

Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ 陶瓷 EPIR 效应的起源*杨昌平^{1)2)†} 陈顺生¹⁾ 戴琪¹⁾ 宋学平¹⁾

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)

(2010年9月22日收到;2011年2月21日收到修改稿)

用两线法和四线法对球磨合成后热处理的 Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ 陶瓷样品的电脉冲诱导电阻转变(EPIR)效应进行了测试.结果表明:在 Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ 块体中用四线法测得的 I - V 曲线为非线性,说明 Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ 样品在晶(相)界面处存在空间电荷层和界面电阻.但用四线法测量 EPIR 效应时,没有 EPIR 效应发生,表明晶(相)界处的空间电荷层和肖特基势垒不能产生 EPIR 效应;对一样品采用直流两线法测量,其 I - V 曲线也为非线性,但却发生明显的 EPIR 效应.说明在 Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ 陶瓷中发现的 EPIR 效应起源于样品与电极之间的接触界面,块体内的晶(相)界面虽能产生相似 I - V 特性,但却不能发生 EPIR 效应.

关键词: 电脉冲诱导电阻转变(EPIR), 亚锰酸盐, 空间电荷层, I - V 非线性

PACS: 72.20.-I, 84.37.+q, 73.40.-c

1. 引言

钙钛矿结构锰氧化物在 20 世纪 50 年代初即被广泛研究,并且包括轨道有序、Jahn-Teller 作用、内禀双相相分离、双交换作用等核心的物理效应和理论在当时都已发现和建立.但真正引起重视和成为凝聚态领域最热点之一却始于 20 世纪 90 年代初,由于在这类氧化物中发现了远高于金属多层膜的 GMR(巨磁电阻)和 TMR(隧道磁电阻)的 CMR(庞磁电阻)^[1,2].尽管自 20 世纪 90 年代以来,人们围绕其内禀电子态和磁致电阻效应(CMR)进行了近 20 年的系统研究,但仍然有不少问题没有解决,特别是在推动锰氧化物 CMR 走向实际应用的过程中遇到的困难,包括:1) 磁场灵敏度低,一般需要几个特斯拉的外磁场才能得到较大的磁电阻值;2) 庞磁电阻效应一般发生在磁性转变点附近,温度窗口窄.由于 CMR 锰氧化物居里温度普遍较低,其室温自旋极化率和低场磁电阻也往往较小.以上原因导致目前 CMR 材料还不能像 GMR 和 TMR 磁性多层膜一样在实际中得到广泛应用,并促使人们研究其他效应替代 CMR 的可能性.

在研究钙钛矿结构锰氧化物 CMR 同时,由于电场较磁场容易获得和易于控制,人们也尝试用电场代替磁场对其庞电致电阻效应(colossal electroresistance, CER)进行研究^[3-9].在 CER 研究基础上,2000 年 Liu 等人在 Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃(PCMO)中发现一种新颖的物理现象——电脉冲诱导电阻转变(EPIR)效应,即室温下 PCMO 电阻值可随脉冲电场极性变化的现象.当加载正向脉冲电场之后,其电阻值置于低阻态,并可以长时间维持不变;当加载负脉冲后,其电阻跃升至高阻态,并且高、低两个阻态之间可以通过改变脉冲方向实现可逆转换^[10].由于该 EPIR 可在室温发生,高低阻态转换速度快(10 ns 量级)、可逆、阻态保持力长、非易失,并且存储单元结构简单,面积小,理论存储密度很高等特点能很好地满足新一代高密度、高速度和低能耗存储器件的要求,从而引起了人们的极大兴趣.此后,日本一科研小组通过改变氧化物种类和载流子类型以及改变电极等方式对 EPIR 效应的物理机理等进行了研究,提出 EPIR 效应源于电极与样品接触的界面,这与当初 Liu 等人提出的 EPIR 源于锰氧化物的内禀体效应很不一致^[11-14].此后 Rozenberg 等在综合多种因素后,提出电畴隧穿模

* 国家自然科学基金(批准号:11174073,11074067)和教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号:NCET-08-0674)资助的课题.

† E-mail: cpyang@hubu.edu.cn

型,并从理论上对其 EPIR 和 I - V 非线性进行了模拟计算^[15]. 2008 年, Strukov 等人以“丢失的忆阻器被找到”为题在《Nature》杂志撰文,认为 CER, EPIR 效应, ReRAM 与忆阻器紧密相关,忆阻器材料可在过渡族金属氧化物中找到^[16]. 目前对 EPIR 效应和忆阻器行为从理论和实验两方面来看都还处于探索阶段. 主要包括以下方面的内容: 1) EPIR 的物理机理; 2) 如何获得室温高 EPIR 值和抗疲劳性好的忆阻器材料; 3) 在材料基础上如何制造忆阻器元件及将忆阻元件集成以实现应用. 其中,深入研究 EPIR 效应和忆阻器行为的电子过程和作用机理是解决问题、突破瓶颈的关键. 目前在 EPIR 的物理机理上主要有本征体效应、界面效应、导电畴隧穿和离子氧化还原等多种模型. 但无论哪一种模型均不能完全解释过渡族氧化物中的 EPIR 和忆阻器行为,并且还存在着相互矛盾的地方. 比如在锰氧化物 EPIR 效应中, Liu^[10] 认为该系统中 EPIR 源于 PCMO 的内禀电子相分离,属体效应. 而 Sawa 等^[11] 认为该效应源于电极与 PCMO 的界面肖特基势垒,属界面效应. 通过研究 PCMO 薄膜的光反射系数, Aoyama 等^[17] 重新认为 PCMO 中的 EPIR 效应并非源于界面,而是样品的本征体效应. 而 Chen 等则认为由于 Ti 电极氧化,在电极和 PCMO 之间形成一层 TiO_x 薄层,薄层中的氧空位与载流子的氧化还原反应和迁移造成了 EPIR 效应^[18]. 以上说明 EPIR 效应极具复杂性和特殊性,其物理机理远未解决,有待深入研究.

本文重点研究晶(相)界和电极块体接触界面的空间电荷区对 EPIR 的影响,结果表明,在 $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 陶瓷样品中,尽管晶(相)界和电极与样品间的接触界面均能形成空间电荷层,并产生 I - V 非线性,但 EPIR 效应和电阻非易失性行为只来自于电极与样品表面的接触区域而非样品体内的晶(相)界,从而进一步证明该效应不是材料的内禀性质,而是材料电极接触界面的界面效应.

2. 实验方法

由于钙钛矿锰氧化物奇特的电阻效应,人们对钙钛矿锰氧化物的制备与合成做了大量细致的研究. 其制备方法有很多种,包括:传统的固相反应法^[19],溶胶-凝胶法^[20],化学合成法^[21]以及高能球磨法^[22, 23]等. 由于高能球磨是将粉末原料进行压

延,压合,又研碎,再压合,最终合成均匀化合物的反复过程,这个过程涉及复杂的物理化学反应,并可能在晶界处产生大量结构缺陷和促成新相的形成^[8]. 所以为研究晶(相)界处的 I - V 非线性和 EPIR 效应提供新的线索,本文的 $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 样品经高能球磨方法合成. 其详细制备过程包括以下几个步骤: 1) 原料预处理:同固相反应法一样,在称量样品质量前,先将 Nd_2O_3 在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 6 h, SrCO_3 在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 4 h. 2) 配料:按照化学式计算出各种原料的质量并用电子天平分别称量出各种粉料. 3) 混料:将称量好的粉末放入玛瑙研磨钵中,加入酒精进行均匀研磨. 4) 把粉料放入球磨罐中:研磨好的粉料必须要等酒精完全干透后才能倒入球磨罐中,粉料中残余酒精会导致球磨后的粉末不成相. 5) 进行球磨:通过分析文献,我们选取球磨用的钢球与粉料的质量比为 10:1 且球磨时间为 6 h^[24]. 在球磨过程中,每隔两个小时让球磨机停止 20 min,防止球磨过程中产生的高温影响球磨机正常运转. 6) 压片成型:通过 XRD 测试可以发现球磨 6 h 后的粉末已成相. 将适量成相的粉末倒入方片模具中,以大小为 5 MPa 的压力压成约 $6.8\text{ mm} \times 2.4\text{ mm} \times 2.0\text{ mm}$ (长 \times 宽 \times 高) 的小方片. 7) 后续热处理:将这些小方片放入到坩锅中,在 $1350\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下保温 1, 5, 13, 25 h 得到一系列陶瓷样品. 在样品的同面用银胶做相同形状的四条形电极,用铜导线做引线. 用 Keithley 2400 万用表和实验室低温测试系统测量样品低温下的电输运性质.

3. 实验结果与讨论

前期的研究表明 EPIR 效应是源于半导体样品表面与银胶电极的非欧姆接触,而与样品的体性质无关,只有当样品的 I - V 特性曲线表现为非线性欧姆特征时才会出现 EPIR 效应. 根据前期研究结果,我们认为因空间电荷层导致的 I - V 非线性行为是产生 EPIR 的必要条件^[13, 25-29]. 在多晶样品中,除半导体样品表面与电极之间可产生空间电荷层和肖特基势垒外,体内晶粒与晶粒之间的过渡界面,不同晶粒间的相界,即晶界和相界处也可产生空间电荷层和非线性 I - V 行为. 关于接触电极产生 I - V 非线性和 EPIR 效应已经有较为详细的研究,对晶(相)界面的 I - V 非线性和 EPIR 效应的研究则未见报道. 我们的研究表明晶(相)界电学性质虽然与

电极接触界面相近,存在空间电荷层和 $I-V$ 非线性,但却不能产生 EPIR 效应.

由于 NSMO 的半掺杂化合物在低温下显示出 CE 型反铁磁电荷-轨道有序绝缘体性质,所以一般人将它分类到中等带宽系^[30]. 图 1 是 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 的电子相图. 在高温状态下, NSMO 为顺磁绝缘相. 在较低的温度下,随着 Sr 离子含量的增加, NSMO 由铁磁金属相向 CE 型反铁磁电荷-轨道有序绝缘态转变. 根据 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 的电子相图,我们选择 $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 成分进行研究并保温不同时间制备一系列样品. 以两种不同的电极接触方式(两线法和四线法)测试样品的电输运性质和 EPIR 效应.

图 2 是球磨合成后保温 5 h 得到的 $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 样品分别在母相和新生第二相上的 SEM 形貌图、EDS 谱及元素成分比较. 对于保温 5 h 的 $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 样品,很明显,许多条形的棒状晶体从原母体的晶界处朝各个方向生长出来. 从 EDS 谱给出的元素成分结果来看,对母相晶粒而言,其元素成分接近 $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的理想比例;而对于新生相来说,其元素比例与理想 $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 大不相同,并且在新生相上没有发现锰元素,多处新相 EDS 的结果也都反映了这一结论. 说明新生的相是完全不

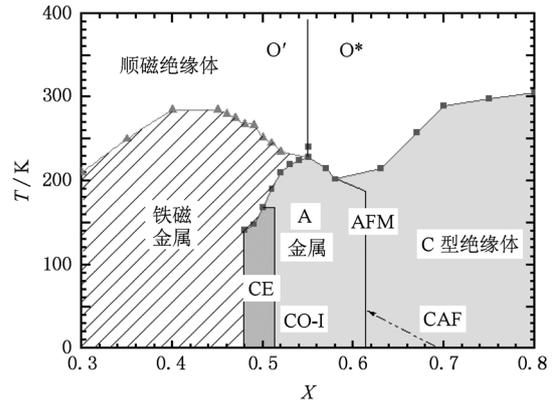


图 1 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 的电子相图

同于母体晶粒相的新的亚稳态相,随着保温时间的延长,这种亚稳相越长越大,在母体相中占据的比例也越来越高. 新生相和母体相由于成分不同,所处的能量状态各异,因此在相界面处会形成阻碍电子输运的势垒. 对于这亚稳相的相关研究我们在以前的工作中有详细报道^[8]. 另外,不同相载流子浓度的差异以及各种杂质、陷阱、结构缺陷优先在晶(相)界处的形成,都是产生 $I-V$ 非线性和形成空间电荷层的主要原因.

为比较电极块体界面和晶(相)界面对电输

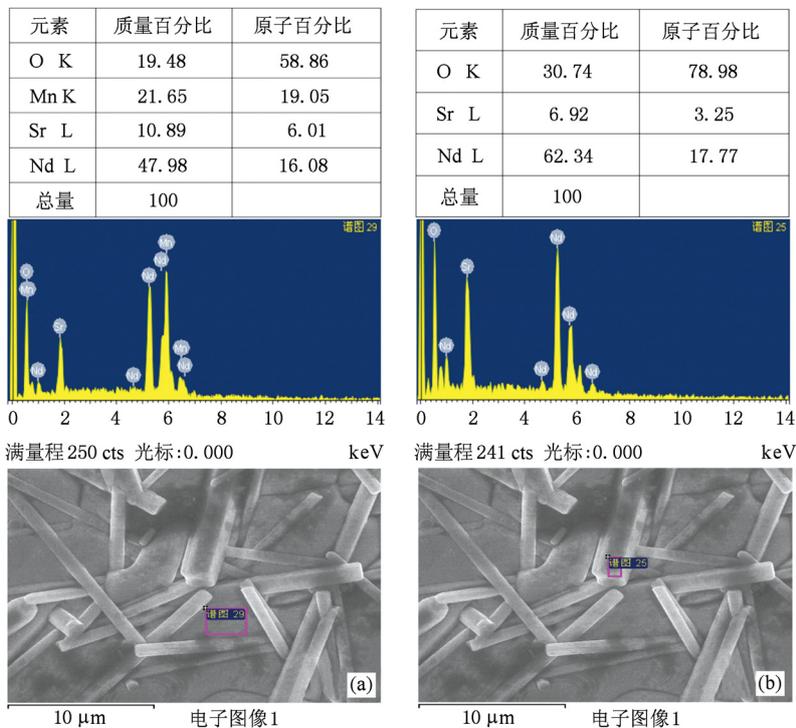


图 2 分别为 $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 陶瓷样品的母体相(a)和第二相(b)的成分分析表(上)、电子能谱(中)和扫描电镜(下)

运的影响,我们分别采用四线和两线方法进行测试. 两线法就是在样品表面的中间两个银胶电极上施加电场测试通过样品的电输运性质. 两线法测量得到的电阻值包括了样品的本征体电阻、体内晶粒之间的晶(相)界电阻以及样品表面与电极接触之间的界面电阻,是三者之和. 而四线法测得的电阻排除了电极块体界面间接电阻的影响,仅为块体的晶粒及晶(相)界电阻.

图3是高能球磨6 h后在1350 °C保温1 h样品的EPIR效应曲线. 当施加的正脉冲电压为5 V,负脉冲电压为-5 V时,可以观察到EPIR效应的存在但是效应并不明显,如图3(b)所示. 通过反复调整正负脉冲电压的振幅,我们发现当施加的正脉冲电压为5 V,负脉冲电压为-4 V时,样品存在明显而且稳定的EPIR效应,如图3(a)所示. 通过对Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃保温不同时间的样品的两线法EPIR效应曲线的测量,我们发现Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃系列样品要发生显著、稳定的EPIR效应,需要选择合适的脉冲电压振幅.

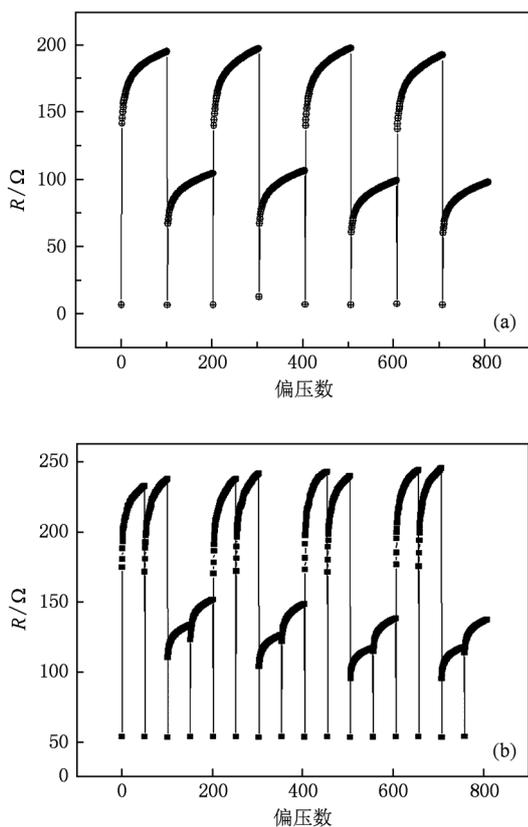


图3 两线法测试下保温1 h的Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃样品室温EPIR效应 (a)正负脉冲幅分别为5 V, -4 V; (b)正负脉冲幅分别为5 V, -5 V

类似图3—5给出Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃球磨样品分别保温5 h, 13 h, 25 h的室温EPIR效应曲线. 可以看出在正负脉冲电压分别为5 V, -4 V时,无论正负脉冲的个数,样品均有明显的EPIR效应. 对于其他的脉冲电压,如当正负脉冲电压分别是5 V和-5 V时,样品虽然有EPIR效应但并不明显.

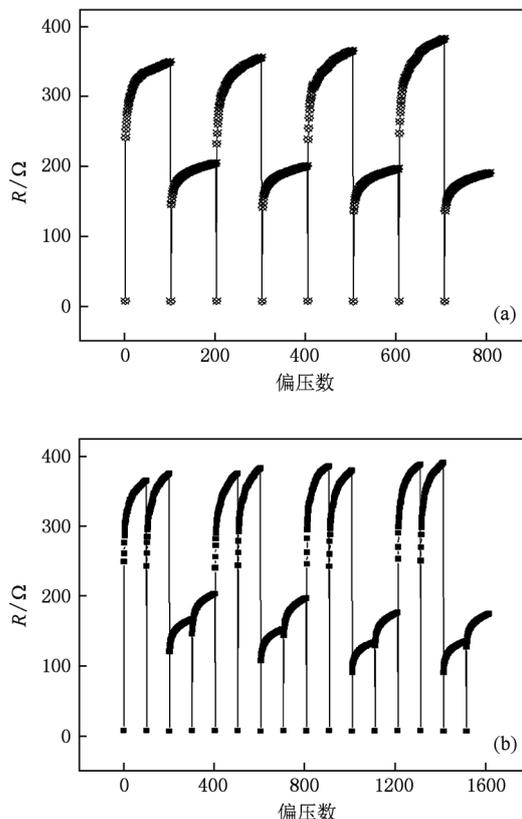


图4 两线法测试下Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃保温5 h样品室温EPIR效应(正负脉冲幅分别为5 V, -4 V) (a)施加一个正脉冲后施加一个负脉冲; (b)施加两个正脉冲后施加两个负脉冲

通过对Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃系列样品的EPIR效应曲线进行分析,我们发现:保温1 h的样品,电阻大概在200—100 Ω之间转变;保温5 h的样品,电阻大概在380—200 Ω之间转变;保温13 h的样品,电阻约在250000—130000 Ω之间转变;保温25 h的样品,电阻约在700000—450000 Ω之间转变. 对球磨合成后保温不同时间得到的Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃系列样品的两线EPIR测试比较,发现相同的是在两线法测量下都有明显并且稳定的EPIR效应;不同的是各个样品的高低阻态值差别较大,其电阻值随保温时间的延长而逐渐增大,这可能与第二相随保温时间的延长而长大进而增强了晶(相)界效应有关.

如前所述,两线法电阻测量值是晶粒,晶(相)

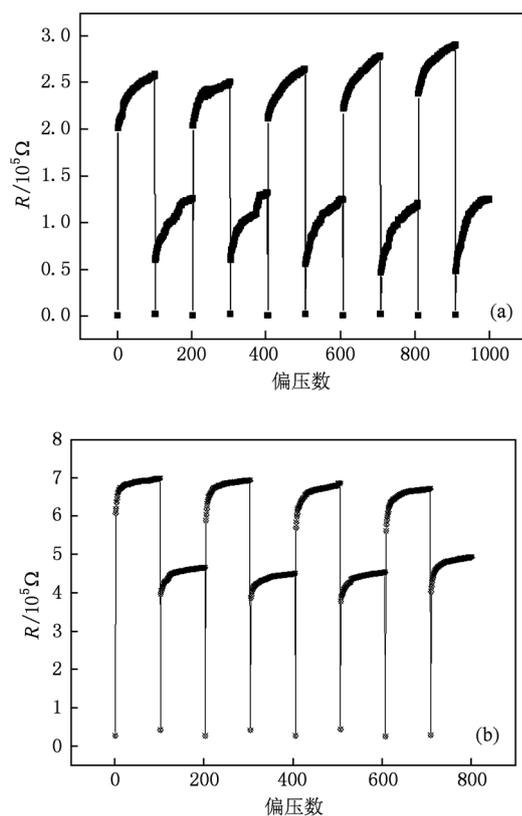


图5 两线法测试下 $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 保温 13 h 和 25 h 样品室温 EPIR 效应 (正负脉冲幅分别为 5 V, -4 V) (a) $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 保温 13 h; (b) $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 保温 25 h

界及样品—电极接触界面(接触界面)三者电阻之和. 对 $x = 0.3$ 样品而言,其室温体电阻很小,在欧姆量级,相对以上样品所得测量值而言可以忽略,所测电阻值主要是晶界和电极接触界面贡献,所以电阻对脉冲电流的响应反映了两者的电学性质,即上述两线法观测到的 EPIR 效应源于晶界或电极界面或者两者之和. 由于四线法可以排除电极接触界面电阻的影响^[13, 31],所以采用四线法测量可以对 EPIR 效应源于晶(相)界还是电极界面做出进一步判断.

在四线法测量中由于测试电压所用的伏特表电阻值很大,所以经电极接触界面分流进入电压表的电流很小,故而采用四线法可以排除电极接触界面的影响. 在测量中,由于 $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的母相晶粒电阻与晶(相)界的界面电阻相比很小^[9, 13],故四线法测量得到的电阻主要反映了样品晶(相)界电阻的特性. 为此我们用四线法对上述样品的室温 EPIR 效应和低温 EPIR 效应进行了测量. 图 6 是 $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 系列样品四线法测试下在不同脉冲

电压振幅下的室温 EPIR 效应曲线,脉冲电压的振幅见图中标注. 从图 6(a) 和(b) 可以看到,在四线测量模式下,电阻随偏压数有下降并最终趋于一个恒定值的趋势,这可能与块体内部晶(相)界处存在空间电荷有关. 其实,在很多文献中都有关于高低阻态随偏压数不稳定的现象的报道^[10, 14, 32],但很少人对此展开讨论,可能的一个原因是这种不稳定性对 EPIR 的值的影 响不大的原因. 对高低阻态随偏压数不稳定的研究也是我们下阶段的内容之一. 图 7 和图 8 分别是 140 K 和 100 K 时 $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 系列样品四线法测试下的 EPIR 效应测试结果. 类似于图 6, 无论怎样调整脉冲幅,在四线测试下, $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 系列样品都无 EPIR 效应发生. 说明在整个测量温度下, $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 系列样品的晶(相)界处不能产生 EPIR 效应. 对 NdSrMnO 钙钛矿结构氧化物而言, EPIR 效应是源于电极接触界面的非本征效应. 这一点可以从以下进一步的 $I-V$ 测量中得到进一步反映. $I-V$ 特性曲线可以从一定侧面反映材料的电学性质. 对均匀物质而言,电阻源于晶格热振动(声子)和杂质离子的散射, $I-V$ 表现为欧姆线性定律. 但对于非均匀物质而言,特别是存在因空间电荷层而产生的内置电场时, $I-V$ 曲线不满足线性欧姆定律,并因此产生电阻随负载电压或负载电流改变的电致电阻效应. 所以通过 $I-V$ 特性测量可获得物质非均匀因素,特别是界面空间电荷层的电学特性等相关信息.

图 9 是两线法测量模式下 $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 系列样品的室温 $I-V$ 曲线:图 9(a) 是 $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 系列保温 1 h 和 5 h 样品的 $I-V$ 曲线,测量时,施加的电压从 0 V 增加到 4 V 然后减小到 -4 V 最后又回到 0 V. 可以看到 $I-V$ 曲线呈现明显的非线性和轻微回滞;图 9(b) 是 $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 系列保温 13 h 的 $I-V$ 曲线,图 9(b) 中的插图是 $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 系列保温 25 h 的 $I-V$ 曲线,测量时电压依然是从 0 出发测一个循环,同样可以观察到这两个样品中非线性的 $I-V$ 曲线和轻微电阻回滞现象. 由于两线法模式得到的电阻值包括了晶界与电极接触处的电阻,所以在 $I-V$ 曲线上的弯曲表明样品存在晶(相)界电阻或电极接触电阻,或者两者兼而有之. 由于四线法可排除电极接触电阻的影响,为进一步区分两者的贡献,我们对该样品做了四线法测量.

图 10 是四线法测量时 $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 系列保温 1 h, 5 h, 13 h 和 25 h 样品的室温非线性-曲线. 由

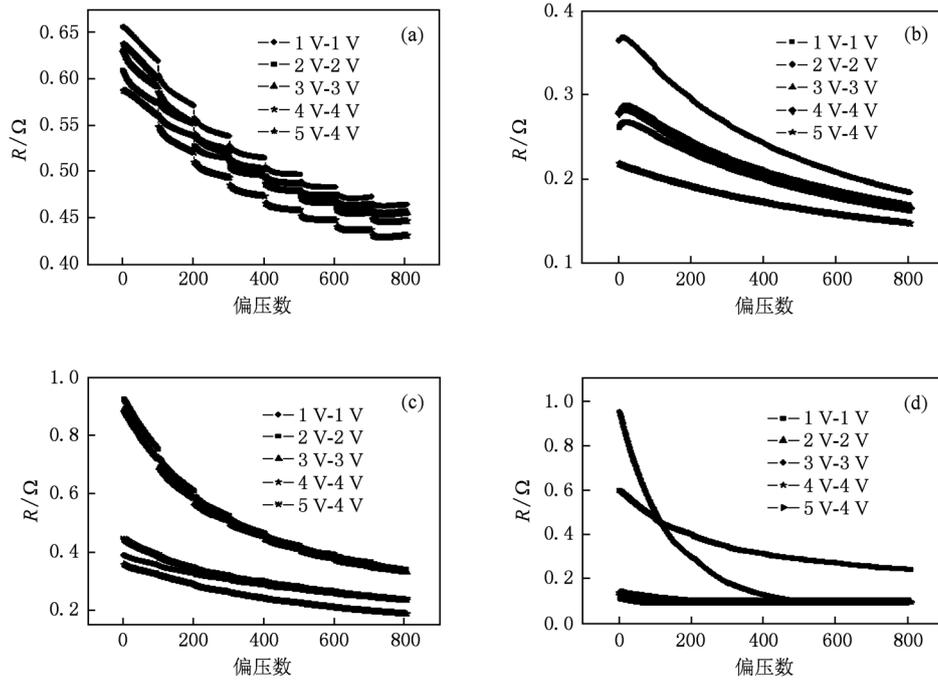


图6 四线法测试下 $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 系列样品在不同脉冲幅下的室温 EPIR 效应 (a) $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 保温 1 h 样品; (b) $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 保温 5 h 样品; (c) $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 保温 13 h 样品; (d) $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 保温 25 h 样品

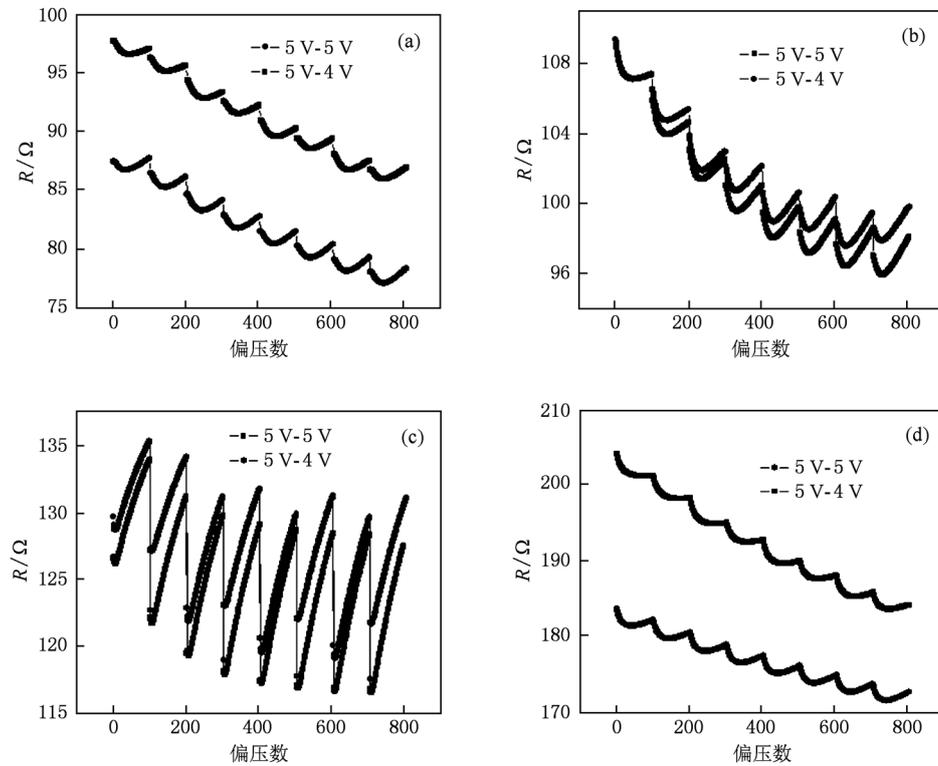


图7 四线法测试下 $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 系列样品 140 K 时的 EPIR 效应 (a) 保温 1 h 样品; (b) 保温 5 h 样品; (c) 保温 13 h 样品; (d) 保温 25 h 样品

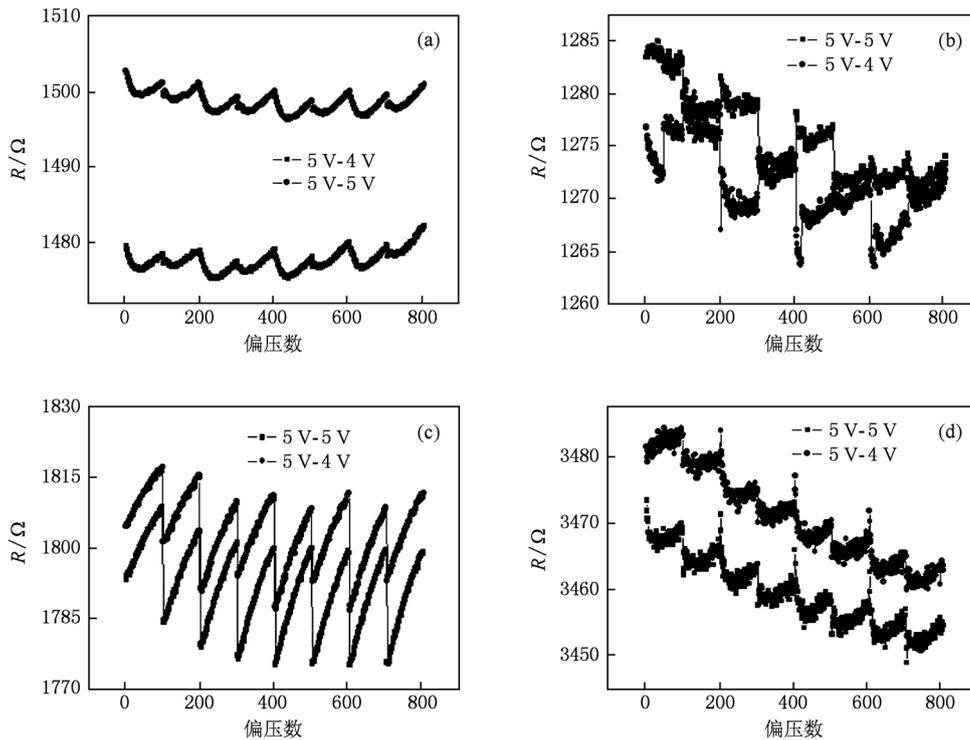


图 8 四线法测试下 $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 系列样品 100 K 时的 EPIR 效应 (a) 保温 1 h 样品; (b) 保温 5 h 样品; (c) 保温 13 h 样品; (d) 保温 25 h 样品

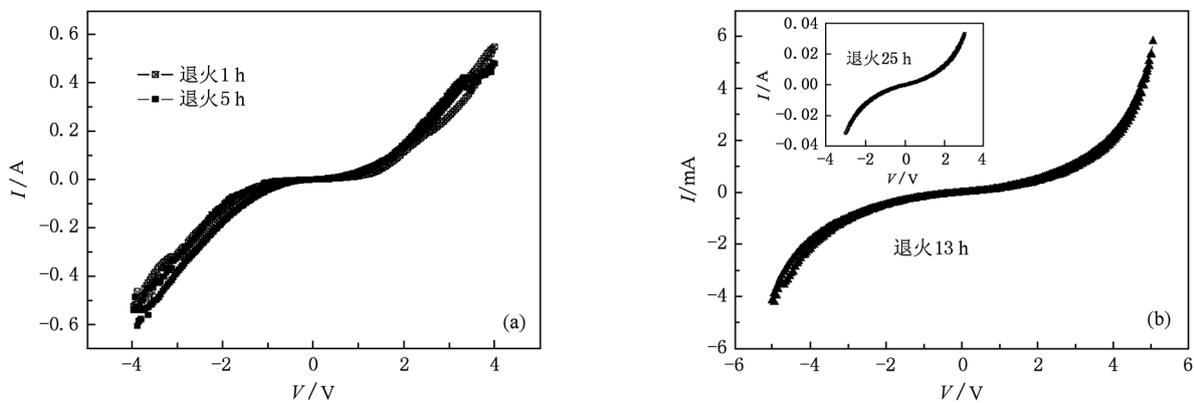


图 9 两线法测试下 $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 系列样品室温 $I-V$ 曲线 (a) 保温 1 h 和 5 h 样品的 $I-V$ 曲线; (b) 保温 13 h 样品的 $I-V$ 曲线, 内插图是保温 25 h 样品的 $I-V$ 曲线

于 Keithley 2400 表测试的电流最大值为 1.05 A, 所以超过测量范围后电流一直显示 1.05 A. 从图中可以看到四线法测试的样品的电阻远远小于两线法测试时的电阻, 这与四线法测量模式排除了电极和样品表面的接触电阻这一结论相符. 此外, 图 10 中除了可以观察到明显的非线性 $I-V$ 曲线外, 还可以观察到明显的电阻回滞现象, 非线性的 $I-V$ 曲线表明晶(相)界处势垒的存在, 而这势垒与晶(相)界的

杂质、缺陷及空间电荷区密切相关. 就电性质而言, 母体相和新生的第二相因载流子的分布与浓度差异极易在缺陷密集的体内界面区域形成空间电荷层, 并对载流子的输运产生影响. 在四线测量模式下, 对载流子阻碍作用的集中体现便是晶(相)界电阻. 类似的情况在双层钙钛矿 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 上也有报道^[33].

对钙钛矿结构锰氧化物而言, 一般认为存在空

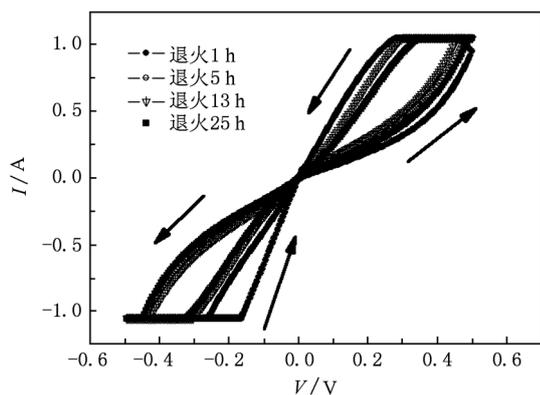


图 10 四线法测试下 $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 室温 $I-V$ 曲线

间电荷区(非线性的 $I-V$ 曲线)是发生 EPIR 效应的前提. 空间电荷区存在有两种方式,一种是在电极与样品表面的接触处出现,因样品与电极费米面、功函数和载流子浓度的差别而产生肖特基势垒,进而产生正、负电荷分离的空间电荷层. 其二是在样品体内的晶(相)界处出现. 由于晶(相)界处杂质离子偏析和空位较多,电子态在晶(相)界处与原母相晶粒体内差别较大而产生空间电荷层. 在图 10 中,四线法测量 $I-V$ 为非线性,表明在样品中存在晶(相)界电阻和空间电荷层,但图 9 的四线法 EPIR 测量结果表明此时并无 EPIR 效应发生,说明晶(相)界处的空间电荷层不能导致 EPIR 效应的发

生. 同时表明在两线法中观察到的 EPIR 效应源于电极与样品表面的接触界面,样品表面与电极的非欧姆接触和空间电荷层及肖特基势垒是导致 EPIR 效应的原因.

4. 结 论

综上所述,对于球磨合成后保温不同时间得到的 $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 系列样品:两线法测量时,电阻由 3 部分组成:晶粒电阻,晶(相)界电阻以及电极与样品接触表面的接触电阻;四线法测量时,电阻由 2 部分组成:晶粒电阻,体内的晶(相)界电阻. 两线法测量时,即使是在室温下,只要选择合适的脉冲电压就可以获得明显的 EPIR 效应和非线性的 $I-V$ 曲线. 而用四线法进行测量时,无论是室温还是低温,无论怎样调节施加电脉冲的振幅,即使我们观察到非线性的 $I-V$ 行为,但始终都没有观察到 EPIR 效应. 因此,我们认为:虽然在 $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 陶瓷样品的晶(相)界和电极块体的接触处均能形成空间电荷层,并产生非线性 $I-V$ 和电致电阻行为,但 EPIR 效应和电阻非易失性行为只来自于电极与块体的接触区域而非样品体内的晶(相)界,即电极与样品表面的接触处产生的空间电荷层和肖特基势垒是产生 EPIR 效应和电阻非易失性的原因.

- [1] Tokura Y, Tomioka Y 2000 *J. Magn. Magn. Mater.* **1999** 1
- [2] Liu J M, Wang K F 2005 *Prog. in Phys.* **25** 82 (in Chinese) [刘俊明、王克锋 2005 物理学进展 **25** 82]
- [3] 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
- [4] Hu F X, Gao J, Wu X S 2005 *Phys. Rev. B* **72** 064428
- [5] Chen S S, Yang C P, Deng H, Sun Z G 2008 *Acta Phys. Sin.* **57**(6) 3798 (in Chinese) [陈顺生、杨昌平、邓恒、孙志刚 2008 物理学报 **57** 3798]
- [6] Gao J, Hu F X 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 10H706
- [7] 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].
- [8] Chen S S, Wang R L, Wang H, Yang C P 2010 *J. Rare Earth* **28** 251
- [9] Chen S S, Yang C P, Wang H, Medvedeva I V, Bärrner K 2010 *Mat. Sci. Eng. B* **172** 167
- [10] Liu S Q, Wu N J, Ignatiev A 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2749
- [11] Sawa A, Fujii T, Kawasaki M, Tokura Y 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 4073
- [12] 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** 957
- [13] Chen S S, Yang C P, Xiong L B, Wang R L, Yang F J, Wang H, Bärrner K 2010 *Sol. Sta. Commun.* **150** 240
- [14] Tsui S, Baikalov A, Cmaidalka J, Sun Y Y, Wang Y Q, Xue Y Y, Chu C W, Chen L, Jacobson A J 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 317
- [15] Rozenberg M J, Inoue I H, Sanchez M J 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 178302
- [16] Strukov D B, Snider G S, Stewart D R, Williams R S 2008 *Nature* **453** 80
- [17] Aoyama K, Waku K, Asanuma A, Uesu Y, Katsufuji T 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 1208
- [18] Yang R, Li M X, Yu W D, Gao X D, Shang D S, Liu X J, Cao X, Wang Q, Chen L D 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 072105
- [19] Tan G T, Chen Z H, Zhang X Z 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 0379 (in Chinese) [谈国太、陈正豪、章晓中 2005 物理学报 **54** 0379]

- [20] Venkataiah G, Krishna D C, Vithal M, Rao S S, Bhat S V, Prasad V, Subramanyam S V, Venugopal Reddy P 2005 *Physica B* **357** 370
- [21] Kalyana Lakshmi Y, Venugopal Reddy P 2010 *Sol. Sta. Sci.* **12** 1731
- [22] Muroi M, Street R, McCormick P G 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 3424
- [23] Zhang Q W, Saito Fumio 2000 *J. Alloys Comps.* **297** 99
- [24] Chen S S 2010 *MS Thesis* (Wuhan: Hubei University) (in Chinese) [陈顺生 2010 硕士学位论文 (武汉:湖北大学)]
- [25] Hsu Daniel, Lin J G, Wu W F 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **310** 978
- [26] Manuel V, Gabriel J, Silvia P D H, David C 2007 *Physica B* **398** 321
- [27] Beck A, Bednorz J G, Gerber Ch, Rossel C, Widmer D 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 139
- [28] Sawa A, Fujii T, Kawasaki M, Tokura Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 232112
- [29] Shang D S, Wang Q, Chen L D, Dong R, Li X M, Zhang W Q 2006 *Phys. Rev. B* **73** 245427
- [30] Jiao Z K, Cao G H 2005 *Magneto-electronics* (Zhejiang: Zhejiang University Press) p355 (in Chinese) [焦正宽、曹光早 2005 磁电子学 (浙江:浙江大学出版社) 第 355 页]
- [31] Chen S S, Yang C P, Ren C L, Wang R L, Wang H 2011 *B. Mater. Sci.* **34** 1
- [32] Nakamura T, Homma K, Yakashi Y, Tai R, Nishio A, Tachibana K 2007 *Surf. Coat. Technol.* **201** 9275
- [33] Deng H, Yang C P, Huang C, Xu L F, Sun Z G 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 7390 (in Chinese) [邓恒、杨昌平、黄昌、徐玲芳、孙志刚 2010 物理学报 **59** 7390]

The origin of EPIR effect in $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ceramics*

Yang Chang-Ping^{1)2)†} Chen Shun-Sheng¹⁾ Dai Qi¹⁾ Song Xue-Ping¹⁾

1) (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)

(Received 22 September 2010; revised manuscript received 21 February 2011)

Abstract

Polycrystalline ceramic $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ is synthesized using high-energy ball milling and post heat treatment method. The properties of electric transport are measured using direct current (DC) 4-wire and 2-wire methods. The results show that both the grain (phase) boundary and the electrode-bulk contact interface has interfacial resistance and space charge layer. The two kinds of space charge regions have greatly different effects on the DC transport; for the former, the I - V curve exhibits nonlinear characteristic and no EPIR effect takes place; for the later, however, an obvious EPIR effect is observed even if the I - V curve also shows nonlinear behaviour. It well suggests that for the ceramic $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, only the electrode-bulk contact interface can induce the EPIR effect although there is a similar nonlinear I - V characteristic for the grain (phase) boundary and the electrode-bulk contact interface.

Keywords: EPIR, manganite, space charge layer, nonlinearity

PACS: 72.20.-I, 84.37.+q, 73.40.-c

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10774040, 11074067) and the Program for New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education of China (Grant No. NCET-08-0674).

† E-mail: cpyang@hubu.edu.cn