

# La<sub>0.4</sub>Ca<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.98</sub>Ru<sub>0.02</sub>O<sub>3</sub> 中的电致电阻效应研究

别业广<sup>1,2</sup>, 胡 妮<sup>1,2</sup>, 刘丰铭<sup>1</sup>, 段天赐<sup>1</sup>, 裴 玲<sup>1</sup>, 邓 罡<sup>1</sup>

(湖北工业大学 1. 太阳能高效利用湖北省协同创新中心; 2. 理学院, 武汉 430068)

**摘 要:** 单相多晶锰氧化物样品 La<sub>0.4</sub>Ca<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.98</sub>Ru<sub>0.02</sub>O<sub>3</sub> 具有典型的电子相分离基态, 即低温下铁磁金属相与电荷有序绝缘相共存并竞争, 这为我们研究电致电阻效应提供了很好的模型。本论文基于此目的, 采用固相合成法制备了 La<sub>0.4</sub>Ca<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.98</sub>Ru<sub>0.02</sub>O<sub>3</sub> 的多晶陶瓷样品, 用 X 射线衍射证明了样品是单相, 并详细测量了样品的电致电阻效应。实验结果表明, 该体系的电阻率能够在大范围内被输入电流调控, 获得的电致电阻效应高达 80% 以上。此外, 低温下该样品的电阻态可以通过改变电流输入强度进行连续转换, 反映了样品基态在电流的激发下发生了改变。通过讨论, 我们认为这些观测到的物理效应起源于输入电流提升了样品中的铁磁金属相的稳定性。

**关 键 词:** 锰氧化物; 电致电阻; 电输运

中图分类号: O513 文献标识码: A

## Electroresistance in Phase Separated La<sub>0.4</sub>Ca<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.98</sub>Ru<sub>0.02</sub>O<sub>3</sub>

BIE Ye-Guang<sup>1,2</sup>, HU Ni<sup>1,2</sup>, LIU Feng-Ming<sup>1</sup>, DUAN Tian-Ci<sup>1</sup>, PEI Ling<sup>2</sup>, Deng Gang<sup>1</sup>

(1. Hubei Collaborative Innovation Center for High-efficient Utilization of Solar Energy, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China; 2. School of Science, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China)

**Abstract:** Single-phase manganite La<sub>0.4</sub>Ca<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.98</sub>Ru<sub>0.02</sub>O<sub>3</sub> shows a typical electronic phase separated state, *i.e.* the ferromagnetic metal and charge-ordered insulating phase. This provides an ideal platform for investigating electroresistance effect. The sample was synthesized by using standard solid state reaction method, and the pure phase was demonstrated using X-ray diffraction. The colossal electroresistance were measured at various input current intensities. The experiments reveal remarkable electroresistance effect (~80%) which can be triggered by increasing the current intensity. In addition, the resistance state of the sample can be switched immediately and repeatedly by switching the current intensity. The current stabilized ferromagnetic phase would be responsible for these phenomena.

**Key words:** manganite; electroresistance; electric transport

钙钛矿锰氧化物中的庞磁电阻效应发现于 20 世纪 90 年代初期, 是当前凝聚态材料物理的研究热点。庞磁电阻效应的核心是磁场驱动绝缘相向铁磁金属相的转变, 同时带来电阻率的巨大变化。随着研究的深入, 研究人员发现不仅磁场可以诱导锰氧化物中电阻率的巨大变化, 其他外场也能够产生类似的效果, 例如电致电阻效应(colossal electroresistance,

CER)和光致电阻效应等, 其中电致电阻效应颇受关注。

Asamitsu 等<sup>[1]</sup>最早在 Pr<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> 单晶中发现了电致电阻效应。2000 年, Gross 等<sup>[2]</sup>在 La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 薄膜中发现了电流电压之间的非线性关系。2005 年, Zhao 等<sup>[3]</sup>在 La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 外延膜上也发现了电致电阻现象。相关研究发现利用锰氧化物中电子相分离的特征可以有效减小产生 CER 的电压<sup>[4-7]</sup>。董帅等<sup>[8]</sup>

收稿日期: 2015-12-29; 收到修改稿日期: 2016-05-08

基金项目: 国家自然科学基金 (11304091, 11304090); 太阳能高效利用湖北省协同创新中心开放基金(HBSKFMS2014043)

National Natural Science Foundation of China (11304091, 11304090); Open Foundation of Hubei Collaborative Innovation Center for High-efficient Utilization of Solar Energy (HBSKFMS2014043)

作者简介: 别业广(1964-), 男, 副教授. E-mail: bieyygg@126.com

通讯作者: 胡 妮, 讲师. E-mail: huni1110@126.com

在理论上指出,相分离体系的 CER 效应来源于电场驱动系统内两种电子相的重排,形成金属性的通道,从而使得体系的电阻显著减小。这一模型与阻变效应的“细丝(filament)”模型物理上类似。日本东京大学的研究组尝试在电子相分离锰氧化物中寻找 CER 现象,发现通过施加电压或者增加电流均可以产生显著的 CER 现象<sup>[4-5]</sup>。但是,相关研究没有深入下去,相关实验也没有在电子相分离体系中广泛开展。

$\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Mn}_{0.98}\text{Ru}_{0.02}\text{O}_3$  已经被证实具有电子相分离的特征<sup>[9-10]</sup>。与常规电子相分离体系不同,该材料体系的原型是电子型掺杂的,相关研究相对较少。并且掺杂样品是通过直接在 Mn 位掺杂诱导的电子相分离态,因此在多自由度关联耦合过程中,有多种离子(Mn 和 Ru)共同参与。本工作将研究  $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Mn}_{0.98}\text{Ru}_{0.02}\text{O}_3$  中的电致电阻效应,通过系列实验表明,该体系确实存在显著的电致电阻效应,通过施加不同的电流,能够不同电阻态之间自由实现转换。

## 1 实验方法

采用传统的固相反应法合成样品  $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Mn}_{0.98}\text{Ru}_{0.02}\text{O}_3$ 。按化学计量比称取,具有高纯度的  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$ 、 $\text{RuO}_2$  粉末,采用球磨方法使得各种粉末充分混合均匀,球磨过程中使用乙醇作为混合液体。球磨后将混合粉末烘干,在  $1200^\circ\text{C}$  多次煅烧,以充分反应。最后将黑色粉末压片,制备出圆片状的多晶样品,在  $1400^\circ\text{C}$  温区煅烧,制备成所需的致密的陶瓷样品。

采用 Philips 粉末 X 射线衍射仪(XRD)检测样品的物相组成。利用物理性质测量系统(PPMS, Quantum Design 公司)测试样品的电阻率与温度的关系曲线,测量过程中使用不同的输入电流,测量在不同温度下样品电阻随输入电流的变化。

## 2 结果与讨论

图 1 给出室温下样品的 XRD 图谱,从图中可以看出,样品具有很好的单相结构,衍射峰位置表明样品具有正交晶体结构,且符合  $\text{Pbnm}(62)$  空间群(PDF 73-0514)。文献[7]研究显示,该体系中掺杂 Ru 没有带来明显的晶体结构的变化,主要是由于 Ru 电子结构的不同,使得体系中出现了电荷绝缘相与铁磁金属相共存的电子相分离态。基于此,将通过施加不同电流研究样品中的电致电阻效应。

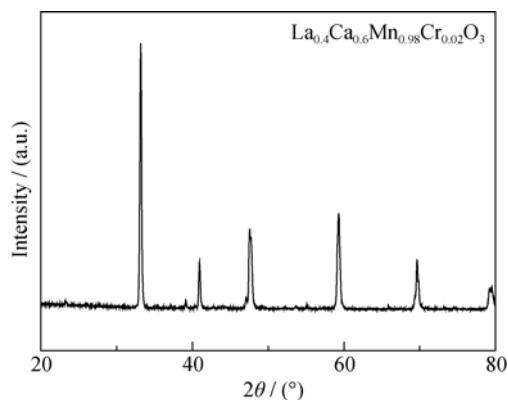


图 1  $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Mn}_{0.98}\text{Ru}_{0.02}\text{O}_3$  样品的室温 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD pattern of sample  $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Mn}_{0.98}\text{Ru}_{0.02}\text{O}_3$  obtained at room temperature

图 2 给出了不同负载电流  $I=0.1$ 、 $5\text{ mA}$  下,在升温与降温过程中  $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Mn}_{0.98}\text{Ru}_{0.02}\text{O}_3$  样品的电阻率与温度的曲线关系。文献[9-10]研究表明,  $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Mn}_{0.98}\text{Ru}_{0.02}\text{O}_3$  样品处于反铁磁(antiferromagnetic)绝缘相和铁磁(ferromagnetic)金属相共存的相分离状态。当温度降到电荷有序化温度  $T_{\text{CO}}=200\text{ K}$  时,出现顺磁(paramagnetic)到反铁磁相的转变。然后在铁磁居里温度  $T_{\text{C}}=120\text{ K}$  处有一个清晰的铁磁相变。继续降温,磁化强度会迅速增加,在温度约为  $70\text{ K}$  处出现一最大值。对应该温度点,电输运数据上表现出金属-绝缘体相变,如图 2 所示。样品中电子相分离行为在输运数据上也表现得很明显。例如在  $I=0.1\text{ mA}$  的条件下,电阻率与温度的关系表现出明显的回线行为,这一般表明该样品处于一个电子相分离的状态,且表现出的金属绝缘转变( $T_{\text{MI}}$ )是一级相变。图 2 中的实线表明在  $T_{\text{MI}}$  附近发生了明显的电致电阻效应。定义电致电阻率  $ER=[(\rho_0-\rho)/\rho_0]\times 100\%$ ,其中  $\rho$  为样品在  $I=5\text{ mA}$  下的电阻率,  $\rho_0$  为样品在低电流  $I=0.1\text{ mA}$  下的电阻率。当负载电流从  $0.1\text{ mA}$  增加到  $5\text{ mA}$  时,样品的电致电阻率达到一最大值,约为  $85\%$ ,且随温度的继续降低基本保持不变。

此外,从图 2 还可以看到样品的金属-绝缘体相变温度  $T_{\text{MI}}$  对于负载电流强度存在明显的依赖。例如当  $I=0.1\text{ mA}$  时,  $T_{\text{MI}}=80\text{ K}$ , 而  $I=5\text{ mA}$  时,则  $T_{\text{MI}}=120\text{ K}$ 。两者相差了  $40\text{ K}$ , 十分显著。并且随负载电流的增加,  $T_{\text{MI}}$  向高温区移动。这些现象的产生有两种存在的可能机制。其一是大电流下引起铁磁金属相的比例增加,导致系统的电阻整体下降;其二是大电流使得系统内的铁磁金属相重排,形成导电通道,从而电阻显著下降。

探讨这一问题的方法之一是关注这两种机制的

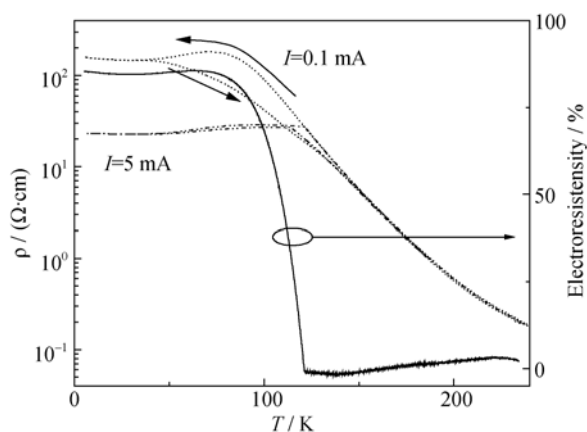


图 2 在两种不同负载电流  $I=0.1$ 、 $5$  mA 下,  $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Mn}_{0.98}\text{Ru}_{0.02}\text{O}_3$  样品的电阻率与温度的曲线关系

Fig. 2 Resistivity and CER as a function of temperature under different current source for sample  $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Mn}_{0.98}\text{Ru}_{0.02}\text{O}_3$

本质区别。对于第一种可能机制, 由于铁磁金属相的形成可以是一个瞬时过程, 响应时间很短。而对于第二种机制, 铁磁金属相通道的形成, 需要移动大量的铁磁畴壁, 因此具有一定的响应时间。鉴于此, 需要进一步研究不同电阻态之间的转变过程。图 3(a)和(b)显示了不同温度下电阻随施加电流的连续变化过程。从图中可以看到, 在电阻快速下降之前, 样品的电阻值处在一个稳定值。这很显然不满足电流驱动形成铁磁金属通道的模型<sup>[8]</sup>。因为按照这一模型, 铁磁金属相在某一方向上不断积累, 导致在这一方向上的电阻连续不断的降低。这显然与我们实验观测到的事实不符。所以此处观测到的电

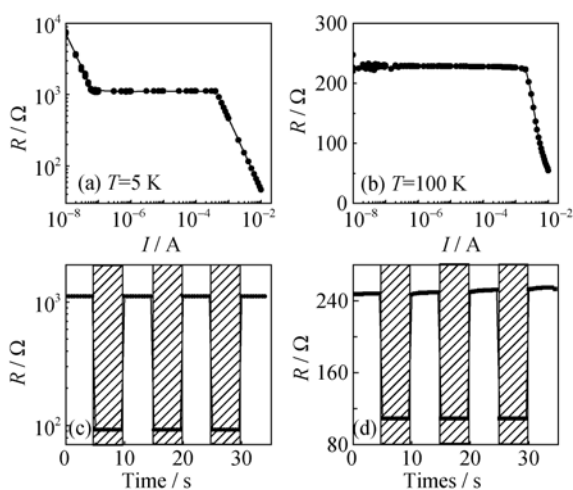


图 3 在(a)5 K 和(b)100 K 测量得到的电阻与电流的关系曲线; (c)温度 5 K 时与(d)温度 100 K 时, 电流在 0.1 mA 和 5 mA 之间变换导致的电阻态之间的变化

Fig. 3 Resistance as a function of current measured at (a) 5 K, and (b) 100 K. Resistance switching with applying different current source measured at (c) 5 K and (d) 100 K

致电阻效应应该是电流达到一个临界值之后, 系统内的铁磁金属相迅速增加, 从而使得电阻值快速下降。而且这一临界电流值随温度的升高而升高, 因为高温下热扰动会促进这一过程。为了进一步验证我们的解释, 进一步测试了快速改变电流数值下的电阻变化特征。如图 3(c)和(d)所示, 当电流数值切换时, 系统的电阻值也快速的在 2 个态之间转换。该过程并没有表现出明显的弛豫行为, 从而验证了我们的猜想。并且这种通过电流控制的阻态开关效应可能具有潜在的应用前景。

### 3 结论

实验研究了具有电子相分离态的样品  $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Mn}_{0.98}\text{Ru}_{0.02}\text{O}_3$  中的电致电阻效应。通过改变电阻测试过程中的输入电流强度, 可以发现该体系的电阻能够被显著调控, 表现出非常大的电致电阻效应, 数值最大达到 80%。并且, 样品的电阻态可以通过改变电流输入强度进行快速地连续转换。这些物理效应的产生是由于体系中大电流激励铁磁金属相变得更加稳定。

### 参考文献:

- [1] ASAMITSU A, TOMIOKA Y, KUWAHARA H, *et al.* Current switching of resistive state in magnetoresistive manganites. *Nature*, 1997, **388**(6637): 50–52.
- [2] GROSS R, ALFF L, BUCHNER B, *et al.* Physics of grain boundaries in the colossal magnetoresistance manganites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2000, **211**(1): 150–159.
- [3] ZHAO Y G, WANG Y H, ZHANG G M, *et al.* Universal behavior of giant electroresistance in epitaxial  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**(12): 122502.
- [4] SAKAI H, TOKURA Y. Current-induced persistent magnetization in relaxorlike manganite. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**(10): 102514.
- [5] TAKUBO N, MIYANO K. Stabilization of the metallic state by electric currents in phase-separated manganites thin films. *Phys. Rev. B*, 2007, **76**(18): 184445.
- [6] WEI W, ZHU Y, BAI Y, *et al.* Direct observation of current-induced conductive path in colossal-electroresistance manganite thin films. *Phys. Rev. B*, 2016, **93**(3): 035111.
- [7] WANG J F, CAO D, ZHOU Y, *et al.* Effects of residual and tunable strain on the transport properties and electroresistance effects in thin films of  $\text{La}_{0.39}\text{Pr}_{0.24}\text{Ca}_{0.37}\text{MnO}_3$ . *J. Alloys Compd.*, 2015, **649**: 819–823.
- [8] DONG S, ZHU H, LIU J M. Dielectrophoresis model for the colossal electroresistance of phase-separated manganites. *Phys. Rev. B*, 2007, **76**(13): 132409.
- [9] LU C L, CHEN X, DONG S, *et al.* Ru-doping-induced ferromagnetism in charge-ordered  $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$ . *Phys. Rev. B*, 2009, **79**(24): 245105.
- [10] LU C L, HU N, WANG K F, *et al.* Dynamical transport behavior in electron-doped manganites. *Appl. Phys. A*, 2010, **100**(4): 1211–1215.