

# 錳鈣氧化物之低磁場磁阻研究

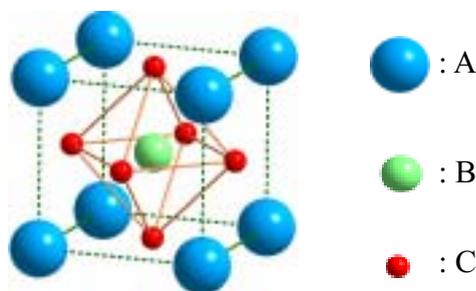
文/周雄、吳俊斌

自從 1993 年 Helmut [1-5] 等人發現屬鈣鈦礦結構(Perovskit)之錳系氧化物( $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  (A=Ca、Sr、Ba、Ce 等等)有巨大磁阻效應以來，引發了極為廣泛研究風潮。由於其磁阻隨著外加磁場的變化有極高的反應，遠盛於以往之巨磁阻(Giant Magnetoresistance)的反應，故又稱為龐磁阻(Colossal Magnetoresistance)材料。在應用上似乎可以接續巨磁阻在資訊工業上的發展，再次帶來突破現時硬碟儲存容量瓶頸的新希望，另一方面也能提供發展磁性隨機記憶體上的另類材料之選擇。在物理上，此類材料在某種層面上與高溫超導極為類似，高溫超導體只存在以銅為基礎的氧化物才有高於液氮的轉換溫度，相同的，也只有錳系氧化物材料能有如此龐大的磁阻反應，若將錳以其它金屬取代，則其磁阻效應將大受影響。錳系氧化物也如高溫超導一般有多層結構，豐富的相變，以及複相同存的現象，非常值得深入研究。限於篇幅，本文僅介紹其中一部份的內容。

## $\text{La}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3$ (B=Ca, Sr, Ba) 之物理特性

$\text{LaMnO}_3$  屬鈣鈦礦結構(如圖 1)，依其化學電荷平衡 Mn 應為三價金屬，然在合成燒結時發現  $\text{LaMnO}_3$  有吸收較多氧的傾向[6]，使得 Mn 有三價及四價兩種同時存在。此種化合物不只發生在 La 金屬上，其他 La 系三價金屬(如： $\text{Pr}^{3+}$ ， $\text{Nd}^{3+}$ ， $\text{Y}^{3+}$ ， $\text{Gd}^{3+}$ ) 或二價金屬(如： $\text{Ca}^{2+}$ ， $\text{Sr}^{2+}$ ， $\text{Ba}^{2+}$ ， $\text{Cd}^{2+}$ ， $\text{Pb}^{2+}$ )也有類似的組合，只是並非以上所有的組合都能形成鈣鈦礦的結構。當以 La 為主，而摻入二價的 Ca, Sr 或 Ba (i.e.  $\text{La}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3$ , B=Ca, Sr, Ba) 時，其結構大部份均為鈣鈦礦的結構，而且  $\text{Mn}^{3+}$  及  $\text{Mn}^{4+}$  的混合比例大致與摻入二價金屬百分比吻合。

當這類氧化物陶瓷的  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  比在一適當範圍內，且由高溫降至低溫時，其磁性由順磁轉為鐵磁，同時，其電性也由導電度極差的絕緣體變為導體。當  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  比不在此範圍內時，順磁-鐵磁及絕緣-導體轉換的現象消失。1951 年 C. Zener[7] 提出一個 Double Exchange Interaction Model 來解釋此現象。



圖一： $\text{ABO}_3$  鈣鈦礦晶體結構圖。A 離子可以是較大的三價錳系金屬或較小的二價鈣金屬或是兩組的組合；B 離子可以是以上所示之 transition 金屬。O 則為氧離子。其中由 Mn 建構之化合物，在某些成份組合，呈現極大的磁阻，使得應用的潛力十足。

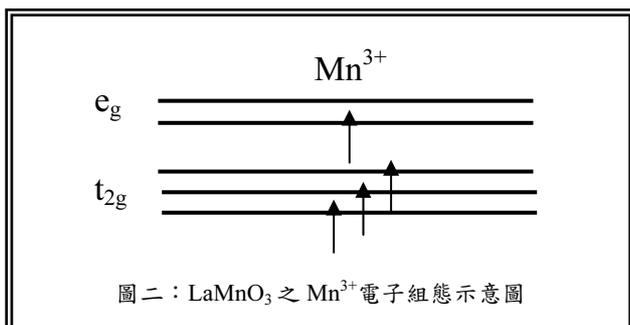
在此種材料中，Mn 離子的磁矩狀態主控著磁性及電性的表現。 $\text{LaMnO}_3$  的晶體結構中，有一個以 Mn 離子為中心，四周包圍著六個氧離子的八面體結構。Mn 離子的 3d 軌域能階受到八面體結構所形成的晶格場影響下分裂成兩個能階：

1.  $t_{2g}$  state：三重簡併態(triply degenerate)

2.  $e_g$  state：雙重簡併態(double degenerate)

對未摻雜  $\text{LaMnO}_3$ ，裡面 Mn 離子只有  $\text{Mn}^{3+}$  離子。其電子組態如圖 2。 $\text{Mn}^{3+}$  的電子，遵守 Hund's rule，三個電子先填在能量較低的  $t_{2g}$  state，餘下的一個電子填在能階較高  $e_g$  state 上。為了符合 Hund's rule 總自旋磁矩最大的原則，此四個電子的自旋方向都一致。

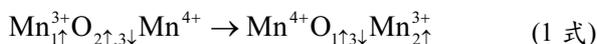
在  $t_{2g}$  上的電子，因為能量比較小，所以無法和鄰近



圖二：LaMnO<sub>3</sub> 之 Mn<sup>3+</sup> 電子組態示意圖

O 離子的 2p 軌域混成，又受到強相關效應(Strong Correlation Effect)作用而使電子侷域化(localized)，形成 local spin(S=3/2)而不參與雙重交換作用。而在較高能階  $e_g$  state 的電子，雖然能量足夠但無電洞，所以也無法傳遞，所以未摻雜的 LaMnO<sub>3</sub> 為絕緣性質。

當摻雜 A<sup>2+</sup>(如:Ba<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>)於 LaMnO<sub>3</sub>，由於 A<sup>2+</sup>只有二價電子 La<sup>3+</sup>有三個價電子，所以 A<sup>2+</sup>接收了一個價電子，造成同時存在 Mn<sup>3+</sup>離子及 Mn<sup>4+</sup>離子。結果在  $e_g$  state 形成一個電洞，這樣在  $e_g$  state 上的電子，就有空間傳遞，電子有機會傳遞到另一個  $e_g$  state 未被電子佔據的 Mn<sup>4+</sup>離子。Zener[4]表示電子的移動可清楚的寫成(1 式)：



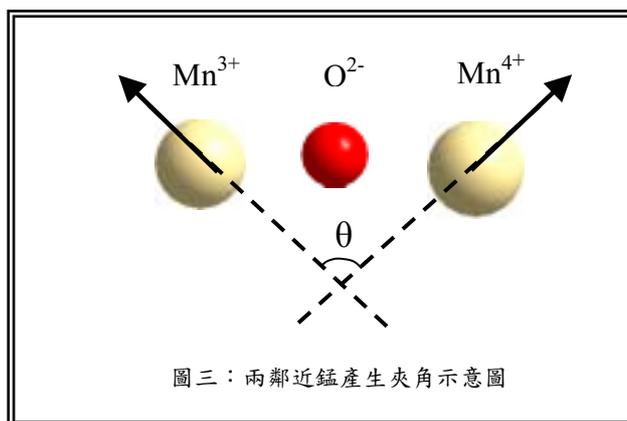
當上述氧化物陶瓷的 Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup>比率適中，在 Mn 離子週圍的電子因強 Hund coupling 受到 Mn 離子磁矩的影響而自旋偏極化，並且其磁化方向與 Mn 離子的磁矩一致。當電子在相鄰的三價 Mn 離子及四價 Mn 離子間移動時，此自旋偏極化電子成為兩者發生交互作用的媒介，促使兩異價 Mn 離子的磁矩排列在同一方向，形成鐵磁陶瓷。因此，當溫度低於一定程度，熱擾動小於 Double Exchange Interaction 時，兩異價 Mn 離子之磁矩開始朝定向排列。隨著溫度的下降，其鐵磁性亦愈強。導電性的現象也和鐵磁化的現象同時出現，隨著鐵磁化的程度越高，其電導度也越高。Zener 發現若兩異價 Mn 離子的磁矩方向相反時，受到磁化的電子無法在兩者間傳遞；唯有方向一致，才能順利由其中一者傳到另一者。

在 1955 年，Anderson and Hasegawa(1955)[8]提出，雙交換機制在 Zener 所提出的這兩種態外，在兩個態轉換的中間還有一個中間過程(second-order)的態，中間態如下(2 式)：



當 O<sup>2-</sup>的電子先跳到右側的 Mn<sup>4+</sup>  $e_g$  state 上的空軌域，且跳過去的電子為符合 Hund's rule，其自旋方向與先前存在的電子同方向。這時左側 Mn<sup>3+</sup>的  $e_g$  state 的電子就被跳躍至 O<sup>2-</sup>的 2p state。此種電子經兩次跳躍而傳遞的機制稱為雙交換機制。

在雙交換機制下，電子傳輸有效跳躍(hopping)的量正比於  $t_{pd}$  的平方，其中下標 p 是表示氧的 2p 軌道，而下標 d 是表示錳的 3d 軌道。當電子在跳躍時，因電子之磁矩遵守 Hund's rule，受到 Mn<sup>3+</sup>上  $t_{2g}$  之三個 local spin 的電子影響而排列在相同一方向，但跳躍後又需遵守 Hund's rule，所以又需與新位置的 Mn<sup>4+</sup>上  $t_{2g}$  之磁矩排列在同方向。假設兩鄰近的 Mn 離子之侷域自旋電子所產生的磁矩有一夾角  $\theta$ (圖 3)。而電子的跳躍機率  $t_{pd} \propto \cos^2(\theta/2)$ 。所以  $\theta = 0$  相鄰磁矩平行，則跳躍的機率最大，若  $\theta = 180$  相鄰磁矩反平行，則跳躍的機率為零。



圖三：兩鄰近錳產生夾角示意圖

在最佳的摻雜狀態下，B=Ca, Sr, Ba 之鐵磁轉換溫度分別為 250, 360 及 345K(圖 4)。相同狀況下，異價 Mn 離子間的距離以摻雜 Ca 為最短，而以摻雜 Ba 為最長。這種因摻雜的不同而改變離子間的距離，原



圖四：Curie Temperature 及 Mn-Mn 距離之關係圖。雖然 Ca 的離子半徑小於 Sr 及 Ba，Mn-Mn 間의 交互作用並不是最大，反而有最低的 Curie 溫度，可見 Mn-O-Mn 的夾角在交互作用上佔有重要的地位。

因很簡單，因為 Ca 離子的離子半徑在三者中最小，相對的，Ba 離子的離子半徑最大。晶格的尺寸自然因內含離子的尺寸而改變。那麼，使異價 Mn 離子距離最近的  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  應該有最大的交互作用，也就是說可以克服較大的熱擾動，表現出來的必然是有較高的鐵磁轉換溫度。但事實上並非如此， $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  的鐵磁轉換溫度最低！1995 年 John Teller 提出了一個 distortion 的理論，說明了其他影響鐵磁轉換的因素。在理想  $\text{La}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3$  結構中，Mn 離子與最鄰近

的 O 離子成一週期性的直線排列，但在實際的晶體中並不是一直線。Mn 離子和 O 離子的鍵結有一夾角。當磁化的電子在相鄰的 Mn 離子中運動時，必須經過處在中間的 O 離子。當鍵結有一夾角時，其運動狀況必不同於一直線的鍵結。 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  中 Mn-O-Mn 鍵正好呈一夾角，Millis[9]將之視為電子-聲子強耦合，依其理論推算，應有較低的鐵磁轉換溫度。此理論正好補足了原先理論的不足。

### 龐磁阻(Colossal Magnetoresistance)

使  $\text{La}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3$  大獲研究者青睞的原因，是發現它具有極大的磁阻，尤其在鐵磁轉換當中，其磁阻可達  $10^6$ 。以工業的眼光來看，它很有可能成為磁性的讀取頭，在未來的高密度記憶系統中擔任重要的角色。尤其當 B= Sr 或 Ba，巨大磁阻剛好在室溫的範圍內，正是一般使用環境的要求。

然而有一最大的問題阻礙應用的發展。這些氧化物之巨大磁阻只在順鐵磁轉換溫度之下很小的範圍內以及極大之外磁場下(~6T)才發生(見表一)，而一般磁性讀取頭的操作溫度在  $-5^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$  大範圍中，且所感測到的磁場僅數十 Oe 而已，兩者相距太大了！若要提高應用的可能性，必須提高其工作溫度範圍及低磁場的感應度。

表一：各式磁阻(MR)、飽和磁場( $H_s$ )及溫度(T)

	MR type	MR (%)	$H_s$ (Oe)	T (K)
GMR	CIP	67	$\sim 10^3 \sim 10^4$	RT
	Spin Valve	17	$\sim 10^2$	RT
TMR	Junction	78	$\sim 50$	RT
	Granular	17	$\sim 10^4$	RT
$\text{LaSrMnO}_3$	Films	91	$\sim 6 \times 10^4$	RT
	Single Crystal	99	$\sim 15 \times 10^4$	RT
CMR-TMR	Bi-Crystal Films	48	$\sim 200$	77

從 John Teller 的理論來看，既然 Mn-O-Mn 的角度及距離對鐵磁性質有絕對的影響，那麼可否在電流

的流通路徑上製造一些阻礙 Mn 離子耦合的結構體，使鄰近阻礙體的異價 Mn 離子耦合強度下降，則外加

磁場的影響力(強迫 Mn 離子磁矩偏向外加磁場的方向)可以相對的提高,則對低磁場的反應也變得較大,低場磁阻(LFMR)會更加明顯。

剛好有些研究發現,在多晶的樣品[12]中,磁阻在低磁場下較之單晶樣品要大許多,而且晶粒越小者,有越大的磁阻。在薄膜樣品上也展現相同的結果,多晶薄膜比磊晶薄膜的低場磁阻要大許多[13,14,15,16]。只是多晶薄膜之低場磁阻隨溫度的增高而快速下降,在遠低於轉換溫度處已無低場磁阻現象,N.D. Mathur [17,18]藉助高溫超導薄膜的技術,將  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  及  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  磊晶薄膜成長在一雙晶  $\text{SrTiO}_3(100)$  基板上,並蝕刻一曲折細線,使曲折細線的中心落在雙晶基板的晶粒界面上。結果發現,  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  在  $24^\circ$  之雙晶界面上 77 K 及 300K 的低場(20 Oe)磁阻分別為 33.7%及 1.3%,和無界面之單晶磁阻(<0.1%, 77K&300K)相比,要增大許多,並且當雙晶界面之角度變大時,低場磁阻效應也更加明顯。以  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  之轉換溫度高達 360~400K( $87\sim 127^\circ\text{C}$ )而言,應用的可能性極高。當然,以應用的眼光來看,雙晶基板極為昂貴,並不符合成本效益。於是 Yu Lu [14] 改以多層膜的技術,在兩層  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  間夾一層極薄(6nm)的  $\text{SrTiO}_3$ ,呈三明治組合使電流在這兩層中垂直流通。由於這層  $\text{SrTiO}_3$  的影響,上下兩層 Mn 離子耦合的強度下降,於是外加磁場的影響力就增加了。當然,單一三明治型的結構雖可增加低溫下低磁場的磁阻,但是在

200K 以上的溫度,其低場磁阻已降為零了!若要應用此結構,薄膜成長技術必然要多多改進才行,不然薄膜中的 pin hole 易引起短路現象,或者薄膜中的析出物使三明治結構充滿雜質缺陷等,都會減低磁阻效應。

考慮到昂貴的雙晶基板及三明治結構的問題,C.Kwon[17]提出以 ramp-edge 界面為人工界面來改善成本及技術問題,發現在  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ,  $12\sim 14^\circ$  ramp-edge junction 中的低場磁阻也增強了,當  $T<100\text{K}$ ,  $H<300$  Oe 時,MR 有 23%之多,當  $T=200\text{K}$  時尚有 6%,可惜該文並未提出高溫數據,不知室溫之轉換溫度( $T_N=350\text{K}$ )的低場磁阻為何?

表二列出不同晶粒結構的低場磁阻。對單晶而言,磁阻的產生主要源於極高的外磁場對高溫狀態下 spin-fluctuation 的壓制,一旦溫度低於  $T_N$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  及  $\text{Mn}^{4+}$  間極強的 Hund's 耦合使材料已呈鐵磁排列,外場不再有作用,MR 只出現在轉換溫度範圍以下的轉換區間而已。在低外磁場的狀態下,spin-fluctuation 無法壓制,其低場磁阻只是高場磁阻往零磁場方向的線性延伸,故低場磁阻甚低。將薄膜結構轉為多晶(granular),雙晶界面(bicrystal junction)、斜角雙晶界面(ramp-edge junction)及三明治型(triple layer)界面後,界面兩邊之磁耦合轉弱,易受外加磁場影響,在低場下依然有足夠的影響力,此時磁阻的主要機制是

表二：錳系氧化物各式薄膜之磁阻數據及條件

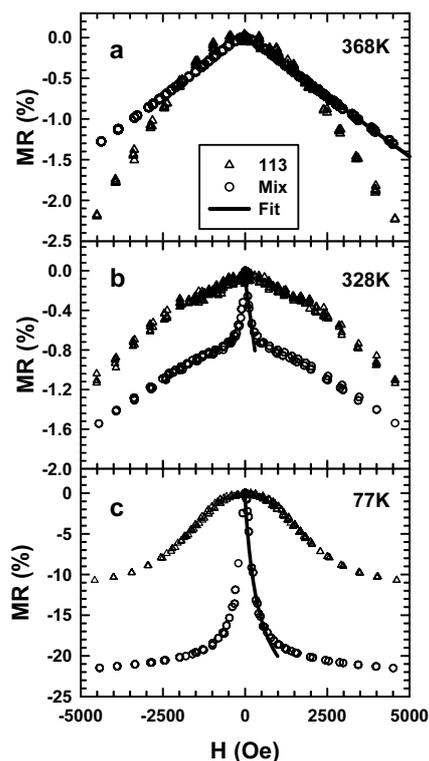
結構	-MR (%)	$H_s$ (Oe)	T (K)
Single Crystal	<0.1	$<10^3$	$\leq RT$
Granular	20	$<10^3$	80
	2	$<10^3$	RT
Junction	34	$<20$	77
	13	$<20$	RT
Triple Layer	60	$<56$	77
	0	$<10^3$	RT

電子之偏極化自旋的穿隧效應 (spin-polarized tunneling)。

薄膜界面不易以實驗一一加以驗證，以龐磁阻塊材混合其它絕緣氧化物亦是一窺增強低磁場磁阻之路徑之一。就如三明治型界面的結果一般，摻雜純 SrTiO<sub>3</sub> [18]、YSZ [19]、CeO<sub>2</sub> [20] 等非磁性絕緣體，在某些摻雜量以上確能增強 LFMR 效應，但若將此概念在薄膜上加以實際化，必將面臨 Y. Lu 相同的難處，所需之絕緣層必需極薄、平整而且無微孔，此正是難處。由於界面若含有磁性雜質，自旋電子在穿隧時易發生磁矩反轉效應，在界面兩端穿隧前後的自旋無法保持可以期待的相關性，故磁性雜質會降低 LFMR。此負面效應在磁性絕緣體的摻雜實驗上可以明確看出其不利之結果，隨著磁性絕緣體摻雜量的提升，LFMR 亦隨之下降。然而，本組從另一角度出發，以含特別結構的磁性絕緣體摻雜於龐磁阻塊材中，發現當含量高於一定值時，外加電流必須流通數微米 (micrometers) 磁性絕緣體 [21]，此時 LFMR 不但不若他組研究結果而下降，反而增強許多，直至 328K 都還有明顯可見的磁阻 (如圖 5 所示)。而且界面效應在極低的磁場即已發生，若將雜質引起之低場磁阻效應較換至塊材效應的轉換磁場定義為  $H_t$ ，其值亦下降至 200~500 Oe。由於此導通必須流經數微米大的磁性絕緣體才會發生極大的 LFMR，故若能應用於薄膜上，將可以較厚的中間絕緣層取代傳統的極薄中間層，在工業應用上特別有利。可見，龐磁阻材料之 LFMR 尚有極廣的研究空間，留待更多、更深入的研究。

### 參考資料

[1] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer, Phys. Rev. Lett. **71**, 2331 (1993).  
 [2] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L. H. Chen, Science **264**, 413 (1994).  
 [3] P. E. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao, and S-W. Cheong, Phys. Rev. Lett. **75**, 3336 (1995).  
 [4] G. Q. Gong, C. L. Canedy, Gang Xiao, J. Z. Sun, A.



圖五：純龐磁阻塊材(三角形)及摻雜特別結構磁性絕緣體之混合物在不同溫度之 MR 量測。當傳導電流經數微米大的磁性絕緣體後，其低場磁阻獲得明顯的增強，而且延伸時 328K 即已非常明顯。對未來在多層薄結構上的應而言，極俱潛力。

Gupta, and W. J. Gallagher, Appl. Phys. Lett. **67**, 1783 (1995).

[5] Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, H. Kuwahara, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **74**, 5108 ~1995!; H. Kuwahara, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, and Y. Tokura, Nature(London) **270**, 961 (1995).  
 [6] G.H. Jonker and J.H. Van Santen: "Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure", Physica **XVI**, 337(1950)  
 [7] Clarence Zener: "Interaction between the dShells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure", Phys. Rev. **81**, 440(1951)  
 [8] Patric W. Anderson: "considerations on Double Exchange", Phys. Rev. **100**, 675(1955)  
 [9] A.J. Millis et al. Phys. Rev. Lett. **74**, 5144(1995)

- [10] H.Y. Hwang, S.W. Cheong, N.P. Ong and B. Batlogg: "Spin-Polarized Intergrain Tunneling in  $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ ", Phys. Rev. Lett. **77**, 2041(1996)
- [11] R. Shreekala, M. Rajeswari, K. Ghosh, A. Goyal, J.Y. Gu, C. Kwon, Z. Trajanovic, T. Boettcher, R.L. Greene, R. Ramesh, and T. Venkaesan: "Effect of crystallinity of the magnetoresistance in perovskite manganese oxide thin films", Appl. Phys. Lett. **71**, 282(1997)
- [12] Yu Lu *et al.*: "Large magnetotunneling effect at low magnetic fields in micrometer-scale epitaxial  $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$  tunnel junctions", Phys. Rev. B **54**, 54(1996)
- [13] A. Gupta, G.Q. Gong, Gang Xiao, P.R. Duncombe, P. Lecoeur, P. Trouilloud, Y.Y. Wang, V.P. David and J.Z. Sun: "Grain Boundary effects on the magnetoresistance properties of perovskite manganite films", Phys. Rev. B, **54**, R15629(1996).
- [14] P. Raychaudhuri, T.K. Nath, A.K. Nigam, and R. Pinto: "A phenomenological model for magnetoresistance in granular polycrystalline colossal magnetoresistive materials, The role of spin polarized tunneling at the grain boundaries", J. of Appl. Phys. **84**, 2048(1998)
- [15] N. D. Mathur *et al.*: "Large low-field magnetoresistance in  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  induced by artificial grain boundaries", Nature **387**, 266(1997)
- [16] S.P. Issac, N.D. Mathur, J.E. Evetts, and M.G. Blamire: "Magnetoresistance of artificial  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  grain boundaries as a function of misorientation angle", Appl. Phys. Lett. **72**, 2038(1998)
- [17] C. Kwon, Q.X. Jia, Y. Fan, M.F. Hundley, D.W. Reagor, J.Y. and Coulter: "Large magnetoresistance in  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/SrTiO_3/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  ramp-edge junctions", Appl. Phys. Lett. **72**, 486(1998)
- [18] D. K. Petrov, L. Krusin-Elbaum, J. Z. Sun, C. Feild, and P. R. Duncombe, Appl. Phys. Lett. **75**, 995 (1999).
- [19] Z.C. Xia, S.L. Yuan, W. Feng, L.J. Zhang, G.H. Zhang, J. Tang, L. Liu, S. Liu, G. Peng, D.W. Niu, L. Chen, Q.H. Zheng, Z.H. Fang and C.Q. Tang, Solid State Comm., **128**, 291 (2003).
- [20] S. Valencia, O. Castaño, J. Fontcuberta, B. Martínez, and Ll. Balcells, J. Appl. Phys., **94**, 2524 (2003).
- [21] H. Chou, W. T. Wu and S. J. Sun, to be published.

---



---

#### 作者簡介

周雄：中山大學物理系教授，研究錳系氧化物之低磁場磁阻及不同系列磁性氧化物介面物理。

E-mail: [chou@mail.phys.nsysu.edu.tw](mailto:chou@mail.phys.nsysu.edu.tw)

吳俊斌：中山大學物理系博士生