

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

На правах рукопису

Пекінчак Ольга Володимирівна

УДК 539.216

**Модифікація структури та властивостей функціональних
матеріалів на основі кобальтитів $R\text{CoO}_3$ ($R = \text{Pr-Tb}$)**

01.04.07 – фізика твердого тіла

Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Науковий керівник –
доктор хімічних наук,
професор **Василечко Л. О.**

ЛЬВІВ – 2016

ЗМІСТ

ЗМІСТ	2
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	4
ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1. КОБАЛЬТИТИ ТА ФЕРИТИ РЗЕ ЗІ СТРУКТУРОЮ ПЕРОВСКИТУ	11
1.1. Кристалічна структура та термічне розширення сполук $R\text{CoO}_3$	11
1.2. Кристалічна структура феритів $R\text{FeO}_3$	24
1.3. Змішані кобальтити-ферити $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	29
1.4. Застосування кобальтитів-феритів РЗЕ та їх твердих розчинів.....	32
ВИСНОВКИ ІЗ ЛІТЕРАТУРНОГО ОГЛЯДУ ТА ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ ДОСЛІДЖЕНЬ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ.....	37
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ	39
2.1. Синтез змішаних оксидів $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	39
2.1.1. Твердофазний синтез	39
2.1.2. Золь-гель синтез	40
2.2. Методи проведення досліджень	40
2.2.1. Метод рентгенівської порошкової дифракції	40
2.2.2. Метод <i>in situ</i> порошкової дифракції синхротронного випромінювання	41
2.2.3. Визначення параметрів мікроструктури	44
2.2.4. Скануюча електронна мікроскопія	44
2.2.5. Імпедансні виміри керамічних зразків.....	45
2.3. Обробка експериментальних даних. Метод Рітвельда.....	45
РОЗДІЛ 3. КРИСТАЛІЧНІ СТРУКТУРИ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ У СИСТЕМАХ $R\text{CoO}_3$ – $R\text{FeO}_3$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$).....	48
3.1. Система PrCoO_3 – PrFeO_3	48
3.1.2. Наночастинки нових змішаних кобальтитів-феритів празеодиму, отриманих золь-гель методом	59

3.2. Система $\text{NdCoO}_3\text{--NdFeO}_3$	63
3.3. Система $\text{SmCoO}_3\text{--SmFeO}_3$	68
3.4. Система $\text{EuCoO}_3\text{--EuFeO}_3$	73
3.5. Системи $\text{GdCoO}_3 - \text{GdFeO}_3$ та $\text{TbCoO}_3 - \text{TbFeO}_3$	77
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3.....	80
РОЗДІЛ 4. ТЕРМІЧНА ПОВЕДІНКА ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ЗМІШАНИХ КОБАЛЬТИТІВ–ФЕРИТІВ В СИСТЕМАХ $R\text{CoO}_3\text{--RFeO}_3$ ($R = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb}$)	81
4.1. Система $\text{PrCoO}_3\text{--PrFeO}_3$	81
4.1.1. Електрична провідність твердих розчинів змішаних кобальтитів–феритів $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	92
4.2. Система $\text{NdCoO}_3\text{--NdFeO}_3$	95
4.3. Система $\text{SmCoO}_3\text{--SmFeO}_3$	99
4.4. Система $\text{EuCoO}_3\text{--EuFeO}_3$	104
4.5. Системи $\text{GdCoO}_3 - \text{GdFeO}_3$ та $\text{TbCoO}_3 - \text{TbFeO}_3$	107
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4	111
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ.....	113
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	115
ДОДАТОК А. КАРТКИ ЕТАЛОННИХ ДИФРАКТОГРАМ ДОСЛІДЖЕНИХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ У СИСТЕМАХ $R\text{CoO}_3\text{--RFeO}_3$ ($R = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb}$), ВНЕСЕНИХ В БАЗУ ДАНИХ <i>PDF-2 (POWDER DIFFRACTION FILES)</i> МІЖНАРОДНОГО ЦЕНТРУ ДИФРАКЦІЙНИХ ДАНИХ <i>ICDD</i>	132

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

A-, *B*-катіони – катіони, що займають деформовані додекаедричні (*A*) та октаедричні (*B*) позиції в перовскитних структурах типу ABO_3

РЗЕ, *R* – рідкісноземельний елемент

M – перехідний елемент

Or – орторомбічна структура

Rh – ромбоедрична структура

РФА – рентгенівський фазовий аналіз

РСА – рентгеноструктурний аналіз

a, *b*, *c*, *V* – параметри та об'єм елементарної комірки

a_p, *b_p*, *c_p*, *V_p* – параметри та об'єм перовскитної псевдо-комірки

ПГ – просторова група

ПСТ – правильна система точок

КТ – кімнатна температура

ВТ – високотемпературний(на)

СВ – синхротроне випромінювання

ФП – фазовий перехід

ТР – твердий розчин

LS – низько-спіновий стан

IS – проміжний спіновий стан

HS – високо-спіновий стан

T_{IM} – температура переходу метал-діелектрик

T_{IS-LS} – температура спінового переходу

T_{mag} – температура магнітного переходу

КТР – коефіцієнт термічного розширення

ТОПЕ (SOFC) – твердооксидні паливні елементи

ВСТУП

Складні оксиди зі структурою перовскиту $RM\text{O}_3$, де R та M - рідкісноземельні (РЗЕ) та перехідні метали, відповідно, становлять важливий клас функціональних матеріалів, які широко використовуються завдяки їхнім механічним, оптичним, електричним, магнітним, а також каталітичним властивостям. Можливість застосування кобальтитів РЗЕ зі структурою перовскиту реалізується завдяки їхній механічній стабільності, високій електропровідності, стійкості до окислювальних середовищ і високих температур. Вони використовуються як сенсорні матеріали [1, 2], в термоелектричних приладах, твердотільних оксидних і прямих борогідридних паливних елементах як електродні матеріали [3–5], як мембрани для парціального окиснення метану і очищення кисню, як каталізатори окислення CO і розкладу NO_x [6]. Крім широкого практичного використання кобальтитів та феритів РЗЕ, підвищений інтерес до них викликаний низкою унікальних фізичних властивостей. Зокрема, для кобальтитів $R\text{CoO}_3$ 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 [7–13]. 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 $R\text{CoO}_3$. Сполуки ортоферитів $R\text{FeO}_3$ також проявляють цікаві фізичні властивості, зокрема для них характерна наявність двох магнітних підсистем іонів R^{3+} та Fe^{3+} , а також явища спінової переорієнтації та пара-антиферомагнітні фазові переходи [14].

Тому детальне дослідження взаємодії компонентів у системах змішаних кобальтитів-феритів $R\text{CoO}_3$ – $R\text{FeO}_3$ у широкому температурному діапазоні, а також встановлення впливу “хімічного” тиску, викликаного заміщення катіонів на параметри кристалічної структури, термічного розширення, спін-спінові та електронні фазові перетворення є актуальним завданням.

Зв'язок роботи з науковими програмами. Тема дисертаційної роботи відповідає науковому напрямку кафедри напівпровідникової електроніки Національного університету “Львівська політехніка” Міністерства освіти і науки України. Дисертаційна робота виконана в межах науково-дослідних робіт “Монокристалічні та наноструктуровані матеріали для конверторів енергії та випромінювання і приладів електроніки та сенсорики” (ДБ/КМОН, № держреєстрації 0115U000443) та “Нанокристалічні функціональні матеріали на основі складних оксидів рідкісноземельних елементів” (ДБ/РЗЕ, № держреєстрації 0116U004140), а також гранту Міжнародного центру дифракційних даних (ICDD) 01-06 “Синхротронні та рентгенівські порошкові дифракційні дані для складних оксидів”. Дисертант проводила синтез зразків, дослідження методом порошкової дифракції, аналіз та обробку експериментальних даних, визначення параметрів кристалічної структури та їхніх залежностей від складу та температури, розрахунок коефіцієнтів термічного розширення.

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є встановлення впливу катіонного заміщення на параметри кристалічної структури, термічного розширення та фазові перетворення змішаних кобальтитів-феритів РЗЕ зі структурою перовскиту як потенційних функціональних матеріалів для різноманітних застосувань.

Для досягнення поставленої мети вирішували наступні завдання:

- синтез мікро- та нанокристалічних зразків змішаних кобальтитів-феритів $RCo_{1-x}Fe_xO_3$ ($R = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb$);
- встановлення фазового складу та визначення параметрів кристалічної структури твердих розчинів у системах $RCoO_3-RFeO_3$ ($R = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb$) при кімнатній температурі;
- дослідження високотемпературної структурної поведінки та визначення коефіцієнтів термічного розширення твердих розчинів $RCo_{1-x}Fe_xO_3$;

- встановлення впливу катіонного заміщення на параметри кристалічної структури, термічного розширення, а також на спін-спінові та електронні фазові перетворення в цих системах.

Об’єкт дослідження – структурні зміни, які відбуваються у псевдо-бінарних системах $R\text{CoO}_3\text{--}R\text{FeO}_3$ зі зміною складу та температури.

Предмет дослідження – кристалічна структура, термічне розширення та фазові перетворення в твердих розчинах $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

Методи дослідження. Зразки змішаних кобальтитів-феритів РЗЕ $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$) номінальних складів ($x = 0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1$) одержували методом твердофазного синтезу із оксидів Pr_6O_{11} , Tb_4O_7 , $R_2\text{O}_3$ ($R = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$), Co_3O_4 та Fe_2O_3 , взятих у стехіометричних співвідношеннях. Нанокристалічні порошки $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ синтезували золь-гель цитратним методом. Дослідження фазового складу та кристалічної структури одержаних зразків при кімнатній температурі проводили методами рентгенівської порошкової дифракції. Високотемпературні дослідження твердих розчинів змішаних кобальтитів-феритів РЗЕ проводили методом *in situ* порошкової дифракції синхротронного випромінювання на променевій лінії В2 синхротронної лабораторії HASYLAB (м. Гамбург, Німеччина) та на променевих лініях ID22 та BM1A Європейського центру синхротронного випромінювання *ESRF* (м. Гренобль, Франція) в широкому діапазоні температур 298–1173 К. Імпедансні вимірювання керамічних зразків $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0,1; 0,5; 0,7; 1$) виконували за допомогою вимірювального комплексу “AUTOLAB” фірми “ECO CHEMIE” (Голандія), а для зразків із $x = 0,4; 0,6; 0,7; 0,8$ дослідження проводилися в технічному Університеті міста Клаусталь, Німеччина за допомогою спектрометра Solatron 1260 (Велика Британія). Уточнення параметрів елементарних комірок, координат атомів та теплових параметрів здійснювали повнопрофільним методом Рітвельда із застосуванням пакету програм WinCSD.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Методами твердофазного синтезу та золь-гель технології вперше синтезовано мікро- та нанокристалічні порошки змішаних кобальтитів-феритів $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$) зі структурою перовскиту. Встановлено кристалічну структуру твердих розчинів, що утворюються в системах $R\text{CoO}_3$ – $R\text{FeO}_3$. Отримано емпіричні залежності параметрів кристалічної структури від складу твердих розчинів $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

2. Встановлено анізотропний характер зміни параметрів елементарних комірок при катіонному заміщенні в твердих розчинах $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Показано, що об'єм елементарної комірки та деформація перовскитної структури систематично зростають при збільшенні вмісту феруму в $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

3. Визначено мікроструктурні параметри двох серій зразків $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, синтезованих при 973 і 1073 К золь-гель цитратним методом.

4. Встановлено параметри кристалічної структури високотемпературних модифікацій твердих розчинів $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ в широкому температурному діапазоні 298–1173 К, на основі яких визначено відповідні значення коефіцієнтів термічного розширення.

5. Показано, що всім зразкам ТР $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ притаманне аномальне термічне розширення, яке, зокрема, проявляється у характерних максимумах на температурних залежностях коефіцієнтів термічного розширення. Часткове заміщення іонів кобальту іонами феруму у твердих розчинах $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ веде до зменшення амплітуди максимумів КТР та їхнього зміщення в бік високих температур, що пов'язано із збільшенням температури спінових фазових переходів та переходів метал-діелектрик.

6. На основі аналізу температурних залежностей електропровідності зразків $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ встановлено значення енергій активації провідності та температури переходів метал-діелектрик в системі PrCoO_3 – PrFeO_3 .

Практичне значення отриманих результатів. Дифрактометричні та структурні характеристики вперше синтезованих змішаних кобальтитів-феритів

$R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$) є цінним довідковим матеріалом для технологів та матеріалознавців. На даний час понад 20 експериментальних порошкових дифрактограм досліджених зразків, отриманих при різних температурах, внесені або прийняті Міжнародним центром дифракційних даних ICDD в бази даних PDF-2 та PDF-4 (*Powder Diffraction Files*).

Отримані залежності структурних та термічних параметрів твердих розчинів $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ від їхнього складу дозволяють передбачати поведінку кристалічних структур кобальтитів-феритів РЗЕ в широкому температурному діапазоні з метою одержання якісних функціональних матеріалів для різноманітних застосувань.

Особистий внесок здобувача. Завдання дисертаційної роботи сформульовано за безпосередньої участі дисертантки. Пошук та аналіз літературних даних, синтез переважної більшості зразків змішаних кобальтитів-феритів РЗЕ, а також їхній фазовий аналіз проводила особисто дисертантка. Всі кристалографічні розрахунки здійснювала авторка особисто. Обговорення результатів досліджень проводила разом із науковим керівником, проф. Василечком Л.О. Принципові положення, що захищаються, та висновки до роботи сформульовані дисертанткою. Підготовку публікацій до друку авторка проводила самостійно, із подальшим обговоренням із усіма співавторами.

Апробація результатів. Матеріали дисертації були представлені на:

- XV та XVI Відкритих науково-технічних конференціях Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки Національного університету “Львівська політехніка” з проблем електроніки та інфокомунікаційних систем, Львів, 2012, 2013 р. (*доповіді представлені особисто*);
- Міжнародній науковій конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “Еврика-2013”, Львів, 2013 (*доповідь представлена особисто*);
- XIV та XV наукових конференціях “Львівські хімічні читання”, Львів, 2013 (*доповідь представлена особисто*), 2015 р.;

- 14 European Conference on Solid State Chemistry, ECSSC 2013, Bordeaux (France), 2013;
- International Conference “Functional Materials”, ICFM 2013, Crimea, Partenit, 2013;
- XII International Conferences on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, IMC, Lviv, 2013 (*доповідь представлена особисто*);
- International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications, OMEE–2014, Lviv, 2014 (*доповідь представлена особисто*);
- The European Materials Research Society Conference, E-MRS–2014, Warsaw (Poland), 2014;
- International Research and Practice Conference: Nanotechnology and Nanomaterials, NANO–2015, Lviv, 2015 (*доповідь представлена особисто*);
- 15 European Conference on Solid State Chemistry, ECSSC15, Vienna (Austria), 2015;
- 11 Polish Meeting of Synchrotron Radiation Users, KSUPS, Chorzow (Poland), 2015;
- 20 International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, SCTE 2016, Zaragoza (Spain), 2016.

Публікації. Основні результати дисертації опубліковані в 24 наукових роботах, серед яких 7 статей у наукових фахових виданнях України (із них 4 внесені до міжнародних наукометричних баз даних), 15 тез доповідей на конференціях та 2 публікації у збірниках наукових праць.

Структура і об’єм дисертації. Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та додатку. Робота викладена на 142 сторінках, містить 80 рисунків та 24 таблиці. Список використаної літератури містить 153 найменування.

РОЗДІЛ 1. КОБАЛЬТИТИ ТА ФЕРИТИ РЗЕ ЗІ СТРУКТУРОЮ ПЕРОВСКИТУ

1.1. Кристалічна структура та термічне розширення сполук $R\text{CoO}_3$

Кобальтитам рідкісноземельних елементів $R\text{CoO}_3$ притаманна кристалічна структура перовскиту [15–25]. Для LaCoO_3 , найбільш вивченої сполуки серед кобальтитів РЗЕ, характерна ромбоєдрична деформація перовскитної структури за типом NdAlO_3 , просторова група $R-3c$ (рис. 1.1 а) [16, 26–28]. Всім іншим сполукам серії $R\text{CoO}_3$ притаманна ромбічно деформована перовскитна кристалічна структура типу GdFeO_3 (ПГ $Pbnm$), зображена на рис. 1.1 б. [15, 17, 20]. Також повідомлялося, що для NdCoO_3 притаманна псевдо-тетрагональна структура з ромбічною симетрією [15] та тетрагональна структура [29], яка, проте, не була підтверджена іншими авторами.

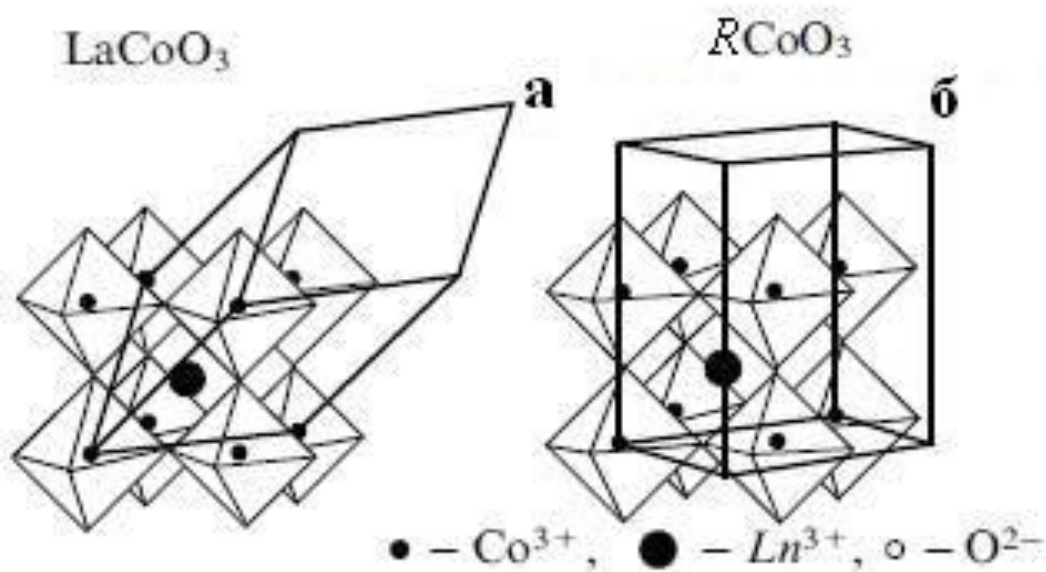


Рис. 1.1. Перовскитна кристалічна структура $R\text{CoO}_3$ (а) з ромбоєдричною деформацією, просторова група $R-3c$ (LaCoO_3), (б) з ромбічною деформацією, просторова група $Pbnm$ ($R\text{CoO}_3$, де $R \neq \text{La}$) [17].

Подальші структурні дослідження сучасними методами нейтронної порошкової дифракції [30], прецизійної рентгенівської порошкової дифракції та EXAFS/XANES-спектроскопії з використанням синхротронного випромінювання [31] лише підтвердили, що кобальтити $R\text{CoO}_3$, крім LaCoO_3 , мають ромбічну структуру перовскиту типу GdFeO_3 (Табл.1). Окремі повідомлення в літературі про кубічну структуру кобальтитів La, Ce, Pr, Nd [28] не мають жодного вагомого підтвердження.

Таблиця 1.1

Параметри елементарних комірок сполук $R\text{CoO}_3$

Сполука	[15]			[30]		
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
LaCoO_3	5,429	-	13,062			
PrCoO_3	-	-	-	5,377	5,344	7,578
NdCoO_3	5,345	5,345	7,560			
SmCoO_3	5,294	5,352	7,504			
EuCoO_3	5,261	5,369	7,488			
GdCoO_3	5,228	5,387	7,465			
TbCoO_3	5,209	5,402	7,425	5,202	5,398	7,424
DyCoO_3	5,180	5,417	7,407	5,169	5,411	7,397
HoCoO_3	5,147	5,417	7,375	5,144	5,416	7,375
YCoO_3	5,137	5,418	7,366			
ErCoO_3	5,122	5,421	7,357	5,121	5,419	7,352
TmCoO_3	5,104	5,417	7,325	5,105	5,416	7,328
YbCoO_3	5,086	5,419	7,310	5,086	5,415	7,307
LuCoO_3	5,065	5,418	7,290	5,0667	5,416	7,294

Структурні параметри кобальтитів $R\text{CoO}_3$ сильно залежать від іонного радіуса рідкісноземельних катіонів R^{3+} [15, 32]. Використовуючи значення параметрів елементарних комірок із літератури, приведеної в табл. 1.1, нами були побудовані залежності об'ємів та параметрів елементарних комірок відповідних сполук від радіусів катіонів R^{3+} (рис. .2). Для всіх сполук $R\text{CoO}_3$ спостерігається анізотропна зміна параметрів елементарних комірок, які мають немонотонний характер. Якщо параметри a та c закономірно зростають при переході від Lu до La, то значення параметру b навпаки зменшується. В ряду кобальтитів $R\text{CoO}_3$ із ромбічною структурою спостерігається перетин параметрів елементарної комірки (*lattice crossover*) між Sm та Nd, що свідчить

про утворення псевдо-кубічної структури. Морфотропний перехід між ромбічною та ромбоедричною структурою перовскиту відбувається між PrCoO_3 та LaCoO_3 (рис. 1.2).

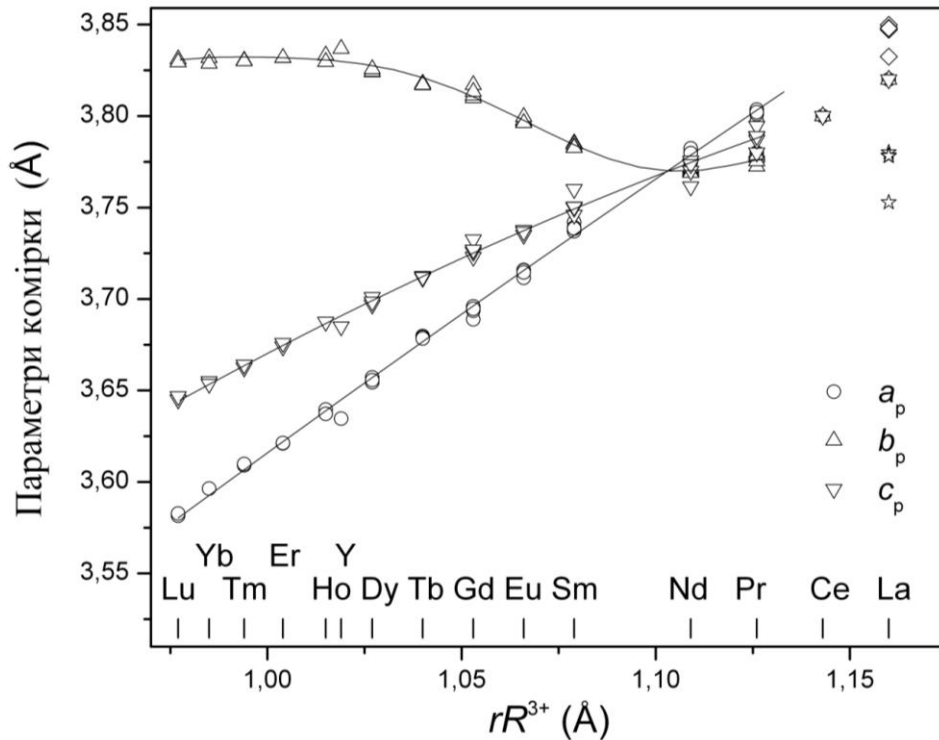


Рис. 1.2. Залежності параметрів перовскитних комірок сполук $R\text{CoO}_3$ від радіусів катіонів R^{3+} .

На рис. 1.3 приведені значення глобального індексу нестабільності (GII) для сполук $R\text{CoO}_3$, а також параметри деформації зв'язків в октаедрах в залежності від радіусу катіонів РЗЕ [30]. Як було показано, відповідні значення є найменшими для PrCoO_3 , що вказує на незначне спотворення структури даної сполуки порівняно з іншими кобальтитами рідкісноземельних елементів. Деякі міжатомні віддалі і кути в структурах $R\text{CoO}_3$, а також ступінь деформації зв'язків приведені в табл. 1.2.

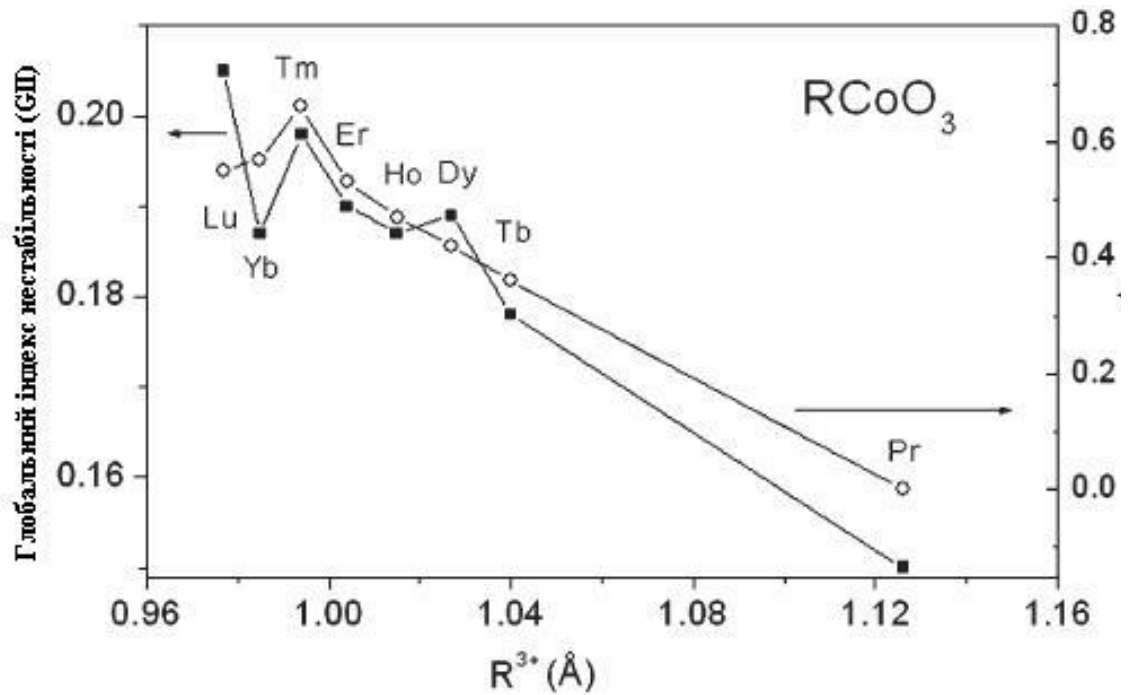


Рис. 1.3. Залежність ступеня деформації октаедрів (права вісь) і глобального індекса нестабільності (ліва вісь) від йонного радіуса R^{3+} в структурах $R\text{CoO}_3$ [30].

Таблиця 1.2

Міжатомні віддалі та кути у структурах $R\text{CoO}_3$ [30]

Атоми	Pr	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
R–O1	3,039(4)	3,191(2)	3,242(3)	3,266(3)	3,29683)	3,316(5)	3,338(3)	3,348(2)
–O1	2,887(3)	3,025(3)	3,018(3)	3,014(3)	3,018(3)	3,020(5)	3,026(3)	3,024(2)
–O1	2,512(3)	2,316(2)	2,289(3)	2,279(3)	2,259(3)	2,245(5)	2,231(3)	2,228(2)
–O1	2,351(4)	2,255(3)	2,245(3)	2,230(3)	2,215(3)	2,205(5)	2,189(3)	2,176(2)
–O2 × 2	2,661(2)	2,571(2)	2,567(2)	2,561(2)	2,549(2)	2,541(3)	2,532(2)	2,5362(9)
–O2 × 2	2,596(3)	2,486(2)	2,459(2)	2,443(2)	2,435(2)	2,427(4)	2,419(2)	2,402(1)
–O2 × 2	2,389(2)	2,289(2)	2,278(2)	2,268(2)	2,259(2)	2,243(3)	2,232(2)	2,226(1)
<R–O> ₈	2,519(1)	2,408(2)	2,393(2)	2,382(2)	2,370(2)	2,359(4)	2,348(2)	2,342(1)
Co–O1 × 2	1,9294(4)	1,9165(6)	1,9148(7)	1,9133(6)	1,9119(7)	1,910(1)	1,9107(7)	1,9100(4)
Co–O2 × 2	1,930(1)	1,939(1)	1,942(2)	1,944(2)	1,944(2)	1,947(3)	1,942(2)	1,9424(9)
Co–O2 × 2	1,929(1)	1,943(1)	1,941(2)	1,938(2)	1,939(2)	1,937(3)	1,941(1)	1,9380(9)
<Co–O>	1,9295(8)	1,9328 (7)	1,933(2)	1,932(1)	1,932(2)	1,931(2)	1,931(2)	1,9301(7)
$10^4 \Delta_d$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	0,36	0,42	0,47	0,53	0,66	0,57	0,55
Co–O1–Co	158,16(2)	151,14(2)	149,92(3)	149,02(3)	148,04(3)	147,09(5)	145,90(3)	145,37(2)
Co–O2–Co × 2	158,24(5)	149,83(6)	148,96(8)	148,31(7)	147,54(8)	146,7(1)	146,13(7)	145,73(3)
<Co–O–Co>	158,21(4)	150,26(4)	149,28(6)	148,54(5)	147,70(6)	146,83(7)	146,05(5)	145,61(3)

Для сполук $R\text{CoO}_3$ характерними є переходи метал-діелектрик та різного роду магнітні перетворення, які дуже сильно залежать від спінового стану іонів Co^{3+} . Іони кобальту Co^{3+} можуть існувати у трьох спінових станах: низькому

(LS, $S = 0$, $t_{2q}^6 e_q^0$), проміжному (IS, $S = 1$, $t_{2q}^5 e_q^1$) та високому (HS, $S = 2$, $t_{2q}^4 e_q^2$) через тонкий баланс між кристалічним полем, кулонівським відштовхуванням, яке виражається параметром Хаббарда U та енергією переносу заряду між Co і киснем (рис. 1.4) [33]. Значення іонних радіусів Co^{3+} для трьох спінових станів є різними (рис. 1.4).

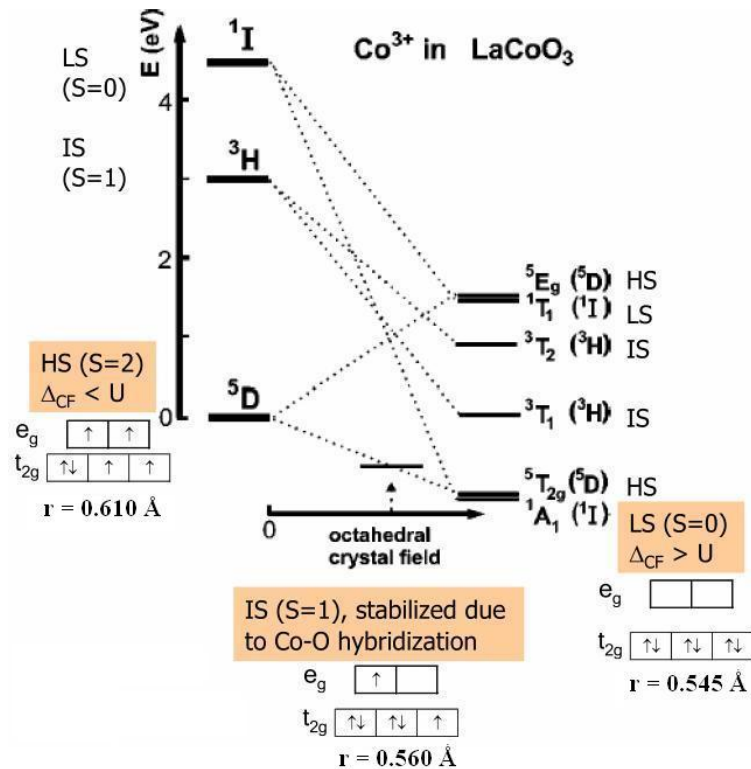


Рис. 1.4. Ілюстрація можливих спінових станів іонів Co^{3+} [33].

Дослідження властивостей оксидів $R\text{CoO}_3$ [11, 34] в залежності від іонного радіусу R^{3+} показують, що температура спінових переходів збільшується зі зменшенням іонного радіусу РЗЕ (рис. 1.5). Таким чином, немагнітний LS стан стабілізується за рахунок зменшення розміру катіона R^{3+} . Електронна фазова діаграма сполук $R\text{CoO}_3$ (рис.1.5) [34] складається із трьох областей: немагнітний діелектрик, парамагнітний діелектрик і парамагнітний метал. Згідно з працями деяких авторів, об'єм елементарної комірки зменшується при зменшенні радіусу R^{3+} за рахунок скорочення зв'язків Co-O і це призводить до збільшення енергії кристалічного поля, яке стабілізує спіновий стан LS [35–37]. З іншого боку, інші дослідження показують, що стабілізація LS стану не

пов'язана зі збільшенням енергії кристалічного поля, оскільки зміна довжин зв'язків Co–O занадто мала [34, 38]. Хоча температура переходу з низькоспінового до вищого спінового стану збільшується при зменшенні іонного радіуса [11, 39], заселеність спінових станів *IS* або *HS* починає збільшуватися при більш низькій температурі для “великих” лантаноїдів (35 К для La^{3+}), ніж для “менших” (200 і 300 К для Pr^{3+} і Nd^{3+} , відповідно).

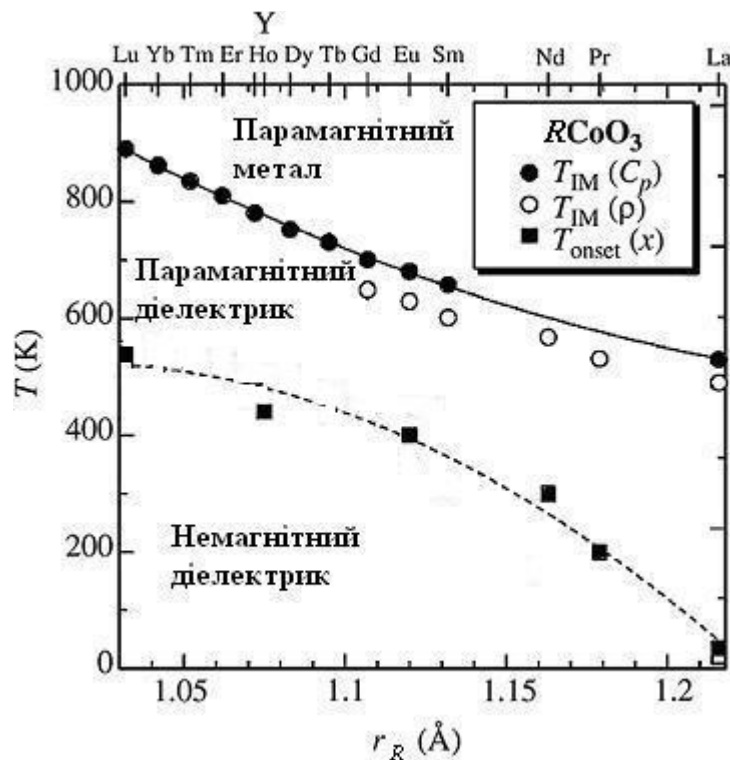


Рис. 1.5. Електронна фазова діаграма сполук $R\text{CoO}_3$ як функція іонного радіуса катіонів R^{3+} . Квадратні символи показують температуру спінового переходу, визначеного з вимірювань магнітної сприйнятливості. Температури переходу метал-діелектрик, визначені з теплоємності, представлені білими і темними кільцями [34].

При високих температурах для всіх перовскитів $R\text{CoO}_3$ спостерігається перехід метал-діелектрик. Причому при зменшенні іонного радіуса РЗЕ температура переходу зростає від 500 К для La [40–42] до 700 К для “менших” лантаноїдів (рис. 1.6) [43]. Електричні властивості кобальтитів РЗЕ також залежать від спінових переходів, вони змінюються з температурою, аналогічно із магнітною сприйнятливістю і термічним розширенням [44].

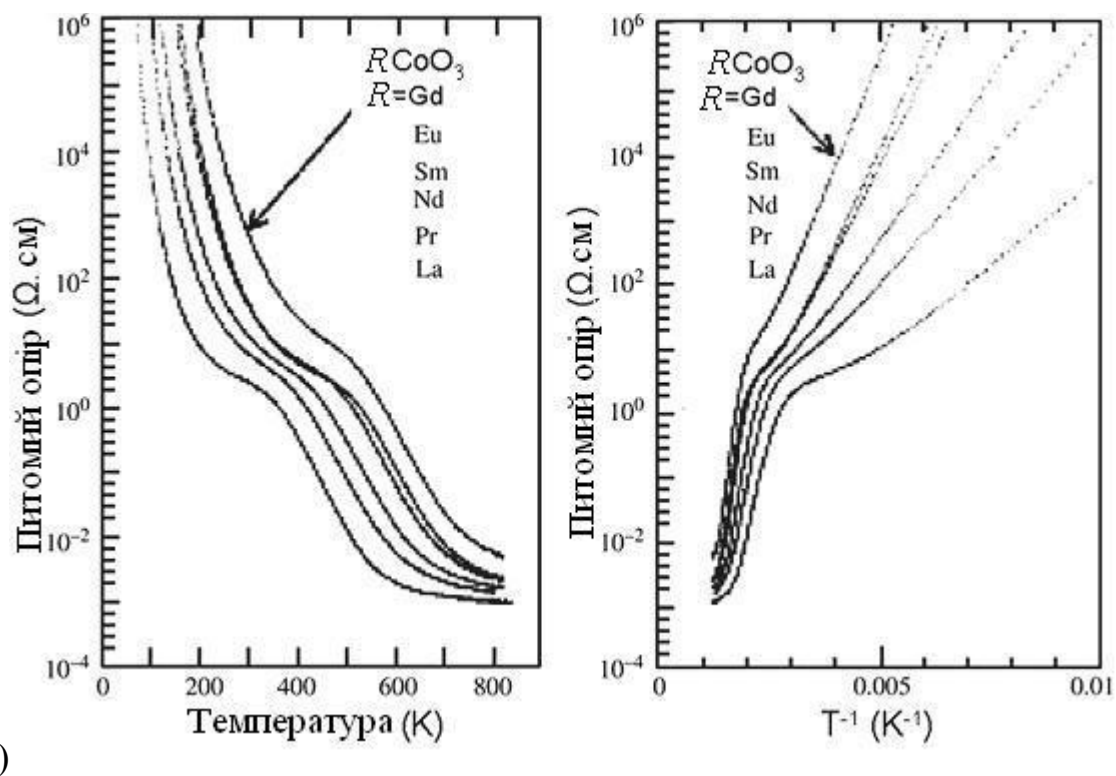


Рис. 1.6. Залежність питомого опору (ρ) від температури (T) (а) і оберненої температури (T^{-1}) (б) для сполук $R\text{CoO}_3$ ($R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{and Gd}$) [43].

Для того, щоб продемонструвати ефект гідростатичного та хімічного тиску на кристалічну структуру і спінові переходи, перовскити $R\text{CoO}_3$ були досліджені методом рентгенівської порошкової дифракції під тиском до 80 кбар [38]. На залежності параметрів елементарної комірки структури PrCoO_3 від тиску видно двофазну область поблизу 50 кбар. Це вказує на наявність фазового переходу першого роду від ромбічної до ромбоєдричної структури (рис. 1.7, а). Для структури NdCoO_3 характерним є перетин параметрів ромбічної елементарної комірки при тисках 5–30 кбар і подальший перехід до ромбоєдричної структури при 64 кбар (рис. 1.7, б).

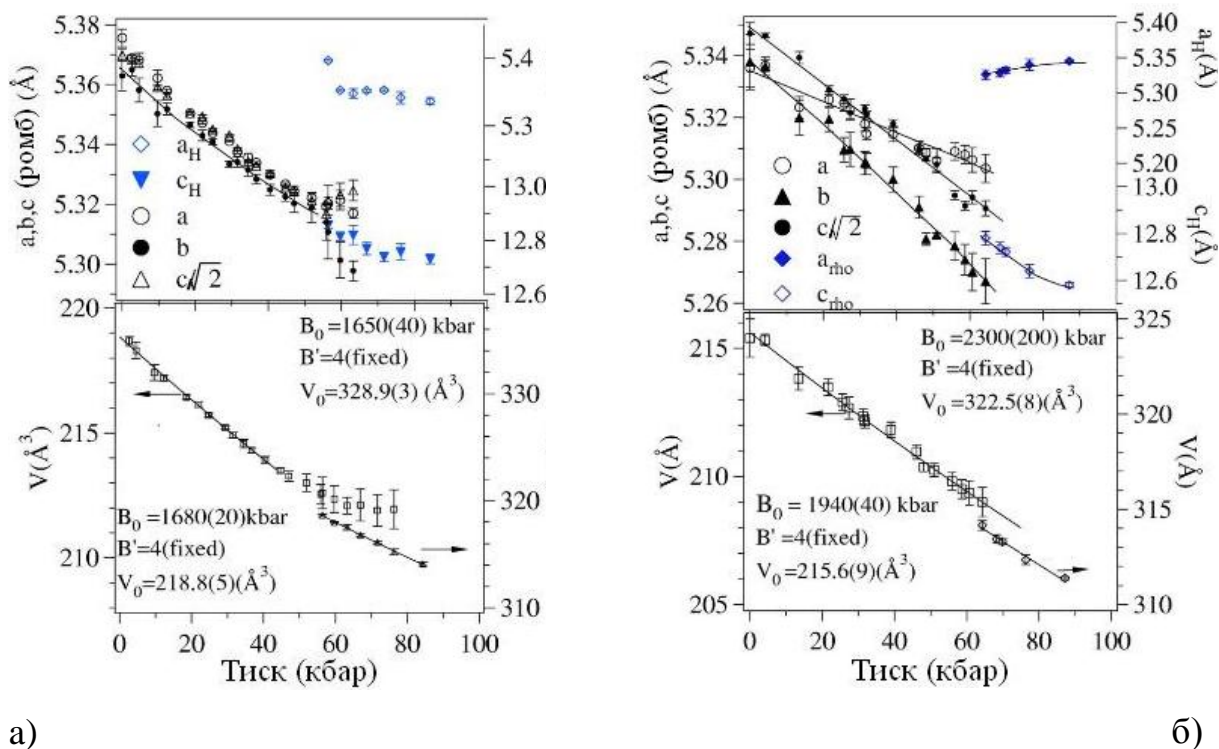


Рис. 1.7. Залежність параметрів елементарної комірки від тиску для структур PrCoO_3 (а) та NdCoO_3 (б) [38].

Дослідження структурних аномалій, пов'язаних із електронними та спіновими переходами в $R\text{CoO}_3$ проводили у роботах [12, 45]. Температурні залежності параметрів елементарних комірок сполук $R\text{CoO}_3$, а також ступеня ромбічної деформації їхніх структур приведені на рис. 1.8.

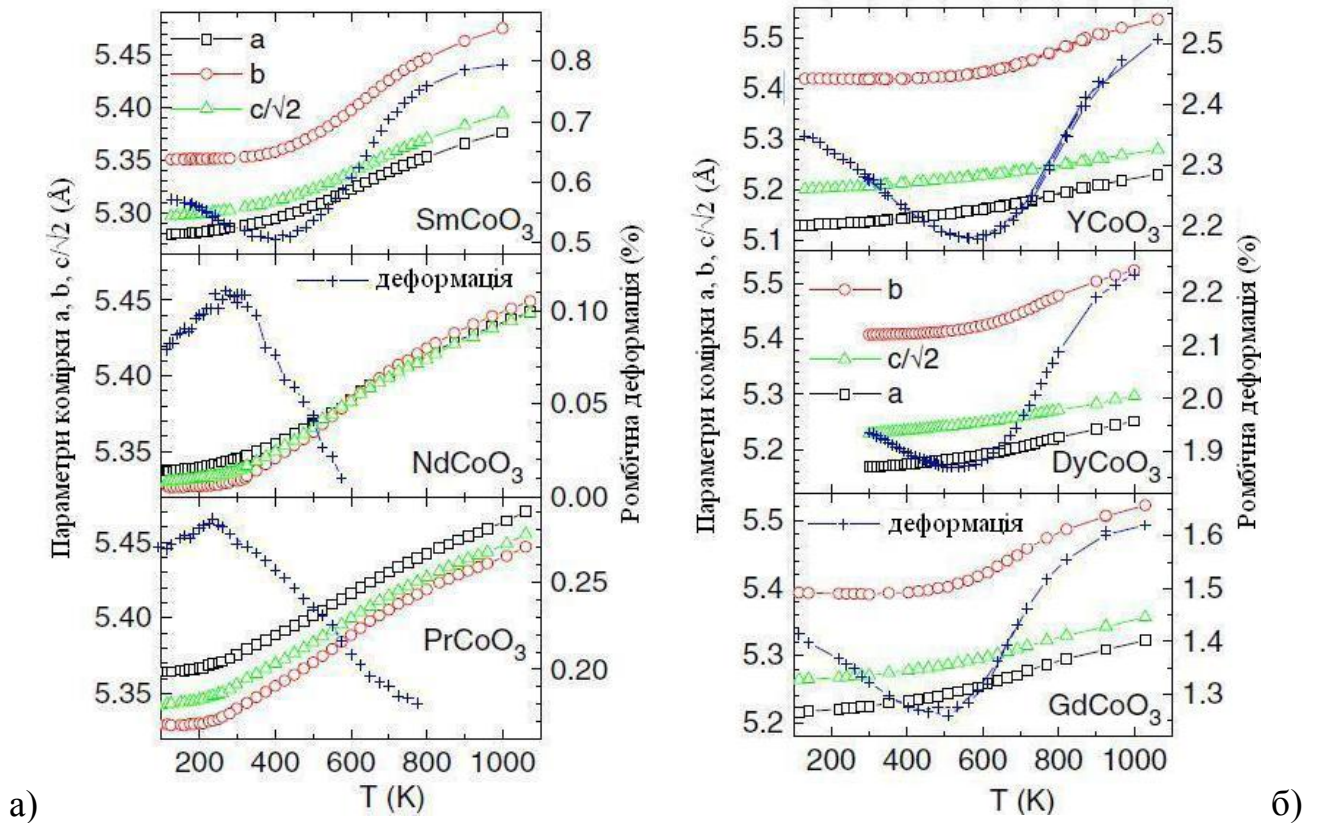


Рис. 1.8. Залежність параметрів комірки та ступеня ромбічної деформації від температури для структур SmCoO_3 , PrCoO_3 і NdCoO_3 (а) та YCoO_3 , DyCoO_3 і GdCoO_3 (б) [12].

Коефіцієнти термічного розширення для сполук $R\text{CoO}_3$ зображені на рис. 1.9. На вставці рисунка зображена енергія активації ($E_A = d \ln \rho / d(T^{-1})$), розрахована з питомого опору ρ . Максимуми термічного розширення при високих температурах пов'язані з переходом діелектрик-метал. Аналогічна тенденція для положення максимумів спостерігається також і для енергії активації електричної провідності (рис. 1.9 а). Розклавши температурні залежності коефіцієнтів термічного розширення на три складові: ґраткову (α_{latt}), магнітну (α_{mag}) та метал-діелектрик (α_{IM}) (Рис. 1.9 б), автори [12] отримали температури спінових, магнітних та переходів метал-діелектрик в сполуках $R\text{CoO}_3$ (табл. 1.3).

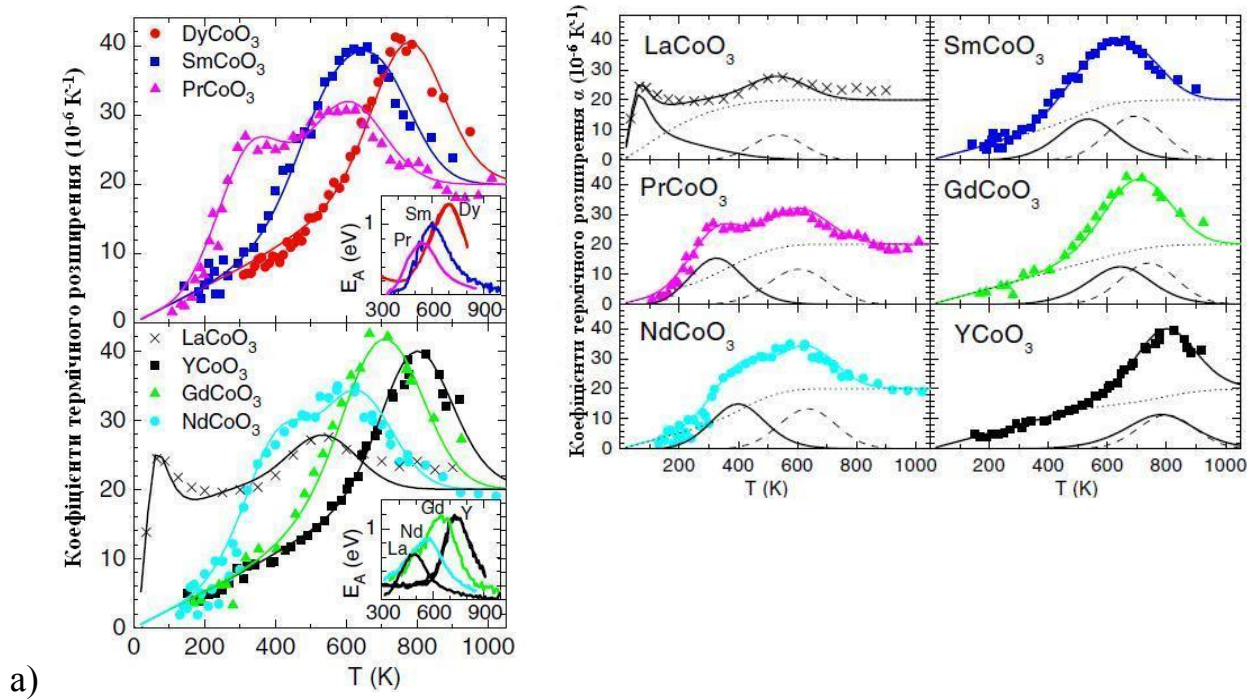


Рис. 1.9. Коefіцієнти термічного розширення (а) та три складові α_{latt} (...), α_{mag} (—) та α_{IM} (- - -) для $R\text{CoO}_3$ ($R = \text{La}, \text{Y}, \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Nd}, \text{Pr}$) [12].

Таблиця 1.3

Іонні радіуси РЗЕ (r_R) та температури спінового (T_0), магнітного (T_{mag}) та переходу метал-діелектрик (T_{IM}) в сполуках $R\text{CoO}_3$ [12]

Сполука	r_R (Å)	T_0 (K)	T_{mag} (K)	T_{IM} (K)
YCoO_3	1,075	860	780	800
DyCoO_3	1,083	825	740	785
GdCoO_3	1,107	717	619	740
SmCoO_3	1,132	605	493	693
NdCoO_3	1,163	466	337	635
PrCoO_3	1,179	395	256	605
LaCoO_3	1,216	230	70	535

Прецизійні дослідження кристалічної структури перовскитів NdCoO_3 і PrCoO_3 методом нейтронної порошкової дифракції [46–48], крім аномальних змін параметрів термічного розширення, дозволили також виявити аномалії температурних залежностей міжатомних віддалей Co-O та кутів Co-O-Co , які

пов'язані зі спіновими переходами Co^{3+} (рис. 1.10). В табл. 1.4 приведені структурні параметри для сполук NdCoO_3 і PrCoO_3 при різних температурах [46, 47].

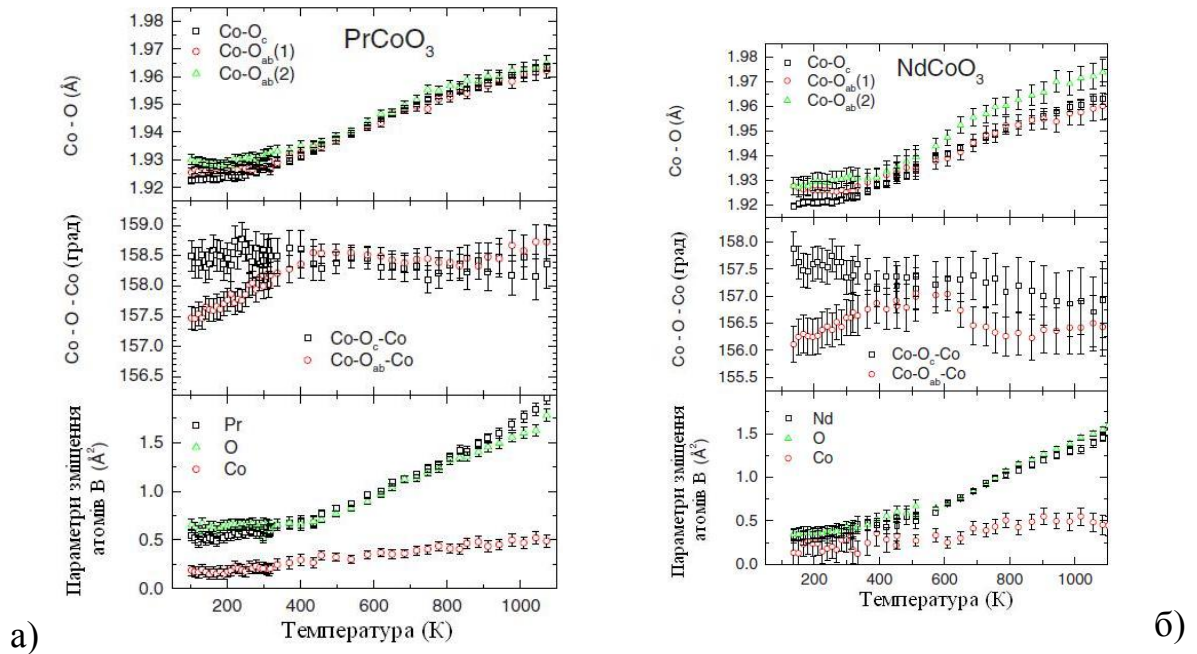


Рис. 1.10. Спостережувані довжини зв'язків Co-O (верхня панель), валентні кути Co-O-Co (середня панель), та ізотропні параметри зміщення атомів B_{iso} (нижня панель) у структурах PrCoO_3 (а) та NdCoO_3 (б) [46].

Таблиця 1.4

Структурні параметри для сполук $R\text{CoO}_3$ при різних температурах [46, 47]

Сполука	Температура, К	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Література
PrCoO₃	3 К	5,3331(1)	5,3292(1)	7,5364(2)	[47]
	150 К	5,3638(12)	5,3300(12)	7,5608(23)	[46]
	300 К	5,3737(3)	5,3395(3)	7,5729(5)	[46]
	500 К	5,4003(5)	5,3700(5)	7,6129(7)	[46]
	800 К	5,4423(6)	5,4193(6)	7,6752(8)	[46]
NdCoO₃	120 К	5,3343(1)	5,3302(1)	7,5375(1)	[47]
	150 К	5,3371(19)	5,3293(17)	7,5403(27)	[46]
	300 К	5,3429(1)	5,3367(1)	7,5486(1)	[47]
	500 К	5,3705(6)	5,3638(6)	7,5865(9)	[46]
	540 К	5,3721(2)	5,3717(2)	7,5942(3)	[47]
	800 К	5,4126(7)	5,4167(7)	7,6490(10)	[46]

На основі експериментальних даних про характерні температури коефіцієнтів термічного розширення (KTR_{max}) для кобальтитів, а також про визначення діапазонів існування двох типів твердих розчинів $R_xR'_{1-x}CoO_3$, авторами [49] була побудована фазова діаграма кобальтитів рідкісноземельних елементів зі структурою перовскиту (рис. 1.11). Для побудови фазової діаграми були використані літературні дані про температури спін-спінових, магнітних і переходів метал-діелектрик (T_{IS-LS} , T_{mag} , T_{M-I}) для сполук $RCoO_3$, отримані при розкладанні кривих абсолютних КТР [12], а також температури переходу метал-діелектрик для $Pr_{1-x}Tb_xCoO_3$ отримані з даних провідності і питомої теплоємності [50].

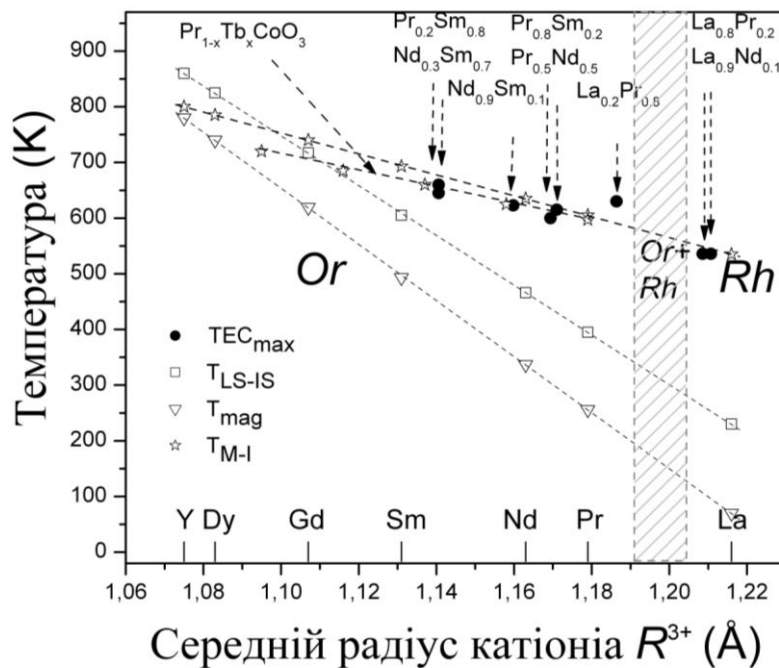


Рис. 1.11. Експериментальна фазова діаграма для перовскитів $RCoO_3$. Стрілками вказані характерні температури переходів для різних складів. Заштрихована двофазна перовскитна область [49].

Термоелектричні властивості сполук $RCoO_3$ ($R = Pr, Nd, Tb, Dy$) досліджували автори [51]. Електропровідність сполук $RCoO_3$ збільшується зі збільшенням температури (рис. 1.12), в той час як коефіцієнт Зеєбека зменшується (рис. 1.13), що є типовим для напівпровідників. Провідність і

коефіцієнт Зеєбека також залежать від іонних радіусів рідкісноземельних катіонів.

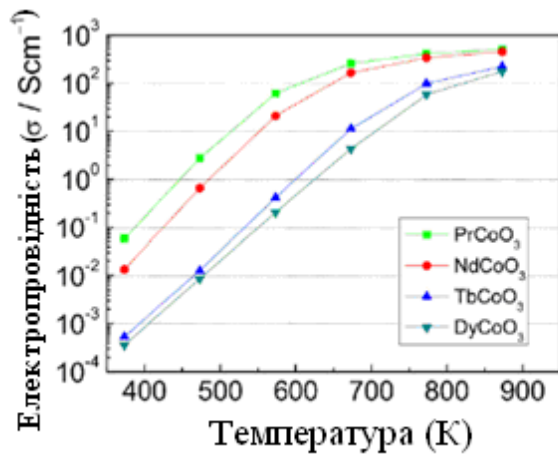


Рис. 1.12. Температурна залежність електропровідності сполук $R\text{CoO}_3$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) [51].

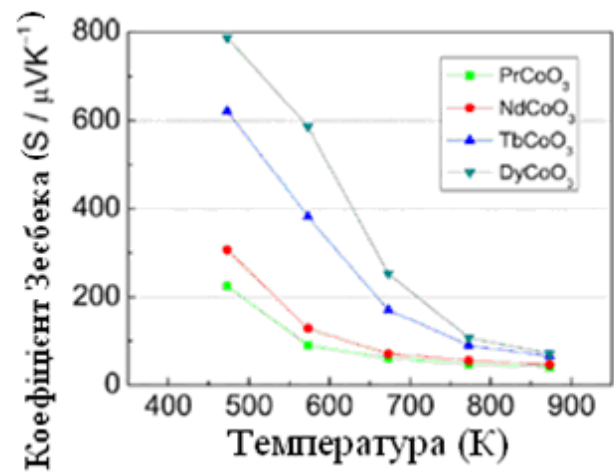


Рис. 1.13. Температурна залежність коефіцієнта Зеєбека сполук $R\text{CoO}_3$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) [51].

Теплопровідність сполук $R\text{CoO}_3$ зменшується до певних температур і далі знову збільшується (рис. 1.14). Добротність сполук $R\text{CoO}_3$ збільшується зі збільшенням температури до 673 К, а потім знижується для NdCoO_3 і PrCoO_3 , в той час як для DyCoO_3 збільшується (рис. 1.15).

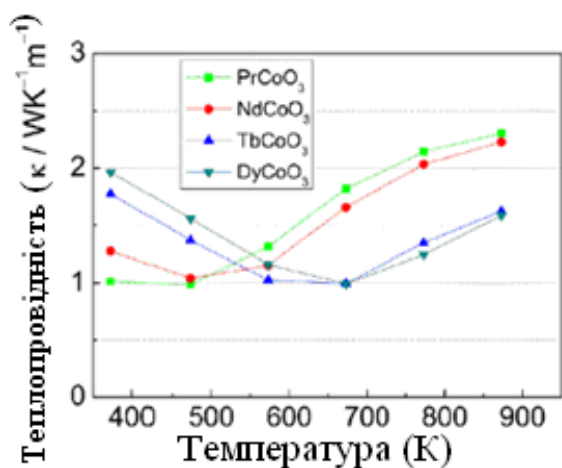


Рис. 1.14. Температурна залежність теплопровідності сполук $R\text{CoO}_3$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) [51].

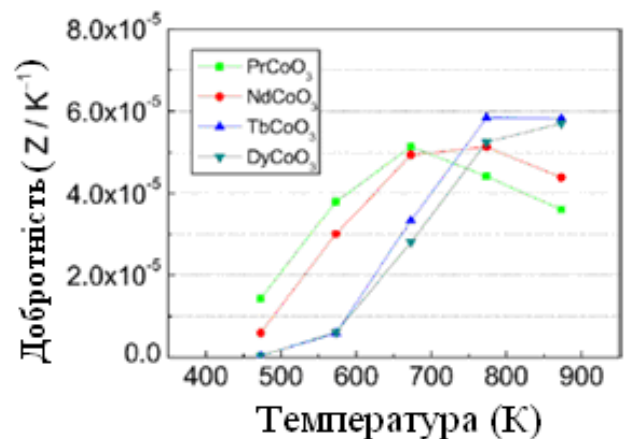


Рис. 1.15. Температурна залежність добротності сполук $R\text{CoO}_3$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) [51].

1.2. Кристалічна структура феритів $R\text{FeO}_3$

При кімнатній температурі усі ферити РЗЕ (від La до Lu) мають ромбічно-деформовану перовскитну структуру, ізоструктурну до GdFeO_3 (таб. 1.5) [52–57].

Таблиця 1.5

Параметри та об'єми елементарних комірок сполук $R\text{FeO}_3$, віддалі Fe–O та кути Fe–O–Fe [56]

Сполуки	Параметри, Å	Об'єм, Å ³	Віддалі Fe–O	Кути Fe–O–Fe	Толеранс фактор
LaFeO ₃	a=5,56514(4) b=7,85290(6) c=5,55368(4)	242,709(3)	2,053(7)x2 2,006(2)x2 1,961(8)x2	156,6(4)	0,98575
PrFeO ₃	a=5,48262(4) b=5,57749(4) c=7,78645(5)	238,104(3)	2,036(5)x2 2,008(2)x2 1,987(5)x2		
SmFeO ₃	a=5,39853(4) b=5,59683(4) c=7,70715(5)	232,869(3)	2,042(5)x2 2,002(2)x2 1,994(5)x2	148,6(4)	0,97707
GdFeO ₃	a=5,34665(4) b=5,60909(4) c=7,66580(5)	229,896(3)	2,044(5)x2 2,001(2)x2 1,996(5)x2	146,6(3)	0,97602
HoFeO ₃	a=5,28080(5) b=5,59093(5) c=7,60736(6)	224,604(3)	2,060(4)x2 1,999(1)x2 1,978(4)x2	144,1(2)	0,97309

Залежності параметрів елементарних комірок сполук $R\text{FeO}_3$ від радіусів катіонів R^{3+} зображенні на рис. 1.16 [32]. Для всіх сполук $R\text{FeO}_3$ спостерігається зміна параметрів елементарних комірок, яка має нерівномірний характер. Якщо параметри a та c закономірно зростають при переході від Lu до La, то значення параметру b зростає проходячи через максимуми, що припадає на сполуку Tb (в якому 4*f*-підрівень заповнений електронами наполовину, і в якому починається заповнення орбіталей по другому електрону) і далі зменшується до La. Нерівномірний характер зміни періодів елементарних комірок сполук $R\text{FeO}_3$ пояснюється впливом на структуру не тільки розмірного фактору (радіусу R -катіону), а й електронної структури РЗЕ.

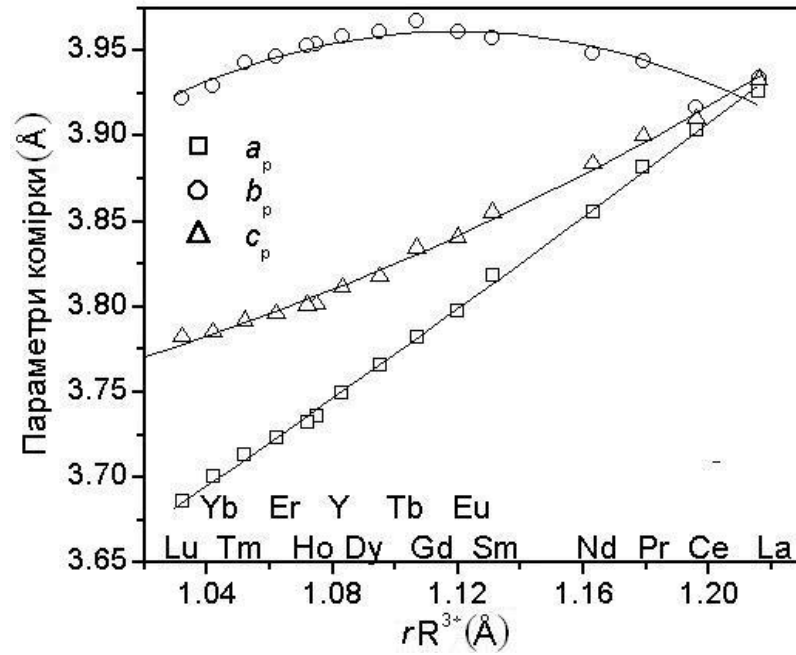


Рис. 1.16. Залежності параметрів перовскитних комірок сполук $RFeO_3$ від радіусу катіонів R^{3+} [32].

У сполуках $RFeO_3$ ступінь деформації октаедрів $[FeO_6]$ зменшується від La до Gd і знову збільшується у $HoFeO_3$. Кути між прилеглими октаедрами плавно зменшуються з ростом іонного радіусу (рис. 1.17) [56].

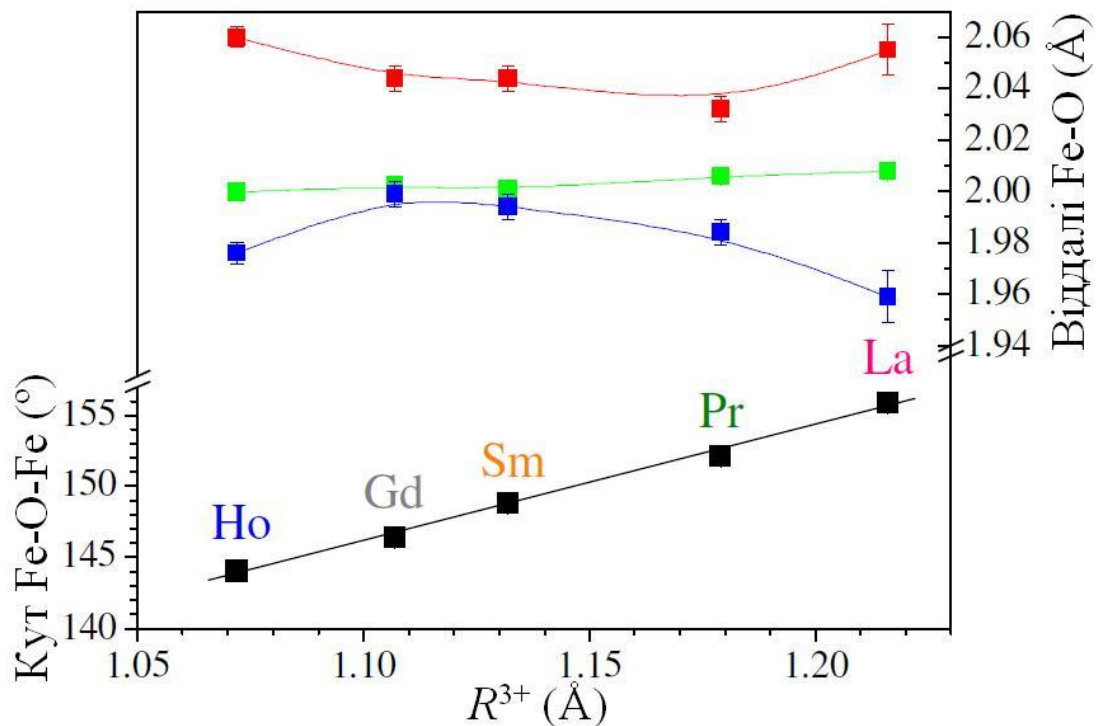


Рис. 1.17. Віддалі Fe–O і кути нахилу Fe–O–Fe в октаедрах $[FeO_6]$ [56].

При нагріванні феритів РЗЕ на повітрі вище 300°C спостерігається втрата маси, що, очевидно, пов'язано зі збільшенням концентрації вакансій у кисневій підгратці [56]. Найбільша втрата маси (~0,5 % при 1000°C) спостерігається для LaFeO_3 , тоді як для PrFeO_3 вона становить ~0,3 % (рис. 1.18).

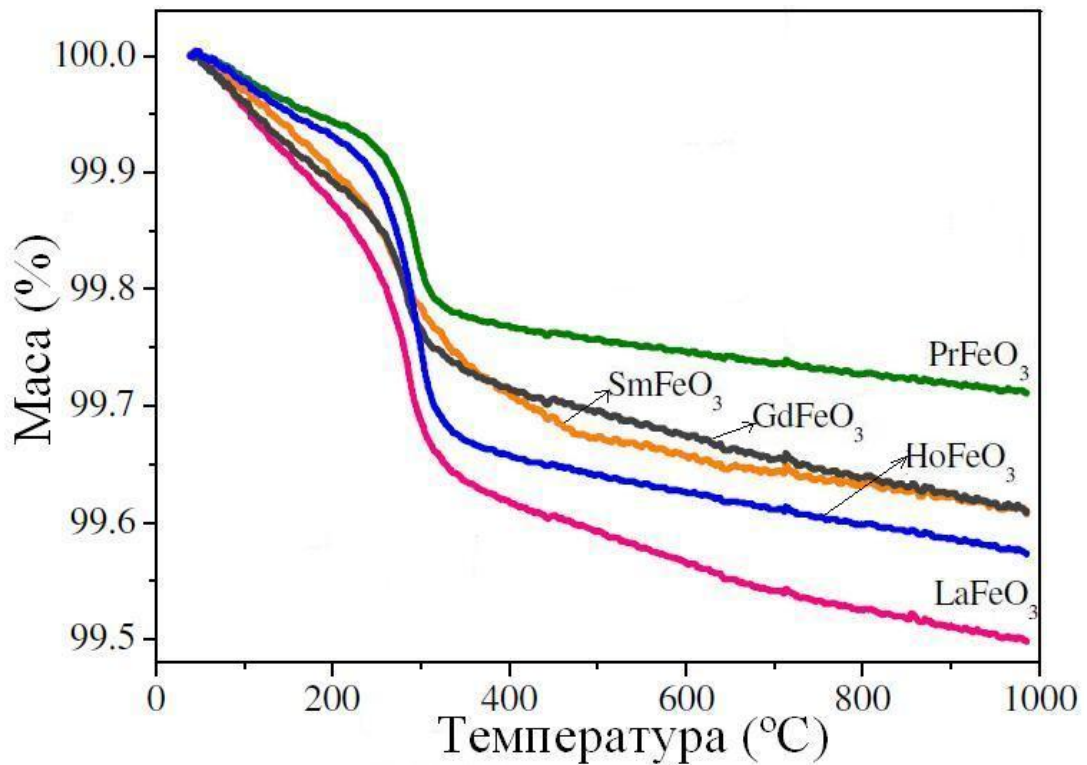


Рис. 1.18. Криві термогравіметричного аналізу (TGA) зразків $R\text{FeO}_3$, зняті на повітрі [56].

Ферити РЗЕ є напівпровідниками p -типу. Електричний опір сполук $R\text{FeO}_3$ зменшується при зростанні температури (рис. 1.19) [57].

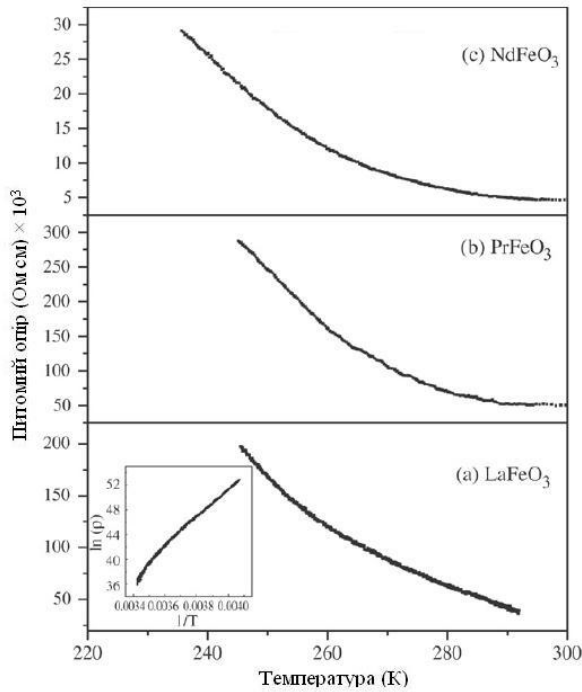


Рис. 1.19. Залежність питомого опору від температури для LaFeO₃ (а), PrFeO₃ (б) та NdFeO₃ (с) [57].

Значення електропровідності при 1000°C не залежить від природи іонних радіусів РЗЕ (рис. 1.20), тоді як енергія активації електропровідності залежність від них та показує напівпровідникову поведінку (рис. 1.20, вставка) [56].

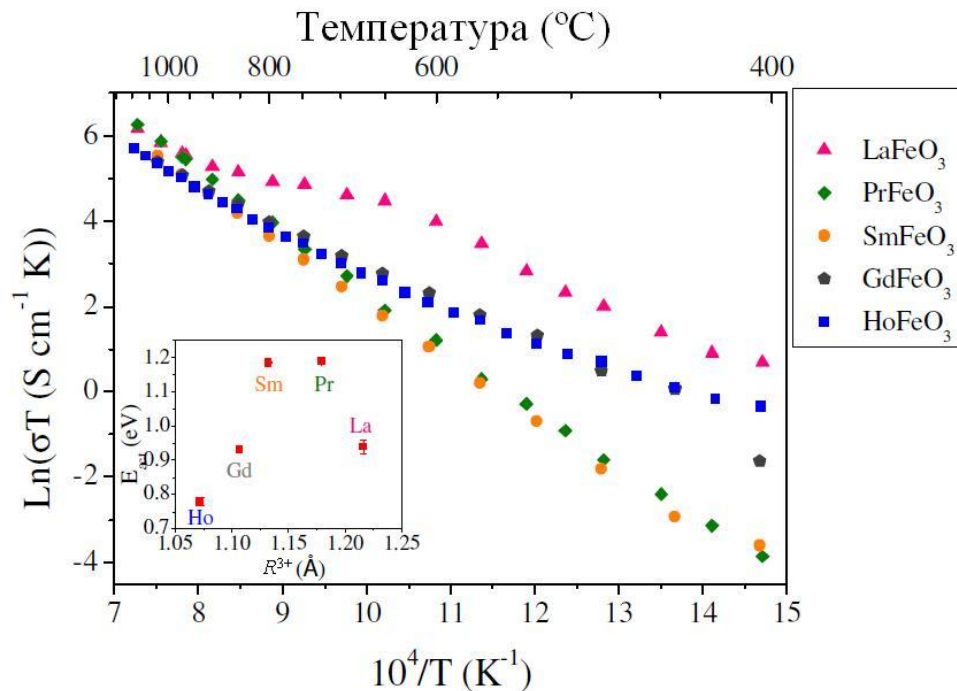


Рис. 1.20. Графік Арреніуса електропровідності перовскитів $R\text{FeO}_3$. На вставці показано вплив іонних радіусів на енергію активації, визначену в діапазоні температур від 1000–1100 °C [56].

В структурі PrFeO_3 в діапазоні температур 4,2–293 К відбувається антиферомагнітне впорядкування іонів Fe^{3+} G_x -типу [58].

Дослідження магнітних властивостей NdFeO_3 в діапазоні температур 1,25–955 К показали, що іони феруму піддаються переходу до антиферомагнітної конфігурації при температурі Нееля 760 К [59]. При низьких температурах в NdFeO_3 відбувається фазовий перехід, пов'язаний із спіноювою переорієнтацією іонів Fe між 100 К і 200 К [58–61]. Нижче 100 К магнітний момент Fe^{3+} знаходиться недалеко від антиферомагнітного типу (рис. 1.21) [14].

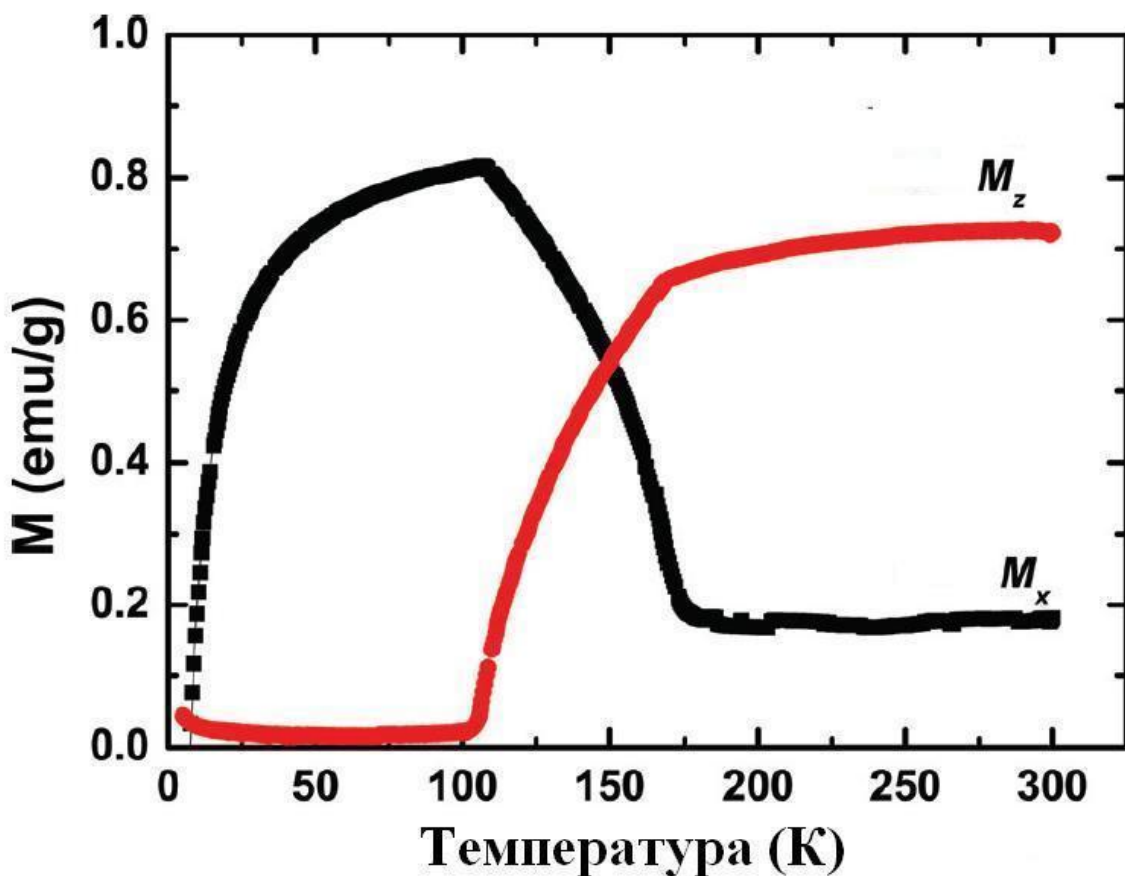


Рис. 1.21. Температурна залежність намагніченості монокристала NdFeO_3 виміряна в зовнішньому полі $H=100$ Ое вздовж осей x або a (M_x), та осей z або c (M_z) [14].

Вплив тиску на фазовий перехід спін-переорієнтації у кристалах NdFeO_3 і ErFeO_3 був досліджений у роботі [62]. Магнітні властивості були виміряні в інтервалі температур від 10 до 300 К і при тисках до 1.27 ГПа. Для обох

матеріалів температура переходу зростає із збільшенням прикладеного тиску (рис. 1.22).

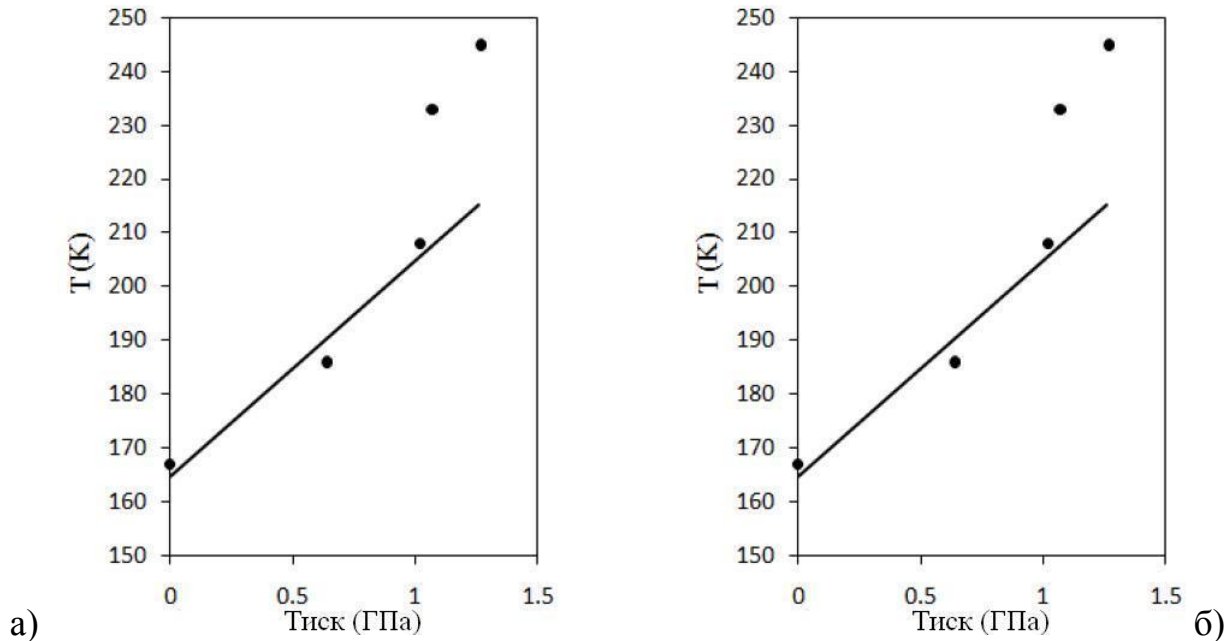


Рис. 1.22. Температурна залежність спін-переорієнтацій від прикладеного тиску для NdFeO₃ (а) та ErFeO₃ (б) [62].

При високих температурах SmFeO₃ виявляє перехід спін-переорієнтації при 480 К і антиферомагнітний перехід при температурі Нееля 670 К [63–65]. Високотемпературні вимірювання не виявили структурних змін в SmFeO₃ в діапазоні температур від 300–1173 К [65].

1.3. Змішані кобальтити-ферити РЗЕ RCo_{1-x}Fe_xO₃

Серед усіх систем RCoO₃–RFeO₃ в літературі наявна інформація про синтез та дослідження змішаних кобальтитів-феритів RCo_{1-x}Fe_xO₃ у системах лантану, тербію, європію, неодиму та самарію. Структурні параметри деяких твердих розчинів представлені в табл. 1.6.

Таблиця 1.6

Параметри елементарних комірок в структурах $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Зразки	ПГ	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	Література
$\text{LaFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$	<i>Pbnm</i>	5,545	5,542	7,840	[66]
$\text{LaFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$	<i>Pbnm</i>	5,525	5,529	7,816	
$\text{LaFe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$	<i>Pbnm</i>	5,535	5,530	7,824	
$\text{LaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$	$R\bar{3}c$	5,525		13,470	
$\text{LaFe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{O}_3$	$R\bar{3}c$	5,522		13,271	
$\text{LaFe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_3$	$R\bar{3}c$	5,487		13,268	
$\text{LaFe}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_3$	$R\bar{3}c$	5,517		13,325	
$\text{EuCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$	<i>Pbnm</i>	5,315	5,485	7,577	[73]
$\text{NdCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$	<i>Pbnm</i>	5,4438	5,5806	7,7848	[70]
$\text{NdCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	<i>Pbnm</i>	5,4329	5,5563	7,7607	
$\text{NdCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$	<i>Pbnm</i>	5,4139	5,5777	7,7218	
$\text{NdCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$	<i>Pbnm</i>	5,4190	5,5697	7,7125	
$\text{NdCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$	<i>Pbnm</i>	5,4187	5,5361	7,7480	
$\text{SmFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$	<i>Pnma</i>	5,8551	7,5196	5,0739	[71]
$\text{SmFe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	<i>Pnma</i>	5,8421	7,4964	5,0670	
$\text{SmFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$	<i>Pnma</i>	5,7916	7,4653	5,0618	
$\text{SmFe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$	<i>Pnma</i>	5,7812	7,4689	5,0533	
$\text{SmFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$	<i>Pnma</i>	5,7189	7,4671	5,0649	
$\text{SmFe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_3$	<i>Pnma</i>	5,6564	7,3754	4,9933	

Детально фазову поведінку в системі $\text{LaCoO}_3\text{--LaFeO}_3$ було досліджено в роботі [67]. Зразки $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ при $x < 0,5$ мають ромбічну структуру перовскиту, тоді як при $x \geq 0,5$ спостерігається ромбоєдрична деформація перовскитної структури. Прецизійні дослідження процесів утворення змішаних кобальтитів-феритів лантану $\text{LaFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ ($0 < x \leq 0,5$) із ромбоєдричною структурою перовскиту, а також їх кристалічних структур були проведені в роботі [68].

Автори роботи [69] досліджували волого-чутливі властивості нанокристалів $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ зі структурою перовскиту, отриманих золь-гель

методом при 600°C. Було показано, що найвищу чутливість до вологи у порівнянні із іншими зразками має $\text{LaCo}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ (рис. 1.23).

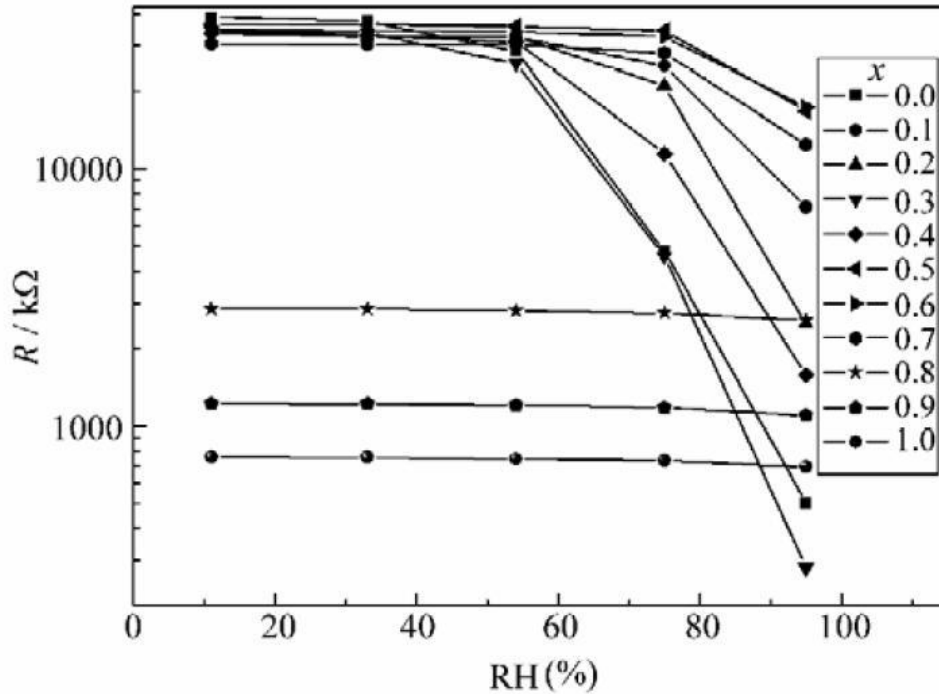


Рис. 1.23. Залежність опору $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ від відносної вологості при 100 Гц [69].

Кристалічну структуру, електричні та сенсорні властивості змішаних кобальтитів-феритів неодиму досліджували автори [70]. Зразки $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0-0,5$) мають ромбічну структуру перовскиту (табл. 1.6), а об'єм елементарної комірки зменшується із збільшенням вмісту кобальту. Провідність зразків $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ змінюється від p -типу при $x<0,3$ до n -типу при $x>0,3$ (рис. 1.24). Усі зразки $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ виявляють високу чутливість до CO , однак найбільша чутливість при 170°C виявлена у сенсора на основі NdFeO_3 .

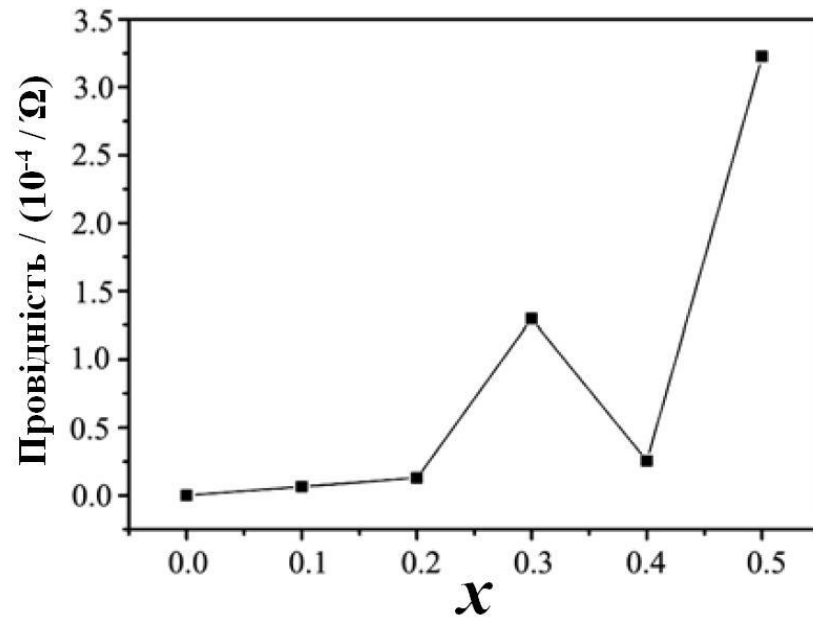


Рис. 1.24. Залежність провідності $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ від складу x при 170°C [70].

Вплив кобальту на мікроструктуру, електричні та сенсорні властивості змішаних кобальтитів-феритів самарію, одержаних золь-гель методом, досліджували у роботі [71]. Всім зразкам $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0-1,0$) притаманна ромбічна структура перовскиту (табл. 1.6). Параметри та об'єм елементарних комірок, а також середній розмір кристалітів зменшується зі збільшенням вмісту кобальту. Найбільша чутливість до етанолу була знайдена у $\text{SmFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$.

В системі $\text{EuFeO}_3\text{-EuCoO}_3$ вивчені магнітні обмінні взаємодії та каталітичні властивості деяких складів твердого розчину $\text{EuCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ [72, 73].

Дослідження магнетизму твердого розчину $\text{TbFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0,1-0,2$) а також деформації перовскитної структури досліджували автори [74] методом нейтронної порошкової дифракції.

1.4. Застосування кобальтитів-феритів РЗЕ та їх твердих розчинів

Завдяки своїм функціональним властивостям сполуки $R\text{CoO}_3$ та $R\text{FeO}_3$ є дуже важливими матеріалами, які використовують в термоелектричних приладах, твердотільних оксидних і прямих борогідридних паливних елементах

[3–5, 75, 76], як мембрани для парціального окиснення метану і очистки кисню, як каталізатори окиснення CO і розкладу NO_x , як сенсорні матеріали [1, 6, 77], як матеріали для електродів [78], для хімічних датчиків [79–85]. Крім того, в останні роки спостерігається посилений інтерес до кобальтитів через їхні термоелектричні властивості [86, 87] та можливості проявляти ефект колосального магнітоопору [88, 89].

Особливі магнітні і транспортні властивості LaCoO_3 , пов'язані зі спіновими переходами, постійно привертала до себе велику увагу через його каталітичну активність, наприклад, для розкладання оксидів азоту, для спалювання метану та пропану, і для окислення CO [90, 91]. LaCoO_3 унікальний тим, що він є діамагнітним напівпровідником при дуже низьких температурах [43]. Крім того, LaCoO_3 має дуже високу електронну провідність і хорошу іонну провідність [92]. Нещодавно було виявлено, що LaCoO_3 проявляє високу активність щодо розкладання N_2O у газах викиду заводів із виробництва азотної кислоти [93].

Матеріали на основі кобальтиту празеодиму PrCoO_3 можуть бути перспективними каталізаторами для окиснення етану при відносно низьких температурах [94].

NdCoO_3 може підтримувати високу оксидну мобільність, необхідну для застосування цього матеріалу в датчиках і електрохімічних пристроях завдяки найнижчому значенню енергії активації оксидних вакансій (0,5 eV) [77].

Тонкі плівки сполук $R\text{CoO}_3$ мають напівпровідникові властивості і дуже добру оптичну прозорість в ІЧ області, завдяки чому цей тип систем може бути привабливим для створення оптичного або теплового модулятора для інфрачервоних перемикачів при високих температурах [95].

Нанокристалічні рідкісноземельні ферити $R\text{FeO}_3$ привернули велику увагу через їх унікальні фізичні і хімічні властивості. Ці сполуки зі структурою перовскиту можуть бути використані як газові сепаратори [96], матеріали для сенсорів, магнітооптичні матеріали [97], спінові клапани [98].

Крім того, такі властивості ортоферитів як існування доменних стінок і наявність лінії Блоха є суттєвими для застосування в магнітооптичних струмових датчиках [99, 100]. Нанокристалічні сполуки $RFeO_3$ викликають величезний інтерес завдяки їхнім каталітичним, магнітним та електрооптичним властивостям, а також низьким температурам кристалізації [101].

Відомо, що нанорозмірний порошок $LaFeO_3$, отриманий методом мікрохвильового синтезу, проявляє хороші фотокаталітичні властивості [102]. Залежно від умов синтезу $LaFeO_3$ може змінювати свої магнітні властивості. Наприклад, для нанопорошків фериту лантану, синтезованого методом згорання нітрат-цитратного гелю, відпал за високої температури веде до поступового росту кристалічних зерен та суттєвого зменшення впорядкування поверхневого шару, що призводить до збільшення магнітокристалічної анізотропії і, як наслідок, зниження намагнічуваності матеріалу [103].

$SmFeO_3$ використовують в якості нового чутливого матеріалу для виявлення парів етанолу. Він має хорошу селективність, стабільність і характеристику відновлення, але його оптимальна робоча температура є незадовільна (близько 370°C) [104, 105]. Водночас висока робоча температура знижує стабільність роботи датчика [106]. Тому було доцільно досліджувати мікроструктурні та електричні властивості змішаних кобальтитів-феритів $RFe_{1-x}Co_xO_3$. Зокрема, датчик на основі $SmFe_{0.7}Co_{0.3}O_3$ показав хорошу селективність до етанолу [71].

Коефіцієнт термічного розширення є важливою характеристикою сенсорних матеріалів, зокрема для $GdCoO_3$, який працює в діапазоні температур вище 800°C [107].

Системи $RCoO_3$ вважаються привабливими матеріалами для застосування в якості катодів в твердооксидних паливних елементах. Високотемпературні твердооксидні паливні елементи працюють як правило, при $800\text{--}1000^\circ\text{C}$. В табл. 1.7 наведено коефіцієнти термічного розширення, електронна та іонна провідність для поширених катодних матеріалів на основі кобальтитів та феритів РЗЕ зі структурою перовскиту [108].

Таблиця 1.7.

Оксидні матеріали типу перовскиту: КТР, електронна (σ_e) та іонна (σ_i) провідності [108]

Склад	КТР ($\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)	T ($^{\circ}\text{C}$)	δ_e (Scm^{-1})	δ_i (Scm^{-1})
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$	19,1	800	1,220	—
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$	20,5	800	1,600	0.22
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$	12,2	750	155	—
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$	16,3	800	129	5.6×10^{-3}
$\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$	13,2	550	300	—
$\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$	12,1	800	78	—
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$	13,7	750	290	—
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	20,1	600	1,050	—
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$	15,4	600	125	—
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$	18,1	500	1,400	—
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	21,4	800	269	0.058
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$	15,3	600	330	8×10^{-3}
$\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$	16,8	600	—	—
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$	14,8	800	87	2.2×10^{-3}
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	19,3	800	1,000	4×10^{-2}
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$	19,2	700	1,400	—
$\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$	12,8	800	76	1.5×10^{-3}
$\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_3$	11,1	800	200	4.4×10^{-5}
$\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	19,69	550	950	—
$\text{Pr}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	21,33	550	600	—
$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	20	500	30	—
$\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$	20,5	700~900	>1,000	—
$\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$	11,4	800	580	—
$\text{Sr}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$	18,9	800	87	0.04

Як можна побачити з табл. 1.9, кобальтити мають хорошу провідність, проте недоліком є високий коефіцієнт термічного розширення.

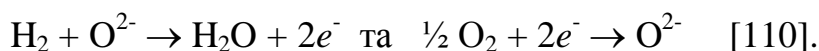
Відповідність значень коефіцієнтів термічного розширення катодних та анодних матеріалів твердооксидних паливних комірок відповідним значенням для твердих електролітів, є однією із важливих вимог, які повинні бути прийняті до уваги при виборі цих матеріалів [109]. У табл. 1.8 наведені значення КТР для різних оксидів, у тому числі, електролітів ТОПЕ.

Коефіцієнти термічного розширення деяких катодних матеріалів та твердих електролітів ТОПЕ на повітрі в діапазон температур від 25–900°C [109]

Катодний матеріал	КТР ($\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)	Твердий електроліт	КТР ($\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)
LaMnO ₃	10,7	8YSZ (ZrO ₂ :Y)	10,8
La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃	11,7	20GDC (Ce _{1-x} Gd _x O _{2-δ})	12,8
LaFeO ₃	9,5	LSGM (2020) (La _{0.8} Sr _{0.2} Ga _{0.8} Mg _{0.2} O _{3-δ})	12,4
La _{0.8} Sr _{0.2} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ}	15,4		
LaCoO ₃	21		
La _{0.7} Sr _{0.3} CoO _{3-δ}	20,8		
LaNiO ₃	13,2		
La ₂ NiO _{4+δ}	13,6		
La ₂ CuO ₄	12,3		
Pr ₂ CuO ₄	11,8		

Електронні ефекти, зокрема, термічно активовані переходи між різними спіновими станами перехідних елементів також істотно впливають на КТР. Як видно з табл. 1.8, КТР LaCoO₃ істотно перевищує LaFeO₃ або LaNiO₃, причиною чого є спінові переходи, що відбуваються у кобальтити лантану [109].

Основними компонентами для паливних елементів є іонно провідний електроліт, катод і анод (рис. 1.25). Разом цю трійку часто називають мембрано-електродний вузол (МЕВ), або просто одноклітинний паливний елемент. У найпростішому прикладі, паливо, таке як водень, подається в анодне відділення і окиснюється [110]. Відбувається загальна хімічна реакція кисню і водню із утворенням води. Пряме хімічне згоряння запобігається електролітом, який відокремлює паливо (H₂) з окиснювача (O₂). Цей електроліт служить в якості бар'єру для дифузії газу, але дозволяє іонну міграцію через нього. Відповідно, на аноді і катоді відбуваються напівреакції:



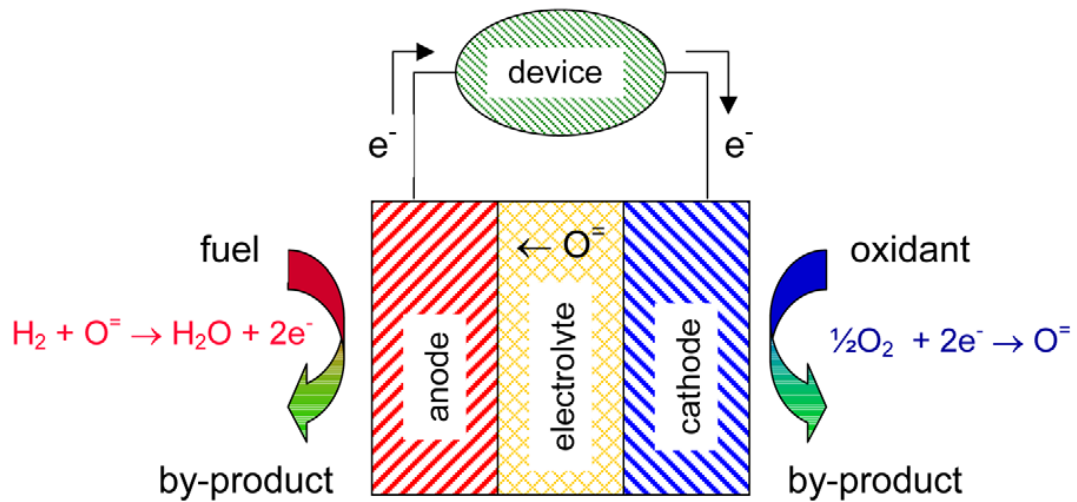


Рис. 1.25. Схема паливного елемента, що складається з електроліту, анода і катода. Загальна хімічна реакція $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$. Наведені анодні і катодні реакції підходять тільки для окисдно-іонної провідності електролітів. Реакції будуть модифіковані для електролітів з різними рухомими іонами, але загальний принцип залишається незмінним [110].

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

Аналіз літературних даних показує, що більшість кобальтитів РЗЕ, а також усі ферити $R\text{FeO}_3$ мають деформовану ромбічну структуру перовскиту і належать до просторової групи $Pbnm$. LaCoO_3 має ромбоєдричну перовскитну структуру просторової групи $R-3c$.

Для сполук $R\text{CoO}_3$ характерними є переходи метал-діелектрик та різного роду магнітні перетворення, які дуже сильно залежать від спінового стану іонів Co^{3+} . Для феритів РЗЕ спостерігаються пара- та антиферомагнітні переходи, які відбуваються при 620–750 К.

Не дивлячись на численні роботи, присвячені дослідженню кобальтитів-феритів РЗЕ, інформація про структурні параметри твердих розчинів на їх основі дуже обмежена. В літературі практично відсутня інформація, присвячена прецизійному визначенню параметрів кристалічної структури, аналізу та дослідженню впливу катіонного заміщення на структурні та термічні параметри систем $R\text{CoO}_3$ – $R\text{FeO}_3$.

Недостатність даних про структурну та температурну поведінку змішаних кобальтитів-феритів рідкісноземельних елементів спонукає до проведення

комплексних досліджень взаємодії компонентів у системах $R\text{CoO}_3\text{--}R\text{FeO}_3$ з метою визначення параметрів кристалічної структури, а також з'ясування впливу катіонного заміщення на структурні та термічні параметри, а також на ступінь деформації перовскитної структури.

Великий інтерес до кобальтитів-феритів РЗЕ, які використовуються в термоелектричних приладах, твердотільних оксидних і прямих борогідридних паливних елементах, як мембрани для парціального окиснення метану і очистки кисню, як каталізатори окиснення СО і розкладу NO_x , а також як сенсорні матеріали, обумовило наш вибір в якості об'єктів дослідження систем твердих розчинів на їх основі.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

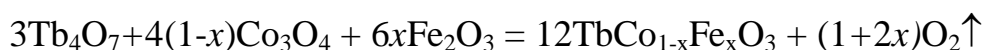
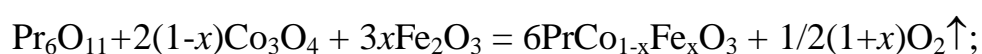
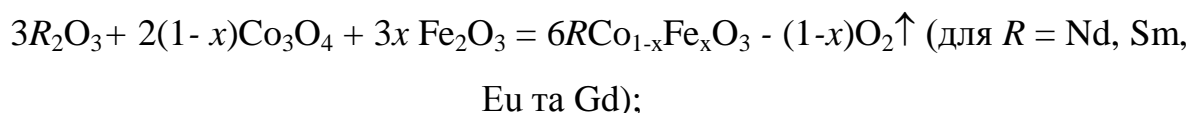
Для вирішення поставлених в дисертаційній роботі завдань були використані методи рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу, *in situ* високотемпературної порошкової дифракції синхротронного випромінювання, а також, вибірково, скануючої електронної мікроскопії та імпеданс-спектроскопії. Обробку експериментальних дифрактометричних даних, прецизійне уточнення параметрів елементарних комірок, координат та параметрів заміщення атомів досліджених структур проводили повнопрофільним методом Рітвельда із використанням комплексу програм WinCSD.

Даний розділ присвячений опису методів синтезу зразків, а також використаних в роботі методик дослідження та відповідного обладнання.

2.1. Синтез змішаних оксидів $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

2.1.1. Твердофазний синтез

Полікристалічні зразки змішаних кобальтитів-феритів $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$) номінальних складів ($x = 0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1$) були виготовлені комбінованим методом твердофазного синтезу. Вихідними реагентами для приготування зразків слугували дрібнодисперсні порошки оксидів рідкісноземельних елементів Pr_6O_{11} , Tb_4O_7 та $R_2\text{O}_3$ ($R = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$), взятих у відповідності до стехіометричних співвідношень. Синтез твердих розчинів $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ проходив за наступними схемами реакцій:



Зважування порошків вихідних оксидів проводили на аналітичній вазі із точністю $\pm 0,0002$ г. Усереднення сумішей $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ проводили за допомогою трикратного просіювання через 40-мікронну капронову сітку, після чого їх пресували в таблетки з наступним відпалом на повітрі протягом 30 годин при температурі 1300 К.

Для твердих розчинів $\text{RCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($R = \text{Nd, Sm, Eu, Gd, Tb}$) стехіометричні кількості порошків оксидів (близько 1,3–1,5 г) були усереднені шляхом розмелювання в агатових барабанах в кульовому млині планетарного типу в середовищі етанолу протягом 4 годин зі швидкістю обертання 400 об/хв. Після висушування суміші були завантажені в алундові тиглі, нагріті на повітрі до температури 1573 К, витримані за цієї температури 24 год, після чого повільно охолоджені до кімнатної температури протягом 12 год.

2.1.2. Золь-гель синтез

Нанокристалічні порошки $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0,1; 0,3; 0,5; 0,7$ та $0,9$) були приготовані золь-гель цитратним методом. Як вихідні реагенти були використані кристалогідрати солей празеодиму ($\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), кобальту ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) та заліза $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, а також цитратну кислоту (цк). Вказані реагенти розчиняли у воді, виходячи з їх розчинності і змішували між собою за кімнатної температури при мольному співвідношенні $n(\text{Pr}^{3+}) : n(\text{Co}^{2+}) : n(\text{Fe}^{3+}) : n(\text{цк}) = 1 : (1-x) : x : 4$. Для запобігання кристалізації хелатів в систему було введено багатоатомний спирт – пропіленгліколь (пг) при мольному співвідношенні $n(\text{цк}) : n(\text{пг}) = 2 : 1$. Отримані суміші висушували за температури 358–363 К до одержання полімерного гелю. Термообробку гелів проводили за температур 973 і 1073 К з ізотермічною витримкою впродовж 2 год. У результаті проведеного синтезу було отримано дрібнодисперсні порошки.

2.2. Методи проведення досліджень

2.2.1. Метод рентгенівської порошкової дифракції

Фазовий аналіз зразків та дослідження їх кристалічних структур при кімнатній температурі проводили методом рентгенівської порошкової дифракції з використанням дифрактометра Гіньє *G670*, обладнаного *Huber Image Plate* детектором (Інститут Макса Планка хімічної фізики твердого тіла, м. Дрезден, Німеччина). Дифрактограми були зняті в діапазоні кутів 2θ 5° – 100° , використовуючи монохроматизоване $\text{Cu } K_{\alpha 1}$ випромінювання ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). За одержаними дифракційними даними проводили рентгенофазовий аналіз методом порівняння експериментальних дифрактограм з еталонними даними картотеки *PDF-2*.

Рентгеноструктурний та рентгенофазовий аналіз дозволяє вирішити такі задачі:

- ідентифікувати тверду фазу;
- провести якісний і кількісний фазовий склад;
- визначити тип кристалічних структур;
- визначити параметри елементарних комірок;
- дослідити будову твердих розчинів;
- вивчити фазові переходи;
- вивчити структурні зміни при зовнішніх впливах: термічне розширення та деформації;
- виявити реальну структуру: дефекти, текстуру, розмір кристалітів;
- визначити координати атомів, довжини зв'язків, кутів;

2.2.2. Метод *in situ* порошкової дифракції синхротронного випромінювання

Синхротронне (магнітогальмівне) випромінювання – це електромагнітне випромінювання, що виникає при гальмуванні релятивістських заряджених частинок (електронів, позитронів) в магнітному полі. Заряджені частинки, що рухаються з прискоренням, випромінюють електромагнітні хвилі.

Частота такого випромінювання охоплює дуже широкий спектральний діапазон від радіохвиль до рентгенівського випромінювання. Основні характеристики синхротронного випромінювання: дуже висока інтенсивність в широкій області спектру (в рентгенівському діапазоні інтенсивність СВ на декілька порядків перевищує інтенсивність найпотужніших рентгенівських трубок); винятково висока колімація пучка (типове розширення пучка СВ на віддалі 50 м становить 5 мм); висока і добре відома ступінь поляризації пучка – строго лінійна на осі пучка та строго циркулярна на його периферії; можливість одержання надкоротких імпульсів (до 10^{-11} с), що дає змогу досліджувати перебіг мікроскопічних процесів з розділенням до наносекунд.

Високотемпературні дослідження кристалічних структур зразків $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ проводили методом *in situ* порошкової дифракції високого розділення з використанням синхротронного випромінювання в синхротронній лабораторії HASYLAB (м. Гамбург, Німеччина) в діапазоні температур 298–1173 К. Відповідні експерименти здійснювали на порошковому дифрактометри променевої лінії В2 (рис. 2.1) [111] з використанням температурної приставки *STOE*. Стабілізацію температури з точністю ± 1 К забезпечували 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 [112], що забезпечувало одержання дифрактограм в діапазоні кутів 2θ 3° – 20° із кроком $0,004^\circ$. Довжину хвилі $\lambda=0,53833$ Å визначали за положеннями рефлексів Si стандарту NBS640b.

Порошковий дифрактометр на променевій лінії В2 (рис. 2.1) складається з трьох гоніометрів з кутовим розділенням $0,001^\circ$. Рухливість столу, на якому розміщений дифрактометр, дозволяє проводити вимірювання як з прямим, так і з відбитим променем. Для експериментів можуть використовувати як звичайний сцинтиляційний лічильник, так і позиційно чутливий *OBI*-детектор [113]. Зйомку дифрактограм можна проводити як в геометрії Дебая-Шерера з використанням скляних або кварцових капілярів діаметром 0,1–1,0 мм, так і

геометрії Брегга-Брентано. Для максимального кутового розділення використовують двохкružний гоніометр, що складається із Ge (111) кристалу аналізатора та сцинтиляційного NaI детектора. Позиційно чутливий *OBI*-детектор застосовують для проведення експресних зйомок в широкому кутовому інтервалі.

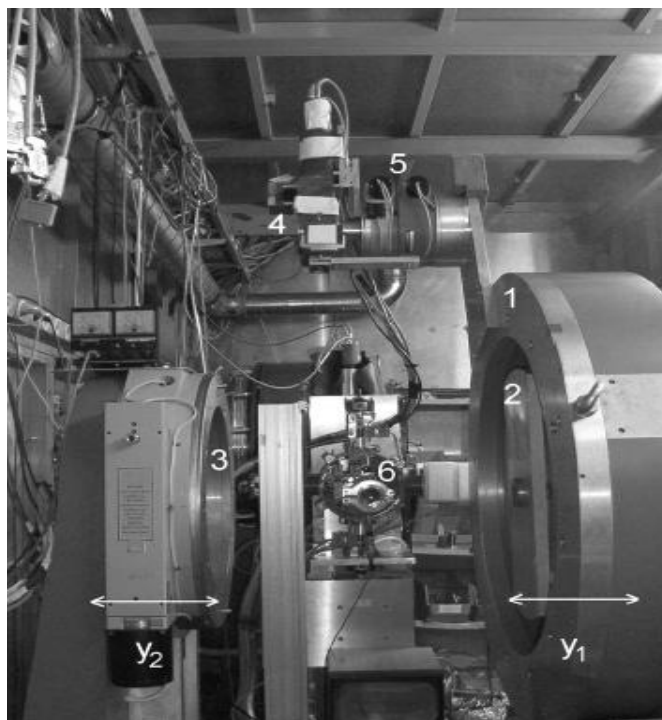


Рис. 2.1. Загальний вид дифрактометра на променевій лінії В2 синхротронної лабораторії HASYLAB/DESY. На рисунку позначено: 1 –гоніометр *Huber 480*; 2, 3 – гоніометри *Huber 440*; 4 – лічильник з кристалом аналізатором ; 5 – гоніометр *Huber 410* [113].

Дослідження термічної поведінки змішаних кобальтитів-феритів $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($R = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Gd}$) методом *in situ* порошкової дифракції синхротронного випромінювання були проведені в діапазоні температур 303–1268 К на променевій лінії ID22 (рис. 2.2) та шверцарсько-норвезькій лінії BM01 Європейського центру синхротронного випромінювання *ESRF* (Гренобль, Франція) (рис. 2.3).

Дифрактограми на променевій ID22 були зняті з довжиною хвилі $\lambda=0,35434 \text{ \AA}$ з типовою напівшириною лінії $0,005^\circ$. Лінія BM01 обладнана площинним детектором PILATUS, що дозволяє отримувати повні

дифрактограми в діапазоні кутів $2\text{--}64^\circ$ (при довжині хвилі $\lambda = 0,7025 \text{ \AA}$) за декілька секунд.

Високий потік і яскравість пучка на ESRF дозволяють зібрати дані порошкової дифракції з високою роздільною здатністю з високим відношенням сигнал до фону і з надійними інтенсивностями, що дозволяє із великою точністю і надійністю визначати усі структурні параметри. Оскільки деякі структурні аномалії в досліджуваних кобальтитах-феритах РЗЕ проявляються у вузькому діапазоні температур, дуже важливо було зібрати *in situ* дифракційні дані в широкому діапазоні температур $298\text{--}1023 \text{ K}$ із якомога меншим температурним кроком.



Рис. 2.2. Загальний вид комплексу Європейського центру синхротронного випромінювання в Греноблі [114].



Рис. 2.3. Порошковий дифрактометр на променевій лінії ID22 (праворуч), та робот для зміни зразка (в центрі).

2.2.3. Визначення параметрів мікроструктури

Мікроструктурні параметри двох серій нанокристалічних порошків зразків $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, синтезованих при 973 і 1073 K були визначені з аналізу профільних параметрів дифракційних максимумів експериментальних дифрактограм за допомогою пакету програм WinCSD. Середній розмір кристалітів (D) і мікронапруження ($\langle \varepsilon \rangle = \langle \Delta d \rangle / d$) визначалися із аналізу кутових залежностей профілів дифракційних максимумів експериментальних порошкових дифрактограм, використовуючи зовнішній стандарт Si для корекції внеску інструментального розширення.

2.2.4. Скануюча електронна мікроскопія

Морфологія нанопорошків була досліджена методом скануючої електронної мікроскопії (SEM) за допомогою системи ESEM FEI Quanta 200 FEGi (FEI Company, Eindhoven, NL) що працює в режимі низького вакууму (70 Па) при прискорюючій напрузі 15 кВ. Відповідні експерименти проводились в Макс-Планк інституті хімічної фізики твердого тіла (MPI CPfS), м. Дрезден, Німеччина. Зразки порошків наносились на провідні вуглецеві стрічки, приєднані до алюмінієвих тримачів. Зображення високої роздільної здатності були отримані з використанням детектора вторинних електронів Everhart-Thornley (ETD) або твердотільного детектора електронів зворотнього розсіювання (SSD-BSE).

2.2.5. Імпедансні вимірювання керамічних зразків

Імпедансні вимірювання проводилися для двох серій зразків $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Для складів із $x = 0,1; 0,5; 0,7$ та 1 дослідження виконували в діапазоні частот $10^{-3} \div 10^6$ Гц в температурному інтервалі 297–1200 К за допомогою вимірювального комплексу “AUTOLAB” фірми “ECO CHEMIE” (Голандія), укомплектованого комп’ютерними програмами FRA-2 та GPES. Частотні залежності комплексного імпедансу Z аналізувалися графоаналітичним методом в середовищі програмного пакету ZView 2.3 (Scribner Associates). Похибки апроксимації не перевищували 4%.

Для зразків $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ із $x = 0,4; 0,6; 0,7$ та 0,8 дослідження імпедансної спектроскопії проводилися в технічному Університеті міста Клаусталь, Німеччина в діапазоні температур 373-1173 К за допомогою спектрометра Solatron 1260 (Велика Британія).

2.3. Обробка експериментальних даних. Метод Рітвельда.

Для аналізу експериментальних даних було використано пакет програм WinCSD [115], в якому реалізовано алгоритм уточнення структурних параметрів повнопрофільним методом Рітвельда [116], що дає можливість

отримати дані про структуру кристалічних матеріалів, зокрема про параметри елементарної комірки, координати і параметри зміщення та ін. Метод Рітвельда був розроблений та опублікований у 1969 році Гуго Рітвельдом [117] для характеристики кристалічних матеріалів методом порошкової дифракції нейтронів. Він використовує метод найменших квадратів для уточнення і наближення теоретичної лінії всього профілю дифрактограми до її експериментально поміряного профілю. На відміну від інших методів, він дозволяє аналізувати кристалічні структури порошків та отримувати надійні результати навіть з дифрактограм, в яких перекриваються відбиття від декількох окремих кристалічних фаз.

Основою методу Рітвельда є рівняння:

$$y_{ic} = y_{ib} + \sum_p \sum_{k=k_1^p}^{k_n^p} G_{ik}^p I_k, \quad (2.1)$$

де y_{ic} – інтенсивність, розрахована в точці i дифрактограми, y_{ib} – інтенсивність фону, G_{ik}^p – усереднена функція профілю піку, I_k – інтенсивність k брегівського рефлексу, $k_1 \dots k_n$ – рефлекси, які роблять внесок в загальну інтенсивність в точці i , верхній символ p відповідає значенню можливої фази в зразку. Інтенсивність I_k задана співвідношенням

$$I_k = SM_k L_k |F_k|^2 P_k A_k E_k, \quad (2.2)$$

де S – масштабний коефіцієнт, M_k – кратність, L_k – поляризаційний фактор Лоренца, F_k – структурний фактор,

$$F_k = \sum_{j=1}^n f_j \exp[2\pi i(h_r^t r_j - h_k^t B_j h_k)], \quad (2.3)$$

де f_j – фактор розсіювання атома j , h_k , r_j та B_j – матриці, які визначають індекси Міллера, положення атомів та анізотропні термічні коливання, відповідно. Верхній символ t – оператор транспонування. Коефіцієнт P_k призначений для врахування ефектів переважаючої орієнтації: для порошків

спрощується до домінуючої орієнтації $P_k=1$. Коефіцієнти A_k та E_k визначають корекцію на поглинання та погасання, відповідно.

Позиції дифракційних рефлексів в кожній фазі визначаються розмірами та формою елементарної комірки, а їхня інтенсивність – координатами та тепловими параметрами атомів. Всі ці структурні параметри можна уточнювати одночасно з профільними параметрами, а також деякими інструментальними параметрами. При використанні більше, ніж однієї довжини хвилі для зйомки дифрактограми, наприклад $K\alpha_1$ та $K\alpha_2$, друга довжина хвилі автоматично зв'язується з іншою, так що їхнє відношення $K\alpha_1/K\alpha_2$ є постійним.

Для оцінки узгодження між спостережуваними даними (експериментальною дифрактограмою) та відповідною модельною дифрактограмою використовують критерії розбіжності:

$$\text{Профільний: } R_p = \frac{\sum |y_{io} - y_{ic}|}{\sum y_{io}}, \quad (2.4)$$

$$\text{зважений профільний: } R_{wp} = \left[\frac{\sum W_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum W_i y_{io}^2} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (2.5)$$

$$\text{брегівський: } R_B = \frac{\sum |I_{kc} - I_{ko}|}{\sum I_{ko}}, \quad (2.6)$$

де I_{ko} – спостережувана інтегральна інтенсивність рефлексу k , розрахована в кінці процедури уточнення, після розподілу кожного y_{io} між профілями піків (та функцією фону, коли визначається в процесі уточнення) до розрахованих інтенсивностей I_{kc} .

$$\text{Очікуваний } R_{\text{exp}} = \left[\frac{N - P}{\sum W_i y_{io}^2} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (2.7)$$

$$\text{Якість уточнення } \chi^2 = \frac{\sum W_i (y_{io} - y_{ic})^2}{N - P} = \left[\frac{R_{wp}}{R_{\text{exp}}} \right]^2. \quad (2.8)$$

РОЗДІЛ 3

КРИСТАЛІЧНІ СТРУКТУРИ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ У СИСТЕМАХ

$R\text{CoO}_3\text{--}R\text{FeO}_3$ ($R = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb}$)

В даному розділі представлені результати визначення кристалічних структур при кімнатній температурі зразків твердих розчинів $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($R = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb}$) методом Рітвельда на основі одержаних експериментальних дифрактограм, а також їхній аналіз. Визначено мікроструктурні параметри нанокристалічних порошків змішаних кобальтитів-феритів празеодиму, отриманих золь-гель цитратним методом при 973 і 1073 К.

Основні результати, викладені в даному розділі, опубліковані в роботах [118–128]. Експериментальні порошкові дифрактограми зразків $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ поповнили бази даних *PDF-2* та *PDF-4* Міжнародного центру дифракційних даних *ICDD* [129] (Додаток А).

3.1. Система $\text{PrCoO}_3\text{--}\text{PrFeO}_3$

Ренгенофазовий та рентгеноструктурний аналізи показали, що для всіх синтезованих зразків $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ притаманна ромбічно деформована структура перовскиту. Уточнення відповідних структур, проведене повнопрофільним методом Рітвельда в просторовій групі *Pbnm*, привело до доброго узгодження між розрахованими та експериментальними дифрактограмами. Як приклад, на рис. 3.1 приведено фрагмент дифрактограм зразків $\text{PrCo}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3$ та $\text{PrCo}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$.

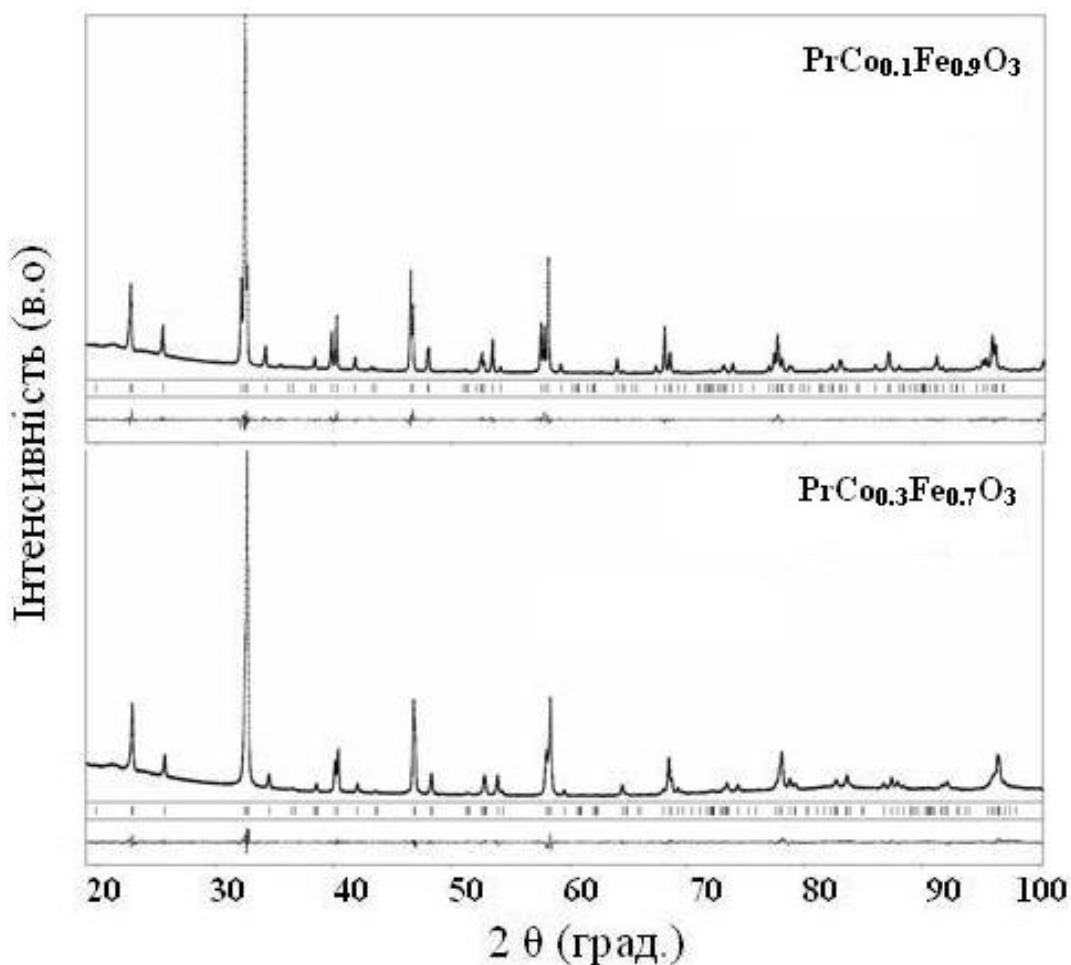


Рис. 3.1. Графічні результати уточнення кристалічних структур $\text{PrCo}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3$ та $\text{PrCo}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ повнопрофільним методом Рітвельда. Приведені експериментальна та розрахована дифрактограми (точки та суцільна лінія, відповідно), а також різницеві криві між ними (в нижній частині рисунка). Вертикальні лінії під дифрактограмами вказують на положення дифракційних максимумів у відповідних структурах.

Уточнені значення параметрів елементарних комірок, координат та параметрів зміщення атомів для всіх досліджених структур, а також значення факторів розбіжності R_I та R_p , які служать для оцінки узгодження між експериментальними та розрахованими дифрактограмами, приведені в табл. 3.1. Відповідні значення міжатомних віддалей, розрахованих за одержаними структурними параметрами, подано в табл. 3.2.

Таблиця 3.1

**Параметри елементарних комірок, координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурах
PrCo_{1-x}Fe_xO₃**

Атоми, ПСТ	Параметри, Å	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
	<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)
Pr, 4c	<i>x</i>	-0,0034(12)	-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
	<i>B</i> _{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)
M, 4b	<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
	<i>B</i> _{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)
O1, 4c	<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
	<i>B</i> _{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)
O2, 8d	<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)
	<i>B</i> _{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)
<i>R</i> _I	0,0668	0,0750	0,1050	0,1079	0,0645	0,1102	0,0712	0,0756	0,0718	0,0613	0,0715	
<i>R</i> _P	0,1590	0,1048	0,1387	0,1451	0,1070	0,1345	0,0946	0,0977	0,1083	0,0928	0,0938	

Таблиця 3.2

Міжатомні 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
M^*-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)
$M-2O1$	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)
$M-2O2$	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)
$\text{Pr}-1O1$	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)
$\text{Pr}-2O2$	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)
$\text{Pr}-1O1$	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)
$\text{Pr}-2O2$	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)
$\text{Pr}-2O2$	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)
$\text{Pr}-1O1$	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)
$\text{Pr}-1O1$	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)
$\text{Pr}-2O2$	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)
$\text{Pr}-2M$	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)
$\text{Pr}-2M$	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)
$\text{Pr}-2M$	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)
$\text{Pr}-2M$	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)
$\text{Pr}-2\text{Pr}1$	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)
$\text{Pr}-2\text{Pr}2$	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)
$\text{Pr}-2\text{Pr}3$	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)
$M-2M$	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)
$M-4M$	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)

$$M^* = \text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x$$

Аналіз отриманих результатів показує, що досліджені нами сполуки відносяться до одного із найбільш поширених типів перовскитної структури – GdFeO_3 (ПГ $Pbnm$). Ромбічна структура перовскиту цього типу характеризується одночасним зміщенням атомів Оксигену та РЗЕ із їхніх ідеальних позицій, що своєю чергою призводить до перерозподілу віддалей Pr-O і $M-O$ ($M = \text{Co/Fe}$) (табл. 3.2). Дванадцять відстаней Pr-O розщеплюються в набір віддалей 1-2-1-2-2-1-1-2, а шість віддалей $M-O$, які є рівними в ідеальному октаедрі, розщеплюються на дві коротші, дві середні та дві довші (табл. 3.2). Зміщення атомів Оксигену також призводить до відхилення кутів $M-O-M$ від 180° , яке відображається в колективних поворотах октаедрів MO_6 (рис. 3.2). За класифікацією Глейзера ромбічна структура $Pbnm$ належить до поворотної системи a^+b^- .

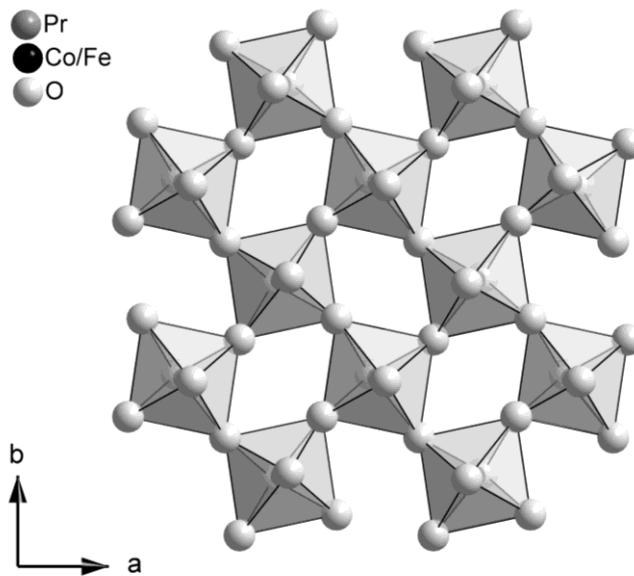


Рис. 3.2. Ромбічна структура перовскиту $\text{PrCo}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ при кімнатній температурі.

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. 3.3) свідчить про утворення неперервного твердого розчину заміщення $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ зі структурою перовскиту.

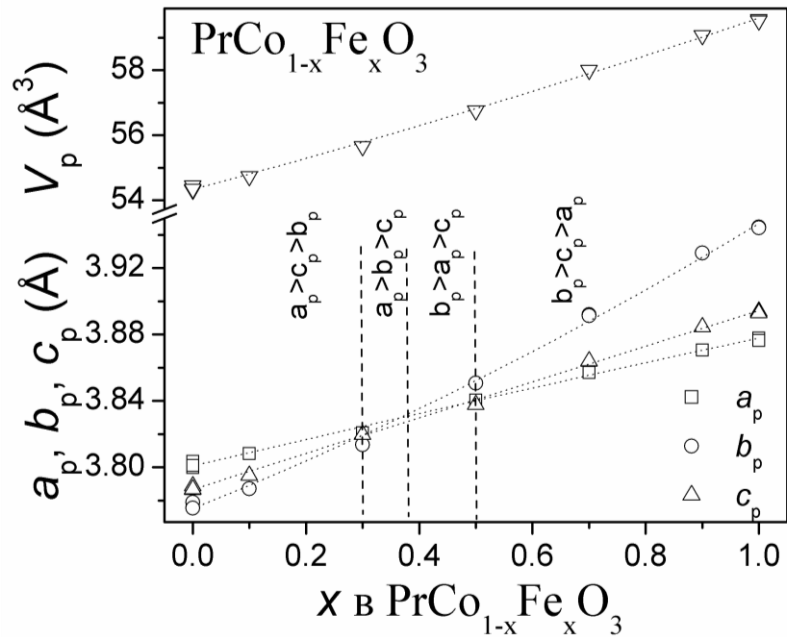


Рис. 3.3. Залежність параметрів та об'єму елементарної комірки від складу твердого розчину в системі $\text{PrCoO}_3\text{--PrFeO}_3$. Параметри ромбічної елементарної комірки приведені до перовскитної псевдо-комірки відповідно до співвідношень: $a_p = a_o / \sqrt{2}$, $b_p = b_o / \sqrt{2}$, $c_p = c_o / 2$, $V_p = V_o / 4$.

Одержані концентраційні залежності для $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ описуються наступними емпіричними функціями:

$$a_p(x) = 3,801(1) + 0,08(5) \times x - 0,003(6) \times x^2$$

$$b_p(x) = 3,775(1) + 0,14(1) \times x + 0,04(1) \times x^2$$

$$c_p(x) = 3,8(1) + 0,108(5) \times x - 0,005(5) \times x^2$$

$$V_p(x) = 54,3(2) + 4,6(2) \times x + 0,6(2) \times x^2$$

Наведені емпіричні рівняння дозволяють визначати склад твердого розчину за розрахованими значеннями елементарної комірки і навпаки – знаходити параметри елементарної комірки твердого розчину відомого складу.

Особливістю твердого розчину в системі $\text{PrCoO}_3\text{--PrFeO}_3$ є різне співвідношення параметрів елементарних комірок a_p , b_p та c_p в різних концентраційних інтервалах $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, а також їх перетин при певних співвідношеннях Fe/Co (рис. 3.3). Однак, не зважаючи на яскраво виражений

анізотропний характер зміни параметрів комірки при заміщенні кобальту ферумом, об'єм елементарної комірки зростає практично лінійно у відповідності із правилом Вегарда (рис. 3.3), що свідчить про переважно статистичний розподіл іонів перехідних металів в октаедричних позиціях в структурі $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Слід відзначити, що спостережуване явище перетину приведених параметрів ромбічної елементарної комірки в системі $\text{PrCoO}_3\text{--PrFeO}_3$ 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. 3.3, всі три параметри елементарної комірки a_p , b_p та c_p плавно змінюються при переході від PrCoO_3 до PrFeO_3 , однак внаслідок їхнього різного співвідношення при певних концентраціях твердого розчину спостерігається утворення розмірно тетрагональних чи кубічних структур. Симетрія структури при цьому залишається ромбічною, що підтверджується проведенням детальним кристалохімічним аналізом.

Як видно з аналізу концентраційних залежностей міжатомних віддалей в твердому розчині $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (рис. 3.4), 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. Систематичне розходження значень міжатомних віддалей Pr--Fe/Co та Pr--Pr , що спостерігається у системі $\text{PrCoO}_3\text{--PrFeO}_3$, згідно із [130] свідчить про зростання ступеня деформації ромбічної перовскитної структури при заміщенні кобальту ферумом.

Серед усіх віддалей Pr--O в межах координаційного числа 12 (рис. 3.4) вісім найближчих віддалей зростають лінійно при заміщенні кобальту ферумом, тоді як 4 наступні віддалі скорочуються. Збільшення концентрації феруму в твердому розчині веде до збільшення віддалей $M\text{--O}$, що свідчить про збільшення деформації октаедрів.

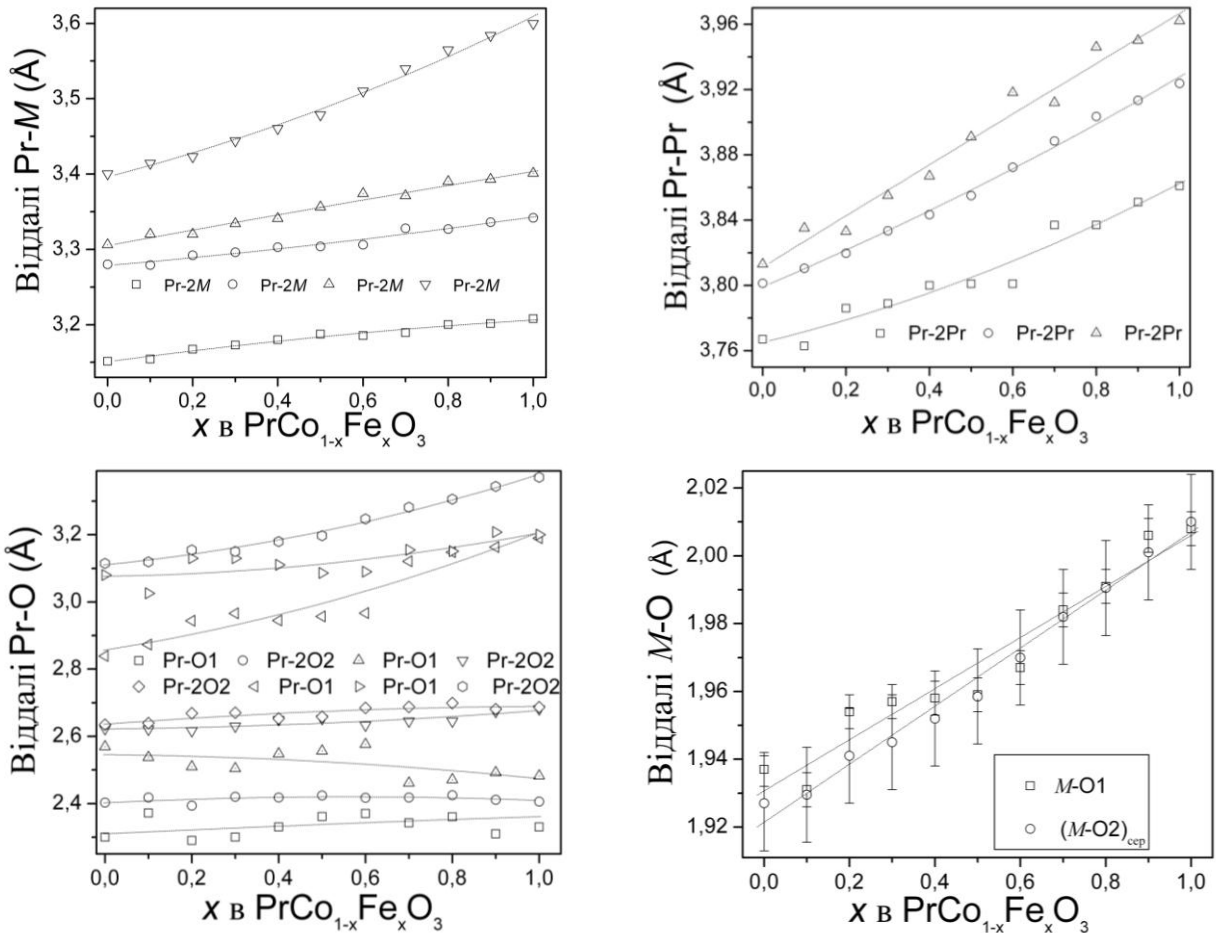


Рис. 3.4. Залежність міжатомних віддалей від складу твердого розчину в системі $\text{PrCoO}_3\text{--PrFeO}_3$. ($M = \text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x$).

Концентраційні залежності середніх міжатомних віддалей у структурах $\text{PrCoO}_3\text{--PrFeO}_3$ представлені на рис. 3.5. Зі збільшенням вмісту заліза спостерігається лінійне збільшення середніх довжин зв'язків $(\text{PrO})_8$, $(\text{PrO})_9$, $(\text{PrO})_{10}$, $(\text{PrO})_{12}$, а також середніх віддалей $(\text{OO})_{12}$ (рис. 3.5). Аналогічна ситуація спостерігається для середніх катіон-катіон віддалей $(\text{PrM})_8$, $(\text{MM})_6$ і $(\text{PrPr})_6$, які також зростають із збільшенням вмісту заліза.

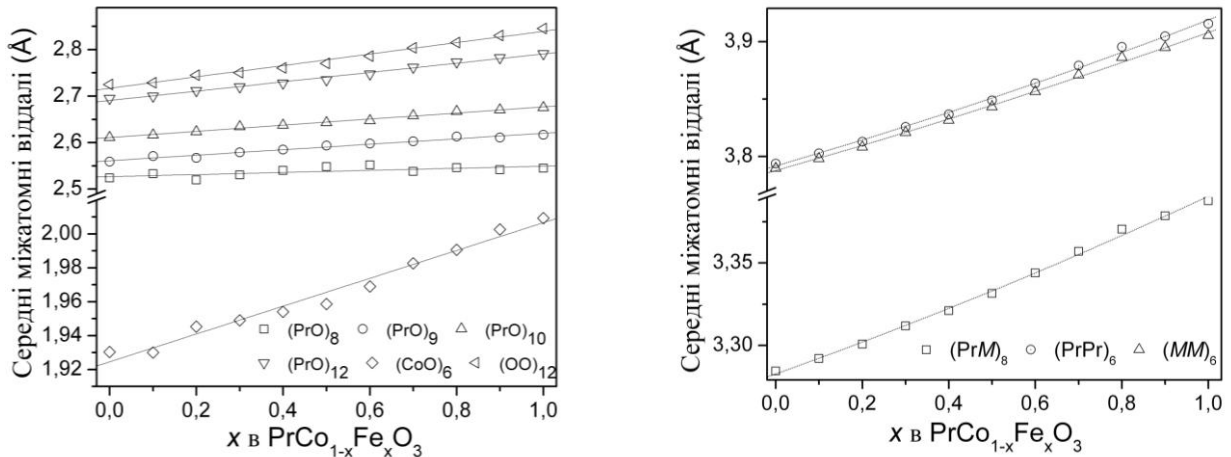


Рис. 3.5. Концентраційні залежності середніх міжатомних віддалей в структурах $\text{PrCoO}_3\text{--PrFeO}_3$, де $M = \text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x$.

Більш повно величину відхилення кристалічної структури від ідеальної перовскитної характеризують такі параметри, як деформація довжин зв'язків в поліедрях $[\text{AO}]_{12}$ та $[\text{BO}]_6$ (Δ) та спостережуваний толеранс-фактор (t_{obs}). В ідеальній кубічній структурі перовскиту всі значення Δ для поліедрів повинні бути рівні 0, а значення $t_{obs} = 1$. Толеранс-фактор був введений авторами [131] для опису деформації структури, що виникає від нахилів і спотворення октаедрів в структурах типу перовскиту. Він визначається таким чином:

$$t_{obs} = r_{\text{CN}12} / \sqrt{2} \times r_{\text{CN}6} \quad (3.1)$$

де r_{CN} – середні міжатомні віддалі в многогранниках, n – кількість зв'язків.

Значення факторів толерантності у системі $\text{PrCoO}_3\text{--PrFeO}_3$ систематично спадають зі збільшенням вмісту феруму, що свідчить про збільшення деформації перовскитної структури в ряду $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (рис. 3.6).

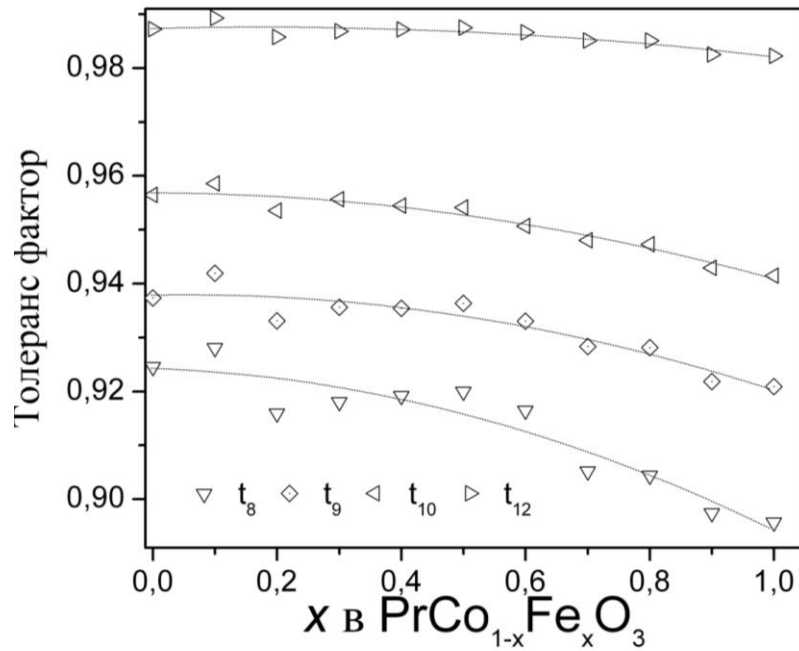


Рис. 3.6. Концентраційні залежності толеранс факторів у структурі $\text{PrCoO}_3\text{--PrFeO}_3$, розраховані для чотирьох координаційних чисел атомів Pr.

Аналіз деформацій довжин зв'язків, розрахованих відповідно до [131] для поліедрів $\text{PrO}_8\text{--PrO}_{12}$ із різними координаційними числами за формулою

$$\Delta = 1/n \cdot \sum \{ (r_i - r_{\text{CN}}) / r_{\text{CN}} \}^2 \times 10^3 \quad (3.2)$$

також підтверджує тенденцію до збільшення деформації структури в системі $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ при збільшенні вмісту заліза (рис. 3.7). Тут r_i та r_{CN} – індивідуальні та середні міжатомні віддалі у відповідних многогранниках, n – кількість зв'язків.

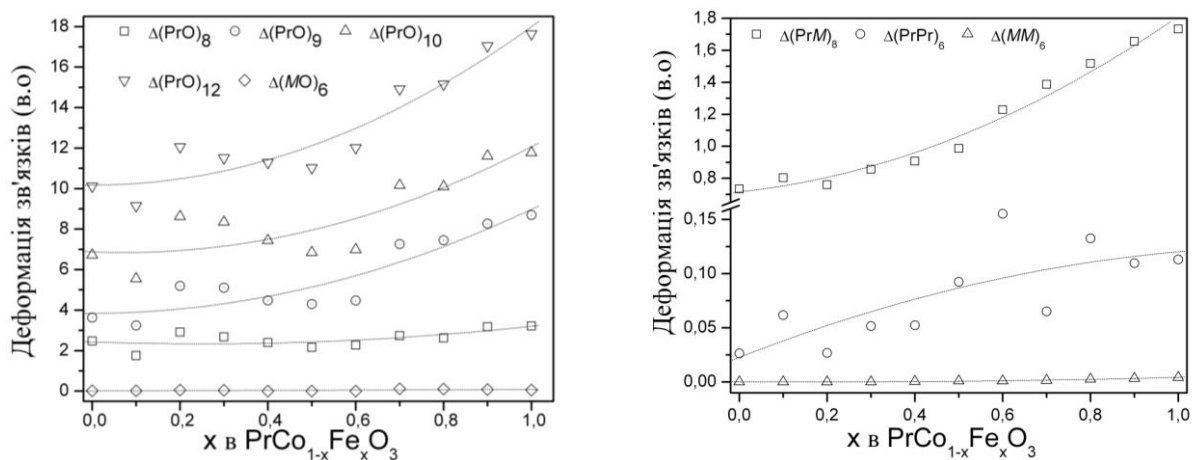


Рис. 3.7. Концентраційні залежності параметрів деформації перовскитної структури у системі $\text{PrCoO}_3\text{--PrFeO}_3$.

Для оцінки ступеня ромбічної деформації перовскитної структури ABO_3 в роботі [132] було запропоновано використовувати співвідношення катіон-катіонних віддалей $(AB)_{max}/(AB)_{min}$ та $(AA)_6/(BB)_6$. Для ідеальної кубічної структури перовскиту всі індивідуальні віддалі $A-B$, $A-A$, і $B-B$ однакові і відношення середніх відстаней $(AA)_6/(BB)_6$ повинні бути рівними 1. Концентраційні залежності катіон-катіонних віддалей $(PrPr)_6/(MM)_6$ і $(PrM)_{max}/(PrM)_{min}$ у структурах $PrCo_{1-x}Fe_xO_3$ (рис. 3.8) вказують на систематичне зростання ромбічної деформації перовскитної структури при заміщенні кобальту ферумом.

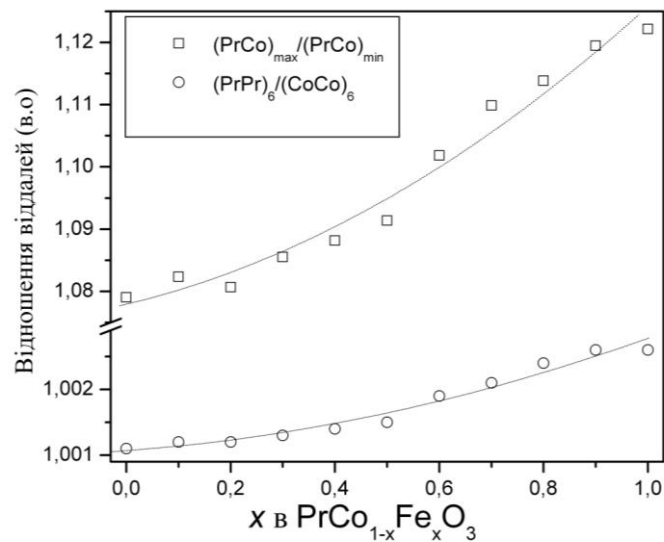


Рис. 3.8. Концентраційні залежності відношення катіон-катіонних віддалей у структурах $PrCo_{1-x}Fe_xO_3$.

Аналіз одержаних результатів показує, що деформація перовскитної структури твердого розчину $PrCo_{1-x}Fe_xO_3$ постійно зростає при заміщенні кобальту залізом. Таке збільшення деформації наочно ілюструється зростанням експериментальних значень толеранс-факторів і їхнім наближенням до 1 (рис. 3.6), деформаціями зв'язків в поліедрах $[PrO]_9-[PrO]_{12}$ та деформаціями катіон-катіонних віддалей (рис. 3.7). Відношення катіон-катіонних віддалей також неухильно зростають (рис. 3.8), що свідчить про закономірне збільшення деформації перовскитоподібної структури ТР $PrCo_{1-x}Fe_xO_3$.

3.1.2. Наночастинки нових змішаних кобальтитів-феритів празеодиму, отриманих золь-гель методом

Рентгенівський фазовий аналіз двох серій зразків змішаних кобальтитів-феритів $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, одержаних при 973 та 1073 К золь-гель цитратним методом показав, що всі синтезовані зразки є однофазними із ромбічною структурою перовскиту типу GdFeO_3 (рис. 3.9). Тільки для зразка, збагаченого залізом $\text{PrCo}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3$ при 1073 К було виявлено сліди невідомих паразитарних фаз (позначені * на рис. 3.9).

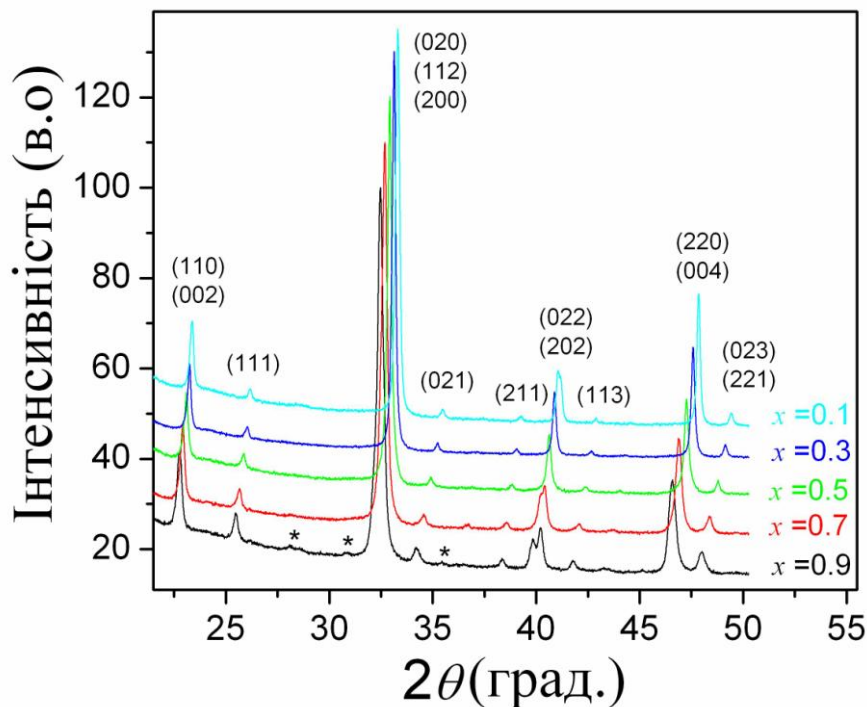


Рис. 3.9.
Рентгенівські
порошкові
дифрактограми
зразків
 $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$,
синтезованих при
1073 К.

Фазова чистота двох нанокристалічних зразків $\text{PrCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$, отриманих при 973 і 1073 К, була також підтверджена методом високороздільної порошкової дифракції з використанням синхротронного випромінювання. Для обидвох зразків не було виявлено жодних слідів сторонніх фаз. Через істотне розширення Бреґівських піків внаслідок ефекту нанокристалічності порошоків, ніякого розщеплення дифракційних максимумів не спостерігалось. Тим не менше, структурні параметри обох зразків $\text{PrCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$, синтезованих при 973 К та 1073 К, були успішно уточнені повнопрофільним методом Рітвельда в просторовій групі $Pbnm$. Як приклад, графічні результати уточнення структури зразка $\text{PrCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$, синтезованого при 1073 К, представлені на рис. 3.10.

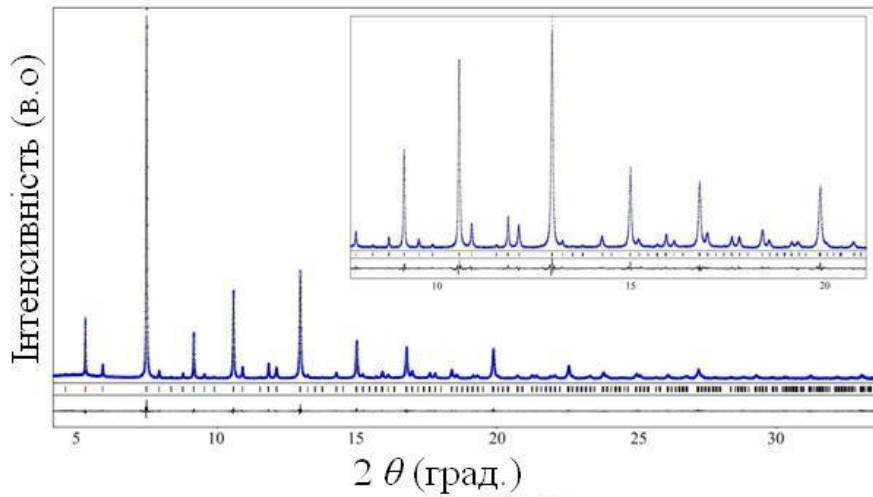


Рис. 3.10. Синхротронна порошкова дифрактограма зразка $\text{PrCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$, синтезованого при 1073 К ($\lambda = 0,35434 \text{ \AA}$).

У таблиці 3.3 приведені структурні параметри нанокристалічних зразків $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, отриманих при 1073 К, одержані на основі даних рентгенівської та синхротронної порошкової дифракції.

Таблиця 3.3

Параметри елементарних комірок, координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурах нанопорошків $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (ПГ $Pbnt$)

Атоми, ПСТ	Параметри, \AA	$\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$					
		0,1	0,3	0,5 (XRD)	0,5 (Syn)	0,7	0,9
Pr, 4c	$a, \text{\AA}$	5,3845(2)	5,4044(2)	5,4281(2)	5,4290(1)	5,4544(2)	5,4767(2)
	$b, \text{\AA}$	5,3559(2)	5,3944(1)	5,4406(2)	5,4413(1)	5,4980(2)	5,5519(2)
	$c, \text{\AA}$	7,5903(3)	7,6297(2)	7,6735(3)	7,6759(2)	7,7246(3)	7,7699(3)
	x	-0,0035(4)	-0,0042(4)	-0,0026(7)	-0,0059(2)	-0,0057(4)	-0,0066(3)
M^* , 4b	y	0,02944(9)	0,03134(9)	0,0334(1)	0,03285(8)	0,0380(1)	0,0427(1)
	z	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
	$B_{\text{iso}}, \text{\AA}^2$	0,78(1)	1,02(1)	1,02(2)	0,699(6)	1,18(2)	1,19(2)
	x	0	0	0	0	0	0
O1, 4c	y	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
	z	0	0	0	0	0	0
	$B_{\text{iso}}, \text{\AA}^2$	0,94(2)	1,03(2)	0,64(3)	0,43(2)	0,71(3)	0,61(3)
	x	0,053(2)	0,036(2)	0,031(3)	0,063(2)	0,044(2)	0,091(2)
O2, 8d	y	0,4966(10)	0,4960(8)	0,4992(11)	0,4866(10)	0,4926(10)	0,4856(12)
	z	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
	$B_{\text{iso}}, \text{\AA}^2$	0,37(8)	0,656(3)	0,885(4)	1,8(3)	0,857(2)	0,977(3)
	x	-0,2937(12)	-0,3070(12)	-0,302(2)	-0,2866(11)	-0,3017(14)	-0,2767(15)
M^* , 4b	y	0,2772(14)	0,2771(14)	0,277(2)	0,2787(11)	0,2861(14)	0,3013(12)
	z	0,0382(10)	0,0440(10)	0,0496(13)	0,0426(8)	0,4482(10)	0,4651(11)
	$B_{\text{iso}}, \text{\AA}^2$	0,37(8)	0,656(2)	0,885(3)	0,75(12)	0,857(2)	0,977(2)
	R_I	0,042	0,047	0,054	0,039	0,061	0,043
	R_P	0,088	0,092	0,123	0,091	0,112	0,125

$$M^* = \text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x$$

Аналіз концентраційних залежностей параметрів елементарних комірок нанокристалвчних зразків $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, отриманих золь-гель цитратним методом (рис. 3.11, закриті символи), підтверджують існування неперервного твердого розчину, подібно до досліджених нами змішаних кобальтитів-феритів празеодиму, отриманих стандартною керамічною методикою (рис. 3.11, відкриті символи). Як уже було сказано вище, особливістю твердого розчину $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ є перетин параметрів елементарних комірок a , b та c в різних концентраційних інтервалах, які проявляються в псевдо-тетрагональній або псевдо-кубічній комірках (рис. 3.11). Причиною цього явища, яке раніше також спостерігалось в споріднених системах алюмінатів, галатів і титанатів-хромітів РЗЕ [130, 133–137], є різне співвідношення параметрів елементарної комірки крайніх членів системи в ромбічній структурі типу GdFeO_3 .

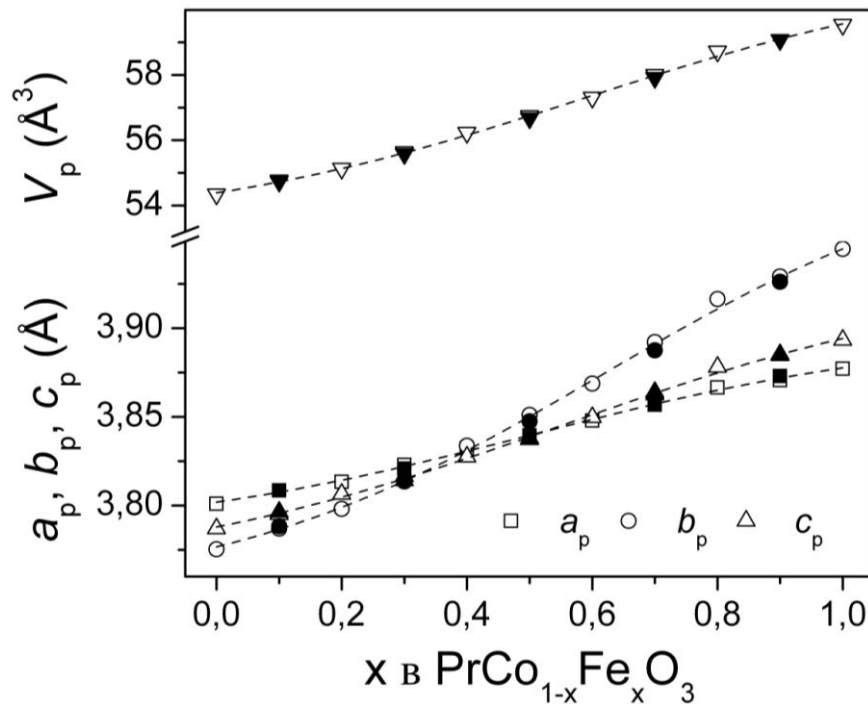


Рис. 3.11. Концентраційні залежності нормалізованих параметрів елементарних комірок для двох серій зразків $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, одержаних високотемпературним керамічним та низькотемпературним золь-гель синтезом.

Середній розмір кристалітів (D) і мікронапруження ($\langle \varepsilon \rangle = \langle \Delta d \rangle / d$) для двох серій нанокристалічних зразків $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, синтезованих при 973 К і

1073 К, були визначені із аналізу кутових залежностей профілів дифракційних максимумів експериментальних дифрактограм, використовуючи зовнішній стандарт Si для корекції інструментального розширення. Середній розмір кристалітів знаходиться в межах 29–155 нм, залежно від складу і температури синтезу. Значення D у серії зразків $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, синтезованих при 973 К, систематично зменшується зі збільшенням вмісту заліза. Для зразків, синтезованих при 1073 К, цей параметр проходить через максимум при $x = 0,5$ (рис. 3.12). Середні значення мікронапружень $\langle \varepsilon \rangle = \langle \Delta d \rangle / d$ у двох серіях досліджених зразків $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ мають тенденцію до зростання зі збільшенням x .

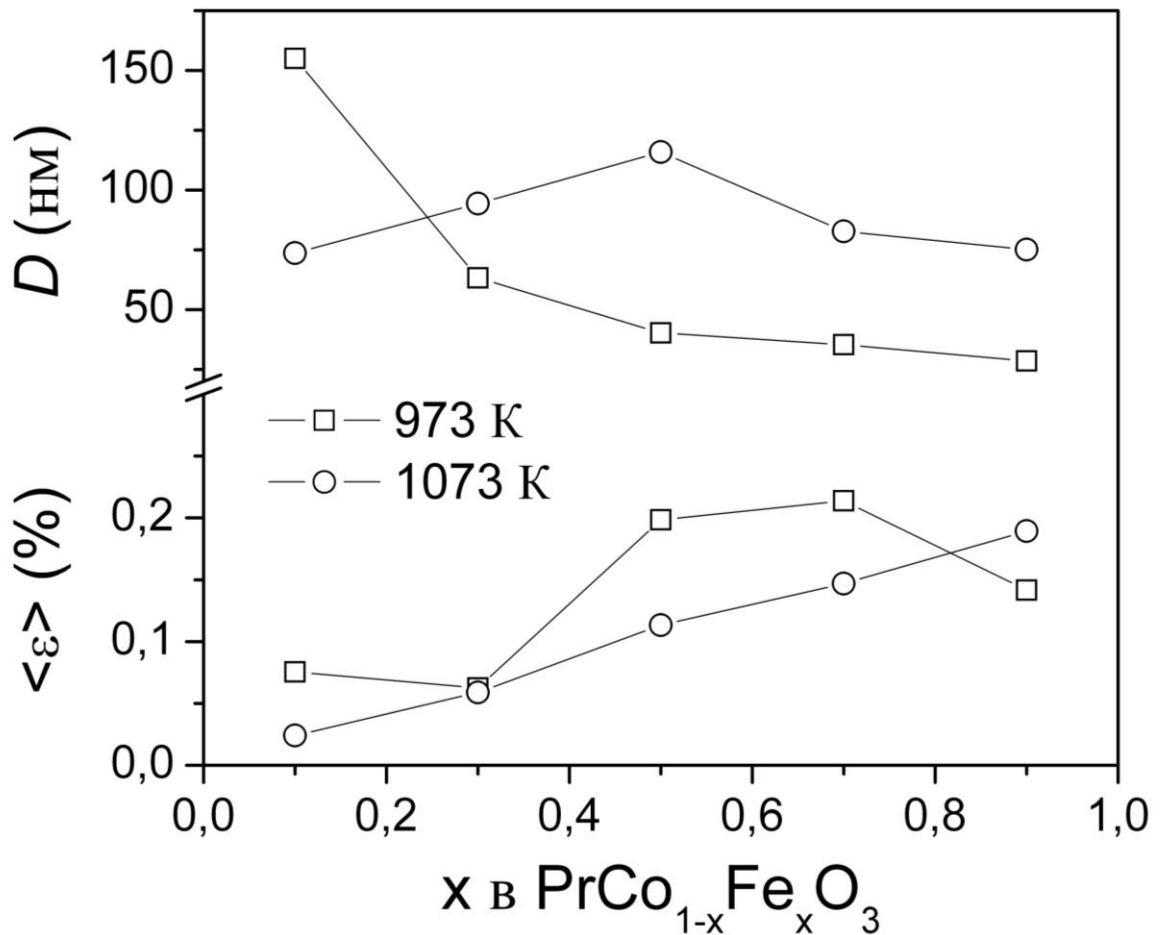


Рис. 3.12. Мікροструктурні параметри двох серій зразків $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, синтезованих при 973 К та 1073 К.

Середній розмір кристалітів порошків $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, визначений з рентгенодифракційних даних, добре узгоджується із даними скануючої

електронної мікроскопії, яка виявила мереживну морфологію порошоків, що складаються з наночасток овальної форми розміром 60–100 нм (рис. 3.13).

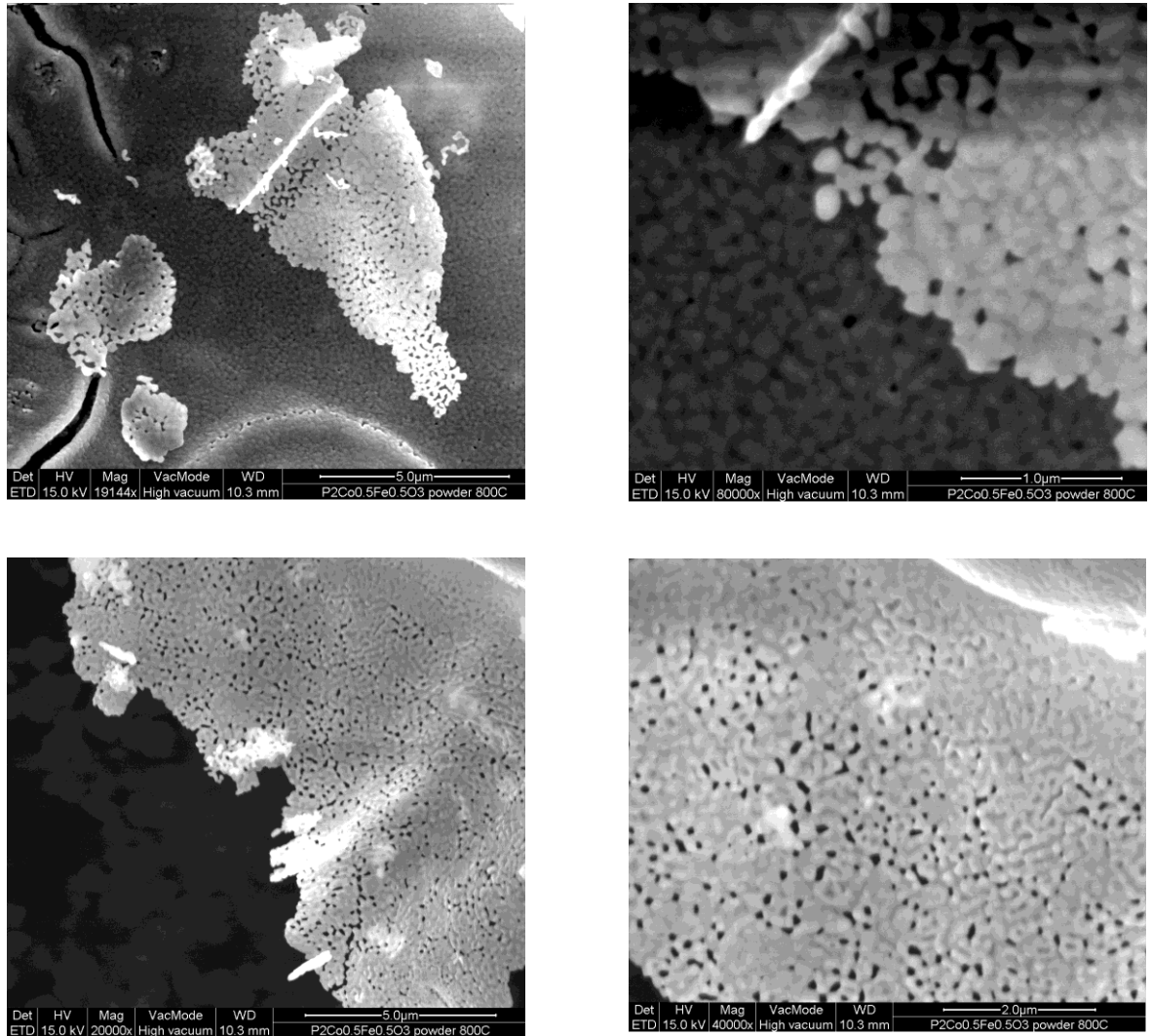


Рис. 3.13. Мікрофотографії, зразка $\text{PrCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$, синтезованого при 1073 К, отримані методом скануючої електронної мікроскопії.

3.2. Система NdCoO_3 – NdFeO_3

Аналіз характеру розщеплення дифракційних максимумів рентгенівських порошкових дифрактограм показав, що для всіх синтезованих зразків $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ притаманна ромбічно деформована структура перовскиту. Жодних додаткових кристалічних фаз з іншою структурою не було виявлено. Уточнення відповідних структур, проведене повнопрофільним методом Рітвельда в просторовій групі $Pbnm$, привело до доброго узгодження між розрахованими та експериментальними дифрактограмами (рис. 3.14). Уточнені

значення параметрів елементарних комірок, координат, параметрів зміщення атомів та відповідні значення міжатомних віддалей для структур $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ приведені в табл. 3.4 та 3.5.

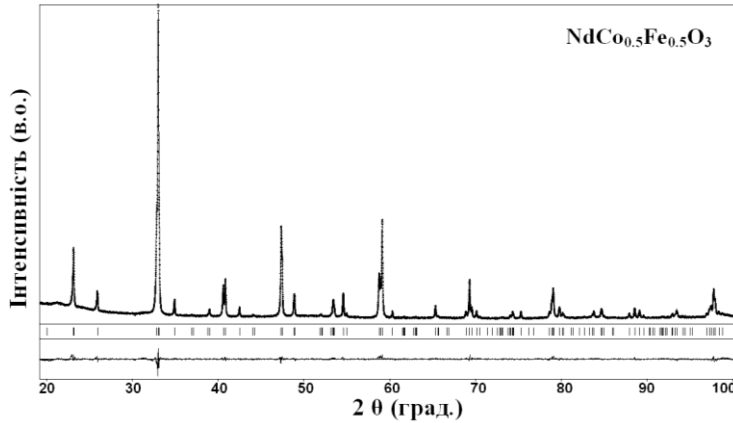


Рис. 3.14. Графічні результати уточнення кристалічної структури $\text{NdCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ повнопрофільним методом Рітвельда.

Таблиця 3.4

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

Атоми, ПСТ	Параметри, Å	$\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$				
		0,1	0,3	0,5	0,7	0,9
Nd, 4c	a , Å	5,3569(2)	5,37806(7)	5,39844(6)	5,42062(7)	5,44058(6)
	b , Å	5,3497(1)	5,39533(7)	5,44564(6)	5,50237(7)	5,55990(6)
	c , Å	7,5678(2)	7,6078(1)	7,65128(9)	7,6974(1)	7,74015(9)
Nd, 4c	x	-0,0061(4)	-0,0063(3)	-0,0077(3)	-0,0082(3)	-0,0101(3)
	y	0,0346(1)	0,0374(1)	0,0409(1)	0,0448(1)	0,0481(1)
	z	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
	B_{iso} , Å ²	0,59(2)	0,29(2)	0,45(2)	0,58(2)	0,43(2)
M*, 4b	x	0	0	0	0	0
	y	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
	z	0	0	0	0	0
	B_{iso} , Å ²	1,60(3)	1,71(3)	1,58(3)	1,39(3)	1,70(4)
O1, 4c	x	0,092(5)	0,096(2)	0,0702(15)	0,089(2)	0,0808(14)
	y	0,500(2)	0,4888(12)	0,4910(10)	0,4808(13)	0,4850(13)
	z	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
	B_{iso} , Å ²	2,5(6)	1,0(4)	1,5(2)	4,4(3)	2,1(2)
O2, 8d	x	-0,271(3)	-0,288(2)	-	-	-
	y	0,298(2)	0,2884(14)	0,2985(10)	0,2886(10)	0,2971(11)
	z	0,024(2)	0,0348(11)	0,0388(8)	0,0378(8)	0,0439(8)
	B_{iso} , Å ²	2,7(3)	1,00(14)	1,40(13)	1,04(13)	2,0(2)
R_I		0,0583	0,0631	0,0525	0,0752	0,0724
R_P		0,1083	0,0946	0,0941	0,1003	0,1203

$$M^* = \text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x$$

Таблиця 3.5

Міжатомні віддалі (Å) та кути (°) у структурах $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Атоми	$\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$				
	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9
$M^* - 2O2$	1,847(14)	1,939(8)	1,974(6)	1,948(6)	1,994(6)
$-2O1$	1,955(6)	1,972(3)	1,951(2)	1,987(2)	1,986(2)
$-2O2$	1,995(14)	1,951(8)	1,979(6)	2,016(5)	2,032(6)
Nd $-1O1$	2,23(3)	2,22(12)	2,377(3)	2,3(3)	2,362(8)
$-2O2$	2,426(15)	2,387(8)	2,33(15)	2,398(15)	2,0349(7)
$-1O1$	2,547(10)	2,497(7)	2,487(10)	2,456(10)	2,479(6)
$-2O2$	2,6(15)	2,616(8)	2,627(15)	2,636(15)	2,65(6)
$-2O2$	2,62(2)	2,631(9)	2,66(2)	2,653(2)	2,677(6)
$-1O1$	2,905(10)	3,011(7)	3,024(9)	3,148(9)	3,125(8)
$-1O1$	3,14(3)	3,185(12)	3,049(3)	3,167(3)	3,17(7)
$-2O2$	3,121(15)	3,21(8)	3,326(15)	3,323(15)	3,432(6)
$O2 - 2O2$	2,69(2)	2,729(11)	2,776(2)	2,802(8)	2,842(9)
$-1O1$	2,57(2)	2,678(10)	2,747(8)	2,734(8)	2,796(9)
$-1O1$	2,8(2)	2,841(10)	2,781(8)	2,83(7)	2,833(8)
	2,73(2)	2,706(11)	2,776(7)	2,795(9)	2,833(9)
$-1O1$	2,86(3)	2,851(12)	2,804(7)	2,864(9)	2,85(8)
$-2O2$	2,75(2)	2,772(11)	2,814(8)	2,804(8)	2,852(10)
Nd $-2M$	3,1273(6)	3,138(5)	3,1481(5)	3,159(5)	3,1717(6)
$-2M$	3,258(2)	3,272(1)	3,282(1)	3,297(1)	3,305(1)
$-2M$	3,311(6)	3,327(5)	3,35(5)	3,37(1)	3,394(6)
$-2M$	3,4291(2)	3,46(1)	3,5124(1)	3,5624(5)	3,6104(1)
Nd $-2Nd$	3,739(2)	3,762(2)	3,776(1)	3,8(2)	3,814(2)
$-2Nd$	3,8025(2)	3,8259(1)	3,8524(1)	3,8811(2)	3,9084(2)
$-2Nd$	3,832(2)	3,857(2)	3,893(2)	3,925(2)	3,967(2)
$M - 2M$	3,7839(1)	3,8039(1)	3,8256(1)	3,8487(1)	3,8701(1)
$-4M$	3,7853(1)	3,809(1)	3,834(1)	3,862(1)	3,8895(1)
$M-O1-M$	150,83(9)	149,3(4)	157,4(3)	151,24(4)	153,96(3)
$M-O2-M$	160,23(9)	156,54(5)	151,82(3)	154(3)	150,06(3)

$$M^* = \text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x$$

Цікавою особливістю твердих розчинів $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ із ромбічною структурою, як і $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, є явище перетину параметрів елементарної комірки (так званий, *lattice crossover*), яке при деякому значенні x призводить до виникнення псевдо-тетрагональної та псевдо-кубічної комірок (рис. 3.15). Як результат, в системі наявні області твердих розчинів із різним співвідношенням параметрів елементарних комірок a_p , b_p та c_p . Проте симетрія цих структур залишається ромбічною, що підтверджується аналізом інших структурних

параметрів, таких як міжатомні віддалі, кути між зв'язками та ступінь деформації зв'язків.

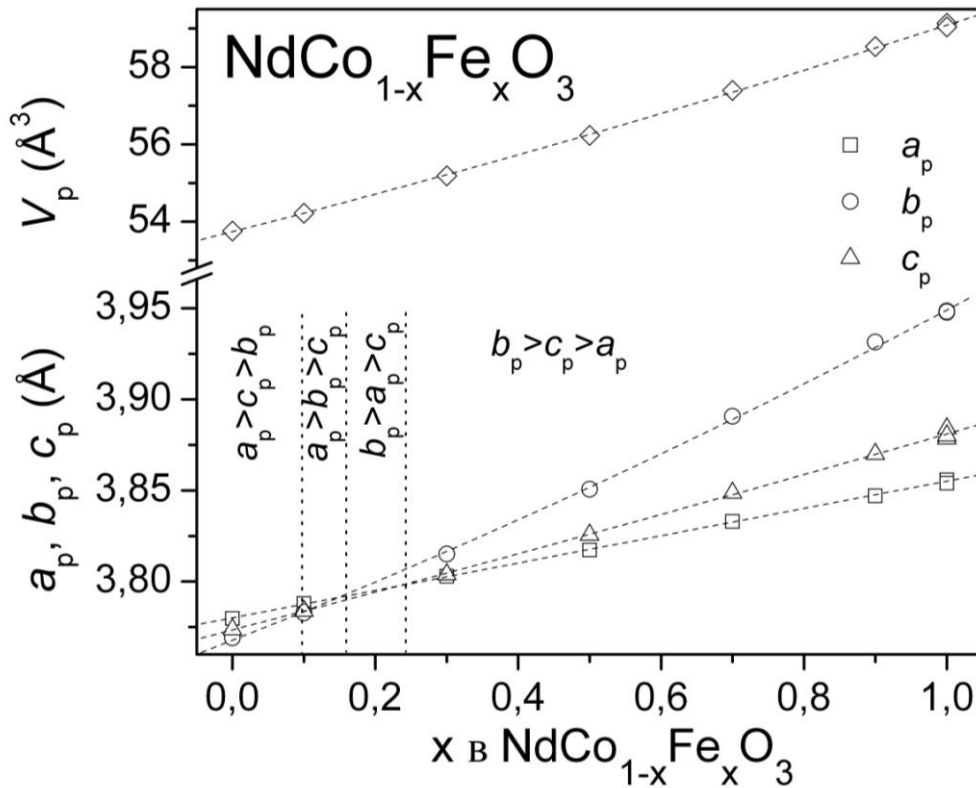


Рис. 3.15. Концентраційні залежності параметрів та об'єму елементарних комірок твердого розчину $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ при кімнатній температурі. Параметри ромбічної елементарної комірки приведені до перовскитної псевдо-комірки відповідно до співвідношень: $a_p = a_o/\sqrt{2}$, $b_p = b_o/\sqrt{2}$, $c_p = c_o/2$, $V_p = V_o/4$.

Одержані концентраційні залежності параметрів та об'єму елементарної комірки ТР $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ описуються наступними емпіричними функціями:

$$a_p(x) = 3,8(5) + 0,075(3) \times x - 0,002(3) \times x^2$$

$$b_p(x) = 3,768(1) + 0,155(7) \times x + 0,027(6) \times x^2$$

$$c_p(x) = 3,773(1) + 0,103(6) \times x + 0,005(6) \times x^2$$

$$V_p(x) = 53,74(3) + 4,7(1) \times x + 0,6(2) \times x^2$$

Об'єм елементарної комірки твердого розчину у системі $\text{NdCoO}_3\text{--NdFeO}_3$ (рис. 3.15) зростає практично лінійно зі збільшенням вмісту Fe, згідно із

правилом Вегарда, що свідчить про переважно статистичний розподіл іонів перехідних металів в октаедричних позиціях структури $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

Кристалохімічний аналіз одержаних результатів засвідчує, що деформація структури твердого розчину $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ постійно зростає при заміщенні кобальту ферумом. Відношення середніх віддалей $(\text{NdNd})_6/(\text{MM})_6$ та $(\text{NdM})_{\text{max}}/(\text{NdM})_{\text{min}}$ в структурах $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ неухильно зростають зі збільшенням значення x (рис. 3.16), що свідчить про закономірне зростання деформації перовскитної структури у системі $\text{NdCoO}_3\text{--NdFeO}_3$. Збільшення деформації перовскитної структури також ілюструють концентраційні залежності деформації довжин зв'язків в поліедрах (Δ) для зв'язків Nd–Nd та Nd–M (рис. 3.16).

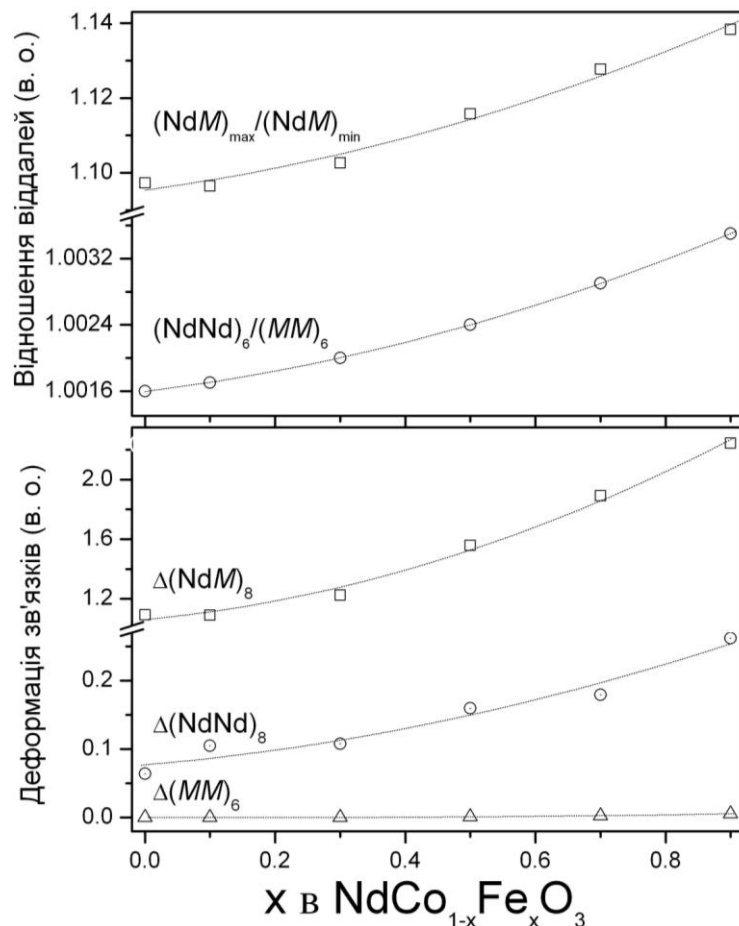


Рис. 3.16. Концентраційні залежності відношень міжатомних віддалей $(\text{NdM})_{\text{max}}/(\text{NdM})_{\text{min}}$ і $(\text{NdNd})_6/(\text{MM})_6$ ($M = \text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x$) та деформацій довжин зв'язків у $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

3.3. Система $\text{SmCoO}_3 - \text{SmFeO}_3$

Проведений рентгенофазовий аналіз показав, що при кімнатній температурі всі синтезовані зразки $\text{SmCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ мають ромбічну перовскитну структуру. Уточнення кристалічних структур однофазних зразків $\text{SmCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ в просторовій групі $Pbnt$ повнопрофільним методом Рітвельда привело до дуже доброго узгодження між розрахованими та експериментальними профілями дифрактограм. Як приклад, на рис. 3.17 показано графічні результати уточнення ромбічних структур зразків $\text{SmCo}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3$ і $\text{SmCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$. Параметри елементарних комірок та координати атомів в структурах усіх синтезованих зразків $\text{SmCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ подано в табл. 3.6, де також приведені значення факторів розбіжності R_I та R_p . Для порівняння в таблиці наведені також структурні параметри «чистих» сполук SmCoO_3 та SmFeO_3 . Відповідні значення міжатомних віддалей для структур $\text{SmCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, а також сполук SmCoO_3 та SmFeO_3 приведені в табл. 3.7.

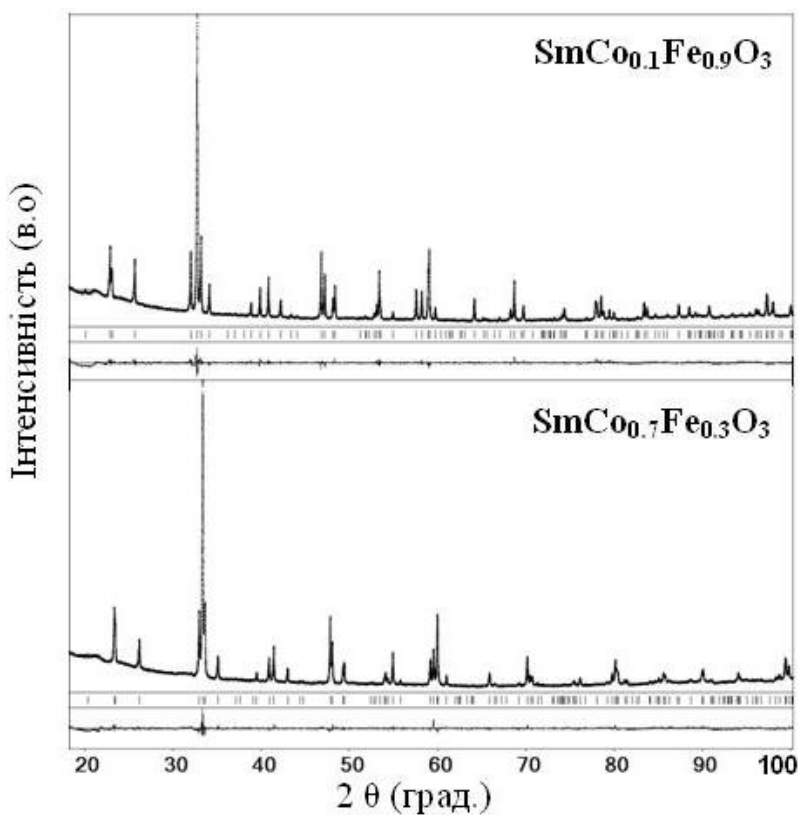


Рис. 3.17. Графічні результати уточнення кристалічних структур $\text{SmCo}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3$ та $\text{SmCo}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ повнопрофільним методом Рітвельда. Приведені експериментальна та розрахована дифрактограми (точки та суцільна лінія, відповідно), а також різницеві криві між ними (в нижній частині рисунка). Вертикальні лінії під дифрактограмами вказують на положення дифракційних максимумів.

Таблиця 3.6

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

Атоми, ПСТ	Параметри, Å	$\text{SmCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$						
		0 (SmCoO_3)	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	1 (SmFeO_3)
	a , Å	5,2876(2)	5,29830(9)	5,32201(7)	5,34459(6)	5,36493(6)	5,38959(6)	5,39827(8)
	b , Å	5,3502(1)	5,37120(9)	5,42189(7)	5,47472(6)	5,52267(7)	5,57932(6)	5,59872(8)
	c , Å	7,5007(2)	7,5200(1)	7,56172(10)	7,60379(8)	7,64282(9)	7,69010(8)	7,7071(1)
Sm, 4c	x	-0,0078(3)	-0,0090(3)	-0,0092(3)	-0,0113(3)	-0,0102(3)	-0,0121(3)	-0,0117(2)
	y	0,0465(2)	0,0483(2)	0,0501(2)	0,0528(2)	0,0541(2)	0,0558(2)	0,0564(2)
	z	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
	B_{iso} , Å ²	0,77(1)	0,98(2)	0,61(2)	0,49(2)	0,47(2)	0,41(2)	0,77(1)
M, 4b	x	0	$\frac{1}{2}$	0	0	0	0	0
	y	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
	z	0	0	0	0	0	0	0
	B_{iso} , Å ²	0,60(3)	1,36(4)	0,98(4)	1,06(4)	0,59(5)	0,40(4)	0,60(4)
O1, 4c	x	0,080(3)	0,097(2)	0,082(2)	0,1032(15)	0,091(2)	0,087(2)	0,096(2)
	y	0,494(2)	0,486(2)	0,4780(15)	0,4717(15)	0,4759(15)	0,4820(14)	0,481(2)
	z	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
	B_{iso} , Å ²	1,2(3)	2,0(3)	1,3(3)	1,0(3)	1,2(3)	2,1(3)	0,1(2)
O2, 8d	x	-0,289(2)	-0,2929(15)	-0,2901(14)	-0,2937(13)	-0,3019(12)	-	-0,3011(14)
	y	0,288(2)	0,2934(15)	0,2805(14)	0,2912(12)	0,2855(13)	0,2993(12)	0,3004(14)
	z	0,040(2)	0,0220(13)	0,0527(9)	0,0485(8)	0,0422(9)	0,0428(9)	0,0489(10)
	B_{iso} , Å ²	0,8(2)	1,1(2)	1,6(2)	1,00(15)	0,7(2)	1,5(2)	0,56(15)
R_I		0,0928	0,0866	0,0938	0,0704	0,0796	0,0741	0,0987
R_P		0,1546	0,1168	0,1159	0,1172	0,1175	0,1220	0,1767

Таблиця 3.7

Міжатомні віддалі (Å) та кути (°) у структурах $\text{SmCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Атоми	$\text{SmCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$						
	0 (SmCoO_3)	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	1 (SmFeO_3)
<i>M</i> –2O2	1,923(10)	1,914(8)	1,928(8)	1,973(7)	1,929(7)	2,000(7)	2,006(8)
–2O1	1,931(3)	1,933(3)	1,944(2)	1,985(2)	1,976(2)	1,981(2)	1,997(3)
–2O2	1,932(10)	1,977(8)	1,990(8)	1,977(7)	2,032(7)	2,011(7)	2,030(8)
<i>Sm</i> –1O1	2,245(14)	2,289(11)	2,306(9)	2,226(8)	2,292(9)	2,330(9)	2,286(10)
–2O2	2,348(10)	2,326(9)	2,346(7)	2,342(7)	2,396(7)	2,366(7)	2,346(8)
–1O1	2,438(11)	2,358(9)	2,371(8)	2,374(8)	2,391(8)	2,436(8)	2,448(9)
–2O2	2,555(10)	2,447(9)	2,454(7)	2,515(7)	2,570(7)	2,610(7)	2,595(8)
–2O2	2,588(10)	2,714(9)	2,728(7)	2,690(6)	2,650(7)	2,648(7)	2,684(8)
–1O1	3,005(11)	3,064(11)	3,075(9)	3,195(8)	3,143(9)	3,123(9)	3,179(10)
–1O1	3,074(14)	3,099(9)	3,140(8)	3,240(8)	3,239(8)	3,246(8)	3,272(9)
–2O2	3,232(10)	3,286(9)	3,315(7)	3,370(7)	3,363(7)	3,442(7)	3,1437(7)
O2 –2O2	2,714(14)	2,719(11)	2,744(11)	2,777(10)	2,787(9)	2,828(9)	2,853(11)
–1O1	2,682(13)	2,685(12)	2,702(10)	2,744(8)	2,721(8)	2,810(8)	2,827(10)
–1O1	2,713(12)	2,689(12)	2,708(10)	2,797(9)	2,830(9)	2,810(8)	2,841(10)
–1O1	2,737(14)	2,752(10)	2,769(8)	2,806(8)	2,801(10)	2,820(10)	2,834(11)
–1O1	2,780(15)	2,843(11)	2,860(9)	2,853(9)	2,839(10)	2,835(10)	2,854(11)
–2O2	2,739(14)	2,785(11)	2,797(11)	2,809(9)	2,817(10)	2,844(10)	2,854(11)
<i>Sm</i> –2 <i>M</i>	3,0667(7)	3,0705(6)	3,0866(6)	3,1002(6)	3,1173(6)	3,1371(6)	3,1437(7)
–2 <i>M</i>	3,218(1)	3,224(2)	3,236(1)	3,243(1)	3,263(1)	3,272(1)	3,280(1)
–2 <i>M</i>	3,284(1)	3,294(2)	3,315(1)	3,341(1)	3,351(1)	3,378(1)	3,382(1)
–2 <i>M</i>	3,4737(7)	3,4935(7)	3,5314(6)	3,5745(7)	3,6082(7)	3,6494(7)	3,6633(8)
<i>Sm</i> –2 <i>Sm</i>	3,705(2)	3,712(2)	3,731(2)	3,742(2)	3,775(2)	3,789(2)	3,802(2)
–2 <i>Sm</i>	3,7840(2)	3,7964(2)	3,8209(2)	3,8475(2)	3,8694(2)	3,8974(2)	3,9068(3)
–2 <i>Sm</i>	3,818(2)	3,833(2)	3,868(2)	3,911(2)	3,926(2)	3,971(2)	3,977(2)
<i>M</i> –2 <i>M</i>	3,7503(1)	3,7601(1)	3,7809(1)	3,8019(1)	3,8214(1)	3,8450(1)	3,8533(1)
–4 <i>M</i>	3,7610(1)	3,7724(1)	3,7987(1)	3,8255(1)	3,8497(1)	3,8787(1)	3,8885(1)
<i>M</i> –O1– <i>M</i>	152,49(6)	153,06(5)	153,01(4)	146,45(4)	150,47(4)	152,10(4)	149,47(4)
<i>M</i> –O2– <i>M</i>	154,58(6)	151,55(5)	151,60(4)	151,18(4)	152,75(4)	150,53(4)	148,96(4)

$$M = \text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x$$

Кристалічну структуру ромбічної модифікацій твердих розчинів $\text{SmCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ можна описати за допомогою октаєдрів $[\text{Co}/\text{FeO}_6]$, зв'язаних своїми вершинами (рис. 3.18). У деформованих кубооктаєдричних пустотах між октаєдрами розміщені атоми Sm. Ромбічна структура характеризується одночасними зміщеннями атомів кисню та катіонів РЗЕ зі своїх ідеальних позицій, причому кут повороту октаєдрів є більшим у порівнянні із ромбоедричною деформацією.

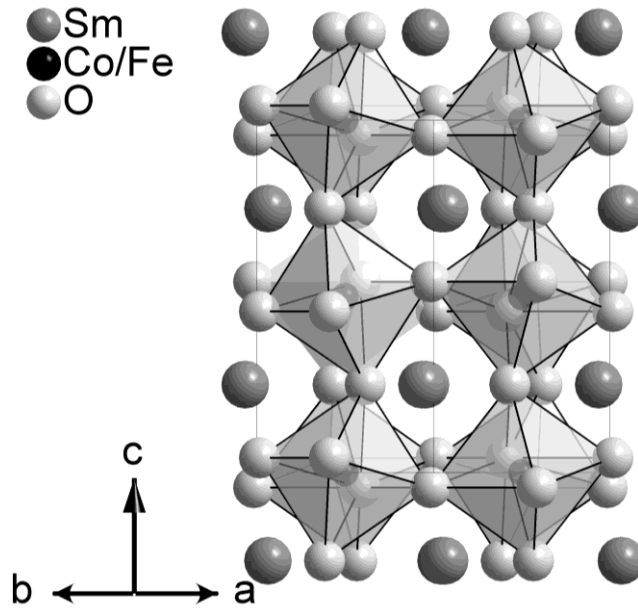


Рис.
Кристалічна
твердих
 $\text{SmCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

3.18.
структура
розчинів

Як і у попередніх двох системах, в системі $\text{SmCoO}_3\text{--SmFeO}_3$ також утворюються неперервний твердий розчин заміщення $\text{SmCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ із ромбічною структурою перовскиту (рис. 3.19). Однак, на відміну від систем Nd та Pr, явища перетину параметрів елементарних комірок в ній не спостерігається, оскільки для SmCoO_3 та SmFeO_3 притаманна однакова послідовність параметрів елементарної комірки $b_p > c_p > a_p$ (рис. 3.19).

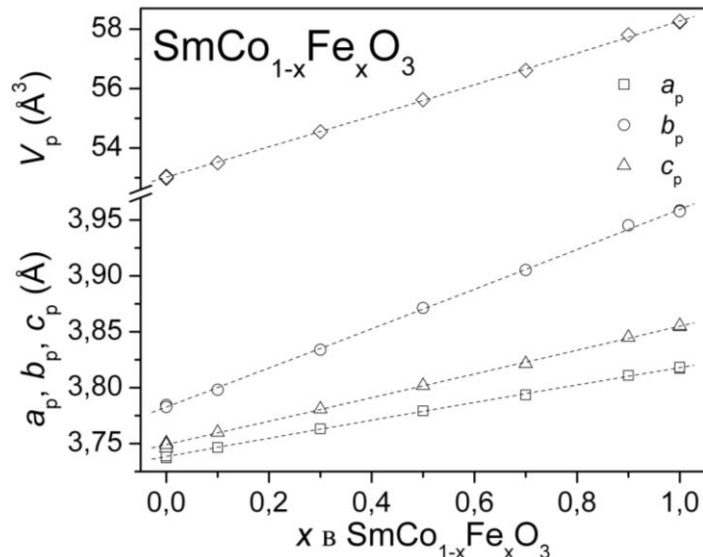


Рис. 3.19. Концентраційні залежності параметрів та об'єму елементарної комірки твердого розчину $\text{SmCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ за кімнатної температури. Параметри ромбічної елементарної комірки приведені до перовскитної псевдо-комірки відповідно до співвідношень: $a_p = a_o / \sqrt{2}$, $b_p = b_o / \sqrt{2}$, $c_p = c_o / 2$, $V_p = V_o / 4$.

Одержані концентраційні залежності параметрів елементарної комірки для твердого розчину $\text{SmCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ описуються наступними емпіричними функціями:

$$a_p(x) = 3,7(4) + 0,082(3) \times x - 0,003(5) \times x^2$$

$$b_p(x) = 3,8(8) + 0,173(5) \times x + 0,003(3) \times x^2$$

$$c_p(x) = 3,7(7) + 0,104(4) \times x + 0,002(5) \times x^2$$

$$V_p(x) = 53,02(1) + 5,1(1) \times x + 0,2(1) \times x^2$$

Кристалохімічний аналіз одержаних результатів засвідчує, що деформація структури твердого розчину $\text{SmCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ постійно зростає при заміщенні кобальту ферумом. Це підтверджується концентраційними залежностями міжатомних віддалей в структурах $\text{SmCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (рис. 3.20), які відображають систематичне зростання ромбічної деформації перовскитної структури із збільшенням вмісту Феруму.

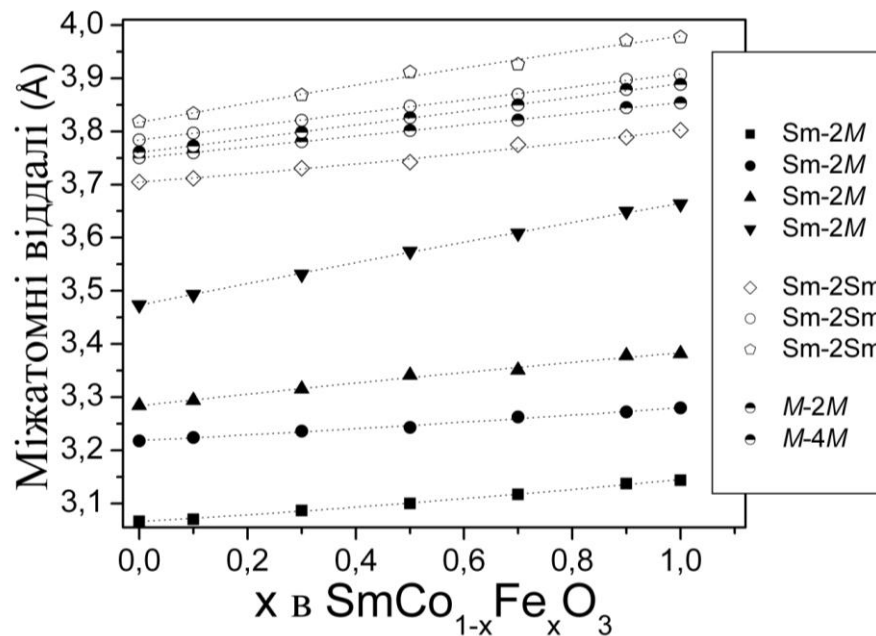


Рис. 3.20. Концентраційні залежності міжатомних віддалей Sm-M, Sm-Sm та M-M в твердому розчині $\text{SmCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ при кімнатній температурі.

3.4. Система $\text{EuCoO}_3 - \text{EuFeO}_3$

Кристалічна структура твердого розчину $\text{EuCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9$) була досліджена методом рентгенівської порошкової дифракції з використанням синхротронного випромінювання. Було встановлено, що при кімнатній температурі в системі $\text{EuCoO}_3 - \text{EuFeO}_3$ формується ромбічна структура. Уточнення структури, проведене повнопрофільним методом Рітвельда в просторовій групі $Pbnm$, привело до доброго узгодження між розрахованими та експериментальними дифрактограмами. Як приклад, на рис. 3.21. приведена дифрактограма зразка $\text{EuCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$.

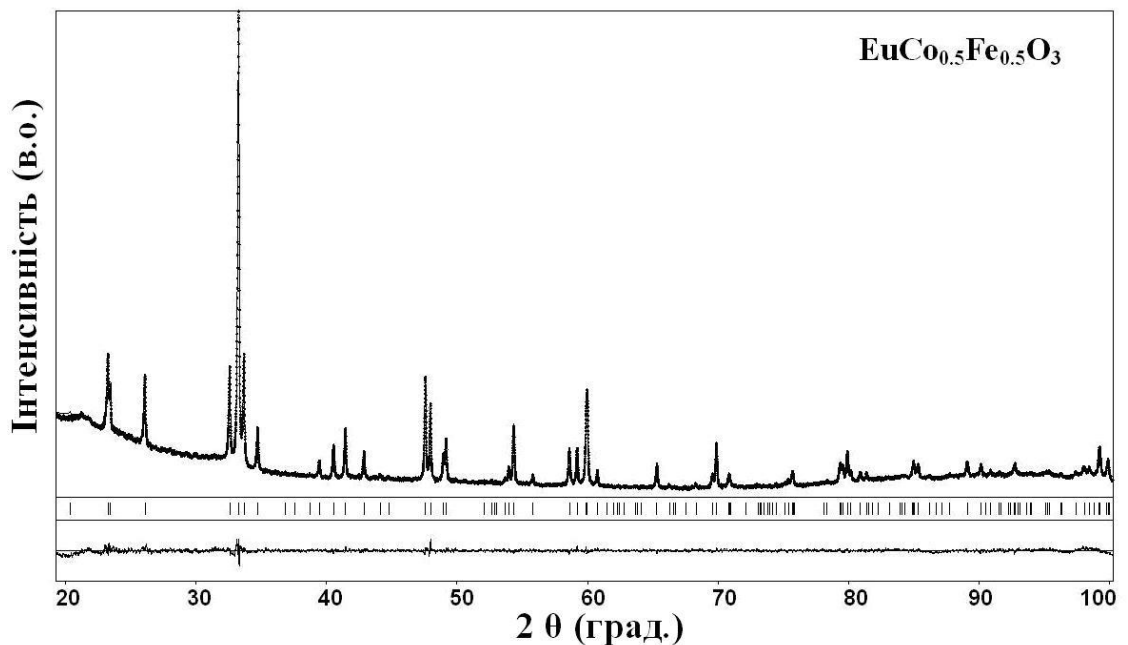


Рис. 3.21. Графічні результати уточнення кристалічної структури $\text{EuCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ повнопрофільним методом Рітвельда. Приведені експериментальна та розрахована дифрактограми (точки та суцільні лінії, відповідно), а також різницева крива між ними (в нижній частині рисунку). Вертикальні лінії під дифрактограмами вказують на положення дифракційних максимумів у структурі.

Уточнені значення параметрів елементарних комірок зразків, координат, параметрів зміщення атомів та значення факторів розбіжності R_I та R_P приведені в табл. 3.8. Відповідні значення міжатомних віддалей подано в табл. 3.9.

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

Атоми, ПСТ	Параметр, Å	$\text{EuCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$					
		0 (EuCoO_3)	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9
	a , Å	5,2547(2)	5,26874(9)	5,29044(7)	5,31481(8)	5,3362(1)	5,35715(8)
	b , Å	5,3735(2)	5,39012(9)	5,43545(7)	5,48649(8)	5,5347(1)	5,57723(8)
	c , Å	7,4754(2)	7,4966(1)	7,53429(9)	7,5776(1)	7,6171(2)	7,6561(1)
Eu, 4c	x	-0,0097(3)	-0,0106(3)	-0,0118(3)	-0,0123(3)	-0,0129(3)	-0,0148(3)
	y	0,0527(2)	0,0527(2)	0,0552(2)	0,0552(2)	0,0579(2)	0,0600(2)
	z	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
	B_{iso} , Å ²	0,84(1)	0,57(3)	0,72(2)	1,00(2)	0,86(3)	0,56(3)
M^* , 4b	x	0	0	0	0	0	0
	y	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
	z	0	0	0	0	0	0
	B_{iso} , Å ²	0,53(3)	0,69(5)	0,40(4)	1,02(5)	0,52(6)	0,35(5)
O1, 4c	x	0,084(3)	0,090(2)	0,0897(15)	0,098(2)	0,099(2)	0,0973(14)
	y	0,485(2)	0,475(2)	0,4750(13)	0,475(2)	0,472(2)	0,4711(14)
	z	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
	B_{iso} , Å ²	0,7(3)	0,7(3)	0,8(2)	2,2(3)	0,7(3)	1,0(3)
O2, 8d	x	-0,297(2)	-0,2931(15)	-0,3028(11)	-0,2941(13)	-0,2996(15)	-0,3034(11)
	y	0,291(2)	0,2881(15)	0,2984(11)	0,2949(13)	0,3035(14)	0,2982(11)
	z	0,0388(13)	0,0405(11)	0,0450(8)	0,0451(9)	0,0488(10)	0,0497(8)
	B_{iso} , Å ²	0,5(2)	1,1(2)	0,6(2)	0,9(2)	1,3(2)	0,5(2)
R_I		0,0509	0,086	0,079	0,083	0,061	0,054
R_P		0,1472	0,131	0,121	0,124	0,118	0,103

* $M = \text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x$

Міжатомні віддалі (Å) та кути ($^{\circ}$) у структурах $\text{EuCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Атоми	$\text{EuCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$						
	0 (EuCoO_3)	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	1 (EuFeO_3)
$M^* - 2O_2$	1,917(9)	1,921(8)	1,958(6)	1,956(7)	1,969(8)	2,004(6)	2,009(3)
-2O1	1,922(3)	1,937(2)	1,947(2)	1,97(3)	1,982(3)	1,99(2)	2,000(1)
-2O2	1,942(9)	1,945(8)	1,971(6)	1,983(7)	2,026(8)	2,014(6)	2,030(3)
Eu -1O1	2,264(13)	2,256(9)	2,275(8)	2,244(9)	2,259(9)	2,291(8)	2,297(4)
-2O2	2,347(9)	2,36(8)	2,301(6)	2,348(7)	2,309(8)	2,331(6)	2,331(3)
-1O1	2,378(11)	2,339(8)	2,344(7)	2,376(9)	2,37(9)	2,37(8)	2,365(4)
-2O2	2,531(9)	2,509(8)	2,55(8)	2,526(7)	2,557(8)	2,551(6)	2,561(3)
-2O2	2,573(10)	2,606(8)	2,607(6)	2,65(7)	2,658(8)	2,678(6)	2,692(3)
-1O1	3,042(13)	3,08(9)	3,089(8)	3,146(9)	3,163(9)	3,16(8)	3,176(4)
-1O1	3,088(10)	3,156(8)	3,199(7)	3,239(9)	3,295(9)	3,339(8)	3,374(4)
-2O2	3,265(9)	3,267(8)	3,377(6)	3,367(7)	3,459(8)	3,487(6)	3,510(3)
O2 -2O2	2,726(13)	2,733(11)	2,775(8)	2,783	2,818(11)	2,836(8)	2,853(4)
-1O1	2,694(11)	2,672(9)	2,733(7)	2,741	2,783(11)	2,793(7)	2,802(4)
-1O1	2,710(12)	2,749(10)	2,78(9)	2,781	2,805(9)	2,853(9)	2,809(4)
-1O1	2,735(13)	2,742(11)	2,76(7)	2,771	2,794(9)	2,809(7)	2,868(4)
-1O1	2,756(14)	2,784(11)	2,789(9)	2,848	2,874(11)	2,856(9)	2,889(4)
-2O2	2,731(13)	2,734(10)	2,781(8)	2,788	2,833(11)	2,847(9)	2,859(4)
Eu -2M	3,0453(7)	3,0544(7)	3,0656(6)	3,0902(7)	3,1013(8)	3,1133(7)	3,1270(2)
-2M	3,195(1)	3,2(1)	3,211(1)	3,225(1)	3,238(1)	3,245(1)	3,2571(4)
-2M	3,278(1)	3,291(1)	3,312(1)	3,331(1)	3,349(2)	3,373(1)	3,3827(4)
-2M	3,5092(7)	3,5199(7)	3,5577(7)	3,5876(8)	3,6284(9)	3,6638(7)	3,6820(3)
Eu -2Eu	3,687(2)	3,691(2)	3,707(2)	3,729(2)	3,75(2)	3,759(2)	3,7764(5)
-2Eu	3,7817(2)	3,7927(2)	3,8166(2)	3,8391(3)	3,8645(3)	3,8893(3)	3,9043(3)
-2Eu	3,830(2)	3,848(2)	3,88(2)	3,912(2)	3,941(2)	3,978(2)	3,9912(6)
M -2M	3,7377(1)	3,7483(1)	3,7671(1)	3,7888(1)	3,8086(1)	3,8281(1)	3,8425(3)
-4M	3,7579(1)	3,7687(1)	3,7925(1)	3,8193(1)	3,8441(1)	3,8667(1)	3,8822(4)
M-O1-M	152,89(6)	150,64(4)	150,62(4)	148,13(4)	147,80(4)	148,19(3)	147,77(2)
M-O2-M	153,73(5)	154,24(5)	149,78(3)	151,71(4)	148,42(4)	148,43(3)	147,96(2)

*M = $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x$

Аналіз концентраційних залежностей параметрів та об'єму елементарних комірок зразків $\text{EuCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ у порівнянні із відповідними даними вихідних сполук кобальтиту та фериту Європію (рис. 3.22) показує формування неперервного твердого розчину заміщення в системі EuCoO_3 – EuFeO_3 . Об'єм та параметри елементарної комірки ТР $\text{EuCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ збільшуються практично лінійно згідно із правилом Вегарда, що свідчить про статистичний розподіл іонів кобальту та заліза у вузлах кристалічної ґратки.

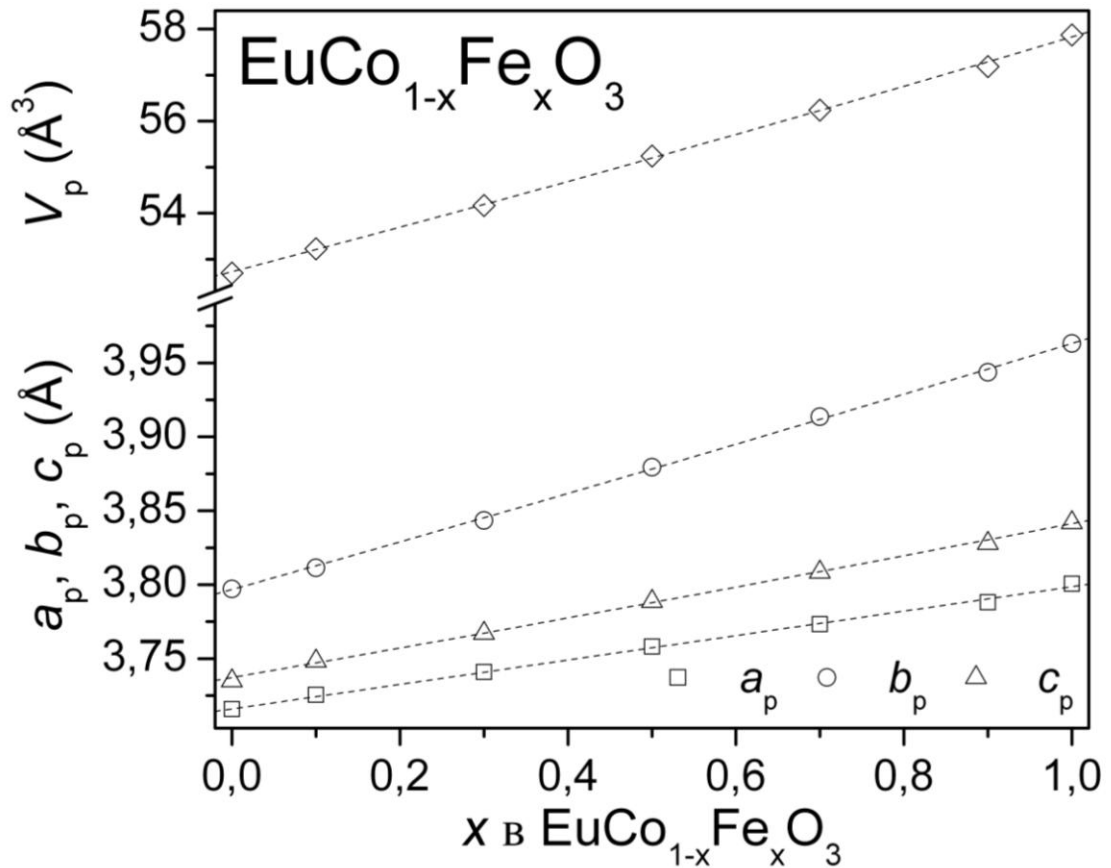


Рис. 3.22. Концентраційні залежності параметрів та об'єму елементарної комірки твердого розчину $\text{EuCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ за кімнатної температури. Параметри ромбічної елементарної комірки приведені до перовскитної псевдо-комірки відповідно до співвідношень: $a_p = a_o/\sqrt{2}$, $b_p = b_o/\sqrt{2}$, $c_p = c_o/2$, $V_p = V_o/4$.

Одержані концентраційні залежності параметрів елементарної комірки ТР $\text{EuCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ описуються наступними емпіричними функціями:

$$a_p(x) = 3,716(1) + 0,083(8) \times x - 0,004(3) \times x^2$$

$$b_p(x) = 3,8(8) + 0,159(5) \times x + 0,007(5) \times x^2$$

$$c_p(x) = 3,737(1) + 0,099(6) \times x + 0,005(6) \times x^2$$

$$V_p(x) = 52,7(3) + 4,8(2) \times x + 0,3(2) \times x^2$$

Аналіз концентраційних залежностей довжин зв'язків в структурах синтезованих кобальтинів-феритів європію підтверджує існування неперервного твердого розчину $\text{EuCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Розходження значень міжатомних відстаней Eu-Eu , Eu-M і M-M в структурах $\text{EuCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ зі

збільшенням вмісту заліза (рис. 3.23) вказує на систематичне зростання деформації ромбічної перовскитної структури.

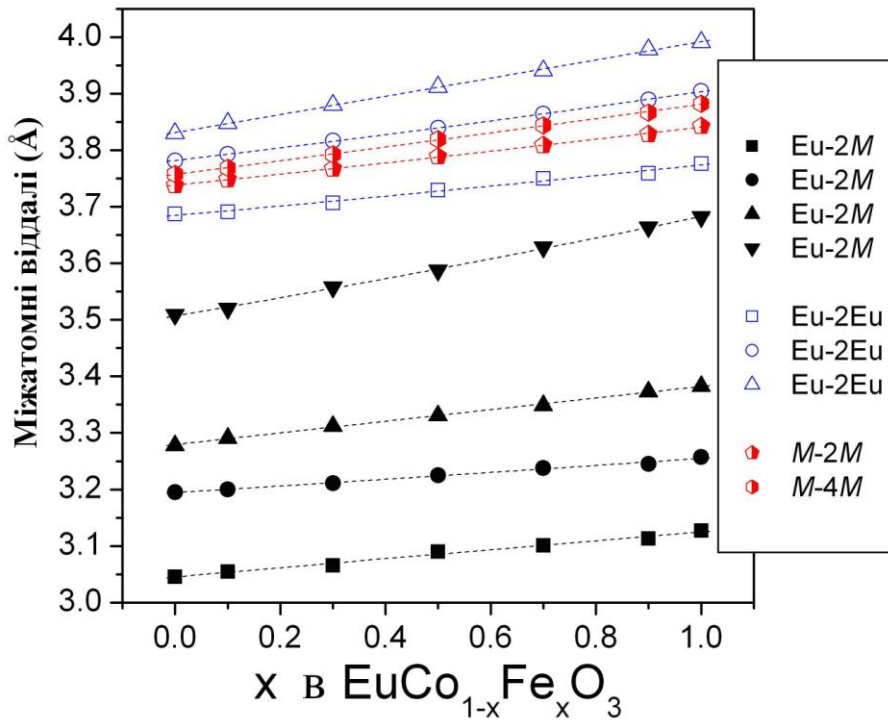


Рис. 3.23. Концентраційні залежності міжатомних відстаней Eu–Eu, Eu–M і M–M ($M = \text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x$) в твердому розчині $\text{EuCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

3.5. Системи $\text{GdCoO}_3\text{--GdFeO}_3$ та $\text{TbCoO}_3\text{--TbFeO}_3$

Вибіркові дослідження синтезованих зразків змішаних кобальтитів-феритів гадолінію та тербію в системах $\text{GdCoO}_3\text{--GdFeO}_3$ та $\text{TbCoO}_3\text{--TbFeO}_3$ засвідчили про те, що як і в попередніх системах Pr, Nd, Sm та Eu, в них утворюються неперервні тверді розчини заміщення $\text{GdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ та $\text{TbCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ з ромбічними структурами перовскитів. Як приклад, в табл. 3.10 наведені визначені нами структурні параметри синтезованих зразків $\text{GdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ та $\text{TbCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ із $x = 0,3$ та $0,7$. Графічні результати уточнення структур $\text{GdCo}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ та $\text{TbCo}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$ показано на рисунках 3.24 та 3.25.

Параметри елементарних комірок, координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурах $GdCo_{1-x}Fe_xO_3$ та $TbCo_{1-x}Fe_xO_3$

Атоми, ПСТ	Параметри, Å	$GdCo_{1-x}Fe_xO_3$		$TbCo_{1-x}Fe_xO_3$	
		0,3	0,7	0,3	0,7
	a , Å	5,26572(7)	5,31614(7)	5,24180(9)	5,30103(10)
	b , Å	5,45909(8)	5,55376(7)	5,46151(9)	5,5565(1)
	c , Å	7,5193(1)	7,6078(1)	7,4874(1)	7,5897(2)
Eu, 4c	x	-0,0136(2)	-0,0144(1)	-0,0147(2)	-0,0155(2)
	y	0,0603(1)	0,0628(1)	0,0630(1)	0,0642(2)
	z	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
	B_{iso} , Å ²	0,571(8)	0,515(7)	1,338(9)	1,23(1)
Fe/Co, 4b	x	0	0	0	0
	y	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
	z	0	0	0	0
	B_{iso} , Å ²	0,64(2)	0,79(3)	0,47(3)	0,50(3)
O1, 4c	x	0,084(2)	0,093(2)	0,089(2)	0,097(2)
	y	0,4729(14)	0,4707(14)	0,466(2)	0,467(2)
	z	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
	B_{iso} , Å ²	1,6(2)	1,5(2)	1,8(2)	1,7(2)
O2, 8d	x	0,6972(11)	0,6947(10)	0,6934(11)	0,6931(13)
	y	0,2994(11)	0,3028(11)	0,3018(11)	0,3118(14)
	z	0,0477(8)	0,0514(8)	0,0485(8)	0,0541(10)
	B_{iso} , Å ²	1,44(12)	1,37(11)	0,88(11)	1,23(14)
R_I		0,0531	0,0552	0,0532	0,0653
R_P		0,0943	0,0954	0,1095	0,1208

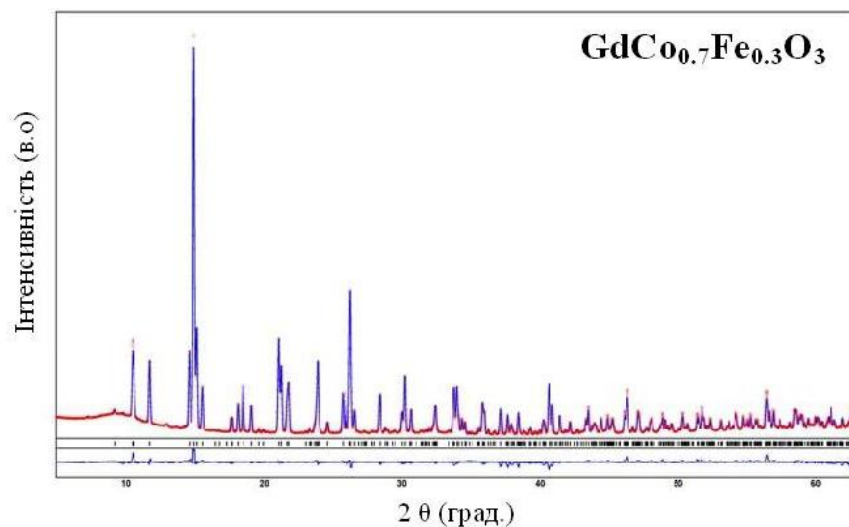


Рис. 3.24. Графічні результати уточнення кристалічної структури $GdCo_{0.7}Fe_{0.3}O_3$ повнопрофільним методом Рітвельда. Приведені експериментальна та розрахована дифрактограми (точки та суцільні лінії, відповідно), а також їхня різницєва крива (в нижній частині рисунку).

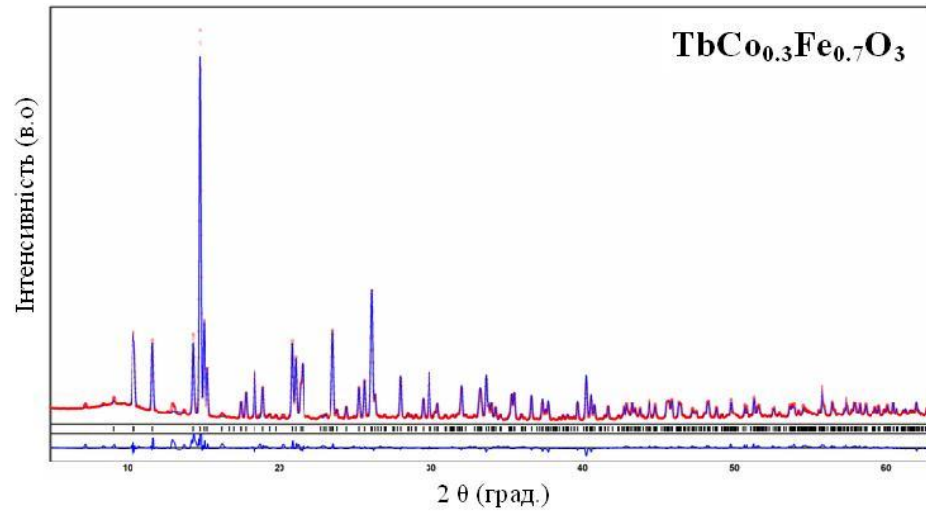


Рис. 3.25. Графічні результати уточнення кристалічної структури TbCo_{0.3}Fe_{0.7}O₃ повнопрофільним методом Рітвельда. Приведені експериментальна та розрахована дифрактограми (точки та суцільні лінії, відповідно), а також їхня різницева крива (в нижній частині рисунку). Вертикальні лінії під дифрактограмами вказують на положення дифракційних максимумів у структурі.

Порівняння отриманих значень параметрів елементарних комірок зразків GdCo_{1-x}Fe_xO₃ та TbCo_{1-x}Fe_xO₃ із літературними даними для вихідних сполук кобальтитів та феритів гадолінію та тербію (рис. 3.26) свідчить про утворення неперервних твердих розчинів заміщення із ромбічною структурою перовскиту.

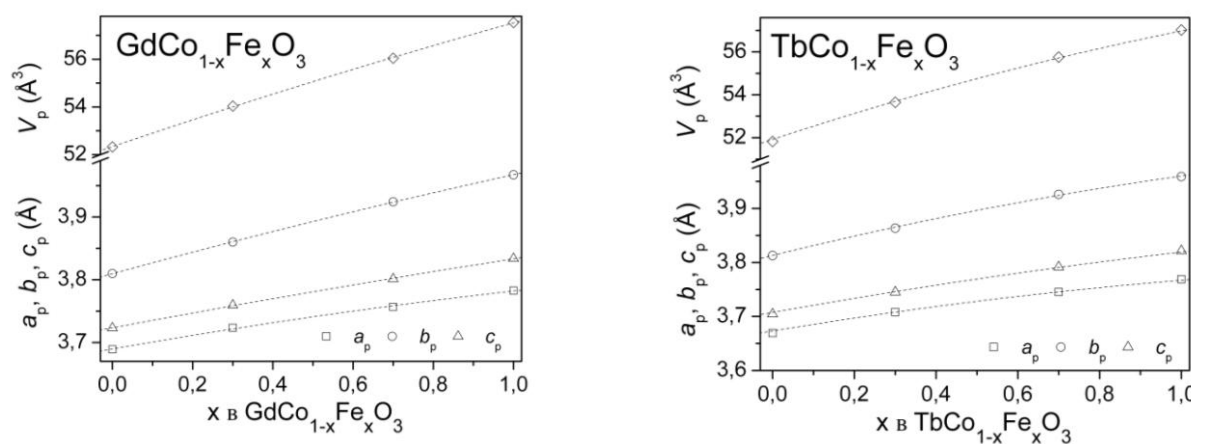


Рис. 3.26. Концентраційні залежності параметрів та об'єму елементарних комірок твердих розчинів GdCo_{1-x}Fe_xO₃ та TbCo_{1-x}Fe_xO₃. Параметри ромбічної елементарної комірки приведені до перовскитної псевдо-комірки відповідно до співвідношень: $a_p = a_o / \sqrt{2}$, $b_p = b_o / \sqrt{2}$, $c_p = c_o / 2$, $V_p = V_o / 4$.

Концентраційні залежності параметрів елементарних комірок ГР $\text{GdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ та $\text{TbCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ описуються наступними емпіричними функціями:

$\text{GdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	$\text{TbCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$
$a_p(x) = 3,689(2) + 0,11(1) \times x - 0,02(1) \times x^2$	$a_p(x) = 3,673(1) + 0,13(1) \times x - 0,03(1) \times x^2$
$b_p(x) = 3,8(7) + 0,175(3) \times x - 0,017(3) \times x^2$	$b_p(x) = 3,813(1) + 0,186(7) \times x - 0,039(6) \times x^2$
$c_p(x) = 3,723(1) + 0,12(8) \times x - 0,01(8) \times x^2$	$c_p(x) = 3,707(1) + 0,14(1) \times x - 0,02(1) \times x^2$
$V_p(x) = 52,34(5) + 5,7(2) \times x - 0,5(2) \times x^2$	$V_p(x) = 51,92(5) + 6,3(3) \times x - 1,2(3) \times x^2$

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

Проведені дослідження змішаних кобальтитів-феритів $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$) показали, що досліджені сполуки мають ромбічно деформовану перовскитну структуру типу GdFeO_3 (просторова група $Pbnm$).

Методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу встановлено, що в системах $R\text{CoO}_3-R\text{FeO}_3$ утворюються неперервні тверді розчини заміщення $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. У всіх досліджених системах $R\text{CoO}_3-R\text{FeO}_3$ об'єми елементарних комірок твердих розчинів зростають практично лінійно зі збільшенням вмісту Fe, згідно із правилом Vegarda. Внаслідок явища перетину параметрів елементарних комірок (*lattice crossover*) в твердих розчинах $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ та $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ спостерігається утворення розмірно тетрагональних та кубічних структур. Аналіз одержаних результатів показує, що деформація перовскитної структури в системах $R\text{CoO}_3-R\text{FeO}_3$ закономірно зростає зі збільшенням вмісту Феруму.

Структурні параметри нанокристалічних порошків змішаних кобальтинів-феритів празеодиму, одержаних золь-гель цитратним методом при 973 К та 1073 К, підтверджують загальні закономірності виявлені для твердих розчинів $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. У порівнянні з традиційними технологіями високотемпературного синтезу, низькотемпературний золь-гель цитратний метод є менш енергозатратним та дуже перспективним інструментом для отримання дрібнодисперсних порошків змішаних оксидних матеріалів різноманітної функціональності.

РОЗДІЛ 4

ТЕРМІЧНА ПОВЕДІНКА ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ЗМІШАНИХ КОБАЛЬТИТІВ–ФЕРИТІВ В СИСТЕМАХ $R\text{CoO}_3$ – $R\text{FeO}_3$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd},$ $\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$)

В даному розділі представлені результати високотемпературних досліджень твердих розчинів $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ методом *in situ* високотемпературної порошкової дифракції синхротронного випромінювання, а також, вибірково, методом імпеданс-спектоскопії. Проведено аналіз термічного розширення та визначено коефіцієнти термічного розширення змішаних кобальтитів–феритів РЗЕ в температурному інтервалі 298–1173 К. Встановлено значення енергій активації провідності та температури переходів метал-діелектрик в системі PrCoO_3 – PrFeO_3 .

Основні результати, викладені в даному розділі, опубліковані в роботах [138–150]. Експериментальні дифрактограми високотемпературних модифікацій вперше синтезованих зразків змішаних кобальтитів–феритів $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ різного складу, а також їхні структурні характеристики (додаток А) внесено Міжнародним центром дифракційних даних *ICDD* в бази даних *PDF-2* та *PDF-4* [129].

4.1 Система PrCoO_3 – PrFeO_3

In situ високотемпературні дослідження сполук PrCoO_3 та PrFeO_3 , а також зразків твердого розчину $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ показали, що їхня структура залишається ромбічною у всьому дослідженому діапазоні температур 298–1173 К. Жодних структурних фазових переходів в ТР $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ не виявлено, як і було описано в літературі для вихідних сполук PrCoO_3 та PrFeO_3 . Аналіз температурних залежностей параметрів і об'ємів елементарних комірок (рис. 4.1, а) показує, що в сполуці PrCoO_3 в діапазоні температур 500–700 К спостерігаються характерні аномалії, пов'язані зі

спіновими переходами іонів Co^{3+} при 605 К [12]. Подібні залежності параметрів елементарних комірок PrCoO_3 були отримані авторами [46] методом дифракції нейтронів.

У випадку PrFeO_3 незначна аномалія термічного розширення спостерігається в b -напрямку при 600–800 К (рис. 4.1, б), що можливо пов'язане із пара-антиферромагнітними переходами, що відбуваються у ортоферитах РЗЕ при 620–750 К [58, 151]. Серед інших можливих причини спостережуваної аномалії є незначна втрата маси, яка спостерігається в PrFeO_3 вище 570 К і яка, очевидно, пов'язана зі збільшенням концентрації кисневих вакансій [56].

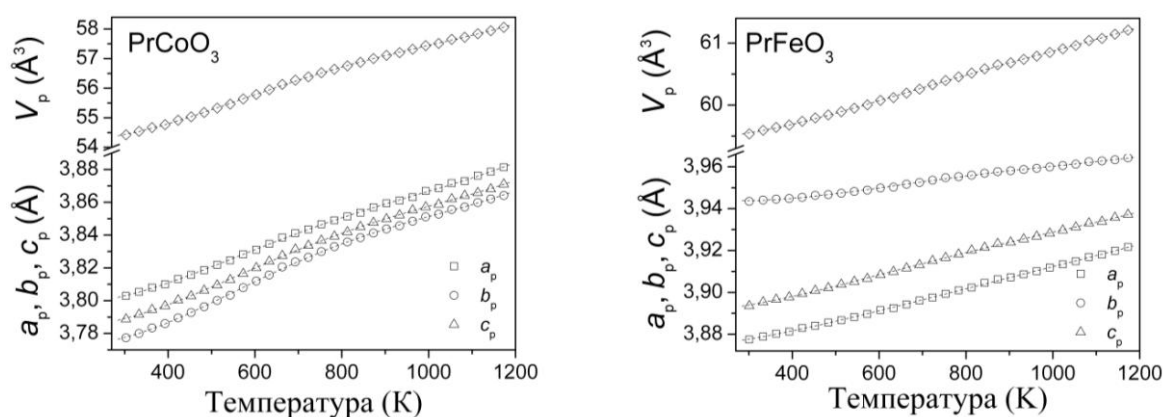


Рис. 4.1. Температурні залежності нормалізованих параметрів і об'ємів елементарних комірок PrCoO_3 та PrFeO_3 . Параметри ромбічної елементарної комірки приведені до перовскитної псевдо-комірки відповідно до співвідношень: $a_p = a_o / \sqrt{2}$, $b_p = b_o / \sqrt{2}$, $c_p = c_o / 2$, $V_p = V_o / 4$.

Для твердого розчину $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ також притаманні аномалії термічного розширення, причому ці аномалії більше виражені у зразках із високим вмістом кобальту (рис. 4.2). Для зразків $\text{PrCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ та $\text{PrCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ притаманна псевдо-тетрагональна структура, яка при високих температурах стає псевдо-кубічною, про що свідчать практично однакові значення параметрів елементарної комірки a_p , b_p та c_p при температурах вищих за 800 К (рис. 4.2). Температурні залежності параметрів елементарної комірки a , b , c синтезованих зразків змішаних кобальтитів-феритів празеодиму можна описати емпіричною функцією: $Y_{a,b,c}(T) = A + B1 \times T + B2 \times T^2 + B3 \times T^3 + B4 \times T^4$. Одержані значення коефіцієнтів A , $B1$, $B2$, $B3$, $B4$ для всіх

зразків ТР $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, а також для «чистих» сполук PrCoO_3 та PrFeO_3 приведені в табл. 4.1.

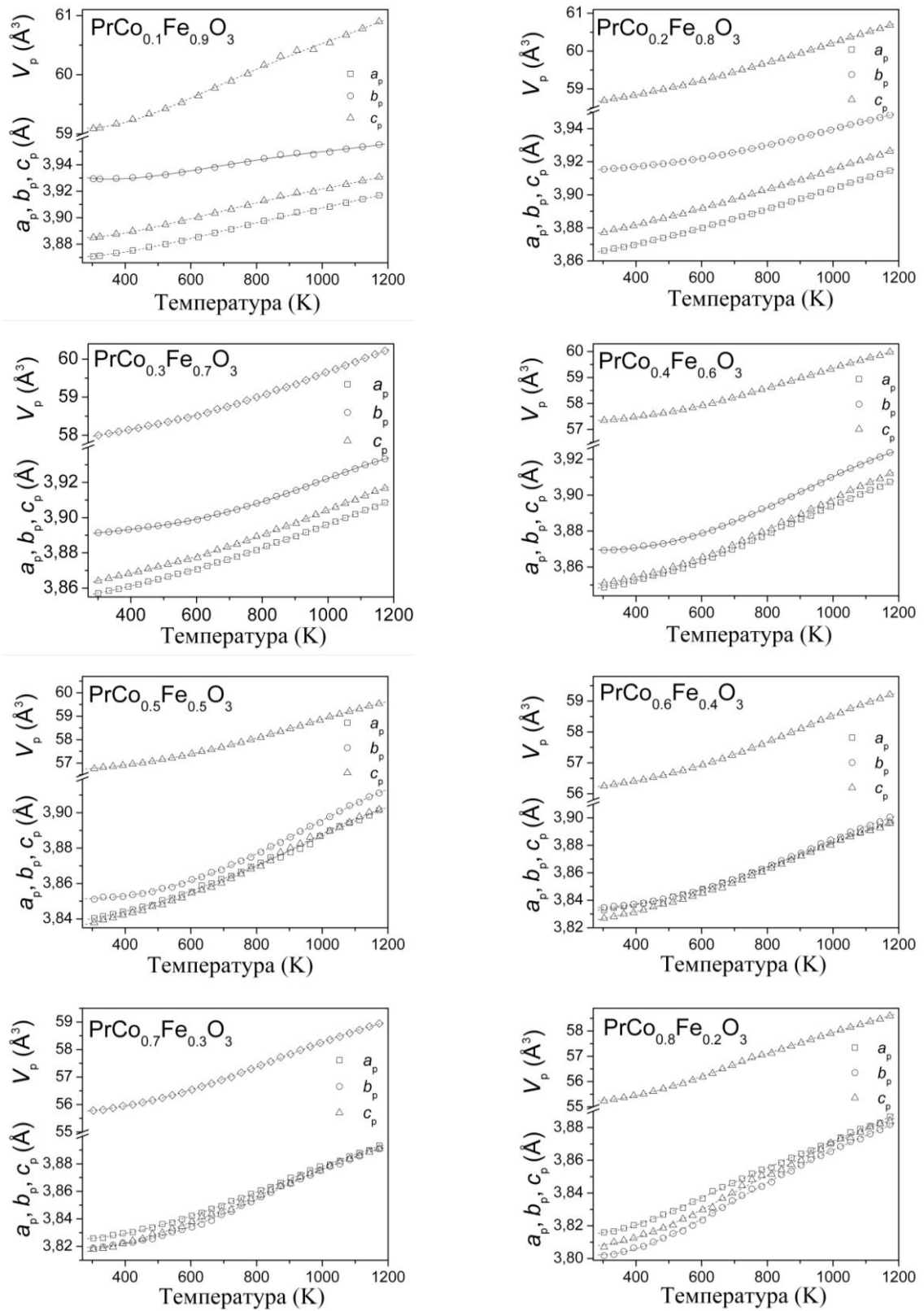


Рис. 4.2. Температурні залежності нормалізованих параметрів і об'ємів елементарних комірок зразків ТР $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ різних складів.

Таблиця 4.1.

Значення емпіричних коефіцієнтів поліному, що описує температурні залежності параметрів елементарних комірок a , b , c твердого розчину $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ в діапазоні температур 298–1173 К.

Параметри, Å	x в $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$											
		0 (PrCoO_3)	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1 (PrFeO_3)
a , Å	A	3,812(3)	3,821(3)	3,844(8)	3,832(6)	3,831(4)	3,84(1)	3,849(4)	3,848(2)	3,859(2)	3,878(7)	3,874(3)
	$B1 \times 10^{-5}$	-16,7(4)	-14,93(2)	-25,6(5)	-7,03(4)	-0,9(3)	-1,9(6)	-3,2(3)	2,3(2)	0,8(1)	-9,1(5)	-1,4(2)
	$B2 \times 10^{-7}$	6,05(8)	4,7(5)	7,07(1)	1,9(9)	0,4(6)	1,1(1)	1,1(6)	0,2(4)	0,6(3)	2,7(1)	1,2(5)
	$B3 \times 10^{-10}$	-5,7(8)	-3,9(4)	-6,2(2)	-0,7(9)	0,7(6)	-0,4(1)	-0,2(6)	0,2(3)	-0,2(3)	-2,2(10)	-0,9(4)
	$B4 \times 10^{-14}$	18,5(3)	11,2(1)	19,1(4)	0,1(3)	-4,5(2)	0,6(5)	-1,1(2)	-1,1(1)	0,2(10)	6,2(3)	2,6(1)
b , Å	A	3,798(5)	3,814(4)	3,84(8)	3,829(9)	3,837(4)	3,857(4)	3,877(3)	3,881(2)	3,914(1)	3,96(1)	3,956(1)
	$B1 \times 10^{-5}$	-26,2(3)	-24,7(3)	-30,8(5)	-7,6(6)	-2,6(3)	-3,7(3)	-4,9(2)	6,3(2)	0,2(1)	-22,7(7)	-9,8(2)
	$B2 \times 10^{-7}$	8,7(8)	6,9(7)	7,7(1)	1,4(1)	0,4(6)	0,4(7)	0,6(5)	-1,6(4)	0,008 (3)	5,1(2)	2,5(5)
	$B3 \times 10^{-10}$	-8,1(7)	-5,6(7)	-6,1(1)	0,4(1)	0,9(6)	0,8(6)	0,7 (5)	2,2(4)	0,5(2)	-4,2(2)	-2,2(4)
	$B4 \times 10^{-14}$	25,7(2)	15,4(2)	16,8(4)	-5,5(4)	-5,8(2)	-5,2(2)	-5,1(2)	-8,5(1)	-2,3(8)	12,6(5)	6,5(2)
c , Å	A	3,802(5)	3,811(4)	3,83(1)	3,809(8)	3,811(5)	3,821(8)	3,852(4)	3,849(3)	3,867(2)	3,898(8)	3,893(3)
	$B1 \times 10^{-5}$	-19,7(3)	-16,4(2)	-21,6(9)	1,2(5)	7,2(3)	8,5(5)	-3,3(3)	6,5(2)	2,3(2)	-12,9(5)	-4,1(2)
	$B2 \times 10^{-7}$	6,9(8)	5,1(5)	5,7(2)	0,4(1)	-1,1(7)	-1,6(1)	1,01(6)	-0,9(5)	0,4(4)	3,7(1)	1,9(5)
	$B3 \times 10^{-10}$	-6,34(7)	-3,9(5)	-4,2(2)	0,6(1)	2,1(7)	2,4(1)	-0,1(5)	1,2(5)	-0,2(4)	-3,1(1)	-1,7(5)
	$B4 \times 10^{-14}$	19,9(2)	10,5(2)	11,1(6)	-4,2(4)	-8,9(2)	-10,1(4)	-1,7(2)	-4,6(2)	0,4(1)	9,3(4)	5,1(2)

Порівняння температурних залежностей нормалізованих об'ємів елементарних комірок змішаних кобальтитів-феритів у системі PrCoO_3 – PrFeO_3 (рис. 4.3) показує, що у PrCoO_3 , а також у всіх зразках твердого розчину $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ спостерігається додатковий приріст об'єму порівняно із “чистим” PrFeO_3 . Такий приріст об'ємів елементарних комірок, який систематично зростає зі збільшенням вмісту кобальту в $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ і є максимальним у випадку PrCoO_3 (рис. 4.3), пояснюється збільшенням радіусу катіонів Co^{3+} в октаедричних позиціях внаслідок їхнього часткового переходу із низько-спінового стану ($r_{\text{LS}}=0,545 \text{ \AA}$) до проміжного ($r_{\text{IS}}=0,560 \text{ \AA}$) або високо-спінового ($r_{\text{HS}}=0,610 \text{ \AA}$) стану. У випадку PrCoO_3 додатковий приріст об'єму починається відразу при температурах, вищих за кімнатну і при 1173 К він становить $\sim 3,8 \%$. При зменшенні вмісту кобальту в твердому розчині $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 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 їхній частковий перехід у вищий спіновий стан починається при вищих температурах, порівняно із “чистим” PrCoO_3 .

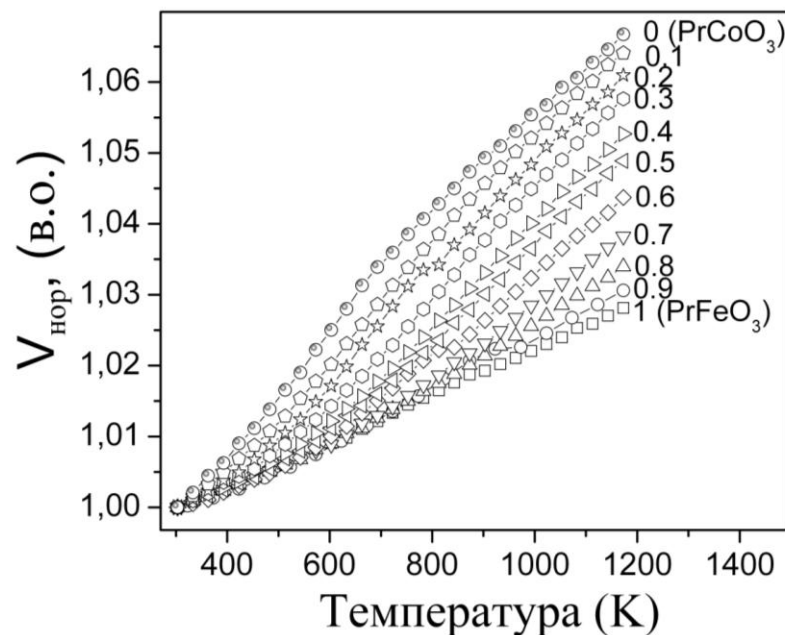


Рис. 4.3. Температурні залежності нормалізованих об'ємів елементарних комірок $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0 \dots 1$), приведених до відповідних значень при кімнатній температурі.

Використовуюючи експериментальні значення параметрів елементарних комірок у діапазоні температур 298–1173 К, були розраховані коефіцієнти термічного розширення для PrCoO_3 , PrFeO_3 та усіх зразків твердого розчину $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ в різних кристалографічних напрямках $a(a)$, $a(b)$, $a(c)$. На рис. 4.4 та 4.5 наведені температурні залежності КТР для PrCoO_3 , PrFeO_3 , $\text{PrCo}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$, $\text{PrCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$, $\text{PrCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ та $\text{PrCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$.

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 зі збільшенням температури, а досягнувши максимуму при 605 К, починають зменшуватися і при температурах, вищих за 850 К виходять на насичення (рис. 4.4 а). Така аномальна поведінка термічного розширення пояснюється спіновими фазовими переходами, магнітними переходами та переходами метал-діелектрик, які відбуваються у PrCoO_3 при температурах 256 К, 395 К та 605 К, відповідно [12].

У випадку фериту PrFeO_3 (рис. 4.4 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 суттєва анізотропія термічного розширення: значення КТР в напрямках a та c приблизно в два рази більші порівняно із значенням b (рис. 4.4 б).

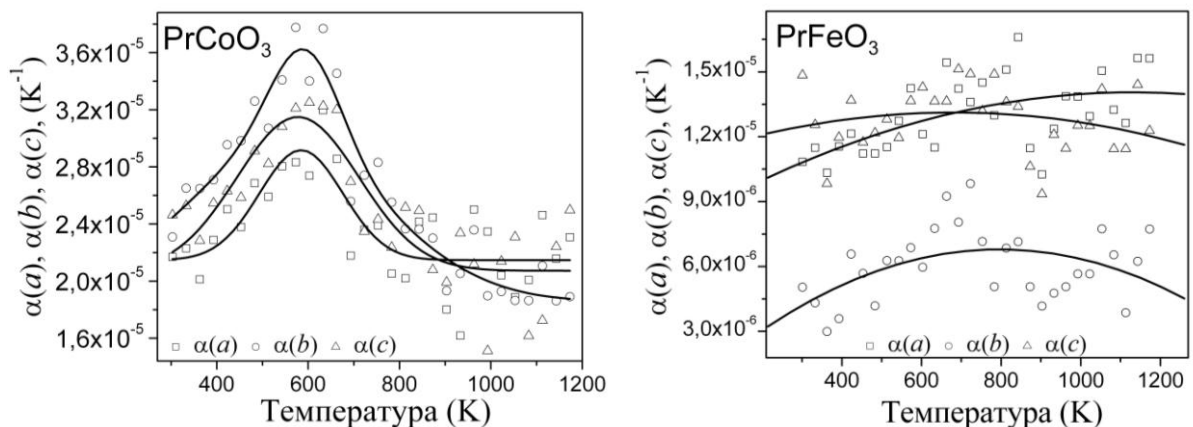


Рис. 4.4. Температурні залежності коефіцієнтів термічного розширення для “чистих” сполук PrCoO_3 та PrFeO_3 .

Зразки ТР $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 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 $\text{PrCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ (рис. 4.5) 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 зміщується в сторону вищих температур. Термічна поведінка зразка $\text{PrCo}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ при невисоких температурах (298–550 К) є подібною до “чистого” PrFeO_3 , оскільки значення КТР в напрямках a та c приблизно в два рази більші порівняно зі значенням напрямком b (рис. 4.5). 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 .

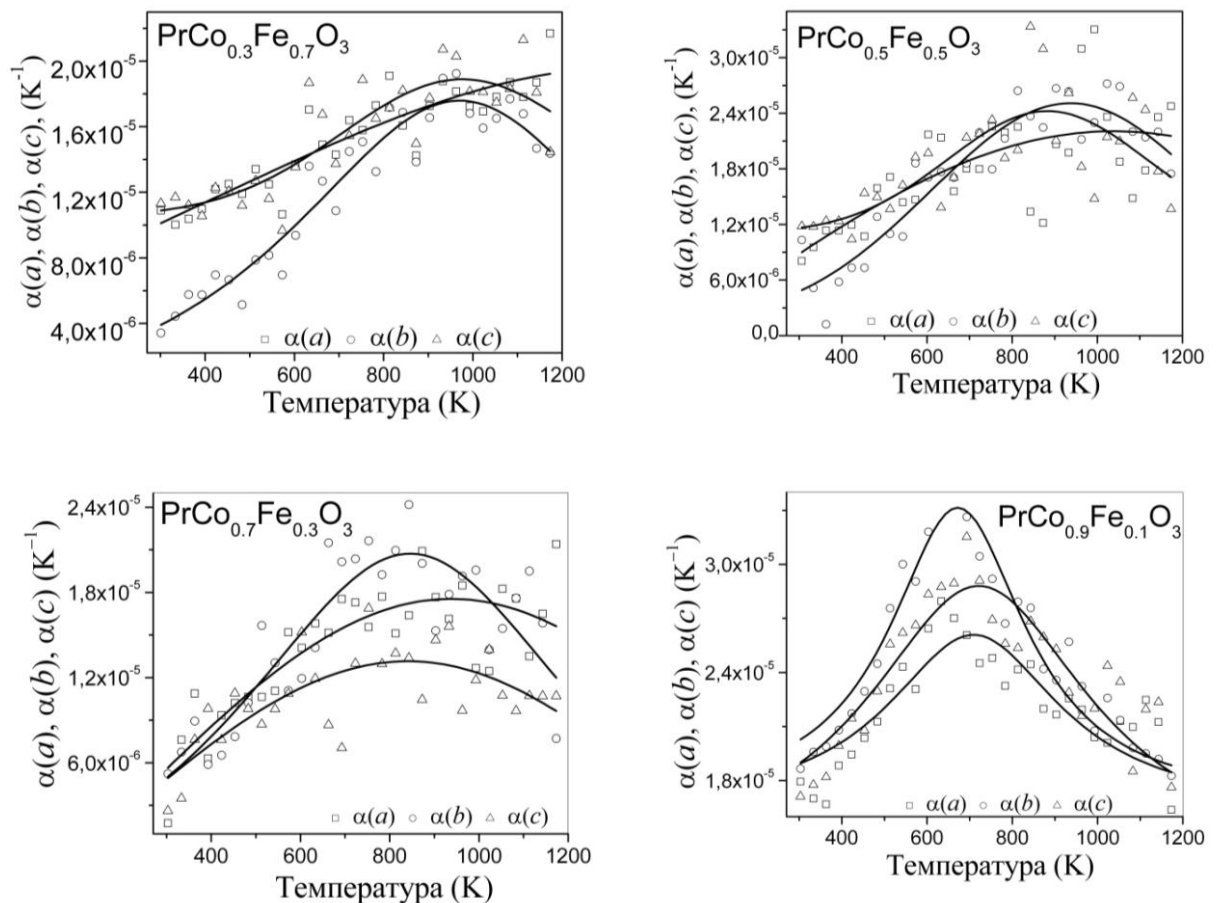


Рис. 4.5. Температурні залежності коефіцієнтів термічного розширення для деяких змішаних кобальтитів-феритів $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

Температурні залежності середнього лінійного коефіцієнту термічного розширення для PrCoO_3 , PrFeO_3 та зразків твердого розчину $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ приведені на рис. 4.6. При низьких температурах термічна поведінка змішаних кобальтитів-феритів є близькою до фериту PrFeO_3 . Проте, починаючи із 400 К спостерігається суттєве зростання середніх лінійних КТР і при високих температурах вони стають близькими до відповідних значень “чистого” кобальтиту PrCoO_3 (рис. 4.6). 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 .

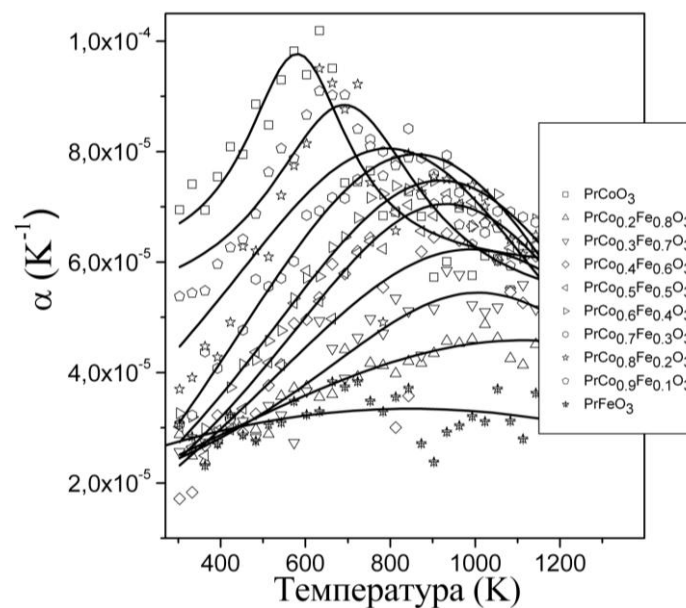


Рис. 4.6. Температурні залежності середніх лінійних коефіцієнтів термічного розширення PrCoO_3 , PrFeO_3 та $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

Більш детально вплив температури на параметри кристалічної структури змішаних кобальтитів-феритів празеодиму був досліджених на прикладі зразка номінального складу $\text{PrCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$. В табл. 4.2 приведені значення міжатомних віддалей в структурі $\text{PrCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$, пораховані із встановлених структурних параметрів в діапазоні температур 298 – 1173 К.

Таблиця 4.2

Міжатомні віддалі (Å) у структурі $\text{PrCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ при різних температурах

Атоми	Температура (К)										
	303	393	483	573	663	753	843	933	1023	1113	1173
M^*-2O2	1,920(8)	1,910(10)	1,923(10)	1,933(13)	1,931(14)	1,939(9)	1,898(11)	1,93(2)	1,93(2)	1,94(2)	1,96(2)
$M-2O1$	1,931(3)	1,943(4)	1,950(3)	1,952(4)	1,954(3)	1,968(5)	1,969(5)	1,966(5)	1,984(6)	1,983(6)	1,981(6)
$M2-O2$	1,939(8)	1,946(10)	1,945(10)	1,938(12)	1,949(15)	1,955(9)	2,002(11)	1,99(2)	1,97(2)	1,98(2)	1,97(2)
$Pr-1O1$	2,372(14)	2,33(2)	2,319(14)	2,34(2)	2,35(2)	2,32(2)	2,33(2)	2,36(3)	2,31(3)	2,34(3)	2,38(3)
$Pr-2O2$	2,418(8)	2,447(11)	2,440(10)	2,458(12)	2,471(15)	2,466(9)	2,482(11)	2,47(2)	2,54(2)	2,50(2)	2,47(2)
$Pr-1O1$	2,537(9)	2,545(10)	2,541(9)	2,555(13)	2,567(11)	2,628(14)	2,624(14)	2,638(12)	2,610(13)	2,55(2)	2,59(2)
$Pr-2O2$	2,621(8)	2,613(11)	2,606(10)	2,598(12)	2,622(15)	2,621(9)	2,664(11)	2,62(2)	2,65(2)	2,67(2)	2,68(2)
$Pr-2O2$	2,639(8)	2,653(11)	2,673(10)	2,693(12)	2,686(15)	2,701(9)	2,674(11)	2,74(2)	2,70(2)	2,71(2)	2,71(2)
$Pr-1O1$	2,873(9)	2,886(10)	2,908(9)	2,905(12)	2,903(11)	2,872(14)	2,882(14)	2,866(12)	2,929(13)	2,99(2)	2,955(15)
$Pr-1O1$	3,026(14)	3,08(2)	3,100(14)	3,09(2)	3,09(2)	3,13(2)	3,13(2)	3,11(3)	3,17(3)	3,16(3)	3,13(3)
$Pr-2O2$	3,119(8)	3,096(11)	3,112(10)	3,100(12)	3,100(15)	3,122(9)	3,116(11)	3,14(2)	3,08(2)	3,12(2)	3,15(2)
$O2-2O2$	2,703(11)	2,705(15)	2,713(14)	2,71(2)	2,73(2)	2,739(13)	2,75(2)	2,73(2)	2,74(3)	2,75(3)	2,76(2)
$O2-1O1$	2,703(11)	2,692(14)	2,648(12)	2,70(2)	2,67(2)	2,639(14)	2,71(2)	2,72(2)	2,69(2)	2,70(2)	2,74(2)
$O2-1O1$	2,719(12)	2,700(13)	2,690(12)	2,717(15)	2,69(2)	2,716(13)	2,715(15)	2,77(2)	2,70(2)	2,71(2)	2,75(2)
$O2-1O1$	2,727(10)	2,749(15)	2,818(14)	2,78(2)	2,80(2)	2,81(2)	2,76(2)	2,79(3)	2,84(3)	2,84(3)	2,83(3)
$O2-1O1$	2,769(13)	2,81(2)	2,826(14)	2,79(2)	2,84(2)	2,90(2)	2,90(2)	2,82(2)	2,90(3)	2,90(3)	2,85(3)
$O2-2O2$	2,754(11)	2,750(14)	2,757(14)	2,76(2)	2,76(2)	2,768(12)	2,771(14)	2,80(2)	2,77(3)	2,79(3)	2,80(2)
$Pr-2Co$	3,1545(5)	3,1622(6)	3,1701(6)	3,1823(6)	3,1939(7)	3,2013(7)	3,2113(8)	3,2208(8)	3,2269(9)	3,2408(9)	3,249(1)
$Pr-2Co$	3,279(1)	3,287(2)	3,290(2)	3,293(2)	3,306(2)	3,309(2)	3,327(3)	3,339(4)	3,340(4)	3,350(5)	3,339(3)
$Pr-2Co$	3,320(1)	3,321(2)	3,330(2)	3,342(2)	3,345(2)	3,357(2)	3,354(3)	3,356(4)	3,368(4)	3,370(5)	3,389(3)
$Pr-2Co$	3,4143(5)	3,4175(6)	3,4229(6)	3,4268(7)	3,4336(7)	3,4448(7)	3,4510(8)	3,4560(8)	3,4637(9)	3,463(1)	3,462(1)
$Pr-2Pr1$	3,763(2)	3,775(2)	3,778(2)	3,778(2)	3,798(3)	3,800(3)	3,826(4)	3,844(5)	3,841(5)	3,856(6)	3,835(4)
$Pr-2Pr2$	3,8105(1)	3,8160(1)	3,8231(1)	3,8313(2)	3,8403(2)	3,8510(2)	3,8594(2)	3,8677(2)	3,8755(2)	3,8816(2)	3,8864(2)
$Pr-2Pr3$	3,835(2)	3,835(2)	3,847(2)	3,864(2)	3,865(3)	3,883(3)	3,874(4)	3,872(5)	3,891(5)	3,891(6)	3,921(4)
$Co-2Co$	3,7969(1)	3,8029(1)	3,8102(1)	3,8191(1)	3,8288(1)	3,8389(1)	3,8481(1)	3,8569(1)	3,8645(1)	3,8720(1)	3,8771(1)
$Co-4Co$	3,7987(1)	3,8049(1)	3,8123(1)	3,8211(1)	3,8312(1)	3,8411(1)	3,8501(1)	3,8582(1)	3,8659(1)	3,8735(1)	3,8777(1)

 $M^* = \text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x$

Як видно з аналізу температурних залежностей міжатомних віддалей в сполуці $\text{PrCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ (рис. 4.7), збільшення температури веде до зростання віддалей Pr-Co/Fe та Pr-Pr , тоді як міжатомні віддалі Pr-O дуже мало змінюються із ростом температури.

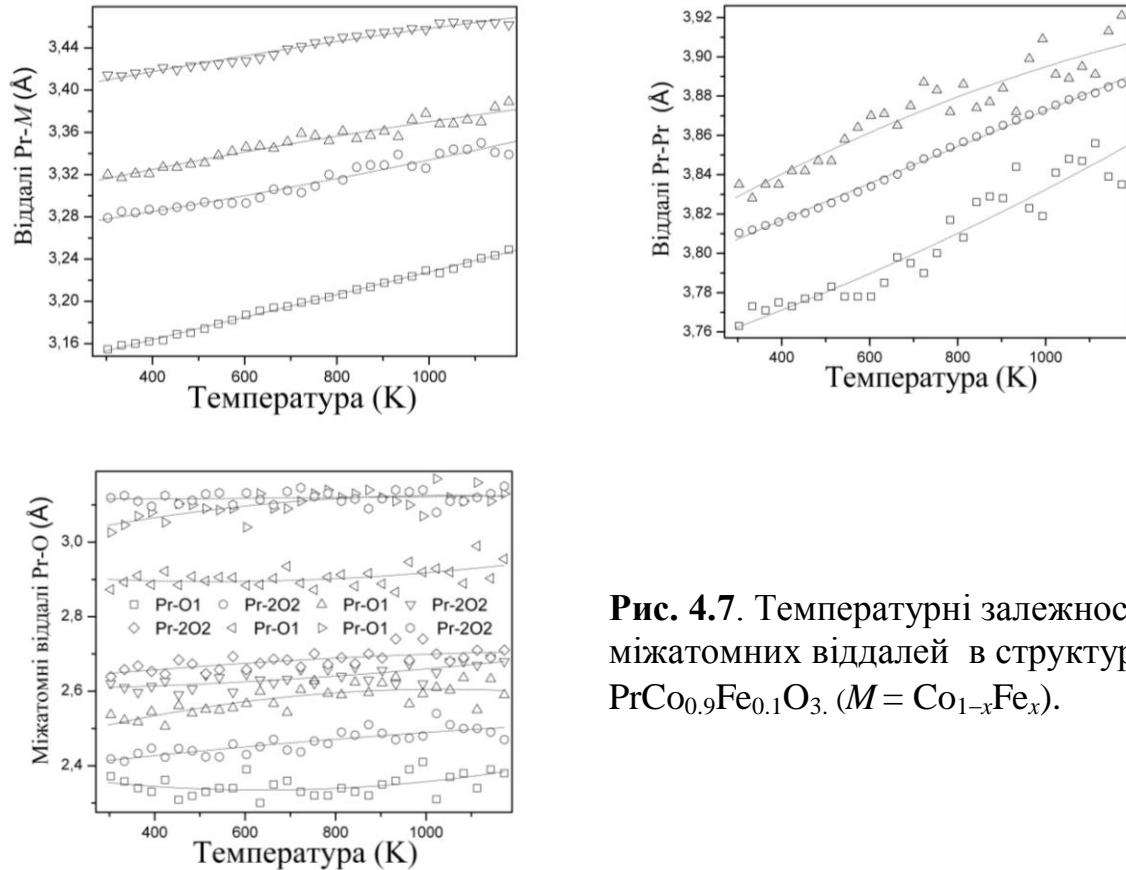


Рис. 4.7. Температурні залежності міжатомних віддалей в структурі $\text{PrCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$. ($M = \text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x$).

Значення середніх відстаней $(\text{PrPr})_6$, $(\text{PrM})_8$ та $(\text{PrO})_{12}$ зростають у відповідності до збільшення температури (рис. 4.8).

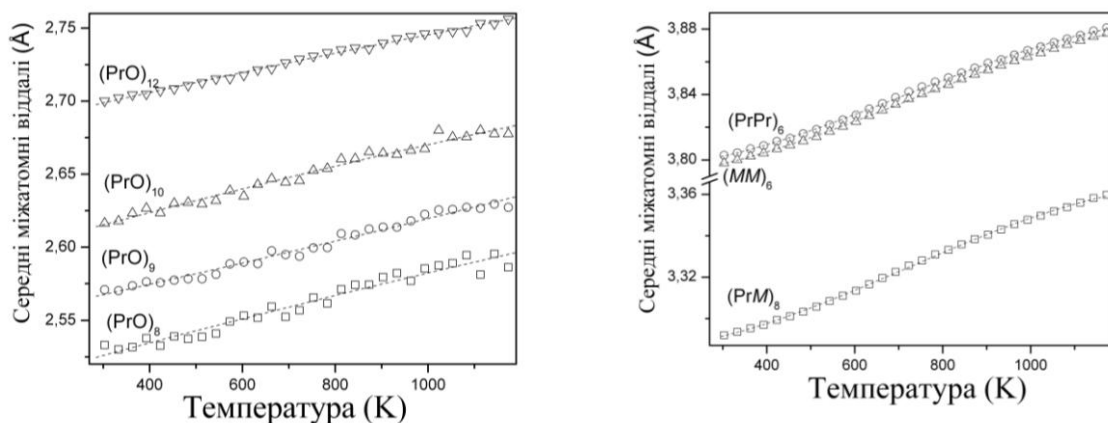


Рис. 4.8. Температурні залежності середніх міжатомних віддалей у структурі $\text{PrCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ ($M = \text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x$).

Щоб оцінити вплив температури на ступінь деформації перовскитної структури $\text{PrCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$, був проведений аналіз температурних залежностей деформацій довжин зв'язків та спостережуваних толеранс-факторів, розрахованих за методиками, приведеними в роботах [130–131].

Значення спостережуваних толеранс-факторів, а також деформації зв'язків в полідрах структури $\text{PrCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$, розраховані за формулами 3.1 та 3.2, відповідно, приведені на рис. 4.9. Із ростом температури спостерігається зменшення деформації зв'язків $\text{Pr}-\text{O}$, розраховані для КЧ 9, 10 та 12, а також зв'язків $\text{Pr}-M$ та $\text{Pr}-\text{Pr}$, тоді як для зв'язків $M-\text{O}$ всередині октаєдрів ніякого впливу температури не спостерігається. Значення спостережуваних факторів толерантності t_0 , розраховані для КЧ 8, 9 та 10, дещо зростають із ростом температури, що свідчить про незначне зменшення ступеня деформації перовскитної структури.

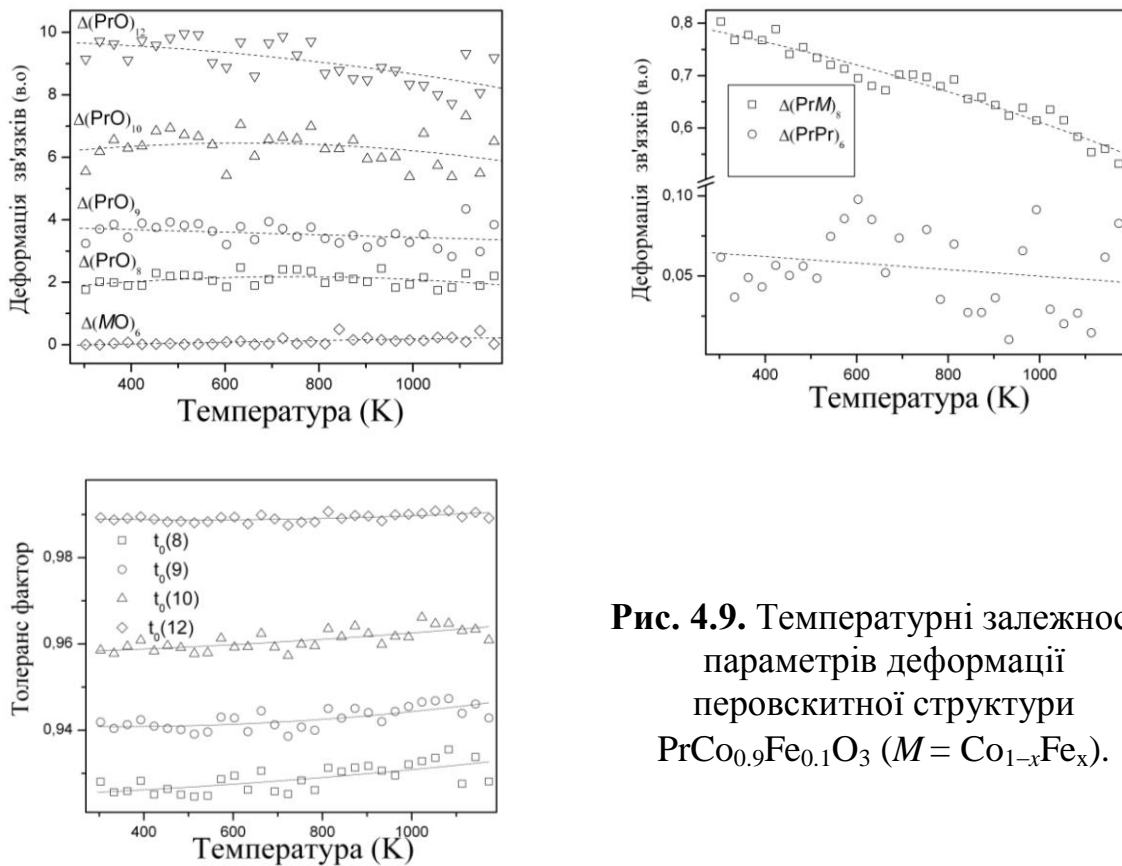


Рис. 4.9. Температурні залежності параметрів деформації перовскитної структури $\text{PrCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ ($M = \text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x$).

4.1.1. Електрична провідність твердих розчинів змішаних кобальтитів–феритів $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Дослідження електропровідності зразків змішаних кобальтитів-феритів $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ при кімнатній температурі виявляють діелектричний тип провідності, величина якої зростає зі збільшенням вмісту феруму (рис. 4.10).

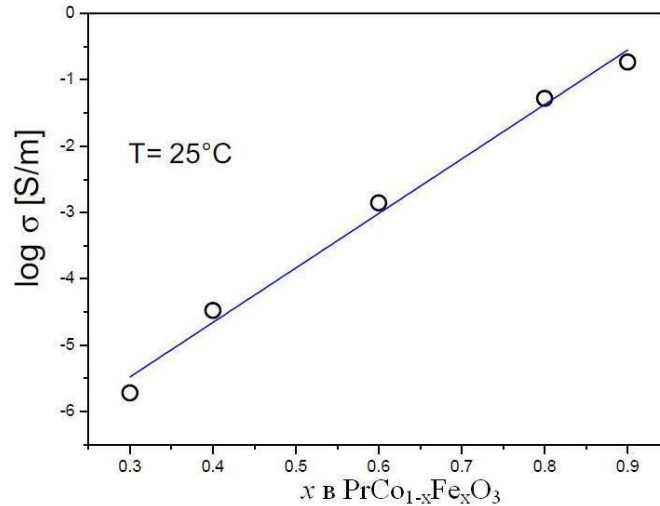


Рис. 4.10. Концентраційна залежність електропровідності ТР $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ при кімнатній температурі.

Імпедансні вимірювання зразків $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ виявили зміну характеру електропровідності, яка змінюється від провідності діелектричного до металічного типу (рис. 4.11).

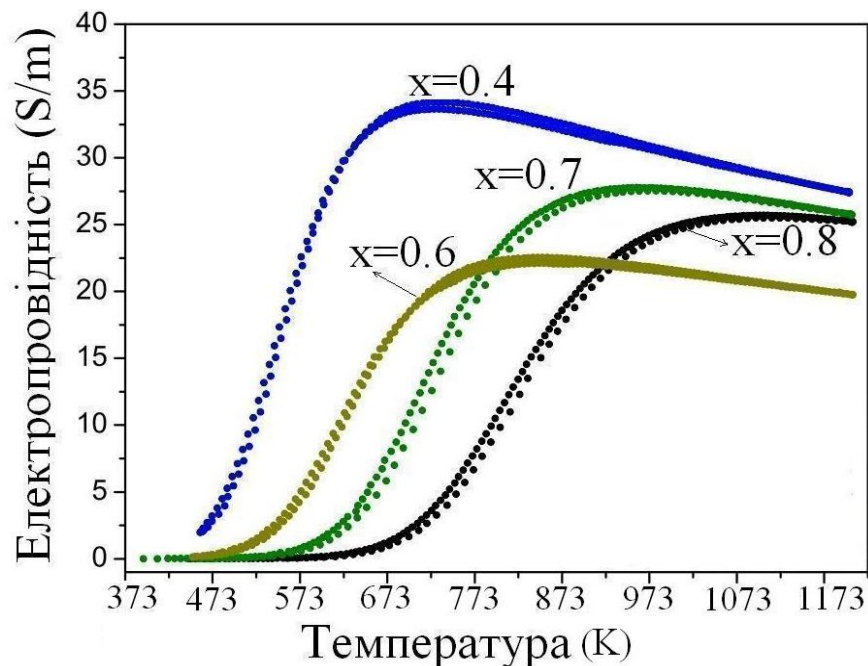


Рис. 4.11. Температурні залежності електропровідності для ТР $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

Як видно із рис. 4.11, збільшення вмісту заліза в твердому розчині $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ веде до зростання температури фазового переходу діелектрик-метал. Температури переходів метал-діелектрик, T_{IM} , встановлені за імпедансними вимірюваннями керамічних зразків $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, добре корелюють із температурами максимумів на кривих КТР змішаних кобальтитів-феритів празеодиму, приведених на рис. 4.6. Як можна побачити із рисунка 4.12, при заміщенні кобальту ферумом в ряду $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ спостерігається систематичне зростання температури максимумів на кривих КТР та температури переходу метал-діелектрик.

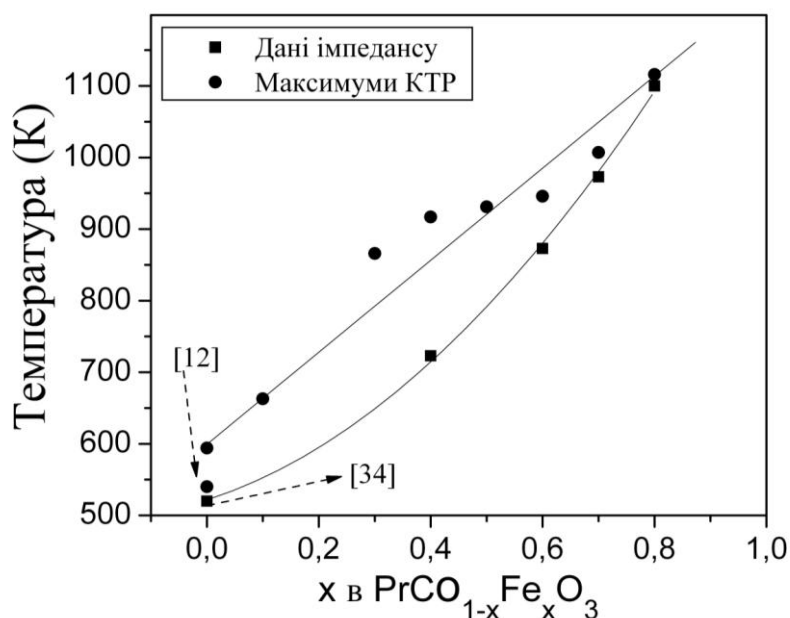


Рис. 4.12. Концентраційні залежності температур переходу метал-діелектрик та максимумів на кривих КТР для ТР $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Для порівняння приведені літературні дані для “чистого” кобальтиту PrCoO_3 .

Значення енергій активації провідності для змішаних кобальтитів-феритів празеодиму, виміряні в діапазоні температур 298–773 К, систематично зростають зі збільшенням вмісту заліза (рис. 4.13), що дуже добре узгоджується із літературними даними для чистих сполук PrCoO_3 та PrFeO_3 (табл. 4.3).

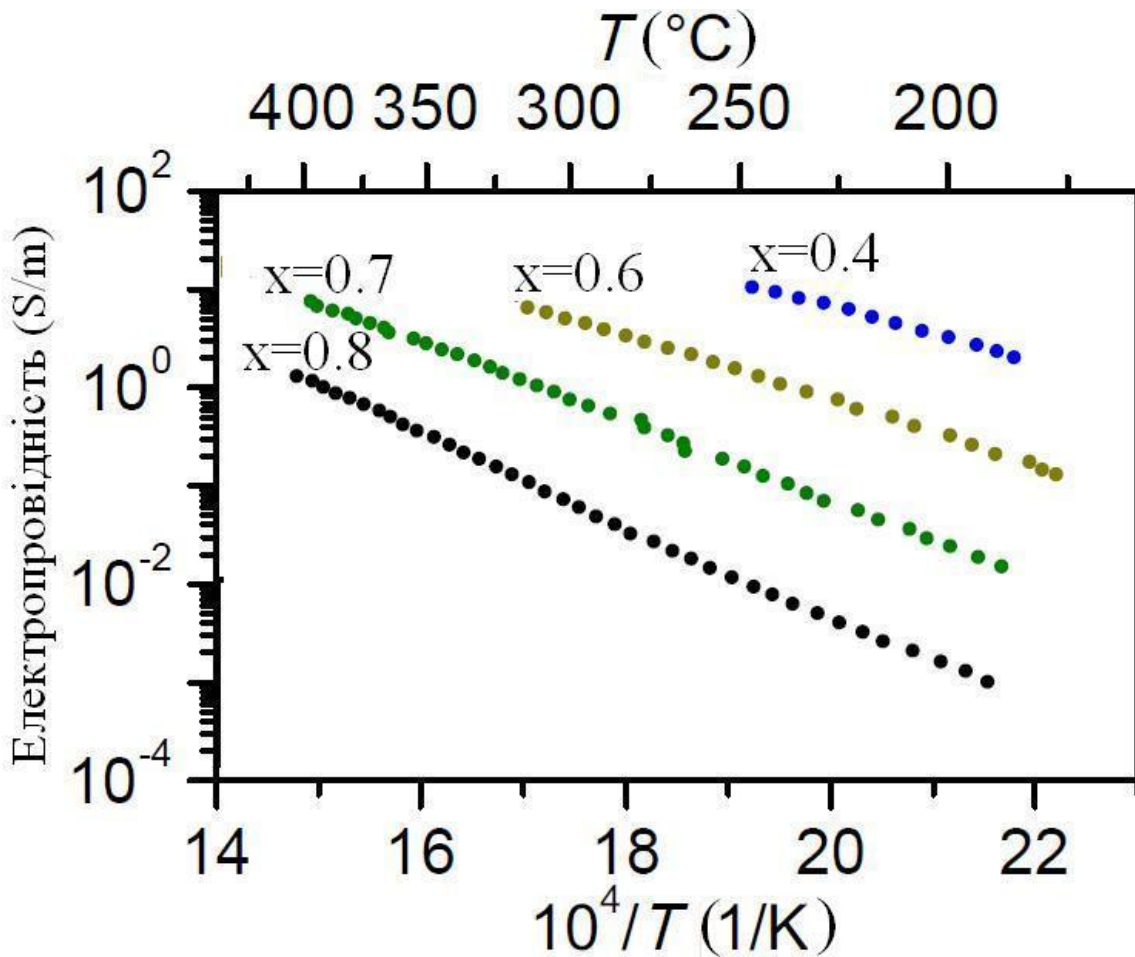


Рис. 4.13. Графіки Ареніуса для визначення енергії активації провідності деяких складів ТР $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

Таблиця 4.3

Значення енергій активації провідності $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Сполука	E_a , eV	Література
PrCoO_3	0,17	[151]
$\text{PrCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$	0,56	Дана робота
$\text{PrCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$	0,64	Дана робота
$\text{PrCo}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$	0,79	Дана робота
$\text{PrCo}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$	0,93	Дана робота
PrFeO_3	1,19	[56]

4.2 Система $\text{NdCoO}_3\text{--NdFeO}_3$

Високотемпературні структурні дослідження, проведені за допомогою порошкової дифракції синхротронного випромінювання, показали, що структура твердого розчину $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ залишається ромбічною у дослідженому діапазоні температур 298–1173 К. Жодних структурних фазових переходів не виявлено. Температурні залежності параметрів елементарних комірок $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ зображенні на рис. 4.14.

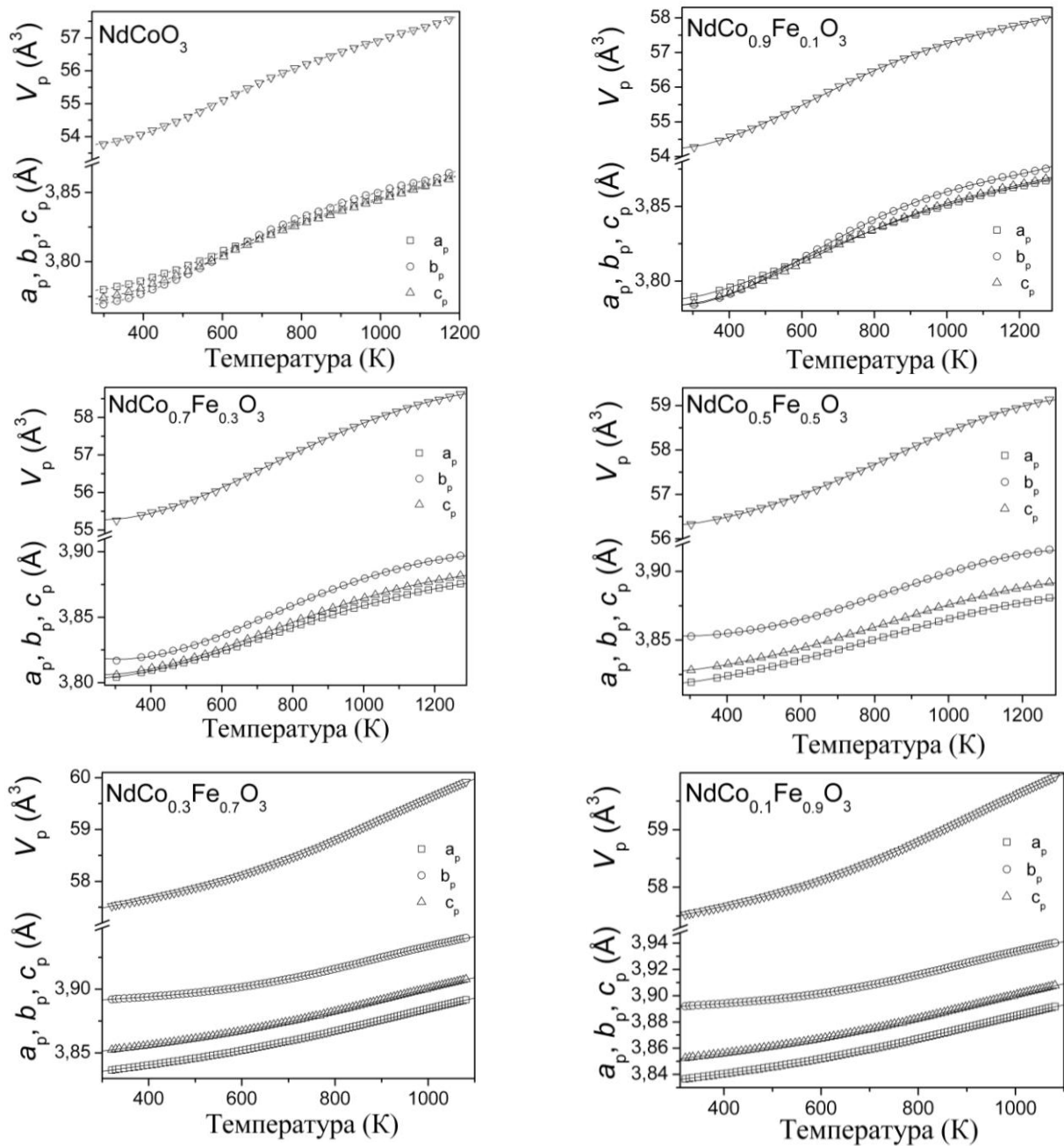


Рис. 4.14. Температурні залежності нормалізованих параметрів і об'ємів елементарних комірок для твердого розчину $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

Для сполуки NdCoO_3 та твердого розчину $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ притаманні аномалії термічного розширення, причому ці аномалії більше виражені у зразках з високим вмістом кобальту. Для зразків NdCoO_3 , $\text{NdCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ та $\text{NdCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ виявлено різне співвідношення параметрів елементарних комірок a , b та c в різних температурних інтервалах, а також їхній перетин при певних співвідношеннях Fe/Co , тобто їм притаманна псевдо-тетрагональна структура. Симетрія структури при цьому залишається ромбічною. У зразку $\text{NdCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ знайдено сильні аномалії в розширенні комірки, які спостерігаються при 780 К (рис. 4.14).

В табл. 4.4 приведені значення емпіричних коефіцієнтів поліному $Y_{a,b,c}(T) = A + B1 \times T + B2 \times T^2 + B3 \times T^3 + B4 \times T^4$, якими можна описати температурні залежності параметрів елементарної комірки NdCoO_3 та ТР $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ в діапазоні температур 298–1173 К.

Таблиця 4.4.

Значення емпіричних коефіцієнтів поліному, що описує температурні залежності параметрів елементарних комірок a , b , c твердого розчину $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ в діапазоні температур 298–1173 К.

Параметри, Å	$\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$						
		0	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9
a , Å	A	3,808(4)	3,801(1)	3,815(3)	3,813(1)	3,8(6)	3,8(6)
	B1	$-2,7(3) \times 10^{-4}$	$-1,5(1) \times 10^{-4}$	$-1,2(2) \times 10^{-4}$	$1,3(1) \times 10^{-6}$	$8,7(4) \times 10^{-5}$	$8,7(4) \times 10^{-5}$
	B2	$7,9(6) \times 10^{-7}$	$4,9(2) \times 10^{-7}$	$3,3(3) \times 10^{-7}$	$6,1(2) \times 10^{-8}$	$-1,4(9) \times 10^{-7}$	$-1,4(9) \times 10^{-7}$
	B3	$-6,9(6) \times 10^{-10}$	$-3,9(2) \times 10^{-10}$	$-2,2(3) \times 10^{-10}$	$1,2(2) \times 10^{-11}$	$2,1(8) \times 10^{-10}$	$2,1(8) \times 10^{-10}$
	B4	$2,1(2) \times 10^{-13}$	$1,1(6) \times 10^{-13}$	$4,5(9) \times 10^{-14}$	$-2,2(6) \times 10^{-14}$	$-8,1(3) \times 10^{-14}$	$-8,1(3) \times 10^{-14}$
b , Å	A	3,831(7)	3,828(4)	3,856(4)	3,865(3)	3,9(8)	3,9(8)
	B1	$-5,5(5) \times 10^{-4}$	$-3,9(3) \times 10^{-4}$	$-2,8(3) \times 10^{-4}$	$-8,4(2) \times 10^{-5}$	$1,3(5) \times 10^{-4}$	$1,3(5) \times 10^{-4}$
	B2	$1,4(1) \times 10^{-6}$	$1,1(5) \times 10^{-6}$	$6,4(6) \times 10^{-7}$	$1,5(4) \times 10^{-7}$	$-3,5(1) \times 10^{-7}$	$-3,5(1) \times 10^{-7}$
	B3	$-1,3(10) \times 10^{-9}$	$-8,6(5) \times 10^{-10}$	$-4,2(5) \times 10^{-10}$	$-1,5(3) \times 10^{-12}$	$4,7(1) \times 10^{-10}$	$4,7(1) \times 10^{-10}$
	B4	$3,9(3) \times 10^{-13}$	$2,4(1) \times 10^{-13}$	$9,1(2) \times 10^{-14}$	$-3,4(1) \times 10^{-14}$	$-1,9(4) \times 10^{-13}$	$-1,9(4) \times 10^{-13}$
c , Å	A	3,807(1)	3,807(2)	3,826(3)	3,826(2)	3,8(9)	3,8(9)
	B1	$-3,2(3) \times 10^{-4}$	$-2,3(2) \times 10^{-4}$	$-1,7(2) \times 10^{-4}$	$-1,7(1) \times 10^{-5}$	$1,1(6) \times 10^{-4}$	$1,1(5) \times 10^{-4}$
	B2	$9,5(7) \times 10^{-7}$	$6,7(3) \times 10^{-7}$	$4,4(4) \times 10^{-7}$	$7,9(3) \times 10^{-8}$	$-2,1(1) \times 10^{-7}$	$-2,1(1) \times 10^{-7}$
	B3	$-8,5(7) \times 10^{-10}$	$-5,4(3) \times 10^{-10}$	$-2,9(4) \times 10^{-10}$	$1,4(2) \times 10^{-11}$	$2,8(1) \times 10^{-10}$	$2,8(1) \times 10^{-10}$
	B4	$2,6(2) \times 10^{-13}$	$1,5(9) \times 10^{-13}$	$6,1(1) \times 10^{-14}$	$-2,7(7) \times 10^{-14}$	$-1,1(4) \times 10^{-13}$	$-1,1(4) \times 10^{-13}$

На основі експериментальних значень параметрів елементарних комірок ТР $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, визначених при різних температурах, були розраховані коефіцієнти термічного розширення в різних кристалографічних напрямках.

Температурні залежності коефіцієнтів термічного розширення зразків ТР $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ представлені на рис. 4.15.

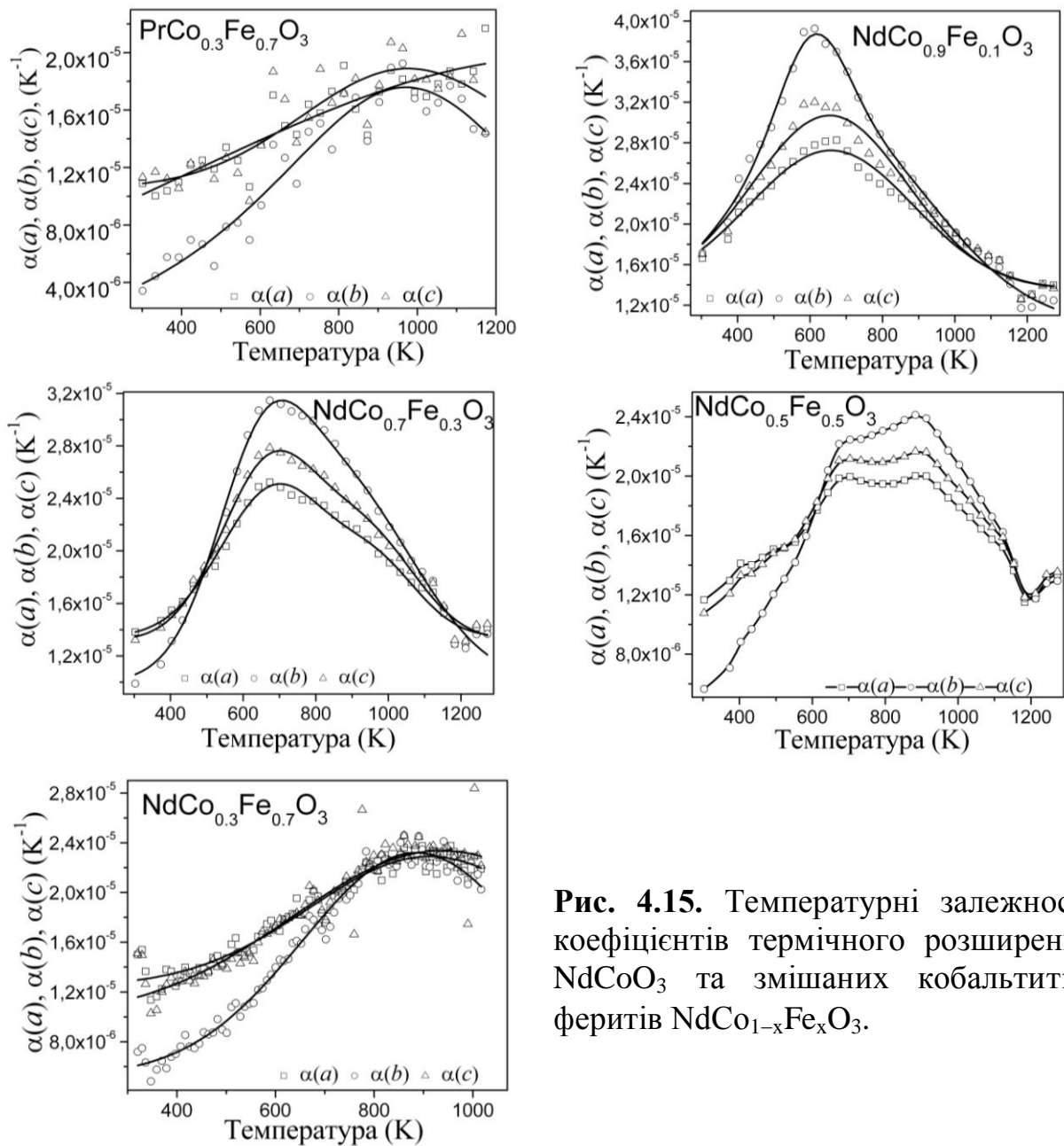


Рис. 4.15. Температурні залежності коефіцієнтів термічного розширення NdCoO_3 та змішаних кобальтитів-феритів $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

Середній лінійний коефіцієнт термічного розширення для зразків $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ у порівнянні з відповідними значеннями для NdCoO_3 та NdFeO_3 показаний на рис. 4.16. Для “чистого” NdCoO_3 спостерігаються характерний максимум при 630 К. При зменшенні вмісту кобальту в твердому розчині $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ максимум коефіцієнтів термічного розширення зміщується в бік високих температур. Це свідчить про те, що збудження іонів Co^{3+} в змішаних кобальтитах-феритах неодиму і їхній частковий перехід у вищий спіновий стан

починається при вищих температурах, порівняно із “чистим” NdCoO_3 , у якому відбуваються магнітні, спін-спінові та переходи метал-діелектрик при 337 К, 466 К та 635 К, відповідно [12]. Для NdFeO_3 притаманний спін-переорієнтаційний перехід між 100 і 200 К та перехід до антиферомагнітного стану при температурі Нееля 760 К [59, 60].

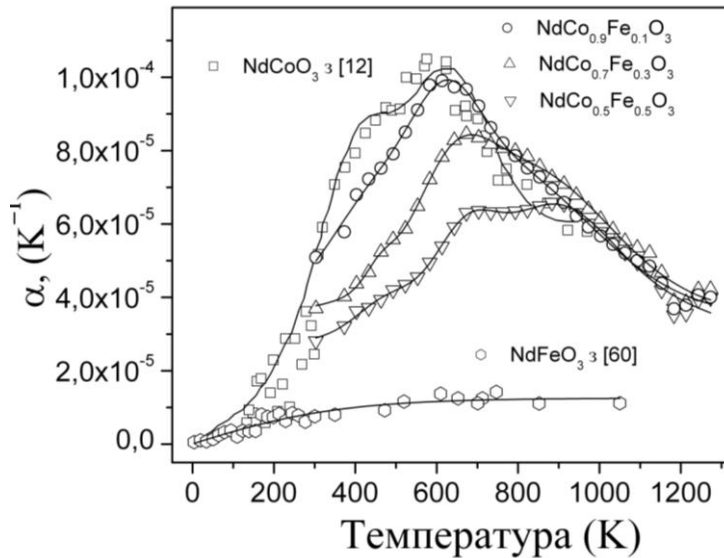


Рис. 4.16. Температурні залежності середніх лінійних коефіцієнтів термічного розширення ТР $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ у порівнянні із вихідними сполуками NdCoO_3 та NdFeO_3 .

Крім суттєвих аномалій у термічному розширенні ТР $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, виражені аномалії спостерігаються також в деяких довжинах зв'язків (та параметрах зміщення атомів рис. 4.17), що очевидно пояснюється зміною конфігурації катіонів Co^{3+} в октаедричних позиціях внаслідок їхнього часткового переходу із низько-спінового до вищих спінових станів.

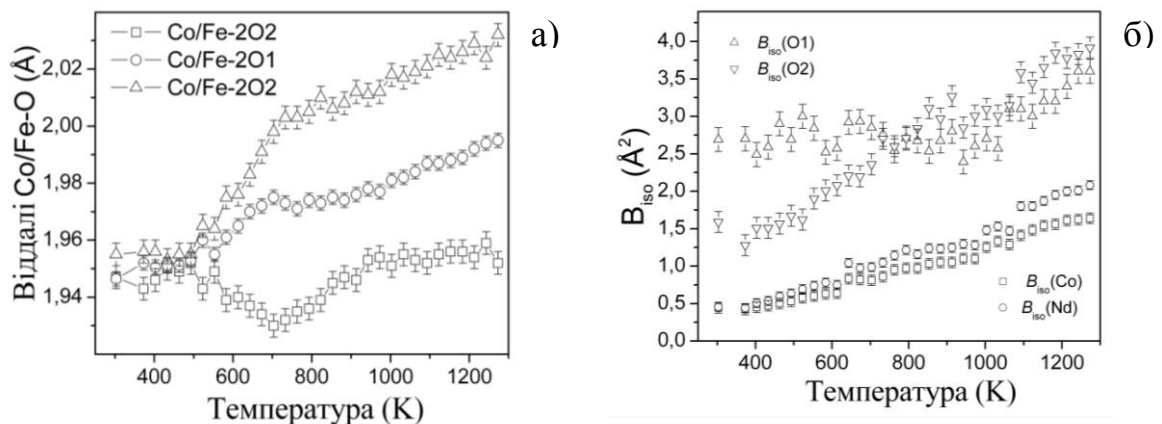


Рис. 4.17. Температурні залежності довжин зв'язків $M-O$ (а) і параметрів зміщення атомів (б) у структурі $\text{NdCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$.

4.3 Система $\text{SmCoO}_3\text{--SmFeO}_3$

Термічна поведінка змішаних кобальтитів-феритів самарію в діапазоні температур 298–1173 К була досліджена методом *in situ* високотемпературної порошкової дифракції високого розділення. Дослідження були проведені на променевій лінії BM1A Європейського центру синхротронного випромінювання *ESRF*. Встановлено, що структура ТР $\text{SmCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ залишається ромбічною у всьому дослідженому температурному інтервалі. Жодних структурних фазових переходів не виявлено. У всіх досліджених зразках знайдені аномалії термічного розширення, які особливо чітко виражені для зразків із більшим вмістом кобальту (рис. 4.18).

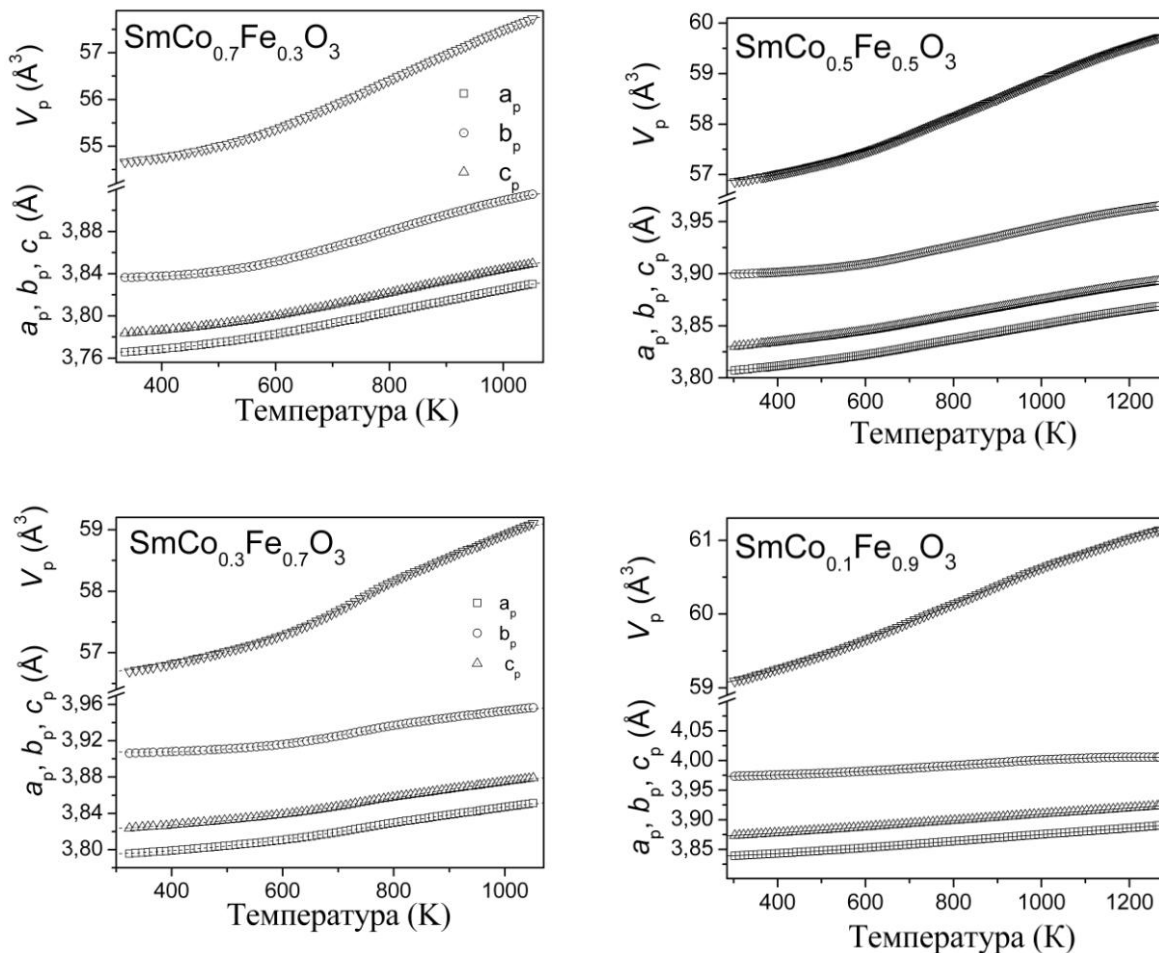


Рис. 4.18. Температурні залежності нормалізованих параметрів і об'ємів елементарних комірок для зразків ТР $\text{SmCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

Спостережувані відхилення параметрів елементарних комірок для серії зразків $\text{SmCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ стають менш вираженими зі зменшенням вмісту кобальту,

але вони явно виявляється, навіть, для зразка з найбільшим вмістом заліза – $\text{SmCo}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3$ (рис. 4.18). Максимальне відхилення від «нормальної» залежності виявлено у «чистому» кобальтиті SmCoO_3 , тоді як для фериту самарію суттєвих відхилень в температурній залежності параметрів елементарної комірки не спостерігається (рис. 4.19). Нещодавні прецизійні структурні дослідження фериту самарію SmFeO_3 в діапазоні температур 300–1173 К [65] виявили лише незначні аномалії в термічному розширенні в напрямку b , що проявляються в зміні нахилу відповідної кривої біля температури Нееля ($T_N = 670$ К) [65].

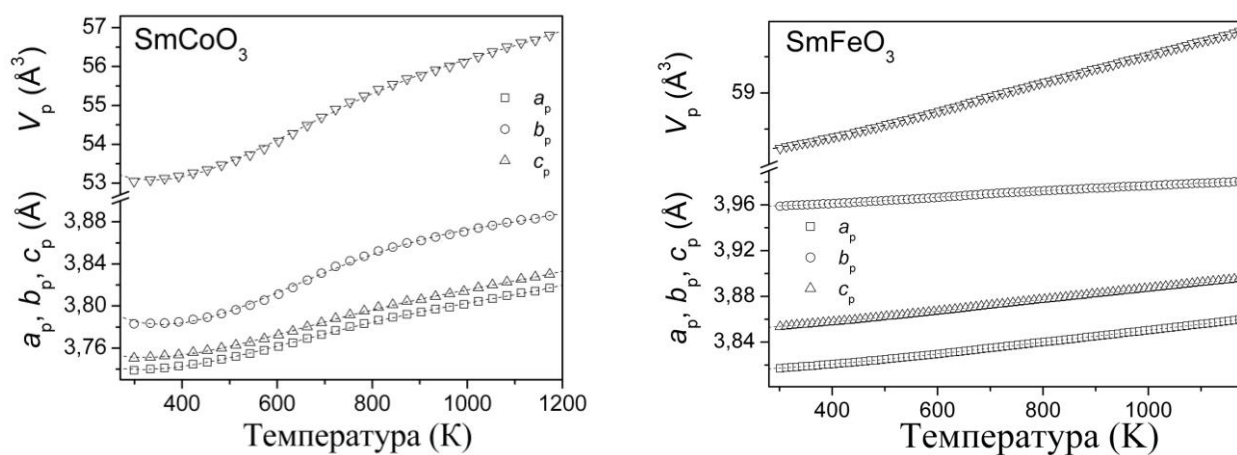


Рис. 4.19. Температурні залежності нормалізованих параметрів і об'ємів елементарних комірок SmCoO_3 та SmFeO_3 [65].

Температурні залежності параметрів елементарних комірок a , b та c змішаних кобальтитів-феритів самарію $\text{SmCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, а також вихідних сполук SmCoO_3 та SmFeO_3 , можуть бути описані поліномом $Y_{a,b,c}(T) = A + B_1 \times T + B_2 \times T^2 + B_3 \times T^3 + B_4 \times T^4$. Відповідні емпіричні коефіцієнти для різних зразків приведені в табл. 4.5.

Таблиця 4.5.

Значення емпіричних коефіцієнтів поліному, що описує температурні залежності параметрів елементарних комірок a , b , c твердого розчину $\text{SmCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ в діапазоні температур 298–1173 К.

Параметри, Å	$\text{SmCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$						
		0	0,3	0,5	0,7	0,9	1
a , Å	A	3,801(4)	3,779(2)	3,781(2)	3,792(5)	3,81(1)	3,82(7)
	B1	$-4,7(5)\times 10^{-4}$	$-1,2(1)\times 10^{-4}$	$-2,4(9)\times 10^{-5}$	$8,5(3)\times 10^{-6}$	$-3,9(1)\times 10^{-5}$	$-3,1(5)\times 10^{-5}$
	B2	$1,2(1)\times 10^{-6}$	$2,9(3)\times 10^{-7}$	$9,02(2)\times 10^{-8}$	$-4,2(8)\times 10^{-8}$	$1,7(2)\times 10^{-7}$	$1,4(1)\times 10^{-7}$
	B3	$-9,7(1)\times 10^{-10}$	$-1,3(3)\times 10^{-10}$	$2,4(2)\times 10^{-11}$	$2,02(8)\times 10^{-10}$	$-1,2(2)\times 10^{-10}$	$-1,1(9)\times 10^{-9}$
	B4	$2,9(4)\times 10^{-13}$	$8,1(1)\times 10^{-15}$	$-3,4(7)\times 10^{-14}$	$-1,1(3)\times 10^{-13}$	$3,5(9)\times 10^{-14}$	$3,1(3)\times 10^{-14}$
b , Å	A	3,95(2)	3,864(4)	3,882(3)	3,916(9)	3,93(1)	3,96(1)
	B1	-0,001(1)	$-1,3(3)\times 10^{-4}$	$-2,6(1)\times 10^{-5}$	$-1,9(6)\times 10^{-5}$	$8,7(9)\times 10^{-5}$	$-4,9(7)\times 10^{-5}$
	B2	$2,7(2)\times 10^{-6}$	$6,6(6)\times 10^{-8}$	$-8,5(3)\times 10^{-8}$	$-1,4(1)\times 10^{-7}$	$-2,6(2)\times 10^{-7}$	$1,6(2)\times 10^{-7}$
	B3	$-2,2(2)\times 10^{-9}$	$3,3(6)\times 10^{-10}$	$3,5(3)\times 10^{-10}$	$4,3(1)\times 10^{-10}$	$4,2(2)\times 10^{-10}$	$-1,4(2)\times 10^{-10}$
	B4	$6,5(8)\times 10^{-13}$	$-2,2(2)\times 10^{-13}$	$-1,9(1)\times 10^{-13}$	$-2,4(5)\times 10^{-13}$	$-1,9(8)\times 10^{-13}$	$4,2(5)\times 10^{-14}$
c , Å	A	3,819(9)	3,791(2)	3,794(1)	3,815(5)	3,84(1)	3,85(9)
	B1	$-5,1(6)\times 10^{-4}$	$-6,9(1)\times 10^{-5}$	$1,4(8)\times 10^{-5}$	$4,6(4)\times 10^{-5}$	$2,5(7)\times 10^{-6}$	$-1,9(6)\times 10^{-5}$
	B2	$1,2(1)\times 10^{-6}$	$1,3(3)\times 10^{-7}$	$-1,8(2)\times 10^{-8}$	$-1,3(8)\times 10^{-7}$	$8,6(2)\times 10^{-8}$	$1,3(1)\times 10^{-7}$
	B3	$-1,1(1)\times 10^{-9}$	$5,9(3)\times 10^{-11}$	$1,4(2)\times 10^{-10}$	$2,9(8)\times 10^{-10}$	$-4,5(2)\times 10^{-11}$	$-1,1(1)\times 10^{-10}$
	B4	$2,9(4)\times 10^{-13}$	$-6,5(1)\times 10^{-14}$	$-7,9(7)\times 10^{-14}$	$-1,5(3)\times 10^{-13}$	$7,9(6)\times 10^{-15}$	$3,1(4)\times 10^{-14}$

Аномалії термічного розширення кристалічної ґратки SmCoO_3 та змішаних кобальтитів-феритів самарію $\text{SmCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ проявляються в значному збільшенні коефіцієнтів термічного розширення при підвищених температурах, а також в чітко виражених максимумах на кривих ТКР, амплітуда, положення та структура яких сильно залежить від складу зразка (рис. 4.20, 4.21). Для “чистого” кобальтиту самарію коефіцієнти термічного розширення зростають зі збільшенням температури, а досягнувши максимуму при 605 К, починають зменшуватися (рис. 4.20). Така аномальна поведінка термічного розширення SmCoO_3 пояснюється спіновими, магнітними та переходами метал-діелектрик, що відбуваються в ньому при 605 К, 493 К і 693 К, відповідно [12]. Коефіцієнти термічного розширення ТР $\text{SmCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, як і для SmCoO_3 , також зростають зі збільшенням температури, проте приріст КТР є значно меншим, а відповідні максимуму спостерігається при вищих температурах. Така термічна поведінка зразків $\text{SmCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ свідчить про те, що збудження іонів Co^{3+} в змішаних кобальтитах-феритах самарію і їхній частковий перехід у вищий спіновий стан починається при вищих температурах, порівняно із “чистим” SmCoO_3 . У

випадку фериту самарію SmFeO_3 (рис. 4.20) додаткового приросту КТР не спостерігається, а значення коефіцієнтів термічного розширення практично не змінюються із температурою.

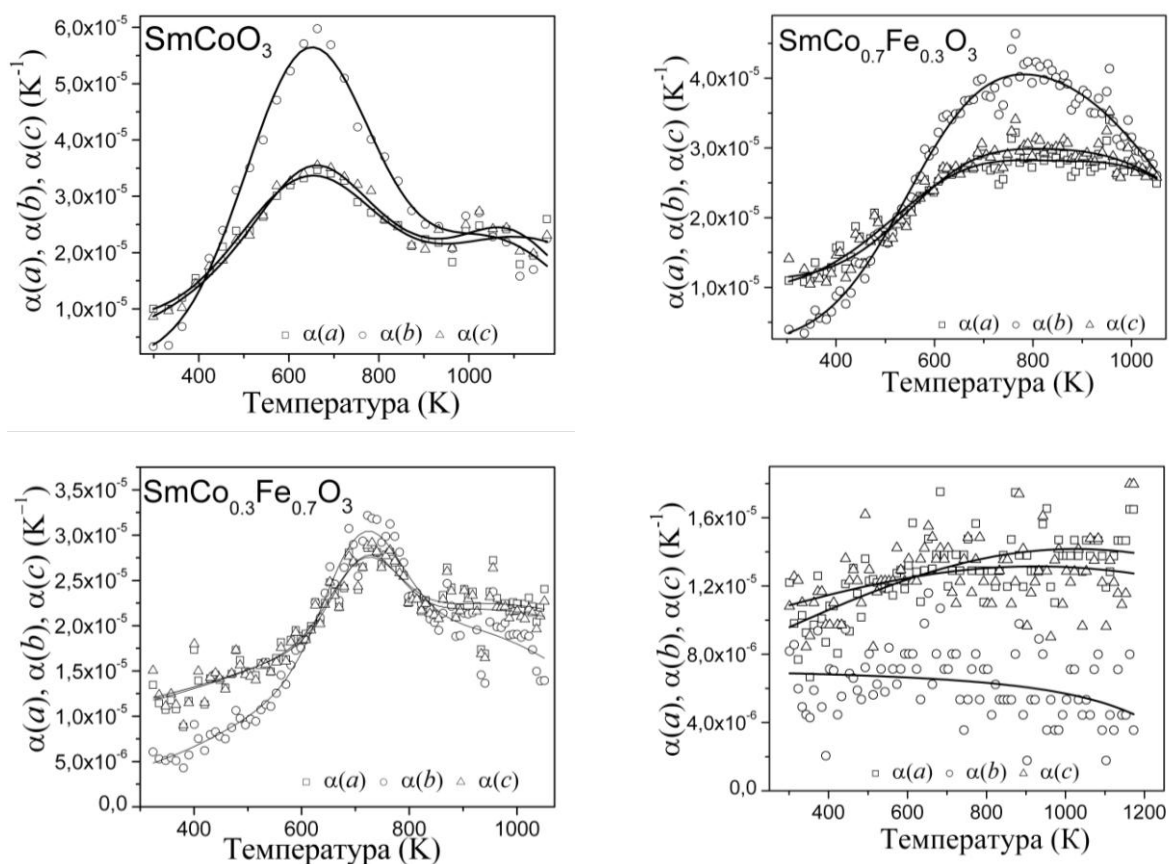


Рис. 4.20. Температурні залежності коефіцієнтів термічного розширення твердого розчину $\text{SmCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ у порівнянні із SmCoO_3 та SmFeO_3 .

Температурні залежності середніх лінійних коефіцієнтів термічного розширення для SmCoO_3 , SmFeO_3 та деяких складів твердого розчину зображенні на рис. 4.21. При низьких температурах термічна поведінка змішаних кобальтитів феритів близька до SmFeO_3 . Проте, при ~ 450 К спостерігається істотне збільшення середніх лінійних коефіцієнтів теплового розширення, і при високих температурах їх значення стають близькі до відповідних для “чистого” SmCoO_3 (рис. 4.21), що пояснюється частковим переходом іонів Co^{3+} із низько-спінового стану до вищих спінових станів, який змішаних кобальтитах-феритах починається при більш високих температурах у порівнянні з SmCoO_3 .

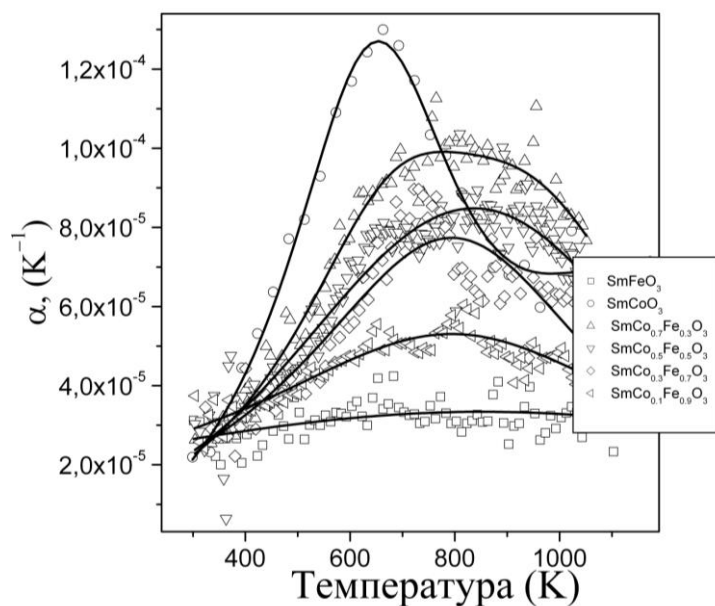


Рис.4.21. Температурні залежності середніх лінійних коефіцієнтів термічного розширення для SmCoO_3 , SmFeO_3 та ТР $\text{SmCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

Перехід іонів Co^{3+} до вищих спінових станів супроводжується збільшенням його іонного радіусу ($r_{\text{LS}} = 0,545 \text{ \AA}$, $r_{\text{IS}} = 0,560 \text{ \AA}$, $r_{\text{HS}} = 0,610 \text{ \AA}$), що проявляється у додатковому прирості об'єму елементарної комірки, який систематично зростає зі збільшенням вмісту кобальту в $\text{SmCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ і є максимальним для SmCoO_3 (рис. 4.22). На відміну від них, у фериті самарію SmFeO_3 такого приросту об'єму не спостерігається.

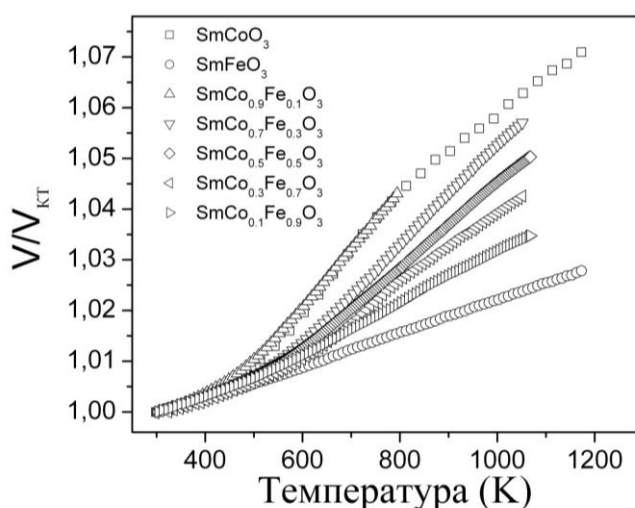


Рис. 4.22. Температурні залежності нормалізованих об'ємів елементарних комірок ТР $\text{SmCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0-0,9$; 1) у порівнянні із SmCoO_3 та SmFeO_3 . Відповідні значення приведені до кімнатної температури.

Детальний кристалографічний аналіз інших структурних параметрів, таких як довжин зв'язків, кутів нахилу октаедрів, а також параметрів зміщення атомів, виявив додаткові структурні аномалії у зразку $\text{SmCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ (рис. 4.23).

Зокрема, характерна деформація зв'язків в октаедрах Co/FeO_6 при ~ 450 К та $720\text{--}730$ К, а також відповідні максимуми на кривих параметрів зміщення атомів (рис. 4.23) вказують на деформацію типу Яна-Теллера, пов'язану із переходами іонів кобальту Co^{3+} . Очевидно, складний взаємний вплив електронних і магнітних фазових переходів та фононів кристалічної ґратки в системах змішаних кобальтитів–феритів РЗЕ призводить до виключно складної картини фазових діаграм.

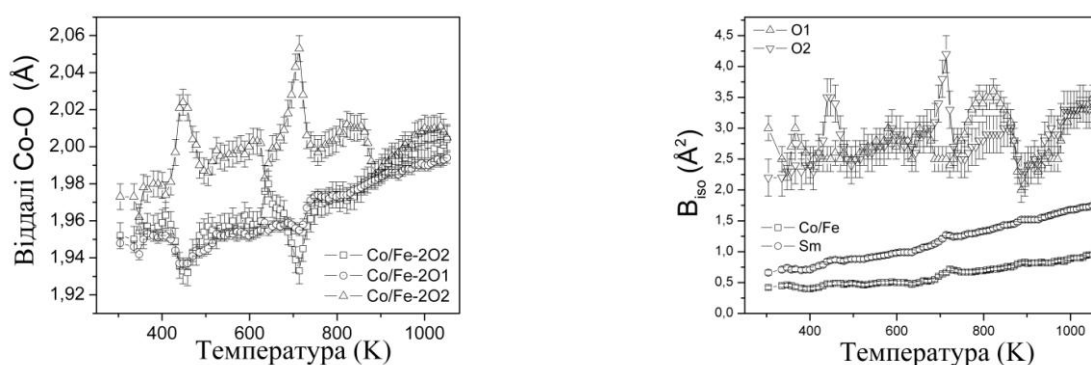


Рис. 4.23. Температурні залежності довжин зв'язків Co/Fe-O (а) і параметрів зміщення атомів (б) у структурі $\text{SmCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$.

4.4. Система $\text{EuCoO}_3\text{--EuFeO}_3$

Проведені нами дослідження термічної поведінки сполуки EuCoO_3 показало, що її структура залишається ромбічною у всьому дослідженому температурному інтервалі $298\text{--}1173$ К, що добре узгоджується із літературними даними [4, 39, 45, 152]. Як приклад, на рис. 4.24 приведені графічні результати уточнення кристалічної структури EuCoO_3 при 1173 К за даними синхротронної порошкової дифракції високого розділення. Експериментальні значення параметрів елементарної комірки EuCoO_3 в діапазоні температур від $299\text{--}1173$ К, а також інших структурних параметрів, отримані методом *in situ* високотемпературної порошкової дифракції високого розділення з використанням синхротронного випромінювання, представленні в табл. 4.6.

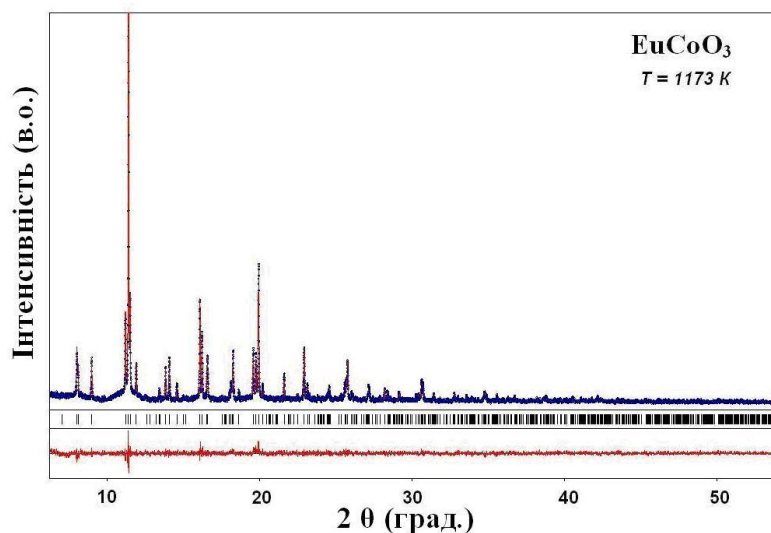


Рис. 4.24. Графічні результати уточнення структури EuCoO_3 при температурі 1173 К повнопрофільним методом Рітвельда в просторовій групі $Pbnm$. Приведені експериментальна (сині точки) та розрахована дифрактограми (червоні), різницевий профіль, а також положення дифракційних максимумів.

Таблиця 4.6

Параметри елементарних комірок, координати та ізотропні параметри зміщення атомів у сполуці EuCoO_3 при високих температурах

Атоми	Параметри, Å	$Pbnm$					
		423 К	573 К	723 К	813 К	993 К	1173 К
	a (Å)	5,2626(3)	5,2802(2)	5,3077(2)	5,3232(2)	5,3481(3)	5,3693(3)
	b (Å)	5,3770(2)	5,3972(2)	5,4409(2)	5,4637(2)	5,4938(3)	5,5152(3)
	c (Å)	7,4854(3)	7,5059(3)	7,5410(3)	7,5622(3)	7,5977(4)	7,6288(3)
	B_{iso} (Å ²)	1,01(2)	1,18(2)	1,35(2)	1,43(2)	1,60(3)	1,88(3)
Eu, 4c	x	-0,0100(4)	-0,0081(5)	-0,0080(5)	-0,0107(4)	-0,0102(5)	-0,0094(5)
	y	0,0519(2)	0,0507(2)	0,0508(2)	0,0513(3)	0,0515(3)	0,0507(3)
	z	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
	B_{iso} (Å ²)	1,01(2)	1,18(2)	1,35(2)	1,43(2)	1,60(3)	1,88(3)
Fe/Co, 4b	x	0	0	0	0	0	0
	y	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
	z	0	0	0	0	0	0
	B_{iso} (Å ²)	0,70(4)	0,87(5)	1,01(5)	0,98(5)	1,09(6)	1,13(6)
O1, 4c	x	0,087(3)	0,085(4)	0,088(3)	0,082(4)	0,078(4)	0,088(4)
	y	0,485(3)	0,482(3)	0,488(3)	0,493(3)	0,488(3)	0,491(3)
	z	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
	B_{iso} (Å ²)	1,0(4)	1,4(4)	1,1(4)	2,2(5)	1,2(4)	1,9(5)
O2, 8d	x	-0,297(2)	-0,297(3)	-0,300(3)	-0,296(2)	-0,300(3)	-0,298(2)
	y	0,289(2)	0,290(3)	0,289(2)	0,291(2)	0,286(3)	0,293(2)
	z	0,037(2)	0,039(2)	0,040(2)	0,041(2)	0,039(2)	0,044(2)
	B_{iso} (Å ²)	0,6(2)	1,1(3)	0,5(2)	0,1(2)	0,5(3)	0,1(2)
R_I		0,0592	0,0949	0,0559	0,0662	0,0717	0,0736
R_P		0,1899	0,1957	0,1950	0,2023	0,2137	0,2150

Аналіз температурних залежностей параметрів елементарної комірки виявив сильні аномалії в термічному розширенні в діапазоні температур

580–800 К. Ці аномалії відображаються в сигмоїдальній залежності параметрів елементарної комірки (рис. 4.25), а також в наявності чітких максимумів на кривих лінійних коефіцієнтів термічного розширення (рис. 4.26).

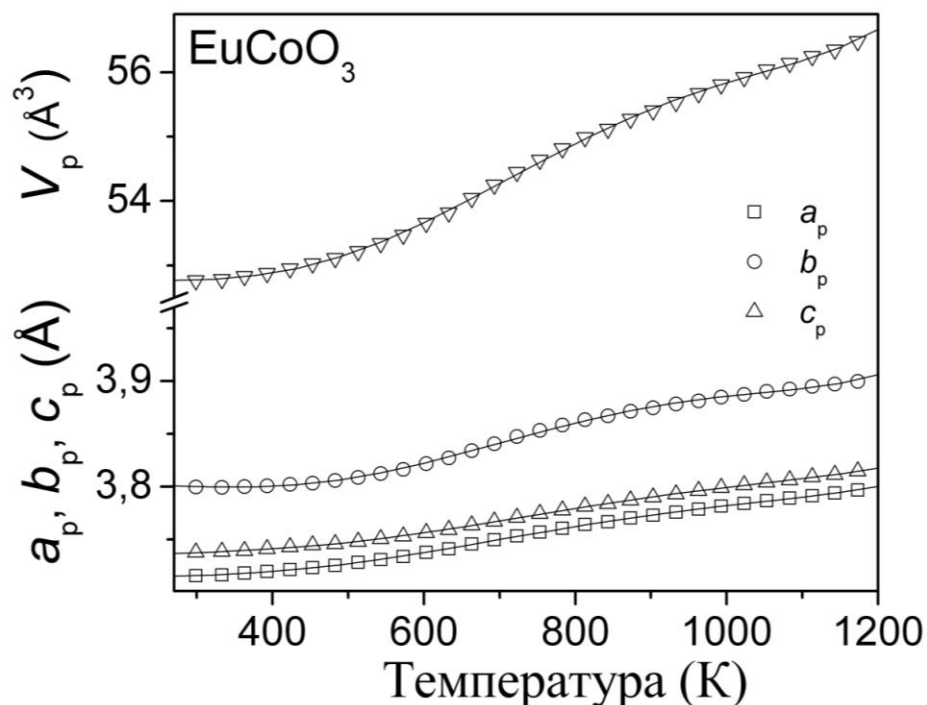


Рис. 4.25. Температурні залежності нормалізованих параметрів і об'ємів елементарних комірок для EuCoO_3 . Відповідні залежності описуються наступними емпіричними функціями:

$$a_p(T) = 3,71(2) + 1,3(1) \times 10^{-4} T - 7,2(4) \times 10^{-7} T^2 + 1,7(6) \times 10^{-9} T^3 - 1,6(4) \times 10^{-12} T^4 + 4,9(1) \times 10^{-16} T^5;$$

$$b_p(T) = 3,76(3) + 6,3(3) \times 10^{-4} T - 3,1(9) \times 10^{-6} T^2 + 6,1(1) \times 10^{-9} T^3 - 5,1(10) \times 10^{-12} T^4 + 1,5(3) \times 10^{-15} T^5;$$

$$c_p(T) = 3,71(1) + 6,1(1) \times 10^{-4} T - 1,2(4) \times 10^{-6} T^2 + 2,4(5) \times 10^{-9} T^3 - 1,9(4) \times 10^{-12} T^4 + 5,6(10) \times 10^{-16} T^5.$$

Аномальна поведінка термічного розширення EuCoO_3 , подібно до всіх інших сполук $R\text{CoO}_3$, пояснюється збудженням іонів Co^{3+} при переході з низько-спінового до вищих спінових станів, а також переходами метал-діелектрик, які в них відбуваються при високих температурах. Зокрема, вимірювання питомої теплоємності перовскитів $R\text{CoO}_3$ ($R = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ і Ho), проведені авторами [153], виявили чіткі максимуми в діапазоні температур від 450 до 780 К внаслідок електронних переходів в цих сполуках, що супроводжуються великим збільшенням ентропії.

Дослідження структури, електричного опору, магнітної сприйнятливості і термічного розширення EuCoO_3 , проведені авторами [39, 45], виявили початок

температурно-індукованого спінового переходу при 400 К і переходу метал-діелектрик при 600 К. Згідно із даними роботи [34], EuCoO_3 переходить від стану немагнітного діелектрика в парамагнітний діелектричний стан при ~ 400 К і від діелектричного до металічного стану при 682 К.

На рис. 4.26 приведені температурні залежності лінійних КТР EuCoO_3 в напрямках a , b , c в діапазоні температур 298–1173 К, отримані нами шляхом диференціювання відповідних експериментальних значень параметрів елементарної комірки, а також середнього лінійного КТР. Температурні залежності КТР, отримані нами, дуже добре узгоджуються із даними авторів [45], отриманими методом високотемпературної нейтронної дифракції (рис. 4.26 в). На кривих КТР спостерігаються чіткий максимум біля 680 К, що відповідає температурі переходу метал-діелектрик в EuCoO_3 .

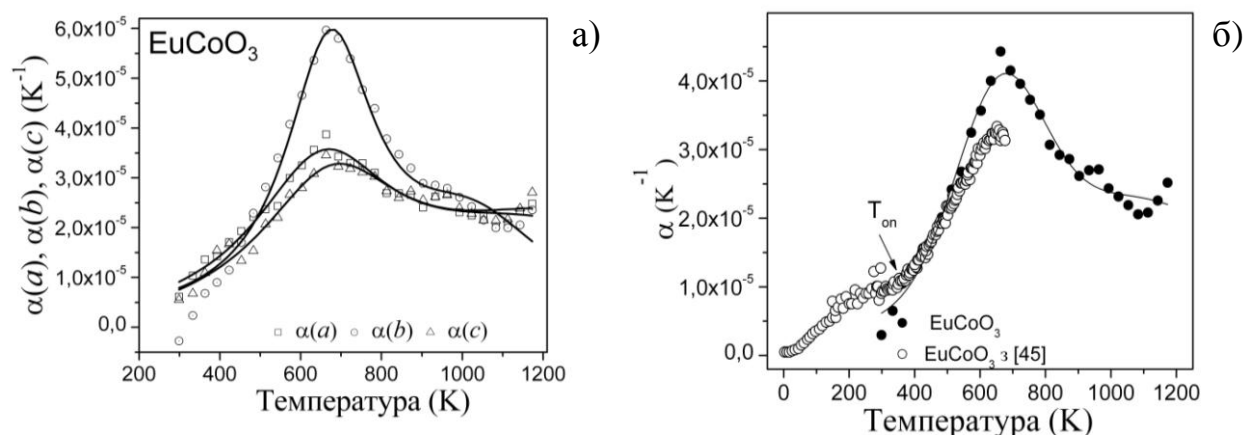


Рис. 4.26. Температурні залежності лінійних коефіцієнтів термічного розширення (а) і середнього лінійного КТР (б) для EuCoO_3 . Значення середніх КТР для EuCoO_3 (відкриті символи) взяті з [45]. Початкова температура спінового переходу T_{on} позначена стрілкою.

4.3. Системи GdCoO_3 – GdFeO_3 та TbCoO_3 – TbFeO_3

Дослідження термічної поведінки змішаних кобальтитів-феритів $R\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ та $R\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ ($R = \text{Gd}, \text{Tb}$) та “чистих” сполук $R\text{CoO}_3$ в діапазоні температур 303–1268 К показали, що у всіх досліджених зразках виявлені аномалії термічного розширення (рис. 4.27), які, як і у попередніх випадках, пов’язані зі переходами іонів Co^{3+} із низько-спінового стану до вищих спінових

станів. Зокрема, аналіз температурних залежностей параметрів і об'ємів елементарних комірок показує, що для сполук GdCoO_3 та TbCoO_3 спостерігається характерна зміна нахилу відповідних кривих в діапазоні температур 600–900 К (рис. 4.27).

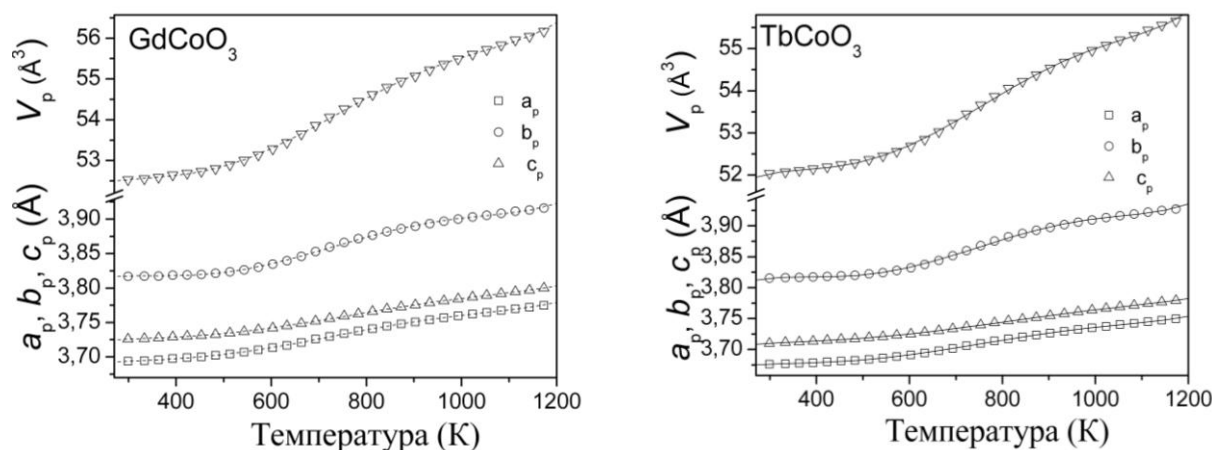


Рис. 4.27. Температурні залежності нормалізованих параметрів і об'ємів елементарних комірок GdCoO_3 та TbCoO_3 . Параметри ромбічної елементарної комірки приведені до перовскитної псевдо-комірки відповідно до співвідношень: $a_p = a_o / \sqrt{2}$, $b_p = b_o / \sqrt{2}$, $c_p = c_o / 2$, $V_p = V_o / 4$.

Для твердих розчинів $\text{GdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ та $\text{TbCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ також притаманні аномалії термічного розширення, причому ці аномалії більше виражені у зразках із високим вмістом кобальту. На рис. 4.28 приведені температурні залежності параметрів та об'ємів елементарних комірок зразків $\text{TRCo}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ та $\text{RCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ ($R = \text{Gd}, \text{Tb}$).

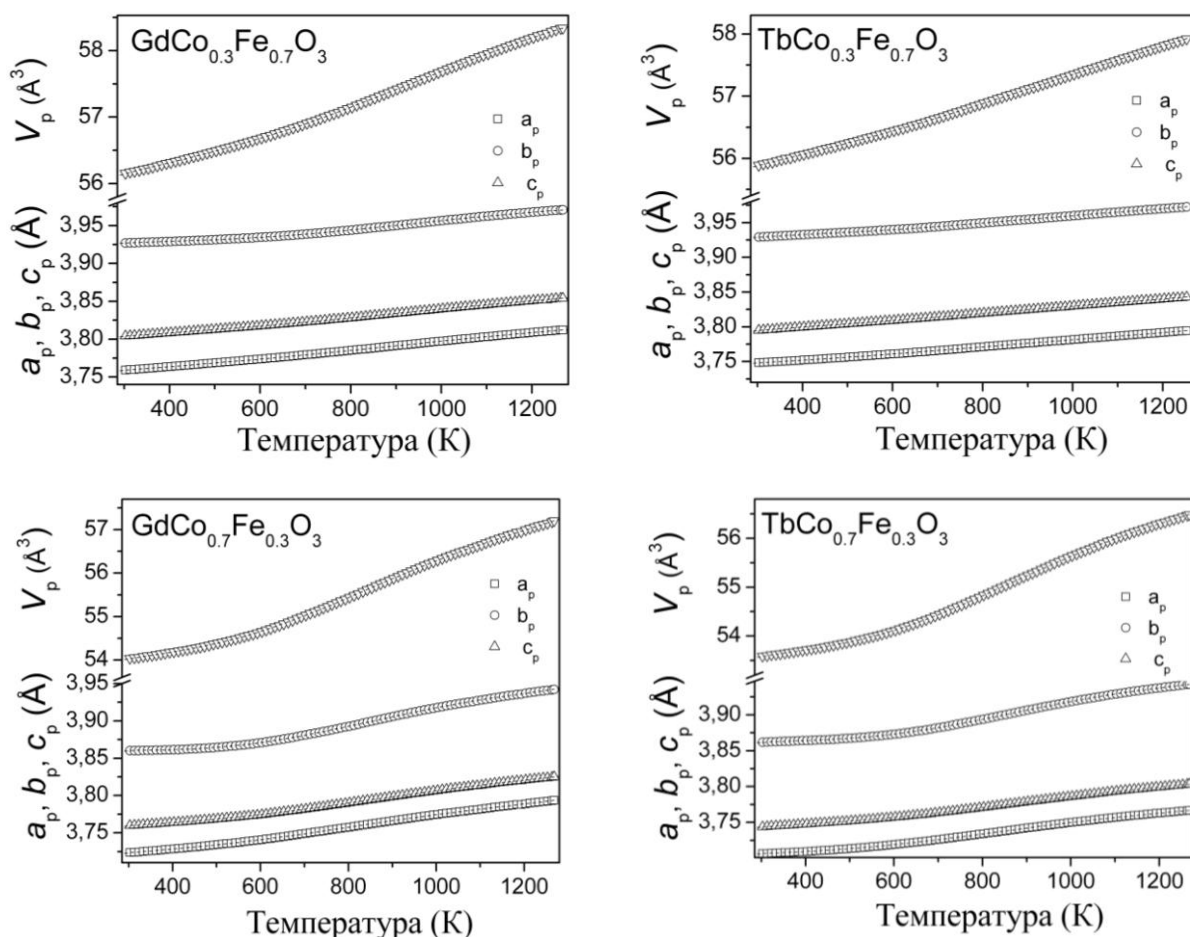


Рис. 4.28. Температурні залежності нормалізованих параметрів і об'ємів елементарних комірок для $R\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ та $R\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ ($R = \text{Gd}, \text{Tb}$).

Емпіричні коефіцієнти температурних залежностей параметрів елементарних комірок кобальтитів гадолінію та тербію, а також твердих розчинів $\text{GdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ та $\text{TbCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, що описуються поліномом $Y_{a,b,c}(T) = A + B1 \times T + B2 \times T^2 + B3 \times T^3 + B4 \times T^4 + B5 \times T^5$, приведені у табл. 4.7.

На Рис. рис. 4.29 приведені температурні залежності коефіцієнтів термічного розширення для “чистих” GdCoO_3 та TbCoO_3 , які зростають зі збільшенням температури, а досягнувши максимуму при 700 К, починають зменшуватися. Така аномальна поведінка термічного розширення пояснюється магнітними, спіновими переходами та переходами метал-діелектрик, які для GdCoO_3 відбуваються при 619 К, 717 К і 740, відповідно [12].

Таблиця 4.7.

Значення емпіричних коефіцієнтів поліному, що описує температурні залежності параметрів елементарних комірок a , b , c твердих розчинів $\text{GdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ та $\text{TbCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ в діапазоні температур 298–1173 К.

Параметри, Å	$\text{GdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$			$\text{TbCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$			
	0 (GdCoO_3)	0,3	0,7	0 (TbCoO_3)	0,3	0,7	
a , Å	A	3,64(2)	3,696(2)	3,7(9)	3,61(2)	3,691(1)	3,736(2)
	B1	$5,3(1)\times 10^{-4}$	$1,8(2)\times 10^{-4}$	$1,1(7)\times 10^{-4}$	$6,9(1)\times 10^{-4}$	$1,3(8)\times 10^{-4}$	$5,6(1)\times 10^{-5}$
	B2	$-2,1(4)\times 10^{-6}$	$-5,3(4)\times 10^{-7}$	$-1,9(2)\times 10^{-7}$	$-2,6(4)\times 10^{-6}$	$-4,3(2)\times 10^{-7}$	$-9,3(4)\times 10^{-8}$
	B3	$3,7(6)\times 10^{-9}$	$9,1(6)\times 10^{-10}$	$2,8(3)\times 10^{-10}$	$4,4(6)\times 10^{-9}$	$7,9(3)\times 10^{-10}$	$1,9(5)\times 10^{-10}$
	B4	$-2,9(4)\times 10^{-12}$	$-6,6(4)\times 10^{-13}$	$-1,7(2)\times 10^{-13}$	$-3,3(4)\times 10^{-12}$	$-5,7(2)\times 10^{-13}$	$-1,4(3)\times 10^{-13}$
	B5	$8,4(1)\times 10^{-16}$	$1,7(1)\times 10^{-16}$	$3,8(5)\times 10^{-17}$	$9,2(1)\times 10^{-16}$	$1,4(5)\times 10^{-16}$	$3,8(8)\times 10^{-17}$
b , Å	A	3,68(4)	3,817(3)	3,905(1)	3,54(4)	3,796(2)	3,903(2)
	B1	0,001(3)	$4,1(2)\times 10^{-4}$	$1,6(1)\times 10^{-4}$	0,002(4)	$5,6(1)\times 10^{-4}$	$1,7(1)\times 10^{-4}$
	B2	$-5,4(9)\times 10^{-6}$	$-1,5(6)\times 10^{-6}$	$-4,6(3)\times 10^{-7}$	$-9,2(1)\times 10^{-6}$	$-1,8(1)\times 10^{-6}$	$-4,3(4)\times 10^{-7}$
	B3	$9,5(1)\times 10^{-9}$	$2,5(9)\times 10^{-9}$	$6,7(4)\times 10^{-10}$	$1,5(2)\times 10^{-8}$	$2,8(6)\times 10^{-9}$	$6,2(6)\times 10^{-10}$
	B4	$-7,3(9)\times 10^{-9}$	$-1,7(6)\times 10^{-12}$	$-4,1(3)\times 10^{-13}$	$-1,1(1)\times 10^{-11}$	$-1,9(4)\times 10^{-12}$	$-3,9(4)\times 10^{-13}$
	B5	$2,1(3)\times 10^{-15}$	$4,4(2)\times 10^{-16}$	$8,6(7)\times 10^{-17}$	$3,1(3)\times 10^{-15}$	$4,5(9)\times 10^{-16}$	$9,3(7)\times 10^{-17}$
c , Å	A	3,68(1)	3,724(2)	3,781(1)	3,649(8)	3,709(1)	3,772(1)
	B1	$4,4(8)\times 10^{-4}$	$2,6(1)\times 10^{-4}$	$1,2(10)\times 10^{-4}$	$5,1(7)\times 10^{-4}$	$2,4(8)\times 10^{-4}$	$1,2(1)\times 10^{-4}$
	B2	$-1,7(3)\times 10^{-6}$	$-7,5(4)\times 10^{-7}$	$-2,2(3)\times 10^{-7}$	$-1,7(2)\times 10^{-6}$	$-6,8(2)\times 10^{-7}$	$-2,2(3)\times 10^{-7}$
	B3	$2,9(4)\times 10^{-9}$	$1,2(5)\times 10^{-9}$	$2,9(4)\times 10^{-10}$	$2,8(3)\times 10^{-9}$	$1,02(3)\times 10^{-9}$	$3,2(4)\times 10^{-10}$
	B4	$-2,3(3)\times 10^{-12}$	$-8,2(4)\times 10^{-13}$	$-1,7(3)\times 10^{-13}$	$-1,9(2)\times 10^{-12}$	$-6,7(2)\times 10^{-13}$	$-2,1(3)\times 10^{-13}$
	B5	$6,3(7)\times 10^{-16}$	$2,1(8)\times 10^{-11}$	$3,5(7)\times 10^{-17}$	$5,3(6)\times 10^{-17}$	$1,6(5)\times 10^{-16}$	$4,9(8)\times 10^{-17}$

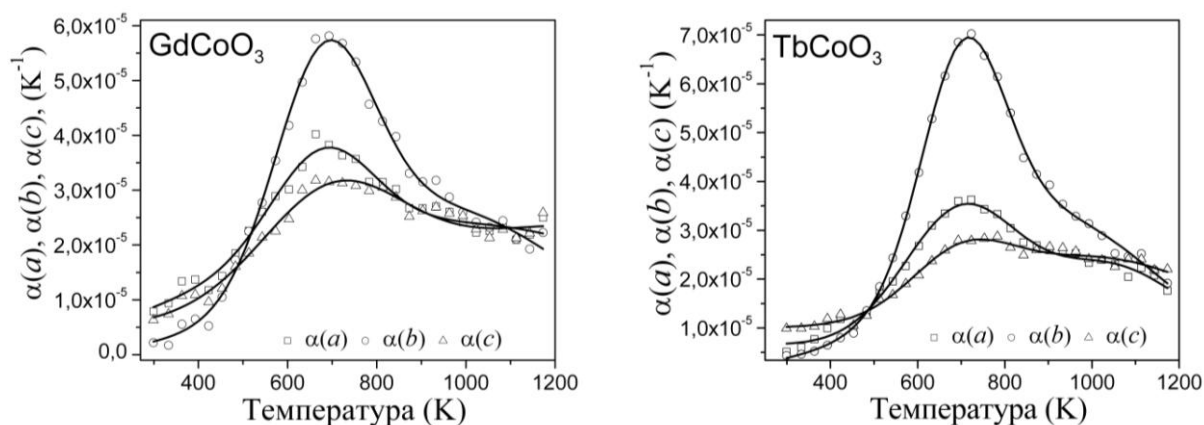


Рис. 4.29. Температурні залежності коефіцієнтів термічного розширення для GdCoO_3 та TbFeO_3 .

Для змішаних кобальтинів-феритів $\text{GdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ та $\text{TbCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ також спостерігаються характерні аномалії коефіцієнтів термічного розширення (рис. 4.30). Як правило, зразки із високим вмістом кобальту є більш подібними до GdCoO_3 та TbCoO_3 , відповідно. Для прикладу, зразки ТР $\text{GdCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ та $\text{TbCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ (рис. 4.30) характеризуються близькими значеннями коефіцієнтів

термічного розширення у всіх трьох напрямках. Всі значення КТР зростають із підвищенням температури, однак, порівняно із GdCoO_3 та TbCoO_3 , відповідний максимум є значно менш вираженим, причому він зміщується в сторону вищих температур (рис. 4.30).

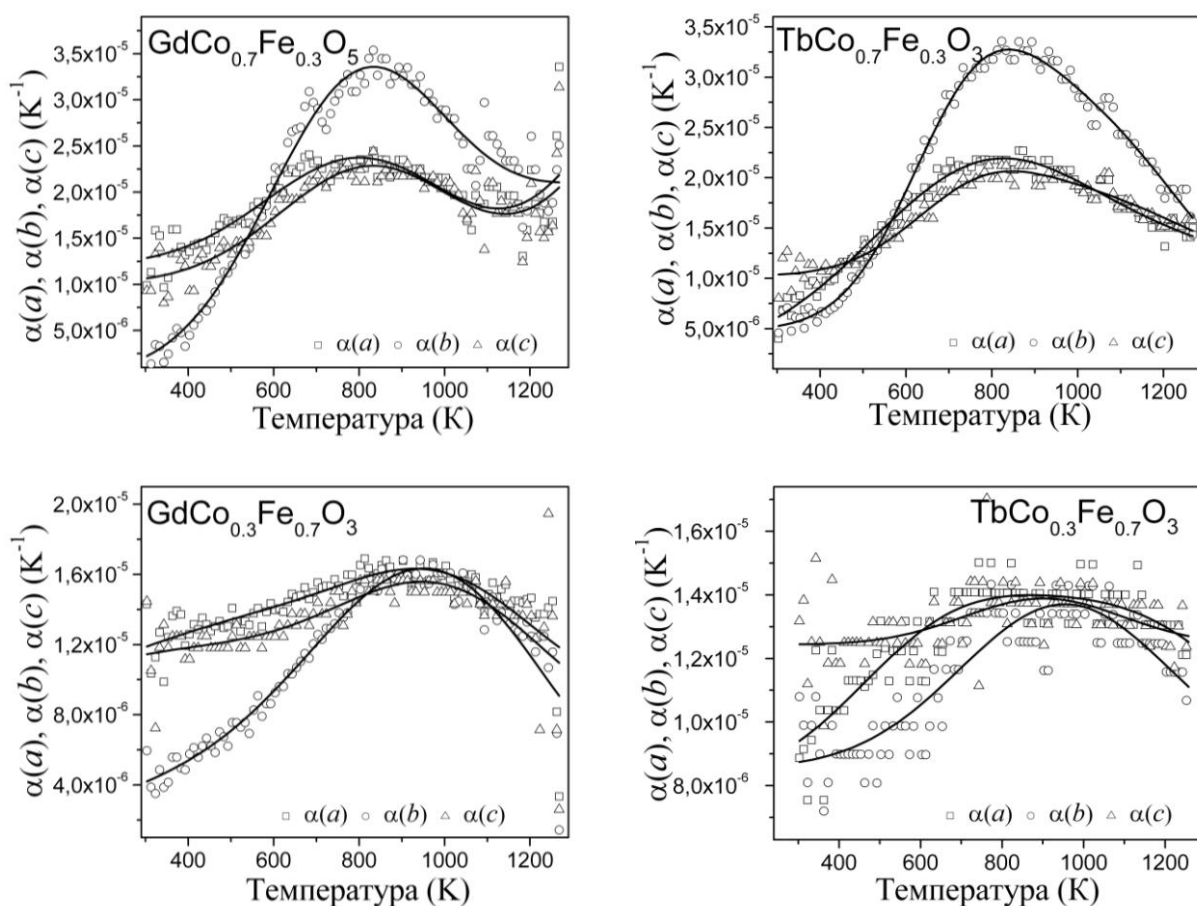


Рис. 4.30. Температурні залежності коефіцієнтів термічного розширення для змішаних кобальтитів-феритів $\text{GdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ та $\text{TbCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

Методом *in situ* високотемпературної порошкової дифракції високого розділення досліджено термічну поведінку кристалічних структур сполук RCoO_3 та RFeO_3 , а також змішаних кобальтитів-феритів $\text{RCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$) в діапазоні температур 298–1173 К, на основі яких визначені відповідні значення коефіцієнтів термічного розширення.

Показано, що всім зразкам $\text{RCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ притаманне аномальне термічне розширення, яке, зокрема, проявляється у характерних максимумах на

температурних залежностях КТР. Часткове заміщення іонів кобальту іонами феруму у твердих розчинах $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ веде до зменшення амплітуди максимумів КТР та їхнього зміщення в бік високих температур, що пов'язано зі збільшенням температури спінових фазових переходів та переходів метал-діелектрик. На прикладі системи $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ показано, що температури максимумів на кривих КТР дуже добре корелюють із температурами фазових переходів метал-діелектрик, яка систематично зростає із збільшенням вмісту заліза у твердому розчині.

На основі аналізу температурних залежностей електропровідності зразків $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ встановлено значення енергій активації провідності та температури переходів метал-діелектрик в системі $\text{PrCoO}_3\text{--PrFeO}_3$.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

У роботі розв'язано науково-практичне завдання дослідження кристалічних структур та термічної поведінки твердих розчинів змішаних кобальтитів–феритів РЗЕ в температурному інтервалі 298–1173 К. Встановлено шляхи направленої зміни їхніх структурних характеристик через модифікацію складу або під дією температури, а також з'ясовано вплив катіонного заміщення на спін-спінові та електронні фазові перетворення в системах $R\text{CoO}_3\text{--}R\text{FeO}_3$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$).

1. Встановлено, що в системах $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ існують неперервні тверді розчини заміщення із деформованою ромбічною структурою перовскиту ($Pbmn$).

2. Показано, що об'єми елементарних комірок твердих розчинів зростають практично лінійно у відповідності із правилом Vegarda при заміщенні Кобальту Ферумом, а зміна параметрів елементарних є анізотропною. Внаслідок явища перетину параметрів елементарних комірок (*lattice crossover*) в твердих розчинах $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ та $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ спостерігається утворення розмірно тетрагональних та кубічних структур.

3. Для всіх систем $R\text{CoO}_3\text{--}R\text{FeO}_3$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$) при кімнатній температурі наведені емпіричні рівняння, які дозволяють визначати склад твердого розчину за розрахованими значеннями елементарної комірки і навпаки – знаходити параметри елементарної комірки твердого розчину відомого складу.

4. Аналіз концентраційних залежностей параметрів елементарних комірок зразків $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, одержаних при 973 і 1073 К золь-гель цитратним методом підтверджують існування неперервного твердого розчину із ромбічною структурою перовскиту типу GdFeO_3 .

5. Визначено мікроструктурні параметри, середній розмір кристалітів і мікронапружень двох серій зразків $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, синтезованих при 973 і 1073 К.

6. Встановлено вплив катіонного заміщення на структурні та термічні параметри систем $R\text{CoO}_3\text{--}R\text{FeO}_3$.

7. Визначено параметри кристалічних структур усіх високотемпературних модифікацій твердих розчинів $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, на основі яких розраховані значення коефіцієнтів термічного розширення в різних кристалографічних напрямках. У всіх зразках твердих розчинів $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ виявлені аномалії термічного розширення, які пов'язані із переходами іонів Co^{3+} до вищих спінових станів та переходу метал-діелектрик.

8. На основі аналізу температурних залежностей електропровідності зразків $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ встановлені значення енергій активації провідності та температури переходів метал-діелектрик в системі $\text{PrCoO}_3\text{--}\text{PrFeO}_3$.

9. Виведені емпіричні залежності для визначення параметрів кристалічних структур змішаних кобальтитів-феритів РЗЕ при різних температурах, які дозволяють одержувати матеріали із заданими структурними та термічними параметрами, виходячи лише із номінального складу твердого розчину.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Fergus J. Perovskite oxides for semiconductor-based gas sensors / J. Fergus // *Sens. Actuators.* – 2007. – Vol. 123. – P. 1169–1179.
2. Tealdi C. Defect and transport properties of the NdCoO₃ catalyst and sensor material / C. Tealdi, M. Islam, C. Fisher, L. Malavasi, G. Flor // *Prog. Solid State Chem.* – 2007. – Vol. 35. – P. 491–499.
3. Mawdsley J. Rare earth-first-row transition metal perovskites as catalysts for the autothermal reforming of hydrocarbon fuels to generate hydrogen / J. Mawdsley, T. Krause // *Applied Catalys.* – 2008. – Vol. 334. – P. 311–320.
4. Uhlenbruck S. High temperature thermal expansion and conductivity of cobaltites: potentials for adoption of the thermal expansion to the demands for SOFCs / S. Uhlenbruck, F. Tietz // *Mater. Sci. Eng. B.* – 2004. – Vol. 107. – P. 277–282.
5. Skinner S. Recent advances in perovskite-type materials for solid oxide fuel cell cathodes / S. Skinner // *Int. J. Inorg. Mater.* – 2001. – Vol. 3. – P. 113–121.
6. Michel C. An alternative gas sensor material: synthesis and electrical characterization of SmCoO₃ / C. Michel, E. Delgado, G. Santillan, A. Martinez, A. Chavez-Chavez // *Mater. Res. Bull.* – 2007. – Vol. 42. – P. 84–93.
7. Chang J.Y. Co K-edge XANES and spin-state transition of RCoO₃ (R = La, Eu) / J.Y. Chang, B.N. Lin, Y.Y. Hsu, H.C. Ku // *Phys. B. Condens. Matter.* – 2003. – Vol. 329–333. – P. 826–828.
8. Chang C.Y. Occurrence and variation of spin-state transitions in La_{1-x}Eu_xCoO₃ cobaltates / C.Y. Chang, B.N. Lin, H.C. Ku // *Chinese J. Phys.* – 2003. – Vol. 41. – P. 662–670.
9. Itoh M. Spin state in perovskite cobalt oxides La_{1-x}Nd_xCoO₃ / M. Itoh, J. Hashimoto // *Phys. C.* – 2000. – Vol. 341–348. – P. 2141–2142.

10. Itoh M. Spin state and metal-insulator transition in LaCoO_3 and $R\text{CoO}_3$ ($R = \text{Nd}$, Sm and Eu) / M. Itoh, J. Hashimoto, S. Yamaguchi, Y. Tokura // *Phys. B.* – 2000. – Vol. 281–282. – P. 510–511.
11. Yan J.Q. Bond-length fluctuations and the spin-state transition in $L\text{CoO}_3$ ($L = \text{La}$, Pr , and Nd) / J.Q. Yan, J.S. Zhou, J.B. Goodenough // *Phys. Rev. B.* – 2004. – Vol. 69. – P. 134409–6.
12. Knizek K. Structural anomalies associated with electronic and spin transitions in LnCoO_3 / K. Knizek, Z. Jirak, J. Hejtmanek, M. Veverka, M. Marysko, G. Maris, T Palstra // *Eur. Phys. J. B.* – 2005. – Vol. 47. – P. 213–220.
13. Zobel C. Evidence for a low-spin to intermediate-spin state transition in LaCoO_3 / C. Zobel, M. Kriener, D. Bruns, J. Baier, M. Gruninger, T. Lorenz // *Phys. Rev. B.* – 2002. – Vol. 66. – P. 020402–4.
14. Yuan S. Magnetic properties of NdFeO_3 single crystal in the spin reorientation region / Y. Wang, M. Shao, F. Chang, B. Kang, Y. Isikawa, S. Cao. // *J. Appl. Phys.* – 2011. – Vol. 109. – P. 07E141–3.
15. Demazeau G. Sur de nouveaux composés oxygènes du cobalt +III dérivés de la perovskite / G. Demazeau, M. Pouchard, P. Hagenmuller // *Solid State Chem.* – 1974. – Vol. 9. – P. 202–209.
16. Ivanova N. Low-temperature magnetic behavior of the rare-earth cobaltites GdCoO_3 and SmCoO_3 / N. Ivanova, N. Kazak, C. Michel, A. Balaev, S. Ovchinnikov // *Phys. Solid State.* – 2007. – Vol. 49. – P. 2126–2131.
17. Ivanova N. Specific features of spin, charge, and orbital ordering in cobaltites / N Ivanova, S Ovchinnikov, M Korshunov, I Eremin, N Kazak // *Phys. Usp.* – 2009. – Vol. 52, № 8. – P. 789–810.
18. Jirak Z. Electrical resistivity and thermopower measurements of the hole- and electron-doped cobaltites LnCoO_3 / Z. Jirak, J. Hejtmanek, K. Knizek, M. Veverka // *Phys. Rev. B.* – 2008. – Vol. 78. – P. 014432–8.
19. Kappatsch A. Structures et propriétés magnétiques des orthocobaltites de terres rares $T\text{CoO}_3$ / A. Kappatsch, S. Quezel-Ambrunaz, J. Sivardiere // *J. Phys.* – 1970. – Vol. 31, № 4. – P. 369–376.

20. Liu X. High-temperature diffraction study of LnCoO_3 , perovskites: a high-order electronic phase transition / X. Liu, C. Prewitt // *Phys. Chem. Solids.* – 1991. – Vol. 52, № 2. – P. 441–448.
21. Munoz A. Synthesis and study of the crystallographic and magnetic structure of SeCoO_3 / A. Munoz, J. Alonso, M. Martinez-Lope, E. Moran, R. Escamilla // *Phys. Rev. B.* – 2006. – Vol. 73. – P. 104442–104450.
22. Rao C. Spin-state transition in LaCoO_3 and related materials / C. Rao, M. Seikh, C. Narayana // *Top. Curr. Chem.* – 2004. – Vol. 234, № II. – P. 1–21.
23. Seikh M. Magnetoresistance and phase separation in cobalt oxides / M. Seikh, B. Raveau // In *Giant Magnetoresistance: New Research*; Torres, Adrian D., Perez, Daniel A., Eds.; NOVA Publishers, ISBN 978-1-60456-733-5. – 2009. – P. 107–156.
24. Thornton G. Neutron diffraction study of LaCoO_3 in the temperature range $4.2 < T < 1248 \text{ K}$ / G. Thornton, B. Tofield, A. Hewat // *J. Solid State Chem.* – 1986. – Vol. 61, № 3. – P. 301–307.
25. Tsubouchi S. Electric, magnetic and calorimetric properties and phase diagram of $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) / S. Tsubouchi, T. Kyomen, M. Itoh, M. Oguni // *Phys. Rev. B.* – 2004. – Vol. 69. P. 144406.
26. Haas O. Synchrotron x-ray absorption of LaCoO_3 perovskite / O. Haas, R. Struis, J. McBreen // *J. Solid State Chem.* – 2004. – Vol. 177, № 3. P. 1000–1010.
27. Maris G. Evidence for orbital ordering in LaCoO_3 / G. Maris, Y. Ren, V. Volotchaev, C. Zobel, T. Lorenz, T. Palstra // *Phys. Rev. B.* – 2003. – Vol. 67. P. 224423–5.
28. Wang W. Raman active phonons in RCoO_3 ($R = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd}$ and Dy) / W. Wang, D. Xu, W. Su, Z. Ding, Y. Xue, G. Song // *Chin. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 22, № 9. – P. 2400–2402.
29. Rao C. Spin-state equilibria in the LCoO_3 system from Co NMR / C. Rao, M. Bose, A. Ghoshray, A. Basu // *Phys. Rev. B.* – 1982. – Vol. 26, № 9. – P. 4871–4882.

30. Alonso J. Preparation and structural study from neutron diffraction data of $R\text{CoO}_3$ ($R = \text{Pr, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$) perovskites / J. Alonso, M. Martinez-Lope, C. de la Callea, V. Pomjakushin // *J. Mat. Chem.* – 2006. – Vol. 16. – P. 1555–1560.
31. Pandey S. Local distortion in LaCoO_3 and PrCoO_3 : extended x-ray absorption fine structure, x-ray diffraction and x-ray absorption near edge structure studies // S. Pandey, S. Khalid, N. Lalla, A. Pimpale // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2006. – Vol. 18. – P. 10617–10630.
32. Василечко Л.О. Кристалохімія та фазові перетворення складних оксидів рідкісноземельних елементів зі структурою перовскиту: дис. доктора хім. наук: 02.00.01 / Василечко Леонід Орестович – Львів, 2004. – 343 с.
33. Knizek K. Laboratory of Oxide Materials / K. Knizek, J. Hejtmanek, Z. Jirak, P. Novak // Institute of Physics ASCR, Prague, Czech Republic. <http://lom.fzu.cz>.
34. Tachibana M. Evolution of electronic states in $R\text{CoO}_3$ ($R = \text{rare earth}$): heat capacity measurements / M. Tachibana, T. Yoshida, H. Kawaji, T. Atake, E. Takayama-Muromachi // *Phys. Rev. B.* – 2008. – Vol. 77. – P. 094402–5.
35. Sudheendra L. An infrared spectroscopic study of the low-spin to intermediate-spin state transition in rare earth cobaltates, LnCoO_3 ($\text{Ln} = \text{La, Pr and Nd}$) / L. Sudheendra, M. Seikh, A. Raju, C. Narayana // *Chem. Phys. Lett.* – 2001. – Vol. 340, № 3–4. P. – 275–281.
36. Nekrasov I. Influence of rare-earth ion radii on the low-spin to intermediate-spin state transition in lanthanide cobaltite perovskites: LaCoO_3 versus HoCoO_3 / I. Nekrasov, S. Streltsov, M. Korotin, V. Anisimov // *Phys. Rev. B.* – 2003. – Vol. 68. P. 235113–13.
37. Nomerovannaya L. The influence of the Co spin state on the optical properties of LaCoO_3 and HoCoO_3 / L. Nomerovannaya, A. Makhnev, S. Streltsov, I. Nekrasov, M. Korotin, S. Shiryaev, G. Bychkov, S. Barilo, V. Anisimov // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2004. – Vol. 16. P. 5129–5136.
38. Zhou J. Bulk modulus anomaly in $R\text{CoO}_3$ ($R = \text{La, Pr, Nd}$) / J. Zhou, J. Yan, J. Goodenough // *Phys. Rev. B.* – 2005. – Vol. 71. – P. 220103–4.

39. Baier J. Spin-state transition and metal-insulator transition in $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$ / J. Baier, S. Jodlauk, M. Kriener, A. Reichl, C. Zobel, H. Kierspel, A. Freimuth, T. Lorenz // *Phys. Rev. B.* – 2005. – Vol. 71. – P. 014443–10.
40. Bhide V. Spin-state equilibria in holmium cobaltate / V. Bhide, D. Rajoria, G. Rao, C. Rao // *Phys. Rev.* – 1972. – Vol. 6. – P.1021.
41. Heikes R. Magnetic and electrical anomalies in LaCoO_3 / R. Heikes, R. Miller, R. Mazelsky // *Physica.* – 1964. – Vol. 30, № 8. – P.1600–1608.
42. Raccah P. First-order localized-electron collective-electron transition in LaCoO_3 / P. Raccah, J. Goodenough // *Phys. Rev.* – 1967. – Vol. 155. – P. 932–943.
43. Yamaguchi S. Spin-state transition and high-spin polarons in LaCoO_3 / S. Yamaguchi, Y. Okimoto, H. Taniguchi, Y. Tokura // *Phys. Rev. B.* – 1996. – Vol. 53. – P. 2926–2929.
44. Sudheendra L. Dielectric properties of rare earth cobaltates LnCoO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$), across the spin-state transition / L. Sudheendra, M. Seikh, A. Raju, C. Narayana, C. Rao // *Ferroelectrics.* – 2004. – Vol. 306, № 1. – P. 227–234.
45. Berggold K. Anomalous expansion and phonon damping due to the Co spin-state transition in RCoO_3 , ($R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ and Eu) / K. Berggold, M. Kriener, P. Becker, M. Benomar, M. Reuther, C. Zobel, T. Lorenz // *Phys. Rev. B.* – 2008. – Vol. 78. – P. 134402–9.
46. Knizek K. Neutron diffraction and heat capacity studies of PrCoO_3 and NdCoO_3 / J. Hejtmanek, Z. Jirak, P. Tomes, P. Henry, G. André // *Phys. Rev. B.* – 2009. – Vol. 79. – P. 134103–7.
47. Sazonov A. Spin state of cobalt ions in NdCoO_3 / P. Sazonov, I. Troyanchuk, V. Sikolenko // *Cryst. Reports.* – 2006. – Vol. 51, № 1. – P. 11–15.
48. Ren Y. Spin-state transitions in PrCoO_3 studied with neutron powder diffraction / Y. Ren, J.-Q. Yan, J.-S. Zhou, J.B. Goodenough, J.D. Jorgensen, S. Short, H. Kim, Th. Proffen, S. Chang, R. J. McQueeney // *Phys. Rev. B.* – 2011. – Vol. 84. – P. 214409–5.

49. Vasylechko L. Influence of cation substitution on spin-state transitions in mixed *RE* cobaltites and chromites / L. Vasylechko, A. Bell // International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering / Book of abstract. Lviv, 2012. – P.103–104.
50. Hashimoto H. Temperature dependence of electrical and thermal properties for perovskite-type rare earth cobalt oxide solid solutions $\text{Pr}_{1-x}\text{Tb}_x\text{CoO}_3$ and their metal–insulator transition behaviour / H. Hashimoto, T. Kusunose, T. Sekino // J. Alloys Compd. – 2010. – Vol. 494. – P. L3-L4.
51. Hashimoto H. Influence of ionic sizes of rare earths on thermoelectric properties of perovskite-type rare earth cobalt oxides $R\text{CoO}_3$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) / H. Hashimoto, T. Kusunose, T. Sekino // J. Alloys Compd. – 2009. Vol. 484. – P. 246–248.
52. Geller S. Crystallographic studies of perovskite-like compounds. Rare earth orthoferrites and YFeO_3 , YCrO_3 , YAlO_3 / S. Geller, E.A. Wood // Acta Cryst. – 1956. Vol. 9. – P. 563–568.
53. Marezio M. The crystal chemistry of the rare earth orthoferrites / M. Marezio, J.P. Remeika, P.D. Dernier // Acta Cryst. B. – 1970. – Vol. 26. – P. 2008–2022.
54. Sosnowska I. Refinement of the crystal and magnetic structure of PrFeO_3 at $T=8$ K / I. Sosnowska, P. Fischer // J. Less-Common Metals. – 1985. – Vol. 111. – P. 109–111.
55. Maslen E. Synchrotron X-ray study of the electron density in SmFeO_3 / E. Maslen, V. Streltsov, N. Ishizawa // Acta Cryst. B. – 1996. – Vol. 52. – P. 406–413.
56. Berenov A. Structure and transport in rare-earth ferrates / A. Berenov, E. Angeles, J. Rossiny, E. Raj, J. Kilner, A. Atkinson // Solid State Ionics – 2008. – Vol. 179. – P. 1090–1093.
57. Shivakumara C. Low temperature synthesis and characterization of rare earth orthoferrites LnFeO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ and Nd) from molten NaOH flux / C. Shivakumara // Solid State Communic. – 2006. – Vol. 139. – P. 165–169.

58. Pinto H. Long wavelength neutron diffraction study of the magnetic structures of PrFeO_3 and NdFeO_3 / H. Pinto, H. Shaked // *Solid State Comm.* – 1972. – Vol. 10. – P. 663–665.
59. Koehler W. Neutron diffraction study of the magnetic properties of rare-earth-iron perovskites / W.C. Koehler, E.O. Wollan, M.K. Wilkinson // *Phys. Rev.* – 1960. – Vol. 118. – P. 58–70.
60. Sławiński W. Spin reorientation and structural changes in NdFeO_3 / W. Sławiński, R. Przeniosło, I. Sosnowska, E. Suard // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2005. – Vol. 17. – P. 4605–4614.
61. Sławinski W. Anomalous thermal expansion in polycrystalline NdFeO_3 studied by SR and x-ray diffraction / W. Sławinski, R. Przeniosło, I. Sosnowska, M. Brunelli, M. Bieringer // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.* – 2007. – Vol. 254. – P. 149–152.
62. Hu G.H. Pressure effect in multiferroic phase transition of perovskite ferrite crystals NdFeO_3 and ErFeO_3 / G.H. Hu, I. Umehara, X. Shuang, S.Yuan, S.X. Cao // *J. Phys.:Conference Series.* – 2012. – Vol. 400. – P. 032023–4.
63. Gorodetsky G. Spin reorientation in SmFeO_3 / G. Gorodetsky, L.M. Levinson // *Solid State Communic.* – 1969. – Vol. 7. – P. 67–70.
64. Lee J. Spin-canting-induced improper ferroelectricity and spontaneous magnetization reversal in SmFeO_3 / J. Lee, Y. Jeong, J. Park, M.-Ae Oa // *Phys Rev Lett.* – 2011. – Vol. 107. – P. 117201–5.
65. Kuo C. $k = 0$ Magnetic structure and absence of ferroelectricity in SmFeO_3 / C. Kuo, Y. Drees, M. Fernández-Díaz, L. Zhao, L. Vasylechko, D. Sheptyakov, A. Bell, T. Pi, H. Lin, M. Wu, E. Pellegrin, S. Valvidares, Z. Li, P. Adler, A. Todorova, R. KÜchler, A. Steppke, L. Tjeng, Z. Hu, A. Komarek // *Phys. Rev. Lett.* – 2014. – Vol. 113. – P. 217203–5.
66. Jia Y. Crystal structures and mössbauer spectra of $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ and $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0$ to 0.9) / Y. Jia, S. Liu, Y. Wu, M. Jin, X. Liu, M. Liu // *Phys. Stat. Sol.* – 1994. – Vol. 143. – P. 15–22.

67. Escalona N. Fischer–Tropsch synthesis over $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ perovskites from a simulated biosyngas feed / N. Escalona, S. Fuentealba, G. Pecchi // *Appl. Catal. A.* – 2010. – Vol. 381. – P. 253–260.
68. Ivanova S. 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 / S. Ivanova, A. Senyshyn, E. Zhecheva, K. Tenchev, R. Stoyanova, H. Fuess // *J. Solid State Chem.* – 2010. – Vol. 183. – P. 940–950.
69. Wang Z. Synthesis, characterization and humidity sensitive properties of nanocrystalline $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ / Z. Wang, C. Chen, C. Feng, J. Wang, B. Zou, M. Zhao, F. Wu // *Acta Phys.-Chim. Sin.* – 2008. – Vol. 24. – P. 375–378.
70. Zhang R. Electrical and CO-sensing properties of $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ perovskite system / R. Zhang, J. Hu, Z. Han, M. Zhao, Z. Wu, Y. Zhang, H. Qin // *J. Rare Earths.* – 2010. – Vol. 28. – P. 91–95.
71. Zhao M. Effect of cobalt doping on the microstructure, electrical and ethanol-sensing properties of $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ / M. Zhao, H. Peng, J. Hu, Z. Han // *Sens. and Actuator B.* – 2008. – Vol. 129. – P. 953–957.
72. Gibb T.C. Magnetic exchange interactions in perovskite solid solutions. Part I. Iron-57 and ^{151}Eu mössbauer spectra of $\text{EuFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 < x < 1$) / T.C. Gibb // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1983. – P. 873-878.
73. Wu Y. Spectroscopic investigation of iron substitution in EuCoO_3 : related impact on the catalytic properties in the high-temperature N_2O decomposition / Y. Wu, C. Dujardin, P. Granger, C. Tiseanu, S. Sandu, V. Kuncser, V. Parvulescu // *J. Phys.-Chem. C.* – 2013. – Vol. 117. – P. 13989–13999.
74. Kappatsch A. Proprietes magnetiques des solutions solides $\text{TbFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ a structure perovskite deformee ($x = 0,1$ et $0,2$) / A. Kappatsch, P. Burlet, J. Sivardiére // *Sol. State. Commun.* – 1971. – Vol. 9. – P. 435—439.
75. Liu Yu. Study of LaCoO_3 as a cathode catalyst for a membraneless direct borohydride fuel cell / Yu. Liu, J. Ma, J. Li, J. Lai, Yo. Liu. // *J. Alloys. Compd.* – 2009. – Vol. 488. – P. 204–207.

76. Minh N. Ceramic full cells / N. Minh // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1993. – Vol. 76. – P. 563–588.
77. Tealdi C. Disproportionation, dopant incorporation, and defect clustering in perovskite-structured NdCoO_3 / C. Tealdi, L. Malavasi, C.A. J. Fisher, M. Saiful Islam // *J. Phys. Chem. B.* – 2006 – Vol. 110. – P. 5395-5402.
78. Alock C. Perovskite electrodes for sensors / C. Alock, R. Doshi, Y. Shen // *Solid State Ion.* – 1992. – Vol. 51. – P. 281–289.
79. Yu C. Investigation on a lean-burn oxygen sensor using perovskite-type oxides / C. Yu, Y. Shimizu, H. Aroi // *Chem. Lett.* – 1986. – Vol. 4. – P. 563–566.
80. Post M. Thin films of non-stoichiometric perovskite as potential oxygen sensors / M. Post, B. Sanders, P. Kennepohl // *Sens. Actuators B.* – 1993. – Vol. 13. – P. 272–275.
81. Traversa E. NO_2 sensitive LaFeO_3 thin films prepared by rf sputtering / E. Traversa, S. Matsushima, G. Okada, Y. Sadaoka, Y. Sakai, K. Watanabe // *Sens. Actuators B.* – 1995. – Vol. 25. – P. 661–664.
82. Cristina M. Gas-sensitive electrical properties of perovskite-type SmFeO_3 thick films / M. Cristina, G. Martinelli, Y. Sadaoka, P. Nunziante, E. Traversa // *Sens. Actuators B.* – 1998. – Vol. 48, № 1–3. – P. 270–276.
83. Martinelli G. Screen-printed perovskite-type thick films as gas sensors for environmental monitoring / G. Martinelli, M. Cristina, M. Ferroni, Y. Sadaoka, E. Traversa // *Sens. Actuators B.* – 1999. – Vol. 55. – P. 99–100.
84. Traversa E. Design of ceramic materials for chemical sensors: SmFeO_3 thick films sensitive to NO_2 / E. Traversa, S. Villanti, G. Gusmano, H. Anono, Y. Sadaoka // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1999. – Vol. 82. – P. 2442–2450.
85. Bartolomeo E. Solid state ceramic gas sensors based on interfacing ionic conductors with semiconducting oxides / E. Bartolomeo, E. Traversa, M. Baroncini, V. Kotzeva, R. Kumar // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2000. – Vol. 20. – P. 2691–2699.
86. Baiker A. Influence of the A-site cation in ACoO_3 ($A = \text{La, Pr, Nd, and Gd}$) perovskite-type oxides on catalytic activity for methane combustion / A. Baiker,

- P. Marti, P. Keusch, E. Fritsch, A. Reller // *J. Catal.* – 1994. – Vol. 146. – P. 268–276.
87. Lago R. Partial oxidation of methane to synthesis gas using LnCoO_3 perovskites as catalyst precursors / R. Lago, G. Bini, M. Pena, J. Fierro // *J. Catal.* – 1997. – Vol. 167. – P. 198–209.
88. Shimizu Y. Solid electrolyte CO_2 sensor using NASICON and perovskite-type oxide electrode / Y. Shimizu, N. Yamashita // *Sens. Actuators, B.* – 2000. – Vol. 64. – P. 102–106.
89. Androulakis J. $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{CoO}_3$: an efficient room-temperature thermoelectric oxide / J. Androulakis, P. Migiakis, J. Giapintzakis // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 84. – P. 1099–1101.
90. Voorhoeve R. Perovskite oxides: materials science in catalysis / R. Voorhoeve, D. Johnson, J. Remeike, P. Gallagher // *Science.* – 1977. – Vol. 195. – P. 827–833.
91. Colonna S. Zirconia supported La, Co oxides and LaCoO_3 perovskite: structural characterization and catalytic CO oxidation / S. Colonna, S. De Rossi, M. Faticanti, I. Pettiti, P. Porta // *Catal. A: Chem.* – 2002. – Vol. 180. – P. 161–168.
92. Farhadi S. Microwave-assisted solid-state decomposition of $\text{La}[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ precursor: a simple and fast route for the synthesis of single-phase perovskite-type LaCoO_3 nanoparticles / S. Farhadi, S. Sepahvand. // *J. Alloys and Compd.* – 2010. – Vol. 489. – P. 586–591.
93. Wu Y. Stoichiometric and non-stoichiometric perovskite-based catalysts: consequences on surface properties and on catalytic performances in the decomposition of N_2O from nitric acid plants / Y. Wu, X. Ni, A. Beaurain, C. Dujardin, P. Granger // *Appl. Catal. B.* – 2012. – Vol. 125. – P. 149–157.
94. Alifanti M. Oxidation of ethane on high specific surface SmCoO_3 and PrCoO_3 perovskites / M. Alifanti, G. Bueno, V. Parvulescu, V.I. Parvulescu, V. Cortes Corberan // *Catalysis Today.* – 2009. Vol. 143. – P. 309–314.
95. Capon F. Cation size effect on the thermochromic properties of rare earth cobaltites RECoO_3 (RE : La, Nd, Sm) / F. Capon, A. Boileau, C. Carteret, N.

- Martin, P. Boulet, J. F. Pierson // *J. Appl. Phys.* – 2013. – Vol. 114. – P. 113510–6.
96. Kharton V. Perovskite-type oxides for high-temperature oxygen separation membranes / V. Kharton, A. Yaremchenko, A. Kovalevsky, A. Viskup, E. Naumovich, P. Kerko // *J. Membr. Sci.* – 1999. – Vol. 163. – P. 307–317.
97. Schmool D. Magnetic and magneto-optic properties of orthoferrite thin films grown by pulsed-laser deposition / D. Schmool, N. Keller, M. Guyot, R. Krishnan, M. Tessier // *J. Appl. Phys.* – 1999. – Vol. 86. – P. 5712–5717.
98. Sakakima H. Spin-valves using perovskite antiferromagnets as the pinning layers / H. Sakakima, M. Satomi, E. Hirota, H. Adachi // *IEEE Trans. Magn.* – 1999. – Vol. 35. – P. 2958–2960.
99. Didosyan Y. Fast latching type optical switch / Y. Didosyan, H. Hauser, G. Reider, W. Toriser // *J. Appl. Phys.* – 2004. – Vol. 95. – P. 7339–7341.
100. Didosyan Y. Magneto-optical current sensors of high bandwidth / Y. Didosyan, H. Hauser, J. Nicolics // *Sens. Actuators.* – 2000. – Vol. 81. – P. 263–267.
101. Mathur S. Nanocrystalline orthoferrite $GdFeO_3$ from a novel heterobimetallic precursor / S. Mathur, H. Shen, N. Lecerf, A. Kjekshus, H. Fjellvag, G. Goya // *Adv. Mater.* – 2002. – Vol. 14. – P. 1405–1409.
102. Ding J. Microwave-assisted synthesis of perovskite $ReFeO_3$ (Re : La, Sm, Eu, Gd) photocatalyst / J. Ding, X. Lu, H. Shu, J. Xie, H. Zhang // *Mater. Sci. Eng. B.* – 2010. – Vol. 171. – P. 31–34.
103. Shen H. Preparation and characterization of perovskite $REFeO_3$ nanocrystalline powders / H. Shen, J. Xu, A. Wu // *J. Rare Earths.* – 2010 – Vol. 3. – P. 416–419.
104. Fang S. Studies on preparation and gassensing properties to ethanol of $SmFeO_3$ nano-materials with perovskite structure / S. Fang, H. Peng, M. Zhao, J. Hu, L. Chen // *J. Funct. Mater.* – 2007. – Vol. 28. №9. – P. 54–60.
105. Niu X. Synthesis and ethanol sensitive properties of $SmFeO_3$ in the system of citrate / X. Niu, W. Du, W. Du, K. Jiang // *J. Transd. Tech.* – 2003. – Vol. 22. – P. 5–7.

106. Zhang L. Electric properties and alcohol sensing characteristics of $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{FeO}_3$ perovskite system / L. Zhang, J. Hu, P. Song, H. Qin, M. Jiang // *Sens. Actuators B.* – 2006. – Vol. 114. – P. 836–840.
107. Schulte T. Development of oxygen-permeable ceramic membranes for NO_x -sensors / T. Schulte, R. Waser, E. Römer // *J. Eur Ceram Soc.* – 2001. – Vol. 21. – P. 1971–1975.
108. Sun C. Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review / C. Sun, R. Hui, J. Roller // *J. Solid State Electrochem.* – 2010. Vol. 14. – P. 1125–1144.
109. Istomin S. Cathode materials based on perovskite-like transition metal oxides for intermediate temperature solid oxide fuel cells / S. Istomin, E. Antipov // *Russ. Chem. Rev.* – 2013. – Vol. 82, №7. – P. 686–700.
110. Haile S. Fuel cell materials and components / S. Haile // *Acta Materialia.* – 2003. – Vol. 51. – P. 5981–6000.
111. Doyle S. New optics for beamline B2 and the powder diffractometer / S. Doyle, T. Wroblewski // *HASYLAB Jahresbericht.* – 1992. – P. 621.
112. Löchner U. Synchrotron powder diffraction at HASYLAB/DORIS Reviewed / U. Löchner, P. Pennart, G. Miche, H. Fuess // *Z. Kristallogr.* – 1993. – Vol. 204. – P. 1–41.
113. Knapp M. Position-sensitive detector system OBI for high resolution x-ray powder diffraction using on-site readable image plates / M. Knapp, V. Joco, C. Bahtz, H. Brecht, A. Berghauer, H. Ehrenberg, H. von Seggern, H. Fuess // *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. A.* – 2004. – Vol. 521. – P. 565–570.
114. Офіційний сайт синхротронної лабораторії ESRF – Режим доступу: <http://www.esrf.eu>.
115. Akselrud L.G. Use of the CSD program package for structure determination / L. Akselrud, P. Zavalij, Yu. Grin, V. Pecharsky, B. Baumgartner, E. Woelfel // *Mater. Sci. Forum.* – 1993. – Vol. 133–136. – P. 335–340.
116. McCusker L. Rietveld refinement guidelines / L. McCusker, R. Von Dreele, D. Cox, D. Loue, P. Scardi // *J. Appl. Cryst.* – 1999. - Vol 32. – P. 36–50.

117. Rietveld H. The Rietveld method: a retrospection / H. Rietveld // *Z. Kristallogr.* – 2010. – Vol. 225. – P. 545–547.
118. Харко О. Структурна поведінка твердих розчинів у системі $\text{PrCoO}_3\text{--PrFeO}_3$ / Харко О., Василечко Л. // *Вісник НУ «Львівська політехніка».* – Електроніка. – 2012. – № 734. – С. 119–126.
119. Пекінчак О.В. Кристалічна структура змішаних кобальтитів-феритів $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. / О. Пекінчак, Л. Василечко // *Вісник НУ «Львівська політехніка».* – Електроніка. – 2014. – № 798. – С. 34–40.
120. Kharko O. Structural behaviour of continuous solid solution $\text{SmCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ / O. Kharko, L. Vasylechko, S. Ubizskii, A. Pashuk, Yu Prots // *J. Functional Materials.* – 2014. – Vol. 21, № 2. – P. 226–232.
121. Pekinchak O. Structural behaviour of EuCoO_3 and mixed cobaltites-ferrites $\text{EuCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. / O. Pekinchak, L. Vasylechko, V. Berezovets, Yu. Prots // *Solid State Phenomena.* – 2015. – Vol. 230. – P. 31–38.
122. Харко О. Структурна поведінка твердих розчинів в системі $\text{PrCoO}_3\text{--PrFeO}_3$ / О. Харко, Л. Василечко // XV науково-технічна конференція Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки з проблем електроніки та інфокомунікаційних систем / Тези доповідей. – Львів, Україна. – 2012. – С. 112.
123. Харко О. Фазовий склад та кристалічна структура нових змішаних кобальтитів-феритів празеодиму / О.В. Харко, Л.О. Василечко // XIV наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2013» / Тези доповідей. – Львів, Україна. – 2013. – С. 76.
124. Kharko O. Structural and thermal behaviour of solid solution in the $\text{PrCoO}_3\text{--PrFeO}_3$ system / O. Kharko, L. Vasylechko, Yu. Prots // 14th European Conference on Solid State Chemistry (ECSSC) / Book of abstract. – Bordeaux, France. – 2013. – P. 75.
125. Kharko O. Structural behaviour of solid solution in the $\text{SmCoO}_3\text{--SmFeO}_3$ system / O. Kharko, L. Vasylechko, A. Pashuk, S. Ubizskii // *International*

- Conference “Functional Materials” (ICFM) / Book of abstract. – Crimea, Partenit, Ukraine – 2013. – P. 79.
126. Kharko O. Crystal structure and anomalous lattice expansion of new mixed cobaltites-ferrites $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) / O. Kharko, L. Vasylechko, Yu. Prots // XIIth International Conferences on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (IMC) / Book of abstract. – Lviv, Ukraine. – 2013. – P. 144.
127. Pekinchak O. Structural behavior in the EuCoO_3 – EuFeO_3 system / O. Pekinchak, L. Vasylechko, Yu Prots. // International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering / Book of abstract. – Lviv, Ukraine. – 2014. – P. 43.
128. Pekinchak O. Phase and structural behaviour of mixed neodymium cobaltites-ferrites / O. Pekinchak, L. Vasylechko, Yu. Prots. // The European Materials Research Society Conference / Book of abstract. – Warsaw, Poland. – 2014. – P. 27.
129. ICSD—Inorganic Crystal Structure Database. Fachinformationszentrum(FIZ) Karlsruhe, Germany and National Institute of Standards and Technology (NIST), Version 2005–2 USA; USA; 2005.
130. Vasylechko L. Perovskite-Type Aluminates and Gallates / L. Vasylechko, U. Bismayer, Senyshyn A. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths – Netherlands, North-Holland. – 2009. – Vol. 39. – P. 113–295.
131. Sasaki S. The crystal structure of CaGeO_3 perovskite and the crystal chemistry of the GdFeO_3 -type perovskites / S. Sasaki, C. Prewitt, R. Liebermann // Am. Mineral. – 1983. – Vol. 68. – P. 1189–1198.
132. Vasylechko L. Crystal structure of GdFeO_3 -type rare earth gallates and aluminates / L. Vasylechko, A. Matkovskii, D. Savytskii, A. Suchocki, F. Wallrafen // J. Alloys Compd. – 1999. – Vol. 292, № (1-2). – P. 57–65.
133. Vasylechko L. Lattice crossover and phase transitions in NdAlO_3 – GdAlO_3 system / L. Vasylechko, H. Shmanko, N. Ohon, Yu. Prots, S. Hoffmann, S. Ubizskii // J Solid State Chem. – 2013. – Vol. 198. – P. 101–107.

134. Ohon N. Phase and structural behaviour of $\text{SmAlO}_3\text{--}R\text{AlO}_3$ ($R = \text{Eu}, \text{Gd}$) systems / N. Ohon, L. Vasylechko, Yu. Prots, M. Schmidt // Mater. Res. Bull. C. – 2014. – Vol. 50. – P.509–513.
135. Vasylechko L. Structure peculiarities of the $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{GaO}_3$ solid solutions / L. Vasylechko, M. Berkowski, A. Matkovskii, W. Piekarczyk, D. Savytskii // J Alloys Compd. – 2000. – Vol. 300–301. P. 471–474.
136. Berkowski M. Czochralski growth and structural investigations of $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{GaO}_3$ solid solution single crystals / M. Berkowski, J. Fink-Finowicki, P. Byszewski, R. Diduszko, E. Kowalska, R. Aleksijko // J. Crystal Growth. – 2001. – Vol. – 222. P. 194–201.
137. Vashook V. A-site deficient perovskite-type compounds in the ternary $\text{CaTiO}_3\text{--}\text{LaCrO}_3\text{--}\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ system / V. Vashook, L. Vasylechko, N. Trofimenko, M. Kuznecov, P. Otchik, J. Zosel, U. Guth // J. Alloys Compd. – 2006. Vol. 19. P. 271–280.
138. Vasylechko L. Anomalous lattice expansion of the mixed cobaltites-chromites $\text{RCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ / L.Vasylechko, O. Kuz, O. Kharko, Yu. Prots, A. Senyshyn, A. Bell. // HASYLAB Annual Reeports – 2011.
139. Vasylechko L. Spin-state transition in new mixed *RE* cobaltites, cobaltites-chromites and cobaltites-ferrites probed by high-temperature lattice expansion / L.Vasylechko, O. Kharko, O. Myakush, A. Bell // HASYLAB Annual Reeports – 2013.
140. Харко О. Аномальне термічне розширення нових змішаних кобальтитів-феритів празеодиму / О. Харко, Л. Василечко // Вісник НУ «Львівська політехніка». Електроніка. – 2013. – № 764. – С. 63–69.
141. Pekinchak O. Sol-gel-prepared nanoparticles of mixed praseodymium cobaltites-ferrites / O. Pekinchak, L. Vasylechko, I. Lutsyuk, Ya. Vakhula, Yr. Prots and W. Carrillo-Cabrera // Nanoscale Research Letters. – 2016. – 11:75. – P. 1–6.
142. Vasylechko L. Anomalous thermal behaviour of mixed cobaltites-ferrites and cobaltites-chromites / L. Vasylechko, O. Pekinchak, V. Hreb, Yu. Prots, D.

- Chernyshov, A. Fitch // *Solid State Phenomena*. – 2017. – Vol. 257. – P. 99–102.
143. Харко О. Аномальне термічне розширення нових змішаних кобальтитів-феритів празеодиму / О. Харко, Л. Василечко // XVI науково-технічна конференція Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки з проблем електроніки та інфокомунікаційних систем / Тези доповідей. – Львів, Україна. – 2013. – С. 85.
144. Харко О. Температурна поведінка твердих розчинів в системі $\text{PrCoO}_3\text{--PrFeO}_3$ / О. Харко, Л. Василечко // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЄВРИКА–2013. / Тези доповідей. – Львів, Україна. – 2013. – С. 9.
145. Vasylechko L. Spin-state and metal-insulator transitions in mixed cobaltites probed by high-temperature lattice expansion / O. Kharko, O. Myakush, Yu. Prots. // XIIth International Conferences on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (IMC) / Book of abstract. – Lviv, Ukraine. – 2013. – P. 43.
146. Пекінчак О. Аномальне термічне розширення змішаних кобальтитів-феритів гадолінію та тербію / О. Пекінчак, Л. Василечко // XV Наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2015” / Тези доповідей. – Львів, Україна. – 2015. – С. 26.
147. Lutsyuk I. Sol-gel prepared nanoparticles of new mixed praseodymium cobaltites-ferrites / I. Lutsyuk, Ya. Vakhula, O. Pekinchak, Yu. Prots, W. Carrillo-Cabrera, L. Vasylechko // International Research and Practice Conference: Nanotechnology and Nanomaterials (NANO–2015) / Book of abstract. – Lviv, Ukraine. – 2015. – P. 171.
148. Pekinchak O. Anomalous thermal expansion of mixed samarium cobaltites-ferrites / O. Pekinchak, L. Vasylechko, Yu. Prots, D. Chernyshov // 15th European Conference On Solid State Chemistry (ECSSC15) / Book of abstract. – Austria, Vienna. – 2015. – P. 73.
149. Vasylechko L. Structural, electronic and magnetic phase transitions in complex oxide and intermetallic systems probed by x-ray synchrotron powder diffraction

- / L. Vasylechko, O. Pekinchak, O. Pavlovska, Yu. Prots, D. Chernyshov // 11th Polish Meeting of Synchrotron Radiation Users (KSUPS) / Book of abstract. – Chorzow, Poland. – 2015. – P. 9.
150. Vasylechko L. Anomalous thermal behaviour of mixed cobaltites-ferrites and cobaltites-chromites / L. Vasylechko, O. Pekinchak, V. Prots, D. Chernyshov, A. Fitch // 20th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements (SCTE 2016) / Book of abstract. – Zaragoza, Spain. – 2016. – P. 253.
151. Kostogloudis G. Crystal structure, thermal and electrical properties of $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.15, 0.3, 0.4, 0.5$) perovskite oxides / G. Kostogloudis, N. Vasilakos, Ch. Ftikos // Solid State Ion. – 1998. – Vol. 106. – P. 207–218.
152. White L. Review of recent work on the magnetic and spectroscopic properties of rare earth orthoferrites / L. White // J. Appl. Phys. – 1969. – Vol. 40, №3. – P. 1061–1069.
153. Patil A. Heat capacities of $R\text{CoO}_3(\text{s})$ ($R = \text{La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy}$ and Ho) by differential scanning calorimetry / A. Patil, S. Parida, S. Dash, V. Venugopal // Thermochemica Acta. – 2007. – Vol. 465. – P. 25–29.

ДОДАТОК А

КАРТКИ ЕТАЛОННИХ ДИФРАКТОГРАМ ДОСЛІДЖЕНИХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ У СИСТЕМАХ $R\text{CoO}_3\text{-RFeO}_3$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$), ВНЕСЕНИХ В БАЗУ ДАНИХ *PDF-2* (*POWDER DIFFRACTION FILES*) МІЖНАРОДНОГО ЦЕНТРУ ДИФРАКЦІЙНИХ ДАНИХ *ICDD*

d	2.69	3.81	1.55	3.81	Formula				d A	I/I0	h k l
					Nd (Co _{0.7} Fe _{0.3}) O ₃						
					Nd Co _{0.7} Fe _{0.3} O ₃						
I/I	999	234	230	234	Name						
					Neodymium Cobalt Iron Oxide						
Rad.	Lambda	Filter			Crystal Sys.	Space Group	S.G. #	d A	I/I0	h k l	
CuKα1	1.54056	Mono. Type: Si	X		Orthorhombic	Pbnm	62				
Intensities	d values	a	b	c							
Diffraction. X	Diff. Guinier X	5.3773	5.3952	7.6079							
Densitom. --	Debye --	(0.0002)	(0.0002)	(0.0003)							
visual --	Calc. --	A	B	C							
Calc. --											
d value std.	Cut off	I/I cor.	D calc.	mp							
			7.531								
Internal	X	Z	D exp.	Dia.							
External	4.7	4		880.0							
Reference (Powder Data)											
Vasylychko, L., Semiconductor Electronic Dept., L'viv Polytechnic National Univ., ICDD Grant-in-Aid (2014)											
Reference (Unit Cell)											
Preparation & Chemistry											
Prepared from stoichiometric amounts of Nd ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄ and Fe ₂ O ₃ by solid-state reaction. A mixture of the oxide powders was ball-milled in ethanol for 4 hours at 400 rpm. After drying the slurry, the mixtures were loaded in alumina boats, heated in											
Additional Comments											
air to 1573 K for 6 hours, reacted at this temperature for 24 hours and slowly cooled to 373 K within the next 12 hours. Elemental analysis data reflect concentration ratios of the metallic elements without regard for oxygen. Intensities derived from Huber g670 image plate. Cation composition was confirmed by XRF analysis. Elemental analysis (wt.%): Nd 71.4, Co 20.3, Fe 8.3. Pattern taken at 298 K. Sample was obtained at L'viv Polytechnic National University, Ukraine. Color: Black. Also called: neodymium cobaltite ferrite perovskite. C.D. cell: a= 5.395, b= 7.608, c= 5.377, A= 90.00, B= 90.00, C= 90.00, S.G.=Pnma, A= 0.709, C= 0.707. F(30)= 70.9(0.0081, 52) LaB6 used as external standard.											

d	2.74	1.94	2.73	3.87	Formula					
I/I	999	498	348	158	Pr Co O3					
Name	Praseodymium Cobalt Oxide									
Rad.	Lambda	Filter	Crystal Sys.	Space Group	S.G. #	d A	I/I0	h k l		
Sync	0.53833	Si	Orthorhombic	Pbnm	62					
Intensities	d values	a 5.4894	b 5.4647	c 7.7412						
Diffraction. X	Diff. X	(0.0003)	(0.0003)	(0.0004)						
Densitom.	Guinier	A	B	C						
Visual	Debye									
Calc.	Calc.									
d value std.	Cut off									
Internal	X	5.1	Z	D exp.	Dia.					
External			4		880.0					
Reference (Powder Data)	Vasylechko, L., Semiconductor Electronic Dept., L'viv Polytechnic National Univ., ICDD Grant-in-Aid (2013)									
Reference (Unit Cell)										
Preparation & Chemistry	Prepared from stoichiometric amounts of Pr6 O11 and Co3 O4 by solid-state reaction technique. The precursor powders were carefully mixed, pressed into pellets and sintered in air at 1473 K for 24 hours, followed by regrinding and further firing at 1473 K for 36 hours.									
Additional Comments	Cation composition was confirmed by XRF analysis. Elemental analysis (wt.%): Pr 70.53, Co 29.47. Pattern taken at 1173 K. Sample was obtained at L'viv Polytechnic National University, Ukraine. Pr Co O3 shows anomalous lattice expansion, which reflects a spin-state transition on Co+3 ions and associated insulator-metal (I-M) transition at ~620 K (as estimated from analysis of the thermal expansion coefficient). Lattice parameters as a function of temperature (298-1173 K): a=5.3917-2.3E-4*T+8.5E-7*T^2-8.0E-10*T^3+2.6E-13*T^4; b=5.3707-3.7E-4*T+1.2E-6*T^2-1.1E-9*T^3+3.6E-13*T^4; c=7.6034-3.9E-4*T+1.4E-6*T^2-1.3E-9*T^3+4.0E-13*T^4. Color: black. Also called: praseodymium cobaltite perovskite. C.D. cell: a= 5.489, b= 7.741, c= 5.465, A= 90.00, B= 90.00, C= 90.00, S.G.=Pbnm, A= 0.709, C= 0.705. F(30)=119.3(0.0047, 54)									

d	2.69	1.90	1.55	3.80	Formula					
I/I	999	542	334	158	Pr (Co0.9 Fe0.1) O3					
Name	Praseodymium Cobalt Iron Oxide									
Rad.	Lambda	Filter	Crystal Sys.	Space Group	S.G. #	d A	I/I0	h k l		
Sync	0.53833	Si	Orthorhombic	Pbnm	62					
Intensities	d values	a 5.3875	b 5.3573	c 7.5937						
Diffraction. X	Diff. X	(0.0003)	(0.0003)	(0.0005)						
Densitom.	Guinier	A	B	C						
Visual	Debye									
Calc.	Calc.									
d value std.	Cut off									
Internal	X	5.1	Z	D exp.	Dia.					
External			4		880.0					
Reference (Powder Data)	Vasylechko, L., Semiconductor Electronic Dept., L'viv Polytechnic National Univ., ICDD Grant-in-Aid (2014)									
Reference (Unit Cell)										
Preparation & Chemistry	Prepared from stoichiometric amounts of Pr6 O11, Co3 O4 and Fe2 O3 by solid-state reaction. The precursor powders were carefully mixed, pressed into pellets and sintered in air at 1473 K for 63 hours, followed by regrinding, compacting and firing at 1573 K for 30 hours.									
Additional Comments	Cation composition was confirmed by XRF analysis. Elemental analysis (wt.%): Pr 70.6, Co 26.5, Fe 2.9. Pattern taken at 298 K. Sample was obtained at L'viv Polytechnic National University, Ukraine. Sample shows anomalous lattice expansion, which reflects a spin-state transition of Co+3 ions at ~660 K (as estimated from analysis of the thermal expansion coefficient). Structural behavior of solid solutions in the Pr Co O3-Pr Fe O3 system. Color: Black. Also called: praseodymium cobaltite ferrite perovskite. C.D. cell: a= 5.387, b= 7.594, c= 5.357, A= 90.00, B= 90.00, C= 90.00, S.G.=Pbnm, A= 0.709, C= 0.705. F(30)=119.3(0.0047, 54)									

d	2.72	1.57	1.92	3.84	Formula Pr (Co _{0.5} Fe _{0.5})O ₃ Pr Co _{0.5} Fe _{0.5} O ₃			d A	I/I ₀	h k l			
I/I ₁	999	436	358	137	Name Praseodymium Cobalt Iron Oxide								
Rad.	Lambda	Filter Mono. Type	X	Crystal Sys.	Space Group	S.G. #	d A	I/I ₀	h k l				
Sync	0.53833	Si		Orthorhombic	Pbnn	62							
Intensities	d values	a 5.4313 (0.0005)	b 5.4468 (0.0004)	c 7.6761 (0.0008)				3.845 3.441 2.726 2.717 2.568	137 31 196 999 ^a 30	1 1 0, 0 0 2M 1 1 1 0 2 0 1 1 2, 2 0 0M 0 2 1	1.0656 1.0590 1.0560 1.0290 1.0267	20 15 15 40 217	3 3 4, 5 1 0+ 1 5 1 5 1 1, 1 1 7M 1 5 2 1 3 6, 4 2 4+
Diffractom. X	Diff. X	Guinier X	Debye X	A	B	C	2.316 2.221 2.216 2.130 2.051	19 101 87 15 4	2 1 1, 1 0 3M 0 2 2 2 0 2 1 1 3 2 1 2	0.9599 0.9538 0.9316 0.9257 0.9056	7 21 26 31 131	0 4 5 5 2 1, 4 1 5+ 1 5 3 3 3 5 4 4 0	
Densitom. -	Visual -	Calc. -		I/I cor.	D calc.	mp	1.922 1.919 1.865 1.763 1.720	358 103 61 5 24	2 2 0 0 0 4 2 2 1, 0 2 3M 1 2 3, 2 1 3M 1 3 0, 2 2 2M	0.9006 0.8805 0.8772 0.8748 0.8617	13 8 18 11 4	0 6 1, 4 4 3M 4 2 6, 6 0 2M 3 5 3, 1 5 5M 5 3 3 2 6 0	
Reference (Powder Data) Vasylychko, L., Semiconductor Electronic Dept., L'viv Polytechnic National Univ., ICDD Grant-in-Aid (2014)													
Reference (Unit Cell)													
Preparation & Chemistry Prepared from stoichiometric amounts of \Pr ₆ O ₁₁ , \Co ₃ O ₄ and \Fe ₂ O ₃ by solid-state reaction. The precursor powders were carefully mixed, pressed into pellets and sintered in air at 1473 K for 63 hours, followed by regrinding, compacting and firing at													
Additional Comments 1573 K for 30 hours. Cation composition was confirmed by XRF analysis. Elemental analysis (wt.%): Pr 71.1, Co 14.8, Fe 14.1. Pattern taken at 298 K. Sample was obtained at L'viv Polytechnic National University, Ukraine. Sample shows anomalous lattice expansion, which reflects a spin-state transition of Co ²⁺ ions. Structural behavior of solid solutions in the \Pr Co O ₃ -\Pr Fe O ₃ system. Color: Black Also called: praseodymium cobaltite ferrite perovskite C.d. cell: a= 5.447, b= 7.676, c= 5.431, A= 90.00, B= 90.00, C= 90.00, S.G.=Pnma, A= 0.710, C= 0.708 F(30)= 55.8(0.0079, 68) LaB ₆ used as external standard.													

d	2.79	2.78	1.97	3.94	Formula Pr Fe O ₃			d A	I/I ₀	h k l			
I/I ₁	999	385	321	193	Name Praseodymium Iron Oxide								
Rad.	Lambda	Filter Mono. Type	X	Crystal Sys.	Space Group	S.G. #	d A	I/I ₀	h k l				
Sync	0.53833	Si		Orthorhombic	Pbnn	62							
Intensities	d values	a 5.5463 (0.0004)	b 5.6057 (0.0004)	c 7.8741 (0.0006)				3.942 3.525 2.805 2.788 2.777	193 57 251 999 ^a 385	1 1 0, 0 0 2M 1 1 1 0 2 0 1 1 2 2 0 0	1.1862 1.1763 1.1419 1.1337 1.1291	21 34 26 44 23	2 0 6 1 3 5 0 4 4 4 0 4 2 4 3
Diffractom. X	Diff. X	Guinier X	Debye X	A	B	C	2.641 2.387 2.367 2.282 2.266	49 9 20 123 133	0 2 1 1 2 1 2 1 1 0 2 2 2 0 2	1.0740 1.0590 1.0561 1.0545 1.0512	6 16 30 35 76	3 4 2 1 5 2 2 4 4 1 3 6 3 1 6, 4 2 4M	
Densitom. -	Visual -	Calc. -		I/I cor.	D calc.	mp	2.185 2.111 1.971 1.968 1.916	42 17 321 233 29	1 1 3 1 2 2 2 2 0 0 0 4 0 2 3	1.0493 1.0474 1.0443 1.0134 1.0089	44 16 7 12 8	5 1 2 0 4 5 0 2 7 1 5 3 3 3 5	
Reference (Powder Data) Vasylychko, L., Semiconductor Electronic Dept., L'viv Polytechnic National Univ., ICDD Grant-in-Aid (2014)													
Reference (Unit Cell)													
Preparation & Chemistry Prepared from stoichiometric amounts of \Pr ₆ O ₁₁ and \Fe ₂ O ₃ by solid-state reaction technique. The mixture of the starting powders was pressed into pellets and heated in air at 1473 K for 11 hours, followed by regrinding, compacting and further firing at													
Additional Comments 1473 K for 52 hours. High resolution powder diffractometer used at beamline B2 at DESY, HASYLAB. Pattern taken at 1173 K. Sample was obtained in L'viv Polytechnic National University, Ukraine. Shows anisotropic lattice expansion in the temperature range of 298-1173 K. Subtle anomalies in the lattice expansion are observed in b-direction at 600-800 K. Color: Brown Also called: praseodymium ferrite perovskite C.d. cell: a= 5.606, b= 7.874, c= 5.546, A= 90.00, B= 90.00, C= 90.00, S.G.=Pnma, A= 0.712, C= 0.704 F(30)= 90.1(0.0064, 52) LaB ₆ used as external standard PSC: oP 20.00													

d	2.72	1.56	1.93	I	3.85	Formula	d A	I/I0	h k l
I/I	999	394	318	I	105	Sm Co O3			
Name						Samarium Cobalt Oxide			
Rad.	Lambda	Filter	Crystal Sys.	Space Group	S.G. #	d A	I/I0	h k l	
sync	0.53842	Mon. Type: Si	Orthorhombic	Pbnm	62				
Intensities	d values	a 5.3985 (0.0005)	b 5.4967 (0.0004)	c 7.6617 (0.0008)					
Diffractom. X	Diff. X	A	B	C					
Densitom. -	Guinier -								
Visual -	Debye -								
Calc. -	Calc. -								
d value std.	cut off		I/I cor.	D calc.	mp				
Internal External	X	5.1	Z	D exp.	Dia.				
			4		880.0				
Reference (Powder Data)						Vasylechko, L., Semiconductor Electronic Dept., L'viv Polytechnic National Univ., ICDD Grant-in-Aid (2014)			
Reference (Unit Cell)									
Preparation & Chemistry						Prepared by stoichiometric amounts of Sm ₂ O ₃ and Co ₃ O ₄ by solid-state reaction. The precursor powders were carefully mixed, pressed into pellets and sintered in air at 1473 K for 24 hours, followed by regrinding and firing at 1473 K for 36 hours.			
Additional Comments						Cation composition was confirmed by XRF analysis. Elemental analysis (wt.%): Sm 71.8, Co 28.2. Pattern taken at 1173 K. Sample was obtained at L'viv Polytechnic National University, Ukraine. Sample shows anomalous lattice expansion, which reflects a spin-state transition on Co ²⁺ ions and associated insulator-metal (I-M) transition at about 660 K (as estimated from analysis of the thermal expansion coefficient). Color: Black. Also called: samarium cobaltite perovskite. C.D. cell: a= 5.497, b= 7.662, c= 5.398, A= 90.00, B= 90.00, C= 90.00, S.G.=Pnma, A= 0.717, C= 0.705. F(30)=167.0(0.0036, 50). LaB6 used as external standard. PSC: oP 20.00			

d	2.68	1.54	1.90	I	4.36	Formula	d A	I/I0	h k l
I/I	999	286	280	I	6	Sm (Co _{0.7} Fe _{0.3}) O3			
Name						Samarium Cobalt Iron Oxide			
Rad.	Lambda	Filter	Crystal Sys.	Space Group	S.G. #	d A	I/I0	h k l	
sync	0.7025	Mon. Type: Si	Orthorhombic	Pbnm	62				
Intensities	d values	a 5.3240 (0.0001)	b 5.4251 (0.0001)	c 7.5649 (0.0002)					
Diffractom. X	Diff. X	A	B	C					
Densitom. -	Guinier -								
Visual -	Debye -								
Calc. -	Calc. -								
d value std.	cut off		I/I cor.	D calc.	mp				
Internal External	X	8.1	Z	D exp.	Dia.				
			4						
Reference (Powder Data)						Vasylechko, L., Semiconductor Electronic Dept., L'viv Polytechnic National Univ., ICDD Grant-in-Aid (2014)			
Reference (Unit Cell)									
Preparation & Chemistry						Prepared by stoichiometric amounts of Sm ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄ and Fe ₂ O ₃ by solid-state reaction. A mixture from oxide powders was ball-milled in ethanol for 4 hours at 400 rpm. After drying the slurry, the mixtures were loaded in alumina boats, heated in air			
Additional Comments						to 1573 K for 6 hours, reacted at this temperature for 24 hours and slowly cooled to 373 K within the next 12 hours. Elemental analysis data reflect concentration ratios of the metallic elements without regard for oxygen. Cation composition was confirmed by XRF analysis. Elemental analysis (wt.%) Sm 72.2, Co 19.8, Fe 8.0. Pattern taken at 303 K. Sample was obtained at L'viv Polytechnic National University, Ukraine. Shows anomalous lattice expansion, which is reflected in a sigmoidal dependence of the cell dimensions and broad maxima at the thermal expansion coefficients at ~800 K. Color: Black. Also called: samarium cobaltite ferrite perovskite. C.D. cell: a= 5.425, b= 7.565, c= 5.324, A= 90.00, B= 90.00, C= 90.00, S.G.=Pnma, A= 0.717, C= 0.704			

d	2.71	1.56	1.92	I	4.39	Formula	d A	I/2θ	h k l
I/I ₁	999	276	250	I	6	Sm (Co _{0.3} Fe _{0.7})O ₃			
Rad.	Lambda	Filter	Crystal Sys.	Space Group	S.G. #	d A	I/2θ	h k l	
Sync	0.7025	Si	Orthorhombic	Pbnn	62				
Intensities	d values	a 5.3677 (0.0002)	b 5.5244 (0.0001)	c 7.6467 (0.0002)					
Diffractom. X	Diff. X	A	B	C					
Densitom. --	Guinier --								
Visual --	Debye --								
Calc. --	Calc. --								
d value std.	Cut off	I/I cor.	D calc.	mp					
Internal	X	Z	D exp.	Dia.					
External		4							
Reference (Powder Data)									
Vasylychko, L., Semiconductor Electronic Dept., L'viv Polytechnic National Univ., ICDD Grant-in-Aid (2014)									
Reference (Unit Cell)									
Preparation & Chemistry									
Prepared from stoichiometric amounts of Sm ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄ and Fe ₂ O ₃ by solid-state reaction. A mixture of the oxide powders was ball-milled in ethanol for 4 hours at 400 rpm. After drying the slurry, the mixtures were loaded in alumina boats, heated in									
Additional Comments									
air to 1573 K for 6 hours, reacted at this temperature for 24 hours and slowly cooled to 373 K within the next 12 hours. Elemental analysis data reflect concentration ratio of the metallic elements without regard for oxygen. Cation composition was confirmed by XRF analysis. Elemental analysis (wt.%): Sm 72.6, Co 8.5, Fe 18.9. Pattern taken at 324 K. Sample was obtained at L'viv Polytechnic National University, Ukraine. Shows anomalous lattice expansion, which is reflected in a sigmoidal dependence of the cell dimensions and broad maxima at the thermal expansion coefficients at ~740 K. Color: Black Also called: samarium cobaltite ferrite perovskite C.D. cell: a= 5.524, b= 7.647, c= 5.368, A= 90.00, B= 90.00, C= 90.00, S.G.=Pnma, A= 0.722, C= 0.702									

d	2.76	1.58	1.96	I	4.48	Formula	d A	I/2θ	h k l
I/I ₁	999	287	274	I	7	Sm Fe O ₃			
Rad.	Lambda	Filter	Crystal Sys.	Space Group	S.G. #	d A	I/2θ	h k l	
Sync	0.53834	Si	Orthorhombic	Pbnn	62				
Intensities	d values	a 5.4588 (0.0003)	b 5.6294 (0.0002)	c 7.7906 (0.0003)					
Diffractom. X	Diff. X	A	B	C					
Densitom. --	Guinier --								
Visual --	Debye --								
Calc. --	Calc. --								
d value std.	Cut off	I/I cor.	D calc.	mp					
Internal	X	Z	D exp.	Dia.					
External		4							
Reference (Powder Data)									
Vasylychko, L., Semiconductor Electronic Dept., L'viv Polytechnic National Univ., ICDD Grant-in-Aid (2016)									
Reference (Unit Cell)									
Preparation & Chemistry									
Prepared by solid-state reaction technique. Stoichiometric amounts of Sm ₂ O ₃ and Fe ₂ O ₃ were ball-milled in ethanol for 4 hours, dried and heat treated in alumina crucible in air at 1473K for 80 hours.									
Additional Comments									
Pattern taken at 1173K. Undergoes anisotropic nonlinear high-temperature lattice expansion with relative expansivity in b-direction in 2 times lower than in a- and c-directions. Lattice parameters as a function of temperature (298-1173K): a=5.388+1.7E-5xT+6.4E-8xT ² -2.3E-11xT ³ ; b=5.592+1.2E-5xT+4.4E-8xT ² -2.3E-11xT ³ ; c=7.688+4.5E-5xT+7.1E-8xT ² -3.0E-11xT ³ . Color: Reddish brown Also called: samarium ferrite perovskite C.D. cell: a= 5.629, b= 7.791, c= 5.459, A= 90.00, B= 90.00, C= 90.00, S.G.=Pnma, A= 0.723, C= 0.701 Lab: used as external standard. Psc: oP 20.00									

d	2.71	1.55	1.92	4.39	Formula					
					Eu Co O3					
I/I	999	377	265	5	Name					
II					Europium Cobalt Oxide					
Rad.	Lambda	Filter	X	Crystal Sys.	Space Group	S. G. #	d A	I/IO	h k l	
Sync	0.53842	Mon. Type: Si		Orthorhombic	Pbnm	62				
Intensities	d values	a 5.3691 (0.0001)	b 5.5155 (0.0001)	c 7.6285 (0.0001)						
Diffractom.	X	Diff. Guinier	X	A	B	C				
Densitom.		Debye		A	C					
Visual		Calc.								
Calc.										
d value std.	Cut off				7.612					
Internal	X	5.1	Z	D exp.	Dia.	880.0				
External			4							
Reference (Powder Data)										
Vasylychko, L., Semiconductor Electronic Dept., L'viv Polytechnic National Univ., ICDD Grant-in-Aid (2013)										
Reference (Unit Cell)										
Preparation & Chemistry										
Prepared from stoichiometric amounts of \Eu2 O3\ and \Co3 O4\ by solid-state reaction technique. Mixture of the oxides was ball-milled in ethanol, dried and annealed in air at 1313 K for 18 hours. After cooling, the product was repeatedly ball-milled in ethanol for 2 hours, dried, pressed into a pellet and sintered in air at 1343 K for 40 hours.										
Cation composition was confirmed by XRF analysis.										
Elemental analysis (wt.%): Eu 72.08, Co 27.92.										
Pattern taken at 1173 K.										
Sample was obtained at L'viv Polytechnic National University, Ukraine.										
\Eu Co O3\ shows anomalous lattice expansion, which reflects a spin-state transition on Co ²⁺ ions and associated insulator-metal (I-M) transition at ~670 K (as estimated from analysis of the thermal expansion coefficient). Lattice parameters as a function of temperature (298-1173 K):										
a=5.2415+1.8E-4*T-1.0E-6*T ² +2.5E-9*T ³ -2.3E-12*T ⁴ +6.9E-16*T ⁵ ;										
b=5.3104+8.9E-4*T-4.3E-6*T ² +8.6E-9*T ³ -7.2E-12*T ⁴ +2.1E-15*T ⁵ ;										
c=7.4128+6.1E-4*T-2.5E-6*T ² +4.8E-9*T ³ -3.9E-12*T ⁴ +1.1E-15*T ⁵ .										
Color: Black										

d	2.70	1.55	2.67	4.37	Formula					
					Gd Co O3					
I/I	999	389	275	6	Name					
II					Gadolinium Cobalt Oxide					
Rad.	Lambda	Filter	X	Crystal Sys.	Space Group	S. G. #	d A	I/IO	h k l	
Sync	0.53842	Mon. Type: Si		Orthorhombic	Pbnm	62				
Intensities	d values	a 5.3382 (0.0001)	b 5.5381 (0.0001)	c 7.5989 (0.0001)						
Diffractom.	X	Diff. Guinier	X	A	B	C				
Densitom.		Debye		A	C					
Visual		Calc.								
Calc.										
d value std.	Cut off				7.811					
Internal	X	5.1	Z	D exp.	Dia.	880.0				
External			4							
Reference (Powder Data)										
Vasylychko, L., Semiconductor Electronic Dept., L'viv Polytechnic National Univ., ICDD Grant-in-Aid (2013)										
Reference (Unit Cell)										
Preparation & Chemistry										
Prepared from stoichiometric amounts of \Gd2 O3\ and \Co3 O4\ by solid-state reaction technique. Mixture of the oxides was ball-milled in ethanol, dried and annealed in air at 1313 K for 18 hours. After cooling, the product was repeatedly ball-milled in ethanol for 2 hours, dried, pressed into a pellet and sintered in air at 1343 K for 40 hours.										
Cation composition was confirmed by XRF analysis.										
Elemental analysis (wt.%): Gd 72.75, Co 27.25.										
Pattern taken at 1173 K.										
Sample was obtained at L'viv Polytechnic National University, Ukraine.										
\Gd Co O3\ shows anomalous lattice expansion, which reflects a spin-state transition on Co ²⁺ ions and associated insulator-metal (I-M) transition at ~690 K (as estimated from analysis of the thermal expansion coefficient). Lattice parameters as a function of temperature (298-1173 K):										
a=5.1474+7.4E-4*T-2.9E-6*T ² +5.3E-9*T ³ -4.2E-12*T ⁴ +1.2E-15*T ⁵ ;										
b=5.2044+2.0E-3*T-7.7E-6*T ² +1.3E-8*T ³ -1.0E-11*T ⁴ +2.9E-15*T ⁵ ;										
c=7.3575+8.9E-4*T-3.3E-6*T ² +5.9E-9*T ³ -4.5E-12*T ⁴ +1.3E-15*T ⁵ .										
Color: Black										

d	2.67	1.53	2.63	I I	4.31	Formula Gd (Co _{0.7} Fe _{0.3})O ₃	d A	I/I ₀	h k l	
I/I ₀	999	255	249	I I	10	Name Gadolinium Cobalt Iron Oxide				
Rad.	Lambda	Filter Mono. Type:	X	Crystal Sys.	Space Group	S.G. #	d A	I/I ₀	h k l	
Sync	0.69748	Si		Orthorhombic	Pbnm	62				
Intensities	d values	a 5.2663 (0.0002)	b 5.4597 (0.0002)	c 7.5203 (0.0003)			4.313 3.788 3.758 3.383 2.730	10 166 106 153 199	1 0 1 1 1 0 0 0 2 1 1 1 0 2 0	
Diffractom.	X	Diff. guinier		A	B	C	2.669 2.633 2.566 2.4257 2.3713	999* 249 113 2 1	1 1 2 2 0 1 0 2 1 1 2 0 2 1 0	
Densitom.		Debye		I/I cor.	D calc.	mp				
Visual		Calc.			8.087					
Calc.										
d value std.	Cut off									
Internal	X	8.0		Z	D exp.	Dia.	2.2617 2.2089 2.1566 2.0907 2.0373	36 72 120 66 9	2 1 1 0 2 2 2 0 2 1 1 3 1 2 2	
External				4						
Reference (Powder Data)										
Vasylychko, L., Semiconductor Electronic Dept., L'viv Polytechnic National Univ., ICDD Grant-in-Aid (2015)							2.0056 1.8951 1.8800	7 239 172	2 1 2 2 2 0 0 0 4	
Reference (Unit Cell)							1.8463 1.8377	71 120	0 2 3 2 2 1	
Preparation & Chemistry							1.7426 1.7227 1.7090 1.6925 1.6840	3 10 3 16 51	1 2 3 2 1 3 3 0 1 2 2 2 1 1 4	
Additional comments							1.6768 1.6702 1.6315 1.5642 1.5484	167 17 27 103 106	1 3 1 3 1 0 3 1 1 1 3 2 0 2 4	
in ethanol for 2 hours, dried and annealed in air at 1473 K for 20 hours and slowly cooled to room temperature for 20 hours. Pattern taken at 303 K. Compound shows anomalous lattice expansion, which is reflected in a sigmoidal dependence of the unit cell dimensions and broad maxima at the thermal expansion coefficients at ~700-900 K. color: black							1.5299 1.5271 1.5118 1.4983 1.4864	157 255 55 2 2	2 0 4 3 1 2 2 2 3 2 3 0 1 2 4	
C.D. cell: a = 5.460, b = 7.520, c = 5.266, A = 90.00, B = 90.00, C = 90.00, S.G. = Pnma, A = 0.726, C = 0.700							1.4768 1.4688 1.4475 1.4380 1.4183	5 2 5 4 99	3 2 0 2 3 1 3 2 1, 1 0 5M 3 0 3 1 3 3	
LaB6 used as external standard. PSC: op 20.00									1.0533 1.0455 1.0433 1.0356 1.0338	3 7 3 6 13

d	2.70	1.54	2.66	I I	4.35	Formula Gd (Co _{0.3} Fe _{0.7})O ₃	d A	I/I ₀	h k l
I/I ₀	999	275	252	I I	10	Name Gadolinium Cobalt Iron Oxide			
Rad.	Lambda	Filter Mono. Type:	X	Crystal Sys.	Space Group	S.G. #	d A	I/I ₀	h k l
Sync	0.69748	Si		Orthorhombic	Pbnm	62			
Intensities	d values	a 5.3168 (0.0002)	b 5.5540 (0.0002)	c 7.6089 (0.0003)			4.348 3.835 3.800 3.425	10 158 104 174	1 0 1 1 1 0 0 0 2 1 1 1
Diffractom.	X	Diff. guinier		A	B	C	2.776 2.702 2.658 2.608 2.462 2.396	199 999* 252 123 2 1	0 2 0 1 1 2 2 0 0 0 2 1 1 2 0 2 1 0
Densitom.		Debye		I/I cor.	D calc.	mp			
Visual		Calc.			7.746				
Calc.									
d value std.	Cut off								
Internal	X	8.0		Z	D exp.	Dia.	2.343 2.286 2.242 2.178 2.116	1 41 69 119 74	1 2 1 2 1 1 0 2 2 2 0 2 1 1 3
External				4					
Reference (Powder Data)							1.4394 1.4146 1.4102 1.4051 1.3909	107 14 1 8 2	1 3 3 1 1 5 2 3 2 3 1 3 3 2 2
Reference (Unit Cell)							1.3887 1.3658 1.3512 1.3429	9 53 136 3	0 4 0 0 4 1 2 2 4 1 4 0
Preparation & Chemistry							1.3342 1.3289 1.3039 1.2927 1.2849 1.2743	18 41 8 7 7 12	0 2 5 4 0 0 0 4 2, 2 3 3M 4 1 0 2 1 5 4 1 1
Additional comments							1.2679 1.2624 1.2547 1.2308 1.2180	13 84 10 5 26	0 0 6 3 1 4, 3 3 1M 4 0 2 2 4 0 0 4 3
ball-milled in ethanol for 2 hours, dried and annealed in air at 1473 K for 20 hours and slowly cooled to room temperature for 20 hours. Pattern taken at 303 K. Compound shows anomalous lattice expansion, which is reflected in a sigmoidal dependence of the unit cell dimensions and broad maxima at the thermal expansion coefficients at ~800-1000 K. color: Brownish black							2.066 2.028 1.920 1.902 1.872	11 7 227 170 79	1 2 2 2 1 2 2 2 0 0 0 4 0 2 3
C.D. cell: a = 5.554, b = 7.609, c = 5.317, A = 90.00, B = 90.00, C = 90.00, S.G. = Pnma, A = 0.730, C = 0.699							1.861 1.766 1.749 1.742 1.7250	134 4 1 11 3	1 1 841 4 2 1 1 1 709 6 2 4 3 0 2 6 1 1 520
Additional comments							1.7137 1.7039 1.6884 1.6481 1.5885	17 235 24 29 96	2 2 2 1 4, 1 3 1M 3 1 0 3 1 1 1 3 2
in ethanol for 2 hours, dried and annealed in air at 1473 K for 20 hours and slowly cooled to room temperature for 20 hours. Pattern taken at 303 K. Compound shows anomalous lattice expansion, which is reflected in a sigmoidal dependence of the unit cell dimensions and broad maxima at the thermal expansion coefficients at ~800-1000 K. color: Brownish black							1.5692 1.5468 1.5431 1.5309 1.5187	107 145 275 61 3	0 2 4 2 0 4 3 1 2 2 2 3 2 3 0
C.D. cell: a = 5.554, b = 7.609, c = 5.317, A = 90.00, B = 90.00, C = 90.00, S.G. = Pnma, A = 0.730, C = 0.699							1.5052 1.4948 1.4908 1.4653 1.4523	3 4 2 3 4	1 2 4 3 2 0 2 3 1 2 2 2 3 0 3
LaB6 used as external standard. PSC: op 20.00							1.0840 1.0763 1.0691 1.0662 1.0582	23 40 3 2 7	4 2 3 1 5 1 4 1 4, 4 3 1M 3 2 5 2 2 6

d	2.70	1.54	2.65	I	4.34	Formula	d A	I/I0	h k l
I/I	999	253	250	I	20	Tb (Co0.3 Fe0.7) O3			
Name						Terbium Cobalt Iron Oxide			
Rad.	Lambda	Filter	X	Crystal Sys.	Space Group	S.G. #	d A	I/I0	h k l
Sync	0.69748	Mono. Type: Si	X	Orthorhombic	Pbnm	62			
Intensities	d values	a 5.3030	b 5.5581	c 7.5918					
Diffractom. x	Diff. x	(0.0002) (0.0003) (0.0004)				
Densitom. -	Guinier -	A	B	C					
Visual -	Debye -								
Calc. -	Calc. -								
d value std.	Cut off	I/I cor.	D calc.	mp					
Internal	X	7.827							
External	8.0	Z	D exp.	Dia.					
Reference (Powder Data)									
Vasylechko, L., Semiconductor Electronic Dept., L'viv Polytechnic National Univ., ICDD Grant-in-Aid (2015)	2.024	9	2 1 2	1.1818	30	4 2 1			
Reference (Unit cell)	1.918	211	2 2 0	1.1733	4	3 2 4			
	1.898	164	0 0 4	1.1710	9	2 4 2			
	1.871	82	0 2 3	1.1528	4	0 2 6			
	1.860	140	2 2 1	1.1496	11	4 1 3			
Preparation & Chemistry	1.7667	4	1 2 3	1.1467	62	1 3 5			
Prepared by solid-state reaction. Precursor oxides (Tb 01.5-2\, \Co3 O4\ and \Fe2 O3\ were ball-milled in ethanol for 5 hours, dried, pressed into pellets and annealed in air at 1373 K for 20 hours. After regrinding, as-obtained the product was repeatedly	1.7484	6	1 3 0	1.1415	68	3 3 3			
Additional comments	1.7389	12	2 1 3	1.1278	15	3 1 5			
ball-milled in ethanol for 2 hours, dried and annealed in air at 1373 K for 20 hours. Pattern taken at 303 K. Compound shows anomalous lattice expansion.	1.7125	10	2 2 2	1.1247	2	1 2 6			
Color: Brownish black	1.7052	145	1 3 1	1.1211	4	0 4 4			
C.D. cell: a= 5.558, b= 7.592, c= 5.303, A= 90.00, B= 90.00, C= 90.00, S.G.=Pnma, A= 0.732, C= 0.699	1.7016	110	1 1 4	1.1068	59	2 4 3			
F(30)=146.6(0.1062, 33)	1.6841	21	3 1 0	1.0974	3	1 4 4			
LaB6 used as external standard.	1.6443	28	3 1 1	1.0926	1	3 4 0			
PSC: OP 20.00	1.5885	81	1 3 2	1.0877	23	1 5 0			
	1.5673	96	0 2 4	1.0867	26	4 0 4			
	1.5433	136	2 0 4	1.0818	23	4 2 3			
	1.5396	253	3 1 2	1.0771	41	1 5 1			
	1.5287	57	2 2 3	1.0675	3	4 3 1			
	1.5194	4	2 3 0	1.0645	3	3 2 5			
	1.4913	5	3 2 0	1.0605	1	3 3 4			
	1.4637	2	3 2 1	1.0562	7	2 2 6			
	1.4475	4	3 0 3	1.0501	12	5 0 1, 3 4 2M			
	1.4389	103	1 3 3	1.0437	8	1 1 7			
	1.4119	14	1 1 5	1.0417	7	5 1 0			
	1.4025	7	3 1 3	1.0371	7	4 3 2			