

揭開龐磁阻材料的神秘面紗

林昭吟

國立台灣大學凝態科學研究中心

1. 簡介

在一九九四年左右，具有普羅夫斯基結構的 $(R_{1-x}A_x)MnO_3$ （ R 是三價的稀土族元素， A 是二價的鹼土族離子）材料被發現到具有龐磁阻（CMR）的現象，引發了學術界與產業界極大的注意^[1-4]。在應用方面，這種材料由磁場引發的電阻值改變（>99%）較一般的常磁阻物質高出一百倍左右，如此一來，以磁阻效應作為基礎的感應器能得到戲劇性地改良。若應用到磁頭或磁記憶體上，則其靈敏度及記憶元密度都可大幅度地提高。然而，由於這類氧化物有著過低的居禮溫度及過高的飽和磁場，在應用上仍保有許多挑戰性。近來，許多學者都將其焦點放在室溫及低磁場的研究上^[5,6]，預見未來將會造成產業界應用上的一大突破。

從學術觀點來看，龐磁阻之機制一直是一個謎團。傳統用來解釋 $(La_{1-x}A_x)MnO_3$ 的傳輸性質與磁性的雙交換（double exchange）模型中，相鄰的Mn離子間其平行自旋以氧離子為媒介而達成的雙交換機制可將其電導率（ σ ）與其鐵磁性直接相關連。因此，在一九五一年，Zener^[7]使用了一個簡單的表示式來解釋這個機制： $\sigma = (ne^2/ah)(T_c/T)$ ，其中 e 為電子的電荷量， n 為載流子數目， T_c 為居禮溫度， h 為普朗克常數，而 a 為 $(La_{1-x}A_x)MnO_3$ 立方結構中

的晶格常數。基於此公式， Mn^{+3} 與 Mn^{+4} 離子混合態扮演了一個誘因。當部分 Mn^{+3} 變為 Mn^{+4} 時，多的電洞形成了載流子，使順磁性絕緣體（paramagnetic insulator, PI）轉變成鐵磁性金屬（ferromagnetic metal, FM），造成了可觀的電子（電洞）電導率。de Gennes^[8]在1959年指出，真正的雙交換情形僅發生在 $b < J_i S$ 時，其中 b 為跳躍積分， S 為自旋總動量，而 J_i 為原子內的交換耦合。也就是說，如果電子（電洞）的自旋動能與交換能相當，傳導率與磁性行為間沒有必然的關係。即或如此，此雙交換機制並不能解釋龐磁阻何以會出現。因此，近年來許多模型被提出來解釋龐磁阻之謎，包括偏極子的電子散射^[9]，楊-泰勒（Jahn-Teller）作用^[10]，磁偏極子^[11]及複合偏極子（composite polaron）^[12]等等模型。其中，被提出的複合偏極子模型試圖以楊-泰勒偏極子及磁偏極子的合成效應來描述龐磁阻的機制，這個機制與二個現象有關：（一）電子-聲子間之交互作用及（二）遊動的 e_g 電洞和局域化的 t_{2g} 自旋間強大的Hund耦合效應所產生的自旋偏極子。這個模型似乎有效地解釋了龐磁阻物質的複雜本性。

有趣的是，以材料的觀點來看，若要得到最佳的磁阻比值，改變 A 位置上的離子半徑 $\langle r_A \rangle$ 與改變 Mn^{+4}/Mn^{+3} 比值，有同等的效力。再者， T_c 對 $\langle r_A \rangle$

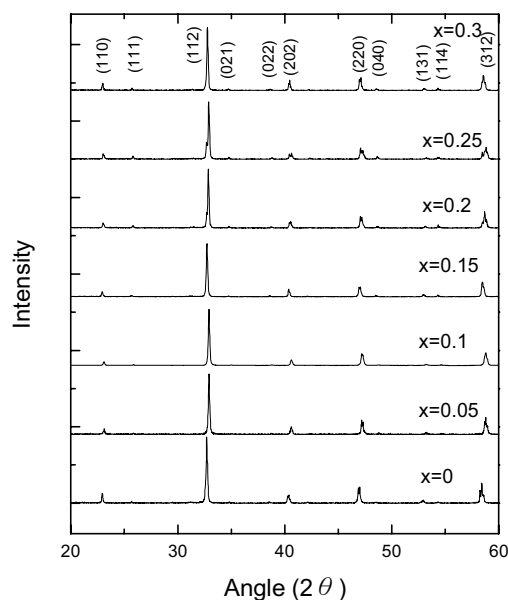
之相圖與 T_c 對 x 之相圖非常相似。這件事指出此物質的二項特性：(i) 藉由微觀的 $Mn-O-Mn$ 排列方式而產生的電子態與晶格間有強大的耦合，和 (ii) 電荷傳輸與雙交換交互作用的強大耦合。然而，若+3 價的 R 離子被+2 價的 A 離子取代時會引致錳離子的變價， A 離子的尺寸效應就不可避免地與錳離子的價電效應混合。為了解開這些物質中龐磁阻之謎，我們必須將尺寸效應從價電效應中分辨出來。在此篇文章中，一系列鏷銻鈣錳氧化物 $Pr_{0.7}Sr_{0.3-x}Ca_xMnO_3$ 樣品，其傳輸性質、磁性、局部的 $Mn-O-Mn$ 結構等實驗結果皆被加以檢視及比較。之所以選擇鏷銻鈣錳氧化物是由於以下種種優點：(I) 當調整鈣成分由 0 到 0.3 時， T_c 和磁阻有一廣泛的變化範圍，(II) Mn^{4+}/Mn^{3+} 的比值並不會因為以較小的鈣來取代銻而改變，及 (III) 在所有龐磁阻材料中，鏷系統存在著最高的龐磁阻值。此篇文章藉著有系統地介紹尺寸效應所帶來的物性的改變，讓讀者對龐磁阻材料有較清楚的認識。

2. 實驗方法

高品質的多晶型 $Pr_{0.7}Sr_{0.3-x}Ca_xMnO_3$ 樣品由標準固態反應法來準備。在這個方法中，高純度的 Pr_6O_{11} ， CaO ， SrO_3 與 MnO_2 粉末被混合在一起並在 $850^\circ C$ 的溫度下鍛燒 12 個小時，接著在 $1500^\circ C$ 的溫度下燒結 12 小時，並在鍛燒過程中將粉末反覆研製，這樣的方式增加了樣品的晶相純度。X 射線繞射資料用更精密的 Rietveld 分析法分析，並使用 GSAS 套裝軟體。

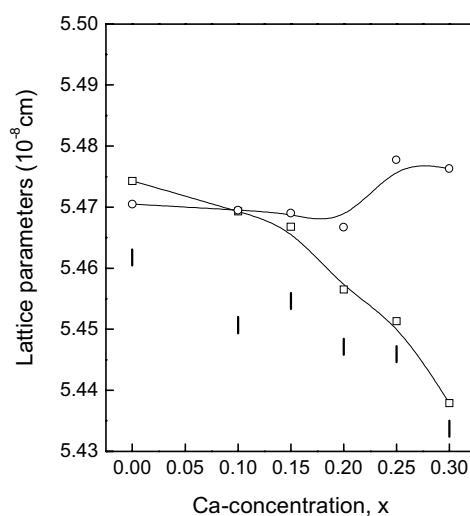
錳的價電數則是藉由位在新竹的同步輻射中心 (SRRC) 所量測的 X 射線吸收光譜來決定^[13]。體積為 $6 \times 2 \times 1$ 立方釐米的條狀樣品從燒結過的顆粒

上切下來作為電阻率 (ρ)、熱電動勢 (TEP) 及磁阻 (MR) 之量測使用。標準的四點量測法用來取得



圖一 $Pr_{0.7}Sr_{0.3-x}Ca_xMnO_3$ 樣品的 X 射線繞射圖。

塊材的電阻率 (樣品之電阻率可視為電導率的倒數)。熱電動勢是由直流量測方式取得，定義為：載

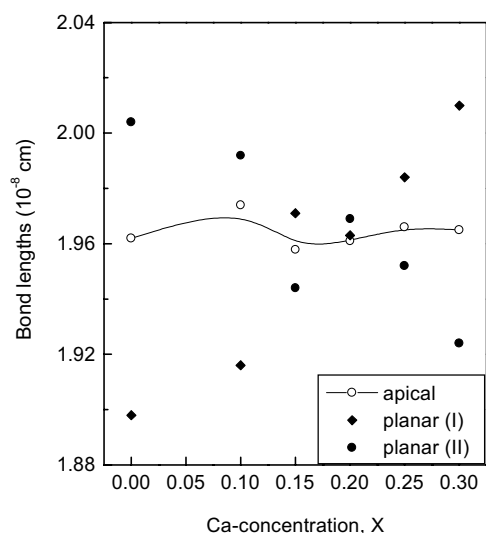


圖二 $Pr_{0.7}Sr_{0.3-x}Ca_xMnO_3$ 樣品的晶格常數 a (□)、 b (○) 與 c^* (|) 對鈣濃度 (x) 之關係。

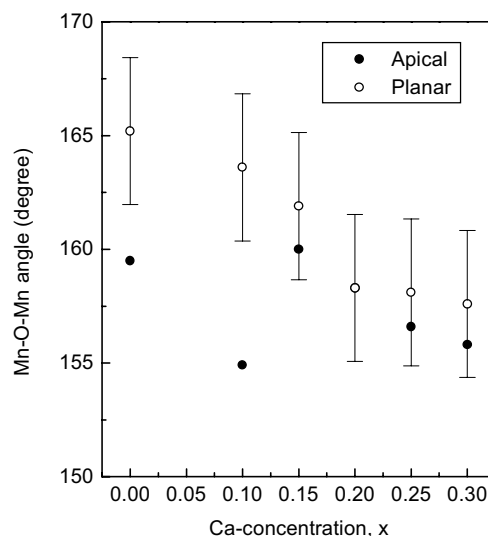
流子在材料裡，由於溫差所造成的電壓差。實驗上可用銅／銅鎳的熱電耦用來探測介於 0.8~1.2K 範圍的溫度梯度。樣品的磁化率由超導量子干涉儀磁量計在 500 高斯的磁場下量測所得。

3. 晶體結構

圖一為 $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 的 X 射線繞射 (XRD) 圖形。這一組樣品的結構皆被鑑定為單一相的 Pbnm 空間群正交晶格^[14]。詳細的結構參數列示於表格一。在表格一中，第一欄顯示了鈣的濃度，後三欄分別列示了晶格常數 a 、 b 及 c 。第五至第八欄給出 Mn-O-Mn 八面體的局部結構資料。最後兩欄分別為傳統的加權模型 (Rwp) 及模型 (Rp) 因子，指示出計算所得模型與實際資料之間的相符因子。根據表格一， $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 的結構參數對鈣濃度的關係圖被畫在圖二至圖四中。在圖二裡，晶格常數



圖三 $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 樣品的頂端 (apical) 及平面 (planar) Mn-O 鍵結長度對鈣濃度 (x) 之關係。



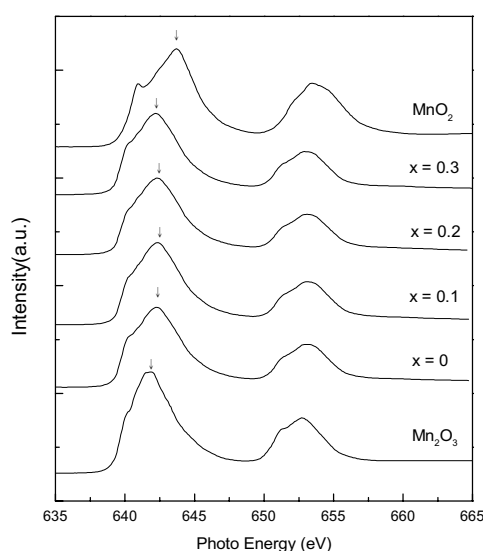
圖四 $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 樣品的頂端 (apical) 及平面 (planar) Mn-O-Mn 鍵結角度對鈣濃度 (x) 之關係。

a 、 b 、 c^* 對鈣濃度的關係分別使用不同的符號 \square 、 \circ 、 \blacklozenge 來顯示，其中 $c^*=c/\sqrt{2}$ 。圖中顯示當 x 從 0 增加至 0.3 時， a 與 c 常數減少 0.04Å 左右；而當 $0 < x < 0.2$ 時， b 常數大約維持在 5.47 Å 左右的定值；當 $x > 0.2$ 時，進而變為 ~5.48 Å。假設由於較高的 x 值造成較大的形變存在於 a - b 平面，由於 b 常數大致為一定值，當 a 減少時， a/b 比值變得較小，表示形變愈大。我們從圖三看到，隨著 x 的增加， a - b 平面上的兩個 Mn-O 鍵結長度 (planar I and II)，一個向上增加，另一個卻相對的減少。圖三顯示，平面上 Mn-O 鍵結長度在 a 方向的增加補償了 b 方向的減少。若將圖二所提供的訊息一起考慮進來，這些數據說明了將鋇離子換成一個較小的鈣離子時會引發晶胞上 a - b 平面的扭曲變形。進而觀察 Mn-O-Mn 八面體結構上的鍵角亦然 (見圖四)。相對於鍵結長

度的改變，頂端 (apical) 的 Mn-O-Mn 鍵結角度並沒有系統化的改變，但平面上 (planar) 的 Mn-O-Mn 鍵結角度隨著 x 的增加而有系統地減少下來。這些結構上的變化告訴我們，若座落 A 位置上的離子與 Mn 離子有較高的失配 (mismatch) 現象，會導致 Mn-O-Mn 鍵結的彎曲及 a-b 平面上的形變。

4. 錳離子的價電數

在圖五中，我們展示了一系列 $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 樣品的 Mn 2p-edge X 光吸收近限結構 (XANES) 能譜。為了方便比較， $\text{MnO}_2(\text{Mn}^{+4})$ 和



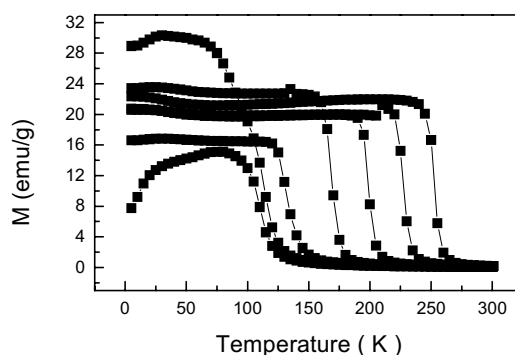
圖五 $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0-0.3$) 樣品的 $\text{MnO}_2(\text{Mn}^{+4})$ 及 $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Mn}^{+3})$ 之 Mn 2p-edge XANES。

$\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Mn}^{+3})$ 的 Mn2p X 射線吸收光譜也劃在同張圖上做為參考值。所有的能譜都顯示出由於 Mn $2p_{3/2}$ -Mn $2p_{1/2}$ 的自旋-軌道交互作用而分裂成之二條寬廣的多重結構，並且， $\text{MnO}_2(\text{Mn}^{+4})$ 和 $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Mn}^{+3})$ 峰位置明顯的不同。這種化學偏移現象，是由於

在化合物中離子價電數之變化所導致的 Mn 位置上電子態能量的轉變所致。要確定樣品的有效離子價電數，可從其化學偏移量測出來。以我們的結果為基礎， $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 樣品的 Mn $2p_{3/2}$ 峰值位置介在 Mn^{+3} 和 Mn^{+4} 及之間。根據線性內差法， $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 樣品的 Mn 之價電數均為 3.28 ± 0.03 。明顯地，在 $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 樣品中的 $\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^{+4}$ 比值與鈣濃度無關，而只和 Pr 的含量有關。

5. 磁化性質

在 500 Oe 的磁場下對應於不同 $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 樣品之磁化曲線 $M(T)$ 被量測出來並按照順序被畫在圖六 (從右到左分別代表 $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$ 的樣品)。圖中顯示，除了兩個樣品 $x = 0.25$ 及 0.3 以外，隨著溫度



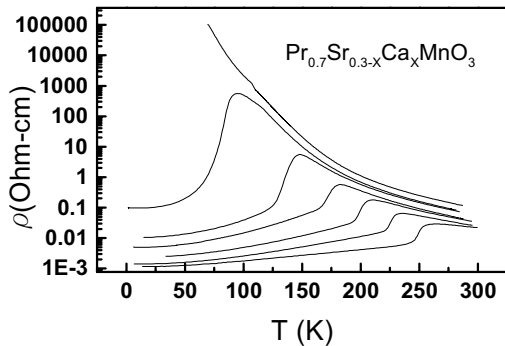
圖六 外加磁場為 500 Oe 下， $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 樣品的 M 對 T 曲線。由右到左為 $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25$ 及 0.3 。

降低，所有樣品皆顯現出一個從順磁到鐵磁態的變遷。 $x = 0.25$ 及 0.3 樣品在 125K 與 40K 各有一個轉折，分別顯示出鐵磁有序化及反鐵磁有序化。從順磁到鐵磁態變遷時的曲折點， T_C 可約略地決定出

來。相對於 $x = 0$ 至 0.3 , T_c 為 $260, 240, 210, 180, 160, 140$ 與 125K 。吾人可見，當鈣濃度增加，也就是說，當 A-位置陽離子的平均尺寸降低時， T_c 亦隨之降低。

6. 傳輸性質

圖七顯示出 $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 電阻率 (ρ) 對溫度 (T) 的關係圖，從最下端的曲線到最上端的曲



圖七 $x = 0$ 至 $x = 0.3$ 之 $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 樣品其 ρ 對溫度 T 的關係。其中，一系列從底部到頂端的曲線分別表示 $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25$ 及 0.3 的樣品。

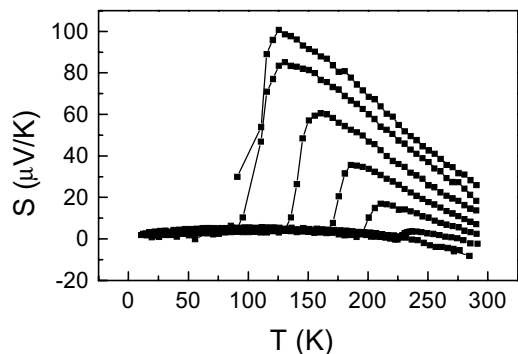
線， x 分別為 0 到 0.3 。這個結果指出，除了 $x = 0.3$ 以外，金屬-絕緣體 (M-I) 的相轉變發生在所有樣品上，其峯值對應到的轉變溫度 (T_p) 與 T_c 大致一樣。唯當 $x = 0.25$, T_p 為 95K ，遠比 T_c 低。而當 $x = 0.3$ 時，在 50K 以上已經觀察不到 T_p 了 (附註：因為在 $T < 50\text{K}$ 時電阻值已超出我們的量測極限)，但其 T_c 為 125K 。 T_c 與 T_p 的分離，可視為無序效應的一個訊號。由於在 T_p 以上的數據顯示典型的半導體行為，我們試著使用 $\rho = \rho_0 \exp(T_0/T)^a$ 的公式來吻合 T_p 以上的 ρ - T 數據，其中 ρ_0 和 T_0 為常數，而 $a = 1/2, 1/4$ 或 1 。然而，沒有一個公式能夠吻合得當。

我們因而採用小偏極子模型(或稱之為 Holstein 模型)，使用下列公式來測驗在 T_c 以上的電阻率數據：

$$\rho(T) = \rho_0(T) \left[\exp\left(\frac{E_\rho}{k_B T}\right) \right] \quad (1)$$

其中 E_ρ 為活化能。我們得到 $E_\rho = 88, 124, 132, 139, 138$ 與 147 meV ，對應於 $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ 與 0.25 各值。 $x = 0.3$ 時的數據無法使用偏極子公式來吻合，反可使用 $\rho(T) = \rho_0(T) [\exp(E/k_B T)]^{1/4}$ 這個公式來吻合，而得到 $E_\rho = 12\text{ meV}$ 。在低溫時，電阻率逼近一個與溫度無關的殘餘值 ρ_{res} ，而 $\rho_{res} = 1.2, 1.4, 2.5, 4.9, 10$ 及 $100\text{ m}\Omega\text{-cm}$ ，對應於 $x = 0$ 至 0.25 各值。

圖八繪出 $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 之 S (熱電動勢的絕對值) 對 T 的關係圖。 S 值一開始隨著溫度的增加而升高，在溫度為 T_s 時達到一個峯值，然後陡削地掉到零值。當 $x = 0, 0.05, 0.1$ 及 0.15 時，在 S 峯值的溫度 (T_s) 非常接近 T_p 。當 $x = 0.2, 0.25$ 及 0.3 時， T_s 比 T_p 高而約與同 T_c 。我們在圖六及圖七的曲線與前人發表過的文獻非常近似，其不同之處在於我們樣品的電阻率中顯現出的 M-I 轉變及 S - T 圖形較那些

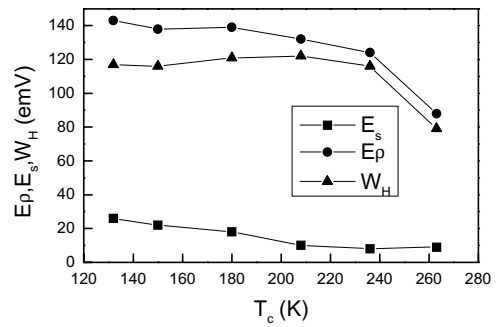


圖八 $x = 0$ 至 $x = 0.3$ 之 $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 樣品其熱電動勢 (S) 對溫度 (T) 的關係。一系列從底部到頂端的曲線分別表示 $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25$ 及 0.3 的樣品。

早期結果來得陡峭，而顯示出我們樣品的品質比較好。為了與電阻率的數據解釋相符，我們使用小偏極子的熱活化表示式來吻合溫度 T_s 以上的 S-T 數據，這個表示式為：

$$S = K_B/e \left\{ \frac{E_s/K_B T - \ln(5/4)}{-\ln[c(1-c)/(1-2c)^2]} \right\} \quad (2)$$

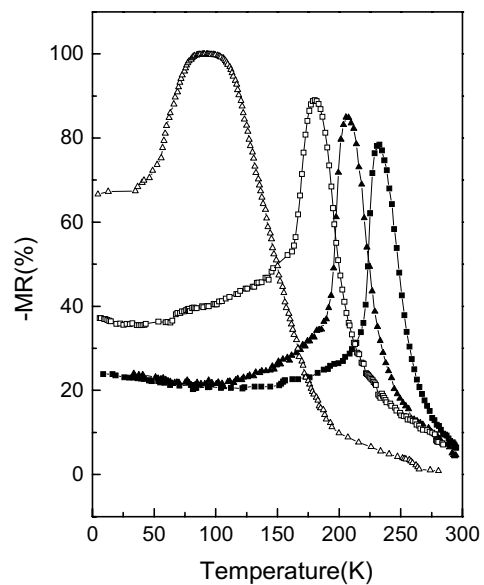
其中 E_s 為偏極子游離能， $-(K_B/e)\ln(5/4) = -19\mu V/K$ 為將一個自旋 3/2 電洞移到一個自旋 2 背景所需的自旋熵，且最後一項為與弱鄰近排斥相關之跳躍混合熵。我們吻合的結果得出 $E_s = 9、8、10、18、22、26$ 及 28 meV ，對應於 $x = 0、0.05、0.1、0.15、0.2、0.25$ 及 0.3 等值。在偏極子模型中， $E_s \equiv \varepsilon_0$ ，表示產生內部載子所需的能量。因而，漸增的 E_s 表示束縛能隨著晶格形變的增加而提高，此與偏極子晶格扭曲的圖像相一致。由所得的 E_ρ 及 ε_0 值，我們由 $E_\rho = \varepsilon_0 + W_H - J$ 算出了能帶寬度 W_H 。我們得出 $W_H \cong 79、116、122、121、117$ 及 119 meV ，分別對應於 $x = 0.0、0.05、0.1、0.15、0.2$ 及 0.25 等值。這些數據暗示晶格形變並無嚴重地影響到偏極子形成的能量。現在，為了清楚地表示出 T_c 與 E_s 或 W_H 之關係，在圖九中我們將一系列樣品它們的 E_s ， E_ρ 或 W_H 對居禮溫度(T_c)作圖。從圖九中，我們發現，當 T_c 的變化範圍介於 120 與 240K 之間時，即使 E_ρ 與 E_s 發生改變，所得出之 W_H 值並沒有受到多大影響。然而，當 $x = 0$ 至 0.05 時($T_c = 260$ 至 240K)，所觀測到 W_H 從 79 至 116meV 。這突如其來的增加，顯示出晶格扭曲對偏極子跳躍能量有極大的影響。我們所有的數據皆暗示，晶格扭曲在 $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 裡的偏極子的傳導性質中扮演了一個重要角色。



圖九 $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 樣品其 E_s 、 E_ρ 與 W_H 對 T_c 之關係。

7. 磁阻比值

在這裡我們先給 MR 比值一個定義，即 $MR = \Delta\rho/\rho = [\rho(H) - \rho(0)] / \rho(0)$ ，此處 $\rho(H)$ 與 $\rho(0)$ 分別為在外加磁場 H 與零磁場下的電阻率。在圖十中



圖十 $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 樣品其 MR 比值對 T 之關係。由右到左為 $x = 0、0.1、0.15$ 及 0.25 。

我們劃出以 x 為變數之 MR 函數。觀察到的 MR 為負值，且當 $T \approx T_c$ 時，對所有的 x 而言，MR 都很大(79%增至 99%)。為了找出 MR 比值變化與結構變化之關聯性，我們回頭參考一下表格一中所列示的數據。在表格一中，我們清楚地看到，當鈣濃度增加時，Mn-O 鍵結長度將會隨之增加，而 Mn-O-Mn 鍵結角度則隨之減小。這件事表示，隨著鈣的增加，晶體的晶格形變亦隨之增強。因此，極有可能在磁場下這些晶格形變產生的電子（電洞）局域化被消解了而造成龐磁阻。不過，這只是定性的推論，目前尚無微觀的理論可以預測定量的龐磁阻比值。

8. 複合偏極子模型

雖然有許多的理論模型被提出來解釋錳氧化物的龐磁阻現象^[9-11]，但是，眾說紛紜，似乎還沒有得到完全的共識。隨著實驗結果愈來愈多，較多的實驗數據傾向於楊-泰勒偏極子和磁偏極子模型。因此，複合偏極子的模型就因應而生了^[12]。在此模型裡，一個運動的電子(電洞)在一個鐵磁(或反鐵磁)的背景裡，它會擾動了它鄰近的自旋場，並激起自旋波。所以，在錳氧化物裡，位在 e_g 能階裡的電子會被自旋波所環繞而形成磁性偏極子，在另一方面，由於有很強的電子-晶格交互作用，磁性偏極子也被聲子所圍繞而產生一種新的「準粒子」，被我們稱之為複合偏極子。在這個複合偏極子模型裡，錳氧化物不尋常的傳輸性質或熱動力性質都可被解釋了。而我們在這篇文章裡所展現的實驗數據也符合這個模型。我們的電阻(圖六)及熱電動勢(圖七)數據所套用的數學式子，是磁偏極子的公式，而從尺寸效應所引致的結構變化中，更可看出楊-泰勒效應的存在。因此，隨著楊-泰勒扭曲的增強，偏極子和

晶格交互作用力增加，而引致活化能 E_o 和 E_s 增加。根據這個模型，龐磁阻的產生，乃由於外在磁場壓抑了自旋波的激發，減小了複合偏極子的有效質量，所以電阻大量下降。

9. 結論

總而言之，我們有系統地研究了一系列 $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 樣品的結構、電傳輸、磁性等性質。我們將晶格常數，平面上的 Mn-O-Mn 鍵結角度等變化情形關聯到其龐磁阻值。我們的結果顯示出一個清楚的趨勢，即平面上的 Mn-O-Mn 鍵結角度有系統地隨著鈣濃度的增加而減少，造成 T_c 與 T_p 之降低及龐磁阻的提高。從傳輸性質所得數據顯示，電子態是很容易因晶格扭曲改變。而它們的磁性狀態及磁阻比值的變化也和晶格扭曲有關。應用複合偏極子的模型，尺寸效應可被解釋為一種內在局部的應力作用在材料本身，而改變材料兩部分的特性。其楊-泰勒偏極子部分展現在傳輸性質的改變，而磁偏極子部分的本質可從磁阻的變化得知。我們因而將龐磁阻的現象歸因於楊-泰勒效應和磁場的交互影響。

參考文獻

- [1] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L. H. Chen, Science **64**, 413 (1994).
- [2] K. Chahara, T. Ohno, M. Kasai, and Y. Kozono, Appl. Phys. Lett. **63**, 1990 (1993).
- [3] S. Jin, T. H. Tiefel, R. M. Fleming, J. M. Phillip, and R. Ramech, Appl. Phys. Lett. **64**, 3045 (1994).

- [4] K. Chahara, T. Ohno, M. Kasai, and Y. Kozono, Appl. Phys. Lett. **63**, 1990 (1993).
- [5] H. L. Ju, C. Kwon, Qi Li, R. L. Greene, and T. Venkatesan, Appl. Phys. Lett. **65**, 2108 (1994).
- [6] S. Sundar Manoharan, N. Y. Vasanthacharya, M. S. Hegde, K. M. Satyalakshmi, V. Prasad and S. V. Subramanyam, J. Appl. Phys. **76**, 3923 (1994)
- [7] C. Zener, Phys. Rev. **82**, 403 (1951).
- [8] P. -G. de Gennes, Phys. Rev. **118**, 141 (1960).
- [9] S.J.L. Billinge, R. G. DiFrancesco, G. H. Kwei, J. J. Neumeier, and J. D. Thompson, Phys. Rev. Lett. **77**, 715 (1996).
- [10] H. Y. Hwang, S-W. Cheong, P. G. Radaelli, M. Marezio, and B. Batlogg, Phys. Rev. Lett. **75**, 914 (1995).
- [11] A. J. Millis, Phys. Rev. **B53**, 8434, (1996)..
- [12] L. J. Zou, H. Q. Lin, Q. Q. Zheng, J. App. Phys. **83**, 7362 (1998).
- [13] R. S. Liu, J. B. Wu, C. Y. Chang, J. G. Lin, C. Y. Huang, J. M. Chen and R. G. Liu, Solid State Chem. **125**, 112 (1996).
- [14] J. G. Lin, R. S. Liu, C. Y. Chang and C. Y. Huang, Int. J. Mod. Phys. B **12**, 1763 (1998).

表格 1. $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 之晶格常數

x	a	b	c	Mn-O (Apical)	Mn-O (Planar)	Mn-O-Mn (Apical)	Mn-O-Mn (Planar)	WRp (%)	Rp (%)
0	5.4743(7)	5.4705(7)	7.7241(7)	1.962(8)	1.898(26) 2.004(25)	159.5(26)	165.2(11)	17.81	12.77
0.1	5.4693(7)	5.4695(8)	7.7084(8)	1.974(8)	1.916(26) 1.992(25)	154.9(20)	163.6(11)	17.95	13.31
0.15	5.4668(5)	5.4690(4)	7.7140(6)	1.958(5)	1.971(21) 1.944(21)	160.0(17)	161.9(9)	13.96	9.96
0.2	5.4565(4)	5.4667(4)	7.7034(5)	1.961(4)	1.963(15) 1.969(15)	158.3(12)	158.3(6)	13.48	9.53
0.25	5.4513(2)	5.4777(2)	7.7017(3)	1.966(5)	1.984(14) 1.952(15)	156.6(14)	158.1(6)	14.90	10.78
0.3	5.4379(2)	5.4763(2)	7.6844(3)	1.965(5)	2.010(14) 1.924(15)	155.8(13)	157.6(6)	15.38	10.89

