

國立交通大學電子物理研究所

碩士論文

Graduate Institute of Electrophysics

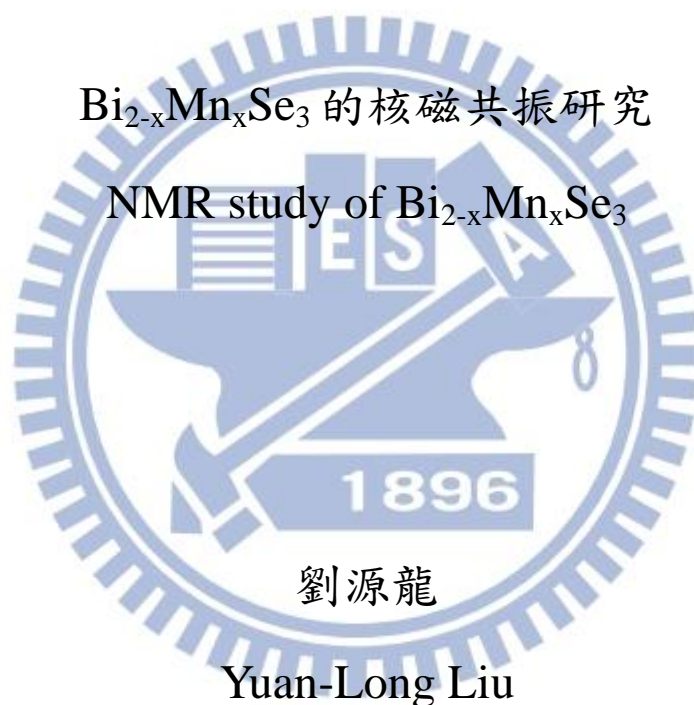
College of Science

National Chiao Tung University

Master Thesis

$\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$ 的核磁共振研究

NMR study of $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$



劉源龍

Yuan-Long Liu

指導教授：楊本立

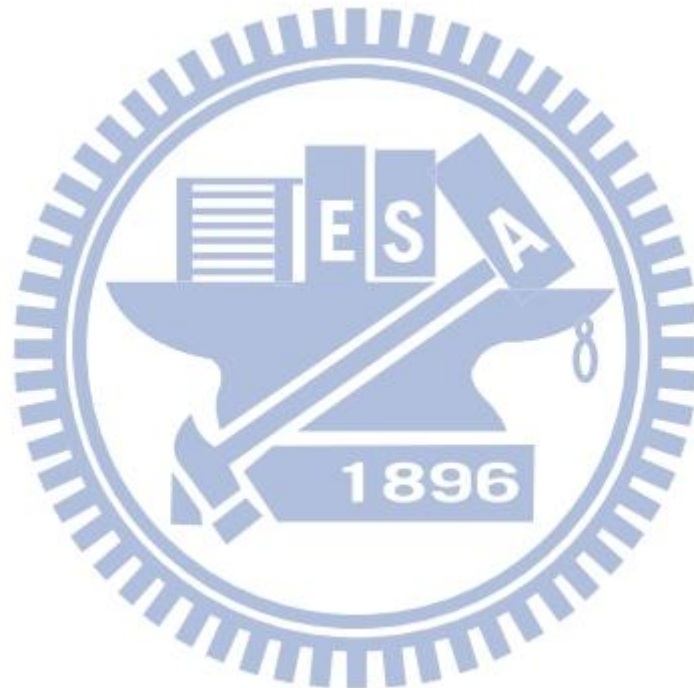
Advisor: Ben-Li Young

中華民國 101 年 7 月

July, 2012

致謝

碩班這兩年的時間過得很快，在這段期間對我的人生來說具有他的一些意義。這期間的努力與學習都是我生命成長的重要部分，這將成為我過去與將來連接的一個轉類點。很感謝我的父母能夠給我最大的自由任我自主學習，同時也包容我的任性對我關愛。特別感謝曾幫助過我的學長陳韋儒、賴宗佑與朱培元，讓我在實驗學習與操作上能夠順利接續且更加熟悉，也感謝同齊黃寬與我之間的相互討論與配合讓最後圓滿完結。最後感謝這兩年來指導老師的各種教導讓我有實質上的成長。



中文摘要

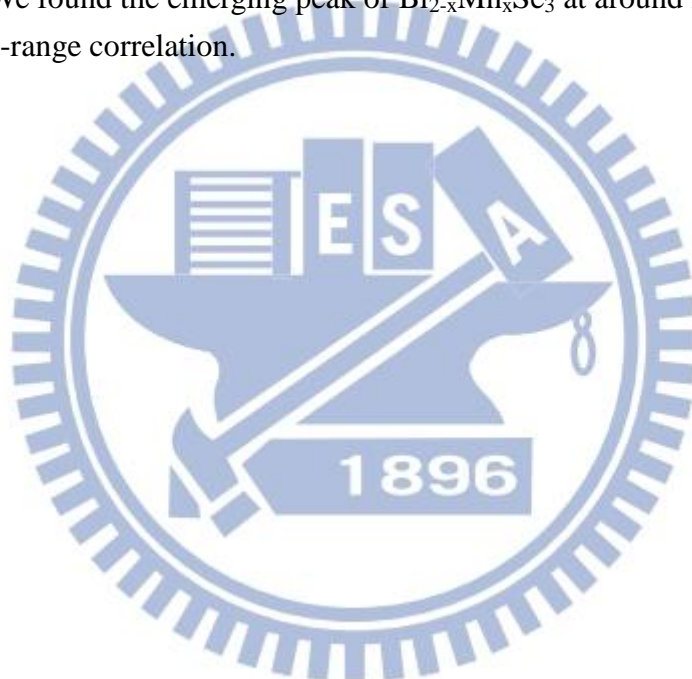
本篇論文是以核磁共振(NMR)的方式來研究同屬於拓樸絕緣體系列中摻雜過渡金屬的 $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$ ，樣品的製備方式與 Mn 摻雜濃度 x 分別為：Bridgeman Method 製備的 $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$ ，濃度 $x=0$ 及 $x=0.05$ ；化學氣相傳輸法製備的 $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$ ，濃度 $x=0.01$ 、 0.03 、 0.05 和 0.15 。我們主要量測元素為 $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$ 中的 ^{209}Bi 核磁共振頻譜訊號。

所有摻雜 Mn 的樣品 ^{209}Bi 核磁共振頻譜的頻率偏移均為負值，且頻率偏移量與 Mn 摻雜濃度 x 成正比，其原因為摻 Mn 後能帶結構改變使得自旋轉移與 g -factor 軌道交互作用對頻率偏移的影響。 $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$ 中 Bi 原子的最鄰近出現 Mn 的位置隨摻雜濃度 x 增加而提升，其反應在 ^{209}Bi 的核磁共振頻譜上會出現一個與摻雜 Mn 濃度有關的峰值，量測此峰值的 $1/T_1T$ 可發現 $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$ 在 20K 附近會出現磁性的 short-range correlation。

ABSTRACT

This thesis is used nuclear magnetic resonance to study the topological insulator of $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$. $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$ grown by Bridgeman Method with $x=0, x=0.05$ and Chemical Vapor Transport with $x=0.01, 0.03, 0.05, 0.15$, respectively. We measured the ^{209}Bi NMR signals of $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$.

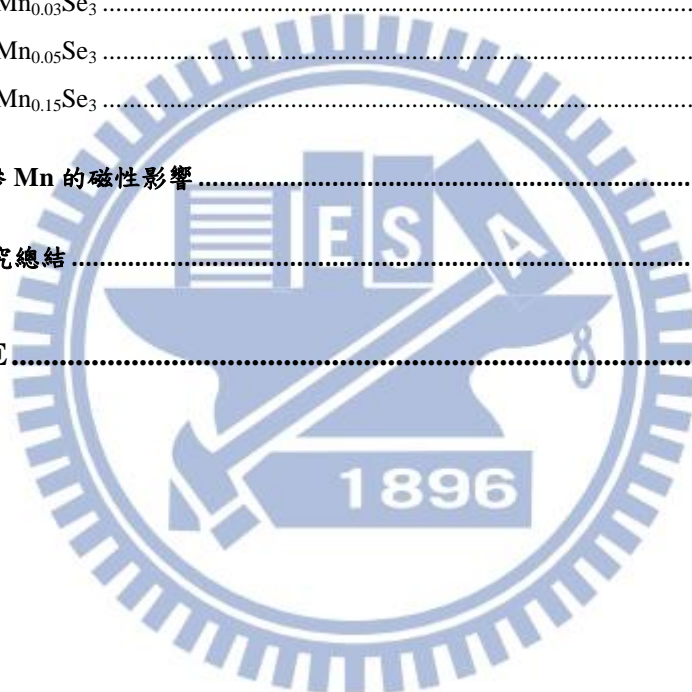
According to the emerging peak position of ^{209}Bi spectrum, we infer that the sign of the frequency shift caused by the Mn ions is negative. The negative frequency shift in a semiconductor strongly depends on the band structures that determine the orbital involved in the spin transfer and the sign of the g-factor in the contact interaction. We found the emerging peak of $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$ at around 20 K implies a magnetic short-range correlation.



CONTENTS

致謝.....	I
中文摘要.....	II
ABSTRACT.....	III
CONTENTS.....	IV
LIST OF FIGURES	VI
第 1 章 緒論.....	1
1-1、 研究背景與動機.....	1
1-2、 半導體材料 Bi ₂ Se ₃	3
第 2 章 實驗原理與儀器.....	6
2-1、 核磁共振原理介紹.....	6
2-1-1. Free Induction Decay 訊號.....	9
2-1-2. 頻率位移(Frequency Shift).....	10
2-2、 核四極共振原理介紹.....	11
2-2-1. ²⁰⁹ Bi 核磁共振頻譜.....	15
2-3、 實驗室儀器介紹	16
2-3-1. 核磁共振儀.....	16
2-3-2. 超導磁鐵與氬氣回收系統.....	19
第 3 章 樣品與研究方法.....	21
3-1、 樣品資訊.....	21
3-2、 樣品製備.....	22
3-3、 研究方法.....	23
3-3-1. 自旋回響(Spin Echo)量測法	23

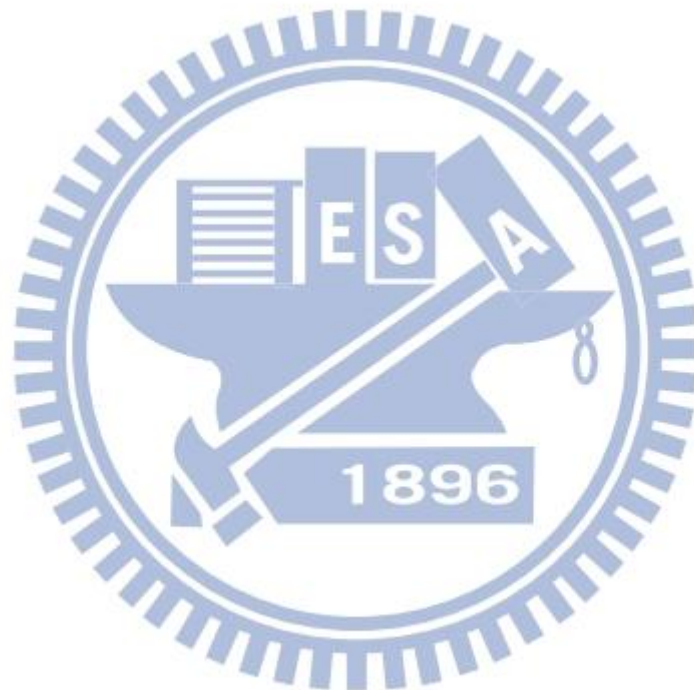
3-3-2.	自旋-晶格弛緩(Spin-Lattice Relaxation Time, T_1)	24
3-3-3.	自旋-自旋弛緩(Spin-Spin Relaxation Time, T_2)	26
第 4 章	實驗結果與分析	28
4-1、	頻譜分析	28
4-1-1.	Bi_2Se_3 的 NMR 頻譜	28
4-1-2.	Bridgeman Method 製備 $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$ 的 NMR 頻譜	30
4-1-3.	Chemical Vapor Transport 製備 $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$ 的 NMR 頻譜	31
4-2、	CVT 製備的 $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$ 磁性	35
4-2-1.	$\text{Bi}_{1.99}\text{Mn}_{0.01}\text{Se}_3$	35
4-2-2.	$\text{Bi}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Se}_3$	36
4-2-3.	$\text{Bi}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Se}_3$	37
4-2-4.	$\text{Bi}_{1.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Se}_3$	39
4-3、	Bi_2Se_3 摻 Mn 的磁性影響	40
4-4、	本文研究總結	45
REFERENCE	46



LIST OF FIGURES

Figure 1-1	Bi ₂ Se ₃ 晶格結構	4
Figure 1-2	Mn 取代 Bi 的結構	4
Figure 1-3	Mn 插入 Van Der Waals 層的結構	5
Figure 2-1	無外加磁場及有外加磁場下的能階分裂	7
Figure 2-2	自旋 $I = \frac{1}{2}$, $m_I = \pm \frac{1}{2}$ 的能階分裂	8
Figure 2-3	FID 訊號收集與產生	9
Figure 2-4	頻率位移的位移比較	11
Figure 2-5	原子核非球型對稱分布	11
Figure 2-6	黎曼效應下與電四極效應下的能階分裂	12
Figure 2-7	考慮電四極效應的核磁共振頻譜	13
Figure 2-8	僅受電四極效應造成的能階分裂	14
Figure 2-9	²⁰⁹ Bi 核磁共振頻譜	15
Figure 2-10	核磁共振儀器線路	16
Figure 2-11	探管底部樣品線路	17
Figure 2-12	網路分析儀 Labview 介面	18
Figure 2-13	示波器所看到的脈衝	18
Figure 2-14	超導磁鐵內部線路	19
Figure 2-15	超導磁鐵控制器	19
Figure 2-16	氬氣回收系統線路	20
Figure 3-1	樣品及纏繞的銅線圈	22
Figure 3-2	自旋回響的脈衝序列與訊號	23
Figure 3-3	DEFT 的脈衝序列與訊號	27
Figure 4-1	不同製程 Bi ₂ Se ₃ 的 Bi 頻譜	28
Figure 4-2	Bridgeman Method 生長 Bi ₂ Se ₃ 及 Bi _{1.95} Mn _{0.05} Se ₃ 的 ²⁰⁹ Bi 頻譜	30
Figure 4-3	CVT 生長 Bi ₂ Se ₃ 及 Bi _{2-x} Mn _x Se ₃ 的 Bi 頻譜	31
Figure 4-4	未退火 Bi _{2-x} Mn _x Se ₃ 核磁共振 ²⁰⁹ Bi 頻譜	32
Figure 4-5	Bi _{2-x} Mn _x Se ₃ 頻譜模擬	32
Figure 4-6	Mn 在 Bi nearest-neighbor 數量機率分布圖	33
Figure 4-7	CVT 生長 Bi ₂ Se ₃ 及 Bi _{2-x} Mn _x Se ₃ 的 Bi 頻譜	34
Figure 4-8	Bi _{1.99} Mn _{0.01} Se ₃ 不同溫度下的 ²⁰⁹ Bi 頻譜與磁化率	35
Figure 4-9	Bi _{1.97} Mn _{0.03} Se ₃ 的 ²⁰⁹ Bi 頻譜與磁化率	36
Figure 4-10	Bi _{1.95} Mn _{0.05} Se ₃ 的 ²⁰⁹ Bi 頻譜與磁化率	37
Figure 4-11	Bi _{1.95} Mn _{0.05} Se ₃ 中 43.65MHz、44.5MHz 及 45.2MHz 的 1/T ₂	38
Figure 4-12	Bi _{1.85} Mn _{0.15} Se ₃ 的 ²⁰⁹ Bi 頻譜與磁化率	39

Figure 4-13	Bi_2Se_3 與 $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$ 的 T_2 震盪曲線.....	40
Figure 4-14	不同長短 T_2 的 ^{209}Bi 頻譜.....	42
Figure 4-15	$\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$ 不同濃度長 T_2 的 ^{209}Bi 頻譜.....	43
Figure 4-16	Bi_2Se_3 及 $\text{Mn}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 的 relaxation 對溫度的關係.....	43



第1章緒論

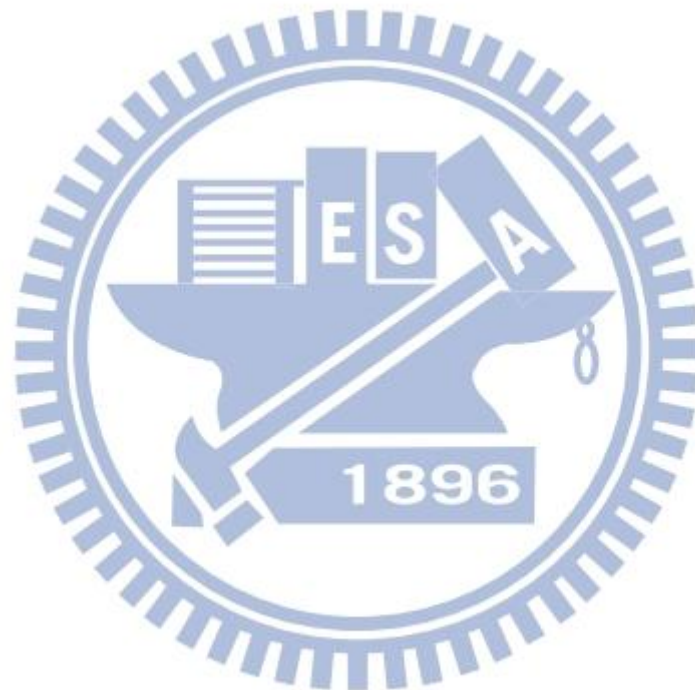
1-1、 研究背景與動機

近十年來，在科技發展快速的時代，無論工業或民生都必須使用大量能源。但人類開始面臨到能源枯竭的危機，新能源開發已是當今重要的課題，而熱電材料為眾多環保能源中極具潛力的材料之一^{[1][2][3]}。熱電效應(Thermoelectric Effect)的起源在1823年由Seebeck發現，將兩種不同金屬用線路接合，若在接點處有溫差時便會產生電位差^[4]。但之後的相關研究緩慢，直到1954年由Goldsmid和Douglas發現較高熱電效應的半導體材料後^[5]，此領域才真正受到重視。

由於工業的快速發展，使半導體無論在工業發展或實驗研究都占了極大的地位。傳統的電子元件主要是由載子電荷性質來傳遞訊息，目前已發展至奈米級別，但由於載子大小的限制以至於傳輸速度遇到瓶頸。現在實驗研究著重在半導體中摻入帶有磁性的過渡金屬元素^{[6][7]}，此類元素最外層未成對的電子帶有自旋的特性，當半導體摻入這類元素後將會開闢一條自旋極化的維度。比起傳統元件能傳輸訊息的維度增加，對元件大小或傳遞資訊的容量都有相當大的影響，發展自旋電子元件(Spintronic Devices)已成為現代的趨勢潮流^{[8][9]}。

Bi_2Se_3 是一種已知的半導體熱電材料，最近發現其又具有拓樸絕緣體(Topological Insulator, TI)的性質^{[10][11]}，TI最奇特的地方在於材料內部為絕緣體，但表面卻出現會導電的現象，這類材料中隱藏許多有趣的物理，是亟待開發研究的領域。由於拓樸絕緣體的發現使得 Bi_2Se_3 的相關研究又開始受到注目，無論是物理特性、表面光學性質或能帶結構皆有人投入研究^{[12][13][14][15][16]}，摻雜各種過渡元素的 Bi_2Se_3 研究也如火如荼地展開。然而利用核磁共振來研究 Bi_2Se_3 ，至目前為止，除本實驗室外尚未發現有NMR相關的論文發表。核磁共振是量測材料物理特性的一個好的工具，從核磁共振頻譜中可以看到材料微觀的特性，如鍵結、

磁性、晶格結構...等。有別於一般儀器量測到的是宏觀下整體平均的結果，核磁共振則是局部微觀的量測。本論文是以 Bi_2Se_3 半導體摻雜過渡金屬Mn為研究主題，利用NMR的技術，探究磁性原子是如何影響此半導體的物理特性。



1-2、 半導體材料 Bi_2Se_3

Bi_2Se_3 最早是使用在熱電材料的開發中，其 Thermoelectric figure of merit ($ZT = \frac{S^2T}{\rho\kappa}$ ，S 為 Seebeck coefficient、T 為 absolute temperature、 σ 為 electrical conductivity、 κ 為 thermal conductivity)在室溫時約為 0.6 是目前最佳的熱電材料之一且帶有反磁性，在實驗上及理論上有許多的 Bi_2Se_3 相關研究陸續進行中，如製備成奈米結構的 Bi_2Se_3 與 Bi_2Se_3 晶體相比所需的合成溫度 (synthesis temperature) 提高且具有較高熱電係數^[17]、在不同壓力條件下製備成 Bi_2Se_3 薄膜時載子濃度會隨製備壓力改變且熱電效率也會受到影響^{[18][19]}...等。除此之外也有在 Bi_2Se_3 中摻雜元素的熱電研究，如在 Van Der Waals 鍵層中插入 ^7Li 會形成帶負電的 clusters 影響能帶的大小^[20]、摻雜 ^{204}Tl 會降低載子濃度且電子遷移率提升^[21]、摻雜 Mn 會出現 spin-glass 行為^[22]、摻雜 ^{56}Fe 和 ^{52}Cr 會出現鐵磁性^{[23][24][25]}、摻雜 ^{40}Ca 會變為非金屬^{[26][27]}、摻雜 ^{112}Cd 會使傳輸性質改變^[28]、 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 會出現超導態^[29]...等。直到近來因 ARPES(Angle-Resolved Photoemission)量測中發現 Bi_2Se_3 具有表面導電而內部絕緣的性質後才又被大家拿來探討拓撲這一新性質的研究^[30]。 Bi_2Se_3 為 $R\bar{3}m$ 六方晶系的結構，其製備的同時晶格內會產生兩種缺陷：其一為 Se 的晶格空缺；其二為 Bi 取代 Se 形成的 antisite，這些缺陷的多寡會隨 Bi_2Se_3 使用不同的製備方式而改變且缺陷會影響 Bi_2Se_3 的載子濃度。

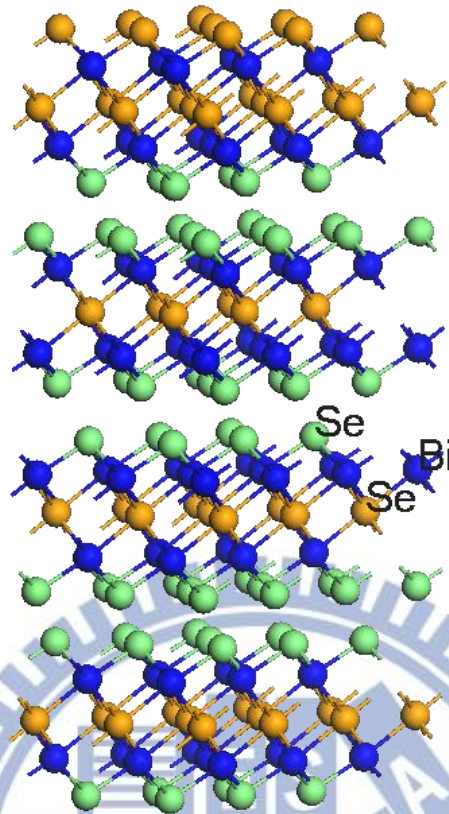


Figure 1-1 Bi_2Se_3 晶格結構

圖 Figure 1-1 是 Bi_2Se_3 的晶格結構圖，原子間是以共價鍵鍵結的 Se-Bi-Se-Bi-Se(Quintuple Layers,QL)五層結構，其中 Se 會有兩種不同的 site，而 QL 與 QL 之間彼此的 Se 又以 Van Der Waals 鍵連接^[31]。當 Bi_2Se_3 摻雜 Mn 後的結構有兩種分別為：其一為 Mn 會取代 Bi 的位置與 Se 鍵結，如 Figure 1-2；另一為 Mn 插入到 QL 與 QL 以 Van Der Waals 鍵連接的空隙間，如 Figure 1-3。

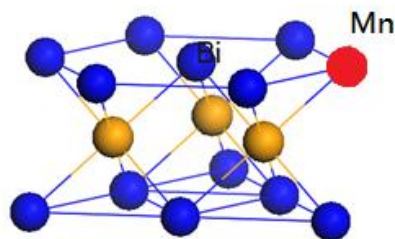


Figure 1-2 Mn 取代 Bi 的結構

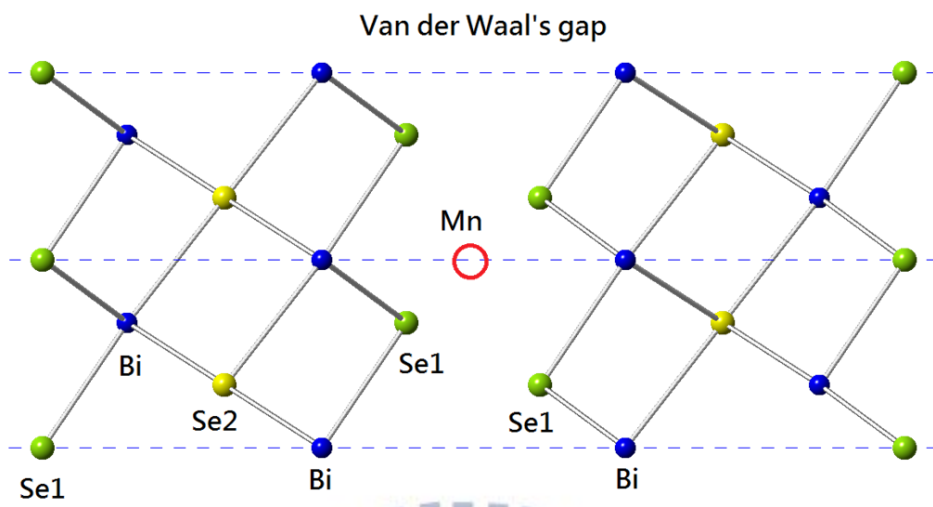
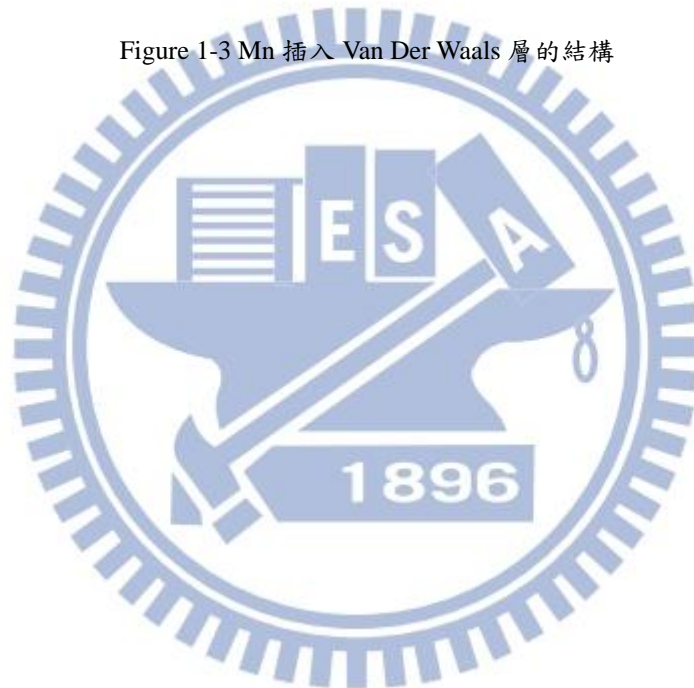


Figure 1-3 Mn 插入 Van Der Waals 層的结构



第2章 實驗原理與儀器

本論文的實驗是使用低溫 NMR 系統來研究，在這章將簡介 NMR 技術及實驗室的 NMR 系統。

2-1、核磁共振原理介紹

核磁共振現象最早於 1930 年時由 Isidor Isaac Rabi 所發現，在磁場中的原子核會沿磁場方向呈平行或反平行方向的有序排列，施加特定頻率的無線電波會使原子核的自旋會發生翻轉。而後在 1946 年 Felix Bloch 和 Edward Purcell 第一個成功觀察到固態材料中的核磁共振訊號。現在核磁共振已應用在許多研究領域中，如化學、生物、物理...等，更在醫療方面發展出核磁共振顯影(Magnetic Resonance Imaging ,MRI)技術。

核磁共振現象源於外加磁場下原子核內能階分裂的黎曼效應(Zeeman Effect)。分裂的能階差取決於外加磁場，可從數百 kHz 到 GHz 範圍，但一般常是在無線電磁波範圍 (Radio Frequency)。要產生核磁共振訊號，首要條件是原子核需具有自旋。

原子核若具有自旋，其磁矩與角動量的關係如下：

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I} \quad (2-1)$$

其中 $\vec{\mu}$ ：原子核的磁矩

\hbar ：普朗克常數(Planck's Constant, $\hbar = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$)

γ ：原子核的磁轉比(Gyromagnetic Ratio)

\vec{I} ：原子核的自旋量子數

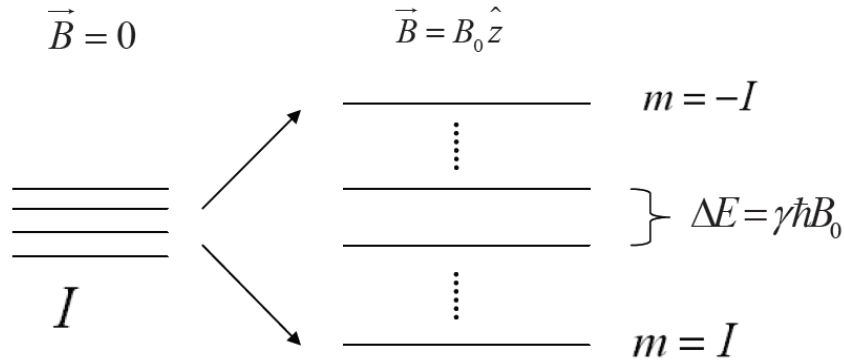


Figure 2-1 無外加磁場及有外加磁場下的能階分裂

黎曼效應(Zeeman Effect)是原子核在外加磁場下時能階產生分裂的現象。若原子核具有自旋量為 I ，外加磁場使得原為簡併態的能階造成分裂，能階共分裂成 $m = -I$ 到 $m = I$ ，共 $2I + 1$ 個能階。Figure 2-1 為自旋數 I 的原子核分別處在零磁場與外加磁場下的情況。假設外加磁場是 $\vec{B} = B_0 \hat{z}$ ，其 Hamiltonian 能量可表示為下式：

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\gamma \hbar \vec{I} \cdot \vec{B} = -\gamma \hbar B_0 I_z = -\gamma \hbar B_0 m \quad (2-2)$$

其中 \vec{B} ：外加磁場， B_0 為外加磁場在 z 方向的大小

\vec{I} ：原子核在 z 方向角量子數即為 m ，其範圍為 $I, I-1, \dots, -I$

加磁場後由黎曼效應(Zeeman Effect)所造成的能階分裂，使得原子核有機會處於這些分裂的能階上，原子核在每個分裂能階上的機率則遵守 Maxwell-Boltzman Distribution，第 $I-1$ 個能階與第 I 個能階上的原子核數目分佈比為：

$$\frac{N_{I-1}}{N_I} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = e^{-\frac{2\gamma \hbar B_0}{kT}} \quad (2-3)$$

其中 N ：能階上的原子核數目

ΔE ：第 $I-1$ 個能階與第 I 個能階間的能量差

k : Boltzmann Constant

T : Kelvin Temperature, 單位為 K

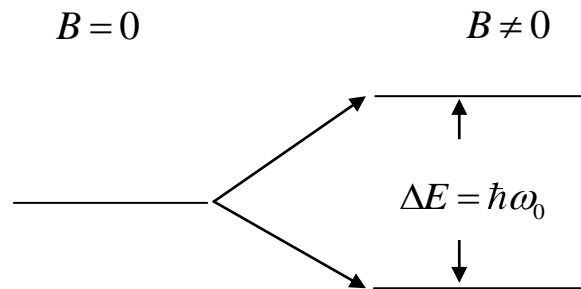


Figure 2-2 自旋 $I = \frac{1}{2}$, $m_I = \pm \frac{1}{2}$ 的能階分裂

在這以核自旋 $I = \frac{1}{2}$ 的簡單例子來講解如何取的 NMR 訊號。如 Figure 2-2, 自旋為二分之一的原子核在外加磁場中, 外加磁場 B_0 造成的能階差為 $\Delta E = \hbar\omega_0$, 以古典的方式來說明在外加磁場的作用下原子核的自旋會沿磁場方向做進動運動 (Precessional Motion), 原子核除了本身會自旋外還會隨著外加磁場做週期性公轉, 進動大小與原子核及外加磁場有關。

$$\Delta E = \hbar\omega_0 = 2\mu B_0 = \gamma\hbar B_0 \Rightarrow \omega_0 = \gamma B_0 \quad (2-4)$$

其中 ΔE : 自旋低能態躍遷到自旋高能態的能量差

在垂直於磁場方向打入交流磁場脈衝, 當脈衝頻率和式(2-4)的進動頻率相同時, 控制脈衝 t_{90} 的時間可將磁矩打到脈衝方向的平面上, 因每個自旋所受到的擾動有些許不同所以進動的速率有的快有的慢使得在平面上被脈衝極化後的磁矩由 in-phase 散開回復到 de-phase, 此過程所需的時間稱為自旋-自旋弛緩 (Spin-Spin Relaxation, T_2)。而後磁矩慢慢由平面回復到原本的外加磁場方向, 此過程所需的時間稱為自旋-晶格弛緩 (Spin-Lattice Relaxation, T_1)^[32]。

2-1-1. Free Induction Decay 訊號

核磁共振的古典描述中，可控制交流磁場電磁波輸入的時間 t_{90} 與頻率 ($\omega = \omega_L = \gamma B_0$)，使得磁矩 \bar{M} 倒在 $x'y'$ 平面上。當交流磁場電磁波的時間夠短時可將其視為一個脈衝 $\bar{B}_1(t)$ ， t_{90} 脈衝打入後使 \bar{M} 轉九十度倒在 $x'y'$ 平面上後關閉 $\bar{B}_1(t)$ 會讓 \bar{M} 在 $x'y'$ 平面上以外加磁場 \bar{B} 為中心做進動運動，因 \bar{M} 隨時間的改變使接收訊號的線圈產生感應電動勢以量測訊號，此訊號稱為 FID (Free Induction Decay)^[33]，Figure 2-3。

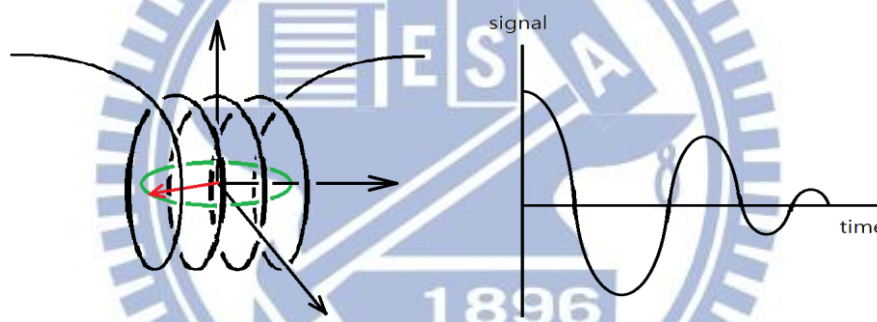


Figure 2-3 FID 訊號收集與產生

t_{90} 或 t_{180} 脈衝並非正確角度時會產生角度的偏差，若 t_{180} 脈衝角度不正確，但 t_{90} 脈衝角度正確，則 T_2 不會影響 T_1 之測定；若 t_{90} 脈衝角度不正確，而樣品 T_2 很短則不會影響 T_1 測量，但當 T_2 並非遠小於 T_1 時，在 x 軸上之殘餘量會影響 T_1 測定。

2-1-2. 頻率位移(Frequency Shift)

在材料或溶液中當固定共振頻率去激發原子核時，原子核所處的環境受到周遭的電子與原子核...等的影響使內部產生一個小磁場。因內部磁場的存在讓進動頻率與單純只有外加磁場作用時略有不同，所以需修正式(2-4)以符合實際情況：

$$\omega' = \gamma(B_0 + \delta B) = \gamma(1 + K)B_0 \quad (2-5)$$

其中 ω' ：有內部磁場下的進動角頻率

B_0 ：外加磁場在 z 方向的大小

δB ：內部交互作用產生的磁場

K ：頻率位移(Frequency Shift, $K = -\frac{\Delta B}{B_0}$)

一般頻率位移會與材料磁化率(Susceptibility)成正比，而內部造成的磁場成因有許多種，如原子核與電子的作用、電子與原子核的軌道角動量貢獻、材料中的逆磁性...等。可全部化為頻率位移表示：

$$K_{total} = K_s + K_{anis} + K_{orb} + K_{core} + K_{dia} + \dots \quad (2-6)$$

其中 K_s ：費米接觸作用由 s 電子對原子核的作用，為頻率位移主要機制

K_{anis} ：原子核自旋與電子自旋間的偶極作用

K_{orb} ：電子軌道運動與原子核自旋間的交互作用

K_{core} ：原子核周圍 p 和 d 軌域的電子影響 s 電子產生類似極化現象

K_{dia} ：材料中的逆磁性所提供的頻率位移

此現象可以從核磁共振頻譜的訊號偏離程度推算出頻率位移大小如 Figure

2-4，藉由頻率位移可以更進一步了解材料中所隱含的資訊。

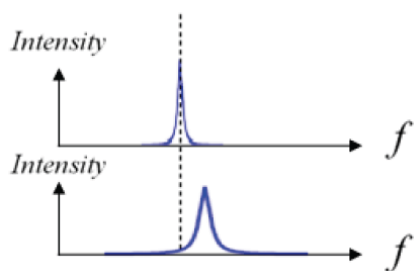


Figure 2-4 頻率位移的位移比較

2-2、核四極共振原理介紹



Figure 2-5 原子核非球型對稱分布

如 Figure 2-5，對於 $I \geq 1$ 的原子核本身非球型對稱，此時有電場梯度(Electric Field Gradient, EFG)交互作用使能階產生分裂，此作用稱為電四極效應(Electric Quadrupole Effect)。根據主軸定理(Principal Axes Theory)選擇適當的主軸使得 Hamiltonian 矩陣上的非對角線分量消失，其 Quadrupole Hamiltonian 能量可寫成式(2-7)。

$$\begin{aligned}
 H_Q &= \frac{1}{6} \sum_{i,j} V_{ij} Q_{ij} \\
 &= \frac{eQ}{6I(2I-1)} \left[V_{xx} (3I_x^2 - I^2) + V_{yy} (3I_y^2 - I^2) + V_{zz} (3I_z^2 - I^2) \right] \\
 &= \frac{eqQ}{4I(2I-1)} \left[V_{zz} (3I_x^2 - I^2) + (V_{xx} - V_{yy})(I_x^2 - I_y^2) \right] \\
 &= \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} \left[(3I_z^2 - I^2) + \eta(I_x^2 - I_y^2) \right]
 \end{aligned} \tag{2-7}$$

其中 V_{ij} : 內部電場梯度 ($V_{ij} \equiv \frac{\partial^2 V}{\partial i \partial j} \Rightarrow \sum_i V_{ij} = 0$ 符合拉普拉斯方程式)

Q_{ij} : 原子核的四電極, e 和 Q 為帶電量

I : 原子核的自旋量子數

η : 不對稱參數 (Asymmetry Parameter, $\eta \equiv \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$)

原子核若位於在 Cubic Symmetry 則內部無電場梯度所以沒有 Quadrupole Effect。如果是非立方晶格結構但具有對稱軸如 Tetragonal 和 Trigonal, 由式(2-7)的 η 不對稱參數 (Asymmetry Parameter) 可知 $V_{xx} = V_{yy} \Rightarrow \eta = 0$ 。

當 Zeeman Effect 大於 Quadrupole Effect 時可將 H_Q 視為微擾, 假設是具有軸向性對稱的材料, 其 $\eta = 0$ 。根據一階微擾理論可得:

$$E_m = -\gamma \hbar B_0 m + \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right) [3m^2 - I(I+1)] \quad (2-8)$$

其中 m : 原子核在 z 方向角量子數, 其範圍為 $I, I-1, \dots, -I$

θ : 外加磁場與 z 軸方向的電場梯度夾角

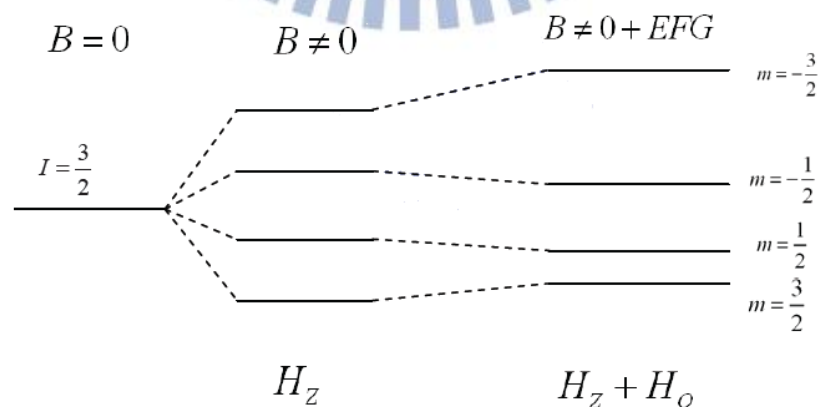


Figure 2-6 黎曼效應下與電四極效應下的能階分裂

Figure 2-6 以 $I = \frac{3}{2}$ 原子核為例，由式(2-8)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 $\omega = \omega_L = \gamma B_0$ ， $m = -\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$ 與 $m = \frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2}$ 之間的躍遷率分別為 $\omega = \omega_L \pm \omega_Q \frac{(3\cos^2 \theta - 1)}{2}$ ，其中 $\omega_Q = \frac{3e^2qQ}{2\hbar I(2I-1)}$ ，如 Figure 2-7。

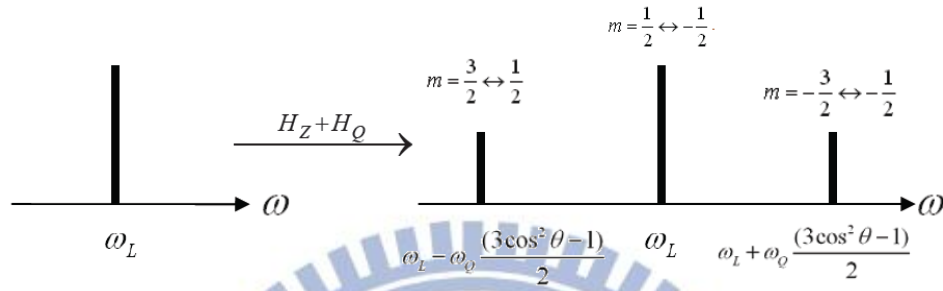


Figure 2-7 考慮電四極效應的核磁共振頻譜

Figure 2-7 中兩側成對的譜線稱為衛星線(Satellite Line)，若 $I \geq \frac{3}{2}$ 則會有其他衛星線的產生，其頻率為：

$$\omega = \omega_L \pm n\omega_Q \frac{(3\cos^2 \theta - 1)}{2} \quad (2-9)$$

其中 ω_L ：拉莫頻率(Larmor Frequency， $\omega = \omega_L = \gamma B_0$)

n ： $n=1$ 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

ω_Q ：Quadrupole Effect 微擾頻率， $\omega_Q = \frac{3e^2qQ}{2\hbar I(2I-1)}$

因 Quadrupole Effect 的影響即使沒有外加磁場也會造成能階的分裂，以 $I = \frac{3}{2}$ 為例如 Figure 2-8 所示，此時打入電磁波造成躍遷的共振技術稱為核四極共振(Nuclear Quadrupole Resonance)^[34]。

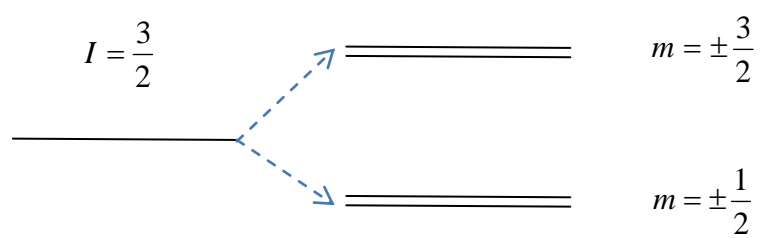
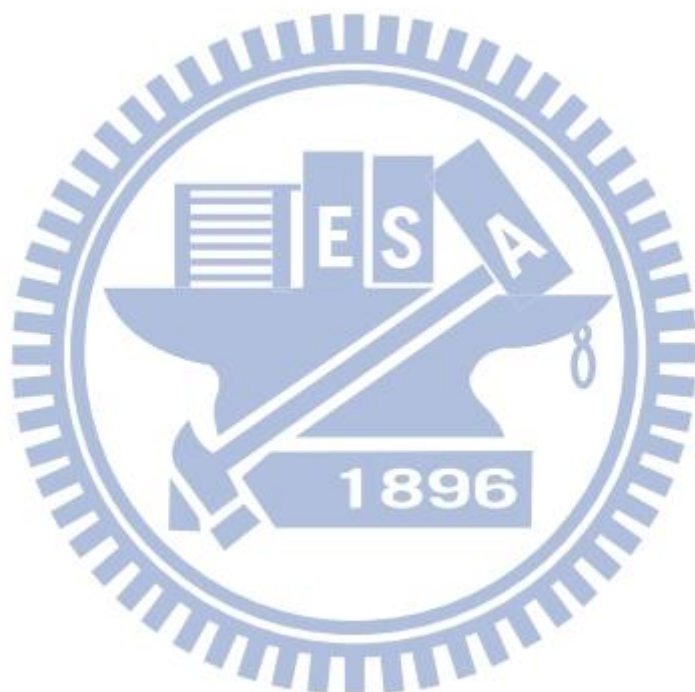


Figure 2-8 僅受電四極效應造成的能階分裂



2-2-1. ^{209}Bi 核磁共振頻譜

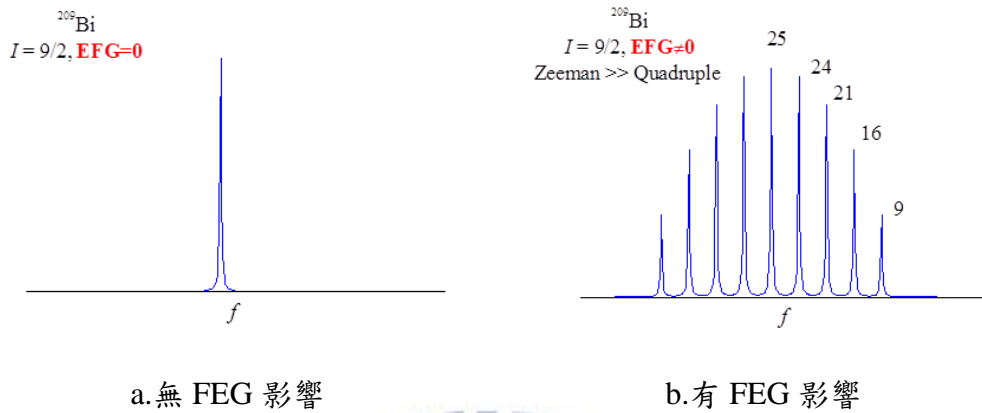


Figure 2-9 ^{209}Bi 核磁共振頻譜

^{209}Bi 原子核自旋量子數 $I = \frac{9}{2}$ ，所以 ^{209}Bi 在不受電場梯度(Electric Field Gradient, EFG)影響的情況下核磁共振頻譜應為單一 peak 的曲線如 Figure 2-9-a，當 ^{209}Bi 處在晶格內則因 Quadrupole Effect 造成能階分裂，就可能出現九根 peaks，其位置由式(2-10)決定，如 Figure 2-9-b。

$$f_{m \leftrightarrow (m-1)} = \gamma(1+K)B + \frac{1}{2} \nu_Q \left(m - \frac{1}{2} \right) \left(3\cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi \right) + \left(2nd \text{ order} \right) \quad (2-10)$$

其中 ν_Q : NQR frequency

θ, ϕ : magnetic field angles

2-3、實驗室儀器介紹

2-3-1. 核磁共振儀

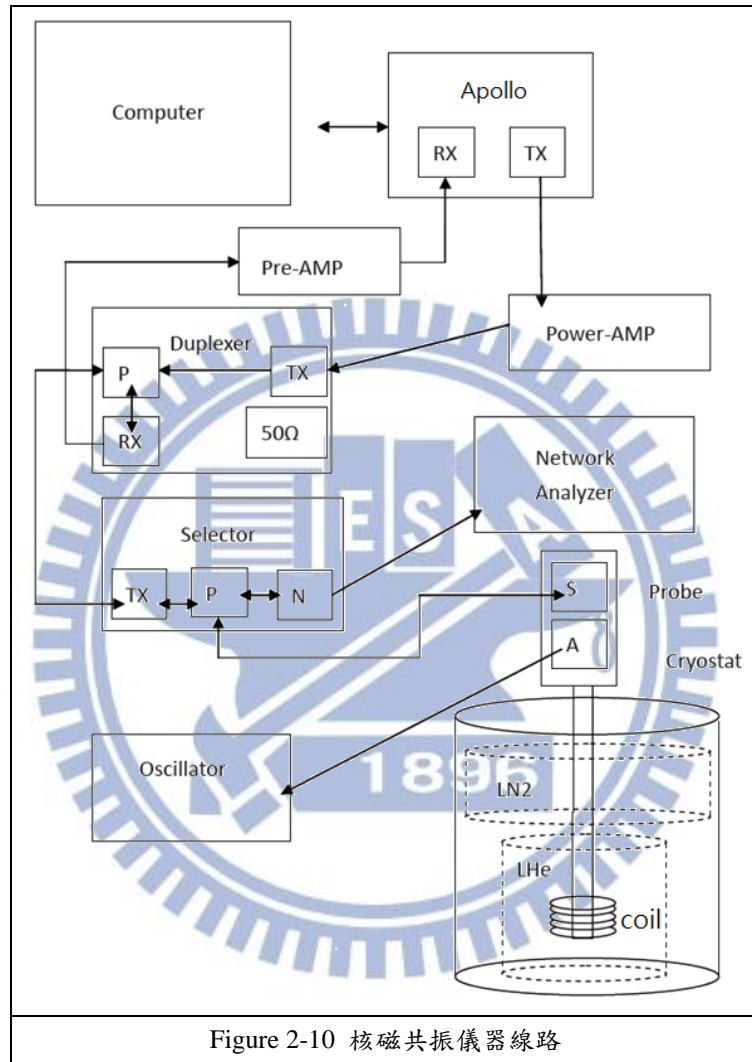


Figure 2-10 核磁共振儀器線路

Figure 2-10 為實驗室中核磁共振實驗的架構圖，我們使用自製的低溫 NMR probe，spectrometer 是由 Tecmag 製造其型號為 Apollo，藉由 NTNMR 軟件來設定 NMR 脈衝參數(Pulse Parameter)，如脈衝頻率、脈衝長度、輸入脈衝與接收訊號的開門開關時間、接收訊號的延遲時間...等。

脈衝由 TX(Transmitter)端輸出經功率放大器(Power Amplifier)放大脈衝訊號，接著訊號通過雙工器(Duplexer)的 TX 端由內部線路傳達到 P(Probe)端，之後再傳

到選擇器(Selector)的 TX 端，選擇器可以控制 TX、P 和 N(Network Analyzer)這三端其中任兩端相連接。

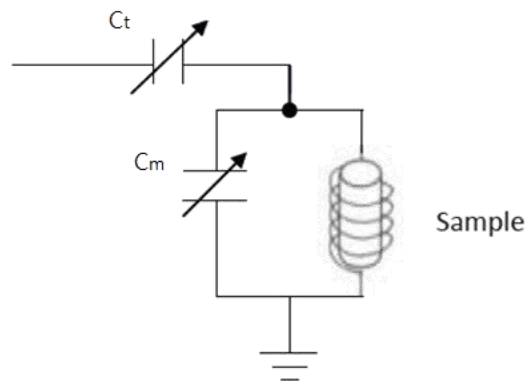


Figure 2-11 探管底部樣品線路

擷取訊號前 P 和 N 是連接的，這時可用網路分析儀(Network Analyzer)檢視內 probe LC 線路的共振頻率位置，在樣品放置的線路為 Figure 2-11，兩個電容主要的功能是用來調變線路阻抗使脈衝輸入時的反射降低，而線圈是用來激發樣品及做為激發後樣品放出訊號的接收器，LC 電路的共振頻率為：

$$\omega_R = \frac{1}{\sqrt{LC}}, C = C_t + C_m \quad (2-11)$$

可藉由馬達控制兩個電容大小以調整內部線路的共振頻率與實驗脈衝頻率 (Observe Frequency) 大小一致，如此便可有效降低脈衝能量在輸入線路時的反射程度使樣品激發達到最好效果。從網路分析儀所看到的情況如 Figure 2-12，橫軸為頻率而縱軸為強度大小，強度大小表示如：

$$I = \ln \frac{\text{reflectRF}}{\text{inputRF}} \quad (2-12)$$

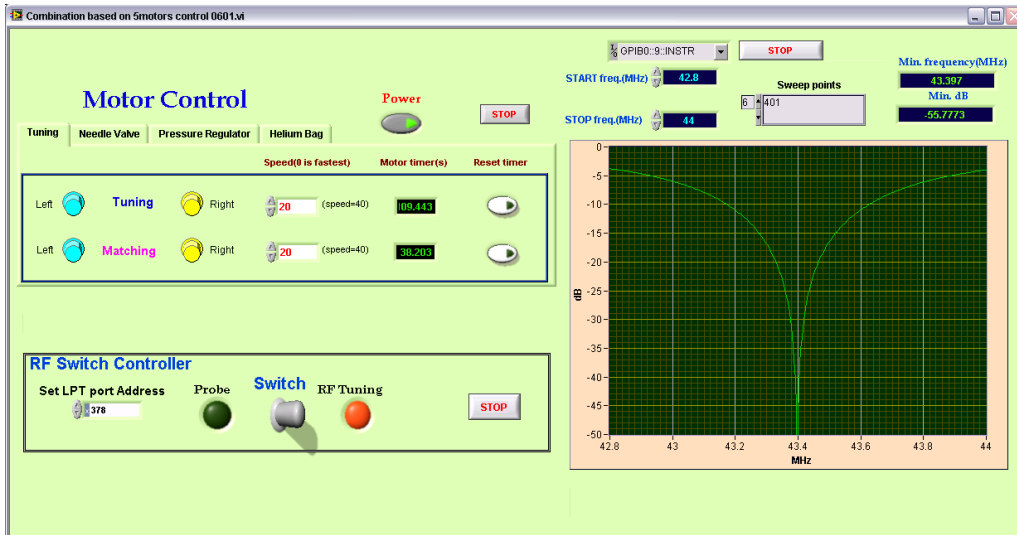


Figure 2-12 網路分析儀 Labview 介面

若反射與輸入脈衝相同則強度為零，當強度小於零表示大部分脈衝能量不會在輸入時反射回去。確定好脈衝及線路後就將選擇器改為 P 端和 TX 端連接，這樣所輸入的脈衝便會經選擇器 P 端傳送到 S 端激發樣品，之後再由接收器將所收集的訊號傳回雙工器 P 端，藉由兩個不同頻帶濾波器的工作原理使得訊號會從雙工器 RX 端傳至放大器上將訊號放大並傳回 RX 端，之後再傳到電腦內將此數據紀錄。在樣品旁有放置天線連接 A 端與示波器，此目的為檢測輸入脈衝的完整性，若從示波器上發現到脈衝有放電現象則需要調整脈衝輸出參數以避免放電，如 Figure 2-13。

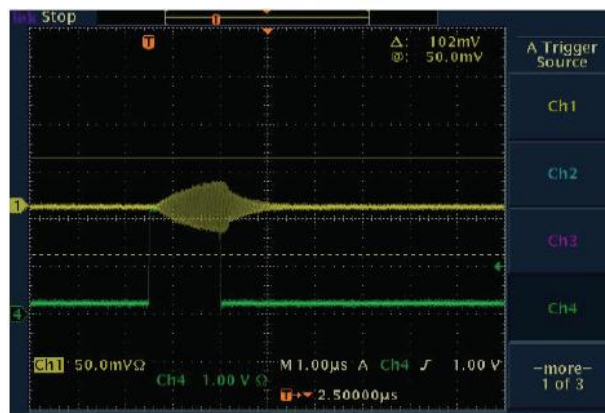


Figure 2-13 示波器所看到的脈衝

2-3-2. 超導磁鐵與氦氣回收系統

實驗中除了需改變溫度外也要變化磁場，本實驗室使用液態氦來調變溫度，最低可達 1.5K，液態氦除了控制溫度外還能讓超導磁鐵保持在超導狀態。超導磁鐵內部構造示意圖如 Figure 2-14，在液態氦外還有一層液態氦用來保溫以免內部溫度散失過快。Figure 2-15 為超導磁鐵控制器，主要是利用電流大小控制磁場高低，當加熱器打開時會產生電阻用來增加電流提高磁場，加熱器關上後電流在左邊超導材質的封閉導線上流通產生穩定磁場且不需額外施加電流。

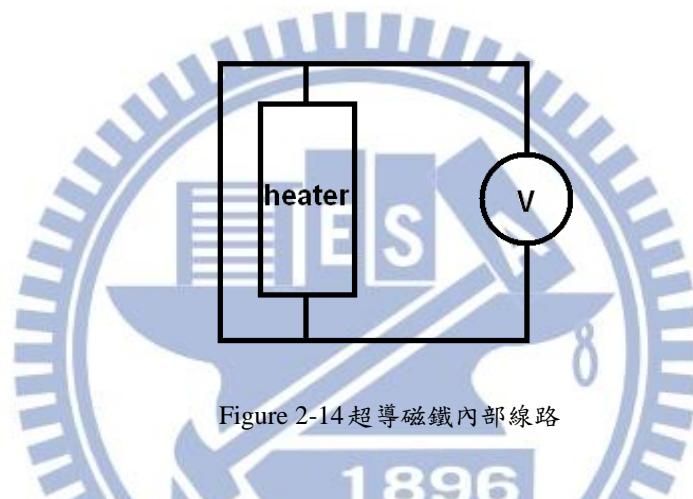


Figure 2-14 超導磁鐵內部線路



Figure 2-15 超導磁鐵控制器

昂貴的液態氦就算不使用約一個星期就會揮發殆盡，一次實驗需做兩個星期到兩個月左右。所以液態氦使用消耗之大可想而知，為了有效降低成本而設計一套氦氣回收系統，此系統可將揮發成氣體的氦氣集中收集、過濾後重新壓縮成液態氦重複利用。

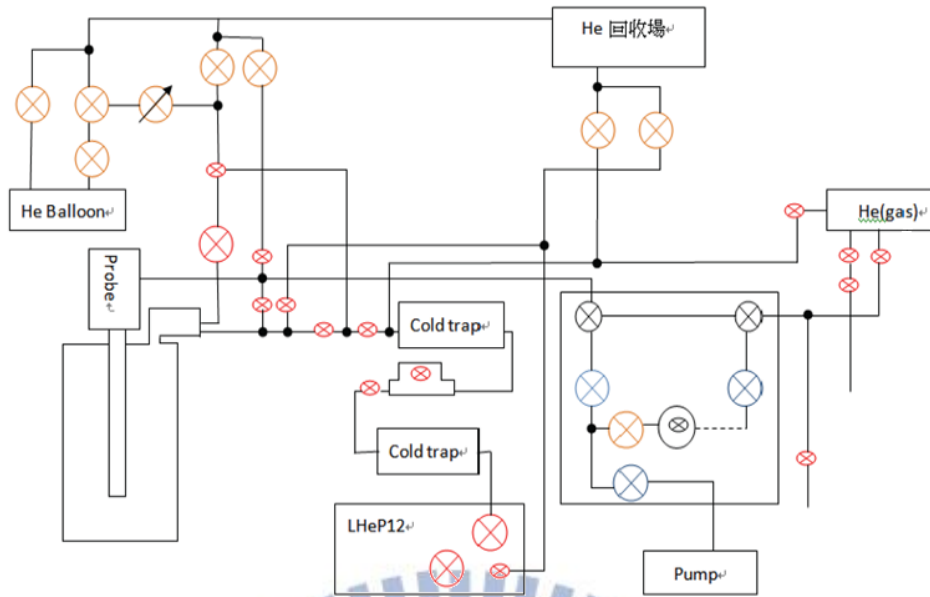


Figure 2-16 氦氣回收系統線路

如 Figure 2-16 所示，氦氣回收系統一共分為三個部分，分別為液氦壓縮機 (LHeP12)、兩個空氣過濾管 (Cold Treaps) 及氦氣回收袋 (He Balloon)。液氦壓縮機主要是藉由水冷方式將壓縮時的熱能帶走；空氣過濾管利用氣體的凝固點 (Freezing Point) 不同來純化氦氣，使壓縮機避免阻塞；氦氣回收袋能先將未壓縮的氦氣收集起來供壓縮機使用。

第3章樣品與研究方法

3-1、 樣品資訊

$\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$ 在早期作為熱電材料時著重在band structure的研究為何其具有高熱電性質，在摻雜Mn以後會呈現順磁性行為且在約30K時會出現spin-glass的現象^{[35][36]}，當時文獻只量測其物理特性如今我們使用NMR的技術探來究材料內部。

本論文研究不同濃度的 $\text{Mn}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 樣品為台灣大學凝態中心的周方正教授所提供。 $\text{Mn}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 樣品 Mn 濃度 x 分別為：x=0.01 的 $\text{Bi}_{1.99}\text{Mn}_{0.01}\text{Se}_3$ 、x=0.03 的 $\text{Bi}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Se}_3$ 、x=0.05 的 $\text{Bi}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Se}_3$ 、x=0.1 的 $\text{Bi}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Se}_3$ 、x=0.15 的 $\text{Bi}_{1.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Se}_3$ 。樣品的製程分為 Bridgeman Method 及 CVT(Chemical Vapor Transport)兩種長晶方式：

* Bridgeman Method	* Chemical Vapor Transport
Bi_2Se_3	Bi_2Se_3 without annealing
$\text{Mn}_{0.05}\text{Bi}_2\text{Se}_3$	$\text{Bi}_{1.99}\text{Mn}_{0.01}\text{Se}_3$
	$\text{Bi}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Se}_3$
	$\text{Bi}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Se}_3$
	$\text{Bi}_{1.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Se}_3$

3-2、 樣品製備

第二章介紹的核磁共振原理，激發樣品後訊號是由感應電動勢的方法來接收，所以量測前必須在樣品周圍均勻的纏繞線圈，如 Figure 3-1。Bi_{2-x}Mn_xSe₃ 查看 NMR 元素週期表可知量測元素的磁轉比大小並，對應外加磁場 65.77KG 大小去計算纏繞圈數，選擇粗細適當的銅漆包線纏繞圈數約十二圈左右可使整體共振線路達到 30-80MHz 的範圍與加磁場後 Bi_{2-x}Mn_xSe₃ 會產生 NMR 訊號的區段相合，銅線的訊號與樣品可能產生訊號的地方相差甚遠，所以可避免訊號的錯誤量測。

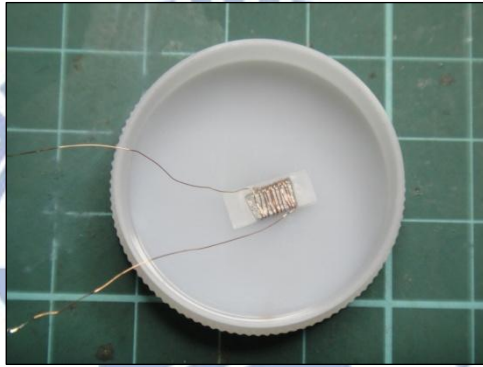


Figure 3-1 樣品及纏繞的銅線圈

3-3、 研究方法

核磁共振的探究方法是採用自旋回響(Spin Echo)方式來收集頻譜的訊號，以固定的頻率間隔掃描有 NMR 訊號的頻率區間，在頻譜最大訊號及我們有興趣的地方上量測 T_1 和 T_2 ，以此方式在不同溫度下收集各個樣品的 NMR 頻譜訊號作為後續結果分析的基礎。

3-3-1. 自旋回響(Spin Echo)量測法

此法為 Hahn 在 1950 年提出，脈衝序列為在 x 方向打 t_{90} 脈衝過時間 τ 後再往 x 方向或 y 方向打 t_{180} 脈衝。第一個 t_{90} 脈衝主要是將 z 方向磁矩轉 90 度打到 xy 平面上，經過 τ 時間讓極化的磁矩自旋分散到一半時打入 t_{180} 脈衝使全部自旋反轉 180 度的方向，因反轉後方向相反所以原本散亂的自旋過 2τ 秒後會先重新聚合增大磁矩強度才又慢慢衰退至最低，如此便會產生一個背靠背的 FID 訊號也稱做自旋回響，如 Figure 3-2^[37]。

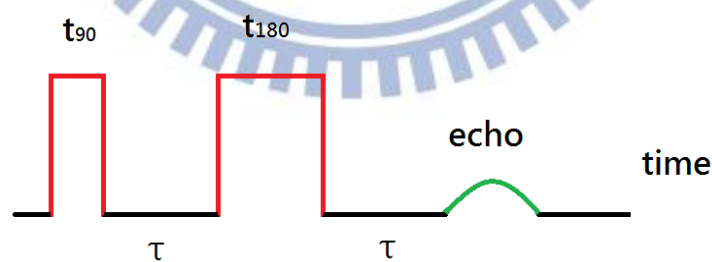


Figure 3-2 自旋回響的脈衝序列與訊號

3-3-2. 自旋-晶格弛緩(Spin-Lattice Relaxation Time, T_1)

使用不同的電磁波脈衝來破壞原本的狀態，之後關閉脈衝開始觀察恢復到平衡狀態的過程。所謂的自旋-晶格弛緩(Spin-Lattice Relaxation, T_1)過程是在垂直於外加磁場的方向輸入電磁脈衝 t 秒使得淨磁矩轉九十度躺在垂直面上，以量子角度來看代表高能階與低能階的數目相同，則稱這為 t_{90} 脈衝。輸入時間從 t 秒延長到 $2t$ 秒會使淨磁矩與開始的方向翻轉 180 度，稱此脈衝為 t_{180} 脈衝。

自旋-晶格弛緩過程時釋出能量為共振脈衝時吸收的能量，過程進行之快慢受到分子構造、溶液黏滯性、溫度...等影響，若樣品中存有順磁性物質會使得弛緩較快。可利用 T_1 來探討物質內分子動力現象，如分子構造、庫倫作用、擴散作用...等。自旋-晶格弛緩測定方法有兩種，分別是：回覆飽和法(Saturation Recovery)和反轉回復法(Inversion Recovery)，本論文中採用的是回覆飽和法。

*回覆飽和法：

量測核磁共振 T_1 時最常使用的就是回覆飽和法，使用的脈衝為 $t_{90}-t_{90}$ 脈衝序列。設 z 軸為外加磁場方向，在沿 y 軸方向打入一個 t_{90} 脈衝，使 z 軸方向的磁矩 M_0 轉至 x 軸，經過一段時間 τ ($\tau \gg T_1$) 後部份磁矩回到 z 軸。再次打入 t_{90} 脈衝把此部份磁矩轉至 x 軸加以偵測，磁矩回覆時所測量到的磁性可以表示如下：

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} \Rightarrow \int_0^{M_z} \frac{dM}{M_0 - M_z} = \frac{1}{T_1} \int_0^t dt \quad (3-1)$$

$$\ln \frac{M_0}{M_0 - M_z} = \frac{t}{T_1} \Rightarrow M_z(t) = M_0 [1 - e^{-\frac{t}{T_1}}]$$

其中 M_z : z 軸方向經 t 時間後剩餘之淨磁矩

$$M_0 : \text{外加磁場磁化強度, } M_0 = \chi_0 B_0 = \frac{CB_0}{T}$$

T_1 : 自旋-晶格弛緩(Spin Lattice Relaxation)

t : 時間

使用此法的條件是 $T_1 \gg T_2$, 自旋-自旋弛緩時間若很短, 經 t 時間後 T_2 已經完全去相(de-phase), 不會殘餘在 x 軸上所以測量 T_1 值不受到 T_2 影響^[38]。



3-3-3. 自旋-自旋弛緩(Spin-Spin Relaxation

Time, T_2)

自旋-自旋弛緩(Spin-Spin Relaxation Time)現象發生在打入 t_{90} 脈衝使沿 z 方向的磁矩躺平在磁場垂直面上，打入的脈衝可能為 x 方向或 y 方向會使磁矩集中趨向脈衝方向，一但輸入脈衝停止時這些被強制指向同方向的磁矩會開始對外加磁場做進動。因磁場的不均勻如式(3-2)所表示，使得每一個自旋磁矩所感受到的影響並不一樣，所以進動的速率也有些許不同，有的速率快、有的速率慢，經過一段時間後磁矩會擴散指向四面八方，淨磁矩也由最大變為最小，因此自旋-自旋弛緩也被稱做橫向弛緩(Transverse Relaxation)。自旋-自旋弛緩的測定方法有兩種，分別為：DEFT 測量法和 CP(Carr-Purcell)量測法，此實驗是使用 DEFT 法量測 T_2 。

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \gamma \Delta H_0 \quad (3-2)$$

其中 T_2^* ：量測所得到的自旋-自旋弛緩，一般可忽略影響當做樣品的 T_2

T_2 ：自旋-自旋弛緩(Spin Spin Relaxation Time)

ΔH_0 ：不均勻的小磁場

*DEFT 測量法：

於 1969 年時 Becker 提出增加效益的 DEFT 法，這方法是依自旋回響法在打完 x 方向的 t_{180} 脈衝後過 τ 秒再次往 x 方向打入 t_{90} 脈衝，使脈衝序列回到自旋回響方的開始如此反覆下去讓訊號收集更加有效率。

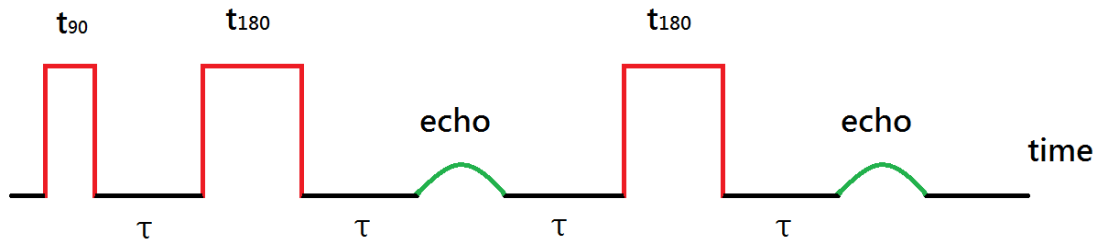


Figure 3-3 DEFT 的脈衝序列與訊號

當我們在脈衝序列間加入與 τ 大小有關的時間表後，就可以藉由改變時間 t 所獲得之訊號衰退得知 T_2 值，表示公式如下：

$$M_x^R(t) = M_x^R(0) \cdot e^{-t/T_2} \quad M_y^R(t) = M_y^R(0) \cdot e^{-t/T_2} \quad (2-10)$$

其中 M_x^R ：x 方向的磁化強度

M_y^R ：y 方向的磁化強度

t ：時間



第4章實驗結果與分析

4-1、 頻譜分析

4-1-1. Bi_2Se_3 的 NMR 頻譜

首先我們先來看 Bi_2Se_3 的 ^{209}Bi NMR 頻譜以辨別接下來 Mn-doped 的 Bi_2Se_3 頻譜有何改變，見 Figure 4-1，此頻譜數據來源為賴宗佑的碩士論文^[39]。

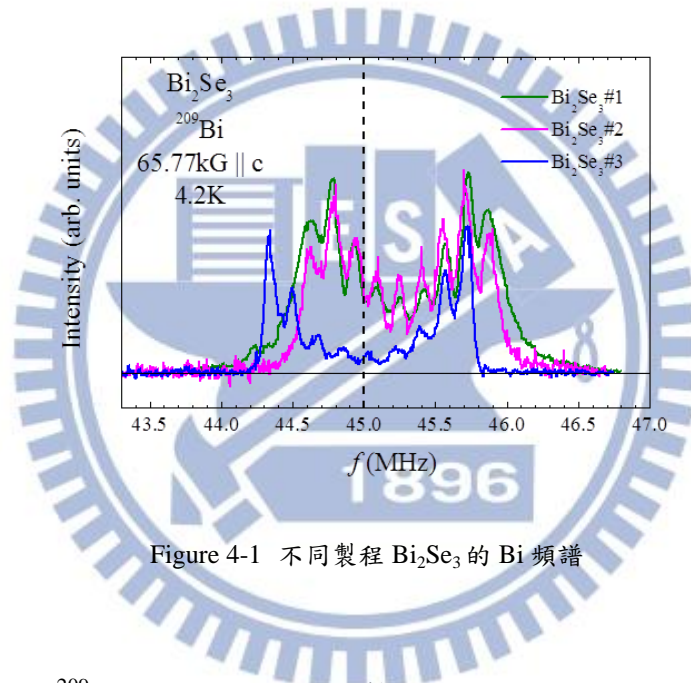


Figure 4-1 不同製程 Bi_2Se_3 的 Bi 頻譜

Figure 4-1 中 ^{209}Bi 頻譜為三個不同製程的 Bi_2Se_3 ，樣品一為 chemical vapor transport；樣品二為 traveling solvent zone；樣品三為 self-flux growth。由圖可看出核磁共振頻譜與樣品的成長方式有關， Bi_2Se_3 中的晶格缺陷，如：Se 空缺及 Bi antisite (Bi 錯位到 Se 位置) 會使頻譜線變寬^[40]，同時也會影響載子濃度造成頻譜出現在不同位置。因此，從 Figure 4-1 頻譜中可看出樣品的品質會隨著製備方式而改變，其中樣品三品質最好。雖然頻譜不盡相同，但仍可區分出因 quadrupolar effect 而產生的九根 peaks，這表示 Bi_2Se_3 中 Bi 只有一種 site，頻譜中並未能看到從 Bi_2Se_3 表面態及 Bi antisite 的訊號。

另外，Figure 4-1 出現intensity anomaly，與典型的quadrupolar NMR頻譜明顯的不同，見Figure 2-9-b與Figure 4-1。原因是peak間的自旋-自旋弛緩不同，中間peak的 T_2 短導致磁矩強度遞減較快而兩旁peak的 T_2 長強度遞減較慢，造成訊號接收時的強度不同所以在頻譜呈現內凹的山谷形狀。

瞭解了 Bi_2Se_3 的NMR頻譜主要特徵，接下來將探討我們所量測的Mn-doped Bi_2Se_3 樣品，分析其spectrum是如何因Mn-doped改變，進而瞭解磁性Mn原子是如何改變 Bi_2Se_3 的物理特性。量測樣品分別由Bridgeman及CVT方法製備，以下將依製備方式分開來個別探討。



4-1-2. Bridgeman Method 製備 $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$ 的

NMR 頻譜

我們所取得由 Bridgeman Method 製備的樣品有兩個：其一為未摻雜 Mn 的 Bi_2Se_3 ；其二為摻雜 Mn 濃度 $x=0.05$ 的 $\text{Bi}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Se}_3$ 。

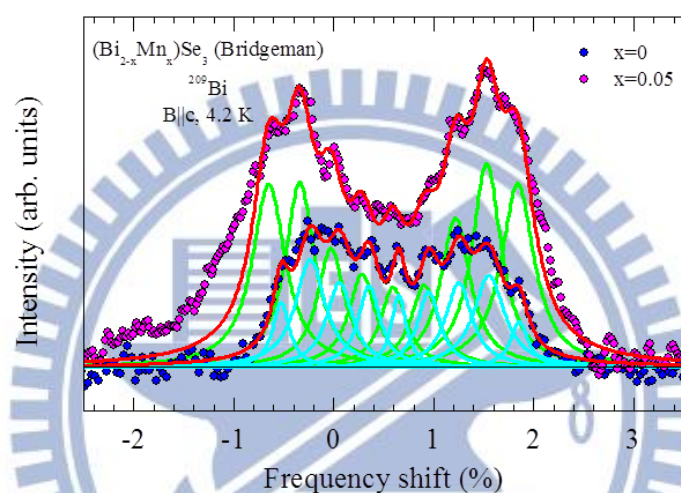


Figure 4-2 Bridgeman Method 生長 Bi_2Se_3 及 $\text{Bi}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Se}_3$ 的 ^{209}Bi 頻譜

Figure 4-2 為它們的 ^{209}Bi 頻譜。紅色曲線是使用式(2-13)做 curve-fitting 後的結果，綠色及藍色的曲線是 9 個各別組成的 peaks。

圖中顯示 Bi_2Se_3 頻譜與用其他方法製備的 Bi_2Se_3 頻譜 (Figure 4-1) 差不多，但頻譜的線寬增加很多這表示用 Bridgeman Method 製備出來的樣品品質較低。摻雜 Mn 造成內部磁場與電場梯度改變及分布，使得 $\text{Bi}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Se}_3$ 頻譜的線寬更大，藉由 curve-fitting 的曲線可看出 $\text{Bi}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Se}_3$ 的頻譜度往左偏移，且發現左邊尾巴的部分無法以單一個 Bi site 的譜線去擬合。這意味著 $\text{Bi}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Se}_3$ 中的 Bi 至少處在兩種不同環境的位置，其分別為周遭鄰近 Mn 較多的 Bi site 及周遭鄰近 Mn 較少的 Bi site。

4-1-3. Chemical Vapor Transport 製備 $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$

的 NMR 頻譜

由 CVT 製備的樣品共有六個，其中未摻雜的 Bi_2Se_3 有兩個其差別為退火及未退火，可由兩者頻譜了解退火對樣品的影響。另外四個摻 Mn 的樣品其濃度 x 分別為 $x=0.01$ 、 $x=0.03$ 、 $x=0.05$ 及 $x=0.15$ ，從頻譜變化可比較出隨濃度上升而受到摻雜的 Mn 所帶來的影響。

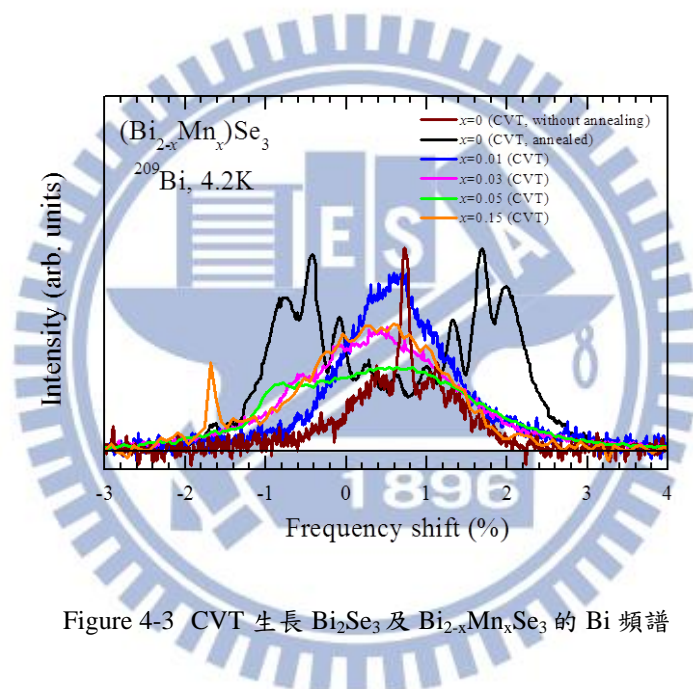


Figure 4-3 CVT 生長 Bi_2Se_3 及 $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$ 的 Bi 頻譜

Figure 4-3 中黑色和咖啡色分別為退火和未退火 Bi_2Se_3 的 Bi 頻譜，兩者頻譜明顯的不一樣。未經退火的 Bi_2Se_3 並沒有 intensity anomaly 現象，但兩旁 quadrupolar peaks 解析度很差，與退火過的 Bi_2Se_3 相比品質較差。

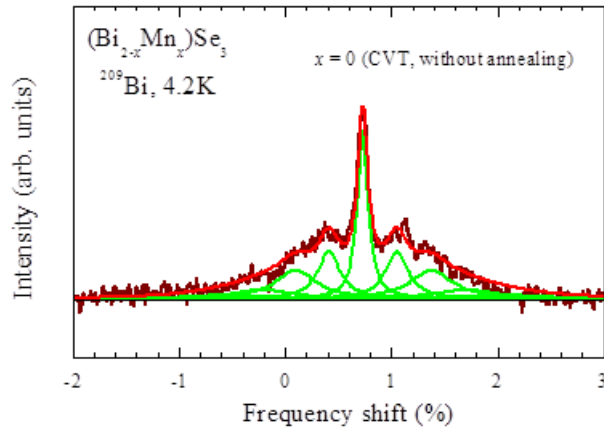


Figure 4-4 未退火 $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$ 核磁共振 ^{209}Bi 頻譜

Figure 4-4 中將未退火的 ^{209}Bi 頻譜根據式(2-10)，用 9 個 Lorentzian 去做 curve-fitting，線寬則是根據下式：

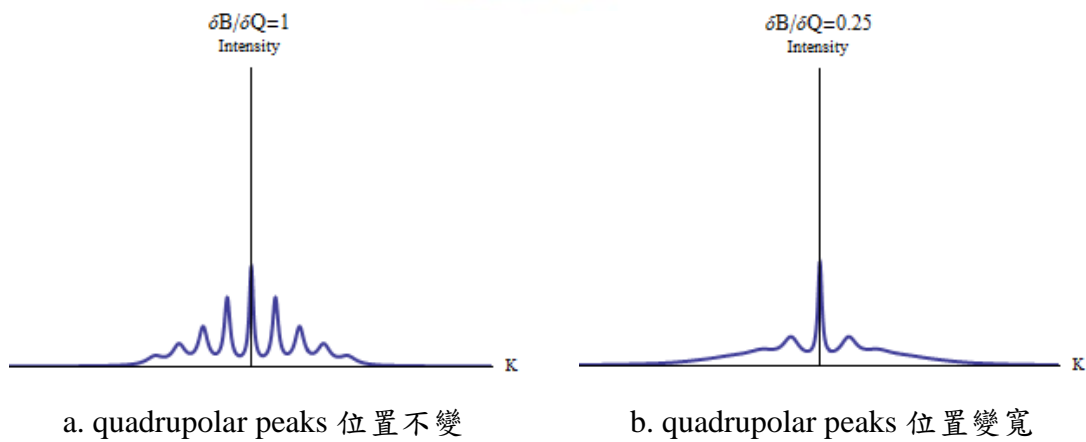
$$\delta K_n = \sqrt{\delta B^2 + (n\delta Q)^2} \quad (n = -4, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, 4) \quad (4-2)$$

其中 δK_n ：第 n 個 quadrupolar peaks 的頻率位移(Frequency Shift)

δB ：magnetic broadening width

δQ ：quadrupolar broadening width

n ：quadrupolar peaks



a. quadrupolar peaks 位置不變

b. quadrupolar peaks 位置變寬

Figure 4-5 $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$ 頻譜模擬

我們發現 $dQ=0.17$ 比 $dB=0$ 來的符合實驗數據，較大的 quadrupolar 線寬意味著未退火的樣品中有大量的缺陷存在，與退火過的 Bi_2Se_3 相比品質較差。

以 CVT 製備的 $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$ 除線寬增加外在低頻處還多出額外的 peak，且整體頻譜隨著摻 Mn 濃度的提升而往左偏移幅度越大。在無磁性半導體中頻率偏移主要為 Fermi contact interaction 所主導，Fermi contact interaction 是由原子核與導帶中 s-character charge carriers 交互作用的影響，Fermi contact interaction 造成的頻率偏移與載子濃度成正比且為正的頻率位移。對稀磁性半導體來說，磁性原子摻雜後也會造成頻率偏移，且這部分的偏移會隨摻雜濃度提升而增加。

在低頻處產生的新 peak 為晶格中靠近 Mn 的 Bi site 所提供，由於 Bi 和 Mn 沒有直接的化學鍵結所以 Mn 的磁性是由 conduction electron 的 transferred hyperfined interaction 傳至 Bi 上。根據新生 peak 位置可推斷摻 Mn 後造成的頻率位移為負方向，在半導體中頻率位移的正負號與能帶結構有很大的關聯。因 Mn 的摻雜使的軌道交互作用改變影響到 spin transfer 與 g-factor 的正負大小，所以摻 Mn 後的頻率偏移為負。

假如摻入的 Mn 為隨機分布，Mn 在 Bi nearest-neighbor 不同 site 的數量分布可用二項式求得機率 $P(n)$ ：

$$P(n) = \frac{6!}{(6-n)!n!} \left(\frac{1-x}{2}\right)^{6-n} \left(\frac{x}{2}\right)^n \quad (4-3)$$

其中 x ： $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$ 中 Mn 的摻雜濃度

n ：Bi 鄰近的 Mn 原子數

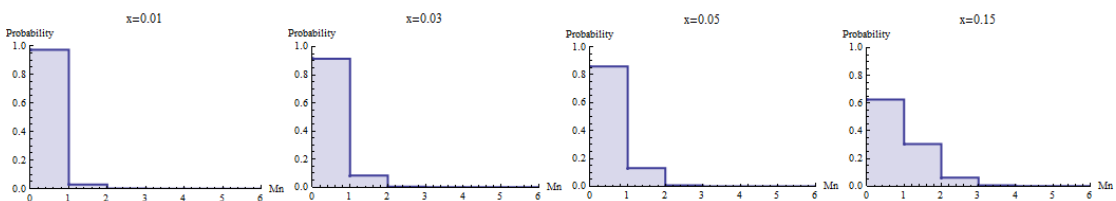


Figure 4-6 Mn 在 Bi nearest-neighbor 數量機率分布圖

由 Figure 4-6 可知各種 Mn 摻雜濃度下 Bi 鄰近的 Mn 原子數機率分布，濃度小於 $x=0.05$ 時有一個 Mn 在 Bi 旁邊的 site 出現，如下圖所見濃度 $x=0.01\sim 0.05$ 的頻譜確實多出一個不同位置的 peak。

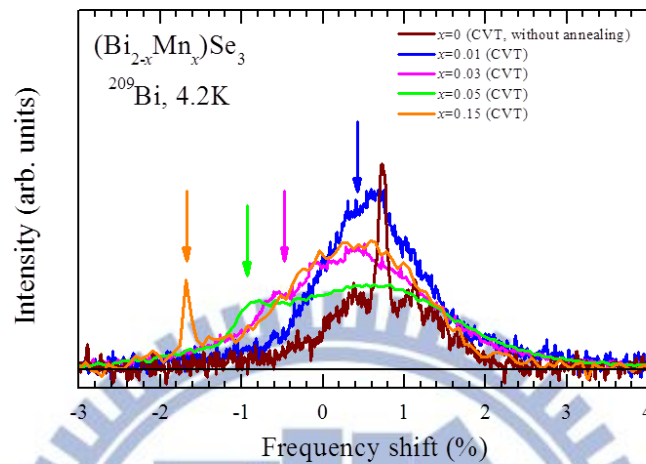


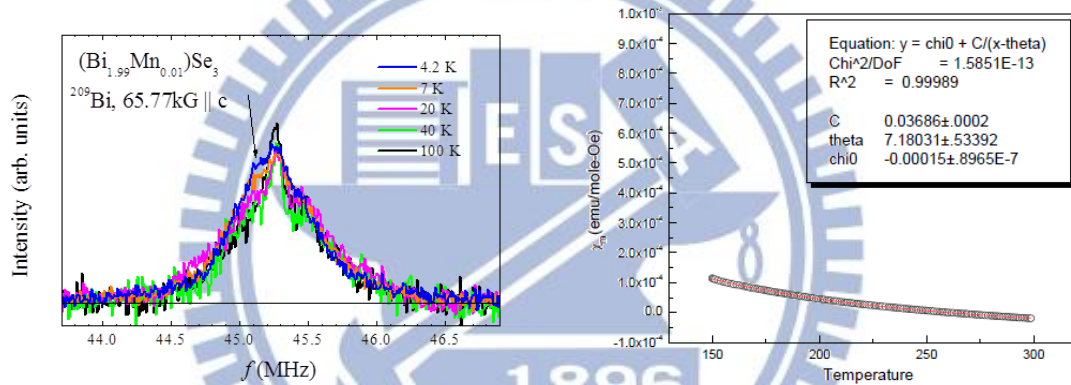
Figure 4-7 CVT 生長 Bi₂Se₃ 及 Bi_{2-x}Mn_xSe₃ 的 Bi 頻譜

Figure 4-7 中因摻雜 Mn 而新生的額外 peak 隨著 Mn 濃度 x 的增加而遠離 ²⁰⁹Bi 的主要頻譜位置，因當一個 Mn 在 Bi nearest-neighbor 的 site 的情況下，Mn 帶有磁性會磁化附近的 Bi 且隨著濃度增加而磁矩變大。Mn 濃度 $x=0.15$ 時的箭頭所標示的尖銳 peak 並未發現到有 quadrupolar satellites，原因可能為 quadrupolar frequency 的分布過寬或是 quadrupolar splitting 過大。有趣的是 Bi_{2-x}Mn_xSe₃ 和未過火的 Bi₂Se₃ 相同都沒發現 intensity anomaly 現象，目前 intensity anomaly 似乎只在接近理想化學計量比且低缺陷的 Bi₂Se₃ 上觀察到。

4-2、 CVT 製備的 $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$ 磁性

前面一節從 NMR 頻譜的 peak 變化已看出摻雜 Mn 後對 Bi_2Se_3 的一些影響，接下來我們將針對由 CVT 製備的 $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$ 來各別分析其中在不同濃度摻雜下 Mn 的磁性對 Bi_2Se_3 所產生的影響。分析 $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$ 的 Mn 摻雜濃度為 $x=0.01$ 、 $x=0.03$ 、 $x=0.05$ 及 $x=0.15$ ，各濃度分別在不同溫度下掃頻譜以比較溫度改變與磁性影響的關係。

4-2-1. $\text{Bi}_{1.99}\text{Mn}_{0.01}\text{Se}_3$



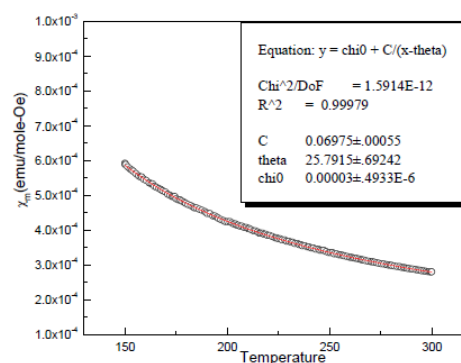
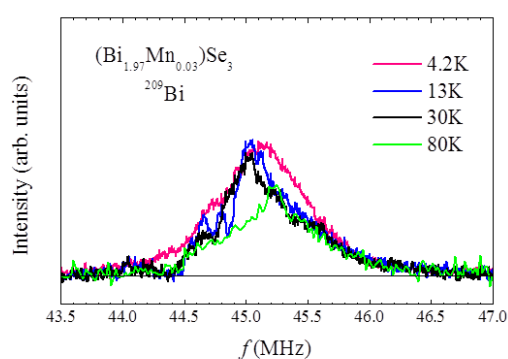
a. $\text{Bi}_{1.99}\text{Mn}_{0.01}\text{Se}_3$ 不同溫度下的 ^{209}Bi 頻譜

b. $\text{Bi}_{1.99}\text{Mn}_{0.01}\text{Se}_3$ 磁化率

Figure 4-8 $\text{Bi}_{1.99}\text{Mn}_{0.01}\text{Se}_3$ 不同溫度下的 ^{209}Bi 頻譜與磁化率

$\text{Bi}_{1.99}\text{Mn}_{0.01}\text{Se}_3$ 的 ^{209}Bi 頻譜和溫度只有輕微的關係，在 4.2K 與 100K 時相比會發現頻譜形狀略有改變但中心 peak 位置仍相同，如 Figure 4-8-a 中箭頭標示的差異處。這表示當摻雜 Mn 濃度為 $x=0.01$ 時，Mn 提供的磁性影響非常小，而頻譜與溫度的關係也與樣品磁化率微弱的順磁性行為相符。

4-2-2. $\text{Bi}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Se}_3$



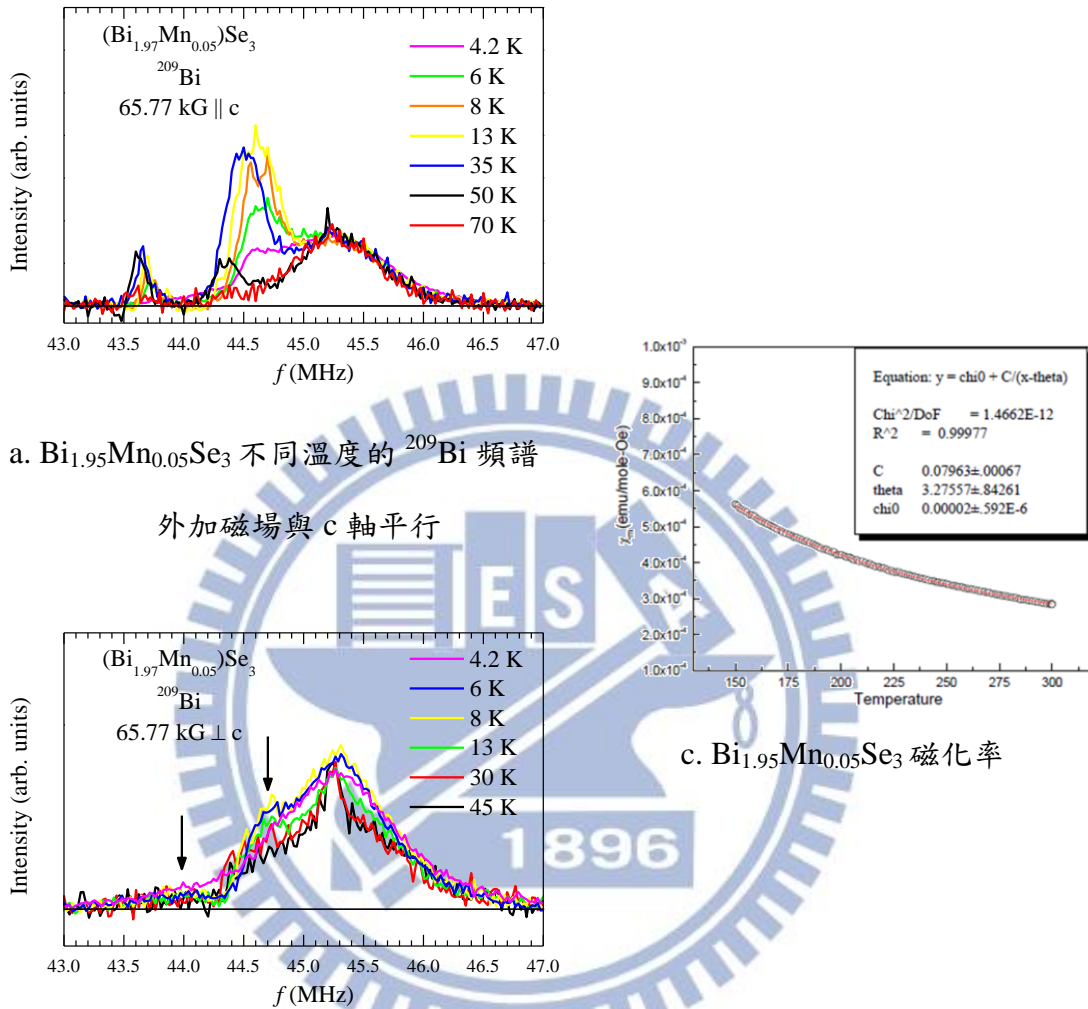
a. $\text{Bi}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Se}_3$ 不同溫度下的 ^{209}Bi 頻譜

b. $\text{Bi}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Se}_3$ 磁化率

Figure 4-9 $\text{Bi}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Se}_3$ 的 ^{209}Bi 頻譜與磁化率

Figure 4-9-a, $\text{Bi}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Se}_3$ 在不同溫度下的 ^{209}Bi 頻譜可看出低頻段有額外的 peak 增長，頻譜與溫度的變化有較明顯的關係。低溫時 $\text{Bi}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Se}_3$ 的 ^{209}Bi 頻譜線寬較大且中心 peak 往低頻偏移，磁化率變化也隨溫度降低而上升，這些都顯示 $\text{Bi}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Se}_3$ 中 Bi 感受到 Mn 的磁性影響。

4-2-3. $\text{Bi}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Se}_3$



a. $\text{Bi}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Se}_3$ 不同溫度的 ^{209}Bi 頻譜

外加磁場與 c 軸平行

b. $\text{Bi}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Se}_3$ 不同溫度的 ^{209}Bi 頻譜

外加磁場與 c 軸垂直

c. $\text{Bi}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Se}_3$ 磁化率

Figure 4-10 $\text{Bi}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Se}_3$ 的 ^{209}Bi 頻譜與磁化率

Figure 4-10-a 中 Mn 摻雜濃度 $x=0.05$ 的主要有三群 peak 分別為 43.65MHz、44.5MHz 及 45.2MHz，其中 44.65MHz 與 44.5MHz 的 peak 具有相同的 T_2 ，Figure 4-11，所以可推斷皆為受到 Mn 磁性影響的 peak。這兩個 peak 從 50K 左右強度上升至 13K 時強度達到最大，之後到 4.2K 強度則持續降低。原因為在樣品中發

生了磁性相轉變，訊號在低於 50K 時會因 magnetic ordering 的影響而產生頻率偏移。

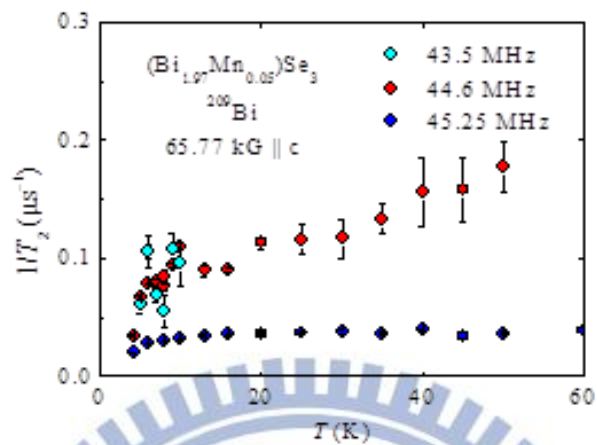
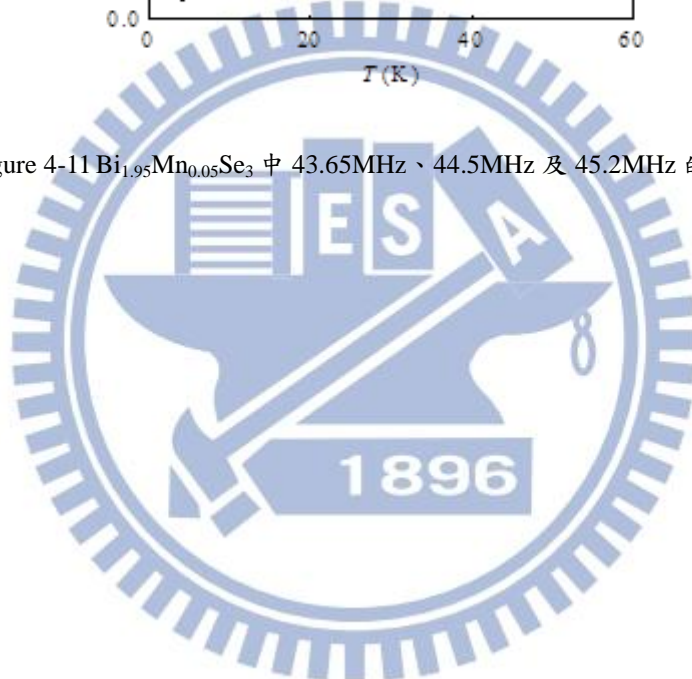
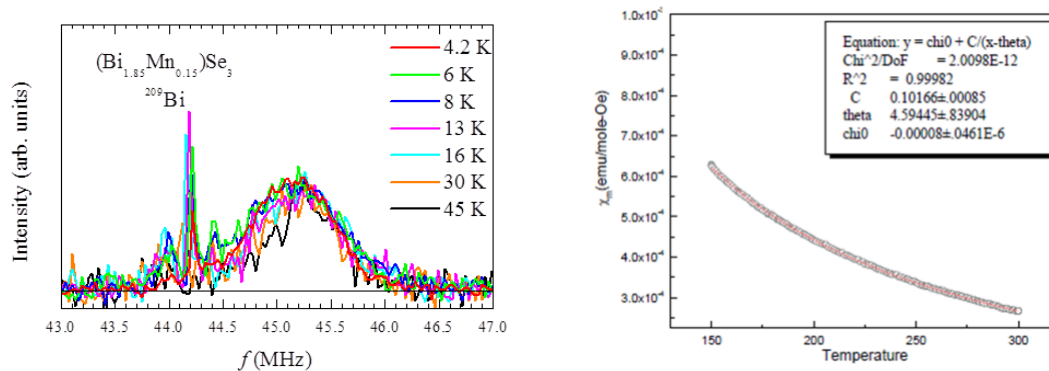


Figure 4-11 $\text{Bi}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Se}_3$ 中 43.65MHz、44.5MHz 及 45.2MHz 的 $1/T_2$



4-2-4. $\text{Bi}_{1.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Se}_3$



a. $\text{Bi}_{1.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Se}_3$ 不同溫度的 ^{209}Bi 頻譜

b. $\text{Bi}_{1.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Se}_3$ 磁化率

Figure 4-12 $\text{Bi}_{1.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Se}_3$ 的 ^{209}Bi 頻譜與磁化率

Figure 4-12-a, Mn 摻雜濃度為 $x=0.15$ 時在 44.6MHz 出現一個尖銳的 peak, peak 強度從 30K 開始增長至 13K 時有最大值而後到 4.2K 之間持續減少, 此現象與 Mn 濃度 $x=0.05$ 時的情形相似。

4-3、Bi₂Se₃ 摻 Mn 的磁性影響

經上節說明後可知 Bi_{1.99}Mn_{0.01}Se₃ 頻譜與溫度的影響較無關，使線寬增加的主要原因為晶格錯亂和電場梯度改變而非 Mn 摻雜後的磁性影響。當 Mn 摻雜含量提高後磁性的影響變得較為重要，如 Bi_{1.97}Mn_{0.03}Se₃ 中頻譜隨溫度變化且造成 ²⁰⁹Bi 頻譜的位移。

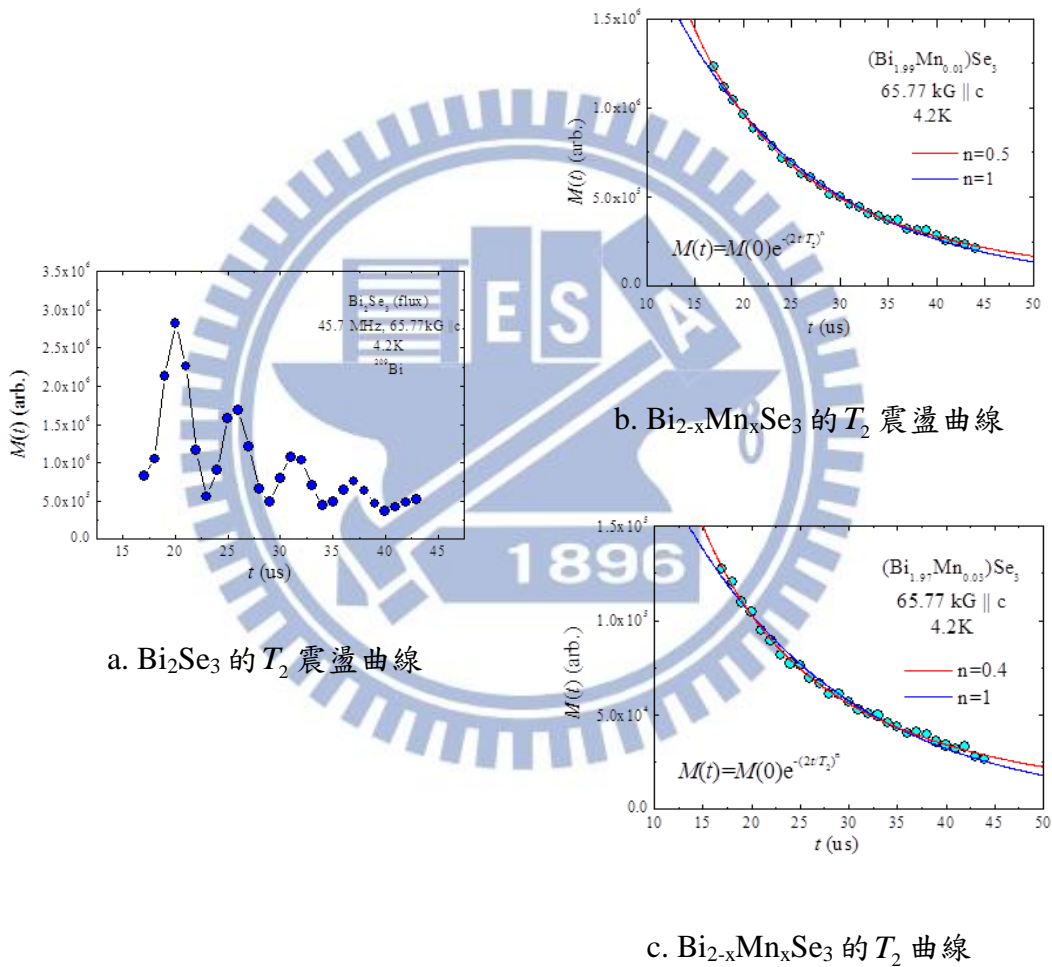
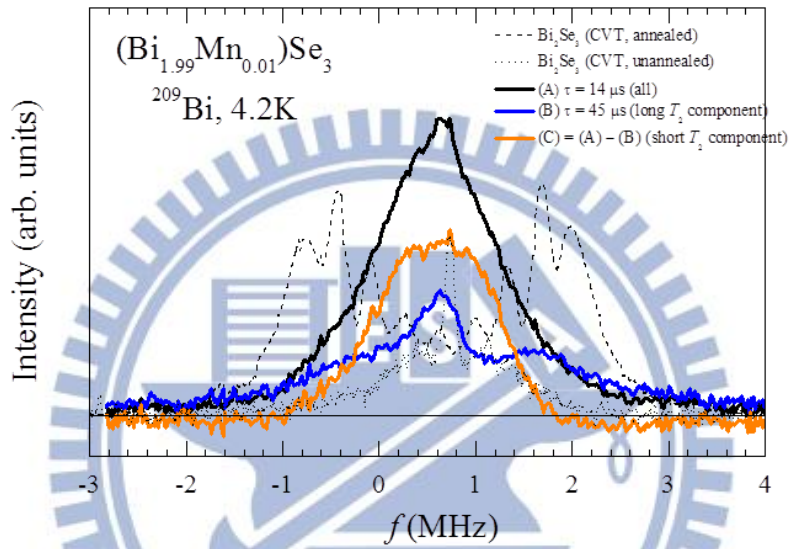


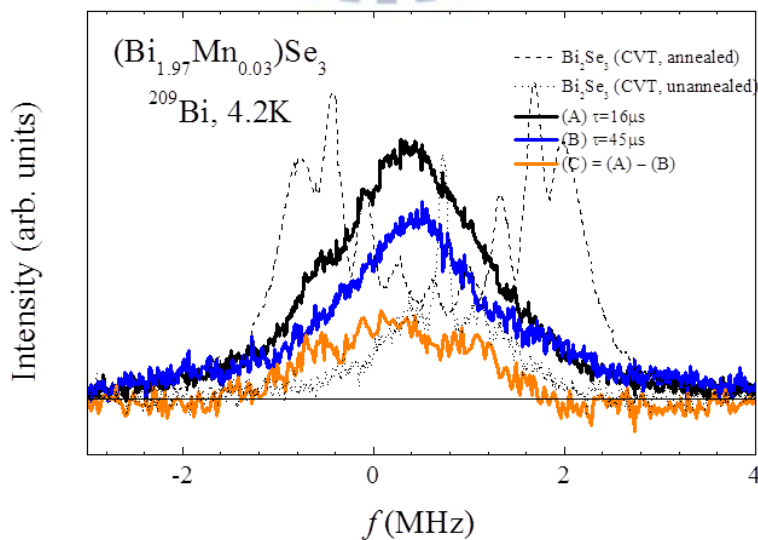
Figure 4-13 Bi₂Se₃ 與 Bi_{2-x}Mn_xSe₃ 的 T_2 震盪曲線

Figure 4-13-a 為 Bi₂Se₃ 的 T_2 震盪曲線，震盪原因為 Electric Quadrupole Effect 的影響，震盪週期與 quadrupolar peaks 的間距有關。而 Bi_{1.99}Mn_{0.01}Se₃ 和

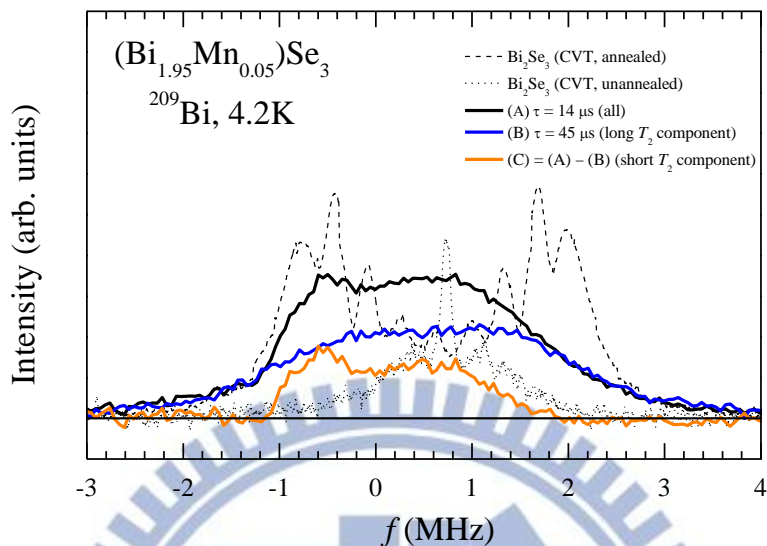
$\text{Bi}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Se}_3$ 的 T_2 因摻 Mn 後電場梯度不均勻使得 quadrupolar splitting 分散，quadrupolar splitting 的分佈混亂使得 T_2 的震盪行為消失。摻 Mn 後的 T_2 數據單用一個 exponential 並不能很好的擬合，這表示 T_2 並非一單值而是呈現一個分布的狀態。



a. $\text{Bi}_{1.99}\text{Mn}_{0.01}\text{Se}_3$ 長短 T_2 的 ^{209}Bi 頻譜



b. $\text{Bi}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Se}_3$ 長短 T_2 的 ^{209}Bi 頻譜



c. $\text{Bi}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Se}_3$ 長短 T_2 的 ^{209}Bi 頻譜

Figure 4-14 不同長短 T_2 的 ^{209}Bi 頻譜

調變核磁共振 echo pulse 的間隔時間 τ 可將 ^{209}Bi 頻譜粗略分成兩種不同環境的 site，Figure 4-14 中藍色(B)表示具有較長 T_2 、橘色(C)則是 T_2 較短、黑色(A)是全部 site 的加總。短 T_2 的 Bi sites 是因為受到周圍有較多 Mn 的影響，而 T_2 較長則表示周遭 Mn 數量不多。

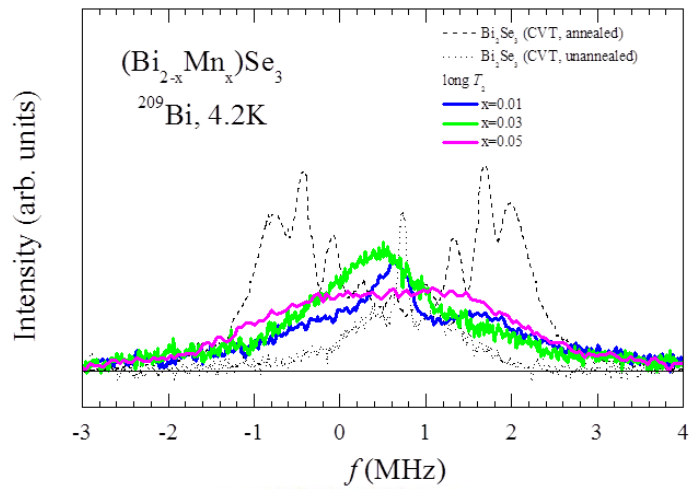
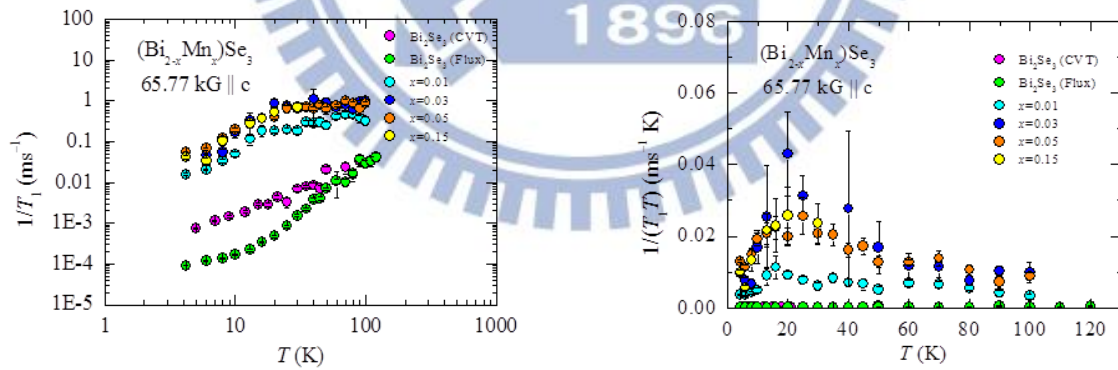


Figure 4-15 $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$ 不同濃度長 T_2 的 ^{209}Bi 頻譜

具有長 T_2 的 Bi site 因周遭的 Mn 較少所以頻率偏移不明顯，相比短 T_2 的 Bi site 受到較多的 Mn 影響，如 Figure 4-15。

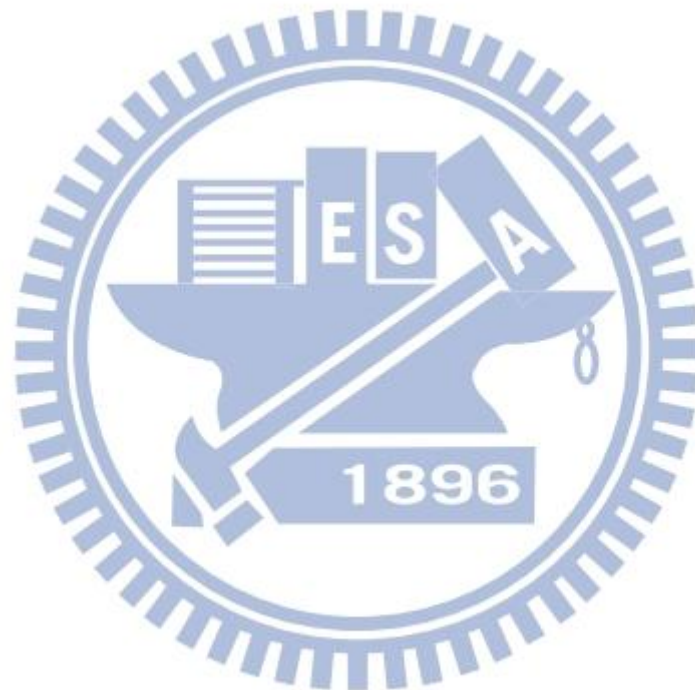


a. Bi_2Se_3 及 $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$ $1/T_1$ 對溫度的關係 b. Bi_2Se_3 及 $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$ $1/T_1 T$ 對溫度的關係

Figure 4-16 Bi_2Se_3 及 $\text{Mn}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 的 relaxation 對溫度的關係

Figure 4-16-a 以 CVT 和 Flux 製成 Bi_2Se_3 的 $1/T_1$ 在低溫時不同是因為兩者間載子濃度不一樣的關係，高溫時因 quadrupolar relaxation 只和 phonon spectrum 有

關而與電子結構無關，改由 quadrupolar relaxation 主導因受到影響相同使得 $1/T_1$ 最後趨於合併在一起。 $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$ 摻入 Mn 後不只增加載子濃度還帶有磁性的影響，因磁性擾動的增加使得 Bi 原子核擴散得更快所以摻 Mn 後的 $1/T_1$ 急遽提升。當 Mn 濃度大於 $x=0.03$ 時磁擾動達到飽和，從因摻 Mn 而生的 peak 隨溫度的漲落可知約在 20K 附近有 short-range correlation。



4-4、 本文研究總結

一般 X-ray 檢測無法分辨 Bi_2Se_3 及 $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$ 的品質優劣，但我們從 NMR 頻譜的形狀和偏移位置可明確分辨其品質的好壞。除此之外在摻雜 Mn 後的 $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$ 約在 50K 附近發生的磁性的相轉變到 20K 附近時有磁性的 short-range correlation 發生，且隨著 Mn 濃度的摻雜而越來越明顯。

由各濃度的 NMR 頻譜隨溫度變化所產生的額外 peak 的偏移與漲落，以及 $1/T_1 T$ 中受到摻雜 Mn 磁性影響的 Bi site 隨溫度的變化，都說明了 Bi 受到摻後磁性相轉變的影響。此相轉變現象並不能以一般簡單的鐵磁性相轉變或是反鐵磁性相轉變來解釋，由頻譜與峰值的變化來看其中的相轉變過程極為複雜可能有多種作用在其中，且發生 short-range correlation 的溫度附近與 spin-glass 有某種關聯性。



REFERENCE

- [1] Wang, D. G.; Chen, C. Z.; Ma, J.; Liu, & T. H., “Lead-based titanate ferroelectric thin films fabricated by a sol-gel technique” , *Applied Surface Science*, **Vol.** 255, Iss. 5, pp. 1637-1645, 2008.
- [2] Wurger, A., “Transport in charged colloids driven by thermoelectricity” , *Physical Review Letters*, **Vol.** 101, Iss. 10, 2008.
- [3] Kim, B. S.; Yang, J. H.; Dow, H. S.; Min-Wook, H.; Park, S. D.; Lee, H. W.; & Bae, D. S., “Thermoelectric properties of Bi₂Te₃ material doped with lanthanum by mechanical alloying” , *Synthesis And Reactivity In Inorganic Metal-Organic And Nano-Metal Chemistry*, Vol. 38, Iss. 2, pp.143-147, 2008.
- [4] Jerhot, J.; & VLCEK, J., “Seebeck Effect In Polycrystalline Semiconductors” , *Thin Solid Films*, Vol. 92, Iss. 3, pp. 259-271, 1982.
- [5] H. J. GOLDSMD; B.Sc.; & R. W. DOUGL., “The use of semiconductors in thermoelectric refrigeration” , *British Journal of Applied Physics*, Vol. 5, pp. 386, 1954.
- [6] Ohno, H.; Munekata, H.; Penney, T. et al, “Magnetotransport Properties Of P-Type (In,Mn)As Diluted Magnetic III-V Semiconductors” , *Physical Review Letters*, Vol. 68, Iss. 17, pp. 2664-2667 , 1992.
- [7] Hideo Ohno, “Properties of ferromagnetic III–V semiconductors” , *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 200, pp. 110-129, 1999.
- [8] Chun-Yeol You and S. D. Bader, “Voltage controlled spintronic devices for logic applications” , *Journal Of Applied Physics*, Vol. 87, Iss. 9, pp. 5215-5217, 2000.
- [9] S. Gardelis; C. G. Smith; C. H. W. Barnes; E. H. Linfield; & D. A. Ritchie, “Spin-valve effects in a semiconductor field-effect transistor: A spintronic

-
- device” , *Physical Review B*, Vol. 60, Iss. 11, pp. 7764-7767, 1999.
- [10] Haijun Zhang; Chao-Xing Liu; Xiao-Liang Qi; Xi Dai; Zhong Fang; & Shou-Cheng Zhang, “Topological insulators in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single Dirac cone on the surface” , *Nature Physics*, Vol. 5, Iss. 6, pp. 438-442, 2009.
- [11] Guanhua Zhang; Huajun Qin; Jing Teng; Jiandong Guo; Qinlin Guo; Xi Dai; Zhong Fang; & Kehui Wu, “Quintuple-layer epitaxy of thin films of topological insulator Bi_2Se_3 ” , *Applied Physics Letters*, Vol. 95, Iss. 5, 2009.
- [12] M.L. Teague; H. Chu; F.-X. Xiu; L. He; K.-L. Wang; & N.-C. Yeh, “Observation of Fermi-energy dependent unitary impurity resonances in a strong topological insulator Bi_2Se_3 with scanning tunneling spectroscopy” , *Solid State Communications*, Vol. 152, Iss. 9, pp. 747-751, 2012.
- [13] Tae-Hyeon Kim; Ju Heyuck Baek; Hyejin Choi; Kwang-Ho Jeong; Mann-Ho Cho; B. C. Kim; & K. T. Jeong, “Phase Transformation of Alternately Layered Bi/Se Structures to Well-Ordered Single Crystalline Bi_2Se_3 Structures by a Self-Organized Ordering Process” , *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 116, Iss. 5, pp. 3737-3746, 2012.
- [14] Yamini Sharma; Pankaj Srivastava; Alpa Dashora; Laxman Vadkhiya; M.K. Bhayani; Rajesh Jain; A.R. Jani; & B.L. Ahuja, “Electronic structure, optical properties and Compton profiles of Bi_2S_3 and Bi_2Se_3 ” , *Solid State Sciences*, Vol. 14, Iss. 2, pp. 241-249, 2011.
- [15] J. J. Hamlin; J. R. Jeffries; N. P. Butch; P. Syers; D. A. Zocco; S. T. Weir; Y. K. Vohra; J. Paglione; & M. B. Maple, “High pressure transport properties of the topological insulator Bi_2Se_3 ” , *Journal Of Physics-Condensed Matter*, Vol. 24, Iss. 3, 2012.

-
- [16] Yi Zhang; Ke He; Cui-Zu Chang; Can-Li Song; Li-Li Wang; Xi Chen; Jin-Feng Jia; Zhong Fang; Xi Dai; Wen-Yu Shan; Shun-Qing Shen; Qian Niu; Xiao-Liang Qi; Shou-Cheng Zhang; Xu-Cun Ma; & Qi-Kun Xue, "Crossover of the three-dimensional topological insulator Bi_2Se_3 to the two-dimensional limit" , *Nature Physics*, Vol. 6, pp. 712, 2010.
- [17] K. Kadel; Latha Kumari; W.Z. Li; Jian Y. Huang; & Paula P. Provencio, "Synthesis and Thermoelectric Properties of Bi_2Se_3 Nanostructures" , *Nanoscale Research Letters*, Vol. 6, 2011.
- [18] A. Al Bayaz; A. Giani; M.C. Artaud; A. Foucaran; F. Pascal-Delannoy; & A. Boyer, "Growth parameters effect on the electric and thermoelectric characteristics of Bi_2Se_3 thin films grown by MOCVD system" , *Journal of Crystal Growth*, Vol. 241, Iss. 4, pp. 463-470, 2002.
- [19] L.P. Deshmukh; D.S. Sutrave; K.M. Garadkar; G.S. Shahane; R.N. Mulik, "Crystalline Bi_2Se_3 thin films: Growth and properties" , *Solid State Phenomena*, Vol. 55, pp.7-9, 1997.
- [20] J. Bludská; I. Jakubec; S. Karamazov; J. Horák; C. Uher, "Lithium ions in the van der Waals gap of Bi_2Se_3 single crystals" , *Journal Of Solid State Chemistry*, Vol. 183, Iss. 12, pp.2813-2817. 2010.
- [21] Janicek, P.; Drasar C.; Benes L.; & Lost'ak P., "Thermoelectric properties of TI-doped Bi_2Se_3 single crystals" , *Crystal Research and Technology*, Vol. 44, Iss. 5, pp. 505-510, 2009.
- [22] Jeongyong Choi; Hee-Woong Lee; Bong-Seo Kim; Hyoyeol Park; Sungyoul Choi; S.C. Hong; & Sunglae Cho, "Magnetic and transport properties of Mn-doped Bi_2Se_3 and Sb_2Se_3 " , *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 304, pp. 164-166, 2006.
- [23] V. A. Kulbachinskii; A. Yu. Kaminskii; K. Kindo; Y. Narumi; K. Suga; P. Lošt'ák; & P. Svanda, "Ferromagnetism in new diluted magnetic semiconductor $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$ " , *Physica B-Condensed Matter*, Vol. 311, pp. 292-297, 2002.

-
- [24] P. Lostak; C. Drasar; I. Klichova; J. Navratil; & T. Cernohorsky, “Properties of Bi_2Se_3 single crystals doped with Fe atoms” , *Physica Status Solidi B*, Vol. 200, No. 1, pp. 289–296, 1997.
- [25] P. P. J. Haazen; J.-B. Laloë; T. J. Nummy; H. J. M. Swagten; P. Jarillo-Herrero; D. Heiman; & J. S. Moodera, “Ferromagnetism in thin-film Cr-doped topological insulator Bi_2Se_3 ” , *Applied Physics Letters*, Vol. 100, Iss. 8, 2011.
- [26] Craco L.; & Leoni S., “Bulk quantum correlations and doping-induced nonmetallicity in the Bi_2Se_3 topological insulator” , *Physical Review B*, Vol. 81, Iss. 7, 2012.
- [27] Hor Y. S.; Checkelsky J. G.; Qu D.; Ong N. P.; & Cava R. J., “Superconductivity and non-metallicity induced by doping the topological insulators Bi_2Se_3 and Bi_2Te_3 ” , *Journal Of Physics And Chemistry Of Solids*, Vol. 72, Iss. 5, pp. 572-576, 2011.
- [28] Ren Zhi; Taskin A. A.; Sasaki Satoshi; Segawa Kouji; & Ando Yoichi, “Observations of two-dimensional quantum oscillations and ambipolar transport in the topological insulator Bi_2Se_3 achieved by Cd doping” , *Physical Review B*, Vol. 84, Iss. 7, 2011.
- [29] Y. Tanaka; K. Nakayama; S. Souma; T. Sato; N. Xu; P. Zhang; P. Richard; H. Ding; Y. Suzuki; P. Das; K. Kadowaki; & T. Takahashi, “Evolution of electronic structure upon Cu doping in the topological insulator Bi_2Se_3 ” , *Physical Review B*, Vol. 85, Iss. 12, 2012.
- [30] Yi Zhang; Ke He; Cui-Zu Chang; Can-Li Song; Li-Li Wang; Xi Chen; Jin-Feng Jia; Zhong Fang; Xi Dai; Wen-Yu Shan; Shun-Qing Shen; Qian Niu; Xiao-Liang Qi; Shou-Cheng Zhang; Xu-Cun Ma; & Qi-Kun Xue, “Crossover of the three-dimensional topological insulator Bi_2Se_3 to the two-dimensional

-
- limit” , *Nature Physics*, Vol. 6, pp. 712, 2010.
- [31] Hanna Lind; Sven Lidin; & Ulrich Häussermann, “Structure and bonding properties of $(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_m(\text{Bi}_2)_n$ stacks by first-principles density functional theory” , *Physical Review B*, Vol. 72, 2005.
- [32] C. Kittel, **Introduction to Solid State Physics**
- [33] C.P. Sliter, **Principles of Magnetic Resonance**
- [34] E. Fukushima ; & S.B.W. Roder, **Experimental Pluse NMR**(Addison-Wesley,Reading MA,1981).
- [35] Janicek P.; Drasar C.; Lostak P.; Vejpravova J.; & Sechovsky V., “Transport, magnetic, optical and thermodynamic properties of $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$ single crystals” , *Physica B-Condensed Matter*, Vol. 403, pp. 3553-3558, 2008.
- [36] Jeongyong Choi; Hee-Woong Lee; Bong-Seo Kim; Hyoyeol Park; Sungyoul Choi; S.C. Hong; & Sunglae Cho, “Magnetic and transport properties of Mn-doped Bi_2Se_3 and Sb_2Se_3 ” , *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 304, pp. 164-166, 2006.
- [37] Hetzer David, “NMR Microscopy: Method Development for the Bruker300MHz DRX Spectrometer” , *Rochester Institute of Technology*, 1998.
- [38] M.H. Levitt, **Spin dynamics(WILEY)**
- [39] 賴宗佑，拓譜絕緣體 Bi_2Se_3 的核磁共振研究，國立交通大學電子物理學系碩士論文 (2011)
- [40] C. Drasar; P. Lostak; & C. Uher, “Doping and Defect Structure of Tetradymite-Type Crystals” , *Journal of Electronic Materials*, Vol. 39, No. 9, 2010.