

不同气氛退火对多晶 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ 磁矩和比热的影响

吴子华^{1,2}, 王群¹, 刘新军¹, 于伟东¹, 李效民¹, 陈立东¹

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所 高性能陶瓷与超微结构国家重点实验室, 上海 200050; 2. 上海第二工业大学 城市建设与环境工程学院, 上海 201209)

摘要: 对具有电脉冲诱发电阻可逆变化(EPIR)特性的多晶 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ 在相同条件下经氩气和氧气退火后样品的磁矩和比热进行了研究. 实验结果表明, 经氧气退火后的磁矩和比热分别比氩气退火后的磁矩和比热增大. 对氧气退火后的比热和氩气退火后的比热做差处理后发现, 两种气氛退火后的比热差与 $T^{3/2}$ 成线性关系. 经氧气和氩气退火后的区别在于氧离子浓度的变化. 经氧气退火后, 氧离子浓度增加, 导致样品中铁磁区域的增大, 引起磁矩和比热增大. 退火后磁矩和比热的变化与 EPIR 效应中磁矩和比热随电阻状态的变化趋势一致, 表明 EPIR 效应与氧含量的变化有关.

关键词: $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$; 磁矩; 比热; EPIR

中图分类号: O484

文献标识码: A

Change of the Magnetic Moment and Specific Heat of $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ after Heat Treatment in Oxygen and Argon

WU Zi-Hua^{1,2}, WANG Qun¹, LIU Xin-Jun¹, YU Wei-Dong¹, LI Xiao-Min¹, CHEN Li-Dong¹

(1. State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructures Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. School of Urban Development and Environmental Engineering, Shanghai Second Polytechnic University, Shanghai 201209, China)

Abstract: Magnetic moment and specific heat of $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ after heat treatment in oxygen and argon were studied. It is found that the sample after oxygen treatment has higher magnetic moment and specific heat than that after argon treatment. The difference of specific heat between the samples after oxygen treatment and after argon treatment has linear relationship with $T^{3/2}$. The heat treatment in oxygen and argon would induce the change of oxygen density which effect the magnetic moment and specific heat. For EPIR effect, the increase of ferromagnetic regions induced by oxygen motion driven by electric pulses would increase the magnetic moment and specific heat, and the different of specific heat between low resistance state and high resistance state has linear relationship with $T^{3/2}$. According to oxygen motion driven by electric pulses model, the low resistance state has higher oxygen density than high resistance state. It implies that the increase of magnetic moment and specific heat with resistance decreasing may arise from the oxygen motion driven by electric pulses for EPIR effect.

Key words: magnetic moment; specific heat; EPIR; $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$

近几年来, 庞磁阻材料 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$) 的研究引起了国内外学术界的广泛关注^[1-4]. 钙钛矿锰氧化物材料具有复杂的电子和磁性相图^[5,6]. 2000 年美国 Texas 超导和空间外延中心研究发现, 对由上下两个金属电极和中间的钙钛矿结构锰氧化物薄膜组成的系统施加一个 18V、20ns 脉宽的

正向脉冲时, 体系电阻值大幅度降低; 而当施加一个 18V、20ns 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而重复出现, 且体系的电阻值在电脉冲去除后可以保持, 此现象称之为电脉冲诱导的电阻可逆变化(EPIR)效应. 这种室温下电脉冲导致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^[7-13]. 然而在理论研究方面,对这种电子材料的开关效应机理却没有统一的认识. 目前主要有两种看法: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特征引起的,典型的解释是由于材料的不均匀,在正电压下导致绝缘材料中的金属颗粒排列成“线”,使电阻呈低阻态,负电压脉冲破坏了原来金属颗粒线结构,使电阻呈高阻态. 对钙钛矿锰氧化物块体材料的研究结果表明,EPIC 效应是材料的本征特征引起的^[14-18]. 电脉冲引起氧离子迁移,局部氧离子浓度的变化,引起材料局部区域导电特性的变化. 且这种变化同时会引起低温下材料的磁矩和比热发生变化^[19]. 很多的研究结果都表明,氧离子在电脉冲诱导下的迁移在 EPIC 效应中起到了关键性的作用. 但由于钙钛矿锰氧化物中电子、自旋、轨道和晶格之间的强相互作用以及氧离子迁移引起氧离子浓度的变化十分微小,一直缺少直接的实验证据证明 EPIC 效应与电脉冲诱发的氧离子迁移有关^[20-26]. 本工作对多晶 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ (LCMO) 样品在氩气和氧气气氛分别退火后的磁矩和比热进行了研究,发现不同气氛退火后的磁矩和比热变化与由电脉冲引起的磁矩和比热的变化趋势相同. 这对认识 EPIC 效应的物理机制具有一定的借鉴作用.

1 实验方法

$\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ 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,分析纯乙二醇甲醚为溶剂. 首先将醋酸镧、醋酸钙和醋酸锰分别溶于乙二醇甲醚中,混合升温至 60℃ 搅拌 2h 合成 LCMO 前驱体溶液,将溶液保温在 100℃ 附近 5h 左右后缓慢升温至 800℃ 保温 28h,冷却后研磨得 LCMO 粉体. 粉体经放电等离子烧结制得多晶块体样品. X 射线衍射和化学分析结果表明,样品为单相. 对制得的多晶样品在 900℃,氧气或者氩气气氛下经 5h 退火. 磁性用 PPMS 测量. 比热数据用热弛豫法测量,相对精度为 2%.

2 实验结果与讨论

图 1 为经氧气和氩气退火后的 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ 样品在 0.01T 外加磁场下,磁矩与温度的关系曲线. 可以看出,经氧气退火后,样品的居里温度升高至 210K,而经氩气退火后,居里温度降低至 130K 左右.

氩气退火后的磁矩小于氧气退火后的磁矩. 从退火后的低温 (10K) 磁滞回线 (见图 2) 可以看出,经氧气退火后样品的饱和磁矩略大于氩气退火后样品的饱和磁矩. 经氧气退火后样品饱和磁矩约为 $0.086\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{g}$,而经氩气退火后样品的饱和磁矩约为 $0.075\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{g}$. 经氧气和氩气退火后样品均没有明显的磁滞现象. 经氧气退火后,材料中氧离子含量增加,氧离子增加导致 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 比率和空穴浓度增加,居里温度升高. 空穴浓度的增加使得这一区域在低温下由反铁磁态转变为铁磁态^[22]. 由于氧离子浓度变化产生的铁磁区域将会连接材料中原本存在的铁磁性区域,形成更大的铁磁团簇. 铁磁团簇区域的增大将会导致材料的磁矩增大. 经氩气退火后,材料中氧离子含量减少,氧离子减少导致 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 比率和空穴浓度减少,居里温度降低,材料的磁矩减小.

图 3 为经氧气和氩气退火后样品的低温比热与温度的关系曲线. 经氧气退火后样品的比热比经氩气退火后样品的比热明显增大. 对于 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ 样

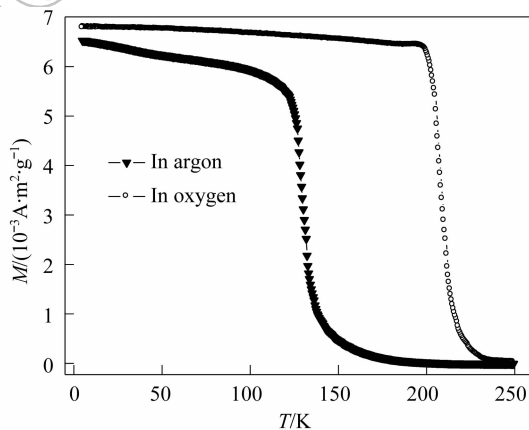


图 1 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ 多晶的磁矩与温度关系

Fig. 1 Temperature dependences of magnetic moment for $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ polycrystalline

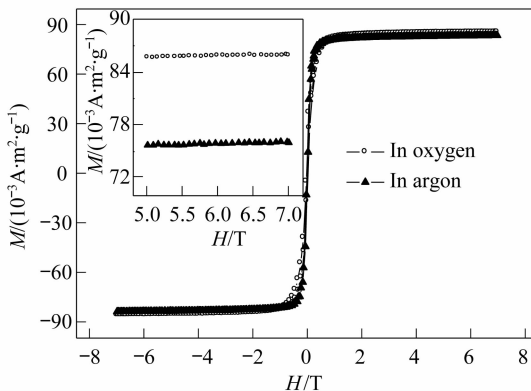


图 2 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ 多晶经不同气氛退火后在 10K 下的磁滞回线

Fig. 2 M - H curves at 10K of $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ polycrystalline bulk after heat-treatment in oxygen and argon

品在低温下的比热,可以用(1)式拟合^[18]:

$$C = \gamma T + \delta T^{3/2} + \beta T^3 \tag{1}$$

其中: γ 为载流子对比热贡献的参数, δ 为与铁磁性对比热贡献的参数, β 为声子比热的参数. 表 1 给出了拟合所得的各个参数,图 3 中的曲线为最佳拟合曲线. 从表 1 可以看出,载流子对比热的贡献 γT (其中 γ 正比于费米面上的态密度 $[N(E_F)]$) 为零,这与 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ 样品在低温下的绝缘特性有关. 声子对比热的贡献经氧气和氩气退火后没有明显的变化,氧气退火后和氩气退火后 β 分别为 0.22 和 0.21. 经氧气和氩气退火后比热变化主要来源于铁磁性对比热的贡献 $\delta T^{3/2}$. 为了确认比热的变化主要是由于磁性对比热贡献的变化引起的,在图 4 中表示了经氧气退火与氩气退火后的比热差 ΔC_p 与 $T^{3/2}$ 的关系. 可以看出,比热差的变化与 $T^{3/2}$ 成线性关系,其斜率约为 2.9. 在公式(1)中, $\Delta C_p = C_{pO} - C_{pAr}$ (其中 C_{pO} 、 C_{pAr} 分别表示经氧气、氩气退火后样品的比热). 如果载流子和声子对比热的贡献不变,那么,

$$\Delta C_p = (\delta_o - \delta_{Ar}) T^{3/2} \tag{2}$$

代入表 1 中的拟合结果,可得 $\Delta C_p = 2.6 T^{3/2}$, 这与图 4 中 ΔC_p 与 $T^{3/2}$ 关系的斜率基本吻合. 因此,可以认为,经氧气和氩气退火后的比热变化主要由铁磁性对

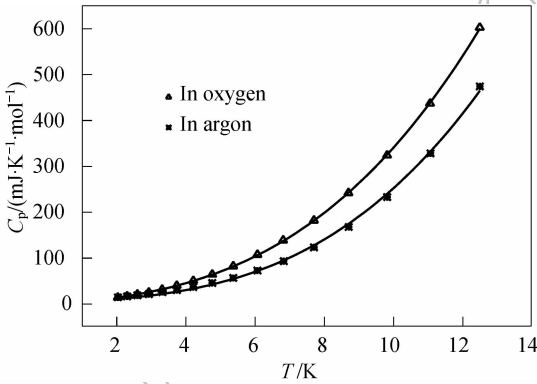


图 3 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ 多晶低温下经不同气氛退火后的比热与温度的关系

Fig. 3 Low-temperature specific heat for $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ after heat treatment in oxygen and argon

The lines are the best fits to the data as listed in Table 1

表 1 低温比热的拟合参数

	In oxygen	In argon
$\gamma/\text{mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$	0	0
$\beta/\text{mJ} \cdot \text{mol}^{-3} \cdot \text{K}^{-4}$	0.22	0.21
$\delta/\text{mJ} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}^{-5/2}$	3.7	1.1
θ_D/K	353	359

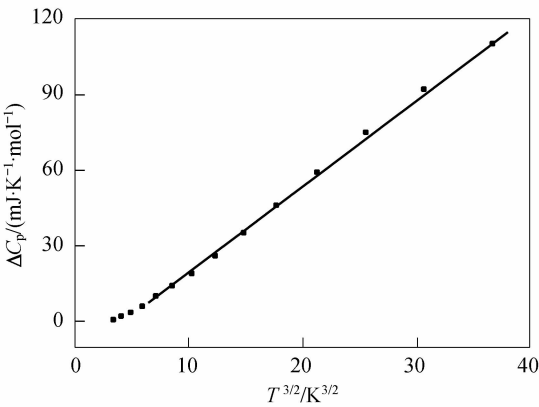


图 4 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ 经氧气退火和氩气退火后的比热差与温度的关系

Fig. 4 ΔC_p vs $T^{3/2}$ plot for $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ after heat treatment in oxygen where the specific heat of heat treatment in argon is subtracted

比热的贡献引起的.

根据 β 可以得到德拜温度:

$$\theta_D = [12\pi^4 p R / (5\beta)]^{1/3} \tag{3}$$

其中: R 为理想气体常数, $p = 5$ 是分子式中的原子个数. 可得德拜温度为 353K (氧气退火) 和 359K (氩气退火), 这一数值与以前的报道基本吻合^[18].

$\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ 材料在低温下为铁磁和反铁磁共存的绝缘体,且一般认为其绝缘特性是由于磁性无序引起的. 在相同的条件下,分别经氧气和氩气退火后材料的主要区别在于样品中氧离子含量发生变化^[5,6]. 经氧气退火后,将会导致部分区域的氧含量增加. 氧含量的增加将提高这一区域的空穴浓度,空穴浓度的增加使得这一区域由低温下的反铁磁态转变为铁磁态^[22],铁磁团簇区域的增大将会导致材料的磁矩和铁磁性对比热的贡献增大.

在以前的研究中发现, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ 材料的磁矩和比热随电脉冲诱发的电阻减小而增大. 进一步分析证明比热随电阻状态的变化主要来源于铁磁性区域增大导致磁性对比热的贡献发生变化. 很多的研究结果都表明,电脉冲诱发氧离子迁移在 EPIR 效应中起到关键性的作用^[20-26]. 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,导致载流子浓度增加,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,电阻转变为高阻态. 同时,电脉冲诱发的氧离子迁移对反铁磁或自旋玻璃相具有明显的影响. 反铁磁相中氧离子浓度的增大将使其在低温下转变为铁磁金属相,由于氧离子浓度变化引起的铁磁区域连接材料中本就存在的铁磁性区域,形成更大的铁磁性区域. 铁磁性区域的扩大将使宏观磁矩和铁磁性对比热的贡献增大. 但由于钙钛矿锰氧化物中电子、自旋、轨道和晶格之间的强相

互作用以及氧离子迁移引起浓度的变化十分微小,一直缺少直接的实验证据证明 EPIR 效应与电脉冲诱发的氧离子迁移有关. 经氧气和氩气退火实验可以将氧离子浓度变化的影响放大. 在退火实验中发现经氧气退火后,由于氧离子浓度的增大,使得其磁矩和比热增大,且氧离子浓度变化导致的比热差与 $T^{3/2}$ 成线性关系, EPIR 效应中磁矩和比热随电阻状态的变化趋势一致. 因此,退火实验间接证明了 EPIR 效应与电脉冲诱发氧离子迁移有关.

3 结论

在相同条件下对 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ 分别经氧气和氩气退火,并对退火后的磁矩和低温比热进行了研究. 发现,经氧气退火后的磁矩和比热比经氩气退火后的磁矩和比热增大,且两者的比热差与 $T^{3/2}$ 成线性关系. 在相同条件下分别经氧气和氩气退火,主要会引起氧离子浓度的变化. 氧离子浓度的增大,将会导致磁矩和比热的增大,且比热差与 $T^{3/2}$ 成线性关系. 这一结果与 EPIR 效应中,电脉冲导致电阻变化的同时引起的磁矩和比热的变化趋势相同. 因此,退火实验间接证明了 EPIR 效应与电脉冲诱发氧离子迁移有关.

参考文献:

- [1] von Helmolt R, Wecker J, Holzapfel B, *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1993, **71**(14): 2331-2333.
- [2] Jin S, Tiefel T H, McCormack M, *et al.* *Science*, 1994, **264**(5157): 413-415.
- [3] Coey J M D, Viret M, von Molnár S. *Adv. Phys.*, 1999, **48**(2): 167-293.
- [4] 王世奇,连贵君,熊光成. 物理学报, 2004, **54**(8): 3815-3821.
- [5] Kim I, Dho J, Lee S. *Phys. Rev. B*, 2000, **62**(9): 5674-5677.
- [6] Lee J C, You D G, Le S Y, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2002, **91**(1): 221-224.
- [7] Liu S Q, Wu N J, Ignatiev A. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**(19): 2749-2751.
- [8] Gu R Y, Wang Z D, Ting C S. *Phys. Rev. B*, 2003, **70**(15): 153101-4.
- [9] Ma L P, Pyo S, Ouyang J Y, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**(9): 1419-1421.
- [10] Lai Y S, Tu C H, Kwong D L. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**(12): 122101-3.
- [11] Shi D X, Ba D C, Pang S J, *et al.* *Chin. Phys.*, 2001, **10**(11): 990-994.
- [12] 李培刚,雷鸣,唐为华,等. 物理学报, 2006, **55**(5): 2328-2332.
- [13] 李倩,王之国,刘甦,等. 物理学报, 2007, **56**(3): 1637-1642.
- [14] Aoyama K, Waku K, Asanuma A, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(7): 1208-1211.
- [15] Odagawa A, Sato H, Inoue I H, *et al.* *Phys. Rev. B*, 2004, **70**(22): 224403-4.
- [16] 王群,董睿,陈立东(WANG Qun, *et al.*). 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2004, **19**(5): 1087-1092.
- [17] Back I G, Lee M S, Seo S, *et al.* *IEDM*, 2004: 587-590.
- [18] Ghivelder L, Abrego Castillo I, N Alford McN, *et al.* *J. Magn. Magn. Mater.*, 1998, **189**(3): 274-282.
- [19] Wu Z H, Wang Q, Yu W D, *et al.* *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2008, **41**(11): 115001-1-3.
- [20] Zhang J G, Cao S X, Cao G X, *et al.* *Phys. Rev. B*, 2005, **72**(5): 054410-1-6.
- [21] Ahn K H, Lookman T, Bishop A R. *Nature*, 2004, **428**(6981): 401-403.
- [22] Nagaev E L. *Phys. Lett. A*, 1996, **218**(3-6): 367-372.
- [23] Tulina N A, Sirotkin V V. *Physica C*, 2004, **400**(3-4): 105-110.
- [24] Szot K, Speier W, Bihlmayer G, *et al.* *Nature Materials*, 2006, **5**(4): 312-320.
- [25] Baikalov A, Wang Y Q, Lorenz B, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**(5): 957-959.
- [26] Nian Y B, Strozier J, Wu N J, *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **98**(14): 146403-1-4.