УДК 546.548

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

АНОМАЛЬНЕ ТЕРМІЧНЕ РОЗШИРЕННЯ НОВИХ ЗМІШАНИХ КОБАЛЬТИТІВ-ФЕРИТІВ ПРАЗЕОДИМУ

© *Харко О.В., Василечко Л.О., 2013*

O.V. Kharko, L.O. Vasylechko

ANOMALOUS THERMAL EXPANSION OF NEW MIXED PRASEODYMIUM COBALTITES-FERRITES

© *Kharko O.V., Vasylechko L.O., 2013*

Методами in situ високотемпературної порошкової дифракції високого розділення з використанням синхротронного випромінювання досліджено кристалічну структуру нових змішаних кобальтитів-феритів празеодиму $PrCo_{1-x}Fe_xO_3$ в діапазоні температур 298–1173 K. Подібно до $PrCoO_3$, у всіх зразках твердого розчину $PrCo_{1-x}Fe_xO_3$ виявлені аномалії термічного розширення, які, очевидно, пов'язані із переходами іонів Co^{3+} до вищих спінових станів. Встановлено вплив катіонного заміщення на структурні та термічні параметри системи $PrCoO_3$–$PrFeO_3$.

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

Crystal structure of new mixed praseodymium cobaltites-ferrites $PrCo_{1-x}Fe_xO_3$ has been investigated in the temperature range of 298–1173 K by means of in situ high-resolution powder diffraction technique applying synchrotron radiation. Similar to $PrCoO_3$, all $PrCo_{1-x}Fe_xO_3$ samples show anomalies in thermal expansion, which are evidently associated with partial transitions of Co^{3+} ions to the higher spin states. The influence of cation substitution on the structural and thermal parameters of the $PrCoO_3$–$PrFeO_3$ system has been established.

***Key words: mixed cobaltites-ferrites, crystal structure, solid solutions, thermal expansion,* spin transitions.**

Вступ

Складні оксиди зі структурою перовськиту RMO_3, де R та M – рідкісноземельний (РЗЕ) та перехідний метал, відповідно, становлять важливий клас функціональних матеріалів, які широко використовуються завдяки їхнім механічним, оптичним, електричним, магнітним, а також каталітичним властивостям. Можливість застосування кобальтитів РЗЕ із структурою перовськиту реалізується завдяки їхній механічній стабільності, високій електропровідності, стійкості до окислювальних середовищ і високих температур. Вони використовуються як сенсорні матеріали [1–3], в термоелектричних приладах, твердотільних оксидних і прямих борогідридних паливних елементах як електродні матеріали [4–6], як мембрани для парціального окислення метану і очищення кисню, як каталізатори окислення CO і розкладу NO_x. Крім широкого практичного використання кобальтитів та феритів РЗЕ, підвищений інтерес до них зумовлений низкою унікальних фізичних властивостей. Зокрема для сполук $RCoO_3$ характерними є переходи метал-діелектрик та різного роду магнітні перетворення, які дуже залежать від спінового

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

стану іонів Co^{3+}, що може змінюватися від низькоспінового (t^6e^0) до проміжного (t^5e^1) та високоспінового (t^4e^2) станів [7–14]. Впливати на спіновий стан іонів кобальту можна за допомогою температури або накладанням зовнішнього чи внутрішнього (хімічного) тиску, спричиненого частковим заміщенням *R*- та/або *M*-катіонів у сполуках $RCoO_3$.

Аналіз літературних даних показує, що в подвійних системах $RCoO_3$–$RFeO_3$, крім „чистих" сполук $RCoO_3$ та $RFeO_3$, порівняно добре досліджені лише тверді розчини кобальтитів-феритів лантану $LaCo_xFe_{1-x}O_3$, неодиму $NdFe_{1-x}Co_xO_3$ та самарію $SmFe_{1-x}Co_xO_3$. Синтез та дослідження кристалічної структури змішаних кобальтитів-феритів празеодиму проведено в роботі [15]. Було показано, що в системі $PrCoO_3$–$PrFeO_3$ утворюється неперервний твердий розчин заміщення $PrCo_{1-x}Fe_xO_3$ із ромбічно деформованою структурою перовськиту, особливістю якого є утворення розмірно тетрагональних та кубічних структур при $0.3<x<0.5$. Метою роботи є дослідження кристалічної структури твердого розчину $PrCo_{1-x}Fe_xO_3$ в широкому діапазоні температур для з'ясування можливого впливу катіонного заміщення на спін-спінові та електронні фазові перетворення в цій системі.

Методика експерименту

Високотемпературні дослідження кристалічних структур зразків $PrCo_{1-x}Fe_xO_3$ (x = 0,1; 0,2…0,8; 0,9), одержаних твердофазним синтезом на повітрі при 1300 °C [15], проводили методом ***in situ*** порошкової дифракції високого розділення з використанням синхротронного випромінювання в синхротронній лабораторії HASYLAB (м. Гамбург, Німеччина) в діапазоні температур 298–1173 K. Відповідні експерименти здійснювали на порошковому дифрактометрі променевої лінії B2 [16] з використанням температурної приставки ***STOE***. Стабілізація температури з точністю ±1 K забезпечувалась за допомогою контролера ***Eurotherm***. Зйомки виконували в геометрії Дебая-Шерера, використовуючи кварцові капіляри діаметром 0,3 мм. Всі експерименти проводили з використанням позиційно-чутливого ***OBI***-детектора [17], що забезпечувало одержання дифрактограм в діапазоні кутів 2θ 3˚-20˚ із кроком 0,004˚. Довжина хвилі λ=0,53833 Å визначалася за положеннями рефлексів Si стандарту NBS640b. Розрахунки параметрів елементарних комірок, координат атомів та теплових параметрів було здійснено повнопрофільним методом Рітвельда із застосуванням пакета програм WinCSD [18].

Результати досліджень

In situ високотемпературні дослідження сполук $PrCoO_3$ та $PrFeO_3$, а також зразків твердого розчину $PrCo_{1-x}Fe_xO_3$ показали, що їх структура залишається ромбічною у дослідженому діапазоні температур 298–1173 K. Жодних структурних фазових переходів не виявлено. Аналіз температурних залежностей параметрів і об'ємів елементарних комірок (рис. 1, *а*) показує, що в сполуці $PrCoO_3$ в діапазоні температур 500–700 K спостерігаються характерні аномалії, пов'язані із спіновими переходами іонів Co^{3+} при 605 K [19].

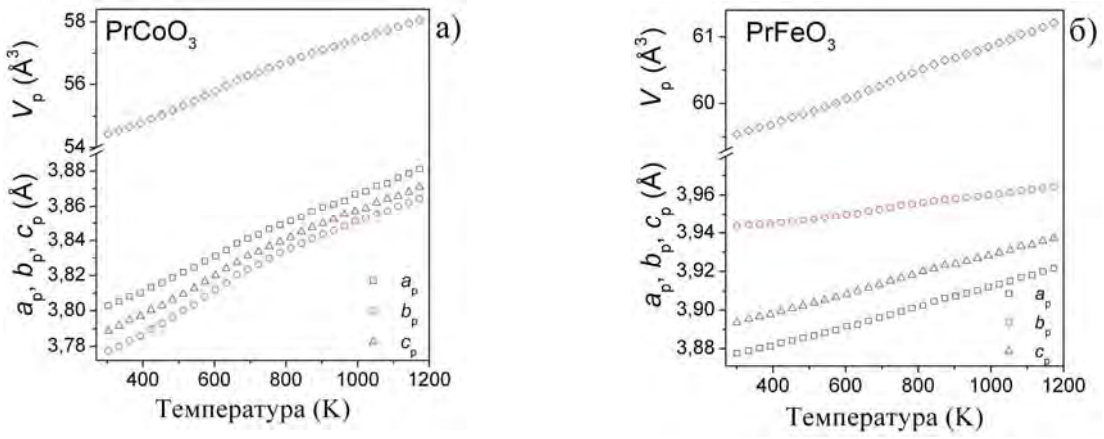

Рис.1. Температурні залежності нормалізованих параметрів і об'ємів елементарних комірок $PrCoO_3$ (а) та $PrFeO_3$ (б). Параметри ромбічної елементарної комірки приведені до перовськитної псевдокомірки відповідно до співвідношень: $a_p=a_o/\sqrt{2}$, $b_p=b_o/\sqrt{2}$, $c_p=c_o/2$, $V_p=V_o/4$

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

Подібні залежності параметрів елементарної комірки $PrCoO_3$ автори отримали [20] методом дифракції нейтронів. У випадку $PrFeO_3$ (рис. 1, *б*) істотних відхилень від типових залежностей не спостерігається.

Для твердого розчину $PrCo_{1-x}Fe_xO_3$ також притаманні аномалії термічного розширення, причому ці аномалії більше виражені у зразках із високим вмістом кобальту. Як приклад, на рис. 2 наведені температурні залежності параметрів та об'ємів елементарних комірок зразків $PrCo_{0.3}Fe_{0.7}O_3$ та $PrCo_{0.7}Fe_{0..3}O_3$. Для зразка $PrCo_{0.7}Fe_{0..3}O_3$ притаманна псевдо-тетрагональна ромбічна структура, яка при високих температурах стає псевдокубічною, про що свідчать практично однакові значення параметрів елементарної комірки a_p b_p та c_p при температурах, вищих за 800 К (рис. 2, *б*).

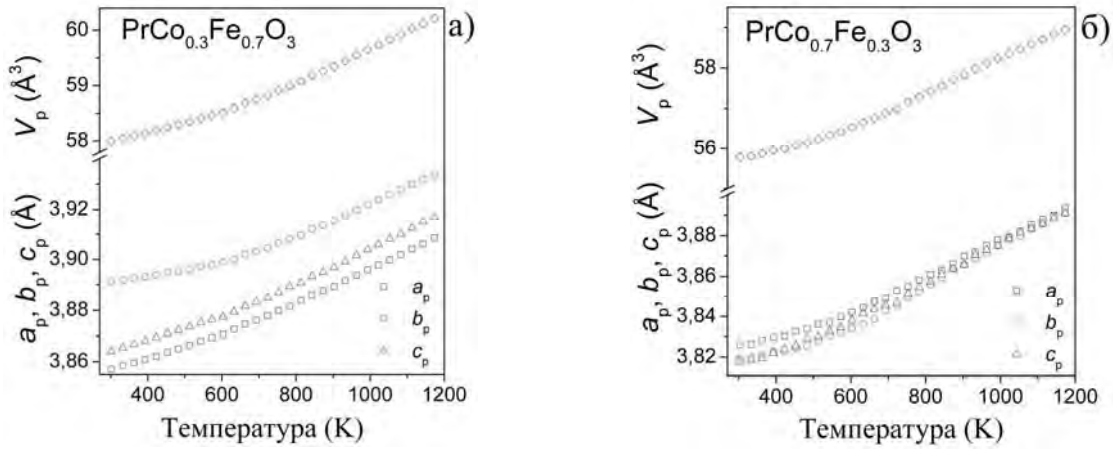

Рис. 2. Температурні залежності нормалізованих параметрів і об'ємів елементарних комірок для $PrCo_{0.3}Fe_{0.7}O_3$ (а) та $PrCo_{0.7}Fe_{0.3}O_3$ (б).

Порівняння температурних залежностей нормалізованих об'ємів елементарних комірок змішаних кобальтитів-феритів у системі $PrCoO_3$–$PrFeO_3$ (рис. 3) показує, що у $PrCoO_3$, а також у всіх зразках твердого розчину $PrCo_{1-x}Fe_xO_3$, спостерігається додатковий приріст об'єму порівняно із „чистим" $PrFeO_3$. Такий приріст об'єму елементарної комірки, який систематично зростає із збільшенням вмісту кобальту в $PrCo_{1-x}Fe_xO_3$ і є максимальним у випадку $PrCoO_3$ (рис. 3), пояснюється збільшенням радіуса катіонів Co^{3+} в октаедричних позиціях внаслідок їх часткового переходу із низькоспінового стану (r_{LS}=0.545 Å) до проміжного (r_{IS}=0.560 Å) або високоспінового (r_{HS}=0.610 Å) стану. У випадку $PrCoO_3$ додатковий приріст об'єму починається відразу за температур, вищих за кімнатну і при 1173 К він становить ~3,8 %. У разі зменшення вмісту кобальту в твердому розчині $PrCo_{1-x}Fe_xO_3$ приріст об'єму елементарної комірки V_p зміщується в бік високих температур. Це свідчить про те, що збудження іонів Co^{3+} в змішаних кобальтитах-феритах празеодиму і їх частковий перехід у вищий спіновий стан починається при вищих температурах, порівняно із „чистим" $PrCoO_3$.

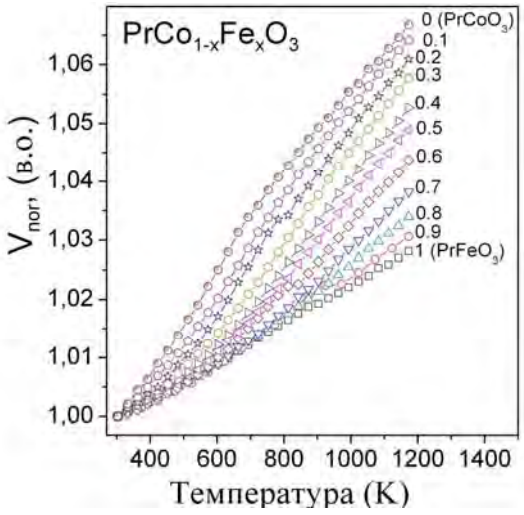

Рис. 3. Температурні залежності нормалізованих об'ємів елементарних комірок $PrCo_{1-x}Fe_xO_3$ (x = 0; 0,1 ... 0,9; 1), приведених до відповідних значень за кімнатної температури

Враховуючи експериментальні значення параметрів елементарних комірок у діапазоні температур 298–1173 К, були розраховані коефіцієнти термічного розширення (КТР, α) для $PrCoO_3$, $PrFeO_3$ та усіх зразків твердого розчину

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

$PrCo_{1-x}Fe_xO_3$ в різних кристалографічних напрямках α(a), α(b), α(c). Як приклад, на рис. 4 наведені температурні залежності КТР для $PrCoO_3$, $PrFeO_3$, $PrCo_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ та $PrCo_{0.3}Fe_{0.7}O_3$.

Значення коефіцієнтів термічного розширення для „чистого" кобальтиту празеодиму $PrCoO_3$ у різних кристалографічних напрямках є практично однаковими у всьому дослідженому температурному інтервалі. Всі вони спочатку зростають із збільшенням температури, а досягнувши максимуму при 605 К, починають зменшуватися, і при температурах, вищих за 850 К виходять на насичення (рис. 4, *а*). Така аномальна поведінка термічного розширення пояснюється спіновими фазовими переходами та переходами метал-діелектрик, які відбуваються у $PrCoO_3$ за температури 256 та 605 К, відповідно [19]. У випадку фериту $PrFeO_3$ (рис. 4, *б*) значення коефіцієнтів термічного розширення практично не змінюються із температурою, причому абсолютні значення КТР є значно меншими порівняно із $PrCoO_3$. Особливістю $PrFeO_3$ є істотна анізотропія термічного розширення: значення КТР в напрямках *a* та *c* приблизно у два рази більші порівняно із напрямком *b* (рис. 4, б).

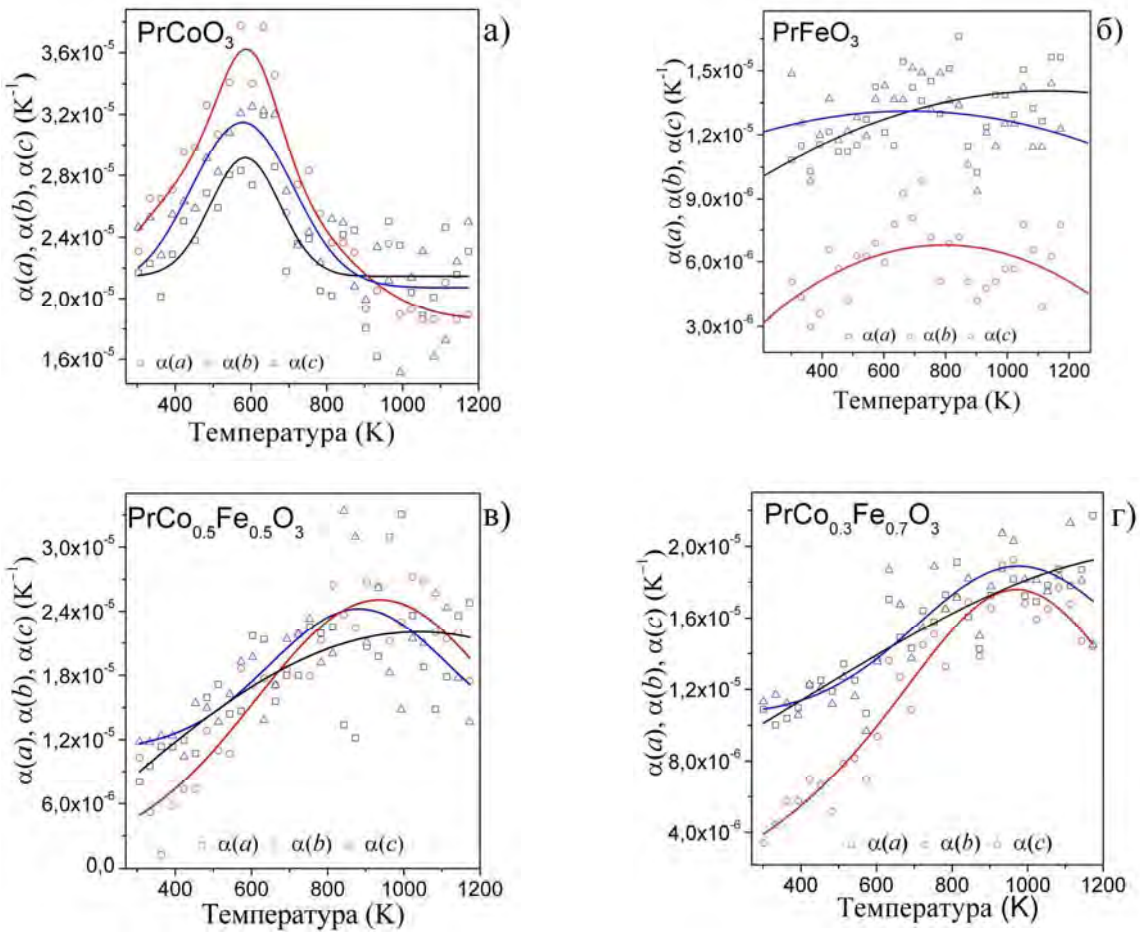

Рис. 4. Температурні залежності коефіцієнтів термічного розширення для "чистих" сполук $PrCoO_3$ (а), $PrFeO_3$ (б), а також змішаних кобальтитів-феритів $PrCo_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ (в) та $PrCo_{0.3}Fe_{0.7}O_3$ (г)

Температурна поведінка твердого розчину $PrCo_{1-x}Fe_xO_3$ залежить як від його складу, так і температури. Зазвичай, зразки із високим вмістом кобальту є більше подібними до $PrCoO_3$, тоді як збагачені залізом зразки більше нагадують $PrFeO_3$. Для прикладу, зразок змішаного кобальтиту-фериту $PrCo_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ (рис. 4, *в*) характеризується близькими значеннями коефіцієнтів термічного розширення у всіх трьох напрямках. Всі значення КТР зростають із підвищенням температури, однак, порівняно із $PrCoO_3$, відповідний максимум є значно менш вираженим, причому він зміщається до вищих температур. Термічна поведінка зразка $PrCo_{0.3}Fe_{0.7}O_3$ при невисоких температурах (298–550 К) є

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

подібною до „чистого” $PrFeO_3$, оскільки значення КТР в напрямках *a* та *c* приблизно у два рази більші порівняно із напрямком *b* (рис. 4, *г*). При підвищенні температури ступінь анізотропії термічного розширення зменшується, і починаючи із 750 К значення КТР у різних напрямках стають практично однаковими. Така поведінка є характерною для “чистого” $PrCoO_3$.

Температурні залежності середнього лінійного коефіцієнта термічного розширення для $PrCoO_3$, $PrFeO_3$ та деяких складів твердого розчину $PrCo_{1-x}Fe_xO_3$ наведені на рис. 5. При низьких температурах термічна поведінка змішаних кобальтитів-феритів є близькою до фериту $PrFeO_3$. Проте, починаючи із ~400 К спостерігається істотне зростання середніх лінійних КТР, і при високих температурах вони стають близькими до відповідних значень „чистого” кобальтиту $PrCoO_3$ (рис. 5). Це можна пояснити частковим переходом іонів Co^{3+} у вищий спіновий стан, який у змішаних кобальтитах-феритах починається при вищих температурах, порівняно із $PrCoO_3$.

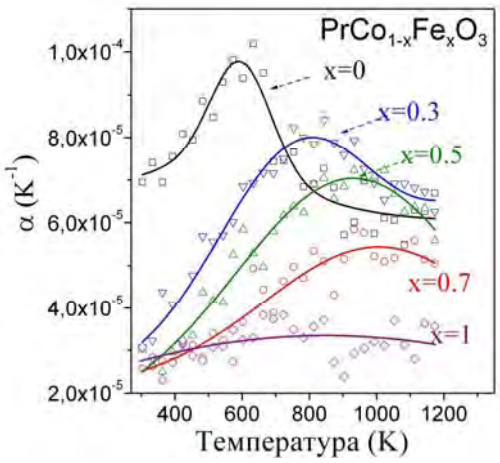

Рис. 5. Температурні залежності середніх лінійних коефіцієнтів термічного розширення для $PrCoO_3$, $PrFeO_3$, $PrCo_{0.3}Fe_{0.7}O_3$, $PrCo_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ та $PrCo_{0.7}Fe_{03}O_3$

Висновки

Досліджено термічну поведінку кристалічної структури сполук $PrCoO_3$ та $PrFeO_3$, а також нових змішаних кобальтитів-феритів празеодиму $PrCo_{1-x}Fe_xO_3$ в діапазоні температур 298–1173 К. У всіх зразках, за винятком $PrFeO_3$, виявлені аномалії термічного розширення, які, зокрема, проявляються у максимумах на температурних залежностях КТР. Часткове заміщення іонів кобальту іонами заліза у твердому розчині $PrCo_{1-x}Fe_xO_3$ веде до зменшення амплітуди максимумів КТР та їх зміщення в бік високих температур, що імовірно пов’язано із збільшенням температури спінових фазових переходів та переходів метал-діелектрик. З метою встановлення впливу катіонного заміщення на спінові та електронні фазові переходи у системі $PrCoO_3$-$PrFeO_3$ нами розпочаті дослідження електричних властивостей зразків твердого розчину $PrCo_{1-x}Fe_xO_3$. Про відповідні результати буде описано пізніше.

1. *Fergus J.W. Perovskite oxides for semiconductor-based gas sensors // Sens. Actuators. - 2007. – Vol. 123. - P. 1169–1179.*
2. *Itagaki Y., Mori M., Hosoya Yu., Aono H., Sadaoka Y. O3 and NO2 sensing* properties of $SmFe_{1-x}Co_xO_3$ perovskite oxides// Sensors and Actuators. - *2007.* - Vol. 122. - *P.* 315–320.
3. *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.*
4. *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.*
5. *Uhlenbruck S., Tietz F. High Temperature Thermal expansion and Conductivity of Cobaltites: Potentials for Adoptation of the Thermal Expansion to the Demands for SOFCs // Mater. Sci. Eng. B. - 2004. - Vol. 107. - P. 277–282.*
6. *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.*
7. *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 $RCoO_3$, (R = La, Pr, Nd, and Eu) // Phys. Rev. B. - 2008. - Vol. 78. – P.9.*

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

8. *Chang J.Y., Lin B.N., Hsu Y.Y., Ku H.C Co K-edge XANES and spin-state transition of $RCoO_3$ (R=La, Eu) // Phys. B. Condens. Matter. - 2003.- Vol. 329 – 333. - P. 826–828.*
9. *Chang C.Y., Lin B.N., Ku H.C. Occurrence and variation of spin-state transitions in $La_{1-X}Eu_XCoO_3$ cobaltates // Chinese J. Phys. - 2003. - Vol. 41. - P. 662–670.*
10. *Itoh M. and Hashimoto J. Spin state in perovskite cobalt oxides $La_{1-x}Nd_xCoO_3$ // Phys. C. - 2000. - Vol. 341 – 348. - P.2141–2142.*
11. *Itoh M., Hashimoto J.,Yamaguchi S., Tokura Y. Spin State and Metal-insulator Transition in $LaCoO_3$ and $RCoO_3$ (R = Nd, Sm and Eu) // Phys. B. - 2000. - Vol. 281 – 282. – P.510–511.*
12. *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.*
13. *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 $LnCo0_3$. // Eur. Phys. J. B. – 2005. – Vol. 47. – P. 213–220.*
14. *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.*
15. *Харко О.В., Василечко Л.О. структурна поведінка твердих розчинів у системі $PrCoO_3$-$PrFeO_3$ /О.В. Харко, Л.О. Василечко // Вісник НУ "Львівська Політехніка". Електроніка. – 2012. – № 734. – С. 119–126.*
16. *Doyle S. E., Wroblewski T. New optics for beamline B2 and the powder diffractometer // HASYLAB Jahresbericht. – 1992. – P. 621.*
17. *Löchner U., Pennart P., Miche G., Fuess H. Synchotron Powder Diffractometry at HASYLAB/DORIS Reviewed // Z. Kristallogr. – 1993. – Vol. 204. – P. 1–41.*
18. *Akselrud L.G., Grin Yu.N., Zavalii P.Yu., Pecharsky V.K. M.// Nauka. – 1989. – Vol. 3. – P. 155.*
19. *Knizek K, Jirak Z., Hejtmanek J., Veverka M., Marysko M., Maris G., and Palstra T.T.M. Structural anomalies associated with the electronic and spin transitions in $LnCoO_3$ // Eur. Phys. – 2005. – Vol. 47. – P. 213–220.*
20. *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.*

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua