

PACS: 81.30.Kf, 71.27.+a, 71.38.+i, 75.50.Cc

А.И. Дьяченко, Д.И. Бойченко, В.Ю. Таренков

ЭФФЕКТЫ МАРТЕНСИТА В КОНТАКТАХ С МАНГАНИТАМИ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 25 декабря 2007 года

Показано, что гистерезис вольт-амперных характеристик (ВАХ) в контактах металл–манганит объясняется мартенситным превращением поверхности манганита в долгоживущую метастабильную фазу.

Введение

Колоссальное магнитосопротивление в манганитах (КМС) имеет перспективу широкого практического применения [1,2]. Так, в 2007 г. Albert Fert и Peter Grünberg получили Нобелевскую премию по физике за открытие эффекта гигантского магнитосопротивления, позволившего радикально увеличить плотность записи информации на магнитных дисках. Однако явление КМС изучено далеко не полностью [3]. В частности, еще не найден консенсус относительно самой природы КМС [4]. Это значительно осложняет исследование недавно обнаруженных гистерезисных эффектов в тонких пленках и микроконтактах металла с манганитами [5–24], интерес к которым подогревается открывающейся перспективой создания нового класса быстродействующих устройств.

Гистерезис ВАХ в контактах металл–перовскит наблюдается как при низких, так и при комнатных температурах, причем проводимость контакта (пропорциональная проводимости перовскита) может меняться в десятки раз [5–24]. Согласно фазовой диаграмме манганитов [25,26] такие изменения проводимости возможны при незначительной вариации состава кислорода на границе металл–перовскит, которая приводит к соответствующему уменьшению или увеличению концентрации дырок. Поэтому среди моделей, объясняющих гистерезис ВАХ контактов типа $\text{Ag-La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, а также в контактах с купратами, наиболее популярна модель, в которой большое электрическое поле, сосредоточенное в окрестности микроконтакта, приводит в этой области к диффузии ионов кислорода [7,9,27]. В результате сопротивление контакта увеличивается, когда к металлу приложен большой отрицательный потенциал (ионы кислорода O^{2-} уходят от интерфейса, тогда концентрация дырок падает), и, наоборот, при положительном потенциале сопротивление

контакта падает, так как ионы кислорода диффундируют в сторону металла, а тогда концентрация дырок растет. Однако, как показал эксперимент [7], эта модель требует аномально большой скорости диффузии кислородных ионов, на пять порядков величины превышающей теоретические оценки.

В настоящей работе показано, что наблюдаемые в контактах с перовскитами гистерезисные явления можно объяснить, не привлекая медленные процессы диффузии кислорода.

1. Природа эффекта гистерезиса в контактах с манганитами

Как известно [25,26,28–33], проводимость манганитов может сильно изменяться даже при малых подвижках ионов кислорода, происходящих в пределах элементарной ячейки кристалла. При этом существенную роль играют искажения Mn–O–Mn-связей и деформационные поля, которые в перовскитах типа $A_{1-x}A'_xMnO_3$ характеризуются известным фактором толерантности [28–30]:

$$tol = \langle d_{A-O} \rangle / \sqrt{2} \langle d_{Mn-O} \rangle.$$

Здесь A – трехвалентный редкоземельный ион (La, Y, Pr); A' – двухвалентный щелочной ион (Ca, Sr, Ba); $\langle d_{A-O} \rangle$ и $\langle d_{Mn-O} \rangle$ – средние расстояния от иона кислорода до катионов соответственно A (A') и Mn. Фактор tol характеризует несоответствие размеров, которое возникает, когда ионы на узлах A' слишком малы, чтобы заполнить пространство в трехмерной сети октаэдров MnO_6 . В идеальной кубической структуре перовскита фактор толерантности $tol = 1$. Эксперимент показывает [28,31,32], что при $tol < 1$ октаэдры MnO_6 предпочитают наклоняться и вращаться так, чтобы ионы кислорода смещались в сторону «пустого» пространства около A' (или A)-ионов. При этом расстояние между ионами Mn меняется незначительно, в основном искажаются (изгибаются) Mn–O–Mn-связи [28,29]. На рис. 1 большими стрелками показаны возможные направления смещений кислорода в Mn–O–Mn-цепочках, малыми темными стрелками – направления искажений, вызванных эффектом Яна–Теллера, которые в однородном металлическом состоянии манганита носят коллективный характер и поэтому незначительны [33].

С ростом фактора толерантности tol монотонно уменьшается удельное сопротивление ρ манганита [28]. То есть для уменьшения ρ в области контакта металл–манганит необходимы действия, эффективные возрастанию фактора толерантности, а это такие искажения решетки перовскита, которые направлены к «спрямлению» Mn–O–Mn-связей, что делает решетку «более кубической». В кубической же структуре даже диэлектрик $LaMnO_3$ становится металлом [34–37]. Понятно, что если не меняется состав, то такие искажения решетки манганита возможны только для его метастабильного (напряженного) состояния, что способствует проявлению кооперативных эффектов, которые, в свою очередь, приводят к фазовому расслоению в нано- и микромасштабах [38–40]. Аналогичные напряженные состояния возникают на поверхности манганита при инъекции зарядов высокой энергии в контактах металл–манганит.

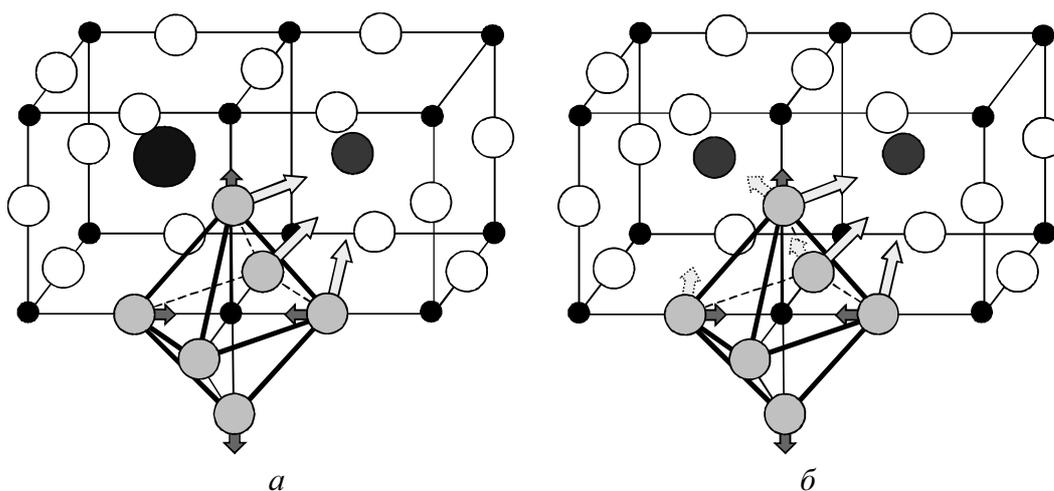


Рис. 1. Направления смещений ионов кислорода в октаэдрах MnO_6 (стрелки) в структуре перовскита, вызванные различием радиусов ионов допантов в центрах кубов: *a* – размеры соседних катионов отличаются, *б* – совпадают, что приводит к неопределенности (и к фрустрациям)

В этих областях подвижки ионов кислорода ограничены элементарной ячейкой кристалла, процесс перестройки структуры имеет упорядоченный кооперативный характер, а на границе между перестраиваемой областью и остальным объемом перовскита возникают внутренние напряжения. В совокупности подобными характеристиками обладают мартенситные превращения [41,42].

Анализ экспериментальных данных [5–24] показывает, что движущим механизмом, заставляющим смещаться ионы кислорода в контактах металл–перовскит, является не электрическое поле, а приложенный к контакту потенциал $e|V|$, благодаря которому носители заряда приобретают избыточную энергию $\Delta E = e|V|$ на интерфейсе. Для электронов эта энергия достигается при положительном напряжении (рис. 2,*a*), а для дырок – при отрицательном напряжении на металле (рис. 2,*б*). При дефиците кислорода на поверхности манганита имеются кислородные вакансии [43–45], способные захватывать электроны проводимости (что напоминает [7] известные *F*-центры [46]). Если при захвате вакансией электрона избыточная энергия удовлетворяет условию $\Delta E = e|V| > E_a$, где E_a – энергия активации для иона кислорода, то становится возможным перескок кислорода в соседнюю ячейку (рис. 3), что, с учетом кооперативных эффектов [38–40], характерных для мартенситного перехода, и приводит к гистерезису ВАХ. В разд. 2 показано, что гистерезисные явления возможны и при отсутствии кислородных вакансий – достаточно того, что в манганите всегда имеются флуктуационные скопления допантов [33,47], способные захватывать дырки. Например, для манганита $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ при $x = 1/3$ вероятность того, что рядом окажутся две ячейки, в центре которых расположены ионы Ca^{2+} , равна $P = 1 - (1 - x)^6 = 0.91$, т.е. «двоенными» оказывается большинство допантов. Это приводит к явлению «фрустрации» (см. рис. 1) и к возможности захвата дырок на подобных

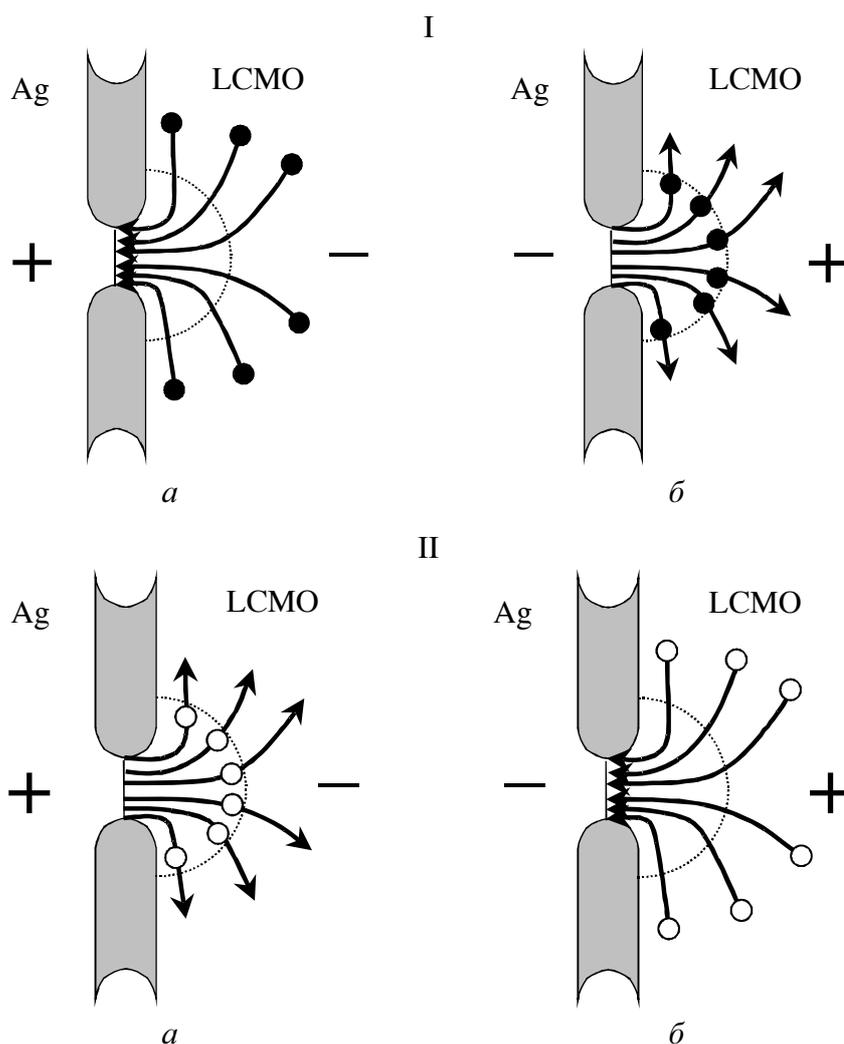


Рис. 2. Концентрация линий тока электронов (●, I) и дырок (○, II) в окрестности контакта Ag–LCMO при положительном (*a*) и отрицательном (*б*) потенциалах на инжекторе Ag. Только в случаях I, *a* для электронов и II, *б* для дырок энергия $e|V|$ набирается на интерфейсе контакта. Пунктир – область концентрации электрического поля

флуктуациях допантов. Такие процессы захвата имеют случайный характер, но в результате кооперативного процесса образования мартенсита проводимость контакта увеличивается. Причем в отличие от «кислородного» варианта гистерезиса при «дырочном» сценарии рост проводимости контакта должен наблюдаться не при плюсе, а при минусе на инжекторе (см. рис. 2 и разд. 3).

В микроконтактах (а правильнее сказать – наноконтактах размером $\sim 100\text{--}1000 \text{ \AA}$) реализуется сильная концентрация тока на границе раздела (интерфейсе) металл–манганит (рис. 2). В этом же районе концентрируется электрическое поле, приложенное к контакту [48]. В большинстве работ, посвященных гистерезису ВАХ в микроконтактах с манганитами, предполагается, что именно это поле обеспечивает диффузию вакансий ионов кислорода в окрестности интерфейса, что и приводит к изменению сопротивления

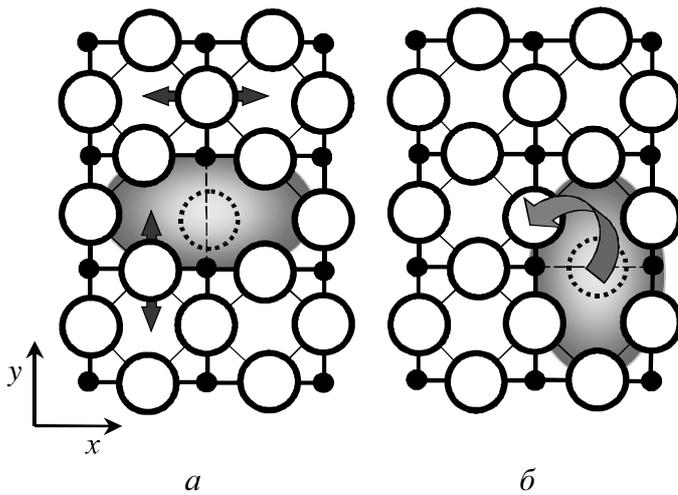


Рис. 3. Вакансия в решетке перовскита (а) и ее динамика (б) после захвата электрона с избыточной энергией $\Delta E > E_a$ (направление смещения кислорода показано изогнутой стрелкой). Большие кружки – ионы кислорода, маленькие – ионы Mn, не показаны катионы La и Ca (масштабы не соблюдены)

микроконтакта [7,9]. Действительно, электрическое поле искажает потенциальную яму, в которой локализована вакансия (ион) кислорода (рис. 4), где E_a – соответствующая энергия активации. Но это искажение незначительное [49]. Так, для контакта диаметром D при напряжении V потенциальный барьер для вакансии понижается на величину порядка $\delta V \sim eVa_0/D$, где a_0 – постоянная решетки манганита. При характерных величинах $D \sim 400 \text{ \AA}$ и $a_0 \approx 4 \text{ \AA}$ получаем $\delta V \sim E_a a_0/D = 0.01E_a$, т.е. даже при $eV \approx E_a \approx 1 \text{ eV}$ [50] электрическое поле на поверхности контакта сравнительно мало и поэтому не «вышибает» вакансию из потенциальной ямы, а может только способствовать миграции вакансий кислорода.

Однако вакансия покидает потенциальную яму (рис. 4), если есть дополнительное возмущение (вертикальная стрелка), которое придает ей энергию, превышающую E_a . Когда такое возмущение создается тепловым движением ионов, частота перескоков ω_a вакансии задается изменением свободной энергии

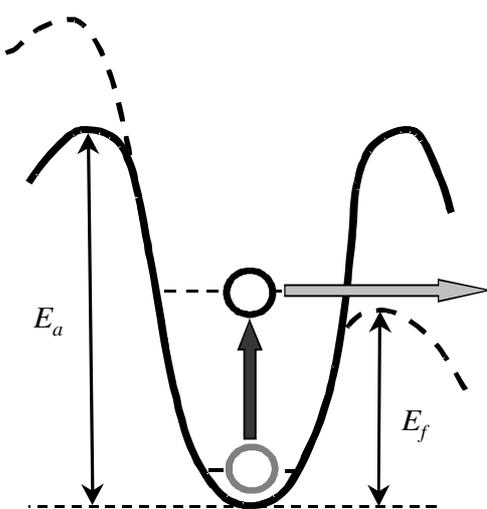


Рис. 4. Изменение рельефа потенциальной ямы для кислородной вакансии под влиянием электрического поля

$\Delta G = E_a - T\Delta S$, $\omega_a = \nu_0 \exp(-E_a/kT)$ [51]. Здесь эффективная частота $\nu_0 \sim \nu \exp(\Delta S/k_B)$ (ν – характерная фононная частота), а соответствующая «энтропия активации перемещения» ΔS обусловлена локальными искажениями решетки в активационном объеме Ω_a , а также макроскопическим полем упругих напряжений, созданных вне малой области Ω_a . Понятно, что при условиях $kT, \delta V \ll E_a \sim 1 \text{ eV}$ электрическое поле незначительно влияет на скорость тепловой диффузии вакансий. А в манганитах даже при комнатной температуре это достаточно медленный процесс [7].

Ситуация меняется радикально, если необходимую энергию для активации процесса миграции вакансии (вертикальная стрелка на рис. 4) могут передать «горячие» носители заряда. При этом наиболее существенной является область контакта, где энергия носителей достигает максимальных значений. Так, электроны достигают максимальной энергии на интерфейсе при положительном потенциале на металле (см. рис. 2,а) и поэтому могут вызвать перестройку вакансий кислорода в этой области. Дырки же достигают максимальной энергии на интерфейсе при отрицательном потенциале на металле (рис. 2,б). Дырки не захватываются на кислородные вакансии, но могут сильно взаимодействовать со скоплениями допантов [33,52,53], что также может приводить к гистерезису ВАХ контактов с манганитами.

Рассмотрим вначале механизм передачи избыточной энергии от горячих электронов на кислородную вакансию. В проводимости манганитов первостепенное значение имеют цепочки Mn–O–Mn (рис. 3) [25,26,28,33]. Анализ экспериментальных работ [5–24] показывает, что наиболее сильный гистерезис ВАХ контактов металл–манганит, сохраняющийся и при комнатной температуре, достигается, когда на поверхности манганита имеются вакансии кислорода. Вакансия кислорода возникает при разрыве Mn–O–Mn-цепочки (рис. 3,а), причем недостаток отрицательного заряда ($\sim 2e$) приводит к образованию заряженного комплекса (напоминающего «*F*-центр» [46]), способного захватывать до двух электронов [7]. На рис. 3,а маленькими стрелками показаны возможные направления возмущений Mn–O–Mn-связей при захвате электрона на подобный «*F*-центр». При этом если энергия электрона достаточно велика, то такой захват и приводит к миграции вакансии (рис. 3,б), а фактически – к перескоку одного из ближайших атомов кислорода на место вакансии.

Действительно, на атомарном уровне процесс диффузии вакансии кислорода напоминает химическую реакцию, основной вклад вносит группа ионов, ближайшая к вакансии, – так называемый «активированный комплекс» (аналог реакционного комплекса в физической химии [54], на рис. 3 это группа ионов и соответствующих MnO₆-октаэдров на границе вакансии). Такой комплекс и определяет высоту потенциального барьера E_a для диффузии вакансии в конфигурационном пространстве энергии $E(q, q_a)$ (рис. 5) [51,55]. Число степеней свободы в активированном комплексе велико, поэтому его можно рассматривать как макроскопическую систему, для которой оправдано применение статистических соотношений. Активационный комплекс всегда имеет хотя бы одну степень свободы q_a (ее также называют «координатой реакции»), движение вдоль которой приводит к диффузии вакансии (рис. 5). Для перескока вакансии в соседнее равновесное состояние (см. рис. 3,б) необходимо, чтобы электрон, разогнавшийся в электрическом поле контакта (см. рис. 2,а) и попавший на активированный комплекс, передал ему свою избыточную энергию $\Delta E = eV \geq E_a$. В таком случае есть достаточно высокая вероятность того, что упругая энергия решетки, возникшая

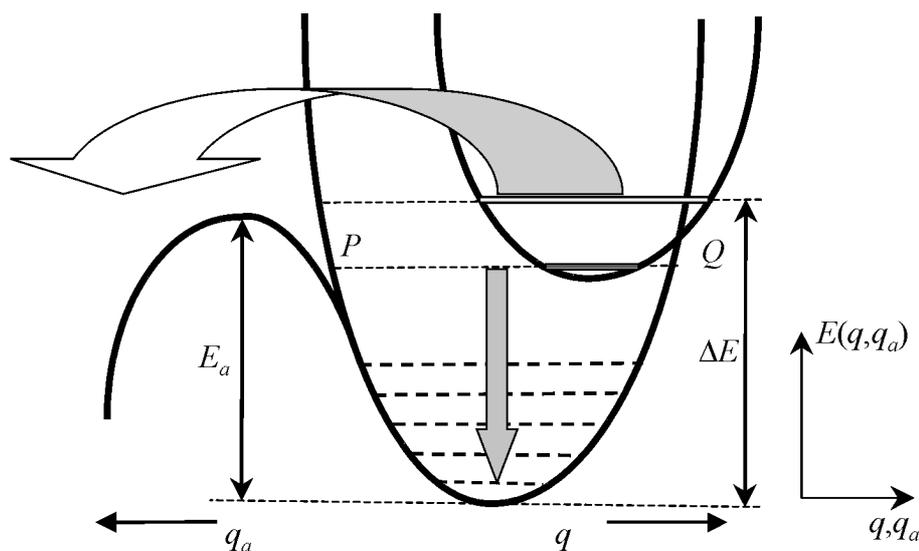


Рис. 5. Схема переброса иона кислорода через потенциальный барьер высотой E_a . $E(q, q_a)$ – энергия комплекса «вакансия + окружение» как функция конфигурационных координат q, q_a . Если энергия возбуждения комплекса $\Delta E < E_a$, то система осциллирует между точками P и Q , отдавая энергию ΔE фононам. При $\Delta E > E_a$ появляется возможность выхода комплекса в направлении координаты реакции q_a . В реальном пространстве это соответствует скачку иона кислорода (рис. 3)

при деформации комплекса (рис. 5), проявится в направлении координаты реакции q_a [55]. В этом направлении энергия «активированного комплекса» $E(q, q_a)$ имеет седловую точку, тогда как в других направлениях $\{q\}$ конфигурационного пространства система сохраняет колебательные степени свободы. После ряда таких колебаний комплекс получает возможность для реализации диффузного скачка вакансии (на рис. 3,б этот процесс изображен изогнутой стрелкой). Разумеется, имеется также возможность для непосредственной релаксации энергии комплекса с излучением фононов [55] (стрелка вниз на рис. 5). Но такие процессы приводят только к разогреву контакта. В реальном пространстве «координате реакции» q_a соответствует угол поворота Mn–O-«гантели» в сторону вакансии кислорода. При повороте на 90° на место вакансии становится ион кислорода, соответственно вакансия «переместилась» на место, занимаемое ранее этим ионом (см. рис. 3,в). Заметим, что всего имеется 6 подвижных Mn–O-«гантелей», окружающих «F-центр» (рис. 3,а), и соответственно 6 вариантов для перескока вакансии кислорода. Но, как показано ниже, в макроскопической системе не все эти варианты оказываются эквивалентными, а гистерезис ВАХ возникает не только потому, что горячие электроны заставляют диффундировать вакансию, но еще и потому, что при образовании мартенсита система как целое стремится увеличить проводимость контакта.

2. Механизмы, управляющие Mn–O–Mn-связями

Как отмечалось в разд. 1, в манганитах всегда имеются флуктуационные скопления допантов, например два допанта (см. рис. 1) могут оказаться ря-

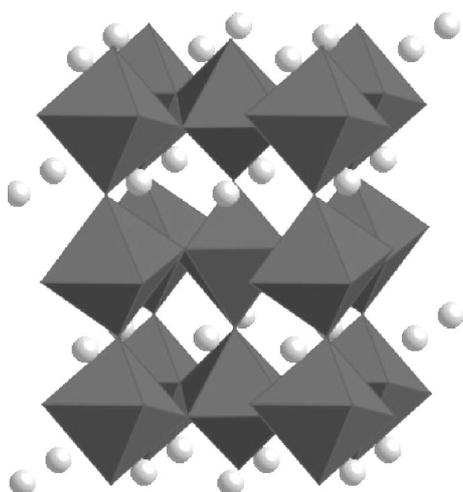


Рис. 6. Схема структуры перовскита LCMO с выделенными октаэдрами MnO₆. Кружки отображают катионы La³⁺ и Ca²⁺ (масштабы не соблюдены)

дом с вероятностью $P = 0.91$. В результате большинство кислородных MnO₆-октаэдров стоит перед проблемой выбора допанта, в сторону которого реализуется наклон октаэдра, а фактически, в сторону которого искажутся Mn–O–Mn-связи (рис. 1,б) [29,30]. Эта проблема осложняется тем, что в структуре манганитов движение одного из MnO₆-октаэдров неизбежно влияет на положение других, «шарнирно» (через ион кислорода) связанных с ним других октаэдров (рис. 6) [33]. В результате два варианта изгиба Mn–O–Mn-связей (в сторону иона меньшего радиуса) оказываются не вполне эквивалентными (рис. 7), а система в целом приобретает макроскопически большое число метастабильных состояний. Разумеется, в равновесном

состоянии система стремится скоординировать изгибы Mn–O–Mn-связей так, чтобы получить минимум свободной энергии. При этом вариация локальных изгибов Mn–O–Mn-связей согласуется с возникающими полями кулоновских сил и упругих напряжений, а также с соответствующими деформациями (поворотами) орбиталей. Суммарный эффект всех подобных источников деформаций Mn–O–Mn-связей характеризуется фактором толерантности tol [25,28,30,33].

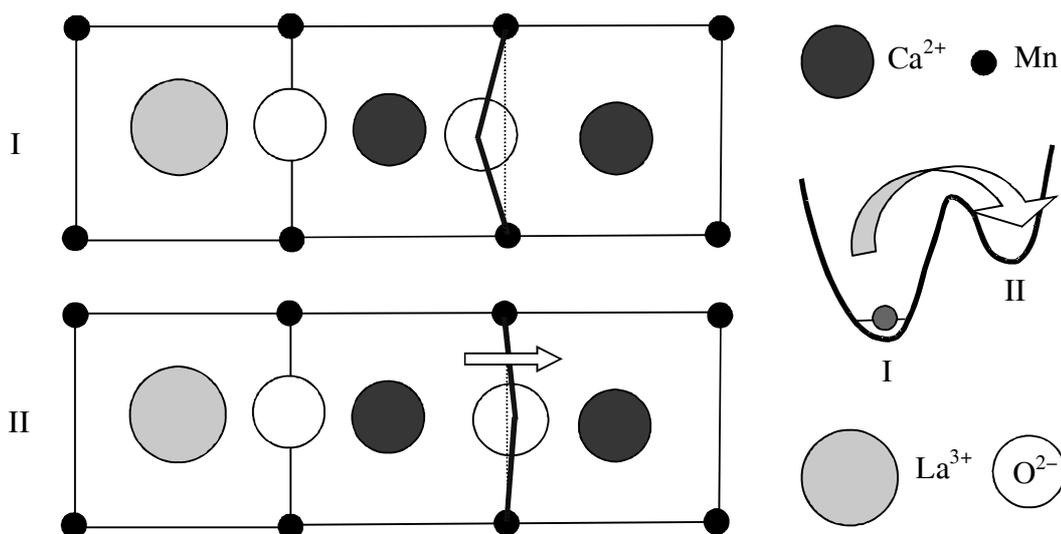


Рис. 7. Варианты искажения связей Mn–O–Mn при соседстве катионов одного размера: I – соответствует локальному минимуму энергии, II – метастабильному состоянию

Захват «горячих» дырок на флуктуационные скопления допантов также переводит систему MnO_6 -октаэдров в неравновесное состояние, когда становятся возможными переключения Mn-O-Mn -связей из стабильных состояний в метастабильные (рис. 7). Процесс передачи энергии дырок на скопление допантов можно представить схемой, приведенной на рис. 5, где активированный комплекс состоит из MnO_6 -октаэдров ближайшего окружения допантов (см. рис. 1, б), а «координатой реакции» является угол Mn-O-Mn -связи. Как и в разд. 1, координата q характеризует упругие искажения решетки. При достижении на контакте порогового напряжения $e|V| > E_a^*$ (где E_a^* соответствует высоте потенциального барьера, разделяющего состояния I и II, рис. 7), появляется возможность изгиба Mn-O-Mn -связи в сторону метастабильного состояния II, когда энергия комплекса несколько выше. Возникновение подобных метастабильных искажений Mn-O-Mn -связей неизбежно сопровождается дальнедействующими полями упругих напряжений [28–30], в свою очередь, способствующих переходам других Mn-O-Mn -связей в метастабильные состояния. Более того, в процессе релаксации возбужденного состояния активированного комплекса по схеме рис. 5 система испускает фононы, что способно вызвать коллективный лазерный процесс – явление, хорошо известное в теории мартенситных переходов [56,57]. В таком случае переход в метастабильную фазу мартенсита приобретает лавинообразный характер, что отражается скачком тока на ВАХ контакта.

Таким образом, инжекция носителей может перевести систему MnO_6 -октаэдров в метастабильное неравновесное состояние как при смещениях вакансий кислорода (см. рис. 3), так и при перестройке направлений изгибов Mn-O-Mn -связей (рис. 7). Если предположить, что при таком переходе сохраняются соотношения линейной неравновесной термодинамики, то движущей силой перехода является стремление системы снизить производство внутренней энтропии [58]. Иными словами, система стремится согласовать степени свободы Mn-O-Mn -связей и возникающие при этом упругие поля так, чтобы снизить диссипацию энергии в токовом режиме. Это означает, что неравновесное состояние манганита, образующееся в результате инжекции носителей с энергией: $\Delta E > E_a, E_a^*$, должно иметь более высокую проводимость (более высокий фактор толерантности tol), чем равновесное состояние, возникающее при медленном охлаждении манганита. То есть при образовании мартенсита на интерфейсе контакта металл–манганит проводимость контакта возрастает.

Устойчивый гистерезис ВАХ возникает тогда, когда время жизни образовавшегося неравновесного состояния поверхности манганита намного превышает время релаксации отдельных метастабильных состояний (типа изображенного на рис. 7, II). Если бы такие метастабильные состояния релаксировали *независимо друг от друга*, то согласно приведенной выше формуле $\tau_0 \sim \tau \exp(\Delta S/k_B)$ [51] их время жизни при комнатной температуре и высоте разделяющего барьера $E_a = 0.4 \text{ eV}$ составило бы всего несколько минут. Од-

нако на устойчивых ветвях ВАХ релаксация неравновесной фазы мanganита происходит в течение года [7]. А это говорит о том, что такая релаксация имеет коллективный характер. Иными словами, отдельные, не согласованные между собой переключения состояний Mn–O–Mn-связей, возникающие под действием тепловых флуктуаций, не могут разрушить устойчивого состояния мартенсита, равно как и несогласованные переключения Mn–O–Mn-связей под влиянием инжекции носителей не могут привести к образованию мартенсита. Объясняется это тем, что состояния мартенсита и матрицы (т.е. равновесного состояния мanganита) имеют близкие энергии, но принадлежат к бесконечно удаленным друг от друга точкам фазового пространства. Такая ситуация, характерная для спиновых стекол [59], проиллюстрирована на рис. 8, где схематически показаны процессы дробления фазового пространства для системы Mn–O–Mn-связей по мере снижения температуры (светлые стрелки) или образования неравновесной фазы при инжекции носителей с энергией ΔE (темные стрелки). Прямые линии, исходящие из точек ветвления дерева, демонстрируют различные альтернативные возможности развития фазового состояния системы. Высоким температурам (или значениями ΔE) соответствует вершина рисунка, когда система легко блуждает по различным состояниям, поэтому имеется всего несколько альтернативных состояний (т.е. состояний, в которые система может релаксировать с равной вероятностью). Но по мере понижения температуры (или ΔE) каждое из образовавшихся ранее состояний, в свою очередь, приобретает альтернативные возможности реализации распределения парных позиций Mn–O–Mn-связей и т.д. Как видим (рис. 8), каждый последующий шаг выбора состояния системой зависит от предыстории, поскольку искажения потенциальных ям для

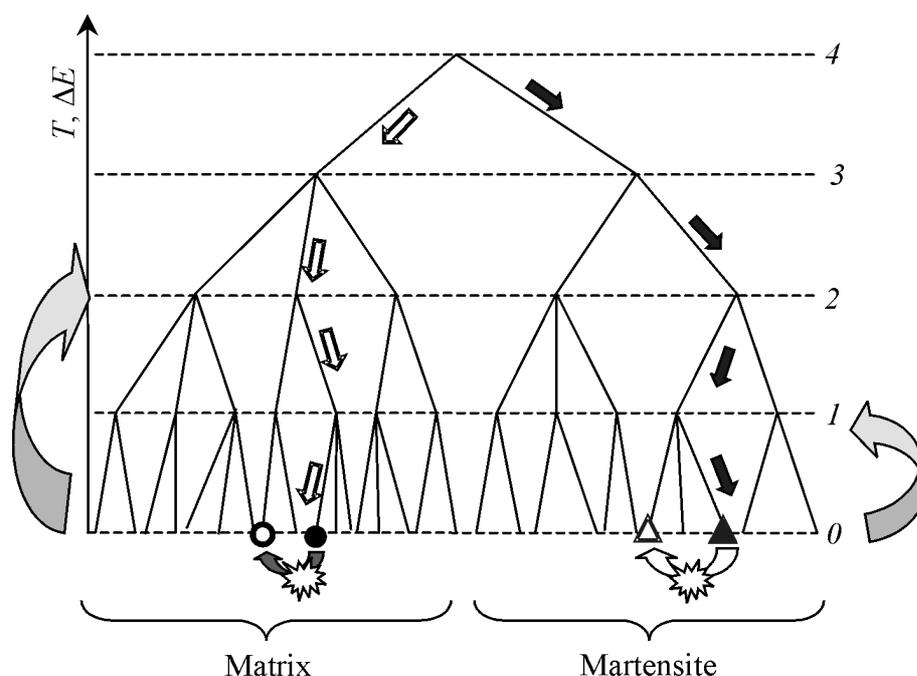


Рис. 8. Иерархическое дерево состояний мanganита

Mn–O–Mn-связей определяются случайными деформационными полями, которые, в свою очередь, зависят от реализации предыдущих переключений Mn–O–Mn-связей. В результате при снижении температуры система Mn–O–Mn-связей «конденсируется» в одно из макроскопически большого множества возможных состояний иерархического дерева (черный кружок на рис. 8). Рядом (по энергии и проводимости σ) расположено другое, практически эквивалентное (по энергии и структуре манганита) состояние, отмеченное светлым кружком. Однако для того, чтобы фазовое состояние системы перебраться из положения (●) в положение (○), необходимо нагреть систему до уровня 2, что показано светлой фигурной стрелкой. То есть прямой процесс, показанный темной стрелкой, имеет очень малую вероятность.

Процесс образования мартенсита иллюстрирует правая сторона рис. 8 (темные стрелки). Это явление направляется стремлением системы минимизировать производство внутренней энтропии, в результате при образовании мартенсита система сразу же выбирает в фазовом пространстве траекторию, отличную от любого процесса термического охлаждения системы. После иницированного инъекцией горячих электронов выхода системы на стартовую позицию 4 (что при $e|V| > E_a$, $E_a^* > 0.4 \text{ eV} \approx 4600 \text{ K}$ соответствует сильному локальному разогреву «структуры Mn–O–Mn-связей») система быстро остывает до температуры окружающей среды (темный кружок на уровне 0). Образовался мартенсит, который может оставаться в устойчивом состоянии очень долго. Например, для переключения состояния мартенсита из позиции (▲) в позицию (Δ) необходимо разогреть его до уровня 1, а для перевода мартенсита в состояние матрицы (уровень 4) температура разогрева должна соответствовать величине $E_a^* \geq 5000 \text{ K}$, что намного превышает комнатную температуру. Поэтому даже при комнатной температуре флуктуации могут заставить систему блуждать между состояниями типа (▲) и (Δ), но она все равно остается в фазе мартенсита (не перейдет на левую часть иерархического дерева состояний рис. 8).

3. Эксперимент

Задачей проведенных в данной работе экспериментальных исследований было проверить возможность появления гистерезиса ВАХ контактов с манганитами, на поверхности которых вакансии кислорода практически отсутствуют. В этом случае, как показано в разд. 2, гистерезис ВАХ также может возникать благодаря взаимодействию дырок и флуктуационных скоплений допантов. А поскольку в микроконтактах дырки приобретают максимальную энергию при отрицательном потенциале на металле (см. рис. 2,б), то и переход в низкопроводящую мартенситную фазу должен наблюдаться в этой полярности потенциала.

Микроконтакты серебро–монокристалл манганита создавали по методике, подробно изложенной ранее [60]. Отбирали контакты с ярко выраженным гистерезисом ВАХ. Во всех случаях, когда манганит $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$

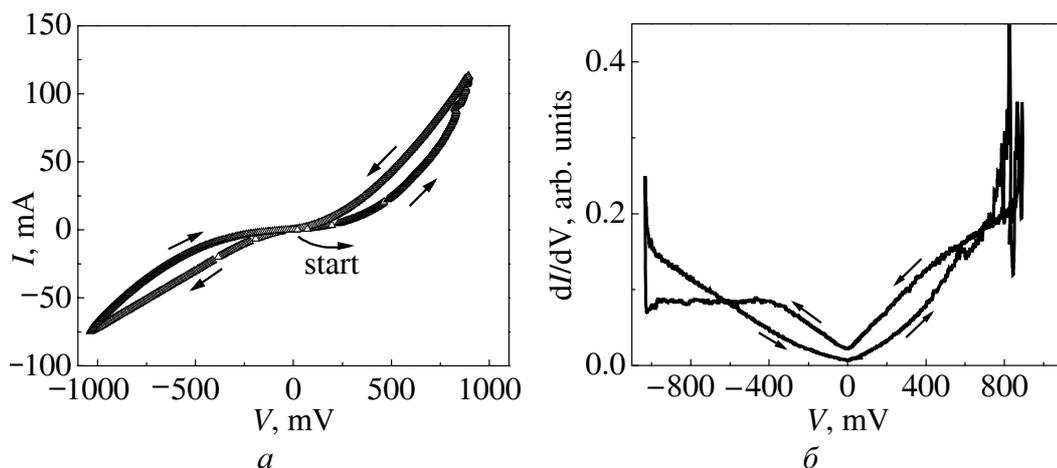


Рис. 9. Гистерезис ВАХ (а) и проводимость dI/dV (б) контакта Ag-LCMO

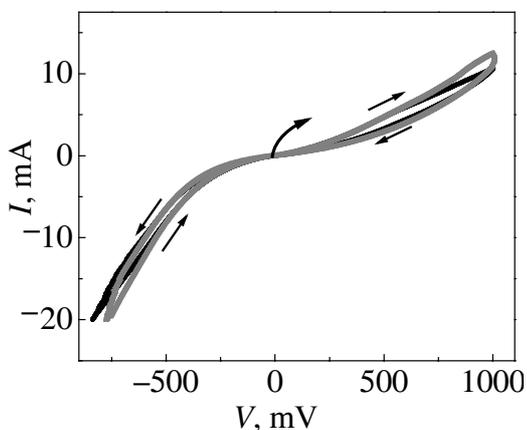


Рис. 10. Влияние магнитного поля на гистерезис ВАХ контакта Ag-LCMO: ● – $H = 0$, ▲ – $H = 5$ Т

демонстрировал температуру перехода металл–диэлектрик $T_C \approx 270$ К, переход контактов к низкоомному состоянию наблюдался при отрицательном потенциале на металлическом электроде. Примеры соответствующих ВАХ микроконтактов приведены на рис. 9 и 10, причем последний демонстрирует, что даже магнитные поля в 5 Т кардинально не меняют характер гистерезиса ВАХ. Это доказывает, что наблюдаемый гистерезис не связан с подстройкой магнитной подсистемы манганита. Гистерезис ВАХ появлялся, начиная с напряжений $e|V| = 400\text{--}450$ meV, что характеризует высоту E_a^* потенциального барьера, разделяющего равновесные и метастабильные положения Mn–O–Mn-цепочек, а фактически – MnO₆-октаэдров (см. рис. 1 и 7). При переходе в низкоомное состояние наблюдалось также скачкообразное изменение проводимости контактов, иногда приобретающее регулярный характер (рис. 9), что, скорее всего, объясняется известным стремлением мартенситов к формированию плоских, близких по размерам структур [41,42].

Согласно рис. 9,а для формы ВАХ контактов характерна зависимость $I \propto |V|^\gamma$, где параметр $\gamma = 1.6$ для высокоомного состояния манганита, а $\gamma = 0.8$ – для низкоомного (это значение ближе к ожидаемому $\gamma \approx 0$ для обычного металла). Контакты, ВАХ которых приведены на рис. 9, 10, демонстрировали также «эффект памяти», т.е. устойчивое низкоомное состояние поверхности манганита после набора и сброса потенциала на металле. При приложении к контакту потенциала умеренной величины $|V| \leq 0.3$ V < E_a^* состояние контакта в низкоомной фазе практически не менялось. Аналогичная устойчивость

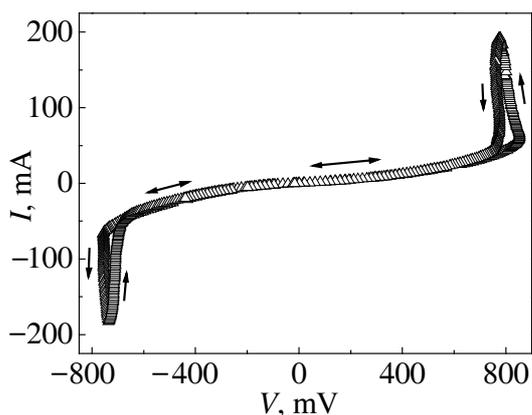


Рис. 11. ВАХ контакта Ag-LCMO с «вертикальными» гистерезисными участками, $T = 4.2$ К

наблюдалась и для высокоомной ветви ВАХ. Как показано выше, такая устойчивость неравновесной фазы манганита обусловлена кооперативным эффектом фазового перехода интерфейса контакта в состояние мартенсита.

Однако встречались и контакты, для которых эффект памяти отсутствовал (рис. 11) вплоть до напряжений $|V| \leq 0.5$ В. При напряжениях выше этих значений начинал проявляться гистерезис. Такие контакты демонстрировали практически линейный характер I - V -зависимости, тогда как для контактов с эффектами памяти ВАХ всегда имела ярко выраженный нелинейный характер $I \propto |V|^y$ (см. рис. 9, 10). Отсутствие эффекта памяти говорит о том, что в данном случае перестроенное под влиянием тока состояние манганита имеет очень малый фазовый объем. То есть в системе не возникают макроскопические кооперативные эффекты. Например, инжекция тока вызывает переключение редких слабо взаимодействующих вакансий кислорода в тонкой (возможно, диэлектрической) прослойке на поверхности купрата [61]. Однако такое предположение еще требует проведения дополнительных исследований.

Результаты, полученные нами на манганите $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 1/3$) показывают, что фазовая диаграмма манганитов [25,26,30], согласно которой состав с $x = 1/3$ является при низких температурах однородным ферромагнитным металлом, недостаточна для интерпретации неравновесных явлений. В частности, благодаря образованию метастабильных фаз при бездиффузном процессе контакты металл-манганит могут менять сопротивление в десятки раз при полном сохранении микроскопического состава манганита.

Заключение

Проведенные в данной работе исследования гистерезиса ВАХ контактов металл-манганит, а также результаты [5–10] хорошо согласуются с моделью мартенсита – неравновесной метастабильной фазы, возникающей в результате бездиффузного процесса на поверхности манганита при инжекции тока. Характерный размер мартенситных включений порядка области концентрации тока, т.е. порядка диаметра контакта $D \sim 100$ – 1000 Å. Этот размер соответствует наименьшим «металлическим» и «диэлектрическим» каплям, наблюдаемым сканирующим туннельным микроскопом [10,62], а также проявляющимся в измерениях шумовых параметров манганитов [63]. Бездиффузный характер мартенситных фазовых переходов в микроконтактах объясня-

ет, в частности, наблюдаемые аномально большие скорости зарождения и исчезновения доменов высокопроводящей фазы [7]. Как известно, распространение мартенсита может происходить со скоростью звука v_s [41,42]. Тогда для характерного для микроконтактов размера возникающего домена $D \sim 100\text{--}1000 \text{ \AA}$ при $v_s \sim 10^5 \text{ cm/s}$ получаем время образования мартенсита $\tau = D/v_s \sim 10^{-11}\text{--}10^{-10} \text{ s}$, что на три порядка меньше наблюдаемых в [7] времен образования метастабильных доменов.

Вне настоящего анализа оказалась ситуация, когда ВАХ контактов не демонстрировала эффекта памяти, что наблюдается, например, при токовом разрушении орбитально (зарядово)-упорядоченных состояний [14,18,19,21, 22,25]. Однако, по всей вероятности, и в таких системах решеточные (кооперативные) эффекты играют значительную роль при образовании структур в микромасштабном диапазоне.

1. *A.B. Vedyaev*, УФН **172**, 1458 (2002).
2. *J. Žutić, S. Fabian, Das Sarma*, Rev. Mod. Phys. **76**, 323 (2004).
3. *E. Dagotto*, Science **309**, 257 (2005).
4. *C. Şen, G. Alvarez, E. Dagotto*, Phys. Rev. Lett. **98**, 127202 (2007).
5. *N.A. Tulina, S.A. Zver'kov, A. Arsenov, Y.M. Mukovskii, D.A. Shulaev*, Physica **C385**, 563 (2003).
6. *D.S. Shang, L.D. Chen, Q. Wang, W.Q. Zhang, Z.H. Wu, X.M. Li*, Appl. Phys. Lett. **89**, 172102 (2006).
7. *Y.B. Nian, J. Strozier, N.J. Wu, X. Chen, A. Ignatiev*, Phys. Rev. Lett. **98**, 146403 (2007).
8. *Н.А. Тулина, Л.А. Клинова*, ЖЭТФ **132**, 268 (2007).
9. *Н.А. Тулина*, УФН **177**, 1231 (2007).
10. *X. Chen, N.J. Wu, J. Strozier, A. Ignatiev*, Appl. Phys. Lett. **89**, 063507 (2006).
11. *D.E. Cox, P.G. Radaelli, M. Marezio, S-W. Cheong*, Phys. Rev. **B57**, 3305 (1998).
12. *A. Biswas*, Phys. Rev. **B63**, 184424 (2001).
13. *Y. Yuzhelevski, V. Markovich, V. Dikovskiy, E. Rozeberg, G. Gordetsky, G. Jung, D.A. Shulyatev, Ya.M. Mukavskii*, Phys. Rev. **B64**, 224428 (2001).
14. *V. Podzorov, B.G. Kim, V. Kiryukhin, M.E. Gershenson, S-W. Cheong*, Phys. Rev. **B64**, 140406 (2001).
15. *N.K. Pandey, R.P.S.M. Lobo, R.C. Budhani*, Phys. Rev. **B67**, 054413 (2003).
16. *V.G. Prokhorov, G.G. Kaminsky, V.A. Komashko, Y.P. Lee, A.I. Tovstolytkin, A.N. Pogorily*, ФНТ **28**, 1199 (2002).
17. *N.K. Pandey, R.P.S.M. Lobo, R.C. Budhani*, Phys. Rev. **B67**, 054413 (2003).
18. *A. Wahl, S. Mercone, A. Pautrat, M. Pollet, Ch. Simon, D. Sedmidubsky*, Phys. Rev. **B68**, 094429 (2003).
19. *J.S. Park, C.O. Kim, Y.P. Lee, V.G. Prokhorov, G.G. Kaminsky, V.A. Komashko*, J. Korean Phys. Soc. **42**, L309 (2003).
20. *A. Sawa, T. Fujii, M. Kawasaki, Y. Tokura*, cond-mat/0409657 (2004).
21. *V. Markovich, G. Jung, Y. Yuzhelevski, G. Gorodetsky, A. Szewczyk, M. Gutowska, D.A. Shulyatev, Ya.M. Mukovskii*, Phys. Rev. **B70**, 064414 (2004).

22. D.D. Sarma, D. Topwal, U. Manju, S.R. Krishnakumar, M. Bertolo, S. La Rosa, G. Cautero, T.Y. Koo, P.A. Sharma, S-W. Cheong, A. Fujimori, Phys. Rev. Lett. **93**, 097202 (2004).
23. D.S. Shang, L.D. Chen, Q. Wang, W.Q. Zhang, Z.H. Wu, X.M. Li, Appl. Phys. Lett. **89**, 172102 (2006).
24. Susan Cox, J. Singleton, R.D. McDonald, A. Migliori, P.B. Littlewood, cond-mat/0705.4310 (2007).
25. M.B. Salamon, M. Jaime, Rev. Mod. Phys. **73**, 583 (2001).
26. E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo, Phys. Rep. **344**, 1 (2001).
27. A. Plecenik, M. Grajcar, P. Seidel, S. Takács, A. Matthes, M. Zuzcak, Š. Beňačka, Physica **C301**, 234 (1998).
28. H.Y. Hwang, S-W. Cheong, P.G. Radaelli, M. Marezio, B. Batlogg, Phys. Rev. Lett. **75**, 914 (1995).
29. M. García-Hernández, A. Mellergård, F.J. Mompeán, D. Sánchez, A. de André, R.L. McGreevy, J.L. Martínez, Phys. Rev. **B68**, 094411 (2003).
30. M. Ziese, Rep. Prog. Phys. **65**, 143 (2002).
31. P.G. Radaelli, G. Iannone, M. Marezio, H.Y. Hwang, S-W. Cheong, J.D. Jorgensen, D.N. Argyriou, Phys. Rev. **B56**, 8265 (1997).
32. H.M. Rønnow, Ch. Renner, G. Aeppli, T. Kimura, Y. Tokura, Sh. Renner, Nature **416**, 518 (2002).
33. В.М. Локтев, Ю.Г. Погорелов, ФНТ **26**, 231 (2000).
34. P. Ravindran, A. Kjekshus, H. Fjellvåg, A. Delin, O. Eriksson, Phys Rev **B65**, 064445 (2002).
35. T. Chatterji, F. Fauth, B. Ouladdiaf, P. Mandal, B. Ghosh, Phys. Rev. **B68**, 052406 (2003).
36. A. Yamasaki, M. Feldbacher, Y.-F. Yang, O. K. Andersen, K. Held, Phys. Rev. Lett. **96**, 166401 (2006).
37. Wei-Guo Yin, D. Volja, Wei Ku, Phys. Rev. Lett. **96**, 116405 (2006).
38. Jan Burgu, A. Moreo, E. Dagotto, Phys. Rev. Lett. **92**, 097202 (2004).
39. E. Dagotto, A. Moreo, JMMM **226–230**, 763 (2001).
40. M.J. Calderón, L. Brey, Phys. Rev. **B64**, 140403 (2001).
41. Б.Я. Любов, Кинетическая теория фазовых превращений, Металлургия, Москва (1969).
42. H. Warlimont, L. Delaey, Martensitic transformations in cooper-silver- and gold-based alloys, Pergamon Press, New York (1974).
43. С.В. Труханов, И.О. Троянчук, А.В. Труханов, И.М. Фита, А.Н. Васильев, А. Maignan, H. Szytczak, Письма в ЖЭТФ **83**, 36 (2006).
44. H.L. Ju, J. Gopalakrishnan, J.L. Peng, Qi Li, G.C. Xiong, T. Venkatesan, R.L. Greene, Phys. Rev. **B51**, 6143 (1995).
45. J-M. Liu, Y.X. Zhang, Z.G. Liu, Y.W. Du, H.H. Zhang, Z. Yu, C.K. Ong, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 3167 (2002).
46. Дж. Займан, Принципы теории твердого тела, Мир, Москва (1974).
47. В.И. Belevtsev, ФНТ **30**, 563 (2004).
48. И.К. Янсон, ФНТ **17**, 275 (1991).
49. К.К. Као, W Hwang, Electrical transport in solids, Pergamon Press, New York–Toronto (1981).

50. J.L. Routbort, S.J. Rothman, J. Appl. Phys. **76**, 5615 (1994).
51. Б.С. Бокштейн, С.З. Бокштейн, А.А. Жуховицкий, Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах, Металлургия, Москва (1974).
52. P.-G. de Gennes, Phys. Rev. **118**, 141 (1960).
53. Л.П. Горьков, УФН **168**, 665 (1998).
54. С.У. Бенсон, Основы химической кинетики, Мир, Москва (1964).
55. Н. Мотт, Э. Дэвис, Электронные процессы в некристаллических веществах, Т. 1, Мир, Москва (1982).
56. Jin-ming Zhang, J. Phys. **F14**, 769 (1984).
57. М.П. Каценко, Р.И. Минц, ЖЭТФ **75**, 2280 (1978).
58. И. Пригожин, От существующего к возникающему: время и сложность в физических науках, Наука, Москва (1985).
59. В.С. Доценко, УФН **163**, 1 (1993).
60. Д.И. Бойченко, А.И. Дьяченко, В.Ю. Таренков, В.А. Бойченко, И.Г. Гавриш, ФТВД **17**, № 4, 46 (2007).
61. А.И. Дьяченко, ФТВД **8**, № 1, 41 (1998).
62. M. Fäth, S. Freisem, A.A. Menovsky, Y. Tomioka, J. Aarts, J.A. Mydosh, Science **285**, 1540 (1999).
63. B. Raquet, A. Anane, S. Wirth, P. Xiong, S. von Molnár, Phys. Rev. Lett. **84**, 4485 (2000).

A.I. Dyachenko, D.I. Boychenko, V.Yu. Tarenkov

MARTENSITE EFFECTS IN JUNCTIONS WITH MANGANITES

Hysteresis of the current-voltage characteristics (CVC) in metal–manganite junctions is shown to be explained by the martensitic transformation of manganite surface to a long-living metastable phase.

Fig. 1. Directions of oxygen ion displacements in octahedrons MnO_6 (arrows) in the perovskite structure caused by the difference in dopant-ion radii in the centres of cubes: a – dimensions of neighbor cations differ from each other, \bar{o} – coincide, thus resulting in uncertainty (and in frustration)

Fig. 2. Concentration of electron (\bullet , I) and hole (\circ , II) current lines in the vicinity of Ag–LCMO junction for positive (a) and negative (\bar{o}) potentials at Ag injector. Only in cases I, a for electrons and II, \bar{o} for holes the energy $e|V|$ is accumulated at junction interface. Dots – region of electric field concentration

Fig. 3. A vacancy in perovskite lattice (a) and its dynamics (\bar{o}) after trapping the electron with excess energy $\Delta E > E_a$ (elbowed arrow – direction of oxygen displacement). Large circles – oxygen ions, small – Mn-ions. La and Ca cations are not shown (scale is not observed)

Fig. 4. Change in potential-well pattern for oxygen vacancy under electric field effect

Fig. 5. A scheme of oxygen ion throwing over potential barrier of height E_a . $E(q, q_a)$ – energy of the vacancy + surrounding complex as a function of configuration coordinates q, q_a . If the energy of complex excitation $\Delta E < E_a$, the system oscillates between points P

and Q and gives off energy ΔE to phonons. For $\Delta E > E_a$, the complex may go out in the direction of reaction coordinate q_a . In a real space this corresponds to oxygen ion jump (Fig. 3)

Fig. 6. Sketch of LCMO-perovskite structure with MnO_6 -octahedrons. Circles show cations La^{3+} and Ca^{2+} (scale is not observed)

Fig. 7. Versions of Mn–O–Mn bond distortion with one-size cation neighbors: I – corresponds to local energy minimum, II – metastable state

Fig. 8. Hierarchy tree for manganite states

Fig. 9. Hysteresis of CVC (a) and conductivity dI/dV (b) of the Ag–LCMO junction

Fig. 10. Magnetic field effect on CVC hysteresis for the Ag–LCMO junction: ● – $H = 0$, ▲ – $H = 5$ T

Fig. 11. CVC of the Ag–LCMO junction with «vertical» hysteresis sections, $T = 4.2$ K