

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)(\text{Mn}_{1-y}\text{D}_y)\text{O}_{3-z}$ 化合物磁性的研究

計畫編號：NSC 89-2113-M-032-022

執行期限：89年8月1日至91年1月31日

主持人：王啟銘 淡江大學化學系

計畫參與人員：金之豪, 栗正坤 淡江大學化學系

### 一、摘要

以檸檬酸鹽先驅物法製備具有鈦酸鈣結構的 $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$ 、 $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_3$  和  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}(\text{Mn}_{1-z}\text{Cr}_z)\text{O}_3$  三系列巨磁阻樣品。在  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{A} = \text{Sr}$  或  $\text{Ca}$ ) 的系列樣品中，由 X 光吸收光譜得知，以  $\text{Sr}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  取代  $\text{La}^{3+}$ ，會使  $\text{Mn}^{3+}$  之電子組態移往  $\text{Mn}^{4+}$  之電子組態 而  $\text{Cr}^{3+}$  取代  $\text{Mn}^{3+}$  時，也會發生相同的現象。由磁性量測得知，在  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  系列，隨著  $\text{Ca}^{2+}$  增加時，居禮溫度從 175K 上升至 275K ( $x = 0.4$ )。而在  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}(\text{Mn}_{1-z}\text{Cr}_z)\text{O}_3$  系列，當  $\text{Cr}^{3+}$  的含量增加時，卻會使居禮溫度下降。

**關鍵詞：**磁阻、居禮溫度、X 光吸收光譜

### Abstract

Three series of perovskite compounds,  $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$ ,  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_3$  and  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}(\text{Mn}_{1-z}\text{Cr}_z)\text{O}_3$ , were prepared. Using X-ray absorption spectroscopy, it was found that in  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{A} = \text{Sr}$  or  $\text{Ca}$ )

series, the  $\text{Mn}^{3+}$  state shifted to  $\text{Mn}^{4+}$  state as  $\text{Sr}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  increased. Similar result was observed in  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}(\text{Mn}_{1-z}\text{Cr}_z)\text{O}_3$  series as  $\text{Cr}^{3+}$  increased. The Curie temperature of  $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$  increased as  $\text{Ca}^{2+}$  increased, whereas it decreased in  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}(\text{Mn}_{1-z}\text{Cr}_z)\text{O}_3$  as  $\text{Cr}^{3+}$  increased.

**Keywords:** Magnetoresistance, Curie temperature, X-ray absorption spectroscopy

### 二、背景

巨磁阻(Giant Magnetoresistance)效應乃屬磁阻(Magnetoresistance)效應的一種。磁阻效應意指材料因感測到磁通量的變化，而產生電阻值變化的現象。

因高溫超導體之研究，造成過渡金屬氧化物的合成與特性被大家所重視。具鈦酸鈣結構之稀土族的錳系化合物，如  $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{R} = \text{稀土}$ ,  $\text{A} = \text{Ba}$ ,  $\text{Sr}$  或  $\text{Ca}$ )，其磁阻效應比一般傳統的巨磁阻材料要大數十倍<sup>(1)</sup>，此新材料因此稱之為龐磁阻(Colossal Magnetoresistance)化合物。

在 1993 年 Chanara 等人<sup>(1)</sup>合成具鈦酸鈣結構的磁性錳系氧化合物  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ，在  $T_N$  (Néel Temperature) 以下發現此材料 a-b 平面具巨鐵磁性 (ferromagnetic)，而沿其 c 軸卻具一反鐵磁性 (antiferromagnetic)。於 a-b 面具鐵磁性之  $\text{MnO}_2$  平面，被不具磁性的 La(Ca)-O 單層分開，此種自旋結構對研究巨大磁阻效應而言，是開創性的發現。

1995 年 Mahesh 等人<sup>(2)</sup>合成  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  (A = Sr 或 Ca) 化合物，發現在 250K 有一絕緣體-金屬之轉變的現象。1996 年 Mahendiran 等人<sup>(3)</sup>合成  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  (A = Sr 或 Ca) 系列化合物，對其結構和電子的傳遞做一個完整的探討，發現在這系列的化合物中存在三種結構，分別是正交晶相 (orthorhombic)、斜方晶相 (rhombohedral) 和立方晶相 (cubic)。且結構會隨著  $\text{Mn}^{4+}$  的含量而改變，當  $\text{Mn}^{4+}$  的含量增加時，化合物的結構會由正交晶相轉變至斜方晶相，再至立方晶相。

一般為了發現新的磁阻材料，除了以化學取代產生之內在壓力變化外，並可藉由外在之壓力改變(稱之為物理加壓<sup>(4,5)</sup>)與氧缺陷<sup>(6)</sup>使材料之性質改變。但以化學取代時，在  $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  化合物中之位置以較小的離子取代時，會使  $\text{MnO}_6$  有扭曲的現象，而使  $\text{MnO}_2$  平面之 Mn-O-Mn 角度小於  $180^\circ$ ，因此其電阻值會較高<sup>(2)</sup>。

自 Chanara 等人<sup>(1)</sup>合成  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  後，大部分研究均集中 La 系的化合物<sup>(2)</sup>，且一般認為陽離子的半徑越小，其磁阻值

越大。本研究合成  $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)(\text{Mn}_{1-y}\text{D}_y)\text{O}_{3-z}$  (A = Sr 或 Ca, D = Cr) 藉由  $\text{La}^{3+}$  與  $\text{Ca}^{2+}$  或  $\text{Sr}^{2+}$  不同價數之化學取代，離子半徑的改變，和不同過渡元素的相互取代 (如  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Mn}_{1-z}\text{Cr}_z\text{O}_3$ )，探討錳之價數變化、對結構、電性及磁性之影響。

### 三、實驗方法

本實驗以檸檬酸鹽先驅物法合成  $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$ 、 $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_3$  和  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}(\text{Mn}_{1-z}\text{Cr}_z)\text{O}_3$  三系列樣品。此法之優點在於可使金屬離子達到分子級的混合及均勻度高，可適用於大量生產。

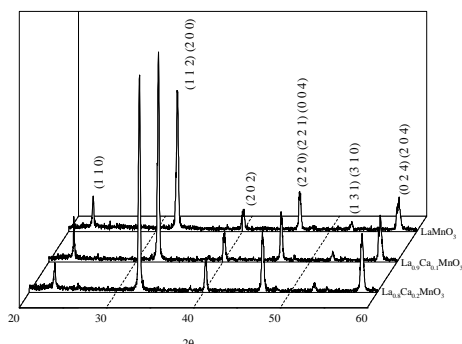
將所得粉末以  $950 \sim 1050^\circ\text{C}$  的溫度進行鍛燒 32 小時。目的在使不同的金屬化合物進行初步的結合，形成類似晶核的粉末。將鍛燒完的粉末加以研磨、加壓打片，於  $1200 \sim 1350^\circ\text{C}$  下進行燒結 24 小時。目的是使鍛燒時無法消除的雜相消去，並使產物晶粒黏結在一起。

利用 X-ray 粉末繞射儀鑑別材料是否為純相。利用 X 光吸收邊緣光譜法，藉以瞭解材料中 Mn 之價數。其方法為將樣品壓製成圓錠，並用導電碳膠固定。置入真空腔內，抽真空至  $10^{-9}$  torr，以防止固態樣品表面遭受污染而影響實驗結果。

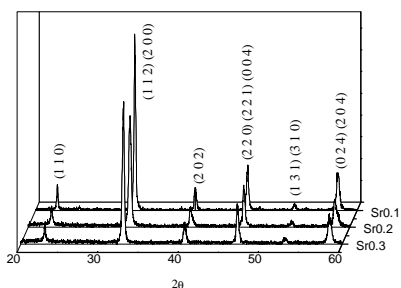
### 四、結果

利用檸檬酸鹽先驅物法，可得  $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$  ( $x = 0 \sim 0.4$ )、 $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_3$  ( $x = 0 \sim 0.4$ ) 和  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}(\text{Mn}_{1-z}\text{Cr}_z)\text{O}_3$  ( $z = 0 \sim 0.3$ ) 的單相樣品，圖一~三分別為三系列的 X-ray 繞射圖

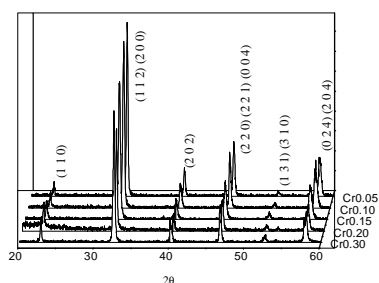
譜。三系列單相樣品，皆為正交晶相結構，且具 Pnma 的空間群。



圖一、 $(La_{1-x}Ca_x)MnO_3$  之 X-ray 繞射圖譜



圖二、 $(La_{1-x}Sr_x)MnO_3$  之 X-ray 繞射圖譜



圖三、 $La_{0.9}Sr_{0.1}(Mn_{1-z}Cr_z)O_3$  X-ray 繞射圖譜

以 GUIN 及 LATT 程式計算三系列的晶胞參數，列於表一、二和三。

表一、 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  系列樣品的晶胞參數

X	A(Å)	B(Å)	c(Å)	V(Å <sup>3</sup> )
---	------	------	------	--------------------

0	5.4490	5.4997	7.7455	231.27
0.1	5.4403	5.4685	7.7348	230.11
0.2	5.4247	5.4687	7.6909	228.16
0.3	5.4091	5.4687	7.6469	226.20
0.4	5.3956	5.4322	7.6243	223.47

表二、 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  系列樣品的晶胞參數

X	A(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å <sup>3</sup> )
0.1	5.448	5.667	7.752	239.32
0.2	5.560	5.697	7.740	245.18
0.3	5.560	5.692	7.740	244.95
0.4	5.538	5.605	7.652	237.53

表三、 $La_{0.9}Sr_{0.1}Mn_{1-z}Cr_zO_3$  樣品的晶胞參數

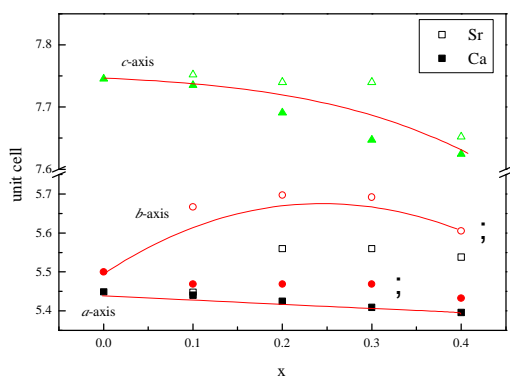
Z	A(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å <sup>3</sup> )
0.05	5.560	5.662	7.776	244.8
0.10	5.586	5.654	7.752	244.86
0.15	5.586	5.665	7.756	245.33
0.20	5.560	5.667	7.774	244.95
0.30	5.633	5.633	7.714	244.79

由圖四可知，在  $La_{1-x}A_xMnO_3$  (A = Sr 或 Ca) 系列，隨著 Sr 或 Ca 的含量上升，a 和 b 軸皆有上升趨勢，c 軸則為下降趨勢。

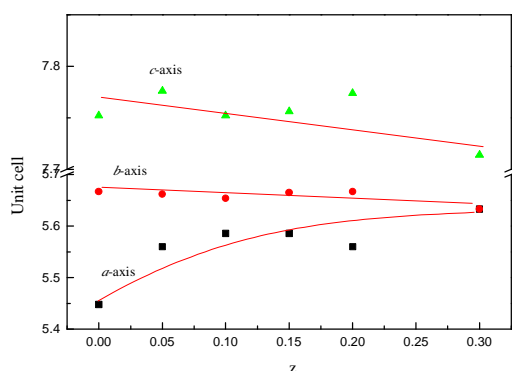
圖五是  $La_{0.9}Sr_{0.1}(Mn_{1-z}Cr_z)O_3$  系列晶胞參數對取代量的關係圖，隨取代量的增加，a 軸皆有上升的趨勢，b 軸則沒有太大的變化，c 軸則為下降的趨勢。

以 X 光吸收近邊緣結構光譜，進行 Mn 離子價數的分析。錳 2p-edge 的 XANES 的能量範圍在 635~665eV，由圖六得知錳的 2p-edge XANES 有兩個寬廣的吸收峰，即  $Mn(2p_{3/2,1/2})$  其原因是由於自旋軌域分裂 (spin-orbital splitting) 造成的，其兩波峰能量的差異約為 11.20eV。此方法是將內層電子激發至未佔滿的激發態，由於不同價數的錳，具不同的束縛能 (binding energy)，因此具不同的化學位移，而將錳的價數定出。由圖六得知，隨著鹼土族元素取代量

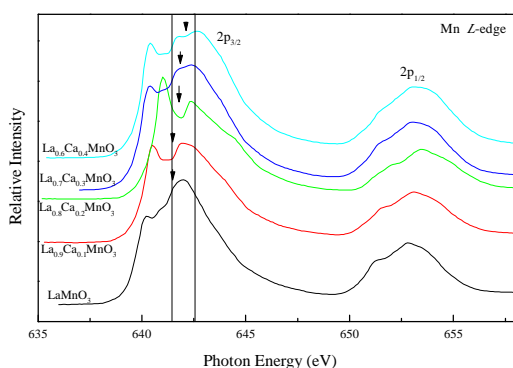
的增加，則錳的混合價數由  $Mn^{3+}$  電子組態往  $Mn^{4+}$  電子組態位移。



圖四、 $La_{1-x}A_xMnO_3$  系列樣品 ( $A = Sr, Ca$ ) 的晶胞參數對取代量的關係圖

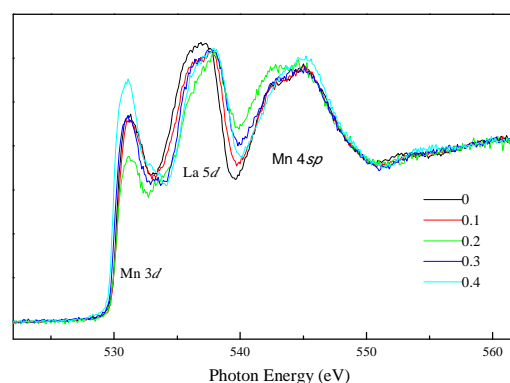


圖五、 $La_{0.9}Sr_{0.1}(Mn_{1-z}Cr_z)O_3$  系列樣品的晶胞參數對取代量的關係圖



圖六、 $(La_{1-x}Ca_x)MnO_3$  之 Mn-2p 吸收光譜圖

如圖七( $La_{1-x}Ca_x$ ) $MnO_3$  ( $x = 0 \sim 0.4$ ) 樣品的 O-1s 近緣吸收光譜，經過歸一化即能量校正的結果，譜線的特徵在 520 ~ 560eV 的部分，每個樣品都相當一致，而在約 531.2eV 附近的強度隨著 Ca 的摻雜而變化。而經過判定 531.2eV 附近的波峰為 Mn3d 的能帶 535eV 附近的波峰為 La 5d 的能帶 而 545eV 附近的波峰為 Mn 4sp 的能帶。



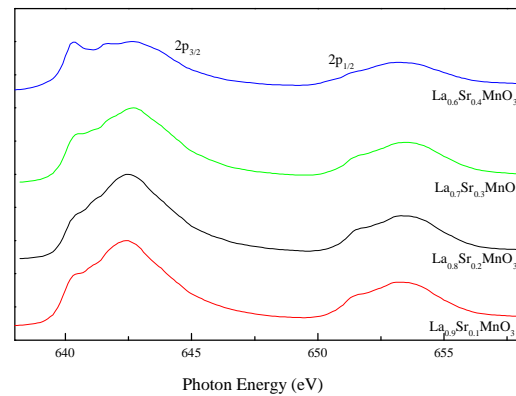
圖七、 $(La_{1-x}Ca_x)MnO_3$  之 O-1s 近緣吸收光譜圖

而圖八為 $(La_{1-x}Sr_x)MnO_3$  的 Mn-2p 吸收光譜圖，圖九為 $(La_{1-x}Sr_x)MnO_3$  之 O-1s 近緣吸收光譜圖，所得到的結果與 $(La_{1-x}Ca_x)MnO_3$  相同。而圖十為 $La_{0.9}Sr_{0.1}(Mn_{1-z}Cr_z)O_3$  的 Mn-2p 吸收光譜圖，圖十一為 $La_{0.9}Sr_{0.1}(Mn_{1-z}Cr_z)O_3$  之 O-1s 近緣吸收光譜圖，所得到的結果與 $(La_{1-x}Ca_x)MnO_3$  相同。表四為三系列樣品的吸收峰能量和錳之價數。由表上可以清楚得知，隨著 Ca 或 Sr 取代量的增加， $Mn^{4+}$  的含量增加。

以超導量子干涉儀 (SQUID) 測量  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  和  $La_{0.9}Ca_{0.1}Mn_{1-z}Cr_zO_3$  樣品的磁性，以零場冷卻 (zero field cooled) 的測

量方式, 在外加磁場為 100 高斯下從 4K 量測至 300K。由圖十二得知,  $x = 0.3$  之磁化量最大約為  $76(10^{-3} \text{ emu}/(\text{gG}))$ 。隨著  $x$  增加, 居禮溫度也會上升 由 175K 上升至 275K。且當  $x = 0.3$  和 0.4 時, 在 275K( $T_{\text{co}}$ ) 又各有一 charge ordering state 此種現象亦在  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ <sup>(7)</sup> 和  $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$ <sup>(8)</sup> 系列化合物中觀察到其溫度分別為 140K 和 250K。此乃因  $\text{Mn}^{3+}$  與  $\text{Mn}^{4+}$  於  $x = 0.4$  時, 呈現 50% 之混合狀態。由圖十三得知, 當 Cr 取代 Mn 時, 會使得  $T_C$  下降。

0.10	642.60	3.50
0.15	642.70	3.58
0.20	642.70	3.58
0.30	642.70	3.58



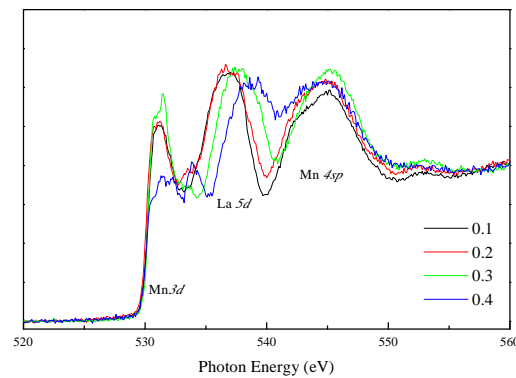
圖八、 $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_3$  之 Mn-2p 吸收光譜圖

表四、 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  和  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}(\text{Mn}_{1-z}\text{Cr}_z)\text{O}_3$  樣品的吸收峰能量和錳之價數

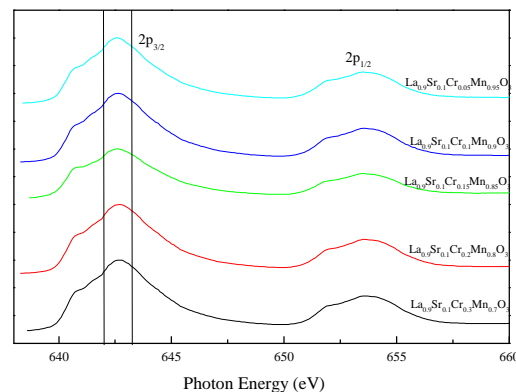
$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$	吸收峰能量	錳的價數
$\text{Mn}_2\text{O}_3$	642.00	3.00
$\text{MnO}_2$	643.20	4.00
0	642.00	3.00
0.1	642.10	3.08
0.2	642.20	3.17
0.3	642.40	3.33
0.4	642.60	3.50

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	吸收峰能量	錳的價數
$\text{Mn}_2\text{O}_3$	642.00	3.00
$\text{MnO}_2$	643.20	4.00
0	642.00	3.00
0.1	642.40	3.33
0.2	642.50	3.41
0.3	642.70	3.58
0.4	642.80	3.67

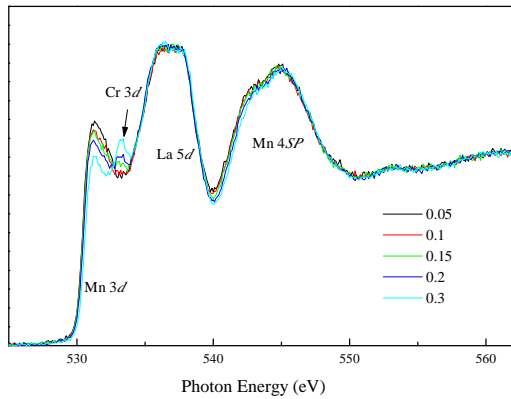
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Mn}_{1-z}\text{Cr}_z\text{O}_3$	吸收峰能量	錳的價數
$\text{Mn}_2\text{O}_3$	642.00	3.00
$\text{MnO}_2$	643.20	4.00
0.1	642.40	3.33
0.05	642.60	3.50



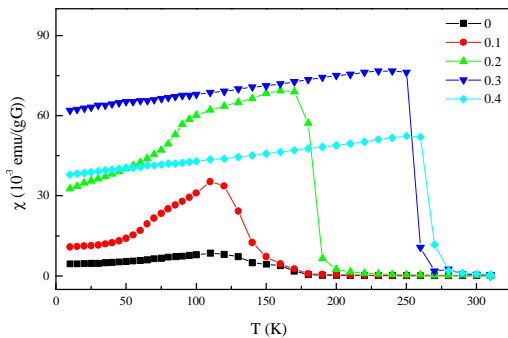
圖九、 $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_3$  之 O-1s 近緣吸收光譜圖



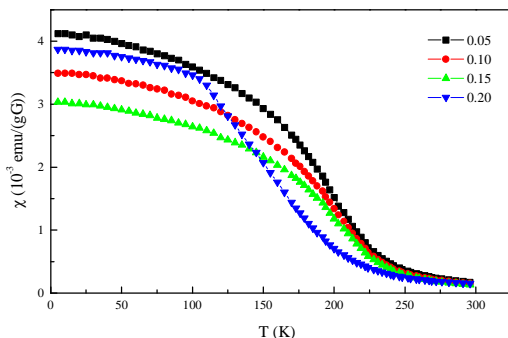
圖十、 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}(\text{Mn}_{1-z}\text{Cr}_z)\text{O}_3$  之 Mn-2p 吸收光譜圖



圖十一、 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}(\text{Mn}_{1-z}\text{Cr}_z)\text{O}_3$  之 O-1s 近緣吸收光譜圖



圖十二、 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  系列之磁化量與溫度的關係圖



圖十三、 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}(\text{Mn}_{1-z}\text{Cr}_z)\text{O}_3$  系列之磁化量與溫度的關係圖

## 五、結論與展望

綜合以上的結果，在  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  (A = Sr 和 Ca) 的系列樣品中，由 X 光吸收光

譜得知，以兩價的 Sr 和 Ca 取代三價的 La，會使錳的混合價數，由  $\text{Mn}^{3+}$  之電子組態移往  $\text{Mn}^{4+}$ ；之電子組態。而在  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}(\text{Mn}_{1-z}\text{Cr}_z)\text{O}_3$  系列中， $\text{Cr}^{3+}$  取代  $\text{Mn}^{3+}$  時，也會發生相同的現象。由磁性的量測得知，在  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  系列中，隨著 Ca 取代量的增加時，居禮溫度從 175K 上升至 275K ( $x = 0.4$ )。而在  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}(\text{Mn}_{1-z}\text{Cr}_z)\text{O}_3$  系列中，當 Cr 的含量增加時，卻會使居禮溫度下降。

本計劃原為三年計劃，卻莫名其妙被縮短為一年，無法完成磁阻之測量，也無法找出較好的磁阻材料，奈何！

## 六、參考文獻

- [1] K. Chanara, T. Ohno, M. Kasai and Y. Kozono, *Appl. Phys. Lett.*, **63** 1990 (1993).
- [2] R. Mahesh, R. Mahendiram, A. K. Raychaudhuri and C. N. R. Rao, *J. Solid State Chem.*, **144** 297 (1995).
- [3] R. Mahendiram, S. K. Tiwary, A. K. Raychaudhuri, T. V. Ramakrishnan, R. Mahesh and C. N. R. Rao, *Phys. Rev. B*, **53** 3348 (1996).
- [4] H. Y. Hwang, T. T. M. Palstra, S. W. Cheong and B. Batlogg, *Phys. Rev. B*, **52** 15046 (1995).
- [5] J. M. De Teresa, M. R. Ibarra, J. Blasco, J. Garica, C. Marquina, P. A. Algarabel, Z. Aronld, K. Kamenev, C. Ritter and R. von Helmolt, *Phys. Rev. B*, **54** 1187 (1996).
- [6] H. L. Liu, J. Gopalakrishnau, J. L. Peng, Q. Li, G. C. Xiong, T. Venkatesan and R. Li Greene, *Phys. Rev. B*, **51** 6143 (1995).
- [7] Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, H. Kuwahara and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **74** 5108 (1995).

[8] M. R. Lees, J. Barratt, G. Balakrishnan and D. McK. Paul, *Phys. Rev. B* **52** 14303 (1995).

附件：封面格式

## 行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

※※※

※

※ (La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>)(Mn<sub>1-y</sub>D<sub>y</sub>)O<sub>3-z</sub> 化合物磁性的研究 ※

※

※※※

計畫類別：  個別型計畫       整合型計畫

計畫編號： NSC89- 2113- M- 032- 022

執行期間： 89 年 8 月 1 日至 91 年 1 月 31 日

計畫主持人： 王啟銘 教授

計畫參與人員： 金之豪. 栗正坤

執行單位： 淡江大學化學系



中華民國 91 年 7 月 2 日