

Al³⁺掺杂对 La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{1-x}Al_xO₃ 电输运性能的影响

张爱梅, 朱佳佳, 方天诚, 潘茜茜

(河海大学 理学院, 南京 210093)

摘要: 钙钛矿锰氧化物 La_{1-x}Sr_xMnO₃ (LSMO)作为一种代表性庞磁阻材料,在磁传感器等领域具有广阔的应用前景,但在低磁场和室温下很难获得显著的庞磁阻效应。为提高 LSMO 磁电阻效应和转变温度,本研究采用传统固相反应法制备了 La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{1-x}Al_xO₃ (0≤x≤0.25)(LSMAO)多晶样品,并系统分析了 Al³⁺掺杂对 LSMO 电输运性质和磁电阻效应的影响。X 射线衍射(XRD)图谱表明 LSMAO 样品具有单一的菱方结构,属于 R $\bar{3}$ C 空间群。电输运性质研究发现,样品的电阻率随 Al³⁺的掺杂呈指数型上升,且外加磁场使金属-绝缘体转变温度有所提高。这可能是由于 Al³⁺稀释了 Mn³⁺/Mn⁴⁺离子网络,在减少载流子数量的同时增加了磁无序。此外,LSMAO 陶瓷的导电机理随 Al³⁺的掺杂从小极化子模型(Small polaron hopping model, SPH)转变成变程跳跃模型(Variable range hopping model, VRH),说明非磁性的 Al³⁺抑制了铁磁团簇间的载流子交换,使得小极化子热激活近邻跃迁过程被抑制。LSMAO 的磁电阻效应从 21.03% (x=0)增大到 59.71% (x=0.25),证明 Al³⁺掺杂可有效增强 LSMAO 的磁电阻效应。

关键词: 电输运; 小极化子模型; 变程跳跃模型; 磁电阻效应

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Effects of Al³⁺ Doping on the Structure and Electrical Transport Property of La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{1-x}Al_xO₃

ZHANG Aimei, ZHU Jiajia, FANG Tiancheng, PAN Xixi

(College of Science, Hohai University, Nanjing 210093, China)

Abstract: As a colossal magnetoresistance material, the perovskite manganese oxide La_{1-x}Sr_xMnO₃ (LSMO) has broad application prospects in magnetic sensors and other fields. However, it is difficult to obtain a significant colossal magnetoresistance effect at a low magnetic field at room temperature. To improve its magnetoresistance effect and transition temperature, La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{1-x}Al_xO₃ (0≤x≤0.25) (LSMAO) polycrystalline samples were prepared by traditional solid-state reaction method in present work. Effects of Al³⁺ doping on the electrical transport property and magnetoresistance of LSMO were systematically analyzed. The X-ray diffraction (XRD) results indicate that all samples crystallize in a single rhombohedral structure with the space group of R $\bar{3}$ C. Result of electrical transport property shows that resistivity of the samples increases exponentially with the increment of Al³⁺ doping amount, and the metal-insulator transition temperature is increased by an external magnetic field. This phenomenon may be attributed to dilution of the Mn³⁺/Mn⁴⁺ ions network by Al³⁺, which increases the magnetic disorder but reduces the number of carriers. In addition, the conduction mechanism of LSMAO ceramics change from the small polaron

收稿日期: 2022-07-14; 收到修改稿日期: 2022-09-05; 网络出版日期: 2022-11-20

基金项目: 国家自然科学基金(11404091); 江苏省自然科学基金(BK20140839)

National Natural Science Foundation of China (11404091); Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20140839)

作者简介: 张爱梅(1978-), 女, 教授. E-mail: amzhang2009@hhu.edu.cn

ZHANG Aimei (1978-), female, professor. E-mail: amzhang2009@hhu.edu.cn

hopping model (SPH) to the variable range hopping model (VRH) after doping of Al^{3+} , reflecting that the non-magnetic Al^{3+} weakens the carrier exchange between the ferromagnetic clusters. As a result, the thermally activated neighbor transition of small polarons is suppressed. Magnetoresistance effect of LSMAO is enhanced from 21.03% to 59.71% with x increasing from 0 to 0.25, which proves that the doping of Al^{3+} can effectively enhance the magnetoresistance effect of LSMAO.

Key words: electrical transport; small polaron hopping model; variable range hopping model; magnetoresistance effect

钙钛矿锰氧化物 $\text{Ln}_{1-x}\text{R}_x\text{MnO}_3$ (LSMO, 其中 Ln 代表三价稀土离子, R 代表二价碱土离子) 由于存在电荷、晶格、自旋、轨道等多序参量的强烈耦合, 系统呈现出丰富的电学、磁学和庞磁阻 (Colossal magnetoresistance, CMR) 等物理特性, 近年来已成为凝聚态物理领域的研究热点之一^[1-4]。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 体系一直吸引人们的兴趣, 其具有高于室温的居里温度和最高的金属绝缘相变温度, 为应用奠定了良好的基础。锰氧化物的物理性质源于两类竞争效应: 1) 超交换 (Super exchange, SE) 相互作用导致绝缘和反铁磁 (Anti ferromagnetism, AFM) 有序基态; 2) 双交换 (Double exchange, DE) 相互作用导致金属和铁磁 (Ferromagnetism, FM) 有序基态。这些相互作用可以通过许多外部和内部参数来调节, 例如温度、磁场、载流子浓度、晶体结构、离子大小等。基态取决于这两种相互作用的相对强度^[5]。掺杂 Sr 有望调控 LSMO 材料形成结构稳定的 CMR 材料, 获得金属绝缘相变温度在室温附近。CMR 效应与磁场和温度密切相关, 因此在较低的磁场和室温下很难获得显著的 CMR 效应。

近年来, 许多研究小组在 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系统中用磁性或非磁性元素取代 La 或 Mn, 期望得到更好的 CMR 效应。随着 La 和 Mn 位置的掺杂, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 离子比例、Mn-Mn 距离和 Mn-O-Mn 键角均会被改变, 进而广泛影响系统的磁电性质。Liu 等^[6]研究了 $\text{La}_{0.7-x}\text{Ho}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的输运性质, 观察到 Ho 引起了 A 位平均离子半径和 Mn-O-Mn 键角减小, 削弱双交换作用, 导致电阻率增加。Ngan 等^[7]报道了 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 的电学性质, 证明其电阻率数据符合变程跳跃模型, 且随 Co 掺杂浓度增加, 跳跃距离缩短, 且平均跳跃能量减小。Chu 等^[8]在 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 中 La 位掺入 Ag^{2+} , 使载流子带宽变化, 获得了接近室温时 16.9% 的相对电阻率温度系数 TCR, 表明此类材料在高灵敏度红外传感器上的应用潜力。目前为止, 对 Mn 位的磁性离子以及 La 位离子取代已经进行了广泛的研究, 但对 Mn

位的非磁性离子取代研究较少且探究较为浅显。非磁性离子在 Mn 位的掺杂效应非常重要, Mn 位掺杂是修饰关键 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$ 网络的有效方法。通过改变 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 离子之间的相互作用, 可以显著影响双交换效应/离子网络, 反过来又在很大程度上影响其物理性质以及 CMR。已有研究表明非磁性离子 Al^{3+} 掺杂的 $\text{Pr}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ 中电导率曲线符合 Jonscher 幂律, 且活化能随 Al^{3+} 含量增大而增加^[9]。 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.25}\text{Na}_{0.05}\text{MnO}_3$ 中掺杂 Al^{3+} 会在室温下产生较大的磁热效应, 可用于磁制冷领域, 作为传统磁制冷剂的替代品^[10]。因此, 掺杂非磁性 Al^{3+} 对磁电效应影响显著, 探究其对 LSMO 化合物磁电阻和电输运的影响具有重要意义。

在 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 中, $x=0.17$ 为低温铁磁绝缘和铁磁金属的临界掺杂浓度, 在此浓度附近进行掺杂可以研究多种机制的相互竞争。本工作研究 Al^{3+} 在 B 位取代对 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 样品微观结构和电输运性质的影响。利用 X 射线衍射仪探究晶格畸变模式、讨论晶格畸变对双交换作用、超交换作用的影响。利用电输运模型拟合探究外加磁场对电输运行为的调控。

1 实验方法

采用固相反应法制备 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.25$) 样品。精确配比的 La_2O_3 (99.99% 纯度)、 SrCO_3 (99.99% 纯度)、 MnO_2 (99.99% 纯度)、 Al_2O_3 (99.99% 纯度) 经过混合和研磨过程后放入陶瓷坩埚中。分别在 1000、1200 和 1350 °C 下对研磨过的混合料进行 24、36 和 36 h 的高温煅烧, 每次煅烧后研磨 2 h。粉末样品经过压片处理后, 在 1350 °C 下烧结 36 h 得到片状样品。在室温下, 利用 X 射线衍射仪 (XRD) 对样品进行物相分析, Cu K α 射线, 扫描区间为 $2\theta=10^\circ\sim 90^\circ$, 步长 0.02° 。利用 Rietveld 方法对粉末 XRD 数据进行精修与拟合, 得到相关结构参数。采用美国 Quantum Design 公司生产的

物理性质测量系统(PPMS-9), 通过标准的四探针法, 分别在零场和 3 T 磁场, 50~300 K 下, 测试样品的电输运性质。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

图 1(a)为室温下 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.25$) (LSMAO) 粉末的 XRD 图谱。从图谱可见所有掺杂的 LSMAO 样品均为单相, 且未见明显杂峰。对粉末样品的 XRD 衍射曲线进行 Rietveld 全谱精修, 精修因子 R_{wp} 均小于 10%。图 1(b)为 $x=0.25$ 样品的 XRD 图谱及其拟合曲线, 图 1(c)为 LSMAO 的原子结构示意图。室温下, 各掺杂浓度样品均为菱形结构, 属于 $R\bar{3}C$ 空间群。Rietveld 精修获得的晶格参数等信息列于表 1, 如表所示, 晶格常数 a 、 b 、 c 都随着掺杂浓度增大而减小。这是因为 Al^{3+} 的离子半径 (0.0535 nm) 小于 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 离子 ($R_{\text{Mn}^{3+}}=0.0645$ nm, $R_{\text{Mn}^{4+}}=0.0530$ nm)。随着 Al^{3+} 掺杂量增大, 容忍因子 t_G 增大并趋向于 1, Mn-O-Mn 键角有微弱增大, Mn-O 键长缩短, 导致锰八面体旋转倾斜减小, 晶格畸变减小, 增加电子云的重叠, 使超交换作用和双交换作用都有所增强。利用 XRD 数据计算样品

的晶粒尺寸, 从 $x=0$ 样品到 $x=0.25$ 样品, 随着 Al^{3+} 逐步取代 Mn^{3+} , 晶粒尺寸从 42.3 nm 增加到 59.2 nm, 意味着晶界占比减小。

2.2 电输运分析

图 2 为 $H=0$ 和 3 T 的磁场下, LSMAO 样品的温度相关电阻率曲线。对于 $x=0$ 样品, 在测量范围内电阻率随温度升高而缓慢增大, 呈现良好的金属性。 $x=0.05$ 、0.10 和 0.15 样品在测量范围内电阻率先增大后减小, 表现出金属-绝缘转变, $x=0.20$ 和 0.25 的样品表现出绝缘性。此外, 电阻率与 Al^{3+} 掺杂量之间存在密切的相关性。随着 Al^{3+} 含量增大, 金属-绝缘转变温度 (Metal insulation transition temperature, MIT) 附近 LSMAO 的电阻率呈指数增加, 且 MIT 向低温区移动 (无场条件下 $x=0.05$ 、0.10 和 0.15 样品的 MIT 分别为 282.65、231.61 和 198.63 K)。在 $\text{La}_{0.7-x}\text{Ho}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{1-y}(\text{Ca}_{y-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_3$ 中也观察到类似的现象, 可归因于较弱的双交换 (DE) 相互作用和较强的 Jahn-Teller 效应^[6, 11]。在外加 3 T 磁场的作下, 电阻率 ρ 明显下降, 转变温度 MIT 有所上升 (有场条件下 $x=0.10$ 和 $x=0.15$ 的 MIT 分别为 265 和 227.63 K), 并且峰宽变大。多晶样品的电输运性能受众多因素影响, 其中包括电子散射。电子散射^[12]可以分为: 1) 晶粒内部震动时声子对电子的

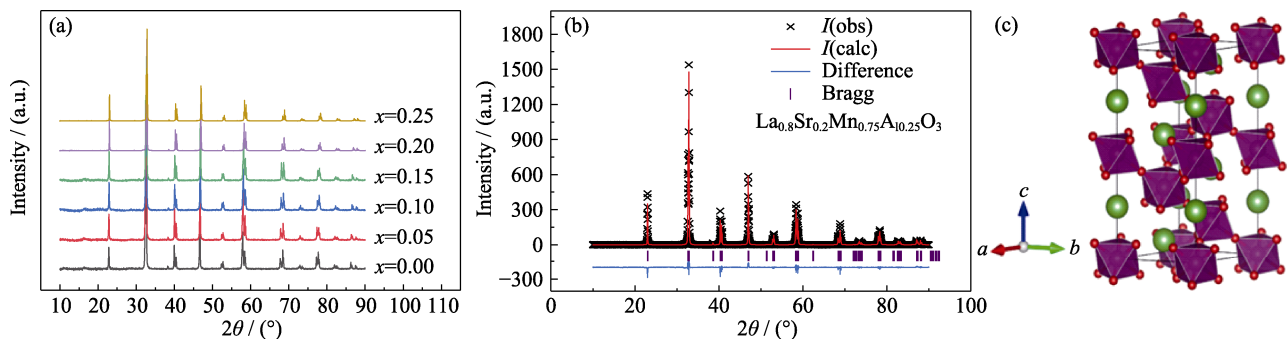


图 1 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.25$) 的 XRD 图谱和晶体结构

Fig. 1 XRD patterns and crystal structure of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.25$)

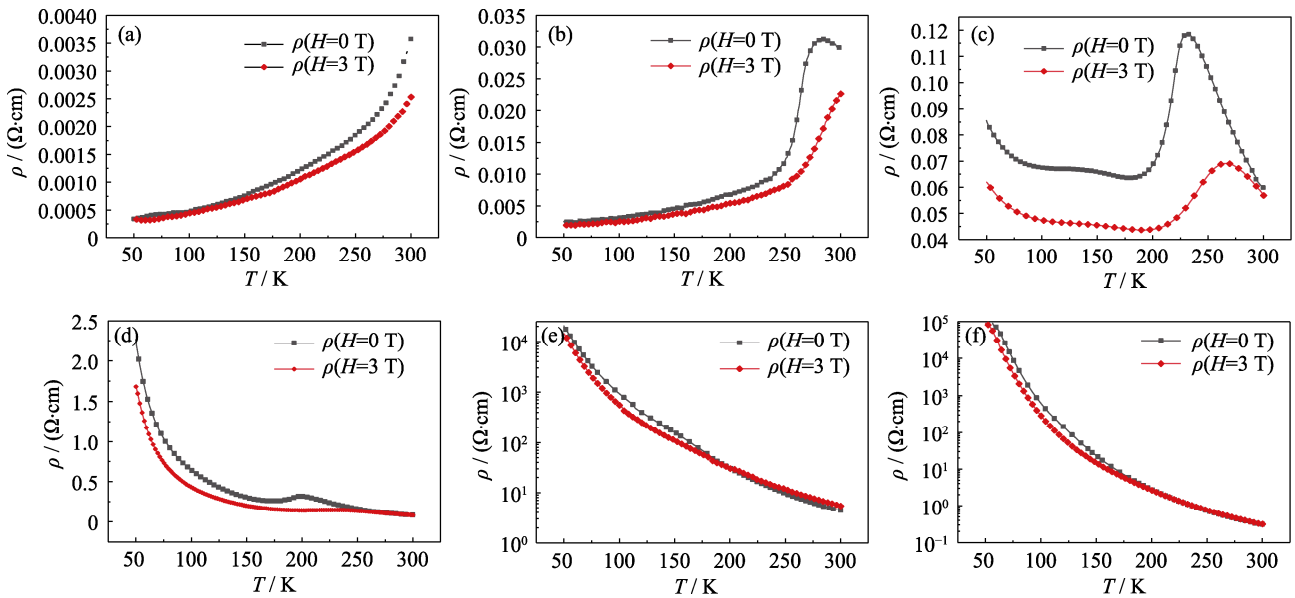
(a) XRD patterns of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.25$); (b) Representatively-refined XRD pattern of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{O}_3$;

(c) Crystal structure of LSMAO perovskite with red balls representing O, green balls representing La, and randomly distributed Mn and Al ions in the middle of the oxygen cage; Colorful figures are available on website

表 1 XRD Rietveld 精修的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.25$) 晶格常数及精修数据

Table 1 Lattice constants and refined data of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.25$) obtained by XRD Rietveld refinement

x	a/nm	b/nm	c/nm	Volume/ nm^3	R_{wp}	R_p	Mn-O-Mn/ $^\circ$	Mn-O/ nm	t_G	Grain size/ nm
0	0.5526	0.5526	1.3365	0.35355	0.1589	0.1116	164.121	0.19646	0.97093	42.3
0.05	0.5521	0.5521	1.3357	0.35262	0.1754	0.1259	164.123	0.19628	0.97358	43.9
0.10	0.5509	0.5509	1.3339	0.35068	0.1764	0.1254	164.127	0.19592	0.97624	44.2
0.15	0.5504	0.5504	1.3334	0.34993	0.1692	0.1205	164.129	0.19578	0.97892	45.7
0.20	0.5492	0.5492	1.3319	0.34801	0.0858	0.0591	164.135	0.19542	0.98161	57.9
0.25	0.5481	0.5481	1.3304	0.34619	0.0759	0.0535	164.140	0.19508	0.98431	59.2

图 2 在外加磁场 0 和 3 T 下 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ 的电阻率-温度曲线Fig. 2 Resistivity-temperature curves of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ under the applied magnetic field of 0 and 3 T
(a) $x=0$; (b) $x=0.05$; (c) $x=0.10$; (d) $x=0.15$; (e) $x=0.20$; (f) $x=0.25$

散射, 2)来自样品内杂质缺陷引起的电子散射, 3)晶界对电子的散射作用。如表 1 所示, 随着 Al^{3+} 掺杂量增大, 平均晶粒尺寸从 42.3 nm 增大到 59.2 nm, 晶界占比减小使得晶界散射效应减弱, 从而使样品的导电能力提高。这一预计结果与实验现象相反, 说明晶界散射不是影响 LSMAO 电输运的主导因素。随着 Al^{3+} 掺杂增大, 电阻率增大可能和两个因素有关: 1)载流子浓度降低, Al^{3+} 替代 Mn^{3+} , 减少了 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 载流子浓度, 破坏 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ 双交换通道, 导致载流子密度减小, 电阻率增大; 2)磁无序程度增大, Al^{3+} 掺杂后在铁磁团簇中形成金属渗流通道, 使金属相减少, 绝缘相增多, 进一步导致电阻率的增大。大小不一的铁磁团簇无规则分布于样品之中, 而不同尺寸的团簇具有不同的金属绝缘相变温度, 对磁场的响应也不同。故外加磁场后, 金属绝缘相变的峰宽变大。此外, 在磁场条件下, 电阻率减小可能是由于磁场的应用导致磁矩的局部有序化。由于这种有序性, 铁磁金属状态抑制顺磁绝缘状态, MIT 向高温区域移动。在空穴掺杂的 LaMnO_3 化合物中也观察到类似现象^[13-14]。

为研究样品的微观导电机理, 对样品的电输运数据进行拟合(如图 3)。在低温金属相区域, 钙钛矿锰氧化物系统的电阻率主要与不同的散射机制有关, 包括晶界散射、电子-电子散射、电子-声子散射、电子-磁振子散射^[15-16]。不同散射机制对电阻率贡献的相对强度尚不清楚。用不同的电阻率表达式来拟合低温下的传导机制。低温区的唯象方程一般为温

度的幂函数, 对 $x=0$ 和 0.05 样品的金属相部分用公式(1)进行拟合。

$$\rho_{\text{FM}} = \rho_0 + \rho_2 T^2 + \rho_{4.5} T^{4.5} + \rho_e T^{0.5} + \rho_p T^5 - \rho_s \ln T \quad (1)$$

其中, ρ_0 代表与温度变化无关、晶界散射引起的残余电阻率。 $\rho_2 T^2$ 代表电子-电子散射导致的电阻率。 $\rho_{4.5} T^{4.5}$ 代表电子、磁子、声子的共同作用导致的电阻率。 $\rho_e T^{0.5}$ 来自电子的作用, $\rho_p T^5$ 来自电声子的作用, $\rho_s \ln T$ 来自近藤自旋散射。由表 2 可知, 随着掺杂浓度升高, 系数的绝对值都有不同程度的增大, 表明掺杂导致所有散射作用增强。其中, ρ_0 、 ρ_e 、 ρ_s 三种因素较为显著, ρ_e 、 ρ_s 增大可能是由于磁无序的增加。

在高温绝缘相区域, 传导的性质被认为是电荷载流子(包括电子和空穴)的局部化, 很可能发生极化子跳跃传导或变程跳跃传导。电阻率可以用变程跳跃(VRH)模型、热激活模型和小极化子(SPH)模型拟合^[16-19]。小极化子模型(SPH)的电阻率温度关系如公式(2):

$$\rho = \rho_a T \exp\left(\frac{E_a}{K_B T}\right) \quad (2)$$

其中, ρ_a 是独立于温度的常数, E_a 是激活能, K_B 是玻尔兹曼常数。利用公式 $h\nu_{\text{ph}} = K_B \theta_D$, 获得光学支频率 ν_{ph} 。 θ_D 是由偏离线性变化位置处的温度的两倍。变程跳跃模型(VRH)可以表示为:

表 2 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.05$) 的低温金属相拟合结果Table 2 Fitting results of low temperature metal phase for $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.05$)

Al contents (Magnetic field)	$\rho_0/(\times 10^{-2}, \Omega \cdot \text{m})$	$\rho_2/(\times 10^{-7}, \Omega \cdot \text{m} \cdot \text{K}^{-2})$	$\rho_{4.5}/(\times 10^{-13}, \Omega \cdot \text{m} \cdot \text{K}^{-4.5})$	$\rho_e/(\times 10^{-2}, \Omega \cdot \text{m} \cdot \text{K}^{-0.5})$	$\rho_p/(\times 10^{-14}, \Omega \cdot \text{m} \cdot \text{K}^{-5})$	$\rho_s/(\times 10^{-2}, \Omega \cdot \text{m})$
$x=0.00$ (0 T)	-1.794	3.485	-5.435	-0.3133	2.589	-1.011
$x=0.00$ (3 T)	-0.3763	1.012	-1.478	-0.07327	0.7181	-0.2298
$x=0.05$ (0 T)	-19.46	48.02	-111.6	-3.747	56.81	-11.5
$x=0.05$ (3 T)	-9.097	20.86	-42.3	-1.695	21.06	-5.301

表 3 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$ 的小极化子模型(SPH)拟合参数Table 3 Fitting parameters of small polaron hopping model for $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$

Al contents (magnetic field)	Temperature region/K	θ_D/K	$\nu_{\text{ph}}/(\times 10^{13}, \text{Hz})$	$\rho_a/(\times 10^{-5}, \Omega \cdot \text{m} \cdot \text{K}^{-1})$	E_a/meV	R^2
$x=0.10$ (0 T)	[259.606, 300]	527.2478	1.10	0.374	102.73	0.99923
$x=0.10$ (3 T)	[277.554, 300]	563.2365	1.17	0.812	81.64	0.99623

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{0.25} \quad (3)$$

$$R_h(T) = \frac{3}{8} \frac{1}{\alpha} \left(\frac{T_0}{T}\right)^{0.25} \quad (4)$$

$$E_h(T) = \frac{1}{4} K_B T^{0.75} T_0^{0.25} \quad (5)$$

$$K_B T_0 = \frac{18\alpha^3}{N(E)} \quad (6)$$

其中, T_0 为特征温度, $R_h(T)$ 为温度 T 下的跳迁距离, $E_h(T)$ 为温度 T 下的跃迁能量, $N(E)$ 为可占据态密度。如图 3 所示, $x=0.10$ 与 SPH 模型较符合, 其他样品更符合 VRH 模型。这是因为 Al^{3+} 的掺杂替代了 Jahn-Teller 离子 Mn^{3+} , 即极化子越来越少。此外, 小极化子模型适用于近邻跃迁, 变程跳跃模型并不要求近邻跃迁。电阻率的贡献来自铁磁团簇内的载流子运动和和铁磁团簇间的载流子运动。非磁相阻碍铁磁团簇间的载流子跃迁, 使载流子通过变程跳跃成为更有效的导电方式, 增大铁磁团簇间的载流子运动对电阻的贡献。因此, 在 $x \geq 0.15$ 时, 电阻率剧烈增大, 表现绝缘行为, 导电机制为 VRH 模型。 $x=0.10$ 时非磁相比比例较低, 导电机制为 SPH 模型, VRH 模型中 $R_h(75 \text{ K})$ 接近 Mn-O 键长也验证了这一点。在高温区域, 外加磁场后, $N(E)$ 增大, $R_h(T)$, $E_h(T)$ 减小。根据变程跳迁模型, 可能是磁场削弱了磁无序, 减少了电子跃迁两点的势能差, 使跃迁更容易发生, 进而导致 $R_h(T)$ 、 $E_h(T)$ 的减小和 $N(E)$ 的增大。

2.3 磁电阻效应

图 4 显示了不同 Al^{3+} 含量的 LSMAO 陶瓷在 3 T

磁场下磁电阻(MR)效应的温度依赖性。根据公式:

$$\text{MR} = \frac{\rho(0) - \rho(H)}{\rho(0)} \times 100\% \quad (7)$$

计算 50~300 K 范围内 LSMAO 的 MR。如图所示, MR 随着 Al^{3+} 掺杂量增大而增大, 从 21.03% ($x=0$) 增大到 59.71% ($x=0.25$), 出现明显的磁电阻效应。此外, MR 随掺杂在更低温度下开始减小。双交换作用所需的 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}=1$, 所以双交换作用的数量由少量 Mn^{4+} 决定, 多余 Mn^{3+} 会发生超交换作用, 产生反铁磁相。由于 Al^{3+} 替代 Mn^{3+} , 削弱了反铁磁超交换作用, 抑制反铁磁相。同时, 减小晶格常数并增大 Mn-O-Mn 键角, 使双交换作用有所增强, 增强了铁磁团簇内的短程铁磁有序。掺杂量越大, 反铁磁相越少, 铁磁团簇的尺寸越小, 铁磁团簇之间的耦合强度也越弱, 所以磁场更易使团簇自旋统一朝向, 呈现铁磁有序, 使低温磁电阻效应增强。 $x=0.25$ 的 MR 行为出现较宽的转变温度, 可能是因为铁磁团簇之间的耦合较弱, 与温度引起的无序相抗衡的结果。此外, MR 下降和温度向低温区域移动也说明长程铁磁有序的程度是较弱的。

3 结论

采用固相反应法制备了单一菱方结构的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$) 多晶样品。X 射线衍射实验结果表明掺杂后晶格常数减小, 在 a 、 b 轴方向有较强的压缩趋势。电输运测量说明掺杂 Al^{3+} 会降低载流子浓度, 阻止铁磁团簇形成金属渗流通道, 导致电阻率增加和绝缘相增强。磁电阻分析显示样品中 Al^{3+} 引入的非磁相, 阻碍铁

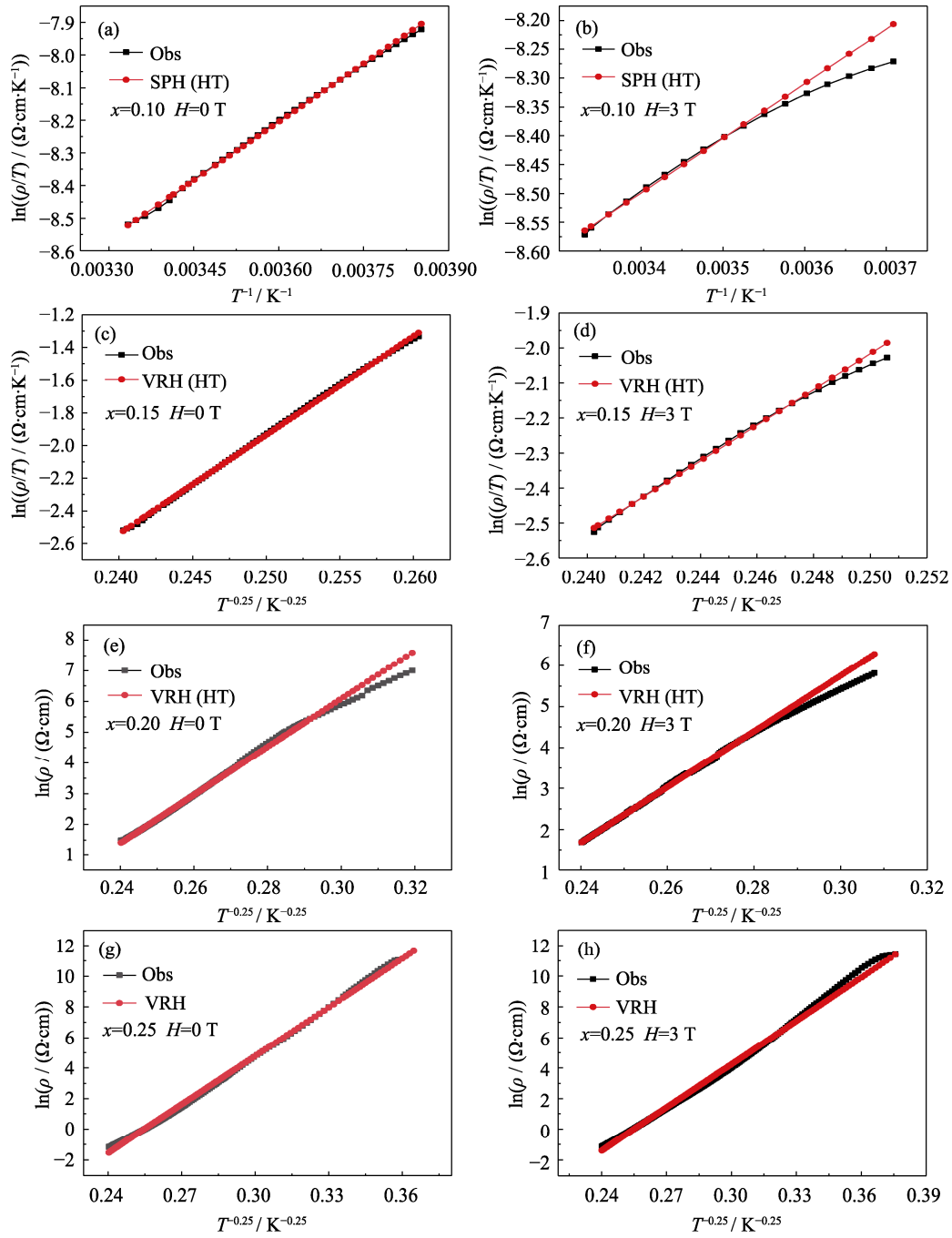


图 3 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.25$) 在外加磁场 0 和 3 T 下高温区 ($\ln\rho \sim T^{-0.25}$) 曲线的模型拟合
 Fig. 3 Model fittings of the curves of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.25$) in the high temperature region ($\ln\rho \sim T^{-0.25}$) under the applied magnetic field of 0 and 3 T
 (a-b) Small polaron hopping model; (c-h) Variable range hopping model

表 4 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0.15 \leq x \leq 0.25$) 的变程跳跃模型 (VRH) 拟合参数

Table 4 Fitting parameters of variable range hopping model for $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0.15 \leq x \leq 0.25$)

Al contents (Magnetic field)	Temperature region/K	R^2	$T_0/(\times 10^6, \text{K})$	$\rho_0/(\times 10^{-6}, \Omega \cdot \text{m})$	$N(E)/(\times 10^{14}, \text{nm}^{-3} \cdot \text{meV}^{-1})$	$R_h(75 \text{ K})/\text{nm}$	$E_h(75 \text{ K})/\text{meV}$
$x=0.15$ (0 T)	[225.64, 300]	0.9994	13.39103	0.03897	2.21487	0.41377	94.025
$x=0.15$ (3 T)	[259.65, 300]	0.9978	6.789	0.38214	4.36875	0.34914	79.34
$x=0.20$ (0 T)	[132.31, 300]	0.9993	3.75859	275.281	7.8911	0.535565	121.702
$x=0.20$ (3 T)	[155.4, 300]	0.99911	2.14391	4292.18	13.8343	0.465433	105.765
$x=0.25$ (0 T)	[50, 300]	0.99814	12.56367	0.01927	2.36073	0.724161	164.558
$x=0.25$ (3 T)	[50, 300]	0.99664	7.91716	0.35257	3.74622	0.645206	146.616

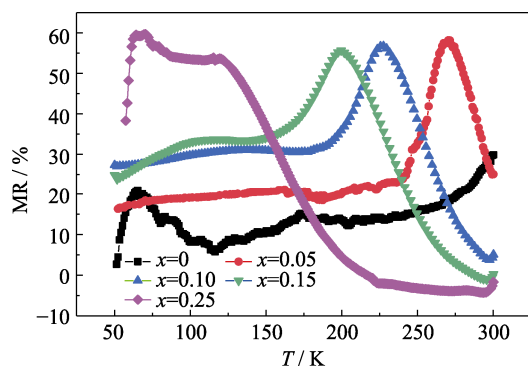


图 4 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.25$) 的磁电阻-温度曲线
Fig. 4 Magnetoresistance-temperature curves of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.25$)

磁团簇间形成长程铁磁序, 增加磁无序程度, 导致低温磁电阻增加。拟合结果表明, 掺杂会减小铁磁团簇尺寸, 阻碍铁磁团簇间载流子输运, 导致输运行为由小极化子近邻跃迁转变为变程跳跃模式。磁电阻效应随着 Al^{3+} 掺杂量增大而增大, 从 21.03% ($x=0$) 增大到 59.71% ($x=0.25$), 进一步表明掺杂 Al^{3+} 可有效增强 LSMO 磁电阻效应。

参考文献:

- [1] DHAHRI N, DHAHRI A, CHERIF K, *et al.* Effect of Co substitution on magnetocaloric effect in $\text{La}_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0.15 \leq x \leq 0.3$). *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, **507(2)**: 405.
- [2] AL-YAHMADI I, GISMELSEED A, AL MA'MARI F, *et al.* Structural, magnetic and magnetocaloric effect studies of $\text{Nd}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{A}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ (A=Co, Ni, Zn) perovskite manganites. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **875**: 159977.
- [3] BALLY M, KHAN F. Structural, dielectric and magnetic properties of $\text{La}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ polycrystalline perovskite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2020, **509**: 166897.
- [4] HAGHIRI-GOSNET A, RENARD J. CMR manganites: physics, thin films and devices. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2003, **36(8)**: R127.
- [5] THANH T D, PHAN T, THANH P Q, *et al.* Electrical and magnetotransport properties of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$. *IEEE Transactions on Magnetics*, 2014, **50(6)**: 1.
- [6] LIU H, WANG C, WU L, *et al.* Effect of Ho-doping on structural, electrical and magnetic properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ceramics prepared by plasma-activated sintering. *Journal of Materials Science*, 2018, **53(4)**: 2375.
- [7] NGAN L, DANG N, PHUC N, *et al.* Magnetic and transport behaviors of Co substitution in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ perovskite. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, **911**: 164967.
- [8] CHU K L, LI H J, PU X R, *et al.* Influence of Ag doping on room-temperature TCR of $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ polycrystalline ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, **31(15)**: 12389.
- [9] DHAHRI A, DHAHRI J, HCINI S, *et al.* Influence of Al substitution on physical properties of $\text{Pr}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ manganites. *Applied Physics A*, 2015, **120(1)**: 247.
- [10] ZAIDI N, ELABASSI M, SELMI M, *et al.* Structural characterization and magnetic interactions of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.25}\text{Na}_{0.05}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2020, **33(8)**: 2257.
- [11] ZHAO S, YUE X, LIU X. Tuning room temperature T_p and MR of $\text{La}_{1-x}(\text{Ca}_x\text{Sr}_x)\text{MnO}_3$ polycrystalline ceramics by Sr doping. *Ceramics International*, 2017, **43(5)**: 4594.
- [12] LI L, ZHANG H, LIU X, *et al.* Structure and electromagnetic properties of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ polycrystalline ceramics. *Ceramics International*, 2019, **45**: 10558.
- [13] RAMIREZ A. Colossal magnetoresistance. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1997, **9(39)**: 8171-8199.
- [14] THANH T, NGUYEN L, MANH D, *et al.* Structural, magnetic and magnetotransport behavior of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_x\text{Ca}_{0.3-x}\text{MnO}_3$ compounds. *Physica B: Condensed Matter*, 2012, **407(1)**: 145.
- [15] SCHIFFER P, RAMIREZ A, BAO W, *et al.* Low temperature magnetoresistance and the magnetic phase diagram of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. *Physical Review Letters*, 1995, **75(18)**: 3336.
- [16] YUE X, ZHAN Y, LIU X, *et al.* Enhanced electrical properties of $\text{La}_{0.7}(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1})\text{MnO}_3$ polycrystalline composites with Ag addition. *Journal of Low Temperature Physics*, 2015, **180(5)**: 356.
- [17] BANERJEE A, PAL S, ROZENBERG E, *et al.* Adiabatic and non-adiabatic small-polaron hopping conduction in $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$)-type oxides above the metal-semiconductor transition. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2001, **13(42)**: 9489.
- [18] YIN X, LIU X, YAN Y, *et al.* Preparation of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$: Ag, polycrystalline by Sol-Gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2014, **70(3)**: 361-365.
- [19] JUNG W H. Evaluation of Mott's parameters for hopping conduction in $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ above T_C . *Journal of Materials Science Letters*, 1998, **17(15)**: 1317.