电子注入与自束缚电子机制

熊光成^{*}

北京大学物理学院, 北京 100871

^{*}联系人, E-mail: gcxiong@pku.edu.cn

收稿日期: 2017-09-04; 接受日期: 2017-10-30; 网络出版日期: 2018-02-10

摘要 本文通过介绍外加电场改变 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Nb-SrTiO}_3$ 结器件偏压势垒及电致改变器件超导与铁磁性能的实验来说明, 电致触发引起改变器件材料本征性质的原因是材料中载流子发生了变化. 以此引入并探讨电子注入以及形成自束缚电子驱动机制. 因为零电压下被改变的材料本征性质仍然得以保留, 则被注入的电子应该仍然停留在器件材料内部. 从能带论的角度出发, 停留在器件材料内部的被注入电子应该会改变材料的离子价态与能带并对于材料的本征性能电阻、超导和铁磁性质产生影响. 发表的光电子能谱实验结果说明, 氧化物器件电致电阻开关前后材料离子价态确实出现了变化. 实验数据还展示, 电触发状态的器件电阻值依赖于电触发的电压、电流或脉冲时间, 这应该是展示触发引起的电阻值与注入电子数量相关. 发表的电致电阻开关变换实验数据进一步说明电子注入以及形成自束缚电子驱动机制的合理性. 仔细测量的实验数据中可以观察到自建偏压势垒的出现, 这对于充分理解电致激发形成了亚稳态自束缚电子是关键. 通过对实验数据的系统整体思考和分析, 确实构建了认识电致电阻开关变换驱动机制的合理框架. 而该通过电子注入改变材料本征性质的新方法则打开了物理和材料学应用及研究的新领域.

关键词 自束缚电子, 电子注入, 电致超导, 电致改性, 电致阻变

PACS: 74.90.+n, 73.23.-b, 82.45.Qr, 72.20.-I, 74.62.Yb

1 引言

材料的铁磁性质或超导性质都属于材料的本征性质, 由材料的结构、载流子和能带等决定. 例如, 在铁磁性元素铁、钴、镍及其合金组成的铁磁材料中存在通过载流子的交换相互作用, 这是材料中形成铁磁有序不可忽略的原因. 超导材料中的结构和载流子更是材料能够展现超导电性的决定性因素. 材料的结构和成分确定后, 其平衡态的能带和本征性质也就确定了.

因此, 在探索材料的本征性质时(如铁磁性质或超导性质时), 现今采用的方法是改变材料成分比例或通过元素替代来改变材料的结构、成分和能带, 进而改变其本征性质, 即使用化学方法来改变探索材料的本征性质. 使用一些物理方法如高压方法确实可以改变一些材料的物理性质, 但恢复常压后材料一般又会恢复原来的状态. 这是目前材料学研究的一些基本情况. 本文介绍了一种利用电学改变材料超导或铁磁性质的方法. 对电致改变材料本征性质机制的探讨与认识是引

引用格式: 熊光成. 电子注入与自束缚电子机制. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2018, 48: 047301

Xiong G C. Electron injection and self-trapping electron mechanism (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2018, 48: 047301, doi: [10.1360/SSPMA2017-00238](https://doi.org/10.1360/SSPMA2017-00238)

领该领域新探索的基础.

半导体研究发现, 电学方法可以改变器件的物理性能, 因此发展了形形色色的微电子器件. 但是, 一般情况下在恢复零电压时器件又会恢复原来的状态. 例如, 发光二极管(LED)在通电压情况下载流子被注入到器件材料中. 而载流子的注入和释放导致电能向发光能量的转换, 因此二极管会在电注入下发光. 撤销电压后, 发光二极管又会恢复初始状态. 发光二极管在通电压情况下发光不代表材料本征物理性质的改变, 但这确实说明了注入载流子对于器件和器件材料的影响. 电压对于铁电电容的影响也反映了外加电场对微电子器件性能的影响.

多年前在氧化物器件中(如金属/氧化物/金属器件)观察到电致电阻开关效应(Resistance Switching), 器件电阻在外加电压下突然变小, 并且电阻在外加电场下可以反转恢复初始状态^[1]. 研究取得的最重要的进展是认识到电场下氧化物器件的电致电阻开关变换现象不是由于针孔漏洞或击穿造成的器件损坏, 而是需要从更深层次理解的物理现象. 典型的氧化物器件电致电阻开关变换行为是: (1) 外加直流电场或电脉冲触发下, 氧化物器件的电阻值由高电阻态(High Resistance State, HRS)快速变换为低电阻态(Low Resistance State, LRS); (2) 处于高、低电阻状态的样品可以在零电压下保持并可以在外加电场或电脉冲下反转恢复低、高电阻状态^[1]. 图1显示我们的 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Nb-SrTiO}_3$ 结器件由高阻态向低阻态切换与恢复连续3次循环测量得到的 $I-V$ 曲线, 其中黑色数据为首次测量数据^[2]. 测量曲线中过程1为高阻态(开始约1 M Ω)在电压约4 V时突然跃变到低阻态(约100 Ω). 在低阻态, 当电压降低(过程2)并通过零点时 $I-V$ 曲线没有变化, 仍然保持低电阻状态(过程3). 但是, 在一定的负电压下器件突然跃变返回到高阻态. 过程4为负电压情况下高阻态恢复零电压情况的 $I-V$ 曲线. 图1清楚地显示了在电压作用下器件可以在高阻态和低阻态之间高速开关循环变换的情况. 整体来观察, 器件在原始高阻态时测量得到的 $I-V$ 曲线显示出整流曲线的形状, 其应该来源于 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 和导电衬底Nb-SrTiO₃之间界面存在界面势垒. 绝缘SrTiO₃ (Strontium Titanium Oxide, STO)掺Nb后生成的Nb-SrTiO₃ (Nb-STO)是低电阻的氧化物半导体材料, 在其上生长导电 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜时与衬底之间会形成界面势垒.

图1 (网络版彩图)PCMO/Nb-STO结器件恢复连续3次循环测量得到的电致电阻开关变换的 $I-V$ 曲线, 其中黑色数据为第一次测量数据^[2]. 测量过程1显示由高阻态(约1 M Ω 开始)在电压约4 V时突然跃变到低阻态(约100 Ω)的情况. 在变换到低阻态后当电压降低并通过零点时(过程2与3)显示电阻型直线的 $I-V$ 测量数据. 但是, 在一定的负电压下器件突然跃变又返回到高阻态. 过程4为负电压情况下高阻态的 $I-V$ 曲线^[2]

Figure 1 (Color online) Three cycles of $I-V$ data for a PCMO/Nb-STO device [2]. The black data were the first cycle data. Process 1 demonstrated a jump from high resistance state (about 1 M Ω) to low resistance state (about 100 Ω) at 4 V. After resistance switching $I-V$ data exhibited linear line pass zero point as constant resistance (processes 2 and 3). But device was switching back high resistance state under negative applied electrical field [2]. Process 4 demonstrated high resistance state $I-V$ data under negative electrical field.

半导体器件中跨越偏压势垒的载流子注入是常见的. 图1曲线中传递的重要信息是在通过电压切换到低阻态时测量得到的 $I-V$ 曲线显示出一条通过零点的直线, 这表示界面偏压势垒消失了. 该行为应该理解为载流子注入改变了氧化物结器件的电平衡及界面处的偏压势垒. 与半导体器件不同的是, 当电压降低(过程2)并通过零点时 $I-V$ 曲线仍然保持低电阻状态的直线(过程3), 直到负电压超过一定数值而反向触发恢复高电阻状态前. 既然载流子注入改变了界面处的偏压势垒并使得器件进入低电阻状态, 那么通过零点时 $I-V$ 曲线仍然保持直线以及低电阻状态应该说明, 被注入的载流子在零电压下仍然停留在器件材料内部. 电致注入的载流子仍然停留在器件材料内部的重要实验证据是, 我们通过实验观察到, 电致不仅可以改变器件材料零电压下的电阻而且对于器件超导和铁磁性能也产生影响^[3-5]. 而电触发改变的器件材料性能在零电压下仍然得到保留, 这些结果为进一步讨论其触发机制提供了充分的实验分析依据.

2 电致超导

超导的探索研究吸引了长达一个世纪的物理学、化学及社会的关注. 自从1911年Onnes发现金属汞的电阻在温度降低到 $T_c=4.15$ K时会突然消失后, 发现新的超导体与探索超导的起因就一直驱动着物理、化学和材料学研究工作的进展. 随着新材料的发现, 超导样品的转变温度在不断升高, 由Nb的 $T_c=9.26$ K到Nb₃Sn的 $T_c=18.3$ K到Nb₃Ge的 $T_c=23.2$ K. 实验上还发现了超导除零电阻之外的迈斯纳效应(Meissner)并推动建立了基于电-声子相互作用形成电子Cooper对的BCS理论. 在BCS理论中, 超导材料的转变温度 T_c 依赖于载流子浓度. 新的氧化物高温超导材料的发现迅速推进了强关联物理及寻找超导体的化学、材料学进程. 超导电性研究结果说明了载流子对于材料本征性质的影响.

氧化物YBa₂Cu₃O₇ (Yttrium Barium Copper Oxide, YBCO)的 T_c 接近90 K, 是研究最多的高温超导材料. 脱氧的YBCO是不超导的. 我们制备了脱氧YBCO/Nb-STO不超导器件来研究电致电阻开关变换对于器件材料超导转变温度的影响. 图2显示对于一个脱氧YBCO不超导器件的3次100 Oe磁场下冷却(Field Cooling, FC)的SQUID测量数据[3]. 没有经过任何电学处理的样品(A)磁测量数据随温度没有显著变化. 这表明直接降温到8 K (测量的最低温度)该脱氧YBCO器件是不超导的. 当样品在室温通过电场调整到低电阻状态后的零场冷(FC)信号(B)在34.81 K显示出Meissner排磁通效应, 即器件的不超导YBCO被电致触发到超导转变温度 $T_c=34.81$ K的超导体. 在室温电致调整器件电阻值升高后(C)的SQUID测量数据显示, 其超导转变温度下降到 $T_c=23.95$ K. 这些结果说明, 电致电阻开关效应不仅改变了器件的电阻值, 而且直接改变了材料的超导性质, 这应该是载流子发生改变产生的效应. 因此, 电致超导实验使得氧化物器件电致电阻开关变换的物理机制讨论范围更加清楚了.

PrBa₂Cu₃O₇ (PBCO)作为YBCO系列非超导反常材料进行了很多研究. 以稀土Gd, Ho等元素替代Y得到的具有钙钛矿结构氧化物显现出90 K超导电性, 而同样具有钙钛矿结构的PBCO没有显示出超导电性. (Y_{1-x}Pr_x)Ba₂Cu₃O₇随Pr对于Y的替代显示出 T_c 下降以及电阻随温度关系由 $d\rho/dT>0$ 向 $d\rho/dT<0$ 的转变. 当Pr对于Y的替代量超过0.6后, 材料变为不超导, 因此PBCO

图2 (网络版彩图)同一个脱氧YBCO不超导器件的3次100 Oe磁场下冷却(FC)的SQUID测量结果[3]. 其中A显示没有经过任何电学处理的样品磁测量信号; B为样品在室温通过电场调整到低电阻状态后的FC信号, 其在34.81 K显示出Meissner排磁通效应; C为在室温电致调整器件电阻值升高后的测量数据显示, 其超导转变下降到 $T_c=23.95$ K

Figure 2 (Color online) Three field cooling SQUID data (under 100 Oe) of one non-superconducting YBCO device [3]. Data A for the original oxygen deficient YBCO sample did not show any distinct signal of diamagnetic moment down to 8 K that indicated no Meissner effect and no superconductivity. After switching to low resistance state at room temperature, data B demonstrated Meissner effect at 34.81 K. After increased device resistance, data C indicated that the superconducting transition temperature of the sample decreased to $T_c=23.95$ K.

也是经常被系统研究的非超导材料.

我们设计利用PBCO/Nb-STO结器件进行了电致电阻开关的实验, 其中包括使用了有小台阶的样品[4]. 没有经过任何电学处理的PBCO薄膜电阻随温度降低而升高, 显现 $d\rho/dT<0$ 的行为. 但是通过外电场将器件的电阻变换为低电阻态时, PBCO薄膜的电阻-温度关系转变为 $d\rho/dT>0$. 由于使用了如图3(a)所示的有小台阶的样品进行测量, 因此可以区分器件和薄膜材料的贡献. 由于Nb-STO是低电阻材料, 在利用电极1, 2两端法测量器件电阻时电流主要垂直通过PBCO薄膜. 在两端法测量的数据中包含了电极与衬底与PBCO薄膜界面的影响. 而如果在1, 2通电流的同时测量电极3, 4的电压变化, 则可以了解到薄膜部分PBCO电阻变化的单独信息. 实际上, 有小台阶的不同样品进行的多次测量还显示出, 不同器件的电致电阻开关变换都同时包括了薄膜材料的贡献. 这对于正确理解氧化物器件的电致电阻开关变换驱动机制非常重要. 虽然器件的行为多种多样, 电致对于功能材料薄膜性能的改变是不变的.

利用有小台阶的PBCO/Nb-STO结器件进行电致

图 3 (网络版彩图) (a) 有小台阶的样品结构; (b) 一个 PBCO/Nb-STO 结在低温(10 K)、高电压下触发到低电阻态的 I - V 曲线, 其中黑色数据为 1, 2 测量得到的器件电压而红色数据为同时通过电极 3, 4 的测量结果^[4]

Figure 3 (Color online) (a) Device structure with small step; (b) resistance switching I - V curves measured at 10 K for a PBCO/Nb-STO device [4]. The black data were measured from 1, 2 and red data were measured from 3, 4.

电阻开关研究, 关键的实验是在低温下直接将器件电触发到了一个特殊的低电阻态。图 3(b) 为一个有小台阶的 PBCO/Nb-STO 结低温 10 K 温度在高电压下触发到低电阻态的 I - V 测量曲线, 其中黑色数据为 1, 2 测量得到的器件电压, 红色数据为同时通过电极 3, 4 的测量结果^[4]。实验曲线显示, 在器件触发到低电阻态的同时, 反映 PBCO 薄膜电阻变化的数据显示出电压信号在很大的测量电流变化范围不随电流改变而垂直于电压轴的特殊状况。依据欧姆定律 $R=V/I$, I - V 曲线为线性时表示样品电阻值固定保持不变, 如图中器件(黑色数据)变为低电阻态后的情况。电压数据不随电流改变所对应的 PBCO 薄膜情况, 这应该表示 PBCO 薄膜的低电阻态电阻值为零, 即电阻值为零的 PBCO 薄膜电压信号不随电流在 10 mA 到 -10 mA 之间的变化而改变。这反映了 PBCO 薄膜被电致驱动到一种特殊的零电阻超导状态。这应该是首次在低温下直接通过电触发将器件中的功能薄膜触发到超导态的超导转变实验数据。

为确定在低温直接通过电触发将 PBCO/Nb-STO 结器件的 PBCO 薄膜确实驱动到了一个特殊的“电阻值为零”的低电阻超导状态, 通过电极 3, 4 测量了该器件 PBCO 薄膜的电阻值随温度变化的 R - T 曲线。图 4 展

图 4 PBCO/Nb-STO 结器件在电触发到特殊的零电阻超导状态后的升温 R - T 曲线^[4]。对应 PBCO 薄膜超导转变温度为 $T_c=26.08$ K。该 PBCO/Nb-STO 结器件的 I - V 曲线见 图 3

Figure 4 (Color online) Warming-up R - T curves of the PBCO/Nb-STO device after switching to zero resistance superconducting state [4]. The superconducting transition temperature of PBCO layer was $T_c=26.08$ K. The resistance switching I - V curve for the PBCO/Nb-STO device was Figure 3.

示该 PBCO/Nb-STO 结器件在电触发到特殊的零电阻超导状态后的升温 R - T 曲线^[4]。由起始的 10 K 开始升温到 26 K, PBCO 薄膜电阻保持在一个相当低的 $5 \times 10^{-4} \Omega$ 的水平。而接着在 0.35 K 的升温范围内 PBCO 薄膜的电阻值急剧升高几个数量级, 由 5×10^{-4} 升高到 2.4Ω , 这应该定义为特殊电致超导性的超导转变情况, 其超导转变温度为 $T_c=26.08$ K。样品继续升高温度到室温, PBCO 薄膜的电阻约升高到 120Ω 。为准确测量, 每个测量得到的电压值都由电流为 1×10^{-8} A 的数据进行校准, 即选 $V(1 \times 10^{-8} \text{ A})$ 作为电压零点。随温度升高而跃迁的电阻数据与电压不随电流改变的 I - V 曲线说明, 观察到的情况确实对应于 PBCO 薄膜在电触发下进入了一个电阻值为零的特殊超导状态。这是电触发改变器件中功能薄膜材料本征超导性质的直接实验观察, 也是电触发引起载流子改变即载流子注入机制的直接证据。

利用有小台阶的 PBCO/Nb-STO 结器件进行了电致电阻开关实验与测量。 I - V 曲线和 R - T 数据说明, 通过电触发在 10 K 将 PBCO 薄膜直接驱动到了一个 $T_c=26.08$ K 的特殊零电阻超导态。结合不超导 YBCO 薄膜的 SQUID 测量数据(即在低温下的排磁通 Meissner 效应)应该说明, 通过电触发可以将一些非超导材料触发变化为超导材料, 即通过电触发改变了一些材料的本征性质。通过电触发在非超导氧化物器件观察到超导

Meissner和零电阻效应说明, 电致电阻开关变换的驱动机制应该是与载流子改变相关的. PBCO薄膜随电致引起电阻值下降而发生的电阻随温度变化由 $d\rho/dT < 0$ 向 $d\rho/dT > 0$ 的转变同样说明电致电阻开关变换其机制与载流子的变化相关.

除了我们设计的YBCO和PBCO的电致超导实验外, Koza等人^[6]报道了 Bi_2O_3 也显示电触发超导转变的数据. 因此电触发可以将一些非超导材料触发变化为超导材料, 即通过电触发, 即载流子注入改变了一些材料的本征性质是一种材料改性的新方法.

3 电致对于材料铁磁性质的影响

为了进一步证实氧化物器件电致电阻变换的驱动机制对应的是电致改变了器件材料中的载流子, 我们补充了电致对于器件材料铁磁性能的影响实验^[5]. 图5是两个 Fe_2O_3 器件样品不同电阻态时的磁化率测量曲线. 图5(a)显示, 当器件通过电致调整到低电阻态时, 其饱和磁化率较高电阻态时升高近一倍. 图5(b)表示同样样品在4个不同电阻值情况下有不同的饱和磁化率. 高电阻态1时, 饱和磁化率最低. 通过电致不断降低电阻值的数据2和3表示, 其饱和磁化率不断升高. 当通过电致升高器件电阻后(数据4), 器件的饱和磁化率出现下降. 这说明, 电致电阻开关变换还同时影响到 Fe_2O_3 器件材料的铁磁性能. 铁磁材料的饱和磁化率表示材料中铁磁离子铁磁有序的数量. 而实验中同一器件的饱和磁化率在电驱动下系统调整改变说明, 其器件材料的本征性能随电触动发生了改变. 电致超导和电致改变器件材料的铁磁性能说明, 氧化物器件的电致电阻开关变换不仅改变器件的电阻值而且改变器件材料的本征性能. 因为材料的铁磁性质或超导性质与载流子和能带相关, 这样的电驱动改变材料本征性质的驱动机制应该合理地理解为电驱动改变了器件材料能带中的载流子数量. 重要的是, 这些变化在零电压下是稳定的.

4 电子注入与自束缚电子模型

外加电场改变 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Nb-SrTiO}_3$ 结器件偏压势垒的实验建议考虑载流子注入机制. 电致改变器件超导和铁磁性能的实验说明, 其驱动机制确实与电

图5 (网络版彩图)两个 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Nb-STO}$ 结器件在电触发到低电阻时对铁磁性的影响^[5]

Figure 5 (Color online) Two $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Nb-STO}$ devices demonstrated influences of resistance switching on their magnetic properties [5].

致引起的载流子改变相关, 而载流子注入是合理的理解. 零电压下被电致改变的材料性质仍然得以保留, 则被注入的电子一定仍然停留在器件材料内部. 为了深入理解载流子注入并停留在器件材料内部的情况, 需要了解氧化物材料的能带. 固体物理中的能带理论是一个通过近似处理得到的理论框架, 是目前研究讨论固体中电子运动的一个重要基础. 在固体中存在大量的电子, 它们的运动是互相关联的, 与之相关的能带计算必须使用近似处理. 影响材料本征物理性质最重要的是价电子, 其运动还受到离子晶格的影响. 在近似的理论框架下, 固体能带理论基本说明了材料中存在导体和非导体的原因. 对能带的了解是固体物理的一大进展, 也展现了理解能带理论对于固体材料性能的影响. 对于实际材料, 其晶格受到离子大小、离子间相互作用等影响, 其中有着复杂的作用关系. 在平衡态情况下其晶格结构是固定的, 因此其能带结构与本征物理性质也是固定的, 但复杂的相互作用关系

使得能带计算并不简单. 随着实验物理和高速计算数学的发展, 对具体材料能带的复杂计算成为可能. 由于电致超导转变中载流子改变是其重要原因, 因此需要考虑的是载流子注入并停留在材料晶格内部对于实际材料能带以及本征性质的影响.

被注入的载流子停留在晶格后会直接影响到邻近离子的价态及有效离子半径, 因此也一定影响到能带. Ramo 等人^[7]计算了载流子注入 HfO_2 晶体的情况. 在计算中他们考虑了注入载流子对于不同离子晶格结构的影响并得出结论, 注入载流子能以稳定的激化子形式保留在材料晶格内部. 图6(a)是对于理想 HfO_2 能带中注入载流子及在禁带中停留的情况, 其中注入电子停留在金属 Hf 离子附近形成新的能级.

HfO_2 能带的计算表明, 载流子可以注入到材料内部并得以保留. 这样就可以进一步讨论注入电子对于材料本征性能的影响. 作为完善晶格中的离子, 在能带理论中是作为全同粒子处理的. 在氧化物器件中, 注入电子可以停留在金属离子附近, 其形成的新能级随注入量的提高将生成新能带. 新的半满自束缚电子能带会随注入量的增加形成费米能级(图6(b)). 电致超导转变和电致影响到铁磁饱和磁化率变化正说明, 注入电子形成的自束缚电子能带影响和调整材料的本

征性质. 自束缚电子能带机制对于材料性质的影响可以通过发表的电致电阻开关变换实验数据得到进一步的认识.

5 电致电阻开关变换

对于载流子注入的认识源于 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Nb-SrTiO}_3$ 结器件电致电阻开关前后界面偏压势垒的变化. 有小台阶样品的不同样品进行的多次测量结果说明, 不同器件的电致电阻开关变换都同时包含功能材料薄膜的电阻改变. 因此, 虽然器件和电致行为是多种多样的, 但其触动机理应该是统一不变的. 由于电触发生产生的性能改变在零电压下仍然得以保留, 因此被注入载流子应该仍然停留在器件材料内部. 从电子注入和自束缚电子机制的分析了解到, 停留在器件材料内部的被注入载流子将影响材料的离子价态.

与氧化物器件电致电阻开关状态相关的光电子能谱实验直接说明, 被注入载流子影响到材料的离子价态. 图7显示了 $\text{CeO}_2/\text{Nb-STO}$ 器件的光电子能谱实验结果^[8], 分别显示外加电场施加前(谱线1)、后(谱线2)和撤销外加电场后(谱线3) 3种情况下的电子能量损失谱. 在图7(a)中可以观察到 Ce-M_4 和 Ce-M_5 化学价态在3种情况下的变化. Ce 在外加电场下经历了由4+到3+化学价态的可翻转恢复变化. 图7(b)显示了 CeO_2 外延薄膜外加电场施加前(谱线1)、后(谱线2)和撤销外加电场后(谱线3) 3种情况下的氧K边谱线翻转恢复变化. 对于 $\text{Pt}/\text{CuO}/\text{Pt}$ 电致电阻开关变换器件的化学态及空间分布也有报道^[9]. 图8(a)显示了 $\text{Pt}/\text{CuO}/\text{Pt}$ 器件电致电阻开关变换后的扫描电子显微镜图; (b)是以光子能量 930.3 和 932.6 eV 区分的化学光激发电镜(Photoemission Electron Microscopy, PEEM)图; (c)显示出导电通道结构内部(Region I)和外部的X光吸收(X-ray Absorption Spectroscopy, XAS)光谱. 光子能量 930.3 和 932.6 eV 分别代表 CuO 态和其还原态(Cu_2O 或金属铜)的 Cu L_3 吸收边(Absorption Edges). 图7与8的实验结果显示, 氧化物器件电致电阻开关变换前后器件材料的离子化学价态发生了变化. 以上结果与电子注入和自束缚电子触动机理预期的情况一致. 图7甚至指出, 这样的离子化学价态变化在电致电阻开关前后是可以翻转恢复的. 图8显示出在 Pt 电极之间电致电阻开关形成了导电通道, 其宽度约 2 μm .

图6 (网络版彩图) (a) 在完美 HfO_2 单晶能带计算中, 注入的载流子形成自束缚电子和空穴极化子态在态密度能隙中的位置^[7]; (b) 自束缚电子能带和费米面示意图

Figure 6 (Color online) (a) In the band calculation of perfect HfO_2 crystal, injected carriers stayed in the band gap as electron and hole polarons; (b) schematic diagram of the self-trapping electron band and Fermi level.

图 7 (网络版彩图) $\text{CeO}_2/\text{Nb-STO}$ 器件 Ce-M 边 (a) 和 O-K 边 (b) 的电子能量损失谱^[8]

Figure 7 (Color online) Electron energy loss spectroscopy spectra Ce-M edge (a) and O-K edge (b) of the $\text{CeO}_2/\text{Nb-STO}$ device [8].

图 8 (网络版彩图) Pt/CuO/Pt 器件电致电阻开关变换后的扫描电子显微镜图 (a), 光子能量 930.3 和 932.6 eV 区分的化学光激发电镜 (PEEM) 图 (b), 导电通道结构内部 (region I) 和外部 (region II) 的 X 光吸收 (XAS) 光谱 (c)^[9]

Figure 8 (Color online) (a) SEM image of the planar-type Pt/CuO/Pt device after the forming process; (b) chemical PEEM image at the same region as the SEM image; (c) XAS spectra recorded inside (region I) and outside (region II) the bridge structure near the Cu L_3 absorption edge [9].

显示 $\text{CeO}_2/\text{Nb-STO}$ 器件离子化学价态变化的实验同时还报道了电致电阻开关引起了氧化物材料 CeO_2 外延薄膜的结构变化^[8]。图 9(a) 显示了初始没有变化的 CeO_2 薄膜外延结构高分辨电子显微镜图, (b) 显示了外加电场引起了结构变化即出现了衍射卫星峰的高分辨电子显微镜图与衍射图。图 9(c) 与 (d) 为认定的 CeO_2 结构变化示意图。需要注意的是外加电场引起的结构变化并不是瞬间发生的, 在高分辨电子显微镜中可以观察到变化是由 Nb-STO 端开始并慢慢推进的, 如图 10 的箭头所示。这样由电致电阻开关变换引起的氧化物材料结构变化需要对于其驱动机制有更深刻了解后才方便讨论。当然, 由实验数据中可以了解到, 电致电阻开关变换是一个快速过程。而图 9 中观察到的结构变化对应于快速电致电阻开关变换后的后继效应, 这可能是

图 9 (网络版彩图) (a) 初始 CeO_2 薄膜外延结构的高分辨电子显微镜图; (b) 外加电场后引起了结构变化的高分辨电子显微镜图与出现卫星峰的衍射图; (c), (d) 为认定的 CeO_2 结构变化示意图^[8]

Figure 9 (Color online) (a) *In situ* TEM image of a single-crystal CeO_2 film; (b) the wave sweeping patterns appeared when a bias of 6 V was applied across the CeO_2 film, indicating the decomposition of the cerium oxide; (c) and (d) solid-sphere model of CeO_2 showing structure changes [8].

图 10 在高分辨电子显微镜中观察到的 CeO_2 结构变化发展过程, 由 Nb-STO 负电极 (a) 开始并沿箭头慢慢推进向正电极 (b)^[8]

Figure 10 TEM images showing that the sweep of the modulation wave first emerged at the cathode (a) and then propagated through the cerium oxide film to the anode (b), indicated by the large arrowhead [8].

快速的电致电阻开关变换后器件电阻值仍然可能继续变化的原因。

光电子能谱实验中观察到氧化物材料离子价态改变时通常会解释为发生了氧化还原反应。实际材料的氧化还原反应涉及氧原子出入样品以及一定的时间、温度和氧环境等。由于氧化物器件的电致电阻开关变换是发生在器件材料内部的可以在低温下得到的(如

PBCO的电致超导转变)非常快速的过程, 因此材料内部的氧化还原反应不应该作为电触发机制来考虑. 考虑到光电子能谱的高真空实验条件, 实验上观察到的可以反转的离子化学价态变化也不应该简单归结于氧化还原反应.

氧化物器件电致电阻开关行为显示出的电阻态可以具有多重数值, 其电阻值依赖于触发电压、电流或脉冲宽度. 图11为在Ti/ZrO₂/n⁺-Si器件上观察到的多级氧化物电阻变换行为^[10]. 在图11(a)中, 利用电压扫描 I - V 曲线测量 $0\text{ V} \rightarrow +3\text{ V} \rightarrow 0\text{ V} \rightarrow -3\text{ V} \rightarrow 0\text{ V}$ (电流限制为 1 mA), 样品显示在 R_{off} (约 $\text{M}\Omega$)和 $R_{\text{on } 1}$ (约 $10\text{ k}\Omega$)之间的电阻开关变换. 图11(b)显示电压由 0 到 $+5\text{ V}$ 扫描(电流限制为 10 mA)时的3个电阻态, R_{off} (约 $\text{M}\Omega$), $R_{\text{on } 1}$ (约 $10\text{ k}\Omega$)和 $R_{\text{on } 2}$ (约 $200\text{ }\Omega$). 该实验明显显示出电触发的器件电阻值依赖于触发电流.

图12为在SrTiO₃:Cr器件上 4.5 K 温度时使用不同脉冲电流($1.5, 2.2, 2.5, 2.7, 3, 3.5$ 和 -3.55 mA)的 1 ms 脉冲触发下观察到的6个电阻态电致电阻开关变换行为^[11]. 同样的脉冲宽度、不一样的脉冲电流说明不一样的电子注入量. 与脉冲电流改变相同的电致电阻值变化趋势说明二者的相关性. 图13为由不同幅度和极性的 1 ms 脉冲触发在Au/Nb($0.5\text{ wt}\%$)-STO结上观察到的多级氧化物器件电致电阻开关变换行为, 其读出电压为 0.05 V ^[12]. 当脉冲偏压在 3 到 6 V 之间改变时, Au/Nb-STO结上的电阻值在 $40\text{ k}\Omega$ 到 $900\text{ M}\Omega$ 的区间变化. 该实验同样说明电致电阻值变化趋势依赖于电脉冲引起的载流子注入量.

氧化物器件电致电阻开关的最重要行为是其开关可以被高速电脉冲所驱动完成, 这是一个非常快速的物理过程. 如此高速的物理过程绝不是简单离子位移扩散形成导电细丝可以解释的. 图14为由TiO₂组成的器件在 5 ns 电脉冲驱使下展示的电致电阻开关现象^[13]. 有趣的是, 在不同的恢复电压脉冲驱使下器件的高阻off态显示不同的数值. 这同样反映了电致电阻值的变化与电脉冲引起的载流子注入量相关. 图15展示了TiO₂器件在 10 – 150 ns 电脉冲驱使下的电致电阻开关数据^[14]. 数据显示出在电驱动脉冲宽度由 10 ns 增加到 50 ns , 器件的电驱动电阻值明显下降. 该数据显示了电致电阻值下降与增加注入电子有关.

丰富的实验数据为系统物理分析提供了充分的信息, 但是需要注意到电致电阻开关变换是一个整体可

图 11 (网络版彩图)在Ti/ZrO₂/n⁺-Si器件上观察到的多级氧化物电阻变换行为由 -3 到 $+3\text{ V}$ (a)和(b)由 -3 到 $+5\text{ V}$ ^[10]

Figure 11 (Color online) Multilevel behavior from -3 to $+3\text{ V}$ (a) and from -3 to $+5\text{ V}$ (b) observed in a Ti/ZrO₂/n⁺-Si device^[10].

图 12 在温度 4.5 K 时, 由不同电流($1.5, 2.2, 2.5, 2.7, 3, 3.5$ 和 -3.55 mA)的 1 ms 脉冲在SrTiO₃:Cr器件上触发的6个电阻态电致电阻变换行为^[11]

Figure 12 In a SrTiO₃:Cr device observed multiple on states obtained at 4.5 K after write pulses 1 ms with different current amplitudes of $1.5, 2.2, 2.5, 2.7, 3.0,$ and 3.5 mA and erase pulses with a fixed amplitude of -3.55 mA ^[11].

循环的过程, 在分析过程中需要考虑基本的物理知识而不应该有意识的遗漏. 对于一个非常快速的物理过程不应该以简单离子位移扩散形成导电细丝来解释. 考虑到器件内部材料发生氧化还原反应所需要的时间、氧环境以及光电子能谱的实验条件, 实验上观察到的离子化学价态变化不应该简单归结于氧化还原反

图 13 由不同幅度和极性的1 ms脉冲触发的Au/Nb(0.5 wt%) STO结上观察到的多级氧化物器件电致电阻开关变换行为, 其读出电压为0.05 V^[12]

Figure 13 Resistances of the Au/STON junction triggered by electric pulses with different polarities and amplitudes. Pulse width was fixed at 1 ms. Readout voltage is 0.05 V^[12].

图 14 (网络版彩图)由TiO₂组成的器件可以在5 ns恢复(a)和触发(b)电脉冲驱使下展示电致电阻开关现象, 并且在不同的恢复电压脉冲驱使下器件的高阻off态显示不同的数值(c)^[13]

Figure 14 (Color online) The pulse measurement setup and waveforms for reset (a) and set pulse (b). (c) Multilevel switching were obtained by applying 5 ns voltage pulses in a Pt/TiO₂/TiN device^[13].

应. 光电子能谱实验观察到了电触发在材料中形成的宽度约2 μm的导电通道, 这提示电致行为应该是涉及材料改性的共有性质. 氧化物器件的电致电阻开关变换是由电场驱动的, 因此电场下的行为应该是分析其驱动机制的最重要线索. 深入的实验表明, 实际的电场驱动set-reset过程可以在正-正、正-负、负-正和负-负的电压组合下进行, 即电致电阻开关变换是与set-reset过程电压取向无关的无极性行为. 图16为在Pt/MgO/Pt器件上观察到的在正-正、正-负、负-正和负-负的电压驱动下的无极性电致电阻开关变换行为^[15]. 众所周知, 电场下离子的移动方向是确定的, 因此该无极性行为说明电致电阻开关变换的机制也绝不应该解释为电场驱动导电离子(或氧空穴)移动形成导电细丝

图 15 TiO₂器件可以在10–150 ns电脉冲驱使下展示的电扫描特征(a)和不同低电阻值(b)的电致电阻开关现象^[14]

Figure 15 Resistance switching characteristics of the cell voltage (a) and variations (b) in R_{LRS} ^[14].

图 16 (网络版彩图)在Pt/MgO/Pt存储器件中观察到的无极性电阻变换行为, 其中触发和恢复电极分别为正-正(a)、正-负(b)、负-正(c)、负-负(d)^[15]

Figure 16 (Color online) Nonpolar behavior observed in a Pt/MgO/Pt device, in which the SET-RESET processes were achieved by positive-positive (a), positive-negative (b), negative-positive (c) and negative-negative voltage polarities (d)^[15].

及导电细丝破坏. 实际上, 我们设计使用Pt/NiO/Pt, Pt/YMO/Pt和Pt/PBCO/Pt器件的实验中观察到了类似的无极性行为^[4].

氧化物器件电致电阻开关变换几十年的研究提供了大量实验数据, 需要进行仔细、系统的分析. 光电子能谱及有小台阶的实验都说明, 氧化物器件中观察到的电致电阻开关变换效应并不是简单的器件与界面效应, 而是对应于电场诱发引起了器件材料内部的变化. 已发表的电触发电阻开关变换实验提供了大量数据, 这些数据也进一步说明在能带理论的讨论中引入的电子注入和自束缚电子机制是合理的. 大量的实验数据

也为理解自束缚电子机制勾画了基本的物理框架. 过去几十年对于电致电阻开关变换提出了多种不完善的模型解释, 但主要是将其看成器件在电场下的性能变化, 而忽视其共同点——器件材料内部的性质改变. 面对新的物理机制认识, 还需要进一步深入的研究.

6 自生成偏压电势

光电子能谱中观察到离子价态发生改变的导电区域, 在自束缚电子机制下这应该对应于电子注入并保留的区域. 物理上需要考虑到, 当电子注入并保留在材料内部, 会破坏材料的电中性与电平衡, 其一个影响就是改变了该区域的离子价态. 此时, 这一区域的电平衡与自束缚电子稳定性机制是需要考虑的关键问题. 在半导体物理 p - n 结中的结区. 在半导体物理 p - n 结中的结区, 由于两端载流子的互扩散使得结区不再是电中性区. 但是由于 p - n 结中自动形成了结区的偏压势垒, 这阻止了结区两端载流子的继续互扩散, 因此形成了电平衡. 在PBCO薄膜电致超导的 I - V 测量曲线中观察到存在自生成的偏压势垒^[4]. 图17是由图3(b)数据绝对值的对数形成的 I - V 对数曲线. 虽然清楚显示出PBCO薄膜零电阻性质的电压不随电流变化的行为, 重要的是其对应有一个偏压 $V=-0.13$ V. 该偏压不是电路中混入的热电势, 而是在电触发后自生成的. 由于电子注入后形成自束缚电子导电区域, 区域内的电子浓度高于区域外. 因此在导电区域的边界应该会对产生偏压势垒来阻止边界内外的互扩散. 因此, 实验中观察到自生成偏压势垒是正常的, 而这正是可以维持亚稳态自束缚电子导电区域的边界条件.

注意到实际在1, 2两电极的测量数据中也有自生成的偏压出现. 这应该对应于电极和导电区域间也应该有的保持零电压下电触发态区域稳定的要素. 在实验数据中我们观察到了电触发后自生成的偏压势垒, 这是自束缚电子机制下形成亚稳态导电区域的关键. 虽然如何测量自生成的偏压势垒, 自偏压势垒大小与被注入电子浓度的关系以及与电阻值、超导转变和铁磁性质(居里转变温度)的关联是进一步了解电致电阻开关变换驱动机制以及电致改性而需要仔细研究的课题, 但自生成偏压势垒应该是自束缚电子机制存在的重要证据.

图 17 (网络版彩图)图3(b)数据绝对值的对数值形成的 I - V 曲线. 显示电触发后PBCO薄膜零电阻性质的电压不随电流变化的行为包含有一个自生成的偏压 $V=-0.13$ V. 在器件的1, 2两电极测量数据中也存在自生成的偏压^[4]

Figure 17 (Color online) I - V curve by absolute values of the data from Figure 3(b) [4]. Beside the superconducting zero resistance characteristic, self-constructed biases were clearly observed in data of the PBCO layer ($V=-0.13$ V) and device [4].

7 结论与展望

外电场驱动下氧化物材料器件电阻迅速开关变换的行为有可能应用于非易失信息存储等, 因此得到了广泛关注^[16]. 由于在多种组成的器件中已观察到, 因此提出了多种模型来解释其触发机制^[17-19]. 虽然已经提出了多种假设模型来解释, 如形成了离子链导电细丝、氧化还原反应和热效应, 但这些模型遗漏忽略了很多基本物理常识并且不能解释普遍观察到的现象, 因此技术开发受到制约. 在提出的多种模型中有一个误区, 认为电致电阻开关变换是电场对于单个器件性质的影响, 因此可以有多种行为, 而没有考虑到电致电阻开关变换实际反映的是电致对于器件材料本征性质的影响. 不同的器件确实可以观察到多种行为, 如器件界面不同就可以观察到双极性bipolar及单极性unipolar或无极性行为^[20,21]. 不同器件观察到不一样的行为不是在讨论触发机制时将其分别处理的理由. 低温下观察到的电致电阻开关变换应该为其驱动机制的物理画出了合适范围^[11,22]. 氧化物材料是带有强关联载流子的系统, 氧化物器件电致电阻开关变换的机制需要认真系统的考虑. 由于测量过程中器件由高电阻向低电阻转变时会使得电流迅速升高, 因此会观察到非常大的热效应. 这是电致电阻开关变换效应出现后由测量系统造成的结果.

为深入探讨电致氧化物器件电阻开关变换的驱动

机制, 本文介绍了一系列精心设计安排的实验以及对数据信息的细致物理分析. 这些工作反映了我们提出并建立新物理机制的认真思考过程. 由外加电场改变 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Nb-SrTiO}_3$ 结器件偏压势垒引入载流子注入的考虑, 而电致改变器件超导和铁磁性能的实验说明其驱动机制确实应该与载流子改变相关. 因为零电压下被改变的材料本征性质仍然得以保留, 则被注入的电子一定仍然停留在器件材料内部. 从材料学的角度出发, 停留在器件材料内部的被注入电子应该会改变材料的离子价态与能带. 能带论角度的分析和实验说明, 电致引起了自束缚电子能带是合理的认识, 而电驱动产生的新能带应该是影响材料本征性质的关键因素. 仔细测量的实验数据中可以观察到自建偏压势垒的出现, 这对于充分理解电致激发形成亚稳态自束缚电子是关键, 而亚稳态物理也是需要关注的一个方面. 低温下直接电场导致的PBCO超导转变展现了其驱动机制的物理与细节. 发表的光电子能谱实验

结果说明, 氧化物器件电致电阻开关变换前后材料离子价态确实出现了变化. 实验数据还进一步显示, 电触发状态的器件电阻值依赖于电触发的电压、电流或脉冲时间, 这应该是展示触发的电阻值与注入电子数量相关. 大量发表的实验数据为进一步证实和描述载流子注入和自束缚电子机制提供了依据, 并构建出了认识电致电阻开关变换驱动机制的合理框架. 新的物理机制讨论和进一步认识, 需要更深入的研究工作. 新驱动机制方向的讨论也应该会为当前产业技术应用的进一步发展提供机遇^[17]. 重要的是, 在探索和认识的过程中需要充分了解实验中给出的所有信息并给予合理的解释和思考, 而分析过程中合理的取舍也是需要的. 通过电子注入改变材料本征性质的新方法展示打开了物理学、材料学和微电子学应用及研究的新领域. 电致超导的进一步探索会为认识氧化物高温超导机制提供很好的研究平台. 面对新领域的开拓发展, 探讨与争论会伴随交流与合作而不断前进.

致谢 感谢北京大学甘子钊老师提出的意见. 感谢河南大学张伟风、魏凌协助开展实验工作并提供实验数据.

参考文献

- 1 Xiong G C. Resistance switching of oxide devices caused by electrical fields and self-trapping electrons (in Chinese). *Prog Phys*, 2012, 32: 233 [熊光成. 氧化物电致电阻变换与自束缚载流子. 物理学进展, 2012, 32: 233]
- 2 Xiong G C, Chen Y S, Chen L P, et al. Difference of oxide hetero-structure junctions with semiconductor electronic devices. *Chin Phys Lett*, 2008, 25: 3378–3380, arXiv: [0812.2071](#)
- 3 Chen Y S, Zhang Y, Lian G J, et al. Fantastic behaviour of high- T_C superconductor junctions: Tunable superconductivity. *Chin Phys Lett*, 2009, 26: 017305, arXiv: [0901.0594](#)
- 4 Wei L. Personal Communication. Dissertation for the Doctoral Degree. Zhengzhou: Henan University, 2014
- 5 Chen Y, Lian G, Xiong G, et al. Switching of saturation magnetization by carrier injection in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Nb-SrTiO}_3$ junctions. *Appl Phys Lett*, 2011, 98: 232513
- 6 Koza J A, Bohannon E W, Switzer J A. Superconducting filaments formed during nonvolatile resistance switching in electrodeposited $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. *ACS Nano*, 2013, 7: 9940–9946
- 7 Ramo D M, Shluger A L, Gavartin J L, et al. Theoretical prediction of intrinsic self-trapping of electrons and holes in monoclinic HfO_2 . *Phys Rev Lett*, 2007, 99: 155504
- 8 Gao P, Kang Z, Fu W, et al. Electrically driven redox process in cerium oxides. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 4197–4201
- 9 Yasuhara R, Fujiwara K, Horiba K, et al. Inhomogeneous chemical states in resistance-switching devices with a planar-type Pt/CuO/Pt structure. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 012110
- 10 Liu M, Abid Z, Wang W, et al. Multilevel resistive switching with ionic and metallic filaments. *Appl Phys Lett*, 2009, 94: 233106
- 11 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: 3738–3740
- 12 Shang D S, Sun J R, Shi L, et al. Resistance dependence of photovoltaic effect in $\text{Au/SrTiO}_3\text{:Nb}$ (0.5 wt %) Schottky junctions. *Appl Phys Lett*,

- 2008, 93: 172119
- 13 Yoshida C, Tsunoda K, Noshiro H, et al. High speed resistive switching in Pt/TiO₂/TiN film for nonvolatile memory application. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 223510
 - 14 Byung J C, Seol C, Kyung M K, et al. Study on the resistive switching time of TiO₂ thin films. *Appl Phys Lett*, 2007, 89: 12906
 - 15 Huang H H, Shih W C, Lai C H. Nonpolar resistive switching in the Pt/MgO/Pt nonvolatile memory device. *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 193505
 - 16 Meijer G I. Who wins the nonvolatile memory race? *Science*, 2008, 319: 1625–1626
 - 17 Long S B, Liu Q, Lv H B, et al. Research progresses of resistive random access memory (in Chinese). *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2016, 46: 107311 [龙世兵, 刘琦, 吕杭炳, 等. 阻变存储器研究进展. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2016, 46: 107311]
 - 18 Sawa A. Resistive switching in transition metal oxides. *Mater Today*, 2008, 11: 28–36
 - 19 Waser R, Aono M. Nanoionics-based resistive switching memories. *Nat Mater*, 2007, 6: 833–840
 - 20 Peng H Y, Li G P, Ye J Y, et al. Electrode dependence of resistive switching in Mn-doped ZnO: Filamentary versus interfacial mechanisms. *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 192113
 - 21 Choi J S, Kim J S, Hwang I R, et al. Different resistance switching behaviors of NiO thin films deposited on Pt and SrRuO₃ electrodes. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 022109
 - 22 Asamitsu A, Tomioka Y, Kuwahara H, et al. Current switching of resistive states in magnetoresistive manganites. *Nature*, 1997, 388: 50–52

Electron injection and self-trapping electron mechanism

XIONG GuangCheng^{*}

School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China

We use well-designed experiment results (under electrical field changes of interface bias for a Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃/Nb-SrTiO₃ device, emerging and adjusting of superconductivity for non-superconducting devices, variation of ferromagnetic properties) to demonstrate a fact that changes of intrinsic properties triggered by applied electrical field came from carrier variation in functional materials. Based on such experimental results, an electron injection and self-trapping electron mechanism is discussed. As the changed properties were stable in zero electrical fields, the injected electrons should be stale staying in the functional materials. In review of the electron band theory, such injected electrons should change their ion valences and have influences on their intrinsic properties such as resistance, superconducting and ferromagnetic properties. Published data demonstrated real changes of the ion valences after resistance switching. Experimental data also displayed that the switched resistances related with electrical fields, currents or pulse durations, which should demonstrate relationship between the switched resistances and amount of the injected electrons. Published experimental data further demonstrated the rationality of the electron injection and self-trapping electron mechanism. In carefully measured data, self-constructed biases were observed that would be a key for full understanding such sub-stable self-trapping electrons triggered by applied electrical fields. Based on serious and systematic analysis, a frame was constructed for full understanding mechanism of the resistance switching triggered by electrical fields. Such new method for changing intrinsic properties by injected electron would open a new area for research and application.

self-trapping electron, electron injection, electron triggered superconductivity, resistance switching, electric triggered changes of intrinsic properties

PACS: 74.90.+n, 73.23.-b, 82.45.Qr, 72.20.-I, 74.62.Yb

doi: 10.1360/SSPMA2017-00238