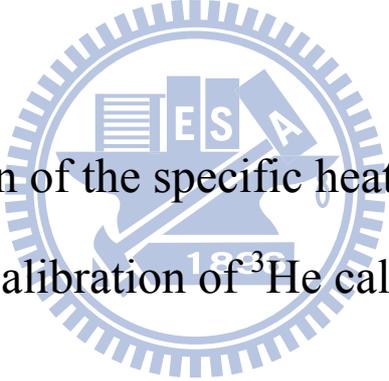


國立交通大學  
物理研究所

碩士論文

LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 比熱研究與 <sup>3</sup>He 比熱儀的校正



Investigation of the specific heat of LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  
and the calibration of <sup>3</sup>He calorimeter.

研究生：賴柏全

指導教授：林俊源 教授

中華民國九十九年七月

LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 比熱研究與 <sup>3</sup>He 比熱儀的校正  
Investigation of the specific heat of LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  
and the calibration of <sup>3</sup>He calorimeter.

研 究 生：賴柏全

Student : Bo-Cyuan Lai

指 導 教 授：林俊源

Advisor : Jiunn-Yuan Lin

國 立 交 通 大 學



Submitted to Institute of Physics  
College of Science  
National Chiao Tung University  
in partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of  
Master  
In  
physics

July 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年七月

# LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 比熱研究與 <sup>3</sup>He 比熱儀的校正

學生：賴柏全

指導教授：林俊源

國立交通大學物理研究所碩士班

## 摘要

我們對一系列的 LiZn<sub>x</sub>Cu<sub>2-x</sub>O<sub>2</sub> 單晶進行比熱量測，成份從  $x = 0$  到 0.1。LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分別有兩個相變發生在 22.7 K 和 24.5 K。我們觀察到 22 K 的相變具有磁的各向異性，即磁場外加於 c 方向比熱會呈現鐵磁態的現象，而 ab 平面則會呈現反鐵磁態的現象。推測是由於當磁場外加於 ab 平面時，自旋會被釘住；而 c 方向則不會被釘住所造成的結果。我們藉由擬合 160 K 到 300 K 計算出樣品的 Debye 溫度，之後及即可扣除樣品的晶格比熱去計算熵值，殘餘的熵值即是與磁性、鐵電性相關。根據我們計算出來的未摻雜與有摻雜 Zn 樣品間的熵值差異，相當於被取代掉的自旋 1/2 Cu<sup>2+</sup> 的熵值。

要在低溫量出正確的比熱數據需要進行一連串的校正工作。所以分別去校正在不同溫度、磁場下溫度計，以及建立不同磁場下的

addenda table。量測不具磁性的 Ag，確認了 $\gamma$ 與 Debye 溫度皆與 Kittel 書上的一致。



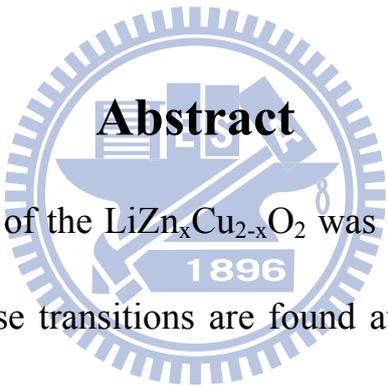
Investigation of the specific heat of  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$   
and the calibration of  $^3\text{He}$  calorimeter.

student : Bo-Cyuan Lai

Advisor : Dr. Jiunn-Yuan Lin

Institute of physics

National Chiao Tung University

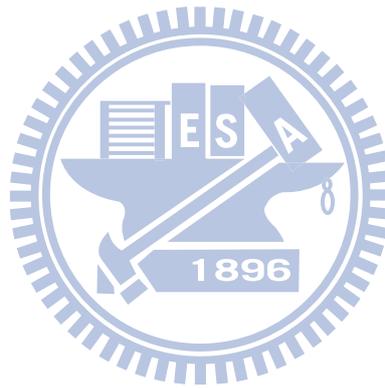


**Abstract**

The specific heat of the  $\text{LiZn}_x\text{Cu}_{2-x}\text{O}_2$  was measured from  $x = 0$  to 0.1. Two magnetic phase transitions are found at 22.7 K and 24.5 K in  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ , and the magnetic anisotropy is observed at 22 K. When the magnetic field is applied in the c axis, the specific heat represents ferromagnetism. However, the specific heat represents antiferromagnetism with applied field in the ab plane. We speculated that the pinning effect only in the ab plane results the magnetic anisotropy. The Debye temperatures have been calculated by fitting the specific heat from 160 K to 300 K. Then, we subtract the phonon contribution of  $\text{LiZn}_x\text{Cu}_{2-x}\text{O}_2$  to extract the entropy probably associated with the helix

magnetic and ferroelectric ordering. The entropy difference between the pure and doped  $\text{Zn}^{2+}$  samples is proportional to the missing  $\text{Cu}^{2+}$  spins.

After calibrations of the thermometer in different temperatures and magnetic fields, we set up addenda tables in different magnetic fields. Then, we utilized the non-magnetic standard sample, Ag, and confirm that  $\gamma$  term and Debye temperature are consistent with the values in Kittel's book.



## 致謝

剛踏入實驗室時，對一切仍懵懵懂懂的情景，如歷在目。而在學長崇禎、家治的帶領下，先學會了各種固態實驗室最基礎的儀器認知——鍍膜、X-ray 與 R-T 系統的操作，接著再慢慢進入到 PPMS、SQUID 與同步輻等較複雜的設備。同時期進入實驗室的嘉偉及昱廷，更是一起渡過各個挑戰的好夥伴。一同在夜晚的實驗室，趕著要交付的作業；在 24 小時不止歇的同步周，共同輪值；閒暇之餘，一起在運動場上拋撒著汗水。在怡珊及宗彥的幫忙下，無論對於比熱或是同步的實驗都多了一份不小的助力；而 ca 平常雖不接觸 PPMS 及同步，但當人力吃緊時，仍然很樂意幫忙跑腿。在圍繞著不是極低溫就是極高溫的儀器中，佩茹與雅玲學姊不時的關心與慰問，更使得研究室的環境增添了幾分溫暖。

非常感謝台大周方正老師實驗室徐泓偉學長所製備的良好單晶，以及學長的諸多指教，才得以進行本論文的各種探討與研究。同樣地，也相當感謝同步輻射的小六學姊給予豐富的想法與指導。而身為一個同步輻射的麻煩用戶，李振名大哥可說是不厭其煩地給予相當多的照顧。大實驗室家彬、彥智、俊宇的相助，讓我能順利地橋出好幾天的連續 SQUID 時間，讓量測得以順利進行。裕仁學長由於原先在數據

的分析上遭遇許多的挫折，多虧裕仁學長的門路，得以找尋到林佩真學姊在程式上的幫忙。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。

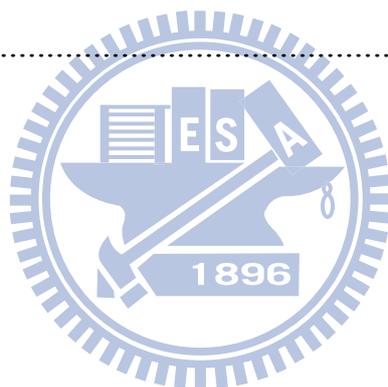
最後，感謝完成碩士論文期間家人一路的陪伴。



# 目錄

摘要.....	i
Abstract.....	iii
致謝.....	v
目錄.....	vii
圖次.....	ix
表次.....	xi
第一章 緒論.....	1
第二章 材料與理論的簡介.....	3
2.1 $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ 簡介.....	3
第三章 實驗方法.....	8
3.1 比熱量測.....	8
3.2 PPMS 基本構造.....	8
3.3 $^3\text{He}$ 降溫系統.....	10
3.4 比熱測量原理.....	12
3.5 比熱實驗操作流程.....	16
第四章 鋁的比熱量測與討論.....	18
4.1 鋁的比熱擬合分析.....	18

第五章	$\text{LiCu}_2\text{O}_2$ 比熱結果與討論 .....	22
5.1	$\text{LiCu}_2\text{O}_2$ 比熱量測數據 .....	22
5.2	$\text{LiCu}_2\text{O}_2$ 的 Debye 擬合結果 .....	31
5.3	$\text{LiCu}_2\text{O}_2$ 的熵值計算 .....	34
第六章	$^3\text{He}$ 比熱儀校正結果與討論 .....	40
6.1	Ag 比熱量測結果 .....	40
第七章	結論與未來展望 .....	44
參考文獻	.....	45



## 圖次

圖 2-1 Traveling solvent floating zone 設備示意圖 .....	3
圖 2-2 $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ 之晶體結構.....	4
圖 2-3 ZVYAGIN 等人的 $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ 比熱量測圖 .....	5
圖 2-4 Masuda 等人的 $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ 比熱量測圖 .....	5
圖 2-5 溫度對(a)磁化率(b)介電常數(c) c 方向電極化強度(d) a 方向電極化強度關係圖。 .....	7
圖 3-1 PPMS 基本構造圖 .....	9
圖 3-2 PPMS 杜瓦瓶剖面圖 .....	9
圖 3-3 卡計圓座(Calorimeter Puck) .....	10
圖 3-4 $^3\text{He}$ 降溫系統剖面圖 .....	11
圖 3-5 比熱測量示意圖 .....	13
圖 3-6 $T_p(t)$ 對時間 t 的變化圖.....	14
圖 3-7 platform 與樣品接面示意圖 .....	17
圖 4-1 Al 與 Al-Ti 0.5% C 對 T 的關係圖 .....	18
圖 4-2 Al 的擬合曲線圖，將 $\gamma$ 固定加上 Debye 比熱項的擬合結果 .	21
圖 4-3 Al 與 Al-Ti 5%的擬合曲線圖，將 $\gamma$ 固定加上 Debye 與 Einstein 比熱項的擬合結果 .....	21
圖 5-1 不同成分 $\text{LiZn}_x\text{Cu}_{2-x}\text{O}_2$ C 對 T 的關係圖 .....	22

圖 5-2 不同成分 $\text{LiZn}_x\text{Cu}_{2-x}\text{O}_2$ $C/T$ 對 $T$ 的關係圖 .....	23
圖 5-3 不同磁場下的 $\text{NaCu}_2\text{O}_2$ 比熱圖 .....	24
圖 5-4 外加 5 T 磁場沿著 ab 平面做旋轉，所量測的磁化強度與角度 關係圖 .....	25
圖 5-7 磁場加在平行 c 方向的 $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ (old) $C/T$ 對 $T$ 的關係圖 .....	28
圖 5-8 磁場加在平行 ab 平面的 $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ (old) $C/T$ 對 $T$ 的關係圖 .....	28
圖 5-9 磁場加在平行 c 方向的 $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ (new) $C/T$ 對 $T$ 的關係圖 .....	29
圖 5-10 磁場加在平行 c 方向的 $\text{LiZn}_{0.03}\text{Cu}_{1.97}\text{O}_2$ $C/T$ 對 $T$ 的關係圖 .....	29
圖 5-11 磁場加在平行 c 方向的 $\text{LiZn}_{0.1}\text{Cu}_{1.9}\text{O}_2$ $C/T$ 對 $T$ 的關係圖 .....	30
圖 5-12 磁場加在平行 ab 平面的 $\text{LiZn}_{0.1}\text{Cu}_{1.9}\text{O}_2$ $C/T$ 對 $T$ 的關係圖 .....	30
圖 5-13 $\text{LiZn}_x\text{Cu}_{2-x}\text{O}_2$ 的 Debye 擬合曲線圖 .....	33
圖 5-14 紅點為樣品扣掉聲子比熱貢獻後 .....	35
圖 5-15 $C_{\text{Schottky}}$ 從 55 K 擬合的結果 .....	36
圖 5-16 $C_{\text{Schottky}}$ 從 60 K 擬合的結果 .....	37
圖 5-16 $\text{LiZn}_x\text{Cu}_{2-x}\text{O}_2$ 樣品間的熵值差異 .....	39
圖 6-1 銀的 $C/T$ 對 $T^2$ 線性擬合曲線圖 .....	41
圖 6-2 不同磁場下的 addenda 630 比熱曲線圖 .....	42
圖 6-3 外加 9 T 磁場下，分別用 0 T, 1 T, 9 T addenda table 所量測到 的銀 $C/T$ 對 $T$ 關係圖 .....	42

圖 6-4 不同磁場下銀的  $C/T$  對  $T^2$  的關係圖 .....43

## 表次

表 4-1 Al 與 Al-Ti 0.5% 擬合得到的  $\theta_D$ 、 $\theta_E$  與  $n_E$  .....20

表 5-1  $\text{LiZn}_x\text{Cu}_{2-x}\text{O}_2$  的 Debye 溫度。 .....33

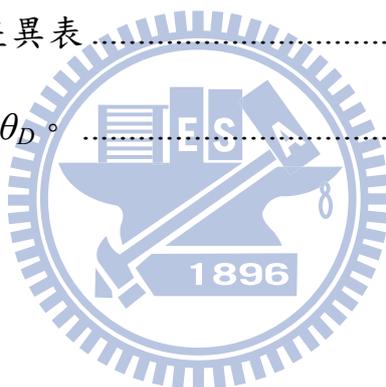
表 5-2  $\text{LiZn}_x\text{Cu}_{2-x}\text{O}_2$  2 K 到 160 K 扣掉聲子比熱後的熵值( $\Delta S$ )。 .....35

表 5-3  $C_{Schottky}$  從 55 K 擬合的數據 .....36

表 5-4  $C_{Schottky}$  從 60 K 擬合的數據 .....37

表 5-5 樣品間的熵值差異表 .....39

表 6-1 銀的  $\gamma$ 、 $\beta$  值與  $\theta_D$ 。 .....41



# 第一章 緒論

因高溫超導體的發現而發展的電子強關聯系統，已在固態物理的眾多分支中，成為其中一個最令人感興趣的議題。

$\text{LiCu}_2\text{O}_2$  是一個準一維系統，具有由  $\text{Cu}^{2+}$  形成的自旋 1/2 的鏈及  $\text{CuO}_4$  銅氧平面。其中  $\text{CuO}_4$  銅氧平面即是形成銅氧化物高溫超導體的基本結構。在 2007 年更確認了  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  第一個具有多鐵行為的銅氧化物。我們希望能從比熱的數據能更進一步的探討深含在此材料中的物理。

除了  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  議題外，我們也相當感興趣於探討更低溫的相變。在此篇論文，我們使用  $^3\text{He}$  降溫系統降到甚至低於 0.5 K 的溫度，再用比熱儀去量測出正確的比熱數據。但要在如此低的溫度、甚至是高磁場的環境中，還能量測到正確的比熱數據，一直是個艱鉅的任務。由於比熱的數據會對樣品比熱儀上的溫度計準確與否非常敏感，所以必須校正溫度計在如此低溫、不同的磁場下還能有足夠的精準度。

首先，我們必須校正 puck 在不同溫度、磁場下的溫度計電阻值所對應到的溫度。再運用此校正過的溫度計量測放置樣品的載台比熱、及 grease 比熱，用來數據處理時扣除樣品的背景值。完成了以上的前置作業，即可進行  $^3\text{He}$  比熱系統的檢測工作。

為了得知比熱系統是否正確運作，我們利用不具磁性的標準樣品

Ag 來進行檢測。首先，先看比熱不隨磁場發生變化的 Ag，分別量測在不同磁場下 Ag 的比熱，看其比熱數據是否不隨磁場發生改變，即可檢驗比熱系統溫度計在不同磁場下是否準確。

有了  $^3\text{He}$  比熱系統這項利器後，便能將樣品比熱的溫度推至更低溫的極限，而這對於強關聯系統的研究或許能有更進一步的認識與啟發。



## 第二章 材料與理論的簡介

### 2.1 $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ 簡介

本論文所量測的樣品皆為來自於台大凝態中心周方正老師實驗室，徐泓偉學長以移動式溶劑浮動區法(traveling solvent floating zone method)製備的單晶，設備示意圖如圖 2-1[1]。製備  $\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{O}_2$  單晶的進料桿(feed rod) 是  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  與  $\text{CuO}$  的混合物， $\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{CuO}$  的莫耳比為 1.2:4[2]，過量的 Li 是為了要彌補高溫下 Li 蒸氣的損失。為讓單晶達到特定的 Li 成分，可藉由通入了不同的 Ar/ $\text{O}_2$  氣體比，或是讓剛長好的 FZ 晶體在真空中退火，以調整 Li 最後的成分。製備後的單晶，最終再利用 ICP (inductive coupled plasma)及 EPMA (electron probe microanalyser)去確認 Cu 的含量。

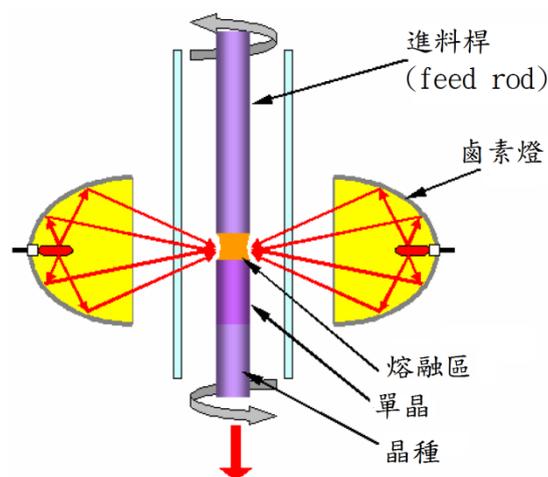


圖 2-1 Traveling solvent floating zone 設備示意圖[1]。

鋰銅氧( $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ )是具有幾乎相同數量的  $\text{Cu}^{1+}$  與  $\text{Cu}^{2+}$  的混價化合物[3]。其晶體結構為  $\text{Pnma}$  的正交晶系，在室溫下三軸的晶格常數分別為  $a = 5.73 \text{ \AA}$  ,  $b = 2.86 \text{ \AA}$  and  $c = 12.4 \text{ \AA}$  [3, 4]，由於  $a/b \sim 2$  所以  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  單晶容易出現雙晶(twinned crystal)結構。

銅二價離子位於  $\text{CuO}_4$  平面中間，沿著  $b$  方向排列形成兩條自旋  $1/2$  的鏈，如圖 2-2。由於這兩條鏈會被不具磁性的  $\text{Li}^{1+}$  離子與  $\text{Cu}^{1+}$  離子分隔開來，所以對於研究自旋階梯(spin-ladder)或是 Z 字型鏈(zigzag chain)系統而言， $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  似乎是個不錯的研究材料。

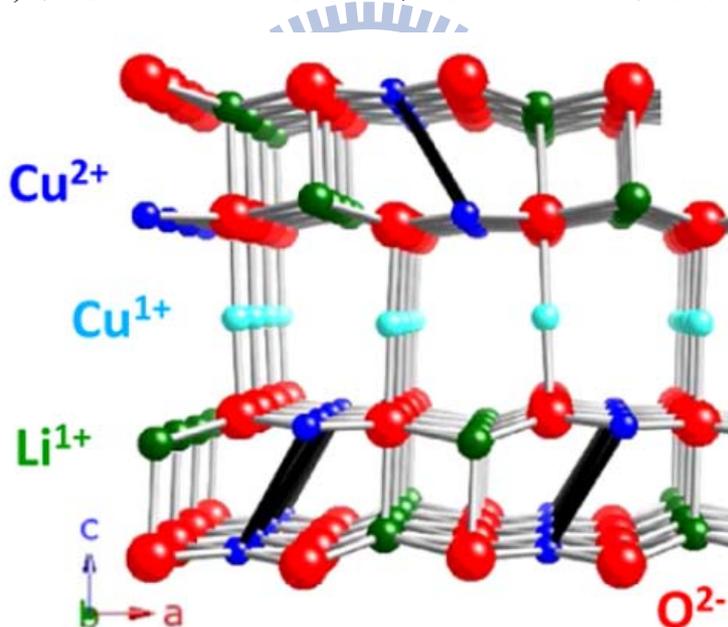


圖 2-2  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  之晶體結構 [5]

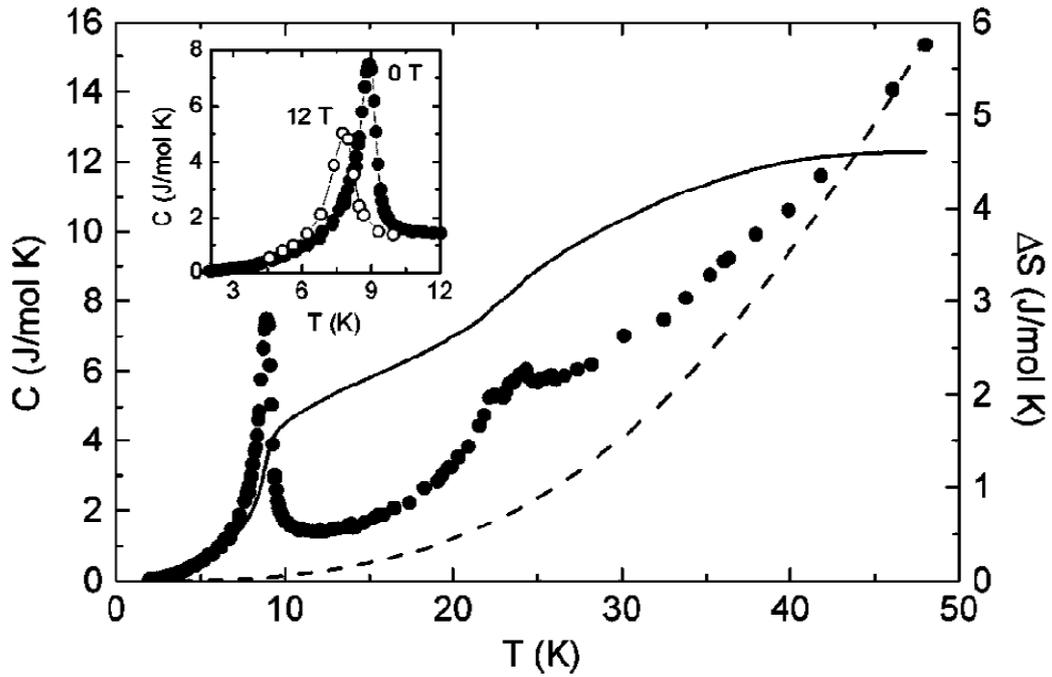


圖 2-3 ZVYAGIN 等人的  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  比熱量測圖。虛線為聲子比熱貢獻。

[6]

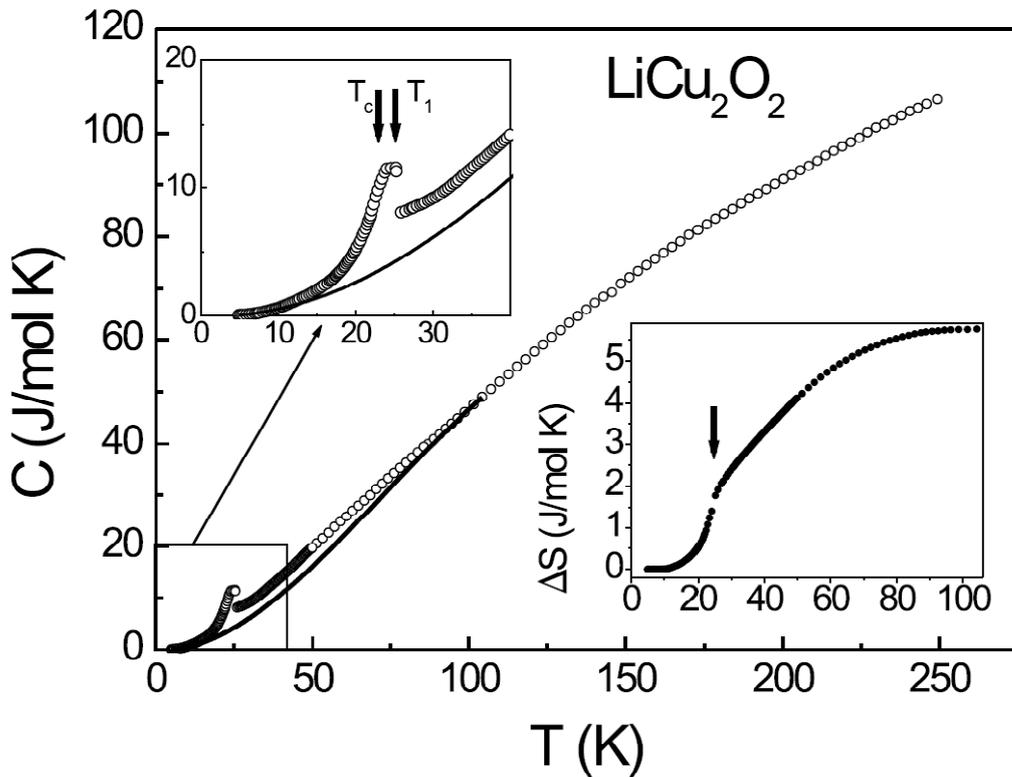


圖 2-4 Masuda 等人的  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  比熱量測圖。實線為聲子比熱貢獻。[7]

在 2002 年 S. ZVYAGIN 等人的  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  比熱數據顯示，如圖 2-3， $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  分別在三個溫度  $\sim 24\text{K}$ 、 $\sim 22\text{K}$ 、 $\sim 9\text{K}$  有相轉變的發生[6-8]。然而在 2004 年 T. Masuda 等人則認為  $9\text{K}$  這個反鐵磁相變是來自於  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  的雜項，並且在他們所量測的  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  單晶中很成功地排除了  $9\text{K}$  雜相的形成[7]。從中子散射的實驗確認了在低於  $22\text{K}$  自旋則是會形成螺旋狀的長程有序排列(spiral long-range ordering) [7, 9]。在  $22\text{K} < T < 24\text{K}$ ，spins 則是會平行  $c$  軸沿著  $b$  方向排列成正旋波的結構[8, 10]。

由於 Park 等人在 2007 年發現了  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  在低於  $22\text{K}$  不僅具有螺旋磁性(helimagnet)還同時有鐵電的性質，如圖 2-5[11]，第一個具有多鐵行為的銅氧化物，更是讓  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  這個材料吸引了更多的關注與討論。

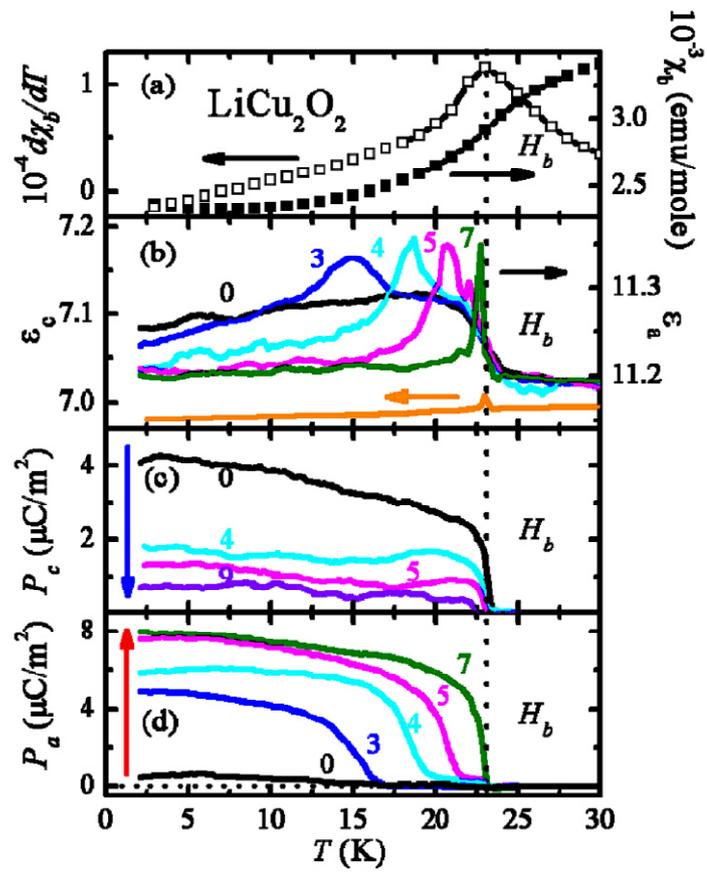


圖 2-5 溫度對(a)磁化率(b)介電常數(c) c 方向電極化強度(d) a 方向電極化強度關係圖。[11]

## 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<sup>®</sup> 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)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。

(a)



(b)



圖 3-1 PPMS 基本構造圖，(a)電腦控制系統、杜瓦瓶 (b) 3He 系統

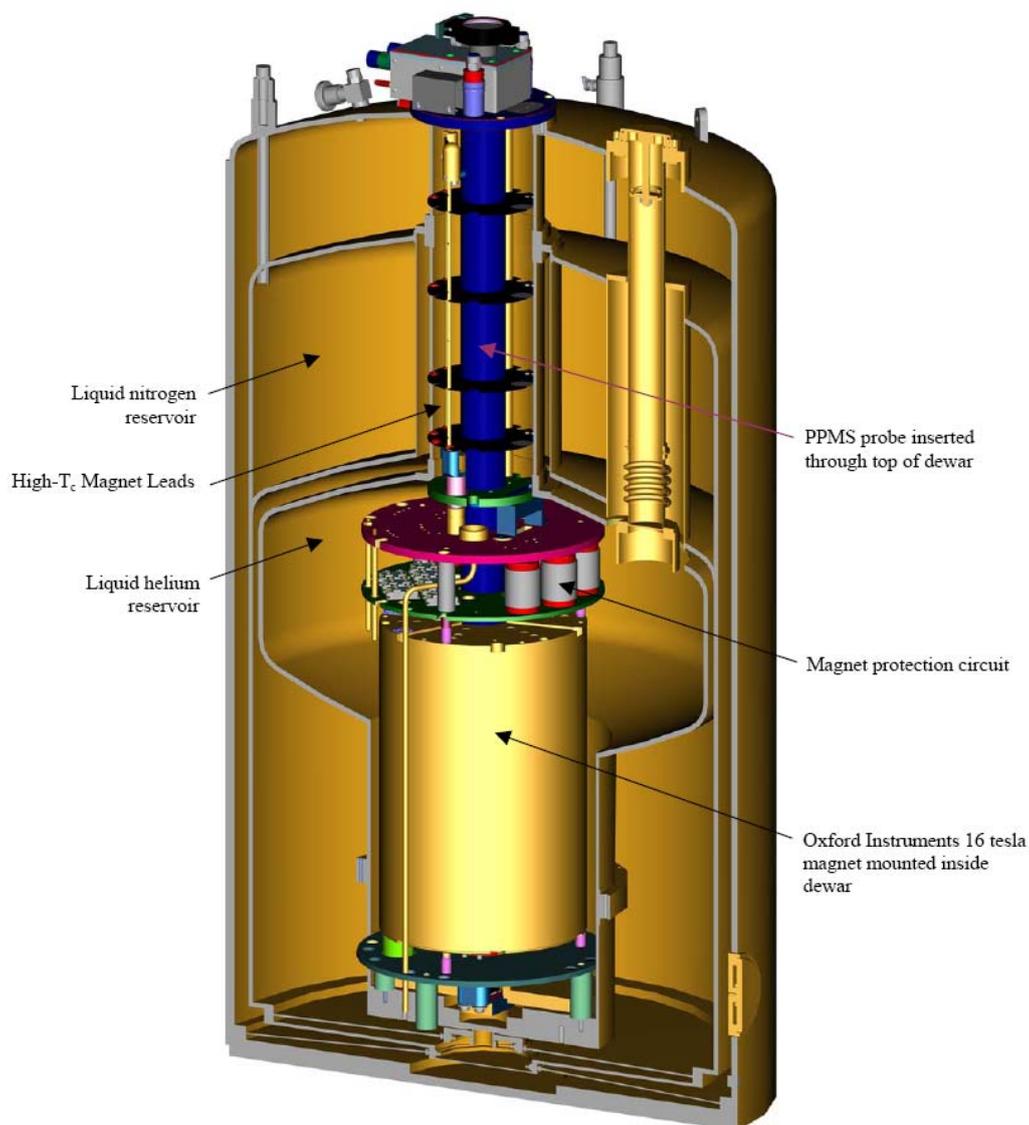


圖 3-2 PPMS 杜瓦瓶剖面圖。[12]

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。

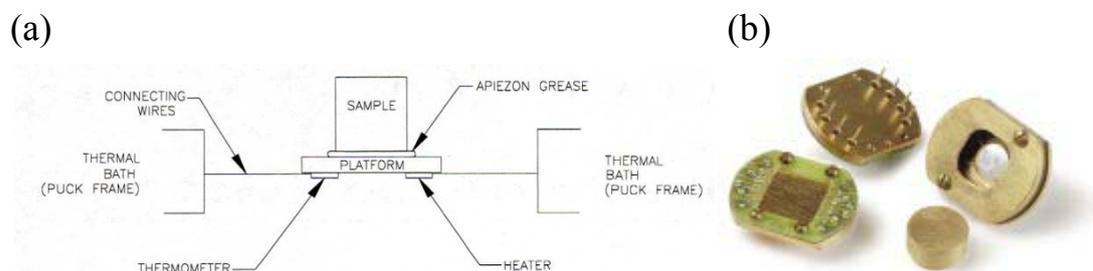


圖 3-3 卡計圓座(Calorimeter Puck) (a) Puck 構造示意圖[13]，(b)  $^3\text{He}$  系統使用的比熱與電阻 Puck。[12]

### 3.3 $^3\text{He}$ 降溫系統

$^3\text{He}$  降溫系統是利用氦的同位素  $^3\text{He}$  來當作降溫的冷媒。 $^3\text{He}$  會在一大氣壓下溫度約 3 K 時凝結。等  $^3\text{He}$  凝結成液體後，再利用蒸發冷卻(Evaporative cooling)效應並讓壓力保持在 millitorr 大小即可讓樣品溫度降到 0.4 K 的低溫。

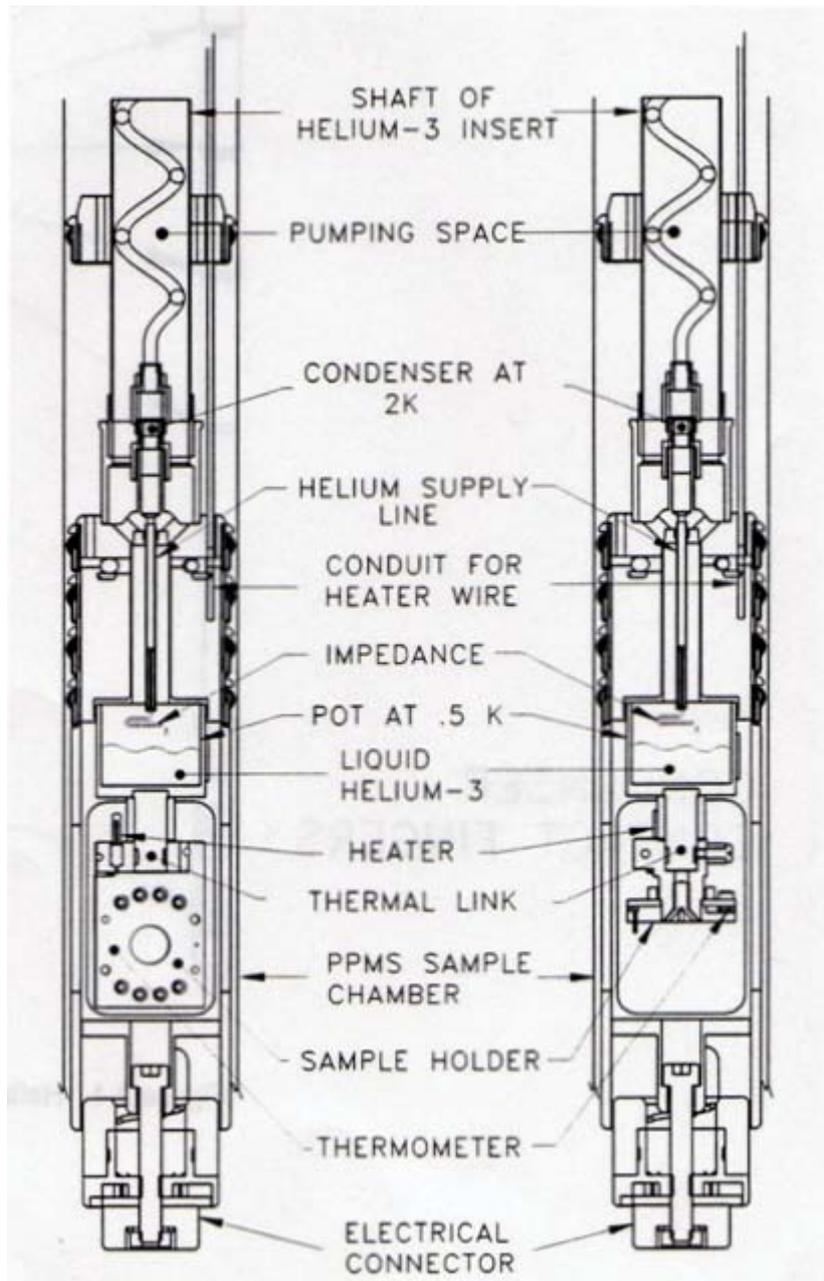


圖 3-4  $^3\text{He}$  降溫系統剖面圖。[13]

### 3.4 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)[14]。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 3-5 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。

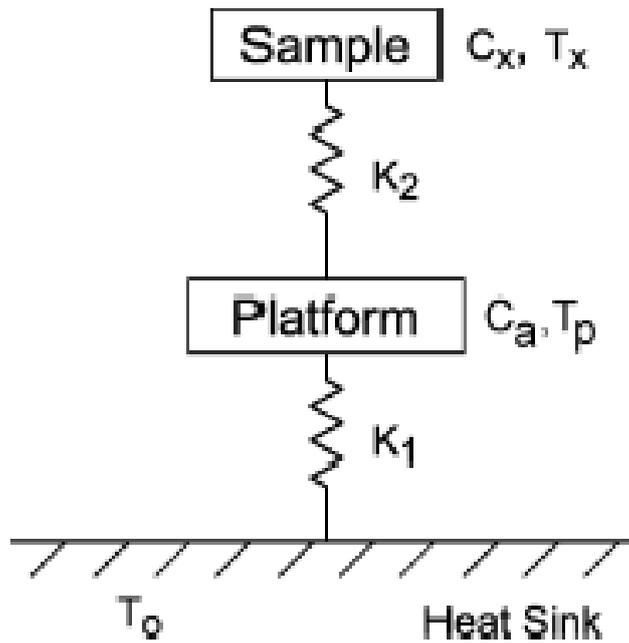


圖 3-5 比熱測量示意圖。[15]

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 3-6)，進而求得樣品的比熱。

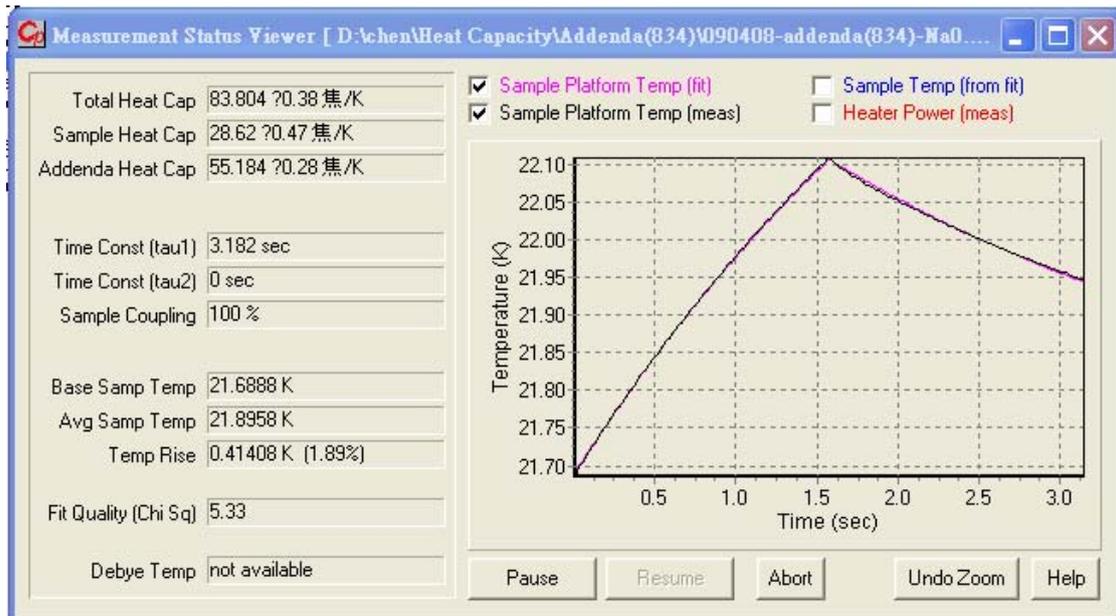


圖 3-6  $T_p(t)$  對時間  $t$  的變化圖 (black wire) 及擬合曲線 (red wire)

由圖 3-5，我們針對 platform 與樣品分別寫下兩個熱傳導方程式：

$$P = C_a \frac{dT_p}{dt} + K_2(T_x - T_p) + K_1(T_p - T_0) \quad (3.2.3-1)$$

$$0 = C_x \frac{dT_x}{dt} + K_2(T_x - T_p) \quad (3.2.3-2)$$

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 (3.2.3-1) 與 (3.2.3-2)

相加可得：

$$P = (C_a + C_x) \frac{dT_p}{dt} + K_1(T_p - T_0) \quad (3.2.3-3)$$

由降溫過程  $P = 0$  代入，解方程式可得：

$$T_p(t) = T_0 + \Delta T \exp(-t/\tau) \quad (3.2.3-4)$$

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，我們可以先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(3.2.3-1)與(3.2.3-2)，將兩式解聯立微分方程式可得：

$$T_p(t) = T_0 + A \exp(-t/\tau_1) + B \exp(-t/\tau_2) \quad (3.2.3-5)$$

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

上式中：

$$\alpha = \frac{K_1}{2C_a} + \frac{K_2}{2C_a} + \frac{K_2}{C_x} \quad (3.2.3-6)$$

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

.....(3.2.3-7)

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(3.2.3-6)、(3.2.3-7)就可得到比熱  $C_x$  值。

### 3.5 比熱實驗操作流程

使用 Quantum Design<sup>®</sup> 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。

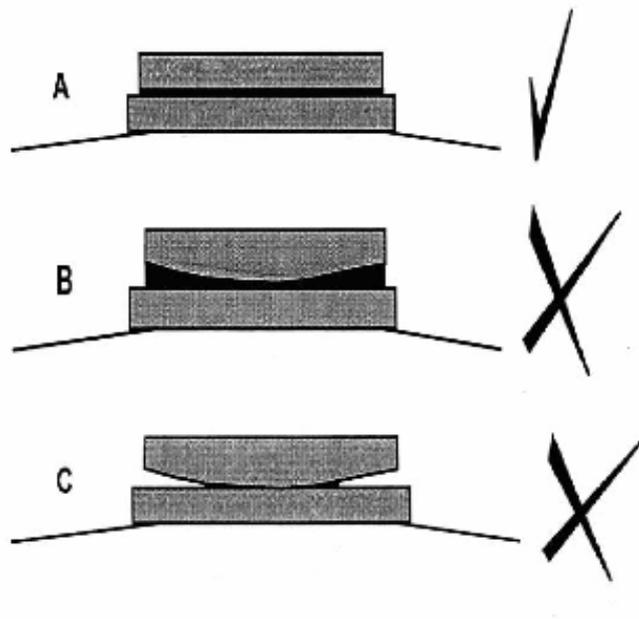
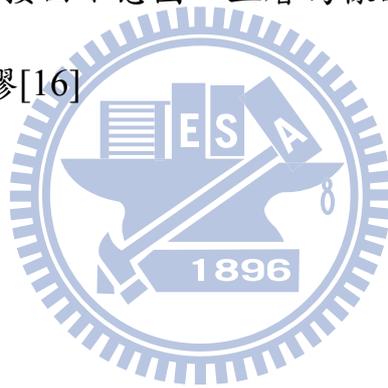


圖 3-7 platform 與樣品接面示意圖，上層為樣品，下層為 platform，  
中間黑色夾層為導熱膠[16]



## 第四章 鋁的比熱量測與討論

### 4.1 鋁的比熱擬合分析

在這一章，我們欲利用樣品的全溫區比熱去計算出 Debye 溫度的大小。我們分別量測了不具磁性的標準樣品，鋁與摻鈦 0.5 % 的鋁，5 K 到 300 K 的比熱，如圖 4-1。由於在 210 K 後會量測到 grease 的相變而影響到樣品本身的比熱數據，故我們在以下的擬合都只計算到 210 K 為止。

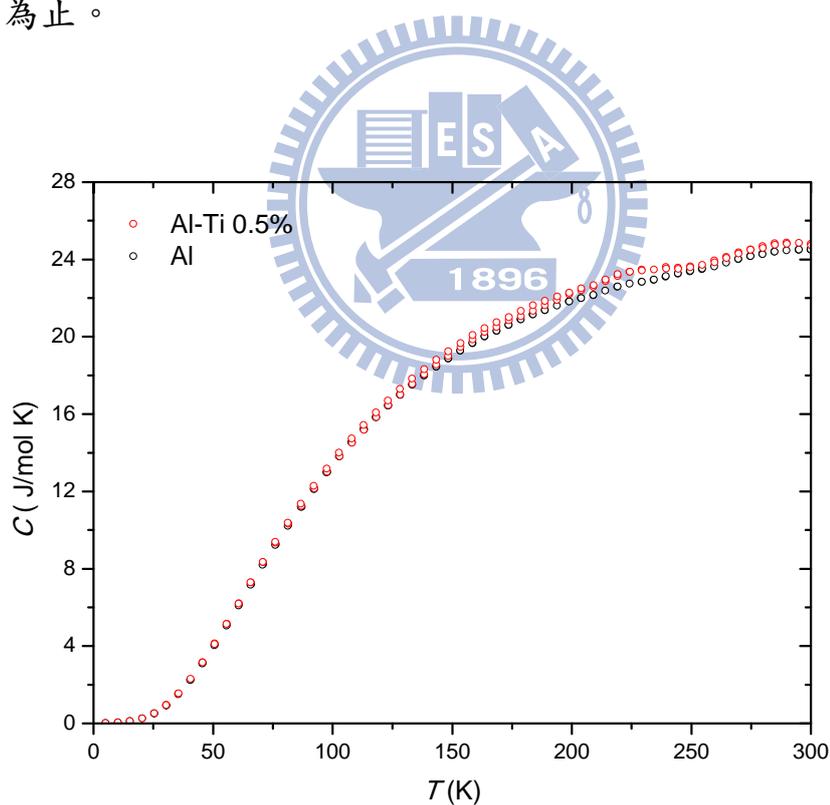


圖 4-1 Al 與 Al-Ti 0.5% C 對 T 的關係圖。

由於 Al 的樣品比熱可表示成：

$$C = C_{es} + C_{ph} \quad (4.1)$$

其中  $C_{es}$  為電子比熱項、 $C_{ph}$  為聲子比熱項。由於在樣品溫度遠小於 Debye 溫度時，比熱可寫成以下式子：

$$C = \gamma T + \beta T^3 \quad (4.2)$$

，其中  $\gamma T$  為電子比熱， $\beta T^3$  為聲子比熱。利用這項關係式，即可從  $C/T$  對  $T^2$  的關係圖中擬合出樣品的截距  $\gamma$ 。擬合出的 Al 與 Al-Ti 0.5% 電子比熱  $\gamma$  值分別為 1.38 與 1.34  $mJ/mol K^2$ ，各自代入  $C_{es} = \gamma T$  即可確認電子的比熱貢獻項。接著我們去擬合鋁的聲子比熱  $C_{ph}$ ，令聲子比熱來自 Debye 模型的貢獻：

$$C_D = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{X_D} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (4.3)$$

其中  $X_D = \theta_D / T$ 、 $\theta_D$  為 Debye 溫度，再與已知  $C_{es}$  的合併得到：

$$C = \gamma T + 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{X_D} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (4.4)$$

其中  $\gamma$  值代入 1.38  $mJ/mol K^2$ ，即可擬合求出鋁的  $\theta_D = 375$  K。然而我們從圖 4-2 可以看到擬合曲線與實驗數據仍不夠一致，表示光用 Debye 模型去擬合聲子的比熱貢獻或許不足，所以我們在  $C_{ph}$  多加入

了 Einstein 模型項：

$$C_E = 3Nk_B \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \frac{e^{\frac{\theta_E}{T}}}{(e^{\frac{\theta_E}{T}} - 1)^2} \quad (4.5)$$

所以現在可以將樣品的比熱改寫為：

$$C = \gamma T + C_D + n_E C_E \quad (4.6)$$

$n_E$  為 Einstein 項的比例。  $\gamma$  分別代入 1.38 與 1.34  $mJ/mol K^2$ ，即可去擬合出  $\theta_D$ 、 $\theta_E$  與  $n_E$  的值，列於表 4-1。可以看到加入 Einstein 項後的擬合曲線(圖 4-3)，的確變得與數據更加一致。對照到 Robert G. Mortimer 書中擬合得到 Al 的  $\theta_D=389 K$ [17]，我們的計算結果  $\theta_D=383 K$  還算是在合理範圍。所以我們在這裡成功的用 Debye 方程式擬合出 Al 的 Debye 溫度。

	$\gamma (mJ/mol K^2)$	$\theta_D (K)$	$n_E$	$\theta_E (K)$
Al	1.38	$383.1 \pm 0.35$	$0.063 \pm 0.004$	$648 \pm 25$
Al-Ti 0.5%	1.34	$380.5 \pm 0.41$	$0.112 \pm 0.007$	$707 \pm 22$

表 4-1 Al 與 Al-Ti 0.5% 擬合得到的  $\theta_D$ 、 $\theta_E$  與  $n_E$ 。

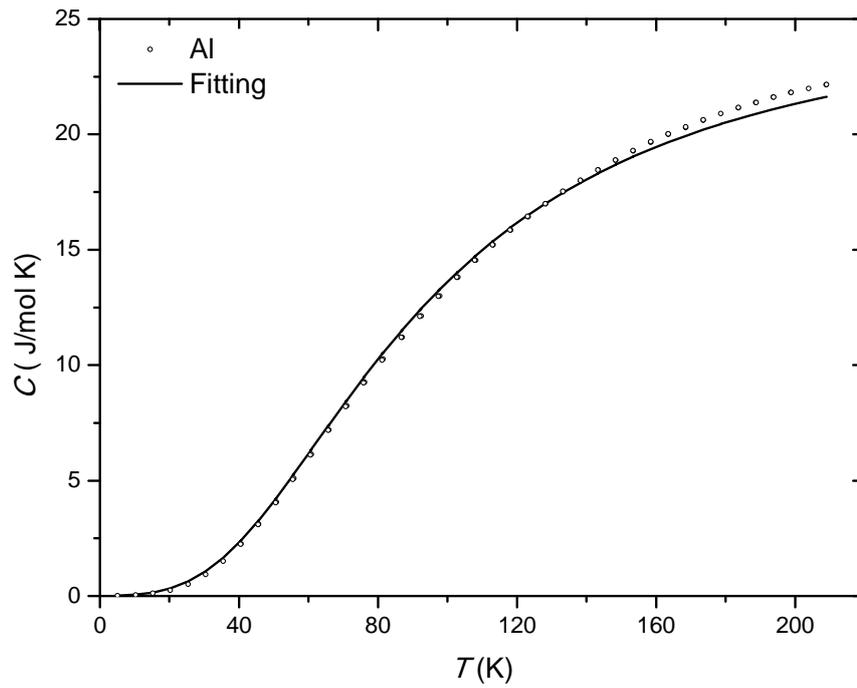


圖 4-2 Al 的擬合曲線圖，將  $\gamma$  固定加上 Debye 比熱項的擬合結果。

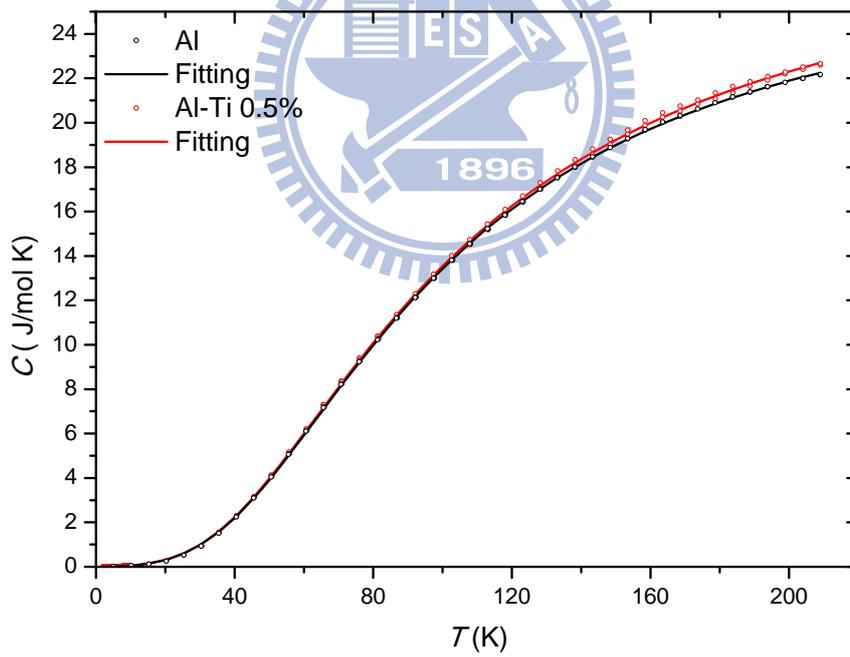


圖 4-3 Al 與 Al-Ti 5% 的擬合曲線圖，將  $\gamma$  固定加上 Debye 與 Einstein 比熱項的擬合結果。

## 第五章 $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ 比熱結果與討論

### 5.1 $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ 比熱量測數據

首先我們測量不同成分  $\text{LiZn}_x\text{Cu}_{2-x}\text{O}_2$  ( $x = 0$  to  $0.1$ ) 單晶的比熱數據(圖 5-1)，其中  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  (old)與  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  (new)為不同日期所製備的樣品。量測溫度區間為  $T = 2$  K 到  $T = 300$  K。圖 5-2 則是圖 5-1 低溫部分的放大，2 K 到 40K 的  $C/T$  對  $T$  關係圖。

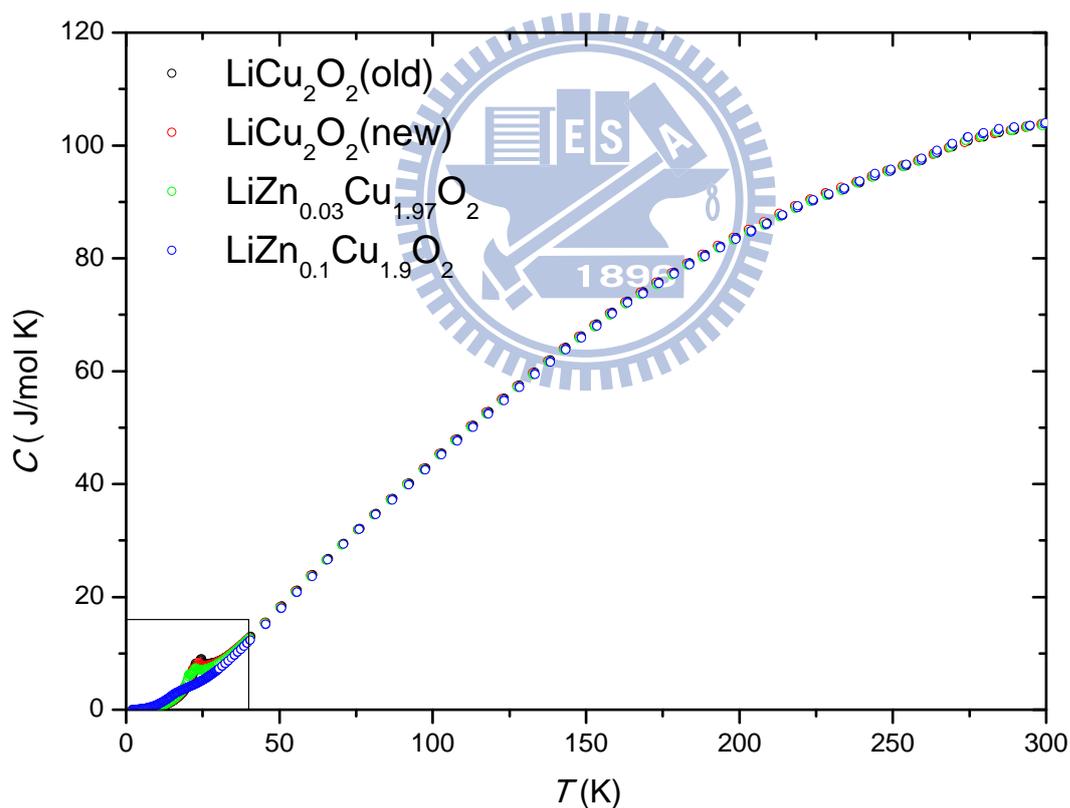


圖 5-1 不同成分  $\text{LiZn}_x\text{Cu}_{2-x}\text{O}_2$   $C$  對  $T$  的關係圖。

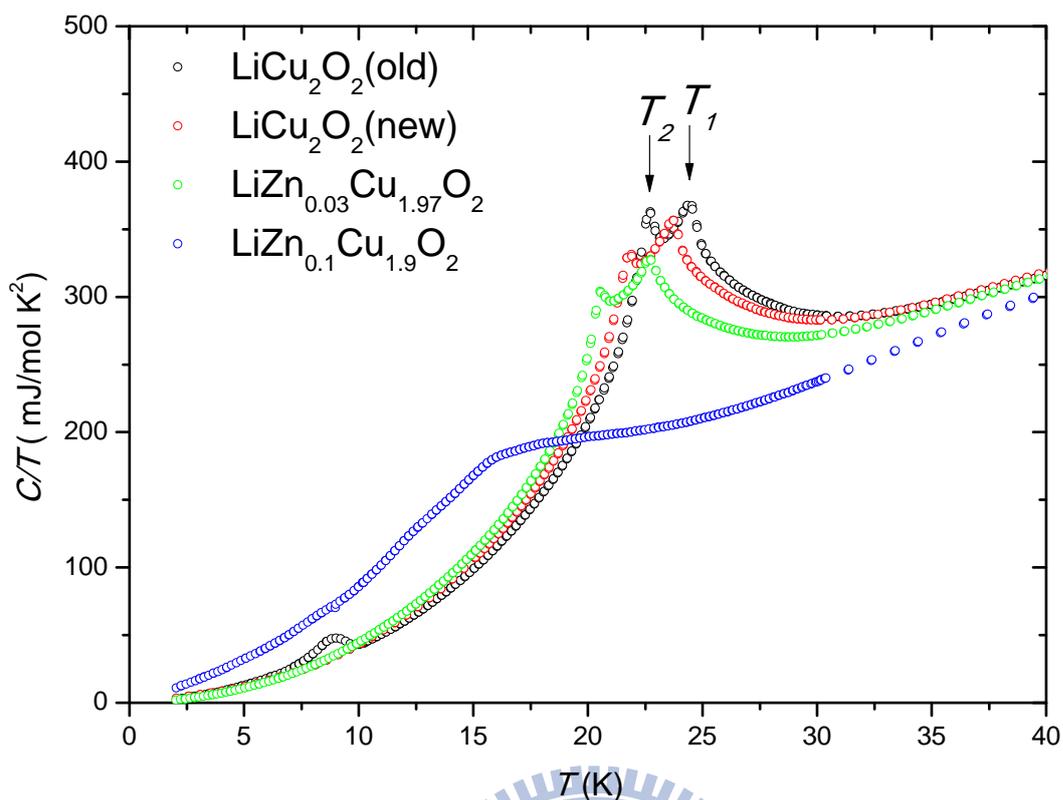


圖 5-2 不同成分  $\text{LiZn}_x\text{Cu}_{2-x}\text{O}_2$   $C/T$  對  $T$  的關係圖。

在圖 5-2  $\text{LiCu}_2\text{O}_2(\text{old})$  的數據可以看到在  $T_1 = 24.5 \text{ K}$ 、 $T_2 = 22.7 \text{ K}$ 、 $T = 9 \text{ K}$  分別有一相變產生。其中  $T = 9 \text{ K}$  是來自於  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  的雜相 [7]，在新的  $\text{LiCu}_2\text{O}_2(\text{new})$  單晶中已成功去除  $9 \text{ K}$  的雜相。 $T_1$  與  $T_2$  的相變則是樣品本身的特性。即是在第二章所提到的  $24 \text{ K}$  相變，自旋平行  $c$  軸沿著  $b$  方向排列的正旋波結構；與  $22 \text{ K}$  相變，自旋形成螺旋狀的長程有序排列。可以看到  $\text{LiZn}_x\text{Cu}_{2-x}\text{O}_2$  隨著取代自旋  $1/2$  的  $\text{Cu}^{2+}$  的  $\text{Zn}^{2+}$  離子摻雜量增加到  $3\%$ ，要直到低於  $20 \text{ K}$  才會形成螺旋狀的長程有序排列。當摻雜量增加到  $10\%$  時， $\text{LiZn}_x\text{Cu}_{2-x}\text{O}_2$  已無法形成螺旋磁性(helimagnet)。在與  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  具有相同晶格結構的樣品  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$

的比熱圖 5-3，發現了在加 9 T 磁場後的  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  比熱也出現了與  $\text{LiZn}_{0.1}\text{Cu}_{1.9}\text{O}_2$  類似的圖形。雖然從比熱圖兩者都呈現長程有序的螺旋磁性被破壞的結果，但兩者的機制確有所不同， $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  是藉由摻入無自旋的  $\text{Zn}^{2+}$  破壞相鄰自旋的作用力， $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  則是藉由磁場讓自旋轉動破壞長程有序排列。

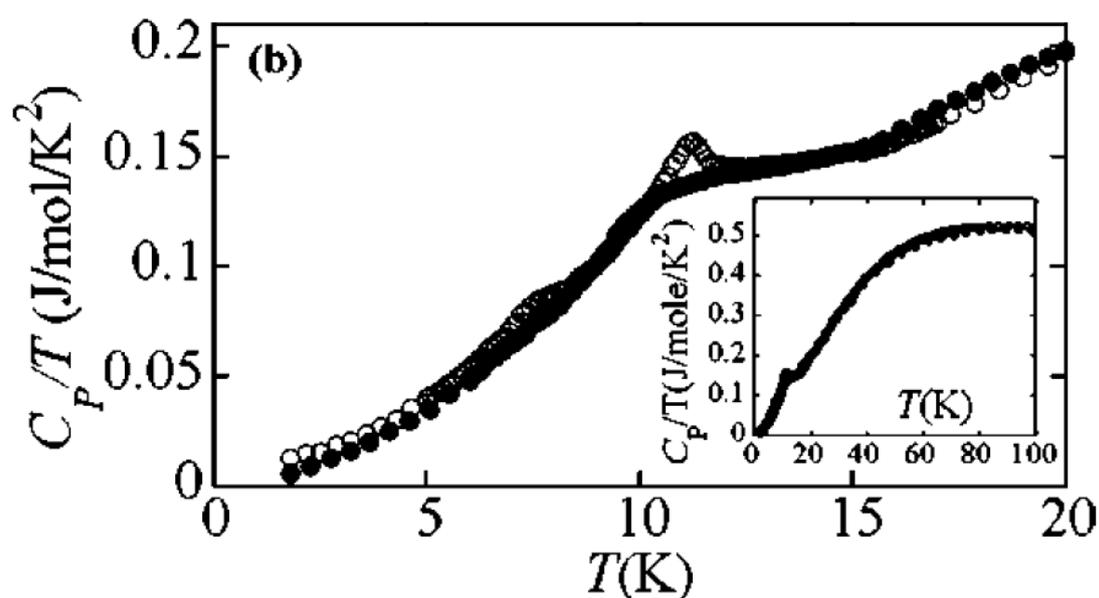


圖 5-3 不同磁場下的  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  比熱圖，磁場分別為 0 T(空心圓)與 9 T(實心圓)。12 K 為螺旋磁性相變。 [18]

接著我們將討論加了磁場後  $\text{LiZn}_x\text{Cu}_{2-x}\text{O}_2$  的比熱變化。從圖 5-7 可看到  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ (old) 9 K 的相變會隨著磁場增加而往低溫偏移，顯示了反鐵磁態受到外加磁場壓制的行為。對應到在第二章所提到的  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  在 9 K 也有個反鐵磁相變，更加確定了 9 K 是來自  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  雜相。

接著看  $T_2$ 、 $T_1$ 相變隨磁場變化的結果。當磁場加在  $\text{LiCu}_2\text{O}_2(\text{old})$  的 c 方向時，如圖 5-7， $T_2$  比熱峰值會隨著磁場增加而增加並且往高溫偏移； $T_1$  比熱峰值則是隨著磁場增加而減少並往低溫移動。可以看到磁場平行 c 方向的  $\text{LiCu}_2\text{O}_2(\text{new})$  (圖 5-9) 與  $\text{LiZn}_{0.03}\text{Cu}_{1.97}\text{O}_2$  (圖 5-10)， $T_2$ 、 $T_1$  相變隨磁場的變化都與  $\text{LiCu}_2\text{O}_2(\text{old})$  呈現相同的結果。當磁場加在 ab 方向時， $T_2$  這時卻隨著磁場增加而減少； $T_1$  則仍是隨著磁場增加而減少。

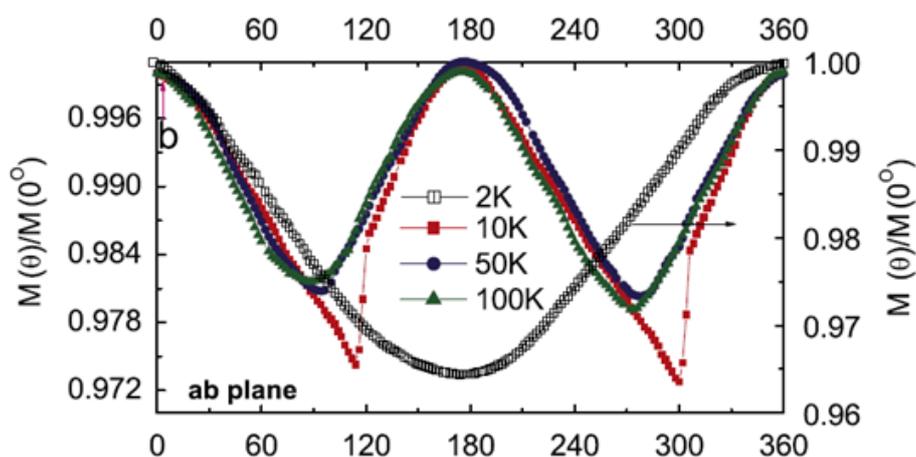


圖 5-4 外加 5 T 磁場沿著 ab 平面做旋轉，所量測的磁化強度與角度關係圖[19]。

為何在不同方向的磁場 22 K 會有相反地現象產生呢？首先，我們從圖 5-4 磁化強度與角度關係圖可以發現，當溫度 10 K，外加 5 T 磁場沿著 ab 平面做旋轉，在磁場約 120、300 度時磁化強度會有很迅速的變化，這說明自旋在 ab 平面會被釘在某個方向，以至於無法隨

磁場方向變化作連續改變。接著我們討論在 10 K，外加不同磁場於 ab 平面量測到的磁化強度與角度關係圖 5-5，可以看到  $H=4, 5, 6$  T 同樣都會出現自旋在 ab 平面會被釘在某個方向的結果。1 T 則是因為磁場不夠大，而使得角度  $180^\circ$  無法將自旋翻轉過去。

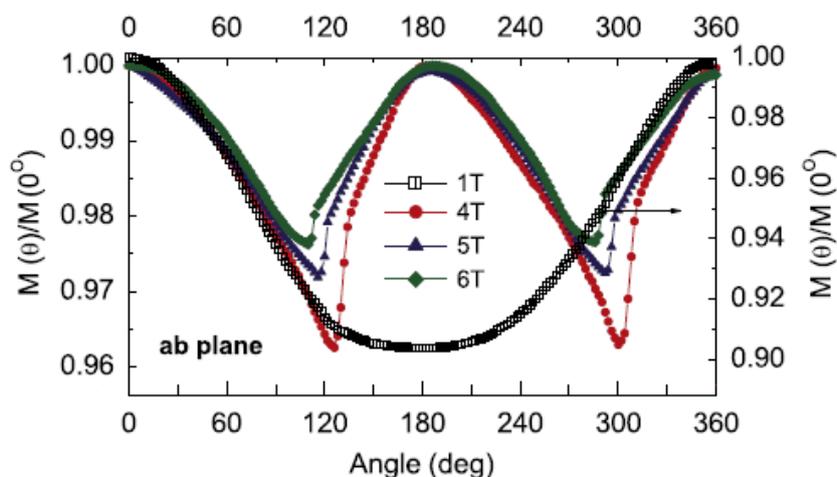


圖 5-5  $T=10$  K 外加不同磁場於 ab 平面，量測到的磁化強度與角度關係圖

係圖[19]。

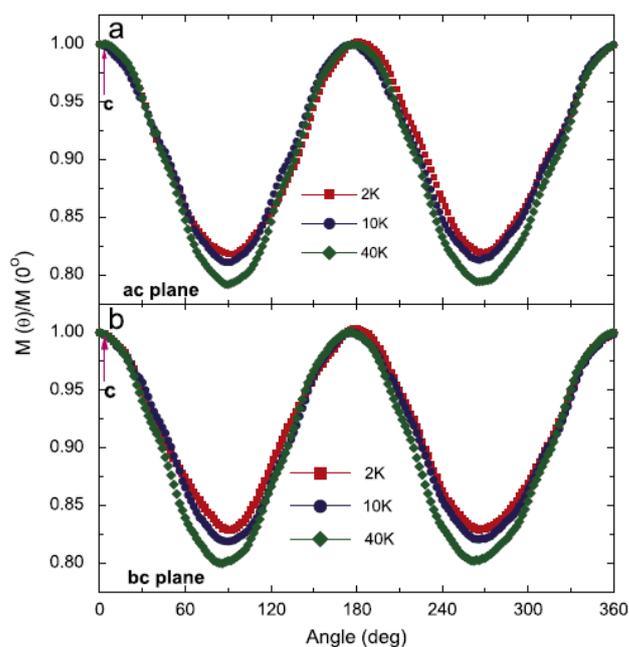


圖 5-6 外加 5 T 磁場沿著 ab、bc 平面做旋轉，所量測的磁化強度與角度關係圖

當磁場加在 ac 與 bc 平面則都無觀測到自旋被釘住的結果，如圖 5-6。由於在 ab 平面某個方向的自旋被釘住，使得在 ab 方向兩個自旋間容易形成反鐵磁排列；跟自旋在 bc 與 ac 方向不會被釘住，使得在 c 方向兩個自旋很容易排列在同方向。這或許導致比熱在磁場加在 ab 平面出現反鐵磁特徵，而 c 方向出現鐵磁特徵的原因。

在這裡我們將討論長程有序的螺旋磁性被破壞後的  $\text{LiZn}_{0.1}\text{Cu}_{1.9}\text{O}_2$ ，可以看到圖 5-11 磁場加在 c 方向的比熱數據，隨著磁場增加 12 K 的 hump 會隨著磁場增加而變大，16 K 的 hump 則是隨磁場增加而逐漸減小。這與  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  磁場加在 c 方向 22 K 與 24 K 的比熱數據呈現一致的結果(圖 5-7)。而當磁場加在  $\text{LiZn}_{0.1}\text{Cu}_{1.9}\text{O}_2$  的 ab 方向時，如圖 5-12 可以看到 16 K 的 hump 也是隨磁場增加變小，在 12 K 卻無法看到比熱隨磁場變化的情況。所以當磁場加在  $\text{LiZn}_{0.1}\text{Cu}_{1.9}\text{O}_2$  的 ab 方向時，只能將  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  的 16 K 對應到  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  的 24 K。這或許說明 12 K 與 22 K 應該是類似的行為、16 K 與 24 K 是類似的行為，但為何當磁場加在 ab 方向無法看到 12 K 的變化，仍需近一步的討論。

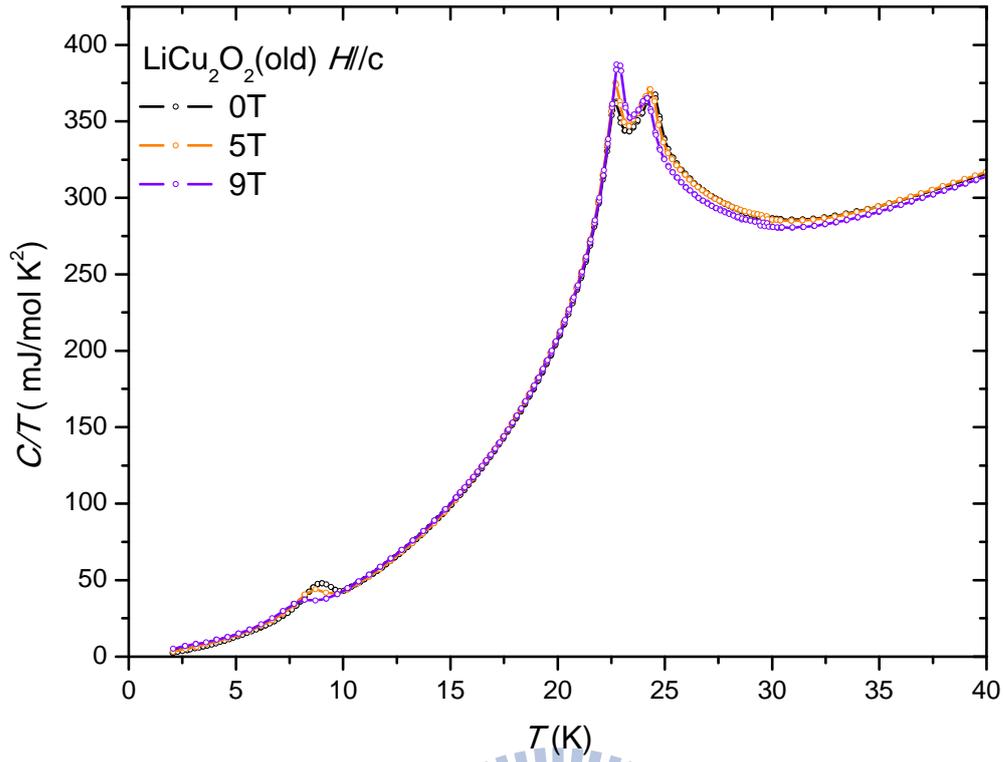


圖 5-7 磁場加在平行 c 方向的  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  (old)  $C/T$  對  $T$  的關係圖。

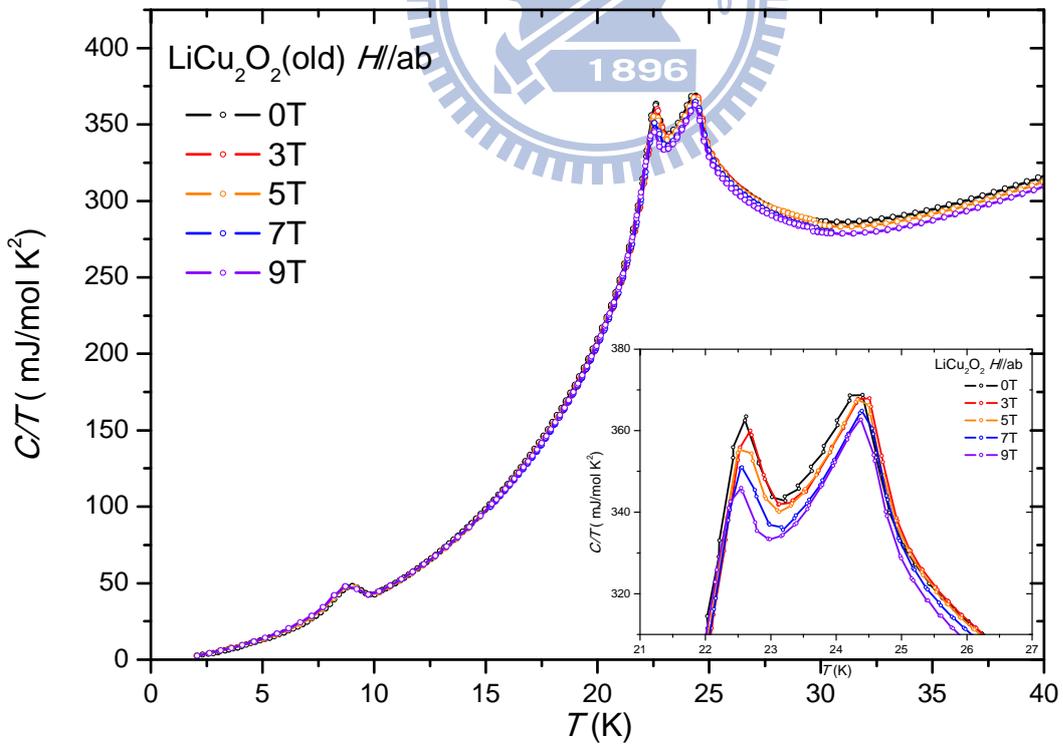


圖 5-8 磁場加在平行 ab 平面的  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  (old)  $C/T$  對  $T$  的關係圖。小張插圖為相變溫度附近放大。

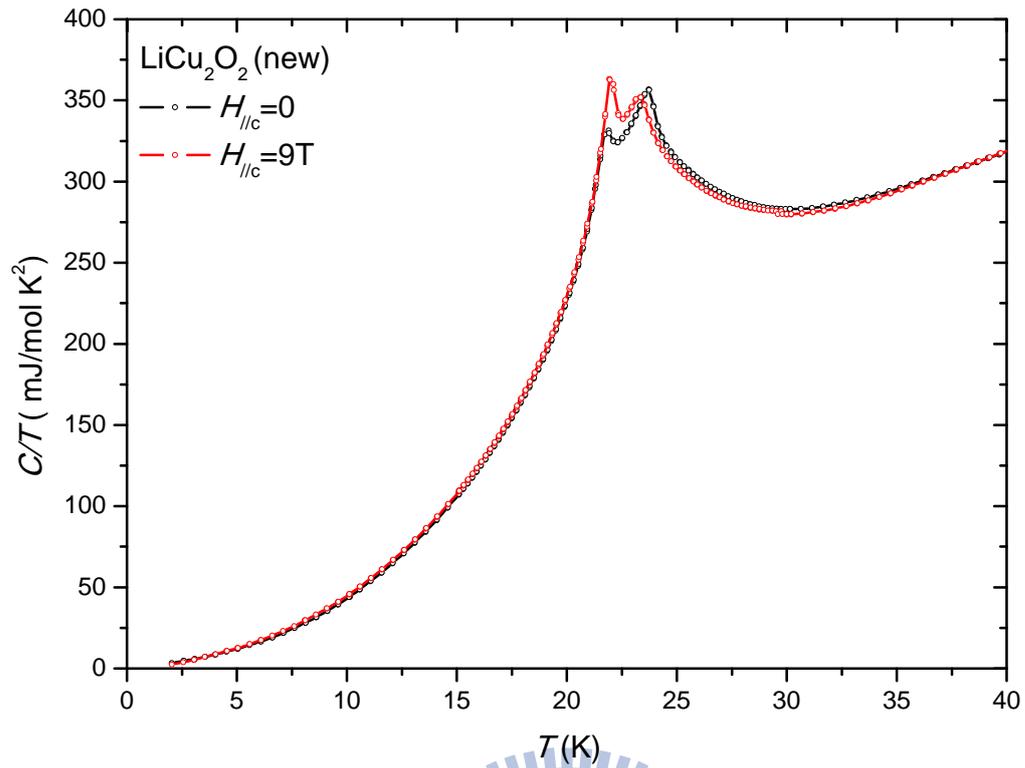


圖 5-9 磁場加在平行 c 方向的  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  (new)  $C/T$  對  $T$  的關係圖。

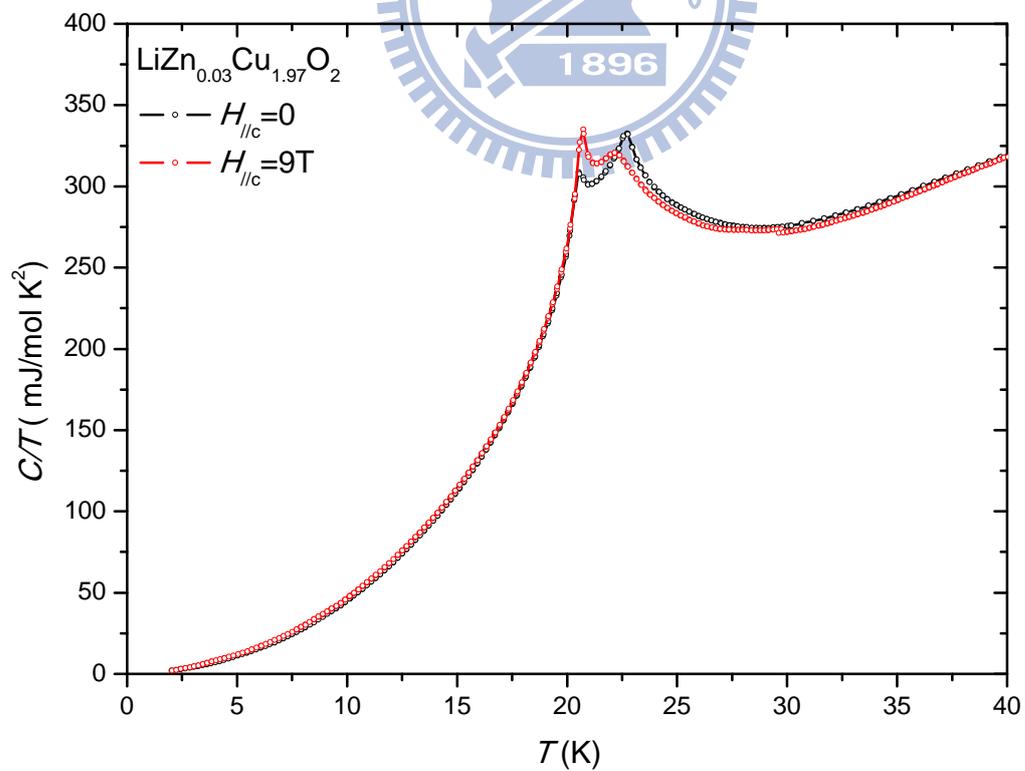


圖 5-10 磁場加在平行 c 方向的  $\text{LiZn}_{0.03}\text{Cu}_{1.97}\text{O}_2$   $C/T$  對  $T$  的關係圖。

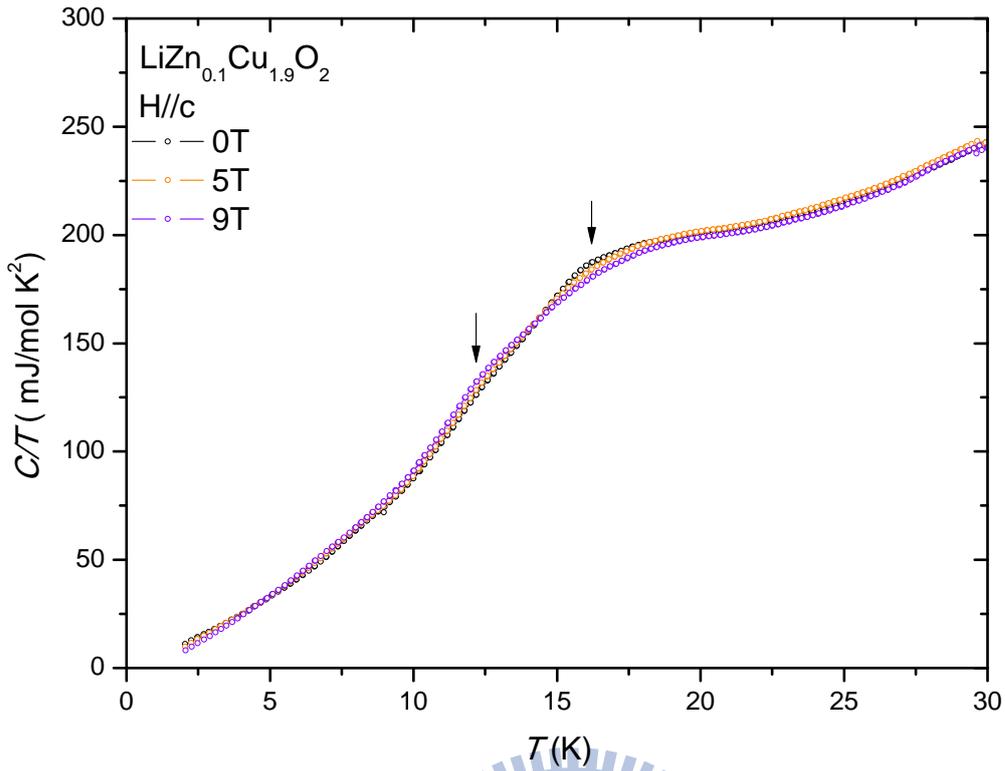


圖 5-11 磁場加在平行 c 方向的  $\text{LiZn}_{0.1}\text{Cu}_{1.9}\text{O}_2$   $C/T$  對  $T$  的關係圖。

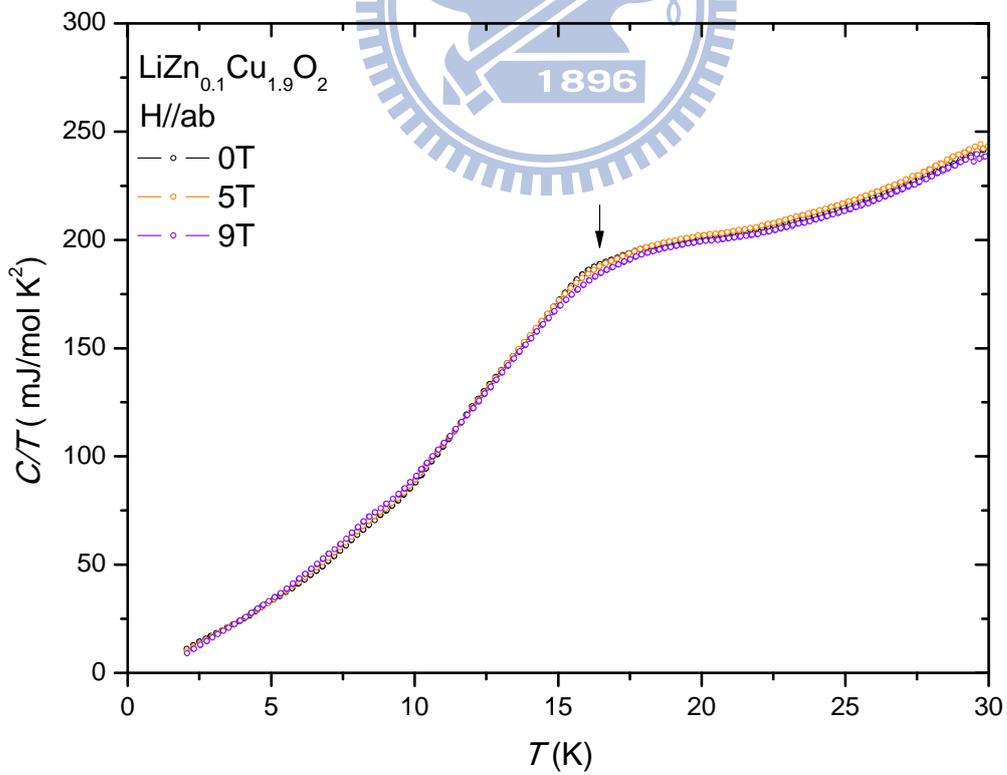


圖 5-12 磁場加在平行 ab 平面的  $\text{LiZn}_{0.1}\text{Cu}_{1.9}\text{O}_2$   $C/T$  對  $T$  的關係圖。

## 5.2 LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的 Debye 擬合結果

在低溫時 LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 比熱主要會來自於聲子比熱、磁性比熱、鐵電比熱的貢獻，由於 LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 是絕緣體[11, 20]故在這裡並不考慮電子比熱貢獻。由於在低溫時，比熱混雜了不只是聲子比熱項，所以我們不用平常在固態物理教科書所見的  $C = \gamma T + \beta T^3$  去擬合  $\beta$  值，進而求出聲子貢獻。因為在高溫段樣品比熱主要來自聲子貢獻的特徵，所以，我們利用了 Debye 方程式：

$$C_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{X_D} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (5.1)$$

其中  $X_D = \theta_D / T$ 、 $\theta_D$  為 Debye 溫度，去擬合 LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 比熱  $T > 160$  K 的數據。各樣品擬合後的曲線如圖 5-13 所示，進而求出各樣品的 Debye 溫度  $\theta_D \sim 580$  K 如表 5-1。

從各樣品的擬合曲線可以看到，即使過了 24 K 相變溫度，擬合曲線與樣品間仍無法密合，從圖 5-14 可以更明顯的看出此差異。而在 ZVYAGIN[6](圖 2-2)或是 Masuda(圖 2-3)[7]論文中，他們的聲子比熱曲線與樣品間也都出現了此差異。而我們目前對這個 hump 的出現提供兩種想法。

第一種猜測為，如果在 CuO<sub>4</sub> 平面中間的 Cu<sup>2+</sup> 受到 crystal field 產生  $e_g$  跟  $t_{2g}$  分裂，而且分裂的能隙  $\Delta \sim 180$  K，即有可能在  $T \sim 50$  K 出現  $C_{\text{Schottky}}$  的比熱貢獻。

第二個可能性則是，會不會在這個溫度有磁的短程有序排列，而造成 hump 的產生。

有了 Debye 溫度後，我們將在 5.3 節討論樣品扣除晶格比熱貢獻後的熵值變化。



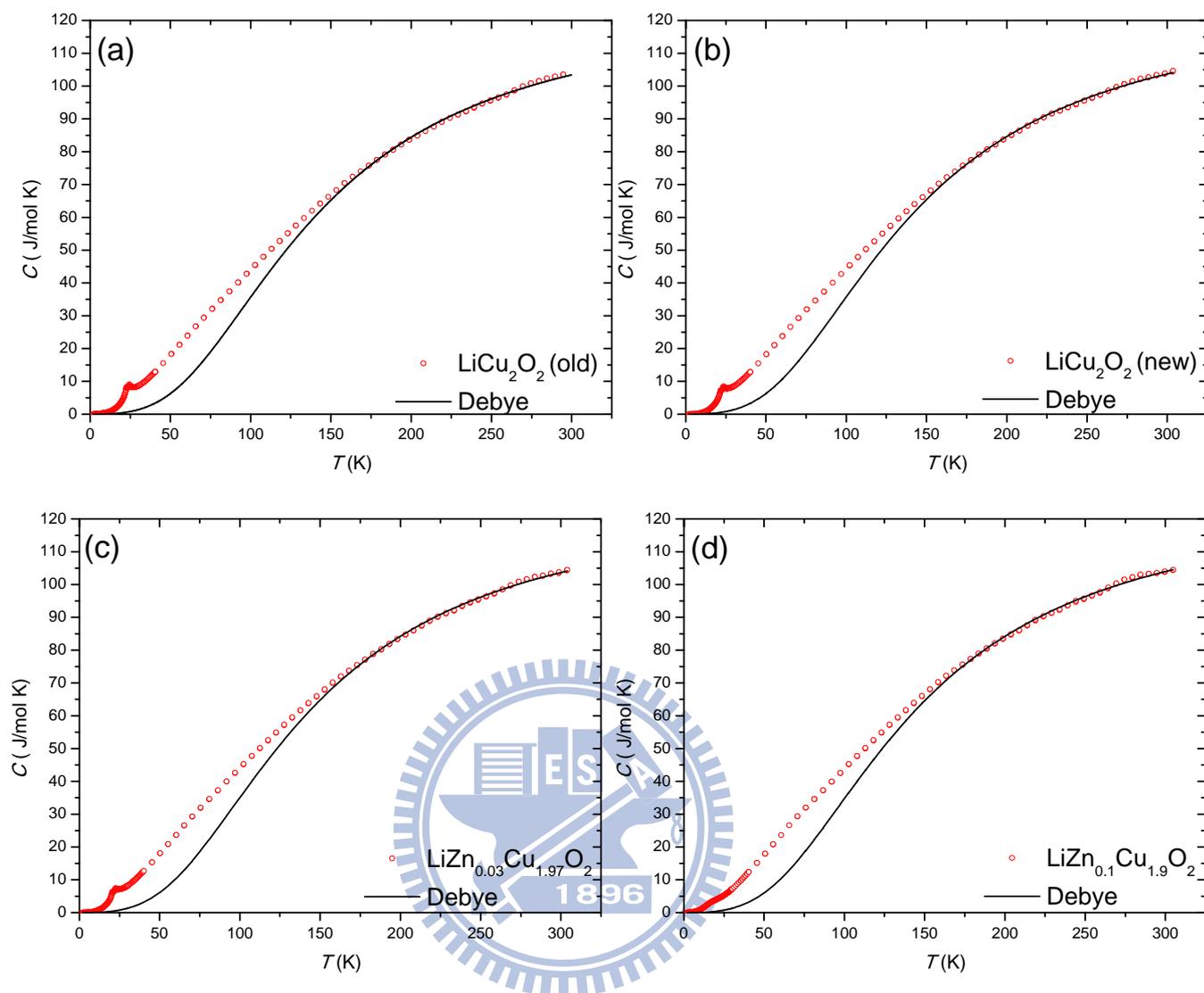


圖 5-13  $\text{LiZn}_x\text{Cu}_{2-x}\text{O}_2$  的 Debye 擬合曲線圖 (a)  $\text{LiCu}_2\text{O}_2(\text{old})$  (b)

$\text{LiCu}_2\text{O}_2(\text{new})$  (c)  $\text{LiZn}_{0.03}\text{Cu}_{1.97}\text{O}_2$  (d)  $\text{LiZn}_{0.1}\text{Cu}_{1.9}\text{O}_2$ ，實線為根據 Debye

比熱模型的擬合曲線。

Sample	$\theta_D$ (K)
$\text{LiCu}_2\text{O}_2(\text{old})$	$574 \pm 2.8$
$\text{LiCu}_2\text{O}_2(\text{new})$	$575 \pm 2.1$
$\text{LiZn}_{0.03}\text{Cu}_{1.97}\text{O}_2$	$582 \pm 2.5$
$\text{LiZn}_{0.1}\text{Cu}_{1.9}\text{O}_2$	$586 \pm 2.9$

表 5-1  $\text{LiZn}_x\text{Cu}_{2-x}\text{O}_2$  的 Debye 溫度。

### 5.3 LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的熵值計算

算出不同樣品的 Debye 溫度後，便可去計算磁性的熵值。從圖 5-13 可以看到在 160 K 時樣品與擬合的 Debye 曲線已幾乎合在一起，這表示在 160 K 以上的比熱，可視為都來自晶格的貢獻，所以磁性的熵值便可藉由  $C_p$  扣除晶格比熱並從 2 K 積到 160 K 得到，計算即果如表 5-2。對於一個自旋 1/2 的系統，理論上磁性的熵應為  $\Delta S_{S=1/2} = R \ln 2 \sim 5.8 \text{ J/mol K}$ 。然而在表 5-2 中實際扣出來的熵值卻幾乎大了三倍，這個差異可能是來自於長程或是短程的鐵電有序，及 50 K hump 所造成的磁的短程有序排列或是  $C_{\text{Schottky}}$  的貢獻。

由於猜測在磁性熵值中含有  $C_{\text{Schottky}}$  比熱，我們便根據方程式：

$$C_{\text{Schottky}} = cR \left( \frac{g_0}{g_1} \right) \left( \frac{\Delta}{T} \right)^2 \frac{e^{\Delta/T}}{[1 + (g_0/g_1)e^{\Delta/T}]^2} \quad (5.2)$$

來進行擬合，分析  $C_{\text{Schottky}}$  在磁性比熱可能貢獻的程度。其中  $g_0$  與  $g_1$  分別為低能階與高能階的簡併態數， $k_B \Delta$  為高能階與低能階間的能量差， $c$  為比例常數， $R$  為理想氣體常數。為了僅單純擬合  $C_{\text{Schottky}}$  的貢獻，便取  $C_{\text{Schottky}}$  高溫段 55 K 到 100 K、及 60 K 到 160 K 兩組數據分別進行擬合，以便將鐵電相轉變的比熱峰值對  $C_{\text{Schottky}}$  擬合的影響減到最低。實際擬合結果如圖 5-14 與 5-15 的實線部分，而擬合數據則如表 5-3 與 5-4。

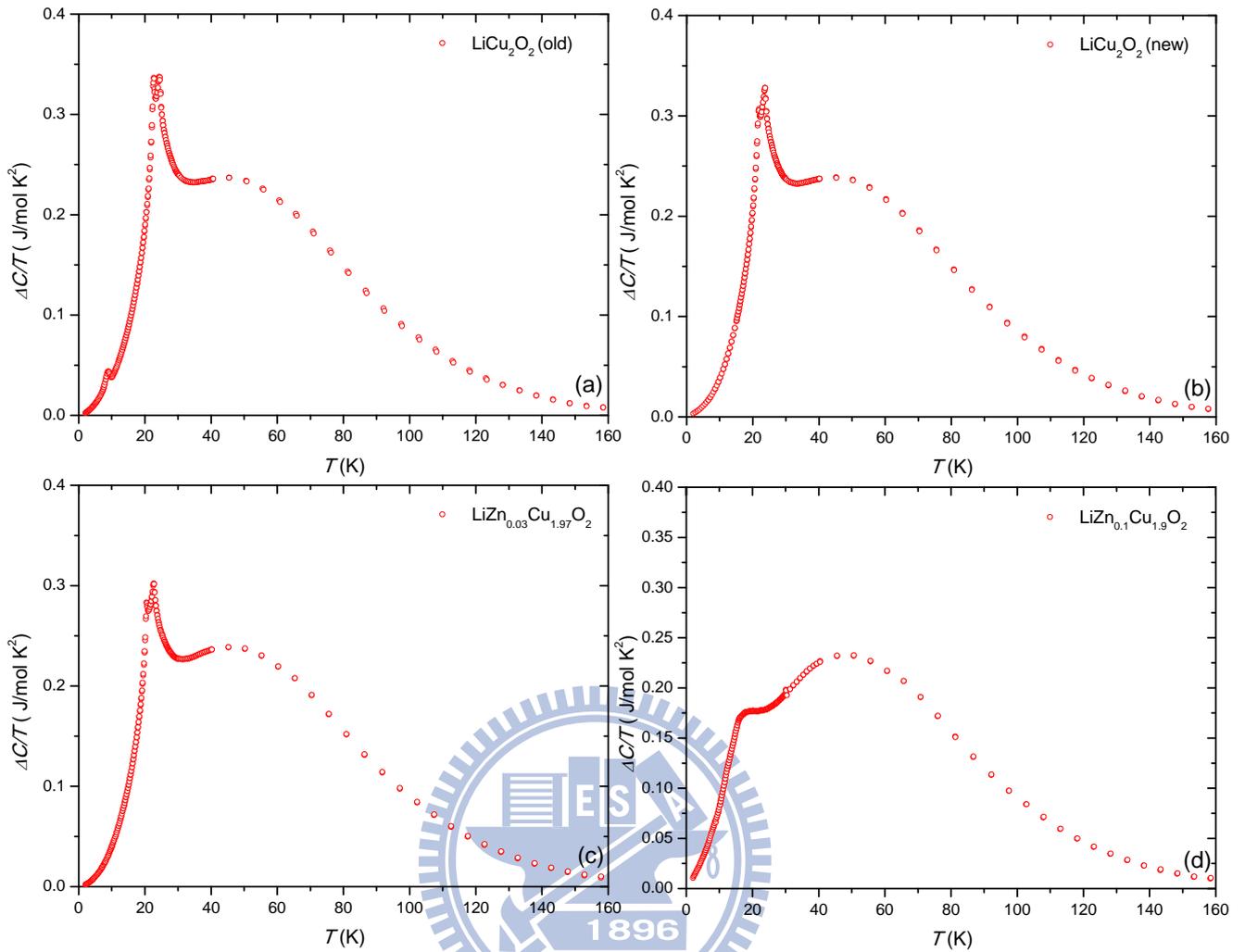


圖 5-14 紅點為樣品扣掉聲子比熱貢獻後的結果 (a)  $\text{LiCu}_2\text{O}_2(\text{old})$  (b)

$\text{LiCu}_2\text{O}_2(\text{new})$  (c)  $\text{LiZn}_{0.03}\text{Cu}_{1.97}\text{O}_2$  (d)  $\text{LiZn}_{0.1}\text{Cu}_{1.9}\text{O}_2$ 。

Sample	$\Delta S$ (J/mol K)
$\text{LiCu}_2\text{O}_2(\text{old})$	$18.8 \pm 0.4$
$\text{LiCu}_2\text{O}_2(\text{new})$	$18.9 \pm 0.3$
$\text{LiZn}_{0.03}\text{Cu}_{1.97}\text{O}_2$	$19.2 \pm 0.3$
$\text{LiZn}_{0.1}\text{Cu}_{1.9}\text{O}_2$	$18.9 \pm 0.4$
$\Delta S_{S=1/2}$	5.8

表 5-2  $\text{LiZn}_x\text{Cu}_{2-x}\text{O}_2$  2 K 到 160 K 扣掉聲子比熱後的熵值( $\Delta S$ )。

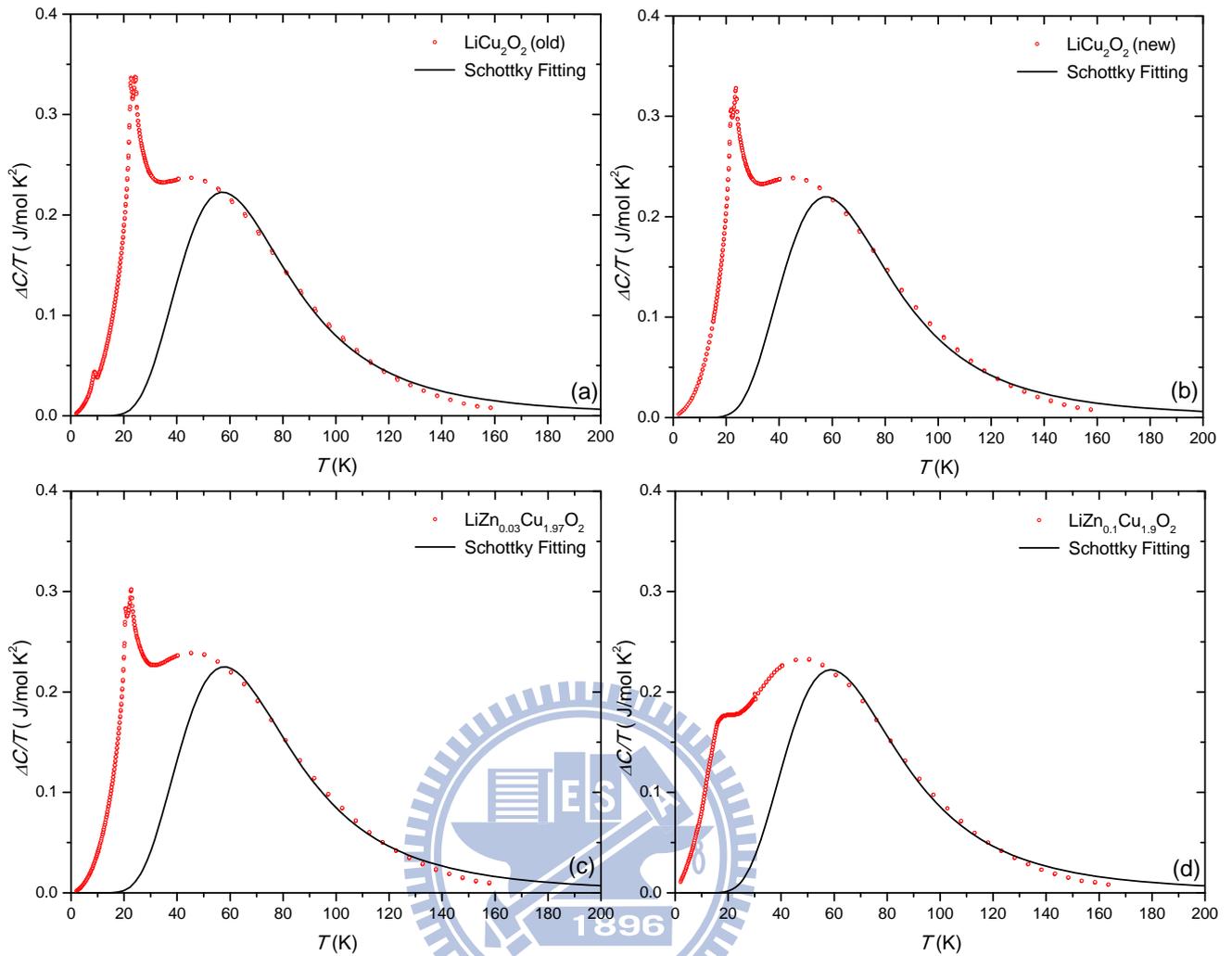


圖 5-15 實線為  $C_{Schottky}$  從 55 K 擬合的結果 (a)  $\text{LiCu}_2\text{O}_2(\text{old})$  (b)

$\text{LiCu}_2\text{O}_2(\text{new})$  (c)  $\text{LiZn}_{0.03}\text{Cu}_{1.97}\text{O}_2$  (d)  $\text{LiZn}_{0.1}\text{Cu}_{1.9}\text{O}_2$  °

Sample	c	$g_0/g_1$	$\Delta$ (K)	S.D.
$\text{LiCu}_2\text{O}_2(\text{old})$	$0.62 \pm 0.037$	$0.071 \pm 0.0086$	$249 \pm 7.1$	0.004951
$\text{LiCu}_2\text{O}_2(\text{new})$	$0.6 \pm 0.033$	$0.067 \pm 0.0076$	$253 \pm 6.9$	0.004464
$\text{LiZn}_{0.03}\text{Cu}_{1.97}\text{O}_2$	$0.66 \pm 0.036$	$0.077 \pm 0.0084$	$248 \pm 6.5$	0.007616
$\text{LiZn}_{0.1}\text{Cu}_{1.9}\text{O}_2$	$0.63 \pm 0.031$	$0.07 \pm 0.0072$	$256 \pm 6.2$	0.004510

表 5-3  $C_{Schottky}$  從 55 K 擬合的數據。

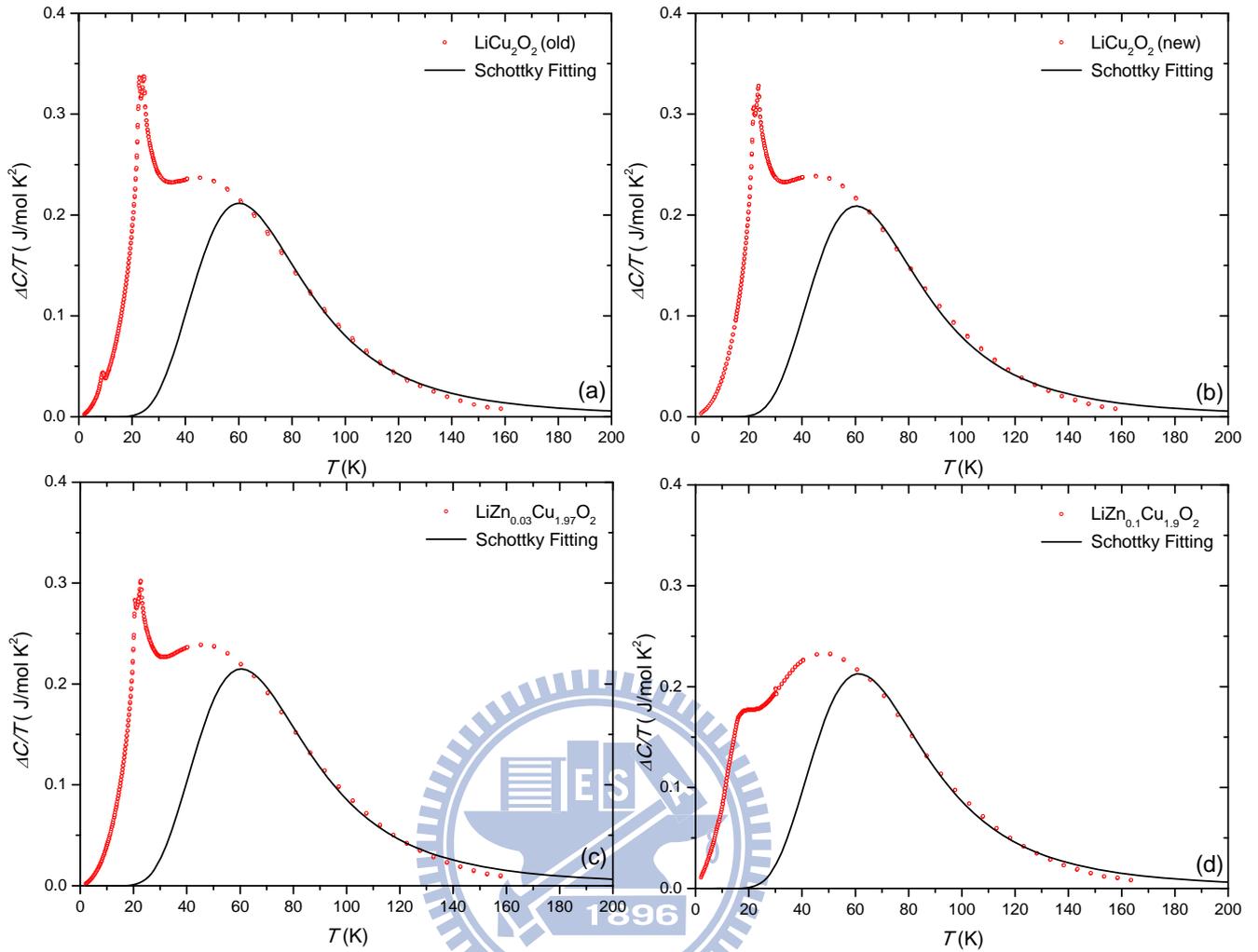


圖 5-16 實線為  $C_{Schottky}$  從 60 K 擬合的結果 (a)  $\text{LiCu}_2\text{O}_2(\text{old})$  (b)

$\text{LiCu}_2\text{O}_2(\text{new})$  (c)  $\text{LiZn}_{0.03}\text{Cu}_{1.97}\text{O}_2$  (d)  $\text{LiZn}_{0.1}\text{Cu}_{1.9}\text{O}_2$ 。

Sample	c	$g_0/g_1$	$\Delta$ (K)	S.D.
$\text{LiCu}_2\text{O}_2(\text{old})$	$0.52 \pm 0.03$	$0.0516 \pm 0.0062$	$273.5 \pm 8$	0.004128
$\text{LiCu}_2\text{O}_2(\text{new})$	$0.50 \pm 0.027$	$0.0488 \pm 0.0056$	$276.8 \pm 7.7$	0.003805
$\text{LiZn}_{0.03}\text{Cu}_{1.97}\text{O}_2$	$0.56 \pm 0.029$	$0.0566 \pm 0.0061$	$271.4 \pm 7.2$	0.003835
$\text{LiZn}_{0.1}\text{Cu}_{1.9}\text{O}_2$	$0.54 \pm 0.026$	$0.0522 \pm 0.0053$	$278.4 \pm 6.8$	0.003665

表 5-4  $C_{Schottky}$  從 60 K 擬合的數據。

最後我們將討論樣品間的熵值差異。從圖 5-16 可以看到，未摻雜與有摻雜~10% Zn 樣品間的熵值差異~750 mJ/mol K，如表 5-5。這相當靠近被取代掉的自旋 1/2  $\text{Cu}^{2+}$  離子的熵值  $x \cdot R \cdot \ln(2S+1) = 0.1 \times 8.3 \times \ln 2 = 575 \text{ mJ/mol K}$ ，x 為樣品的鋅含量。並且  $\text{LiZn}_x\text{Cu}_{2-x}\text{O}_2$  未摻雜與摻雜的熵值差會隨著  $\text{Zn}^{2+}$  含量約成正比。



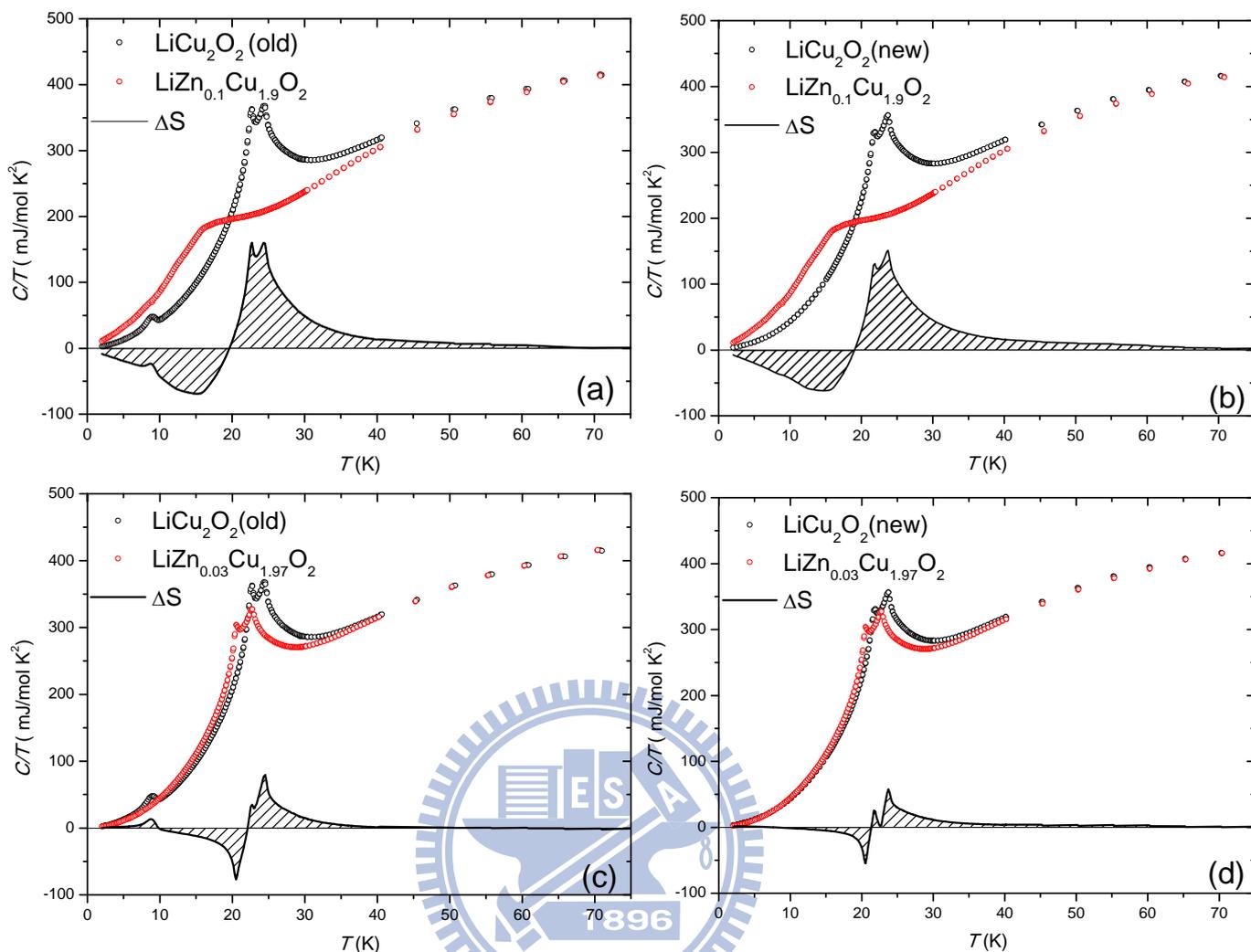


圖 5-16  $\text{LiZn}_x\text{Cu}_{2-x}\text{O}_2$  樣品間的熵值差異 (斜線部份)。

	$\Delta S$ (mJ/mol K)
(a) $\text{LiCu}_2\text{O}_2(\text{old}) - \text{LiZn}_{0.1}\text{Cu}_{1.9}\text{O}_2$	699.5
(b) $\text{LiCu}_2\text{O}_2(\text{new}) - \text{LiZn}_{0.1}\text{Cu}_{1.9}\text{O}_2$	791.6
(c) $\text{LiCu}_2\text{O}_2(\text{old}) - \text{LiZn}_{0.03}\text{Cu}_{1.97}\text{O}_2$	123.9
(d) $\text{LiCu}_2\text{O}_2(\text{new}) - \text{LiZn}_{0.03}\text{Cu}_{1.97}\text{O}_2$	220.1

表 5-5 樣品間的熵值差異表 (a)  $\text{LiCu}_2\text{O}_2(\text{old})$  vs.  $\text{LiZn}_{0.1}\text{Cu}_{1.9}\text{O}_2$  (b)  $\text{LiCu}_2\text{O}_2(\text{new})$  vs.  $\text{LiZn}_{0.1}\text{Cu}_{1.9}\text{O}_2$  (c)  $\text{LiCu}_2\text{O}_2(\text{old})$  vs.  $\text{LiZn}_{0.03}\text{Cu}_{1.97}\text{O}_2$  (d)  $\text{LiCu}_2\text{O}_2(\text{new})$  vs.  $\text{LiZn}_{0.03}\text{Cu}_{1.97}\text{O}_2$  皆從 2 K 積分到 70 K。

## 第六章 $^3\text{He}$ 比熱儀校正結果與討論

### 6.1 Ag 比熱量測結果

由於銀不具磁性，故我們選用銀當作我們的測試樣品，看其樣品比熱在不同磁場下是否仍能測到正確的值。在本實驗中我們選用純度 99.9985% 的銀，先量測零磁場下銀的比熱，將比熱數據做  $C/T$  對  $T^2$  的關係圖，如圖 6-1。再根據式  $C = \gamma T + \beta T^3$  去做線性擬合，由於  $T^3$  定律較適用於  $T < \theta_D/50$  的溫度範圍，故只擬合到 4.6 K 為止。擬合後得到的  $\gamma$ 、 $\beta$  值與計算出的  $\theta_D$  列於表 6-1。與 Kittel 書上的值[21] 做比較後即可得知，未加磁場下校正過的  $^3\text{He}$  比熱儀可量出正確的比熱數據。

接著我們將討論外加磁場下 addenda table 對樣品比熱的影響。由於在不同磁場下 addenda 會隨著磁場發生變化，如圖 6-2 可以看到在低於 2 K 時不同磁場下的 addenda 比熱有很明顯的差異。如果用錯誤的 addenda table 去量測則會發現樣品比熱會隨著不同磁場的 addenda 比熱而出現差異，如圖 6-3。所以在量測不同磁場下的樣品比熱前，必須先建立各自磁場的 addenda table 才能量出正確的值。

當在磁場下的溫度計與 addenda table 都校正過後，即可進行外加磁場下的比熱量測。與圖 6-4 為加不同磁場下的銀的比熱數據，可看到銀的樣品比熱仍符合  $C = \gamma T + \beta T^3$ ，並且也不會隨著磁場改變而發生變化，這表示在不同磁場下的溫度計校正與 addenda table 是正確的，比熱儀才能量出一致的結果。從以上結果看來，外加磁場下  $^3\text{He}$  比熱儀似乎已可以使用，所以我們在下一節將呈現一未知樣品的量測結果。

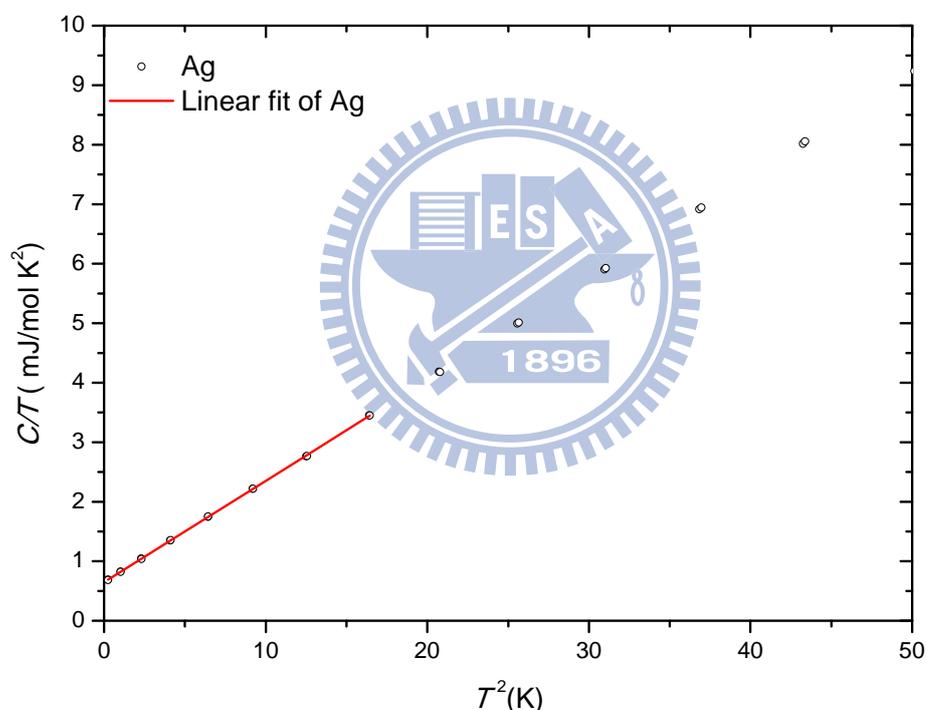


圖 6-1 銀的  $C/T$  對  $T^2$  線性擬合曲線圖。

	Experiment	Kittel[21]
$\gamma$ (mJ/mol K <sup>2</sup> )	$0.649 \pm 0.003$	0.646
$\beta$ (mJ/mol K <sup>4</sup> )	$0.1701 \pm 0.0004$	
$\theta_D$ (K)	$225.3 \pm 0.2$	225

表 6-1 銀的  $\gamma$ 、 $\beta$  值與  $\theta_D$ 。

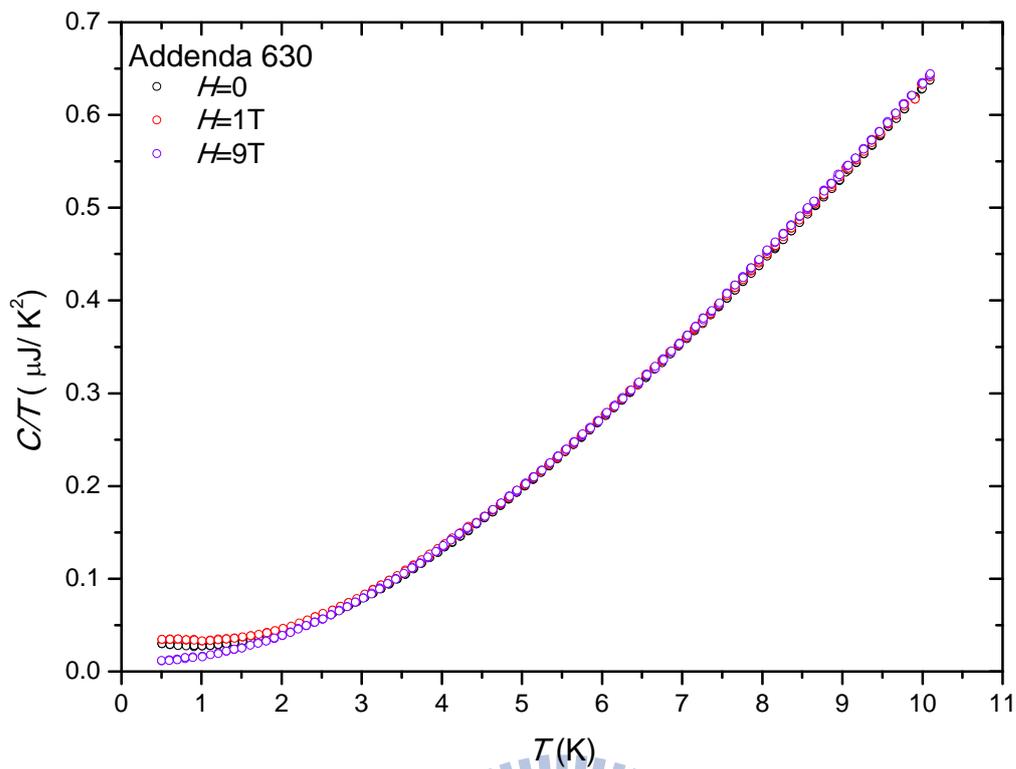


圖 6-2 不同磁場下的 addenda 630 比熱曲線圖。

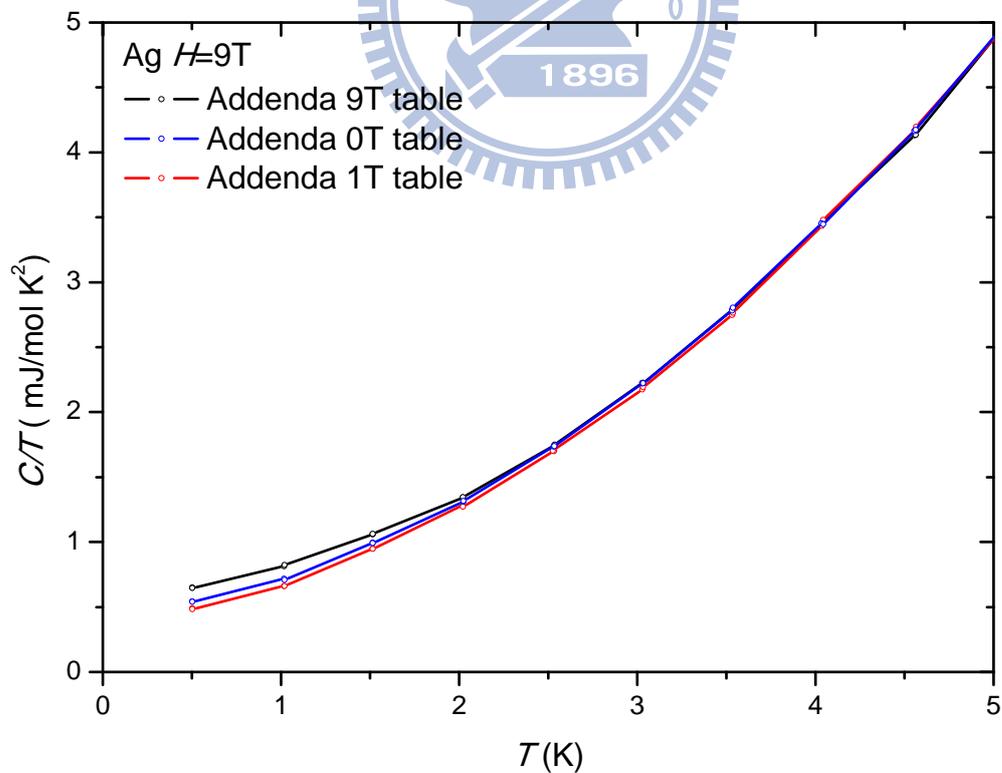


圖 6-3 外加 9 T 磁場下，分別用 0 T, 1 T, 9 T addenda table 所量測到的銀  $C/T$  對  $T$  關係圖。

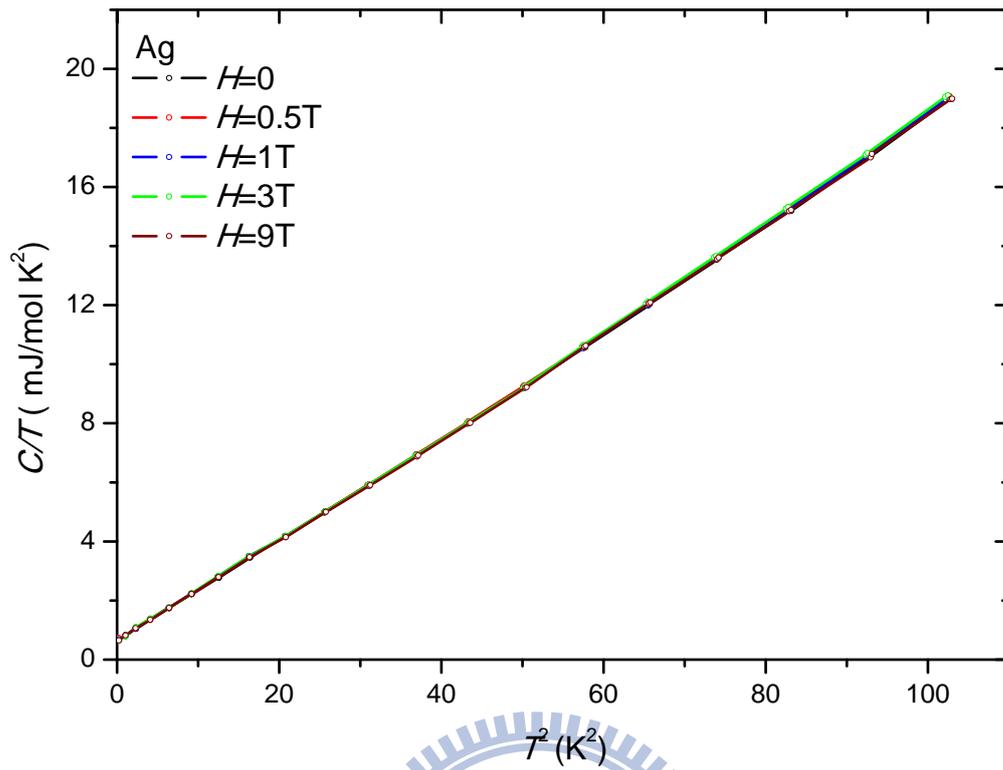


圖 6-4 不同磁場下銀的  $C/T$  對  $T^2$  的關係圖。

## 第七章 結論與未來展望

- 一、 由於當磁場外加於 ab 平面時，在 ab 平面某個角度的自旋不喜歡隨磁場方向發生變化；而 c 方向的自旋則隨磁場方向變化。導致了  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  的 22 K 具有磁的各向異性相變，即磁場外加於 c 方向比熱會呈現鐵磁態的現象，而 ab 平面則會呈現反鐵磁態的現象。
- 二、 樣品扣除晶格比熱後的磁性熵值，幾乎大了自旋 1/2 的系統  $\Delta S_{S=1/2} \sim 5.8 \text{ J/mol K}$  的三倍。這個差異可能是來自於長程或是短程的鐵電有序，及 50 K hump 所造成的磁的短程有序排列或是  $C_{\text{Schottky}}$  的貢獻。
- 三、 未摻雜與有摻雜的  $\text{LiZn}_x\text{Cu}_{2-x}\text{O}_2$  樣品間熵值差，相當靠近被取代掉的自旋 1/2  $\text{Cu}^{2+}$  離子的熵值  $xR \cdot \ln(2S+1)$ 。表示未摻雜與有摻雜的熵值差會隨著  $\text{Zn}^{2+}$  含量約成正比。
- 四、 從 Ag 比熱量測結果分析得到的  $\gamma$ 、 $\theta_D$ ，與 Kittel 書上的結果一致。並且說明了在外加磁場下使用正確 addenda table 量測的重要性。

## 參考文獻

- [1] [http://ldm.web.psi.ch/ssc/Crystal\\_growth\\_examples.pdf](http://ldm.web.psi.ch/ssc/Crystal_growth_examples.pdf)
- [2] H. C. Hsu, H. L. Liu, and F. C. Chou, *Physical Review B* 78 (2008) 212401.
- [3] D. A. Zatsepin, V. R. Galakhov, M. A. Korotin, V. V. Fedorenko, E. Z. Kurmaev, S. Bartkowski, M. Neumann, and R. Berger, *Physical Review B* 57 (1998) 4377.
- [4] B. Roessli, U. Staub, A. Amato, D. Herlach, P. Pattison, K. Sablina, and G. A. Petrakovskii, *Physica B: Condensed Matter* 296 (2001) 306.
- [5] S. W. Huang, D. J. Huang, J. Okamoto, C. Y. Mou, W. B. Wu, K. W. Yeh, C. L. Chen, M. K. Wu, H. C. Hsu, F. C. Chou, and C. T. Chen, *Physical Review Letters* 101 (2008) 077205.
- [6] S. Zvyagin, G. Cao, Y. Xin, S. McCall, T. Caldwell, W. Moulton, L. C. Brunel, A. Angerhofer, and J. E. Crow, *Physical Review B* 66 (2002) 064424.
- [7] T. Masuda, A. Zheludev, A. Bush, M. Markina, and A. Vasiliev, *Physical Review Letters* 92 (2004) 177201.
- [8] A. Rusydi, I. Mahns, S. Muller, M. Rubhausen, S. Park, Y. J. Choi, C. L. Zhang, S. W. Cheong, S. Smadici, P. Abbamonte, M. V. Zimmermann, and G. A. Sawatzky, *Applied Physics Letters* 92 (2008) 262506.
- [9] S. Seki, Y. Yamasaki, M. Soda, M. Matsuura, K. Hirota, and Y. Tokura, *Physical Review Letters* 100 (2008) 127201.
- [10] Y. Kobayashi, K. Sato, Y. Yasui, T. Moyoshi, M. Sato, and K. Kakurai, *Journal of the Physical Society of Japan* 78 (2009)
- [11] S. Park, Y. J. Choi, C. L. Zhang, and S. W. Cheong, *Physical Review Letters* 98 (2007) 057601.
- [12] <http://www.qdusa.com/index.html>
- [13] Heat Capacity Option User's Manual by Quantum Design.

- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 徐家治, 「 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  近緣吸收光譜之極性相依現象探討與比熱研究」 (2008) 國立交通大學, 物理研究所碩士論文.
- [17] R. G. Mortimer, *Physical Chemistry* (2008) 3rd editon.
- [18] L. Capogna, M. Mayr, P. Horsch, M. Raichle, R. K. Kremer, M. Sofin, A. Maljuk, M. Jansen, and B. Keimer, *Physical Review B* 71 (2005) 140402.
- [19] Y. L. Xie, J. J. Ying, G. Wu, R. H. Liu, and X. H. Chen, *Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures* 42 (2010) 1579.
- [20] A. A. Bush, K. E. Kamentsev, E. A. Tishchenko, and V. V. Cherepanov, *Inorganic Materials* 44 (2008) 628.
- [21] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* 8th edition.