

НЕАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

УДК 621.785.36+537.621.4+546.73+54-165

Л. А. БАШКИРОВ, Н. Н. ЛУБІНСКИЙ, Г. С. ПЕТРОВ,
С. В. ШЕВЧЕНКО, А. В. СУШКЕВИЧ, И. М. СИРОТА*

**ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ТЕРМО-ЭДС
КОБАЛЬТИТОВ-ГАЛЛАТОВ НЕОДИМА $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$**

Белорусский государственный технологический университет
*Институт проблем управления Российской академии наук

(Поступила в редакцию 15.04.2008)

Электропроводность кобальтитов лантана, неодима и других редкоземельных элементов со структурой перовскита в значительной степени определяется спиновым состоянием $3d^6$ -электронов ионов Co^{3+} [1–4]. При температурах, близких к 0 К, ионы Co^{3+} в основном находятся в низкоспиновом состоянии ($t_{2g}^6 e_g^0$, $S = 0$), при котором отсутствуют неспаренные $3d$ -электроны, и кобальтиты лантана, неодима практически являются диэлектриками. При повышении температуры ионы кобальта Co^{3+} постепенно переходят в промежуточно- ($t_{2g}^5 e_g^1$, $S = 1$) и высокоспиновое ($t_{2g}^4 e_g^2$, $S = 2$) состояния, для которых число неспаренных электронов равно 2 и 4 соответственно. При таком спиновом переходе на t_{2g} -орбиталях образуются дырки, ответственные за p -тип проводимости, а перешедшие на e_g -орбиталь электроны ответственные за n -тип проводимости [4]. В зависимости от интервала температур неспаренные $3d$ -электроны на t_{2g} -, e_g -орбиталях являются локализованными на ионах кобальта или находятся в делокализованном состоянии и образуют σ -зону проводимости. Кроме этого, электропроводность кобальтитов зависит от протекания реакции диспропорционирования типа $2\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+} + \text{Co}^{4+}$. Все 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 [4, 5]. В литературе имеется большое количество работ [6], посвященных изучению электропроводности кобальтитов лантана, неодима и твердых растворов на их основе при гетеровалентном замещении ионов редкоземельных элементов ионами щелочно-земельных элементов или при изовалентном замещении ионов Co^{3+} ионами переходных металлов (Mn^{3+} , Fe^{3+}). Однако в значительно меньшей степени изучена электропроводность твердых растворов кобальтитов, образованных при изовалентном замещении ионов Co^{3+} диамагнитными ионами металлов.

Цель работы – исследование влияния изовалентного замещения в NdCoO_3 парамагнитных ионов Co^{3+} с частично заполненной $3d$ -оболочкой ($3d^6$) диамагнитными ионами Ga^{3+} с заполненной $3d$ -оболочкой ($3d^{10}$) на электропроводность и термо-ЭДС образующихся твердых растворов.

Кобальтиты-галлаты неодима $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 0,7, 0,8, 0,9, 1,0$) получали керамическим методом из оксидов неодима, кобальта (Co_3O_4), галлия. Все реактивы имели квалификацию «х. ч.». Порошки исходных соединений, взятых в заданных молярных соотношениях, смешивали и мололи в планетарной мельнице «Pulverizette 6» с добавлением этанола. Полученную шихту 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 4 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 4 ч.

Электропроводность полученных керамических образцов $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ измеряли на постоянном токе на воздухе в интервале температур 300–1050 К четырехзондовым методом с использованием серебряных электродов, нанесенных тонким слоем на торцевые поверхности образцов размером $5 \times 5 \times 4 \text{ мм}^3$ 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 $(3-5) \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$ при градиенте температур 20–25 К на образцах размером $5 \times 5 \times 27 \text{ мм}^3$.

Рентгенофазовый анализ полученных образцов кобальтитов-галлатов неодима показал, что в системе $\text{NdCoO}_3 - \text{NdGaO}_3$ образуется непрерывный ряд твердых растворов $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$, кристаллизующихся при $0 \leq x \leq 0,5$ в кубической структуре перовскита и при $0,5 < x \leq 1,0$ в структуре ромбически (орторомбически) искаженного перовскита.

Измерения удельной электропроводности (σ) показали, что из исследованных кобальтитов-галлатов $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ наибольшая полупроводниковая электропроводность наблюдается у NdCoO_3 (при 950 К $\sigma = 100 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$), и при увеличении степени замещения ионов Co^{3+} ионами Ga^{3+} от 0 до 1 она постепенно уменьшается (рис. 1). Удельная электропроводность $\text{NdCo}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{O}_3$, NdGaO_3 при 950 К равна $1,7 \cdot 10^{-3}$, $1,3 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ соответственно. Такое значительное уменьшение удельной электропроводности образцов твердых растворов $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ при увеличении степени замещения x ионов Co^{3+} ионами Ga^{3+} , вероятно, обусловлено уменьшением концентрации и/или подвижности носителей тока, что можно объяснить перескоковым (поляронным) механизмом проводимости. При замещении некоторой доли ионов Co^{3+} ионами Ga^{3+} происходит «электрический» обрыв ряда $(\text{Co}^{3+} \cdot e) + \text{Co}^{3+} + \dots + \text{Co}^{3+}$, по которому перемещается электрон (полярон малого радиуса) от иона кобальта ($\text{Co}^{3+} \cdot e$) к ближайшему иону Co^{3+} , в результате чего и происходит уменьшение электропроводности. При этом величина аномалии на температурной зависимости полупроводниковой электропроводности NdCoO_3 , обусловленная присутствием в области температур 550–950 К размытого фазового перехода полупроводник – металл, постепенно уменьшается с увеличением x (рис. 1, кривые 1–5), и при $x > 0,5$ она практически отсутствует (рис. 1, кривые 6–8).

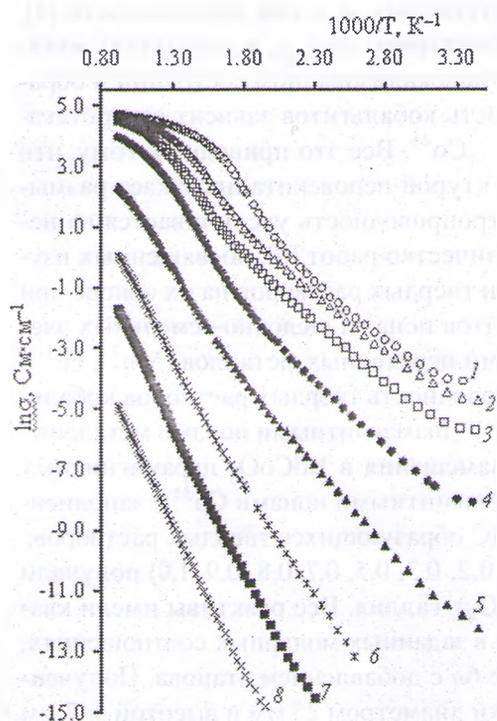


Рис. 1. Зависимость $\ln \sigma$ от $1/T$ для $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$: $x = 0$ (1), 0,1 (2), 0,2 (3), 0,3 (4), 0,5 (5), 0,7 (6), 0,8 (7), 0,9 (8)

ответственных за протекание в кобальтитах фазового перехода полупроводник – металл, ниже критического значения ($1 - x < 0,45$) этот фазовый переход исчезает. При этом следует отметить, что критическая величина степени замещения x ионов кобальта в NdCoO_3 ионами галлия, приводящая к исчезновению фазового перехода полупроводник – металл, совпадает с положением границы ($x \approx 0,55$) перехода кристаллической структуры твердых растворов $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ от кубической к ромбически искаженной.

Для образцов твердых растворов $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ со значениями $x \leq 0,5$ на зависимости $\ln \sigma$ от T^{-1} наблюдается по три линейных участка (рис. 1, кривые 1–5). Один из них расположен в начале исследованного интервала температур 300–1050 К (низкотемпературный участок), другой – в конце этого интервала температур (высокотемпературный), и третий участок расположен в промежуточной области температур, в котором наблюдается наиболее значительное увеличение электропроводности при повышении температуры на 1 К. Переход от промежуточного участка к высокотемпературному происходит плавно с постепенным уменьшением величины температурного коэффициента электропроводности. В этой области высоких температур электропроводность постепенно приближается к своему максимальному значению.

чению. Для образцов твердых растворов с большим содержанием галлия ($x > 0,5$) (рис. 1, кривые 6–8) имеются лишь два или один линейный участок на зависимости $\ln \sigma$ от T^{-1} , что свидетельствует об отсутствии фазового перехода полупроводник – металл у этих твердых растворов в исследованном интервале температур.

По тангенсу угла наклона линейных участков зависимости $\ln \sigma$ от T^{-1} определены энергии активации электропроводности образцов твердых растворов $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ для областей низких, промежуточных и высоких температур ($E_{A_1}, E_{A_2}, E_{A_3}$ соответственно), которые приведены в таблице, где также указаны интервалы температур низкотемпературных (ΔT_1) и промежуточных (ΔT_2) линейных участков. Они показывают, что при увеличении степени замещения ионов Co^{3+} ионами Ga^{3+} интервал температур низкотемпературного линейного участка постепенно увеличивается от 95 К для NdCoO_3 до 530 К для $\text{NdCo}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{O}_3$, и для этого твердого раствора он является единственным (рис. 1). Данные таблицы показывают, что энергия активации электропроводности E_{A_1} при повышении степени замещения x до 0,3 увеличивается лишь на 0,06 эВ. Повышение x до 0,9 приводит к увеличению E_{A_1} на 0,51 эВ, и она становится равной 0,87 эВ для твердого раствора $\text{NdCo}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{O}_3$. Энергия активации электропроводности в промежуточной области температур E_{A_2} также постепенно увеличивается при повышении степени замещения x , но в меньшей степени, чем в низкотемпературной области. Для NdCoO_3 E_{A_2} равна 0,62 эВ, а для $\text{NdCo}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{O}_3$, $\text{NdCo}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{O}_3$ – 0,67; 0,76 эВ соответственно. Такая зависимость энергии активации электропроводности E_{A_1} и E_{A_2} от степени замещения x приводит к тому, что для твердых растворов со значениями $x = 0,8, 0,9$ они становятся равными между собой, и в интервале температур 540–1050 К низко- и промежуточно-температурные линейные участки сливаются в один.

Значения энергии активации электропроводности (E_A) в области низких, промежуточных, высоких температур ($E_{A_1}, E_{A_2}, E_{A_3}$ соответственно) и интервалы температур $\Delta T_1, \Delta T_2$ для низко- и промежуточно-температурных линейных участков зависимостей $\ln \sigma$ от T^{-1} соответственно, коэффициенты A_1, A_2 уравнения $\alpha = C - A \cdot \ln \sigma$ для разных температурных участков

Состав	$\Delta T_1, \text{К}$	$\Delta T_2, \text{К}$	$E_A, \text{эВ}$			$A \cdot 10^6, \text{Дж}/(\text{Кл} \cdot \text{К})$	
			E_{A_1}	E_{A_2}	E_{A_3}	A_1	A_2
NdCoO_3	95	140	0,30	0,62	0,07	50,1	87,9
$\text{NdCo}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}_3$	135	174	0,31	0,56	0,11	27,9	59,2
$\text{NdCo}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{O}_3$	160	180	0,34	0,59	0,16	30,2	85,5
$\text{NdCo}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_3$	155	194	0,36	0,67	0,24	55,4	82,5
$\text{NdCo}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{O}_3$	245	245	0,51	0,67	0,39	31,8	64,0
$\text{NdCo}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{O}_3$	285	–	0,62	0,76	–		
$\text{NdCo}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{O}_3$	560	–	0,85	–	–		
$\text{NdCo}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{O}_3$	530	–	0,87	–	–		

Коэффициент термо-ЭДС (α) для NdCoO_3 при 335 К равен $-0,170 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$ (рис. 2, кривая 1). При увеличении температуры до 396 К α принимает минимальное значение ($-0,200 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$) и при дальнейшем повышении температуры возрастает, проходит через 0 при 490 К, достигает максимального значения при $\approx 560 \text{ К}$ ($\alpha = 0,110 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$), затем постепенно уменьшается. Подобная температурная зависимость коэффициента термо-ЭДС для монокристалла LaCoO_3 приведена в работе [3]. Аналогичную температурную зависимость коэффициента термо-ЭДС имеют и исследованные твердые растворы $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ со степенью замещения $0 < x \leq 0,3$ (рис. 2, кривые 2, 3). Однако частичное замещение ионов Co^{3+} ионами Ga^{3+} увеличивает приблизительно на 45 К температуру, при которой коэффициент термо-ЭДС (α) принимает минимальное отрицательное значение, и температуру, при которой происходит смена знака α от отрицательного к положительному. При этом увеличение степени замещения x до 0,3 приводит к уменьшению абсолютного значения коэффициента α с отрицательным знаком при температурах минимума: от $-0,200 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$ для NdCoO_3 до $-0,075 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$ для $\text{NdCo}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_3$ при температурах 396 и 438 К соответственно. Максимальная величина коэффициента термо-ЭДС (α) с положительным знаком наоборот увеличивается при повышении степени замещения x до 0,3: от значения $\alpha = 0,110 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$ для NdCoO_3

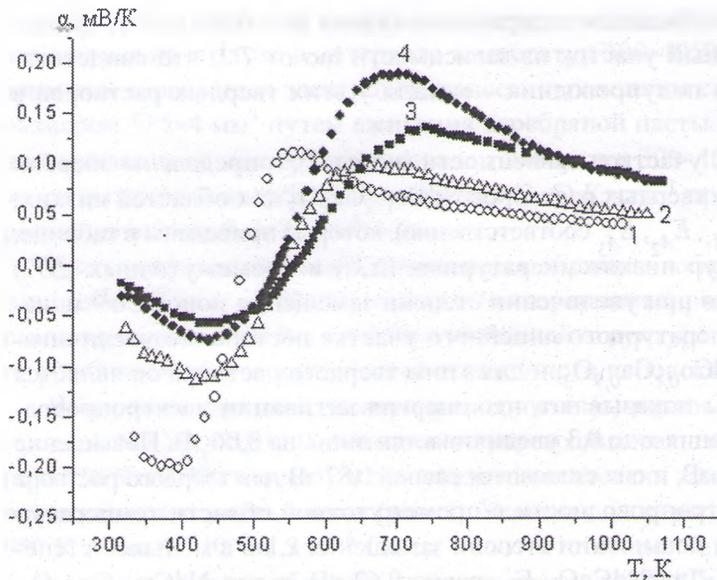


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента термо-ЭДС кобальтитов-галлатов $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$: $x = 0$ (1), 0,1 (2), 0,2 (3), 0,2 (4)

Для некоторых полупроводников с единственным типом носителей тока справедливо соотношение: $\alpha = C - A \ln \sigma$ [7]. Теоретически рассчитанный коэффициент равен: $A = \frac{k}{e} = 86,17 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Дж}}{\text{Кл} \cdot \text{К}}$, где k – постоянная Больцмана, e – элементарный заряд. Для образцов твердых растворов $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ со значением $x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,5$ линейная зависимость α от $\ln \sigma$ удовлетворительно выполняется на двух участках (рис. 3), тангенсы углов наклона которых (A_1, A_2) приведены в таблице. Значения A_2 (высокотемпературный участок) для NdCoO_3 , $\text{NdCo}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{O}_3$, $\text{NdCo}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_3$

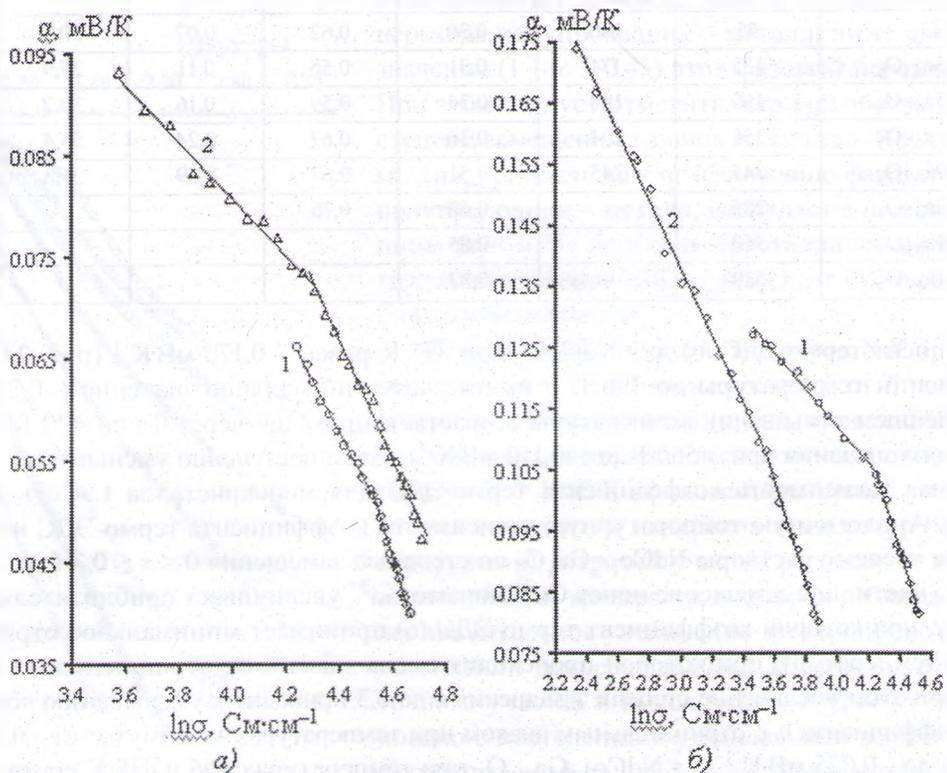


Рис. 3. Зависимость коэффициента термо-ЭДС (α) от $\ln \sigma$ для твердых растворов $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$: $x = 0$ (1), 0,1 (2) (а); $x = 0,2$ (1), 0,3 (2) (б)

до $0,188 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$ для $\text{NdCo}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_3$ при температурах 560, 705 К соответственно.

Коэффициент термо-ЭДС твердых растворов $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ со значением $x = 0,5; 0,7$ в интервале температур 350–1050 К имеет положительный знак. При этом температурная зависимость коэффициента α для образца твердого раствора $\text{NdCo}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{O}_3$ имеет максимум при температуре 742 К ($\alpha = 0,153 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$), выше которой α постепенно уменьшается до значения $0,074 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$ при 1050 К. Для образца твердого раствора $\text{NdCo}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{O}_3$ коэффициент α постепенно уменьшается от значения $0,210 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$ до $0,140 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$ при температурах 450, 1050 К соответственно.

равны $87,9 \cdot 10^{-6}$, $85,5 \cdot 10^{-6}$ и $82,5 \cdot 10^{-6}$ Дж / (Кл·К) соответственно и близки к теоретическому значению. Величины A_1 (средний интервал температур 850–980 К) для кобальтитов-галлатов неодима со значениями $0 \leq x \leq 0,5$ в 1,5–2 раза меньше величин A_2 для этих же образцов (таблица).

Долю ионов Co^{3+} (y), ответственных за электропроводность, т. е. являющихся донорами носителей тока в образцах определенного состава, от их общего содержания в исследованных кобальтитах-галлатах неодима $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$, рассчитывали для различных температур по уравнению $\alpha = \frac{k}{e} \ln \frac{1-y}{y}$, полученному для перескокового механизма электропроводности [8, 9]. Установлено, что для NdCoO_3 , $\text{NdCo}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}_3$ при повышении температуры от 710 до 1004 К доля ионов Co^{3+} , ответственных за электропроводность, увеличивается от 31 и 25% до 39 и 35% соответственно. Для твердых растворов $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ со значениями $x = 0,3$ и $0,5$ увеличение температуры от 775 до 1050 К приводит к увеличению доли ионов Co^{3+} (y), ответственных за электропроводность, от величин 13 и 15% до 25 и 30% соответственно. Эти расчеты показывают, что не все ионы кобальта Co^{3+} в твердых растворах $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ – доноры носителей тока (электронов, дырок), и при температурах порядка 1000 К таковыми являются не более 40% от общего количества ионов в соответствующих твердых растворах.

Выводы. В двойной системе $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ наибольшую полупроводниковую электропроводность имеет кобальтит неодима, и при увеличении степени замещения x ионов Co^{3+} ионами Ga^{3+} она постепенно уменьшается на несколько порядков. Установлено, что величина аномалии на температурной зависимости электропроводности NdCoO_3 , обусловленная присутствием в интервале температур 550–950 К размытого фазового перехода полупроводник – металл, постепенно уменьшается с увеличением x , и при $x > 0,5$ она практически отсутствует. Коэффициент термо-ЭДС (α) для $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ при $0 \leq x \leq 0,3$ при комнатной температуре имеет отрицательное значение. При увеличении температуры α возрастает, проходит через 0 при 490–540 К, достигает максимального значения при 560–705 К и затем уменьшается. В интервале температур 850–1050 К для двух участков коэффициент термо-ЭДС связан с $\ln \sigma$ соотношением $\alpha = C - A \ln \sigma$, где коэффициент A для высокотемпературного участка в случае кобальтитов-галлатов $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ со значениями $x = 0, 0,2, 0,3$ отличается незначительно от теоретической величины $86,17 \cdot 10^{-6}$ Дж/(Кл·К), рассчитанной для полупроводников с единственным типом носителей тока.

Литература

1. Heikes R. R., Mazelsky R. // *Physica*. 1964. Vol. 30. P. 1600–1608.
2. Bhide V. G., Rajoria D. S., Rama Rao. // *Phys. Rev.* 1972. Vol. 6. N 3. P. 1021–1032.
3. Dordor P., Joiret S., Doumerc J. P. et al. // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1986. Vol. 93. N 1. P. 321–328.
4. Rassaah P. M., Goodenough J. B. // *Phys. Rev.* 1967. Vol. 155. N 3. P. 932–943.
5. Токра У., Окимото У. et al. // *Phys. Rev. B*. 1998. Vol. 58. N 4. P. R1699–R1702.
6. Пальгусев С. Ф., Гильдерман В. К., Земцов В. И. *Высокотемпературные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств*. М.: Наука, 1990.
7. Иоффе Л. Ф. *Физика полупроводников*. М.: АН СССР, 1957.
8. Метфессель З., Маттис Д. *Магнитные полупроводники*. М.: Мир, 1972.
9. Robert R., Bocher L., Trottmann M. et al. // *Solid State Chemistry*. 2006. Vol. 179. P. 3893–3899.

L. A. BASHKIROV, N. N. LUBINSKI, G. S. PETROV, S. V. SHAUCHENKA,
A. V. SUSHKEVICH, I. M. SIROTA

ELECTROCONDUCTIVITY AND THERMO-EMF OF THE NEODYMIUM COBALTITE-GALLATES $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$

Summary

Ceramic samples of neodymium cobaltite-gallates $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0$) solid solutions have been prepared. It has been found that at $0 \leq x \leq 0,5$ continuous series of solid solutions with cubic and at $0,5 < x \leq 1,0$ with rhombically (orthorhombically) distorted perovskite structure were formed. Electrical conduction and thermo-EMF of $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ have been studied in air at 300–1050 K. Activation energy of electrical conduction and thermo-EMF coefficient have been calculated.