

$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 低温高磁场下的电脉冲诱导电阻转变效应

吴子华, 谢华清

(上海第二工业大学 城市建设与环境工程学院, 上海 201209)

摘 要: 对 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.3, 0.5$) 多晶材料的巨磁电阻效应及低温高磁场下的电脉冲诱导电阻可逆变化(EPIR)效应进行了研究, 并对两者之间的区别进行了分析. 实验结果表明, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.3$ 和 0.5) 多晶材料在低温高磁场下仍具有 EPIR 效应, 电阻在相同电脉冲下的变化率不随温度和施加磁场与否发生变化, 表现出不同于巨磁电阻效应的变化规律. 结合之前的研究结果, 发现巨磁电阻效应是由于磁场造成磁矩的有序并继而造成电子的退局域化引起的, 而 EPIR 效应则是由于电脉冲诱导氧离子迁移, 导致载流子浓度变化引起的.

关 键 词: CMR; EPIR; 氧离子迁移; $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

中图分类号: O484

文献标识码: A

Electric Pulse Induced Resistive Switching of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ at High Magnetic Field and Low Temperature

WU Zi-Hua, XIE Hua-Qing

(School of Urban Development and Environmental Engineering, Shanghai Second Polytechnic University, Shanghai 201209, China)

Abstract: The colossal magnetoresistive and electric pulse induced resistive switching properties of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.3, 0.5$) polycrystalline at high magnetic field and low temperature were studied. The difference of colossal magnetoresistive and electric pulse induced resistive switching was analyzed. The EPIR effect of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (LCMO) ($x=0.3, 0.5$) polycrystalline also exist at high magnetic field and low temperature. The ratio of high resistance state and low resistance state has no obviously change with varying temperature and magnetic field. The CMR property comes from double exchange and Jahn-Teller effect. Increasing the magnetization by applying an external field would increase the charge mobility of ferromagnetic phase and then decrease the resistance *via* the double exchange mechanism. Ions motion driven by electric pulses is presented for explaining the resistance switching. The motion of oxygen would change the hole density of local regions. The change of hole density would still exist at low temperature and modulate the low temperature magnetic configuration of LCMO.

Key words: CMR; EPIR; oxygen motion; $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

近年来, 钙钛矿锰氧化物一直是凝聚态物理学和材料物理学研究的热点. 钙钛矿结构掺杂稀土锰氧化物中, 有三个主要相互作用, 主导其磁、电性质即双交换作用、Jahn-Teller (JT) 电子-声子相互作用和自旋之间的反铁磁耦合超交换作用(RKKY 相互作用), 这些相互作用所决定的电子基态不同, 且其间的能量差别不大, 通过竞争达到的平衡是非稳定平

衡, 所以化合物对外界扰动非常敏感. 温度、磁场、电流(电场)、等静压、应力、光辐照等都会推动电子态的移动, 导致其物理性质发生显著变化^[1-3].

1997 年 Asamitsu 等^[4]在单晶 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 中发现电流导致材料从绝缘态到金属态的转变. 2000 年美国 Texas 超导和空间外延中心报道了电脉冲诱导的电阻可逆变化(EPIR)效应^[5]. EPIR 效应具有以

收稿日期: 2009-12-01; 收到修改稿日期: 2010-02-24

基金项目: 上海市优秀青年基金(EGD08012); 上海高校特聘教授“东方学者”岗位计划

Excellent and Yong Scholar Selected and Cultivated by Shanghai Municipal Education Commission(EGD08012); The Program for Professor of Special Appointment (Eastern Scholar) at Shanghai Institutions of Higher Learning

作者简介: 吴子华(1978-), 男, 博士. E-mail: eagleforeverwu@126.com

下几个特点: (1)幅度大, 电阻值的变化幅度可达 2~3 个数量级; (2)可逆性, 电阻可在高低电阻状态间随脉冲极性的改变而重复出现; (3)保持性, 脉冲电压去除后, 电阻值可以保持相当长一段时间. 利用材料的这种特性, 可以制备出新型的非易失性存储器(RRAM), 称为电阻式随机存储. 这种存储器相对于传统的半导体存储器而言, 具有转变速度快、可逆、非易失、并且薄膜尺寸可以做的相当小, 满足新一代高密度、高速度和低能耗存储器件的要求, 因而引起了人们的极大兴趣^[6-10]. 但对 EPIR 效应的机理却一直没有统一的认识, 成为阻碍 RRAM 存储器发展的关键因素. 磁场和脉冲电流均可改变钙钛矿锰氧化物的电阻状态, 两者之间有何异同目前还不是很清楚, 研究磁场和脉冲电流对钙钛矿锰氧化物作用的异同对探讨两者的物理机制具有重要的意义. 本工作对 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (LCMO) 在低温高磁场下, 材料处于完全铁磁状态下的 EPIR 效应进行了研究. 通过比较巨磁电阻转变效应(CMR)和 EPIR 效应之间的异同, 对电阻转变的物理过程进行了分析.

1 实验方法

LCMO 粉体由化学溶液分解法制备, 以 $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99.9%)、 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99.99%) 和 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99.999%) 为原料, 按预先设计的化学计量比($x=0.3$ 时: $n(\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 0.7:0.3:1$; $x=0.5$ 时: $n(\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 0.5 : 0.5 : 1$) 混合均匀并置于醋酸溶液中, 加热至 100°C , 搅拌 2h 使粉末溶解形成粉红色透明液体, 得 LCMO 前驱体溶液, 将溶液保温在 150°C 附近 5h 左右, 得到干凝胶粉, 然后放入纳博热 (Nabertherm) LH15/13 型箱式炉中缓慢升温至 800°C 保温 28h, 冷却后研磨得 LCMO 粉体. 粉体压片后以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 900°C 并保温 10h, 取出块体进行粉碎、球磨、压片, 经放电等离子烧结 (SPS) 或常压烧结制得多晶块体样品.

本实验所用的 XRD 为 D/MAX-2550V 型, $\text{CuK}\alpha$, 管电压 40kV, 管电流 100mA. LCMO 多晶的 CMR 效应用多功能物性测量系统 (PPMS, Physics Property Measurement System, 美国 Quantum Design 公司制造) 测量, 其温度的测量精度好于 1mK, 电阻的测量精度好于 $1/10^4 \Omega$, 测量时的电流

密度是 $\sim 250 \text{ mA}/\text{cm}^2$. 测量温区为 $0.35 \sim 300 \text{ K}$, 最高磁场可达 9T. EPIR 效应测试采用脉冲发生器 (AVIP-3-B-P-QTAK)、恒流源 (Keithley 2410 SourceMeter) 和数字万用表 (Keithley 2000 MultiMeter) 测量. EPIR 效应测试样品制作方法为: 从 SPS 烧结样品上切割 $4\text{mm} \times 2\text{mm} \times 1.6\text{mm}$ 大小的长方体, 在长方体的上下两个表面分别用银浆制作电极点. 电阻的测量采用四点法, 测量电流为 $1\mu\text{A}$.

2 实验结果与讨论

图 1 给出了 LCMO 多晶材料的 XRD 图谱. 从图中可以看出, LCMO 多晶的特征衍射峰与标准卡片的衍射峰相对应, 无杂峰存在, 表明样品的单相性较好.

图 2 给出了 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 多晶样品的 CMR 效应示意图, 从图中可以看出, 未加磁场情况下, 样品的居里温度为 165K. 在 35K 附近电阻达到最小值, 当温度低于 35K 时, 电阻随温度的降低而缓慢升高, 这一异常现象与多晶材料中存在少量的反铁磁相或者自旋玻璃相导致的 Kondo 效应有关. 在 9T 磁场作用下, 居里温度向高温移动, 约为 200K. 从图中可以看出, 样品具有明显的磁致电阻效应. 如果定义电阻的变化率 ER 为:

$$ER = (R_H - R_L) / R_H \quad (1)$$

其中 R_H 和 R_L 分别表示高电阻态下的电阻值和低电阻态下的电阻值. 在居里温度附近, 磁致电阻变化率达到最大值, 约为 80%.

取温度为 35K (电阻最小值) 时, 对同一样品在零磁场和 9T 磁场下的 EPIR 效应进行了研究. 零磁场和 9T 磁场下 EPIR 效应的测试条件均为 150V、20ns. 实验结果如图 3 所示, 在 35K 温度下, 零磁场时材料的高阻态的电阻值为 51Ω , 低阻态的电阻

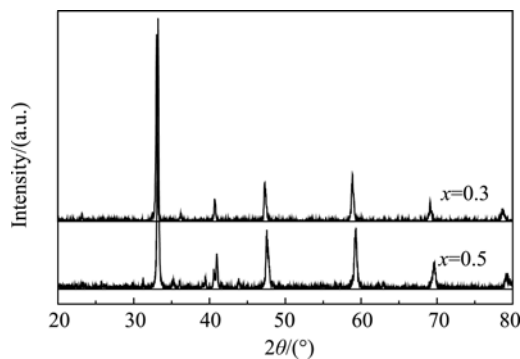


图 1 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.3, 0.5$) 多晶材料的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of polycrystalline $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.3, 0.5$)

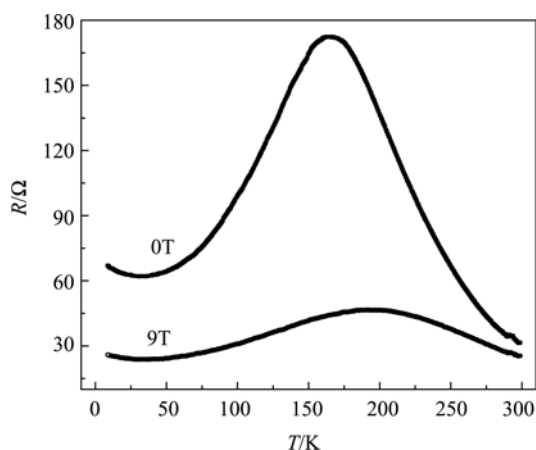


图2 不同磁场下 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 多晶材料电阻与温度关系
Fig. 2 Temperature dependence of resistance of polycrystalline $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$

值为 15Ω 左右, 其电阻变化率约为 70%. 施加 9T 磁场后, 高阻态的电阻值为 45Ω , 低阻态的电阻值为 36Ω 左右, 其电阻变化率约为 20%. 可以看出, 在低温强磁场作用下 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 多晶材料仍具有 EPIR 效应.

图4给出了 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 多晶的 CMR 效应示意图. 随着温度的降低, 电阻急剧升高, 表现出类半导体导电特性. 电阻由室温下的几百欧姆左右, 随温度的降低迅速升高至近百万欧姆. 选取 200K 和 100K 温度测试材料在零磁场和 9T 磁场下的 EPIR 效应, 实验结果如图5和图6所示. 从图中可以看出, 无论在有磁场的情况下, $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 多晶均具有 EPIR 效应, 磁场下和无磁场时的 EPIR 效应没发现明显的区别.

室温下, 常压烧制的 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 多晶样品在多个电脉冲(单个脉冲: 150V、20ns)连续作用下脉冲个数与样品电阻值之间的关系如图7所示. 在 0~50 个脉冲时, $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 多晶样品电阻值随施加脉

冲个数的增加而增加; 在 50~70 个脉冲时, 电阻值基本不随脉冲个数变化而变化; 当脉冲个数大于 70 时, 电阻值随脉冲个数增加而急剧减小; 但电阻减小的幅度随脉冲个数的增加而减小, 直至最后基本不随脉冲个数的变化而变化, 达到样品电阻最小值.

掺杂稀土锰氧化物材料中观察到的巨磁电阻效应与样品铁磁转变有关. 在钙钛矿结构锰氧化物中, Mn 离子有很强的局域的固有磁矩. 通过中间氧位电子的交换, 在磁矩之间存在很强的相互作用. 这样, 在铁磁转变之前, 掺杂锰氧化物材料中存在的磁矩无序分布也会造成电子的局域化. 在铁磁转变之后或施加外磁场时, 会造成磁矩的有序并继而造成电子的退局域, 这对应于随温度变化带来的电阻急剧下降和外加磁场引起的巨磁电阻行为. 这样, 考虑到磁矩引起的材料电子能带结构变化, 可以定性地解释掺杂稀土锰氧化物的电输运性质变化与巨磁电阻效应. Millis 等^[11]利用双交换作用计算了预期的巨磁电阻比率并得出结论, 在解释掺杂锰氧化物材料的巨磁电阻行为时, 仅仅考虑双交换作用是不够的, 应该进一步考虑 Jahn-Teller 电声子相互作用, 这与在实验上观察到的伴随样品磁矩有序, 晶格也有相应变化的结果是一致的. 因此, 巨磁电阻效应可由双交换作用和 Jahn-Teller 电声子耦合来解释.

总结实验结果, 不难看出, EPIR 效应是不同于巨磁电阻效应的一种物理现象. 首先, 磁场对电阻的影响是单向的, 无论施加磁场的方向如何, 都只能导致多晶样品的电阻减小. 而 EPIR 效应根据施加电场方向的不同, 既可以引起多晶材料电阻的减小, 也可以引起多晶材料电阻的增大. 第二, 巨磁电阻效应在磁场消失后, 电阻恢复未加磁场时的电阻状态. 而在 EPIR 效应中, 电场作用结束后, 电阻值可以长时间保持. 第三, 巨磁电阻效应中, 相同磁场下电阻变化率在居里温度附近最大, 在完全铁

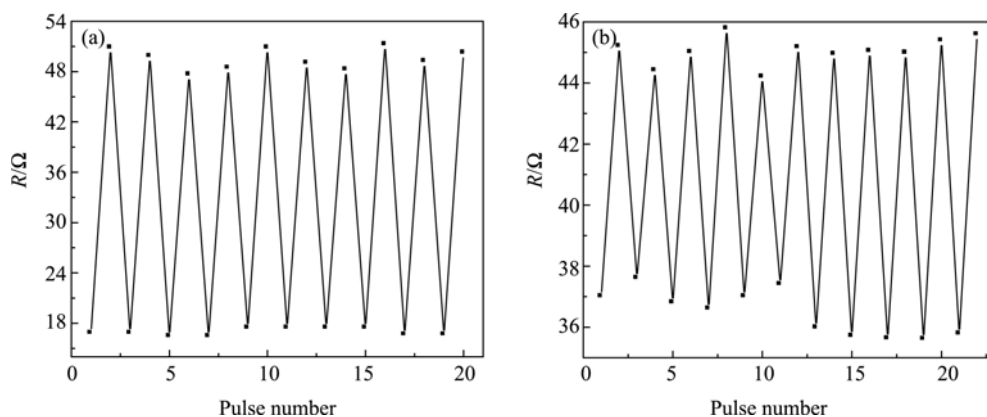


图3 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 多晶样品在 35K 不同磁场下的 EPIR 效应

Fig. 3 EPIR effects of polycrystalline $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ at 35K

(a) 0T; (b) 9T

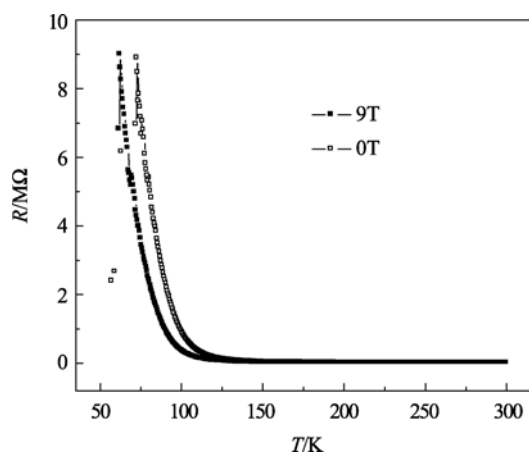


图 4 不同磁场下 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 多晶电阻与温度关系
Fig. 4 Temperature dependence of resistance of polycrystalline $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$

磁状态下电阻变化率减小. 而在 EPIR 效应中, 相同电脉冲情况下, 未发现电阻变化率与居里温度有关. 第四, 在连续多个电脉冲作用下, 多晶材料电阻值出现先增大后减小, 最后稳定在某一电阻值的变化. 而磁场的连续作用不会导致这一实验现象. 在目前可以实现的最大稳恒磁场作用下, 磁致电阻还未能

达到饱和. 综上所述, EPIR 效应是不同于磁致电阻效应的物理现象, 双交换模型和 Jahn-Teller 电声子耦合不能完全解释这一现象.

目前, 关于 EPIR 效应物理机制还没有统一的理论认识, 但越来越多的实验结果证明, 电脉冲诱导氧离子迁移在 EPIR 效应中起关键性的作用. 钙钛矿锰氧化物特殊的晶体结构使其局部出现化学成份以及相关电子结构的偏移^[12]. 研究发现, 复杂氧化物, 如 LCMO 中存在大量的氧缺陷. 氧离子浓度的变化对钙钛矿锰氧化物材料的电输运和磁性能起关键性的作用, 氧含量的少许变化都将导致材料导电特征的改变^[13-16]. 正向脉冲下, 氧离子在电脉冲诱发下沿一维扩展性缺陷迁移, 导致一维扩展性缺陷附近载流子浓度增加, 双交换作用加强, 使这一区域转变为金属性铁磁区域, 形成导电丝通道, 电阻转变为低阻态. 负向脉冲下, 氧离子从一维扩展性缺陷中逃逸, 载流子浓度减小, 双交换作用减弱, 电阻转变为高阻态. 这一理论可解释观察到的实验现象. 低温下, 氧离子分布不均匀性依然存在, 电脉冲的作用依然会引起氧离子的迁移, 因此 EPIR 效应在低温下仍存在. 在强磁场下, 磁场引起磁矩的有序并继而

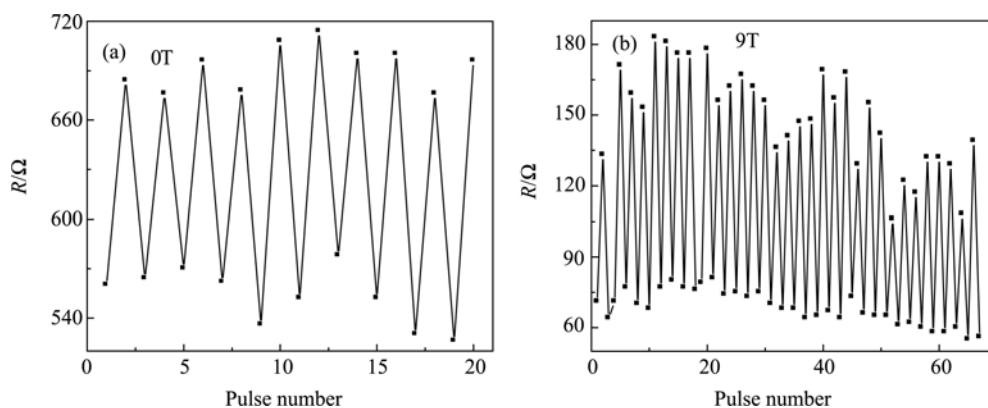


图 5 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 多晶样品在 200K 不同磁场下的 EPIR 效应
Fig. 5 EPIR effects of polycrystalline $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ at 200K

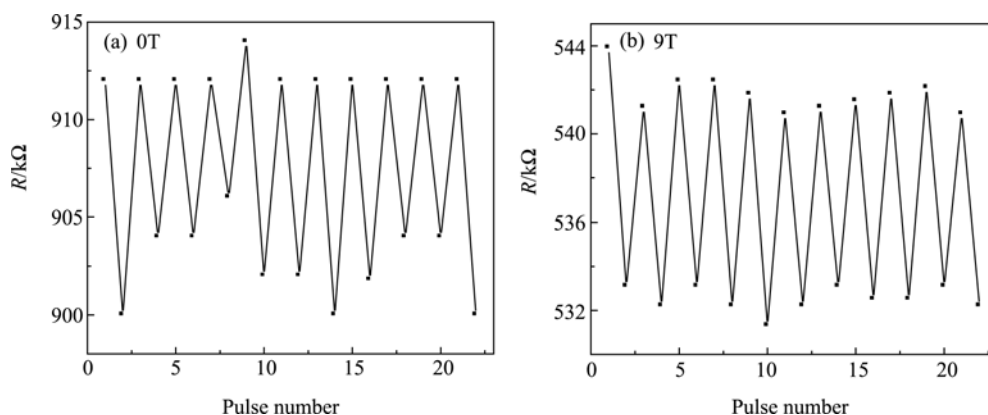


图 6 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 多晶样品在 100K 不同磁场下的 EPIR 效应
Fig. 6 EPIR effects of polycrystalline $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ at 100K

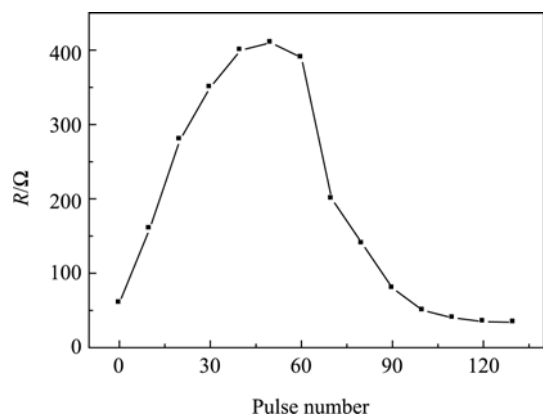


图7 电阻状态与脉冲数的关系

Fig. 7 Relationship of resistance states and the electric pulse number

造成电子的退局域, 引起材料的巨磁电阻行为. 但材料中氧离子分布不均匀导致的载流子浓度的不均匀仍存在, 施加电脉冲依然会导致氧离子的重新分布, 引起载流子浓度变化, 导致材料电阻状态的变化, 因此材料在高磁场下仍具有 EPIR 效应. 实验结果已经证明, $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 样品在低温下依然存在相分离, 相分离的存在与氧离子浓度不均匀性有密切的关系. 正是由于这种不均匀性的存在(第二相), 才使得材料中 Konde 效应的存在. 在常压制备样品中, 氧离子浓度较高, 施加电脉冲会引起部分不稳定的氧离子从缺陷中逃逸, 造成载流子浓度减小, 电阻增大. 在电脉冲连续作用下, 氧离子不断逃逸, 导致电阻随脉冲作用不断增大(图7中 0~40). 当所有不稳定氧离子全部逃逸之后, 电阻不再随电脉冲作用而变化(图7中 40~70). 同时, 在电脉冲作用下, 部分氧离子在电脉冲诱发下沿一维扩展性缺陷迁移, 迁移距离和数量随电脉冲个数逐渐增加, 导致电阻随脉冲作用不断减小, 最后形成稳定的电阻丝通道, 电阻值稳定在低电阻态(图7中 70~130).

3 结论

对 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.3$ 和 0.5) 多晶材料的巨磁电阻效应及低温高磁场下的电脉冲诱导电阻可逆变化效应进行了研究, 并对两者之间的区别进行了分析. 研究发现, EPIR 效应是区别于巨磁电阻效应的一种物理现象, 适用于巨磁电阻效应的双交换模型和 Jahn-Teller 电声子耦合已不能完全解释 EPIR 效应. 进一步考虑复杂氧化物中存在大量的氧缺陷以及氧离子浓度的变化将影响 Mn 离子之间双交换作用可以定性解释 EPIR 效应. CMR 效应的物理机

制是施加外磁场时, 会造成磁矩的有序并继而造成电子的退局域, 引起体系电阻的变化, 而 EPIR 效应则是由于电脉冲导致氧离子迁移, 引起载流子浓度变化引起的.

参考文献:

- [1] Jin S, Tiefel T H, McCormack M, *et al.* Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films. *Science*, 1994, **264**(5157): 413–415.
- [2] Elbio D, Takashi H, Adriana M. Colossal magneto resistant materials: the key role of phase separation. *Physics Reports*, 2001, **344**(1/2/3): 1–153.
- [3] Adriana M, Seiji Y, Elbio D. Phase separation scenario for manganese oxides and related materials. *Science*, 1999, **283**(5410): 2034–2040.
- [4] Asamitsu A, Tomioka Y, Kuwahara H, *et al.* Current switching of resistive states in magnetoresistive manganites. *Nature*, 1997, **388**(6637): 50–52.
- [5] Liu S Q, Wu N J, Ignatiev A. Electric-pulse-induced reversible resistance change effect in magnetoresistive films. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**(19): 2749–2751.
- [6] Dong R, Wang Q, Chen L D, *et al.* Retention behavior of the electric-pulse-induced reversible resistance change effect in $\text{Ag-La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3\text{-Pt}$ sandwiches. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**(17): 172107–1–3.
- [7] Aoyama K, Waku K, Asanuma A, *et al.* Electric-pulse-induced reflectance change in the thin film of perovskite manganite. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(7): 1208–1211.
- [8] Odagawa A, Sato H, Inoue I H, *et al.* Colossal electroresistance of a $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin film at room temperature. *Phys. Rev. B*, 2004, **70**(22): 224403–1–4.
- [9] 王 群, 董 睿, 陈立东(Wang Qun, *et al.*). 用化学溶液沉积方法制备 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2004, **19**(5): 1087–1092.
- [10] Nian Y B, Strozier J, Wu N J, *et al.* Evidence for an oxygen diffusion model for the electric pulse induced resistance change effect in transition-metal oxides. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **98**(14): 146403–1–4.
- [11] Millis A J, Littlewood P B, Shraiman B I. Double exchange alone does not explain the resistivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. *Phys. Rev. Lett.*, 1995, **74**(25): 5144–5147.
- [12] Krzysztof S, Wolfgang S, Gustav B, *et al.* Switching the electrical resistance of individual dislocations in single-crystalline SrTiO_3 . *Nature Materials*, 2006, **5**(12): 312–320.
- [13] Chen X, Wu N J, Strozier J, *et al.* Spatially extended nature of resistive switching in perovskite oxide thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(6): 063507–1–3.
- [14] Watanabe Y, Bednorz J G, Bietsch A, *et al.* Current-driven insulator-conductor transition and nonvolatile memory in chromium-doped SrTiO_3 single crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**(23): 3738–3740.
- [15] Tulina N A, Sirotkin V V. Electron instability in doped manganites based heterojunctions. *Physica C*, 2004, **400**(3): 105–110.
- [16] Baikolov A, Wang Y Q, Lorenz B, *et al.* Field-driven hysteretic and reversible resistive switch at the $\text{Ag-Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ interface. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**(5): 957–959.