

І.В. Фесич, О.Г. Дзязько, С.А. Неділько

Синтез та електрофізичні властивості твердих розчинів $\text{La}_{1-3x}\text{Li}_x\text{M}_{2x}\text{CoO}_{3\pm\delta}$ (M = Ca, Sr, Ba; $0 \leq x \leq 0,1$)

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет,
вул. Володимирська, 64, Київ, 01601, Україна, e-mail: fesych@univ.kiev.ua

Синтез зразків в системі $\text{La}_{1-3x}\text{Li}_x\text{M}_{2x}\text{CoO}_{3\pm\delta}$ (δ – величина кисневої нестехіометрії; M = Ca, Sr, Ba; $0 \leq x \leq 0,1$) було проведено з використанням методу сумісного осадження оксалатів. Дослідження процесів фазоутворення здійснювали з допомогою рентгенофазового аналізу (РФА) та ІЧ-спектроскопії. Показано, що перовськітна фаза починає утворюватися після термообробки шихти прекурсору при 873К. На основі вимірювання температурної залежності питомого електричного опору встановлено взаємозв'язок між природою лужноземельного металу та параметрами стрибкової провідності (характеристичною температурою Мотта, густиною локалізованих станів, середньою енергією та довжиною стрибків) для синтезованих складних оксидів.

Стаття постуила до редакції 04.04.2011; прийнята до друку 15.06.2011.

Вступ

На сьогоднішній день значну увагу дослідники приділяють оксидним перовськітоподібним сполукам на основі рідкісноземельних елементів та перехідних металів із загальною формулою ABO_3 . Серед такої множини оксидних матеріалів особливе місце належить кобальтату лантану та твердим розчинам на його основі, фізико-хімічні властивості яких залежать переважно від спінового стану $3d^6$ -електронів іонів Co^{3+} [1-2]. При низьких температурах Co^{3+} -іони в незаміщеному LaCoO_3 знаходяться в низькоспіновому стані ($t_{2g}^6e_g^0$). Завдяки цьому неспарені електрони відсутні, а кобальтат лантану проявляє діелектричні властивості. Із зростанням температури за рахунок термічного збудження іони кобальту можуть переходити до проміжного спінового ($t_{2g}^5e_g^1$) або високоспінового ($t_{2g}^4e_g^2$) станів. Внаслідок таких переходів на t_{2g} -орбіталах виникають дірки, які зумовлюють p -тип провідності, в той час як електрони на e_g -рівні відповідають за провідність n -типу. Провідність LaCoO_3 також суттєво змінюється в залежності від величини кисневої нестехіометрії та диспропорціонування $2\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+} + \text{Co}^{4+}$, яке стає можливим в певному температурному інтервалі. Термічно індуковані спінові переходи та варіювання кисневого індексу створюють передумови для реалізації в LaCoO_3 переходу напівпровідник – метал в межах температур від 500 до 1200К і зростання провідності на декілька порядків [3-4].

Окрім температурного фактору важливим

інструментом впливу на властивості кобальтатів є введення різного роду замісників в позицію La^{3+} , насамперед одно- та двозарядних катіонів. Одержані тверді розчини із загальними формулами $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$ (A = Na, Li, K, або Rb) та $\text{La}_{1-x}\text{B}_x\text{CoO}_3$ (B = Ca, Sr, Ba) є цікавими об'єктами для дослідження, розуміння феноменів переходу метал-діелектрик та магнітних властивостей складних оксидів кобальту. Особливості синтезу, структурні, електричні та магнітні властивості, киснева нестехіометрія серії сполук $\text{La}_{1-x}\text{B}_x\text{CoO}_3$ (B = Ca, Sr, Ba) вивчені досить детально і описані в [5-9], проте відомості про часткове заміщення лантану на одновалентні катіони, такі як Li^+ , Na^+ , K^+ , практично відсутні в літературі [10-12]. Ванг та ін. [13] дослідили каталітичну активність K-заміщеного кобальтату лантану в реакціях видалення дизельної сажі та оксидів нітрогену. Белаккі та ін. [14] вивчили кристалічну структуру та встановили зв'язок кристалографічних параметрів з магнітними та оптичними властивостями твердих розчинів $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$ ($0 \leq x \leq 0,2$). В досліджуваному концентраційному інтервалі сполуки мали ромбоєдричну симетрію (пр. гр. $R-3c$). Також авторами [14] показано, що при частковому заміщенні La^{3+} на Li^+ приводить до утворення вакансій в кристалографічній позиції лантану і, таким чином, сполуку розглядають як нестехіометричну $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$, де – вакансія. По мірі збільшення ступеня заміщення зразки демонструють перехід від спінового скла до парамагнітного впорядкування. Крім того зроблено припущення, що зона структура даних матеріалів є

підходящою для застосування їх як фотокаталізаторів.

Враховуючи вищенаведене, мета даної роботи полягала у вивченні процесів фазоутворення твердих розчинів $\text{La}_{1-3x}\text{Li}_x\text{M}_{2x}\text{CoO}_{3\pm\delta}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $0 \leq x \leq 0,1$) та дослідженні впливу однозарядних (літію) та двозарядних катіонів (лужноземельних металів) добавок на електрофізичні властивості складних кобальтатів.

I. Методика експерименту

Синтез сполук $\text{La}_{1-3x}\text{Li}_x\text{M}_{2x}\text{CoO}_{3\pm\delta}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $0 \leq x \leq 0,1$) було проведено комбінованим твердофазним методом в два етапи. На першому етапі одержували прекурсор шляхом прожарювання сумісно осадженої шихти гідроксооксалатів кобальту, лантану та лужноземельних металів при 1023K впродовж 36 годин. На другому етапі утворену шихту перетирали із стехіометрично розрахованою кількістю карбонату літію та відпалювали при 1073K (36 годин) до утворення кінцевого продукту.

Фазовий склад та параметри кристалічної ґратки одержаних кобальтатів визначали методом рентгенівської порошкової дифракції на дифрактометрах Shimadzu LabX XRD-6000 ($\text{CuK}\alpha$ – випромінювання, $\lambda = 0,15406$ нм, діапазон кутів $5 \leq 2\theta \leq 90^\circ$, швидкість $2^\circ/\text{хв}$. Подальшу обробку одержаних дифрактограм проводили на ПК з використанням програми FullProf [15]. При ідентифікації фаз використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових дифракційних стандартів (JCPDS PDF-2).

ІЧ-спектри поглинання продуктів відпалювання в області $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$ записували на спектрофотометрі Spectrum BX FT-IR (Perkin Elmer) в таблетках з KBr.

Визначення величини кисневого індексу здійснювали шляхом йодометричного титрування [16].

Питомий електричний опір зразків, які мали форму дисків діаметром $d = 15$ мм та товщину $2,0 - 2,5$ мм, вимірювався чотирьох-контактним методом на приладі Pillar-IUM в інтервалі температур $300 - 77$ К.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Для встановлення перетворень, які відбуваються

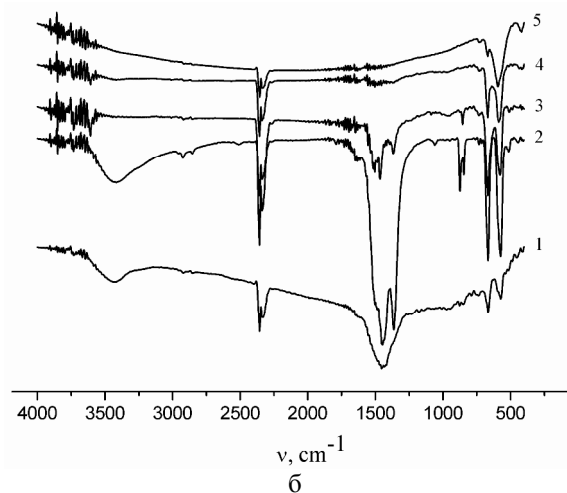
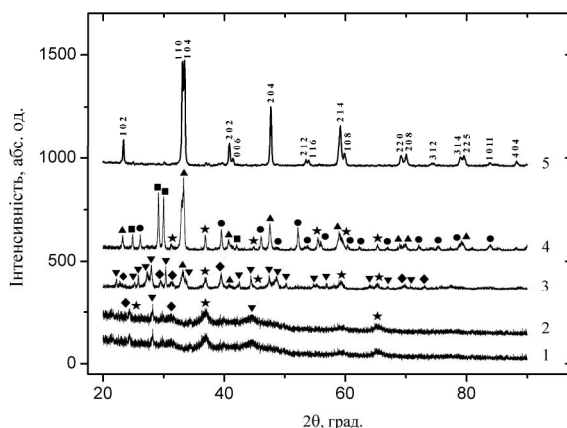


Рис. 1. Ілюстрація зміни дифрактограми (а) та ІЧ-спектру (б) шихти оксалатного прекурсору ($\text{M} = \text{Ca}$; $x = 0,05$) з температурою: 1 – 573К; 2 – 673К; 3 – 773К; 4 – 973К та 5 – 1023К.

в шихті при термообробці, було проведено ІЧ-спектроскопічні дослідження та РФА. Як приклад, на рис. 1а представлено еволюцію дифракційної картини сумісно осадженого оксалатного прекурсору Са-вмісного кобальтату з $x = 0,05$ в залежності від температури прожарювання. На рентгенограмі зразку, витриманого при 573К, співвідношення сигнал/фон дуже мале і тому чітко виділити та віднести піки не вдається. За даними ІЧ-спектроскопії (рис. 1б) можна зробити висновок, що рентгеноаморфність пов'язана з присутністю молекул води (широка смуга валентних коливань зв'язку $\text{O} - \text{H}$ в області $2800 - 3600 \text{ см}^{-1}$).

Після прожарювання шихти при 673К утворюється суміш трьох фаз: оксиду кобальту Co_3O_4 (★), карбонату кальцію CaCO_3 (◆) та

Таблиця 1

Кристаллографічні параметри твердого розчину $\text{La}_{0,85-0,05}\text{M}_{0,1}\text{CoO}_{3\pm\delta}$
(– вакансія; $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)

Лужноземельний метал	Просторова група	a , нм	c , нм	V , нм ³
Ca	$R-3m$	0,5428(1)	1,3091(6)	0,3340(3)
Sr	$R-3m$	0,5437(2)	1,3156(9)	0,3368(5)
Ba	$R-3m$	0,5439(1)	1,3210(9)	0,3385(6)

Таблиця 2

Електрофізичні характеристики складних оксидів $\text{La}_{1-3x}\text{Li}_x\text{M}_{2x}\text{CoO}_{3\pm\delta}$
($M = \text{Ca, Sr, Ba; } 0 \leq x \leq 0,1$)

Зразок	E_a , меВ	T_0 , 10^5 К	$N(E_F)$, $10^{19} \text{ eB}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	R_{H_0} , нм ($T = 220\text{K}$)	E_{H_0} , меВ ($T = 220\text{K}$)
$\text{La}_{0,85}\text{Li}_{0,05}\text{Ca}_{0,1}\text{CoO}_{2,93}$	34	152	11,1	3,04	76,7
$\text{La}_{0,7}\text{Li}_{0,1}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_{2,79}$	11	60	28,1	2,41	60,8
$\text{La}_{0,85}\text{Li}_{0,05}\text{Sr}_{0,1}\text{CoO}_{2,96}$	30	144	11,7	3,00	75,7
$\text{La}_{0,7}\text{Li}_{0,1}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_{2,82}$	9	48	35,1	2,28	57,5
$\text{La}_{0,85}\text{Li}_{0,05}\text{Ba}_{0,1}\text{CoO}_{2,97}$	28	132	12,8	2,93	74,0

диоксикарбонату лантану $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (▼) (на ІЧ-спектрі йому відповідає смуга коливань карбонатних груп в області $1300 - 1500 \text{ cm}^{-1}$). Перовськітна фаза (▲) починає утворюватися при 873К, про що свідчить наявність відповідних рефлексів на рентгенограмі. При температурі 973К інтенсивність піків, що відповідають перовськітній фазі збільшується, проте ще присутні домішки оксиду лантану La_2O_3 (●) та кобальту Co_3O_4 (★), а також кобальтат кальцію $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (■). Утворення однофазного перовськітного прекурсору зафіксовано після термообробки шихти при 1023К.

З даних РФА встановлено, що прекурсор являє собою твердий розчин $\text{La}_{0,850,05}\text{M}_{0,1}\text{CoO}_{3\pm\delta}$ (– вакансія; $M = \text{Ca, Sr, Ba}$). Його можна розглядати як катіон-дефіцитний кобальтат лантану з перовськітною структурою. І дійсно при прожарюванні сумісно осадженої шихти гідроксооксалатів утворюються заміщені кобальтати з вакансіями в катіонній підгратці. Як приклад, в табл. 1 наведено параметри елементарних комірок (гексагональна установка) для зразків з $x = 0,05$.

Як видно із табл. 1 сполуки $\text{La}_{0,850,05}\text{M}_{0,1}\text{CoO}_y$ (– вакансія; $M = \text{Ca, Sr, Ba}$) мають ромбодричну елементарну комірку (пр. гр. $R-3m$). Кристалграфічні параметри зростають по мірі збільшення іонного радіусу лужноземельного металу, оскільки при частковому заміщенні La^{3+} на двозарядні іони в ряду $\text{Ca} - \text{Sr} - \text{Ba}$ відбувається збільшення середнього розміру заміщуваного іону.

За даними порошкової дифракції встановлено, що всі синтезовані зразки мають ромбодрично деформовану елементарну комірку (пр. гр. $R-3m$) з параметрами при кімнатній температурі (проіндексовано в гексагональній установці). По мірі збільшення x та при переході від Са-вмісних ($0,3351(3) \text{ nm}^3$ при $x = 0,05$ та $0,3353(6) \text{ nm}^3$ при $x = 0,1$) до Ва-вмісних оксидів ($0,3362(5) \text{ nm}^3$ при $x = 0,05$ та $0,3370(6) \text{ nm}^3$ при $x = 0,1$) спостерігається зростання об'єму елементарної комірки, яке пов'язане із більшим іонним радіусом замісника ($r_{\text{La}^{3+}} = 0,126 \text{ nm}$, $r_{\text{Ca}^{2+}} = 0,134 \text{ nm}$, $r_{\text{Sr}^{2+}} = 0,144 \text{ nm}$, $r_{\text{Ba}^{2+}} = 0,161 \text{ nm}$ в додекадричній координації). Слід відмітити, що внаслідок невеликої різниці між іонним радіусами катіонів La^{3+} та Ca^{2+} , параметри комірки Са-вмісних кобальтатів практично не змінюються у порівнянні з незаміщеним LaCoO_3 [17].

Вимірювання температурних залежностей питомого електричного опору $\rho(T)$ кобальтатів показало, що зразок з $x = 0$ демонструє у досліджуваному інтервалі температур

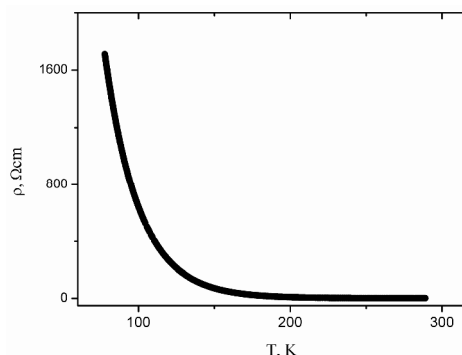


Рис. 2. Температурна залежність питомого електричного опору для незаміщеного LaCoO_3 .

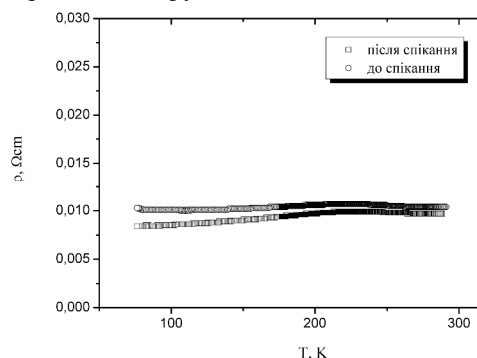


Рис. 3. Ілюстрація впливу спікання при температурі 1023К на повітрі впродовж 10 годин на електричну провідність зразка $\text{La}_{0,85}\text{Li}_{0,05}\text{Ba}_{0,1}\text{CoO}_{2,82}$.

напівпровідниковий характер провідності $d\rho/dT < 0$ (рис. 2) з енергією активації $E_a = 124 \text{ meV}$, що узгоджується із раніше опублікованими даними [18]. Заміщені кобальтати мають кращі провідні властивості з незначним активаційним бар'єром. Винятком із досліджуваної серії сполук є Ва-вмісний складний оксид з $x = 0,1$, для якого залежність $\rho(T)$ відповідає типовій провідності металів. Загалом введення двозарядного M^{2+} та однозарядного Li^+ може приводити до утворення іонів Co^{4+} (І механізм: $\text{La}_{1-3x}^{3+}\text{Li}_x^+\text{M}_{2x}^{2+}\text{Co}_{1-4x}^{3+}\text{Co}_{4x}^{4+}\text{O}_3$), або до утворення кисневих вакансій (ІІ механізм: $\text{La}_{1-3x}^{3+}\text{Li}_x^+\text{M}_{2x}^{2+}\text{Co}^{3+}\text{O}_{3-2x}$), або того й іншого одночасно. Додаткове спікання складу $\text{La}_{0,85}\text{Li}_{0,05}\text{Ba}_{0,1}\text{CoO}_{2,82}$ при температурі 1023К на повітрі впродовж 10 годин (рис. 3) понижує питомий опір, що, ймовірно, вказує на переважання ІІ механізму розупорядкування в кобальтатах.

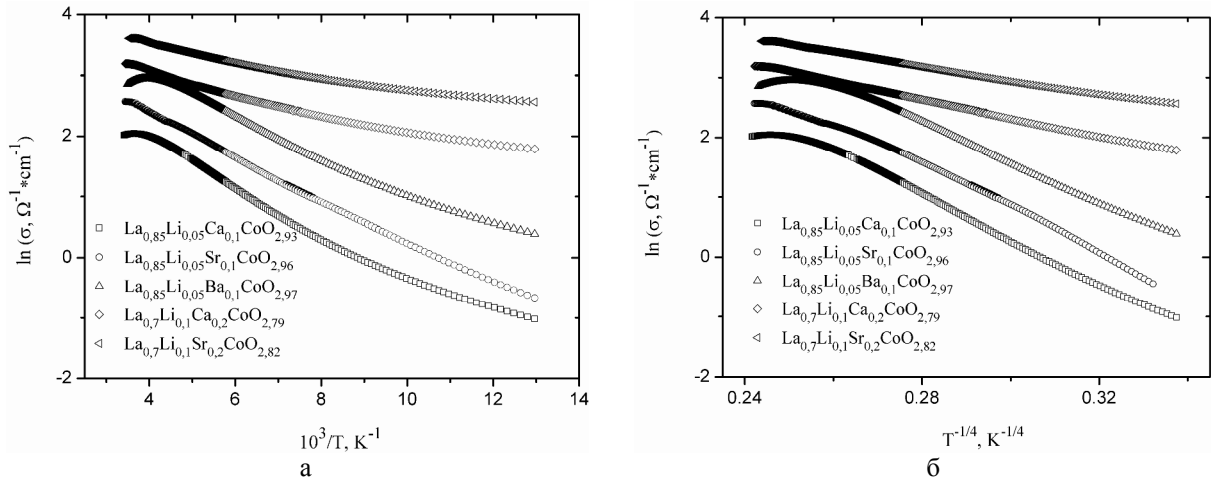


Рис. 4. Температурна залежність електропровідності в координатах Арреніуса (а) та в координатах, що відповідають VRH-провідності.

Напівпровідниковий характер провідності для досліджуваних твердих розчинів із залежністю $\rho(T)$, близькою до експоненційної, можна описати в рамках кількох фізичних моделей. Стандартний термоактиваційний закон Арреніуса для напівпровідникових систем має вигляд:

$$\rho(T) = \rho_{\infty} \exp(E_a/k_B T), \quad (1)$$

де ρ_{∞} – константа, яка відповідає питомому електричному опору при $T \rightarrow \infty$, k_B – стала Больцмана ($8,6 \cdot 10^{-5}$ eV/K). Величина E_a має зміст ширини забороненої зони у випадку зонної провідності власного напівпровідника або енергії активації стрибкової провідності у випадку допованого напівпровідника [19].

В рамках моделі стрибкової провідності із змінною довжиною стрибка (VRH) температурна залежність електроопору записується наступним чином:

$$\rho(T) = \rho_{\infty} \exp(T_0/T)^{1/n}, \quad (2)$$

де T_0 – характеристична температура (енергія локалізації носіїв заряду в одиницях температури). Показники степеня $1/n = 1/4$ та $1/n = 1/3$ відповідають трьохвимірній (3D) та двохвимірній (2D) стрибковій провідності Мотта.

Формула (1) була використана нами для знаходження енергії активації провідності складних кобальтатів. Графічна залежність натурального логарифма питомої електричної провідності $\sigma = 1/\rho$ в залежності від зворотної температури $10^3/T$ представлено на рис. 4а. Видно, що залежності є лінійним, а тому добре описується активаційним законом провідності. Величини E_a для твердих розчинів $\text{La}_{1-3x}\text{Li}_x\text{M}_{2x}\text{CoO}_{3\pm\delta}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}; 0 \leq x \leq 0,1$) наведено у табл. 2. Аналізуючи одержані дані, можна констатувати, що зі збільшенням x та іонного радіусу лужноземельного металу відбувається зменшення енергії активації провідності, тобто спостерігається перехід напівпровідник – метал.

Для ідентифікації типу провідності була здійснена обробка експериментальних результатів в координатах $\ln\sigma$ в залежності від $(1/T)^{1/n}$ з $n = 3, 4$. Лінійність експериментальних залежностей у відповідних координатах повинно означати

придатність даної моделі для описання провідності зразка. Проведений аналіз показав, що для всіх зразків системи $\text{La}_{1-3x}\text{Li}_x\text{M}_{2x}\text{CoO}_{3\pm\delta}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}; 0 \leq x \leq 0,1$) температурна залежність електричного опору описується законом Мотта для 3D-провідності (рис. 4б).

Слід зауважити, що порушення лінійного характеру залежності $\ln\sigma = f((1/T)^{1/4})$ при високих температурах свідчить про те, що механізм провідності в даній температурній області має складний характер і не зводиться лише до стрибків між локалізованими станами.

Також виходячи із експериментальних даних був проведений розрахунок параметрів, які характеризують стрибкову провідність. Характеристична температура Мотта T_0 для стрибкової провідності із змінною довжиною стрибка визначалась як

$$T_0 = d(\ln\sigma)/d(T^{-1/4}) \quad (3)$$

Густину локалізованих станів поблизу рівня Фермі $N(E_F)$ розраховували із рівності Мотта для характеристичної температури для випадку 3D-провідності [20]

$$T_0 = B_0^4 (\alpha^3/k_B N(E_F)), \quad (4)$$

де $\alpha = 1/a$ – величина, обернена довжині затухання хвильової функції локалізованого стану поблизу рівня Фермі (довжині локалізації), B_0 – константа, значення якої знаходиться в інтервалі 1,7 – 2,5. Авторами [21] було встановлено, що в кобальтатах $B_0^4 = 18,108$; $a = 0,5$ нм.

Середня довжина R_h та енергія стрибків E_h були розраховані із рівнянь

$$R_h = (3/8)a(T_0/T)^{1/4}, \quad (5)$$

$$E_h = (1/4)k_B T_0^{3/4} T_0^{1/4}. \quad (6)$$

Одержані значення T_0 та $N(E_F)$ є типовими для подібних систем і добре узгоджуються з літературними даними [21, 22]. Середня довжина стрибків носіїв заряду R_h досягає величини декількох міжатомних відстаней, що є закономірним для випадку провідності зі змінною довжиною стрибка. При зростанні x та розміру лужноземельного іону спостерігається також зростання густини локалізованих станів поблизу рівня Фермі та

пониження середньої енергії та довжини стрибків носіїв заряду.

Таким чином, аналізуючи отримані дані можна виділити певні кореляційні залежності, а саме встановити зв'язок між середнім іонним радіусом двозарядного металу, середнім ступенем окиснення кобальту n та параметрами стрибкової провідності зі змінною довжиною стрибка. При збільшенні радіусу лужноземельного металу хімічний тиск в системі понижується. Це зумовлює подовження зв'язку $Co - O$ та зменшення $p-d$ -гібридизації електронних хмар кисню та кобальту. Вплив створюваного кисневим оточенням кристалічного поля на іони кобальту послаблюється, а енергетична щільність між t_{2g} - та e_g -рівнями зростає. Зона e_g -електронів розширюється, локалізація послаблюється, що проявляється в зменшенні характеристичної температури Мотта та зростанні густини локалізованих станів. Тому тунелювання носіїв заряду між локалізованими станами полегшується. Це приводить до зростання середньої довжини та енергії стрибків.

Висновки

В ході проведених досліджень було встановлено, що в процесі термообробки оксалатного прекурсору відбувається утворення карбонатів лужноземельних металів, диоксокарбонату лантану та оксиду кобальту, при подальшому розкладі яких зафіксовано утворення катіон-дефіцитних перовськітів. При введенні добавок літію структура прекурсору не змінюється. Знайдено, що для перовськітоподібних ромбодрично деформованих складних оксидів $La_{1-3x}Li_xM_{2x}CoO_{3\pm\delta}$ ($M = Ca, Sr, Ba; 0 \leq x \leq 0,1$) при одночасному збільшенні x зменшується середній ступінь окиснення кобальту, енергія активації провідності, середня довжина та енергія стрибків, наростає металічний характер провідності та густина локалізованих станів поблизу рівня Фермі. Також визначено, що при збільшенні середнього іонного радіусу лужноземельного металу в області гомогенності відбувається збільшення середнього ступеня окиснення кобальту, а електрофізичні параметри змінюються симбатно.

- [1] M. Kriener, C. Zobel, A. Reichl et al. Structure, magnetization and resistivity of $La_{1-x}M_xCoO_3$ ($M = Ca, Sr, \text{ and } Ba$) // *Physical Review B*, **69**(9), pp. 094417.1 – 094417.7 (2004).
- [2] H. Hsu, K. Umemoto, M. Cococcioni et al. First-principles study of low-spin $LaCoO_3$ with structurally consistent Hubbard U // *Physical Review B*, **79**(12), pp. 125124.1 – 125124.9 (2009).
- [3] Y. Tokura, Y. Okimoto, S. Yamaguchi et al. Thermally induced insulator-metal transition in $LaCoO_3$: A view based on the Mott transition // *Physical Review B*, **58**(4), pp. R1699 – R1702 (1998).
- [4] S. Yamaguchi, Y. Okimoto, H. Taniguchi et al. Spin-state transition and high-spin polarons in $LaCoO_3$ // *Physical Review B*, **53**(6), pp. R2926 – R2929 (1996).
- [5] J. Yi, H. Kong and C. Zhu. Ultrasonic study of the Jahn-Teller effect in $La_{1-x}Ca_xCoO_3$ ($0,1 \leq x \leq 0,2$) // *Journal of Alloys and Compounds*, **474**(1-2), pp. 38 – 41 (2009).
- [6] A. Podlesnyak, K. Conder, E. Pomjakushina et al. Effect of light Sr doping on the spin-state transition in $LaCoO_3$ // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **310**(2), pp. 1552 – 1554 (2007).
- [7] S. Mukherjee, R. Ranganathan, P. S. Anilkumar et al. Static and dynamic response of cluster glass in $La_{0,5}Sr_{0,5}CoO_3$ // *Physical Review B*, **54**(13), pp. 9267 – 9274 (1996).
- [8] J. Q. Yan, J. S. Zhou, J. B. Goodenough. Ferromagnetism in $LaCoO_3$ // *Physical Review B*, **70**(1), pp. 2 – 6 (2004).
- [9] M.W. Haverkort, Z. Hu, J. C. Cezar et al. Spin state transition in $LaCoO_3$ studied using soft X-ray absorption spectroscopy and magnetic circular dichroism // *Physical Review Letters*, **97**(17), pp. 176405.1 – 176405.4 (2006).
- [10] D. Bhadur, B. Ram and B. S. Murthy. Electronic properties of the defect perovskite system $La_{1-x}Li_xMO_3$ // *Physica status solidi (b)*, **154**(1), pp. 297 – 303 (1989).
- [11] H. Tao, C. Jiazhong, T. G. Calvarese et al. Thermoelectric properties of $La_{1-x}A_xCoO_3$ ($A = Pb, Na$) // *Solid State Sciences*, **8**(5), pp. 467 – 469 (2006).
- [12] A. Ben Amor, M. Koubaa, W. Cheikhrouhou-Koubaa et al. Structure and magnetism in deficient $La_{0,7-xx}Sr_{0,3}CoO_3$ ($0 \leq x \leq 0,2$) perovskite cobaltites // *Journal of Alloys and Compounds*, **457**(1-2), pp. 1 – 5 (2008).
- [13] W. Hong, Z. Zhen, L. Peng et al. Highly active $La_{1-x}K_xCoO_3$ perovskite-type complex oxide catalysts for the simultaneous removal of diesel soot and nitrogen oxides under loose contact conditions // *Catalysis Letters*, **124**(1-2), pp. 91 – 99 (2008).
- [14] M. B. Bellakki, C. Madhua, T. Greindla et al. Synthesis and measurement of structural and magnetic properties of K-doped $LaCoO_3$ perovskite materials // *Rare Metals*, **29**(5), pp. 491 – 500 (2010).
- [15] J. Rodriguez-Carvajal. *Program FullProf. 2k* (Version 2.90. Sep. 2004. LLB JRC).
- [16] В. А. Куличенко, С. А. Неділько, О. Г. Дзязько. Визначення стехіометрії складних оксидів на основі лантану, нікелю та кобальту // *Вісник Київського університету: серія "Хімія"*, **33**, сс. 130 – 132 (1996).
- [17] R. D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallographica*, **A32**(5), pp. 751 – 767 (1976).

- [18] С. А. Неділько, І. В. Фесич О. Г. Дзязько та ін. Провідні властивості заміщених кобальтатів в системі Li – La – Ba – Co – O // *Український хімічний журнал*, **75**(3), сс. 24 – 28 (2009).
- [19] А. А. Козловский, В. Ф. Хирный, А. В. Семенов и др. Влияние спинового и валентного состояния ионов Co на кинетические свойства соединений $\text{Ho}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ и $\text{Er}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ // *Физика твердого тела*, **53**(4), сс. 660 – 668 (2011).
- [20] Н. Мотт, Э. Девис. *Электронные процессы в некристаллических веществах*. Мир, М. 368 с. (1989).
- [21] Y. Liu, X.Y. Qin. Temperature dependence of electrical resistivity for Ca-doped perovskite-type $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ prepared by sol-gel process // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **67**(8), pp. 1893 – 1898 (2011).
- [22] E. Bose, S. Karmakar, B. K. Chaudhuri et al. Correlation of structural, magnetic and transport properties with the tolerance factor in a low-doped $\text{La}_{0,875}\text{Sr}_{0,125-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0,125$) system: cross-over from Mott to Shklovskii-Efros variable range hopping conduction // *Journal of Physics: Condensed Matter*, **19**(26), pp. 266218 – 266219 (2007).

I.V. Fesych, A.G. Dziazko, S.A. Nedilko

Synthesis and Electrophysical Properties of $\text{La}_{1-3x}\text{Li}_x\text{M}_{2x}\text{CoO}_{3\pm\delta}$ (M = Ca, Sr, Ba; $0 \leq x \leq 0,1$) Solid Solutions

*Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Chemistry,
Volodymyrska str. 64, Kyiv, 01601, Ukraine, e-mail: fesych@univ.kiev.ua*

The samples in the system $\text{La}_{1-3x}\text{Li}_x\text{M}_{2x}\text{CoO}_{3\pm\delta}$ (δ – value of oxygen nonstoichiometry; M = Ca, Sr, Ba; $0 \leq x \leq 0,1$) were synthesized using oxalate co-precipitation method. Investigations of phase formation were characterized by means of X-ray diffraction analysis (XRD) and infrared spectroscopy. It was shown that perovskites phase begins to form after heat treatment precursor mixture at 873 K. Based on measurements of temperature dependences of electrical resistance established the relationship between nature of alkaline earth metal and parameters of hopping conduction (Mott characteristic temperature, density of localized states, average energy and long jumps) for the synthesized complex oxides.