

錳系鈣鈦礦氧化物之過渡金屬摻雜效應

Effects of Transition Metal Doping on Manganese Perovskite Oxides

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 90 - 2112 - M - 032 - 009

執行期間：自民國 89 年 8 月 1 日起至民國 91 年 7 月 3 日

計畫主持人：張 經 霖

共同主持人：

計畫參與人員：

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、
列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

執行單位：淡江大學

中 華 民 國 92 年 1 月 29 日

中文摘要

關鍵詞：鈣鈦礦氧化物，過渡金屬摻雜，電子結構，晶格形變，x-光吸收光譜。

錳系鈣鈦礦氧化物在少量過渡金屬摻雜時仍保持原來的晶体結構，但其物理性質如鐵磁性和金屬導電性等皆會產生明顯的改變。其基本機制可以從其電子結構和晶體形變等微觀的量測中加以解析。

本計畫以 x-光吸收光譜對金屬態的錳系鈣鈦礦氧化物在過渡金屬 Fe、Co、Cr 等摻雜下電子結構與晶格形變等方面的變化做一有系統的研究。電子結構和組成原子區域環境對溫度的相依性將用來和電阻率對溫度的變化情形對照，由此可對各種過渡金屬摻雜效應進行完整的解析。

英文摘要

Keywords : Manganese perovskite Oxide, Transition metal doping, electronic structure, lattice distortion, x-ray absorption spectroscopy.

Under transition metal doping at low concentrations, manganese perovskite oxides retain its crystal structure. However, the physical properties such as ferromagnetism and metallic conductivity can be drastically altered. The basic mechanism can be understood by analysing the electronic structure and lattice distortion.

We have systematically studied the electronic structure and lattice distortion in transition metal doped metallic manganese perovskite oxides. The temperature dependence of the electronic structure and the local environment of the constituent atoms will be related to that of the resistivity measurement. These data should provide a complete understanding of the effects of transition metal doping on manganese perovskites.

目錄

概述	5
結果與討論.....	7
參考文獻.....	34

概述

鈣鈦礦結構 ABO_3 主要有立方系、斜方晶系與菱面體系等三種結構，而這三種結構的區分通常以 A 離子與 B 離子的半徑大小關係，來決定是屬於何種結構的型式。而理想的鈣鈦礦結構是屬於立方晶胞型式，但是這種結構是比較少有的，通常都是以斜方晶系與菱面體系等型式的結構存在。在 ABO_3 鈣鈦礦結構中的成份，其中的 A 陽離子通常為 La^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Y^{3+} 等稀土族離子，或者是 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Pb^{2+} 等陽離子構成；其中 B 陽離子通常為 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 、 Fe^{3+} 或 Ti^{4+} 等陽離子組成；而 O 為氧陰離子。就單一晶胞的立方系鈣鈦礦結構而言，其中 A 陽離子是屬於半徑較大的離子，其佔據在一立方晶胞的八個角落；而半徑較小的 B 陽離子則是位於在整個立方晶胞的中心位子；半徑最小的氧離子則分佈在立方晶胞中等六個面的中心位子，並且以一八面體的形狀，將位於中心位子的 B 陽離子給包圍。如圖 1 所示。

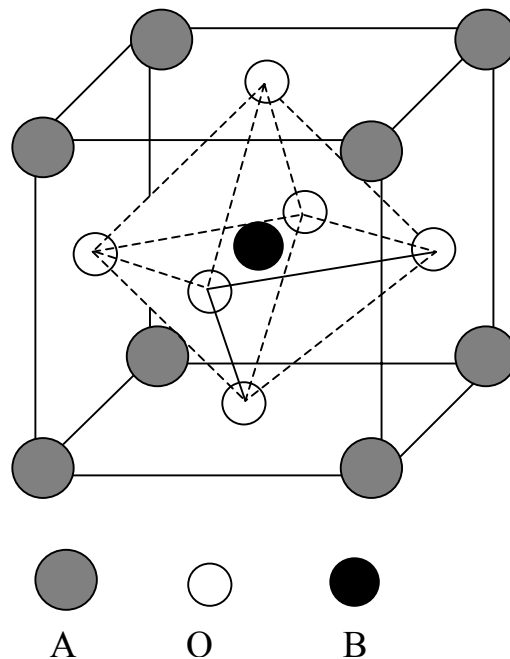


圖 1: 立方系鈣鈦礦結構圖

本報告中的樣品 $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ 、 $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$ ，是屬於斜方晶系的鈣鈦礦結構。每個八面體皆與垂直軸略為傾斜。

$\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ 系列樣品是以 Fe 原子去取代 Mn 原子之摻雜，樣品包括 $x=0.02$ 、 0.07 、 0.2 與 0.5 這四種摻雜值。鐵的摻雜值在 $x=0.02$ ， $x=0.07$ 時，樣品低溫狀況是顯示出金屬性的行為，此時 $d\rho/dT$ (電阻對絕對溫度的一次微分) > 0 ，而當隨著溫度增加，由於 spin-disorder scattering 導致電阻值增加，一直增加到電阻最大值 (ρ_{\max})，經過電阻最大時的溫度 T_p 之後，電阻值再隨著溫度增加而遞減，此時 $d\rho/dT < 0$ ，亦是所謂的絕緣性。當隨著溫度由低溫增加到高溫這個情形下，當溫度增加至 T_p (電阻最大時的溫度) 溫度過後，樣品發生從原來的金屬性轉變成了絕緣性的轉變行為 (metal-insulator transition^[1,2])。

而鐵的摻雜值在 $x=0.20$ 、 0.5 時，此時這樣品在整個溫度範圍，卻完全呈現是絕緣性的，此時的 $d\rho/dT < 0$ 。^[3] 隨著 Fe 的摻雜濃度增加 (from $x=0.02$ to $x=0.5$)，而樣品中的電阻值也相應明顯增大，而且在低溫狀態時，樣品由原先未摻鐵時本身具有的鐵磁性，隨著 Fe 的摻雜濃度增加，而慢慢的變成了反鐵磁性。

$\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ 系列樣品是以 Cr 原子去取代 Mn 原子之摻雜，樣品包括 $x=0.05$ 、 $X=0.1$ 、 0.15 、 0.2 與 0.25 這五種摻雜值。當鐵的摻雜值在 $x=0.05$ 時，樣品在低溫狀況是顯示出金屬性的特質，而當溫度增加過 T_p 溫度 (電阻最大時的溫度) 時，而顯現出絕緣性的特質。而在 $X=0.1$ 、 0.15 、 0.2 與 0.25 等摻雜則呈現是絕緣性的情況。隨著 Cr 的摻雜濃度增加 (from $x=0.05$ to $x=0.25$)，

而樣品中的電阻值也相應明顯增大的趨勢，而且在低溫狀態時，樣品由原先未摻鐵時本身具有的鐵磁性，隨著 Cr 的摻雜濃度增加，而慢慢的減弱。

結果與討論

$\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 系列

1. Mn K-edge :

圖 2 為錳的 K 吸收邊緣光譜，根據偶極選擇原則($\Delta l = \pm 1$)，吸收邊緣躍遷主要為錳內層 1s 電子躍遷至 4p 空軌域所形成。在圖中氧化物 Mn_2O_3 和 MnO_2 所具有錳的價數分別為 3+和 4+。從圖上我們可以發現所有樣品的主要吸收邊緣位置均座落在具有三價錳的 Mn_2O_3 與四價錳的 MnO_2 的吸收邊緣位置之間，說明了這系列中錳的平均價數為介在 3+和 4+之間，此也亦謂著樣品中的錳，主要是以 Mn^{3+} 與 Mn^{4+} 混合而成得;而當隨著 x 的增加時，各樣品光譜的最大吸收峰值，從 $x = 0.02$ 光譜的峰值最大值的的地方(虛線位子) 開始有些許的往高能量移動，而在 $x = 0.5$ 有較明顯的往高能量移動，這表示錳的平均價數隨著鐵的摻雜而往 4+增加，亦是 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 比值隨著變大。

2. Fe K-edge 和 Nd L_1 -edge :

圖 3 為鐵 K 吸收邊緣和釹 L_1 吸收邊緣的光譜，鐵的 K 吸收邊緣根據偶極選擇原則($\Delta l = \pm 1$)主要為鐵內層 1s 電子躍遷至 4p 空軌域所形成，而釹的 L_1 吸收邊緣主要為內層 2s 電子躍遷至 6p 空軌域所形成。在圖中氧化物 FeO 和 Fe_2O_3 所具有鐵的價數分別為 2+和 3+，用來比較價數;圖中虛線的位置是在鐵

的 K 吸收邊緣 $x = 0.5$ 光譜的峰值最大值的的地方。從光譜圖上可以看到當鐵摻雜時, 可以見到鐵的 K 吸收邊緣慢慢得從鈹的 L_1 吸收邊緣上漸漸地長了出來。

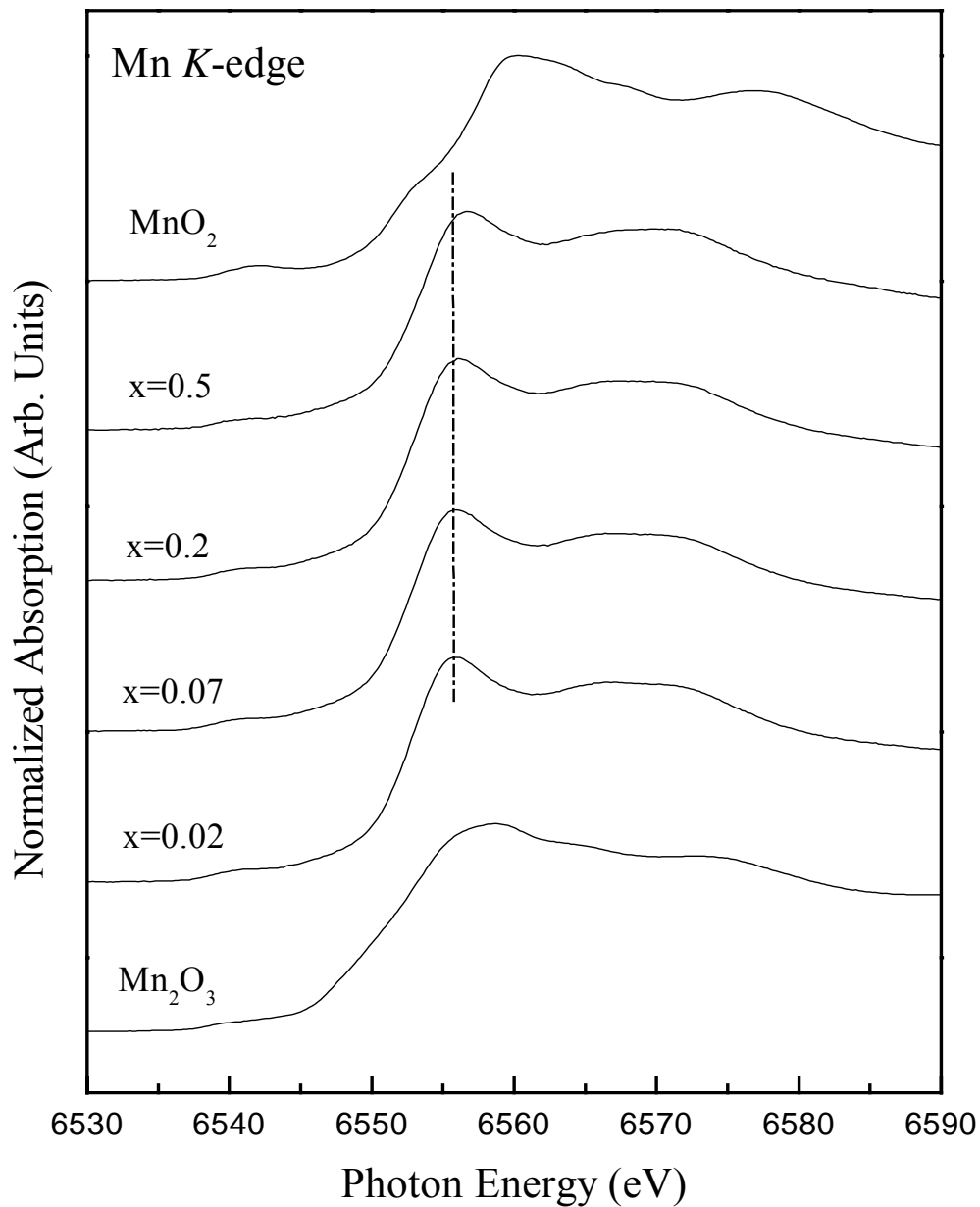


圖 2: $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ 系列和氧化物 MnO_2 、 Mn_2O_3 之 Mn K -edge 的 X 光吸收光譜圖。

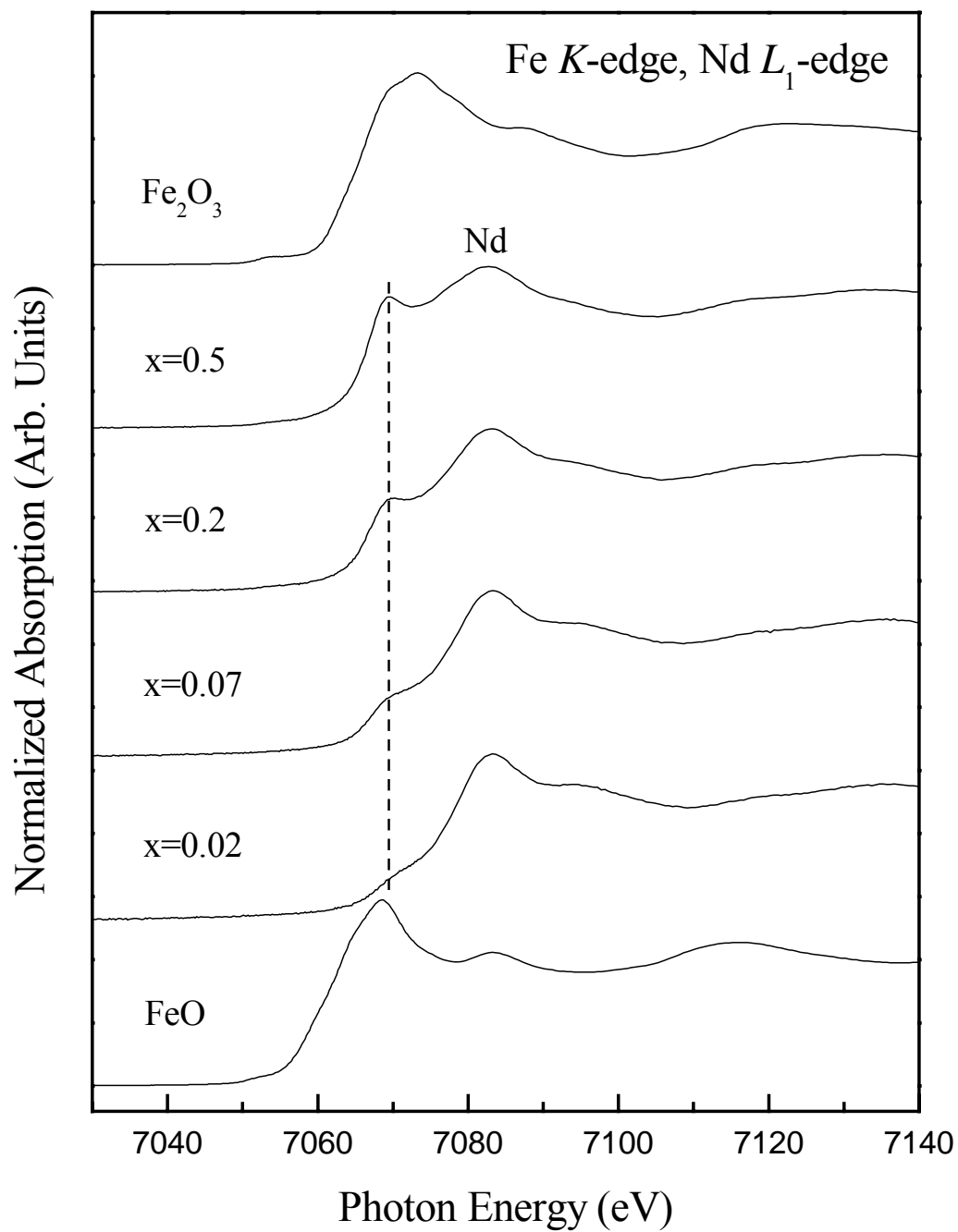


圖 3: $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ 系列和氧化物 FeO 、 Fe_2O_3

之 Fe K-edge 的 X 光吸收光譜圖。

而我們從光譜圖上看到釵在 L_1 吸收邊緣的峰值最大值處並沒有產生位移的情況，這表示釵的價數沒有改變；而在鐵的 K 吸收邊緣方面，發現隨 x 的增加，吸收邊緣 E_0 值(一次微分最大值)逐漸從能量為 7068.9eV 處往能量 7066.5eV 處位移，表 1 為此系列樣品之 E_0 值，在 $x = 0.2$ 、 0.5 時，可以確定鐵是呈現+3 價的;而當鐵低摻雜時，我們可見在 $x = 0.02$ 、 0.07 時所出現的鐵吸收邊緣是在釵的 L_1 吸收邊緣上漸漸地長了出來的包，是很小的貢獻，由於摻雜量太過於低，很有可能會受到釵 L_1 -edge 所影響，於是我們不採取這兩個低摻雜值。因此我們比較傾向樣品中的鐵是+3 價。

Sample	E_0 (eV)
FeO	7062.7
$x = 0.02$	7068.9
$x = 0.07$	7067.1
$x = 0.2$	7066.5
$x = 0.5$	7066.5
Fe_2O_3	7066.5

表 1.: 吸收邊緣 E_0 值
(一次微分最大值)

3. Mn $L_{2,3}$ -edge :

圖 4 為錳 $L_{2,3}$ 吸收邊緣的光譜，錳的 $L_{2,3}$ 吸收邊緣根據偶極選擇原則($\Delta l = \pm 1$) 主要為錳內層 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 電子躍遷至 $3d$ 空軌域所形成。在圖中氧化物 MnO_2 和 Mn_2O_3 所具有鐵的價數分別為 $4+$ 和 $3+$;圖中虛線的位置是在鐵的 K 吸收邊緣 $x = 0.02$ 光譜的峰值最大值的的地方。從光譜圖上可以看到此系列樣品的 L_3 edge 落在 $3+$ 與 $4+$ 之間，更能進一步肯定錳，主要是+3 價與+4 價的混成。

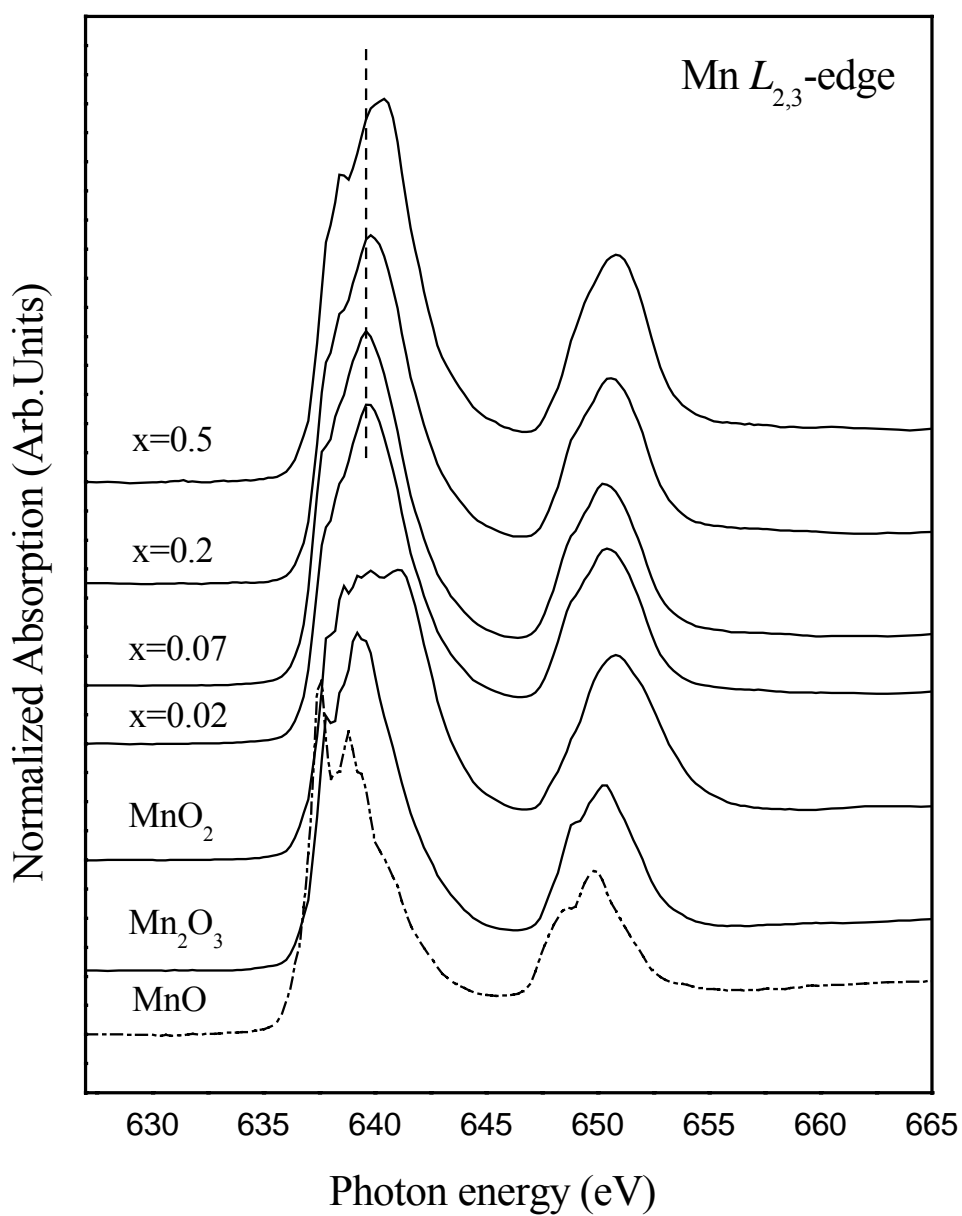


圖 4: $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ 系列和氧化物 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 MnO 之 Mn $L_{2,3}$ -edge 的 X 光吸收光譜圖。

而隨著 Fe 摻雜增多時(from $x=0.02$ to $x=0.5$), 可以見到錳的 L_3 edge 慢慢往高能量位移, 在 $x = 0.5$ 時有較明顯的往高能量移動, 且其 L_3 edge 的形狀也漸漸與 MnO_2 較為相似。因此我們也又更為確定錳的平均價數隨著 Fe 的摻雜是往 $4+$ 增加, 與錳 K edge 不約而同的進一步應證錳的平均價數是往 $4+$ 接近。

4. Fe $L_{2,3}$ -edge :

圖 5. 為鐵 $L_{2,3}$ 吸收邊緣的光譜, 鐵的 $L_{2,3}$ 吸收邊緣根據偶極選擇原則($\Delta l = \pm 1$) 主要為鐵內層 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 電子躍遷至 $3d$ 空軌域所形成。在圖中氧化物 FeO 和 Fe_2O_3 所具有鐵的價數分別為 $+2$ 和 $+3$; 而 Fe_3O_4 中的鐵為 $+2$ 價與 $+3$ 價的混合, 平均價數在 $+2$ 與 $+3$ 之間。在圖 6-5. 中, 我們比較了 FeO、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 等樣品光譜的形狀, 就 L_3 -edge 而言, 可以看到在 FeO 是較寬闊的, 而 Fe_2O_3 中卻是分裂開的兩個峰值所組成, 至於 Fe_3O_4 算是介於兩者之間; 根據前述的結果, 其實樣品是很像 $+3$ 價的 Fe_2O_3 形式, 於是我們將各樣品歸一在 L_3 -edge 的峰值最大值(707.2), 得到圖 6., 我們不難看到 Fe_2O_3 與樣品的吸收光譜中的兩個峰值, $705.6eV$ 與 $707.2eV$ 是很一致性的準確。

因此我們推論樣品中的鐵是為 $+3$ 價的鐵。與鐵的 K -edge 的結果相符。

5. O K -edge :

圖 7. 為氧的 K 吸收邊緣光譜, 根據偶極選擇原則主要為氧內層 $1s$ 電子躍遷至 $2p$ 空軌域所形成。圖中氧化物 Mn_2O_3 、 MnO_2 、FeO、 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 是用來比較樣品。

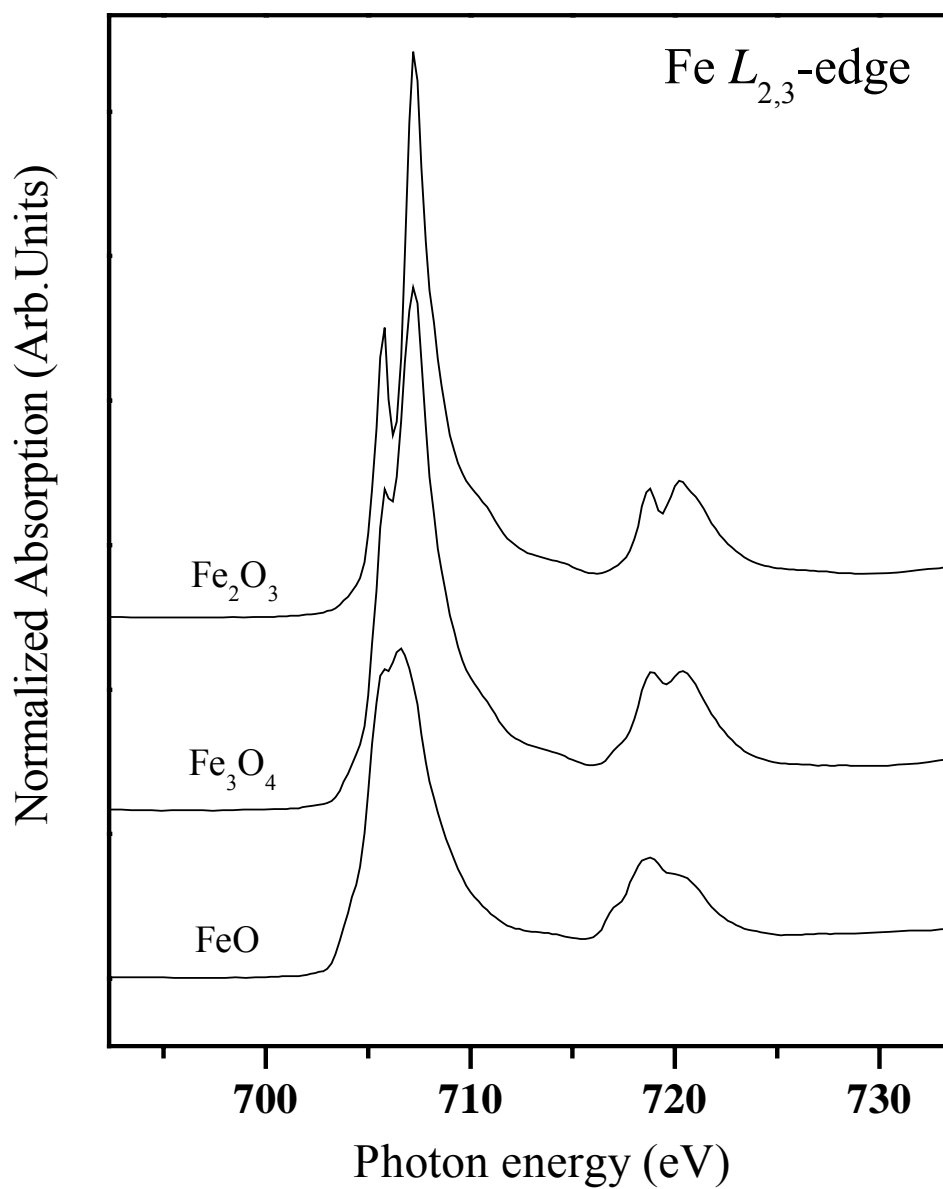


圖 5. 氧化物 Fe_2O_3 、 FeO 、 Fe_3O_4 之 Fe $L_{2,3}$ -edge 的 X 光吸收光譜圖。

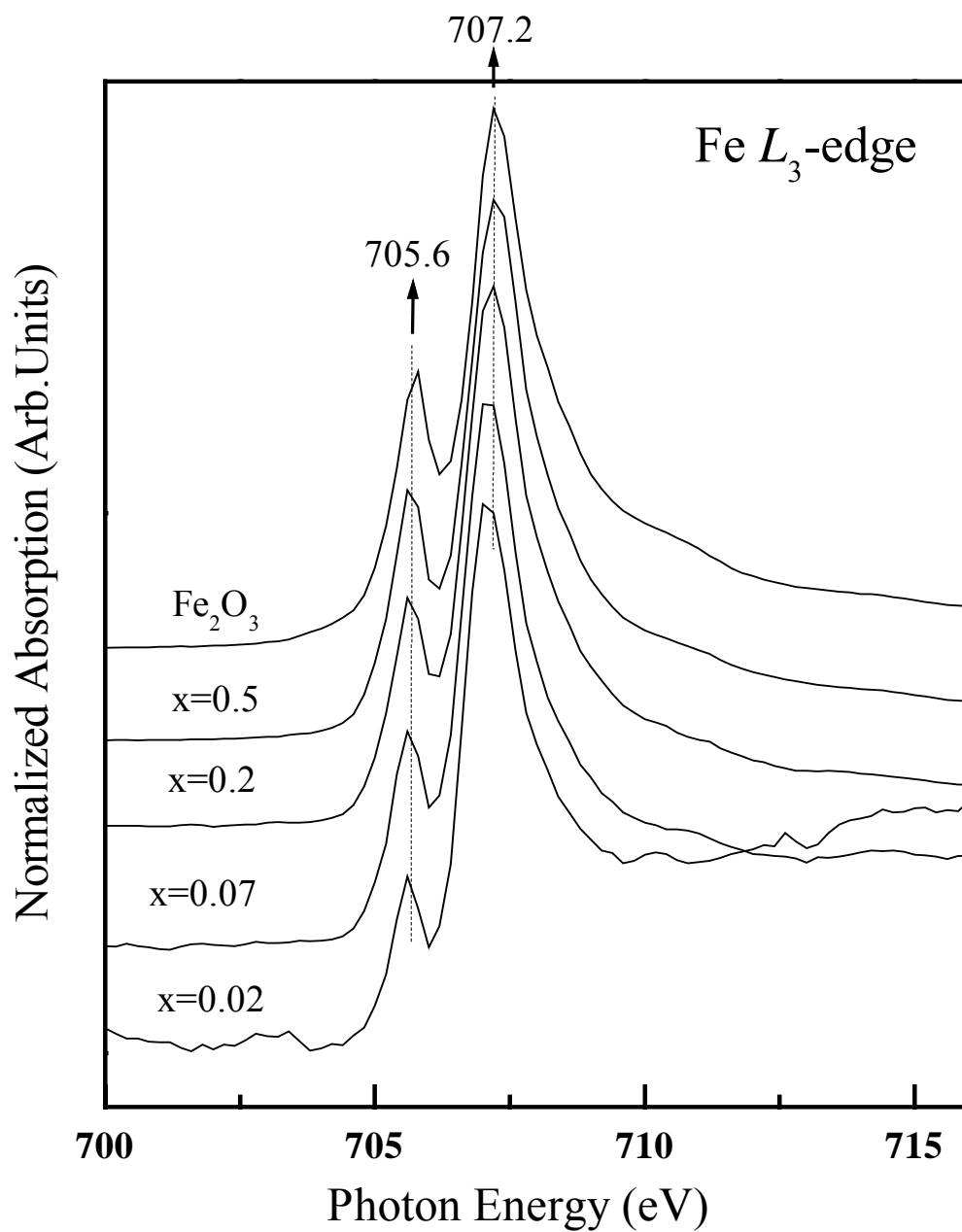


圖 6. $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ 系列和氧化物 Fe_2O_3 之 Fe L_3 -edge 的 X 光吸收光譜圖,並將各吸收光譜圖歸一在最大峰值。

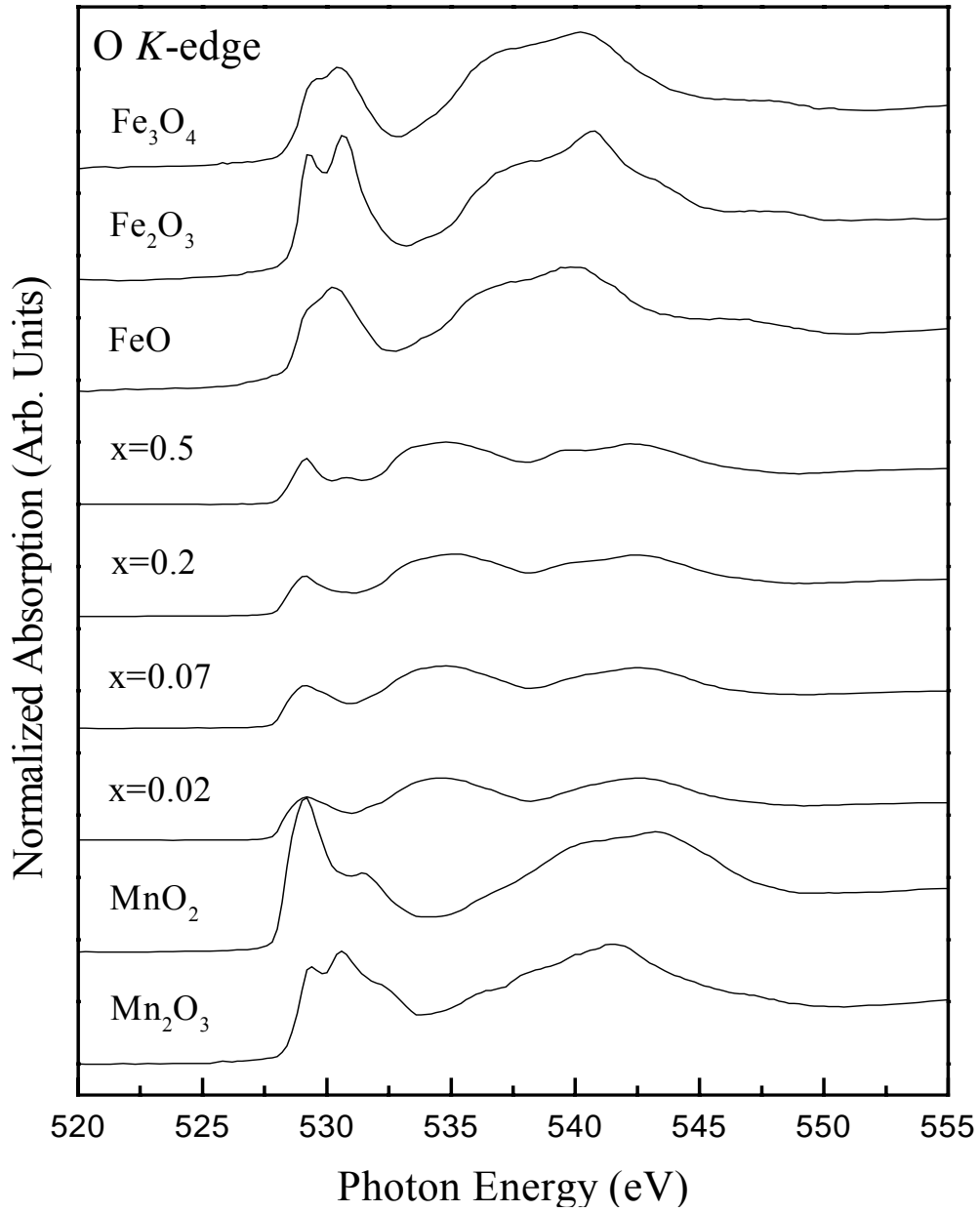


圖 7. $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ 系列和氧化物 Mn_2O_3 、 MnO_2 、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 之 O *K*-edge 的 X 光吸收光譜圖。

在圖 7.中我們發現光譜圖呈現三個主要吸收的特徵(feature)結構，分別為：能量在 529.2eV 附近主要為氧 2p 軌域與過渡金屬 3d 軌域的混成(TM 3d)，在 534.6eV 附近主要為氧 2p 軌域和 Nd 5d 軌域的混成(RE 5d)，而能量在 542.6eV 附近則主要為氧 2p 軌域與過渡金屬 4sp 軌域的混成(TM 4sp)^[4,5]。

於是我們對此系列樣品，分別各取一適當的 Gauss function 做為氧 2p 和 Nd 5d，氧 2p 與過渡金屬 4sp，兩者混成軌域的疊加背景(back ground)，再將此 Gauss function 扣除，取得單純是過渡金屬 3d 與氧 2p 混成軌域的貢獻(如圖 8 中所示陰影區)。圖 9 為各樣品扣除高斯函數後所留下單是過渡金屬 3d 與氧 2p 混成軌域之電子未佔據態的貢獻。

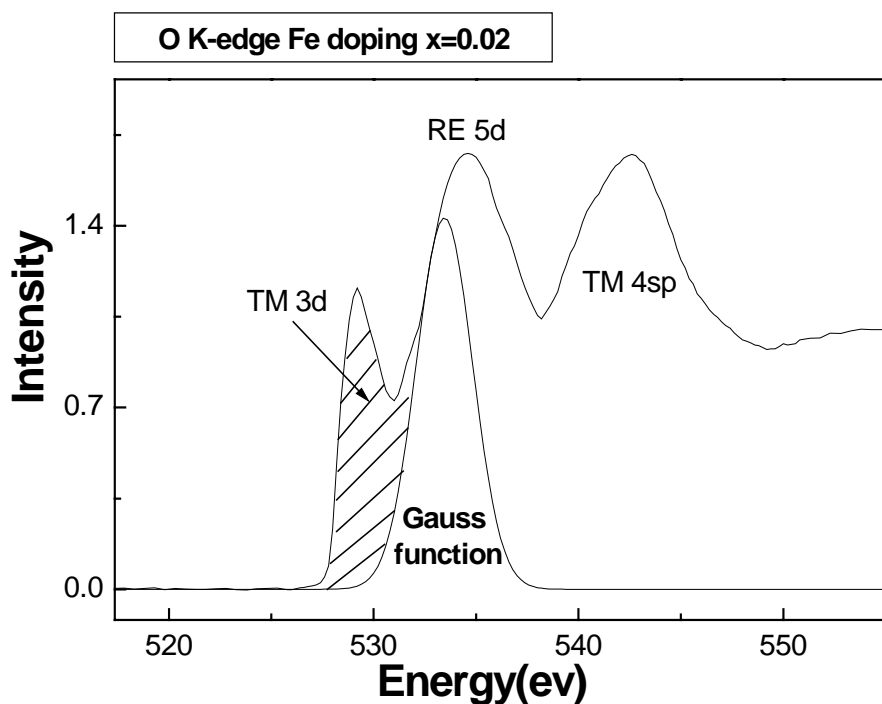


圖 8: 取一適當的高斯函數來當 TM 3d 與 O 2p 的混成軌域之的背景，用來湊合一個適當的背景值。

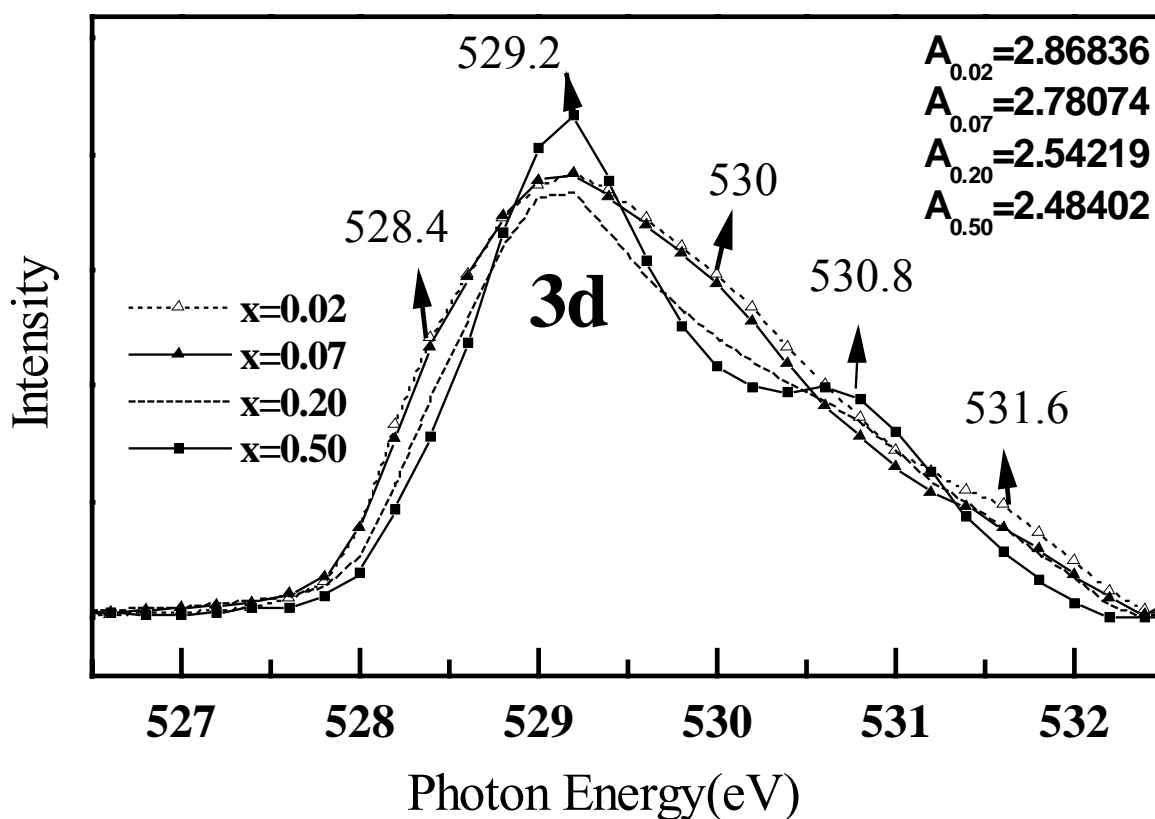


圖 9 過渡金屬 3d 與氧 2p 混成軌域之電子未佔據態的吸收光譜圖。而右上角的 $A_{0.02}$ 、 $A_{0.07}$ 、 $A_{0.20}$ 與 $A_{0.50}$ 為上圖各樣品所代表的面積。

由圖 9 中我們發現當隨著鐵的摻雜增加時，進一步的觀察發現在 528.4eV 與 530eV 及 531.6eV 等附近的吸收強度有慢慢減弱的趨勢；而在 529.2eV 與 530.8eV 這兩個位子附近的吸收強度，卻有相應的有變大的情形。於是我們推論上圖所減少的吸收強度，應該是某種價數錳減少所造成的，而增加的吸收強度應該就是鐵摻雜量增多的影響。於是我們進一步去找出些相關理論與一些論點來解釋吸收光譜上所變化的現象。

(a)S. Satpathy 等人在 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ^[7]這系列樣品中，提到了關於

LaMnO₃ 方面與 CaMnO₄ 的理論計算，所得到關於+3 價 Mn 與+4 價 Mn 的 3d 與 O 2p 混成軌域之電子軌域能階圖。由於八面晶格場 E_{cf} 的影響，使得 3d 電子軌域分裂成三重簡併的 t_{2g} 與二重簡併的 e_g 電子軌域；又由於自旋交換作用 E_{exch} 使能階分裂成 spin-up 和 spin-down，於是又分裂成 t_{2g} 、 e_g 、 t_{2g} 與 e_g 。在 LaMnO₃ 中 Mn 的 e_g 電子又由於 Jahn-Teller distortion E_{JT} 使得 e_g 分裂成 e_g^1 和 e_g^2 能階，而 e_g 分裂成 e_g^1 與 e_g^2 能階如圖 10. 所示。其中 $E_{cf}=2.0\text{eV}$ 、 $E_{exch}=3.0\text{eV}$ 、 $E_{JT}=1.5\text{eV}$ ，根據這些數值我們可以大略的推算出各電子能階位子之間間距。由於 3 價的 Mn 的 3d 軌域具有 4 顆電子，僅填滿了 t_{2g} 、 e_g^1 而其餘軌域都是未填滿的。

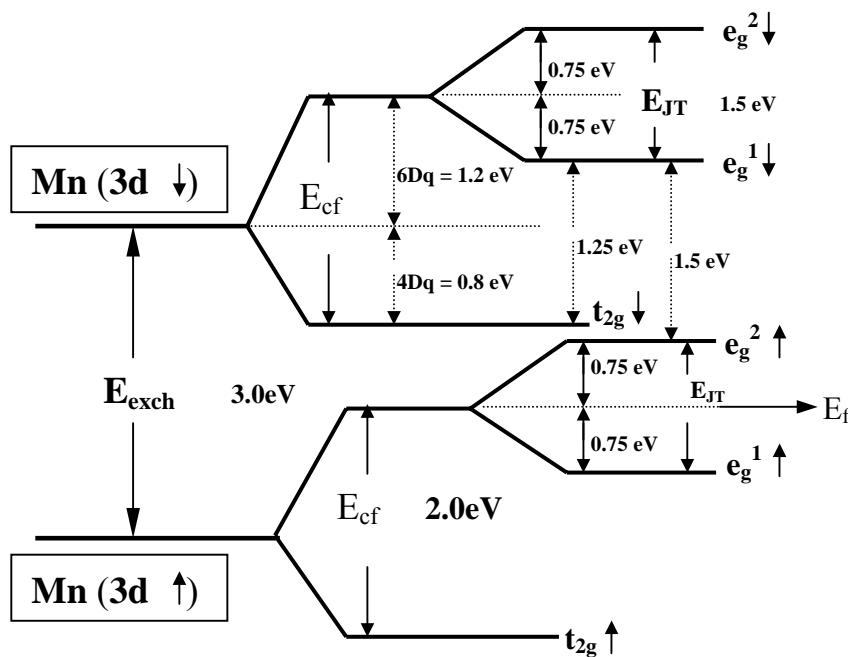


圖 10: LaMnO₃^[18] 中 Mn 3d 電子軌域的能階分佈圖。其中 $E_{exch} > E_{cf}$ 所以 Mn 的 3d 電子是屬於高自旋組態(high spin configuration)。

(b)M. Abbate 和 F. M. F. de Groot 等人在 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ^[4]這系列樣品中，提到了關於 LaFeO_3 中鐵(三價的鐵)的 3d 電子能階的八面晶格場分裂能量為 1.2eV (from O 1s spectrum)或是 1.8eV (from Fe 2p spectrum) ，於是我們就取 1.2 eV 到 1.8 eV 之間一適當的值，取 $10Dq = 1.6 \text{ eV}(E_{cf})$ 用來做為八面晶格場分裂能量。圖 11.為 Fe 的 3d 電子能階分佈。就 3 價 Fe 的 3d 軌域具有 5 顆電子，僅填滿了 t_{2g} 和 e_g 而其餘軌域 t_{2g} 與 e_g 都是未填滿的。

在參考文獻[8]中，提到屬於 corundum 結構的 Fe_2O_3 ，亦是屬於三價的鐵，而其在 O 1s 中的氧 2p 軌域與過渡金屬 3d 軌域的混成結構，所指出的兩個峰值分別為 529.4eV 與 530.7eV ，其又可以視為 Fe 的 3d 電子能階 t_{2g} 與 e_g 兩空軌域疊加的貢獻。

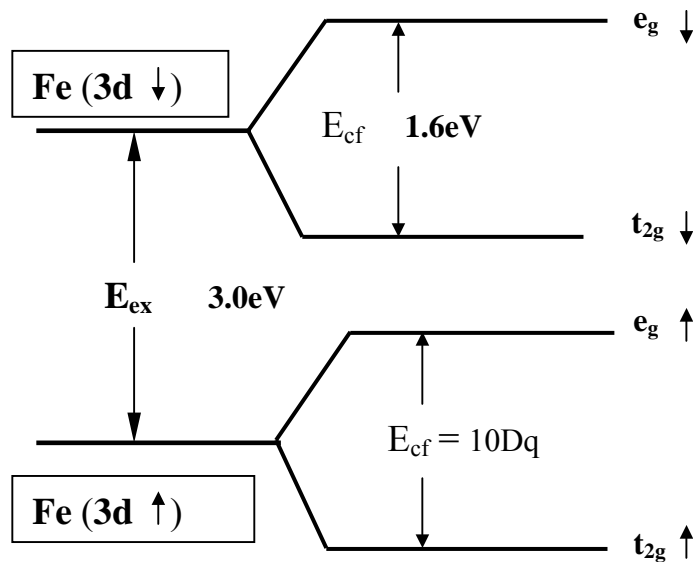


圖 11: LaFeO_3 ^[15]中 Fe 3d 電子軌域的能階分佈圖。其中 $E_{exch} > E_{cf}$ 所以 Fe 3d 電子是屬於高自旋組態(high spin configuration)。

過渡金屬 3d 與氧 2p 混成軌域之電子未佔據態的吸收光譜圖, 為 O 的內層 1s 電子躍遷到 O 2p 與過渡金屬 3d 混成軌域的空軌域之情況, 於是我們把上述的(a)與(b)理論中之 Mn^{3+} 、 Fe^{3+} 等 3d 空軌域的相對位子對應到圖 12.中, 於是我們得到以下的結果:

(1)在 528.4eV(A)與 530eV(C)及 531.6eV(E)等能量位子, 分別代表 Mn^{+3} 中的 $e_g^2 + t_{2g}$ 、 e_g^1 與 e_g^2 等空軌域, 而當隨著 x 的增加, 這些能量位子的吸收光譜圖的吸收強度是慢慢消弱, 這可各別說明了 Mn^{+3} 中的 $e_g^2 + t_{2g}$ 、 e_g^1 與 e_g^2 等空軌域慢慢減小, 這也就是 Mn^{+3} 隨著 Fe 摻雜而減少, 造成這些能量位子吸收強度的消弱。

(2)而在 529.2(B)與 530.8eV(D), 分別代表 Fe^{+3} 的 t_{2g} 與 e_g 等空軌域, 隨著 x 的增加, 這兩個空軌域所形成的吸收強度有逐漸增強的趨勢, 隨著 Fe 摻雜增加, 相對 Fe^{+3} 增加了, 於是增加 Fe^{+3} 的 t_{2g} 與 e_g 等空軌域, 而增加在 529.2、530.8eV 這兩能量位子的吸收強度。

(3)當 x 的變大時, 在 529.2 附近的包慢慢的由較寬廣的情形, 而漸漸地變陡, 由於 Mn^{+4} e_g 與 t_{2g} 是非常接近的, 而 Mn^{+3} $e_g^2 + t_{2g}$ 、 e_g^1 與 e_g^2 等空軌域的分佈是較寬廣的, 而隨 Fe 摻雜的增加, 使 Mn^{+3} 越來越少, 只留下 e_g 與 t_{2g} 較接近的 Mn^{+4} , 因此導致光譜圖漸漸變陡峭^[5]的原因之一。

(4)我們亦對各 x 值得 3d 吸收光譜圖, 以一樣的範圍(from 527eV to 532.5eV) 作面積之積分, 可得到下列面積, $A_{0.02}=2.86836$ $A_{0.07}=2.78074$ $A_{0.20}=2.54219$ $A_{0.5}=2.48402$, 可見隨著 x 的增加, 面積是漸漸變小的。此原因是由於 Fe^{+3} 空

軌域 t_{2g} 與 e_g 的態數和小於 $Mn^{+3} e_g^2 + t_{2g}$ 、 e_g^1 與 e_g^2 等空軌域態數和，於是當 Fe^{+3} 取代 Mn^{+3} 時，使吸收光譜圖面積有變小的趨勢。

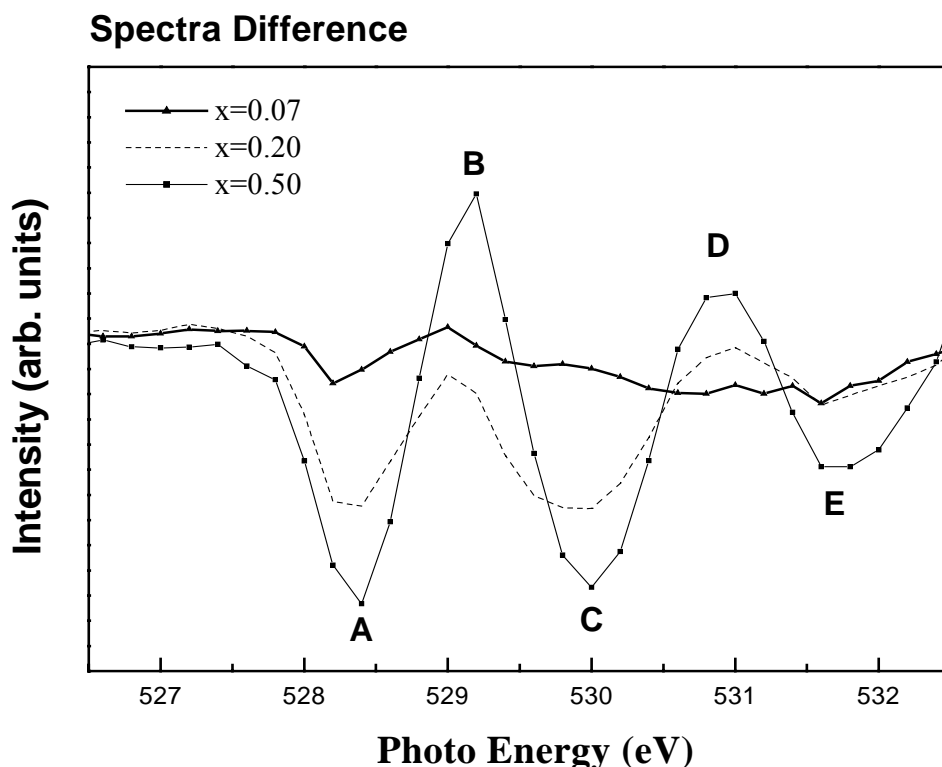



圖 12 過渡金屬 3d 與氧 2p 混成軌域之電子未佔據態的吸收光譜變動圖。以鐵的摻雜 $x=0.02$ 做為基準，將樣品 $x=0.07$ ， $x=0.20$ ， $x=0.50$ 依序的將 $x=0.02$ 扣除，得到以下的變化，用來觀察過渡金屬 3d 與氧 2p 混成軌域之電子未佔據態的變動是如何。

在未摻 Fe 時 $Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ ($x=0$)，可知 Mn 的氧化數是 3.3 (其中 Nd = 3, Sr = 2、O = -2)這也亦謂 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 各佔 70%、30%，而隨 Fe 摻雜增加時，由 Mn K-edge Mn $L_{2,3}$ -edge 可觀察到，Mn 的平均價數是往 +4 價移動的，從 Fe $L_{2,3}$ 與 Fe K-edge 可確信 Fe 是 +3 價的，至於在又在 O K-edge 中又補證了這樣的一個推論，因此在鐵摻雜取代錳時，可以確定是 Mn^{3+} 被 Fe^{3+} 所取代。

我們由上述各吸收光譜的分析中可知，當 Fe 的摻雜是由 Fe^{3+} 去取代了 Mn^{3+} 的^[2]，而原先未以 Fe 取代時， $Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 包含了 $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ 具有雙交換機制，而此是造成金屬導電性的組態，主要是由於 Mn^{3+} 的 e_g 電子經由 O^{2-} 離子在 Mn^{3+} 與 Mn^{4+} 之間躍遷，造成的其多變的導電現象，而當 Fe^{3+} 去取代了 Mn^{3+} 時，使原先的 $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+} \rightarrow$ (i) $Fe^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ 與(ii) $Fe^{3+}-O^{2-}-Mn^{3+}$ ；當隨著鐵摻雜增多時，就狀況(i)由於 Fe^{3+} 去取代了 Mn^{3+} ，使得 Mn^{3+} 所提供經由 O^{2-} 離子躍遷的 e_g 電子，隨之減少，漸漸而缺乏可以去導電的 e_g 電子，而破壞了導電性；而就狀況(ii)由於 Fe^{3+} 中的 e_g 是填滿的，無法允許 Mn^{3+} 所提供的 e_g 電子經由 O^{2-} 離子躍遷到 Fe^{3+} 中的 e_g 填滿軌域，因此而阻礙了 Mn^{3+} 的 e_g 電子的躍遷行為，因此導致了絕緣的特性，所以當 Fe 的摻雜濃度越多時，造成越來越多的 $Fe^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ 組態，與越來越少的 $Fe^{3+}-O^{2-}-Mn^{3+}$ 組態，使得 $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ 此組態隨鐵的摻雜而相繼破壞，因此而破壞樣品原有的雙交換機制，這些也就是電阻越來越大主要原因。因此隨著 Fe 的摻雜，


$Nd_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}M_xO_3$ 漸漸由金屬性轉變成絕緣性。

在未摻雜任何過度金屬原子時， $Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 本身具有雙交換機制的 $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ 組態在低溫時是屬於鐵磁性的，而摻入 Fe 所產生的 $Fe^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ 與 $Fe^{3+}-O^{2-}-Mn^{3+}$ 此兩組態低溫時是屬於反鐵磁性排列，由此可見當鐵的摻雜越多時，增加了反鐵磁性而破壞了 $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ 組態的鐵磁性，因此漸漸增加了反鐵磁性，而減弱了鐵磁性。

Nd_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Cr_xO₃ 系列

1. Mn K-edge :

圖 13 為錳之 K 吸收邊緣光譜圖，根據偶極選擇原則 ($\Delta l = \pm 1$)，K 吸收邊緣主要為錳內層 1s 電子躍遷至 4p 空軌域所形成。圖中氧化物 MnO、Mn₂O₃ 和 MnO₂ 所具有錳的價數分別為 2+、3+ 和 4+。圖中虛線的位置是在 x=0.05 光譜的峰值最大值的的地方，我們不難發現在樣品的主要吸收邊緣位置，隨著 x 的增加時，峰值最大值與吸收邊緣並沒有往高能量位移的現象，顯示錳的平均價數並沒有隨著 Cr 的摻雜而改變。

2. Cr K-edge :

圖 14 為 Cr 的 K 吸收邊緣光譜，K 吸收邊緣根據偶極選擇原則 ($\Delta l = \pm 1$) 主要為鉻內層 1s 電子躍遷至 4p 空軌域所形成。圖中氧化物 Cr₂O₃ 具有鉻的價數為 3+。圖中虛線的位置是在 x=0.05 光譜的峰值最大值的的地方，而從圖上我們可以發現在所有這系列樣品的峰值最大值的的位置，均落在具有三價鉻的 Cr₂O₃ 的吸收邊緣位置，顯示了此系列中 Cr 的價數為 3+，而且峰值最大值的位置並沒有隨著 x 的增加，而有序性地往高能量移動的現象，這表示鉻的平均價數沒有改變。

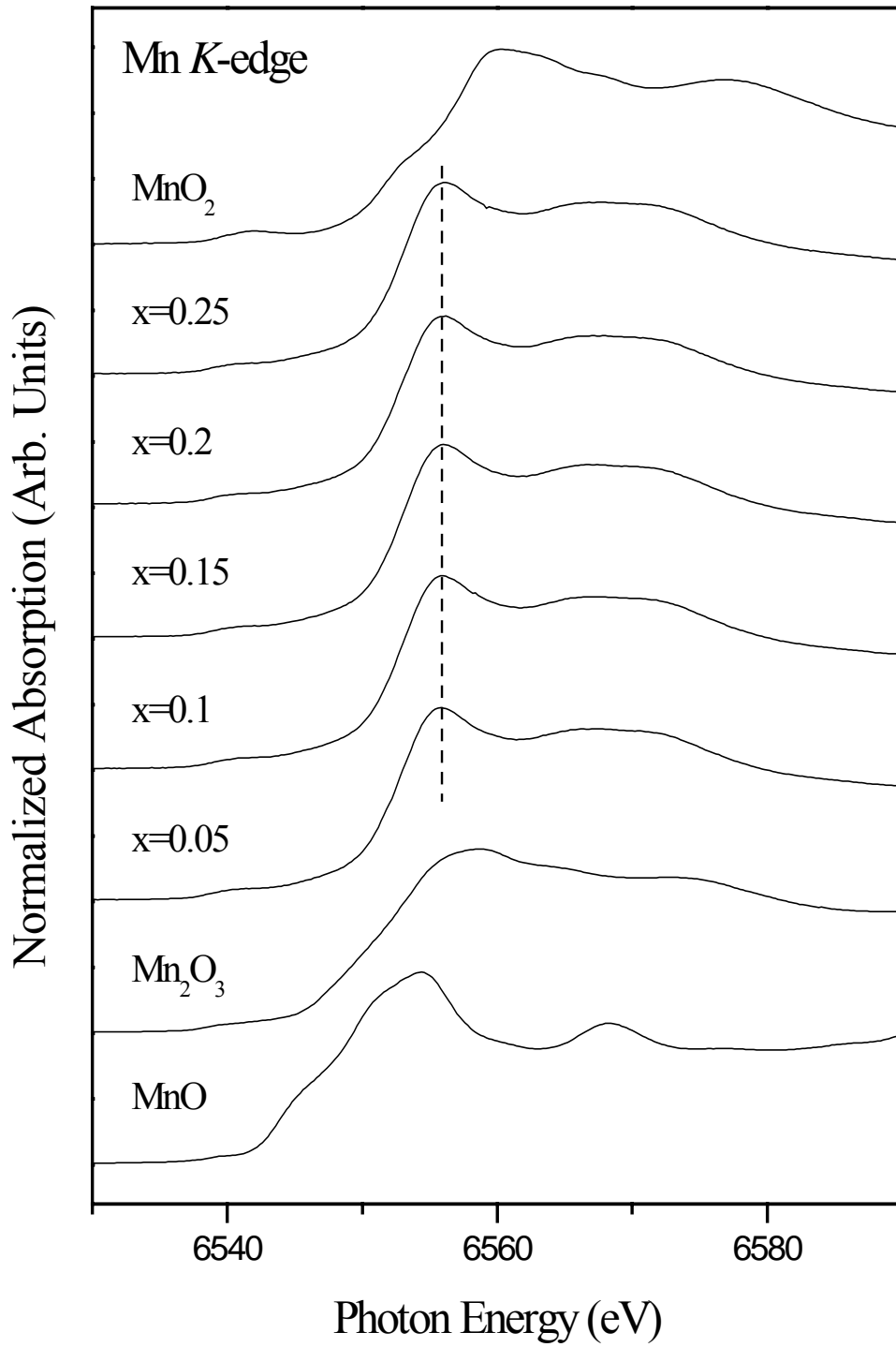


圖 13: $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ 和氧化物的 X 光吸收光譜圖。

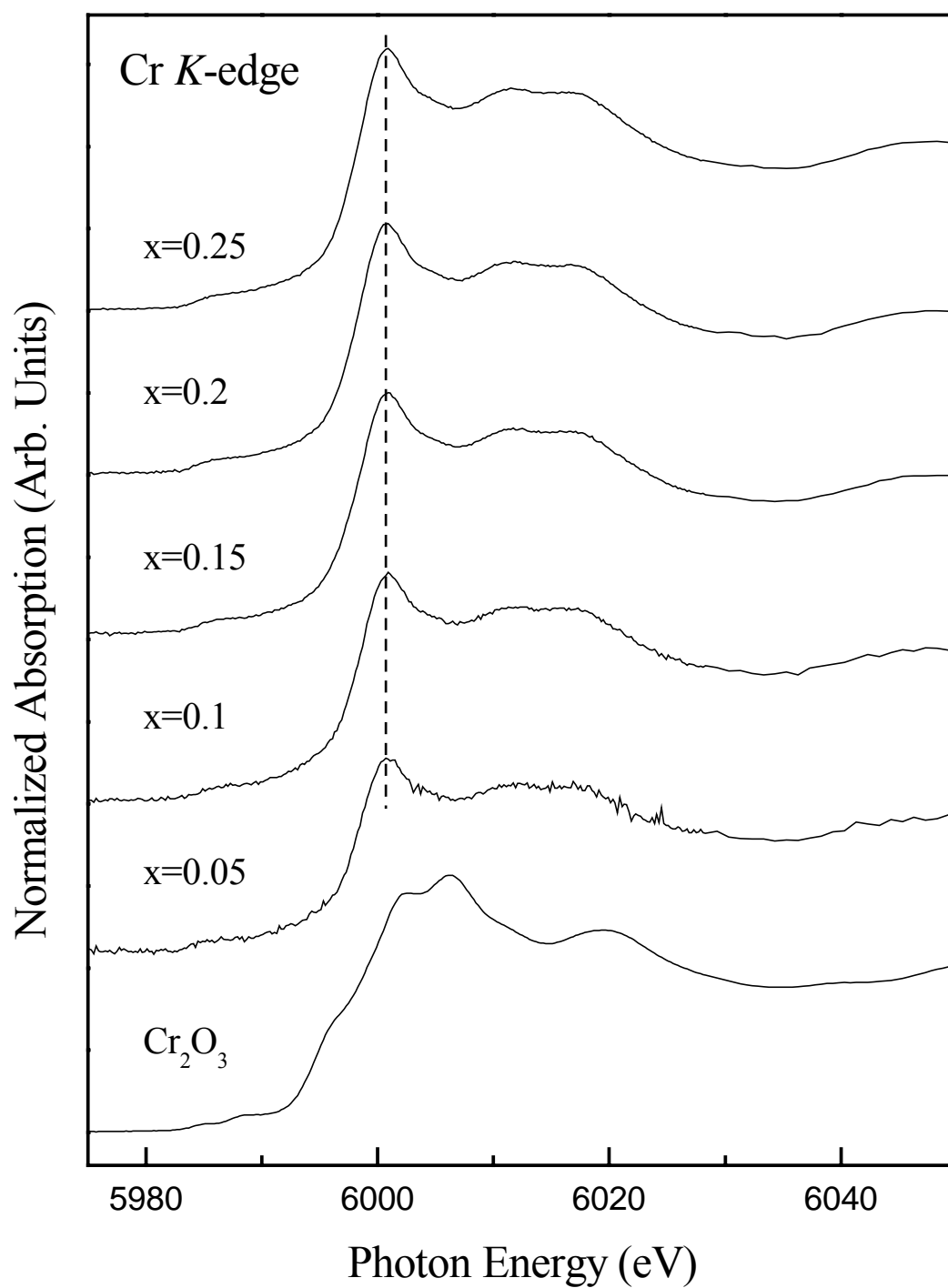


圖 14: $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ 系列和氧化物 Cr_2O_3 之 Cr K-edge 的 X 光吸收光譜圖

2. Mn $L_{2,3}$ -edge:

圖 15 為錳 $L_{2,3}$ 吸收邊緣的光譜圖，Mn 的 $L_{2,3}$ 吸收邊緣根據偶極選擇原則 ($\Delta l = \pm 1$) 主要為錳內層 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 電子躍遷至 $3d$ 空軌域所形成。在圖中氧化物 MnO_2 和 Mn_2O_3 所具有鐵的價數分別為 $4+$ 和 $3+$; 圖中虛線的位置是在鐵的 K 吸收邊緣 $x = 0.02$ 光譜的峰值最大值的的地方。從光譜圖上可以看到此系列樣品的 L_3 edge 並沒有隨著 Fe 摻雜增多時 (from $x=0.02$ to $x=0.5$), 往高能量位移, 而且樣品 L_3 edge 的形狀亦無明顯的改變, 這也又進一步顯示錳的平均價數沒有隨著 Cr 的摻雜而改變。

3. Cr $L_{2,3}$ -edge:

圖 16 為 Cr 的 $L_{2,3}$ 吸收邊緣的光譜, $L_{2,3}$ 吸收邊緣根據偶極選擇原則 ($\Delta l = \pm 1$) 主要為鐵內層 $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$ 電子躍遷至 $3d$ 空軌域所形成。但在關於這系列樣品, 由於 Cr 的 L_3 與 L_2 edge 是緊接著著 O 的 K edge 之後, 而在 Cr $L_{2,3}$ -edge 的前景, 卻受到了 O 的 K edge 所影響, 導致 Cr $L_{2,3}$ -edge 的前景陡斜不一致, 因此無法對此 edge 做進一步的數據處理。

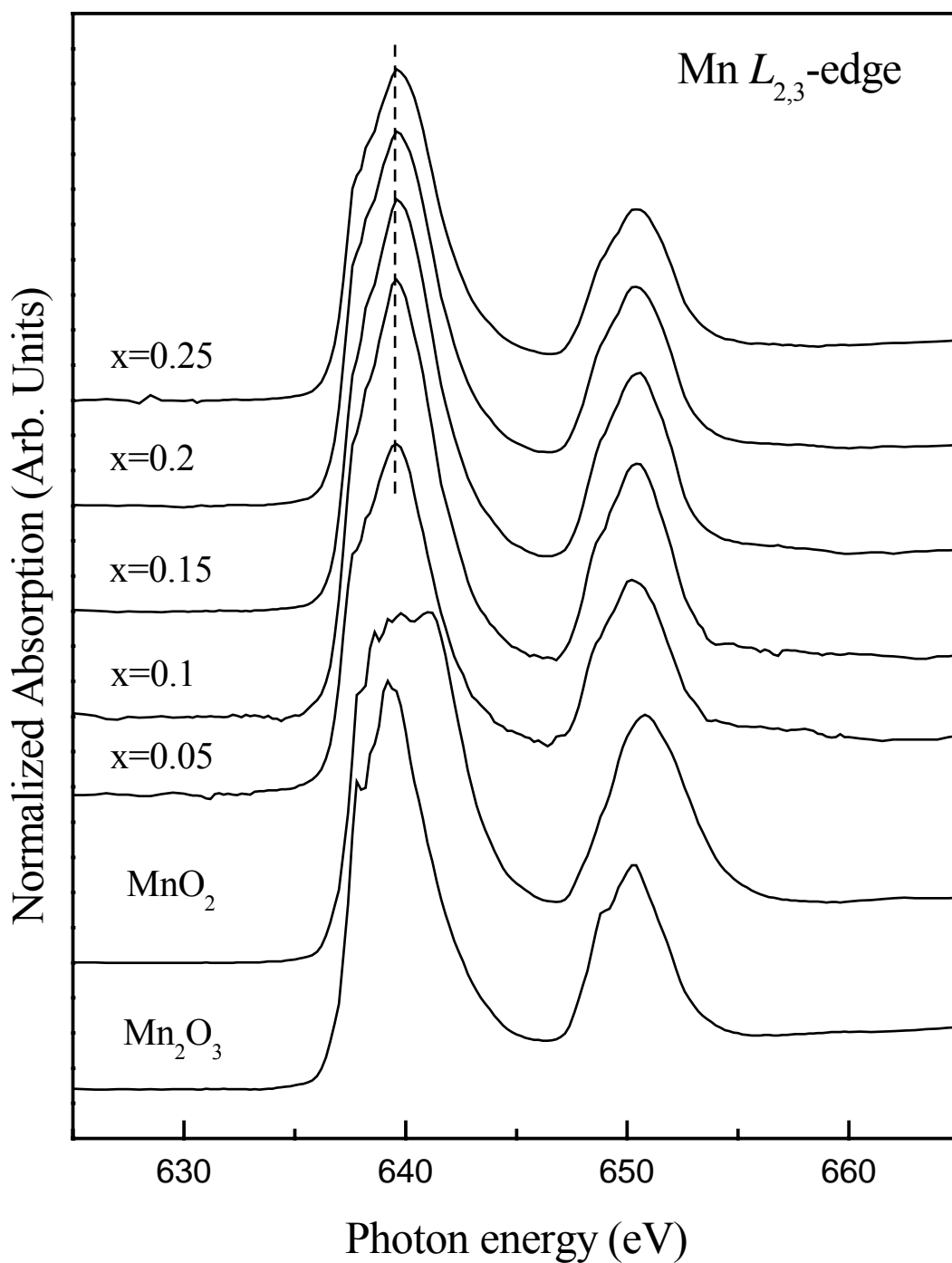


圖 15: $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$ 系列和氧化物 MnO_2 、 Mn_2O_3 之 Mn $L_{2,3}$ -edge 的 X 光吸收光譜圖

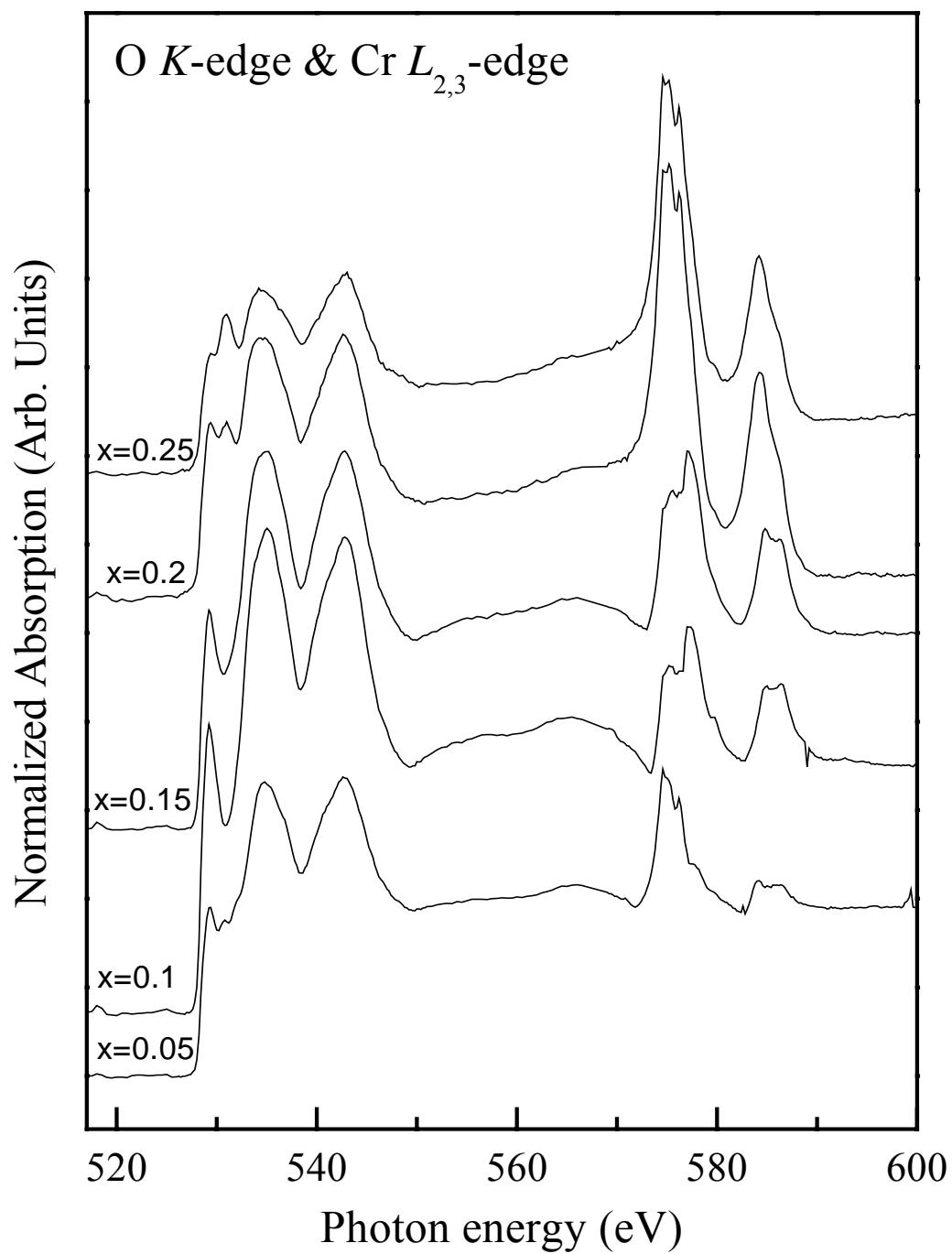


圖 16: $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$ 系列之 O K-edge 與 Cr $L_{2,3}$ -edge 的 X 光吸收光譜圖

5. O K-edge :

圖 17 為氧的 K 吸收邊緣光譜，根據偶極選擇原則($\Delta l = \pm 1$)主要為氧內層 $1s$ 電子躍遷至 $2p$ 空軌域所形成。圖中氧化物 Mn_2O_3 、 MnO_2 和 Cr_2O_3 是用來比較樣品。

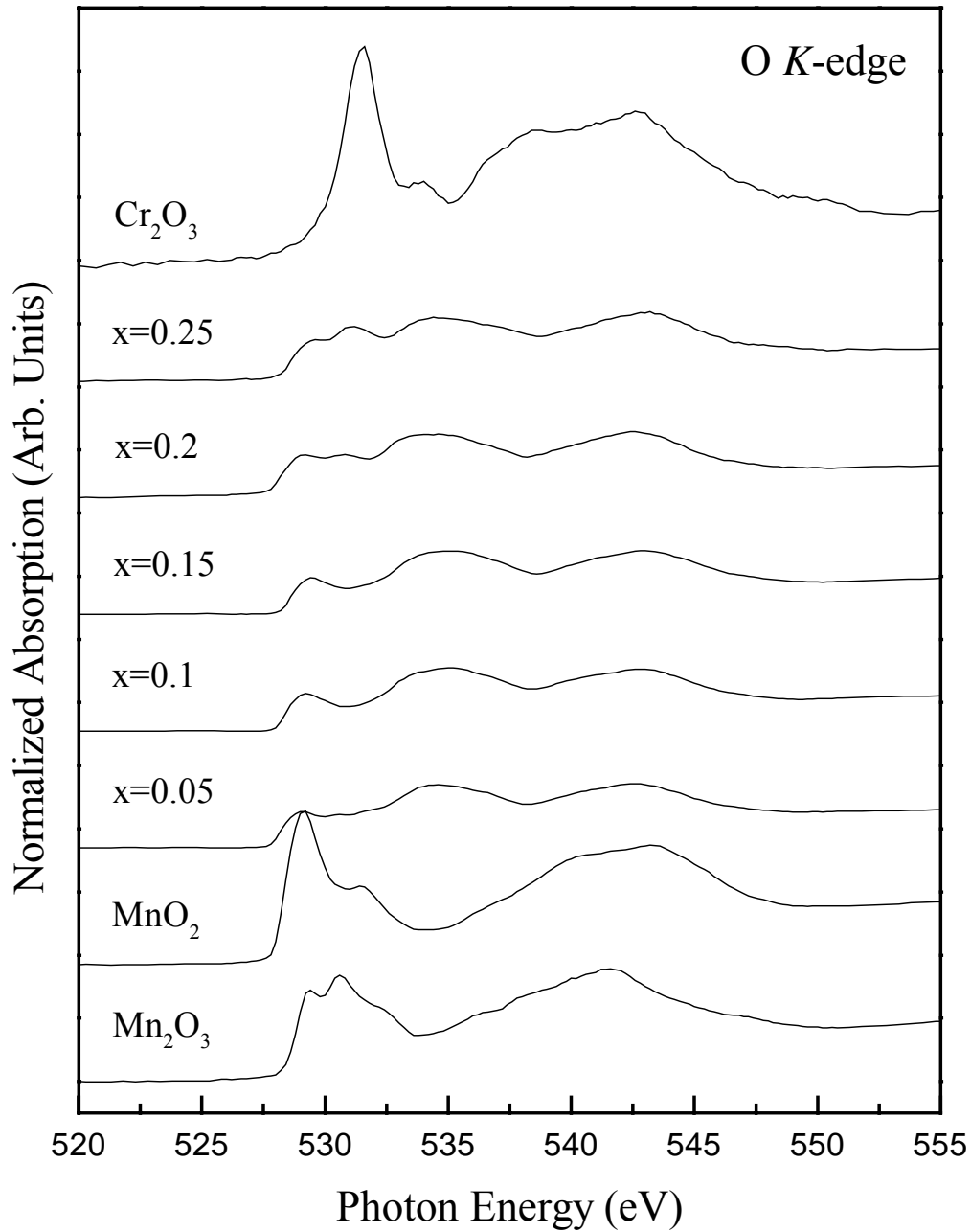


圖 17: $Nd_{0.7}Sr_{0.3}(Mn_{1-x}Cr_x)O_3$ 系列和氧化物 Mn_2O_3 、 MnO_2 、 Cr_2O_3 之 O K-edge 的 X 光吸收光譜圖。

圖 18 中我們發現光譜圖呈現三個主要吸收的特徵(feature)結構，能量在 529.2eV 附近主要為氧 2p 軌域與過渡金屬 3d 軌域的混成，在 534.6eV 附近為氧 2p 軌域和 Nd 5d 軌域的混成，而能量在 542.6eV 附近則主要為氧 2p 軌域與過渡金屬 4sp 軌域的混成^[4,5]。

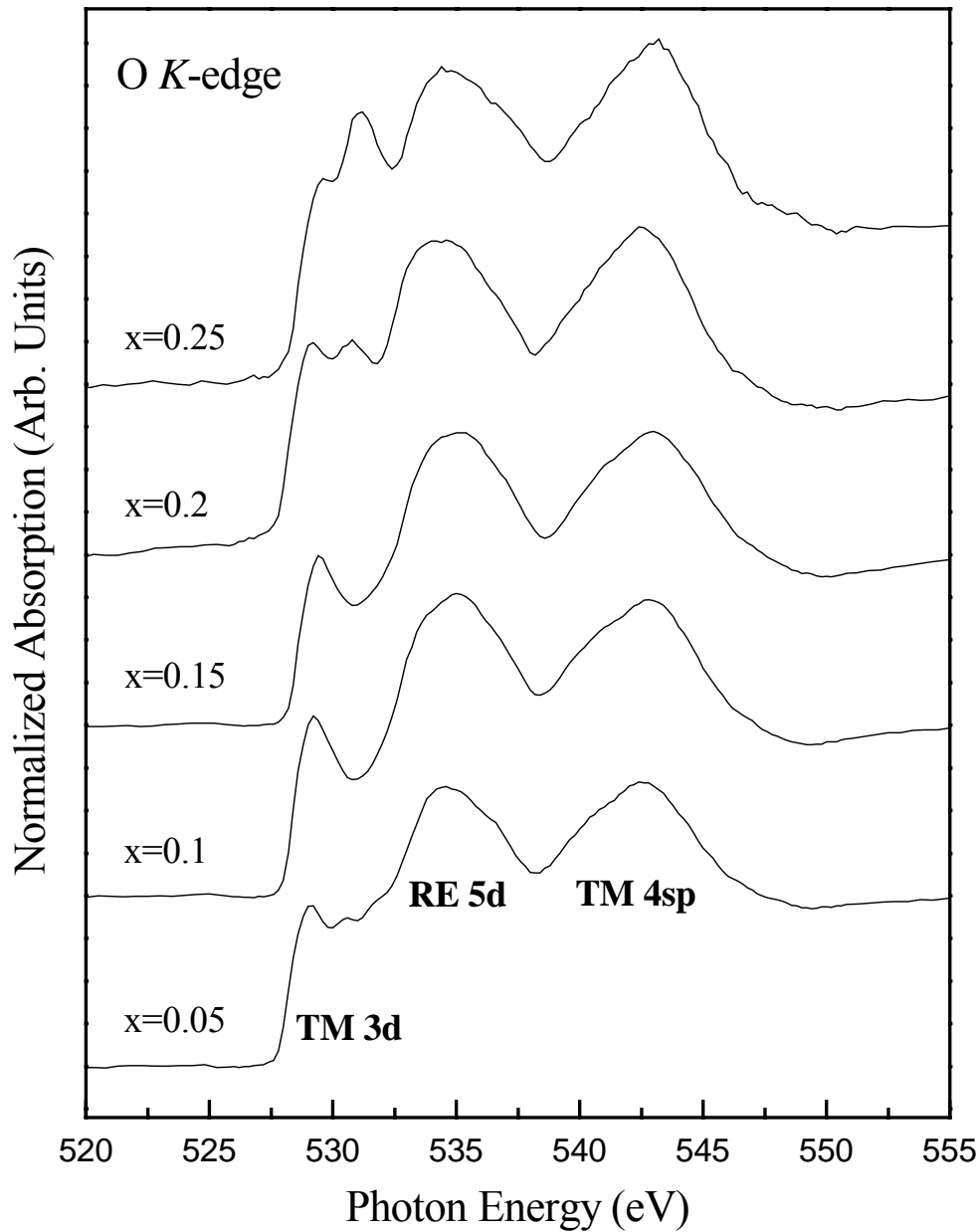


圖 18: $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$ 系列之 O K-edge 的 X 光吸收光譜圖。在 $x=0.05$ 光譜圖下的符號代表著每個結構的主要特性。

接下來我們就對氧 2p 軌域與過渡金屬 3d 軌域混成的光譜圖做近一步的分析，於是我們以 Cr 摻雜 $x=0.05$ 時的光譜圖做為基準，將樣品 $x=0.1$ 、 $x=0.15$ 、 $x=0.20$ 、 $x=0.25$ 依序將 $x=0.05$ 扣除後，取一適當的能量範圍後，得到過渡金屬 3d 與氧 2p 混成軌域之電子未佔據態的光譜圖變化，如圖 19 所示，用來觀察過渡金屬 3d 與氧 2p 混成軌域之電子未佔據態的變動是如何。就 Cr K-edge 而言，已知 Cr 為 +3 價，隨著 Cr^{3+} 摻雜，我們可以明顯的看到在 531eV 與 533.2eV 這兩個能量位子的吸收強度有相應增強的趨勢。

在屬於 corundum 結構的 Cr_2O_3 ^[8]，由於八面晶格場 E_{cf} 的影響，使得 3d 電子軌域分裂成三重簡併的 t_{2g} 與二重簡併的 e_g 電子軌域 (如圖 20); 又由於自旋交換作用 E_{exch} 使能階分裂成 spin-up 和 spin-down，於是又分裂成 t_{2g} 、 e_g 、 t_{2g} 與 e_g 。此樣品(屬於 +3 價的 Cr)其 2p 軌域與 3d 軌域的混成的空軌域， $e_g + t_{2g}$ 與 e_g 與等兩個主要峰值可以對應到 531.4eV 與 533.7eV 這兩個能量位子，似乎有點接近我們樣品中所觀察到的情形。於是我們認為 Cr^{3+} 摻雜增加時，在 531eV 與 533.2eV 這兩個能量位子的吸收強度增強的貢獻 (圖 20)，來至 Cr^{3+} 的 $e_g + t_{2g}$ 與 e_g 與等兩個主要吸收峰值。

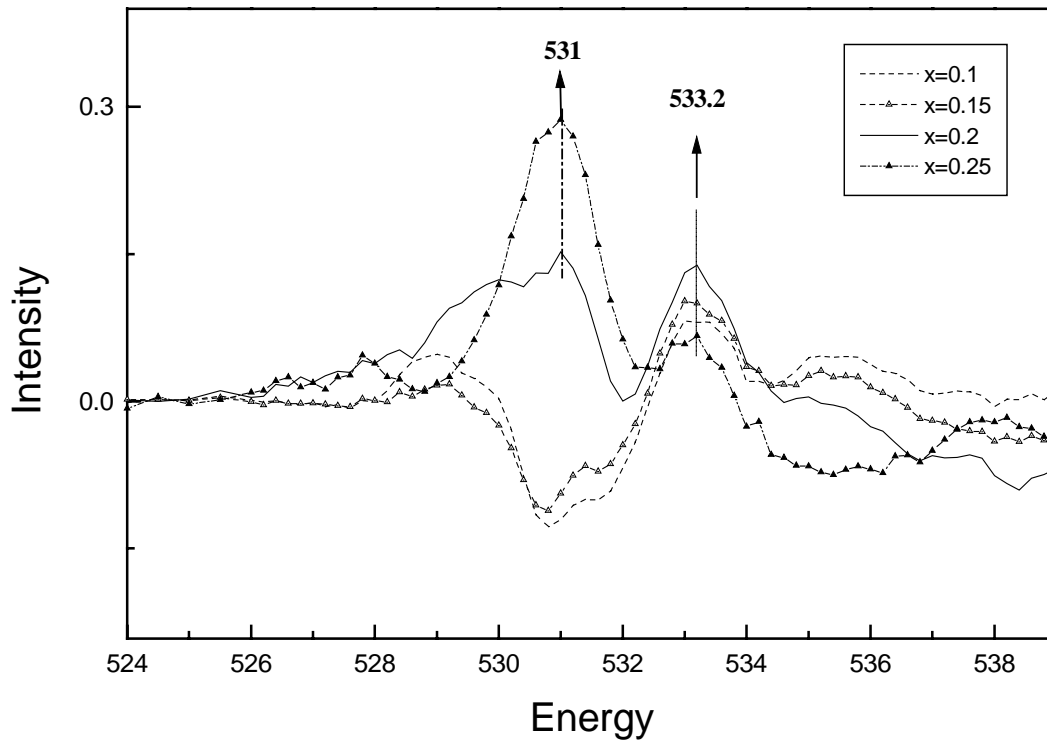


圖 19 過渡金屬 3d 與氧 2p 混成軌域的電子未佔據態之吸收光譜變動圖。以 Cr 摻雜 $x=0.05$ 做為基準，將樣品 $x=0.1$ 、 $x=0.15$ 、 $x=0.20$ 、 $x=0.25$ 扣除依序得將 $x=0.05$ 扣除，得到以上的變化，用來觀察過渡金屬 3d 與氧 2p 混成軌域之電子未佔據態的變動是如何。

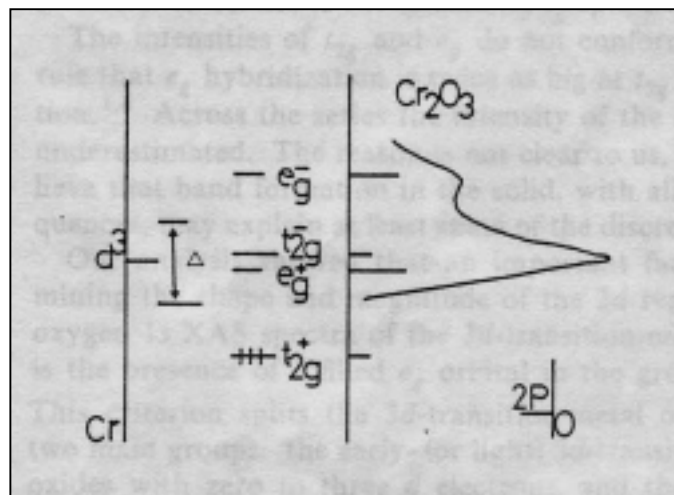


圖 20: 取自 ref 19, Cr_2O_3 中 Cr (3d) 電子軌域的能階與吸收強度分佈圖。 Cr_2O_3 的八面晶格場分裂能 $E_{\text{cf}} = 2.3\text{eV}$ ，自旋交換作用能 $E_{\text{exch}} = 2.7\text{eV}$ 其中 $E_{\text{exch}} > E_{\text{cf}}$ 所以 Fe 3d 電子是屬於高自旋組態 (high spin configuration)， Cr^{3+} 有 3 個 d 軌域電子，所以僅填滿 t_{2g} 。

再未摻 Cr 時 $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x=0$)，可知 Mn 的氧化數是 3.3 (其中 Nd = 3 Sr = 2 O = -2)這也亦謂 Mn^{3+} 與 Mn^{4+} 各佔 70% 30% 就 Cr K-edge 而言，已知 Cr 為+3 價;而就 Mn K-edge 與 Mn $L_{2,3}$ -edge 而言，可知道 Mn 的平均價數是沒有改變的;所以隨著 Cr 摻雜時，我們推論應當是由 Cr^{3+} 去各別取代了 Mn^{3+} 與 Mn^{4+} 。

我們由上述各吸收光譜的分析中可知，當 Cr 的摻雜是由 Cr^{3+} 去各別取代了 Mn^{3+} 與 Mn^{4+} ，而原先未以 Cr 取代時， $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 包含了 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ 此雙交換機制，而此是造成金屬導電性的機制，主要是由於 Mn^{3+} 的 e_g 電子經由 O^{2-} 離子在 Mn^{3+} 與 Mn^{4+} 之間躍遷，造成的其多變的導電現象，而當 Cr^{3+} 去取代了 Mn^{3+} 時，使原先的 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+} \rightarrow$ (i) $\text{Cr}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ 與(ii) $\text{Cr}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}$;當隨著 Cr 摻雜增多時，就狀況(i)由於 Cr^{3+} 去取代了 Mn^{3+} ，使得 Mn^{3+} 所提供經由 O^{2-} 離子躍遷的 e_g 電子，隨之減少，漸漸而缺乏可以去導電的 e_g 電子，而破壞了導電性;而就狀況(ii) $\text{Cr}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}$ 具有一雙交換機制，就 Cr^{3+} 有 3 顆 3d 電子，因此 Cr^{3+} 3d 電子軌域中的 t_{2g} 軌域是填滿得，至於 e_g 是空軌域，因此允許 Mn^{3+} 所提供的 e_g 電子經由 O^{2-} 離子躍遷到 Cr^{3+} 中的 e_g 空軌域，但是我們所要注意的是， Cr^{3+} 所提供的 e_g 空軌域的能階(約 531eV)是比原先 Mn^{4+} 所提供的 e_g 空軌域還要高出許多的(見圖 21),是故 Mn^{3+} 的 e_g 電子勢必更大的能量來達成躍遷行為，造就成一個比 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ 還弱的導電機制。

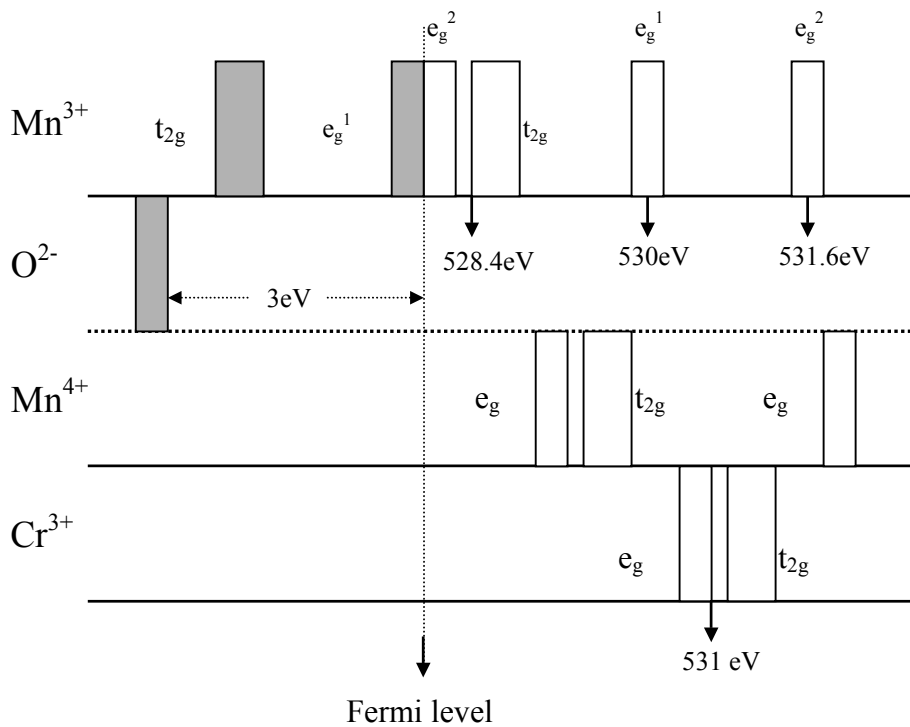


圖 21: 各 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 、 Cr^{3+} 等過渡金屬元素的 3d 電子與 O^{2-} 之混成軌域相對的電子能階關係圖。由參考文獻[2,17-19]中比較得來。

參考文獻

- [1] K. H. Ahn, X. W. Wu, K. Liu, and C. L. Chien, J. Appl. Phys. **81**, 5505 (1997).
- [2] Ashutosh Tiwari and K. P. Rajeev, J. Appl. Phys. **86**, 5175 (1999).
- [3] 林盛裕,超巨磁阻(Nd,Sr) MnO_3A 塊材與薄膜之磁阻及磁性研究,國立台灣大學材料科學與工程學研究所碩士論文.
- [4] M. Abbate, F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, A. Fujimori, G. A. Sawatzky, M. Takano, Y. Takeda, H. Eisaki and S. Uchida, Phys. Rev. B **46**, 4511 (1992).

[5] M. Abbate, G. Zampieri, F. Prado, A. Caneiro, A.R.B. de Castro, Solid State Communications **111**, 437 (1999)

[6] S. Satpathy, Zoran S. Popovic and Filip R. Vukajlovic, Phys. Rev. L **76**, 960 (1996).

[7] S. Satpathy, Zoran S. Popovic and Filip R. Vukajlovic, J. Appl. Phys. **79**, 4555 (1996).

[8] F. M. F. de Groot, M. Grioui, J. C. Fuggle, G. A. Sdwarzky, and H. Petersen, Phys. Rev. B **40**, 5715 (1989).