行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

超大磁阻材料的躍遷電導特性分析

<u>計畫類別</u>: 個別型計畫 <u>計畫編號</u>: NSC93-2112-M-164-001-<u>執行期間</u>: 93 年 08 月 01 日至 94 年 07 月 31 日 執行單位: 修平技術學院電機工程系

計畫主持人: 林振漢

計畫參與人員: 賴正文,周彥勳

報告類型:精簡報告

處理方式:本計畫可公開查詢

中 華 民 國 94 年 10 月 28 日

研究摘要:

關鍵詞:躍遷電導,超大磁阻,庫倫效應,金屬絕緣轉換,電阻網路模擬, 變程躍遷

本計畫重點在探討超大磁阻(Colossal Magnetoresistance CMR)材料 La_{1-x}Pb_xMnO₃在高溫範圍(T \geq T_C)順磁(PM)絕緣相的躍遷電導特性,其中包含CMR 材料的庫倫作用力效應(Coulomb Effects)對變程躍遷電導機制的影響,以及La位置 取代效應的磁傳輸特性變化。在庫倫作用力效應分析上,考慮在Mn氧化物的eg電 子在順磁絕緣狀態時,系統存在的非磁性無序位能(nonmagnetic random potential) 與eg電子之間的庫倫作用力,影響雙互換交互作用(double exchange interaction)與熱 激發躍遷(thermal activity hopping)。使用網路電阻模擬與滲流計算方法分析eg電子 的局域化長度,透過分數溫度倚變的實驗數據,確認CMR材料變程躍遷的電導機 制,即 $\rho(T) \propto \exp[(T_0/T)^n]$, n=1/2對應Shklovskii & Efros局域化機制。在La位置以 Nd離子取代的對CMR電導特性的影響分析上,由於晶格扭曲造成Mn離子間[Mn⁴⁺ $-O^2 - Mn^{3+}$] 變為較小鍵角,雙互換作用力減弱導致磁特性的下降與較低的居禮 溫度的Tc,較窄的 eg 電子能帶寬度與高電阻率。這將導致溫度在接近轉換溫度 T_E時,外加磁場會造成更大的磁阻率變化量。

英文摘要:

Keywords: Hopping conduction, Colossal magnetoresistance, Coulomb effects, Metal-Insulator Transition, Variable range hopping

We shall study the hopping conduction in the colossal magnetoresistance (CMR) materials La_{1-x}Pb_xMnO₃ when system was in paramagnetic (PM) insulator phase at the higher temperature range (T \geq T_c). We shall focus on the Coulomb interaction effects in CMR materials and substitution effects of La-sites. We consider the variable-range hopping conduction in the localization regime base on the Efros and Shklovskii model. By using the resister network simulation and percolation calculation, the localization length of e_g electrons can be evaluated to explore the possibility of the presence of the Coulomb interactions. We shall confirm the analysis results via the experimental data analysis of fraction temperature dependence of resistivity $\rho(T) \propto \exp[(T_0/T)^n]$, where n=1/2 for the Shklovskii & Efros localization regime. For the substitution effects of La-site in CMR material, the substitution of Nd, Pr decrease the bond angle of [Mn⁴⁺- $O^{2-}-Mn^{3+}$ due to crystallographic distortion, the weak double exchange interaction resulting in the decreased ferromagnetism and low Curie temperature T_c , and narrow e_e electron bandwidth and high resistivity. It shall lead to increase in the magnetoresistance ratio for the great quantity of decrease in resistivity by an external field and change hopping conduction behavior at the temperature near Tc.

一、前言

超大磁阻(Colossal Magnetoresistance)或 CMR 材料 R_{1-x}A_xMnO₃ (R=La,Nd,Pr; A=Ca,Sr,Ba,Pb)具有特殊的磁傳輸特質[1]。在 0.2<x<0.5 添加元素的範圍內,材 料由低溫順磁性(PM)絕緣體,隨溫度升高轉變為鐵磁性(FM)金屬導體。近年來焦點 集中在量子局域化效應(quantum Localization effect)的研究上,尤其是高溫絕緣範 圍,顯示存在一分數電阻溫度倚變的變程躍遷-VRH(Variable Range Hopping)。VRH 電導現象普遍存在半導體或顆粒金屬系統中,當 n=1/4 對應 Mott 定律;若考慮傳導 電子間存在庫倫交互作用力時,n=1/2 結果可由 Shklovskii & Efros 局域化 VRH 機制 解釋[2,7-8],局域化電導機制是否存在超大磁阻材料,有待進一步的釐清。

此外,La_{0.7}Pb₃MnO₃超大磁阻材料的鈣鈦礦晶格結構中,La 位置部份由 Nd,或 Pr 取代,晶格扭曲造成磁特性的影響,一般研究探討論中,晶格結構變形扭曲,使 得[Mn⁴⁺-O²⁻-Mn³⁺]的鍵角變小,導致鐵磁性減弱,電阻率增加,增強超大磁阻.. 等現象 [6]。這亦需要實驗分析與模擬計算證實,以了解其的內涵。

二、研究目的

探討超大磁阻 (Colossal Magnetoresistance CMR) 材料La_{1-x}Pb_xMnO₃在高溫範圍 (T≥T_C)順磁(PM)絕緣相的電導躍遷特性。研究的重點包括下列問題:

1. CMR 材料的庫倫作用力效應

考慮 Mn 氧化物材料 La_{1-x}Pb_xMnO₃ 的電導主要貢獻來自 e_g電子透過雙互換交互 作用(double exchange interaction)與熱激發躍遷(thermal activity hopping)。當順磁絕緣 狀態時,雙互換交互作用降低與系統存在有非磁性無序位能(nonmagnetic random potential),使得多數的 e_g電子變為局域化狀態。推測 e_g電子之間的庫倫交互作用會 造成費米能階 E_F 附近的電子能階密度減少,或出現庫倫間隙(Coulomb gap)。我們將 依據 Efros and Shklovskii 模型,使用網路電阻模擬與滲流計算方法分析 e_g電子的局 域化長度,探討庫倫作用力效應存在 CMR 材料系統的可能性。透過分數溫度倚變的 實驗數據,確認 CMR 材料變程躍遷的電導機制,即 $\rho(T) \propto \exp[(T_0/T)^n]$, n=1/2 對應 Shklovskii & Efros 局域化機制。

2. La 位置取代的效應

探討 La 位置以 Nd 離子取代的對 CMR 電導特性的影響,考慮的因素包括(1)由 於晶格扭曲造成 Mn 離子間[Mn⁴⁺-O²⁻-Mn³⁺] 變為較小鍵角,(2)雙互換作用力減弱 導致磁特性的下降與較低的居禮溫度的 Tc,(3) 較窄的 eg 電子能帶寬度與高電阻 率。這將導致溫度在接近轉換溫度 T_E時,外加磁場會造成更大的磁阻率變化量,躍 遷電導特性也會有所改變。我們將實際比較實驗數據與模擬分析結果,探討此一磁 傳輸特性的變化。

三、文獻探討

有關超大磁阻現象的理論首推 Zener 在 1951 提出的雙交換作用-Double Exchange (DE)機制解釋[9]。簡述如下:鈣鈦礦結構,導電主要路徑來自 $Mn^{3+}(d^{4+}; t_{2g}^{+3} e_g^{+1}) \cong Mn^{4+}(d^{3+}; t_{2g}^{+3}) 之間 e_g 電子的躍遷,即: <math>[Mn^{3+} - O^{2-} - Mn^{4+}] \rightarrow [Mn^{4+} - O^{2-} - Mn^{3+}]$ 。若兩相鄰 Mn 均為 Mn^{3+} ,3 個 t_{2g} 軌道和 1 個 e_g 軌道電子存在強烈的 Hund 耦合和 Coulomb 排斥作用,形成局域態、反鐵磁性的成對電子,成為絕緣體。外加 磁場的應用減少了 e_g 電子的自旋無序散射狀態,並通過磁化作用影響磁電阻效應 [10]。雙交換機製受結構參數的影響很大,Mn-O-Mn 鍵角以及 Mn^{3+}/Mn^{4+} 的轉化程 度對磁電阻都有直接的影響。

在 1996 年 Millis 等人[11]使用微擾計算發現,單純以 DE 理論無法解釋在 Tc 溫度附近產生超大磁阻變化的 CMR 現象。因此有許多新的理論解釋 R_{1-x}A_xMnO₃磁性 化合物的金屬-絕緣轉換機制與 CMR 現象,摘要說明如下:

- (1) Millis 與 Roder 等人[12]引入電子與晶格強烈的交互作用產生的 Jahn-Teller distortion,用以解釋 CMR 的傳輸特性。
- (2) 1997年 Sheng 等人[2]提出 DE 自旋無序與非磁性無序的局域化模型,並考慮傳導電子間存在庫倫交互作用力,運用轉移矩陣方法(transfer matrix method)計算出電子局域化長度(localization length)。
- (3) 2000 年 Smolyaninova 等人[1]研究 La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃ 與 Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ 薄膜的金 屬-絕緣轉換結果發現,以安德森局域化轉換(Anderson localization transition)理 論,無法解釋具有 CMR 特性 Mn 氧化物的金屬-絕緣轉換現象。

歸納上述的理論,雖然有許多的理論對 CMR 效應的實驗結果做定性的解釋,但 仍缺乏以數值模擬方法,帶入實際的材料參數,與實驗數據做分析比較,印證理論 的正確性。因此本計劃的目的在整合相關的理論機制,透過使用蒙地卡羅模擬分析 方法,針對 La_{1-x}Pb_xMnO₃ 這一系列的超大磁阻材料做進一步研究與分析,以徹底了 解此一機制的內涵,確認超大磁阻起源的理論解釋。

在超大磁阻化合物材料 La1-xPbxMnO3 研究,我們將研究鎖定在下列兩個主題:

- (1) 針對(La_{0.7-x}Ln_x)Pb_{0.3}MnO₃材料,La位置部份由Ln(Nd,Pr或Y)取代造成 M(T)、Tc、M(H)、ρ(T)與磁阻率MR...等磁傳輸特性變化的影響分析。
- (2)探討超大磁阻材料在順磁絕緣狀態時,變程躍遷電阻溫度倚變 ρ(T)∞ exp[(T₀/T)ⁿ]的特性與電導機制,以進一步研究釐清超大材料的電導 理論。

本研究項目包括 (1)理論的探討與模型建立,(2)超大磁阻材料製備與電性/磁性 量測,(3)磁特性 M(T)分析,(4)電阻溫度倚變 $\rho(T)模擬計算,擬合分析比對與討論。$

CMR 材料採用多晶塊材試樣 La_{0.7-x}Nd_xPb_{0.3}MnO₃ 試樣與 La_{0.7-x}Pr_xPb_{0.3}MnO₃ 兩種 試樣,以傳統陶瓷燒結反應方式製成。每類各有 5 組不同掺雜成份比例(*x=0, 0.1, 0.3,* 0.5, 0.7)。這些試樣做下列的材料特性量測:

- 以 x-ray 繞射儀在室溫下使用 Cu Kα分析 2θ=20°~60°的繞射圖樣,確認試樣 的晶體結構。
- (2) 使用 SQUIUD 在 5K<T<350 K 溫度範圍量測磁化強度的溫度倚變曲線-M(T)。
- (3) 電阻與磁阻隨溫度的變化量測使用 dc four-wire 系統。

1. 理論探討與模型建立

在超大磁阻材料在順磁絕緣狀態的變程躍遷電導分析上。考慮局域化狀態的 e_g 電子之間的庫倫交互作用會造成費米能階 E_F 附近的電子能階密度減少,因而出現庫 倫間隙(Coulomb gap)。這對 e_g electrons 在 $[Mn^{4+}-O^{2-}-Mn^{3+}]$ 之間的躍遷電導將會造 成重要的影響,可以預期的是電阻溫度倚變特性 $\rho(T) \propto \exp[(T_0/T)^n]$ 將由 n=1/4 的 Mott law 轉移到 n=1/2 的 Shklovskii & Efros 之庫倫作用下的 VRH 電導機制。特別 的是此一現象在 La 位置取代造成晶格變形, e_2 的能帶寬度相對減小,此一現象會更 為顯示。我們將分析超大磁阻材料的電阻溫度倚變特性,並針對實驗數據的 n 值與 T_0 的數據擬合分析(Curve fitting)。

(La_{0.7-x}Ln_x)Pb_{0.3}MnO₃材料在鈣鈦礦結構中,La 位置部份由 Nd, Pr 取代,考慮 取代造成鈣鈦礦結構晶格扭曲,變形指標可由誤差因子(tolerance factor)表示[13]

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_{Mn} + r_O)} \tag{1}$$

 r_{A} , r_{O} ,與 r_{Mn} 分別為Ln(La, Nd, Pr)、氧與錳的離子半徑。理想鈣鈦礦結構的 t=1,由於Nd,Pr 離子半徑比La小,則t<1,這會使得Mn 離子間 $Mn^{4+}-O^{2-}-Mn^{3+}$] 鍵角 θ 變小,由雙互換作用力理論機制可知,兩相臨自旋的雙互換作用力積分 t_{ij} 會相對減弱

 $t_{ii} = t_0 \cos(\theta/2) \tag{2}$

預期此一效應除了會造成磁特性與居禮溫度Tc的降低,影響eg傳輸電子的躍遷機率。

在電導傳輸的分析上,考慮磁性化合物的電導主要貢獻來自 Mn 離子的 eg 電子 在 Mn 晶格點間傳輸,並引入一局域化模型,其中包括雙互換交互作用(DE)與非磁性隨機位能(nonmagnetic random potential)。eg 電子的 Hamiltonian 如下[1-2],

$$H_{eq} = -\sum_{ij} t_{ij} d_i^+ d_j + \sum_{ij} \varepsilon_{ij} d_i^+ d_j$$
(3)

這裡 $\tilde{t}_{ij} = t \left\{ \cos(\theta_i/2) \cos(\theta_j/2) + \sin(\theta_i/2) \sin(\theta_j/2) \exp[i(\phi_i - \phi_j)] \right\}$,第一項是等效 DE 的 Hamiltonian, t 是在沒有 Hund's coupling 的躍遷積分(hopping integral)。 (θ_i, ϕ_i) 是 S_i 自旋的方位角。第二項是非磁性的隨機位能,起源於電子-雜質散射。若考慮 A²⁺ 取代 R³⁺離子半徑的不同,造成隨機位能的擾動。依據估算,此一擾動範圍大約與 e_{2g} 的能帶寬度相當,因此對於躍遷傳輸(hopping transport)具有重要的影響力[14]。由 於 DE 理論的傳輸機制與 Mn 離子之間的自旋排列方向有關。考慮 La 位置取代造成 晶格變形,致使 Mn 離子自旋方向的偏移,預期將得出較低的電導性,提高電阻率, 因此可預期在外加磁場下,造成更大的磁阻率變化量。Mn 離子在熱平衡態的自旋方 向分佈,由易辛模型(Ising model)與蒙地卡羅模擬計算(Monte Carlo simulation)得出 [15-17]。

五、結果與討論

 (1) 兩系列的多晶塊材試樣 La_{0.7-x}NdxPb_{0.3}MnO₃, LaPrPbMn 系列使用 X-ray 繞射儀 在室溫下分析試樣,確認的晶體結構,結果如圖1所示。由結果顯示,隨著掺雜 量 x 的遞增, La 位置取代造成的晶格變形效應,晶格結構由 rhombohedral 對稱 (R3c)轉換到 orthorhombic(Pbnm)。這樣的改變將會降低[Mn⁴⁺-O²⁻-Mn³⁺]夾角。



圖 1: La_{0.7-x}NdxPb_{0.3}MnO₃與 La_{0.7-x}PrxPb_{0.3}MnO₃ 試樣 X-ray 繞射圖

磁特性數據的量測使用SQUID磁分析儀。M(T)的磁化強度與溫度倚變的量測結果如圖2。兩類的CMR試樣分別在5T外加磁場下,結果都顯示出順磁(PM)到鐵磁(FM)的轉換的特性,轉換溫度Tc的定義是,dM(T)/dT達到最大值。在模擬M(T)結果時,需要代入的互換交互能 J_{er} 的大小可以由材料量測數據:居禮溫度Tc推估,互換交互能 J_{er} 由Tc推

估得出
$$(J_{ex} = 3kT_c/2zS(S+1))$$
。五組試樣的Tc、Ms, J_{ex} 如表I所示。



圖 2: La_{0.7-x}Nd_xPb_{0.3}MnO₃ 與 La_{0.7-x}PrxPb_{0.3}MnO₃ 試樣 M(T)

表 1: La_{0.7-x}NdxPb_{0.3}MnO₃ 與 La_{0.7-x}PrxPb_{0.3}MnO₃ 的 Tc 與 J_{ex}

	La _{0.7-x} NdxPb _{0.3} MnO ₃			La _{0.7-x} PrxPb _{0.3} MnO ₃		
x	Тс	Ms	J_{ex}	Тс	Ms	J_{ex}
	(K)	(emu/g)	(<i>k</i>)	(K)	(emu/g)	<i>(k)</i>
0	317	72	70.2 k	332	78.9	73.5 k
0.1	284	75	62.9 k	316	79.1	70.0 k
0.3	223	86	49.4 <i>k</i>	234	83.4	51.8 <i>k</i>
0.5	185	90	41.0 <i>k</i>	202	83.2	44.7 k
0.7	141	92	32.1 <i>k</i>	163	85.9	36.1 <i>k</i>

註:k為波茲曼常數

易辛模型的蒙地卡羅計算,使用 $30 \times 30 \times 30$ 的 3d 立方晶格點, Mn^{3+}/Mn^{4+} 離子依照 x 含量比例,以無序方式填入。Metroplis method 的計算,考慮週期性邊界條件 (cyclic boundary condition)。模擬溫度範圍在 T=10K~500K,每 10K 溫度計算一個組態分布,每個組態的 mcs(Monet Carlo Step)達 10000 次以上,並確認數據的收斂結果。

蒙地卡羅模擬計算結果與 M(T)的實驗量測結果比較結果,在低溫範圍的模擬結 果有高估現象,而且隨著 Nd 或 Pr 的添加量 x 的增加,有明顯的增加,但在 Tc 附近 就有較佳的吻合性。依推斷造成此一結果,表示系統中,Nd 添加造成的晶格扭曲會 影響低溫範圍自旋有序排列,因此影響磁化強度。

由於 $\rho(T)$ 的實驗量測範圍僅在 15K~300K,為了觀察金屬-絕緣轉換溫度 T_P 附近的 $\rho(T)$ 變化理想數據是 x=0.5 的材料試樣。量測數據與滲流模型模擬分析結果如圖 3 所示。實驗量測結果顯示,在 T_P 溫度時,電阻率顯示一峰值。在 T<T_P時,隨溫度降低,電阻率有明顯下降趨勢。在 T<T_M時,隨溫度昇高,電阻率也有明顯下降趨勢。

本研究專注在 T>Tp 的順磁絕緣部份。在 T>Tp 的模擬分析,考慮利用 ξ'(T)局域 化長度(localization length)分析,考慮包含 Coulomb effect 的變程躍遷(variable range hopping)[19]的局域化電導機制, $\rho(T)$ 溫度的倚變關係為

$$\rho(T) = \rho_1 \exp[(T_1/T)^{1/2}]$$
 (4)

其中 $T_1 = 2.8e^2/4\pi k_B \varepsilon_0 \xi$ 。由圖 3 顯示的結果可看出,模擬結果在高溫偏離 Tp 範圍有不錯的吻合性。模禰分析結果 La_{0.2}Nd_{0.5}Pb_{0.3}MnO₃ 的 T₁=18200,局域化長度 $\xi \cong 26A \circ La_{0.2}Pr_{0.5}Pb_{0.3}MnO_3$ 的 T₁=2330,局域化長度 $\xi \cong 20A \circ \alpha$ 在順磁性-鐵磁性轉 換過程,轉換溫度 T_P兩邊有兩種不同的電導機制。主要透過 DE 電導鍵的滲流通路 將逐漸變為重要,與由熱聲子激發的變程躍遷(VRH)的路徑產生競爭與過渡。但在接 近轉換溫度 T~T_P區域範圍,兩種電導機制的關聯性,則有待進一步的分析與釐清。



圖 3: La_{0.7-x}NdxPb_{0.3}MnO₃ 與 La_{0.7-x}PrxPb_{0.3}MnO₃ 試樣的 $\rho(T)$

六、參考文獻

- 1. V. N. Smolyaninova et al., Phys. Rev. B 62,3010(2000)
- 2. L. Sheng et al., Phys. Rev. Lett. 79, 1710(1997)
- S.L.Young, H.Z.Chen, <u>C.H.Lin</u>, Lance Horng, J.B.Shi ,Y.C.Chen, J. Magn. and Magn. Mater. 239, 70(2002)
- 4. H. Z. Chen, S.L. Young, J.B. Shi, and Y.C. Chen, Phys. B 289,145 (2000)
- 5. S.L. Young, Y.C. Chen, Lance Horng, T.C. Wu, H. Z. Chen, J. Magn. Mater. 289, 145(2000)
- 6. H.Y. Hwagn el al., Phys. Rev. 75, 914 (1995)
- 7. A.L. Efros and B.I. Shklovskii, J.Phys. C:Solid State Phys. 8,L49 (1975)
- 8. B.I. Shklovskii A.L. Efros, "Electronic Properties of Doped Semiconductor", Springer-Verlog, 1984
- 9. C. Zener, Phys. Rev. 82, 403(1951)
- 10. Gorbenko O Y, Kaul A R, Babushkina N A et al. J. Mater. Chem., 1997, 7(5) : 747~752
- 11. A. J. Millis et al., Phys. Rev. Lett. 74, 5144(1995)

- 12. A. J. Millis et al., Phys. Rev. Lett. 77, 175(1996)
- 13. V.Goldschmidt, Geochemistry, Oxford University Press (1958)
- 14. J.M.D. Coey et al., Phys. Rev. Lett. 75, 3910(1995)
- 15. Harvey Gounld, Jan Tobochnik, "An Introduction to Computer Simulation Methods", Addison Wesley, New York, 1996
- Richard Zallen, "The physics of amorphous solids", A Wiley-Interscience Publication, 1983
- 17. <u>C.-H. Lin</u> and G. Y. Wu, Solid Thin Film 397, 280(2001).

計畫成果自評

- 在钙鈦礦結構的簡化晶格點上建立包含 DE 理論與易形模型的蒙地卡羅模擬計算 能力,以及滲流模擬與電阻網路計算 ρ(T), MR 的方法,成果將可提供 La_xPb_{1-x}MnO₃這一系列化合物相關的磁特性機制分析。
- (La_{0.7-x}Ln_x)Pb_{0.3}MnO₃材料的 La 位置 Y 取代,與分數電阻溫度倚變特性分析結果,可做為探討這類材料在電子局域化變程躍遷的理論機制的參考資料。
- 超大磁阻理論的探討,蒙地卡羅模擬計算方法與程式的撰寫..等經驗與技術,將 可培養研究生或技術學院高年級學生在結合材料科技與物理基礎研究領域上的 專業教育訓練。
- 本研究成果以"The hopping conduction properties in the colossal magnetoresistance compounds" 論文投稿於 2005 年 The Fourth China International Conference on High-Performance Ceramics (CICC-4) 2005 "已獲接受。