

УДК 541.122.2—81—165 : 537.311

© 1990

ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ КОБАЛЬТИТОВ

$$\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta} \quad (\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Gd})$$

А. Н. Власов, О. О. Шикерова

В интервале $T=320\div 1530$ К и $p_{\text{O}_2}=10^{2.5}\div 10^5$ Па исследована зависимость электросопротивления R сложных оксидов $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$) от температуры и парциального давления кислорода. В общем случае R является суперпозицией трех температурных зависимостей: линейной R_M , проявляющейся во всем исследованном интервале температур; экспоненциальной с положительным температурным коэффициентом R_1 , проявляющейся в области низких и средних температур; экспоненциальной с отрицательным температурным коэффициентом R_2 , проявляющейся при высоких температурах. Чувствительным к величине степени отклонения от стехиометрии δ являются R_2 и низкотемпературная часть R_1 ; R_M и высокотемпературная часть R_1 от δ не зависят.

Интерес, проявляемый к физико-химическим и электрическим свойствам сложных оксидов на основе кобальтитов редкоземельных элементов (РЗЭ), легированных ионами щелочноземельных металлов, связан с их практическим использованием в качестве кислородных электродов в различного типа твердоэлектролитных электрохимических устройствах [1], катализаторов для окисления CO [2, 3], а также катодов волноводных CO_2 лазеров [4, 5].

Сложные оксиды $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ являются смешанными проводниками с высокой $10^{20}\text{--}10^{22}$ $1/\text{cm}^3$ концентрацией как ионных (вакансии кислорода) [6, 7], так и электронных (электроны и электронные дырки) [7, 8] носителей тока. Однако благодаря более высокой подвижности электронных носителей [9, 10] ионы кислорода какого-либо существенного вклада в электроперенос не вносят.

В диапазоне $300\text{--}700$ К электросопротивление простых кобальтитов РЗЭ ($\text{LnCoO}_{3-\delta}$) быстро спадает с ростом температуры, изменяясь на 3—5 порядков, проходит через широкий минимум, охватывающий интервал $200\text{--}300$ град, и вновь начинает монотонно возрастать [11]. Изменение знака наклона кривой обычно интерпретируется с позиции модели электронной структуры простого кобальтита лантана, предполагающей существование фазового перехода первого рода «полупроводник—металл» [12, 13]. При этом температура перехода для $\text{LaCoO}_{3-\delta}$, определенная методом ДТА, дается с точностью до градуса (1210 К [12]). В более поздних исследованиях, однако, подтвердить существование данного фазового перехода методом ДТА не удалось [14]. Тем не менее и в предположении существования фазового перехода «полупроводник—металл» не удается дать даже качественного объяснения температурной зависимости электросопротивления простых кобальтитов РЗЭ, например образование размытого минимума на кривой вместо резкого перехода экспоненциальной температурной зависимости электросопротивления в линейную или отсутствию линейной зависимости при $T > T_{\text{нп-м}}$.

В связи с вышесказанным возникает необходимость проведения более детального исследования процессов электропереноса в сложных оксидных

системах $\text{Ln}_{1-x}\text{Me}_x\text{CoO}_{3-\delta}$. В настоящей работе в качестве первого шага предпринята попытка определить аналитический вид температурной зависимости электросопротивления ряда соединений на основе $\text{LnCoO}_{3-\delta}$. Фактический экспериментальный материал представлен в основном результатами исследования системы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$.

1. Методика эксперимента

Порошки состава $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x=0\div 0.7$), $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x=0\div 0.6$) и $\text{GdCoO}_{3-\delta}$ синтезировали из водных растворов ацетатов металлов по методике подробно описанной в [15]. Спекание образцов проводили на воздухе при 1470—1670 К. Время спекания 2—3 ч. Открытая пористость образцов не превышала 1—5 %.

Контроль фазового состава спеченных образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3.0 в Co K_α -излучении. В согласии [15, 16] образцы всех исследованных пачек составов являлись однофазными с кристаллической структурой перовскита ($x > 0.5$) или искаженного перовскита ($x < 0.5$). Фазовый состав образцов в процессе измерения электросопротивления контролировали по изменению электросопротивления во времени при небольших (20—30 мин) изотермических выдержках. В случае выделения второй фазы, например при низких p_{O_2} , наблюдался интенсивный рост электросопротивления во времени.

Измерение электросопротивления выполнено четырехзондовым методом на постоянном токе в интервале температур 320—1530 К и $p_{\text{O}_2}=10^{2.5}-10^5$ Па с шагом 15—20 град. Состав газовой фазы в смеси $\text{O}_2 + \text{Ar}$ задавали с помощью кислородного насоса. Парциальное давление кислорода контролировали кислородным датчиком из стабилизированного диоксида циркония. Исследование влияния состава газовой фазы на электросопротивление образцов выполнено в двух различных режимах: при фиксированных значениях $p_{\text{O}_2}=10^3$ и 10^5 Па и изменении температуры, при фиксированных температурах и изменении p_{O_2} .

Измерение величины силы тока и падения напряжения между зондами проводили с точностью до 1—3 единиц в четвертой значащей цифре, а ЭДС Pt—10 % Rh-термопары с точностью 0.001—0.003 мВ, что соответствует 0.1—0.3 град. Погрешность в измерении абсолютного значения величины электросопротивления, вычисленная по формуле ошибок, не превышает ± 8 %. Основной вклад в нее (6 %) вносит погрешность в определении геометрических размеров образцов.

2. Экспериментальные результаты

Часть результатов измерения электросопротивления образцов системы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ представлена на рис. 1. Все температурные зависимости электросопротивления можно условно разделить на три типа: 1) не имеющие ярко выраженного линейного участка в области средних температур, что характерно для составов с малым содержанием Sr ($x=0\div 0.1$); 2) характеризующиеся наличием линейного участка в области средних температур ($x=0.15\div 0.25$); 3) в области низких температур наблюдается отрицательное отклонение от прямой ($x > 0.25$).

Построение в полулогарифмических координатах температурной зависимости низкотемпературных участков общей кривой электросопротивления показало, что в общем случае экспоненциальный закон не выполняется (рис. 2). Линейные же участки на кривой проявляются только в области низких температур и лишь у соединений, характеризующихся довольно высоким значением абсолютной величины электросопротивления (например, $\text{GdCoO}_{3-\delta}$).

Исследование влияния состава газовой фазы (влияние величины степени отклонения состава от стехиометрического) на электросопротивление ряда образцов системы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ и $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, а также $\text{GdCoO}_{3-\delta}$ дало следующие результаты. Во-первых, на температурной за-

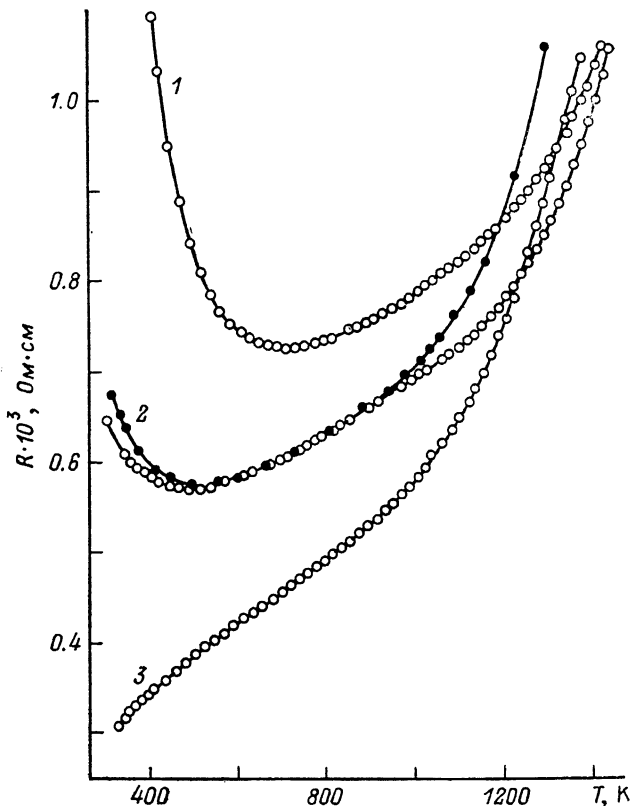


Рис. 1. Температурная зависимость электросопротивления $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ · $x=0.10$ (1), 0.15 (2), 0.30 (3).

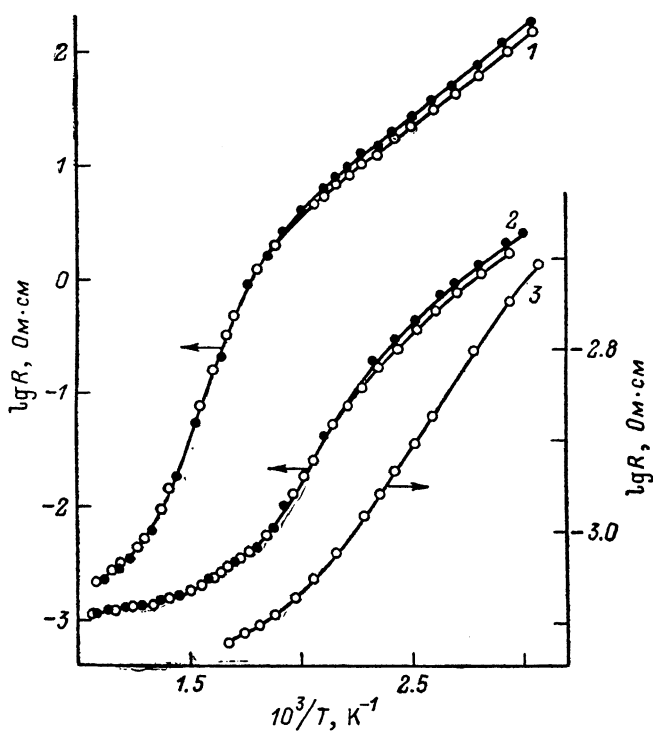


Рис. 2. Температурная зависимость электросопротивления $\text{GdCoO}_{3-\delta}$ (1), $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ (2) и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_{3-\delta}$ (3).

зависимости электросопротивления в области средних температур имеется участок, не чувствительный к изменению δ (рис. 1, кривая 2; рис. 2, кривые 1, 2). Результат получен как при медленном охлаждении образцов при фиксированных значениях $p_{O_2} = 10^5$ (светлые точки) и 10^3 Па (темные точки), так и при изменении p_{O_2} при фиксированных температурах. Во-вторых, в области высоких температур изменение электросопротивления в зависимости от p_{O_2} в логарифмических координатах описывается плавными кривыми с наклоном, зависящим как от температуры, так и от p_{O_2} (рис. 3). Величина наклона кривых лежит в пределах 0—1/7. Полученные результаты не могут быть объяснены в рамках теории нестехиометрических соединений [17].

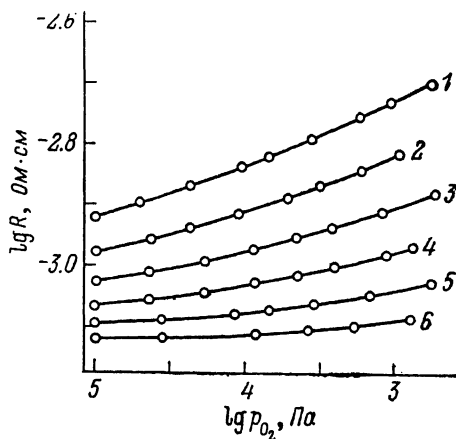


Рис. 3. Зависимость электросопротивления $La_{0.85}Sr_{0.15}CoO_{3-\delta}$ от p_{O_2} .
 Т, К: 1 — 1520, 2 — 1450, 3 — 1380, 4 — 1310, 5 — 1240, 6 — 1170.

3. Обсуждение результатов

Исходя из присутствия на температурной зависимости электросопротивления участка, не зависящего от δ , и нелинейных зависимостей R в координатах Аррениуса и $\lg R - \lg p_{O_2}$, можно предположить, что общая температурная зависимость R является наложением на линейную температурную зависимость вида $R_M = R_0 + BT$ двух экспоненциальных R_1 и R_2 с положительным и отрицательным температурными коэффициентами соответственно ($R = R_M + R_1 + R_2$). Тогда линейный закон должен выполняться в координатах $\lg(R - R_M) - 1/T$ и $\lg(R - R_M) - \lg p_{O_2}$ (вклад R_1 и R_2 в общее электросопротивление мал в области средних температур) или в координатах $\lg(R - R_M - R_1) - 1/T$ и $\lg(R - R_M - R_1) - \lg p_{O_2}$ (вкладом R_1 или R_2 в общее электросопротивление пренебречь нельзя).

Область низких температур. Температурная зависимость R_1 ряда образцов системы $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ представлена на рис. 4 в координатах $\lg(R - R_M) - 1/T$. В случае составов, температурная зависимость электросопротивления которых имеет ярко выраженный линейный участок в области средних температур, параметры R_0 и B определяли непосредственно из экспериментальной прямой. В случае составов, на температурной зависимости электросопротивления которых ярко выраженный линейный участок отсутствует, параметры R_0 и B находили методом последовательного приближения. В данном случае слабая по сравнению с экспоненциальной линейная зависимость позволяет весьма точно определить параметры экспоненты, особенно в области низких температур, несмотря на относительно грубую оценку параметров R_0 и B .

Как следует из рис. 4, температурная зависимость R_1 кобальтитов лантана, легированных ионами Sr, состоит из двух участков с плавным переходом от низкотемпературной ветви к высокотемпературной. Величина температурного коэффициента низкотемпературной части R_1 составляет 7—10 кДж/моль, а высокотемпературной 15—30 кДж/моль. В отличие от легированных кобальтитов лантана температурная зависимость R_1 простых кобальтитов РЗЭ состоит из трех участков (рис. 5). Численные значения температурных коэффициентов низко-, средне- и высокотемпературных участков находятся в пределах 30—35, 60—110 и 40—60 кДж/моль соответственно.

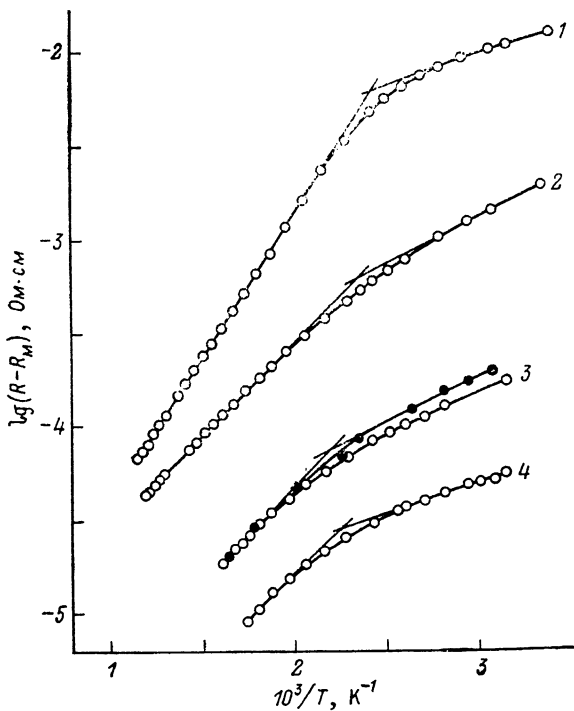


Рис. 4. Температурная зависимость R_1 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$.

x : 1 — 0.05, 2 — 0.10, 3 — 0.15, 4 — 0.175. $p_{\text{O}_2} = 10^3$ (светлые точки) и 10^4 Па (темные точки).

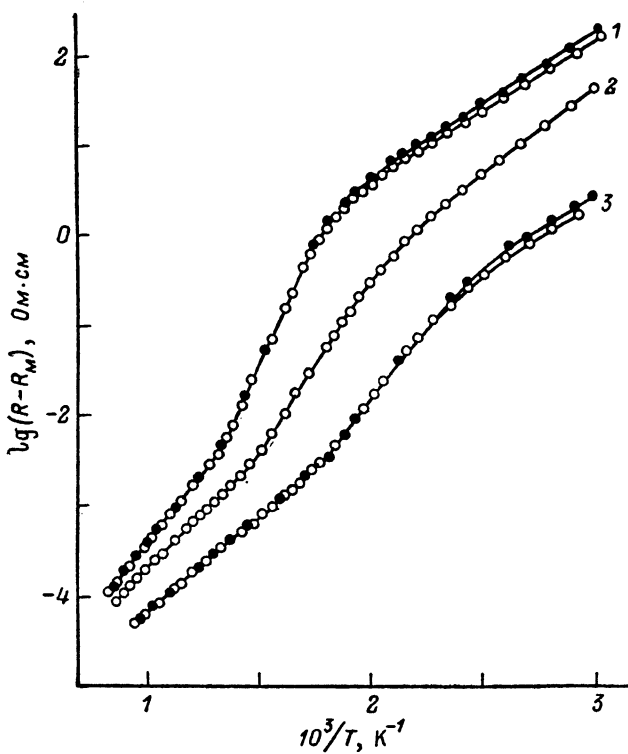


Рис. 5. Температурная зависимость R_1 $\text{LnCoO}_{3-\delta}$.

Ln: 1 — Gd, 2 — Nd, 3 — La.

Выполнение линейного закона в координатах $\lg(R-R_M)-1/T$ в случае простых кобальтитов РЗЭ и кобальтитов РЗЭ, легированных Sr до концентрации $x=0.10$, свидетельствует о пренебрежимо малом вкладе в общее электросопротивление высокотемпературной составляющей R_2 в исследованном интервале температур.

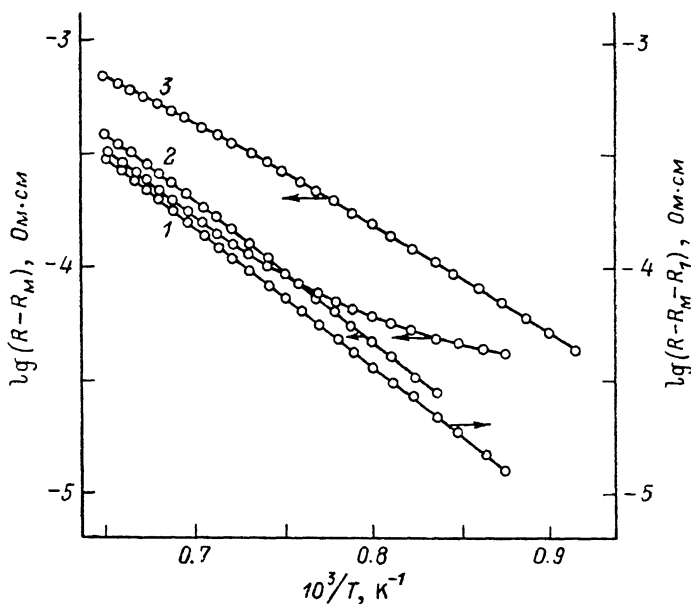


Рис. 6. Температурная зависимость R_2 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$: $x=0.10$ (1), 0.15 (2), 0.30 (3).

Из рис. 4, 5 также следует, что чувствительной к величине степени отклонения от стехиометрии является только низкотемпературная часть R_1 . Однако из-за крайне медленных скоростей диффузии кислорода в интервале 320—600 К установить аналитический вид зависимости $R_1-p_{\text{O}_2}$ невозможно.

Область высоких температур. На рис. 6 в полулогарифмических координатах представлена температурная зависимость R_2 ряда образцов системы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x=0.10, 0.15$ и 0.30). Линейный закон в координатах $\lg(R-R_M)-1/T$ выполняется только в случае тех составов, температурная зависимость электросопротивления которых имеет

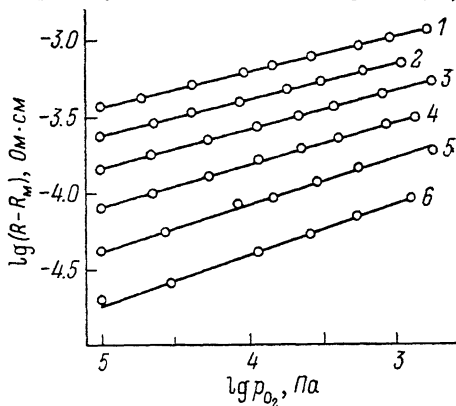


Рис. 7. Зависимость R_2 $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CoO}_{3-\delta}$ от p_{O_2} .

T, K : 1 — 1520, 2 — 1450, 3 — 1380, 4 — 1310, 5 — 1240, 6 — 1170.

ярко выраженный линейный участок в области средних температур (рис. 6, прямые 2, 3). При этом температурная зависимость R_2 некоторых составов, например $x=0.30$, описывается прямой с изломом. В случае составов, температурная зависимость электросопротивления которых не имеет ярко выраженного линейного участка, линейный закон в координатах $\lg(R-R_M)-1/T$ выполняется только при довольно высоких температурах. С понижением же температуры наблюдается заметное поло-

жительное отклонение от прямой (кривая I). Во всем температурном интервале линейный закон выполняется лишь при дополнительном учете вклада R_1 в общее электросопротивление (прямая I). Температурный коэффициент R_2 уменьшается с возрастанием концентрации легирующей добавки Sr. Его численные значения находятся в пределах 50–140 кДж/моль.

Линейный закон выполняется и в координатах $\lg(R - R_M) - \lg p_{O_2}$ (рис. 7) или $\lg(R - R_M - R_1) - \lg p_{O_2}$, хотя при этом наблюдается зависимость наклона прямых от температуры. Численные значения наклона прямых (1/3–1/6) находятся в пределах, предсказываемых теорией (1/2–1/6 [17]).

Основные закономерности изменения электросопротивления с температурой, составом и p_{O_2} (рис. 4, 6, 7), установленные при исследовании сложных оксидов системы $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$, в полной мере справедливы и для системы $Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$.

Таким образом, электросопротивление сложных оксидных систем типа $Ln_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ в широком интервале температур и парциальных давлений кислорода подчиняется зависимости

$$R = (R_0 + BT) + R_1^0 \exp(E_1/kT) + p_{O_2}^{-1/m} R_2^0 \exp(-E_2/kT), \quad (1)$$

в которой R_1^0 , E_1 могут принимать два или три значения, R_2^0 и E_2 — одно или два значения, а m является функцией температуры. Параметры R_1^0 и E_1 низкотемпературной части R_1 также зависят и от величины степени отклонения состава от стехиометрического δ .

Одновременное проявление линейной и низкотемпературной экспоненциальной компонент полного электросопротивления в довольно широком интервале температур также означает, что фазовый переход «полупроводник—металл» при фиксированной температуре в системах типа $Ln_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ отсутствует и термоэффект, наблюдаемый при исследованиях данных систем методом ДТА, не может быть с ним связан.

Список литературы

- [1] Чеботин В. Н., Перфильев М. В., Электрохимия твердых электролитов. М., 1978. 171 с.
- [2] Ganguly P. // Indian J. Chem. 1977. V. A15. N 4. P. 280–284.
- [3] Nakamura T., Misone M., Yoneda Y. // J. Catalysis. 1983. V. 83. N 1. P. 151–159.
- [4] Karube N., Jehisa N., Fukaya K., Matsuo K. // Appl. Phys. Lett. 1983. V. 43. N 12. P. 1086–1088.
- [5] Зыбин Д. Н., Липатов Н. И., Пашинин П. П., Петров А. Н., Прохоров А. М., Юров В. Ю. // Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12. № 10. С. 622–627.
- [6] Seppanen M., Kyto M., Taskinen P. // Scand. J. Metall. 1980. V. 9. N 1. P. 3–11.
- [7] Jonker G. H., van Santen J. H. // Physica. 1953. V. 19, N 1–2. P. 120–130.
- [8] Van Buren F. R., de Wit J. H. W. // J. Electrochem. Soc. 1979. V. 126. N 10. P. 1817–1820.
- [9] Gerthsen P., Hardtl K. H. // Z. Naturforsch. 1962. Bd 17a, N 6. S. 514–521.
- [10] Ishigaki T., Yamauchi S., Kishio K., Mizusaki K., Fueki K. // J. Sol. St. Chem. 1988. V. 73. N 1. P. 179–187.
- [11] Черепанов В. А., Петров А. Н., Кропанев А. Ю., Горчакова О. В., Жуковский В. М. // ЖФХ. 1981. Т. 55. № 7. С. 1856–1857.
- [12] Raccah P. M., Goodenough J. B. // Phys. Rev. 1967. V. 155. N 3. P. 932–943.
- [13] Bhide V. G., Rajoria D. S., Reddy Y. S., Rao G. R., Subba Rao G. V., Rao C. N. R. // Phys. Rev. Lett. 1972. V. 28. N 17. P. 1133–1136.
- [14] Thornton G., Tofield B. C., Williams D. E. // Sol. St. Comm. 1982. V. 44. N 8. P. 1213–1216.
- [15] Obayashi H., Kudo T., Gejo T. // Jap. J. Appl. Phys. 1974. V. 13. N 1. P. 1–7.
- [16] Aso K., Miyahara S. // J. Phys. Soc. Jap. 1964. V. 19. N 5. P. 778–779.
- [17] Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых оксидах металлов. М., 1975.