

Электрические свойства твердых растворов $\text{LaLi}_{0.1}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$)

© С.И. Вечерский, Н.Н. Баталов, Н.О. Есина, Г.Ш. Шехтман

Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

E-mail: batalov@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 20 ноября 2002 г.

В окончательной редакции 27 февраля 2003 г.)

Исследованы электропроводность (в интервале температур 77–1073 К) и термоэдс (300–1073 К) твердых растворов $\text{LaLi}_{0.1}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, где $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$, $\delta \geq 0$. Установлено, что данные твердые растворы являются полупроводниками p -типа, а их электропроводность возрастает по мере увеличения порядкового номера химического элемента M . Полученные результаты интерпретированы в рамках модели прыжков поляронов малого радиуса.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 01-03-96435).

Перовскитоподобные твердые растворы и соединения, описываемые общей формулой $\text{La}_{1-x}\text{B}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y\text{O}_{3-\delta}$, где B — щелочно-земельный металл, M и $\text{M}' = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ или Ni , $\delta \geq 0$, привлекают внимание исследователей в связи с тем, что их структура, степень окисления ионов переходных металлов, содержание кислородных вакансий и, как следствие, электрические и магнитные свойства существенно зависят от сорта и концентрации замещающих атомов (B, M'), а также от внешних факторов (температура, давление, атмосфера) [1–8]. В частности, повышенный интерес вызывают эффект гигантского магнитосопротивления, обнаруженный в частично замещенных манганитах лантана [1–3], и переходы изолятор (полупроводник)–металл в системах $\text{La}_{1-x}\text{B}_x\text{MO}_3$ и $\text{LaNi}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) [3–8]. В этих системах увеличение x приводит к повышению проводимости и в результате к изменению ее типа. Как правило, это сопровождается изменением магнитных свойств. Интересно, что металлическая проводимость устанавливается после достижения некоторой критической концентрации носителей заряда n , определяемой из соотношения Мотта: $n^{1/3}a_H \approx 0.2$, где a_H — боровский радиус [3,9].

В приведенных примерах повышение концентрации носителей заряда достигается либо замещением La^{3+} ионами щелочно-земельных металлов, либо замещением ионов Mn, Fe или Co ионами Ni . Между тем известно, что в оксидах переходных металлов аналогичный результат может быть достигнут при замещении переходного металла литием. В этом отношении наиболее изучен $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$, имеющий структуру типа NaCl [4,9]. Среди других оксидов повышенный интерес вызывают в основном сложные оксиды лантана, имеющие структуру типа K_2NiF_4 [3,4,10,11].

Значительно меньше внимания уделялось перовскитоподобным оксидам на основе LaFeO_3 (исключение составляет работа [12], в которой сообщалось о синтезе под высоким давлением кислорода ($6 \cdot 10^9$ Па) стехиометрического $\text{LaLi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$; в этом соединении ионы

железа находятся в необычайно высокой степени окисления Fe^{5+}). Чтобы частично восполнить этот пробел, мы в качестве первого шага исследовали область существования и электрические свойства твердого раствора $\text{LaLi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$, приготовленного в условиях синтеза на воздухе при нормальном атмосферном давлении [13,14]. Было установлено, что область его существования не превышает $x = 0.1$. Все однофазные образцы являются полупроводниками p -типа. При изменении x от 0 до 0.1 их электропроводность увеличивается, а электронейтральность обеспечивается как за счет повышения степени окисления ионов железа ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{4+}$), так и за счет образования кислородных вакансий ($\delta \geq 0$).

Данная работа является продолжением предыдущих исследований. В ней представлены результаты изучения электрических свойств образцов $\text{LaLi}_{0.1}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, где $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ (соответственно образцы № 1–4). Цель работы состоит в том, чтобы выяснить, как влияют примесные атомы Mn, Co и Ni на электрические свойства пограничного твердого раствора $\text{LaLi}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ ($\delta \approx 0.08$ [13]), и указать возможные механизмы проводимости, реализующиеся в приготовленных образцах. Концентрация замещающих атомов выбиралась таким образом, чтобы их вклад в электропроводность уже был заметен, но еще нельзя было пренебречь свойствами матрицы, содержащей Fe . В процессе работы изучались фазовый состав, температурные зависимости удельной электропроводности σ и термоэдс α приготовленных образцов.

1. Эксперимент

Для приготовления образцов использовались порошки карбонильного железа, Mn_2O_3 , Co_3O_4 , NiO , Li_2CO_3 и La_2O_3 . Исходные компоненты растворялись в водном растворе HNO_3 (1:1), выпаривались, а затем медленно нагревались на воздухе до 1023 К для того, чтобы разложились образовавшиеся нитраты. Полученные смеси

прессовались в таблетки и обжигались при $T = 1373$ К в течение 6 ч. С целью снижения потерь лития вследствие испарения Li_2O обжиг проводился под слоем засыпки, имевшей такой же состав, как и синтезируемые образцы. Чтобы приготовить образцы, предназначенные для измерения электропроводности и термоэдс, таблетки перемалывались в шаровой мельнице, а затем полученные порошки прессовались в форме параллелепипедов и спекались в течение 6 ч в тех же условиях, что и в процессе синтеза.

Рентгеновская съемка образцов осуществлялась с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 (CuK_α -излучение). Пористость образцов оценивалась путем сравнения их рентгеновской плотности с кажущейся. Дифференциальный термический (ДТА) и термогравиметрический (ТГА) анализы образцов в интервале температур 290–1073 К проводились в воздушной среде на дериватографе Q-1500D при скорости нагрева 5 К/min.

Электропроводность в интервале температур 77–1073 К измерялась в воздушной среде на постоянном токе (по четырехзондовой схеме). Поправочные коэффициенты для приведения измеренных значений удельной электропроводности пористых образцов σ^{eff} к электропроводности плотных образцов σ рассчитывались по формуле $\sigma = \sigma^{\text{eff}}q$. Методика расчета коэффициента q описана в [14]. В случае образцов № 1 и 2 значения q составляли соответственно 1.3 и 1.2. Пористость образцов № 3 и 4 оказалась выше, поэтому для них значения q составляли 1.8 и 1.6.

Термоэдс измерялась в интервале температур 300–1073 К в воздушной среде по обычной методике [15]. Температура контролировалась хромель-алюмелевыми термопарами.

2. Результаты эксперимента

С помощью рентгеновского фазового анализа было установлено, что в результате синтеза сформировались однофазные образцы, которые имели орторомбически искаженную перовскитоподобную кристаллическую решетку. Параметры элементарной ячейки $\text{LaLi}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ (образец № 2) имели следующие значения: $a = 0.555$ nm, $b = 0.557$ nm и $c = 0.787$ nm. Частичное замещение железа Mn, Co или Ni не привело к заметному их изменению. Спектры ДТА синтезированных образцов не имели повторяющихся особенностей, которые указывали бы на наличие фазовых превращений первого рода (например, изменения кристаллической структуры). Согласно ТГА, относительное изменение массы образцов вследствие поглощения или выделения кислорода в изученном температурном интервале не превышало $\pm 0.06\%$. При повышении температуры образцы № 2 и 3 поглощали кислород. В случае образцов № 1 и 4 наблюдалась эмиссия O_2 . Соответствующее изменение δ составляло менее $\pm 0.14\%$.

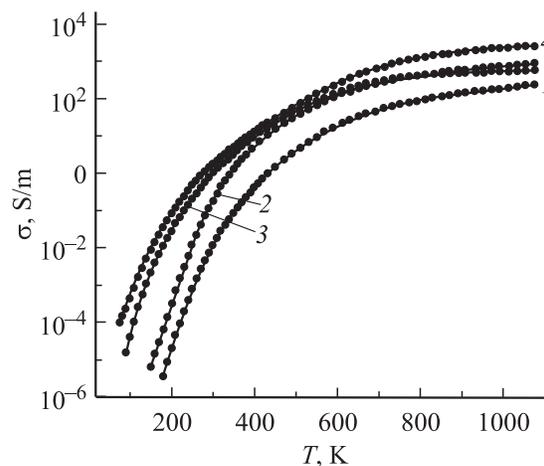


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности образцов $\text{LaLi}_{0.1}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$. $M = \text{Mn}$ (1), Fe (2), Co (3), Ni (4).

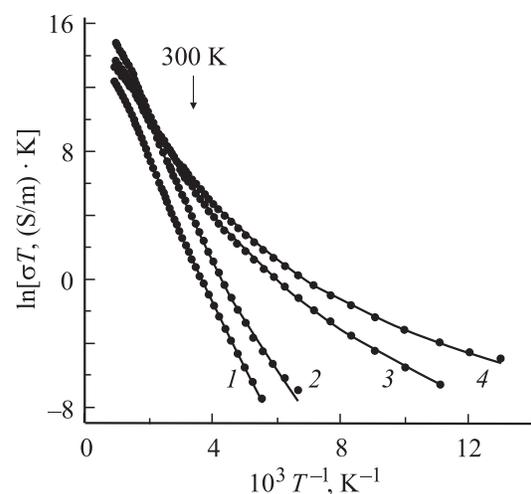


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности образцов $\text{LaLi}_{0.1}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ в полулогарифмических координатах. $M = \text{Mn}$ (1), Fe (2), Co (3), Ni (4).

На рис. 1 приведены температурные зависимости удельной электропроводности σ образцов № 1–4. При $T > 600$ К электропроводность образца № 3 практически совпадает с электропроводностью образца № 2, но при более низких температурах зависимости $\sigma(T)$ отличаются друг от друга. С учетом этого замечания в целом можно заключить, что электропроводность возрастает по мере увеличения порядкового номера химического элемента M .

На рис. 2 показаны те же зависимости, построенные в полулогарифмических координатах. Выше комнатной температуры их можно аппроксимировать прямыми линиями, наклон которых изменяется при $T > 650$ К. Такая же особенность была отмечена на зависимости $\ln(\sigma T)$ от T^{-1} для LaFeO_3 [14] при переходе через температуру Нееля ($T_N = 750$ К [16]). Однако в данном случае изломы наблюдаются при более низких температурах.

Параметры аппроксимации температурных зависимостей электропроводности и подвижности образцов $LaLi_{0.1}M_{0.1}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni$)

Образец	$\Delta T, K$	E, eV	W, eV	E_0, eV	γ	$f_0 \cdot 10^{-13}, Hz$
LaLi _{0.1} Mn _{0.1} Fe _{0.8} O _{3-δ} (№ 1)	180–300	0.43	0.36	0.07	18	0.99
	300–650	0.43	0.36	0.07	–	–
	670–1073	0.34	0.23	0.12	–	–
LaLi _{0.1} Fe _{0.9} O _{3-δ} (№ 2)	150–200	0.37	0.22	0.15	8	1.3
	200–710	0.37	0.22	0.15	–	–
	770–1073	0.18	0.02	0.15	–	–
LaLi _{0.1} Co _{0.1} Fe _{0.8} O _{3-δ} (№ 3)	90–300	0.29	0.23	0.06	8	1.4
	300–610	0.29	0.23	0.06	–	–
	630–1073	0.25	0.04	0.18	–	–
LaLi _{0.1} Ni _{0.1} Fe _{0.8} O _{3-δ} (№ 4)	77–300	0.24	0.20	0.04	7	1.3
	300–430	0.24	0.20	0.04	–	–
	690–1073	0.31	0.19	0.12	–	–

Ниже комнатной температуры зависимости $\ln(\sigma T)$ всех образцов, за исключением образца № 2, отличаются от линейных; $\ln(\sigma T)$ для образца № 2 прямо пропорционален T^{-1} вплоть до $T = 200 K$, отклонение от линейного закона наблюдается при более низких температурах.

Ранее мы показали [14], что электропроводность образца № 2 при $T > 200 K$ обусловлена прыжками поляронов малого радиуса (ПМР) и в адиабатическом приближении в различных температурных интервалах описывается выражением [9]

$$\sigma = \frac{A_1}{T} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (1)$$

где A_1 — постоянный коэффициент, E — энергия активации проводимости. Анализ показал, что выше комнатной температуры зависимости $\sigma(T)$ остальных образцов также могут быть описаны с помощью формулы (1). Значения энергии активации E для образцов № 1–4 в различных температурных интервалах приведены в таблице.

На рис. 3 представлены температурные зависимости термоэдс образцов № 1–4. Для всех образцов $\alpha > 0$. Этот факт указывает на преобладание проводимости p -типа. Термоэдс образца № 1 слабо уменьшается в интервале 300–500 K, а затем остается постоянной до конца температурного интервала. Термоэдс образца № 2 монотонно убывает во всем исследованном интервале температур. Температурная зависимость термоэдс образца № 3 при $T > 550 K$ совпадает с $\alpha(T)$ для образца № 2, но отличается от нее при более низких температурах. Отметим, что зависимости $\alpha(T)$ образцов № 1–3 не имеют особенностей в области высоких температур, тогда как на соответствующих зависимостях $\ln(\sigma T)$ от T^{-1} наблюдается излом (рис. 2).

Термоэдс образца № 4 слабо возрастает при повышении температуры от 300 до 430 K, но в интервале 430–650 K $d\alpha/dT$ увеличивается. При $T > 650 K$ α ста-

билизируется на уровне, вдвое меньшем, чем у остальных образцов (около $150 \mu V/k$). Приращение термоэдс $\Delta\alpha$ в интервале 400–650 K (рис. 3) составляет около $60 \mu V/K$. Такое изменение термоэдс подобно наблюдаемому в LaFeO₃ вблизи температуры Нееля [14] и, по нашему мнению, также связано с переходом образца из магнитоупорядоченного состояния в парамагнитное. Точнее, ниже 430 K образец, по-видимому, находится в упорядоченном антиферромагнитном состоянии, так как он не обладает заметной макроскопической намагниченностью, характерной для ферромагнетика. Переходная область лежит в интервале от 430 до 650 K.

В той области температур, в которой возможна проводимость посредством прыжков ПМР, выражение для термоэдс имеет вид [17]

$$\alpha = -\frac{k}{e} \ln\left(\frac{p}{N_V}\right) + C, \quad (2)$$

где $e > 0$ — константа, равная заряду электрона, p — концентрация подвижных поляронов. Постоянная

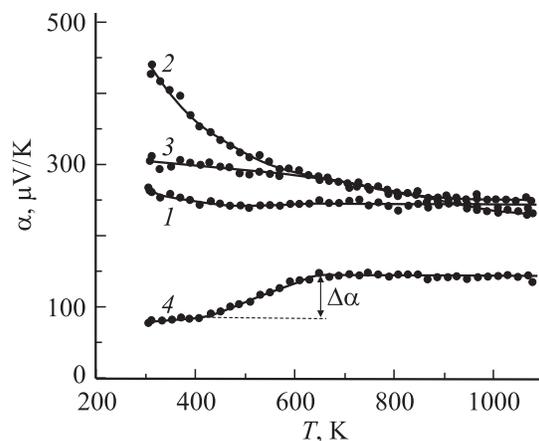


Рис. 3. Температурные зависимости термоэдс образцов $LaLi_{0.1}M_{0.1}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$. $M = Mn$ (1), Fe (2), Co (3), Ni (4).

$C < 10 \mu\text{V/K}$, и ей можно пренебречь [17,18]. Если образование ПМР связано с дырками, то

$$N_V = 2 \left(\frac{2\pi m_h^* kT}{h^2} \right)^{3/2}, \quad (3)$$

где h — постоянная Планка, m_h^* — эффективная масса дырки в недеформированной решетке. Если в формуле (3) выбрать m_h^* равной массе свободного электрона и воспользоваться выражением (2), можно оценить концентрацию поляронов $p = N_V \exp(-e\alpha/k)$.

Следует отметить, что формула (3) справедлива в отсутствие магнитного упорядочения, когда все электронные состояния дважды вырождены. Среди исследованных образцов этому условию удовлетворяют образцы № 1–3, тогда как образец № 4, ниже 650 К, по-видимому, переходит в антиферромагнитное состояние. Авторы [18] обратили внимание на то, что в этом случае фактор вырождения изменяется. В антиферромагнитном состоянии ($T < T_N$) все магнитные атомы (Fe) распределяются по двум магнитным подрешеткам с противоположными направлениями суммарной намагниченности [19]. Атомы каждой из подрешеток находятся в эффективном магнитном поле, создаваемом в месте их нахождения атомами другой подрешетки. Величина этого поля может быть значительной. Например, в LaFeO_3 при комнатной температуре она составляет 52.2 Т [13]. Эффективное магнитное поле снимает спиновое вырождение, поэтому при расчете концентрации носителей заряда в образце № 4 ниже $T = 430$ К следует заменить стоящий перед скобками в формуле (3) коэффициент 2 на 1. В переходной области 430–650 К эффективная величина фактора вырождения непрерывно изменяется от 1 до 2.

На рис. 4 приведены температурные зависимости концентрации ПМР p в образцах № 1–4 выше комнатной температуры. Штриховая линия (образец № 4) соответствует переходной области, в которой оценка p

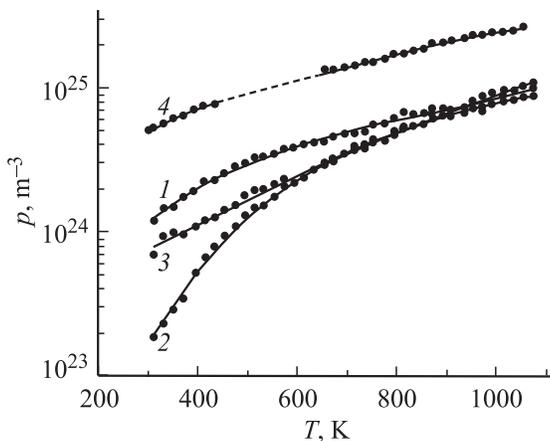


Рис. 4. Температурные зависимости концентрации поляронов малого радиуса в образцах $\text{LaLi}_{0.1}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$. М = Mn (1), Fe (2), Co (3), Ni (4).

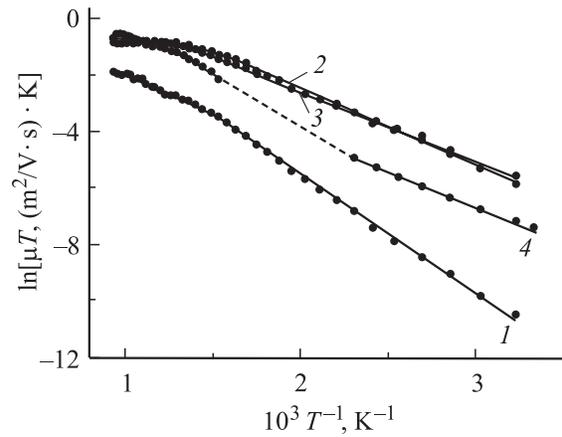


Рис. 5. Подвижность поляронов малого радиуса в образцах $\text{LaLi}_{0.1}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$. М = Mn (1), Fe (2), Co (3), Ni (4).

не проводилась. В различных температурных интервалах эти зависимости можно аппроксимировать экспонентой

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right), \quad (4)$$

где p_0 — постоянная величина, E_0 — энергия активации. Значения E_0 приведены в таблице.

Поскольку электропроводность σ и подвижность носителей заряда μ связаны известным соотношением [19]

$$\sigma = e\rho\mu, \quad (5)$$

после оценки концентрации ПМР можно вычислить их подвижность. Температурные зависимости подвижности ПМР в интервале 300–1073 К, рассчитанные на основе данных об электропроводности и термоэдс, представлены на рис. 5.

При реализации проводимости посредством адиабатических прыжков ПМР подвижность носителей заряда в широком интервале температур описывается выражением [9,17]

$$\mu = \frac{A_2}{T} \exp\left[-2\gamma \tanh\left(\frac{\hbar\omega_0}{4kT}\right)\right]. \quad (6)$$

Здесь A_2 — постоянный коэффициент; $\hbar = h/2\pi$; $\gamma = 2W/\hbar\omega_0$ — константа электрон-фононного взаимодействия; $W = (W_p + W_D)/2$ — энергия активации; W_p — энергия деформации решетки при образовании ПМР; W_D — энергия разупорядочения; $\omega_0 = 2\pi f_0$; f_0 — частота оптического фонона. Если при достаточно высоких температурах гиперболический тангенс разложить в ряд и ограничиться первым членом разложения, то выражение в квадратных скобках становится равным $-W/kT$ [9]. Воспользовавшись этой приближенной формулой, мы нашли энергии активации для подвижности W выше комнатной температуры (см. таблицу).

Ранее было отмечено, что ниже комнатной температуры зависимости $\ln(\sigma T)$ от T^{-1} образцов № 1–4 отличаются от линейных. Учитывая то, что σ и μ связаны соотношением (5), мы аппроксимировали температурную зависимость подвижности ПМР формулой (6) и попытались описать $\sigma(T)$. При этом полагали, что концентрация ПМР p ниже комнатной температуры описывается формулой (4), а энергии активации E_0 и W постоянны и равны их значениям непосредственно выше комнатной температуры. Энергия активации проводимости $E = W + E_0$. Результаты подгонки показаны на рис. 2 (сплошные линии). Они удовлетворительно описывают экспериментальные зависимости. Параметры аппроксимации приведены в таблице.

3. Обсуждение результатов

Проведенный анализ температурных зависимостей электропроводности и термоэдс показал, что в изученном температурном интервале экспериментальные результаты можно объяснить на основе теории ПМР, если предположить, что перенос заряда в исследованных образцах происходит посредством прыжков ПМР, образуемых дырками.

Следует отметить, что механизм (6), на основе которого мы описали температурные зависимости электропроводности образцов ниже комнатной температуры, не единственный механизм проводимости, который может реализоваться в перовскитоподобных оксидах в области низких температур. Например, авторы [20] сообщили, что в монокристаллическом $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ в интервале 4.2–130 К преобладает механизм проводимости Мотта [9]: $\sigma(T) \sim \exp[-(T_0/T)^{1/4}]$, где T_0 — характеристическая температура, т. е. проводимость осуществляется посредством прыжков ПМР с переменной длиной прыжка. Зависимости $\sigma(T)$ для образцов № 1–3 ниже комнатной температуры также можно связать с моттовским механизмом проводимости, где T_0 изменяется в пределах от $4 \cdot 10^8$ до $5 \cdot 10^9$ К для разных образцов. Однако построенная в координатах $\ln(\sigma T) - T^{-1/4}$ температурная зависимость электропроводности образца № 4 ниже 140 К отклоняется от моттовского закона, и в пределе $T \rightarrow 0$ К σ не обращается в нуль. Та же зависимость, построенная в других координатах (рис. 2), не имеет точки перегиба ниже 140 К, и механизм (6) позволяет описать электропроводность образцов № 1–4 в широком температурном интервале (рис. 2).

Частичное замещение железа в $\text{LaLi}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ (образец № 2) другими переходными металлами существенно влияет на электропроводность и термоэдс образцов. В целом, это связано как с изменением концентрации ПМР, так и с изменением их подвижности (рис. 4 и 5). Выше комнатной температуры подвижность ПМР в образцах № 2 и 3 практически одинакова (рис. 5), однако ниже 600 К концентрация ПМР в образце № 3 больше (рис. 4), соответственно больше электропроводность

(рис. 1). При $T > 600$ К электропроводности обоих образцов мало отличаются друг от друга. В образце № 1 концентрация ПМР ниже 800 К больше, чем в исходном образце № 2, но относительно низкая их подвижность приводит к тому, что σ образца № 1 меньше, чем для образца № 2 во всем температурном интервале. Следует отметить anomalно высокие по сравнению с другими образцами значения константы электрон-фононного взаимодействия γ и энергии активации W в образце № 1 (см. таблицу). Возможно, это связано с увеличением энергии разупорядочения W_D в присутствии ян-теллеровских ионов Mn^{3+} . В образце № 4 подвижность ПМР ниже 700 К меньше, чем в образце № 2, но это компенсируется их высокой концентрацией. Поэтому электропроводность данного образца больше.

С другой стороны, анализ данных таблицы показывает, что только в образце № 2 энергия активации E_0 постоянна во всем температурном интервале. В остальных образцах она существенно повышается в области высоких температур. Чтобы понять природу возникновения отличной от нуля энергии активации E_0 и причину ее изменения в исследованных образцах, необходимо обратиться к спектру электронных состояний в LaFeO_3 .

Ранее полагали, что он подобен спектру электронных состояний в LaCrO_3 и LaMnO_3 [16,21]. Согласно [21], в области запрещенных энергий между валентной зоной и зоной проводимости указанных оксидов вблизи потолка валентной зоны расположена полностью заполненная узкая энергетическая полоса (π^* -зона), образованная гибридованными t_{2g} -орбиталями переходного металла и $2p$ -орбиталями кислорода. Между π^* -зоной и зоной проводимости располагаются локализованные уровни, образованные преимущественно d -орбиталями переходного металла. В стехиометрическом LaFeO_3 все уровни $t_{2g\uparrow}^3$ и $e_{g\uparrow}^2$ (стрелка указывает направление спина) при $T = 0$ К заняты, а уровни $t_{2g\downarrow}^3$ и $e_{g\downarrow}^2$ свободны, так что он является диэлектриком. При достаточно высокой температуре часть электронов, находящихся на верхнем занятом уровне $e_{g\uparrow}^2$, переходит на ближайшие незанятые локализованные уровни $t_{2g\downarrow}^3$. Энергия активации $E_0 \approx E_g/2$, где E_g — величина энергетической щели между этими уровнями. Появление дырки на уровне $e_{g\uparrow}^2$ приводит к деформации ионного остова и образованию ПМР. Перенос заряда осуществляется посредством прыжков ПМР между соседними локализованными состояниями.

Замещение La или Fe ионами низшей валентности приводит к образованию ионов Fe^{4+} [13,22], которые имеют такую же электронную конфигурацию, как Mn^{3+} , т. е. уже при $T = 0$ К имеются свободные уровни $e_{g\uparrow}^2$; их число увеличивается с повышением температуры. Поэтому электропроводность частично замещенных образцов возрастает по сравнению с LaFeO_3 .

Данная модель способна предсказать тип носителей заряда и объяснить механизм их переноса. Более поздние расчеты плотности электронных состояний с учетом эффекта Яна-Теллера [23] подтвердили, что в основных

чертах она описывает энергетический спектр LaMnO_3 . Однако эта модель несправедлива в случае LaFeO_3 . Дело в том, что по данным рентгеновской абсорбционной спектроскопии разность энергий E_g занятых уровней $e_{g\uparrow}^2$ и ближайших к ним свободных уровней $t_{2g\downarrow}^3$ составляет 2.8–3.0 eV [24], что намного больше значений $E_g \approx 2E_0$, рассчитанных на основе электрических характеристик образцов. Такая же ситуация характерна для LaCoO_3 в полупроводниковой фазе [25]. Авторы [25] предложили новую модель плотности электронных состояний для LaCoO_3 , находящегося в этой фазе. Она отличается от описанной выше модели тем, что полностью занятые уровни $t_{2g\uparrow}^3$ и $e_{g\uparrow}^2$ перекрываются с валентной зоной, а однократно занятые (ионы Co^{3+} в LaCoO_3 имеют электронную конфигурацию $3d^6$ [25]) локализованные уровни $t_{2g\downarrow}^3$ и свободные уровни $e_{g\downarrow}^2$ по-прежнему находятся в области энергий между π^* -зоной и зоной проводимости. При этом более низкие уровни $t_{2g\downarrow}^3$ отделены от π^* -зоны энергетической щелью $E_g \approx 0.05\text{--}0.08$ eV [25]. Согласно этой модели, при возбуждении электронов на уровни $t_{2g\downarrow}^3$ дырки образуются в узкой π^* -зоне, а не на уровнях $e_{g\uparrow}^2$. Механизм переноса заряда такой же, как и ранее.

В работе [23] приведены результаты расчета плотности состояний в LaFeO_3 *ab initio*. Они показывают, что описанная модель применима и для данного оксида. Мы воспользовались ею для объяснения электропроводности образцов $\text{LaLi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ [14]. По-видимому, ее можно использовать и для интерпретации электропроводности образцов $\text{LaLi}_{0.1}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$.

В частности, становится очевидным смысл величины N_V , определяемой формулой (3). Это число электронных состояний в π^* -зоне на расстоянии kT от ее потолка.

С другой стороны, мы полагаем, что постоянная во всем исследованном температурном интервале энергия $E_0 = 0.15$ eV, найденная для образца № 2 (см. таблицу) — это энергия активации электронов из π^* -зоны на ближайшие незанятые уровни $t_{2g\downarrow}^3$, т.е. энергетическая щель $E_g \approx 0.3$ eV. В остальных образцах величина E_0 изменяется. По-видимому, частичное замещение ионов железа в $\text{LaLi}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ ионами других переходных металлов приводит к возникновению дополнительных акцепторных уровней в области энергетической щели между π^* -зоной и уровнями $t_{2g\downarrow}^3$ исходного образца. При повышении температуры сначала заполняются низколежащие акцепторные уровни и лишь при более высокой температуре начинается заполнение уровней $t_{2g\downarrow}^3$.

Это является одной из причин появления излома на температурных зависимостях электропроводности образцов № 1–4 в области высоких температур (рис. 2). В этой области также изменяется энергия активации подвижности W (см. таблицу). В результате проведенного нами ранее мессбауэровского исследования образца № 2 [13] было установлено, что в нем при комнатной температуре часть ионов железа Fe^{3+}

находится в антиферромагнитном состоянии, а другая часть ионов Fe^{3+} , а также ионы Fe^{4+} , возникшие при частичном замещении железа литием, — в парамагнитном. Таким образом, образец № 2, по-видимому, содержит как антиферромагнитные, так и парамагнитные области и имеет микродоменную структуру. Поскольку зависимость $\alpha(T)$ не обнаруживает ярко выраженных особенностей, связанных с антиферромагнитным упорядочением, следует ожидать, что при низких температурах перенос заряда в нем происходит в основном по парамагнитным областям, содержащим ионы Fe^{3+} и Fe^{4+} . Тем не менее антиферромагнитные области оказывают некоторое влияние на электропроводность образца, и изменение энергии активации W в интервале 710–770 К (см. таблицу) связано с их разрушением.

Можно предположить, что понижение W в образцах № 1 и 3 происходит по тем же причинам. Присутствие никеля (образец № 4), по-видимому, приводит к установлению магнитного порядка во всем образце ниже T_N . С этим связаны особенности на зависимостях $\sigma(T)$ и $\alpha(T)$, наблюдавшиеся в интервале 430–650 К (рис. 2 и 3).

Список литературы

- [1] Е.И. Никулин, В.М. Егоров, Ю.М. Байков, Б.Т. Мелех, Ю.П. Степанов, И.Н. Зимкин. ФТТ **44**, 5, 881 (2002).
- [2] Е.С. Ицкевич, В.Ф. Крайденев. ФТТ **43**, 7, 1220 (2001).
- [3] C.N.R. Rao. J. Mater. Chem. **9**, 1 (1999).
- [4] C.N.R. Rao, J. Gopalakrishnan. New Directions in Solid State Chemistry: Structure, Synthesis, Properties, Reactivity and Materials Design. Cambridge University Press, Cambridge (1986). [Ч.Н.Р. Рао, Дж. Гопалакришнан. Новые направления в химии твердого тела: Структура, синтез, свойства, реакционная способность и дизайн материалов. Наука, Новосибирск (1990). 520 с.]
- [5] Н.Н. Лошкарева, А.В. Королев, Т.И. Арбузова, Н.И. Солин, Н.А. Виглин, И.Б. Смоляк, Н.Г. Бебенин, Ю.П. Сухоруков, С.В. Наумов, Н.В. Костромитина, А.М. Балбашов. ФТТ **44**, 10, 1827 (2002).
- [6] T. Maeder, J.G. Bednorz. J. Europ. Cer. Soc. **19**, 1507 (1999).
- [7] L.A. Leonidov, V.L. Kozhevnikov, M.V. Patrakeev, E.V. Mitberg, K.R. Poeppelmeier. Solid State Ion. **144**, 361 (2001).
- [8] А.Н. Власов, О.О. Буторина. ФТТ **34**, 5, 1350 (1992).
- [9] N.F. Mott, E.A. Davis. Electron Processes in Non-Crystalline Materials. Clarendon Press, Oxford (1979). [Н. Мотт, Э. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир, М. (1982). Т. 1. 368 с.]
- [10] Z. Hu, C. Grazioli, M. Knupfer, M.S. Golden, J. Fink, P. Mahadevan, A. Kumar, S. Ray, D.D. Sarma, S.A. Warda, D. Reinen, S. Kawasaki, M. Takano, C. Schüssler-Langeheine, C. Mazumdar, G. Kaindl. J. Alloys. Comp. **343**, 5 (2002).
- [11] G. Demazeau, M. Pouchard, N. Chevreau, M. Thomas, F. Menil, P. Hagenmuller. Mater. Res. Bull. **16**, 689 (1981).
- [12] G. Demazeau, B. Buffat, M. Pouchard, P. Hagenmuller. J. Sol. Stat. Chem. **45**, 88 (1982).
- [13] С.И. Вечерский, Н.Н. Баталов, В.А. Шабашов, Г.Ш. Шехтман. ЖНХ **44**, 10, 1682 (1999).

- [14] С.И. Вечерский, Н.Н. Баталов. ЖНХ **45**, 9, 1525 (2000).
- [15] Л.И. Анатычук. Термоэлементы и термические устройства. Справочник. Наук. думка, Киев (1979). 768 с.
- [16] G.V.S. Rao, V.M. Wanklyn, C.N.R. Rao. J. Phys. Chem. Sol. **32**, 2, 345 (1971).
- [17] Д. Аппель. В сб.: Поляроны / Под ред. Ю.А. Фирсова. Наука, М. (1975). С. 13.
- [18] S.R. Sehlin, H.U. Anderson, D.M. Sparlin. Phys. Rev. B **52**, 16, 11 681 (1995).
- [19] J.M. Ziman. Principles of the Theory of Solids. University Press, Cambridge (1972). [Д. Займан. Принципы теории твердого тела. Мир, М. (1974). 472 с.]
- [20] Э.А. Нейфельд, В.Е. Архипов, Н.А. Тумалевич, Я.М. Муковский. ЖЭТФ **74**, 11, 630 (2001).
- [21] J.B. Goodenough. J. Appl. Phys. **37**, 3, 1415 (1966).
- [22] W.H. Jung, E. Iguchi. J. Phys.: Cond. Matter **7**, 1215 (1995).
- [23] P. Mahadevan, N. Shanthi, D.D. Sarma. J. Phys.: Cond. Matter **9**, 3129 (1997).
- [24] M. Abbate, F.M.F. de Groot, J.C. Fuggle et al. Phys. Rev. B **46**, 8, 4511 (1992).
- [25] M.A. Senaris-Rodriguez, J.B. Goodenough. J. Sol. Stat. Chem. **16**, 224 (1995).