

國立臺灣大學理學院物理學系

碩士論文

Department of Physics

College of Science

National Taiwan University

Master's Thesis



鈦酸鋰多晶摻雜氟離子的超導電性和反常磁阻

Superconductivity and Anomalous Magnetoresistance of
Polycrystalline LiTi_2O_4 with F-doping

黃建銘

Chien-Ming Huang

指導教授：王立民 博士

Advisor: Li-Min Wang, Ph.D.

中華民國 114 年 7 月

July, 2025

國立臺灣大學碩士學位論文
口試委員會審定書
MASTER'S THESIS ACCEPTANCE CERTIFICATE
NATIONAL TAIWAN UNIVERSITY

鈦酸鋰摻雜氫離子的超導電性和反常磁阻

Superconductivity and Anomalous magnetoresistance of LiTi_2O_4 with F^- -doping

本論文係黃建銘 (姓名) r10222081 (學號)
在國立臺灣大學 物理學 (系/所/學位學程) 完成之碩士學位
論文，於民國 114 年 7 月 31 日承下列考試委員審查通過及口試及
格，特此證明。

The undersigned, appointed by the Department / Institute of
Physics

on 31 7 (date) 7 (month) 2025 (year) have examined a Master's thesis entitled above
presented by Chien-Ming Huang (name) r10222081 (student ID) candidate
and hereby certify that it is worthy of acceptance.

口試委員 Oral examination committee:

王立仁 尤孝豐 陳昭翰
(指導教授 Advisor)

致謝



在學校讀書的期間，首先要感謝指導教授王立民教授給我一個做碩士論文的机会，當初如果不是老師收留了我，我已經對於在物理所裡面做研究看不到任何希望了。也感謝老師沒有給我們太大的壓力，讓我仍然有很多時間可以繼續物理理論的學習。接著還要感謝實驗室的博士生雷朱鎔學長和貴儀職員陳壹男先生，在量測上和數據分析上給我提供的幫助，尤其是有學長傳授的方法讓我在實際操作上節省了很多工作量。也感謝實驗室的同學，平常和同學的討論也讓我學到了很多原本不熟的知識和觀點。最後也要感謝我的父母和家人在我的學業面臨巨大困難的時候始終沒有給我施加多餘的壓力，讓我能把這些困難磨過去。也感謝女朋友在我做碩士論文的最後階段幫我大幅修改了論文的格式，對最後的通過也起了決定性的作用。肯定還有很多需要感謝的人沒有列在上面，總之感謝大家。

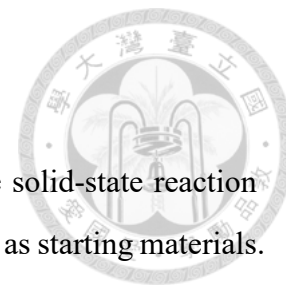
中文摘要



本研究採用固相合成法合成尖晶石型鈦酸鋰，合成原料是碳酸鋰、二氧化鈦和鈦。透過在上述原料中加入不同計量的氟化鋰來合成摻雜的樣品。合成後用 X 射線繞射儀測量繞射峰。本研究中未摻雜和摻雜的樣品吸收峰位置都與理論位置大致相同，晶格常數有在摻雜後有略為變大。在確認結構後分別用磁化率和電阻隨溫度的變化曲線測定了超導臨界溫度，從電阻的量測顯示超導臨界溫度在摻雜後略微上升，從未摻雜時的 11.1K 上升至最高 13.3K，在摻雜過量後大幅降低到 11.0K。之後還量測了超導臨界磁場，結果顯示在摻雜後超導臨界磁場略為下降。接著量測了 Hall 電阻並計算出 Hall 係數和載子濃度，結果顯示較少量摻雜的 LiTi_2O_4 和 $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.05}$ 是電洞型載子，隨著溫度上升空穴減少， $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.075}$ 和 $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.1}$ 是電子型載子，隨著溫度上升電子增加。我們還量測了樣品在不同溫度的磁阻，並發現對於電洞型載子的 LiTi_2O_4 和 $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.05}$ ，電洞越少負磁阻越顯著。對於電子型載子的 $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.075}$ 電子越少負磁阻越顯著。從這裡可以推論鈦酸鋰中負磁阻來源於晶體中混價的磁性 Ti^{3+} 離子對載子的磁性相關散射。

關鍵詞：超導電性， LiTi_2O_4 ，負磁阻，摻雜，混價效應。

Abstract



In this study, spinel-type lithium titanate was synthesized using the solid-state reaction method, with lithium carbonate, titanium dioxide, and titanium metal as starting materials. Doped samples were prepared by adding different amounts of lithium fluoride to the raw materials. After synthesis, X-ray diffraction (XRD) was used to measure the diffraction peaks. The positions of the absorption peaks for both undoped and doped samples were generally consistent with the theoretical values, and the lattice constants showed a slight increase after doping.

After confirming the crystal structure, the superconducting transition temperature was determined using measurements of magnetic susceptibility and electrical resistance as a function of temperature. Resistance measurements showed that the superconducting critical temperature slightly increased after doping, rising from 11.1 K in the undoped sample to a maximum of 13.3 K, and then significantly dropping to 11.0 K with excessive doping. The upper critical field was also measured, showing a slight decrease after doping.

Hall resistance was measured to calculate the Hall coefficient and carrier concentration. The results showed that lightly doped samples (LiTi_2O_4 and $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.05}$) had hole-type carriers, with hole concentration decreasing as temperature increased. In contrast, $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.075}$ and $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.1}$ had electron-type carriers, with electron concentration increasing with temperature.

Magnetoresistance measurements at different temperatures revealed that for hole-type samples (LiTi_2O_4 and $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.05}$), the negative magnetoresistance became more pronounced as hole concentration decreased. For the electron-type sample $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.075}$, the negative magnetoresistance became more significant as electron concentration decreased. These observations suggest that the negative magnetoresistance in lithium titanate originates from spin-dependent scattering of carriers by mixed-valence magnetic Ti^{3+} ions in the crystal.

Keywords: Superconductivity, LiTi_2O_4 , Doping, Negative magnetoresistance, mixed-valence effect.

目次



口試委員會審定書	i
致謝.....	ii
中文摘要.....	iii
Abstract.....	iv
目次.....	v
圖次.....	vii
表次.....	ix
第一章 緒論.....	1
1-1 樣品簡介.....	1
1-2 文獻回顧.....	2
1-3 研究動機.....	4
第二章 超導的微觀理論.....	6
2-1 導體的導電性.....	6
2-2 電阻的來源.....	6
2-3 超流費米體系.....	10
2-4 BCS 理論-電聲相互作用.....	12
第三章 超導的現象學.....	17
3-1 Ginzburg-Landau 理論.....	17
3-1-1 超導相變(無磁場).....	17
3-1-2 超導相變(加磁場).....	19
3-2 Meisner 效應、穿透深度、相干長度.....	19

第四章 實驗方法.....	22
4-1 樣品製作.....	22
4-2 量測儀器.....	24
第五章 實驗結果與討論.....	26
5-1 結構.....	26
5-2 磁性量測.....	27
5-2-1 超導態的磁化率.....	28
5-2-2 正常態的磁化率.....	29
5-3 超導態電性量測.....	31
5-3-1 超導臨界磁場.....	31
5-3-2 釘紮能.....	39
5-4 正常態電性量測.....	44
5-4-1 Hall 係數.....	44
5-4-2 載子濃度.....	47
5-4-3 橫向磁阻.....	48
5-5-4 橫向磁阻和載子濃度.....	52
第六章 結論.....	55
參考文獻.....	56

圖次



【圖 1】 Meisner 效應示意圖.....	20
【圖 2】樣品外觀.....	23
【圖 3】(a)MPMS-3 (b)MPMS-2.....	25
【圖 4】X 射線繞射峰.....	26
【圖 5】 磁化率-溫度曲線.....	28
【圖 6】 (a)LiTi ₂ O ₄ (b)LiTi ₂ O ₄ F _{0.075} 的磁化率-溫度曲線.....	29
【圖 7】 (a)LiTi ₂ O ₄ (b)LiTi ₂ O ₄ F _{0.075} 的磁化率-溫度曲線.....	30
【圖 8】 不同外加磁場(磁場垂直電流)的電阻率-溫度曲線.....	32
【圖 9】 臨界磁場-溫度曲線(H垂直I).....	33
【圖 10】 相干長度-溫度曲線.....	34
【圖 11】 ξ 對 $(1 - \frac{T}{T_c})^{-0.5}$ 的擬合圖.....	35
【圖 12】 不同外加磁場(磁場平行電流)的電阻率-溫度曲線.....	36
【圖 13】 超導臨界磁場-溫度曲線.....	37
【圖 14】LiTi ₂ O ₄ F _{0.05} 小電流(0.02mA)量測的電阻率-溫度曲線.....	38
【圖 15】 LiTi ₂ O ₄ F _{0.05} 分別在磁場平行電流 (H//ab)和磁場垂直電流(H//c)時的臨界 磁場.....	39
【圖 16】 LiTi ₂ O ₄ 的不同摻雜比例的 logp-1/T 擬合圖.....	40
【圖 17】 LiTi ₂ O ₄ 和它的不同摻雜比例樣品的釘紮能-H 曲線.....	41
【圖 18】 LiTi ₂ O ₄ 和 它 的 不 同 摻 雜 比 例 樣 品 的 logU-logH 曲 線.....	42
【圖 19】 磁場平行電流時LiTi ₂ O ₄ 的 logp-1/T 擬合圖.....	43

【圖 20】 LiTi_2O_4 在磁場平行電流和磁場垂直電流的釘紮能-磁場曲線.....	44
【圖 21】 LiTi_2O_4 和它的摻雜樣品的 Hall 係數的橫向磁場-外加磁場擬合圖.....	44
【圖 22】霍爾係數-溫度曲線.....	45
【圖 23】載子濃度-溫度曲線.....	47
【圖 24】橫向磁阻-磁場曲線.....	49
【圖 25】低溫的橫向磁阻-磁場曲線.....	51
【圖 26】高溫的橫向磁阻-溫度曲線.....	52
【圖 27】橫向磁阻-載子濃度比較圖一.....	53
【圖 28】橫向磁阻-載子濃度比較圖二.....	53
【圖 29】橫向磁阻-載子濃度比較圖三.....	53

表次

【表 1】不同 LiF 摻雜比例樣品的原料用量.....	23
【表 2】 LiTi_2O_4 的不同 LiF 摻雜比例的樣品的 X 射線繞射峰和晶格常數.....	27
【表 3】磁化率-溫度曲線計算的超導臨界溫度和超導百分比.....	29
【表 4】居里-外斯定律的擬合常數.....	31
【表 5】相干長度 $\xi(0)$ 列表.....	35

第一章 緒論



1-1 樣品簡介

LiTi_2O_4 具有立方晶系的尖晶石結構，空間群為 Fd-3m 。在晶格中氧離子形成面心立方 (FCC) 晶格， Ti^{3+} 和 Ti^{4+} 均勻混合並隨機分佈在八面體位 (16d 位)， Li^+ 位於四面體位 (8a 位)。在室溫下，晶格常數約為 $a \approx 8.4 \text{ \AA}$ 。

在 LiTi_2O_4 中，Ti 具有混合價，理論上為 1 個 Ti^{3+} 和 1 個 Ti^{4+} ，平均氧化態為 +3.5。它們的電子組態分別如下：

$\text{Ti}^{4+} [\text{Ar}] 3d^0$

$\text{Ti}^{3+} [\text{Ar}] 3d^1$

可以看到 Ti^{3+} 離子有一個未成對電子，利用量子力學中自旋角動量和磁矩之間的關

係式： $\mu_{eff} = g\sqrt{s(s+1)}\mu_B$

並且知道自旋磁矩的 g 因子為 2。代入上式可得 Ti^{3+} 的有效磁矩為 $1.732\mu_B$ 。 Ti^{4+} 離子則沒有未成對電子，因此沒有磁矩。已經有實驗量測過從低溫 (2 K) 到接近室溫 (300 K) 的磁化率，從磁化率對溫度的曲線顯示 LiTi_2O_4 在較高的溫度是順磁性的，但在 100 K 左右磁化率曲線就偏離了順磁性的居里-外斯定律，並且一直到低溫 (2 K) 都沒有長程磁序的出現，這顯示了 LiTi_2O_4 中 Ti^{3+} 和 Ti^{4+} 的混價效應，較大的磁漲落使長程磁序無法形成。

從導電性來看， LiTi_2O_4 是一個作為導體的氧化物。也已經有文獻量測過它的電阻隨溫度變化的曲線，電阻在降溫時下降顯示了 LiTi_2O_4 是導體。在低溫區的 Hall 電導量測也說明了 LiTi_2O_4 的導電載子是空穴。並且在 1973 年，首次發現了 LiTi_2O_4 在約 12 K 時出現超導電性。

1-2 文獻回顧

LiTi_2O_4 為第一個被發現具有超導性的氧化物材料，其晶體結構為尖晶石型 (spinel)，具有穩定的三維骨架和混合價態的 Ti 離子。材料的超導性與其結構、氧含量、顆粒大小等密切相關，而這些性質在極大程度上受到合成方法與條件的影響。

最早期 LiTi_2O_4 是由固相反應法 (solid-state reaction) 合成而成。Johnston 等人於 1973 年使用多種方法與前驅物合成 Li-Ti-O 系統中的超導樣品[1]。初期的樣品係以電弧熔融方式，將 Li_2CO_3 、 TiO_2 與 Ti 金屬混合後進行高溫處理。之後改以燒結法將化學計量比例的 $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ (K & K Laboratories) 與 Ti_2O_3 (Alfa Inorganics) 混合後，在 800°C 至 1480°C 範圍內於氫氣或氫氣氣氛中加熱反應。合成了超導臨界溫度為 12.2K 的樣品。此外亦採用氫氣還原法，將預反應的 $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{TiO}_2$ 混合物在氫氣氣流中進行還原，以達到不同的還原程度與相組成控制，作為另一種合成路徑。

隨著薄膜製程技術進步， LiTi_2O_4 薄膜被成功製備並展現出與塊材不同的超導與磁性行為。S. Mesoraca 等人使用脈衝雷射沉積 (pulsed laser deposition, PLD) 技術，在 MgAl_2O_4 (111) (CrysTec GmbH) 基板上成功製備出 epitaxial LiTi_2O_4 薄膜，沉積條件為 800°C 高溫、 10^{-6} Torr 真空，激光頻率 5Hz、能量密度約 0.7 J/cm^2 ，沉積後於真空中退火以穩定結構 [2]。此類薄膜展現了清晰的超導轉變，並可進一步探討厚度、應力對超導性質的影響。

為獲得結晶性更佳的樣品，也有學者採用助熔劑法 (flux growth) 進行單晶成長。該法通常使用將 NaBO_2 、 LiBO_2 、NaF 與 TiO_2 的熔融混合物於 780°C 下進行電解，或是將 LiBO_2 、 TiO_2 和 Zr 的熔融混合物於 840°C 下電解 [3]。Akimoto



等人報導在適當氧氣分壓與冷卻條件下可從塊材生長出 mm 級單晶，適用於進行精細的磁阻與角度相關量測。

綜合來看， LiTi_2O_4 的合成可依需求選擇固態反應、脈衝雷射沉積、單晶成長路線。不同方法對最終材料的微結構、氧空位分布及超導性質皆產生顯著影響，因此合成條件的設計對材料研究至關重要。

PM Lambert 發現對於 $\text{LiMxTi}_{2-x}\text{O}_4$ ($M = \text{Cr}^{3+}$ 、 Al^{3+})， M^{3+} 陽離子會取代八面體位置的鈦原子，因此能夠直接與鈦的 3d 傳導電子產生交互作用。這種效應在鉻摻雜系列中表現得尤為明顯，僅有 2.5% 的 Cr^{3+} 替代就足以透過磁性雜質效應完全壓制超導性。在鋁摻雜系列中，超導轉變溫度 T_c 在 $x = 0.33$ 時只能維持在 6 K 的數值。[4]

在比熱量測方面，J. Heintz 發現對於化學計量比準確的 LiTi_2O_4 ，其比熱變化表現出非常狹窄的轉變範圍，並且符合所有弱耦合 BCS 超導體的特徵參數，例如：比熱躍變比 $\Delta C / \gamma T_c = 1.4$ ，能隙比 $2\Delta / kT_c = 3.8$ ，電子-聲子耦合常數 $\lambda = 0.7$ ，並具有較高的電子比熱係數 γ 。此外，當鋰取代鈦時， T_c 會下降，而在絕緣材料 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_5/3\text{O}_4$ 中， γ 值降為零。因此， LiTi_2O_4 可被視為一種典型的 BCS 型傳統超導體。[5][6]

另外 S. Satpathy[7]用能帶結構計算推論 LiTi_2O_4 為由 Anderson 的共振價鍵理論描述的材料。[8][9]

Kui Jin 對外延 LiTi_2O_4 薄膜進行了詳盡的輸運與穿隧光譜分析。我們觀察到一種不尋常的磁阻行為：隨著溫度下降，磁阻從幾乎各向同性的負值變為顯著各向異性的正值。作者推論負磁阻可能來自局部自旋漲落或自旋-軌道散射中心的抑制。另外他們還量測了 LiTi_2O_4 的超導能隙發現超導能隙作為溫度的函數和 BCS

理論符合得很好，並且超導能隙在磁場下呈二次函數下降。這些現象顯示，自旋-軌道漲落在 LiTi_2O_4 中扮演著重要角色，其行為類似於高溫超導體。[10]

Huanyi Xue 在高品質的 LiTi_2O_4 (001) 單晶薄膜中觀察到明顯的超導性四重對稱性。磁阻和上臨界磁場在進入超導態深處時皆展現出顯著的四重對稱震盪，而在常態下這種各向異性則完全消失，顯示這是超導相本身的內在性質。

他們將此行為歸因於一種非常規的 d-波 (d-wave) 超導庫珀對，其在 LiTi_2O_4 中受某個點群對稱性所保護。這是 LiTi_2O_4 可能作為非常規超導體的另一個理由[11]

總體而言，雖然 LiTi_2O_4 傳統上被視為 s-wave 傳統超導體，但越來越多的實驗證據顯示其在超導態形成機制、電子結構、磁性背景等方面都具有非常規超導體的特徵。這些研究對於理解氧化物超導體的形成機制具有重要意義，也提供了在強關聯電子系統中尋找新型超導機制的方向。

1-3 研究動機

在 LiTi_2O_4 首次被發現超導電性後，有很多研究者製備了多晶樣品，並量測了 LiTi_2O_4

作為超導體具有的基本性質，例如用磁化率量測測量超導臨界溫度，用電阻率量測測量超導上臨界磁場 $H_{c2}(T)$ 。也有一些量測了超導下臨界磁場 $H_{c1}(T)$ 並討論磁通釘扎的行為。綜合上面的敘述，比較少研究討論 LiTi_2O_4 作為混價化合物的性質，並討論混價效應對超導電性的影響。我們之所以認為混價效應重要是因為 LiTi_2O_4 要成為一個超導體，結構中存在氧化態未達最高的 Ti^{3+} 離子至關重要。實驗中表明，只要樣品製備過程中真空環境被破壞，超導電性就會直接消失。綜合上述，本研究想從各種量測來觀察混價效應以及它對超導參數的影響。例如從較大溫

度範圍的磁化率量測看磁序的性質，以及看看是否能觀察到混價效應導致的負磁阻，並且透過 Hall 係數和載子濃度估計晶格中正電荷的多寡和混價效應導致的負磁阻之間的關係和變化趨勢。



第二章 超導的微觀理論



2-1 導體的導電性

通常低游離能的原子經過週期排列後形成晶體，在晶體中原子的一些價電子可以變成非局域的電子(自由電子)。自由電子在外加電場後漂移從而貢獻電導。

上面我們沒有討論電子在晶體中變成非局域電子的合理性。因為原子核對電子的吸引力在晶體中是不能忽略的，一般而言自由電子在晶體中飄移期間應該會被很多原子核吸引從而逐漸減速，最終被某個原子核抓住。然而因為晶體的週期性，晶體中的電子可以看成是週期場中的電子。求解週期場中的 Schrödinger 方程可以知道，能量本徵態形成能帶，週期場中的電子所在的態就是能量本徵態，它和能量不同的其他態互相正交，從而不會躍遷到其他能量的態。如此，即使週期場的能量相對電子動能不可忽略，因為在週期場中非局域的能量本徵態也能形成，所以才不像一般的自由電子一樣，要在外場的作用下散射到能量較低的態，最終被原子核捕獲。

2-2 電阻的來源

前面我們大概說明了導體能導電的原因是因為其中存在非局域的電子，不失一般性我們直接把這些電子當作自由電子。藉由研究這些電子的運動，我們想要找到導體中電阻的來源。下面我們先導出導體中的自由電子在外加電磁場時的分布函數所滿足的方程 (Boltzmann 方程)，並利用這個分布函數給出導體電導的表達式。最終可以看到導體的電阻來源於電子在能量不同的態之間的散射。這些散射的機制可以有很多種，但對普通導體貢獻最大的是聲學電阻，即晶格振動對傳導電子的散射。



定義分布函數 $f(r,k,t)$ 為：在時間 t 導體中位置為 r ，波矢量為 k 的電子數量為 $f(r,k,t)drdk$ 。

當這些自由電子形成穩態電流時：

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial f}{\partial t}\bigg|_{\text{drift}} + \frac{\partial f}{\partial t}\bigg|_{\text{collision}} = 0$$

漂移項是由電子在空間中運動導致的分布函數的變化。在相空間中，時刻 t 相空間位置 (r, k) 上的電子是由時刻 $t-dt$ ，相空間位置 $(r-vdt, k-\dot{k}dt)$ 位置運動來的，所以有：

$$f(r,k,t) = f(r-vdt, k-\dot{k}dt, t-dt)$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial f}{\partial t}\bigg|_{\text{drift}} &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{f(r-v\Delta t, k-\dot{k}\Delta t, t-\Delta t) - f(r, k, t-\Delta t)}{\Delta t} \\ &= -v \cdot \nabla f - \dot{k} \cdot \nabla_k f\end{aligned}$$

碰撞項是由於電子間的碰撞導致電子動量改變從而改變分布函數。

$$\begin{aligned}\frac{\partial f}{\partial t}\bigg|_{\text{collision}} &= b - a \\ b &= \sum_{k'} \Theta(k', k) f(k', r) [1 - f(k, r)] \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int \Theta(k', k) f(k', r) [1 - f(k, r)] d\mathbf{k}' \\ a &= \sum_{k'} \Theta(k, k') f(k, r) [1 - f(k', r)] \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int \Theta(k, k') f(k, r) [1 - f(k', r)] d\mathbf{k}'\end{aligned}$$

b: 由所有其他態 $\mathbf{k}'$ 碰撞成態 $\mathbf{k}$ 的電子數。

a: 由態 $\mathbf{k}$ 碰撞成所有其他態 $\mathbf{k}'$ 的電子數。

我們可以定義遲豫時間 τ 來描述碰撞項：



$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{碰撞}} = -\frac{f - f_0}{\tau}$$

$$f = f_0 + (f_i - f_0)e^{-t/\tau}$$

最後再利用電子在電磁場中的運動方程：

$$\dot{k} = -\frac{e}{\hbar}(E + v \times B)$$

綜合前述，可將方程 $df/dt=0$ ，改寫成：

$$v \cdot \nabla f - \frac{e}{\hbar}(E + v \times B) \cdot \nabla_k f = -\frac{f - f_0}{\tau}$$

這是導體中的自由電子在電磁場作用下形成穩態電流時，電子的分布函數需要符合的運動方程，稱為 Boltzmann 方程。

利用 Boltzmann 方程，我們考慮下列情況：電流在導體中是均勻的，並且沒有外加磁場。如此有：

$$\nabla f = 0, B = 0.$$

從而 Boltzmann 方程簡化為：

$$f - f_0 = \frac{e\tau}{\hbar} \vec{E} \cdot \nabla_k f$$

其中 f_0 是沒有外加電磁場時熱平衡的分布函數，即 Fermi-Dirac 分布：

$$f_0 = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) + 1}$$

如果外加電場沒有很大，可以做下列近似：

$$\nabla_k f = \nabla_k f_0$$

而

$$\nabla_k f_0 = \frac{\partial f_0}{\partial E} \nabla_k E = \hbar \frac{\partial f_0}{\partial E} \vec{v}(k)$$

$$\text{其中 } \vec{v}(k) = \frac{1}{\hbar} \nabla_k E(k)$$

$$\text{則：} f = f_0 + \frac{\partial f_0}{\partial E} (\vec{v} \cdot \vec{E}) e$$

現在我們已經得到導體在外加電場後的分布函數，我們可以用它來計算導體

的電導。先計算電流密度 $\vec{j}$:

$$\begin{aligned}\vec{j} &= -\frac{2}{(2\pi)^3} \int e \vec{v} f dk \\ &= -\frac{e}{4\pi^3} \int \vec{v} \left(f_0 + e\tau \frac{\partial f_0}{\partial E} (\vec{v} \cdot \vec{E}) \right) dk \\ &= -\frac{e^2}{4\pi^3} \tau \int \frac{\partial f_0}{\partial E} \vec{v} (\vec{v} \cdot \vec{E}) dk\end{aligned}$$

代入 Fermi-Dirac 分布

$$\begin{aligned}f_0 &= \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) + 1} \\ \frac{\partial f_0}{\partial E} &\approx -\delta(E - E_F)\end{aligned}$$

得：

$$\vec{j} = \frac{e^2}{4\pi^3} \int_{S_F} \tau \vec{v} (\vec{v} \cdot \vec{E}) \frac{dS_F}{|\nabla_k E|}$$

因為 $\vec{j} = \sigma \vec{E}$, 則：

$$\sigma = \frac{e^2}{4\pi^3} \int \tau v_x^2 \frac{dS_F}{|\nabla_k E|}$$

從上面的推導，可以得到兩個結論：

1. 只有費米面附近的電子對電導有貢獻。
2. 從電導的表達式可以看出，只要遲豫時間 τ 不是無窮大，電導就是一個有限值。

而電阻 $\rho = 1/\sigma$. 從而只要遲豫時間不是無窮大，電阻就不為零。再看遲豫時間的定義：

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{碰撞}} = -\frac{f - f_0}{\tau}$$

$$f = f_0 + (f_i - f_0) e^{-t/\tau}$$

遲豫時間無窮大則碰撞項為零，這意謂著導體中的電子不會被散射到不同的態。

最終的結論是：導體的電阻來源於其中的自由電子被散射到能量不同的態。



2-3 超流費米體系

經過前面的討論，不失一般性我們將導體中的傳導電子視為自由電子，我們還知道導體之所以有電阻是因為這些自由電子透過某些物理機制散射到不同能量的態。現在我們即將看到，如果我們將導體中的所有傳導電子視為一個整體，那麼這個整體是由費米子構成的理想氣體。導體中的傳導電子散射到不同能量的態這件貢獻電阻的事件相當於費米子理想氣體從基態躍遷到激發態。

我們即將看到，如果給費米子理想氣體間加上一個吸引的相互作用，費米子理想氣體的激發態能譜將有一個極小值，換言之沒有能量低於這個極小值的激發態。對應到傳導電子，這意味著除非能量差大於這個極小值，否則電子沒辦法散射到其他能量的態，原先產生電阻的過程在加上吸引力後無法發生了，此時的導體沒有電阻。

下面我們透過具體計算得到這個結論：

考慮有吸引相互作用的費米子的哈密頓量：

$$H' = \sum_{p,\alpha} \eta_p \hat{a}_{px}^+ \hat{a}_{px} - \frac{g}{V} \sum_{p,p'} a_{p'+}^+ a_{-p',-}^+ \hat{a}_{-p} - \hat{a}_{p+}.$$

$$\eta_p = p^2/2m - \mu.$$

第一項是費米子的動能項，第二項是吸引相互作用的哈密頓量，這裡為了簡化，只計入了兩個動量相反的粒子的相互作用，並且還假設相互作用造成的能量變化和兩個粒子的動量無關，是一個常數。

觀察上述哈密頓量， a 粒子數確定的態不是能量本徵態，現在我們需要找到上述哈密頓量的能量本徵態。令：



$$b_{p+} = u_p a_{p+} - v_p a_{-p,-}^+$$

$$\hat{b}_{p-} = u_p \hat{a}_{p-} + v_p \hat{a}_{-p,+}^+$$

並要求：

$$b_{p\alpha} b_{p\alpha}^+ + b_{p\alpha}^+ b_{p\alpha} = 1$$

$$u_p^2 + v_p^2 = 1$$

則哈密頓量可改寫為：

$$\begin{aligned} H' = & 2 \sum_p \eta_p v_p^2 + \sum_p \eta_p (u_p^2 - v_p^2) (b_{p+}^+ b_{p+} + b_{p-}^+ b_{p-}) \\ & + 2 \sum_p \eta_p u_p v_p (b_{p+}^+ b_{-p-}^+ + b_{-p-} b_{p+}) - \frac{g}{V} \sum_{p,p'} B_p^+ B_{p'}, \end{aligned}$$

其中 $B_p = u_p^2 b_{-p,-} b_{p+} - v_p^2 b_{p+}^+ b_{-p,-}^+ + v_p u_p (b_{-p,-} b_{-p-}^+ - b_{p+}^+ b_{p+})$

還有：

$$b_{p\alpha}^+ b_{p\alpha} = n_{p\alpha}$$

則：哈密頓量的本徵值為：

$$E = 2 \sum_p \eta_p v_p^2 + \sum_p \eta_p (u_p^2 - v_p^2) (n_{p+} + n_{p-}) - \frac{g}{V} \left[\sum_p u_p v_p (1 - n_{p+} - n_{p-}) \right]^2$$

因為 u_p, v_p 待定，可以選取 u_p, v_p 使： $dE/du_p = dE/dv_p = 0$

$$\text{則：} \frac{\delta E}{\delta u_p} = -\frac{2}{v_p} (1 - n_{p+} - n_{p-}) \left[2\eta_p u_p v_p - \frac{g}{V} (u_p^2 - v_p^2) \sum_p u_p v_p (1 - n_{p'+} - n_{p'-}) \right] = 0$$

$$\text{從而：} 2\eta_p u_p v_p = \Delta (u_p^2 - v_p^2)$$

$$\Delta = \frac{g}{V} \sum_D u_p v_p (1 - n_{p+} - n_{p-})$$

$$\left. \begin{matrix} u_p^2 \\ v_p^2 \end{matrix} \right\} = \frac{1}{2} \left(1 \pm \frac{\eta_p}{\sqrt{(\Delta^2 + \eta_p^2)}} \right)$$

綜合上述，得到能隙方程： $\frac{g}{2V} \sum_0 \frac{1-n_{p+}-n_{p-}}{\sqrt{(\Delta^2 + \eta_p^2)}} = 1$

其中 $n_{p+} = n_{p-} \equiv n_p = [e^{e/T} + 1]^{-1}$

利用能隙方程可以求出能隙 Δ ，進而求出能量本徵值和元激發的能譜：

$$E = 2 \sum_p \eta_p v_p^2 + \sum_p \eta_p (u_p^2 - v_p^2) (n_{p+} + n_{p-}) - \frac{g}{V} \left[\sum_p u_p v_p (1 - n_{p+} - n_{p-}) \right]^2$$

$$\varepsilon = (\delta E / \delta n_{p\alpha})_{u_p, v_p}$$

$$\varepsilon_p(p) = \sqrt{\Delta^2 + \eta_p^2}$$

最終可以看到，加上吸引力的費米子理想氣體從基態躍遷到激發態的能量差有一個極小值（能隙）。沒有辦法產生能量小於能隙的激發態。對應到導體中的傳導電子，如果電子間有吸引的相互作用，這將導致能量差小於能隙的碰撞過程無法發生，從而無法產生電阻。

2-4 BCS 理論-電聲相互作用

前面我們已經知道對於導體中的傳導電子，只要電子間有吸引的相互作用，那麼能量小於能隙的電子間碰撞過程不會發生，從而傳導電子沒有電阻。現在我們給出一個提供吸引相互作用的來源。我們計算電子-晶格相互作用的哈密頓量。考慮到晶格振動，將晶格振動的部分視為微擾，計算晶格振動對電子



能量的修正。最終可以看到，晶格振動對電子能量的修正在低能區域是負的，

即電聲相互作用可以在電子間產生吸引力。

現在我們給出具體的計算過程。考慮電子-晶格相互作用的哈密頓量：

$$H_{el} = \int d^3x \frac{1}{N} \sum_{R_i} \rho(x) V(x - R_i)$$

其 x 是電子位置， R_i 是格點 i 的位置， R_i 是格點 i 的平衡位置， r_i 是格點 i 的震動位移。

$$\begin{aligned} H_{el} &= \int d^3x \frac{1}{N} \sum_{R_i} \rho(x) V(x - R_i) \\ &\approx \int d^3x \frac{1}{N} \sum_{R_i} \rho(x) [V(x - R_i) + r(R_i) \cdot \nabla_{R_i} V(x - R_i) + \dots] \\ &= H_{e1}^{(0)} + H_{e1}^{(1)} \end{aligned}$$

$$H_{e1}^{(0)} = \int d^3x \frac{1}{N} \sum_{R_i} \rho(x) V(x - R_i)$$

$$H_{e1}^{(1)} = \int d^3x \frac{1}{N} \sum_{R_i} \rho(x) r(R_i) \cdot \nabla_R V(x - R_i)$$

再利用下式：

$$\Psi_\sigma(r) = \sum_k \frac{e^{-ik \cdot r}}{\sqrt{V}} c_{k\sigma}$$

$$c_{k\sigma} = \int_V d^3r \frac{e^{ik \cdot r}}{\sqrt{V}} \Psi_\sigma(r)$$

$$\rho(x) = \sum_{k,k',\sigma} c_{k',\sigma}^\dagger c_{k,\sigma} e^{i(k-k') \cdot x}$$

$$r(R) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k,s} e^{ik \cdot R} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_s(k)}} (a_s(k) + a_s^\dagger(-k)) \hat{e}_s$$

得:

零階電子-晶格相互作用



$$\begin{aligned}
 H_{el}^{(0)} &= \int d^3x \frac{1}{N} \sum_{R_i} \rho(x) V(x - R_i) \\
 &= \sum_{k, k', \sigma} c_{k', \sigma}^\dagger c_{k, \sigma} \int d^3x e^{i(k-k') \cdot x} \frac{1}{N} \sum_{R_i} V(x - R_i)
 \end{aligned}$$

從上面的計算結果可以看到，由於晶體的週期性，動量相差一個倒晶格矢量的量子態是相同的量子態，所以在不考慮晶格振動的情況下，電子-晶格相互作用（零階）不會導致不同量子態間的散射。這和我們之前討論的週期場中的電子之所以可以是非局域的結論一致。

$$\begin{aligned}
 H_{el} &= \sum_q V(q) c_{k, \sigma}^\dagger c_{k+q, \sigma} \\
 V(q) &= \int d^3x e^{i(k'-k) \cdot x} \frac{1}{N} \sum_{R_i} V(x - R_i)
 \end{aligned}$$

一階電子-晶格相互作用

$$\begin{aligned}
 H_{el}^{(1)} &= \int d^3x \frac{1}{N} \sum_{R_i} \rho(x) r(R_i) \cdot \nabla_{R_i} V(x - R_i) \\
 &= \int d^3x \frac{1}{N} \sum_{k, k', \sigma, R_i} c_{k', \sigma}^\dagger c_{k, \sigma} e^{i(k-k') \cdot x} \\
 &\quad \times \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{q, s} e^{iq \cdot R_i} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_s(q)}} (a_s(q) + a_s^\dagger(-q)) \hat{e}_s \cdot \nabla_{R_i} V(x - R_i) \\
 &= \sum_{k, q, \sigma, s} \frac{1}{\sqrt{N}} c_{k, \sigma}^\dagger c_{k', \sigma} \frac{1}{N} \sum_{R_i} e^{i(k'-k+q) \cdot R_i} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_s(q)}} (a_s(q) + a_s^\dagger(-q)) \\
 &\quad \times \int d^3x e^{-i(k-k') \cdot (x-R_i)} \hat{e}_s \cdot \nabla_{R_i} V(x - R_i)
 \end{aligned}$$

$$= \sum_{k,q,\sigma,s} W_{q,s} c_{k+q,\sigma}^\dagger c_{k,\sigma} (a_s(q) + a_s^\dagger(-q))$$

其中

$$W_{q,s} = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_s(q)}} \int d^3x e^{-iq \cdot x} \hat{e}_s \cdot (-\nabla_x V(x))$$

最終得：

$$H_{el}^{(1)} = \sum_{k,q,\sigma,s} W_{q,s} c_{k+q,\sigma}^\dagger c_{k,\sigma} (a_s(q) + a_s^\dagger(-q))$$

電聲相互作用對晶格中電子的能量修正

電聲相互作用（微擾）

$$H_{el}^{(1)} = \sum_{k,q,\sigma,s} W_{q,s} c_{k+q,\sigma}^\dagger c_{k,\sigma} (a_s(q) + a_s^\dagger(-q))$$

$$W_{q,s} = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_s(q)}} \int d^3x e^{-iq \cdot x} \hat{e}_s \cdot (-\nabla_x V(x))$$

$\Delta E_a^{(1)}$ （一級微擾）

a 是晶格中動量為 k 的電子的量子態。利用微擾的公式顯然有：

$$\Delta E_a^{(1)} = H_{el}^{(1)}[k, k] = 0$$

因為 a 態沒有聲子，而 $H_{el}^{(1)}$ 總是產生或湮沒聲子，所以有：

$$H_{el}^{(1)}[k, k] = 0$$



$E_a^{(2)}$ (二級微擾)



$$\begin{aligned}
 E_a^{(2)} &= \sum_b \frac{|\langle a | H_{el}^{(1)} | b \rangle|^2}{E_a^{(0)} - E_b^{(0)}} \\
 &= \sum_{k,k'} \sum_q \sum_{\sigma,\sigma'} |W_q|^2 c_{k',\sigma'}^\dagger c_{k'+q,\sigma} c_{k+q,\sigma}^\dagger c_{k,\sigma} \\
 &\quad \times \sum_n \frac{\langle 0 | [a(-q) + a(q)] | n \rangle \langle n | [a(q) + a^\dagger(-q)] | 0 \rangle}{E_a^{(0)} - E_b^{(0)}}
 \end{aligned}$$

變換求和指標後得

$$\begin{aligned}
 H_{e-ph}^{(2)} &= \frac{1}{2} \sum_{k,k'} \sum_q \sum_{\sigma,\sigma'} |W_q|^2 \times \left[\frac{c_{k-q,\sigma}^\dagger c_{k,\sigma} c_{k'+q,\sigma}^\dagger c_{k',\sigma'}}{\epsilon_k - \epsilon_{k-q} - \hbar\omega} + \frac{c_{k'-q,\sigma'}^\dagger c_{k,\sigma} c_{k+q,\sigma}^\dagger c_{k',\sigma'}}{\epsilon_k - \epsilon_{k+q} + \hbar\omega} \right] \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{k,k'} \sum_q \sum_{\sigma,\sigma'} |W_q|^2 c_{k+q,\sigma'}^\dagger c_{k-q,\sigma} c_{k,\sigma}^\dagger c_{k',\sigma'} \left(\frac{1}{\epsilon_k - \epsilon_{k-q} - \hbar\omega} - \frac{1}{\epsilon_k - \epsilon_{k-q} + \hbar\omega} \right) \\
 &= \sum_{k,k'} \sum_q \sum_{b,b'} |W_q|^2 \left(\frac{\hbar\omega}{(\epsilon_k - \epsilon_{k-q})^2 - (\hbar)^2} \right)
 \end{aligned}$$

最後我們看到，當 $|\epsilon_k - \epsilon_{k-q}| < \hbar\omega$ 時， $E_a^{(2)} < 0$ ，此時電子間存在電聲相互作用

導致的吸引力。

第三章 超導的現象學



3-1 Ginzburg-Landau 理論

假設我們已經知道正常態和超導態是兩種不同的熱力學平衡態。超導相變是正常態和超導態間的相變。如果問到什麼樣的情況會說一個系統發生相變？對於大多數的相變是這樣的：系統有它的自由能 g ，自由能是某一個物理量 η 的函數，這個物理量稱為序參量，它在有序相不為零，無序相為零。自由能 $g=g(\eta)$ 作為函數是連續的。將自由能對序參量微分，依序得出一次微分、二次微分……等（通常自由能對序參量的微分都是重要的物理量），如果自由能的 1 到 $n-1$ 次微分都連續，但 n 次微分不連續，則：稱系統發生了 n 級相變。大多數的情況 $n=1$ 或 2 。最後我們可以將自由能在臨界點對序參量 Taylor 展開，得到自由能在臨界點附近的具體形式後，進而可以得到自由能的一次微分、二次微分……等（重要的物理量）在臨界點附近的性質。對於大多數的相變，只要找到合適的序參量，就可以用上述方法很好的描述系統在臨界點附近的性質。此即：Ginzburg-Landau 理論。對於超導相變，序參量是超導電子的波函數 Ψ 。在正常態 $\Psi=0$ ，在超導態不等於 0。

3-1-1 超導相變(無磁場)

超導相變的序參量是超導電子的波函數 Ψ 。在正常態（無序相、高對稱相） $\Psi=0$ ，在超導態（有序相、低對稱相） Ψ 不等於 0。將自由能在臨界點對序參量 Taylor 展開：

$$g_s = g_n + \alpha |\psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\Psi|^4$$

上式只包含序參量的二次項和四次項是因為我們認為在無磁場的情況下自由能只和超導電子數有關。並且 α 、 β 是現象學的參數，它們是溫度的函數。將它們做下列近似：

$$\alpha = \alpha(T) = \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_{T=T_c} (T - T_c)$$

$$\beta = \beta(T) = \beta_c = \text{常數}$$

上面近似中函數 $\alpha(T)$ 近似到一階，並且 $\alpha(T_c)=0$ ，這是因為當 $T=T_c$ 時， $g_s = g_n$ 。（略去高次項， $\beta/2 |\Psi|^4$ ）。因為 $\beta(T)$ 是比 $\alpha(T)$ 還要小的項的係數，所以只對溫度近似到零階。因為超導態是熱力學平衡態，所以認為它的序參量應使自由能取極小值。則：

$$\delta g_s = \frac{\delta}{\delta |\psi|^2} \left(g_n + \alpha |\psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\Psi|^4 \right) = 0$$

$$\text{則：} |\psi|^2 = -\frac{\alpha}{\beta} = \frac{-\left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_{T=T_c}}{\beta_c} (T - T_c)$$

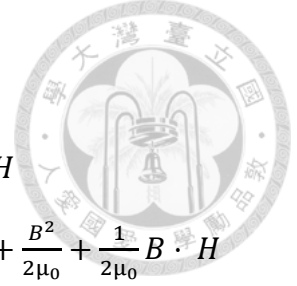
$$\begin{aligned} g_s &= g_n + \alpha |\psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\Psi|^4 \\ &= g_n - \frac{-\left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_{T=T_c}}{2\beta_c} (T - T_c)^2 \end{aligned}$$

如果還知道

$$g_s = g_n - \frac{1}{2} \mu_0 H_c^2 \text{ 則}$$

$$\text{則：} H_c^2(T) = \frac{1}{\mu_0 \beta_c} \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_{T=T_c} (T - T_c)^2$$

3-1-2 超導相變(加磁場)



$$\begin{aligned} g_s(H) &= g_s(0) + \frac{1}{2m} |(-i\hbar\nabla - eA)\Psi|^2 + \frac{B^2}{2\mu_0} + \frac{1}{2\mu_0} B \cdot H \\ &= g_n(0) + \alpha|\Psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\Psi|^4 + \frac{1}{2m} |(-i\hbar\nabla - eA)\Psi|^2 + \frac{B^2}{2\mu_0} + \frac{1}{2\mu_0} B \cdot H \end{aligned}$$

分別對 Ψ, A 變分, 得:

$$\frac{1}{2m} (-i\hbar\nabla - eA)^2 \Psi + \alpha\Psi + \beta|\Psi|^2\Psi = 0 \quad (\text{GL-1})$$

$$\text{邊界條件: } n \cdot (-i\hbar\nabla - eA)\Psi = 0$$

$$\frac{1}{\mu_0} \nabla \times B = \frac{\hbar e}{2im} (\Psi \nabla \Psi^* + \Psi^* \nabla \Psi) - \frac{e^2}{m} |\Psi|^2 A \quad (\text{GL-2})$$

$$\text{邊界條件: } n \times \left(\frac{B}{\mu_0} - H \right) = 0$$

3-2 Meisner 效應, 穿透深度, 相干長度

$$\frac{1}{2m} (-i\hbar\nabla - eA)^2 \Psi + \alpha\Psi + \beta|\Psi|^2\Psi = 0 \quad (\text{GL-1})$$

$$\text{邊界條件: } n \cdot (-i\hbar\nabla - eA)\Psi = 0$$

$$\frac{1}{\mu_0} \nabla \times B = \frac{\hbar e}{2im} (\Psi \nabla \Psi^* + \Psi^* \nabla \Psi) - \frac{e^2}{m} |\Psi|^2 A \quad (\text{GL-2})$$

$$\text{邊界條件: } n \times \left(\frac{B}{\mu_0} - H \right) = 0$$

現在解小磁場情況下的兩個 Ginzburg-Landau 方程

GL-2(Meisner 效應)

$$H \sim 0$$

$$\psi = \psi_0 = \text{常數}$$

$$\nabla \psi = 0$$

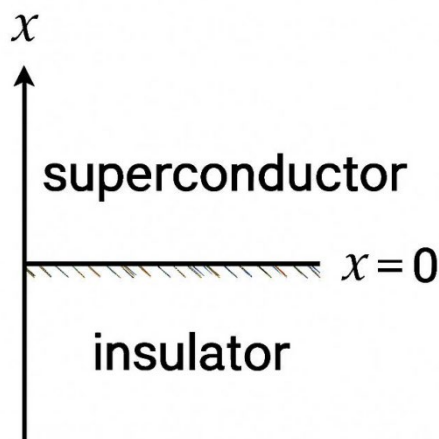
$$\text{GL-2 近似為: } \nabla^2 A = \frac{\mu_0 e^2 |\psi|^2}{m} A$$

$$\text{定義穿透深度: } \lambda_0 = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 e^2 |\psi_0|^2}}$$

$$\text{則: } \nabla^2 A = \frac{1}{\lambda_0^2} A$$



考慮如圖 1 情況:



【圖 1】Meisner 效應示意圖

$$\frac{d^2 A_i}{dx^2} = \frac{1}{\lambda_0^2} A_i \quad (i = 1, 2, 3)$$

$$A(x) \propto e^{-x/\lambda_0}$$

$$B = \nabla \times A$$

$$\propto e^{-x/\lambda_0}$$

可以看到在超導區域, $B(x) \propto e^{-x/\lambda_0}$, 即: 磁場只能以指數衰減的方式穿入超導體內部約 λ 的深度, 在深度超過 λ 的內部, 磁場幾乎為零。此即: Meissner 效應。

GL-1(相干長度)

由前面的結果: $A(x) \propto e^{-x/\lambda_0}$, 做近似: $A \sim 0$ 。則: GL-1 近似為:

$$\alpha \Psi + \beta |\Psi|^2 \Psi - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi = 0$$

令:

$$f = \frac{\Psi}{\Psi_0}$$

定義相干長度:

$$\xi^2(T) = \frac{\hbar^2}{2m|\alpha|}$$

則:

$$\xi^2(T) \nabla^2 f = -f(1 - f^2)$$



同樣考慮如圖 1 情況：

$$\frac{d^2 f}{dx^2} = \frac{-1}{\xi^2(T)} f(1 - f^2)$$

邊界條件：

$$f(\infty) = 1, \quad \frac{df}{dx}(\infty) = 0$$
$$f(0) = 0$$

則：

$$\xi^2(T) \left(\frac{df}{dx} \right)^2 = \frac{1}{2} (1 - f^2)^2$$
$$\frac{df}{dx} = \frac{1 - f^2}{\sqrt{2} \xi(T)}$$
$$f(x) = \tanh \left(\frac{x}{\sqrt{2} \xi(T)} \right)$$

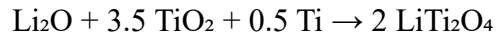
最終我們看到在相干長度以外，超導電子的波函數幾乎是常數。

第四章 實驗方法

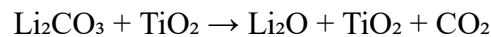


4-1 樣品製作

本研究採用固相反應法 (solid-state reaction method) 合成具有尖晶石結構的多晶 LiTi_2O_4 樣品。整體反應可表示如下：



根據此反應式可推得前驅物的莫爾比例為 1 : 3.5 : 0.5，分別對應於氧化鋰 (Li_2O)、二氧化鈦 (TiO_2) 與金屬鈦 (Ti)。為了製備氧化鋰，本實驗首先以莫爾數比 1 : 3.5 將碳酸鋰 (Li_2CO_3) 與二氧化鈦均勻混合，並於空氣氣氛中進行預燒結處理。混合物加熱至 900°C 並保溫 8 小時，使碳酸鋰發生熱分解反應，生成氧化鋰與二氧化碳氣體，其反應式如下：



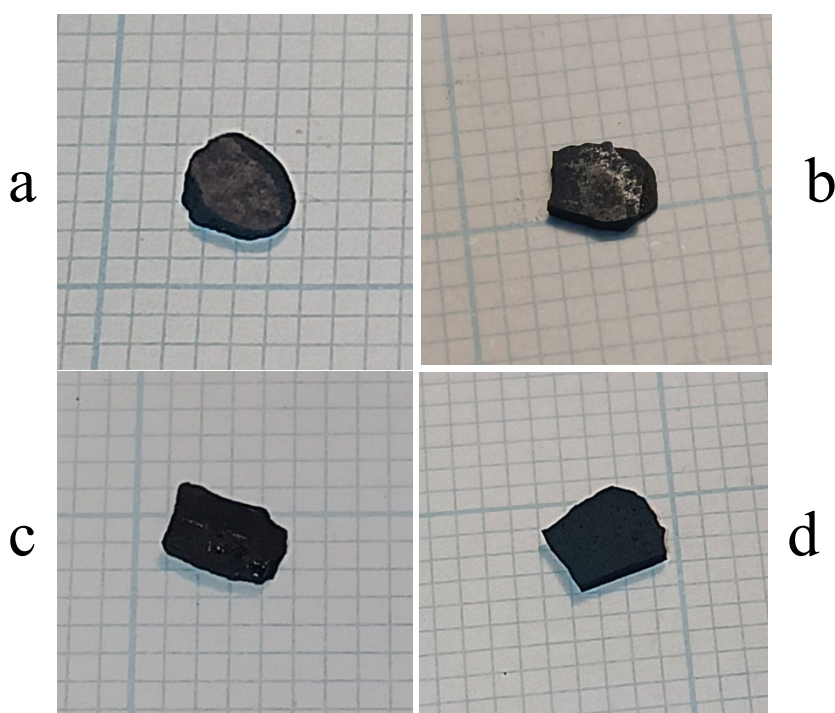
此預燒結步驟的主要目的是確保碳酸鋰完全轉化為氧化鋰，進而穩定後續的固相反應條件。樣品經加熱處理後，於爐內自然冷卻至室溫。

接著，將預先燒結所得之粉末與金屬鈦粉進行混合，金屬鈦的加入比例設定為相對於碳酸鋰的莫爾數比 0.5。此外，為進行摻雜實驗，亦添加氟化鋰 (LiF)，其莫爾比例為 1 : x，其中 x 為可變的摻雜濃度參數。表 1 給出不同摻雜比例的樣品的原料重量。

【表 1】不同 LiF 摻雜比例樣品的原料用量

樣品	LiTi_2O_4	$\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.05}$	$\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.075}$	$\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.1}$
Li_2CO_3	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000
TiO_2	0.7565	0.7565	0.7565	0.7565
Ti	0.0647	0.0647	0.0647	0.0647
LiF	0	0.0035	0.007	0.0105

所有原料充分混合均勻後，裝入石英管中並進行真空封管，以隔絕外部空氣並減少高溫下的氧化風險。樣品封管後置入高溫爐中，進行最終燒結處理。加熱溫度設為 900°C ，並維持 72 小時，以確保反應完全進行並促進 LiTi_2O_4 晶體相的生成。完成燒結後，樣品於爐中自然冷卻至室溫。取出樣品後可觀察到其呈現黑色，表面帶有些微深藍色，如圖 8 所示。



【圖 2】樣品外觀

(a) LiTi_2O_4 (b) $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.05}$ (c) $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.075}$ (d) $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.1}$

4-2 量測儀器

X 射線繞射儀

X 射線繞射是一種基於布拉格定律(Bragg's law)之非破壞性材料表徵技術。當入射之單色 X 射線照射至晶體樣品時，部分 X 射線會與晶格面產生彈性散射，並於滿足布拉格條件時產生建設性干涉，其中為 X 射線波長，為晶面間距，為入射角，為繞射階數。藉由量測不同角度下之繞射強度，即可重建樣品晶體結構、計算晶格常數並進行相鑑定。透過精確分析繞射峰位移與寬度，亦可獲得微結構資訊如晶粒大小與微應變等。

本研究所使用之 X 射線繞射儀(X-ray diffractometer)為 Bruker 公司製造之 D2 PHASER 型號。該系統為桌上型密閉式粉末繞射設備，搭載 Cu 靶 X 射線源，其所產生之特徵 X 射線波長包含 $K\alpha_1$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)、 $K\alpha_2$ ($\lambda = 1.5444 \text{ \AA}$) 與 $K\beta$ ($\lambda = 1.3922 \text{ \AA}$)。實驗中主要利用 Cu-K α 輻射進行繞射圖譜量測，以獲得樣品之晶體結構資訊。該儀器配備 LYNXEYE 半導體一維位置敏感探測器(1D PSD)，可大幅提升資料擷取效率與訊號雜訊比，具備高靈敏度與解析度，適用於實驗室常規材料分析。

為了同步探討樣品的磁性與電性性質，本研究採用 Quantum Design MPMS2 磁性性質量測系統(Magnetic Property Measurement System, MPMS2)，搭配其所附之電性量測模組(Resistivity and Hall Effect Option)，可以進行四點式電阻與霍爾係數(Hall coefficient,)的測量。該系統整合了 SQUID 磁化率量測單元與低溫電性模組，使得在同一裝置中能同時控制溫度與磁場條件，並於一致環境下取得磁性與載子傳輸的完整資訊。

MPMS2 提供 1.8 K 至 400 K 的溫度範圍與 $\pm 6 \text{ T}$ 的磁場範圍，在搭配

Resistivity Option 模組後，可進行精確的霍爾電壓量測，相比之下，MPMS3 系統雖也支援類似的電性模組，但本研究主要以 MPMS2 系統進行霍爾效應測量，其內建的模組控制介面與程式化掃描功能，便於在不同溫度與磁場條件下取得完整的資料。透過此方式，我們能從實驗數據中推導樣品的載子類型（正或負）、濃度與其與磁性行為的耦合關係，對於理解材料在低溫或磁場下的傳輸機制具有關鍵意義。



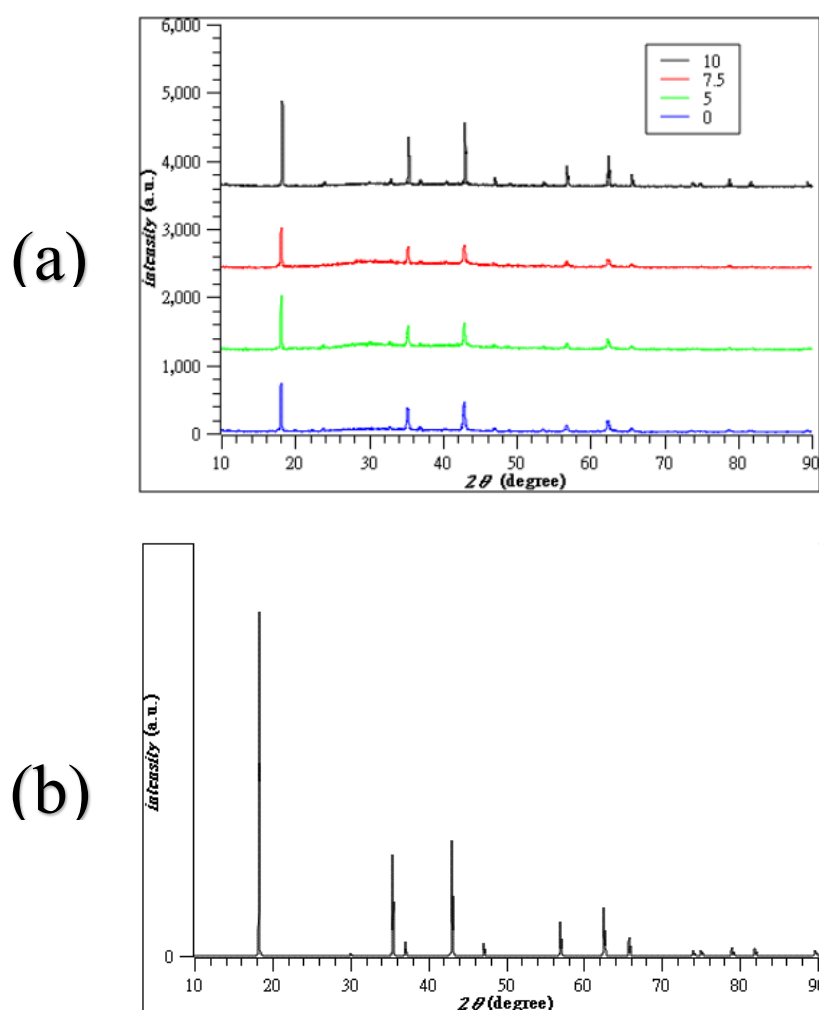
【圖 3】(a)MPMS-3 (b)MPMS-2

第五章 實驗結果與討論



5-1 結構

圖 4 給出了四個不同摻雜比例的樣品的 X 射線繞射的繞射峰，可以看到所有的樣品的繞射峰位置大致相同。圖 4 為 LiTi_2O_4 的理論結構導出的繞射峰。將實驗測得的圖 4(a) 和理論導出的圖 4(b) 比較，可以看到它們的繞射峰位置大致相同，這說明實驗合成出的樣品和我們預期的結構相同。



【圖 4】 X 射線繞射峰

(a) 為不同摻雜比例的樣品 LiTi_2O_4 的 X 射線繞射峰，四個樣品的繞射峰位置大致相同。

(b) 為 LiTi_2O_4 的理論結構對應的繞射峰。和 a 比較可以確認樣品結構的正確性。

仔細分析圖 4(a)中各種摻雜比例的繞射峰。我們可以用繞射峰的角度計算樣品的晶格常數 a 。我們選擇 $2\theta \sim 18^\circ$ 的繞射峰計算晶格常數，從理論的數據庫可以查到這個繞射峰對應的晶面為 (111)。利用吸收峰對應的角度，由布拉格公式：

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta$$

可以得到晶面間距 d_{hkl} 。再由立方尖晶石結構中晶面間距 d_{hkl} 和晶格常數 a 的關係式：

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

即可求得晶格常數。

表 2 列出了各種摻雜比例的樣品的 (111) 繞射峰角度和由其求出的晶格常數。可以看到在摻雜氟化鋰後，晶格常數略微變大。

最後討論一下摻雜對樣品的影響。氟比氧多一個價電子，將化合物中的氧取代為氟會引入額外的電子，因此本研究中的摻雜為電子摻雜。從後面載子濃度的討論可以看到，從摻雜前 LiTi_2O_4 是電洞型載子，在摻雜後變為變為電子型載子。然而氟離子和氧離子的離子半徑分別為 $1.33\text{\AA}$ 和 $1.40\text{\AA}$ ，氟離子比氧離子要小，理論上摻雜後晶格常數應該變小，但量測的結果是略微變大，從這點無法對實驗結果進行確認。

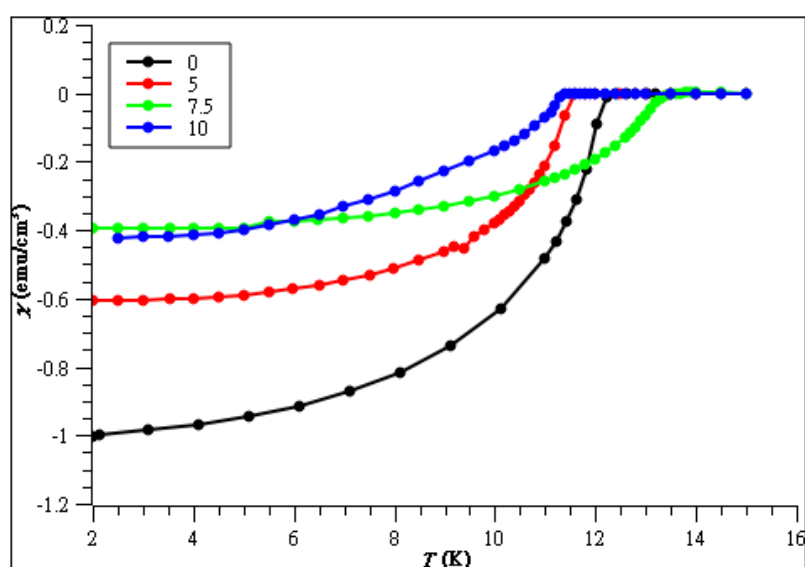
【表 2】 LiTi_2O_4 的不同 LiF 摻雜比例的樣品的 X 射線繞射峰和晶格常數

樣品	理論值	LiTi_2O_4	$\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.05}$	$\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.075}$	$\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.1}$
繞 射 峰 (2θ)	18.300	18.275	18.134	18.113	18.093
晶格常數 ($\text{\AA}$)	8.382	8.431	8.464	8.473	8.484

5-2 磁性量測

5-2-1 超導態的磁化率

從低溫區到超過樣品的超導臨界溫度的範圍 (2 K~15 K)，外加一個較小的磁場 (5 Oe)，量測樣品的磁矩。接著可以換算出樣品的磁化率。如此可以用圖磁化率開始快速下降的溫度定為超導臨界溫度。並且從低溫 (2 K) 的磁化率的大小，可以定出樣品的超導百分比。



【圖 5】磁化率-溫度曲線

四種顏色的分別給出 LiF 摻雜比例為 0, 5, 7.5, 10 的樣品的磁化率曲線。圖中顯示除了 $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.075}$ T_c 上升外，其他的樣品摻雜 LiF 後 T_c 都下降。

圖 5 是四個不同摻雜成分的樣品的磁化率對溫度 (χ -T) 的圖。可以看到在高於各自的超導臨界溫度時，樣品的磁化率幾乎不隨溫度改變。直到降溫到超導臨界溫度，磁化率開始顯著下降，從這裡可以看到超導的 Meisner 效應。儘管樣品的磁化率都在低於超導臨界溫度後快速下降，但不像理論上快速下降到 -1，這是樣品中存在雜質造成的。因為這種非理想情況的存在，用超導百分比來描述樣品的品質。表 3 列出了不同摻雜成分的樣品的超導臨界溫度和超導百分比。

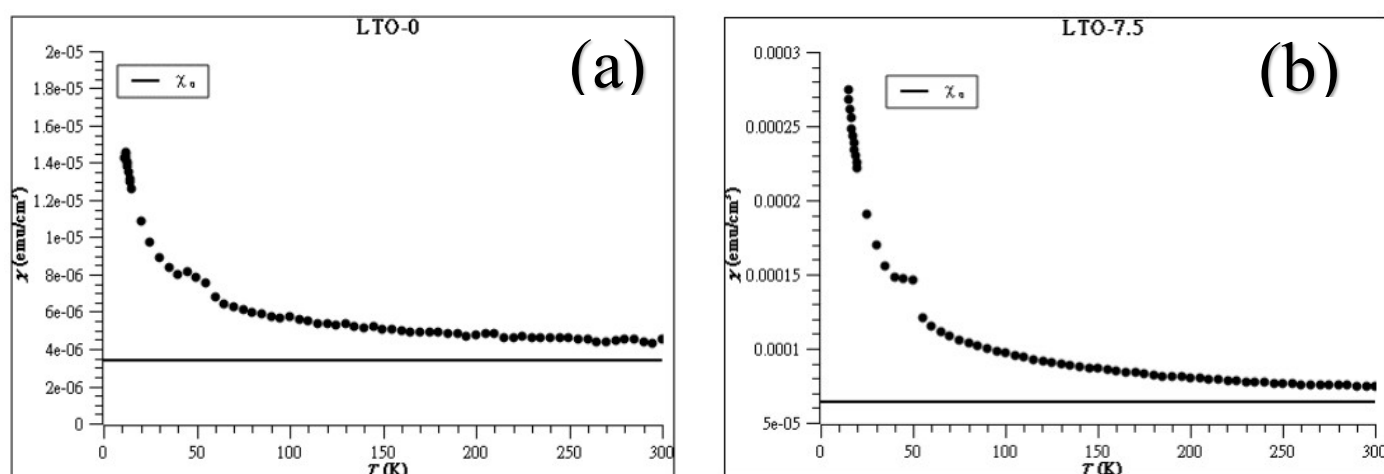
【表 3】磁化率-溫度曲線計算的超導臨界溫度和超導百分比

樣品	LiTi_2O_4	$\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.05}$	$\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.075}$	$\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.1}$
臨 界 溫 度 (磁性)	12.21 K	11.60 K	13.60 K	11.39 K
超 導 百 分 比 (%)	100.13	60.47	39.52	42.31

從圖 5 中可以得到的結論是： LiTi_2O_4 的超導臨界溫度約為 12K，隨著摻雜數量的增加，超導臨界溫度逐漸降低，只有在摻雜數量特殊的 $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.075}$ ，超導臨界溫度明顯上升，這個樣品的特殊性之後會在電性量測中討論。至於超導百分比，在摻雜後都降低。

5-2-2 正常態的磁化率

加 500 Oe 的磁場，在略高於超導臨界溫度 (15 K)到較高溫度 (300 K)量測樣品的磁矩，進而可以計算樣品的磁化率，從而得到樣品的磁化率隨溫度變化的曲線。將高溫區的數據用居里-外斯定律擬合，可以計算出樣品的居里-外斯常數 Θ_{cw} ，並且可以觀察樣品是否有磁性相關的相變。



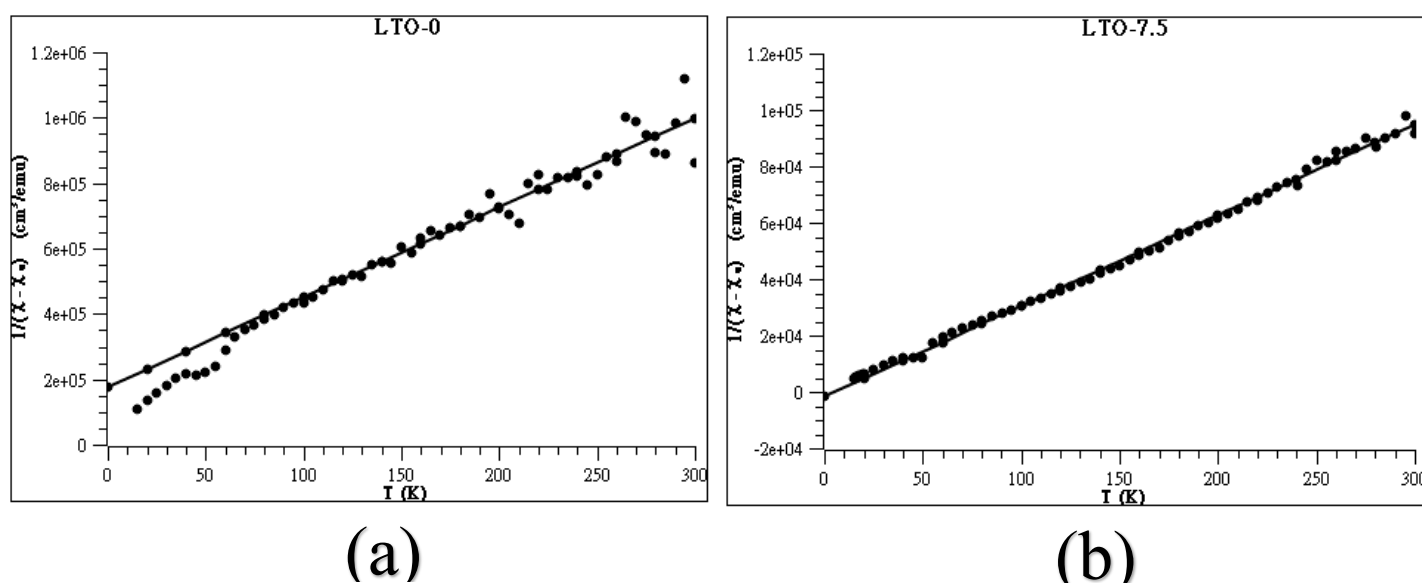
【圖 6】 (a) LiTi_2O_4 (b) $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.075}$ 的磁化率-溫度曲線

圖中的 χ_0 標出的是樣品的背景磁化率。磁化率在整個溫度範圍的連續性顯示兩個樣品一直降溫到超導出現前沒有長程磁序產生。背景磁化率很重要不能忽略也是混價化合物的典型行為。

圖 6 分別給出了 LiTi_2O_4 和 $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.075}$ 的磁化率對溫度的曲線，並在圖中標出了背景磁矩的大小。圖 6(a) 和圖 6(b) 是在扣除了背景磁矩後，樣品 LiTi_2O_4 和 $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.075}$ 的磁化率倒數對溫度的曲線，利用居里外斯定律：

$$\chi = \chi_0 + C / (T - \Theta_{\text{CW}})$$

可以擬合出樣品的居里外斯常數。在表 4 中給出了樣品 LiTi_2O_4 和 $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.075}$ 的背景磁矩 χ_0 和居里-外斯常數 Θ_{CW} 。從這兩張圖可以看到，它們都是順磁性的，而且一直到溫度接近超導臨界溫度，都沒有磁性相關的相變發生，或者說都沒有產生長程磁序。從圖 7(a) 可以看到 LiTi_2O_4 在降溫至約 70 K 時開始偏離居里-外斯定律的擬合曲線，顯示在這個溫度時樣品開始有局域的磁矩產生，在從表 4 中看到圖 7(a) 擬合出的居里-外斯常數是 -80.89 K，這種負的居里-外斯常數意謂著產生的局域磁矩是反鐵磁型排列的。至於 $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.075}$ ，從圖 7(b) 可以看到，在整個溫度範圍都和居里外斯定律符合得很好。



【圖 7】 (a) LiTi_2O_4 (b) $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.075}$ 的磁化率-溫度曲線
用考慮背景磁化率的居里-外斯定律擬合的結果，兩個樣品在大部分的溫度範圍都符合
得很好，但 LiTi_2O_4 在約 70K 時開始偏離順磁性。

【表 4】居里-外斯定律的擬合常數

樣品	LiTi_2O_4	$\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.075}$
背景磁化率(χ_0) (emu/cm ³)	3.38×10^{-6}	6.40×10^{-5}
居里-外斯常數(Θ_{CW}) (K)	-80.89	19.63

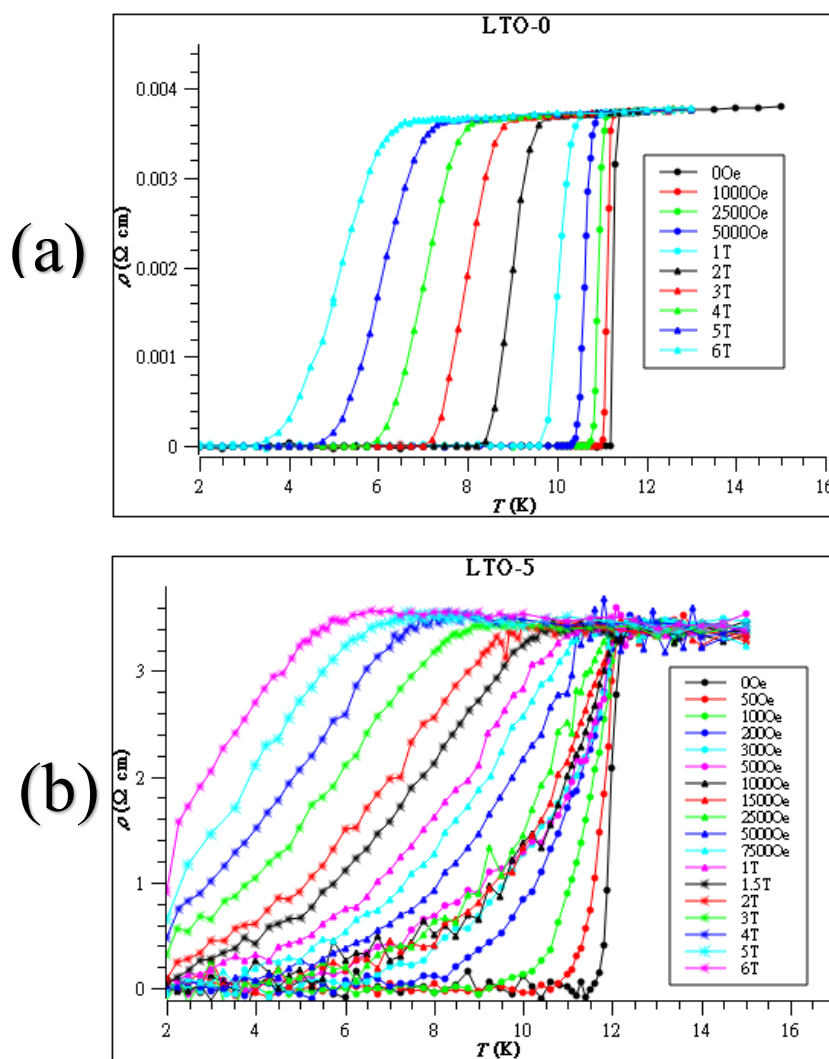
5-3 超導態電性量測

5-3-1 超導臨界磁場

在低溫 (2 K) 到略高於樣品的超導臨界溫度 (15 K) 的溫度範圍內，固定磁場量測不同溫度的電阻，可以得到在所選定的磁場下的超導臨界溫度。這裡超導臨界溫度定為電阻下降至正常態電阻的一半時對應的溫度。用不同的外加磁場重複上述的量測可以得到多組 (T_c , H)，在溫度 T_c 時，只要磁場再增大，樣品就變成正常態了，所以這裡的磁場 H 即為溫度的臨界磁場，將它們畫成一條曲線，可以知道超導臨界磁場如何隨溫度變化。在這裡超導臨界溫度取為電阻從正常態電阻降至零的過程中，電阻值為減半時對應的溫度。如此對於每一個外加磁場的電阻率-溫度曲線，可以定義一個臨界溫度。至於為什麼是這種取法，是因為超導臨界磁場想要研究的的是樣品因為外加磁場而開始出現電阻的現象，如果取為正常態電阻開始下降的點，此時樣品並不是超導態，不適合用來描述臨界磁場的現象，如果取為剛要開始出現電阻，因為純度不高的超導體電阻上升的很緩慢，這樣會變得很難分析，因此用電阻降至一半時對應的溫度定義超導臨界磁場是最合適的。

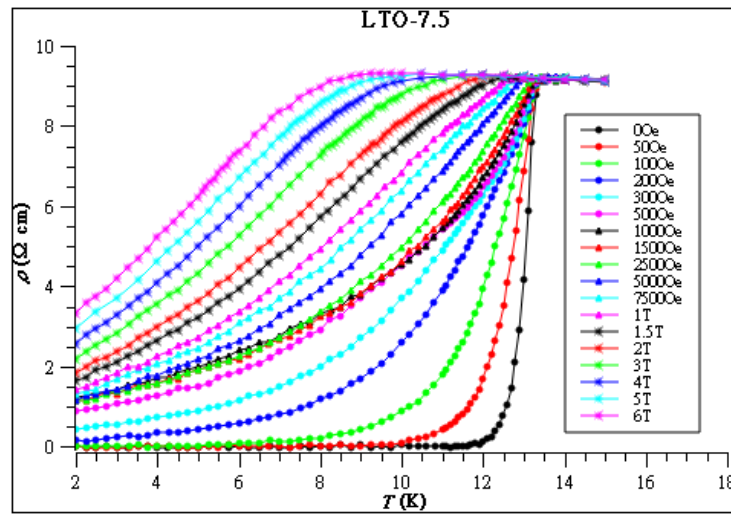
圖 8 分別給出了四個不同摻雜成分的樣品在多個固定磁場下的電阻-溫度曲

線。在這裡外加磁場垂直電流方向。在這些電阻-溫度曲線裡面可以很清楚的看到超導相變，電阻在正常態時電阻不太隨溫度變化，一直到超導臨界溫度，電阻快速下降至 0。用前面的方法可以定出該磁場下的超導臨界溫度。可以看到超導臨界溫度隨著外加磁場的增大而向低溫平移。在這裡超導臨界溫度取為電阻從正常態電阻降至零的過程中，電阻值為減半時對應的溫度。如此對於每一個外加磁場的電阻率-溫度曲線，可以定義一個臨界溫度。接著圖 9 給出了用這些圖作出的四個樣品的臨界磁場對溫度的依賴關係。可以看到大部分的溫度下，超導臨界磁場在摻雜後都降低。

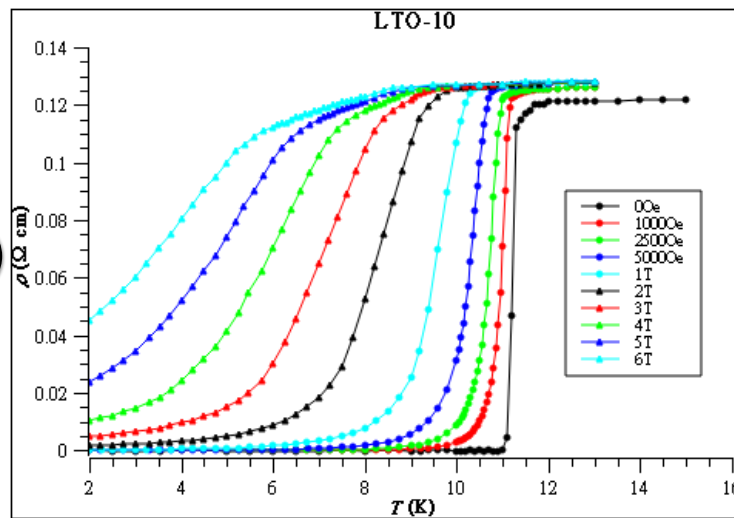




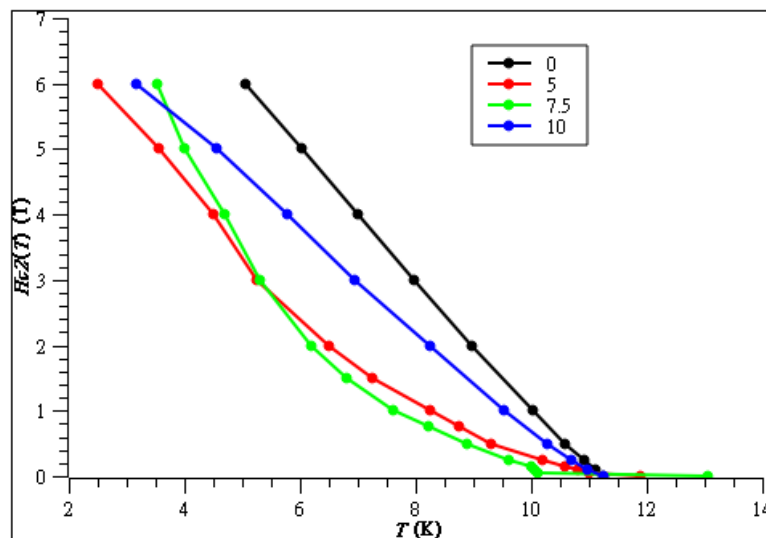
(c)



(d)



【圖 8】不同外加磁場（磁場垂直電流）的電阻率-溫度曲線



【圖 9】臨界磁場-溫度曲線（H 垂直 I）
不同的 LiF 摻雜比例的超導臨界磁場-溫度曲線

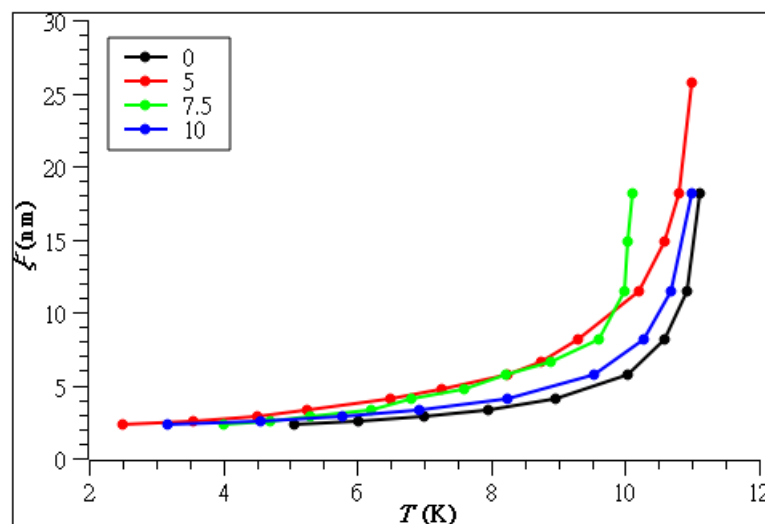
有了上面的超導臨界磁場可以進一步計算相干長度，在研究超導體的微觀性

質時，用以描述庫柏對波函數在空間上的延伸尺度。根據 Ginzburg-Landau 理論，在極限的低溫下(接近 0 K)，相干長度可藉由測量上臨界磁場(upper critical field,)。來估算，其關係式如下所示：

$$\xi(T) = \sqrt{\frac{\Phi_0}{2\pi H_{C2}(T)}}$$

其中， Φ_0 為磁通量量子，為絕對零度下的上臨界磁場。此公式是根據 Ginzburg-Landau 理論在磁場使超導性完全消失的邊界條件下所導出。從而將我們之前得到的不同溫度的超導臨界磁場帶入上式即可得到不同溫度的相干長度。

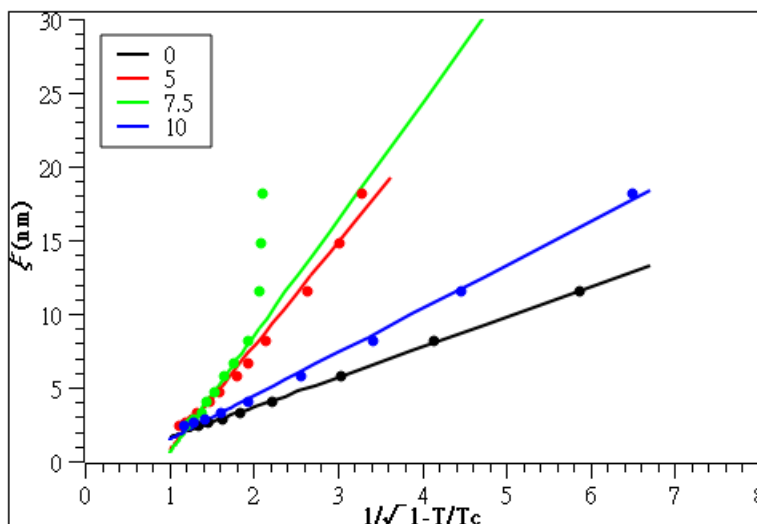
圖 10 給出了不同摻雜比例的 LiTi_2O_4 的相干長度-溫度曲線。可以看到在和沒有摻雜的樣品相比，摻雜後相干長度變短，但相干長度和摻雜比例沒有什麼特別的趨勢，這大概也是多晶的摻雜樣品的不均勻性導致的。



【圖 10】相干長度-溫度曲線

根據 GL 理論，相干長度 ξ 和溫度 T 的關係為： $\xi = \xi(0)(1 - \frac{T}{T_c})^{-0.5}$ ，因此我們用 ξ 對 $(1 - \frac{T}{T_c})^{-0.5}$ 作圖檢驗樣品的相干長度是否符合 GL 理論的預測。圖 11 給出

樣品的相干長度 ξ 對 $(1 - \frac{T}{T_c})^{-0.5}$ 的作圖，可以看到實驗數據和 GL 理論符合的很好，我們還可以用這些擬合直線的方程算出零溫的相干長度 $\xi(0)$ 。表 5 給出擬合後計算出的零溫相干長度 $\xi(0)$

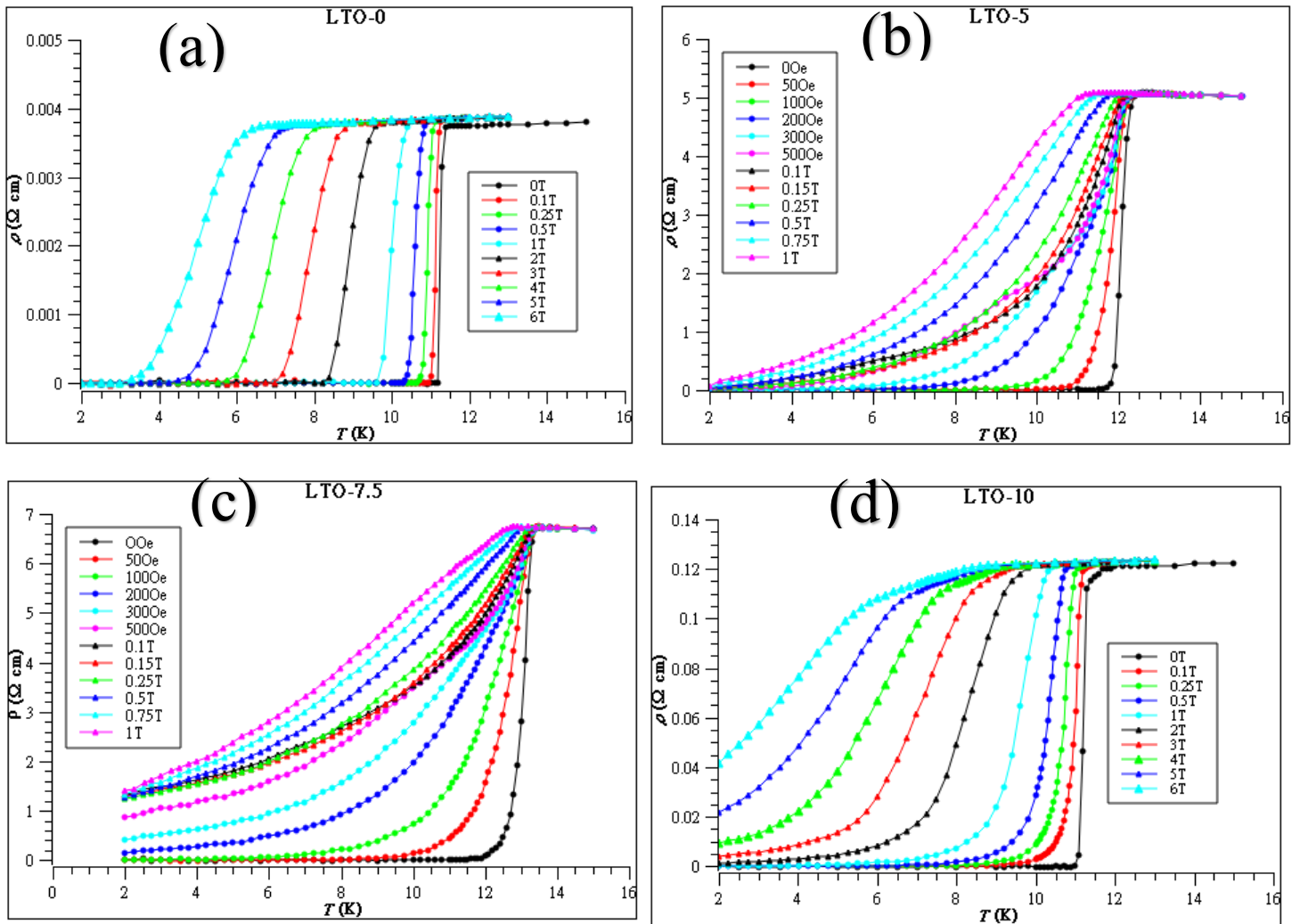


【圖 11】 ξ 對 $(1 - \frac{T}{T_c})^{-0.5}$ 的擬合圖

【表 5】相干長度 $\xi(0)$ 列表

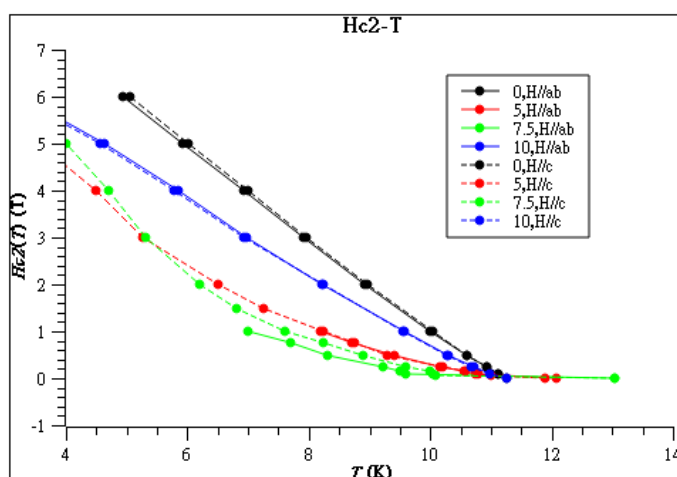
樣品	LT0-0	LT0-5	LT0-7.5	LT0-10
$\xi(0)$ (nm)	2.034	7.025	7.909	2.957

另外我們還調整了樣品在儀器中的擺放方向，使外加磁場和樣品的電流方向從磁場垂直電流改成了磁場平行電流。我們用和前面同樣的方法測量樣品在超導臨界溫度附近的溫度範圍內，不同外加磁場下的電阻率-溫度曲線。和前面一樣對於每個磁場大小的電阻率溫度曲線，可以得到一個臨界溫度 T_c ，此溫度下的外加磁場即為超導臨界磁場。如此得到的數值對 (T_c, H) 即為超導臨界磁場-溫度的曲線。



【圖 12】不同外加磁場（磁場平行電流）的電阻率-溫度曲線

圖 12 是 LiTi_2O_4 和它的不同 LiF 摻雜比例的樣品在磁場平行電流時量測的電阻率-溫度曲線。從圖上可以看到，它們的性質和之前磁場垂直電流的情況基本相同，也可以很清楚的看到超導相變，並且超導臨界溫度隨著外加磁場的大小增加而降低。



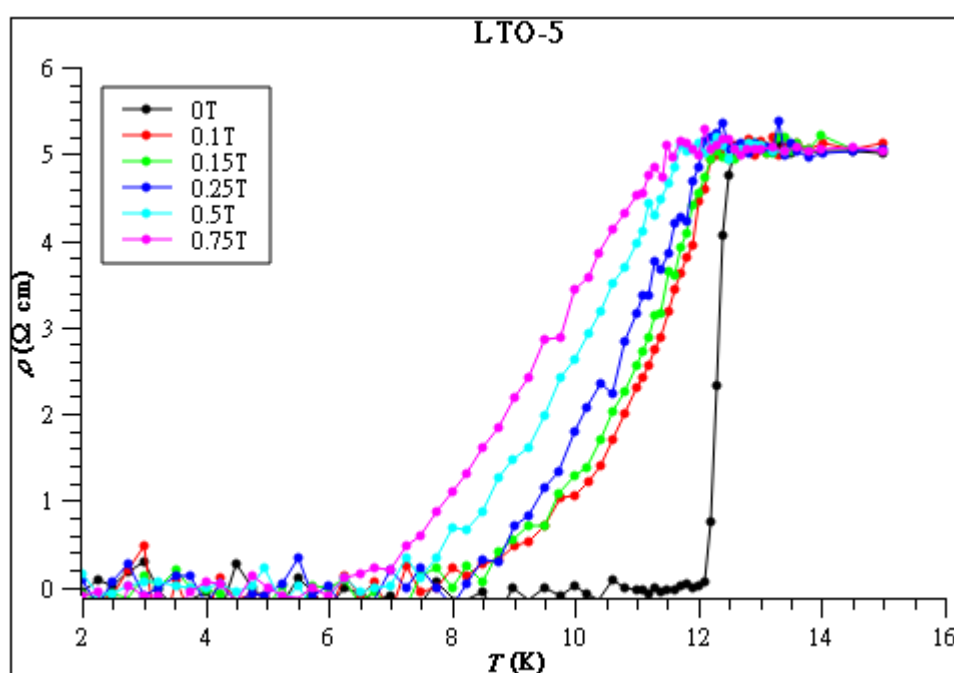
【圖 13】超導臨界磁場-溫度曲線

圖 13 給出在磁場平行電流和垂直電流的情況下 LiTi_2O_4 和它的不同 LiF 摻雜比例的樣品的超導臨界磁場。基於後面認為 $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.1}$ 沒有完全反應的論述，我們從其他三個樣品可以看到，隨著 LiF 摻雜濃度的增加，超導臨界磁場顯著降低，這是比較合理的。還可以從實線和虛線分別對應的在磁場平行電流和磁場垂直電流時的超導臨界磁場-溫度曲線，發現磁場方向的變化並沒有對超導臨界磁場有什麼影響，實線和虛線幾乎完全貼合。

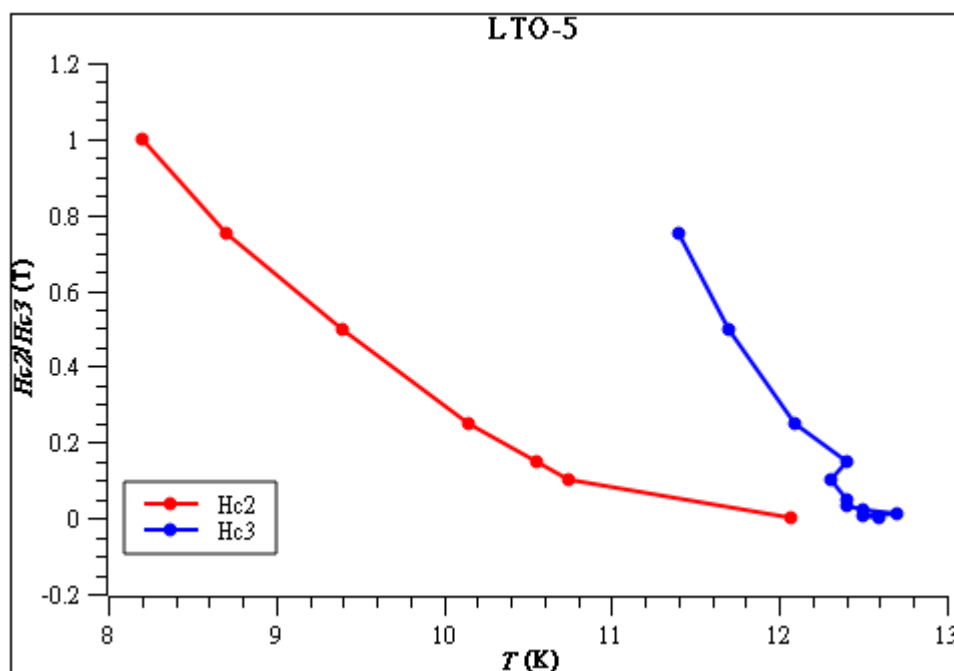
另外我們還將電流減少以，從原來的 0.1mA 減為 0.02mA，用同樣的方法量測電阻率-溫度曲線，從而得到表面超導的臨界磁場 H_{c3} 。在傳統超導體中，除了常見的上臨界磁場 H_{c2} 之外，當磁場施加於樣品表面且方向平行於其邊界時，尚存在一種稱為表面超導 (surface superconductivity) 的現象。根據 Saint-James 和 de Gennes 的理論，即使外加磁場高於，在超導體的表面仍可能殘存局域性的超導態，直到磁場上升至一個更高的臨界值 H_{c3} ，稱為第三臨界磁場。理論上，對於清潔且平坦的超導體表面，當磁場方向平行於表面時， H_{c3} 與 H_{c2} 之間的關係由下式給出：

$$H_{c3} = 1.695 H_{c2}$$

值得注意的是，實驗中觀察到的 H_{c3} 和 H_{c2} 比例會因樣品的表面粗糙度、不均勻性、自旋軌道散射或其他微觀效應而有所偏離理論值。在某些不理想樣品中，此倍率可能小於 1.695，或在特殊條件下略高於此值。但由於量測的點不夠多而且磁場大小範圍不同，所以很難計算 H_{c3} 和 H_{c2} 的比值，從圖 15 可以看到，表面的臨界磁場大於塊材的臨界磁場，這是合理的。但表面超導的臨界磁場明顯比塊材的臨界磁場的 1.695 倍要大得多，這個現象無法用普通的表面超導理論解釋。



【圖 14】 $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.05}$ 小電流 (0.02mA)量測的電阻率-溫度曲線



【圖 15】LiTi₂O₄F_{0.05}分別在磁場平行電流（H//ab）和磁場垂直電流(H//c)時的臨界磁場

5-3-2 釘紮能

前面的電阻率-溫度曲線還可以用來計算超導體的釘紮能。當磁場施加於超導體時，磁通管束進入材料內部，若無有效釘紮中心將導致磁通運動並產生能量耗散，進而造成有限電阻。在準超導轉變溫度附近，由於熱激發作用，磁通線可克服釘紮勢壘產生熱激發流動（TAFF），此時的電阻率呈現 Arrhenius 型態，其溫度依賴行為可用來擬合估算釘紮能量。此方法操作簡便，且能提供不同磁場下釘紮行為之比較。

在熱激發磁通流動模型（TAFF model）中，電阻率服從以下關係：

$$\rho(T, H) = \rho_0 \exp\left(-\frac{U_0(H)}{k_B T}\right)$$

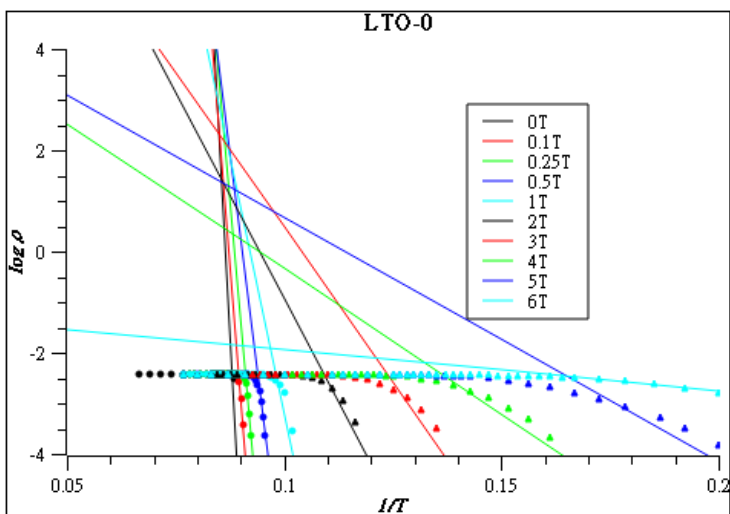
其中： $\rho(T, H)$ 為溫度 T 與磁場 H 下的電阻率。 ρ_0 為前因子，與磁場與材料特性有關； $U_0(H)$ 為釘紮能量，與磁場有關； k_B 為玻爾茲曼常數。取自然對數可得線性表達式：

$$\ln \rho = \ln \rho_0 - \frac{U_0(H)}{k_B} \cdot \frac{1}{T}$$

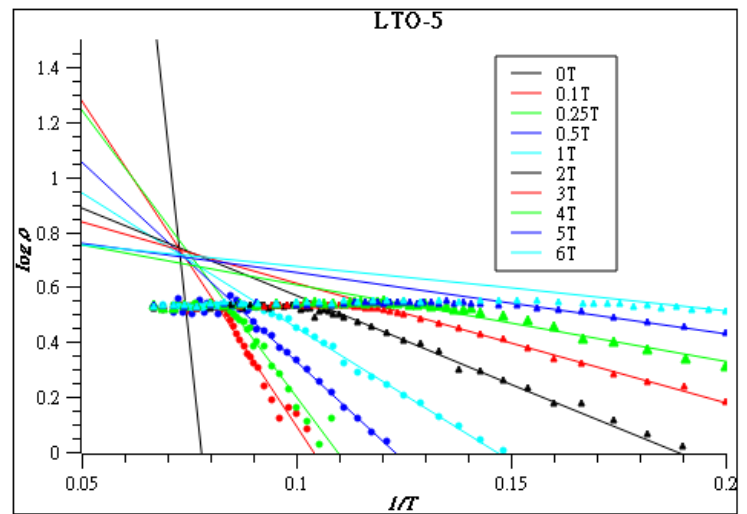


用我們量測到的電阻率-溫度曲線，我們可以將電阻率 ρ 取對數，溫度取倒數，再做 $\log \rho - 1/T$ 的回歸直線，如此求得的斜率即可用來計算釘紮能。值得一提的是，超導體的整段 $\log \rho - 1/T$ 曲線並不是一條直線，因此只應選取超導臨界溫度附近的區域做擬合。如果 Arrhenius 理論的假設正確，在超導相變附近的電阻是由磁通線因熱激發克服釘紮勢壘產生的，那麼 Arrhenius 方程對於所有的磁場大小都要成立。擬合的好壞可以由這些擬合直線是否近似的交於一點來判斷。

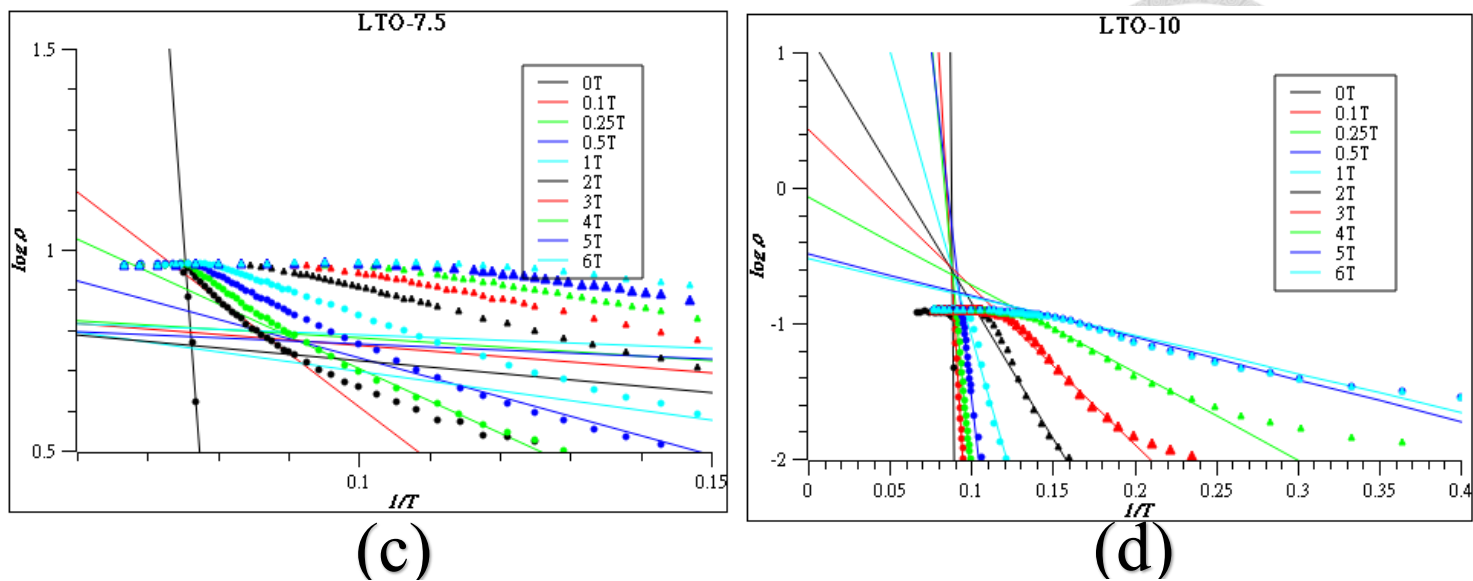
圖 16 給出了四個不同 LiF 摻雜比例的 $\log \rho - 1/T$ 曲線。從圖上不同磁場的電阻率-溫度曲線計算得到的擬合直線大致上相交在一個很小的區域，並且這個區域對應的溫度是超導臨界溫度。對於 LiTi_2O_4 和它的摻雜樣品，超導臨界溫度大約都在 12K 左右，這個溫度對應的 $1/T$ 越在 0.1 附近。四個圖 15 的子圖中的擬合曲線的交點也大致在這個位置，說明我們的擬合區間選擇的還算合理，並且 Arrhenius 的磁通因熱激發跨越釘紮勢壘而產生電阻的假設正確。之後我們可以用這些擬合直線的斜率定出不同磁場下的釘紮能。



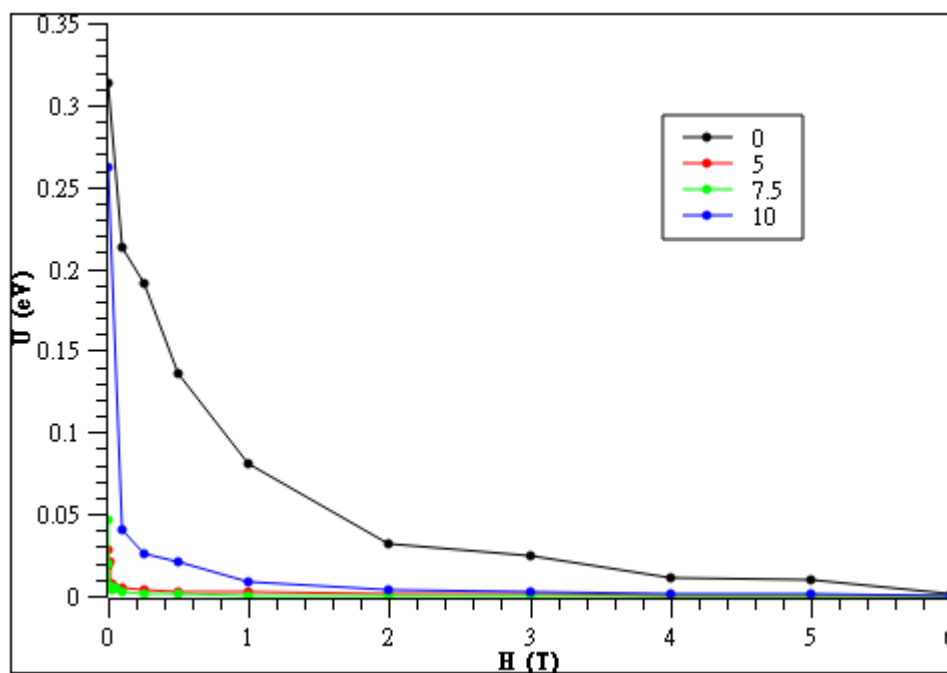
(a)



(b)



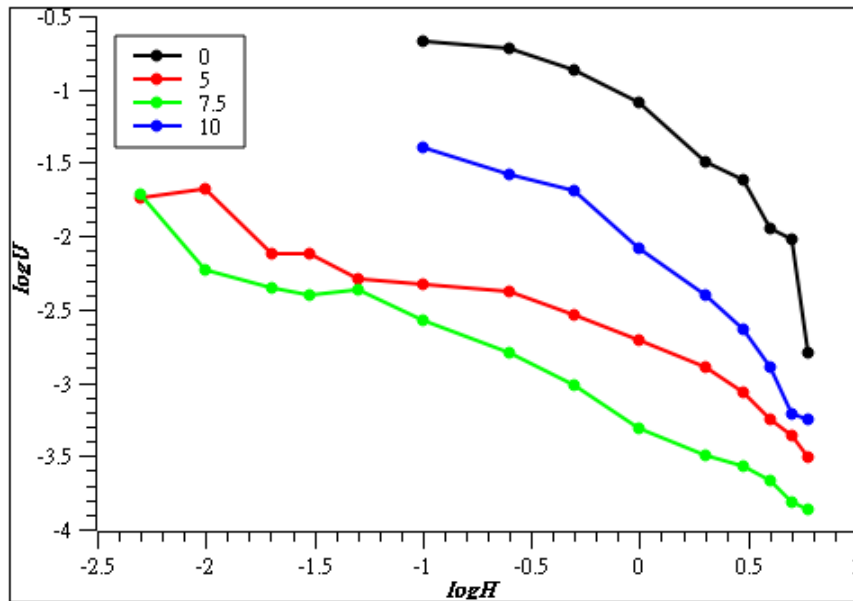
【圖 16】 LiTi_2O_4 的不同摻雜比例的 $\log \rho$ - $1/T$ 擬合圖



【圖 17】 LiTi_2O_4 和它的不同摻雜比例樣品的釘紮能- H 曲線

圖 17 給出了 LiTi_2O_4 和它的不同 LiF 摻雜比例的的釘紮能-磁場曲線。首先對於特定摻雜比例的樣品，隨著磁場的增加，釘紮能快速下降，這顯示了磁場破壞磁通釘紮的性質。還可以看到大致上隨著摻雜比例的增加，釘紮能的大小逐漸

降低，而且降低得很快。對於摻雜 0.1 的樣品，釘紮能並沒有下降得太多，估計可能是實驗反應不完全導致的。

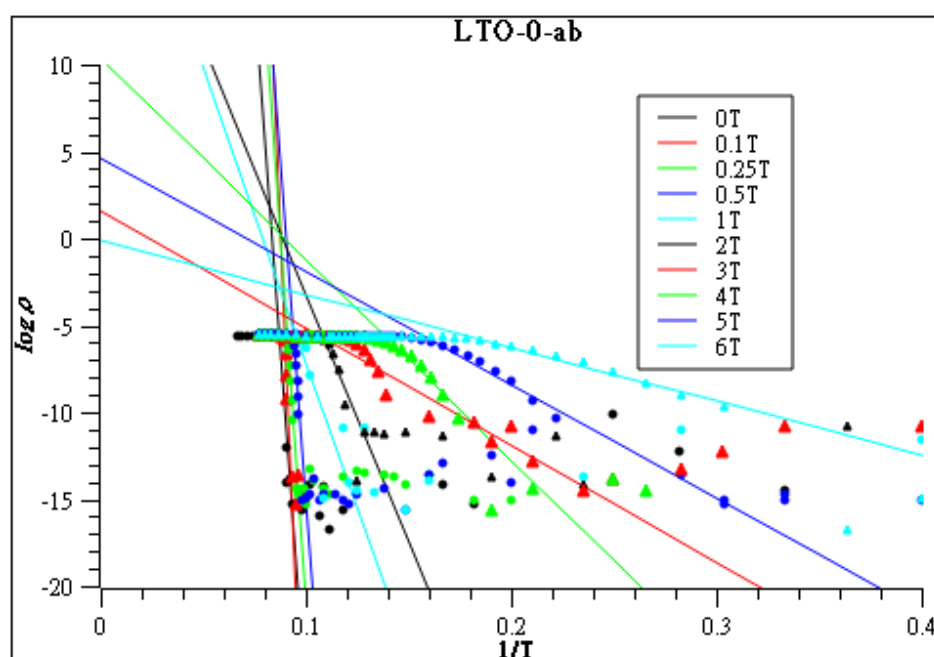


【圖 18】 LiTi_2O_4 和它的不同摻雜比例樣品的 $\log U$ - $\log H$ 曲線

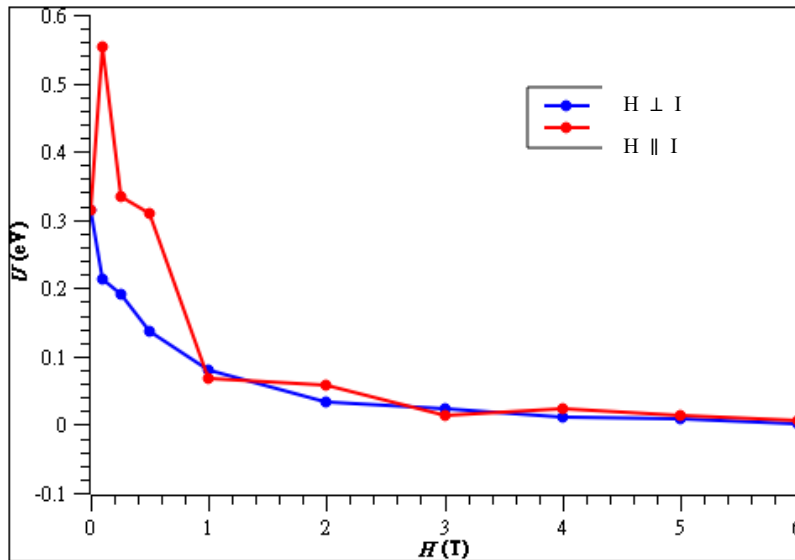
將釘紮能 U 和磁場 H 都取對數，若 U 正比於 $H^{-\alpha}$ ，則從 $\log U$ 對 $\log H$ 的斜率可以得到 α 的值。圖 18 給出這樣的對數作圖。從圖中可以看到，在大磁場的情況， $\log U$ 對 $\log H$ 是非線性的，這比較難用傳統的釘紮理論解釋，但也是很常見的。在小磁場時 $\log U$ - $\log H$ 的可以近似是線性的，對應的 α 值在 0.4 到 0.6 之間。在大磁場的情況 α 的值增加至 2 到 3.5 左右。還可以看到未摻雜的 LiTi_2O_4 這種非線性性質最為明顯。

我們還利用了後來調整為磁場平行電流後測量的電阻率-溫度曲線計算了 LiTi_2O_4 的釘紮能。圖 19 是磁場平行電流時的 $\log \rho$ - $1/T$ 圖，可以看到，所有的擬合直線也是相交在一個較小的區域，並且這個區域的對應的溫度也和超導臨界溫度差不多，這確認了我們擬合的合理性。圖 20 中給出了磁場平行電流的情況下超導臨界磁場隨溫度的變化，並且也把之前磁場垂直電流的情況要求畫進去了。

從這張圖可以看到，釘紮能在磁場平行電流的情況下比磁場垂直電流的情況要大，這是合理的，因為當外加磁場垂直於傳輸電流時，洛倫茲力方向與磁通線平移運動一致，磁通線可藉由依序脫離並重新佔據相鄰缺陷位置而滑移。在此過程中，能量障壁主要來自單位長度磁通線與缺陷間的相互作用，對應的釘紮能相對較低。相對地，當磁場平行於電流時，洛倫茲力將驅動磁通線產生彎曲或傾斜，此運動不僅需克服點缺陷所提供的釘紮勢阱，亦須額外消耗磁通線的彈性能。由於磁通線張力與缺陷間距共同決定了彎曲所需的能量，該幾何構型下的總釘紮能高於垂直構型。



【圖 19】磁場平行電流時 LiTi_2O_4 的 $\log \rho$ - $1/T$ 擬合圖

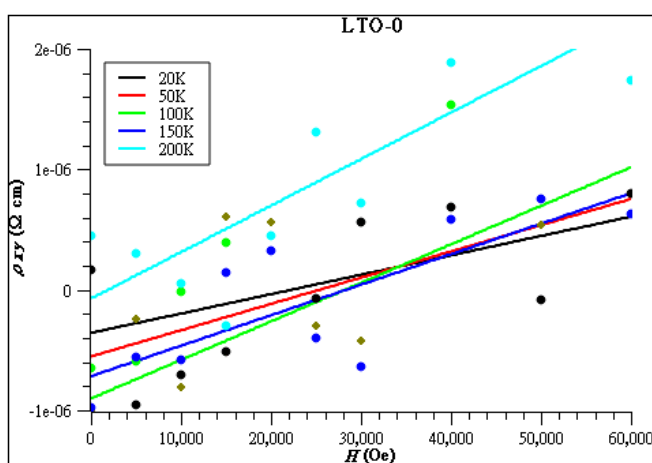


【圖 20】 LiTi_2O_4 在磁場平行電流和磁場垂直電流的釘紮能-磁場曲線

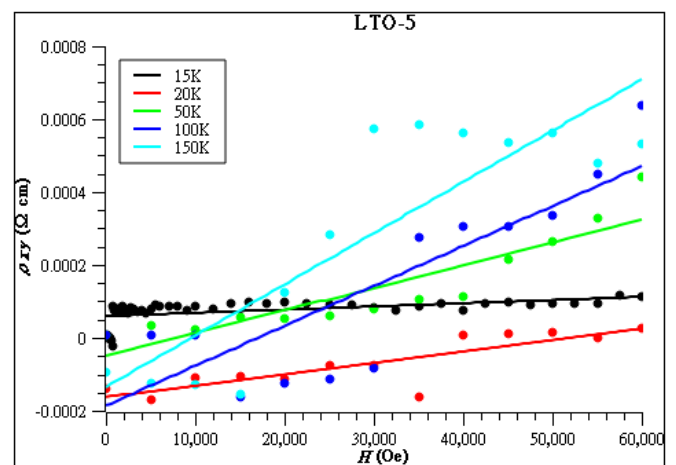
5-4 正常態電性量測

5-4-1 Hall 係數

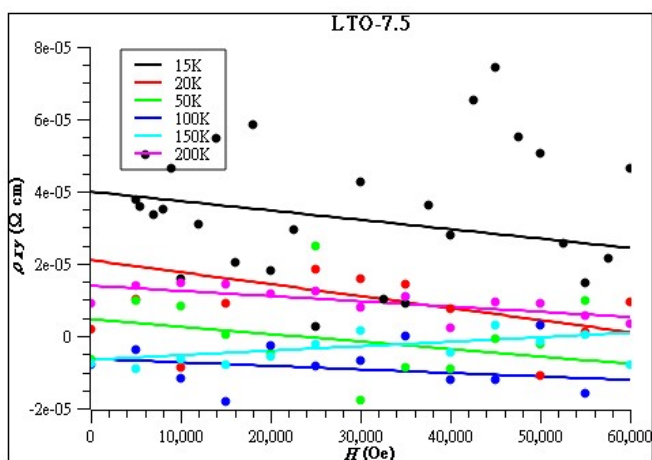
固定溫度，量測不同磁場的 Hall 電阻後可以計算 Hall 係數 R_H ，進一步再計算出載子濃度 n ，並且從 Hall 係數的正負號可以推測樣品的載子是電子或是電洞，但在有些情況可能同時存在兩種載子，從而這個方法不能適用。圖 21 是 LiTi_2O_4 和三個他的不同 LiF 摻雜比例的橫向電阻-磁場的原始數據，將橫向磁場 ρ_{xy} 對磁場 H 做回歸直線，此直線的斜率為 Hall 係數。



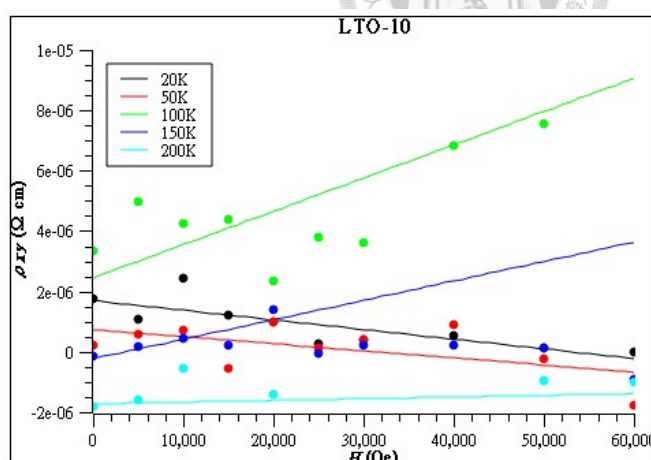
(a)



(b)



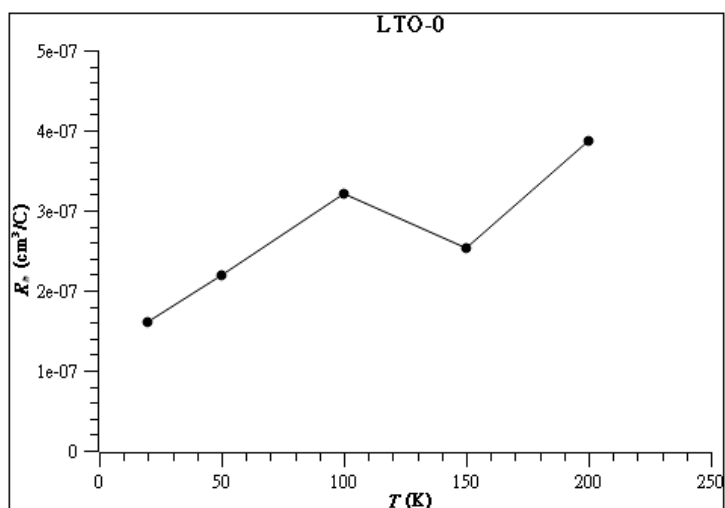
(c)



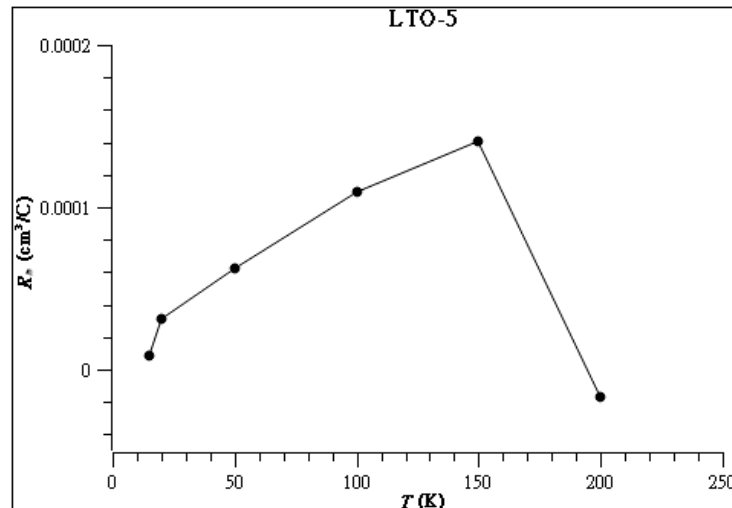
(d)

【圖 21】 LiTi_2O_4 和它的摻雜樣品的 Hall 係數的橫向磁場-外加磁場擬合圖

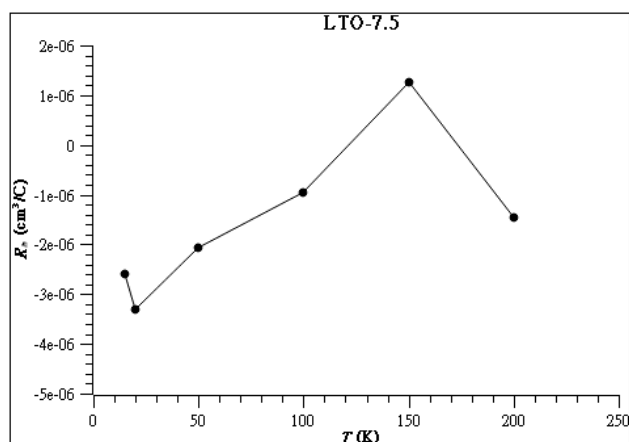
對於 LiTi_2O_4 , $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.05}$ ，從圖 22(a)和圖 22(b)可以看到 Hall 係數是正的，並且大致上在溫度上升時，Hall 係數變大。如此可以推測 LiTi_2O_4 , $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.05}$ 的載子是電洞，並且隨著溫度上升，空穴數量逐漸減少。



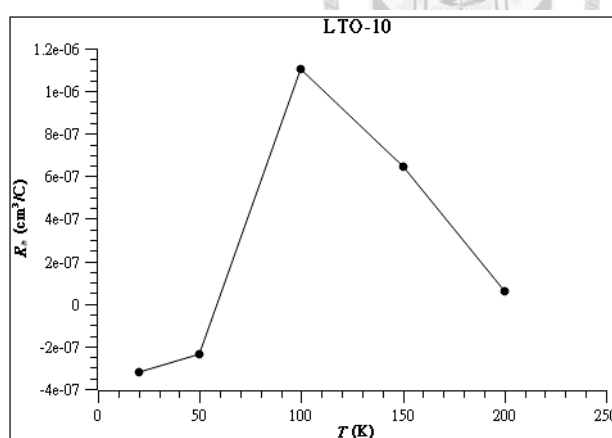
(a)



(b)



(c)



(d)

【圖 22】霍爾係數-溫度曲線

(a) LiTi_2O_4 (b) $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.05}$ (c) $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.075}$ (d) $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.1}$ 用橫向電阻-磁場曲線計算出的 Hall 係數。從 Hall 係數的正負可以判斷 (a) LiTi_2O_4 (b) $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.05}$ 的載子是電洞型 (c) $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.075}$ (d) $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.075}$ 的載子是電子型

對於 $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.075}$ ，從圖 22(c) 可以看到，Hall 係數是負的，並且大致上在溫度上升時，Hall 係數的絕對值變小。如此可以推測 $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.075}$ 的載子是電子，並且隨著溫度的上升，電子數量逐漸增加。

注意到對於 $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.05}$, $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.075}$ ，(圖 22(b)(c))，在溫度高於 150K 後，Hall 係數的變化規律不再按照原來的簡單趨勢，推測可能在高溫區域，已經開始有電子、電洞兩種載子共存的情況。

對於 $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.1}$ ，(圖 22(d))，情況比較複雜，在低溫區 ($T < 50\text{K}$)，Hall 係數是負的，載子是電子，在高溫區 ($T > 50\text{K}$) 載子是電洞。樣品在比較低的溫度就已經發生載子種類的轉變，因此已經不能簡單的從 Hall 係數的大小推測正、負載子的數量。並且配合前面釘紮能的討論，摻雜 LiF 比例為 0.1 的樣品的釘紮能比摻雜 0.05 和 0.075 的樣品的釘紮能要大得多，這說明它可能沒有反應完全，因

此它的 Hall 係數和載子濃度的變化規律可能會和其他三者沒有共同的規律。



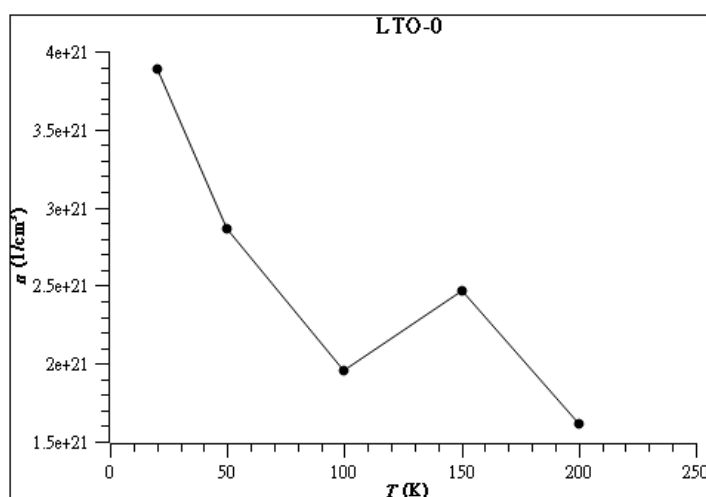
5-4-2 載子濃度

有了 Hall 係數後，可以利用從弱磁場的 Boltzmann 方程導出的 Hall 係數和載子濃度的關係式：

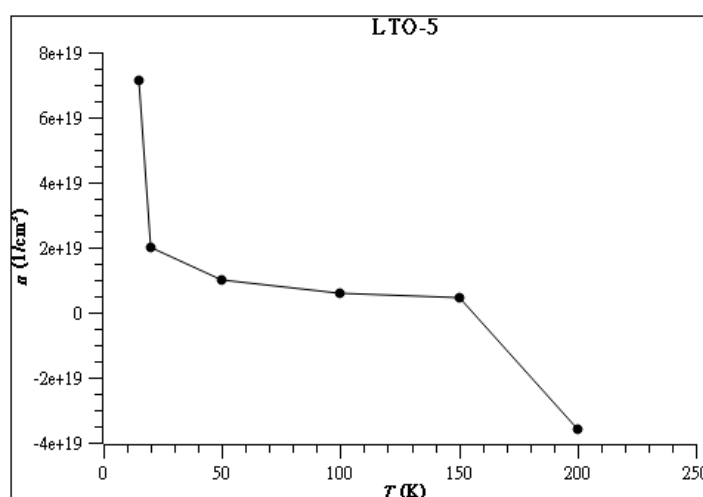
$$R_H = \frac{1}{nq}$$

其中 n 是載子濃度， q 是電子電荷。如此可以計算出樣品的載子濃度。

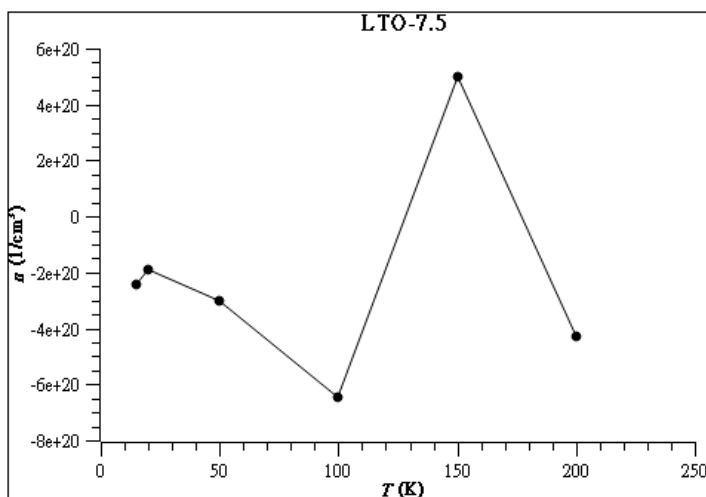
圖 23 給出了不同摻雜比例的樣品的載子濃度隨溫度變化的曲線。從圖 23(a)和圖 23(b)可以看到，對於電洞型載子的 LiTi_2O_4 和 $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.05}$ ，溫度升高時電洞濃度大致都降低。從圖 23(c)可以看到，對於電子型載子的 $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.075}$ 在溫度升高時，電子濃度升高。至于 $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.1}$ 可以從圖 22(d)看到在低於 100K 的溫度，載子就已經從電子型轉變成電洞型。



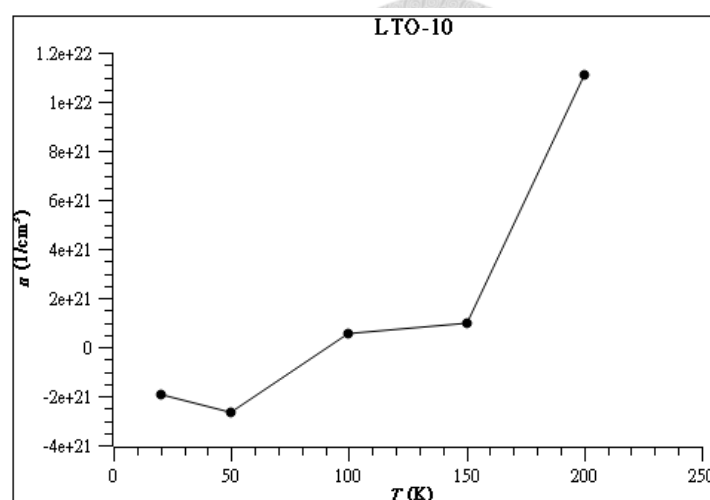
(a)



(b)



(c)



(d)

【圖 23】載子濃度-溫度曲線

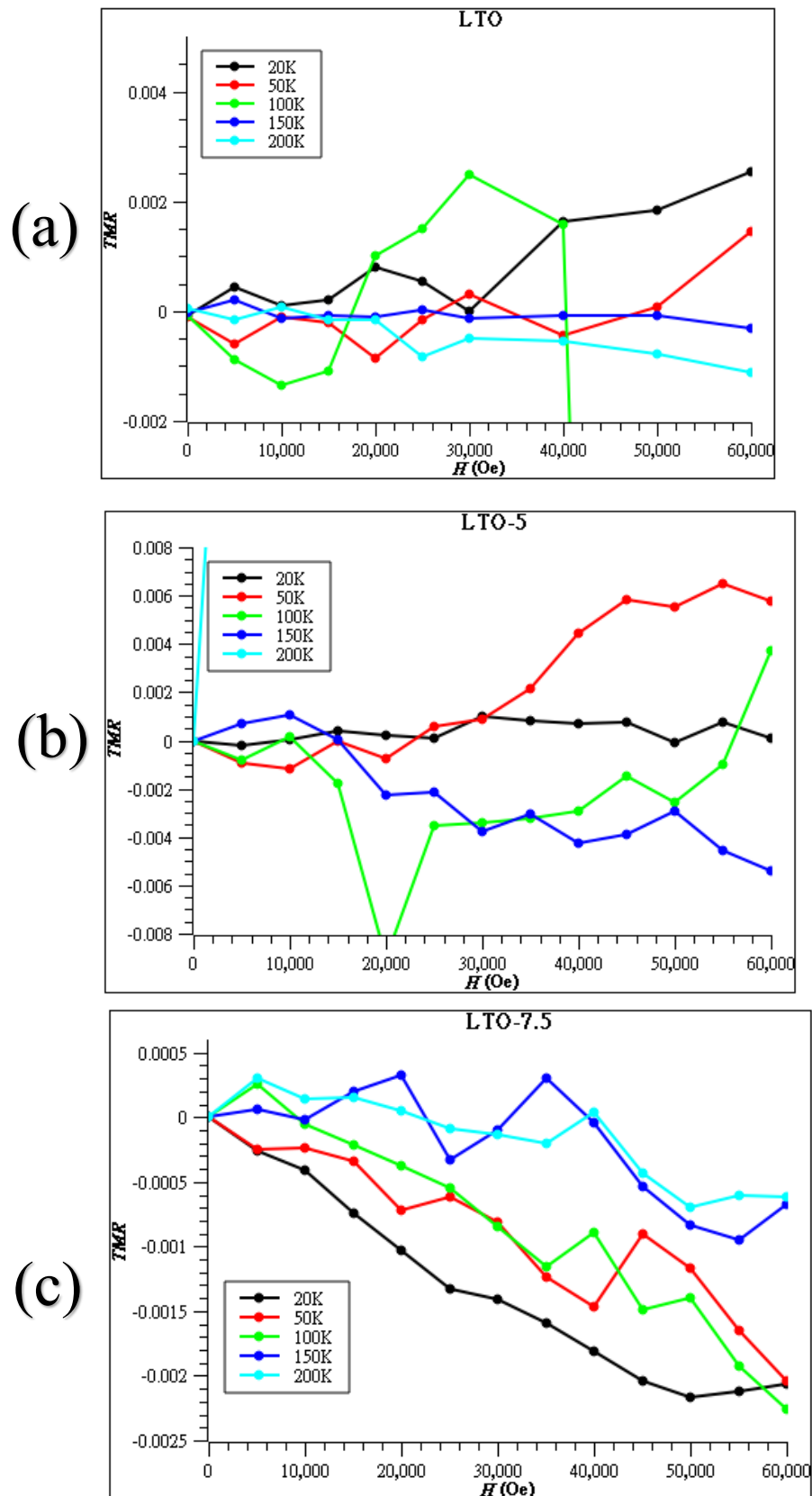
圖中用 Hall 係數計算出的載子濃度隨溫度的變化，(a) LiTi_2O_4 (b) $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.05}$ 的載子是電子型，隨著溫度上升，電洞變少。(c) $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.075}$ (d) $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.1}$ 的載子是電子型，隨著溫度上升，電子增加， $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.1}$ 在較低的溫度就發生載子類型的轉變。

5-4-3 橫向磁阻

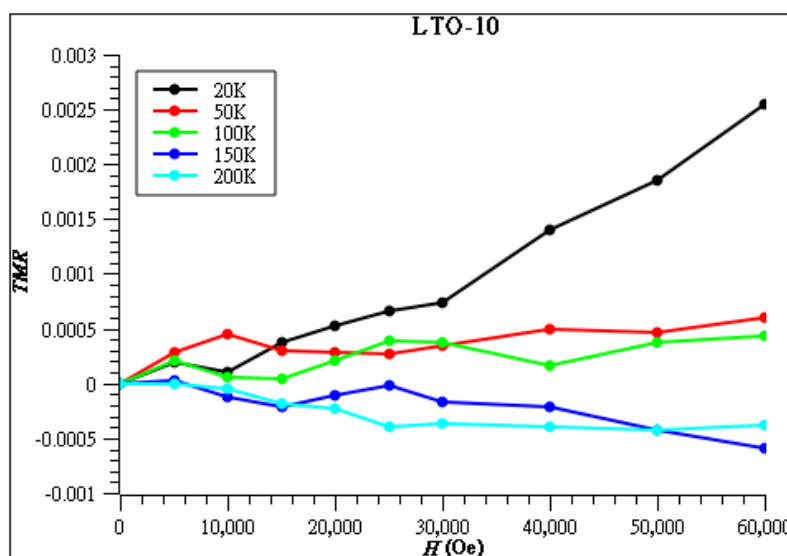
對於四個不同參雜成分的樣品，固定溫度，加不同大小的磁場（磁場垂直電流）測量電阻，可以做出該溫度下橫向磁阻的曲線。更換不同的溫度重複這個過程，可以看到橫向磁阻隨溫度的變化。

先看四個樣品的 TMR-H 的圖。可以看到對於 LiTi_2O_4 , $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.05}$, $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.1}$ ，圖 24(a)(b)(d) 在低溫區磁阻是正的，隨著溫度的上升，負磁阻逐漸出現。對於 $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.075}$ 圖 24(c)，磁阻在低溫區就是負的，隨著溫度的升高，負磁阻的絕對值逐漸變小，但始終是負的。圖 24(d) 還可以看到，前面釘紮能的計算推論的樣品 $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.1}$ 可能沒有反應完全這個猜測似乎在磁阻的量測裡得到驗證，從圖 24(d) 中可以看到摻雜比例 0.1 的樣品的磁阻行為和沒有摻雜的樣品磁阻隨溫度變化的規律比較類似。某種程度上說明了這個摻雜反應沒有朝理論上的方向改變

LiTi₂O₄的性質。



(d)



【圖 24】橫向磁阻-磁場曲線

圖中的不同曲線顯示不同溫度下的橫向磁阻

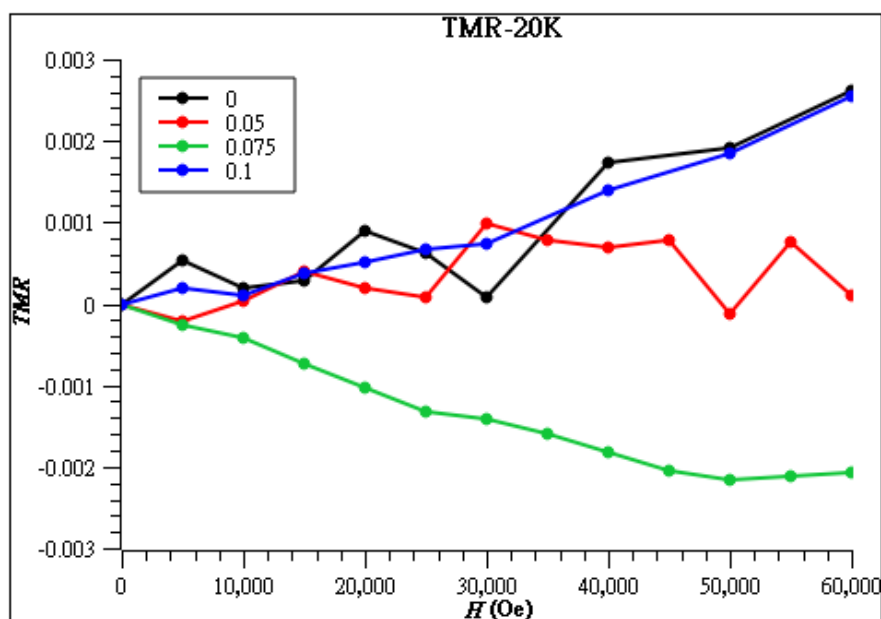
- (a) LiTi_2O_4 (b) $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.05}$ (c) $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.075}$ (d) $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.1}$ 的橫向磁阻-磁場曲線。
(a) LiTi_2O_4 (b) $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.05}$ (d) $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.1}$ 在低溫時呈現正磁阻，升溫後負磁阻開始出現。
(c) $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.075}$ 在所有溫度範圍內都是負磁阻，升溫後負磁阻逐漸減弱。

預先說一下關於這些磁阻來源的推測，後面會配合其他數據詳細討論。對於 LiTi_2O_4 , $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.05}$, $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.1}$ ，低溫區的正磁阻應該來源於載子受到的 Lorentz 力，隨著溫度升高出現的負磁阻應該來源於隨機分布的 Ti^{3+} 磁性離子的隨機指向的磁矩對載子的散射。在沒有磁場時，無序分布的 Ti^{3+} 離子的磁矩方向隨機，當載子的自旋方向和 Ti^{3+} 離子的自旋方向不同時，載子受到散射，電阻較大。加磁場後 Ti^{3+} 離子和載子的磁矩指向相同的方向，散射減弱，電阻較小。這是負磁阻的來源。對於 $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.075}$ 由於載子種類不同，因此磁阻隨溫度的變化趨勢不同，但負磁阻的物理機制是相同的。

現在固定溫度，將橫向磁阻對磁場作圖，看看不同的參雜比例對橫向磁阻有什麼影響。

在低溫區 (20 K)，(圖 25)， LiTi_2O_4 和 $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.05}$ 為正磁阻， $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.075}$ 為負磁阻，並且磁阻隨著參雜比例的增加由正變負。到 $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.1}$ 磁阻又變回和未參雜的 LiTi_2O_4 差不多的正值，可以看到摻雜比例 0.1 的樣品的磁阻行為和沒有摻

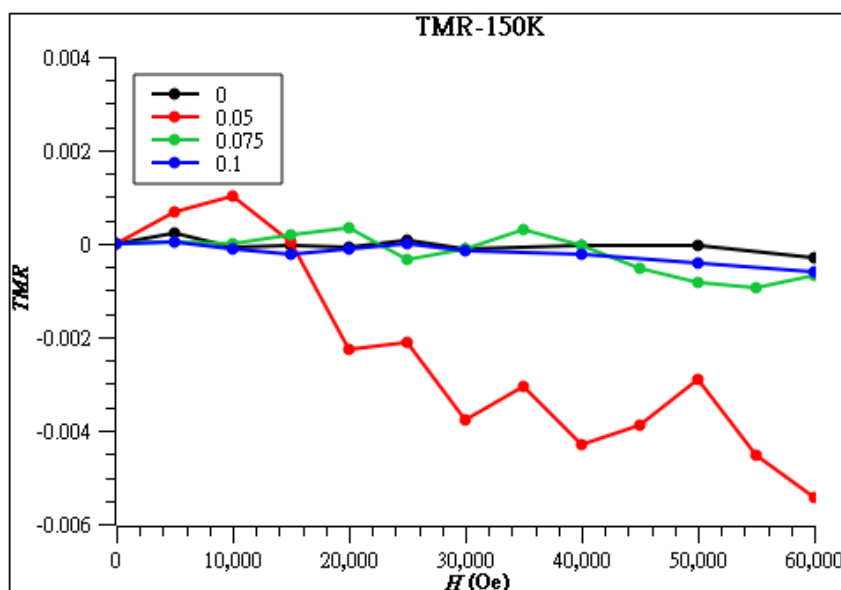
雜的樣品磁阻隨溫度變化的規律比較類似。某種程度上說明了這個摻雜反應沒有朝理論上的方向改變 LiTi_2O_4 的性質。在低溫區，除了 $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.075}$ 因為合適的參雜比例，負磁阻效應很顯著，對於其餘的樣品，正磁阻主要由 Lorentz 力貢獻。



【圖 25】低溫的橫向磁阻-磁場曲線

圖中給出在 20K 下 000 的橫向磁阻-磁場曲線。低溫時的磁阻主要是 Lorentz 力產生的正磁阻。 LiTi_2O_4 和 $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.05}$ 是空穴型載子，摻雜 LiF 後增加了 Ti^{3+} 的數量，貢獻的負磁阻使 $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.05}$ 的磁阻比 LiTi_2O_4 略小。 $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.075}$ 和 $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.1}$ 是電子型， $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.075}$ 因為合適的摻雜比例有比較大的負磁阻。

在高溫區 (150 K)，(圖 26)，對於載子同為電洞的 LiTi_2O_4 和 $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.05}$ ，由於摻雜使電洞減少從而使晶體中有磁性的 Ti^{3+} 的數量變多，散射增強，最終參雜後負磁阻變得顯著，在升溫的過程中，雜質散射貢獻的負磁阻逐漸抵銷 Lorentz 力貢獻的正磁阻。對於載子為電子的 $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.075}$ ，在高溫區負磁阻效應已經減弱。



【圖 26】高溫的橫向磁阻-溫度曲線

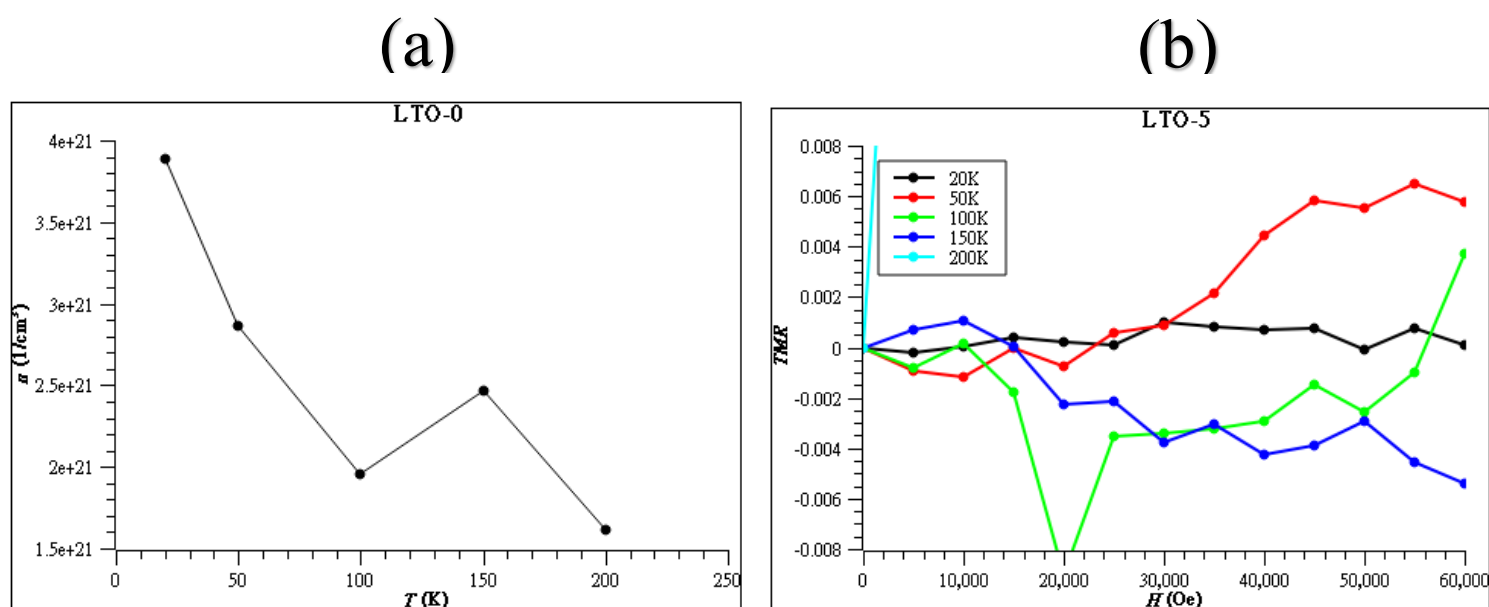
圖中給出在 150K 下 LiTi_2O_4 , $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.05}$, $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.075}$, $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.1}$ 的橫向磁阻-磁場曲線。 LiTi_2O_4 和 $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.05}$ 是電洞型載子，摻雜 LiF 後增加了 Ti^{3+} 的數量，使 $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.05}$ 的負磁阻比 LiTi_2O_4 的要顯著。 $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.075}$ 和 $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.1}$ 是電子型，摻雜 LiF 後減少了 Ti^{3+} 的數量，使得摻雜越多，負磁阻越不明顯。

5-4-4 橫向磁阻和載子濃度

綜合載子濃度和橫向磁阻隨溫度的變化趨勢，我們可以推測樣品負磁阻的來源。 LiTi_2O_4 中 Ti 離子可以有磁矩的 Ti^{3+} 或是沒有磁矩的 Ti^{4+} ， Ti^{3+} 的磁矩可以隨機指向任何方向。在沒有磁場時，無序分布的 Ti^{3+} 離子的磁矩方向隨機，當載子的自旋方向和 Ti^{3+} 離子的自旋方向不同時，載子受到散射，電阻較大。加磁場後 Ti^{3+} 離子和載子的磁矩指向相同的方向，散射減弱，電阻較小。樣品中的 Ti^{3+} 越多，載子被散射得越顯著，從而負磁阻越顯著。如果樣品只有一種載子，那麼可以根據載子濃度的變化，估計 Ti^{3+} 離子的數量變化。

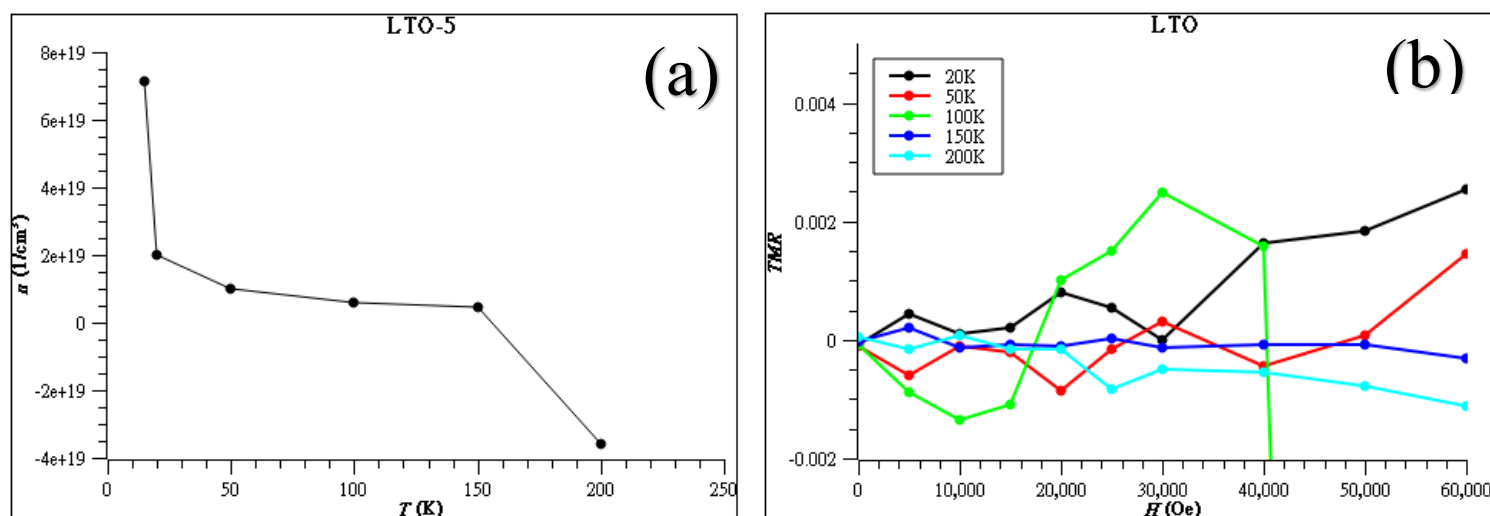
當載子是電洞時，載子濃度越高，晶體中 Ti^{4+} 的比例較多， Ti^{3+} 比例較少，從，負磁阻也較弱。因此對於 LiTi_2O_4 和 $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.05}$ ，從圖 27(a) 和圖 28(a) 可以

看到它們的載子濃度都隨著溫度升高而降低，從而 Ti^{3+} 隨著升溫而增加，從而散射增強，負磁阻隨著升溫變得顯著。這可以從圖 27(b) 和圖 28(b) 驗證。



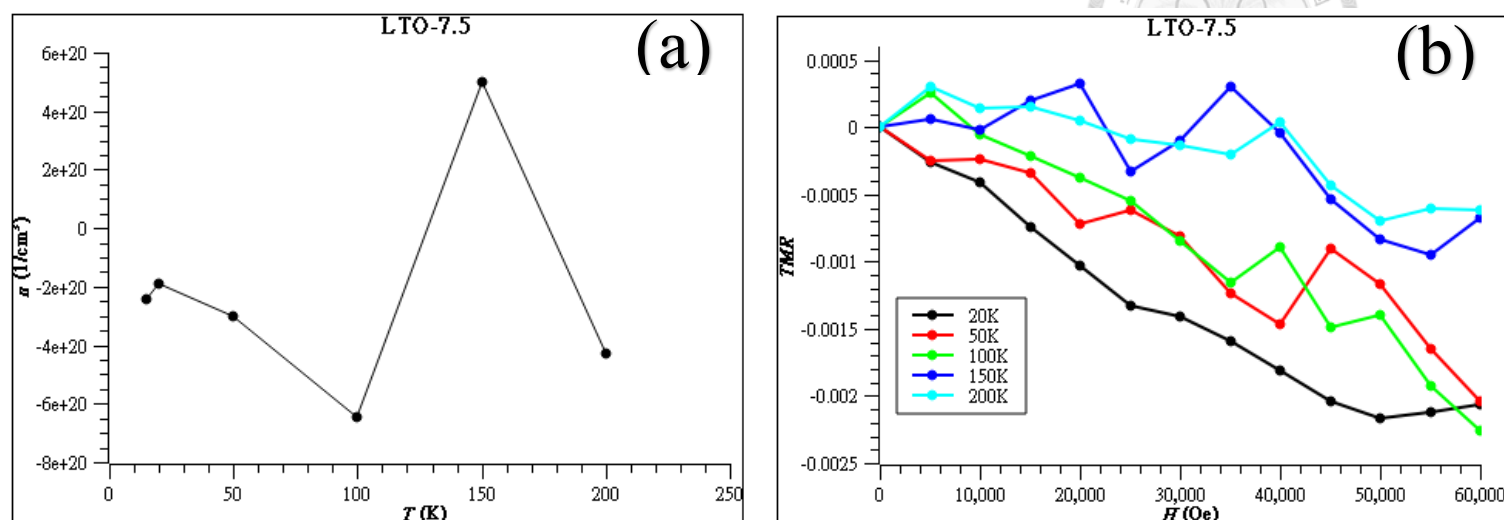
【圖 27】橫向磁阻-載子濃度比較圖一

(a) LiTi_2O_4 的載子濃度-溫度曲線 (b) LiTi_2O_4 的橫向磁阻-溫度曲線從 (a) 知 LiTi_2O_4 是空穴型載子，並且升溫後電洞減少。推論 Ti^{3+} 的數量增加，負磁阻應該更顯著。(b) 驗證了這個推論，高溫時的負磁阻比低溫更顯著。



【圖 28】橫向磁阻-載子濃度比較圖二

從(a)知 $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.05}$ 是電洞型載子，並且升溫後電洞減少。推論 Ti^{3+} 的數量增加，負磁阻應該更顯著。(b)驗證了這個推論，高溫時的負磁阻比低溫更顯著。



【圖 29】橫向磁阻-載子濃度比較圖三

從(a)知 $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.075}$ 是電子型載子，並且升溫後電子增加，推論 Ti^{3+} 的數量減少，負磁阻在升溫後應減弱。(b)驗證了這個推論，升溫後負磁阻減弱。

當載子是電子時，由於晶體的電中性，電子濃度越高，則晶體中 Ti^{4+} 的比例越高， Ti^{3+} 的比例越低，從而散射較弱，負磁阻也較弱。因此對於 $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.075}$ ，從圖 29(a)可以看到它的載子濃度隨溫度升高而增加，從而 Ti^{4+} 增加， Ti^{3+} 降低，最終散射降低，負磁阻變弱。這可以從圖 29(b)驗證。

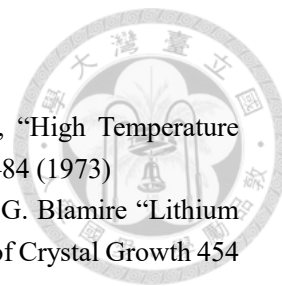
至於 $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.1}$ ，從圖 23(d)可以看到，在 100K 以下，載子就已經從電子變成電洞，在這些溫度下載子種類有所不同，從而無法由載子濃度直接推測 Ti^{3+} 和 Ti^{4+} 的比例變化，而且配合前面釘紮能的分析，我們認為樣品 $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.1}$ 並沒有反應完全，因此無法比照前面那樣討論。

第六章 結論



本研究用固相合成法合成了氟化鋰摻雜比例分別為 0,5,7.5,10 的尖晶石型鈦酸鋰。從 X 射線繞射繞計算的晶格常數顯示在摻雜後，晶格常數略微增大。確認結構後進行磁性和電性的量測。在磁性量測中看到鈦酸鋰在高溫區是順磁性的，並且在扣除背景磁化後和居里-外斯定律符合得很好。在從常溫降溫至超導相變前沒有形成長程序。難以形成長程序是混價化合物的典型特徵之一。在超導電性量測中，我們量測了超導體的臨界溫度和臨界磁場，結果顯示臨界溫度在摻雜後略微上升，但臨界磁場在摻雜後略微下降。在正常態的磁性量測中，我們量測了樣品的磁阻和 Hall 係數，最終我們看到。我們發現磁阻和載子濃度之間的關係，無論是電子型還是電洞型，載子濃度的大小越小，負磁阻越顯著。如果我們用載子濃度大小的變化估計晶格中的正離子平均價數的變化，這意謂著晶體中未達最高氧化態的 Ti^{3+} 離子越多，負磁阻越顯著。從這裡可以推測負磁阻可能來源於化合物的混價效應。

參考文獻



- [1] D. C. Johnston, H. Prakash, W. H. Zachariasen, and R. Viswanathan, "High Temperature Superconductivity in the Li-Ti-O Ternary System," *Mater. Res. Bull.*, 8, 777–84 (1973)
- [2] S. Mesoracian, J.E. Kleibeuker, B. Prasad, J.L. MacManus-Driscoll, M.G. Blamire "Lithium outdiffusion in LiTi₂O₄ thin films grown by pulsed laser deposition" *Journal of Crystal Growth* 454 (2016) 134–138
- [3] O. Durrneyer, J. P. Kappler, A. Deroy, M. Drillon, and J. J. Capponi, "Magnetic Superconducting Properties of LiTi₂O₄ Single Crystal," *Solid State Commun.*, 74 [7] 621–24 (1990).
- [4] P. Lambert, M. Harrison and P. Edwards, *Journal of Solid State Chemistry* 75 (2), 332-346 (1988).
- [5] J. Heintz, M. Drillon, R. Kuentzler, Y. Dossmann, J. Kappler, et al.. EXPERIMENTAL STUDY OF THE SUPERCONDUCTING SPINEL SYSTEM Li_{1+x}Ti_{2-x}O₄. *Journal de Physique Colloques*, 1988, 49 (C8), pp.C8-2191-C8-2192.
- [6] J. M. Heintz, M. Drillon, R. Kuentler, Y. Dossman, J. Kappler, O. Durrmeyer, and F. Gautier, "Superconductivity of LiTi₂O₄ and Related Systems," *Z. Phys. B*, 76, 303–309 (1989).
- [7] S. Satpathy and R. M. Martin, "Electronic Structure of the Superconducting Oxide Spinel LiTi₂O₄," *Phys. Rev. B*, 36 [13] 7269–72 (1987).
- [8] W. Anderson, "The Resonating Valence Bond State in La₂CuO₄ and Superconductivity," *Science*, 235, 1196–98 (1987)
- [9] . W. Anderson, G. Baskaran, Z. Zou, and T. Hsu, "Resonating-Valence- Bond Theory of Phase Transitions and Superconductivity in La₂CuO₄-Based Compounds," *Phys. Rev. Lett.*, 58 [26] 2790–93 (1987).
- [10] Kui Jin, Ge He, Xiaohang Zhang, Shingo Maruyama, Shintaro Yasui, Richard Suchoski, Jongmoon Shin, Yeping Jiang, HS Yu, J Yuan, Lingbin Shan, FV Kusmartsev, RL Greene, I Takeuchi "Anomalous magnetoresistance in the spinel superconductor LiTi₂O₄" *Nature communications* 6 (1), 7183, 2015
- [11] Huanyi Xue, Lijie Wang, Zhongjie Wang, Guanqun Zhang, Wei Peng, Shiwei Wu, Chunlei Gao, Zhenghua An, Yan Chen, Wei Li" Evidence for unconventional superconductivity in a spinel oxide LiTi₂O₄" *ACS Nano* 2022, 16, 19464–19471