

Область существования и электрические свойства твердого раствора $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{FeO}_3$

© 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 2 декабря 2003 г.)

Найдено, что в условиях твердофазного синтеза в воздушной среде при нормальном атмосферном давлении область существования твердого раствора $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{FeO}_3$ ограничена составами $x \lesssim 0.1$. Все однофазные образцы являются полупроводниками p -типа. Увеличение концентрации лития приводит к понижению их электросопротивления и термоэдс. Результаты обсуждаются в рамках модели поляронов малого радиуса (SP). Приведены результаты расчета концентрации и подвижности SP на основе данных об электросопротивлении и термоэдс при наличии фазового перехода антиферромагнетик–парамагнетик. Показано, что понижение электросопротивления образцов связано как с увеличением концентрации SP, так и с повышением их подвижности.

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

Перовскитоподобные твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MO}_3$ (где A — щелочно-земельный металл, M — Mn, Fe или Co, $x \leq 0.5$) образуются во всем указанном интервале значений x и интересны тем, что их электрические и магнитные свойства существенно зависят от сорта и концентрации атомов A [1–10]. Примерами такой зависимости могут служить эффект гигантского магнитосопротивления в частично замещенных щелочно-земельными металлами манганитах лантана [1–5,7,8], а также переходы изолятор–металл, которые наблюдались, например, в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [8,9] и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ [5,6,10]. Интересно, что в обеих системах „устойчивый“ (во всем исследованном температурном диапазоне) переход в металлическую фазу происходит при $x \geq 0.3$ и ассоциируется с ромбоэдрическим искажением перовскитовой кристаллической решетки и ферромагнитным упорядочением ниже температуры Кюри.

В ряду перовскитоподобных оксидов лантана, содержащих ион переходного металла, LaFeO_3 занимает промежуточное положение между LaMnO_3 и LaCoO_3 . Однако его свойства и свойства приготовленных на его основе оксидов $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_3$ отличаются от свойств частично замещенных манганитов и кобальтитов лантана. Как известно [11,12], LaFeO_3 имеет орторомбическую кристаллическую решетку и ниже температуры Нееля $T_N = 750$ К находится в антиферромагнитном состоянии. При низких температурах он является изолятором, а при более высоких температурах обнаруживает полупроводниковые свойства (полупроводник p -типа, в котором перенос заряда осуществляется посредством прыжков поляронов малого радиуса) [13]. Одна из наиболее полно изученных в настоящее время оксидных систем на его основе — система $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ [5,6,9,14]. Как видно из фазовой диаграммы этой системы [9], однофазные образцы могут быть получены в широком интервале значений x . Показано, что в интервале $0 \leq x \leq 0.5$

(т.е. в той области, в которой LaFeO_3 можно рассматривать в качестве исходного оксида) образцы не переходят в металлическую фазу, а их кристаллическая структура, электрические и магнитные свойства подобны таковым для LaFeO_3 . Однако частичное замещение лантана стронцием приводит к снижению температуры Нееля и повышению электропроводности образцов. Авторы [14] связали это с увеличением концентрации поляронов малого радиуса (small polarons — SP).

В отличие от оксидов $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MO}_3$, где A — щелочно-земельный металл, твердые растворы, в которых La замещают одновалентными металлами, сравнительно мало изучены. Между тем они обладают не менее интересными свойствами, хотя область их существования значительно меньше [15,16]. Так, авторы [15] исследовали твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (где A — Na, K и Rb) и нашли, что в них также имеет место переход изолятор–металл. Но однофазные образцы с перовскитоподобной структурой могут быть получены лишь при $x \leq 0.2$ в случае замещения лантана натрием или калием и при $x \leq 0.1$, когда лантан замещают рубидием. Как сообщили авторы [16], изучавшие магнитные свойства $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$, область существования указанного твердого раствора также относительно мала ($x < 0.3$).

К сожалению, в литературе отсутствуют данные о возможности формирования, области существования и электрических свойствах литийсодержащих твердых растворов, в частности $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{FeO}_3$. Поэтому одна из задач, решавшихся в данной работе, заключалась в определении области существования указанного твердого раствора в условиях синтеза в воздушной среде. Другая задача состояла в том, чтобы выяснить особенности поведения электросопротивления и термоэдс в образцах данного твердого раствора в зависимости от концентрации Li и температуры.

1. Эксперимент

Для решения поставленной задачи были синтезированы шесть образцов $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{FeO}_3$, в которых параметр x варьировался от 0 до 0.25 с шагом 0.05 (соответственно образцы № 1–6). В процессе работы изучали фазовый состав образцов, исследовали их дериватографически, а также измеряли температурные зависимости электросопротивления ρ и термоэдс (Seebeck coefficient) α .

В качестве исходных компонентов использовались порошки карбонильного железа, карбоната лития (Li_2CO_3) и оксида лантана (La_2O_3). Образцы $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{FeO}_3$ синтезировались в течение 18 h при температурах 1523 K ($0.05 \leq x \leq 0.25$) и 1623 K (LaFeO_3) по методике, ранее описанной в [17]. Чтобы приготовить образцы, предназначенные для измерения электросопротивления и термоэдс, полученные порошки прессовались в форме параллелепипедов и спекались в течение 12 h в тех же условиях, которые поддерживались в процессе синтеза.

Фазовый анализ образцов проводился методом рентгеновской дифрактометрии ($\text{Cu } K_\alpha$ -излучение). При определении параметров кристаллической решетки в качестве эталона использовался кремний. Погрешности определения параметров и объема элементарной ячейки были не хуже соответственно $\pm 0.001 \text{ nm}$ и $\pm 0.001 \text{ nm}^3$. Пористость образцов оценивалась путем сравнения их рентгеновской плотности с кажущейся. Она варьировалась в пределах от 15 до 20%. Дифференциальный термический анализ образцов (DTA) в интервале 290–1073 K проводился в воздушной среде на дериватографе Q-1500D при скорости нагрева 5 K/min.

Электросопротивление в интервале 77–1073 K измерялось в воздушной среде на постоянном токе (по четырехзондовой схеме). Поправочные коэффициенты для приведения измеренных значений удельного электросопротивления пористых образцов ρ^{eff} к электросопротивлению плотных образцов ρ рассчитывались по методике, ранее описанной в [17].

Термоэдс (относительно Ag) измерялась в стационарном режиме на воздухе в интервале 300–1073 K по обычной методике [18]. Температура ячейки с образцом задавалась с помощью трубчатого электронагревателя. Образец располагался между двумя серебряными пластинами, одна из которых дополнительно подогревалась с помощью электрически изолированного от нее электронагревателя. Температуры „горячего“ (T_1) и „холодного“ (T_2) концов образца измерялись хромель-алюмелевыми термопарами. Термоэдс рассчитывали по формуле $\alpha = U/\Delta T$ (где U — разность потенциалов между „горячим“ и „холодным“ концами образца, $\Delta T = T_1 - T_2$) и относили к средней температуре образца $T = (T_1 + T_2)/2$, внося поправку на термоэдс Ag [19]. Значение ΔT варьировалось в пределах от 8 до 12 K в зависимости от температуры образца.

2. Результаты эксперимента

2.1. Фазовый состав, электропроводность и термоэдс. Рентгеновские дифрактограммы образцов № 1–5 содержали только дифракционные максимумы, характерные для орторомбически искаженной перовскитовой структуры. На дифрактограмме образца № 6 наряду с этим наблюдался наиболее интенсивный пик, принадлежащий кубической модификации LiFeO_2 . В табл. 1 приведены параметры a , b , c и объем V_c орторомбической элементарной ячейки приготовленных образцов. В случае LaFeO_3 они удовлетворительно согласуются с литературными данными [11]. Из табл. 1 видно, что при увеличении концентрации лития x от 0 до 0.1 объем элементарной ячейки уменьшается, а затем стабилизируется при значении 0.241 nm^3 . На основе этих результатов мы сделали вывод, что в области $x \leq 0.1$ образовались однофазные образцы. При более высокой концентрации Li, по-видимому, получены двухфазные образцы, хотя вследствие малого количества второй фазы (LiFeO_2) мы не выявили на дифрактограммах образцов № 4 и 5 соответствующих рентгеновских пиков.

Кривые DTA приготовленных образцов в температурном интервале 290–1073 K не содержали особенностей, свидетельствующих о наличии фазовых превращений первого рода.

На рис. 1 приведены температурные зависимости удельного сопротивления ρ образцов. Все они имеют „полупроводниковый“ характер. Следует отметить, что на зависимости $\rho(T)$ образца № 1 (кривая 1) отсутствует ярко выраженная особенность, связанная с переходом через температуру Нееля. Однако непосредственно ниже и выше $T \approx 750 \text{ K}$ можно выделить квазилинейные участки, в пределах которых производная $d(\lg \rho)/dT$ постоянна. При переходе через T_N ее значение изменяется. Такая же особенность присутствует на зависимостях $\rho(T)$ образцов № 2–6 (кривые 2–6) вблизи $T = 750 \text{ K}$.

На вставке показаны концентрационные зависимости ρ для температур 220, 530 и 1050 K. Они имеют минимум при $x = 0.1$. Дальнейшее увеличение x приводит к повышению электросопротивления. Принимая во внимание чувствительность электросопротивления

Таблица 1. Параметры a , b , c и объем V_c орторомбической элементарной ячейки перовскитоподобной фазы в образцах $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_3$

Номер образца	Соединение	$a \cdot 10$, nm	$b \cdot 10$, nm	$c \cdot 10$, nm	$V_c \cdot 10^3$, nm ³
1	LaFeO_3	5.56	5.57	7.86	243
2	$\text{La}_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{FeO}_3$	5.55	5.56	7.86	242
3	$\text{La}_{0.90}\text{Li}_{0.10}\text{FeO}_3$	5.53	5.54	7.85	240
4	$\text{La}_{0.85}\text{Li}_{0.15}\text{FeO}_3$	5.54	5.55	7.85	241
5	$\text{La}_{0.80}\text{Li}_{0.20}\text{FeO}_3$	5.54	5.55	7.85	241
2	$\text{La}_{0.75}\text{Li}_{0.25}\text{FeO}_3$	5.54	5.55	7.85	241

Таблица 2. Энергии активации в образцах $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{FeO}_3$, рассчитанные на основе данных об электросопротивлении (E) и подвижности носителей заряда (W).

Номер образца	Электросопротивление		Подвижность	
	Температурный интервал, К	E , eV	Температурный интервал, К	W , eV
1	200–350	0.53	300–350	0.38 ± 0.02
	410–780	0.27	350–810	0.28 ± 0.01
	810–1073	0.16	810–1073	0.14 ± 0.03
2	180–350	0.45	300–370	0.25 ± 0.02
	420–780	0.23	370–810	0.22 ± 0.01
3	810–1073	0.14	810–1073	0.12 ± 0.02
	200–370	0.44	300–370	0.28 ± 0.01
	420–780	0.23	370–810	0.21 ± 0.01
	810–1073	0.13	810–1073	0.13 ± 0.02

образцов к их фазовому составу, можно предположить, что увеличение ρ при $x > 0.1$ связано с образованием второй фазы (LiFeO_2), электросопротивление которой на два порядка больше, чем у LaFeO_3 [20].

Ранее было отмечено, что проводимость LaFeO_3 обусловлена прыжками SP [13,17]. Учитывая подобие температурных зависимостей сопротивления образцов № 1–3 (рис. 1), мы предположили, что перенос заряда в образцах № 2 и 3 также осуществляется посредством прыжков SP; зависимости $\rho(T)$ в различных температурных интервалах могут быть описаны выражением [21]

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

где A_1 — постоянный множитель, E — энергия активации для электросопротивления, k — постоянная Больцмана. В координатах $\ln(\rho/T) - T^{-1}$ температурные зависимости сопротивления можно аппроксимировать тремя отрезками, наклон которых изменяется при увеличении T^{-1} . Значения E приведены в табл. 2. Заметим, что верхняя граница температурного интервала 420–780 К, в котором электросопротивление может быть описано выражением (1) с постоянной энергией активации E , превышает температуру Нееля LaFeO_3 , а нижняя граница следующего температурного интервала составляет 810 К (табл. 2). Между ними лежит переходная область, в пределах которой зависимость $\ln(\rho/T)$ от T^{-1} отличается от линейной.

На рис. 2 приведены температурные зависимости термоэдс α однофазных образцов № 1–3 ($0 \leq x \leq 0.1$). Аналогичные зависимости двухфазных образцов ($0.15 \leq x \leq 0.25$) подобны $\alpha(T)$ образца № 3. Термоэдс всех образцов больше нуля, что указывает на проводимость p -типа. В изученном интервале $\alpha(T)$ образца № 1 имеет минимум при $T_0 \approx 430$ К. При более высокой температуре α возрастает. В окрестности T_N наблюдается малозаметная особенность (отмечена стрелкой на рис. 2).

Зависимости $\alpha(T)$ образцов № 2 и 3 также имеют минимум. Однако его положение сдвигается в область более высоких температур ($T_0 \approx 470$ К). Кроме того, особенность, которую мы связываем с переходом через температуру Нееля, проявляется при более низкой температуре $T_N \approx 712$ К (рис. 2) и не совпадает с началом изменения $d(\lg\rho)/dT$ (рис. 1).

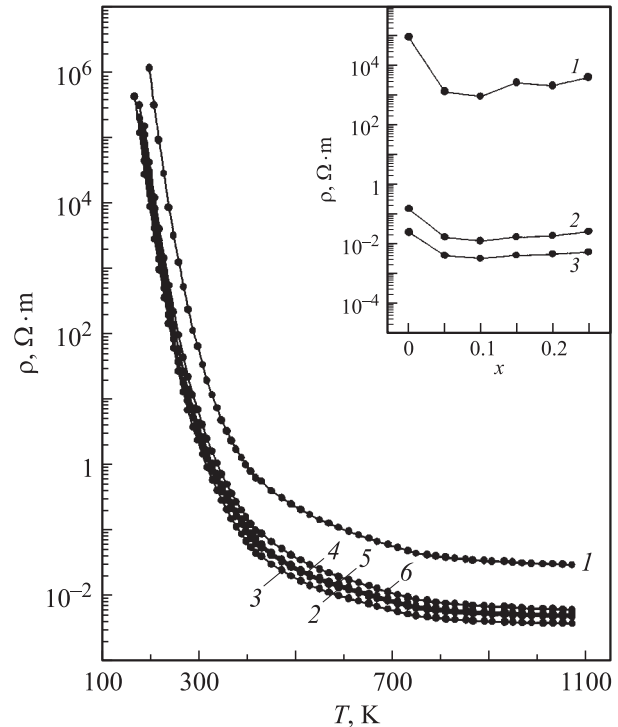


Рис. 1. Температурные зависимости удельного электросопротивления образцов $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{FeO}_3$. x : 1 — 0, 2 — 0.05, 3 — 0.1, 4 — 0.15, 5 — 0.2, 6 — 0.25. На вставке — концентрационные зависимости удельного электросопротивления образцов $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{FeO}_3$ при температурах 220 (1), 530 (2) и 1050 К (3).

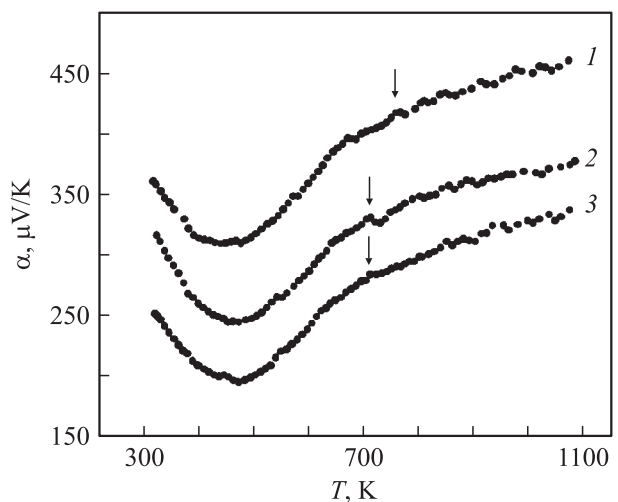


Рис. 2. Температурные зависимости термоэдс образцов $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{FeO}_3$. x : 1 — 0, 2 — 0.05, 3 — 0.1. Стрелками отмечена температура Нееля T_N .

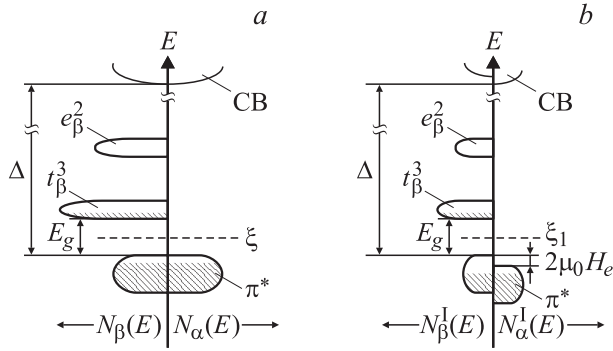


Рис. 3. Схематические диаграммы плотности электронных состояний $N(E)$ в образцах $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{FeO}_3$. *a* — $T \geq T_N$, *b* — $T < T_N$ (для магнитной подрешетки I).

Если проводимость в образцах обусловлена прыжками SP по локализованным состояниям, то выражение для термоэдс в случае полупроводника p -типа имеет вид [22,23]

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

где $e > 0$ — константа, равная заряду электрона, $C < 10 \mu\text{V}/\text{K}$ — константа, ξ — энергия уровня Ферми, Δ — величина энергетической щели между зоной проводимости и валентной зоной (подробнее она обсуждается в следующем разделе), p — концентрация подвижных поляронов, N_V — число поляронных состояний, между которыми могут осуществляться прыжки SP.

Формула (2) устанавливает связь между термоэдс и концентрацией подвижных поляронов. Если известны N_V и зависимость $\alpha(T)$, то, пренебрегая малой константой C [22], можно оценить p , а затем из известного соотношения [24] $\sigma = e\rho u$ (где $\sigma = 1/\rho$) рассчитать подвижность SP u . Очевидно, что для определения N_V во всем изученном температурном интервале необходимо знать спектр электронных состояний полупроводника ниже и выше температуры Нееля.

2.2. Концентрация и подвижность носителей заряда. В работе [17] мы предположили, что схема плотности электронных состояний $N(E)$ в LaFeO_3 для области температур $T > T_N$ подобна схеме плотности электронных состояний в LaCoO_3 [25] в той области температур, в которой кобальтит лантана проявляет полупроводниковые свойства. При этом были учтены отличительные особенности LaFeO_3 , отмеченные в работах [26,27], а также результаты теоретического расчета плотности электронных состояний в LaFeO_3 , выполненного авторами [28] из первых принципов. На рис. 3, *a* приведен фрагмент схемы из работы [17]. Заштрихованные области соответствуют занятым состояниям. Согласно этой схеме, в области запрещенных энергий между валентной зоной и зоной проводимости (CB) LaFeO_3 расположена узкая энергетическая полоса (π^* -зона), образованная гибридизованными

ми t_{2g} -орбиталями Fe и $2p$ -орбиталями кислорода. Как известно [28], в LaFeO_3 все ионы Fe^{3+} находятся в высокоспиновом состоянии, а электронная конфигурация d -электронов может быть записана в виде $t_{2g}^3 e_g^2$. Локализованные уровни d -электронов t_α^3 и e_α^2 (здесь и далее опущены индексы состояний $2g$ и g , а индексы α и β обозначают направление спина электронов соответственно „вверх“ или „вниз“) перекрываются с валентной зоной и непосредственно не участвуют в процессе переноса заряда (на рис. 3 указанные уровни и валентная зона не показаны). С другой стороны, локализованные уровни t_β^3 и e_β^2 лежат в области энергий между π^* -зоной и зоной проводимости. Нижние состояния t_β^3 отделены от π^* -зоны относительно узкой энергетической щелью E_g , тогда как величина энергетической щели между зоной проводимости и π^* -зоной равна Δ и составляет несколько электронвольт [13,28,29].

Если пренебречь антиферромагнитным упорядочением ниже температуры Нееля, то в данной модели при $T = 0 \text{ K}$ все локализованные состояния t_α^3 и e_α^2 , а также состояния в π^* -зоне заняты электронами, а локализованные состояния t_β^3 и e_β^2 вакантны. В отсутствие примесей проводимость LaFeO_3 равна нулю. При более высокой температуре заселенность уровней t_β^3 будет отличаться от нуля вследствие термической активации носителей заряда из π^* -зоны. Поскольку указанные уровни локализованы, находящиеся на них электроны оказываются в ловушке, а перенос заряда осуществляется дырками, возникающими в π^* -зоне (проводимость p -типа) [17,25]. Чтобы согласовать данные о прыжковом характере проводимости в LaFeO_3 [13,17], который указывает на локализацию носителей заряда, с моделью плотности электронных состояний, приведенной на рис. 3, следует предположить, что дырки, по-видимому, образуются в хвосте π^* -зоны за краем подвижности [21,30]. С учетом этого можно заметить, что ситуация подобна той, которая имеет место в невырожденном акцепторном полупроводнике (данное предположение оправдано, так как орторомбическое кристаллическое поле в LaFeO_3 снимает вырождение уровней t_{2g} и e_g). Однако роль примесных уровней играют собственные уровни t_β^3 , а π^* -зона выполняет роль валентной зоны.

В невырожденном полупроводнике с дырочной проводимостью N_V определяется соотношением [22,23]

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

где h — постоянная Планка, m_h — эффективная масса дырки в недеформированной за счет электрон-фононного взаимодействия решетке. С учетом формулы (2) концентрация дырок выше T_N

$$p \approx N_V \exp \left(-\frac{e}{k} \alpha \right). \quad (4)$$

При переходе образца в антиферромагнитное состояние все магнитные атомы (Fe) распределяются по двум магнитным подрешеткам [24]. Чтобы качественно понять ситуацию, пренебрежем неколлинеарностью спинов ионов железа в $LaFeO_3$ [31] и рассмотрим простейший случай, когда магнитные моменты всех атомов, принадлежащих одной из подрешеток, ориентируются параллельно друг другу, однако суммарные намагниченности каждой из подрешеток направлены навстречу друг другу, так что общий магнитный момент образца равен нулю.

Рассмотрим одну из подрешеток (обозначим ее цифрой I). Все ее атомы находятся в постоянном эффективном магнитном поле H_e , которое создают в месте их нахождения атомы другой подрешетки (обозначим ее цифрой II). На рис. 3, b схематически изображен фрагмент одночастичной плотности электронных состояний в подрешетке I, находящейся в эффективном магнитном поле H_e подрешетки II. Плотность электронных состояний в подрешетке II является ее зеркальным отражением в плоскости, параллельной оси E .

Подобно внешнему магнитному полю внутреннее магнитное поле H_e изменяет энергию электронов. В частности, энергия электронов со спином α , направление которого совпадает с направлением магнитного поля H_e , понизится на величину $-\mu_0 H_e$ по сравнению с их энергией при $H_e = 0$ (μ_0 — магнитный момент электрона) [24]. Соответственно энергия электронов со спином β , направление которого противоположно направлению магнитного поля H_e , повысится на величину $+\mu_0 H_e$. Разность энергий между ними составляет $2\mu_0 H_e$ (рис. 3, b). Задача состоит в том, чтобы оценить концентрацию дырок в π^* -зоне, возникающих в результате термической активации электронов на уровни t_β^3 .

Процедура расчета концентрации дырок в невырожденном полупроводнике в отсутствие магнитного упорядочения подробно описана, например, в [23,32]. Если полупроводник находится в антиферромагнитном состоянии, подобный расчет отличается прежде всего тем, что отдельно рассматривается каждая из подрешеток. Следствием этого является тот факт, что плотность состояний электронов (дырок) со спином α или β в π^* -зоне подрешетки I (или II) равна $N_V/4$. Кроме того, необходимо учесть разность энергий $2\mu_0 H_e$ между электронами (дырками) с различными направлениями спина в каждой подрешетке. Для схемы плотности состояний, приведенной на рис. 3, b, в результате расчета было найдено, что при параболическом законе дисперсии и больцмановском приближении для функции распределения концентрация дырок в подрешетке I равна

$$p^I = \frac{N_V}{2} \exp\left(-\frac{\xi_1 + \Delta}{kT}\right) \left(1 + \text{th}\frac{\mu_0 H_e}{kT}\right)^{-1}, \quad (5)$$

где ξ_1 — энергия Ферми в подрешетке I. Точно так же можно рассчитать p^{II} — концентрацию дырок в подрешетке II. Поскольку величина Δ и энергия Ферми ξ_1 в обеих подрешетках одинаковы, $p^I = p^{II} = p_{AF}/2$ (p_{AF} — полная концентрация дырок в образце).

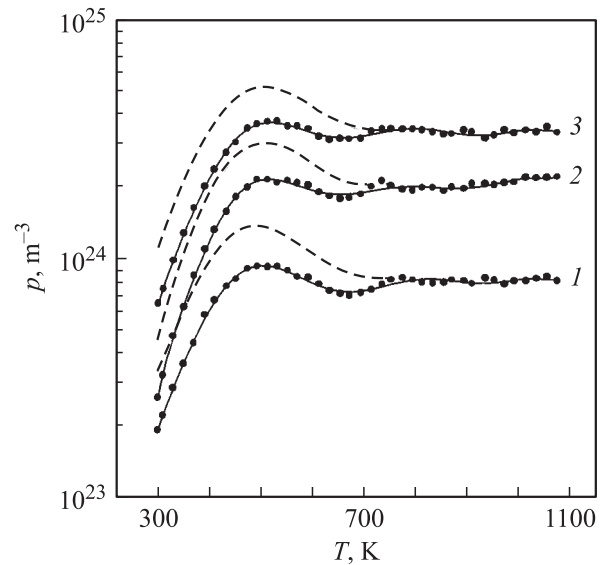


Рис. 4. Температурные зависимости концентрации SP в образцах $La_{1-x}Li_xFeO_3$ с учетом (точки и сплошные линии) и без учета (штриховые линии) преобразования их спектра электронных состояний при переходе парамагнетик–антиферромагнетик. x : 1 — 0, 2 — 0.05, 3 — 0.1.

Рассмотрим аргумент функции $\text{th}(\mu_0 H_e/kT)$, стоящей в правой части выражения (5). В приближении молекулярного поля Вейсса $H_e = \lambda M$, где M — средняя намагниченность одной из подрешеток, λ — константа. Аналогично [33] введем приведенную намагниченность $m(T) = M(T)/M(0)$ и приведенную температуру $t = T/T_N$, где $M(0) = N^I g S \mu_B$, $T_N = N^I g^2 S(S+1) \lambda \mu_B^2 / 3k$, N^I — число магнитных атомов (Fe) в подрешетке I (или II), g — фактор спектроскопического расщепления для электрона, S — среднее значение спина, приходящееся на один атом, μ_B — магнетон Бора. Тогда полная концентрация дырок в образце ниже T_N

$$p_{AF} = N_V \exp\left(-\frac{\xi_1 + \Delta}{kT}\right) \left[1 + \text{th}\left(D \frac{m}{t}\right)\right]^{-1}, \quad (6)$$

где $D = 3\mu_0/\mu_B g(S+1)$. При $S = 5/2$ (для иона Fe^{3+} в $LaFeO_3$), $g = 2.0023$, $\mu_0 \approx \mu_B$ [33] постоянная $D \approx 0.4285$.

Учитывая, что термоэдс образца в антиферромагнитном состоянии $\alpha_{AF} \approx (\xi_1 + \Delta)/eT$, получим

$$p_{AF} = N_V \exp\left(-\frac{e}{k} \alpha_{AF}\right) \left[1 + \text{th}\left(D \frac{m}{t}\right)\right]^{-1}. \quad (7)$$

Если известна температурная зависимость приведенной намагниченности $m(T)$ одной из подрешеток и температура Нееля образца, то, используя формулу (7), можно вычислить концентрацию дырок p_{AF} при $T < T_N$. В том случае, когда появление дырки в спектре электронных состояний полупроводника сопровождается образованием SP, концентрация дырок, по-видимому, равна концентрации SP.

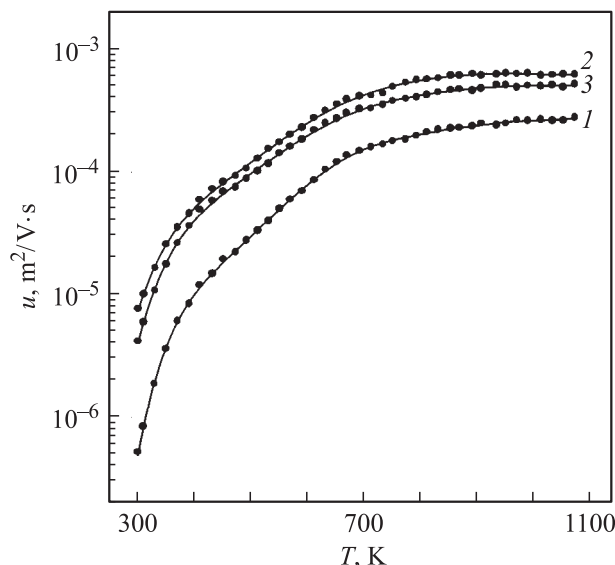


Рис. 5. Температурные зависимости подвижности SP в образцах $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{FeO}_3$. x : 1 — 0, 2 — 0.05, 3 — 0.1.

На рис. 4 представлены температурные зависимости концентрации SP $p(T)$ в образцах № 1–3 с учетом (точки и сплошные линии) и без учета (штриховые линии) преобразования их электронного спектра при переходе из парамагнитного состояния в антиферромагнитное. Для аппроксимации зависимости $m(T)$ мы воспользовались уравнением [33]

$$m = B_S \left(\frac{m}{t} \right), \quad (8)$$

где функция Бриллюэна

$$B_S = \frac{2S+1}{2S} \operatorname{cth} \frac{3(2S+1)m}{2(S+1)t} - \frac{1}{2S} \operatorname{cth} \frac{3m}{2(S+1)t}.$$

Концентрацию SP в образце № 1 рассчитывали в предположении, что $T_N \approx 750$ К [12]. Температуру Нееля в образцах № 2 и 3 определяли по положению особенности, наблюдавшейся на зависимости $\alpha(T)$ при температуре 712 К (рис. 2).

При увеличении концентрации Li число носителей заряда возрастает, достигая максимального значения в образце № 3. Во всех образцах повышение температуры от 300 до 430–470 К приводит к увеличению концентрации SP, а затем она остается практически постоянной до конца изученного температурного интервала. Максимальное значение концентрации впервые достигается при температуре T_0 , соответствующей минимуму $\alpha(T)$.

На рис. 5 приведены температурные зависимости подвижности носителей заряда $u(T)$ в образцах № 1–3. Повышение концентрации лития приводит к существенному увеличению подвижности SP в образцах № 2 и 3 (по сравнению с образцом № 1). Однако зависимость не является монотонно возрастающей. В образце № 2 расчетные значения подвижности носителей

заряда несколько больше, чем в образце № 3, несмотря на то что электросопротивление образцов монотонно уменьшается по мере увеличения концентрации Li (рис. 1). По-видимому, значения подвижности в образцах № 2 и 3 близки, а наблюдаемое различие связано с погрешностями определения ρ и α .

Во всех образцах подвижность SP с повышением температуры увеличивается. В различных температурных интервалах зависимости $u(T)$ могут быть аппроксимированы экспонентой [22]

$$u = \frac{A_2}{T} \exp \left(-\frac{W}{kT} \right), \quad (9)$$

где A_2 — константа, $W = (W_p + W_D)/2$ — энергия активации для подвижности, W_p — энергия образования SP, W_D — энергия разупорядочения. Однако границы температурных интервалов, в пределах которых зависимость $u(T)$ характеризуется постоянным значением энергии активации W , несколько отличаются от границ соответствующих температурных интервалов, выделенных на зависимостях $\rho(T)$ (табл. 2), так как электросопротивление зависит не только от u , но и от концентрации SP. В каждом из выделенных температурных интервалов выполняется неравенство $E \geq W$, что является необходимым условием при реализации проводимости посредством прыжков SP [22].

3. Обсуждение результатов

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что область существования приготовленного в воздушной среде при нормальном атмосферном давлении твердого раствора $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{FeO}_3$ ограничена значением 10 mol.% и, по-видимому, близка к верхней границе области существования нестехиометрического оксида $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$, который образуется при $x \leq 0.075$ [34]. При более высокой концентрации Li формируются двухфазные образцы, которые наряду с твердым раствором содержат кубическую модификацию LiFeO_3 .

В изученном температурном интервале в образцах № 1–3 реализуется прыжковая проводимость p -типа. Носителями заряда, по-видимому, являются SP, которые порождаются дырками, возникающими вследствие термической активации электронов из π^* -зоны на близлежащие энергетические уровни t_β^3 (рис. 3), отделенные от нее относительно узкой энергетической щелью $E_g \approx 2(E - W) \approx 0.3$ eV (табл. 2). При увеличении концентрации лития электросопротивление образцов уменьшается (рис. 1). Проведенный анализ зависимостей $\rho(T)$ и $\alpha(T)$ показал, что это связано с увеличением концентрации носителей заряда (рис. 4) и их подвижности (рис. 5).

Для всех температурных зависимостей концентрации SP характерно наличие широкого максимума в интервале 400–600 К, величина которого существенно уменьшается, если учесть изменение энергетического

спектра образцов при фазовом переходе второго рода (рис. 4). Тот факт, что он не исчезает полностью, мы связываем с теми приближениями, которые были сделаны при попытке учесть влияние магнитного упорядочения при $T < T_N$. В частности, не была учтена остаточная намагниченность образцов, возникающая вследствие неколлинеарности суммарных магнитных моментов каждой из двух магнитных подрешеток. С другой стороны, нельзя исключить вероятность того, что в широком интервале температур ниже и выше T_N обсуждаемые образцы подобно образцам $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ имеют доменную структуру и с точки зрения магнитных характеристик представляют собой композиты, состоящие из антиферромагнитных и парамагнитных областей, относительная концентрация которых изменяется по мере приближения к температуре Нееля [7], т.е. реальная температурная зависимость относительной намагниченности одной из подрешеток отличается от зависимости, найденной из уравнения (8). Можно ожидать, что более полный учет факторов, влияющих на зависимость $m(T)$, приведет к исчезновению указанного максимума. Тем не менее предложенный нами подход к расчету концентрации носителей заряда в области $T < T_N$ позволяет, по крайней мере качественно, понять те явления, которые происходят в образцах при повышении температуры.

В частности, можно заметить, что температурные зависимости концентрации носителей заряда в изученных образцах подобны аналогичным зависимостям в акцепторных полупроводниках [23,32]. При относительно низких температурах концентрация SP возрастает с повышением температуры, а при более высоких температурах стабилизируется при некотором значении, поскольку число вакантных уровней t_β^3 , по-видимому, уменьшается, а возбуждение электронов на уровни e_β^2 затруднено, так как требует более высокой энергии активации.

Увеличение подвижности SP при повышении концентрации Li (рис. 5) может быть связано с усилением корреляции между энергетическими состояниями соседних поляронов при увеличении их концентрации, что приводит к снижению энергии активации W (табл. 2) в соответствующих температурных интервалах [21]. По-видимому, та же причина вызывает изменение W при повышении температуры образцов (табл. 2).

В заключение отметим, что результаты расчета подвижности SP в $LaFeO_3$ в области $T < T_N$, выполненные с учетом спонтанной намагниченности электронной подсистемы, отличаются от ранее полученных нами результатов [17], когда мы рассчитывали концентрацию SP на основе формулы (2), справедливой при $T > T_N$. В частности, на зависимости $\ln(uT)$ $LaFeO_3$ от T^{-1} (в настоящей работе не приведена) отсутствует скачок при $T \rightarrow T_N$ снизу, который проявлялся в том, что в некоторой области температур ниже T_N не выполнялось неравенство $E \geq W$ [17]. Кроме того, при расчете концентрации SP $\rho(T)$ плотность состояний в зоне N_V полагалась, согласно [22], равной концентрации атомов

железа. Такое допущение приводит к завышенным значениям концентрации SP по сравнению со значениями ρ , которые получаются при расчете N_V по формуле (3). Соответственно расчетная подвижность SP оказалась ниже [17].

Список литературы

- [1] Е.И. Никулин, В.М. Егоров, Ю.М. Байков и др. ФТТ **44**, 5, 881 (2002).
- [2] В.В. Машкауцан, Р.Р. Зайнуллина, Н.Г. Бебенин и др. ФТТ **45**, 3, 468 (2003).
- [3] Н.И. Солин, С.В. Наумов. ФТТ **45**, 3, 460 (2003).
- [4] Н.Н. Лошкарева, А.В. Королев, Т.И. Арбузова и др. ФТТ **44**, 10, 1827 (2002).
- [5] C.N.R. Rao. J. Mater. Chem. **9**, 1 (1999).
- [6] C.N.R. Rao, J. Gopalakrishnan. New directions in Solid State Chemistry. Structure, Synthesis, Properties, Reactivity and Materials Desing. Cambridge Univ. Press, Cambridge (1986). [Ч.Н.Р. Рао, Дж. Гопалокришнан. Новые направления в химии твердого тела. Структура, синтез, свойства, реакционная способность и дизайн материалов. Наука, Новосибирск (1990). 620 с.].
- [7] Э.Л. Нагаев. УФН **166**, 8, 833 (1996).
- [8] Л.П. Горьков. УФН **168**, 6, 665 (1998).
- [9] T. Maeder, J.G. Bednorz. J. Eur. Ceram. Soc. **19**, 1507 (1999).
- [10] M.A. Senaris-Rodriguez, J.B. Goodenough. J. Solid State Chem. **118**, 323 (1995).
- [11] S. Geller, E.A. Wood. Acta Cryst. **9**, 7, 563 (1956).
- [12] G.N. Jonker. Physica **22**, 707 (1956).
- [13] G.V.S. Rao, B.M. Wanklyn, C.N.R. Rao. J. Phys. Chem. Sol. **32**, 2, 345 (1971).
- [14] W.H. Jung, E. Iguchi. J. Phys.: Cond. Matter. **7**, 1215 (1995).
- [15] T. Shimura, T. Hayashi, Y. Inaguma, M. Itoh. J. Solid State Chem. **124**, 250 (1996).
- [16] А.Е. Теплых, С.Г. Богданов, Э.З. Валиев и др. ФТТ **45**, 12, 2222 (2003).
- [17] С.И. Вечерский, Н.Н. Баталов. ЖНХ **45**, 9, 1525 (2000).
- [18] Л.И. Анатычук. Термозлементы и термические устройства. Справочник. Наук. думка, Киев (1979).
- [19] А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др. Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991).
- [20] M.A. van den Noort, P.J.J.M. van den Put, J. Schoonman. High Temp.–High Press. **20**, 2, 197 (1988).
- [21] N.F. Mott, E.A. Davis. Electron Processes in Non-Crystalline Materials. Clarendon Press, Oxford (1979). V. 1. [Н. Мотт, Э. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир, М. (1982). Т. 1].
- [22] Д. Апфель. В сб.: Поляроны / Под ред. Ю.А. Фирсова. Наука, М. (1975).
- [23] R.A. Smith. Semiconductors. Cambridge University Press, Cambridge (1978). [Р. Смит. Полупроводники. Мир, М. (1982)].
- [24] J.M. Ziman. Principles of the Theory of Solids. University Press, Cambridge (1972). [Д. Займан. Принципы теории твердого тела. Мир, М. (1974).].
- [25] M.A. Senaris-Rodriguez, J.B. Goodenough. J. Solid State Chem. **116**, 224 (1995).
- [26] D.D. Sarma, A. Chainani. J. Solid State Chem. **111**, 208 (1994).

- [27] M. Abbate, F.M.F. de Groot, J.C. Fuggle et al. Phys. Rev. B **46**, 8, 4511 (1992).
- [28] P. Mahadevan, N. Shanthi, D.D. Sarma. J. Phys.: Cond. Matter. **9**, 3129 (1997).
- [29] J.V. Goodenough. J. Appl. Phys. **37**, 3, 1415 (1966).
- [30] Э.А. Нейфельд, В.Е. Архипов, Н.А. Тумалевич, Я.М. Муковский. ЖЭТФ **74**, 11, 630 (2001).
- [31] Р. Уайт. УФН **103**, 4, 593 (1971).
- [32] В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. Физика полупроводников. Наука, М. (1977). 672 с.
- [33] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978).
- [34] V.C. Belessi, P.N. Trikalitis, A.K. Lavados et al. Appl. Catalysis A **117**, 53 (1999).