



УДК 620.1.72:532.783

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  И СВОЙСТВ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ НА ЕГО ОСНОВЕ**

**OBTAINING AND INVESTIGATION OF ELECTROCONDUCTIVITY OF  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  AND PROPERTIES OF HETEROSTRUCTURE ON ITS BASIS**

**В.С. Захвалинский, Ле Тхай Шон, Т.Б. Никуличева, Е.А. Пилюк  
V.S. Zakhvalinskii, Le Thai Son, T.B. Nikulicheva, E.A. Piliuk**

Белгородский национальный исследовательский университет, Россия, 308015, г.Белгород, ул. Победы, 85

Belgorod National Research University, 85 Pobedy St, Belgorod, 308015, Russia

E-mail:zakhvalinskii@bsu.edu.ru

**Аннотация**

Методом твердотельного диффузионного синтеза были получены керамические объёмные образцы твёрдых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.3, 0.7$ ) (LCMO). Результаты синтеза подтверждены методом порошкового рентгенофазового анализа. Были исследованы температурные зависимости электропроводности и магнетосопротивления образцов LCMO ( $x=0.3$ ) и ( $x=0.7$ ). Установлено, что поведение сопротивления образцов в температурном диапазоне от 260 до 300 К подчиняется механизму прыжковой проводимости типа Шкловского – Эфроса с переменной длиной прыжка. В образце ( $x=0.7$ ) отсутствует эффект колоссального магнетосопротивления. В результате анализа полученных данных были определены микропараметры для составов LCMO ( $x=0.3$ ) и ( $x=0.7$ ). Керамический материал (LCMO) составов ( $x=0.3, 0.7$ ) был использован для получения гетероструктуры  $\text{Ag}/n\text{-La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/p\text{-La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3/\text{Ag}$ . Плёнки  $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$  были получены методом вч-магнетронного напыления. Было проведено исследование вольт-амперных характеристик полученной гетероструктуры.

**Abstract**

Using conventional solid-state technology, ceramic bulk samples of solid solutions  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.3, 0.7$ ) (LCMO) were obtained. The synthesis results were confirmed by powder x-ray phase analysis. For LCMO samples ( $x = 0.3$ ) and ( $x = 0.7$ ), the temperature dependences of the electrical conductivity and magnetoresistance were investigated. It was established that the behavior of the sample resistance in the temperature range from 260 to 300 K obeys the mechanism of hopping conductivity of Shklovskii-Efros type with a variable range hopping. It was found that in the sample ( $x = 0.7$ ) there is no effect of colossal magnetoresistance. As a result of the analysis of the obtained data, the micro parameters for the LCMO compositions ( $x = 0.3$ ) and ( $x = 0.7$ ) were determined. The ceramic material (LCMO) of the compositions ( $x = 0.3, 0.7$ ) was used to obtain the heterostructure  $\text{Ag} / n\text{-La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3 / p\text{-La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3 / \text{Ag}$ . The films  $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$  were obtained by the rf-magnetron sputtering method.

**Ключевые слова:** манганит перовскит, вч-магнетронное напыление, гетероструктуры, вольт-амперные характеристики, прыжковая проводимость.

**Keywords:** Manganite perovskite, rf-magnetron sputtering, heterostructures, current-voltage characteristics, hopping conductivity.

**Введение**

Среди наиболее перспективных источников экологически чистой энергии важное место занимают фотоэлектрические полупроводниковые преобразователи (ФЭПП) солнечной энергии. К преимуществам этих устройств следует отнести безотходность и относительно простую конструкцию, что позволяет использовать их в самых разных климатических условиях. Однако высокая стоимость и низкие значения коэффициента полезного действия материалов являются основным препятствием для широкого применения ФЭПП. С 2010 года наблюдается быстрое улучшение характеристик перовскитных солнечных элементов, что делает их перспективными материалами для производства тонких поглощающих солнечную энергию слоёв в фотовольтаических структурах [1]. Обширное семейство перовскитов характеризуется сходством кристаллической структуры аналогичным структуре  $\text{CaTiO}_3$  [2]. К этим материалам относится четверное соединение  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  (LCMO), которое обладает высоким коэффициентом поглощения света ( $\sim 12\text{-}20 \text{ мкм}^{-1}$ ) с шириной



запрещённой зоны  $\sim 1.2$  эВ [3, 4]. Достоинством этих материалов является низкая цена и отсутствие токсичности. Твёрдые растворы манганитов перовскитов LCMO имеют богатую диаграмму свойства-состав. Кроме эффекта колоссального магнетосопротивления (КМС), в LCMO наблюдаются: различные типы магнитного упорядочения [5, 6], фазовое расслоение [7], зарядовое упорядочение [8, 9, 10], разнообразие механизмов электропроводности [2], которые также привлекают интерес исследователей. Разнообразие свойств перовскитных манганитов во многом определяется механизмом двойного объема в комплексе  $Mn^{3+}-O-Mn^{4+}$  и эффектом Яна-Теллера, связанным с присутствием ионов  $Mn^{3+}$  [11, 12]. В структурах манганитов LCMO, легированных дырками, замещение части ионов  $La^{3+}$  на двухвалентные ионы Ca вызывает модификацию длин связи Mn–O, отклонение от  $180^\circ$  угла Mn–O–Mn и соотношения ионов  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ , которое влияет на ферромагнитное упорядочение, связанное с механизмом двойного обмена (ДО) [13]. Для создания фотовольтаической ячейки солнечного элемента нам необходимо создать потенциальный барьер, разделяющий генерируемые светом электронно-дырочные пары. Для этого необходимо создать  $p-n$  переход в гетероструктуре Ag/n-LCMO/p-LCMO/Ag. В качестве материала  $n$ -типа проводимости был выбран твёрдый раствор  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ , а в качестве материала  $p$ -типа –  $La_{0.3}Ca_{0.7}MnO_3$ .

В настоящей работе описана технология получения образцов  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  ( $x = 0.3, 0.7$ ) и приведены результаты исследования их температурных зависимостей электропроводности и магнетосопротивления. Отдельное внимание уделено исследованию вольт-амперных характеристик гетероструктуры Ag / n- $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  / p- $La_{0.3}Ca_{0.7}MnO_3$  / Ag.

### Эксперимент

Синтез образцов  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  ( $x = 0.3, 0.7$ ) был осуществлён методом стандартной твердотельной керамической технологии [6]. Отжигали стехиометрические смеси  $La_2O_3$ ,  $CaCO_3$ , и  $MnO_2$  в атмосфере воздуха при температуре  $1000^\circ C$  в течение 4 часов, затем 6 раз с промежуточным измельчением и гомогенизацией в течении 6-12 часов при температуре  $1200^\circ C$ , финальный отжиг производился при температуре  $1300^\circ C$ , суммарное время отжига составило  $t \approx 40$  ч. Был проведен порошковый рентгенофазовый анализ образцов  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  ( $x = 0.3, 0.7$ ) на дифрактометре Rigaku IV на порошке, съёмка  $\theta - 2\theta$ , в диапазоне углов 10-100 град., шаг 0.04 град., скорость 2 град./мин., фильтр Ni ( $K_\beta$ ), Cu  $K_\alpha$   $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ , без монохроматора, в геометрии Брен Брентано. Полученная порошковая дифрактограмма приведена на рис. 1.

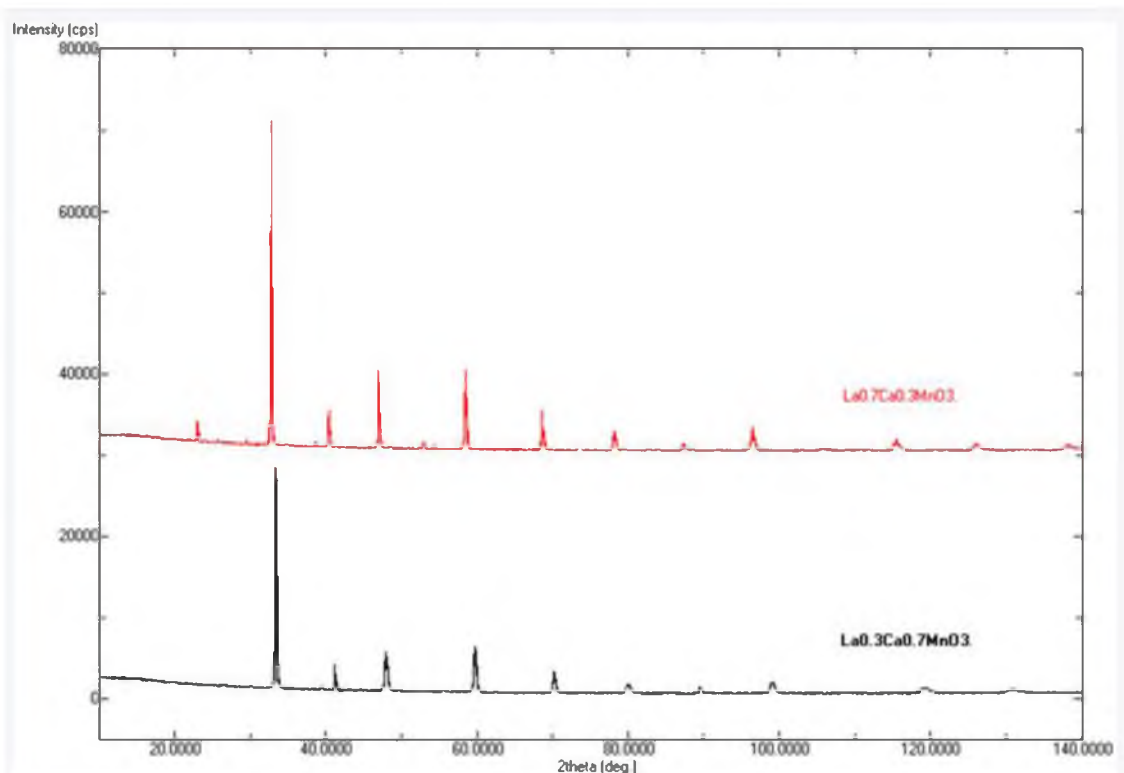


Рис. 1. Спектр порошковой дифракции образцов  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  ( $x = 0.3, 0.7$ )

Fig.1. Powder diffraction spectrum of  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  ( $x = 0.3, 0.7$ )

Основные пики на рис. 1 совпадают по положению и относительной интенсивности с полученными в работах [14, 15]. Температурная зависимость электропроводности была исследована традиционным четырехзондовым методом в диапазоне температур  $20 < T < 320$  К в нулевом магнитном поле и в поле  $B = 1$  Тл.

Результаты исследования удельного сопротивления образца при нагревании и охлаждении приведены на рис. 2.

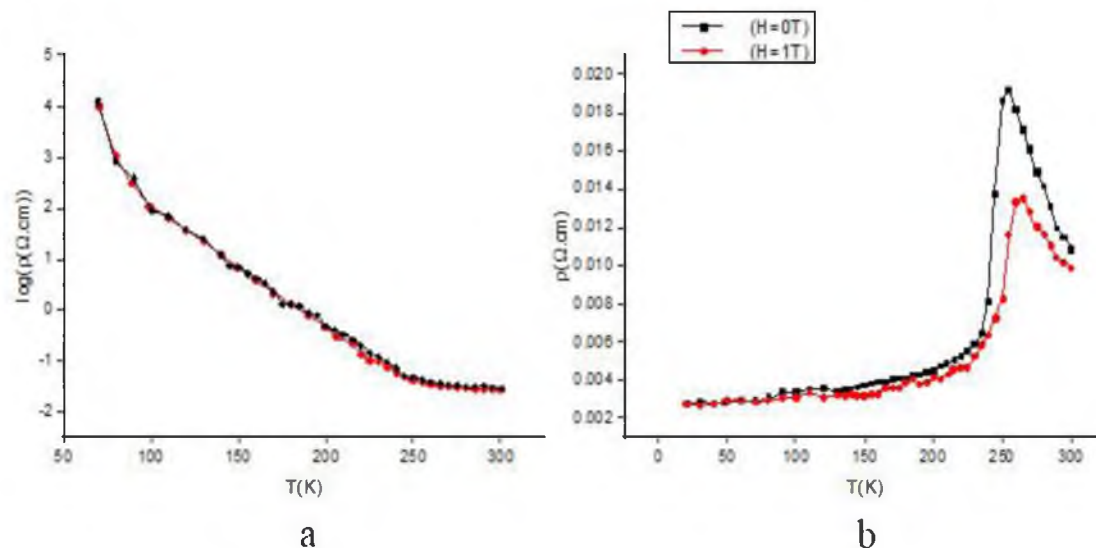


Рис. 2. Температурные зависимости удельного сопротивления: а)  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  и б)  $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$  в нулевом и магнитном поле  $H = 1\text{Tл}$   
 Fig.2. Temperature dependence of the resistivity: а)  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  and б)  $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$  in the zero and magnetic fields  $H = 1\text{T}$

Из предварительно синтезированного порошка манганита перовскита  $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$  методом прессовки под давлением  $2000 \text{ кг/см}^2$  с последующим отжигом на воздухе при температуре  $1300^\circ\text{C}$  были получены подложки. На керамическую подложку n-типа  $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$  методом вч-магнетронного напыления была нанесена плёнка  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  p-типа проводимости.

Методом атомно силовой микроскопии на установке NTEGRA Aura, NT-MDT, по результатам измерения высоты на краю ступеньки (рис. 3(а,б)) было определено, что толщина плёнки  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  составила  $\sim 1$  мкм.

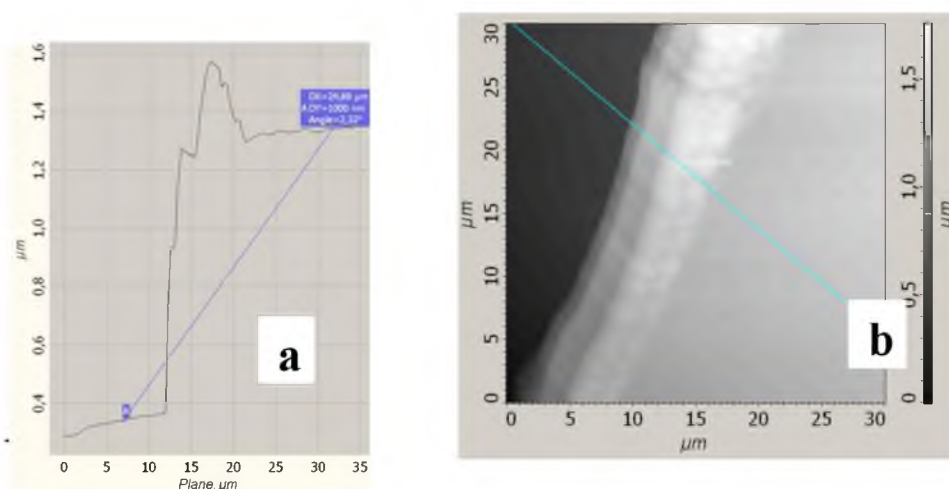


Рис. 3. Определение толщины плёнки  $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$  методом атомно силовой микроскопии  
 Fig. 3. Determination of thickness of a film of  $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$  by atomic force microscopy

Исследование вольт-амперных характеристик (ВАХ) гетероструктуры  $\text{Ag/n-LCMO/p-LCMO/Ag}$  было проведено при температуре  $T = 300$  и  $280$  К. На рис. 4 проведены результаты измерения (ВАХ) гетероперехода. Для обеих температур наблюдалась нелинейная ВАХ, характерная для диодной структуры.

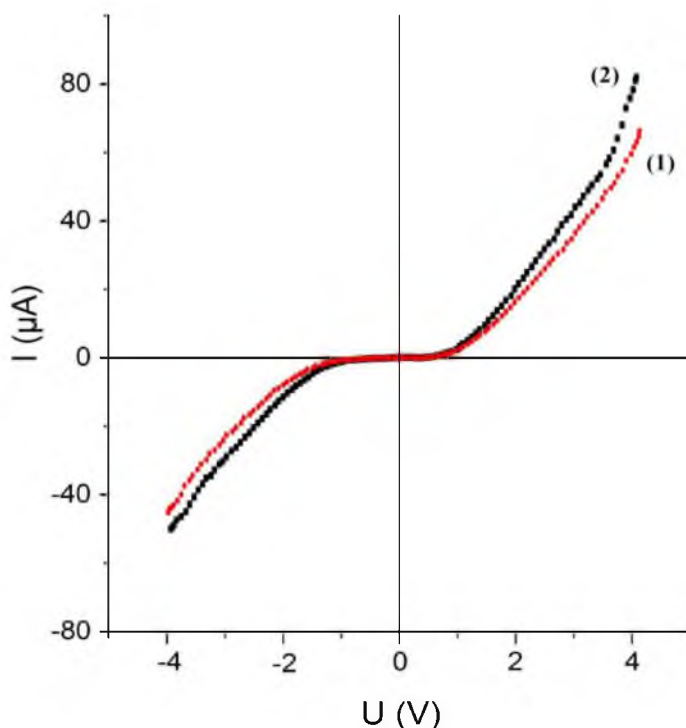


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики гетероструктуры Ag/n-LCMO/p-LCMO/Ag. (1)-T=280 °C, (2)-T=300 °C

Fig. 4. Current-voltage characteristics of heterostructures Ag/n-LCMO/p-LCMO/Ag. (1)-T=280 °C, (2)-T=300 °C

### Результаты и их обсуждение

Исследование температурной зависимости удельного сопротивления в диапазоне температур от 10 до 300 К показало наличие в образце ( $x=0.3$ ) эффекта колоссального магнетосопротивления (КМС), проявляющегося как существенное падение электросопротивления при повышении индукции магнитного поля (рис.2b). Как известно, наличие эффекта КМС связано с механизмом двойного обмена, который схематически выражен как  $Mn_{1\uparrow}^{3+}O_{2\uparrow,3\downarrow}Mn^{4+} \rightarrow Mn^{4+}O_{1\uparrow,3\downarrow}Mn_{2\uparrow}^{3+}$ , где 1, 2 и 3 – это обозначения электронов, которые принадлежат либо кислороду между ионами марганца, либо  $e_g$ - уровню ионов Mn. Двойной обмен является всегда ферромагнитным, в отличие от суперобмена, который часто приводит к антиферромагнетизму. Для образца  $x=0.3$  характерно оптимальное соотношение  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ , способствующее эффекту КМС.

Как видно из рис. 2(a), в образце LCMO ( $x = 0.7$ ) КМС эффекта не наблюдается. Это можно объяснить тем, что уменьшение сопротивления в образце LCMO ( $x = 0.3$ ) связано с ростом ферромагнитного упорядочения и уменьшением сечения рассеяния при прыжках носителей заряда, действованных в механизме двойного обмена. В составе LCMO ( $x = 0.7$ ) увеличение концентрации ионов  $Ca^{2+}$  приводит к уменьшению концентрации ионов  $Mn^{3+}$ , что уменьшает количество цепочек  $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ , ослабляет механизм двойного обмена и связанный с ним ферромагнетизм. Для описания механизма электропроводности в сильно легированных, неупорядоченных и аморфных полупроводниках используется выражение [16]:

$$\rho(T) = \rho_0 \exp[E_a / (kT)] \quad (1)$$

где  $\rho_0$  – пред экспоненциальный множитель,  $E_a$  – энергия активации,  $k$  – постоянная Больцмана. Прыжковую проводимость можно описать универсальным законом [17]:

$$\rho(T) = DT^m \exp(T_0 / T)^p \quad (2)$$



где  $D$  – константа,  $T_0$  – характеристическая температура, зависящие от механизма прыжковой проводимости. Из литературы известно, что связанные между собой пары параметров  $p$  и  $m$  соответствуют различным механизмам прыжковой проводимости (таблица 1) [18].

Таблица 1  
Table 1

**Величины  $p$  и  $m$  для различных режимов прыжковой проводимости (ПП) [18]**  
**The values of  $p$  and  $m$  for different regimes of hopping conduction**

Тип ПП и волновой функции	$q$	$p$	$m$ ( $\Gamma \ll 1$ )	$m$ ( $\Gamma \gg 1$ )
SE, $\psi(r) \sim \exp(-r/a)$	0	1/2	1/2	9/2
Mott, $\psi(r) \sim \exp(-r/a)$	0	1/4	1/4	25/4
SE, $\psi(r) \sim r^{-1} \exp(-r/a)$	4	1/2	-3/2	5/2
Mott, $\psi(r) \sim r^{-1} \exp(-r/a)$	4	1/4	-3/4	21/4

При  $p = 1$  – прыжковая проводимость по ближайшим соседям (ППБС),  $p = 1/4$  – прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка (ПППДП) типа Мотта, а  $p = 1/2$  – ПППДП соответствует проводимости типа Шкловского – Эфроса (ШЭ). Результаты исследований приведены в таблице 2.

Таблица 2  
Table 2

**Результаты исследований механизмов прыжковой проводимости**  
**The results of studies of the mechanisms of hopping conductivity**

№	Состав LCMO	$\rho_0$ (Ом см)	$E_A$ (мэВ)	$D$ (Ом см К <sup>-m</sup> )	$T_0$ (К)
1	x=0.7	0.0396	1.25	$4.09 \times 10^{-12}$	$2.09 \times 10^4$
2	x=0.3	0.00436	1.16	$1.11 \times 10^{-12}$	$2.35 \times 10^4$

Были определены значения  $\Delta$ -ширины кулоновской щели,  $\kappa$ -параметр среды, отличающийся от статической диэлектрической проницаемости,  $\kappa_0 = 16$ ,  $a$ -радиус локализации носителей заряда,

$W$  – ширина зоны локализованных состояний,  $\delta$  – ширина жёсткой щели и  $g$  ( $\mu$ ) – плотность локализованных состояний образцов, приведены в таблице 3.

Таблица 3  
Table 3

**Результаты определения микропараметров объёмных керамических образцов LCMO**  
**The results of the determination of their bulk ceramic samples LCMO**

№	состав	$N_A$ ( $10^{16} \text{см}^{-3}$ )	$a$ (Å)	$\kappa$	$\Delta$ (мэВ)	$W$ (мэВ)	$g(10^{16} \text{см}^{-3} \text{мэВ}^{-1})$	$\delta$ (мэВ)
1	x=0.7	3.61	6.58	3.4	0.22	0.44	6.05	0.049
2	x=0.3	5.98	1.85	3.4	0.42	0.7	7.12	0.055

**Выводы**

Таким образом, методом твердотельного диффузионного синтеза были получены керамические объёмные образцы твёрдых растворов LCMO состава (x=0.3) и (x=0.7). Результаты синтеза



подтверждены методом порошкового рентгенофазового анализа. В настоящей работе были исследованы температурные зависимости электропроводности и магнетосопротивления образцов LСМО ( $x=0.3$ ) и ( $x=0.7$ ). Результаты анализа этих зависимостей показывают, что поведение сопротивления образцов подчиняется механизму прыжковой проводимости типа Шкловского – Эфроса с переменной длиной прыжка. В образце ( $x=0.7$ ) отсутствует эффект колоссального магнетосопротивления, что объясняется нарушением оптимального соотношения ионов  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  для эффекта КМС и подавлением механизма двойного обмена. Анализ полученных результатов позволил определить следующие микропараметры:  $\Delta$  – ширина кулоновской щели,  $K$  – параметр среды, отличающийся от статической диэлектрической проницаемости,  $\kappa_0 = 16$ ,  $a$  – радиус локализации носителей заряда,  $W$  – ширина зоны локализованных состояний,  $\delta$  – ширина жёсткой щели и  $g$  ( $\mu$ ) – плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми,  $g_0$  – плотность локализованных состояний вне кулоновской щели. Результаты согласуются с полученными ранее и опубликованными в научной печати [2,5,6]. Для получения гетероструктуры  $Ag / p-La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3 / p-La_{0.3}Ca_{0.7}MnO_3 / Ag$  был использован метод вч-магнетронного напыления на установке ВН-2000. Установлено, что полупроводник р-типа LСМО ( $x=0.3$ ) может быть использован для создания р-п перехода на основе керамической подложки п-типа LСМО ( $x=0.7$ ). Кривые вольтамперной характеристики гетероперехода  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3/La_{0.3}Ca_{0.7}MnO_3$  демонстрируют выраженное выпрямляющее поведение, характерное для диодных структур. Таким образом, эти материалы потенциально могут быть использованы для создания солнечных элементов.

Работа поддержана грантом РФФИ проект № 15-42-03192.

### Список литературы References

1. James M. Ball et al. 2013. Low-temperature processed meso-superstructured to thin-film perovskite solar cells. *Energy Environmental Science*. Vol 6: 1739-1743.
2. Dagotto E. et al. 2001. Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation, *Physics Reports* Vol. 344: 1-153.
3. Ruosi A., Raisch C., Verna A., Werner R., Davidson B. A, Fujii J., Kleiner R. and Koelle D. 2013. *Physical Review B*. 90, 12.
4. Hao Ni, Kun Zhao, Xiaojin Liu, Wenfeng Xiang, Songqing Zhao, Yu-Chau Kong and Hong-Kuen Wong. 2012. *International Journal of Photoenergy*.
5. Laiho R., Lähderanta E., Saiminen J., Lisunov K.G., Zakhvalinskii V.S. 2001. *Phys. Rev. B* 63, 094405.
6. Laiho R., Lisunov K.G., Lähderanta E., Petrenko P., Salminen J., Stamov V.N., Zakhvalinskii V.S. J. 2000. *Phys.: Condens. Matter* 12, 5751.
7. Hennion M., Moussa F., Biotteau G., Rodriguez-Carvajal J., Pinsard L., Revcollevschi A. 1998. *Phys. Rev. Lett.* 81, 1957.
8. Chen C.H., Cheong S.-W. 1996. *Phys. Rev. Lett.* 76: 4042.
9. Roy M., Mitchell J.F., Ramirez A.P., Schiffer P. 1999. *J. Phys.: Condens. Matter* 11, 4843.
10. Moritomo Y. 1999. *Phys. Rev. B*. 60, 10 : 374.
11. Millis A.J., Littlewood P.B., Shraiman B.I. 1995. *Phys. Rev. Lett.* 74, 5144.
12. Goodenough J.B. 1955. *Phys. Rev.* 100, 564.
13. Hwang H.Y., Cheong S.-W., Radaelli P.G., Marezio M., Batlogg B. 1995. *Phys. Rev. Lett.* 75, 914.
14. Sudyoadsuk T., Suryanarayanan R., Winotai P., Wenger L.E. 2003. *Phys. Rev. B*.
15. Chérif W., Ellouze M., Elhalouani F., Lehlooh A.-F. *European Physical Journal Plus* 127(7).
16. Biswas A, Elizabeth S., Raychaudhuri A.K., Bhat H.L. 1999. Density of states of hole-doped manganites: a scanning tunneling-microscopy/spectroscopy *Phys. Rev. B*. 59, 5368.
17. Mott N.F. and Davis E.A. 1979. *Electron Processes in Non-Crystalline Materials*. Oxford University Press, New York.
18. Castner, T.G. 1991. *Hopping Transport in Solids / Eds. T.G. Castner, M. Pollak, B. Shklovskii*, Elsevier. Amsterdam.