程圖。	21
圖 3-2-1 PLD 鍍膜系統示意圖。	24
圖 3-3-1 布拉格(Bragg)繞射條件示意圖。	25
圖 3-4-1 RSO Centering Measurement and Measured SQUID Voltage Response.	28
圖 4-1-1-1. YMnO ₃ 中摻雜不同比例 Fe ⁺³ 離子的 XRD 圖。(*為 YFeO ₃ 的峰值)	31
圖 4-1-1-2. YMnO ₃ 摻雜不同比例 Fe ⁺³ 離子的 XRD 圖。	32
圖 4-1-1-3. YMnO ₃ a 軸與 c 軸晶格常數與 Fe ⁺³ 離子摻雜比例之變化關係。	32
圖 4-1-2-1 外加磁場 100 Oe 的多晶粉末 YMnO ₃ ZFC-FC MT 圖。	37
圖 4-1-2-2 外加磁場 1000 Oe 的多晶粉末 YMnO ₃ ZFC-FC MT 圖。	37
圖 4-1-2-3 外加磁場 100 Oe 的多晶粉末 YMn _{0.9} Fe _{0.1} O ₃ ZFC-FC MT 圖。	38
圖 4-1-2-4 外加磁場 1000 Oe 的多晶粉末 YMn _{0.9} Fe _{0.1} O ₃ ZFC-FC MT 圖。	38

圖 4-1-2-5 外加磁場 100 Oe 的多晶粉末 $\text{YMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ ZFC-FC MT	
圖	39
圖 4-1-2-6 外加磁場 1000 Oe 的多晶粉末 $\text{YMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ ZFC-FC MT	
圖	39
圖 4-1-2-7 外加磁場 100 Oe 的多晶粉末 $\text{YMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ ZFC-FC MT	
圖	40
圖 4-1-2-8 外加磁場 1000 Oe 的多晶粉末 $\text{YMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ ZFC-FC MT	
圖	40
圖 4-1-2-9 外加磁場 100 Oe 的 $\text{YMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0$ 、 0.1 、 0.3) ZFC-FC MT	
圖	41
圖 4-1-2-10 不同 Fe^{+3} 離子摻雜比例外加磁場 100 Oe 的 $\frac{1}{\chi}$ -T 圖	42
圖 4-1-2-11 多晶粉末 YMnO_3 的 M-H 圖	43
圖 4-1-2-12 多晶粉末 YMnO_3 中央放大的 M-H 圖	43
圖 4-1-2-13 多晶粉末 $\text{YMn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ 的 M-H 圖	44
圖 4-1-2-14 多晶粉末 $\text{YMn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ 中央區域放大的 M-H 圖	44
圖 4-1-2-15 多晶粉末 $\text{YMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 的 M-H 圖	45
圖 4-1-2-16 多晶粉末 $\text{YMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 中央區域放大的 M-H 圖	45
圖 4-1-2-17 多晶粉末 $\text{YMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ 的 M-H 圖	46
圖 4-1-2-18 多晶粉末 $\text{YMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ 中央區域放大的 M-H 圖	46

圖 4-1-2-19 殘磁量對殘雜比例的圖。	47
圖 4-1-2-20 矯頑磁力對殘雜比例的圖。	47
圖 4-1-2-21 $YMn_{1-x}Fe_xO_3$ 的 XRD 圖。	48
圖 4-1-2-22 $YMn_{1-x}Fe_xO_3(x=0,0.1, 0.2, 0.3)$ 在外加磁場為 5 kOe 的 X-T 以及 $\frac{1}{\lambda}$ -T 圖。	48
圖 4-2-1-1 h- $YMnO_3/YSZ(111)$ 的 XRD 圖。	51
圖 4-2-1-2 h- $YMn_{0.9}Fe_{0.1}O_3/YSZ(111)$ 的 XRD 圖。	51
圖 4-2-1-3 h- $YMn_{0.8}Fe_{0.2}O_3/YSZ(111)$ 的 XRD 圖。	52
圖 4-2-2-1 h- $YMnO_3/YSZ(111)$ 薄膜的 X-T 圖。	54
圖 4-2-2-2 h- $YMn_{0.9}Fe_{0.1}O_3/YSZ(111)$ 薄膜的 X-T 圖。	55
圖 4-2-2-3 h- $YMn_{0.8}Fe_{0.2}O_3/YSZ(111)$ 薄膜的 X-T 圖。	55
圖 4-2-2-4 外加磁場 500 Oe 的多晶粉末 $YMnO_3$ ZFC-FC MT 圖。	56
圖 4-2-2-5 外加磁場 500 Oe 的多晶粉末 $YMn_{0.9}Fe_{0.1}O_3$ ZFC-FC MT 圖。	56
圖 4-2-2-6 外加磁場 500 Oe 的多晶粉末 $YMn_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ ZFC-FC MT 圖。	57
圖 4-2-2-7 h- $YMnO_3/YSZ$ 薄膜的 M-H 圖。	57
圖 4-2-2-8 h- $YMn_{0.8}Fe_{0.1}O_3/YSZ$ 薄膜的 M-H 圖。	58
圖 4-2-2-9 h- $YMn_{0.8}Fe_{0.2}O_3/YSZ$ 薄膜的 M-H 圖。	58

表目錄

表一 不同摻雜比例的晶格常數。.....	30
表二 外加磁場 100 Oe 中不同 Fe^{3+} 離子摻雜的居禮-魏斯溫度。.....	35
表三 基板的晶格常數。.....	49
表四 鍍膜所使用的條件。.....	50



第一章

緒論

多鐵性材料是一種與氧化物陶瓷超導材料相似的化合物，它能在單一材料上呈現了鐵電跟鐵磁(反鐵)的多重特性，具有廣泛的應用潛力，鐵電材料也常伴隨其他相關特性，如壓電(piezoelectricity)，焦電性(pyroelectricity)，與極高的介電常數(dielectric constant)等。這類材料可以應用於記憶器(multiple-state memory)、微促動(microactuator)、感測器(sensors)，與自旋電子元件(spintronic)等等[1-6]。在十八、十九世紀，壓電性與焦電性開始廣泛被科學家所研究，其中以 1880 年 J. Curie 與 P. Curie 的研究最具代表性。壓電性是指對不具有對稱中心的晶體外加電場，會產生應變；或反之給予晶體外加應變，也會產生電極化的改變的一種物理現象。另有些晶體的電極化量會因為受到外在應力與溫度的影響而產生改變，此則稱作焦電性。壓電材料或焦電材料並不一定都具有鐵電性，在 1920 年法國人 Valasek 發現在酒石酸鉀鈉 ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 中有特異的介電性質，造成鐵電材料研究的熱潮。鐵電材料皆具有多方向自發極化的特性，在晶胞內的原子，由於不同的堆疊結構，如鈣鈦礦結構，使得正負電荷產生相對位移，形成電偶極矩，讓晶體在不加外電場時就具有自發極化現象，且自發極化的方向能夠藉由外加電場反轉或重新定向。目前發現

在 32 種晶體點群中，只有 10 種具有這種極化的表現，再加上還要具有磁性地特徵就更加少了。由圖 1-1[7]可以看出只有少部分的材料可以同時具有電與磁有序結構的特性，且它們之中只有極少數顯現有夠強的磁與電有序參數的耦合。一般而言，若材料中具有足夠大的磁電有序結構的耦合作用時，我們可以藉由這種特性透過磁(或電)場的方式來控制電(或磁)有序的方向和大小，並應用於磁電元件的設計。

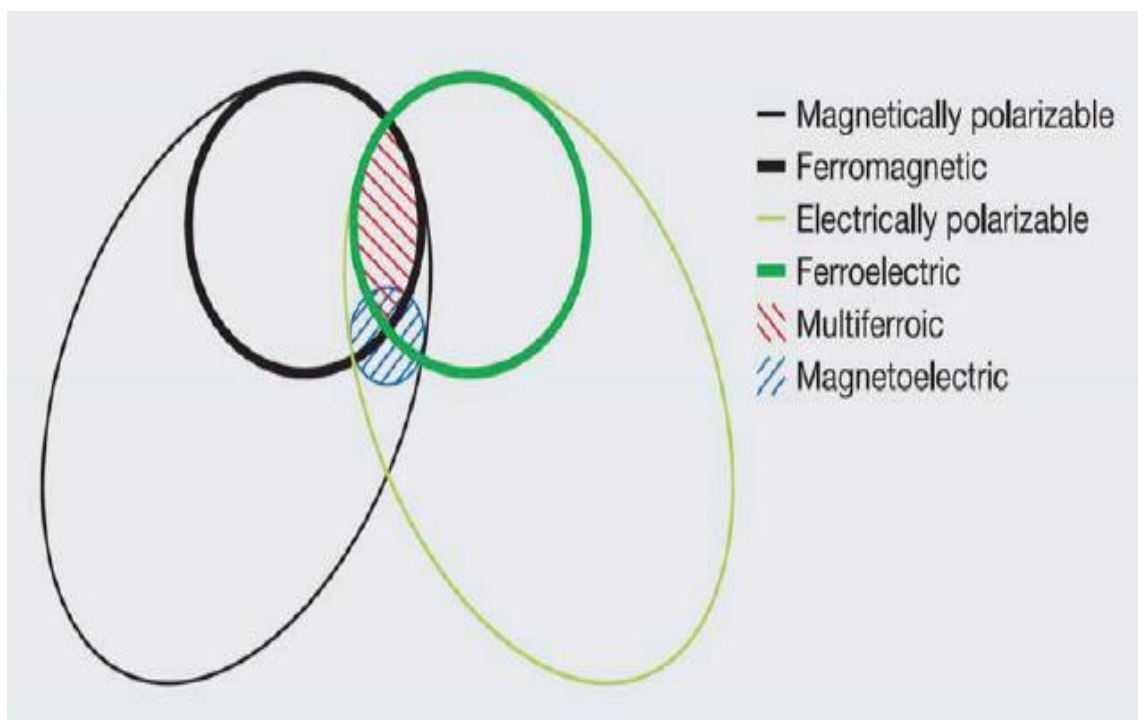


圖1-1. The relation between multiferroic and magnetoelectric materials[7].

稀土錳氧化物(ReMnO_3)會形成兩種不同的結晶體結構，這可以從稀土元素的離子半徑來比較，隨者稀土離子半徑的減小，晶體結構從離子半徑較大的 La 到 Dy (La,Pr,Nd,Sm,Eu,Gd,Tb,Dy)的正交結構(orthorhombic)，到離子半徑較小的 Ho 包括 Y (Ho,Er,Tm,Yb,Lu,Y)變成了六方結構(hexagonal)。稀土族錳氧化物(ReMnO_3)多鐵材料具有鐵電(ferroelectricity)與反鐵磁(antiferromagnetism)共存的現象，而藉由分析兩種有序參數間可能存在的耦合效應，並瞭解其中的物理機制，以達到可以透過外加電場或磁場來影響這兩種特性的功能性，遂成為近幾年來廣為矚目的研究課題。

要使 ABO_3 化合物在結構上形成穩定的鈣鈦礦結構(perovskite)，陽離子與陰離子必須有相當的限制，一般以容忍因子 t (Goldschmidt tolerance factor)來描述：

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{(r_B + r_O)\sqrt{2}}$$

式中 r_A 代表稀土離子的半徑， r_B 代表錳離子的半徑， r_O 代表氧離子的半徑。容忍因子在 $0.75 < t < 1.1$ 範圍中，會保持穩定的鈣鈦礦結構； $t < 0.75$ 則形成鈦鐵礦結構； $t > 1.1$ 則可能形成方解石或紋石結構。

結構的變化除了容忍因子(Goldschmidt tolerance factor)的影響外，錳氧化物還要考慮到 Mn^{3+} 離子的 Jahn-Teller effect 影響[8]，例如 YMnO_3 跟 YFeO_3 兩種化合物，雖然擁有相同容忍因子($t=0.835$)，但是卻有不同的結晶構造；其中 YMnO_3 為六方結構而 YFeO_3 為正交結構，即被認為是因為 Mn^{3+}

為 Jahn-Teller 效應較強的離子所致。另一方面，改變 t 值也會使同一材料的結構發生改變。例如，當 $\text{YMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ 材料 $x \geq 0.2$ ($x=0.2, t=0.839$) 時，晶體結構就會開始從六方晶系轉變為正交晶系，而相對地 $\text{YMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ 卻是要 $x \geq 0.3$ ($x=0.3, t=0.837$) 時，才會有結構變化。比較兩者 t 值變化不大，但 $\text{YMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ 比 $\text{YMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ 需要更大摻雜濃度才會導致結構上的改變。一般認為這是因為 Cu^{2+} 跟 Mn^{3+} 一樣具有 Jahn-Teller effect 的特性所致。也就是說具有 Jahn-Teller effect 離子數目的變化相對於 t 值對結構變化的影響扮演更重要的角色。對於六方晶系的稀土錳氧化物(REMnO_3)而言，研究摻雜對其特性的影響，多著眼於摻雜在 Re^{3+} 離子的位置上的效應，比較少研究是著墨於摻雜在 Mn^{3+} 離子上的影響。本研究嘗試研究摻雜在 Mn^{3+} 上的影響，因此藉由摻雜過渡元素中具有鐵磁性以及沒有 Jahn-Teller effect 的 Fe^{3+} 離子來取代 YMnO_3 的 Mn^{3+} 離子，來達到造成帶有 Jahn-Teller effect 離子數目改變但不會影響到 t 值的目的，並藉此來研究鐵磁離子的摻雜及 Jahn-Teller effect 對 YMnO_3 在晶體與磁性結構可能造成的影響和期間牽涉的物理機制。

本論文將在第二章介紹材料磁性的基本特性；第三章將敘述實驗的流程以及量測儀器的介紹；第四章討論實驗的結果；第五章則是結論。

第二章

多鐵材料基本特性簡介

2-1. 磁性特性介紹：

物質的磁性主要是由電子自旋所貢獻，而電子繞行原子核的軌道運動所造成的磁性影響是可以忽略的，所以對於內部具有未成對電子的原子或離子，例如過度元素及稀土元素等等，因淨磁矩不為零而呈現磁特性。當元素互相進行化學鍵結形成化合物時，它們各自所含的最外層電子會因電子轉移或共用，而使最外層電子軌域擁有成對電子或形成空軌域，除非鍵結元素內層電子軌域含有未成對的電子，否則這類分子或晶體不會具有磁性。接下來介紹幾種磁的特性。



2-1-1. 順磁性(Paramagnetism)：

順磁性物質所含之原子或離子，其電子自旋或軌道運動所造成的磁矩，當沒有外加磁場時，因熱擾動平均磁化量為零。外加磁場後，雖然熱擾動平均掉大部分的自由磁矩，但整體而言，其磁矩的平均方向會稍有沿磁場方向偏轉的效應，因而產生一平行於外加磁場的微弱的感應磁化量。

順磁性物質的磁化率 χ_p 與溫度 T 有密切的關係，遵守居禮定律(Curie's Law)：

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

其中 C 為居里常數(Curie Constant)，T 為絕對溫度，如圖 2-1-1 所示。

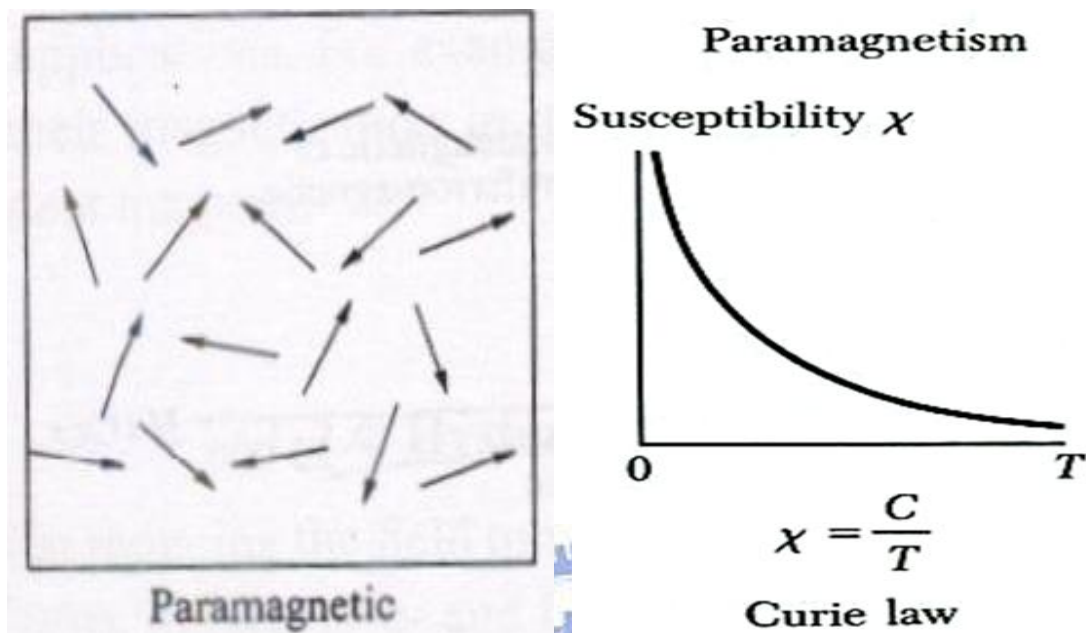


圖 2-1-1 順磁性磁矩示意圖與磁化率跟溫度的關係圖。

2-1-2. 反磁性(Diamagnetism)：

反磁性在所有物質中都會存在，反磁性是由於電子的軌道運動，在外加磁場作用時，所造成的磁化反應。根據冷次定律，原子會產生一個跟外加磁場相抗的感應磁場，這是為了阻止外加磁場進入原子的變化，所以呈現的磁化會與外加磁場的方向相反的反磁性。因為反磁性是弱磁性，所以在物質中由帶有磁矩的原子所造成的順磁性將會很容易的掩蓋反磁性。反磁性的磁化率隨溫度變化行為如圖 2-1-2 所示。

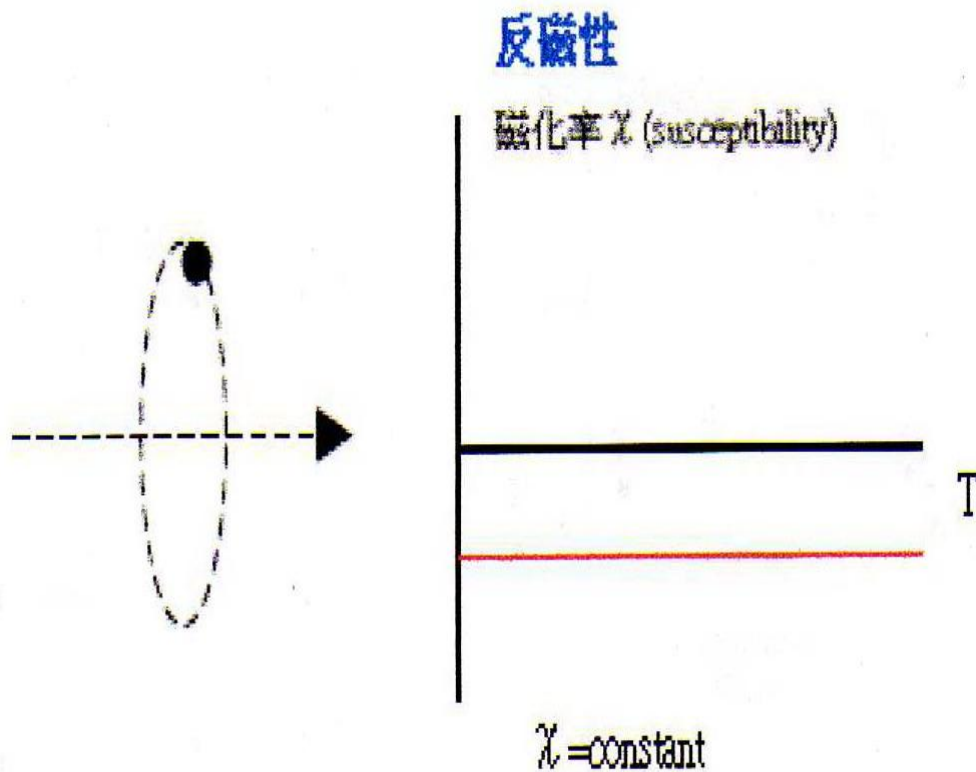


圖 2-1-2 反磁性磁矩示意圖(左圖)與磁化率跟溫度的關係圖(右圖)。

2-1-3. 鐵磁性(Ferromagnetism)：

在鐵磁性物質中，帶有磁矩的相鄰原子之間，有強烈的交互作用，其磁偶極的耦合作用，在適當的溫度下，可克服溫度所造成的熱擾動，使磁矩排列成有序的結構，並導致顯著的自生磁化(spontaneous magnetization)性質。鐵磁性物質的溫度比臨界溫度高時，鐵磁性會變成順磁性，並遵守

居里-魏斯定律(Curie-Weiss Law)：

$$\chi_c = \frac{C}{T - T_c}, \quad (T > T_c)$$

其中， C 為居禮常數， T_c 為臨界溫度，稱為居里溫度(Curie Temperature) ，如圖 2-1-3-1 所示。若將未帶磁性的鐵磁性物質(例如：鐵、鈷、鎳及其合金)置於一外加磁場中，該磁場可以將此材料磁化，使之帶有磁性，而且在外加磁場移除後，鐵磁性物質的磁性不會馬上消除，仍保有磁性，此即為磁滯現象，如圖 2-1-3-2 所示。圖中顯示，將鐵磁性物質存在於一外加磁場時，當外加磁場由零(A 點)逐漸增大時，鐵磁性物質之感應磁場也隨之增大，而外加磁場增大到某一程度後，無論磁場再如何加大，鐵磁性物質中之感應磁場也不再變化，此即達到飽和(C 點)。此時，在逐漸減小外加磁場時，鐵磁性物質之感應磁場亦隨之緩慢減小，其路徑並不沿原磁化曲線 (magnetization curve)CBA 返回，而是沿著另一曲線 CD 變化，直到外加磁場降為零，而鐵磁性物質仍保有磁性，此點(D 點)所具有的磁場稱為該磁性物質之殘磁量(remanent magnetization) 。若欲使該磁性物質之感應磁場趨於零(E 點)時，則需外加一反向磁場來達到去磁的效果。此時，E 點之反向磁場稱為物質之抗磁力或矯頑磁力(coercivity) ，或稱之為抗磁場強度(coercive field intensity) 。類同正向磁場之效應，反向磁場大到某一程度後，鐵磁性物質磁化強度亦會達到飽和(F 點)，減小反向磁場至零點(G 點)，鐵磁性物質仍具磁性。再通以正向磁場，磁化曲線會沿著曲線 GC 到達 C 點而形成依各封閉曲線。至於反鐵磁性跟順磁性物質所量測的 M-H 圖則會是一直線，斜率會為正的，而反磁性物質的 M-H 圖也是為一條線，斜率為負的，這些磁

性物質則與鐵磁性物質不同，不會有磁滯的情形，如圖 2-1-3-3 所示

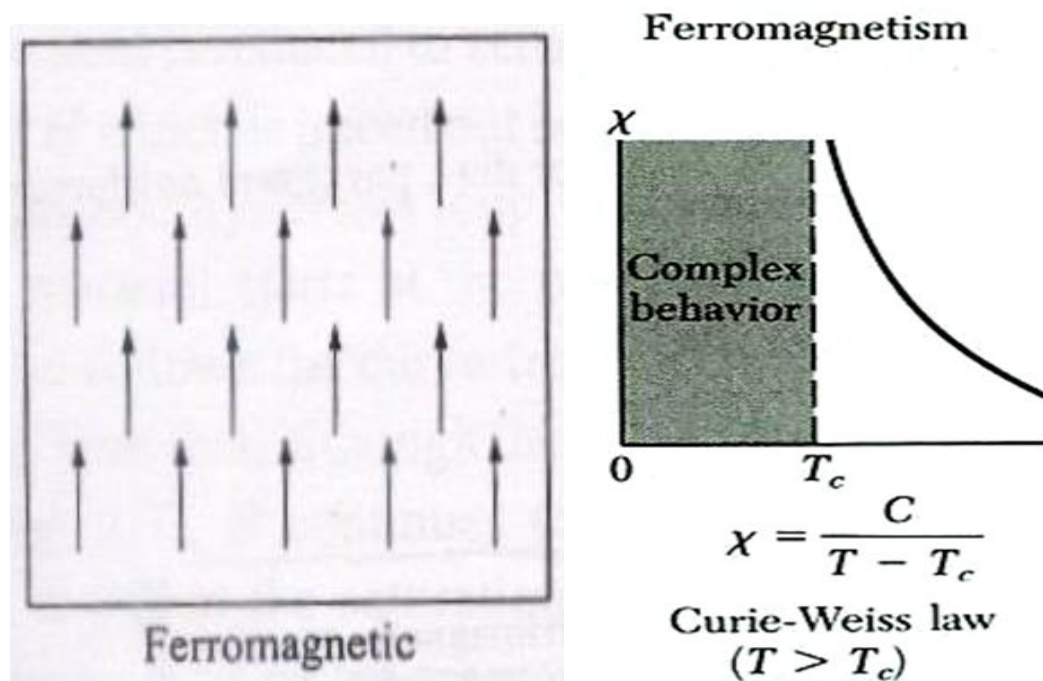


圖 2-1-3-1 鐵磁性磁矩示意圖與磁化率跟溫度的關係圖。

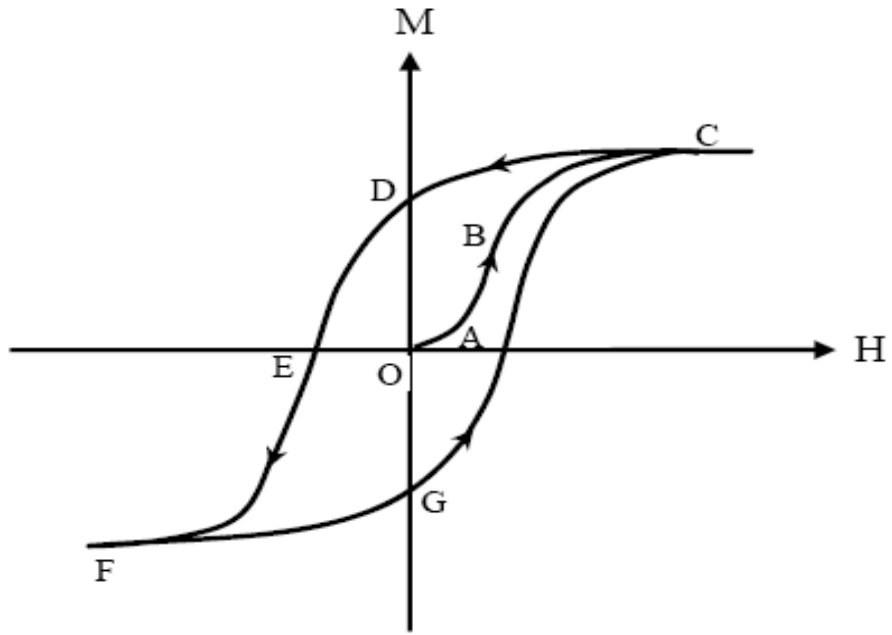


圖 2-1-3-2 磁滯曲線。

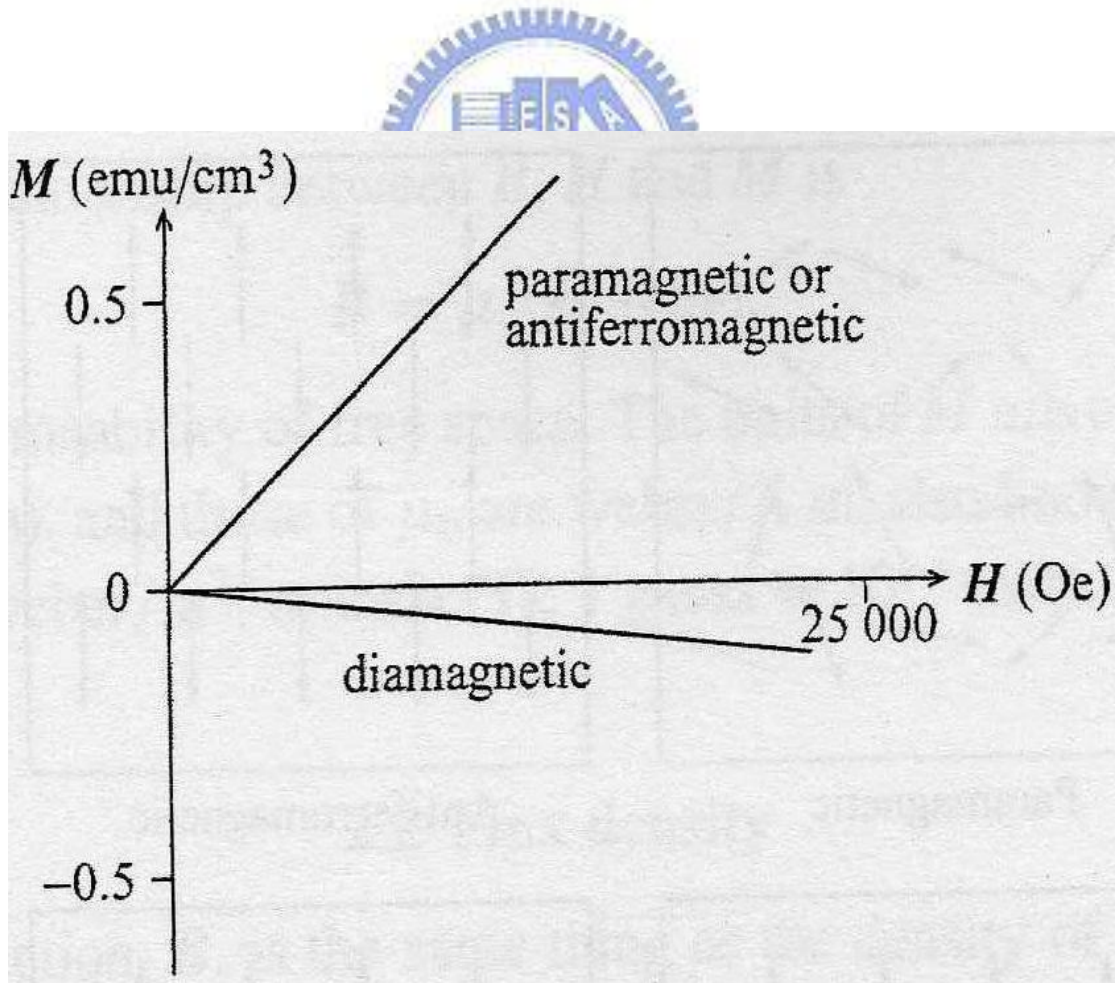


圖 2-1-3-3 順磁性、反鐵磁性以及反磁性的 M-H 圖。

2-1-4. 反鐵磁性(Antiferromagnetism)：

在反鐵磁性物質其相鄰原子之間是受到負的交互作用，所以造成反向且排列成有序的結構。因為是磁矩反平行排列，在沒外加磁場時，總的靜磁矩為零。這個物質也遵守者居禮-魏斯定律(Curie-Wiess Law)：

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

其中，C 為居禮常數， θ 稱為居禮-魏斯溫度(Curie-Wiess Temperature)。在臨界溫度 T_N 以上，磁化率與溫度的關係與順磁性物質相似，在溫度低於臨界溫度 T_N 時，磁化率是略為降低並趨於一個穩定的值。反鐵磁物質在它的 X-T 圖上有明顯的轉折點，會在臨界溫度 T_N 處，有一個極大的磁化率，臨界溫度 T_N 稱為尼爾溫度(Ne'el Temperature)，如圖 2-1-4 所示。

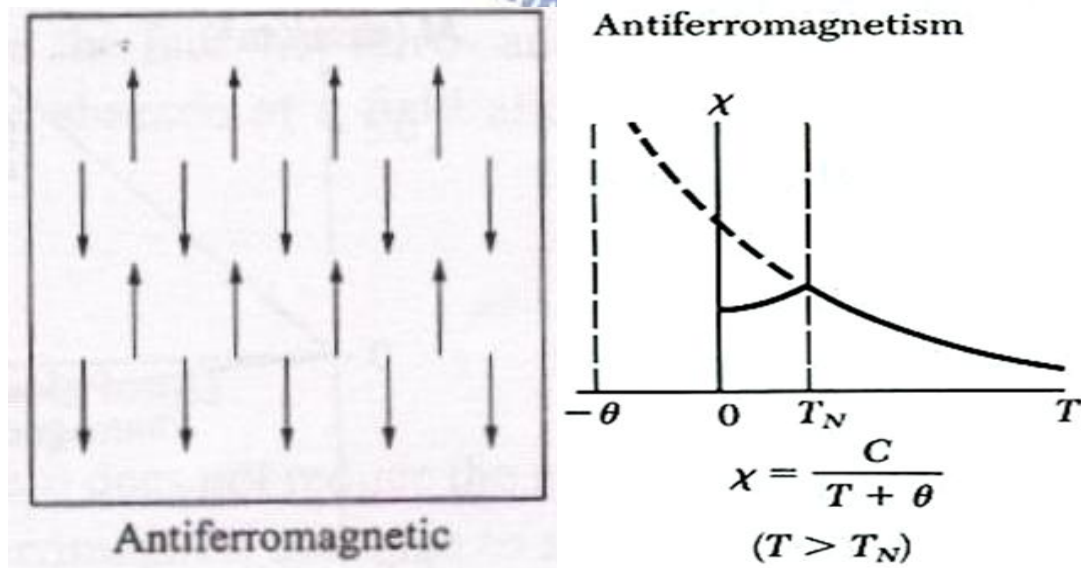


圖 2-1-4 反鐵磁性磁矩示意圖與磁化率跟溫度的關係圖。

2-2、鐵電性(ferroelectricity) 介紹：

由於結構的影響，某些物質的正負電荷會產生相對的位移，形成永久的電偶極矩，可以在沒有外加電場的情形下產生自發極化的現象，也可以藉由外加電場來改變自發極化地方向。圖 2-2-1 所示，為電極化 P 與外加電場 E 的關係，這個特性與鐵磁材料在磁場下行為類似被稱為鐵電現象或鐵電效應，假如無自發極化的現象，如一般的介電材料，P-E 圖將為一斜線。鐵電材料的相對介電常數可以定義為：

$$\epsilon_r = 1 + \left(\frac{1}{\epsilon_0} \right) \left(\frac{dP}{dE} \right)$$

圖 2-2-2 為各種 PE 曲線所代表的材料極化特性。鐵電性只會發生在某一溫度以下，超過時會變成順電性，由鐵電相變成順電相的轉換溫度被稱成為居禮溫度或居禮點 T_c ，根據居里-魏斯定律(Curie-Wiess Law)：

$$\epsilon_r = \frac{C}{T - T_0}$$

其中 C 為居禮常數， T_0 為低於 T_c 居禮溫度 的特性參數。

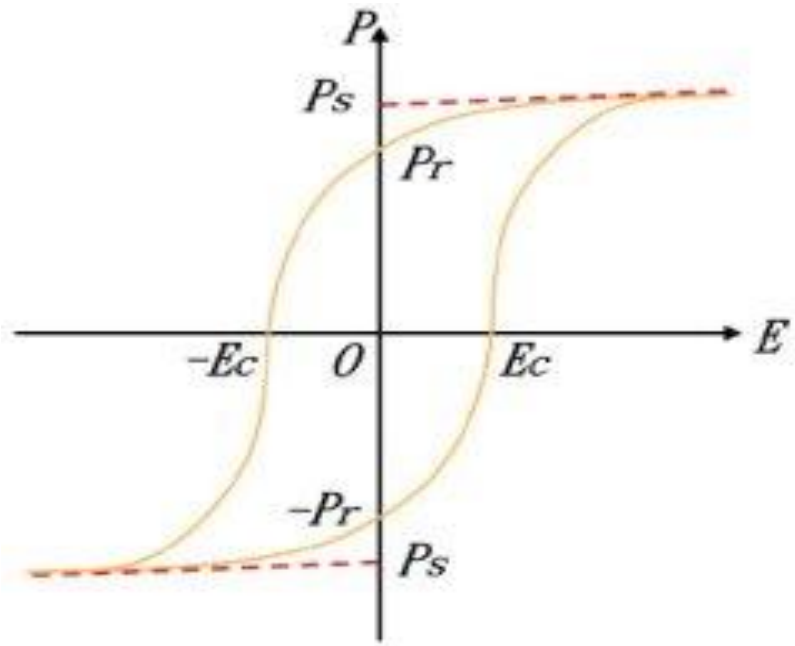


圖 2-2-1 電滯曲線。

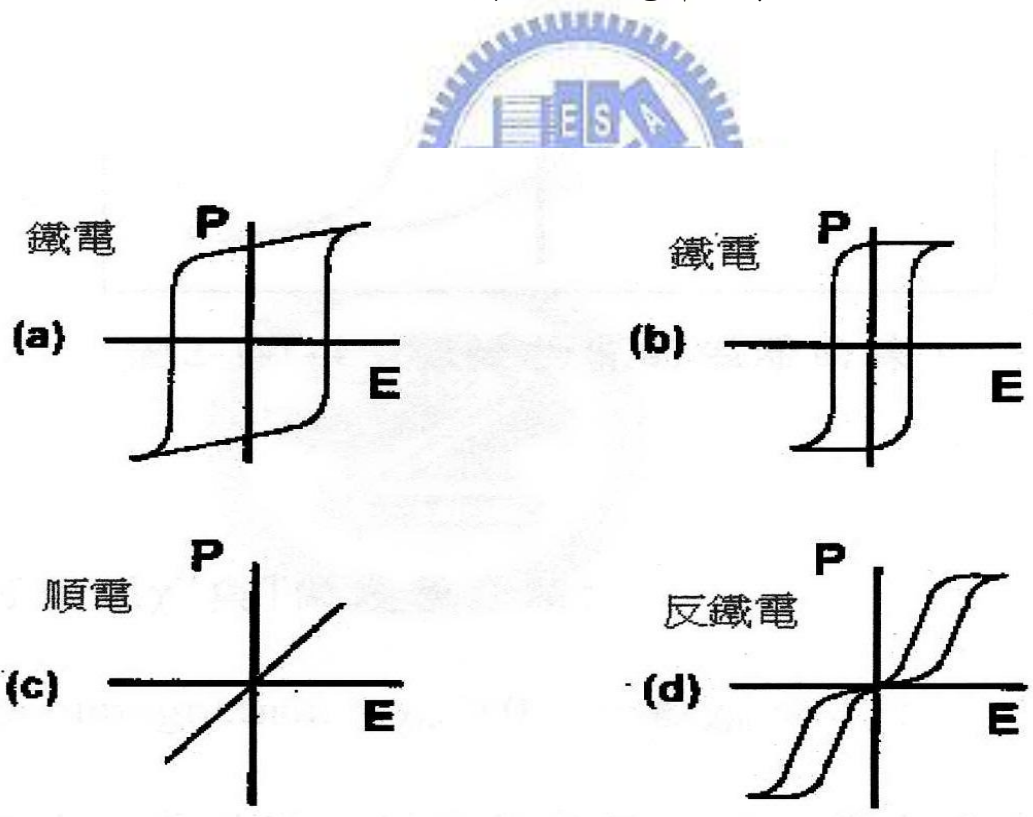


圖 2-2-2 各種 PE 曲線所代表的材料極化特性。

2-3. 六方晶系的鈮錳氧化物特性介紹：

YMnO₃ 依其形成條件，其結晶構造可具有六方晶系與正交晶系的結構，而稀土錳氧化合物(ReMnO₃)隨者 Re³⁺ 離子半徑的變化，晶體結構會有從六方晶系結構變成正交晶系結構的變化，如圖 2-3-1 所示[9]。對 ReMnO₃ 六方晶系的結構而言，鐵電相轉變溫度 T_c(Curie Temperature)會在 590 K 到 1000 K 之間，反鐵磁相轉變溫度 T_N(Neel Temperature)大都在 100 K 以下，如圖 2-3-2 所示[10]，六方晶系的 YMnO₃ 呈現的鐵電相轉變溫度大約為 910 K 左右，反鐵磁相轉變大約為 70 K 左右。在六方晶系結構的 YMnO₃ 中，在 ab 平面上 Mn³⁺ 離子被三個 O²⁻ 離子圍繞，在 Mn³⁺ 離子上下方還有兩個 O²⁻ 離子，使得 Mn³⁺ 離子形成一種 MnO₅ 雙三角錐(bipramid)結構，如圖 2-3-3 所示[11]。YMnO₃ 在 Mn-O 的平面上，Mn³⁺ 離子形成一種三角型的網絡，兩個相鄰最近的 Mn³⁺ 離子也會受到與其相鄰最近的 Mn³⁺ 離子影響，要使所有相鄰最近 Mn³⁺ 離子都有反鐵磁的耦合是不可能的，所以當低於 T_N 時會形成幾何挫敗(geometrical frustration)的狀態，從圖 2-3-4 可以看到幾種不同磁性結構的排法[12]。其鐵電性來自於 MnO₅ 的傾斜，導致 Y³⁺ 離子跟與 Mn³⁺ 離子共平面的 O²⁻ 離子之間距離發生改變，形成電偶極矩而有具有自發極化值。所以當材料溫度經過鐵電相轉變溫度時，結構上可以看到順電相跟鐵電相它們的 Y³⁺ 離子的位置會在 C 軸上有位移的現象發生。

稀土錳氧化合物 Mn^{3+} 離子的 d 軌域扮演非常重要的角色，因為錳離子跟氧離子之間庫倫力的影響，造成 Mn^{3+} 離子的 d 軌域的簡併態，因受到晶格場(crystal field)作用，而分裂成較高能量的 $e_g(d_{x^2-y^2}, d_{z^2-r^2})$ 與較低能的 $t_{2g}(d_{xy}, d_{yz}, d_{zx})$ 這兩個能階。另外為了使晶體的整體能量降低，晶格也會有扭曲的情形，這稱為 Jahn-Teller distortion，而能階會在一次的分裂，如圖 2-3-5[13]和圖 2-3-6 所示[14]。

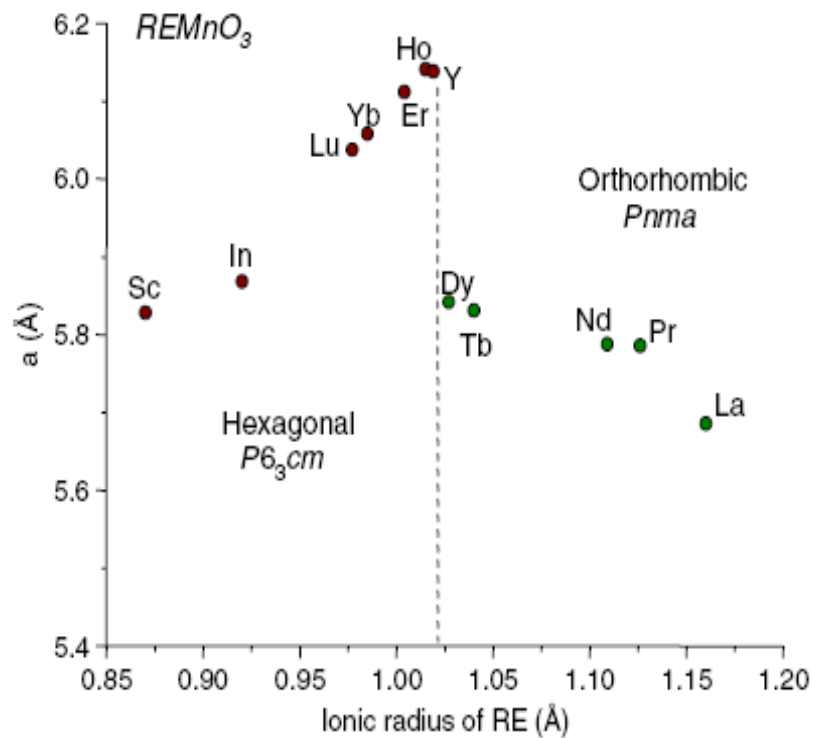


圖 2-3-1 稀土族錳氧化物其稀土族離子半徑大小與所存在的結構。[9]

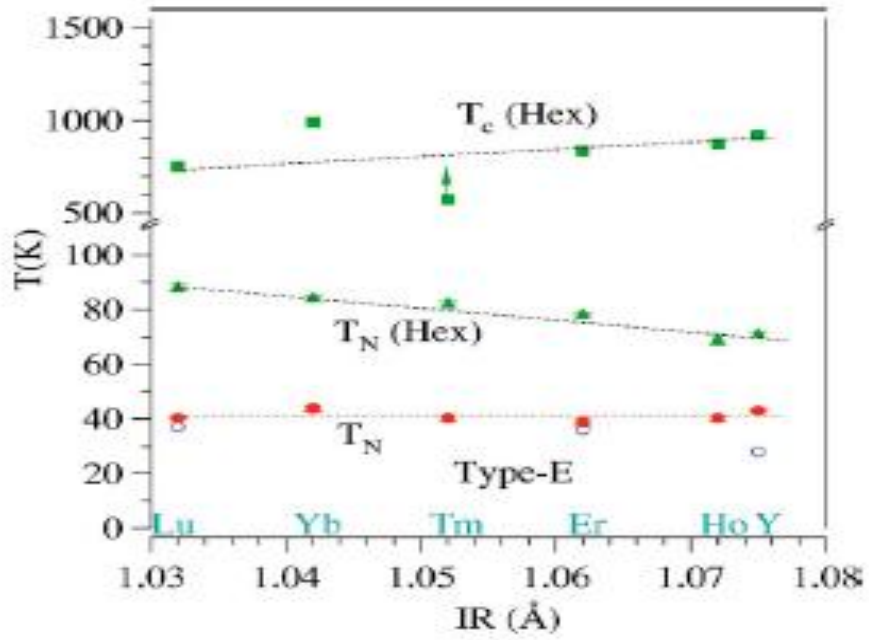


圖 2-3-2 各種稀土族錳氧化物單晶的相轉變溫度。(綠點為六方晶系；紅點為正交晶系)[10]

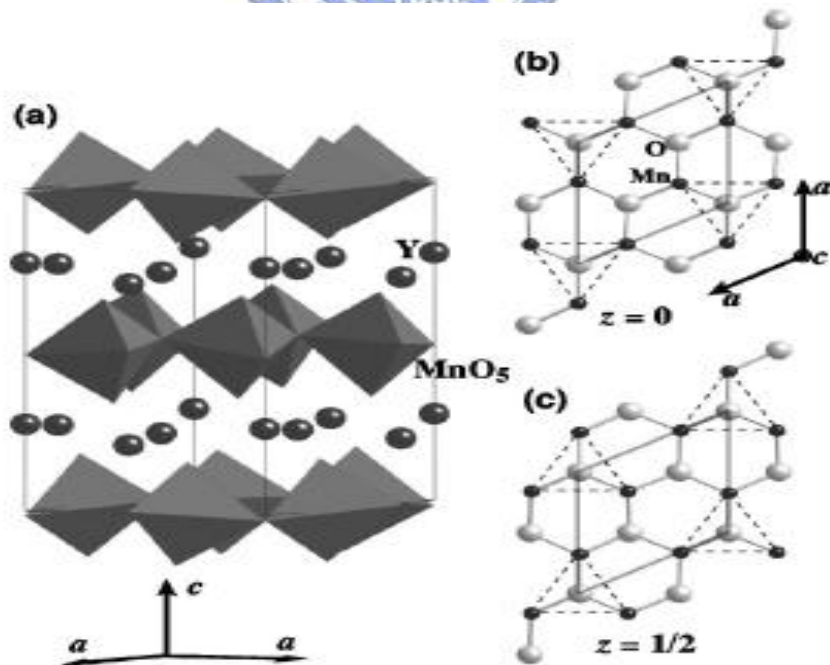


圖 2-3-3 (a)YMnO₃ 的六方晶系結構以及(b)ab 平面上 z=0 與(c)z=1/2 的結構。

A		E	
B		F	
C		G	
D			

圖2-3-4各種反鐵性的磁性結構的分類。[12]

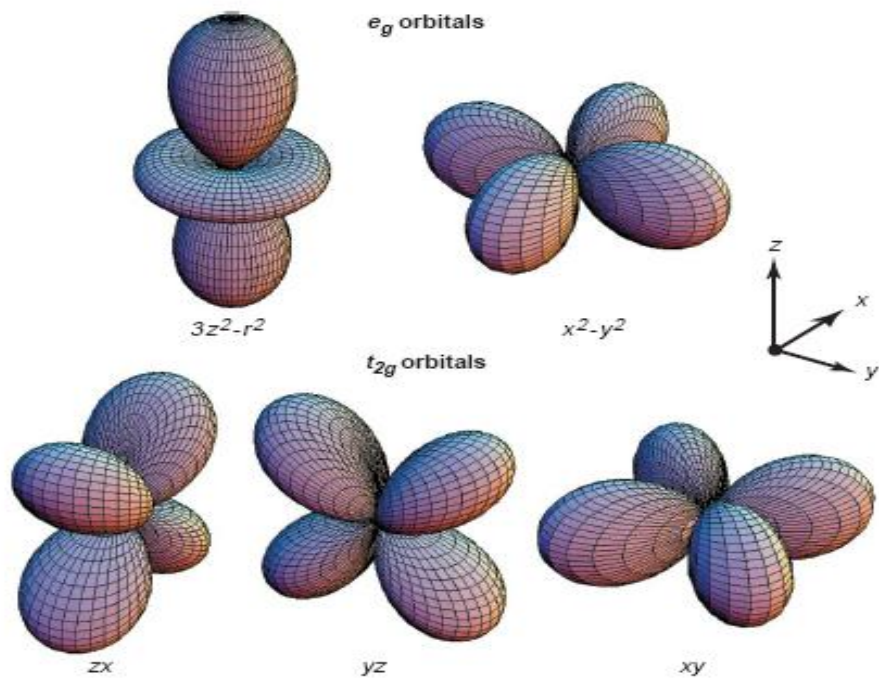


圖 2-3-5 e_g 跟 t_{2g} 的軌域圖。[13]

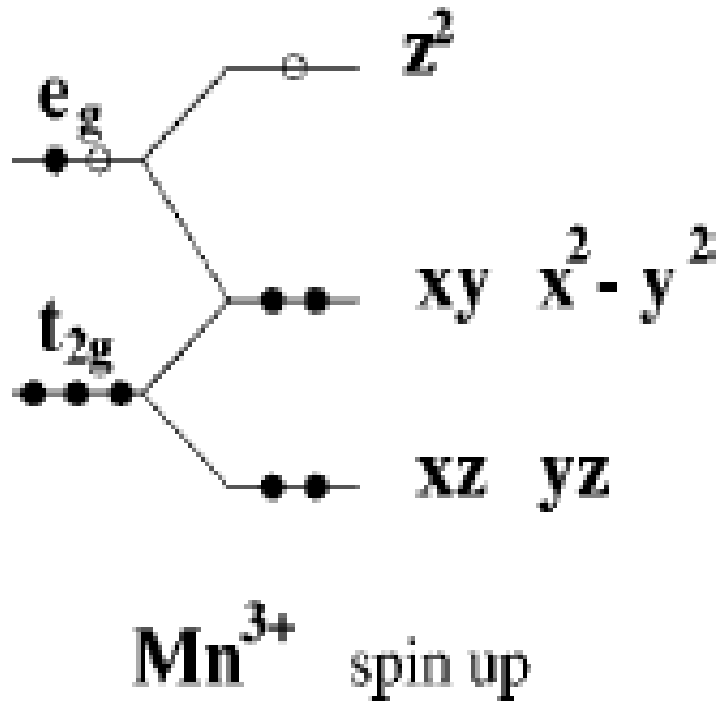


圖 2-3-6 YMnO₃ 六方晶系的 3d 軌域能階。[14]



第三章

實驗樣品製備與量測介紹

3-1. 靶材製作：

本實驗採用固態燒結法，製造不同成分比例的 $Y\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 粉末。使用來合成的粉末為碳酸錳(MnCO_3)、氧化釷(Y_2O_3)、氧化鐵(Fe_2O_3)等，依所需比例混和，並依下述進行反應燒結，製備所需要的 $Y\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) 粉末。



如圖 3-1-1 所示為本實驗所採之製備流程，並簡述如下：

步驟一（混和與預烤）：

按照材料分子式的莫耳比例來換算所需要碳酸錳(MnCO_3)、氧化釷(Y_2O_3)、氧化鐵(Fe_2O_3)的量。實務上，會避免預烤時，把原本藥粉的水氣烤乾之後，造成粉末的莫耳數不足，會秤取稍微過量粉末。預烤後，秤好各種粉末重量，把這些粉末放在研鉢裡研磨混合均勻，大約進行一個小時的研磨，看粉末研磨的情形，來調整研磨的時間。

步驟二（預備燒結）：

把研磨好的混合物小心地放在氧化鋁板上，第一次的燒結要儘量把研鉢裡的粉末刮取乾淨，避免因最先放的粉末特別會附著在研鉢上，造成劑

量比例的誤差，處理後將氧化鋁板粉末一起放入高溫爐進行預燒，使用的溫度為 1300°C ，持溫大約十二小時，預備燒結可以是粉末中之化合物反應，初步的合成所需要的鈮錳氧化物。

步驟三（研磨與反覆燒結）：

把預燒結過結塊的粉末取出後並倒入研鉢中，再進行研磨，大約 30 到 40 分鐘左右，視情況增減時間。磨細後，把研鉢上的粉末刮取乾淨，再次置於氧化鋁板上，以相同的溫度為 1300°C ，進行第二次燒結。經過反覆研磨與燒結之後，粉末可充分反應化合，並逐漸變成細小顆粒。

步驟四（壓製燒結塊材）：

預燒結完後，放入研鉢中繼續研磨，大約 30 到 40 分鐘左右，視情況增減時間，磨細後，開始進行塊材的製備，這時會利用靶具把粉末壓成圓餅狀，使用的壓力大約為 100 kg/cm^2 左右，加壓大約五分鐘。將壓好的圓餅放在氧化鋁板上，放入高溫爐燒結，使用的溫度一樣為 1300°C ，持溫大約十二小時。然後再把燒結後的圓餅研磨成粉末，這時要小心地壓碎圓餅，不可大力敲擊，以免造成碼腦研鉢損毀而造成樣品的汙染。把圓餅磨細後的粉末，一樣用靶具再次地壓製成圓餅，然後放入高溫爐進行最後一次燒結，使用的溫度為 1300°C ，持溫時間則增加為二十四小時。

步驟五（成品驗證）：

最後，取下燒結好的塊材，並刮取一些粉末，利用研鉢再磨細一點，以進行 XRD 量測，以檢驗樣品的結晶相以及有無雜相產生，如果還有雜相則再重複步驟三至四進行燒結反應，直至樣品中無未反應的雜相為止。

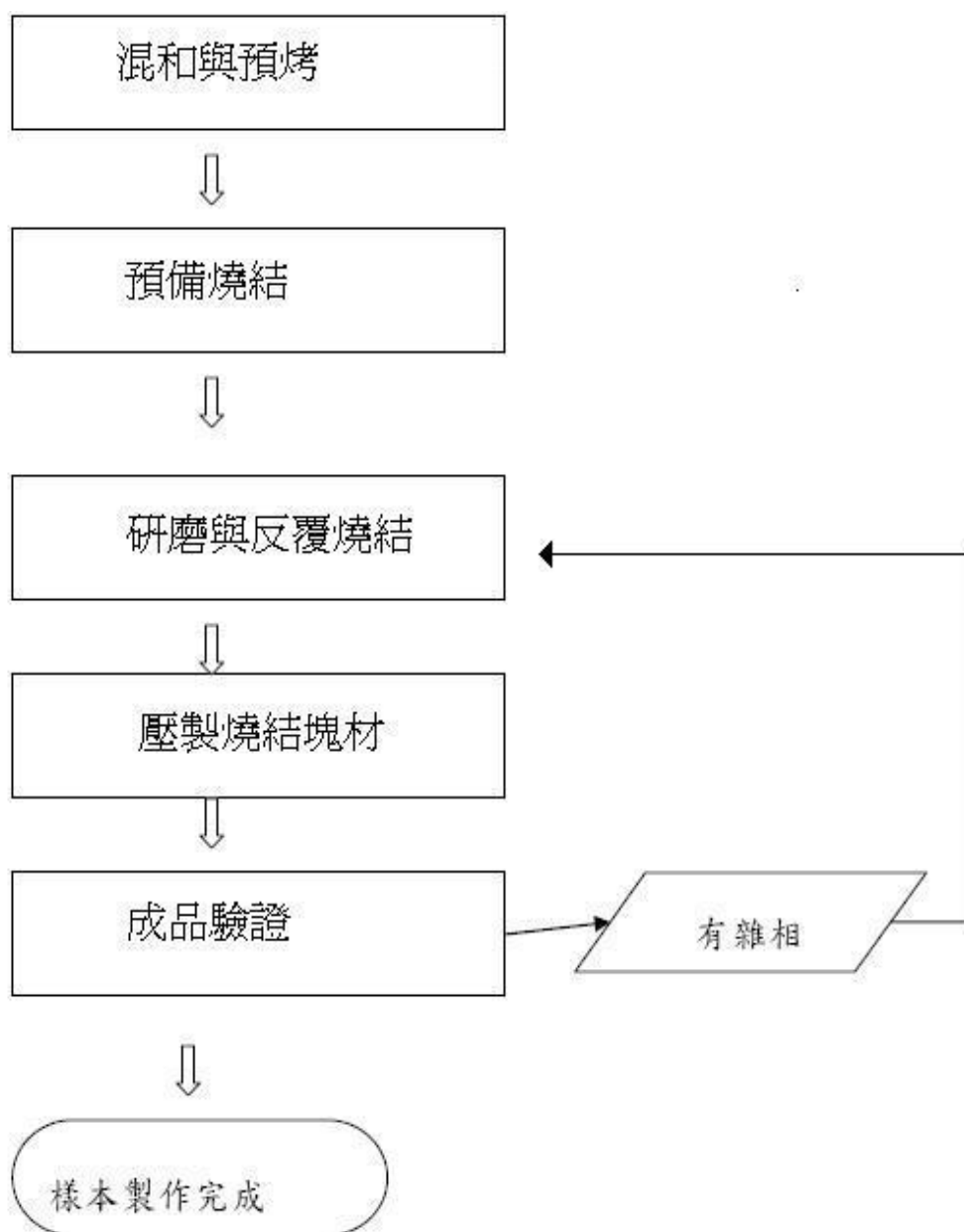


圖 3-1-1 塊材樣品製備流程圖。

3-2. 薄膜製備流程與脈衝雷射：

本實驗以脈衝雷射蒸鍍法(Pulse Laser Deposition)來製備鈮錳氧化物之薄膜樣品，所使用的雷射光為 KrF 準分子雷射，其光源波長為 248 nm，脈衝寬度 12 ns，雷射的重複率和能量設定分別為 5 Hz、3~5 J/cm²。將雷射光源以鏡片組導到靶材上，雷射照射在靶材表面後，會從靶材噴濺出均勻的蒸發物，並將之蒸鍍在加熱的基板表面上。此鍍膜系統鍍膜系統裝置如圖 3-2-1 所示，可以藉由控制基板的溫度、真空腔體的氧壓，來控制薄膜的成長。



鍍膜流程如下：

- 1、首先把所使用的基板依順序以丙酮、甲醇、去離子水進行清洗，把基板放在燒杯裡，浸泡在這些液體中，然後使用超聲波清洗器各震盪清洗五分鐘。丙酮用於去除基板上的有機物和殘餘物， 甲醇用於清除基板上的殘餘丙酮，去離子水用於清除基板上殘留的甲醇。
- 2、清洗完基板後，開始研磨鋼板，以砂紙的號碼(有150、200、400、600、1000、2000)，從最小的號碼開始研磨鋼板，依次研磨鋼板，依序以垂直、水平交互研磨，直到表面光滑明亮，此時用氮氣槍清理剛剛研磨的表面，然後用丙酮加棉花棒去清理鋼板的表面。

- 3、把清洗好的基板先用氮氣槍吹乾，然後用銀膠黏在鋼板上，然後放在加熱器上把銀膠烤乾。
- 4、把黏好的基板再用氮氣槍清潔後，放入 PLD 系統的真空腔體內，接者用綠光雷射進行對光，對完光，則再次檢查一切是否都正確。
- 5、進行腔體的抽真空步驟，抽一段時間後，使腔內壓力為大約為 10^{-6} torr 左右
- 6、開啟加熱器來加熱基板到所要的溫度。
- 7、到了設定的溫度之後，進行通氧氣動作，待達到一特定氧壓，而且壓力計、加熱器穩定，再啟動靶材的旋轉馬達，使之以一定頻率旋轉。
- 8、進行雷射的設定，設定所需雷射的能量、重覆率、次數，接著將雷射光導到靶材上。
- 9、監看鍍膜的過程，在蒸鍍的過程，隨時都要注意氧壓、基板溫度等等。
鍍膜完結後，在完成蒸鍍之後，關閉閥門和加熱器，視樣品的需要作後段退火的製程 (in-situ post annealing)，在最後降溫的過程，充入大量氧氣進行破真空降溫的動作，等待溫度到達室溫。
- 10、室溫到時，拿出樣品並保存。



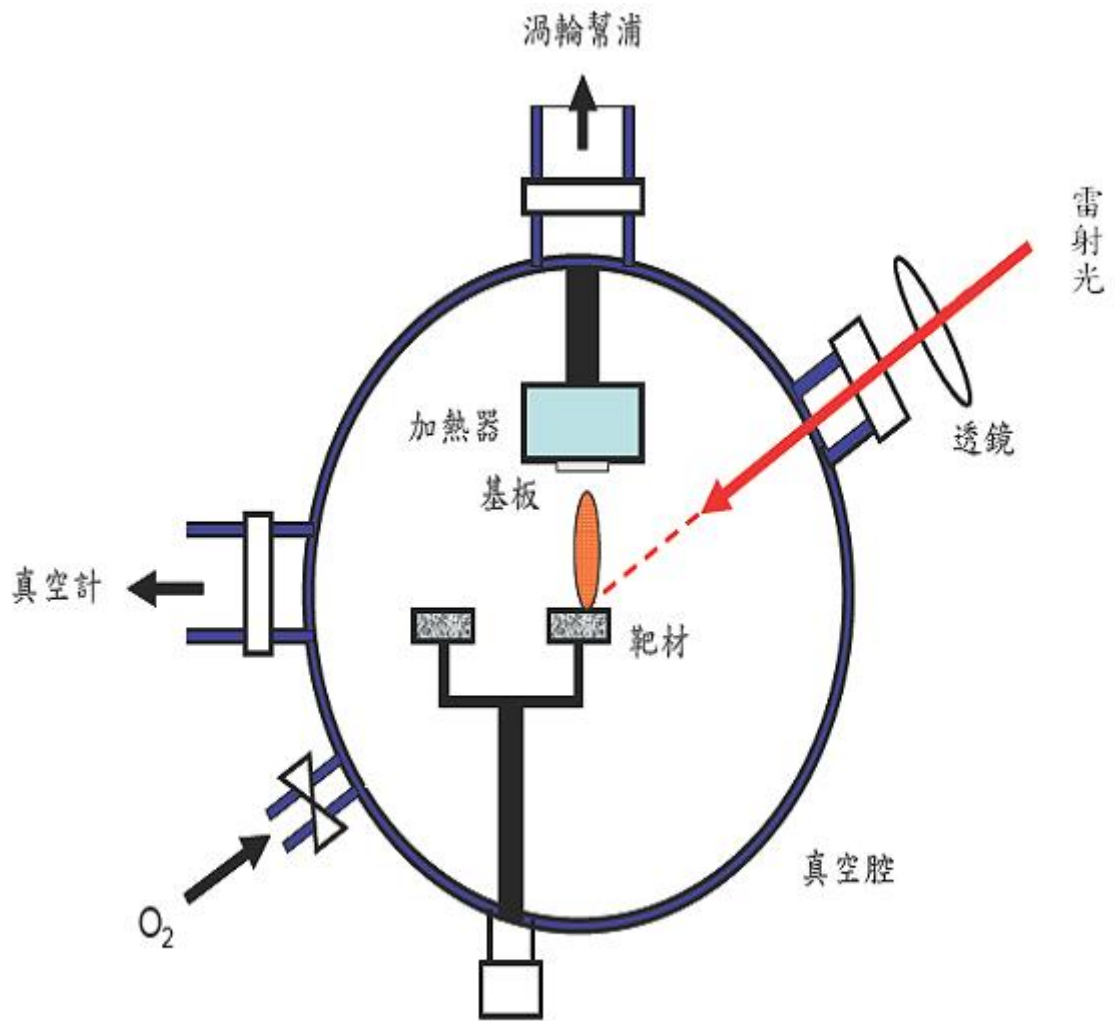


圖 3-2-1 PLD 鍍膜系統示意圖。

3-3、X-Ray 繞射(X-ray diffraction)：

檢驗所使用的 X-Ray 繞射分析儀為 REGAKU 二環式薄膜繞射儀。X-Ray 繞射可以用來測定樣品的軸向跟晶格常數，其放置樣品固定座的垂直軸和 X-ray 入射線夾角 θ 是可以改變的，而且偵測器可以隨著 θ 角的轉動，作 2θ 角的變動。當 X-ray 入射樣品時，會產生繞射，如圖 3-3-1 所示，布拉格 (Bragg) 繞射條件為：

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

其中

d 為晶格平面間的距離，

θ 為樣品和入射光之間的夾角，

λ 為入射光的波長，

n 為正整數。

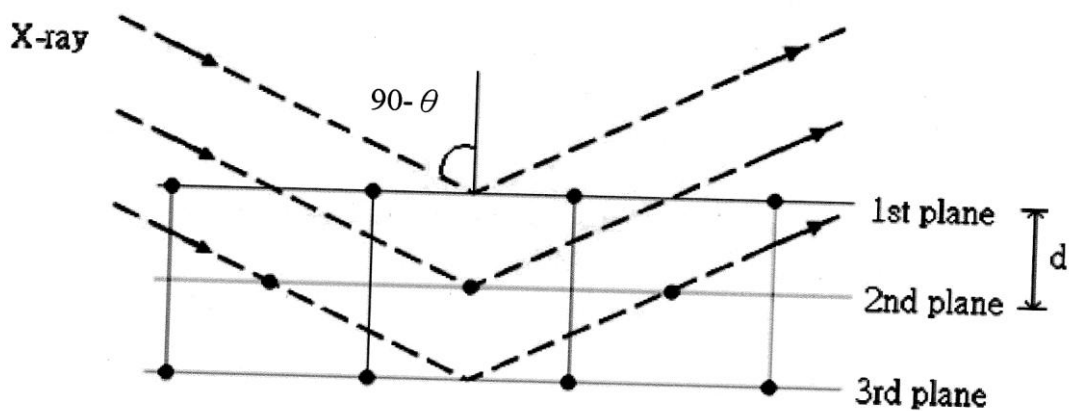


圖 3-3-1 布拉格(Bragg)繞射條件示意圖。

系統入射光的角度(θ)，可由 0° 掃到 45° ，而偵測器的角度(2θ)則可由 0° 掃到 90° ，由所偵測到的強度(I)對角度(2θ)的關係圖，查表對照找出圖形所顯示峰值的米勒指數(Miller indices)。

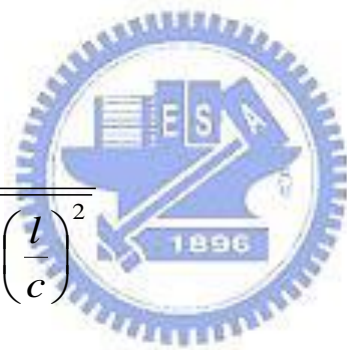
晶格間距跟米勒指數的關係式：

1、立方晶系：

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

2、正方晶系：

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}}$$



3、六角晶系：

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3}\left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2}\right) + \left(\frac{l}{c}\right)^2}}$$

由上面的式子配合布拉格條件，可以用來推出樣品的晶格常數。

3.4、磁化率量測：

超導量子干涉元件(SQUID Superconducting Quantum Interference Device)是由兩個約瑟芬元件(Josephson junctions)以並聯方式組成，利用超導量子穿隧效應（也稱為約瑟芬隧道效應）所製造出的精密電磁訊號檢測元件。利用超導量子干涉元件做成的磁量儀，稱為超導量子干涉磁量儀(SQUID Magnetometer)，超導量子干涉磁量儀有非常好的靈敏度，超導線圈於超導態時對外在磁場的改變會有相對應的電流變化，且具有很高的靈敏度，因此可被用來當作磁訊號的分析工具。量測樣品則是用 RSO 的方式，量測的參數包括振盪的振幅大小、掃描跟循環的次數和頻率，它的設計為將樣品置於超導線圈內，施加磁場，而後讓樣品往復進出線圈，樣品若對磁場有所感應，則會對週遭的磁場產生影響，而這種影響可由超導線圈的電流變化得知，進而得知樣品的磁特性，如圖 3-4-1 所示。

在本實驗裡，對樣品量測了 M-T 跟 M-H 圖，藉由這來了解樣品的磁性變化。在量測 M-T 方面，分為兩種量測方式，分別為零磁場冷卻 ZFC(Zero Field Cooling)跟外加磁場冷卻 FC(Field Cooling)，在沒有外加磁場的方式下從室溫 300K 降至要量測的最低溫度，接著再打開磁場開始升溫量測，升溫量測得到的這段數據稱為 ZFC。在有外加磁場的方式下從室溫 300 K 降至要量測的最低溫度後，在開始量測，量測得到的這段數據為 FC，藉由這種方式來了解磁性發生變化的溫度。

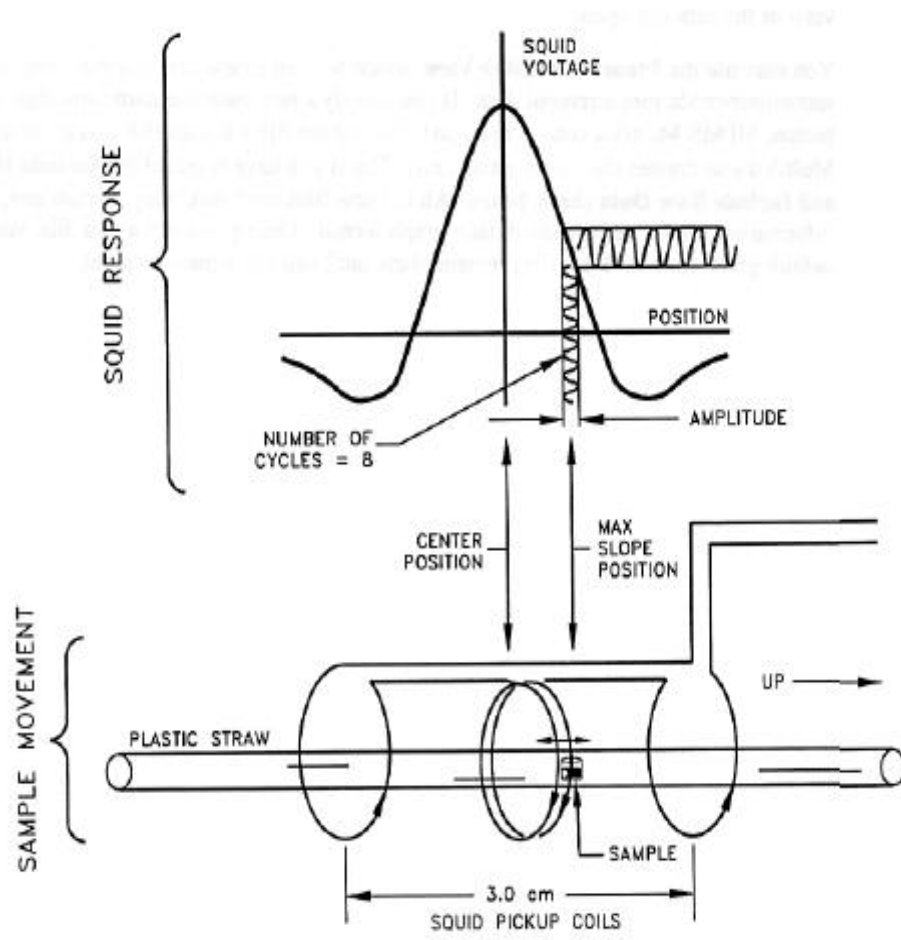


圖 3-4-1 RSO Centering Measurement and Measured SQUID Voltage Response.

第四章

實驗結果與討論

4-1. 粉末分析

4-1-1. XRD 分析：

將利用固態燒結法所製作出來的靶材粉末進行 XRD 的量測，藉由量出來的數據得知所製作的靶材是否是為單一相的物質，進一步得知 Fe^{3+} 離子是否有摻雜到 YMnO_3 中 Mn^{3+} 離子的位置，從圖 4-1-1-1 中可以看到不同比例 Fe^{3+} 離子摻雜的 XRD 圖。從 database 查表得知是屬於六方晶系的粉末，從圖中可以看到當 Fe^{3+} 離子摻雜的比例逐漸增加到 0.3 時，在 XRD 圖上發現開始有其他非 YMnO_3 六方晶系結構的繞峰值出現，進一步的查表得知這是屬於正交晶系的 YFeO_3 ，顯示使用固態燒結法所製作的粉末，在 Fe^{3+} 離子超過 0.2 時，即會造成 YMnO_3 六方晶系和 YFeO_3 正交晶系有兩種相的共存，從圖 4-1-1-2 所示 [15] 跟本實驗所得比較，顯示出來的 XRD 圖得知 Attila Veres 等人亦得到類似的結論。

由 XRD 的結果計算晶格常數，如表一所示，可以看到隨者 Fe^{3+} 離子摻雜比例的增加，a 軸長逐漸減少，c 軸長逐漸增加，如圖 4-1-1-3 所示，這可能是因為摻雜 Fe^{3+} 離子的緣故逐漸抑制了 YMnO_3 六方晶系結構中 MnO_5 的傾斜所造成，而到 $X=0.3$ 開始會有其他繞射峰出現，這可能是因為非 Jahn-teller

effect 的 Fe^{3+} 離子取代具有 Jahn-teller effect 的 Mn^{3+} 離子所造成的，在低比例 Fe^{3+} 離子摻雜的時候， Mn^{3+} 離子的 Jahn-teller effect 還可以使材料還保持在六方晶系結構上，當 Mn^{3+} 離子被摻雜到達一定比例後，使得超出固溶極限而自行形成另一化合物，所以 XRD 圖上會有正交晶系的 YFeO_3 峰值出現，在晶格常數上所顯示的並不是真正有摻雜到 0.3，與 $\text{Y}(\text{Ni},\text{Mn})\text{O}_3$ 、 $\text{Y}(\text{Co},\text{Mn})\text{O}_3$ 、 $\text{Y}(\text{Cu},\text{Mn})\text{O}_3$ [16] 的情形則不相同，它們是逐漸從六方晶系變成正交晶系的結構，造成這樣的不同，這跟摻雜離子的特性有關。

表一 不同摻雜比例的晶格常數

	YMnO_3	$\text{YMn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$	$\text{YMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	$\text{YMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$	YFeO_3
a 軸長(Å)	6.1459	6.1437	6.1392	6.1348	5.587
b 軸長(Å)					7.595
c 軸長(Å)	11.4099	11.4312	11.4526	11.4956	5.274

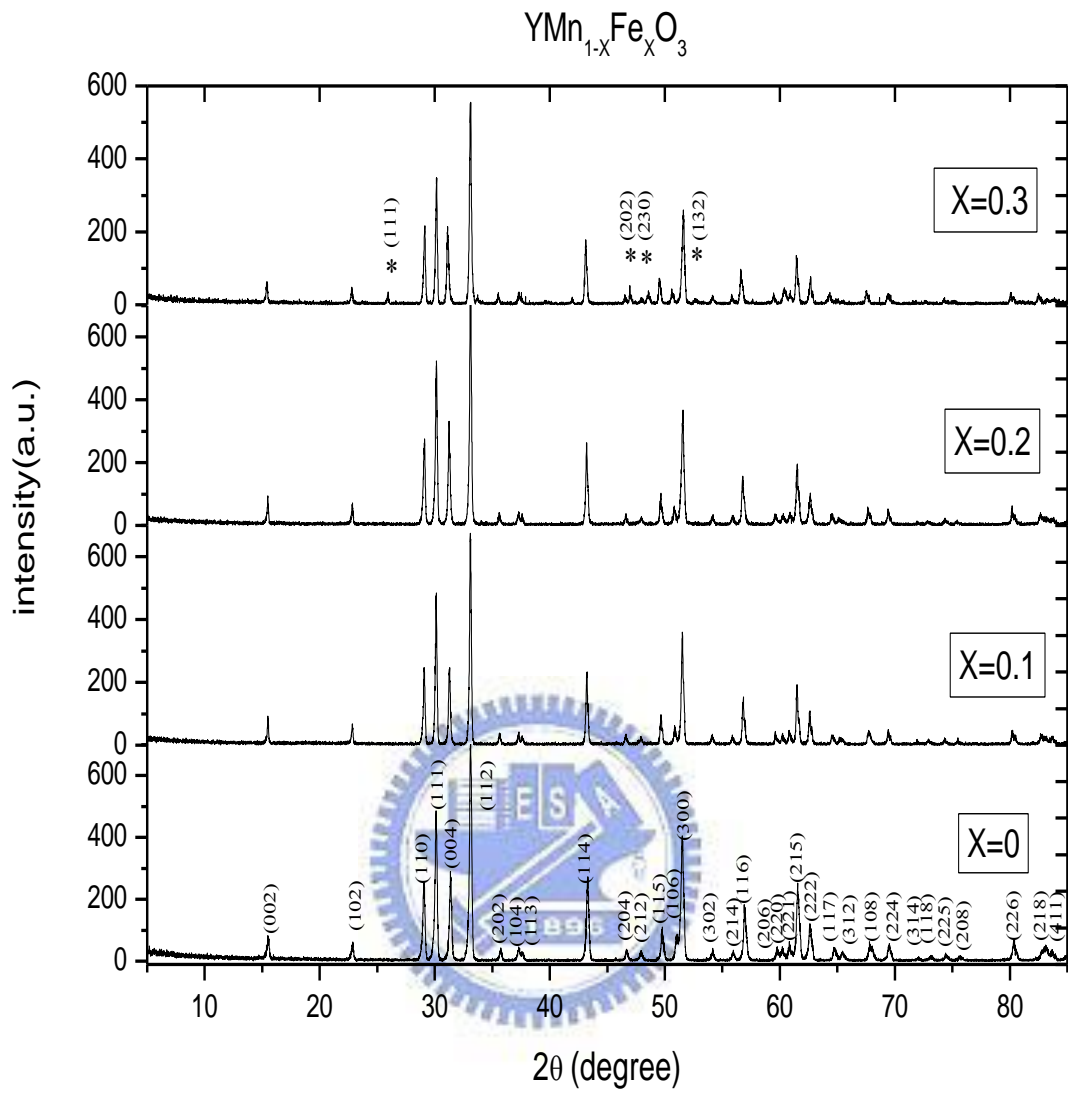


圖 4-1-1-1. YMnO_3 中摻雜不同比例 Fe^{+3} 離子的 XRD 圖。(* 為 YFeO_3 的峰值)

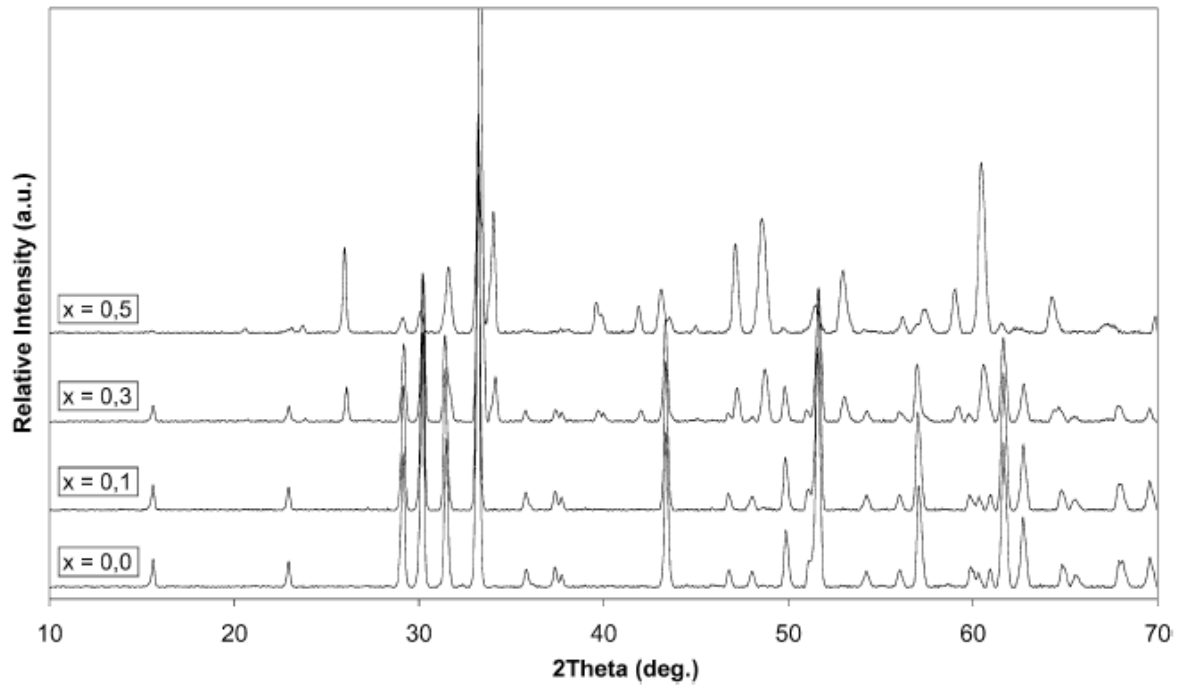


圖 4-1-1-2. YMnO_3 摻雜不同比例 Fe^{+3} 離子的 XRD 圖。[15]

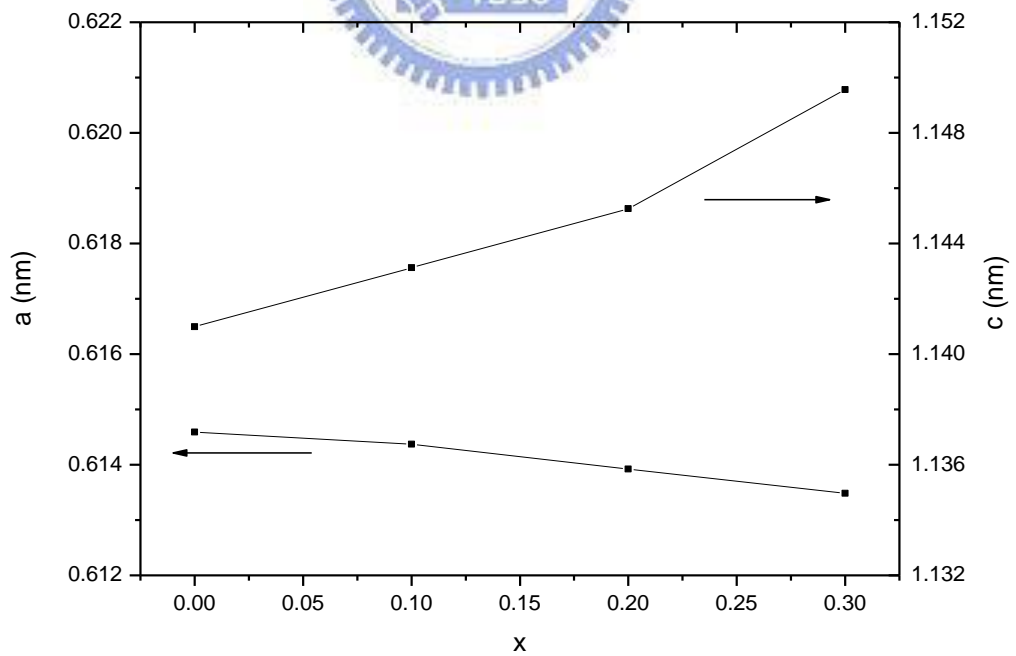


圖 4-1-1-3. YMnO_3 a 軸與 c 軸晶格常數與 Fe^{+3} 離子摻雜比例之變化關係。

4-1-2. 磁性分析：

由前述 XRD 的結果可知 $\text{YMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 只有在 $x \leq 0.2$ 時，方可維持 YMnO_3 之六方晶體結構，亦即鐵在六方結構的 YMnO_3 之固溶解度 $x=0.2$ 左右。以下我們討論鐵的摻雜對 YMnO_3 磁性行為的影響。對 YFeO_3 而言，結構是為正交晶系，其尼爾溫度 T_N 為 650 K 左右 [17]，而 YMnO_3 大約為 70 K 左右，那麼摻雜不同比例鐵之後， T_N 應該可能會有往上升的趨勢。本實驗以 Quantum Design 的 SQUID 量測磁化率的溫度變化 (M-T)，分為 ZFC (Zero Field Cooling) 跟 FC (Field Cooling) 兩種方式。每一種樣品分別外加了 100 Oe 跟 1000 Oe 的磁場，從這些不同磁場的 MT 圖可用來判斷磁性相轉變溫度所在的地方，例如順磁性轉鐵磁性或順磁性轉反鐵磁性的轉折溫度等等。

YMnO_3 是一種反鐵磁的物質，在單晶樣品的 MT 圖僅可以看到順磁開始轉變成反鐵磁的尼爾溫度 T_N 大約在 70 K 左右 [10]，但在本實驗的多晶粉末卻可以看到另外一個磁性轉變地溫度 T_{SR} (spin reorientation temperature)，溫度大約為 40 K 左右，如圖 4-1-2-1、4-1-2-2 所示。由 FC 和 ZFC 的 M-T 行為可以看出，在低溫下系統呈現像自旋玻璃 (spin glass) 的行為。六方晶系 YMnO_3 本身具有幾何阻挫 (geometric frustration) 現象，在低於尼爾溫度時，基態的磁性結構有簡併態 (degenerate state) 的出現 [18]，因此 YMnO_3 的 M-T 圖除了單晶比較看不到之外，多晶粉末跟薄膜都會看到另一磁化狀態轉變的特徵，這是可能因為受到晶格缺陷 (lattice disorder) 的影響，使得錳離子的

自旋在 T_{SR} 溫度時有再度轉向 (spin reorientation) 情形。經由比較不同摻雜比例的鐵所得到的 MT 圖 (如圖 4-1-2-3 到 4-1-2-8 所示)，與 Attila Veres 等人所發表的 M-T 結果 (如圖 4-1-2-9 所示 [15])，來探討鐵摻雜所造成的影響。從所量測的結果可以發現摻雜 $10\%Fe^{3+}$ 的樣品在溫度降至大約 70 K 左右，ZFC 與 FC 的 M-T 曲線開始分開，而且其 ZFC 的 M-T 曲線並沒有像未摻雜的 $YMnO_3$ 一樣，有自旋再度轉向的特徵；其磁化率在 70 K 左右發生轉折後，隨著溫度繼續降低反而有往上增加的趨勢；其 FC 的 M-T 曲線則跟 ZFC 一樣，也有持續往上增加的趨勢。增加鐵離子的摻雜比例 ($x=0.2, 0.3$) 樣品的 MT 圖也均有和 $x=0.1$ 樣品一樣的變化趨勢。這些結果顯示鐵離子的摻雜顯然對 $YMnO_3$ 的磁有序結構產生極大的影響；亦即這些結果與 Attila Veres 等人也有極大的差異；雖然詳細的原因有待進一步的研究，不過我們認為製程上的不同可能是重要的原因之一。隨著外加磁場增加會造成較大的磁化率，摻雜比例越多，低溫的磁化率有明顯的上升趨勢。

將 FC M-T 的結果重新畫出磁化率倒數 $\frac{1}{\chi}$ 對溫度的關係圖，如圖 4-1-2-10 所示，若我們從 150 K 到 300 K 這部分的區間畫一條直線外插至與溫度軸相交，則從居禮-魏斯定律 (Curie-Weiss Law)，可以得知其溫度軸的交點，稱為居禮-魏斯溫度，負值時顯示此物質為反鐵磁性；若交點溫度為正值時，則此物質為鐵磁性；若該外插直線通過原點，則物質為順磁性。表二列出不同比例摻雜的 $YMn_{1-x}Fe_xO_3$ 塊材，以此方式所得之居禮-魏斯溫度

(T_{CW})，從表中可以看到 T_{CW} 都是為負值，顯示這些樣品都是反鐵磁性物質，且隨者摻雜比例的加大，居禮-魏斯溫度的絕對值有逐漸減小的趨勢。由於 T_{CW} 值的大小反應 Mn^{3+} 離子之間的磁交互作用的強弱，故表二的結果顯示摻雜 Fe^{+3} 離子似乎有干擾 Mn^{3+} 離子間磁矩的超交換作用 (super exchange) 的效應。

表二 外加磁場 100 Oe 中不同 Fe^{3+} 離子摻雜的居禮-魏斯溫度

	$YMnO_3$	$YMn_{0.9}Fe_{0.1}O_3$	$YMn_{0.8}Fe_{0.2}O_3$	$YMn_{0.7}Fe_{0.3}O_3$
居禮-魏斯溫度 (K)	-583.71	-398.66	-381.70	-338.41

圖 4-1-2-11~4-1-2-18 所示，在不同溫度(分別為 5 K、20 K、50 K、100 K)下量測不同摻雜比例的 $YMn_{1-x}Fe_xO_3$ 所得的 M-H 圖。外加的磁場的範圍為 0~1 Tesla。首先檢視未摻雜 $YMnO_3$ 的結果(圖 4-1-2-11)，可以看出在 5K 與 20 K 的 M-H 圖有磁滯的情況發生，在 50 K 與 100 K 則沒有。對照 M-T 的結果，可以推論會造成這樣的原因是在低於 T_{SR} (~40 K)的溫度時，晶格缺陷的影響造成類似自旋玻璃的情況發生，所以會有短區域的弱鐵磁性存在，而顯現 M-H 圖的磁滯現象。摻雜 Fe^{3+} 之後矯頑磁力與殘磁量都變得很小，如圖 4-1-2-19 與圖 4-1-2-20 所示；顯示鐵離子的摻雜抑制了類似自旋玻璃

狀態的發生。

從上述的 MT 圖以及 MH 圖可以推論，鐵離子的摻雜並沒有像直觀的預期一般使樣品具有鐵磁特性。甚至反而使材料顯現在溫度 70 K 左右時，磁化率會逐漸往上升，以及在低溫時 MH 圖沒有表現出磁滯的特性，說明摻雜的 Fe^{3+} 離子並沒有使材料趨於展現鐵磁性而是表現出了順磁的特性。所以從量測所得的 MT 圖也因而表現出順磁性與反鐵磁性疊加的特徵。

值得一提的是 S.L. Samal 等人[19]也發表了關於這種化合物的研究，不過其製作樣品的方法為檸檬酸前趨物合成法(citrate precursor route)。從圖 4-1-2-21 中顯示出此方法所合成出來的 $\text{YMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 可以摻雜到 $x=0.3$ 還維持在單相的狀態，其量測的磁化率跟溫度的關係圖與磁化率倒數 $\frac{1}{\chi}$ 對溫度的關係圖(如圖 4-1-2-22 所示) 呈現的 T_{CW} 都是為負值，顯示這些樣品都是反鐵磁性物質，且隨者摻雜比例的加大，居禮-魏斯溫度的絕對值有逐漸增加的趨勢，相同的樣品卻與本實驗結果完全不同，所以製程上的不同可能會影響到磁特性的表現。

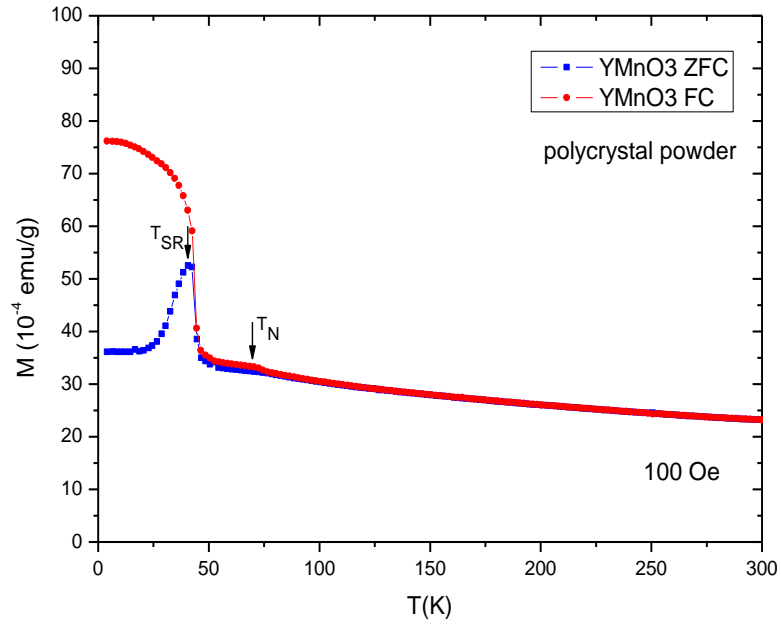


圖 4-1-2-1 外加磁場 100 Oe 的多晶粉末 YMnO_3 ZFC-FC MT 圖。

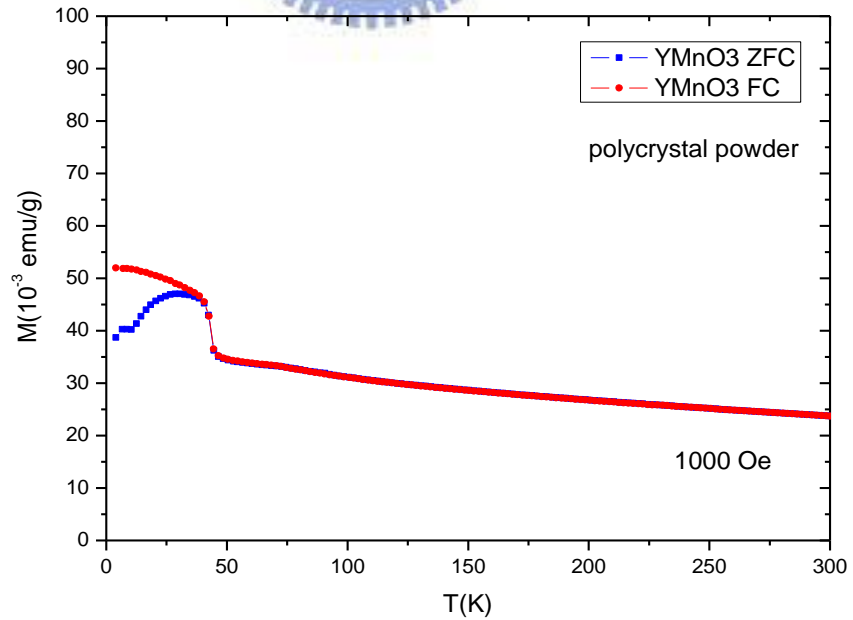
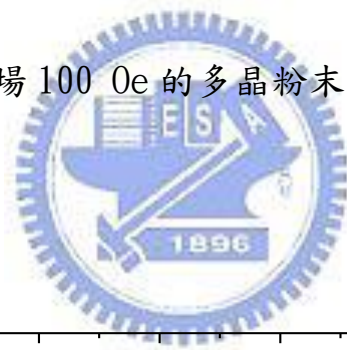


圖 4-1-2-2 外加磁場 1000 Oe 的多晶粉末 YMnO_3 ZFC-FC MT 圖。

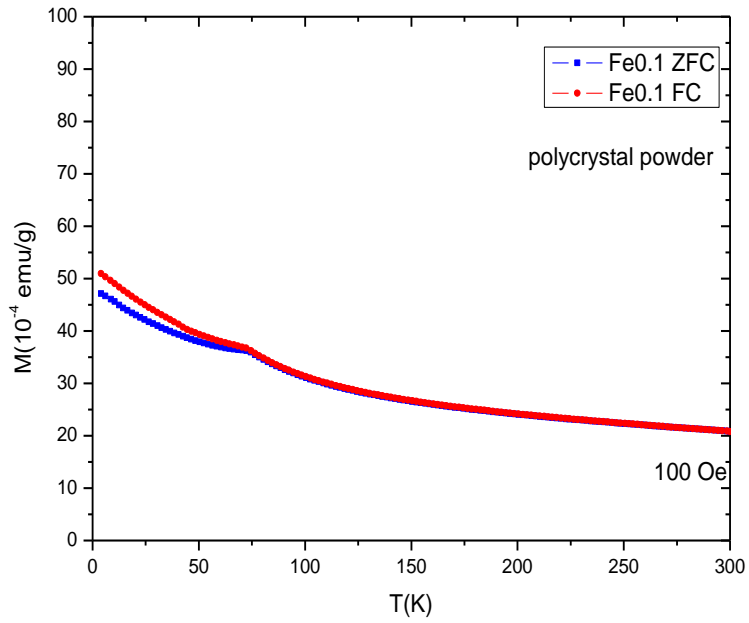


圖 4-1-2-3 外加磁場 100 Oe 的多晶粉末 $\text{YMn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ ZFC-FC MT 圖。

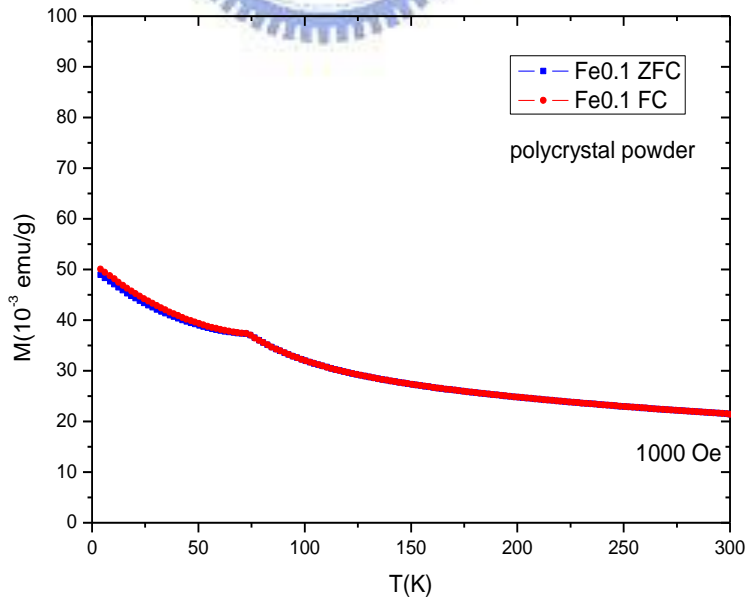


圖 4-1-2-4 外加磁場 1000 Oe 的多晶粉末 $\text{YMn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ ZFC-FC MT 圖。

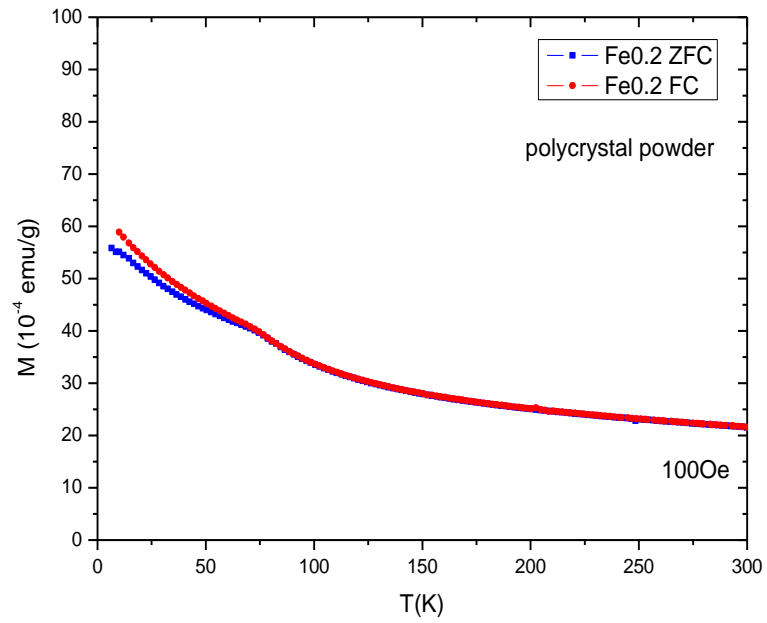


圖 4-1-2-5 外加磁場 100 Oe 的多晶粉末 $\text{YMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ ZFC-FC MT 圖。

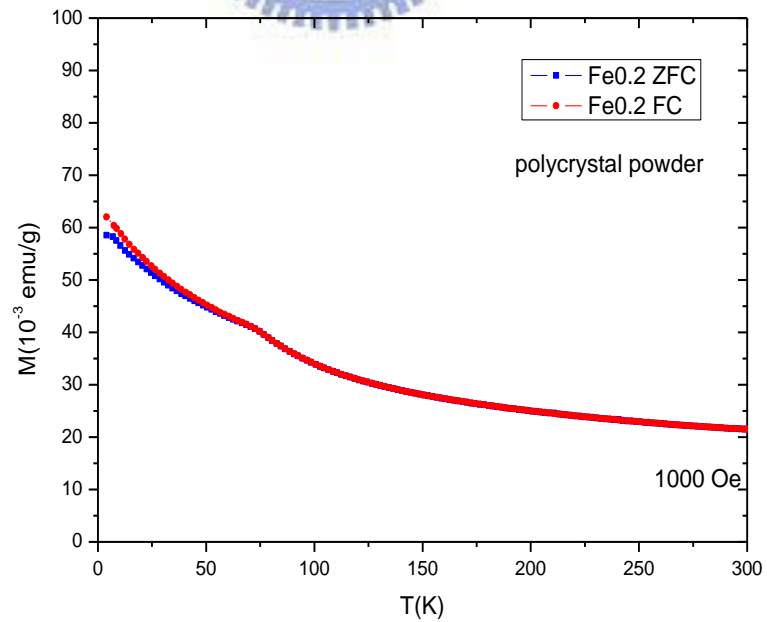


圖 4-1-2-6 外加磁場 1000 Oe 的多晶粉末 $\text{YMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ ZFC-FC MT 圖。

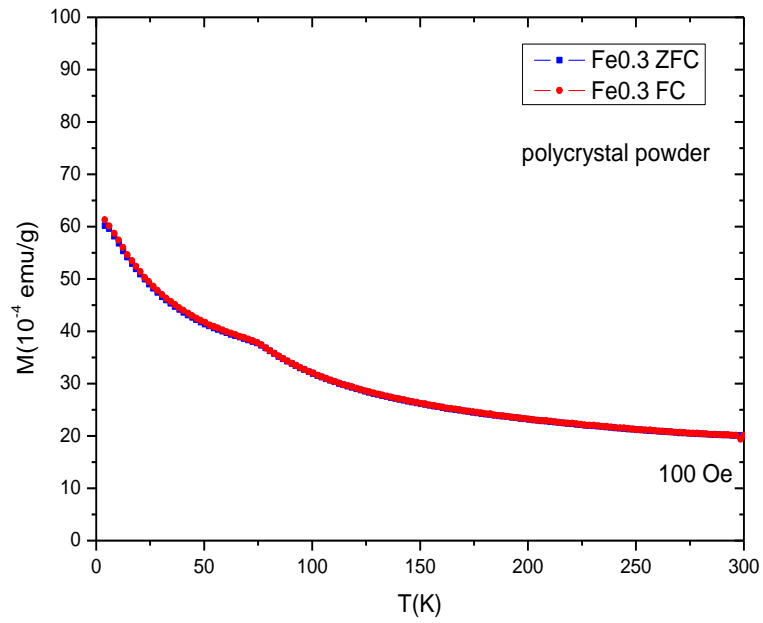


圖 4-1-2-7 外加磁場 100 Oe 的多晶粉末 $\text{YMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ ZFC-FC MT 圖。

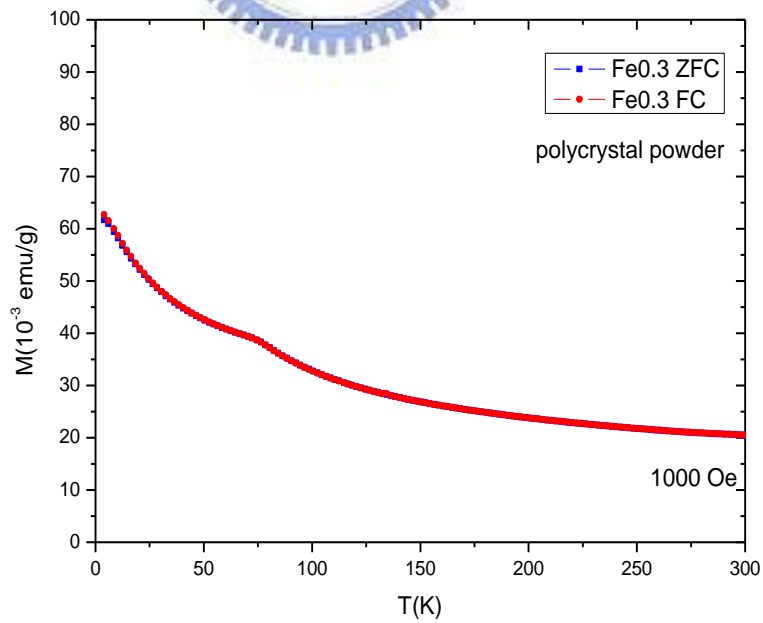


圖 4-1-2-8 外加磁場 1000 Oe 的多晶粉末 $\text{YMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ ZFC-FC MT 圖。

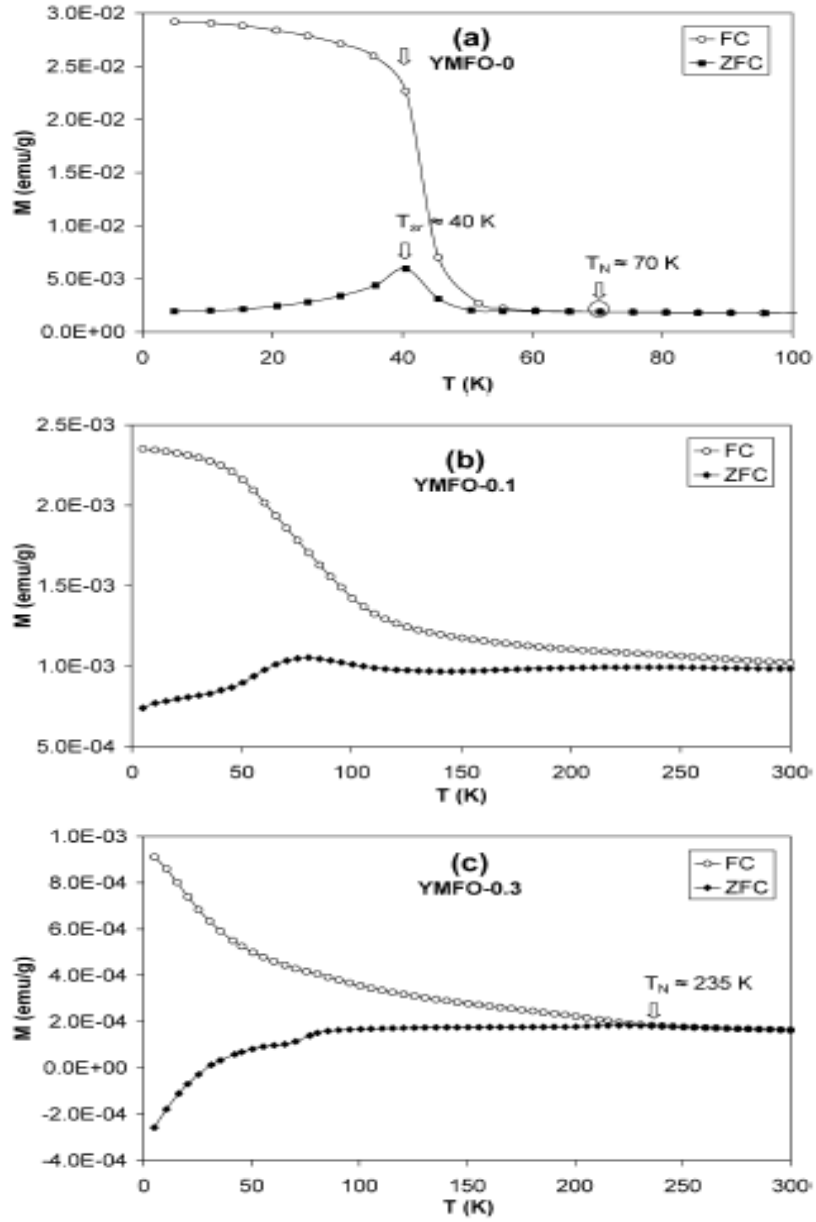


圖 4-1-2-9 外加磁場 100 Oe 的 $YMn_{1-x}Fe_xO_3$ ($x=0$ 、0.1、0.3) ZFC-FC MT 圖。

[15]

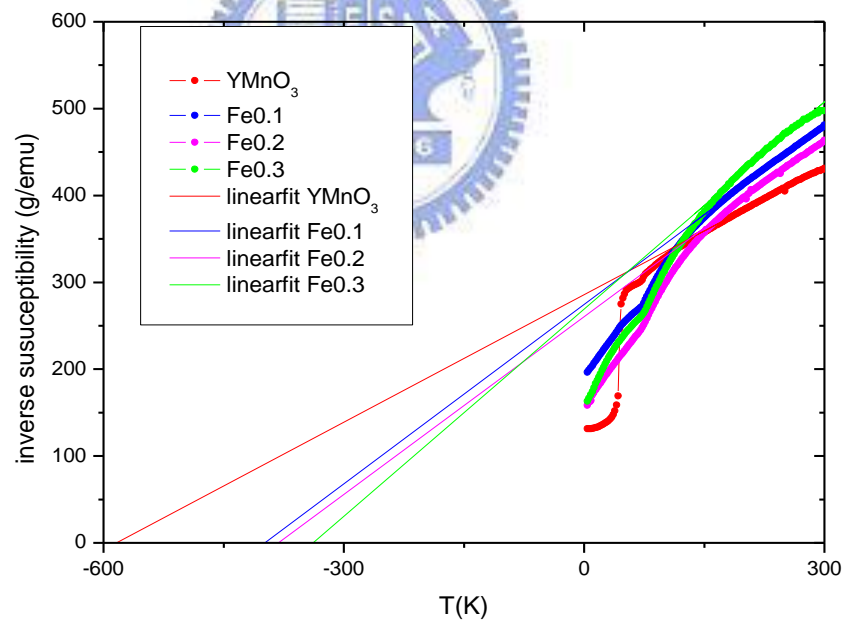
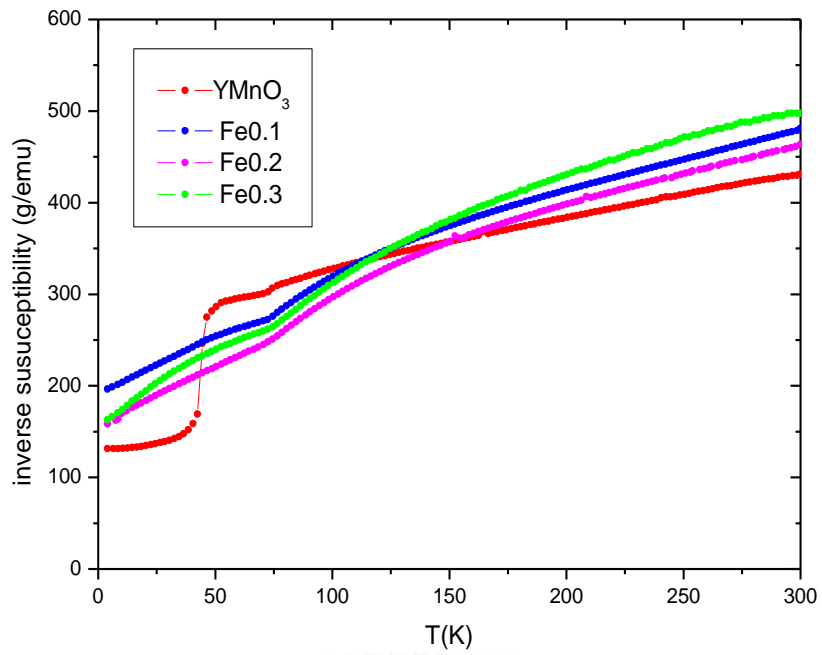


圖 4-1-2-10 不同 Fe⁺³ 離子摻雜比例外加磁場 100 Oe 的 $\frac{1}{\chi}$ -T 圖。

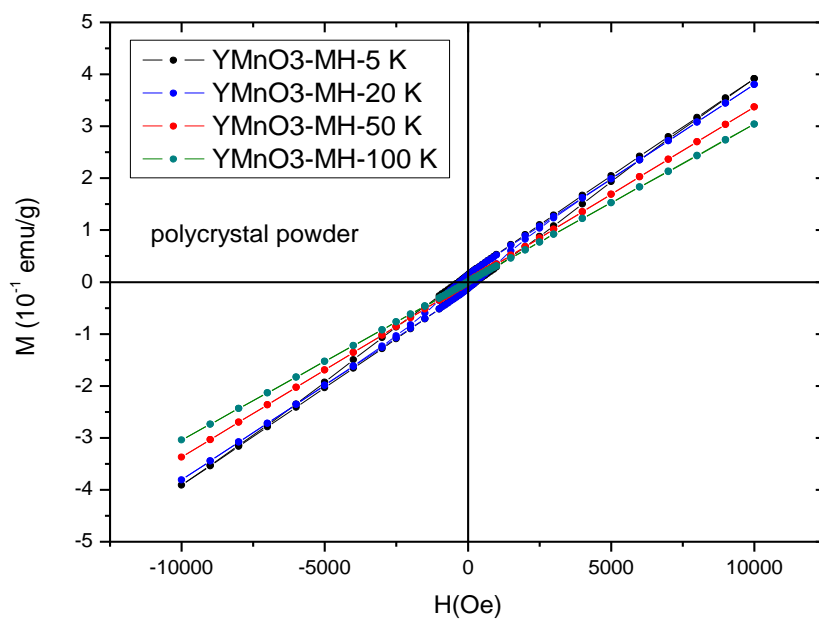


圖 4-1-2-11 多晶粉末 YMnO_3 的 M-H 圖。

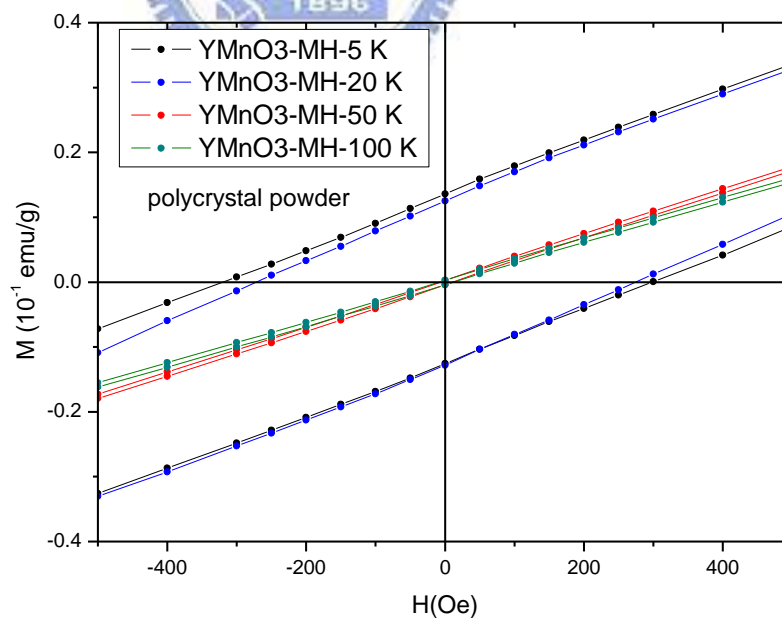


圖 4-1-2-12 多晶粉末 YMnO_3 中央放大的 M-H 圖。

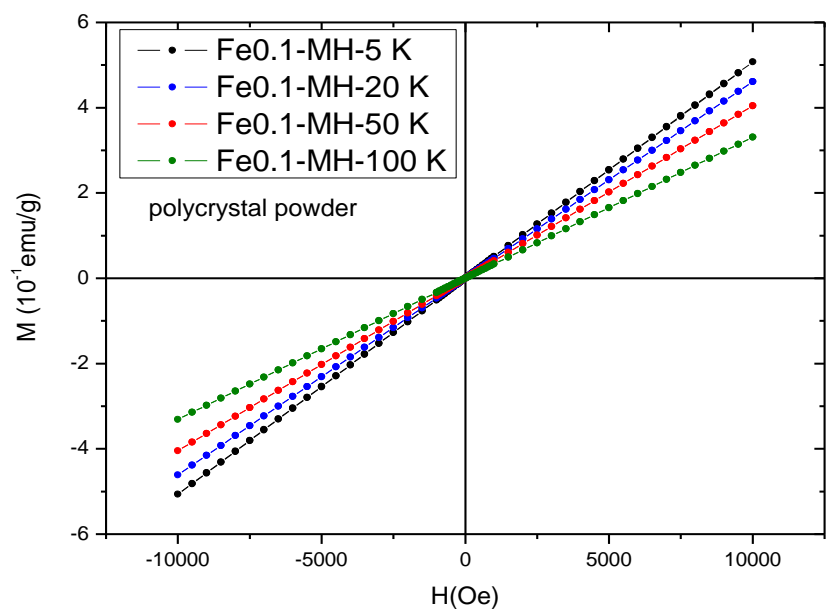


圖 4-1-2-13 多晶粉末 $\text{YMn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ 的 M-H 圖。

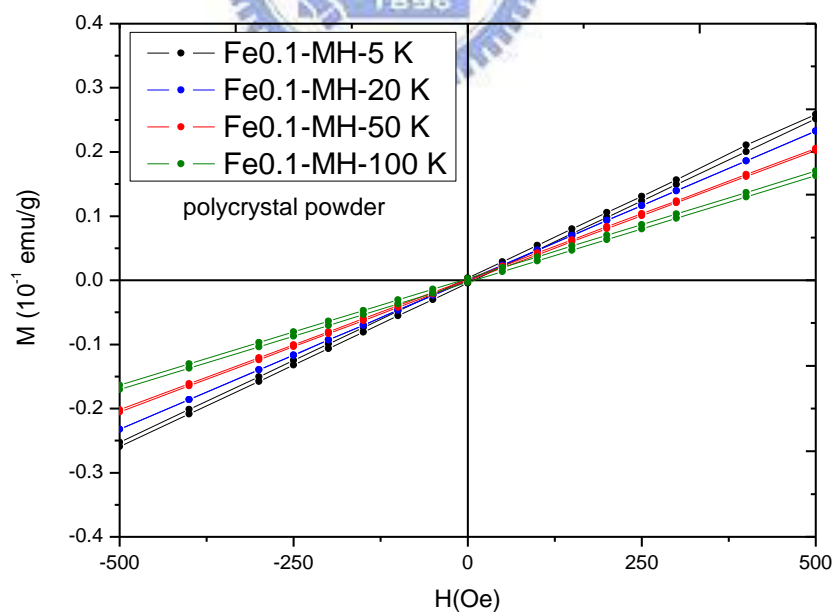


圖 4-1-2-14 多晶粉末 $\text{YMn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ 中央區域放大的 M-H 圖。

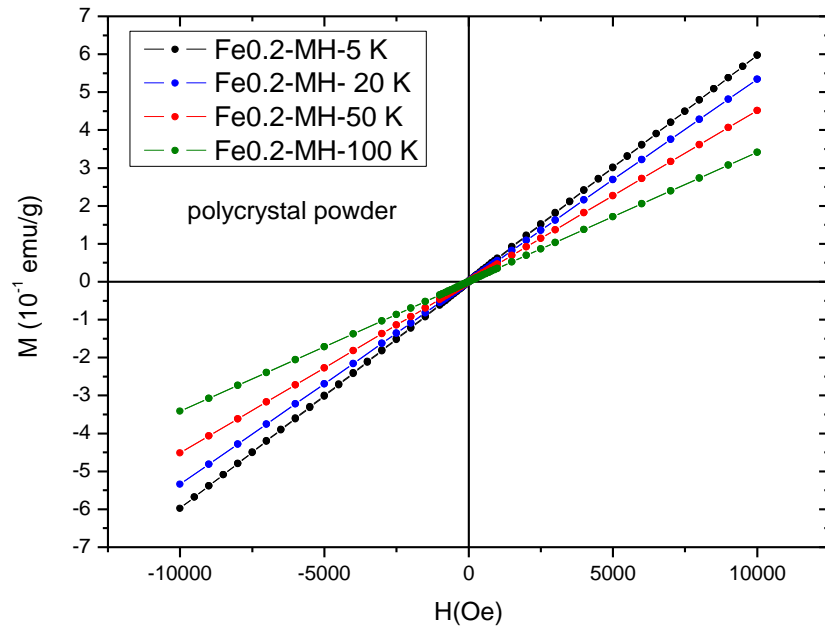


圖 4-1-2-15 多晶粉末 $\text{YMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 的 M-H 圖。

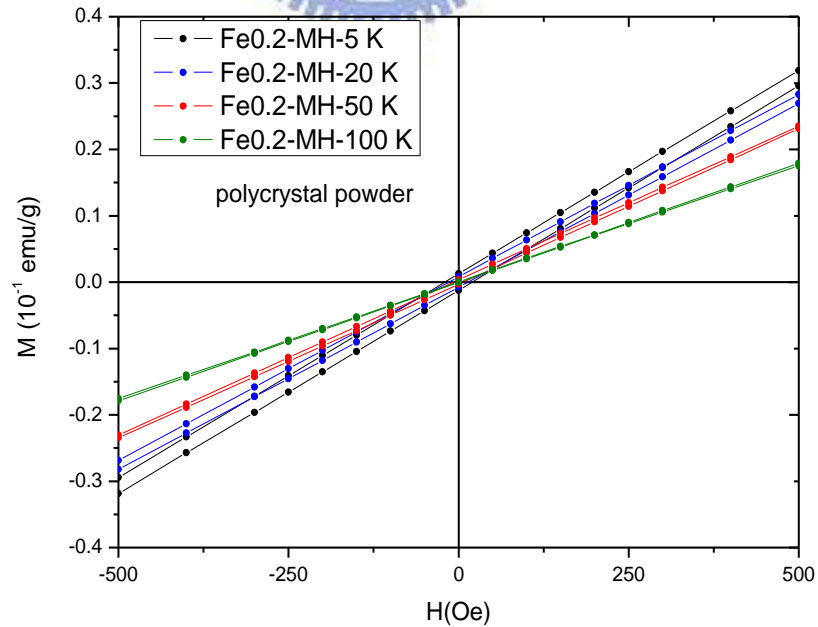


圖 4-1-2-16 多晶粉末 $\text{YMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 中央區域放大的 M-H 圖。

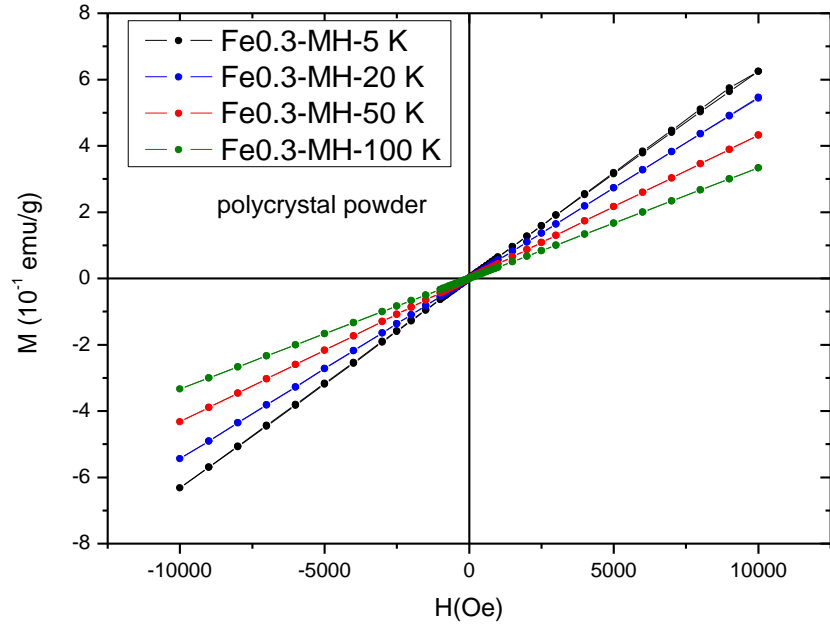


圖 4-1-2-17 多晶粉末 $\text{YMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ 的 M-H 圖。

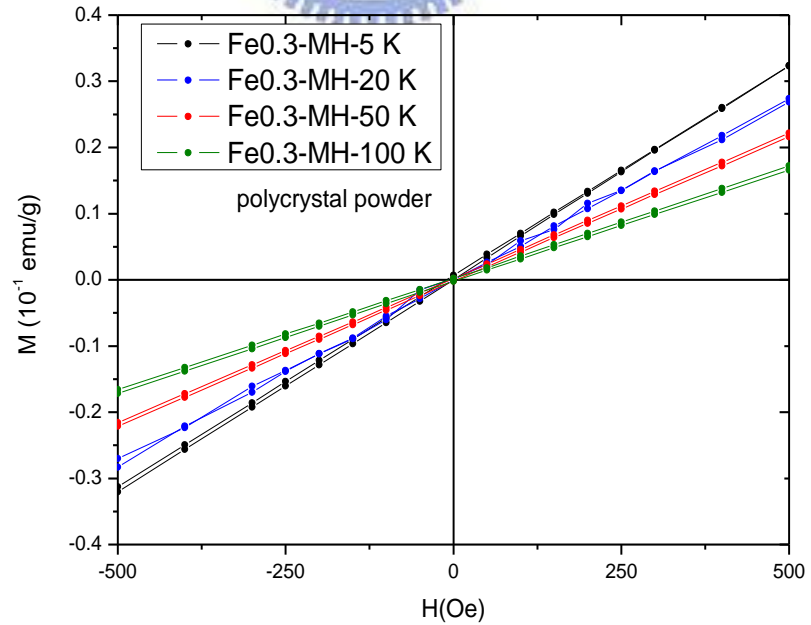


圖 4-1-2-18 多晶粉末 $\text{YMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ 中央區域放大的 M-H 圖。

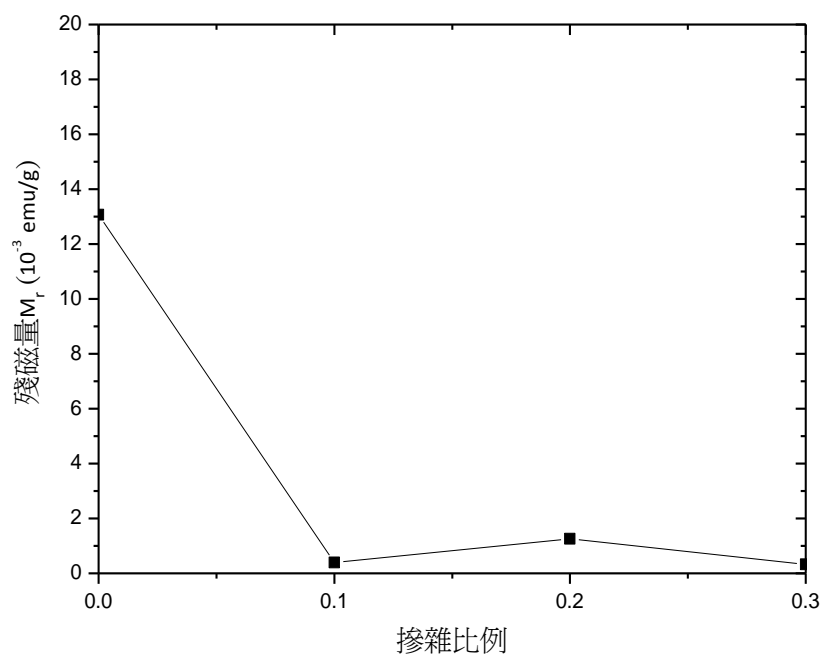


圖 4-1-2-19 殘磁量對殘雜比例的圖。

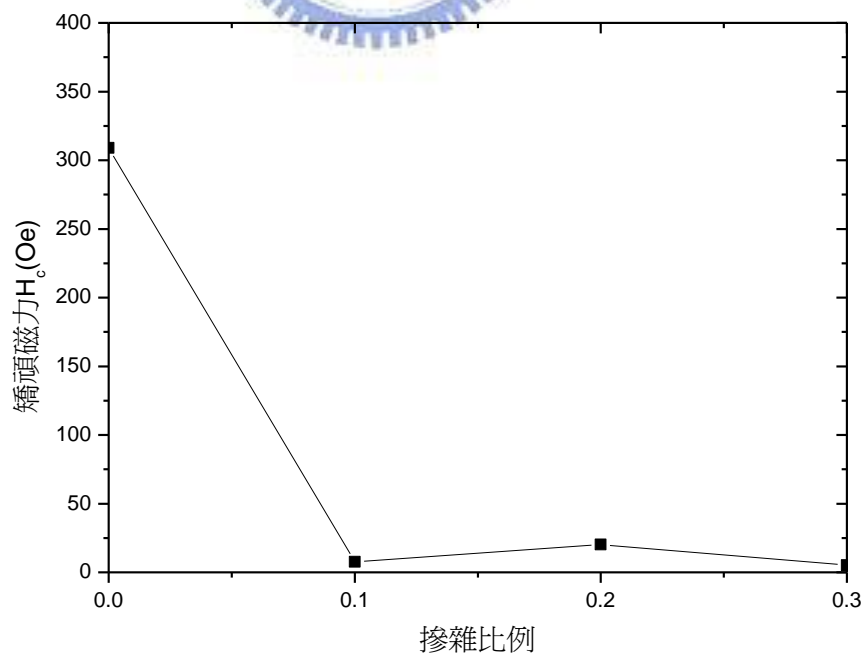


圖 4-1-2-20 矯頑磁力對殘雜比例的圖。

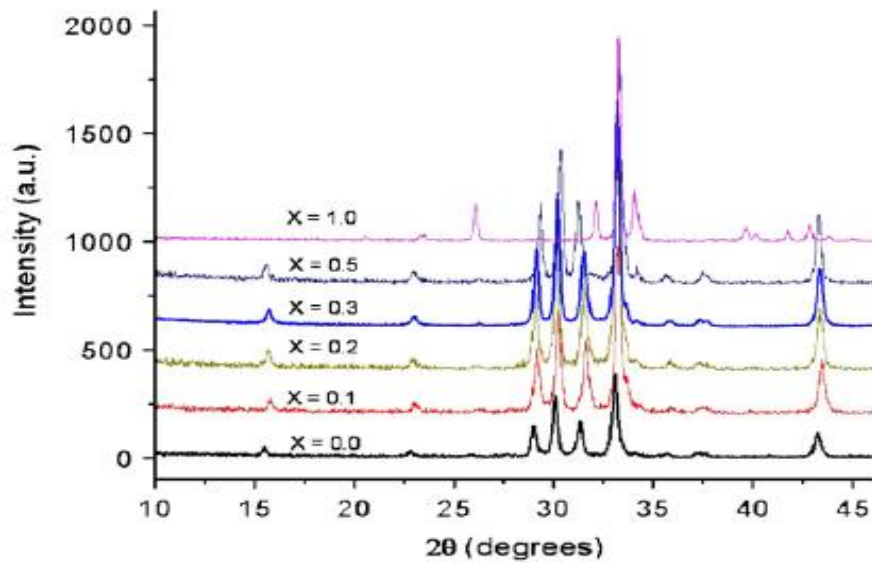


圖 4-1-2-21 $YMn_{1-x}Fe_xO_3$ 的 XRD 圖。[19]

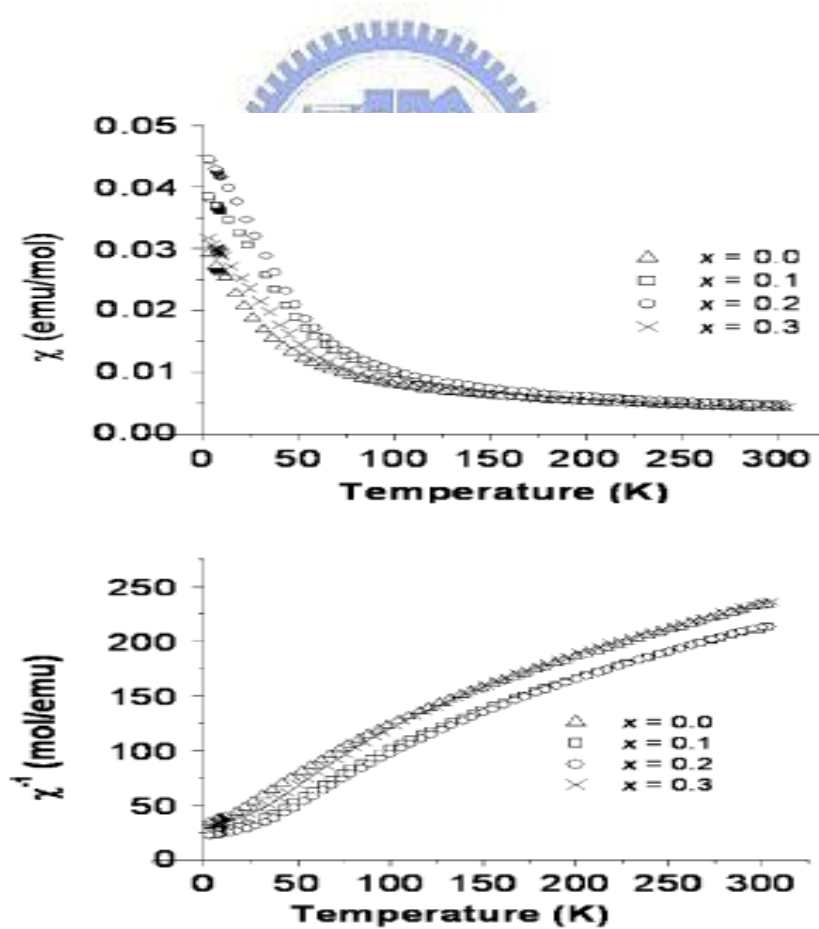


圖 4-1-2-22 $YMn_{1-x}Fe_xO_3$ ($x=0,0.1,0.2,0.3$) 在外加磁場為 5 kOe

的 χ 以及 χ^{-1} 圖。[19]

4-2. 薄膜分析：

由上一節對粉末樣品的特性分析可以得知 $YMn_{1-x}Fe_xO_3$ ($x=0,0.1,0.2,0.3$) 只有 $x \leq 0.2$ 情況下，可以得到單相的粉末，本節將探討將這些單相粉末燒結成靶材後，以雷射鍍膜的方式成長相同成分的摻鐵鈮錳氧薄膜，並探討其物理特性。

4-2-1. XRD 分析：

薄膜與基板間會因晶格常數不匹配(lattice mismatch)，而造成它們之間有應力(strain)產生，可以使用這種應力來製作不同結構的薄膜，因此雷射鍍膜所使用的基板需選用適當，粉末的晶格常數(如表一所示)與基板的晶格常數(如表三所示)做比較，YSZ (111) (YSZ:yttria-stabilized zirconia)表面上的原子排列具有六方晶系的平面結構，且它跟 $YMnO_3$ 的晶格不匹配較小，希望藉由使用這個基板，鍍出具有 c 軸軸向且是六方晶系結構的薄膜，所使用的鍍膜條件如表四所示。

表三 基板的晶格常數

	a軸長(Å)	b軸長(Å)	c軸長(Å)	in-plane (Å)
YSZ(111)	5.147	5.147	5.147	6.304
$Al_2O_3(001)$	4.759	4.759	12.992	4.759

表四 鍍膜所使用的條件

	雷射能量	雷射重複 率	腔內氧壓	鍍膜溫度	脈衝次數
YMnO ₃	400 mJ	5 HZ	0.01 torr	800 °C	12000 p
YMn _{0.9} Fe _{0.1} O ₃	400 mJ	5 HZ	0.01 torr	800 °C	12000 p
YMn _{0.8} Fe _{0.2} O ₃	400 mJ	5 HZ	0.01 torr	800 °C	12000 p

接著將使用雷射鍍膜系統製備的薄膜進行 XRD 量測，所量測的 XRD 圖，如圖 4-2-1-1、4-2-1-2 所示，觀察摻雜不同比例鐵的鈮錳氧薄膜樣品的 XRD 圖，將其所得到的資料和 XRD 資料庫中的 YSZ(111)、YMnO₃ 粉末作比較，可以發現基板繞射峰的位置和 XRD 資料庫中的資料是相符合的，又經比較粉末的資料庫，薄膜所顯示(002)、(004)、(006)、(008)的繞射峰是符合資料庫裡的結果。因此經由查表後可以看出所鍍出來的薄膜沒有其他的雜相，所出現的薄膜繞射峰是 C 軸軸向的，且是六方晶系結構。

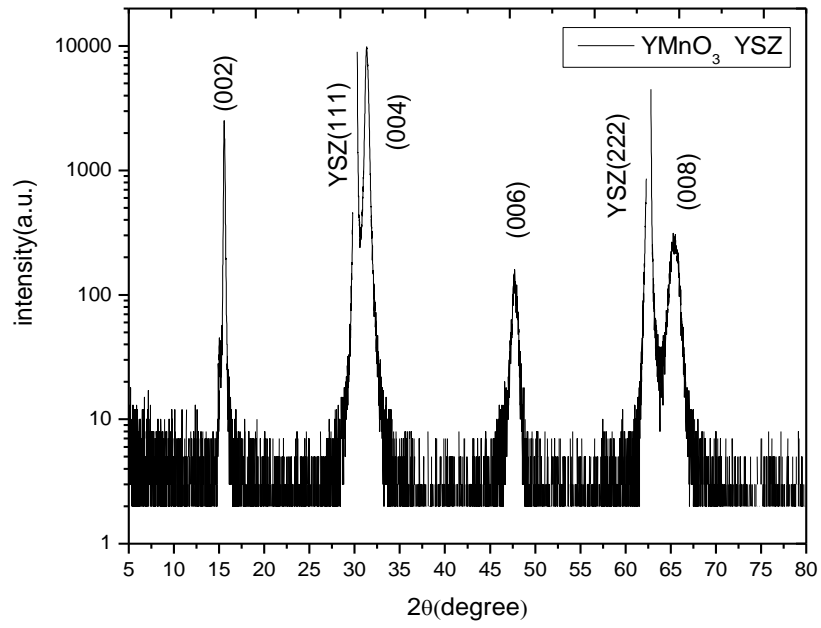


圖 4-2-1-1 h-YMnO₃/YSZ(111)的 XRD 圖。

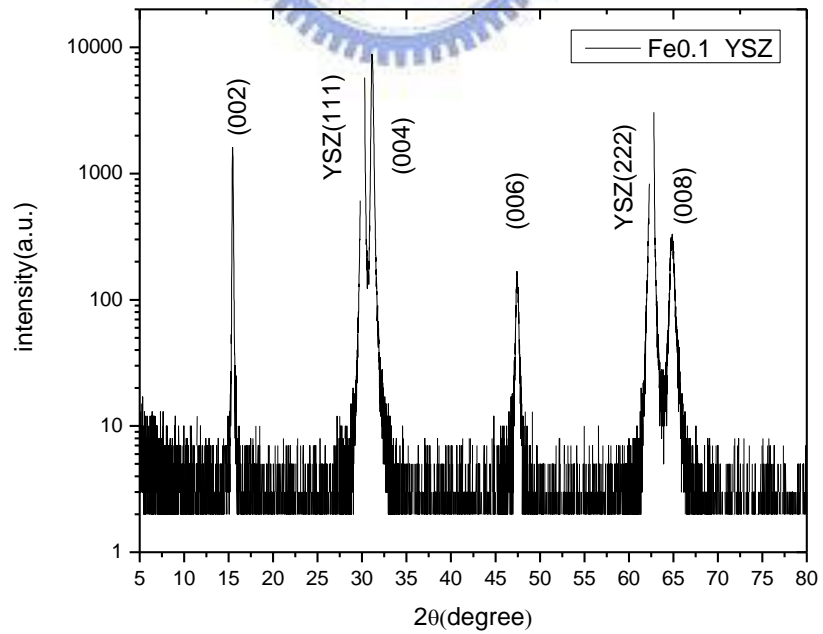
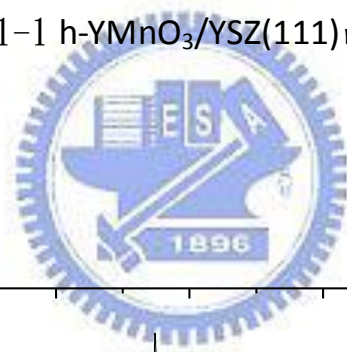


圖 4-2-1-2 h-YMn_{0.9}Fe_{0.1}O₃/YSZ(111)的 XRD 圖。

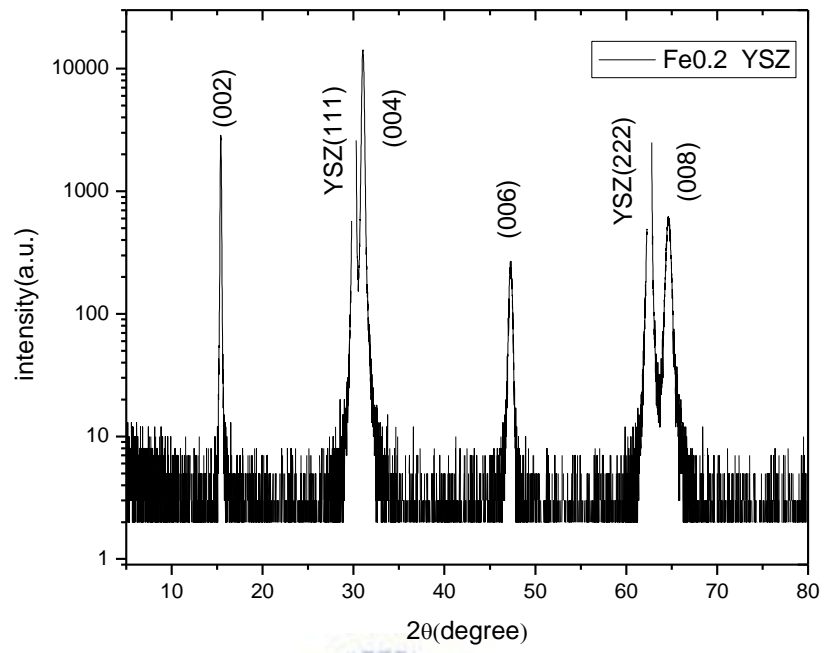


圖 4-2-1-3 h-YMn_{0.8}Fe_{0.2}O₃/YSZ(111)的 XRD 圖。



4-2-2. 磁性分析：

由前述 XRD 的分析，將 $h\text{-YMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3/\text{YSZ}(111)$ ($x=0,0.1,0.2$) 沒有雜相的薄膜進行磁化率 M-T 量測(如圖 4-2-2-1~4-2-2-3 所示)，外加磁場方向為平行膜面，外加磁場為 500 Oe，進行 ZFC 跟 FC 的量測。從粉末的 M-T 圖(如圖 4-2-2-4~4-2-2-6 所示)與薄膜的 M-T 圖比較得知，摻雜鐵的樣品鍍成薄膜之後，所量測的 M-T 圖呈現與原本粉末磁化率變化有不同的情形，鍍成薄膜後 Fe^{3+} 離子在樣品中並沒有表現出順磁的特性， Fe^{3+} 離子的摻雜反而增加了反鐵磁性，造成了磁化率隨溫度的變化減小，推測這跟結構是否排列成週期性有關，因為所製備地薄膜是藉由基板來使原本的多晶粉末材料變成具有軸向且週期性排列的樣品， Fe^{3+} 離子受到 Mn^{3+} 離子的交互影響會加深，所以可能造成反鐵磁排列的發生，可以從 M-T 圖看出隨著摻雜比例增加而磁化率的變化量逐漸減少，鍍成薄膜後完全不能進一步的判斷摻雜樣品的相轉變溫度為何，這種情形與圖 4-1-2-9 做比較，發現所鍍出來的薄膜跟 Attila Veres 等人發表的粉末樣品磁化率的變化有相似的情況出現 [15]，他們所判斷的相轉變溫度為 ZFC 跟 FC 的分開點為尼爾溫度，他們發現尼爾溫度隨著摻雜會往高溫移動，慢慢接近 YFeO_3 的尼爾溫度(650 K)，以這方法來看似乎本實驗所鍍成的薄膜也有這種情形，此方法是否正確，這點有待釐清。

然後對薄膜樣品進行 M-H 量測，從圖 4-2-2-7 中可得知 YMnO_3 薄膜可以看到 20 K 的 M-H 圖有磁滯的情況發生，在 55 K 則沒有，可以推論會造成這樣的原因是跟粉末樣品一樣在低於 $T_{\text{SR}}(\sim 40 \text{ K})$ 的溫度時，有晶格缺陷的影響造成類似自旋玻璃的情況發生。接著，從摻雜薄膜樣品的 M-H 圖(如圖 4-2-2-8~圖 4-2-2-9 所示)可以看到在室溫以下也會有磁滯的現象，而 YFeO_3 的粉末樣品在室溫時有傾斜反鐵磁的現象[20]，所以推測所製備的摻鐵薄膜樣品中 Fe^{3+} 離子可能自旋的方向也是沒有呈現反平行排列，而是會有傾斜的情況發生，而造成有這樣鐵磁的行為出現。

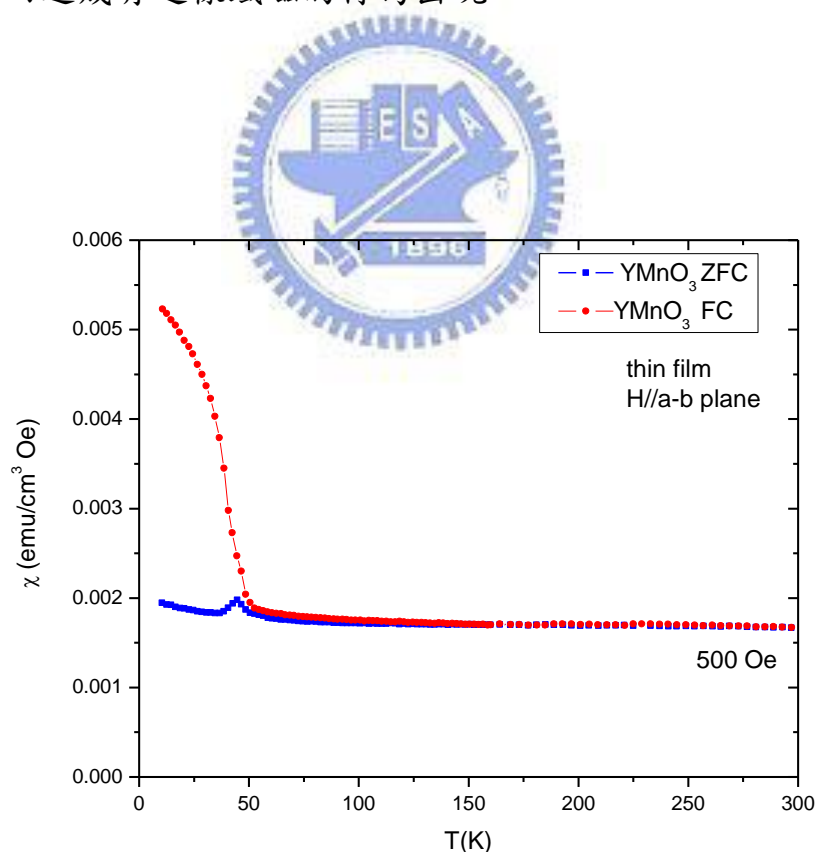


圖 4-2-2-1 h- $\text{YMnO}_3/\text{YSZ}(111)$ 薄膜的 X-T 圖。

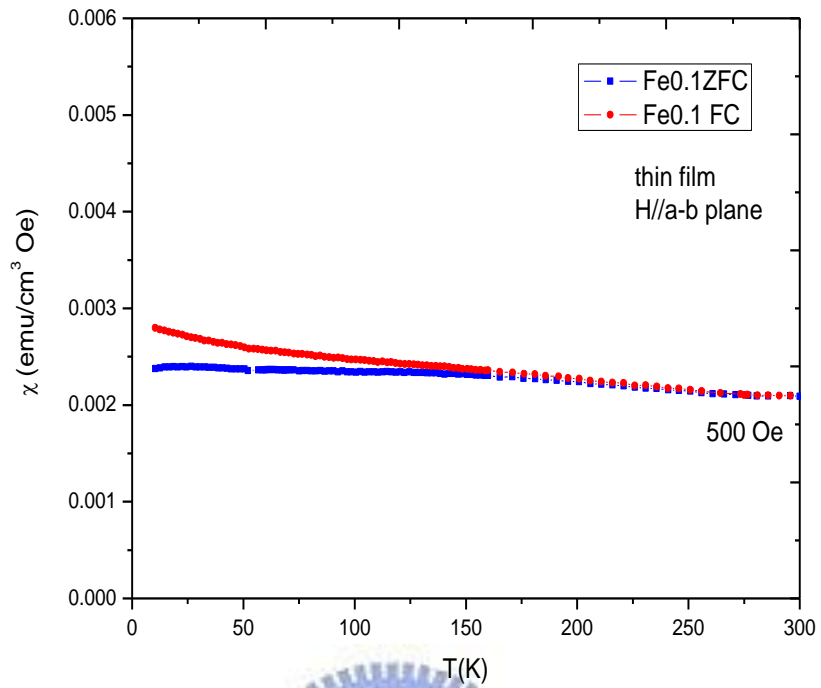


圖 4-2-2-2 h-YMn_{0.9}Fe_{0.1}O₃/YSZ(111) 薄膜的 X-T 圖。

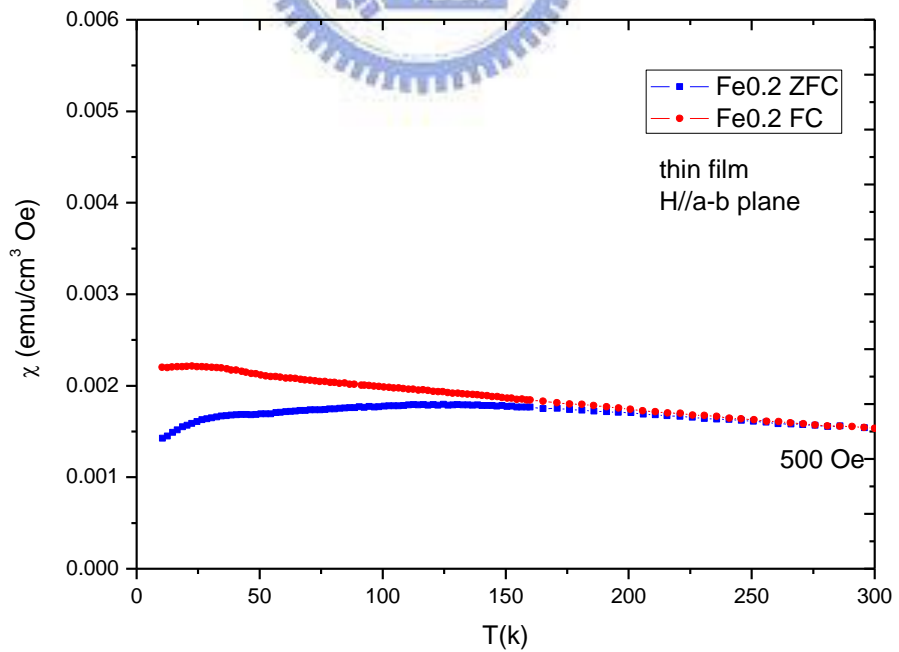


圖 4-2-2-3 h-YMn_{0.8}Fe_{0.2}O₃/YSZ(111) 薄膜的 X-T 圖。

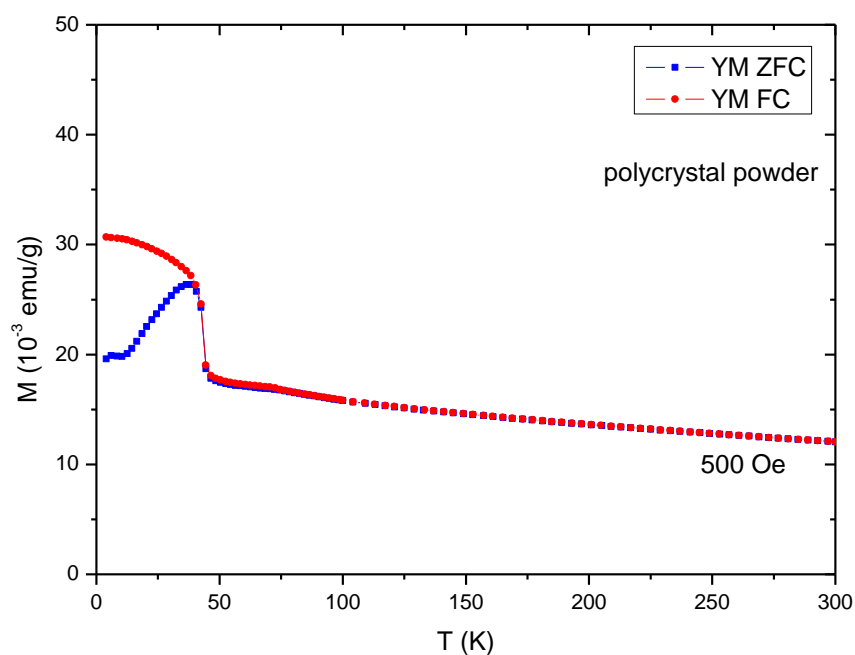


圖 4-2-2-4 外加磁場 500 Oe 的多晶粉末 YMnO_3 ZFC-FC MT 圖。

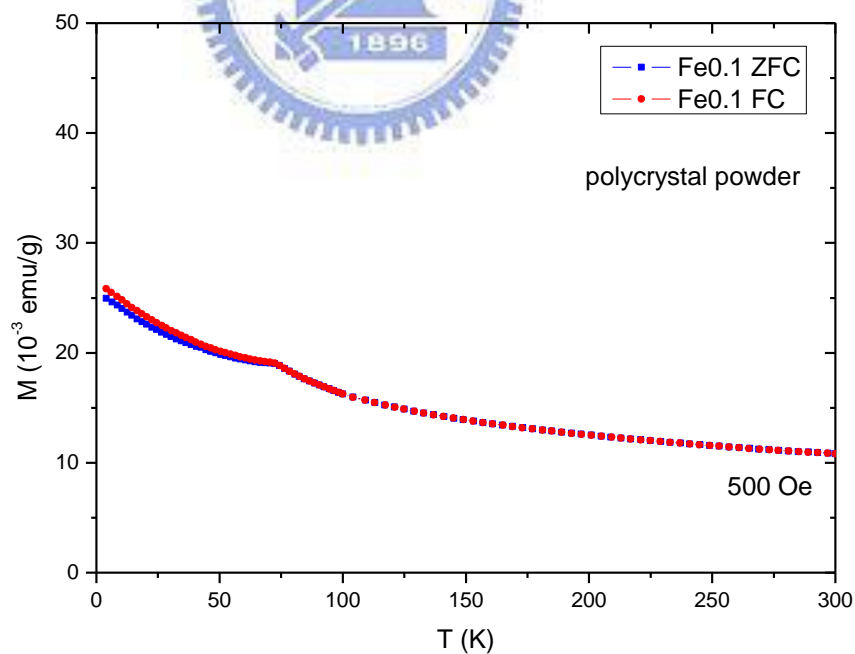


圖 4-2-2-5 外加磁場 500 Oe 的多晶粉末 $\text{YMn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ ZFC-FC MT 圖

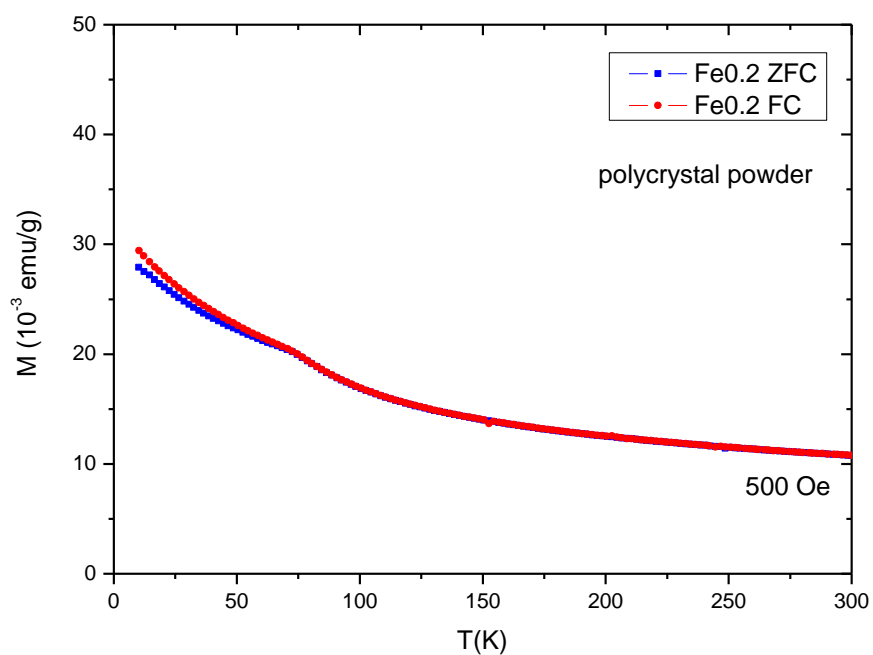


圖 4-2-2-6 外加磁場 500 Oe 的多晶粉末 $\text{YMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ ZFC-FC MT 圖

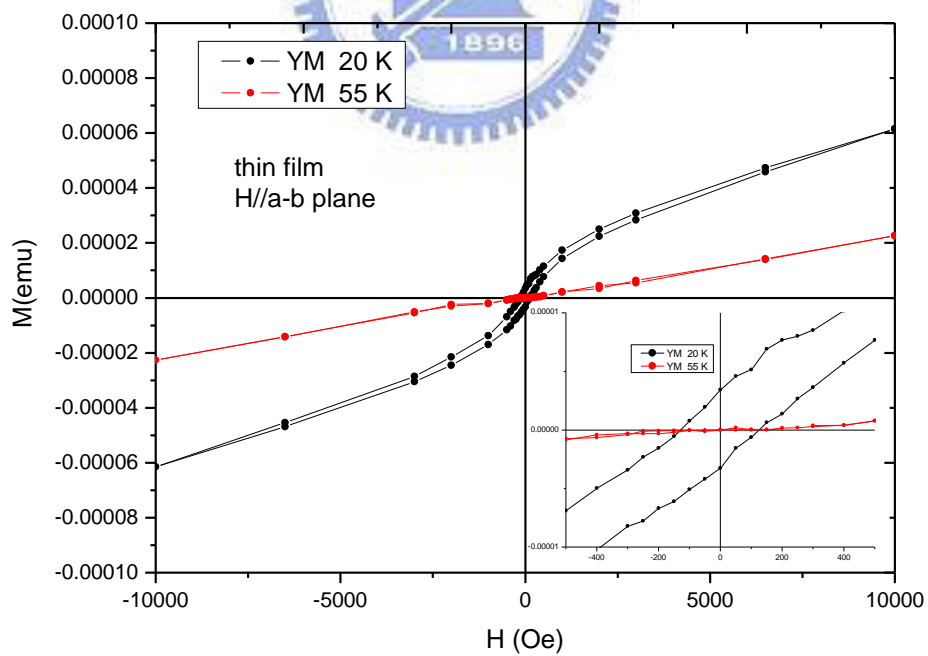


圖 4-2-2-7 h- YMnO_3/YSZ 薄膜的 M-H 圖。

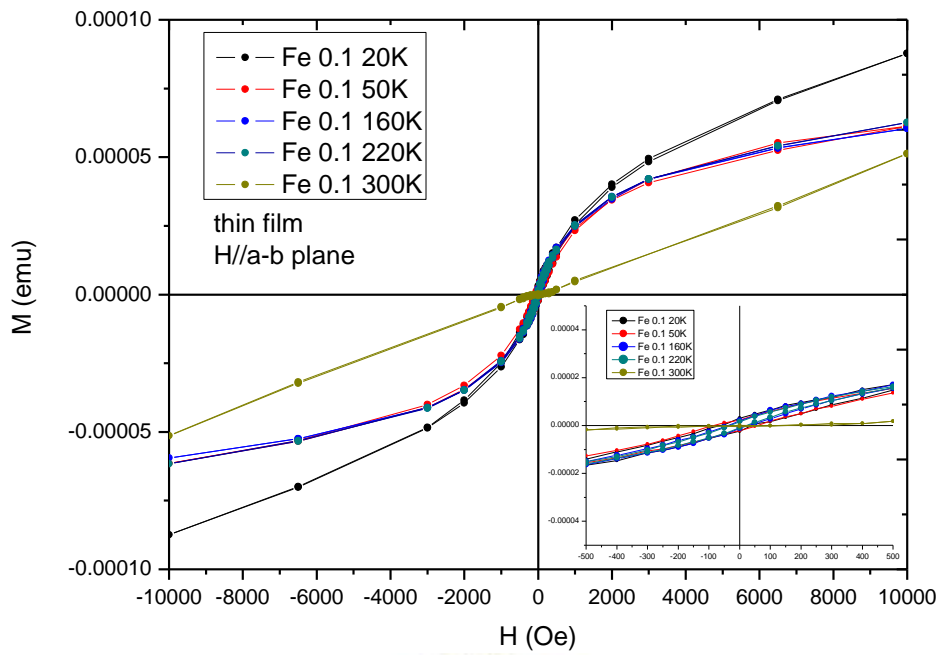


圖 4-2-2-8 $h\text{-YMn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3/\text{YSZ}$ 薄膜的 M-H 圖。

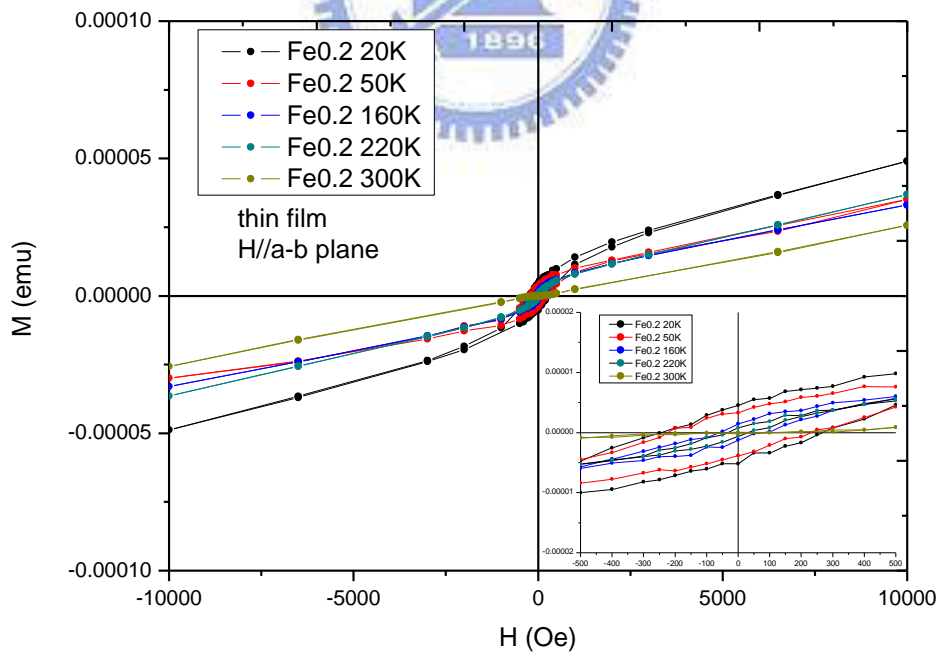


圖 4-2-2-9 $h\text{-YMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3/\text{YSZ}$ 薄膜的 M-H 圖。

第五章結論

經過之前一系列的量測以及分析，可以得知利用固態燒結的方式所製作的樣品，發現摻雜不同比例鐵的 $\text{YMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0,0.1,0.2,0.3$) 中所能夠保持結構不變的比例為 $x \leq 0.2$ ，超過這個值就會開始會有正交晶系 YFeO_3 的出現，開始會有混相的情況發生。對這些多晶粉末樣品所量測的 M-H 圖加上 M-T 圖可得知所摻雜 Fe^{3+} 離子在樣品裡沒有產生鐵磁的特性，而是表現出順磁的特性，可以透過 M-T 圖看到呈現出順磁與反鐵特性的疊加圖形，所量測出來的情況跟 Attila Veres 等人[15]以及 S.L Samal 等人[19]所發表的文獻中所表現出來的行為都不相同，可能是製程方式上的不同。

接者把純相的樣品做成靶材，使用 PLD 雷射鍍膜系統可以在 YSZ(111) 基板上鍍出 $\text{YMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0,0.1,0.2$) 的薄膜，XRD 圖上沒有其他的雜相，所出現的峰值是 C 軸軸向的，且是六方晶系結構。從量測薄膜的 MT 圖比較得知，從隨者摻雜比例的增加，反鐵磁的特性跟著增加，可能尼爾溫度有往上升的趨勢，慢慢接近 YFeO_3 的尼爾溫度(650 K)，這點有待進一步的驗證，這時可以看到摻雜薄膜跟粉末有很大的不同。多晶粉末跟所鍍出來的薄膜在磁性上表現出不同的特性， Fe^{3+} 離子在粉末中表現出順磁性而在薄膜中加強了反鐵磁性，可能是排列成週期性結構後，所以會造成 Fe^{3+} 離子更容易會受到 Mn^{3+} 離子的影響，較容易形成反鐵磁性排列，從 M-T 圖可以看的出來，薄膜跟多晶粉末才有如此的差異性。從 M-H 圖得知，摻雜鐵的薄膜樣品有

磁滯的情形，推測 Fe^{3+} 離子自旋的方向並沒有呈現反平行排列，而是會有傾斜的情況發生。

從實驗結果可以得知，摻雜非具 Jahn-Teller effect 的 Fe^{3+} 離子影響到 Mn^{3+} 離子在 YMnO_3 中所呈現的特性，使得在磁性跟結構上會有明顯的改變，離子是否具有 Jahn-Teller effect 的特性的確有明顯的影響，接著可以試試其他的摻雜來影響具有 Jahn-Teller effect 的 Mn^{3+} 離子或容忍因子 t 值的變化來探討不同的變化。



參考文獻

- [1] M. Fiebig, J. Phys. D 38 (2005) R123–R152.
- [2] W. Prellier, M.P. Singh and P. Murugavel, J. Phys.: Condens. Matter 17 (2005) R803–R832.
- [3] C.-W. Nan, Phys. Rev. B 50 (1994) 6082–6088.
- [4] J. Wang, J.B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S.B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D.G. Schlom, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, K.M. Rabe, M. Wuttig and R. Ramesh, Science 299 (2003) 1719–1722.
- [5] X. Qi, J. Dho, R. Tomov, M.G. Blamire and J.L. MacManus-Driscoll, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 062903(1)–062903(3).
- [6] C. Ederer and N.A. Spaldin, Phys. Rev. B 71 (2005) 060401(1)–060401(4).
- [7] W. Eerenstein, N.D. Mathur and J.F. Scott, Nature. 442 (2006) 759-765.
- [8] J.B. Goodenough, Phys. Rev. 100 (1965) 564.
- [9] W. Prellier, M. P. Singh and P. Murugavel, J. Phys.: Condens. Matter 17 (2005) R803–R832.
- [10] J.S. Zhou, J. B. Goodenough, J. M. Gallardo-Amores, E. Moran, M. A. Alario-Franco and R. Caudillo, Phys. Rev. B 74 (2006) 014422.
- [11] T. Asaka, K. Nemoto, K. Kimoto, T. Arima and Y. Matsui, Phys. Rev. B 71 (2005) 014114.

- [12] E.O. Wollan and W.C. Koehler, *Phys. Rev.* 100 (1955) 545.
- [13] Y. Tokura and N. Nagaosa, *Science* 288 (2000) 462.
- [14] Alessio Filippetti and Nicola A. Hill, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 195120.
- [15] Attila Veres, Jacques G. Noudem, Stephan Fourrez and Gilles Bailleul,
Solid State Sciences 8 (2006) 137–141.
- [16] Carlos Moure, Dionisio Gutierrez, Octavio Pen and Pedro Duran,
J.Solid State Chem. 163 (2002) 377-384.
- [17] H. Pinto, G. Shachar and H. Shaked, *Solid State Commun.* 8 (1970) 597.
- [18] P. A. Sharma, J. S. Ahn, N. Hur, S. Park, Sung Baek Kim, Seongsu Lee,
J.-G. Park, S. Guha and S-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 177202.
- [19] S.L. Samal, W. Green, S.E. Lofland, K.V. Ramanujachary, D. Das and A.K.
Ganguli, *J.Solid State Chem.* 181 (2008) 61–66.
- [20] Y. Ma, X. M. Chen and Y. Q. Lin, *J.Appl. Phys.* 103 (2008)124111.