

УДК 537.311.3:541.122.2-31

© 1992

## ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ НА ОСНОВЕ МАНГАНИТА ЛАНТАНА

А. Н. Власов, О. О. Буторина

В интервале  $T = 300 \div 1600$  К и  $p_{O_2} = 10^1 \div 10^5$  Па исследовано электросопротивление сложных оксидов  $La_{1-x}Ca(Sr)_xMnO_{3 \pm \delta}$  ( $x_{Ca} = 0 \div 0.9$ ,  $x_{Sr} = 0 \div 0.6$ ) и  $LaCo(Ni)_{0.25}Mn_{0.75}O_{3 \pm \delta}$ . Обнаружено заметное различие электрических свойств манганитов с избытком и дефицитом кислорода в кристаллической решетке. Полученный результат указывает на то, что электрические свойства редкоземельных манганитов в основном определяются типом точечных дефектов, а не спиновым состоянием иона переходного металла.

Сложные оксиды соединения  $Ln_{1-x}Me_xMO_{3 \pm \delta}$  ( $Ln$  — лантаноид,  $Me$  — щелочноземельный металл,  $M$  — переходный металл третьего периода) со структурой перовскита обладают рядом интересных электрических свойств, проявляя в зависимости от температуры и состава проводимость металлического или полупроводникового типа [1]. На основе анализа электрических и магнитных свойств ряда сложных оксидов предложена простая эмпирическая модель, согласно которой тот или иной тип проводимости обусловлен спиновым состоянием иона переходного металла [2-5]. В случае простых редкоземельных перовскитов типа  $LnMO_3$  металлическим типом проводимости обладают соединения, ион переходного металла которых имеет спин  $S \leq 1/2$  ( $Ti^{3+}$  и  $Ni^{3+}$ ), полупроводниковым —  $S > 1/2$  ( $V^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$  и  $Fe^{3+}$ ) [3]. Промежуточное положение в этом ряду занимают кобальтиты, в которых ионы  $Co^{3+}$  одновременно существуют в двух различных спиновых состояниях ( $S = 0$  и 2) и которые проявляют проводимость как металлического, так и полупроводникового типа [3, 6, 7].

Ранее нами было показано, что температурная зависимость общего электросопротивления редкоземельных кобальтитов  $Ln_{1-x}Sr_xCo_{3 \pm \delta}$ , имеющая вид кривой с минимумом, в широком интервале температур (320—1530 К) является суперпозицией линейной и двух экспоненциальных компонент с положительным и отрицательным температурными коэффициентами [8]. Полученный в [8] результат не противоречит основным положениям [3] об определяющей электрические свойства роли спинового состояния иона переходного металла, так как одновременное присутствие в системе ионов кобальта в высоко- и низкоспиновом состоянии предполагает и одновременное проявление полупроводникового и металлического типа проводимости.

Из эксперимента, однако, известно, что сходную с редкоземельными кобальтитами температурную зависимость общего электросопротивления имеет и ряд других соединений, таких как легированные ионами щелочноземельных металлов ванадаты [9], ферриты [10] и манганиты [11-16]. В настоящее время появление минимума на кривой общего электросопротивления в данных системах связывается с фазовым переходом «полупроводник—металл» [13-16], хотя с позиции [3] возникновение металлического типа проводимости в системах с

высокоспиновыми ионами невозможно. В связи с этим возникает вопрос о правомерности выбора спинового состояния иона переходного металла как основного фактора, определяющего электрические свойства редкоземельных перовскитов и необходимость дополнительных исследований формы кривой общего электросопротивления некоторых из них.

В настоящей работе исследован ряд соединений на основе манганита лантана. Выбор манганитов в качестве объекта исследования был обусловлен тем, что в отличие от редкоземельных кобальтитов, имеющих дефицит кислорода во всей области концентраций легирующей добавки,  $\delta$  редкоземельных манганитов изменяет знак в интервале концентраций  $x = 0.4 \div 0.5$  [17].

## 1. Методика эксперимента

Порошки состава  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3 \pm \delta}$  ( $x = 0 \div 0.9$ ),  $\text{La}_{1-x}\text{Cr}_x\text{MnO}_{3 \pm \delta}$  ( $x = 0 \div 0.6$ ),  $\text{LaCo}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3 \pm \delta}$  и  $\text{LaNi}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3 \pm \delta}$  получена из водных растворов азотнокислого Mn и уксуснокислых La, Ca, Sr, Ni и Co по методике, использованной ранее [8]. Образцы в форме параллелепипедов размером  $0.2 \times 0.4 \times 1.7$  см спечены на воздухе при 1570—1700 К. Время спекания 2—3 ч. Открытая пористость образцов не превышала 2—3%.

Контроль фазового состава спеченных образцов проведен на дифрактометре ДРОН-3.0 в  $\text{CoK}_\alpha$ -излучении. Присутствия второй фазы в образцах не установлено.

Измерение электросопротивления образцов выполнено в интервале  $T = 300 \div 1600$  К и  $p_{\text{O}_2} = 10^4 \div 10^5$  Па. Методика измерений подробно описана в [8].

## 2. Экспериментальные результаты

Предварительное исследование изменения электросопротивления во времени при изотермических выдержках показало, что в манганитах, содержащих избыточный кислород ( $\delta > 0$ ), скорости установления равновесия образцов с газовой фазой крайне малы. Например, при изменении  $p_{\text{O}_2}$  с  $10^5$  до  $10^4$  Па и  $T = 1600$  К равновесие с газовой фазой образца состава  $\text{LaMnO}_{3 \pm \delta}$  достигается через 5—6 ч, а при изменении температуры с 1370 до 1280 К и  $p_{\text{O}_2} = 10^5$  Па — через 10—12 ч. По этой причине температурный интервал исследования равновесных с газовой фазой образцов был ограничен 1170—1600 К. При более низких температурах величину  $\delta$  образцов с избытком кислорода можно считать практически постоянной и соответствующей равновесному значению при 1170 К и  $p_{\text{O}_2} = 10^5$  Па. Низкие скорости установления равновесия в системах с избытком кислорода косвенно подтверждают результаты нейтронографического исследования дефектной структуры  $\text{LaMnO}_{3 \pm \delta}$ , согласно которым доминирующими отрицательно заряженными дефектами являются катионные вакансии лантана и марганца, а не междоузельные ионы кислорода [18].

В манганитах с дефицитом кислорода ( $\delta < 0$ ) равновесие образцов с газовой фазой в интервале 1000—1600 К устанавливается за 2—30 мин, что указывает на вакансионный механизм диффузии кислорода.

Область концентраций  $x = 0 \div 0.4$ — $0.5$  ( $\delta > 0$ ). В интервале концентраций Ca ( $x = 0 \div 0.5$ ) и Sr ( $x = 0 \div 0.4$ ) температурная зависимость общего электросопротивления  $R$  манганитов лантана представляет собой кривую с минимумом без ярко выраженного линейного участка (рис. 1, кривые 1, 2). Разложение кривых общего электросопротивления на отдельные компоненты по описанному ранее методу [8] показало, что во всем исследованном интервале температур выполняется зависимость

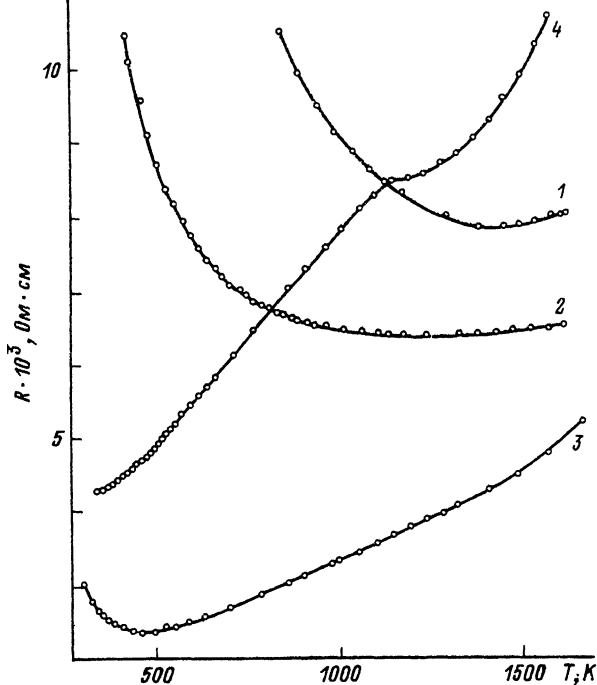


Рис. 1. Температурная зависимость общего электросопротивления  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}(\text{Sr})_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  для  $x=0$  (1), 0.2 Sr (2), 0.6 Sr (3), 0.9 Ca (4).  $p_{\text{O}_2} = 10^5$  Па.

$$R = R_1^0 \exp\left(\frac{E_1}{kT}\right) + R_2^0 \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right). \quad (1)$$

Низкотемпературная компонента  $R_1$  характеризуется рядом изломов (отмечены вертикальной чертой) и перегибом, лежащим вблизи 500 К (рис. 2, зависимости 1—3). Появление последнего обусловлено фазовым переходом низкотемпературной орторомбической формы манганитов в высокотемпературную ромбоэдрическую [12]. Величина температурного коэффициента  $E_1$  принимает различные значения в зависимости от температурного интервала и возрастает с уменьшением температуры с 1.5—4.0 до 10—13 кДж/моль. Величина температурного коэффициента  $E_2$  высокотемпературной компоненты с ростом концентрации легирующей добавки убывает (рис. 3). Численные значения  $E_2$  лежат в пределах 20—60 кДж/моль.

В отличие от редкоземельных кобальтитов температурная зависимость общего электросопротивления манганитов лантана в данной области концентраций легирующей добавки не имеет линейной компоненты типа  $R_m = R_0 + BT$ . Это, однако, не означает ее полное отсутствие. Возможно, что вклад ее в общее электросопротивление крайне мал.

При введении в простой манганит лантана низкоспиновых ионов переходного металла можно ожидать возникновения металлического типа проводимости [3]. Однако частичное замещение иона Mn на Co и Ni не приводит к появлению линейной компоненты на температурной зависимости  $R$ . Во всем исследованном интервале температур температурная зависимость общего электросопротивления составов  $\text{LaCo}(\text{Ni})_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3\pm\delta}$  описывается одной низкотемпературной компонентой зависимости (1) (рис. 2, зависимость 4).

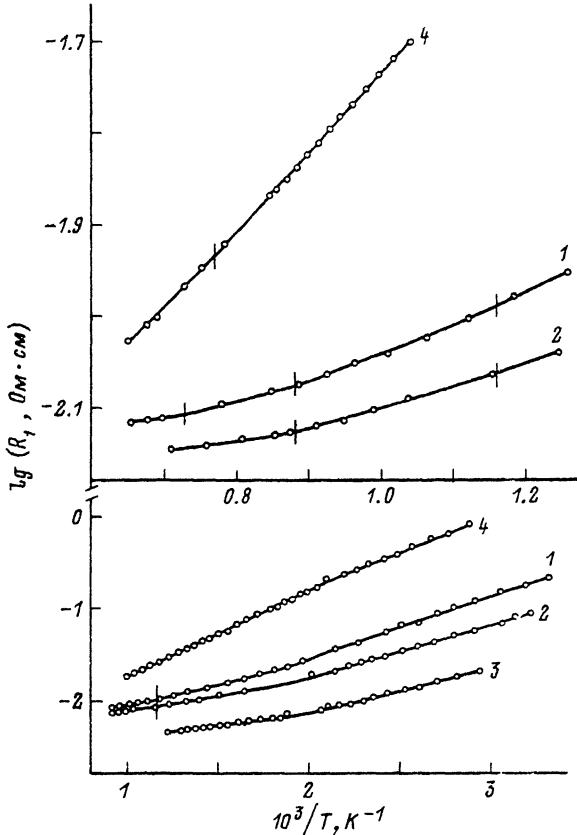


Рис. 2. Температурная зависимость  $R_1$   $\text{La}_{1-x}\text{Ca}(\text{Sr})_x\text{MnO}_{3+\delta}$  для  $x=0$  (1), 0.1 Sr (2), 0.5 Ca (3) и  $\text{LaNi}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3+\delta}$  (4).  $p_{\text{O}_2} = 10^5 \text{ Па}$ .

Установить аналитический вид зависимостей  $R_1 - p_{\text{O}_2}$  и  $R_2 - p_{\text{O}_2}$  в данной области концентраций легирующей добавки не удастся из-за крайне слабой зависимости от  $p_{\text{O}_2}$  общего электросопротивления.

Область концентраций  $x \geq 0.5$  ( $\delta < 0$ ). Температурная зависимость общего электросопротивления манганитов лантана с концентрацией легирующей добавки  $x \geq 0.5$  характеризуется ярко выраженным линейным участком в области средних температур (рис. 1, зависимости 3 и 4). Анализ кривых общего электросопротивления показал, что во всем исследованном интервале температур и  $p_{\text{O}_2}$  выполняется зависимость

$$R = (R_0 + BT) + R_1^0 \exp\left(\frac{E_1}{kT}\right) + p_{\text{O}_2}^{-1/m} \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right). \quad (2)$$

Температурная зависимость  $R_1$  редкоземельных манганитов (рис. 4) по своей форме полностью идентична  $R_1$  редкоземельных кобальтитов [8]. Вклад  $R_1$  в общее электросопротивление с увеличением концентрации легирующей добавки уменьшается, что не позволяет определить параметры высокотемпературной (BT) части  $R_1$  при  $x \geq 0.8$ . Изменение  $R_1^0$  и  $E_1$  в зависимости от концентрации Ca

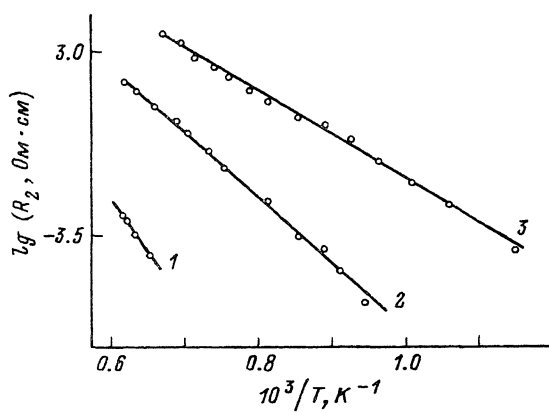


Рис. 3. Температурная зависимость  $R_2$   $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-d}$  для  $x=0$  (1), 0.2 (2), 0.3 (3).  $p_{\text{O}_2} = 10^5$  Па.

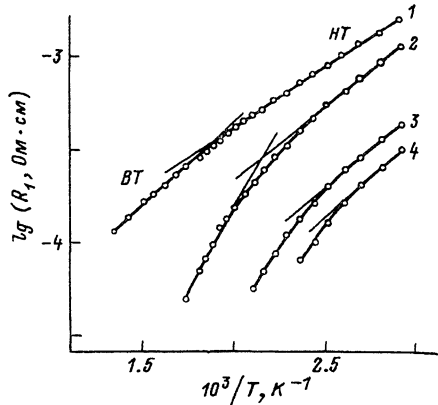


Рис. 4. Температурная зависимость  $R_1$   $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3-d}$  для  $x=0.6$  (1), 0.7 (2), 0.8 (3), 0.9 (4).  $p_{\text{O}_2} = 10^5$  Па.

приведено на рис. 5. Интересно отметить, что разделение  $R_1$  на *HT*- и *VT*-части происходит вблизи точки  $\delta = 0$ .

Величина температурного коэффициента  $E_2$  с ростом концентрации легирующей добавки уменьшается (рис. 6). Его численные значения лежат в пределах 120—170 кДж/моль. При концентрации легирующей добавки  $x \geq 0.8$  система  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3-d}$  претерпевает два фазовых перехода вблизи 1150 К, связанных с изменением типа искажений перовскитной структуры [13, 19], что существенно затрудняет анализ кривой общего электросопротивления в области высоких температур (рис. 1, зависимость 4).

Чувствительными к содержанию кислорода в образцах являются  $R_1$  (как *HT*, так и *VT* ее части) и  $R_2$ , имеющая степенную зависимость от  $p_{\text{O}_2}$ . Для всех исследованных составов систем  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}(\text{Sr})_x\text{MnO}_{3-d}$  численные значения  $1/m$  лежат в пределах 1/2.5—1/3.5. Линейная компонента  $R_M$  от  $p_{\text{O}_2}$  не зависит.

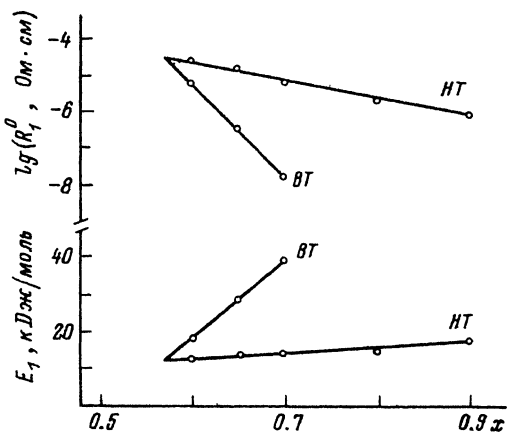


Рис. 5. Зависимость параметров  $R_1$   $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3-d}$  от концентрации Са.

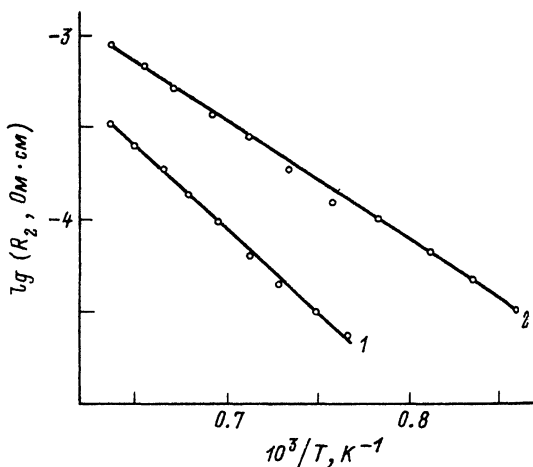


Рис. 6. Температурная зависимость  $R_2$   $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3-d}$  для  $x=0.6$  (1) и 0.7 (2).  $p_{\text{O}_2} = 10^5$  Па.

Сравнение результатов исследования манганитов лантана с избытком и дефицитом кислорода показывает, что, несмотря на сходство найденных эмпирически зависимостей (1) и (2), их электрические свойства существенно изменяются при изменении знака  $\delta$ . В первую очередь это относится к появлению линейной компоненты на температурной зависимости общего электросопротивления, изменению формы температурной зависимости  $R_1$  и изменению зависимости общего электросопротивления от  $\rho_{O_2}$ . Кроме того, при изменении знака  $\delta$  резко возрастает величина температурного коэффициента  $E_2$ . В то же время при изменении знака  $\delta$  происходит и существенное изменение дефектной структуры манганитов. По имеющимся в литературе данным до концентраций легирующей добавки  $x = 0.4 \div 0.5$  доминирующими точечными дефектами наряду с ионами  $Me_{La}^-$  являются катионные вакансии  $V_{La}^{3-}$  и  $V_{Mn}^{3-}$  и четырехвалентные ионы марганца  $Mn_{Mn}^+$  [18, 20]. При более высоких концентрациях легирующей добавки доминируют  $Me_{La}^-$ ,  $Mn_{Mn}^+$  и  $V_O^{2+}$  [17, 20].

Таким образом, электрические свойства редкоземельных манганитов в значительной степени определяются их дефектной структурой, а не спиновым состоянием иона переходного металла. В дальнейшем, при описании электрических свойств редкоземельных перовскитов, тип точечного дефекта следует рассматривать как основной фактор, определяющий природу проводимости.

#### Список литературы

- [1] Пальгуев С. Ф., Гильдерман В. К., Земцов В. И. Высокотемпературные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств. М., 1990.
- [2] Goodenough J. B. // Bull. Soc. Chim. France. 1965. N 4. P. 1200—1206.
- [3] Goodenough J. B. // J. Appl. Phys. 1966. V. 37. N 3. P. 1415—1422.
- [4] Goodenough J. B. // Mater. Res. Bull. 1967. V. 2. N 1. P. 37—48.
- [5] Goodenough J. B. // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. N 2. P. 403—411.
- [6] Goodenough J. B. // J. Phys. Chem. Sol. 1958. V. 6. N 2/3. P. 287—297.
- [7] Raccah P. M., Goodenough J. B. // Phys. Rev. 1967. V. 155. N 3. P. 932—943.
- [8] Власов А. Н., Шикерова О. О. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 9. С. 2586—2592.
- [9] Dougier P., Hagenmuller P. // J. Solid State Chem. 1975. V. 15. N 2. P. 158—166.
- [10] Mizusaki J., Sasamoto T., Cannon W. R., Bowen H. K. // J. Amer. Ceram. Soc. 1983. V. 66. N 4. P. 247—252.
- [11] van Santen J. H., Jonker G. H. // Physica. 1950. V. 16. N 7/8. P. 599—600.
- [12] Subba Rao G. V., Wanklyn B. M., Rao C. N. R. // J. Phys. Chem. Sol. 1971. V. 32. N 2. P. 345—358.
- [13] Taguchi H., Shimada M. // J. Solid State Chem. 1986. V. 63. N 2. P. 290—294.
- [14] Taguchi H., Nagao M., Shimada M. // J. Solid State Chem. 1988. V. 76. N 2. P. 284—289.
- [15] Taguchi H., Nagao M., Shimada M. // J. Solid State Chem. 1989. V. 82. N 1. P. 8—13.
- [16] Kuo J. H., Anderson H. U., Sparlin D. M. // J. Solid State Chem. 1990. V. 87. N 1. P. 55—63.
- [17] Jonker G. H., van Santen J. H. // Physica. 1950. V. 16. N 3. P. 337—349.
- [18] Tofield B. C., Scott W. R. // J. Solid State Chem. 1974. V. 10. N 3. P. 183—194.
- [19] Taguchi H., Nagao M., Sato T., Shimada M. // J. Solid State Chem. 1989. V. 78. N 2. P. 312—315.
- [20] Kuo J. H., Anderson H. U., Sparlin D. M. // J. Solid State Chem. 1989. V. 83. N 1. P. 52—60.