

УДК 621.785.36+537.621.4+546.73+54-165

А. А. Затюпо, аспирант (БГТУ);

Л. А. Башкиров, доктор химических наук, профессор (БГТУ);

Г. С. Петров, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);

Н. Н. Лубинский, кандидат химических наук, преподаватель (КИИ МЧС Республики Беларусь)

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ТЕРМО-ЭДС КОБАЛЬТИТОВ-ГАЛЛАТОВ САМАРИЯ $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$

Керамическим методом получены образцы кобальтитов-галлатов самария $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$. Определены параметры их кристаллической решетки. В интервале температур 300–1050 К на воздухе исследованы температурные зависимости электропроводности и термо-ЭДС. Установлено, что в твердых растворах $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ увеличение степени замещения ионов Co^{3+} ионами Ga^{3+} приводит к значительному уменьшению удельной электропроводности: от 27 См/см для SmCoO_3 до 0,16 См/см для твердого раствора с $x = 0,5$ (при $T = 850$ К). Температурные зависимости коэффициента термо-ЭДС показывают, что все образцы $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ являются полупроводниками p -типа. Установлено, что образец $\text{SmCo}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{O}_3$ имеет высокое значение коэффициента термо-ЭДС (3000 мкВ/К) при температуре 650 К.

By means of a ceramic method the samples of samarium cobaltites-gallates were prepared. Parameters of their crystal lattice were determined. Temperature dependencies of electrical conduction and thermo-EMF were investigated in air at 300–1050 K. It is found that in $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ solid solutions increase of substitution degree of Co^{3+} ions by Ga^{3+} ions leads to the essential decrease of conductivity: from 27 S/cm for SmCoO_3 to 0,16 S/cm for solid solution with $x = 0,5$ (at $T = 850$ K). Temperature dependencies of the thermo-EMF coefficient show that all the $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ samples were semiconductors of p -type. It is stated that the $\text{SmCo}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{O}_3$ sample had a high thermo-EMF coefficient value (3000 $\mu\text{V/K}$) at 650 K.

Введение. В настоящее время по-прежнему сохраняется высокий интерес к кобальтитам редкоземельных элементов со структурой перовскита, обладающих богатым набором свойств, часть которых присуща только им. Среди этих свойств выделяются гигантское магнитосопротивление, аномалии магнитной восприимчивости, термо-ЭДС, теплового расширения кристаллической решетки, а также переходы металл – полупроводник. Интерес к данным соединениям обусловлен возможностью их практического применения в качестве катализаторов, кислородных мембран, сенсоров газов, элементов твердотельных источников питания и других устройств [1]. Причем за основные особенности магнитных, электрических и структурных свойств редкоземельных кобальтитов ответственна конкуренция низкоспинового (LS) – $t_{2g}^6 e_g^0$, $S = 0$, $\mu_{\text{эф}} = 0$, высокоспинового (HS) – $t_{2g}^4 e_g^2$, $S = 2$, $\mu_{\text{эф}} = 4,9\mu_B$ и промежуточнospинового (IS) – $t_{2g}^5 e_g^1$, $S = 1$, $\mu_{\text{эф}} = 2,83\mu_B$ состояний $3d^6$ -электронов ионов кобальта Co^{3+} [2]. Галлаты, благодаря структуре перовскита, толерантны к различного рода замещениям, также представляют интерес для экспериментов и поиска новых материалов, перспективных для практических применений в различных областях науки и техники [3]. Связь носителей электрического заряда и возбуждений кристаллической решетки влияет на электронные свойства оксидных соединений со структурой перовскита, включающих купраты,

манганиты и кобальтиты [4]. Наиболее изученным представителем семейства редкоземельных кобальтитов в настоящее время является LaCoO_3 . Известно, что свойства соединений со структурой перовскита значительно изменяются при замене лантана другим редкоземельным элементом с меньшим ионным радиусом. При этом наблюдается постепенное смещение спинового перехода ионов Co^{3+} из LS-состояния в IS- и/или HS-состояние в сторону более высоких температур. Однако нами [5] и другими авторами [6] установлено, что такое смещение спинового перехода ионов кобальта Co^{3+} наблюдается и в двойных системах $\text{NdCoO}_3 - \text{NdGaO}_3$, $\text{LaCoO}_3 - \text{LaGaO}_3$, в которых частичное замещение ионов Co^{3+} ионами Ga^{3+} приводит к увеличению параметров кристаллической решетки типа перовскита. В связи с этим можно ожидать, что в двойной системе $\text{SmCoO}_3 - \text{SmGaO}_3$ подобный переход ионов Co^{3+} из низкоспинового в промежуточно- и высокоспиновое состояние также будет смещаться в сторону более высоких температур при увеличении степени замещения ионов Co^{3+} ионами Ga^{3+} .

В связи с этим целью данной работы является изучение влияния изовалентного замещения в SmCoO_3 парамагнитных ионов Co^{3+} с частично заполненной $3d$ -оболочкой диамагнитными ионами Ga^{3+} с полностью заполненной $3d$ -оболочкой на электропроводность и термо-ЭДС образующихся твердых растворов $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$.

Методика эксперимента. Кобальтиты-галлаты самария $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1,0$) получали керамическим методом из оксидов самария, кобальта (Co_3O_4), галлия. Все реактивы имели квалификацию «х.ч.». Сначала при синтезе кобальтитов-галлатов $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ использовали порошок реактивного оксида самария без предварительной термообработки (образцы серии А). Однако рентгенофазовый анализ такого порошка оксида самария показал, что он в основном состоит из фазы $\text{Sm}(\text{OH})_3$, фазы $\text{B-Sm}_2\text{O}_3$ с моноклинной структурой, а также фазы $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. В связи с этим были также получены образцы кобальтитов-галлатов самария $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0$) с использованием реактивного порошка оксида самария, обожженного на воздухе при температуре 1273 К в течение 2 ч (образцы серии Б). Порошки исходных оксидов, взятых в заданных молярных соотношениях, смешивали и мололи в планетарной мельнице «Pulverizette 6» с добавлением этанола. Полученную шихту с добавлением этанола прессовали под давлением 50–75 МПа в таблетки диаметром 25 мм и высотой 5–7 мм и затем отжигали при 1523 К на воздухе в течение 5 ч. После предварительного обжига таблетки дробили, перемалывали, прессовали в бруски длиной 30 мм и сечением $5 \times 5 \text{ мм}^2$, которые отжигали при температуре 1523 К на воздухе в течение 5 ч.

Рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре D8 ADVANCED с использованием CuK_α -излучения. Параметры кристаллической структуры исследованных кобальтитов-галлатов самария определяли при помощи рентгеноструктурного табличного процессора RTP и данных картотеки международного центра дифракционных данных (ICDD JCPDS).

Электропроводность полученных керамических образцов кобальтитов-галлатов самария измеряли на постоянном токе на воздухе в интервале температур 300–1050 К четырехконтактным методом с использованием серебряных электродов, нанесенных тонким слоем на торцевые поверхности образцов размером $5 \times 5 \times 4 \text{ мм}$ путем вжигания серебряной пасты.

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

Результаты и их обсуждение. Анализ полученных рентгенограмм для образцов кобальтитов-галлатов самария серии А (рис. 1) показывает, что при увеличении степени замещения x ионов Co^{3+} ионами Ga^{3+} от 0 до 0,9 все рентгеновские линии фазы со структурой перовскита

$\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ постепенно смещаются в сторону меньших углов 2θ . Это свидетельствует о том, что в указанном интервале x образуется непрерывный ряд твердых растворов $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ со структурой орторомбически искаженного перовскита. Однако образцы $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ с $0,2 \leq x \leq 0,5$, кроме основной фазы твердых растворов $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ со структурой орторомбически искаженного перовскита, параметры кристаллической решетки a, b, c которых в зависимости от степени замещения x изменяются линейно, содержали также в небольшом количестве фазу $\text{Sm}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$. Образцы $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ с $0,5 < x \leq 0,9$, кроме фаз $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$, $\text{Sm}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$, содержали также фазу $\text{Sm}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ со структурой граната, количество которой при увеличении x до 0,9 постепенно увеличивалось, и образец с $x = 1,0$ в основном состоял из фаз $\text{Sm}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, $\text{Sm}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ и в небольших количествах фазы SmGaO_3 со структурой перовскита и оксида Ga_2O_3 .

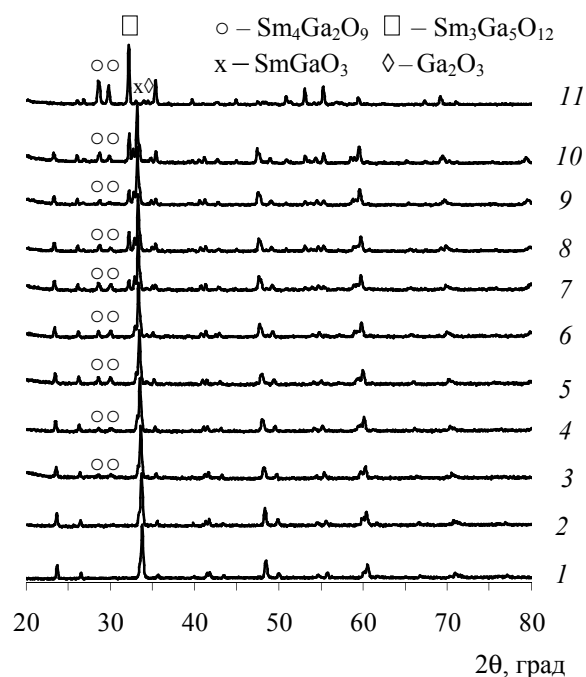


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов системы $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ серии А при различных значениях x :

1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,2; 4 – 0,3; 5 – 0,4; 6 – 0,5; 7 – 0,6; 8 – 0,7; 9 – 0,8; 10 – 0,9; 11 – 1,0

Анализ рентгенограмм образцов серии Б показал, что они практически идентичны рентгенограммам образцов серии А при $x = 0; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0$. Параметры кристаллической решетки a, b, c твердых растворов $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ со структурой перовскита этих образцов отличаются незначительно от значений для образцов серии А при $x = 0; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0$. Однако степень орторомбического

искажения кристаллической решетки перовскита образцов $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ серии Б при одинаковом значении x несколько меньше, чем образцов серии А. Очевидно, это связано с тем, что образцы серии А, приготовленные из исходного реактивного порошка «оксида самария», содержат небольшой избыток оксида кобальта (табл. 1).

Для кобальтита самария SmCoO_3 серии А параметры кристаллической решетки a , b , c хорошо согласуются с литературными данными [7]. Увеличение степени замещения x до 0,9 для образцов $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ серии А приводит также к постепенному увеличению степени орторомбического искажения структуры перовскита: от значения 1,234 для SmCoO_3 до 2,289 для $\text{SmCo}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{O}_3$.

Температурные зависимости удельной электропроводности (σ) образцов кобальтитов-галлатов самария $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ серии А, Б приведены на рис. 2, 3.

Результаты измерения удельной электропроводности (σ) образцов кобальтитов-галлатов самария $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ серии А, Б показывают, что увеличение степени замещения x в SmCoO_3 ионов Co^{3+} с частично заполненной $3d$ -оболочкой ионами Ga^{3+} с полностью заполненной $3d$ -оболочкой приводит к постепенному уменьшению удельной электропроводности. Например, при температуре 850 К удельная электропроводность исследованных образцов $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ серии А уменьшается от значения $\sigma = 23 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ для SmCoO_3 до 0,45; 0,21; 0,16 $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$ для образцов с $x = 0,3$; 0,4; 0,5 соответственно (рис. 2).

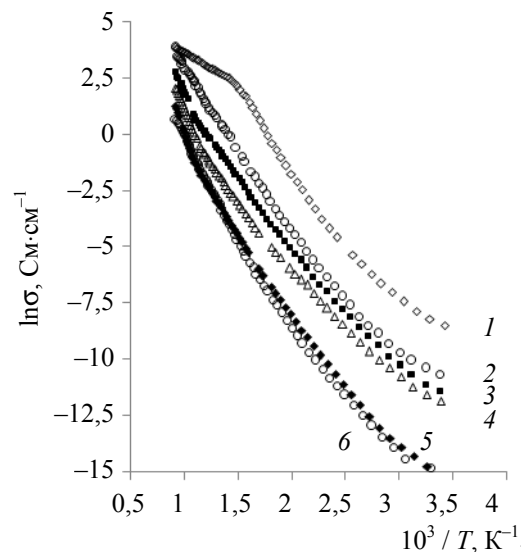


Рис. 2. Зависимость $\ln\sigma$ от T^{-1} для образцов $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ серии А при различных значениях x : 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,2; 4 – 0,3; 5 – 0,4; 6 – 0,5

Удельная электропроводность при 850 К образцов $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ серии Б при увеличении степени замещения ионов Co^{3+} ионами Ga^{3+} также постепенно уменьшается от значения $\sigma = 52,13 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ для SmCoO_3 до 0,27 $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$ для образца с $x = 0,5$ (рис. 3).

Такое значительное уменьшение удельной электропроводности образцов кобальтитов-галлатов самария $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ при увеличении степени замещения x ионов Co^{3+} ионами Ga^{3+} , можно объяснить перескоковым (поляронным) механизмом электропроводности.

Таблица 1

Параметры кристаллической решетки a , b , c , объем элементарной ячейки V и степень орторомбического искажения (ϵ) кристаллической решетки образцов серии А, Б кобальтитов-галлатов $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$

Степень замещения x	Образцы серии А					Образцы серии Б				
	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³	$\epsilon = \frac{b-a}{a} \cdot 10^2$	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³	$\epsilon = \frac{b-a}{a} \cdot 10^2$
0	5,2847	5,3499	7,4971	211,963	1,234	5,2901	5,3454	7,4924	211,869	1,045
0,1	5,3030	5,3589	7,5105	213,435	1,054	–	–	–	–	–
0,2	5,3074	5,3812	7,5270	214,976	1,391	–	–	–	–	–
0,3	5,3172	5,3992	7,5586	216,992	1,542	5,3083	5,3772	7,5304	214,946	1,298
0,4	5,3284	5,4137	7,5719	218,425	1,600	–	–	–	–	–
0,5	5,3385	5,4340	7,5895	220,167	1,789	5,3434	5,4251	7,5523	218,930	1,529
0,6	5,3445	5,4443	7,5977	221,074	1,867	–	–	–	–	–
0,7	5,3467	5,4521	7,5886	221,214	1,971	5,3432	5,4537	7,5955	221,335	2,068
0,8	5,3508	5,4664	7,6094	222,572	2,160	–	–	–	–	–
0,9	5,3566	5,4792	7,6265	223,837	2,289	–	–	–	–	–

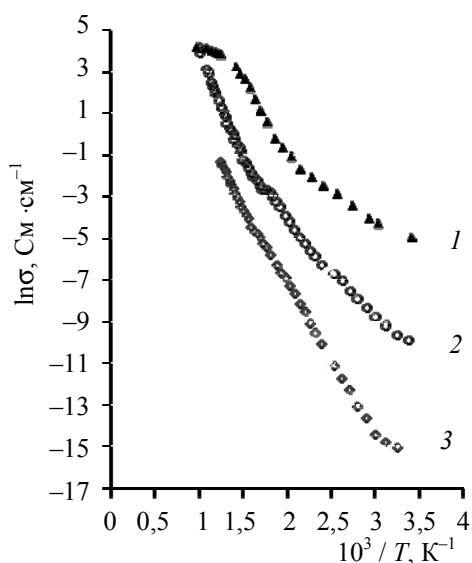


Рис. 3. Зависимость $\ln\sigma$ от T^{-1} для образцов $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ серии Б при различных значениях x : 1 – 0; 2 – 0,3; 3 – 0,5

При замещении некоторой доли ионов Co^{3+} ионами Ga^{3+} происходит «электрический обрыв» ряда $(\text{Co}^{3+} \cdot e) + \text{Co}^{3+} + \dots + \text{Co}^{3+}$, по которому перемещается электрон (полярон малого радиуса) от комплекса $(\text{Co}^{3+} \cdot e)$, образованного на границе кобальтит-галлат самария – отрицательный электрод, к соседнему иону Co^{3+} и далее к другим ионам Co^{3+} этого ряда, который обрывается на ионе Ga^{3+} , в результате чего и происходит уменьшение электропроводности.

При этом аномалия на зависимости $\ln\sigma$ от T^{-1} в области высоких температур для SmCoO_3 серии Б (рис. 3, кривая 1), обусловленная переходом в стадию завершения протекания (в области промежуточных температур) размытого фазового перехода полупроводник – металл и спинового перехода ионов Co^{3+} , вероятно, постепенно с увеличением степени замещения x ионов Co^{3+} ионами Ga^{3+} смещается в сторону температур выше 1100 К. Поэтому для образцов $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ при $x = 0,3; 0,5$ эта аномалия в области температур 900–1100 К отсутствует.

Значения энергии активации электропроводности образцов $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ серии А ($0 \leq x \leq 0,5$), определенные по линейным участкам зависимостей $\ln\sigma$ от T^{-1} (рис. 2) в области низких (E_{A1}) и промежуточных (E_{A2}) температур, приведены в табл. 2.

Анализ данных табл. 2 показывает, что увеличение степени замещения x приводит к постепенному уменьшению величины энергии активации E_{A1} : от 0,35 эВ для SmCoO_3 до 0,23 эВ для $\text{SmCo}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{O}_3$. Величина энергии активации E_{A2} также постепенно уменьшается: от 0,65 эВ для SmCoO_3 до 0,50 эВ для $x = 0,3$ при увеличении степени замещения x .

Таблица 2

Значения энергии активации электропроводности (E_A) в области низких, промежуточных, высоких температур (E_{A1}, E_{A2}, E_{A3} соответственно) для образцов $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ серии А

x	E_{A1} , эВ	ΔT_1 , К	E_{A2} , эВ	ΔT_2 , К	E_{A3} , эВ	ΔT_3 , К
0	0,35	305–390	0,65	410–630	0,25	670–1075
0,1	0,33	310–380	0,61	400–1080	–	–
0,2	0,31	300–360	0,53	370–840	–	–
0,3	0,30	300–380	0,50	390–780	–	–
0,4	0,32	310–340	0,59	370–780	–	–
0,5	0,23	290–340	0,52	360–610	–	–

Для образца SmCoO_3 серии Б энергия активации электропроводности, рассчитанная по линейному участку зависимости $\ln\sigma$ от T^{-1} для интервала температур 480–700 К, равна 0,68 эВ, а для образца $\text{SmCo}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{O}_3$ для более протяженного интервала температур 300–800 К (рис. 3, кривая 3) она равняется 0,63 эВ.

Были также получены температурные зависимости энергии активации электропроводности (E_A), рассчитанные по значениям производной $d\ln\sigma / dT^{-1}$ для SmCoO_3 серии А и Б при различных температурах (рис. 4).

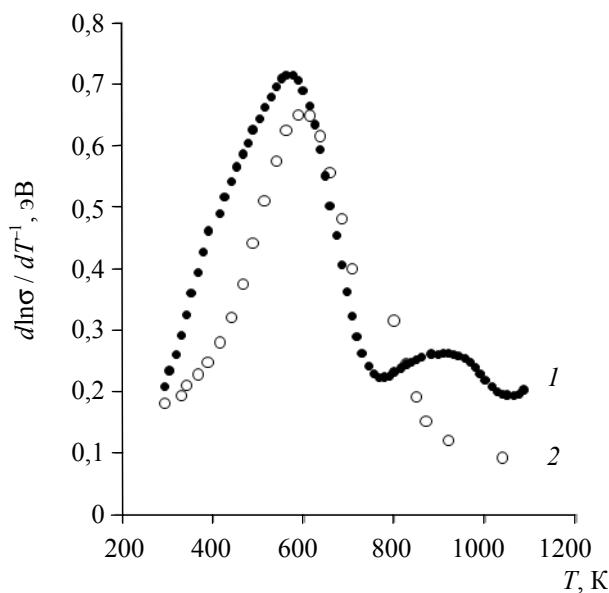


Рис. 4. Температурная зависимость энергии активации электропроводности (E_A), рассчитанная по значениям производной $d\ln\sigma / dT^{-1}$ для SmCoO_3 серии А (1) и SmCoO_3 серии Б (2)

Полученные температурные зависимости энергии активации электропроводности для кобальтита самария аналогичны зависимостям, приведенным в работе [8]. Так, для SmCoO_3 в интер-

вале температур 100–800 К максимальное значение энергии активации электропроводности равно 0,95 эВ и отвечает температуре 640 К. В настоящей работе получено, что для SmCoO_3 серии А максимум на зависимостях E_A от T расположен при температуре 575 К, при кото-

рой $E_{A\text{макс}} = 0,72$ эВ, а для SmCoO_3 серии Б $E_{A\text{макс}} = 0,65$ эВ при $T_{E_{A\text{макс}}} = 610$ К.

Температурные зависимости коэффициента термо-ЭДС (S) образцов кобальтитов-галлатов самария $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ серий А и Б приведены на рис. 5, 6 соответственно.

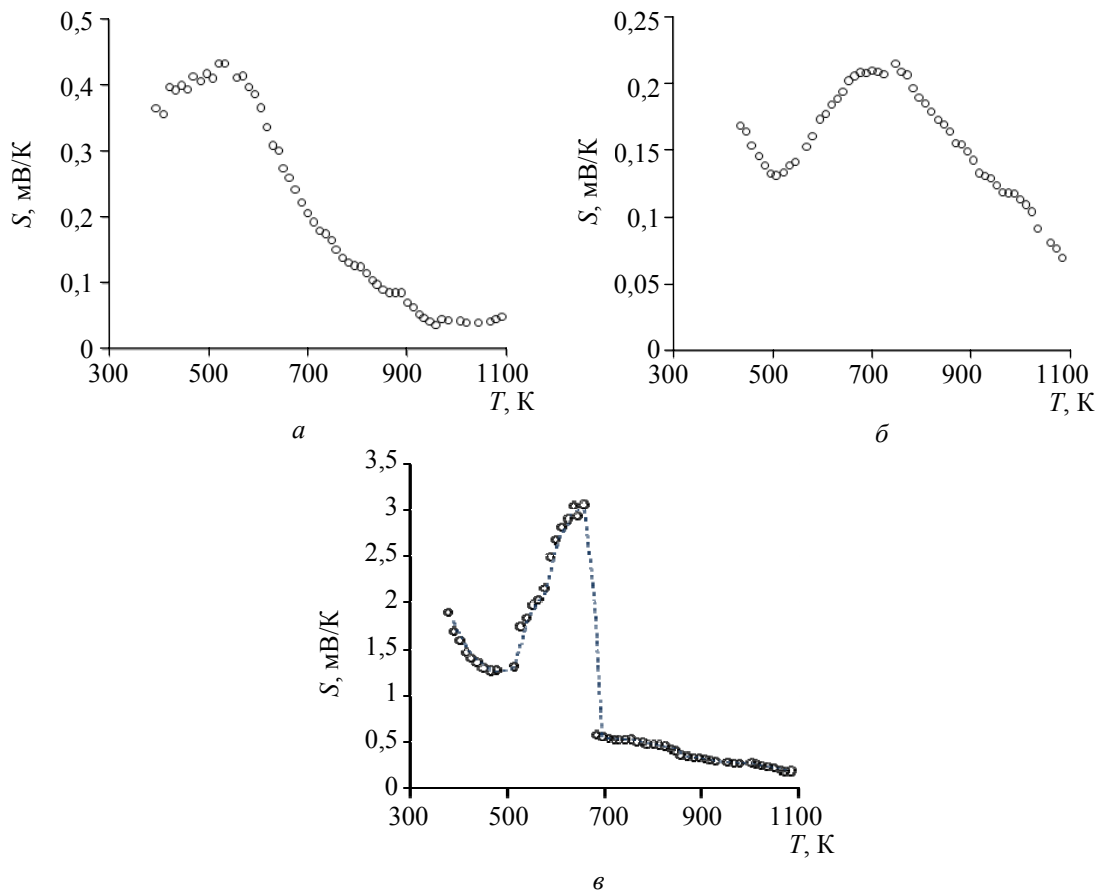


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента термо-ЭДС образцов кобальтитов-галлатов $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ серии А при различной степени замещения x : $a - 0,2$; $b - 0,3$; $v - 0,5$

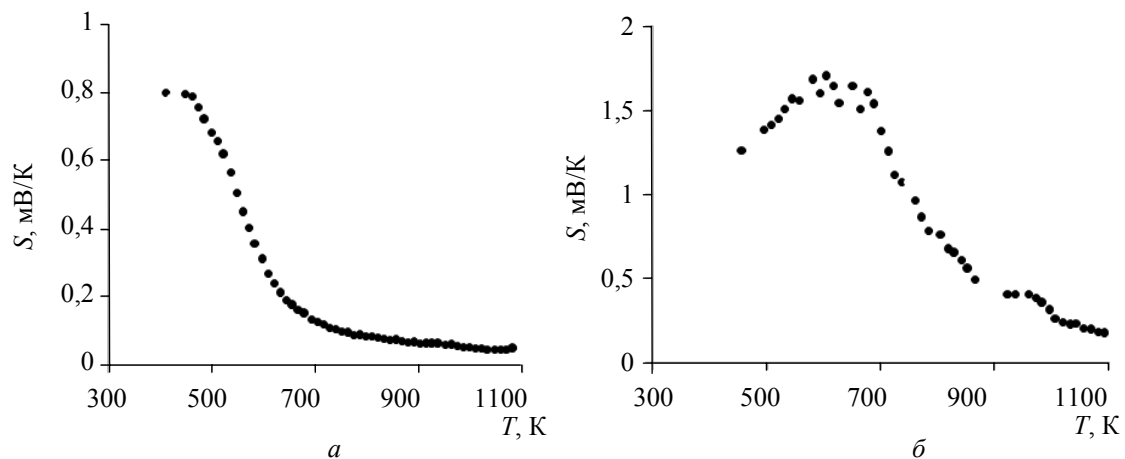


Рис. 6. Температурная зависимость коэффициента термо-ЭДС образцов кобальтитов-галлатов $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ серии Б при различной степени замещения x : $a - 0$; $b - 0,5$

Представленные температурные зависимости коэффициента термо-ЭДС показывают, что электропроводность всех исследованных образцов $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ является полупроводниковой электропроводностью p -типа.

Коэффициент термо-ЭДС образцов $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ серии А при повышении температуры от 350–400 до 1100 К сначала увеличивается, достигает максимального значения и затем уменьшается. При этом частичное замещение ионов Co^{3+} ионами Ga^{3+} приводит к смещению положения такого максимума в сторону более высоких температур. Для образцов серии А при $x = 0,2; 0,3; 0,5$ максимум коэффициента термо-ЭДС расположен при температурах 550, 680, 650 К соответственно (рис. 5). Коэффициент термо-ЭДС образца SmCoO_3 серии Б (рис. 6, а) при увеличении температуры от 400 до 700 К уменьшается почти на порядок, и при дальнейшем увеличении температуры до 1100 К изменяется незначительно, что соответствует данным, приведенным в работе [9].

Температурные зависимости термо-ЭДС образца SmCoO_3 серии Б, полученные при нагревании и охлаждении, были одинаковыми, но несколько смещены друг от друга. Следует отметить, что величина 3000 мкВ/К коэффициента термо-ЭДС образца $\text{SmCo}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{O}_3$ серии А (рис. 5, в) при температуре 650 К является наибольшей среди приведенных в литературе [9] величин коэффициента термо-ЭДС кобальтитов редкоземельных элементов со структурой перовскита.

Заключение. Установлено, что в двойной системе $\text{SmCoO}_3 - \text{SmGaO}_3$ практически однофазные твердые растворы $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ получают лишь при значениях $0 \leq x \leq 0,5$. При значениях $x > 0,5$ образцы $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ содержат также фазу $\text{Sm}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ с кристаллической структурой граната.

Установлено, что аномалия на температурной зависимости электропроводности $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$, обусловленная присутствием в интервале температур 550–950 К размытого фазового перехода полупроводник – металл, постепенно уменьшается с увеличением содержания ионов галлия, и при $x > 0,5$ она практически отсутствует. Были рассчитаны энергии активации электропроводности для SmCoO_3 серии А и Б по тангенсу угла наклона трех линейных участков зависимости от T^{-1} для областей низких, промежуточных и высоких температур соответственно ($E_{A_1}, E_{A_2}, E_{A_3}$ соответственно) и по значениям производной $d \ln \sigma / dT^{-1}$ при различных температурах (E_A). Полученные значения для кобальтита самария согласуются с литературными данными.

Коэффициент термо-ЭДС (S) для $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ в исследованном интервале температур 400–1100 К имеет положительный знак. Для большинства образцов $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ увеличение температуры до 650–700 К приводит к увеличению коэффициента термо-ЭДС, и при дальнейшем росте температуры наблюдается его плавное уменьшение. При этом следует отметить, что величина коэффициента термо-ЭДС образца $\text{SmCo}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{O}_3$ при температуре 650 К равна 3000 мкВ/К и является наибольшей среди приводимых в литературе величин коэффициента термо-ЭДС кобальтитов редкоземельных элементов со структурой перовскита.

Работа выполнена в рамках задания № 47 ГКПНИ «Химические материалы и реагенты».

Литература

1. Низкотемпературное магнитное поведение редкоземельных кобальтитов GdCoO_3 и SmCoO_3 / Н. Б. Иванова [и др.] // Физика твердого тела. – 2007. – № 11. – С. 2027–2032.
2. Особенности спинового, зарядового и орбитального упорядочений в кобальтитах / Н. Б. Иванова [и др.] // Успехи физических наук. – 2009. – Т. 179, № 8. – С. 837–860.
3. Чежина, Н. В. Магнитное разбавление в системе $\text{La}(\text{Sr})\text{CoO}_3 - \text{LaGaO}_3$ / Н. В. Чежина, Э. В. Жарикова, М. Н. Князев // Журнал общей химии. – 2010. – Т. 80, № 12. – С. 1937–1942.
4. The spin states of cobalt ions and thermo-EMF in erbium and holmium cobaltites / V. F. Khirnyi [et al.] // Functional materials. – 2009. – Vol. 16, No. 2. – P. 150–154.
5. Лубинский, Н. Н. Физико-химические свойства твердых растворов кобальтитов-галлатов лантана, неодима со структурой перовскита: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. – Минск, 2009. – 182 л.
6. Kyömen, T. Negative cooperative effect on the spin-state excitation in LaCoO_3 / Т. Kyömen, Y. Asaka, M. Itoh // Phys. Rev. B. – 2003. – Vol. 67, No. 1. – P. 144424-1–144424-6.
7. Портной, К. И. Кислородные соединения редкоземельных элементов / К. И. Портной, Н. И. Тимофеева. – М.: Металлургия, 1986. – 480 с.
8. Yamaguchi, S. Bandwidth dependence of insulator-metal transitions in perovskite cobalt oxides / S. Yamaguchi, Y. Okamoto, Y. Tokura // Phys. Rev. B. – 1996. – Vol. 54, No. 16. – P. 11022–11025.
9. Structural anomalies associated with the electronic and spin transitions in LaCoO_3 / K. Knížek [et al.] // The European Phys. Jour. B. – 2005. – Vol. 47, No. 2. – P. 213–220.

Поступила 28.02.2011