

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

具電洞導電與離子導電之錳系化合物特性研究

The characterization of hole and ionic conductive manganites

計畫編號：NSC 89-2113-M-002-004

執行期限：88 年 8 月 1 日至 89 年 7 月 31 日

主持人：劉如熹 博士 (台灣大學化學系)

計畫參與人員：沈志鴻、詹丁山、王天佑、尤志州、

洪伸錡、張嵩駿、葉儒林、林彥成 (台灣大學化學系)

一、中文摘要

本研究以較小之鈣 (Ca) 離子取代 MnO_6 錳系氧化物之八面體主結構間鏹 (La) 之位置，合成具無限多層之 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ 材料，另一方面，成功合成具三度空間之 LiMn_2O_4 材料，利用鋰離子進入 MnO_6 中，形成離子導電化合物。藉由同步輻射光源發現錳氧化物中 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ 材料之錳價數為非定域化於 Mn^{3+} 與 Mn^{4+} 之間，而 LiMn_2O_4 材料 Mn^{3+} 與 Mn^{4+} 離子則為定域化於結構內。此外，並由磁性量測與電性分析得知此兩種材料影響其電洞導電或離子導電之主要原因為 Mn^{3+} 於結構上之分布及含量。

關鍵詞： $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ 、 LiMn_2O_4 、離子導電化合物

一、Abstract

The goal of this research is to investigate the synthesis and characterization of manganites with hole ($\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$) and ionic (LiMn_2O_4) conduction. The resulting effects on the electronic structure and electrical and magnetic properties have been studied which may be useful to understand the delocalized Mn^{3+} and Mn^{4+} in hole manganite $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ and localized Mn^{3+} and Mn^{4+} in the ionic conductive manganite LiMn_2O_4 .

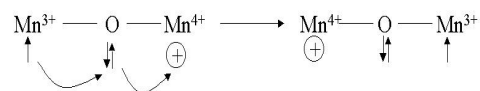
Keywords: $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ 、 LiMn_2O_4 、ionic conductive manganite

二、緣由與目的

近幾年來材料化學的研究漸受國內重視，而以基礎的固態無機氧化物所衍生之各項新的特性，於最近之發展更是迅速。其中含過渡金屬之氧化物因其未填滿或填滿之 d 電子或金屬混合價數，使其特性千變萬化。以錳金屬氧化物為例，雖均是存在混合價之化合物，但因其結構及導電機制不同，則可分別因電洞導電而存在龐磁阻 (Colossal magnetoresistance; CMR) 效應與離子導電而存在可逆反應之電池效應。

隨著超導物質研究的蓬勃發展，使得近年來科

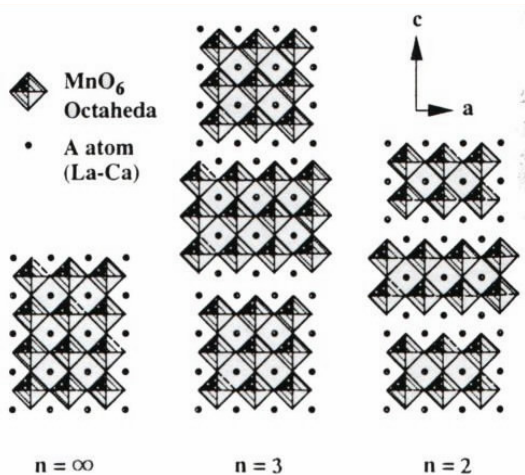
學家對過渡金屬之氧化物有許多有趣的研究。其中發現以錳系及稀土族元素所形成的鈣鈦礦結構化合物，具有龐磁阻 (CMR) 效應。這些錳系氧化物材料較傳統之金屬或合金材料，有較大的磁阻值。在外加磁場下相較於不加磁場時，會產生龐大的電阻下降，此即稱龐磁阻降。通常在其絕緣順磁性到金屬之鐵磁性的轉換溫度 [T_C ; Curie temperature (居禮溫度)] 同時產生磁阻的最大值。然而與龐磁阻效應相關之導電機制已於 1951 年由 Zener 所報導 [1]，主要為具 Mn^{3+} 的 $t_{2g}^3 e_g^1$ 價電子組態之鈣鈦礦化合物 LaMnO_3 ，其自旋量子數 (spin quantum number) S 為 2，是一反鐵磁性之絕緣體，但若用化學取代的方法，於相連的 MnO_6 結構中，將兩價的鹼土族元素，取代於三價的稀土族元素位置時，會形成 Mn^{3+} 的 $t_{2g}^3 e_g^0$ 及 Mn^{4+} 的 $t_{2g}^3 e_g^1$ 之價電子組態，由於 Mn^{3+} 與 Mn^{4+} 之 t_{2g} 軌域於此時為電子定域化結構，而 Mn^{4+} 之 e_g 電子會吸引 O_{2p} 的價電子，形成電洞後，再引導 Mn^{3+} 之 e_g^1 電子，形成電洞不斷在 Mn^{n+} ($n=3, 4$) 之間相互傳遞，此種 Mn^{3+} 與 Mn^{4+} 之間 t_{2g} 軌域之電子呈鐵磁性 (ferromagnetic)，電洞於 e_g 軌域相互傳遞的現象，即為雙交換機制 (Double Exchange Mechanism) 之理論，如下圖一所示。



圖一 龐磁阻之導電機制

對此系列錳氧化物於外加磁場下，會使電子之自旋朝一固定方向，因此導電電子在跳躍時較不易被定域化之 t_{2g} 能態的自旋電子散射，造成電洞較易傳遞，進而使電阻值降低，此即產生龐磁阻降特性之源由。此雙交換反應機制將可使原來具絕緣性之反鐵磁材料轉變為導電性之鐵磁材料。故如何藉由化學結構或成分改變電洞之濃度，進而控制其絕緣性或半導體性，將 T_C 溫度提高至室溫，且磁阻降亦可同時增加，乃為目前重要之課題。

最近有許多研究針對 $(R,A)_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ (R 為稀土元素， A 為兩價的鹼土族) 系列化合物之龐磁阻效應 (圖二)，其中目前已有報導 $n = \infty$ 材料中，



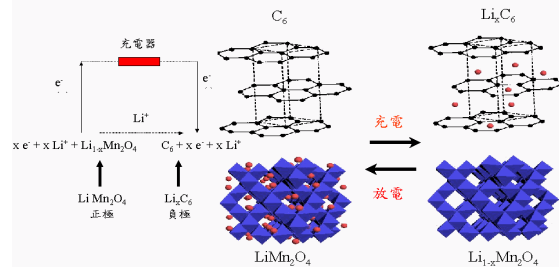
圖二 $(R_{1-x}A_x)_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$ 之晶體結構圖

以兩價的鹼土族金屬 Ca、Sr、Ba 相互取代於 $(R_{1-x}A_x)MnO_3$ ，可產生龐磁阻降。尤其是 $(La_{1-x}Ca_x)MnO_3$ 系統，1995 年 Schiffer 等人[2]研究對於不同 Ca 取代 La 的含量，會使材料形成具有不同的龐磁阻性，其中包含鐵磁金屬性、反鐵磁絕緣性、電荷有序排列...等，其原因皆因於 Mn^{3+} 及 Mn^{4+} 含量不同使材料結構、電荷傳遞、過渡金屬磁自旋...等都互相有影響。1998 年時，Isaac 和 Franck[3]以探討 $(La_{0.6}Ca_{0.4})MnO_3$ 中氧同位素對巨大磁阻的效應，發現 ^{18}O 對於材料從高溫順磁絕緣相到低溫鐵磁金屬相的轉換溫度 (T_c) 影響很小。相反的對於電荷有序 (charge-ordered phase) 轉換溫度卻影響很大。同年 Mori 等人[4]又以高倍電子顯微鏡觀察 $(La_{1-x}Ca_x)MnO_3$ ($x = 0.5$) 化合物，探討其磁自旋為何為鐵磁性，並瞭解鐵磁金屬性和電荷有序共同存在於材料中，其乃因電荷有序狀態來自於 Mn^{3+} 中 d_z^2 軌域的 Jahn-Teller 效應所產生。

二次電池中為何仍要研究 $LiMn_2O_4$ 材料呢？其原因乃是 $LiMn_2O_4$ 具有低成本、低污染、高操作電壓及保持時間 (shelf-time) 長等優點，缺點則為電容量較小。故目前全世界均積極發展以便宜之 $LiMn_2O_4$ 材料 (價格約為 $LiCoO_2$ 之一半) 取代 $LiCoO_2$ 。且由於 Co 成本過高、為戰略物質，儲存量有限，故不易大量應用。此外因 $LiMn_2O_4$ 為尖晶石構造[5] (spinel 型)，在充電時可釋放出全部之鋰離子，而不會改變正極材料之母體結晶構造 (MnO_6)。反之， $LiCoO_2$ 具岩鹽 (rock-salt) 型構造[6]，於充電時僅能釋放出約一半之鋰離子，亦即鈷系化合物一旦超過此限，將鋰離子釋放出而充電 (稱為過度充電狀態) 時，其母體結晶構造即崩毀，而無法具備可循環充放電的二次電池功能。為了此種狀況之發生，鈷系電池之電池一定要有過充電保護電路，而且還要嚴格控制充電時的充電電壓。鑑於上述理由，更可顯示錳系二次電池發展之必要性。錳系化合物中如 $LiMn_2O_4$ 為目前發展二次電池之重要正極材料，其導電機制如圖三所示：

圖三是電池充放電之線路簡圖，顯示電池之正負極材料在充放電過程中之變化。鋰離子電池充電時，Li 由正極 ($LiMn_2O_4$) 進入負極石墨 (graphite) 中，並接受電子成為 Li；放電則相反，此時 Li 由

負極 (graphite) 進入正極 ($LiMn_2O_4$) 之嵌入結構中，並放出電子成為 Li^+ 。具尖晶石結構之 $LiMn_2O_4$ 乃為空間群 $Fd\bar{3}m$ 的標準對稱結構 (圖三中的正極材料)，其中氧離子位於 $32e$ 的立方最緊密排列位置，且鋰離子和錳離子則分別位於 $8a$ 和 $16d$ 的位置，經由共面的 $8a$ 四面體位置 and 內部 $16c$ 八面體位置，可提供三度空間的鋰離子擴散路徑。也因為如此，鋰離子填入不同位置所形成的電壓亦有所不同，分別為 4V 及 3V。此種離子導電型之二次電池材料為目前筆記型電腦、大哥大與 V8 攝影機之主要元件。



圖三 $LiMn_2O_4$ 二次電池之導電機制

龐磁阻效應與材料中之電荷 (charge)、晶格 (lattice)、軌域 (orbital)、磁自旋 (spin)、錳的價數 (Mn^{3+}/Mn^{4+}) 與反應機制 (Double exchange and Jahn Teller distortion) 有關。由於 $(La_{1-x}Ca_x)MnO_3$ ($0.2 < x < 0.5$)，屬於鐵磁性龐磁阻材料，本研究乃保持錳系氧化物之主體結構 (MnO_6)，以較小之 Ca^{2+} 取代 $LaMnO_3$ 之 La^{3+} 位置，合成具無限多層之 $La_{0.6}Ca_{0.4}MnO_3$ 材料，藉以對 Mn 系化合物電洞導電行為之影響作一研究。此外亦合成具三度空間之 $LiMn_2O_4$ 材料，同樣利用鋰離子進出母體結構 (MnO_6) 中，引導錳價數改變，形成離子導電化合物。比較其具電洞導電與離子導電之錳系化合物之差異性。

三、結果與討論

組成為 $La_{0.6}Ca_{0.4}MnO_3$ 及 $LiMn_2O_4$ 之金屬氧化物乃以固態反應法製成，首先以 X 光粉末繞射儀測量，得知其樣品組成單相 (single phase)。見圖四之 X 光粉末繞射圖 (其中“+”字符號為實驗值，“直線”代表理論值，而於其下代表實驗值與理論值之偏差，且每個繞射峰下的小直線為理論模型下之繞射位置)，圖中 $La_{0.6}Ca_{0.4}MnO_3$ 為 Orthorhombic 結構，且其空間群為 $Pbnm$ ；而 $LiMn_2O_4$ 為 Cubic 結構，且其空間群為 $Fd\bar{3}m$ 。在 $La_{0.6}Ca_{0.4}MnO_3$ 中可知隨著鹼土族元素 Ca^{2+} 取代 La^{3+} ，因其離子半徑： Ca^{2+} (1.18 Å) 小於 La^{3+} (1.216 Å)，因此 $LaMnO_3$ 由 Orthorhombic 結構[7] ($a = 5.532(4)$ Å, $b = 5.738(1)$ Å, $c = 7.693(5)$ Å) 縮小晶格為 $a = 5.4509(2)$ Å, $b = 5.4658(2)$ Å, $c = 7.6985(2)$ Å 之 $La_{0.6}Ca_{0.4}MnO_3$ ，另一方面，具 $Fd\bar{3}m$ 空間群的尖晶石 (spinel) 結構 $LiMn_2O_4$ 乃為標準對稱結構

Cubic，其中氧離子位於 $32e$ 的立方最緊密排列位置，且鋰離子和錳離子則分別位於四面體位置 $8a$ 和八面體位置 $16d$ ， $a=b=c=8.2442(2)$ Å，精算時考量到鋰離子和錳離子有可能會互相取代，因此本實驗對其所在位置亦作佔有率 (occupancy) 的計算，可知 Li-O 鍵長為 $1.983(2)$ Å 與 Mn-O 鍵長為 $1.983(2)$ Å，鋰離子位於四面體位置則 O-Li-O 角度約為 109.471° 。

$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ 與 LiMn_2O_4 以能量散布分析儀 (energy dispersive X-ray spectrometer; EDS) 分析，結果見圖五，圖五(a)中， $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ 以其吸收峰面積可求得 La、Ca 之相對含量，由於氧元素有基板及空氣的干擾，其 EDS 吸收峰面積較不準確，圖五(b)中， LiMn_2O_4 由於鋰為輕元素，無法由 EDS 偵測其吸收峰，只表示樣品中存在 Mn 元素，且無其他金屬元素存在。

材料中錳的價數分析是一個非常重要的課題。因為合成樣品中，所存在的 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 之比例，對材料本身的特性有著重大的影響。價數分析的方法很多，有化學滴定法 (chemical titration)、電子光譜分析、X 光吸收邊緣光譜 (X-ray absorption near edge structure; XANES) 等。組成 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ 與 LiMn_2O_4 的樣品以 XANES 的方法，進行錳離子價數的分析。文獻中 1997 年 Subias 等人[8]，以 Mn K-edge X 光吸收邊緣光譜 (X-ray absorption near edge structure; XANES) 的方法，對一系列 LaMnO_3 - $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ - CaMnO_3 錳離子價數作分析，結果隨著取代量變大錳四價的吸收峰越向高能量移動。本研究另以 L-edge 亦得到相同之結果，由圖六，得知錳的 L-edge XANES 有兩個寬廣的吸收峰，即 Mn ($2p_{2/3,1/2}$) 其原因是由於 spin-orbital splitting 造成的，以 Mn_2O_3 (Mn^{3+}) 和 MnO_2 (Mn^{4+}) 之吸收峰能量為標準值，其 Mn $2p_{2/3}$ 的吸收峰在 MnO_2 為實線，在 Mn_2O_3 為虛線。圖中 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ 與 LiMn_2O_4 所呈現的吸收峰完全不同， $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ 樣品中由於 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 以 Double Exchange 作電洞的交換，因此其 Mn-O-Mn 之間電子為非定域化存在，利用內差法即可將樣品之吸收峰的能量定出，進而將得到錳的價數，約為 3.4(1)。但對於 LiMn_2O_4 樣品，由於 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 為定域化存在，其 Mn $2p_{2/3}$ 的吸收峰同時有 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的吸收峰，在此無法得知化合物中錳的價數[9]。本研究另以化學滴定法決定 Mn 之價數。其流程首先乃秤取適量樣品 (約 0.11g) 溶於過量之草酸鉀 ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 水溶液 (約 20mL) 並加入約 2 毫升濃硫酸，於水浴下加熱至 65°C 使樣品完全溶解，待 Mn^{IV} 還原為 Mn^{2+} ，此時溶液由灰黑色變成澄清透明無色，過量的草酸鉀 ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 溶液再以過錳酸鉀 (KMnO_4) 溶液滴定 (須在 65°C 以上進行)，經計算後所得 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ (Mn: 3.4+) 與 LiMn_2O_4 (Mn: 3.5+) 之 Mn 離子價數分別為 3.43 及 3.52，與理論之價數相符。

利用超導量子干涉儀 (SQUID) 測量 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ 與 LiMn_2O_4 樣品之磁性，以零場冷卻 (zero field cooled; ZFC) 的量測方式，於外加磁場為 0.1 特斯拉 (Tesla) 下，從 5 K 分別量測至

350 K 及 300 K。由圖七知其 LiMn_2O_4 其磁化量 (magnetization; emu/g) 較 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ 低許多。隨著溫度的下降， $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ 化合物有一明顯的順磁性到鐵磁性的變化，居禮轉換溫度約在 270 K。 LiMn_2O_4 樣品之磁性為順磁性到反鐵磁性的變化，但是反鐵磁性出現在低溫 (15 K)。以 Curie-Weiss Law 計算 LiMn_2O_4 磁性，得其 Weiss 常數 (θ) 為 -244，與文獻[10]相符，因其 θ 值為負，故低溫反鐵磁性較鐵磁性佔優勢。當 Mn-Mn 的鍵結來自於 Mn^{3+} ($t_{2g}^3 e_g^1$) 及 Mn^{4+} ($t_{2g}^3 e_g^0$) 的 e_g 軌域鍵結時，半填滿的 t_{2g} 軌域其電子互為反自旋磁性，而使 Mn-Mn 形成反鐵磁特性。但是當 Mn-O-Mn 鍵角為 90° 時，Mn 的 e_g 軌域與 O 的 $2p$ 軌域鍵結形成 σ 鍵，相鄰 Mn 的 t_{2g} 軌域形成 π 鍵，由於 Mn^{4+} ($t_{2g}^3 e_g^0$) 的 e_g 為空軌域，因此 Mn^{4+} -O- Mn^{4+} 之間會因半填滿的 t_{2g} 軌域形成鐵磁性，另一方面， Mn^{3+} ($t_{2g}^3 e_g^1$) 有電子佔於 e_g 軌域，此時有兩種鍵結效應產生 (Mn^{3+} -O- Mn^{3+} 及 Mn^{3+} -O- Mn^{4+})，皆會因 e_g 軌域鍵結而形成反鐵磁特性[10]。室溫下其磁距約為 $4.4 \mu_B$ ，而 Mn^{3+} 與 Mn^{4+} 之理論磁距約為 $4.9 \mu_B$ 與 $3.87 \mu_B$ 。以內插法計算樣品價數約為 3.5+。

電阻的量測結果中， $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ 磁阻降值 (MR%) 的大小乃是測量磁阻化合物的重要指標。

$$\text{MR} \% = \left[\frac{\Delta\rho}{\rho} \right] / \left[\frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(0)} \right] \times 100 \%$$

其中 MR % 表示磁阻降，而 $\rho(H)$ 和 $\rho(0)$ 分別代表在某一特定溫度下，外加磁場為 H 與磁場為零的電阻值。由圖八之電阻和溫度的關係得知，在溫度為 217 K 時樣品 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ 的電阻呈現半導體至金屬的轉變。若將樣品置於 1.5 T 下，其於此溫度下具 13 % 之磁阻降。 LiMn_2O_4 電阻與外加磁場及溫度之關係見圖九。由圖中所示其為一半導體，且並無磁阻降的特性，反因外加磁場而使材料電阻變大，於溫度約為 290 K 時，電阻出現一轉折點，表示材料可能因溫度變化使結構中 Mn^{3+} 因 Jahn-Teller distortion 造成鍵結扭曲而呈現相變化的現象，使得電荷傳導上不易電阻值升高，如圖九，電阻與溫度圖形所示。文獻[10]中當材料本身以鋰離子取代 (Li/Mn = 1.10/2) 至錳的位置 (16d) 時，使價數提昇，其電阻與溫度圖形沒有轉折點，如此可證明其相變來源可能為錳三價於結構上之影響。

四、結論

本研究合成具無限多層之 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ 材料，是以較小之鈣 (Ca) 離子取代鏷 (La) 離子，藉以改變其成分，進而探討電性與磁性之變化，瞭解導電機制。另一方面合成具三度空間之 LiMn_2O_4 材料，利用鋰離子進出 MnO_6 中，形成離子導電化合物。

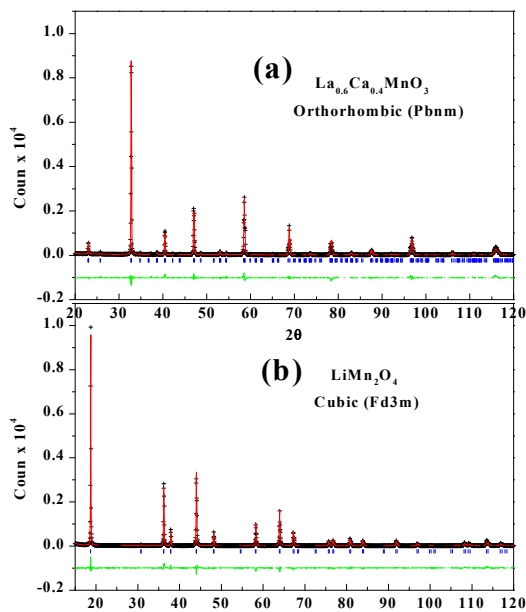
本研究藉由同步輻射光源發現錳氧化物中 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ 材料之錳離子為非定域化於 Mn^{3+} 與 Mn^{4+} 之間，而 LiMn_2O_4 材料則為定域化於結構中。

五、計畫成果自評

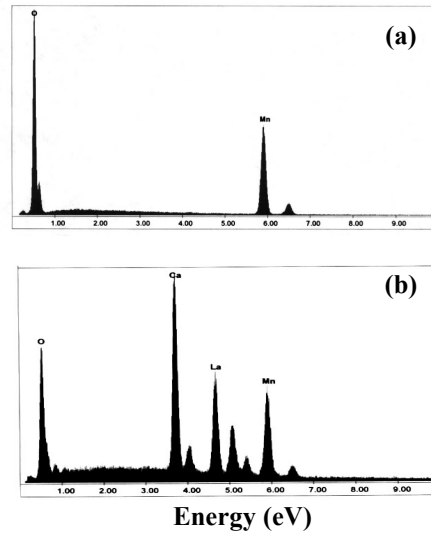
本研究內容與原計畫完全符合，達成原預期之目標，部分研究成果已發表三篇論文於國際期刊[11-13]。

六、參考文獻

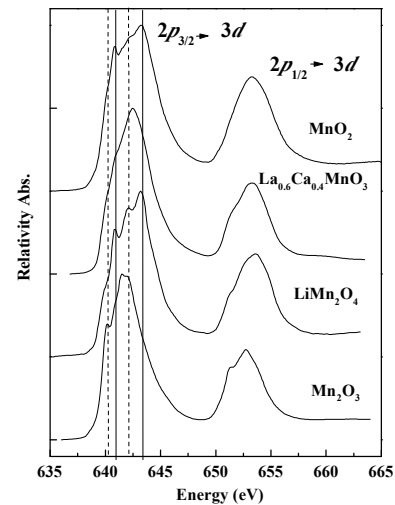
- [1] C. Zener, Phys. Rev. **82**, 403 (1951).
- [2] P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao and S-W. Cheong, Phys. Rev. Lett. **75**, 3336 (1995).
- [3] I. Isaac and J. P. Franck, Phys. Rev. B. **57**, R5602 (1998).
- [4] S. Mori, C. H. Chen and S-W Cheong, Nature **392**, 473 (1998).
- [5] M. M. Thackeray, W. I. F. David, P. G. Bruce and J. B. Goodenough, Mater. Res. Bull. **18**, 461 (1983).
- [6] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman and J. B. Goodenough, Mater. Res. Bull. **15**, 783 (1980).
- [7] J. Topfer and J. B. Goodenough, J. Solid State Chem. **130**, 117 (1997).
- [8] G. Subias, J. Gfarcia, M. G. Proietti and J. Blasco, Phys. Rev. B **52**, 8183 (1997).
- [9] M. J. Katz, R. C. Charke and W. F. Nye, Anal. Chem. **28**, 507 (1956).
- [10] Y. Shimakawa, T. Numata and J. Tabuchi, J. Solid State Chem. **131**, 138 (1997).
- [11] R. S. Liu, C. H. Shen, S. F. Hu, J. G. Lin and C. Y. Huang, 2000, Jpn. J. Appl. Phys (in press).
- [12] C. H. Shen, R. S. Liu, R. Gundakaram, S. F. Hu, J. G. Lin, C. Y. Huang and C. M. Wang, 2000, submitted to Material Chemistry and Physics.
- [13] R. S. Liu, C. H. Shen and S. F. Hu, 2000, submitted to J. Inorg. Materials.



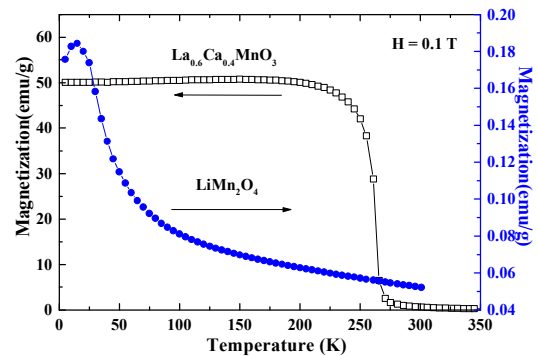
圖四 (a) $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ 及 (b) LiMn_2O_4 之 X 光粉末繞射圖



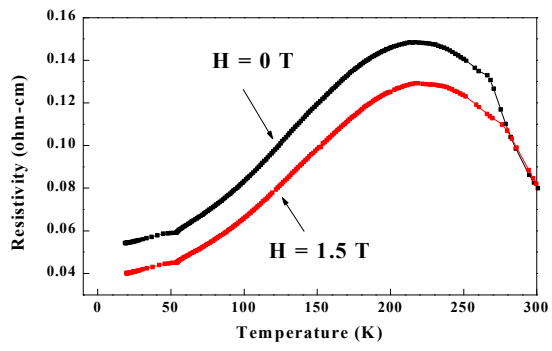
圖五 EDS 分析圖 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ 與 (b) LiMn_2O_4



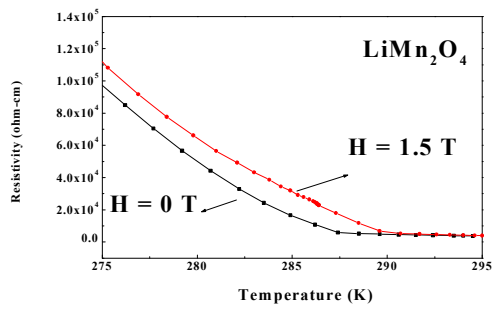
圖六 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ 及 LiMn_2O_4 之 XANES 光譜 (其中實線為 Mn^{4+} 虛線為 Mn^{3+})



圖七 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ 之與 LiMn_2O_4 於 $H = 0.1 \text{ T}$ 時之磁化量



圖八 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ 之電阻與溫度關係圖



圖九 LiMn_2O_4 之電阻與溫度關係圖