

## 第四章 結論(Conclusions)

具類鈣鈦礦結構  $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3\pm}$  三系列樣本之晶格結構均為空間群  $R\bar{3}c$  (No. 167) 的三角結構 (Trigonal structure) , 晶格對稱軸為六角對稱 (hexagonal axes) , 且係因 Mn 及 Co 彼此加入樣本中反應成相 , 理想應有燒結條件並非完全相同 , 但卻同摻雜於一樣本中 , 故其具有 Co 摻雜的樣本皆具有雜相 CoO 與  $\text{Co}_2\text{O}_3$  , 而其雜質均為  $\text{PbO}_2$  。 A 系列 (in Ar) 樣本 , 所得之晶格為  $a \sim 5.49 \text{ \AA}$  與  $c \sim 13.34 \text{ \AA}$  , B 系列 (in O<sub>2</sub>) 樣本則為  $a \sim 5.49 \text{ \AA}$  與  $c \sim 13.26 \text{ \AA}$  , C 系列 (in air) 樣本則為  $a \sim 5.47 \text{ \AA}$  與  $c \sim 13.12 \text{ \AA}$  。 且因處理氣氛的不同 , 得到的樣本單位晶胞體積亦不相同 , 於氫氣下處理得到的樣本較氧氣下得到的樣本體積來的大 , 亦就是說其

其比較來的小 , 隨著 Co 含量的增加 , (Mn/Co)-O 鍵長之變化趨勢與樣本的晶格常數  $a$ 、 $c$  相同 , 都是呈現遞減的趨勢 , 可知 (Mn /Co)-O 鍵長對晶格常數與晶胞的體積造成了直接的影響 , 而 (Mn/Co) -O-(Mn/Co) 鍵角與 (Mn /Co) -O 鍵角呈現相反的變化趨勢 , 則顯示在 (Mn/Co)-O 平面上的 (Mn/Co) -O-(Mn/Co) 鍵角之變化會造成兩個 (Mn/Co)-O 八面體間的夾角呈現相反的變化情形 , 進而造成 Mn、Co 離子的 3d 軌域與氧的 2p 軌域之耦合作用並非為單純的  $180^\circ$  或  $90^\circ$  耦合作用。

在磁性方面 , 三系列樣本於  $x = 0.0$  摻雜 , 在低溫下的磁滯曲線皆呈現無明顯的磁滯變化的軟鐵磁性 , 而當隨著 Co 摻雜的增加 , 其磁滯現象也變的越明顯 , 但當  $x = 1.0$  摻雜時 , 其又呈現無明顯的磁滯變化行為 , 隨著 Co 含量的增多 , B 系列樣本其  $T_C$  較 A 系列樣本來的高 , 且其飽和磁矩 , 也較其來的大。系列樣本中除了  $x = 0.0$  摻雜 ,  $x = 0.1 - 0.6$  摻雜樣本皆具有自旋玻璃的現象 , 自旋玻璃行為 ( spin glass behavior ) 的產生是由於磁性體的破折作用力與鐵磁的自發作用相抗衡所致。從不同的磁場的場冷 (FC) 及零場冷 (ZFC) 的曲線中可以得知 , 當外加足夠大的磁場 , 可以克服自旋玻璃的破折作用 , 使得原本分開的 FC 曲線與 ZFC 曲線重合在一起 , 也使得磁性離子間的作用力從短程有序轉換成長程有序 ; 系列樣本中因為晶格場效應所引起的不同自旋態 , 且溫度亦會造成樣品中 Co 離子之

自旋態的改變，這些因素使的具有 Co 摻雜系列樣本所有現象之成因變得複雜。

在於 A 系列  $x = 0.0$  摻雜樣本，當溫度約為 45 K 時，有一個反鐵磁相的存在，隨著磁場的加大，並不會改變其峰值的變化，但比較 B、C 系列相同摻雜之樣本，當氣氛處理不同時，B、C 系列  $x = 0.0$  摻雜樣本在足夠大的磁場下其峰值幾乎消失，但 A 系列樣本，既使在外加磁場 5T 下仍可以觀察到其變化。

電性方面， $x = 0.0$  摻雜樣本，在隨溫度與電阻率作圖中，可知其是屬於金屬性的變化行為，當加入 Co 摻雜後系列樣本之電阻值均較  $x = 0.0$  時大，其電阻率區也較小，而在於比較 B 系列及 A 系列的磁阻效應可以發現，A 系列中幾乎沒有磁阻效應的產生，而 B 系列在  $x = 0.0$  摻雜， $T = 5\text{K}$ ， $H_{dc} = 1\text{T}$  下，其負磁阻率高達 28 %，但隨著 Co 摻雜後發現其磁阻率值隨之而降低。於室溫(298 K)下兩系列樣本 (A、B) 在同比例摻雜的樣本中，其  $I-V$  曲線，具相同的機制，因此可以推論樣本，氧含量的變化會使的電阻值產生差異，但並不會改變其機制。

而由 Mn and Co  $K$ -edge X-ray near-edge structure (XANES) 光譜分析可知，在樣本中隨著 Co 摻雜的增加，其實際 Mn 及 Co 的價數的變化取向，且在樣本中除必須考慮氧含量的變化外，也必須考慮  $\text{Pb}^{4+}$  存在的問題，但實際 Pb 價數的變化，有待同步輻射作進一步的分析。