

УДК 541.122.2—31—165 : 537.311

© 1992

ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ТИПА И ИЗБЫТОЧНОЕ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ КОБАЛЬТИТОВ

А. Н. Власов, О. О. Буторина

Исследованы зависимости линейной (R_M) и высокотемпературной экспоненциальной (R_2) компонент общего электросопротивления сложных оксидов $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}$ и Nd) и $\text{LaCo}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$ от температуры и p_{O_2} . Результаты интерпретированы с позиции зонного механизма электропереноса. Показано, что в случае рассеяния носителей тока на фонах анионной подрешетки R_M и R_2 эквивалентны электросопротивлению и избыточному электросопротивлению обычных металлов. Установлены закономерности изменения параметров R_M и R_2 с концентрацией легирующей добавки.

Анализ температурной зависимости общего электросопротивления (R) ряда редкоземельных кобальтитов типа $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (Ln — лантаноид), выполненный в предыдущей работе [1], показал, что в широком (320—1530 К) интервале температур выполняется зависимость

$$R = (R_0 + BT) + R_1^0 \exp\left(\frac{E_1}{kT}\right) + p_{\text{O}_2}^{-1/m} R_2^0 \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right). \quad (1)$$

Однако физический смысл отдельных компонент R в [1] определен не был.

В настоящей работе более детально изучены линейная ($R_M = R_0 + BT$) и высокотемпературная экспоненциальная (R_2) компоненты общего электросопротивления редкоземельных кобальтитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0 - 0.7$), $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0 - 0.6$) и $\text{LaCo}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y = 0 - 1.0$). Результаты интерпретированы с позиции зонного механизма электропереноса.

1. Методика эксперимента

Порошки состава $\text{LaCo}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y = 0 - 1.0$) синтезировали из водных растворов ацетатов металлов по методике, подробно описанной в [2]. Спекание компактных образцов с концентрацией Ni $y = 0.75 - 1.0$ проводили в кислороде при 1170—1220 К. Время спекания 30 ч. Режим спекания образцов с меньшим содержанием Ni тот же, что $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ [1]. Рентгенофазовый анализ спеканных образцов, выполненный на дифрактометре ДРОН-3.0 в CoK_α -излучении, показал, что при данных режимах спекания термическое разложение $\text{LaCo}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$, свойственное никелиту лантана при температурах, превышающих 1270 К [3, 4], не происходит.

Измерение электросопротивления образцов системы $\text{LaCo}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$ выполнено четырехзондовым методом при $p_{\text{O}_2} = 10^5$ Па. Более подробно метод измерений и методика обработки экспериментальных результатов описаны в [1]. Результаты измерений электросопротивления $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ и $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($T = 320 - 1530$ К и $p_{\text{O}_2} = 10^{2.5} - 10^5$ Па) получены ранее [1].

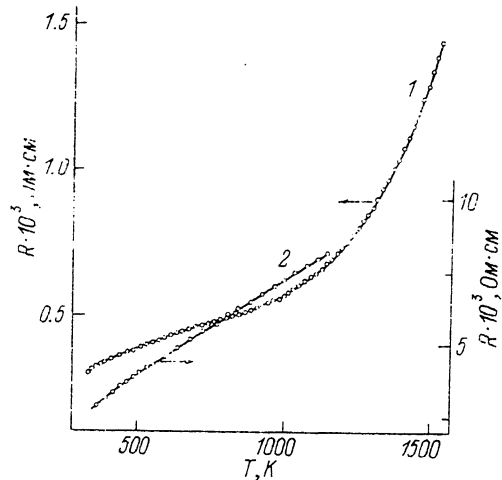


Рис. 1. Температурная зависимость электросопротивления $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{3-\delta}$ (1) и $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ (2).

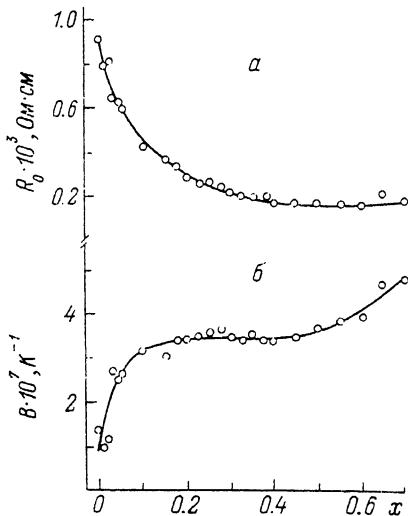


Рис. 2. Концентрационная зависимость параметров линейной компоненты R_0 (а) и B (б) общего электросопротивления $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$.

2. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлена температурная зависимость электросопротивления образцов состава $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{3-\delta}$ и $\text{LaNiO}_{3-\delta}$. Как следует из рис. 1 и как отмечено ранее [1], при температурах ниже 500 К наблюдается заметное отрицательное отклонение от линейной зависимости, которое не связано с влиянием легирующей добавки и которое, по всей вероятности, свойственно всем редкоземельным перовскитам. При экстраполяции линейной зависимости на нулевую температуру отсекаемый на оси ординат отрезок имеет положительное значение. Его величина R_0 , а также величина наклона прямой B зависят от концентрации легирующей добавки (рис. 2). В то же время известно, что электросопротивление обычных металлов при низких температурах изменяется по закону T^3 , а отсекаемый на оси ординат отрезок имеет отрицательное значение. Тем не менее присутствие линейной компоненты на температурной зависимости общего электросопротивления редкоземельных перовскитов не исключает возможности электропереноса по свойственному металлам зонному механизму с рассеянием носителей тока на фонах кристаллической решетки.

В настоящей работе мы полагаем следующее.

1. Линейная компонента общего электросопротивления редкоземельных перовскитов есть результат рассеяния носителей тока на фонах подрешетки.

2. В области высоких температур колеблющийся ион эквивалентен трем гармоническим осцилляторам, направления колебаний которых взаимно перпендикулярны и колебания всех ионов независимы (приближение Эйнштейна [2]).

Отрицательное отклонение от линейной зависимости мы связываем с несоответствием колебательного спектра перовскитов модели Эйнштейна в области низких температур.

В приближении Эйнштейна наклон температурной зависимости электросопротивления пропорционален числу центров рассеяния в единице объема и эффективному сечению центра рассеяния [5]. В случае центров рассеяния двух типов, ионов (O^0) и вакансий (V_O^{2+}) кислорода (верхний индекс означает эффективный заряд), с эффективным сечением рассеяния S_O^0 и $S_\text{V}_\text{O}^{2+}$ соответственно

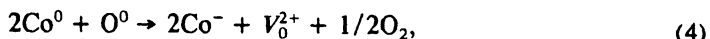
$$B = B^0 N_0 S_{O^0} \left(1 + \frac{S_{V_0^{2+}} - S_{O^0}}{S_{O^0}} [V_0^{2+}] \right), \quad (2)$$

где $[V_0^{2+}]$ — отношение числа анионных вакансий к числу узлов анионной подрешетки N_0 , B^0 — константа, определяемая природой редкоземельного перовскита. При условии $S_{V_0^{2+}} > S_{O^0}$ быстрый рост концентрации вакансий кислорода в области высоких температур приводит к возрастанию наклона линейной компоненты общего электросопротивления, т. е. к появлению избыточного электросопротивления, характерного для простых металлов вблизи температуры плавления.

Определим зависимость концентрации вакансий кислорода от температуры и p_{O_2} . Для простоты рассуждений ограничимся рассмотрением случая нелегированных редкоземельных кобальтитов $LnCoO_{3-\delta}$. Электронно-ионные дефекты в $LnCoO_{3-\delta}$ образуются преимущественно в результате двух параллельно протекающих процессов: реакции собственной ионизации иона кобальта



и реакции термического восстановления кобальтитов



константы равновесия которых при относительно невысокой концентрации дефектов равны

$$K_1 = [Co^+] [Co^-], \quad (5)$$

$$K_2 = [Co^-]^2 [V_0^{2+}] p_{O_2} \quad (6)$$

соответственно. Решение системы (5) и (6) при дополнительном условии электронейтральности

$$[Co^-] - [Co^+] - 3/2 [V_0^{2+}] = 0 \quad (7)$$

дает

$$3/2 K_2^{1/2} [V_0^{2+}]^{3/2} p_{O_2}^{1/4} + K_1 [V_0^{2+}] p_{O_2}^{1/2} - K_2 = 0. \quad (8)$$

В двух предельных случаях $K_2 \gg K_1$ и $K_1 \gg K_2$

$$[V_0^{2+}] = \left(\frac{2}{3} \right)^{2/3} K_2^{1/3} p_{O_2}^{-1/6}, \quad (9)$$

$$[V_0^{2+}] = \frac{K_2}{K_1} p_{O_2}^{-1/2} \quad (10)$$

соответственно. В общем случае (8) численные значения показателя степени p_{O_2} лежат в пределах $1/2 - 1/6$, что находится в согласии с экспериментом ($1/m = 1/3 - 1/6$ [1]). Уменьшение с ростом температуры наклона прямых зависимости $\lg R_2 - \lg p_{O_2}$, наблюдаемое в [1], свидетельствует о более быстром росте с температурой константы равновесия реакции термического восстановления кобальтитов. Учет влияния легирующей добавки заметно усложняет выражение (8) при малых ее концентрациях. Тем не менее численные значения показателя степени p_{O_2} лежат в тех же пределах, что и в случае нелегированных редкоземельных кобальтитов. При высоких концентрациях легирующей добавки (до

$x = 0.4$) $[Co^+] \approx [Sr^-]$ [6] и концентрации кислородных вакансий определяется только константой равновесия реакции термического восстановления.

Рассмотрим более подробно температурную зависимость вакансий кислорода. В предельном случае высоких температур ($K_2 \gg K_1$) и высоких концентраций легирующей добавки

$$[V_{O_2}^{2+}] = \left(\frac{2}{3}\right)^{2/3} \chi_{V_{O_2}^{2+}}^{1/3} \chi_{Co^-}^{2/3} \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) p_{O_2}^{-1/6}, \quad (11)$$

где

$$\chi_{V_{O_2}^{2+}}^{1/3} = \left(\frac{h\nu'}{kT}\right)^3 \left(\frac{\nu}{\nu'}\right)_{V_{O_2}^{2+}}^2, \quad (12)$$

изменение колебательной энтропии решетки при исчезновении одного трехмерного осциллятора (первый сомножитель) и при изменении частоты колебаний ионов ближайших к вакансии (второй сомножитель)

$$\chi_{Co^-} = \left(\frac{\nu}{\nu'}\right)_{Co^-}^6, \quad (13)$$

в приближении узких зон и

$$\chi_{Co^-} = \frac{N^*}{N_{Co}}, \quad (14)$$

в приближении широких зон (N^* — эффективное число состояний в зоне проводимости изменяющихся с температурой по закону $T^{3/2}$, N_{Co} — число узлов подрешетки кобальта). E_2 имеет физический смысл теплового эффекта реакции термического восстановления (4).

Использование приближений узких и широких зон приводит к существенно различной температурной зависимости предэкспоненциального множителя в (11). Из эксперимента известно, что при $[V_{O_2}^{2+}] = \text{const}$ увеличение концентрации вакансий кислорода приводит к возрастанию абсолютной величины R_M , но наклон прямой (B) при этом практически не изменяется [7], т. е. предэкспоненциальный множитель в (11) зависит от температуры как $1/T$. Согласие с экспериментом в данном случае достигается при использовании приближения узких зон. Действительно, подставляя (11) в (2) и умножая обе части (2) на T , получаем

$$R = B^0 N_O S_{O_2}^0 T + B^0 N_O (S_{V_{O_2}^{2+}} - S_{O_2}^0) \left(\frac{2}{3}\right)^{2/3} \frac{h\nu'}{k} \left(\frac{\nu}{\nu'}\right)_{V_{O_2}^{2+}}^{2/3} \left(\frac{\nu}{\nu'}\right)_{Co^-}^4 \exp\left(-\frac{E_2}{3kT}\right) p_{O_2}^{-1/6}, \quad (15)$$

что совпадает с найденной эмпирически температурной зависимостью (1) в области высоких и средних температур.

Следует отметить, что в некоторых случаях экспериментально наблюдается более сложная по сравнению с (15) температурная зависимость избыточного электросопротивления. На рис. 3 приведена температурная зависимость R_2 ряда составов системы $LaCo_{1-y}Ni_yO_{3-\delta}$. Плавный переход от низкотемпературной ветви к высокотемпературной указывает на появление в системе дополнительных центров рассеяния, образование которых требует более высоких по сравнению с термическим восстановлением затрат энергий. Такими центрами могут являться

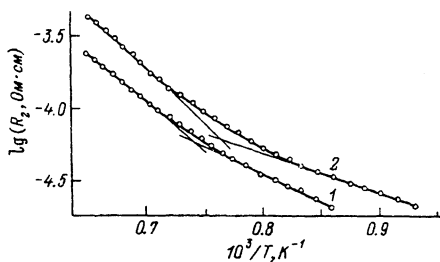


Рис. 3. Температурная зависимость избыточного электросопротивления $\text{LaCo}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$.
 $y = 0.2$ (1), 0.5 (2).

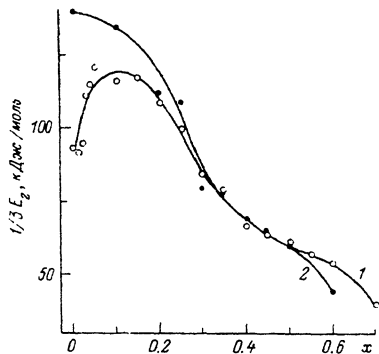


Рис. 4. Зависимость теплового эффекта реакции термического восстановления $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (1 — La, 2 — Nd) от концентрации легирующей добавки.

вакансии кислорода, образующиеся в результате собственного ионного разупорядочения типа Шоттки или антифренкелевского типа.

Таким образом, линейная и высокотемпературная экспоненциальная компоненты общего электросопротивления редкоземельных кобальтитов в предположении реализации механизма рассеяния носителей тока на фонах решетки при температурах, превышающих 500 К ведут себя подобно электросопротивлению и избыточному электросопротивлению обычных металлов.

Весьма важное для понимания природы образования твердых растворов $\text{Ln}_{1-x}\text{Me}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ следствие вытекает из концентрационной зависимости теплового эффекта реакции термического восстановления (4). Из эксперимента известно, что в системе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ до концентраций легирующей добавки $x = 0.4$ $[\text{Co}^+] = [\text{Sr}^-]$. При более высокой концентрации стронция $[\text{Co}^+] < [\text{Sr}^-]$, что связывается с частичной компенсацией отрицательного заряда, вносимого ионами стронция, вакансиями кислорода [6]. На рис. 4 представлена концентрационная зависимость $1/3 E_2$. Как следует из рис. 4, величина E_2 с ростом концентрации стронция уменьшается в 2—3 раза, что способствует образованию в редкоземельных кобальтитах значительного числа кислородных вакансий уже при достаточно низких температурах. Таким образом, при высоких концентрациях легирующей добавки присутствие в твердом растворе вакансий кислорода в заметных концентрациях следует связывать не с конкурирующим влиянием двух механизмов компенсаций, а с возрастанием роли термического восстановления в процессах электронно-ионного разупорядочения.

Список литературы

- [1] Власов А. Н., Шикерова О. О. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 9. С. 2586—2592.
- [2] Obauchi H., Kudo T., Gejo T. // Japan J. Appl. Phys. 1974. V. 13. N 1. P. 1—7.
- [3] Голуб А. М., Сипорик Л. С., Недилько С. А., Федорук Т. И. // Изв. АН СССР. Сер. неорг. матер. 1978. Т. 14. № 10. С. 1866—1869.
- [4] Кононок И. Ф., Махнач Л. В., Сурмач Н. Г., Ващук В. В., Ляшевич А. С. // Изв. АН СССР. Сер. неорг. матер. 1982. Т. 18. № 3. С. 429—433.
- [5] Чеботин В. Н. Физическая химия твердого тела. М., 1982. 189 с.
- [6] Jonker G. H., van Santen J. H. // Physica. 1953. V. 19. N 1—2. P. 120—130.
- [7] Власов А. Н. // Изв. АН СССР. Сер. неорг. матер. 1990. Т. 26. № 11. С. 2379—2382.