

# Влияние спинового и валентного состояний ионов Co на кинетические свойства соединений $\text{Ho}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ и $\text{Er}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$

© А.А. Козловский, В.Ф. Хирный, А.В. Семенов, В.М. Пузиков

НТК „Институт монокристаллов“ НАН Украины,

Харьков, Украина

E-mail: khirnyi@isc.kharkov.ua

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 5 августа 2010 г.)

В области температур  $T > 77$  К исследованы проводимость и эффект Зеебека в керамиках на основе кобальтитов с перовскитоподобной структурой  $\text{Ho}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.65, 0.75, 0.85, 0.95$ ) и  $\text{Er}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.75, 0.85, 0.95$ ). Все изученные соединения характеризуются прыжковой проводимостью с переменной длиной прыжка с температурной зависимостью электросопротивления, соответствующей закону Мотта. В соединении  $\text{Ho}_{0.35}\text{Sr}_{0.65}\text{CoO}_{3-\delta}$  при повышении температуры до 250 К обнаружен вклад в проводимость от термически возбужденных ионов  $\text{Co}^{3+}$ . Коэффициент Зеебека исследованных систем понижается при увеличении содержания стронция и температуры. Показано, что для объяснения такого поведения необходимо учитывать расщепление  $3d$ -уровней и зарядовую диспропорционализацию ионов кобальта.

## 1. Введение

Кобальтиты редкоземельных металлов, обладающие структурой перовскита  $\text{ABO}_3$ , характеризуются очень богатым набором физических свойств, интересных как с точки зрения понимания природы явлений в сильнокоррелированных электронных системах, так и для практического использования. Несмотря на большое количество публикаций, многие вопросы физики этих соединений остаются открытыми. Так, проблема спиновых переходов в  $\text{LaCoO}_3$  и в настоящее время, полвека спустя после начала изучения, продолжает вызывать дискуссии [1,2].

Физические свойства перовскитоподобных редкоземельных кобальтитов с гетеровалентными замещениями в узле А определяют следующие факторы: валентность и концентрация замещающего элемента, эффективный ионный радиус ионов, занимающих узел А, и дисперсия распределения А-ионов [3,4]. В основном исследовались редкоземельные кобальтиты, легированные щелочноземельными элементами. В настоящее время кинетические и магнитные свойства наиболее полно изучены в системе  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ , высокоспиновое состояние ионов  $\text{Co}^{3+}$  в которой стабилизировано за счет снижения химического давления при введении стронция [5]. Внимание исследователей к этой системе было вызвано целым комплексом ее уникальных свойств: электронной и магнитной фазовой сепарацией, значительным магнеторезистивным эффектом, изменением типа проводимости и природы носителей заряда при варьировании концентрации стронция и температуры, большой величиной термоэдс (по данным [6] величина коэффициента Зеебека в  $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{CoO}_3$  при комнатной температуре составляет  $710 \mu\text{V/K}$ ). Кобальтиты других редкоземельных элементов  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$  изучались гораздо меньше.

Особый интерес представляет исследование системы с ионными радиусами  $r_{Ln}$  лантаноидов, намного меньшими, чем у лантана:  $Ln = \text{Ho}, \text{Er}$ . Возрастание химического давления при уменьшении  $r_{Ln}$  будет приводить к увеличению энергетического расщепления  $3d$ -уровней ионов кобальта в кристаллическом поле (спиновой щели  $\Delta$ ) и, следовательно, к изменению состояния носителей заряда. Кроме того, в таких кобальтитах при их легировании щелочно-земельными элементами более выражены эффекты, обусловленные несоответствием размеров редкоземельных и щелочно-земельных ионов. Возрастание энергетической щели между  $t_{2g}$ - и  $e_g$ -состояниями и беспорядка в распределении А-катионов должно приводить к радикальному изменению кинетических свойств таких систем по сравнению со свойствами легированных лантановых кобальтитов. Интерес вызывает также возможность возникновения спиновых переходов, обусловленная увеличением спиновой щели в легированных редкоземельных кобальтитах с  $r_{Ln} < r_{\text{La}}$ . Появление спиновых переходов в системе с переменной валентностью  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$  также будет сказываться на ее кинетических свойствах: проводимости, магнеторезистивности, термоэдс. До настоящего времени эти явления в гольмиевых и эрбиевых кобальтитах, легированных щелочно-земельными элементами, не изучались. Целью настоящей работы было изучение электрической проводимости и эффекта Зеебека в гольмиевых и эрбиевых кобальтитах, легированных стронцием.

## 2. Образцы и методика эксперимента

Керамические образцы  $\text{Ho}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.65, 0.75, 0.85$  и  $0.95$ ) и  $\text{Er}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.75, 0.85$  и  $0.95$ ) синтезировали по стандартной твердофазной технологии, включающей прессование и спекание по-

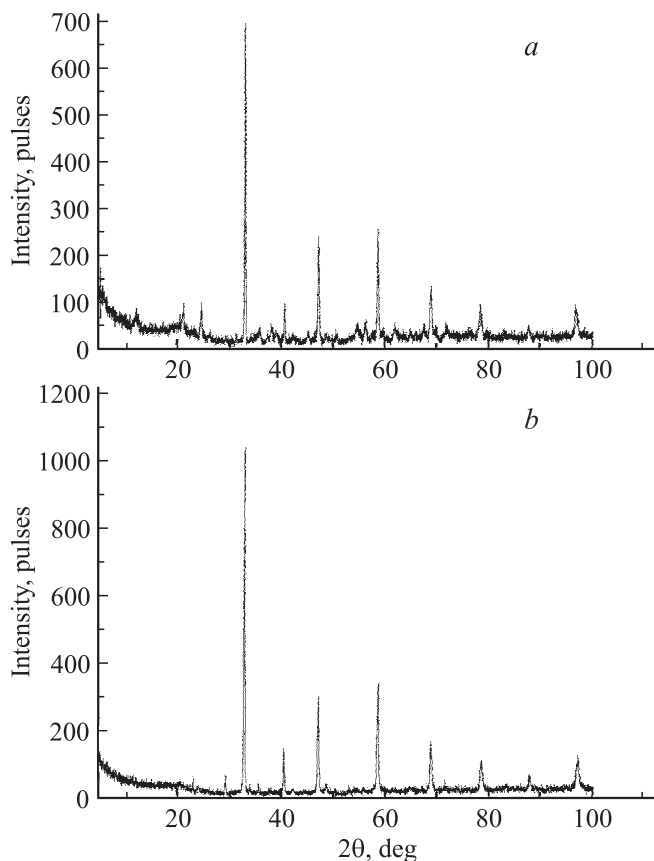


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов  $\text{Ho}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{CoO}_{3-\delta}$  (a) и  $\text{Er}_{0.15}\text{Sr}_{0.85}\text{CoO}_{3-\delta}$  (b).

рошков  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  [7]. Образцы имели форму прямоугольных параллелепипедов размером  $0.25 \times 0.25 \times 2.5$  см. Рентгенофазовыми исследованиями была установлена однофазность образцов. Типичные дифрактограммы приведены на рис. 1. Синтезированные соединения характеризовались перовскитоподобной кристаллической структурой с орторомбически искаженной элементарной ячейкой (пространственная группа  $Pbnm$ ). Кислорододефицитный индекс, определенный при химическом анализе образцов, составлял  $\delta = 0.4 \pm 0.06$ .

Измерения термоэдс проводили интегральным методом относительно меди. В качестве припоя, обеспечивающего контакт между керамикой и медью, использовали сверхчистый индий, наносимый при помощи ультразвуковой пайки. Электрическое сопротивление определяли четырехзондовым способом на постоянном токе в режиме стабилизации температуры с суммарной погрешностью менее 10%.

### 3. Результаты и обсуждение

Измерения электрического сопротивления проводили в температурном интервале от 77 до 300 К (для образцов  $\text{Ho}_{0.15}\text{Sr}_{0.85}\text{CoO}_{3-\delta}$  и  $\text{Ho}_{0.35}\text{Sr}_{0.65}\text{CoO}_{3-\delta}$  до  $T = 440$  К). Температурные зависимости удель-

ного электрического сопротивления  $\rho(T)$  систем  $\text{Ho}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  и  $\text{Er}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  качественно соответствовали полупроводниковому типу  $d\rho/dT < 0$  во всем исследованном интервале изменения  $T$  (рис. 2). Полупроводниковый характер проводимости с зависимостью  $\rho(T)$ , близкой к экспоненциальной, можно описать в рамках нескольких физических моделей. Стандартное термоактивационное соотношение для полупроводниковых систем (закон Аррениуса) имеет вид

$$\rho(T) = \rho_\infty \exp(E_a/k_B T), \quad (1)$$

где  $\rho_\infty$  — константа, соответствующая удельному электросопротивлению при  $T \rightarrow \infty$ ,  $k_B$  — постоянная Больцмана. Величина  $E_a$  имеет смысл ширины запрещенной зоны в случае зонной проводимости собственного полупроводника либо энергии активации прыжковой проводимости между ближайшими соседями в случае легированного полупроводника [8].

В рамках модели прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка (VRH) температурная зависимость электросопротивления имеет вид

$$\rho(T) = \rho_\infty \exp(T_0/T)^{1/n}, \quad (2)$$

где  $T_0$  — характеристическая температура (энергия локализации носителей заряда в единицах температуры).

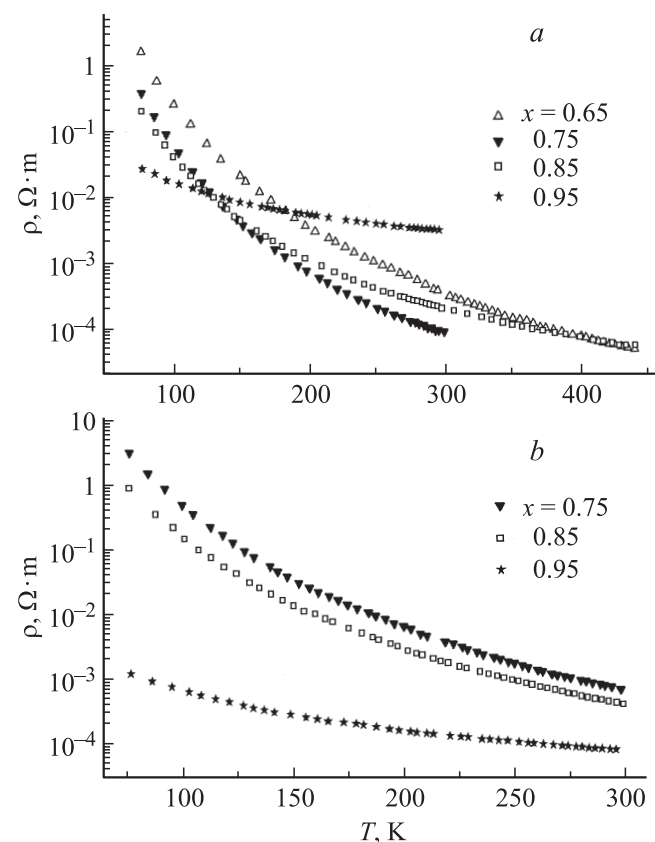


Рис. 2. Температурная зависимость удельного электросопротивления керамик  $\text{Ho}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  (a) и  $\text{Er}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  (b).

Показатели степени  $1/n = 1/4$  и  $1/n = 1/3$  соответствуют трехмерной (3D) и двумерной (2D) прыжковой проводимости Мотта [8]. Соотношение (2) с показателем  $1/n = 1/2$  рассматривается в модели Эфроса–Шкловского [9]. В адиабатическом приближении модели прыжков малых поляронов [10] активационная энергия для проводимости представляет собой сумму

$$E_a = E_g/2 + W_H, \quad (3)$$

где  $E_g$  — энергия возбуждения носителей заряда,  $W_H$  — энергия, необходимая для осуществления прыжков. Зависимость сопротивления от температуры в этом случае может быть выражена как

$$\rho(T) = \rho_0 T \exp(E_a/k_B T). \quad (4)$$

Величина  $\rho_0$  определяется следующей формулой:

$$\rho_0 = k_B / N e^2 \omega_p l^2, \quad (5)$$

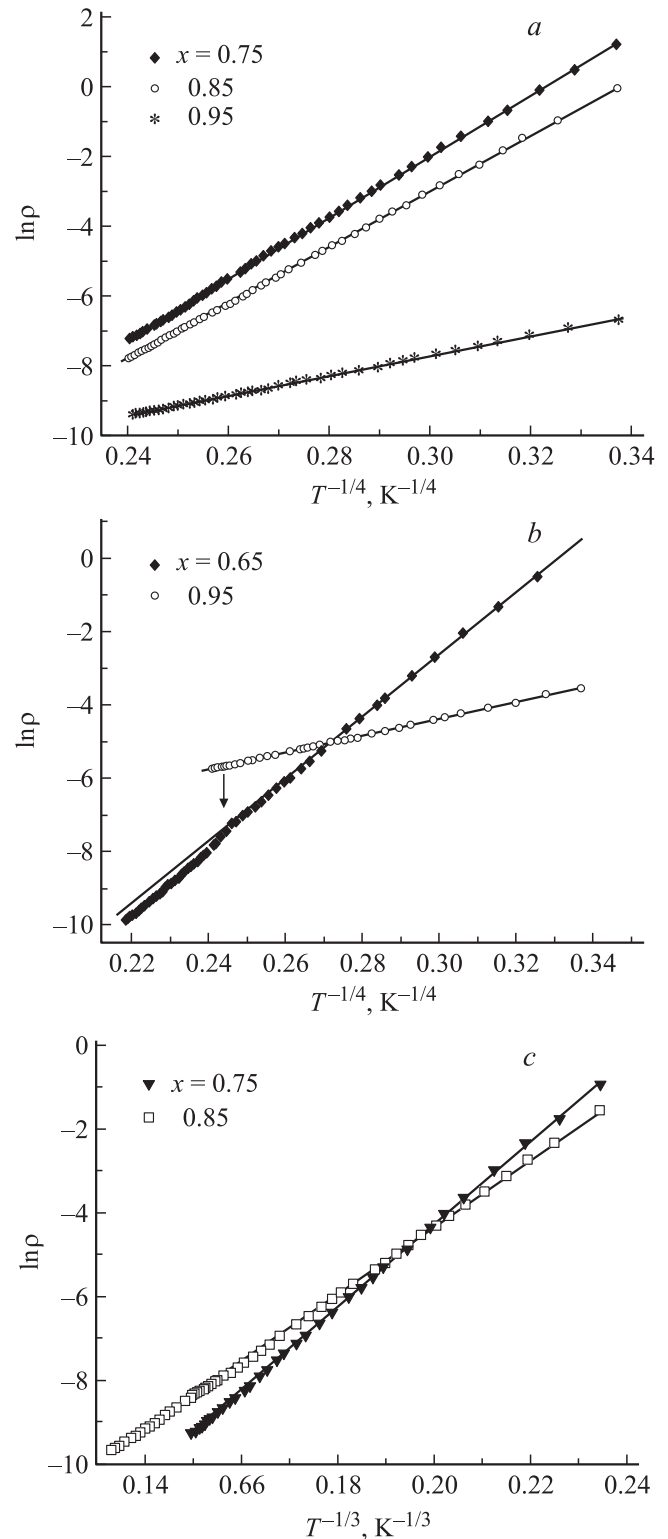
где  $e$  — элементарный заряд,  $N$  — концентрация поляронов,  $\omega_p$  — частота оптических фононов,  $l$  — длина прыжков поляронов.

Для идентификации типа проводимости была выполнена обработка экспериментальных результатов в координатах  $\ln \rho$  в зависимости от  $1/T^{1/n}$  ( $n = 1, 2, 3, 4$ ) и  $\ln(\rho/T)$  от  $1/T$ . Спрямление экспериментальных зависимостей в соответствующих координатах должно означать применимость данной модели для описания проводимости образца. Проведенный анализ показал, что для всех образцов системы  $\text{Er}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  температурная зависимость электросопротивления описывалась законом Мотта для 3D-проводимости (рис. 3, *a*). В соединениях системы  $\text{Ho}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  проводимость также осуществлялась по прыжковому механизму с переменной длиной прыжка моттовского типа. В образце с  $x = 0.95$  выполнялся закон Мотта для трехмерного случая (рис. 3, *b*), при  $x = 0.75$  и  $0.85$  наблюдалась 2D-проводимость Мотта (рис. 3, *c*). Для соединения  $\text{Ho}_{0.35}\text{Sr}_{0.65}\text{CoO}_{3-\delta}$  ни один из рассмотренных механизмов не подходил для описания экспериментальных зависимостей  $\rho(T)$  во всей исследованной области температур. Линейные участки появлялись лишь в низкотемпературной части кривых  $\ln \rho(1/T^{1/4})$ . При достижении температуры  $T^*$ , отмеченной на рис. 3, *b* вертикальной стрелкой, линейность нарушалась.

Исходя из экспериментальных данных был выполнен расчет параметров, характеризующих прыжковую проводимость. Характеристическая температура Мотта  $T_0$  для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка определялась как

$$T_0 = d(\ln \rho) / d(1/T^{1/n}). \quad (6)$$

Плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми  $N(E_F)$  рассчитывали из соотношений Мотта



**Рис. 3.** Обработка экспериментальных зависимостей  $\rho(T)$  в координатах, соответствующих VRH-проводимости. *a, b* — 3D-проводимость Мотта, *c* — 2D-проводимость Мотта. Точки соответствуют экспериментальным данным, линии — их линейной аппроксимации. Кривые на части *a* соответствуют образцам системы  $\text{Er}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ , на частях *b, c* — образцам системы  $\text{Ho}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  с разным содержанием стронция  $x$ .

**Таблица 1.** Средний радиус ионов в узле  $A$ , характеристическая температура  $T_0$ , плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми  $N(E_F)$  соединений с двумерной проводимостью Мотта

| Состав  | $\langle r_A \rangle, \text{Å}$ | $T_0, 10^5 \text{ K}$ | $N(E_F), 10^{13} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ |
|---|---------------------------------|-----------------------|--|
| $\text{Ho}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{CoO}_{3-\delta}$ | 1.11025                         | 9.62                  | 1.47   |
| $\text{Ho}_{0.15}\text{Sr}_{0.85}\text{CoO}_{3-\delta}$ | 1.13815                         | 5.37                  | 2.62   |

**Таблица 2.** Средний радиус ионов в узле  $A$ , характеристическая температура  $T_0$ , плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми  $N(E_F)$ , средняя длина  $R_h$  и энергия прыжков  $E_h$  для соединений с трехмерной проводимостью Мотта

| $x$   | $\langle r_A \rangle, \text{Å}$ | $T_0, 10^5 \text{ K}$ | $N(E_F), 10^{19} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ | $R_h, \text{Å}$<br>( $T = 220 \text{ K}$ ) | $E_h, \text{meV}$<br>( $T = 220 \text{ K}$ ) |
|---|---------------------------------|-----------------------|--|--|--|
| $\text{Ho}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ |                                 |                       |  |  |  |
| 0.65  | 1.08235                         | 520                   | 3.2  | 41.6                                       | 102.4  |
| 0.95  | 1.16605                         | 5.9                   | 281.7  | 13.6                                       | 33.6   |
| $\text{Er}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ |                                 |                       |  |  |  |
| 0.75  | 1.1075                          | 574                   | 2.9  | 42.4                                       | 106.9  |
| 0.85  | 1.1365                          | 398.5                 | 4.2  | 38.7                                       | 97.5   |
| 0.95  | 1.1655                          | 6.2                   | 266.6  | 13.7                                       | 34.5   |

для характеристической температуры в случае 3D-проводимости [8]

$$T_0 = B_0^4 (\alpha^3 / k_B N(E_F)) \quad (7)$$

и 2D-проводимости

$$T_0 = 3\alpha^2 / k_B N(E_F), \quad (8)$$

где  $\alpha = 1/a$  — величина, обратная длине затухания волновой функции локализованного состояния вблизи уровня Ферми (длине локализации),  $B_0$  — константа, значение которой лежит в интервале 1.7–2.5. В кобальтатах  $B_0^4 = 18.108$ ,  $a = 5 \text{ Å}$  [11].

Средняя длина  $R_h$  и энергия прыжков  $E_h$  были вычислены с использованием соотношений из [12], которые являются следствиями формул Мотта для 3D-проводимости,

$$R_h = (3/8)a(T_0/T)^{1/4}, \quad (9)$$

$$E_h = (1/4)k_B T^{3/4} T_0^{1/4}. \quad (10)$$

На состояние носителей заряда в перовскитоподобных соединениях влияет величина химического давления, которая зависит от среднего (эффективного) радиуса катионов, занимающих узел  $A$ ,

$$\langle r_A \rangle = \sum y_i r_i, \quad (11)$$

где  $y_i$  — концентрация  $A$ -катионов сорта  $i$  ( $\sum y_i = 1$ ),  $r_i$  — радиус  $A$ -катионов сорта  $i$ . Для расчета  $\langle r_A \rangle$

использовались значения ионных радиусов в системе Шеннона [13].

Величины  $\langle r_A \rangle$ , а также параметры, характеризующие двумерную и трехмерную VRH-проводимость, приведены в табл. 1 и 2 соответственно. Полученные значения  $T_0$  и  $N(E_F)$  являются типичными для подобных систем [11,14]. Средняя длина прыжков носителей заряда  $R_h$  составляла несколько межатомных расстояний, что закономерно для случая проводимости с переменной длиной прыжка. Значение средней энергии прыжков по порядку величины совпадало с полученным в [11] для перовскитоподобных соединений  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ .

При возрастании величины  $\langle r_A \rangle$  значения характеристической температуры понижаются. Данная тенденция характерна как для случая 3D-, так и для случая 2D-проводимости (табл. 1 и 2). При увеличении эффективного радиуса катионов узла  $A$  наблюдается также возрастание плотности локализованных состояний вблизи уровня Ферми и понижение средней энергии и длины прыжков носителей заряда. Величины характеристической температуры Мотта и производных от нее параметров, характеризующих 3D-проводимость, для эрбиевых и гольмиевых кобальтитов с одинаковым индексом легирования  $x = 0.95$  различаются мало (табл. 2).

Для объяснения обнаруженных корреляций между величиной  $\langle r_A \rangle$  и параметрами прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка необходимо учесть следующие обстоятельства. При увеличении  $\langle r_A \rangle$  химическое давление в системе понижается. Это вызывает удлинение связей  $\text{Co-O}$  и уменьшение  $p-d$ -гибридизации электронных облаков кислорода и кобальта. Влияние создаваемого кислородным окружением кристаллического поля на ионы кобальта уменьшается, а энергетическая щель  $\Delta$  между  $t_{2g}$ - и  $e_g$ -состояниями сужается. Зона  $e_g$ -электронов расширяется, локализация ослабляется, что проявляется в уменьшении характеристической температуры Мотта и возрастании плотности локализованных состояний в узкой полосе вблизи уровня Ферми. Поэтому туннелирование носителей заряда между локализованными состояниями облегчается. Это приводит к возрастанию средней длины и энергии прыжков. Отсутствие качественных различий во влиянии значения  $\langle r_A \rangle$  на  $T_0$  и производные от нее величины, характеризующие VRH-проводимость, между эрбиевой и гольмиевой системами объясняется близостью радиусов  $\text{Ho}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$ :  $r_{\text{Ho}} = 0.901 \text{ Å}$ ,  $r_{\text{Er}} = 0.89 \text{ Å}$  [13].

Нарушение линейного характера зависимостей  $\ln \rho(1/T^{1/4})$  в  $\text{Ho}_{0.35}\text{Sr}_{0.65}\text{CoO}_{3-\delta}$  при повышении температуры до  $T > T^*$  свидетельствует о том, что механизм проводимости в этой температурной области имеет сложный характер и не сводится только к прыжкам между локализованными состояниями (рис. 3,  $b$ ). Следует отметить, что обработка зависимостей  $\rho(T)$  этого соединения в координатах, соответствующих другим прыжковым механизмам (соотношения (1) и (2)), показала, что ни одна из этих моделей не дает описания проводимости

не только в целом, но и в каких-либо отдельных температурных интервалах, о чем свидетельствовало отсутствие линейных участков на соответствующих графиках.

Отклонение кривой  $\ln \rho(1/T^{1/4})$  от линейной зависимости в сторону понижения  $\rho$  может быть интерпретировано как появление в образце второго канала проводимости. Этот канал возникает при  $T = T^*$  в полупроводниковой матрице, характеризующейся VRH-проводимостью моттовского типа. Поэтому для описания электрической проводимости во всем исследованном температурном интервале использовалась модель, в которой образцы представляли собой два параллельных резистора с проводимостями  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  (подобная рассмотренной в работе [15]). Причиной появления второго канала проводимости в  $\text{Ho}_{0.35}\text{Sr}_{0.65}\text{CoO}_{3-\delta}$  является термическое возбуждение ионов кобальта в высокоспиновое (HS) состояние, приводящее к возникновению делокализованных носителей. Проводимость образца в рассматриваемой модели представляет собой сумму проводимостей двух параллельных каналов

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2. \quad (12)$$

Первое слагаемое соответствует проводимости полупроводниковой матрицы, осуществляемой по прыжковому механизму:  $\sigma_1 = \rho^{-1}$ , где  $\rho$  представляет собой величину (2) при  $n = 4$ . Второе слагаемое описывает вклад в проводимость от возбужденных состояний ионов  $\text{Co}^{3+}$

$$\sigma_2 = \sigma_{2\infty} n, \quad (13)$$

где  $\sigma_{2\infty}$  — проводимость при  $T \rightarrow \infty$ ,  $n$  — концентрация термически возбуждаемых из низкоспинового (LS) в высокоспиновое состояние  $e_g$ -электронов. Величина  $n$  совпадает с функцией, описывающей концентрацию ионов кобальта, перешедших в высокоспиновое состояние [5],

$$n = g_3 / [g_3 + \exp(\Delta/k_B T)], \quad (14)$$

где  $g_3$  — мультиплетность возбужденного состояния ионов  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\Delta$  — спиновая щель.

Аппроксимация экспериментальных зависимостей  $\rho(T)$  по формулам (12)–(14) проводилась при значении  $g_3 = 33$ . Этой величине мультиплетности соответствует малое энергетическое различие между состоянием с промежуточным спином (IS) и высокоспиновым состоянием ионов кобальта [16]. Результаты выполненной аппроксимации приведены на рис. 4. Сплошная кривая, соответствующая модели двухканальной проводимости, очень близка к экспериментальной зависимости  $\rho(T)$ . Штриховой линией показана зависимость, соответствующая проводимости матрицы в отсутствие спиновых возбуждений и построенная с использованием формулы для 3D-проводимости Мотта. Температура расхождения кривых, соответствующих одноканальной проводимости и двухканальной модели, совпадает с  $T^* = 250$  К. Аппроксимация  $\rho(T)$  была выполнена при следующих значениях подгоночных параметров:  $\rho_{\infty} = 6 \cdot 10^{-13} \Omega \cdot \text{m}$ ,

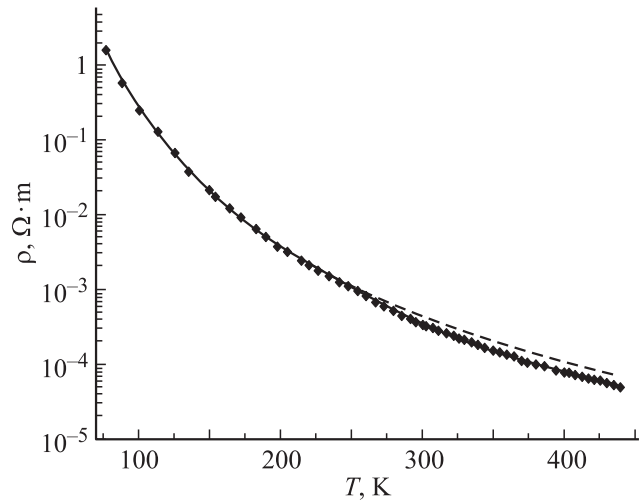


Рис. 4. Экспериментальная зависимость  $\rho(T)$  соединения  $\text{Ho}_{0.35}\text{Sr}_{0.65}\text{CoO}_{3-\delta}$  и ее аппроксимация, соответствующая модели двухканальной проводимости.

$\sigma_{2\infty} = 3.4 \cdot 10^4 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$  и  $\Delta = 200$  meV. Величина энергетического расщепления 3d-уровней в кристаллическом поле  $\Delta$  оказались на порядок ниже, чем в легированном соединении  $\text{HoCoO}_3$  [17,18]. Это различие согласуется с рассмотренным выше механизмом влияния химического давления, связанного с размерами катионов узла A, на значение спиновой щели.

Присутствие в образцах возбужденных спиновых состояний не означает появление в них магнитоупорядоченного состояния. По данным измерений магнитной восприимчивости соединение  $\text{Ho}_{0.35}\text{Sr}_{0.65}\text{CoO}_{3-\delta}$  с обнаруженным вкладом в проводимость от возбужденных спиновых состояний (как и все остальные исследованные кобальтиты) находится в парамагнитном состоянии. Это свидетельствует о слабости или отсутствии двойного обменного взаимодействия между ионами кобальта в исследованном интервале температур.

Термоэдс в соединениях  $\text{Er}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  и  $\text{Ho}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  определялась в температурном интервале от  $T = 300$  К (для некоторых образцов от  $T = 100$  К) до  $T \cong 600$  К. Температурная зависимость коэффициента Зеебека  $S$  имела убывающий характер (рис. 5). Основными носителями заряда в большинстве соединений были дырки. В образцах с концентрацией стронция  $x = 0.95$  при температурах выше комнатной знак термоэдс соответствовал электронному типу проводимости.

Основная особенность эффекта Зеебека, которая проявляется как в гольмиевых, так и в эрбиевых кобальтитах, легированных стронцием, — это тенденция понижения величины  $S$  при увеличении содержания стронция  $x$ . Для объяснения обнаруженных закономерностей изменения термоэдс с концентрацией допирующего элемента и температурой необходимо учесть, что исследуемые соединения представляют собой системы со смешан-

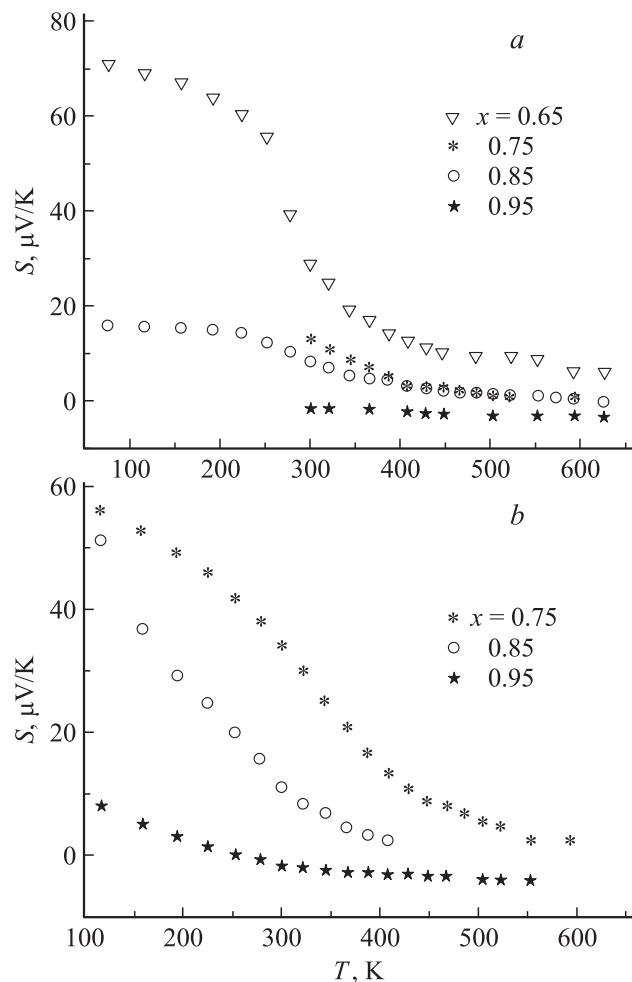


Рис. 5. Температурные зависимости коэффициента Зеебека для систем  $\text{Ho}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  (a) и  $\text{Er}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  (b).

ной валентностью. Замена редкоземельных ионов  $\text{Ho}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  на щелочно-земельный ион  $\text{Sr}^{2+}$  переводит ионы кобальта (принцип сохранения электрической нейтральности) в смешанное валентное состояние  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ . При этом содержание ионов  $\text{Co}^{4+}$  совпадает с индексом замещения:  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-x}^{3+}\text{Co}_x^{4+}\text{O}_3$ . На ионах  $\text{Co}^{4+}$  располагаются дырки, которые в кобальтитах вносят основной вклад в зарядовый транспорт, поскольку намного более подвижны, чем электроны [19].

Поэтому различия в величинах  $S$  соединений с разным индексом легирования могут быть объяснены с привлечением формулы Heikes, которую традиционно используют для описания термоэдс систем со смешанной валентностью  $M^n/M^{n+1}$  [20,21],

$$S = -(k_B/e) \ln[\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}], \quad (15)$$

где  $\text{Co}^{4+}$  и  $\text{Co}^{3+}$  — концентрация трех- и четырехвалентных ионов кобальта соответственно.

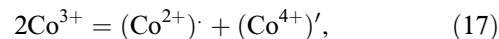
Применение формулы (15) не может объяснить появление сильной температурной зависимости удельной термоэдс у образца  $\text{Ho}_{0.35}\text{Sr}_{0.65}\text{CoO}_{3-\delta}$ , начиная с тем-

ператур, соответствующих формированию в нем канала проводимости, обусловленного возбужденными спиновыми состояниями (рис. 5, a). Поэтому для объяснения такого поведения необходимо учесть, что трехвалентные ионы кобальта в исследуемых системах при низких температурах находятся в низкоспиновом состоянии  $\text{Co}^{\text{II}}$  (спин  $s = 0$ ) с конфигурацией электронов  $t_{2g}^6 e_g^0$ . При повышении температуры под влиянием тепловых флуктуаций происходит постепенное уменьшение заселенности LS-состояния  $\text{Co}^{\text{III}}$  и появление трехвалентных ионов кобальта  $\text{Co}^{3+}$ , находящихся в возбужденных спиновых состояниях: HS ( $t_{2g}^4 e_g^2$ ;  $s = 2$ ) либо IS ( $t_{2g}^5 e_g^1$ ;  $s = 1$ ) [18]. При этом электроны из  $\pi$ -зоны, ассоциируемой с локализованными  $t_{2g}$ -орбиталями, переходят в делокализованную  $\sigma$ -зону, созданную  $e_g$ -орбиталями. Изменение отношения концентраций  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{\text{III}}$  с температурой описывается соотношением (5).

Поэтому при интерпретации результатов измерения термоэдс необходимо использовать модифицированную формулу Heikes для коэффициента Зеебека, которая учитывает спиновые состояния ионов кобальта и число вырожденных конфигураций этих состояний [16],

$$S = -(k_B/e) \ln[(g_3/g_4)(x/(1-x))], \quad (16)$$

где  $g_4$  — число вырожденных конфигураций спиновых состояний ионов  $\text{Co}^{4+}$ ,  $x = \text{Co}^{4+}/\text{Co}$  — число узлов Co, занимаемых ионами  $\text{Co}^{4+}$ . Также нужно учесть, что при возрастании температуры в образцах протекает реакция зарядовой диспропорционализации ионов  $\text{Co}^{3+}$ , наблюдаемая в кобальтитах с различным химическим составом и кристаллической структурой: перовскитах  $\text{LaCoO}_{3-\delta}$  [22] и  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  [23], слоистых соединениях  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.50\pm\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Sm}$ ) [24] и  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  [25]. (Следует отметить, что реакция диспропорционализации ионов переходных металлов с частично заполненными  $3d$ -электронными подуровнями происходит в большинстве их оксидов. Примерами могут служить  $\text{Mn}^{3+}$  ( $t_{2g}^3 e_g^1$ ) в  $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{MnO}_3$  [26] и  $\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y\text{MnO}_3$  [26,27],  $\text{Fe}^{4+}$  ( $t_{2g}^3 e_g^1$ ) в  $\text{CaFeO}_3$  [28] и  $(\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.99}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  [29];  $\text{V}^{4+}$  ( $t_{2g}^1$ ) в  $\text{La}_2\text{V}_2\text{O}_7$  [30].) Поскольку пары  $\text{Co}^{3+}-\text{Co}^{3+}$  метастабильны, распадаясь на  $\text{Co}^{2+}-\text{Co}^{4+}$ , реакцию диспропорционализации записывают в виде [22]

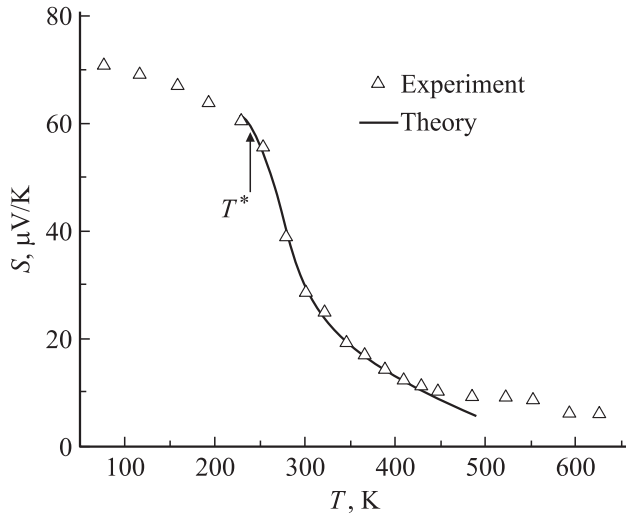


где точкой отмечены электроны, находящиеся на ионах  $\text{Co}^{2+}$ , а штрихом — дырки, расположенные на ионах  $\text{Co}^{4+}$ .

В этой реакции принимают участие лишь возбужденные ионы кобальта, имеющие электроны на  $e_g$ -подуровнях, т.е. ионы, находящиеся в HS- или IS-состояниях. Условие теплового равновесия при выполнении реакции диспропорционализации имеет вид [31]

$$(\text{Co}^{2+})(\text{Co}^{4+})/(\text{Co}^{3+})^2 = \exp(-E_D/k_B T), \quad (18)$$

где  $(\text{Co}^{2+})$ ,  $(\text{Co}^{4+})$  и  $(\text{Co}^{3+})$  — мольные части соответствующих ионов,  $E_D$  — изменение свободной энергии



**Рис. 6.** Сравнение экспериментальных зависимостей  $S(T)$  с расчетными для соединения  $\text{Ho}_{0.35}\text{Sr}_{0.65}\text{CoO}_{3-\delta}$ .

системы спинов, ассоциируемое с реакцией диспропорционализации, т.е. энергия активации диспропорционализации [32]. Для получения соотношения между концентрацией  $\text{Co}^{4+}$  и изменением температуры необходимо также учесть уравнение баланса масс [31]

$$\text{Co}^{\text{III}} + \text{Co}^{3+} + \text{Co}^{2+} + \text{Co}^{4+} = 1. \quad (19)$$

Математическим решением системы уравнений (5), (17)–(19) является

$$\text{Co}^{4+} = \{1 \pm [1 - \exp(-E_D/k_B T)]^{0.5}\} / \{4 + (1/g_3) \times \exp(\Delta/k_B T)\}. \quad (20)$$

Выражение (20) со знаком плюс в правой части предполагает увеличение концентрации четырехвалентных ионов кобальта при возрастании энергии диспропорционализации  $E_D$ , что не имеет физического смысла. Поэтому рассматриваться будет только решение со знаком минус, подставляя которое в модифицированную формулу Heikes (16), можно получить непосредственную зависимость величины удельной термоэдс от температуры.

Рассчитанная по (16) и (20) зависимость  $S(T)$  в области температур резкого падения термоэдс кобальтита  $\text{Ho}_{0.35}\text{Sr}_{0.65}\text{CoO}_{3-\delta}$  близка к экспериментальной (рис. 6). Для выполнения аппроксимации  $S(T)$  был проведен анализ всех возможных сочетаний величин  $g_3$  и  $g_4$  из [16], соответствующих LS-, HS- и IS-состояниям ионов  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Co}^{4+}$ , а также ситуациям, когда два состояния энергетически мало различимы (LS + HS, LS + IS, HS + IS), и в случае малых различий энергий во всех трех состояниях (LS + IS + HS). Всего было проанализировано 34 сочетания. Технически подгонка осуществлялась при помощи компьютерной программы Origin 7.0. Аппроксимация оказалась единственно возможной при  $g_3 = 18 + 15 = 33$  (ситуация HS + IS для

ионов  $\text{Co}^{3+}$ ) и  $g_4 = 6$ , соответствующей HS-состоянию  $\text{Co}^{4+}$  [16]. (Считается [31], что ионы  $\text{Co}^{4+}$ , образовавшиеся при диспропорционализации, находятся в HS-состоянии. Исследованиями электронной спектроскопии было установлено, что высокоспиновое состояние для  $\text{Co}^{4+}$  является энергетически более выгодным [33].)

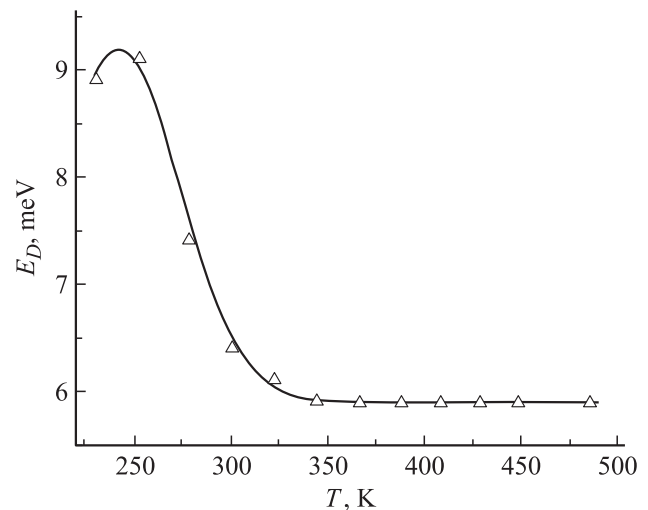
Ширина энергетической щели, отделяющей возбужденные состояния ионов  $\text{Co}^{3+}$  от низкоспиновых, составляла  $\Delta = 200$  meV, что полностью совпадает со значением этого параметра, полученным при аппроксимации температурных зависимостей электросопротивления в модели двухканальной проводимости.

Изменение подгоночного параметра  $E_D$  с температурой в области температур быстрого снижения термоэдс с очень хорошей точностью описывается функциональной зависимостью вида

$$E_D \text{ (meV)} = E_{D_0} + A \exp\{-[T(\text{K}) - T_0]^2/B\} \quad (21)$$

(рис. 7). Подгоночные константы составляли:  $E_{D_0} = 5.9$  meV,  $A = 3.3$  meV,  $B = 2000$  K<sup>2</sup>,  $T_0 = 242.5$  K. Полученные значения энергии диспропорционализации характерны для кобальтитов [31].

Необходимо отметить, что температура, при которой характер зависимости  $S(T)$  в рассматриваемом образце изменялся (температура начала быстрого понижения величины  $S$ ), совпадала с температурой появления канала проводимости, связанного с возбуждениями спиновой подсистемы ионов  $\text{Co}^{3+}$ :  $T^* \cong 250$  K. Это обусловлено общей физической природой рассматриваемых явлений: термическое возбуждение ионов  $\text{Co}^{3+}$  приводит к появлению вклада в проводимость, обусловленного возникновением делокализованных  $e_g$ -электронов, и одновременно становится возможной зарядовая диспропорционализация ионов  $\text{Co}^{3+}$ , которая приводит к снижению величины коэффициента Зеебека. В области температур, соответствующей прыжковой проводимости ( $T < T^*$ ),



**Рис. 7.** Зависимость подгоночного параметра  $E_D$  от температуры. Линия соответствует функции (21).

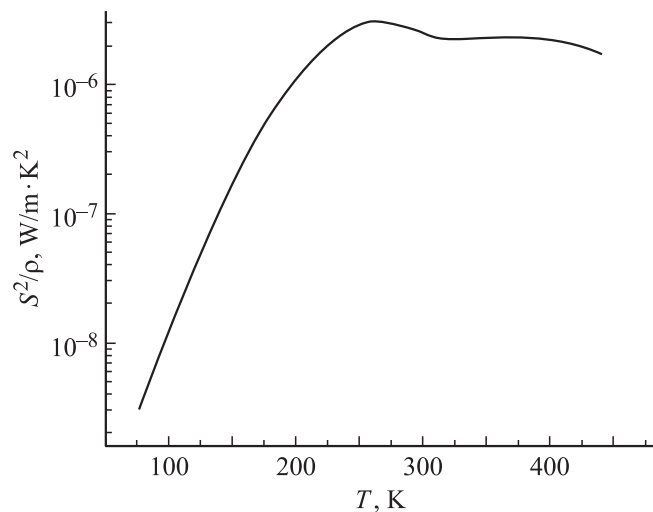


Рис. 8. Температурная зависимость термоэлектрической эффективности  $\text{Ho}_{0.35}\text{Sr}_{0.65}\text{CoO}_{3-\delta}$ .

основная часть ионов  $\text{Co}^{3+}$  находится в невозбужденном LS-состоянии  $\text{Co}^{\text{III}}$  и удельная термоэдс слабо зависит от температуры.

Все исследованные образцы характеризовались низкими значениями термоэлектрической мощности ( $S^2/\rho \sim 10^{-8} - 10^{-6} \text{ W/m} \cdot \text{K}^2$ ), что обусловлено большой величиной их удельного сопротивления. На рис. 8 приведено изменение параметра  $S^2/\rho$  с температурой для соединения  $\text{Ho}_{0.35}\text{Sr}_{0.65}\text{CoO}_{3-\delta}$ . Зависимость  $S^2/\rho(T)$  имеет максимум вблизи температуры 250 К, соответствующей величине  $T^*$ .

#### 4. Заключение

Таким образом, в настоящей работе показано, что в эрбиевых и гольмиевых кобальтатах, легированных стронцием, при температурах  $T > 77 \text{ K}$  транспорт носителей заряда осуществляется по прыжковому механизму с переменной длиной прыжка в режиме Мотта. Выполнены оценки параметров, характеризующих прыжковую проводимость в исследуемых соединениях (характеристической температуры, средних энергии и длины прыжков, плотности локализованных состояний вблизи уровня Ферми). Наблюдавшиеся корреляции между этими параметрами и средним радиусом  $\langle r_A \rangle$  катионов, находящихся в А-узлах, объяснены уменьшением энергетического расщепления  $\Delta$  3d-орбиталей ионов кобальта, расширением зоны  $e_g$ -электронов и ослаблением локализации при понижении химического давления в системе, вызванным увеличением  $\langle r_A \rangle$ .

В кобальтите  $\text{Ho}_{0.35}\text{Sr}_{0.65}\text{CoO}_{3-\delta}$  при повышении температуры до 250 К обнаружен дополнительный вклад в проводимость, связанный с термическим возбуждением ионов кобальта. Выполнена аппроксимация температурной зависимости электропроводности этого соединения в рамках модели, учитывающей появление канала

проводимости, обусловленного возбужденными спиновыми состояниями, в матрице с полупроводниковой прыжковой проводимостью. Величина энергетической щели  $\Delta$ , полученная в этой модели, составляет 200 meV.

Установлено, что величина коэффициента Зеебека исследованных соединений уменьшается при возрастании концентрации стронция и температуры. Качественно зависимость величины  $S$  от содержания стронция соответствует формуле Heikes и связана с изменением концентрации ионов  $\text{Co}^{4+}$ .

В соединении  $\text{Ho}_{0.35}\text{Sr}_{0.65}\text{CoO}_{3-\delta}$  в температурной области, соответствующей прыжковой проводимости, коэффициент Зеебека слабо зависел от температуры. При достижении  $T^* \cong 250 \text{ K}$  наблюдалось резкое возрастание величины  $|dS/dT|$ . Показано, что уменьшение коэффициента Зеебека в соединении  $\text{Ho}_{0.35}\text{Sr}_{0.65}\text{CoO}_{3-\delta}$  при  $T > T^*$  обусловлено зарядовой диспропорционализацией ионов  $\text{Co}^{3+}$ . Оценка энергии расщепления 3d-уровней в кристаллическом поле, выполненная при расчете зависимости  $S(T)$ , совпадает с величиной  $\Delta$ , полученной в рамках модели двухканальной проводимости. Установлена корреляция между появлением дополнительного канала проводимости в полупроводниковой матрице с прыжковой проводимостью и началом быстрого снижения коэффициента Зеебека с температурой. Показано, что причиной изменения характера обоих кинетических процессов является термическое возбуждение ионов  $\text{Co}^{3+}$ .

#### Список литературы

- [1] S.W. Biernacki. Phys. Rev. B **74**, 184420 (2006).
- [2] V. Gnezdilov, K.-Y. Choi, Yu. Pashkevich, P. Lemmens, S. Shiryaev, G. Bychkov, S. Barilo, V. Fomin, A.V. Yeremenko. ФНТ **32**, 219 (2006).
- [3] I.H. Inoeu. Semicond. Sci. Technol. **20**, S 112 (2005).
- [4] J.P. Attfield. Int. J. Inorg. Mater. **3**, 1147 (2001).
- [5] K. Asai, O. Yokokura, N. Nishimori, H. Chou, J.M. Tranquada, G. Shirane, S. Higuchi, Y. Okajima, K. Kohn. Phys. Rev. B **50**, 3025 (1994).
- [6] J. Androulakis, P. Miggiakis, J. Giapintzakis, P. Pantelis. Appl. Phys. Lett. **84**, 1099 (2004).
- [7] А.А. Козловский, В.П. Хірний, Т.Г. Дейнека, О.В. Семенов, В.М. Пузіков. Наносистемы, наноматериалы, нанотехнології **5**, 609 (2007).
- [8] Н. Мотт, Э. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир, М. (1989). 368 с.
- [9] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников, Наука, М. (1979). 416 с.
- [10] G. Venkataiah, V. Prasad, P. Venugopal Reddy. J. Alloys Comp. **429**, 1 (2007).
- [11] Y. Liu, X.Y. Qin. J. Phys. Chem. Solids **67**, 1893 (2006).
- [12] S. Pavi, Monoranjan Kar. Physica B **348**, 169 (2004).
- [13] R.D. Shannon. Acta Cryst. A **32**, 751 (1976).
- [14] Esa Bose, S. Karmakar, B.K. Chaudhuri, S. Pal, C. Martin, S. Hebert, A. Maignan. J. Phys.: Cond. Matter **19**, 266 218 (2007).
- [15] M. Onoda, A. Sugawara. J. Phys.: Cond. Matter **20**, 1 (2008).



- [16] W. Koshibaе, K. Tsutsui, S. Maekawa. *Phys. Rev. B* **62**, 6869 (2000).
- [17] I.A. Nekrasov, S.V. Streltsov, M.A. Korotin, V.I. Anisimov. *Phys. Rev. B* **68**, 235 113 (2003).
- [18] С.Г. Овчинников, Ю.С. Орлов. *ЖЭТФ* **131**, 485 (2007).
- [19] A. Maignan, V. Caignaert, D. Raveau, D. Khomskii, G. Sawatzky. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 026 401 (2004).
- [20] A. Maignan, D. Flahaut, S. Hebert. *Eur. Phys. J. B* **39**, 145 (2004).
- [21] Jian Liu, Hong Shun Yang, Yi Sheng Chai, Li Zhu, Hao Qu, Cheng Hai Sun, Hui Xian Gao, Xu Dong Chen, Ke Qing Ruan, Lie Zhao Cao. *Phys. Lett. A* **356**, 85 (2006).
- [22] Mei Yang, Yu Zhong, Zi-Kui Liu. *Solid State Ionics* **178**, 1027 (2007).
- [23] E.B. Mitberg, M.V. Patrakeev, I.A. Leonidov, V.L. Kozhevnikov, K.R. Roepfelmeier. *Solid State Ionics* **130**, 325 (2000).
- [24] Md. Motin Seikh, B. Raveau, V. Caignaert, V. Pralong. *J. Magn. Magn. Mater.* **320**, 2676 (2008).
- [25] H. Alloul, I.R. Mukhamedishin, G. Collin, N. Blanchard. *Europhys. Lett.* **82**, 17 002 (2008).
- [26] J.W. Stevenson, M.M. Nasrallah, H.U. Anderson, D.M. Sparlin. *J. Solid State Chem.* **102**, 175 (1993).
- [27] J.J.U. Buch, T.K. Pathak, V.K. Lakhani, N.H. Vasoya, K.B. Modi. *J. Phys. D* **40**, 5306 (2007).
- [28] M. Takano, N. Nakanishi, Y. Takeda. *Mater. Res. Bull.* **12**, 923 (1977).
- [29] T. Pedersen, S. Saadi, K.H. Nielsen, S. Morrup, K. Kammer. *Solid State Ionics* **176**, 1555 (2005).
- [30] H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, M. Dokiya. *Solid State Ionics* **52**, 43 (1992).
- [31] S.R. Sehlin, H.U. Anderson, D.M. Sparlin. *Phys. Rev. B* **52**, 11 681 (1995).
- [32] R.R. Heikes, R.C. Miller, R. Mazelsky. *Physica* **30**, 1600 (1964).
- [33] Changjin Zhang, B.H. Kim, J.S. Kim, Y.W. Park. *Phys. Lett. A* **348**, 58 (2005).