

УДК 546.548

О.В. Харко, Л.О. Василечко
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра напівпровідникової електроніки

СТРУКТУРНА ПОВЕДІНКА ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ У СИСТЕМІ PrCoO_3 - PrFeO_3

© Харко О.В., Василечко Л.О., 2012

O.V. Kharko, L.O. Vasylechko

STRUCTURAL BEHAVIOR OF SOLID SOLUTIONS IN THE PrCoO_3 - PrFeO_3 SYSTEM

© Kharko O.V., Vasylechko L.O., 2012

Методом порошкової дифракції рентгенівського та синхротронного випромінювання досліджено кристалічну структуру нових змішаних кобальтитів-феритів празеодиму $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, одержаних твердофазним синтезом на повітрі при 1300 °С. Встановлено, що всі синтезовані зразки мають ромбічно деформовану структуру перовськіту, ізоструктурну до PrFeO_3 та PrCoO_3 . Одержані значення структурних параметрів вказують на утворення неперервного твердого розчину в системі PrFeO_3 - PrCoO_3 . Особливістю твердого розчину $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ є перетин параметрів елементарних комірок та утворення розмірно тетрагональних та кубічних структур за певних співвідношень Fe/Co.

Ключові слова: змішані кобальтити-ферити, перовскит, кристалічна структура, тверді розчини, термічне розширення.

Crystal structure of new mixed praseodymium cobaltites-ferrites $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, obtained by solid state reaction in air at 1300 °C, has been studied by means of X-ray powder diffraction technique applied laboratory and synchrotron radiation sources. It was found that all samples synthesized adopt orthorhombic perovskite structure, isostructural with PrFeO_3 and PrCoO_3 . The obtained values of structural parameters indicate the formation of continuous solid solution in the system PrFeO_3 - PrCoO_3 . Peculiarity of the $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ solid solution is the lattice parameter crossover and appearance of dimensionally tetragonal and cubic structures at certain Fe/Co ratios.

Key words: mixed cobaltites-ferrites, perovskite, crystal structure, solid solutions, thermal expansion.

Вступ

Складні оксиди зі структурою перовськіту RMO_3 , де R та M – рідкісноземельний (РЗЕ) та перехідний метали, відповідно, становлять важливий клас функціональних матеріалів. Зокрема, сполуки RCoO_3 та RFeO_3 використовуються в термоелектричних приладах, твердотільних оксидних і прямих борогідридних паливних елементах [1–4], як мембрани для парціального окислення метану і очистки кисню, як каталізатори окислення CO і розкладу NO_x , а також як сенсорні матеріали [5–7]. Крім широкого практичного використання кобальтитів та феритів РЗЕ, підвищений інтерес до них зумовлений низкою унікальних фізичних властивостей, притаманних їм. Зокрема, для сполук RCoO_3 характерними є переходи метал-діелектрик та різного роду магнітні перетворення, які дуже сильно залежать від спінового стану іонів Co^{3+} , що може змінюватися від низько-спінового (t^6e^0) до проміжного (t^5e^1) та

високо-спінового (t^4e^2) станів [8–15]. Впливати на спіновий стан іонів кобальту можна за допомогою температури або накладанням зовнішнього чи внутрішнього (хімічного) тиску, викликаного частковим заміщенням R - та/або M -катіонів в сполуках $R\text{CoO}_3$.

Серед усіх систем $R\text{CoO}_3$ – $R\text{FeO}_3$, в літературі наявна інформація про синтез та дослідження змішаних кобальтитів-феритів $R\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ у системах лантану [16–18], неодиму [19] та самарію [20]. Так, у роботі [16] досліджувалися вологочутливі властивості нанокристалів $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ зі структурою перовськіту, отриманих золь-гель методом при 600 °С. Було показано, що найвищу чутливість до вологи порівняно із іншими зразками має $\text{LaCo}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$. Детальніше фазову поведінку в системі LaCoO_3 – LaFeO_3 було досліджено в роботі [17]. Було показано, що зразки $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ із $x < 0.5$ мають ромбічну структуру перовськіту, тоді як при $x \geq 0.5$ спостерігається ромбоєдрична деформація перовськітної структури. Прецизійні дослідження процесів утворення та відновлення змішаних феритів-кобальтитів лантану $\text{LaFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ ($0 < x \leq 0.5$) із ромбоєдричною структурою перовськіту, а також їх кристалічної структури були проведені в роботі [18]. Електричні та сенсорні властивості феритів-кобальтитів неодиму досліджували автори [19]. Було встановлено, що зразки $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0$ – 0.5) мали ромбічну структуру перовськіту, а об'єм елементарної комірки зменшувався із збільшенням вмісту кобальту. Провідність зразків $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ змінювалася від p -типу при $x < 0,3$ до n -типу при $x > 0,3$. Усі зразки $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ виявляли високу чутливість до CO , однак найбільша чутливість при 170 °С була виявлена у сенсора на основі NdFeO_3 . Вплив кобальту на мікроструктуру, електричні та сенсорні властивості змішаних феритів-кобальтитів самарію, одержаних золь-гель методом, досліджувався у роботі [20]. Було встановлено, що всім зразкам $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0$ – $1,0$) притаманна ромбічна структура перовськіту. Параметри та об'єм елементарної комірки, а також середній розмір кристалітів зменшується із збільшенням вмісту кобальту. Найбільша чутливість до етанолу була знайдена у $\text{SmFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$.

Інформація про синтез змішаних кобальтитів-феритів інших РЗЕ в літературі відсутня. Тому метою роботи є синтез нових змішаних кобальтитів-феритів празеодиму $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, дослідження їх кристалічної структури, а також з'ясування впливу катіонного заміщення на структурні та термічні параметри.

Методика експерименту

Зразки змішаних кобальтитів-феритів празеодиму номінальних складів $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0,1; 0,2 \dots 0,8; 0,9$), а також PrCoO_3 та PrFeO_3 , були одержані твердофазним синтезом із оксидів Pr_6O_{11} , Co_3O_4 та Fe_2O_3 , взятих у стехіометричних співвідношеннях. На початковому етапі старанно перемішані суміші порошків були спресовані у таблетки і відпалені при 1200 °С протягом 11 год. Після вибіркового рентгенофазового аналізу (РФА) вони були знову подрібнені, розтерті в порошок, спресовані в таблетки і відпалені на повітрі при 1200 °С протягом 52 год. РФА показав утворення перовськітної фази у всіх зразках, однак для зразків із $x = 0.2$ – 0.8 спостерігалось сильне розширення дифракційних максимумів, що вказувало на неповне впорядкування відповідних структур. Тому ці зразки були додатково перетерті, спресовані у таблетки і відпалені при 1300 °С протягом 30 год. Фазовий склад та кристалічна структура зразків при кімнатній температурі була досліджена методом порошкової рентгенівської дифракції з використанням дифрактометра Гінье *G670*, обладнаного *Huber Image Plate* детектором. Дифрактограми були зняті в діапазоні кутів 2θ 5°–100°, використовуючи монохроматизоване $\text{Cu } K_{\alpha 1}$ випромінювання ($\lambda = 1.54056$ Å). Термічна поведінка змішаних кобальтитів-феритів празеодиму була досліджена на прикладі зразка $\text{PrCo}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ методом *in situ* порошкової дифракції синхротронного випромінювання. Відповідні експерименти із порошкової дифракції високого розділення були проведені в синхротронній лабораторії HASYLAB в діапазоні температур 298–1173 К. Уточнення параметрів елементарних комірок, координат атомів та теплових параметрів було здійснено повнопрофільним методом Рітвельда із застосуванням пакета програм WinCSD [21].

Результати досліджень

Рентгенофазовий та рентгеностукатурний аналіз показав, що для всіх синтезованих зразків $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ притаманна ромбічно деформована структура перовськіту. Уточнення відповідних структур, проведене повнопрофільним методом Рітвельда в просторовій групі $Pbnm$, привело до доброго узгодження між розрахованими та експериментальними дифрактограмами. Як приклад, на рис. 1 наведені фрагменти дифрактограм зразків $\text{PrCo}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3$ та $\text{PrCo}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$, відповідно. Уточнені значення параметрів елементарних комірок, координат та параметрів зміщення атомів для всіх досліджених структур наведені в табл. 1, відповідні значення міжатомних віддалей – в табл. 2.

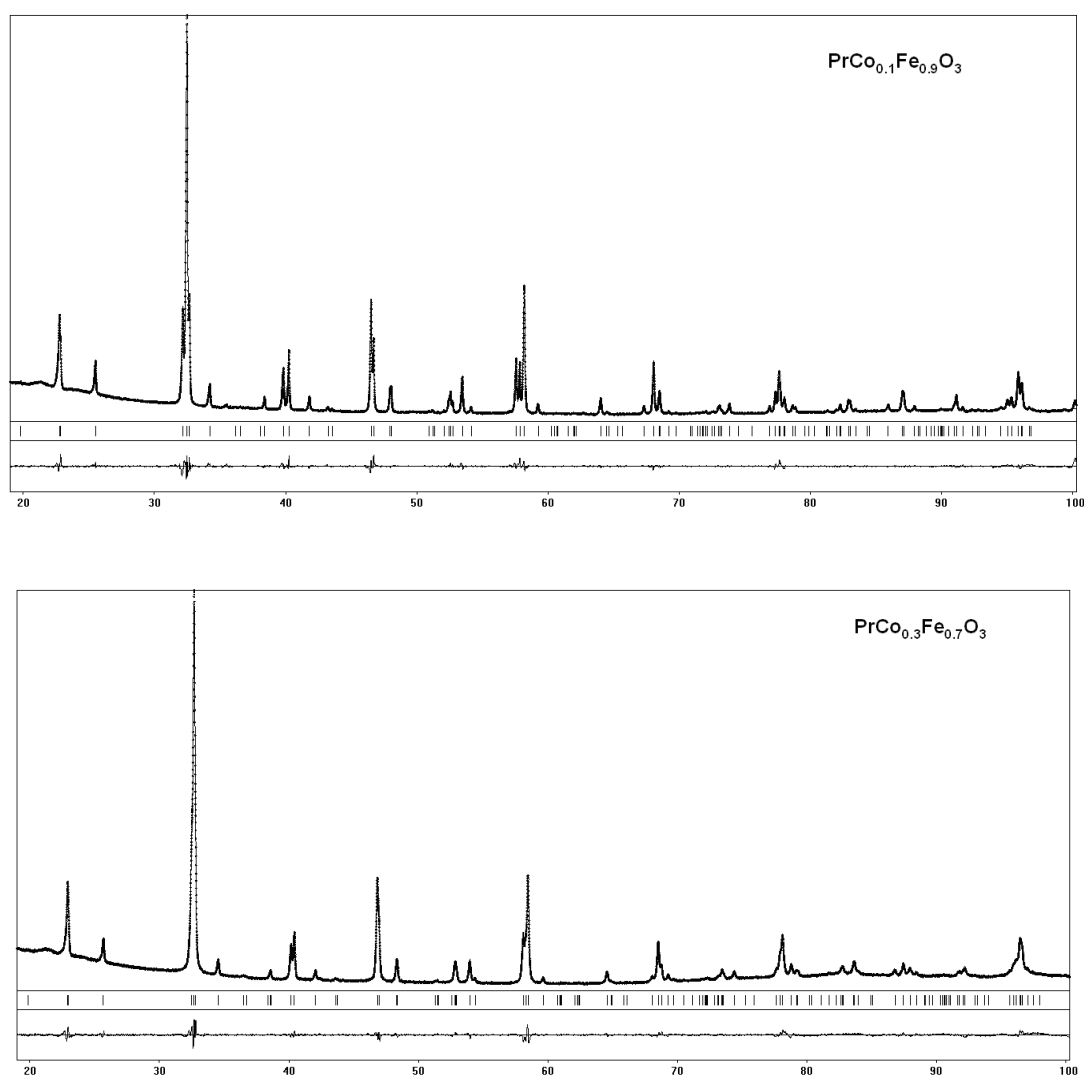


Рис. 1. Графічні результати уточнення кристалічних структур $\text{PrCo}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3$ та $\text{PrCo}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ повнопрофільним методом Рітвельда. Наведені експериментальні та розраховані дифрактограми (точки та суцільні лінії, відповідно), а також їх різницеві криві (в нижній частині рисунків). Короткі вертикальні лінії під дифрактограмами вказують на положення дифракційних максимумів у відповідних структурах

Параметри елементарних комірок, координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Атом	PrCo _{1-x} Fe _x O ₃												
	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1		
Параметри, Å													
<i>a</i> , Å	5.3754(2)	5.38601(7)	5.3935(3)	5.4058(4)	5.4194(2)	5.4299(2)	5.44180(6)	5.45471(6)	5.46814(5)	5.47392(4)	5.48312(3)		
<i>b</i> , Å	5.3392(2)	5.35580(7)	5.3719(2)	5.3930(2)	5.4217(1)	5.4462(2)	5.47128(6)	5.50407(6)	5.53866(6)	5.55656(4)	5.57855(3)		
<i>c</i> , Å	7.5741(3)	7.5902(1)	7.6129(5)	7.6346(6)	7.6553(2)	7.6757(3)	7.6994(1)	7.72741(9)	7.75627(8)	7.76916(5)	7.78656(4)		
<i>x</i>	-	-0.0041(3)	-0.0069(3)	-0.0068(3)	-0.0047(3)	-0.0064(3)	-0.0057(2)	-0.0065(2)	-0.0078(2)	-0.0097(2)	-0.0112(1)		
<i>y</i>	0.0295(4)	0.02980(9)	0.0308(1)	0.0315(1)	0.03166(9)	0.0330(1)	0.03682(8)	0.03955(8)	0.04186(8)	0.04343(8)	0.04440(8)		
<i>z</i>	¼	¼	¼	¼	¼	¼	¼	¼	¼	¼	¼		
B_{iso} , Å ²	0.73(4)	0.76(1)	0.55(1)	0.63(1)	0.79(1)	0.83(1)	0.69(1)	0.59(1)	0.59(1)	0.63(1)	0.76(1)		
<i>x</i>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
<i>y</i>	½	½	½	½	½	½	½	½	½	½	½		
<i>z</i>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
B_{iso} , Å ²	0.89(8)	0.91(2)	0.75(2)	1.05(3)	0.87(2)	0.90(2)	0.73(2)	0.85(2)	1.03(2)	0.76(2)	1.09(3)		
<i>x</i>	0.064(5)	0.0920(12)	0.057(2)	0.040(2)	0.083(2)	0.023(2)	0.0335(15)	0.0433(14)	0.0613(13)	0.0827(11)	0.0883(11)		
<i>y</i>	0.498(4)	0.4867(12)	0.5065(13)	0.4969(12)	0.4753(13)	0.4935(10)	0.4795(9)	0.4836(8)	0.4850(9)	0.4799(10)	0.4695(10)		
<i>z</i>	¼	¼	¼	¼	¼	¼	¼	¼	¼	¼	¼		
B_{iso} , Å ²	0.7(8)	1.2(2)	0.9(2)	1.4(2)	2.7(2)	1.3(2)	1.8(2)	1.3(2)	1.8(2)	2.4(2)	2.67(15)		
<i>x</i>	0.712(4)	0.728(2)	0.690(2)	0.690(2)	0.722(2)	0.692(2)	0.7153(11)	0.7124(10)	0.7026(10)	0.7032(8)	0.7099(8)		
<i>y</i>	0.286(4)	0.2919(14)	0.268(2)	0.271(2)	0.2972(15)	0.282(2)	0.2936(10)	0.3038(9)	0.2905(10)	0.2949(8)	0.2973(8)		
<i>z</i>	0.037(3)	0.0203(11)	0.0332(14)	0.0288(13)	0.0332(8)	0.0393(12)	0.0564(7)	0.0519(7)	0.0419(7)	0.0448(6)	0.0411(6)		
B_{iso} , Å ²	1.3(5)	2.47(13)	1.9(2)	1.1(2)	1.38(12)	2.2(2)	1.83(14)	2.07(13)	1.45(12)	1.29(11)	1.13(10)		
R_I	0.0668	0.0750	0.1050	0.1079	0.0645	0.1102	0.0712	0.0756	0.0718	0.0613	0.0715		
R_P	0.1590	0.1048	0.1387	0.1451	0.1070	0.1345	0.0946	0.0977	0.1083	0.0928	0.0938		

Міжагомні віддалі (Å) у структурах $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Атоми	$\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$										
	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
Co-2O2	1.93(2)	1.849(9)	1.786(10)	1.801(10)	1.883(9)	1.880(10)	1.966(6)	1.946(5)	1.981(5)	2.011(4)	1.973(4)
Co-2O1	1.924(5)	1.962(2)	1.929(2)	1.921(2)	1.971(2)	1.9235(9)	1.9367(8)	1.9483(9)	1.970(1)	1.998(1)	2.012(1)
Co-2O2	1.94(2)	1.992(8)	2.101(10)	2.092(10)	2.027(8)	2.073(10)	2.035(6)	2.073(5)	2.024(5)	2.015(4)	2.053(4)
Pr-1O1	2.37(3)	2.232(7)	2.428(10)	2.523(7)	2.304(8)	2.514(6)	2.431(5)	2.459(4)	2.462(7)	2.364(6)	2.354(6)
Pr-2O2	2.36(2)	2.324(9)	2.385(10)	2.410(10)	2.399(8)	2.346(9)	2.300(6)	2.300(5)	2.383(5)	2.360(5)	2.386(4)
Pr-1O1	2.53(2)	2.501(6)	2.579(7)	2.531(12)	2.452(7)	2.631(13)	2.588(8)	2.545(8)	2.483(5)	2.478(6)	2.443(6)
Pr-2O2	2.61(2)	2.719(8)	2.635(10)	2.608(10)	2.651(8)	2.666(9)	2.550(6)	2.610(5)	2.648(5)	2.639(5)	2.653(4)
Pr-2O2	2.66(2)	2.845(8)	2.650(10)	2.684(10)	2.658(7)	2.671(9)	2.806(6)	2.759(5)	2.704(5)	2.723(5)	2.709(4)
Pr-1O1	2.86(2)	2.955(6)	2.838(7)	2.888(12)	3.054(7)	2.816(13)	2.890(8)	2.945(8)	3.043(7)	3.156(6)	3.191(6)
Pr-1O1	3.02(3)	3.175(7)	2.972(10)	2.894(7)	3.151(8)	2.942(6)	3.057(5)	3.072(4)	3.107(5)	3.172(5)	3.243(6)
Pr-2O2	3.16(2)	2.898(8)	3.186(10)	3.181(10)	3.198(8)	3.283(9)	3.367(6)	3.404(5)	3.361(5)	3.405(5)	3.399(4)
O2-2O2	2.70(3)	2.689(11)	2.751(13)	2.748(13)	2.728(11)	2.795(14)	2.762(7)	2.782(7)	2.817(8)	2.825(6)	2.825(6)
O2-1O1	2.68(3)	2.499(9)	2.545(12)	2.567(12)	2.708(9)	2.540(12)	2.501(8)	2.566(8)	2.748(7)	2.813(7)	2.803(5)
O2-1O1	2.74(3)	2.868(10)	2.709(11)	2.698(11)	2.743(10)	2.831(11)	2.963(7)	2.930(7)	2.837(6)	2.838(7)	2.827(6)
O2-1O1	2.73(3)	2.723(9)	2.824(12)	2.812(13)	2.729(8)	2.680(13)	2.647(8)	2.720(7)	2.759(8)	2.831(6)	2.809(6)
O2-1O1	2.77(3)	2.881(10)	2.879(13)	2.868(12)	2.922(10)	2.969(12)	2.996(7)	2.966(6)	2.887(7)	2.861(6)	2.944(6)
O2-2O2	2.77(3)	2.747(13)	2.763(15)	2.773(14)	2.804(13)	2.802(14)	2.896(9)	2.904(8)	2.846(8)	2.868(6)	2.869(6)
Pr-2Co	3.146(1)	3.1533(4)	3.1588(6)	3.1669(6)	3.1798(4)	3.1864(5)	3.1825(3)	3.1869(3)	3.1939(4)	3.1955(3)	3.2019(3)
Pr-2Co	3.276(5)	3.280(1)	3.274(1)	3.283(1)	3.301(1)	3.301(1)	3.314(1)	3.321(1)	3.3254(9)	3.3216(7)	3.3226(6)
Pr-2Co	3.307(5)	3.316(1)	3.335(1)	3.343(1)	3.342(1)	3.358(1)	3.364(1)	3.378(1)	3.3946(9)	3.4082(7)	3.4208(6)
Pr-2Co	3.403(2)	3.4136(4)	3.4282(6)	4437(6)	3.4601(4)	3.4798(5)	3.5117(4)	3.5429(4)	3.5733(4)	3.5907(4)	3.6078(4)
Pr-2Pr1	3.762(7)	3.767(2)	3.754(2)	3.767(2)	3.797(2)	3.797(2)	3.815(1)	3.825(1)	3.832(1)	3.826(1)	3.8273(8)
Pr-2Pr2	3.8003(3)	3.8087(1)	3.8215(5)	3.8330(6)	3.8433(2)	3.8552(3)	3.8712(1)	3.8888(1)	3.9067(1)	3.9159(1)	3.9265(1)
Pr-2Pr3	3.814(7)	3.829(2)	3.860(2)	3.870(2)	3.869(2)	3.895(2)	3.902(1)	3.925(1)	3.952(1)	3.975(1)	3.9966(8)
Co-2Co	3.7870(2)	3.7951(1)	3.8064(5)	3.8173(6)	3.8276(2)	3.8379(3)	3.8497(1)	3.8637(1)	3.8781(1)	3.8846(1)	3.893(4)
Co-4Co	3.7882(2)	3.7978(1)	3.8062(2)	3.8180(3)	3.8329(2)	3.8453(2)	3.8584(1)	3.8746(1)	3.8916(1)	3.900(1)	3.911(4)

Порівняння отриманих значень параметрів елементарних комірок зразків $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ із власними та літературними даними для "чистих" сполук PrCoO_3 та PrFeO_3 (рис. 2) свідчить про утворення неперервного твердого розчину заміщення $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ зі структурою перовськіту.

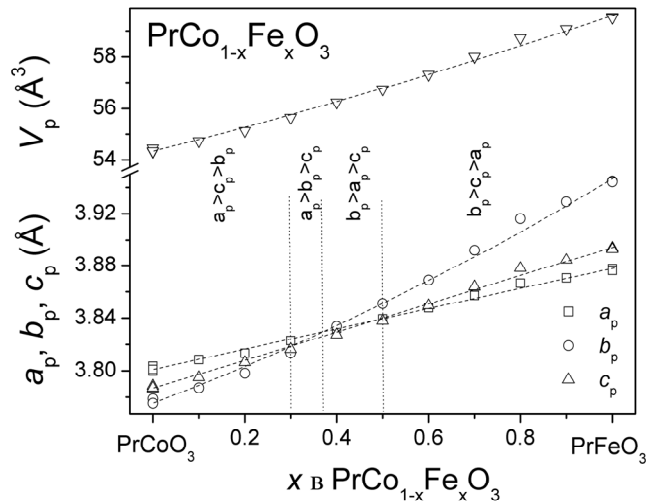


Рис. 2. Залежність параметрів та об'єму елементарної комірки від складу твердого розчину в системі PrCoO_3 – PrFeO_3 . Параметри ромбічної елементарної комірки приведені до перовськітної псевдокомірки відповідно до співвідношень: $a_p = a_o/\sqrt{2}$, $b_p = b_o/\sqrt{2}$, $c_p = c_o/2$, $V_p = V_o/4$

Особливістю твердого розчину в системі PrCoO_3 – PrFeO_3 є різне співвідношення параметрів елементарних комірок a , b та c в різних концентраційних інтервалах $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, а також їх перетин при певних співвідношеннях Fe/Co (рис. 2). Однак, не зважаючи на яскраво виражений анізотропний характер зміни параметрів комірки при заміщенні кобальту ферумом, об'єм елементарної комірки зростає практично лінійно відповідно до правила Вегарда (рис. 2), що свідчить про переважно статистичний розподіл іонів перехідних металів в октаедричних позиціях структури $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Слід відзначити, що спостережуване явище перетину приведених параметрів ромбічної елементарної комірки в системі PrCoO_3 – PrFeO_3 при певних концентраціях твердого розчину $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ аж ніяк не означає підвищення симетрії структури до тетрагональної чи кубічної. Як видно із рис. 2, всі три параметри елементарної комірки a , b та c плавно змінюються при переході від PrCoO_3 до PrFeO_3 , однак внаслідок різного їх співвідношення при певних концентраціях твердого розчину спостерігається утворення розмірно тетрагональних чи кубічних структур. Симетрія структури при цьому залишається ромбічною.

Як показує аналіз концентраційних залежностей міжатомних віддалей в твердому розчині $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (рис. 3), його структура залишається ромбічною у всьому діапазоні концентрацій. Жодних відхилень у міжатомних віддальях при $0.3 < x < 0.5$ не виявлено, хоча саме при таких складах твердого розчину спостерігається утворення розмірно тетрагональних і кубічних структур. Систематична розбіжність значень міжатомних віддалей Pr-Fe/Co та Pr-Pr, що спостерігається у системі PrCoO_3 – PrFeO_3 , згідно із [22] свідчить про зростання ступеня деформації ромбічної перовськітної структури у разі заміщення кобальту залізом.

Термічна поведінка змішаних кобальтитів-феритів празеодиму в діапазоні температур 298–1173 К була досліджена на прикладі зразка $\text{PrCo}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ методом *in situ* порошкової дифракції синхротронного випромінювання. Встановлено, що структура $\text{PrCo}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ залишається ромбічною у всьому дослідженому температурному інтервалі. Жодних структурних фазових переходів не виявлено. Відсутність характерного максимуму на температурних залежностях коефіцієнтів

термічного розширення, який спостерігається в PrCoO_3 при 605 К [14, 23], вказує на придушення спінового фазового переходу та переходу метал-діелектрик в $\text{PrCo}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ або ж на істотне їх зміщення в бік високих температур (вищих за 1100–1200 К). Щоб зробити остаточний висновок про вплив катіонного заміщення на фазові переходи у системі PrCoO_3 – PrFeO_3 , необхідні подальші дослідження термічної поведінки твердих розчинів $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ із різним співвідношенням Co/Fe.

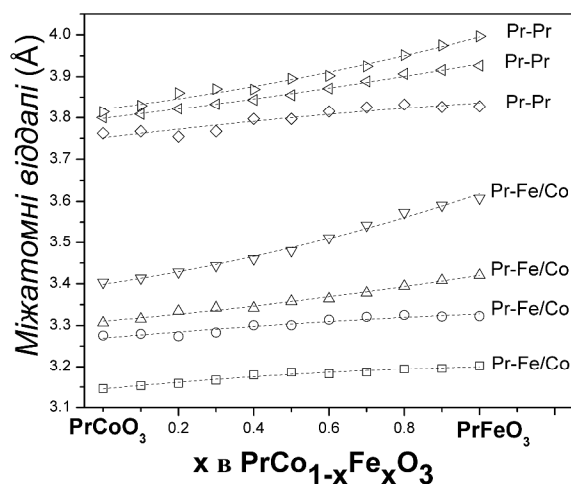


Рис. 3. Залежність міжатомних віддалей від складу твердого розчину в системі PrCoO_3 – PrFeO_3

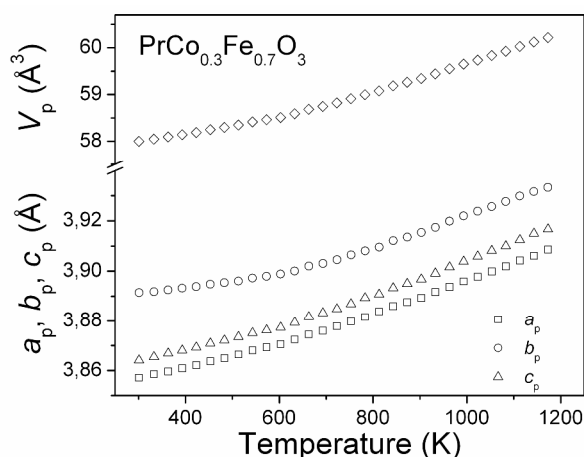


Рис. 4. Температурна залежність параметрів і об'єму елементарної комірки $\text{PrCo}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$

Висновки

Шляхом твердофазного синтезу одержано однофазні зразки кобальтитів-феритів празеодиму номінальних складів $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0$ – $1,0$). Методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу встановлено, що в системі PrCoO_3 – PrFeO_3 утворюється неперервний твердий розчин заміщення $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ із ромбічно деформованою структурою перовськіту, особливістю якого є утворення розмірно тетрагональних та кубічних структур при $0.3 < x < 0.5$. Вибіркове дослідження температурної поведінки структури твердого розчину на прикладі зразка $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ вказує на придушення спінового фазового переходу та переходу метал-діелектрик або ж на істотне їх зміщення в бік високих температур. Надалі планується дослідження термічної поведінки твердого розчину $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ із різним співвідношенням Co/Fe з метою встановлення характеру впливу катіонного заміщення на спінові та електронні фазові переходи у системі PrCoO_3 – PrFeO_3 .

1. Liu Yu., Ma J., Li J., Lai J, Liu Yo. Study of LaCoO_3 as a cathode catalyst for a membraneless direct borohydride fuel cell // *J. All. Compd.* - 2009. - Vol. 488. - P. 204–207.
2. Mawdsley J.R., Krause T.R. Rare earth-first-row transition metal perovskites as catalysts for the autothermal reforming of hydrocarbon fuels to generate hydrogen // *Applied Catalys.* - 2008. - Vol. 334.- P. 311–320.
3. Uhlenbruck S., Tietz F. High Temperature Thermal expansion and Conductivity of Cobaltites: Potentials for Adoption of the Thermal Expansion to the Demands for SOFCs // *Mater. Sci. Eng. B.* - 2004. - Vol. 107. - P. 277–282.
4. Skinner S.J. Recent advances in perovskite-type materials for solid oxide fuel cell cathodes // *Int. J. Inorg. Mater.* - 2001. - Vol. 3. - P. 113–121.
5. Michel C.R., Delgado E., Santillan G., Martinez A.H., Chavez-Chavez A. An alternative Gas sensor material: synthesis and electrical characterization of SMCOO_3 // *Mater. Res. Bull.* - 2007. - Vol. 42. - P. 84–93.
6. Tealdi C., Islam M.S., Fisher C.A.J., Malavasi L., Flor G. Defect and Transport Properties of the NdCoO_3 Catalyst and Sensor Material // *Prog. Solid State Chem.* - 2007. - Vol. 35. - P.491–499.
7. Fergus J.W. Perovskite oxides for semiconductor-based gas sensors // *Sens. Actuators.* - 2007. - Vol. 123. - P. 1169–1179.
8. Berggold K., Kriener M., Becker P., Benomar M., Reuther M., Zobel C. and Lorenz T. Anomalous expansion and phonon damping due to the Co spin-state transition in RCO_3 , ($R = \text{La, Pr, Nd, and Eu}$) // *Phys. Rev. B.* - 2008. - Vol. 78. - P.9.
9. Chang J.Y., Lin B.N., Hsu Y.Y., Ku H.C Co K-edge XANES and spin-state transition of RCO_3 ($R=\text{La, Eu}$) // *Phys. B. Condens. Matter.* - 2003.- Vol. 329 – 333. - P. 826–828.
10. Chang C.Y., Lin B.N., Ku H.C. Occurrence and variation of spin-state transitions in $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$ cobaltates // *Chinese J. Phys.* - 2003. - Vol. 41. - P. 662–670.
11. Itoh M. and Hashimoto J. Spin state in perovskite cobalt oxides $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ // *Phys. C.* - 2000. - Vol. 341 – 348. - P.2141–2142.
12. Itoh M., Hashimoto J., Yamaguchi S., Tokura Y. Spin State and Metal-insulator Transition in LaCoO_3 and RCO_3 ($R = \text{Nd, Sm and Eu}$) // *Phys. B.* - 2000. - Vol. 281 – 282. - P.510–511.
13. Yan J.-Q., Zhou J.-S., and Goodenough J. B. Bond-length fluctuations and the spin-state transition in LCoO_3 . LaLa, Pr, and Nd // *Phys. Rev. B.* - 2004. - Vol. 69. - P. 213–220.
14. Knizek K., Jirak Z., Hejtmanek J., Veverka M., Marysko M., Maris G., Palstra T.T.M. Structural anomalies associated with electronic and spin transitions in LnCoO_3 . // *Eur. Phys. J. B.* - 2005. - Vol. 47. - P. 213–220.
15. Zobel C., Kriener M., Bruns D., Baier J., Gruninger M., and Lorenz T. Evidence for a low-spin to intermediate-spin state transition in LaCoO_3 // *Phys. Rev. B.* - 2002. - Vol. 66. - P. 020402–4.
16. Wang Z., Chen Ch., Feng C., Wang J., Zou B., Zhao M., Wu F. Synthesis, Characterization and Humidity Sensitive Properties of Nanocrystalline $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ // *Acta Phys.-Chim. Sin.* - 2008. - Vol. 24. - P.375–378.
17. Escalona N., Fuentealba S., Pecchi G. Fischer-Tropsch synthesis over $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ perovskites from a simulated biosyngas feed // *Appl. Catal. A.* - 2010. - Vol. 381. - P. 253–260.
18. Ivanova S., Senyshyn A., Zhecheva E., Tenchev K., Stoyanova R., Fuess H. Crystal structure, microstructure and reducibility of $\text{LaNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ and $\text{LaFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ Perovskites // *J. Solid State Chem.* - 2010. - Vol. 183. - P. 940–950.
19. Zhang R., Hu J., Han Z., Zhao M., Wu Z., Zhang Y., Qin H. Electrical and CO-sensing properties of $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ perovskite system // *Journal of Rare Earths.* - 2010. - Vol. 28. - P. 591.
20. Zhao M., Peng H., Hu J., Han Z. Effect of Cobalt doping on the microstructure, electrical and ethanol-sensing properties of $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ // *Sensors and Actuator, B.* - 2008. - Vol. 129. - P. 953–957.
21. Akselrud L.G., Grin Yu.N., Zavalii P.Yu., Pecharsky V.K. M. // *Nauka.* - 1989. - Vol. 3. - P. 155.
22. Vasylychko L., Senyshyn A., and Bismayer U., Perovskite-Type Aluminates and Gallates. In: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 39. Ed.'s: K.A. Gschneidner, Jr., J.-C.G. Bünzli and V.K. Pecharsky., Netherlands: North-Holland, - 2009. - P. 113–295.
23. Knizek K, Hejtmanek J., Jirak Z., Tomes P., Henry P, and André G. Neutron diffraction and heat capacity studies of PrCoO_3 and NdCoO_3 // *Phys. Rev.* - 2009. - Vol.79. - P. 134103-7.