

La_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ 内禀与界面电脉冲诱导电阻转变效应的比较*

吴美玲 石大为 阚芝兰 王瑞龙 丁益民 肖海波 杨昌平†

(湖北大学物理学与电子技术学院, 武汉 430062)

(2013年5月22日收到; 2013年7月16日收到修改稿)

一般地, 钛矿结构锰氧化物的电脉冲诱导电阻转变 (EPIR) 效应源于非内禀界面处的肖特基势垒. 本文采用固相烧结法制备了 La_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ (LCMO) 陶瓷样品, 用四线测量模式对样品电输运性质, 特别对其内禀 EPIR 效应和忆阻器行为进行了研究. 室温下, 尽管样品在四线测量模式下的 I - V 特性曲线呈欧姆线性规律, 但在适当的脉冲电压刺激下, 仍能诱导产生明显、稳定的 EPIR 效应. 通过与二线模式的界面 EPIR 比较, 发现 LCMO 内禀 EPIR 效应具有更小的脉冲临界电压、更好的稳定性和抗疲劳特性, 是稀土掺杂锰氧化物中观察到的一类新颖的 EPIR 效应.

关键词: 钙钛矿结构锰氧化物, 电致电阻效应, 电脉冲诱导电阻转变效应, 肖特基势垒

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

DOI: 10.7498/aps.62.207302

1 引言

钙钛矿结构锰氧化物是一种强关联电子体系, 具有庞磁电阻效应 (colossal magnetoresistance effect, CMR)、自旋、轨道、电荷有序、100%自旋极化和内禀电子相分离等丰富的物理内涵, 且在自旋电子学领域中有广阔的应用前景^[1-4]. 除具有丰富的磁学性质外, 基于巨电致电阻效应 (colossal electroresistance effect, CER) 的脉冲诱导电阻转变效应 (electrical pulse induced resistance switching effect, EPIR) 及忆阻器行为也是稀土掺杂锰氧化物的奇特性质, 是当前锰氧化物研究的热点和重点^[5-7]. EPIR 效应, 指样品电阻大小与脉冲极性相关, 并可以通过改变脉冲极性实现高、低阻态之间切换的现象, 在 2000 年由美国休斯顿大学 Liu 等^[8] 在 Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ (PCMO) 中率先发现. 由于该效应可在室温发生, 高低阻态转换速度快 (10 ns 量级)、可逆、阻态保持力长、非易失等优点而成为一种电阻式随机存储 (RRAM) 的优选材料. 这种 EPIR 效应在 PbZrO₃, SrTiO₃^[9,10] 等钙钛矿结构铁电材料和

一些简单的二元氧化物, 如 TiO₂, Cu₂O, NiO₂^[11-13] 等也可观察到. 目前对稀土掺杂钙钛矿结构锰氧化物 EPIR 的物理机制主要有以下三种观点: 1) 本征体效应模型, 认为钙钛矿结构锰氧化物体材中存在纳米尺度的本征相分离, 在正、反方向电脉冲作用下, 纳米铁磁性导电畴在块材中发生不同有序度的导连和重排, 正向脉冲导致高有序度和相应的低阻态, 反向脉冲由于存在弛豫而导致低有序度和高阻态^[8]; 2) 界面效应模型, 认为 EPIR 起源于金属电极与锰氧化物半导体表面之间的界面接触肖特基势垒, 界面处存在电子陷阱态, 正反脉冲时, “陷阱”离子在正负脉冲作用下相应进行充、放电, 导致界面肖特基势垒宽度和高度发生变化, 从而诱导样品电阻在高、低阻态之间的切换^[14]; 3) 导电畴隧穿模型, Rozenberg 等^[15] 认为在两相分离、缺陷、陷阱同时存在时, 载流子在导电微畴之间以隧穿方式输运, 载流子对导电畴的占有率在正反脉冲下不同而导致样品电阻大小不同. 但无论以上哪一种模型均不能完全解释锰氧化物中的 EPIR 效应和忆阻器行为, 并且不同研究者的研究结果有时还相互

* 国家自然科学基金 (批准号: 11074067, 11174073) 和湖北省高等学校优秀中青年科技创新团队计划 (批准号: T201301) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: cpyang@hubu.edu.cn

矛盾^[16]. 本文采用固相烧结法制备了 LCMO 陶瓷样品, 用四线测量模式对样品电输运性质, 特别是对其 EPIR 效应和忆阻器行为进行了研究. 室温下, 尽管样品 I - V 特性曲线成欧姆线性, 但在一定的脉冲电压刺激下, 仍能诱导产生明显、稳定的 EPIR 效应. 通过与二线模式的界面 EPIR 比较, 发现 LCMO 内禀具有更小的脉冲临界电压和更好的抗疲劳特性, 是稀土掺杂锰氧化物中观察到的一类新颖的 EPIR 效应.

2 实验方法

$\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 陶瓷样品采用固相烧结法制备. 为确保称量准确, 先将 CaCO_3 和 La_2O_3 分别在 400°C 保温 4 h 和 900°C 保温 6 h, 以除去其中的湿气和 CO_2 等, 然后按化学计量比称量 CaCO_3 , La_2O_3 和 MnO_2 , 并在玛瑙研钵中均匀研磨 (添加适量乙醇). 再将均匀混合粉末在 12 MPa 下压成薄圆片, 在 1350°C 预烧 12 h. 之后将预烧圆片再次研磨, 在 1 MPa 下压成长、宽、高分别约为 $7.0\text{ mm} \times 3.8\text{ mm} \times 2.4\text{ mm}$ 的方片, 在 1350°C 烧结 12 h 后得到所需样品. 用 X 射线衍射仪 (XRD, 日本 D/Max-3C, $\text{Cu-K}\alpha$ 线) 检测样品的晶体结构和相纯度. 用 Keithley 2400 测量样品的 EPIR 效应和 I - V 特性曲线. 所谓 EPIR 测量是指在刺激脉冲极性改变前后对样品电阻分别进行测量, 即首先对样品施加 1 个或多个正向脉冲, 脉冲停止后, 再对样品施加一恒定的小电压, 测量样品电阻值. 随后, 将刺激脉冲反向, 脉冲停止后, 再按之前的方式对样品电阻进行测量. 为保证脉冲刺激后的电阻测量电压不影响和破坏样品的电阻态, 本文采用的测量电压 V_m 为 0.008 V , 远小于样品的脉冲刺激电压.

3 结果与讨论

XRD 数据表明烧结样品为单相样品. 为系统研究样品的 EPIR 效应, 我们采用了两线和四线两种模式对 LCMO 的 EPIR 效应进行了测量, 两线法与通常测量样品电阻的方法相同, 即在样品表面制作两个银胶电极, 通过测量银胶电极间的 I - V 曲线得到样品电阻值. 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, 且由于 LCMO 中银胶电极和样品表面之间存在阻挡势垒, 所以其 I - V 一般呈非线性. 四线法 (如图 1 中插图) 则是采用四个等间距银胶电极, 中间两个电极并接伏特表, 外端两个电极串电流表. 因四线法中伏特表电阻值很大, 所以经界面分流进入电压表的电流很小, 可以忽略, 故而采用四线法可以排除电极接触界面的影响, 四线法所测电阻是样品体电阻与晶界电阻之和. 此结论也得到我们前期工作的证明^[17,18]. 图 1(a) 为样品在室温四线测量模式下的 I - V 特性曲线, 可以看出 I - V 曲线呈欧姆线性变化规律, 样品电阻较小, 为 $0.44\ \Omega$ (比两线模式下的电阻小一个数量级), 且与两线模式下样品 I - V 曲线呈非线性变化有所不同. 表明四线模式排除了银胶电极的接触电阻, 且样品晶粒与晶粒之间的晶界电阻很小, 晶界不存在肖特基势垒, 样品电阻主要源于晶粒的体电阻. 之前, 我们对 $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 陶瓷样品的 EPIR 进行过系统研究,

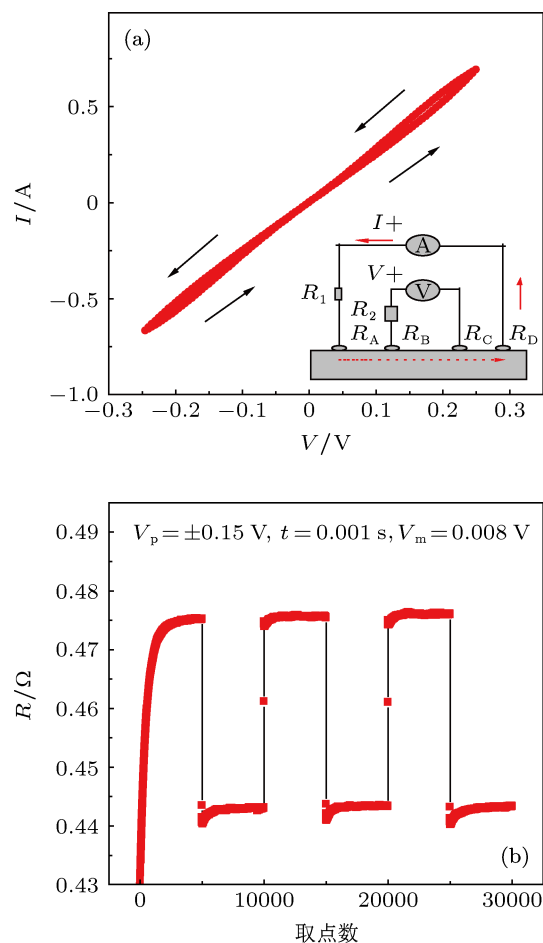


图 1 室温下 LCMO 在四线测量模式下的 I - V 特性曲线 (a) 和内禀 EPIR 测量曲线 (b), 其中 (b) 中所用脉冲幅度 $V_p = \pm 0.15\text{ V}$, 脉冲宽度 $t = 0.001\text{ s}$, 测量电阻时所用电压 $V_m = 0.008\text{ V}$

结果表明其 EPIR 效应源于 NSMO 表面与银胶电极的非欧姆接触, 而与样品的体性质无关, 且只有当样品的 $I-V$ 特性曲线表现为非线性欧姆特征时才会出现 EPIR 效应. 但对 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 而言, 从图 1(b) 样品在四线测量模式下的 EPIR 测量数据可以看出, 室温下样品的 $I-V$ 曲线呈欧姆线性变化, 在脉冲幅度仅为 0.15 V 时, 可以出现明显且稳定的 EPIR 效应, 与 NSMO 结果有很大不同.

图 2(a)—(d) 分别示出 LCMO 室温条件下, 在四线和两线测量模式不同脉冲强度刺激下样品的 EPIR 测量曲线和 EPIR 值 α 的变化趋势, 其中 α 定义为 $\alpha = (R_H - R_L) / R_L \times 100\%$, R_H, R_L 分别为样品的高、低阻态电阻值. 对四线测量模式而言, 与通常二线测量模式类似, 当脉冲幅度较小时, 样品不出现 EPIR 效应, 随脉冲幅度增强, 当脉冲电压大

于临界值 0.1 V 时, 样品出现明显的 EPIR 效应, 但进一步增大脉冲电压, 其 EPIR 增加不太明显, 如图 2(a) 和 (c) 所示. 作为对比, 图 2(b) 和 (d) 给出了同一样品在二线模式下的 EPIR 测量结果. 可以看出由于二线测量模式包含了样品与电极之间的界面接触电阻, 所以电阻值远比四线模式电阻大, 可高达 9.5Ω , 比四线模式的电阻大 1 个数量级. 表明在二线模式下, 样品的输运性质和 EPIR 效应由样品表面与电极的接触界面决定. 可以看出, 由于界面接触电阻远比体电阻大, 因此在界面处诱导 EPIR 效应所需的脉冲临界电压值 1.2 V 也较四线测量模式下的 0.1 V 大一个数量级. 通过四线模式与两线模式 EPIR 的对比, 还可以发现四线 EPIR, 即 LCMO 的内禀 EPIR 要比界面 EPIR 稳定.

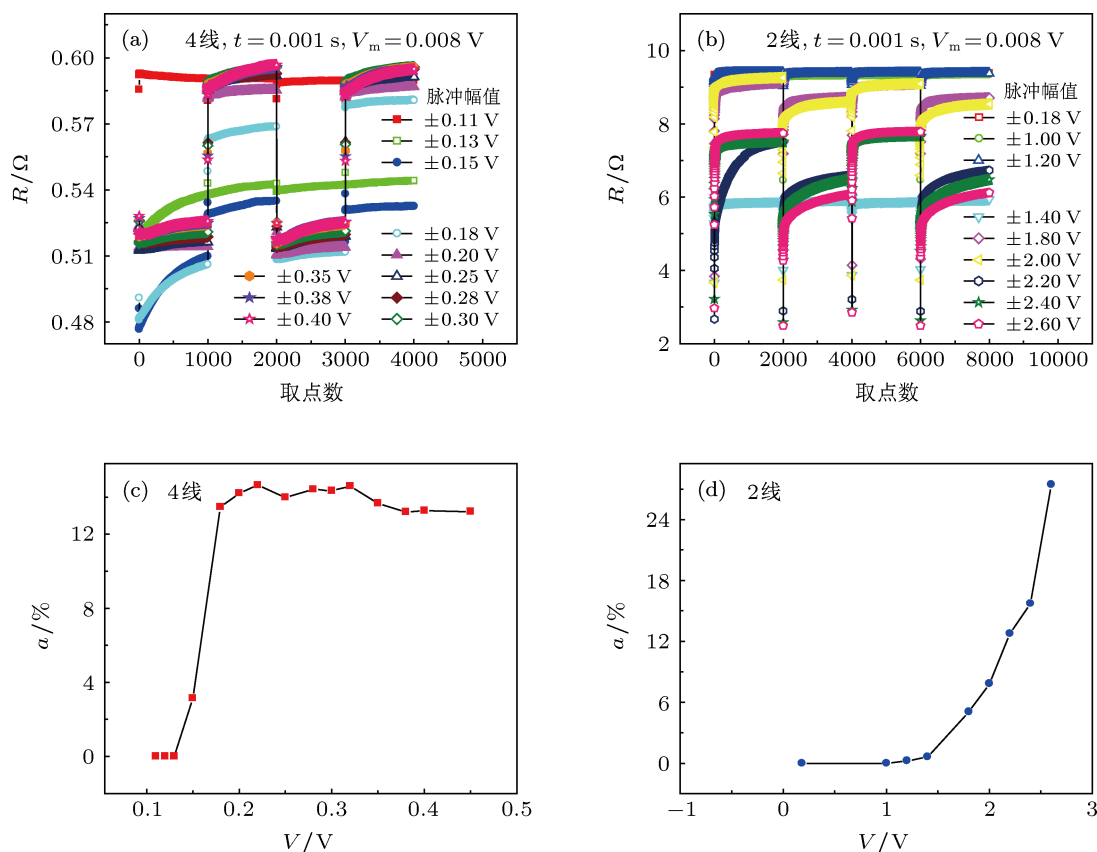


图 2 室温下 LCMO 分别在四线测量模式和两线测量模式下的 EPIR 曲线和 EPIR 值 α 与脉冲电压幅度的关系 (a) 和 (c) 为四线模式测量结果, 反映了 LCMO 内禀 EPIR 效应; (b) 和 (d) 为二线模式测量结果, 反映了 LCMO 的界面 EPIR 效应特点

图 3 是室温下内禀 EPIR 与界面 EPIR 随脉冲次数和测量时间的变化. 图 3(a) 是四线模式测量结果, 可以看出对样品连续进行 50 次正负脉冲刺激 (见图 3(a)), 每次脉冲刺激后的高、低阻态电阻值和 EPIR 值几乎保持不变, 表明 LCMO 的内禀 EPIR

效应和忆阻器行为具有很好的抗疲劳性和稳定性. 但界面 EPIR 效应有所不同, 图 3(b) 反映了 LCMO 两线模式下的界面 EPIR 在连续进行 50 次正负脉冲刺激时高、低阻态的变化. 可以看出随脉冲次数增加, 样品的高阻态电阻值逐渐降低, 而低阻态

阻逐渐升高,高、低阻态有趋于相同的趋势,表明界面 EPIR 效应的稳定性和抗疲劳性受测量因素影响,LCMO 内禀 EPIR 比通常研究的界面 EPIR 具有更好的稳定性和抗疲劳性.

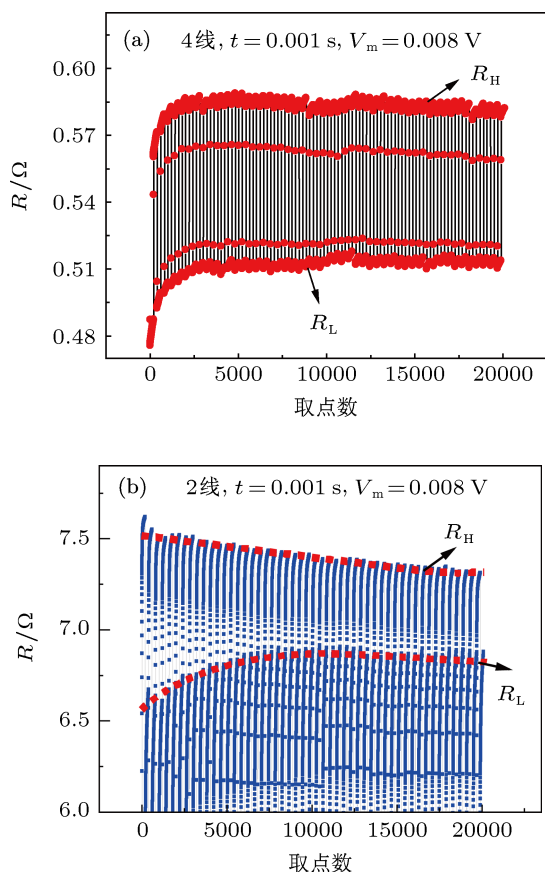


图3 室温下 LCMO 的四线测量模式 (a) 和两线测量模式 (b) 下的 EPIR 随脉冲次数变化的曲线

LCMO 的内禀 EPIR 效应具有良好的稳定性和抗疲劳性也可从图 4 的实验结果得到进一步证实. 图 4 显示出内禀和界面 EPIR 随测量环境真空度的变化,即在室温条件下,对样品所在腔体用机械泵和分子泵抽真空,同时对样品的 EPIR 进行测量. 从图 4(a) 可以看出,随样品测量环境真空度的升高(常压 1.0×10^5 Pa 到真空 4×10^{-3} Pa),四线模式下样品的内禀 EPIR 基本保持不变,其稳定性与测量环境的真空度关系不大,这可能由于内禀 EPIR 效应源于样品体内,外界气氛的变化,特别是氧气难于渗透到样品体内,对样品内禀 EPIR 不能产生影响. 从图 4(b) 可以看出,界面 EPIR 受测量环境真空度的影响很大. 界面 EPIR 在正负脉冲刺激后的高、低阻态阻值随测量环境真空度的增高而增大, EPIR 值也逐渐增大,并且很不稳定. 说明界面 EPIR 可能与样品表面的缺陷浓度,特别是样品表面处的氧空

位浓度有关.

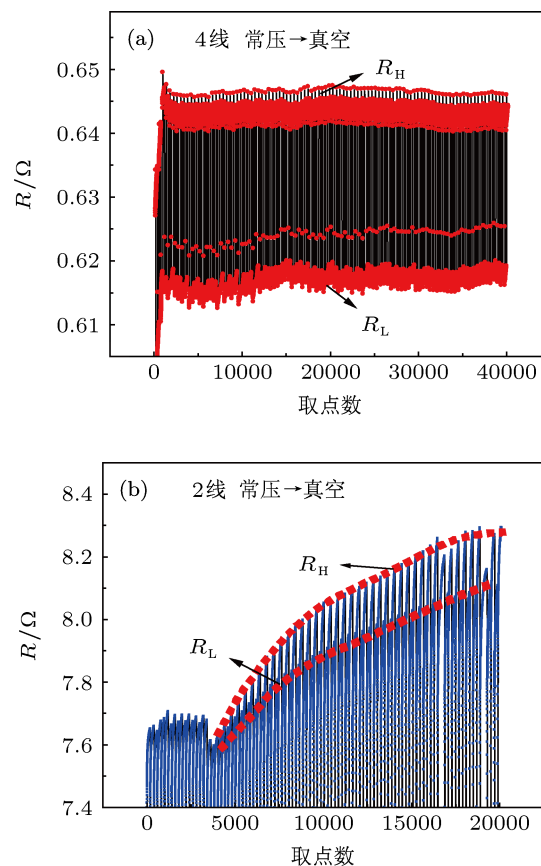


图4 室温时 LCMO 在四线测量模式下的内禀 EPIR (a) 和两线测量模式下的界面 EPIR (b) 随测量环境真空度变化的曲线,在抽真空过程中,样品测试腔体经过从常压 1.0×10^5 Pa 到本实验真空极限 4×10^{-3} Pa

一般地,钙钛矿结构锰氧化物的 EPIR 效应在样品表面与电极接触的界面处出现, $I-V$ 特性曲线呈非线性,是界面空间电荷层中的缺陷和肖特基势垒对脉冲极性响应不同的结果. 当脉冲为正(外加电场与界面肖特基势垒内建电场方向一致时,定义为正),界面处的深能级陷阱对脉冲产生的非平衡载流子进行捕获成为带电离子,空间电荷层带电量增加,电荷层增宽,肖特基势垒增高,样品处于高阻态. 脉冲停止后,由于界面带电粒子处于深能级,外界温度不足以将其捕获的载流子激发释放出来,因此样品仍然处于高阻态,并具有较好的保持力. 当施加脉冲反向,陷阱离子释放被捕获的载流子,界面势垒降低,样品处于低阻态. 在脉冲极性作用下,样品在高低阻态之间进行切换,从而产生 EPIR 效应^[14,18]. 但本文中,由于采用四线测量模式,反映的是样品的体电阻,且 $I-V$ 特性曲线呈欧姆线性变化,与过去认为 $I-V$ 曲线非线性且存在回滞是产生 EPIR 效应的必要条件很不一样,是稀土掺杂钙钛

矿结构锰氧化物 EPIR 效应研究中观察到的新现象. 由于该效应能在室温发生, 效应显著, 且不受测量氛围影响, 比界面 EPIR 具有更好的稳定性, 因此在 RRAM 的应用上应具有一定优势. 但该内禀 EPIR 效应的起源和产生机制目前并不清楚, 有待进一步研究.

4 结 论

本文采用固相烧结法制备了 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 陶瓷样品, 用四线测量模式对样品电输运性质, 特

别对其 EPIR 效应和忆阻器行为进行了研究. 主要结论如下:

1) 室温下, 尽管 LCMO 在四线测量模式下的 I - V 特性曲线成欧姆线性, 但在一定的脉冲电压刺激下, 仍能诱导产生明显、稳定的 EPIR 效应;

2) 通过四线模式下的内禀 EPIR 与二线模式界面 EPIR 的比较, 发现 LCMO 内禀 EPIR 具有更小的脉冲临界电压和更好的抗疲劳特性, 且不受测量环境的影响, 是稀土掺杂锰氧化物中观察到的一类新颖的 EPIR 效应.

-
- [1] Tokura Y, Tomioka Y 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **200** 1
- [2] Dong S, Liu J M 2010 *Prog. Phys.* **30** 1 (in Chinese) [董帅, 刘俊明 2010 物理学进展 **30** 1]
- [3] Jiao Z K, Cao G H 2005 *Magnetoelectronics* (Vol. 1) (Hangzhou: Zhejiang University Press) pp222–433 (in Chinese) [焦正宽, 曹光早 2005 磁电子学 (第一版) (杭州: 浙江大学出版社) 第 222—433 页]
- [4] Kou Z Q, Ma X, Di N L, Li Q A, Cheng S H 2005 *Chin. Phys. Soc.* **14** 1896
- [5] Strukov D B, Snider G S, Stewart D R, Williams R S 2008 *Nature* **453** 80
- [6] Chen Y S, Chen L P, Lian G J, Xiong G 2009 *Chin. Phys. Lett.* **26** 037201
- [7] Wu Z H 2009 *J. Shanghai Second Polytech. Univ.* **26** 28 (in Chinese) [吴子华 2009 上海第二工业大学学报 **26** 28]
- [8] Liu S Q, Wu N J, Ignatiev A 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2749
- [9] Waser R, Aono M 2007 *Nat. Mater.* **6** 833
- [10] Zhang H J, Zhang X P, Zhao Y G 2009 *Chin. Phys. Lett.* **26** 077303
- [11] Sawa A 2008 *Mater. Today* **11** 28
- [12] Xing Z W, Chen X, Wu N J, Ignatiev A 2011 *Chin. Phys. B* **20** 097703
- [13] 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
- [14] Sawa A, Fujii T, Kawasaki M, Tokura Y 2004 *Appl. Phys. Lett.* **18** 4073
- [15] Rozenberg M J, Inoue I H, Sanchez M J, 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 178302
- [16] Yang R, Li X M, 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
- [17] Yang C P, Chen S S, Dai Q, Song X P 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 117202 (in Chinese) [杨昌平, 陈顺生, 戴琪, 宋学平 2011 物理学报 **60** 117202]
- [18] Chen S S, Hang C, Wang R L, Yang C P, Medvedeva I V, Sun Z G 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 037304 (in Chinese) [陈顺生, 黄昌, 王瑞龙, 杨昌平, Medvedeva I V, 孙志刚 2011 物理学报 **60** 037304]

Comparison between intrinsic and interfacial electrical pulse induced resistance effects in $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ ceramics*

Wu Mei-Ling Shi Da-Wei Kan Zhi-Lan Wang Rui-Long
Ding Yi-Min Xiao Hai-Bo Yang Chang-Ping[†]

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

(Received 22 May 2013; revised manuscript received 16 July 2013)

Abstract

In general, the electrical pulse induced resistance (EPIR) effect of perovskite manganite originates from the interfacial Schottky barrier between the metal electrode and the surface of sample. In this work, $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ (LCMO) ceramic samples are synthesized by solid state reaction and the transport properties, especially the EPIR effect are investigated using 4-wire measurement mode. Although the I - V curve of LCMO shows ohmic linearity under the 4-wire measurement mode at room temperature, a stable and remarkable EPIR effect can still be observed when the pulse voltage is more than the critical value. Through the comparison between the intrinsic EPIR under 4-wire mode and the interface one under 2-wire mode, we find that the intrinsic EPIR of LCMO has a smaller critical pulse voltage to induce the effect, but it has a better anti-fatigue property. The intrinsic EPIR effect is a novel one which is observed in rare earth doped manganites.

Keywords: perovskite manganite, colossal electroresistance effect, interfacial electrical pulse induced resistance switching effect, Schottky barrier

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

DOI: 10.7498/aps.62.207302

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11074067, 11174073) and the Project of Science and Technology Innovation Team of Hubei Province, China (Grant No. T201301).

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