

# 电脉冲对多晶 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 比热的影响\*

吴子华<sup>†</sup> 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)

(2009 年 7 月 3 日收到; 2009 年 8 月 7 日收到修改稿)

对电脉冲诱导的不同电阻态下  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  样品的比热进行了研究. 实验结果表明, 电脉冲导致  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  样品比热随电阻状态发生可逆变化. 比热随电阻状态的减小而减小. 低温比热拟合及不同电阻状态下的比热差与温度关系说明, 声子对比热的贡献不随电阻状态变化. 磁性和载流子对比热的贡献是导致  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  样品比热变化的原因. 电脉冲诱导 O 离子沿一维扩展性缺陷的电化学迁移, 导致材料中局部区域的 O 离子浓度发生变化. O 离子浓度的变化导致载流子浓度的变化, 同时载流子浓度的变化将使得低温下磁性耦合强度发生变化, 从而导致比热发生变化.

关键词:  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ , 比热, 氧离子迁移

PACC: 6370, 6540E, 7220M

## 1. 引 言

近年来, 随着便携式电子产品的发展, 半导体存储技术尤其是非易失性存储技术的发展相当迅速. 针对未来信息市场的发展趋势, 满足非易失性、存取速度快、成本低、制备简单、数据存储密度高、耗电量低和无限擦写等特性的存储器, 是未来技术发展的目标. 2000 年美国休斯敦大学超导和空间外延中心的 Liu 等<sup>[1]</sup>报道了由上下两个金属电极和中间的锰氧化物薄膜构成的三明治结构的锰氧化物薄膜系统在室温下的电阻对电脉冲信号具有非常灵敏的反应, 当对三明治结构施加一个 18 V, 100 ns 脉宽的正向脉冲时, 体系电阻值大幅度降低; 而当施加一个 18 V, 100 ns 脉宽的负向脉冲时, 体系电阻值恢复到初始电阻值. 这种电阻逆变随着脉冲极性的变化可以重复出现, 且体系的电阻值在电脉冲去除后可以保持. 此现象被称之为电脉冲诱导的电阻可逆变化效应(EPIR). 这种室温下电脉冲诱导的电阻值变化转变速度快、可逆、非易失、并且薄膜尺寸可以做得相当小, 满足新一代高密度、高速度和低能耗存储器件的要求, 引起了人们的极大兴趣. 然而在理论研究方面对这种开关效应的机理却一

直没有统一的认识. 目前主要有两种看法<sup>[2-8]</sup>: 一种认为该效应是金属和氧化物接触的界面性质引起的; 另一种则认为是由钙钛矿锰氧化物材料的本征的不均匀性引起的. 目前针对这一效应提出了多种物理机制, 然而还没有一种机制能够对电阻转变现象给出一个完全自治的解释.

比热是凝聚态物质最重要的宏观参量之一. 在很低的温度下, 因晶格振动变得很弱, 其他子系统的比热贡献越来越突出, 这对我们通过低温比热研究很多现象的微观机制十分有利. 材料中电子状态的改变、晶体结构、原子价态等变化均会导致材料比热的变化, 因此通过研究比热与电阻状态的关系, 有助于揭示 EPIR 效应的机理. 本工作中, 我们对多晶  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LCMO) 样品在电脉冲诱导的不同电阻状态时的比热进行了研究, 并对铁磁性耦合及载流子浓度的变化对比热的贡献随电阻状态不同发生变化的现象进行了探讨.

## 2. 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

\* 上海市教育委员会和上海市教育发展基金会优秀青年科学基金 (批准号: EGD08012) 和曙光计划 (批准号: 07SG56)、上海市高校特聘教师“东方学者”岗位计划和国家自然科学基金 (批准号: 50876058) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: eagleforeverwu@126.com

原料,分析纯乙二醇甲醚为溶剂.首先将醋酸铜、醋酸钙和醋酸锰分别溶于乙二醇甲醚中,混合升温至 60 °C 搅拌 2 h 合成 LCMO 前驱体溶液,将溶液在 100 °C 附近保温 5 h 左右后缓慢升温至 800 °C 保温 28 h,冷却后研磨得 LCMO 粉体.粉体经放电等离子烧结(spark plasma sintering,SPS)制得多晶块体样品.X 射线衍射和化学分析结果表明,样品为单相.从 SPS 烧结的样品上切割  $\Phi 4 \text{ mm} \times 1.6 \text{ mm}$  大小的圆片,在圆片的上下两个表面分别用银浆涂 3 mm 左右的电极点,作为 EPIR 效应测试样品.电阻的测量采用两点法,测量电流为  $1 \mu\text{A}$ .所使用的仪器包括:AVIP-3-B-P-QTAK 型脉冲发生器、Keithley 2410 SourceMeter 型恒流源和 Keithley 2000 MultiMeter 型数字万用表.比热数据用多功能物性测量系统 (PPMS) 测量.

### 3. 实验结果与讨论

图 1 为样品未经过脉冲作用的比热和进行了多次同方向相同大小的脉冲作用之后的比热实验结果.从图中可以看出,经脉冲作用后,比热降低,说明脉冲电场在影响体系电阻的同时对材料的比热也产生了影响.在实验中未发现 Curie 温度随电阻状态变化.有研究者将 EPIR 效应中起作用的部分定义为 LCMO 材料与电极接触面附近的 LCMO 材料的变化.为了检验 EPIR 效应中起作用的部位,我们对经脉冲作用后的样品沿与上下电极接触部分各打磨  $1/6$  约 0.5 mm,然后测试其比热.实验结果发现,打磨前后样品的比热并没有产生明显的变化.说明 EPIR 效应发生的部位并不局限于 LCMO 样品与电极的接触面附近,而是材料的整个纵向均

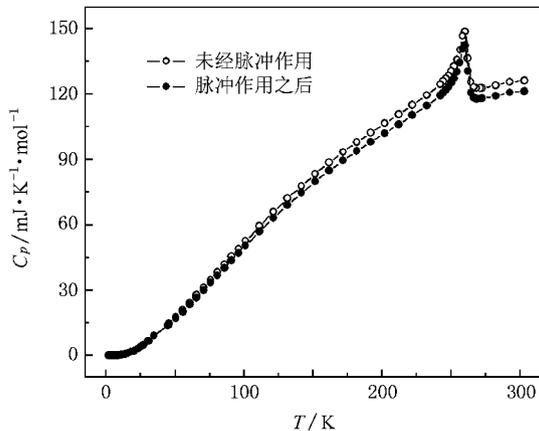


图 1 未经脉冲作用和脉冲作用后的比热比较

有区域发生变化,但并不代表整个样品发生变化,有可能是整个纵向上的某些局部区域发生变化.

进一步对电脉冲导致的不同电阻状态下的比热与温度关系进行了研究,实验结果如图 2 所示.测试的方法为:首先对没经过任何脉冲电流作用的初始电阻状态测试其比热与温度关系,然后在室温以下对样品施加某一方向一定大小的电脉冲,改变其电阻状态,稳定后测试其比热与温度关系,然后升到室温,施加与前一次极性相反的电脉冲,电阻状态稳定后测其比热-温度关系.为了排除电流作用的历史影响,采用的测试顺序为:HRS-2000(为描述方便,此处 HRS, MRS, LRS 分别表示高阻态、中间阻态和低阻态;其后的数字表示温度为 300 K 下的电阻,单位为  $\Omega$ .下同),MRS-1200, MRS-320, LRS-12 及 LRS-44.从图 2 可以看出,电脉冲诱导的高低电阻态的比热具有微小的区别,高阻态的比热高于低阻态的比热.不同电阻态的 Curie 温度没有发生明显的变化,约为 260 K,这一结果与 LCMO 的标准相图以及以前的有关 Curie 温度的报道基本一致<sup>[8]</sup>.为了进一步研究电子、磁矩和声子对比热的贡献随电阻状态的变化,其低温下的比热与温度关系可以按以下经典方程拟合<sup>[9,10]</sup>:

$$C = \gamma T + \delta T^{3/2} + \beta T^3, \quad (1)$$

其中  $\gamma$  为载流子对比热贡献的参数,  $\delta$  为铁磁性耦合对比热贡献的参数,  $\beta$  为声子比热的参数.表 1 列出拟合所得的各参数值,图 3 中所示的实线为最佳拟合曲线.

从表 1 可以看出,载流子对比热的贡献随电阻状态从高阻态到低阻态而增加,磁子对比热的贡献随电阻状态而减小.声子对比热的贡献基本不随电阻状态的改变而改变.

在低温为铁磁金属的  $\text{LaMnO}_3$  的掺杂样品中,

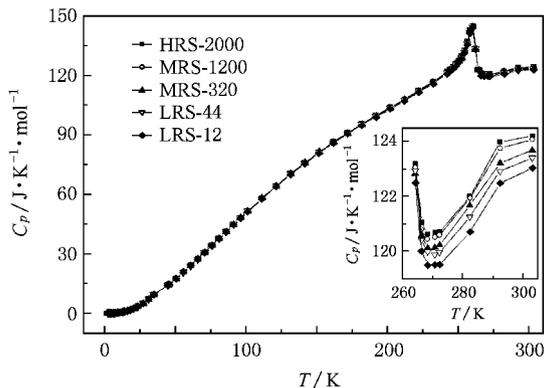


图 2 电脉冲诱导不同电阻状态的比热比较 插图为局部放大图

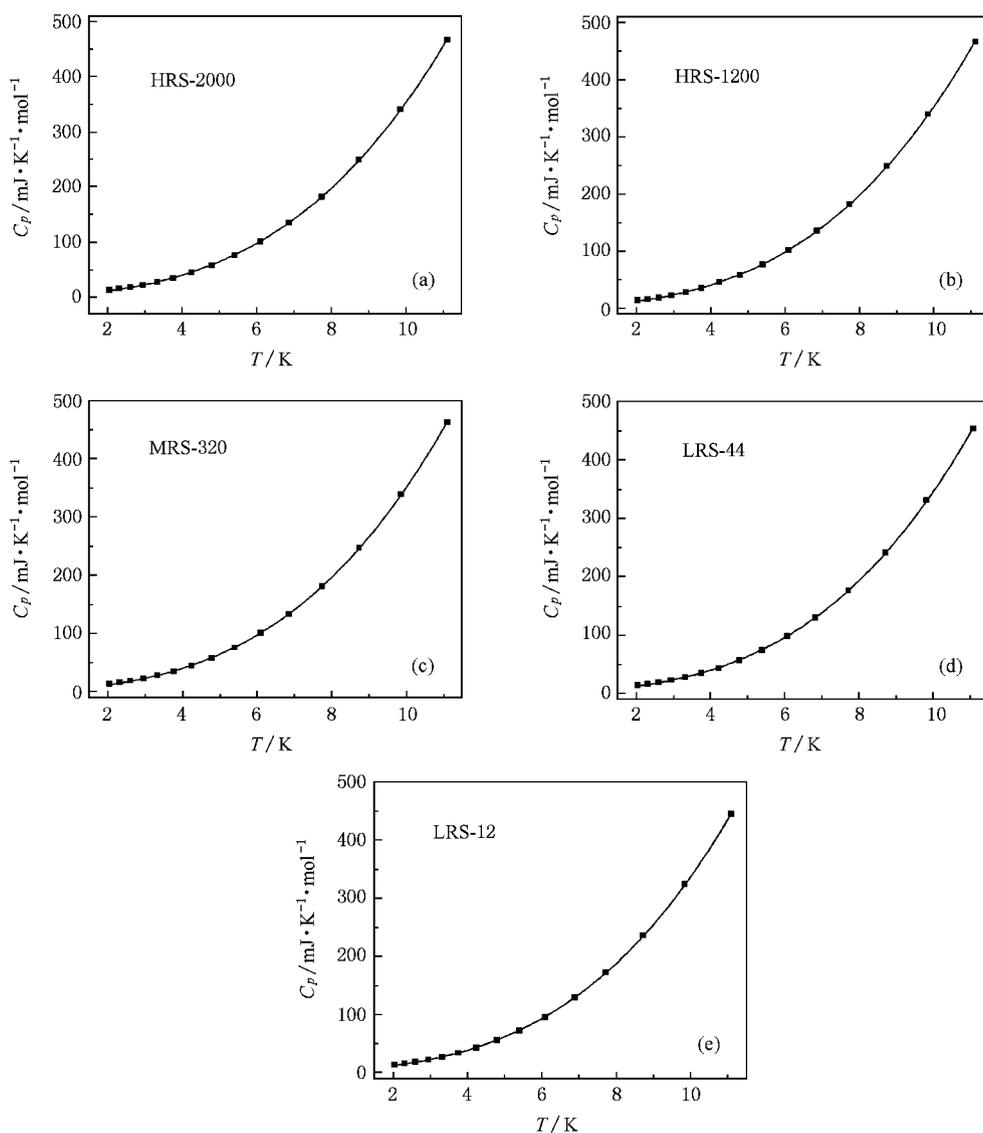


图3  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  的电脉冲诱导不同电阻状态的低温比热及其拟合曲线。实心点为实验数据,实线为最佳拟合曲线。(a) HRS-2000 ,(b) HRS-1200 ,(c) MRS-320 ,(d) LRS-44 ,(e) LRS-12

表1  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  不同电阻态低温比热的拟合参数

| 电阻状态     | $\gamma/\text{mJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ | $\beta/\text{mJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-4}$ | $\delta/\text{mJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-5/2}$ |
|----------|--|---|--|
| HRS-2000 | 3.23781  | 0.28134   | 1.26615  |
| MRS-1200 | 3.25589  | 0.28127   | 1.25312  |
| MRS-320  | 3.34576  | 0.28106   | 1.17774  |
| LRS-44   | 3.87384  | 0.28102   | 0.80869  |
| LRS-12   | 4.39612  | 0.27816   | 0.46543  |

观察到的与载流子有关的比热一次方项的参数  $\gamma$  一般在  $5\text{--}7\text{ mJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$  之间<sup>[11-14]</sup>。在我们的样品中所观察到的一次方项的值要小一些,  $\gamma$  值随电阻状态在  $3\text{--}4\text{ mJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$  之间变化。这可能与

样品的制备方法有关。放电等离子烧结是在还原气氛下进行的一种快速烧结方法,在放电等离子烧结的样品中往往会有很小的晶粒以及严重缺氧。小的晶粒导致晶界增多,使更多的氧离子被散射到晶界

上,同时在 La 和 Mn 的阳离子位产生同样多的空位,提高体系的缺陷浓度,引起材料中出现反铁磁相或者是自旋玻璃相.反铁磁相或者自旋玻璃相的出现将使  $e_g$  电子局域化,导致材料中可移动的电子数目减少. $\gamma$  的值正比于 Fermi 面上的态密度,电子局域将导致  $\gamma$  值降低<sup>[11,15]</sup>.因此,在我们的实验中观察到的  $\gamma$  值较以前的报道值略低.

由  $\beta$  值的大小,求得 Debye 温度:

$$\theta_D = \left( \frac{12\pi^4 pR}{5\beta} \right)^{1/3}, \quad (2)$$

其中  $R$  为理想气体常数  $p=5$  是分子式中的原子个数.代入  $\beta$  的平均值可以求得 LCMO 样品的 Debye 温度约为 326 K,这与  $ABO_3$  结构的氧化物材料中普遍观察到的 Debye 温度是可比的<sup>[11,12,16]</sup>.

如果命名自旋波的劲度系数为  $D$ ,并认为在激发谱中不存在能隙,那么:

$$\delta = 0.113Ra^3 \left( \frac{k_B}{D} \right)^{3/2}, \quad (3)$$

其中  $a$  为晶格常数、 $k_B$  为 Boltzmann 常数,0.113 是与立方晶格有关的常数.代入  $\delta$  值,我们可以得到自旋波的劲度系数  $D$  分别为:106 meV·Å<sup>2</sup> (HRS-2000),107 meV·Å<sup>2</sup> (MRS-1200),111 meV·Å<sup>2</sup> (MRS-320),143 meV·Å<sup>2</sup> (LRS-44),207 meV·Å<sup>2</sup> (LRS-12),与以往所报道的结果可比<sup>[14]</sup>.

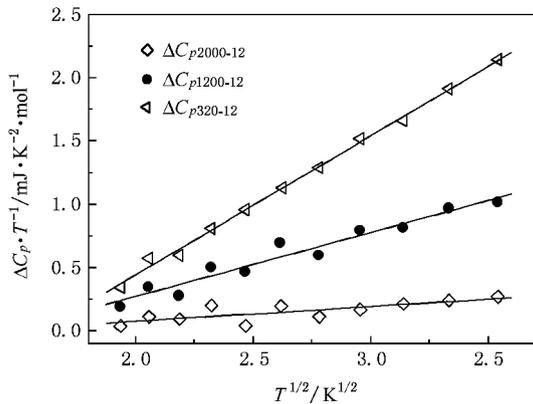


图4 多晶各电阻状态与 LRS-12 的比热差与温度关系

根据文献[6—8]的报道,电脉冲诱导氧离子沿一维扩展性缺陷(如位错、相接触界面等)的电化学迁移,导致材料中局部区域的氧离子浓度发生变化.在正向脉冲的作用下,电场驱动氧离子沿电极下的准一维扩展性缺陷移动,使材料中的氧空位得到填充,提高材料中的自由载流子浓度,形成导电

的丝通道,体系电阻因此转变为低阻态.在负向脉冲的作用下,氧离子从扩展缺陷中逃逸,自由载流子数目减少,体系电阻恢复高阻.LRS 在低温下具有较高的载流子浓度,而  $\gamma$  值正比于 Fermi 面上的态密度,因此 LRS 对应于较大的  $\gamma$  值.载流子浓度的提高对应于空穴浓度的提高,空穴浓度的增加使得这一区域在低温下的铁磁性耦合加强,增强后的铁磁性耦合使自旋波劲度系数减小,因此 LRS 的自旋波劲度系数小于 HRS 的自旋波劲度系数.这一分析结果与表 1 中的拟合数据相符合.LCMO 样品的比热数据说明 EPIR 效应是由材料的体效应变化引起的,氧离子的迁移变化导致了载流子浓度和铁磁性耦合的变化,从而引起比热的变化.为了进一步说明比热的变化主要是由载流子和铁磁性耦合对比热的贡献引起的,图 4 给出了  $\Delta C_p/T$  与  $T^{1/2}$  关系( $\Delta C_p$  为其他电阻态与 LRS-12 之间的比热差).

从图中可以看出, $\Delta C_p/T$  与  $T^{1/2}$  基本成线性关系.这一结果进一步说明,声子对比热的贡献(与温度成 3 次方关系)不随电阻状态变化,铁磁性耦合及载流子浓度的变化是导致 LCMO 样品比热变化的原因.氧离子在电脉冲作用下的迁移是产生 EPIR 效应的根本原因.LCMO 中存在大量的氧缺陷,氧离子在钙钛矿锰氧化物材料中起关键性的作用,氧含量的少许变化都将导致材料导电特征的改变.电流的注入导致钙钛矿锰氧化物材料中氧离子的迁移,而氧离子含量的变化将导致载流子浓度发生变化,载流子浓度的变化进一步导致载流子对比热的贡献和铁磁性耦合对比热的贡献发生变化.

## 4. 结 论

本文对 LCMO 多晶样品的比热与电脉冲诱导的不同电阻状态下的关系进行了研究.发现比热随电阻减小而减小,低温比热拟合发现比热的变化主要由载流子和铁磁性耦合对比热的贡献引起的.放电等离子烧结获得的 LCMO 多晶材料中存在大量的氧缺陷,在电脉冲作用下,该材料内氧离子发生迁移,致使载流子浓度发生变化.载流子浓度的变化导致高温下电阻状态变化,同时载流子浓度的变化将使得低温下磁性耦合强度发生变化,从而导致比热发生变化.LCMO 样品的比热数据说明 EPIR 效应是由材料的体效应变化引起的.

- [1] Liu S Q, Wu N J, Ignatiev A 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2749
- [2] Ahn K H, Lookman T, Bishop A R 2004 *Nature* **428** 401
- [3] Nagaev E L 1996 *Phys. Lett. A* **218** 367
- [4] Li Q, Wang Z G, Liu S, Xing Z W, Liu M 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1637 (in Chinese) [李倩、王之国、刘甦、邢仲文、刘楣 2007 物理学报 **56** 1637]
- [5] Tulina N A, Sirotkin V V 2004 *Physica C* **400** 105
- [6] Szot K, Speier W, Bihlmayer G, Waser R 2006 *Nat. Mater.* **5** 312
- [7] Baikalov A, Wang Y Q, Shen B, Lorenz B, Tsui S, Sun Y Y, Xue Y Y 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 957
- [8] Nian Y B, Strozier J, Wu N J, Chen X, Ignatiev A 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 146403
- [9] Ziese M, Bollero A, Panagiotopoulos I, Moutis N 2005 *Phys. Rev. B* **72** 024453
- [10] Long Y Z, Zheng P, Zhang Z M, Wei Z X, Wan M X, Chen Z J, Wang N L 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2090 (in Chinese) [龙云泽、郑萍、张志明、魏志祥、万梅香、陈兆甲、王楠林 2002 物理学报 **51** 2090]
- [11] Ghivelder L, Abrego C I, Gusmao M A, Alonso J A, Cohen L F 1999 *Phys. Rev. B* **60** 12184
- [12] Luo J L, Zhang J, Chen Z J, Bai H Y, Wang Y P, Meng J B, Jin D, Ren Z A, 2001 *Chin. Phys. Lett.* **18** 820
- [13] Xu J, Luo J L, Chen Z J, Long Y Z, Bai H Y, Wan M X, Wang W L 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 947 (in Chinese) [许杰、雒建林、陈兆甲、龙云泽、白海洋、万梅香、王万录 2003 物理学报 **52** 947]
- [14] Woodfield B F, Wilson M L, Byers J M 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 3201
- [15] Zhang J, Luo J L, Bai H Y, Chen Z J, Lin D H, Che G C, Ren Z A, Zhao Z X, Jin D 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 6540 (in Chinese) [张杰、雒建林、白海洋、陈兆甲、林德华、车广灿、任治安、赵忠贤、金铎 2002 物理学报 **51** 6540]
- [16] Li R W, Wang Z H, Chen X, Shen B G 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** S105 (in Chinese) [李润伟、王志宏、陈新、沈保根 1999 物理学报 **48** S105]

## The effect of electric pulses on the specific heat of polycrystalline $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ \*

Wu Zi-Hua<sup>†</sup> Xie Hua-Qing

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

(Received 3 July 2009; revised manuscript received 7 August 2009)

### Abstract

The specific heat of polycrystalline  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  at different resistance states induced by electric pulses was studied. It was found that the specific heat decreases with decreasing resistance, and the change is reversible. The reversible change of specific heat was shown to be mainly due to the ferromagnetic-spin-waves component and charge carriers component by fitting the specific heat data. These results indicate that the electric pulses modulated the magnetic configuration of LCMO at low temperature, which would result in large variation in magnetization and specific heat associated with ferromagnetic-spin-waves.

**Keywords:**  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ , specific heat, oxygen motion

**PACC:** 6370, 6540E, 7220M

\* Project supported by the Excellent and Young Scholar Selected and Cultivated Program (Grant No. EGD08012), and "Shuguang" Program (Grant No. 07SG56) of Shanghai Municipal Education Commission and Shanghai Education Development Foundation, the Program for Professor of Special Appointment ("Eastern Scholar") at Shanghai Institutions of Higher Learning, the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50876058).

<sup>†</sup> E-mail: eagleforeverwu@126.com