

Н. Н. Лубинский, мл. науч. сотрудник; Г. С. Петров, доцент; Л. А. Башкиров, профессор;  
И. Н. Кандидатова, студент

### КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОБАЛЬТИТОВ-ГАЛЛАТОВ ЛАНТАНА

In this paper crystal structure, electrical conduction and thermo-EMF were investigated for the  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  system. X-Ray phase analysis of the samples showed that for  $0 \leq x \leq 0,7$  all solid solutions had rhombohedrally distorted and for  $0,7 < x \leq 1,0$  rhombically distorted perovskite structure. It is found that at  $x \leq 0,5$  all samples had semiconductor – metal phase transition accompanied by essential electrical conduction increase. Energy activation of electrical conduction was evaluated for all samples for different temperature intervals. Data on coefficient of thermo-EMF showed that its temperature and composition dependences had a complicated (nonmonotonous) character.

**Введение.** В последние годы возобновился интерес к исследованию физико-химических свойств кобальтитов лантана  $\text{LaCoO}_3$  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 с целью получения чистого кислорода из воздуха, а также в устройствах новой области науки и техники – спинтроники [1–6]. При этом подавляющее число работ посвящено изучению индивидуальных кобальтитов РЗЭ  $\text{LnCoO}_3$ , для которых показано, что их электрофизические свойства во многом обусловлены спиновым состоянием  $3d^6$ -электронов ионов  $\text{Co}^{3+}$  и наблюдаемым спиновым переходом ионов  $\text{Co}^{3+}$  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 [7–8]. 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  $\text{LaCoO}_3$  парамагнитных ионов  $\text{Co}^{3+}$  с частично заполненной  $3d$ -оболочкой диамагнитными ионами  $\text{Ga}^{3+}$  с полностью заполненной  $3d$ -оболочкой на кристаллическую структуру, электропроводность и термо-ЭДС образующихся твердых растворов кобальтитов-галлатов лантана  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ .

**Методика эксперимента.** Кобальтиты-галлаты лантана  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  ( $x = 0,0–1,0$ ) получали керамическим методом из оксидов лантана, кобальта ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), 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 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.

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

Для идентификации твердых растворов были использованы данные картотеки международного центра дифракционных данных (International Centre for Diffraction Data Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 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  $3–5 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$  при градиенте температур 20–25 К на образцах размером  $5 \times 5 \times 27 \text{ мм}^3$ .

**Результаты и их обсуждение.** Рентгенофазовый анализ полученных образцов кобальтитов-галлатов лантана показал, что в системе  $\text{LaCoO}_3$  –  $\text{LaGaO}_3$  образуется непрерывный ряд твердых растворов, кристаллизующихся в ромбоэдрической (при  $0 \leq x \leq 0,7$ ) и ромбической ( $0,7 \leq x \leq 1,0$ ) структуре искаженного перовскита. Параметры кристаллической структуры

исследованных образцов приведены на рис. 1. Из полученных данных видно, что в системе  $\text{LaCoO}_3 - \text{LaGaO}_3$  морфотропная граница перехода кристаллической структуры твердых растворов  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  от ромбоэдрически в ромбически искаженную структуру перовскита расположена около состава твердого раствора со значением  $x \approx 0,7$ .

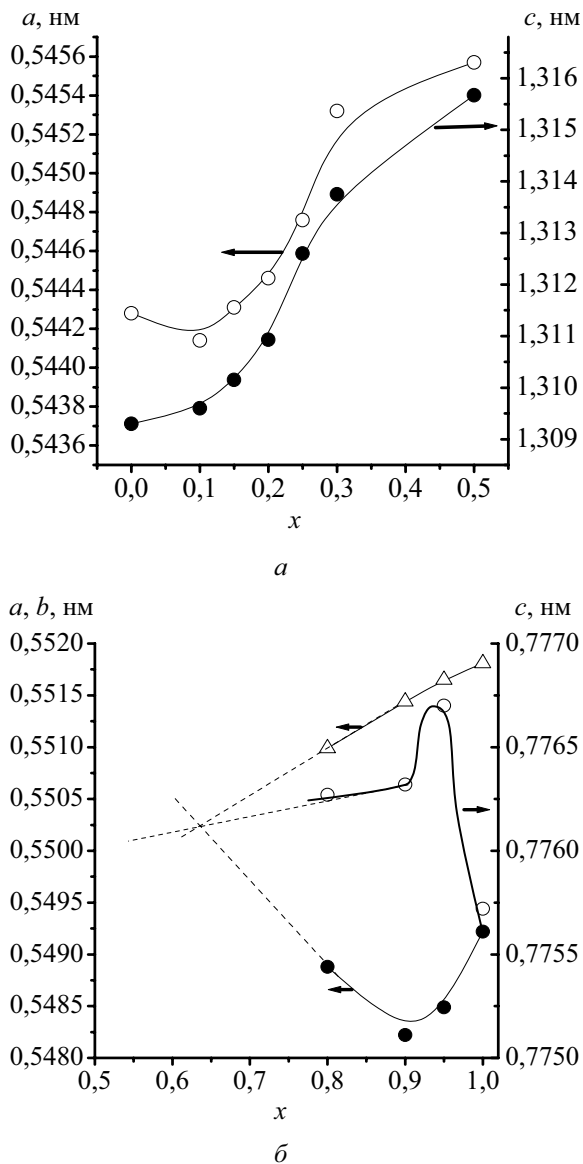


Рис. 1. Зависимость параметров кристаллической структуры ромбоэдрически (а) и ромбически (б) искаженного перовскита от степени замещения  $x$  для твердых растворов кобальтитов-галлатов  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$

Результаты измерений электропроводности образцов (рис. 2) показали, что удельная электропроводность ( $\sigma$ ) твердых растворов  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  при увеличении степени замещения  $x$  постепенно уменьшается на несколько порядков, например: для  $\text{LaCoO}_3$  при 950 К  $\sigma$  составляет  $200 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ , и при увеличении степени замещения ионов  $\text{Co}^{3+}$  ионами  $\text{Ga}^{3+}$  от 0 до 0,9 она постепенно уменьша-

ется до значений  $1,75 \cdot 10^{-3} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ . Такое значительное уменьшение удельной электропроводности при увеличении степени замещения  $x$  ионов  $\text{Co}^{3+}$  ионами  $\text{Ga}^{3+}$  можно объяснить 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  $\text{Ga}^{3+}$ ). Величина аномалии (скачка) на температурной зависимости электропроводности  $\text{LaCoO}_3$ , 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.

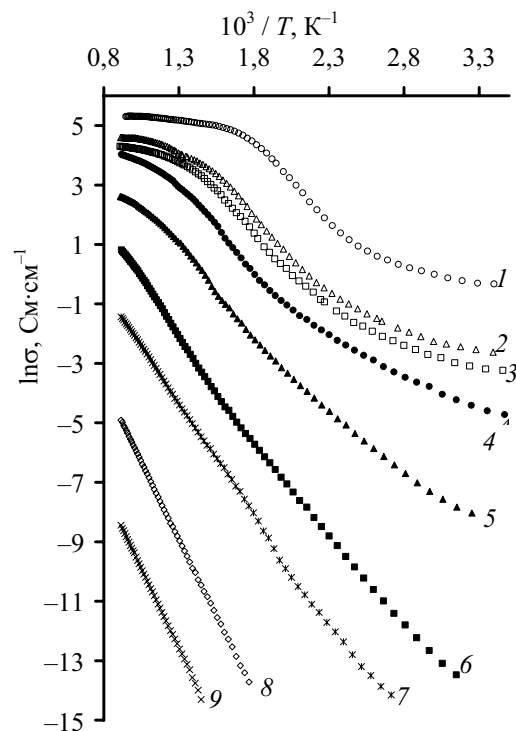


Рис. 2. Зависимость  $\ln \sigma$  от  $T^{-1}$  для кобальтитов  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  при различных значениях  $x$ : 1 – 0; 2 – 0,15; 3 – 0,2; 4 – 0,3; 5 – 0,5; 6 – 0,7; 7 – 0,8; 8 – 0,9; 9 – 0,95

Для образцов твердых растворов  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  со значениями  $x \leq 0,5$  на зависимости  $\ln \sigma$  от  $T^{-1}$  наблюдается по три линейных участка (рис. 2). Один из них (низкотемпературный) 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  $\text{Co}^{3+}$  ионами  $\text{Ga}^{3+}$  ( $0 < x \leq 0,5$ ) 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. 2) на зависимостях  $\ln\sigma - T^{-1}$  имеется лишь два или один линейный участок и отсутствует высоко-температурный, 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  $T^{-1}$  с помощью метода наименьших квадратов рассчитаны энергии активации электропроводности образцов твердых растворов кобальтитов-галлатов неодима, лантана для областей низких, промежуточных и высоких температур ( $E_{A1}$ ,  $E_{A2}$ ,  $E_{A3}$  соответственно) (табл. 1). Данные, приведенные в табл. 1, показывают, что при увеличении степени замещения  $x$  от 0 до 0,3 энергия активации электропроводности  $E_{A1}$  увеличивается лишь на 0,09 эВ. Дальнейшее увеличение степени замещения  $x$  от 0,3 до 0,8 приводит к увеличению энергии активации  $E_{A1}$  на 0,57 эВ. Энергия активации электропроводности в промежуточной области температур  $E_{A2}$  также постепенно возрастает при увеличении степени замещения  $x$ , но в меньшей степени, чем в низкотемпературной области.

Таблица 1

**Значения энергии активации электропроводности в области низких, промежуточных, высоких температур ( $E_{A1}$ ,  $E_{A2}$ ,  $E_{A3}$ )**

Состав	$E_A$ , эВ		
	$E_{A1}$	$E_{A2}$	$E_{A3}$
LaCoO <sub>3</sub>	0,10	0,47	0,06
LaCo <sub>0,9</sub> Ga <sub>0,1</sub> O <sub>3</sub>	0,16	0,50	0,14
LaCo <sub>0,85</sub> Ga <sub>0,15</sub> O <sub>3</sub>	0,16	0,48	0,09
LaCo <sub>0,8</sub> Ga <sub>0,2</sub> O <sub>3</sub>	0,16	0,49	0,06
LaCo <sub>0,7</sub> Ga <sub>0,3</sub> O <sub>3</sub>	0,19	0,54	0,16
LaCo <sub>0,5</sub> Ga <sub>0,5</sub> O <sub>3</sub>	0,36	0,56	0,20
LaCo <sub>0,3</sub> Ga <sub>0,7</sub> O <sub>3</sub>	0,51	0,67	–
LaCo <sub>0,2</sub> Ga <sub>0,8</sub> O <sub>3</sub>	0,54	0,65	–
LaCo <sub>0,1</sub> Ga <sub>0,9</sub> O <sub>3</sub>	0,89	–	–
LaCo <sub>0,05</sub> Ga <sub>0,95</sub> O <sub>3</sub>	0,92	–	–

Ввиду того, что в исследованном интервале температур 300–1050 К энергия активации электропроводности кобальтитов-галлатов лантана зависит от температуры, в работе по производной  $d\ln\sigma / dT^{-1}$  при определенной температуре были получены температурные зависимости энергии активации электропроводности  $E_A$  для LaCo<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (рис. 3). На рис. 3 видно, что зависимости  $E_A$  от  $T$  для LaCo<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>3</sub> при  $0 \leq x \leq 0,7$  имеют максимум, температура которого ( $T_{E_A, \text{макс}}$ ) соответствует температуре перехода полупроводник – металл. Следует отметить, что этот переход совершается не скачком, а постепенно. При температурах выше  $T_{E_A, \text{макс}}$

энергия активации в широком интервале температур уменьшается монотонно, что указывает на постепенное увеличение доли фазы с металлическим характером проводимости. Вероятно, смена знака температурного коэффициента электропроводности от положительного к отрицательному будет наблюдаться при температуре, при которой «полупроводниковая» фаза полностью перейдет в «металлическую».

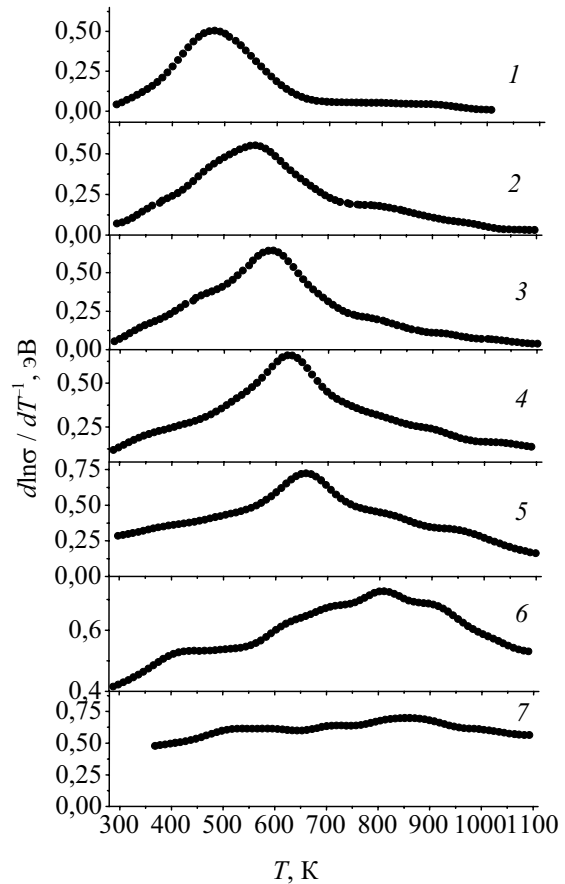


Рис. 3. Энергия активации электропроводности ( $E_A$ ), рассчитанная по значениям производной  $d\ln\sigma / dT^{-1}$ , для кобальтитов-галлатов LaCo<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>3</sub> при различных значениях  $x$ : 1 – 0; 2 – 0,15; 3 – 0,2; 4 – 0,3; 5 – 0,5; 6 – 0,7; 7 – 0,8

В табл. 2 приведены значения энергии активации электропроводности для LaCo<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>3</sub> при температурах 400, 1000 К,  $T_{E_A, \text{макс}}$ . Увеличение степени замещения ионов Co<sup>3+</sup> ионами Ga<sup>3+</sup> в системе LaCo<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>3</sub> приводит к постепенному смещению температуры перехода полупроводник – металл: от 480 К для LaCoO<sub>3</sub> до 660 К для LaCo<sub>0,5</sub>Ga<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub> (табл. 2). Сравнение данных по энергиям активации, приведенным в табл. 1 и 2, показывает, что значения  $E_{A3}$  близки к значениям  $E_A$  при 1000 К, а значения  $E_{A2}$  несколько меньше значений  $E_{A, \text{макс}}$  для соответствующих кобальтитов-галлатов. Значения  $E_A$  при 400 К несколько больше значений  $E_{A1}$ . Величины  $E_{A, \text{макс}}$ ,  $T_{E_A, \text{макс}}$  отличаются незначительно от данных, приведенных в работе [9].

Таблица 2

Энергия активации электропроводности ( $E_A$ )  
 кобальтитов-галлатов  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$   
 при температурах 400, 1000,  $T_{E_A, \text{ макс}}$  К

Состав ( $x$ )	$E_A$ , эВ			$T_{E_A, \text{ макс}}$ К
	400 К	$T_{E_A, \text{ макс}}$ К	1000 К	
0	0,28	0,50	0,05	480
0,15	0,24	0,55	0,06	560
0,2	0,24	0,64	0,07	595
0,3	0,24	0,66	0,17	620
0,5	0,36	0,72	0,27	660
0,7	0,52	0,73	0,59	810
0,8	0,50	0,70	0,61	860

Результаты измерения коэффициента термо-ЭДС кобальтитов-галлатов лантана в интервале температур 300–1050 К приведены на рис. 4. Коэффициент термо-ЭДС ( $S$ ) для кобальтитов-галлатов лантана при  $0 \leq x \leq 0,5$  и температурах несколько выше комнатной отрицателен, а в случае увеличения температуры проходит через минимум, начинает возрастать, проходит через ноль и достигает максимального значения, после чего снова начинает уменьшаться. Например, для  $\text{LaCoO}_3$  при 305 К коэффициент термо-ЭДС  $S = -0,166 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$ . При увеличении температуры до 350 К  $S$  принимает минимальное значение  $-0,207 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$ . При дальнейшем повышении температуры  $S$  возрастает, проходя через ноль 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  $\text{LaCoO}_3$  приведена и в работе [10].

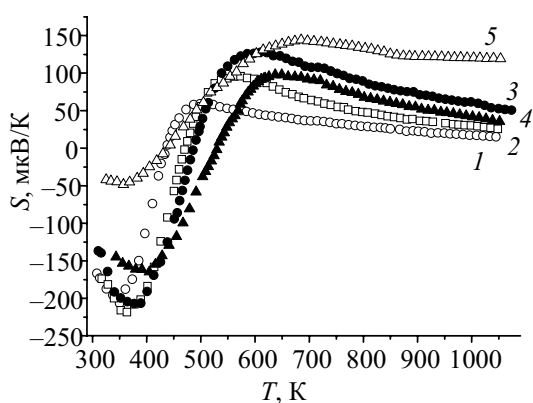


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента термо-ЭДС ( $S$ ) кобальтитов-галлатов лантана  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  при различных значениях  $x$ :  
 1 — 0; 2 — 0,15; 3 — 0,2; 4 — 0,3; 5 — 0,5

Частичное замещение ионов  $\text{Co}^{3+}$  ионами  $\text{Ga}^{3+}$  приводит к постепенному увеличению температуры, при которой  $S$  меняет знак. При этом наблюдается увеличение максимальной положительной величины  $S$  от  $0,060 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$  ( $\text{LaCoO}_3$ ) 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  $\text{LaCoO}_3$  до 650 К для  $\text{LaCo}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_3$ . 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 данных образцов.

Для исследованной системы в области высоких температур обнаружены участки, где удовлетворительно выполняется соотношение  $S = C - A \ln \sigma$ , справедливое для полупроводников с одним типом носителей тока [11, 12]. На основании полученных данных для перескокового механизма электропроводности проведена оценка доли ионов  $\text{Co}^{3+}$  ( $y$ ), ответственных за электропроводность, по формуле

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

где  $k$  — постоянная Больцмана;  $e$  — элементарный заряд.

Для  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  увеличение температуры от 700 до 1000 К способствует некоторому увеличению доли ионов  $\text{Co}^{3+}$ , ответственных за электропроводность: на 5% для  $\text{LaCoO}_3$  и на 9, 11, 12% для образцов с  $x = 0,15; 0,20; 0,30$  соответственно.

Полученные данные показывают, что не все ионы кобальта  $\text{Co}^{3+}$  в твердых растворах кобальтитов-галлатов лантана являются донорами носителей тока (электронов, дырок) и при температурах порядка 1000 К таковыми является не более 45% от общего количества ионов в соответствующих твердых растворах.

По результатам измерения удельной электропроводности ( $\sigma$ ) и коэффициента термо-ЭДС ( $S$ ) были рассчитаны значения фактора мощности ( $P$ ) по формуле

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

Температурные зависимости фактора мощности представлены на рис. 5, на котором 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  $\text{Co}^{3+}$  ионами  $\text{Ga}^{3+}$  максимальное значение фактора мощности сначала увеличивается, достигает максимального значения при  $x = 0,2$  и  $P = 40 \text{ мВт}/(\text{К}^2 \cdot \text{м})$  для  $\text{LaCo}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{O}_3$  (рис. 5) и затем уменьшается. Также с ростом степени замещения  $x$  увеличивается и температура, при которой достигается максимальное значение фактора мощности: от 600 К для  $\text{LaCoO}_3$  до 840 К для  $\text{LaCo}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_3$  (рис. 5). 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  $9,5$  мкВт/(К<sup>2</sup>·м), рекомендуемых авторами работы [12] для практического использования, вследствие чего указанный твердый раствор можно рассматривать в качестве перспективного оксидного термоэлектрического материала.

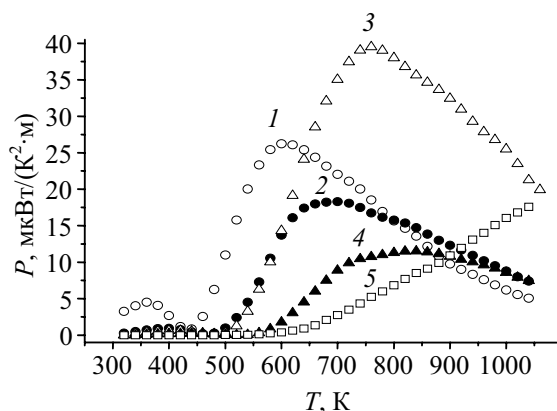


Рис. 5. Температурные зависимости фактора мощности ( $P$ )  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  при различных значениях  $x$ : 1 – 0; 2 – 0,15; 3 – 0,2; 4 – 0,3; 5 – 0,5

Полученные материалы могут быть использованы при создании новых функциональных оксидных материалов с заданным комплексом свойств, предназначенных для изготовления различных устройств электронной техники.

**Заключение.** Показано, что в системе  $\text{LaCoO}_3 - \text{LaGaO}_3$  образуется непрерывный ряд твердых растворов, причем морфотропная граница перехода кристаллической структуры твердых растворов  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  из ромбоэдрически в ромбически искаженную структуру перовскита расположена вблизи состава твердого раствора со значением  $x \approx 0,7$ .

Установлено, что зависимость удельной электропроводности ( $\sigma$ ) от температуры для твердых растворов с малыми значениями  $x$  носит S-образный характер, причем для ряда образцов при высоких температурах зафиксирован переход от полупроводникового к металлическому типу проводимости. Проанализирована зависимость  $E$  от температуры и состава твердого раствора (величины  $x$ ).

Показано, что температурная зависимость коэффициента термо-ЭДС ( $S$ ) носит сложный характер. Так, при комнатной температуре  $S$  имеет отрицательные значения. При увеличении температуры  $S$  возрастает, проходит через ноль при 435–530 К, достигает максимальных значений при 560–650 К и затем уменьшается. В области высоких температур обнаружены участки, где удовлетворительно выполняется соотношение, справедливое для полупроводников с одним типом носителей тока. На основании полученных данных для перескокового механизма электропроводности оценена доля ионов  $\text{Co}^{3+}$ , ответственных за электропроводность.

На основании рассчитанных значений фактора мощности ( $P$ ) показано, что кобальтит состава  $\text{LaCo}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{O}_3$  является перспективным для практического применения в качестве оксидного термоэлектрического материала.

### 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. 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 / В. В. Вашук. – Минск, 2000. – 310 с.
3. Viswanathan, B. Solid state and catalytic properties of rare earth cobaltites – new generation catalysts / B. Viswanathan // J. Sci. IND. Res. – 1984. – Vol. 4, № 3. – P. 156–163.
4. Хартон, В. В. Физико-химические и электрохимические свойства электродных материалов  $\text{Ln}(\text{Sr})\text{CoO}_3$  / В. В. Хартон, Е. Е. Наумович, П. П. Жук // Электрохимия. – 1992. – Т. 28, № 12. – С. 1693–1702.
5. Jakobs, S. Sauerstoffelectroden aus Mischoxiden mit Zirkondioxid und Cobaltaten der seltenen Erden / S. Jakobs, R. Hartung, H.-H. Mobius // Rev. Chim. Miner. – 1980. – Vol. 17, № 4. – P. 283–298.
6. Kharton, V. V. Research on the electrochemistry of oxygen ion conductors in the former Soviet Union. II. Perovskite-related oxides / V. V. Kharton, A. A. Yaremchenko, E. N. Naumovich // J. Solid State Electrochem. – 1999. – Vol. 3. – P. 303–326.
7. Rao, C. N. R. Spin-State Transition in  $\text{LaCoO}_3$  and Related Materials / C. N. R. Rao, Md. Motin Seikh, Chandrabhas Narayana // 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  $\text{LaCoO}_3$  / K. Knižek // The European Phys. Jour. B. – 2005. – Vol. 47, № 2. – P. 213–220.
9. Yamaguchi, S. Bandwidth dependence of insulator-metal transitions in perovskite cobalt oxides / S. Yamaguchi, Y. Okimoto, Y. Tokura // Phys. Rev. B. – 1996. – Vol. 54, № 16. – P. R11022–R11025.
10. Electrical properties of lead-doped  $\text{LaCoO}_3$  single crystal / P. Dordor [et al.] // Phys. Status Solidi. – 1986. – Vol. 93 A, № 1. – P. 321–329.
11. Метфессель, З. Магнитные полупроводники / З. Метфессель, Д. Маттис. – М.: Мир, 1972. – 405 с.
12. Synthesis and high-temperature thermoelectric properties of Ni and Ti substituted  $\text{LaCoO}_3$  / R. Robert [et al.] // J. Solid State Chem. – 2006. – Vol. 179. – P. 3893–3899.