

國立交通大學  
物理研究所

碩士論文



$Mn_xSi$  的比熱與磁性

Specific heat and magnetism of  $Mn_xSi$

研究生：柯誠文

指導教授：林俊源 教授

中華民國一百零一年九月

$Mn_xSi$  的比熱與磁性

Specific heat and magnetism of  $Mn_xSi$ .

研究生：柯誠文

Student : Cheng-Wen Ke

指導教授：林俊源

Advisor : Jiunn-Yuan Lin



September 2012

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零一年九月

# Mn<sub>x</sub>Si 的比熱與磁性

學生：柯誠文

指導教授：林俊源

國立交通大學物理研究所碩士班

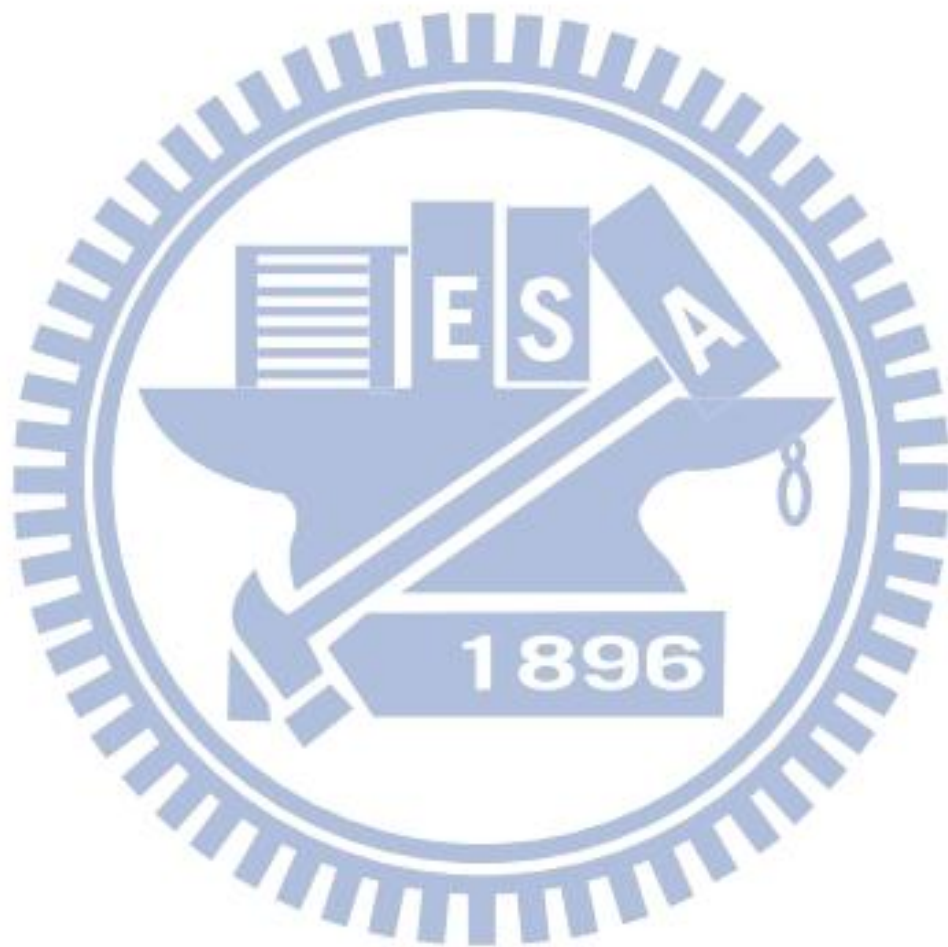
## 摘要

我們對一系列不同 Mn 含量的 Mn<sub>x</sub>Si 單晶進行比熱量測，Mn 含量分別為  $x = 0.998$ 、 $0.981$ 、 $0.961$ 、 $0.945$ 。我們根據量測到的數據，將相變特徵分為兩類：一種為單一峰值的相變特徵；另外一種相變特徵的結構則是在低溫處有一尖峰，在高溫處伴隨一個寬峰。

藉由 Debye 模型擬合 100 K 到 200 K 的數據計算出樣品的  $\gamma$  值和 Debye 溫度，扣除了樣品電子比熱和晶格比熱的貢獻得到比熱的磁性貢獻，進而計算出兩類樣品的磁性熵值差異。

與 LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 樣品比熱量測結果的比較，配合 S.W. Huang et al. (Physical Review Letters **101**, 077205(2008)) 對 LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 磁性結構探測結果與提出的模型以及 S.V. Grigoriev et al. (Physical Review B **79**, 144417(2009)) 的理論模型跟 A. Bauer et al. (Physical Review B **85**,

214418(2012) ) 的研究，我們試著討論 MnSi 相變特徵在高溫處的寬峰結構。



# Specific heat and magnetism of $\text{Mn}_x\text{Si}$ .

student : Cheng-Wen Ke

Advisor : Dr. Jiunn-Yuan Lin

Institute of physics

National Chiao Tung University

## Abstract

We have measured the specific heat of  $\text{Mn}_x\text{Si}$  single crystals with the various manganese contents ( $x = 0.998, 0.981, 0.961, 0.945$ ). We classified the magnetic transition features. The first kind has only one peak. The other kind have one sharp peak and a broad peak at higher temperature.

The Debye temperatures and the  $\gamma$  have been calculated by fitting the specific heat from 100 K to 200 K. We subtract the electron and phonon contributions to obtain the purely magnetic contribution. Then, we calculated the magnetic entropy difference between these two types of compounds.

We compared current results to the specific heat of the  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  and the magnetic structure model provide by S.W. Huang et al. (Physical Review Letters **101**, 077205(2008) ) and to the study of MnSi by S.V. Grigoriev et al.(Physical Review B **79**, 144417(2009) ) and A. Bauer et al.(Physical Review B **85**, 214418(2012) ). We discuss what physical mechanism is in the magnetic transitions.



## 謝誌

時間過得如此地快，甫入交大是在兩年前的暑假，第一次踏入實驗室的情景，彷彿昨日一般清晰。懵懂地看著學長進行同步輻射光束線的實驗、羞赧地和學長姐攀談請教、生澀地操作著儀器，第一次的同輻體驗和第一個禮拜的實驗室生活就這樣過去了。R-T、X-ray、鍍膜、PPMS、SQUID 以及同步輻射等等，好多好多的第一次從零開始累積，堆出了頁頁紀錄和夜夜歸家的疲累，這些記憶最後都成了碩士生活活過的證明。

感謝宗諺學長最初的啟蒙，從最基礎的實驗開始教授，也謝謝他幫我打通和其他合作實驗室的人脈關係。感謝實驗室萬事通怡姍學姐在後半年的帶領，無論是比熱實驗知識、PPMS 儀器操作方法、實驗室內重要到旁枝末節的事情、課業的提點甚而是新竹的美食在哪，沒有了你我的實驗生活一定是黑白的，和你的合作非常愉快雖然您晚上九點和肚子餓的時候就會變成另外一種生物。感謝神奇 ca，雖然你不常出現在實驗室，當我遇到即將放棄的難解問題，往往一通電話過去，您都能化腐朽為神奇，許多深夜以及冒昧的請託你也願意幫忙，單哥之名當之無愧。嘉偉學長除了在實驗上的經驗給了我們大力支援外，也用他帥氣的後仰跳投跟可愛的暴牙給我們生活增添彩頁。柏全、昱廷學長雖然相處時間短暫，但即便是畢業了也願意接聽我等小學弟

們的騷擾電話，謝謝兩位。再來不能不感謝兩位同期夥伴，同輻扛壩子型男小 P 和鏗鏘有力核彈炸你家打熊 Nature 薄膜哥江孟恭，雖然我們各司不同領域，但是所謂的同甘共苦不需要多用言語表示，你我都懂。謝謝翹屁在 24 小時同輻地獄的支援、謝謝榜首哥賴軍佑的各種傲嬌和各式紓壓方法，沒有你會少了好多好多快樂。謝謝學弟妹珊珊、匡匡和丁丁的幫忙，佩珊你一定能駕馭 PPMS 並且當一個實驗室稱職的管事；智匡很聰明、學習能力佳，羅老師那邊的實驗一定很快就上手；丁丁雖然離開了，希望你在別的領域也能順利。

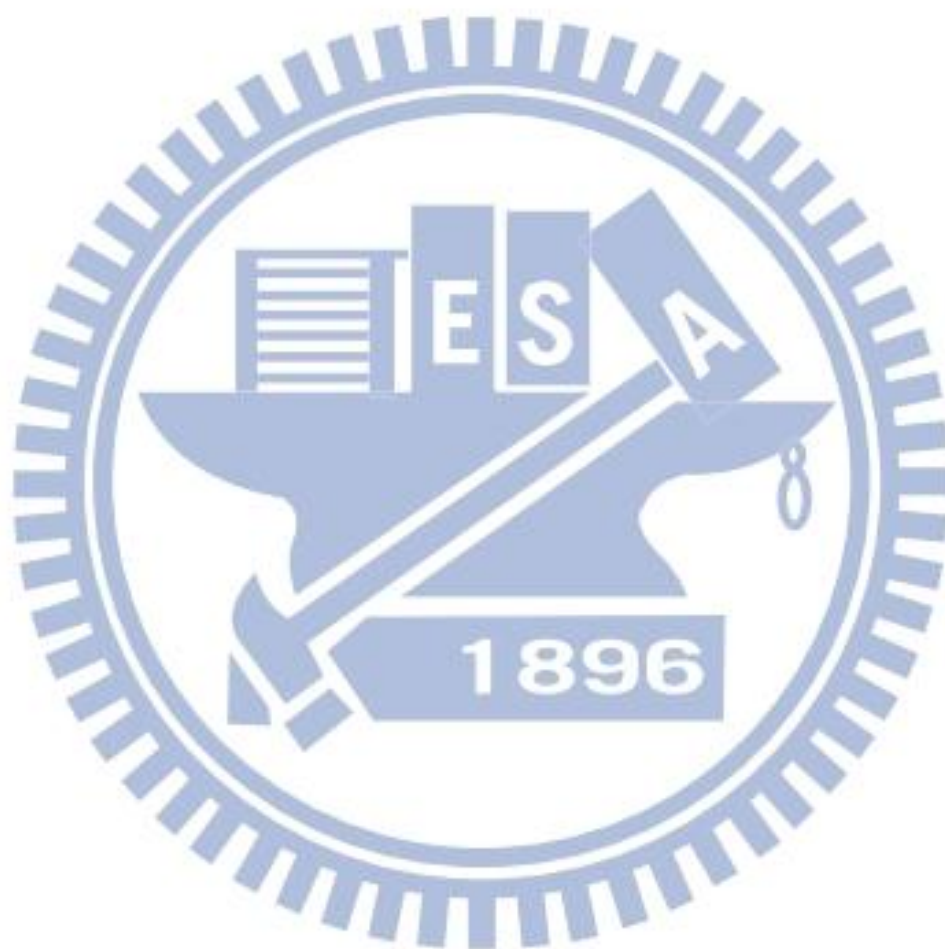
感謝台大周方正老師實驗室及國俊學長所製備的良好單晶，本論文的研究才得以開始，感謝李振民大哥在同輻的照顧，感謝 SQUID 張小姐的幫忙，最後感謝林俊源教授所提供的資源與指導，使此研究論文得以完成。



# 目錄

摘要.....	i
Abstract.....	iii
謝誌.....	iv
目錄.....	viii
圖次.....	viii
表次.....	ix
第一章 緒論.....	1
第二章 材料與理論的簡介.....	3
2.1 MnSi 樣品與晶格結構.....	3
2.2 MnSi 磁性與相圖.....	5
第三章 實驗方法.....	11
3.1 比熱量測.....	11
3.2 PPMS 基本構造.....	11
3.3 比熱測量原理.....	13
3.4 比熱實驗操作流程.....	17
第四章 結果與討論.....	19
4.1 零磁場下的比熱數據.....	19
4.2 變化磁場下的比熱數據.....	24

4.3 MnSi 相圖 .....	28
4.4 MnSi 一類樣品的寬峰與 IM phase .....	31
第五章 總結 .....	33
參考文獻 .....	35



## 圖次

圖 1-1 不同 Mn 含量的 MnSi 樣品磁性量測結果 .....	1
圖 2-1 MnSi 樣品 .....	3
圖 2-2 MnSi 晶體結構 .....	4
圖 2-3 週期性螺旋排序示意圖 .....	5
圖 2-4 飽和磁矩圖 .....	6
圖 2-5 Magnetization 和 magnetic susceptibility 對溫度的關係圖 .....	6
圖 2-6 Magnetic susceptibility 對溫度的關係圖 .....	7
圖 2-7 MnSi 磁場與溫度的相圖 .....	8
圖 2-8 MnSi 相圖 2-D、3D .....	8
圖 2-9 Skyrmion lattice 自旋成渦旋狀的 2-D 投影圖 .....	10
圖 3-1 PPMS 基本構造圖 .....	11
圖 3-2 PPMS 杜瓦瓶剖面圖 .....	12
圖 3-3 卡計圓座(Calorimeter Puck) .....	13
圖 3-4 比熱測量示意圖 .....	14
圖 3-5 $T_p(t)$ 對時間 t 的變化圖 .....	15
圖 3-6 platform 與樣品接面示意圖 .....	18
圖 4-1 不同 Mn 含量 C 對 T 的關係圖 .....	19
圖 4-2 不同 Mn 含量 C/T 對 T 的關係圖 .....	20

圖 4-3 兩類不同相變特徵.....	20
圖 4-4 為一、二類樣品擬合的結果.....	21
圖 4-5 2 K 到 200 K 的熵值( $\Delta S$ ).....	22
圖 4-6 為磁性比熱除以溫度對溫度的關係圖.....	23
圖 4-7 $Mn_{0.945}$ 、 $Mn_{0.981}Si$ 和 $Mn_{0.961}Si$ 樣品的 $T_V$ .....	25
圖 4-8 $Mn_{0.945}Si$ $C/T$ 對 $T$ 的關係圖.....	26
圖 4-9 $Mn_{0.998}Si$ $C/T$ 對 $T$ 的關係圖.....	26
圖 4-10 $Mn_{0.981}Si$ $C/T$ 對 $T$ 的關係圖.....	27
圖 4-11 $Mn_{0.961}Si$ $C/T$ 對 $T$ 的關係圖.....	27
圖 4-12 $MnSi$ 比熱數據 - 溫度對磁場的相圖整理.....	28
圖 4-13 $LiCu_2O_2$ $C/T$ 對溫度的關係圖.....	32
圖 4-14 $Mn_{0.945}Si$ 零磁場 $C/T$ 對溫度的特寫.....	32

## 表次

表 4-1 各含量樣品的擬合參數.....	21
表 4-2 各含量樣品的熵值( $\Delta S$ ).....	22
表 4-3 一類樣品的 Vollhardt invariance.....	24

# 第一章 緒論

MnSi 是個已被研究許多年的材料，隨著實驗的進步以及理論研究的進行，漸漸地揭開其神秘面紗，但仍有尚未確認的物理機制在裡頭，MnSi 在低溫下有許多不同的作用力共存，這些作用力彼此競爭的結果複雜了其物理機制，也造成 MnSi 在低溫下會有如此豐富的相圖。

近年來，台大凝態實驗中心的周方正團隊，能控制 MnSi 單晶中的 Mn 含量，並於磁性量測中發現了 Mn 含量會影響 MnSi 的相變溫度（圖 1-1） [1]，於是我們好奇不同的 Mn 含量，是否也有著不同的相變特徵和自旋排序，本篇論文便是藉由比熱的量測來去探究之。

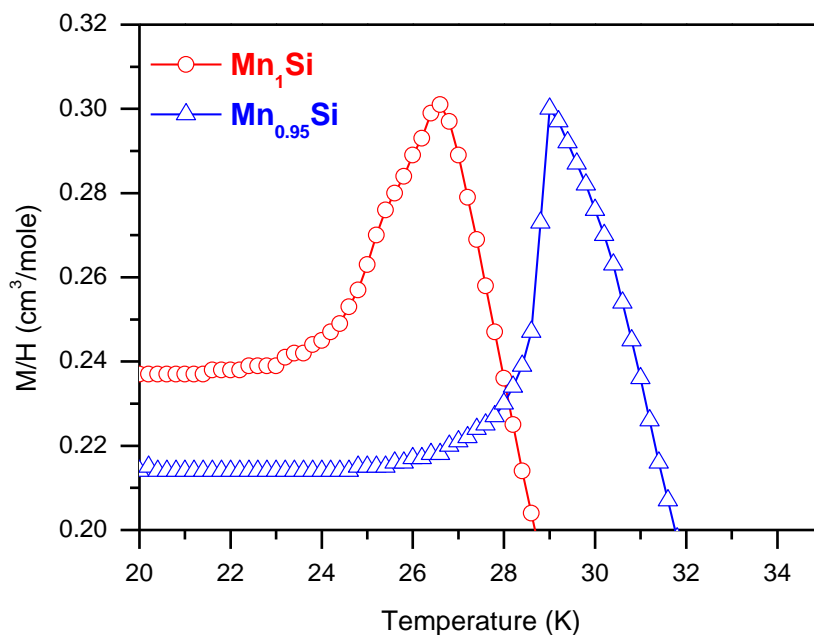


圖 1-1 不同 Mn 含量的 MnSi 樣品磁性量測結果[1]

從比熱量測的結果我們發現有兩類不同的相變特徵，而擁有兩個相變特徵的樣品，近年來廣為許多團隊所研究，如 A. Bauer 和 S.M. Stishov 早些年至最近進行的工作[2-3]，藉由不同種類的實驗以及儀器的進步，MnSi 的相圖歷經多次修正，區域間的分界愈趨清楚，區域內的機制也愈明瞭，但在相變特徵中相對高溫處的結構仍未有清楚的解釋。

除了參考 A. Bauer 的研究，將我們的 MnSi 樣品整理出相圖外，也參考了  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  材料在低溫的比熱量測結果和其磁性結構的研究 [4]，對這個高溫段寬峰結構的物理機制做一個推斷。



## 第二章 材料與理論的簡介

### 2.1 MnSi 樣品與晶格結構

本論文所量測的樣品(圖 2-1)皆來自於台大凝態中心周方正老師實驗室，由呂國俊學長以 Bridgeman 長晶法所製備，MnSi 的含量則是利用 EPMA (electron probe microanalyser)做確認。

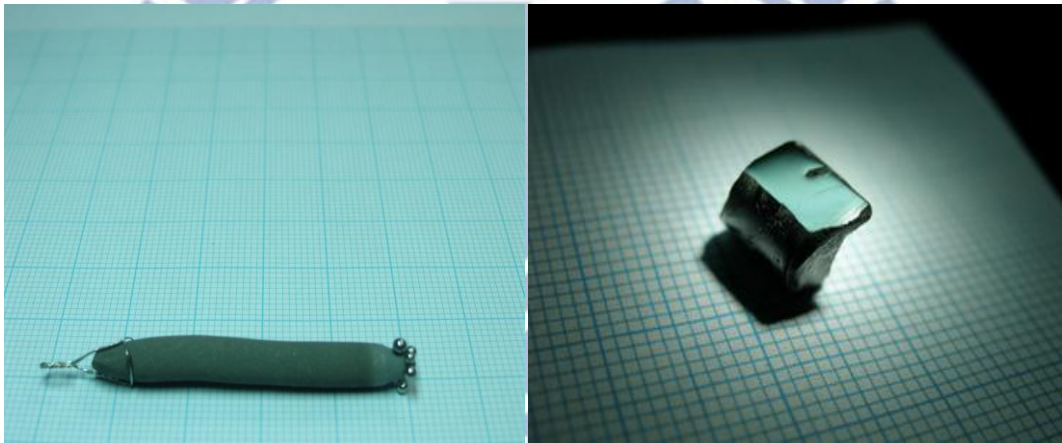


圖 2-1 MnSi 樣品[1]

MnSi (manganese silicide) 之晶格結構屬於 B20 立方體(  $P2_13$  )，  
 結構左右對映，其晶格常數  $a \approx 4.56 \text{ \AA}$ ，右型結構的 Mn 原子與 Si  
 原子座標為：

$$(x, x, x), \left(\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x, -x\right), \left(-x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x\right), \left(\frac{1}{2} - x, -x, \frac{1}{2} + x\right)$$

其中  $x_{\text{Mn}} = 0.137$ 、 $x_{\text{Si}} = 0.845$ ，左型結構則是將座標  $x$  替換成  $1-x$ 。

此晶格結構因缺少中心對稱，而出現螺旋磁性結構，故又稱 MnSi 作  
 螺旋磁鐵。

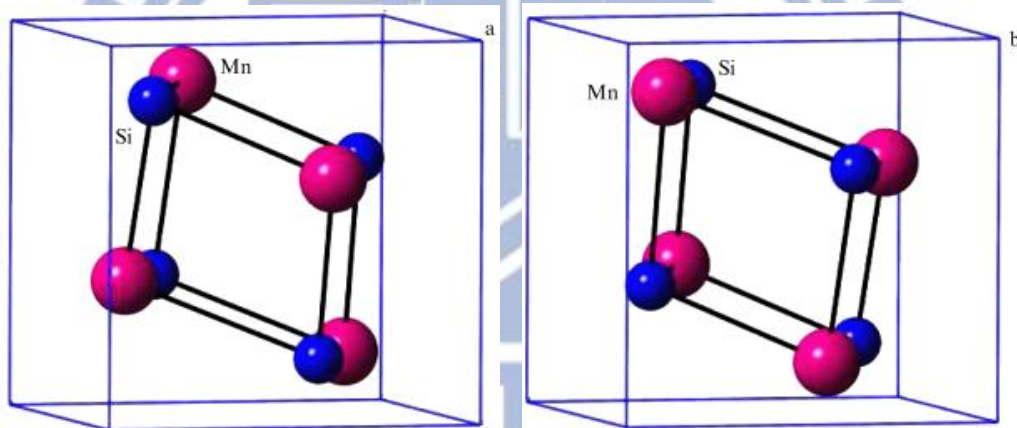


圖 2-2 MnSi 晶格結構(a)右型結構(b)左型結構[3]



## 2.2 MnSi 磁性與相圖

MnSi 的磁性最早在 1966 年便開始被研究[5]，並在 1976 年確定其具有螺旋磁性，相變溫度接近 30 K[6]。MnSi 在零磁場及相變溫度 ( $T_c \approx 30$  K) 之下的磁性結構為一個自旋指向  $[1,1,1]$  軸向的鐵磁有序系統，而層間的磁矩會有一個小角度差，該角度差是起因於非中心對稱所造的 Dzyaloshinskii–Moriya (D.M.) 作用力  $D[S_1 \times S_2]$ [7-9]，各層間形成不相稱的螺旋排序(指向  $[1,1,1]$  軸，圖 2-3)，波向量約為  $0.036 \text{ \AA}^{-1}$  (相對應的週期為  $180 \text{ \AA}$ )。

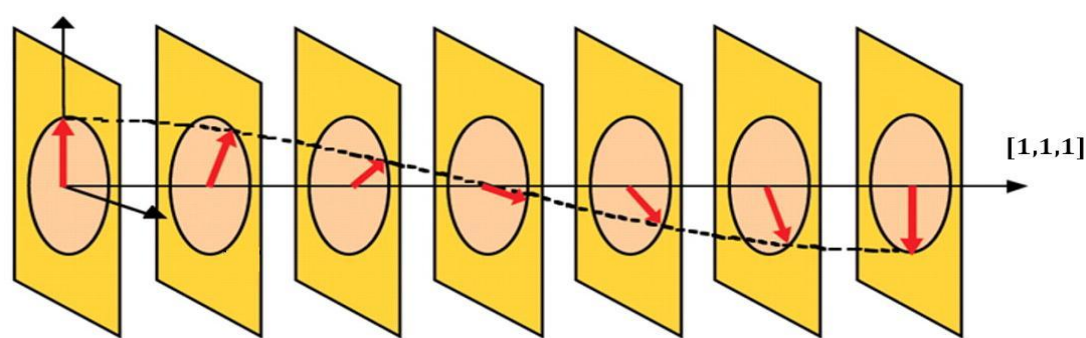


圖 2-3 各層間磁矩呈週期性螺旋排序指向  $[1,1,1]$  軸

這種磁性特性由三種不同能量尺度的作用力所控制，包含有最強的 isotropic exchange、稍弱的 Dzyaloshinskii–Moriya interaction 以及最弱的 anisotropic exchange，這三種作用力相互競爭的結果造成了單層自旋與自旋間的鐵磁性有序、鄰近層磁矩的螺旋性排序以及波向量的方向指往  $[1,1,1]$  軸向。

早在 1972 年 J. H. Wernick 的實驗中就已發現 MnSi 磁性特別的地方，配合近期 S. M. Stishov 在 2007 年的數據，我們從圖 2-4 磁矩對磁場的關係圖可以看到 MnSi 在  $T = 1.4$  K 的飽和磁矩為每一個 Mn 原子有 0.4 個波爾磁子的大小，而在相變溫度  $T_c$  之上根據 Curie-Weiss 可算出有效磁矩為 2.19 個波爾磁子(圖 2-5)，該特性被假設為 weak band magnet，而在高磁場的結果下均可看到鐵磁行為。

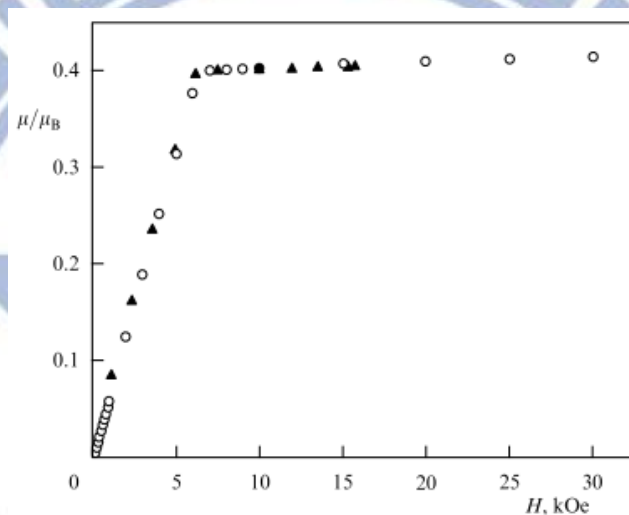


圖 2-4 飽和磁矩(▲) [10]; (○) [11]

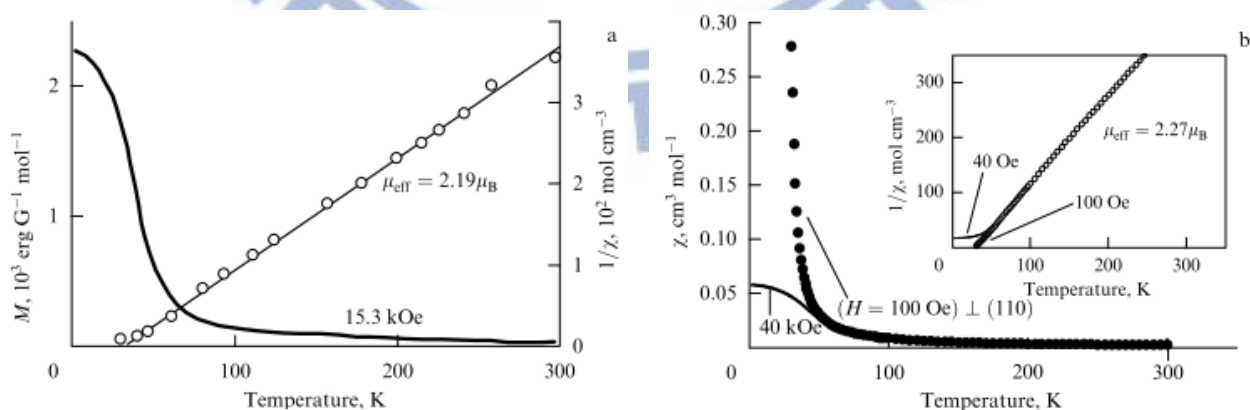


圖 2-5 Magnetization 和 magnetic susceptibility 對溫度的關係圖。(a)

是較早期 Wernick 的數據[10](b)是近期 Stishov 的數據[11]

而在相變溫度附近的磁性由圖 2-6 可見，為一個反鐵磁相變，相變溫度以下即為 Helical 的磁性結構。

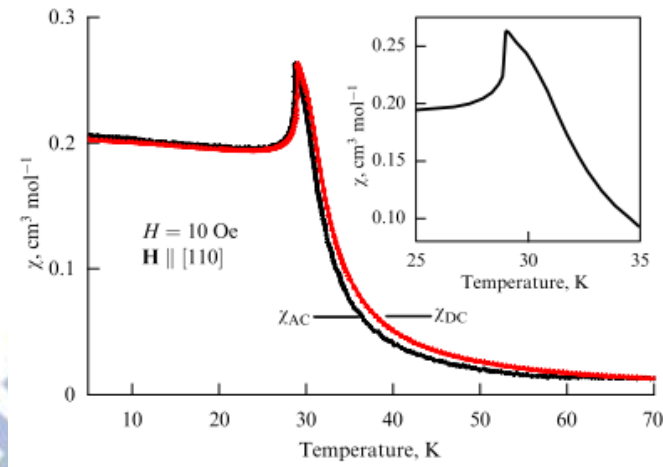


圖 2-6 Magnetic susceptibility 對溫度的關係圖。其中黑線為交流場、紅線為直流場的量測結果。[11]

在 1977 年 Y. Ishikawa 率先對 MnSi 整理了一個磁場對溫度的相圖[12]，而後 K. Kadowakiet 在 1982 年對 MnSi 相圖補充了一個神祕的區塊 A-Phase[13]，爾今此區塊內的自旋排序被當作是 Skyrmion lattice 模型的證據。而在 2012 年 A. Bauer 提出了最新的 MnSi 相圖，提供了 A-Phase 確切的區域[2]，並且確定了 A-Phase 區域內為單一相，並非像 K. Kadowakiet 當初所提出是由數個不同相的口袋狀區域交疊而成。

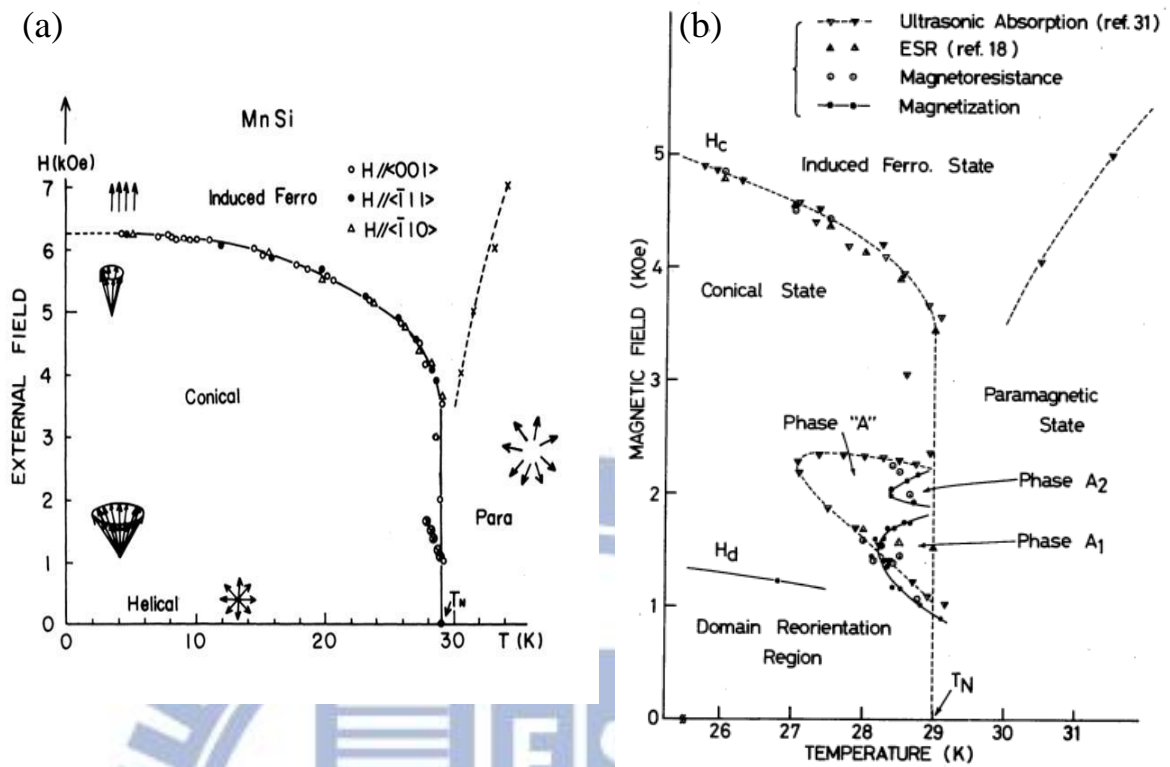


圖 2-7 MnSi 磁場與溫度的相圖(a)[12]、(b)[13]

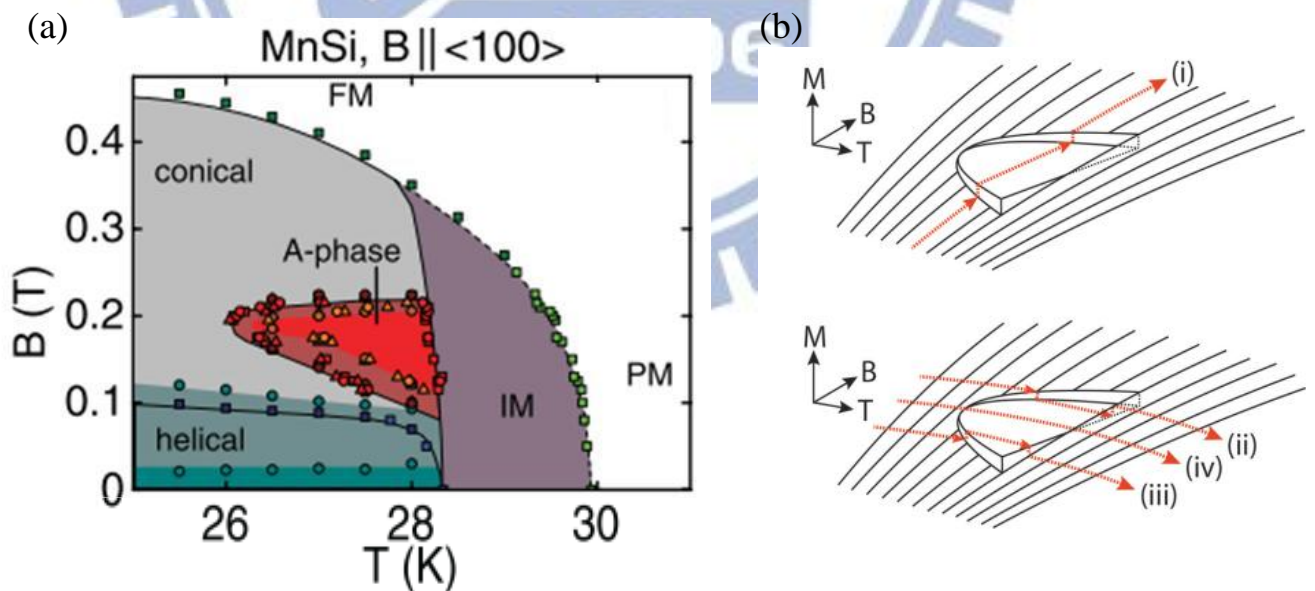


圖 2-8 MnSi 相圖(a) 2-D，(b)3-D。[2]

從 A. Bauer 研究團隊整理出的相圖我們可以看到 MnSi 各相所在區塊及其分界(圖 2-8)。首先，我們可以看到隨著磁場增加，MnSi 的磁性從 Helical phase 到 Conical phase(若在特定溫度區間則會經過 A-phase 再回到 Conical phase)，最後完全變成鐵磁性；隨著溫度增加，磁性從 Helical phase 經過 Intermediate chiral fluctuating phase 簡稱 IM phase (在特定磁場區間則會穿越 A-phase 相區)，最後在高溫處變成順磁性。而 MnSi 在實驗結果上最明顯的相變溫度 ( $T_c \approx 30$  K) 劃分出了 IM phase 與 Helical phase、Conical phase 以及 A-phase 的各相區交界。圖 2-8(b)則是加入了 Magnetization 變成三維的相圖，其中路徑 iv 代表的意義是，當磁場調控得當，在溫度變化的過程中，將看不到相變，但從實驗結果中並未觀察到此現象。

A-Phase 相區的自旋結構非常特別，磁性結構探測實驗的結果與 Skyrmion lattice 模型相近，被作為 Skyrmion lattice 基態理論的實驗證據，在 A-Phase 相區中，其自旋的排序是區域性的渦旋狀排列，圖 2-9 為一個 Skyrmion lattice 晶格點的 2-D 投影圖像，每個漩渦區塊如同晶格點般地成晶格排列。

IM phase 相區的溫區剛好座落在 MnSi 比熱實驗結果的寬峰處，該相變特徵的磁性結構，尚未有確定的物理機制，A. Bauer 在其研究發表中也只有提到該寬峰為 MnSi 樣品中的 Mn 缺陷所致。

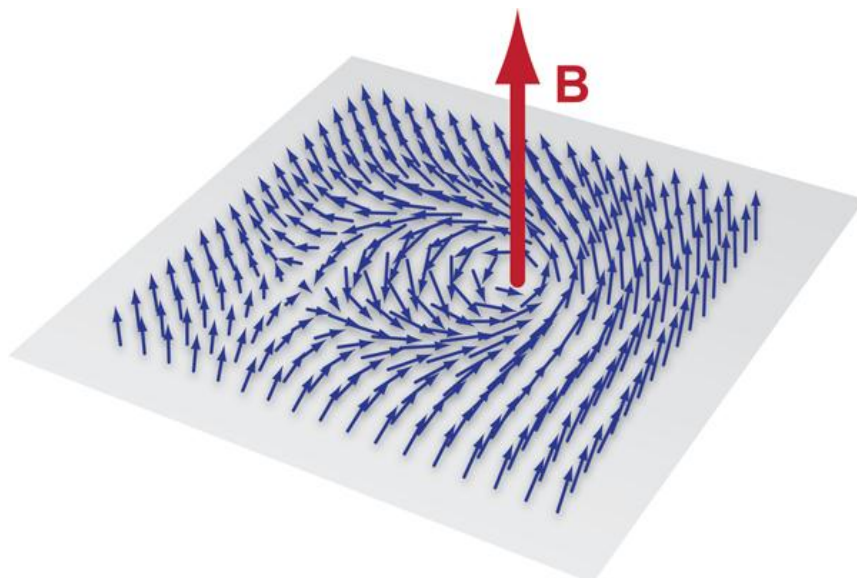


圖 2-9 Skyrmion lattice 自旋成渦旋狀的 2-D 投影圖[14]



## 第三章 實驗方法

### 3.1 比熱量測

比熱量測實驗所使用的儀器為 Quantum Design® 的 PPMS (Physical properties Measurement System)。本節將按儀器構造、測量原理，以及實驗流程等順序依序介紹。

### 3.2 PPMS 基本構造

PPMS 基本構造(圖 3-1)包含了杜瓦瓶、電腦控制系統、卡計圓座 (Calorimeter Puck)，及  $^3\text{He}$  系統。杜瓦瓶內使用液態氦作為冷媒，經由電腦系統控制使得測量樣品空間的溫度可為 390 K 至 2 K，若加上  $^3\text{He}$  系統則使溫度向下至 0.35 K。杜瓦瓶還內建有超導磁鐵，可使測量樣品空間外加磁場至 9 Tesla。



圖 3-1 PPMS 基本構造圖，(a)電腦控制系統、杜瓦瓶 (b)  $^3\text{He}$  系統

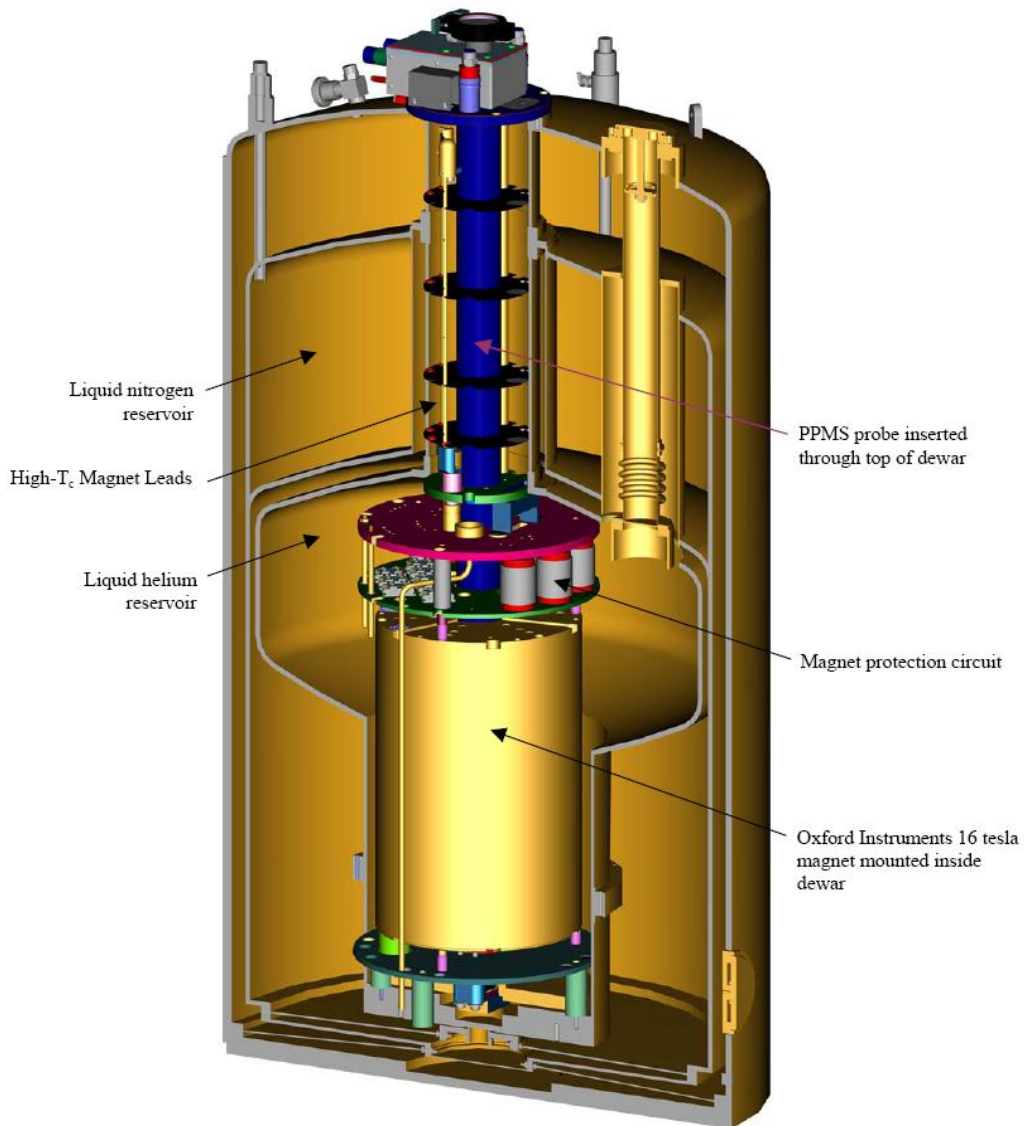


圖 3-2 PPMS 杜瓦瓶剖面圖。[15]

卡計圓座包含了樣品平台 (sample-mounting platform)、加熱器 (heater)、平台溫度計 (platform thermometer)、圓座溫度計 (puck thermometer)，及導熱線 (thermally conducting wires)。樣品平台採用導熱良好的藍寶石 (sapphire) 為材質。樣品平台僅以四條導熱線與圓座相連，再加上真空的環境，使樣品與樣品平台處在盡可能的絕熱環境中，



以利比熱的測量。

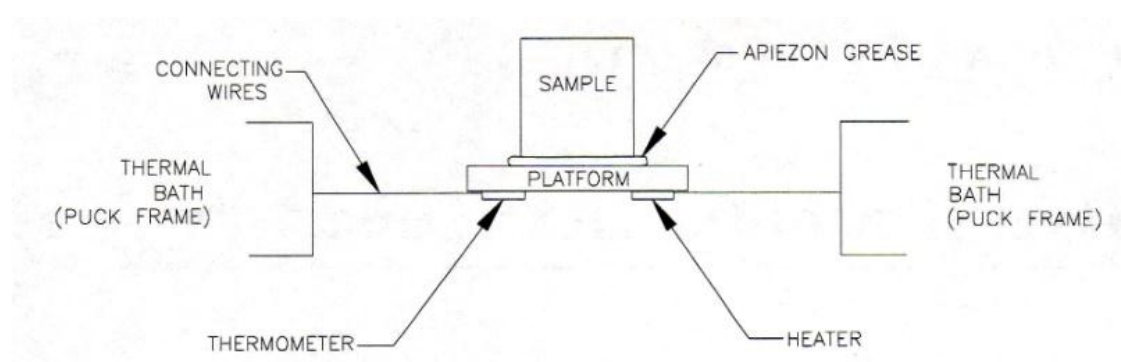


圖 3-3 卡計圓座(Calorimeter Puck) 構造示意圖[16]

### 3.3 比熱測量原理

1972 年 R. Bachmann 等人設計了一套新的比熱量測方法，稱之為「熱弛張法」(thermal relaxation method)[17]。比起絕熱比熱儀(adiabatic calorimeter)，它所需的量測時間較短。比起交流溫度法(ac temperature method)，它能更容易地修正樣品內部熱傳導不均勻的影響。PPMS 即是使用熱弛張法量測樣品比熱。

使用 PPMS 測量樣品比熱，是將樣品放置在 platform 上，樣品與 platform 之間以導熱膠黏接。圖 3-4 為示意圖，其中  $C_x$ 、 $T_x$  分別是待測樣品的比熱及溫度， $C_a$ 、 $T_p$  是 platform 的比熱及溫度， $K_2$  為導熱膠的導熱係數， $K_1$  為 platform 與 puck 之間熱導線的導熱係數， $T_0$  是 puck 的溫度。

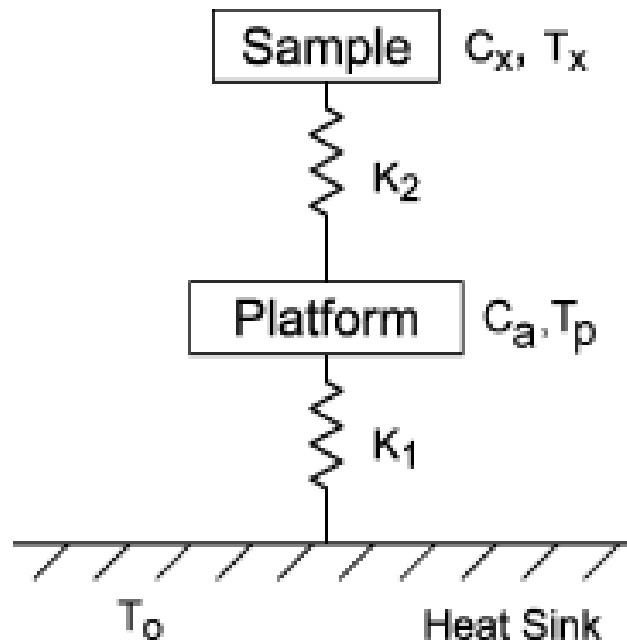


圖 3-4 比熱測量示意圖。[18]

熱弛張法分為升溫與降溫 cooling 兩個階段，升溫時，加熱器以  $P_0$  的功率加熱 platform，藉由熱傳導，樣品、導熱膠與 platform 一起升溫；降溫時，加熱器關閉，使系統自然降溫。紀錄溫度  $T_p(t)$  對時間  $t$  的變化曲線圖(圖 3-5)，進而求得樣品的比熱。

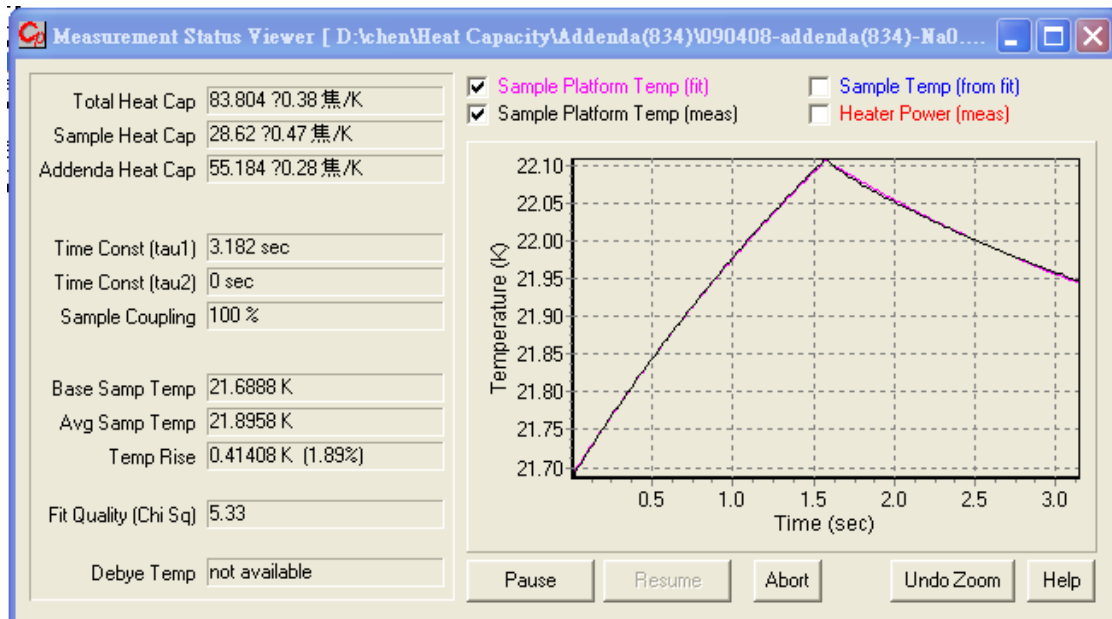


圖 3-5  $T_p(t)$  對時間  $t$  的變化圖 (black wire) 及擬合曲線 (red wire)

由圖 3-4，我們針對 platform 與樣品分別寫下兩個熱傳導方程式：

$$P = C_a \frac{dT_p}{dt} + K_2(T_x - T_p) + K_1(T_p - T_0) \quad (3.3-1)$$

$$0 = C_x \frac{dT_x}{dt} + K_2(T_x - T_p) \quad (3.3-2)$$

如果 platform 與樣品之間的導熱絕佳 (即  $K_2 \gg K_1$ )，則我們可將 platform 與樣品的溫度是為相同 (即  $T_x \cong T_p$ )，所以 (3.3-1) 與 (3.3-2) 相加可得：

$$P = (C_a + C_x) \frac{dT_p}{dt} + K_1(T_p - T_0) \quad (3.3-3)$$

由降溫過程  $P = 0$  代入，解方程式可得：

$$T_p(t) = T_0 + \Delta T \exp(-t/\tau) \quad (3.3-4)$$

其中  $\Delta T = P/K_1$ ， $\tau = (C_x + C_a)/K_1$ 。

Platform thermometer 量得  $T_p(t)$ ，puck thermometer 量得  $T_0$ ，由此我們可以從  $T_p(t)$  對時間  $t$  的變化曲線圖中擬合(fitting)出  $\Delta T$  與  $\tau$  值，再加上功率  $P$  為電腦系統控制的已知值，所以由  $\Delta T = P/K_1$  可得  $K_1$ ，再代入  $\tau = (C_x + C_a)/K_1$ ，求得  $(C_x + C_a)$ 。在樣品測量前，我們可以進行沒有放置樣品的比熱量測實驗得到  $C_a$  值。由此我們就可以求得樣品比熱  $C_x$  值。

以上介紹的測量模式稱為「Simple model」，適用在 platform 與樣品之間導熱絕佳的狀況下。

相對於 Simple model，PPMS 還提供另一種 model，稱為「Two-tau model」，適用於 platform 與樣品之間導熱不好的狀況。以下將對 Two-tau model 作一介紹。

在 platform 與樣品之間導熱不好的狀況下，我們使用 Two-tau model 來做測量分析。由於導熱不佳，所以  $T_x \neq T_p$ ，從新檢視(3.3-1)與(3.3-2)，將兩式解聯立微分方程式可得：

$$T_p(t) = T_0 + A \exp(-t/\tau_1) + B \exp(-t/\tau_2) \quad (3.3-5)$$

$$\text{其中 } \tau_1 = 1/(\alpha + \beta), \tau_2 = 1/(\alpha - \beta)$$

上式中：

$$\alpha = \frac{K_1}{2C_a} + \frac{K_2}{2C_a} + \frac{K_2}{C_x} \quad (3.3-6)$$

$$\beta = \frac{\sqrt{K_2^2 C_x^2 + 2K_2^2 C_x C_a + K_2^2 C_a^2 + K_1^2 C_x^2 + 2K_w C_x^2 K_2 - K_1 C_x K_2 C_a}}{2C_a C_x}$$

.....(3.3-7)

接著我們可以從  $T_p(t)$  對時間  $t$  的變化曲線圖中擬合(fitting)出  $A$ 、 $B$  與  $\tau_1$ 、 $\tau_2$  值，再代入(3.3-6)、(3.3-7)就可得到品比熱  $C_x$  值。

### 3.4 比熱實驗操作流程

使用 Quantum Design® PPMS 進行比熱的量測流程如下：首先將要量測的樣品秤重，接著在樣品底部沾上導熱膠，再黏置於 platform 上。把 platform 放入杜瓦瓶中，最後操作電腦控制系統進行的量測。

在實驗過程中，以下兩點需要特別注意：

- 一、 樣品：由於樣品平台(sample-mounting platform)面積大約為 3 mm×3 mm，因此待測的樣品可用細砂紙磨至約 2.5 mm×2.5 mm 大小，厚度約為 0.5 mm~1 mm，厚度不宜太厚以免影響熱平衡。也由於比熱量測時 platform 與樣品需要好的熱接觸，所以樣品底面必須磨至平整光滑。
- 二、 導熱膠(grease)：導熱膠不宜太多。加了導熱膠的樣品放在 platform 上，輕壓樣品後，樣品邊緣微量溢出導熱膠即可。

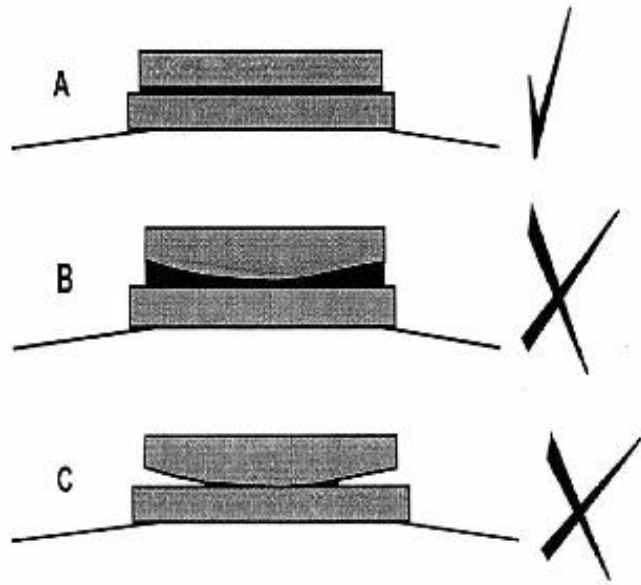


圖 3-6 platform 與樣品界面示意圖，上層為樣品，下層為 platform，中間黑色夾層為導熱膠[19]

## 第四章 結果與討論

### 4.1 零磁場下的比熱數據

我們量測了  $\text{Mn}_x\text{Si}$  單晶不同 Mn 含量的比熱數據 ( $x = 0.998, 0.981, 0.961, 0.945$ )，量測溫度區間為  $T = 2 \text{ K} - 200 \text{ K}$ 。圖 4-2 為 15 K 到 42 K 的  $C/T$  對  $T$  關係圖。隨著含量的不同，從圖 4-2 可以看到有兩種不同的相變特徵，圖 4-3 將兩種特徵作分類。Mn 含量較少的一類，在低溫處具有一個尖銳的峰值，而在高溫處伴隨著一個較寬的波包；Mn 含量接近 1 的為二類特徵，只有單獨一個峰值。

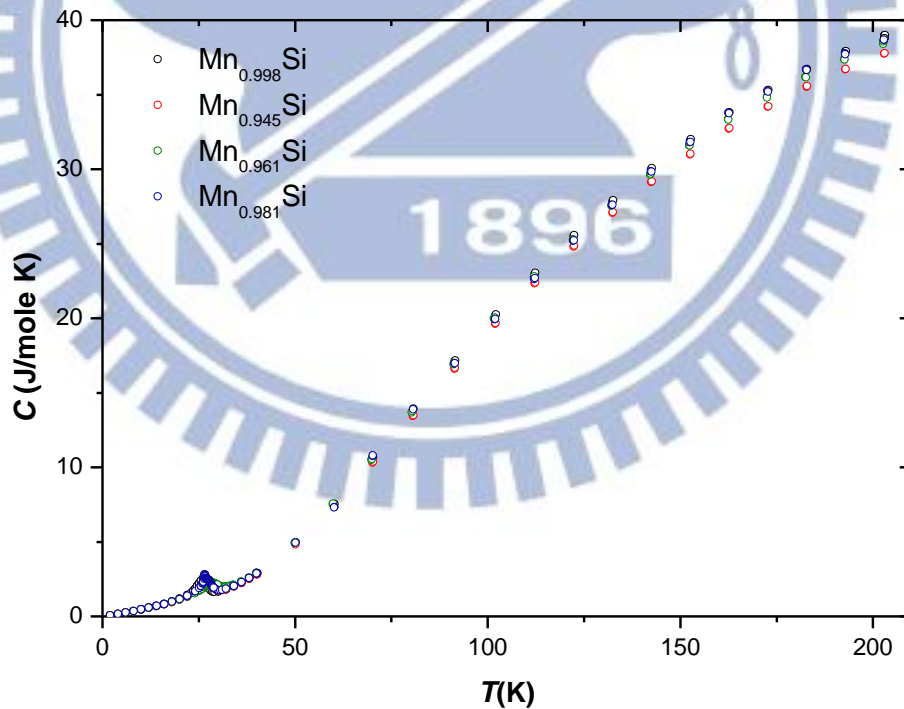


圖 4-1 不同 Mn 含量 C 對 T 的關係圖

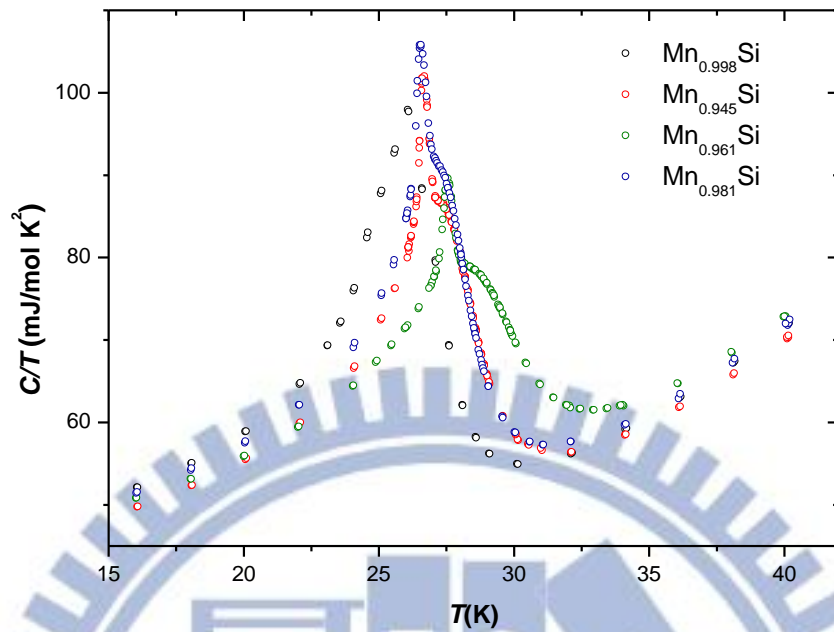


圖 4-2 不同 Mn 含量  $C/T$  對  $T$  的關係圖

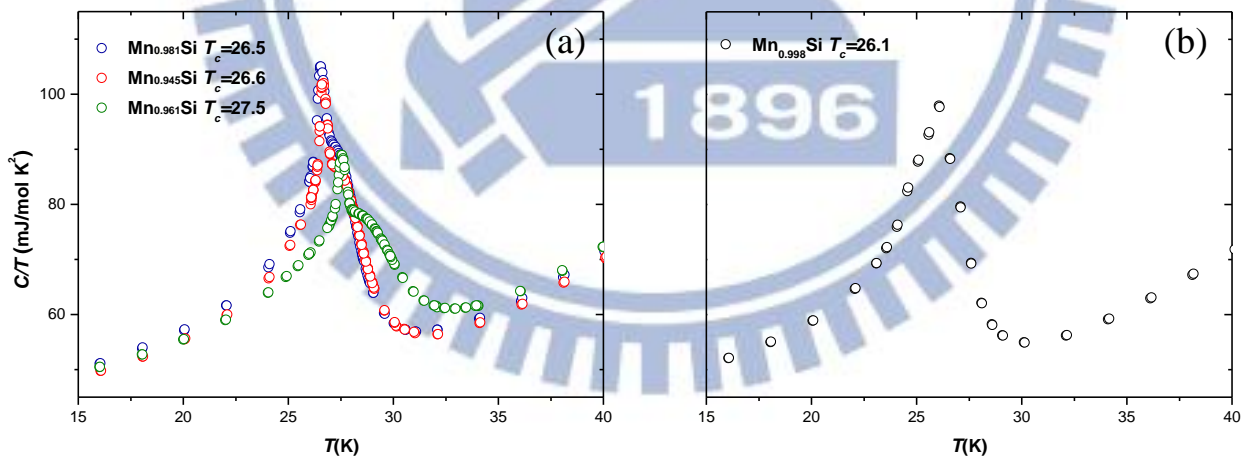


圖 4-3 為兩種不同相變特徵，(a)為一類，(b)為二類



MnSi 的比熱貢獻來自於電子比熱、聲子比熱以及磁性比熱，由於 MnSi 的磁性發生在低溫處，無法使用常見的比熱模型  $C = \gamma T + \beta T^3$  擬合出聲子貢獻，我們轉而使用 Debye 方程式擬合  $T = 100 \text{ K} - 200 \text{ K}$  的溫區。

Debye 方程式如下：

$$C_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{X_D} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (4.1)$$

其中  $X_D = \theta_D / T$ 、 $\theta_D$  為 Debye 溫度，擬合後的結果為實線，實驗數據為圓點，如圖 4-4 所示，擬合參數列表於表 4-1。

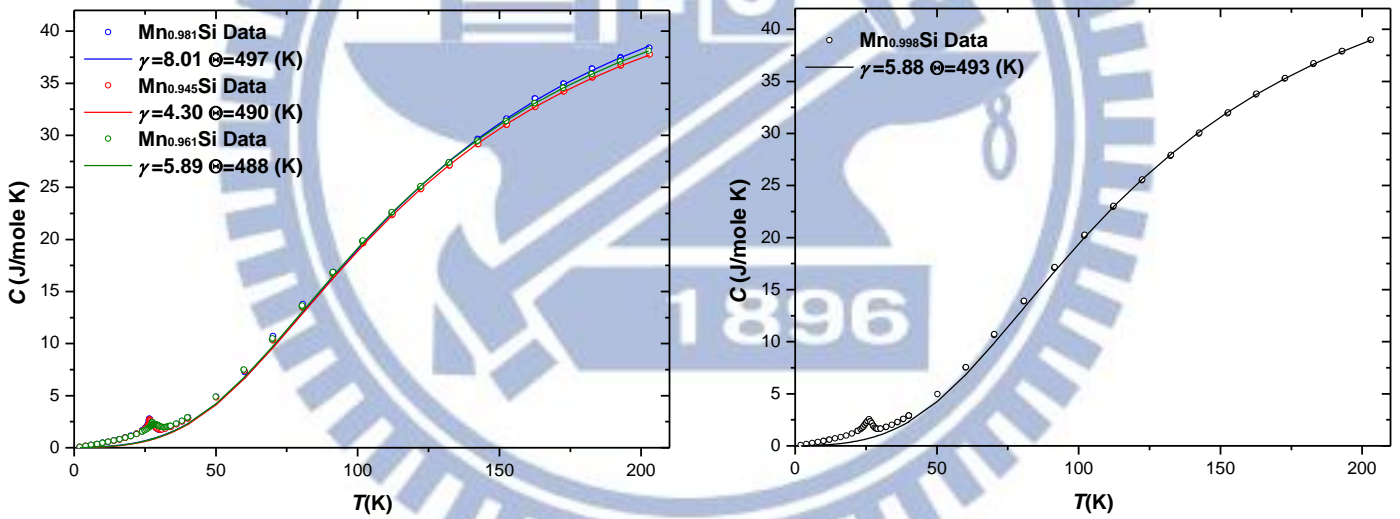


圖 4-4 為一、二類樣品擬合的結果

	Mn <sub>0.998</sub>	Mn <sub>0.981</sub>	Mn <sub>0.961</sub>	Mn <sub>0.945</sub>
$T_c$ (K)	26.1	26.5	27.5	26.6
$\gamma$ (mJ/mol K <sup>2</sup> )	5.88	8.01	5.89	4.30
$\theta$ (K)	493	497	488	490

表 4-1 各含量樣品的擬合參數

扣除了電子與聲子貢獻後即可得到磁性的比熱貢獻，進而算出磁性熵值( $\Delta S$ )。MnSi 的磁性貢獻來自於錳，圖 4-5(b)為每個 Mn 原子的磁性熵值( $\Delta S$ )，可知一類樣品有較大的磁性熵值。我們將一、二類中品質最好的兩個樣品(Mn<sub>0.945</sub> 和 Mn<sub>0.998</sub>)拿來比較其磁性熵差異，差值為 101 (mJ/mole K)。

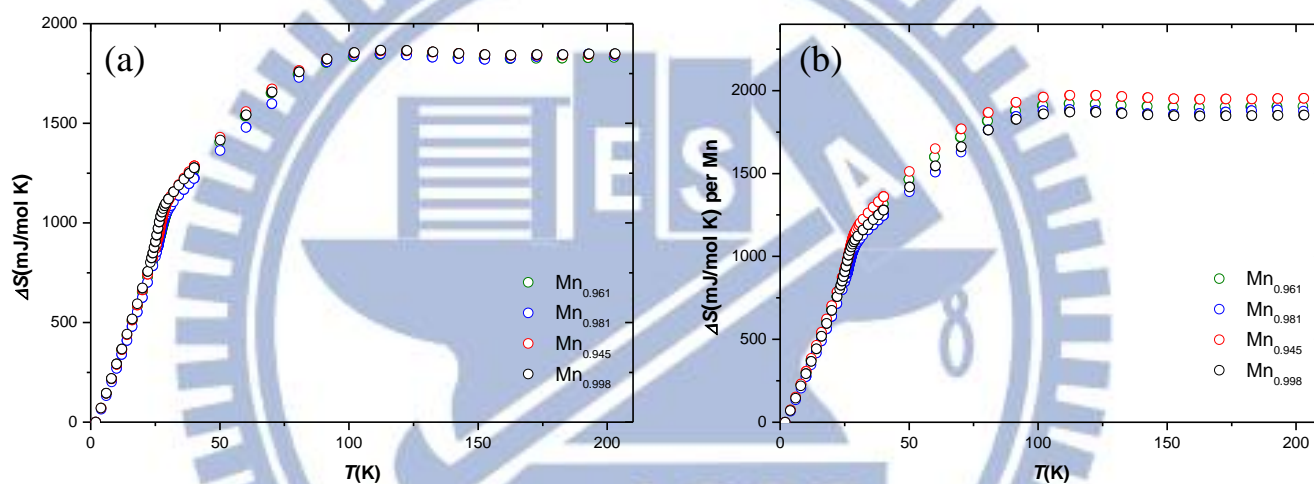


圖 4-5(a)為 2 K 到 200 K 的熵值( $\Delta S$ ) (b)為每個 Mn 原子的熵值( $\Delta S$ )

	Mn <sub>0.998</sub>	Mn <sub>0.981</sub>	Mn <sub>0.961</sub>	Mn <sub>0.945</sub>
$\Delta S(\text{mJ/mol K})$	<b>1848.83</b>	<b>1840.07</b>	<b>1829.72</b>	<b>1846.26</b>
$\Delta S \text{ per Mn}$	<b>1852.53</b>	<b>1875.71</b>	<b>1903.96</b>	<b>1953.71</b>

表 4-2 各含量樣品的熵值( $\Delta S$ )

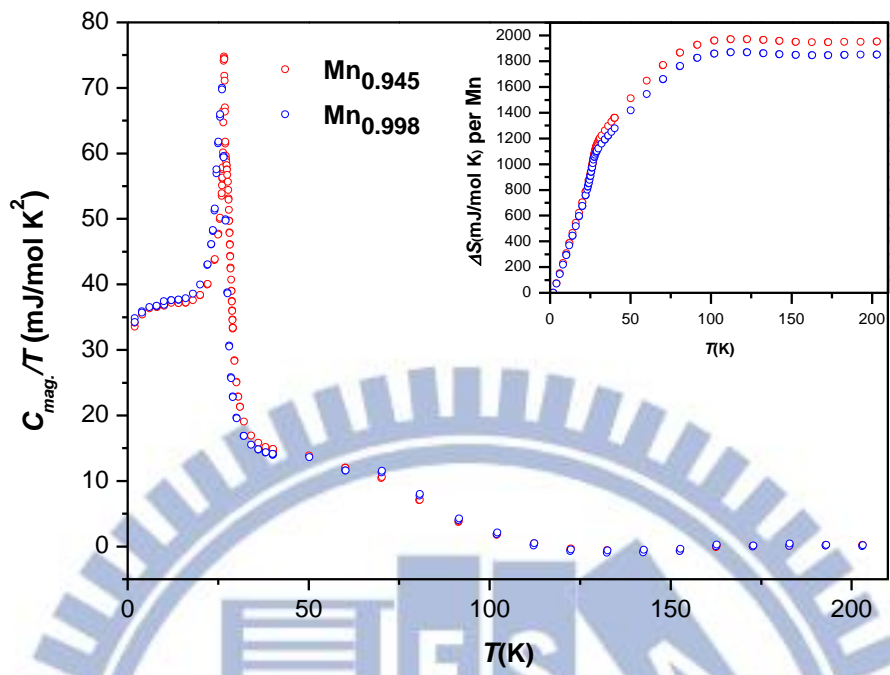


圖 4-6 為磁性比熱除以溫度對溫度的關係圖，小圖為每個 Mn 原子的熵值( $\Delta S$ )

## 4.2 變化磁場的比熱數據

我們量測了  $Mn_xSi$  單晶不同 Mn 含量在磁場中的比熱結果( $x = 0.998$ 、 $0.981$ 、 $0.961$ 、 $0.945$ )，如圖 4-8 至 4-11，量測溫度區間為  $T = 2\text{ K} - 300\text{ K}$ ，磁場區間為  $H = 0\text{ T} - 9\text{ T}$ 。從實驗結果我們可以看到，一、二類樣品隨著磁場增加，相變峰值的比熱會下降，相變溫度微小地往低溫移動，而一類樣品在高溫處較寬的波包，其比熱值也會隨之下降。

擁有兩個相變峰值得一類樣品如  $Mn_{0.945}$ 、 $Mn_{0.961}Si$  和  $Mn_{0.981}Si$  在磁場  $H = 0\text{ T} - 0.5\text{ T}$  的區間，可以清楚看到相變特徵隨磁場改變的變化，其中不同磁場的比熱值有個交會的點，即為 Vollhardt invariance (即  $\frac{\partial C}{\partial B} = 0$ ) [20]，圖 4-7 為三個樣品的 Vollhardt invariance，溫度點 ( $T_V$ ) 及對應的比熱值分別列於表 4-3。Vollhardt invariance 的出現證明了 D.M. 作用力存在 [2]，而從比熱的數據上我們觀察到 Vollhardt invariance 現象出現在高溫處的寬波包上，意即此波包含有 D.M. 作用力。

	<b>Mn<sub>0.981</sub></b>	<b>Mn<sub>0.961</sub></b>	<b>Mn<sub>0.945</sub></b>
<b><math>T_{Vollhardt}</math> (K)</b>	28.4	30.1	28.6
<b><math>C/T</math> (mJ/mole K<sup>2</sup>)</b>	72.2	69.5	69.9

表 4-3 一類樣品的 Vollhardt invariance。

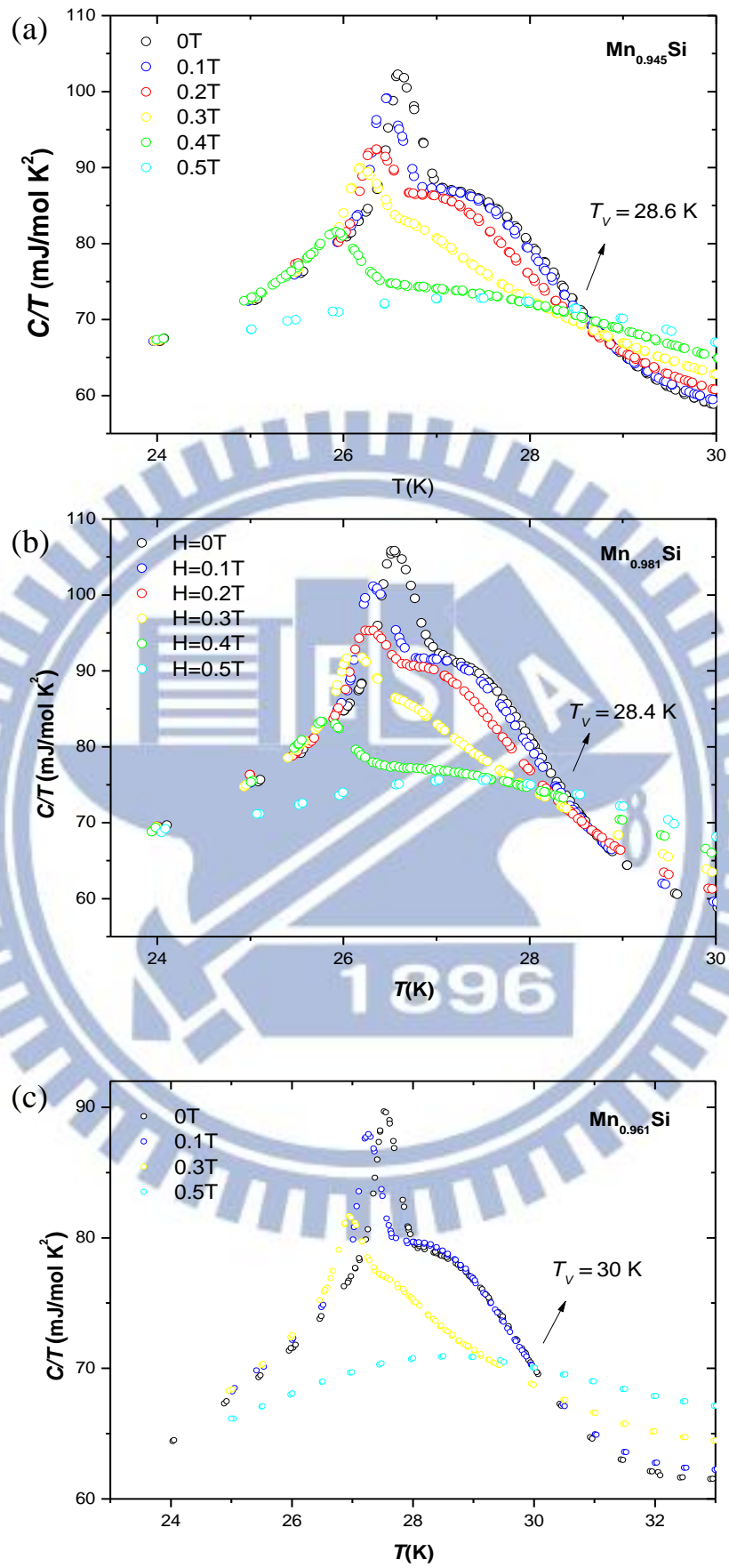


圖 4-7 (a) –(c)分別為  $\text{Mn}_{0.945}$ 、 $\text{Mn}_{0.981}\text{Si}$  和  $\text{Mn}_{0.961}\text{Si}$  樣品的  $T_V$

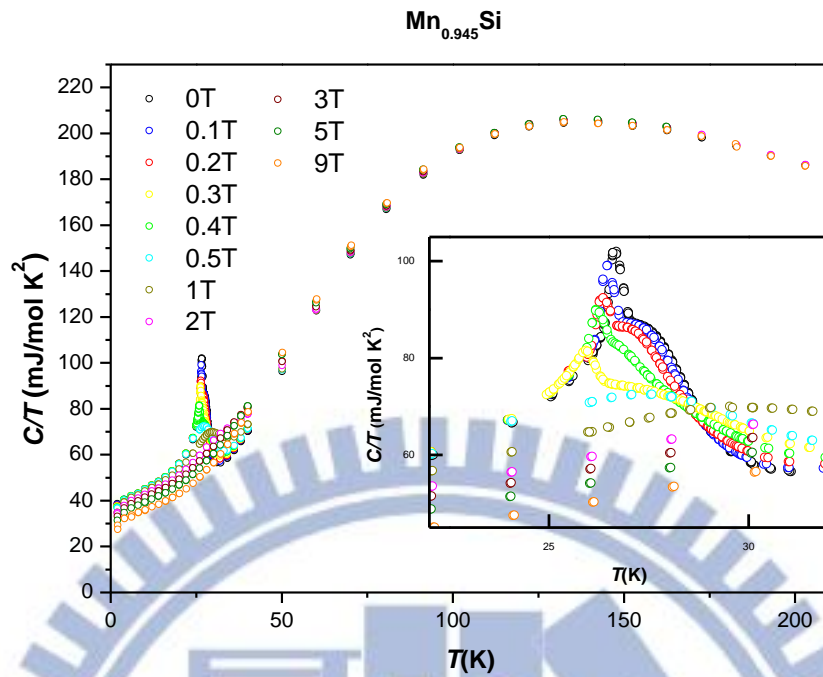


圖 4-8 Mn<sub>0.945</sub>Si C/T 對 T 的關係圖，小圖為相變溫區。

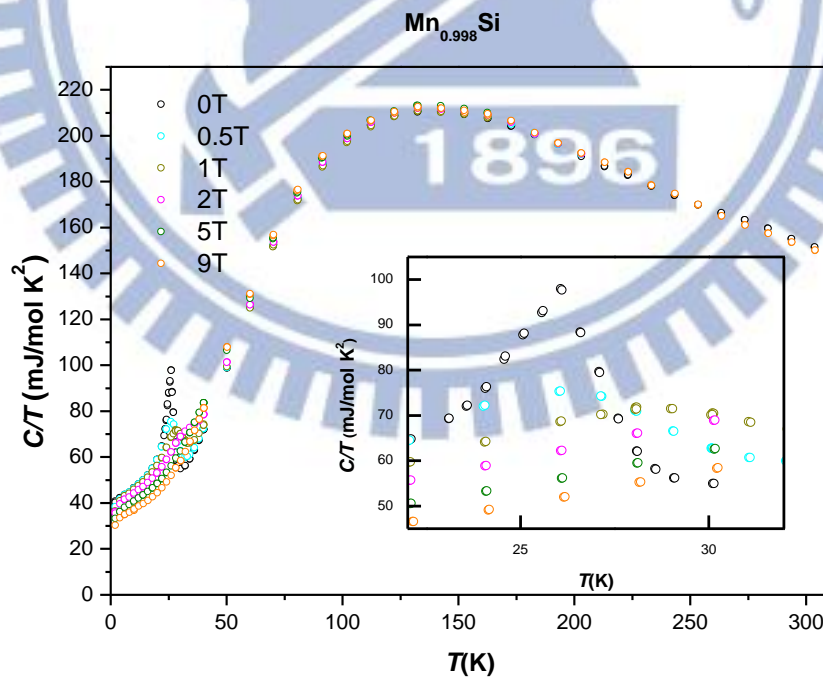


圖 4-9 Mn<sub>0.998</sub>Si C/T 對 T 的關係圖，小圖為相變溫區。

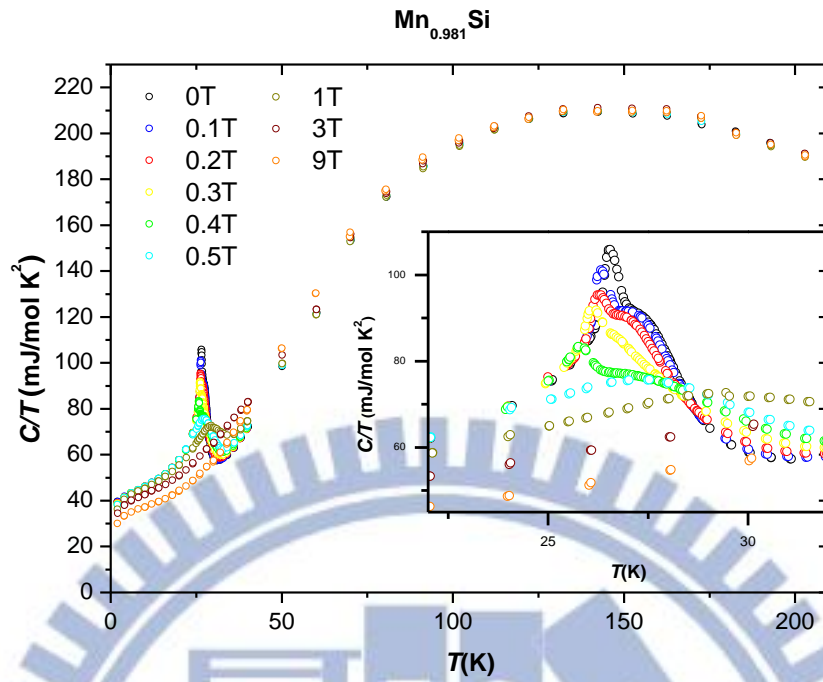


圖 4-10 Mn<sub>0.981</sub>Si C/T 對 T 的關係圖，小圖為相變溫區。

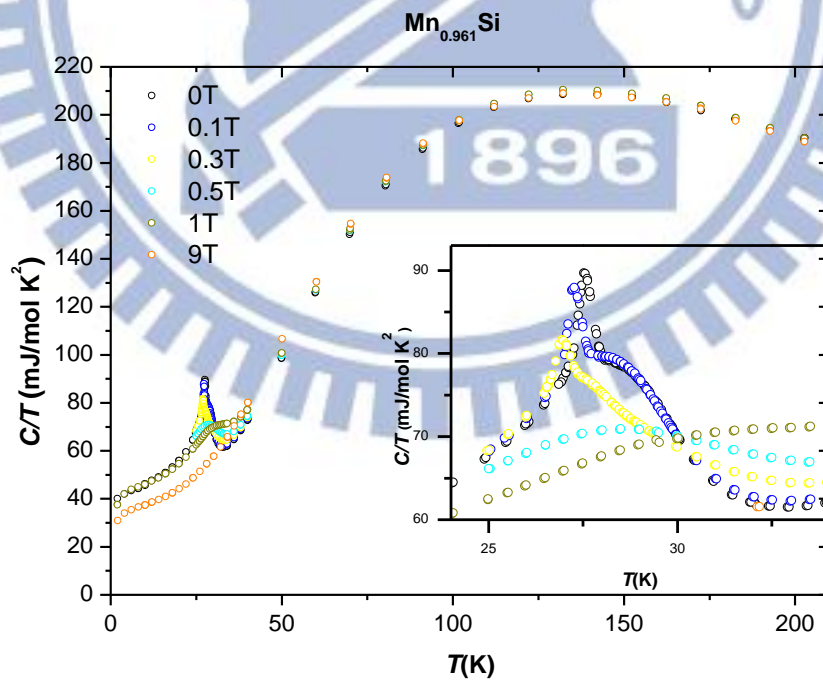


圖 4-11 Mn<sub>0.961</sub>Si C/T 對 T 的關係圖，小圖為相變溫區。

### 4.3 MnSi 相圖

2012 年 A. Bauer 的這篇期刊中藉由 magnetization 的量測，整理了新的 MnSi 相圖並定義了圖中的 IM phase 區域，比熱量測得到的數據在界定 IM 區域上做出了一些貢獻，譬如低溫處的相變溫度可作為 Helical phase、Conical phase、A-phase 與 IM phase 的分界；磁化率量測實驗的結果無法完整定義出 IM phase 與順磁相的交界，零磁場的部分會有缺漏，而比熱上找到的 Vollhardt invariance 溫點  $T_V$ ，則能夠定義在零磁場下的 IM phase 與順磁相的交界，該溫度點能彌補磁化率量測得到的結果。

接著，我們把從比熱實驗得到的結果整理出來，如圖 4-12 所示，

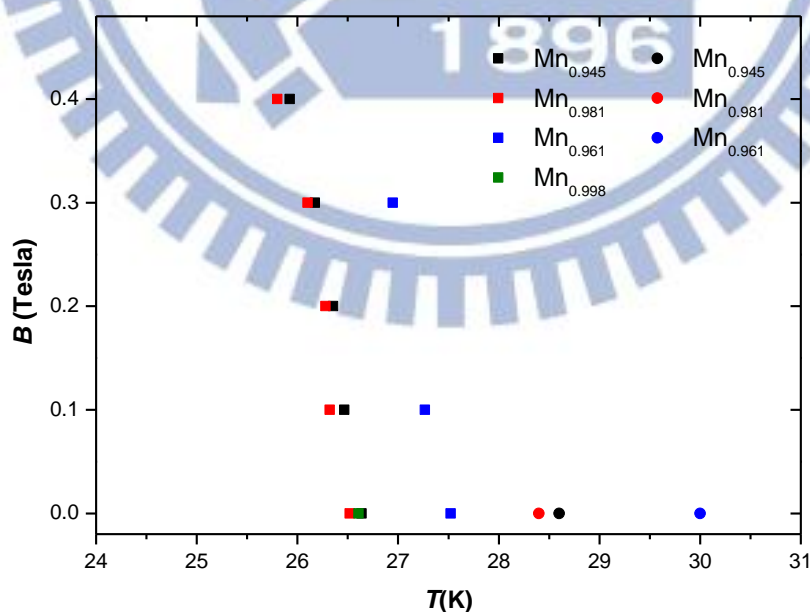


圖 4-12 MnSi 比熱數據 - 溫度對磁場的相圖整理



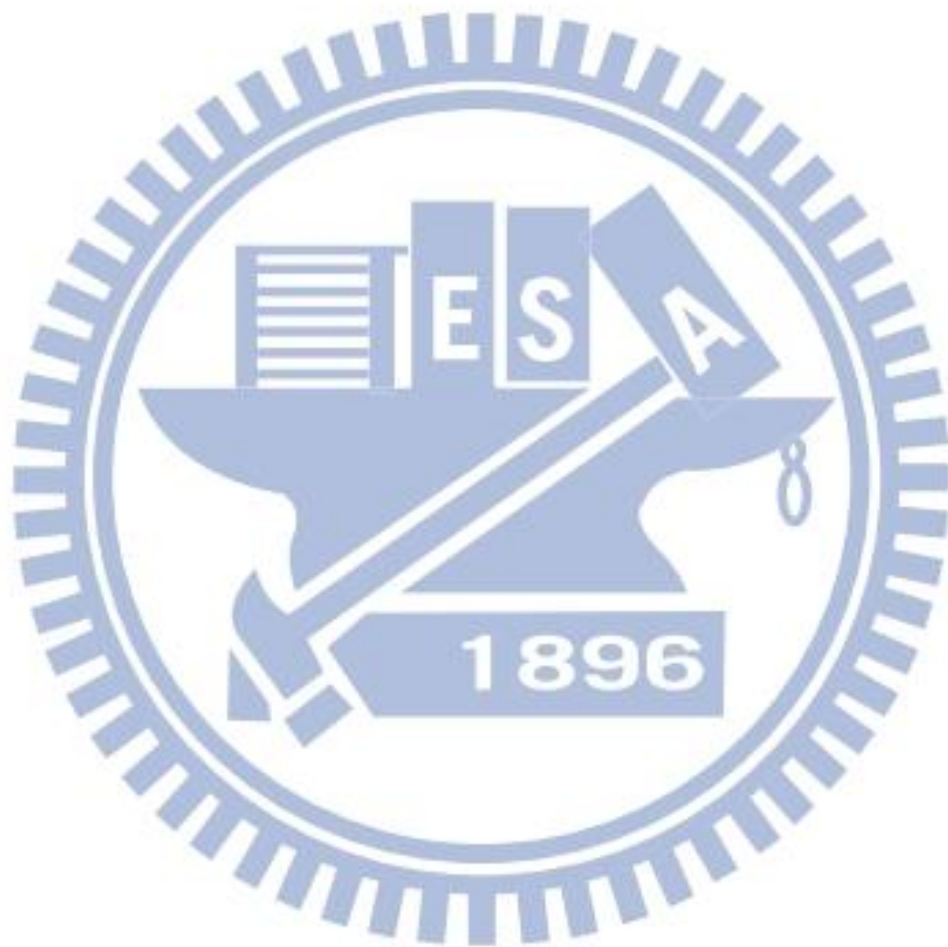
圖中符號的顏色分別代表各不同 Mn 含量的樣品；矩形實點是比熱數據中較低溫處尖銳的峰值，是 MnSi 在磁性量測中明顯的相變溫度，可用以界分 IM phase 與 Helical phase、A-phase 和 Conical phase 此三相；圓點為藉由磁場變化中的比熱數據找出的 Vollhardt invariance 溫度點 ( $T_V$ )，作為 IM phase 在零磁場下的終點，再往高溫則為順磁相。

二類樣品  $Mn_{0.998}Si$ ，因為相變結構在比熱數據中為一尖銳的單峰，故當初決定沒有要看該樣品在  $H = 0\text{ T} - 0.5\text{ T}$  範圍內的比熱變化，所以沒能找到  $Mn_{0.998}Si$  的 Vollhardt invariance 溫度點 ( $T_V$ )，一類樣品中的  $Mn_{0.961}Si$  則是沒有  $H = 0.2, 0.4\text{ T}$  兩個數據。

回顧圖 2-8(a)，可以知道 A-phase 落在 MnSi 相變溫度下約 2K 的範圍和磁場  $H = 0.1\text{ T} - 0.25\text{ T}$  間，在我們的比熱數據中很可惜的是，相變溫度之下，因為實驗數據過少而看不出 A-phase 的象徵，但 A-phase 的象徵是否能經由比熱量測看出仍未有定案。

我們用來量測的樣品，外型皆近似 Cube， $Mn_{0.981}Si$  和  $Mn_{0.961}Si$  的軸向為  $[1,0,0]$ ， $Mn_{0.945}Si$  和  $Mn_{0.998}Si$  則未定軸向，A. Bauer 的研究中亦有提到，隨著 MnSi 樣品的形狀跟磁化方向的不同會約略影響到 MnSi 相圖中各區域的大小。其中，樣品形狀影響的是 Conical phase 到鐵磁相所需的磁場大小；磁化方向則是對 A-phase 的區域大小有顯著的影響， $[1,0,0]$ 最大、 $[1,1,0]$ 次之而 $[1,1,1]$ 最小。

雖然我們的比熱數據並沒有能夠探討 A-phase 的部分，但從我們整理的相圖可以發現， $\text{Mn}_{0.961}\text{Si}$  此樣品其 IM phase 的範圍達到 2.5K 略大於  $\text{Mn}_{0.981}\text{Si}$  和  $\text{Mn}_{0.945}\text{Si}$  的 2K，這是以樣品外型或磁化方向為單一變因的相圖所看不到的差異。



#### 4.4 MnSi 一類樣品的寬峰與 IM phase

首先，回顧一下 MnSi 一類樣品如  $Mn_{0.945}$ 、 $Mn_{0.961}$  和  $Mn_{0.981}$  的比熱數據和 MnSi 相圖，其相變特徵為一個單一尖峰，尖峰以下低溫處可能為 Helical phase (磁場小於 0.1T)、A-phase 區 (磁場範圍在  $H = 0.1T - 0.25 T$ ) 或者在較大磁場下變成鐵磁相，而尖峰以上往高溫處移動則有個寬峰，該寬峰出現在 IM phase 的範圍裡，而該寬峰的尾段在小磁場變化下可找出 Vollhardt invariance 溫度點 ( $T_V$ )，亦即 IM phase 結束的位置，故我們合理推斷比熱上看到的寬波包即為 IM phase。

另外，我們發現  $LiCu_2O_2$  材料在低溫處的比熱，與我們的 MnSi 樣品一樣 (圖 4-14)，也是有兩個明顯不同的相變特徵出現在非常接近的溫度，分別為  $T_1$ 、 $T_2$  (圖 4-13)，受 S. W. Huang 於 2008 年對  $LiCu_2O_2$  材料做的磁性結構研究所啟發 [4]，期刊中推論該高溫處的相變特徵  $T_2$  為一個短程 3-D 自旋有序的結構，雖然因其  $T_2$  的相變變化太陡峭，所以短程 3-D 自旋有序不適用於  $LiCu_2O_2$  這個材料在  $T_2$  的磁性結構，但短程的自旋有序結構似乎可以拿來解釋我們在 MnSi 比熱上看到的高溫段寬峰。

在相變特徵尖峰溫度之下的 A-phase 其磁性結構是 Skyrmion lattice，往高溫移動到了寬峰處波段 (IM phase)，IM phase 內的物理

機制我們參考了 S.V. Grigoriev 團隊的研究工作[21,22]，我們合理推測高溫段的寬峰會是 Skyrmion liquid 的結構，Skyrmion liquid 是一種還不至形成 Skyrmion lattice 這種長程的有序結構，但局部上已經慢慢形成短程有序的磁結構。

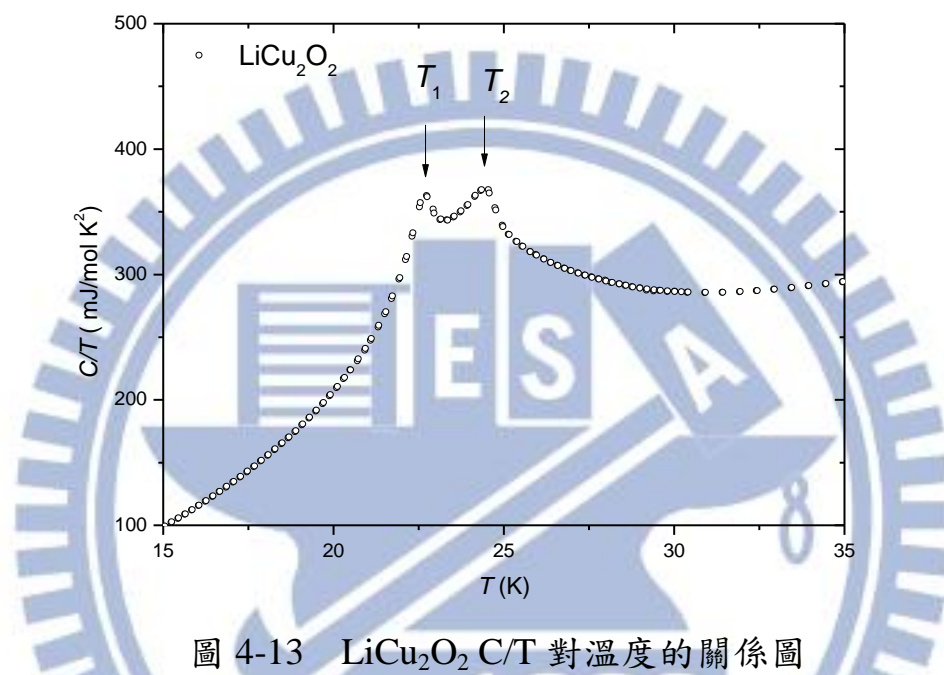


圖 4-13  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$   $C/T$  對溫度的關係圖

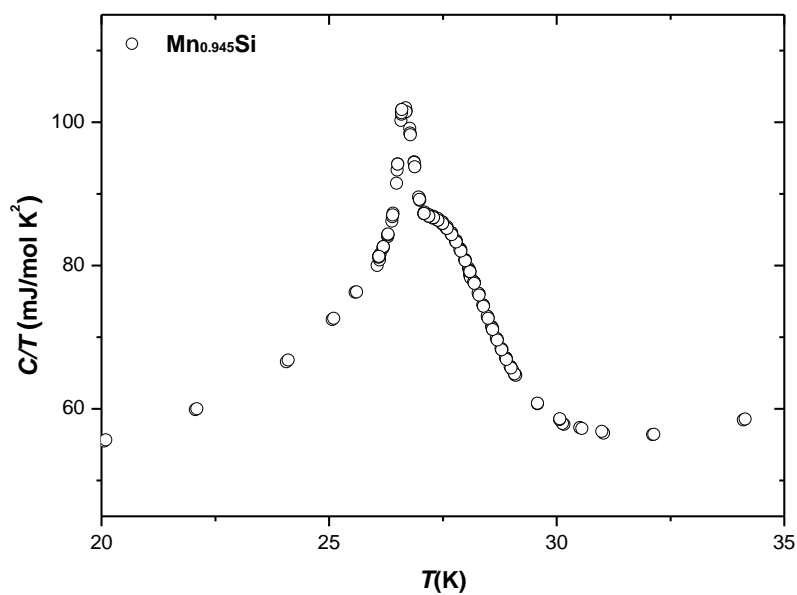
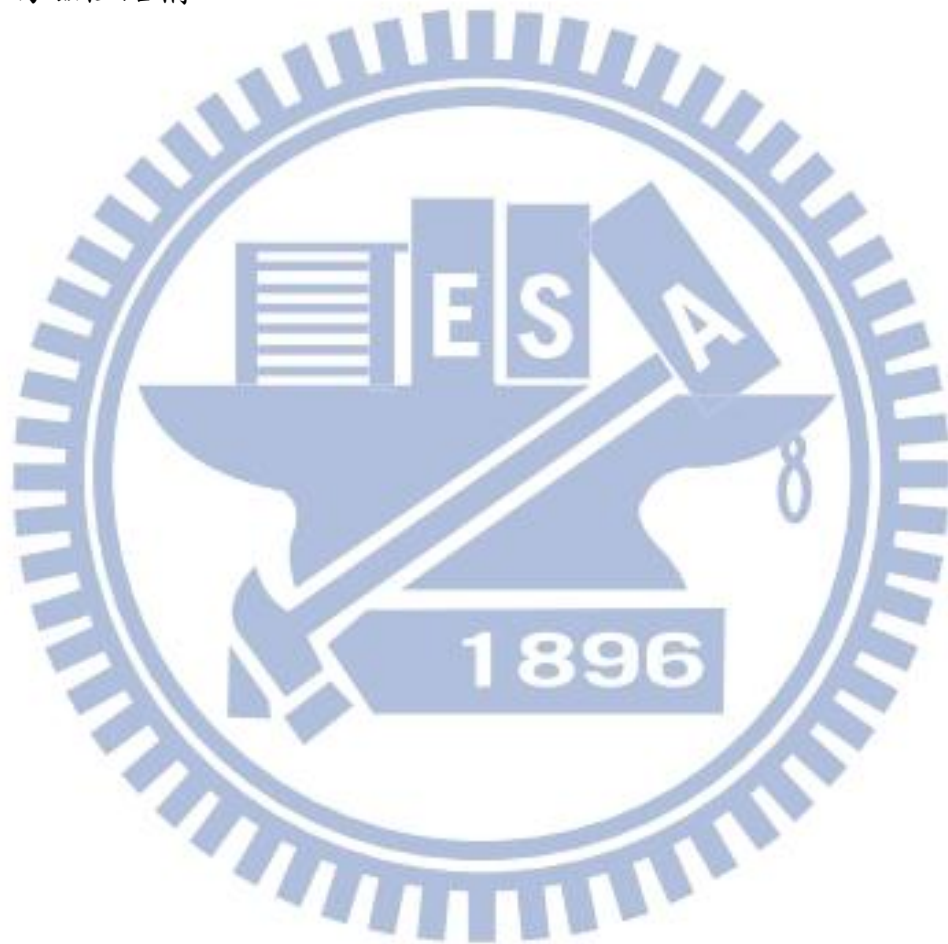


圖 4-14  $\text{Mn}_{0.945}\text{Si}$  零磁場  $C/T$  對溫度的特寫

## 第五章 總結與未來展望

- 一、 近年來發現不同 Mn 含量的 MnSi 單晶擁有不同的相變溫度，而在比熱量測的結果中我們也發現確實有不同類型的相變特徵，並且發現一類的樣品比二類樣品具有較大的磁性熵值( $\Delta S$ )。
- 二、 磁場變化下的比熱結果，雖然 A-phase 的溫度區段量測數據不夠，導致無法從比熱結果判斷是否有 A-phase 的特徵，但在高溫處的比熱數據我們清楚地觀察到了 Vollhardt invariance 溫點  $T_V$ ，並藉此定義出我們的 MnSi 樣品在零磁場處 IM phase 與順磁相的交界，此外也注意到隨著 Mn 含量的不同，IM phase 產生的溫區以及範圍略有不同，若能配合磁性量測的數據把這個系列的樣品在有磁場下的 IM phase 區域完整地輪廓出來，將能完美的提供 MnSi 相圖內各相區域大小受 Mn 含量影響的變化。
- 三、 因為無法確定比熱結果看不到 A-phase 的特徵，而 A-phase 內的 Skyrmion lattice 結構又是如此的重要，是有重新回頭檢視會產生 A-phase 溫區的必要，在更小的磁場變化裡，看看是否有 A-phase 的訊號藏在裡面，若能完成這個部分，比熱所能提供給相圖的資訊將會更完整。
- 四、 我們將 MnSi 與  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  比熱的結果做比較，一方面參考了 S. W. Huang 對  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  的磁性結構提出的結果，一方面配合 S.V.

Grigoriev 的理論模型和 A. Bauer 的研究結果，我們推斷 MnSi 高溫段的波包是一種 Skymion liquid 短程有序的磁性結構。所以從相圖上來看，MnSi 在  $H = 0.1 - 0.25$  T 之間的相變化是從 Conical phase 經過 A-phase(Skymion lattice)到 IM phase(Skymion Liquid) 的磁性結構。



## 參考文獻

- [1] Fang-Cheng Chou, Center for Condensed Matter Sciences, National Taiwan University.
- [2] A. Bauer and C. Pfleiderer, *Physical Review B* **85**, 214418 (2012).
- [3] S. M. Stishov and A. E. Petrova, *Physics - Uspekhi* **54**(11), 1117-1130 (2011).
- [4] S.W. Huang, D. J. Huang, J. Okamoto, C.Y. Mou, W. B. Wu, K.W. Yeh, C. L. Chen, *Physical Review Letters* **101**, 077205 (2008).
- [5] H. J. Williams, J. H. Wernick, R. C. Sherwood, and G. K. Wertheim, *Journal of Applied Physics* **37**, 3 (1966).
- [6] Y . Ishikawa, K. Tajima, D. Bloch, and M. Roth, *Solid State Commun.* **19**, 525 (1976).
- [7] I . Dzyaloshinsky, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **4**, 241 (1958).
- [8] T . Moriya, *Physical Review.* **120**, 91 (1960).
- [9] Kataoka M, Nakanishi O, Yanase A and Kanamori J, *Journal of The Physical Society of Japan* **53**, 3624 (1984)
- [10] J. H. Wernick, G. K. Wertheim and R. C. Sherwood, *Materials Research Bulletin* **7**, 1431(1972)
- [11] S. M. Stishov, A. E. Petrova, S. Khasanov, G. Kh. Panova, A. A. Shikov, J. C. Lashley, D. Wu, and T. A. Lograsso, *Physical Review B* **76**, 052405 (2007)

- [12] Y. Ishikawa, T. Komatsubara and D. Bloch, *Physica B* **86**, 401 (1977)
- [13] K. Kadowaki, K. Okuda and M. Date, *Journal of The Physical Society of Japan* **51**, 2433 (1982).
- [14] A. Neubauer, C. Pfleiderer, B. Binz, A. Rosch, R. Ritz, P. G. Niklowitz, and P. Böni, *Physical Review Letters* **102**, 186602 (2009)
- [15] <http://www.qdusa.com/index.html>
- [16] Heat Capacity Option User's Manual by Quantum Design.
- [17] R. Bachmann, J. F. J. DiSalvo, T. H. Geballe, R. L. Greene, R. E. Howard, C. N. King, H. C. Kirsch, K. N. Lee, R. E. Schwall, H. U. Thomas, and R. B. Zubeck, *Review of Scientific Instruments* **43**, (1972) 205.
- [18] J. C. Lashley, M. F. Hundley, A. Migliori, J. L. Sarrao, P. G. Pagliuso, T. W. Darling, M. Jaime, J. C. Cooley, W. L. Hults, L. Morales, D. J. Thoma, J. L. Smith, J. Boerio-Goates, B. F. Woodfield, G. R. Stewart, R. A. Fisher, and N. E. Phillips, *Cryogenics* **43**, 369.
- [19] 賴柏全, 「LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 比熱研究與 <sup>3</sup>He 比熱儀的校正」 (2010) 國立交通大學, 物理研究所碩士論文.
- [20] D. Vollhardt, *Physical Review Letters* **78**, 1307 (1997).
- [21] S. V. Grigoriev, V. A. Dyadkin, E. V. Moskvina, D. Lamago, Th. Wolf, H. Eckerlebe, and S. V. Maleyev, *Physical Review B* **79**, 144417 (2009).



[22] S. V. Grigoriev, S. V. Maleyev, E. V. Moskvina, V. A. Dyadkin, P. Fouquet, and H. Eckerlebe, *Physical Review B* **81**, 144413 (2010)

