

國立交通大學

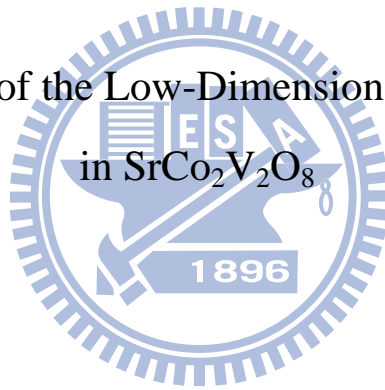
電子物理學系

碩士論文

低維度磁性材料  $\text{SrCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$  的核磁共振研究

NMR Study of the Low-Dimensional Magnetism

in  $\text{SrCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$



研究生：陳韋儒

指導教授：楊本立 教授

中華民國九十九年七月

低維度磁性材料  $\text{SrCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$  的核磁共振研究

NMR Study of the Low-Dimensional Magnetism

in  $\text{SrCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$

研究生：陳韋儒

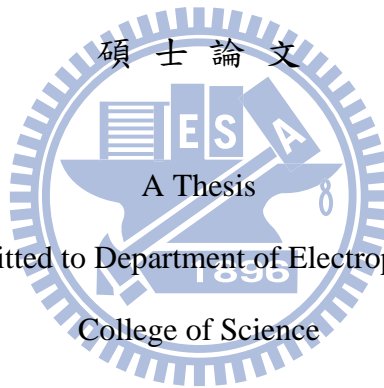
Student：Wei-Ju Chen

指導教授：楊本立

Advisors：Prof. Ben-Li Young

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

July 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年七月

# 低維度磁性材料 $\text{SrCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ 的核磁共振研究

國立交通大學電子物理學系碩士班

學生：陳韋儒

指導教授：楊本立 教授

## 中文摘要

本論文主要是利用核磁共振(NMR)的技術來探討準一維自旋鏈 (spin-chain)材料  $\text{SrCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$  中所出現的反鐵磁相變。我們量測樣品中  $V^{51}$  的 NMR 訊號，觀測其 NMR 頻譜於不同溫度及磁場下的變化。在固定磁場 ( $B \sim 26.8\text{KG}$ )下，磁場平行於晶格的  $c$  軸時，我們發現此樣品在  $T=4\text{K}$ ，開始從高溫的順磁態進入到低溫的反鐵磁態，但在  $T=3.85\text{--}3.9\text{K}$ ，出現順磁-反鐵磁共存的態，然後又在  $T=3.3\text{--}3.7\text{K}$ ，出現 spin-flop 的相轉變，最後才達到穩定的反鐵磁態。從頻譜的結構分析，我們認為此反鐵磁態中， $\text{Co}^{+2}$  的磁矩排列為 commensurate。另外，為了探討樣品中在磁場下所出現的 metamagnetic 相變，我們固定溫度 ( $T=2.5\text{K}$ )，量測樣品在不同磁場下的頻譜，發現此 metamagnetic 相變主要是由於 spin-flop transition 所引起，而非單純磁場所引發的順磁-反鐵磁相變。藉由本實驗的結果並與其他類似的準一維自旋鏈材料做比較，將有助於更深入的瞭解自旋鏈材料的磁性。

# NMR Study of the Low-Dimensional Magnetism in $\text{SrCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$

Student: Wei-Ju Chen

Advisors: Prof. Ben-Li Young

Department of Electrophysics

National Chiao Tung University

## Abstract

The field of low-dimensional magnetism has received considerable attention in recent decades, as the theoretical modeling of interactions at low dimensions can be done easily, and novel phenomena often occur experimentally. This thesis reports a nuclear magnetic resonance (NMR) study of the quasi-one-dimensional antiferromagnetic (AFM) spin-chain system,  $\text{SrCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ , including a detailed study of its magnetic phase diagram.

We measured the  $V^{51}$  NMR spectra at different temperatures and magnetic fields. For a fixed NMR field ( $\sim 26.8\text{kG}$ ) applied parallel to the  $c$  axis, the temperature-swept spectra show an onset of AFM transition at 4K, but there is a coexistence of paramagnetic and antiferromagnetic phases down to 3.9K. Following that is a spin-flop transition in the range of  $T=3.3\text{-}3.9\text{K}$ . The stable AFM state finally occurs below 3.3K. By analyzing the spectra, we found that the antiferromagnetic ordering of  $\text{Co}^{+2}$  moments is commensurate with the lattice.

We also investigated the field-induced metamagnetic transition by taking the  $V^{51}$  spectrum at several different fields across the phase boundary at 2.5K. We found that the metamagnetism is caused by the spin-flop transition, and not the paramagnetic-antiferromagnetic transition.

Our findings will also facilitate a better understanding of similar quasi-one-dimensional spin-chain systems such as  $\text{PbCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ , as well as related theoretical studies.



## 誌謝

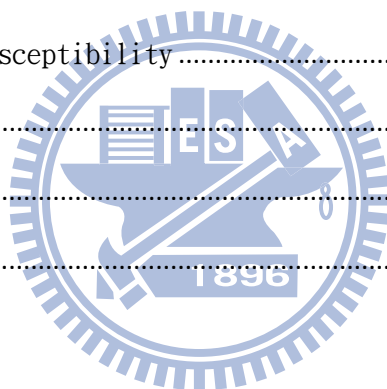
在論文即將完成之際，感謝我的指導老師楊本立教授在這兩年來付出的時間與精力，尤其在接近畢業的時刻，撰寫論文與數據討論時，給予我許多寶貴的意見與幫助，讓我能順利的畢業。同時，我也要感謝實驗的學長朱培源，在我感到焦躁不安時，陪我聊天。還有陪伴我的同學吳家慶，感謝他在控制儀器上面的貢獻，讓實驗室可以順利的運作。感謝帥氣學弟賴宗佑，你為我們實驗室作一些耗時又耗力的事情，讓我可以專心研究如期畢業。

還要感謝陪伴我的朋友佑廣、雅卿、力群、宏哲、林宗、嘉偉、宇軒、翊偉、凱耀…等眾人，在我的研究生涯中帶來些許歡笑並且給予我生活上的幫助。最後，要謝謝我的家人與梓榆，一路上的陪伴也是支持我的動力。

# 目錄

中文摘要.....	I
Abstract.....	II
誌謝.....	IV
目錄.....	V
第一章 簡介.....	1
1-1 準一維自旋鏈簡介(Quasi-One-Dimensional Spin Chain).....	1
1-2 自旋為整數的反鐵磁鏈.....	2
1-3 自旋為半整數的反鐵磁鏈.....	2
1-4 目前研究的議題.....	3
1-5 本論文的材料 $SrCo_2V_2O_8$ ( $S = \frac{3}{2}$ ).....	4
1-6 研究動機.....	5
第二章 核磁共振基本原理.....	6
2-1 簡介.....	6
2-2 黎曼效應(Zeeman Effect).....	6
2-3 簡單的共振理論.....	8
2-4 運動方程式(Equations of Motion).....	9
2-5 旋轉座標系(Rotational Frame).....	10
2-6 隨時間變化的磁場效應(Effect of Alternating Magnetic Fields).....	12
2-7 布洛克方程式(Bloch Equations).....	13
2-8 奈特位移(Knight Shift).....	14
2-9 電四極效應(Electric Quadrupole Effect).....	18
2-10 自旋-晶格鬆弛時間(Spin-Lattice Relaxation Time).....	22

第三章	樣品準備與 NMR 量測方法 .....	25
3-1	樣品準備 .....	25
3-2	NMR 的量測方法 .....	26
3-2-1	自旋-回音法(Spin-Echo) .....	26
3-2-2	飽和-反轉-恢復法(Saturation Inversion Recovery Method) .....	29
第四章	實驗儀器與氣體回收管線 .....	31
4-1	核磁共振儀 .....	31
4-2	氮氣的回收管線 .....	36
第五章	實驗結果與討論 .....	38
5-1	NMR 頻譜 .....	38
5-1-2	低溫下的三個方向的 NMR 頻譜 .....	49
5-2	Knight shift and susceptibility .....	53
5-3	Critical Exponent .....	57
第六章	結論 .....	59
參考文獻	.....	60





# 第一章 簡介

## 1-1 準一維自旋鏈簡介(Quasi-One-Dimensional Spin Chain)

由於準一維(Q1D)自旋鏈系統具有不同的磁學性質，因此近年來一值反覆的被人們所研究[1]。在古典描述下，一維海森堡反鐵磁鏈(One-Dimensional Heisenberg Antiferromagnet, 1D HAF)的基態為沒有磁性的自旋單態(Nonmagnetic Spin-Singlet)，但是 Haldane 認為自旋為整數和自旋為半整數的系統，它們的基態是完全不同的[2]，對於自旋為半整數的系統，它們沒有自旋能隙(Spin Gap or Haldane Gap)且基態為長程有序排列(Long-Range Order, LRO)，但是對於自旋為整數的系統，它們的基態為沒有磁性的自旋單態且具有自旋能隙，其中，自旋能隙為基態(Ground State)與第一基發態(First excited State)的能階差值。以下為自旋為半整數與自旋為整數的系統介紹。

## 1-2 自旋為整數的反鐵磁鏈

自旋為整數的反鐵磁鏈的特性為：

1. 具有自旋能隙在基態與第一激發態之間[2]
2. 基態不具有磁性又稱為 Spin Liquid
3. 由於具有自旋能隙，所以基態穩定性較好，即使鏈與鏈之間有交互作用，只要強度小於能隙，或是在具有弱磁各向異性(Weak Magnetic Anisotropy) 的材料中，基態依然不具有任何磁性[3]。
4. 外加強大的磁場會破壞自旋能隙，使得原本沒有磁性的材料出現磁性，例如： $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ [4]。



## 1-3 自旋為半整數的反鐵磁鏈

自旋為半整數的反鐵磁鏈的特性為：

1. 沒有自旋能隙(Gapless)。
2. 由於沒有自旋能隙，因此基態穩定性差，任何一點微擾(perturbation)都可能破壞基態。特別是以下兩點：其一是晶格的行變會破壞鏈的對稱性，稱為自旋-皮爾斯不穩定性(Spin-Peierls Instability)，因此會產生一自旋能隙，例如： $\text{CuGeO}_3$ 、 $\text{BaCu}_2\text{V}_2\text{O}_8$ 。

另外一點是，如果鏈間的耦合大於晶格內的耦合，則在溫度夠低的情形下，相當於一個三維的反鐵磁系統。

## 1-4 目前研究的議題

由於目前對於準一維反鐵磁鏈系統的磁學性質，原因尚不明確，推測造成的因素有：鏈與鏈之間的交互作用(Interchain Interaction)、磁各向異性(Magnetic Anisotropy)、自旋空缺(spin vacancy)[5]…等，因此藉由一系列的異質同構(Isostructure)化合物來研究，例如： $PbNi_2V_2O_8$  ( $S=1$ )[3]、 $SrNi_2V_2O_8$  ( $S=1$ )[6]、 $BaCu_2V_2O_8$  ( $S=\frac{1}{2}$ )[7]、 $BaCo_2V_2O_8$  ( $S=\frac{3}{2}$ )[8]、 $SrCo_2V_2O_8$  ( $S=\frac{3}{2}$ )[9]、 $BaMn_2V_2O_8$  ( $S=\frac{5}{2}$ )[10]…等，藉由改變不同的元素，比較彼此的特性，進而找出影響磁性重要的因素。

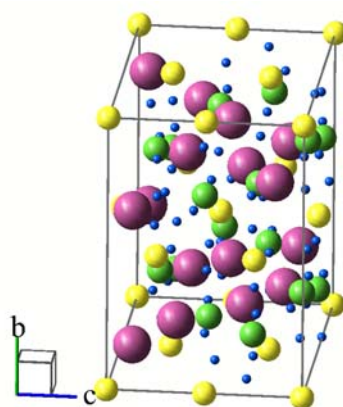


圖 1-1  $SrCo_2V_2O_8$  的單位晶包結構，

其中藍色-O、綠色-Co、紫色-V、黃色-Sr

## 1-5 本論文的材料 $SrCo_2V_2O_8$ ( $S = \frac{3}{2}$ )

$SrCo_2V_2O_8$  為準一維反鐵磁系統，其晶格結構屬於四方晶系 (Tetragonal Crystal Structure)，Space Group 為  $I_{41}cd$ ， $a=12.267$  Å、 $c=8.424$  Å，為了要清楚其它原子的位置，所以原子大小沒有按照真實比例繪畫。

將 Sr 與 O 原子除去，可以觀察到  $Co^{+2}$  ( $S = \frac{3}{2}$ ) 與 V 皆沿著 c 軸排列，各自形成一條沿著 c 軸的螺旋鏈並且兩鏈彼此交錯。兩鏈的周期也相同，每四個原子為一周期，如圖 1-2。

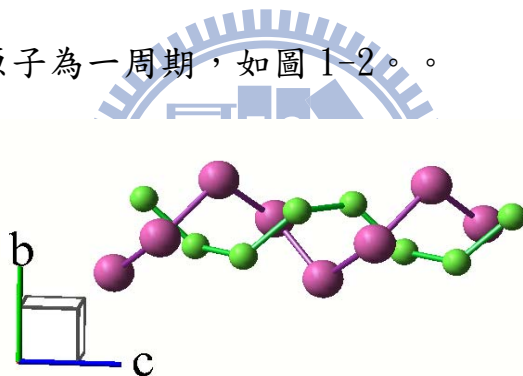


圖 1-2  $Co^{+2}$  與 V 的鏈(把 O 與 Sr 除去)

每個單位晶包內含有四個鏈，如圖 1-3。

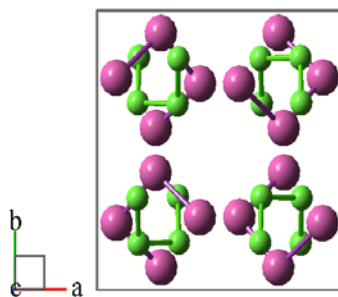


圖 1-3 單晶內的四條鏈

## 1-6 研究動機

本論文利用核磁共振(NMR)研究技術，量測  $V^{51}$  的 NMR 訊號。由於準一維的磁性材料  $PbNi_2V_2O_8$  ( $S=1$ )、 $SrNi_2V_2O_8$  ( $S=1$ )、 $BaCo_2V_2O_8$  ( $S=\frac{3}{2}$ ).. 等，皆有人作過 NMR 的量測[11][12][13]，幸運地，我們擁有的  $SrCo_2V_2O_8$  單晶樣品，並且  $BaCo_2V_2O_8$  的結構、原子間的距離皆與的樣品相似，但是卻有不同的磁學性質，因此想比較兩者的 NMR 實驗數據。並且想藉由 NMR 的頻譜，試圖分析出  $SrNi_2V_2O_8$  的磁性結構，例如：是否具有磁場引起(field-induced)的磁性相變？是 Spin-flop 相變還是反鐵磁-順磁相變？且其磁性結構是 Commensurate 或 Incommensurate?

## 第二章 核磁共振基本原理

### 2-1 簡介

核磁共振(Nuclear Magnetic Resonance)，簡稱 NMR。簡單來說，就是以原子核為探測器，用來探測周遭環境的影響，例如：在固態材料中，每個材料的晶格結構、具有磁性的原子排列或是電子運動的情形皆不相同，因此造成對原子核的影響也不一樣，這些差異可藉由 NMR 光譜來分析。核磁共振主要是由 Felix Bloch 和 Edward Purcell，在 1945 年，首度成功的偵測到核磁共振的訊號。1949 年，Erwin Hahn 發明 Spin Echo 核磁共振探測脈衝(Pulse) 和 1966 年 Richard Ernst 將傅立葉轉換( Fourier Transformation)引入到核磁共振中，進而發展出目前我們最常使用的 FT-pulse-NMR。關於核磁共振基本原理我們分幾個部分在以下敘述。

### 2-2 黎曼效應(Zeeman Effect)

考慮一個單獨的原子核，具有磁矩(Magnetic Moment) $\vec{\mu}$ 且角動量(Angular Momentum) $\vec{J} = \hbar \vec{I}$ ，兩者的關係為 $\vec{\mu} = \gamma \vec{J} = \gamma \hbar \vec{I}$ ，其中， $\gamma$ 為旋磁比(Magnetogyric Ratio)， $\hbar$ 為普朗克常數(Planck's

Constant),  $\vec{I}$  為角動量操作子(Angular Momentum Operator)。

當施加外磁場  $\vec{B} = B_0 \hat{z}$  於原子核上，原子核與磁場之間的交互作用

Hamiltonian 為：

$$\begin{aligned} H &= -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\gamma \hbar B_0 I_z \\ \Rightarrow E &= -\gamma \hbar B_0 m \end{aligned} \quad (2-1)$$

其中  $I_z$  為  $\vec{I}$  的 Z 軸方向分量， $m$  為  $I_z$  的固有值(Eigenvalue)，

$m = -I, -I+1, \dots, 0, \dots, I-1, I$ ，總共  $2I+1$  個值。

在外加的磁場作用下，使得原本是簡併態的能階產生分裂，這就是黎曼效應(Zeeman Effect)，以  $I$  的原子核為例，在磁場下，能階分裂成為  $m = -I$  到  $m = I$  個能階，彼此間的能階差  $\Delta E = \gamma \hbar B_0$ ，如圖 2-1 所示[15]。

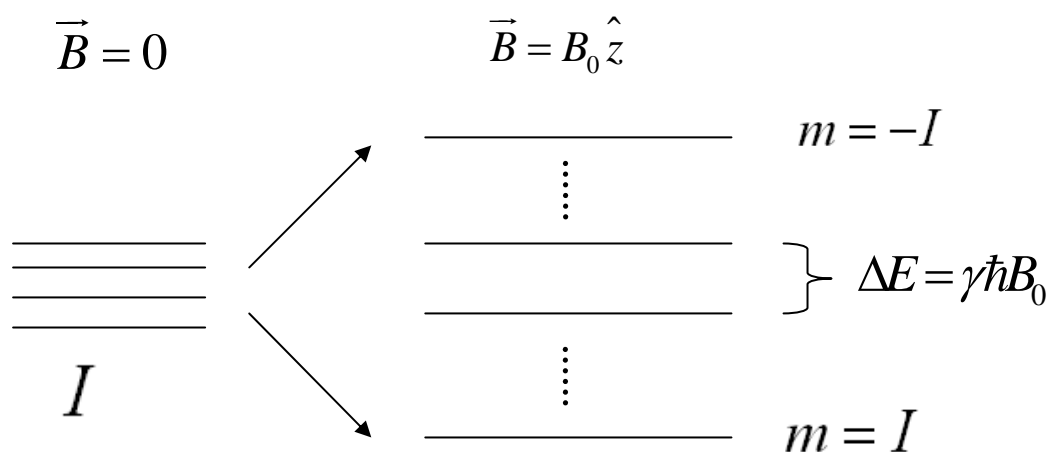


圖 2-1 Zeeman Effect 下的能階分裂

## 2-3 簡單的共振理論

由黎曼效應(Zeeman Effect)造成的能階分裂，使得原子核的居量(Population)遵守波茲曼分佈(Boltzman Distribution)：

$$\frac{N_{I-1}}{N_I} = e^{-\frac{\Delta E}{KT}} = e^{-\frac{\gamma\hbar B_0}{KT}} \quad (2-2)$$

即處於低能態的原子核數目較多，高能態的數目較少。

當外加一電磁波，能量為  $E = \hbar\omega = \gamma\hbar B_0$  時，原子核即產生躍遷。

在核磁共振中，是外加一個沿著 x 方向且隨時間變化的磁場  $\vec{B}_1(t)$ ，

$$\vec{B}_1(t) = B_1 \cos \omega t \hat{x} \quad (2-3)$$

由於  $|\vec{B}_1(t)| \ll |\vec{B}|$ ，因此可以把  $\vec{B}_1(t)$  視為微擾(Perturbation)，

$$H_{pert} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_1(t) = -\gamma\hbar I_x B_1 \cos \omega t \quad (2-4)$$

根據費米黃金定律(Fermi's Golden Rule)，

$$\begin{aligned} \text{Transition Probability} &\propto \left| \langle m' | H_{pert} | m \rangle \right|^2 \propto B_1^2 \left| \langle m' | I_x | m \rangle \right|^2 \\ \Rightarrow |m' - m| &= 1 \end{aligned} \quad (2-5)$$

可得能階躍遷的選擇定則(selection Rule)， $\Delta m = \pm 1$ 。

且由  $E = \hbar\omega = \gamma\hbar B_0$ ，可推得

$$\omega = \omega_L = \gamma B_0 \quad (2-6)$$

其中， $\omega_L$  稱為拉模頻率(Larmor frequency)，即為 NMR 的共振頻率，如圖 2-2 所示[15]。



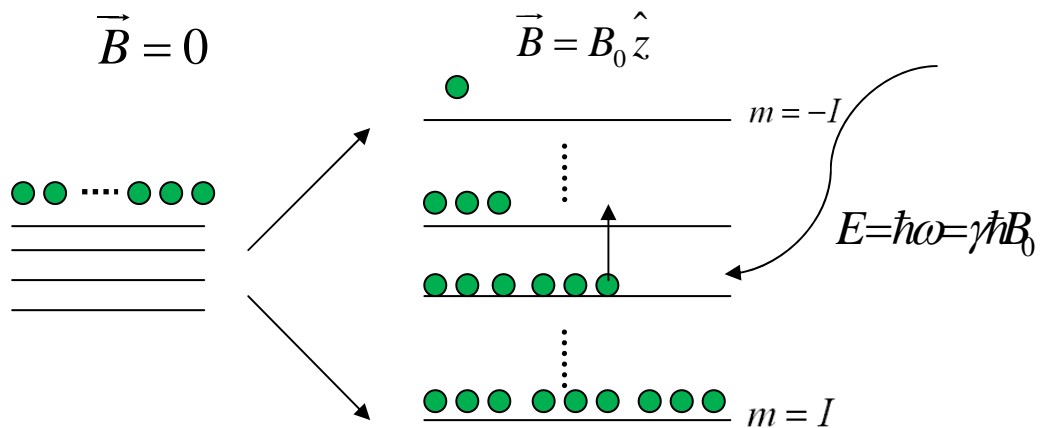


圖 2-2 Zeeman 下的能階躍遷

## 2-4 運動方程式(Equations of Motion )

首先以古典方式考慮單一磁矩  $\vec{\mu}$  在磁場  $\vec{B}$  中的運動，若磁矩  $\vec{\mu}$  與外加磁場  $\vec{B}$  夾一角度，則磁矩  $\vec{\mu}$  即以磁場為中心作進動運動 (Precessional Motion )，其進動頻率  $\omega_p$  為  $\omega_L$ ，如圖 2-3 所示，因此磁矩  $\vec{\mu}$  必定受到的力矩為：

$$\vec{\tau} = \frac{d\vec{J}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{B} \quad (2-7)$$

$$\begin{aligned} \vec{\mu} = \gamma \vec{J} \\ \Rightarrow \frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \times \vec{B} \end{aligned} \quad (2-8)$$

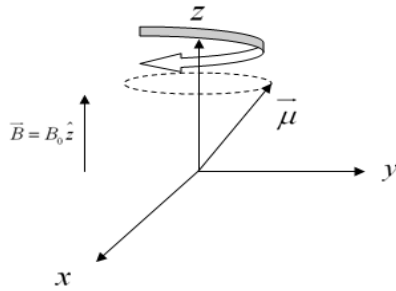
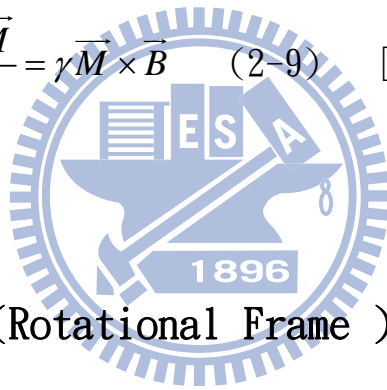


圖 2-3 磁矩  $\vec{\mu}$  在磁場  $\vec{B}$  中的運動情形

由於固態材料中的原子核不只有一個，因此藉由原子核的集體磁化強度  $\vec{M}$  (Magnetization) 來描述其運動情形，其中  $\vec{M}$  等於單位體積內所有原子核的磁矩之和，即  $\vec{M} = \sum \vec{\mu}_i$ ，因此(2-8)式可改為：

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{B} \quad (2-9) \quad [15]$$



## 2-5 旋轉座標系 (Rotational Frame)

由於磁矩  $\vec{\mu}$  在磁場  $\vec{B}$  底下作進動運動，因此藉由旋轉座標系描述會更加方便。假設在靜止座標系 (Stationary Frame) 中有一向量  $\vec{F}(t)$ ， $\vec{F}(t) = F_x(t)\hat{i} + F_y(t)\hat{j} + F_z(t)\hat{k}$ ，其中  $\hat{i}$ 、 $\hat{j}$ 、 $\hat{k}$  為單位向量。

假若此座標系以角頻率  $\vec{\Omega}$  旋轉，則  $\left\{ \frac{d\hat{i}}{dt} \right\}_{Stationary} = \vec{\Omega} \times \hat{i}$ ，因此  $\vec{F}(t)$  對時間的導數為：

$$\begin{aligned}
\left\{ \frac{d\vec{F}}{dt} \right\}_{\text{Stationary}} &= \hat{i} \frac{dF_x}{dt} + F_x \frac{d\hat{i}}{dt} + \hat{j} \frac{dF_y}{dt} + F_y \frac{d\hat{j}}{dt} + \hat{k} \frac{dF_z}{dt} + F_z \frac{d\hat{k}}{dt} \\
&= \hat{i} \frac{dF_x}{dt} + \hat{j} \frac{dF_y}{dt} + \hat{k} \frac{dF_z}{dt} + \vec{\Omega} \times (\hat{i}F_x + \hat{j}F_y + \hat{k}F_z) \\
&= \left\{ \frac{\delta\vec{F}}{\delta t} \right\}_{\text{Rotational}} + \vec{\Omega} \times \vec{F}
\end{aligned} \tag{2-10}$$

其中， $\frac{\delta\vec{F}}{\delta t}$  為旋轉座標系下  $\vec{F}(t)$  對時間的導數。同理，(2-9)式可改

為：

$$\begin{aligned}
\left\{ \frac{d\vec{M}}{dt} \right\}_{\text{Stationary}} &= \left\{ \frac{\delta\vec{M}}{\delta t} \right\}_{\text{Rotational}} + \vec{\Omega} \times \vec{M} = \vec{M} \times \gamma \vec{B} \\
&\Rightarrow \left\{ \frac{\delta\vec{M}}{\delta t} \right\}_{\text{Rotational}} = \vec{M} \times (\gamma \vec{B} + \vec{\Omega}) \\
&\Rightarrow \left\{ \frac{\delta\vec{M}}{\delta t} \right\}_{\text{Rotational}} = \vec{M} \times \gamma \left( \vec{B} + \frac{\vec{\Omega}}{\gamma} \right) \\
&\Rightarrow \left\{ \frac{\delta\vec{M}}{\delta t} \right\}_{\text{Rotational}} = \vec{M} \times \gamma \vec{B}_e
\end{aligned} \tag{2-11}$$

其中， $\vec{B}_e = \vec{B} + \frac{\vec{\Omega}}{\gamma}$ ，為在旋轉座標系下的外加磁場。由(2-11)式得知  $\vec{M}$

在旋轉座標系中與在靜止座標系中遵守一樣的運動方程式。若旋轉座

標系的轉動頻率為  $\vec{\Omega} = \vec{\omega}_L = -\gamma B_0 \hat{k}$ ，則  $\vec{B}_e = 0$ ，即代表在旋轉座標系

下集體磁化強度  $\vec{M}$  為靜止不動的[14]。

## 2-6 隨時間變化的磁場效應(Effect of Alternating Magnetic Fields)

先前曾提到，在 NMR 中，有一個隨著時間變化的外加磁場  $\vec{B}_1(t)$ ， $\vec{B}_1(t)$  可分解成兩個分量  $\vec{B}_R$  和  $\vec{B}_L$  的疊加，其中  $\vec{B}_R = B_1(\cos \omega t \hat{x} + \sin \omega t \hat{y})$  且  $\vec{B}_L = B_1(\cos \omega t \hat{x} - \sin \omega t \hat{y})$ ，如圖 2-4 所示。

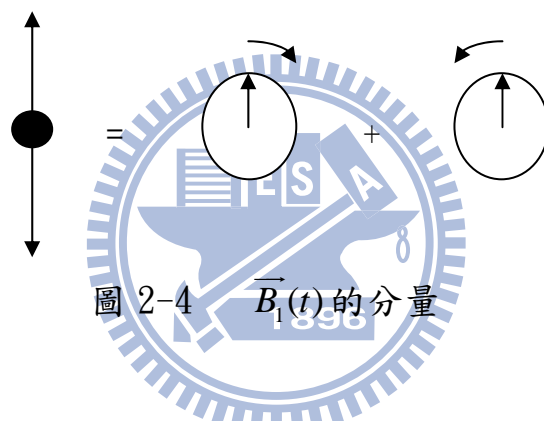


圖 2-4  $\vec{B}_1(t)$  的分量

在旋轉座標系下，只有一個分量可對  $\vec{M}$  有作用，可以任選其一即可，

因此  $\vec{B}_e = \left( B_0 + \frac{\Omega}{\gamma} \right) \hat{z}' + B_1 \hat{x}'$ ，同理，若旋轉座標系的轉動頻率為

$\vec{\Omega} = \vec{\omega}_L = -\gamma B_0 \hat{z}$ ，則集體磁化強度  $\vec{M}$  所受的磁場只剩  $B_1 \hat{x}'$ ，所受的運

動方程式為  $\frac{\delta \vec{M}}{\delta t} = \vec{M} \times \gamma \vec{B}_1$ ，如圖 2.5 所示。

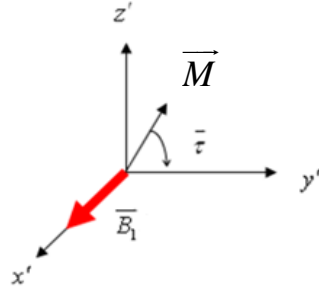


圖 2-5 旋轉座標系下的受力情形

在 NMR 的實驗中，可控制脈衝的時間( $t_{90^\circ}$ )、 $\vec{B}_1(t)$  的頻率( $\omega = \omega_L = \gamma B_0$ )，使得  $\vec{M}$  倒在  $x' y'$  平面上，此為核磁共振的古典描述。

在  $\vec{M}$  倒在  $x' y'$  平面上後，關閉  $\vec{B}_1(t)$ ，使得  $\vec{M}$  在  $x' y'$  平面上以  $\vec{B}$  為中心作進動運動，由於  $\vec{M}$  (Magnetization) 的改變，因此接收訊號的線圈會產生感應電動勢，這即為 NMR 量得訊號的方法，此訊號稱為 FID (Free Induction Decay)，如圖 2.6 所示 [14]。

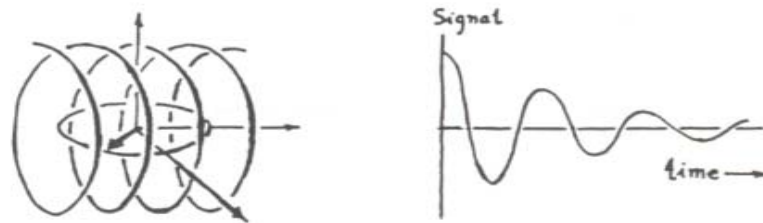


圖 2-6 FID 訊號

## 2-7 布洛克方程式(Bloch Equations)

描述固態材料內， $\vec{M}$  (Magnetization) 變化的方程式，稱為布洛克方程式(Bloch Equations)。假設溫度為  $T$ ，原子核在外加磁場下達到熱平衡且  $\vec{M}$  沿著  $z$  軸，即  $M_x = 0$ 、 $M_y = 0$ 、 $M_z = M_0$ 。當  $M_z$  在非熱平衡時，要使  $M_z$  恢復到熱平衡的速率正比於兩者之間的差值，

即  $\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1}$ 。同時也要考慮  $\vec{M}$  所受的力矩，因此

$$\begin{aligned}\frac{dM_z}{dt} &= \frac{M_0 - M_z}{T_1} + \gamma(\vec{M} \times \vec{B})_z \\ \frac{dM_x}{dt} &= \gamma(\vec{M} \times \vec{B})_x - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma(\vec{M} \times \vec{B})_y - \frac{M_y}{T_2}\end{aligned}\quad (2-12)$$

其中  $T_1$  稱為自旋-晶格鬆弛時間(Spin-Lattice Relaxation Time)，

$T_2$  稱為自旋-自旋鬆弛時間(Spin-Spin Relaxation Time)[15]。

## 2-8 奈特位移(Knight Shift)

在固態材料中，由於電子與原子核之間的交互作用，產生一個額外的磁場  $\delta B$ ，使得原子核的共振頻率  $\omega_L \neq \gamma B_0$ ，應為：

$$\begin{aligned}\omega' &= \gamma(B_0 + \delta B) \\ &= \gamma(1+K)B_0\end{aligned}\quad (2-13)$$

其中， $K$  稱為奈特位移(Knight Shift)， $K \equiv \frac{\delta B}{B_0}$ ，此現象可藉由傅

立葉轉換後的頻譜觀察到，如圖 2-7 所示。

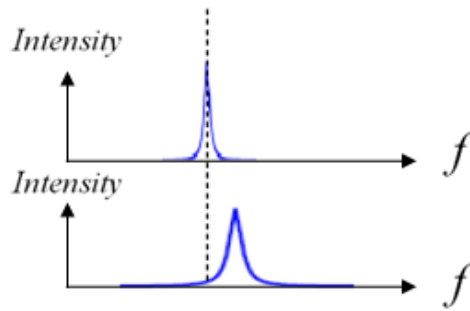


圖 2-7 奈特位移

簡單的說，奈特位移會與材料的磁化率(Susceptibility)成正比，  
即  $K \propto \chi$ 。

欲深入了解奈特位移形成的機制，必須先考慮在固態材料內的所有交互作用：

$$H = H_Z + H_Q + H_{n-n} + H_{e-n} \quad (2-14)$$

其中， $H_Z$  為先前提及的黎曼效應。 $H_Q$  為電四極效應(Electric Quadrupole Effect)，

即電子與原子核間電性的交互作用，於下一節討論。 $H_{n-n}$  為原子核磁矩間的交互作用，

$$H_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^N \left( \frac{\overline{\mu_j \cdot \mu_k}}{r_{jk}^3} - \frac{3(\overline{\mu_j \cdot r_{jk}})(\overline{\mu_k \cdot r_{jk}})}{r_{jk}^5} \right) \quad (2-15)$$

其中， $\overline{r_{jk}}$  為  $\overline{\mu_j}$  到  $\overline{\mu_k}$  的位置向量。在大部分固態材料中， $H_{n-n}$  通常使得 NMR 頻譜的線寬(Line Width)變寬。

$H_{e-n}$  為電子與原子核之間的交互作用，即電子與原子核間磁性的交互作用，

$$H_{e-n} = \gamma \hbar \vec{I} \cdot \sum_i (2\mu_B) \left( \frac{8}{3} \pi \vec{S}_i \delta(\vec{r}_i) + \left[ 3 \frac{\vec{r}_i (\vec{S}_i \cdot \vec{r}_i)}{r_i^5} - \frac{\vec{S}_i}{r_i^3} \right] + \frac{\vec{l}_i}{r_i^3} \right) \quad (2-16)$$

其中， $\mu_B$  是波爾磁子(Bohr Magneton)， $\vec{S}_i$  和  $\vec{l}_i$  是第  $i$  個電子的自旋與軌道角動量， $r_i$  是原子核與第  $i$  個電子的距離。

$H_{e-n}$  為奈特位移的主要機制， $H_{e-n}$  中的第一項，為費米接觸作用項 (Fermi Contact Interaction Term)，主要由 s 電子對原子核的作用所貢獻，尤其對金屬材料此項為奈特位移的主要貢獻。由於在導電帶中的自由電子，有些如同 s 電子的軌域(S-wave Like Function)且與原子核距離最短，故名費米接觸項，其造成的奈特位移可寫成：

$$K_s = \frac{8\pi}{3} \chi_p \left\langle |\psi_s(0)|^2 \right\rangle_{FS} = \frac{8\pi}{3} \chi_p P_F = \frac{1}{\mu_B} \chi_p H_{hf}^s \quad (2-17)$$

其中， $\chi_p$  是包利順磁性自旋磁化率(Pauli Paramagnetic Spin Susceptibility)， $\left\langle |\psi_s(0)|^2 \right\rangle_{FS}$  為位於在原子核內的 S 電子在費米面附近出現的平均或然率，可簡化為  $P_F$ ， $H_{hf}^s$  為 s 電子造成的超精細作用場(hyperfine field)。由自由電子模型， $\chi_p$  可表為：

$$\chi_p = \mu_B^2 N(E_F) \quad (2-18)$$

其中， $N(E_F)$  為電子在費米面的能態密度。

$H_{e-n}$  中的第二項，為原子核自旋與電子自旋之間的偶極作用，在非立方晶系對稱(Non-cubic Symmetry)的晶格結構中，NMR 的頻譜同時會有一位移以及變寬等效應，稱為非均向性奈特位移(Anisotropic



Knight Shift),  $K_{anis}$ 。

$H_{e-n}$  中的第三項，為電子的軌道運動與原子核自旋之間的交互作用，貢獻的奈特位移記為  $K_{orb}$  (Orbital Knight Shift)。在某些過渡金屬當中，此項的貢獻非常重要。在外加磁場的效應下，電子的軌道產生改變，使得材料具有磁性，因此可把  $K_{orb}$  表為；

$$K_{orb} = \frac{H_{hf}^{orb}}{\mu_B} \chi_{vv} \quad (2-19)$$

其中， $\chi_{vv}$  為范弗萊特磁化率 (Van Vleck Susceptibility)。

此外，原子核周圍的 p, d 軌域電子會影響原子核附近的 s 電子，使得能階的居量 (Population) 改變，產生類似極化的現象，此變化可被原子核偵測到，造成的效應稱為核心極化奈特位移 (Core Polarization Knight Shift),  $K_{core}$ ，一般為負值。

最後，材料中的逆磁性 (Diamagnetic) 也會對奈特位移產生貢獻，但是由於貢獻很小，所以常被忽略，只有在一些金屬中才有比較大的貢獻。

$$K_{dia} = \frac{8\pi}{3} \chi_{dia} \quad (2-20)$$

由自由電子模型，可將(2-20)改為：

$$K_{dia} = -\frac{8\pi}{3} \left( \frac{1}{3} \chi_p \right) \left\langle \frac{m}{m_{eff}} \right\rangle^2 \quad (2-21)$$

其中， $m_{eff}$  為電子的有效質量(Effective Mass)，因此 $m_{eff}$  小的金屬，

$K_{dia}$  的效應才會比較明顯，例如：Be、Bi。

因此，我們可以將觀察到的奈特位移寫成：

$$K_{obs} = K_s + K_{orb} + \text{high order terms} \quad (2-22)$$

由於實驗上並無法明確的區別  $K_{core}$  和  $K_{dia}$  所造成的影響，所以歸類在更高項內[15, 16]。

## 2-9 電四極效應(Electric Quadrupole Effect)

對於  $I > \frac{1}{2}$  的原子核，其電荷分佈並非球型對稱，因此會與材料中的電場梯度(Electric Field Gradient, EFG)產生交互作用，此作用稱為電四極效應(Electric Quadrupole Effect)，如圖 2-8 所示。

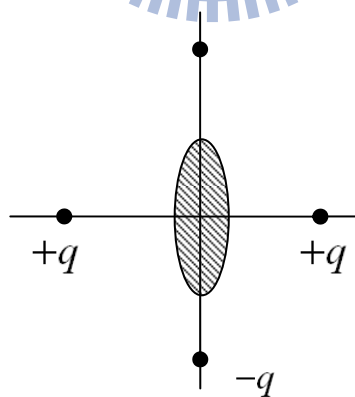


圖 2-7 電四極效應

$$H_Q = \frac{1}{6} \sum_{i,j} V_{ij} Q_{ij} \quad (2-23)$$

其中， $V_{ij}$  為電場梯度， $V_{ij} \equiv \frac{\partial^2 V}{\partial i \partial j}$ ，為一張量(Tensor)，且遵守拉普拉

斯方程(Laplace's equation)， $\sum_i V_{ii} = 0$ ， $Q_{ij}$ 為原子核的電四極。

由(2-23)式得知，若材料的結構為立方晶格結構(Cubic Symmetry)，則無電場梯度，電四極效應消失。

根據主軸定理(Principal axes Theory)，可以選擇適當的主軸，使得 $V_{ij}$ 的非對角線分量消失，因此可將(2-23)式改為：

$$H_Q = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \left[ V_{xx}(3I_x^2 - I^2) + V_{yy}(3I_y^2 - I^2) + V_{zz}(3I_z^2 - I^2) \right] \quad (2-24)$$

由 $\sum_i V_{ii} = 0$ 、 $eQ \equiv V_{zz}$ 、 $\eta \equiv \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$ ， $H_Q$ 改為：

$$\begin{aligned} H_Q &= \frac{eQ}{4I(2I-1)} \left[ V_{zz}(3I_z^2 - I^2) + (V_{xx} - V_{yy})(I_x^2 - I_y^2) \right] \\ &= \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[ (3I_z^2 - I^2) + \eta(I_x^2 - I_y^2) \right] \end{aligned} \quad (2-25)$$

其中， $\eta$ 為不對稱參數(Asymmetry Parameter)，若材料的結構為非立方晶格對稱(Non-Cubic Symmetry)但具有軸向對稱性(Axial Symmetry)，如：四方晶系(Tetragonal)和三角晶系(Trigonal)，則因 $V_{xx} = V_{yy} \Rightarrow \eta = 0$ 。

假設外加的磁場夠大，且Hamiltonian僅考慮 $H_Z$ 與 $H_Q$ ，則可將 $H_Q$ 視為微擾，且假設具有軸向對性的材料，則 $\eta = 0$ 。根據一階微擾理論可得：

$$E_m = -\gamma \hbar B_0 m + \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left( \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right) \left[ 3m^2 - I(I+1) \right] \quad (2-26)$$

其中  $\theta$  為外加磁場與  $Z$  軸方向的電場梯度夾角，如圖 2-8 所示

[15, 16]。

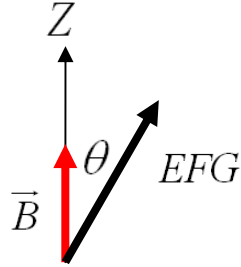


圖 2-8 磁場與 EFG 的夾角

以  $I = \frac{3}{2}$  的原子核為例，如圖 2-9 所示。

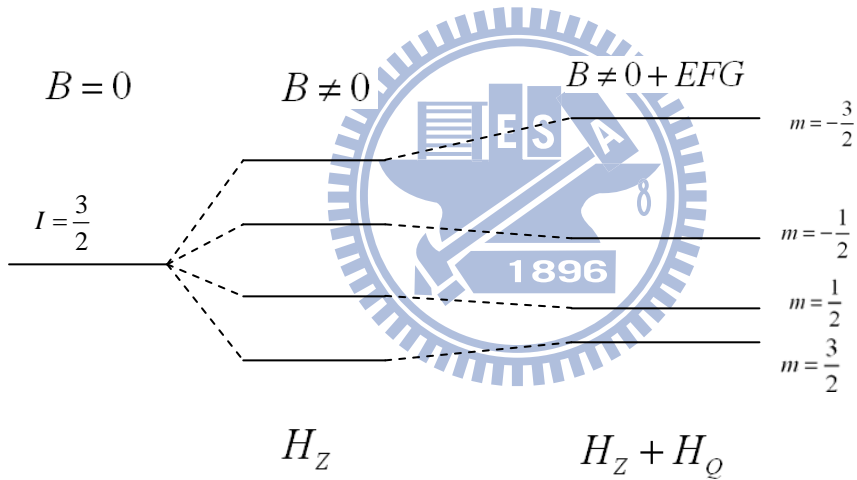


圖 2-9 黎曼效應與電四極效應下的能階分裂

根據(2-26)式得知， $m = \frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$  之間的躍遷頻率不受  $H_Q$  的影響，為  $\omega = \omega_L = \gamma B_0$ ，則  $m = -\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$  與  $m = \frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$  之間的躍遷頻率分別為  $\omega = \omega_L \pm \omega_Q \frac{(3\cos^2 \theta - 1)}{2}$ ，其中  $\omega_Q = \frac{3e^2qQ}{2\hbar I(2I-1)}$ ，如圖 2-10 所示。

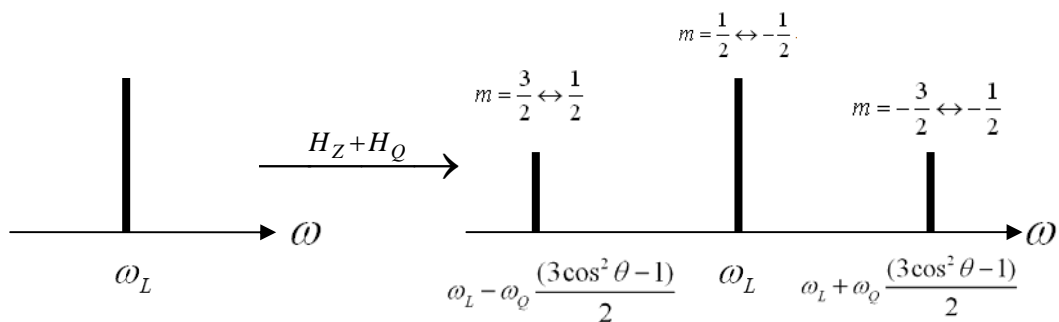


圖 2-10 考慮電四極效應的 NMR 頻譜

在圖 2-10 中，兩側成對的譜線稱為衛星線(Satellite Line)。

若  $I \geq \frac{3}{2}$ ，則會有其他的衛星線，其頻率為：

$$\omega = \omega_L \pm n\omega_Q \frac{(3\cos^2\theta - 1)}{2} \quad (2-27)$$

其中， $n=1$  為  $m = \pm\frac{3}{2} \leftrightarrow \pm\frac{1}{2}$ ， $n=2$  為  $m = \pm\frac{5}{2} \leftrightarrow \pm\frac{3}{2}$ ，依此類推。

若外加磁場為零，且電四極效應夠大，則能階也會分裂，以

$I = \frac{5}{2}$  為例，如圖 2-11 所示，此時外加能量使其產生躍遷，這樣的技

術稱為核四極共振(Nuclear Quadrupole Resonance)[15, 16]。

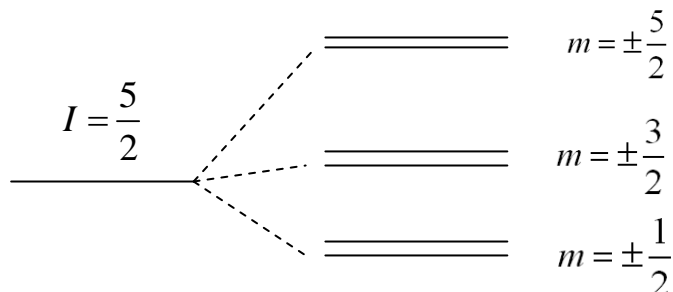


圖 2-11 僅考慮核四極的能階分裂

## 2-10 自旋-晶格鬆弛時間(Spin-Lattice Relaxation

Time )

原子核在材料中具有集體磁化強度 $\overline{M}$ ，當由非平衡態回覆到平衡態所需要的時間稱為自旋-晶格鬆弛時間( $T_1$ )，作為量測不同軌域間的費米能階密度和超精細交互作用(Hyperfine Interaction)的工具。因此 $T_1$ 便會與躍遷的機率息息相關，藉由與時間相關的一階微擾理論(First-Order Time-Dependent Perturbation Theory)可得費米

-黃金定律(*Fermi's Golden Rule*)：

$$P_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle i | H_1 | f \rangle \right|^2 \delta(\omega - E_f + E_i) \quad (2-28)$$

其中， $P_{i \rightarrow f}$ 為兩能階躍遷的速率， $H_1$ 為與時間相關的Hamiltonian。

在固態材料中， $H_1$ 通常代表超精細交互作用( $H_{hf}$ )，即原子核與周遭電子的耦合(couple)，因此：

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma^2}{2} \int_0^{\infty} \langle H_{hf}(t) H_{hf}(0) \rangle e^{i\omega_L t} dt \quad (2-29)$$

其中， $\langle H_{hf}(t) H_{hf}(0) \rangle$ 為相關函數(Correlation Function)，即在時間 $t$ 與 $0$ 時 $H_{hf}$ 的相關程度，改變很多相關程度就小，反之亦然。

假設 $H_{hf}(t)$ 的值是隨機在 $\pm h_0$ 之間，因此

$$\langle H_{hf}(t)H_{hf}(0) \rangle = h_0^2 e^{-\frac{t}{\tau_c}} \quad (2-30)$$

其中， $\tau_c$  稱為相關時間(Correlation Time)。

將(2-30)式帶入(2-29)式中，可得

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma^2 h_0^2 \tau_c}{1 + \omega_L^2 \tau_c^2} \quad (2-31)$$

在金屬材料中，考慮費米接觸項(Fermi Contact Term)且假設自由電子間沒有交互作用(Fermi Liquid)， $T_1$  與 K 遵守 Korringa relation，即

$$T_1 T K^2 = \left( \frac{\hbar}{4\pi k_B} \right) \frac{\gamma_e^2}{\gamma_n^2} = \text{constant} \quad (2-32)$$

其中， $\gamma_e$  和  $\gamma_n$  分別為電子與原子核的磁旋比，T 為溫度，K 為奈特位移(Knight Shift)。

在具有磁性相變的材料中，也可藉由  $T_1$  的變化來判定所發生的相變。假設材料的相變為二階相變，因此  $\tau_c$  與溫度(T)的關係為：

$$\tau_c(T) = \begin{cases} \tau_1 \left(1 - \frac{T}{T_m}\right)^{-\eta_1} & T < T_m \\ \tau_2 \left(\frac{T}{T_m} - 1\right)^{-\eta_2} & T > T_m \end{cases} \quad (2-33)$$

其中， $T_m$  為相變溫度， $\tau_1$  和  $\tau_2$  為常數。配合(2-31)式，得知當在接近相變溫度時， $T^{-1}$  會有最大值，如 2-12 圖所示為反鐵磁相變。

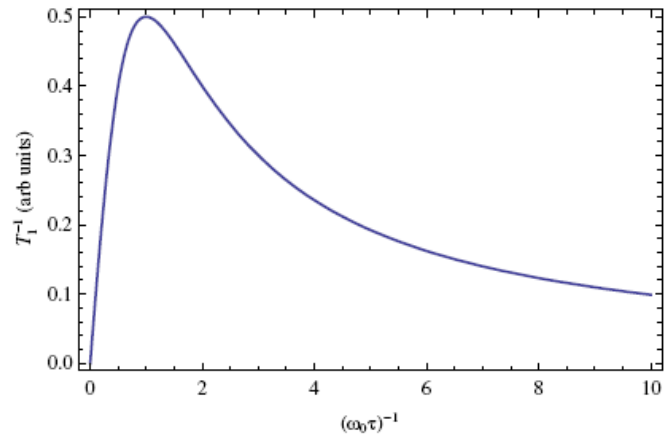
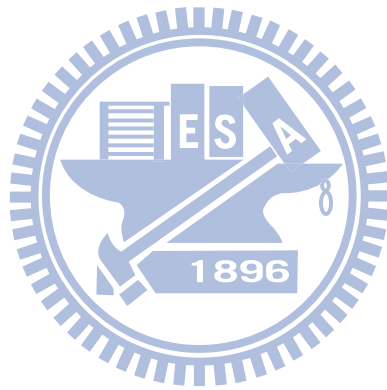


圖 2-12 反鐵磁相變與  $T_1$  關係





## 第三章 樣品準備與 NMR 量測方法

### 3-1 樣品準備

由於核磁共振是藉由線圈的磁通量變化，產生感應電動勢，而得到 NMR 的數據，因此就需要在樣品的周圍纏繞線圈。如果是多晶的金屬樣品，還需要將其磨成粉末，以防止肌膚效應(Skin Effect)。幸運的是，本論文的樣品  $SrCo_2V_2O_8$  為單晶的非金屬樣品，因此只需在周圍纏繞線圈即可。因為  $V^{51}$  的旋磁比  $\gamma$  (Magnetogyric Ratio) 與 Cu 旋磁比  $\gamma$  的很接近，因此為了避免量測到 Cu 的 NMR 訊號，本實驗採用銀線來纏繞線圈，如圖 3-1 所示。



圖 3-1 樣品與銀線線圈

## 3-2 NMR的量測方法

本實驗使用的NMR量測方法為:自旋-回音(Spin-Echo)法與飽和-反轉-恢復法(Saturation Inversion Recovery Method)，前者用於量測頻譜，後者用於量測 $T_1$ ，其介紹如下。

### 3-2-1 自旋-回音法(Spin-Echo)

如第二章所提到的，FID即為NMR所量測的訊號，那又為何需要spin-echo來量測NMR的訊號呢？其原因為：在固態中，每個原子核周遭環境不同，感受到的外加磁場( $B_0$ )是不均勻的(inhomogeneous)  $\Delta B_0$ ，因此有些原子核進動頻率高( $\omega = \gamma(\Delta B_0)$ )，FID訊號衰退快，有些進動頻率低，FID訊號衰退慢，使得FID訊號無法有效的疊加，如圖3-2所示。

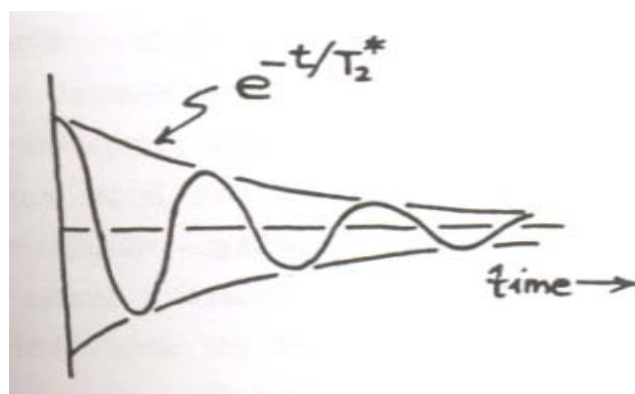


圖 3-2 FID 訊號衰退

FID 衰退時間訂為  $T_2^*$ ，與  $\Delta B_0$  的關係為：

$$\frac{1}{T_2^*} \cong \frac{1}{T_2} + \gamma(\Delta B_0) \quad (3-1)$$

其中， $T_2$  為在均勻場下，FID 的衰退時間。 $\Delta B_0$  為非均勻場。

此種非均勻場的效應很難消除，在 Spin-echo 技術發展之前。

Spin-echo 是許多 NMR 實驗方法中最基本的，假設我們使用兩個脈衝系列，首先我們先打一個  $90^\circ$  的脈衝，等待時間  $\tau$  之後，再打一個  $180^\circ$  的脈衝，時間為  $2\tau$  之後，我們便可以得到兩個 FID 連接在一起的訊號，稱為 Spin-echo，如圖 3-3 所示[16]。

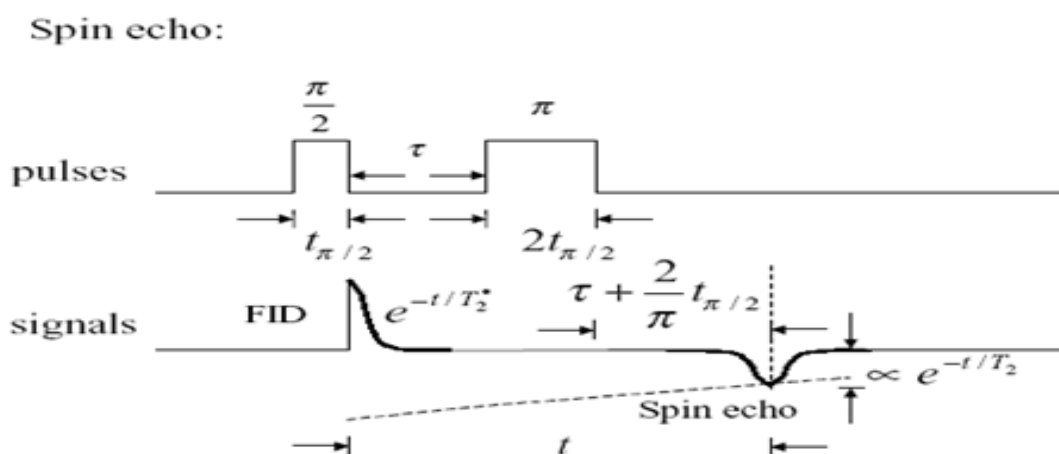


圖 3-3 Spin-echo 的脈衝與訊號

Spin-echo 的原理為：在旋轉座標系中， $t=0$  時，磁化強度(M)處於熱平衡狀在  $\hat{z}'$  軸上。經過在  $\hat{x}'$  方向的  $90^\circ$  脈衝後，磁化強度(M)轉到  $\hat{y}'$  軸上。在  $t=\tau$  時，部分的磁化強度  $\delta M$  會領先旋轉座標軸一些相位(Phase)，有些  $\delta M$  則會落後一些相位，此時，在  $\hat{x}'$  方向外加一

個 $180^\circ$ 的脈衝，使得 $\delta M$ 反轉 $180^\circ$ ，重新在 $-\hat{y}'$ 軸上聚集起來，得到 Spin-echo 訊號，如圖 3-4 所示。之後，又繼續散開，訊號衰退[16]。

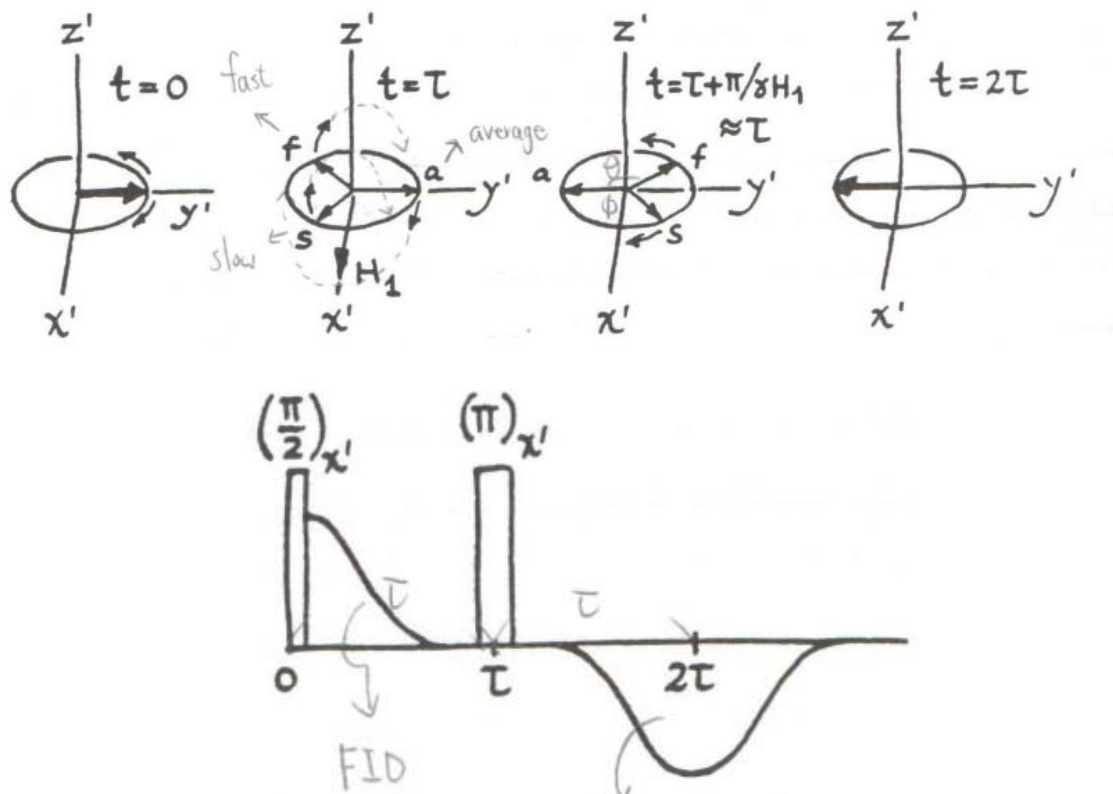


圖 3-4 Spin-echo 脈衝： $90^\circ - \tau - 180^\circ$

### 3-2-2 飽和-反轉-恢復法(Saturation Inversion

### Recovery Method)

自旋-晶格鬆弛時間 $T_1$ 的量測是利用飽和-反轉-恢復法(Saturation Inversion Recovery Method)，如圖 3-5 所示。

$T_1$  measurement:

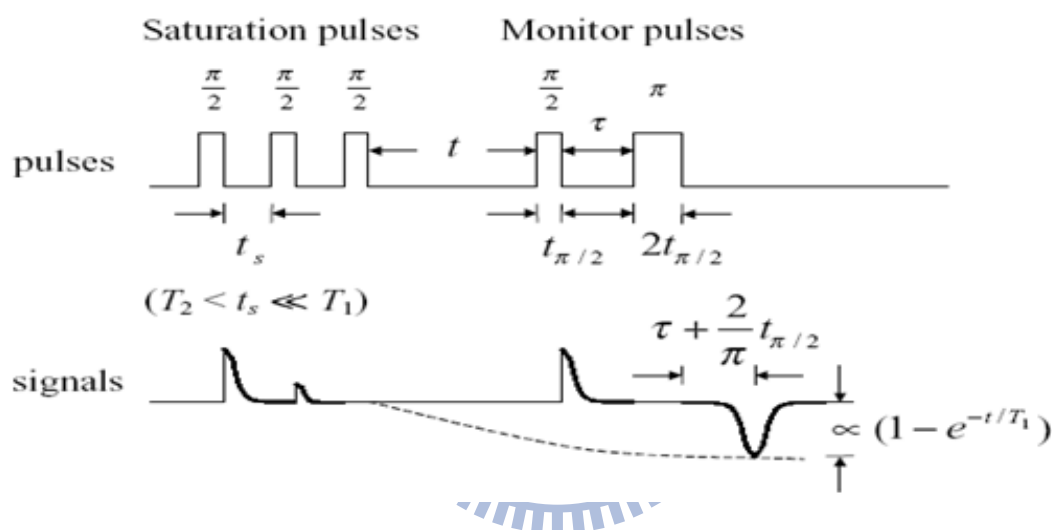


圖 3-5  $T_1$  量測的脈衝與訊號

我們先使用三個 $90^\circ$ 的脈衝，使得集體磁化強度(M)在Z軸上的平均分量為零，即 $\langle M_z \rangle = 0$ 。等待一段時間 $t$ 後，再外加一個Spin echo的脈衝。由於Spin echo的訊號大小與集體磁化強度(M)在Z軸上的平均分量有關，其關係式為：

$$M_z(t) \propto 1 - e^{-\frac{t}{T_1}} \quad (3-2)$$

因此，我們藉由等待不同的時間 $t$ ，便可測得 $T_1$ 。

其中，三個 $90^\circ$ 的脈衝又稱為飽和脈衝(Saturation Pulses)或飽和梳子(Saturation Comb)[16]。



## 第四章 實驗儀器與氣體回收管線

### 4-1 核磁共振儀

本實驗使用的核磁共振儀如圖 4-1 所示。

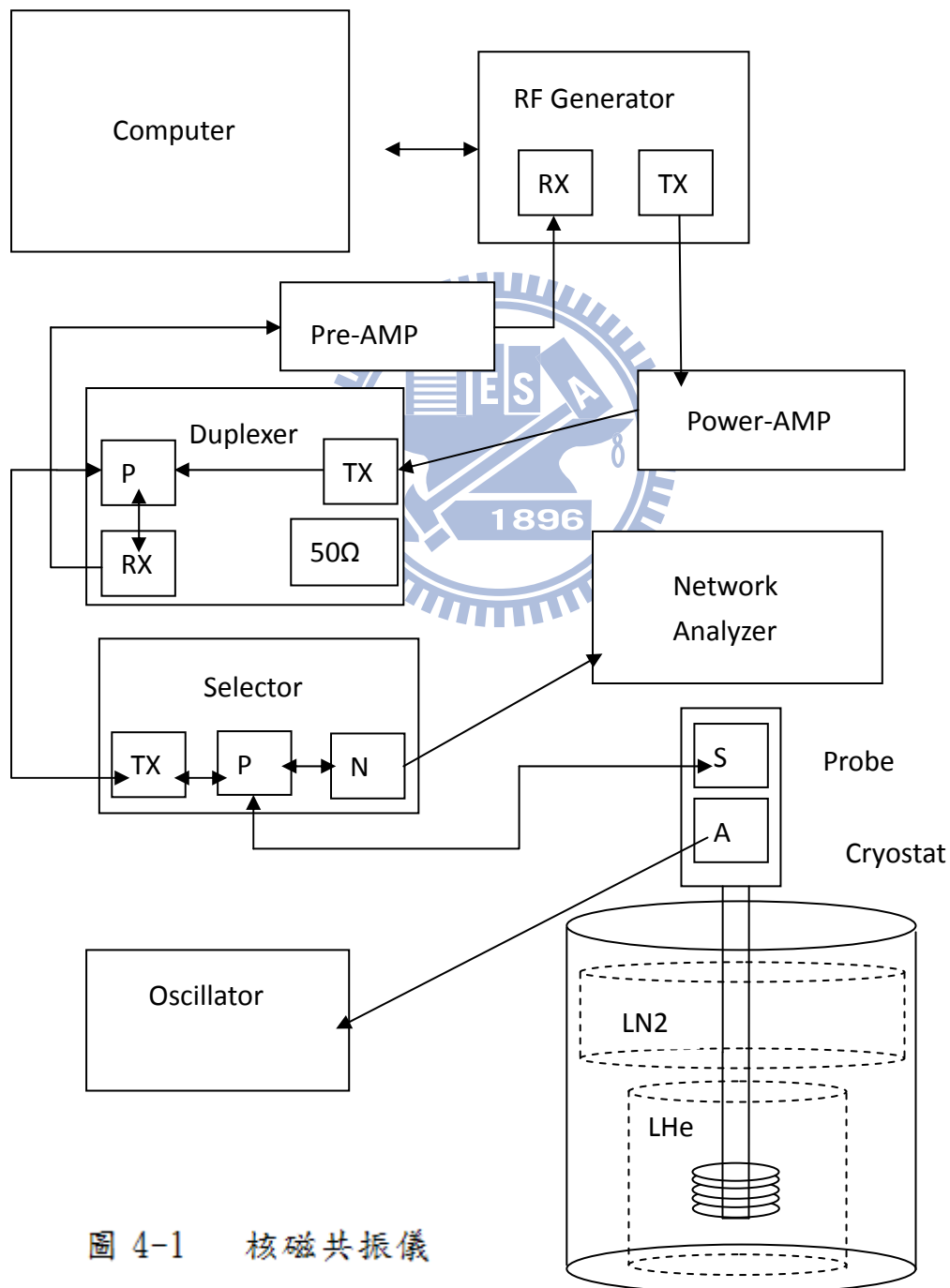


圖 4-1 核磁共振儀

首先，我們使用電腦控制微波產生器(RF Generator)，藉由電腦內的 NTNMR 軟體，改變脈衝參數(Pulse Parameter)，例如：脈衝頻率(Observe Freq)、脈衝長度(t90)、輸入脈衝與接收訊號的閘門開關時間(F1\_Unblank and RX\_Blank )、接收訊號的時間(Acq. time)……等等，使得微波產生器(RF Generator)可以產生實驗需要的脈衝，有效的激發樣品。

接著，脈衝由微波產生器的 TX 端(Transmitter)輸出，到功率放大器(Power Amplifier)放大其功率，之後到天線分離濾波器(Duplexer)的 TX 端，經由內部線路到達 P 端(Probe)，之後再到選擇器(Selector)的 TX 端，選擇器上有一開關，可以選擇 TX、P、N(Network Analyzer)，哪兩端的線路是彼此連接的。

通常在實驗開始前，P 與 N 是連接的，因為必須藉由網路分析儀(Network Analyzer)，先確定線路的共振頻率為脈衝頻率(Observe Freq)，否則脈衝的能量就會在線路中衰減，無法傳遞至樣品處，如圖 4-2 所示。其中，x 軸為頻率，y 軸的值為：

$$y = \ln \frac{\text{reflect rf}}{\text{Input rf}} \quad (4-1)$$

因此若輸入的 RF 與反射的 RF 量值一樣(全反射)，則  $y=0$ 。

若反射的 RF 量值很少，則  $y < 0$ ，即代表 RF 的大部分能量不會在傳遞中衰減。



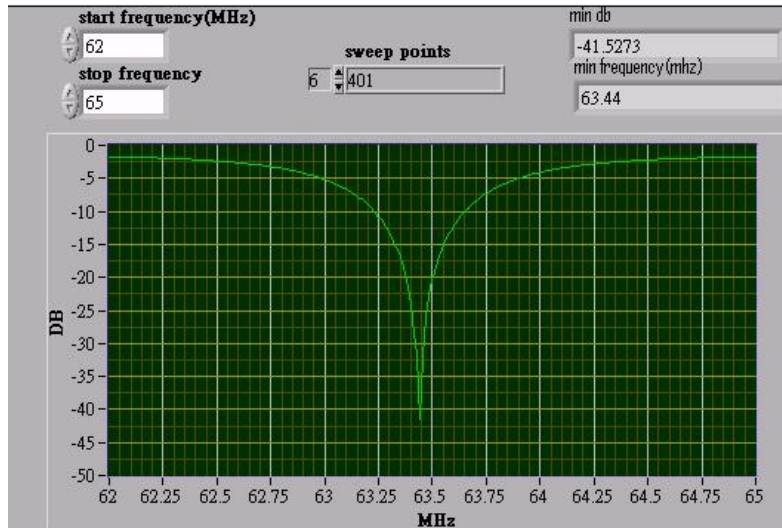


圖 4-2 網路分析儀

在實驗開始後，選擇器的 P 端與 TX 端是連接的，脈衝經由選擇器的 P 端到探針(Probe)的 S 端(樣品, Sample)，脈衝進入探針中激發樣品。其中，探針的內部電路為兩個可變電容與包覆著線圈的樣品，如圖 4-3 所示。

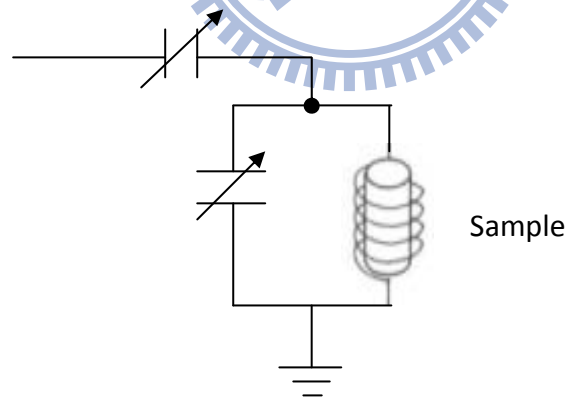


圖 4-3 探針示意圖

由於 NMR 線路為 LC 線路，因此必遵守

$$\omega_R = \frac{1}{\sqrt{LC}} \quad (4-2)$$

其中， $\omega_R$  為共振頻率。

我們藉由調變這兩個電容器，使得線路共振頻率與脈衝頻率 (Observe Freq) 相同，如前面所述。

探針的 A 端(天線, Antenna)與示波器(Oscilloscope)連結，用來檢測輸入的脈衝是否有放電的情形，正常的圖形如 4-4 所示。

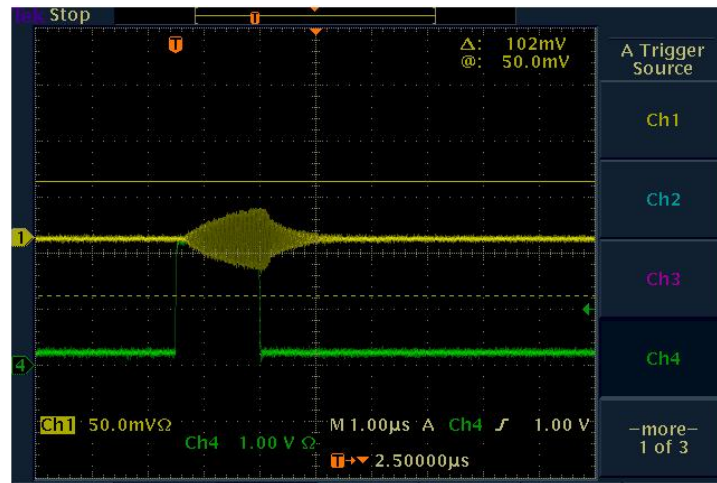


圖 4-4 示波器圖形

實驗中的低溫恆溫器(Cryostat)，內部主要分成三部分，分別為液氮(LN<sub>2</sub>)儲存槽、液氦(LHe)儲存槽、超導磁鐵。其中，超導磁鐵的內部構造如圖 4-5 所示。



圖 4-5 超導磁鐵示意圖

訊號產生後，經由探針的 S 端傳至選擇器的 P 端、TX 端，再回到天線分離濾波器(Duplexer)的 P 端，此時，訊號便會傳遞至天線分離濾波器(Duplexer)的 RX 端，而不是 TX 端，最後在經過放大器 (Pre-Amp)回到微波產生器(RF Generator)的 RX 端。

由於接收訊號與輸入的脈衝的線路是一樣的，皆經過天線分離濾波器(Duplexer)，因此天線分離濾波器(Duplexer)的功用是，脈衝和訊號會在其內部選擇不同的路線，不會有所衝突。



## 4-2 氦氣的回收管線

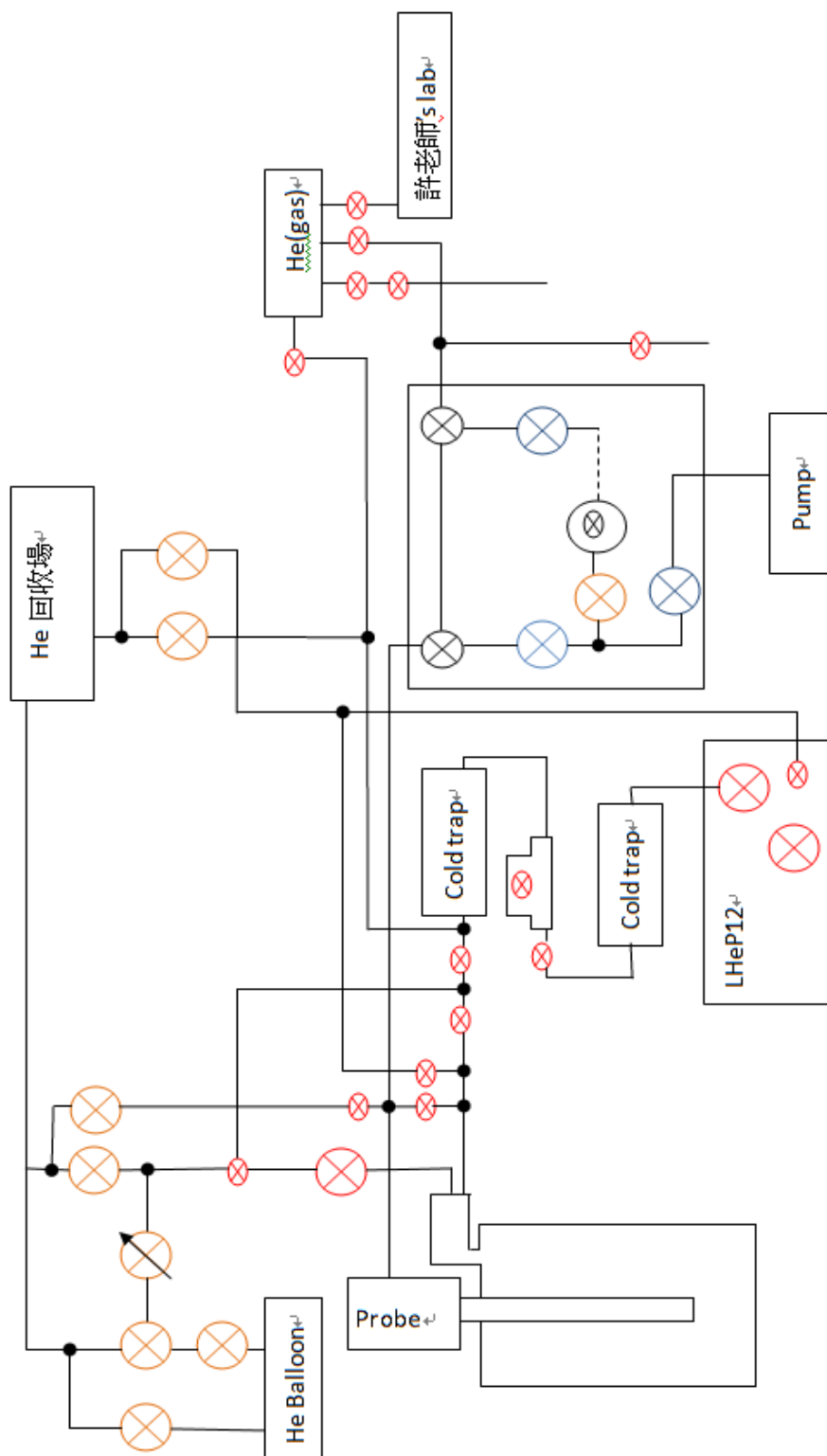


圖 4-6 氦氣回收管線

實驗中，由於超導磁鐵需要在低溫下，才可發揮其超導性質，且實驗也需要低溫下的量測，因此便使用液氦來降低溫度。為了有效的重複使用液氦，以降低實驗成本，所以便設計了一套氦氣的回收管線，如圖 4-6 所示。主要分成三個部分，分別為液氦壓縮機(LHeP12)、兩個串連的冷陷阱(Cold Traps)與回收氦氣的氣球(He Balloon)。

液氦壓縮機(LHeP12)，其主要的功能為：產生液氦。由於將氦氣壓縮成液氦，會產生大量的熱能，因此便會使用冷卻水來帶走產生的熱能。

兩個串聯的冷陷阱(Cold Traps)，其主要的功能為：純化進入液氦壓縮機的氦氣。主要的原理是利用各種氣體的凝固點(Freezing Point)的不同，將混在氦氣當中的水氣或是其他氣體留在冷陷阱中(Cold Traps)，以達到純化的目的。

回收氦氣的氣球(He Balloon)，其主要的功能為：儲存的回收氦氣。由於有的時候低溫恆溫器(Cryostat)揮發的量遠大於液氦壓縮機(LHeP12)的壓縮速度，因此就可借由氣球把這些氣體先蒐集起來，以免浪費。

## 第五章 實驗結果與討論

### 5-1 NMR頻譜

我們量測了樣品在 3 個磁場不同磁場下的 NMR 頻譜，分別為

$B \parallel C$ 、 $B \perp C$ 、 $B \angle_{45} C$ 。

#### 5-1-1 $B \parallel C$ NMR 頻譜

$SrCo_2V_2O_8$  的相圖(Phase Diagram)如圖 5-1[9]。

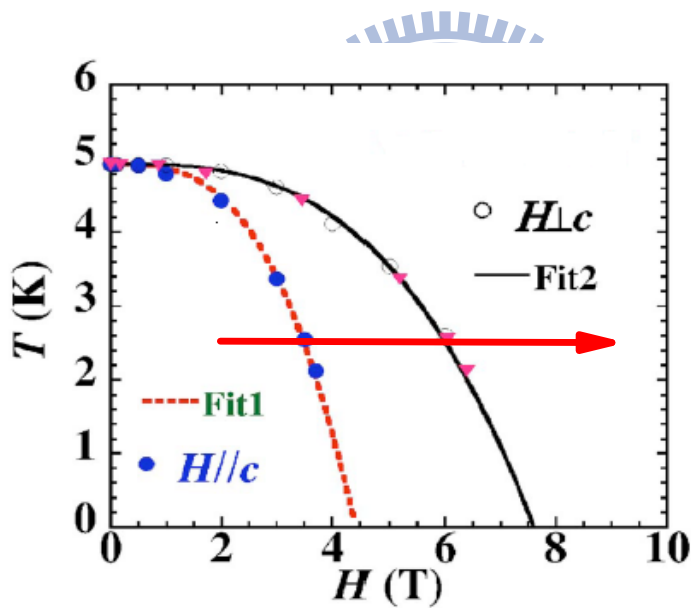


圖 5-1  $SrCo_2V_2O_8$  的相圖(Phase Diagram)

我們將溫度固定在 2.5K，改變不同的磁場，如圖 5-1 的紅色箭頭所

示，其頻譜結果在圖 5-2。

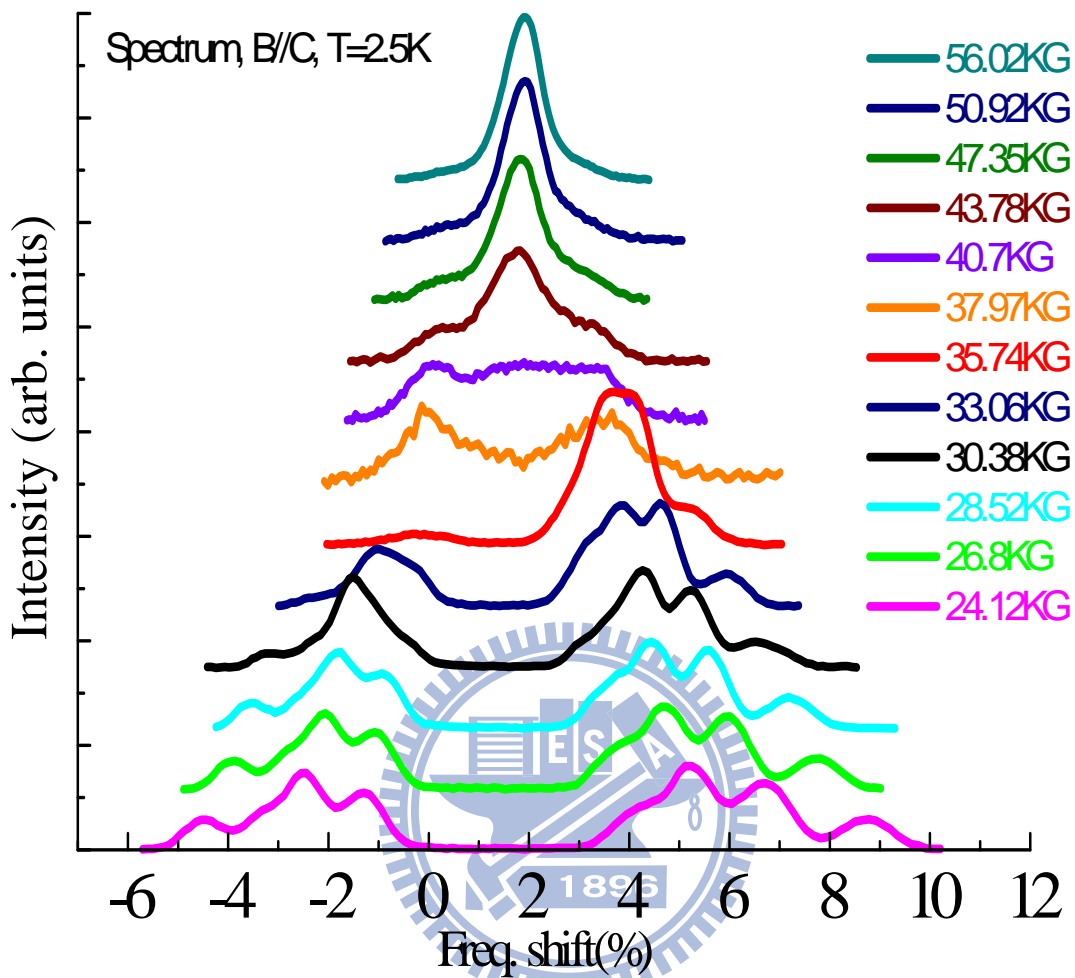


圖 5-2 T=2.5K，不同磁場下的 NMR 頻譜

圖 5-2，可以明顯觀察到  $SrCo_2V_2O_8$  的相轉變是如何反應到 NMR 的頻譜上，在反鐵磁態時，例如： $B=24.12\text{KG}$ 、 $26.8\text{KG}$ 、 $28.52\text{KG}$ ...等，NMR 的頻譜分裂為左右近似對稱的兩部分，右邊部份的奈特位移 (Knight shift) 為正值，因此  $H_{hf}$  與外加磁場平行，左邊部份的奈特位移 (Knight shift) 為負值，因此  $H_{hf}$  與外加磁場反平行。

同時，也可觀察到左右兩邊各有 4 個峰值，並且隨著磁場的增加，峰值的數目逐漸減少，我們推測峰值的成因為：在一個  $SrCo_2V_2O_8$  的單位晶胞中，有四個  $V^{51}$  沿著 c 軸旋轉一個角度，每一個  $V^{51}$ ，因 Co 的 AFM 所造成  $V^{51}$  的  $H_{hf}$  大小和方向可能都不完全相同，所以才會出現四個對稱峰值，如圖 5-3。

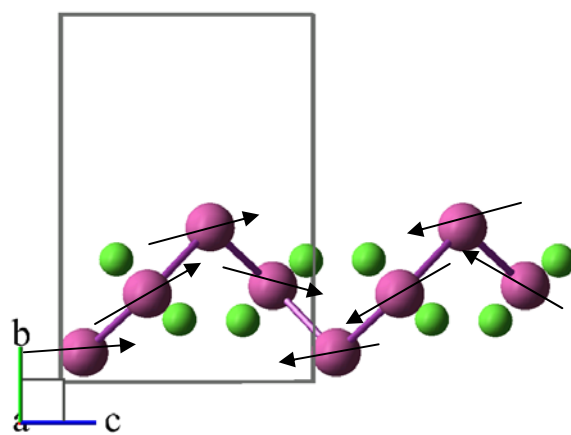


圖 5-3  $V^{51}$  所感受的  $H_{hf}$

在有序態時，假設待測原子都排列在一直線上，若自旋排列周期與單位晶格周期的比值為無理數時，稱為不相稱的排列 (Incommensurate)。因此假設  $H_{hf}$  會隨著距離  $r$  改變，代表共振頻率也會隨著距離  $r$  改變，其關係式為：

$$f_{V^{51}}(r) = f_0 + f_m \cos qr \quad (5-1)$$

其中， $f_{V^{51}}(r)$  代表不同位置  $V$  的共振頻率， $f_0$  外加磁場下的共振頻率 ( $f_0 = \gamma B_0$ )， $f_m$  為調變的共振頻率大小， $r$  是調變的距離， $q$  是自



旋排列的周期[17]。

假設  $r=na$ ，其中  $a$  為單位晶格的週期。配合  $G$ (reciprocal lattice wave vector)，可將  $q$  表示成為

$$q = q_0 G = q_0 \frac{2\pi}{a} \quad (5-2)$$

其中，若  $q_0$  為有理數，則為 Commensurate。反之，則為 Incommensurate。

將(5-2)式帶入(5-1)式中，

$$\Rightarrow f_{V^{51}}(r) = f_0 + f_m \cos(2\pi n q_0) \quad (5-3)$$

本實驗我們將  $q_0$  分為三個類型討論：

- (1)  $q_0 = Integer$ ，例： $q_0 = 1 \Rightarrow q = \frac{2\pi}{a}$ ，代表自旋排列周期與晶格周期相同，帶入(5-3)中，

$$\begin{aligned} f_{V^{51}}(r) &= f_0 + f_m \cos(2\pi n) \\ \Rightarrow f_{V^{51}} &= f_0 + f_m \end{aligned} \quad (5-4)$$

每個  $V$  的共振頻率皆相同，因此在 NMR 的頻譜上只有一個峰值，模擬出的頻譜為圖 5-4。

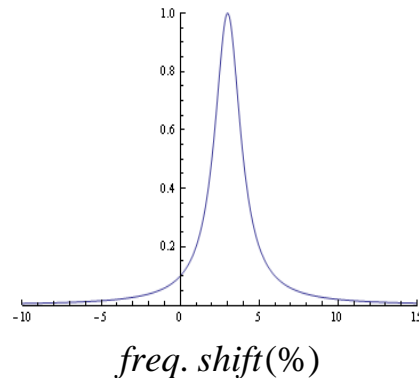


圖 5-4  $q_0 = 1$  的 NMR 頻譜

(2)  $q_0 = \frac{1}{2} \Rightarrow q = \frac{\pi}{a}$ ，代表自旋排列周期為晶格周期兩倍，因此

$$\Rightarrow f_{V^{51}}(r) = \begin{cases} f_0 + f_m & n = \text{even} \\ f_0 - f_m & n = \text{odd} \end{cases} \quad (5-5)$$

模擬的頻譜為圖 5-5。

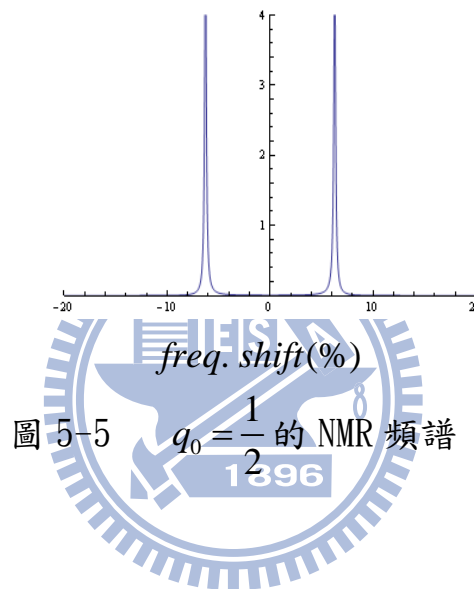


圖 5-5  $q_0 = \frac{1}{2}$  的 NMR 頻譜

(3)  $q_0 \neq \frac{1}{2}$ , *Integer*，帶入(5-3)式，可得共振頻率為一分佈函數，

$$\Rightarrow f_{V^{51}}(r) = \begin{cases} f_0 + f_m \\ f_0 + f_m \cos(2\pi q_0) \\ f_0 + f_m \cos(4\pi q_0) \\ f_0 + f_m \cos(6\pi q_0) \\ \dots\dots \end{cases} \quad (5-6)$$

模擬的頻譜為圖 5-6。

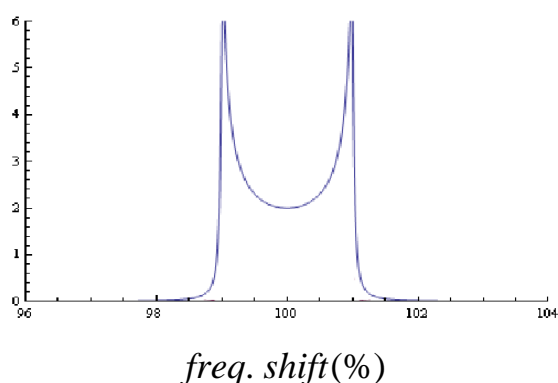


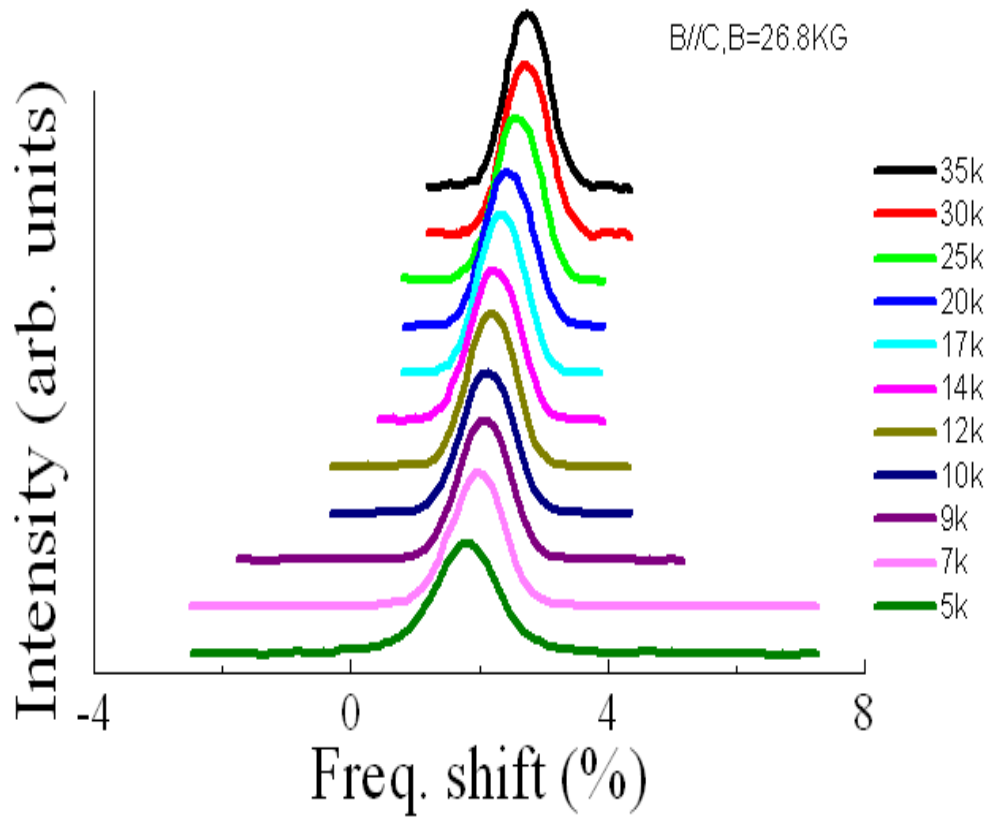
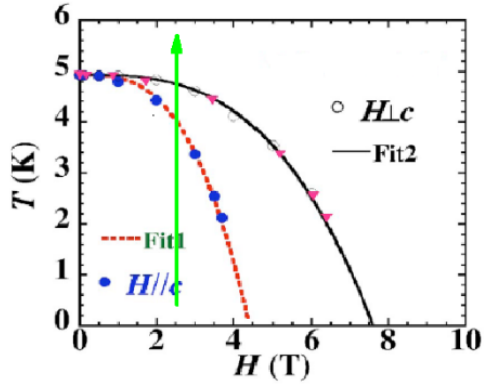
圖 5-6  $q_0 \neq \frac{1}{2}$ , Integer 的 NMR 頻譜

隨著磁場的增加，也可以觀察到 Spin-Flop 態的出現 (B=35.74KG)。在 M<sub>H</sub> 的量測中，描述此現象並非 Spin-flop 而是反鐵磁-順磁的相變，其推測的原因為：由於 SrCo<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 在比熱的量測上並沒有出現兩個峰值[9]。但是從 NMR 的頻譜，可以明顯的觀察到原本左邊的峰值，隨著磁場增大而逐漸消失，並且往右邊移動，這代表材料內的磁性原子，其自旋方向隨著磁場慢慢改變方向。

我們也可以明顯的觀察到在 B=37.97 與 B=40.7KG 的頻譜中，在 Spin-flop 態之後，又回到兩個峰值，並且中間原本沒有值的區域也變得有值。我們推測的原因為：此時的外加磁場破壞了磁性原子自旋之間的交互作用，使得長程有序的排列被破壞，行成短程有序的排列，因此自旋的方向便可能出現在任意一個方向，造成不同的奈特位移。

我們也作了固定磁場，改變溫度的 NMR 頻譜，分別為  $B=26.8\text{KG}$

與  $B=40.7\text{KG}$ ，如圖 5-7 與 5-8。



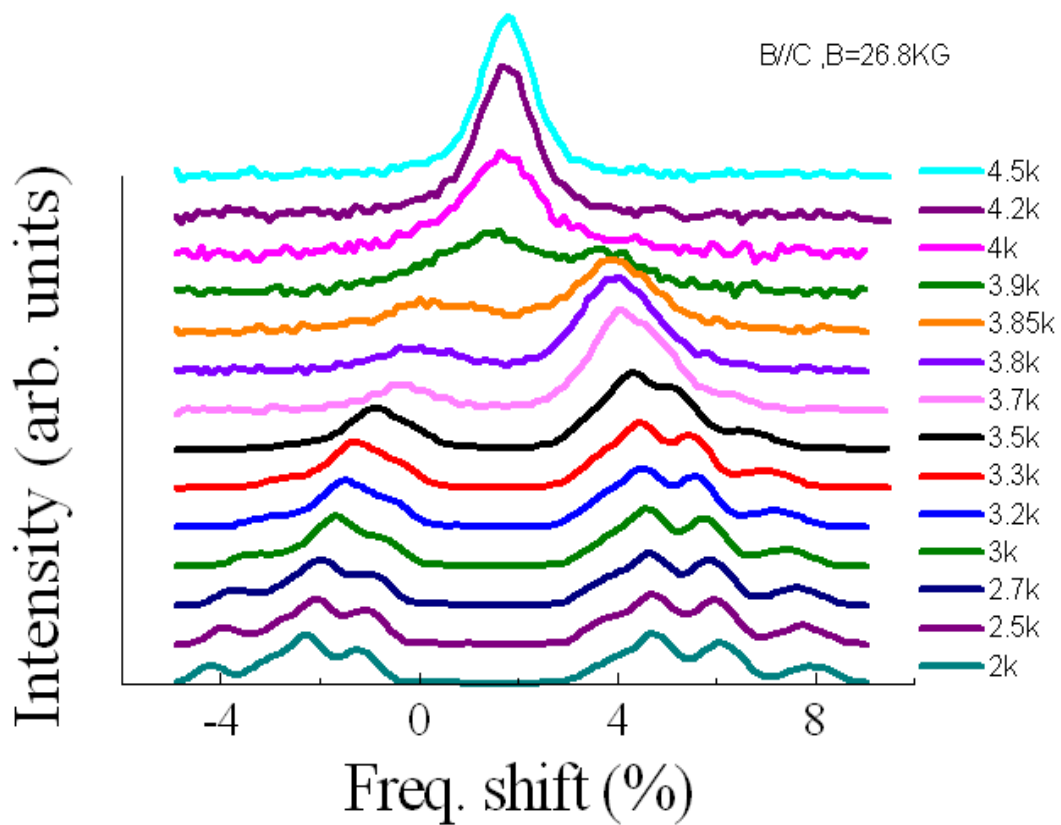


圖 5-7 B=26.8KG，不同溫度的 NMR 頻譜

由圖 5-7 與圖 5-2，我們可以觀察到固定磁場改變溫度，與固定溫度改變磁場的頻譜相似，因此我們推測溫度與磁場對此樣品的效應相同。

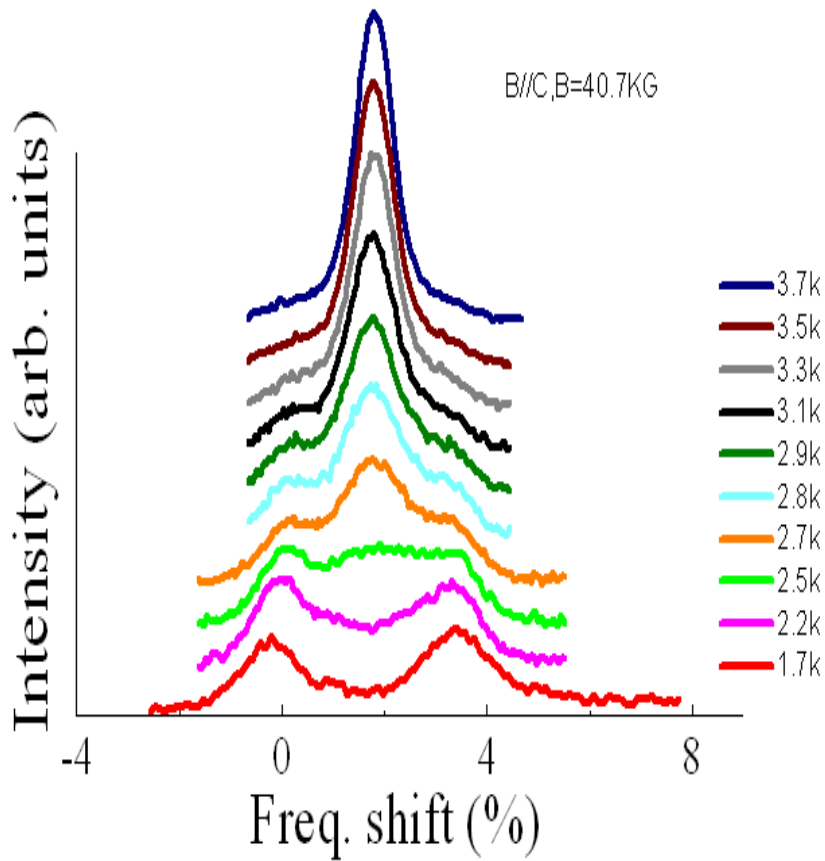
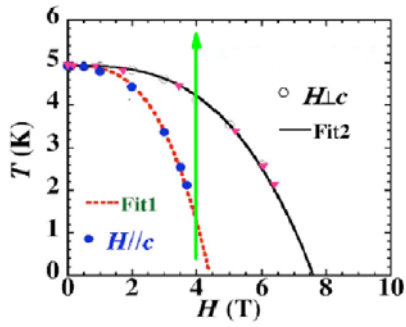


圖 5-8  $B=40.7$ KG，不同溫度的 NMR 頻譜

由圖 5-8，可以明顯的觀察到從  $T=2.7$ K -  $2.9$ K，在相變溫度附近的時候，出現有三個峰值的頻譜，因此推測應為一個兩態共存的相，此相為反鐵磁態與順磁態同時存在的。

我們推測此結論的證據有兩個：

一、在另外一個近似一維的樣品  $\text{LiVGe}_2\text{O}_6$  中，當溫度趨近於相變溫度時，也發現到與我們相同的頻譜，如圖 5-9[18]，此篇論文的作者也是給予這樣的推論。

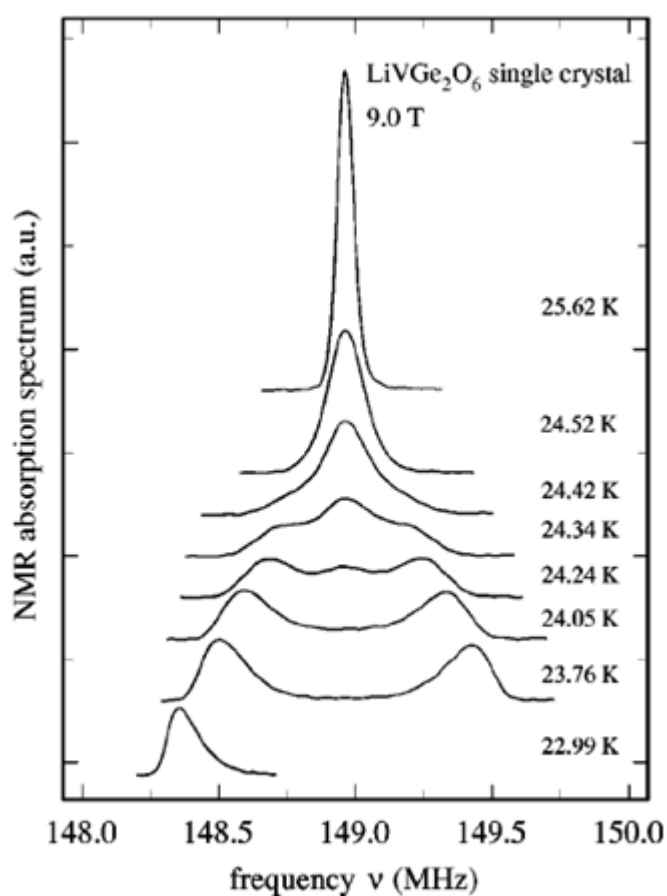


圖 5-9  $\text{LiVGe}_2\text{O}_6$  在  $T \rightarrow T_N$  的 NMR 頻譜[18]

二、由 Spin fluctuation 的模擬，並不會出現兩態共存的相出現，其描述如下：當材料處於順磁態時，由於磁性原子的熱能(Thermal Energy)大於彼此之間的交互作用，使得磁性原子的自旋方向為隨機

的，並且隨著時間不停的改變方向，因此 Spin fluctuation 的速率非常快，此時的待測原子核，就只能感受到周圍磁性原子的磁性平均值，此平均值很小可視為零，因此造成頻譜的 FWHM(Full Width At Half Maximum)很小且奈特位移也是零。

當溫度逐漸降低，材料從順磁態相變到反鐵磁態的過程中，由於熱能開始降低，使得磁性原子之間的交互作用大於熱能，逐漸地有序的情形開始出現，Spin fluctuation 速率變慢，待測原子核感受到  $H_{hf}$  為各別磁性原子造成的效應，而非平均值，因此頻譜開始分裂。模擬的結果如圖 5-10，可以觀察到兩個峰值平穩地變為一個峰值[19]。

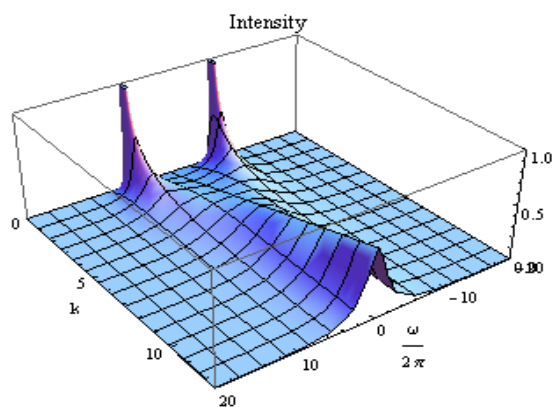


圖 5-10 模擬相變過程中的 NMR 頻譜



## 5-1-2 低溫下的三個方向的NMR頻譜

我們將不同磁場方向的 NMR 頻譜整理在一起，如圖 5-9。

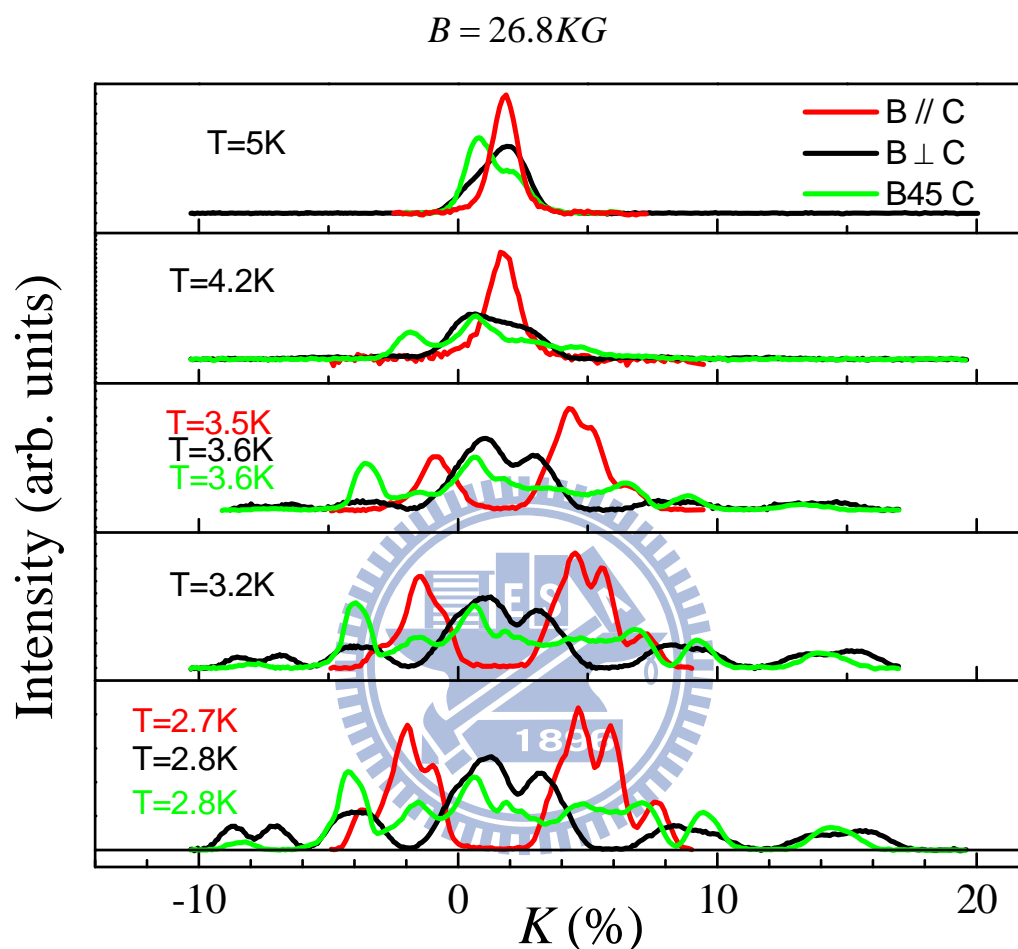


圖 5-11 在相變溫度附近，不同磁場方向的 NMR 頻譜

由圖 5-11，可以發現  $\bar{B} \angle_{45} C$  的頻譜，近似為  $\bar{B} // C$  與  $\bar{B} \perp C$  的疊加。且可以觀察到  $\bar{B} // C$  與  $\bar{B} \perp C$  的頻譜在  $K=2^\circ$  附近有明顯的不同， $\bar{B} \perp C$  的頻譜有兩個峰值，但是  $\bar{B} // C$  卻沒有任何峰值，我們推測的原因為：

若  $H_{hf}$  與外加磁場垂直，則待測原子核感受到的磁場就為兩個的向量和 [17]，如圖 5-12 所示。

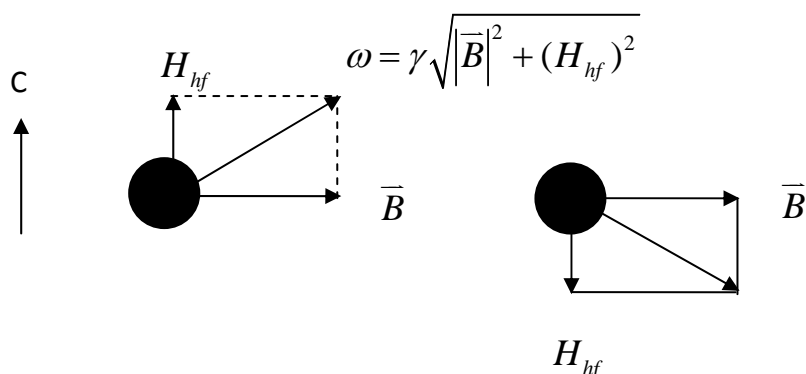


圖 5-12  $H_{hf}$  與外加磁場垂直示意圖

但是不管哪個原子核感受到的總磁場大小皆相同，因此共振頻率也相同，因此在頻譜上顯示出一個峰值，模擬出的頻譜，如圖 5-13 所示。

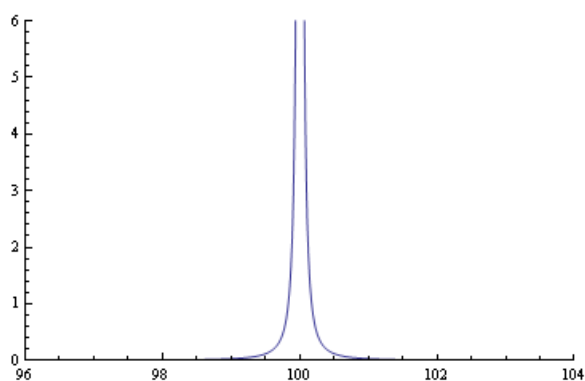


圖 5-13  $H_{hf}$  與外加磁場垂直的模擬頻譜

因此， $\bar{B} \perp C$  的頻譜在反鐵磁態中間依然有峰值，與  $\bar{B} \parallel C$  很明顯的不同。

$\bar{B} \perp C$  的頻譜除了中間有峰值，兩旁也有其他的峰值存在，我們

推測的原因為： $H_{hf}$ 並不是與c軸平行的，而是與a、b、c軸各夾一角度，因此在頻譜上造成不同的奈特位移，如圖5-14所示。

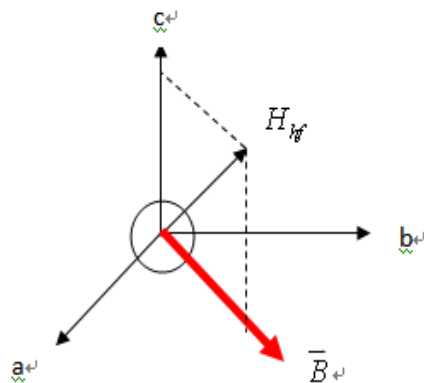


圖 5-14  $H_{hf}$  不平行 c 的示意圖

我們也可以發現  $\bar{B} \perp C$  的頻譜比起  $\bar{B} \parallel C$  的頻譜有更多的峰值，甚至  $\bar{B} \perp C$  的中間峰值也有分裂，與圖5-13只有單一峰值不同，我們推測其原因為：相同位置的待測原子也會因為外加磁場的方向不同，造成不同的奈特位移[17]，如圖5-15所示。

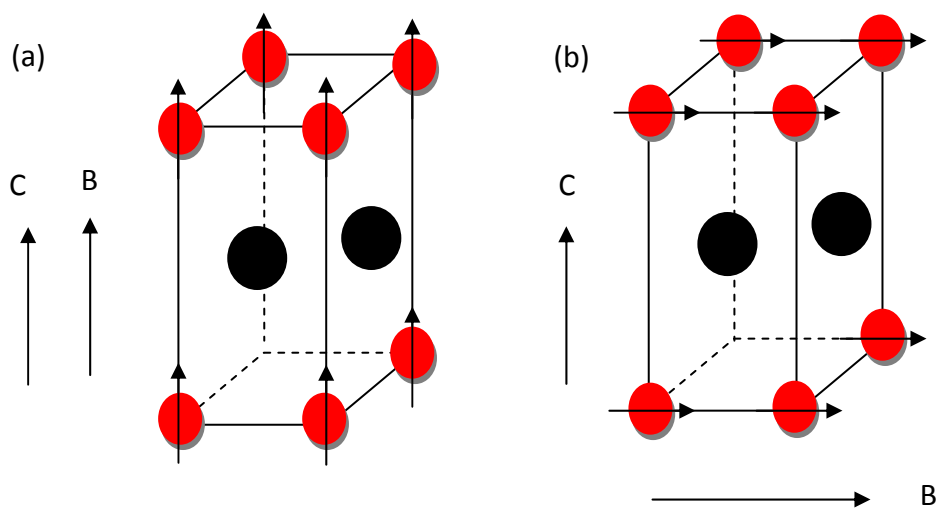


圖 5-15(a)(b) 相同位置的待測原子與不同奈特位移的示意圖

圖 5-15 中，假設為 Tetragonal structure，黑色為待測原子，紅色為磁性原子，兩個面上的待測原子皆處於相同位置、相同的環境。若外加的磁場與 c 軸平行，則 NMR 的頻譜並無法區分此兩個原子，因為兩者感受到的  $B_{local}$  相同，共振頻率也相同，在頻譜上只會看到一個峰值。若外加磁場與 c 垂直，此時兩個原子感受到的  $B_{local}$  就有所差異，因此共振頻率也不相同，NMR 的頻譜上就有可能分裂或者是變寬。



## 5-2 Knight shift and susceptibility

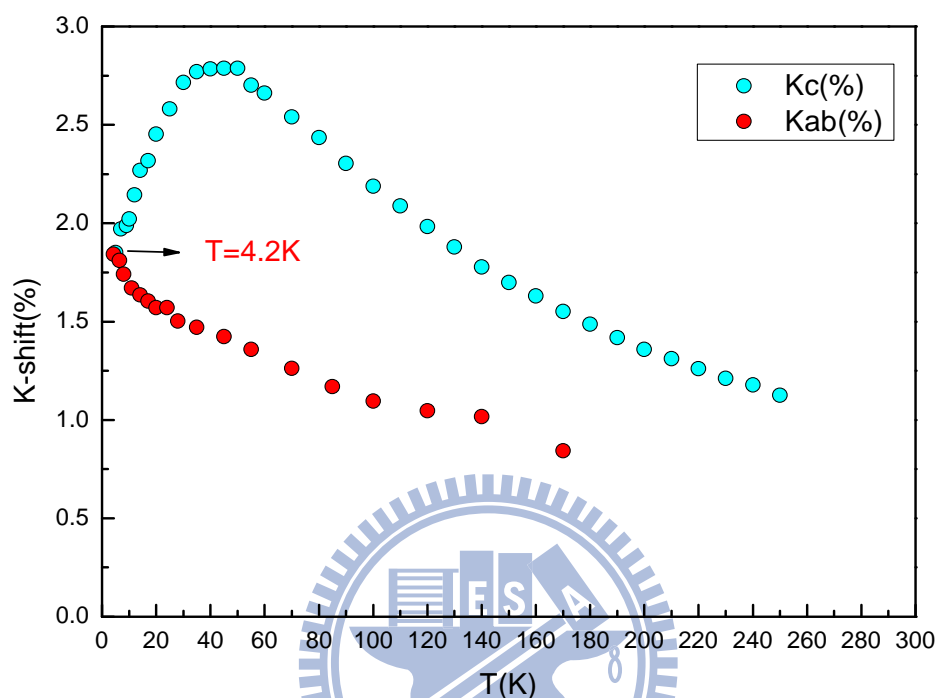


圖 5-16 不同溫度的奈特位移

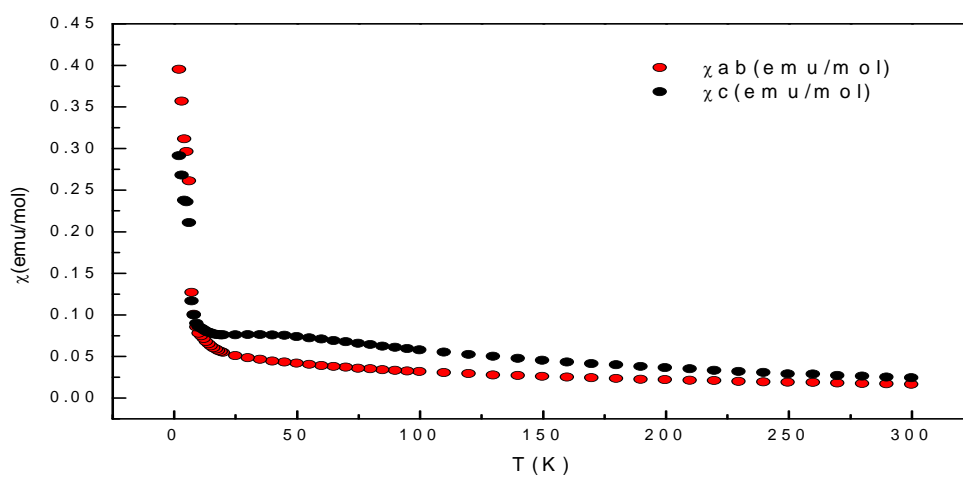


圖 5-17  $B=10000\text{e}$ ，不同溫度的  $\chi$

圖 5-16 與圖 5-17, 可以觀察得在順磁態時,  $k(T)$  的趨勢與  $\chi(T)$  相似, 對於  $\vec{B} \parallel C$ , 兩者皆是在  $T=30 - 50\text{K}$ , 有一個寬廣的極大值, 對於  $\vec{B} \perp C$ , 兩者的量值皆是隨著溫度減少。

我們將此兩物理量作圖。

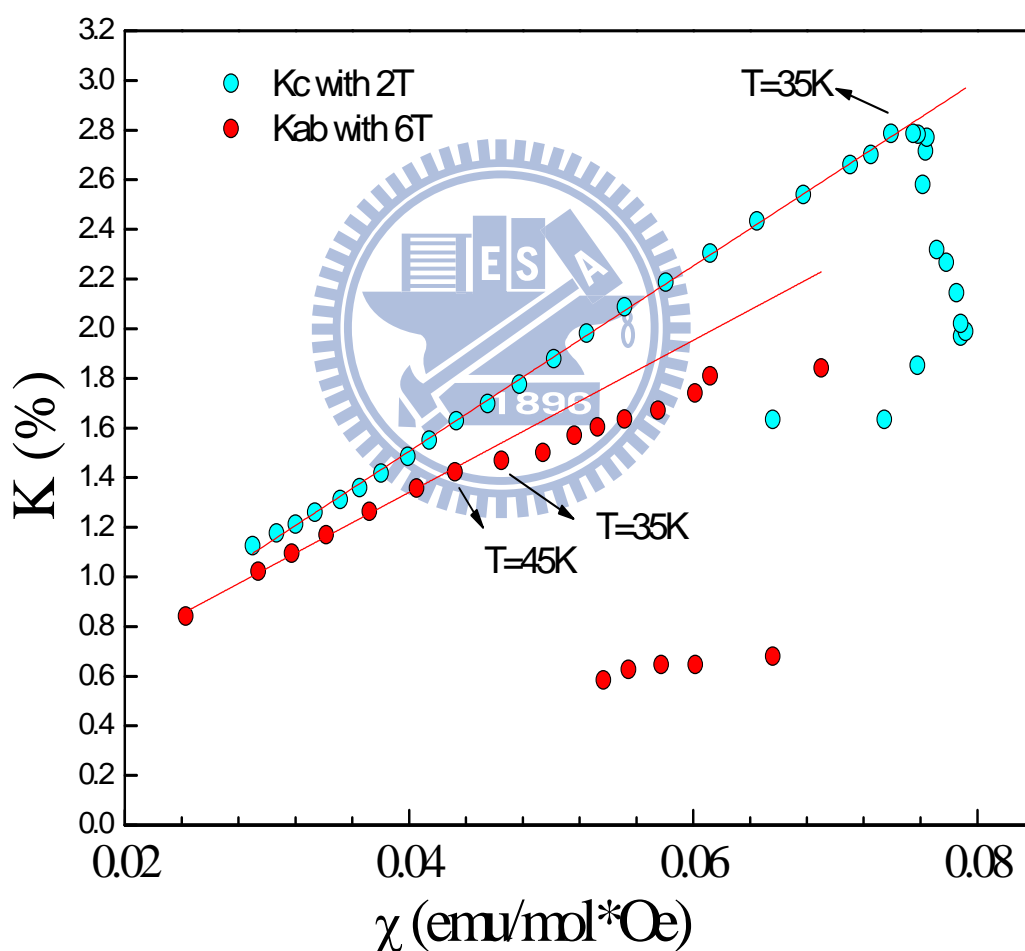


圖 5-18 奈特位移與磁化率

由圖 5-18，可以觀察得知 K 與  $\chi$  之間的關係，在磁場平行 C 軸且  $T > 35k$  情況下，K 與  $\chi$  之間成線性關係。同樣的，在磁場垂直 C 軸且  $T > 35k$  情況下，K 與  $\chi$  之間也成線性關係。

K 與  $\chi$  之間的關係式為[14]：

$$K_{\alpha}(T) = \frac{A_{\alpha}^{hf}}{N_A \mu_B} \chi_{\alpha}(T) + K_{\alpha}^0 \quad (5-7)$$

其中， $K_{\alpha}$  為沿著某個軸項的奈特位移， $A_{\alpha}^{hf}$  為 Hyperfine Coupling Constant， $N_A$  為 Avogadro's Constant， $\mu_B$  為 Bohr Magneton， $K_{\alpha}^0$  為與溫度無關的奈特位移。

因此可求得：

$$K_c(T) = \frac{A_c^{hf}}{N_A \mu_B} \chi_c(T) + K_0 = 0.37365 \chi(T) + 0.001$$

$$\begin{aligned} \therefore \frac{A_c^{hf}}{N_A \mu_B} &= 0.37365 \times 55.829 \times 10^2 \frac{Oe}{\mu_B} \\ &= 2.1 \frac{kOe}{\mu_B} \end{aligned}$$

$$K_{ab}(T) = \frac{A_{ab}^{hf}}{N_A \mu_B} \chi_{ab}(T) + K_0 = 0.3062 \chi(T) + 0.004$$

$$\begin{aligned} \therefore \frac{A_{ab}^{hf}}{N_A \mu_B} &= 0.3062 \times 55.829 \times 10^2 \frac{Oe}{\mu_B} \\ &= 1.7 \frac{kOe}{\mu_B} \end{aligned}$$

由  $A_c^{hf}$  與  $A_{ab}^{hf}$  的不同，反映了此樣品的磁性具有各異相性 (Magnetic Anisotropy)，與磁化率的量測結果吻合 [9]。

將  $A_c^{hf}$  與另外一個準一維材料  $BaCo_2V_2O_8$  相比較， $BaCo_2V_2O_8$  的結果為： $A_c^{hf} = 2.2 \frac{kOe}{\mu_B}$  [13]，兩者的值很接近。這是因為  $A_c^{hf}$  與晶格結構、磁性原子與待測原子核距離有關。我們知道此兩樣品的晶格結構、原子核之間的距離差距不大 [8]，例如：單位晶格的 c 軸與 a 軸的比例為：

$$BaCo_2V_2O_8 : \frac{c}{a} = \frac{8.415}{12.44} = 0.6764$$

$$SrCo_2V_2O_8 : \frac{c}{a} = \frac{8.424}{12.267} = 0.6867$$

因此，此兩樣品的  $A_c^{hf}$  值很相近。在此，不將  $A_{ab}^{hf}$  與  $BaCo_2V_2O_8$  的作比較，其原因為：由於無法得知  $\chi_{ab}$  與  $K_{ab}$  來自 a、b 軸的各自比例為何，因此在比較上較不具意義。

在圖 5-18，也可觀察到在  $T < 35K$  ( $B \parallel C$  與  $B \perp C$ ) 時，K 與  $\chi$  不成線性關係，其原因推測為：在此溫度下，具有磁性的原子，彼此之間開始有關連性 (Correlation)，使得  $\chi_{Local} \neq \chi_{Bulk}$ ，但是 NMR 的 K 值與  $\chi_{local}$  才會成線性關係，則 SQUID 量測的數據為  $\chi_{Bulk}$ ，因此與 K 的關係不成線性。



### 5-3 Critical Exponent

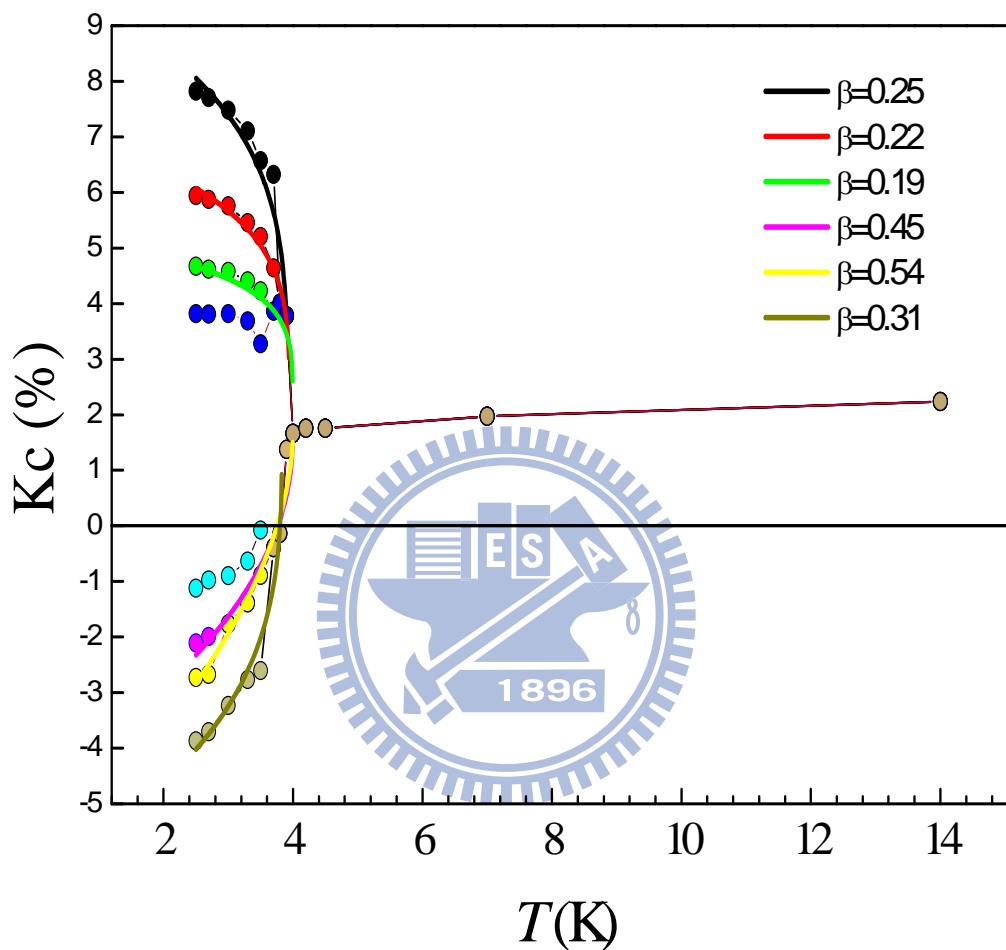


圖 5-19  $K_c - T(k)$ 圖

有序參數(Order Parameter)對於磁性材料是很重要的，經常藉由有序參數的改變來判斷相變，例如：一階相變(First Order Phase Transition)與二階相變(Second Order Phase Transition)，前者的

有序參數，在相變時的改變是劇烈的、不連續的，後者的改變則為平滑的、連續的。磁性材料也會藉由有序參數來判斷，內部的交互作用情形，由不同的模型理論與實驗數據作曲線擬合(Curve Fitting)，所得到的有序參數就能判斷交互作用的強弱，例如：鏈內的交互作用(Intrachain interaction)鏈間的交互作用(Interchain interaction)。

奈特位移也為一個有序參數，因為造成奈特位移的因素為磁性材料的磁化率，並且  $\beta$  為量測集體磁化率 ( $\overline{M}$ ) 所對應的有序參數，關係式為：

$$\text{when } T < T_c \quad M \propto \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\beta \quad (5-8)$$

因此，

$$\text{when } T < T_c \quad K = \frac{H_{in}}{H_0} \propto \chi = \frac{M}{H_0} \propto \left(1 - \frac{T}{T_N}\right)^\beta \quad (5-9)$$

由(5-9)式便可知道奈特位移也為有序參數。

因此，我們將  $\overline{B} \parallel C$ ，Freq=3.01MHz 的頻譜峰值作成圖 5-11，並且求出個別的 Critical Exponent，我們發現結果呈現一個分佈，大約  $\frac{1}{2} \sim \frac{1}{4}$ ，平均之後的值約為  $\frac{1}{3}$  與  $\chi$  的結果相同[9]。

## 第六章 結論

我們成功的從 NMR 頻譜觀察到，由外加磁場所產生的 Spin-flop 相變，與磁化率的量測結果不同[9]。在相變的邊界上，我們發現順磁態與反鐵磁態兩相共存的態，此態在磁化率的量測上，並沒有發現 [9]。在  $k-\chi$  圖中，出現不正常的奈特位移(Frequency shift Anomalous)，我們推測其原因為自旋之間開始有相關連 (Correlation)，使得  $\chi_{Local} \neq \chi_{Bulk}$ ，所以  $K$  與  $\chi$  才會不成線性。我們也推測出  $SrCo_2V_2O_8$  的磁性結構是與晶格結構相稱的 (Commensurate)。由  $SrCo_2V_2O_8$  的  $A_{hf}^{\parallel}$  與  $BaCo_2V_2O_8$  的結果近似，我們可以推測在沿著  $c$  軸的  $Co^{+2}$  與  $V$  之間的交互作用，在兩樣品中應該為相似的交互作用。

## 参考文献

- [1] P. Lemmens, G. Guntherodt, C. Cros, Phys. Rep. **375**(2003)1 and references therein.
- [2] F.D.M Haldane, Phys. Rev. Lett. **50** (1983) 1153.
- [3] A. Zheludev, T. Masuda, Phys. Rev. **B62** (2000) 8921.
- [4] N. Tsujii, O. Suzuki, and G. kido, Phys. Rev. **B72** (2005) 104402.
- [5] Y. Uchiyama, Y. Sasago, and I. Tsukada, Phys. Rev. Lett. **83** (1999) 1153.
- [6] Z. He and Y. Ueda, J. Phys. Soc. Jpn. **77** , 01703.
- [7] Z. He and T. Kyomen, Phys. Rev. **B69**, 220407
- [8] Z. He and T. Taniyama, Phys. Rev. **B72**, 172403
- [9] Z. He and T. Taniyama, Phys. Rev. **B73**, 212406
- [10] Z. He and Y. Ueda, Solid State Communications , **141**, 22-24.
- [11] K. Hashi, N. Tsuji, T. Shimizu and A. Goto, Jmmm. **310**, 1242-1244
- [12] B. Pahari, K. Ghoshray, and A. Ghoshray, Phys. Rev. **B73**, 012107.

- [13] C.N. Kuo, C. S. Lue, Z. He, and M. Iton, Solid State Communications, SSC:9901.
- [14] C.P. Sliter, Principles of Magnetic Resonance (Springer-Verlag , New York, 1990)
- [15] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics
- [16] E. Fukushima and S.B.W. Roeder, Experimental Pulse NMR(Addison-Wesley, Reading MA, 1981)
- [17] N. J Curro, B, -L. Young, R. R. Urbano, and M. J. Graf, J Low Temp Phys (2010) **158**
- [18] P. Vonlanthen, K.B. Tanka, Atsushi Goto, and W.G. Clark , Phys. Rev. B**65** , 214413
- [19] M.H. Levitt, Spin dynamics(WILEY)

