

## 摘 要

於  $\text{La}_{0.3}\text{Pb}_{0.7}\text{MnO}_3$  類鈣鈦礦結構中加入 Co 將使其化合物的晶格結構、電性及磁性等性質發生改變。由 XANES 光譜分析研究發現在此系列化合物中，其鈷離子是以 +2 與 +3 價數混價存在，而錳離子則呈現 +3 及 +4 價數混價，如此複雜的混合價鍵使此系列樣本的磁性及電性結構具有著豐富的變化。

在樣品製備方面發現  $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3+\delta}$  三系列樣品在相同的製作條件、相似的原始成分下，及不同系列以不同的氣氛處理。三系列樣本中皆有雜質出現，未加入鈷摻雜之樣本，雜相幾乎都是  $\text{PbO}_2$ ，而加入鈷摻雜後樣本則另外增加了  $\text{CoO}$  及  $\text{Co}_2\text{O}_3$  雜相。

三系列樣品之晶格結構皆為  $R\bar{3}c$  (No. 167) 空間群的三角結構 (Trigonal structure)，晶格對稱軸為六角對稱軸 (hexagonal axis)，而由 XRD 圖中可知，於氬氣下氣氛處理的樣本較氧氣氣氛下處理的樣品，其轉變成對稱性較高之晶格結構。系列樣本中加入鈷取代錳後，因 Mn, Co 離子半徑不同，且又兩者在空間群中的佔位位置相同，可隨意分佈，造成原本複雜混合價鍵又更為繁複。在磁性分析方面，當在於 A、C 兩系列， $x = 0.0$  摻雜時，在低溫時有一反鐵磁相的發生，而隨著 Co 摻雜的加入，其於低溫的反鐵磁相便消失，飽和磁矩亦隨鈷摻雜增加而變小，但其頑磁力變大，且發現長程作用力程的鐵磁性隨著鈷含量的增加而自旋逐漸被削弱，形成玻璃團式 (glass-cluster) 的短程鐵磁性質。

當改以交流磁場量測， $\chi'(T)$  幾乎與頻率無關，而  $\chi''(T)$  隨頻率增加而增加。 $\chi'(T)$  及  $\chi''(T)$  的最大值溫度點趨勢亦與磁相變化溫度相近。當固定頻率變化直流磁場時， $\chi'(T)$  及  $\chi''(T)$  的峰值隨磁場增加，其值有被壓制的現象。在於 B 系列樣本  $x = 0.1$  摻雜時，可發現具有金屬絕緣相變遷，而  $x = 0.0$  摻雜時其  $\rho-T$  圖變化是屬於金屬性， $x = 0.2-0.6$  在 300 K 以下的所有溫度範圍金屬態不再出現，是屬於半導體性，而隨著鈷摻雜的增加樣本其電阻值呈現級數的增加。在於  $x = 0.0 \sim 0.1$  間，隨著鈷摻雜的增加其磁阻性質隨之變小，當鈷含量大於 0.1 以上，而呈現絕緣或半導體

的電阻態，且其磁阻率大幅變小。電流-電壓( $I$ - $V$ )特徵曲線中，比較 A、B 系列樣本其線性電流值，得知雖然既使是在不同的氣氛下處理，但  $x = 0.0$  的線性電流區幾乎都為  $I \sim 0.1A$ ，而  $x = 0.2 \sim 0.6$  其幾乎皆為  $I \sim 0.05A$ 。

因近年來大量的研究結果顯示稀土族錳氧化物系統( $Ln_{1-x}A_x$ ) $MnO_3$ (Ln 為三價的稀土元素，A 為 Ca, Sr, Ba, Pb) 材料中發現絕緣-金屬的相變遷存在，而在具鈣鈦礦結構的各種不同系列的過渡金屬錳氧化物更呈現出各種不同的複雜磁性相圖。最近更在摻雜鹼土金屬的錳系鈣鈦礦結構中發現超巨磁阻 (colossal magnetoresistance, CMR)現象。而在以其他過渡金屬如鐵，鈷置換錳時，則呈現相當不同的電性及磁性性質，因此引發了我們對於在( $La, Pb$ ) $MnO_3$  系統中摻雜 Co 的興趣，而在於其系列樣本例如( $La_{0.7} Pb_{0.3}$ ) $MnO_3$  當 30%的 La 被 Pb 所取代時，具有較大的磁阻率，因此取我們取  $x = 0.3$  為基本( $La_{0.7} Pb_{0.3}$ ) $MnO_3$  化合物，摻雜鈷取代錳做改變，以研究在具鈣鈦礦結構的各種不同系列的過渡金屬氧化物呈現出各種不同的複雜磁性相圖及電性性質改變。