

## Релаксационный характер установления тока при приложении электрического напряжения в кристаллах $\text{LaMnO}_3$

© М.К. Губкин, Т.М. Перекалина, А.М. Балбашов\*, В.В. Киреев, С.В. Пушко

Институт кристаллографии Российской академии наук,  
111333 Москва, Россия

\*Московский энергетический институт,  
111250 Москва, Россия

E-mail: gubkin@ns.crys.ras.ru

(Поступила в Редакцию 26 июня 2000 г.)

Проведены измерения электропроводности кристаллов  $\text{LaMnO}_3$  при комнатной температуре. Обнаружено, что установление стабильной величины электрического тока, соответствующего приложенному напряжению, имеет релаксационный характер с характерным временем порядка 10 min. При этом установившаяся величина тока зависит от величины предыдущего напряжения, приложенного к образцу. Эффект имеет место как на постоянном, так и на переменном токе. Проведена аттестация кристаллов с помощью магнитных и рентгеновских исследований.

Перовскитовые соединения на основе манганита лантана  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  (A — обычно двухвалентные ионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ) представляют значительный интерес из-за эффекта гигантского магнитосопротивления [1,2], перспективного для приложений в микроэлектронике. Часть работ посвящена релаксационным явлениям в манганитах. Так, в работе [3] сообщается о релаксации намагниченности (магнитной вязкости) в тонких ферромагнитных пленках манганитов. В работе [4], выполненной на монокристаллах  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ , установлена связанная с релаксацией намагниченности релаксация электрического сопротивления  $\rho$ ; предложено феноменологическое объяснение явления в предположении магнитной неоднородности образцов. В обоих случаях релаксационные процессы наблюдали при изменении внешнего магнитного поля  $H$ . В данной работе мы исследовали электросопротивление монокристаллов  $\text{LaMnO}_3$  и обнаружили релаксацию  $\rho$  при приложении к образцу электрического напряжения без приложения магнитного поля.

Манганит лантана  $\text{LaMnO}_3$  имеет структуру перовскита, искаженную ян-теллеровскими взаимодействиями в системе ионов  $\text{Mn}^{3+}$ . Обменное взаимодействие в плоскостях (100) носит ферромагнитный характер, а между этими плоскостями — антиферромагнитный. Точка Нееля  $\text{LaMnO}_3$  по различным данным [5–7] варьируется от 100 до 141 К. При наличии сверхстехиометрического кислорода часть ионов  $\text{Mn}^{3+}$  переходит в четырехвалентное состояние; при этом у  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  ( $\delta > 0$ ) появляется нескомпенсированный магнитный момент. При  $\delta = 0.15$   $\text{LaMnO}_3$  становится ферромагнитным. Ответственным за ферромагнитное взаимодействие большинство авторов считает двойной обмен Зинера [8]. Физические свойства стехиометрического  $\text{LaMnO}_3$  изучены недостаточно. В первых работах по изучению его магнитных свойств  $\text{LaMnO}_3$  считали антиферромагнитным (см., например, [8,9]). Однако затем большинство авторов пришли к заключению, что он обладает слабым ферромагнетизмом [2,6].

Электрические свойства  $\text{LaMnO}_3$  изучены не слишком подробно. Сообщается, что он является полупроводником и обнаруживает лишь собственную проводимость и что удельное сопротивление  $\rho$  чистого стехиометрического монокристалла  $\text{LaMnO}_3$  при комнатной температуре составляет  $2 \cdot 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$  [10]. Следует сказать, что большинство исследований физических свойств  $\text{LaMnO}_3$  были проведены на поликристаллических образцах.

Исследованные нами кристаллы были получены методом зонной плавки  $\text{LaMnO}_3$  с лазерным нагревом [11]. Структура исследовалась методами порошкового рентгеноструктурного анализа и рентгеновской томографии, показавшими существование множества двойниковых границ шести типов, возможных в орторомбической структуре  $\text{LaMnO}_3$  [11]. Исследованный образец имел форму параллелепипеда размером  $5 \times 3 \times 6 \text{ mm}$ .

Измерения намагниченности кристаллов  $\text{LaMnO}_3$  проведены на вибрационном магнетометре в интервале температур 77–300 К в магнитных полях до 13 кОе, а измерения ВЧ восприимчивости — индукционным методом на частоте 20 МГц. На рис. 1 приведена кривая намагничивания  $\sigma(H)$  при 77 К. Она может быть удовлетворительно описана характерной для слабых ферромагнетиков зависимостью  $\sigma = \sigma_0 + \chi H$  с остаточной намагниченностью  $\sigma_0 = 1.9 \text{ emu/g}$ . Мы наблюдали одинаковые в пределах ошибки эксперимента кривые намагничивания в плоскости  $ab$  и в направлении оси  $c$  кристалла, что несомненно связано с большим количеством двойников (как видно из работы [12], выполненной на более совершенных образцах, кристаллы  $\text{LaMnO}_3$  обладают значительной анизотропией). На рис. 2 показана температурная зависимость магнитной проницаемости  $\mu(T)$ , а на вставке — температурная зависимость намагниченности единицы массы  $\sigma(T)$  (все кривые сняты при нагреве образца). Обе зависимости соответствуют трем различным по величине внешним магнитным полям. При  $T = 126 \text{ K}$  наблюдается острый

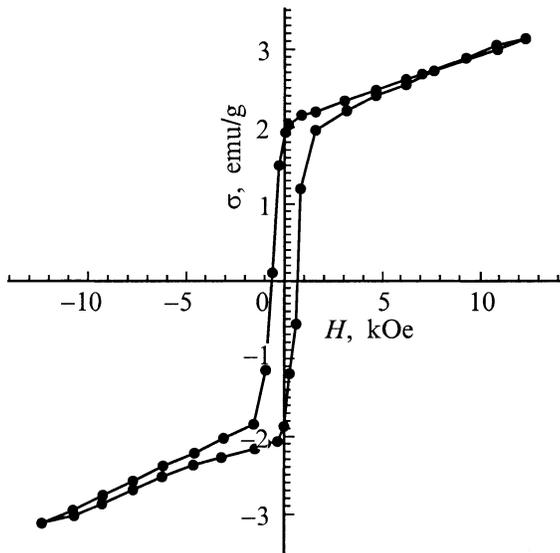


Рис. 1. Кривая намагничивания  $\sigma(H)$  кристалла  $\text{LaMnO}_3$  при 77 К.

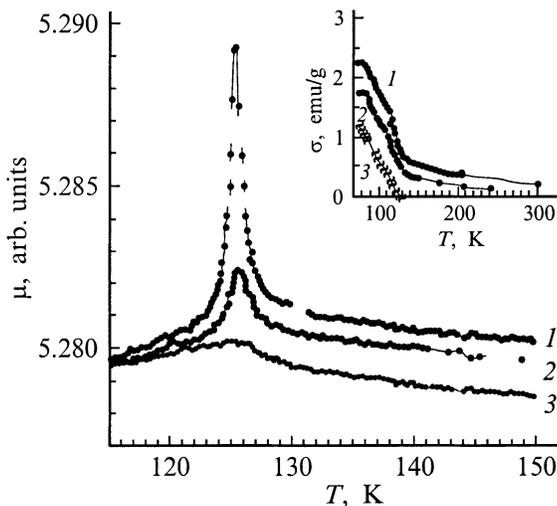


Рис. 2. Температурная зависимость магнитной проницаемости  $\mu$  кристалла  $\text{LaMnO}_3$  в различных полях.  $H, \text{kOe}$ : 1 — 0, 2 — 2, 3 — 8. На вставке — температурная зависимость намагниченности  $\sigma(T)$  в различных полях.  $H, \text{kOe}$ : 1 — 6.2, 2 — 3, 3 — 0.

пик ВЧ восприимчивости, легко устранимый небольшим по сравнению с характерными обменными полями внешним полем. Именно при этой температуре исчезает остаточная намагниченность  $\sigma_0$  (кривая 3 на вставке). Природа пика, по-видимому, обусловлена особенностями процесса технического намагничивания, т.е. движением и разворотом в магнитном поле макроскопических объектов ("доменов") в слабом ферромагнетике. Наличие спонтанной намагниченности (примерно в 50 раз меньшей по величине, чем была бы при ферромагнитном упорядочении магнитных моментов ионов  $\text{Mn}^{3+}$ ), связано, скорее, со скосом подрешеток, чем с присутстви-

ем в образце некоторого количества ферромагнитных включений в антиферромагнитной матрице. Температура исчезновения  $\sigma_0$ , по-видимому, является точкой Нееля или близка к ней.

Электросопротивление кристаллов  $\text{LaMnO}_3$  исследовали двухконтактным методом на постоянном и переменном (50 Hz) токах. Для создания контактов на противоположные грани кристалла напыляли серебро. Оценка удельного сопротивления, исходя из размеров образца и конфигурации электродов, дает удельное сопротивление при комнатной температуре  $\rho \sim 10^2 \Omega\text{-cm}$ . Таким образом, если в следующих ниже графиках величины  $R (\Omega)$  заменить на  $\rho (\Omega\text{-cm})$ , то это будет достаточно корректно. Отметим, что в исследованном нами монокристалле  $\text{LaMnO}_3$  магнитосопротивление в диапазоне температур 77–300 К не наблюдалось. При этом было обнаружено, что при приложении электрического напряжения к образцу соответствующая этому напряжению величина тока устанавливается не сразу, а за время около 10 min. Далее подробно описаны основные закономерности этого процесса.

На рис. 3 приведены зависимости электрического сопротивления  $R$  монокристалла  $\text{LaMnO}_3$  от времени  $t$  при 290 К, когда к нему приложено постоянное электриче-

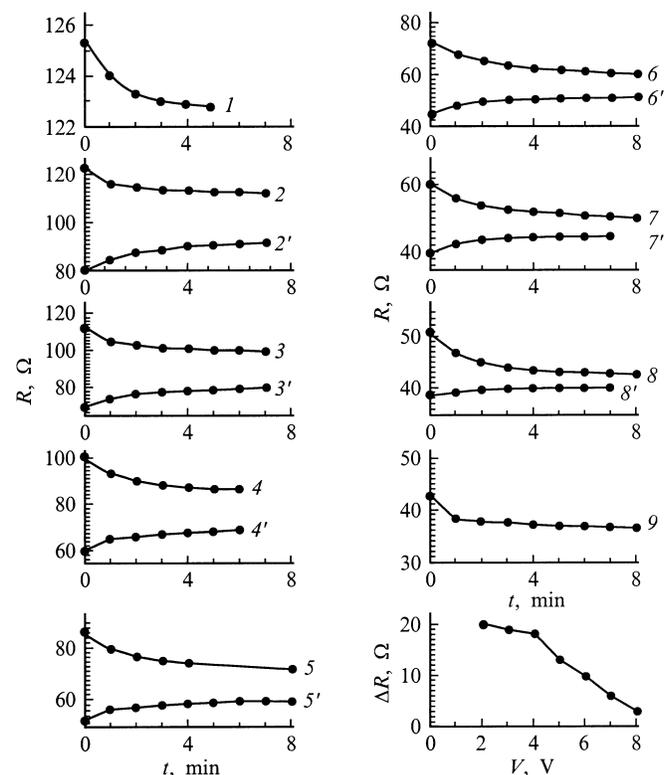
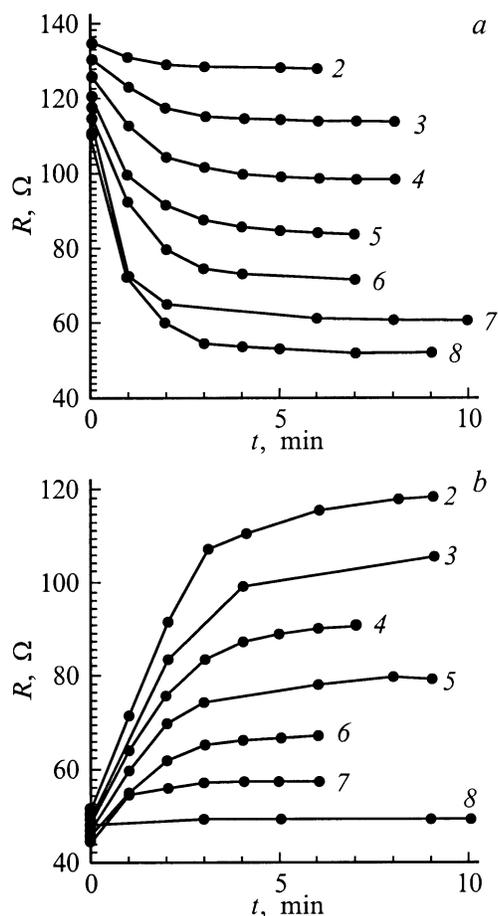


Рис. 3. Временная зависимость сопротивления  $R$  при  $T = 290 \text{ K}$  и различных значениях приложенного напряжения  $U$ . Цифры 1, 2, 3, ... 9 соответствуют 1, 2, 3, ... 9 В, без штрихов — при увеличении напряжения, со штрихами — при уменьшении напряжения.  $\Delta R$  — разность между асимптотическими (равновесными) значениями  $R$  из кривых со штрихами и без штрихов зависимости от  $U$ .



**Рис. 4.** Временная зависимость сопротивления  $R$  при  $T = 290$  К для последовательностей напряжений  $U$  (см. текст):  $a - 1, 8, 1, 7, \dots, 1, 2$  В;  $b - 9, 2, 9, 3, \dots, 9, 8$  В.

ское напряжение  $U$ . Напряжение  $U$  последовательно увеличивалось от 1 до 9 В (кривые 1–9 соответственно), а затем последовательно уменьшалось от 9 до 1 В (кривые 8'–2' соответственно). Эксперимент проводился следующим образом: к образцу в момент  $t = 0$  прикладывалось электрическое напряжение  $U = 1$  В и наблюдалось изменение  $R$  со временем в течение 10 мин. Сопротивление уменьшалось по величине и достигало в конце этого времени приблизительно постоянного значения. После этого напряжение увеличивалось до 2 В и опять наблюдалась зависимость  $R(t)$  и т.д. до  $U = 9$  В. После наложения на образец  $U = 9$  В и измерения  $R(t)$  напряжение  $U$  уменьшали до 8, 7, ..., 1 В, каждый раз проводя измерения  $R(t)$ . Сопротивление  $R$  со временем падало. В этом случае кривые на рис. 3 имеют те же номера, но со штрихами.

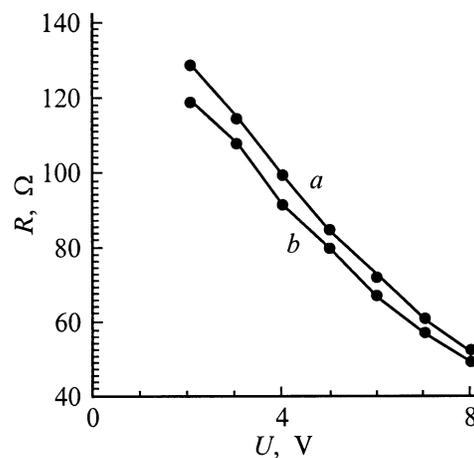
В стабильном состоянии, т.е. после 10-минутной выдержки образца под постоянным напряжением, сопротивление  $R$ , взятое из кривых, обозначенных цифрами без штрихов, не совпадает с таковым, взятым из кривых со штрихами. Чем меньше разница между наибольшим приложенным напряжением и уменьшенным напряже-

нием, тем меньше указанная разница сопротивлений  $\Delta R$ . На рис. 3 в правом нижнем углу показана зависимость  $\Delta R(U)$ . Даже при значительно более длительной выдержке образца под напряжением (30 min)  $\Delta R$  не стремится к нулевому значению.

На рис. 4,  $a$  приведены зависимости  $R(t)$  для следующего эксперимента: к образцу прикладывалось напряжение  $U = 1$  В, которое выдерживалось в течение 10 min, достаточных, как указывалось выше, для установления стабильного значения  $R$ . Затем напряжение увеличивали до 8 В (кривая 8). После этого образец опять выдерживали при  $U = 1$  В до установления равновесного значения и снимали зависимость  $R(t)$  уже при  $U = 7$  В и т.д. Другими словами, последовательность величин напряжений, накладываемых на образец, была следующей: 1, 8, 1, 7 В... Подобный же эксперимент проведен при другой последовательности напряжений, прикладываемых к образцу 9, 3, 9, 4 В... (рис. 4,  $b$ ). На основании этих двух экспериментов построена зависимость  $R(V)$  для стабильных значений  $R$ , т.е. при  $t \sim 10$  min (рис. 5). Рисунок показывает, что вид зависимости  $R(T)$  для обоих экспериментов один и тот же.

Результаты измерений сопротивления  $\text{LaMnO}_3$  в интервале температур 200–290 К качественно не отличаются от изложенных. Ниже  $T = 200$  К зависимости  $R(t)$  не наблюдалось.

”Диффузионные” времена установления стабильного электросопротивления могли бы заставить предположить влияния ионной проводимости, образования двойного диффузионного слоя в области контактов. Ионная проводимость характерна для большинства диэлектриков со структурой перовскита, она существует и в  $\text{LaMnO}_3$  [13]. Поэтому мы повторили эксперименты на переменном токе: в этом случае время установления стабильного тока в описанных выше экспериментах на несколько порядков превышает время изменения полярности приложенного к образцу напряжения на проти-



**Рис. 5.** Стабильные величины сопротивления  $R$  при различных приложенных напряжениях  $U$  ( $T = 290$  К).  $a$  — при увеличении напряжения,  $b$  — при уменьшении напряжения.

воположную. В результате мы получили кривые  $R(t)$  совершенно аналогичные рис. 2–4. Кроме того, вместо серебряных электродов напыляли медные и повторяли эксперименты, однако изменение материала электродов также никак не повлияло на ход временных кривых. Таким образом, наблюдаемый эффект не может быть объяснен направленной диффузией ионов в электрическом поле.

Отметим, что все описанные кривые могли бы быть объяснены просто процессом установления температуры из-за выделения в полупроводниковом образце при прохождении тока джоулева тепла. Однако из сопоставления наблюдаемых величин изменения тока с температурной зависимостью сопротивления образца (она носит активационный характер с энергией активации  $\approx 0.17$  eV) видно, что температура образца должна была бы при этом меняться на 10–15 К. В то же время термопарой, закрепленной на образце, не зафиксировано изменения температуры при пропускании тока.

Наконец, существуют экспериментальные данные [14] о том, что протекание низкочастотного электрического тока через образцы  $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$  приводит к изменению их электрических свойств (изменяется СВЧ проводимость). Природа явления неизвестна, но авторами предложена качественная интерпретация на основе концепции о разделении магнитных фаз в образце. Поэтому нельзя исключить, что наблюдаемые нами релаксационные кривые тоже связаны с влиянием протекающего тока на магнитную однородность  $\text{LaMnO}_3$ .

Таким образом, при исследовании электрических и магнитных свойств монокристаллов  $\text{LaMnO}_3$  обнаружен релаксационный характер установления тока в образцах при приложении к ним постоянного или переменного электрического напряжения. Нам не удалось найти непротиворечивого объяснения полученных экспериментальных кривых. Дальнейшие исследования должны показать, является ли наблюдаемый эффект еще одним проявлением характерной для перовскитовых манганитов сложной связи между носителями тока и магнитной подсистемой или специфическим следствием каких-то других причин.

## Список литературы

- [1] S. Jin, T.H. Tiefel, M. McCormack, R.A. Fastnacht, R. Ramesh, L.H. Chen. *Science* **264**, 413 (1994).
- [2] Э.Л. Нараев. *УФН* **166**, 833 (1996).
- [3] O. Iglesias, F. Badida, A. Labarta, L. Balsells. *J. Magn. Mater.* **140–144**, 399 (1995).
- [4] L.M. Fisher, A.V. Kalinov, S.E. Savel'ev, I.F. Voloshin, A.M. Balbashov. *J. Phys.: Cond. Matter.* **10**, 9769 (1998).
- [5] E.O. Wollan, W.C. Koehler. *Phys. Rev.* **100**, 545 (1955).
- [6] G. Matsumoto. *J. Phys. Soc. Jpn.* **29**, 606 (1970).
- [7] R. Pauthenet, C. Veygret. *J. Phys. (Paris)* **31**, 65 (1970).
- [8] C. Zener. *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
- [9] J.B. Goodenouf, A. Wold, R.J. Arnett, N. Menyuk. *Phys. Rev.* **124**, 373 (1961).
- [10] A. Urishibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura. *Phys. Rev.* **B51**, 14 103 (1995).
- [11] А.М. Балбашов, М.К. Губкин, В.В. Киреев, О.К. Мельников, Т.М. Перекалина, С.В. Пушко. *ЖЭТФ*, в печати.
- [12] V.Yu. Ivanov, V.D. Travkin, A.A. Mukhin, S.P. Lebedev. *J. Appl. Phys.* **83**, 7180 (1998).
- [13] M.S. Islam, M. Cherry. *Solid State Ionics* **97**, 33 (1997).
- [14] Н.В. Волков, Г.А. Петраковский, К.А. Саблина, С.В. Коваль. *ФТТ* **40**, 2007 (1999).