

國立交通大學

物理研究所

碩士論文

龐磁阻錳氧化物傳輸性質的研究

Transport properties of the  
colossal magnetoresistance  
manganites

研究生：蔡政益

指導教授：林俊源 教授

國立交通大學  
論文口試委員會審定書

本校物理研究所碩士班 蔡政益 君

所提論文 龐磁阻鎳氧化物傳輸性質  
的研究

合於碩士資格水準，業經本委員會評審認可。

口試委員：梁振益 \_\_\_\_\_  
劉祥麟 \_\_\_\_\_  
吳天鳴 \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

指導教授：林俊源 \_\_\_\_\_

研究所所長：連心邦 教授

中華民國 94年 6月 29日

# 龐磁阻錳氧化物的傳輸性質之研究

學生：蔡政益

指導教授：林俊源

國立交通大學物理研究所碩士班

## 【中文摘要】

龐磁阻(Colossal magnetoresistance; CMR)錳氧化物的電阻率與霍爾係數已在不同溫度下被測量。藉由比較霍爾電阻率 $\rho_H$ 與磁化強度 $M$ ，我們可以推導得到霍爾係數 $R_H$ 和反常的霍爾係數 $R_s$ 。由霍爾係數 $R_H$ 可以知道樣品中傳輸載子為電洞，並求得電洞的載子濃度 $n_h$ 。藉由雙能帶模型可以解釋 $R_H$ 較小的原因，並說明了傳輸性質包含了電子與電洞的行為，而反常的霍爾係數 $R_s$ 表示自旋無序的程度。由實驗結果觀察到，在鐵磁相中 $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的自旋無序較 $\text{La}_{0.7}\text{MnO}_3$ 系統與 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 及 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 來的大。而由反常霍爾係數 $R_s$ 與電阻的關係，提供了另一種從傳輸量測上研究散射機制的方法。利用實驗得到的霍爾係數，並配合遠紅外線光譜的分析，則可得到每個樣品中載子的有效質量。為了了解這些材料的傳輸特性，我們也做了一系列的低溫電阻率 $\rho$ 之量測，綜合這些結果，可以更加了解CMR錳氧化物的傳輸行為及其基礎科學相關問題的研究。

# Transport properties of the colossal magnetoresistance manganites

Student : Jeng-Yi Tsai

Advisor : Dr. Jiunn-Yuan Lin

Institute of Physics  
National Chiao Tung University

## 【Abstract】

The Hall resistivity and magnetoresistance of CMR manganites have been measured at different temperatures. By comparing  $\rho_H$  with the magnetization  $M$ , we have extracted the Hall coefficient  $R_H$  and the anomalous coefficient  $R_s$ . The carriers are determined to be mainly hole-type, and carrier concentrations in these samples can be estimated. The small Hall coefficient is explained by the two band model. The anomalous Hall coefficient measures the degree of the spin-disorder, which is larger in  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$  than in  $\text{La}_{0.7}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  and  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ . It provides another way to study the mechanism of the carrier with spin scattering from the relation between the anomalous coefficient and resistivity. The relative effective mass for these samples can be deduced by the transport properties together with the analysis of the far-infrared spectroscopy. The temperature dependence of the resistivity at low temperature is further analyzed to understand the electric transport mechanism of CMR manganites.

目錄	
中文摘要	I
英文摘要	II
目錄	III, IV, V, VI, VII, VIII
致謝	IX
1. 緒論	1
2. 龐磁阻錳氧化物之簡介	4
2.1 龐磁阻氧化物的晶體結構	4
2.2 龐磁阻氧化物的相圖	7
2.3 龐磁阻氧化物的電子結構	8
3. 薄膜製備及特性量測	14
3.1 龐磁阻氧化物的薄膜製程	14
3.1.1 微橋製備	16
3.2 電阻率量測	19
3.3 磁化率量測	20
3.4 X-ray 繞射(X-ray diffraction)	21
4. 實驗結果與討論	22
4.1. 薄膜樣品的電性，磁性及 X 光繞射之實驗結果	22
4.2. 錳氧化物薄膜的霍爾效應量測	26
4.2.1 霍爾效應原理	26
4.2.2 霍爾效應量測	29
4.3. 載子濃度與溫度的關係	39
4.4. 霍爾係數與電漿頻率的關係	42
4.5. 電阻率與溫度的探討	47
4.6. 反常霍爾效應	52
5. 結論與未來展望	60



5.1 結論	60
5.2 未來展望	62
參考文獻	65



# 圖目錄

圖 2-1	鈣鈦礦結構簡示圖	4
圖 2-2	$\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ 電阻與溫度關係圖及隨外加磁場( $H=1, 2, 3, 4$ Tesla)改變情形	5
圖 2-3	晶體場分裂 $3d$ 軌域成 $e_g$ 及 $t_{2g}$ 軌域，Jahn-Teller distortion再次分裂 $e_g$ 及 $t_{2g}$ 軌域	6
圖 2-4	$\text{CaMnO}_3$ 與 $\text{LaMnO}_3$ 之Mn的價數，以及能帶分裂成 $e_g$ 及 $t_{2g}$ 軌域的情形	6
圖 2-5	$(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$ 的相圖	7
圖 2-6	Double-exchange 示意圖	9
圖 2-7	STM 在溫度 $80\text{ K}$ 時觀測到 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的相分離現象	10
圖 2-8	金屬態隨機分佈模擬圖	11
圖 2-9	導電率對金屬態機率曲線	12
圖 2-10	在金屬態與絕緣態混和的情況下，產生percolation現象的示意圖	13
圖 3-1	雷射鍍膜系裝置圖	16
圖 3-2	蝕刻流程圖	18
圖 3-3	蝕刻後的微橋圖形，單位 $\mu\text{m}$	18

圖 3-4	(a)(b) 四點量測與二點量測	19
圖 3-5	PPMS(Physical Properties Measurement System)物理特 性量測系統(a)外觀及控制系統，(b)內部裝置	20
圖 4-1	薄膜樣品之電阻率與磁化率圖	23
圖 4-2	X光繞射 $2\theta$ 對強度之關係圖	24
圖 4-3	勞侖茲力對霍爾效應的影響	27
圖 4-4	在鐵磁金屬物質中的霍爾效應	28
圖 4-5	量測霍爾效應的簡單示易圖	29
圖 4-6	CMR薄膜之磁化強度對磁場圖	35
圖 4-7	CMR薄膜之霍爾電阻率對磁場圖	36
圖 4-8	$\text{La}_{0.66}(\text{Pb}_{0.67}\text{Ca}_{0.33})_{0.34}\text{MnO}_3$ single crystal	37
圖 4-9	CMR錳氧化物薄膜之 $R_H$ 及 $R_S$ 對溫度的關係圖	38
圖 4-10	單位晶格的載子濃度與溫度的關係圖	41
圖 4-11	CMR錳氧化物薄膜之反射光譜圖	45
圖 4-12	$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 與 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ，在低溫之電阻 與溫度的關係	50
圖 4-13	樣品電阻率及反常霍爾係數與溫度的關係圖	56
圖 4-14	(a)不均勻散射和(b)side-jump示意圖	57
圖 4-15	反常霍爾係數與電阻率的關係	58

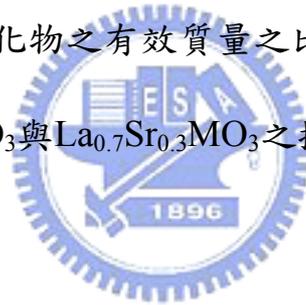
圖 4-16  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 及 $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的Histogram圖[18] 59

圖 4-17  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 與 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 樣品，低溫電阻率的擬合  
曲線 64



# 表目錄

表 3-1	薄膜製備條件	15
表 3-2	薄膜退火( <i>in-situ</i> post annealing)條件	15
表 4-1	樣品成長的基板，膜厚，相變溫度及 c 軸的 晶格常數	25
表 4-2	基板與塊材 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ， $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 及 $\text{LaMnO}_3$ 之 晶格常數	25
表 4-3	錳氧化物的霍爾係數與載子濃度	31
表 4-4	龐磁阻錳氧化物之有效質量之比較	46
表 4-5	$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MO}_3$ 與 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MO}_3$ 之擬合參數	51



## 誌謝

在碩士這 2 年的時光，真是多采多姿呀！讓我學到非常多的東西，無論是學術上的研究或是日常生活上的體驗，每件事都讓我印象非常深刻，尤其是到了完成論文的最後階段，真的是非常感謝林俊源老師的耐心指導，從寫論文中不只教導了我如何去做研究，也從中教導了我對人處事的方法，如何更增進自己的內涵，讓我獲益匪淺！另外也非常感謝郭義雄老師，溫增明老師，莊振益老師以及吳光雄老師給予許多的指導，讓我感受到實驗室老師們對學生的用心良苦，苦口婆心的教導，只為了讓我們更好！真是非常地感謝。

然而實驗室溫暖的氣氛也是令我非常難以忘懷，每個學長對學弟都是非常耐心的教導，和學長們相處起來感到輕鬆愉快，每當在實驗室打拚到很晚時，跟實驗室的人一起去吃個宵夜那是件多麼美好的事呀，大家會分享一些實驗上的心得，討論新竹著名的小吃及美食，以及一些八卦事件等等，所以我非常的感謝實驗室每一個同仁，不論是學長或學弟，真的非常的謝謝你們對小弟的支持與熱愛！我會常回去看你們的！保重了…還有一定要注意自己的身體健康啣！

# 第一章 緒論

具有鈣鈦礦結構的 $(R_{1-x}A_x)MnO_3$  (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。在應用方面，這種材料由磁場引發的電阻值改變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，則其靈敏度及記憶體等都可大幅度地提高。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。



在學術方面，鈣鈦礦結構錳氧化物(perovskite-type manganites)的研究早在1950年已被Jonker 和 Van Santen [1] 所發表。其中，就以 $La_{1-x}A_xMnO_3$  (A: Ca, Sr and Ba;  $0 \leq x \leq 1$ ) 做了一系列磁性與電性的量測。為了解釋在居禮溫度(Curie temperature;  $T_C$ )發生的順磁-鐵磁相變(paramagnetic-ferromagnetic transition)以及在 $T_{IM}$  ( $\sim T_C$ )發生的絕緣-金屬相變(insulator-metal transition), Zener 提出了雙重自旋交換機制 (double exchange mechanism; DE) [2, 3]。當龐磁阻(colossal magnetoresistant ; CMR)現象[4, 5]在此系列材料中被發現後，再一次地引起研究的熱潮，而如何解釋其金屬絕緣相變的成因，再次被熱烈討論；其自旋、電荷有序(spin & charge ordering)現象，也成為熱門的

課題。

然而，1995年6月，A. J. Millis et al.卻提出Double Exchange並不能成功的解釋在CMR錳氧化物中電阻率的問題[6]，之後，A. J. Millis雖然加了Jahn-Teller distortion[10]的貢獻，但只解決了電荷載子濃度 $n=1$ 情況下的電阻率問題，而在其它 $n\neq 1$ 的情況，仍無法與實驗吻合；而由polaronic觀點可以部分解釋在遠離 $T_c$ 溫度之上的實驗數據，然而無法合理解釋微米尺度下共存clusters的形成，事實上，如果相分離是微米尺度的範圍下，相分離與small polarons是沒有不同的，而在奈米尺度下造成的相分離，其物理性質可能與polaronic狀態的性質相似，但是某些比較大的clusters則不一樣，因而引出相分離的概念[40]，直到1999年以掃描穿隧電子顯微鏡（Scanning tunneling microscopy；STM）為工具，量測CMR錳氧化物的實驗，首次顯示即使在以往認為的鐵磁金屬態，在次微米的尺度下，金屬態與絕緣態是分離的[7]。最近有越來越多的研究如中子繞射與傳輸行為認為許多CMR錳氧化物的基態是鐵磁金屬態與反鐵磁絕緣態的相分離[8,9]。這個觀念的演變有可能完全改變我們對CMR錳氧化物的認知。例如，對錳氧化物在居里溫度 $T_c$ 附近金屬—絕緣的轉變，以往以為是DE加上Jahn-Teller distortion效應的結果[6,10]；如今已有越來越多共識認為是相分離中金屬區隨溫度percolation的結果[11, 12]！如今相分離已成

CMR錳氧化物中最重要的研究課題之一。然而相分離本身的特性其實仍有待了解。基本問題諸如磁域(magnetic domain)的大小、是否與物質中的顆粒區域有關聯、以及相分離是否為存在於所有CMR材料中的基態，都是尚未明瞭的基本問題。此外相分離也可能引致錳氧化物中磁性與電性等的遲滯現象(hysteresis)。

因此我們想藉由量測霍爾效應及溫度對電阻的關係，來探討這些錳氧化物的一些傳輸性質。從霍爾效應的量測之中，來得知在此的龐磁阻錳氧化物中其導電的載子與載子濃度各是為何？而載子濃度與溫度又有什麼樣的關係？另外，並配合國立台灣師範大學物理系一劉祥麟老師實驗室的反射光譜分析，計算得出此次樣品薄膜之有效質量(effective mass)，試圖來揭開龐磁阻錳氧化物薄膜的那層神祕的面紗，然而，就此類薄膜而言，其低溫之電性傳輸行為機制，仍舊不為人所知，雖然已有許多文章分析討論低溫電阻率與溫度的關係，但眾說紛紜，如電子-電子散射、電子-聲子散射、單一聲子散射與small-polaron散射等貢獻，至今尚未有一明確的定論，因此為了想了解在低溫狀況下，其龐磁阻錳氧化物之電阻形成的主要原因，所以我們試圖探討電阻率與溫度的關係，讓我們更加了解這些物質的傳輸性質，而對龐磁阻錳氧化物所造成的一些神祕現象，而有更清楚的物理圖相產生！

## 第二章 龐磁阻錳氧化物簡介

### 2.1 龐磁阻錳氧化物的晶體結構

龐磁阻 (CMR, Colossal Magnetoresistance) 錳氧化物的結構為鈣鈦礦結構，如圖 2-1所示。在立方體結構中，體心為錳原子，錳原子被六個氧原子所包圍，形成 $MnO_6$ 八面體，氧原子位於面心，八個角為三價的稀土族陽離子和二價的鹼土族陽離子混合組成。

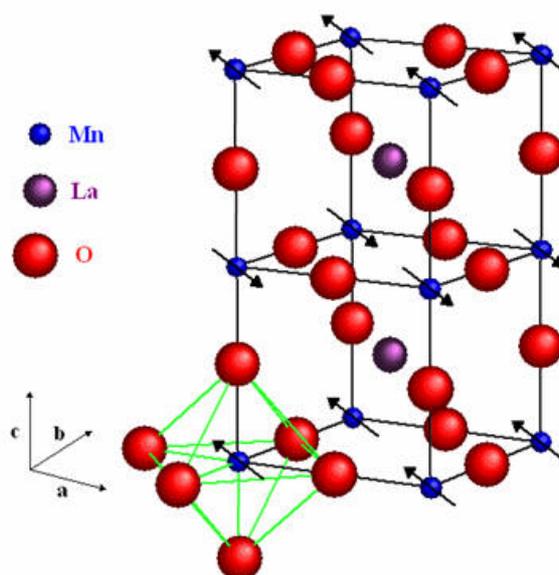


圖 2-1 鈣鈦礦結構簡示圖。

在所有的金屬及半導體或多或少都發現了磁阻 (magnetoresistance; MR) 的現象，所謂的磁阻是外加磁場導致樣品電阻改變。錳氧化物在接近相變溫度( $T_C$ )時，外加磁場會讓其電阻劇烈地下降，故稱之為龐磁阻。如圖 2-2所示。

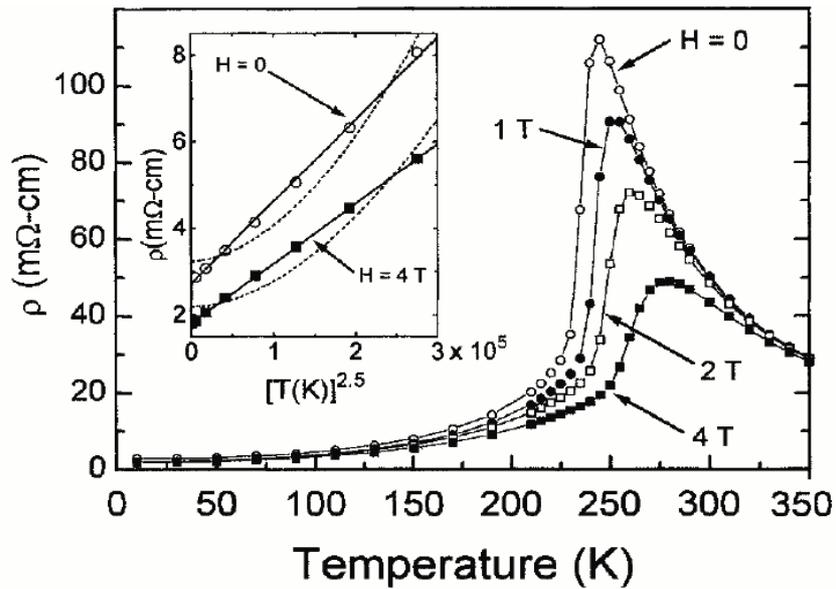


圖 2-2  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  電阻與溫度關係圖及隨外加磁場( $H=1, 2, 3, 4$  Tesla)改變情形[5]。



在龐磁阻錳氧化物鈣鈦礦結構中，錳離子被六個氧原子所包圍著，錳的 $3d$ 軌域伴演很重要的角色，錳離子與附近氧原子的庫倫作用，造成錳 $3d$ 軌域的簡併態被晶體場(crystal field)分裂成較高能的 $e_g$ 及較低能的 $t_{2g}$  兩個能階，為了讓整體能量降低晶格會扭曲，這就是 Jahn-Teller distortion，又把能階分裂開來。如圖 2-3所示。

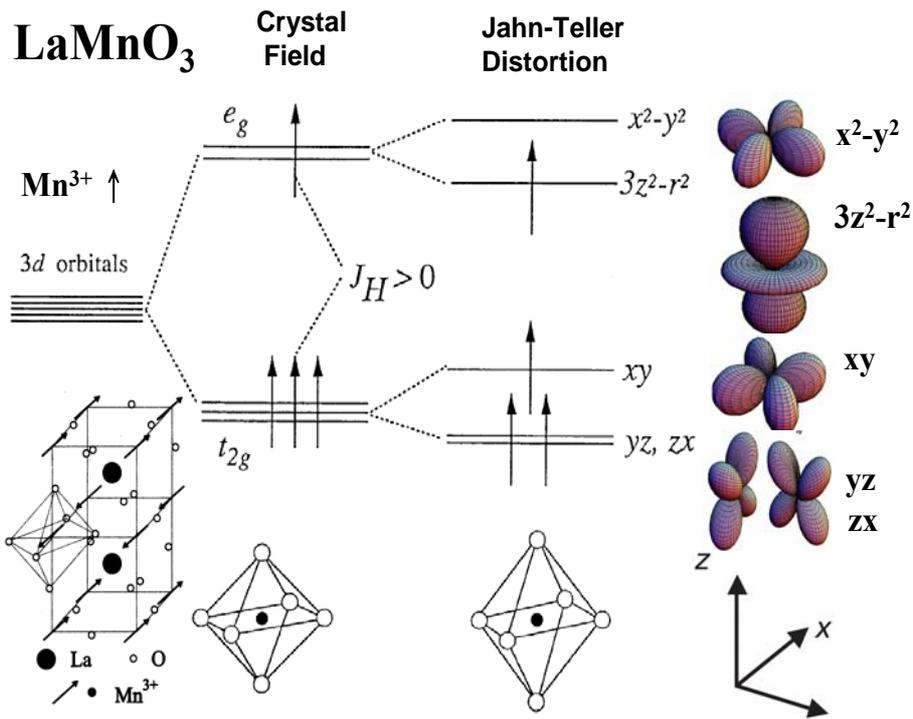


圖 2-3 晶體場分裂3d軌域成 $e_g$ 及 $t_{2g}$ 軌域，Jahn-Teller distortion再次分裂 $e_g$ 及 $t_{2g}$ 軌域。

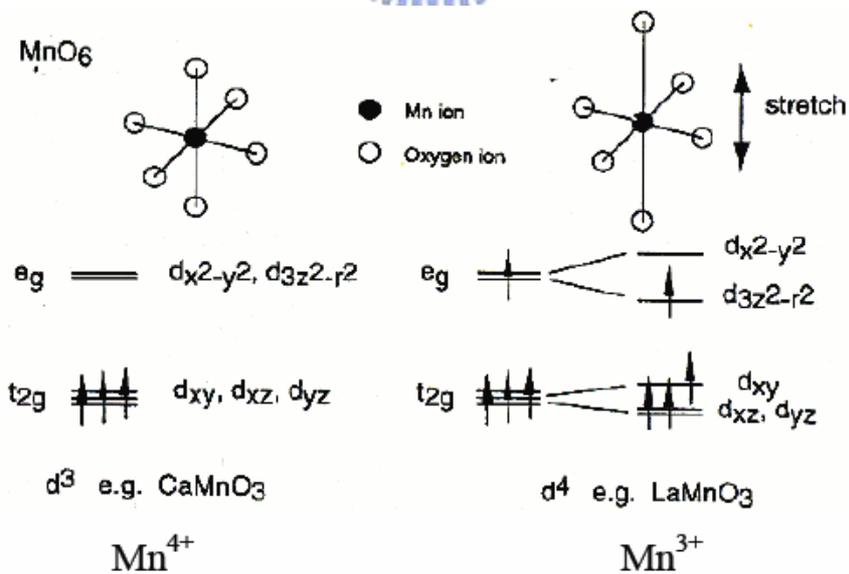


圖 2-4  $\text{CaMnO}_3$ 與 $\text{LaMnO}_3$ 之Mn的價數，以及能帶分裂成 $e_g$ 及 $t_{2g}$ 軌域的情形。

## 2.2 龐磁阻錳氧化物的相圖

龐磁阻錳氧化物擁有豐富的相圖，更吸引研究者去研究它們，如圖 2-5。 $\text{LaMnO}_3$ 的基態是反鐵磁絕緣相，而在摻雜低量鈣金屬 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $0.2 < x < 0.5$ )時，其物性從高溫( $> 300$  K)的順磁絕緣相轉變為低溫的鐵磁金屬相。而當摻雜鈣金屬超過( $x > 0.5$ )時，這些錳氧化物系統的基態又轉變為反鐵磁絕緣相，並展現出所謂電荷載子及電子自旋次序排列的現象。

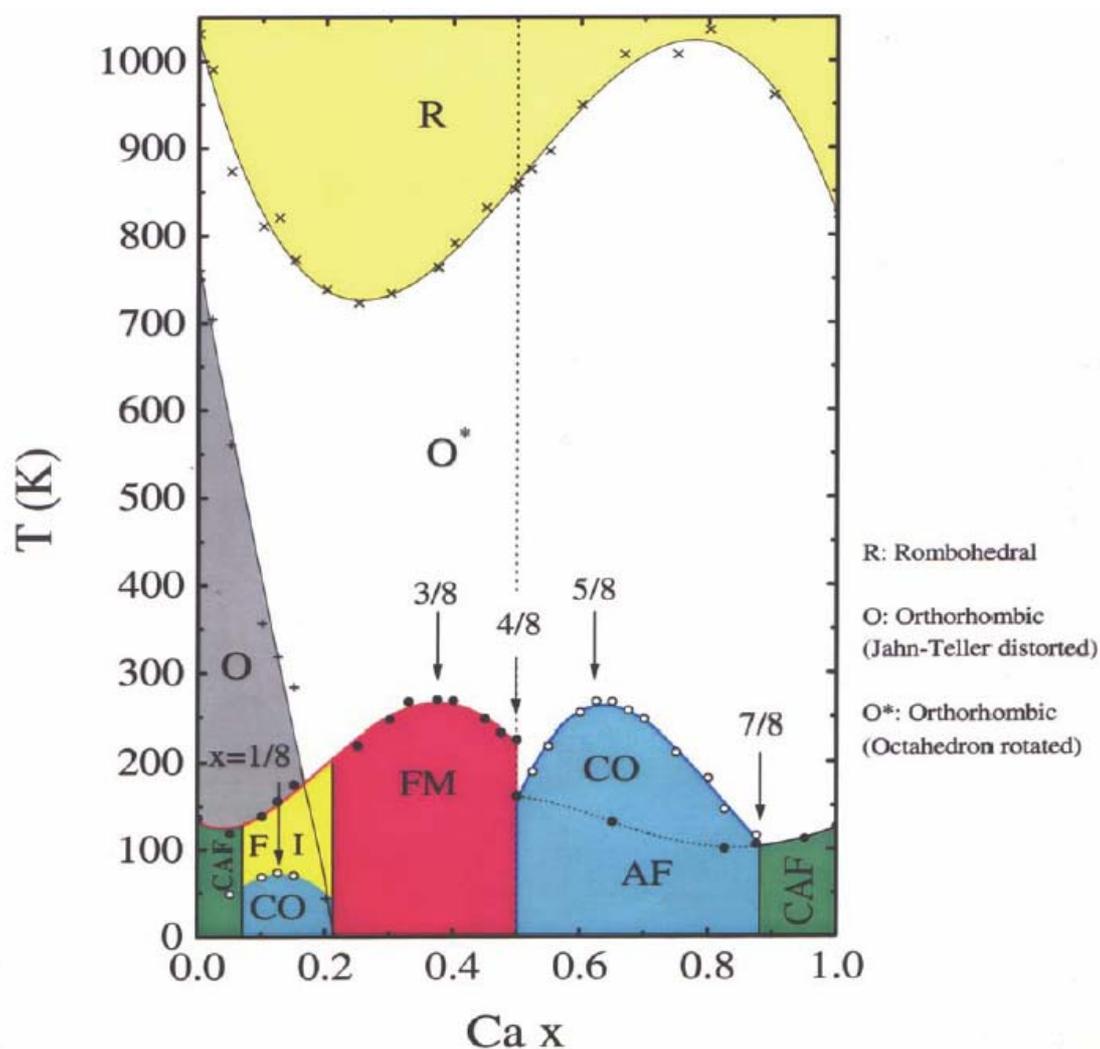


圖 2-5  $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$ 的相圖[14]。

## 2.3 龐磁阻錳氧化物的電子結構

龐磁阻錳氧化物屬於強關聯系統，其聲子(phonon)、電荷載子(charge carrier)與磁性(magnetism)之間有很強的交互作用，例如龐磁阻錳氧化物的鐵磁—順磁相變，相變溫度 $T_C$ ，與金屬—絕緣相變，相變溫度 $T_{IM}$ ，其中 $T_C$ 和 $T_{IM}$ 幾乎一致，傳統的解釋方法為DE[15, 16]，如圖 2-6。

在龐磁阻錳氧化物中，以二價的鹼土族元素如 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 或 $\text{Ba}^{2+}$ 來取代三價的稀土族元素如 $\text{La}^{3+}$ 時，則錳以 $\text{Mn}^{3+}$ 及 $\text{Mn}^{4+}$ 同時存在，這時在 $\text{Mn}^{3+}$ 的 $3d$ 軌域上的 $e_g\uparrow$ 電子，會跳到中間氧的 $2p$ 軌域上，而在氧 $2p$ 軌域上的電子會再跳至另一邊 $\text{Mn}^{4+}$ 的 $e_g\uparrow$ 軌域上，這就是DE，而躍遷條件[17]為

$$t_{ij} = t \cos(\theta_{ij}/2) \quad (2-1)$$

$\theta_{ij}$ ：為相鄰 $\text{Mn}^{3+}$ 及 $\text{Mn}^{4+}$ 之 $t_{2g}\uparrow$ 電子間自旋方向的夾角。

$t_{ij}$ ： $\theta_{ij}$ 時 $e_g\uparrow$ 電子從 $\text{Mn}^{3+}$ 躍遷至相鄰 $\text{Mn}^{4+}$ 的機率。

$t$ ： $\theta_{ij}=0$ 時， $e_g\uparrow$ 電子從 $\text{Mn}^{3+}$ 躍遷至相鄰 $\text{Mn}^{4+}$ 的機率。

當龐磁阻錳氧化物的溫度下降時，整個系統的自由能(Free energy,  $F=U-TS$ ; where  $U$ : internal energy,  $T$ : temperature and  $S$ : entropy)要趨向於最小。若自旋指向同一方向(鐵磁態)，根據躍遷條件公式2-1，

電子是很容易躍遷的。由測不準原理， $\Delta p \Delta x \sim \frac{\hbar}{2}$ ，電子動能 ( $E_g = \frac{p^2}{2m}$ ) 會因為電子可以四處漫遊 ( $\Delta x$ 變大) 而變小，如此自由能便可以趨向最小，並且整個系統形成導電性佳的金屬態的特性。發生此一鐵磁相轉變的溫度即定為居里溫度 (Curie temperature;  $T_C$ )。

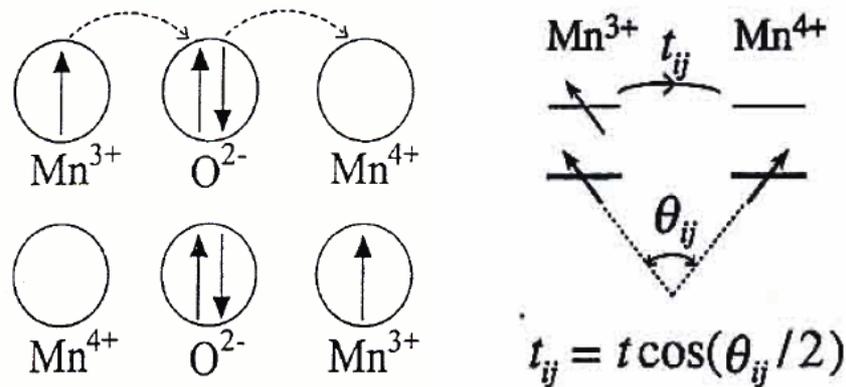


圖 2-6 Double-exchange 示意圖[17]。

由於在DE理論計算得到電阻率的大小與實際在CMR材料量測的電阻率，差了幾個數量級，而且DE也無法解在  $T < T_c$  或外加一個磁場下的行為，因此DE已不足以解釋CMR錳氧化物的這些現象[6]。之後，A. J. Millis加了Jahn-Teller distortion[10]的貢獻，成功地解決了電阻率大小的問題，但只解決了電荷載子濃度  $n=1$  情況下的電阻率問題，而在其它  $n \neq 1$  的情況，無法與實驗吻合；而由polaronic觀點可以部分解釋在遠離  $T_c$  溫度下的實驗數據，然而卻無法描述由heavy polarons和bipolarons所混淆的地區，而且在polaronic架構下，是無法合理解釋微米尺度下共存clusters的形成，事實上，如果是微米尺度範

圍下的相分離，在理論上是與small polarons沒有不同的，而在奈米尺度下的相分離，其物理性質可能與polaronic狀態的性質相似，但是某些比較大的clusters則不一樣，因而引出相分離的概念[40]，隨後在1999年STM實驗確實發現了在龐磁阻錳氧化物中具有相分離（phase separation）的現象[7]才有了新的解釋，如圖 2-7[18]，左圖為表面顆粒大小(比例尺為50 nm)；右圖為電性圖，黑色區塊表示金屬態，而其它則為絕緣態。

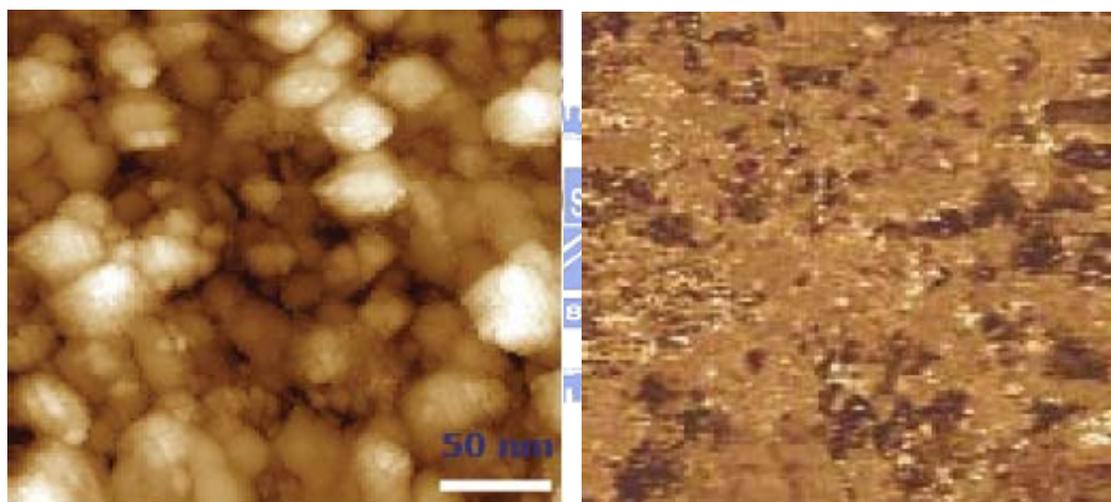


圖 2-7 STM在溫度80 K時觀測到 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的相分離現象。

而Transmission Electron Microscopy (TEM)、中子繞射…等實驗中也同樣發現了相分離現象[8,9]。也就是在樣品中，同時並存兩個不同的相，例如金屬相與絕緣相同時存在。綜合以上原因，在超導體中已被引用的” percolation” 概念也被引入來解釋此一現象。

Stauffer和Aharony [19]提出一個模型，如圖 2-8，假設在2D正方

形晶格中，每一點為金屬態的機率為 $p$ ，實線為金屬態，虛線為絕緣態，粗的實線為較大的金屬態通道。當 $p=0.4$ 時為圖 2-8(a)，只有少數的金屬態區域連結在一起，當 $p=0.6$ 時為圖 2-8(b)，已有很多的金屬區域連結在一起，形成導電通路。圖 2-9顯示了在2D，當 $p=0.5$ ，在3D， $p=0.25$ 時，導電率會突然變高，亦即金屬態有連結形成通路。圖 2-10為Matthias Mayr等人，利用類似的理論模型計算龐磁阻錳氧化物在混合態時電阻隨溫度的變化[12]。在龐磁阻錳氧化物，在 $T_{IM}$ 以下，越低溫時，金屬相越多，形成的金屬通路越大，造成電阻迅速的變小。此一電阻急遽變化的現象幾乎已可由percolation理論得到解決。

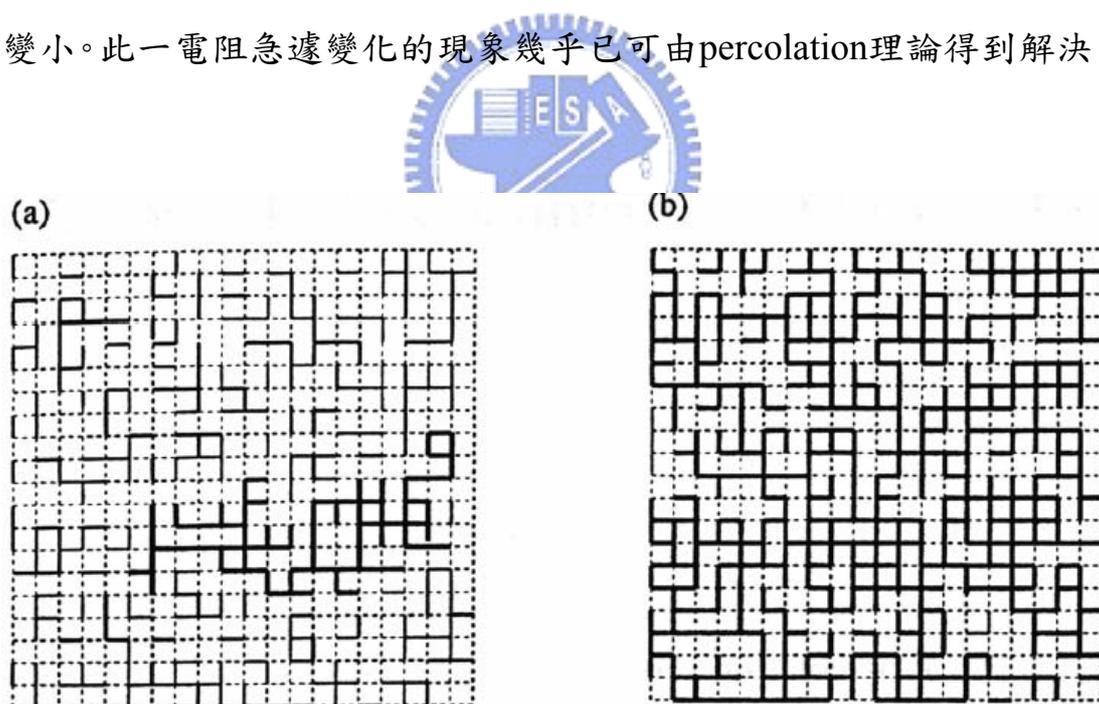


圖 2-8 金屬態隨機分佈模擬圖[20]。在2D 正方形晶格中，每一點為金屬態的機率為 $p$ 。實線為金屬態，虛線為絕緣態，粗的實線為較大的金屬通道。(a)  $p=0.4$ ，(b)  $p=0.6$ 。

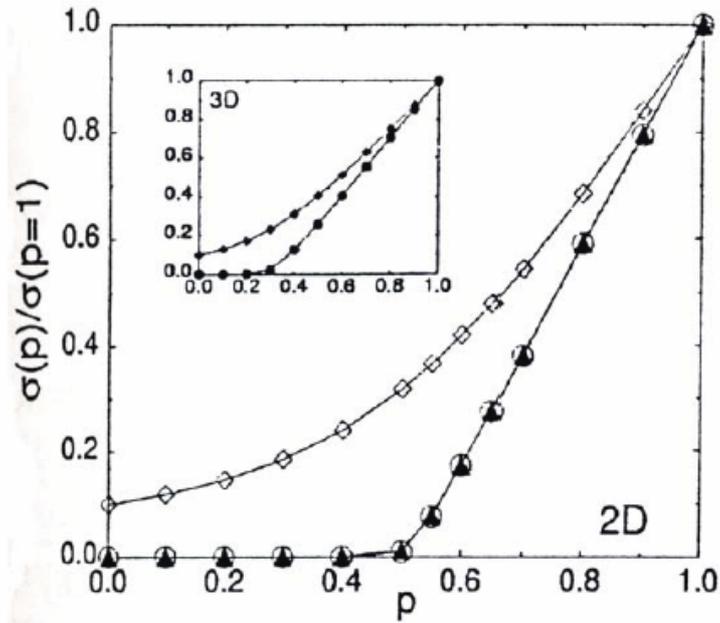


圖 2-9 導電率對金屬態機率曲線。此為利用圖 2-8 的模型計算並且平均 50 次以上得到的結果（機率  $p$  為 1.0 時， $\sigma$  定為 1.0）。其中，實心三角形 ( $\sigma_M=1.0, \sigma_I=0$ ) 與空心菱形 ( $\sigma_M=1.0, \sigma_I=0.1$ ) 的模型為  $100 \times 100$  格點。空心圓 ( $\sigma_M=1.0, \sigma_I=0$ ) 為  $50 \times 50$  格點，但結果與  $100 \times 100$  格點的結果十分相近。小插圖 ( $\sigma_M=1.0, \sigma_I=0.1$ ) 是以 253 立方體結構所計算出的結果。其中  $\sigma_M$  與  $\sigma_I$  分別是指金屬態與絕緣態的導電率。

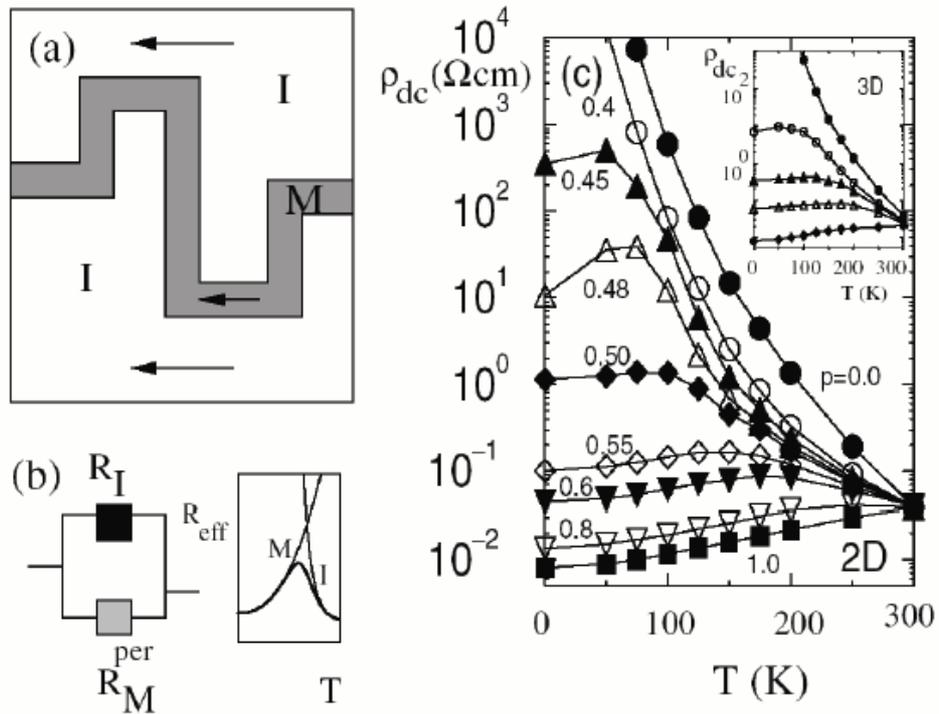


圖 2-10 (a)在金屬態與絕緣態混和的情況下，產生percolation現象的示意圖。(b)錳氧化物中因相分離產生percolation現象，可視為兩個與溫度相關的電阻(絕緣態電阻： $R_I$ ，金屬態電阻： $R_M$ )並聯，而畫出整個並聯電阻隨溫度的關係。(c)每個格點金屬態的機率為 $p$ ，在2D (100×100)模型時電阻與溫度關係圖。小插圖為 $p=0.0, 0.25, 0.30, 0.40, 0.50$ ，在3D(203)模型時電阻與溫度的關係圖。

## 第三章 薄膜製備及特性量測

### 3.1 磁性薄膜製備

本實驗使用脈衝雷射蒸鍍系統(PLD, Pulse Laser Deposition System)來製作所需的薄膜，如圖 3-1，其雷射為KrF準分子雷射(Lambda Physika Lextra200)，光源波長為248 nm，脈衝寬度約為20 ns，設定脈衝頻率為5 Hz及經聚焦後估計雷射能量密度為3~5 J/cm<sup>2</sup>。

製備薄膜程序為待真空腔體抽至 $1 \times 10^{-6}$  Torr以下，開始將基板加熱至蒸鍍溫度，在高真空腔體充氧氣至特定的氧壓，待基板溫度穩定後旋轉靶材，將雷射導至靶材上，雷射會從靶材表面打出蒸發物，蒸鍍至基板上，待雷射蒸鍍完成後，關閉加熱器及抽真空閥門，並是視需要做後段退火(in-situ post annealing)製程。最後的降溫過程，將大量的氧氣通入並不斷讓氧氣溢出真空腔體，以進行淬冷(quench)。

雷射蒸鍍時基板的溫度、氧壓、雷射能量密度及基板與靶材的距離(本次實驗皆設定為5 cm)等等都會影響薄膜的品質，表 3-1及表 3-2則列出這次樣品的製成條件。

表 3-1 薄膜製備條件

	基板	鍍膜溫度	氧壓	雷射能量	脈衝次數
$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	$\text{SiTrO}_3(100)$	$\sim 710^\circ\text{C}$	0.30 torr	300 mJ	3000
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	$\text{SiTrO}_3(100)$	$\sim 700^\circ\text{C}$	0.28 torr	300 mJ	2500
$\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$	$\text{SiTrO}_3(100)$	$\sim 720^\circ\text{C}$	0.35 torr	350 mJ	3000
$\text{La}_{0.7}\text{MnO}_3$ (no annealing)	$\text{SiTrO}_3(100)$	$\sim 730^\circ\text{C}$	0.30 torr	350 mJ	3000
$\text{La}_{0.7}\text{MnO}_3$ ( $\text{O}_2$ annealing)	$\text{SiTrO}_3(100)$	$\sim 700^\circ\text{C}$	0.30 torr	350 mJ	3000

表 3-2 薄膜退火(in-situ post annealing)條件

	退火溫度	退火氧壓	退火時間
$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	$\sim 710^\circ\text{C}$	$\sim 500$ torr	30 min
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	$\sim 700^\circ\text{C}$	$\sim 500$ torr	20 min
$\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$	$\sim 720^\circ\text{C}$	$\sim 500$ torr	20 min
$\text{La}_{0.7}\text{MnO}_3$ (no annealing)	No	No	No
$\text{La}_{0.7}\text{MnO}_3$ ( $\text{O}_2$ annealing)	$\sim 700^\circ\text{C}$	$\sim 500$ torr	60 min

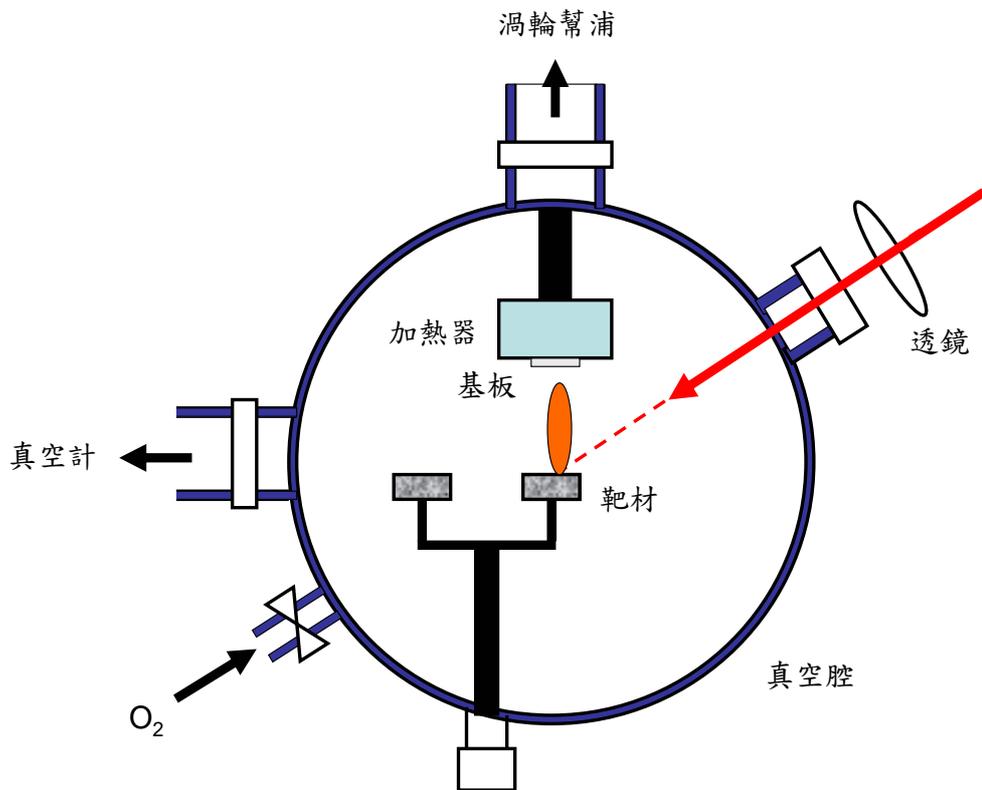


圖3-1 雷射系統裝置圖

### 3.1.1 微橋製備

我們使用濕式蝕刻法來製作微橋，其過程如下：

1. 清潔薄膜：將薄膜放入裝有丙酮溶液之燒杯中，再以超音波震盪器除去油質及表面的殘留物，時間約 5 分鐘。
2. 上光阻液(PR)：將樣品放置於旋轉機(spinner)的試片座上，並讓基板置於旋轉軸正中央並以真空吸附，然後滴數滴的正光阻(AZ5214E)於樣品上，以 1000 rpm 的轉速旋轉 10 秒後，再以 4000 rpm 的轉速旋轉 25 秒，如圖 3-2(b)所示。

3. 軟烤(soft bake)：將上好光阻的樣品送入烤箱中，用  $80^{\circ}\text{C}$  軟烤 15 分鐘，以趕走光阻薄膜內的溶劑，並改善光阻與薄膜之附著性。
4. 曝光(exposure)：將軟烤過後的樣品取出並置於光罩對準機(Karl Suss Mask Aligner MJB3)中，用光學顯微鏡觀察並調整樣品與光罩的相對位置，對準後進行曝光。曝光的時間為 40 秒，汞燈能量為 300 mW，如圖 3-2(c)所示。
5. 顯影(development)：將曝光過後的樣品置於稀釋過的顯影液 (AZ400K : D.I.Water = 1 : 3) 中，並輕微的晃動，使得顯影能夠均勻。顯影時間約為 40 秒，光阻經曝光後易被顯影液去除，故留下與光罩相同的光阻圖形。如圖 3-2(d)所示。
6. 蝕刻：將顯影過的樣品置於已稀釋硫酸：雙氧水 = 1 : 10 的溶液中進行蝕刻，約 40 秒後，未被光阻保護的薄膜部分即被溶解，如圖 3-2(e)所示。
7. 去光阻：最後再用丙酮來將殘餘的光阻洗去，即得到我們所要的蝕刻圖形，如圖 3-2(f)。
8. 完成圖：如圖 3-3。

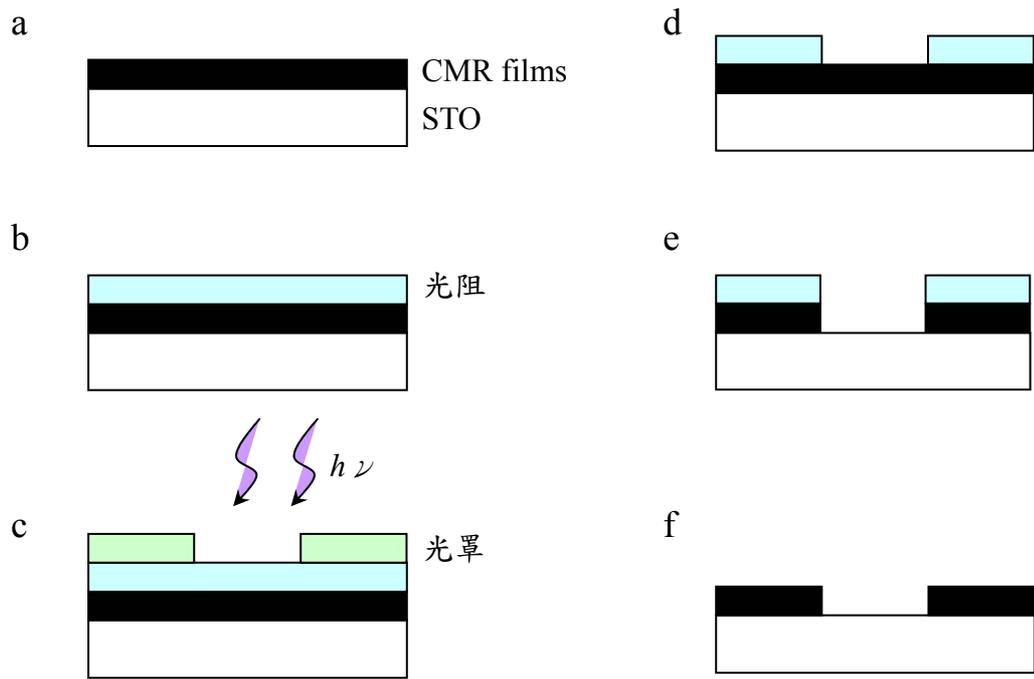


圖 3-2 蝕刻流程圖。

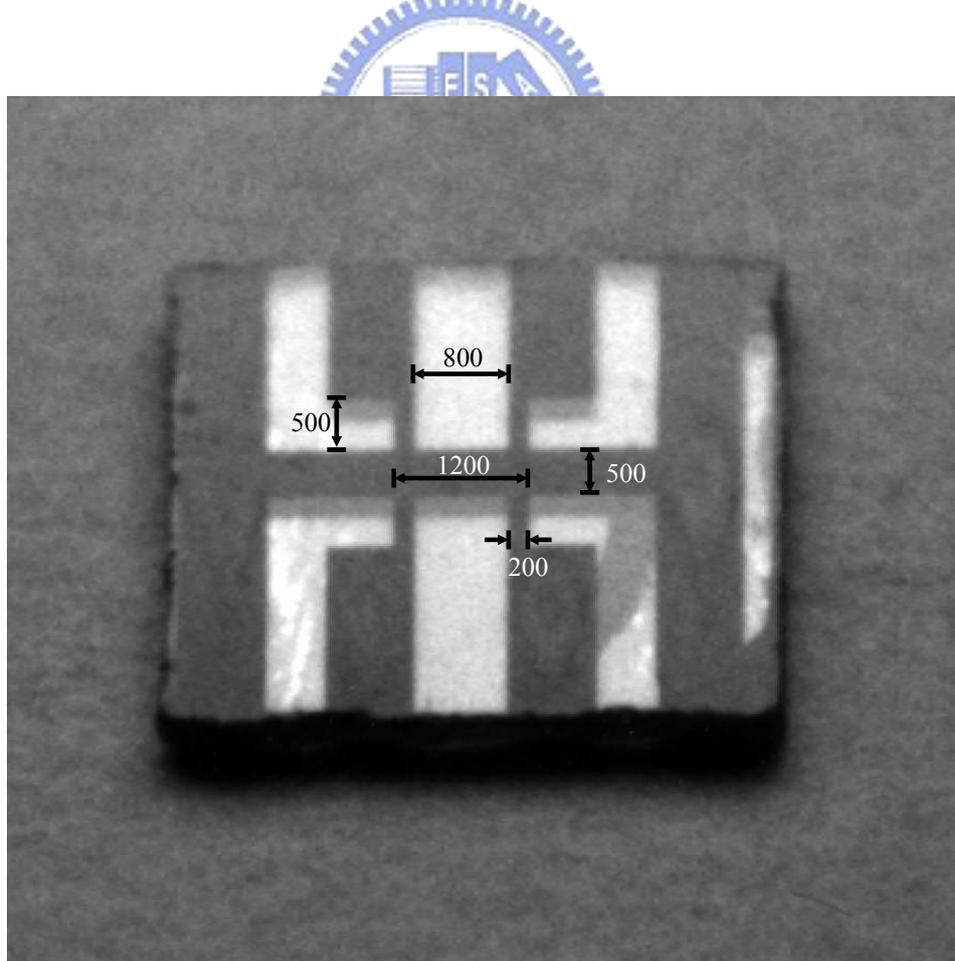


圖 3-3 蝕刻後的微橋圖形，單位 $\mu\text{m}$ 。

### 3.2 電阻率量測

以下介紹本實驗室的電阻—溫度量測系統。在低溫系統方面，包含閉路氦氣冷凍機(closed cycle He refrigerator)，及一個真空絕熱腔體和抽真空的機械幫浦。實驗方法為標準的四點量測法。

#### 四點量測法

如圖 3-4(a)，在樣品上接出四點，A、B、C、D 四點分別接 $I^+$ 、 $V^+$ 、 $V^-$ 、 $I^-$ ，由於B、C之間是接伏特計，相當於一個很大的電阻跨在B、C之間，所以由A點輸入的電流  $I$  會完全經過樣品本身，而由D點流出，所量到的電阻 $R_m$ 為薄膜本身的 $R$ 質，其公式為 (1) 所示。相較於傳統的兩點量測，如圖 3-4(b)，在樣品上接出A、B兩點，A、B兩點分別接 $I^+$ 、 $I^-$ ，且A、B之間亦接伏特計，所以，由A點輸入的電流 $I$ 會經過兩條電線與樣品，所以量到的電阻 $R_m$  將包括兩條電線的電阻，即為 $R+2r$ ，其公式如(2)所示。

$$R_m = \frac{V}{I} = \frac{IR}{I} = R \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$R_m = \frac{V}{I} = \frac{I(R+2r)}{I} = R + 2r \quad \dots\dots\dots (2)$$

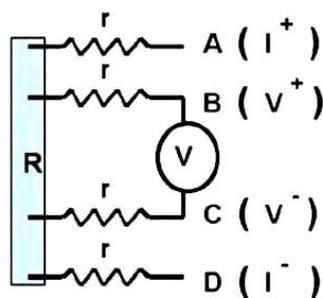


圖 3-4 (a) 四點量測

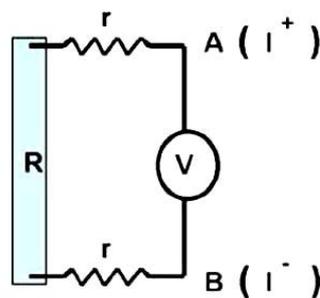


圖 3-4 (b) 兩點量測

### 3.3 磁化率量測

本實驗室量測磁化率的系統是Quantum Design®的PPMS(Physical Properties Measurement System)，裝置如圖 3-5。分別測量零磁場冷卻(zero field cool)、磁場冷卻(field cool)及磁滯曲線(Magnetization curve)等，量測溫度10 K至350 K，量測時可加磁場0~9 Tesla。

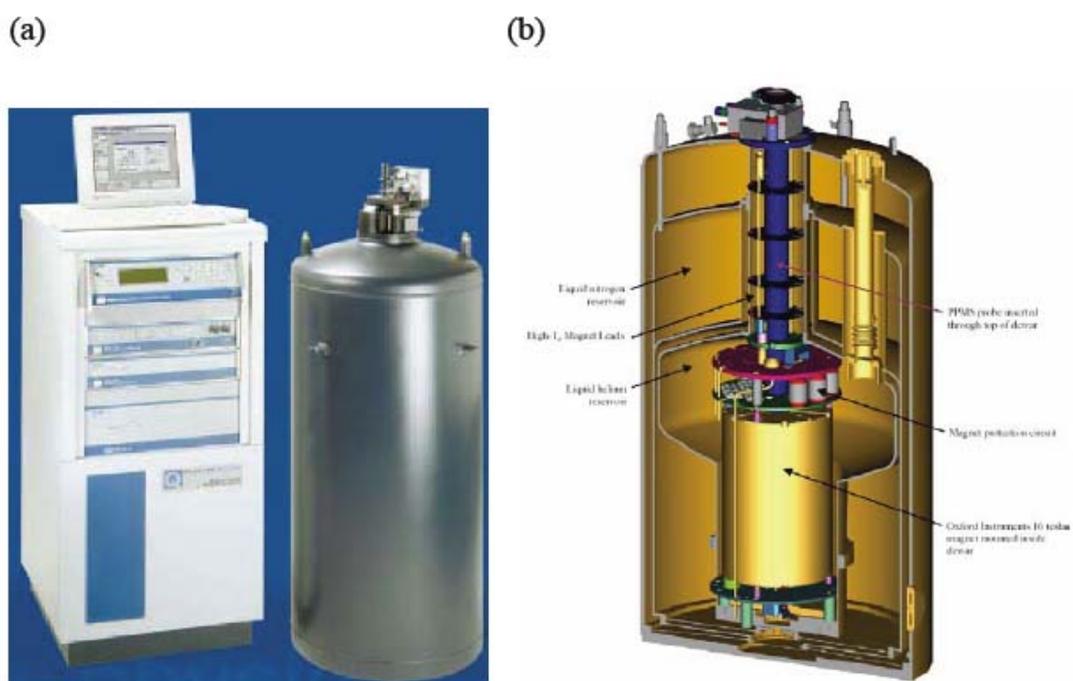


圖 3-5 PPMS(Physical Properties Measurement System)物理特性量測系統(a)外觀及控制系統，(b)內部裝置。

### 3.4 X-ray繞射(X-ray diffraction ; XRD)

利用X-ray繞射可以檢視薄膜的軸向及其晶格常數。本實驗室的X-ray繞射分析儀是REGAKU®二環式薄膜繞射儀。當X-ray入射樣品時，會產生繞射，根據布拉格(Bragg)繞射條件：

$$2d\sin\theta=n\lambda \quad (3-1)$$

d 為晶格平面間的距離，

$\theta$  為入射光與樣品之間的夾角，

$\lambda$  為入射光的波長，

n 為正整數。



晶面間距與點陣參數的關係式

(1)立方晶系  $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$  或  $d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$

(2)正方晶系  $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$  或  $d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2/(c/a)^2}}$

(3)斜方晶系  $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$

由以上這些式子，再配合布拉格繞射條件，則可以求出每個錳氧化物的晶格長度。

## 第四章 實驗結果與討論

此實驗是以 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$ 、未補氧的 $\text{La}_{0.7}\text{MnO}_3$ 及補氧後的 $\text{La}_{0.7}\text{MnO}_3$ 等CMR薄膜，利用Hall Effect的原理，探討在錳氧化物系統中，摻雜不同的物質後，其導電的載子濃度與種類各是為何？與其薄膜的電性及磁性有何影響？並配合國立台灣師範大學—劉祥麟老師實驗室所量測的電漿頻率，可得各磁性膜薄膜的有效質量，而更進一步的探討其龐磁阻錳氧化物的性質，並試圖從中發現是否有未知或更新的物理現象。

### 4-1 薄膜樣品的電性，磁性及X光繞射之實驗結果

圖 4-1顯示了各個樣品的電阻率及磁化率對溫度的關係圖。由圖可知，所有的薄膜樣品都有絕緣—金屬相變及順磁—鐵磁相變，且兩種相變溫度 $T_{IM}$ 及 $T_C$ 幾乎同時發生的。圖 4-2是X光繞射 $2\theta$ 對強度的關係圖，由結果可以得到樣品的晶格常數（表 4-1），從晶格常數我們可看到，薄膜成長時受到基板的影響，因為樣品的晶格常數與基板的晶格常數(表 4-2)不匹配，樣品成長在基板時，受到應力(strain)影響，晶格會被扭曲，也影響了樣品的電性及磁性。

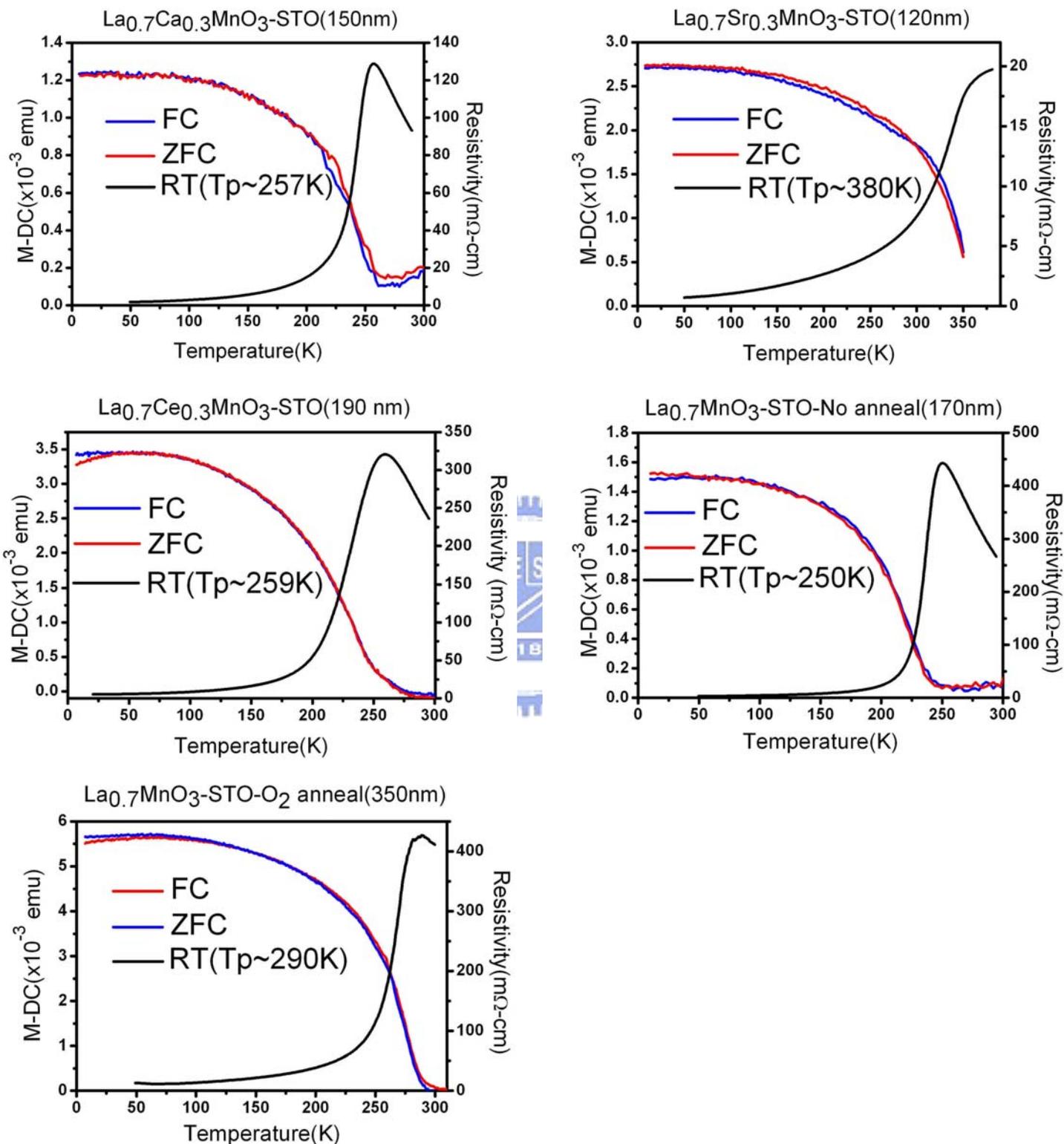


圖 4-1 薄膜樣品之電阻率與磁化率圖

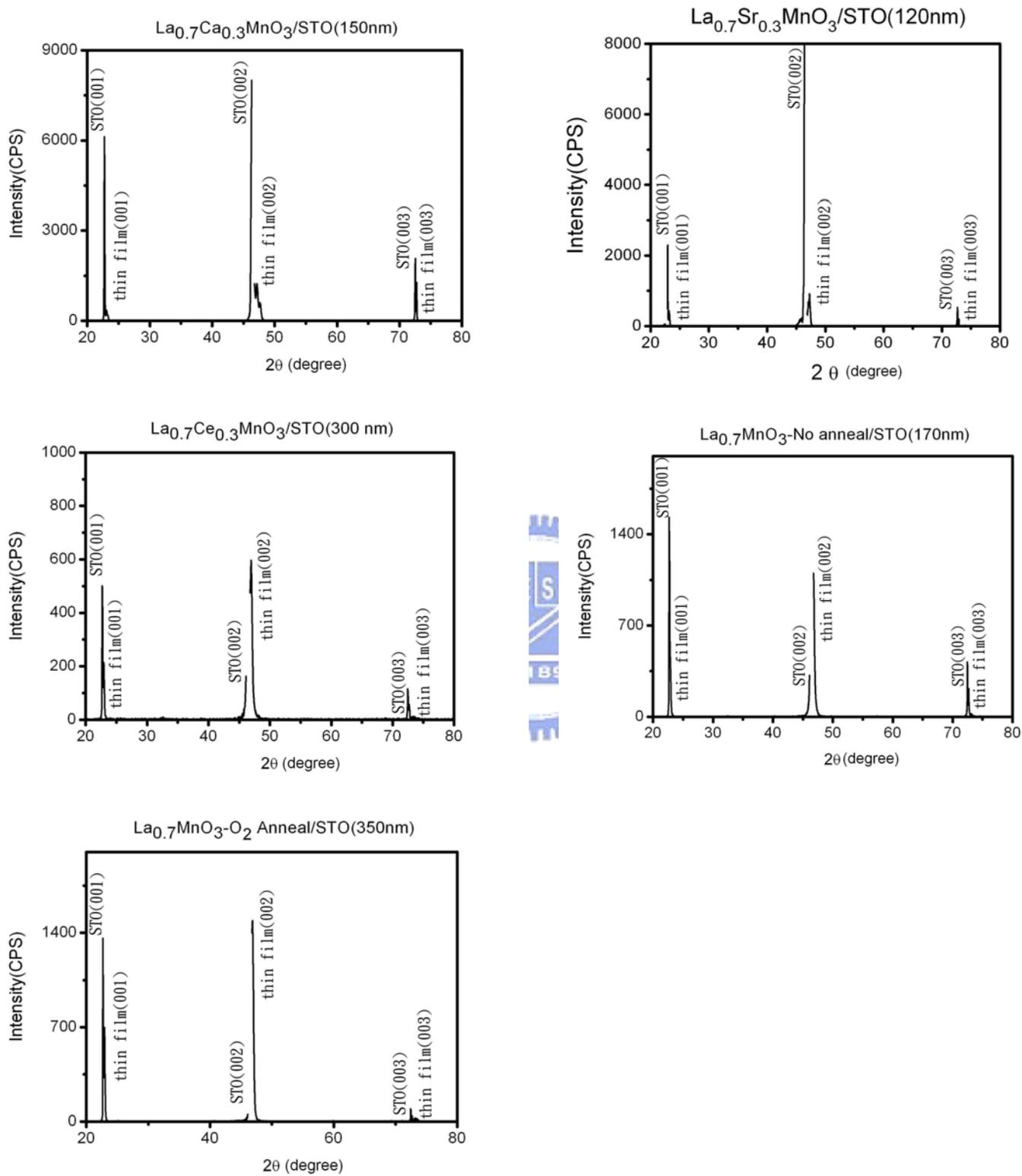


圖4-2 X光繞射 $2\theta$ 對強度之關係圖

表 4-1 樣品成長的基板，膜厚，相變溫度及c軸的晶格常數

	基板	膜厚(nm)	相變溫度(K)	C軸晶格常數(nm)
$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	STO(100)	150	257	0.3850
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	STO(100)	120	380	0.3837
$\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$	STO(100)	300	259	0.3874
$\text{La}_{0.7}\text{MnO}_3$ (No annealing)	STO(100)	170	250	0.3890
$\text{La}_{0.7}\text{MnO}_3$ ( $\text{O}_2$ annealing)	STO(100)	350	290	0.3877

表 4-2 基板與塊材 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ， $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 及 $\text{LaMnO}_3$ 之晶格常數

	STO(100)	塊材 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	塊材 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	塊材 $\text{La}_{0.7}\text{MnO}_3$
晶格常數 (nm)	0.3905 [25]	0.3858 [26]	0.3889 [25]	a=0.5686 b=0.7725 c=0.5539[27]
晶格結構	Cubic	Cubic	Rhombhedron Pseudo cubic	Orthorhombic

## 4-2 錳氧化物薄膜的霍爾效應量測

### 4-2-1 霍爾效應原理

霍爾效應是在1879年為Edwin H. Hall所發現的現象，此現象是關於外加磁場之下導體中電流傳輸的受力作用性質研究時，發現在與電流正交方向上可以量測到電壓。霍爾效應的物理基礎是建立在勞侖茲力(Lorentz force)上，當電子沿著垂直外加磁場的方向移動，受到垂直的力作用，此力和磁場的大小有關，對於一個長桿狀之物體(如圖4-3)，若考慮大部份的載子為電子或電洞，假設一電流I在X軸方向，在磁場為Z軸方向的情事下由左往右流過，則電子遭受到往負Y軸的力，造成樣品側邊有過多的表面電荷，造成樣品兩邊的壓降，是為霍爾電壓 $V_H$ 。形成一空間電場 $E_H$ ，未抵消磁作用力，即

$$E_H = V_H \cdot B = R_H \cdot j_x \cdot B \quad (4-1)$$

$$R_H = \frac{E_H}{j_x \cdot B} = \frac{1}{n \cdot q} = \mu \cdot \rho \quad (4-2)$$

因此，定義霍爾係數(Hall coefficient)為

$$R_H = \frac{E_H}{j_x B} \quad (4-3)$$

因此利用測得  $E_H$  的方向與大小， $j$  及  $B$ ，可得載子密度及載子電荷之正負號，因若為電洞（正電荷）流動，前面所形成之  $E_H$  方向會相反。

另若同時存在電洞與電子，霍爾係數  $R_H$ ，為  $R_H = \frac{(n_h \mu_h^2 - n_e \mu_e^2)}{e(n_h \mu_h + n_e \mu_e)^2}$

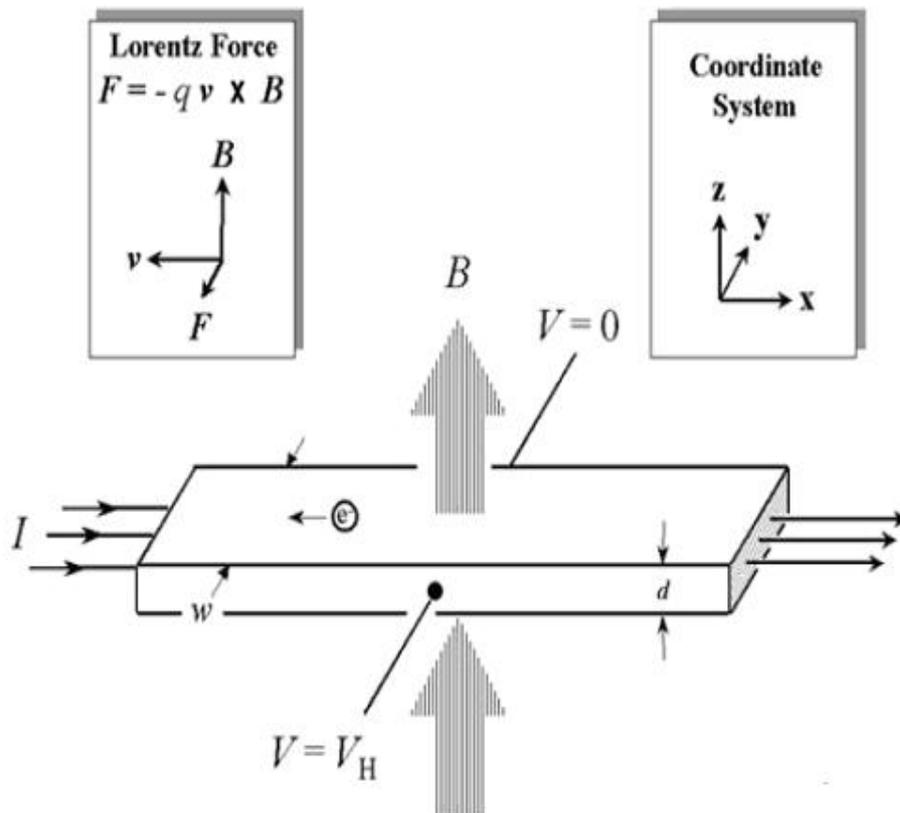


圖 4-3 勞倫茲力對霍爾效應的影響

另外，Hall在1880年與1881年還提出”自發性的”或”反常的”霍爾效應[29]，在鐵磁金屬的情況下，當磁場  $B$  為零時，仍有殘存的電阻，而此電阻主要是由鐵磁物質本身的特性所造成，因此，電阻率

為正規項  $R_H$  與跟磁化強度  $M$  成正比的反常項之和，如下式：

$$\rho_{xy} = R_H B + \mu_0 R_s M \quad (4-4) [22]$$

$R_H$ ：正規的霍爾係數

$R_s$ ：反常的霍爾係數

$\mu_0$ ：真空係數

$$B = \mu_0 [H + (1 - N)M] \quad N \sim 1$$

，其中， $R_H B$  項為正規霍爾效應的貢獻，而  $\mu_0 R_s M$  為反常霍爾效應的貢獻，主要是由物質的磁共振所產生。如圖 4-4 所示。而  $R_H$  為正規的霍爾係數、 $B$  為外加磁場、 $R_s$  為反常的霍爾係數及  $M$  為每單位體積的磁化強度。由此我們則可以清楚的知道霍爾效應在鐵磁金屬中的行為特性，並應用在龐磁阻錳氧化物的薄膜之中！

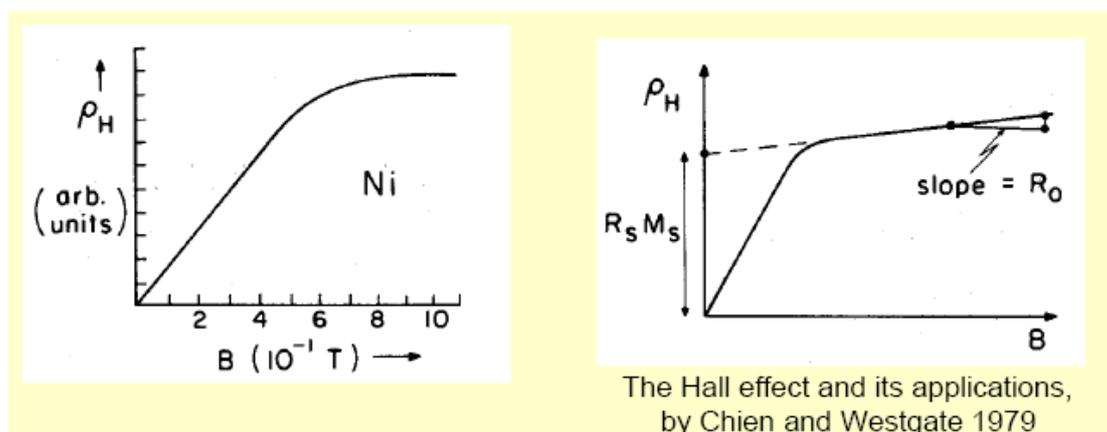


圖 4-4 在鐵磁金屬物質中的霍爾效應

## 4-2-2 霍爾效應量測

於導體中導入電流，將導體置於外加磁場中量測其感應霍爾電壓 (Hall Voltage) 來判斷傳導載子的極性與濃度，稱為霍爾效應 (Hall effect)。我們利用相同的方法，在薄膜上通過一電流，並外加一磁場垂直於膜面，變溫量測其電性，因此我們可以得到2組電阻率，分別為 $\rho_{xx}$ 與 $\rho_{xy}$ ，圖 4-5所示。從 $\rho_{xx}$ 對溫度 $T$ 圖，可以得知CMR薄膜的一些基本電性(圖 4-1)。而 $\rho_{xy}$ 則是在霍爾量測所得到的縱向電阻率。

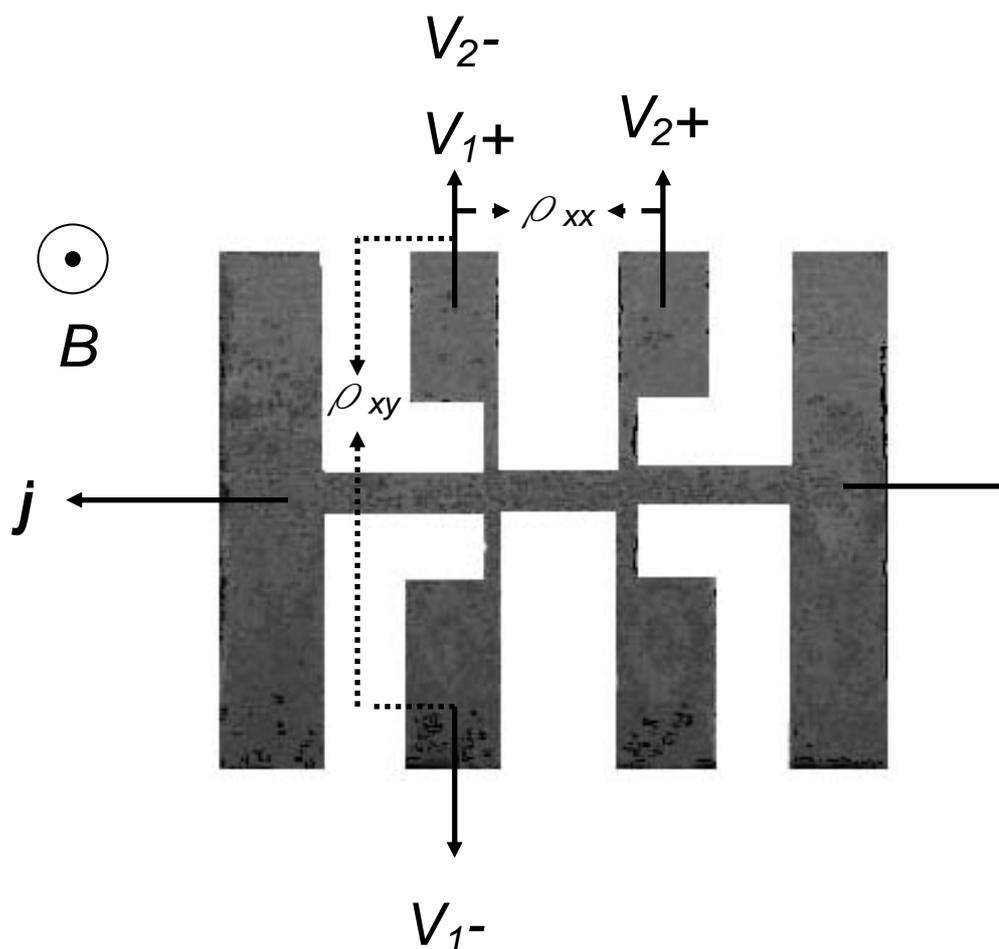


圖 4-5 量測霍爾效應的簡單示易圖

另外，我們將霍爾效應原理套用在CMR薄膜中，由於其電阻率跟磁化強度 $M$ 有關，因此我們利用實驗室量測磁化率的系統—Quantum Design®PPMS(Physical Properties Measurement System)，加一磁場垂直於薄膜樣品，量測薄膜的磁滯曲線，如圖 4-6。由圖 4-6可知，當在低溫時，錳氧化物薄膜已為鐵磁相，所以當我們外加一磁場即使得spin方向排向同一方向，而達到飽和的狀態，相反地，當在室溫時，由圖我們可以明顯觀察到，就算加大了磁場，其磁化強度受到了熱擾動，而spin無法排向同一方向，因此無法達到飽和的狀態。接著再配合公式4-4，我們可以利用Origin軟體來分析擬合實驗的結果，並得到 $R_H$ ,  $R_s$ 與溫度 $T$ 關係圖，如圖 4-9所示，稍後會加以分析探討。另外，由圖 4-7我們可以發現，在低溫時(10 K)， $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 及 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的霍爾電阻率與磁場為一線性的關係，但 $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$ ， $\text{La}_{0.7}\text{MnO}_3$ -no annealing及 $\text{La}_{0.7}\text{MnO}_3$ - $\text{O}_2$  annealing的霍爾電阻率與磁場的關係則為非線性的關係，反而在~1 Tesla時有一個凹向上的曲線，~2 Tesla以後的才是呈現線性的關係，而這些薄膜在高溫的時候也有相同的行為產生！主要是因為在1 Tesla以下，量測得到的霍爾電阻率為正規的霍爾電阻項與反常的霍爾電阻項競爭所得，而在~2 Tesla以後，由於磁化強度已飽和，呈現一鐵磁相變，所以，在2 Tesla之後的電阻率之變化，則是正規霍爾電阻率的貢獻！如

圖 4-8所示[23]。其斜率則為所謂的霍爾係數。由此得到霍爾係數  $R_H$ ，且知  $R_H = \frac{1}{nq}$ ，所以從霍爾係數  $R_H > 0$  可以得知在CMR薄膜中的傳導載子為電洞，且每一單位晶格內的載子濃度的大小。如表 4-3。並由表 4-3可以發現在這些錳氧化物中，其傳導的載子濃度皆為電洞 ( $R_H > 0$ )，而且我們可以發現，隨著摻雜越大的離子半徑之原子 ( $Ce^{4+} > Sr^{2+} > Ca^{2+}$ )，其霍爾係數則越來越大，換句話說則是其傳導的載子濃度越來越小。

表 4-3 錳氧化物的霍爾係數與載子濃度

	$La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$	$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$	$La_{0.7}Ce_{0.3}MnO_3$	$La_{0.7}MnO_3$ (no annealing)	$La_{0.7}MnO_3$ (O <sub>2</sub> annealing)
$R_H$ ( $\times 10^{-10}$ ) ( $m^3/C$ ) (at 10K)	3.16 $\pm 3.00 \times 10^{-5}$	6.17 $\pm 2.00 \times 10^{-5}$	7.21 $\pm 8.20 \times 10^{-4}$	8.64 $\pm 1.40 \times 10^{-4}$	15.10 $\pm 2.80 \times 10^{-4}$
$R_H$ ( $\times 10^{-10}$ ) linear fit ( $m^3/C$ ) (at 10K)	3.17	6.12	6.20	8.72	15.24
$n'$ (holes/unit cell) (at 10 K)	1.16	0.593	0.513	0.429	0.245

另外，從表 4-3的結果也得知，在CMR薄膜中，每一單位晶格的載子濃度皆超過0.3 holes / unit cell，除了La<sub>0.7</sub>MnO<sub>3</sub>-O<sub>2</sub> annealing的樣品之外，就一般而言，我們是利用固態法將粉末燒結壓製成靶材，而摻雜Ca<sup>2+</sup>，Sr<sup>2+</sup>及Ce<sup>4+</sup>則是將電洞摻雜進靶材之中，所以，我們應該發現在每單位晶格內有0.3個電洞，然而，實驗結果卻跟理論推斷不合，為何實驗值皆比理論值大呢？在其它的文章[29,31,32,37]也有與我們相似的結果，Pickett and Singh則經由LDA模型的能帶理論計算[24]，得出La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>幾乎為一半金屬，並且得到在球型費米面的自旋電子能階有0.05 electrons / unit cell以及將近為正立方體的費米面能階有0.55 holes / unit cell，而算出來的值也比0.3 holes / unit cell還來得大，在自旋能階中，低密度的電子受到La佔據位置的擾動之位能所侷限住，而沒有電子傳輸行為的貢獻。然而為了來解釋高載子濃度的產生原因，則以”雙能帶模型” [24]的觀點來看，而這個解釋主要建立在能帶結構的計算上。在雙能帶系統中，霍爾係數R<sub>H</sub>跟載子濃度n'的關係式為

$$R_H = \frac{n_h \mu_h^2 - n_e \mu_e^2}{e(n_h \mu_h + n_e \mu_e)^2} = \frac{n_h - n_e \mu^*{}^2}{e(n_h + n_e \mu^*)^2} \equiv \frac{1}{n' e} \quad (4-5)$$

其中， $\mu_h$ 與 $\mu_e$ 分別為電洞與電子的遷移率， $\mu^* = \frac{\mu_e}{\mu_h}$ ， $n_h$ 與 $n_e$ 分別為電洞與電子的載子濃度，假設 $\mu_h = \mu_e$ 時，我們則可得到 $n' = 0.72$  holes /

unit cell。這個模型清楚的解釋了為何實驗求得的載子濃度會比預測的還來的高的理由，如果我們想要定量上地解釋霍爾係數變小及載子濃度的大的原因，則我們必需假設樣品電洞與電子的遷移率比為  $\frac{\mu_e}{\mu_h} = 1.94$  時，才與實驗結果相吻合，並由此亦可推測出我們量測的錳氧化物薄膜中，其載子相對遷移率的大小。

從Pickett和Singh的理論計算發現，在一理想的立方體內有一接近常數的費米速度  $v_F = 7.6 \times 10^5 \text{ m/s}$ ，並由計算費米面的狀態密度， $D(E_F, h) = 0.38 / (eV \text{ uc})$  與  $D(E_F, e) = 0.09 / (eV \text{ uc})$  [24]，可以計算出電洞與電子的有效質量比  $m_h^*/m_e^* \approx 2.0$ ，若假定對於電子與電洞，具有相同的碰撞長度  $l_h = l_e$  [32]，則直接可得電子與電洞的遷移率比為  $\frac{\mu_e}{\mu_h} \approx 2$ ，與我們實驗計算所得的值非常地吻合！從這近似的觀點得到遷移率比與實驗計算的結果相符其實是非常幸運的，不過這證明了在霍爾效應的量測中，確實包含了電子與電洞2種傳導行為，而且電子與電洞數目的相對效應，改變了一般化學摻雜載子—載子密度的行為。

然而，我們也請國家理論中心鄭弘泰教授，做了  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ， $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  以及  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$  等樣品的理論計算，利用LDA+U模型計算清楚地得到在這些樣品中為一半金屬物質，並且在費米能階的 spin up channel 中也發現有電洞與電子這兩種載子，而在這3個樣品之中大部分皆為電洞的傳輸行為，然而也有少數的電子傳輸行為，而

LDA+U的模型基本上是考慮了在局部軌道（如d軌域與f軌域）電子-電子間的庫倫作用力(electron-electron Coulomb energy)的貢獻，對 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ， $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 以及 $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$ 等樣品而言，Mn-3d軌域或多或少都會有此現象，因此LDA+U模型會比LDA模型更接近真實系統的情況，所以我們可由LDA+U模型理論的計算上清楚地解釋實驗上所得較大的載子濃度值！



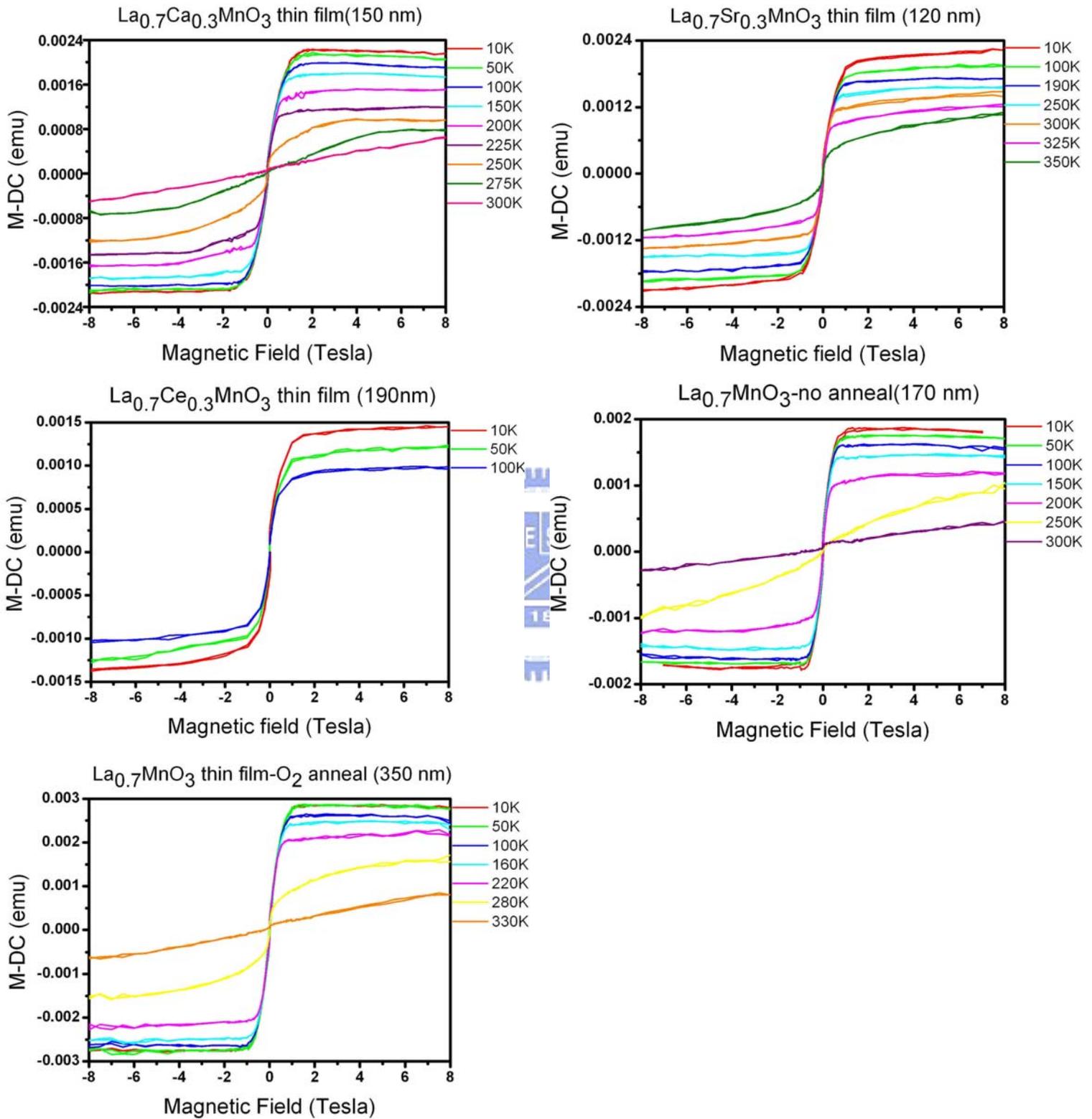


圖 4-6 CMR 薄膜之磁化強度對磁場圖

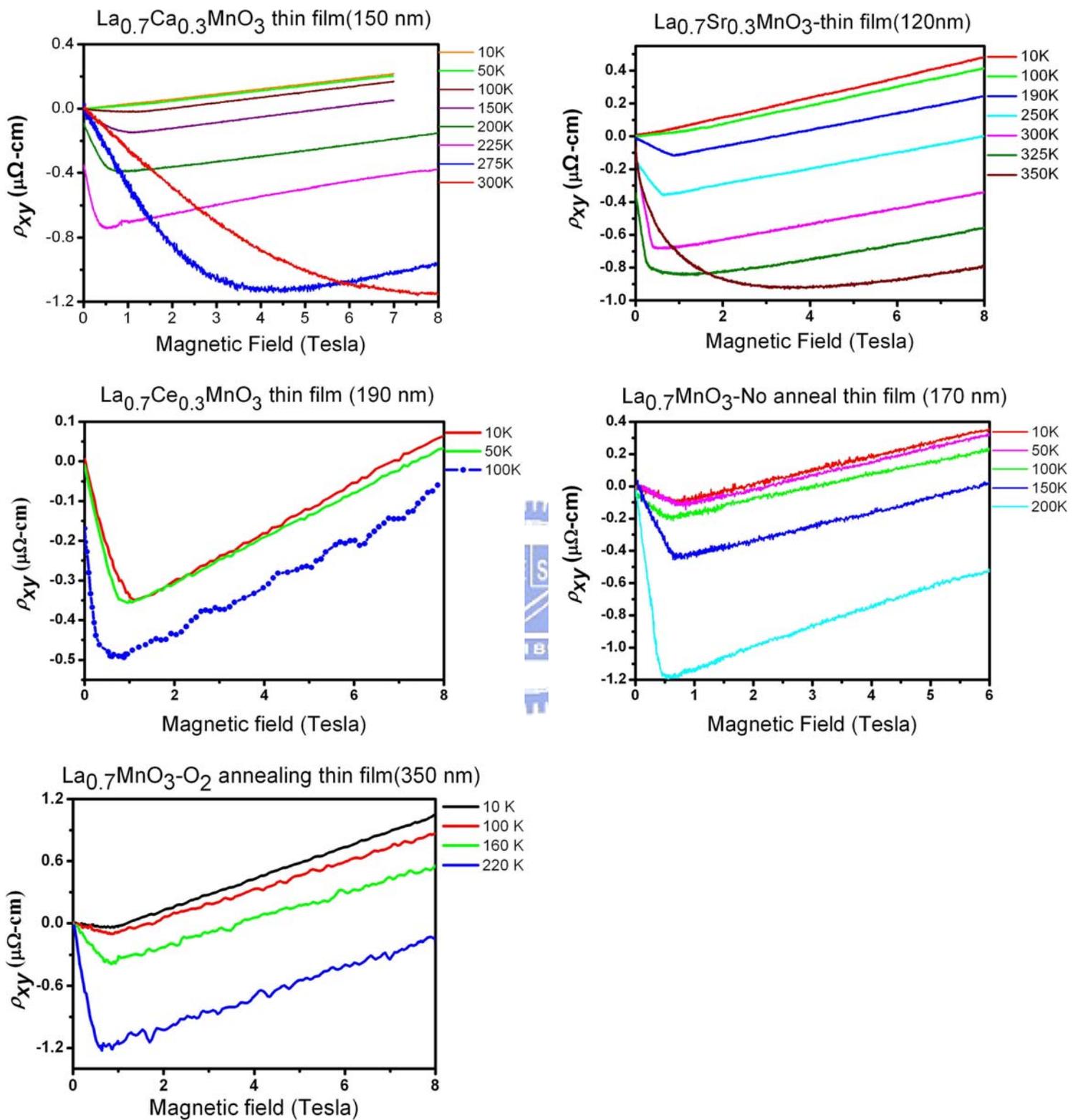


圖 4-7 CMR 薄膜之霍爾電阻率對磁場圖

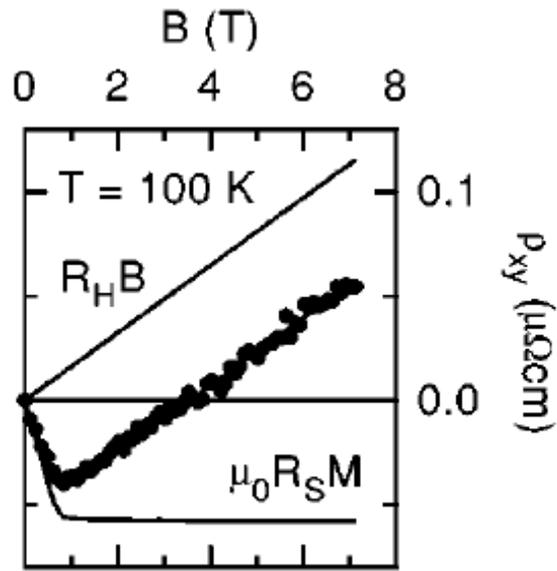


圖 4-8  $\text{La}_{0.66}(\text{Pb}_{0.67}\text{Ca}_{0.33})_{0.34}\text{MnO}_3$  single crystal[23]。其霍爾電阻率為正常霍爾效應與反常霍爾效應的貢獻，在高磁場時，磁化強度已達飽合，因此在高磁場下的斜率即為霍爾係數 $R_H$ 。

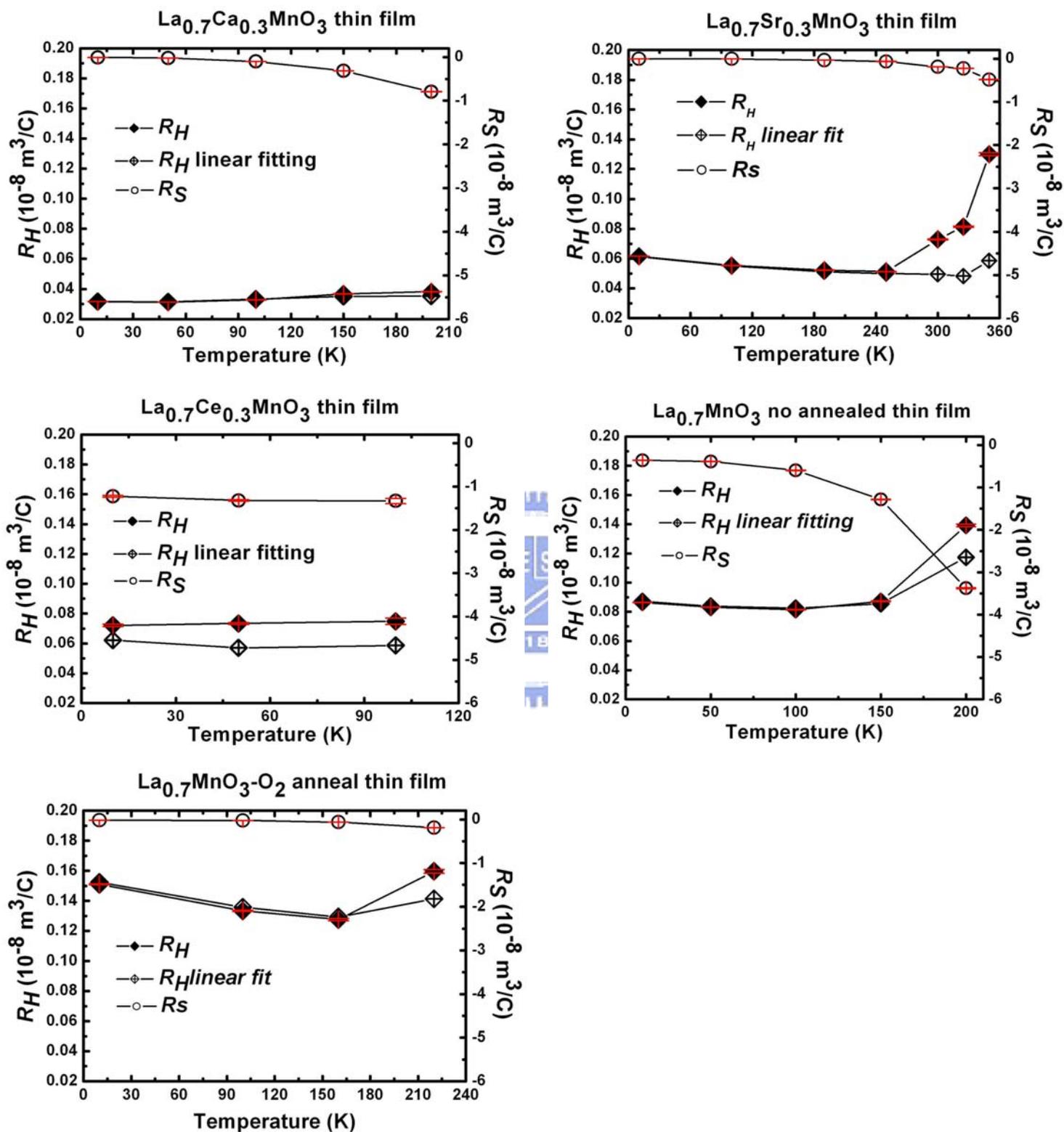


圖 4-9 CMR 錳氧化物薄膜之  $R_H$  及  $R_S$  對溫度的關係圖。

### 4-3 載子濃度與溫度的關係

由上節 4-2 可以知道，我們取 2 Tesla 到 8 Tesla 的電阻率做線性擬合，並比較由 4-4 式與 2~8 Tesla 所做的擬合之間的差異，如圖 4-9 所示。由圖可知  $R_H$  與  $R_s$  對溫度的關係。我們發現當  $R_s$  開始隨著溫度往下降時，利用 2 種不同擬合方式的  $R_H$ ，則會隨著溫度往上升而有比較明顯的不同，這是因為在高溫時，樣品的磁矩受到溫度的作用，使排列較無秩序，對正規的霍爾效應造成影響，使得此 2 種擬合方式會有顯著的不同！而從實驗結果知道，在高磁場下由於錳氧化物的磁化強度已飽合，所以高磁場下(2~8 Tesla)的斜率即為霍爾係數  $R_H$ ，因此我們可得每個錳氧化物在不同溫度下的載子濃度，如圖 4-10 所示。由圖可知，在低溫下，載子濃度幾乎是一個定值，不隨溫度變化，但在某一特別溫度下，載子濃度卻開始下降，如  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜，在  $T \sim 325$  K 時，載子濃度開始急劇下降，由電性與磁性的量測(圖 4-1)，其金屬-絕緣相的轉變溫度為  $T_C > 380$  K，且在  $T \sim 325$  K 時，已接近鐵磁金屬相的轉變，因此可知，載子濃度急劇下降的原因，應與金屬-絕緣相的轉變及鐵磁-順磁相的轉變有關，另外，我們也可從圖 4-9 發現  $R_s$  也有相似地隨溫度上升而下降的行為，當溫度越高，其磁矩排列越不規則，而影響樣品的電性傳輸行，因此我們推測在電荷傳輸中，少數的自旋能帶會隨著溫度  $T$  的增加而減少了其極化的作用，

造成有效傳導載子的數目變少，然而這應與其錳氧化物的結構有關，才會使得載子濃度會隨著溫度上升而有下降的現象！

另外，從相分離的觀點也可清楚地解釋載子濃度與溫度的關係，由於樣品同時存在兩個不同的相，即金屬相與絕緣相同時存在，當在低溫時，其樣品為金屬相，幾乎所有的金屬態區域都連結在一起，因此，電阻率較小，而當溫度升高時，則其金屬相會隨著溫度越高而越少，形成較小的金屬通路，造成電阻率迅速的變大，並且由電阻率與載子濃度的關係  $\rho \propto \frac{1}{n}$  可知，當金屬相時，幾乎所有金屬通道皆相連，因此傳輸載子為一定值，而絕緣相隨溫度的升高而變多時，而傳導的載子則會變少，並由此觀點則可清楚地解釋載子濃度隨溫度下降的緣故！



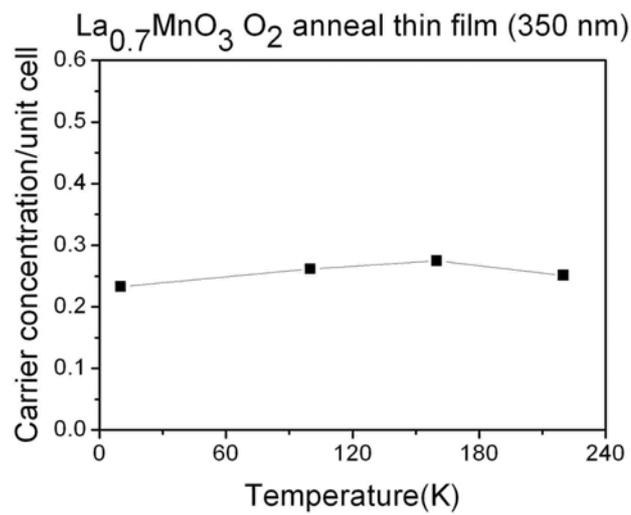
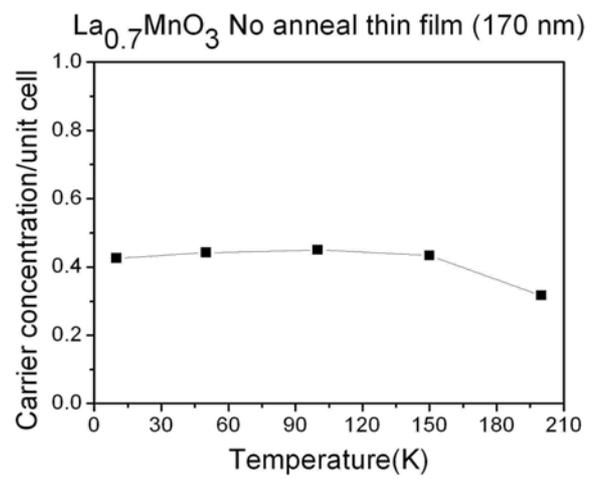
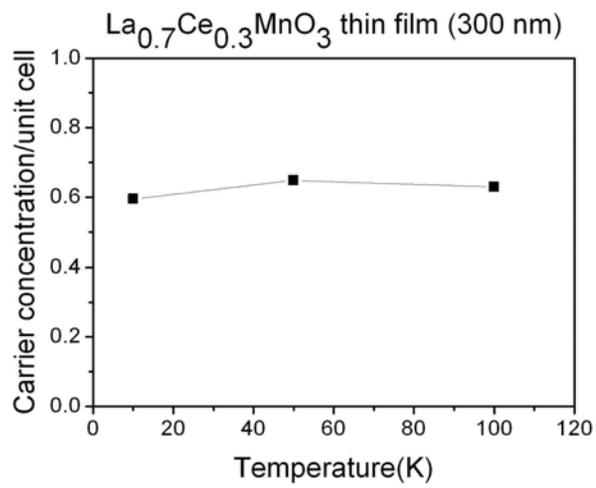
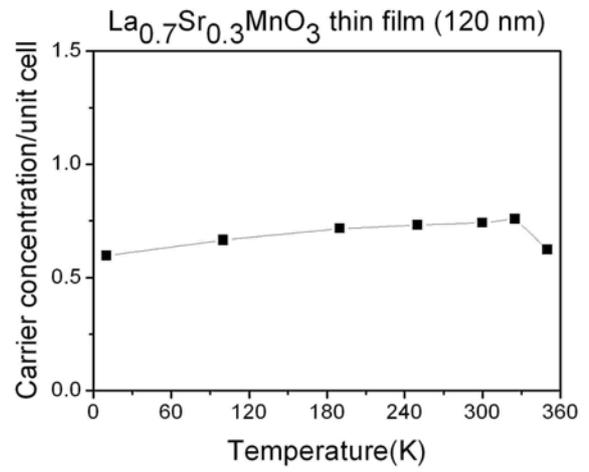
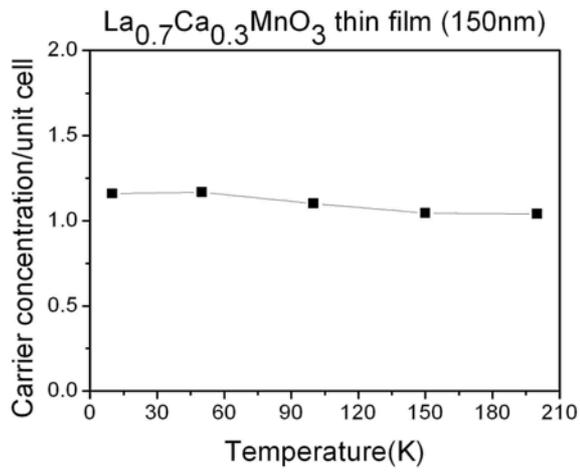


圖 4-10 單位晶格的載子濃度與溫度的關係圖。

## 4-4 霍爾係數與電漿頻率的關係

在這之前，雖然 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 與 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MO}_3$ 等龐磁阻(CMR)薄膜的霍爾效應雖然已被研究分析過[29, 31, 32,37]，但是， $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$ 與 $\text{La}_{0.7}\text{MnO}_3$ 等系列的CMR薄膜卻從未有人研究，因此，我們和國立師範大學物理系-劉祥麟老師及張義傑同學合作，由霍爾效應量測的結果配合反射光譜的分析，藉此想更進一步的了解龐磁阻薄膜的物理機制。

由於介電函數 $\varepsilon(\omega)$ 是用來描述晶體對電磁場所產生的響應，而介電函數與晶體的電子能帶結構有敏銳的相關性，因此使用光譜學方法來研究介電函數對晶體的整體能帶結構的決定是非常有用的。然而，介電函數並不能經由光學測量來達成實驗上的直接相關，而可以和實驗相關的是反射率 $R(\omega)$ 、折射率 $n(\omega)$ 以及衰減係數 $K(\omega)$ 。所以要將實驗觀測量和介電函數的實部和虛部相連( $\varepsilon = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ )。在光學測量中，可以提供電子系統的完整訊息方法就是測量光正向入射的反射率。反射係數(reflectivity coefficient) $r(\omega)$ ，其定義是在晶體表面反射電場/入射電場比值

$$r(\omega) = \frac{F_{\text{ref}}}{F_{\text{inc}}} = \rho(\omega)e^{i\theta(\omega)}, \quad (4-6)$$

其中 $\rho(\omega)$ 是反射係數的振幅， $\theta(\omega)$ 是反射係數的相位， $F_{\text{ref}}$ 是反射電場， $F_{\text{inc}}$ 是入射電場。而晶體的折射率(refractive index)  $n(\omega)$ 及衰減係

數(extinction coefficient)  $K(\omega)$  和入射的反射係數的關係式為

$$r(\omega) = \frac{n(\omega) + iK(\omega) - 1}{n(\omega) + iK(\omega) + 1} \quad (4-7)$$

反射率(reflectance)  $R(\omega)$  的定義為反射強度對入射強度的比值

$$R(\omega) = \frac{F_{\text{ref}}^* F_{\text{ref}}}{F_{\text{inc}}^* F_{\text{inc}}} = r^*(\omega)r(\omega) = \rho^2(\omega) \quad (4-8)$$

由  $n(\omega)$  和  $K(\omega)$  的定義和介質的色散模型，我們可以將介電函數  $\varepsilon(\omega)$  表示成下列式子

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) = [n(\omega) + iK(\omega)]^2 = N^2(\omega) \quad (4-9)$$

其中  $N(\omega)$  為複數折射率，如果我們知道  $\theta(\omega)$  與  $R(\omega)$ ，則可求得  $n(\omega)$  和

$K(\omega)$ ，並且

$$\begin{aligned} \varepsilon_1(\omega) &= n^2(\omega) - K^2(\omega) \\ \varepsilon_2(\omega) &= 2n(\omega)K(\omega) \end{aligned} \quad (4-10)$$

所以理論上可以由測量反射率得到介電函數  $\varepsilon(\omega)$ 。

因此，我們利用傅立葉轉紅外線光譜儀，來進行CMR薄膜的反射光譜量測，透過此量測，得到CMR錳氧化物之反射光譜（如圖4-11）。再由Drude and Lorentz model的dielectric function去擬合分析，而Drude—Lorentz model的Dielectric function為

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_{\text{pD}}^2}{\omega(\omega + i/\tau)} + \sum_j \frac{\omega_{\text{pj}}^2}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j} \quad (4-11)$$

第一項為  $\varepsilon(\omega)$  高頻的行為，第二項為自由載子的貢獻(Drude model)，其中  $\omega_{\text{pD}}$  為Drude的電漿頻率， $\tau$  為載子與雜質缺陷或聲子間碰撞的鬆

弛時間，且  $\omega_{pD} \equiv \sqrt{\frac{4\pi n e^2}{m^*}}$  ( $m^*$  為自由載子的有效質量)，最後一項則為 Lorentz model 的貢獻，主要為邊界載子的貢獻及聲子的貢獻，其中  $\omega_j$ ， $\gamma_j$  與  $\omega_{pj} (\equiv \sqrt{\frac{4\pi n_j e^2}{m_j^*}})$  分別是表示共振頻率，阻尼常數與電漿頻率或是第  $j$  個 Lorentz 吸收能帶的振盪強度。

經由調整一些參數，以產生對應的光譜圖去擬合實驗結果，從擬合的結果則可得到樣品的電漿頻率，再加上量測所得的霍爾係數(Hall coefficient)可得到有效質量(effective mass)，所謂的有效質量(effective mass)是指在一個電子在週期性的位能中，被加速經由一個外加的電場或磁場被加速，而這個電子的質量即為有效質量( $\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 \varepsilon}{dk^2}$ )，並由此關係式我們可以得知， $\frac{1}{m^*}$  決定了  $\varepsilon$  對  $k$  曲線的曲率，當曲率越大則表示，其能帶寬度越窄(heavy hole band)；反之，當曲率越小，則其能帶寬度越廣(light hole band)。然而有效質量  $m^*$  與電漿頻率及霍爾係數的關係為  $\omega_p^2 = \frac{4\pi n e^2}{m^*} = \frac{4\pi e}{m^*} \frac{1}{R_H}$  [25]，因此我們配合將量測所得之霍爾係數配合師大反射光譜的分析，將實驗結果整理成表 4-4。

在載子有效質量方面，電洞之有效質量(effective mass)變小(能帶結構之價帶上端斜率變大)，成為輕電洞型(light-hole-like)。由表即可得知其相對的有效質量之大小， $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3 > \text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3 > \text{La}_{0.7}\text{MnO}_3$  (no annealing)  $> \text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3 > \text{La}_{0.7}\text{MnO}_3$  ( $\text{O}_2$  annealing)，因此，我們即可獲得在龐磁阻錳氧化物中的能帶寬度大

小，為 $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3 < \text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3 < \text{La}_{0.7}\text{MnO}_3$  (no annealing)  
 $< \text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3 < \text{La}_{0.7}\text{MnO}_3$  ( $\text{O}_2$  annealing)，然而能帶寬窄則表示  
相鄰原子內部或核心電子波函數重疊程度的多寡，而重疊部分也決定  
了電子從一離子到另一離子的量子穿隧率。

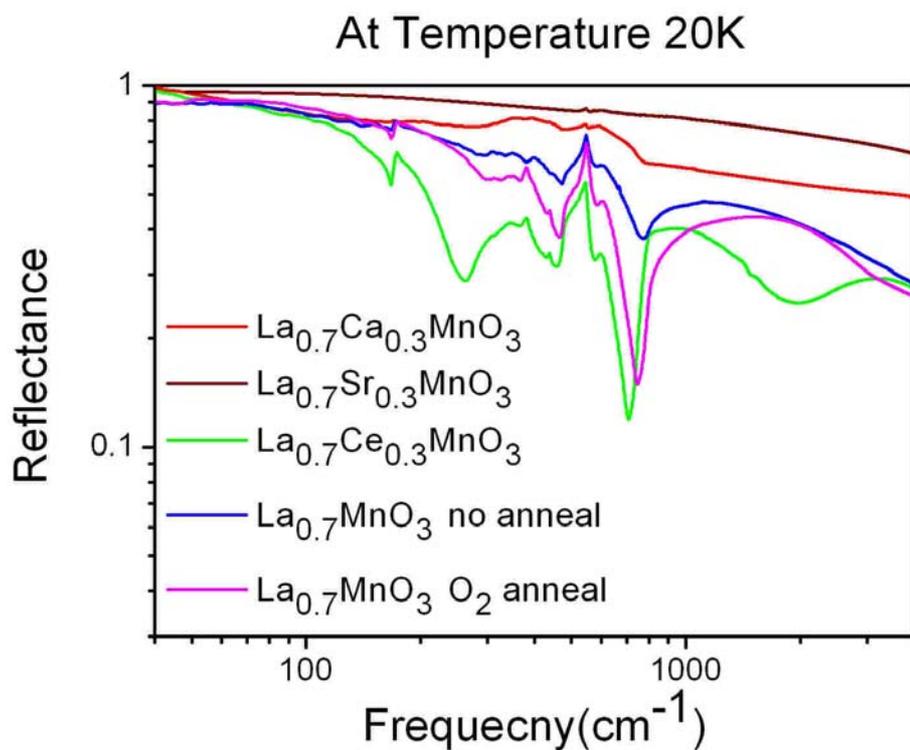


圖 4-11 CMR 錳氧化物薄膜之反射光譜圖

表 4-4 龐磁阻錳氧化物之有效質量之比較

	$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0.7}\text{MnO}_3$ (no annealing)	$\text{La}_{0.7}\text{MnO}_3$ ( $\text{O}_2$ annealing)
$R_H(\text{m}^3/\text{C})$ (at 10 K)	$3.16 \times 10^{-10}$	$6.17 \times 10^{-10}$	$7.21 \times 10^{-10}$	$8.64 \times 10^{-10}$	$1.51 \times 10^{-9}$
$\rho(\text{m}\Omega\text{-cm})$ (at 10 K)	0.366	0.186	5.09	1.28	0.907
$n'$ (holes/unit cell) (at 10 K)	1.16	0.593	0.513	0.429	0.245
$\omega_p(1/\text{s})$ (at 20 K)	$9.05 \times 10^{14}$	$1.06 \times 10^{15}$	$4.71 \times 10^{14}$	$8.67 \times 10^{14}$	$1.24 \times 10^{15}$
$\tau(1/\text{s})$ (at 20 K)	$5.09 \times 10^{13}$	$2.26 \times 10^{13}$	$1.62 \times 10^{14}$	$3.39 \times 10^{14}$	$3.77 \times 10^{14}$
$m^*/m^*(\text{LCaMO})$	1.00	0.376	1.62	0.398	0.111

## 4-5 電阻率與溫度的探討

對大部分金屬的電阻率而言，在室溫下，電阻率主要是受到傳導電子與晶格的聲子振盪所造成，而在液氦溫度下，則是受到傳導電子與摻雜的原子及在晶格內的缺陷所造成。所以，電阻率可表示成  $\rho = \rho_0 + \rho_L(T)$  [25]，其中  $\rho_L$  為晶格的熱運動所造成的電阻率、 $\rho_0$  為在週期性晶格內電子與摻雜的原子散射所致，且  $\rho_0$  與溫度無關，當溫度外推至 0 K 時，其電阻率並非為 0，因此稱此電阻率為殘餘電阻率，因為當溫度趨近於 0 時， $\rho_L \rightarrow 0$ ，則此殘餘電阻率定為  $\rho_0$ ，在簡單的金屬中，高溫時由於晶格或聲子的貢獻，電阻率  $\rho_L \propto T$ ，然而，在低溫時，電阻率跟溫度的關係則為  $\rho(T) = \rho_0 + \alpha T^n$ ， $3 < n < 5$ 。因此，我們也利用相同的原理來探討錳氧化物的薄膜中的傳輸特性。

在龐磁阻錳氧化物中，其效應如鐵磁—金屬相變、自旋及電荷有序 (spin & charge ordering) 等現象，早已被深入探討及解釋，但對於低溫的電阻率卻未有完整深入的研究。然而，雖有文章試圖分析討論低溫電阻產生的機制，可是至今卻仍是眾說紛紜，在鐵磁—金屬相變之下，電阻率為溫度的函數，而且低溫的電阻率有一個  $T^2$  項的貢獻，而此  $T^2$  項為本質電阻率的貢獻，主要是來自於電子—電子散射的效應，早在 1996 年，G. Jeffrey Snyder et al. 根據 double exchange 理論提出除了電子—電子散射之外 [26]，電阻率還受到電子—聲子的散射，而此貢

獻則與溫度的 $T^{4.5}$ 有關，但此項貢獻還有非常大的不確定性。然而在這段期間內仍有很多人依舊在討論低溫電阻率的問題，例如：在2000年的Physical Review Letters，也Guo-meng Zhao et al.依據small-polaron conduction 理論 [28]，提出在低溫電阻率與 polaron 的關係為

$$\rho(T) = \rho_0 + \frac{E\omega_s}{\sinh^2\left(\frac{\hbar\omega_s}{2k_B T}\right)}$$

，其中 $\omega_s$ 為光學模式的平均頻率、E為常數。到

了2005年，S. Mercone. et al. [27] 則提出說，低溫電阻率主是由電子—電子間的散射( $\sim T^2$ ) 之外，還有單一聲子散射( $\sim T^3$ )的影響，反而是電子—聲子間的散射( $\sim T^{4.5}$ )與實驗結果不合！。然而，雖然有這麼多的理論去解釋去電阻率在低溫時的行為，但至今卻也沒有一個比較明確的定論，所以我們也嘗試著利用實驗的結果去分析討論。首先，我們假設在很低溫時( $T < \frac{1}{2}T_c$ )，電阻率只和晶格缺陷與電子—電子散射有關，換句話說，電阻率與溫度的關係式為 $\rho(T) = \rho_0 + \alpha T^2$ ，並利用此關係式去擬合我們的實驗結果。

由此擬合的曲線，我們觀察其結果與實驗數據並不吻合，因此，低溫電阻率不能只能考慮電子—電子散射的作用，而必須再加上其它的作用，接下來我們加入電子—聲子散射的貢獻，將低溫電阻率與溫度的關係式改為 $\rho(T) = \rho_0 + \alpha T^2 + \beta T^{4.5}$ 再去擬合一次，我們可以明顯觀察到加上電子—聲子散射項之後，擬合曲線更加的符合實驗的結果，然而為了能更清楚的知道電阻率在低溫的行為，我們也加入了單一聲

子散射的貢獻，即  $\rho(T) = \rho_0 + \alpha T^2 + \beta T^3$  去擬合，發現考慮單一聲子散射則擬合曲線更加接近實驗的數據，另外，也有人提出small-polaron散射的影響，其關係式為

$$\rho(T) = \rho_0 + \frac{E\omega_s}{\sinh^2\left(\frac{\hbar\omega_s}{2k_B T}\right)},$$

其中  $E$  是常數， $\omega_s$  是最軟光學模式的平均頻率，且與polarons的有效質量成正比。因此，我們也照著相同的方式去擬合實驗數據，並將此4種擬合的曲線做比較，如圖 4-12 所示。從圖可以清楚地知道，加入small-polaron散射項的擬合曲線是最接近實驗結果的，另外，表 4-5 為  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  與  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  之擬合參數，由此我們則可更加清楚哪一種模型對電阻率的解釋最為接近，所以，我們可以推斷在低溫的電阻率並非單純的只有電子-電子的貢獻而已，而是還有其它的貢獻，從目前的模型理論來說，加上small-polaron散射的貢獻則是與實驗結果最吻合。並由此擬合得知  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  的  $\frac{\hbar\omega_s}{k_B} = 82 \text{ K}$  及  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  的  $\frac{\hbar\omega_s}{k_B} = 73 \text{ K}$  (表 4-5)，而從一光學模式  $\frac{\hbar\omega_s}{k_B} \sim 80 \text{ K}$  來說， $\hbar\omega_s$  則表示與載子與聲子的交互作用量，且此耦合會貢獻在散射作用上。如果電荷載子在低溫狀態下真的是small polaron，則可從擬合的  $\frac{\hbar\omega_s}{k_B}$  中，得出  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  及  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  的載子的頻率  $\omega_s$  分別為  $1.08 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$  及  $9.59 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ，由  $\omega_s = \frac{eB}{m^*}$  則可推測  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  的 polaron有效質量比  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  來的大！且與表 4-4 的結果相符。

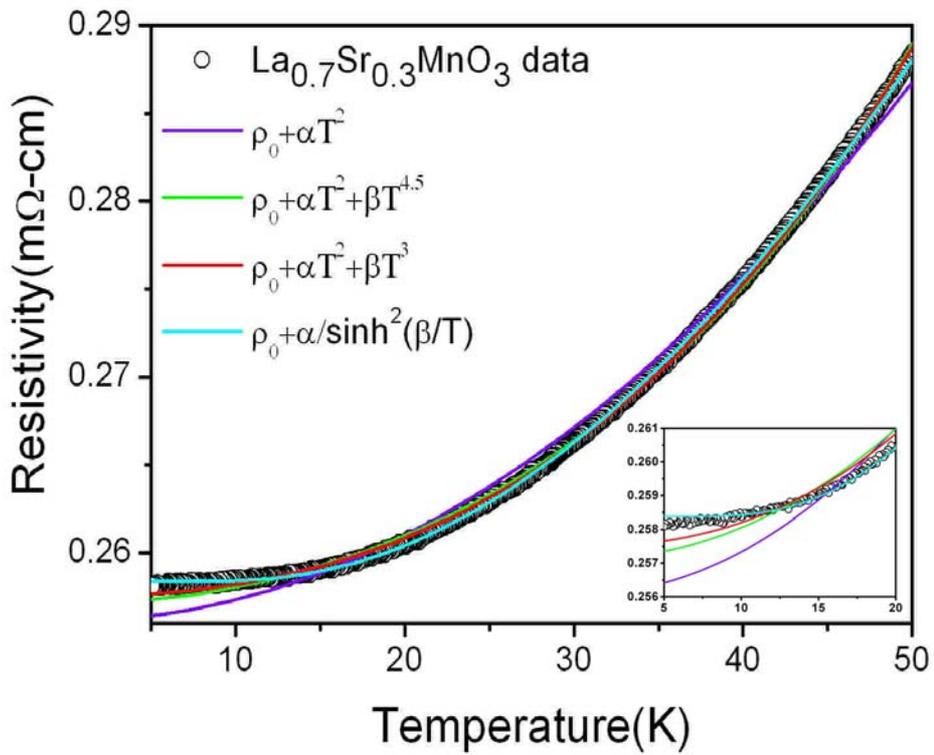
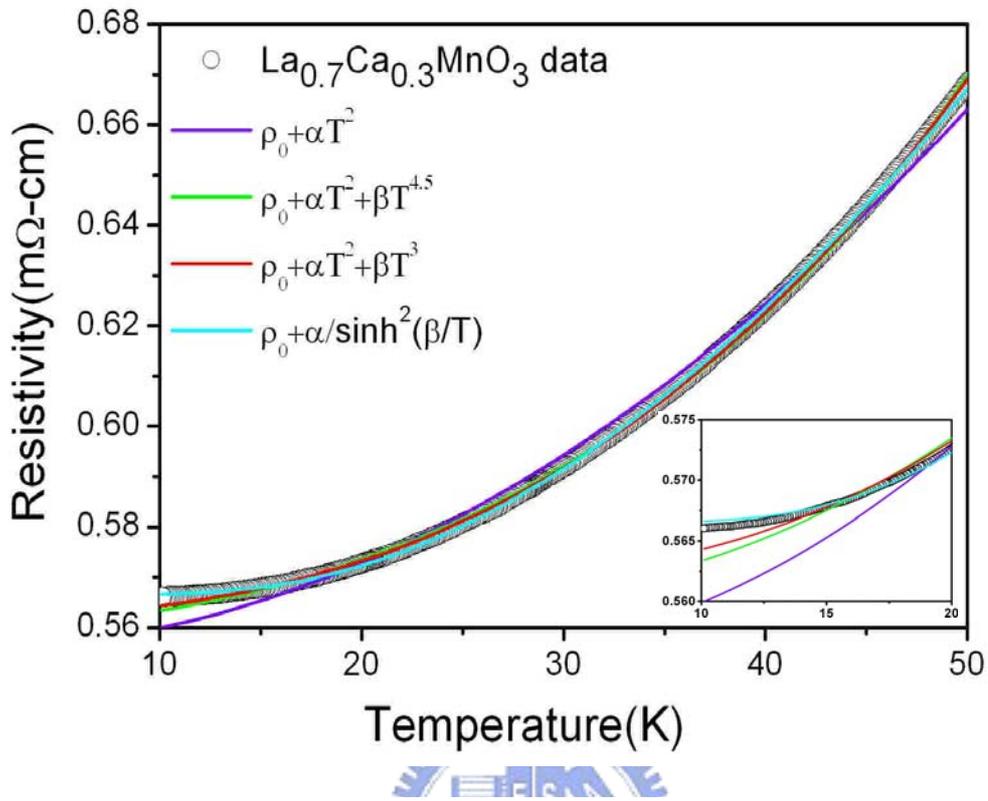


圖 4-12  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 與 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 在低溫電阻率的擬合曲線。

表 4-5  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MO}_3$ 與 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MO}_3$ 之擬合參數

$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MO}_3$	$\rho_0(\text{m}\Omega\text{-cm})$	$\alpha(\text{m}\Omega\text{-cm } K^2)$	$\beta(\text{m}\Omega\text{-cm } K^a)$	$E\omega(1/\text{s})$	$\hbar\omega/T(K)$	$\chi$	$R^2$
$\rho_0 + \alpha T^2$	0.556 $\pm 0.000$	$(4.00 \pm 0.02)$ $\times 10^5$	--	--	--	$6.14 \times 10^{-6}$	0.99328
$\rho_0 + \alpha T^2 + \beta T^{4.5}$	0.560 $\pm 0.000$	$(3.00 \pm 0.02)$ $\times 10^5$	$(6.6 \pm 0.9)$ $\times 10^{-10}$	--	--	$7.09 \times 10^{-7}$	0.99923
$\rho_0 + \alpha T^2 + \beta T^3$	0.562 $\pm 0.000$	$(2.00 \pm 0.01)$ $\times 10^5$	$(4.89 \pm 0.00)$ $\times 10^{-7}$	--	--	$2.65 \times 10^{-7}$	0.99971
$\rho_0 + \frac{\alpha}{\sinh^2(\frac{\beta}{2T})}$	0.567 $\pm 0.000$	--	--	0.084 $\pm 0.001$	82.0 $\pm 0.1$	$1.38 \times 10^{-7}$	0.99985

$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MO}_3$	$\rho_0(\text{m}\Omega\text{-cm})$	$\alpha(\text{m}\Omega\text{-cm } K^2)$	$\beta(\text{m}\Omega\text{-cm } K^a)$	$E\omega(1/\text{s})$	$\hbar\omega/T(K)$	$\chi$	$R^2$
$\rho_0 + \alpha T^2$	0.256 $\pm 0.000$	$(1.00 \pm 0.01)$ $\times 10^5$	--	--	--	$6.51 \times 10^{-7}$	0.99187
$\rho_0 + \alpha T^2 + \beta T^{4.5}$	0.257 $\pm 0.000$	$(9.32 \pm 0.07)$ $\times 10^{-6}$	$(1.9 \pm 0.8)$ $\times 10^{-10}$	--	--	$1.30 \times 10^{-7}$	0.99839
$\rho_0 + \alpha T^2 + \beta T^3$	0.258 $\pm 0.000$	$(5.58 \pm 0.09)$ $\times 10^{-6}$	$(1.38 \pm 0.02)$ $\times 10^{-7}$	--	--	$5.86 \times 10^{-8}$	0.99927
$\rho_0 + \frac{\alpha}{\sinh^2(\frac{\beta}{2T})}$	0.258 $\pm 0.000$	--	--	0.019 $\pm 0.001$	73.1 $\pm 0.1$	$1.04 \times 10^{-8}$	0.99987

## 4-6 反常霍爾效應

在低磁場的範圍，主要是反常霍爾效應的貢獻，且反常霍爾係數  $R_s$  主要與樣品的磁化強度有關[29]，所以，當樣品在鐵磁態時，磁化強度排列的方向越整齊，電阻率則會越小；反之，當自旋排列越混亂，則電阻率越大。而一般判定反常霍爾效應的貢獻是將線性高場的數據 ( $2T < B < 8T$ ) 外推到零磁場的地方，並根據 4-1 式，則可得到  $R_s$ ，並由實驗結果觀察到反常的霍爾係數  $R_s$  及  $\rho_{xx}(T, B=0)$  與溫度圖(圖 4-13) 所示，可知在鐵磁物質中，反常的霍爾係數與樣品電阻率的關係為  $R_s(T) \propto \rho_{xx}(T)^\alpha$ ，而 Karplus 和 Luttinger 提出在鐵磁物質中，磁電子受到自旋與軌道角動量的耦合的影響，而使樣品電阻率與  $R_s$  的關係為  $R_s(T) \propto \rho_{xx}(T)^2$  [35]。而這理論也被延伸到其它的散射機制，如從雜質，晶格的不完美與聲子的散射作用。Berger 則更進一步的提出反常霍爾效應可從 2 個基本的方式得到：對於  $\alpha=1$  為古典的非對稱散射 (asymmetry scattering) 如圖 4-14(a)，也就是電子直線地運動，受到雜質或聲子的中心位能的作用，使得電子偏折了一個角度  $\delta$  的散射現象。 $\alpha=2$  為 side-jump  $\Delta y$  [36]，是指一個電子受到雜質或聲子散射貢獻，當電子直線的運動，在  $t \sim 0$  時，電子受到質雜的中心位能而被散射，散射之後 ( $t \gg 0$ ) 的電子軌道路徑仍為一直線，在自旋軌道交互作用之下，對稱性的問題變得很低，而且沒有理由說明這二條直線必需

重疊，則會有一小且不連貫的 side jump  $\Delta y$ ，如圖 4-14(b)，並且因為雜質局部地扭曲波函數而產生了  $\Delta y$  的存在，並創造出一個局部的電流密度。而此模型已在巨磁阻(GMR)物質中廣泛的被應用與討論。這理論藉由本質電荷與適當的自旋軌道作用的散射機制，清楚地解釋反常的霍爾效應，而此效應也提供了另一種從傳輸量測上研究散射機制的辦法！

然而，若從其它文章實驗結果相比較，在  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  的系統中，Matl et al. 得到  $\alpha=1$ [37]，而 Jakob et al. 得到  $\alpha=2.1$ [32] 與 I. Gordon et al. 得到  $\alpha=1.38$  等結果；在  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $0.5 \geq x \geq 0.18$ ) 系統中，Asamitsu and Tokura 得到  $\alpha \sim 1.2 - 2$ [38]。由於這些結果的差異性相當大，因此，則需更多的實驗結果來解釋這些實驗結果的不同！

由於反常的霍爾係數與電阻的關係  $R_s(T) \propto \rho_{xx}(T)^\alpha$  對  $\alpha$  的觀察，就 CMR 錳氧化物的樣品而言，依舊不清楚。因此，我們由實驗可知，反常的霍爾係數與樣品電阻率的關係  $R_s(T) \propto \rho_{xx}(T)^\alpha$ ，如圖 4-15 所示。並由此可觀察出每個樣品指數的  $\alpha$  值，如  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  的樣品， $\alpha=1.02$ ； $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  的樣品， $\alpha=1.32$ ，並且得知  $\text{La}_{0.7}\text{MnO}_3$  (no annealing) 樣品的  $\alpha$  值為  $\alpha=0.94$ 。由  $\alpha \sim 1$  的結果可知，低溫電阻率主要為非對稱散射的貢獻，也就是電荷受到由局部磁矩所產生磁力的影響並且被散射的結果，而且  $R_s(T) \propto \rho_{xx}(T)$  則表示了非對稱散射與 4-5 節

所討論的到低溫電阻率為small-polaron散射有關！

另外，我們發現 $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的樣品電阻率則較為特別，且由圖 4-15可知 $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$ 在低溫時的磁電阻相對地比其它樣品來的高，且將電阻率沿延至0時，反常霍爾係數 $R_s \sim 1.2$ 而非是0，這表示 $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$ 樣品，在鐵磁金屬態中，本身的磁矩排列相當地無序，而在 $\text{La}_{0.7}\text{MnO}_3$ 系統中也有此現象，主要是因為磁矩排列無序的影響造成樣品本身的電阻率較大，另外M-T圖(圖 4-1)也提供了相當的佐証，由樣品的零磁場冷卻(ZFC)以及磁場冷卻(FC)曲線分裂大小程度，可知樣品在鐵磁相磁矩排列的狀況，當沒有外加一磁場降溫(ZFC)，使樣品內的磁矩隨溫度的降低而隨機的被凝結住，量測得到的磁化強度較小；而外加一磁場降溫(FC)，樣品內的磁矩受到磁場的影響，排列的較整齊，因此會得到較大的磁化強度，而此即為自旋玻璃(spin glass)現象所造成。從圖 4-1知道 $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$ 樣品的自旋玻璃現象(spin glass)確實比 $\text{La}_{0.7}\text{MnO}_3$ 系統， $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 及 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 系統來的大，此觀點則驗證了 $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$ 樣品中，在鐵磁相變下，自旋無序的程度以及 $R_s$ 較大的原因！

另外，我們利用掃描穿隧顯微鏡(STM)來觀察 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 及 $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜樣品的表面，從Histogram圖的對照可以明顯觀察到相分離現象的發生，如圖 4-16 所示[18]，在 200 K時， $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$

的光譜圖形明顯地分裂成絕緣相與金屬相兩部分，而 $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜則否，直至溫度降至 200 K 以下時，才有較明顯的絕緣相與金屬相的產生；然而，對 $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜來說，我們發現 $dI/dV$ 會隨著溫度降低而減少直至溫度為 80 K 時，而 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 也是如此，但在 20 K 時， $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的 $dI/dV$ 則會比在 80 K 時的狀態還大，而 $dI/dV$ 越大則表示越偏向絕緣相，另外金屬相的強度也比較小，而從圖 4-1 也發現 $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$ 樣品的自旋玻璃現象(spin glass)比 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 還要明顯，因此我們推測此現象應該與自旋玻璃(spin glass)現象有關，而從此現象也成為 $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$ 樣品中，在鐵磁相變下，自旋無序的程度以及 $R_s$ 較大的另一項證據！



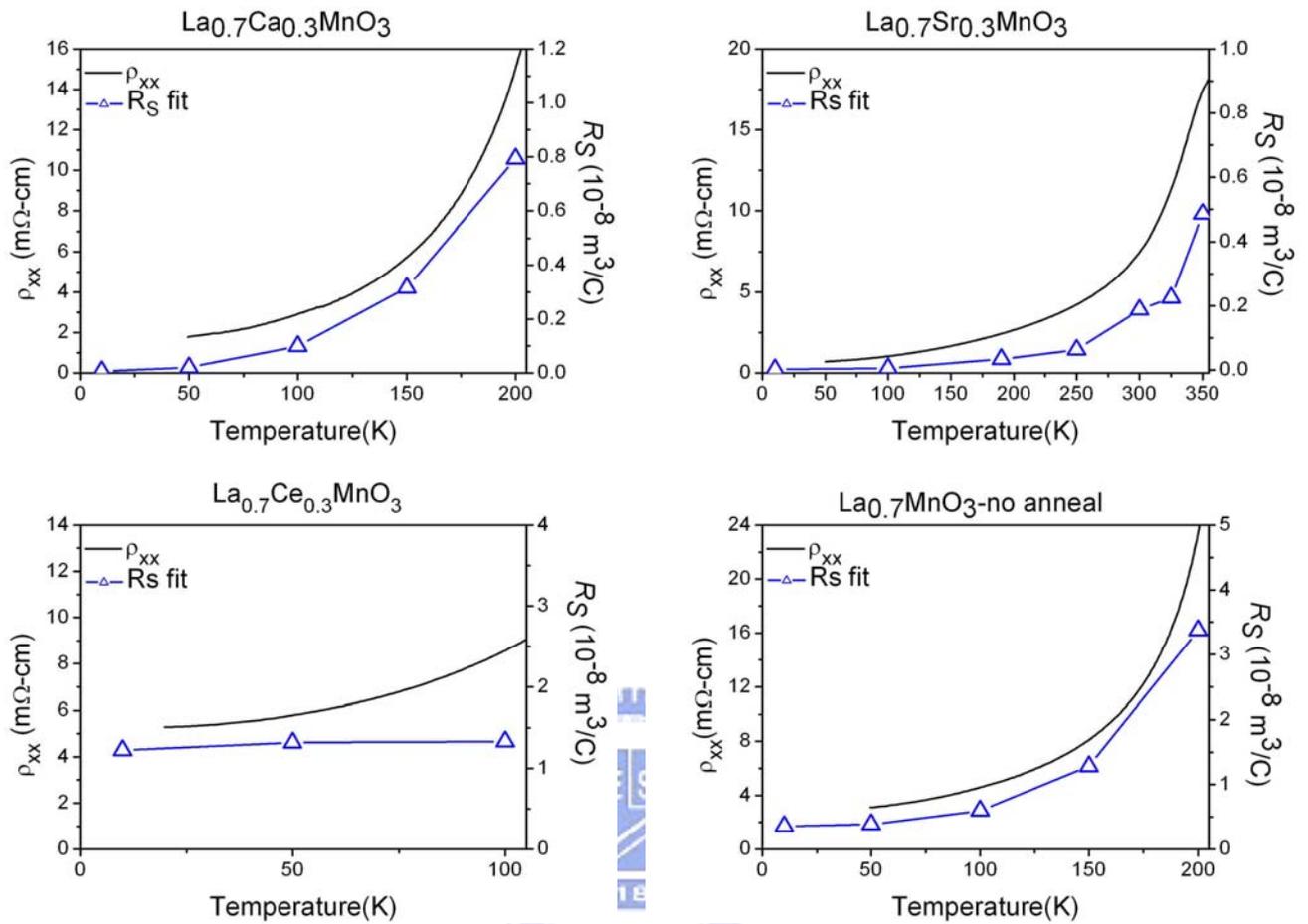


圖 4-13 樣品電阻率及反常霍爾係數與溫度的關係圖。

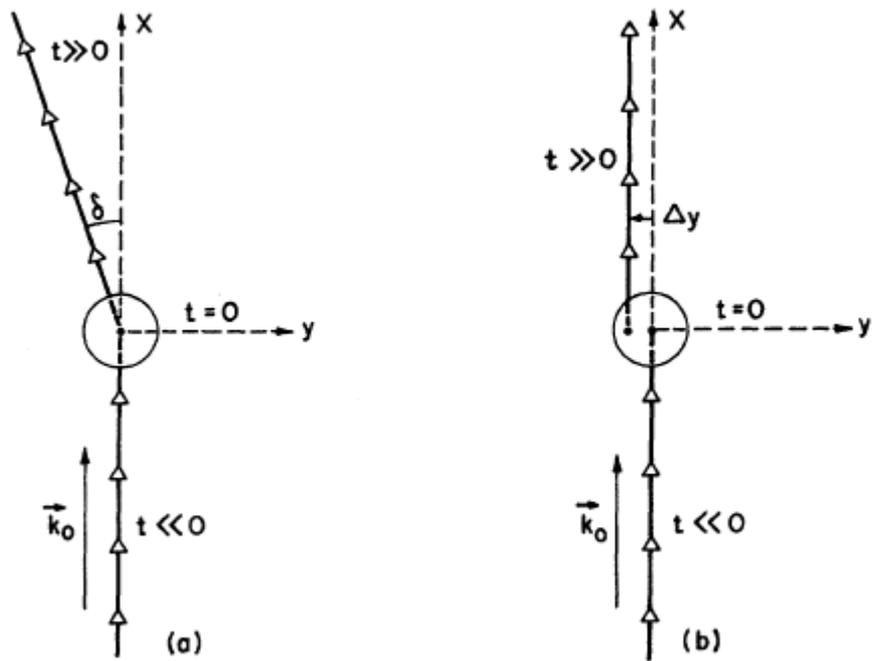


圖 4-14 在自旋軌道交互作用之下，電子受到一中心位能散射前與  
 散射後的平均運動，自旋方向是 $S//z$ ，入射方向是 $k_0//x$ 。(a)非對稱散  
 射(asymmetry scattering)和(b)side-jump示意圖[36]。

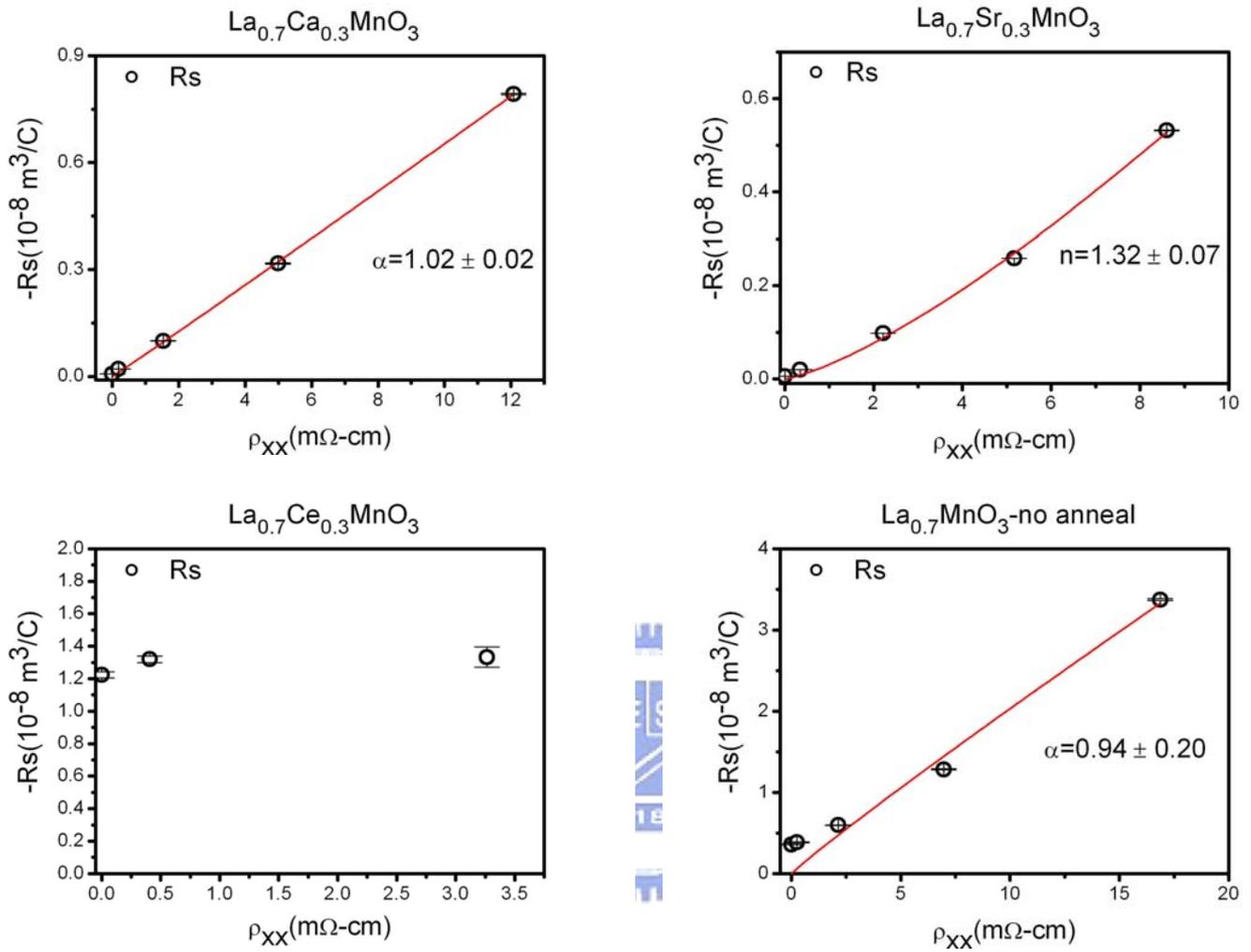


圖 4-15 反常霍爾係數與電阻率的關係。

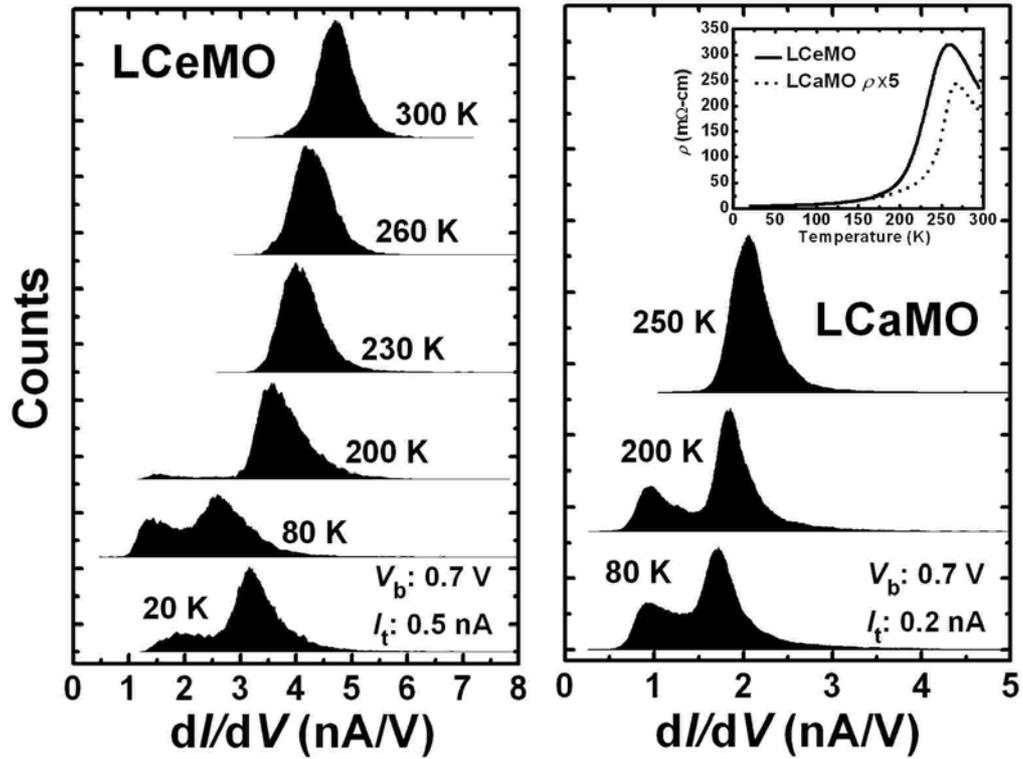


圖 4-16  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 及 $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的Histogram圖[18]。在不同溫度下， $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 及 $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜樣品電導率微分的分佈，內部的插圖為 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 及 $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的 $\rho$ - $T$ 圖。

## 第五章 結論與未來展望

### 5-1 結論

在量測龐磁阻錳氧化物薄膜的傳輸特性中，可由霍爾效應量測得到每個錳氧化物薄膜的霍爾係數  $R_H$ ，由此可得知：

1. 每個樣品薄膜的載子皆為電洞。
2. 每單位晶格內的載子濃度的大小。

由於在此實驗中，是將0.3的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  及  $\text{Ce}^{4+}$  取代  $\text{La}^{3+}$ ，也就是摻雜電洞到樣品內，因此與實驗的結果相符，但不同的是載子濃度的大小，由實驗結果所計算的載子濃度皆與化學組成的0.3 holes/unit cell 不相符，因為對於量測所得的霍爾係數是假設為自由電子模型，但實驗結果所得的值皆比一般摻雜的值還大(0.3 holes/unit cell)，利用 Jacob et al. 則提出雙能帶模型理論，其霍爾係為

$$R_H = \frac{n_h \mu_h^2 - n_e \mu_e^2}{e(n_h \mu_h + n_e \mu_e)^2} = \frac{n_h - n_e \mu^*}{e(n_h + n_e \mu^*)^2}$$

，成功的解釋為什麼載子濃度比預期來的大的原因，並證明了在霍爾效應的量測中，確實包含了電子與電洞2種傳導行為。然而，跟據鄭弘泰教授對  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ， $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  及  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$  的 LDA+U 理論計算發現，在這些樣品中的傳導載子有電洞與電子兩種，因此，可用雙能帶模型的假設去解霍爾係數較小的原因！

另外，由此霍爾效應的量測發現，每個樣品的載子濃度皆與溫度

有關，隨著溫度 $T$ 的增加，載子濃度則會緩慢的減少，直到 $T\sim 325\text{K}$ (以 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 為例)，則有劇烈的下降，由於這個轉變在接近 $T_c$ 之轉變溫度下，因此應該與鐵磁—順磁相變及金屬—絕緣相變有關！然而可能是在電荷傳輸中，少數自旋能帶的性質改變所造成。若用相分離的概念則可清楚的解釋載子濃度受到溫度影響的原因了。

由實驗結果得到霍爾係數後，再配合師大劉祥麟老師實驗室的反射光譜分析，則可以得知每個薄膜樣品的有效質量(effective mass)，這可是此次實驗最重要的成果，也是前人所沒有仔細探討的物理性質！由結果可得各薄膜之相對的有效質量之大小， $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3 > \text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3 > \text{La}_{0.7}\text{MnO}_3$  (no annealing)  $> \text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3 > \text{La}_{0.7}\text{MnO}_3$  ( $\text{O}_2$  annealing)，由此則可以知道其相對的能帶寬度的大小，而這也解釋了錳氧化物薄膜的傳輸特性，相信這將對未來之龐磁阻錳氧化物的研究有更進一步的發展！

另外，藉由量測霍爾效應也做了低溫的電阻率量測，在低溫的電阻率主要是由電子—電子散射的貢獻之外，應該還有其它的貢獻，像是電子—聲子散射、單一聲子散射及small-polaron散射的影響。而由4種不同模型的分析發現，光是電子—電子散射無法解釋低溫電阻率的行為，然而加上small-polaron散射的影響，則是與實驗結果的趨勢最符合。雖說是與實驗結果吻合，但依舊還有相當大的研究空間，或許

可以再找出更加適合模型去解釋！

然而，實驗結果得知反常的霍爾係數與電阻的關係為  $R_s(T) \propto \rho^\alpha(T)$ ，由  $\alpha \sim 1$  的結果(除  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  在接近  $T_c$  時， $\alpha \sim 2$ ，為 side-jump 貢獻外)，可知其電阻率應該為非對稱散射 (asymmetry scattering) 的貢獻，也就是電荷受到由局部磁矩所產生磁力的影響並且被散射的結果。

綜合以上這些實驗結果，我們發現龐磁阻錳氧化物(CMR)的傳輸行為中，電荷載子、晶格效應以及磁的排序三者之間有很強的關聯性，在彼此互相影響下，才會造成在這些錳氧化物中，有那麼多迷人的物理現象產生！



## 5-2 未來展望

在低溫電阻率的量測中，我們獲得一個非常令人驚訝的結果，在一般狀況下，在低溫時，應只有受到雜質與晶格的缺陷的電阻率與溫度無關，或者是在低溫時，其電阻率則是隨溫度的下降而上升，而此現象即是著名的近藤效應，其主要是由磁性離子與傳導電子之間的交互作用所產生的，而與自旋有關的電阻率  $\rho_{spin} = \rho_0 - \rho_1 \ln T$ ，因此在非常低溫時，電阻率隨溫度下降而上升為合理的現象，例如  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  的薄膜樣品，然而，量測  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜樣品，卻

得到在 $T \sim 3\text{K}$ 時，其電阻率竟隨溫度的下降而下降(如圖 4-17)！這對低溫電阻率的量測來說可是一重大發現，為了確定此現象的真假，我們另請了交大電物一許世英老師，利用He-3系統再做一次電阻對溫度的量測，依舊得到相同的結果！表示此現象確實存在，但其物理起源則有待研究！

另外，本實驗皆是討論在居禮溫度(Curie Temperature  $T_c$ )之下的霍爾效應，因為隨著溫度的增加，反常的霍爾效應的貢獻會變大，使得正常的霍爾效應很難去量測，而龐磁阻錳(CMR)氧化物屬於強關聯系統，在 $> T_c$ 時，其聲子(phonon)、電荷載子(charge carrier)與Jahn-Teller distortion效應，三者之間有很強的作用，使得在高溫下的傳輸行為變得更加有趣，因此，討論高溫的霍爾效應也是值得深入探討的題目之一。

另外，S. H. Chun et al.[41]提出可由霍爾效應的量測，得到一個高溫極化子(polaronic)的相，從霍爾係數求得樣品電導率的活化能，而這些結果又與small-polaron理論相符，所以，當在溫度接近絕緣—鐵磁相與金屬—鐵磁相轉變的霍爾電阻率中尋求small-polaron相崩潰的証據是很自然的。而由相分離現象來討論CMR的傳輸行為是值得深入研究的方向！

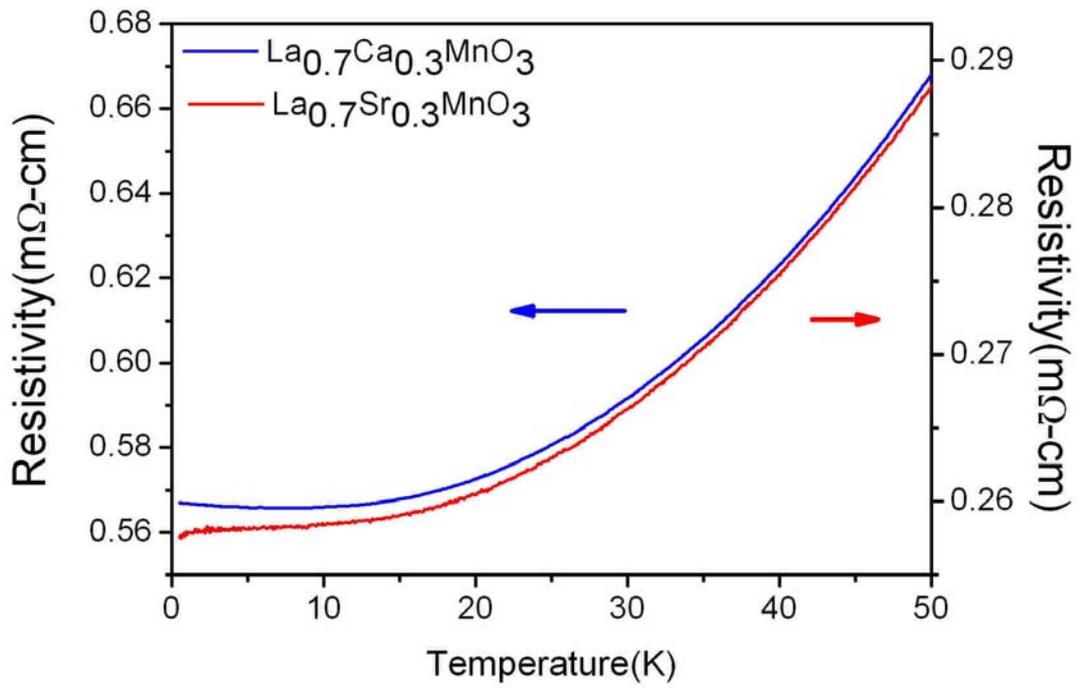
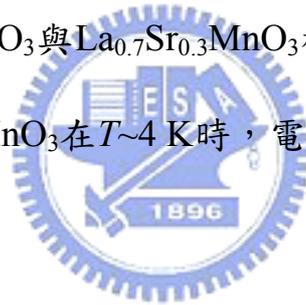


圖 4-17  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 與 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 樣品，在低溫之電阻率與溫度的關係。 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 在 $T \sim 4$  K時，電阻率會開始往下降。



• 參考文獻

- [1] Jonker, Van Santen, *Physica (Utrecht)* **16**, 337 (1950).
- [2] C. Zener, *Phys. Rev.* **81**, 440 (1951).
- [3] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **100**, 675 (1955).
- [4] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2331 (1993).
- [5] P. Schiffer, A.P. Ramirez, W. Bao, and S. -W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3336 (1995).
- [6] A. J. Millis, P. B. Littlewood, and B. I. Shraiman, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 5144 (1995).
- [7] M. Fäth, S. Freisen, A. A. Menovsky, Y. Tomioka, J. Aart, and J. A. Mydosh, *Science* **285**, 1540 (1999).
- [8] C. Simom, S. Mercone, N. Guiblin, C. Martin, A. Brûlet, and G. André, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 207202 (2002).
- [9] P. Levy, F. Parisi, L. Granja, E. Indelicato, and G. Polla, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 137001 (2002).
- [10] A. J. Millis, B. I. Shraiman, and R. Mueller, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 175 (1996).
- [11] L. Zhang, C. Israel, A. Biswas, R. L. Greene, A. de Lozanne, *Science* **298**, 55 805 (2002).
- [12] M. Mayr, A. Moreo, J. A. Vergés, J. Arispe, A. Feiguin, and E. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 135 (2001).
- [13] T. Becker, C. Streng, Y. Luo, V. Moshnyaga, B. Damaschke, N. Shannon, and K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 237203 (2002).
- [14] 劉祥麟 物理雙月刊，第二十四卷五期，P.645-651 (2002)。

- [15] C. Zener, Phys. Rev. B. **82**, 403 (1951).
- [16] P.-G. de Gennes, Phys. Rev. **118**, 141 (1960).
- [17] Y. Tokura, in Colossal Magnetoresistive Oxides, Gordon and Breach Science Publishers, Ed. Y. Tokura (2000).
- [18] 交大電物所 張維仁提供
- [19] D. Stauffer and A. Aharony: *Introduction to Percolation Theory* (Taylor & Francis, London 1994)
- [20] Elbio Dagotto, in *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance*, Springer, Ed. Elbio Dagotto (2003).
- [21] R. Mahendiran, S. K. Tiwary, A. K. Raychaudhuri, and T. V. Ramakrishnan, Phys. Rev. B **53**, 3348 (1996).
- [22] C. M. Hurd, *The Hall Effect in Metals and Alloys*(Plenum, New York, 1972).
- [23] S. H. Chun, M. B. Salamon, and P. D. Han, Physical Review B 59, 11155(1999).
- [24] W. E. Pickett and D. J. Singh, Phys. Rev. B 55, R8642(1997).
- [25] Charles Kittel, *Introduction to solid state physics*
- [26] G. Jeffrey Snyder, Phys. Rev. B 53, 14434(1996).
- [27] S. Mercone, Phys. Rev. B 71, 064415(2005).
- [28] Guo-meng Zhao, Phys. Rev. Letters 26, 6086(2000).
- [29] C. M. Hurd, *The Hall Effect in Metals and Alloys* (Plenum, New York, 1973), Chap. 5; in *The Hall Effect and Its Applications*, edited by C. L. Chien and C. R. Westgate (Plenum, New York, 1980), Chaps. 1–4, and references therein.
- [30] V. B. Podobedov et al., Appl. Phys. Lett. 73, 3217(1998).

- [31] P. Wagner, I. Gordon, A. Vantomme, D. Dierickx, M. J. Van Bael, V. V. Moshchalkov, and Y. Bruynseraede, *Europhys. Lett.* 41, 49 (1998).
- [32] G. Jakob, F. Martin, W. Westerburg, and H. Adrian, *Phys. Rev. B* 57, 10252 (1998).
- [33] W. Westerburg, F. Martin, P. J. M. van Bentum, J. A. A. J. Perenboom, and G. Jakob, *Eur. Phys. J. B* 14, 509 (2000).
- [34] S. H. Chun, M. B. Salomon, and P. D. Han, *Phys. Rev. B* 59, 11519 (1998).
- [35] Rover Karplus and J. M. Luttinger, *Phys. Rev.* 95, 1154 (1954).
- [36] L. Berger, *Phys. Rev. B* 2, 4559 (1970).
- [37] P. Matl, N. P. Ong, Y.Q. Li, D. Studebaker, T. Baum, and G. Doubinina, *Phys. Rev. B* 57, 10248 (1998).
- [38] A. Asamitsu and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* 58, 47 (1998).
- [39] N.D.Mathur, *Solid State Communications*, 119, 271 (2001).
- [40] Elbio DAGOTTO, Takashi HOTTA, and Adriana MOREO, *Physics Reports*, 344, 1-153 (2001).
- [41] S. H. Chun and M. B. Salamon, *Phys. Rev. B* 61, R9225 (2000).