

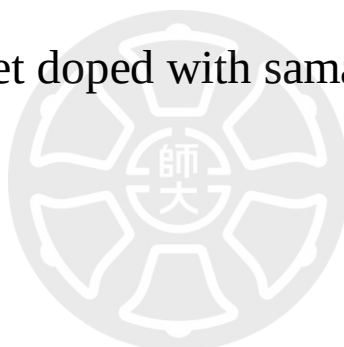
國立臺灣師範大學理學院

物理學系

碩士論文

摻雜釷元素的釷鐵石榴石之磁性探討

Discussion on the magnetic properties of yttrium iron
garnet doped with samarium



林弘霖

Lin, Hung-Lin

指導教授：駱芳鈺教授

中華民國 109 年 8 月

August 2020

摘要

本論文探討由脈衝雷射蒸鍍法在 c 平面藍寶石基板上所製備知釷鈣鐵石榴石薄膜的晶體結構，表面形貌及磁光特性。薄膜的厚度為 100 nm，製備條件為氧壓 3×10^{-7} mbar，基板溫度為 525 °C，雷射在靶材上的單位面積能量 3.5 J/cm²，並在大氣下用高溫爐以 1050 °C 進行 4 小時的熱退火。

X 光繞射光譜得知大部分薄膜為多晶結構，而在取代量為 $x = 2.0$ 和 2.5 時則是非晶結構。拉曼散射光譜證實所有薄膜維持 YIG 的立方對稱性。分析取得的晶格常數在 12.3046~12.4669 Å 之間，僅 $x = 1.5$ 的薄膜其晶格常數小於塊材的 YIG 數值。

薄膜的表面形貌以圓形為主，部分取代的薄膜樣品表面的顆粒較小也較一致，粗糙度也較小。所有薄膜樣品的方均根粗糙度在 6.84~23.08 nm 之間，和取代量無明顯關係。

薄膜樣品在 340~560 nm 的波長範圍可以觀察到磁滯曲線，代表薄膜具有磁的垂直異向性。其矯頑場在 5~280 mT 之間，飽和法拉第旋轉角在 1.9×10^{-2} ~0.747 mrad 之間。兩者和取代量的關係是到取代量從 $x=0.0$ 開始變大， $x = 1.5$ ~2.0 達到最大後，到 $x = 3.0$ 之間變小。

關鍵字：釷鐵石榴石、鈣、脈衝雷射蒸鍍法、法拉第磁光效應

Abstract

In this thesis, we report the crystal structure, surface morphology, and magneto-optical properties of Sm doped yttrium iron garnet thin films grown by pulsed laser deposition on *c*-sapphire substrates. The deposition are carried out in the oxygen pressure at 3×10^{-1} mbar, substrate temperature at 525 °C, and at the laser energy density of 3.5 J/cm². After deposition, thin films are annealed at 1050 °C for 4 hours in atmosphere.

X-ray diffraction (XRD) spectroscopy shows that the films are of polycrystalline structure with the exception of $x = 2.0$ and 2.5, where they are amorphous structure. Raman scattering spectroscopy confirms that all films maintain the cubic symmetry of yttrium iron garnet (YIG). The lattice constant of the thin films obtained from XRD are between 12.3046 and 12.4669 Å. Only the film with $x = 1.5$ has a lattice constant smaller than the bulk value of YIG.

The surface morphology of the films is mainly in circular shape. The particle size on the surface of the partially substituted thin film samples is smaller and more consistent, and the roughness is also smaller. The root-mean-square roughness of all thin film samples is between 6.84 nm and 23.08 nm, which has no obvious dependence of the amount of substitution.

Hysteresis loops are observed with magneto-optical Faraday effect in the wavelengths between 340 and 560 nm, which represents that the thin films have magnetic perpendicular anisotropy. The coercive fields are between 5 and 280 mT, and the saturation Faraday rotation angles are between 0.019 and 0.747 mrad. Both the coercive field and saturation Faraday rotation angle increase with Sm content until it reaches $x = 1.5$, and then decreases after $x = 2.0$.

Keywords : yttrium iron garnet, Samarium, pulsed laser deposition, magneto-optic

Faraday effect



誌謝

畢業的時期已經到來了，這是碩班最後一年，感謝老師們的提攜與教誨，同學與好朋友們的鼓勵與支持，與此謹表示深深的感謝。

首先要感謝我的指導教授，駱芳鈺老師，老師對我們不厭其煩的指導，也願意讓我們自己思考與操作，在我們不清楚或是犯錯時給予指導予糾正，在老師身上學習了很多，謝謝老師，

感謝林文欽教授、許華書教授擔任我論文的口試委員，提供給我很多建議與幫忙，也很感謝陳明堯教授提供實驗場地，徐鏞元教授給我製作靶材上的指導，還有分析上的建議。

另外也要感謝我們實驗室的其他成員，與我同期進實驗室的姚壬茨、潮潮林建良，跟我一起在賢忠量力期考衝刺，感謝博班雪影夜廖育佐跟我一起寫程式跟抽卡，恭禧他寶 5 藍傻繼續往寶 6 前進，也感謝實驗室的學弟妹，于庭測試電性程式，Stephen 一起聊 543 幫加強英文助我通過英檢，煒倫和宇敦(神魔工讀生)一起幫忙原民活動和修印表機，也感謝帥氣 LG 和帥氣博鈞及澤銘幫我量樣品，漢堡大師召集人乃緯幫送早餐。

感謝實驗室一起生活的其他夥伴，一起在實驗室奮鬥實驗。

目錄

摘要.....	I
Abstract	II
Chapter 1 緒論	1
Chapter 2 背景知識	2
2.1 釔鐵石榴石($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)、釔(Samarium, Sm)、藍寶石基板(Sapphire)	2
2.1.1 釔鐵石榴石($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$).....	2
2.1.2 釔(Samarium, Sm)	4
2.1.3 藍寶石基板(Sapphire).....	4
2.2 脈衝雷射鍍膜系統(Pulsed Laser Deposition, PLD)	5
2.3 薄膜厚度輪廓儀(Profilometer, α -step)	7
2.4 X 光繞射光譜(X-ray Diffraction, XRD)	8
2.4.1 X 光之產生	8
2.4.2 布拉格繞射定律(Braggs' Law).....	9
2.4.3 倒晶格向量(reciprocal lattice)	10
2.5 拉曼光譜分析(Raman spectroscopy)	11
2.6 原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)	13
2.7 磁性介紹	15
2.7.1 反磁性(diamagnetism)	15
2.7.2 順磁性(paramagnetism).....	16
2.7.4 反鐵磁性(Anti-ferromagnetism).....	19
2.7.5 亞鐵磁性(ferrimagnetism)	20
2.8 磁光效應	21
2.8.1 法拉第效應(Faraday effect).....	21
2.8.2 磁光科爾效應(magneto-optic Kerr effect, MOKE)	22
Chapter 3 實驗過程	25

3.1	鍍膜條件	25
3.2	靶材製作	26
3.3	藍寶石(Sapphire)基板清洗	26
3.4	鍍膜流程	27
3.5	退火流程(Annealing)	28
Chapter 4 實驗分析討論		29
4.1	鍍膜速率分析	29
4.2	XRD 結果分析	31
4.3	拉曼光譜分析	33
4.4	薄膜表面形貌	37
4.6	法拉第磁光	42
4.7	柯爾磁光	72
Chapter 5 結論		73
參考資料		74
附錄		77

Chapter 1 緒論

鈮鐵石榴石(YIG)在過去的幾十年在微波領域使用廣泛，是擁有強介電性的磁性氧化物材料。有著介電頻譜特性(dielectric spectra)及高頻阻抗(magneto-impedance)傳輸機制這些特性，適合發展電機、微波通信設備如微波振盪器和移相器。 [1-4]近年來隨著 Magnonics 領域蓬勃發展，利用磁振子(magnon)來處理訊息可以降低能源的損耗，而這個概念發展出(振子的邏輯電路(magnon logic circuits)、磁振子晶體管(magnon transistor)、 (reconfigurable magnonic devices)和自旋波的頻率濾波器(spin-wave frequency filters)。 [5-8]

在磁性隨機存取存儲器 (MRAM) 發展上，為了實現複雜磁振子響應，所以在選擇的鐵磁材料需要非常低的阻尼(damping)和非常長的自旋遲豫長度(spin-relaxation lengths)，且其阻尼常數 α 需低於 5×10^{-4} 。而亞鐵磁鈮鐵石榴石

(YIG) 在塊材或是薄膜材料上，研究上發現其在 9.6 GHz 下具有 15 μ T 的半高全寬的鐵磁共振(FMR)響應，且其阻尼在($\alpha \leq 3 \times 10^{-5}$)符合 MRAM 的使用需求。 [9-14]同時 YIG 也是以個很好的磁光材料，許多研究人員改變摻雜在石榴石結構中的金屬離子以觀察其光學特性的變化，根據研究發現摻雜鈔

(Samarium, Sm)的鈮鐵石榴石在 300~700 nm 有優異的可見光吸收，且飽和磁化強度也增加。 [13, 14]相關研究表示當 YIG 成長在匹配基板時，YIG 的磁矩會平躺在基板方向，使用不匹配晶格基板時，YIG 的磁矩會受到基板應力影響造成磁的垂直異向性，使得 YIG 的磁矩離開基板面。 [15, 16]

我們利用脈衝雷射沉積法 (PLD) 在藍寶石基板上製備了摻雜鈔的 YIG 薄膜樣品。本研究將以 XRD 與 RAMAN 散射量測確製備的鈔摻雜鈮鐵石榴石薄膜的結構特性，並使用 AFM 掃描得知樣品在摻雜不同比例的鈔之後的表面形貌變化。最後，樣品的磁光特性將以法拉第效應量測，以得知薄膜的矯頑場和飽和磁場變化。

Chapter 2 背景知識

2.1 釔鐵石榴石($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)、釤(Samarium, Sm)、藍寶石基板(Sapphire)

2.1.1 釔鐵石榴石($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)

釔鐵石榴石的顏色為墨綠色，化學式為 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ，密度 5.11 g/cm^3 ，晶格為立方晶系(cubic)，晶格長 $a = 12.376 \text{ \AA}$ ，晶體的空間對稱群為 $\text{Ia}3\text{d}$ 。釔鐵石榴石一個化學式由三個子晶胞組成，分別為一個十二面體(dodecahedral sites)、八面體(octahedral sites)及四面體(tetrahedral sites)，如圖(1) [17]。釔鐵石榴石在一個單位晶胞內具有八個單位的 $\{\text{Y}_3\}[\text{Fe}_3](\text{Fe}_2)\text{O}_{12}$ ，一個單位晶格則具有二十四個十二面體，其中心由三價釔離子(Y^{3+})佔據，另外二十四個四面體及十六個八面體中心則皆由三價鐵離子(Fe^{3+})佔據中心。

在十二面體中心的釔三價離子並沒有磁性，所以釔鐵石榴石的磁性由八面體與四面體中心的三價鐵離子所提供，而因為在八面體中心的鐵離子與四面體中的鐵離子之間的距離太遠無法使得兩個離子的電子雲互相重疊，所以需要利用兩個鐵離子中間的氧離子(O^{2-})來達成超交互作用(Super-Exchange)，如圖 2 所示 [18]。因此兩個鐵離子之間的交換作用就會受到氧離子的影響，而利用一個非磁性陰離子會使得相鄰的陽離子產生反鐵磁耦合現象。因為受到氧離子的 2p 軌域電子影響，與鐵離子 3d 軌域電子形成混層軌域時必須根據洪德法則，即填入氧離子的 P 軌域電子必須先填至半滿，再填入反向自旋的電子，這使得八面體與四面體的電子自旋方向相反。而八面體所提供的電子自旋磁矩由四面體所提供的磁矩抵銷，所以四面體所剩餘磁矩成為釔鐵石榴石的磁性來源。釔鐵石榴石的居禮溫度為 560K，在居禮溫度以下，釔鐵石榴石呈現亞鐵磁性，具有飽和磁場 $M_s = 143 \text{ emu/cm}^3$ ，在室溫狀態時具有一個大小約 10 Oe 的矯頑磁場。

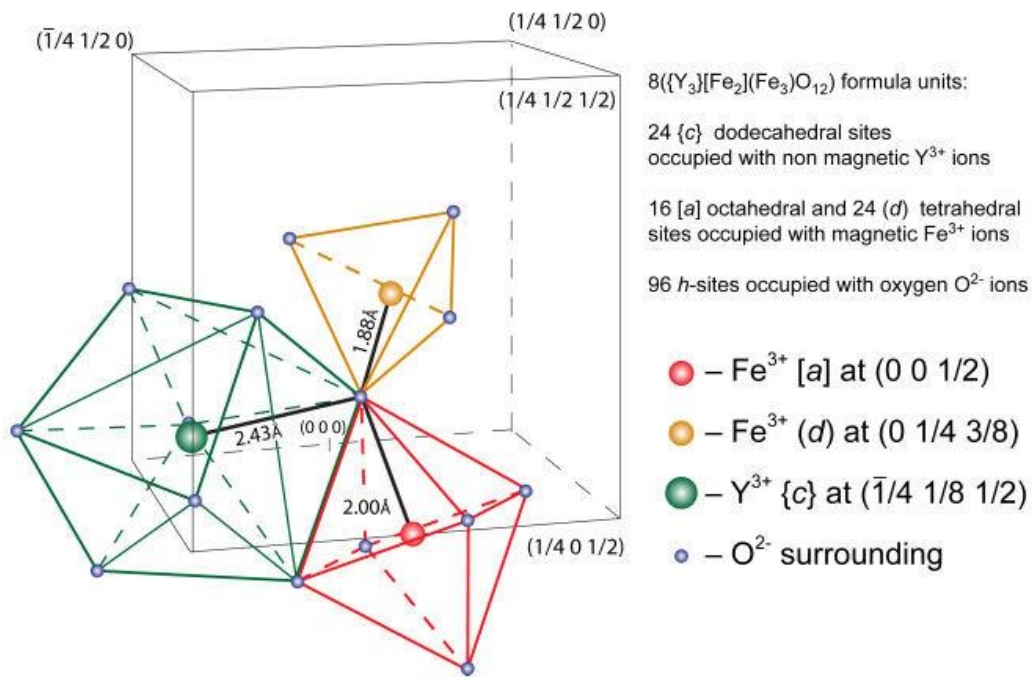


圖 1.釔鐵石榴石晶體結構 [19]

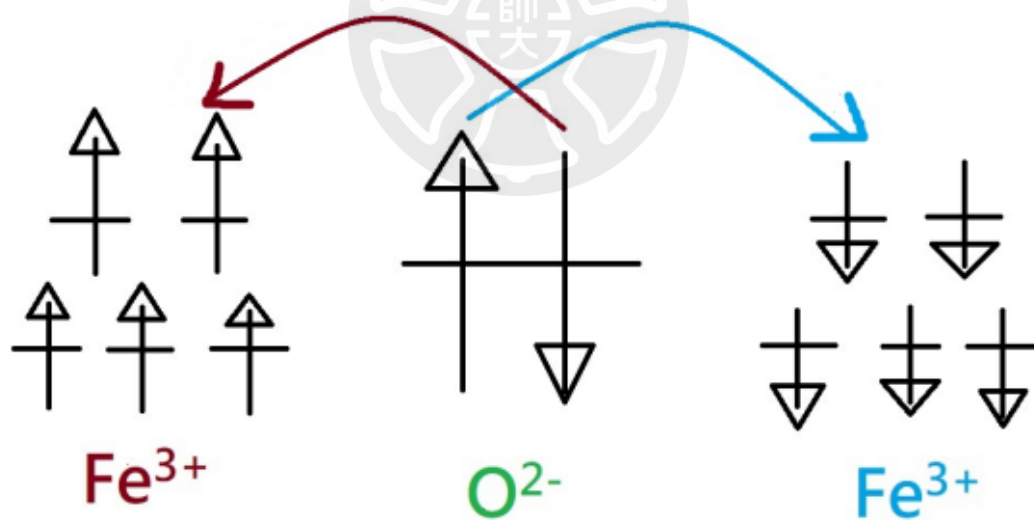


圖 2.鐵離子與氧離子的超交互作用 [18]

2.1.2 釤(Samarium, Sm)

釤為鑼系稀土族元素，其原子序為 62，原子量為 150.36，原子半徑為 180.2 pm，離子半徑為 96.4 pm，具有磁矩大小 $\mu_B = 1.54 \text{ J/T}$ ，為顏色為銀色(如圖 3) [20]，在空氣中容易氧化，沸點為 1794°C 。釤常見的氧化物價態為 Sm^{3+} ，也有 Sm^{2+} 價態的存在，同時 Sm^{2+} 是常見的還原劑。釤雖屬於稀土元素但在地殼含量豐富，存量排行第 40 名。一般在商業上的應用主要作為磁鐵的材料，釤磁鐵的磁性僅次於鈷磁鐵的磁性，且可以耐受超過 700 度高溫而不失去磁性，氧化釤(Samarium oxide)是釤的氧化物中最穩定的，外觀為淡黃色粉末(如圖 4)，化學式為 Sm_2O_3 ，可以吸收紅外光。



圖 3 金屬釤 [20]



圖 4.黃色氧化釤

2.1.3 藍寶石基板(Sapphire)

藍寶石(Al_2O_3)為三個氧原子與兩個鋁原子以共價鍵結合，晶格為六方晶系結構圖 5，晶格常數 $a = b = 4.754 \text{ \AA}$ ， $c = 12.993 \text{ \AA}$ ，依照切割面的不同可以分成 A-plan、C-plan 和 R-plan，如圖 5 所示。藍寶石對於近紫外光到中紅外光波段都有很好的透光性，並具有耐高溫、抗腐蝕、高硬度、熔點高(2045°C)等特點，常作為光電元件材料。 [21]

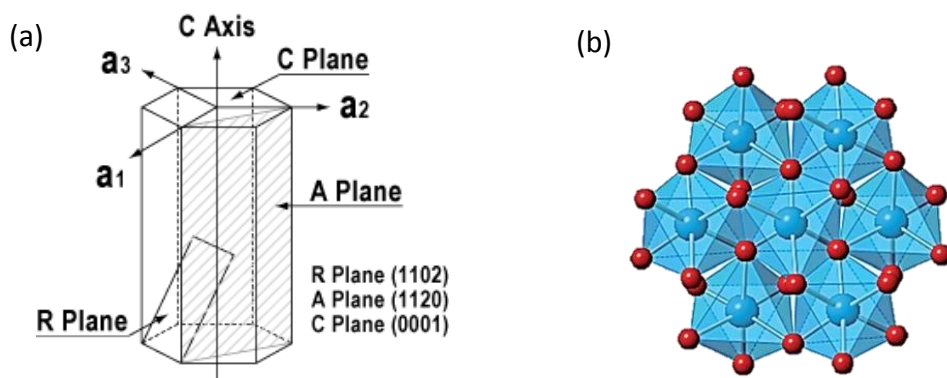


圖 5 (a) 藍寶石晶面方向 (b)藍寶石 C 方向基板晶體府試圖 [21]

2.2 脈衝雷射鍍膜系統(Pulsed Laser Deposition, PLD)

脈衝雷射鍍膜系統是屬於物理氣相沉積(physical vapor deposition)方法的一種，其適用的範圍廣泛，幾乎所有材料的薄膜都可以用脈衝雷射鍍膜來製備。原理是利用聚焦後的高功率脈衝雷射轟擊真空腔中的靶材，由於雷射能量極高，靶材表面瞬間汽化成粒子電漿團(plasma plume)，並沿著靶材表面的法線方向向前噴出並沉積在基板上。脈衝雷射鍍膜的優點是使用的靶材面積小，鍍膜速率快，製備的薄膜平均光滑。且因為使用高能雷射瞬間汽化靶材表面，所以可以使汽化出來的電漿團組成的比例與靶材的比例幾乎相同。因應不同的實驗可以改變薄膜的生長參數，例如基板的類型，製程時的溫度，雷射的能量密度，背景氣壓，鍍膜時間及靶材相對於基板間的距離等等。以固定的製程背景條件我們可以藉由改變製程時間控制製程薄膜的厚度，而雷射能量則會影響噴出的電漿離子團的粒子數量和沉積速度，而影響製程的薄膜品質。 [22]

我們實驗室使用的脈衝雷射鍍膜系統包含：脈衝雷射、高真空腔體及抽氣設備。使用的雷射為 LOTIS TII，型號 LS-2147 的 Nd^{3+} :YAG 雷射，利用氙(Xe)閃光燈脈衝激發 Nd^{3+} :YAG 晶體，輸出雷射脈衝時寬約 18ns，本型號雷射可利用倍頻晶體調整波長，能發射的雷射波長為 1064 nm、532 nm、355 nm 和 266 nm 共 4 種，而我們主要使用 266 nm 波長來鍍膜。高真空腔體使用不鏽鋼製

成，並設有真空計檢測腔體內部壓力，抽氣設備由渦輪抽氣幫浦和機械幫浦串聯組成，製程前先使用機械幫浦將腔體內部壓力抽至 7×10^{-3} mbar 以下，再使用渦輪抽氣幫浦將腔體壓力抽到高真空($< 10^{-6}$ mbar)狀態。

圖 6 為脈衝雷射鍍膜系統鍍膜系統裝置圖，使用 266 nm 的紫外雷射光經由強度衰减器(attenuator)調整雷射功率到鍍膜所需的強度，經由反射鏡轉向後，由透鏡(焦距 30 cm)聚焦雷射光點，經過對 266 nm 波長高穿透的玻璃視窗後照射固定在銅座上的靶材，使靶材材料瞬間汽化形成電漿團。而沉積於基板上，基板與靶材的間距則為 5 公分。雷射光經過整體光學鏡組(反射鏡、聚焦透鏡、高穿透玻璃視窗)後的總穿透率為 69%。我們在反射鏡上設置二軸步進馬達改變反射鏡的傾角來控制雷射光點在靶材面上的位置，以使靶材面可以均勻消耗不會過度凹陷。本系統也可以利用加熱器加熱基板來調控鍍膜條件，腔體內部氣體壓力則使用質量流量控制器(mass flow controller ,MFC)控制進入腔體的氧氣流量，配合抽氣系統來維持鍍膜期間腔體內部的氧氣壓力。

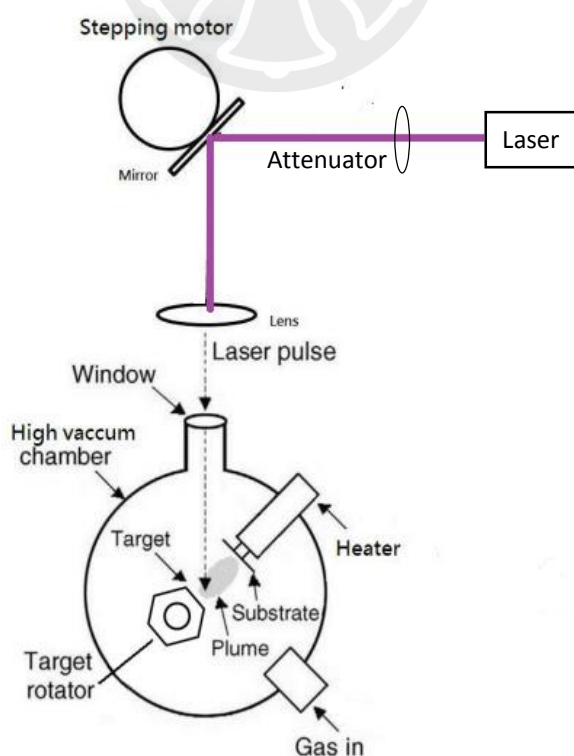


圖 6 脈衝雷射鍍膜系統鍍膜系統裝置圖

2.3 薄膜厚度輪廓儀(Profilometer, α -step)

薄膜厚度輪廓儀，一般稱 α -step，利用鑽石所製作的探針尖頭去掃描物體表面測量薄膜一維方向形貌，以獲得表面輪廓的資訊。在探針掃描走過的物體表面，利用導體感測器紀錄針尖的垂直運動量，可以測出樣品在一維方向上的高度變化，進而獲得其一維方向的形貌及粗糙度變化。 α -step 解析度在 X 方向解析度為 100 nm 而在 Z 方向解析度為 0.1 nm [23]。我們使用的機台是由 ANBIOS Technology 出產的 XP-1，如圖 7，掃描得出基板與薄膜位置的高低差為薄膜厚度，再對比鍍膜所需要的時間，藉此得到鍍膜厚度與時間的關係，並計算鍍膜速率。

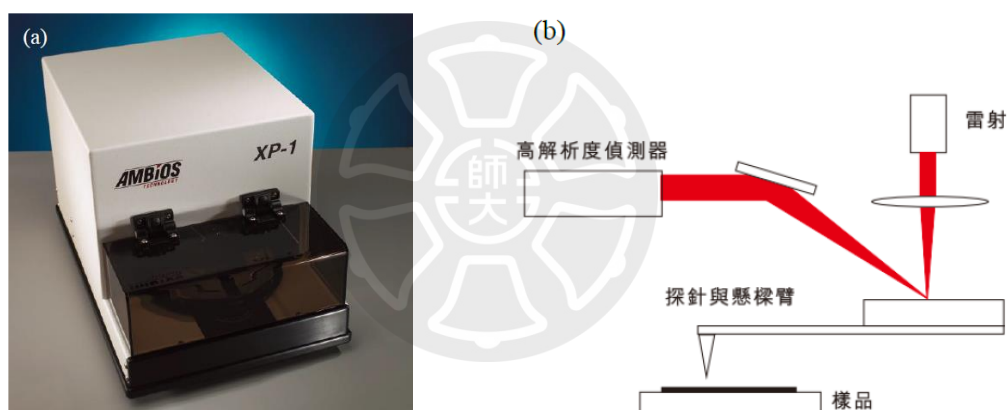


圖 7 (a) 薄膜厚度輪廓儀 (b) 薄膜厚度輪廓儀工作原理示意圖

2.4 X 光繞射光譜(X-ray Diffraction ,XRD)

2.4.1 X 光之產生

X 光是穿透力很強的電磁波，其波長範圍在 $10^{-11} \sim 10^{-8}$ m，電子在劇烈加減速的過程中，所放出的高能電磁波就稱為 X 光。當高速電子與靶材原子碰撞時，在碰撞過程中間損失的能量轉變為 X 光光子能量形成的連續光譜稱為制動輻射(bremsstrahlung)；而當內層 1S 軌域電子被高速電子打出，外層電子掉入內層電子空缺時會射出特徵光光子，則會產生特徵光譜(characteristic spectrum)，如圖 8(a)所示。 [24]

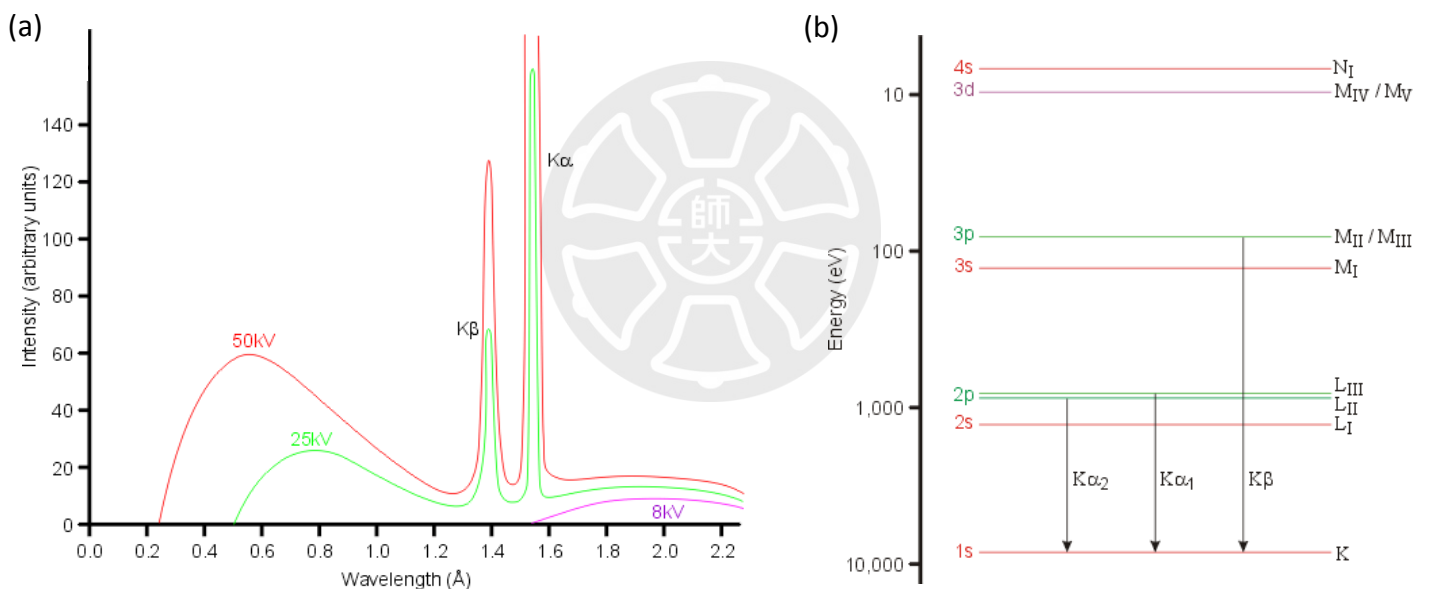


圖 8 (a)銅金屬靶材的典型 X 光光譜 (b) 銅原子的電子能級 [24]

電子在能階中躍遷所產生的特徵光譜，因為其躍遷的能階不同會有不同的名稱。當能階上的外層電子往內躍遷至低能階時，躍遷到 K 軌域的殼層以 K 為代表，躍遷到 L 軌域的殼層則以 L 譜線稱呼，其餘躍遷以此類推。而躍遷過程中其能階間的主量子數 n 的變化值，就決定了名稱字母的下標代號，例如當主量子數的差值為 1，則下標使用 α ；若主量子數的差值為 2，則下標使用 β 。舉例來說，電子如果由 L 層躍遷到 K 層產生的 X 光，其代號為 K，主量子數由 $n=2$ 躍遷到 $n=1$ 時，主量子數差值為 1 使用的下標為 α ，所以 L 層躍遷到 K 層所產生的 X 光稱為 K_α 。同理可知，若電子由 M 層($n=3$)躍遷到 K 層($n=1$)的 X 光稱為 K_β ，如圖 8(b)所示。銅靶產生 X 光的 K_α 和 K_β 波長分別為 $1.54184 \text{ \AA}$ 和 $1.54184 \text{ \AA}$ 。

2.4.2 布拉格繞射定律(Braggs' Law)

X 光繞射技術的發展，始於勞厄(Max von Laue)對 X 光與晶體之間的研究，促使了後來布拉格父子(W.H. Bragg 和 W.L. Bragg)使用 X 光繞射，成功分析鹽類的晶體結構繞射，並寫下晶體繞射公式 $n\lambda = 2d\sin\theta$ ，其中 d 為晶體面間距， λ 為入射光波長， θ 為入射角， n 為正整數，如圖 9。布拉格父子在晶體結構分析實驗中觀察 X 光的繞射圖案，認為 X 光可以被特定的晶體面反射，反射面如同鏡面一般，因此可類比得知入射角等於反射角。當在特定的角度且相同相位的情況下，且光程差恰為波長的整數倍時相鄰晶面的反射波就會互相形成建設性干涉。而其繞射符合布拉格繞射公式 $n\lambda = 2d\sin\theta$ ，能夠產生布拉格繞射除了滿足布拉格繞射的條件外還會受到晶體的對稱性影響，由於晶體對稱性和晶胞內原子的相對位置關係，也會限制某些繞射光譜的產生，稱為消光條件。所以 X 光晶體繞射只有在特定的入射角度才能夠產生出繞射光。此外，具有相同的結構而晶胞內部的原子組成不同時，因為各種類原子對於 X 光的散射能力不同，而產生的繞射強度也會不同。所以 X 光繞射實驗提供了兩個重要的

資訊：一個是繞射角度 θ ，另一個是繞射強度，繞射角度 θ 是受到晶體的晶胞形狀大小影響，繞射強度是受到晶體內的原子種類、位置的影響。因此不同的材料因為其晶體結構及組成的不同，所產生的 X 光繞射圖譜就會不相同，所以我們可以利用 X 光繞射分析材料的結構或是其組成。 [25]

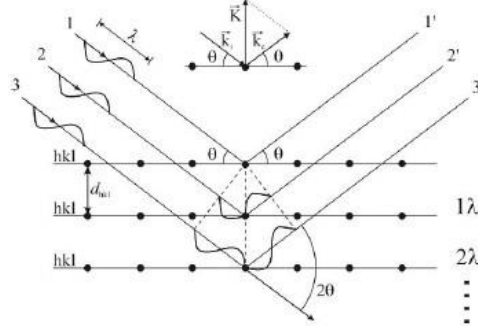


圖 9 布拉格定律示意圖 [26]

2.4.3 倒晶格向量(reciprocal lattice)

在 X 光或是電子束晶體繞射實驗中，所觀察到的圖像並非在實空間中的晶體真實樣貌，而是經過傅立葉轉換後由倒晶向量所組成的倒晶格圖像。若在實空間中的基本向量是 $\vec{a}_1$ 、 $\vec{a}_2$ 、 $\vec{a}_3$ 表示，所對應的倒晶向量則分別為 $\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$ 、 $\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)}$ 、 $\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}$ 。因此我們可以找到倒晶空間與實空間的對應關係為：倒晶空間中不同晶面(hkl)所對應的倒晶向量 $\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$ 和在實空間中相鄰晶面(hkl)間距離 d_{hkl} 與對應到的倒晶向量的關係為 $|\vec{G}_{hkl}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$ ，其中 $\vec{a}_1$ 、 $\vec{a}_2$ 、 $\vec{a}_3$ 分別可以對應在實空間中的晶格長度，(h k l)為米勒指數(Miller index)，而經由布拉格定律我們可以改寫

$$\theta = \sin^{-1} \frac{\lambda}{d_{hkl}}$$

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\overrightarrow{hb_1} + k\overrightarrow{b_2} + l\overrightarrow{b_3}|}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a_1}\right)^2 + \left(\frac{k}{a_2}\right)^2 + \left(\frac{l}{a_3}\right)^2 + 2\left(\frac{h}{a_1}\right)\left(\frac{k}{a_2}\right)\cos\gamma + 2\left(\frac{k}{a_2}\right)\left(\frac{l}{a_3}\right)\cos\beta + 2\left(\frac{l}{a_3}\right)\left(\frac{h}{a_1}\right)\cos\alpha}}$$

其中 α 、 β 、 γ 分別為 $\overrightarrow{a_1} - \overrightarrow{a_2}$ 、 $\overrightarrow{a_2} - \overrightarrow{a_3}$ 和 $\overrightarrow{a_3} - \overrightarrow{a_1}$ 的夾角。

2.5 拉曼光譜分析(Raman spectroscopy)

拉曼光譜屬於振動光譜的一種，當使用特定波長的雷射光源激發樣品，使得光子與樣品分子碰撞後發生能量交換，進而改變光子的頻率，這個頻率變化就稱為拉曼位移(Raman shift)，利用輻射與被物質散射所產生的光譜來分析物質結構的分析法就為拉曼光譜分析法。當電磁波穿過物質時，一部分的電磁波會在表面反射，一部分會被物質吸收，另一部份則會在各方向產生散射光。散射光依照散射後的光子頻率不同分成彈性散射與非彈性散射。當入射光子與物質分子碰撞後不交換能量，光子只改變運動方向不改變頻率，此為彈性散射，也稱為雷利散射(Rayleigh scattering)；當光子與樣品分子間有能量的交換，因此光子頻率改變，此即為非彈性散射，稱為拉曼散射(Raman scattering)。所以拉曼散射與樣品內的分子或是原子振動有關，因此可以藉由拉曼光譜分析物質內的分子、原子振動狀況。

拉曼散射可以分成兩種類型，一種是樣品內部原子或分子處於基態的形式，另一種則是原子或是分子呈現在激發態的形式。當原(分)子位於基態形式吸收光子能量跳至第一激發態，其散射光的能量比入射光低，則此散射光稱為史托克拉曼散射(Stokes Raman scattering)。當入射光子與第一激發態的原(分)子碰撞後，激發態原(分)子回到基態，使散射光能量比入射光高，此散射光稱為反史托克拉曼散射(Anti-Stokes Raman scattering)，如圖 10 所示。

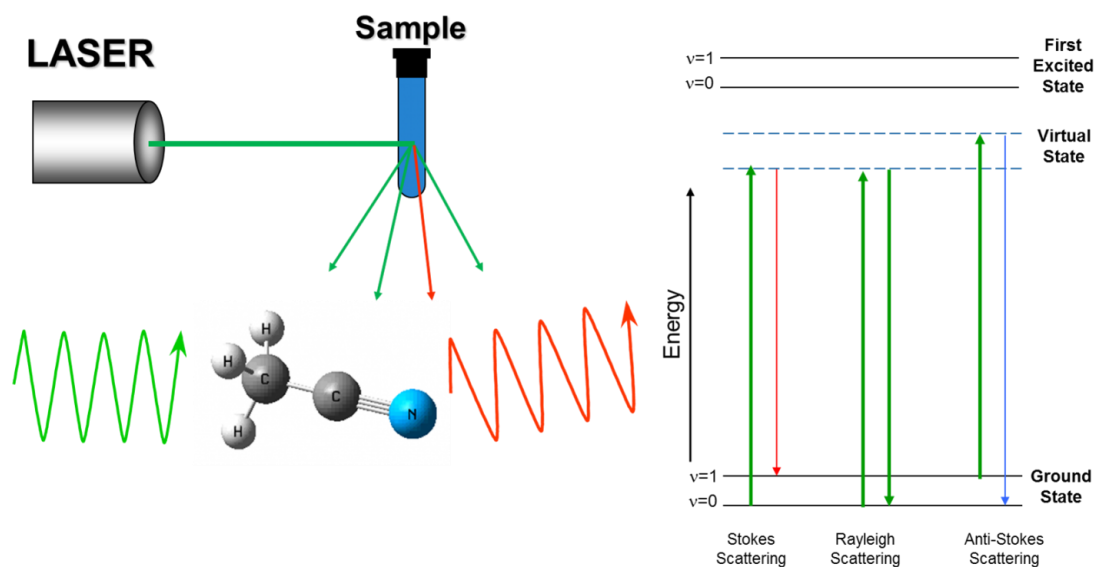


圖 10 Rayleigh scattering 與 Raman scattering

在晶體結構上石榴石的空間對稱群為 O_h^{10} -Ia3d，藉由計算可以發現而一個鈮鐵石榴石有 240 種聲子振動模式其中拉曼位移有 25 種，為 3 個 A_{1g} 模式、8 個 E_g 模式、14 個 T_{2g} 模式，數值都在 800cm^{-1} 以下。如表 4 [27]，我們可以藉由拉曼散射峰值的位置來推斷薄膜樣品是否保持石榴石結構，觀察拉曼峰值的變動可以知道薄膜是否受到應力，藉由觀察拉曼訊號寬度和強度可以了解薄膜的晶體品質和物體的總量等特性。

PHONON ACTIVITY	IRREDUCIBLE REPRESENTATIONS
INACTIVE (Γ_{SILENT})	$5A_{1u} + 5A_{2g} + 5A_{2u} + 10E_u + 14T_{1g} + 16T_{2u}$
ACOUSTIC (Γ_{ACOUSTIC})	T_{1u}
INFRARED (Γ_{IR})	$17 T_{1u}$
RAMAN (Γ_{RAMAN})	$3A_{1g} + 8E_g + 14T_{2g}$

表 1 鈮鐵石榴石對稱性所產生的聲子活性 [27]

2.6 原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)

掃描式探針顯微儀是由一根末端極細的探針，在很接近物體表面的情況之下進行掃描，掃描的過程中探針會受一個反饋系統的限制而使探針在表面維持一個固定的高度。此回饋系統主要是偵測針尖與樣品表面之間的作用力或交互作用力，而此作用力與距離之間的敏感度極高，如圖 11，只要有極小的變動就會產生極大的回饋，使用其中原子力顯微鏡(AFM)間的凡得瓦力來探測物體的表面形貌，廣泛用運在導體與絕緣體材料。AFM 基本具有兩種模式，接觸式(contact mode)和非接觸式(non-contact mode)，當懸臂的回復力夠強時可以使用另一種模式，其解析度比非接觸式高，短暫接觸樣品對樣品破壞度比接觸式小的輕敲模式(tapping mode)。一般 AFM 量測使用光偏折(光槓桿)來量測，使用雷射光射入懸臂末端的金屬反射面，當量測時懸臂因為交互作用力的影響而偏折，反射雷射光的位置就會產生偏移。機台即可經由位置感測元件(position sensitive detector, PSD)量測出雷射位移的大小來反推探針的偏移量，以此解析樣品表面的形貌。一個簡單的 AFM 架構圖如圖 12，在測量 AFM 之前會先確認探針的共振頻率，在選擇 AFM 的工作頻率時會選在稍微偏離共振頻率的的位置。當探針遠離樣品，探針共振頻率為 ω (未受到交互作用力)，探針懸臂的振幅 A ，而當探針接近樣品時會受到表面作用力的吸引，而到導致共振頻率 ω 會變小，同時振幅 A 也會變小。因此振幅大小可以做為回饋電路輸入來固定懸臂位置，以維持固定的交互作用力。另外在懸臂上的壓電片所產生的交流訊號與懸臂震盪所產生的交流訊號會有一個相位差，也可以利用這兩個訊號的相位差來做分析。此訊號並不代表樣品的高度訊號，而為相位差影像(phase image)，可以用來分辨不同的材質。

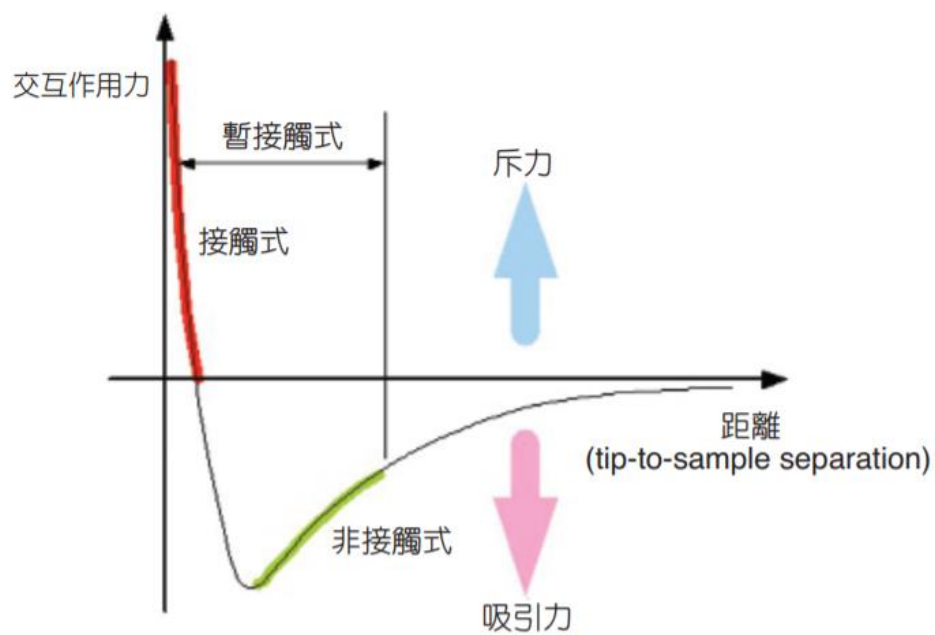


圖 11 AFM 探尖與表面間的原子力與距離的關係圖

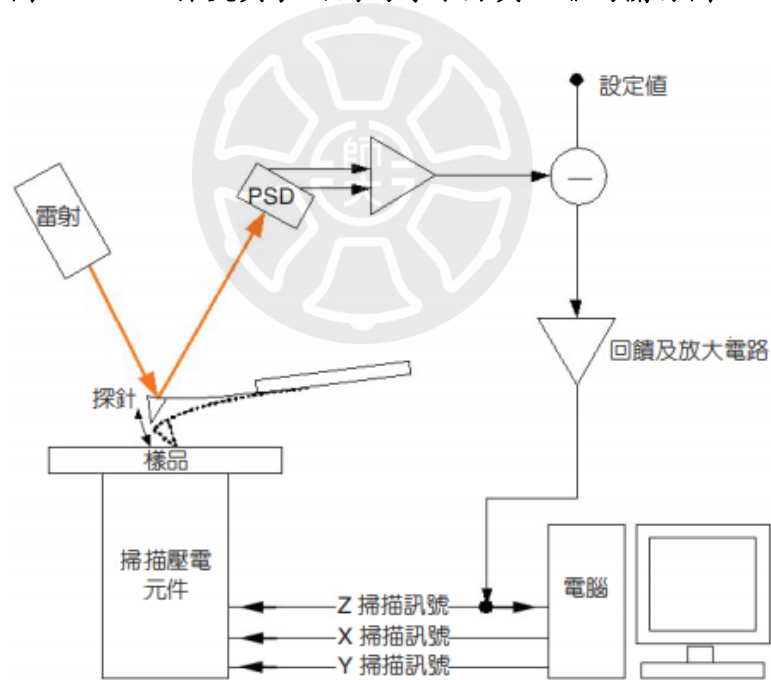


圖 12 AFM 架構簡圖

2.7 磁性介紹

物質磁性的起源則是來自物質內部原子磁矩的排列及其交互作用的巨觀反應。物質內部的磁矩主要來自電子的自旋(spin)，電子軌道磁矩及原子核自旋磁矩。而相對於電子所產生的磁矩，原子核所產生的磁矩值基本上可以忽略。在物質內部這些磁矩的堆疊排列所形成的巨觀表現可以依照其磁化難易程度分類，物質在接受到外加磁場 H 時，他的磁化強度 M 將會改變，兩者之間的關係符合下列數學式；

$$M = \chi H$$

其中 χ 稱之為磁化率(magnetic susceptibility)，表示物質被磁化的難易程度。依照磁化率的不同我們可以將具有磁性的物質分成 5 種，分別為反磁性(diamagnetism)、順磁性(paramagnetism)、鐵磁性(antiferromagnetism)、反鐵磁性(ferromagnetism)及亞鐵磁性(ferrimagnetism)。依照強度則可分為兩大類，反磁性、順磁性、反鐵磁性為弱磁性物質，鐵磁性、亞鐵磁性為強磁性物質。

2.7.1 反磁性(diamagnetism)

反磁性物質的磁化率 χ 通常為一個極小的負值，絕對值一般在 10^{-5} 以下。如圖 13，因為反磁性物質內部的電子軌道上的每個電子都是成對的，所以在每個軌道上面都有兩個自旋方向相反的電子，因此自旋的磁矩會相互抵銷。每個軌道上成對電子公轉磁矩也會相互抵銷，使得整個反磁性物質的總磁矩為零。而當有一個外加磁場作用在反磁性物質上，軌道電子受到外加磁場影響使得軌道上電子產生軌道角動量變化。由冷次定律(Lenz)可以知道當角動量受到外力矩影響改變時，會產生一個反抗的角動量來阻止。因此在受外在磁場影響時，電子所產生的軌道角動量變化必然與外加磁場方向相反，因軌道角動量所產生的淨磁矩也會與外加磁場方向相反。反磁效應於所有物質上皆可觀察的

到，只是強弱程度不同。對於鐵磁性或是順磁性來說有外加磁場影響時，其軌道上電子也會產生反磁效應，只是產生的反磁效應幾乎可以忽略不計。因為反磁效應產生的感應磁矩來自電子角動量變化，與原子的方向無關，所以並不受到熱擾動的影響。 [28]

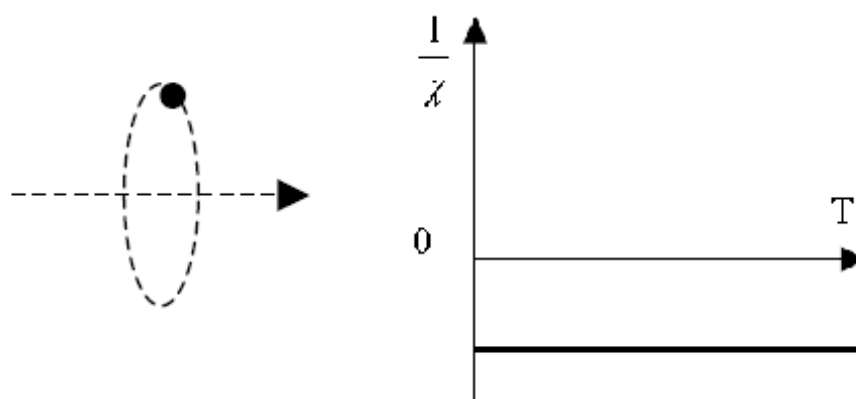


圖 13 反鐵磁物質的電子軌道角動量變化產生感應磁矩，磁化率與溫度關係

2.7.2 順磁性(paramagnetism)

當物質被施加一個外加磁場的時候，物質的磁化強度與外加磁場呈正比，而且物質內部磁化方向與外加磁場方向相同，其磁化率 χ 是一個很小的正數，約在 $10^{-3} \sim 10^{-6}$ 之間，如圖 14。因為順磁物質內部的原子軌道上有不成對的電子出現，所以使得每個原子都有不為零的淨磁矩，由於整體物質內的原子所擁有的磁矩方向不相同，順磁物質在不加外加磁場時的總磁矩幾乎為零。當有外加磁場時，這些原子的磁矩會順應外加磁場的方向排列，產生微弱的磁化反應。因為物質內部的磁矩與原子有關，所以很容易受到熱擾動的影響。 [29]

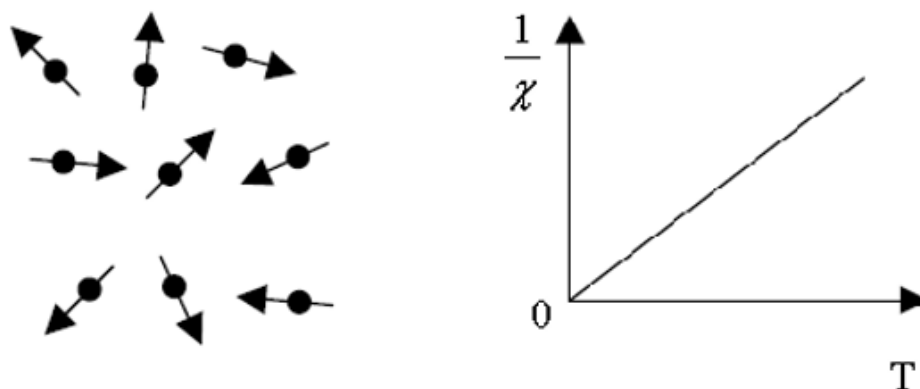


圖 14 順磁物質的原子磁矩排列與磁化率與溫度關係

2.7.3 鐵磁性(Ferromagnetism)

一般鐵磁性物質都擁有很大的磁化率 χ ，常見的鐵磁性物質例如；鐵、鈷、鎳及其化合物等等。鐵磁性物質和順磁物質一樣，他們的原子軌道上面的電子有具有不成對的電子，因此其原子都具有一個不為零的磁矩。然而鐵磁物質相鄰的原子之間有相互的作用力，使得鐵磁物質內部的原子會呈現規則的排列，而產生許多的磁域(magnetic domain)。這現象使鐵磁性物質即使沒有受到外加磁場的影響，每一個磁域內部的原子的磁矩也會排列整齊相互平行，指向同一個方向。每個磁域都有具有一個飽和磁化磁值稱為自生磁化，這些自生磁化的磁矩方向不一定相同，且磁域之間有著磁壁(domain wall)相隔，如圖 15 所示。然而因為每個磁域的方向並不一致，所以整個鐵磁性物質的淨磁矩為零。

[28]

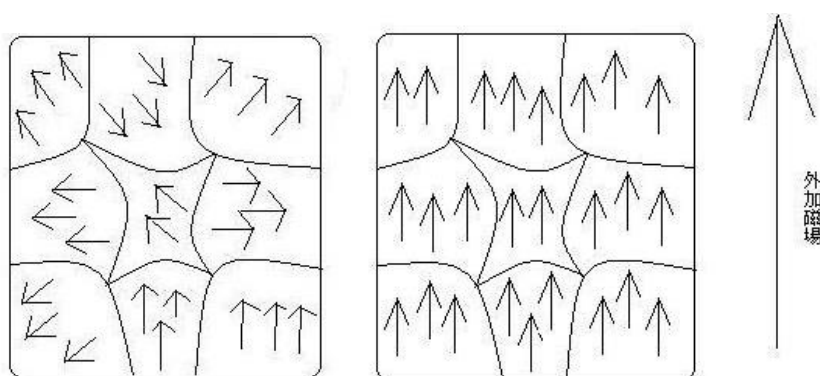


圖 15 磁性物質的磁域結構與外加磁場後的變化 [30]

在受到外加磁場作用的清況之下，各磁域的自生磁化與外加磁場產生交互作用，使自生磁域的方向與外加磁場方向相同。觀察磁化的過程，我們可以得到一個磁滯曲線(hysteresis loop)，如圖 16 所示。

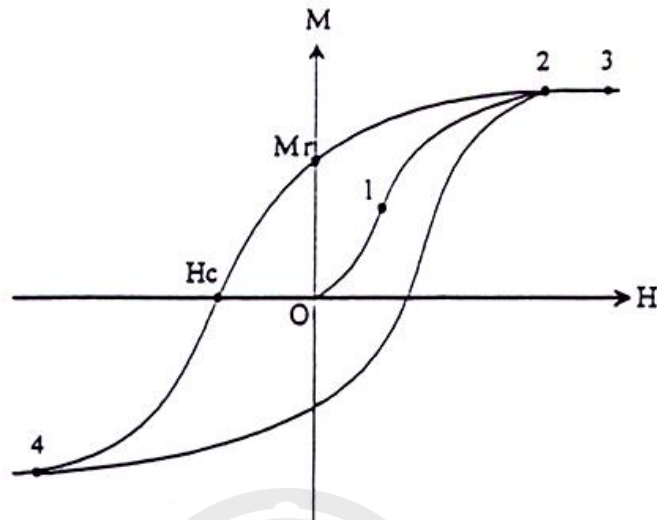


圖 16 典型的鐵磁性物質磁滯曲線 [31]

當外加磁場的強度逐漸增加沿著 1 走到 2 再移動到 3，所有的磁域內的磁矩方向都排列成同一個方向時，這時整個鐵磁性物質的磁化強度達到一個飽和值，稱為飽和磁化量(saturation magnetization, M_s)。當外加場開始減小，磁化強度並不會沿著原來的路徑返回原點，在外加磁場歸零時整體磁化強度並未歸零，而殘留的磁矩被稱為殘磁(remanence, M_r)。磁場繼續往反向增大會使磁化強度歸零時，此時的外加磁場稱為矯頑力(coercive force, H_c)，這種磁化方向的不可逆性稱為磁滯現象。我們可以藉由觀察磁滯曲線能瞭解鐵磁物質的各種特性，較強磁性的物質會有一個較大的飽和磁場，殘磁也會比較大。矯頑場的大小會受到晶格異向性的影響，晶體的缺陷或是磁異向性可能會固定住磁壁的變化，導致矯頑場大小的改變。而在溫度高於居里溫度的時候，本來排列整齊的磁矩，會因為溫度影響使得鐵磁性消失轉變成為順磁性，當溫度降回到居里溫度之下時，鐵磁物質又會再次呈現鐵磁的特性。

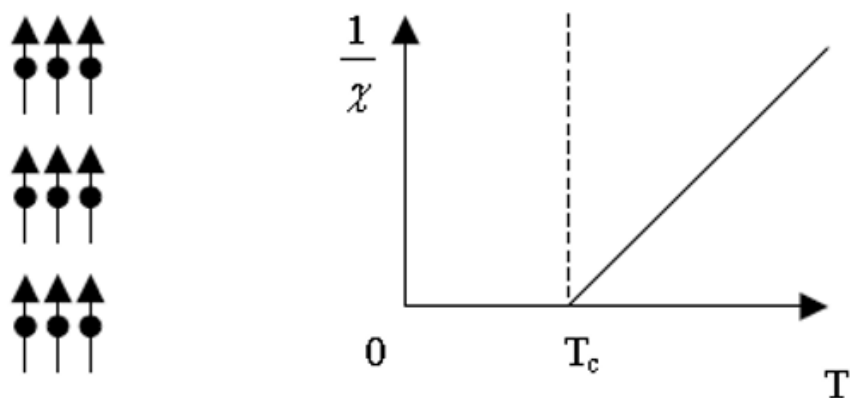


圖 17 鐵磁物質的原子磁矩排列與磁化率與溫度關係

2.7.4 反鐵磁性(Anti-ferromagnetism)

反鐵磁物質的磁化率 χ 為一個很小的正數，磁化方向與外加磁場相同，且其磁化率會隨著溫度改變。當溫度低於涅爾溫度 T_N (Neel temperature)時，隨著溫度的提高磁化率隨之變大；當溫度高於涅爾溫度 T_N 之後，磁化率隨著溫度提高而變小，呈現出順磁性的表現(如圖 18)。在涅爾溫度 T_N 之下，反鐵磁物質內部相鄰的電子自旋相反，使得整體物體的淨磁矩為零。 [29]

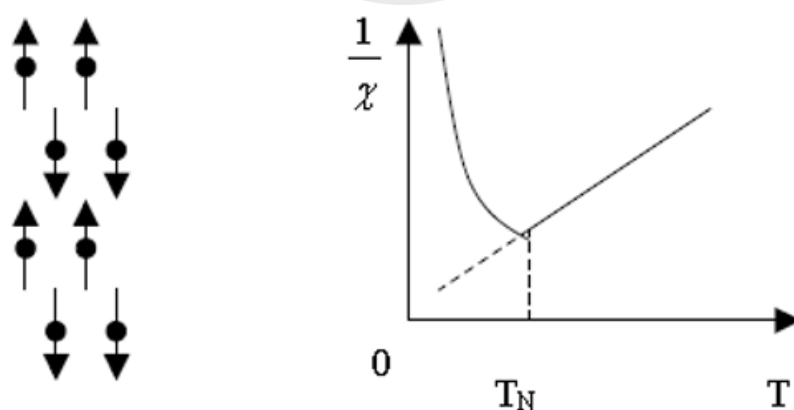


圖 18 反鐵磁性物質的原子磁矩排列與磁化率與溫度關係

2.7.5 亞鐵磁性(ferrimagnetism)

亞鐵磁性也稱為陶鐵磁性，亞鐵磁物質的原子軌域上與反鐵磁物質一樣具有成對的電子，但是在不同次晶格上的磁矩大小不相等且相反。其磁矩在排列後，無法完全抵消而有殘留磁矩如圖 19。因此在巨觀的觀察下，亞鐵磁性的表現與鐵磁性相同，一樣具有飽和磁場和磁滯現象，也存在自生磁化現象。只是亞鐵磁性物質的磁化率 χ 比較小。大部分的亞鐵磁性是因為次晶格為不同價態的鐵所組成，例如 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 。當溫度在居里溫度 T_c 以下時，亞鐵磁性物質會有鐵磁性物質的特性，在居里溫度之上則會呈現順磁性。最早被人得知的磁性物質磁鐵礦就是亞鐵磁性，鈮鐵石榴石(YIG)也是屬於亞鐵性質的磁性物質。亞鐵磁性物質也具有高電阻率和磁異向性的特質，且此種類物質大多為絕緣體，在高頻變化 100 MHz~500 GHz（微波範圍）的磁場中，很難產生出渦電流但是可以容許微波通過，因此可以做為隔離器使用。

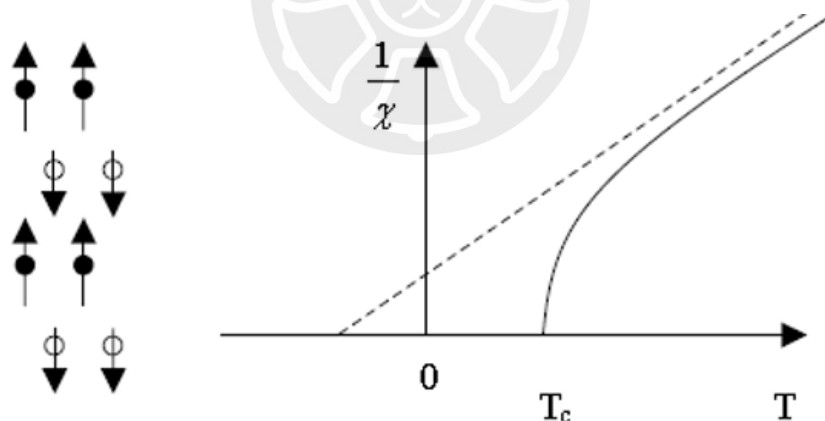


圖 19 亞鐵磁性物質的原子磁矩排列與磁化率與溫度關係

2.8 磁光效應

Michael Faraday 發現沿外加磁場方向的光經過玻璃透射後，光的偏振軸發生旋轉，稱此現象為法拉第效應(Faraday effect)。而後 John Kerr 在觀察偏極光經電磁鐵通過拋光後的鏡面反射發生偏轉，發現了磁光科爾效應(magneto-optic Kerr effect)。

2.8.1 法拉第效應(Faraday effect)

當偏振光通過一個在磁場中的透明均勻物質，且磁場方向和光行進方向在同一直線，光的偏振面方向就會產生旋轉，與原本的偏振面夾一個旋轉角，此效應稱為法拉第效應，其描述如下：

$$\theta = BdV$$

其中 θ 為法拉第旋轉角， B 為外加磁場強度， d 為光通過的物質長度， V 為 Verdet 常數。任一偏振光可以分成兩個圓偏振光，分別為左旋圓偏振與右旋圓偏振光。而在原子、電子磁矩會受到一個外加磁場作用下會產生進動，稱為拉莫爾進動(Larmor precession)，此進動頻率 ω_L 會等於

$$\omega_L = \frac{e}{m} \cdot B$$

其中 e 等於進動電荷帶電量， m 為進動電荷質量， B 為外加磁場強度。偏振光的偏振頻率，左旋圓偏振頻率為 ω_L 與右旋圓偏振頻率 ω_R 。而對應進動的電荷，兩偏振光各會有兩個不同的對應頻率，左旋圓偏振對應的是 $\omega - \omega_L$ ，右旋圓偏振對應的是 $\omega + \omega_L$ 。且其折射率分別為 n_L 和 n_R ，相位速度為 V_L 、 V_R ，現有一線性偏振光的瓊斯矩陣可以描述成

$$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ -i \end{bmatrix} + \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ i \end{bmatrix}$$

當經過路徑 d 之後，兩個圓偏振光可以寫成

$$\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ -i \end{bmatrix} e^{iK_R d} + \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ i \end{bmatrix} e^{iK_L d} = \frac{1}{2} e^{i(K_R + K_L)d/2} \left\{ \begin{bmatrix} 1 \\ -i \end{bmatrix} e^{i(K_R - K_L)d/2} + \begin{bmatrix} 1 \\ i \end{bmatrix} e^{-i(K_R - K_L)d/2} \right\}$$

令 $\varphi = \frac{d}{2}(K_R + K_L)$ ， $\theta = \frac{d}{2}(K_R - K_L)$ ，可以將上式整理成

$$e^{i\theta} \left\{ \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ -i \end{bmatrix} e^{i\varphi} + \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ i \end{bmatrix} e^{-i\varphi} \right\} = e^{i\theta} \begin{bmatrix} \frac{1}{2}(e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}) \\ \frac{i}{2}(e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}) \end{bmatrix}$$

合成轉了 θ 角度的偏振光線，將 $\frac{\omega}{K_R} = \frac{c}{n_R}$ & $\frac{\omega}{K_L} = \frac{c}{n_L}$ 代入上式可得

$$\theta = (n_R - n_L) \frac{\omega d}{2C}$$

如果折射率 n 為波長的函數，且為已知，則

$$V = -\frac{e\lambda}{2mC^2} \frac{dn}{d\lambda}$$

其中 e 為電子電荷， m 為電子質量。

$$\theta = BdV = \left[-\frac{e\lambda}{2mC^2} \frac{dn}{d\lambda}\right] \cdot B \cdot d$$

由馬呂斯定律可知，平面偏振光通過磁場內的介質後的光強度為

$$I = I_0 \cos^2(\alpha + \theta)$$

其中 α 為檢偏器與起偏器的夾角， θ 為法拉第旋轉角，當 $\alpha = \frac{\pi}{4}$ 時，

$$I = I_0 \cos^2\left(\frac{\pi}{4} + \theta\right) = \frac{I_0}{2} \left[1 + \cos^2\left(\frac{\pi}{4} + \theta\right)\right]$$

$$I = \frac{1}{2} I_0 (1 - \sin 2\theta) \approx \frac{1}{2} I_0 (1 - 2\theta)$$

若在未放置樣品時改變磁場變化下 $I = \frac{1}{2} I_0 = I_0 V dB$ ，表示光強度隨著磁場做線性變化，此時系統的靈敏度最高，失真率最小。

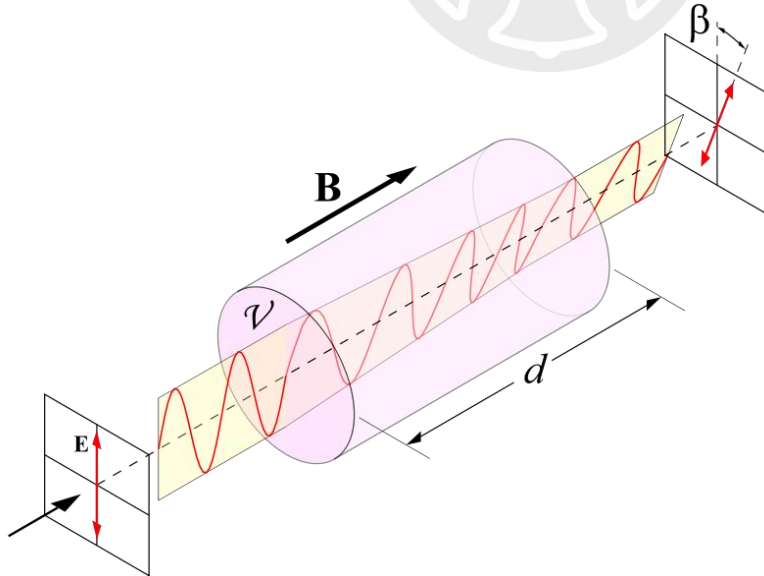


圖 20 法拉第磁光示意圖 [32]

2.8.2 磁光科爾效應(magneto-optic Kerr effect, MOKE)

一個磁性物質受到一個外加磁場或是鐵磁材料的自發式磁化，會使得物質內部的折射率發生變化，產生磁雙折射(magnetic birefringence)現象。這是因為物質對入射的右旋光和左旋光的折射率不同，而使得一線偏振光經過反射後，會變成橢圓偏振光。因為線偏振光可以分解成左旋圓光和右旋圓光的合成，而當這兩個圓偏振光受到不同的折射率作用，產生相位差。在反射後兩個旋圓光重新合成，重新疊加成為橢圓偏振光，這個現象稱為磁光科爾效應。而重新疊加的橢圓偏振光的長軸會稍微偏離原來入射光的偏振面，此橢圓長軸與原線偏振光之間的夾角，稱為柯爾旋轉角(Kerr rotation angle)。依照入射光與外加磁場方向的不同，可分成三種不同的模式。極向柯爾效應(polar-MOKE, P-MOKE)，外加磁場方向與品表面垂直，且與入射光互相平行；縱向柯爾效應(longitudinal-MOKE, L-MOKE)，外加磁場方向與品表面平行，且與入射光互相平行；橫向柯爾效應(transverse-MOKE, T-MOKE)，外加磁場方向與品表面平行，且與入射光互相垂直。在這三種測量當中 P-MOKE 的柯爾旋轉角最大，但是對於 L-MOKE 或 T-MOKE 來說入射光如果為非偏振光也可以產生磁光柯爾效應。而柯爾旋轉角與樣品的磁化強度成正比，所以測量柯爾旋轉角與外加磁場的關係，可以反映出樣品的磁化曲線，如圖 23 所示。 [33, 34, 35]

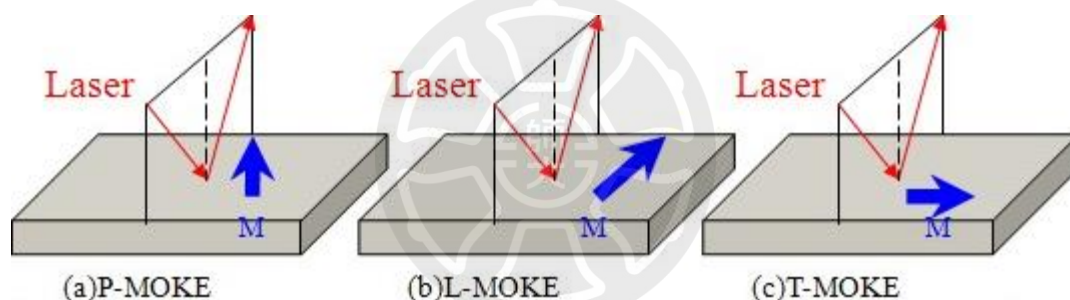


圖 21 入射光與磁化方向的幾何關係，MOKE 的三種測量模式 [36]

在量測柯爾磁光時，根據入射光的偏振方向，可以在分為 P-mode 和 S-mode 兩種，P-mode 表示光偏振方向與入射面平行，S-mode 表示光偏振方向與入射面垂直，如圖 24 所示。

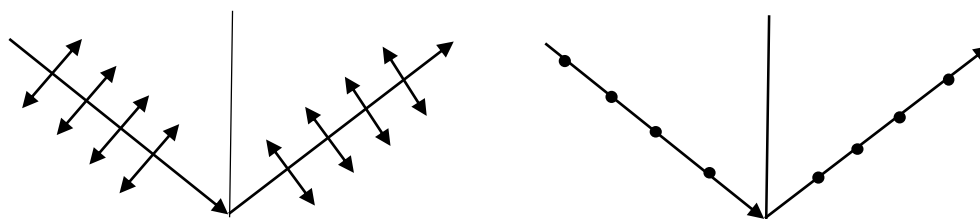


圖 22 入射光偏振方向與入射面關係

因為柯爾旋轉角 θ_K 與橢圓率 ε_K 正比於樣品的磁化強度，而反射後的光的 P 波與 S 波電場分量 E_P 和 E_S 與柯爾旋轉角 θ_K 與橢圓率 ε_K 有下列關係

$$\frac{E_S}{E_P} = \theta_K + i\varepsilon_K$$

所以我們可以設定偏振光在平行 S 波方向時為 0 度，調整偏振片與其夾 δ (δ 角度很小)，此時反射光強度為

$$I = |E_P \sin \delta + E_S \cos \delta|^2$$

因為柯爾旋轉角很小，所以在反射光 S 波電場的分量遠遠小於 P 波電場的分量，所以

$$I \approx E_P^2 |\delta + \theta_K + i\varepsilon_K|^2 \approx |E_P|^2 (\delta^2 + 2\delta\theta_K)$$

此時原入射光光強度 I_0 可以寫成

$$I_0 = E_P^2 \sin^2 \delta \approx E_P^2 \delta^2$$

而反射光強度可以改寫成

$$I = I_0 \left(1 + \frac{2\theta_K}{\delta}\right)$$

因此反射光強度的變化量即為

$$\Delta I = I - I_0 = I_0 \left(\frac{2\theta_K}{\delta}\right)$$

$$\theta_K = \left(\frac{\delta}{2}\right) \left(\frac{\Delta I}{I_0}\right)$$

所以柯爾旋轉角 θ_K 與反射光強度的變化量成正比。而柯爾旋轉角與物體的磁化強度成正比，藉此我們可以用光強度的變化量對外加磁場作圖，來得到樣品磁滯曲線。

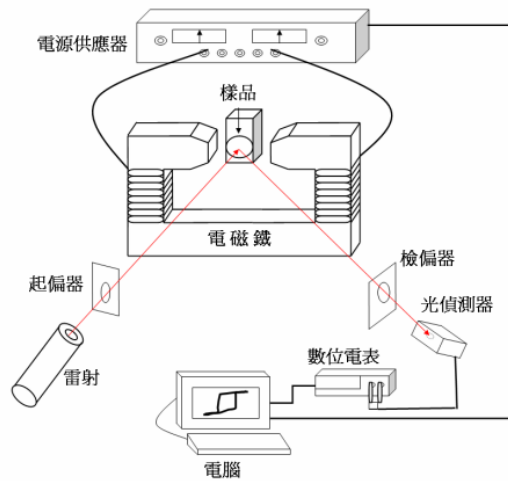


圖 23 磁光科爾架設圖 [35]

Chapter 3 實驗過程

3.1 鍍膜條件

本論文利用脈衝雷射鍍膜系統(PLD)(圖)來製作樣品，使用不同摻雜比例的靶材，製成薄膜後再做量測觀察。為了控制薄膜的品質，因此本次研究的控制變因為靶材摻雜鈔的比例和鍍膜期間的氧氣背壓。鍍膜時的應變變因為靶材與基板之間的距離、加熱器的設定溫度、鍍膜前的背景壓力、鍍膜時的氧氣流量、降溫時的背景壓力、雷射在靶材上的單位面積能量、基板的種類、製成薄膜的厚度...等。鍍膜條件整理成表 6

實驗條件

摻雜鈔的比例	$Y_{3-x}Sm_xFe_5O_{12}$ $x:0\sim3$	靶材與基板之間的距離	5 cm
鍍膜期間的氧氣壓壓	3×10^{-1} mbar	鍍膜基板溫度	525 °C
雷射在靶材上的單位面積能量	26 J/cm ²	鍍膜前的背景壓力	$\leq 8 \times 10^{-7}$ mbar
基板的種類	藍寶石基板(001)	鍍膜時的氧氣流量	3 sccm
製成薄膜的厚度	100 nm	降溫時的背景壓力	$\leq 1 \times 10^{-6}$ mbar

表 2 鍍膜條件

3.2 靶材製作

本研究使用純度為 99.95%的釔鐵石榴石粉末及純度 99.99%的氧化釔(Sm_2O_3)及純度 99%的氧化鐵(Fe_2O_3)來製作靶材。

1. 先使用電子天平秤量所需的粉末重量。
2. 使用陶瓷磨鉢分批的將稱量的粉末混合，加入陶瓷磨鉢時用磨棒混合粉末。混合開始時先加入重量相近的兩種粉末，混合一段時間後，再慢慢增加重量較多的粉末進行混合，混合研磨時間約為 1 個小時到 2 個小時，此後觀察粉末是否均勻。
3. 將混合均勻的粉末，利用秤量紙放置到電子天平上秤量。
4. 將秤量後的粉末分成重量相當的兩份。
5. 將分裝後的粉末倒入鎢鋼製的圓形模具。
6. 使用油壓機加壓到 20000 磅，將粉末壓製成直徑 2cm 的圓錠。
7. 將壓製的圓錠放入高溫爐(圖)中在大氣下燒結，燒結溫度以每分鐘 10 度上升到 1050°C 後持溫 20 小時，再以每分鐘 10 度的溫度降溫到室溫。之後再次以每分鐘 10 度的速率上升到 1050°C 再持溫 20 小時，此後以同樣的速率降至室溫。
8. 取出燒結完成的靶材

3.3 藍寶石(Sapphire)基板清洗

1. 將基板取出後放入裝有丙酮的小燒杯中，確認基板未拋光面朝下，雙拋基板則固定其中一面朝下。
2. 使用超音波振洗機，振洗 5 分鐘。
3. 將基板從丙酮燒杯取出後，再將基板放入裝有酒精的小燒杯中。
4. 再次振洗 5 分鐘。
5. 將基板從酒精小燒杯取出，放入裝有超純水(去離子水)的小燒杯中。

6. 再振洗 5 分鐘。
7. 將振洗好的基板固定在抽氣平臺上，使用氮氣槍將基板表面的水氣吹乾。
8. 放入乾淨的盒子中備用。

3.4 鍍膜流程

1. 將製做好的靶材固定在銅製的靶材座上。
2. 將基板使用蓋板固定在套筒上，根據要製作的薄膜形狀選擇相應造型的蓋板。
3. 將固定基板的套筒，套入高真空腔體內的加熱器上。
4. 將裝置好靶材的銅座固定真空腔體內的支架上。
5. 旋轉在套筒與銅座間轉檔板遮住套筒。
6. 關上腔體門，確認腔體密閉後，使用機械幫浦將腔體粗抽到 7×10^{-3} mbar 以下，再使用渦輪幫浦將真空抽至 8×10^{-7} 以下。
7. 使用加熱器，控制加熱器以每分鐘 15 度上升到 750°C 。
8. 將渦輪幫浦抽氣閥關上。
9. 在基板加熱過程中，使用流量控制器控制進入腔體的氧氣流量為 3sccm，並使用機械幫浦控制腔體內的氧氣壓力在 3×10^{-1} mbar。
10. 等待加熱器上升到指定的溫度，將雷射打開提升能量到 25J，調整雷射光點落在靶材中央。
11. 將雷射激發能量提高到 36J，熱機 20 分鐘。
12. 調整雷射出口能量到 35mW。
13. 啟動雷射繞圓系統，預鍍 5 分鐘清理靶材表面。
14. 重新確認雷射出口能量為 35mW，移開基板前檔板。
15. 設定好製程時間，將雷射放入腔體內，同時計時。
16. 鍍膜時間結束檔住雷射，紀錄雷射最後能量。

17. 關上雷射。
18. 關上通入的氧氣，將機械幫浦全開，將腔體壓力抽到 7×10^{-3} mbar 以下。
19. 使用渦輪幫浦抽到高真空，將加熱器以每分鐘 15°C 降溫到室溫。

3.5 退火流程(Annealing)

將鍍好的薄膜樣品使用高溫爐進行退火，進行退火的過程是使得樣品重新加熱到高溫後保持一段時間，讓樣品重新再結晶，再將其冷卻的過程。

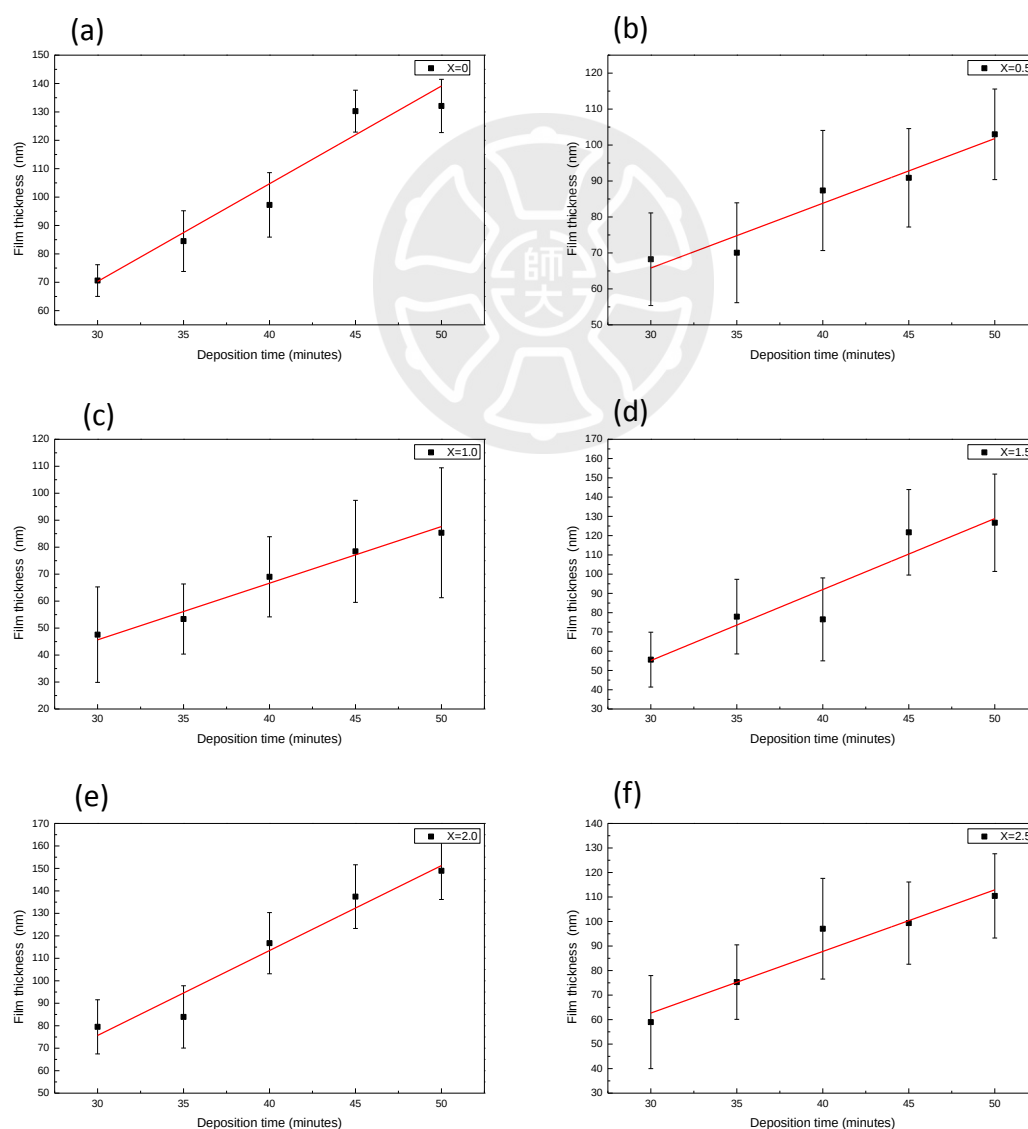
1. 我們使用高溫爐來做為退火的工具，退火的步驟如下：
2. 設定每分鐘升溫 15°C
3. 升溫到 1050°C 後保持溫度 4 個小時
4. 4 小時後，降溫速率以 15°C 每分鐘降至室溫取出樣品



Chapter 4 實驗分析討論

4.1 鍍膜速率分析

為了得知不同摻雜樣品的鍍膜時間與厚度之間的關係，本研究在每個取代比例的靶材，選用 30、35、40、45、50 分鐘，等五個鍍膜時間製備薄膜樣品，再利用薄膜厚度輪廓儀(α -step)來測量每個比例的薄膜樣品厚度和鍍膜時間關係圖如圖 24，其厚度與時間呈現線性關係，代表鍍膜速率在此時間範圍內為定值。不同的比例的鍍膜速率在1.66和2.86 nm/min 之間，鍍膜速率和取代比例的關係圖如圖 25，可以看出兩者無明確的相關性。



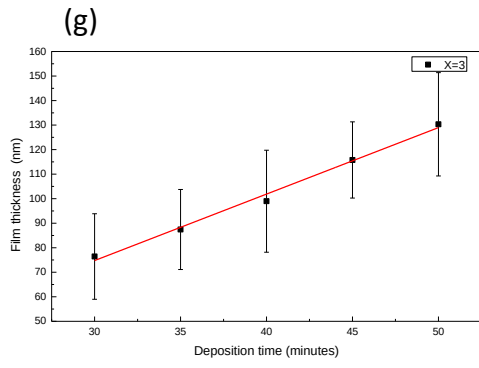


圖 24 不同摻雜比例釔釷鐵石榴石，薄膜厚度對時間圖，其中斜直線為線性擬合直線(a) $x = 0.0$ (b) $x = 0.5$ (c) $x = 1.0$ (d) $x = 1.5$ (e) $x = 2.0$ (f) $x = 2.5$ (g) $x = 3.0$

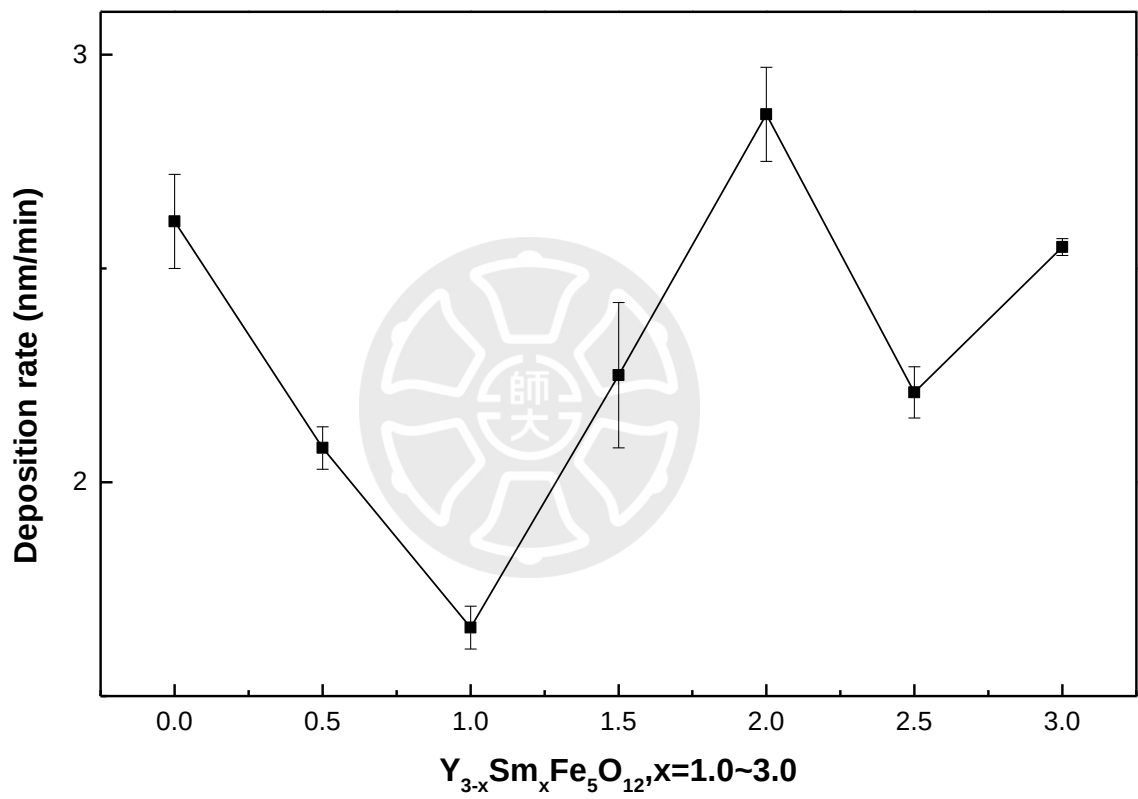


圖 25 不同摻雜比例 $Y_{3-x}Sm_xFe_5O_{12}$, $x = 0 \sim 3$ ，鍍膜速率對比例圖

4.2 XRD 結果分析

在室溫環境下鈮鈔鐵石榴石樣品($Y_{3-x}Sm_xFe_5O_{12}$, $x = 0\sim3$)做 X 光粉末繞射量測，藉此來分析其晶格結構。本研究分別使用兩種範圍來掃描樣品：(1)大角度掃描使用連續量測模式，每個數據點量測角度間距約為 0.025 度，樣品旋轉的角度 θ 從 15 到 50 度；(2)小角度掃描則使用逐點量測模式，量測間距為 0.01 度，樣品旋轉的角度 θ 從 15 到 25 度。

藍寶石基板的 X 光繞射峰上以星號作為標記，可以發現藍寶石峰值(006)到(0012)之間，沒有觀察到任何繞射峰值，所有薄膜的繞射峰值都在角度 15~20 度之間，由小範圍掃描可以找到鈮鐵石榴石(420)、(422)、(521)晶相所對應的峰值。摻雜 $x=0.0$ 只能觀察到(521)的峰值，比例增加至 $x=0.5$ 和 1.0，能觀察到(420)、(422)、(521)晶相，(420)、(422)、(521)在 $x=0.5$ 和 1.0 隨著比例增加而增強，而相較於 $x=0.0$ 的(521)峰值強度， $x=0.5$ 和 1.0 的(521)峰值強度都變小，摻雜 $x=1.5$ 則只能觀察到(422)的峰值，在 $x=2.0$ 和 2.5 時，無法觀察到薄膜繞射峰，最後使用鈔全取代鈮，亦可觀察到(420)、(422)、(521)的峰值。整體觀測發現無論取代比例為何 X 光薄膜訊號都為鈮鐵石榴石的特徵峰值，並沒有出現氧化鈔或是氧化鐵的峰值訊號，如圖 26、27。這表示當有量測到結晶訊號時，摻雜的鈔都有成功取代鈮結晶成石榴石結構。

由於鈮鈔鐵石榴石薄膜有多個晶面的繞射峰，所以可以推斷為多晶態的薄膜，其中 $x=2.0$ 和 2.5 為非晶態薄膜。鈮鈔鐵石榴石薄膜樣品之晶格常數在 12.3046~12.4669 Å 之間，圖 28。顯示薄膜晶格常數和摻雜比例關係，其中水平線表示鈮鐵石榴石塊材晶格常數 12.367 Å，可以觀察到僅 $x=1.5$ 的薄膜之晶格常數較鈮鐵石榴石塊材小，其餘的皆較大，這也代表所有膜膜都承受晶格失配所導致的應力影響。

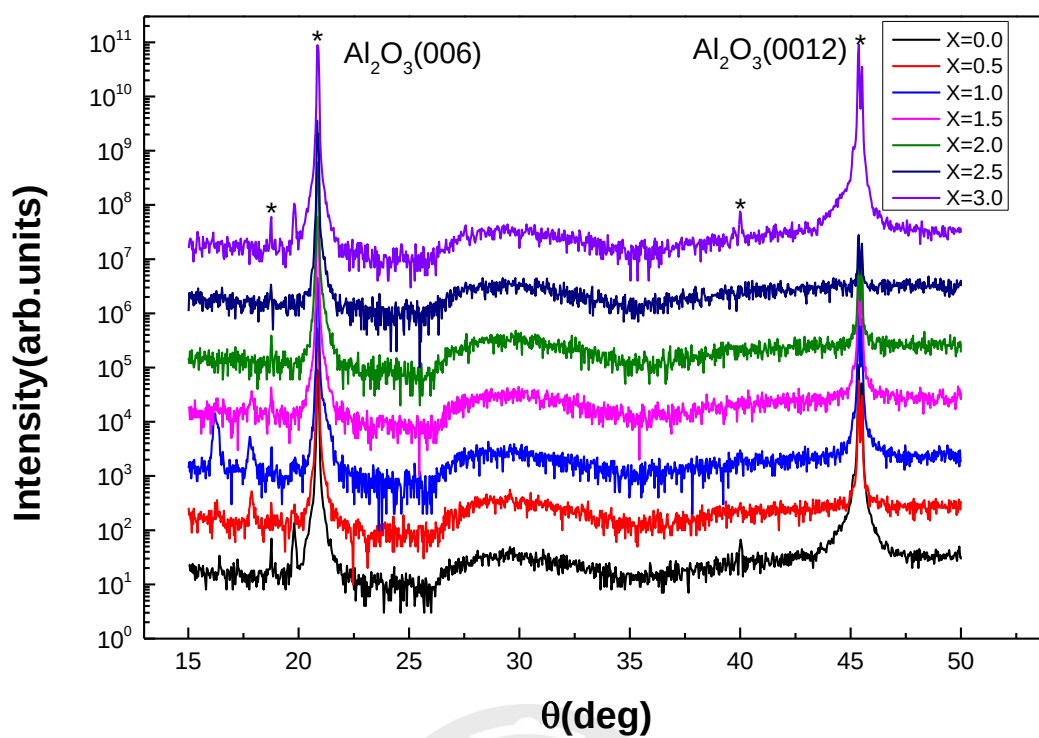


圖 26 大範圍量測的 XRD，角度從 15 到 50 度

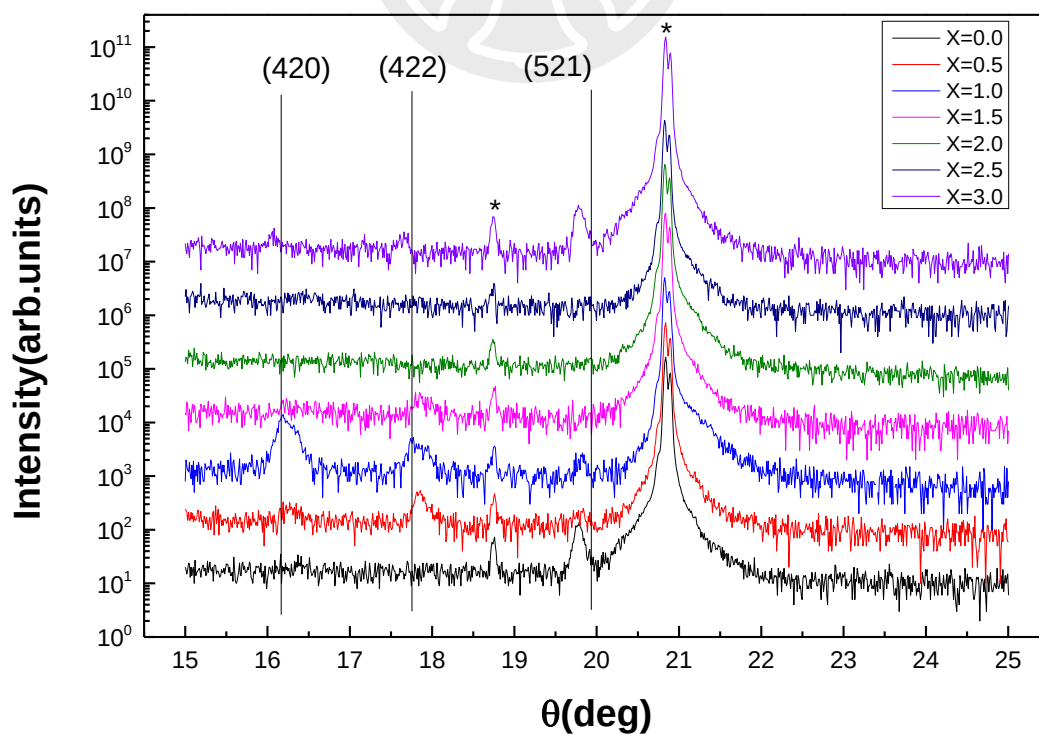


圖 27 小範圍量測的 XRD，角度從 15 到 25 度

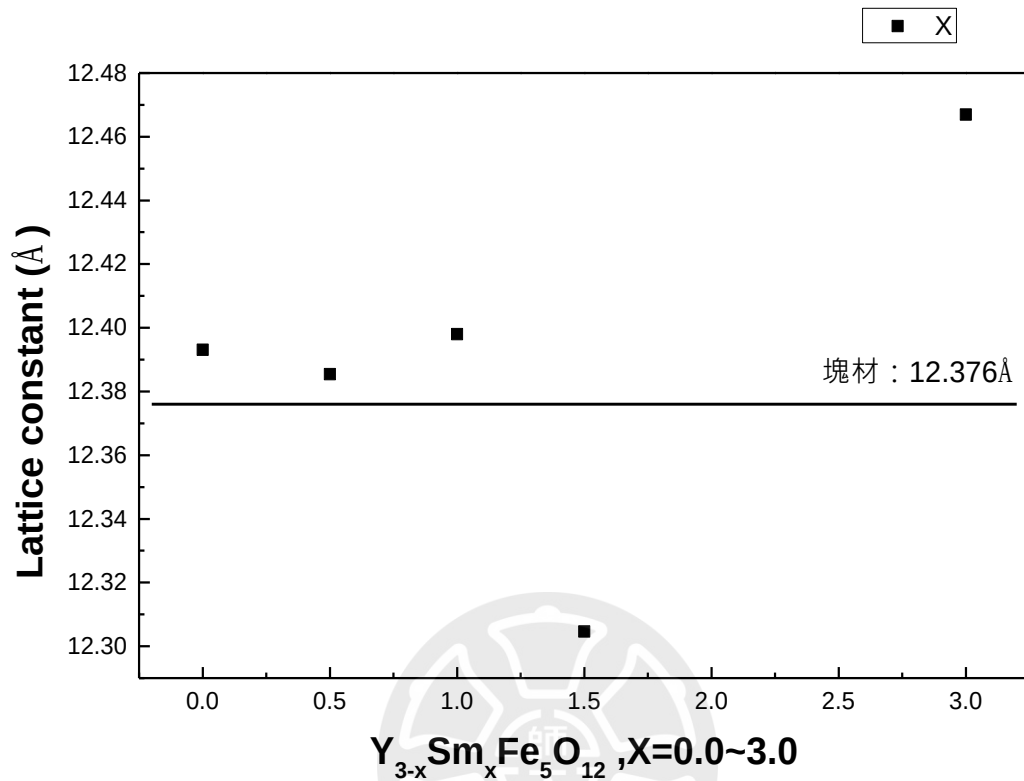


圖 28 各比例摻雜對晶格常數

4.3 拉曼光譜分析

在室溫下利用 532 nm 雷射光所測得的拉曼散射光譜，如圖 29、30，除了藍寶石基板的繞射峰值以*表示之外，可以觀察到 11 個散射峰。這些散射峰的位置在 195、245、320、347、378、446、470、504、620、670、1330 cm^{-1} 。和文獻 [27, 38, 39] 比對之後 194 cm^{-1} (T_{2g})、319 cm^{-1} (E_g)、378 cm^{-1} (T_{2g})、445 cm^{-1} (T_{2g})、504 cm^{-1} (A_{1g})、624 cm^{-1} (E_g) 是石榴石結構的拉曼散射特徵峰，如圖 29、30，此外除了 $x=1.5$ 之外的樣品在 245、670、1330 cm^{-1} 有拉曼散射峰值，這些拉曼散射峰值比對文獻後，可以對應到 Fe^{3+} 的拉曼訊號 243 cm^{-1} (T_{2g})、659 cm^{-1} (T_{2g})、1316 cm^{-1} (T_{2g})，比例為 $x=2.5$ 在 245、470 這兩個位置有拉曼散射峰，比對文獻可以對應到 Sm^{3+} 的拉曼訊號

$244.25\text{ cm}^{-1}(T_{2g})$ 、 $472.59\text{ cm}^{-1}(T_{2g})$ ，如圖 31、32。

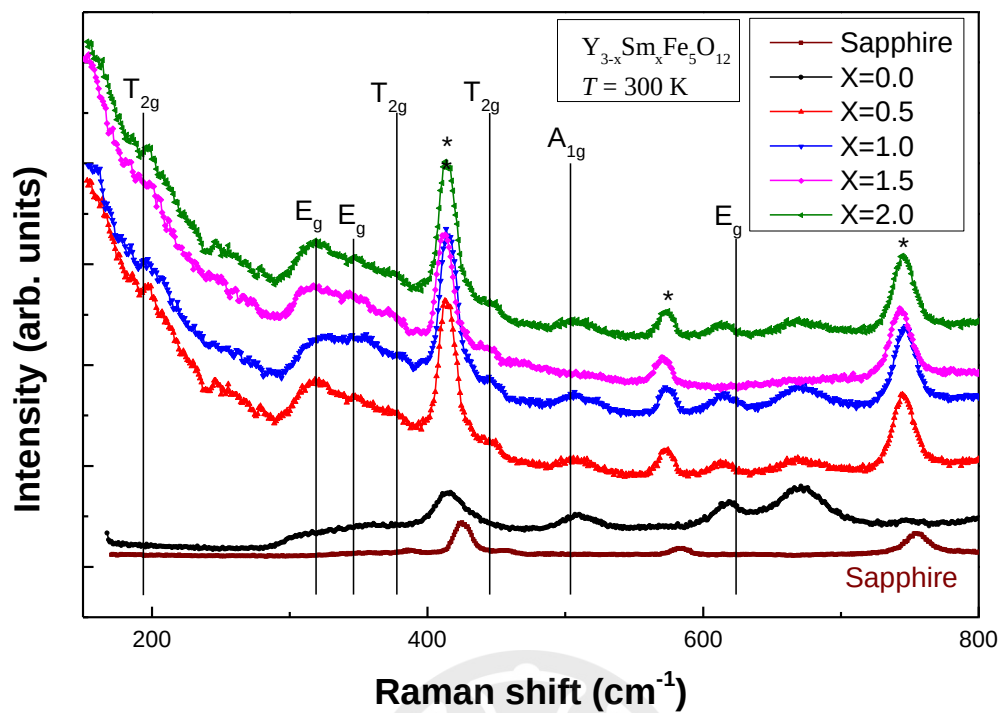


圖 29 x = 0.0、0.5、1.0、1.5、2.0與基板，比較鈮鐵石榴石拉曼訊號

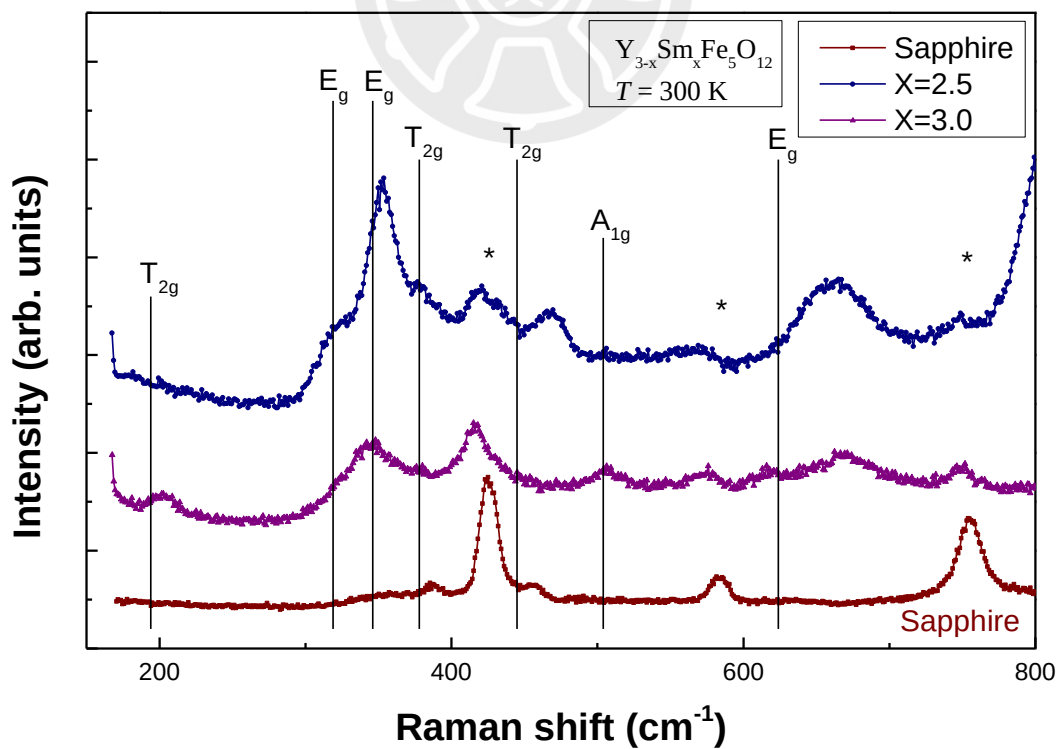


圖 30 $x = 2.5$ 、 3.0 與基板，比較釔鐵石榴石拉曼訊號

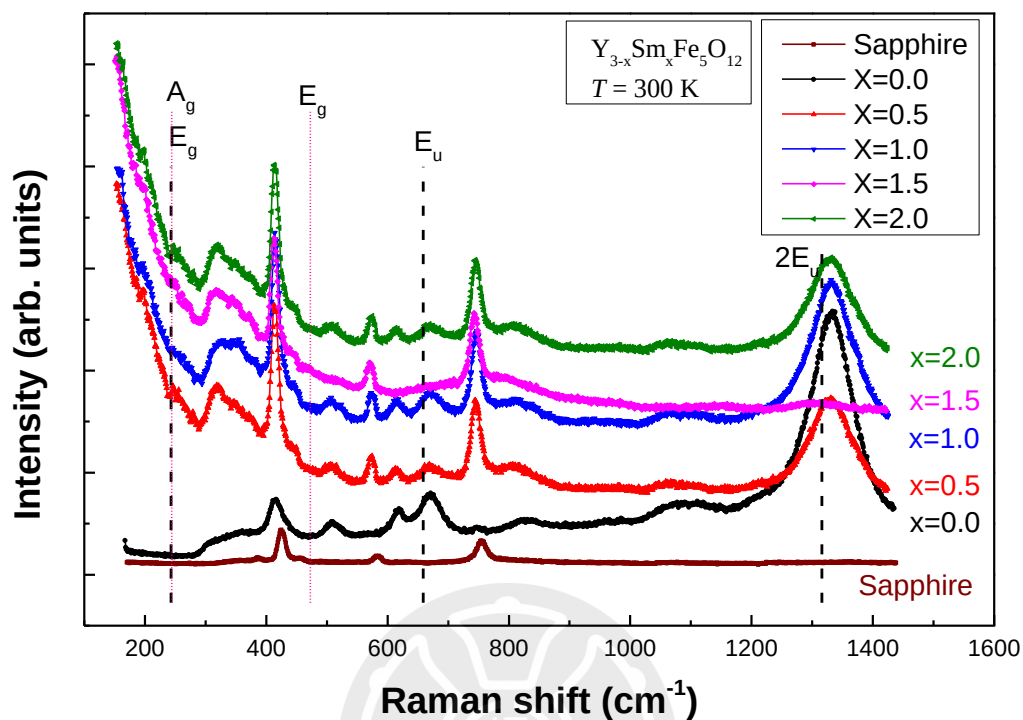


圖 31 $x = 0.0$ 、 0.5 、 1.0 、 1.5 、 2.0 與基板，比較 Fe³⁺和 Sm³⁺拉曼訊號

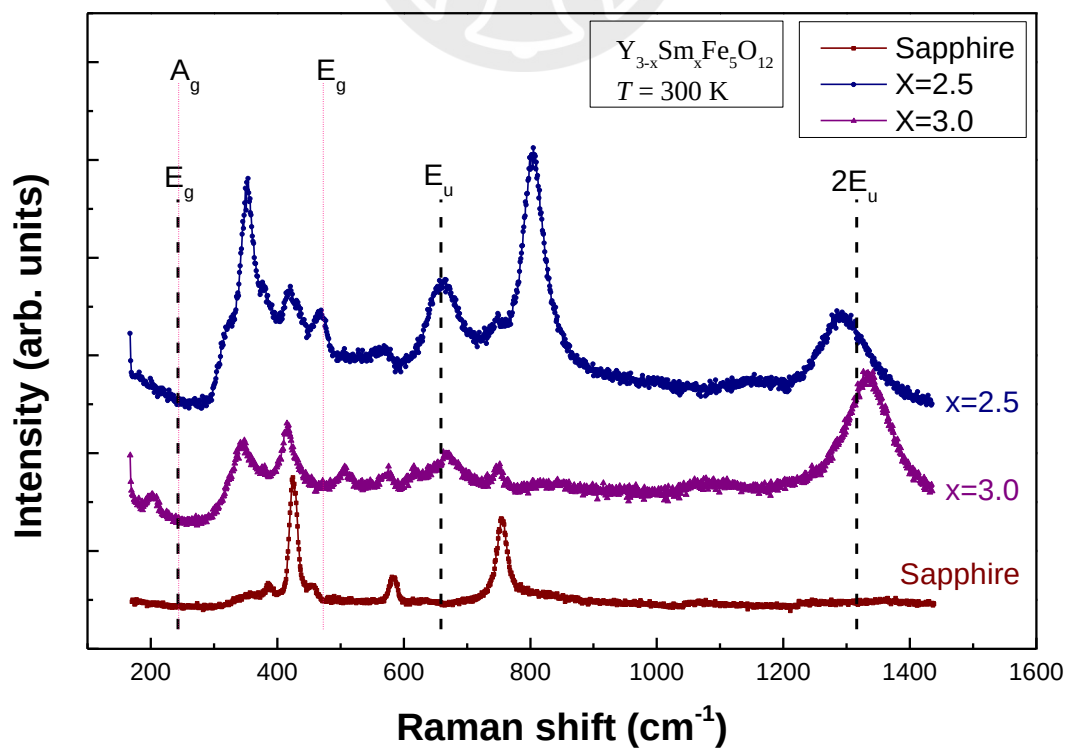


圖 32 $x = 2.5$ 、 3.0 與基板，比較 Fe^{3+} 和 Sm^{3+} 拉曼訊號



4.4 薄膜表面形貌

我們使用原子力顯微鏡檢測薄膜樣品的表面形貌，掃描面積有 $10\text{ }\mu\text{m} \times 10\text{ }\mu\text{m}$ 及 $5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$ ，如圖 33 和圖 34 並列，用 $10\text{ }\mu\text{m} \times 10\text{ }\mu\text{m}$ 的形貌圖取得樣品的方均根粗糙度。

純 YIG($x = 0.0$)和 SmIG($x = 3.0$)的薄膜表面的晶粒形狀大致以圓形為主，並有部分彼此連結的長條形，晶粒尺寸($x = 0.5 \sim 2.5$)較部份取代的薄膜大且尺寸較不均勻，平均直徑約在 272.33 nm ($x = 0.0$)和 322.18 nm ($x = 3.0$)，也有較多深陷的區域，方均根粗糙度為 23.081 nm ($x = 0.0$)和 14.678 nm ($x = 3.0$)。

部分取代的 SmIG 薄膜樣品表面晶粒為圓形，直徑隨著取代量增加而增加到 $x = 1.5$ 最大後再降低，且粒徑尺寸較為一致，大約從 168.11 nm ($x = 0.5$)增至 289.69 nm ($x = 1.5$)在下降至 180.8 nm ($x = 2.5$)，也極少有深陷的情況，粗糙度也因此較小，方均根粗糙度在 $6.839 \sim 10.32\text{ nm}$ 之間。觀察發現方均根粗糙度和取代量的關係如圖 35，可以看出加入鈰元素後，薄膜表面粗糙度就減小，但粗糙度和取代量無明確的相依性。粒徑尺寸與取代量關係圖，如圖 36。

薄膜表面形貌呈現圓形顆粒裝的原因可能是因為我們的薄膜樣品為多晶或是非晶結構，而產生多晶或非晶結構是因為樣品結構與基板晶格失配而產生的應力所影響。

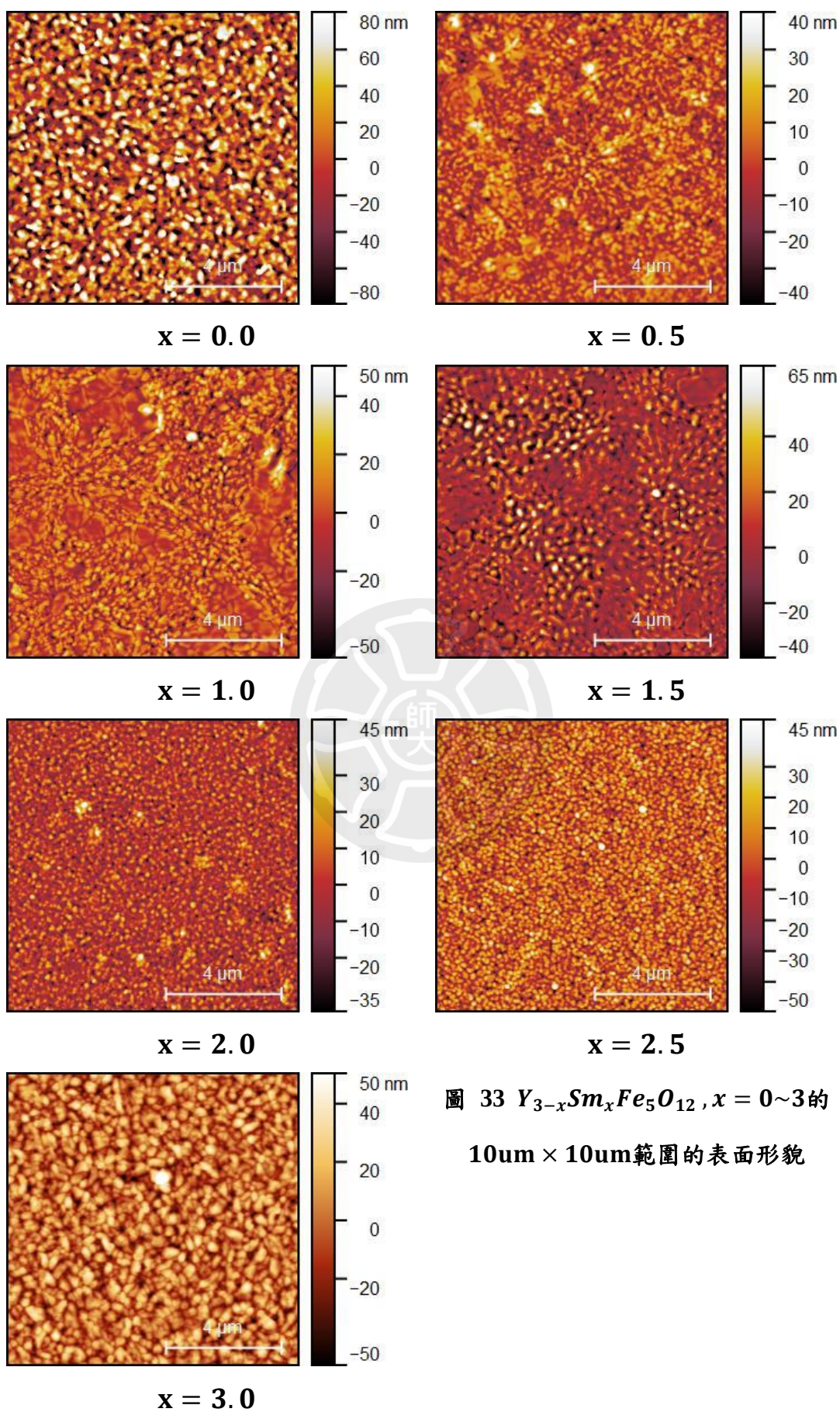


圖 33 $Y_{3-x}Sm_xFe_5O_{12}$, $x = 0 \sim 3$ 的
10um $\times$ 10um範圍的表面形貌

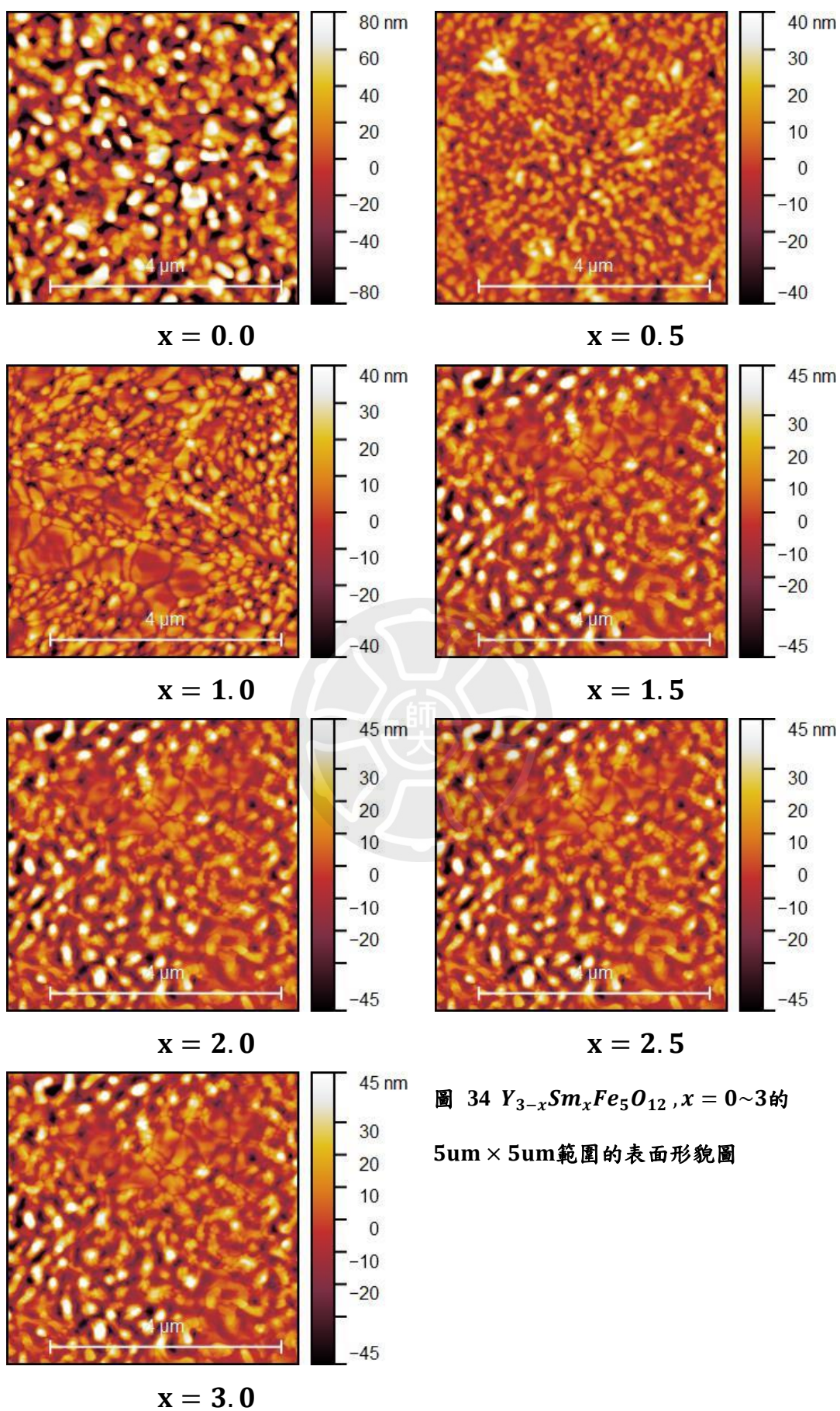


圖 34 $Y_{3-x}Sm_xFe_5O_{12}$, $x = 0 \sim 3$ 的
 $5\mu m \times 5\mu m$ 範圍的表面形貌圖

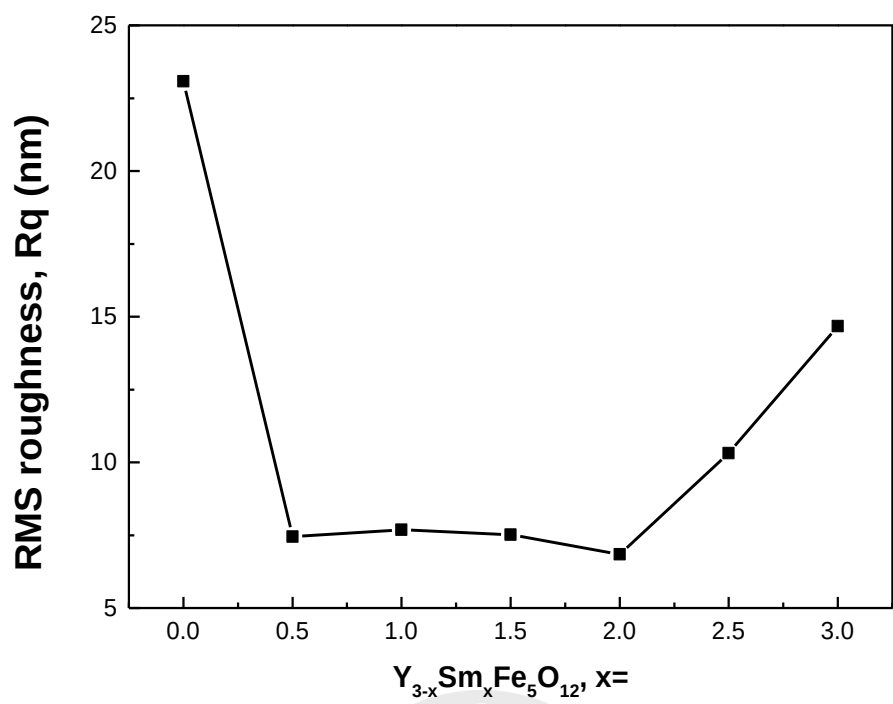


圖 35 不同摻雜比例與方均粗糙度(R_q)

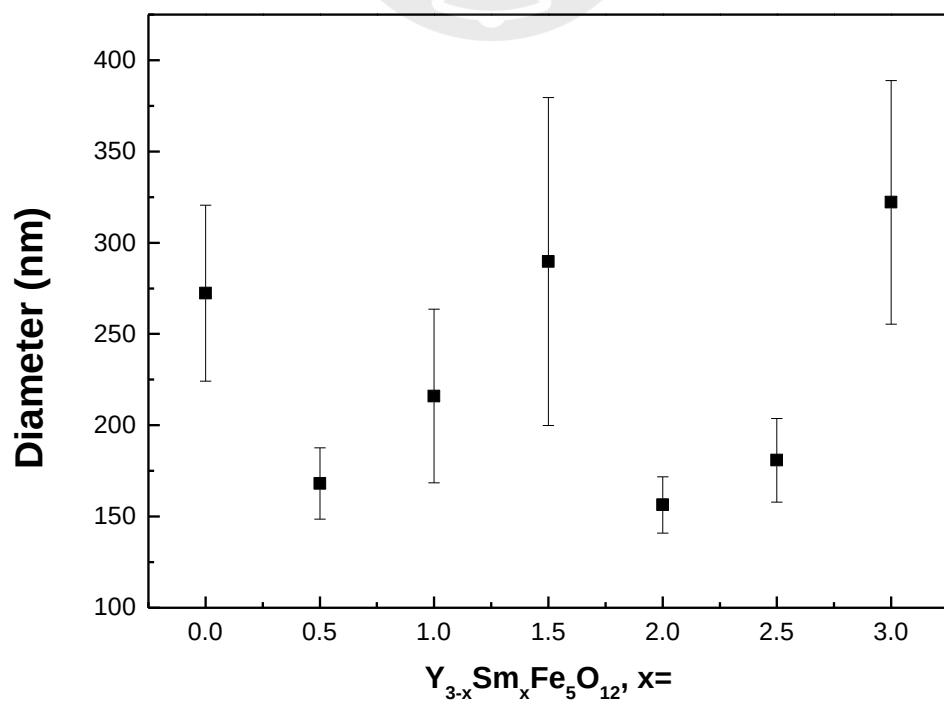


圖 36 平均值直徑對各比例關係圖



4.6 法拉第磁光

本研究使用氫燈來做為法拉第磁光的光源，在 360 nm~720 nm 波長範圍，每間格 20 nm 測量一組磁滯曲線。外加磁場平行於入射光方向並垂直樣品表面，磁場範圍則是 ± 900 Oe。薄膜樣品的法拉第磁滯曲線請參看圖 36~圖 56。

除了 $x = 2.5$ 薄膜在所有波長都不具磁滯特性之外其他鈮釷鐵石榴石薄膜，在部分波長可觀察到明顯的磁滯現象，因為法拉第磁光的磁場方向垂直於薄膜表面，測得磁滯曲線代表薄膜具有磁垂直異向性。其矯頑場先隨著摻雜比例增加而增大，從 $x = 0.0$ 的 2 mT 增大到 $x = 1.5$ 和 2.0 的 250 mT，而後再降至 $x = 3.0$ 的 20 mT。矯頑磁場和摻雜比例的關係，如圖 57。飽和法拉第旋轉角和比例關係，如圖 58。我們也觀察到 $x = 0.0$ 在波長 360~380 nm、420~480 nm，而 $x = 0.5$ 的樣品，在波長 360~480 nm， $x = 1.0$ 的樣品，在波長 400~480 nm 和 520~580 nm， $x = 1.5$ 的樣品，在波長 360~420 nm 和 460~680 nm， $x = 2.0$ 的樣品，在波長 360~420 nm 和 400~500 nm， $x = 3.0$ 的樣品，在波長 360~480 nm，可以觀察到磁滯曲線的產生。

$x = 0.0$ 在 400 nm 前後， $x = 1.5$ 、2.0 在 380~400 nm 前後，磁滯曲線的方向反轉的現象發生，由於矯頑場的數值沒有變化，所以推斷是不同波長的右旋圓偏振光和左旋圓偏振光相對樣品有不同的折射率，以旋轉公式 $\varphi = (n_R - n_L) \frac{\omega d}{2c}$ ，可知正負的變化可能因為左右旋光的折射率值從 $n_R > n_L$ 變成 $n_R < n_L$ ，所以差值由正轉負。而在正負變化過程中間的波長磁滯曲線會消失。

將各薄膜樣品的矯頑場、飽和法拉第旋轉角和波長的關係繪製成圖 59 和圖 60，可以推估鈮釷鐵石榴石薄膜折射率大小反轉的波長在 400~460 nm 之間。

圖 37 $Y_3Fe_5O_{12}$ 在藍寶石基板的法拉第磁光，波長360~500

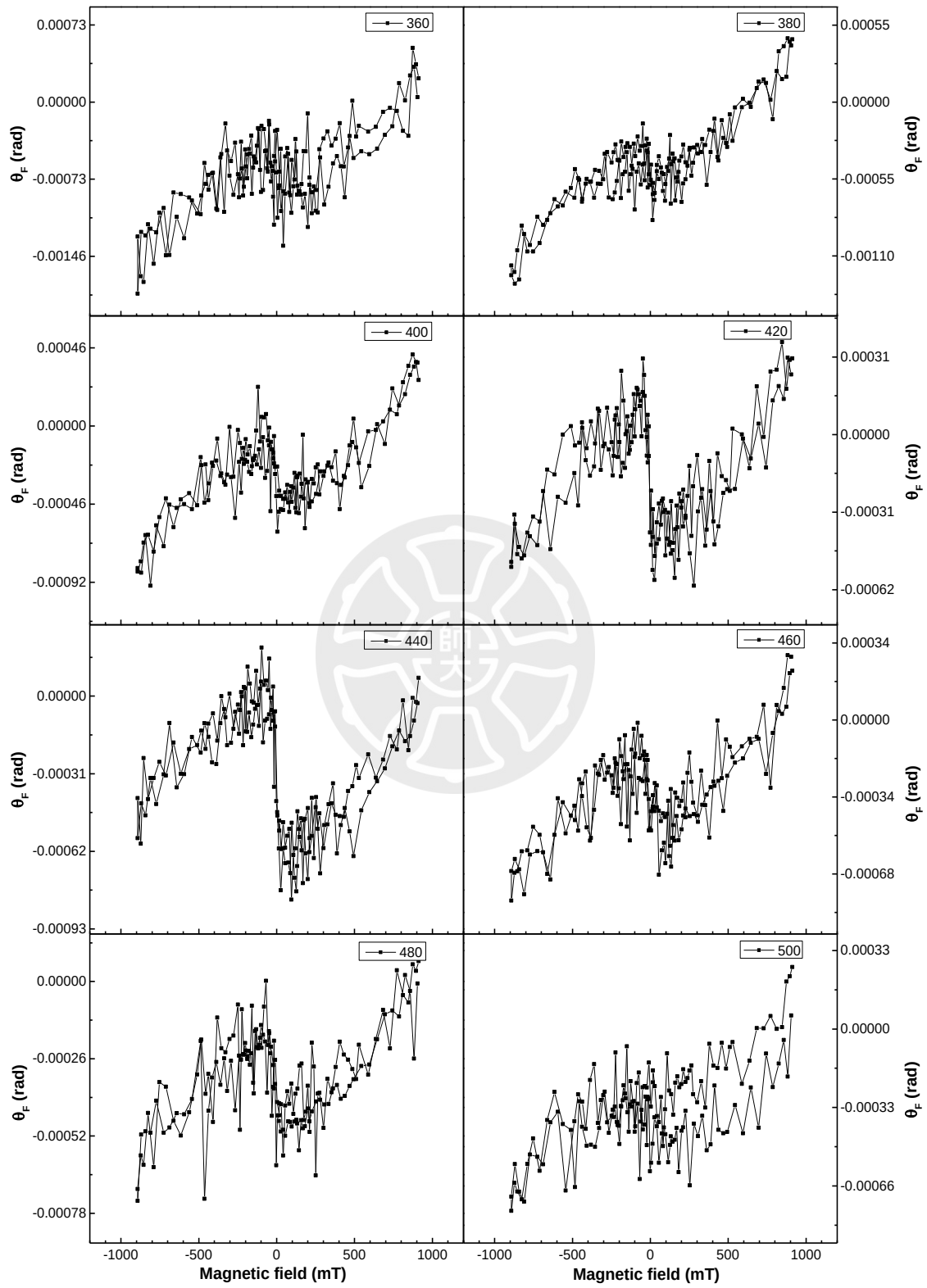




圖 38 $Y_3Fe_5O_{12}$ 在藍寶石基板的法拉第磁光，波長 520~660

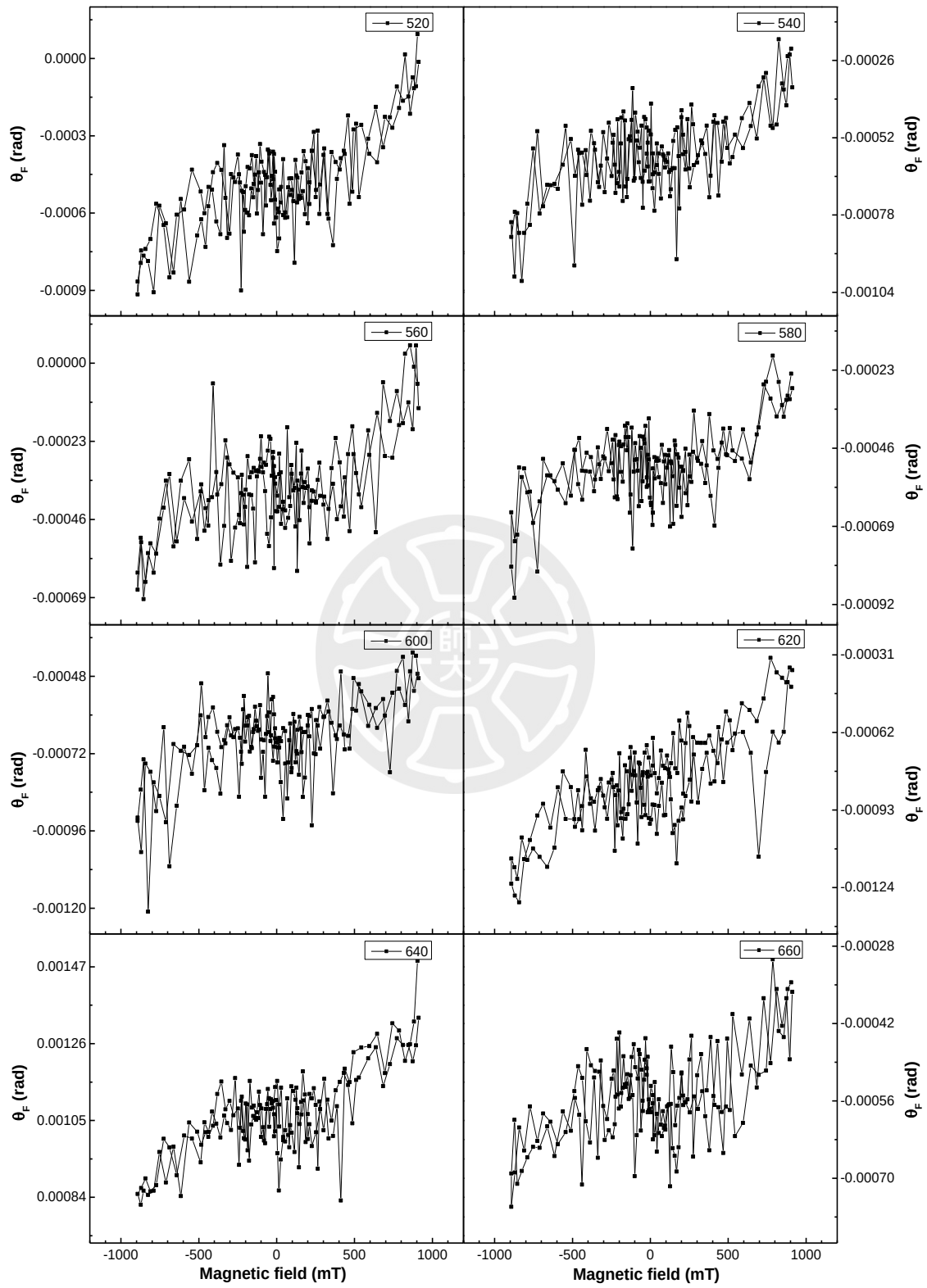




圖 39 $Y_3Fe_5O_{12}$ 在藍寶石基板的法拉第磁光，波長 680~720

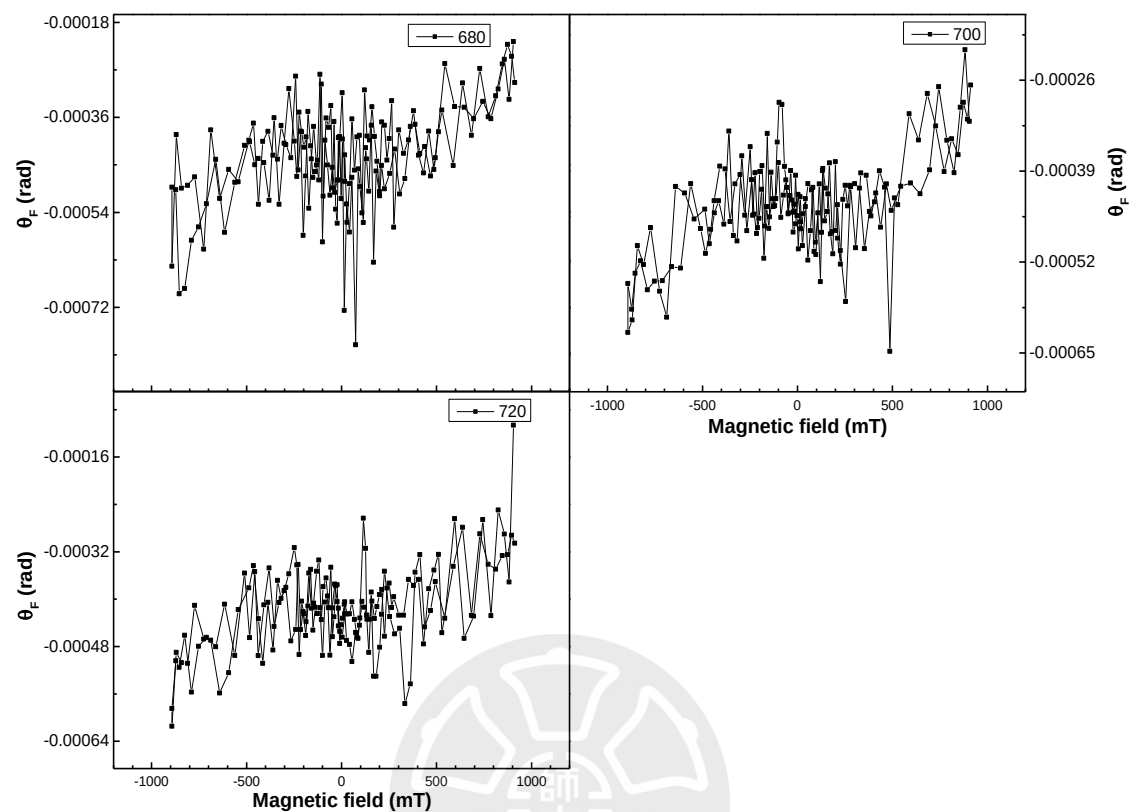




圖 40 $Y_{2.5}Sm_{0.5}Fe_5O_{12}$ 在藍寶石基板的法拉第磁光，波長360~500

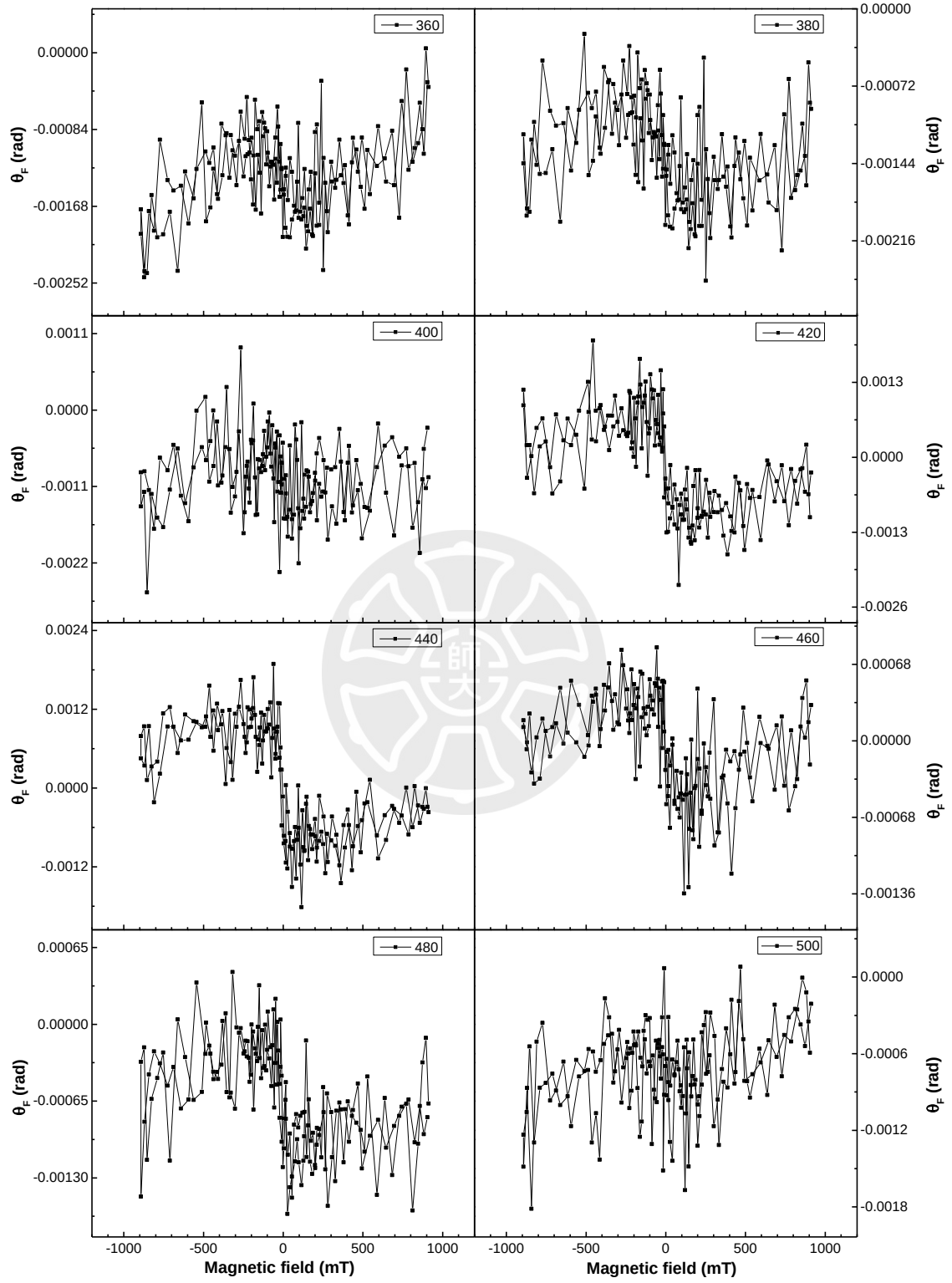


圖 41 $Y_{2.5}Sm_{0.5}Fe_5O_{12}$ 在藍寶石基板的法拉第磁光，波長 520~660

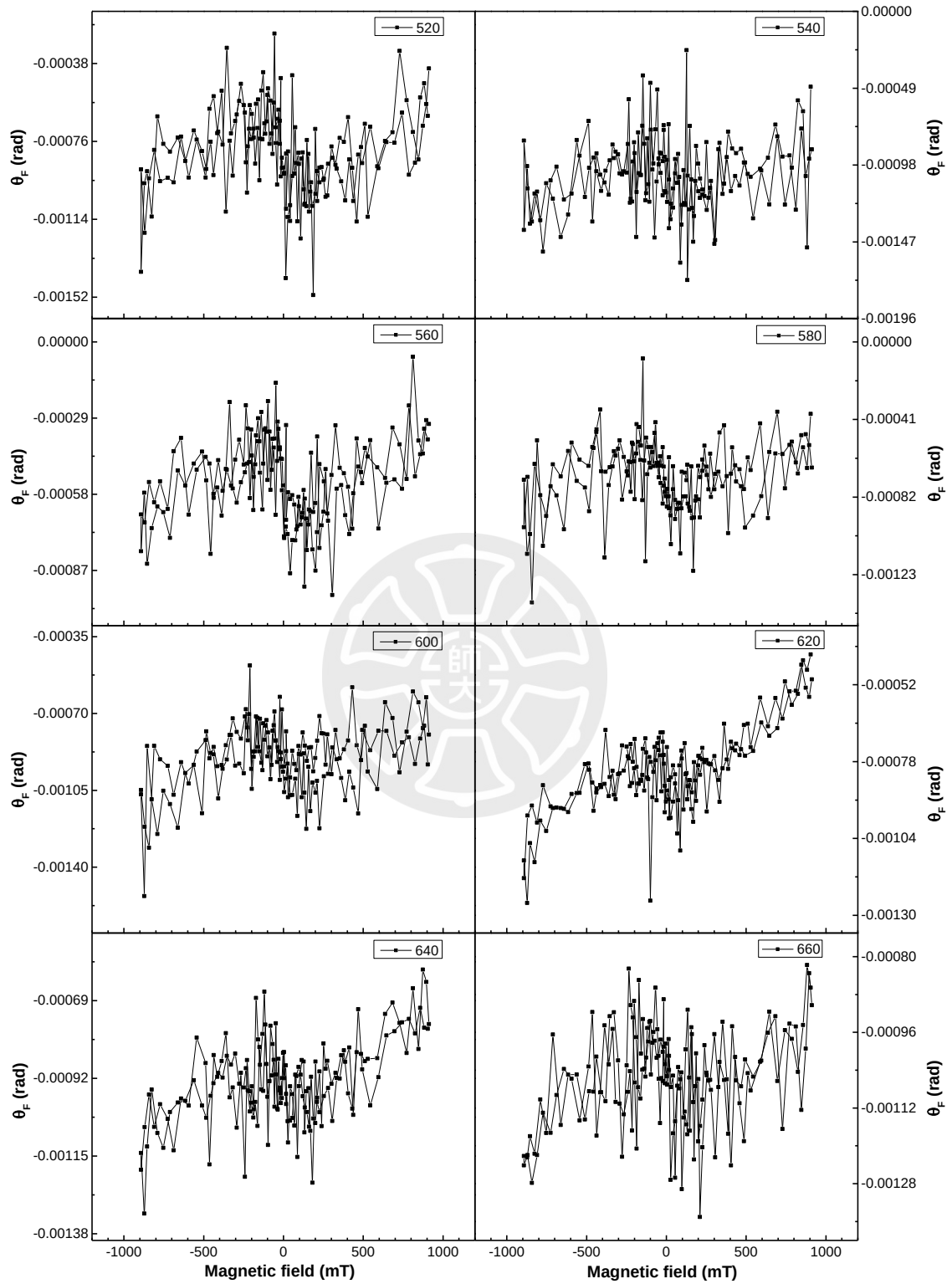


圖 42 $Y_{2.5}Sm_{0.5}Fe_5O_{12}$ 在藍寶石基板的法拉第磁光，波長 680~720

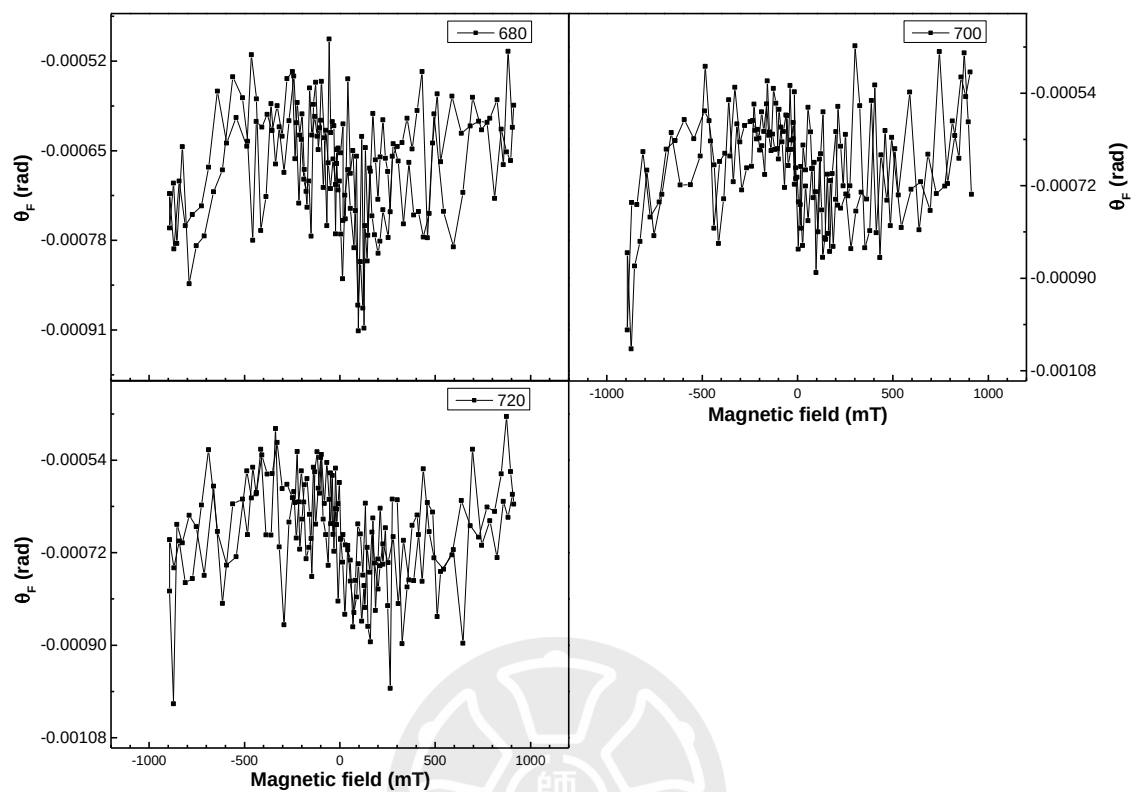


圖 43 $Y_2Sm_1Fe_5O_{12}$ 在藍寶石基板的法拉第磁光，波長360~500

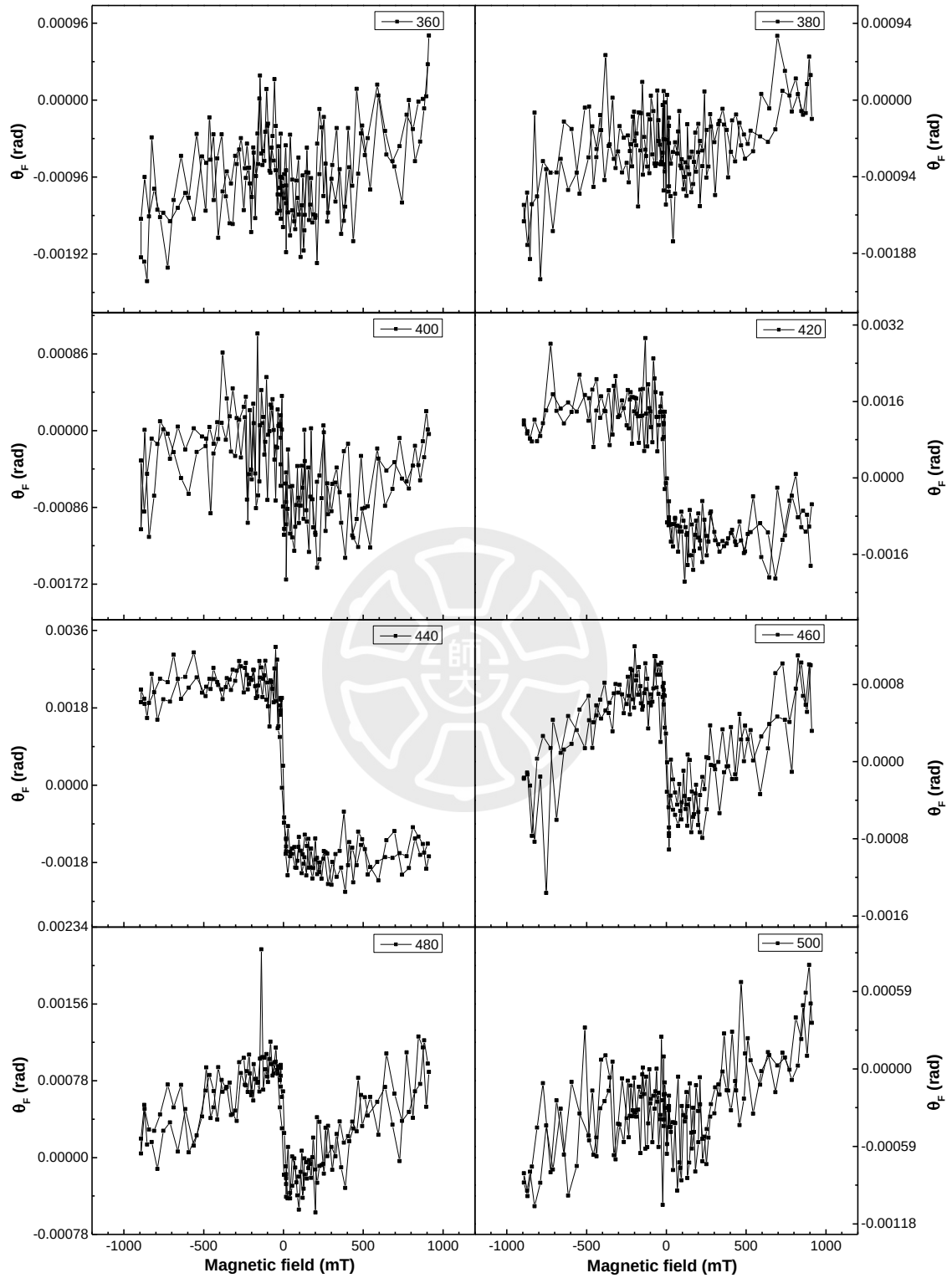


圖 44 $Y_2Sm_1Fe_5O_{12}$ 在藍寶石基板的法拉第磁光，波長 520~660

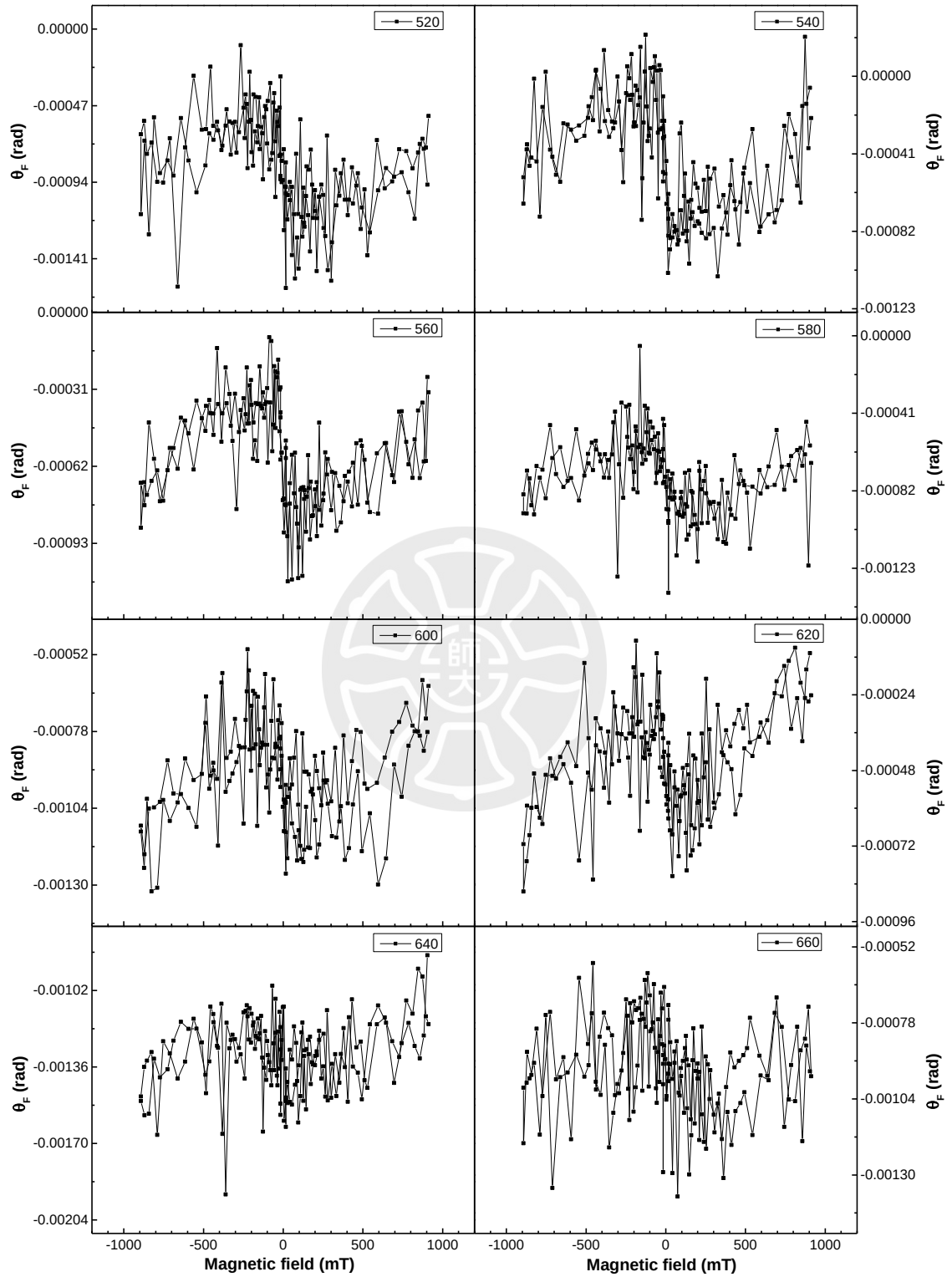


圖 45 $Y_2Sm_1Fe_5O_{12}$ 在藍寶石基板的法拉第磁光，波長 680~720

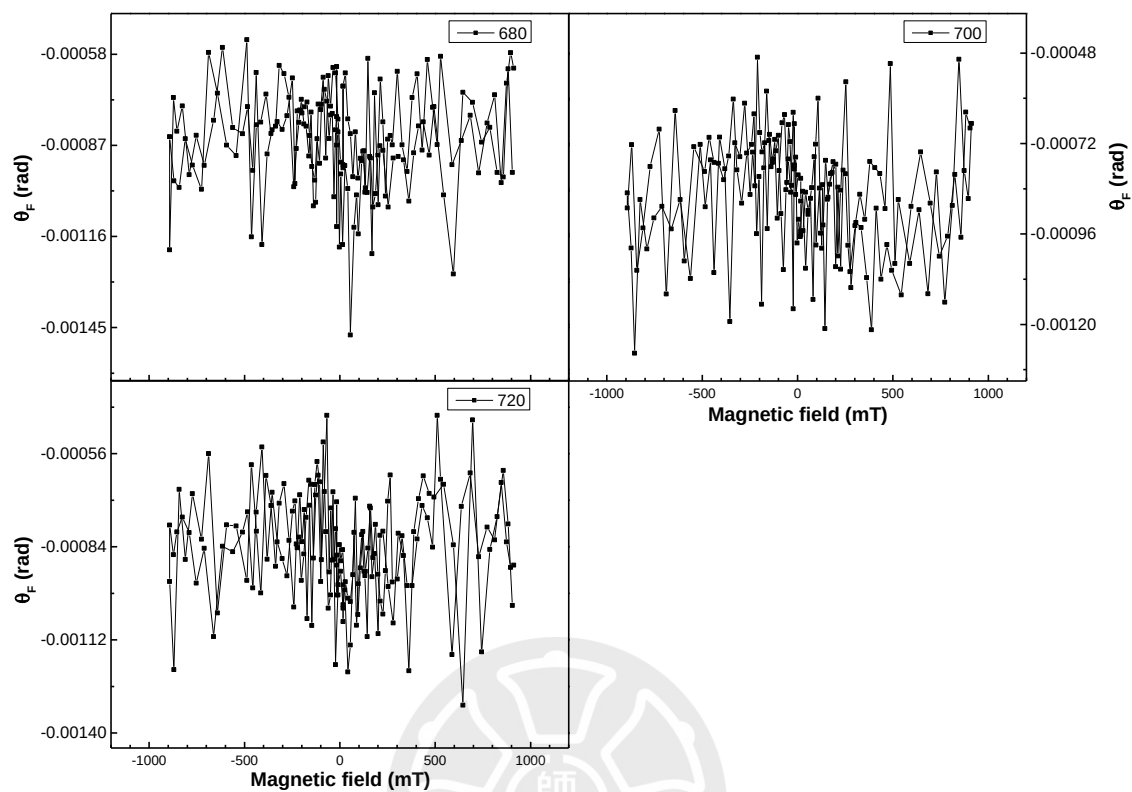


圖 46 $Y_{1.5}Sm_{1.5}Fe_5O_{12}$ 在藍寶石基板的法拉第磁光，波長360~500

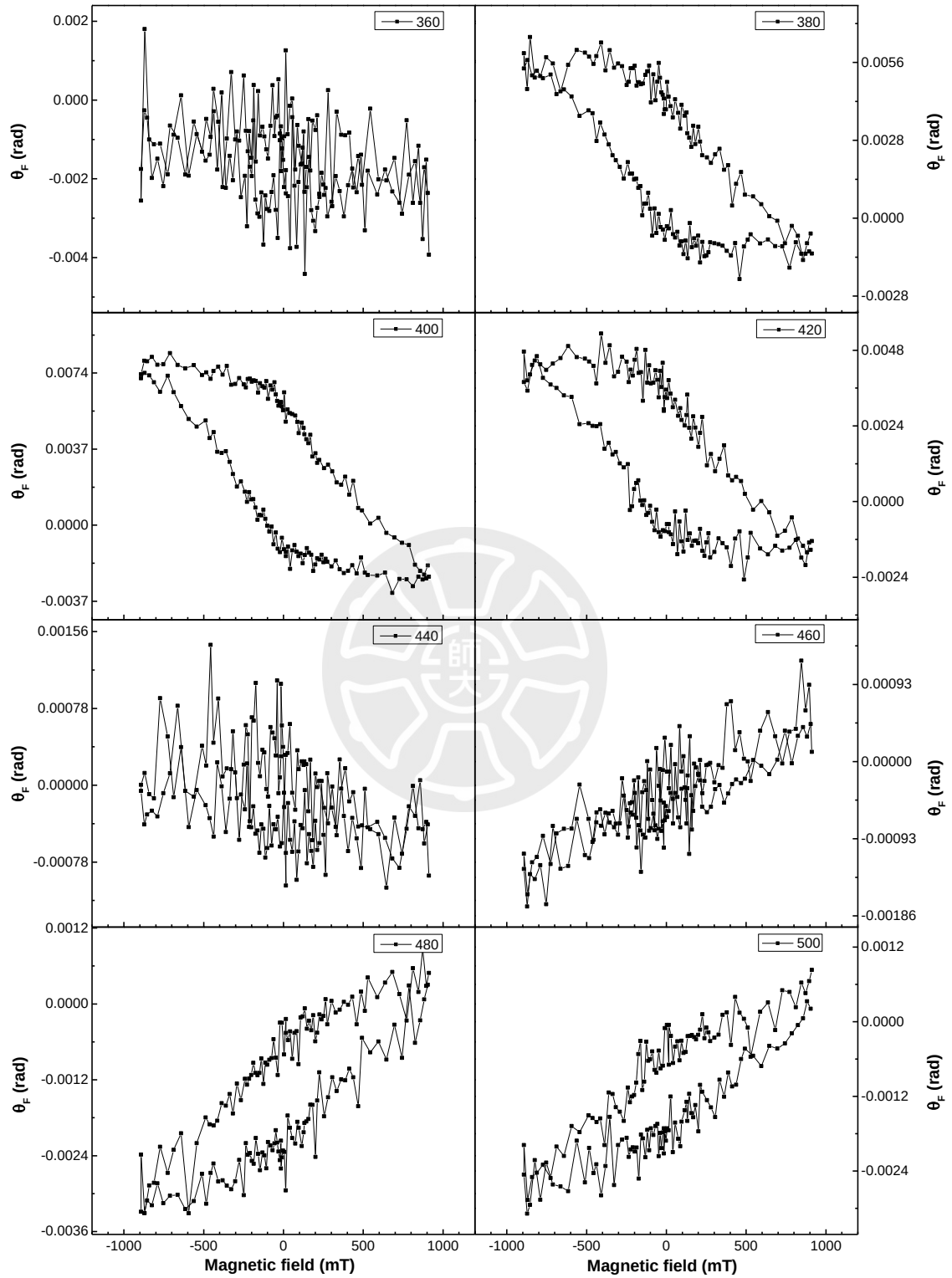


圖 47 $Y_{1.5}Sm_{1.5}Fe_5O_{12}$ 在藍寶石基板的法拉第磁光，波長 520~660

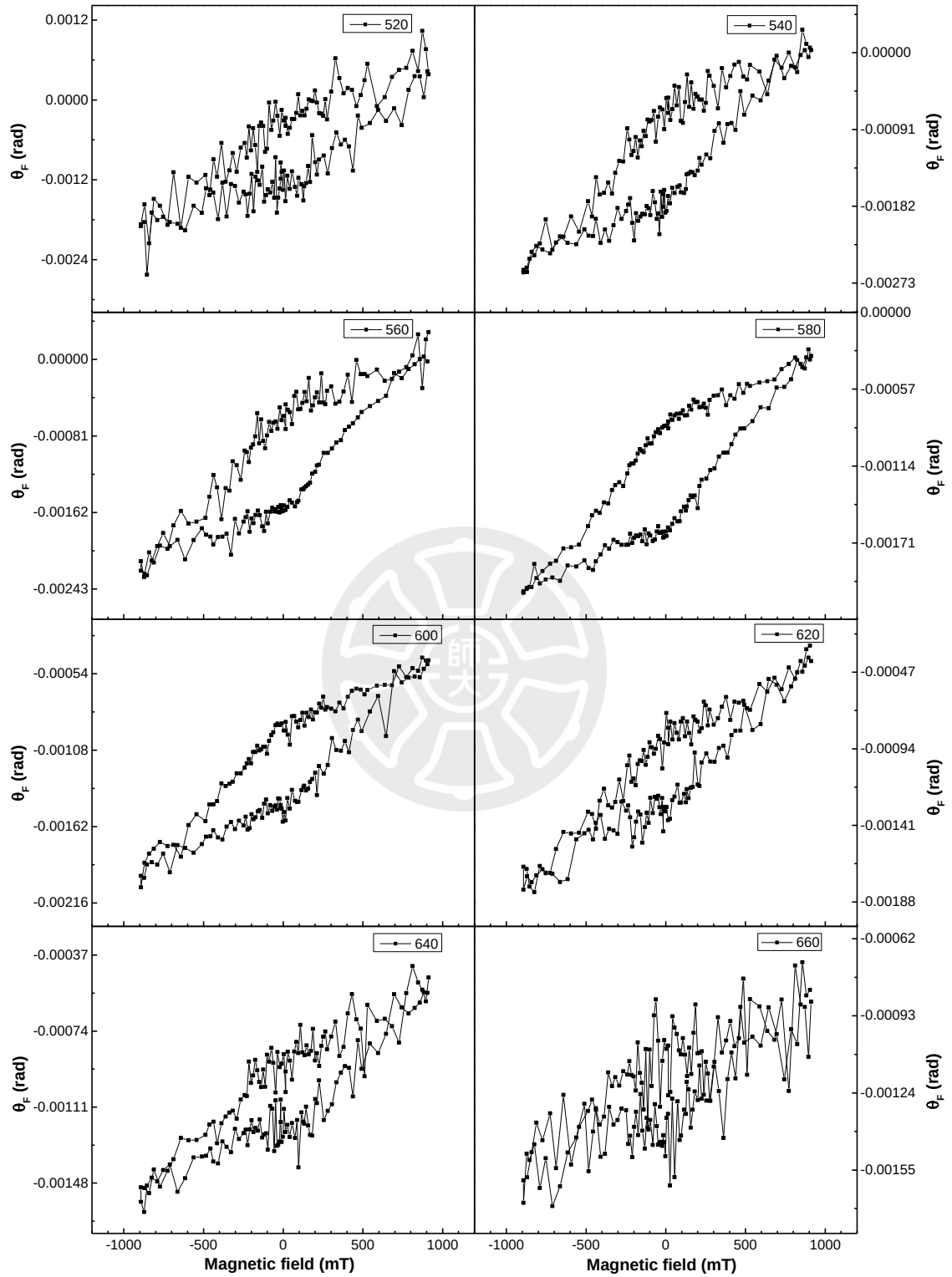


圖 48 $Y_{1.5}Sm_{1.5}Fe_5O_{12}$ 在藍寶石基板的法拉第磁光，波長 680~720

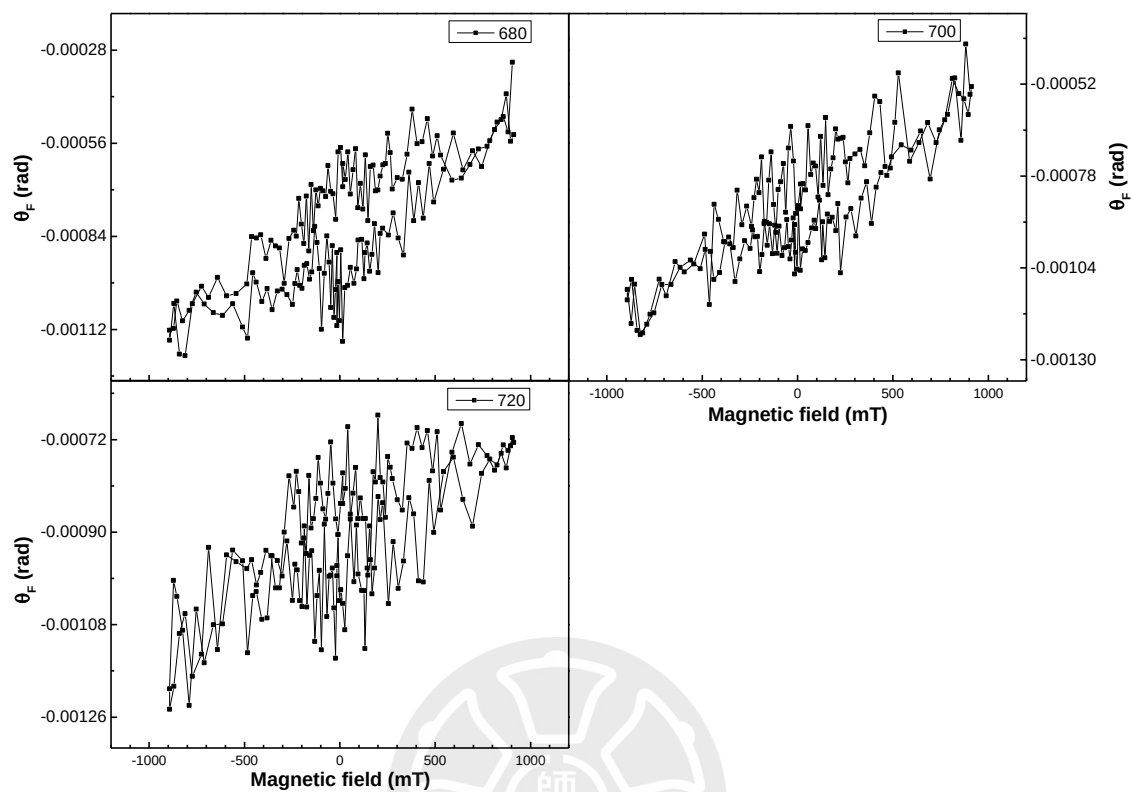


圖 49 $Y_1Sm_2Fe_5O_{12}$ 在藍寶石基板的法拉第磁光，波長360~500

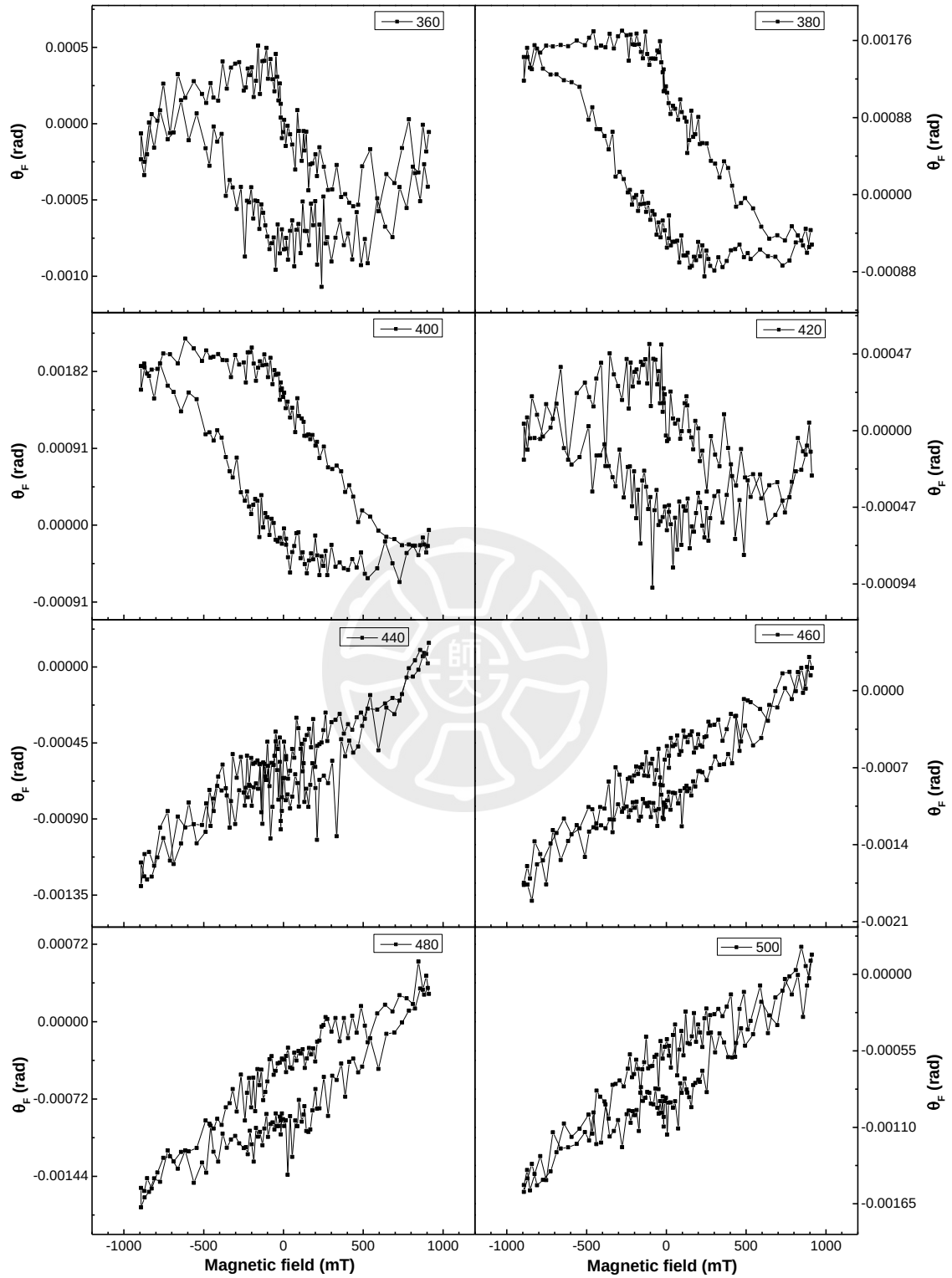


圖 50 $Y_1Sm_2Fe_5O_{12}$ 在藍寶石基板的法拉第磁光，波長 520~660

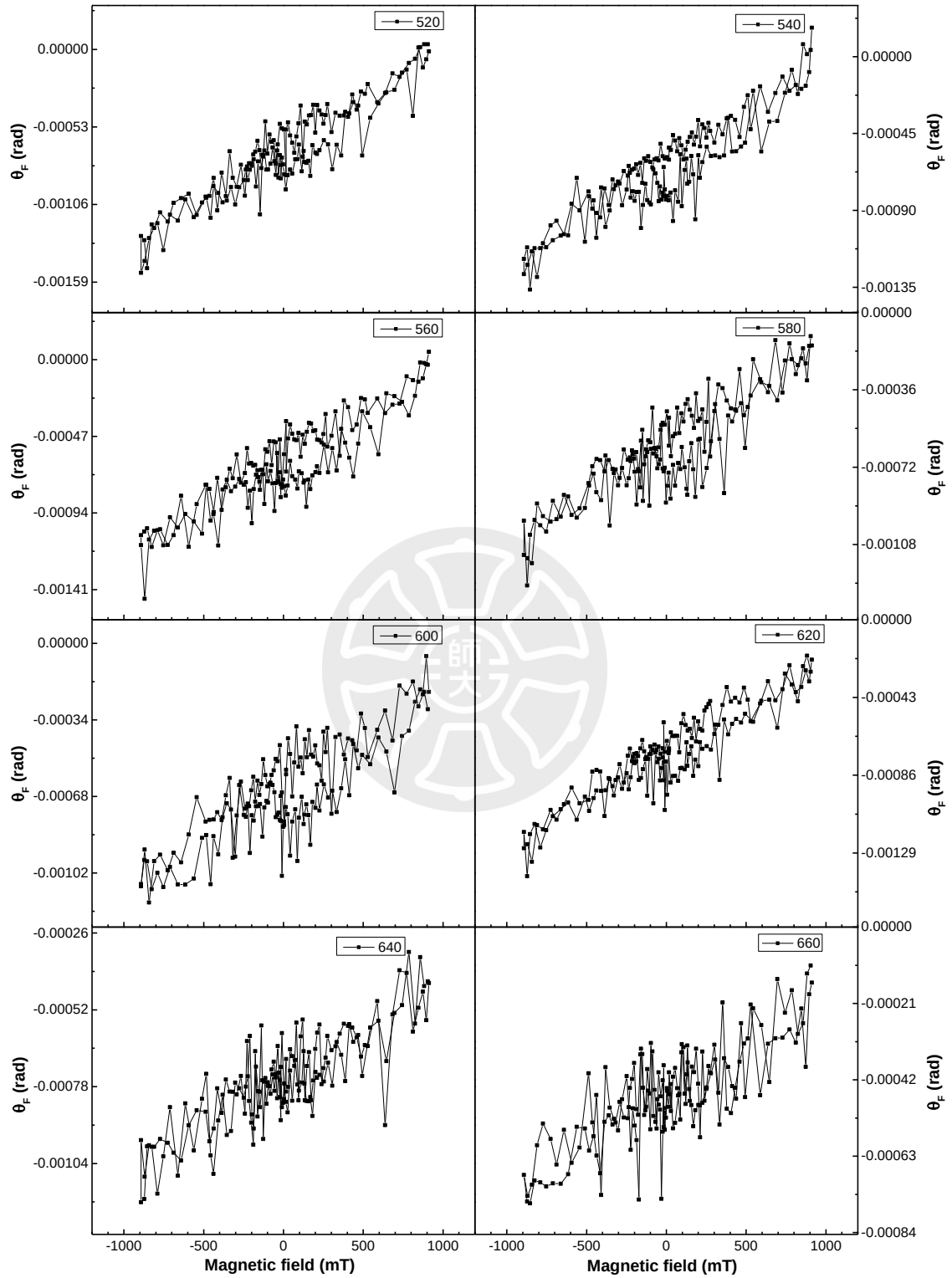


圖 51 $Y_1Sm_2Fe_5O_{12}$ 在藍寶石基板的法拉第磁光，波長 680~720

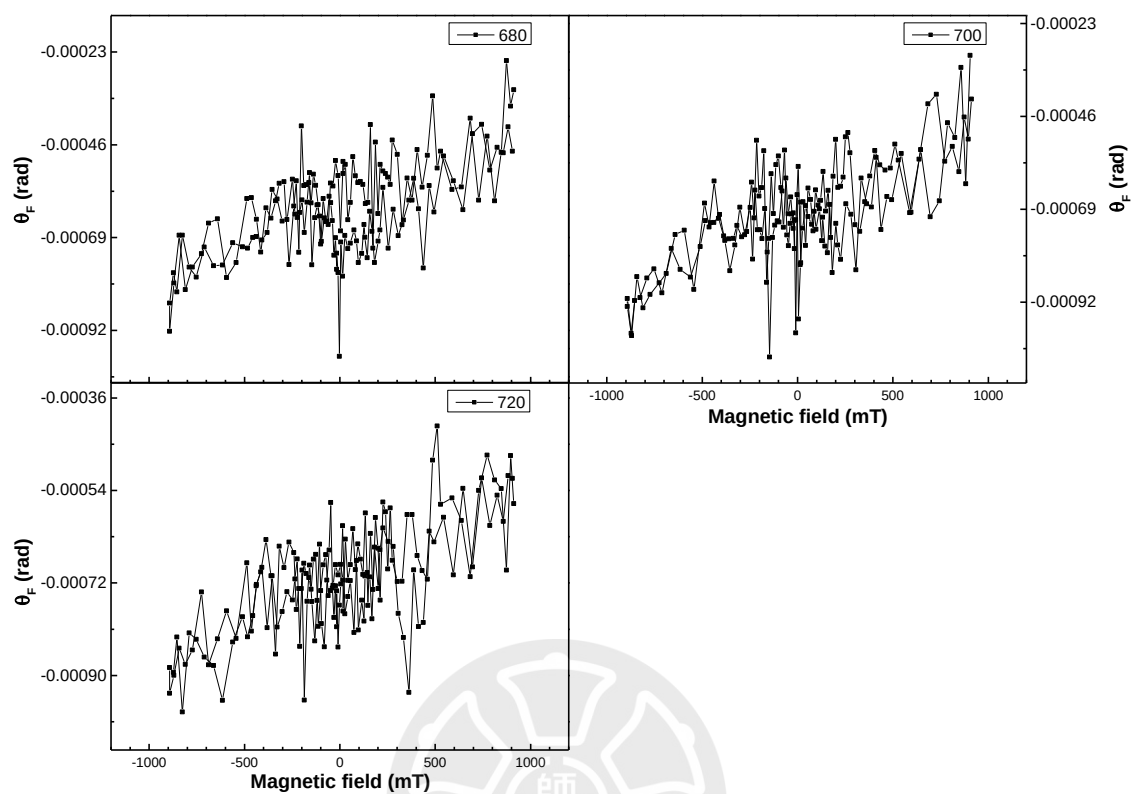


圖 52 $Y_{0.5}Sm_{2.5}Fe_5O_{12}$ 在藍寶石基板的法拉第磁光，波長360~500

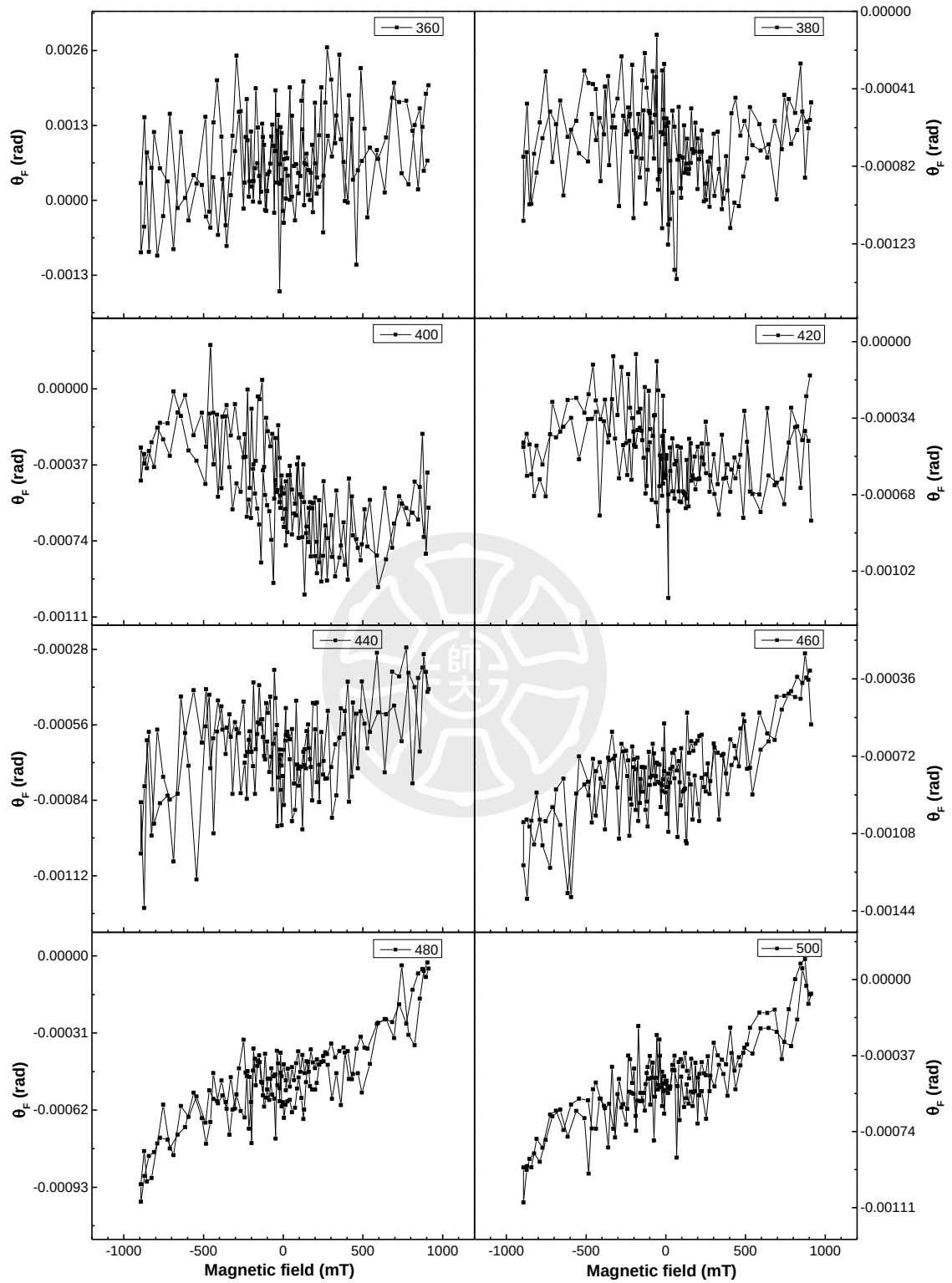


圖 53 $Y_{0.5}Sm_{2.5}Fe_5O_{12}$ 在藍寶石基板的法拉第磁光，波長 520~660

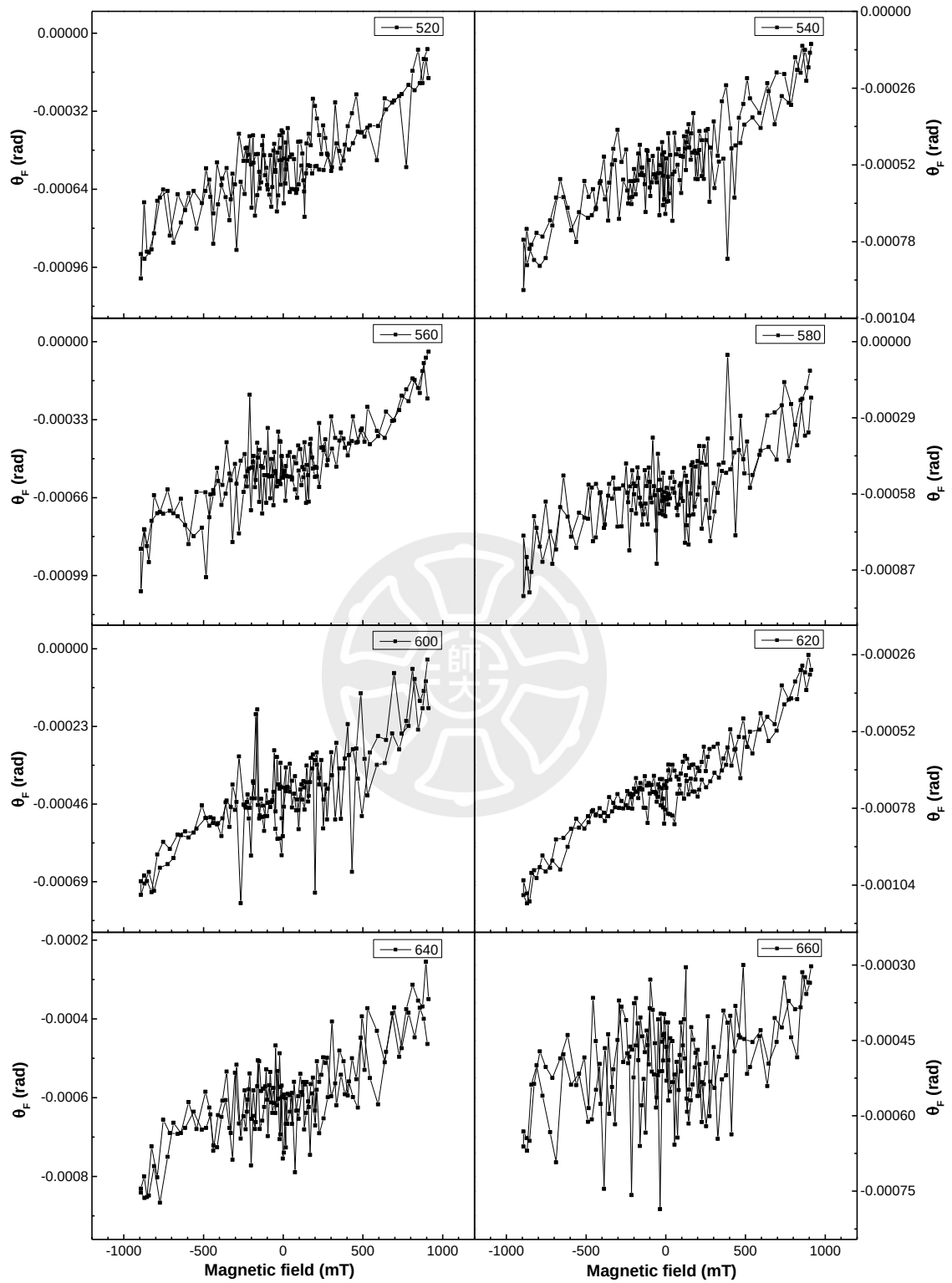


圖 54 $Y_{0.5}Sm_{2.5}Fe_5O_{12}$ 在藍寶石基板的法拉第磁光，波長 680~720

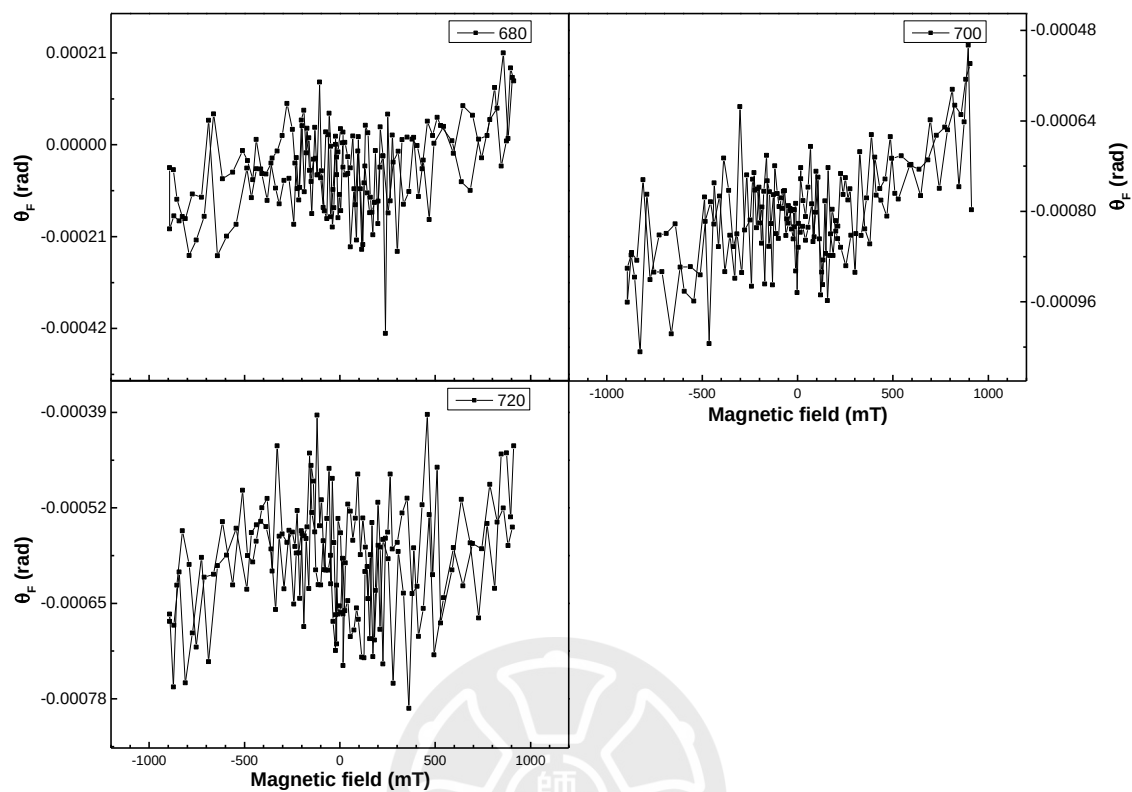


圖 55 $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 在藍寶石基板的法拉第磁光，波長360~500

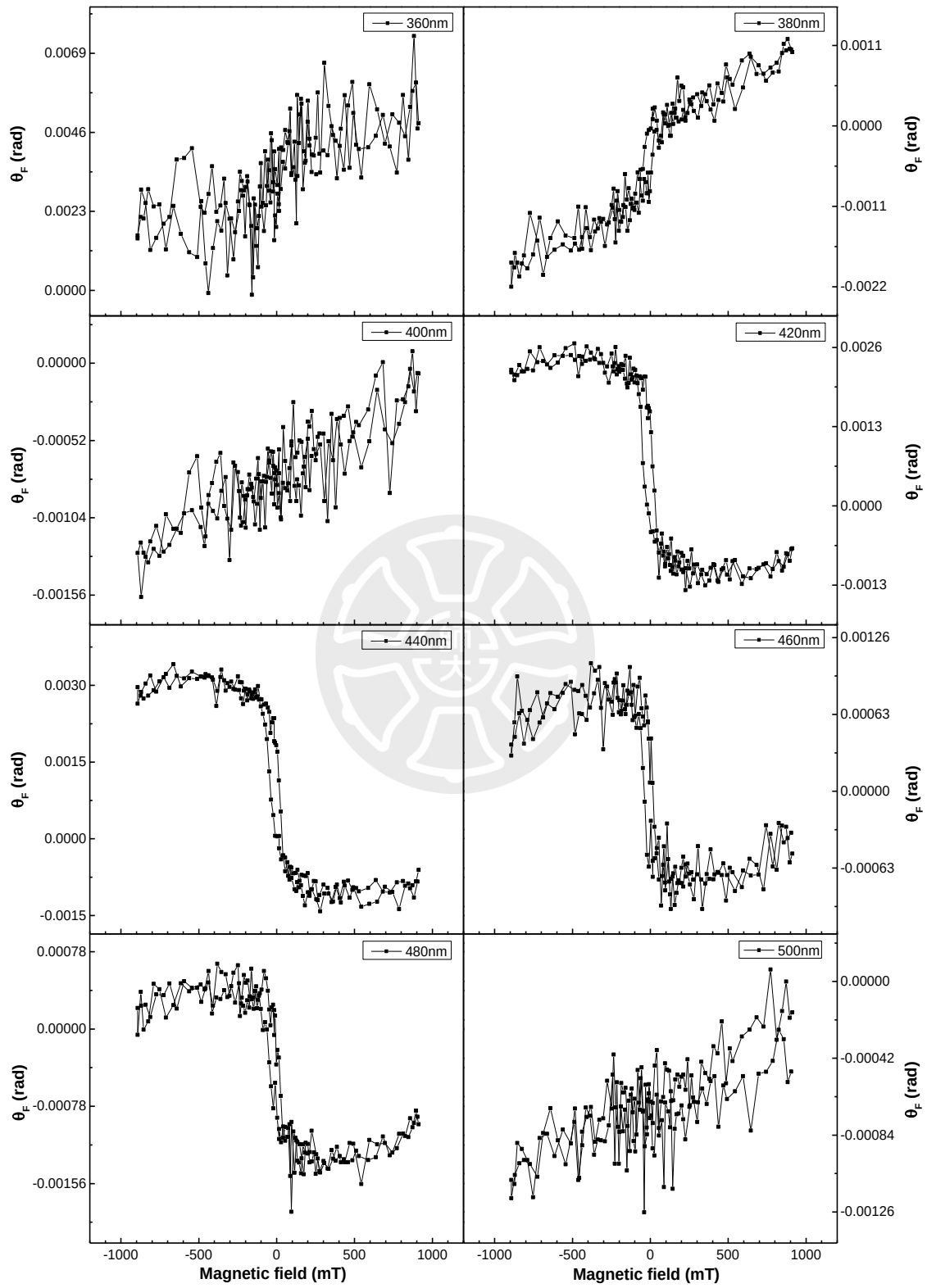




圖 56 $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 在藍寶石基板的法拉第磁光，波長 520~660

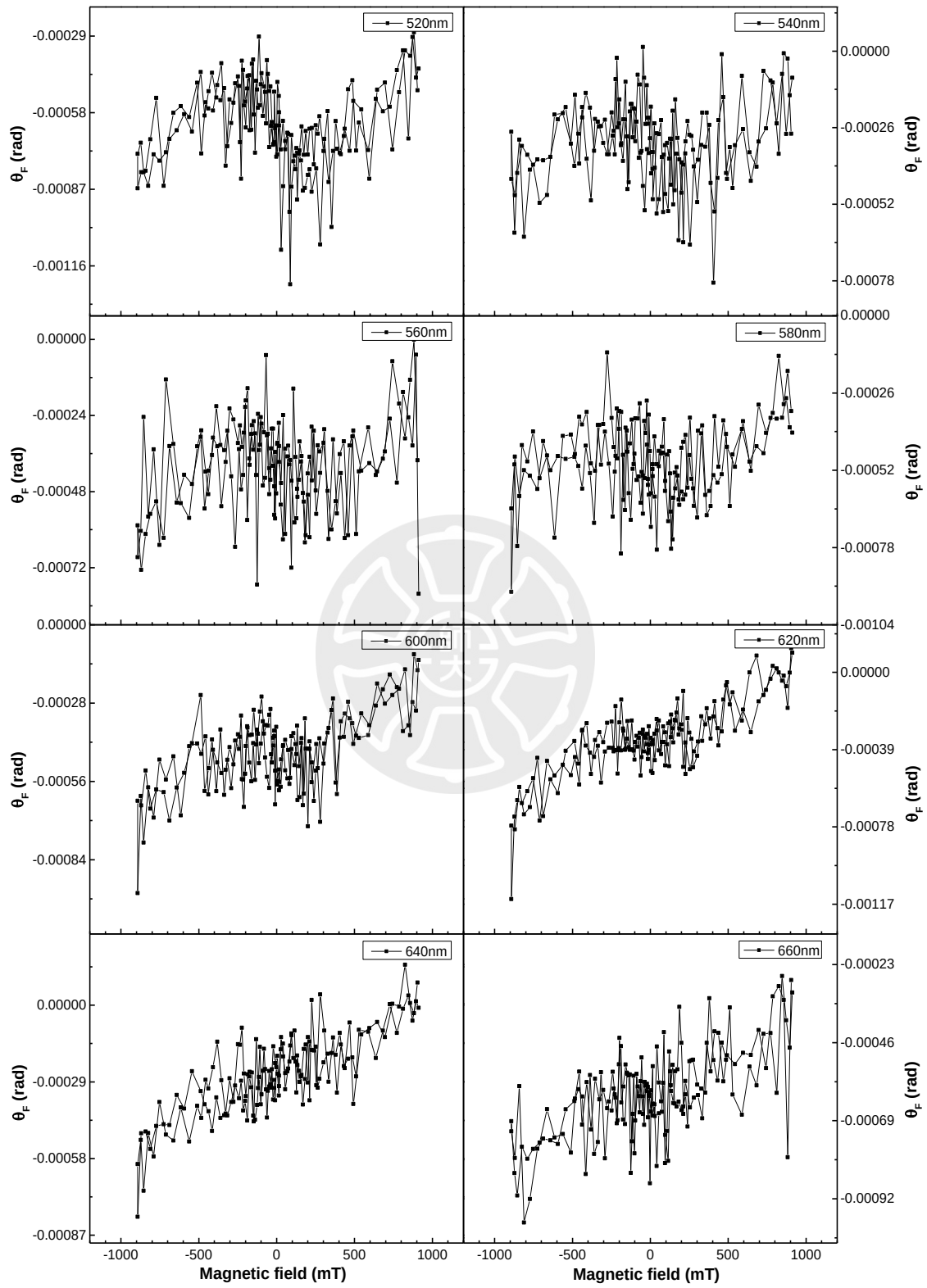
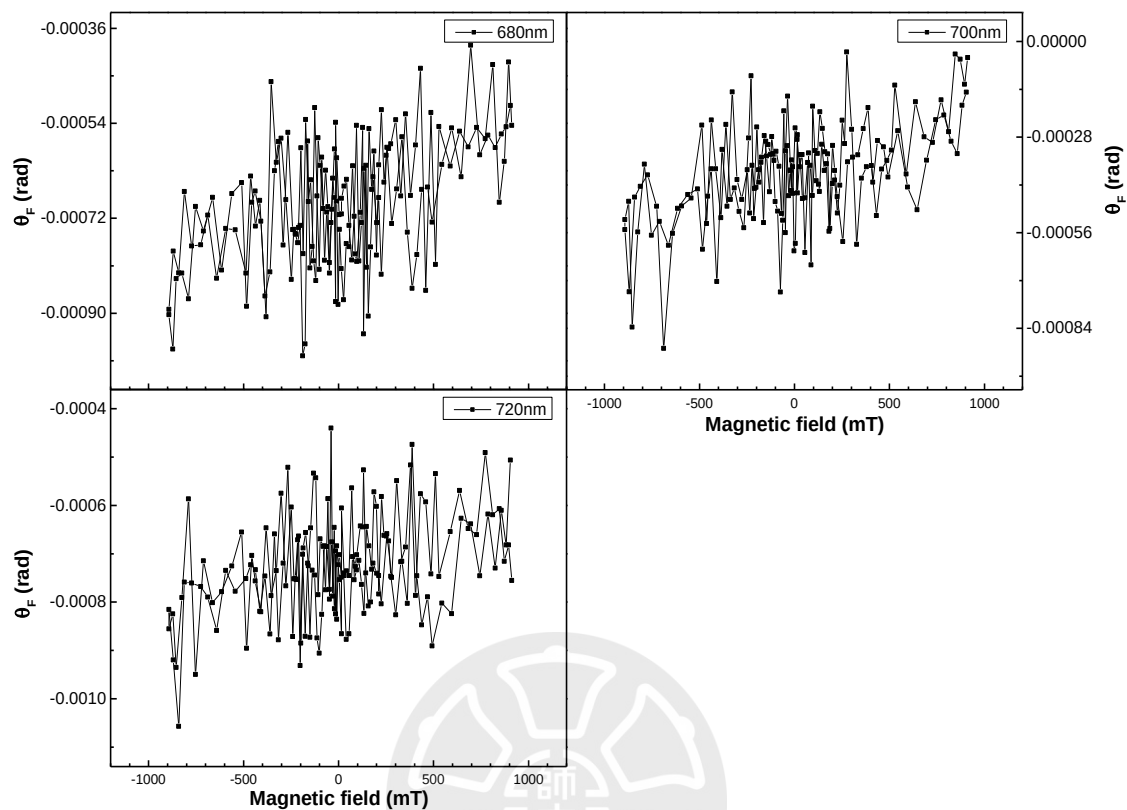




圖 57 $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 在藍寶石基板的法拉第磁光，波長 680~720





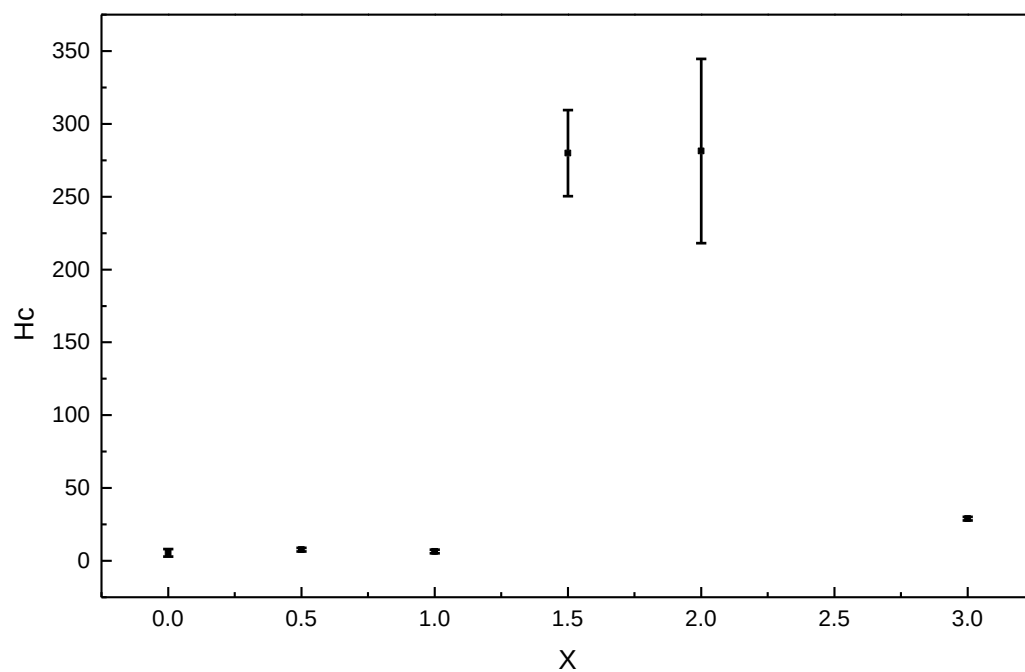


圖 58 矯頑場和各摻雜比例關係

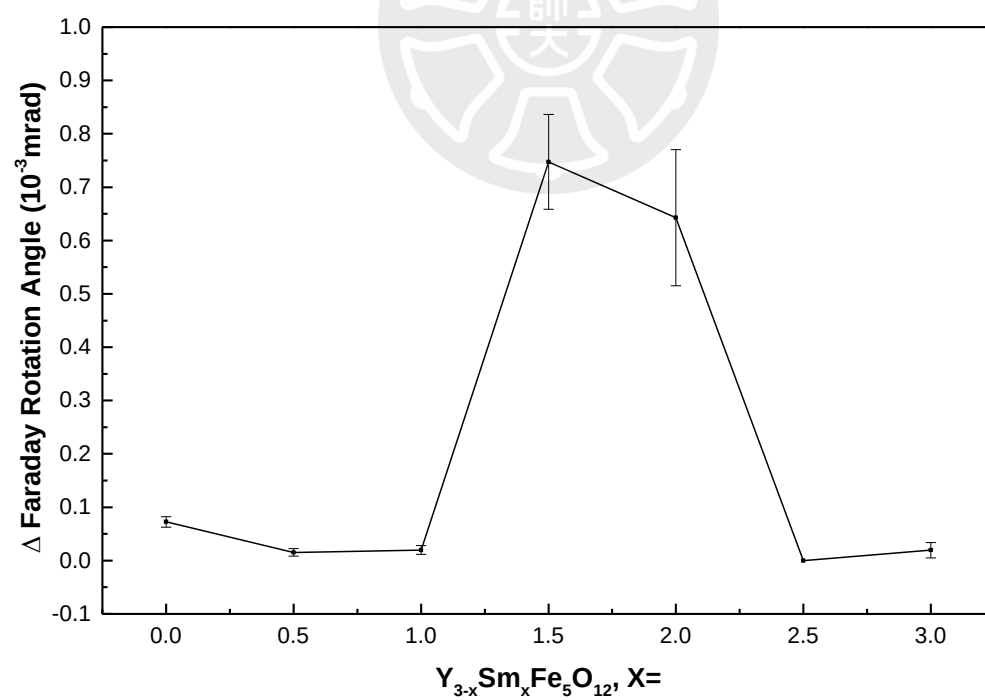


圖 59 飽和法拉第旋轉角和摻雜比例關係

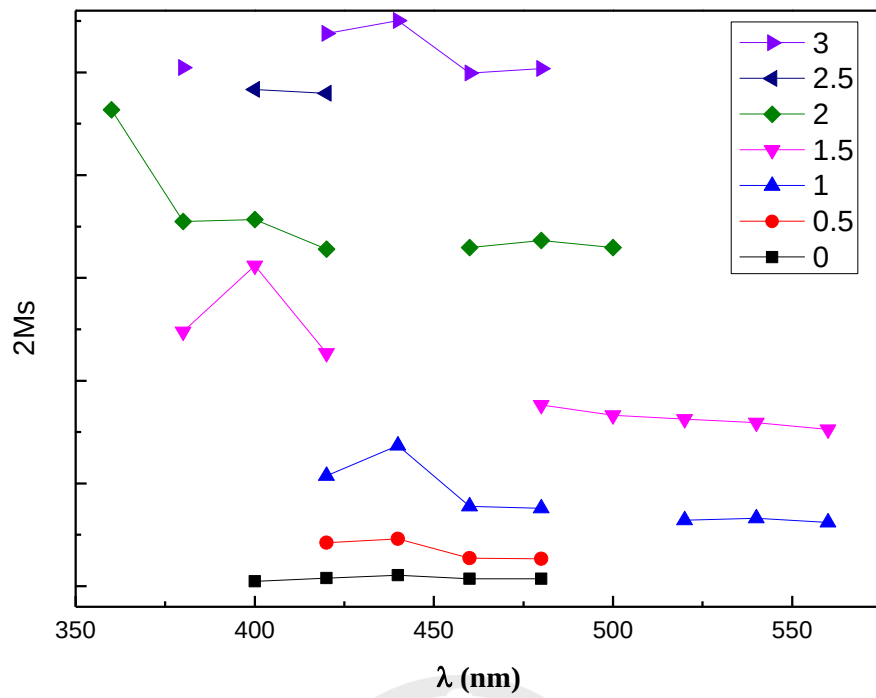


圖 60 各摻雜比例的飽和法拉第旋轉角與波長關係

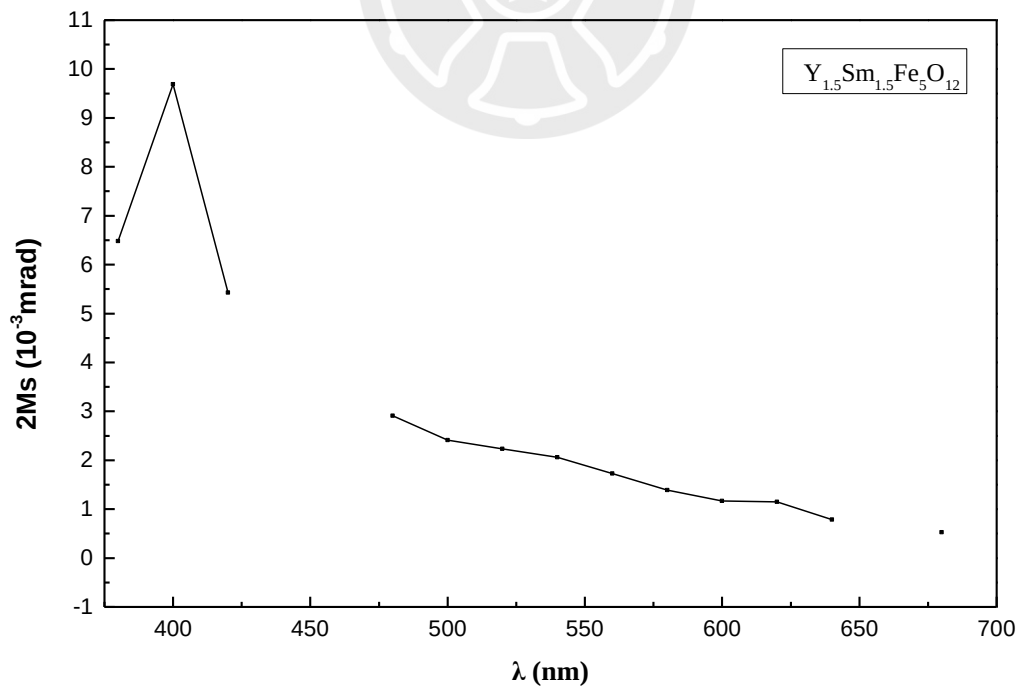


圖 61 X=1.5 的飽和法拉第旋轉角與波長關係

4.7 柯爾磁光

使用柯爾磁光量測本論文所製備的摻雜鈔取代釷鐵石榴石樣品，選擇較強的法拉第訊號樣品來做柯爾的磁光測量如圖 60,61，量測柯爾外加磁場平行和垂直於樣品的訊號，都不能夠得到很明顯的磁滯曲線，可能是因為所製備的樣品都是很透明的薄膜，所以反射訊號很弱很難與雜訊分離。

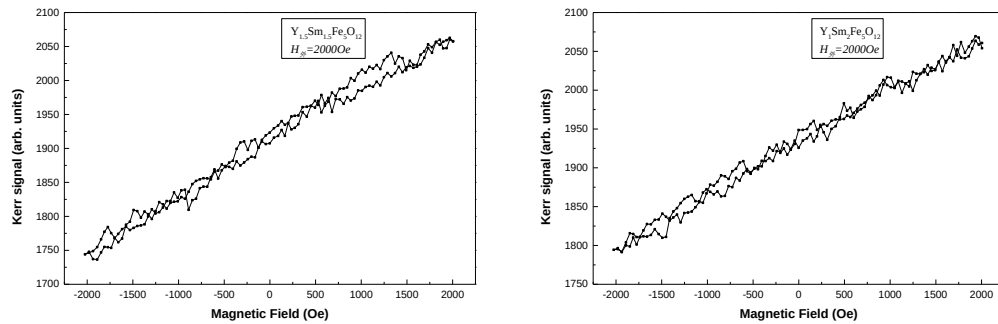


圖 62.x = 1.5和x = 2.0，的柯爾磁光 P-moke 訊號

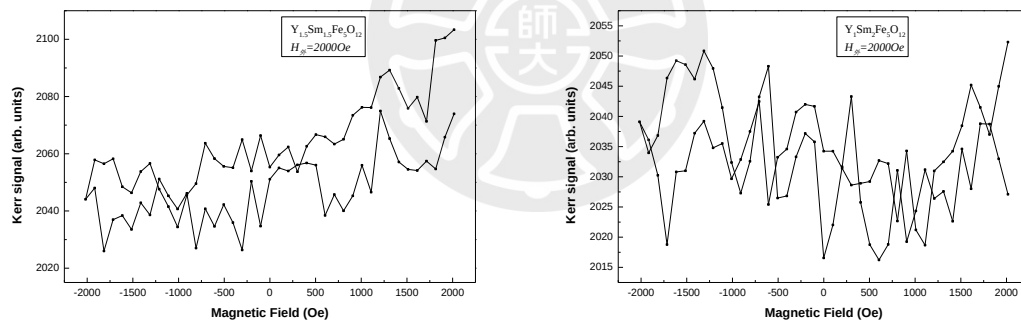


圖 63.x = 1.5和x = 2.0，的柯爾磁光 L-moke 訊號

Chapter 5 結論

本論文採用 PLD 系統在 c-sapphire 上成長 100 nm 厚的鈮釔鐵石榴石薄膜，以探究其鍍膜速率、結構特性、表面形貌、和磁光特性，薄膜樣品在氧壓 3×10^{-1} mbar、基板溫度 525 °C、雷射波長 266 nm 能量密度 3.5 J/cm²，製備完成後，在使用高溫爐在大氣情況下做 1050 °C 熱退火 4 小時。

個別取代比例樣品的鍍膜速率在 1.66 和 2.86 nm/min 之間，且和比例無關，X 光繞射和拉曼散射光譜顯示，所有薄膜樣品均維持 YIG 立方對稱的石榴石結構，但 $x=2.0$ 和 $x=2.5$ 為非晶相薄膜，其餘皆為多晶相，多晶薄膜的晶格常數在 12.3046~12.4669 Å 之間，只有 $x=1.5$ 的薄膜晶格常數小於塊材 YIG 的晶格常數。拉曼光譜在 $x=2.5$ 的薄膜有觀察到 Sm^{3+} 的散射峰出現，其餘都呈現 YIG 的拉曼振動模式。

薄膜的表面形貌以圓形為主，部分取代的薄膜表面粒徑較小也較一致，所有的薄膜方均根粗糙度在 6.839 nm~10.32 nm 之間，和取代量無明確關係。法拉第磁光在 380 nm 和 640 nm 之間，可觀察到磁滯曲線，代表樣品具有磁垂直異相性。其矯頑場在 2 mT 到 250 mT 之間，飽和法拉第旋轉角差值在 15.186 mrad 和 747.413 mrad 之間，兩者隨著比例增加而增加到 $X=1.5$ 和 2.0 達到最大，而 $X=2.0\sim3.0$ 之間隨比例增加下降，此外 380 和 400 nm 前後可觀察到磁滯曲線反向的現象，這是左右旋光在不同波長對樣品的折射率變化所造成，磁光柯爾效應則觀察不到磁滯曲線，原因推測是薄膜樣品過於透明反射的光學訊號與雜訊之間無法分離。

參考資料

- [1] M. A. Popov, I. V. Zavislyak, and G. Srinivasan, “A MAGNETIC FIELD TUNABLE YTTRIUM IRON,” *Progress In Electromagnetics Research C*, pp. Vol. 25, 145-157, (2012).
- [2] Wan Fahmin Faiz Wan Ali, Hasnul Hakimi Jaafar, Mohd Fadzil Ain, Norazharuddin Shah Abdullah & Zainal Arifin Ahmad, “Enhancement of YIG bandwidth efficiency through Ce-doping for dielectric resonator antenna (DRA) applications,” *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, pp. 26, pages504–514, (2015).
- [3] Wan Fahmin FaizWan Ali, MohamadariiffOthman, Mohd FadzilAin, Norazharuddin Shah Abdullah, Zainal Arifin Ahmad, “From optimization to dielectric resonator antenna (DRA) applicationof YIG: Synthesis approach,” *Journal of Alloys and Compounds*, pp. Volume 645, Pages 541-552, (2015).
- [4] Vincent G.Harris,Anton Geiler,Yajie Chen,Soack Dae Yoon,Mingzhong Wu,Aria Yang,Zhaohui Chen,Peng He,Patanjali V. Parimi,Xu Zuo,Carl E. Patton,Manasori Abe,Olivier Acher,Carmine Vittoria, “Recent advances in processing and applications of microwave ferrites,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, pp. Volume 321, Issue 14, Pages 2035-2047, 2009.
- [5] V V Kruglyak, S O Demokritov and D Grundler, “Magnonics,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, pp. Volume 43, Number 26, (2010).
- [6] T. S. a. D. Grundler, “Magnonic crystal wave guide with large spin-wave propagation velocity in CoFeB,” *Applied Physics Letters*, pp. Volume 102, Issue 22,10.1063/1.4809757, (2013).
- [7] Benjamin Lenk, Henning Ulrichs, Fabian Garbs, Markus Münzenberg, “The building blocks of magnonics,” *Materials Science*, pp. Physics Reports 507, 107-136, (2011).
- [8] A. Khitun, “Multi-frequency magnonic logic circuits for parallel data processing,” *Journal of Applied Physics*, pp. Volume 111, Issue 5,10.1063/1.3689011, (2012).
- [9] Sergiy Cherepov, Pedram Khalili Amiri, Juan G. Alzate, Kin Wong, Mark Lewis,, “Electric-field-induced spin wave generation using multiferroic magnetoelectric cells,” *APPLIED PHYSICS LETTERS*, pp. 104, 082403, (2014).
- [10] T. Fischer, M. Kewenig, D. A. Bozhko, A. A. Serga, I. I. Syvorotka, F. Ciubotaru, C. Adelman, B. Hillebrands, and A. V. Chumak, “Experimental prototype of a spin-wave majority gate,” *Applied Physics Letters*, pp. 110, 152401, (2017).
- [11] M Krawczyk,D Grundler, “Review and prospects of magnonic crystals and devices with reprogrammable band structure,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, pp. Volume 26,, (2014).
- [12] Andrii V. Chumak, Alexander A. Serga & Burkard Hillebrands , “Magnon transistor for all-magnon data processing,” *Nature Communications* , pp. volume 5, Article number: 4700, (2014).

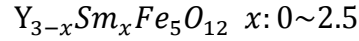
- [13] Haiming Yu, O. d' Allivy Kelly, V. Cros, R. Bernard, P. Bortolotti, A. Anane, F. Brandl, F. Heimbach & D. Grundler, "Approaching soft X-ray wavelengths in nanomagnet-based microwave technology," *Nature Communications*, pp. volume 7, 11255, (2016).
- [14] Christoph Hauser, Tim Richter, Nico Homonnay, Christian Eisenschmidt, Mohammad Qaid, Hakan Deniz, Dietrich Hesse, Maciej Sawicki, Stefan G. Ebbinghaus & Georg Schmidt, "Yttrium Iron Garnet Thin Films with Very Low Damping Obtained by Recrystallization of Amorphous," *Scientific Reports*, pp. volume 6, Article number: 20827, (2016).
- [15] Biswanath Bhoi, Bosung Kim, Yongsub Kim, Min-Kwan Kim, Jae-Hyeok Lee, and Sang-Koog Kim, "Stress-induced magnetic properties of PLD-grown high-quality ultrathin YIG," *Journal of Applied Physics*, pp. 123, 203902, (2018).
- [16] Makiyyu Abdullahi Musa, Raba'ah Syahidah Azis, Nurul Huda Osman, Jumiah Hassan, Tasiu Zangina, "Structure and magnetic properties of yttrium-iron-garnet thin films," *Results in Physics*, pp. Volume 7, Pages 1135-1142, (2017).
- [17] A. Sposito, "Pulsed laser deposition of thin film magneto-optic materials and lasing waveguides," *University of Southampton, Physical Sciences and Engineering, Doctoral Thesis*, p. 259pp, (2014).
- [18] 郭豐瑋, "鈮鐵石榴石的 MCD 研究".
- [19] "Pulsed laser deposition of thin film magneto-optic materials and lasing waveguides".
- [20] "化學週期表(<https://images-of-elements.com/>)," (2019).
- [21] "kyocera 材料供應商(<https://americas.kyocera.com/products/>)".
- [22] 何焱騰 ; 馬俊皓 ; 張翼, "脈衝雷射鍍膜技術在二維材料之應用," *奈米通訊*, pp. 22:1 頁 20-27, (2015).
- [23] ma-tek, "薄膜厚度輪廓測量儀 (α -step)".
- [24] "Powder Diffraction on the Web(<http://img.chem.ucl.ac.uk/>)".
- [25] "多功能薄膜 X 光繞射儀 (HRXRD)(http://www.pisc.fcu.edu.tw/?lnk=instrument_detail&iid=10)".
- [26] "bruker(X-ray diffraction)".
- [27] José Francisco Barrón, Leticia Hernández Cruz, Félix Sánchez De Jesús, Ana María Bolarín-Miró, "Vibrational and magnetic properties of YIG ferrite powders," *Journal of Physics: Conference Series*, p. Series 1221, (2019).
- [28] 陳建森, 洪連輝, "磁性物質," *科學 Online*(<https://highscope.ch.ntu.edu.tw/wordpress/?p=1629>), (2009).
- [29] 李聖尉, 蔡志申, "磁性物質 (I) -反磁性、順磁性 (Magnetic Material- I)," *科學 Online*(<https://highscope.ch.ntu.edu.tw/wordpress/?p=22512>), 2011.
- [30] "中山大學演示實驗(<http://www2.nsysu.edu.tw/physdemo/2012/B4/B4.htm>)".

- [31] “磁性物質（Ⅱ）—鐵磁性、反鐵磁性（Magnetic Material-Ⅱ）,” 科學 Online(<https://highscope.ch.ntu.edu.tw/wordpress/?p=22506>), 2011.
- [32] zh.wikipedia, “法拉第效應”.
- [33] “磁性理論與柯爾磁光原理與實驗 (<http://portal.lib.ntnu.edu.tw/bitstream/20.500.12235/102630/4/n069441014404.pdf>)”.
- [34] 蔡志申, “表面磁光科爾效應與超薄膜磁性性質,” 物理雙月刊, pp. 廿五卷五期, 605, (2003).
- [35] 蘇書玄, 李彥龍, 蔡志申, “表面磁光科爾效應系統與 Co/Ir(111)之磁性研究,” 表面磁光科爾效應系統與 Co/Ir(111)之磁性研究, p. 東海科學第六卷: 1-15, 2004.
- [36] 陳建森, 洪連輝, “柯爾磁光效應,” 科學 Online(<https://highscope.ch.ntu.edu.tw/wordpress/?p=1595>), (2009).
- [37] Jin-Joo Song, P. B. Klein, R. L. Wadsack, M. Selders, S. Mroczkowski, and R. K. Chang, “Raman-active phonons in aluminum, gallium, and iron garnets*,” *OSA Publishing*, pp. Volume 63, Issue 9, Page 1135, (1973).
- [38] Eduardo Mallmann, Sergio Sombra, Júlio Cesar Góes, P. B. A. Fechine, “Yttrium Iron Garnet: Properties and Applications Review,” *Solid State Phenomena*, pp. 202:65-96, (2013).
- [39] Ravinder Kumar, Z. Hossain, and R. C. Budhania, “Effects of post-deposition annealing on the structure and magnetization of PLD grown,” *Journal of Applied Physics*, pp. 121, 113901, (2017).
- [40] Muhammad Yousaf, Asma Noor, Shuai Xu, Majid Niaz Akhtar, Baoyuan Wang, “Magnetic characteristics and optical band alignments of rare earth (Sm³⁺, Nd³⁺) doped garnet ferrite nanoparticles (NPs),” *Ceramics International*, pp. Volume 46, Pages 16524-16532, 2020.
- [41] M. Yousaf, Majid Niaz Akhtar, Baoyuan Wang, Asma Noor, “Preparations, optical, structural, conductive and magnetic evaluations of RE's (Pr, Y, Gd, Ho, Yb) doped spinel nanoferrites,” *Ceramics International*, pp. Volume 46, Issue 4, Pages 4280-4288, (2020).
- [42] 黃英碩, “掃描探針顯微術的原理及應用,” 科儀新知, p. 第二十六卷第四期 94.2.

附錄

靶材製作計算

首先我們利用下面的計算來準備我們所需要的粉末重量，首先為 YIG 摻雜 Sm_2O_3 製程



設定 Sm_2O_3 為 $x(\text{g})$ ，YIG 為 $8-x(\text{g})$

$$\text{Sm}_2\text{O}_3 : \text{YIG} = a : 3 - a = \frac{2x}{M_{\text{Sm}_2\text{O}_3}} : \frac{3 \cdot (8 - x)}{M_{\text{YIG}}}$$

經過整理我們可以得到下式

$$x = \frac{8 \cdot 3a \cdot M_{\text{Sm}_2\text{O}_3}}{2 \cdot (3 - a) \cdot M_{\text{YIG}} + 3a \cdot M_{\text{Sm}_2\text{O}_3}}$$

使用 Fe_2O_3 摻雜 Sm_2O_3 ，製成 $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 時，設定 Sm_2O_3 為 $x(\text{g})$ ， Fe_2O_3 為 $8-x(\text{g})$

$$\text{Sm}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 3 : 5 = \frac{x}{M_{\text{Sm}_2\text{O}_3}} : \frac{(8 - x)}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}$$

整理後我們可得到下式

$$x = \frac{24 \cdot M_{\text{Sm}_2\text{O}_3}}{3 \cdot M_{\text{Sm}_2\text{O}_3} + 5 \cdot M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}$$

利用上面的所得到的式子可以知道所需要使用的粉末重量分別為多少，下表 8 為我們製作靶材使用的粉末重量。

靶材配方表

$Y_{3-x}Sm_xFe_5O_{12}$ $x: 0 \sim 3$	重量(g)	
$Y_3Fe_5O_{12}$	$Y_3Fe_5O_{12}$	8
$X=0$	Sm_2O_3	--
$Y_{2.5}Sm_{0.5}Fe_5O_{12}$	$Y_3Fe_5O_{12}$	1.7617
$X=0.5$	Sm_2O_3	6.2418
$Y_2Sm_1Fe_5O_{12}$	$Y_3Fe_5O_{12}$	3.3096
$X=1.0$	Sm_2O_3	4.6915
$Y_{1.5}Sm_{1.5}Fe_5O_{12}$	$Y_3Fe_5O_{12}$	4.6833
$X=1.5$	Sm_2O_3	3.3184
$Y_1Sm_2Fe_5O_{12}$	$Y_3Fe_5O_{12}$	6.4697
$X=2.0$	Sm_2O_3	1.5314
$Y_{0.5}Sm_{2.5}Fe_5O_{12}$	$Y_3Fe_5O_{12}$	7.0125
$X=2.5$	Sm_2O_3	0.9938
$Sm_3Fe_5O_{12}$	Fe_2O_3	3.4686
$X=3$	Sm_2O_3	4.5376

不同摻雜厚度 $Y_{3-x}Sm_xFe_5O_{12}$, $x = 0 \sim 3$, 鍍膜速率表

$Y_{3-x}Sm_xFe_5O_{12}$	鍍膜速率-時間(min/nm)
$Y_3Fe_5O_{12}$, $x = 0.0$	2.61 ± 0.11
$Y_{2.5}Sm_{0.5}Fe_5O_{12}$, $x = 0.5$	2.08 ± 0.05
$Y_2Sm_1Fe_5O_{12}$, $x = 1.0$	1.66 ± 0.05
$Y_{1.5}Sm_{1.5}Fe_5O_{12}$, $x = 1.5$	2.25 ± 0.17
$Y_1Sm_2Fe_5O_{12}$, $x = 2.0$	2.86 ± 0.11
$Y_{0.5}Sm_{2.5}Fe_5O_{12}$, $x = 2.5$	2.21 ± 0.06
$Sm_3Fe_5O_{12}$, $x = 3.0$	2.55 ± 0.02

各摻雜比例對應晶格常數

$Y_{3-x}Sm_xFe_5O_{12}$	立方晶格 $a = b = c, (\text{\AA})$
$x = 0.0$	12.39304
$x = 0.5$	12.3854
$x = 1.0$	12.39794
$x = 1.5$	12.30463
$x = 2.0$	--
$x = 2.5$	--
$x = 3.0$	12.46693

樣品與與鈮鐵石榴石拉曼訊號對照表

YIG		Raman shift(cm ⁻¹)						
	理論	x=0.0	x=0.5	x=1.0	x=1.5	x=2.0	x=2.5	x=3.0
T _{2g}	194		195.03	197.05	192.01	195.03		199.73
E _g	319		320.36	325.91	320.40	319.17		
E _g	346			347.40	343.39	346.38	353.81	346.43
T _{2g}	378			378.51	371.51		374.90	
T _{2g}	445			446.36		444.36		
A _{1g}	504	510.47	504.43	505.70		508.68		506.37
E _g	624	620.10	613.70	616.01		612.41		619.88

樣品與與 Fe³⁺拉曼訊號對照表

Fe ₂ O ₃		Raman shift(cm ⁻¹)						
	理論	x=0.0	x=0.5	x=1.0	x=1.5	x=2.0	x=2.5	x=3.0
E _g	243			245.10		246.14		
E _u	659	669.83	671.80	672.10		668.58	663.57	668.38
2E _u	1316	1330.90	1329.13	1331.08		1329.20	1293.93	1333.01

樣品與 Sm³⁺拉曼訊號對照表

Sm ₂ O ₃		Raman shift(cm ⁻¹)						
	理論	x=0.0	x=0.5	x=1.0	x=1.5	x=2.0	x=2.5	x=3.0
A _g	244.25			245.10		246.14		
E _g	472.59						469.63	

不同摻雜比例與方均粗糙度(Rq)

$Y_{3-x}Sm_xFe_5O_{12}, x = 0 \sim 3$	RMS roughness, Rq
$x = 0.0$	23.0805
$x = 0.5$	7.45276
$x = 1.0$	7.68897
$x = 1.5$	7.51731
$x = 2.0$	6.83912
$x = 2.5$	10.3201
$x = 3.0$	14.678

