

ВЕСЦІ НАЦЫЯНАЛЬНАЙ АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ № 1 2015  
СЕРЫЯ ХІМІЧНЫХ НАВУК

УДК 621.785.36+537.31+546.73+54-165

Н. Н. ЛУБИНСКИЙ<sup>1</sup>, С. В. ШЕВЧЕНКО<sup>2</sup>, Л. А. БАШКИРОВ<sup>2</sup>, Г. С. ПЕТРОВ<sup>2</sup>, С. В. СЛОНСКАЯ<sup>3</sup>ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ТЕРМО-ЭДС КОБАЛЬТИТОВ-ГАЛЛАТОВ  
 $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ <sup>1</sup>Командно-инженерный институт Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь<sup>2</sup>Белорусский государственный технологический университет<sup>3</sup>Белорусский государственный аграрный технический университет

(Поступила в редакцию 01.07.2014)

**Введение.** Электропроводность кобальтитов лантана и других редкоземельных элементов со структурой перовскита невелика и в значительной степени определяется спиновым состоянием электронов ионов  $\text{Co}^{3+}$ , находящихся при температурах, близких к 0 К в низкоспиновом состоянии ( $t_{2g}^6 e_g^0$ ). При повышении температуры ионы  $\text{Co}^{3+}$  постепенно переходят в промежуточно- ( $t_{2g}^5 e_g^1$ ) и высокоспиновое ( $t_{2g}^4 e_g^2$ ) состояния [1–5]. При таком спиновом переходе на  $t_{2g}$  орбиталях образуются дырки, ответственные за  $p$ -тип проводимости, а перешедшие на  $e_g$ -орбиталь электроны ответственны за  $n$ -тип проводимости [1–5]. В зависимости от интервала температур электроны на  $t_{2g} e_g$ -орбиталях являются локализованными на ионах кобальта или находятся в делокализованном состоянии и образуют  $\sigma$ -зону проводимости. Это приводит к тому, что в интервале температур 500–1200 К в кобальтитах со структурой перовскита протекает размытый фазовый переход полупроводник–металл, и их электропроводность увеличивается на несколько порядков, а затем начинается постепенное ее уменьшение. В литературе имеется большое количество работ [3, 4], посвященных изучению влияния гетеровалентного замещения ионов  $\text{La}^{3+}$  ионами щелочно-земельных элементов и нестехиометрии по кислороду на электронную и кислород-ионную электропроводность кобальтитов, и в меньшей степени изучено влияние изовалентного замещения ионов  $\text{Co}^{3+}$  в  $\text{LaCoO}_3$  диамагнитными ионами  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$  на электропроводность и другие физико-химические свойства образующихся при таком замещении твердых растворов.

Цель настоящей работы – изучение влияния изовалентного замещения ионов  $\text{Co}^{3+}$  в кобальтите лантана  $\text{LaCoO}_3$  диамагнитными ионами галлия  $\text{Ga}^{3+}$  на электропроводность и термо-ЭДС образующихся при таком замещении твердых растворов  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ .

**Методика эксперимента.** Кобальтиты  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,15; 0,2; 0,3; 0,5; 0,7; 0,8; 0,9; 0,95$ ) получены твердофазным методом из оксидов лантана, кобальта, галлия. Все реактивы имели квалификацию «х. ч.».

Порошки исходных соединений, взятых в заданных молярных соотношениях, смешивали и мололи в планетарной мельнице Pulverizette 6 фирмы Fritsch с добавлением этанола. Реактивный оксид лантана  $\text{La}_2\text{O}_3$  был предварительно обожжен при температуре 1273 К в течение 1 ч, и после охлаждения взяты необходимые навески. Полученную шихту прессовали (с добавлением этанола для улучшения прессуемости) под давлением 50–75 МПа в таблетки диаметром 10 и высотой 5–7 мм, которые затем обжигали при температуре 1473 К на воздухе в течение 5 ч. После предварительного отжига таблетки дробили, мололи, перепрессовывали и обжигали при 1473 К на воздухе в течение 5 ч.

Анализ рентгеновских дифрактограмм, полученных с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения на дифрактометре D8 ADVANCED, показал, что все образцы были однофазными. Электропроводность полученных керамических образцов  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  измеряли на постоянном токе на воздухе в интервале температур 300–1050 К четырехконтактным методом. Коэффициент термо-

ЭДС ( $S$ ) определяли относительно серебра в интервале температур 300–1050 К на воздухе в динамическом режиме со скоростью нагрева и охлаждения  $(3-5) \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$  при градиенте температур 20–25 К на образцах размером  $5 \times 5 \times 27 \text{ мм}$ .

**Результаты и их обсуждение.** Полученные результаты измерения удельной электропроводности ( $\sigma$ ) твердых растворов  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  показывают, что увеличение степени замещения  $x$  в  $\text{LaCoO}_3$  ионов  $\text{Co}^{3+}$  с частично заполненной электронами  $3d$ -оболочкой ионами галлия  $\text{Ga}^{3+}$  с полностью заполненной  $3d$ -оболочкой приводит к постепенному уменьшению удельной электропроводности. Например, при температуре 850 К электропроводность уменьшается с  $\sigma = 190,5 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  для  $\text{LaCoO}_3$  до  $\sigma = 1,32 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  для твердого раствора с  $x = 0,95$ . Такое значительное уменьшение удельной электропроводности образцов твердых растворов  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  при увеличении степени замещения  $x$  ионов  $\text{Co}^{3+}$  ионами  $\text{Ga}^{3+}$  можно объяснить перескоковым (поляронным) механизмом проводимости. При замещении некоторой доли ионов  $\text{Co}^{3+}$  ионами  $\text{Ga}^{3+}$  происходит «электрический обрыв» ряда  $(\text{Co}^{3+} \cdot e) + \text{Co}^{3+} + \dots + \text{Co}^{3+} + \text{Ga}^{3+}$ , по которому перемещается электрон (полярон малого радиуса) от комплекса  $(\text{Co}^{3+} \cdot e)$ , состоящего из иона  $\text{Co}^{3+}$  и слабо связанного с ним электрона, перешедшего при протекании электрического тока с отрицательного электрода к иону  $\text{Co}^{3+}$ , и далее к другим ионам  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  этого ряда, в результате чего и происходит уменьшение электропроводности. При этом аномалия на температурной зависимости полупроводниковой электропроводности  $\text{LaCoO}_3$  (рис. 1, кривая 1), обусловленная присутствием размытого фазового перехода полупроводник–металл и спинового перехода ионов  $\text{Co}^{3+}$ , постепенно уменьшается с увеличением степени замещения  $x$  ионов  $\text{Co}^{3+}$  ионами  $\text{Ga}^{3+}$  (рис. 1, кривые 2–7), и при  $x > 0,8$  (рис. 1, кривые 8, 9) она отсутствует. Возможно, это связано с эффектом перколяции. Согласно теории протекания, при уменьшении содержания ионов  $\text{Co}^{3+}$ , ответственных за присутствие в кобальтатах фазового перехода полупроводник–металл, ниже критического значения содержания ионов  $\text{Co}^{3+}$   $[(1-x) < 0,2]$  этот фазовый переход практически отсутствует.

Для образцов твердых растворов  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  со значениями  $x \leq 0,5$  в интервале температур 300–1050 К на зависимости  $\ln \sigma$  от  $T^{-1}$  (рис. 1, кривые 1–5) наблюдаются по три линейных участка. Один из них (низкотемпературный) расположен в начале исследованного интервала температур 300–1050 К, другой (высокотемпературный) – в конце этого исследованного интервала температур, и третий участок расположен в промежуточной области температур, в котором наблюдается наиболее значительное возрастание электропроводности при повышении температуры. Переход от промежуточного участка к высокотемпературному происходит плавно с постепенным уменьшением величины температурного коэффициента электропроводности. Например, для  $\text{LaCoO}_3$  в интервале температур 500–600 К в среднем он равен  $0,85 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ , а в интервале температур 660–760 К его величина равна  $0,22 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ . Для образцов твердых растворов с большим содержанием галлия ( $x > 0,5$ ) (рис. 1, кривые 6–9) на зависимостях  $\ln \sigma - T^{-1}$  имеются лишь два или один линейных участка, отсутствует участок (высокотемпературный), в котором электропроводность постепенно приближается к максимальному значению.

По тангенсу угла наклона линейных участков зависимости  $\ln \sigma$  от  $T^{-1}$  с помощью метода наименьших квадратов рассчитаны энергии активации электропроводности образцов твердых растворов  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  для областей низких, промежуточных и высоких температур

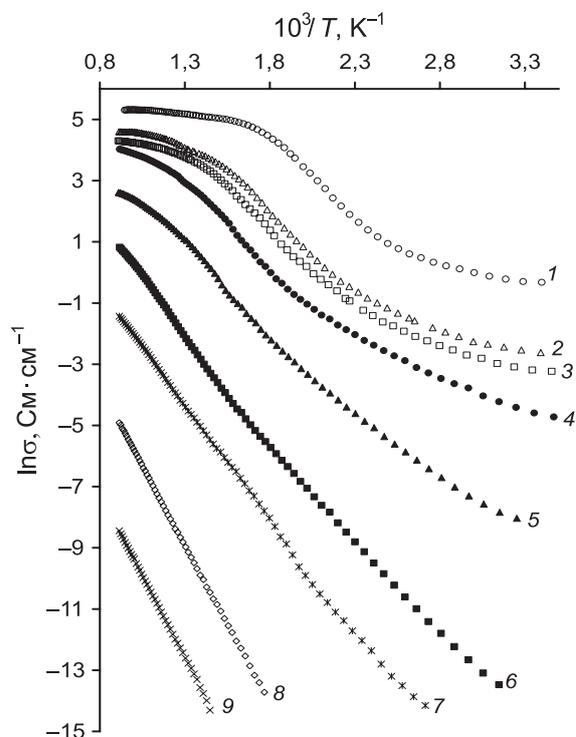


Рис. 1. Зависимость  $\ln \sigma$  от  $1/T$  для  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  при значениях  $x = 0$  (1); 0,15 (2); 0,2 (3); 0,3 (4); 0,5 (5); 0,7 (6); 0,8 (7); 0,9 (8); 0,95 (9)

( $E_{A_1}, E_{A_2}, E_{A_3}$  соответственно). Данные, приведенные в табл. 1, показывают, что для составов твердых растворов со значениями  $0 \leq x \leq 0,3$  энергия активации электропроводности  $E_{A_1}$  в  $\sim 3$  раза меньше энергии активации электропроводности  $E_{A_2}$ . При увеличении степени замещения  $x$  от 0,3 до 0,8 энергия активации  $E_{A_1}$  возрастает от 0,19 эВ (для  $x = 0,3$ ) до 0,54 эВ ( $x = 0,8$ ). При этом энергия активации электропроводности  $E_{A_2}$  при повышении степени замещения  $x$  от 0,3 до 0,8 увеличивается от 0,54 эВ до 0,65 эВ, т. е. в значительно меньшей степени, чем величина энергии активации  $E_{A_1}$  в этом же интервале значений  $x$ . Такое сокращение разницы между величинами  $E_{A_1}$  и  $E_{A_2}$  при увеличении степени замещения  $x$  приводит к их практически одинаковому значению для составов твердых растворов с  $x = 0,9, 0,95$ , и для этих твердых растворов на зависимости  $\ln \sigma - T^{-1}$  присутствует один линейный участок (рис. 1, кривые 8, 9). Энергия активации электропроводности для твердых растворов  $\text{LaCo}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{O}_3$  и  $\text{LaCo}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{O}_3$  равна 0,89 и 0,92 эВ соответственно.

Т а б л и ц а 1. Значения энергии активации электропроводности в области низких, промежуточных, высоких температур ( $E_{A_1}, E_{A_2}, E_{A_3}$  соответственно), коэффициенты  $A_1, A_2$  уравнения  $S = C - A \cdot \ln \sigma$  для разных температурных участков

Соединение, $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$	$E_A$ , эВ			$A \cdot 10^6$ , В/К	
	$E_{A_1}$	$E_{A_2}$	$E_{A_3}$	$A_1$	$A_2$
$\text{LaCoO}_3$	0,10	0,47	0,06	24,6	82,1
$\text{LaCo}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}_3$	0,16	0,50	0,14	40,3	60,0
$\text{LaCo}_{0,85}\text{Ga}_{0,15}\text{O}_3$	0,16	0,48	0,09	32,5	54,6
$\text{LaCo}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{O}_3$	0,16	0,49	0,06	27,1	72,7
$\text{LaCo}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_3$	0,19	0,54	0,16	32,2	62,8
$\text{LaCo}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{O}_3$	0,36	0,56	0,20	–	–
$\text{LaCo}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{O}_3$	0,51	0,67	–	–	–
$\text{LaCo}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{O}_3$	0,54	0,65	–	–	–
$\text{LaCo}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{O}_3$	0,89	–	–	–	–
$\text{LaCo}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{O}_3$	0,92	–	–	–	–

Энергия активации электропроводности ( $E_A$ ) кобальтитов-галлатов лантана  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,8$ ) была также рассчитана по значениям производной  $\frac{d \ln \sigma}{d(T^{-1})}$  для различных температур.

Из рис. 2 видно, что зависимости  $E_A$  от  $T$  для  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  при ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) имеют максимум, температура которого соответствует температуре фазового перехода полупроводник–металл. При этом следует отметить, что этот переход совершается не скачком, а постепенно. При температурах выше  $T_{E_{A_{\max}}}$  энергия активации электропроводности в широком интервале температур уменьшается монотонно, что указывает на постепенное увеличение доли металлической фазы. Вероятно, смена знака температурного коэффициента электропроводности от положительного к отрицательному будет наблюдаться при температуре, при которой полупроводниковая фаза полностью перейдет в металлическую. Для исследованных в интервале температур 300–1050 К кобальтитов-галлатов  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  она отсутствует, так как, вероятно, расположена при температурах выше 1050 К. В табл. 2 приведены значения энергии активации электропроводности  $E_A$  для  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  при температурах 400 К, 1000 К,  $T_{E_{A_{\max}}}$ . Получено, что для кобальтита лантана  $\text{LaCoO}_3$  температура  $T_{E_{A_{\max}}}$  и энергия активации при этой температуре ( $E_{A_{\max}}$ ) равны 480 К, 0,50 эВ соответственно. Эти величины  $E_{A_{\max}}$  и  $T_{E_{A_{\max}}}$  отличаются незначительно от данных, приведенных в работе [6] ( $E_{A_{\max}} = 0,63$  эВ,  $T_{E_{A_{\max}}} = 470$  К). Полученные зависимости энергии активации электропроводности от температуры (рис. 2) показывают, что в системе  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  увеличение степени замещения  $x$  ионов  $\text{Co}^{3+}$  ионами  $\text{Ga}^{3+}$  приводит к постепенному смещению температуры перехода полупроводник–металл (положение максимума на зависимости  $E_A$  от  $T$ ) от 480 К для  $\text{LaCoO}_3$  до 660 К для  $\text{LaCo}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{O}_3$  (табл. 2).

Результаты измерения коэффициента термо-ЭДС кобальтитов-галлатов лантана  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  в интервале температур 300–1050 К приведены на рис. 3. Коэффициент термо-ЭДС ( $S$ )

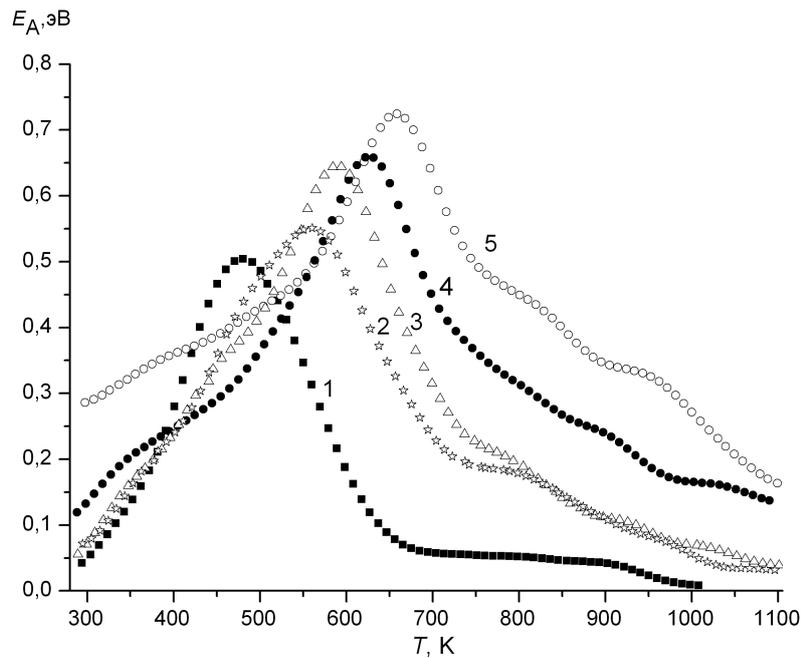


Рис. 2. Температурная зависимость энергии активации электропроводности ( $E_A$ ), рассчитанной по значениям производной  $d \ln \sigma / d(T^{-1})$  для  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  при значениях  $x = 0$  (1); 0,15 (2); 0,2 (3); 0,3 (4); 0,5 (5)

Т а б л и ц а 2. Энергия активации электропроводности кобальтитов-галлатов  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  при температурах 400 К, 1000 К,  $T_{E_{Amax}}$

Соединение, $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$	$E_A$ , эВ			$T_{E_{Amax}}$ , К
	400 К	$T_{E_{Amax}}$ , К	1000 К	
$\text{LaCoO}_3$	0,28	0,50	0,05	480
$\text{LaCo}_{0,85}\text{Ga}_{0,15}\text{O}_3$	0,24	0,55	0,06	560
$\text{LaCo}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{O}_3$	0,24	0,64	0,07	595
$\text{LaCo}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_3$	0,24	0,66	0,17	620
$\text{LaCo}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{O}_3$	0,36	0,72	0,27	660
$\text{LaCo}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{O}_3$	0,52	0,73	0,59	810
$\text{LaCo}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{O}_3$	0,50	0,70	0,61	860

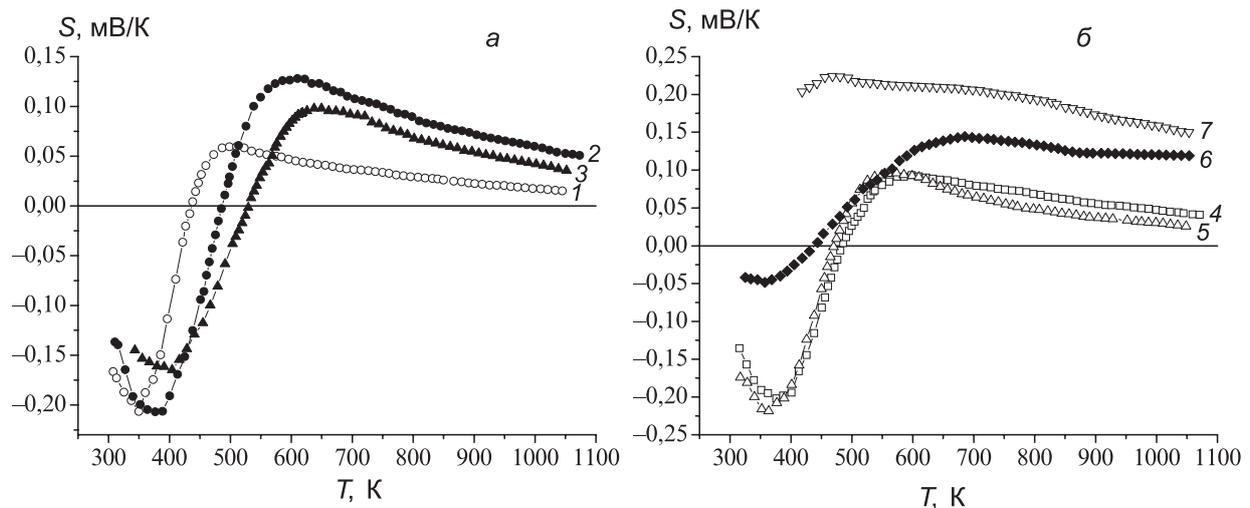


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента термо-ЭДС ( $S$ ) кобальтитов-галлатов лантана  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  при различных значениях  $x$ : а –  $x = 0$  (1); 0,2 (2); 0,3 (3); б –  $x = 0,1$  (4); 0,15 (5); 0,5 (6); 0,7 (7)

для  $\text{LaCoO}_3$  при 305 К равен  $-0,166 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$  (рис. 3, кривая 1). При увеличении температуры до 350 К коэффициент термо-ЭДС ( $S$ ) принимает минимальное значение ( $-0,207 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$ ) и при дальнейшем повышении температуры возрастает, проходит через 0 при 435 К, достигает максимального значения при  $\approx 500 \text{ К}$  ( $S = 0,060 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$ ) и затем постепенно уменьшается. Подобная температурная зависимость коэффициента термо-ЭДС для монокристалла  $\text{LaCoO}_3$  приведена в работе [7]. По данным работы [8], коэффициент термо-ЭДС ( $S$ ) керамического образца  $\text{LaCoO}_3$  при 300 К равняется  $\approx -290 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$ , проходит через 0 при 400 К, достигает максимального значения около 500 К ( $S = 200 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$ ) и затем уменьшается. Аналогичную температурную зависимость коэффициента термо-ЭДС имеют и исследованные твердые растворы  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  со степенью замещения  $0 < x \leq 0,3$  (рис. 3, кривые 2–5). Однако частичное замещение ионов  $\text{Co}^{3+}$  ионами  $\text{Ga}^{3+}$  приводит к постепенному увеличению температуры, при которой  $S$  меняет знак: от 435 К для  $\text{LaCoO}_3$  до 530 К для  $\text{LaCo}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_3$ . При этом наблюдается увеличение максимальной положительной величины  $S$ : от  $0,060 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$  для  $\text{LaCoO}_3$  (рис. 3, кривая 1) до  $0,120 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$  и  $0,100 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$  для твердых растворов с  $x = 0,2$  и  $0,3$  соответственно (рис. 3, кривые 2, 3), а также увеличение температуры, при которой  $S$  имеет максимальное значение: от 500 К для  $\text{LaCoO}_3$  до 650 К для  $\text{LaCo}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_3$ . Для твердого раствора  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  с  $x = 0,7$  коэффициент термо-ЭДС определен только для температур выше 430 К, во всем исследованном интервале температур он является положительным (рис. 3, кривая 7) и при температуре 450 К равен  $0,220 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$ , т. е. значительно больше максимальной величины  $S$  для твердого раствора с  $x = 0,5$  (рис. 3, кривая 6).

Известно, что для полупроводников с одним типом носителей тока коэффициент термо-ЭДС ( $S$ ) связан с удельной электропроводностью ( $\sigma$ ) по уравнению  $S = C - A \ln \sigma$  [9]. Теоретически рассчитанная по формуле  $A = \frac{k}{e}$ , где  $k$  – постоянная Больцмана,  $e$  – элементарный заряд, величина коэффициента  $A$  равна  $86,17 \cdot 10^{-6} \text{ В/К}$ . Для всего интервала температур 500–1000 К, в котором коэффициент термо-ЭДС ( $S$ ) для  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  с  $0 \leq x \leq 0,3$  является положительным, при повышении температуры  $S$  постепенно уменьшается, и линейная зависимость  $S$  от  $\ln \sigma$  не наблюдается. Однако для двух отдельных участков этого интервала температур линейная зависимость  $S$  от  $\ln \sigma$  выполняется удовлетворительно (рис. 4). Для этих участков в области низких и высоких температур по методу наименьших квадратов определены тангенсы углов наклона ( $A_1, A_2$ ) соответствующих линейных зависимостей  $S$  от  $\ln \sigma$  для  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  с  $0 \leq x \leq 0,3$ , величины которых приведены в табл. 1. Для этих твердых растворов  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  значения  $A_2$  (высокотемпературный участок) в 1,1–1,6 раза меньше теоретического значения  $A = 86,17 \cdot 10^{-6} \text{ В/К}$ . Величины  $A_1$ , определенные для  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  с  $0 \leq x \leq 0,3$ , в 1,5–3,3 раза меньше величин  $A_2$  (табл. 1). Такое отличие коэффициентов  $A_1, A_2$  от теоретического значения показывает, что при температурах выше 550–650 К электропроводность исследованных кобальтитов-галлатов лантана является электронно-дырочной, но доля дырочной проводимости больше доли электронной проводимости ( $S > 0$ ).

Долю ионов  $\text{Co}^{3+}$  ( $y$ ), ответственных за электропроводность твердых растворов определенного состава, от их общего содержания в исследованных образцах  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  с  $0 \leq x \leq 0,3$  рассчитывали для интервала температур 550–1050 К по формуле  $S = \frac{k}{e} \ln \frac{1-y}{y}$ , полученной для перескокового механизма электропроводности [10, 11]. Установлено, что для данных кобальтитов-галлатов лантана увеличение температуры от 700 до 1000 К приводит к увеличению доли ионов  $\text{Co}^{3+}$  ( $y$ ), ответственных за электропроводность: на 5 % для  $\text{LaCoO}_3$  и на 9, 11 и 12 % для твердых растворов с  $x = 0,15, 0,20, 0,30$  соответственно. Полученные данные показывают, что не все ионы кобальта  $\text{Co}^{3+}$  в кобальтитах-галлатах лантана являются донорами носителей тока (электронов, дырок), и при температуре 1000 К для  $\text{LaCoO}_3$  – 45 %, а для образцов с  $x = 0,15, 0,20, 0,30$  – лишь 41, 33, 38 % ионов  $\text{Co}^{3+}$  соответственно. Доля ионов  $\text{Co}^{3+}$ , ответственных за электропроводность образцов системы  $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ , при температурах порядка 1000 К также не превышает 40 % [12].

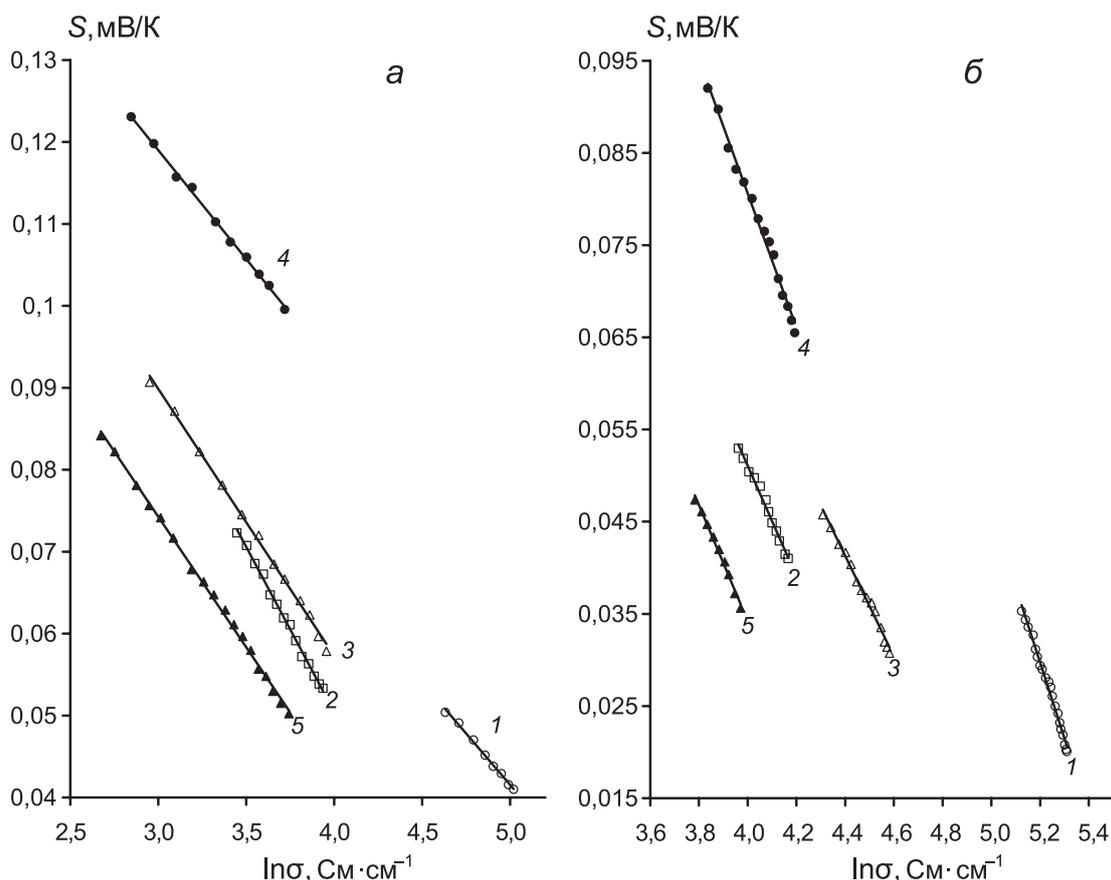


Рис. 4. Участки линейной зависимости коэффициента термо-ЭДС ( $S$ ) от  $\ln\sigma$ , по которым определены коэффициенты  $A_1$  (а) и  $A_2$  (б) уравнения  $S = C - A \cdot \ln\sigma$  для  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  при значениях  $x = 0$  (1); 0,1 (2); 0,15 (3); 0,2 (4); 0,3 (5)

**Заключение.** Установлено, что в системе  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  увеличение степени замещения  $x$  ионов  $\text{Co}^{3+}$  в  $\text{LaCoO}_3$  ионами  $\text{Ga}^{3+}$  от 0 до 0,95 приводит к постепенному значительному уменьшению удельной электропроводности. При этом в интервале температур 300–1050 К для образцов  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  с  $x \leq 0,5$  на зависимости  $\ln\sigma$  от  $T^{-1}$  наблюдаются по три линейных участка, по которым определены энергии активации электропроводности для области низких, промежуточных, высоких температур ( $E_{A1}$ ,  $E_{A2}$ ,  $E_{A3}$  соответственно). Установлено, что энергия активации электропроводности  $E_{A1}$  для  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  при повышении степени замещения ( $x > 0,3$ ) увеличивается в большей степени, чем энергия активации электропроводности  $E_{A2}$ , и для твердых растворов с  $x = 0,9, 0,95$  имеется один прямолинейный участок с энергией активации  $\approx 0,9$  эВ. Кроме этого, по значениям производной  $\frac{d \ln \sigma}{d(T^{-1})}$  для различных температур определена зависимость энергии активации электропроводности  $E_A$  от  $T$  для  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ . Установлено, что для кобальтитов-галлатов  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  с  $0 \leq x \leq 0,5$  температурные зависимости  $E_A$  имеют максимум, которому отвечает температура ( $T_{E_{A\max}}$ ) начала протекания фазового перехода полупроводник–металл. При этом температура  $T_{E_{A\max}}$  и величина энергии активации электропроводности  $E_{A\max}$  для  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  при повышении степени замещения  $x$  от 0 до 0,5 постепенно увеличиваются: от 480 К, 0,50 эВ для  $\text{LaCoO}_3$  до 660 К, 0,72 эВ для  $\text{LaCo}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{O}_3$ . Коэффициент термо-ЭДС ( $S$ ) для  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  при  $0 \leq x \leq 0,3$  при комнатной температуре имеет отрицательное значение. При увеличении температуры  $S$  возрастает, проходит через 0 при 435–530 К, достигает максимального значения при 500–650 К и затем уменьшается. Установлено, что для  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  с  $0 \leq x \leq 0,5$  температуры максимальных значений  $S$  и  $E_A$  одинаковы. Это позволяет сделать принципиальное заключение, что максимальному значению коэффициента термо-ЭДС соответствует температура начала фазового перехода полупроводник–металл.

## Литература

1. *Bhide V. G., Rajoria D. S., Rao Rama* // Phys. Rev. 1972. Vol. 6, N3. P. 1021–1032.
2. *Radaelli P. G., Cheong S.-W.* // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 66, N6. P. 094408-1–094408-9.
3. *Zobel C. et al.* // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 66, N3. P. 020402-1–020402-3.
4. *Itoh M. et al.* // Physica B. 1999. Vol. 259. P. 902–903.
5. *Sun J. R., Li R. W., Shen B. G.* // J. Appl. Phys. 2001. Vol. 89, N2. P. 1331–1335.
6. *Yamaguchi S., Okimoto Y., Tokura Y.* // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 54, N16. P. R11022–R11025.
7. *Dordor P. et al.* // Phys. Status Solidi. 1986. Vol. 93 A, N1. P. 321–329.
8. *He T., Chen J., Caevarese T. G.* // Solid State Sci. 2006. N8. P. 467–469.
9. *Иоффе А. Ф.* Физика полупроводников. М.: Изд-во АН СССР, 1957.
10. *Метфессель Э., Маттис Д.* Магнитные полупроводники. М.: Мир, 1972.
11. *Robert R. et al.* // J. Solid State Chem. 2006. Vol. 179. P. 3893–3899.
12. *Лубинский Н.Н., Башкиров Л.А., Шевченко С.В., Петров Г.С., Сушкевич А.В.* // Свиридовские чтения: Сб. ст. / Под ред. Т.Н. Воробьевой и др. Минск: БГУ, 2008. Вып. 4. С. 78–85.

*N. N. LUBINSKI, S. V. SHAUCHENKA, L. A. BASHKIRAU, G. S. PETROV, S. V. SLONSKAYA*

### ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND THERMO-EMF OF COBALTITE GALLATES $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$

#### Summary

It has been found that in  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  system increase of the substitution degree  $x$  from 0 to 0,95 leads to the gradual electrical conductivity ( $\sigma$ ) decrease. Within 300–1050 K temperature range for samples  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  with  $x \leq 0,5$  there are three linear parts on the curve  $\ln \sigma - T^{-1}$ , where electrical conductivity activation energies have been calculated for the low, intermediate and high temperature ranges. Electrical conductivity activation energy ( $E_A$ ) for samples at different temperatures has been also estimated using derivatives  $\frac{d \ln \sigma}{d(T^{-1})}$ . The  $E_A$  temperature dependence for  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  at  $0 \leq x \leq 0,5$  passes through a maximum that indicates the temperature for beginning of semiconductor – metal phase transition ( $T_{E_{A\max}}$ ). It has been shown that the thermo-EMF coefficient ( $S$ ) for  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  ( $0,1 \leq x \leq 0,3$ ) at room temperature is negative, increasing with temperature rising, going through zero at 435–530 K, reaching the maximum at 500–650 K and then dropping down. It has been established that the temperatures corresponding to the maximum  $S$  and  $E_A$  values are identical.