

03,11

## Электропроводность и термоэдс оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ( $0 \leq x \leq 0.1$ )

© С.И. Вечерский, М.А. Конопелько, Н.Н. Баталов, Б.Д. Антонов,  
О.Г. Резницких, Т.В. Ярославцева

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: vecherskii@ihte.uran.ru

(Поступила в Редакцию 26 апреля 2016 г.)

Исследовано влияние концентрации ионов Li на фазовый состав, электропроводность и термоэдс синтезированных керамическим способом оксидов  $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ ). Найдено, что область существования перовскитоподобного твердого раствора  $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  не превышает  $x = 0.05$ . Легирование литием приводит к увеличению электропроводности однофазных образцов по сравнению с имеющей место для  $\text{LaCoO}_3$ . При повышении температуры от 300 до 400 К термоэдс  $\text{LaCoO}_3$  увеличивается от отрицательных до положительных значений, а затем уменьшается, оставаясь положительной в температурном интервале 400–1020 К. Термоэдс остальных образцов имеет положительный знак. Полученные результаты обсуждаются на основе моделей плотности электронных состояний в  $\text{LaCoO}_3$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ , предложенных в работах Сенарис–Родригеза (Senaris–Rodriguez) и Гуденафа (Goodenough), а также теории некристаллических веществ, развитой Моттом (Mott).

Работа (частично) выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования „Состав вещества“ ИВТЭ УрО РАН.

### 1. Введение

Кобальтит лантана  $\text{LaCoO}_3$  и перовскитоподобные твердые растворы  $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)\text{CoO}_{3-\delta}$  (где  $A = \text{K}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ;  $0 \leq x < 0.5$ ,  $\delta \geq 0$ ) привлекают внимание исследователей своими необычными физико-химическими свойствами [1–14]. В настоящее время довольно полно изучены области существования, кристаллическая структура, электрические, магнитные и каталитические свойства образцов твердых растворов, в которых ионы La замещаются ионами щелочно-земельных металлов [1–8]. Установлено, что исходный оксид этих твердых растворов  $\text{LaCoO}_3$  кристаллизуется в ромбоэдрически (гексагонально) искаженной структуре перовскита. При  $T < 650$  К симметрию его кристаллической решетки описывает группа  $R\bar{3}c$  [9]. В этой области температур  $\text{LaCoO}_3$  проявляет полупроводниковые свойства [10,11]. Выше 650 К симметрия его кристаллической решетки понижается и описывается группой  $R\bar{3}$  [9]. Изменение структуры влечет за собой радикальное изменение спектра плотности электронных состояний, и при высоких температурах  $\text{LaCoO}_3$  проявляет свойства „плохого металла“ [10,12]. Переход полупроводник — металл совершается в широком температурном интервале 350–800 К [10,13,14].

Замещение ионов La ионами щелочно-земельных металлов в интервале концентраций  $0 < x < 0.4$  приводит, с одной стороны, к образованию анионных вакансий ( $\delta > 0$ ), а с другой — к возникновению разновалентных ионов кобальта ( $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Co}^{4+}$ ). Дальнейшее увеличение концентрации щелочно-земельных металлов вызывает изменение симметрии кристаллической решетки от ромбоэдрической к орторомбической. Этот процесс оказыва-

ет существенное влияние на электромагнитные свойства образцов [2,3,6–10]. При некоторой концентрации атомов A ( $x > 0.4$ ) происходит переход полупроводник–металл, и проводимость становится металлической во всем изученном температурном интервале. Одновременно изменяются магнитные характеристики образцов [2,3,10].

Большое разнообразие физико-химических свойств, которые проявляют оксиды  $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) в зависимости от температуры и концентрации замещающих атомов, позволяет рассматривать их в качестве перспективных материалов для применения в термоэлектрических устройствах [12], спинтронике [14], а также в электрохимических устройствах, работающих при высоких температурах [8]. В частности, повышенный интерес вызывают оксиды с высокой смешанной электронно-ионной (кислородной) проводимостью, так как они могут быть использованы для изготовления проводящих кислород керамических мембран в реакторах для конверсии метана в синтез-газ [15], а также оксиды с высокой электронно-дырочной проводимостью, которые рассматриваются в качестве возможных электродных материалов для различных топливных элементов [16,17].

Значительно менее исследованы физико-химические свойства оксидов  $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)\text{CoO}_{3-\delta}$ , в которых атомы La замещаются атомами щелочных металлов. Между тем показано, что частичное замещение атомов лантана атомами калия повышает каталитическую активность оксидов  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  в реакциях восстановления  $\text{NO}_x$  и окисления частичек сажи, возникающих при работе дизельных двигателей [18]. Кроме того, изучается возможность применения легированных литием перовскитоподобных ферритов — кобальтитов лантана — в качестве материалов кислородного электрода топливного

элемента с расплавленным карбонатным электролитом (Molten Carbonate Fuel Cell) [19]. Поскольку в литературе отсутствуют систематические сведения об указанных оксидах, представляло интерес изучить электрофизические свойства некоторых из них.

Ранее мы уже сообщали о свойствах образцов легированного литием феррита лантана  $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.25$ ) [20]. В настоящей работе исследованы оксиды  $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ . В процессе исследования изучалось, каким образом концентрация лития влияет на их фазовый состав, электропроводность и термоэдс. Цель исследования состояла в том, чтобы определить область существования твердого раствора  $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  и выяснить механизмы проводимости, которые могут реализоваться в однофазных образцах в интервале 300–1020 К.

## 2. Эксперимент

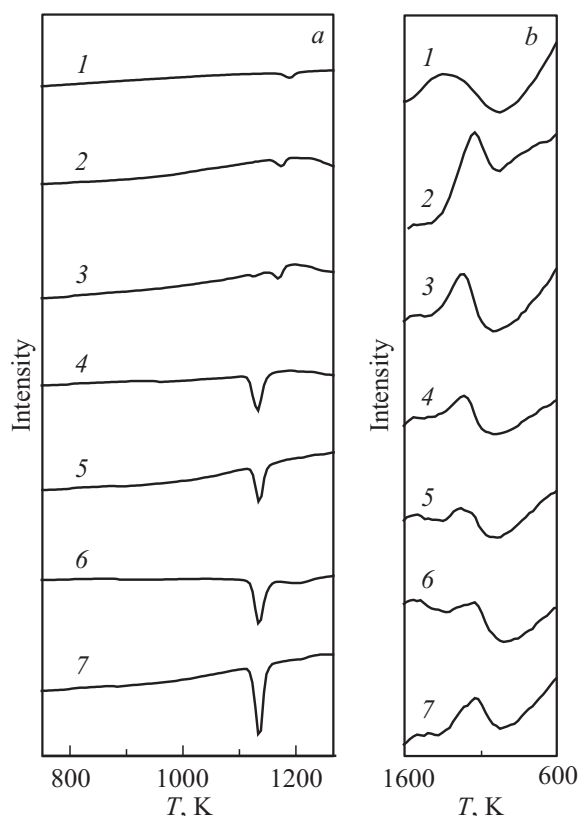
Для решения поставленной задачи керамическим способом были синтезированы образцы оксидов  $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ , в которых параметр  $x$  варьировался в пределах от 0 до 0.15 с шагом 0.025. Исходными компонентами служили  $\text{La}_2\text{O}_3$ , полученный путем разложения на воздухе при  $T = 1270$  К в течение 24 h  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (хч), оксид кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (хч) и карбонат лития  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (осч). Перед обжигом смесь порошков указанных оксидов гомогенизировалась путем перемешивания в шаровой мельнице и прессовалась в таблетки при давлении  $10^7$  Па. Обжиг проводился в воздушной атмосфере при  $T = 1470$  К в течение 36 h под слоем засыпки, состоявшей из оксидов La, Co и Li, смешанных в такой же пропорции, как в синтезируемых образцах. В процессе синтеза образцы трижды охлаждались, дробились, перемешивались и снова прессовались. По окончании синтеза из части полученных спеков с помощью алмазного круга вырезались образцы в форме параллелепипедов. Их использовали для измерения электропроводности и термоэдс.

Фазовый состав образцов изучался с помощью рентгеновского дифрактометра D/Max-2200V/PC на  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Наличие фазовых превращений и изменение массы образцов исследовали в воздушной атмосфере соответственно методами дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) и термического гравиметрического анализа (TGA) с помощью прибора синхронного термического анализа NETZSCH STA 449F1.

Удельная электропроводность образцов  $\sigma$  измерялась на постоянном токе по четырехзондовой схеме. Термоэдс  $\alpha$  (относительно Ag) измерялась в стационарном режиме по известной методике [20,21]. Все операции проводились в воздушной атмосфере.

## 3. Результаты и их обсуждение

Анализ результатов рентгеновского фазового анализа (XRD) оксидов  $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  показал, что



**Рис. 1.** Зависимости DSC для образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  (интенсивность максимумов на части *a* в 25 раз больше, чем на части *b*.  $x = 0$  (1), 0.025 (2), 0.05 (3), 0.075 (4), 0.1 (5), 0.125 (6), 0.15 (7).

только образцы, в которых  $x \leq 0.05$ , являются однофазными. Параметры  $a$ ,  $c$  и  $\gamma$ , а также объем  $V$  их гексагональной кристаллической ячейки в пределах погрешности не зависят от концентрации лития и имеют следующие значения:  $a = 0.5448 \pm 0.0002$  nm,  $c = 1.311 \pm 0.001$  nm,  $\gamma = 120^\circ$  и  $V = 0.3369 \pm 0.0002$  nm<sup>3</sup>. Значения параметров  $\text{LaCoO}_3$  удовлетворительно согласуются с литературными данными. Начиная с образца  $\text{La}_{0.925}\text{Li}_{0.075}\text{CoO}_{3-\delta}$  на дифрактограммах помимо перовскитоподобной фазы фиксировались дополнительные рентгеновские максимумы, которые принадлежат  $\text{LiCoO}_2$ , а также наиболее интенсивный пик, принадлежащий  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

На зависимостях DSC всех образцов в области высоких температур ( $T > 1160$  К) наблюдались эндотермические пики, которые указывали на фазовый переход первого рода (рис. 1, *a*). В образцах  $x \leq 0.05$  их положение изменялось от  $T = 1190$  К ( $x = 0$ ) до  $T = 1180$  К ( $x = 0.025$ ) и далее до  $T = 1170$  К ( $x = 0.05$ ). Данные TGA свидетельствовали о том, что при перечисленных температурах масса образцов ступенчато уменьшается. Согласно [10], наличие у образца  $\text{LaCoO}_3$  фазового перехода первого рода при  $T = 1190$  К не является свойством данного оксида и указывает на присутствие в нем некоторого количества  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , который при высоких

температурах превращается в  $CoO$  с выделением  $O_2$ . Таким образом, даже однофазные, согласно XRD, образцы содержали включения  $Co_3O_4$ . Проведенная нами оценка показала, что в образце с  $x = 0$  концентрация  $Co_3O_4$  составляет менее 0.5 mol.% (или 0.6 vol.%). По-видимому, по этой же причине мы наблюдали фазовый переход первого рода в образцах с  $x = 0.025$  и 0.05. Понижение температуры перехода при увеличении концентрации лития может быть связано с образованием шпинели  $Li_zCo_{3-z}O_4$  [22]. Ее концентрация в образцах также составляла менее 0.6 vol.%.

В образцах  $La_{1-x}Li_xCoO_{3-\delta}$  с  $x > 0.05$  эндотермические пики наблюдались при одной температуре ( $T = 1135$  K). Учитывая данные XRD, мы связали их наличие с формированием в образцах  $LiCoO_2$  и  $Co_3O_4$ , которые с повышением температуры взаимодействуют друг с другом и образуют  $Li_zCo_{1-z}O$  [22]. Этот процесс сопровождается потерей массы образцов.

В низкотемпературной области (400–520 K) на всех зависимостях DSC наблюдались широкие экзотермические максимумы (рис. 1, b). Зависимости TGA не имели особенностей в этой области. Совместный анализ кривых DSC и TGA позволил предположить, что отмеченные пики указывают на наличие в образцах фазового превращения второго рода.

На рис. 2 приведены температурные зависимости удельной электропроводности пяти образцов  $La_{1-x}Li_xCoO_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ ). В интервале 300–730 K все они имеют полупроводниковый характер. Наибольшее изменение  $\sigma$  наблюдалось в интервале 430–550 K. Заметим, что именно в этом температурном интервале отмечались экзотермические пики на зависимостях DSC. При  $T > 800$  K в образцах преобладает проводимость металлического типа.

На рис. 3 показаны концентрационные зависимости удельной электропроводности образцов  $La_{1-x}Li_xCoO_{3-\delta}$ . При  $T = 320$  K увеличение параметра  $x$  от 0 до 0.05 сопровождается слабым повышением электропроводности от 20 до 40 S/m. Дальнейшее увеличение  $x$  приводит к более существенному повышению  $\sigma$  (до 190 S/m). При высоких температурах ( $T > 500$  K) на всех зависимостях наблюдается максимум при  $x = 0.05$ . По-видимому, особенности поведения концентрационных зависимостей электропроводности образцов при  $x > 0.05$  связаны с проводящими свойствами новых фазовых составляющих [22].

На рис. 4 приведены температурные зависимости термоэдс образцов  $La_{1-x}Li_xCoO_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ ). В области низких температур все зависимости имеют максимум при температуре  $T_{max}$ . Зависимость термоэдс  $LaCoO_3$  имеет максимум при  $T_{max} = 430$  K. При повышении температуры от 300 K до  $T_{max}$  термоэдс оксида возрастает от отрицательного значения  $-0.17$  mV/K до положительного 0.12 mV/K, а затем, оставаясь положительной, убывает до 0.014 mV/K при  $T = 1020$  K. Изменение знака термоэдс с отрицательного на положительный происходит при  $T = 360$  K. Подобно электропроводности, наиболее быстрое уменьшение  $\alpha$  происходит в области фазового превращения.

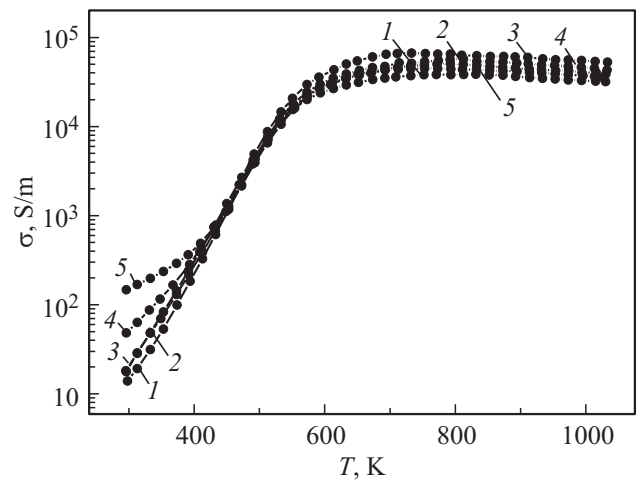


Рис. 2. Температурные зависимости удельной электропроводности образцов  $La_{1-x}Li_xCoO_{3-\delta}$ .  $x = 0$  (1), 0.025 (2), 0.05 (3), 0.075 (4), 0.1 (5).

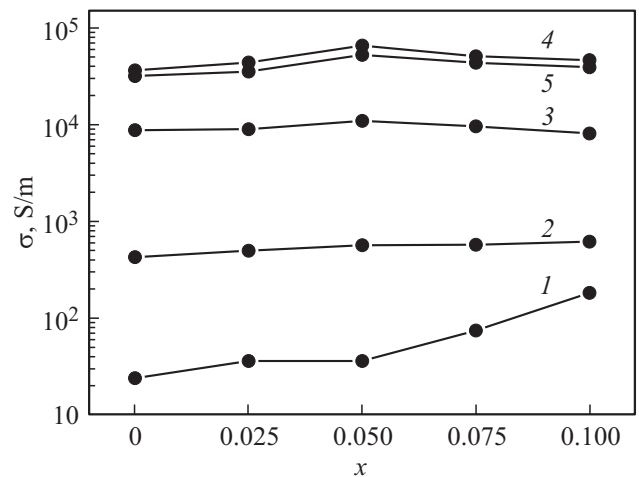


Рис. 3. Концентрационные зависимости удельной электропроводности образцов  $La_{1-x}Li_xCoO_{3-\delta}$ .  $T = 320$  (1), 420 (2), 520 (3), 720 (4), 1020 K (5).

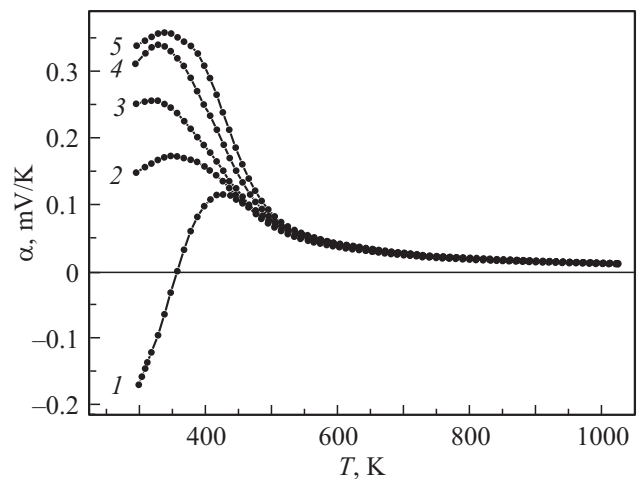


Рис. 4. Температурные зависимости термоэдс образцов  $La_{1-x}Li_xCoO_{3-\delta}$ .  $x = 0$  (1), 0.025 (2), 0.05 (3), 0.075 (4), 0.1 (5).

Легирование литием приводит к заметному увеличению термоэдс образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  в интервале 300–430 К. В образцах с  $0 < x \leq 0.05$  по мере увеличения концентрации лития  $T_{\text{max}}$  уменьшается от 430 до 330 К. В образцах с  $x > 0.05$  положение максимума практически не изменяется ( $T_{\text{max}} = 330\text{--}340$  К). При дальнейшем повышении температуры зависимости  $\alpha(T)$  легированных образцов в целом подобны  $\alpha(T)$  для  $\text{LaCoO}_3$ . Особенности поведения термоэдс образцов с  $x > 0.05$  (увеличение положительного значения  $\alpha$  при комнатной температуре, стабилизация  $T_{\text{max}}$ ) могут быть связаны с образованием и увеличением вклада новых фазовых составляющих ( $\text{LiCoO}_2$  и  $\text{Li}_z\text{Co}_{3-z}\text{O}_4$ ), которые обладают дырочной проводимостью [22].

Для объяснения результатов, полученных для образцов с  $x \leq 0.05$  мы взяли за основу модельные представления о спектре плотности электронных состояний  $\text{LaCoO}_3$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ , развитые в работах [1,10]. В случае  $\text{LaCoO}_3$  при  $T > 110$  К авторы [10] выделили три температурных интервала, в которых происходят существенные изменения симметрии его кристаллической решетки, спинового состояния ионов кобальта и, как следствие, электромагнитных свойств. В интервале 110–350 К трехвалентные ионы кобальта в  $\text{LaCoO}_3$  находятся в двух разных состояниях: низкоспиновом (LS)  $\text{Co(III)}$  (конфигурация  $d$ -электронов  $t_{2g}^6 e_g^0$ ) и высокоспиновом (HS)  $\text{Co}^{3+}$  ( $t_{2g}^4 e_g^2$ ). Этому интервалу соответствует спектр плотности электронных состояний, в котором в области запрещенных энергий между валентной зоной и зоной проводимости  $\text{LaCoO}_3$  вблизи потолка валентной зоны расположена заполненная электронами узкая энергетическая полоса ( $\pi^*$ -зона), образованная гибридованными  $t_{2g}$ -орбиталями кобальта и  $2p$ -орбиталями кислорода. Непосредственно над  $\pi^*$ -зоной расположена полоса локализованных акцепторных уровней, образованных  $t_{2g}^2$ -орбиталями ионов  $\text{Co}^{3+}$ . Они отделены от  $\pi^*$ -зоны энергетической щелью  $E_g$ . Уровень Ферми лежит посередине энергетической щели. При повышении температуры в указанном интервале часть электронов, находящихся в  $\pi^*$ -зоне, активируется на ближайшие незанятые уровни  $t_{2g}^2$  и там локализуется. При этом в  $\pi^*$ -зоне образуются дырки, которые деформируют ионный остов и образуют поляроны малого радиуса (Small Polarons — SP). С их помощью осуществляется перенос заряда в  $\pi^*$ -зоне. Электропроводность  $\sigma$  имеет полупроводниковый характер, и зависимость  $\sigma(T)$  может быть описана выражением [10]

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

где  $A$  — постоянный множитель,  $E$  — энергия активации проводимости,  $k$  — постоянная Больцмана. Соответственно термоэдс положительна и равна [10]

$$\alpha_p = \frac{E_g}{2eT} + C_1. \quad (2)$$

Здесь где  $e > 0$  — константа, равная заряду электрона,  $C_1$  — константа,  $E_g$  — величина энергетической ще-

ли между  $\pi^*$ -зоной и локализованными уровнями  $t_{2g}^2$ . Энергия активации проводимости  $E = E_g/2 + W$ , где  $W$  — энергия образования SP. В интервале 260–350 К величина  $E_g = 0.10$  эВ,  $W = 0.05$  эВ [10].

Повышение температуры в интервале 350–650 К приводит к изменению расстояния между находящимися в двух неэквивалентных позициях ионами кобальта и ионами кислорода. В результате LS-ионы  $\text{Co(III)}$  ( $t_{2g}^6 e_g^0$ ) интенсивно переходят в промежуточное состояние  $\text{Co(III)}$  ( $t_{2g}^5 \sigma^{*1}$ ), а HS-ионы  $\text{Co}^{3+}$  ( $t_{2g}^4 e_g^2$ ) трансформируются в ионы  $\text{Co}^{3+}$  ( $t_{2g}^4 \sigma^{*2}$ ) (здесь  $\sigma^*$  обозначает обобщенные  $e_g$ -орбитали). Такие изменения приводят, с одной стороны, к образованию новой полупроводниковой матрицы, а с другой — к зарождению и увеличению (с ростом температуры) концентрации доменов металлической фазы, которые распределены в матрице из новой полупроводниковой фазы. Для этого температурного интервала характерно резкое увеличение электропроводности и уменьшение термоэдс.

При более высоких температурах  $T > 650$  К объем металлической фазы настолько возрастает, что проводимость по металлической фазе начинает доминировать над проводимостью по полупроводниковой фазе, и мы наблюдаем переход полупроводник–металл. При этом радикально изменяется спектр плотности электронных состояний в  $\text{LaCoO}_3$ . Ближайшей к потолку валентной зоны оказывается полностью заполненная электронами полоса локализованных уровней, образованных  $t_{2g}^2$ -орбиталями  $\text{Co(III)}$ . С этой полосой частично перекрывается расположенная выше (по абсолютной величине) до половины заполненная электронами энергетическая полоса, образованная  $\sigma^*$ -орбиталями  $\text{Co}^{3+}$ . Таким образом, при  $T > 650$  К  $\text{LaCoO}_3$  является „плохим металлом“. Перенос заряда в нем осуществляется зонными электронами [10]. Термоэдс имеет вид, характерный для металла [23].

Согласно [1], замещение части ионов  $\text{La}^{3+}$  в  $\text{LaCoO}_3$  ионами  $\text{Sr}^{2+}$  при близких к комнатной температурах приводит к образованию LS-ионов  $\text{Co(IV)}$  ( $t_{2g}^5 e_g^0$ ). В случае малых концентраций стронция ( $x < 0.15$ ) в полупроводниковой матрице  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  образуются кластеры, состоящие из ионов  $\text{Co(IV)}$ , которые находятся в окружении шести HS-ионов  $\text{Co}^{3+}$ . Увеличение концентрации Sr приводит к тому, что в полупроводниковой матрице формируются пространственно изолированные области, в которых концентрация дырок повышена. В результате электропроводность образцов увеличивается, а термоэдс уменьшается.

Наши результаты, касающиеся измерения температурной зависимости электропроводности  $\text{LaCoO}_3$ , качественно согласуются с данными [6,10,11]. На разных отрезках в пределах температурного интервала 300–730 К зависимость  $\sigma(T)$  может быть аппроксимирована выражением (1). Кажущиеся значения энергии активации  $E$  приведены в табл. 1.

Учитывая, что в области высоких температур  $\text{LaCoO}_3$  является „плохим металлом“, мы аппроксимировали

**Таблица 1.** Энергии активации проводимости  $E$  в образцах  $La_{1-x}Li_xCoO_{3-\delta}$  в различных температурных интервалах  $\Delta T$

$x$	$\Delta T, K$	$E \pm 0.01, eV$
0	300–350	0.25
	430–550	0.62
	590–730	0.16
0.025	300–350	0.26
	430–550	0.60
	590–730	0.20
0.050	300–350	0.27
	430–550	0.61
	590–710	0.26
0.075	300–350	0.17
	450–550	0.61
	610–730	0.16
0.100	300–350	0.10
	450–550	0.60
	630–740	0.14

**Таблица 2.** Удельное сопротивление  $\rho_0$  при  $T = 850 K$ , температурный коэффициент сопротивления  $r$  и концентрация электронов  $n$  в образцах  $La_{1-x}Li_xCoO_{3-\delta}$  в интервале 850–1000 K

$x$	$(\rho_0 \pm 0.1) \cdot 10^5, \Omega \cdot m$	$(r \pm 0.1) \cdot 10^3, K^{-1}$	$n \cdot 10^{-27}, m^{-3}$			
			850 K	900 K	950 K	1000 K
0	2.6	1.1	8.00	8.09	8.18	8.25
0.025	2.3	1.2	8.02	8.12	8.19	8.26
0.050	1.6	1.0	8.08	8.16	8.24	8.30
0.075	1.8	1.3	–	–	–	–
0.100	2.1	1.2	–	–	–	–

температурную зависимость его удельного электросопротивления  $\rho(T) = 1/\sigma(T)$  в интервале 850–1020 K линейной зависимостью

$$\rho = \rho_0[1 + r(T - 850)], \quad (3)$$

где  $\rho_0$  — удельное сопротивление образца при  $T = 850 K$ ,  $r$  — температурный коэффициент сопротивления (табл. 2).

Измеренная нами зависимость  $\alpha(T)$  для  $LaCoO_3$  подобна аналогичным зависимостям, которые приведены в работах [6,11] для синтезированных керамическим способом образцов. Но при  $T < 420 K$  эти зависимости отличаются от данных авторов [10], которые синтезировали образцы методом совместного осаждения и наблюдали уменьшающиеся при повышении температуры положительные значения термоэдс в интервале 300–420 K. При более высоких температурах ( $T > 420 K$ ) полученная нами зависимость  $\alpha(T)$  совпадает с зависимостями [6,10,11].

Авторы [10] обсуждали причину противоречивости данных, касающихся зависимости  $\alpha(T)$   $LaCoO_3$  при  $T < 400 K$ , и пришли к выводу, что, несмотря на принимаемые разными исследователями меры, приготовленные керамическим способом образцы  $LaCoO_3$  зачастую оказываются неоднородными по химическому составу вследствие узкой области его существования, определяемой отношением концентраций  $[La]/[Co] = 1.00 \pm 0.01$  [8,10]. Действительно, мы зафиксировали наличие  $Co_3O_4$  в качестве отдельной фазы. Однако его объемная концентрация в образце  $LaCoO_3$  не превышает 0.6 vol.%. Поскольку она значительно ниже порога протекания  $c_p$  ( $c_p = 15 vol.%$  [24]), мы полагаем, что собственно включения  $Co_3O_4$  не могут оказать существенного влияния на электрические свойства образцов. Тем не менее их присутствие указывает на то, что перовскитоподобная фаза не однородна и, по-видимому, содержит области, в которых отношение концентраций  $[La]/[Co]$  в пределах области существования отличается от единицы. Таким образом, мы имеем дело с пространственно разупорядоченными образцами. В настоящей работе мы попытались объяснить, каким образом пространственная неоднородность (разупорядочение) образца  $LaCoO_3$  влияет на его макроскопические свойства в области низких температур.

Согласно [23], пространственное разупорядочение приводит к уширению тех областей энергетического спектра полупроводника, в которых плотность электронных состояний отлична от нуля. При этом часть энергетических уровней „отщепляется“ от зоны или энергетической полосы и оказывается за краем подвижности. Перенос заряда за краем подвижности осуществляется путем прыжков носителей заряда между соседними локализованными состояниями [23].

По-видимому, в пространственно разупорядоченном образце  $LaCoO_3$  указанный эффект, с одной стороны, приводит к тому, что часть электронных состояний, прилегающих к потолку  $\pi^*$ -зоны, оказывается за краем подвижности и локализуется. С другой стороны, расширяется ближайшая к  $\pi^*$ -зоне энергетическая полоса, образованная локализованными уровнями  $t_{2g}^2$ . Можно предположить, что в указанном образце  $LaCoO_3$  при  $T < 420 K$  на акцепторные уровни  $t_{2g}^2$  в основном активируются электроны, которые находятся в локализованных состояниях за краем подвижности у потолка  $\pi^*$ -зоны. При этом в  $\pi^*$ -зоне образуются локализованные дырки, подвижность которых намного меньше, чем подвижность нелокализованных дырок, и сравнима с подвижностью электронов по локализованным уровням  $t_{2g}^2$ , которой авторы [10] в своей модели пренебрегли. Конкуренция между двумя механизмами переноса заряда (прыжками электронов между соседними локализованными уровнями  $t_{2g}^2$  и прыжками дырок между соседними локализованными состояниями, находящимися за краем подвижности в  $\pi^*$ -зоне) определяет знак термоэдс. Таким образом, в интервале 300–420 K проводимость имеет смешанный электронно-дырочный характер, и

термоэдс описывается выражением [25]

$$\alpha = \frac{\alpha_e \sigma_e + \alpha_p \sigma_p}{\sigma_e + \sigma_p}, \quad (4)$$

где  $\alpha_e$ ,  $\sigma_e$  и  $\alpha_p$ ,  $\sigma_p$  — соответственно вклады электронов и дырок в термоэдс и проводимость. В интервале 300–360 К преобладает электронный вклад в проводимость ( $\alpha < 0$ ). Но при более высоких температурах, когда электроны в  $\pi^*$ -зоне активируются не только из состояний, находящихся за краем подвижности, но и из области нелокализованных состояний, дырочный вклад в проводимость повышается, и наблюдается резкий рост термоэдс от отрицательных до положительных значений (рис. 4).

Альтернативой предложенному объяснению может быть ситуация, при которой некоторая часть электронов, минуя локализованные уровни  $t_{2g}^2$ , активируется из  $\pi^*$ -зоны на край полосы делокализованных уровней  $e_g$  [10], которая в данном случае играет роль зоны проводимости. В некотором температурном интервале электронная проводимость по полосе  $e_g$  может доминировать над дырочной проводимостью по локализованным состояниям, лежащим за краем подвижности  $\pi^*$ -зоны. В этом случае электронная составляющая термоэдс равна [23]

$$\alpha_e = -\frac{k}{e} \left( \frac{E_C - E_F}{kT} + C_2 \right), \quad (5)$$

где  $k$  и  $e$  были определены ранее,  $E_F$  — энергия Ферми,  $E_C$  — энергия нижнего края полосы проводимости  $e_g$ ,  $C_2$  — константа. В интервале 300–350 К, в котором в синтезированном нами образце  $\text{LaCoO}_3$  преобладает электронная составляющая проводимости (рис. 4), разность  $(E_C - E_F)$  составляет  $0.25 \pm 0.01$  eV и равна энергии активации проводимости  $E$  (табл. 1).

Следует отметить, что в том случае, если справедливы описанные модельные представления, электронная составляющая проводимости, по-видимому, присутствует и в пространственно однородном образце, рассмотренном в [10]. Хотя ее вклад незаметен на фоне положительной в целом термоэдс, пренебрежение им может сказаться на правильности определения величины энергетической щели  $E_g$  между  $\pi^*$ -зоной и более высокими энергетическими уровнями, а также на выводах, касающихся положения уровня Ферми.

Дальнейший ход температурных зависимостей электропроводности и термоэдс синтезированного нами образца  $\text{LaCoO}_3$  можно объяснить в рамках модельных представлений, развитых авторами [10]. В частности, фазовое превращение второго рода, которое мы наблюдали в интервале 400–520 К, по-видимому, связано с изменениями в спиновой подсистеме и образованием микродоменов металлической фазы [10].

Как было отмечено, в области высоких температур перенос заряда в  $\text{LaCoO}_3$  осуществляется по частично заполненной электронами энергетической полосе, образованной обобщенными  $\sigma^*$ -орбиталями  $\text{Co}^{3+}$ . Поскольку

уровень Ферми расположен в пределах этой полосы, ее уширение, вызванное пространственной неоднородностью образцов, слабо влияет на механизм проводимости. Поэтому температурные зависимости электропроводности и термоэдс однородных и неоднородных образцов  $\text{LaCoO}_3$  качественно совпадают.

Мы попытались оценить концентрацию  $n$  и подвижность  $\mu$  электронов в  $\text{LaCoO}_3$  при  $T > 850$  К, когда преобладает металлическая проводимость. Для этого мы рассмотрели два выражения для термоэдс  $\alpha_e$ , которые справедливы в тех случаях, когда  $kT$  меньше ширины зоны  $\Delta E$  и когда  $kT$  больше ширины зоны. Согласно [23], если газ электронов не вырожден, а зона является параболической, то

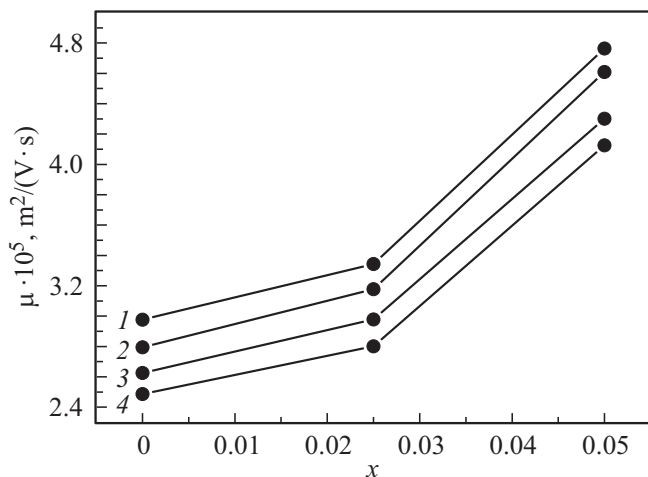
$$\alpha_e = \frac{3k}{2e} \ln T + C_2, \quad kT < \Delta E, \quad (6)$$

$$\alpha_e = \frac{k}{e} \ln \frac{c}{1-c}, \quad kT > \Delta E. \quad (7)$$

Здесь  $C_2$  — константа,  $c = n/N$  — отношение концентрации электронов к концентрации узлов (ионов Co). При найденном значении объема элементарной ячейки  $\text{LaCoO}_3$  концентрация  $N = 1.78 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$ .

Аппроксимация экспериментальных зависимостей  $\alpha(T)$  для  $\text{LaCoO}_3$  (и других образцов) в интервале 850–1020 К с помощью формулы (6) показала, что коэффициент перед  $\ln T$  приблизительно равен  $3 \cdot 10^{-5} \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{C})$ . Он намного меньше, чем коэффициент  $3k/2e = 1.3 \cdot 10^{-4} \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{C})$ . Основываясь на этом факте, мы сделали вывод о том, что в нашем случае нельзя применять формулу (6), а следует воспользоваться формулой (7), т.е. полоса проводимости в  $\text{LaCoO}_3$  достаточно узкая (менее 0.07 eV при 850 К). Результаты расчета концентрации электронов приведены в табл. 2. С повышением температуры концентрация электронов в  $\text{LaCoO}_3$  слабо увеличивается. Рассчитав  $n$ , мы воспользовались известным соотношением  $\sigma = en\mu$  и оценили подвижность электронов (рис. 5). Анализ результатов расчетов показывает, что понижение электропроводности  $\text{LaCoO}_3$  при повышении температуры в этом интервале связано с уменьшением подвижности, которое, по-видимому, вызвано увеличением рассеяния электронов на колебаниях ионного остова [10].

Замещение ионов лантана ионами лития приводит к некоторому увеличению электропроводности образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $x \leq 0.05$ ) в области низких температур (рис. 3). При этом увеличивается вклад дырочной составляющей в термоэдс (рис. 4). По-видимому, как и в случае  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ , это связано с образованием в полупроводниковой матрице и увеличением количества богатых дырками областей, содержащих ионы  $\text{Co(IV)}$ . В высокотемпературной области ( $T > 850$  К) повышение температуры приводит к понижению электропроводности и термоэдс образцов. Анализ концентрационных зависимостей показывает, что при увеличении концентрации лития  $x$  от 0 до 0.05 электропроводность возрастает, тогда как термоэдс практически не изменяется.



**Рис. 5.** Концентрационные зависимости подвижности электронов в образцах  $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  в области металлической проводимости.  $T = 850$  (1),  $900$  (2),  $950$  (3),  $1000$  К (4).

Результаты расчета концентрации носителей заряда  $n$  показали, что при каждой фиксированной температуре значения  $n$  варьируются от образца к образцу не более чем на 3% (табл. 2). В то же время подвижность электронов  $\mu$  увеличивается приблизительно на 60% (рис. 5), т.е. в той области температур, в которой образцы  $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  проявляют металлические свойства, повышение электропроводности при увеличении концентрации Li происходит в основном за счет увеличения подвижности электронов  $\mu$ , а не вследствие изменения их концентрации. Полученные экспериментальные результаты не позволяют сделать однозначный вывод о причинах увеличения  $\mu$  легированных литием однофазных образцов в металлической фазе. Однако можно предположить, что ионы лития выступают в роли точечных дефектов. И согласно [23], увеличение их количества приводит к уширению энергетической полосы, образованной обобщенными  $\sigma^*$ -орбиталями  $\text{Co}^{3+}$ . В приближении сильной связи следствием этого является уменьшение эффективной массы электронов и увеличение подвижности [26].

Завершая работу, отметим, что все процессы переноса заряда в образцах  $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  в изученном температурном интервале, по-видимому, могут происходить с образованием SP. Однако прямого подтверждения этого факта мы не получили.

#### 4. Заключение

Результаты исследования фазового состава синтезированных керамическим способом в воздушной атмосфере при температуре 1470 К образцов перовскитоподобного твердого раствора  $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  позволяют сделать вывод о том, что верхняя граница области его существования по литию не превышает  $x = 0.05$ . При  $x > 0.05$

формируются гетерофазные образцы, содержащие перовскитоподобную фазу  $\text{LiCoO}_2$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

В интервале 300–730 К удельная электропроводность всех образцов имеет полупроводниковый характер. Наиболее существенное увеличение  $\sigma$  наблюдалось в интервале 430–550 К, который соответствует области фазового превращения второго рода. В интервале 850–1020 К электропроводность уменьшается, что характерно для „плохого металла“.

Легирование литием повышает удельную электропроводность оксидов  $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  с  $x \leq 0.05$  по сравнению с таковой для  $\text{LaCoO}_3$ . Температурные зависимости их электропроводности имеют такие же особенности, как и  $\sigma(T)$  для  $\text{LaCoO}_3$ .

В низкотемпературной области (300–430 К) термоэдс  $\alpha$  синтезированного образца  $\text{LaCoO}_3$  при повышении температуры изменяется от отрицательных до положительных значений. Максимум  $\alpha$  достигается при  $T = 430$  К. Дальнейшее повышение температуры приводит к уменьшению значения положительной термоэдс. Подобно электропроводности термоэдс наиболее значительно изменяется в области фазового превращения второго рода.

Легирование литием приводит к увеличению термоэдс образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  в интервале 300–430 К, что, по-видимому, связано с образованием и увеличением концентрации ионов кобальта в степени окисления (+4). При дальнейшем повышении температуры зависимости  $\alpha(T)$  легированных образцов подобны аналогичной зависимости  $\text{LaCoO}_3$ .

Понижение электропроводности образцов при увеличении температуры в интервале 850–1020 К, где оксиды проявляют свойства „плохого металла“, связано со снижением подвижности электронов, которое вызвано увеличением их рассеяния на колебаниях ионного остова.

Повышение электропроводности образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $x \leq 0.05$ ) при увеличении концентрации Li в большей степени вызвано повышением подвижности электронов, чем с увеличением их концентрации.

#### Список литературы

- [1] M.A. Senaris-Rodriguez, J.B. Goodenough. J. Solid State Chem. **118**, 323 (1995).
- [2] R. Caciuffo, D. Rinaldi, G. Barucca, J. Mira, J. Rivas, M.A. Senaris-Rodriguez, P.G. Radaelli, D. Fiorani, J.B. Goodenough. Phys. Rev. B **59**, 1068 (1999).
- [3] A.N. Petrov, O.F. Kononchuk, A.V. Andreev, V.A. Cherepanov, P. Kofstad. Solid State Ion. **80**, 189 (1995).
- [4] V. Golovanov, L. Mihaly, A.R. Moodenbaugh. Phys. Rev. B **53**, 8207 (1996).
- [5] Н.О. Голосова, Д.П. Козленко, В.И. Воронин, В.П. Глазков, Б.Н. Савенко. ФТТ **48**, 90 (2006).
- [6] T. Ohtani, K. Kuroda, K. Matsugami, D. Katoh. J. Eur. Ceram. Soc. **20**, 2721 (2000).
- [7] S.R. Schlin, H.U. Anderson, D.M. Sparlin. Phys. Rev. B **52**, 11681 (1995).

- [8] С.Ф. Пальгуев, В.К. Гильдерман, В.И. Земцов. Высоко-температурные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств. Наука, М. (1990). 197 с.
- [9] P.M. Rassaah, J.B. Goodenough. *Phys. Rev.* **155**, 932 (1967).
- [10] M.A. Senaris-Rodriguez, J.B. Goodenough. *J. Solid State Chem.* **116**, 224 (1995).
- [11] Н.Н. Лубинский, Л.А. Башкиров, Г.С. Петров, С.В. Шевченко, И.Н. Кандидатова, И.М. Сирота. *Неорган. материалы* **45**, 1104 (2009).
- [12] V. Zlati $\acute{c}$ , G. R. Boyd, J. K. Freericks. *Phys. Rev. B* **89**, 155101 (2014).
- [13] Y. Tokura, Y. Okimoto, S. Yamaguchi, H. Taniguchi, T. Kimura, H. Takagi. *Phys. Rev. B* **58**, 1699 (1998).
- [14] M.W. Haverkort, Z. Hu, J.C. Cezar, T. Burnus, H. Hartmann, M. Reuther, C. Zobel, T. Lorenz, A. Tanaka, N.B. Brookes, H.H. Hsieh, H.-J. Lin, C.T. Chen, L.H. Tjeng. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 176405 (2006).
- [15] N.N. Oleynikov, V.A. Ketsko. *Russ. J. Inorg. Chem.* **49**, Suppl. 1, 1 (2004).
- [16] K. Huang, H.Y. Lee, J.B. Goodenough. *J. Electrochem. Soc.* **145**, 3221 (1998).
- [17] C.E. Baumgartner, R.H. Arendt, C. D. Iacovangelo, B.R. Karas. *J. Electrochem. Soc.* **131**, 2217 (1984).
- [18] H. Wang, Z. Zhao, P. Liang, C. Xu, A. Duan, G. Jiang, G. Xu, J. Liu. *Catal. Lett.* **124**, 91 (2008).
- [19] С.И. Вечерский, С.Н. Табатчикова, Б.Д. Антонов, В.А. Бирюков. *Неорган. материалы* **47**, 1486 (2011).
- [20] С.И. Вечерский, Н.Н. Баталов, Н.О. Есина, Г.Ш. Шехтман. *ФТТ* **46**, 1433 (2004).
- [21] Л.И. Анатычук. Термоэлементы и термические устройства. Справочник. Наук. думка, Киев (1979). 768 с.
- [22] E. Antolini. *J. Eur. Ceram. Soc.* **18**, 1405 (1998).
- [23] Н. Мотт, Э. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир, М. (1982). Т. 1. 368 с.
- [24] Е.В. Харитонов. Диэлектрические материалы с неоднородной структурой. Радио и связь, М. (1983). 128 с.
- [25] Р. Смит. Полупроводники. Мир, М. (1982). 560 с.
- [26] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978). 792 с.