

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ КОБАЛЬТИТОВ-ГАЛЛАТОВ ЛАНТАНА

Лубинский Н.Н., Петров Г.С., Башкиров Л.А., Кандидатова И.Н.

БГТУ, ул. Свердлова 13^а, 220050, Минск, Беларусь

В последние годы возобновился интерес к исследованию физико-химических свойств кобальтитов лантана LaCoO_3 и других редкоземельных элементов, что обусловлено наличием у этих объектов особых магнитных, электрических свойств, заметной электрохимической и каталитической активности, вследствие чего они широко используются в качестве электродных материалов для гальванических элементов с твердым электролитом, для изготовления керамических мембран для получения чистого кислорода из воздуха, а также в устройствах новой области науки и техники – спинтроники. При этом подавляющее число работ посвящено изучению индивидуальных кобальтитов РЗЭ LnCoO_3 , для которых показано, что их электрофизические свойства во многом обусловлены спиновым состоянием $3d^6$ -электронов ионов Co^{3+} и наблюдаемым спиновым переходом ионов Co^{3+} из низкоспинового в промежуточнospиновое и/или высокоспиновое состояние. Кроме того, для данных кобальтитов имеет место фазовый переход типа полупроводник – металл, протекающий в довольно широком интервале температур. Заметим, что результаты физико-химических исследований различных авторов не всегда хорошо согласуются между собой. Для твердых растворов соответствующих кобальтитов литературные данные по физико-химическим свойствам практически отсутствуют.

Цель настоящей работы – исследование влияния изовалентного замещения в LaCoO_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 кобальтитов-галлатов лантана $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$.

Кобальтиты-галлаты лантана $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ ($x = 0 \div 1,0$) получали керамическим методом из оксидов лантана, 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 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 4 часов. 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 часов.

Рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре D8 ADVANCED с использованием $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучения пошаговым методом съемки (с шагом по углу 2θ – 0,03 градуса и выдержкой в каждой точке 3 секунды) в диапазоне углов 2θ от 20 до 80 градусов.

Для идентификации твердых растворов были использованы данные картотеки международного центра дифракционных данных (ICDD JCPDS). Параметры кристаллической структуры исследованных кобальтитов и их твердых растворов определяли при помощи рентгеноструктурного табличного процессора RTP.

Электропроводность полученных керамических образцов кобальтитов-галлатов лантана 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 (S) определяли относительно серебра в интервале температур 300 – 1050 К на воздухе в динамическом режиме со скоростью нагрева и охлаждения (3 – 5) К·мин⁻¹ при градиенте температур 20 – 25 К на образцах размером 5x5x27 мм³.

Рентгенофазовый анализ полученных образцов кобальтитов-галлатов лантана показал, что в системе LaCoO₃ – LaGaO₃ образуется непрерывный ряд твердых растворов, кристаллизующихся в ромбоэдрической (при 0 ≤ x ≤ 0,7) и ромбической (0,7 < x ≤ 1,0) структуре искаженного перовскита.

Результаты измерений электропроводности образцов (рис. 1) показали, что удельная электропроводность (σ) твердых растворов LaCo_{1-x}Ga_xO₃ при увеличении степени замещения x постепенно уменьшается на несколько порядков, что может быть связано с перескоковым (поляронным) механизмом проводимости (возрастанием эффекта экранирования ионами Ga³⁺ и уменьшением вероятности перескока электрона из пары (Co³⁺-e) на соседние ионы кобальта в присутствии ионов Ga³⁺). Величина аномалии (скачка) на температурной зависимости электропроводности LaCoO₃, 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.

Для образцов твердых растворов LaCo_{1-x}Ga_xO₃ со значениями $x \leq 0,5$ на зависимости $\ln\sigma$ от T^{-1} наблюдается по три линейных участка (рис. 1). Один из них (низкотемпературный участок) расположен в начале исследованного интервала температур 300 – 1050 К, другой (высокотемпературный) – в конце этого интервала температур, и третий участок расположен в промежуточной области температур, в котором наблюдается наиболее значительное увеличение скорости изменения электропроводности при изменении температуры. Частичное замещение ионов Co³⁺ ионами Ga³⁺ (0 < $x \leq 0,5$) приводит к смещению температуры перехода к металлическому характеру проводимости в сторону более высоких температур. Для образцов твердых растворов с большим содержанием галлия ($x > 0,5$) (рис. 1) на зависимостях $\ln\sigma - T^{-1}$ имеется лишь два или один линейных участка, и отсутствует высокотемпературный участок, что свидетельствует об отсутствии фазового перехода полупроводник – металл у этих твердых растворов в исследованном интервале температур.

На основании полученных данных для перескокового механизма электропроводности проведена оценка доли ионов Co³⁺, ответственных за электропроводность, и показано, что не все ионы кобальта Co³⁺ в твердых растворах LaCo_{1-x}Ga_xO₃ являются донорами носителей тока (электронов, дырок), и при температурах порядка 1000 К таковыми является не более 45% от общего количества ионов.

Результаты измерения коэффициента термо-ЭДС кобальтитов-галлатов лантана в интервале температур 300 – 1050 К приведены на рис. 2. Коэффициент термо-ЭДС (S) для кобальтитов-галлатов лантана при 0 ≤ x ≤ 0,5 при температурах несколько выше комнатной

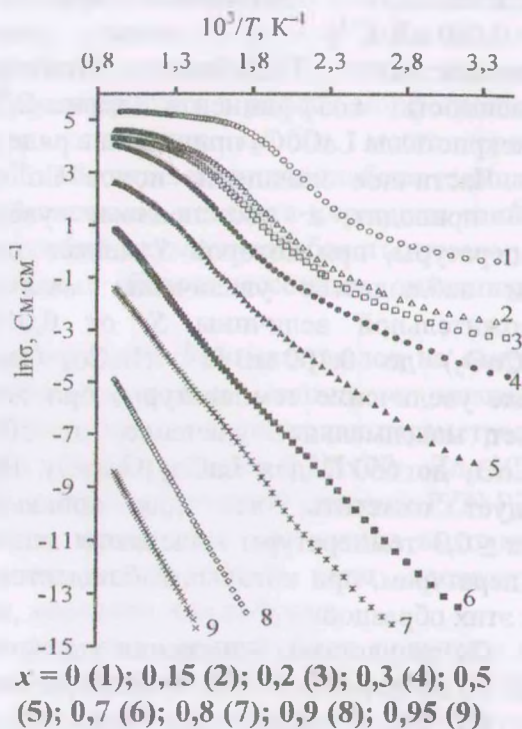


Рис. 1. Зависимость $\ln\sigma$ от $1/T$ для кобальтитов LaCo_{1-x}Ga_xO₃

отрицателен, при увеличении температуры проходит через минимум, начинает возрастать, проходит через ноль и достигает максимального значения, после чего снова начинает уменьшаться. Например, коэффициент термо-ЭДС для LaCoO_3 при 305 К равен $S = -0,166 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$. При увеличении температуры до 350 К S для LaCoO_3 принимает минимальное значение ($-0,207 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$). При дальнейшем повышении температуры S возрастает, проходя 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 ряде работ.

Частичное замещение ионов Co^{3+} ионами Ga^{3+} приводит к постепенному увеличению температуры, при которой S меняет знак. При этом наблюдается увеличение максимальной положительной величины S : от $0,060 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$ (LaCoO_3) до $0,100 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$ ($\text{LaCo}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_3$), а также увеличение температуры, при которой S имеет максимальное значение: от 500 К для LaCoO_3 до 650 К для $\text{LaCo}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_3$. При этом следует отметить, что для кобальтитов с $0 \leq x \leq 0,3$ температуры положения максимума на зависимости S от T практически равны температурам, при которых наблюдается максимум энергии активации электропроводности для этих образцов.

По результатам измерения удельной электропроводности (σ) и коэффициента термо-ЭДС (S) по формуле $P = S^2 \cdot \sigma$ были рассчитаны значения фактора мощности (P) (рис. 3).

Из рис. 3 видно, что при увеличении температуры фактор мощности сначала увеличивается, достигает максимума, а затем уменьшается. Следует отметить, что для исследованных кобальтитов-галлатов при увеличении степени замещения ионов Co^{3+} ионами Ga^{3+} максимальное значение фактора мощности сначала увеличивается, достигает максимального значения при $x = 0,2$ $P = 40 \text{ мкВт} / (\text{К}^2 \cdot \text{м})$ для $\text{LaCo}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{O}_3$ (рис. 3) и затем уменьшается. Также с увеличением степени замещения x увеличивается и температура, при которой достигается максимальное значение фактора мощности: от 600 К для LaCoO_3 до 840 К для $\text{LaCo}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_3$ (рис. 3). Величина фактора мощности твердого раствора $\text{LaCo}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{O}_3$ во всем исследованном интервале температур возрастает, не достигая максимального значения.

Значения фактора мощности, полученные для $\text{LaCo}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{O}_3$, значительно выше, чем для образцов $\text{LaCo}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_{2,86}$, $\text{LaCo}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{2,95}$ ($P = 28,2$ и $9,5 \text{ мкВт} / (\text{К}^2 \cdot \text{м})$), рекомендуемых авторами некоторых работ для практического использования, вследствие чего указанный твердый раствор можно рассматривать в качестве перспективного оксидного термоэлектрического материала.

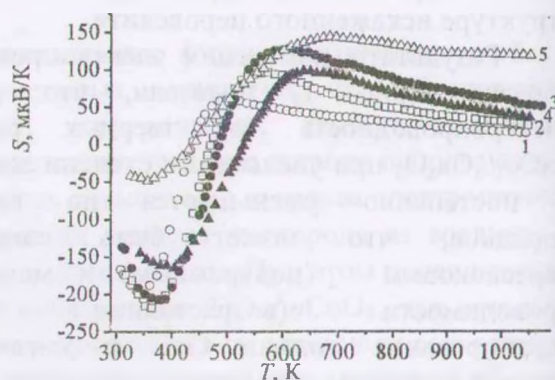


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента термо-ЭДС (S) кобальтитов $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$

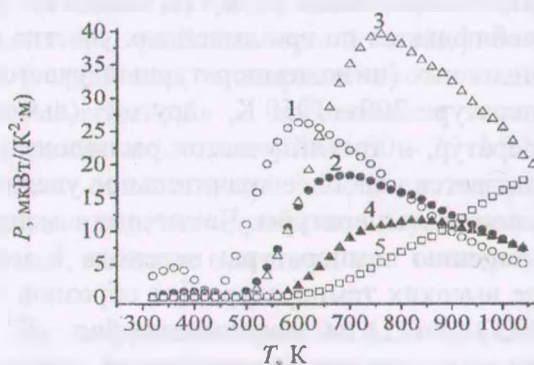


Рис. 3. Температурные зависимости фактора мощности (P) для кобальтитов $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$