

$\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 中显微结构相关电致电阻效应^{*}

陈顺生¹⁾ 杨昌平^{1)†} 邓 恒¹⁾ 孙志刚²⁾

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) 武汉理工大学, 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

(2007 年 10 月 10 日收到, 2007 年 11 月 14 日收到修改稿)

用固相反应和高能球磨合成后续热处理两种方法分别得到钙钛矿结构 $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 氧化物. 两种不同方法得到的多晶样品, 虽然晶体结构相同, 化学成分和晶粒大小相近, 但它们电输运性质却表现出很大差异. 用固相反应法制得的样品的电阻几乎不随负载电流的变化而变化, 即不表现电致电阻行为, 而通过高能球磨合成后续热处理方法得到的样品电阻随外加电流增大而急剧减小, 出现显著电致电阻效应. 产生这种截然不同电输运特性的原因可能与样品的显微结构和界面性质有关.

关键词: 电致电阻效应, 显微结构, 钙钛矿结构锰氧化物, 界面电阻

PACC: 7215G, 7340, 7220M, 7210B

1. 引 言

自 20 世纪 90 年代早中期在薄膜样品中重新发现庞磁电阻 (CMR) 效应以来, 钙钛矿结构锰氧化物受到不亚于高温超导铜氧化物的广泛研究. 当前, 研究重点已从过去单纯提高材料内禀体效应 CMR 转移到研究界面低场磁电阻 (LFMR) 增强效应以及离子无序替代导致 e_g 巡游电子局域性增强和电子本征相分离^[1]. 与 CMR 的大量研究相比, 对稀土锰氧化物另一重要物理效应——庞电致电阻 (colossal electroresistance, CER) 效应的研究, 国际、国内都相对较少. CER 效应是指材料电阻随负载电流或电压发生巨大变化, 甚至跳变的行为. 由于钙钛矿结构锰氧化物本质上是一强关联电子体系, 电子多种自由度的相互耦合、竞争所达到的能量平衡是一个细微平衡, 温度、磁场、电流 (电场) 等静压、应力、光辐照等因素都会导致其电子态的移动, 从而导致其物理性质发生显著变化^[2-6]. 除了这些物理量外, 材料的显微结构如相界、晶界和薄膜样品所包含的异质结构 (heterostructure) 等因素因所处的能量状态与晶内不同, 对电子的输运性质也会产生很大影响. 人们对这类钙钛矿结构锰基氧化物界面或颗粒尺寸效应与

样品电和磁输运关系的研究不少, 但通常集中在基于自旋相关散射和自旋极化隧穿机理的低场磁电阻效应上^[7], 而对于与界面结构相关的电致电阻效应研究不多. 过去人们对 CER 效应的研究主要以包含电荷有序绝缘态薄膜或包含铁磁金属相和电荷有序绝缘相两相共存的薄膜, 特别以 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 薄膜为主, 因为融化单晶块状样品中电荷有序态需要加载非常高的电压 (超过 1000 V), 而薄膜样品因横截面积很小, 加载相对较小的电压即可获得非常大的电流密度而产生与高电压等效的电致诱导相变, 易于融化薄膜样品中的电荷有序态, 从而产生 CER 效应^[8-11]. 值得指出的是, 最近香港大学 Gao 研究组在对 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ 薄膜的研究中发现了因电流诱导产生新的亚稳定相, 并在新亚稳定相上获得超过 700% 的室温 CER, 在锰氧化物 CER 研究中取得突破性进展^[12]. 由于产生和控制电场的设施要比磁场简单容易, 在信息存储处理方面有比 CMR 更为优越的发展前景, 因而对 CER 的研究非常重要.

本文先通过高能球磨合成钙钛矿结构 $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 氧化物, 再分别在 1100 和 1350 °C 热处理 1 h 得到多晶样品. 研究发现, 用固相烧结法得到的样品和通过高能球磨合成后续热处理方法得到的样品在输运性质上表现出很大不同: 前者电阻随负载电流

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 10774040) 和湖北省杰出青年基金 (批准号: 2006ABB032) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: cpyang@hubu.edu.cn

的变化几乎不变,不表现出电致电阻行为,而后者电阻随负载电流的增大急剧减小,出现显著电致电阻现象,我们认为这种电致电阻效应的产生可能与多晶样品的显微结构和界面性质有关。

2. 实验方法

将高纯度($> 99.9\%$)的 MnO_2 , SrCO_3 和 Nd_2O_3 按照 1:0.3:0.35 的摩尔比称取质量(总质量为 5 g),均匀混合。为确保 SrCO_3 和 Nd_2O_3 的质量测量准确,需要事先将 SrCO_3 和 Nd_2O_3 分别在 400 和 900 $^\circ\text{C}$ 烘烤 4 h 处理,以除去其中的湿气和 CO_2 。然后将原料和 10 个直径为 10 cm 的大钢球(4.14 g 每个)和 10 个直径为 6 cm 的小钢球(0.89 g 每个)一起放在容积为 80 cm^3 的不锈钢罐内。球、料的质量比为 10:1。球磨机以 1400 r/min 的速度进行高速摆振球磨。每隔 2 h 停顿 20 min 以防止电机温度太高,并取出样品进行 X 射线测定以确定球磨合成进程。球磨 4 h 后的样品(记为样品 A)在 4 MPa 的压强下压成 6.68 mm \times 3.14 mm \times 2.12 mm 的长方体。压片后,样品分别在 1100 和 1350 $^\circ\text{C}$ 进行 1 h 的热处理(分别记为样品 B1100 和 B1350)。由于球磨样品的颗粒尺寸达到微米量级时,便会附在球磨罐的内壁和钢球上,这样有效地减小了钢球和罐壁的直接碰撞,因此样品中混入杂质的质量很少,经 X 光分析发现,杂质对物质的稳定成相没有影响。为了便于比较,通过传统固相反应法也制备了相同成分比例的 $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 样品(记为样品 C)。用 X 射线(DRON-3 型衍射仪, $\text{Cr-K}\alpha$ 辐射)粉末衍射方法测定样品的结构。用扫描电子显微镜(SEM)观察样品的形貌及颗粒尺寸。样品的电阻用标准四线法测得。

3. 结果和讨论

图 1 是经三种不同途径得到的 $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 样品的 X 射线粉末衍射谱。由图 1 可以看出:1) 经球磨化学计量比的 MnO_2 , SrCO_3 和 Nd_2O_3 混合配料 4 h 后得到的样品 A 与用传统固相烧结法制得的样品 C 具有相同的 X 射线特征谱,表明除了传统固相烧结和溶胶-凝胶等方法外,高能球磨法是一种能直接合成具有钙钛矿结构稀土锰氧化物^[13-15]的有效方法。这种经球磨直接得到的氧化物不但具有小的晶粒尺寸,较大的比表面积,而且具有丰富的晶界和大量结

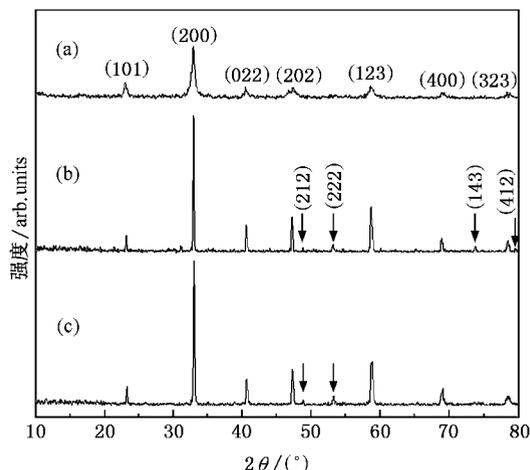


图 1 三种不同方法得到 $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 样品的 X 射线衍射谱 (a) 直接球磨 4 h 样品 A (b) 球磨 4 h 合成后并在 1623 K 保温 1 h 样品 B1350 (c) 传统固相烧结 样品 C

构缺陷。2) 比较图 1(a) 和 (b) 可知,球磨得到的钙钛矿结构样品 A 在 1623 K 经 1 h 热处理后除了峰高变高,峰宽变窄外,样品 A 中未出现的衍射峰位 (212), (222) 等在样品 B1350 中出现了(见图 1(b)),表明高温热处理有利于晶体晶化和晶粒长大。经谢乐公式估算,样品 A 的晶粒大小为 50 nm,样品 B1350 和样品 C 的晶粒大小都在 1 μm 左右,与 SEM 结果相符。3) 样品 B1350 和样品 C 虽然由两种完全不同的方法制得,但它们的衍射峰位相互对应,峰强和峰高相当,说明它们具有相同的晶体结构(均为正交的钙钛矿结构)和大小相近的晶粒。

为验证三种不同方法得到的样品成分是否相同,我们测量了样品的密度和各种元素质量百分比,如表 1 所示。可以看到虽然样品的制备方法不同,但各元素的质量百分比非常接近。然而,有趣的是,尽管样品 B1350 和样品 C 在晶粒尺寸和晶体结构及化学成分上如此相同或相近,但其电输运性质却表现出显著差异。图 2 是样品 B1350 和样品 C 在不同负载电流下电阻随温度变化曲线。图 2 反映出以下几点:1) 样品 B1350 的电阻远远大于样品 C 的电阻,前者电阻在 $10^3 \Omega$ 量级,最大电阻高达 6550 Ω ; 而后的电阻很小,最大值不超过 0.7 Ω 。2) 随温度的降低,发生从高温绝缘体相到低温金属相转变,而且转变温度 T_m 都随外加负载电流的增大向低温方向移动^[16],但两者的转变温度 T_m 相差很大。3) 更为重要的差别在于,在整个温度测量范围内,样品 B1350 的电阻随外加负载电流的增加而迅速减小,

在 T_{mi} 附近发生显著电致电阻效应. 若定义

$$CER = [(R_0 - R)/R] \times 100\%,$$

其中 R 为样品在某一负载电流下的电阻, R_0 为负载电流最低时的电阻. 当外加电流从 $5 \mu\text{A}$ 变化到 1mA 时, 在转变点 T_{mi} 附近, 样品的 CER 高达 1130% (见图 2(a)), 而由固相烧结得到的样品 C 随负载电流的增大, 其电阻曲线虽然明显向低温方向移动, 但其电阻值几乎不变, 即没有发生 CER 效应(见图 2(b)).

表 1 不同方法制备的 $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 样品的成分和密度

样品	质量百分比/%				密度 $\rho/(\text{g}/\text{cm}^3)$
	Nd	Sr	Mn	O	
A	46.18	11.97	24.59	17.26	3.92
B1350	46.58	11.04	25.06	17.32	6.11
C	45.72	10.94	26.12	17.22	5.02

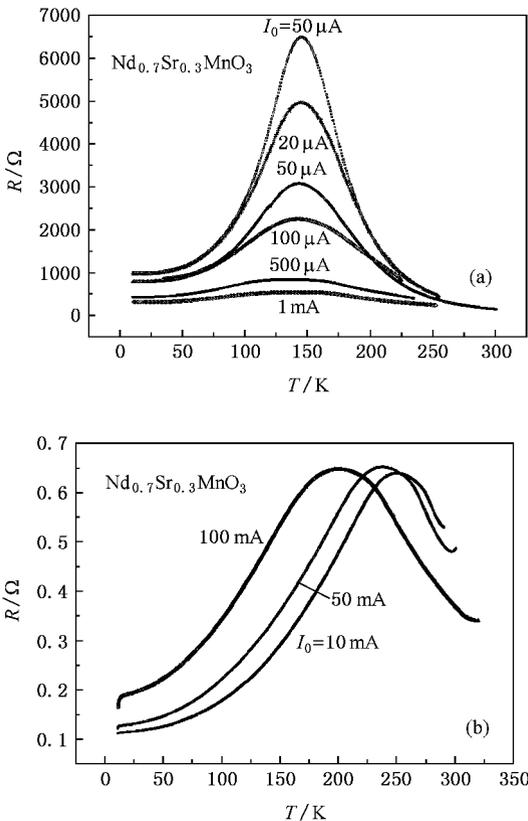


图 2 (a)和(b)分别为样品 B1350 和 C 在不同负载电流下电阻随温度变化曲线

产生这种显著差别的原因可能与样品的显微结构有关. 类钙钛矿结构氧化物对材料的显微结构和氧含量非常敏感^[17], 而球磨合成是一个复杂的物理

化学反应过程. 在研磨球的频繁撞击下, 粉料反复进行冷焊和断裂, 产生大量形变与结构缺陷. 不同种类的原子重新组合形成各种新的亚稳态. 这种亚稳态样品可能有更为复杂的显微结构, 从而对电子的输运产生影响. 图 3 是不同条件下制备的 $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 多晶 SEM 照片. 仔细观察发现, 在晶粒的表面, 有一些层出有致的同心环, 晶粒越大, 环的位置越多, 环数越密, 并且这些环面之间保持一定的高度. 随着热处理温度的升高, 晶粒不断长大, 产生环的位置和环数增多, 如图 3(b)和 3(c)三角形方向所示. 这些同心环可能是螺形位错环, 进一步验证实验在进行之中. 但对于固相烧结得到的样品 C 而言, 其晶粒表面光滑, 排列致密, 这种随温度升高而增大、变密的类螺形位错环即使在较大晶粒上也未发现(如图 3(d)). 样品 B1350 和 C 相比, 晶粒大小相当, 而且前者比后者更为致密(见表 1), 但样品 B1350 的电阻(数量级为 $10^3 \Omega$)远大于样品 C(最大值小于 0.7Ω). 可见, 导致这种电阻巨大差别的原因已远远超过了材料的晶粒大小和致密度因素. 在固相烧结制得的样品 C 中, 电子可以毫无阻碍地逾越晶粒间的晶界. 样品的宏观电阻是各个小晶粒的内禀电阻和. 而对于样品 B1350 而言, 其电阻由晶粒内禀电阻和界面电阻两部分组成, 这种界面电阻一部分来源于晶界, 更大部分来源于这种类螺形位错环. 类螺形位错环像晶界一样将晶粒分成了若干部分, 一方面相对增多了晶界, 另一方面减小了晶粒的大小, 从而增大了样品电阻. 此外, 这种类螺形位错环可能是晶粒在生长过程中由于原子的重新排列所产生的一种晶体结构缺陷, 处在较高的能量状态, 从而在类螺形位错环与晶粒之间形成阻挡势垒, 外加电场可以相对减小势垒高度, 增大电子动能, 增大电导, 从而发生如前所述的电致电阻现象.

在以前的研究中^[18], 我们曾报道了 $\text{Nd}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_{3-\delta}$ 的自旋极化相关的电致电阻现象. 然而产生这种电致电阻的根源是氧含量的非计量化, 氧含量的欠缺导致晶界绝缘和晶界处双交换作用减弱并在晶界处形成与磁有序相关的势垒, 外加电流可以降低这种势垒高度从而产生电致电阻效应. 在当前的研究中, 阻碍电子输运的势垒是由类螺形位错环和晶粒内所处的能量状态不同所产生, 因此, 这种电致电阻效应与材料的界面性质和显微结构特别是这种类螺形位错环紧密相关. 对于这种类螺形位错环的结构和性质的详细研究, 有必要进一步进行.

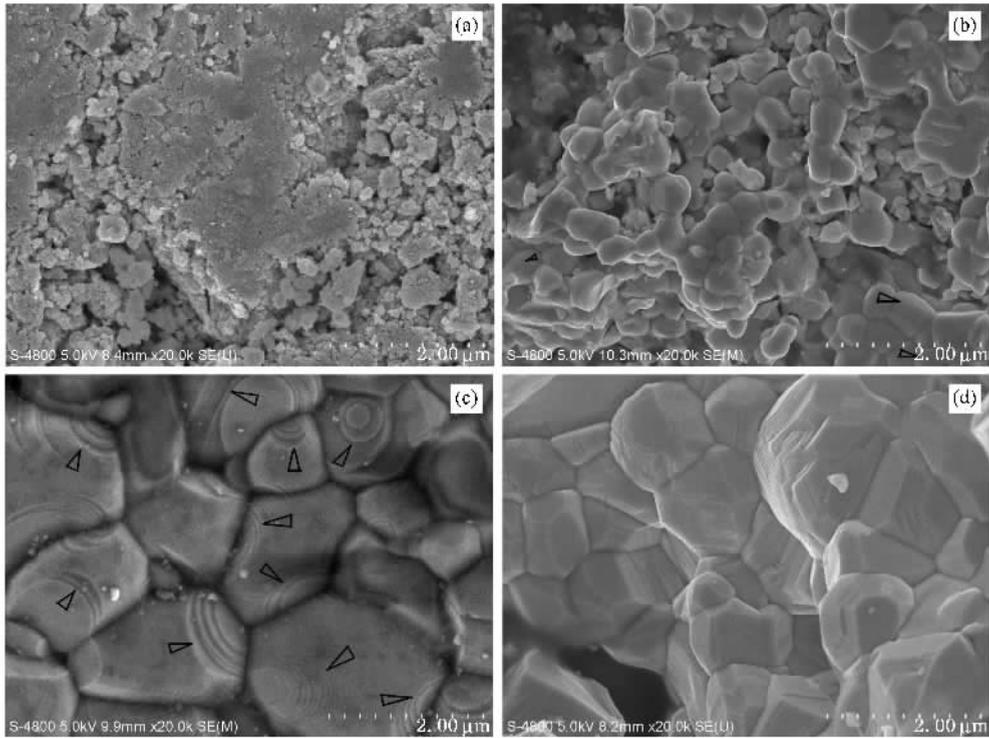


图3 样品 A(a), B1100(b), B1350(c) 和 C(d) 的 SEM 照片

4. 结 论

通过对几种不同制备方法得到的钙钛矿结构 $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 化合物电输运性质研究, 得到下面三个结论:

1. 高能球磨法可直接合成具有钙钛矿结构的 $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 锰氧化物.
2. 高能球磨合成后续热处理样品与用固相烧

结得到的样品在电输运性质上表现出很大差异. 对用固相烧结得到的样品而言, 其电阻与外加的测量电流无关, 没有观察到电致电阻现象; 而对于球磨合成后续热处理的样品而言, 其电阻随外加负载电流的增大迅速减小, 表现出显著电致电阻现象. 当外加电流从 $5 \mu\text{A}$ 变化到 1mA 时, CER 值高达 1130%.

3. 样品的显微结构特别是类螺形位错环的存在可能是造成两者输运性质差别的主要原因.

[1] Wang K F, Liu J M 2003 *Prog. Phys.* **23** 193 (in Chinese) [王克锋、刘俊明 2003 物理学进展 **23** 193]

[2] Tan G T, Chen Z H, Zhang X Z 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 379 (in Chinese) [谈国太、陈正豪、章晓中 2005 物理学报 **54** 379]

[3] Coey M 2005 *Nat. Materi.* **4** 9

[4] Feng J F, Zhao K, Huang Y H, Zhao J G, Han X F, Zhan W S, Wong H K 2005 *Chin. Phys.* **14** 1879

[5] Wang S B, Zhang J C, Cao G X, Yu J, Jing C, Cao S X 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 367 (in Chinese) [王仕鹏、张金仓、曹桂新、俞坚、敬超、曹世勋 2006 物理学报 **55** 367]

[6] Kou Z Q, Ma X, Di N L, Li Q A, Cheng Z H 2005 *Chin. Phys.* **14** 1896

[7] Xi L, Yang X L, Li C X, Ge S H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 854

(in Chinese) [席力、杨啸林、李成贤、葛世慧 2006 物理学报 **55** 854]

[8] Rao C R N, Raju A R, Ponnambalam V, Parashar S, Kumar N 2000 *Phys. Rev. B* **61** 594

[9] Zhao Y G, Wang Y H, Zhang G M, Zhang B, Zhang X P, Yang C X, Lang P L, Zhu M H, Guan P C 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 122502

[10] Ziese M, Sena S, Shearwood C, Blythe H J, Gibbs M R J, Gehring G A 1998 *Phys. Rev. B* **57** 2963

[11] Hu F X, Gao J, Wu X S 2005 *Phys. Rev. B* **72** 064428

[12] Gao J, Hu F X 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 10H706

[13] Zhang Q W, Saito F 2000 *J. Alloys Comps.* **297** 99

[14] Muroi M, Street R, McCormick P G 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 3424

- [15] Muroi M , Street R , McCormick P G 2000 *J. Solid State Chem.* 2000 **152** 503
- [16] Luo B C , Chen C L , Gao G M , Jin K X , Han L A 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4921 (in Chinese) [罗炳成、陈长乐、高国棉、金克新、韩立安 2007 物理学报 **56** 4921]
- [17] Zhang N , Ding W P , Zhong W , Xing D Y , Du Y W 1997 *Phys. Rev. B* **56** 8138
- [18] 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]

Microstructure dependence of the electroresistance of $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ *

Chen Shun-Sheng¹⁾ Yang Chang-Ping^{1)†} Deng Heng¹⁾ Sun Zhi-Gang²⁾

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 Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing , Wuhan University of Technology , Wuhan 430070 , China)*

(Received 10 October 2007 ; revised manuscript received 14 November 2007)

Abstract

$\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ceramics of perovskite-type were respectively prepared by solid-state reaction and high-energy ball milling with post heating-treatment. The samples obtained using these methods show a great of difference in electrical transport despite having the same crystallographic structure , similar grain size and chemical composition. For the sample prepared by solid-state reaction , the electrical resistance keeps unchanged with current loads and no electroresistance effect takes place. However , for the sample prepared by high-energy ball milling with post heating treatment , the electrical resistance decreases remarkably with increasing current loads and shows colossal electroresistance effect. The microstructure of materials , in particular the screw dislocation-like structure , is supposed to be responsible for the difference in electrical transport.

Keywords : electroresistance effect , microstructure , perovskite structure manganites , interface resistance

PACC : 7215G , 7340 , 7220M , 7210B

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10774040) and the Excellent Young Scientist Foundation of Hubei Province , China (Grant No. 2006ABB032).

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