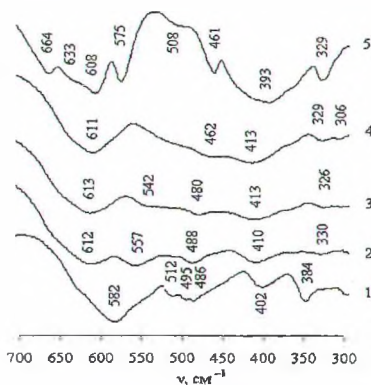


## ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ, ИК-СПЕКТРЫ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КОБАЛЬТИТОВ-ГАЛЛАТОВ САМАРИЯ $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$

Кобальтиты редкоземельных элементов и твердые растворы на их основе со структурой перовскита обладают особыми магнитными, электрическими, электрохимическими, каталитическими и сенсорными свойствами и являются перспективными материалами для практического использования в различных областях науки и техники. Их физико-химические свойства в значительной степени определяются спиновым переходом ионов  $\text{Co}^{3+}$  из низкоспинового ( $t_{2g}^6 e_g^0$ ,  $S=0$ ) и промежуточно- ( $t_{2g}^5 e_g^1$ ,  $S=1$ ) и высокоспинового состояния ( $t_{2g}^4 e_g^2$ ,  $S=2$ ).

Кроме того, для данных кобальтитов имеет место фазовый переход типа полупроводник – металл, протекающий в довольно широком интервале температур [1]. В работе [2, 3] изучены кристаллическая структура, магнитные и электрические свойства твердых растворов кобальтитов-галлатов двойных систем  $\text{NdCoO}_3$ – $\text{NdGaO}_3$ ,  $\text{LaCoO}_3$ – $\text{LaGaO}_3$ .



$x = 0$  (1); 0.3 (2); 0.5 (3); 0.7 (4); 1.0 (5)

Рисунок 1 – ИК-спектры образцов системы  $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$

Установлено, что в этих системах увеличение степени замещения парамагнитных ионов  $\text{Co}^{3+}$  диамагнитными ионами  $\text{Ga}^{3+}$  приводит к уменьшению аномального поведения температурных зависимостей электропроводности и термического расширения и для образцов

для  $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ ,  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  при  $x > 0,5$  аномалии практически отсутствуют. В связи с этим целью настоящей работы является изучение ИК-спектров, термического расширения и электропроводности кобальтитов-галлатов самария двойной системы  $\text{SmCoO}_3$ – $\text{SmGaO}_3$ , в которой наблюдается магнитное разбавление ионов  $\text{Co}^{3+}$  диамагнитными ионами  $\text{Ga}^{3+}$ .

Кобальтиты-галлаты самария  $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  ( $x = 0, 0,3, 0,5, 0,7$ , 1) получали керамическим методом (на воздухе при 1523 К) из оксидов самария, кобальта ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), галлия.

ИК-спектры синтезированных соединений записывали в интервале волновых чисел 350–900  $\text{см}^{-1}$  на ИК-Фурье спектрометре NEXUS фирмы THERMO NICOLET. Электропроводность полученных керамических образцов кобальтитов-галлатов самария измеряли на постоянном токе на воздухе в интервале температур 300–1050 К четырехконтактным методом с использованием серебряных контактов.

Термическое расширение керамических образцов исследовали на воздухе в интервале температур 300–1100 К при помощи кварцевого dilatометра в динамическом (скорость нагрева и охлаждения 3–5  $\text{К}\cdot\text{мин}^{-1}$ ) режиме.

Анализ ИК-спектров (рисунок 1) образцов кобальтитов-галлатов самария  $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  показывает, что полученный ИК-спектр для  $\text{SmCoO}_3$  хорошо согласуется с литературными данными. Он имеет одну полосу поглощения ( $\nu_s = 583 \text{ см}^{-1}$ ), обусловленную валентными колебаниями связей  $\text{Co}-\text{O}$ , которая при замещении 30% ( $x=0,3$ ) ионов  $\text{Co}^{3+}$  ионами  $\text{Ga}^{3+}$  разделяется на две ( $\nu_{s-h}$  и  $\nu_{s-l}$ ) (рисунок 2, кривая 2), обусловленные валентными колебаниями связей  $\text{Co}_I-\text{O}$  и  $\text{Co}_{II}-\text{O}$  соответственно. Значения волновых чисел  $\nu_{s-h}$  и  $\nu_{s-l}$ , которые равны соответственно 612 и 557  $\text{см}^{-1}$ , показывают, что связь  $\text{Co}_I-\text{O}$  более прочная, чем  $\text{Co}_{II}-\text{O}$  и межионное расстояние  $\text{Co}_I-\text{O}$  меньше, чем  $\text{Co}_{II}-\text{O}$ . Увеличение степени замещения  $x$  от 0,3 до 0,5 приводит к постепенному смещению частоты полос поглощения  $\nu_{s-h}$  в сторону больших значений волнового числа (от 612 до 613  $\text{см}^{-1}$ ), а для полос поглощения  $\nu_{s-l}$  в сторону меньших значений (от 557 до 542  $\text{см}^{-1}$ ).

ИК-спектр образца при  $x=0$  (рисунок 1, кривая 1) в интервале волновых чисел (495–485  $\text{см}^{-1}$ ) содержит две полосы поглощения ( $\nu_{b-h}$  и  $\nu_{b-l}$ ), обусловленные деформационными колебаниями мостиковой связи  $\text{Co}(\text{Ga})-\text{O}-\text{Co}(\text{Ga})$  для  $\text{Co}_I$  ( $\nu_{b-h}$ ) и  $\text{Co}_{II}$  ( $\nu_{b-l}$ ). Для образцов при  $x \geq 0,3$  (рисунок 1, кривые 2–3) эти две полосы поглощения сливаются в одну, волновое число которой постепенно смещается в сторону меньших значений от 486  $\text{см}^{-1}$  ( $x=0,3$ ) до 462  $\text{см}^{-1}$  ( $x=0,7$ ).

Результаты измерения удельной электропроводности ( $\sigma$ ) образцов кобальтитов-галлатов самария  $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  показали, что удель-

ная электропроводность твердых растворов  $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  при увеличении степени замещения  $x$  постепенно уменьшается на несколько порядков (рисунок 2).

Например, при 850 К электропроводность исследованных образцов уменьшается от значения  $\sigma = 52,13 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$  для  $\text{SmCoO}_3$  до  $0,27 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$  для образца с  $x=0,5$ . Это может быть связано с перескоковым (поляронным) механизмом проводимости (возрастанием эффекта экранирования ионами  $\text{Ga}^{3+}$  и уменьшением вероятности перескока электрона из пары  $(\text{Co}^{3+}\cdot e)$  на соседние ионы кобальта в присутствии ионов галлия.

Величина аномалии (скачка) на температурной зависимости электропроводности для  $\text{SmCoO}_3$  (рисунок 2), обусловленная присутствием размытого фазового перехода полупроводник-металл и спиновым переходом ионов  $\text{Co}^{3+}$ , постепенно уменьшается с увеличением степени замещения  $x$  ионами  $\text{Co}^{3+}$  ионами  $\text{Ga}^{3+}$  и для образца  $\text{SmCo}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{O}_3$  она практически отсутствует.

Полученные dilatометрическим методом температурные зависимости относительного удлинения  $\Delta l/l_0$  образцов  $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  (рисунок 3) показывают, что линейная зависимость  $\Delta l/l_0$  от  $T$  для всего интервала температур 300–1100 К наблюдается лишь для образцов при  $x=0,7$  и  $1,0$ .

Для образцов при  $x=0$  и  $0,5$  в данном интервале температур присутствует 2 или 3 области температур (низко-, промежуточно- и высокотемпературные), в которых  $\Delta l/l_0$  от  $T$  зависит линейно (рисунок 3).

Анализ полученных результатов (табл.) показывает, что величина линейного коэффициента термического расширения для низких ( $\alpha_1$ ) и промежуточных температур ( $\alpha_2$ ) образцов  $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  при увеличении степени замещения  $x$  постепенно уменьшается от  $2,95 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$  ( $\alpha_1$ ),  $3,23 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$  ( $\alpha_2$ ) для  $x=0$  до  $0,81 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$  ( $\alpha_1$ ) для  $x=1$ .

Таблица – Средние линейные коэффициенты термического расширения ( $\alpha$ ) образцов  $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  в области низких, промежуточных, высоких температур ( $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  соответственно) и интервалы температур  $\Delta T_1$ ,  $\Delta T_2$ ,  $\Delta T_3$  для низко-, промежуточно- и высокотемпературных линейных участков на зависимостей  $\Delta l/l_0$  от  $T$  соответственно

$\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ при $x$	$\alpha_1 \cdot 10^5$ , $\text{К}^{-1}$	$\Delta T_1$ , К	$\alpha_2 \cdot 10^5$ , $\text{К}^{-1}$	$\Delta T_2$ , К	$\alpha_3 \cdot 10^5$ , $\text{К}^{-1}$	$\Delta T_3$ , К
0	2.95	147	3.23	224	2.00	263
0.5	1.92	500	1.40	112	-	-
0.7	1.54	708	-	-	-	-
1.0	0,81	708	-	-	-	-

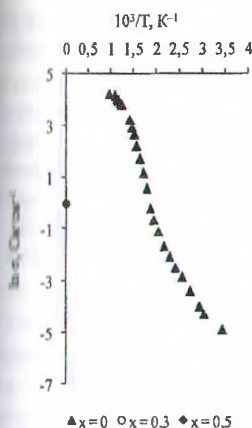


Рисунок 2 - Зависимость  $\ln \sigma$  от  $T^{-1}$  для образцов  $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  при различных значениях  $x$

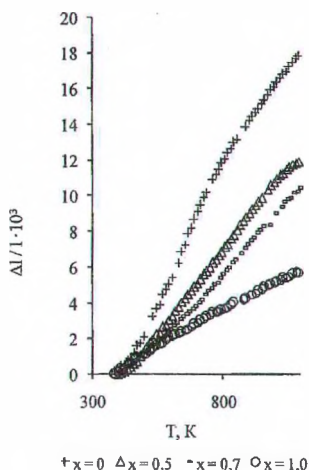


Рисунок 3 – Температурная зависимость относительного удлинения  $\Delta l/l_0$  образцов системы  $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  при различных значениях  $x$

Полученные результаты измерения электропроводности и термического линейного расширения образцов кобальтитов-галлатов самария  $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  хорошо согласуются с данными, ранее полученными при изучении систем  $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ ,  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  [2,3].

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Пальгуйев, С. Ф. Высокотемпературные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств / С. Ф. Пальгуйев, В. К. Гильдерман, В. И. Земцов. – М.: Наука, 1990. – 198 с.
- 2 Кристаллическая структура и ИК-спектры кобальтитов-галлатов лантана  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  / Н.Н. Лубинский, Л.А. Башкиров, Г.С. Петров, С.В. Шевченко, И.Н. Кандидатова, М.В. Бушинский // Стекло и керамика – 2009. – № 2. – С.17–20.
- 3 Кристаллическая структура, электропроводность, термо-ЭДС, ИК-спектры кобальтитов-галлатов  $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  / Н.Н. Лубинский, Л.А. Башкиров, С.В. Шевченко, Г.С. Петров, А.В. Сушкевич // Свиридовские чтения: Сб. ст./ Под ред. Т.Н. Воробьевой и др. – Минск: БГУ, 2008. – Вып.4. – С. 78–85.