

Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ 陶瓷晶界势垒的交流特性*

石大为¹⁾ 吴美玲¹⁾ 杨昌平^{1)†} 任春林¹⁾ 肖海波¹⁾ 王开鹰²⁾

1) (湖北大学物理学与电子技术学院, 武汉 430062)

2) (Department of Micro and Nano Systems Technology, Vestfold University College-HiVe, Horten 3184, Norway)

(2012 年 7 月 1 日收到; 2012 年 8 月 21 日收到修改稿)

采用固相烧结方法制备了 Pr_{1-x}Ca_xMnO₃ ($x = 0.3$) 钙钛矿结构锰氧化物陶瓷样品, 对其在磁场和电场下的直、交流输运性质做了系统研究. 通过测量加磁场和零场下的 I - V 曲线, 得到其居里温度为 150 K, 与 VSM 测试结果一致. 通过测量加磁场与零场下交流的阻抗频谱, 发现加磁场后样品的晶界电阻明显减小, 而晶粒电阻几乎保持不变, 表明 Pr_{1-x}Ca_xMnO₃ 陶瓷多晶样品的 CMR 效应源于样品的晶界. 为确定晶界处的势垒高度, 测量了样品在不同频率下的阻抗温谱, 根据 Arrhenius 定律拟合得出势垒高度为 117 meV, 与用直流 R - T 数据拟合得出的激活能一致.

关键词: 钙钛矿结构锰氧化物, 庞磁电阻 (CMR), 肖特基势垒, 空间电荷层

PACS: 62.50.-p, 81.40.Vw, 75.47.Gk, 72.20.-i

DOI: 10.7498/aps.62.026201

1 引言

自从在钙钛矿结构锰氧化物中发现庞磁电阻 (CMR) 效应以来, 锰氧化物受到人们的重视和关注^[1-4]. PrMnO₃ 是 A 型反铁磁绝缘体, 室温下为畸变正交钙钛矿结构. 当 PrMnO₃ 中三价 Pr³⁺ 被二价 Ca²⁺ 替代时出现空穴载流子, Pr_{1-x}Ca_xMnO₃ (PCMO) 在掺杂浓度 $x = 0.3$ 附近, PCMO 在外加磁场或电场下将产生庞磁电阻效应 (CMR)^[5]. 一般而言, CMR 效应的起源存在两种观点, 一是来源于样品的本征属性, 即晶粒, 当 $x = 0.3$ 时, Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ 出现铁磁绝缘态和反铁磁绝缘态在纳米尺度上的电子本征相分离和两相共存, 并且由于这种特殊的共存行为, 在居里点附近出现 CMR; 二是由空间电荷层引起, 与陶瓷多晶样品中存在电性非均匀区有关, 这些非均匀区包括: 1) 晶界: 由于晶界与晶粒的费米面不同, 载流子在费米能级差推动下在晶界与晶粒间重新分布, 从而形成空间电荷区, 产生背靠背肖特基势垒; 2) 电极与样品表面的接触界面: 同样由于金属电极与样品或者样品表面具有不同的费米面而出现一层极薄的带电空间电荷层, 这种金属 (M) 与半导体

(S) 接触产生的非欧姆接触阻挡势垒又称为肖特基势垒. 本文着重研究了 Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ 钙钛矿锰氧化物在不同温度、不同频率及零场与外加磁场下的直流电阻、 I - V 特性、阻抗温谱和阻抗频谱, 发现 Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ 多晶陶瓷样品低场磁电阻效应 (LFMR) 主要由于晶界处的磁性相关肖特基势垒产生.

2 实验方法

采用传统固相反应法制备 Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ 多晶陶瓷样品. 原料为分析纯的 Pr₆O₁₁, CaCO₃ 和 MnO₂, 按化学计量比计算每个组分所需原料的质量. 在称量之前, 将 Pr₆O₁₁ 和 CaCO₃ 分别在 900 °C 和 380 °C 进行 4 h 的烘烤处理, 然后按照化学计量比称出各成分所需质量. 将称量好的粉料充分混合、研磨后在 1000 °C 进行脱碳预烧, 再将预烧后的粉末再次研磨, 在高温管式炉中烧结. 此次烧结温度和时间分别为 1350 °C 和 12 h, 而后随炉自然冷却. 之后将烧好的粉末研磨, 压片成型, 在 1350 °C 进行再次烧结, 并保温 12 h, 后随炉降到室温, 最后得到所需的 Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ 样品. 样品电

* 国家自然科学基金 (批准号: 11074067, 11174073) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: cpyang@hubu.edu.cn

极用烧银的方法制作, 来排除电极与样品的接触电阻. 样品的电输运特性的磁电测量在美国 Keithley 公司 2400 仪表、美国 Lakeshore 公司的温度控制仪、美国 Janis 公司封闭循环低温制冷器 (CCR) 和台湾益和 6420 阻抗分析仪上进行. 通过配合 Lab-view 测试软件, 测量样品的 R - T , I - V , 阻抗频谱及温谱等直流、交流输运性质.

3 实验结果与讨论

I - V 特性曲线通常有两线和四线两种测量模式. 两线法所测电阻包含了样品本身与电极-样品表面接触电阻, 是两者之和 [6]. 四线法则由于测量系统的内阻很大而排除了电极接触电阻, 反映了样品本身的电阻大小. 我们用两线和四线两种模式对 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 样品的 R - T 曲线进行测量, 结果如图 1 所示. 从图 1 可知在整个温区内两线电阻与四线电阻一致, R - T 曲线重合, 表明烧银电极与 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 之间为欧姆接触.

为研究样品的低场磁电阻效应, 我们在磁场下对样品的 I - V 进行了测量, 结果如图 2 所示. 由图可知, 当 $T > 150$ K, 外加磁场为 1 T 时, I - V 呈线性变

化, 并且施加 $B = 1$ T 外场与 $B = 0$ T 外场的 I - V 曲线基本重合, 表明在 $T > 150$ K, $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 中 MR 效应很小, 样品处于顺磁状态. 当 $T < 150$ K, 施加 1 T 磁场后, 电阻减小, 并且随着温度的降低, 磁场对 I - V 的调制作用越显著, 表明 $T = 150$ K 是 PCMO 的磁性相关特征温度, 即样品的居里温度 T_C . 图 3 中振动样品磁强计的结果也证实了这一点, M - T 曲线显示 $T_C \approx 145$ K, 与图 2 的 I - V 测量结果符合.

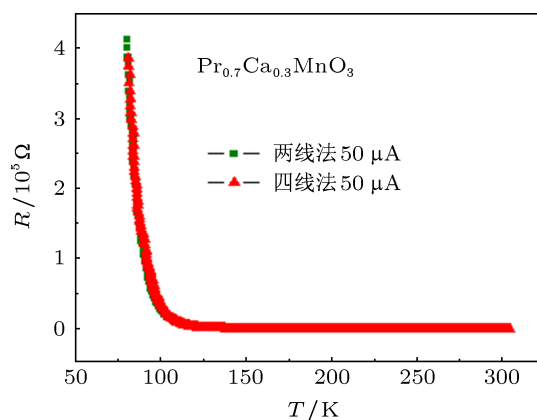


图 1 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 烧银电极两线及四线法的 R - T 曲线 (测量均采用恒流模式, 负载电流为 $50 \mu\text{A}$)

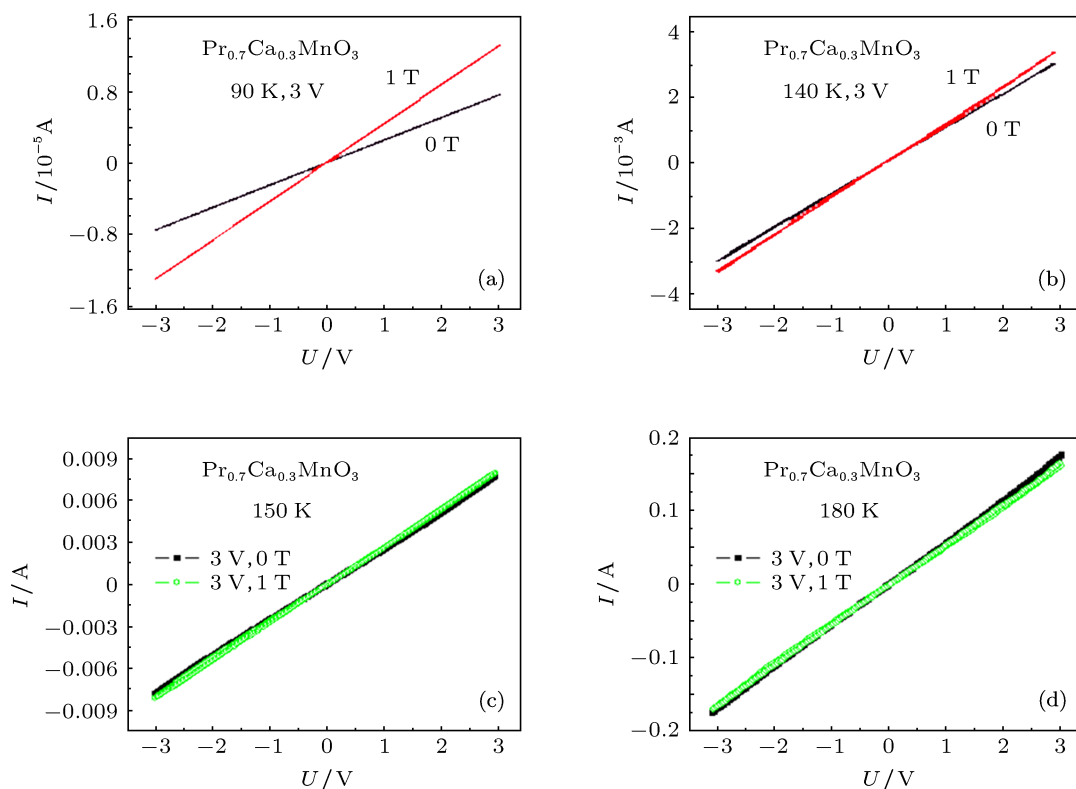


图 2 不同温度 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 在加磁场和零场下的 I - V 曲线 (测量电压两端 3 V, 对比磁场均为 1 T 与 0 T) (a), (b), (c), (d) 分别为 90 K, 140 K, 150 K, 180 K

由于烧银电极与 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 形成欧姆接触, 故该陶瓷样品的电阻由晶粒电阻和晶界电阻两部分组成. 对于晶粒和晶界而言, 由于两者的电学性质相差较大, 所以 RC 值相差较大, 故可采用交流阻抗测量将两者电阻区分开. 我们对 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 陶瓷样品进行了交流频谱测量, 结果如图 4 所示. 图中反映了样品在不同温度下阻抗实部 (Z') 与虚部 (Z'') 的大小, 即复阻抗 Cole-Cole 图. 高温时 ($T > 145 \text{ K}$), 如图 4(c), 由于样品电阻小, 测量所用阻抗分析仪能提供的最高频率不是很高 ($f_{\text{max}} = 3 \text{ MHz}$), 因此复阻抗没有形成“半圆”. 但随着温度的降低, 样品电阻越来越大, “半圆”也更加明显, 如图 4(a), (b) 所示. 一般地, 晶界具有比晶粒大得多的电容 C 和电阻 R 值, 在交流测量中晶界对测量信号的响应可等效为 C 与 R 并联单元, 所以具有通“高频”阻“低频”的特性, 故晶界直流电阻对应 Cole-Cole 图中低频阻抗实部, 晶粒电阻对应高频实部. 从图 5 可以看出“半圆”与横轴 (即阻抗实部) 有两个交点, 左边交点电阻值在几十欧姆, 可能是晶粒电阻的贡献; 右边交点电阻值很大, 接近兆欧量级, 可视为晶界电阻.

为研究电场、磁场对晶粒和晶界电性的影响, 我们测量了不同负载电压和磁场下 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$

样品的 Cole-Cole 图, 分别如图 5 和图 6 所示. 图 5 是外加电场下样品 Cole-Cole “半圆”图, 可以看出当外加电场增加, 晶粒电阻基本不变, 晶界电阻迅速减小, 表明 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 晶粒电阻是由于载流子与声子相互作用而产生, 属本征体电阻, 故不存在 ER 效应. 与之相反, 由于晶界电阻由空间电荷层所形成的肖特基势垒产生, 属外禀效应, 故存在 ER 效应. 图 6 是 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 样品在不同外加磁场下的 Cole-Cole 图, 反映了晶粒、晶界电阻随外加磁场的变化, 即 MR 效应.

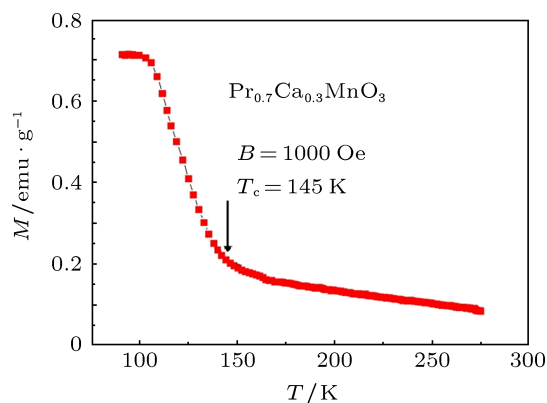


图3 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的 M - T 曲线

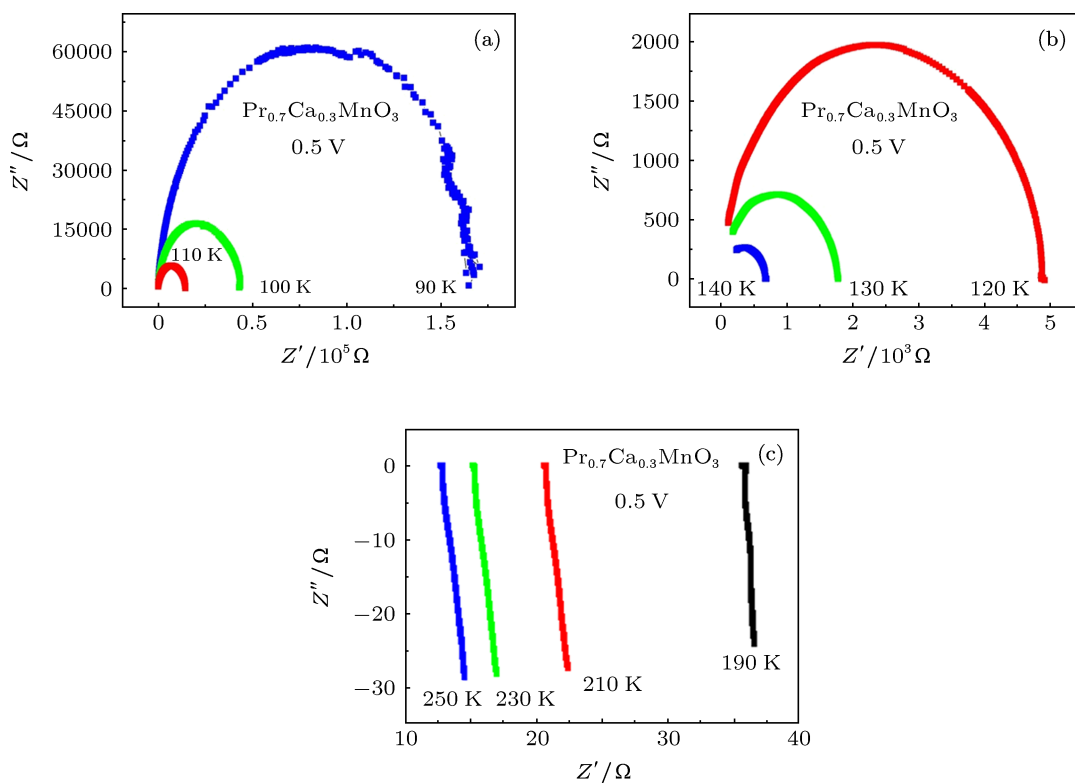


图4 不同温度下 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 陶瓷样品复阻抗 Cole-Cole 图 (交流测量电压幅值为 0.5 V , 扫描频率均为 $20 \text{ Hz} \sim 3 \text{ MHz}$) (a), (b), (c) 分别为如图所注明的温度下频谱测量所得

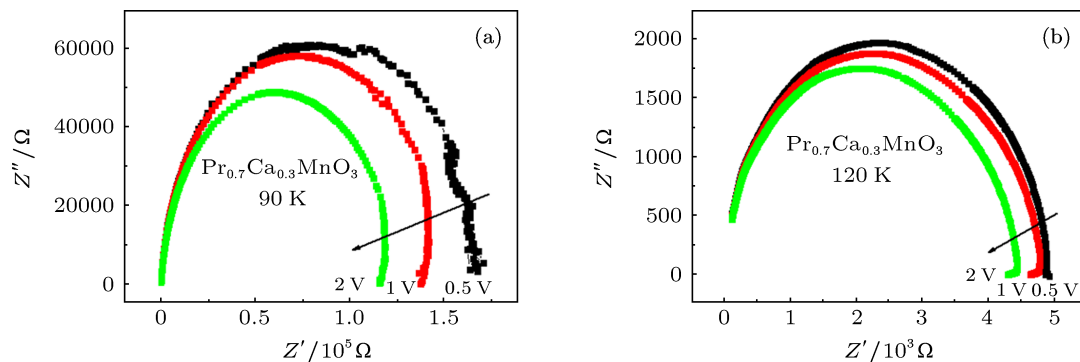


图5 不同测量电压下 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 样品的复阻抗 Cole-Cole 图 (测量电压幅值如图所注分别是 0.5 V, 1 V, 2 V) (a), (b) 分别为 90 K 和 120 K 温度下测得 (其扫描频率均为 20 Hz—3 MHz)

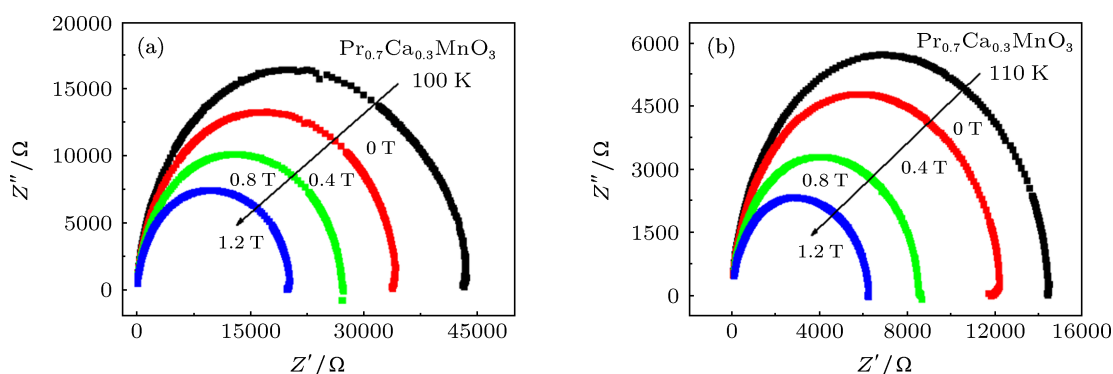


图6 不同磁场下 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 样品的复阻抗 Cole-Cole 图 (其扫描频率均为 20 Hz—3 MHz, 测量电压幅值为 0.5 V, 测量磁场环境分别为 0 T, 0.4 T, 0.8 T, 1.2 T) (a), (b) 分别为 100 K 和 110 K 温度下的 Cole-Cole 图

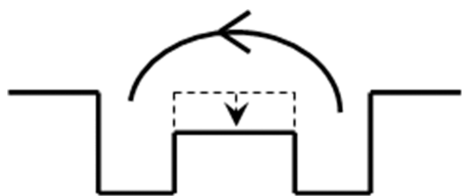


图7 当施加外场时, 样品晶界处势垒高度会降低, 陷阱离子对载流子的陷伏作用减小, 从而电阻减小

从图7可以看出, 随磁场的变化 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 出现与在外加电场下相似的变化, 即当外磁场增加, 晶粒电阻基本保持不变 ($B < 1$ T). 但当温度小于居里点时, 随磁场增加, 晶界电阻迅速减小, 表明在低温、低场条件下 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 中出现的 CMR 效应主要来源于多晶陶瓷样品的晶界, 磁场具有类似与电场降低晶界肖特基势垒的作用, 这可能由于晶界中原无序排列的磁矩在外加磁场作用下产生一定有序排列. 载流子在 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 陶瓷样品中的输运现象可用图7中的“陷阱态模型”进行说明. 通过固相烧结方法制

备的 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 陶瓷中存在杂质、空位等离子缺陷, 这些缺陷具有双重作用, 一方面为样品提供载流子, 另一方面对样品中出现的非平衡载流子具有陷伏作用. 不加外场情况下, 载流子热激发和缺陷的陷阱俘获两者之间形成动态平衡. 当样品处于外加电场或磁场中时, 晶界阻挡势垒降低, 载流子热激发和缺陷的陷阱俘获两者之间的平衡被打破, 陷阱中的被束缚的电子或者空穴由于阻挡势垒降低而容易被激发到导带而成为自由载流子, 因此样品电阻变小, 发生如图6和图7Cole-Cole 图中晶界电阻随磁场和电场增加而阻值减小的现象.

为了得到晶界处的势垒高度, 我们测量了 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 样品的阻抗温谱, 不同频率其阻抗实部随温度的变化曲线如图8所示. 从图中可以看出样品阻抗实部在特定温度出现峰值, 并且随测量频率的增加, 峰值温度向高温移动, 满足“高温高频”的热激活特点. 图8中的峰值出现以及随着测量频率增加峰值向高温移动的现象, 我们认为这与样品的电性非均匀及载流子陷阱态有关. 通过图7分析, 可知在 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 陶瓷中存在的杂质、

空位等缺陷. 这些缺陷一方面提供载流子, 另一方面又充当载流子陷阱. 无外场情况下, 载流子热激发和陷阱俘获两者之间形成动态平衡, 缺陷陷阱中会存在一定数目的束缚载流子. 当外加电场时, 这种激发与俘获的平衡被打破. 由于载流子与电场之间的库仑作用, 在电场驱动下载流子将越过陷阱态之间的势垒, 从一个陷阱态跃迁到另一个陷阱态, 同时释放出声子, 而产生能量损耗过程, 如图 9 所示. 由于陷阱态之间存在能垒, 因此载流子在陷阱态之间的跃迁具有其固有频率. 当外加的交变电场频率与载流子跃过势垒的频率相等时, 会产生载流子的跃迁与电场之间的共振现象, 此时陷阱中束缚载流子从电场中吸收能量最多, 从而越过晶界势垒的载流子最多, 同时释放声子也最多, 损耗也最大, 因而在图 8 的复阻抗实部出现峰值. 由于电学测量是宏观测量, 反映的是整个样品的平均性质和综合作用结果, 因此以上提出的受束载流子共振吸收模型只是众多微观模型的一种. 由于该峰值的移动规律满足 Arrhenius 定律, 通过公式拟合, 得到束缚载流子激活能 117 meV, 即陷阱势垒或晶界势垒高度. 图 10 为其激活能的拟合图.

为了检验使用交流测试方法测试出的激活能的正确性, 我们也对图 1 中的直流 R - T 使用公式进行拟合, 结果如图 10(b) 所示, 得出激活能约为 121 meV, 与交流拟合结果十分接近, 表明 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 陶瓷因离子陷伏作用导致的晶界

势垒高度在 120 meV 左右.

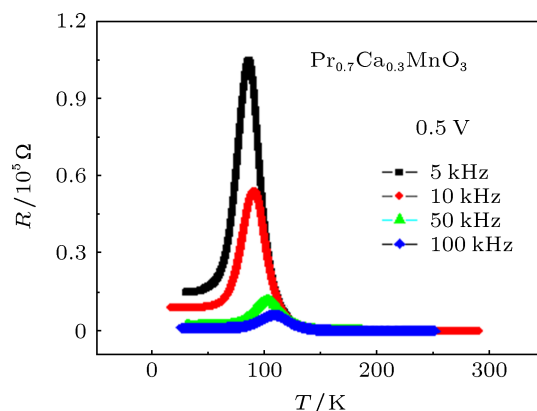


图 8 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 样品阻抗实部在不同频率下随温度的变化曲线 (阻抗温谱图中, 在一定温度下, 阻抗实部出现峰值)

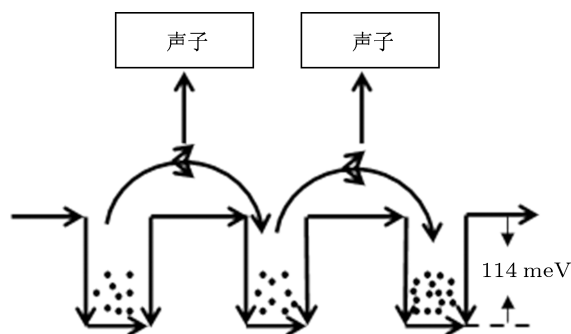


图 9 当外界交流电场频率与样品固有频率相等时, 发生共振, 此时电子在两个陷阱中发生跳跃, 同时释放出声子, 产生损耗

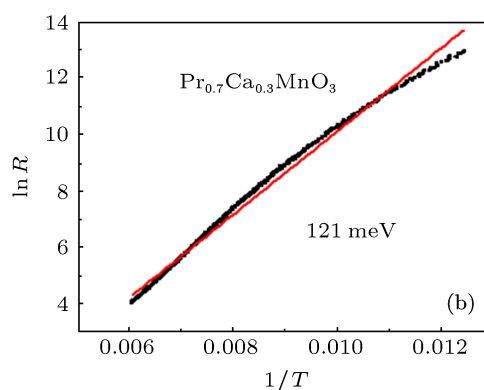
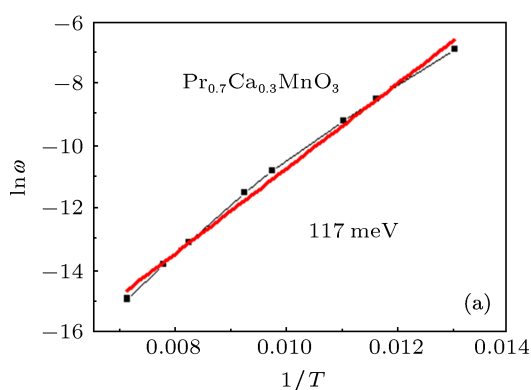


图 10 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 样品的 Arrhenius 拟合图 (电阻实部 R 、频率 f 与温度 T 的关系分别用 Arrhenius 方程拟合的图) (a) 为阻抗温谱 Arrhenius 拟合; (b) 为直流 R - T Arrhenius 拟合

4 结论

本文采用传统固相烧结方法制备了 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}$

MnO_3 钙态矿结构锰氧化物陶瓷样品, 并对其在磁场和电场下的直、交流输运性质做了系统研究, 得出如下结论: 1) $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 在居里温度以下出

现庞磁电阻效应, 通过外加磁场与零场下的直流 I - V 曲线得出其居里温度为 145 K, 与用振动样品磁强计的 M - T 测试结果一致. 2) $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 多晶样品低磁场下的庞磁电阻的来源于样品晶界处

存在的磁性相关肖特基势垒, 通过交流阻抗温谱测量, 用 Arrhenius 定律拟合得出晶界处的势垒高度为 117 meV. 我们用“陷阱态”俘获模型对样品阻抗温谱中出现的峰值作出了初步的解释.

-
- [1] Jin S, Tiefel T H, McCormack M, Fastnacht R A, Ramesh R, Chen L H 1994 *Science* **264** 413
[2] Dagotto E, Hotta T, Moreo A 2001 *Phys. Report* **344** 1
[3] Liu J M, Wang K F 2005 *Progress in Physics* **25** 82 (in Chinese) [刘俊明, 王克锋 2005 物理学进展 **25** 82]
[4] Dong S, Liu J M 2010 *Progress in Physics* **30** 1 (in Chinese) [董帅, 刘

- 俊明 2010 物理学进展 **30** 1]
[5] Martin C, Maignan A, Hervieu M, Raveau B 2002 *Phys. Rev. B* **66** 094410
[6] Yang C P, Chen S S, Zhou Z H, Xu L F, Wang H, Hu J F, Morchshakov V, Bärner K 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 063909

AC properties of $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ceramics*

Shi Da-Wei¹⁾ Wu Mei-Ling¹⁾ Yang Chang-Ping^{1)†} Ren Chun-Ling¹⁾
Xiao Hai-Bo¹⁾ Wang Kai-Ying²⁾

1) (Faculty of Physics and Electronic Technology, Hubei University, Wuhan 430062 China)

2) (Department of Micro and Nano Systems Technology, Vestfold University College - HiVe, Horten 3184, Norway)

(Received 1 July 2012; revised manuscript received 21 August 2012)

Abstract

Ceramic $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.3$) samples are prepared by solid-state reaction and measured using direct current (DC) and alternating current (AC) methods in different magnetic and electrical fields. A Curie temperature of 150 K is determined by I - V measurements in field for $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, which is consistent with that from vibrating sample magnetometer (VSM). The AC measurement shows that the grain boundary resistance reduces with magnetic field increasing, while the grain almost keeps unchanged, and it indicates that the colossal magnetoresistance (CMR) effect in low field mainly comes from the grain boundary for the $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ceramic. The barrier height of grain boundary is 117 meV for the $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ceramic, obtained by fitting the temperature spectrum of impedance, and it is well coincident with that from fitting the R - T data. A “trap state” model is proposed to explain all the measured data.

Keywords: perovskite manganite oxide, colossal magnetoresistance (CMR), Schottky barrier, space charge region

PACS: 62.50.-p, 81.40.Vw, 75.47.Gk, 72.20.-i

DOI: 10.7498/aps.62.026201

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11074067, 11174073).

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