ЖЭТФ/JETP, 2026, том 170, вып. 6 (12), стр. 681–693 © 2026

ЭФФЕКТ ПОРОГОВОГО ПО ЭЛЕКТРИЧЕСКОМУ ПОЛЮ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ ИЗ ВЫСОКООМНОГО В НИЗКООМНОЕ СОСТОЯНИЕ В КРИСТАЛЛАХ $Pb_3Mn_7O_{15}$

А. А. Буш [a*], ***В. И. Козлов*** [a,b]

[a] *МИРЭА — Российский технологический университет*
119454, Москва, Россия

[b] *Институт физических проблем им. П. Л. Капицы Российской академии наук*
119334, Москва, Россия

Поступила в редакцию 2 сентября 2026 г.,
после переработки 30 сентября 2026 г.
Принята к публикации 7 октября 2026 г.

Изучено влияние электрического поля на электросопротивление кристаллов $Pb_3Mn_7O_{15}$. На выращенных раствор-расплавной кристаллизацией монокристаллах $Pb_3Mn_7O_{15}$ проведены рентгеновский фазовый и термогравиметрический анализы, выполнены измерения диэлектрической проницаемости ε и тангенса угла диэлектрических потерь $\mathrm{tg}\,\delta$ в области температур $80-350$ K и диапазоне частот $0.1-200$ кГц; изучены температурные зависимости электросопротивления на постоянном токе $\rho_{DC}(T,E)$ с прикладываемым к кристаллу электрическим полем, напряженность которого варьировалась в пределах $0.1-3.0$ кВ/см; определены вольт-амперные характеристики кристаллов. Установлено, что кристаллы проявляют эффект порогового по электрическому полю переключения из высокоомного в низкоомное состояние со скачкообразным изменением сопротивления, достигающим 12 порядков. Дана интерпретация наблюдаемых особенностей диэлектрических и транспортных свойств кристаллов на основе поляронного состояния носителей зарядов, совершающих перескоки между позициями кристаллической решетки, и индуцированного внешним электрическим полем перехода поляронов в квазисвободное состояние с резким повышением подвижности.

Ключевые слова: монокристаллы $Pb_3Mn_7O_{15}$, термогравиметрический анализ, диэлектрические свойства, электросопротивление, вольт-амперные характеристики, малые поляроны, эффект переключения резистивного состояния

DOI: 10.31857/S0044451026120131

1. ВВЕДЕНИЕ

В манганитах, содержащих катионы марганца в разных валентных состояниях, взаимное влияние зарядовых, спиновых и орбитальных степеней свободы приводит к интересным магнитным и электронным свойствам, таким как эффект колоссального магнитосопротивления, зарядовое и орбитальное упорядочение, магнитное фазовое расслоение, переход металл–диэлектрик, магнитоэлектрический эффект и др. [1–3]. Исследования таких соединений представляют значительный интерес как с научной, так и с прикладной точек зрения. К фазам такого типа относится манганит свинца $Pb_3Mn_7O_{15}$ ($Pb_3(Mn^{3+})_4(Mn^{4+})_3O_{15}$), в котором сосуществуют катионы Mn^{3+} и Mn^{4+} [4–13]. При высоких температурах ($T \gtrsim 560$ K) симметрия кристаллов $Pb_3Mn_7O_{15}$ описывается гексагональной пространственной группой $P6_3/mcm$ [4, 5]. При понижении температуры до $T < 390$ K (≈ 335 K по [6]) структура преобразуется в ромбическую с пространственной группой $Pnma$, которая сохраняется вплоть до 1.8 K [7]. Базисные векторы ромбической (O) и гексагональной (H) элементарных ячеек связаны между собой соотношениями $\mathbf{a}_O = \mathbf{c}_H$, $\mathbf{b}_O = 2\mathbf{a}_H + \mathbf{b}_H$, $\mathbf{c}_O = \mathbf{b}_H$, $a_H = 9.98$ Å, $c_H = 13.56$ Å. В промежуточной области температур 390–560 K реализуется пространственно-модулированная структура [5].

* E-mail: aabush@yandex.ru

Соединение $Pb_3Mn_7O_{15}$ имеет ярко выраженную слоистую кристаллическую структуру, построенную из слоев, чередующихся вдоль оси $\mathbf{a}_O$ ($\mathbf{c}_H$) при $x_O \approx 0$ и $x_O \approx 0.50$ и состоящих из связанных общими ребрами слабо искаженных и неискаженных октаэдров $[MnO_6]$ [4–9]. Слои соединяются между собой вдоль оси $\mathbf{c}_H$ парами сильно искаженных октаэдров $[MnO_6]$. Атомы Pb расположены в двух позициях, $8d$ и $4c$ с $x_O = 0.25$ и $x_O \approx 0.75$ соответственно, посредине между слоями $[MnO_6]$. Слои Mn–O представляют собой заполненные на 1/3 катионами марганца 2D-решетки кагоме, что является структурной предпосылкой возникновения фрустрированных спиновых систем в $Pb_3Mn_7O_{15}$. Структурные искажения $Pb_3Mn_7O_{15}$ возникают от стереоактивности Pb^{2+} с неподеленной парой электронов и от специфичного упорядочения зарядов катионов Mn^{3+} и Mn^{4+} в октаэдрических позициях, 57 % из которых заняты Mn^{3+}, проявляющими ян-теллеровскую активность [8].

Катионы марганца в $Pb_3Mn_7O_{15}$ имеют среднюю валентность +3.4 [5–7], они расположены в октаэдрическом кислородном окружении, занимают в ромбической фазе девять неэквивалентных позиций (пять общих позиций $8d$ (Mn1–Mn5) и четыре частных — $4a$ (Mn6), $4b$ (Mn7), $4c$ (Mn8, Mn9)) [4–7]. В зависимости от угла наклона O–Mn–O главной оси октаэдра $[MnO_6]$ они разделяются на неискаженные ($4a$, $4b$), слабо искаженные ($4c$, $8d$) и сильно искаженные ($8d$) [4]. При высоких температурах катионы Mn^{3+} и Mn^{4+} статистически распределены по структурным позициям. При понижении температуры в области 510–298 K [6] (при 250 K по [12]) происходит полное или частичное их упорядочение, о чем свидетельствуют результаты структурных исследований [5, 6, 9], наблюдаемые особенности на температурных зависимостях удельной теплоемкости [5,10], параметра решетки [5], проводимости [12], комплексной диэлектрической проницаемости [12].

Исходя из предположения о том, что искажения октаэдров $[Mn^{3+}O_6]$ вызваны эффектом Яна – Теллера, сделаны предварительные заключения о распределении катионов Mn^{3+} и Mn^{4+} по структурным позициям [4, 9]: межслоевые искаженные позиции марганца (Mn4, Mn5) заняты преимущественно Mn^{3+}, а неискаженные позиции Mn6, Mn7 — катионами Mn^{4+}. В предположении, что остальные катионы марганца с равной вероятностью могут находиться в любой из степеней окисления, получено отношение содержания катионов $Mn^{3+}/Mn^{4+} = 4/3$ в кристалле, соответствующее стехиометрии формульной единицы [4]. При этом, однако, отмечается [4, 12], что степень искажения октаэдров $[MnO_6]$ не определяет однозначно валентное состояние находящихся в них катионов марганца, поэтому на данный момент нельзя сделать окончательное заключение о точном распределении катионов Mn^{3+} и Mn^{4+} по структурным позициям в $Pb_3Mn_7O_{15}$, установить, в каких позициях реализуется смешанное состояние ионов марганца и происходит ли упорядочение зарядов в одной или нескольких неэквивалентных позициях. Не исключено, что для разных позиций переход в упорядоченное по заряду состояние происходит при разных температурах, о чем свидетельствует широкая область наблюдаемого перехода [6, 12].

При $T \gtrsim 250$ K кристаллы $Pb_3Mn_7O_{15}$ находятся в парамагнитном состоянии, ниже этой температуры в них начинает формироваться ближний антиферромагнитный (АФМ) порядок [7–9]. На температурной зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ имеется широкий выраженный максимум при $T = 160$ K, который связывается с появлением АФМ-упорядочений в ближнем порядке в базисных плоскостях структуры. При $T_N = 67$ K в $Pb_3Mn_7O_{15}$ происходит АФМ-переход с существенной геометрической фрустрацией. Ниже T_N в кристаллах возникает дальний магнитный порядок, при котором, хотя общая структура является АФМ, имеется слабая ферромагнитная компонента из-за неполной компенсации спинов подрешеток в базисных плоскостях. В области температур около 20 K происходит еще один магнитный фазовый переход, интерпретируемый как спин-переориентационный переход [7, 8]. При указанных температурах изменений магнитного состояния наблюдаются аномалии на температурной зависимости теплоемкости кристаллов $Pb_3Mn_7O_{15}$ [10].

Кристаллы $Pb_3Mn_7O_{15}$ ниже 82 K проявляют линейный магнитоэлектрический эффект с величиной магнитоэлектрической постоянной ≈ 0.4 пс/м [11].

На основе результатов изучения температурно-частотных зависимостей диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T, f)$, тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta(T, f)$ и температурных зависимостей электросопротивления на постоянном токе $\rho_{DC}(T)$ кристаллов $Pb_3Mn_7O_{15}$ сделано заключение о том, что в них носители заряда находятся в состоянии малых поляронов [12]. Поляронное состояние носителей заряда проявляется наличием диэлектрической релаксации в области 110–180 K с энергией активации $E_a = 0.24$ эВ и временем релаксации $\tau_0 = 5.0 \cdot 10^{-9}$ с вдоль оси $\mathbf{c}_H$, вызванной перескоками локализованных поляронов между позициями решетки, а так-

же в прыжковом механизме проводимости. Заключение о поляронном состоянии носителей заряда в $Pb_3Mn_7O_{15}$ сделано также в [13] на основе изучения диэлектрических свойств керамических образцов $Pb_3Mn_7O_{15}$.

Настоящая работа посвящена изучению влияния постоянного электрического поля на электросопротивление кристаллов $Pb_3Mn_7O_{15}$. Согласно [14, 15], достаточно сильное поле может конвертировать поляроны в квазисвободные носители заряда, вызывая тем самым существенные изменения физических свойств кристаллов. Однако в литературе отсутствуют какие-либо сведения о таких исследованиях на кристаллах $Pb_3Mn_7O_{15}$.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Выращивание монокристаллов $Pb_3Mn_7O_{15}$, их рентгенофазовый и термогравиметрический анализы

Согласно фазовой диаграмме системы $PbO-Mn_2O_3$ в присутствии кислорода воздуха фаза $Pb_3Mn_7O_{15}$ плавится при 1010 °C с разложением на β-Mn_3O_4 и жидкую фазу [16]. Поэтому выращивание монокристаллов этой фазы проводили методом раствор-расплавной кристаллизации с использованием в качестве флюса низкоплавкой компоненты системы — PbO. Учитывая то, что область первичной кристаллизации $Pb_3Mn_7O_{15}$ в системе $PbO-Mn_2O_3$ лежит в диапазоне концентраций 95–74 мол. % PbO в температурном интервале 840–1010 °C, кристаллизацию осуществляли путем охлаждения от 1050 до 800 °C со скоростью 5 град/ч расплавов составов $(1-x)PbO \cdot xMn_2O_3$ с $0.1 < x < 0.2$ в платиновых тиглях. В качестве исходных компонентов синтеза использовали при этом оксиды PbO и Mn_2O_3 марок чистоты «ч.».

В результате проведенной раствор-расплавной кристаллизации смесей $PbO-Mn_2O_3$ в описанных условиях были получены монокристаллы в виде гексагональных пластин, размеры которых достигали $1.0 \times 30 \times 30$ мм^3 (рис. 1). Кристаллы не проявляют выраженной спайности, имеют черную окраску, ограничены гранями с зеркально-гладкими поверхностями. Наиболее развитыми формами роста кристаллов являются грани $\{0001\}$, имеются также слабо развитые формы роста $\{10\bar{1}2\}$ и $\{11\bar{2}1\}$.

Для электрофизических исследований из выращенных кристаллов была вырезана плоскопараллельная пластина размерами $0.5 \times 4.0 \times 3.4$ мм^3. На базисные плоскости пластины были нанесены

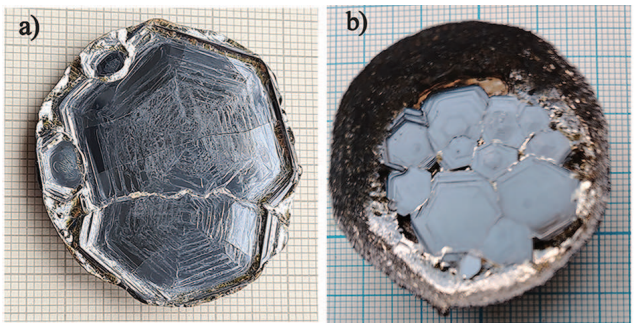


Рис. 1. Монокристаллы $Pb_3Mn_7O_{15}$ в закристаллизованных расплавах смесей $(1-x)PbO \cdot xMn_2O_3$ с $x = 0.13$ (a) и $x = 0.16$ (b), полученные их охлаждением в платиновых тиглях от 1050 до 800 °C со скоростью 5.0 град/ч

электроды путем вжигания Ag-содержащей пасты при 500–600 °C.

2.2. Рентгеновский фазовый анализ

Рентгеновский фазовый анализ проводили на сочлененном с компьютером рентгеновском дифрактометре ДРОН-4 (НПП «Буревестник», Санкт-Петербург) с использованием CuK_α-излучения и порошка кристаллов Ge в качестве внутреннего эталона. Дифрактограммы измельченных в порошок выращенных монокристаллов по положению и относительным интенсивностям рефлексов соответствуют литературным данным по фазе $Pb_3Mn_7O_{15}$ [4–7]. Из-за выраженной гексагональной псевдосимметрии ромбических кристаллов $Pb_3Mn_7O_{15}$ величины расщеплений рентгеновских рефлексов $\Delta(2\Theta)$ невелики: они не превышают 0.03° при $T = 295$ K и 0.10° при $T = 15$ K [4]. По этой причине дифрактограмма с высокой точностью индицируется на основе гексагональной элементарной ячейки с параметрами $a = 10.03(1)$ Å, $c = 13.604(5)$ Å, которые согласуются с литературными данными [4–7] по этой фазе. Отметим, что ширина рефлексов $\Delta(2\Theta)$ от порошка монокристаллов на половине высоты рефлексов не превышала 0.15° и соответствовала ширине рефлексов от качественных монокристаллов Ge и NaCl, используемых нами в качестве внутреннего эталона. Это свидетельствует об однородности распределения вакансий кислорода и других возможных дефектов по объему кристалла.

2.3. Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ (ТГА) был проведен на измельченных в порошок керамических об-

разцах $Pb_3Mn_7O_{15}$, которые были получены методом твердофазных реакций при 950–980 °C. Рентгеновский фазовый анализ полученной керамики показал ее однофазность, определенные при этом параметры псевдогексагональной элементарной ячейки равны $a_H = 9.994(1)$ Å и $c_H = 13.578(5)$ Å. Использование керамики позволяет существенно увеличить массу анализируемого образца и тем самым повысить точность измерений.

ТГА-исследования выполнены в воздушной атмосфере на автоматизированном дериватографе Q 1500 D системы Паулик – Эрдеи, результаты анализа показаны на рис. 2. Рост температуры от комнатной до ≈885 °C не вызывает уменьшения массы образца, что свидетельствует о стабильности состава фазы в этом температурном диапазоне. При дальнейшем нагреве выше 885 °C происходит уменьшение массы образца, причем скорость этого уменьшения увеличивается с температурой. Охлаждение образца вызывает увеличение массы, которое при $T < 900$ °C прекращается. При охлаждении восстанавливается только часть потерь массы, произошедших при предыдущем нагреве. Такое поведение указывает на наличие обратимого и необратимого вкладов в потери массы образца, которые связаны, очевидно, с уменьшением содержания кислорода в фазе ($\Delta m(\mathrm{O})$) и улетучиванием оксида свинца ($\Delta m(\mathrm{PbO})$) соответственно. Оценка величины $\Delta m(\mathrm{O})$ позволяет определить величину уменьшения кислородного индекса y фазы $Pb_3Mn_7O_{15-y}$, которая при 965 °C составляет $\Delta y = 0.34$. Слабый пик на кривой дифференциально-термического анализа (ДТА), наблюдаемый при 288 °C (561 K), соответствует пику при 562 K на кривой дифференциальной сканирующей калориметрии [5], возникновение которого связывается с переходом из высокотемпературной гексагональной фазы в промежуточную модулированную структуру. На кривой ДТА имеются также слабо выраженные особенности при 472, 686, 902 °C, интерпретация которых не очевидна.

Таким образом, ТГА показывает, что при нагреве фазы $Pb_3Mn_7O_{15-y}$ выше 885 °C в ней происходит уменьшение содержания кислорода, которое при 965 °C достигает 0.34 атома кислорода на формульную единицу $Pb_3Mn_7O_{15}$. Это уменьшение восстанавливается при охлаждении образца, однако при его закаливании с высоких температур оно, в принципе, может быть полностью или частично сохранено и при комнатной температуре, оказывая влияние на особенности кристаллической структуры и физических свойств кристаллов.

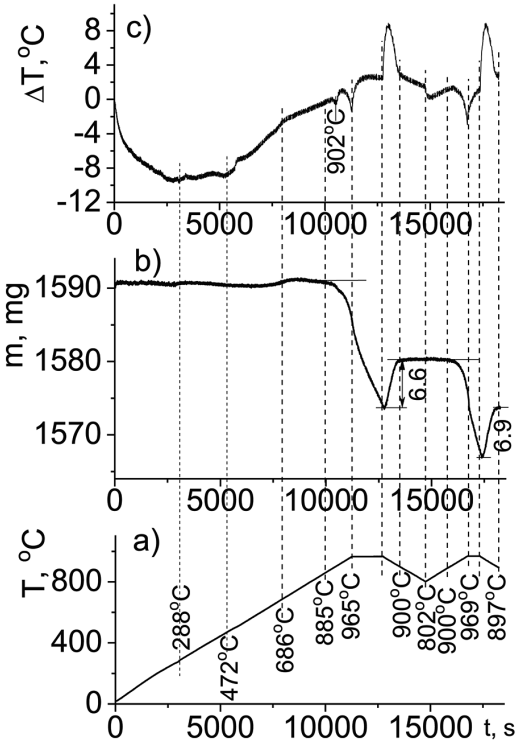


Рис. 2. Результаты ТГА для порошка керамики $Pb_3Mn_7O_{15}$: зависимости от времени t температуры T образца (a) и его массы m (b), а также разности температур образца и эталонного вещества Al_2O_3 — кривая ДТА (c)

Заметим, что результаты проведенного в работе ТГА позволяют определить только изменение кислородного индекса y фазы $Pb_3Mn_7O_{15-y}$, но не его абсолютное значение. Близость определенных нами на монокристаллах $Pb_3Mn_7O_{15}$ размеров элементарной ячейки к приводимым в [7] для монокристаллов с определенным методом иодометрического титрования абсолютным значением кислородного индекса ($y = 0.03(1)$) указывает на близость и значений их кислородного индекса, равного 0.03. Неизменность массы кристалла при $T < 850$ °C позволяет заключить, что в описанных в статье измерениях, проводимых при $T < 350$ K, кислородный индекс фазы не изменялся.

2.4. Диэлектрические измерения

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ и тангенса угла диэлектрических потерь $\mathrm{tg}\,\delta(T)$ кристаллов $Pb_3Mn_7O_{15}$ были изучены с помощью LCR-измерителя MT-4090 фирмы Motech в области температур 80–350 K на

частотах $f = 0.1, 1, 10, 100, 200$ кГц. Амплитуда измерительного напряжения составляла при этом 1 В.

2.5. Изучение нелинейных электрических свойств кристаллов

Измерения электрического сопротивления ρ_{DC} и вольт-амперных характеристик (ВАХ) на постоянном токе проводились с использованием последовательной цепи, включающей источник постоянного электрического напряжения U_0 (Б7-50), исследуемый образец и сопротивление нагрузки (R_l = 3910 Ом). Электрический ток I в цепи, напряжение на исследуемом образце U_x и удельное сопротивление образца ρ_{DC} определяли по формулам

$$I = \frac{U_l}{R_l}, \quad U_x = U_0 - U_l,$$
$$\rho_{DC} = \frac{SU_x}{hI} = \frac{S(U_0 - U_l)R_l}{hU_l},$$

где U_l — измеренное вольтметром В7-78 напряжение на нагрузочном сопротивлении, S — площадь электрода, h — толщина образца. Скорость изменения температуры при измерениях составляла 0.06 град/с.

Измерения зависимостей $\rho_{DC}(T)$ проводили также тераомметром Е6-13А.

3. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Результаты диэлектрических исследований

На зависимостях $\varepsilon_c(T)$, измеренных вдоль псевдогексагональной оси $\mathbf{c}_H$, имеются ступенькообразные возрастания ε_c от 32 до $\approx$3000, происходящие при росте температуры в области 105–290 K (рис. 3 *a*), при этом высокое значение ε_c сохраняется постоянным в сравнительно широком диапазоне высоких температур (от 160 до $\approx$350 K). Этим ступенькам ε соответствуют выраженные максимумы на зависимостях $\operatorname{tg}\delta(T)$ (рис. 3 *b*). Положения ступенек ε_c и максимумов $\operatorname{tg}\delta$ (T_{mtg}) на температурной шкале смещаются с ростом частоты в сторону высоких температур, что указывает на их релаксационный характер. Из соотношения $2\pi f\tau = 1$ (τ — время релаксации), которое должно выполняться при температурах максимумов зависимостей $\operatorname{tg}\delta(T)$ в дебаевской модели релаксации [17], были рассчитаны величины τ при T_{mtg}. Зависимость $\lg\tau$ от обратной температуры $1/T_{mtg}$ аппроксимируется прямой линией (рис. 3 *c*), что указывает на подчинение зависимости $\tau(T)$ закону Аррениуса ($\tau = \tau_0 \exp(E_a/k_BT)$, k_B — постоянная Больцмана) и позволяет определить значения энергии активации E_a и времени релаксации τ_0 при бесконечно высокой температуре: $E_a = 0.16$ эВ, $\tau_0 = 2.7 \cdot 10^{-10}$ с.

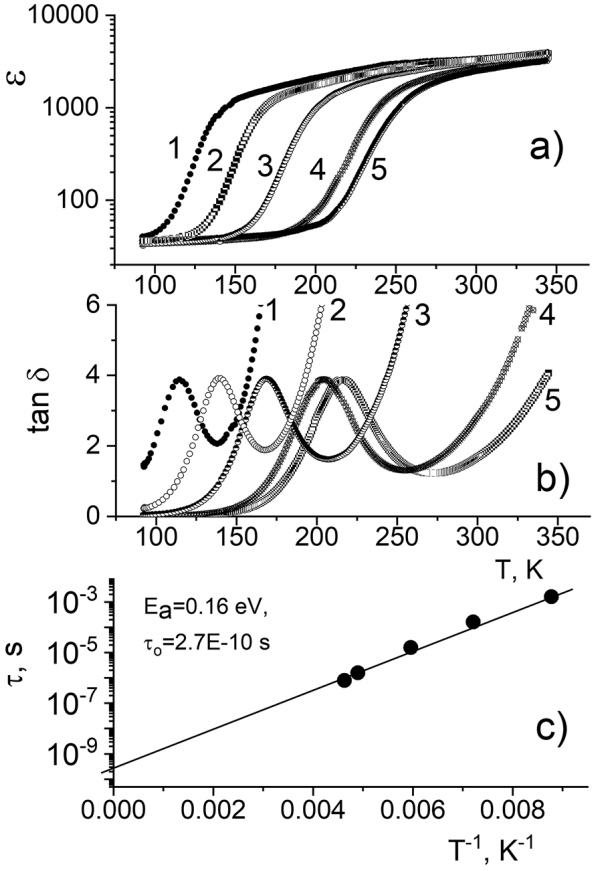


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε (*a*) и тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$ (*b*), измеренные вдоль псевдогексагональной оси $\mathbf{c}_H$ кристаллов $Pb_3Mn_7O_{15}$ на частотах 0.1, 1, 10, 100, 200 кГц (кривые *1, 2, 3, 4, 5* соответственно), а также зависимость времени релаксации ($\tau = 1/2\pi f$, f — частота измерительного поля) от обратной температуры и ее аппроксимация формулой Аррениуса (*c*)

3.2. Результаты измерений температурных зависимостей электросопротивления на постоянном токе

Результаты изучения температурных зависимостей электрического сопротивления $\rho_{DC}(T, U_0)$ при разных значениях U_0, а также определения ВАХ кристаллов на постоянном токе вдоль псевдогексагональной оси $\mathbf{c}_H$ кристаллов $Pb_3Mn_7O_{15}$ представлены на рис. 4–6. Отметим, что наблюдаемое на графике $\rho_{DC}(T)$ при $T \lesssim 50$ K насыщение ро-

ста сопротивления (рис. 4, 5), измеряемого тераомметром, вызвано, по всей видимости, превышением сопротивления кристаллов при низких температурах предела рабочего диапазона тераомметра (10^{14} Ом). Резкие возрастания при $T \lesssim 125$ K сопротивления, измеренного с использованием схемы с нагрузочным сопротивлением, связаны, очевидно, с существенным превышением сопротивления нагрузки сопротивлением образца и, соответственно, с соотношением $U_0 \gg U_l$, что вызывает завышение величины ρ_{DC}, рассчитанной по формуле $\rho_{DC} = S(U_0 - U_l)R_l/hU_l \approx SU_0R_l/hU_l$.

Зависимости $\rho_{DC}(T, U_0)$, определенные тераомметром или с использованием последовательной схемы с нагрузочным сопротивлением в режиме охлаждения или нагрева при низких напряжениях U_0 (< 50 В), имеют характерный для полупроводников вид с монотонным понижением величины сопротивления при повышении температуры (рис. 4 *a*, кривые *1–3*). На рис. 5 приведена измеренная тераомметром зависимость $\rho_{DC}(T)$, построенная в координатах Аррениуса $\lg \rho_{DC} - 1/T$ и Мотта $\lg \rho_{DC} - 1/T^{1/4}$ [18–20]. Видно, что эта зависимость при низких температурах хорошо аппроксимируется формулой Мотта $\rho_{DC} = \rho_0 \exp[(T_M/T)^{1/4}]$ с характеристической температурой Мотта $T_M = 2.2 \cdot 10^9$ K, и не аппроксимируется удовлетворительно формулой Аррениуса $\rho_{DC} = \rho_0 \exp(E_a/k_BT)$. В координатах Аррениуса на зависимости $\lg \rho_{DC}(1/T)$ не удается выделить заметный прямолинейный участок. Заметим, что использование при аппроксимации формул $\rho_{DC} = \rho_0 T^\alpha \exp(E_a/k_BT)$ с $\alpha = 1$ и $\alpha = 3/2$, соответствующими адиабатическим и неадиабатическим малым поляронам [21], дает аналогичный результат (рис. 5 *b*). Как отмечалось в [21], на практике трудно, если вообще возможно, использовать указанное различие формул для $\rho_{DC}(T)$ для установления адиабатического или неадиабатического режима малых поляронов, так как кривые $\ln(\rho/T)$ и $\ln(\rho/T^{3/2})$ в зависимости от T^{-1} почти одинаково хорошо аппроксимируются.

При $U_0 \approx 50$ В на зависимостях $\rho_{DC}(T, U_0)$ в области $T \approx 207$ K появляется перегиб (рис. 4 *a*), который проявляется на производной логарифма сопротивления по температуре в виде выраженного минимума (вставка *b* на рис. 4). С ростом U_0 до 60 В перегиб проявляется сильнее и смещается в сторону низких температур (до 204 K). При дальнейшем повышении U_0 перегиб трансформируется в скачкообразное изменение сопротивления, которое при охлаждении кристалла происходит при 216 K для $U_0 = 75$ В и 224 K для $U_0 = 100$ В (рис. 4 *a*, *d*, кривые *8–11*). Зависимости $\rho_{DC}(T, U_0)$, измеренные в режиме нагрева кристалла после его охлаждения без снятия с кристалла напряжения U_0, с некоторым температурным гистерезисом ($\Delta T \lesssim 20$ K) качественно воспроизводят соответствующие зависимости $\rho_{DC}(T, U_0)$, полученные в режиме охлаждения (рис. 4 *a*, *d*). Величина скачка ρ_{DC} постепенно увеличивается с ростом U_0, в режиме нагрева при $U_0 = 100$ В сопротивление образца при скачке уменьшается примерно на 2.5 порядка (рис. 4 *a*, *d*). Скачок ρ_{DC} при переходе из низкоомного в вы-

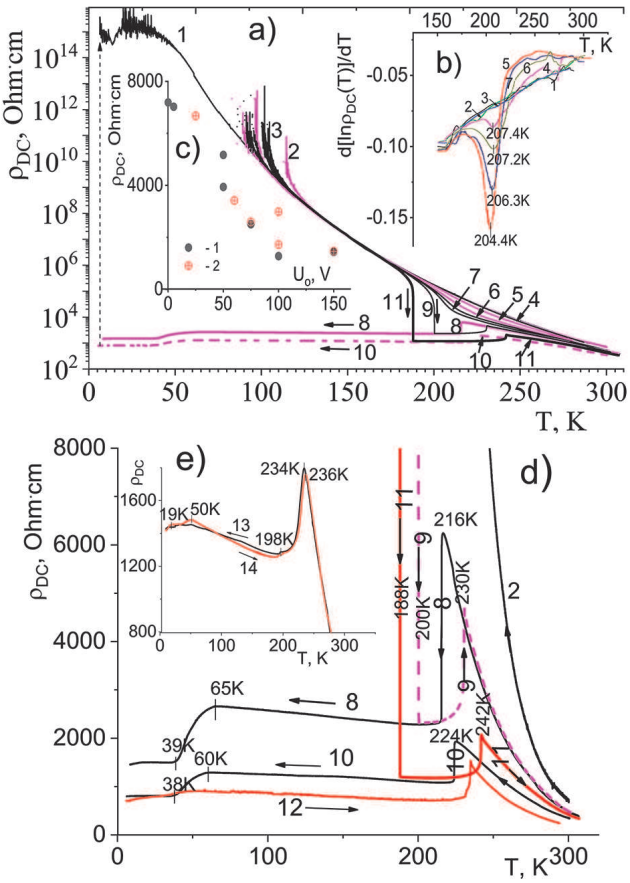


Рис. 4. Температурные зависимости удельного электрического сопротивления на постоянном токе ρ_{DC} вдоль псевдогексагональной оси $\mathbf{c}_H$ кристаллов $Pb_3Mn_7O_{15}$, измеренные непосредственно тераомметром (кривая *1*) и с использованием последовательной схемы с нагрузочным сопротивлением (кривые *2–14*) при $U_0 = 5$ В (*2*), 25 В (*3*), 50 В (*4*, *6*), 100 В (*5*), 60 В (*7*), 75 В (*8*, *9*), 100 В (*10*, *11*, *12*), 150 В (*13*, *14*); кривые *1*, *3*, *5*, *7*, *9*, *11*, *12*, *14* получены при нагреве кристалла, а *2*, *4*, *6*, *8*, *10*, *13* — при охлаждении (*a*, *d*). На вставках приведены температурные зависимости производной $\ln \rho_{DC}(T)$ по температуре (*b*), зависимость величины ρ_{DC} от напряжения U_0 при $T = 250$ K (*c*) и зависимость $\rho_{DC}(T)$ для $U_0 = 150$ В (*e*)

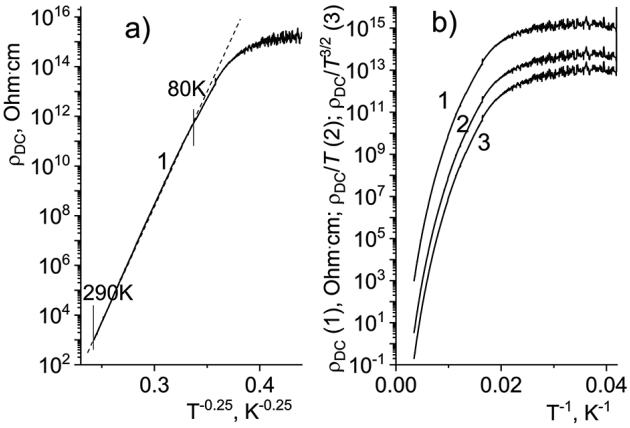


Рис. 5. Температурные зависимости $\rho_{DC}(T)$ (кривые *1*), $\rho_{DC}(T)/T$ (*2*) и $\rho_{DC}(T)/T^{3/2}$ (*3*) кристалла $Pb_3Mn_7O_{15}$ вдоль псевдогексагональной оси $\mathbf{c}_H$, представленные в координатах $\rho_{DC} - 1/T^{0.25}$ (*a*) и $\rho_{DC}/T^{\alpha} - 1/T$, $\alpha = 0,\ 1,\ 3/2$ (*b*)

сокоомное состояние при отключении напряжения $U_0 = 75$ или $U_0 = 100$ В при 4.2 К превышает 12 порядков (см. ниже). Рост U_0 вызывает заметное уменьшение величины ρ_{DC} (рис. 4 *a*, *c*, *d*).

Такое поведение зависимости $\rho_{DC}(T, U_0)$ указывает на то, что кристаллы $Pb_3Mn_7O_{15}$ проявляют эффект порогового по электрическому полю переключения из высокоомного состояния в низкоомное (в режиме охлаждения при $T = 216$ К для $U_0 = 75$ В и при $T = 224$ К для $U_0 = 100$ В). При сохранении приложенного к кристаллу напряжения $U_0 \geq 75$ В его низкое сопротивление после скачкообразного уменьшения сохраняется до 4.2 К. Отключение электрического напряжения $U_0 = 75$ В (100 В) при 4.2 К и выдержка кристалла без напряжения в течение нескольких минут, затем повторное включение напряжения вызывают скачкообразное повышение сопротивления более чем на 12 порядков до величин, характерных для $U_0 = 5$ В и $T = 4.2$ К. Зависимости $\rho_{DC}(T, U_0)$ при $U_0 \geq 75$ В, измеренные в режиме нагрева после охлаждения со снятием–включением U_0 при 4.2 К, отличаются от зависимостей $\rho_{DC}(T, U_0)$, измеренных без снятия U_0, тем, что в области от 4.2 до ≈ 200 К кристалл находится не в низкоомном, а в высокоомном состоянии (рис. 4 *a*, *d*).

На зависимости $\rho_{DC}(T, U_0)$, полученной при нагреве кристалла после его охлаждения при $U_0 = 75$ В, снятия и включения напряжения $U_0 = 75$ В, наблюдаются два скачка — первый при 200 К с понижением сопротивления, второй при 230 К с повышением (рис. 4 *a*, *d*). Подобные скачкообразные изменения ρ_{DC} при $U_0 = 100$ В происходят при 188 и 242 К. Можно заметить, что при $U_0 = 75$–100 В зависимости $\rho_{DC}(T, U_0)$ между температурами скачков соответствуют низкоомному состоянию кристалла, а за пределами этого интервала — высокоомному.

Таким образом, наблюдается существенное различие в поведении зависимостей $\rho_{DC}(T)$, измеренных в режиме охлаждения при $U_0 < 75$ В и $U_0 \geq 75$ В (рис. 4 *a*, *d*, *e*). При охлаждении кристалла при $U_0 < 75$ В наблюдаемое снижение скорости роста сопротивления при $T < 205$ К, являющееся следствием начала переключения в низкоомное состояние, сменяется при $T > 205$ К ростом, в итоге кристалл остается вплоть до 4.2 К в высокоомном состоянии. При охлаждении кристалла при $U_0 \geq 75$ В он переходит при ≈ 220 К в низкоомное состояние, которое сохраняется до 4.2 К.

Эффект порогового переключения из высокоомного в низкоомное состояние в кристаллах $Pb_3Mn_7O_{15}$ проявляется также в виде сугубо нелинейного характера их ВАХ (рис. 6). С понижением температуры линейная часть ВАХ (на которой выполняется закон Ома) смещается в область более низких токов и более высоких напряжений. При этом кривая с насыщением при так называемом критическом напряжении U_{c1}, при котором касательная к ВАХ параллельна токовой оси, трансформируется в S-образные кривые с участком отрицательного дифференциального сопротивления между U_{c1} и U_{c2} (рис. 6, 7 *a*). При достижении напряжения U_{c1} на ВАХ вдоль нагрузочной прямой $I = (U_{01} - U)/R_l$ происходят скачкообразные увеличение тока и уменьшение напряжения (рис. 6, 7 *a*). S-образные ВАХ обратимы, при обратном ходе (уменьшении U), измеренном после прямого хода, переключение происходит при касании нагрузочной прямой верхней критической точки с меньшим, чем U_{c1}, критическим напряжением U_{c2}. По этой причине кривые ВАХ проявляют гистерезис по напряжению U.

В процессе измерения ВАХ осуществлялся контроль температуры кристалла, который показал, что ее изменения не превышали 0.2 К при $T = 190$ К и 2.2 К при 260 К. Сравнительно малое повышение средней по объему температуры (< 3 К) кристалла при его переключении в низкоомное состояние не исключает наличия в нем более сильных локальных перегревов. Известно [22, 23], что для электронно-тепловых механизмов переключения в низкоомном состоянии характерно расслоение тока по объему образца с образованием узких областей с высокой плотностью тока и повышенной темпера-

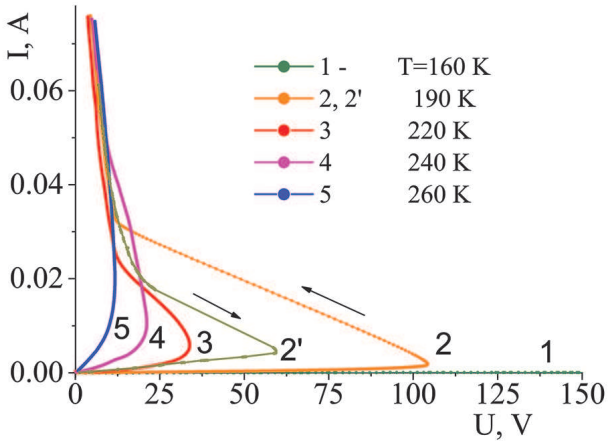


Рис. 6. ВАХ кристаллов $Pb_3Mn_7O_{15}$, определенные при разных температурах (кривые *1–5* получены при измерениях с повышением U, кривая $2'$ — с понижением)

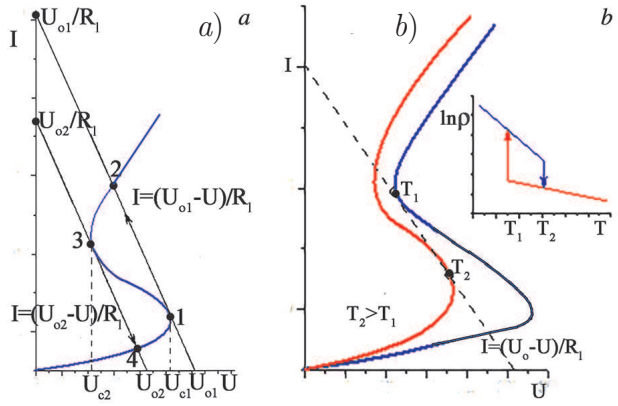


Рис. 7. Графики ВАХ с нагрузочными прямыми, иллюстрирующие возникновение полевого гистерезиса ВАХ (a) и температурного гистерезиса зависимостей $\rho_{DC}(T, U_0)$ (b)

турой (до ≈ 850 K, так называемых шнуровых каналов, шнуров). Из-за малых размеров этих областей (≈ 10 мкм) их влияние на общую (среднюю) температуру образца может быть незначительным.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наблюдаемые особенности электрофизических свойств $Pb_3Mn_7O_{15} = Pb_3(Mn^{3+})_4(Mn^{4+})_3O_{15}$ присущи оксидам переходных металлов, содержащим катионы в смешанновалентном состоянии, в которых носители зарядов образуют поляроны малого радиуса с прыжковым механизмом переноса заряда с низкой подвижностью [12, 21, 23–33]. Кристаллы $Pb_3Mn_7O_{15}$ относятся к указанному классу оксидов, в них носители зарядов в исследованной области температур находятся в поляронном состоянии. Это заключение основано на проявлении на температурных зависимостях $\varepsilon(T, f)$ и $\operatorname{tg}\delta(T, f)$ при 105–290 K особенностей релаксационного типа, которые не возникают в случае зонного механизма проводимости, а также на наблюдении прыжкового механизма проводимости с переменной длиной прыжка [12, 18–21]. Найденные для кристаллов $Pb_3Mn_7O_{15}$ параметры релаксационного процесса ($E_a = 0.16$ эВ и $\tau_0 = 2.7 \cdot 10^{-10}$ с) имеют значения, характерные для поляронной релаксации [12, 21, 23–33]. Возникновение диэлектрической релаксации вызвано переориентацией связанных поляронов и/или локализованными прыжками поляронных носителей заряда между узлами кристаллической решетки с характерной временной шкалой, которые эквивалентны переориентации электрических диполей, вызывающей релаксационную температурно-частотную зависимость дебаевского типа диэлектрической проницаемости [12, 21, 23–33].

О подобных особенностях диэлектрических свойств и проводимости кристаллов $Pb_3Mn_7O_{15}$ сообщалось в работе [12], в которой дана их интерпретация, основанная на прыжковом переносе носителей заряда, находящихся в поляронном состоянии. Результаты диэлектрических измерений [12] качественно согласуются с нашими данными. Приводимые в ней значения диэлектрической проницаемости при низких температурах близки к полученным нами, однако имеется существенное различие в величине диэлектрической проницаемости в области комнатной температуры ($\varepsilon \approx 3000$ по нашим данным и ≈ 100 по данным [12]). Данные [12] об энергии активации E_a и времени релаксации τ_0 (0.24 эВ и $5.0 \cdot 10^{-9}$ с для направления вдоль псевдогексагональной оси $\mathbf{c}_H$ кристалла) также несколько отличаются от найденных нами. Эти различия связаны, по-видимому, с различиями в технологии получения кристаллов и их послеростовой термообработки, в результате чего сравниваемые кристаллы различаются по кислородному индексу y и, соответственно, по свойствам.

В случае кристаллов $Pb_3Mn_7O_{15}$ вероятными местами локализации малых поляронов являются катионы Mn^{4+}, которые при добавлении к ним электрона (или удалении дырки) становятся ян-теллеровскими катионами Mn^{3+}. Проявление катионами Mn^{3+} ян-теллеровской активности вызывает локальное искажение октаэдров $[Mn^{3+}O_6]$ в масштабе шкалы параметра кристаллической решетки.

Катионы Mn^{4+} не проявляют эффекта Яна – Теллера и окружены неискаженными кислородными октаэдрами. Таким образом, добавление электрона на неискаженную позицию Mn^{4+} вызывает искажение кристаллической структуры на шкале параметра решетки, т. е. генерирует малый полярон, называемый в данном случае ян-теллеровским малым поляроном. Прыжковая проводимость осуществляется путем перескоков поляронов между катионами Mn^{3+} и Mn^{4+}.

Другими возможными местами локализации поляронов могут служить локальные искажения кристаллической структуры, связанные с имеющимися в кристаллах вакансиями кислорода: например, дырки O $2p$, локализованные на ионах O^{2-} и превращающие их в ионы O^{1-}, прыгающие между позициями кислорода [26].

Малые изменения температуры (< 3 K) при переключении резистивного состояния, определенные при изучении ВАХ, позволяют заключить, что механизм переключения имеет электронно-тепловую, а не чисто термическую природу. Электронный механизм порогового по электрическому полю переключения сопротивления в материалах с поляронной проводимостью описан в работах [14,15]. Инжекция носителей заряда в кристалл, представляющий собой неоднородную среду (по отношению к электродам и подводящим проводам питания) с сильным эффектом автолокализации носителей заряда, увеличивает концентрацию поляронов малого радиуса. Возрастание тока с ростом приложенного напряжения вызывает увеличение в кристаллах плотности поляронов. Когда концентрация поляронов достигает критического значения, система из-за взаимодействия между поляронами становится неустойчивой к конверсии поляронов в квазисвободные неполяронные носители с существенно большей подвижностью. В результате такой конверсии сопротивление резко уменьшается и возникает пороговое по электрическому полю переключение из высокоомного в низкоомное состояние.

Использование этой модели позволяет дать качественное объяснение наблюдаемых необычных особенностей зависимостей $\rho_{DC}(T, U_0)$ в кристаллах $Pb_3Mn_7O_{15}$.

При охлаждении кристалла с приложенным к нему электрическим напряжением происходит изменение сопротивления под действием двух основных противоположно направленных факторов: а) характерного для полупроводников уменьшения концентрации носителей заряда, повышающего сопротивление; б) увеличения доли квазисвободных носителей заряда из-за частичной конверсии в них поляронов под действием электрического поля, понижающего сопротивление. При невысоких напряжениях U_0 (< 50 В) преобладает первый фактор, в результате чего постепенное снижение сопротивления при охлаждении в области 300–205 K сменяется при дальнейшем охлаждении его постепенным ростом, без скачкообразных изменений (рис. 4 *a*). При более высоких напряжениях U_0 (≥ 75 В) влияние второго фактора усиливается, в результате чего плавное понижение сопротивления трансформируется в скачкообразное с переходом в низкоомное состояние при $T = 216$ K для $U_0 = 75$ В и при $T = 224$ K для $U_0 = 100$ В. Понижение сопротивления ρ_{DC} в низкоомном состоянии с увеличением U_0 (рис. 4 *c*) вызвано, по-видимому, увеличением доли квазисвободных носителей с ростом U_0 в сосуществующих поляронных и квазисвободных носителях заряда.

Сохранение низкоомного состояния при охлаждении в поле высокой интенсивности ($U_0 \geq 75$ В) и переход в высокоомное состояние после снятия поля могут быть объяснены следующим образом. Приложенное поле при $U_0 = 75$ В превышает значение критического поля при всех температурах $T < 216$ K (рис. 4 *a*, *d*), поэтому носители заряда находятся в квазисвободном состоянии, что обеспечивается высоким значением тока и, соответственно, высокой инжекцией заряда в образец. Снятие поля при низких температурах существенно уменьшает силу тока и, соответственно, подачу зарядов в кристалл. В результате компенсирующее взаимодействие поляронов уменьшается и носители заряда переходят в поляронное состояние, что приводит к увеличению сопротивления. Проявление на зависимости $\rho_{DC}(T, U_0)$ при последующем нагреве с напряжением 75 В (100 В) двух скачков объясняется следующим образом. Первый скачок при 200 K (188 K) с понижением сопротивления и переходом в низкоомное состояние вызван уменьшением с нагревом кристалла его сопротивления и, соответственно, увеличением тока до величин, конвертирующих поляроны в квазисвободные носители заряда. При этом зависимость $\rho_{DC}(T, U_0)$ при $T > 200$ K (188 K) соответствует зависимости, которая была бы при нагреве после охлаждения без снятия напряжения с кристалла при 4.2 K с присутствием второго скачка при 230 K (242 K), соответствующего скачку ρ_{DC} при 216 K (224 K) при охлаждении кристалла при $U_0 = 75$ В (100 В).

Следует отметить, что проявляемые аномальные изменения на зависимости $\rho_{DC}(T, U_0)$ при $U_0 = 150$ В в низкоомном состоянии (рис. 4 *e*)

происходят при температурах, близких к характерным температурам изменений магнитных состояний: выраженный максимум при $T \approx 240$ K соответствует возникновению АФМ-корреляций в ближнем порядке; резкое понижение сопротивления в области 60 K — температуре Нееля перехода в АФМ-состояние с дальним порядком; локальный максимум при 19 K — спин-переориентационному магнитному переходу.

Феноменологически полевой гистерезис ВАХ при смене знака dU_0/dt (при прямом и обратном ходе U) можно объяснить на основе следующей схемы [22, 23]. ВАХ, измеренные при повышении температуры, представляют собой семейство кривых, вложенных в кривую ВАХ, измеренную при самой низкой температуре (рис. 6, 7 *a*). ВАХ при снижении температуры смещаются вправо вдоль оси напряжения со смещением точки критического напряжения U_{c1} в область более низких токов (рис. 6, 7). Поскольку нагрузочное сопротивление в схеме не изменяется ($R_l = 3910$ Ом), при повышении статического напряжения нагрузочная прямая ($U_0 - U = R_l I$) движется параллельно самой себе в плоскости (U, I), пересекая данную ВАХ в изменяющейся рабочей точке. При достижении $U = U_{c1}$ в силу отрицательности дифференциального сопротивления происходит резкий переход вдоль нагрузочной кривой из начальной точки в конечную точку с новым устойчивым положением термического равновесия с более низким напряжением и высоким током через образец. При обратном ходе переход на начальную устойчивую ветвь ВАХ происходит в точке U_{c2}, которая выше по напряжению и ниже по току, чем в конечной точке прямого перехода.

Температурный гистерезис скачков на кривых $\rho_{DC}(T, U)$ можно объяснить следующим образом. При каждой температуре рабочая точка по току и напряжению определяется пересечением нагрузочной характеристики и ВАХ, соответствующей данной температуре. При нагреве образца переключение происходит в нижней критической точке той ВАХ, в которой ее касается нагрузочная характеристика (рис. 7 *b*). Обратный переход при охлаждении возникает в верхней критической точке другой ВАХ с температурой более низкой, чем у первой ВАХ.

Отметим, что при измерениях зависимостей $\rho_{DC}(T)$ тераомметром с подаваемым на образец напряжением 100 В эффект переключения сопротивления не происходит. Это связано с тем, что измерительная цепь, состоящая из внутреннего источника питания, изучаемого образца и входного усилителя, образует генератор тока с формально бесконечно высоким выходным сопротивлением. По этой причине нагрузочная прямая $I = U_0/R_l - U/R_l$ проходит практически параллельно оси U при $I \approx 0$ и не может касаться кривой ВАХ в критической точке.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом раствор-расплавной кристаллизации путем медленного охлаждения расплавов $(1-x)\mathrm{PbO} \cdot x\mathrm{Mn_2O_3}$ с $0.1 < x < 0.2$ выращены пластинчатые монокристаллы размерами до $1 \times 30 \times 30$ мм, на которых проведены рентгенографический и термогравиметрический анализы, изучены температурно-частотные зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T, f)$ и тангенса угла диэлектрических потерь $\mathrm{tg}\,\delta(T, f)$ (в области температур 80–350 K и диапазоне частот 0.1–200 кГц), изучены температурно-полевые зависимости электрического сопротивления на постоянном токе $\rho_{DC}(T, U_0)$ с изменяющимся прикладываемым к кристаллу напряжением в пределах $U = 5$–150 В, изучены вольт-амперные характеристики кристаллов.

Дифрактограмма измельченных в порошок кристаллов и найденные в результате ее индицирования параметры элементарной ячейки соответствуют литературным данным по фазе $\mathrm{Pb_3Mn_7O_{15}}$. Кристаллы $\mathrm{Pb_3Mn_7O_{15}}$ имеют при комнатной температуре ромбическую симметрию, однако из-за выраженной псевдогексагональной симметрии их дифрактограмма с высокой точностью индицируется на основе гексагональной элементарной ячейки с параметрами $a = 10.03(1)$ Å, $c = 13.604(5)$ Å.

Определенные при ТГА изменения массы образца $\mathrm{Pb_3Mn_7O_{15}}$ при его нагреве и последующем охлаждении указывают, что нагрев выше 885 °C вызывает обратимые и необратимые уменьшения массы образца, связанные с улетучиванием из него соответственно кислорода и свинца. Результаты ТГА показывают, что при нагреве керамики до 965 °C происходит возрастание кислородного индекса y фазы $\mathrm{Pb_3Mn_7O_{15-y}}$ с $\Delta y = 0.34$.

Проявление на зависимостях $\varepsilon(T, f)$ и $\mathrm{tg}\,\delta(T, f)$ в области 105–290 K релаксационного процесса с энергией активации $E_a = 0.16$ эВ и временем релаксации $\tau_0 = 2.7 \cdot 10^{-10}$ с, а также определенный при низких температурах из зависимостей $\rho_{DC}(T)$ прыжковый механизм проводимости с переменной длиной прыжка свидетельствуют о том, что носители заряда в кристаллах $\mathrm{Pb_3Mn_7O_{15}}$ находятся в со-

стоянии малых поляронов. Вероятными местами их локализации являются катионы Mn^{4+}, которые при добавлении к ним электрона (или удалении дырки) становятся ян-теллеровскими катионами Mn^{3+}, что вызывает локальное искажение октаэдров $[Mn^{3+}O_6]$ в масштабе шкалы параметра кристаллической решетки. Прыжковая проводимость осуществляется при этом путем перескоков электронов между катионами Mn^{3+} и Mn^{4+}.

Кристаллы $Pb_3Mn_7O_{15}$ проявляют эффект порогового по электрическому полю переключения из высокоомного в низкоомное состояние со сравнительно низкими критическими полями переключения (≈ 1 кВ/см). Эффект проявляется в виде выраженных скачков сопротивления на зависимостях $\rho_{DC}(T, U)$, достигающих 12-ти порядков, а также в виде S-образных вольт-амперных характеристик с участком отрицательного дифференциального сопротивления.

В основе интерпретации обнаруженного эффекта переключения лежит индуцированный электрическим полем переход носителей заряда из связанного поляронного состояния с низкой подвижностью в квазисвободное неполяронное состояние с резким увеличением подвижности.

Сравнительно малые величины критического напряжения переключения делают образцы этих фаз перспективными для применений в качестве активных элементов переключающих устройств, управляемых электрическим полем индуктивных элементов, релаксационных генераторов и др.

Финансирование. Результаты были получены в рамках выполнения государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект FSFZ-2026-0003; использовалось оборудование Центра коллективного пользования РТУ МИРЭА, получившего поддержку Минобрнауки России в рамках Соглашения от 01.09.2021 № 075-15-2021-689.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Вклад авторов. Вклад авторов равноценен.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. M. D. Coey, M. Viret, and S. von Molnár, *Mixed-Valence Manganites*, Adv. Phys. **48**, 167 (1999), DOI: 10.1080/000187399243455.

2. K. H. Kim, M. Uehara, V. Kiryukhin, and S.-W. Cheong, in *Colossal Magnetoresistive Manganites*, ed. by T. Chatterji, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht (2004), p. 131, DOI: 10.1007/978-94-015-1244-2.

3. S. V. Streltsov and D. I. Khomskii, *Orbital Physics in Transition Metal Compounds: New Trends*, Phys. Usp. **60**, 1121 (2017), DOI: 10.3367/UFNe.2017.08.038196 [С. В. Стрельцов, Д. И. Хомский, *Орбитальная физика в соединениях переходных металлов: новые тенденции*, УФН **187**, 1205 (2017), DOI: 10.3367/UFNr.2017.08.038196].

4. J. C. E. Rasch, D. V. Sheptyakov, J. Schefer, L. Keller, M. Boehm, F. Gozzo, N. V. Volkov, K. A. Sablina, G. A. Petrakovskii, H. Grimmer, K. Conder, and J. F. Löffler, *Structural Properties of $Pb_3Mn_7O_{15}$ Determined from High-Resolution Synchrotron Powder Diffraction*, J. Solid State Chem. **182**, 1188 (2009), DOI: 10.1016/j.jssc.2009.02.001.

5. N. V. Volkov, L. A. Solovyov, E. V. Eremin, K. A. Sablina, S. V. Misjul, M. S. Molokeev, A. I. Zaitsev, M. V. Gorev, A. F. Bovina, and N. V. Mihashenok, *Temperature-Dependent Features of $Pb_3Mn_7O_{15}$ Crystal Structure*, Physica B **407**, 689 (2012), DOI: 10.1016/j.physb.2011.11.058.

6. S. A. J. Kimber, *Charge and Orbital Order in Frustrated $Pb_3Mn_7O_{15}$*, J. Phys. Condens. Matter **24**, 186002 (2012), DOI: 10.1088/0953-8984/24/18/186002.

7. S. A. Ivanov, A. A. Bush, M. Hudl, A. I. Stash, G. André, R. Tellgren, V. M. Cherepanov, A. V. Stepanov, K. E. Kamentsev, Y. Tokunaga, Y. Taguchi, Y. Tokura, P. Nordblad, and R. Mathieu, *Spin and Dipole Order in Geometrically Frustrated Mixed-Valence Manganite $Pb_3Mn_7O_{15}$*, J. Mater. Sci.: Mater. Electron. **27**, 12562 (2016), DOI: 10.1007/s10854-016-5387-3.

8. N. V. Volkov, K. A. Sablina, O. A. Bayukov, E. V. Eremin, G. A. Petrakovskii, D. A. Velikanov, A. D. Balaev, A. F. Bovina, P. Böni, and E. Clementyev, *Magnetic Properties of the Mixed-Valence Manganese Oxide $Pb_3Mn_7O_{15}$*, J. Phys. Condens. Matter **20**, 055217 (2008), DOI: 10.1088/0953-8984/20/5/055217.

9. E. V. Eremin, N. V. Volkov, K. A. Sablina, O. A. Bayukov, M. S. Molokeev, and V. Yu. Komarov, *Analysis of the Exchange Magnetic Structure in $Pb_3Mn_7O_{15}$*, JETP **124**, 792 (2017), DOI: 10.1134/S1063776117040112 [Е. В. Еремин, Н. В. Волков, К. А. Саблина, О. А. Баюков, М. С. Молокеев, В. Ю. Комаров, *Анализ обменной магнитной структуры $Pb_3Mn_7O_{15}$*, ЖЭТФ **151**, 930 (2017), DOI: 10.7868/S0044451017050157].

10. N. V. Volkov, K. A. Sablina, E. V. Eremin, P. Böni, V. R. Shah, I. N. Flerov, A. Kartashev, J. C. E. Rasch, M. Boehm, and J. Schefer, *Heat Capacity of a Mixed-Valence Manganese Oxide $Pb_3Mn_7O_{15}$*, J. Phys. Condens. Matter **20**, 445214 (2008), DOI: 10.1088/0953-8984/20/44/445214.

11. B. I. Al'shin, D. N. Astrov, and L. N. Baturov, *Magnetoelectric Effect in Lead Manganate*, JETP Lett. **22**, 214 (1975) [Б. И. Альшин, Д. Н. Астров, Л. Н. Батуров, *Магнитоэлектрический эффект в манганате свинца*, Письма в ЖЭТФ **22**, 444 (1975)].

12. N. V. Volkov, E. V. Eremin, K. A. Sablina, and N. V. Sapronova, *Dielectric Properties of a Mixed-Valence $Pb_3Mn_7O_{15}$ Manganese Oxide*, J. Phys. Condens. Matter **22**, 375901 (2010), DOI: 10.1088/0953-8984/22/37/375901.

13. B. Sahu, S. R. Mohapatra, M. S. Pattanaik, S. Raut, S. D. Kaushik, and A. K. Singh, *Structural, Optical, Dielectric and Magnetic Investigation on Mixed Valance $Pb_3Mn_7O_{15}$*, AIP Conf. Proc. **1731**, 140053 (2016), DOI: 10.1063/1.4948219.

14. D. Emin, *Current-Driven Threshold Switching of a Small Polaron Semiconductor to a Metastable Conductor*, Phys. Rev. B **74**, 035206 (2006), DOI: 10.1103/PhysRevB.74.035206.

15. D. Emin, *Polarons*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (2013), DOI: 10.1017/CBO9781139023436.

16. A. A. Bush, A. V. Titov, B. I. Al'shin, and Yu. N. Venevtsev, *The Phase Diagram of the PbO–Mn_2O_3 System and the Synthesis of $Pb_3Mn_6O_{13}$ Single Crystals*, Russ. J. Inorg. Chem. **22**, 1211 (1977) [А. А. Буш, А. В. Титов, Б. И. Альшин, Ю. Н. Веневцев, *Диаграмма состояний системы PbO–Mn_2O_3 и получение монокристаллов $Pb_3Mn_6O_{13}$*, Журн. неорг. химии **22**, 2238 (1977)].

17. A. K. Jonscher, *Dielectric Relaxation in Solids*, Chelsea Dielectrics Press, London (1983).

18. T. Holstein, *Studies of Polaron Motion: Part I. The molecular-Crystal Model*, Ann. Phys. **8**, 325 (1959), DOI: 10.1016/0003-4916(59)90002-8.

19. V. F. Gantmakher, *Electrons and Disorder in Solids*, Clarendon Press, Oxford (2005) [В. Ф. Гантмахер, *Электроны в неупорядоченных средах*, Физматлит, Москва (2003)].

20. N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford (1979) [Н. Мотт, Э. Дэвис, *Электронные процессы в некристаллических веществах*, Мир, Москва (1982)].

21. J. Lago, P. D. Battle, M. J. Rosseinsky, A. I. Coldea, and J. Singleton, *Non-Adiabatic Small Polaron Hopping in the $n = 3$ Ruddlesden–Popper compound $Ca_4Mn_3O_{10}$*, J. Phys.: Condens. Matter **15**, 6817 (2003), DOI: 10.1088/0953-8984/15/40/018.

22. S. A. Kostylev and V. A. Shkut, *Electronic Switching in Amorphous Semiconductors*, Naukova Dumka, Kyiv (1978) [in Russian] [С. А. Костылев, В. А. Шкут, *Электронное переключение в аморфных полупроводниках*, Наукова думка, Киев (1978)].

23. V. B. Kvaskov, *Semiconductor Devices with Bipolar Conduction*, Energoatomizdat, Moscow (1988) [in Russian] [В. Б. Квасков, *Полупроводниковые приборы с биполярной проводимостью*, Энергоатомиздат, Москва (1988)].

24. L. A. K. Dominik and R. K. MacCrone, *Dielectric Relaxations in Reduced Rutile* (TiO_{2-x}) *at Low Temperatures*, Phys. Rev. **163**, 756 (1967), DOI: 10.1103/PhysRev.163.756.

25. O. Bidault, M. Maglione, M. Actis, M. Kchikech, and B. Salce, *Polaronic Relaxation in Perovskites*, Phys. Rev. B **52**, 4191 (1995), DOI: 10.1103/PhysRevB.52.4191.

26. E. Iguchi, T. Hashimoto, and S. Yokoyama, *Electrical Transports and Stability of Small Polarons of O 2p holes in* $Li_xCo_{1-x}O$, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 221 (1996), DOI: 10.1143/JPSJ.65.221.

27. L. Zhang and Z.-J. Tang, *Polaron Relaxation and Variable-Range-Hopping Conductivity in the Giant-Dielectric-Constant Material $CaCu_3Ti_4O_{12}$*, Phys. Rev. B **70**, 174306 (2004), DOI: 10.1103/PhysRevB.70.174306.

28. A. A. Bush and K. E. Kamentsev, *Electrical Instability of $LiCu_2O_2$ Crystals*, Phys. Solid State **46**, 445 (2004), DOI: 10.1134/1.1687858 [А. А. Буш, К. Е. Каменцев, *Электрическая неустойчивость кристаллов $LiCu_2O_2$*, ФТТ **46**, 433 (2004)].

29. C. C. Wang and L. W. Zhang, *Polaron Relaxation Related to Localized Charge Carriers in $CaCu_3Ti_4O_{12}$*, Appl. Phys. Lett. **90**, 142905 (2007), DOI: 10.1063/1.2719608.

30. M. Maglione, *Polarons, Free Charge Localisation and Effective Dielectric Permittivity in Oxides*, in *Springer Series of Topics in Solid-State Sciences*, ed. by V. S. Vikhnin and G. K. Liu, Springer, New York (2010); HAL Id: hal-00493298; arXiv:1006.3719.

31. V. G. Storchak, J. H. Brewer, D. J. Arseneau, S. L. Stubbs, O. E. Parfenov, D. G. Eshchenko, and A. A. Bush, *Electron Localization into a Bound Spin Polaron in the Quasi-One-Dimensional $S=1/2$ Antiferromagnet $LiCu_2O_2$*, Phys. Rev. B **79**, 220406(R) (2009), DOI: 10.1103/PhysRevB.79.220406.

32. A. A. Bush, K. E. Kamentsev, and E. A. Tishchenko, *Growth, Thermogravimetric Characterization, and Electrical Properties of $LiCu_3O_3$ Single Crystals*, Inorg. Mater. **55**, 374 (2019), DOI: 10.1134/S0020168519040046 [А. А. Буш, К. Е. Каменцев, Э. А. Тищенко, *Выращивание, термогравиметрические и электрические исследования монокристаллов $LiCu_3O_3$*, Неорг. матер. **55**, 405 (2019), DOI: 10.1134/S0002337X19040043].

33. A. A. Bush, A. V. Matasov, V. A. Andrianov, and V. I. Kozlov, *Detecting the Effect of Electric Field Threshold Switching from High Resistivity to Low Resistivity State in Ceramic Samples of the 3R-$CuCrO_2$ Phase*, Physica B **668**, 415248 (2023), DOI: 10.1016/j.physb.2023.415248.

The Effect of Electric Field Threshold Switching from a High-Resistivity to a Low-Resistivity State in $Pb_3Mn_7O_{15}$ Crystals

A. A. Bush [a*], ***V. I. Kozlov*** [a,b]

[a] MIREA – Russian Technological University
119454, Moscow, Russia

[b] P. L. Kapitza Institute for Physical Problems of the Russian Academy of Sciences
119334, Moscow, Russia

*E-mail: aabush@yandex.ru

Received September 2, 2026
Revised September 30, 2026
Accepted October 7, 2026

Abstract

We studied the effect of an electric field on the electrical resistivity of $Pb_3Mn_7O_{15}$ crystals. X-ray diffraction studies and thermogravimetric analysis were performed on $Pb_3Mn_7O_{15}$ single crystals grown by solution-melt crystallization. The dielectric constant ε and the tangent of the dielectric loss angle $\mathrm{tg}\,\delta$ were measured in the temperature range 80−350 K and in the frequency range 0.1−200 kHz. The temperature dependence of the DC electrical resistivity $\rho_{DC}(T, E)$ under applied electric field with the strength varying from 0.1 to 3.0 kV/cm was studied. The current-voltage characteristics of the crystals were determined. It was found that the crystals exhibit an electric-field-induced threshold switching effect from a high-resistance to a low-resistance state with an abrupt change in resistance of up to 12 orders of magnitude. The interpretation of the observed behavior of the dielectric and transport properties of the crystals is given based on the polaron state of charge carriers that jump between positions of the crystal lattice and their transition to a quasi-free state with a sharp increase in mobility induced by an external electric field.

Keywords: $Pb_3Mn_7O_{15}$ single crystals, thermogravimetric analysis, dielectric properties, electrical resistance, volt-ampere characteristics, small polarons, resistive state switching effect

Funding. This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, project FSFZ-2026-0003; the equipment of the RTU MIREA Collective Use Center was used, which was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation under Agreement No. 075-15-2021-689 of September 1, 2021.

Conflict of interest. The authors declare that they have no conflict of interest.

Authors' contributions. The contributions of the authors are equal.