

ВЕСЦІ НАЦЫЯНАЛЬНАЙ АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ № 1 2015
СЕРЫЯ ХІМІЧНЫХ НАВУК

УДК 621.785.36+537.31+546.73+54-165

Н. Н. ЛУБИНСКИЙ¹, С. В. ШЕВЧЕНКО², Л. А. БАШКИРОВ², Г. С. ПЕТРОВ², С. В. СЛОНСКАЯ³ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ТЕРМО-ЭДС КОБАЛЬТИТОВ-ГАЛЛАТОВ
 $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ ¹Командно-инженерный институт Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь²Белорусский государственный технологический университет³Белорусский 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 Co^{3+} , находящихся при температурах, близких к 0 К в низкоспиновом состоянии ($t_{2g}^6 e_g^0$). При повышении температуры ионы 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 σ -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 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 Co^{3+} в LaCoO_3 диамагнитными ионами Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} на электропроводность и другие физико-химические свойства образующихся при таком замещении твердых растворов.

Цель настоящей работы – изучение влияния изовалентного замещения ионов Co^{3+} в кобальтите лантана LaCoO_3 диамагнитными ионами галлия 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 La_2O_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 CuK_α -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 $(3\text{--}5) \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$ 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 (σ) твердых растворов $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ показывают, что увеличение степени замещения x в LaCoO_3 ионов Co^{3+} с частично заполненной электронами $3d$ -оболочкой ионами галлия 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 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 Co^{3+} ионами Ga^{3+} можно объяснить перескоковым (поляронным) механизмом проводимости. При замещении некоторой доли ионов Co^{3+} ионами 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 Co^{3+} и слабо связанного с ним электрона, перешедшего при протекании электрического тока с отрицательного электрода к иону Co^{3+} , и далее к другим ионам Co^{3+} , Ga^{3+} этого ряда, в результате чего и происходит уменьшение электропроводности. При этом аномалия на температурной зависимости полупроводниковой электропроводности LaCoO_3 (рис. 1, кривая 1), обусловленная присутствием размытого фазового перехода полупроводник–металл и спинового перехода ионов Co^{3+} , постепенно уменьшается с увеличением степени замещения x ионов Co^{3+} ионами 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 Co^{3+} , ответственных за присутствие в кобальтатах фазового перехода полупроводник–металл, ниже критического значения содержания ионов 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 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

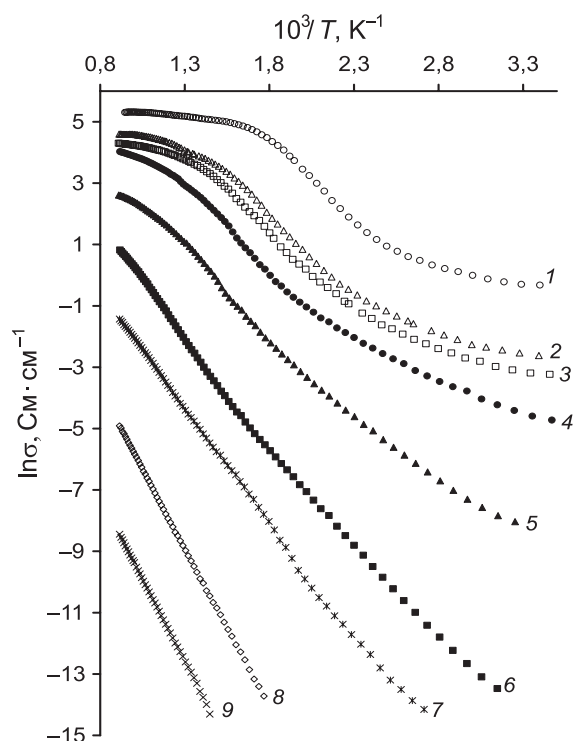


Рис. 1. Зависимость $\ln \sigma$ от $1/T$ для $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ при значениях $x = 0$ (1); 0,15 (2); 0,2 (3); 0,3 (4); 0,5 (5); 0,7 (6); 0,8 (7); 0,9 (8); 0,95 (9)

($E_{A_1}, E_{A_2}, E_{A_3}$ 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 ~ 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
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 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 Co^{3+} ионами Ga^{3+} приводит к постепенному смещению температуры перехода полупроводник–металл (положение максимума на зависимости E_A от T) от 480 К для 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)

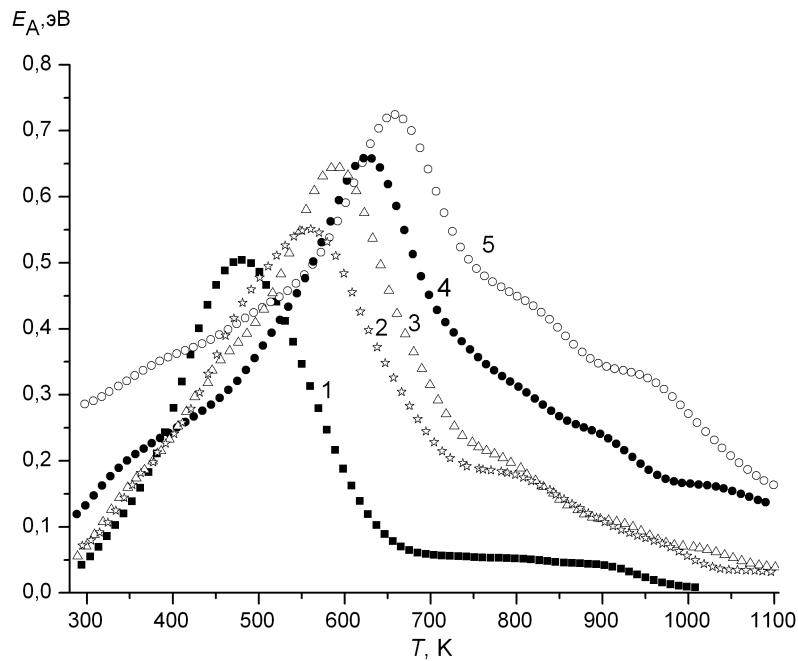


Рис. 2. Температурная зависимость энергии активации электропроводности (E_A), рассчитанной по значениям производной $d \ln \sigma / d(T^{-1})$ для $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ при значениях $x = 0$ (1); 0,15 (2); 0,2 (3); 0,3 (4); 0,5 (5)

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	
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

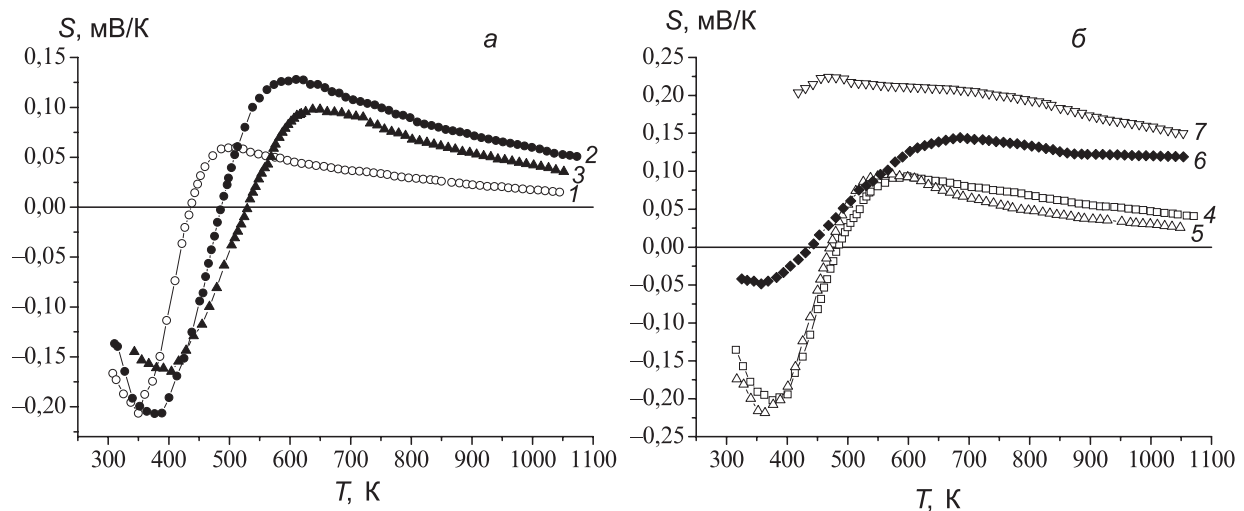


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента термо-ЭДС (S) кобальтитов-галлатов лантана $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ при различных значениях x : а – $x = 0$ (1); 0,2 (2); 0,3 (3); б – $x = 0,1$ (4); 0,15 (5); 0,5 (6); 0,7 (7)

для 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 LaCoO_3 приведена в работе [7]. По данным работы [8], коэффициент термо-ЭДС (S) керамического образца 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 Co^{3+} ионами Ga^{3+} приводит к постепенному увеличению температуры, при которой S меняет знак: от 435 К для 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 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 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 (σ) 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 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 Co^{3+} (y), ответственных за электропроводность: на 5 % для 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 Co^{3+} в кобальтитах-галлатах лантана являются донорами носителей тока (электронов, дырок), и при температуре 1000 К для LaCoO_3 – 45 %, а для образцов с $x = 0,15, 0,20, 0,30$ – лишь 41, 33, 38 % ионов Co^{3+} соответственно. Доля ионов 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].

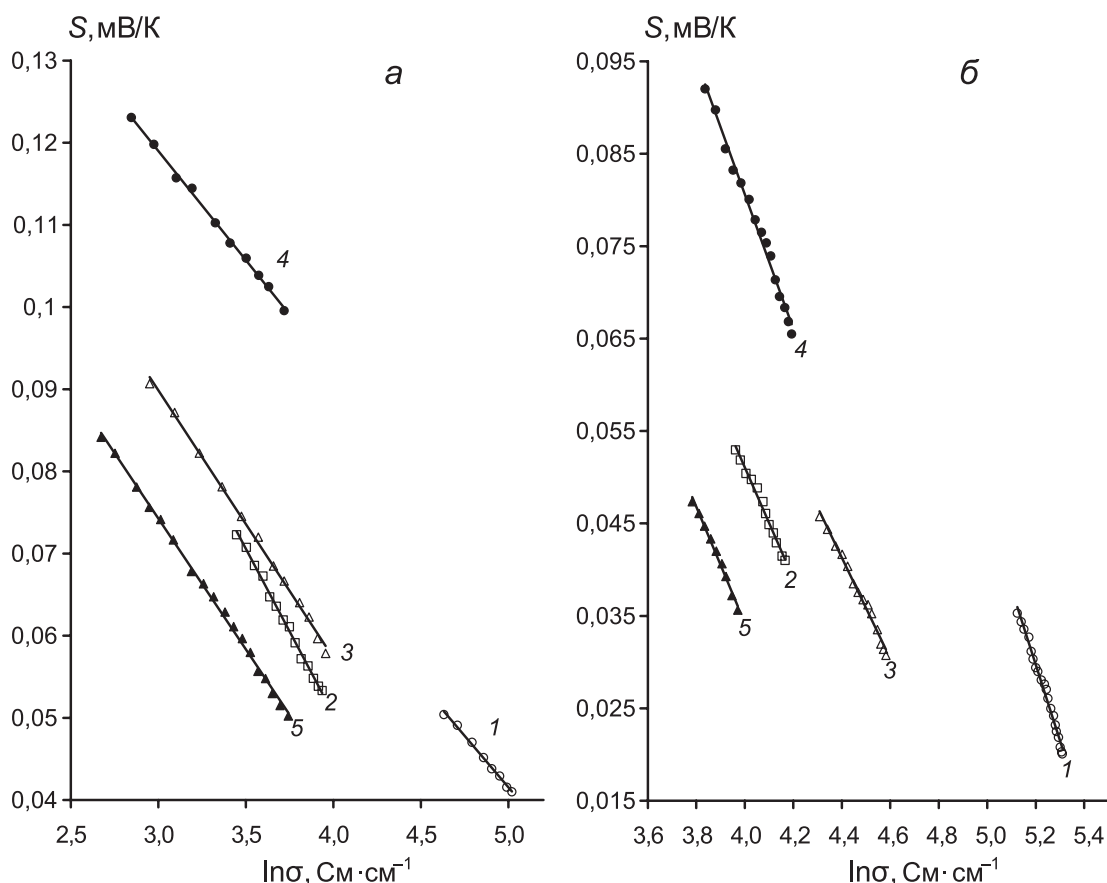


Рис. 4. Участки линейной зависимости коэффициента термо-ЭДС (S) от $\ln\sigma$, по которым определены коэффициенты A_1 (а) и A_2 (б) уравнения $S = C - A \cdot \ln\sigma$ для $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ при значениях $x = 0$ (1); 0,1 (2); 0,15 (3); 0,2 (4); 0,3 (5)

Заключение. Установлено, что в системе $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ увеличение степени замещения x ионов Co^{3+} в LaCoO_3 ионами 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 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 (σ) 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.