

ТЕРМОЕРС І ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ КОБАЛЬТИТІВ-ГАЛАТІВ ЛАНТАНУ І НЕОДИМУ

Н.Н. Лубинський, Л.А. Башкіров, Г.С. Петров, А.І. Клиндюк
(Білоруський державний технологічний університет, Мінськ,
Республіка Білорусь)

- У роботі викладено результати експериментального вивчення термоЕРС і електропровідності на постійному струмі твердих розчинів $LaCo_{1-x}Ga_xO_3$ і $NdCo_{1-x}Ga_xO_3$ в інтервалі температур 300–1050 К. Показано, що температурна залежність коефіцієнта термоЕРС (S) має складний характер. За кімнатної температури в обох досліджених системах за $0 \leq x \leq 0.3$ S має від'ємні значення, зі збільшенням температури S зростає, проходить через нуль за 435–530 К ($LaCo_{1-x}Ga_xO_3$) або 490–540 К ($NdCo_{1-x}Ga_xO_3$), досягає максимальних значень за 560–650 К ($LaCo_{1-x}Ga_xO_3$) або 560–705 К ($NdCo_{1-x}Ga_xO_3$) і потім зменшується. Показано, що залежність питомої електропровідності (σ) від температури для зразків з малими значеннями x має S -подібний характер, причому для багатьох зразків за високих температур зафіксований перехід від напівпровідникового до металевого типу провідності. Розраховано величини енергії активації електропровідності (E) для різних температурних інтервалів, проаналізовано залежність E від температури і складу твердого розчину (величини x). Для обох досліджених систем в області високих температур виявлено ділянки, де задовільно виконується співвідношення $S = C - A \ln \sigma$, справедливе для напівпровідників з одним типом носіїв струму. На підставі отриманих даних для перескокового механізму електропровідності оцінено частку іонів Co^{3+} , відповідальних за електропровідність. На підставі розрахованих значень факторів потужності (P) показано, що кобальтити $NdCo_{0.8}Ga_{0.2}O_3$, $LaCo_{0.8}Ga_{0.2}O_3$ – перспективні оксидні термоелектричні матеріали.

Вступ

Останніми роками поновився інтерес до дослідження фізико-хімічних властивостей кобальтитів лантану $LaCoO_3$ та інших рідкоземельних елементів, що обумовлено наявністю у цих об'єктів особливих магнітних, електричних властивостей, помітної електрохімічної і каталітичної активності, внаслідок чого вони широко використовуються як електродні матеріали для гальванічних елементів з твердим електролітом, для виготовлення керамічних мембран для отримання чистого кисню з повітря, а також в пристроях нової галузі науки і техніки – спінтроніки [1–6]. При цьому переважне число робіт присвячено вивченню індивідуальних кобальтитів РЗЕ $LnCoO_3$, для яких показано, що їх електрофізичні властивості багато в чому обумовлені спіновим станом $3d^6$ -електронів іонів Co^{3+} і спостережуваним спіновим переходом іонів Co^{3+} з низкоспінового в проміжно спіновий і/або високо спіновий стан. Крім того, для цих кобальтитів властивий фазовий перехід типу напівпровідник-метал, що відбувається в досить широкому інтервалі температур [7–8]. Зазначимо, що результати фізико-хімічних досліджень різних авторів не завжди добре узгоджуються між собою. Для твердих розчинів відповідних кобальтитів літературні дані щодо фізико-хімічних властивостей практично відсутні.

Мета роботи – дослідження впливу ізовалентного заміщення в $LaCoO_3$ і $NdCoO_3$ парамагнітних іонів Co^{3+} з частково заповненою $3d$ -оболонкою діамагнітними іонами Ga^{3+} з цілком заповненою $3d$ -оболонкою на термоЕРС і електропровідність твердих утворюваних розчинів кобальтитів-галатів лантану і неодиму $LaCo_{1-x}Ga_xO_3$ та $NdCo_{1-x}Ga_xO_3$.

Методика експерименту

Кобальтити-галати неодиму, лантану $NdCo_{1-x}Ga_xO_3$, $LaCo_{1-x}Ga_xO_3$ ($x = 0 \div 1.0$) отримували керамічним методом з оксидів неодиму, лантану, кобальту (Co_3O_4), галію. Всі реактиви мали

кваліфікацію «х. ч.». Порошки вихідних сполук, узятих у заданих молярних співвідношеннях, змішували і мололи в планетарному млині «Pulverizette 6» з додаванням етанолу. Отриману шихту з додаванням етанолу пресували під тиском 50 75 МПа в пігулки діаметром 25 мм і заввишки 5 ÷ 7 мм, а потім відпалювали за 1523 К на повітрі упродовж 4 годин. Після попереднього випалення пігулки дробили, перемелювали, пресували в бруски завдовжки 30 мм і перетином 5×5 мм², які відпалювали за температури 1523 К на повітрі упродовж 4 годин.

Електропровідність отриманих керамічних зразків кобальтитів-галатів неодиму, лантану вимірювали на постійному струмі на повітрі в інтервалі температур 300 1050 К чотиризондовим методом з використанням срібних електродів, нанесених тонким шаром на торцеві поверхні зразків розміром 5×5×4 мм³ шляхом впалювання срібної пасти.

Коефіцієнт термоЕРС (S) визначали щодо срібла в інтервалі температур 300 ÷ 1050 К на повітрі в динамічному режимі зі швидкістю нагріву й охолодження (3 ÷ 5) К·хв⁻¹ за градієнта температури 20 ÷ 25 К на зразках розміром 5×5×27 мм³.

Результати і їх обговорення

Рентгенофазовий аналіз отриманих зразків кобальтитів-галатів неодиму, лантану показав, що в системах $NdCoO_3$, $NdGaO_3$, $LaCoO_3$, $LaGaO_3$ утворюється неперервний ряд твердих розчинів, що кристалізуються за $0 \leq x \leq 0.5$ в кубічній структурі перовскіту, за $0.5 < x \leq 1.0$ – в структурі ромбічно (орторомбічески) спотвореного перовскіту (для $NdCo_{1-x}Ga_xO_3$), в ромбоєдричній ($0 \leq x \leq 0.7$) і ромбічній ($0.7 < x \leq 1.0$) структурі спотвореного перовскіту (для $LaCo_{1-x}Ga_xO_3$).

Результати вимірювань електропровідності зразків кобальтитів-галатів неодиму, лантану наведені на рис. 1, 2 а, г.

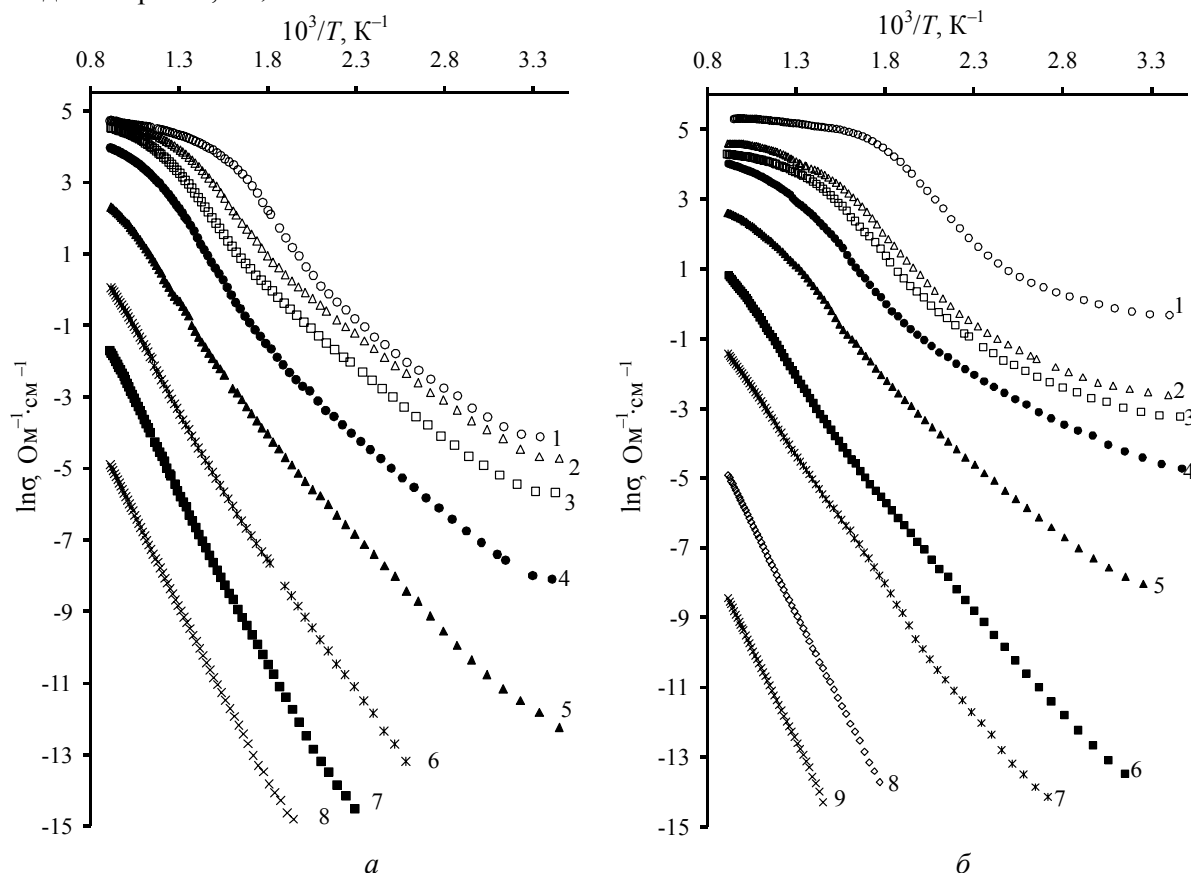


Рис. 1. Залежність $\ln \sigma$ від $1/T$ для $NdCo_{1-x}Ga_xO_3$ (а), $LaCo_{1-x}Ga_xO_3$ (б) за різних значень x
 а) $x = 0$ (1); 0.1 (2); 0.2 (3); 0.3 (4); 0.5 (5); 0.7 (6); 0.8 (7); 0.9 (8);
 б) $x = 0$ (1); 0.15 (2); 0.2 (3); 0.3 (4); 0.5 (5); 0.7 (6); 0.8 (7); 0.9 (8); 0.95 (9).

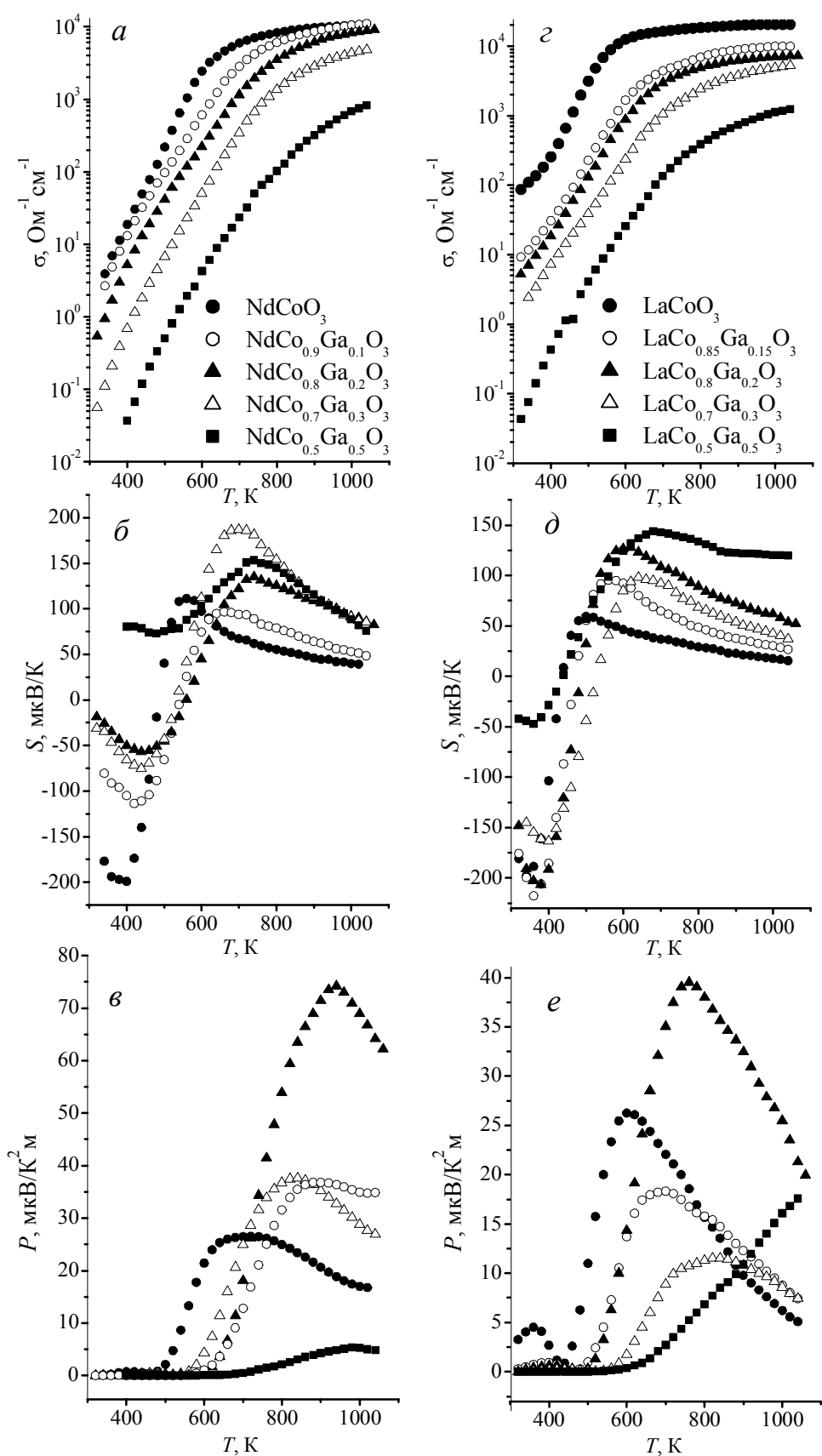


Рис. 2. Температурні залежності електропровідності σ (а, з), коефіцієнта термоЕРС S (б, д) і фактора потужності P (в, е) для $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ (а, в), $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ (з, е).

Електропровідність твердих розчинів $NdCo_{1-x}Ga_xO_3$, $LaCo_{1-x}Ga_xO_3$ зі збільшенням ступеня заміщення x поступово зменшується на декілька порядків, наприклад: для $NdCoO_3$, $LaCoO_3$ за 950 К питома електропровідність становить $\sigma = 100 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, $\sigma = 200 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ відповідно, і зі збільшенням ступеня заміщення іонів Co^{3+} іонами Ga^{3+} від 0 до 0.9 вона поступово зменшується до значень $1.70\cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ – для $NdCo_{0.1}Ga_{0.9}O_3$ і $1.75\cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ – для $LaCo_{0.1}Ga_{0.9}O_3$. Таке значне зменшення питомої електропровідності за збільшення ступеня заміщення x іонів Co^{3+} іонами Ga^{3+} можна пояснити перескоковим (поляронним) механізмом провідності (зростанням ефекту екранування іонами Ga^{3+} і зменшенням вірогідності перескоку електрона з пари $(Co^{3+}\cdot e)$ на сусідні іони кобальту у присутності іонів Ga^{3+}). Величина аномалії (скачка) на температурній залежності електропровідності $NdCoO_3$, $LaCoO_3$, зумовлена наявністю в інтервалі температур 550 ÷ 950 К розмитого фазового переходу напівпровідник-метал, поступово зменшується зі збільшенням вмісту іонів галію, і за $x > 0.5$ її практично немає.

Для зразків твердих розчинів $NdCo_{1-x}Ga_xO_3$, $LaCo_{1-x}Ga_xO_3$ зі значеннями $x \leq 0.5$ на залежності $\ln\sigma$ від T^{-1} спостерігається по три лінійні ділянки (рис. 1). Одна з них (низькотемпературна) розташована на початку дослідженого інтервалу температур 300 ÷ 1050 К, інша (високотемпературна) – в кінці цього дослідженого інтервалу температур, і третя ділянка розташована в проміжній області температур, в якій спостерігається найзначніше збільшення швидкості зміни електропровідності зі зміною температури. Часткове заміщення іонів Co^{3+} іонами Ga^{3+} ($0 < x \leq 0.5$) призводить до зсуву температури переходу до металевого характеру провідності у бік вищих температур. Для зразків твердих розчинів з великим вмістом галію ($x > 0.5$) (рис. 1) на залежностях $\ln\sigma$ від T^{-1} наявні лише дві або одна лінійна ділянки і відсутня високотемпературна ділянка, що свідчить про відсутність фазового переходу напівпровідник-метал у цих твердих розчинів у дослідженому інтервалі температур.

За тангенсом кута нахилу лінійних ділянок залежності $\ln\sigma$ від T^{-1} за допомогою методу найменших квадратів розраховані енергії активації електропровідності зразків твердих розчинів кобальтитів-галатів неодиму, лантану для областей низьких, проміжних і високих температур (E_{A1} , E_{A2} , E_{A3} відповідно) (таблиці 1, 2). Дані, наведені в таблиці 1, показують, що за збільшення ступеня заміщення x від 0 до 0.3 енергія активації електропровідності E_{A1} збільшується лише на 0.06 еВ для $NdCo_{1-x}Ga_xO_3$ і на 0.09 еВ для $LaCo_{1-x}Ga_xO_3$.

Таблиця 1

Значення енергії активації електропровідності (E_A) в області низьких, проміжних, високих температур (E_{A1} , E_{A2} , E_{A3} відповідно) для кобальтитів-галатів $NdCo_{1-x}Ga_xO_3$, $LaCo_{1-x}Ga_xO_3$

Сполука $NdCo_{1-x}Ga_xO_3$	E_A , еВ			Сполука $LaCo_{1-x}Ga_xO_3$	E_A , еВ		
	E_{A1}	E_{A2}	E_{A3}		E_{A1}	E_{A2}	E_{A3}
$NdCoO_3$	0.30	0.62	0.07	$LaCoO_3$	0.10	0.47	0.06
$NdCo_{0.9}Ga_{0.1}O_3$	0.31	0.56	0.11	$LaCo_{0.85}Ga_{0.15}O_3$	0.16	0.48	0.09
$NdCo_{0.8}Ga_{0.2}O_3$	0.34	0.59	0.16	$LaCo_{0.8}Ga_{0.2}O_3$	0.16	0.49	0.06
$NdCo_{0.7}Ga_{0.3}O_3$	0.36	0.67	0.24	$LaCo_{0.7}Ga_{0.3}O_3$	0.19	0.54	0.16
$NdCo_{0.5}Ga_{0.5}O_3$	0.51	0.67	0.39	$LaCo_{0.5}Ga_{0.5}O_3$	0.36	0.56	0.20
$NdCo_{0.3}Ga_{0.7}O_3$	0.62	0.76	–	$LaCo_{0.3}Ga_{0.7}O_3$	0.51	0.67	–
$NdCo_{0.2}Ga_{0.8}O_3$	0.85	–	–	$LaCo_{0.2}Ga_{0.8}O_3$	0.54	0.65	–
$NdCo_{0.1}Ga_{0.9}O_3$	0.87	–	–	$LaCo_{0.1}Ga_{0.9}O_3$	0.89	–	–
				$LaCo_{0.05}Ga_{0.95}O_3$	0.92	–	–

Подальше збільшення ступеня заміщення x від 0.3 до 0.8 призводить до збільшення енергії активації E_{A1} на 0.51 еВ для $NdCo_{1-x}Ga_xO_3$ і на 0.57 еВ для $LaCo_{1-x}Ga_xO_3$. Енергія активації електропровідності в проміжній області температур E_{A2} також поступово збільшується зі збільшенням ступеня заміщення x , але меншою мірою, ніж у низькотемпературній області.

Таблиця 2

Енергія активації електропровідності (E_A), розрахована за значеннями похідної $\frac{d \ln \sigma}{dT^{-1}}$ для кобальтитів-галатів $NdCo_{1-x}Ga_xO_3$, $LaCo_{1-x}Ga_xO_3$ за температур 400, 1000, $T_{EA, \max}$, К

Сполука	E_A , еВ			$T_{EA, \max}$, К
	400 К	$T_{EA, \max}$, К	1000 К	
<i>NdCo_{1-x}Ga_xO₃</i>				
<i>NdCoO₃</i>	0.34	0.70	0.06	565
<i>NdCo_{0.9}Ga_{0.1}O₃</i>	0.32	0.65	0.13	630
<i>NdCo_{0.8}Ga_{0.2}O₃</i>	0.35	0.69	0.16	670
<i>NdCo_{0.7}Ga_{0.3}O₃</i>	0.38	0.89	0.24	700
<i>NdCo_{0.5}Ga_{0.5}O₃</i>	0.47	1.03	0.50	755
<i>NdCo_{0.3}Ga_{0.7}O₃</i>	0.59	0.88	0.76	870
<i>LaCo_{1-x}Ga_xO₃</i>				
<i>LaCoO₃</i>	0.28	0.50	0.05	480
<i>LaCo_{0.85}Ga_{0.15}O₃</i>	0.24	0.55	0.06	560
<i>LaCo_{0.8}Ga_{0.2}O₃</i>	0.24	0.64	0.07	595
<i>LaCo_{0.7}Ga_{0.3}O₃</i>	0.24	0.66	0.17	620
<i>LaCo_{0.5}Ga_{0.5}O₃</i>	0.36	0.72	0.27	660
<i>LaCo_{0.3}Ga_{0.7}O₃</i>	0.52	0.73	0.59	810
<i>LaCo_{0.2}Ga_{0.8}O₃</i>	0.50	0.70	0.61	860

З огляду на те, що в дослідженому інтервалі температур 300 ÷ 1050 К енергія активації електропровідності кобальтитів-галатів неодиму, лантану залежить від температури, в роботі

згідно з похідною $\frac{d \ln \sigma}{dT^{-1}}$ за певної температури були отримані температурні залежності енергії

активації електропровідності E_A для $NdCo_{1-x}Ga_xO_3$, $LaCo_{1-x}Ga_xO_3$ (рис. 3). З рисунка 3 видно, що залежності E_A від T для $NdCo_{1-x}Ga_xO_3$, $LaCo_{1-x}Ga_xO_3$ з ($0 \leq x \leq 0.7$) мають максимум, температура якого ($T_{EA, \max}$) відповідає температурі фазового (електронного) переходу напівпровідник-метал. Слід зазначити, що цей перехід здійснюється не стрибком, а поступово. За температур, вищих $T_{EA, \max}$ енергія активації в широкому інтервалі температур зменшується монотонно, що свідчить про поступове збільшення частки металеві фази. Ймовірно, зміна знаку температурного коефіцієнта електропровідності від додатного до від'ємного спостерігатиметься за температури, для якої напівпровідникова фаза повністю перейде в металеву.

У таблиці 2 наведено значення енергії активації електропровідності для $NdCo_{1-x}Ga_xO_3$, $LaCo_{1-x}Ga_xO_3$ за температур 400, 1000 К, $T_{EA, \max}$. Збільшення ступеня заміщення іонів Co^{3+} іонами Ga^{3+} в системах $NdCo_{1-x}Ga_xO_3$, $LaCo_{1-x}Ga_xO_3$ призводить до поступового зсуву температури переходу напівпровідник-метал: від 565 К, 480 К для $NdCoO_3$, $LaCoO_3$ до 755 К, 660 К – для $NdCo_{0.5}Ga_{0.5}O_3$, $LaCo_{0.5}Ga_{0.5}O_3$ відповідно.

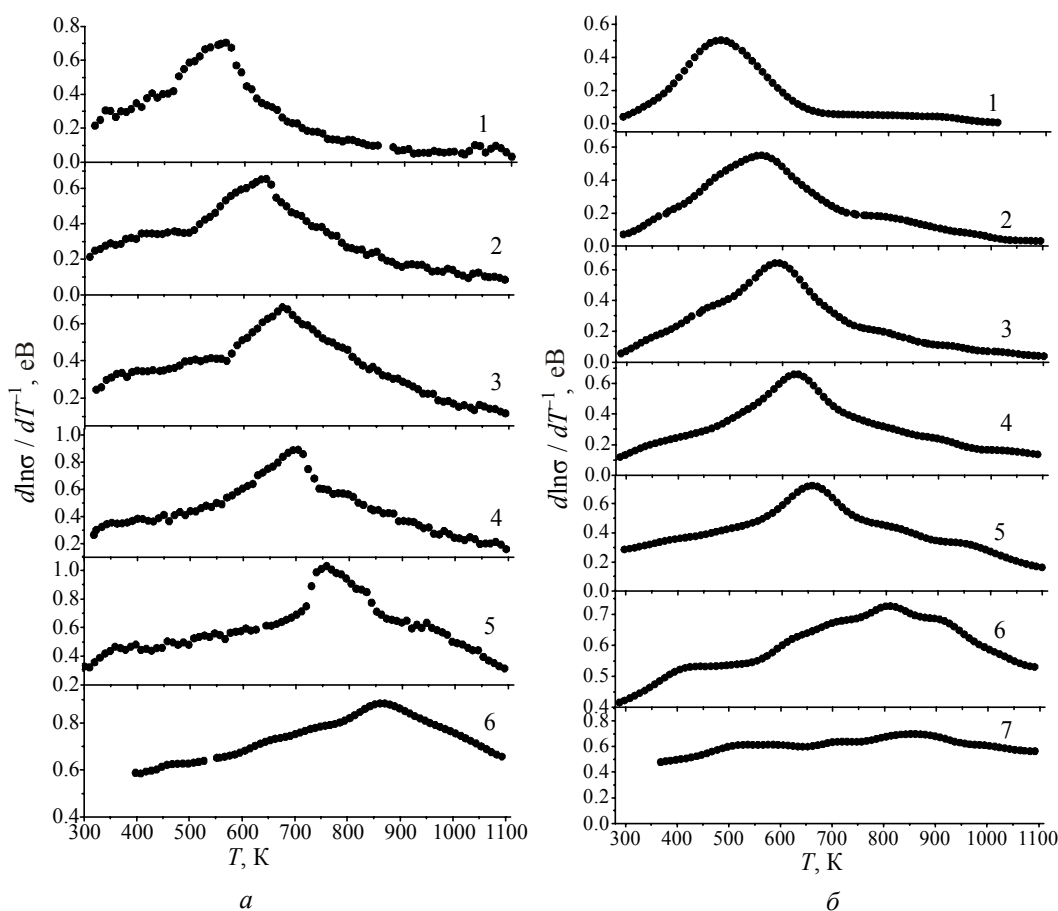


Рис. 3. Енергія активації електропровідності (E_A), розрахована за значеннями похідної $d \ln \sigma / dT^{-1}$, для кобальтитів-галатів $NdCo_{1-x}Ga_xO_3$ (а), $LaCo_{1-x}Ga_xO_3$ (б) для різних значень x :
 а) $x = 0$ (1); 0.1 (2); 0.2 (3); 0.3 (4); 0.5 (5); 0.7 (6);
 б) $x = 0$ (1); 0.15 (2); 0.2 (3); 0.3 (4); 0.5 (5); 0.7 (6); 0.8 (7).

Порівняння даних за енергіями активації, наведених у таблицях 1 і 2, показує, що значення E_{A3} близькі до значень E_A за 1000 К, а значення E_{A2} дещо менші значень $E_{A, \max}$ для відповідних кобальтитів-галатів. Значення E_A за 400 К дещо більші значень E_{A1} . Величини $E_{A, \max}$, $TE_{A, \max}$ відрізняються трохи від даних, наведених у роботі [9].

Результати вимірювання коефіцієнта термоЕРС кобальтитів-галатів неодиму, лантану в інтервалі температур 300 ÷ 1050 К наведено на рис. 2 б, д. Коефіцієнт термоЕРС (S) для кобальтитів-галатів неодиму, лантану з $0 \leq x \leq 0.5$, за температур, трохи вищих за кімнатну, від'ємний, зі збільшенням температури проходить через мінімум, починає зростати, проходить через нуль і досягає максимального значення, після чого знову починає зменшуватися. Наприклад, коефіцієнт термоЕРС $S = -0.170 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$ за 335 К для $NdCoO_3$, і $S = -0.166 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$ за 305 К для $LaCoO_3$ (рис. 2 б, д). Зі збільшенням температури до 396 К, 350 К S набуває мінімального значення ($-0.200 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$), ($-0.207 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$) – для $NdCoO_3$, $LaCoO_3$ відповідно. За подальшого підвищення температури S зростає, проходячи через 0 за 490 К, 435 К, досягає максимального значення за $\approx 560 \text{ К}$ ($S = 0.110 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$), $\approx 500 \text{ К}$ ($S = 0.060 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$) і потім поступово зменшується для $NdCoO_3$, $LaCoO_3$ відповідно. Подібна температурна залежність коефіцієнта термоЕРС для монокристала $LaCoO_3$ наведена і в роботі [10].

Часткове заміщення іонів Co^{3+} іонами Ga^{3+} призводить до поступового збільшення температури, за якої S змінює знак. При цьому спостерігається збільшення максимальної додатної величини S : від $0.110 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$ ($NdCoO_3$), $0.060 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$ ($LaCoO_3$) (рис. 2 б, д) до $0.188 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$ ($NdCo_{0.7}Ga_{0.3}O_3$), $0.100 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$ ($LaCo_{0.7}Ga_{0.3}O_3$), а також збільшення температури, за

якої S має максимальне значення: від 560 К, 500 К для $NdCoO_3$, $LaCoO_3$ до 705 К, 650 К для $NdCo_{0.7}Ga_{0.3}O_3$, $LaCo_{0.7}Ga_{0.3}O_3$ відповідно. При цьому слід зазначити, що для кобальтитів з $0 \leq x \leq 0.3$ температури положення максимуму на залежності S від T практично рівні температурам, за яких спостерігається максимум енергії активації для цих кобальтитів-галатів.

Для обох досліджених систем в області високих температур виявлено ділянки, де задовільно виконується співвідношення $S = C - A \cdot \ln \sigma$, справедливе для напівпровідників з одним типом носіїв струму [11, 12]. На підставі отриманих даних для перескокового механізму електропровідності зроблено оцінку частки іонів $Co^{3+}(y)$, відповідальних за електропровідність, за формулою

$$S = \frac{k}{e} \ln \frac{1-y}{y}, \quad (1)$$

де k – постійна Больцмана, e – елементарний заряд.

Для твердих розчинів $NdCo_{1-x}Ga_xO_3$ із значеннями $x = 0.3$ і 0.5 збільшення температури від 775 К до 1050 К призводить до збільшення частки іонів Co^{3+} , відповідальних за електропровідність, від величин 13 і 15% до 25 і 30% відповідно. Для кобальтитів-галатів лантану $LaCo_{1-x}Ga_xO_3$ збільшення температури від 700 до 1000 К призводить до деякого збільшення частки іонів Co^{3+} , відповідальних за електропровідність: на 5% для $LaCoO_3$ і на 9, 11, 12 % для зразків з $x = 0.15, 0.20, 0.30$ відповідно.

Отримані дані показують, що не всі іони кобальту Co^{3+} у твердих розчинах кобальтитів-галатів неодиму, лантану – донори носіїв струму (електронів, дірок), і за температур порядку 1000 К такими є не більше 40% (для $NdCo_{1-x}Ga_xO_3$), 45% (для $LaCo_{1-x}Ga_xO_3$) від загальної кількості іонів у відповідних твердих розчинах.

За наслідками вимірювання питомої електропровідності σ і коефіцієнта термоЕРС S було розраховано значення фактора потужності P за формулою

$$P = S^2 \cdot \sigma. \quad (2)$$

Температурні залежності фактора потужності показано на рис. 2 в, е. Видно, що зі збільшенням температури фактор потужності спочатку збільшується, досягає максимуму, а потім зменшується. Слід зазначити, що для досліджених кобальтитів-галатів зі збільшенням ступеня заміщення іонів Co^{3+} іонами Ga^{3+} максимальне значення фактора потужності спочатку збільшується, досягає максимального значення за $x = 0.2$ ($P = 74$ мкВт / (К²·м) для $NdCo_{0.8}Ga_{0.2}O_3$ (рис. 2 в) і $P = 40$ мкВт / (К²·м) для $LaCo_{0.8}Ga_{0.2}O_3$ (рис. 2 е)) і потім зменшується. Також зі збільшенням ступеня заміщення x збільшується і температура, за якої досягається максимальне значення фактора потужності: від 680 К, 600 К для $NdCoO_3$, $LaCoO_3$ до 980 К, 840 К для $NdCo_{0.5}Ga_{0.5}O_3$, $LaCo_{0.7}Ga_{0.3}O_3$ відповідно (рис. 2 в, е). Величина фактора потужності твердого розчину $LaCo_{0.5}Ga_{0.5}O_3$ у всьому дослідженому інтервалі температур зростає, не досягаючи максимального значення. Значення фактора потужності, отримані для зразків $NdCo_{0.8}Ga_{0.2}O_3$, $LaCo_{0.8}Ga_{0.2}O_3$, значно вище, ніж для зразків $LaCo_{0.8}Ti_{0.2}O_{2.86}$, $LaCo_{0.8}Ni_{0.2}O_{2.95}$ ($P = 28.2$ і 9.5 мкВт / (К²·м), що рекомендуються авторами роботи [12] для практичного використання, внаслідок чого зазначені тверді розчини можна розглядати як перспективні оксидні термоелектричні матеріали.

Отримані у пропонованій роботі дані можуть бути використані для створення нових функціональних оксидних матеріалів із заданим комплексом властивостей, призначених для виготовлення різних пристроїв електронної техніки.

Висновки

Показано, що температурна залежність коефіцієнта термоЕРС (S) має складний характер. Наприклад, за кімнатної температури в обох досліджених системах за $0 \leq x \leq 0.3$ S має від'ємні

значення. Зі збільшенням температури S зростає, проходить через нуль за 435–530 К ($LaCo_{1-x}Ga_xO_3$) або 490–540 К ($NdCo_{1-x}Ga_xO_3$), досягає максимальних значень за 560–650 К ($LaCo_{1-x}Ga_xO_3$) або 560–705 К ($NdCo_{1-x}Ga_xO_3$) і потім зменшується. Показано, що залежність питомої електропровідності (σ) від температури для зразків з малими значеннями x має S -подібний характер, причому для низки зразків за високих температур зафіксований перехід від напівпровідникового до металевого типу провідності. Розраховано величини енергії активації електропровідності (E) для різних температурних інтервалів, проаналізовано залежність E від температури і складу твердого розчину (величини x). Для обох досліджених систем в області високих температур виявлено ділянки, де задовільно виконується співвідношення $S = C - A \cdot \ln \sigma$, справедливе для напівпровідників з одним типом носіїв струму. На підставі отриманих даних для перескокового механізму електропровідності оцінено частку іонів Co^{3+} , відповідальних за електропровідність. На підставі розрахованих значень факторів потужності (P) показано, що кобальтити $NdCo_{0.8}Ga_{0.2}O_3$, $LaCo_{0.8}Ga_{0.2}O_3$ – перспективні оксидні термоелектричні матеріали.

Література

1. Пальгуев С.Ф., Гильдерман В.К., Земцов В.И. Высокотемпературные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств. – М.: Наука, 1990. – 198 с.
2. Вашук В.В. Синтез и физико-химические свойства соединений с перовскитной и перовскитоподобной структурой на основе оксидов кобальта и никеля: Дис. д-ра хим. наук: 02.00.04. – Минск, 2000. – 310 с.
3. Viswanathan B. Solid State and Catalytic Properties of Rare Earth Cobaltites – New Generation Catalysts // J. Sci. IND. Res. – 1984. – Vol. 4. – № 3. – P. 156-163.
4. Хартон В.В., Наумович Е.Н., Жук П.П. Физико-химические и электрохимические свойства электродных материалов $Ln(Sr)CoO_3$ // Электрохимия. – 1992. – Т. 28. – № 12. – С. 1693-1702.
5. Jakobs S., Hartung R., Mobius H.-H., Wilke M. Sauerstoffelectroden aus Mischoxiden mit Zirkondioxid und Cobaltaten der seltenen Erden // Rev. Chim. Miner. – 1980. – Vol. 17. – № 4. – P. 283-298.
6. Kharton V.V., Yaremchenko A.A., Naumovich E.N. Research on the electrochemistry of oxygen ion conductors in the former Soviet Union. II. Perovskite-related oxides // J. Solid State Electrochem. – 1999. – Vol. 3. – P. 303-326.
7. Rao C.N.R., Md. Motin Seikh, Chandrabhas Narayana. Spin-State Transition in $LaCoO_3$ and Related Materials // Top. Curr. Chem. – Berlin: Springer-Verlag, 2004. – Vol. 234. – P. 1-21.
8. Knižek K. Structural anomalies associated with the electronic and spin transitions in $LaCoO_3$ // The European Phys. Jour. B. – 2005. – Vol. 47. – № 2. – P. 213-220.
9. Yamaguchi S., Okimoto Y., Tokura Y. Bandwidth dependence of insulator-metal transitions in perovskite cobalt oxides // Phys. Rev. B. – 1996. Vol. 54. – № 16 – P. R11022-R11025.
10. Dordor P. Electrical properties of lead-doped $LaCoO_3$ single crystal // Phys. Status Solidi. – 1986. – Vol. 93 A. – № 1. – P. 321-329.
11. Метфессель З., Маттис Д. Магнитные полупроводники. – М.: Мир, 1972. – 405 с.
12. Robert R., Bocher L., Trottmann M., Reller A., Weidenkaff A. Synthesis and high-temperature thermoelectric properties of Ni and Ti substituted $LaCoO_3$ // J. Solid State Chem. – Vol. 179. – 2006. – P. 3893.

Надійшла до редакції 10.02.09.