

Ag/Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ 陶瓷界面电输运性质研究*陈顺生¹⁾ 黄 昌¹⁾ 王瑞龙¹⁾ 杨昌平^{1)2)†} Medvedeva I V³⁾ 孙志刚⁴⁾

1) (湖北大学物理学与电子技术学院, 铁电压电材料与器件湖北省重点实验室, 武汉 430062)

2) (燕山大学材料科学与工程学院, 亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 秦皇岛 066004)

3) (Institute of Metal Physics, Ural Division of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg 620219, Russia)

4) (武汉理工大学, 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

(2010年3月17日收到; 2010年5月26日收到修改稿)

用渗银和银胶接触两种方法分别在多晶 Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ 陶瓷样品上制作电极, 用两线和四线模式对两种接触界面的直、交流特性进行测量. 结果发现: 渗银电极与陶瓷样品之间具有很好的欧姆接触特性, 两线、四线模式下的电阻测量值相近, 并且没有电脉冲诱导电阻转变 (EPIR) 效应; 而用银胶接触作电极时, $V-I$ 曲线表现出关于原点对称的非线性特征, 并出现稳定的室温 EPIR 效应. 两种不同方法制备的电极在交流电场下的输运也有很大差异: 渗银电极阻抗实部随频率增大而增大, 表现为趋肤效应; 而银胶电极阻抗实部随频率增大而减小, 当频率超过 7 kHz 时, 阻抗实部-温度曲线峰值出现分化. 结合扫描电镜的结果, 对两者在电输运特性差异上的原因进行了探讨.

关键词: 界面, 接触电阻, EPIR 效应, 钙钛矿结构锰氧化物

PACS: 73.30.+y, 73.40.-c, 84.37.+q

1. 引 言

多晶陶瓷界面因具有与体内晶格完全不同的电子态而具有特殊的磁、电性质, 并往往成为决定多晶陶瓷和多晶薄膜样品电输运的主要因素, 且由于在电子工业上的重要应用, 对界面特性的探讨也一直是电子陶瓷的研究重点^[1-12]. 在多晶陶瓷中, 界面因素包括晶粒之间的晶界、异质相界和电极与陶瓷表面之间的接触界面. 由于界面与体内有序晶格间具有不一样的化学环境和能量状态, 导致其电子状态和物化性质与体相相差甚大. 例如在电介质材料中, 界面往往决定载流子迁移率大小及浓度分布, 从而成为决定材料电、热、光、磁及力学等宏观性能的主导因素^[13]. 稀土掺杂锰氧化物具有庞磁电阻效应和多种内禀奇异电子态, 是继铜氧化物超导之后又一被着重研究的强关联电子体系. 上世纪 90 年代中期, 由于在稀土掺杂锰氧化物中发现界面相关的低场磁电阻 (LFMR) 效应和电致电阻 (ER) 效应, 对锰氧化物界面特性的研究也不断受到重视^[14-19]. 2000 年, Liu 等人在 PrCaMnO 体系中发现

一种新颖的物理效应——电脉冲诱导电阻 (EPIR) 转变效应, 即在脉冲电场作用下, 样品电阻在高、低两个不同阻态间随脉冲场方向变化进行切换^[20]. EPIR 效应因在非易失性存储器和人工神经网络中有巨大应用前景而深受关注. 此后, 很多研究小组和个人对 EPIR 效应产生的物理机理展开了进一步研究, 并针对自己的实验提出了相应的物理模型^[21-25]. 尽管如此, 目前对 EPIR 效应的产生机理并未取得一致认识, 其中的一个争论焦点就是这种奇特的电阻转变效应是源于样品本身的内禀性质还是外在的界面行为.

本文中, 我们采用传统的固相反应方法合成钙钛矿结构 Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ 氧化物, 并分别用渗银和银胶两种不同接触方法制备电极. 通过对两种接触界面输运特性的测量, 发现两者之间存在很大差别. 我们结合 SEM 的结果, 对产生输运性质差异的原因进行了讨论, 并认为渗银电极中的银微粒在样品表面发生了深度扩散, 从而忽略了样品表面层性质的影响, 重掺杂是导致其与样品间形成欧姆接触的原因; 而银胶电极与样品表面层间形成的空间电荷区则是其表现出非线性特征的主要根源, 样品表

* 国家自然科学基金 (批准号: 10774040, 10911120055/A0402) 和教育部新世纪人才基金 (批准号: NCET-08-0674) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: cpyang@hubu.edu.cn

面层性质影响并决定其界面输运,并依此证实了NdSrMnO 体系中出现的 EPIR 效应源于电极与样品表面间的接触界面,是一种与块体表面层性质相关的界面输运行为。

2. 实验方法

用传统固相反应方法制备多晶 $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 样品. 为确保质量测量准确,事先将 SrCO_3 和 Nd_2O_3 分别在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 烘烤 4 h 处理,以除去其中的湿气. 然后将化学计量的 SrCO_3 , Nd_2O_3 和 MnO_2 均匀研磨,并在 $1350\text{ }^\circ\text{C}$ 预烧 10 h,再次研磨,压片,最后在 $1350\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 12 h. 用 X 射线衍射仪 (DRON-3 型, $\text{CrK}\alpha$ 辐射) 检测样品的晶体结构和相纯度,其结果表明样品具有很好的单相性,结构为正交钙钛矿结构,空间群为 $Pnma$. 为尽可能减小实验中出现的误差,我们在同一样品的表面分别制备相同面积大小的渗银和银胶电极,其示意图如图 1 所示. 银胶电极的制备是直接涂银胶于样品的表面,而渗银电极是先将银浆刷在样品的表面,在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 15 min,然后缓慢升温至 $580\text{ }^\circ\text{C}$,保温 20 min 后随炉冷却至室温,用长度相近的铜导线作引线. 测量中用到的仪表包括测量直流性质的 Keithley 2400 万用表和测量交流性质的 6420 阻抗分析仪 (Wayne Kerr Electronics Ltd., Tai Wan). 样品的形貌及颗粒尺寸用扫描电镜 (SEM) 观察,两种不同电极接触下的界面输运用两线方法测量。

3. 结果和讨论

电阻测量通常有两线和四线两种测量模式. 两

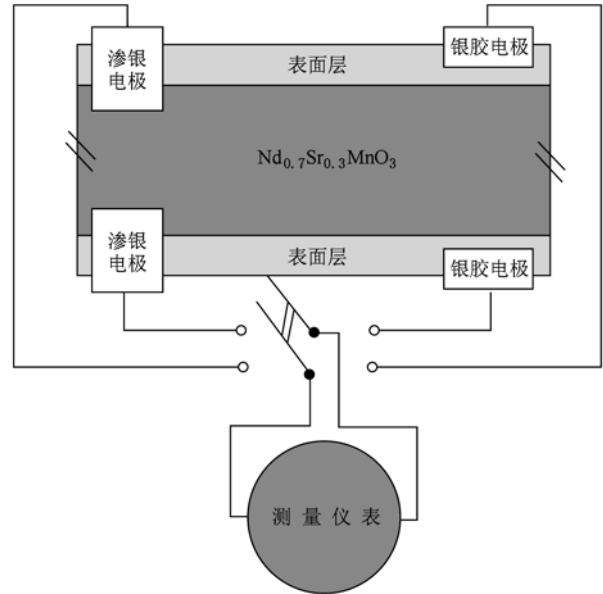


图 1 在渗银和银胶两种接触下样品输运特性测量示意图

线法测量得到的电阻值包括了样品晶粒,晶界以及电极与样品表面之间的接触电阻. 而四线法仅包括晶粒和晶界两部分,排除了因电极与样品表面接触产生的势垒电阻. 图 2 是在相同的恒流负载 $I_0 = 10\text{ mA}$ 下,分别用渗银和银胶电极测得的 $R-T$ 曲线. 对比图 2(a) 和 (b) 可以看到两个明显差异:一是不同电极测量得到的电阻阻值相差很大,差值在一个数量级以上. 对渗银电极而言,电阻峰值约 $1.6\ \Omega$;但对于银胶电极,峰值电阻超过 $60\ \Omega$. 二是金属—绝缘体转变温度不一致. 前者在 230 K 附近,而后者在 208 K 左右. 我们多次的实验结果也表明,在两线测量模式下用渗银电极测得的无论是峰值电阻还是金属—绝缘体转变温度都与四线方法得到的结果

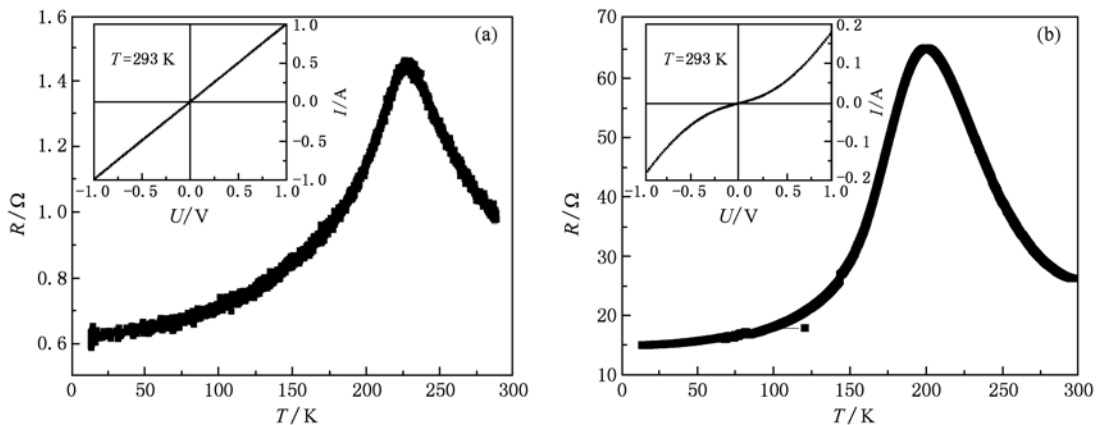


图 2 在相同的外场下,用渗银(a)和银胶(b)接触测量的 $R-T$ 和 $V-I$ (内插图) 曲线

一致,表明渗银电极与样品表面之间没有肖特基势垒存在,为欧姆接触,其测量结果排除了电极接触影响,直接反映样品体输运性质. 然而,用两线银胶电极测得的结果与四线测量结果大不相同,得到的电阻值远远大于四线测量值,并且从 $R-T$ 曲线得到的转变温度也远低于样品本身的转变温度(居里温度),说明银胶电极与样品之间存在势垒,所测电阻主要源于电极接触,其测量结果直接反映电极和块体间的界面输运特性. 这一结论在 $V-I$ 曲线上可以进一步得到证实. 如图 2 内插图所示,为消除测量步进差异产生的影响,电压步进统一为 0.01 V/S . 对于渗银电极,在整个电压测量范围内, $V-I$ 曲线都表现出很好的线性特征. 而对于银胶电极,在电压小于 0.5 V 时, $V-I$ 曲线关于原点对称但呈非线性;当电压大于 0.5 V 时, $V-I$ 曲线表现线性特征. 这充分说明,银胶电极和样品表面间存在阻挡势垒,影响并决定电子在界面间的输运性质,当负载电压较小时,势垒的存在导致 $V-I$ 非线性,随着负载电压的增

大,势垒阻挡作用变小,当外加电压超过阻挡势垒时,电极与块体间的阻挡层消失, $V-I$ 从非线性变为线性规律.

两种电极接触的差别,也反映在 EPIR 效应的测量上,如图 3 所示. 在两种不同电极上分别施加幅度为 5 V ,宽为 0.001 s 正负相间的脉冲电场,可以发现渗银电极不出现 EPIR 效应,其结果与我们以前在同组分 NdSrMnO 上的四线测量结果相一致^[26],再次说明两线渗银电极排除了接触电阻,体现的是块体内禀特性. 但对于银胶电极而言,存在明显 EPIR 效应,在室温下,样品的高低阻值分别为 21 和 $33 \ \Omega$,其 EPIR 值高达 57% ($\text{EPIR} = (\text{高阻} - \text{低阻}) / \text{低阻} \times 100 \%$). 这不但证明 EPIR 效应发生在样品与电极间的界面处,是样品的非本征效应,还说明了能产生这种 EPIR 效应的材料不单单局限于具有内禀电子相分离的 PrCaMnO 和 LaCaMnO ,在不具有内禀电子相分离的 NdSrMnO 上也能发生.

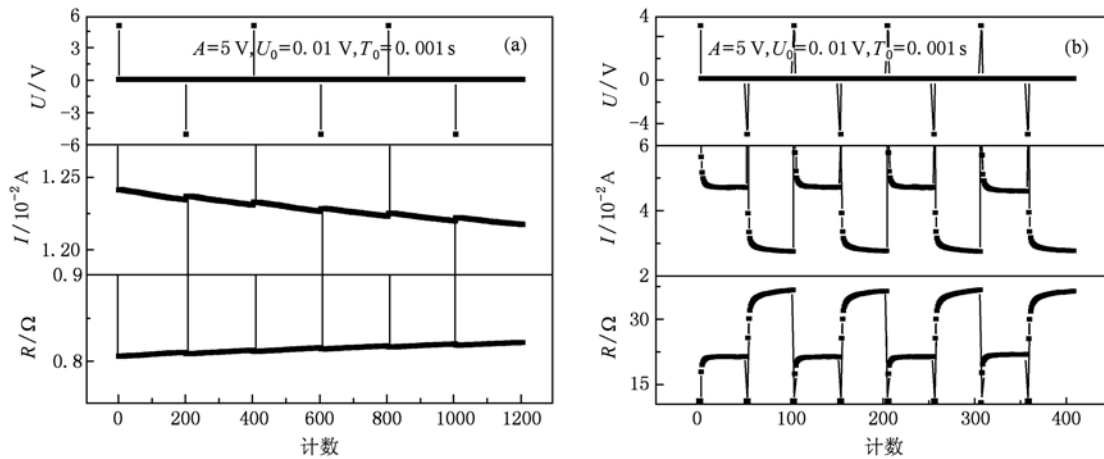


图 3 渗银(a)和银胶(b)接触下测量的 EPIR 效应

渗银和银胶两种电极除在直流输运和 EPIR 上存在很大差异外,对交流电场的响应也有很大不同. 如图 4 所示,对于渗银电极,在低频时,阻抗实部随温度曲线 ($R'-T$) 在 230 K 经历一个金属—绝缘体转变,其峰值电阻小于 $10 \ \Omega$,且随频率增大而增大;当测量频率高于 1 MHz 时, R' 显著增大,出现了类似金属导体中的趋肤效应^[27]. 然而,对于银胶电极而言,在相同的外场(0.5 V) 驱动下,虽然其 $R'-T$ 曲线也经历一个类金属—绝缘体转变,但转变温度约 110 K ,远低于前者的 230 K ,且峰值电阻在兆欧量级,远远高于前者. 更为不同的是,随着频率的增

大,其峰位不变而峰值逐渐减小,进一步增大频率,峰位逐渐宽化,当频率达 7 kHz 时,原来的峰位弱化为—低谷,并分化为两个峰,而且随着频率的进一步增大,分化的两峰分别向高温和低温方向移动. 当频率为 3 MHz 时,高温峰达到 320 K ,远高于块体的居里温度 230 K (图 4(b) 内插图). 对银胶电极而言,其阻抗实部 R' 随频率的增大而减小与电极与块体间形成的空间电荷区的存在密切相关,空间电荷形成的空间电容对不同频率的交流信号有不同响应——通高频阻低频,因此随频率的增大,电导增大, R' 逐渐减小. 继续增大频率, R' 峰劈裂为二个峰,

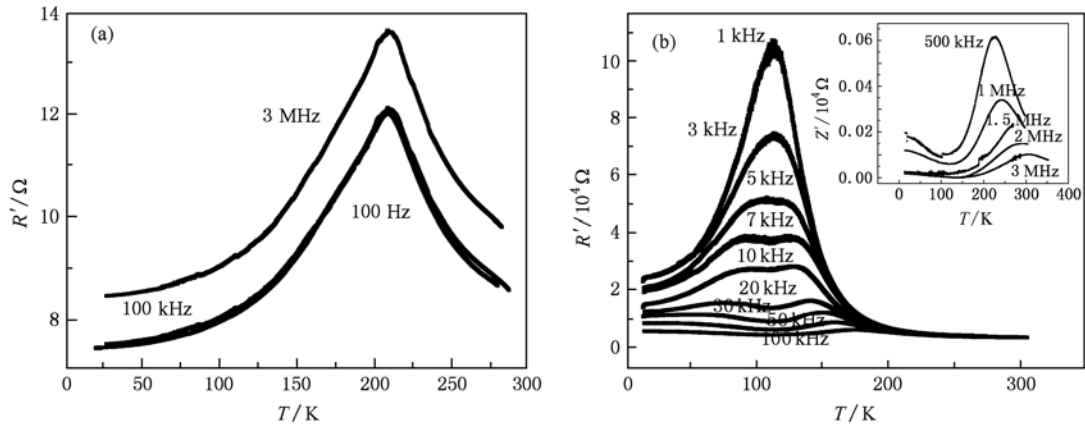


图4 在 0.5V 的交流电压下,用渗银(a)和银胶(b)接触测量的阻抗实部随温度($R'-T$)变化曲线

且随频率增大分别向两边移动,这可能与块体表面的氧空位、杂质离子对频率的不同响应有关,是否如此,有待进一步证实.

产生以上显著差别的原因可能与电极与样品间的接触界面密切相关.为此,我们对这两种材料电极的横截面进行了扫描电镜观察,其结果如图5所示.对于渗银电极而言,大量细小银微粒由于在高温电极制备过程中扩散到块体内部,与 NSMO 晶粒形成均匀致密的良好接触,这与渗银电极的成分 mapping 结果相一致.在银与多晶 $Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 的接触过程中,根据半导体理论^[28],由于金属银和 p 型半导体 $Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 功函数的差异(分别为 4.3 eV 和 4.93 eV^[29]),渗银电极与该样品的接触应当形成非线性阻挡层.然而,考虑到半导体表面态的费米能级钉扎效应,使得势垒高度对于不同的金属-半导体接触差别不大,导致接触电阻主要由半导体载流子浓度来决定.理论表明,当势垒宽度 $x_d =$

25—50 Å 时,电子可以隧穿过势垒形成欧姆接触.

势垒宽度 $x_d = \sqrt{\frac{2\epsilon_{rs}\epsilon_0\phi_i}{qN_A}}$, 其中 ϵ_0 为真空介电常数, ϵ_{rs} 为样品表面相对介电常数, ϕ_i 为表面电势, q 为电荷, N_A 为受主掺杂浓度,因此可以估算要达到隧穿效应的最低载流子浓度 $N_{Amin} = 6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ($x_d = 25 \text{ \AA}$).对于二价碱土锶掺杂的钙钛矿结构 $Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 而言,不难计算,其空穴掺杂浓度约为 10^{21} cm^{-3} ,室温下,杂质离子基本全部电离,载流子浓度近似等于空穴掺杂浓度.因此,如此高的载流子浓度为载流子能在电极接触界面处隧穿提供了可能,导致渗银电极 $V-I$ 为线性特征并且不出现 EPIR 效应.而对于银胶电极,除可看到有机溶剂沿着颗粒间隙扩散到内部留下的痕迹外,看不到银颗粒的深度扩散,在样品的表面留下的也只是很稀少的银颗粒(如图5(b)银胶电极 mapping 所示).这样,银胶电极中的银只与块体的表面相接触,在这

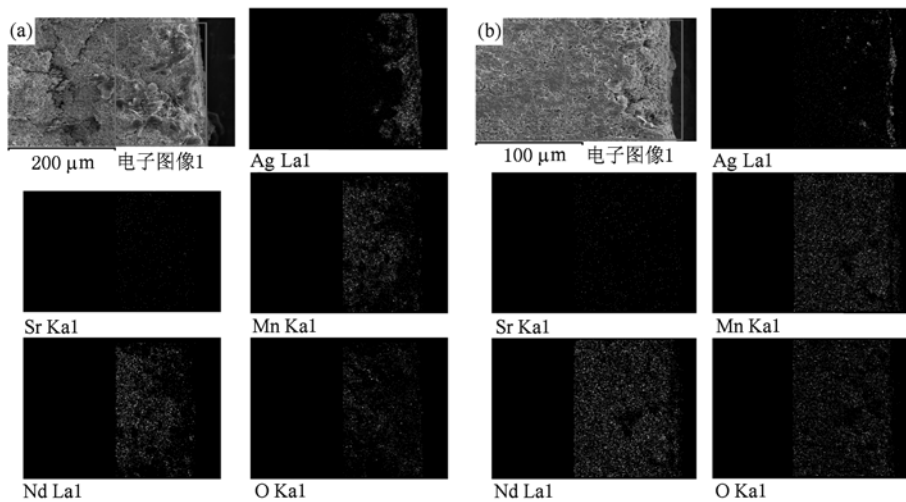


图5 渗银(a)和银胶(b)电极的横截面 SEM 及成分 mapping 图

种接触界面中,由于样品表面存在大量的缺陷和表面态,它们在样品表面形成一个亚稳的磁电表面层,这个表面层因与样品块体具有不一样的能量状态,因而形成一个磁电相关势垒,导致 $V-I$ 曲线非线性.此外,样品表面的这些缺陷充当电荷陷阱(电荷捕捉中心)直接影响界面输运^[30].当施加不同极性的脉冲到银胶电极上时,这些陷阱就会捕捉和释放电子从而影响测量电阻,产生如前所述 EPIR 效应.两线银胶接触下的交流输运特性也与块体表面层的性质密切相关,相关性质仍在进一步研究中.

4. 结 论

通过对渗银和银胶电极输运测试的比较,我们

发现,渗银电极能与样品形成很好的欧姆接触,与四线测量方法相同,其所测结果反映了样品的内禀性质;而银胶电极与样品之间存在较大的接触电阻,所测结果反映了接触界面的性质.进一步实验结果表明,渗银电极与块体间的欧姆接触是由重掺杂引起的载流子隧穿效应导致,而银胶电极出现的 $V-I$ 非线性、室温 EPIR 效应及交流电场下的奇特输运行为与样品表面的亚稳的磁电表面层性质密切相关,并且直接证实了 EPIR 效应是源于样品和金属电极间界面,是一种界面效应.另外,本工作还说明除在存在内禀电子相分离的 LaCaMnO 和 PrCaMnO 样品上能发生 EPIR 效应外,在没有电子相分离的 NdSrMnO 样品上也能发生 EPIR 效应,大大拓展了 EPIR 效应的材料种类.

- [1] Rüggeberg F, Klein A 2006 *Appl. Phys. A* **82** 281
- [2] Nakasaka T, Urago K, Sugiura M, Kobayashi T 2001 *Jpn. J. Appl. Phys. (Part 2)* **40** L518
- [3] Liu G L, Yang Z H, Fang G L 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3364 (in Chinese) [刘贵立、杨忠华、方戈亮 2009 物理学报 **58** 3364]
- [4] Li Y B, Liu X, Li Z H, Fu Y, A. S. Kamzin, Wei F L, Yang Z 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7972 (in Chinese) [李彦波、刘曦、李正华、付煜、阿·谢·卡姆津、魏福林、杨正 2009 物理学报 **58** 7972]
- [5] Wang C, Wang C Y 2009 *Chin. Phys. B* **18** 3928
- [6] Klein A, Säuberlich F, Späth B, Schulmeyer T, Kraft D 2007 *J. Mater. Sci.* **42** 1890
- [7] Tiefenbacher S, Pettenkofer C, Jaegermann W 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 1984
- [8] Van de Krol R, Tuller H L 2002 *Solid State Ionics* **150** 167
- [9] Körber C, Harvey S P, Mason T O, Klein A 2008 *Surf. Sci.* **602** 3246
- [10] Gassenbauer Y, Wachau A, Klein A 2009 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** 3049
- [11] Maier J 2009 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** 3011
- [12] Meng Y, Zhang P J, Liu Z Y, Liao Z L, Pan X Y, Liang X J, Zhao H W, Chen D M 2010 *Chin. Phys. B* **19** 037304
- [13] Andreasson B P, Janousch M, Staub U, Meijer G I, Delley B 2007 *Mater. Sci. Eng. B* **144** 60
- [14] Gross R, Alff L, Büchner B, Freitag B H, Hüfener C, Klein J, Lu Y F, Mader W, Philipp J B, Rao M S R, Reutler P, Ritter S, Thienhaus S, Uhlenbruck S, Wiedenhorst B 2000 *J. Magn. Mater.* **211** 150
- [15] Hwang H, Cheong S W, Ong N P, Batlogg B 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 2041
- [16] Gupta A, Gong G Q, Xiao G, Duncombe P R, Lecoeur P, Trouilloud P, Wang Y Y, Dravid V P, Sun J Z 1996 *Phys. Rev. B* **54** R15629
- [17] Mathur N D, Burnell G, Isaac S P, Jackson T J, Teo B S, MacManus-Driscoll J L, Cohen L F, Evetts J E, Blamire M G 1997 *Nature* **387** 266
- [18] Maurice J L, Devos I, Casanove M J, Carrétéro C, Gachet G, Herranz G, Crété D G, Imhoff D, Barthélémy A, Bibes M, Bouzouane K, Deranlot C, Fusil S, Jacquet é, Domengès B, Ballutaud D 2007 *Mater. Sci. Eng. B* **144** 1
- [19] Yang C P, Chen S S, Dai Q, Guo D H, Wang H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4908 (in Chinese) [杨昌平、陈顺生、戴琪、郭定和、王浩 2007 物理学报 **56** 4908]
- [20] Liu S Q, Wu N J, Ignatiev A 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2749
- [21] Xie Y W, Sun J R, Wang D J, Liang S, Shen B G 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 033704
- [22] Oka T, Nagaosa N 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 266403
- [23] Baikalov A, Wang Y Q, Shen B, Lorenz B, Tsui S, Sun Y Y, Xue Y Y, Chu C W 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 975
- [24] Sawa A, Fujii T, Kawasaki M, Tokura Y 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 4073
- [25] Li Q, Wang Z G, Liu S, Xing Z W, Liu M 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1637 (in Chinese) [李倩、王之国、刘甦、邢钟文、刘楣 2007 物理学报 **56** 1637]
- [26] Chen S S, Yang C P, Xu L F, Yang F J, Wang H B, Wang H, Xiong L B, Yu Y, Medvedeva I V, Bärner K 2010 *Solid State Commun.* **150** 240
- [27] Liu L P, Zhao Z J, Liu S, Huang C X, Wu Z M, Yang X L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2014 (in Chinese) [刘龙平、赵振杰、黄灿星、吴志明、杨燮龙 2006 物理学报 **55** 2014]
- [28] Liu E K, Zhu B S, Luo J S 2008 *Semiconductor Physics* (the 7th edition) (Beijing: Publishing House of Electronics Industry)

- P217 (in Chinese) [刘恩科、朱秉升、罗晋生 2008 半导体物
理学(第7版)(北京:电子工业出版社)第217页] 7971
[29] Reagor D W, Lee S Y, Li Y, Jia Q X 2004 *J. Appl. Phys.* **95**
[30] Shang D S, Wang Q, Chen L D, Dong R, Li X M, Zhang W Q
2006 *Phys. Rev. B* **73** 245427

The electrical transport properties of Ag/Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ ceramic interface*

Chen Shun-Sheng¹⁾ Huang Chang¹⁾ Wang Rui-Long¹⁾ Yang Chang-Ping^{1)2)†} Medvedeva I V³⁾ Sun Zhi-Gang⁴⁾

1) (*The Provincial Key Laboratory of Piezoelectric Ceramics Materials and Apparatus, Faculty of Physics and Electronic Technology, Hubei University, Wuhan 430062, China*)

2) (*State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China*)

3) (*Institute of Metal Physics, Ural Division of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg 620219, Russia*)

4) (*State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China*)

(Received 17 March 2010; revised manuscript received 26 May 2010)

Abstract

The transport properties of interface between metal electrode and Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ bulk have been investigated under 2-wire measuring mode using permeating Ag and Ag-glue contact, respectively. The results show that, for the permeating Ag contact, the measured results are similar to that of 4-wire measurement, and an ohmic character is obtained without EPIR effect. However, a strongly nonlinear $V-I$ curve appears and exhibits a stable EPIR effect for the Ag-glue contact. Besides, It also shows remarkable difference when loaded with alternating current for the two different kinds of contacts. For the former, the real part of impedance R' increases with increasing frequency which is attributable to the skin effect; for the latter, however, the R' is of about megohm order of magnitude and the R' peak decreases with increasing frequency. Moreover, the R' peak splits into two peaks which respectively move to high and low temperature when further increasing the frequency. In combination with the data of scanning electron microscopy, the differences of electrical transport are discussed.

Keywords: interface, contact resistance, EPIR effect, perovskite structure manganite

PACS: 73.30.+y, 73.40.-c, 84.37.+q

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10774040, 10911120055/A0402) and the Program for New Century Excellent Talents in University of the Ministry of Education of China (Grant No. NCET-08-0674).

† Corresponding author. E-mail: cpyang@hubu.edu.cn