



УДК 538.93

**СУПЕРИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$**   
**SUPERIONIC CONDUCTIVITY OF  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$**

**Ю.С. Некрасова <sup>1</sup>, В.С. Захвалинский <sup>1</sup>, С.В. Таран <sup>1</sup>, Та Тху Чанг <sup>2</sup>, Е.А. Пилюк <sup>1</sup>**  
**Yu.S. Nekrasova <sup>1</sup>, V.S. Zakhvalinskii <sup>1</sup>, S.V. Taran <sup>1</sup>, Ta Thu Thang <sup>2</sup>, E.A. Pilyuk <sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Белгородский Государственный Национальный Исследовательский Университет, Россия, 308015, Белгород, ул. Победы, 85

*Belgorod National Research University, 85 Pobedy St, Belgorod, 308015, Russia*

<sup>2</sup> Университет дружбы народов, Россия, Москва, 117198, ул. Миклухо-Маклая, д.6  
*Peoples' Friendship University of Russia, 6, Miklukho-Maklaya St, Moscow, 117198, Russia*

*E-mail: zakhvalinskii@bsu.edu.ru*

*Аннотация.* Исследована температурная зависимость удельного сопротивления,  $\rho$ , керамического образца  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$  в диапазоне  $T \sim 10 - 310$  К в нулевом магнитном поле и при  $B = 1$  Тл. В области низких температур  $T \sim 60 - 100$  К исследуемый образец демонстрирует металлическое поведение. В обоих случаях установлено наличие суперионной проводимости при  $T > 170$  К. Температура разупорядочения анионной подрешётки  $T_d$  составила  $\sim 176$  К и  $273$  К в нулевом магнитном поле и  $\sim 182$  К в поле величиной  $1$  Тл.

*Resume.* The resistivity,  $\rho$ , is investigated of ceramic  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$  sample at temperatures  $T \sim 10 - 310$  K in magnetic field  $B = 0$  and  $B = 1$  T. At low-temperature range the sample shows the metallic behavior. The superionic conductivity at temperatures  $T > 170$  is observed. The temperature of disordering of anion sub-lattice  $T_d \sim 176$  K and  $273$  K in zero field and  $\sim 183$  K in magnetic field equal to  $1$  T.

*Ключевые слова:* манганит перовскит, суперионная проводимость, магнетосопротивление, механизм электропроводности.

*Key words:* manganite perovskite, superionic conductivity, magnetoresistance, conductivity mechanism.

**Введение**

В настоящей работе керамические образцы  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$  были получены методом стандартной твердотельной реакции из стехиометрических количеств  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ , и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в результате многократных измельчений и отжига при температуре  $1200^\circ\text{C}$ . Окончательный отжиг проводился при температуре  $1375^\circ\text{C}$  в течении 22 часов после прессовки керамических таблеток под давлением  $2000$  кг/см<sup>2</sup>. Качество полученных образцов контролировалось методами порошкового рентгенофазового анализа и методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Рентгенофазовый анализ показал, что соединение  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$  имеет орторомбическую кристаллическую структуру *Rnma* с параметрами решётки  $a = 5.448(30)$ ,  $b = 7.692(50)$ ,  $c = 5.382(70)$ . Анализ нейтронных данных подтвердил наличие сингонии *Rnma* с разупорядочением ионов Mn и Fe. Объем элементарной ячейки при комнатной температуре  $V \approx 224$  Å<sup>3</sup>.

Исследования температурной зависимости удельного сопротивления проводились в диапазоне температур  $T = 5 - 310$  К с использованием стандартного шестизондового метода в поперечном магнитном поле величиной  $B = 0$  и  $B = 1$  Тл, при повышении и понижении температуры.

В области низких температур  $T \sim 60 - 100$  К удельное сопротивление исследуемого образца демонстрирует металлическое поведение. Согласно графику, изображённому на рисунке 1, удельное сопротивление линейно зависит от температуры в нулевом магнитном поле. С повышением температуры наблюдается резкое падение удельного сопротивления. В магнитном поле величиной  $1$  Тл при этом температурная зависимость удельного сопротивления носит квадратичный характер выше  $T \sim 170$  К.

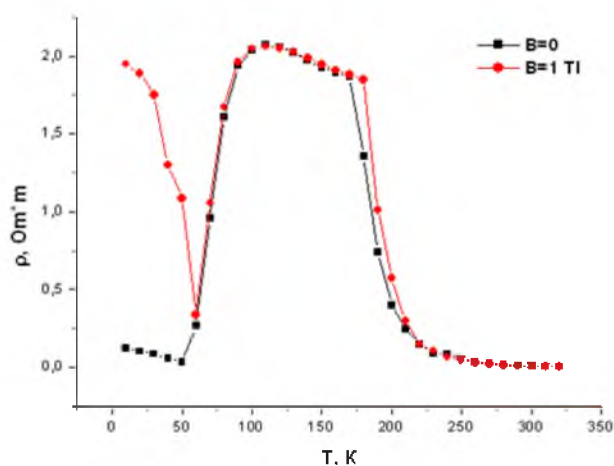


Рис. 1. График температурной зависимости удельного сопротивления образца  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$  в нулевом магнитном поле и в поле величины 1 Тл

Fig. 1. The graph of the temperature dependence of the resistivity of the sample  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$  in zero magnetic field and in the field of 1 Tesla

График зависимости проводимости от обратной температуры (рисунок 2) демонстрирует поведение, подобное материалам, описанным в работе [1].

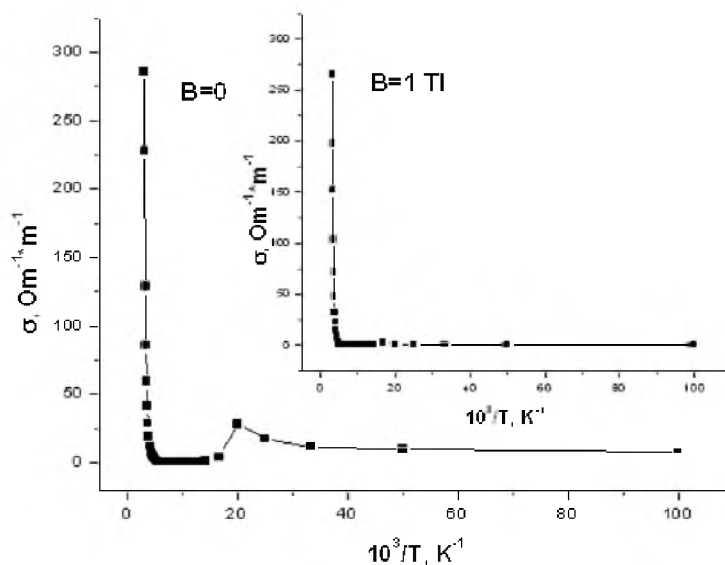


Рис. 2. График зависимости электропроводности от обратной температуры образца  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$  в нулевом магнитном поле и в поле величины 1 Тл (вставка)

Fig. 2. Graph of the electrical conductivity of the sample temperature feedback  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$  in zero magnetic field and in the field of 1 Tesla (inset)

В диапазоне температур от 100 К до 170 К происходит фазовый переход, после которого наблюдается резкое увеличение электропроводности, что позволяет сделать предположение о наличии в образце  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$  суперионной проводимости. Так как компенсация заряда при замещении трёхвалентных ионов редкоземельных элементов на двухвалентные катионы сопровождается образованием вакансий в анионной подрешётке, то наиболее вероятным является транспорт заряженных частиц по вакансионному механизму. Поведение температурных зависимостей электропроводности определяется структурой и степенью разупорядоченности анионной подрешётки [2].

Суперионная проводимость описывается уравнением Аррениуса

$$\sigma T = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (1)$$



где  $E_c = U + g$ . Здесь  $U$  – энергетический барьер, равный свободной энергии активации при постоянных давлении и температуре;  $g$  – свободная энергия по Гиббсу образования дефекта по Шоттки [3].

Параметры  $E_a$  и  $\sigma_0$ , представленные в таблице 1, найдены путём логарифмирования обеих частей уравнения (1):

$$\ln(\sigma T) = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{kT} \quad (2)$$

Уравнение (2) представляет собой линейную зависимость  $\ln(\sigma T)$  от  $1/T$  (рисунок 3). Параметры прямой определяют значения энергии активации и предэкспоненциального множителя.

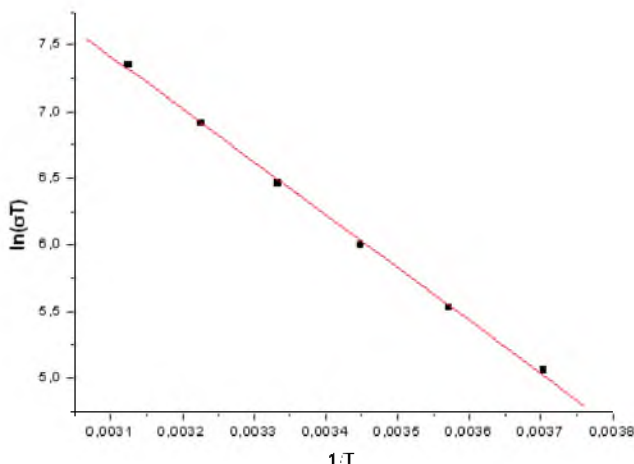


Рис. 3. График зависимости  $\ln(\sigma T)$  от обратной температуры образца  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$  в нулевом магнитном поле

Fig. 3. A plot of  $\ln(\sigma T)$  Reverse  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$  sample temperature at zero magnetic field

Таблица 1  
Table 1

**Значений энергии активации и предэкспоненциального множителя ионной проводимости и температуры разупорядочения в различных интервалах температур в нулевом магнитном поле и в поле величиной  $B = 1$  Тл**

$B$ , Тл	$T$ , К	$\sigma_0$ , Ом <sup>-1</sup> ·м <sup>-1</sup> ·К	$E_a$ , эВ	$T_d$ , К
0	130-170	284.3±4.8	(1.67±0.02)·10 <sup>-2</sup>	–
	180-230	(9.95±0.17)·10 <sup>7</sup>	0.210±0.003	176.1±3.9
	240-300	(1.08±0.23)·10 <sup>9</sup>	0.266±0.005	273.4±7.4
1	30-50	(2.34±0.05)·10 <sup>-2</sup>	(8.1±0.5)·10 <sup>-5</sup>	–
	130-180	284.8±8.4	(1.67±0.04)·10 <sup>-2</sup>	–
	180-320	(4.69±0.78)·10 <sup>8</sup>	0.241±0.003	182.2±3.8

Температура разупорядочения анионной подрешётки  $T_d$  (таблица 1), определена по формуле

$$T_d = \frac{E_a^{(2)} - E_a^{(1)}}{(\ln \sigma_0^{(1)} - \ln \sigma_0^{(2)}) \cdot k}, \quad (3)$$

где  $E_a^{(i)}$  и  $\ln \sigma_0^{(i)}$  – значения энергии активации и предэкспоненциального множителя двух соседних температурных диапазонов,  $k$  – постоянная Больцмана [2].

Таким образом, исследование температурной зависимости удельного сопротивления,  $\rho$ , керамического образца  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$  в диапазоне температур  $T \sim 10 - 310$  К в нулевом магнитном поле и при  $B = 1$  Тл позволяет сделать предположение о наличии суперионной проводимости при  $T > 170$  К. Температура разупорядочения анионной подрешётки  $T_d$  составила  $\sim 176$  К и 273 К в нулевом магнитном поле и  $\sim 182$  К в поле величиной 1 Тл.

**Работа поддержана грантом РФФИ № 15-42-03192.**



### Список литературы

1. Сардарлы Р.М. Суперионная проводимость в кристаллах  $TlGaTe_2$  / О.А. Самедов, А.П. Абдуллаев, Э.К. Гусейнов, Э.М. Годжаев, Ф.Т. Салманов // Физика и техника полупроводников. – 2011. – Т. 45. – Вып. 8. – С. 1009–1013.

Sardarli R.M. Superionic conductivity in  $TlGaTe_2$  crystals / O.A. Samedov, A.P. Abdullayev, E.K. Huseynov, E.M. Qosayev, F.T. Salmanov // Semiconductors. – 2011. – V. 45. – Iss. 8. – P. 975–979

2. Сорокин Н.И. Суперионная проводимость гетеровалентных твердых растворов  $R_{1-x}M_xF_{3-x}$  ( $R = PЗЭ$ ,  $M = Ca, Ba$ ) со структурой типа тисонита / Н.И. Сорокин, М.В. Фоминых, Е.А. Кривандина, З.И. Жмурова, В.В. Фистуль, Б.П. Соболев // Физика твёрдого тела. – 1999. – Т. 41. – Вып. 4. – С. 638–640.

Sorokin N.I. Superionic conductivity of the heterovalent solid solutions  $R_{1-x}M_xF_{3-x}$  ( $R = REE$ ,  $M = Ca, Ba$ ) with tysonite-type structure / N.I. Sorokin, E.A. Krivandina, Z.I. Zhmurova, B.P. Sobolev, M.V. Fominykh, V.V. Fistul' // Physics of the Solid State. – 1999. – V. 41. – Iss. 4. – P. 573–575

3. Иванов-Шиц А.К. Ионика твёрдого тела: в 2 т., т. 1 / А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. – СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2000. – 616 с.

Ivanov-Shits A.K. Ionics of solid state / A.K. Ivanov-Shits, I.V. Murin. – Spb., 2000. – 616 p.