

# Ag 掺杂对 $\text{La}_{2/3}\text{A}_{1/3}\text{MnO}_3$ (A=Ca、Sr、Ba) 材料电学性能的影响

刘 翔, 晏益志, 陈清明, 张 辉, 曹明刚, 张少春

(昆明理工大学 材料科学与工程学院, 昆明 650093)

**摘 要:** 采用化学共沉淀法制备了  $\text{La}_{2/3}\text{A}_{1/3}\text{MnO}_3\text{:Ag}_x$  (A=Ca、Sr、Ba, LAMO:Ag<sub>x</sub>,  $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$  mol%) 多晶复合材料。XRD 结果表明实验制备了纯相 LAMO:Ag<sub>x</sub> 样品, Ag<sup>+</sup>离子 A 位替代致使 LCaMO:Ag<sub>x</sub> 和 LSrMO:Ag<sub>x</sub> 晶格常数和晶胞体积发生微小膨胀, LBaMO:Ag<sub>x</sub> 晶格常数和晶胞体积发生微小收缩;  $R$ - $T$  测试结果表明 LCaMO:Ag<sub>x</sub> 的电阻温度系数(Temperature Coefficient of Resistance, TCR)数值在  $x=0.4$ 、 $T_k=271.3$  K ( $T_k$  为 TCR 位于最大值时对应的温度数值)时具有最大值为 28%/K。SEM 分析结果表明, 随着 Ag 掺杂量增加, LCaMO 晶粒尺寸增大, 晶粒均匀性和规则性得以改善, 晶化质量得到提高。通过 Ag 微观掺杂机制对 LAMO 复合材料的 TCR 数值增强进行了分析讨论。

**关 键 词:**  $\text{La}_{2/3}\text{A}_{1/3}\text{MnO}_3$ ; Ag 掺杂; 电阻温度系数; 金属绝缘转变温度

中图分类号: TB321 文献标识码: A

## Effects of Ag Doping on the Electrical Properties of $\text{La}_{2/3}\text{A}_{1/3}\text{MnO}_3$ (A=Ca, Sr, Ba) Composites Materials

LIU Xiang, YAN Yi-Zhi, CHEN Qing-Ming, ZHANG Hui, CAO Ming-Gang, ZHANG Shao-Chun

(Faculty of material science and engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract:**  $\text{La}_{2/3}\text{A}_{1/3}\text{MnO}_3\text{:Ag}_x$  (A=Ca, Sr, Ba, LAMO:Ag<sub>x</sub>,  $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ , mol%) composites materials were prepared successfully by co-precipitation route. XRD results showed that the pure phase LAMO:Ag<sub>x</sub> samples were obtained. By substitution of A site with Ag ion, the crystal lattice and cell volume were expanded slightly for LCaMO:Ag<sub>x</sub> and LSrMO:Ag<sub>x</sub>, but shrunked slightly for LBaMO:Ag<sub>x</sub>.  $R$ - $T$  measurement results showed that the maximum temperature coefficient of resistance (TCR) of LCaMO:Ag<sub>x</sub> composites reached 28%/K as  $x=0.4$ ,  $T_k=271.3$  K ( $T_k$ : temperature at the maximum TCR value). SEM images showed that for LCaMO composites, the particle size were enlarged. The uniform, homogeneity and crystal quality were improved with increase of Ag doping. The TCR enhancement of LAMO:Ag<sub>x</sub> composites are discussed by the microscopic mechanism with Ag doping.

**Key words:**  $\text{La}_{2/3}\text{A}_{1/3}\text{MnO}_3$ ; silver doping; temperature coefficient of resistance; metal insulator transition temperature

$\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  (A=Ca、Sr、Ba..., LAMO) 材料具有超巨磁电阻效应(Colossal Magnetoresistance, CMR)<sup>[1-3]</sup>和激光感生热电电压(Laser Induced Voltage, LIV)效应<sup>[4-10]</sup>, 可以广泛应用于制作光电快速

器件<sup>[7, 9, 11]</sup>、超巨磁电阻测辐射热仪<sup>[12-16]</sup>、磁存储器件<sup>[17-20]</sup>和自旋阀器件<sup>[21-22]</sup>等, 具有较大的理论研究和应用价值。为了应用于近室温红外探测器件, LAMO 材料必须具有高 TCR 数值和接近室温的金

收稿日期: 2013-04-02; 收到修改稿日期: 2013-06-27

基金项目: 国家自然科学基金(50974066); 云南省自然科学基金(2009ZC013M)

National Natural Science Foundation of China (50974066); Natural Science Foundation of Yunnan Province (2009ZC013M)

作者简介: 刘 翔(1973-), 男, 副教授. E-mail: lxjim@126.com

属绝缘转变温度( $T_p$ )。Awana 等<sup>[12, 14, 23]</sup>采用固相法对 Ag 掺杂  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  材料进行了系统研究, 其中  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3:\text{Ag}_{0.4}$  材料的 TCR 为 15%/K、 $T_p$  约为 270 K, 这是目前锰氧化物多晶材料近室温 TCR 最高数值;  $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3:\text{Ag}_{0.4}$  材料的 TCR 为 1.8%/K、 $T_p$  约为 300 K;  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3:\text{Ag}_{0.4}$  材料的 TCR 为 2.24%/K、 $T_p$  约为 360 K。Huang 等<sup>[24]</sup>采用溶胶-凝胶法对 Ag 掺杂  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  材料进行了研究, 发现 10wt%Ag 掺杂量使  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  材料的居里温度( $T_c$ )从 272 K 提升到了 290 K,  $T_p$  也提高了 100 K, 电导率增加了 3 个数量级。Awana 等<sup>[13]</sup>通过 Ag 掺杂调制优化了  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3(\text{Ag})$  多晶材料的磁输运性质, 同时调节 Sr 和 Ag 组分可以获得室温 TCR 大数值和低场磁电阻。 $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.20}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3:\text{Ag}_{0.20}$  材料在近室温附近(300 K)发生了明显的金属绝缘转变,  $\text{Sr}^{2+}$  离子替代  $\text{Ca}^{2+}$  离子可以有效控制  $T_p$ , 优化的 TCR 数值在室温 300 K 下达到 9%/K, 其室温磁电阻 MR% 在 5 和 10 kOe 磁场下分别为 20% 和 30%。Yadav 等<sup>[25]</sup>报道了  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3(0 \leq x \leq 0.3)$  材料体系宽范围磁电阻和高 TCR 特性, 1100 °C 烧结处理的  $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$  复合材料具有 11%/K 的 TCR 数值, 其对应的峰值温度较低, 只有 230 K。综上所述, 目前对于 LAMO 材料体系电学性能的研究, 仍然存在近室温 TCR 数值较低或 TCR 数值远离室温两个问题, 这在某种程度上限制了 LAMO 材料在近室温和高灵敏 Bolometer 等红外探测器件上的应用。

本工作采用化学共沉淀法制备了  $\text{La}_{2/3}\text{A}_{1/3}\text{MnO}_3:\text{Ag}_x(\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{LAMO}:\text{Ag}_x, x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4\text{mol}\%)$  多晶复合材料, 系统研究和筛选了 LAMO 材料体系, 并使用 X 射线衍射仪和标准四线法  $R$ - $T$  测量系统对其结构及电输运性质进行了表征。

## 1 实验方法

采用化学共沉淀法制备  $\text{La}_{2/3}\text{A}_{1/3}\text{MnO}_3:\text{Ag}_x(\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{LAMO}:\text{Ag}_x, x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4\text{mol}\%)$  多晶复合材料, 原料采用分析纯硝酸银( $\text{AgNO}_3$ )、硝酸镧( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )、醋酸锰( $\text{Mn}(\text{CH}_3 \cdot \text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )、硝酸钙( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ )、硝酸钡( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ )和硝酸锶( $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ )。按化学计量比称量原料, 分别溶解于烧杯中, 将反应完全的混合物静置沉降, 沉降物离心过滤放入培养皿, 60 °C 烘干处理后在 900 °C 下预烧 12 h, 然后通过 769YP-24B 型粉末压片机在 16 MPa

压力下压成薄片, 最后经 1200 °C 烧结 24 h, 获得系列  $\text{LAMO}:\text{Ag}_x$  多晶复合材料。

利用 BDX3200 型 X 射线衍射仪(北京大学仪器厂,  $\text{CuK}_\alpha$  线, 波长为 0.154056 nm)对制成的多晶材料结构进行表征; 采用标准四线法  $R$ - $T$  测量系统(Keithley2000 万用表、恒流源, 液氮制冷)检测其电学性能; 另外, 用 Philips XL30E 扫描电子显微镜观察样品微区表面形貌。

## 2 结果及讨论

图 1 给出了  $\text{LAMO}:\text{Ag}_x$  多晶复合材料的 XRD 图谱, 其中  $\Delta$  为 Ag 的峰, 其余均为 LAMO 对应的衍射峰。从图 1 可以看出, 所得  $\text{LCaMO}:\text{Ag}_x$  样品为正交立方结构、属 Pbnm 空间群,  $\text{LBaMO}:\text{Ag}_x$ 、 $\text{LSrMO}:\text{Ag}_x$  样品为正交菱面体结构、属  $R3c$  空间群。随着 Ag 掺杂量的增加,  $\text{LAMO}:\text{Ag}_x$  多晶复合材料中金属 Ag 特征峰衍射强度逐渐增强。由布拉格方程和晶面间距公式可算得  $\text{LAMO}:\text{Ag}_x$  多晶复合材料的晶格常数和晶胞体积如表 1 所示。从表 1 可以看出:  $\text{LCaMO}:\text{Ag}_x$  和  $\text{LSrMO}:\text{Ag}_x$  多晶复合材料的晶格常数和晶胞体积随着 Ag 掺杂量的增加而发生微小的膨胀,  $\text{LBaMO}:\text{Ag}_x$  多晶复合材料的晶格常数和晶胞体积随着 Ag 掺杂量的增加而发生微小的收缩, 这是由于  $\text{Ag}^+$  离子半径为 0.128 nm、 $\text{La}^{3+}$  离子半径为 0.103 nm、 $\text{Ca}^{2+}$  离子半径为 0.100 nm、 $\text{Sr}^{2+}$  离子半径为 0.118 nm、 $\text{Ba}^{2+}$  离子半径为 0.135 nm,  $\text{Ag}^+$  进入晶格主要替代 A 位  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  和  $\text{Ba}^{2+}$  格点, 致使 A 位离子半径小于  $\text{Ag}^+$  离子半径的  $\text{LCaMO}:\text{Ag}_x$  和  $\text{LSrMO}:\text{Ag}_x$  复合材料晶格和晶胞体积产生膨胀, 而离子半径大于  $\text{Ag}^+$  离子半径的  $\text{LBaMO}:\text{Ag}_x$  复合材料晶格和晶胞体积产生收缩。

图 2 为  $\text{LAMO}:\text{Ag}_x$  多晶复合材料的电阻温度曲线。从图 2 并结合表 2 可以看出:  $\text{LSrMO}:\text{Ag}_x$  的  $T_p$  值相对较大(按照 Urushibara 等报道,  $\text{LSrMO}$  材料的  $T_p$  值位于曲线斜率刚刚发生转变的位置<sup>[26]</sup>), 在 370 K 附近发生金属绝缘转变;  $\text{LCaMO}:\text{Ag}_x$  的  $T_p$  值相对较小, 在 276 K 附近发生金属绝缘转变; 而  $\text{LBaMO}:\text{Ag}_x$  材料的  $T_p$  值大约在 310 K 附近, 位于 200~250 K 位置的转变可能是由于晶粒间的库仑带隙存在、增加了隧道势垒、颗粒界面散射而引起的<sup>[24]</sup>。在  $T_p$  值附近发生金属绝缘相变的曲线斜率最陡的是  $\text{LCaMO}:\text{Ag}_x$ , 最为平缓的是  $\text{LBaMO}:\text{Ag}_x$ 。 $\text{LBaMO}:\text{Ag}_x$  样品的电阻值比  $\text{LCaMO}:\text{Ag}_x$  和  $\text{LSrMO}:\text{Ag}_x$  样品电阻值要大 1~3 个数量级。综合以上结果可知:

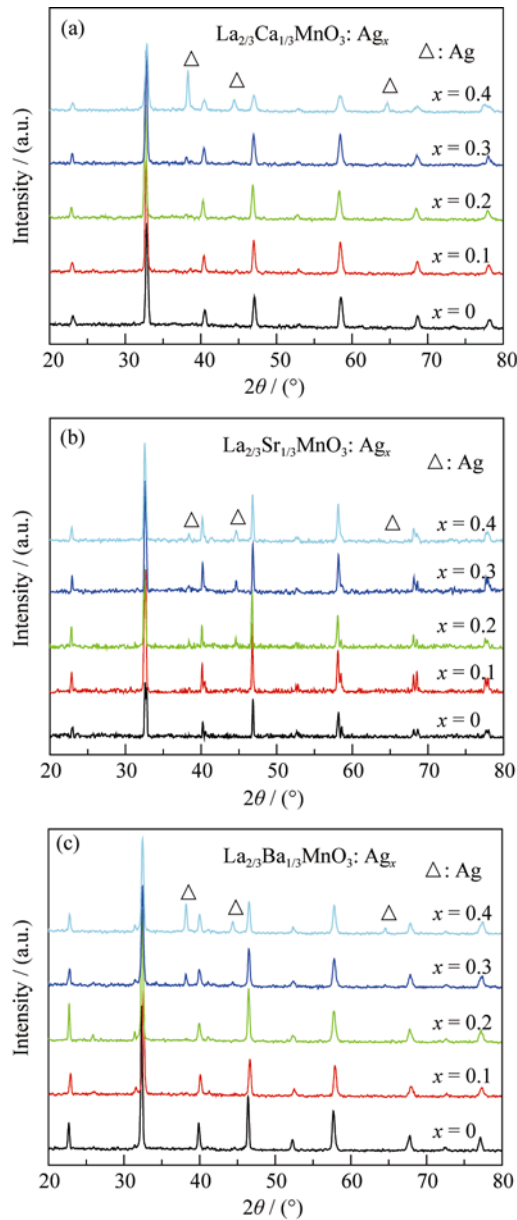


图 1 室温  $\text{La}_{2/3}\text{A}_{1/3}\text{MnO}_3\text{:Ag}_x$  (A=Ca、Sr、Ba, LAMO:Ag<sub>x</sub>) 多晶复合材料的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of  $\text{La}_{2/3}\text{A}_{1/3}\text{MnO}_3\text{:Ag}_x$  (A=Ca, Sr, Ba, LAMO:Ag<sub>x</sub>) polycrystalline composites at room temperature

LAMO:Ag<sub>x</sub> 三种多晶复合材料中, LSrMO:Ag<sub>x</sub> 样品的  $T_p$  值最高且远高于室温, LCaMO:Ag<sub>x</sub> 样品的  $T_p$  值最低且接近于室温。

图 3 为 LAMO:Ag<sub>x</sub> 多晶复合材料的 TCR 曲线。 $T_k$  为 TCR 位于最大值时对应的温度数值。从图 3 并结合表 2 可以看出: LCaMO:Ag<sub>x</sub> 样品的 TCR 数值相对较大,  $x=0.4$ 、 $T_k$  为 271.3 K 时, TCR 值最大, 为 28%/K; LBaMO:Ag<sub>x</sub> 样品的 TCR 数值相对较小,  $x=0.4$ 、 $T_k$  为 211.8 K 时, TCR 值为 0.86%/K; LSrMO:Ag<sub>x</sub> 样品的 TCR 数值介于 LCaMO:Ag<sub>x</sub> 和 LBaMO:Ag<sub>x</sub> 样品之间,  $x=0.4$ 、 $T_k$  为 368 K 时, TCR 值为 2.7%/K。LCaMO:Ag<sub>0.4</sub> 的 TCR 数值优于 Awana 等<sup>[12-14, 23, 25]</sup>报道的 TCR 最大数值(15%/K,  $T_k=270$  K), 这为用于制作高灵敏和快响应的超巨磁电阻测热辐射仪提供了材料储备。

图 4 为 LCaMO:Ag<sub>x</sub> 多晶复合材料的 SEM 照片。随着 Ag 掺杂量的增加, Ag 杂质促使晶粒尺寸增大, 改善了 LCaMO:Ag<sub>x</sub> 多晶复合材料的晶粒均匀性和规则性, 提高了晶化质量, 这些都是 LCaMO:Ag<sub>x</sub> 电学性能改善的原因, 与 Huang<sup>[24]</sup>、Awana<sup>[13, 25]</sup>等的实验结果相符。

共沉淀法制备的 LAMO:Ag<sub>x</sub> 复合材料, 当  $x=0$  变化到  $x=0.40$ , LCaMO:Ag<sub>x</sub> 的  $T_p$  数值在 276 K 附近变化; LSrMO:Ag<sub>x</sub> 的  $T_p$  数值在 370 K 附近变化; LBaMO:Ag<sub>x</sub> 的  $T_p$  数值在 310 K 附近变化。利用共沉淀法合成制备的粉末颗粒较小, 陶瓷样品致密度较高, 对提高  $T_p$  附近金属绝缘相变曲线斜率的作用比较明显。Ag 掺杂有效改善了 LAMO:Ag<sub>x</sub> 多晶复合材料的导电性能。在 LAMO:Ag<sub>x</sub> 复合材料中, Ag 杂质主要以三种方式存在: 第一种是替位掺杂, 钙钛矿结构锰氧化物涉及到  $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$  之间通过氧位的双交换作用以及与晶格畸变有关的 Jahn-Teller 效应, 在 LAMO:Ag<sub>x</sub> 样品中, Ag<sup>+</sup> 对 La<sup>3+</sup>

表 1  $\text{La}_{2/3}\text{A}_{1/3}\text{MnO}_3\text{:Ag}_x$  (A=Ca、Sr、Ba, LAMO:Ag<sub>x</sub>) 多晶复合材料晶格常数及晶胞体积计算结果  
Table 1 Lattice parameters of  $\text{La}_{2/3}\text{A}_{1/3}\text{MnO}_3\text{:Ag}_x$  (A=Ca, Sr, Ba, LAMO:Ag<sub>x</sub>) composites

x	LCaMO:Ag <sub>x</sub> (Pbnm)				LSrMO:Ag <sub>x</sub> (R3c)			LBaMO:Ag <sub>x</sub> (R3c)		
	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm <sup>3</sup>	a=b/nm	c/nm	V/nm <sup>3</sup>	a=b/nm	c/nm	V/nm <sup>3</sup>
0	0.544	0.545	0.769	0.22799	0.549	1.337	0.34872	0.554	1.355	0.36016
0.1	0.545	0.545	0.770	0.22871	0.549	1.338	0.34926	0.554	1.355	0.36016
0.2	0.546	0.546	0.773	0.23044	0.550	1.335	0.34973	0.554	1.354	0.35989
0.3	0.546	0.546	0.774	0.23074	0.550	1.336	0.35000	0.554	1.354	0.35989
0.4	0.546	0.547	0.774	0.23116	0.550	1.341	0.35130	0.554	1.353	0.35962

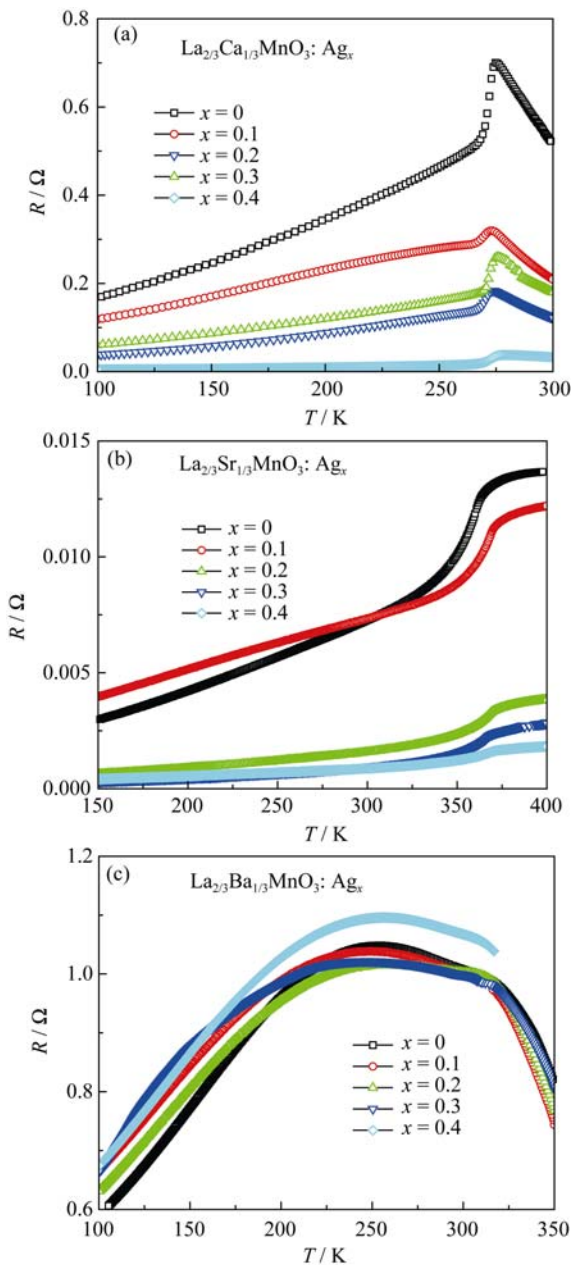


图 2  $\text{La}_{2/3}\text{A}_{1/3}\text{MnO}_3\text{:Ag}_x$  ( $\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{LAMO:Ag}_x$ ) 多晶复合材料的  $R$ - $T$  测试曲线

Fig. 2  $R$ - $T$  curves of  $\text{La}_{2/3}\text{A}_{1/3}\text{MnO}_3\text{:Ag}_x$  ( $\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{LAMO:Ag}_x$ ) polycrystalline composites

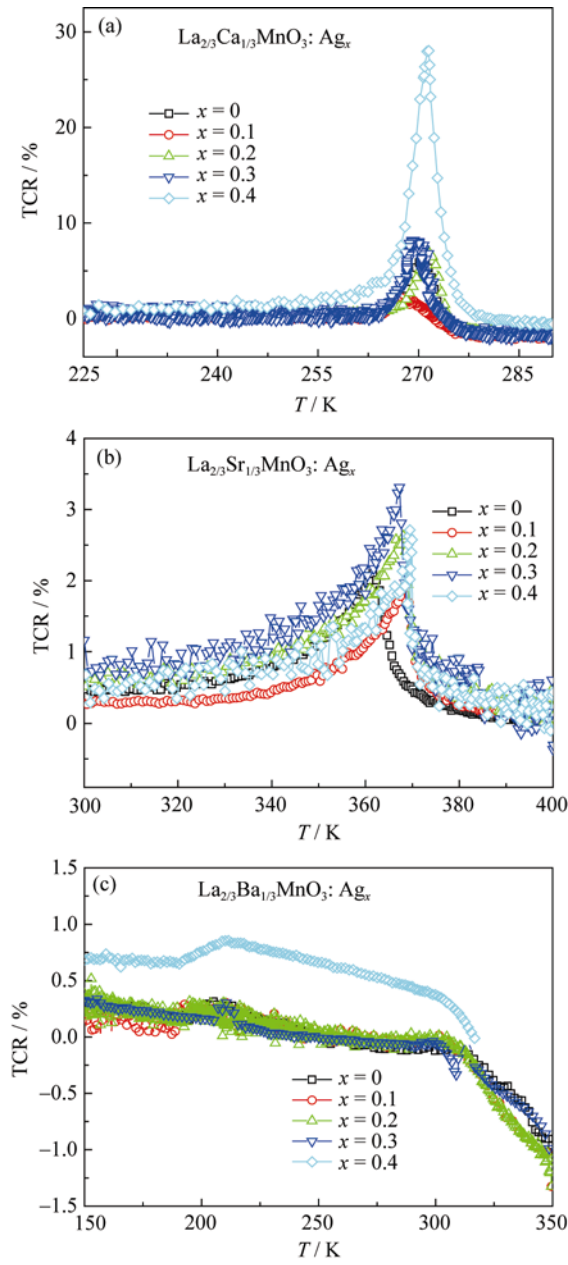


图 3  $\text{La}_{2/3}\text{A}_{1/3}\text{MnO}_3\text{:Ag}_x$  ( $\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{LAMO:Ag}_x$ ) 多晶复合材料的 TCR 曲线

Fig. 3 TCR curves of  $\text{La}_{2/3}\text{A}_{1/3}\text{MnO}_3\text{:Ag}_x$  ( $\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{LAMO:Ag}_x$ ) polycrystalline composites

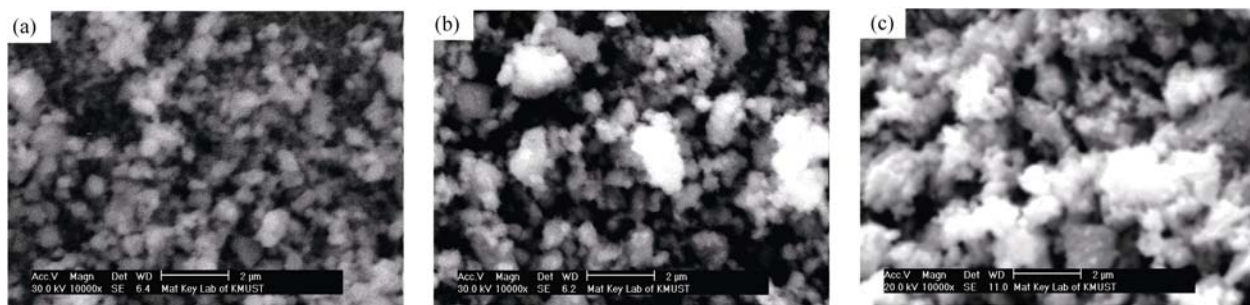
表 2  $\text{La}_{2/3}\text{A}_{1/3}\text{MnO}_3\text{:Ag}_x$  ( $\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{LAMO:Ag}_x$ ) 多晶复合材料  $T_p$ 、TCR 及  $T_k$  数值表

Table 2  $T_p$ , TCR and  $T_k$  of  $\text{La}_{2/3}\text{A}_{1/3}\text{MnO}_3\text{:Ag}_x$  ( $\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{LAMO:Ag}_x$ ) composites

x	LCaMO:Ag <sub>x</sub> (Pbnm)			LSrMO:Ag <sub>x</sub> (R3c)			LBaMO:Ag <sub>x</sub> (R3c)		
	$T_p/\text{K}$	TCR/(% · K <sup>-1</sup> )	$T_k/\text{K}$	$T_p/\text{K}$	TCR/(% · K <sup>-1</sup> )	$T_k/\text{K}$	$T_p/\text{K}$	TCR/(% · K <sup>-1</sup> )	$T_k/\text{K}$
0	276.5	6.1	270.6	367	2.1	361.2	315.7	0.3	205
0.1	273.3	2.2	267.4	371	1.9	368.8	315.7	0.23	211
0.2	275.4	6.8	271.6	372	2.6	368.1	312.9	0.31	210
0.3	274.4	7.9	268.7	370	3.3	367.3	314.5	0.35	210
0.4	279.6	28	271.3	371	2.7	368	309.9	0.86	211.8

\* $T_k$  is the temperature at the maximum TCR value



图 4 LCaMO:Ag<sub>x</sub> 多晶复合材料的 SEM 照片Fig. 4 SEM images of LCaMO:Ag<sub>x</sub> polycrystalline composites(a)  $x=0$ ; (b)  $x=0.2$ ; (c)  $x=0.4$ 

和  $\text{A}^{2+}$  位的部分替代提高了  $\text{Mn}^{4+}$  离子浓度、增强了 LAMO 复合材料的电阻和  $T_p$  位置附近金属绝缘转变的剧烈程度, 从而提高样品的 TCR 数值<sup>[12]</sup>。第二种是晶界析出, 富余的 Ag 杂质在晶界处堆积, Gross 等<sup>[27]</sup>指出: 低于  $T_c$  温度时, LAMO 材料通过高阻晶界势垒层表现出非欧姆、隧穿输运性质; 高于  $T_c$  温度时, 非线性输运性质和附加晶界电阻消除, 这是由于只有几纳米宽度的晶界层在低于  $T_c$  温度时仍然保持顺磁态(PM)而造成的。在低于  $T_c$  温度时, 提高相邻铁磁态(FM)晶粒的功函数而使晶界薄层形成电荷耗尽层, 通过耗尽层的输运性受到局域态阶梯通道的控制。LAMO 作为还原物, 使部分 Ag 以金属原子的形式存在于晶界或缺陷集中处<sup>[28]</sup>, Ag 组分增强晶格连通性、提升了晶界效应, 这是 Ag 掺杂有效改善 LAMO 复合材料电输运性质的另一个原因。掺 Ag 之后的  $R-T$  曲线的峰形比掺 Ag 之前的陡峭, 造成 TCR 数值较大, 这是由于 Ag 的掺入促使样品晶粒长大、体系致密度提高、晶界导通性增强和 A 位替代  $\text{Mn}^{4+}$  离子浓度增强, 在几种因素联合作用下, 钙钛矿锰氧化物的  $R-T$  转变温度较高、转变区域较窄, 在相变温度点附近伴随巨大的电阻转变, 曲线变得异常陡峭, 这说明掺 Ag 的样品对温度的敏感度提高。LAMO 多晶复合材料的  $T_p$ 、 $T_c$  等物性强烈依赖于材料微结构和组分<sup>[24, 29-31]</sup>。金属 Ag 存在于晶界中, 作为一个非磁性的散射中心, 导致电子自旋无序度增大, 增大了自旋相关散射效应。而且, 由于 Ag 金属相的引入, 电流多了一条传输的通路, 可以有效地降低材料的电阻率。这些情况在  $x=0.40$  时表现得尤为明显。第三种是间隙掺杂, 根据晶体理论对  $\text{ABO}_3$  结构计算可知约有 72% 的空间被 LAMO 原子所占据, 剩余约 28% 的空间可以被 Ag 杂质填充, 再按照固体理论刚体模型进行计算可知, 虽然  $\text{O}^{2-}$  离子半径为 0.140 nm,  $\text{Ag}^+$  离子半径相对较小为 0.128 nm, 但是由于 LAMO 的密堆积结构只允许半径小于 0.022 nm 的

离子填充, 因此  $\text{Ag}^+$  离子理论上是不可能以填隙原子的方式进入 LAMO 晶格间隙。

### 3 结论

采用化学共沉淀法制备了钙钛矿结构 LAMO: Ag<sub>x</sub> (A=Ca、Sr、Ba,  $x=0$ 、0.1、0.2、0.3、0.4, mol%) 多晶复合材料, 研究了 Ag 掺杂对 LAMO: Ag<sub>x</sub> 复合材料结构、电学性能的影响, 结果表明:

1)  $\text{Ag}^+$  离子 A 位替代致使 LCaMO: Ag<sub>x</sub> 和 LSrMO: Ag<sub>x</sub> 晶格常数和晶胞体积发生微小膨胀, LBaMO: Ag<sub>x</sub> 晶格常数和晶胞体积发生微小收缩。

2) Ag 掺杂有效增强了 LAMO: Ag<sub>x</sub> 复合材料的电学性能, LCaMO: Ag<sub>x</sub> 的 TCR 数值在  $x=0.4$ 、 $T_k=271.3$  K 时, 具有最大值为 28%/K。

3) Ag 掺杂增大了 LCaMO: Ag<sub>x</sub> 晶粒尺寸, 改善了晶粒均匀性和规则性, 提高了晶化质量。

4) Ag 掺杂的微观机制是以 A 位  $\text{La}^{3+}$  和  $\text{A}^{2+}$  离子替代和晶界析出两种方式为主。

### 参考文献:

- [1] Helmolt R V, Wecker J, Holzapfel B, *et al.* Giant negative magnetoresistance in perovskitelike  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$  ferromagnetic films. *Phys. Rev. Lett.*, 1993, **71**(14): 2331–2333.
- [2] Siwach P K, Goutam U K, Srivastava P, *et al.* Colossal magnetoresistance study in nanophase  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  manganite. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2006, **39**(1): 14–20.
- [3] Fontcuberta J, Martínez B, Seffar A, *et al.* Colossal magnetoresistance of ferromagnetic manganites: structural tuning and mechanism. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **76**(7): 1122–1125.
- [4] Zhang P, Zhu S, Liu X, *et al.* Effect thermal annealing on structural, electrical and magnetic properties on Ag-doped  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  thin films grown on  $\text{LaAlO}_3$  substrates. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2006, **45**(2A): 726–729.
- [5] Habermeier H, Li X H, Zhang P X, *et al.* Anisotropy of thermoe-

- lectric properties in  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  thin films studied by laser-induced transient voltages. *Solid State Commun.*, 1999, **110**(9): 473–478.
- [6] Li X H, Habermeier H, Zhang P X J. Laser-induced off-diagonal thermoelectric voltage in  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  thin films. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2000, **211**(1/2/3): 232–237.
- [7] Zhang P X, Habermeier H. Atomic layer thermopile materials physics and application. *Journal of Nanomaterials*, **2008**(5): 329601–329612.
- [8] Zhang P X, Wang C, Tan S L, *et al.* Improving the performance of thermoelectric devices by doping Ag in  $\text{LaPbMnO}_3$  thin films. *J. Cryst. Growth*, 2008, **310**(11): 2732–2737.
- [9] Zhang P, Wang C, Zhang G Y, *et al.*  $\text{LaCaMnO}_3$  thin film laser energy/power meter. *Optics & Laser Technology*, 2004, **36**(4): 341–343.
- [10] Zhao K, He M, Lv H B. Reversal transient laser-induced voltage in  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  films. *Chinese. Phys.*, 2007, **16**(3): 0840–0842.
- [11] Zhang G Y, Zheng H R, Zhang X Y, *et al.* Time-integral type strongly correlated electronic thin-film laser energy mete. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 2012, **108**(3): 649–655.
- [12] Awana V P S, Tripathi R, Balamurugan S, *et al.* Magneto transport of high TCR (temperature coefficient of resistance)  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ : Ag polycrystalline composites. *Solid State Commun.*, 2006, **140**(9/10): 410–415.
- [13] Awana V P S, Tripathi R, Kumar N, *et al.* Magnetotransport of  $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3(\text{Ag})$ : a potential room temperature bolometer and magnetic sensor. *J. Appl. Phys.*, 2010, **107**(9): 09D7231–1–3.
- [14] Tripathi R, Awana V P S, Kishan H, *et al.* Search for room temperature high-TCR manganite/silver composites. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2008, **320**(10): L89–L92.
- [15] Todd M A, Donohue P P, Wright P J, *et al.* Colossal magnetoresistive manganite thin-films for infrared detection and imaging. *Ann. Phys-berlin.*, 2004, **13**(12): 48–51.
- [16] Sukhorukov Y P, Telegin A V, Granovskii A B, *et al.* Magnetorefractive effect in  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  in the infrared spectral range. *J. Exp. Theor. Phys.*, 2010, **111**(3): 355–362.
- [17] Mansuri I, Varshney D, Kaurav N, *et al.* Effects of A-site disorder on magnetic, electrical and thermal properties of  $\text{La}_{0.5-x}\text{Ln}_x\text{Ca}_{0.5-y}\text{Sr}_y\text{MnO}_3$  manganites. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2011, **323**(3/4): 316–323.
- [18] Venkataiah G, Huang J C P. Low temperature resistivity minimum and its correlation with magnetoresistance in  $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$  nanomanganites. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2010, **322**(4): 417–423.
- [19] Nagabhushana B, Sreekanthchakradhar R, Ramesh K, *et al.* Magnetoresistance studies on barium doped nanocrystalline manganite. *J. Alloys Compd.*, 2008, **450**(1/2): 364–368.
- [20] Kumar R, Gupta A, Singh D, *et al.* Current-induced effect on resistivity and magnetoresistance of  $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$  manganite. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2008, **320**(21): 2741–2745.
- [21] Chahara K I, Ohno T, Kasai M, *et al.* Magnetoresistance in magnetic manganese oxide with intrinsic antiferromagnetic spin structure. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**(14): 1990–1992.
- [22] Gupta A, Sun J Z. Spin-polarized transport and magnetoresistance in magnetic oxides. *J. Magn. Magn. Mater.*, 1999, **200**(1): 24–43.
- [23] Tripathi R, Awana V P S, Kishan H, *et al.* Impact of silver addition on room temperature magneto-resistance in  $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LBMO)  $\text{Ag}_x$  ( $x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ). *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2008, **21**(2): 151–159.
- [24] Huang Y, Huang K, Luo F, *et al.* Enhanced ferromagnetic transition and magnetoresistance in granular Ag-added  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ . *J. Solid State Chem.*, 2003, **174**(2): 257–263.
- [25] Yadav R, Anshul A, Shelke V. Wide range magnetoresistance and high temperature coefficient of resistance in  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$  system. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2011, **22**(8): 1173–1180.
- [26] Urushibara A, Arima T, Asamitsu A, *et al.* Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . *Phys. Rev. B*, 1995, **51**(20): 14103–14109.
- [27] Gross R, Alff L, Büchner B, *et al.* Physics of grain boundaries in the colossal magnetoresistance manganites. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2000, **211**(1/2/3): 150–159.
- [28] Shreekala R, Rajeswari M, Pai S P, *et al.* Improved properties of  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  thin films by addition of silver. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**(19): 2857–2859.
- [29] Kumar N, Kishan H, Rao A, *et al.* Structural electrical magnetic and thermal studies of Cr-doped  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) manganites. *J. Appl. Phys.*, 2010, **107**(8): 083905–083910.
- [30] Phong P T, Khiem N V, Dai N V, *et al.* Low-field magnetoresistance of  $(1-x)\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3+x\text{Ag}$  composites. *J. Alloys Compd.*, 2009, **484**(1/2): 12–16.
- [31] Siwach P K, Prasad R, Gaur A, *et al.* Microstructure-magnetotransport correlation in  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ . *J. Alloys Compd.*, 2007, **443**(1/2): 26–31.