

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**ГРЕБ ВАСИЛЬ МИКОЛАЙОВИЧ**

УДК 536.3+ 539. 5+ 549.5+539.216

ДИСЕРТАЦІЯ

**МОДИФІКАЦІЯ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ МАТЕРІАЛІВ  
ФУНКЦІОНАЛЬНОЇ ЕЛЕКТРОНІКИ НА ОСНОВІ КОБАЛЬТИТІВ  
РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ**

153 «Мікро- та наносистемна техніка»

(шифр і назва спеціальності)

15 «Автоматизація та приладобудування»

(галузь знань)

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_/В.М. Греб/

Науковий керівник:

**Василечко Леонід Орестович,**  
доктор хімічних наук, професор

Львів – 2022

## АНОТАЦІЯ

*Греб В.М.* Модифікація структури та властивостей матеріалів функціональної електроніки на основі кобальтитів рідкісноземельних елементів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 153 «Мікро- та наносистемна техніка». – Національний університет «Львівська політехніка» МОН України, Львів, 2022.

Дисертацію присвячено встановленню впливу зміщення металів в катіонних позиціях перовскитної комірки на кристалічну структуру, термічне розширення та температури спін-спінових, магнітних та діелектрик-метал переходів і встановлення принципів прогнозованого керування властивостей потенційних матеріалів функціональної електроніки на основі кобальтитів РЗЕ.

В дисертації розв'язано важливі наукові завдання, а саме: проведено рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналіз кристалічної структури твердих розчинів (ТР) змішаних кобальтитів  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$ , кобальтитів-хромітів  $R\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  та кобальтитів-галатів  $R\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  при кімнатній температурі; за результатами *in situ* високотемпературної порошкової дифракції синхротронного випромінювання проведено дослідження термічної поведінки кристалічної структури вибраних номінальних складів; зроблено порівняльний аналіз концентраційних та температурних залежностей параметрів елементарної комірки, розрахованих валентних довжин зв'язків, їх середніх значень та деформації, спостережуваних толеранс факторів тощо; у системах  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$  локалізовано області фазового переходу від ромбоєдричної до ромбічної структури; виявлено утворення розмірно псевдокубічних та псевдотетрагональних комірок у системах, що містять Pr та Nd; розраховано коефіцієнти термічного розширення і встановлено вплив катіонного заміщення на спостережувані аномалії термічного розширення та температури спінових, магнітних та діелектрик-метал фазових переходів; показано можливість прогнозованого керування функціональними властивостями потенційних

матеріалів термоелектрики, сенсорів газів, каталізаторів, тощо, шляхом ізовалентного заміщення РЗЕ та кобальту у твердих розчинах  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$  та  $R\text{Co}_{1-x}M_x\text{O}_3$  ( $M = \text{Cr}, \text{Ga}$ ).

У першому розділі проведено аналіз доступної наукової літератури, присвяченої дослідженню кристалічної структури, термічного розширення та функціональних властивостей кобальтитів, хромітів, галатів РЗЕ та деяких твердих розчинів на їх основі. Детально розглянуто вплив температури та розміру РЗЕ на спін-спінові переходи іонів  $\text{Co}^{3+}$ , які супроводжуються магнітними та діелектрик-метал переходами. Показано ефективність заміщення катіонних позицій в структурі перовскиту на термоелектричні, електрофізичні, каталітичні та магнітні властивості кобальтитів, хромітів та їх твердих розчинів. У висновках до розділу обґрунтовано доцільність вибору об'єктів дослідження, а саме систем твердих розчинів  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$ ,  $R\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  та  $R\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  і перспективи їх використання у якості матеріалів термоелектриків, сенсорів газу та каталізаторів.

У другому розділі описано методи отримання та характеристики полікристалічних зразків, серед яких методи рентгенівської порошкової дифракції та *in situ* синхротронної дифракції високого розділення. Також описано методику вимірювання магнітної сприйнятливості зразків  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  та  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$  в області низьких температур. Наведено основні математичні вирази, які дозволяють оцінити ступінь деформації перовскитної комірки за експериментальними структурними даними досліджуваних матеріалів.

У третьому розділі детально описуються результати дослідження кристалічної структури твердих розчинів  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$ ,  $R\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  та  $R\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  при кімнатній температурі. Показано, що тверді розчини змішаних кобальтитів, кобальтитів-хромітів та кобальтитів-галатів РЗЕ кристалізуються в ромбічній структурі перовскиту, а у системах  $\text{La}_{1-x}R_x\text{CoO}_3$  ( $R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}$ ) локалізовано концентраційний інтервал фазового переходу від ромбоедричної (ПГ  $R\bar{3}c$ ) до ромбічної структури (ПГ  $Pbnm$ ).

Концентраційні залежності параметрів елементарної комірки, середніх міжатомних віддалей, їх деформації та спостережуваних толеранс факторів ТР  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$  демонструють лінійну поведінку та добре узгоджуються з крайніми членами систем  $R\text{CoO}_3-R'\text{CoO}_3$ . Відхилення від монотонних залежностей вище згаданих параметрів спостерігаються в області структурного фазового переходу у системах  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$ . Особливістю ТР систем  $\text{Pr}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$  та  $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$  ( $R = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Y}$ ) є явище перетину параметрів перовскитної комірки з утворенням розмірно кубічних чи тетрагональних структур при певних значеннях  $x$ . Проте плавна лінійна зміна середніх міжатомних віддалей, їх деформації, толеранс факторів та інших розрахованих параметрів вказує на відсутність структурних фазових переходів та систематичне зростання деформації перовскитної комірки із зменшенням іонного радіусу РЗЕ. Подібне явище перетину параметрів елементарної комірки також виявлено в системах змішаних кобальтитів-хромітів та кобальтитів-галатів празеодиму та неодиму. Аналіз кристалографічних параметрів ТР змішаних кобальтитів РЗЕ як функції від іонного радіусу катіонів  $R^{3+}$  дозволив локалізувати двохфазну область структурного переходу в межах 1.197 – 1.205 Å. Підтверджено ефективність прогнозованого заміщення катіонів в твердих розчинах  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$ ,  $R\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  та  $R\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  на кристалічну структуру та ступінь її деформації, зміна якої визначає функціональні властивості матеріалів на основі кобальтитів РЗЕ.

**Четвертий розділ** присвячений дослідженню, аналізу та порівнянню термічної поведінки кристалічної структури вибраних ТР систем  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$ ,  $R\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  та  $R\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  у широкому діапазоні температур. Структурний фазовий перехід від ромбічної до ромбоєдричної симетрії виявлено тільки у зразку  $\text{La}_{0.6}\text{Nd}_{0.4}\text{CoO}_3$ , а у інших ТР перовскитна структура залишається ромбічною принаймні до 1173 К, що, зокрема, підтверджують результати повнопрофільного уточнення методом Рітвельда. Подібно до ‘чистих’ сполук  $R\text{CoO}_3$ , у термічній поведінці досліджуваних ТР виявлено аномалії, які проявляються в сигмоподібному рості параметрів та об’єму елементарної комірки



та у додатковому прирості коефіцієнтів термічного розширення (КТР) з чіткими максимумами при певних температурах. Додатковий аналіз довжин хімічних зв'язків та ступеня їх спотворення також виявив нелінійні зміни середніх міжатомних віддалей  $(RR)_6$ ,  $(RM)_8$ ,  $(MM)_6$ ,  $(RO)_{12}$  та  $(MO)_6$  та дисперсії довжин зв'язків  $\Delta(RM)_8$  та  $\Delta(MM)_6$  ( $M = \text{Co}$ ,  $\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}$  чи  $\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x$ ). Очевидно, що спостережувані аномалії є результатом спін-спінових переходів іонів  $\text{Co}^{3+}$  до вищих спінових станів (IS чи HS). У змішаних кобальтитах РЗЕ спостерігається помітне зростання амплітуди виявлених аномалій та зсуву максимумів КТР до вищих температур із зменшенням середнього іонного радіусу РЗЕ. Заміщення кобальту хромом чи галієм істотно “пригнічує” аномалії термічного розширення, в результаті спостерігається зменшення приросту КТР та зсуву їх максимумів до вищих температур. За результатами вимірювання магнітної сприйнятливості ТР  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$  показано, що заміщення лантану празеодимом та гадолінієм дозволяє зсувати до вищих температур магнітний перехід, який пов'язаний із спін-спіновими переходами іонів кобальту від LS до IS стану. Очевидно, що заміщення катіонів в матеріалах на основі кобальтитів РЗЕ із структурою перовскиту дозволяє ефективно керувати температурами спінових, магнітних та діелектрик-метал переходів.

**Ключові слова:** кераміка; перовскит; напівпровідник; твердий розчин; кристалічна структура; деформація структури перовскиту; термічне розширення; спінові переходи  $\text{Co}^{3+}$ ; ізовалентне заміщення; перехід діелектрик-метал.

#### Список публікацій здобувача:

*Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:*

- 1) Л.О. Василечко, І.В. Луцюк, **В.М. Греб**, О.Б. Павловська. Функціональні ферити та кобальтити РЗЕ зі структурою перовскиту: **монографія** / Василечко Л.О., Луцюк І.В., **Греб В.М.**, Павловська О.Б. – Львів: Простір-М, 2020. – 160 с. (ISBN 978-617-7746-58-3).
- 2) A.S. Panfilov, G.E. Grechnev, A.A. Lyogenkaya, V.A. Pashchenko, L.O. Vasylechko, **V.M. Hreb**, and A.V. Kovalevsky. Magnetic and structural properties of

- La<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> compounds. *Physica B Condensed Matter* 609(1–4) (2021) 412848. DOI: 10.1016/j.physb.2021.412848
- 3) S. Panfilov, A.A. Lyogenkaya, G.E. Grechnev, V.A. Pashchenko, L.O. Vasylechko, **V.M. Hreb**, A.V. Kovalevsky. Effects of Temperature and Pressure on the Magnetic Properties of La<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>. *Physica Status Solidi B* 257(9) (2020) 2000085. DOI: 10.1002/pssb.202000085
- 4) A.S. Panfilov, A.A. Lyogenkaya, G.E. Grechnev, V.A. Pashchenko, L.O. Vasylechko, **V.M. Hreb**, and A.V. Kovalevsky. The effect of temperature and pressure on the spin state of cobalt ions in La<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> compounds. *Low Temp. Phys.* 46 (2020) 606-614. DOI: 10.1063/10.0001244
- 5) А.С. Панфилов, А.А. Лёгенькая, Г.Е. Гречнев, В.А. Пащенко, Л.О. Василечко, **В.М. Греб**, А.В. Kovalevsky. Влияние температуры и давления на спиновое состояние ионов кобальта в соединениях La<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>. *Low Temperature Physics/Фізика низьких температур* 46(6) (2020) 724–734.
- 6) **V. Hreb**, V. Shved, O. Buryu, O. Pekinchak, L. Vasylechko. Anomalous High Temperature Structural Behavior of Potential Multifunctional Material SmCo<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 646 (2020) 1138–1143. DOI: 10.1002/zaac.202000044
- 7) **V. Hreb**, L. Vasylechko, V. Mykhalichko, Yu. Prots. Anomalous thermal expansion of HoCo<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> probed by X-ray synchrotron powder diffraction. *Nanoscale Research Letters* (2017) 12:442 (6 pp) DOI: 10.1186/s11671-017-2213-7.
- Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:**
- 8) **V. Hreb**, L. Vasylechko, A. Tupys, D. Chernyshov, I. Lutsyuk. Spin crossover phenomena in SmCo<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>. *Proceedings of the 2018 IEEE 8<sup>th</sup> International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties*” (NAP-2018), Part 2. Zatoka, Ukraine, September 09–14, 2018. 02TSSPN25-1 – 02TSSPN25-5). Proceedings of the 2018 IEEE 8<sup>th</sup> International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties, NAP 2018. September 2018, Article number 8915302. DOI: 10.1109/NAP.2018.8915302
- 9) **V. Hreb**, O. Pavlovska, V. Mykhalichko, L. Vasylechko. Anomalous High Temperature Crystal Structure Behaviour of PrCo<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>. *Proceedings of the 2017 IEEE 7<sup>th</sup> International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties* (NAP-2017), Part 3. Odessa/Zatoka, Ukraine, September 10–15, 2017. P. 03NE13 - 1 03NE13-5. DOI: 10.1109/NAP.2017.8190244

- 10) L. Vasylechko, O. Pekinchak, **V. Hreb**, Yu. Prots, D. Chernyshov, A. Fitch. Anomalous thermal behaviour of mixed cobaltites-ferrites and cobaltites-chromites. *Solid State Phenomena* 257 (2017) 99–102.  
DOI:10.4028/www.scientific.net/SSP.257.99.
- 11) V. Shved, **V. Hreb**, L. Vasylechko. Electronic structure and magnetic properties of  $\text{SmCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  from first principles. *International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications (OMEE-2021)*. September 28 – October 2, 2021, Lviv, Ukraine. Book of Abstracts, P. 50.
- 12) A.A. Lyogenkaya, A.S. Panfilov, G.E. Grechnev, V.O. Pashchenko, L.O. Vasylechko, **V.M. Hreb**, A.V. Kovalevsky. Effects of temperature and pressure on the magnetic properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$ . International Advanced Study Conference «Condensed Matter and Low Temperature Physics 2020» CM&LTP 2020. 8-14 June 2020, Kharkiv, Ukraine. Book of Abstracts, P. 47.
- 13) **V.M. Hreb**, L.O. Vasylechko. High temperature evolution of crystal structure of  $\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CoO}_3$ . *International Research and Practice Conference: "Nanotechnology and Nanomaterials" (NANO-2020)*. 26-29 August 2020, Lviv, Ukraine. Abstract Book, P. 347.
- 14) Shved V.M., **Hreb V.M.**, Vasylechko L.O. Electronic and magnetic properties of  $\text{SmCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ . *International Research and Practice Conference: "Nanotechnology and Nanomaterials" (NANO-2020)*. 26-29 August 2020, Lviv, Ukraine. Abstract Book, P. 352.
- 15) **V. Hreb**, L. Vasylechko. Temperature induced spin crossover phenomena of  $\text{Sm}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0.2, 0.7$ ). *Тези доповідей XIV Міжнародної наукової конференції «Фізичні явища в твердих тілах»*. 3-5 грудня 2019 р. м. Харків, Україна. С. 75.
- 16) **V.M. Hreb**, L.O. Vasylechko. High-temperature behaviour of  $\text{GdCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  probed by X-ray synchrotron powder diffraction. *XIV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (XIV IMC)*. September 22-26, 2019, Lviv, Ukraine. Collected Abstracts, P. 99.
- 17) **V.M. Hreb**, L.O. Vasylechko. Anomalous thermal behaviour of crystal structure  $\text{EuCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  probed by X-ray synchrotron powder diffraction. *International Research and Practice Conference: "Nanotechnology and Nanomaterials" (NANO-2019)*. 27-30 August 2019, Lviv, Ukraine. Abstract Book, P. 396.
- 18) Л.О. Василечко, І.В. Луцюк, **В.М. Греб**, С.Л. Турчак, А.М. Тупис. Мультифункціональні нанокристалічні матеріали на основі складних оксидів рідкісноземельних елементів. Матеріали III Міжнародної наукової конференції

«Актуальні проблеми фундаментальних наук». Луцьк-Світязь, 1-5 червня 2019 року. Луцьк, Вежа-друк, 2019. С. 25–27.

- 19) **V.M. Hreb**, S.L. Turchak, P.Y. Shapoval, L.O. Vasylechko. Anomalous structural behaviour of potential multifunctional material  $\text{SmCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ . Third International Conference “Actual problems of fundamental science” – APFS-2019. 01-05 June, 2019, Lutsk – Lake Svityaz’, Ukraine. Proceedings, P. 128-129.
- 20) **V. Hreb**, L. Vasylechko. High-temperature structural examination of  $\text{EuCo}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_3$  material by using X-ray synchrotron powder diffraction. *Школа-конференція молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології» (СМФХТ – 2019)*. 27-31 травня 2019 р., м.Ужгород, Україна. Матеріали конференції, с. 143–144.
- 21) **V. Hreb**, L. Vasylechko. High temperature structural behaviour of potential multifunctional material  $\text{SmCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ . *The Third International Conference on Information and Telecommunication Technologies and Radio Electronics (UkrMiCo’2018)*. 10–14 September 2018, Odessa, Ukraine. Conference Program.
- 22) **V. Hreb**, V. Mykhalichko, L. Vasylechko, O. Zaharko, D. Chernyshov. Anomalous Thermal Expansion of  $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ . International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications (OMEE-2017). May 29-June 2, 2017 Lviv, Ukraine. Book of Abstracts, P. 69. <http://science.lpnu.ua/sites/default/files/attachments/2016/147/omee-2017.pdf>
- 23) **V. Hreb**, O. Pekinchak, V. Mykhalichko, L. Vasylechko. Anomalous thermal behaviour of  $\text{TbCoO}_3$  and  $\text{TbCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  probed by X-ray synchrotron powder diffraction. International research and practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2017). 23-26 August 2017, Chernivtsi, Ukraine. Book of Abstracts, P. 766.
- 24) L. Vasylechko, O. Pekinchak, **V. Hreb**, Yu. Prots, D. Chernyshov and A. Fitch. Anomalous thermal behaviour of mixed cobaltites-ferrites and cobaltites-chromites. *20<sup>th</sup> International Conference on Solid Compounds of Transition Elements (SCTE-2016)*. 11th-15th April, 2016, Zaragoza, Spain. Book of Abstracts, P. 253–254.
- 25) **V.M. Hreb**, L.O. Vasylechko, Yu. Prots, A. Fitch. Anomalous thermal expansion of  $\text{HoCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  probed by X-ray synchrotron powder diffraction. International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2016). 24-27 August, 2016, Lviv, Ukraine. Book of Abstracts, P. 594.
- 26) **V.M. Hreb**, V.M. Mykhalichko, Yu. Prots, A. Fitch, L.O. Vasylechko. Anomalous thermal behaviour of  $\text{DyCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  probed by X-ray synchrotron

powder diffraction. *XIII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (XIII IMC)*. September 25-29, 2016, Lviv, Ukraine. Collected Abstracts, P. 87.

- 27) **V.M. Hreb**, L.O. Vasylechko, S.B. Ubizskii, Yu. Prots, A. Fitch. New mixed perovskite  $\text{ErCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  as a potential thermoelectric and sensory material. *VII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників УНКФН-7*. Дніпро, Україна, 26-30 вересня 2016. Матеріали конференції. С. 350-351.
- 28) **V. Hreb**, L. Vasylechko. New mixed perovskites  $\text{RCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  ( $R = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ ) as potential thermoelectric and sensory materials. *6<sup>th</sup> International Youth Science Forum LITTERIS ET ARTIBUS 2016*. November 24-26, 2016 Lviv, Ukraine. *Proceedings*, P. 47-48.

## ABSTRACT

Hreb V.M. Modification of the structure and properties of electronics functional materials based on cobaltites of rare-earth elements.

Thesis for a scientific degree of the doctor of philosophy on a specialty 153 "Micro- and nanosystem technologies". – Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2022.

The thesis is devoted to establishing the influence of metals displacement in the cationic positions of perovskite cells on the crystal structure, thermal expansion and spin-spin, magnetic and dielectric-metal transitions temperatures and establishment of the principles of the predicted properties control of potential materials of functional electronics based on cobaltites of rare-earth elements.

The thesis solves important scientific tasks, namely: X-ray phase and X-ray structural diffraction analysis of the solid solutions crystal structure of mixed cobaltites  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$ , cobaltites-chromites  $R\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  and cobaltites-gallates  $R\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  at room temperature was performed; a study of the thermal behaviour of the crystal structure of selected nominal compositions was carried out by *in situ* high-temperature X-ray synchrotron powder diffraction technique; a comparative analysis were performed for the concentration and temperature dependences of the unit cell parameters, the calculated valence bond lengths, their average values and deformation, tolerance factors, etc.; the regions of phase transition from rhombohedral to the rhombic structure are localized in  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$  systems; the formation of dimensionally pseudocubic and pseudotetragonal cells in systems contained Pr and Nd were detected; the thermal expansion coefficients are calculated, and the influence of cationic substitution on the observed anomalies of the thermal expansion and temperature of the spin-spin, magnetic and dielectric-metal phase transitions is established; the possibility of predicted control of the potential materials functional properties of the thermoelectricity, gas sensors, catalysts, etc., by isovalent substitution of rare-earth elements and cobalt in solid solutions  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$  and  $R\text{Co}_{1-x}M_x\text{O}_3$  ( $M = \text{Cr}, \text{Ga}$ ) is shown.

**The first chapter** is devoted to analysing the available scientific papers, which deals with the study of the crystal structure, thermal expansion and functional properties of rare-earth cobaltites, chromites, gallate and some solid solutions based on them. The influence of the rare earth elements size and temperature on spin-spin transitions of  $\text{Co}^{3+}$  ions, accompanied by magnetic and dielectric-metal transitions, is thoroughly considered. The efficiency of the cationic positions substitution in the perovskite structure on the thermoelectric, electrophysical, catalytic and magnetic properties of cobaltites, chromites and their solid solutions is also shown. The chapter conclusion contains the expediency of the research objects choice, namely systems of the solid solutions  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$ ,  $R\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  and  $R\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  and perspectives of their application as materials of thermoelectricity, gas sensors and catalysts, etc.

**The second chapter** describes the methodology for obtaining and characterising the polycrystalline samples, including X-ray powder diffraction and *in situ* high-resolution X-ray synchrotron powder diffraction techniques. The method of the magnetic susceptibility measurement of  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  and  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$  samples at low temperatures is also described. The primary mathematical expressions which allow to calculate the degree of deformation of the perovskite cell according to the experimental structural data of the studied materials are given.

**The third chapter** contains the results of the crystal structure investigation of the solid solutions  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$ ,  $R\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  and  $R\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  at room temperature. It is shown that solid solutions of the mixed rare-earth cobaltites, cobaltites-chromites and cobaltites-gallate crystallise in the orthorhombic perovskite structure. The concentration range of the structural phase transition from rhombohedral (space group  $R\bar{3}c$ ) to the rhombic structure (space group  $Pbnm$ ) in the systems  $\text{La}_{1-x}R_x\text{CoO}_3$  ( $R = \text{Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Y}$ ) is localised.

The concentration dependences of the unit cell parameters, average interatomic distances, their deformations and observed tolerance factors demonstrate linear behaviour and are in good agreement with the end members of the systems  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$ . Deviation from monotonic dependences in the values of the parameters is observed

during the structural phase transition in the system  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$ . A peculiarity of the solid solution  $\text{Pr}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$  and  $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$  ( $R = \text{Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Y}$ ) systems is the formation of dimensionally cubic or tetragonal structures at certain values of  $x$ . However, the smooth linear change of the average interatomic distances, their deformation, observed tolerance factors and other calculated parameters indicate the absence of the structural phase transitions and the systematic increase of the perovskite cell deformation. A similar observed phenomenon of the lattice crossover parameter was also found in the systems of mixed cobaltites-chromites and cobaltites-gallates with praseodymium and neodymium. Analysis of the crystallographic parameters in the mixed rare earth cobaltites as a function of the  $R^{3+}$  ionic radius allowed to localise the multiphase region of the structural transition in the range of 1.197–1.205 Å.

**The fourth chapter** is devoted to the study, analysis and comparison of the crystal structure thermal behaviour of the selected solid solutions in the systems  $\text{R}_{1-x}\text{R}'_x\text{CoO}_3$ ,  $\text{RCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  and  $\text{RCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  in over a wide temperature range. The structural phase transition from orthorhombic to rhombohedral symmetry was found in the powder  $\text{La}_{0.6}\text{Nd}_{0.4}\text{CoO}_3$ . The perovskite structure in other nominal compositions remains orthorhombic at least up to 1173 K, which is confirmed by the results of full-profile Rietveld refinement. Similar to the ‘pure’  $\text{RCoO}_3$  compounds, the thermal behaviour of investigated solid solutions has anomalies, which are manifested in sigmoid growth of unit cell parameters and volume and extra increment of the calculated thermal expansion coefficients with clear maxima. Careful analysis of the valence bond lengths, their average values and deformations also revealed detectable nonlinear changes in average interatomic distances  $(RR)_6$ ,  $(RM)_8$ ,  $(MM)_6$ ,  $(RO)_{12}$  and  $(MO)_6$  and deformation  $\Delta(RM)_8$  and  $\Delta(MM)_6$  ( $M = \text{Co, Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}$  or  $\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x$ ). Spin-spin transitions of  $\text{Co}^{3+}$  ions to higher states (IS or HS) accomplish observed anomalies in thermal expansion. Noticeable increment amplitude of the revealed anomalies and the shift of the thermal expansion coefficients maxima to higher temperatures with decreasing the average ionic radius of  $R^{3+}$  are observed in mixed rare earth cobaltites. Substitution of cobalt by chromium or gallium significantly "suppresses" the anomalies



of the thermal expansion, which results in a decrease of the thermal expansion coefficients increment and the shift of their maxima to higher temperatures. Measurements of the magnetic susceptibility of the solid solutions  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$  have shown that replacing lanthanum with praseodymium and gadolinium shifts the magnetic phase transition, associated with spin-spin transitions of cobalt ions from LS to IS state, to higher temperatures. It is evident that the substitution of the cations in materials based on the rare earth cobaltites with perovskite structure allows effectively manage the temperatures of spin, magnetic and dielectric-metal transitions.

**Key words:** ceramics; perovskite; semiconductor; solid solution; crystal structure; deformation of the perovskite structure; thermal expansion; spin-spin transitions of  $\text{Co}^{3+}$ ; isovalent substitution; dielectric-metal transition.

### **The list of author's publication:**

#### *Papers where basic scientific results of thesis were published:*

- 1) L.O. Vasylechko, I.V. Lutsyuk, V.M. Hreb, O.B. Pavlovska. Functional ferrites and cobalt REE with perovskite structure: monography. Lviv: Prostr-M (2020) 160 p. (ISBN 978-617-7746-58-3). (*in Ukrainian*)
- 2) A.S. Panfilov, G.E. Grechnev, A.A. Lyogenkaya, V.A. Pashchenko, L.O. Vasylechko, V.M. Hreb, and A.V. Kovalevsky. Magnetic and structural properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$  compounds. *Physica B Condensed Matter* 609(1–4) (2021) 412848. DOI: 10.1016/j.physb.2021.412848
- 3) S. Panfilov, A.A. Lyogenkaya, G.E. Grechnev, V.A. Pashchenko, L.O. Vasylechko, **V.M. Hreb**, A.V. Kovalevsky. Effects of Temperature and Pressure on the Magnetic Properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$ . *Physica Status Solidi B* 257(9) (2020) 2000085. DOI: 10.1002/pssb.202000085
- 4) A.S. Panfilov, A.A. Lyogenkaya, G.E. Grechnev, V.A. Pashchenko, L.O. Vasylechko, **V.M. Hreb**, and A.V. Kovalevsky. The effect of temperature and pressure on the spin state of cobalt ions in  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  compounds. *Low Temp. Phys.* 46 (2020) 606-614. DOI: 10.1063/10.0001244
- 5) A.S. Panfilov, A.A. Lyogenkaya, G.E. Grechnev, V.A. Pashchenko, L.O. Vasylechko, **V.M. Hreb**, and A.V. Kovalevsky. Influence of temperature and pressure on the spin state of cobalt ions in  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  compounds. *Low Temperature Physics* 46 (2020) 724–734. (*in Russian*)

6) **V. Hreb**, V. Shved, O. Buryy, O. Pekinchak, L. Vasylechko. Anomalous High Temperature Structural Behavior of Potential Multifunctional Material  $\text{SmCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ . *Z. Anorg. Allg. Chem.* 646 (2020) 1138–1143.  
DOI: 10.1002/zaac.202000044

7) **V. Hreb**, L. Vasylechko, V. Mykhalichko, Yu. Prots. Anomalous thermal expansion of  $\text{HoCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  probed by X-ray synchrotron powder diffraction. *Nanoscale Research Letters* 12 (2017) 442 (6 pp). DOI: 10.1186/s11671-017-2213-7.

***Scientific works that additionally reflect the scientific results of the thesis:***

8) **V. Hreb**, L. Vasylechko, A. Tupys, D. Chernyshov, I. Lutsyuk. Spin crossover phenomena in  $\text{SmCo}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_3$ . *Proceedings of the 2018 IEEE 8<sup>th</sup> International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties*” (NAP-2018), Part 2. Zatoka, Ukraine, 09-14 September, 2018. 02TSSPN25-1 - 02TSSPN25-5). Proceedings of the 2018 IEEE 8<sup>th</sup> International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties, NAP 2018. September 2018, Article number 8915302. DOI:10.1109/NAP.2018.8915302

9) **V. Hreb**, O. Pavlovska, V. Mykhalichko, L. Vasylechko. Anomalous High Temperature Crystal Structure Behaviour of  $\text{PrCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ . *Proceedings of the 2017 IEEE 7<sup>th</sup> International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties* (NAP-2017), Part 3. Odessa/Zatoka, Ukraine, 10–15 September, 2017. P. 03NE13 - 1 03NE13-5. DOI: 10.1109/NAP.2017.8190244

10) L. Vasylechko, O. Pekinchak, **V. Hreb**, Yu. Prots, D. Chernyshov, A. Fitch. Anomalous thermal behaviour of mixed cobaltites-ferrites and cobaltites-chromites. *Solid State Phenomena* 257 (2017) 99–102.  
doi:10.4028/www.scientific.net/SSP.257.99.

11) V. Shved, **V. Hreb**, L. Vasylechko. Electronic structure and magnetic properties of  $\text{SmCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  from first principles. *International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications (OMEE-2021)*. September 28 – October 2, 2021, Lviv, Ukraine. Book of Abstracts, P. 50.

12) A.A. Lyogenkaya, A.S. Panfilov, G.E. Grechnev, V.O. Pashchenko, L.O. Vasylechko, **V.M. Hreb**, A.V. Kovalevsky. Effects of temperature and pressure on the magnetic properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$ . *International Advanced Study Conference «Condensed Matter and Low Temperature Physics 2020» CM&LTP 2020*. 8-14 June 2020, Kharkiv, Ukraine. Book of Abstracts, P. 47.

13) **V.M. Hreb**, L.O. Vasylechko. High temperature evolution of crystal structure of  $\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CoO}_3$ . *International Research and Practice Conference: "Nanotechnology*

- and Nanomaterials" (NANO-2020). 26-29 August 2020, Lviv, Ukraine. Abstract Book, P. 347.*
- 14) Shved V.M., **Hreb V.M.**, Vasylechko L.O. Electronic and magnetic properties of  $\text{SmCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ . *International Research and Practice Conference: "Nanotechnology and Nanomaterials" (NANO-2020). 26-29 August 2020, Lviv, Ukraine. Abstract Book, P. 352.*
  - 15) **V. Hreb**, L. Vasylechko. Temperature induced spin crossover phenomena of  $\text{Sm}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CoO}_3$  ( $x= 0.2, 0.7$ ). *XIV International scientific conference «Physical phenomena in solids», 3-5 December 2019, Kharkiv, Ukraine. Book of abstract, P. 75.*
  - 16) **V.M. Hreb**, L.O. Vasylechko. High-temperature behaviour of  $\text{GdCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  probed by X-ray synchrotron powder diffraction. *XIV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (XIV IMC). September 22-26, 2019, Lviv, Ukraine. Collected Abstracts, P. 99.*
  - 17) **V.M. Hreb**, L.O. Vasylechko. Anomalous thermal behaviour of crystal structure  $\text{EuCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  probed by X-ray synchrotron powder diffraction. *International Research and Practice Conference: "Nanotechnology and Nanomaterials" (NANO-2019). 27-30 August 2019, Lviv, Ukraine. Abstract Book, P. 396.*
  - 18) L.O. Vasylechko, I.V. Lutsyuk, V.M. Hreb, S.L. Turchak, A.M. Tupys. Multifunctional nanocrystalline materials based on complex oxides of rare earth elements. *Third International Conference "Actual problems of fundamental science" APFS-2019. 01–05 June 2019, Lutsk – Lake Svityaz', Ukraine. Proceedings, P. 25–27. (in Ukrainian)*
  - 19) **V.M. Hreb**, S.L. Turchak, P.Y. Shapoval, L.O. Vasylechko. Anomalous structural behaviour of potential multifunctional material  $\text{SmCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ . *Third International Conference "Actual problems of fundamental science" APFS-2019. 01-05 June, 2019, Lutsk – Lake Svityaz', Ukraine. Proceedings, P. 128–129.*
  - 20) **V. Hreb**, L. Vasylechko. High-temperature structural examination of  $\text{EuCo}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_3$  material by using X-ray synchrotron powder diffraction. *School-conference of young scientists "Modern materials science: physics, chemistry, technology" (MMSFHT-2019). 27-31 May 2019, Uzhgorod, Ukraine. Book of abstract, P. 143–144.*
  - 21) **V. Hreb**, L. Vasylechko. High temperature structural behaviour of potential multifunctional material  $\text{SmCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ . *The Third International Conference on Information and Telecommunication Technologies and Radio Electronics (UkrMiCo'2018). 10-14 September 2018, Odessa, Ukraine. Conference Program.*

- 22) **V. Hreb**, V. Mykhalichko, L. Vasylechko, O. Zaharko, D. Chernyshov. Anomalous Thermal Expansion of  $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ . *International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications* (OMEE-2017). May 29-June 2, 2017 Lviv, Ukraine. Book of Abstracts, P. 69. <http://science.lpnu.ua/sites/default/files/attachments/2016/147/omee-2017.pdf>
- 23) **V. Hreb**, O. Pekinchak, V. Mykhalichko, L. Vasylechko. Anomalous thermal behaviour of  $\text{TbCoO}_3$  and  $\text{TbCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  probed by X-ray synchrotron powder diffraction. *International research and practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials”* (NANO-2017). 23-26 August 2017, Chernivtsi, Ukraine. Book of Abstracts, P. 766.
- 24) L. Vasylechko, O. Pekinchak, **V. Hreb**, Yu. Prots, D. Chernyshov and A. Fitch. Anomalous thermal behaviour of mixed cobaltites-ferrites and cobaltites-chromites. *20<sup>th</sup> International Conference on Solid Compounds of Transition Elements (SCTE-2016)*. 11th-15th April, 2016, Zaragoza, Spain. Book of Abstracts, P. 253–254.
- 25) **V.M. Hreb**, L.O. Vasylechko, Yu. Prots, A. Fitch. Anomalous thermal expansion of  $\text{HoCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  probed by X-ray synchrotron powder diffraction. *International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials"* (NANO-2016). 24-27 August, 2016, Lviv, Ukraine. Book of Abstracts, P. 594.
- 26) **V.M. Hreb**, V.M. Mykhalichko, Yu. Prots, A. Fitch, L.O. Vasylechko. Anomalous thermal behaviour of  $\text{DyCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  probed by X-ray synchrotron powder diffraction. *XIII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (XIII IMC)*. September 25-29, 2016, Lviv, Ukraine. Collected Abstracts, P. 87.
- 27) **V.M. Hreb**, L.O. Vasylechko, S.B. Ubizskii, Yu. Prots, A. Fitch. New mixed perovskite  $\text{ErCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  as a potential thermoelectric and sensory material. *VII Ukrainian scientific conference of semiconductor physics USCSP–7*. Dnipro, Ukrainian, 26-30 September 2016. Book of abstract. P. 350–351.
- 28) **V. Hreb**, L. Vasylechko. New mixed perovskites  $\text{RCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  ( $R = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ ) as potential thermoelectric and sensory materials. *6<sup>th</sup> International Youth Science Forum LITTERIS ET ARTIBUS 2016*. 24-26 November, 2016 Lviv, Ukraine. *Proceedings*, P. 47–48.

## ЗМІСТ

Перелік умовних скорочень .....	19
Вступ.....	20
1 Кристалічна структура, функціональні властивості та застосування кобальтитів, хромітів та галатів РЗЕ.....	28
1.1 Структура та властивості $R\text{CoO}_3$ .....	29
1.1.1 Кристалічна структура та термічна поведінка кобальтитів РЗЕ .....	29
1.1.2 Функціональні властивості та застосування кобальтитів РЗЕ .....	49
1.2 Дослідження кристалічної структури та функціональних властивостей твердих розчинів $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$ ( $R, R' = \text{РЗЕ та Y}$ ) .....	58
1.3 Кристалічна структура та властивості хромітів РЗЕ .....	63
1.3.1 Кристалічна структура та термічне розширення хромітів РЗЕ .....	63
1.3.2 Магнітні властивості $R\text{CrO}_3$ .....	68
1.3.3 Вплив заміщення в $R\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ на структуру та властивості .....	69
1.4 Структура галатів РЗЕ та твердих розчинів $R_{1-x}R_x\text{GaO}_3$ .....	72
Висновки до розділу 1 .....	74
2 Методики експериментальних досліджень .....	75
2.1 Синтез ТР $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$ та $R\text{Co}_{1-x}M_x\text{O}_3$ ( $M = \text{Cr, Ga}$ ) .....	75
2.1.1 Метод твердофазної реакції .....	75
2.1.2 Золь-гель метод .....	76
2.2 Методи проведення дослідження .....	78
2.2.1 Метод рентгенівської порошкової дифракції.....	78
2.2.2 Метод <i>in situ</i> високотемпературної рентгенівської порошкової дифракції синхротронного випромінювання .....	79
2.2.3 Дослідження температурної поведінки магнітної сприйнятливості ..	82
2.3 Оцінка деформації кристалічної структури досліджуваних ТР .....	83
Висновки до розділу 2 .....	85
3 Структура та магнітні властивості матеріалів на основі кобальтитів РЗЕ.....	86
3.1 Кристалічна структура та магнітні властивості твердих розчинів $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$ та $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ .....	86

3.2 Тверді розчини $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$ .....	96
3.3 Кристалохімічний аналіз ТР $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$ .....	112
3.4 Кристалічна структура ТР $R\text{Co}_{1-x}M_x\text{O}_3$ .....	117
3.4.1 Змішані кобальтити-хроміти РЗЕ .....	117
3.4.2 Змішані кобальтити-галати РЗЕ .....	120
Висновки до розділу 3 .....	123
4 Термічна поведінка кристалічної структури змішаних кобальтитів, кобальтитів-хромітів та кобальтитів-галатів РЗЕ.....	125
4.1 Термічна поведінка кристалічної структури ТР систем $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$ .....	125
4.1.1 Тверді розчини $\text{La}_{1-x}R\text{CoO}_3$ .....	125
4.1.2 Тверді розчини $\text{Pr}_{1-x}R\text{CoO}_3$ .....	130
4.1.3 Тверді розчини $\text{Nd}_{1-x}R\text{CoO}_3$ .....	134
4.1.4 Тверді розчини $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$ ( $R, R' = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}$ ) .....	138
4.1.5 Вплив ізовалентного заміщення РЗЕ на термічне розширення твердих розчинів $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$ .....	143
4.2 Термічне розширення порошків $R\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ .....	149
4.3 Високотемпературна поведінка кобальтитів-галатів РЗЕ.....	158
Висновки до розділу 4 .....	165
Висновки .....	167
Список використаних джерел.....	169
Додаток А.....	187
Додаток Б.....	194
Додаток В .....	207
Додаток Г .....	217
Додаток Д.....	226
Список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертації.....	236

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

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

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

*M* – *d*- та *p*-метали в октаедричних позиціях

*O*, *Or* – орторомбічна структура

*Rh* – ромбоедрична структура

КТ – кімнатна температура

КТР – коефіцієнт термічного розширення

ПГ – просторова група

РЗЕ, *R* – рідкісноземельний елемент

ТР – твердий розчин

LS – низько-спіновий стан іонів  $Co^{3+}$  ( $t_{2g}^6 e_g^0$  чи  $(d\varepsilon)^6(d\gamma)^0$ )

IS – проміжний спіновий стан іонів  $Co^{3+}$  ( $t_{2g}^5 e_g^1$  чи  $(d\varepsilon)^5(d\gamma)^1$ )

HS – високо-спіновий стан іонів  $Co^{3+}$  ( $t_{2g}^4 e_g^2$  чи  $(d\varepsilon)^4(d\gamma)^2$ )

$T_{IM}$  – температура переходу діелектрик-метал

$T_{IS-LS}$  – температура спінового переходу

$T_{mag}$  – температура магнітного переходу

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Завдяки своїм унікальним функціональним властивостям матеріали на основі кобальтитів, хромітів та галатів РЗЕ зі структурою перовскиту  $ABO_3$  широко досліджуються в якості матеріалів для твердооксидних паливних комірок (SOFC), термоелектриків, каталізаторів, сенсорів газів, підкладок для напилення магніторезистивних та високотемпературних напівпровідникових плівок, тощо. Цілеспрямоване часткове чи повне ізо- та гетеровалентне заміщення  $A$ - та  $B$ - катіонів у поєднанні із різними методами синтезу дозволяє отримати матеріали із покращеними властивостями та розширити область їх застосування.

Особлива увага прикута до кобальтитів РЗЕ через наявність спин-спінових переходів іонів  $Co^{3+}$  від низькоспінового ( $t^6e^0$ ) до проміжного ( $t^5e^1$ ) чи високоспінового ( $t^4e^2$ ) станів, які керуються температурою, зовнішнім тиском чи заміщенням катіонами металів та визначають функціональні властивості. Спінові переходи іонів  $Co^{3+}$  у  $RCoO_3$  супроводжуються магнітними та діелектрик-метал (ІМ) переходами, температури яких залежать від розміру РЗЕ та вмісту кобальту. Ще однією особливістю  $RCoO_3$ , викликаною спіновими переходами  $Co^{3+}$ , є наявність аномального термічного розширення, дослідження якого дозволяє не тільки визначити коефіцієнти термічного розширення, які мають бути практично однаковими для електродів та твердого електроліту у SOFC, але й оцінити температуру переходу діелектрик-метал, яка добре корелює із максимумами температурних залежностей коефіцієнтів термічного розширення. В матеріалах  $RCrO_3$  виявлено два парамагнітні-антиферомагнітні переходи, які є результатом взаємодії магнітних моментів іонів  $Cr^{3+}$ - $Cr^{3+}$  та  $R^{3+}$ - $R^{3+}$  при низьких температурах.

Швидкий розвиток індустріального суспільства та зростання попиту на матеріали функціональної електроніки стимулює пошук нових багатофункціональних матеріалів на основі змішаних оксидів перехідних та рідкісноземельних металів з оптимізованими властивостями, а також способів їх отримання та керування властивостями для забезпечення потреб промислового



сектору. Тому завдання, які поставлені в даній роботі, спрямовані на одержання нових фундаментальних та прикладних знань з метою покращення та прогнозування функціональних властивостей досліджуваних твердих розчинів на основі кобальтитів РЗЕ зі структурою перовскиту.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційну роботу було виконано на кафедрі напівпровідникової електроніки Національного університету «Львівська політехніка». Тема дисертації відповідає науковому напрямку кафедри напівпровідникової електроніки «Фізико-хімічні процеси синтезу та контрольованої модифікації властивостей матеріалів функціональної, мікро- та наноелектроніки». Дослідження проведені в рамках виконання держбюджетних тем «Нанокристалічні функціональні матеріали на основі складних оксидів рідкісноземельних елементів» (ДБ/РЗЕ, № держреєстрації 0116U004140) у 2016-2017 рр., «Мультифункціональні нанокристалічні матеріали на основі заміщених феритів, кобальтитів, манганітів та ванадатів рідкісноземельних елементів» (ДБ/Ферит, № держреєстрації 0118U000264) у 2018-2020 рр. та «Керування властивостями халькогенідних і оксидних сенсорних матеріалів шляхом термохімічної наноструктурної модифікації» (ДБ/МОДУС, № державної реєстрації 0121U107736) у 2021р., а також грантів Міжнародного центру дифракційних даних (ICDD) 01-06 «Рентгенівські та синхротронні порошкові дані змішаних перовскитів» (керівник проф. Василечко Л.О.)

**Мета та завдання досліджень.** Метою роботи є детальне встановлення впливу ізовалентного заміщення *A*- та *B*- катіонів на кристалічну структуру, термічне розширення, деформацію перовскитної комірки, структурні, спін-спінові, магнітні та діелектрик-метал фазові переходи у твердих розчинах на основі кобальтитів РЗЕ  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$ ,  $R\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  та  $R\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  та створення концептуальних засад для прогнозованого керування їх функціональними властивостями зміною хімічного складу чи температури для потенційного використання у пристроях мікро- та наносистемної техніки.

Для досягнення поставленої мети в роботі вирішувалися такі завдання:

- 1) синтез полікристалічних зразків  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ ,  $\text{RCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  та  $\text{RCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  твердофазним та золь-гель методами
- 2) визначення параметрів кристалічної структури твердих розчинів  $\text{R}_{1-x}\text{R}'_x\text{CoO}_3$ ,  $\text{RCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  та  $\text{RCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  при кімнатній температурі
- 3) дослідження термічної поведінки кристалічної структури вибраних твердих розчинів на основі кобальтитів РЗЕ, розрахунок коефіцієнтів термічного розширення
- 4) аналіз концентраційної та температурної поведінки довжин хімічних зв'язків, їх спотворення (дисперсії), середніх міжатомних віддалей та кутів повороту октаедрів  $\text{MO}_6$ , толеранс факторів та перекриття орбіталей  $M(3d)$  та кисню ( $2p$ ) при кімнатній та високих температурах
- 5) встановлення впливу катіонного заміщення на кристалічну структуру у широкому діапазоні температур, встановлення взаємозв'язку між деформацією перовскитної структури та спін-спіновими, магнітними і діелектрик-метал переходами.

**Об'єкт дослідження** – структурні зміни, які викликані ізовалентним катіонним заміщенням у системах  $\text{RCoO}_3\text{--R}'\text{CoO}_3$ ,  $\text{RCoO}_3\text{--RCrO}_3$  та  $\text{RCoO}_3\text{--R}\text{GaO}_3$  та дією температури.

**Предмет дослідження** – кристалічна структура, деформація перовскитної комірки, особливості термічного розширення та фазові переходи в твердих розчинах  $\text{R}_{1-x}\text{R}'_x\text{CoO}_3$ ,  $\text{RCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  та  $\text{RCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ .

**Методи дослідження:**

- 1) рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналіз проводили за результатами рентгенівської порошкової дифракції. Дифракційні картини матеріалів були отримані на дифрактометрах ДРОН-3М та Гіньє G670 (м. Дрезден, Німеччина).
- 2) Поведінку кристалічної структури в широкому діапазоні температур 298–1173 К досліджували методом *in situ* порошкової дифракції синхротронного

випромінювання. Відповідні експерименти проведено в лабораторіях синхротронного випромінювання *HASYLAB/DESY* (м. Гамбург, Німеччина) та *ESRF* (м. Гренобль, Франція)

- 3) температурну залежність магнітної сприйнятливості  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  та  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$  вимірювали в інтервалі температур 5–400 К у магнітному полі 1 Тл за допомогою магнітометра Quantum Design SQUID (Фізико-технічний інститут низьких температур імені Б. І. Веркіна НАН України)
- 4) визначення параметрів елементарної комірки, координат та параметрів зміщення атомів здійснювали повнопрофільним методом Рітвельда, який реалізовано в програмному пакеті WinCSD.

### **Наукова новизна отриманих результатів:**

1. Визначено параметри кристалічної структури понад 70 вперше синтезованих твердих розчинів на основі кобальтитів РЗЕ при кімнатній температурі. Встановлено, що більшість досліджених порошків  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$ ,  $R\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  та  $R\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  мають ромбічну структуру перовскиту, а у системах  $\text{La}_{1-x}R_x\text{CoO}_3$  ( $R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}$ ) спостерігається морфотропне фазове перетворення та утворення двохфазних композитних матеріалів із ромбічної та ромбоедричної модифікацій перовскиту в межах середніх іонних радіусів  $R^{3+}$  1.197–1.205 Å.

2. Виявлено лінійні концентраційні залежності параметрів елементарної комірки та деформації перовскитної структури при катіонному заміщенні в досліджуваних системах. Помітне відхилення від монотонних залежностей спостерігається тільки у межах структурного фазового переходу, який відбувається у системах  $\text{La}_{1-x}R_x\text{CoO}_3$ . Показано, що деформація перовскитної структури зростає із зменшенням іонного радіусу РЗЕ та із збільшенням вмісту хрому та галію в твердих розчинах  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$  та  $R\text{Co}_{1-x}M_x\text{O}_3$  ( $M = \text{Cr}, \text{Ga}$ ), відповідно.

3. Вперше визначено прецизійні параметри кристалічної структури понад 40 нових складів твердих розчинів на основі кобальтитів РЗЕ в межах температур 298–1173 К та розраховано відповідні коефіцієнти термічного розширення.

4. Вперше виявлено аномалії термічного розширення в твердих розчинах  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$ ,  $R\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  та  $R\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ , які проявляються у сигмоподібному зростанні параметрів елементарної комірки та додатковому прирості значень коефіцієнтів термічного розширення із чіткими максимумами при 600–850 К, які пов'язані із переходом діелектрик-метал.

4. Виявлено лінійне зростання значень температури переходу діелектрик-метал із зростанням середнього іонного радіусу РЗЕ у твердих розчинах  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$ . Заміщення кобальту хромом чи галієм “пригнічує” спостережувані аномалії та зміщує температури фазових переходів, зокрема переходу діелектрик-метал, в сторону вищих температур.

5. Результати вимірювання магнітної сприйнятливості твердих розчинів  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$  ( $R = \text{Pr}, \text{Gd}$ ) підтвердили ефективність керування магнітними властивостями кобальтитів хімічним і зовнішнім тиском та виявили добре узгодження із дворівневою системою в рамках сценаріїв переходу  $\text{LS} \rightarrow \text{IS}$ .

6. З температурних залежностей КТР та оберненої ширини зони, що характеризує перекриття орбіталей кобальту та кисню, показано ефективність керування температурами переходу ІМ та початку спін-спінових переходів  $\text{LS-IS}$  шляхом ізовалентного заміщення РЗЕ в твердих розчинах  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$ , що може бути використане для прогнозування електрофізичних властивостей матеріалів нових термоелектриків чи сенсорів газу, тощо.

### **Практичне значення отриманих результатів**

Отримані залежності параметрів комірки при кімнатній температурі, їх термічної поведінки, коефіцієнтів термічного розширення, температури спін-спінових, магнітних та діелектрик-метал переходів як функції складу чи середнього іонного радіусу  $R^{3+}$  твердих розчинів  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$  та  $R\text{Co}_{1-x}M_x\text{O}_3$  ( $M =$

Cr, Ga) уже є довідковим матеріалом та можуть бути використані для прогнозування термічної поведінки та електрофізичних властивостей матеріалів пристроїв мікро- та наносистемної техніки, а саме матеріалів термоелектрики, сенсорів газу, каталізаторів, твердооксидних паливних комірок, тощо.

На даний час більше 10 експериментальних дифрактограм досліджених твердих розчинів  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$  та  $R\text{Co}_{1-x}M_x\text{O}_3$  ( $M = \text{Cr, Ga}$ ) та їх структурні характеристики внесені до бази еталонних дифракційних даних PDF-2 та PDF-4 Міжнародного центру дифракційних даних ICDD, серед яких № 00-066-0676 ( $\text{DyCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ ) та 00-066-0680 ( $\text{ErCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ ).

### **Особистий внесок здобувача**

Автором разом із науковим керівником проф. Василечком Л.О. було сформовано тему, завдання та мету дисертаційного дослідження. Синтез зразків золь-гель методом проведено разом з проф. Луцюк І.В. (каф. ХТС, Національний університет “Львівська політехніка”). Визначення параметрів кристалічної структури, аналіз термічного розширення та розрахунки інших кристалографічних параметрів (міжатомні віддалі, параметри деформації, толеранс фактори, тощо) проводилось автором особисто. Формування відповідних висновків проводилось в обговоренні з науковим керівником. Підготовка публікацій до друку проводилась з обговоренням отриманих результатів із співавторами.

**Апробація результатів дисертації.** Результати дисертації обговорювались на міжнародних та українських наукових конференціях:

- 1) 2018 IEEE 8<sup>th</sup> International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties” (NAP-2018). 09–14 September, 2018, Zatoka, Ukraine.
- 2) 2017 IEEE 7<sup>th</sup> International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2017). 10–15 September, 2017, Odessa/Zatoka, Ukraine
- 3) International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications (OMEE-2021). September 28 – October 2, 2021, Lviv, Ukraine.

- 4) International Advanced Study Conference «Condensed Matter and Low Temperature Physics 2020» (CM&LTP 2020). 8-14 June, 2020, Kharkiv, Ukraine.
- 5) International Research and Practice Conference: "Nanotechnology and Nanomaterials" (NANO-2020). 26-29 August, 2020, Lviv, Ukraine.
- 6) XIV Міжнародної наукової конференції «Фізичні явища в твердих тілах». 3-5 грудня, 2019, м. Харків, Україна.
- 7) XIV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (XIV IMC). 22-26 September, 2019, Lviv, Ukraine.
- 8) International Research and Practice Conference: "Nanotechnology and Nanomaterials" (NANO-2019). 27-30 August, 2019, Lviv, Ukraine.
- 9) Third International Conference "Actual problems of fundamental science" – APFS-2019. 01-05 June, 2019, Lutsk – Lake Svityaz', Ukraine.
- 10) Школа-конференція молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології» (СМФХТ – 2019). 27-31 травня, 2019 р., Ужгород, Україна.
- 11) The Third International Conference on Information and Telecommunication Technologies and Radio Electronics (UkrMiCo'2018). 10–14 September, 2018, Odessa, Ukraine.
- 12) International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications (OMEE-2017). May 29 – June 2, 2017 Lviv, Ukraine.
- 13) International research and practice conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (NANO-2017). 23-26 August, 2017, Chernivtsi, Ukraine.
- 14) 20<sup>th</sup> International Conference on Solid Compounds of Transition Elements (SCTE-2016). 11th-15th April, 2016, Zaragoza, Spain.
- 15) International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2016). 24-27 August, 2016, Lviv, Ukraine.
- 16) XIII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (XIII IMC). 25-29 September, 2016, Lviv, Ukraine.
- 17) VII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників УНКФН-7. 26-30 вересня 2016, Дніпро, Україна,
- 18) 6<sup>th</sup> International Youth Science Forum Litteris et artibus 2016. 24–26 November, 2016, Lviv, Ukraine.

**Публікації.** Основні результати досліджень опубліковано у 28 наукових працях, зокрема у монографії та 6 статтях, серед яких 1 – у періодичних виданнях України, що є включені до міжнародних наукометричних баз Scopus та\або Web

of Science, 5 – у наукових виданнях інших держав, що включені до баз Scopus та/або Web of Science; 3 публікації у матеріалах конференцій, що були проіндексовані у наукометричних базах Scopus та/або Web of Science, 18 публікації у матеріалах та тезах доповідей на міжнародних та українських конференціях.

**Структура та обсяг роботи.** Рукопис дисертації складається із вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел. Загальний обсяг роботи складає 239 сторінок, а основна частина дисертаційної роботи – 141 сторінку. Робота містить 112 рисунків, 15 таблиць, 191 джерело, 5 додатки.

# 1 КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА, ФУНКЦІОНАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ КОБАЛЬТИТІВ, ХРОМІТІВ ТА ГАЛАТІВ РЗЕ

Матеріали із структурою перовскиту є однією із найбільших груп матеріалів функціональної електроніки завдяки їх унікальним функціональним властивостям, серед яких діелектричні, магнітні, електричні, оптичні та каталітичні властивості. Структура ідеального перовскиту із загальною формулою  $ABO_3$  ( $A, B$  – катіони металів,  $O$  – аніони кисню) є кубічною, де катіон  $A$  оточений 12 аніонами  $O$  в додекаедричному оточенні, а катіон  $B$  координується шістьма іонами  $O$ , в той час як аніони  $O$  координуються двома катіонами  $B$  і чотирма катіонами  $A$  (рис. 1.1). Загальноприйнятим описом структури перовскиту є тривимірний каркас з'єднаних між собою октаедрів  $BO_6$  з катіонами  $A$  у міжоктаедричних пустотах [1-3]. Структура перовскиту може вміщувати широкий спектр іонів, що надає різноманітні фізичні властивості цьому класу сполук. Таке заміщення позицій катіонів  $A$  та  $B$  веде до спотворення кубічної структури, які описуються 23 поворотними системами у різних ромбічних, ромбоєдричних, тетрагональних та моноклінних просторових групах симетрії [1-3].

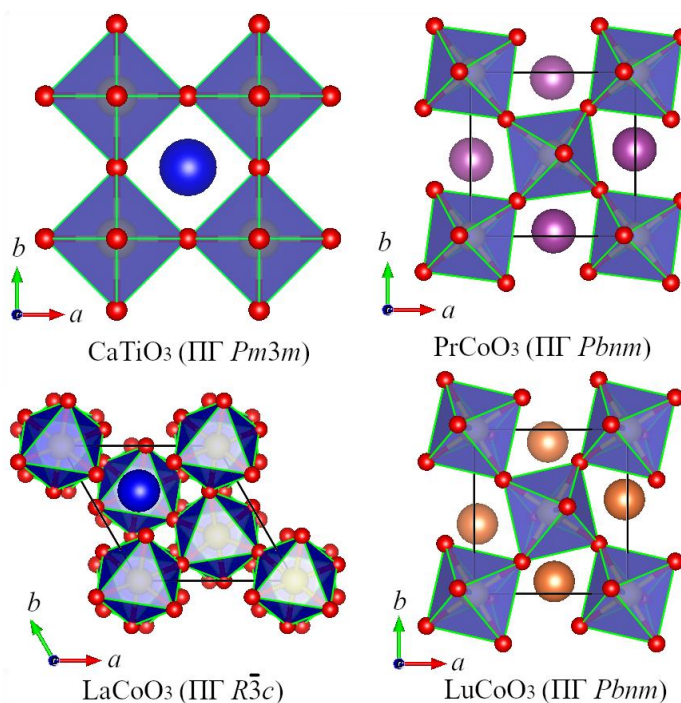


Рисунок 1.1 – Структура ідеального кубічного перовскиту ( $CaTiO_3$ ) та її деформовані ромбоєдрична ( $LaCoO_3$ ) і ромбічні ( $PrCoO_3, LuCoO_3$ ) похідні.



На рис. 1.1 представлена “ідеальна” кубічна структура перовскиту і деформовані ромбоєдрична та ромбічна структури із різним ступенем спотворення перовскитної комірки. Деформована ромбоєдрична та ромбічна структури перовскиту притаманні кобальтитам, хромітам та галатам РЗЕ. Взаємні зміщення рідкісноземельних ( $R$ ) атомів і атомів кисню в ромбоєдричних та ромбічних перовскитних структурах призводять до подальшого перерозподілу відстаней  $R-O$  та  $B-O$ . Дванадцять однакових у кубічній структурі віддалей  $R-O$  в кубооктаедрі  $RO_{12}$  трансформується в три короткі, шість середніх та три довгі віддалі  $R-O$  у ромбоєдричній структурі, а в ромбічній – ці віддалі згруповані у порядку збільшення їх значень як 1-2-1-2-2-1-1-2. Шість зв’язків  $B-O$  в структурі  $Pbnt$ , рівних у кубічній і ромбоєдричній структурах, розщеплюються на дві короткі, дві середні та дві довгі віддалі. Сам октаедр  $BO_6$  зазнає спотворення через незначне відхилення кутів  $O-B-O$  від  $90^\circ$  та  $B-O-B$  від  $180^\circ$ . У ромбоєдричній структурі по шість віддалей  $R-R$  та  $B-B$  залишаються однаковими, а вісім зв’язків  $R-B$  розділяються на два коротких та шість довших. У випадку ромбічної структури перерозподіл відстаней  $R-R$ ,  $R-B$  та  $B-B$  має дещо складніший вигляд: (1) дві короткі, дві середні та дві довгі віддалі  $R-R$ ; (2) чотири пари віддалей  $R-B$ ; (3) дві короткі та чотири довших віддалі  $B-B$ .

## 1 Структура та властивості $RCoO_3$

### 1.1 Кристалічна структура та термічна поведінка кобальтитів РЗЕ

Згідно з детальними найновішими дослідженнями, при кімнатній температурі кобальтит лантану  $LaCoO_3$  кристалізується в ромбоєдричну структуру (ПГ  $R\bar{3}c$ , структурний тип  $NdAlO_3$ ) [4-11], а решта кобальтитів РЗЕ з  $R = Pr-Lu, Y$  мають ромбічну деформовану структуру (ПГ  $Pbnt$ , структурний тип  $GdFeO_3$ ) [12-14]. Найбільш дослідженими залишаються кобальтити із великими іонними радіусами РЗЕ, що пояснюється їх дещо простішими методами одержання, які не вимагають додаткових умов синтезу, серед яких температура, прикладений тиск, а також вартість чистих прекурсорів. Попередні дослідження структури  $RCoO_3$  ілюструють помітне зростання деформації перовскитної комірки із зменшенням іонного радіусу РЗЕ, ростом температури чи зовнішнього тиску,

яка спричинена збільшенням відхиленням кутів O–Co–O від  $90^\circ$  та Co–O–Co від  $180^\circ$  і збільшенням віддалей Co–O [8, 14-16].

### Температурна поведінка $\text{LaCoO}_3$

За допомогою методів нейтронної [4-6] та рентгенівської порошкової дифракції [5-11] було підтверджено, що структура  $\text{LaCoO}_3$  є ромбоєдричною у межах температур 4.2–1248 К. За результатами високотемпературної рентгенівської дифракції [10] виконаної до 1700 К встановлено, що ромбоєдричний кут зменшується із ростом температури та стає рівним  $60^\circ$  градусам при температурі 1610 К, що вказує на структурний фазовий перехід в  $\text{LaCoO}_3$  від ромбоєдричної до кубічної структури. На рис. 1.2. представлено термічну поведінку параметрів елементарної комірки  $\text{LaCoO}_3$  в ромбоєдричній та гексагональній установці, а їх абсолютні значення при різних досліджених температурах зібрані в табл. 1.1.

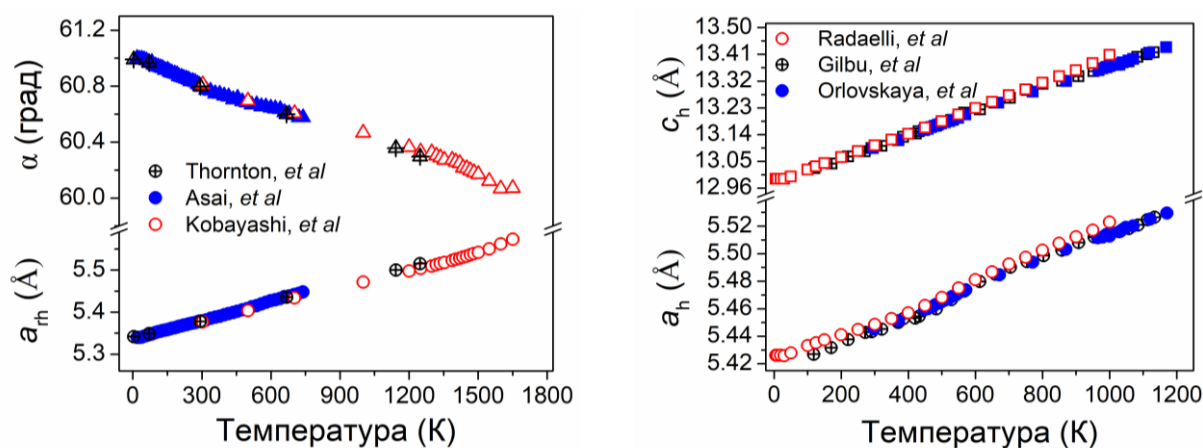


Рисунок 1.2 – Термічна поведінка параметрів елементарної комірки  $\text{LaCoO}_3$  в ромбоєдричній та гексагональній установці [4-7, 9, 10].

Температурна поведінка структури  $\text{LaCoO}_3$  має аномальний характер, що зумовлено конкуренцією електронних і магнітних фазових переходів у поєднанні із збудженням вищих спінових станів іонів  $\text{Co}^{3+}$  [5-9]. Нейтронні дифракційні вимірювання [5, 6] виявили чіткі аномалії розширення ґратки біля 100 К та 500 К, які, очевидно, спричинені спіновими переходами іонів  $\text{Co}^{3+}$  із низькоспінового у вищі стани. Показано, що зміни спінових станів  $\text{Co}^{3+}$  у цьому температурному інтервалі впливають не лише на об'єм елементарної комірки, а й на довжину зв'язку метал-кисень [5]. Ще одну спостережану аномалію в розширенні ґратки

LaCoO<sub>3</sub>, що виникає близько 800 К, автори [5] пов'язують з утворенням кисневих вакансій.

Таблиця 1.1 – Параметри елементарної комірки LaCoO<sub>3</sub> (ПГ  $R\bar{3}c$ ) при різних температурах.

$T, K$	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	літ.	$T, K$	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	літ.	
5	5.4262	12.991	[5]	600	5.4811	13.229	[5]	
10	5.4261	12.991		650	5.4867	13.25		
20	5.4261	12.991		700	5.4925	13.272		
30	5.4258	12.991		750	5.4973	13.292		
50	5.4278	12.999		800	5.5025	13.314		
100	5.4331	13.022		850	5.5075	13.336		
125	5.4353	13.033		900	5.5122	13.356		
150	5.4373	13.044		950	5.5171	13.38		
200	5.4410	13.064		1000	5.5230	13.408		
250	5.4449	13.084		298	5.421	13.143		[11]
300	5.4486	13.103		423	5.435	13.190		
350	5.4528	13.123		573	5.477	13.249		
400	5.4570	13.142	723	5.469	13.330			
450	5.4623	13.163	873	5.515	13.348			
500	5.4681	13.185	1023	5.526	13.408			
550	5.4749	13.207						

Теплове розширення LaCoO<sub>3</sub> досліджували дилатометричними методами в діапазонах температур від КТ до 1150 К [17], від 4 до 180 К [18] та від 0 до 670 К [19] (рис. 1.3). Температурні залежності коефіцієнтів термічного розширення (КТР), отримані з аналізу дилатометричних вимірювань [18, 19], представлені на рис. 1.3 у порівнянні зі значеннями КТР, оціненими за зміною розмірів елементарної комірки [8]. Повідомлені значення коефіцієнтів термічного розширення LaCoO<sub>3</sub> зібрані в табл.1.2.

Таблиця 1.2 – Коефіцієнти термічного розширення LaCoO<sub>3</sub>

Температура, К	$\alpha_a \times 10^5, K^{-1}$	$\alpha_c \times 10^5, K^{-1}$	$\alpha_{iso} \times 10^5, K^{-1}$	$\alpha_v \times 10^5, K^{-1}$	літ.
100–500	1.81	2.96	-	6.70	[7]
293–573, 1273	1.80	2.98	2.24	-	[20]
298–1273	2.4	2.8	-	-	[21]
298–1023	2.678	2.781	-	8.245	[11]

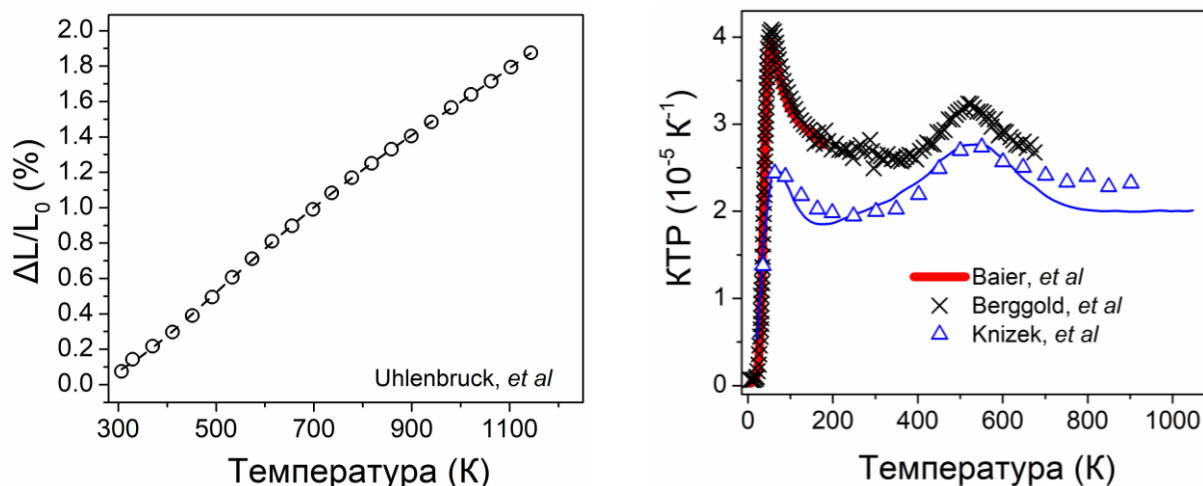


Рисунок 1.3 – Відносне термічне розширення [17] та температурні залежності коефіцієнтів термічного розширення  $\text{LaCoO}_3$  [8, 18, 19].

Як зазначалося вище, спостережувані аномалії теплового розширення  $\text{LaCoO}_3$  викликані магнітними та електронними фазовими переходами, які пов'язані з переходом  $\text{Co}^{3+}$  від низькоспінового (LS) до збуджених проміжного (IS) та/або високоспінового (HS) стану ([8, 18, 19] та посилання в них). У роботах [18, 22] температура початку спінового переходу стану  $T_{\text{on}}$  була визначена як 25–35 К. Згідно з працями [18, 19, 23, 24], перехід діелектрик-метал (IM) у  $\text{LaCoO}_3$  відбувається близько 480–500 К. Індукований температурою перехід спінового стану в  $\text{LaCoO}_3$  був зареєстрований при близько 100 К [18, 23].

Аномальну температурну залежність спостережуваного теплового розширення кобальтитів  $R\text{CoO}_3$  автори [8] змоделювали як суму трьох вкладів: (1) розширення решітки кобальтитів в діамагнітному низькоспіновому стані та в проміжному (IS) або високому (HS) спіновому стані; (2) аномальне розширення через збільшення заселеності збуджених (IS або HS) станів іонів  $\text{Co}^{3+}$  протягом діамагнітно-парамагнітного переходу; (3) аномальне розширення внаслідок збудження іонів  $\text{Co}^{3+}$  в інший парамагнітний стан, що супроводжується переходом діелектрик-метал. В результаті було встановлено значення цих трьох внесків у загальний КТР ( $\alpha_{\text{latt}}$ ,  $\alpha_{\text{mag}}$  і  $\alpha_{\text{IM}}$ ) та оцінено температури діамагнітно-парамагнітного, та LS-IS переходів, які для  $\text{LaCoO}_3$  становлять 70 К, 535 К та 230 К, відповідно [8].

Термічну, механічну та фазову стабільність перовскиту  $\text{LaCoO}_3$  в повітрі та у відновній атмосфері  $4\%\text{H}_2/96\%\text{Ar}$  досліджували методами термічного механічного аналізу (ТМА), високотемпературної мікротвердості та рентгенівської дифракції (XRD) при високих/кімнатних температурах [9, 25]. Відхилення кривих КТР (рис. 1.4), отриманих у відновному середовищі та на повітрі при нагріванні та охолодженні, автори пояснюють утворенням вакансій та відновленням  $\text{LaCoO}_3$  чи утворенням інших фаз під час нагрівання у відновній атмосфері [25].

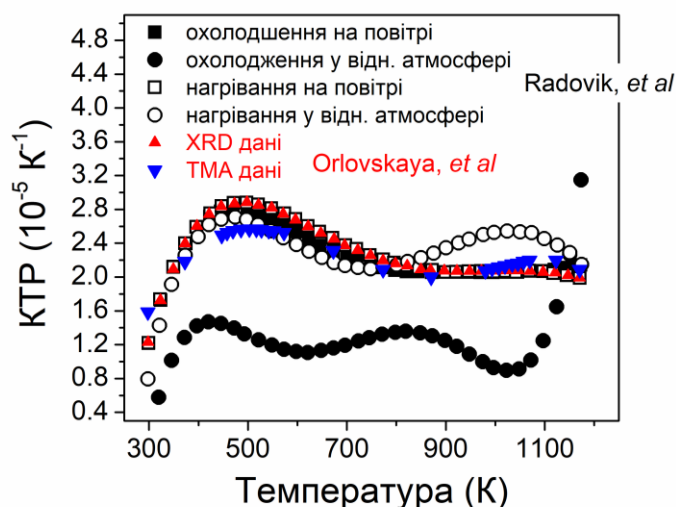


Рисунок 1.4 – Термічне розширення  $\text{LaCoO}_3$  на повітрі та у відновній атмосфері суміші газів  $4\%\text{H}_2/96\%\text{Ar}$  [25] у порівнянні з КТР, отриманих з ТМА та рентгенівських даних [9].

Для того, щоб продемонструвати вплив гідростатичного тиску та хімічного тиску на кристалічну структуру та спінові переходи у перовскитах  $R\text{CoO}_3$  ( $R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ), було проведено дослідження кристалічної структури під тиском до 80 кбар методами рентгенівської дифракції [15]. Суттєва різниця між модулями об'ємної пружності  $\text{LaCoO}_3$  та  $\text{PrCoO}_3$  у високоспіновому і  $\text{NdCoO}_3$  у низькоспіновому станах інтерпретується наявністю індукованого тиском переходу спінового стану  $\text{Co}^{3+}$  в  $\text{LaCoO}_3$  і  $\text{PrCoO}_3$ . Показано, що ромбоєдрична фаза  $\text{LaCoO}_3$  стабільна при тисках до 66 кБар [15].

### Температурна поведінка $\text{PrCoO}_3$

При кімнатній температурі матеріал  $\text{PrCoO}_3$  приймає ромбічну структуру перовскиту, ізотипну до  $\text{GdFeO}_3$  [12, 13]. Ніяких структурних змін, пов'язаних із зміною симетрії, не спостерігається у широкому діапазоні температур 0–1173 К [8, 14, 19, 26, 27]. Проте для  $\text{PrCoO}_3$  притаманні аномалії теплового розширення, зокрема зміна нахилу параметрів елементарної комірки та відносного розширення біля 700–800 К, які були виявлені за допомогою *in situ* порошкової дифракції та дилатометричних вимірювань, відповідно (рис. 1.5). Значення параметрів елементарної комірки  $\text{PrCoO}_3$ , які зібрані з літературних джерел [14, 28], приведені в табл. 1.2.

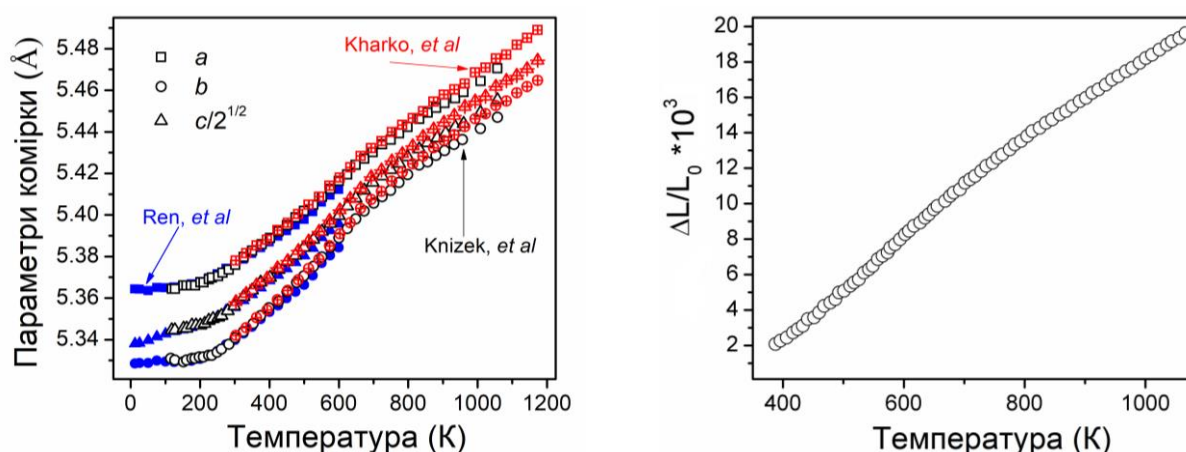


Рисунок 1.5 – Температурна залежність параметрів елементарної комірки  $\text{PrCoO}_3$ , отриманих за даними рентгенівської, синхротронної та нейтронної дифракції [8, 26, 27] і відносного дилатометричного розширення  $\text{PrCoO}_3$  [29].

Таблиця 1.2 – Розміри елементарної комірки  $\text{PrCoO}_3$  (ПГ  $Pbnm$ )

$T$ , К	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	літ.	$T$ , К	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	літ.
150	5.3638	5.3300	7.5608	[14]	12	5.3658	5.3299	7.5518	[28]
300	5.3737	5.3395	7.5729	[14]	100	5.3655	5.3300	7.5574	[28]
500	5.4003	5.3700	7.6129	[14]	200	5.3689	5.3318	7.5633	[28]
800	5.4423	5.4193	7.6752	[14]	300	5.3774	5.3411	7.5764	[28]
					350	5.3826	5.3474	7.5848	[28]

Спостережувані аномалії термічного розширення решітки  $\text{PrCoO}_3$  чітко відображаються в аномальному зростанні коефіцієнтів теплового розширення з добре помітними максимумами близько 300 К і 605 К (рис. 1.6). Подібно до

$\text{LaCoO}_3$ , автори [8] визначили вклади нормального термічного розширення та аномального розширення, спричиненого магнітними та діелектрик-метал переходами, які супроводжуються спіновими переходами в іонах  $\text{Co}^{3+}$ , і встановили температури магнітного, ІМ та спінового переходу LS-IS як 256 К, 605 К та 395 К, відповідно. Відповідно до електронної фазової діаграми перовскитів  $\text{RCoO}_3$  [16],  $\text{PrCoO}_3$  зазнає фазового переходу від немагнітного діелектричного до парамагнітного діелектричного стану при  $\sim 200$  К та переходу діелектрик-метал при  $\sim 530$  К.

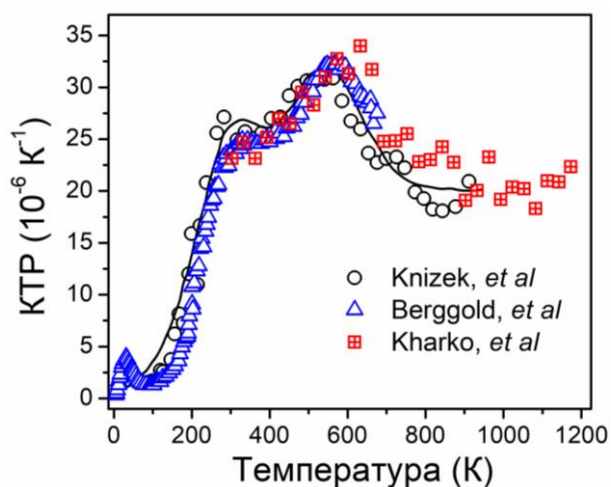


Рисунок 1.6 – Температурні залежності лінійного КТР  $\text{PrCoO}_3$ . Відповідні значення КТР отримані за даними *in situ* рентгенівської та синхротронної дифракції (кілця та квадрати) [8, 26] та дилатометричних вимірювань (трикутники) [19].

За результатами дифракційних дослідження структури  $\text{PrCoO}_3$  при високих тисках до 80 кбар виявлено індукований тиском фазовий структурний перехід до ромбоїдричної симетрії при 45 кбар [15].

### **Температурна поведінка $\text{NdCoO}_3$**

При звичайних умовах  $\text{NdCoO}_3$  приймає ромбічну структуру перовскиту, ізоструктурну до  $\text{GdFeO}_3$  ([12, 30-32] та посилання в них). Особливістю кристалічної структури  $\text{NdCoO}_3$  є псевдокубічна решітка із параметрами  $a_p \approx b_p \approx c_p$ , що, очевидно, є причиною того, що в роботах [33, 34] автори помилково приписують кубічну симетрію цьому матеріалу. Згідно з численними низько- та високотемпературними рентгенівськими та нейтронними дифракційними

дослідженнями  $\text{NdCoO}_3$  [8, 14, 30, 34-37], вимірюваннями теплоємності та теплового розширення [14, 19, 16, 38] ніяких структурних фазових переходів не виявлено у широкому інтервалі температур 3–1200 К. Повідомлені в різних літературних джерелах значення розмірів елементарної комірки  $\text{NdCoO}_3$  при різних температурах зібрані в табл. 1.3.

Таблиця 1.3 – Розміри орторомбічної перовскитної комірки  $\text{NdCoO}_3$  (ПГ  $Pbnm$ ) при різних температурах.

$T, \text{K}$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	літ.	$T, \text{K}$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	літ.
300	5.345	5.345	7.560	[12]	150	5.3371	5.3293	7.5403	
300	5.3460	5.3363	7.5455	[35]	300	5.3438	5.3345	7.5478	[14]
300	5.348	5.334	7.552	[37]	500	5.3705	5.3638	7.5865	
RT	5.3503	5.3449	7.5513	[39]	800	5.4126	5.4167	7.6490	
300	5.344	5.330	7.545	[40]	300	5.3463	5.3310	7.5489	
RT	5.344	5.335	7.548	[41]	430	5.3606	5.3481	7.5706	
300	5.336	5.328	7.542	[42]	584	5.3822	5.3789	7.6061	
3	5.3331	5.3292	7.5364		738	5.4075	5.4111	7.6440	[30]
120	5.3343	5.3302	7.5375	[36]	892	5.4283	5.4349	7.6740	
300	5.3429	5.3367	7.5486		995	5.4397	5.4468	7.6911	
540	5.3721	5.3717	7.5942		1098	5.4503	5.4569	7.7063	

Теплове розширення структури  $\text{NdCoO}_3$  демонструє явну аномальну поведінку, що виражається у нелінійному збільшенні розмірів елементарної комірки (рис. 1.7) і у великому прирості коефіцієнтів теплового розширення (КТР) з помітними максимумами приблизно при 400 К і 640 К (рис. 1.8). Спостерігається чудова узгодженість між параметрами решітки та КТР  $\text{NdCoO}_3$  у широкому діапазоні температур, отриманими різними дослідницькими групами та різними експериментальними методиками (рис. 1.7 та рис. 1.8).

Спостережувані аномалії теплового розширення  $\text{NdCoO}_3$  викликані магнітними та електронними фазовими переходами, які пов'язані з переходом  $\text{Co}^{3+}$  із низькоспінового (LS) у збуджений проміжний (IS) та/або високоспіновий (HS) стани ([31, 32] та посилання в них).

Відповідно до запропонованої моделі в [8], було оцінено вклади нормального термічного розширення ( $\alpha_{\text{latt}}$ ), аномального розширення спричиненого спіновими переходами, які супроводжуються магнітними ( $\alpha_{\text{mag}}$ ) та



діелектрик-метал ( $\alpha_{IM}$ ) переходами, та розраховано температури магнітного, IM та LS-IS переходів – 337 К, 645 К та 466 К, відповідно [8].

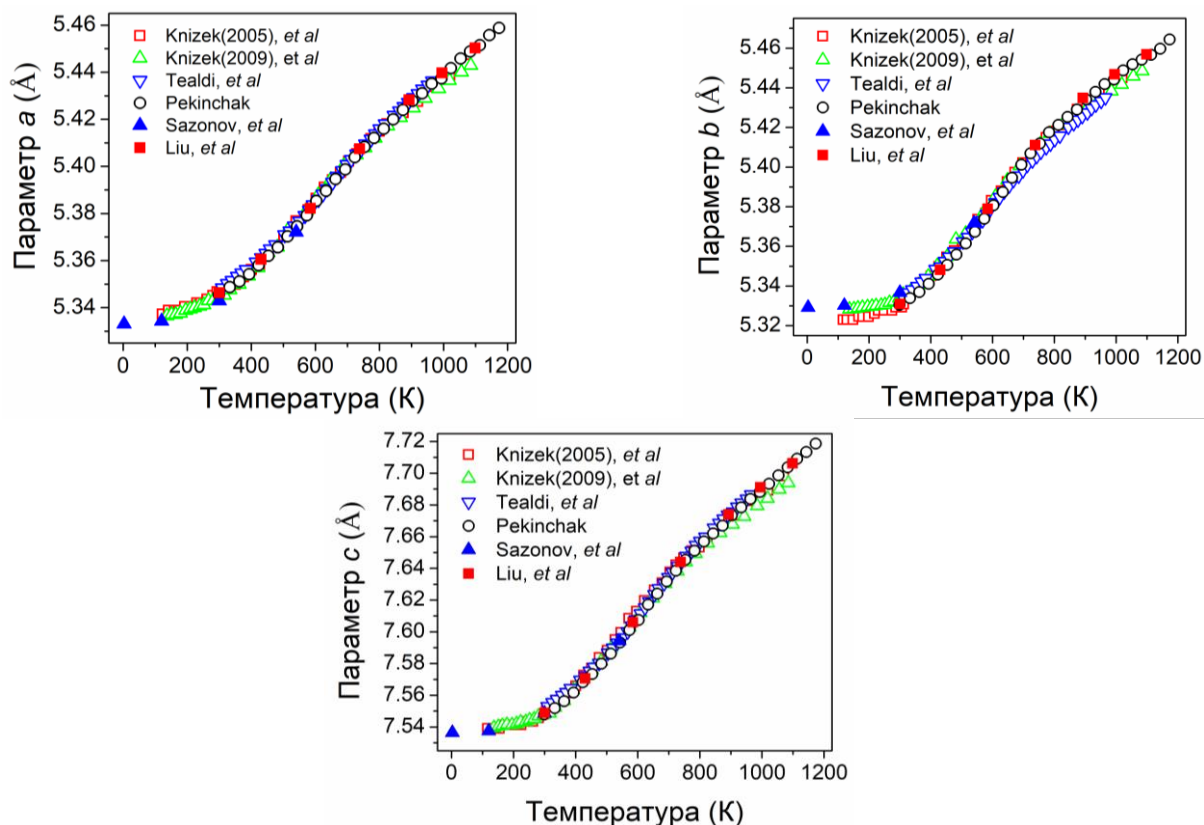


Рисунок 1.7 – Температурні залежності розмірів елементарної комірки  $\text{NdCoO}_3$ , отриманих за даними порошкової дифракції рентгенівських променів [8, 30] ( $\blacksquare$ ), нейтронів [14, 36, 37] ( $\blacktriangle$ ) та рентгенівського синхротронного випромінювання [43] ( $\bullet$ ).

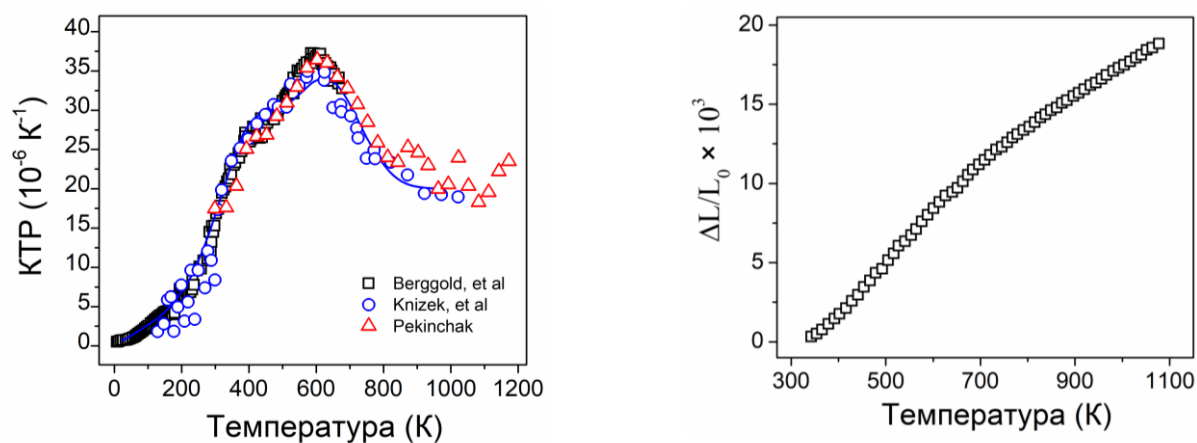


Рисунок 1.8 – Температурна еволюція коефіцієнта об'ємного теплового розширення [8, 19, 43] та відносного дилатометричного теплового розширення [42]  $\text{NdCoO}_3$ .

Ретельне дослідження методами нейтронної порошкової дифракції  $\text{NdCoO}_3$  [14] виявило помітні аномалії в інших структурних параметрах, а саме, параметрів атомного зміщення, довжини зв'язків  $\text{Co-O}$  та кутів між зв'язками  $\text{Co-O-Co}$ . Аномалії ізотропного розширення октаедрів  $\text{CoO}_6$  спостерігаються при температурах, які відповідають температурам спінових переходів  $\text{Co}^{3+}$  від LS до HS та IS станів [14]. Структурні аномалії та аномалії теплоємності в  $\text{NdCoO}_3$  інтерпретуються в рамках моделі LS-LS/HS-IS спінових переходів  $\text{Co}^{3+}$  [14].

Матеріал  $\text{NdCoO}_3$  є напівпровідником  $p$ -типу [8, 19, 37, 39, 40], у якого із підвищенням температури електропровідність зростає, а коефіцієнт Зеебека зменшується. Коефіцієнт добротності для  $\text{NdCoO}_3$  підвищується до 750 К, а потім знижується з підвищенням температури [44]. Перехід від напівпровідникового до металевого типу провідності відбувається між 340 К і 750 К [42] або при 400–590 К [4]. Згідно з фазовою діаграмою перовскитів  $R\text{CoO}_3$  [16],  $\text{NdCoO}_3$  зазнає переходу ізолятор-метал при 580 К, а магнітний перехід відбувається при 350 К. Згідно з даними [19, 22, 24, 45], збільшення заселеності збуджених IS або HS станів іонами  $\text{Co}^{3+}$  в  $\text{NdCoO}_3$  починається при  $\sim 300$  К. У роботі [30] температура початку спінового переходу в  $\text{NdCoO}_3$  була оцінена як  $\sim 230$  К. Вимірювання намагніченості, дані раманівської та ІЧ-спектроскопії  $\text{NdCoO}_3$  вказують на те, що спіновий перехід із низькоспінового до проміжного стану відбувається безперервно в широкому діапазоні температур вище 200 К [46]. Широкий діапазон температур спінових переходів відображає можливу електронну або магнітну неоднорідність на мікроскопічному рівні [46]. Вплив гідростатичного та хімічного тиску на спінові переходи у перовскитах  $R\text{CoO}_3$  ( $R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) досліджено в роботі [21]. Зроблено висновок, що гідростатичний тиск зменшує довжини зв'язків  $\text{Co-O}$  та кутів зв'язку  $\text{Co-O-Co}$ , які стабілізують LS стан іонів  $\text{Co}^{3+}$  [15].

### **Температурна поведінка $R\text{CoO}_3$ ( $R = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Lu}$ та $Y$ )**

При кімнатній температурі сполуки  $R\text{CoO}_3$  ( $R = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Lu}$  та  $Y$ ) кристалізуються в ромбічну структуру перовскиту (ПГ  $Pbnm$ , структурний тип  $\text{GdFeO}_3$ ) [8, 12, 13, 42, 43, 47]. Прецизійні рентгенівські та *in situ* синхротронні порошкові дифракційні дослідження  $\text{SmCoO}_3$ , виконані в діапазоні температур 100–1000 К [8] та 298–1273 К [43], підтвердили існування симетрії ромбічного перовскиту у всьому дослідженому діапазоні температур.

Аналіз результатів дилатометрії [17-19], теплоємнісних вимірювань [38] та *in situ* високотемпературної рентгенівської синхротронної дифракції порошку  $\text{EuCoO}_3$  [48], дослідження термічної поведінки  $\text{GdCoO}_3$  методами рентгенівської порошкової дифракції в широкому діапазоні температур 100–1030 К [8] і 298–1273 К [49] не виявило структурних фазових переходів у широкому діапазоні досліджуваних температур. Сполуки  $\text{TbCoO}_3$ ,  $\text{DyCoO}_3$  та  $\text{HoCoO}_3$  також залишається орторомбічною у широкому інтервалі температур 0.25–1098 К [8, 30, 50- 54]. *In situ* високотемпературна порошкова дифракція  $\text{ErCoO}_3$  [55] та  $\text{LuCoO}_3$  [12] не виявила структурних фазових переходів принаймні до 1240 К та до 1015 К. Структурні фазові переходи у сполуці  $Y\text{CoO}_3$  не виявлено у широкому інтервалі температур 17–1240 К [8, 12, 17, 55-57].

У термічній поведінці сполук  $R\text{CoO}_3$  ( $R = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Lu}$  та  $Y$ ) виявлено помітні аномалії теплового розширення, які проявляються в сигмоподібному збільшенні розмірів елементарної комірки та у додатковому прирості коефіцієнтів термічного розширення з чітким максимумом в межах 600–800 К (рис. 1.9-1.17). У роботі [8] термічне розширення кобальтитів РЗЕ було розділено на суму нормального розширення ґратки  $\alpha_{\text{latt}}$ , розширення внаслідок магнітного  $\alpha_{\text{mag}}$  та діелектрик-метал переходів  $\alpha_{\text{IM}}$ , які супроводжуються поступовим збільшенням кількості збуджених станів іонів  $\text{Co}^{3+}$ . Температури магнітного, IM та LS-IS переходів зібрані в табл. 1.5. Згідно з електронною фазовою діаграмою перовскитів  $R\text{CoO}_3$  [16], температури фазових переходів з

немагнітного діелектрика до парамагнітного діелектрика та переходу діелектрик-метал зростають лінійно із зменшенням іонного радіусу РЗЕ.

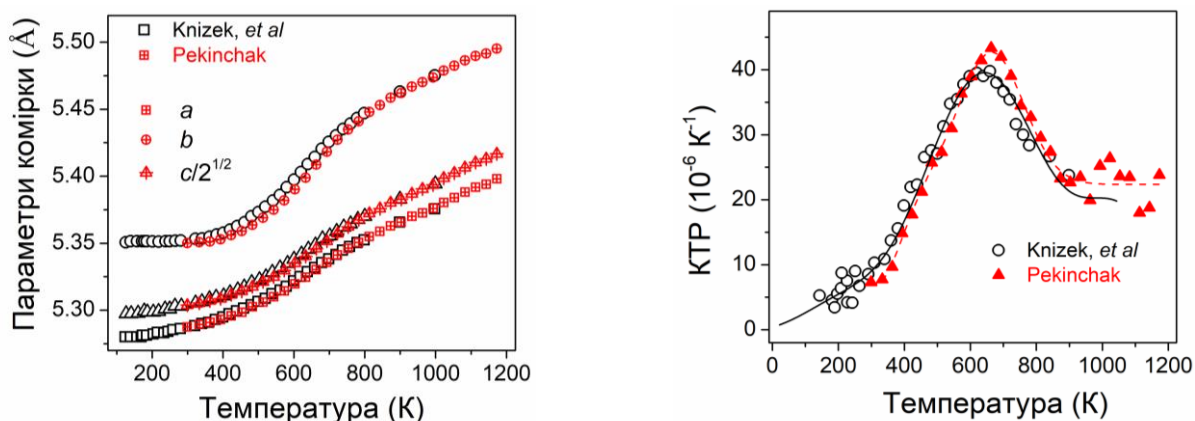


Рисунок 1.9 – Температурні залежності розмірів елементарної комірки та лінійних КТР для  $\text{SmCoO}_3$ , які отримані за даними рентгенівської [8] та рентгенівської синхротронної [43] порошкової дифракції.

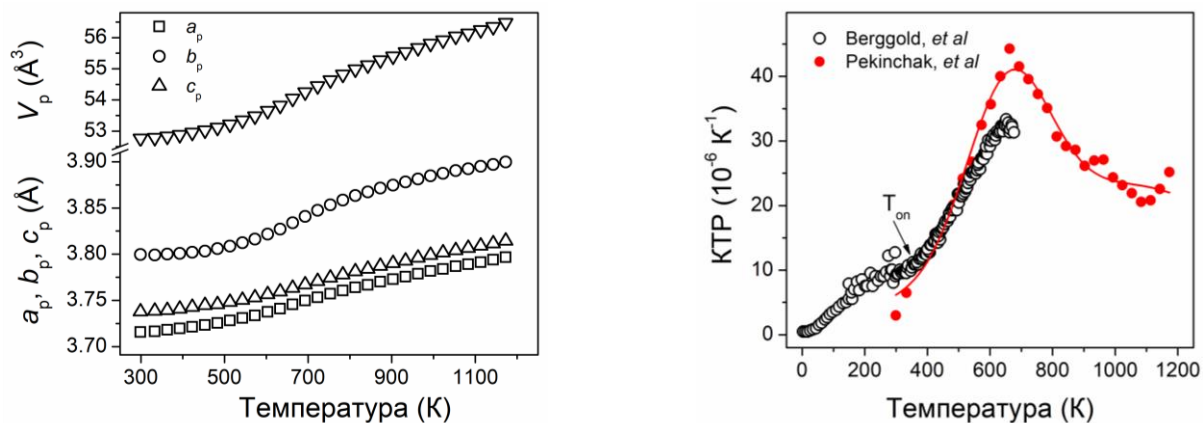


Рисунок 1.10 – Температурні залежності параметрів та об'єму елементарної комірки та середнього КТР  $\text{EuCoO}_3$  [19, 48]. Температура початку переходу спінового стану  $T_{\text{on}}$  позначена стрілкою.

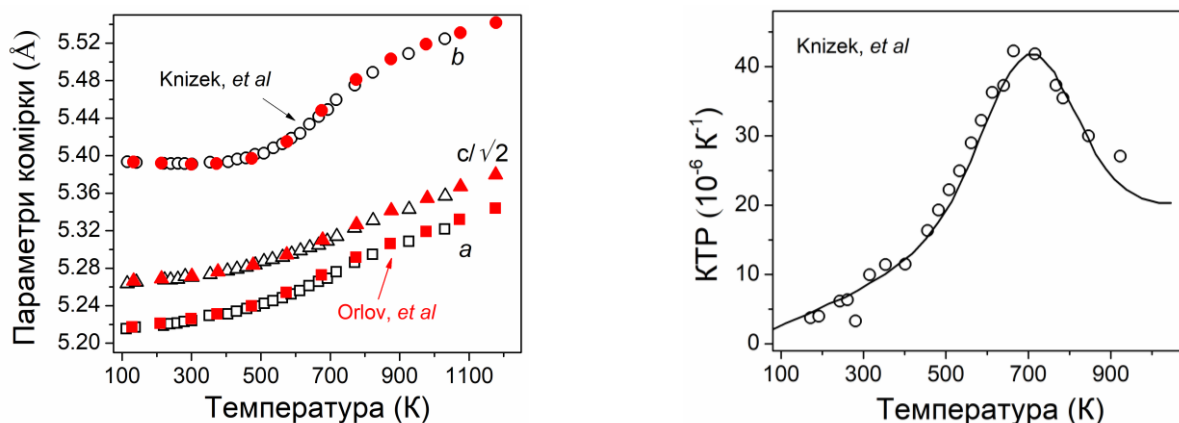


Рисунок 1.11 – Температурні залежності параметрів перовскитної комірки та КТР  $\text{GdCoO}_3$  [8, 49].

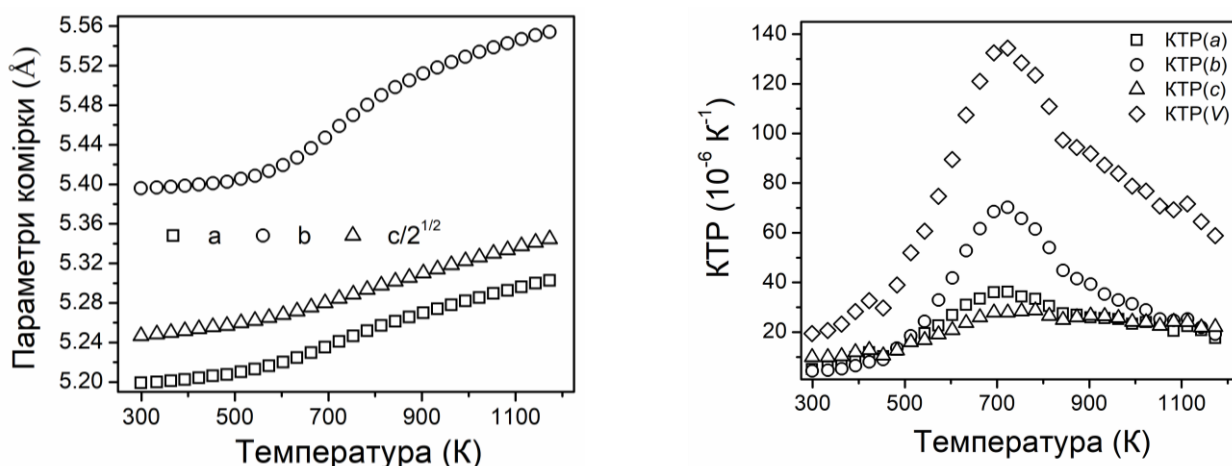


Рисунок 1.12 – Температурна залежність параметрів елементарної комірки та лінійних і об'ємного коефіцієнтів термічного розширення  $\text{TbCoO}_3$  [52].

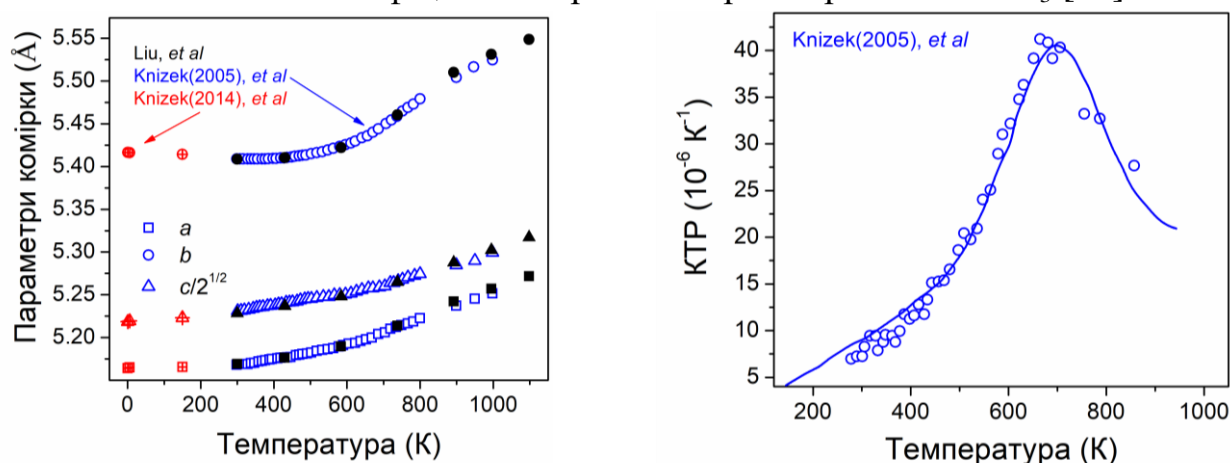


Рисунок 1.13 – Температурні залежності параметрів елементарної комірки та середнього KTP  $\text{DyCoO}_3$  [8, 30, 50].

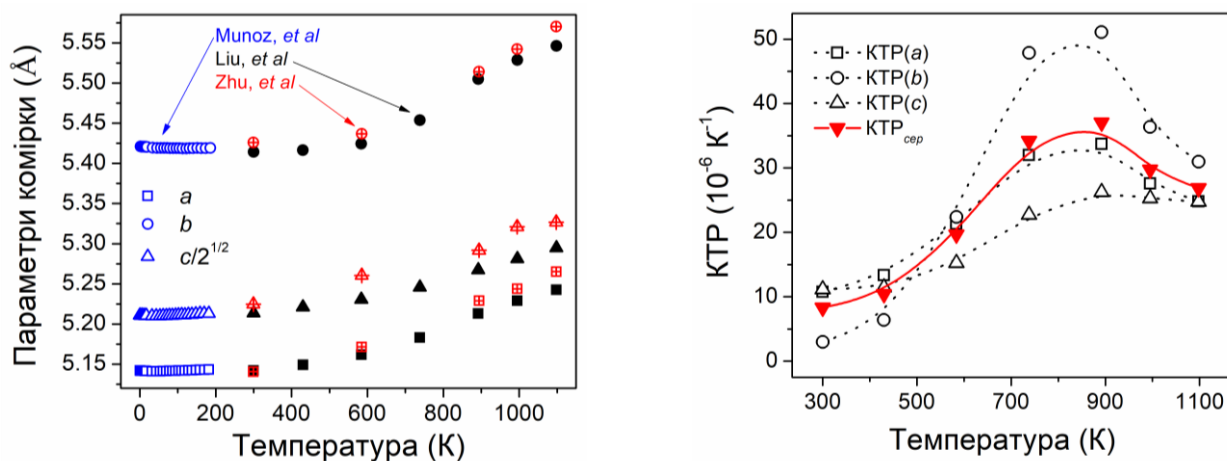


Рисунок 1.14 – Температурна залежність параметрів комірки та KTP  $\text{HoCoO}_3$  [30, 51, 54]. KTP були отримані диференціюванням параметрів елементарної комірки із [30]

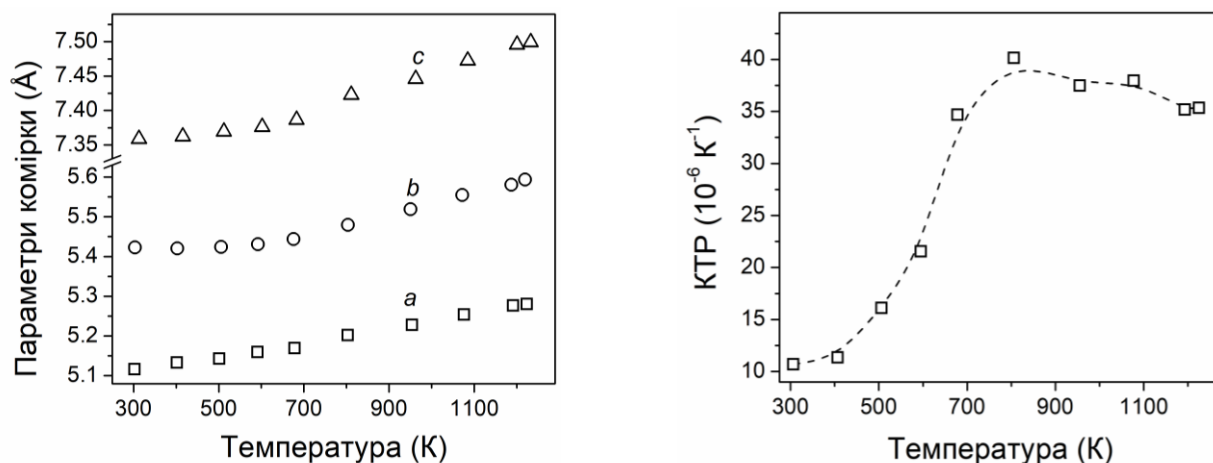


Рисунок 1.15 – Температурні залежності розмірів елементарної комірки [55] та середнього лінійного КТР  $\text{ErCoO}_3$ . Значення КТР були розраховані з параметрів елементарної комірки, представлених на рис. 6 у роботі [55].

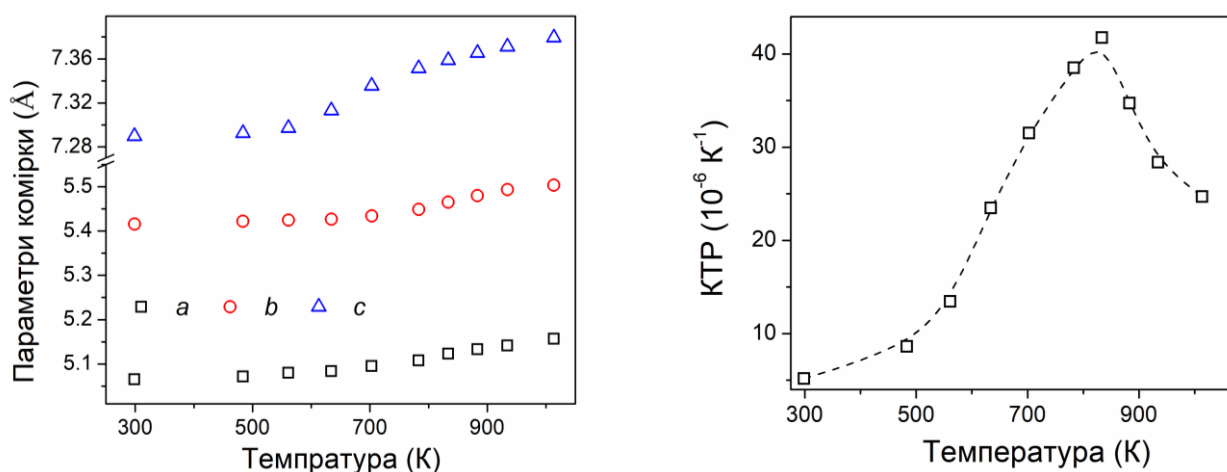


Рисунок 1.16 – Температурні залежності розмірів елементарної комірки [12] та середнього коефіцієнта лінійного теплового розширення  $\text{LuCoO}_3$ . Значення КТР розраховані шляхом диференціювання значень параметрів елементарної комірки, представлених на рис. 5 із роботи [12].

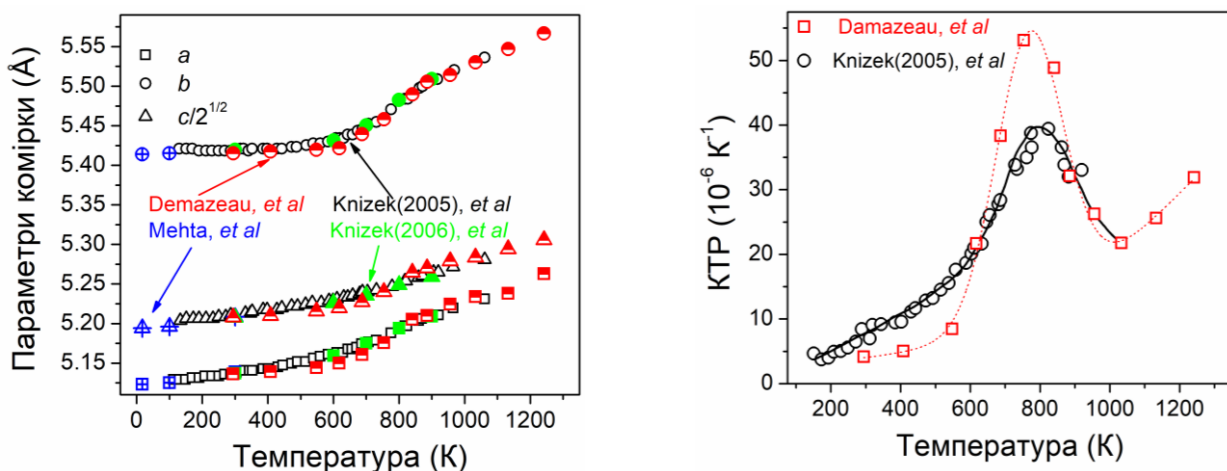


Рисунок 1.17 – Температурні залежності розмірів комірки та КТР сполуки  $\text{YCoO}_3$  [8, 12, 56, 57].

Числові значення параметрів елементарної комірки  $\text{GdCoO}_3$ ,  $\text{DyCoO}_3$ ,  $\text{HoCoO}_3$  та  $\text{YCoO}_3$  при різних температурах зібрано в табл. 1.4.

Таблиця 1.4 – Параметри елементарної комірки  $\text{GdCoO}_3$ ,  $\text{DyCoO}_3$ ,  $\text{HoCoO}_3$  та  $\text{YCoO}_3$  (ПГ  $Pbnm$ ) при високих температурах.

<b>GdCoO<sub>3</sub></b>									
<i>T</i> , К	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	літ.	<i>T</i> , К	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	літ.
КТ	5.228	5.387	7.465	[12]	300	5.2247(2)	5.3905(2)	7.4547(3)	[30]
КТ	5.221	5.394	7.454	[58]	430	5.2349(2)	5.3934(2)	7.4659(3)	[30]
КТ	5.218	5.390	7.445	[42]	548	5.2524(2)	5.4118(2)	7.4858(3)	[30]
КТ	5.228(1)	5.387(1)	7.463(1)	[59]	738	5.2795(2)	5.4601(2)	7.5177(3)	[30]
КТ	5.2271(1)	5.3924(1)	7.4572(2)	[60]	892	5.3059(2)	5.5020(2)	7.5516(4)	[30]
КТ	5.223(5)	5.397(1)	7.451(4)	[61]	995	5.3166(2)	5.5171(2)	7.5685(4)	[30]
КТ	5.217	5.388	7.446	[33]	1098	5.3297(2)	5.5301(3)	7.5857(4)	[30]

<b>DyCoO<sub>3</sub></b>									
<i>T</i> , К	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	літ.	<i>T</i> , К	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	літ.
0.25	5.1642	5.4165	7.3802	[50]	584	5.1895	5.4221	7.4216	[30]
5.5	5.1650	5.4161	7.3813	[50]	738	5.2137	5.4603	7.4456	[30]
150	5.1655	5.4143	7.3866	[50]	892	5.2422	5.5102	7.4778	[30]
300	5.1689	5.4086	7.3940	[30]	995	5.2571	5.5312	7.4985	[30]
430	5.1762	5.4104	7.4059	[30]	1098	5.2717	5.5485	7.5197	[30]

<b>HoCoO<sub>3</sub></b>									
<i>T</i> , К	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	літ.	<i>T</i> , К	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	літ.
300	5.1420	5.4142	7.3731	[30]	892	5.2129	5.5049	7.4491	[30]
430	5.1492	5.4163	7.3838	[30]	995	5.2292	5.5286	7.4689	[30]
584	5.1618	5.4245	7.3972	[30]	1098	5.2426	5.5463	7.4880	[30]
738	5.1831	5.4537	7.4185	[30]					

<b>YCoO<sub>3</sub></b>									
<i>T</i> , К	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	літ.	<i>T</i> , К	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	літ.
17	5.1232	5.4139	7.3457	[56]	600	5.1593	5.4314	7.3907	[57]
100	5.1249	5.4153	7.3483	[56]	700	5.1750	5.4506	7.4043	[57]
300	5.1387	5.4190	7.3657	[56]	800	5.1942	5.4825	7.4232	[57]
300	5.1372	5.4197	7.3644	[57]	900	5.2090	5.5090	7.4375	[57]

Дилатометричні вимірювання зразків  $\text{SmCoO}_3$  [62],  $\text{EuCoO}_3$  [17],  $\text{GdCoO}_3$  [42, 63] та  $\text{YCoO}_3$  [17] підтвердили наявність аномалії термічного розширення, які також проявляються в нелінійному розширенні досліджених матеріалів при рості температури в межах 500–800 К (рис. 1.18), що, очевидно, пов'язане із спіновими переходами іонів кобальту у вищі стані та магнітними та діелектрик-метал переходами. Дилатометричні дані  $\text{GdCoO}_3$  були використані для оцінки

середнього лінійного коефіцієнта теплового розширення  $\alpha$  в різних діапазонах температур [42]. Коефіцієнти  $\alpha_1 = 1.07 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_2 = 2.7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  і  $\alpha_3 = 2.04 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  відповідають трьом температурним діапазнам: (1) нижче початку переходу діелектрик-метал при 400 К, (2) температурний інтервал ІМ переходу (400–790 К), (3) діапазон із металевим типом провідності вище 790 К [42]. Згідно з [63], більш крутий нахил кривої теплового розширення між 623 і 873 К із середнім значенням КТР до  $2.5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  пояснюється розширенням решітки, пов'язаним із частковою втратою кисню, що призводить до утворення кисневих вакансій [63].

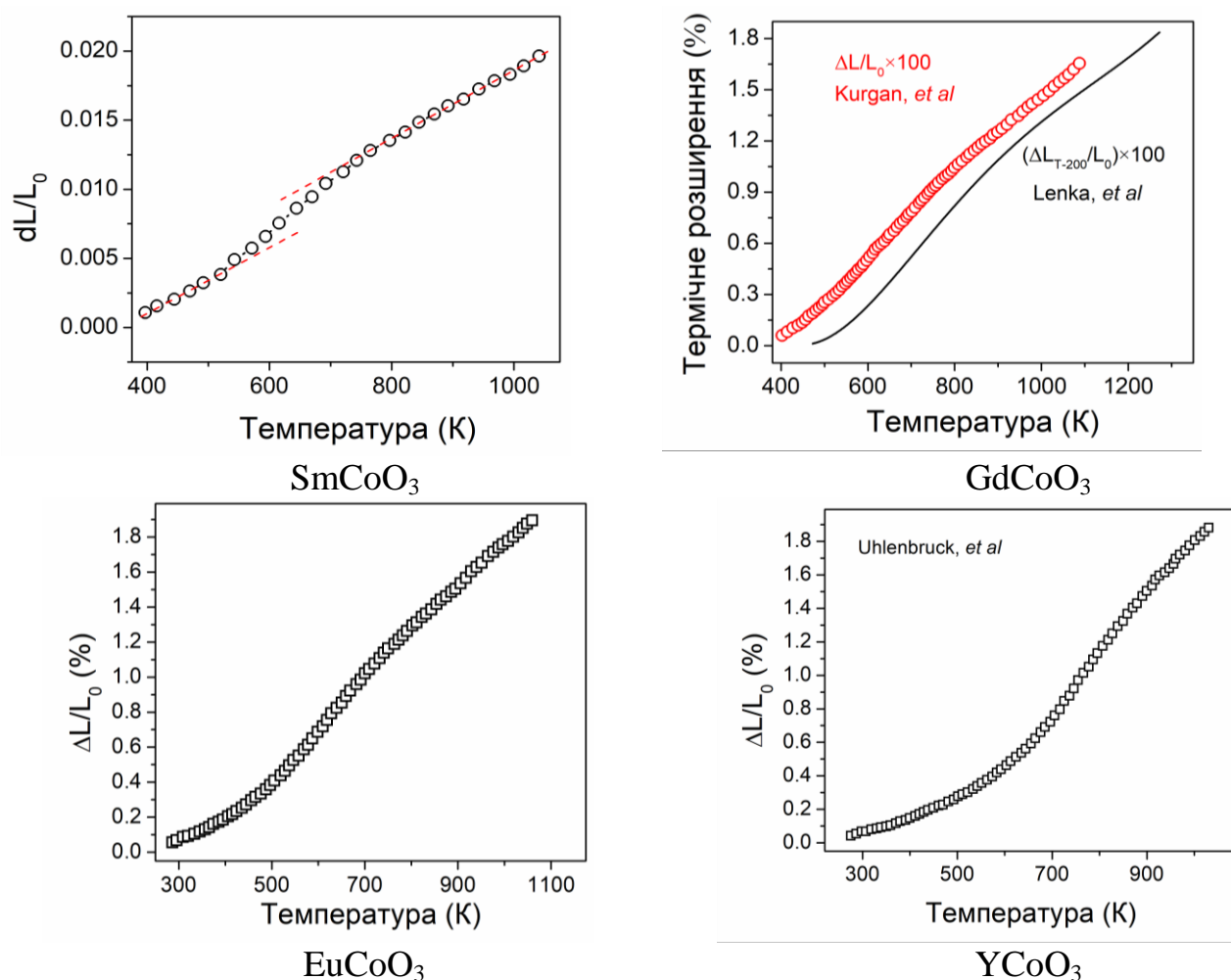


Рисунок 1.18 – Дилатометричне термічне розширення сполук  $R\text{CoO}_3$  ( $R = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$  та  $\text{Y}$ ) [17, 42, 62, 63]

Вимірювання теплоємності перовскитів  $R\text{CoO}_3$  ( $R = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$  і  $\text{Ho}$ ) [16, 38] виявили широке плато в інтервалі температур від 450 К до 780 К, що свідчить про електронні переходи в цих сполуках, які супроводжуються великим приростом ентропії. За допомогою низькотемпературних вимірювань



питомої теплоємності в роботі [41] досліджувались сполуки  $R\text{CoO}_3$  ( $R = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Dy}$ ), у яких іон  $\text{Co}^{3+}$  є стабілізованими в немагнітному низькоспіновому стані. Результати експерименту показали, що антиферромагнітне впорядкування рідкісноземельних елементів в сполуках  $\text{NdCoO}_3$ ,  $\text{SmCoO}_3$  та  $\text{DyCoO}_3$  проявляється нижче температури Нееля  $T_N = 1.25, 1.5$  та  $3.6$  К [41], відповідно.

Вимірювання ядерного магнітного резонансу проводили при  $300\text{--}800$  К для дослідження спінового стану та ІМ переходу в  $R\text{CoO}_3$  ( $R = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$  та  $\text{Eu}$ ) [18]. Згідно з цими результатами переходу з низькоспінового стану іонів кобальту в проміжний не виявлено принаймні до  $700\text{--}800$  К, де відбувається ІМ перехід. За результатами вимірювання питомого опору сполуки  $\text{SmCoO}_3$  встановлено, що ІМ перехід відбувається при  $600$  К і може бути пояснений як температурний перехід Мотта [23, 24]. Дослідження структури, питомого електричного опору, магнітної сприйнятливості та теплового розширення  $\text{EuCoO}_3$  [18, 19] виявили початок температурно-індукованого спінового переходу при  $400$  К і ІМ переходу близько  $600$  К. У роботі [24] досліджено ІМ переходи в монокристалах  $R\text{CoO}_3$  з  $R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$  та  $\text{Gd}$ . Встановлено, що всі сполуки мають діелектричний основний стан, але зазнають послідовного ІМ переходу при  $500\text{--}700$  К та може бути пояснений як температурний перехід Мотта [23, 24].

У роботі [23] температуру переходу ІМ в  $\text{EuCoO}_3$  при  $\sim 600$  К було отримано з вимірювань ЯМР  $^{59}\text{Co}$ . Результати XANES спектроскопії при  $300$  К та магнітні дослідження  $\text{EuCoO}_3$  виявили перехід від LS до проміжного спінового стану іонів  $\text{Co}^{3+}$  при  $295$  К [64]. У праці [65] питома теплоємність і теплове розширення перовскитів  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1.0$ ) досліджували з використанням модифікованої моделі постійного спіну іонів для діапазону температур  $1 \leq T \leq 1000$  К. Однак розрахована зміна коефіцієнта теплового розширення і теплоємність  $\text{EuCoO}_3$  не відображають аномалій, експериментально спостережуваних в [19, 38, 48].

На залежності  $\log \rho - 1000/T$  сполуки  $\text{GdCoO}_3$  спостерігаються відхилення при  $500$  К та  $590$  К, що відповідає зміні спінового стану іонів  $\text{Co}^{3+}$  [60]. У праці [30] критичні температури в  $\text{GdCoO}_3$   $450$  К і  $890$  К визначили із відношення

параметрів комірки  $a/b$  як функції від температури. Вважається, що ці температури відповідають зміні спінового стану іона  $\text{Co}^{3+}$ .

За даними низькотемпературних вимірювань теплоємності,  $\text{TbCoO}_3$  виявляє велику питому теплоємність при 7 K внаслідок магнітного фазового переходу в антиферромагнітний стан [66]. Вимірювання градієнта електричного поля в позиціях R і Co, які проводились у матеріалах  $\text{GdCoO}_3$  і  $\text{TbCoO}_3$  [67], виявили значні розриви електричного поля в двох різних температурних інтервалах. Ці розриви пов'язані з термічно індукованим спіновим переходом іонів  $\text{Co}^{3+}$  з немагнітного стану LS в проміжний стан (IS) при  $\sim 300$  K, а потім зі стану IS в стан HS в області від 650 K до 800 K для сполуки  $\text{TbCoO}_3$ .

Кристалічну та магнітну структуру  $\text{TbCoO}_3$  досліджено методом нейтронної дифракції до температури 0.25 K [50, 51]. Ці дослідження показують, що магнітне впорядкування  $\text{TbCoO}_3$  проявляється нижче 3.3 K [50] або 3.6 K [51], де іони  $\text{Co}^{3+}$  існують у низькоспіновій електронній конфігурації  $t_{2g}^6 e_g^0$  з  $S = 0$ .

Низькотемпературна еволюція параметрів ґратки  $\text{HoCoO}_3$  при охолодженні від 186 K до 1.5 K досліджена методом нейтронної дифракції у праці [51]. Від'ємне розширення об'єму елементарної комірки спостерігалось в основному як результат розширення параметра  $b$  [51]. Така поведінка структури  $\text{HoCoO}_3$  свідчить про магнітопружний зв'язок, при якому встановлюються короткодіючі взаємодії між магнітними моментами  $R^{3+}$ .  $\text{HoCoO}_3$  стає антифероманетиком при  $T_N = 3$  K. Магнітні вимірювання показують, що нижче кімнатної температури іони  $\text{Co}^{3+}$  перебувають у низькоспіновому стані [51].

Теплові властивості кобальтитів  $R\text{CoO}_3$  ( $R = \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$  та  $\text{Er}$ ) моделювали за допомогою розрахунків у модифікованій моделі жорстких іонів (без зміни стану іонів  $\text{Co}^{3+}$ ) із врахуванням ефекту спотворень решітки [68]. Проте, розрахована зміна коефіцієнта теплового розширення  $\text{HoCoO}_3$  в інтервалі температур  $1 \leq T \leq 1000$  K не відображає експериментально спостережуваних аномалій розширення ґратки, про які повідомляється в роботі [8, 12, 16, 30, 55],

що вказує на присутність спінових переходів та непридатність даної моделі із незмінними спіновими станами.

Моделювання електронної структури та магнітних властивостей  $\text{LaCoO}_3$ ,  $\text{YCoO}_3$ ,  $\text{ErCoO}_3$  та  $\text{HoCoO}_3$  проведено за допомогою *ab initio* функціональних розрахунків густини з локальним наближенням спінової густини (LSDA) та методами LSDA+U [54, 69, 70]. Встановлено, що  $\text{HoCoO}_3$  проявляє немагнітні властивості з іонами  $\text{Co}^{3+}$  у низькоспіновому (LS) стані в широкому інтервалі температур 300–995 К. Проміжний спіновий стан (IS) стає стабільнішим, ніж стан LS, лише при температурі 1070 К [69] або 1098 К [54]. Ці результати узгоджуються з експериментальними, які припускають можливий електронний фазовий перехід у  $\text{HoCoO}_3$  вище 1000 К [30, 53]. Встановлено, що  $\text{YCoO}_3$  є немагнітним діелектриком ( $S=0$ ) нижче 600 К і електронний перехід іонів  $\text{Co}^{3+}$  із стану LS у стан HS відбувається вище 600 К. HS стан  $\text{YCoO}_3$  виявляється напівпровідниковим і з енергетичною щілиною 0.19 eV при 600 К [70]. Інші розрахунки [71] показали, що  $\text{LaCoO}_3$  у LS стані до 150 К, у HS вище 550 К, а у  $\text{GdCoO}_3$  високоспіновий стан починає проявляється вище 650-700 К

Аномалії термічного розширення  $\text{ErCoO}_3$  (рис. 1.15), які спостерігаються при температурі  $\sim 600$  К, супроводжуються помітною зміною нахилу оберненої магнітної сприйнятливості, що свідчить про впорядкування двох спінових станів іонів кобальту внаслідок термодинамічного переходу другого або вищого порядків [55]. Про перехід першого порядку в моделі локальний електрон – вільний електрон в  $\text{ErCoO}_3$  біля 1200 К повідомлялося в [55]. Антиферомагнітне впорядкування в структурі  $\text{ErCoO}_3$  передбачається при температурі Нееля  $T_N < 0.3$  К [72].

Аналіз результатів попередніх досліджень кобальтитів РЗЕ показав, що критичні температури спін-спінових, магнітних та діелектрик-метал переходів зміщуються в сторону більших температур при зменшенні іонного радіусу лантаноїдів. В табл. 1.5 зібрані характерні температури цих переходів із різних незалежних наукових праць, де для аналізу спінових станів  $\text{Co}^{3+}$  використано

структурні, магнітні, транспортні та інші функціональні властивості досліджуваних кобальтитів.

Таблиця 1.5 – Температури спін-спінових ( $T_{LS-IS}$ ,  $T_{LS-IS}^{onset}$ ), магнітних ( $T_{mag}$ ) та діелектрик-метал ( $T_{IM}$ ) переходів в сполуках  $RCoO_3$ .

Формула	$T_{LS-IS}$ , К	$T_{mag}(\chi)$ , К	$T_{IM}(\rho)$ , К	$T_{LS-IS}^{onset}(\chi)$ , К	$T_{IM}(\rho)$ , К	$T_{IM}(C_p)$ , К
LaCoO <sub>3</sub>	230 <sup>[8]</sup>	70 <sup>[8]</sup>	535 <sup>[8]</sup>	35 <sup>[22]</sup>	480 <sup>[24]</sup>	530 <sup>[73]</sup>
PrCoO <sub>3</sub>	395 <sup>[8]</sup>	256 <sup>[8]</sup>	605 <sup>[8]</sup>	200 <sup>[22]</sup>	530 <sup>[24]</sup>	–
NdCoO <sub>3</sub>	466 <sup>[8]</sup>	337 <sup>[8]</sup>	635 <sup>[8]</sup>	300 <sup>[22]</sup>	560 <sup>[24]</sup>	–
SmCoO <sub>3</sub>	605 <sup>[8]</sup>	493 <sup>[8]</sup>	693 <sup>[8]</sup>	–	600 <sup>[24]</sup>	650 <sup>[16]</sup>
EuCoO <sub>3</sub>	–	–	–	399 <sup>[18]</sup>	630 <sup>[24]</sup>	680 <sup>[16]</sup>
GdCoO <sub>3</sub>	717 <sup>[8]</sup>	619 <sup>[8]</sup>	740 <sup>[8]</sup>	–	650 <sup>[24]</sup>	700 <sup>[16]</sup>
TbCoO <sub>3</sub>	–	–	–	–	–	730 <sup>[16]</sup>
DyCoO <sub>3</sub>	825 <sup>[8]</sup>	740 <sup>[8]</sup>	785 <sup>[8]</sup>	–	–	750 <sup>[16]</sup>
HoCoO <sub>3</sub>	–	–	–	–	–	780 <sup>[16]</sup>
ErCoO <sub>3</sub>	–	–	–	–	–	810 <sup>[16]</sup>
TmCoO <sub>3</sub>	–	–	–	–	–	835 <sup>[16]</sup>
YbCoO <sub>3</sub>	–	–	–	–	–	860 <sup>[16]</sup>
LuCoO <sub>3</sub>	–	–	–	540 <sup>[12]</sup>	–	890 <sup>[16]</sup>
YCoO <sub>3</sub>	860 <sup>[8]</sup>	780 <sup>[8]</sup>	800 <sup>[8]</sup>	440 <sup>[12]</sup>	–	–

Детальне структурне дослідження з використанням порошкової дифракції синхротронного рентгенівського випромінювання [16] показує, що температура початку спін-спінового переходу добре корелює шириною перекриття рівня  $e_g$  з  $\sigma^*$ -зв'язком. Вимірювання магнітної сприйнятливості LaCoO<sub>3</sub>, PrCoO<sub>3</sub> та NdCoO<sub>3</sub> показали, що зростання популяції збуджених станів IS чи HS іонів Co<sup>3+</sup> починається при температурах  $T_{LS-IS}^{onset}$ , які мають значення 35 К, 200 К та 300 К [22]. Співставлення температур  $T_{LS-IS}^{onset}$  та розрахованої оберненої ширини перекриття орбіталей  $W^{-1}$  як функції від іонного радіусу РЗЕ добре корелюють між собою (рис.1.19, заповнені трикутники та відкриті ромби), а отже, детальні структурні дослідження можуть бути використані для прогнозування температури початку спінових переходів в сполуках  $RCoO_3$  та матеріалах на їх основі. При зменшенні іонних радіусів РЗЕ у матеріалах  $RCoO_3$  спостерігається лінійне зростання температур магнітних та діелектрик-метал фазових переходів (рис. 1.19), а отже заміщення  $R$  катіону повинно дозволити ефективно керувати

температурами спін-спінових переходів іонів  $\text{Co}^{3+}$ , які визначають магнітні, електротранспортні та інші функціональні властивості кобальтитів РЗЕ.

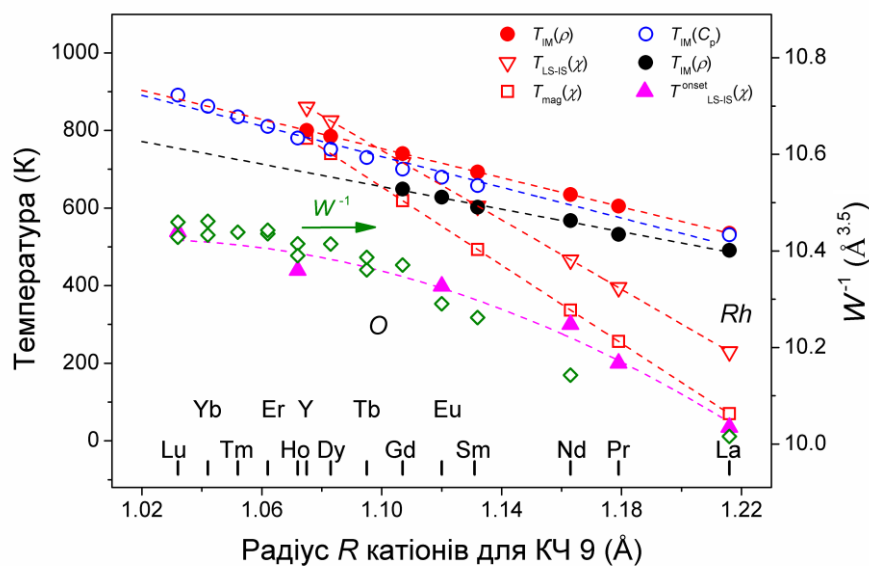


Рисунок 1.19 – Фазова діаграма кобальтитів РЗЕ як функція іонного радіусу РЗЕ. Заповнені та відкриті кільця – температури ІМ переходів, визначені із вимірювання провідності [8, 24] та питомої теплоємності [16, 73], відповідно. Заповнений трикутник – температури початку спінового переходу LS-IS іонів  $\text{Co}^{3+}$  [12, 18, 22], а відкриті квадрат та трикутник – температури магнітного та спінового переходу LS-IS іонів  $\text{Co}^{3+}$  [8]. Відкриті ромби – розрахована із структурних даних обернена ширини перекриття орбіталей  $W^{-1}$  [16].

### 1.1.2 Функціональні властивості та застосування кобальтитів РЗЕ

#### *Електротранспортні та термоелектричні властивості*

Аналіз результатів електротранспортних вимірювань сполук  $R\text{CoO}_3$  дозволив зробити висновки про напівпровідниковий  $p$ -тип провідності, серед ознак якого є зменшення коефіцієнту Зеєбека та зростання електричної провідності і теплопровідності із ростом температури [29, 40, 44, 74, 75]. Також встановлено, що перехід діелектрик-метал у кобальтитах РЗЕ із великим іонним радіусом  $R^{3+}$  відбувається при менших температурах, а зменшення іонного радіусу веде до зсуву переходу ІМ в сторону вищих температур, що добре корелює із зростанням відхилення валентних кутів  $\text{Co-O-Co}$  від  $180^\circ$  та ростом деформації перовскитної комірки [8, 19-21]. В результаті зменшується перекриття між  $3d$ -орбіталями кобальту та  $2p$ -орбіталями кисню, що викликає зменшення електропровідності [29, 40, 74, 75]. Часткове заміщення позицій РЗЕ в  $R_{1-x}A_x\text{CoO}_3$

( $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) веде до контрольованої зміни транспортних властивостей [29, 74, 75]. Типова поведінка електричної провідності, коефіцієнту Заєбека та теплопровідності сполук  $R\text{CoO}_3$  та деяких твердих розчинів  $R_{1-x}A_x\text{CoO}_3$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) представлена на рис. 1.20 [44, 75]. При низьких температурах коефіцієнт Зеєбека ( $p$ -тип) має високі абсолютні значення для всіх досліджуваних зразків, а вже при вищих температурах досягає малих постійних значень, що вказує на напівметалеву поведінку. Подібна поведінка простежується при збільшенні іонного радіусу допантів ( $\text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$ ) (рис. 1.20, права панель). Внесок у теплопровідність електронів зростає із збільшенням іонного радіусу РЗЕ [75].

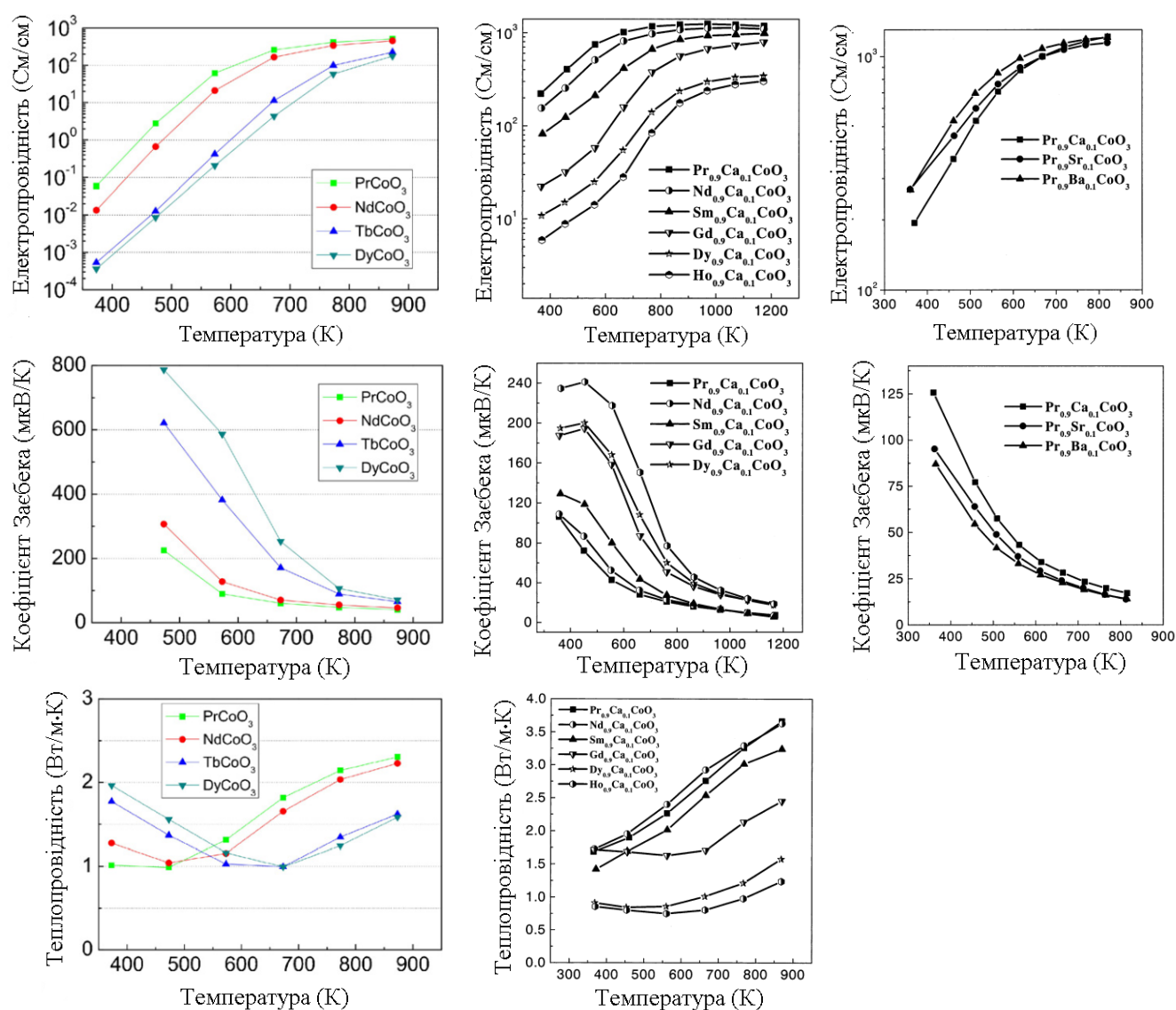


Рисунок 1.20 – Температурні залежності електричної провідності, коефіцієнту Зеєбека та теплопровідності  $R\text{CoO}_3$  та  $R_{1-x}A_x\text{CoO}_3$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) (рис. 2-4 з [44], рис. 5-9 з [75]).

З вимірювань електричного опору та термоелектричної потужності сполук  $R\text{CoO}_3$  встановлено чітке зростання енергії активації та теплопровідності із зменшенням іонного радіусу РЗЕ [8]. Температури, при яких енергія активації досягає максимуму, на 30–50 К нижчі за температури максимумів коефіцієнтів термічного розширення сполук  $R\text{CoO}_3$ , що свідчить про те, що провідний високотемпературний стан не виникає раптово, а йому передують область фазового розмежування, де об'ємна частка металевих областей поступово зростає [8, 57].

### *Магнітні властивості*

Температурна залежність магнітної сприйнятливості  $\text{LaCoO}_3$  та  $\text{YCoO}_3$ , яка описується законом Кюрі-Вейса, представлена на рис. 1.21. Згідно з магнітних і електротранспортних вимірювань аномальне термічне розширення октаедрів  $\text{CoO}_6$  вище 600 К в  $\text{YCoO}_3$  пов'язано із зростанням кількості збуджених станів  $IS$  або  $HS$  іонів  $\text{Co}^{3+}$  [57]. Розширення октаедрів  $\text{CoO}_6$  є ізотропним без будь-яких істотних спотворень типу Яна-Теллера. Кути між зв'язками  $\text{Co-O-Co}$  в  $\text{YCoO}_3$  зменшуються з температурою вище початку спінового переходу, на відміну від  $\text{LaCoO}_3$ , де кути  $\text{Co-O-Co}$  постійно збільшуються з температурою [57]. Таку поведінку  $\text{LaCoO}_3$  можна пов'язати з близькістю його ромбоєдричної структури до високотемпературної кубічної фази.

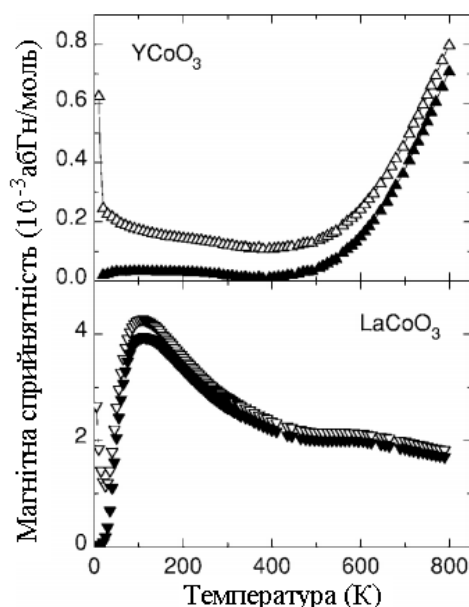


Рисунок 1.21 – Магнітна сприйнятливість зразків  $\text{LaCoO}_3$  та  $\text{YCoO}_3$  (рис. 5 із [57]). Заповнені символи – парамагнетизм іонів  $\text{Co}^{3+}$ .

Магнітний перехід в  $\text{YCoO}_3$  при 600 К відразу супроводжується переходом діелектрик-метал при 750 К, а в  $\text{LaCoO}_3$  такі переходи знаходяться при 35 К та 500 К [57], відповідно. Наявність у  $\text{LaCoO}_3$  в залежності  $\chi(T)$  плато при 500 К пов'язують із переходом до металевого типу провідності [18].

Вимірювання питомої теплоємності у магнітному полі, структурна характеристика та розрахунки магнітних властивостей кобальтитів  $R\text{CoO}_3$  ( $R = \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ ) виявили їх ромбічну структуру та антиферомагнітне впорядкування РЗЕ із температурою Нееля  $T_N = 1.25 \text{ К}, 1.50 \text{ К}, 3.3 \text{ К}$  та  $3.60 \text{ К}$  для  $\text{NdCoO}_3, \text{SmCoO}_3, \text{TbCoO}_3$  та  $\text{DyCoO}_3$  [41, 50]. Зі збільшенням зовнішнього поля лямбда-пік питомої теплоємності, що свідчить про перехід  $\text{Co}^{3+}$  до вищих спінових станів, зміщується до нижчих температур і зникає при  $\sim 3 \text{ Тл}$  [41].

### ***Каталітичні властивості***

У роботі [76] перовскити  $\text{PrCoO}_3$  та  $\text{SmCoO}_3$ , отримані золь-гель методом, досліджувались в якості каталізаторів окислення етану при відносно низьких температурах 300–400 °С. При використанні  $\text{SmCoO}_3$  окислення етану проводили до виділення вуглекислого газу та водяної пари але при використанні  $\text{PrCoO}_3$  спостерігалось додаткове утворення етилену, хоча і з низьким виходом. Порівняння каталітичних характеристик і властивостей відновлюваності досліджуваних перовскитів показує, що тип катіону РЗЕ явно відіграє роль у визначенні каталітичних характеристик матеріалу. Добре відомо, що празеодим може мати різні ступені окислення, що сприяє легкому перенесенню електронів до атомів кобальту, які є активними центрами окислення. Таке перенесення стабілізує  $\text{Co}^{3+}$ , таким чином зменшуючи його окислювальну здатність. Як наслідок, повне окислення етану відбувається за рахунок адсорбованого та граткового кисню, але деякі активовані молекули етану не окислюються повністю, що призводить до утворення етилену [76].

Дослідження впливу РЗЕ іонів ( $\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$  і  $\text{Gd}$ ) у перовскитах  $R\text{CoO}_3$  на термічну поведінку та каталітичну активність окислення метану було досліджено у роботі [77]. Виявлено, що десорбція кисню з перовскитів  $R\text{CoO}_3$  відбувається



вище 1100 К [77]. На мікрофотографіях на початку етапу десорбції виявлено наявність надструктур, які пов'язані з утворенням доменів кисневих вакансій ( $R\text{CoO}_{2.5} < R\text{CoO}_{3-x} < R\text{CoO}_3$ ). Встановлено, що чим менший рідкісноземельний катіон, тим більша загальна кількість кисню виділяється вище 1100 К, що корелює із зменшенням стабільності структури перовскиту в ряду  $R\text{CoO}_3$ . Процес відновлення призводить спочатку до утворення кисневих вакансій. Як тільки відбувається певна втрата кисню, вакансії мають тенденцію впорядковуватися із розширенням доменів кисневих вакансій. Каталітичні дослідження сполук  $R\text{CoO}_3$  ( $R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$ ) показали, що  $R$ -катіони не мають великого впливу на каталітичну активність перовскитів. Винятком є  $\text{PrCoO}_3$ , який має приблизно в 30 разів меншу каталітичну активність, ніж інші зразки [77]. На каталітичну активність цих кобальтитів може істотно впливати наявність домішки  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Результати досліджень [78] показали, що тверді розчини  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$  демонструють чудову фотокаталітичну активність, яка чутлива до видимого світла і максимальне фотокаталітичне розкладання малахітового зеленого (трифенілметановий барвник) зі ступенем деградації 97 % може бути досягнуто за допомогою ТР  $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{CoO}_3$  у видимому світлі протягом 60 хв [78].

Виявилось, що активність каталізаторів на основі перовскитів  $\text{ABO}_3$  переважно залежить від природи перехідного металу в положенні  $B$ , а не від природи катіона  $A$ . Загалом показано, що активність змінюється таким чином:  $\text{ACoO}_3 \approx \text{AMnO}_3 > \text{ANiO}_3 > \text{AFeO}_3 \gg \text{ACrO}_3$  [79, 80].

### ***Перспективи використання кобальтитів РЗЕ як електродів в твердооксидних паливних комірках***

Твердооксидні паливні елементи (SOFC) розробляються у всьому світі для створення екологічних джерел живлення, які переважно використовують природній газ як паливо. Такі комірки найефективніше працюють при високих температурах 600–1000 К [17, 81-86]. Використовуються різні технології створення таких комірок, але основне місце займає планарна та трубчаста технології, а яких основні вимоги ставляться до матеріалів функціональних

компонентів SOFC, таких як електрод, електроліт, катод, які об'єднані системою із з'єднувачів та розділювачами між такими комітками (рис. 1.22).

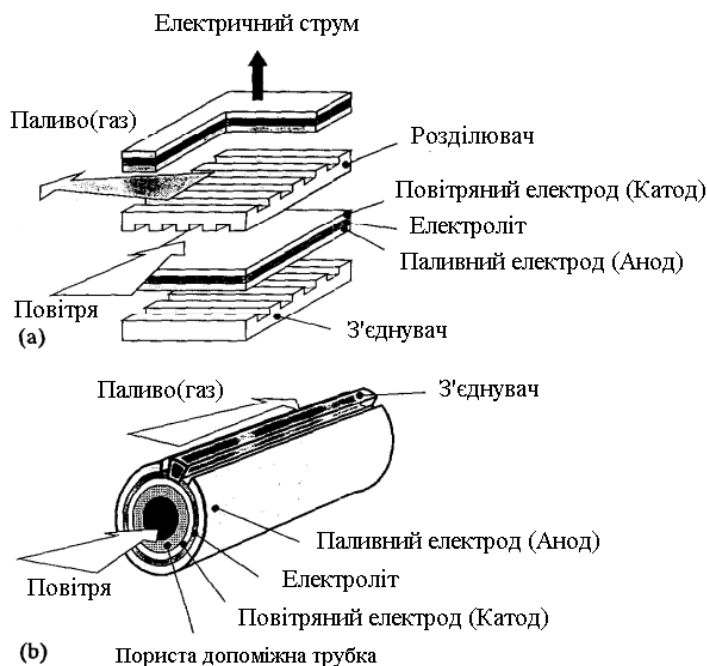


Рисунок 1.22 – Планарна та трубчаста технологія створення твердооксидних паливних комірок (рис. 1 із [81])

Катод зазвичай являє собою пористий оксидний матеріал, який каталізує реакцію відновлення кисню, а той час як анод каталізує окислення палива, водню чи інших реформованих вуглеводнів на поверхні чи в приповерхневому шарі. Щільна електролітна мембрана розділяє повітряний і паливний відсіки і є чистим іонним провідником. Кисень з повітря подається з одного боку паливного елемента, а водень і чи інше паливо з іншого боку. [17, 81-87]. Електрони, що утворюються або споживаються в результаті хімічних реакцій на поверхнях електродів, повинні подаватись до або із зовнішнього кола. Окремий елемент виробляє  $\sim 1.0$  В при розімкненому ланцюзі і  $\sim 0.6-0.7$  В під навантаженням.

Основні вимоги до матеріалу електроліту [82-84]:

- 1) висока іонна провідність,
- 2) низька електронна провідність
- 3) стабільність в окисному та відновному середовищах
- 4) хороші механічні властивості та довготривала стабільність до утворення небажаних домішкових фаз.

Вимоги до електродів [82-84]:

- 1) висока (електро)каталітична активність
- 2) електронна провідність, щоб мінімізувати ефективний опір
- 3) висока стабільність при робочих температурах

Також основні компоненти SOFC мають мати однакове температурне розширення, хімічно стабільну мікроструктуру, а саме пористість та питому поверхню [83].

Кобальтити РЗЕ та матеріали на їх основі широко досліджуються в якості електродів для створення SOFC [63, 81-92]. Найбільш дослідженими є перовскити  $ABO_3$ , де А позицію змішано займають La, Sr та Ca [82-84, 87, 89, 90]. В-позиції в структурах  $ABO_3$  можуть займати повністю чи змішано Mn, Fe, Co, Cr or Ni [83, 84], що дозволяє отримати матеріал із бажаними властивостями.

Легування Sr в перовскитних матеріалах підвищує іонну провідність, тоді як легування Fe та/або Co збільшує електронну провідність [83, 84, 86 та літ. в них]. Однак Co-легування також має великий вплив на КТР катодних матеріалів. Крім того, легування катіонами, які можуть перебувати у різних валентних станах, таких як Pr або Sm, має тенденцію покращити електронну провідність.

Способи отримання матеріалів для SOFC мають великий вплив на кінцеву мікроструктуру, яка, у свою чергу, визначає електрохімічні властивості. Крім того, довготривала стабільність є також важливим фактором, який слід враховувати при створенні твердооксидних паливних комірок.

Підвищення продуктивності існуючих катодних матеріалів також може бути досягнуто шляхом оптимізації обробки, складу та мікроструктури. Для розробки комірок SOFC також необхідна робота з оптимізації властивостей поверхонь контакту та її стабільності [84].

### ***Сенсори газів на основі кобальтитів РЗЕ***

Сенсорні властивості кобальтитів РЗЕ сильно залежать від складу матеріалів, методів синтезу, чистоти матеріалів та їх морфології. Матеріал для газового датчика повинен мати не тільки відповідну електронну структуру та

хорошу спорідненість з цільовими газами, але також повинен задовольняти низці інших вимог, серед яких технологічність, гідротермічна стабільність, стійкість до забруднень та адаптованість до існуючих технологій. У випадку перовскитів  $ABO_3$  заміщення  $A$  та  $B$  катіонів робить їх гнучкими для різноманітних добавок легуючих компонентів, що дозволяє контролювати електрофізичні та хімічні властивості.

Серед матеріалів на основі перовскиту хорошу чутливість у детектуванні  $CO$  показав  $LaCoO_3$  [93 та література в ньому]. Показано, що середній розмір кристалітів та об'єм зерен напилених на корундові пластини плівок  $LaCoO_3$ , де сам матеріал отриманий золь-гель методом, енергетичним помолом та твердофазною реакцією, істотно впливає на сенсорні властивості, хоча питома площа поверхні залишається приблизно однаковою. Збільшення тривалості помолу веде до збільшення питомої площі поверхні, а співвідношення відгуку сенсора збільшується до 75% при  $125\text{ }^\circ\text{C}$ , що в чотири і десять разів краще, ніж у випадку золь-гель і твердофазних методів синтезу [93]. Також енергетичний помол дозволяє дещо знизити температуру відгуку з  $175\text{ }^\circ\text{C}$  до  $125\text{ }^\circ\text{C}$ .

Матеріали на основі стехіометричного  $YCoO_3$  та із різною концентрацією дефектів по  $Y$  і  $Co$ , а також легованого  $Pd$ , виявилися дуже перспективними для розробки недорогих малопотужних сенсорів  $CO$  [94]. У стехіометричних і легованих  $Pd$  датчиках, які мають чутливість декілька десятків  $\text{cm}^3/\text{m}^3$   $CO$  в повітрі, час відгуку становить близько кількох хвилин. Найкращі показники ефективності демонструє сенсор на основі  $YCoO_3$ , який легований  $Pd$ , оскільки він має найбільшу чутливість при  $220\text{ }^\circ\text{C}$  та працює при нижчих температурах, ніж дефектні  $Y_{0.9}CoO_{2.7}$  та  $YCo_{0.9}O_{2.7}$ , які мають максимальну чутливість до  $CO$  при  $250\text{ }^\circ\text{C}$  [94].

Газові датчики, що працюють при високих температурах, необхідні для моніторингу  $NO_x$  у високотемпературних вихлопах транспортних засобів. Наприклад, датчики, що використовуються для оптимізації характеристик каталізатора накопичення  $NO_x$ , встановлені в точках до і після каталізатора,

повинні працювати при температурах вище 600 °С. Температурні та частотні залежності електричних властивостей сенсора  $\text{NO}_x$  на основі чутливого плівкового електроду  $\text{Nd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ , нанесеного на підкладку стабілізованого ітрієм цирконію, були досліджені в температурному інтервалі 590–810 °С та діапазоні частот  $10^{-2}$ – $10^5$  Гц, відповідно. Низько- та високочастотні півкільця на діаграмах Найквіста відповідають фізичними процесами та електрохімічними реакціями, які відбуваються на чутливому електроді та твердому електроліті [95]. Виготовлений імпедансний датчик NO має найвищу чутливість до газу NO при 750 °С та 0.46 Гц. Продування газом NO над електродом  $\text{Nd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$  веде до розкладання NO та виділення  $\text{N}_2$  і адсорбції утвореного кисню на кисневих вакансіях перовскитної структури при 600 °С [95].

Електричні та газочутливі властивості нанесених плівок  $\text{SmCoO}_3$  були досліджені на повітрі, в атмосферах  $\text{O}_2$  та  $\text{CO}_2$ . Результати показують, що чутливість досягла максимального значення при 420 °С для обох газів. Динамічні випробування показали кращу поведінку  $\text{SmCoO}_3$  для реєстрації  $\text{CO}_2$ , ніж  $\text{O}_2$ , завдяки швидкій реакції та більшій зміні електричного опору при використанні газу. Рентгенівська дифракція порошків після електричної характеристики в газах показала, що структура типу перовскитного залишилась незмінною [96].

Часткове заміщення заліза кобальтом в *B* позиціях перовскиту посилює каталітичну активність у системі  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ . Каталітичні результати показують, що реакція комбінування спочатку протікає шляхом згоряння метану з подальшим утворенням  $\text{CO}_2$  та  $\text{H}_2\text{O}$ . Тепло, що виділяється при згорянні метану, сприяє цій реакції [97]. Збільшення вмісту кобальту гальмує спалювання метану, збільшуючи як конверсію  $\text{CO}_2$ , так і співвідношення  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  [97]. Номінальні склади  $\text{LaFe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$  та  $\text{LaFe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{O}_3$  в оптимізованих експериментальних умовах демонструють високу активність і селективність з молярним співвідношенням  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ , ймовірно, через більш високу концентрацію кисню на поверхні перовскиту, що підтверджують результати плазмової емісійної та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії [97]. Провідність твердих розчинів

$\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  зростає зі збільшенням вмісту Co [98]. Таке заміщення заліза кобальтом дозволило зменшити робочу температуру надійного вимірювання провідності з 250 °C ( $\text{SmFeO}_3$ ) до 150 °C, 100 °C і 80 °C для  $x = 0.05, 0.1$  і  $0.15$ , відповідно [98]. Найбільші відгуки ( $S > 100$ ) сенсорів  $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 0-0.15$ ) було отримано у потоці озону з об'ємною концентрацією  $0.4 \text{ см}^3/\text{м}^3$  при вище перелічених температурах, тоді як у потоці  $\text{NO}_2$  з об'ємною концентрацією  $10 \text{ см}^3/\text{м}^3$  сенсорні елементи з  $x = 0.05-0.5$  демонструють максимальний відгук при 200 °C [98].

Заміщення *A* та *B* позицій в кобальтитах РЗЕ дозволяє отримати матеріал із кращими сенсорними властивостями для певних видів газу, таких як  $\text{O}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}$  та інших [93-98]. Таке заміщення дозволяє регулювати робочі температури та відгук сенсору до дії певного газу.

## 1.2 Дослідження кристалічної структури та функціональних властивостей твердих розчинів $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$ ( $R, R' = \text{РЗЕ та Y}$ )

Серед усіх систем  $\text{LaCoO}_3-\text{RCoO}_3$  в літературі відносно добре досліджені системи із празеодимом [99-101], неодимом [102-105], європієм [18, 106] та гадолінієм [107, 108].

Автори роботи [99] повідомляють про утворення двох типів твердих розчинів заміщення у вирощених монокристалах системи  $\text{LaCoO}_3-\text{PrCoO}_3$  із широкою двофазною областю незмішуваності  $0.4 \leq x \leq 0.6$ , в межах якої спостерігається структурний фазовий перехід від ромбоїдричної (ПГ  $R\bar{3}c$ ,  $0 \leq x \leq 0.3$ ) до ромбічної (ПГ  $Pbnm$ ,  $0.7 \leq x \leq 1.0$ ) структури перовскиту. Проте, використання золь-гель методу веде до звуження двофазної області, яка знаходиться в межах  $0.3 < x < 0.4$  [100].

Результати вимірювання температурних залежностей магнітної сприйнятливості кристалів  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  [99, 101] показали, що температура максимуму на залежностях  $\chi(T)$ , який пов'язується із спіновим переходом LS-IS іонів  $\text{Co}^{3+}$ , зростає із збільшенням вмісту празеодиму. Для зразків  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.9, 1$ ) було проведено температурні дослідження питомого опору [99], що дозволило зробити висновки, що система проявляє діелектричні

властивості, а механізм стрибкової провідності є домінуючим. Ці результати вказують на те, що число носіїв та/або енергія активації стрибкової провідності зменшується внаслідок співіснування  $\text{La}^{3+}$  і  $\text{Pr}^{3+}$ . Відомо, що  $4f$  електрони РЗЕ майже не впливають на електричну провідність. Очікується, що гібридизація між  $4f$  орбіталями іонів празеодиму і  $2p_\pi$  орбіталям кисню відіграє важливу роль в формуванні електронного стану, оскільки рівень енергії Pr ( $4f$ ) близький до рівня O ( $2p_\pi$ ). Як результат, основними носіями заряду в  $\text{PrCoO}_3$  є електрони, але для  $\text{LaCoO}_3$  домінуючою є діркова провідність [99].

Дослідження повного окислення метану зразками  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  ( $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) [100] показало, що каталітичні властивості при  $x = 0.1$  та  $x = 0.2$  кращі в порівнянні із чистим  $\text{LaCoO}_3$ . Автори [100] висловили припущення, що збільшення каталітичної активності при  $x < 0.3$  обумовлено збільшенням дефектності кристалічної решітки і одночасним збільшенням рухливості кисню. Також встановлено, що електронний тип провідності властивий твердим розчинам  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  із  $x = 0.1$  та  $0.2$  [100].

У серії ТР системи  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ , отриманих золь-гель методом, структурний фазовий перехід від ромбоєдричної до ромбічної структури відбувається в межах  $0.3 < x < 0.4$  [102]. З аналізу порошкових дифракційних даних для зразків  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 0.9, 1.0$ ), отриманих методом твердофазного синтезу при 1073–1473 К, встановлено, що тверді розчини з  $x = 0.1$  мають ромбоєдричну, при  $x = 0.75, 0.9$  – ромбічну структуру, а при  $x = 0.25, 0.5$  є двофазними [103]. За результатами вимірювання магнітної сприйнятливості та ЯМР вимірювань  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$  встановлено, що заміщення лантану на неодим веде до стабілізації низькоспінового стану, а температура спінового переходу LS-IS іонів  $\text{Co}^{3+}$  зростає із збільшенням  $x$  [104, 105]. Результати дослідження каталітичної активності окислення метану показали, що метан починає окислюватись вище 300 °С [102]. Виявлено лінійне збільшення температури  $T_{1/2}$  (температура, при якій окислюється половина маси) із збільшенням вмісту Nd, що

є наслідком зменшення кількості адсорбованого кисню, спричиненого стеричним ефектом [102].

Дослідження кристалічної структури монокристалів та порошоків  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$  показали, що структура має ромбічну симетрію вже при  $x = 0.25$  [18, 106], а зміна симетрії структури від ромбоєдричної до ромбічної відбувається в межах  $x = 0.2-0.25$  [18]. Аналіз температурних залежностей магнітної сприйнятливості  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$  [18, 106] виявив два максимуми, які асоціюють із спіновими та діелектрик-метал переходами (рис. 1.23). Збільшення вмісту європію веде до помітно пригнічення та зсуву цих максимумів в сторону вищих температур та вже при  $x > 0.75$  спостережувані максимуми зливаються в один. Температура спінового переходу LS-IS іонів  $\text{Co}^{3+}$  у порошках  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$ , визначена з положення максимуму залежності  $\chi(T)$ , становить  $\sim 105$  К для  $x = 0$  ( $\text{LaCoO}_3$ ),  $\sim 140$  К для  $x = 0.25$ ,  $\sim 200$  К для  $x = 0.5$  та екстраполюється до  $\sim 295$  К для  $\text{EuCoO}_3$  [106]. Проте, такий спіновий перехід у монокристалах  $\text{LaCoO}_3$  та  $\text{EuCoO}_3$  розпочинається при 25 К та 400 К [18].

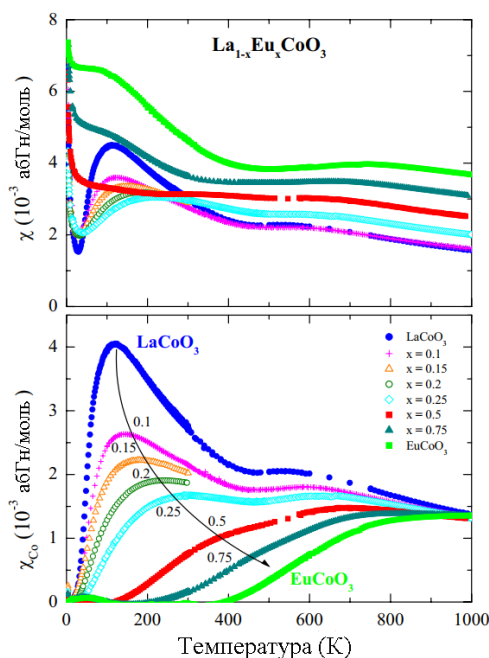


Рисунок 1.23 – Виміряна сумарна магнітна проникність та вклад  $\chi_{\text{Co}}$  в системі  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$  (рис. 3 із [18]).

Вимірювання електричного опору  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$ , проведене до 800 К [18], показало, що зростання вмісту європію веде до систематичного зростання опору



(рис. 1.24) та температур переходу діелектрик-метал, які становлять 480 К ( $\text{LaCoO}_3$ ), 510 К ( $x = 0.25$ ), 550 К ( $x = 0.5$ ), 570 К ( $x = 0.75$ ) та 600 К ( $\text{EuCoO}_3$ ). Автори в роботі [18] припустили, що зменшення толеранс фактору та збільшення відхилення кута зв'язку  $\text{Co-O-Co}$  від  $180^\circ$ , які вказують на збільшення деформації перовскитної структури, веде до зменшення ймовірності переходу носії заряду між валентною та зоною провідності.

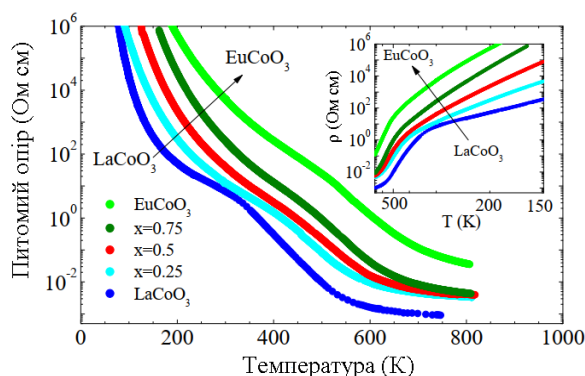


Рисунок 1.24 – Електричний опір  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$  як функція від температури та вмісту європію (рис. 1 із [18]).

Утворення двох типів твердих розчинів, які отримані методом твердофазної реакції, також виявлено у системі  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$  [107, 108]. Так, при  $x \geq 0.2$  матеріал кристалізується в ромбічну перовскитну структуру, а при  $x < 0.1$  має ромбоедричну симетрію. Виявлені аномалії в термічному розширенні  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$  [107], які пояснюються спіновими переходами іонів  $\text{Co}^{3+}$  з LS до HS стану, а зменшення іонного радіусу РЗЕ веде до зсуву спостережуваних аномалій в сторону вищих температур. За результатами магнітних досліджень  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$  встановлено, що заміщення  $\text{La}^{3+}$  на  $\text{Gd}^{3+}$  індукує слабку феромагнітну взаємодію між іонами  $\text{Gd}^{3+}$  та між іонами  $\text{Gd}^{3+}$  і  $\text{Co}^{3+}$ , тоді як взаємодія між іонами  $\text{Co}^{3+}$  є антиферомагнітною [108]. Ширина забороненої зони, отримана з аналізу ультрафіолетового-видимого спектрів, істотно зростає при переході структури від ромбоедричної до ромбічної симетрії [108].

Для каталітичного видалення кисню в метані вугільних пластів успішно апробовано ефективні каталізатори  $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$  та  $0.4$ ), у яких, крім перовскитної фази, присутня незначна кількість  $\text{La}_2\text{O}_3$  чи  $\text{Er}_2\text{O}_3$  [109].

Результати каталітичних досліджень показують, що часткове заміщення La на Er модифікує ромбоєдричну структуру перовскиту і сприяє збільшенню активності кисню кристалічної ґратки, тим самим покращуючи його реакційну здатність щодо видалення кисню у природньому газі. Каталізатор номінального складу  $\text{La}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{CoO}_3$  має більшу кількість активного кисню ґратки та більшу здатність до міграції кисню в ґратці, що призводить до найвищої активності щодо видалення кисню серед усіх каталізаторів  $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{CoO}_3$ . Також встановлено, що збільшення концентрації метану може збільшити конверсію кисню, а збільшення концентрації кисню, навпаки, зменшує видалення кисню [109].

Структурні, електричні та термоелектричні дослідження твердих розчинів  $\text{Pr}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$  ( $R = \text{Tb}, \text{Dy}; x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) проведено в [110, 111]. Автори [110, 111] повідомляють, що кристалічна структура  $\text{Pr}_{1-x}\text{Tb}_x\text{CoO}_3$  та  $\text{Pr}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CoO}_3$  при  $x = 0, 0.25$  є кубічною, а при  $x = 0.5, 0.75, 1$  – ромбічною. Показано, що шляхом заміщення РЗЕ у твердих розчинах  $\text{Pr}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$  ( $R = \text{Tb}, \text{Dy}$ ) можна керувати температурою ІМ переходу [110], а найкращі термоелектричні властивості демонструє зразок  $\text{Pr}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{CoO}_3$  [111], які працюють при високих температурах. Методами м'якої хімії автори [112] отримали однофазні полікристалічні матеріали номінального складу  $\text{Pr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_3$ , у яких детально досліджено зміну магнетизму із збільшенням вмісту ітрію. Було запропоновано модель, у якій зміну магнітного стану пов'язують із переносом дірок за рахунок гібридизації  $\text{Pr}(4f)\text{--Co}(3d)$  через  $\text{O}(2p)$  [112].

У конференційних матеріалах [113-119] та звітах користувачів обладнання лабораторії *HASYLAB* (м. Гамбург, Німеччина) [120-123] повідомлялося про синтез та попередні результати дослідження кристалічної структури та термічної поведінки деяких твердих розчинів  $\text{R}_{1-x}\text{R}'_x\text{CoO}_3$  ( $R, R' = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$ ) та  $\text{RCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  ( $R = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$ ). У роботі [124] проаналізовано кристалічну структуру твердих розчинів номінальних складів  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0.2, 0.6, 0.65, 0.8$ ),  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0.1, 0.6, 0.8$ ),  $\text{Pr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0.1, 0.5, 0.7$ ),  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0.2, 0.8$ ) та  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0.1, 0.7$ ) та подані прецизійні

розміри елементарної комірки, координати та параметри зміщення атомів. Узагальнена фазова діаграма кобальтитів РЗЕ із структурою перовскиту, запропонована в [119, 121], (рис. 1. 25) ілюструє кореляцію між іонними радіусами РЗЕ та температурами магнітних, спін-спінових та діелектрик-метал переходів в матеріалах на основі  $R\text{CoO}_3$ . Температури максимумів КТР твердих розчинів  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$  добре узгоджуються із температурами переходу ІМ в сполуках  $R\text{CoO}_3$  та твердих розчинах  $\text{Pr}_{1-x}\text{Tb}_x\text{CoO}_3$  [110]

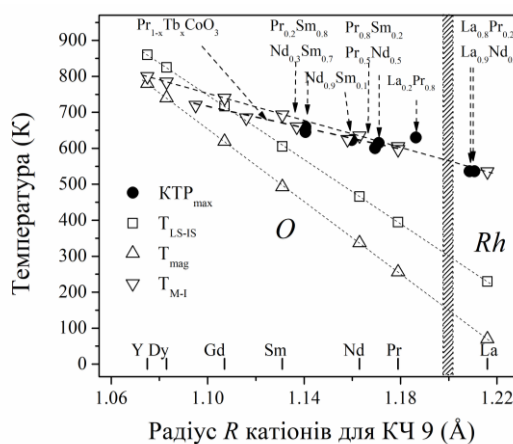


Рисунок 1.25 – Узагальнена фазова діаграма кобальтитів РЗЕ [119, 121].

### 1.3 Кристалічна структура та властивості хромітів РЗЕ

#### 1.3.1 Кристалічна структура та термічне розширення хромітів РЗЕ

Останні дослідження кристалічної структури хромітів  $R\text{CrO}_3$  підтвердили, що їх структура при кімнатній температурі є ромбічною для всіх РЗЕ від La до Lu [125-127]. Залежності параметрів елементарної комірки сполук  $R\text{CrO}_3$  як функції іонного радіусу РЗЕ представлена на рис. 1.26 [125].

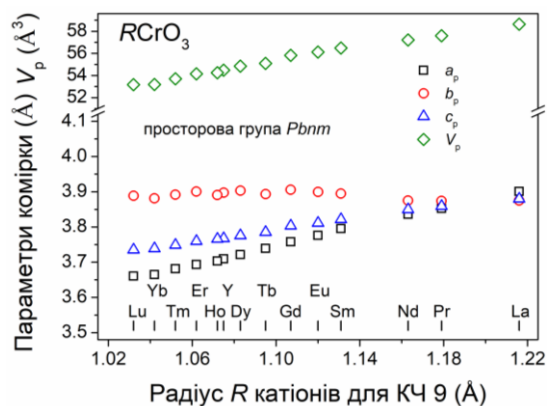


Рисунок 1.26 – Об'єм та параметри елементарної комірки матеріалів  $R\text{CrO}_3$  із структурою ромбічного перовскиту за кімнатної температури [125].

Коефіцієнт теплового розширення  $\text{LaCrO}_3$  вимірювали дилатометром стрижневого типу в діапазоні температур від 100 до 873 К. Аномалії коефіцієнта теплового розширення чітко спостерігалися при 283 К і 528.5 К у  $\text{LaCrO}_3$  (рис. 1.27). Перша аномалія – це розширення об'єму за рахунок переходу з антиферомагнітного стану в парамагнітний, друга – об'ємне ущільнення за рахунок переходу від ромбічної структури до ромбоєдричної [128].

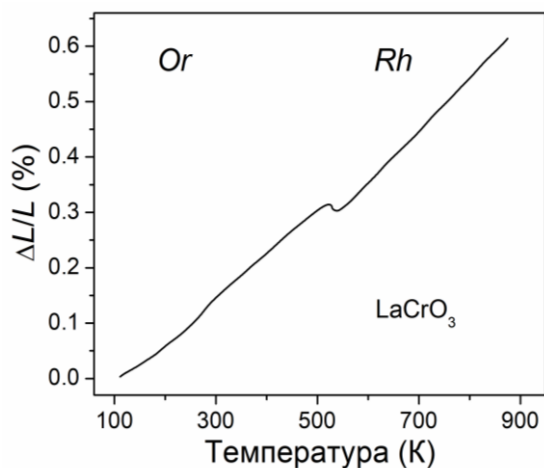


Рисунок 1.27 – Термічне розширення  $\text{LaCrO}_3$  [128], яке ілюструє аномалії при 283 К і 528.5 К

Детальне дослідження кристалічної структури  $\text{LaCrO}_3$  [129, 130] у температурному діапазоні 298–1373 К дозволило виявити структурний фазовий перехід від ромбічної до ромбоєдричної симетрії при температурі  $\sim 500$  К (рис. 1.28), температура якого добре корелює із дилатометричними даними [128].

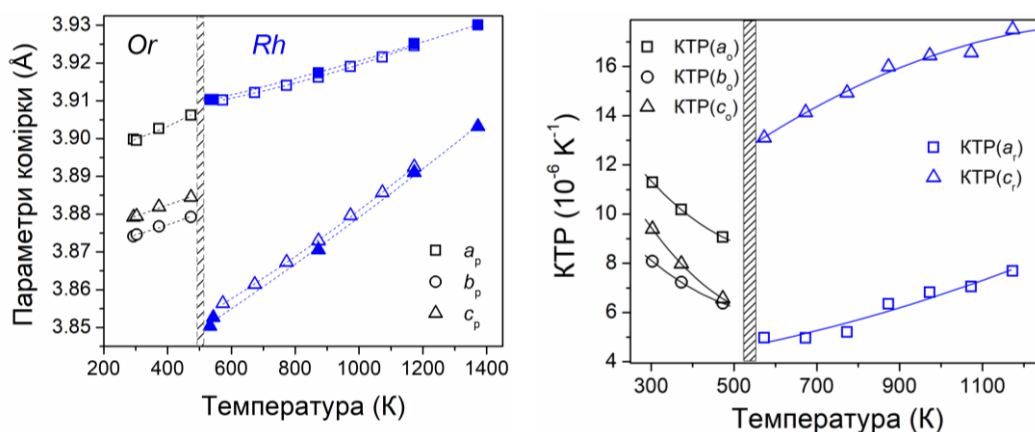


Рисунок 1.28 – Параметри елементарної комірки та коефіцієнти термічного розширення  $\text{LaCrO}_3$ , де (□) та (■) – дані з [129] та [130], відповідно

При кімнатній температурі  $\text{CeCrO}_3$  приймає метрично тетрагональну ромбічну структуру перовскиту. Згідно з даними нейтронної та рентгенівської

дифракції, ніяких структурних змін немає в межах 22–300 К та КТ–923 К [131]. Вимірювання питомої теплоємності ( $C_p$ )  $\text{CeCrO}_3$  [131] виявило аномалію при температурі Нееля  $T_N = 257.9$  К, що свідчить про магнітне впорядкування  $\text{Cr}^{3+}$  (рис. 1.29). Дилатометрична зміна довжини полікристалічного  $\text{CeCrO}_3$  [132] представлена на рис. 1.30. Вище  $\sim 160$  К зразок монотонно розширюється з незначною зміною нахилу при  $\sim 260$  К біля температури Нееля. Аномальна теплова поведінка відображається в чіткому максимумі на коефіцієнті лінійного теплового розширення  $\alpha(T)$  поблизу  $T_N = 260$  К (рис. 1.32, вставка).

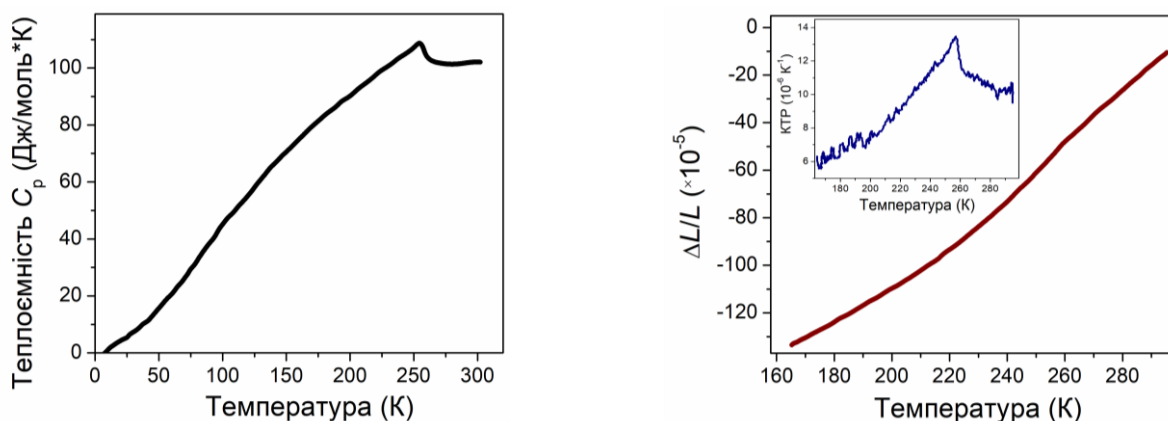


Рисунок 1.29 – Питома теплоємність та дилатометричне розширення ромбічного  $\text{CeCrO}_3$  [131, 132]

Дослідження кристалічної структури  $\text{NdCrO}_3$  як функції температури та тиску проведено в [133]. Отримані параметри комірки зростають лінійно та мають деяке відхилення в межах 623–673 К (рис. 1.30). Проведені дилатометричні вимірювання  $\text{NdCrO}_3$  в діапазоні температур 303–1273 К показали [134], що термічне розширення зростає лінійно із температурою (рис. 1.30).

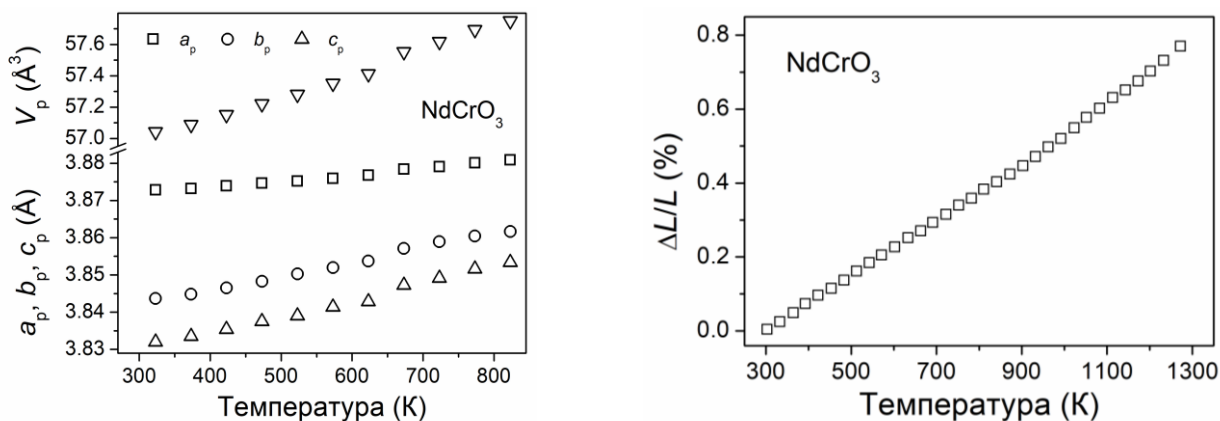


Рисунок 1.30 – Параметри комірки та термічне розширення  $\text{NdCrO}_3$  як функція температури [133, 134].

Дилатометрична зміна довжини матеріалів  $\text{SmCrO}_3$  та  $\text{EuCrO}_3$  представлена на рис. 1.31. Середні коефіцієнти теплового розширення в ряду  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$  збільшуються з  $7.34 \times 10^{-6}$  до  $8.05 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  при збільшенні  $x$  від 0.1 до 0.4, що збігається з коефіцієнтами інших компонентів середньотемпературного SOFC, серед яких електроліт YSZ ( $9 \sim 11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), катода  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $11.2 \sim 12.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), і анод Ni-YSZ ( $10.5 \sim 14 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [135].

Від'ємне теплове розширення  $\text{EuCrO}_3$  є очевидним між  $\sim 70$  і  $\sim 100$  К [136]. Вище  $\sim 100$  К зразок монотонно розширюється з незначною зміною нахилу при  $\sim 175$  К, поблизу температури Нееля. Аномальна теплова поведінка чітко виявляється в коефіцієнті лінійного теплового розширення  $\alpha(T)$ , який є негативним між 70 К і 100 К (рис. 1.31, вставка).

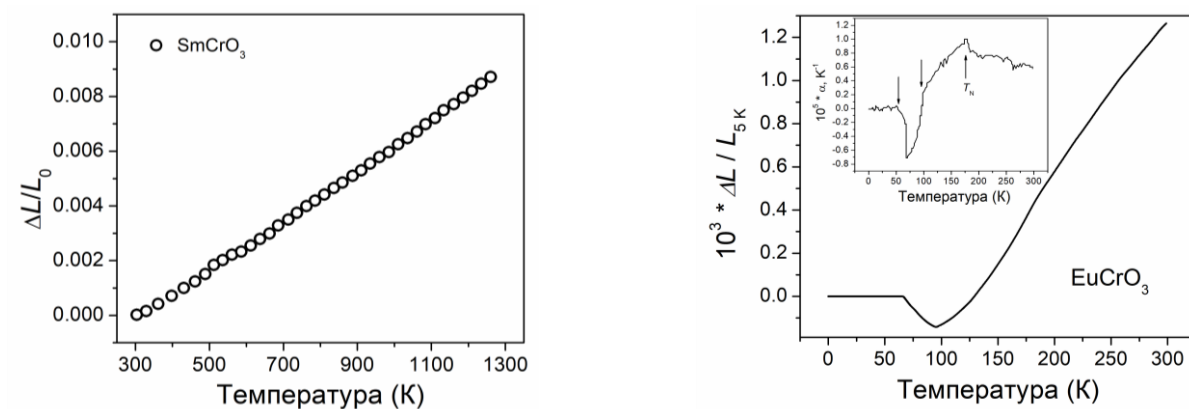


Рисунок 1.31 – Дилатометричне розширення  $\text{SmCrO}_3$  та  $\text{EuCrO}_3$  [135, 136].

Теплова поведінка структури  $\text{HoCrO}_3$  досліджена в інтервалі температур 10–300 К методом *in situ* порошкової рентгенівської дифракції [137]. Структурних фазових переходів не виявлено. У параметрах та об'ємі елементарної комірки  $\text{HoCrO}_3$  виявлено аномалії, які близькі до температури магнітного переходу  $\sim 142$  К (рис. 1.32). Автор [137] вважає, що аномальна зміна параметрів ґратки та об'єму комірки свідчить про наявність магнітопружного ефекту в  $\text{HoCrO}_3$ .

Теплову поведінку структури  $\text{YCrO}_3$  досліджували за допомогою *in situ* рентгенівської дифракції від КТ до 1273 К [138, 139] та методом порошкової нейтронної дифракції від 15 К до 550 К [140]. В межах 15 К–1473 К структурних фазових переходів не виявлено. Зміна параметра решітки та об'єму елементарної комірки  $\text{YCrO}_3$  як функції температури показана на рис. 1.33. В межах 293–1273 К

значення КТР для  $\text{YCrO}_3$  вздовж трьох осей становлять:  $\alpha(a) = 4.26 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha(b) = 9.62 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  та  $\alpha(c) = 11.90 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [138]. Середній коефіцієнт термічного розширення  $\text{YCrO}_3$  становить  $\alpha = 8.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  в межах 400–1000 К [141] та  $\alpha = 9.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  в межах 300–2070 К [142].

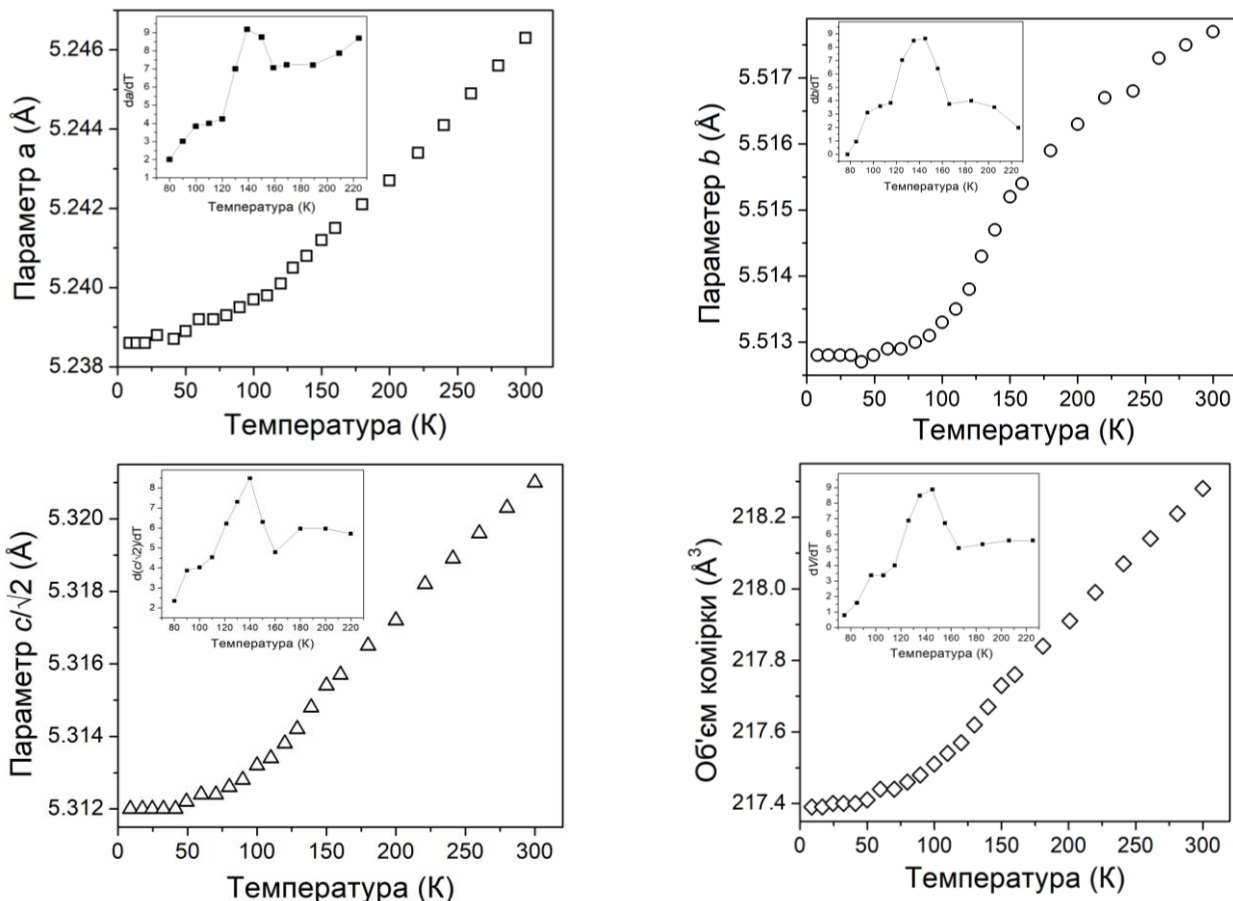


Рисунок 1.32 – Параметри елементарної комірки  $\text{HoCrO}_3$  та її об'єму [137].

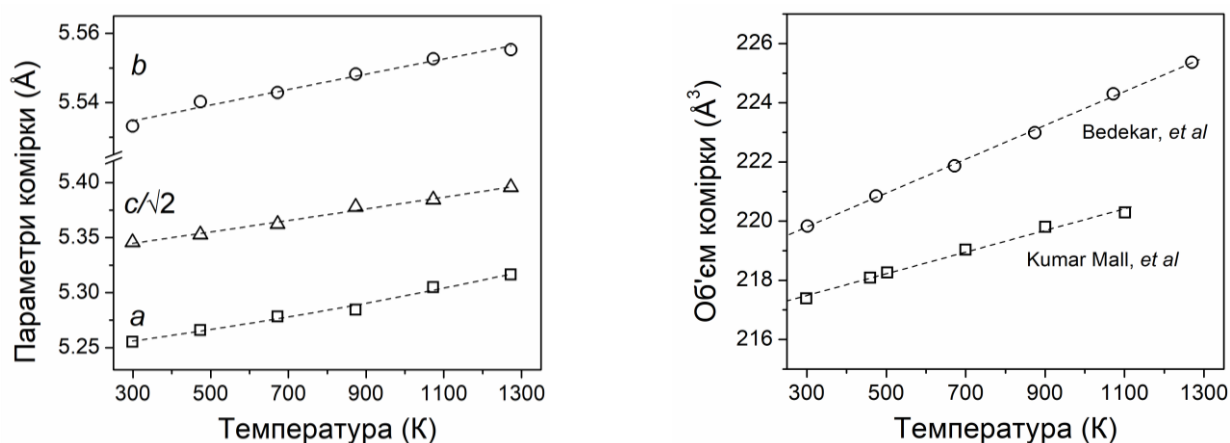


Рисунок 1.33 – Параметри елементарної комірки  $\text{YCrO}_3$  та її об'єм [138, 139].

На відміну від кобальтитів РЗЕ, параметри комірки  $\text{RCrO}_3$  зростають лінійно у високотемпературній області. Нижче кімнатних температур



спостерігаються аномалії термічного розширення  $R\text{CrO}_3$ , які пов'язані із спіновою переорієнтацією  $\text{Cr}^{3+}$  при температурах Нееля, яка залежить від розміру іона РЗЕ.

### 1.3.2 Магнітні властивості $R\text{CrO}_3$

Хроміти РЗЕ мають декілька магнітних впорядкувань, які визначаються спіновою взаємодією між іонами  $R^{3+}$  та  $\text{Cr}^{3+}$  в області низьких температур [127, 131, 132, 136-138]. Порівняно з кобальтитами РЗЕ, магнітні властивості  $R\text{CrO}_3$  також залежать від розміру катіонів РЗЕ. При поступовому охолодженні до гелієвих температур можливі два переходи від парамагнітного до антиферромагнітного впорядкування, які пов'язують із переважаючою взаємодією  $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$  при  $T_{N1}$  та  $R^{3+}-R^{3+}$  при  $T_{N2}$ . Між цими температурами домінує взаємодія між іонами  $R^{3+}-\text{Cr}^{3+}$  [127]. Температура першого антиферромагнітного-парамагнітного переходу істотно залежить від іонного радіусу РЗЕ і лінійно зростає з іонним радіусом через збільшення спотворення решітки та зменшення віддалей  $\text{Cr}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Cr}^{3+}$  (рис. 1.34). У випадку другого такого магнітного переходу, де магнітні моменти певних  $R^{3+}$  в  $R\text{CrO}_3$  при зниженні температури нижче 15 К можуть упорядковуватися, а значення  $T_{N2}$  є близькими та слабо залежать від деформації структури ромбічного перовскиту, симетрія якого зберігається й при вищих температурах [125-142].

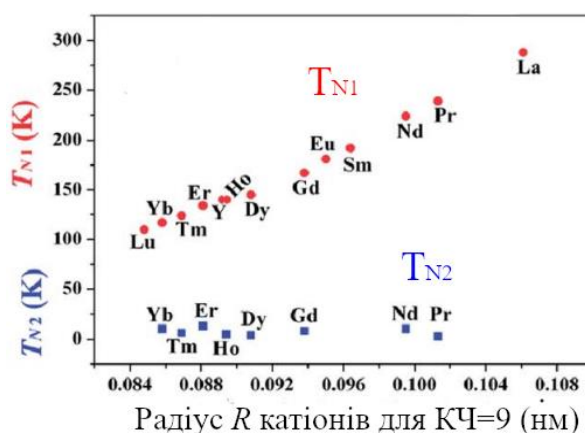


Рисунок 1.34 – Температури антиферромагнітних-парамагнітних переходів хромітів РЗЕ як функція іонного радіусу  $R^{3+}$ , визначених з аналізу результатів вимірюваннями магнітної сприйнятливості в різних режимах [127].

### 1.3.3 Вплив заміщення в $R\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ на структуру та властивості



Деякі системи твердих розчинів  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $0 < x < 1$ ) [7, 143-145],  $\text{PrCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x=0, 0.33, 0.5, 0.67, 1$ ) [146],  $\text{NdCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$ ) [147] та  $\text{GdCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x=0, 0.33, 0.5, 0.67, 1$ ) [148, 149] досліджувались раніше. За результатами рентгенівської та нейтронної дифракції встановлено, що змішані кобальтити-хроміти Pr, Gd та Nd за кімнатної температури мають спотворену ромбічну симетрію (ПГ  $Pbnm$ ), тоді як у системі  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  (рис. 1.35) виявлено концентраційний структурний фазовий перехід із ромбоедричної ( $x < 0.76$ ) до ромбічної структури ( $x > 0.84$ ) [7, 143-145].

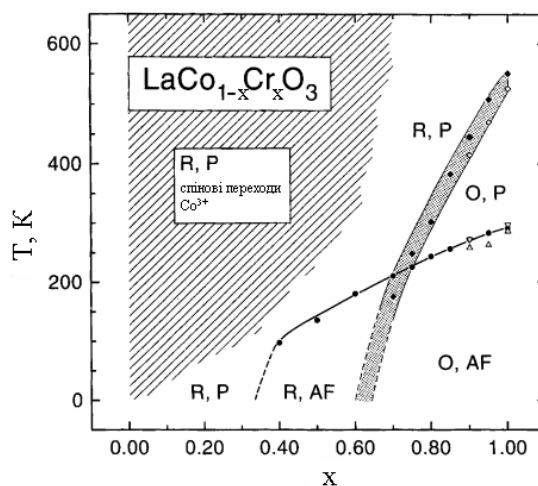


Рисунок 1.35 – Фазова діаграма системи  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ :  $R$  та  $O$  – ромбоедрична та ромбічна структура;  $AF$  та  $P$  – існування антиферромагнітного та парамагнітного впорядкування [145].

Температурну поведінку  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  досліджувалась методом порошкової рентгенівської дифракції в діапазоні 123–400 К та 290–1200 К [7]. Температурно індукований фазовий перехід від ромбоедричної до ромбічної симетрії виявлено при  $x \geq 0.8$ , а температура такого переходу зростає із збільшенням  $x$  [7].

Результати вимірювання магнітної сприйнятливості  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  в діапазоні температур 300–1000 К показали зростання значень  $1/\chi$  з температурою та вмістом хрому [145]. Із збільшенням вмісту хрому характер росту кривих оберненої магнітної сприйнятливості з сигмоподібної для  $\text{LaCoO}_3$  поступово переходить до лінійної залежності. Отже, аномалії магнітних властивостей, викликані спіновими переходами  $\text{Co}^{3+}$ , зменшується із збільшенням вмісту хрому та при значенні  $x = 0.6$  вплив іонів кобальту практично зникає [145].

Параметри перовскитної структури та розраховані значення деформації систем  $R\text{CoO}_3\text{--}R\text{CrO}_3$  ( $R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$ ) зібрано в табл. 1.6 [146-148]. Значення параметрів комірки (ПГ  $Pbnm$ ) для  $\text{PrCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  та  $\text{NdCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  спочатку наближаються, стають практично однаковими, а потім розходяться, що вказує на утворення псевдо-кубічних чи тетрагональних структур при певних значеннях  $x$  (*lattice crossover phenomena*). Детальний аналіз міжатомних віддалей та кутів нахилу октаедрів  $\text{MO}_6$  ( $M=\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x$ ) підтвердив, що введення хрому збільшує спотворення перовскитної комірки  $R\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  [146-149].

Таблиця 1.6 – Параметри елементарної комірки та деформація структур  $R\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  (ПГ  $Pbnm$ ) при кімнатній температурі [146-148].

	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$dis_{orth}$
$\text{PrCoO}_3$	5.3763	5.3436	7.5773	0.0171
$\text{PrCr}_{0.33}\text{Co}_{0.67}\text{O}_3$	5.4027	5.3834	7.6139	0.0112
$\text{PrCr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$	5.4145	5.4141	7.6502	0.0072
$\text{PrCr}_{0.67}\text{Co}_{0.33}\text{O}_3$	5.4292	5.4370	7.6750	0.0963
$\text{PrCrO}_3$	5.4513	5.4790	7.7153	0.2341
$\text{NdCoO}_3$	5.3461	5.3312	7.5482	
$\text{NdCr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_3$	5.3565	5.3532	7.5689	
$\text{NdCr}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{O}_3$	5.3718	5.3873	7.5998	
$\text{NdCr}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$	5.3901	5.4208	7.6324	
$\text{NdCr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	5.4050	5.4489	7.6608	
$\text{NdCrO}_3$	5.4221	5.4798	7.6918	
$\text{GdCoO}_3$	5.2253	5.39074	7.4551	0.2892
$\text{GdCr}_{0.33}\text{Co}_{0.67}\text{O}_3$	5.2541	5.4357	7.5046	0.2900
$\text{GdCr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$	5.2685	5.4573	7.5280	0.2901
$\text{GdCr}_{0.67}\text{Co}_{0.33}\text{O}_3$	5.2850	5.4832	7.5572	0.2905
$\text{GdCrO}_3$	5.3131	5.52447	7.6055	0.2914

Детальні дослідження магнітних та електрофізичних властивостей  $\text{NdCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  було проведено в [147], де автори за результатами вимірювання магнітної сприйнятливості підтвердили, що зразки із вмістом хрому  $x=0$  та  $x=0.8$  є антиферомагнетиками нижче 220 К та 180 К, а у решти зразків парамагнітне впорядкування проявляється вище 80 К. Також зростання вмісту хрому веде до зростання температури, нижче якої магнітна сприйнятливість описується законом Кюрі-Вейса: 670 К ( $\text{NdCrO}_3$ ), 490 К ( $x = 0.8$ ), 450 К ( $x = 0.6$ ), 380 К ( $x = 0.4$ ), 270 К ( $x = 0.2$ ) та 210 К ( $\text{NdCoO}_3$ ) [147].

Відповідно до температурних залежностей опору, зразки  $\text{NdCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  виявились напівпровідниками  $p$ -типу. Збільшенням вмісту кобальту зменшує заборонену зону (збільшується провідність): 0.45 eV ( $\text{NdCrO}_3$ ), 0.47 eV ( $x = 0.2$ ), 0.38 eV ( $x = 0.4$ ), 0.38 eV ( $x = 0.6$ ), 0.36 eV ( $x = 0.8$ ) та 0.37 eV ( $\text{NdCoO}_3$ ) [147]. Температура переходу діелектрик-метал також зменшується із збільшенням вмісту кобальту: 560 K ( $\text{NdCrO}_3$ ), 460 K ( $x = 0.2$ ), 420 K ( $x = 0.4$ ), 370 K ( $x = 0.6$ ), 330 K ( $x = 0.8$ ) та 240 K ( $\text{NdCoO}_3$ ) [147].

Іон  $\text{Cr}^{3+}$  має електронну конфігурацію  $(d\varepsilon)^3(dy)^0$ , а іон  $\text{Co}^{3+}$  в низько- та високоспіновому стані має конфігурацію  $(d\varepsilon)^6(dy)^0$  та  $(d\varepsilon)^4(dy)^2$ , відповідно. Відповідно до цього, є два види катіон-аніон-катіон перекриття: (1) перекриття між орбіталями катіону  $d\varepsilon$  та кисню  $p_\pi$  ( $\pi$ -зв'язок), (2) перекриття між орбіталями катіону  $dy$  і кисню  $p_\sigma$  ( $\sigma$ -зв'язок) [147]. Згідно з структурними даними, збільшення перекриття між орбіталями кисню та  $\text{Co}(\text{Cr})$  проявляється у наближенні значення кутів  $\text{Co}(\text{Cr})\text{--O--Co}(\text{Cr})$  до  $180^\circ$ , що робить  $\pi$  зв'язок сильнішим. Зменшення середніх віддалей  $\text{Co}(\text{Cr})\text{--O}$  та зростання кількості  $3d$  електронів з збільшенням вмісту кобальту веде до зміцнення  $\pi$  зв'язку. Проте зростання температури збуджує іони  $\text{Co}^{3+}$  до вищих станів (IS чи HS), що спотворює структуру, а отже, кути  $\text{Co}(\text{Cr})\text{--O--Co}(\text{Cr})$  відхиляються від  $180^\circ$ , що послаблює  $\pi$  зв'язок. Через те, що  $\pi$  зв'язок стає слабшим із зростанням температури, передача електронів досягається через  $\sigma$  зв'язок. Тому, перекриття катіон-аніон-катіон сильно залежить від спінового стану іонів кобальту  $\text{Co}^{3+}$  [147].

Електрична провідність  $\text{GdCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  при постійному та змінному струмі зростає із збільшенням концентрації кобальту [149]. Ці сполуки проявляють властивості напівпровідника  $p$ -типу, у яких виявлено зміну типу провідності на металічну при високих температурах [149]. Енергія активація матеріалів  $\text{GdCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  визначена як 0.278 eV ( $\text{GdCoO}_3$ ), 0.258 eV ( $x = 0.33$ ), 0.202 eV ( $x = 0.5$ ), 0.220 eV ( $x = 0.67$ ) та 0.223 eV ( $\text{GdCrO}_3$ ). Такі малі значення енергії активації вказують на стрибковий механізм провідності. Збільшення вмісту кобальту

дозволяє збільшити популяцію  $3d$  електронів та зміцнити  $\pi$  зв'язок, а отже, збільшити провідність [149].

Заміщення кобальту хромом в структурах  $R\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  спотворює кристалічну структуру, що спричиняє зменшення провідності (збільшення ширини забороненої зони) та зсуває температуру антиферомагнітного-парамагнітного переходу в сторону вищих температур. Зміни провідності пояснюються із зміною перекриття  $\text{Co}(\text{Cr})\text{--O--Co}(\text{Cr})$ , яке сильно залежить від кількості іонів  $\text{Co}^{3+}$  та температури, яка індукує спінові переходи в останньому.

#### 1.4 Структура галатів РЗЕ та твердих розчинів $R_{1-x}R_x\text{GaO}_3$

Галати РЗЕ широко використовуються як матеріали підкладок для напилення функціональних плівок, серед яких плівки високотемпературних надпровідників (ВТНП) та магніторезистивні плівки. Одними найперспективніших електролітів для SOFC є матеріали  $\text{LaGaO}_3$  та  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{GaO}_3$ , які досліджуються поряд із найпопулярнішим стабілізованим ітрієм цирконом (YSZ) зі структурою кубічного флюориту [83, 84, 86], який є одним із найкращих іонних напівпровідників.

Дослідження кристалічної структури та її термічної поведінки  $R\text{GaO}_3$  та  $R_{1-x}R_x\text{GaO}_3$  попередніх років були узагальнені та доповнені в дисертаційних роботах [150, 151] та монографії [152]. За кімнатних температур  $R\text{GaO}_3$  кристалізуються в орторомбічну перовскитну структуру (ПГ  $Pbnm$ ). Дослідження температурної поведінки  $R\text{GaO}_3$  ( $R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) при низьких та високих температурах виявили ромбічний-ромбоедричний структурний фазовий перехід при 410 К у  $\text{LaGaO}_3$ , а решта сполук  $R\text{GaO}_3$  з важчими РЗЕ залишаються ромбічними протягом всього досліджуваного діапазону температур.

У випадку концентраційних переходів в системах  $\text{La}_{1-x}R_x\text{GaO}_3$  ( $R = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$  та  $\text{Y}$ ) зростання іонного радіусу веде до зменшення концентраційного діапазону фази із ромбоедричною структурою. Згідно з детальними високотемпературними дослідженнями структури ТР  $\text{La}_{1-x}R_x\text{GaO}_3$ , температура структурного фазового переходу  $Pbnm \rightarrow R-3c$  зростає із збільшенням

$x$  та із зменшенням середнього іонного радіусу РЗЕ [151, 152]. Особливістю систем ТР  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{GaO}_3$  є явище перетину параметрів комірки при певних концентраціях, що призводить до утворення розмірно псевдотетрагональних чи псевдокубічних структур [151, 152].

Розраховані індивідуальні та середні міжатомні віддалі та їх деформація, кути нахилу октаедрів  $\text{GaO}_6$  в  $\text{R}_{1-x}\text{R}_x\text{GaO}_3$  практично лінійно зростають, в той час як спостережувані толеранс фактори зменшуються із збільшенням середнього іонного радіусу  $R^{3+}$ , що ілюструє зростання об'єму та ступеня деформації перовскитної комірки із зменшенням іонного радіусу РЗЕ [150-152]. Подібну тенденцію впливу поступового заміщення А позицій катіонами РЗЕ як функції вмісту  $x$  та температури демонструють і алюмінати РЗЕ [150, 152]. Також особливої уваги заслуговує низькотемпературна поведінка  $\text{RGaO}_3$ , де більшість перелічених параметрів (розміри комірки, віддалі, їх деформація, толеранс фактори) змінюються переважно за експоненціальним законом [150-152].

## ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

При кімнатній температурі кобальтити, хроміти та галати РЗЕ мають деформовану ромбічну структуру перовскиту (ПГ  $Pbnm$ ), за винятком  $\text{LaCoO}_3$ , якому притаманна ромбоедрична структура (ПГ  $R\bar{3}c$ ). Зменшення іонного радіусу катіонів РЗЕ в рядах сполук  $R\text{CoO}_3$ ,  $R\text{CrO}_3$  та  $R\text{GaO}_3$  веде до зменшення об'єму елементарної комірки та збільшення ступеня деформації перовскитної структури. Особливістю кобальтитів РЗЕ зі структурою перовскиту є переходи між різними спіновими станами іонів  $\text{Co}^{3+}$  та пов'язані із ними магнітні та діелектрик-метал фазові переходи, які призводять до виражених аномалій термічного розширення та в сукупності визначають широкий спектр функціональних властивостей сполук  $R\text{CoO}_3$ . Ціла низка корисних фізичних та фізико-хімічних властивостей притаманна також хромітам та галатам РЗЕ. Зокрема, хроміти РЗЕ, у яких магнітні властивості залежать від взаємодії іонів  $R^{3+}$  та  $\text{Cr}^{3+}$  у структурах  $R\text{CrO}_3$ , широко досліджуються як мультифероїки, каталітичні та сенсорні матеріали. Галати РЗЕ зі структурою перовскиту широко використовуються як підкладкові матеріали для наплення функціональних плівок, кристалічні матриці для лазерів та сцинтиляторів, а матеріали на основі  $\text{LaGaO}_3$  є одними із перспективних твердих електролітів для SOFC.

Як показує аналіз літературних даних, часткове чи повне заміщення катіонів в структурі перовскиту веде до істотної зміни кристалічної структури, каталітичних, магнітних та електрофізичних властивостей матеріалів. Можливість прогнозованого керування кристалічною структурою та функціональними властивостями перовскитів зміною їх номінального складу дозволяє розглядати системи ТР змішаних кобальтитів  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$ , кобальтитів-хромітів  $R\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  та кобальтитів-галатів  $R\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  як чудових кандидатів для вивчення впливу заміщення позицій *A*- та *B*-катіонів на кристалічну структуру, термічну поведінку, спін-спінові, магнітні та діелектрик-метал переходи і встановлення принципів прогнозування властивостей потенційних матеріалів термоелектрики, сенсорів газів, каталізаторів, твердооксидних паливних комірок, тощо.

## 2 МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

### 2.1 Синтез ТР $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$ та $R\text{Co}_{1-x}M_x\text{O}_3$ ( $M = \text{Cr}, \text{Ga}$ )

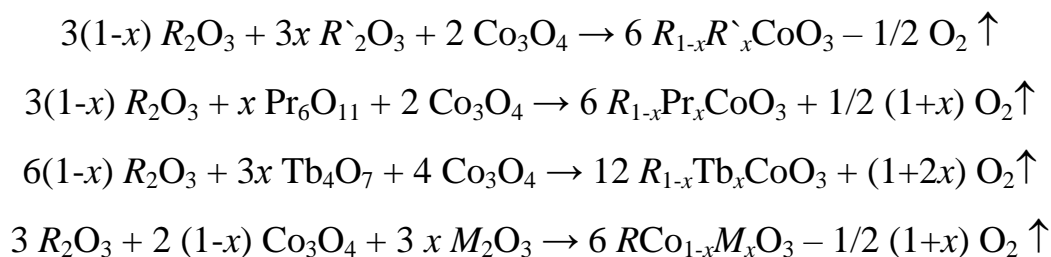
Полікристалічні зразки змішаних кобальтитів, кобальтитів-хромітів та кобальтитів-галатів РЗЕ були отримані методами твердофазної реакції та золь-гель синтезу. В залежності від номінального складу високотемпературний відпал сумішей оксидів чи попередньо висушеного гелю проводили на повітрі чи атмосфері кисню при температурах 800–1300 °С з різним часом витримки.

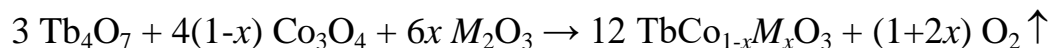
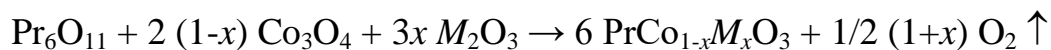
#### 2.1.1 Метод твердофазної реакції

Для синтезу твердофазним методом були використані дрібнодисперсні порошки оксидів РЗЕ ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  та  $R_2\text{O}_3$ ),  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  та  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  з чистотою 99.9%. Усереднення сумішей зважених відповідно до номінального складу прекурсорів проводили шляхом помолу в млинах планетарного типу в агатових барабанах в середовищі етанолу протягом 4-9 год. Після висушування суміші були спресовані в таблетки та відпалені в декілька стадій на повітрі чи в атмосфері кисню. Для змішаних кобальтитів РЗЕ відпал проводили при температурах 950–1200 °С протягом 40–120 год з проміжним подрібненням. Тривалість нагріву становила 4 год, а процес охолодження тривав 6 год.

Змішані кобальтити-хроміти РЗЕ відпалювали при температурах 1100 °С–1300 °С протягом 25–65 год з проміжним усередненням прекурсорів в агатових млинах планетарного типу протягом 2 год. Зразок  $\text{TbCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  відпалювали при 1200 °С протягом 52 год. Відпал кобальтитів-галатів РЗЕ проводився при температурах 1100 °С–1200 °С упродовж 24 год із одним проміжним перетиранням порошків.

Твердофазний синтез твердих розчинів  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$  та  $R\text{Co}_{1-x}M_x\text{O}_3$  ( $M = \text{Cr}, \text{Ga}$ ) можна представити наступними схемами реакцій:

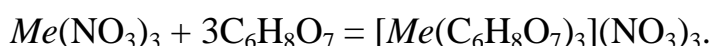
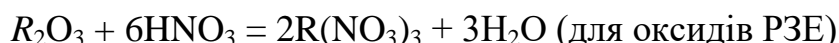




### 2.1.2 Золь гель метод

Золь гель метод – це метод синтезу високодисперсних оксидних порошків, при якому досягається висока ступінь змішування катіонів у водному розчині розчинних солей металів на молекулярному рівні, контрольований перехід розчину у полімерний гель, видалення полімерної матриці з утворенням оксидного прекурсорю і збереження високої гомогенності продукту. Як вихідні реагенти для синтезу складних оксидів слугують водні розчини нітратів металів, які змішують у стехіометричному співвідношенні. В отриманий розчин вводять органічну сполуку, яка виконує роль органічного палива в реакції горіння та комплексоутворювача (хелатний агент) у золь-гель процесі. Як комплексоутворювач використовують цитратну, винну, амінооцтову, етилендіамінтетраоцтову кислоти. Під час термічного оброблення за рахунок виділення великої кількості газоподібних продуктів, утворених в умовах низькотемпературної реакції горіння між нітратами металів і органічною сполукою, формується дуже пориста структура.

Рівняння відповідних реакцій можна записати у вигляді:



Реактивами для синтезу змішаних кобальтитів хромітів та кобальтитів-галатів РЗЕ слугували:

1. Кристалогідрати солей кобальту ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), хрому ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) і неодиму ( $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) марки чда.
2. Металічний галій (Ga).
3. Оксиди рідкісноземельних елементів  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  марки хч.
4. Нітратна кислота  $\text{HNO}_3$  марки хч.
5. Цитратна кислота  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  марки хч.
6. Дистильована вода.



Порядок синтезу порошків  $R\text{Co}_{1-x}M_x\text{O}_3$ , ( $R=\text{Nd, Sm, Eu, Gd}$ ;  $M=\text{Ga, Cr}$ ):

1. Для отримання порошків складних систем необхідно скласти систему рівнянь хімічних реакцій відповідних сполук, їхнього термічного розкладу до оксидів і синтезу порошків відповідного оксидного складу.

2. Для визначення необхідної кількості вихідних компонентів необхідно здійснити відповідні розрахунки за складеною системою рівнянь.

3. Розраховані наважки кристалогідратів нітратів кобальту, хрому та неодиму розчиняють у дистильованій воді, а металічного галію – у нітратній кислоті, виходячи з їхньої розчинності.

4. Оксиди рідкісноземельних елементів  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  розчиняють у концентрованій нітратній кислоті з отриманням відповідних нітратів, при цьому кислоту по краплям додають до оксидів до їхнього повного розчинення.

5. Отримані розчини солей змішують між собою за кімнатної температури.

6. До розчину суміші нітратів додають насичений розчин цитратної кислоти за умови мольного співвідношення  $n(\text{сума } Me) : n(\text{цк}) = 1 : 2$  з утворенням комплексної сполуки металів.

7. Отриманий розчин перемішують на магнітній мішалці протягом 0,5 год.

8. Готовий розчин випаровують за температури 70–80 °C і висушують за (100±5) °C до отримання полімерного гелю (при цьому відбувається інтенсивне виділення газу  $\text{NO}_2$  з характерним запахом).

9. Термічне оброблення полімерних гелів здійснюють у декілька етапів: за температури 300 та 450 °C з витримкою протягом 1 год з метою видалення органічної складової та за температур від 700 до 1000 °C з витримкою за максимальної температури протягом 2 (4) год.

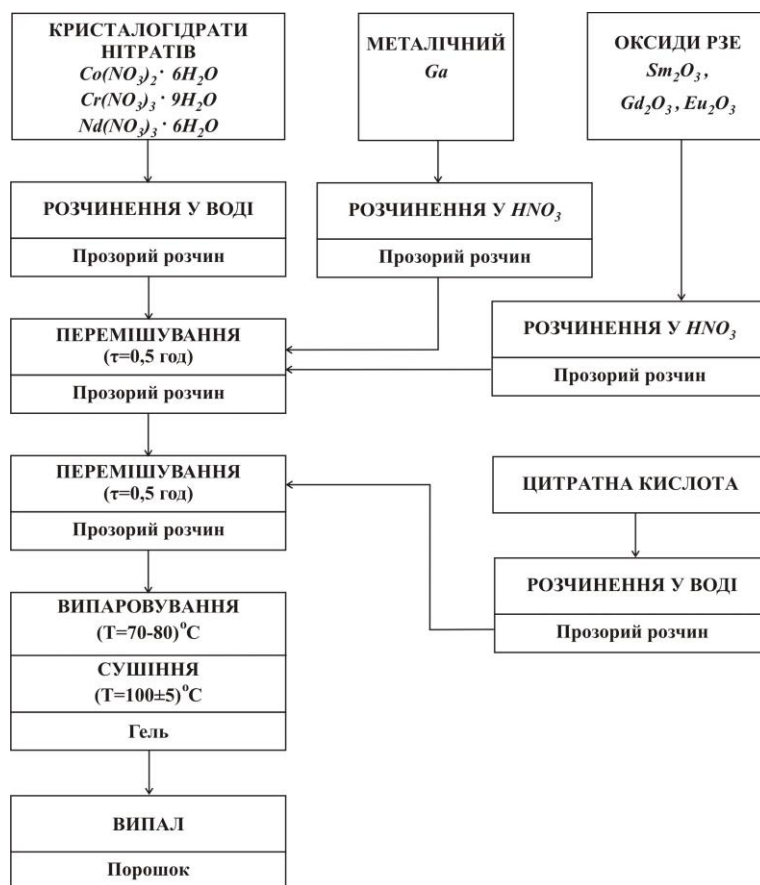


Рисунок 2.1 – Технологічна схема синтезу порошків  $RCo_{1-x}M_xO_3$  ( $M=Ga, Cr$ )

## 2.2 Методи проведення дослідження

### 2.2.1 Метод рентгенівської порошкової дифракції

Для дослідження фазового складу та кристалічної структури синтезованих полікристалічних твердих розчинів змішаних кобальтитів, кобальтитів-хромітів та кобальтитів-галатів РЗЕ використовували метод рентгенівської порошкової дифракції. Дифракційні картини матеріалів були отримані на модернізованому дифрактометрі ДРОН-3М із можливістю цифрового запису інформації, а також камери Гіньє *G670* з монохроматизованим мідним випромінюванням, обладнаної *Huber Image Plate* детектором з монохроматором Ge (111) (Інститут Макса Планка хімічної фізики твердого тіла, м. Дрезден, Німеччина).

Рентгенофазовий аналіз проводився шляхом порівняння отриманих дифракційних картин з еталонними дифрактограмами бази даних PDF-2 (Powder Diffraction File). Структурний аналіз проводили за алгоритмом визначення параметрів кристалічної структури повнопрофільним методом Рітвельда, який

реалізований в програмному пакеті WinCSD [153]. Результатами повнопрофільного уточнення за Рітвельдом є прецизійні параметри елементарної комірки, координати атомів, параметри теплових коливань, ступінь заповнення атомних позицій, тощо.

Суть повнопрофільного методу Рітвельда полягає в порівнянні розрахункового (теоретичного) профілю дифракційної картини із експериментальною дифрактограмою досліджуваного зразка. Весь профіль дифрактограми описується математичною функцією, яка описує зміну інтенсивності дифракційних піків від кута дифракції, параметрів кристалічної структури та інструментальних параметрів самого дифрактометра. Інструментальні поправки оцінюються та враховуються під час процедури уточнення та дозволяють зменшити похибку розрахунку параметрів кристалічної структури. Завдяки функції мінімізації різницевого профілю досягається найкраще співпадіння між розрахованим та експериментальним профілями дифрактограми. Крім однофазних матеріалів, метод Рітвельда дозволяє також визначити параметри елементарної комірки, координати та параметри зміщення атомів в зразках, що містять дві і більше кристалічних фаз.

### **2.2.2 Метод *in situ* високотемпературної рентгенівської порошкової дифракції синхротронного випромінювання**

Синхротронне випромінювання – це електромагнітне випромінювання широкого спектрального діапазону, яке виникає при гальмуванні заряджених частинок, які рухаються криволінійною траєкторією у магнітному полі із швидкостями, що близькі до швидкості світла. Перевагами синхротронного випромінювання є: (1) широкий діапазон електромагнітного випромінювання (від радіохвиль до рентгенівського випромінювання), що дозволяє вибрати бажану довжину хвилі; (2) висока інтенсивність, яка неперервно розподілена у всьому спектрі; (3) висока колімація та роздільна здатність пучка; (4) поляризованість та когерентність; (5) можливість використовувати синхротронного випромінювання в безперервному та короткоімпульсному режимах [154].

Дослідження температурної поведінки кристалічної структури вибраних ТР змішаних кобальтитів, кобальтитів-хромітів та кобальтитів-галатів проводили методом *in situ* високо роздільної синхротронної порошкової дифракції на дифрактометрі променевої лінії В2 у лабораторії *HASYLAB* (м. Гамбург, Німеччина) та променевих ліній ID22, ID31 та BM01 Європейського центру синхротронного випромінювання *ESRF* (м. Гренобль, Франція) у діапазоні температур 298–1173 К.

Дифрактометр на променевій лінії В2 *HASYLAB* (рис. 2.2) складається з п'яти гоніометрів фірми Huber. Найбільший серед них Huber 480 має кронштейн, на якому встановлено сцинтиляційний лічильник з двома іншими гоніометрами Huber 410. Інші два гоніометри Huber 440 призначені для переміщення тримачів зразка або позиційно чутливого плівкового детектора *OBI* (image-plate detector) із кутовою роздільною здатністю  $0.001^\circ$ . Для дослідження також може бути використаний сцинтиляційний детектор. Для високотемпературних досліджень використовується приставка фірми STOE, де у графітовому нагрівачі розміщується кварцовий капіляр діаметром 0.3 мм.

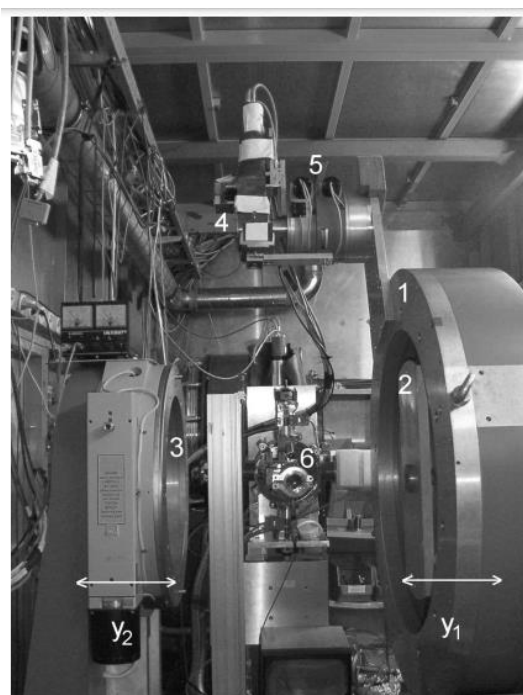


Рисунок 2.2 – Дифрактометр променевої лінії В2, де: 1, 2, 3 та 5 – гоніометри Huber 480, Huber 440 та Huber 410, відповідно, а 4 – лічильник з кристалом аналізатором [155].

Реєстраційна система дифрагованих променів на променевій лінії ID22 лабораторії *ESRF* складається з дев'яти детекторів (рис.2.3, б), де кожному детектору передуює кристал аналізатора Si (111), а канали детектора номінально зміщені на  $2^\circ$  один відносно одного. Така конструкція підвищує ефективність реєстрації дифрагованого на зразку випромінювання. Для кристалографічних досліджень як правило використовують капіляри, які встановлені на осі дифрактометра та обертаються, що значно зменшує ефекти переважаючої орієнтації (текстури) для всіх зразків, крім голчастих, які можуть вирівнюватися з віссю капіляра. У випадках, коли не можна уникнути високого поглинання зразка, зразок приклеюють тонким шаром із зовнішньої сторони капіляра силіконовою пастою. Дев'ять кристалів аналізатора Si (111) зчеплені між собою та виступають одним конструкційним елементом, тому при зміні довжини хвилі потрібне лише одне коректування кута Брегга [155]. Дифракційний рентгенівський промінь повинен потрапити на кристал аналізатора під правильним кутом, щоб дифрагувати на детектор. Вхідний промінь із прискорювача частинок спочатку колімується на кремнієвому дзеркалі, покритому родієм, де відбувається відсікання енергії приблизно при 24 кеВ. Після цього промінь падає на подвійний кристалічний монохроматор, що дозволяє досягти як високої пропускну здатності, так і вузького енергетичного розділення (рис. 2.3, з). Берилієві вікна встановлюються безпосередньо перед і після монохроматора, що дозволяє виконувати маніпуляції в монохроматорі, не порушуючи вакууму в сусідніх функціональних блоках. Між кожним з оптичних елементів (дзеркало - монохроматор - дзеркало) встановлена щілини, які містить набір моторизованих, горизонтальних і вертикальних щілин, що функціонують і як щілини проти розсіювання, і як коліматори променя.

Для контролю інтенсивності променя використовуються паперова фольга розсіювання та сцинтиляційний лічильник, встановлений безпосередньо перед вікном виходу із камери фокусування [156].

Дифракційні картини на променевій лінії BM01 лабораторії ESRF були отримані на багатоцільовому дифрактометрі PILATUS, який оснащений детектором PILATUS2M, що поєднує в собі переваги площинного детектора з гнучкою гоніометрією і легким перепозиціюванням детектора у вертикальному і горизонтальному напрямках.

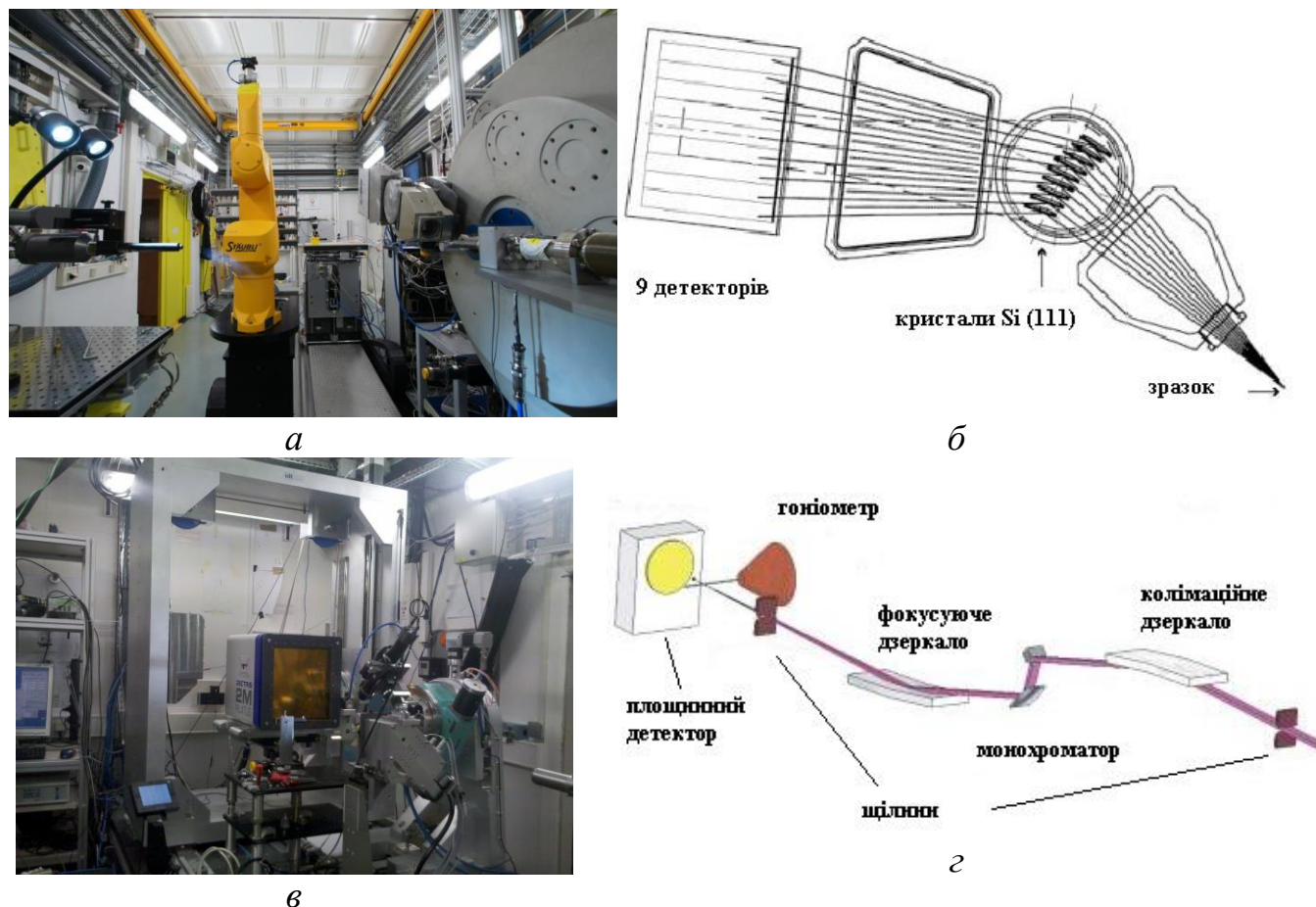


Рисунок 2.3 – Порошкові дифрактометри на променевих лініях ID22 (а) та BM01 (в) Європейського центру синхротронного випромінювання [156, 157]. Принципові схеми реєстрації дифрагованих променів на лінії ID22 (б) та фокусування синхротронних променів на лінії BM01 (г).

### 2.2.3 Дослідження температурної поведінки магнітної сприйнятливості

Температурну залежність магнітної сприйнятливості вибраних ТР  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  та  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$  вимірювали в інтервалі температур 5–400 К у магнітному полі 1 Тл за допомогою магнітометра Quantum Design SQUID. Вимірювання впливу гідростатичного тиску при фіксованих температурах 78 К, 150 К та 300 К на магнітну сприйнятливість  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  проводили під тиском газу гелію до 2 кбар, використовуючи магнітометр маятникового типу з

магнітним полем 1.7 Тл. Відповідні вимірювання проводились в Фізико-технічному інституті низьких температур імені Б. І. Веркіна НАН України дослідницькими групами під керівництвом професора Г.Є. Гречнева та старшого наукового співробітника А.С. Панфілова.

### 2.3 Оцінка деформації кристалічних структур досліджуваних ГР

Оцінити відхилення від ідеальної кубічної комірки перовскиту можна за допомогою фактору деформації комірки (the cell distortion factor) [158], який розраховують за значеннями отриманих параметрів елементарної комірки за формулою:

$$d = \left( \left\{ (a/\sqrt{2} - a_p)^2 + (b/\sqrt{2} - a_p)^2 + (c/2 - a_p)^2 \right\} / 3a_p^2 \right) \times 10^4, \quad (2.1)$$

$$a_p = (a/\sqrt{2} + b/\sqrt{2} + c/2) / 3$$

Фактор деформації комірки добре працює для сильно деформованих перовскитних комірок, але не відображає деформацію перовскиту у випадку мало деформованих структур. Також цей параметр не залежить від особливостей структури та притаманної їй індивідуальної деформації.

Відхилення від ідеального перовскиту із кубічною структурою можна оцінити за допомогою таких параметрів, як деформація (спотворення) довжин зв'язків ( $\Delta$ ) в поліедрах  $[AO]_{12}$  та  $[BO]_6$  та спостережуваний фактор толерантності Гольдшмідта ( $t_0$ ) для різких координаційних чисел [158]. В ідеальній кубічній структурі перовскиту деформація  $\Delta$  для поліедрів рівна 0, а значення фактору толерантності  $t_0$  є рівним 1. Ці параметри можна розрахувати за наступними формулами:

$$t_0 = r_{AO} / \sqrt{2} \times r_{BO} \quad (2.2)$$

де  $r_{AO}$  та  $r_{BO}$  – середні віддалі в поліедрах  $[AO]_{12}$  із різним координаційним числом та  $[BO]_6$ , відповідно.

$$\Delta = 1/n \times \sum \{ (r_i - r_{CN}) / r_{CN} \}^2 \times 1000 \quad (2.3)$$

де  $r_i$  та  $r_{CN}$  – індивідуальні та середні міжатомні віддалі у многогранниках  $[AO]_{12}$  та  $[BO]_6$ ,  $n$  – кількість зв'язків.

Оцінити ромбічну деформацію досліджуваних ТР можна за допомогою співвідношень катіон-катіонних віддалей  $(AB)_{max}/(AB)_{min}$  та середніх віддалей  $(AA)_6/(BB)_6$ . В ідеальній кубічній та ромбоедричній структурі індивідуальні віддалі  $A-A$ ,  $A-B$  та  $B-B$  є однаковими та співвідношення середніх віддалей  $(AA)_6/(BB)_6$  рівне 1 [152].

Спотворення кристалічної структури веде до зміни перерозподілу віддалей  $B-O$  та кута поворотів октаедрів  $BO_6$ . Кути  $B-O-B$ , які в ідеальному перовскиті рівні 180 град, із збільшенням деформації відхиляються все більше. Кут повороту в площині  $y$  та  $z$  для ромбічної структури розраховується:

$$\begin{aligned}\varphi_y &= (180-(B-O1-B))/2, \\ \varphi_z &= (180-(B-O2-B))/2,\end{aligned}\tag{2.4}$$

де  $B-O1-B$  – кут між атомами  $B$  та кисню вздовж напрямку  $y$ ,  $B-O2-B$  – кут між атомами  $B$  та кисню в площині  $z$ . В ромбоедричній структурі кути  $B-O-B$  є рівними, тому  $\varphi_y = \varphi_z$ .

Розрахунок перекриття орбіталей катіонів  $Co$ ,  $Cr$  та  $Ga$ , які знаходяться в октаедрах  $MO_6$  ( $M = Co, Co_{0.5}Cr_{0.5}, Co_{1-x}Ga_x$ ), та аніонів кисню проводили за формулою [15, 16]:

$$W \approx \cos \varphi_{ave} / \langle MO \rangle^{3.5},\tag{2.5}$$

де  $\langle MO \rangle$  – середні віддалі в октаедрі  $MO_6$ ,  $\varphi_{ave}$  – середні кути повороту октаедрів у площинах  $y$  та  $z$ .



## ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2

Використання методів твердофазної реакції із попередньою механоактивацією шихти та золь-гель синтезу дозволило отримати однофазні полікристалічні порошки із рівномірним розподілом катіонів в структурах ТР на основі кобальтитів РЗЕ. Для фазової та структурної характеристики синтезованих матеріалів *in situ* у широкому діапазоні температур 298–1173 К застосовували найсучасніше дифрактометричне обладнання провідних Європейських центрів синхротронного випромінювання *HASYLAB/DESY* та *ESRF*, що у поєднанні із використанням сучасних програмних пакетів структурного аналізу дозволило отримати прецизійні структурні дані для всіх синтезованих ТР при кожній досліджуваній температурі. Отримані координати атомів стали вихідними даними для розрахунку міжатомних віддалей і валентних кутів та оцінки ступеня деформації перовскитної структури нових твердих розчинів на основі кобальтитів РЗЕ. Для оцінки впливу хімічного і гідростатичного тиску та температури на спін-спінові переходи іонів  $\text{Co}^{3+}$  в змішаних кобальтитів РЗЕ та перевірки можливих сценаріїв таких переходів було поведено вимірювання магнітної сприйнятливості ТР  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  та  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$  при низьких температурах.

### 3 СТРУКТУРА ТА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ КОБАЛЬТИТІВ РЗЕ

#### 3.1 Кристалічна структура та магнітні властивості твердих розчинів $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$ та $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$

З метою дослідження впливу хімічного та гідростатичного тиску на структурні та магнітні властивості був проведений синтез змішаних кобальтитів РЗЕ  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) та  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0, 0.2, 0.5, 1$ ) методом твердофазної реакції [159-164]. Структурні параметри досліджуваних зразків були отримані із аналізу дифракційних даних (рис. 3.1). Детальний аналіз рентгенівських спектрів отриманих сполук  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  та  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$  виявив ромбоєдричну структуру перовскиту (структурний тип  $\text{NdAlO}_3$ , ПГ  $R\bar{3}c$ ) у твердих розчинах  $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{CoO}_3$  та  $\text{La}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{CoO}_3$  та ромбічну структуру перовскиту (структурний тип  $\text{GdFeO}_3$ , ПГ  $Pbnm$ ) у зразках  $\text{La}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{CoO}_3$  та  $\text{La}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{CoO}_3$ .

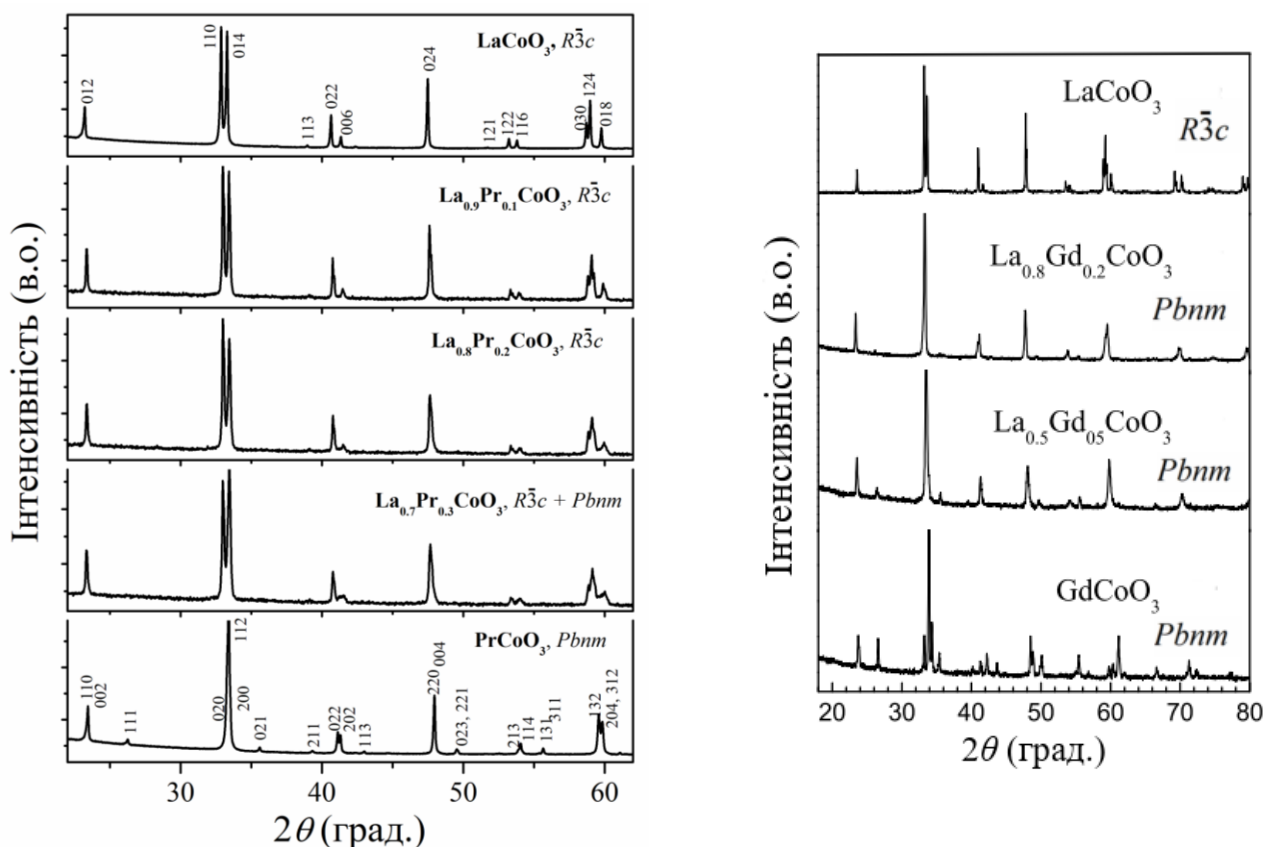


Рисунок 3.1 – Рентгенівські дифрактограми твердих розчинів  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  та  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ . Наведено індекси Міллера для ромбоєдричної структури  $\text{LaCoO}_3$  та ромбічної структури  $\text{PrCoO}_3$ .

У зразку номінального складу  $\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{CoO}_3$  виявлено співіснування двох різних фаз із ромбоєдричною та ромбічною структурами перовскиту, які були підтверджені повнопрофільним методом Рітвельда. Для всіх зразків отримано відмінне узгодження між розрахованими та експериментальними профілями дифрактограм (рис. 3.2). Виконання процедури двофазного уточнення в ПГ  $R\bar{3}c$  та  $Pbnt$  дозволило описати весь профіль дифрактограми зразка  $\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{CoO}_3$ , яка підтверджує співіснування 71 % ромбоєдричної та 29 % ромбічної раз [159-161].

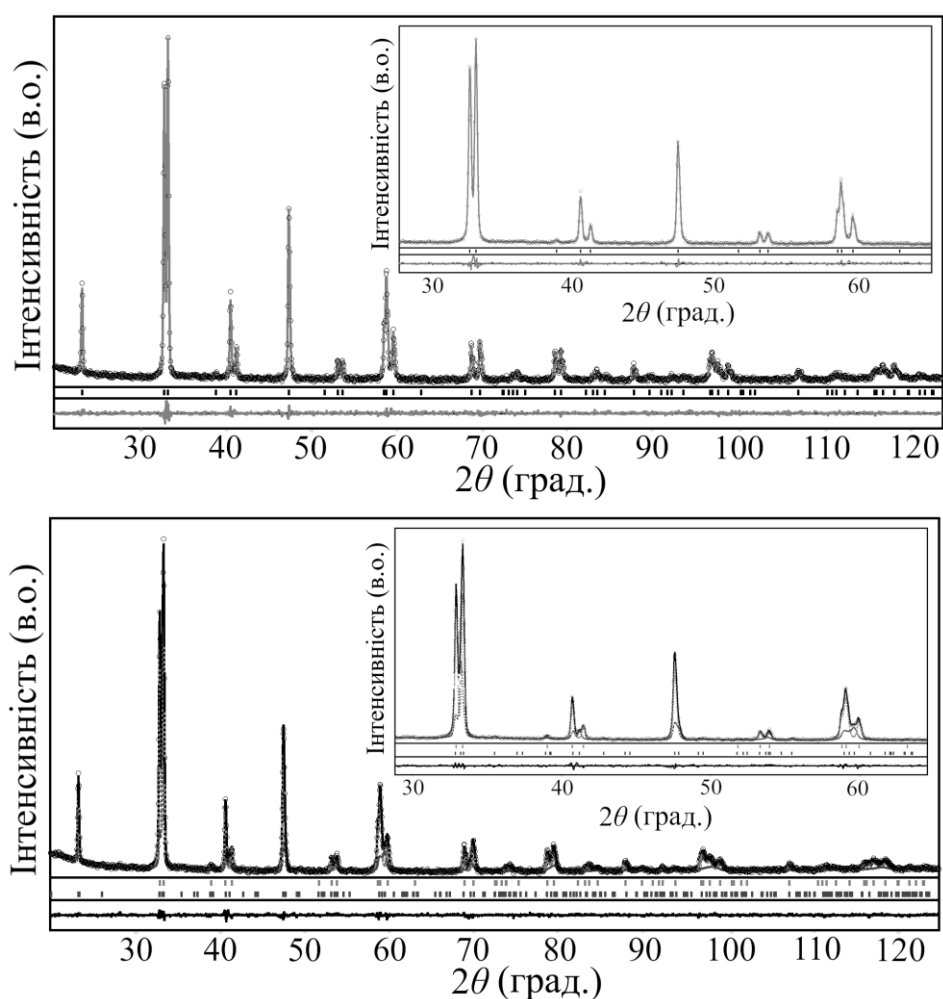


Рисунок 3.2 – Графічні результати уточнення кристалічної структури повнопрофільним методом Рітвельда ТР  $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{CoO}_3$  та  $\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{CoO}_3$ .

Додатково був проведений синтез твердих розчинів  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$ ) золь-гель методом. За результатами порошкової рентгенівської дифракції отриманих зразків встановлено, що матеріали із  $x = 0.2, 0.3, 0.5$  мають ромбічну структуру перовскиту, тоді як зразок  $\text{La}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{CoO}_3$  містить 90.5 % ромбічної та 9.5 % ромбоєдричної фази (рис. 3.3).

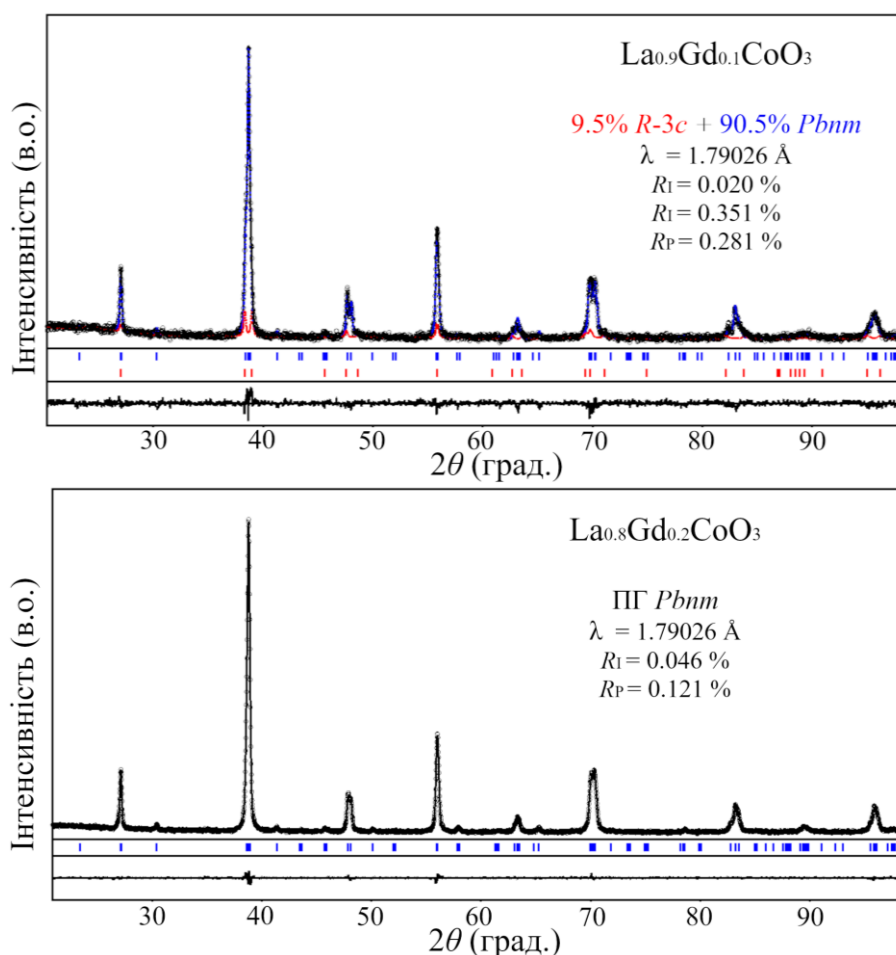


Рисунок 3.3 – Графічні результати уточнення кристалічної структури ТР La<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>CoO<sub>3</sub> та La<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>CoO<sub>3</sub>, отриманих золь-гель методом.

Одержані параметри елементарної комірки, координати та параметри зміщення атомів синтезованих твердих розчинів La<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ ) та La<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> ( $x = 0.2, 0.25, 0.5, 0.55, 0.6, 0.65$  та  $0.8$ ), про попередні результати дослідження структури яких повідомлявся в роботах [120, 124], наведені в табл. 3.1 та табл. Б.1, відповідно. Зібрані літературні дані та отримані нами експериментальні значення параметрів елементарної комірки ТР системи La<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> приведені в табл. 3.2, а координати та параметри зміщення атомів – в табл. Б.2. Графічні результати повнопрофільного уточнення методом Рітвельда зразків La<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> ( $x = 0.2, 0.4, 0.8$ ) та La<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> ( $x = 0.05, 0.8$ ), отриманих методом твердофазної реакції, представлені на рис. А.1 та рис. А.2. Розраховані міжатомні віддалі та кути, які характеризують деформацію перовскитної структури у досліджуваних порошках La<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> та La<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>, подано в табл. В.1 та табл. В.2, відповідно.

Таблиця 3.1 – Параметри елементарної комірки, координати атомів та параметри зміщення атомів в зразках  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  [159-161]

Атоми, позиції	Парам.	$x=0$	$x=0.1$	$x=0.2$	$x=0.3$	
		( $\text{LaCoO}_3$ )			$R\bar{3}c$	$Pbnm$
					(71 ваг.%)	(29 ваг.%)
	$a, \text{Å}$	5.4419(2)	5.4393(3)	5.4359(4)	5.4341(3)	5.4407(9)
	$b, \text{Å}$	-	-	-	-	5.3565(8)
	$c, \text{Å}$	13.0885(5)	13.0797(9)	13.069(1)	13.0504(9)	7.594(1)
La/Pr, $6a (R\bar{3}c)$ $4c (Pbnm)$	$x$	0	0	0	0	-0.0152(13)
	$y$	0	0	0	0	0.0289(9)
	$z$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	0.76(9)	0.79(6)	0.62(5)	0.56(5)	0.60(12)
Co, $6b (R\bar{3}c)$ $4b \text{ in } Pbnm$	$x$	0	0	0	0	0
	$y$	0	0	0	0	$\frac{1}{2}$
	$z$	0	0	0	0	0
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	0.9(2)	0.79(12)	0.89(10)	1.13(11)	0.9(3)
O1, $18e (R\bar{3}c)$ $4c (Pbnm)$	$x$	0.553(5)	0.546(3)	0.546(3)	0.551(3)	0.032(12)
	$y$	0	0	0	0	0.505(8)
	$z$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	1.6(6)	1.2(4)	0.9(3)	0.7(3)	1.0(18)
O2, $8d (Pbnm)$	$x$	-	-	-	-	-0.308(5)
	$y$	-	-	-	-	0.258(12)
	$z$	-	-	-	-	0.041(5)
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	-	-	-	-	1.0(11)
	$R_I$	0.038	0.039	0.033	0.043	0.093
	$R_P$	0.094	0.120	0.122	0.151	0.151

Параметри елементарної комірки досліджуваних твердих розчинів  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  та  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$  (відкриті символи, рис. 3.4) добре узгоджуються із літературними даними для номінально чистих сполук  $\text{LaCoO}_3$ ,  $\text{PrCoO}_3$  та  $\text{GdCoO}_3$ , а також деяких вже відомих змішаних кобальтитів лантану-празеодину та лантану-гадолінію, що підтверджує існування двох типів твердих розчинів із ромбодричною та ромбічною структурою перовскиту у подвійних системах  $\text{LaCoO}_3\text{-PrCoO}_3$  та  $\text{LaCoO}_3\text{-GdCoO}_3$ . Згідно із попередніми структурними дослідженнями монокристалів та порошоків  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$ , отриманих твердофазним та золь-гель методами, автори робіт [99, 100, 120, 124] повідомляють про різні концентраційні інтервали двофазної області, яка локалізована в межах  $0.4 \leq x \leq 0.6$  [99],  $0.3 < x < 0.4$  [100] та  $0.2 < x < 0.5$  [120, 124]. У

випадку системи  $\text{LaCoO}_3\text{--GdCoO}_3$  двофазна область є вужчою та зсунута ближче до  $\text{LaCoO}_3$  і знаходиться в межах  $0.1 \leq x < 0.2$  [103, 107, 108]. У роботі [107] автори повідомляють, що при  $x=0.1$  зразок є двофазним, а співвідношення ромбоєдричної та ромбічної фаз становить 56:45 %. Проте, в працях [103, 108] повідомляють, що ромбоєдрична структура ТР  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$  залишається ще при  $x = 0.1$ .

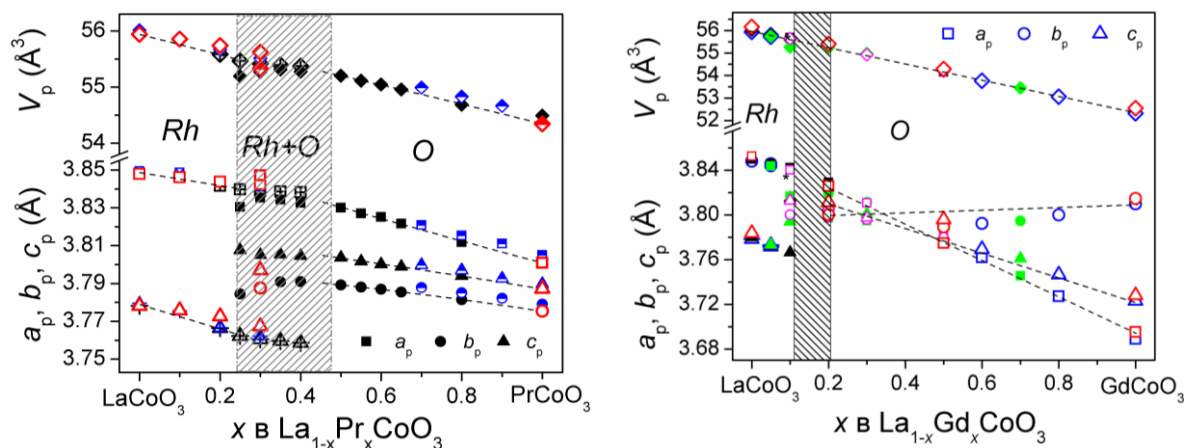


Рисунок 3.4 – Концентраційні залежності розмірів перовскитної комірки ТР  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  та  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$  (заповнені символи – літературні дані [99, 107, 108, 120, 124]). Параметри приведені до перовскитної комірки за співвідношеннями:  $a_p = a_o / \sqrt{2}$ ,  $b_p = b_o / \sqrt{2}$ ,  $c_p = c_o / 2$ ,  $V_p = V_o / 4$ ;  $a_p = a_r / \sqrt{2}$ ,  $c_p = c_r / \sqrt{12}$ ,  $V_p = V_r / 6$

Таблиця 3.2 – Параметри елементарних комірок системи  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$  при КТ

$x$	ПГ	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	Літ.
0.1	$Pbnm$	5.4308(4)	5.3742(4)	7.6255(6)	Власні дані, золь гель синтез
0.2	$Pbnm$	5.4116(3)	5.3710(3)	7.6145(4)	
0.3	$Pbnm$	5.3890(5)	5.3680(5)	7.5949(8)	
0.5	$Pbnm$	5.3462(4)	5.3617(3)	7.5626(5)	
0.05	$R\bar{3}c$	5.4364(1)	–	13.0645(3)	Власні дані, твердофазний синтез
0.6	$Pbnm$	5.3202(4)	5.3632(3)	7.5384(5)	
0.8	$Pbnm$	5.2714(1)	5.3744(1)	7.4937(2)	
0.2	$Pbnm$	5.4104(4)	5.3743(4)	7.6220(5)	[164]
0.5	$Pbnm$	5.3384(8)	5.3587(7)	7.5916(7)	
0.05	$R\bar{3}c$	5.43578	–	13.07082	[108]
0.1	$R\bar{3}c$	5.3974	–	13.14236	
0.2	$Pbnm$	5.37021	5.40085	7.61826	
0.3	$Pbnm$	5.36671	5.39	7.60176	
0.5	$Pbnm$	5.33692	5.3648	7.57962	
0.7	$Pbnm$	5.29696	5.36622	7.52198	
0	$R\bar{3}c$	5.44459	–	13.0931	[107]
0.05	$R\bar{3}c$	5.43871	–	13.0675	
0.1	$R\bar{3}c$ (56%)	5.4337	–	13.0467	
	$Pbnm$ (45%)	5.4325	5.3739	7.6301	
0.2	$Pbnm$	5.4151	5.3715	7.6156	
0.5	$Pbnm$	5.3436	5.3611	7.5614	
1	$Pbnm$	5.2256	5.3935	7.4568	

Для оцінки впливу ізовалентного заміщення лантану на празеодим в системі  $\text{LaCoO}_3\text{--PrCoO}_3$  був проведений детальний аналіз концентраційних залежностей розрахованих середніх міжатомних віддалей в твердому розчині  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  (табл. В.1), ступеня їх деформації та спостережуваних толеранс факторів. Деформація структури ромбічного та ромбоєдричного перовскиту є результатом перерозподілу катіон-катіонних та катіон-аніонних віддалей при заміщенні РЗЕ чи перехідними елементами. Концентраційні залежності катіон-катіонних та катіон-аніонних віддалей у структурах  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  представлені на рис. 3.5, де спостерігається систематичне зменшення всіх середніх довжин зв'язків із збільшенням кількості заміщеного лантану празеодимом, який має менший іонний радіус.

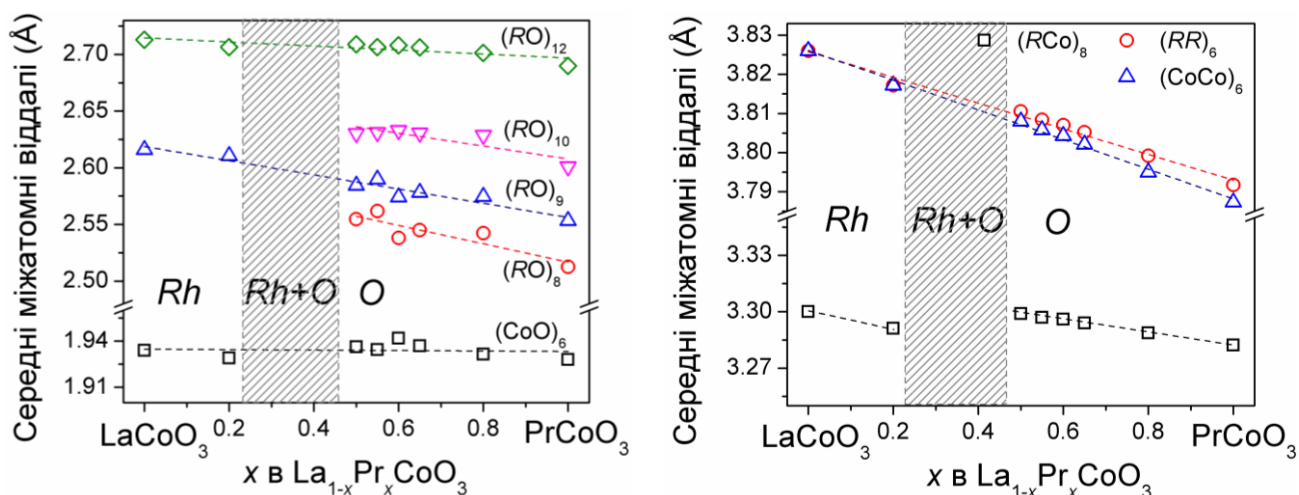


Рисунок 3.5 – Залежність середніх міжатомних віддалей від складу твердого розчину в системі  $\text{LaCoO}_3\text{--PrCoO}_3$ .

Деформацію кристалічної структури перовскиту також можна оцінити за допомогою таких параметрів як деформація довжин зв'язків ( $\Delta$ ) в поліедрах  $[\text{RO}]_{12}$  та  $[\text{BO}]_6$  і спостережуваний толеранс фактор ( $t_0$ ) для різних координаційних чисел (формули 2.2 та 2.3). В ідеальній кубічній структурі перовскиту деформація  $\Delta$  для поліедрів  $[\text{RO}]_{12}$  та  $[\text{BO}]_6$  рівна 0, а значення толеранс фактору  $t_0$  рівне 1. Розраховані значення толеранс фактору для координаційних чисел (КЧ) 8, 9, 10, 12 у структурах ТР  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  зменшуються лінійно із збільшенням  $x$  (рис. 3.6), що також свідчить про збільшення деформації перовскитної структури.

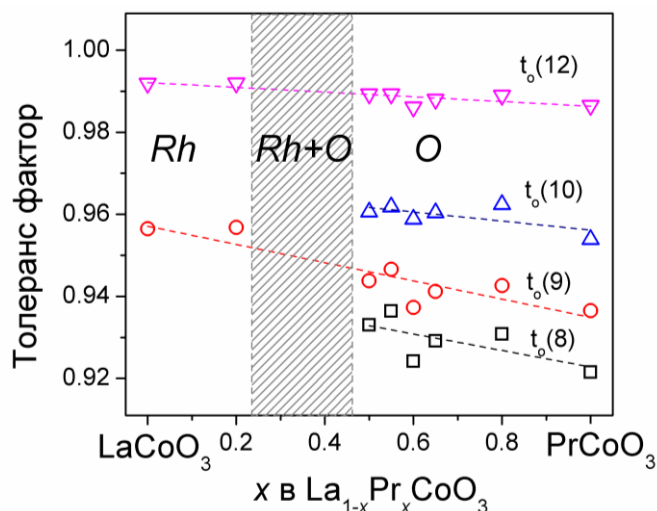


Рисунок 3.6 – Концентраційні залежності спостережуваних толеранс факторів в системі  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$ , розрахованих для КЧ 8, 9, 10 та 12.

Спостерігається очікувана тенденція до зростання спотворення перовскитної комірки при збільшенні вмісту празеодиму в системі  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  (рис. 3.7). Найбільш істотні зміни спостерігаються для віддалей ( $RCo$ ), ( $RR$ ) та ( $RO$ ). Ледь помітна деформація зв'язків  $(CoCo)_6$  дозволяє висунути припущення, що зростання спотворень перовскитної структури є наслідком заміщення позицій рідкісноземельного катіона (рис. 3.7).

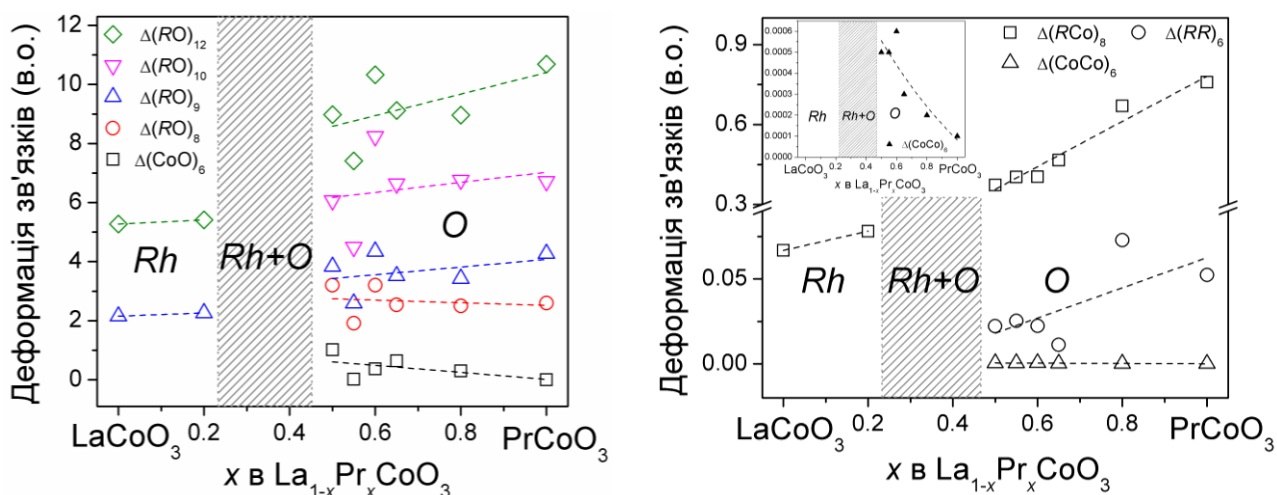


Рисунок 3.7 – Концентраційні залежності деформації катіон-катіонних та катіон-аніонних віддалей у структурах TP  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$ .

В ідеальній кубічній структурі перовскиту індивідуальні міжкатіонні віддалі  $A-A$ ,  $A-B$  та  $B-B$  є однаковими а співвідношення середніх віддалей  $(AA)_6/(BB)_6$  рівне 1. Оцінити ступінь деформації TP  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0.5, 0.55, 0.6, 0.65, 0.8$ ) із ромбічною структурою можна за допомогою співвідношень катіон-катіонних



віддалей  $(RCo)_{max}/(RCo)_{min}$  та середніх віддалей  $(RR)_6/(CoCo)_6$  (рис. 3.8), значення яких є дещо більшими від одиниці та систематично зростають із збільшенням  $x$  у досліджуваних матеріалах  $La_{1-x}Pr_xCoO_3$ .

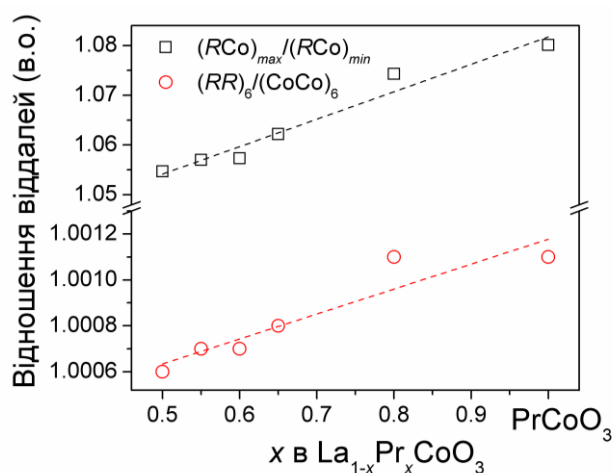


Рисунок 3.8 – Концентраційні залежності відношення катіон-катіонних віддалей у структурах ромбічного перовскиту системи  $La_{1-x}Pr_xCoO_3$ .

Аналіз отриманих результатів виявив помітне зростання ступеня деформації перовскитної структури TP  $La_{1-x}Pr_xCoO_3$  із збільшенням кількості заміщеного празеодимом лантану, що підтверджується зменшенням розрахованих толеранс факторів, збільшенням деформації зв'язків в поліедрах  $[RO]_9$ – $[RO]_{12}$  і  $[CoO]_6$  та зростанням відношення катіон-катіонних віддалей.

### **Магнітна сприйнятливість систем $La_{1-x}Pr_xCoO_3$ та $La_{1-x}Gd_xCoO_3$**

Незважаючи на велику кількість експериментальних і теоретичних досліджень кобальтитів РЗЕ, в літературі продовжуються дискусії щодо сценаріїв індукованих температурою спін-спінових переходів іонів  $Co^{3+}$ , а саме  $LS \rightarrow IS$ ,  $LS \rightarrow HS$  чи  $LS \rightarrow IS \rightarrow HS$ , а також можливих механізмів їх впливу на функціональні властивості. Зменшення іонного радіусу  $R^{3+}$  у сполуках  $RCoO_3$  веде до зсуву характерного максимуму на температурній залежності магнітної сприйнятливості іонів  $Co^{3+}$   $\chi_{Co}$  до вищих температур з одночасним зниженням її абсолютної величини [165-167]. Для дослідження впливу внутрішнього (хімічного) тиску, викликаного заміщенням катіонів РЗЕ, а також зовнішнього гідростатичного тиску на магнітні властивості кобальтитів РЗЕ було обрано системи  $La_{1-x}Pr_xCoO_3$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) та  $La_{1-x}Gd_xCoO_3$  ( $x = 0, 0.2, 0.5, 1$ ) [159-

164], оскільки La не має магнітного моменту та не робить внеску до загальної магнітної сприйнятливості  $\chi$ .

Оцінка внеску іонів  $\text{Co}^{3+}$  в повну магнітну проникливість матеріалів  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  та  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ , яка є сумою магнітної сприйнятливості внеску іонів кобальту, празеодиму, гадолінію чи можливих домішкових фаз, детально описана в [159-164]. Температурні залежності магнітної сприйнятливості  $\chi_{\text{Co}}$  досліджуваних систем представлені на рис. 3.9.

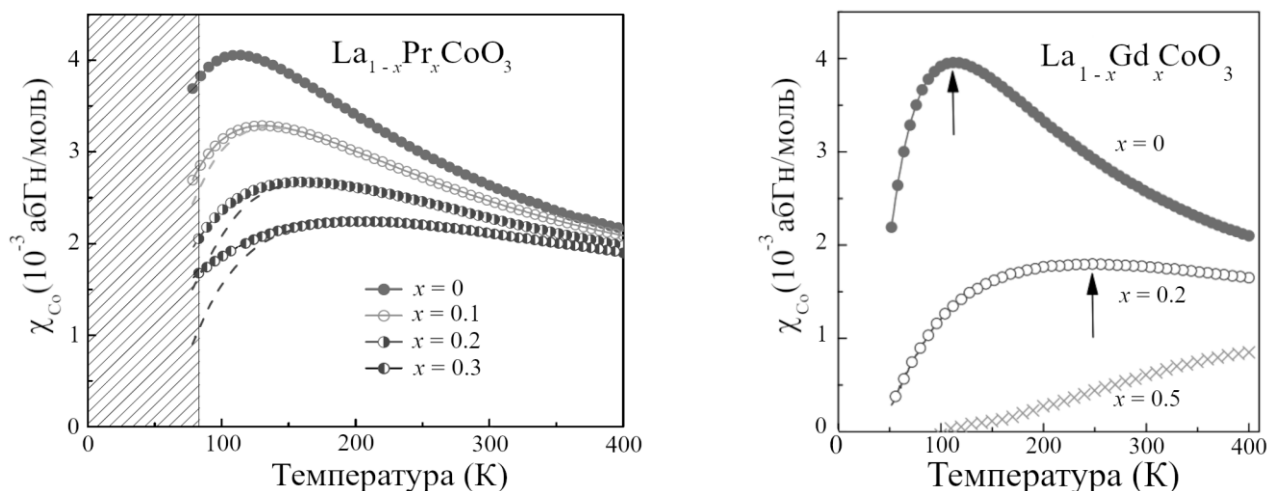


Рисунок 3.9 – Температурні залежності внеску іонів кобальту в магнітну сприйнятливість матеріалів  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  та  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ . Штрихова область – вклад сторонніх магнітних кластерів, утворених дефектами та наноструктурами, домішковими фазами прекурсорів [159-161, 164].

Зростання вмісту празеодиму та гадолінію в ТР  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  та  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$  веде до помітного зсуву максимуму  $\chi_{\text{Co}}$  в сторону більших температур та зменшення їх абсолютного значення (рис. 3.9). Зазвичай вважають, що спостережуваний максимум  $\chi_{\text{Co}}$  пов'язаний з температурним переходом іонів  $\text{Co}^{3+}$  з немагнітного низькоспінового стану (LS) до магнітного стану з проміжним (IS) або високим (HS) спіновим станом. Очевидно, що така поведінку магнітної сприйнятливості іонів кобальту при збільшенні вмісту Pr та Gd є результатом зменшення розмірів елементарної комірки, що також веде до зсуву температур спін-спінових та магнітних переходів в сторону вищих температур [159-161, 164]. Температурні залежності різниці енергій  $\Delta$  між рівнями LS та IS у ТР  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  та  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$  у рамках дворівневого сценарію переходу  $\text{LS} \rightarrow \text{IS}$  представлені на

рис. 3.10. Для всіх складів обох ТР спостерігається зменшення різниці енергії  $\Delta$  між рівнями із збільшенням температури. Істотне зростання  $\Delta$  із збільшенням  $x$  у ТР  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  та  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$  при фіксованій температурі добре корелює із зменшенням об'єму елементарної комірки ТР (див. Рис. 3.4) [159-161, 164].

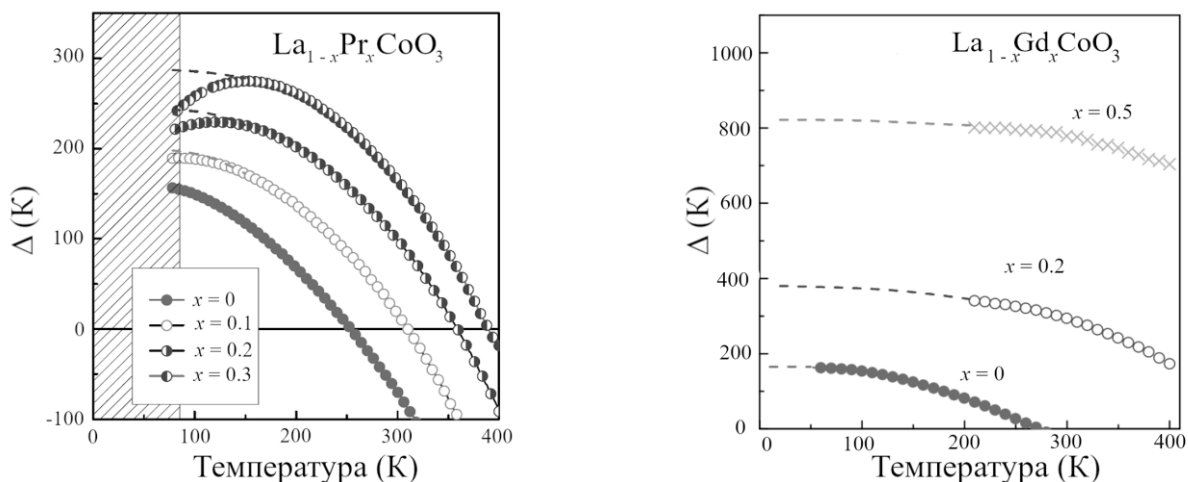


Рисунок 3.10 – Температурні залежності енергії збудження вищих станів в матеріалах  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  та  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$  [159-161, 164].

Експериментальні залежності магнітної сприйнятливості ТР  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  від прикладеного зовнішнього тиску до 2 кбар при двох фіксованих температурах 78 К та 300 К представлені на рис. 3. 11. Як бачимо, зростання зовнішнього тиску веде до лінійного зменшення магнітної сприйнятливості при 78 К та 300 К для різних складів системи  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$ . При зростанні температури вплив зовнішнього тиску на магнітні властивості помітно зменшується.

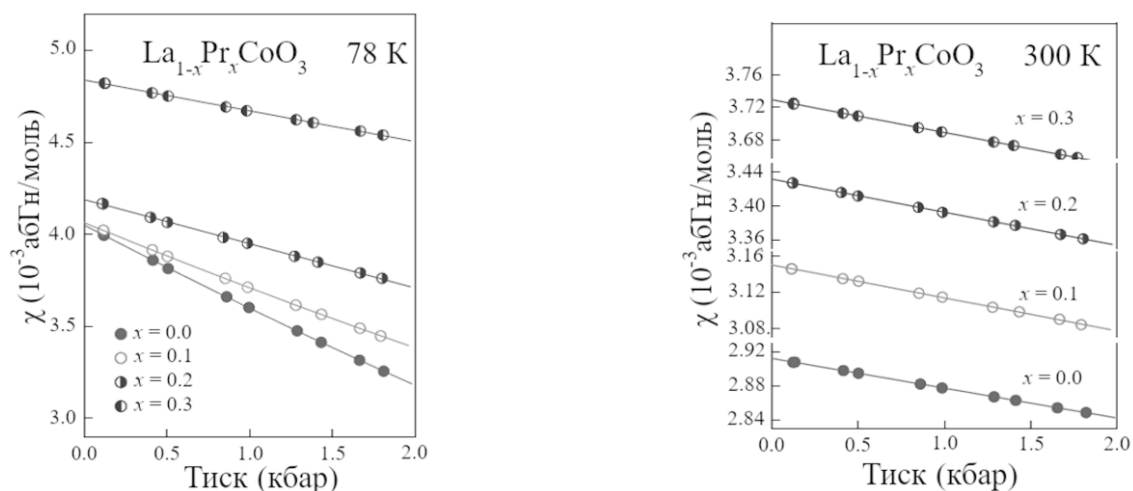


Рисунок 3.11 – Залежність магнітної сприйнятливості ТР  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  від зовнішнього тиску при сталих температурах [159-161, 164].

### 3.2 Тверді розчини $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$

Доопрацювання попередніх результатів структурних досліджень твердих розчинів  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ ,  $\text{Pr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ ,  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_3$  та  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_3$ , про які повідомляється в роботах [119, 120, 124], дозволило детально дослідити вплив ізовалентного заміщення на кристалічну структуру та ступінь деформації перовскитної комірки досліджуваних псевдобінарних систем.

Подібно до систем  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  та  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ , у системі  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$  також виявлено утворення двох типів твердих розчинів із ромбоєдричною ( $x \leq 0.2$ ) та ромбічною ( $x \geq 0.4$ ) перовскитною структурою. На відміну від них, твердим розчинам  $\text{Pr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ ,  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_3$  та  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_3$  при всіх значення  $x$  притаманна ромбічна структура перовскиту. Уточнення кристалічних структур досліджуваних ТР, проведене у просторових групах  $R\bar{3}c$  та  $Pbnt$  повнопрофільним методом Рітвельда, показало добре узгодження між розрахунковими та експериментальними профілями дифрактограм (рис. А.2-А.4). Отримані прецизійні значення параметрів елементарних комірок, координат та параметрів зміщення атомів в структурах ТР  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ ,  $\text{Pr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ ,  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_3$  та  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_3$  подано в табл. Б.3-Б.6.

За результатами двофазного уточнення досліджуваних зразків підтверджено зростання вмісту ромбічної фази із зростанням неодиму в межах двофазної області структурного фазового переходу (рис. 3.12), яка для системи  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$  є вужчою у порівнянні із  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  та приблизно знаходиться в межах  $0.2 < x < 0.4$ . У наукових публікація [102, 103], які присвячені дослідженню твердих розчинів  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$  повідомляється, що двофазна область структурного фазового переходу зразків, отриманих золь-гель методом, знаходиться в межах  $0.3 < x < 0.4$  [102], а зразки  $\text{La}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{CoO}_3$  та  $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CoO}_3$ , які отримані твердофазним методом, є двофазними [103].

Аналіз концентраційних залежностей параметрів елементарної комірки ТР  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ ,  $\text{Pr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ ,  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_3$  та  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_3$  (рис. 3.13) показав відмінне узгодження із літературними даними для крайніх членів систем  $R\text{CoO}_3$ –

$R'\text{CoO}_3$  ( $R, R' = \text{La, Pr, Nd, Sm}$ ). У випадку системи  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ , параметри комірки твердих розчинів, отриманих золь-гель методом [102], добре лягають на лінійні залежності (заповнені символи, рис. 3. 13).

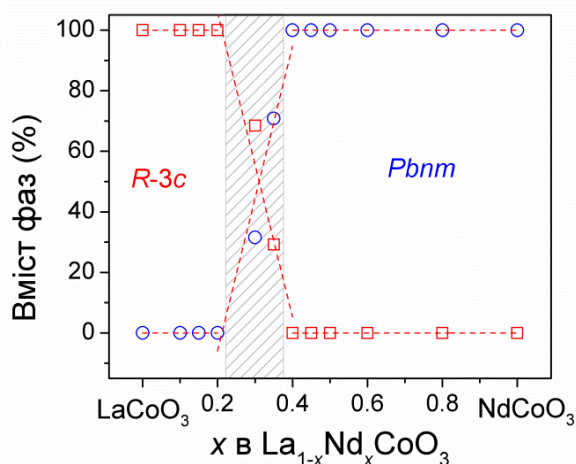


Рисунок 3.12 – Концентраційні залежності вмісту ромбоєдричної та ромбічної фаз в твердому розчині  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ .

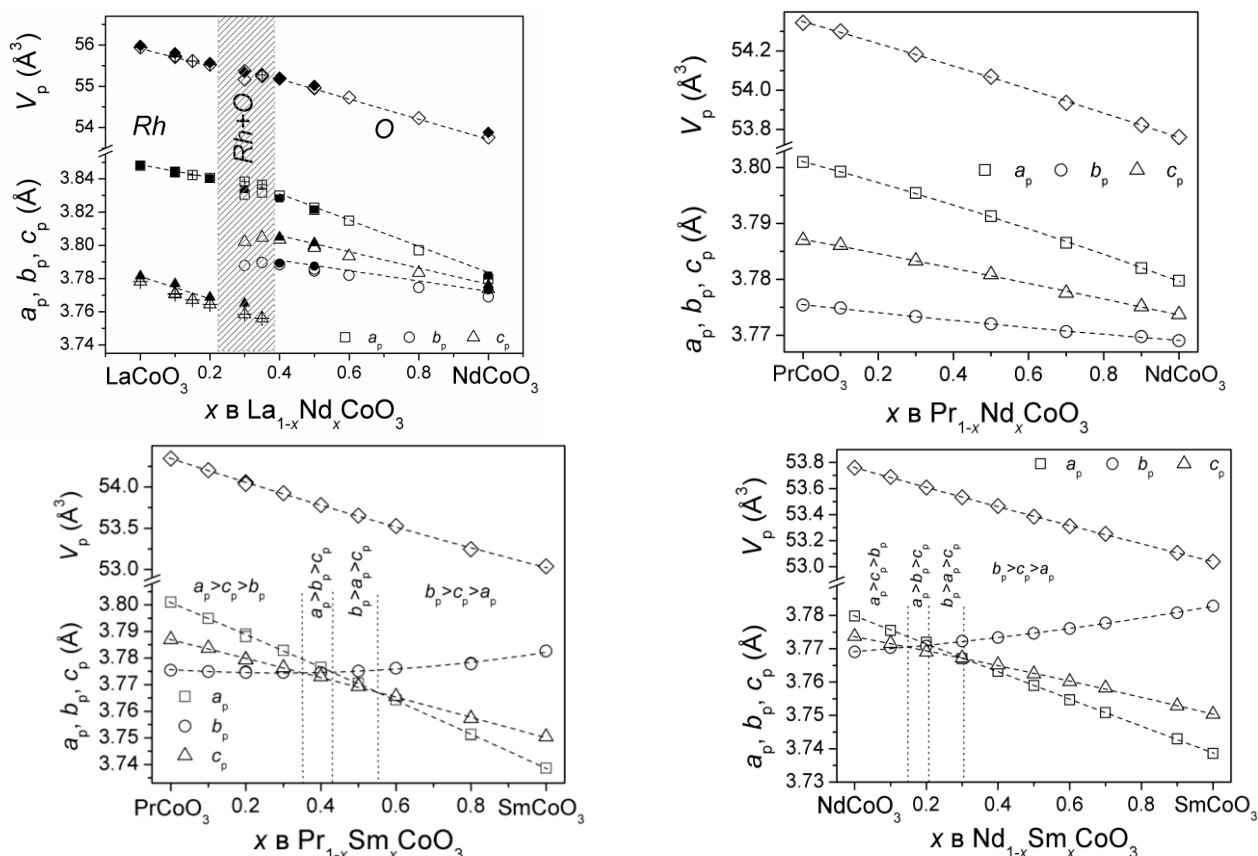


Рисунок 3.13 – Концентраційні залежності перовскитних параметрів та об'єму елементарної комірки ТР  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$  ( $R, R' = \text{La, Pr, Nd, Sm}$ ). Заповнені символи – параметри комірки системи  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ , отриманих золь-гель методом [102].

Ізовалентне заміщення більших катіонів РЗЕ меншими в досліджуваних ТР веде до систематичного зменшення об'єму елементарної комірки як ромбоєдричної, так і ромбічної фаз, відповідно до правила Вегарда (рис. 3. 13). Параметри комірки ТР  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$  та  $\text{Pr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$  зменшуються лінійно із збільшенням вмісту неодиму. Особливістю досліджуваних систем ТР  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_3$  та  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_3$  є явище перетину параметрів елементарної комірки та утворення розмірно псевдотетрагональних і псевдокубічних структур при певних значення  $x$ , хоча структура при цьому залишається ромбічною у всьому концентраційному діапазоні (рис. А.3, А.4). Причиною подібного явища, яке раніше спостерігалось також у споріднених системах на основі деяких алюмінітів та галатів РЗЕ, зокрема, в сполуках  $\text{LaGaO}_3$  та  $\text{SmAlO}_3$  [152], є різне співвідношення параметрів перовскитної комірки  $a_p$ ,  $b_p$  та  $c_p$  в межах одного структурного типу  $\text{GdFeO}_3$ . Як результат, у випадку неперервних ТР  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_3$  та  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_3$  спостерігаємо чотири концентраційні області із різним співвідношенням параметрів  $a_p$ ,  $b_p$  та  $c_p$ : (1)  $a_p > c_p > b_p$ , (2)  $a_p > b_p > c_p$ , (3)  $b_p > a_p > c_p$ , та (4)  $b_p > c_p > a_p$  (Рис. 3.13).

Розраховані із отриманих координат атомів довжини зв'язків в поліедрах ромбоєдричної та ромбічної структур перовскиту  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$  представлені в табл. В.2. Середні міжатомні віддалі демонструють тенденцію до лінійного зменшення, а ступінь деформації віддалей в поліедрах – до зростання (рис. 3. 14). Подібна поведінка міжатомних віддалей  $\text{Co-O}$  у ТР  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$  спостерігалась в роботі [102]. Зменшення експериментального толеранс фактору та зростання відношень катіон-катіонних віддалей в ромбоєдричній структурі ТР (рис. 3.14, нижня панель) також вказує на зростання деформації перовскитної структури. У порівнянні із ТР  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  ступінь деформації перовскитної структури ТР  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$  є більшим.

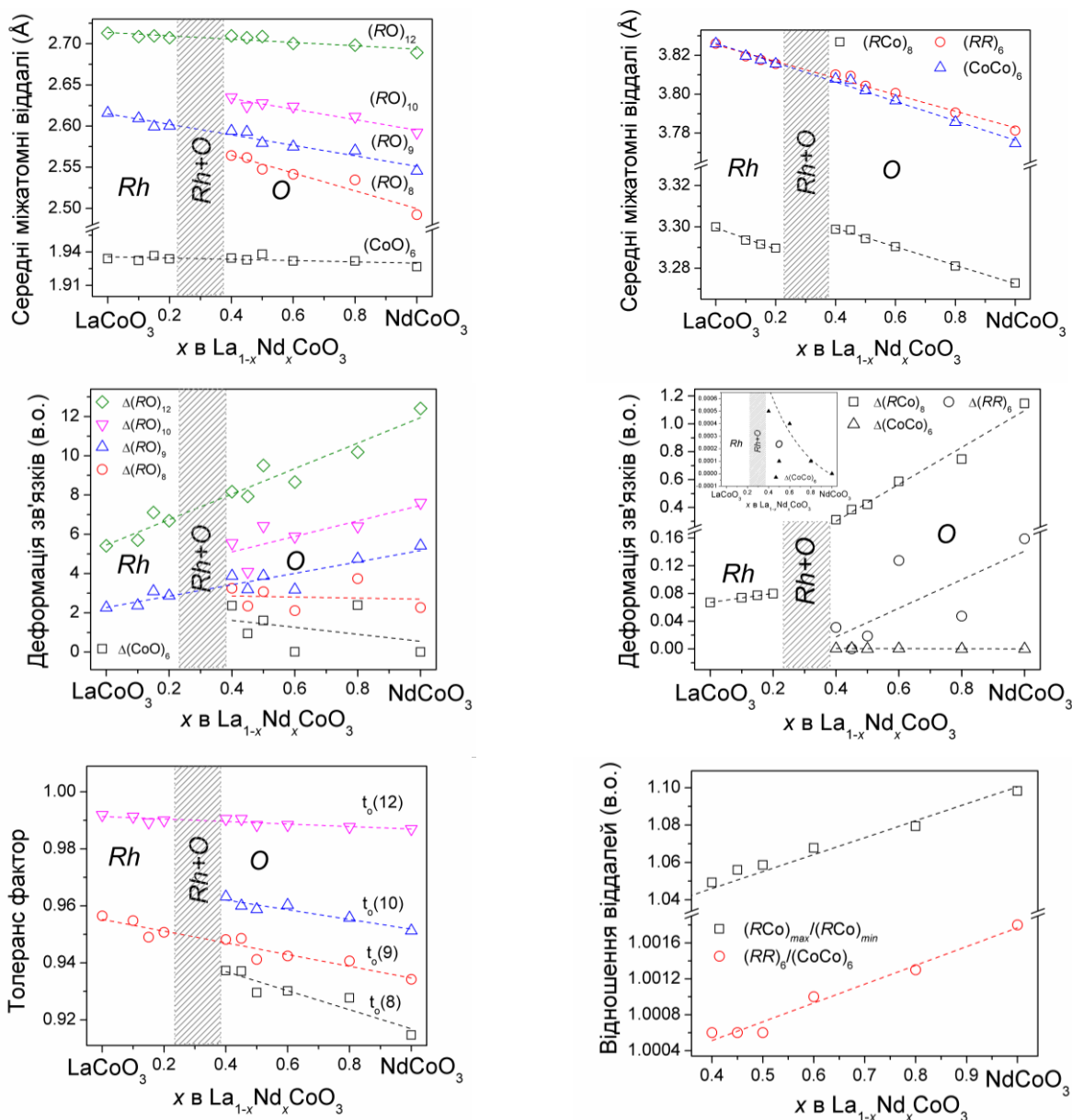


Рисунок 3.14 – Концентраційні залежності розрахованих середніх віддалей та параметрів деформації перовскитної структури TP  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ .

Як було сказано вище, на відміну від TP на основі  $\text{LaCoO}_3$ , в системі  $\text{Pr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$  утворюється неперервний TP заміщення із ромбічною структурою перовскиту. Розраховані на основі координат атомів індивідуальні катіон-катіонні, катіон-аніонні та аніон-аніонні віддалі  $R-R$ ,  $R\text{-Co}$ ,  $R\text{-O}$ ,  $\text{Co-O}$ , та  $\text{O-O}$  в структурах  $\text{Pr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$  приведені в табл. В.3. Концентраційні залежності середніх міжатомних віддалей, деформації зв'язків в полідрах та толеранс факторів в серії TP  $\text{Pr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$  (рис. 3.15) свідчать про систематичне зростання ступеня деформації перовскитної структури із збільшенням вмісту неодиму. Проте,

зростання деформація ТР  $\text{Pr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$  є менш вираженим порівняно із вищезгаданими системами  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$  ( $R = \text{Pr}, \text{Nd}$ ), у яких різниця між іонними радіусами катіонів РЗЕ ( $\text{La}$  та  $\text{Pr}/\text{Nd}$ ) є більшою.

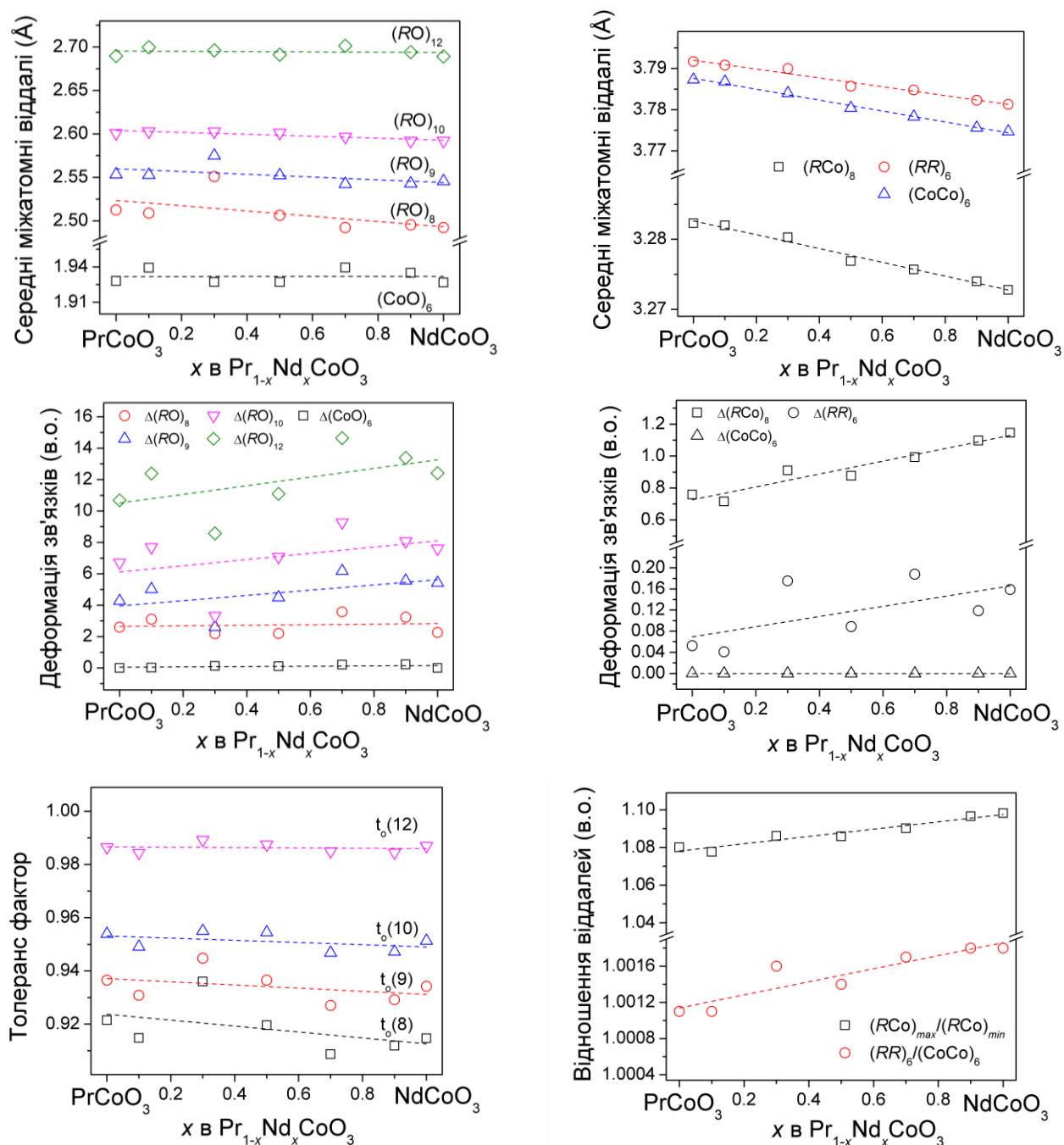


Рисунок 3.15 – Концентраційні залежності розрахованих середніх віддалей та параметрів деформації перовскитної структури у системі  $\text{PrCoO}_3$ – $\text{NdCoO}_3$ .

Подібна концентраційна поведінка структурних параметрів притаманна також твердим розчинам  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_3$  та  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_3$ . Числові значення



розрахованих міжатомних віддалей в ТР  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_3$  та  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_3$  зібрано в табл. В.4 та табл. В.5, відповідно. Не зважаючи на вищезгадане явище перетину параметрів перовскитної комірки (див. рис. 3.13), у системах  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_3$  та  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_3$  спостерігається лінійне зменшення середніх міжатомних віддалей, особливо помітне для віддалей між катіонами (рис. 3.16), а також зростання деформації зв'язків в полідрах, співвідношень катіон-катіонних віддалей  $(R\text{Co})_{max}/(R\text{Co})_{min}$  та  $(RR)_6/(CoCo)_6$  і зменшення толеранс фактору із збільшенням концентрації самарію (рис. 3.17). Такі систематичні зміни вищезгаданих параметрів підтверджують відсутність структурних фазових переходів та закономірне зростання ступеня деформації ромбічної перовскитної структури ТР  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_3$  та  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_3$  із збільшенням вмісту самарію.

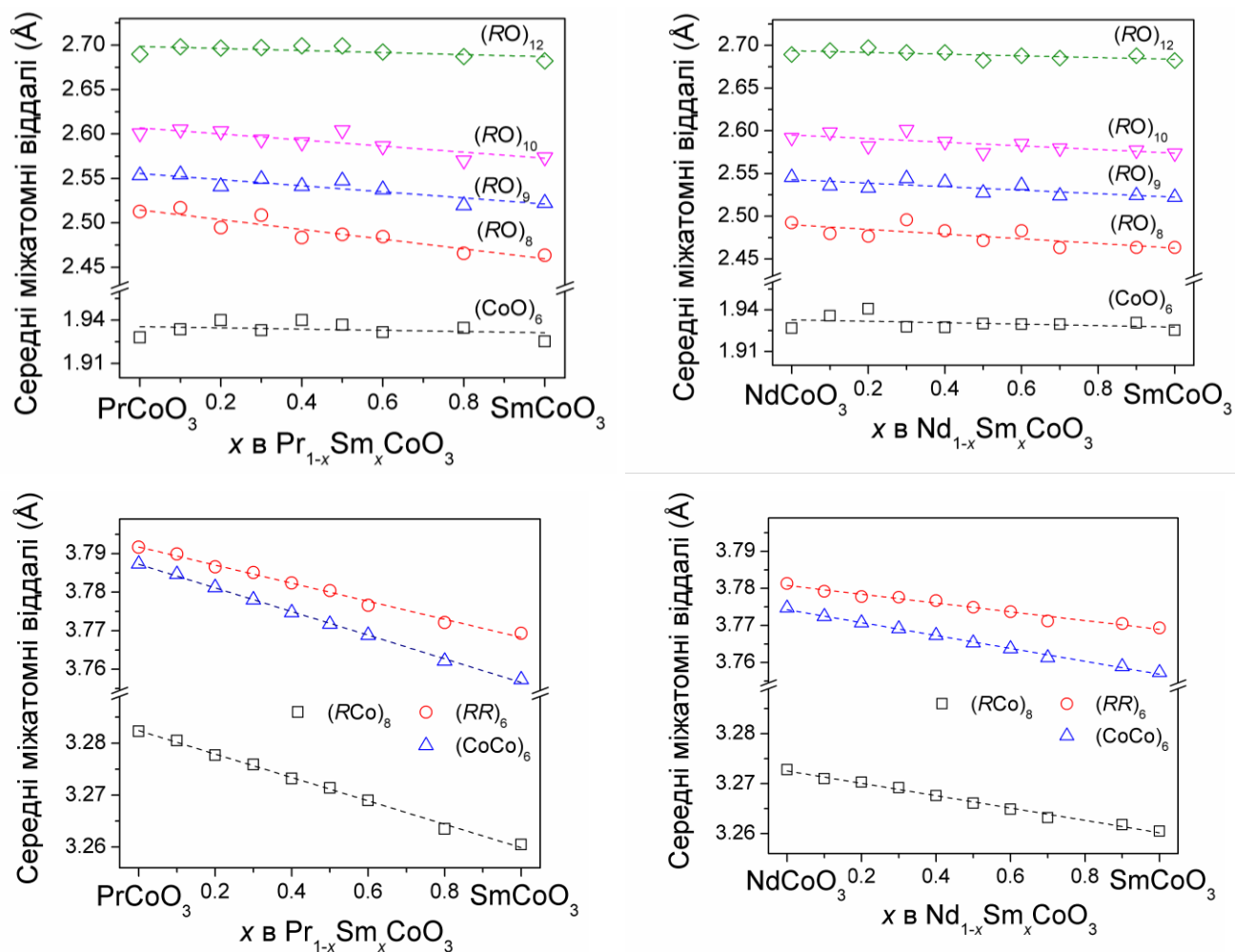


Рисунок 3.16 – Концентраційні залежності середніх міжатомних віддалей ТР  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_3$  та  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_3$ .

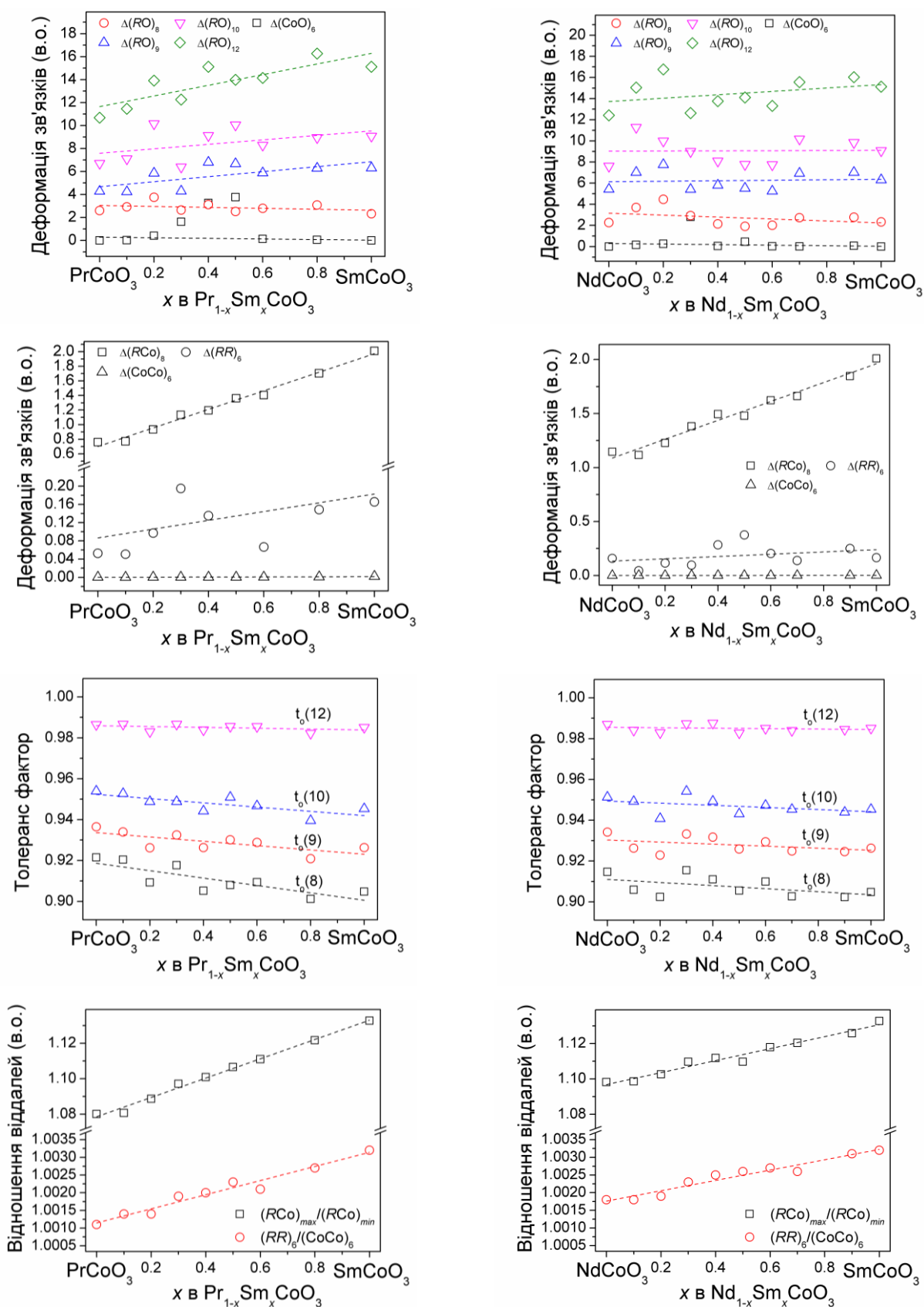


Рисунок 3.17 – Концентраційні залежності деформації середніх віддалей, спостережуваного толеранс факторів та відношення віддалей у ТР  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_3$  та  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_3$ .

### Системи $\text{LaCoO}_3\text{--RCoO}_3$ ( $R=\text{Eu, Tb, Dy}$ )

Авторами [18, 106] були досліджені спін-спінові фазові переходи в системі  $\text{LaCoO}_3\text{--EuCoO}_3$ , однак повна інформація про кристалічну структуру ТР  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$  в цих роботах відсутня, наводяться лише параметри елементарних комірок. З метою одержання детальної інформації про кристалічну структуру ромбоєдричної та ромбічної модифікацій змішаних кобальтитів лантану-європію, нами були отримані два зразки номінальних складів  $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{CoO}_3$  та  $\text{La}_{0.4}\text{Eu}_{0.6}\text{CoO}_3$ . Методом синхротронної порошкової дифракції високого розділення було показано, що  $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{CoO}_3$  кристалізується в ромбоєдричну структуру, а  $\text{La}_{0.4}\text{Eu}_{0.6}\text{CoO}_3$  має ромбічну структуру із розмірно кубічною ґраткою. В результаті розшифровки досліджуваних структур отримано повний набір структурних даних (параметри елементарної комірки, координати та параметри зміщення атомів), які приведені в табл. Б.7. Графічні результати уточнення структур  $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{CoO}_3$  та  $\text{La}_{0.4}\text{Eu}_{0.6}\text{CoO}_3$  наведено на рис. А.2. Параметри елементарних комірок синтезованих нами зразків  $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{CoO}_3$  та  $\text{La}_{0.4}\text{Eu}_{0.6}\text{CoO}_3$  (відкриті символи на рис. 3.18 та табл. 3.3) добре узгоджуються із літературними даними для полікристалічних [106] та монокристалічних [18] зразків  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$  (закреслені та заповнені символи на рис. 3.18, відповідно).

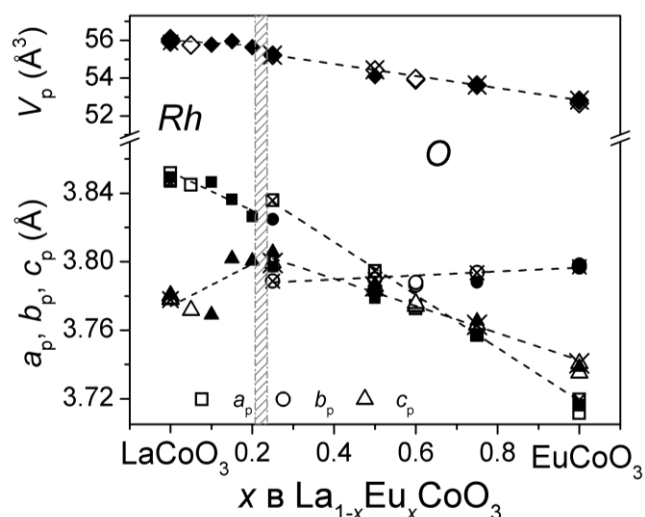


Рисунок 3.18 – Концентраційні залежності приведених параметрів та об'єму елементарної комірки твердого розчину  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$  [18, 106].

Двофазна область морфотропного фазового переходу від ромбоєдричної до ромбічної структури перовскиту в системі  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$  знаходиться в межах концентрацій  $0.2 < x < 0.25$ .

Таблиця 3.3 – Параметри елементарних комірок системи  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$  при КТ.

$x$	ПГ	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	Літ.
0.05	$R\bar{3}c$	5.43749(6)	–	13.0653(2)	власні дані
0.6	$Pbnm$	5.33738(5)	5.35693(5)	7.55154(8)	
0	$R\bar{3}c$	5.44391	–	13.0956	[18]
0.1	$R\bar{3}c$	5.43984	–	13.0563	[18]
0.15	$R\bar{3}c$	5.42557	–	13.17	[18]
0.2	$R\bar{3}c$	5.41141	–	13.1654	[18]
0.25	$Pbnm$	5.37	5.409	7.611	[18]
0.5	$Pbnm$	5.344	5.353	7.565	[18]
0.75	$Pbnm$	5.314	5.357	7.531	[18]
1	$Pbnm$	5.255	5.37	7.477	[18]
0	$R\bar{3}c$	5.4398	–	13.0871	[106]
0.25	$Pbnm$	5.4246	5.358	7.5986	[106]
0.5	$Pbnm$	5.3663	5.3596	7.5712	[106]
0.75	$Pbnm$	5.3134	5.365	7.5263	[106]
1	$Pbnm$	5.26	5.3698	7.4813	[106]

дані з літ. [18] для ромбоєдричної установки були конвертовані із гексагональної установки

Вибіркове дослідження деяких інших систем  $\text{LaCoO}_3\text{--RCoO}_3$  із  $R = \text{Tb}, \text{Dy}$  та  $\text{Y}$  виявило обмежену розчинність компонентів. Зокрема, спроба отримати матеріал номінального складу  $\text{La}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}\text{CoO}_3$  твердофазним методом виявилась безуспішною – було отримано двофазний зразок. Однофазні матеріали із ромбічною структурою перовскиту було отримано у випадку  $\text{La}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}\text{CoO}_3$  та  $\text{La}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{CoO}_3$  (рис. А.2). Отримані параметри кристалічної структури зібрані в табл. Б.7, а розраховані міжатомні віддалі та кути – в табл. В.6. У дисертаційній роботі [168] повідомляється, що тверді розчини  $\text{La}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{CoO}_3$  та  $\text{La}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{CoO}_3$ , отримані методом плазмового піролізу, мають кубічну структуру. Очевидно, таке твердження є дискусійним, оскільки крайні члени системи  $\text{LaCoO}_3$  та  $\text{TbCoO}_3$  мають ромбоєдричну та ромбічну симетрію, відповідно [12, 13].

### *Системи $\text{PrCoO}_3\text{--RCoO}_3$ ( $R=\text{Eu, Gd, Tb, Dy, Y}$ )*

У подвійних системах  $\text{PrCoO}_3\text{--RCoO}_3$  ( $R=\text{Eu, Gd, Tb, Dy, Y}$ ) методом твердофазного синтезу нами були отримані зразки номінальних складів  $\text{Pr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{CoO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0.4}\text{Eu}_{0.6}\text{CoO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{CoO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0.4}\text{Gd}_{0.6}\text{CoO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{CoO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0.4}\text{Tb}_{0.6}\text{CoO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{CoO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{CoO}_3$  та  $\text{Pr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{CoO}_3$  [161]. Усі вони виявились однофазними із ромбічною структурою перовскиту (ПГ  $Pbnm$ ), що підтверджується результатами повнопрофільного уточнення кристалічної структури методом Рітвельда (рис. А.3). Лише у зразках  $\text{Pr}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{CoO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0.5}\text{Er}_{0.5}\text{CoO}_3$  та  $\text{Pr}_{0.4}\text{Er}_{0.6}\text{CoO}_3$  були виявлені залишкові рефлекси фаз оксидів-прекурсорів, проте їх структурні параметри добре узгоджуються із іншими спорідненими матеріалами. Отримані значення розмірів елементарної комірки, координат атомів, параметрів теплових коливань, факторів розбіжності за профілем  $R_p$  та інтенсивністю  $R_I$  і розраховані міжатомні віддалі подано в табл. Б.8 та табл. В.7.

Порівняння отриманих значень параметрів та об'єму елементарної комірки  $a_p$ ,  $b_p$ ,  $c_p$  та  $V_p$  досліджуваних зразків ТР (рис. 3.19) із власними та літературними даними [110-112] для крайніх членів систем  $\text{PrCoO}_3\text{--RCoO}_3$  ( $R = \text{Eu, Gd, Tb, Dy, Y}$ ) свідчить про утворення неперервних твердих розчинів заміщення  $\text{Pr}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$  ( $R = \text{Eu, Gd, Tb, Dy, Y}$ ) із структурою ромбічного перовскиту.

В наукових працях [110-112] автори повідомляють про перехід від кубічної до ромбічної кристалічної структури в зразках  $\text{Pr}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CoO}_3$  та  $\text{Pr}_{1-x}\text{Tb}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ), отриманих твердофазним методом під високими тисками. Очевидно, таке твердження є дискусійним, оскільки крайні члени цих систем –  $\text{PrCoO}_3$ ,  $\text{TbCoO}_3$  та  $\text{DyCoO}_3$  – мають однакову ромбічну структуру перовскиту типу  $\text{GdFeO}_3$ , але різне співвідношення параметрів елементарної комірки:  $a_p > c_p > b_p$  ( $\text{PrCoO}_3$ ) та  $b_p > c_p > a_p$  ( $\text{TbCoO}_3$ ,  $\text{DyCoO}_3$ ) [12, 13]. Очевидно, що тверді розчини  $\text{Pr}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$  ( $R = \text{Tb, Dy}$ ) при  $x \leq 0.25$  не є кубічними, як повідомлялося в [110, 111], а мають псевдокубічну перовскитну структуру, внаслідок явища перетину параметрів елементарної комірки, що наочно ілюструє рис. 3.19.

Відносно малі значення факторів збіжності за інтенсивністю  $R_I$  та профілем  $R_p$  (рис. А.3, табл. Б.8) між експериментальними дифрактограмами, отриманими з використанням високороздільного рентгенівського синхротронного випромінювання, та розрахованими дифрактограмами підтверджують утворення таких псевдокубічних структур з близькими за значеннями параметрами  $a_p$ ,  $b_p$  та  $c_p$  в системах на основі  $\text{PrCoO}_3$ .

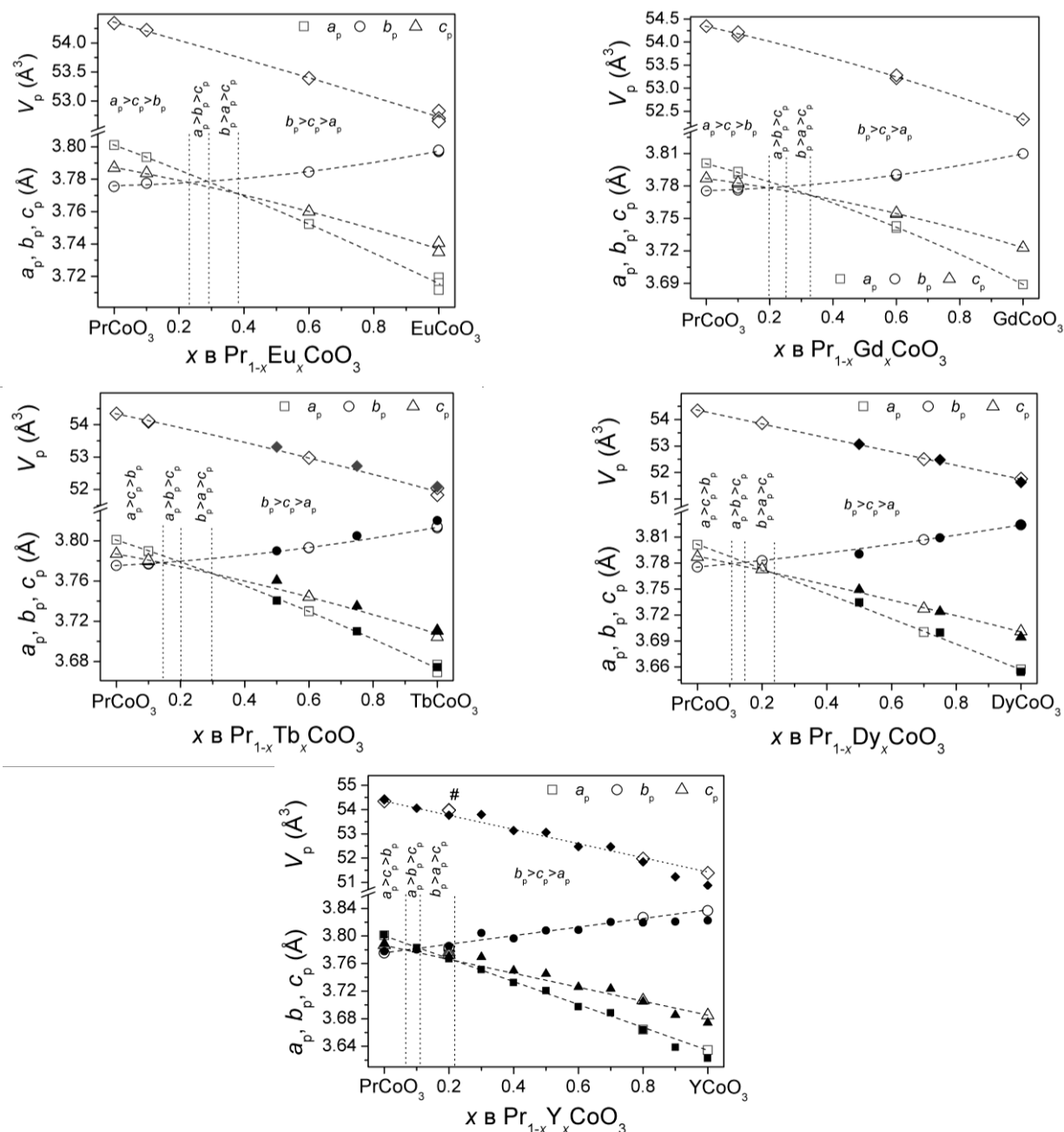


Рисунок 3.19 – Концентраційні залежності нормалізованих параметрів елементарної комірки ТР  $\text{Pr}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$  ( $R = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}$ ). Заповненими символами подано дані, взяті із [110-112], а # позначено багатозфазний зразок.

Концентраційні межі, в яких можливо очікувати утворення псевдокубичних та псевдотетрагональних структур, залежить також від природи РЗЕ. Чим меншим є РЗЕ, який заміщує празеодим у системах  $\text{Pr}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$ , тим вужчою стає концентраційна область, де відбувається зміна співвідношення параметрів елементарної комірки (рис. 3.19). Можна виділити чотири концентраційні області із співвідношеннями (1)  $a_p > c_p > b_p$ , (2)  $a_p > b_p > c_p$ , (3)  $b_p > a_p > c_p$  та (4)  $b_p > c_p > a_p$ . Однак, не зважаючи на анізотропний характер зміни параметрів комірки ( $a_p$  та  $c_p$  зменшуються, а  $b_p$  зростає із збільшенням  $x$ ) у твердих розчинах заміщення  $\text{Pr}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$ , об'єм елементарної комірки зменшується лінійно відповідно до правила Вегарда. Беручи до уваги графічні результати уточнення кристалічної структури, лінійну поведінку параметрів комірки, а також концентраційні залежності розрахованих міжатомних віддалей та їх ступеня деформації  $\text{Pr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$  та  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_3$ , можна впевнено зробити висновки, що ніяких структурних фазових переходів у цих системах не відбувається і кристалічна структура ТР  $\text{Pr}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$  залишається ромбічною протягом всього концентраційного інтервалу, а спостережувані розмірно кубічні та тетрагональні структури є результатом анізотропної зміни геометрії елементарної комірки.

#### ***Систему $\text{NdCoO}_3\text{--RCoO}_3$ ( $R=\text{Eu, Gd, Tb, Dy, Y}$ )***

Нові зразки твердих розчинів заміщення номінальних складів  $\text{Nd}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{CoO}_3$ ,  $\text{Nd}_{0.4}\text{Eu}_{0.6}\text{CoO}_3$ ,  $\text{Nd}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{CoO}_3$ ,  $\text{Nd}_{0.3}\text{Gd}_{0.7}\text{CoO}_3$ ,  $\text{Nd}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{CoO}_3$ ,  $\text{Nd}_{0.3}\text{Tb}_{0.7}\text{CoO}_3$ ,  $\text{Nd}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{CoO}_3$ ,  $\text{Nd}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{CoO}_3$  та  $\text{Nd}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{CoO}_3$ , одержані твердофазним синтезом [161], виявилися однофазними із ромбічною структурою перовскиту (ПГ  $Pbnm$ ). Лише у двох порошках  $\text{Nd}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{CoO}_3$  та  $\text{Nd}_{0.5}\text{Er}_{0.5}\text{CoO}_3$  були виявлені залишкові рефлекси оксидів ітрію та ербію малої інтенсивності (рис. А.4). Добре узгодження між отриманими значеннями параметрів елементарної комірки цих зразків (табл. Б.9) та літературними даними для крайніх членів систем  $\text{NdCoO}_3\text{--RCoO}_3$  ( $R = \text{Eu, Gd, Tb, Dy, Y, Er}$ ) дозволило зробити висновок про можливість утворення неперервних твердих розчинів із ромбічною структурою перовскиту (рис. 3.20). Розраховані із координат атомів міжатомні

віддалі в структурах ТР  $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$  ( $R = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Y}$ ) зібрано в табл. В.8.

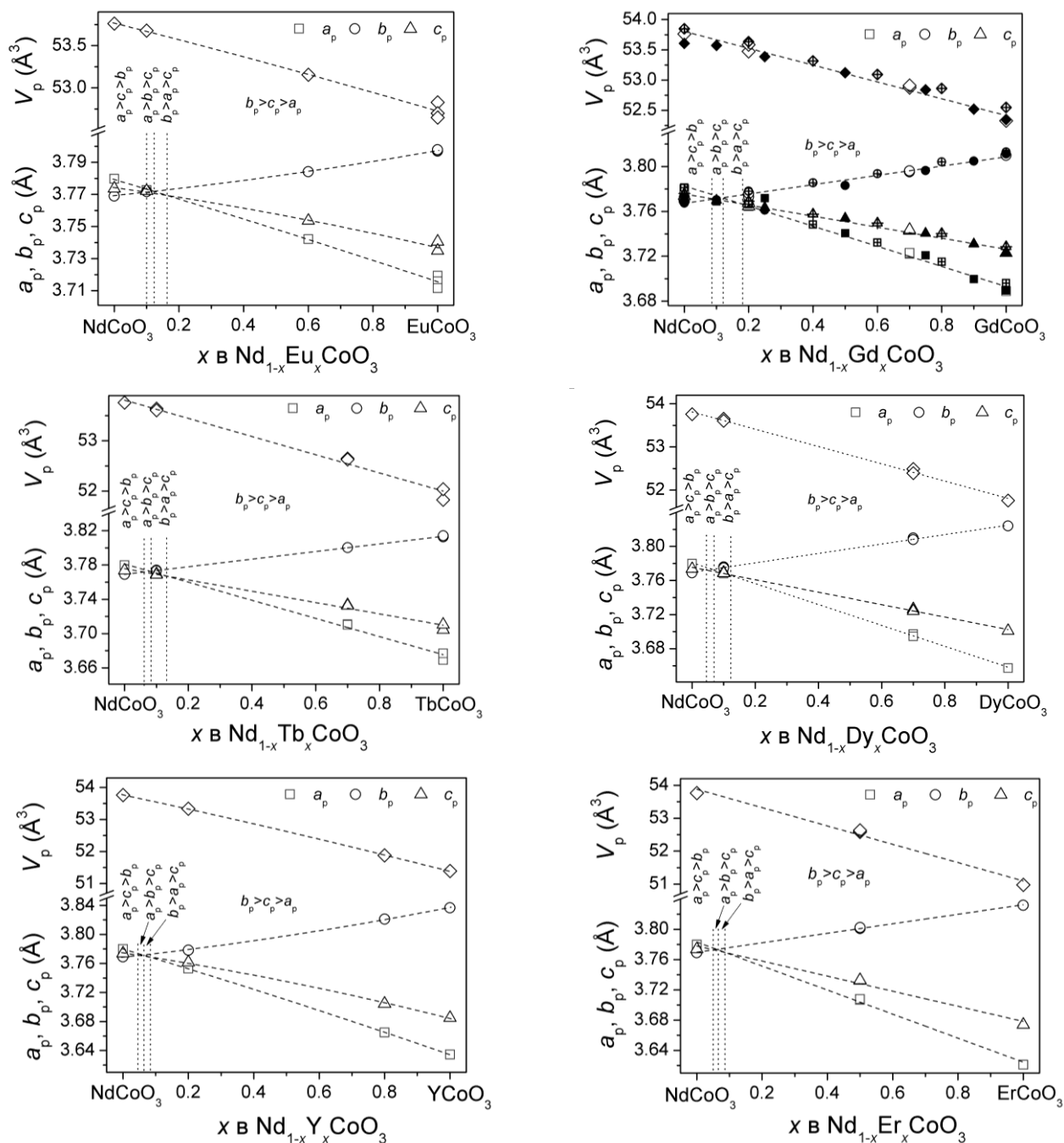


Рисунок 3.20 – Концентраційні залежності нормованих параметрів елементарної комірки  $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$  ( $R = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}, \text{Er}$ ). Заповнені та закреслені символи для  $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$  відповідають параметрам комірки із [42, 57], відповідно.

У літературі повідомляється [42, 60] про структурні дослідження твердих розчинів  $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ , отриманих методом твердофазної реакції. Параметри та об'єм елементарної комірки ТР, які були відпалені на повітрі 1470 К (рис. 3.20,



заповнені символи) [42], є помітно меншими та краще лягають на лінійні залежності, ніж параметри інших твердих розчинів, додатково відпалених в атмосфері кисню (рис. 3.20, закреслені символи) [57]. Параметри елементарних комірок твердих розчинів в системі  $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$  при КТ зібрано в табл. 3.4.

Таблиця 3.4 – Розміри елементарної комірки у ТР  $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$

$x$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	Літ.	$x$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	Літ.
0.2	5.3245(3)	5.3381(2)	7.5318(4)	власні дані					[60]
0.7	5.2630(2)	5.3662(2)	7.4842(2)						
0	5.336	5.328	7.542	[42]	0	5.3475(2)	5.3337(2)	7.5519(4)	
0.1	5.33	5.332	7.54		0.2	5.3266(2)	5.3430(1)	7.5382(2)	
0.25	5.334	5.319	7.527		0.4	5.301(3)	5.3535(3)	7.5151(5)	
0.5	5.29	5.35	7.508		0.6	5.2782(2)	5.3651(2)	7.4993(2)	
0.75	5.262	5.369	7.481		0.8	5.2541(2)	5.3798(2)	7.4807(2)	
0.9	5.232	5.381	7.462		1	5.2271(1)	5.3924(1)	7.4572(2)	
1	5.218	5.39	7.445						

Подібно до систем на основі кобальтиту празеодиму, особливістю систем твердих розчинів  $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$  ( $R = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Y}$ ) є явище перетину параметрів елементарної комірки із утворенням псевдотетрагональних та псевдокубічних структур в межах  $0 \leq x \leq 0.2$  (рис. 3.20). Концентраційний інтервал існування вищезгаданих псевдо розмірних структур у системі  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_3$  помітно ширший та становить  $0.1 \leq x \leq 0.4$  (рис. 3.13). Очевидно, що причиною виникнення цього явища є різне співвідношення параметрів  $a_p, b_p, c_p$  крайніх членів системи  $\text{NdCoO}_3\text{--RCoO}_3$  ( $R = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Y}$ ). Відомо, що співвідношення перовскитних параметрів для  $\text{PrCoO}_3$  та  $\text{NdCoO}_3$  становить  $a_p > b_p > c_p$ , а для кобальтитів РЗЕ від самарію до лютецію параметри елементарної комірки співвідносяться як  $b_p > c_p > a_p$ .

#### ***Інші системи $\text{RCoO}_3\text{--R}'\text{CoO}_3$ ( $R, R' = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}$ )***

Дрібнодисперсні порошки змішаних кобальтитів в системах  $\text{SmCoO}_3\text{--RCoO}_3$  ( $R = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ ),  $\text{EuCoO}_3\text{--RCoO}_3$  ( $R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ ),  $\text{GdCoO}_3\text{--RCoO}_3$  ( $R = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}$ ) та  $\text{TbCoO}_3\text{--DyCoO}_3$  були отримані методом твердофазної реакції. Відпал зразків проводився на повітрі при температурах 1273 К–1473 К із часом

витримки 24-96 год [161, 168, 169]. Згідно із результатами рентгенофазового аналізу, усі отримані зразки виявились однофазними та мали ромбічну структуру перовскиту. Ніяких додаткових рефлексів, які б належали іншим стороннім фазам, не виявлено на дифракційних картинах, отриманих на мідному та синхротронному випромінюванні за кімнатної температури. Результати уточнення параметрів кристалічної структури, проведене повнопрофільним методом Рітвельда, показали, що всі дифракційні рефлекси добре описуються в моделі просторової групи  $Pbnm$  (рис. А.5-А.7). Отримані значення параметрів елементарної комірки, координати та параметри зміщення атомів і фактори розбіжності ( $R_1$  та  $R_p$ ) досліджених ТР  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$  ( $R, R' = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}$ ) приведені в табл. Б.10 та табл. Б.11. Отримані координати атомів вищезгаданих ТР (табл. Б.10 та табл. Б.11) були використані для обчислення міжатомних віддалей у відповідних структурах, числові значення яких подано в табл. В.9 та табл.В.10.

Отримані параметри елементарної комірки ТР  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$  ( $R, R' = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}$ ) добре узгоджуються із крайніми членами систем  $R\text{CoO}_3-R'\text{CoO}_3$  (рис. 3.21). Параметри елементарної комірки  $a_p, b_p$  та  $c_p$  змінюються анізотропно. Параметри  $a_p$  та  $c_p$  і об'єм елементарної комірки монотонно зменшуються, тоді як параметр  $b_p$  зростає із збільшенням  $x$ , а співвідношення між параметрами  $a_p < c_p < b_p$  зберігається у всьому концентраційному інтервалі. Дещо менші параметри комірки  $a_p, c_p, V_p$  та помітне відхилення від правила Вегарда спостерігається для матеріалу  $\text{Eu}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{CoO}_3$  (рис. 3.21), очевидно, через наявність у зразку домішкової фази оксиду диспрозію.

Якісний та кількісний вміст твердих розчинів  $\text{Gd}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$  ( $R = \text{Tb}, \text{Dy}$ ) та  $\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{CoO}_3$  було підтверджено рентгенофлуоресцентним аналізом (РФА), при цьому вміст кисню не вимірювався. Результати цього експерименту подано в табл. 3.5.

Таблиця 3.5 – Відсотковий вміст компонентів твердих розчинів  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$  ( $R, R' = \text{Gd, Tb, Dy}$ ) із структурою перовскиту.

$R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$	$R$	$R'$	Co	$R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$	$R$	$R'$	Co
$\text{Gd}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{CoO}_3$	0.799	0.201	1.000	$\text{Gd}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_3$	0.801	0.196	1.000
$\text{Gd}_{0.3}\text{Tb}_{0.7}\text{CoO}_3$	0.303	0.698	1.000	$\text{Gd}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{CoO}_3$	0.298	0.702	1.000
$\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{CoO}_3$	0.501	0.498	1.000				

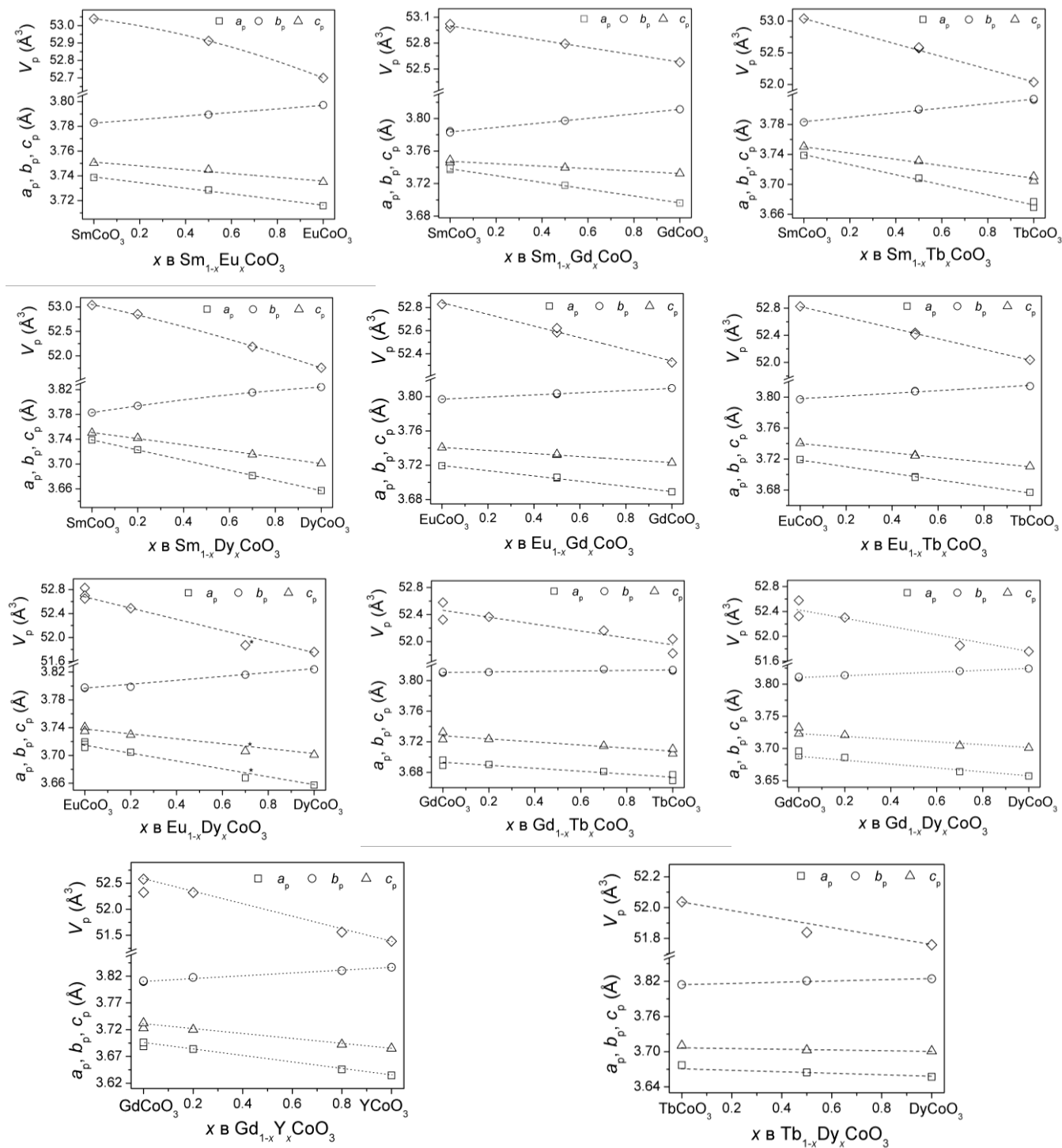


Рисунок 3.21 – Концентраційні залежності параметрів елементарної комірки TP  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$  ( $R, R' = \text{Sm, Eu, Gd, Tb, Dy}$ ).

### 3.3 Кристалохімічний аналіз ТР $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$

З метою дослідження впливу ізовалентного заміщення позицій катіонів РЗЕ в твердих розчинах  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$  із структурою ромбоєдричного (ПГ  $R\bar{3}c$ ) та ромбічного (ПГ  $Pbnm$ ) перовскиту на структурні властивості, було проведено аналіз кристалографічних параметрів як функції від іонного радіусу РЗЕ із координаційним числом 9.

Залежності параметрів та об'єму елементарної комірки кобальтитів РЗЕ та їх твердих розчинів із структурою перовскиту як функції середнього іонного радіусу представлені на рис. 3.22. Отримані параметри твердих розчинів  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$  ( $R, R' = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er}$  та  $\text{Y}$ ) добре узгоджуються із параметрами “чистих” кобальтитів РЗЕ (рис. 3.22, заповнені символи). Істотне анізотропне зростання параметрів елементарної комірки та практично лінійне зменшення її об'єму із зменшенням середнього іонного радіусу РЗЕ спостерігається нижче  $r_{\text{ave}} < 1.14 \text{ \AA}$  (рис. 3.22).

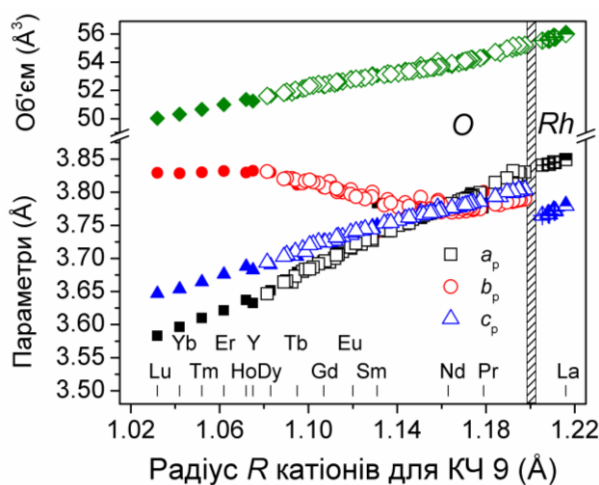


Рисунок 3.22 – Параметри та об'єм елементарної комірки кобальтитів РЗЕ як функція іонного радіусу РЗЕ. Параметри приведені до перовскитної комірки за співвідношенням:  $a_p = a_o / \sqrt{2}$ ,  $b_p = b_o / \sqrt{2}$ ,  $c_p = c_o / 2$ ,  $V_p = V_o / 4$ ;  $a_p = a_r / \sqrt{2}$ ,  $c_p = c_r / \sqrt{12}$ ,  $V_p = V_r / 6$ .

Особливістю твердих розчинів  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$  із ромбічною структурою перовскиту є різне співвідношення між параметрами структури  $a_p$ ,  $b_p$  та  $c_p$  в межах їх структурного типу. У сполуках  $\text{PrCoO}_3$  та  $\text{NdCoO}_3$  параметри елементарної комірки співвідносяться як  $a_p > c_p > b_p$ , а у решти  $R\text{CoO}_3$  ( $R = \text{Sm} - \text{Lu}, \text{Y}$ ) –  $b_p > c_p > a_p$ . На основі кобальтитів празеодиму та неодиму можуть бути отримані тверді

розчини  $\text{Pr}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$  та  $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$  із розмірно псевдокубічними та псевдотетрагональними структурами в межах середніх радіусів 1.145–1.165 Å, хоча ніяких структурних фазових переходів не виявлено (рис. 3.22 та 3.23). Аналітичні вирази для розрахунку параметрів та об'єму ромбічної елементарної комірки ТР  $\text{R}_{1-x}\text{R}'_x\text{CoO}_3$ , які отримані в результаті фітування відповідних залежностей на Рис. 3.22 поліномом третього порядку, подано в табл. Г.1.

Двофазна область фазового структурного переходу із ромбоедричної ( $Rh$ ) до ромбічної ( $O$ ) структури перовскиту локалізована у вузькому діапазоні значень іонних радіусів катіонів РЗЕ  $1.197 < r_{\text{ave}} < 1.205$  Å (рис. 3.22, 3.23, заштрихована область).

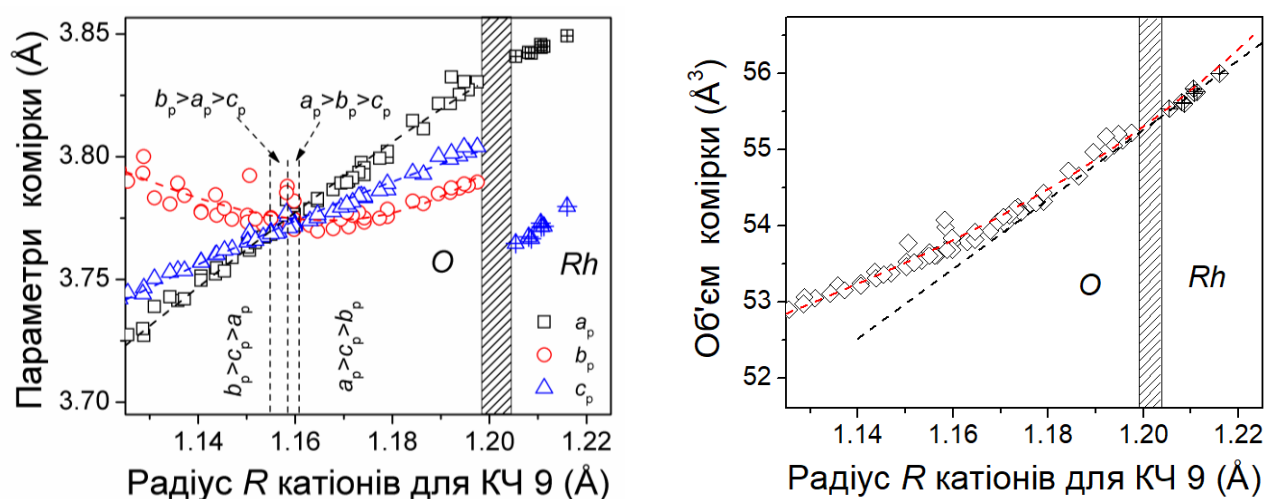


Рисунок 3.23 – Нормалізовані параметри та об'єм комірки як функція іонного радіусу РЗЕ катіонів.

Систематичне зміщення катіона РЗЕ з “ідеальної” позицій в структурі ромбічного перовскиту є помітно більшим вздовж напрямку  $[010]$ , ніж в  $[100]$  (рис. 3.24), що добре корелює із ростом спотворень елементарної комірки перовскиту із зменшенням середнього іонного радіусу РЗЕ в ряду сполук  $\text{RCoO}_3$  та їх твердих розчинів. Фітуванням відповідних залежностей, приведених на рис. 3.24, були отримані емпіричні вирази (табл. Г.2), які дозволяють розрахувати координати атомів РЗЕ  $x/a$  та  $y/b$  у структурах ТР  $\text{R}_{1-x}\text{R}'_x\text{CoO}_3$  будь-яких номінальних складів лише на табульованих значень іонних радіусів відповідних катіонів.

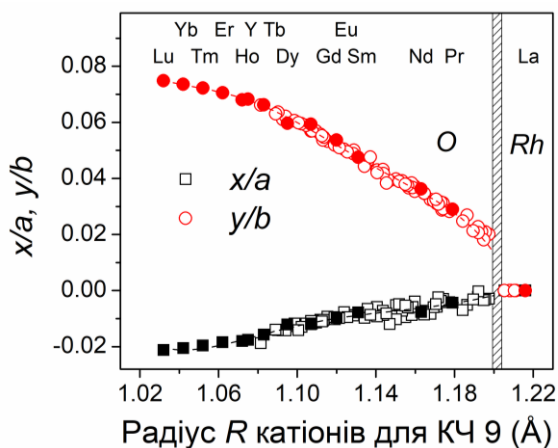


Рисунок 3.24 – Зміщення позицій катіонів РЗЕ з їх “ідеальних” позицій в перовскитній комірни TP  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$ .

Заміщення РЗЕ в сполуках  $R\text{CoO}_3$  та їх твердих розчинах  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$  веде до зміни міжатомних віддалей  $R\text{-O}$  та  $\text{Co-O}$  та значного відхилення кутів  $\text{Co-O-Co}$  від  $180^\circ$ , які характеризують повороти октаедрів  $\text{CoO}_6$  у перовскитній комірни. Залежності вибраних середніх міжатомних віддалей у структурах TP  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$  як функцію середнього іонного радіусу РЗЕ представлені на рис. 3.25. Всі середні міжатомні віддалі  $(RO)_{8-12}$ ,  $(RR)_6$ ,  $(R\text{Co})_8$  та  $(\text{CoCo})_6$  демонструють тенденцію до зростання із збільшенням  $r_{\text{ave}}$ , що свідчить про збільшення компактності структури та зменшення октаедричних пустот, а, отже, зменшення деформації перовскитної структури.

Спостережувана поведінка розрахованої деформації зв'язків в поліедрах  $(RO)_{8-12}$ ,  $(\text{CoO})_6$ ,  $(R\text{Co})_8$ ,  $(RR)_6$  та  $(\text{CoCo})_6$  (рис. 3.25), толеранс фактору  $t_0$  та фактору деформації перовскитної комірни (рис. 3.26) твердих розчинів  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$  є ще одним підтвердженням того, що деформація структури перовскиту зростає із збільшенням  $r_{\text{ave}}$ . У порівнянні із деформацією поліедрів  $(R\text{Co})_8$  та  $(RR)_6$ , деформація октаедрів  $(\text{CoCo})_6$  є істотно меншою. Деформації  $\Delta(\text{CoCo})_6$  та фактор деформації комірни, розрахованого із значень параметрів комірни, демонструють подібну поведінку та, починаючи з  $\sim 1.14 \text{ \AA}$ , швидко зростають із зменшенням  $r_{\text{ave}}$  (рис. 3.25 та рис. 3.26). Відношення катіон-катіонних віддалей  $(RR)_6/(\text{CoCo})_6$  та  $(R\text{Co})_{\text{max}}/(R\text{Co})_{\text{min}}$  зростають монотонно із зменшенням середнього іонного радіусу РЗЕ (рис. 3.26).

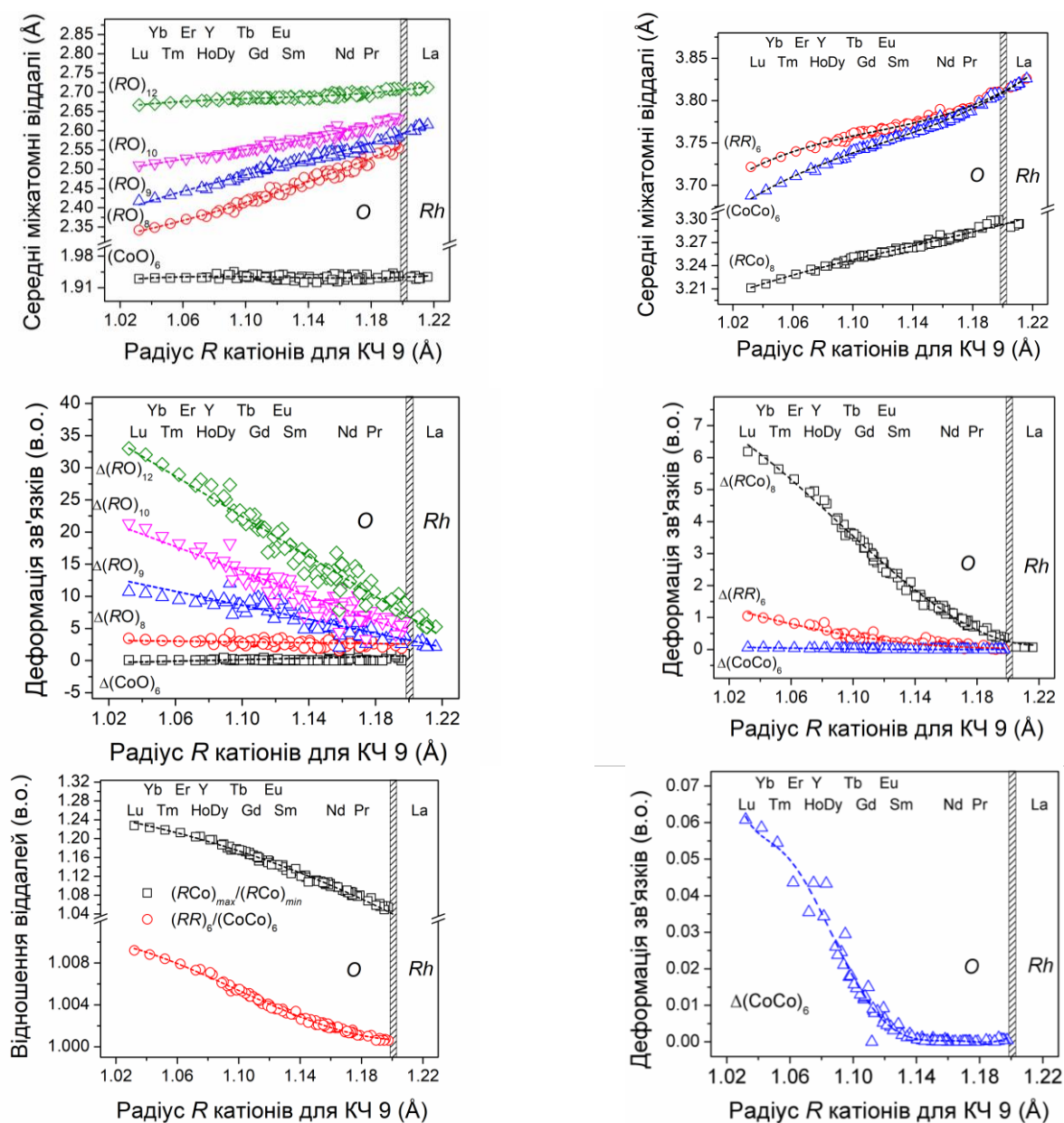


Рисунок 3.25 – Залежності середніх міжатомних віддалей та їх деформації як функція середнього іонного радіусу РЗЕ твердих розчинів  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$ .

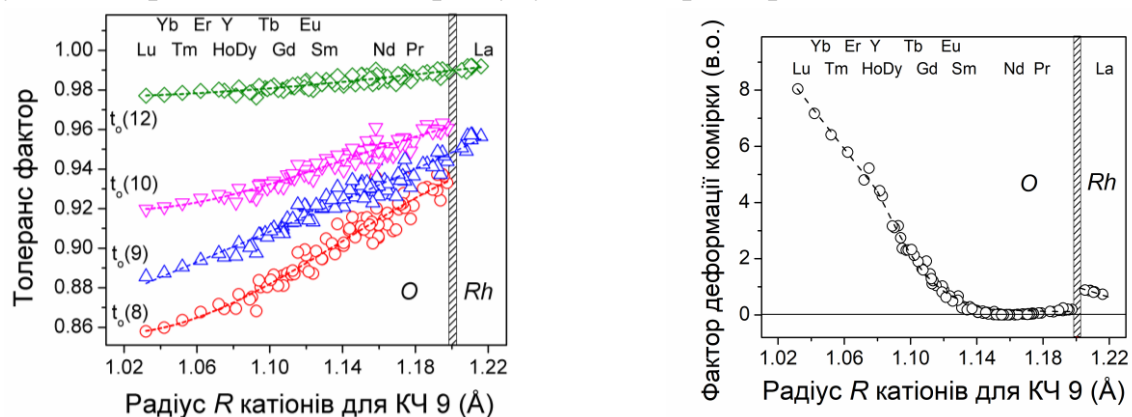


Рисунок 3.26 – Залежності фактору толерантності та фактору деформації елементарної комірки як функція середнього іонного радіусу катіонів РЗЕ у структурах  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$ .



Систематичне зростання кутів повороту октаедрів  $\text{CoO}_6$  у площині  $y$  та  $z$  в ТР  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$  (рис. 3.27) із зменшенням  $r_{\text{ave}}$  також підтверджує зростання структурної деформації перовскитної комірки.

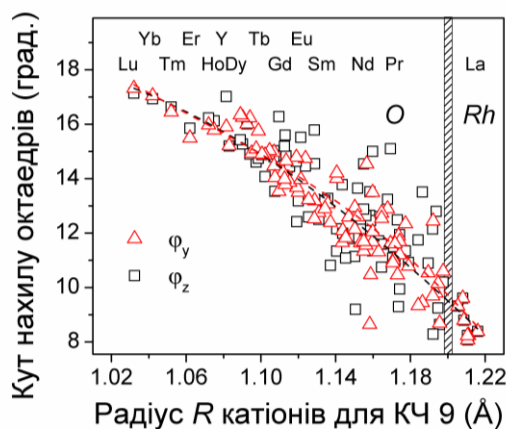


Рисунок 3.27 – Кути нахилу октаедрів  $\text{CoO}_6$  в апікальних та екваторіальних площинах як функція від середнього іонного радіусу  $R$  катіонів в ТР  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$ .

Такі структурні параметри, як кути нахилу октаедрів  $\text{Co-O-Co}$  та середні міжатомні віддалі  $\text{Co-O}$  залежать від величини перекриття орбіталей  $t_{2g}$  катіонів  $\text{Co}^{3+}$  та  $p_\pi$  аніонів  $\text{O}^{2-}$  в структурах кобальтитів РЗЕ, яка визначає функціональні властивості матеріалів зі структурою перовскиту  $\text{ABO}_3$ . Відповідно, величина такого перекриття може бути розрахована із експериментальних значень середніх міжатомних віддалей  $\text{Co-O}$  та кутів нахилу октаедрів  $\text{Co-O-Co}$  за формулою 2.5. Подібно до “чистих” сполук  $R\text{CoO}_3$ , в твердих розчинах  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$  спостерігається зменшення перекриття орбіталей із зменшенням середнього радіусу катіонів РЗЕ (рис. 3.28), що безпосередньо пов’язане із збільшенням деформації ромбоедричної та ромбічної структури перовскиту.

Автори роботи [16] показали, що існує добра кореляція між оберненою шириною зони, що характеризує перекриття орбіталей  $\text{Co-O-Co}$ ,  $W^1$ , та температурами початку спінових переходів LS-IS  $T^{\text{onset}}_{\text{LS-IS}}$ , значення яких отримані із даних вимірювання магнітної сприйнятливості  $\chi$  перовскитів  $R\text{CoO}_3$  (рис. 3.28, права панель). Розрахована величина  $W^1$  за структурними даними змішаних кобальтитів РЗЕ зростає майже лінійно із зменшенням середнього іонного радіусу  $R^{3+}$  та добре узгоджується із даними для “чистих” сполук  $R\text{CoO}_3$  в



межах 1.12–1.216 Å. Починаючи з  $r_{\text{ave}} = 1.12$  Å, спостерігаємо все більше розходження між значеннями  $W^{-1}$  “чистих” кобальтитів РЗЕ та їх твердих розчинів із подальшим зменшенням іонного радіусу  $R^{3+}$  (рис. 3.28, права панель).

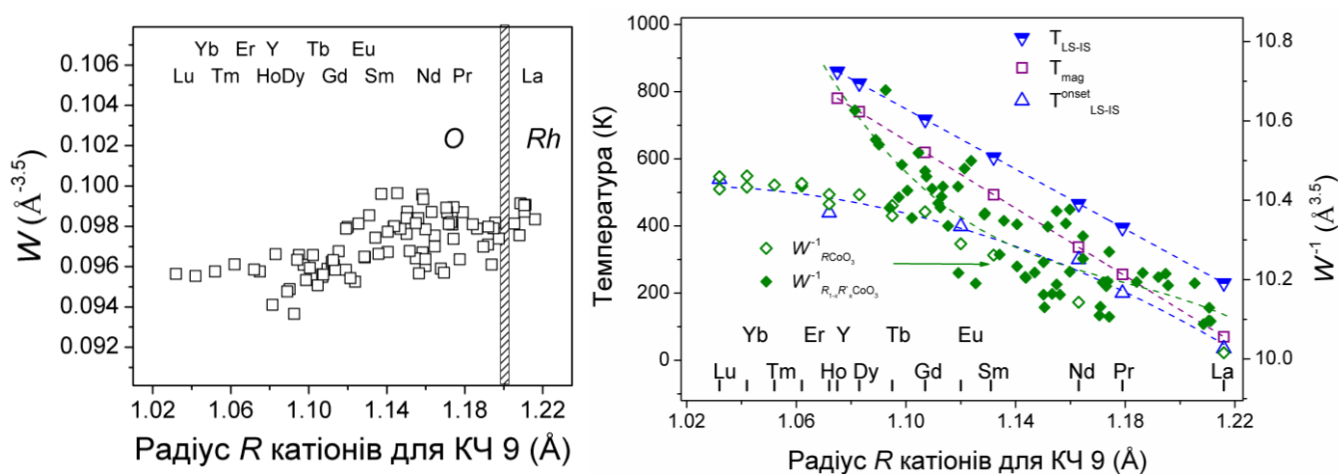


Рисунок 3.28 – Залежність величини перекриття орбіталей катіонів  $\text{Co}^{3+}$  та аніонів кисню  $\text{O}^{2-}$  в ТР  $R_{1-x}R_x\text{CoO}_3$  з деформованою структурою перовскиту [8, 16].

### 3.4 Кристалічна структура та ступінь деформації твердих розчинів $R\text{Co}_{1-x}M_x\text{O}_3$ ( $M=\text{Cr}, \text{Ga}$ )

#### 3.4.1 Змішані кобальтити-хроміти РЗЕ

Найбільш дослідженою серед змішаних кобальтитів-хромітів РЗЕ є система  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  [7, 143-145], а також деякі ТР  $\text{PrCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  [146],  $\text{NdCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  [147] та  $\text{GdCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  [148, 149]. Інформація про дослідження кристалічної структури та властивостей змішаних кобальтитів-хромітів із “важкими” РЗЕ у доступній науковій літературі практично відсутня.

Синтез змішаних кобальтитів-хромітів РЗЕ номінальних складів  $R\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  ( $R = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ) нами був проведений методом твердофазної реакції. Аналіз дифрактограм показав, що отримані порошки  $R\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  ( $R = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ ) є однофазними та мають ромбічну структуру перовскиту (ПГ  $Pbnm$ ) [161, 171-186]. На дифрактограмах змішаних кобальтитів-хромітів тулію, ітербію та лютецію, крім основної фази, були виявлені додаткові рефлекси, які належать фазам непрореагованих прекурсорів –  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  та  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Використання золь-гель методу для синтезу ТР  $R\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  ( $R = \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ) [161] дозволило отримати однофазний

продукт для номінального складу  $\text{TmCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  після послідовного відпалу на повітрі при  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $900\text{ }^\circ\text{C}$  та  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Розраховані із аналізу ширини Брегівських максимумів середні розміри кристалітів в порошках  $\text{TmCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  зростають із збільшенням температури відпалу від 113 до 160 нм, а відповідні значення мікронапружень зменшуються в межах 0.194–0.064 %.

Уточнення параметрів кристалічної структури змішаних кобальтитів-хромітів  $\text{RCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  ( $R = \text{Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb}$ ) у просторовій групі  $Rb\bar{3}m$  повнопрофільним методом Рітвельда привело до відмінного узгодження між спостережуваними (експериментальними) та розрахованими профілями дифрактограм (рис. А.8). Отримані параметри елементарної комірки твердих розчинів  $\text{RCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  як функція іонного радіусу РЗЕ представлені на рис. 3.29, а їх числові значення разом із координатами та параметрами зміщення атомів, факторами розбіжності ( $R_1$  та  $R_p$ ) зібрані в табл. Б.12.

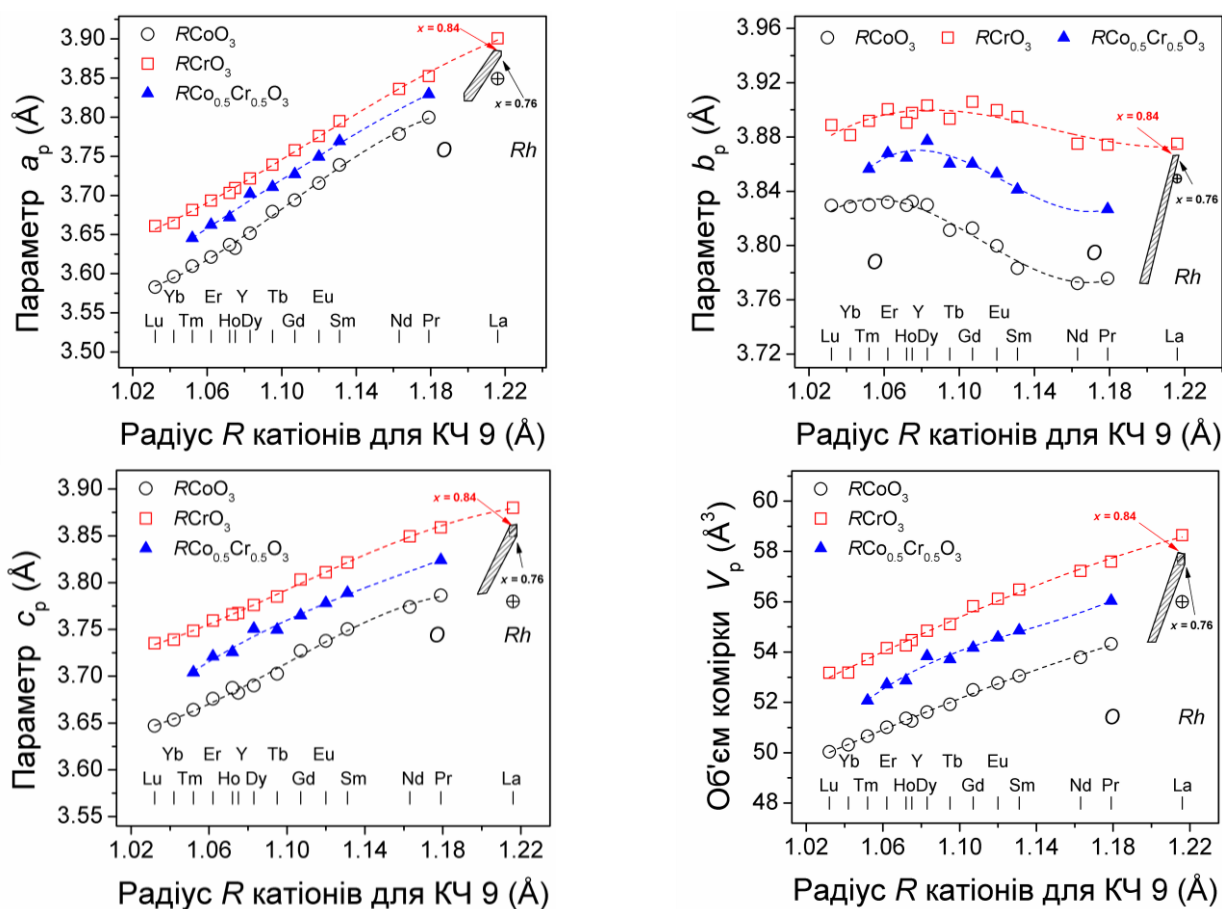


Рисунок 3.29 – Нормалізовані параметри та об'єм елементарної комірки як функція іонного радіусу  $R$  катіонів в ТР  $\text{RCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  у порівнянні із номінально чистими сполуками  $\text{RCO}_3$  та  $\text{RCrO}_3$  [161, 171-186].

Параметри та об'єм елементарної комірки досліджених ТР змішаних кобальтитів-хромітів  $R\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  знаходяться між відповідними значеннями для сполук  $R\text{CoO}_3$  та  $R\text{CrO}_3$  (рис. 3.29). Із зростанням середнього радіусу катіонів РЗЕ (від Тм до Пр) спостерігається систематичне збільшення параметрів  $a_p$  та  $c_p$  і об'єму елементарної комірки ТР  $R\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ , водночас параметр  $b_p$  змінюється сигмоподібно, подібно до сполук  $R\text{CoO}_3$  (рис. 3.29). Попередні структурні дослідження системи  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ , проведене в роботі [7], показали, що двофазна область структурного фазового переходу  $R\bar{3}c \rightarrow Pbnm$  знаходиться в межах  $0.76 \leq x \leq 0.84$ , а у змішаних кобальтитах РЗЕ – в межах 1.197–1.205 Å, як було показано вище на рис. 3.22. Виходячи із аналізу отриманих результатів, в твердих розчинах заміщення в системах  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{Co}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$  передбачається існування вузької області структурного фазового переходу від ромбоедричної до ромбічної структури перовскиту (рис. 3.29, заштрихована область).

Подібно до ТР  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$  ( $R = \text{Pr}, \text{Nd}$ ), особливістю систем змішаних кобальтитів-хромітів РЗЕ  $\text{PrCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  та  $\text{NdCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  є явище перетину параметрів елементарної комірки  $a_p$ ,  $b_p$  та  $c_p$  (рис. 3.30), що вказує на можливість утворення розмірно псевдокубичних та псевдотетрагональних структур [146, 147, 161]. Ніяких фазових структурних переходів в ТР  $R\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  ( $R = \text{Pr}, \text{Nd}$ ) не спостерігається [146, 147].

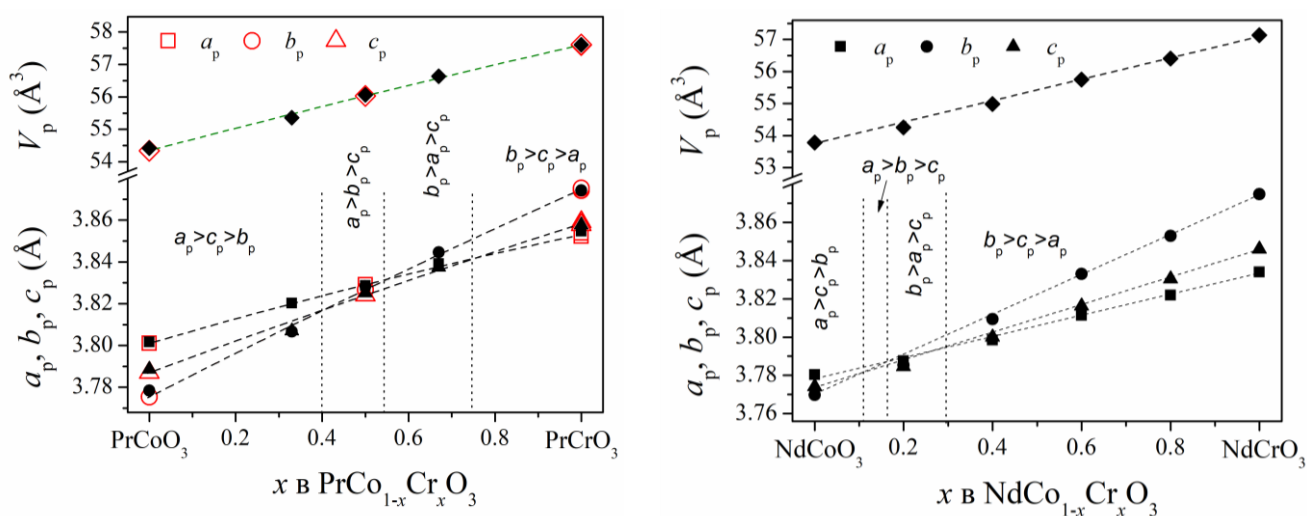


Рисунок 3.30 – Концентраційні залежності параметрів комірки змішаних кобальтитів-хромітів празеодиму та неодиму (заповненні символи – [146, 147]).

### 3.4.2 Змішані кобальтити-галати РЗЕ

Змішані кобальтити-галати РЗЕ номінальних складів  $\text{PrCo}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{O}_3$ ,  $\text{PrCo}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{O}_3$ ,  $\text{NdCo}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_3$ ,  $\text{NdCo}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{O}_3$ ,  $\text{SmCo}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_3$  та  $\text{EuCo}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_3$ , отримані методом твердофазної реакції, кристалізуються в структуру ромбічного перовскиту після відпалу при  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  тривалістю більше 100 год [161, 187-189]. Лише у випадку зразка  $\text{GdCo}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_3$  виявлено незначний вміст небажаних фаз. Уточнення кристалічних структур повнопрофільним методом Рітвельда в просторовій групі  $Pbnm$  підтвердило кристалічну чистоту досліджуваних складів. Графічні результати такого уточнення вибраних ТР змішаних кобальтитів-галатів при кімнатній температурі показано на рис. А.9, а розміри елементарної комірки, координати та параметри зміщення атомів разом із факторами збіжності ( $R_1$  та  $R_p$ ) зібрано в табл. Б.13.

Спроба отримати зразки  $\text{RCo}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_3$  ( $R = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ) золь-гель методом виявилась безуспішною, а послідовний відпал при вищих температурах ніяк не вплинув на фазовий склад продуктів спікання.

Залежності параметрів та об'єму елементарної комірки досліджуваних кобальтитів-галатів РЗЕ як функції від іонного радіусу РЗЕ показано на рис. 3.31. Отримані параметри та об'єм елементарної комірки матеріалів  $\text{RCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  добре узгоджуються із крайніми членами систем  $\text{RCoO}_3$ – $\text{RGaO}_3$ . Подібно до змішаних кобальтитів-хромітів РЗЕ, параметри  $a_p$  та  $c_p$  і об'єм практично лінійно зростають із збільшенням вмісту  $\text{Ga}^{3+}$ , іонний радіус якого ( $r = 0.62\text{ \AA}$ ) є більшим за іонний радіус  $\text{Co}^{3+}$  у LS ( $r_{\text{LS}} = 0.545\text{ \AA}$ ) та збуджених IS ( $r_{\text{IS}} = 0.56\text{ \AA}$ ) чи HS ( $r_{\text{LS}} = 0.61\text{ \AA}$ ) станах, та із збільшенням іонного радіусу катіонів РЗЕ. Сигмоподібна поведінка параметру  $b_p$  також спостерігається у досліджуваних ТР.

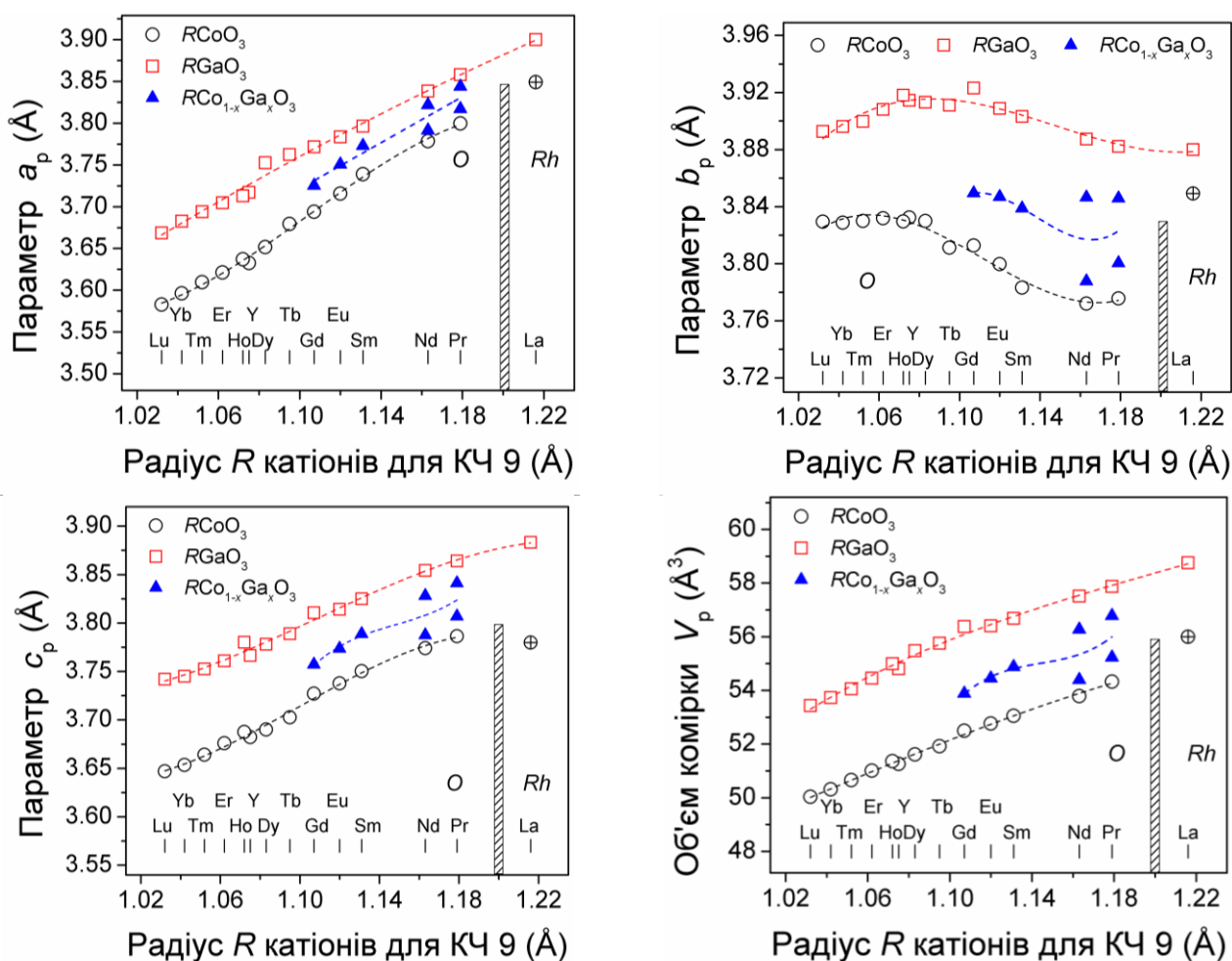


Рисунок 3.31 – Параметри та об'єм елементарної комірки як функція іонного радіусу РЗЕ ТР  $R\text{Co}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_3$  ( $R = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ) та  $R\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  ( $R = \text{Pr}, \text{Nd}$ ) у порівнянні із номінально чистими сполуками  $R\text{CoO}_3$  та  $\text{RGaO}_3$ .

На концентраційних залежностях параметрів елементарної комірки ТР  $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  та  $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  спостерігається явище перетину параметрів елементарної комірки (рис. 3.32), що вказує на утворення розмірно псевдотетрагональних чи псевдокубичних структур при певних значеннях  $x$ . Причиною спостережуваного явища є різне співвідношення параметрів ромбічної комірки перовскиту крайніх членів систем  $\text{PrCoO}_3\text{--PrGaO}_3$  та  $\text{NdCoO}_3\text{--NdGaO}_3$  в межах одного структурного типу  $\text{GdFeO}_3$ . В результаті такого ізовалентного заміщення кобальту галієм в ТР  $R\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  ( $R = \text{Pr}, \text{Nd}$ ) спостерігаються чотири концентраційні діапазони із різним співвідношенням перовскитних параметрів  $a_p$ ,  $b_p$  та  $c_p$ , які зростають із збільшенням  $x$  (рис. 3.32). Типова анізотропна поведінка зростання параметрів елементарної комірки, де співвідношення  $a_p < c_p < b_p$

залишається сталим при всіх  $x$ , притаманна змішаним кобальтитам-галатам самарію, європію та гадолінію [161, 187-189] та очікується для решти РЗЕ із меншим іонним радіусом.

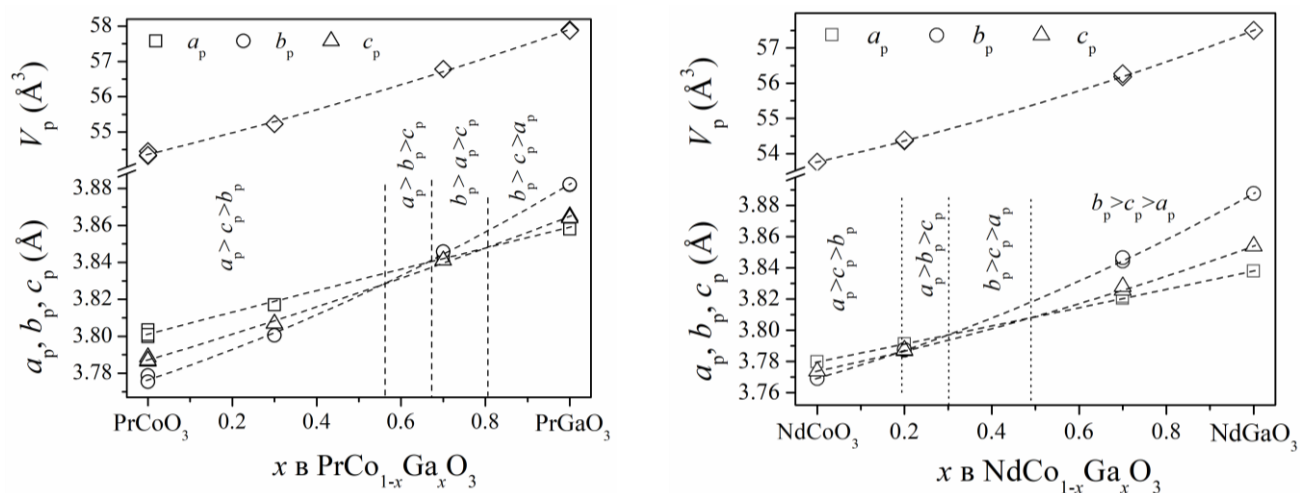


Рисунок 3.32 – Концентраційні залежності параметрів комірки змішаних кобальтитів-галатів празеодиму та неодиму.

### ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

Методом порошкової дифракції вперше прецизійно досліджено кристалічну структуру понад 70 нових складів твердих розчинів змішаних кобальтитів, кобальтитів-хромітів та кобальтитів-галатів РЗЕ. Встановлено, що тверді розчини  $R_{1-x}R_x\text{CoO}_3$ ,  $R\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  та  $R\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  кристалізуються в ромбічній структурі перовскиту, а у системах  $\text{La}_{1-x}R_x\text{CoO}_3$  ( $R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}$ ) виявлено два типи твердих розчинів із ромбоедричною (ПГ  $R\bar{3}c$ ) та ромбічною (ПГ  $Pbnm$ ) структурою. Область структурного фазового переходу у системах  $\text{La}_{1-x}R_x\text{CoO}_3$  знаходиться в межах середніх іонних радіусів РЗЕ 1.197–1.205 Å.

Отримані повнопрофільним методом Рітвельда параметри елементарних комірок досліджених ТР добре узгоджуються за правилом Вегарда з параметрами крайніх членів систем  $R_{1-x}R_x\text{CoO}_3$ ,  $R\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  та  $R\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ . Особливістю досліджуваних систем твердих розчинів, які містять празеодим та неодим, є явище перетину параметрів елементарної комірки (*lattice crossover phenomena*), яке приводить до утворення розмірно псевдотетрагональних та псевдокубічних структур при певних співвідношеннях катіонів.

З аналізу залежностей середніх міжатомних віддалей, ступеня деформації зв'язків в поліедрах та інших кристалографічних параметрів встановлено, що, подібно до “чистих” сполук  $R\text{CoO}_3$ , зменшення середнього радіусу катіонів РЗЕ в змішаних кобальтитах зі структурою перовскиту веде до зростання спотворення елементарної комірки, а, отже, до зменшення ширини перекриття орбіталей іонів кобальту та кисню, яка визначає функціональні властивості досліджуваних перовскитів. У системах  $\text{La}_{1-x}R_x\text{CoO}_3$  спостерігаються відхилення від монотонних залежностей вищезгаданих параметрів, викликані морфотропним фазовим перетворенням від ромбоедричної до ромбічної структури перовскиту.

Добре узгодження між структурними параметрами матеріалів на основі кобальтитів РЗЕ та їх фізичними властивостями доводить можливість керування спіновими та діелектрик-метал переходами, магнітними, електротранспортними та іншими характеристиками змішаних кобальтитів, кобальтитів-хромітів та

кобальтитів-галатів РЗЕ [7, 8, 14-24, 110, 111, 125, 126] за допомогою прогнозованої зміни номінального складу потенційних матеріалів термоелектрики, сенсорів газу та каталізаторів.

Отримані прецизійні значення параметри кристалічної структури досліджуваних твердих розчинів є незамінним довідковим матеріалом для *ab initio* розрахунків параметрів електронної структури, електрофізичних та термоелектричних характеристик і створення придатних моделей опису сценаріїв спін-спінових переходів іонів  $\text{Co}^{3+}$  у матеріалах на основі кобальтитів РЗЕ.

Отримані емпіричні залежності структурних параметрів дозволять розрахувати достовірні значення параметрів та об'єму елементарної комірки та координат атомів в структурах твердих розчинів  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$ , виходячи лише із табульованих значень іонний радіус катіонів РЗЕ, та спрогнозувати таким чином їх електрофізичні чи магнітні властивості, серед яких температури магнітних та діелектрик-метал переходів, термічне розширення, каталітична активність, тощо.



## 4 ТЕРМІЧНА ПОВЕДІНКА КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ ЗМІШАНИХ КОБАЛЬТИТІВ, КОБАЛЬТИТІВ-ХРОМІТІВ ТА КОБАЛЬТИТІВ-ГАЛАТІВ РЗЕ

### 4.1 Термічна поведінка кристалічної структури ТР $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$

#### 4.1.1 Тверді розчини $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$

Методом *in situ* рентгенівської синхротронної дифракції в температурному діапазоні 295–1173 К досліджена кристалічна структура ТР номінальних складів  $\text{La}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{CoO}_3$ ,  $\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{CoO}_3$ ,  $\text{La}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{CoO}_3$ ,  $\text{La}_{0.6}\text{Nd}_{0.4}\text{CoO}_3$ ,  $\text{La}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{CoO}_3$ ,  $\text{La}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}\text{CoO}_3$ ,  $\text{La}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}\text{CoO}_3$  та  $\text{La}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{CoO}_3$  [161]. У випадку зразків  $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{CoO}_3$  та  $\text{La}_{0.4}\text{Eu}_{0.6}\text{CoO}_3$  кристалічна структура була досліджена в широкому діапазоні температур від 10 К до 1173 К. У переважній більшості ТР  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$  жодних структурних фазових переходів не спостерігається. Лише у зразку  $\text{La}_{0.6}\text{Nd}_{0.4}\text{CoO}_3$  виявлено структурне фазове перетворення від ромбічної до ромбоєдричної структури, яке протікає в дуже широкому температурному діапазоні 320–1000 К (рис. 4.1).

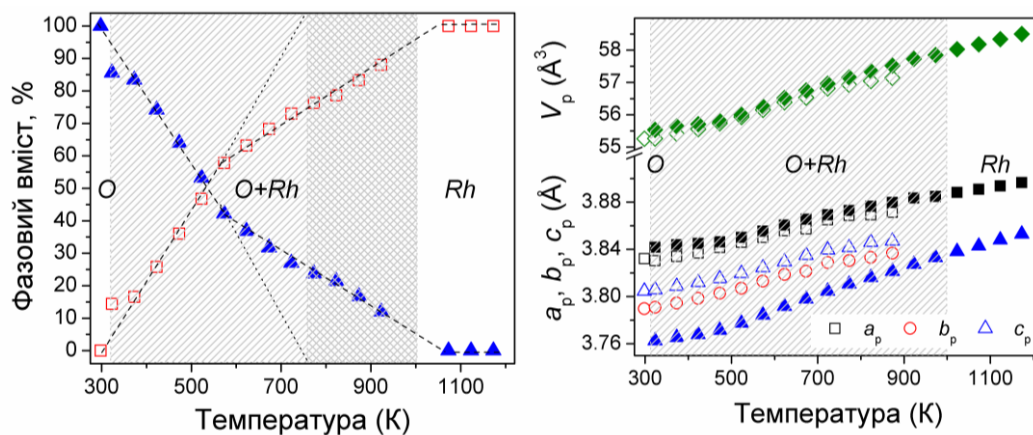


Рисунок 4.1 – Температурні залежності фазового складу та параметрів елементарної комірки ромбічної (O) та ромбоєдричної (Rh) фаз  $\text{La}_{0.6}\text{Nd}_{0.4}\text{CoO}_3$ .

За результатами уточнення кристалічної структури ТР  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$  методом Рітвельда отримано параметри елементарної комірки при різних температурах досліджуваного інтервалу. Температурні залежності розмірів елементарної комірки дев'яти досліджених ТР  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$  приведені на рис. 4.2, а емпіричні вирази, що описують їх термічну поведінку – у табл. Г.3. Як видно, параметри та об'єм елементарної комірки усіх досліджуваних ТР із ромбоєдричною та ромбічною структурами нелінійно (сигмоподібно) зростають із температурою.

Найбільш виразне відхилення від лінійної поведінки демонструють матеріали  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$  із ромбічною симетрією, у яких вище 500 К параметр  $b_p$  має більший приріст із температурою, ніж параметри  $a_p$  та  $c_p$  (рис. 4.2).

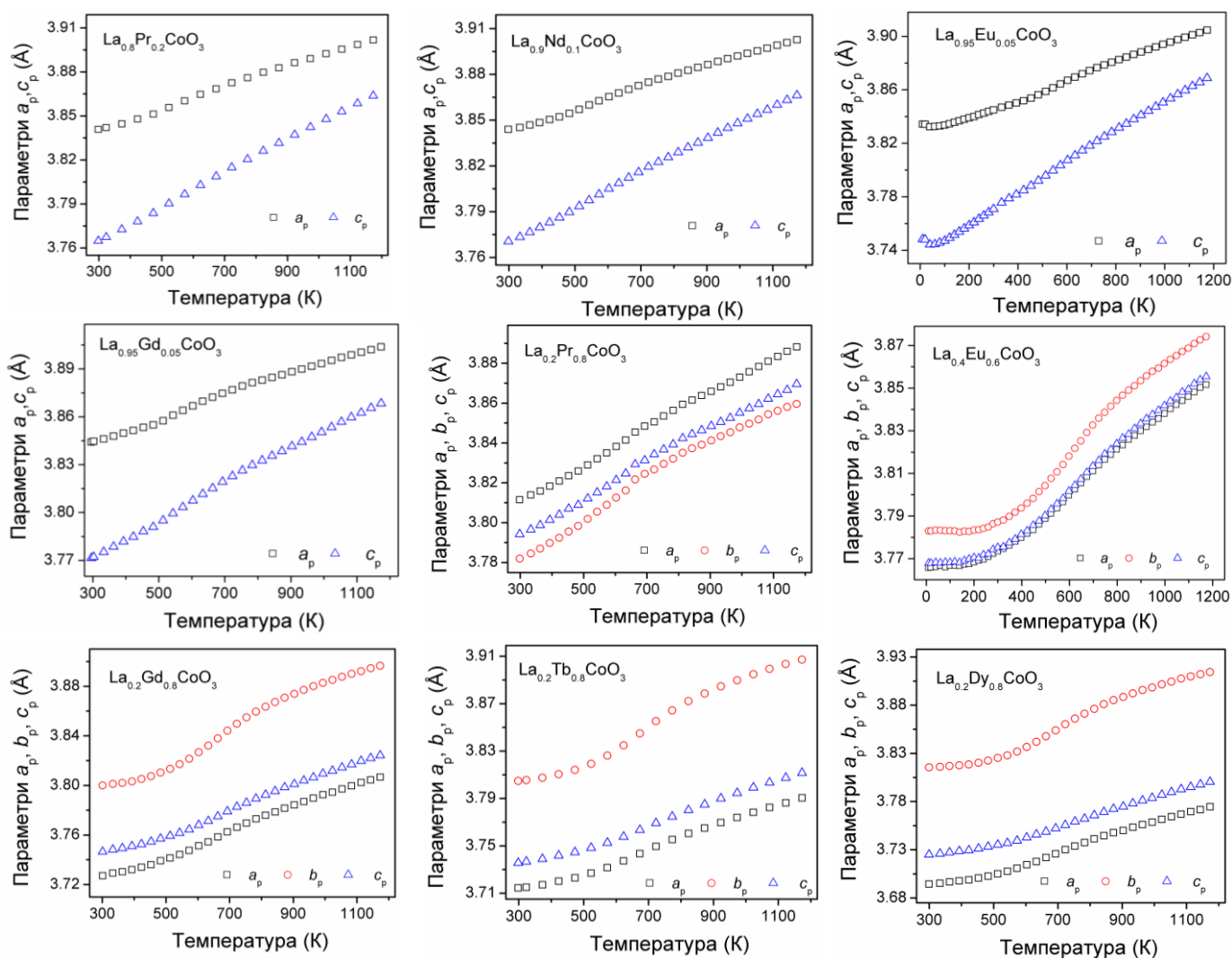


Рисунок 4.2 – Температурні залежності параметрів комірки матеріалів  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$  із ромбоєдричною ( $x \leq 0.1$ ) та ромбічною ( $x \geq 0.5$ ) структурами.

Подібно до “чистих” сполук  $\text{PrCoO}_3$  та  $\text{NdCoO}_3$ , у змішаних кобальтитах лантану-празеодиму та лантану-неодиму із ромбічною структурою перовскиту параметри комірки відносяться як  $b_p < c_p < a_p$  (рис. 4.1 та 4.2). Перовскитні параметри  $a_p$  та  $c_p$  зразка  $\text{La}_{0.4}\text{Eu}_{0.6}\text{CoO}_3$  є подібні між собою та дещо меншими за параметр  $b_p$  (рис. 4.2). Порошки  $\text{La}_{0.2}\text{R}_{0.8}\text{CoO}_3$  ( $R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ ) мають співвідношення параметрів  $a_p < c_p < b_p$  в межах 298–1173 К. Зменшення середнього іонного радіусу РЗЕ, викликане заміщенням лантану іншими лантаноїдами із меншим іонним радіусом, веде до посилення аномалій термічного розширення

(рис. 4.2), що, очевидно, пов'язане із складною взаємодією температурно-індукованих спінових переходів іонів  $\text{Co}^{3+}$  та викликані ними зростанням деформації перовскитної структури.

Температурні залежності лінійних та об'ємних коефіцієнтів термічного розширення (КТР) досліджуваних ТР  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$ , отримані диференціюванням експериментальних значень відповідних параметрів елементарної комірки (табл. Д.1, рис. 4.2), представлені на рис. 4.3.

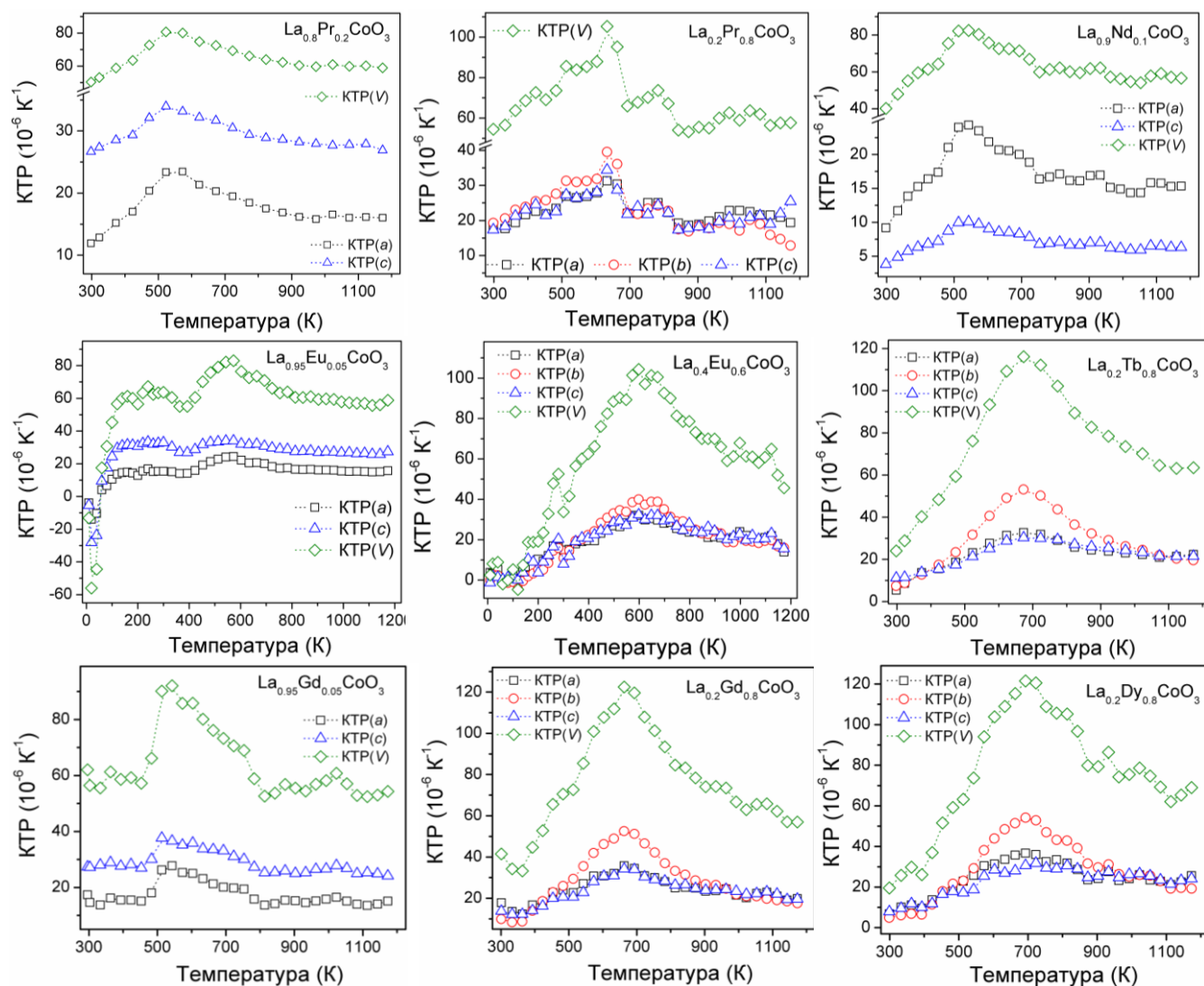


Рисунок 4.3 – Лінійні та об'ємні КТР змішаних ТР  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$ . Всі криві описані сплайном для кращого відслідковування змін КТР із температурою.

Спостережуваний високий приріст КТР в межах 500–1000 К із чіткими максимумами є результатом електронних та магнітних фазових переходів, які відбуваються в ТР  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$ . Характерні для чистого кобальтиту лантану

магнітні та спінові переходи та перехід діелектрик-метал відбуваються при 70 К, 230 К та 480–535 К [5, 8, 16, 19]. Зменшення іонного радіусу РЗЕ катіону в ряду  $R\text{CoO}_3$  веде до збільшення критичних температур. Як приклад, у  $\text{DyCoO}_3$  такі переходи відбуваються при 740 К, 785 К та 825 К [8].

Термічне розширення ТР  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$  є виразно анізотропним. Зменшення середнього іонного радіусу катіонів РЗЕ веде до помітного зростання анізотропії, що спостерігається як для параметрів елементарної комірки (рис. 4.2), так і для відповідних значень КТР (рис. 4.3). Найбільший внесок в приріст об'ємного КТР матеріалів із ромбічною симетрією структури вносить розширення в напрямку  $b$ , а термічна поведінка структури в напрямках  $a$  та  $c$  є подібною (рис. 4.3). У ромбоєдричних структурах ТР  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$  (крайні ліві графіки на рис. 4.3) КТР в напрямку  $c$  є майже вдвічі більшим порівняно із напрямком  $a$ .

Відповідно до фазової діаграми кобальтитів РЗЕ [16], спостерігається чітка кореляція між температурами електронних та магнітних фазових переходів та радіусами катіонів РЗЕ. Критичні температури коефіцієнтів термічного розширення добре корелюють із температурами переходу діелектрик-метал ( $T_{\text{IM}}$ ), викликаного зміною спінового стану катіонів  $\text{Co}^{3+}$  у кобальтитах  $R\text{CoO}_3$  та їх твердих розчинах. Це доводить, що аналіз теплового розширення є дуже корисним інструментом для дослідження таких систем. Температури характеристичних максимумів КТР для деяких досліджуваних ТР  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$  зібрані в табл. 4.1.

Таблиця 4.1 – Температури максимумів КТР лантан-вмісних кобальтитів

Формула	ПГ	$R_{\text{ave}}, \text{Å}$	$T_{\text{max}}, \text{K}$
$\text{La}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{CoO}_3$	$R\bar{3}c$	1.2086	550
$\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{CoO}_3$	$Pbnm$	1.1864	630
$\text{La}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{CoO}_3$	$R\bar{3}c$	1.2107	540
$\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{CoO}_3$	$R\bar{3}c$	1.2112	540
$\text{La}_{0.4}\text{Eu}_{0.6}\text{CoO}_3$	$Pbnm$	1.1584	620
$\text{La}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{CoO}_3$	$R\bar{3}c$	1.21055	530
$\text{La}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}\text{CoO}_3$	$Pbnm$	1.1288	670
$\text{La}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}\text{CoO}_3$	$Pbnm$	1.1192	680
$\text{La}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{CoO}_3$	$Pbnm$	1.1096	695

Порівняння отриманих КТР матеріалів  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$  із літературними даними для “чистих” сполук  $\text{RCoO}_3$  (рис. 4.4) дозволило зробити висновок, що заміщення позицій лантану іншим РЗЕ із меншим радіусом веде до поступового зростання амплітуди максимуму КТР та його зміщення в сторону більших температур, що свідчить про підвищення критичних температур спін-спінових, магнітних та діелектрик-метал переходів. Як приклад, на рис. 4.4 спостерігається плавне зміщення високотемпературного максимуму КТР в межах 400–900 К із збільшенням вмісту європію у системі  $\text{LaCoO}_3$ – $\text{EuCoO}_3$ .

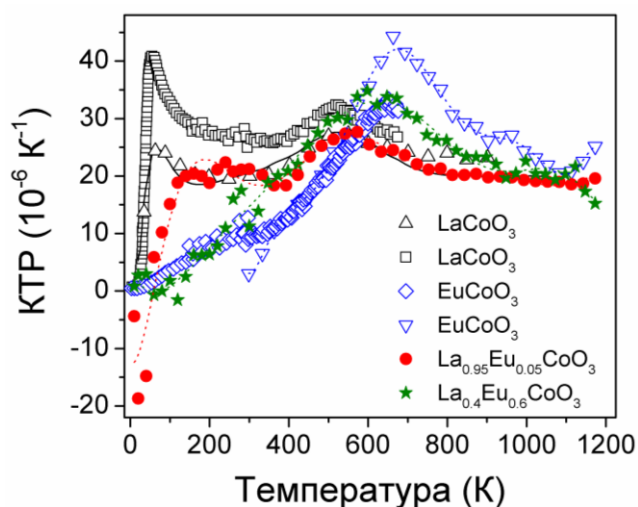


Рисунок 4.4 – Температурні залежності середнього КТР ТР  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$  у порівнянні із  $\text{LaCoO}_3$  та  $\text{EuCoO}_3$  [8, 19, 49].

На основі детального аналізу температурної поведінки ефективного магнітного моменту іонів  $\text{Co}^{3+}$  в монокристалах  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  було встановлено, що температура переходу LS-IS зростає із збільшенням вмісту Pr, тоді як спіновий перехід IS-HS майже не залежить від складу [99]. Для зразка  $\text{La}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{CoO}_3$  температури переходів LS-IS та IS-HS були оцінені як  $\sim 340$  К та  $\sim 1100$  К, а для  $\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{CoO}_3$  – як  $\sim 760$  К та  $\sim 1040$  К, відповідно [99].

Порівняння температурної залежності об’єму елементарної комірки  $\text{La}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{CoO}_3$  із відповідним значенням для ізостехіометричного алюмінату  $\text{La}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{AlO}_3$  дозволило оцінити приріст іонного радіусу  $\text{Co}^{3+}$  приблизно на  $0.02$  Å [121], що відповідає ймовірному сценарію спінового переходу LS-IS. Подібний

висновок щодо високотемпературної поведінки спінових переходів у “чистих” кобальтитах  $\text{LaCoO}_3$ ,  $\text{PrCoO}_3$ ,  $\text{NdCoO}_3$  та  $\text{SmCoO}_3$  було зроблено в [8].

За даними результатів вимірювання магнітної сприйнятливості та ЯМР вимірювань  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$  [190, 191], заміщення La на Nd стабілізує низькоспіновий стан іонів  $\text{Co}^{3+}$ . Зменшення іонного радіусу катіонів  $R^{3+}$  поступово стабілізує низькоспіновий стан  $\text{Co}^{3+}$ , а популяція збуджених іонів  $\text{Co}^{3+}$  із проміжним або високоспіновим станом починає зростати при 35 К в  $\text{LaCoO}_3$  та при 200 К у  $\text{NdCoO}_3$  [22]. Провівши детальні структурні, магнітні та XANES спектроскопічні дослідження системи  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$ , автори [106] показали, що критична температура термічно індукованого спінового переходу із LS в IS стан зростає від  $\sim 105$  К для  $\text{LaCoO}_3$  до  $\sim 140$  К для  $x=0.25$  і до  $\sim 200$  К для  $x=0.5$ .

#### 4.1.2 Тверді розчини $\text{Pr}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$

Рентгенофазовий аналіз ТР  $\text{Pr}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$  вибраних номінальних складів (див. табл. 4.2) із систем  $\text{PrCoO}_3\text{--RCoO}_3$  показав, що структура синтезованих матеріалів залишається ромбічною протягом усього інтервалу досліджуваних температур. Результати уточнення структури в просторовій групі  $Pbnm$  підтверджують відсутність фазових структурних переходів принаймні до 1173 К.

У температурних залежностях параметрів елементарної комірки ТР  $\text{Pr}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$  (рис. 4.5) та розрахованих КТР (рис. 4.6) виявлені значні аномалії, які проявляються у нелінійному зростанні параметрів перовскитної комірки та додатковому прирості КТР в межах 500–800 К. Подібно до систем  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$ , спостережувані аномалії помітно зростають із зменшенням середнього іонного радіусу РЗЕ. Як приклад, у матеріалі номінального складу  $\text{Pr}_{0.4}\text{Gd}_{0.6}\text{CoO}_3$  бачимо зміну нахилу кривої параметру  $b_p$  при 500 К та 750 К (рис. 4.6). Подібну температурну поведінку також демонструють параметри  $a_p$  та  $c_p$ , проте їх аномалії є менш вираженими у порівнянні із напрямком  $b$ . Аналітичні вирази для розрахунку значень параметрів елементарної комірки ТР  $\text{Pr}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$  ( $R = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}$ ) як функції від температури зібрано в табл. Г.4, а температури максимумів КТР представлено в табл.4.2.



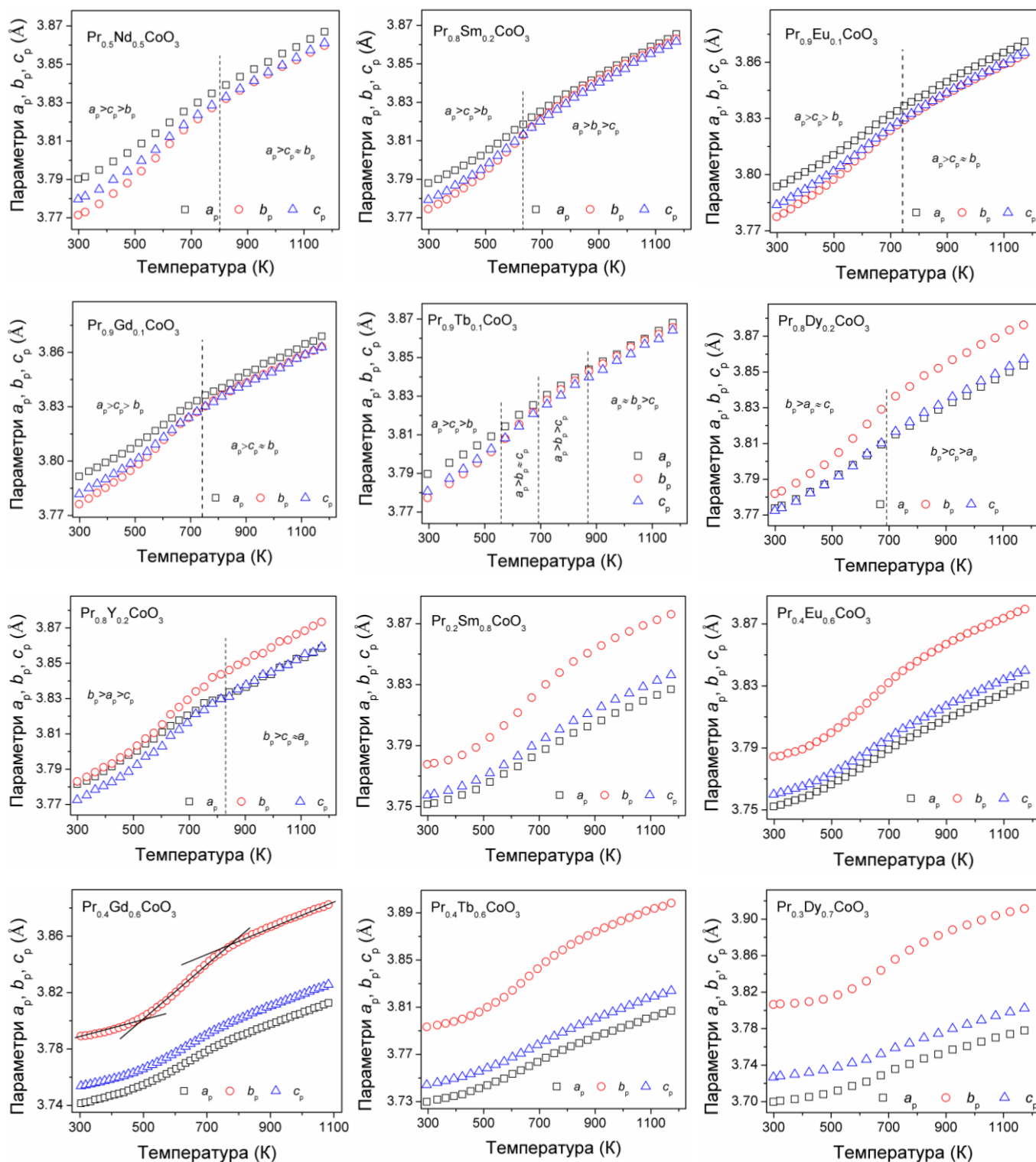


Рисунок 4.5 – Температурні залежності параметрів елементарної комірки твердих розчинів  $\text{Pr}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$  ( $R = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}$ ).

Ще однією із особливостей порошків  $\text{Pr}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$ , збагачених празеодимом, є утворення розмірних псевдокубічних та псевдотетрагональних структур під дією температури (рис. 4.5). Ніяких чітких кореляцій між складом ТР, температурою і можливим утворення таких розмірних псевдоструктур не

спостерігається. У решти зразків систем  $\text{Pr}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0.6, 0.7$ ) співвідношення параметрів комірки  $a_p < c_p < b_p$  зберігається сталим у всьому інтервалі температур.

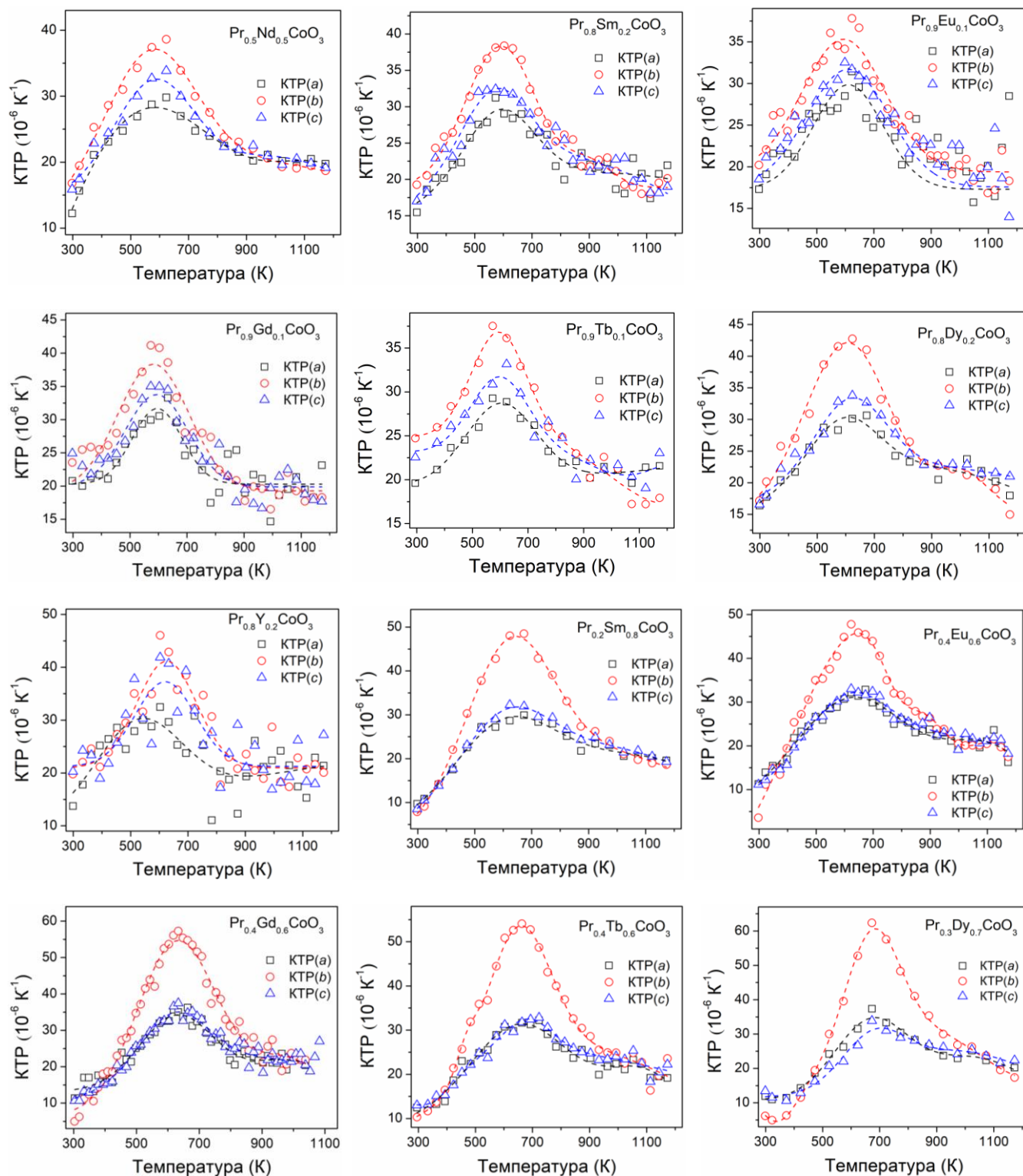


Рисунок 4.6 – Температурні залежності лінійних КТР  $\text{Pr}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$  вздовж трьох кристалографічних напрямків. Пунктирна лінія – результат фітування температурних залежностей КТР декількома піками, які описані функцією Гауса.



Таблиця 4.2 – Номінальні склади та температури максимумів КТР ТР  $\text{Pr}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$  (ПГ  $Pbnm$ )

Формула	$R_{\text{ave}}, \text{Å}$	$T_{\text{max}}, \text{K}$	Формула	$R_{\text{ave}}, \text{Å}$	$T_{\text{max}}, \text{K}$
$\text{Pr}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CoO}_3$	1.171	610	$\text{Pr}_{0.4}\text{Gd}_{0.6}\text{CoO}_3$	1.1358	635
$\text{Pr}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{CoO}_3$	1.1694	600	$\text{Pr}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{CoO}_3$	1.1706	610
$\text{Pr}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}\text{CoO}_3$	1.1406	660	$\text{Pr}_{0.4}\text{Tb}_{0.6}\text{CoO}_3$	1.1286	670
$\text{Pr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{CoO}_3$	1.1731	620	$\text{Pr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_3$	1.1598	640
$\text{Pr}_{0.4}\text{Eu}_{0.6}\text{CoO}_3$	1.1436	640	$\text{Pr}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{CoO}_3$	1.1118	670
$\text{Pr}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{CoO}_3$	1.1718	600	$\text{Pr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{CoO}_3$	1.1582	650

Подібно до систем  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$ , часткове заміщення празеодиму в твердих розчинах  $\text{Pr}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$  ( $R = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}$ ) “важчими” РЗЕ збільшує абсолютний приріст КТР та зсуває його максимум до області високих температур (рис. 4.6, рис. 4.7), що ілюструє зміщення критичних температур магнітних, спінових та діелектрик-метал переходів у межах відповідних значень для крайніх членів систем  $\text{PrCoO}_3$ – $\text{RCoO}_3$ . У “чистій” сполуці  $\text{PrCoO}_3$  такі магнітні, спін-спінові та діелектрик-метал переходи відбуваються при 256 К, 395 К та 605 К [8], а зменшення іонного радіусу РЗЕ в кобальтатах веде до зростання критичних температур вищезгаданих переходів [16, 24], які у сполуці  $\text{YCoO}_3$  відбуваються при 780 К, 860 К та 800 К, відповідно [8].

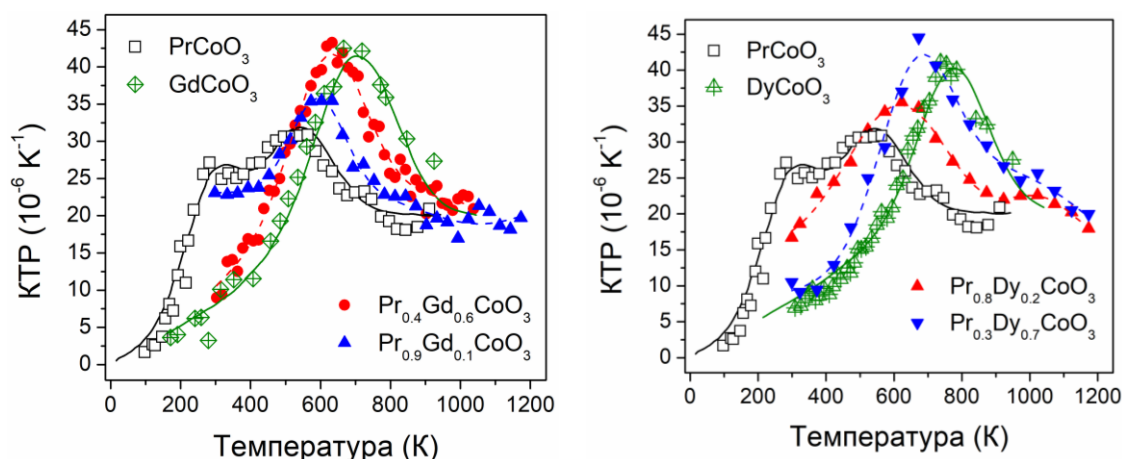


Рисунок 4.7 – Залежності коефіцієнтів термічного розширення для систем ТР  $\text{PrCoO}_3$ – $\text{RCoO}_3$  ( $R = \text{Gd}, \text{Dy}$ ) [8].

Відповідно до фазової діаграми сполук  $\text{RCoO}_3$  [16], магнітний та діелектрик-метал переходи у  $\text{PrCoO}_3$  відбуваються при  $\sim 200$  К та  $\sim 530$  К, а в  $\text{TbCoO}_3$  – при  $\sim 450$  К та  $\sim 730$  К. Аналіз результатів вимірювання провідності та

теплоємності ТР  $\text{Pr}_{1-x}\text{Tb}_x\text{CoO}_3$  [110] підтвердив, що температура переходу діелектрик-метал лінійно зростає із збільшенням вмісту тербію:  $\sim 600$  К ( $x = 0$ ),  $\sim 625$  К ( $x = 0.25$ ),  $\sim 660$  К ( $x = 0.5$ ),  $\sim 680$  К ( $x = 0.75$ ),  $\sim 725$  К ( $x = 1$ ) (рис. 6 у [110]). Беручи до уваги лінійну залежність  $T_{\text{IM}}$ , можна передбачити зміну типу провідності твердих розчинів  $\text{Pr}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{CoO}_3$  та  $\text{Pr}_{0.4}\text{Tb}_{0.6}\text{CoO}_3$ , яку очікуємо при температурах  $\sim 610$  К та  $\sim 670$  К, відповідно. Останні температури добре корелюють із максимумами КТР (табл. 4.2, рис. 4.6.)

#### 4.1.3 Тверді розчини $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$

Подібно до систем  $\text{Pr}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$ , у досліджених ТР змішаних кобальтитів РЗЕ на основі неодиму (таб. 4.3) виявлено утворення розмірно псевдокубічних ( $a_p \approx b_p \approx c_p$ ) чи псевдотетрагональних ( $a_p \approx c_p \neq b_p$ ) структур у деяких інтервалах температур (рис. 4.8). Якщо порівнювати температурні інтервали існування таких псевдорозмірних структур у зразках  $\text{Pr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{CoO}_3$  та  $\text{Nd}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{CoO}_3$ , то можна зробити висновок, що відповідна температурна область для  $\text{Nd}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{CoO}_3$  є помітно меншою. Псевдокубічна структура  $\text{Nd}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{CoO}_3$  спостерігається в межах 300–530 К, а вище 530 К структура є псевдотетрагональною.

Таблиця 4.3 – Температури максимумів КТР матеріалів  $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$

Формула	$R_{\text{ave}}$ , Å	$T_{\text{max}}$ , К	Формула	$R_{\text{ave}}$ , Å	$T_{\text{max}}$ , К
$\text{Nd}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{CoO}_3$	1.1598	620	$\text{Nd}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{CoO}_3$	1.1562	620
$\text{Nd}_{0.3}\text{Sm}_{0.7}\text{CoO}_3$	1.1406	650	$\text{Nd}_{0.3}\text{Tb}_{0.7}\text{CoO}_3$	1.1154	680
$\text{Nd}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{CoO}_3$	1.1587	610	$\text{Nd}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{CoO}_3$	1.155	630
$\text{Nd}_{0.4}\text{Eu}_{0.6}\text{CoO}_3$	1.1372	665	$\text{Nd}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{CoO}_3$	1.107	710
$\text{Nd}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{CoO}_3$	1.1518	650	$\text{Nd}_{0.5}\text{Er}_{0.5}\text{CoO}_3$	1.1125	695
$\text{Nd}_{0.3}\text{Gd}_{0.7}\text{CoO}_3$	1.1238	660			

Зменшення вмісту неодиму у  $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$  веде до поступового зростання параметру  $b_p$  та зменшення параметрів  $a_p$  та  $c_p$  (рис. 4.8). Температурна поведінка відповідних параметрів описуються емпіричними виразами, які зібрано в табл. Г.5. Як і у випадку з ТР  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$  та  $\text{Pr}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$ , у системах на основі  $\text{NdCoO}_3$  (рис. 4.8) зміна нахилу кривих  $a_p$ ,  $b_p$  та  $c_p$  відбувається також двічі в околі 500 К та 800 К. Очевидно, що виражені аномалії термічної поведінки домінують в

напрямку  $b$  та спричинені спіновими переходами від низькоспінового до вищих спінових станів  $\text{Co}^{3+}$ , які індуковані температурою (рис. 4.9).

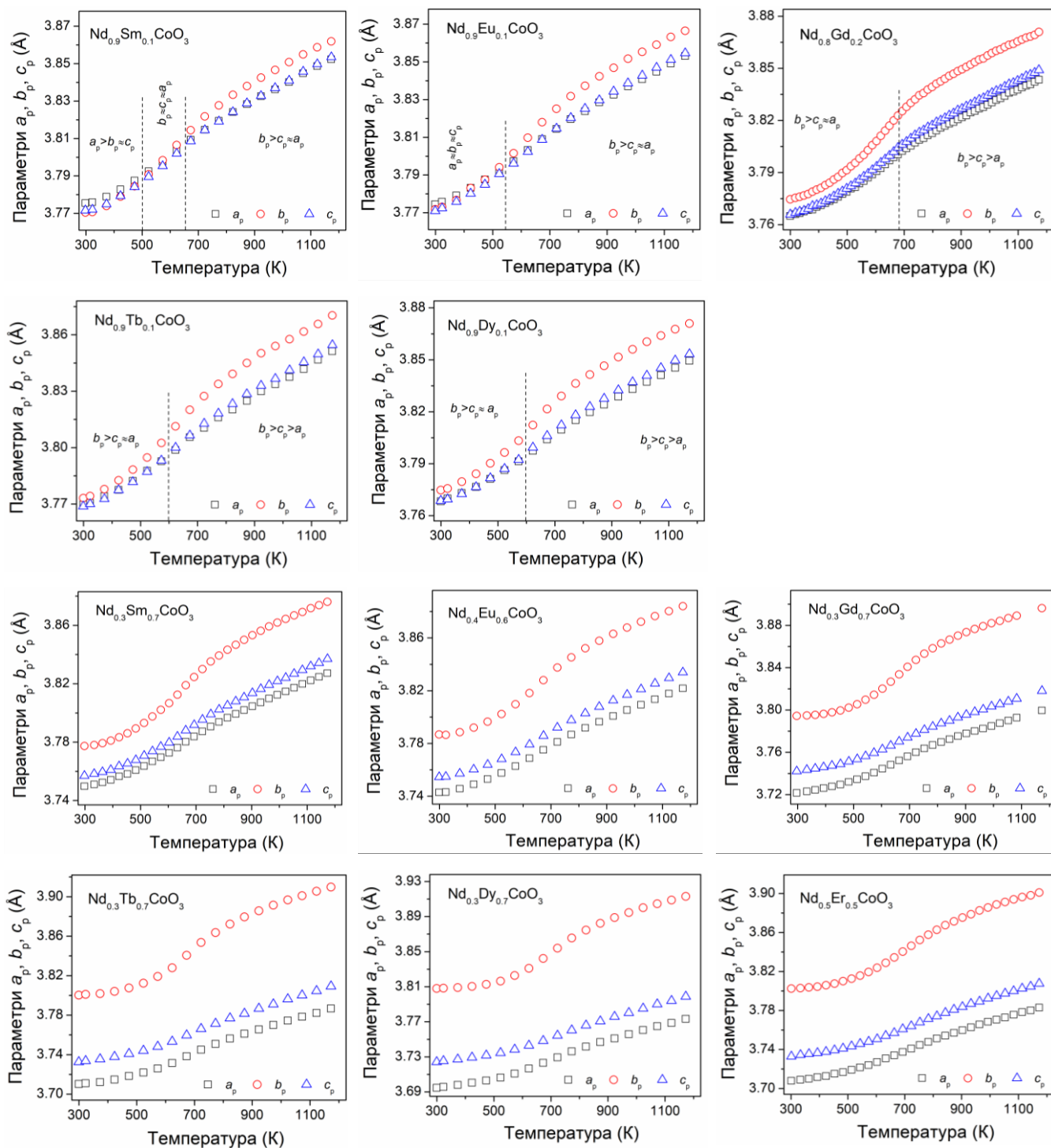


Рисунок 4.8 – Температурна еволюція параметрів комірки ромбічних перовскитів  $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$ .

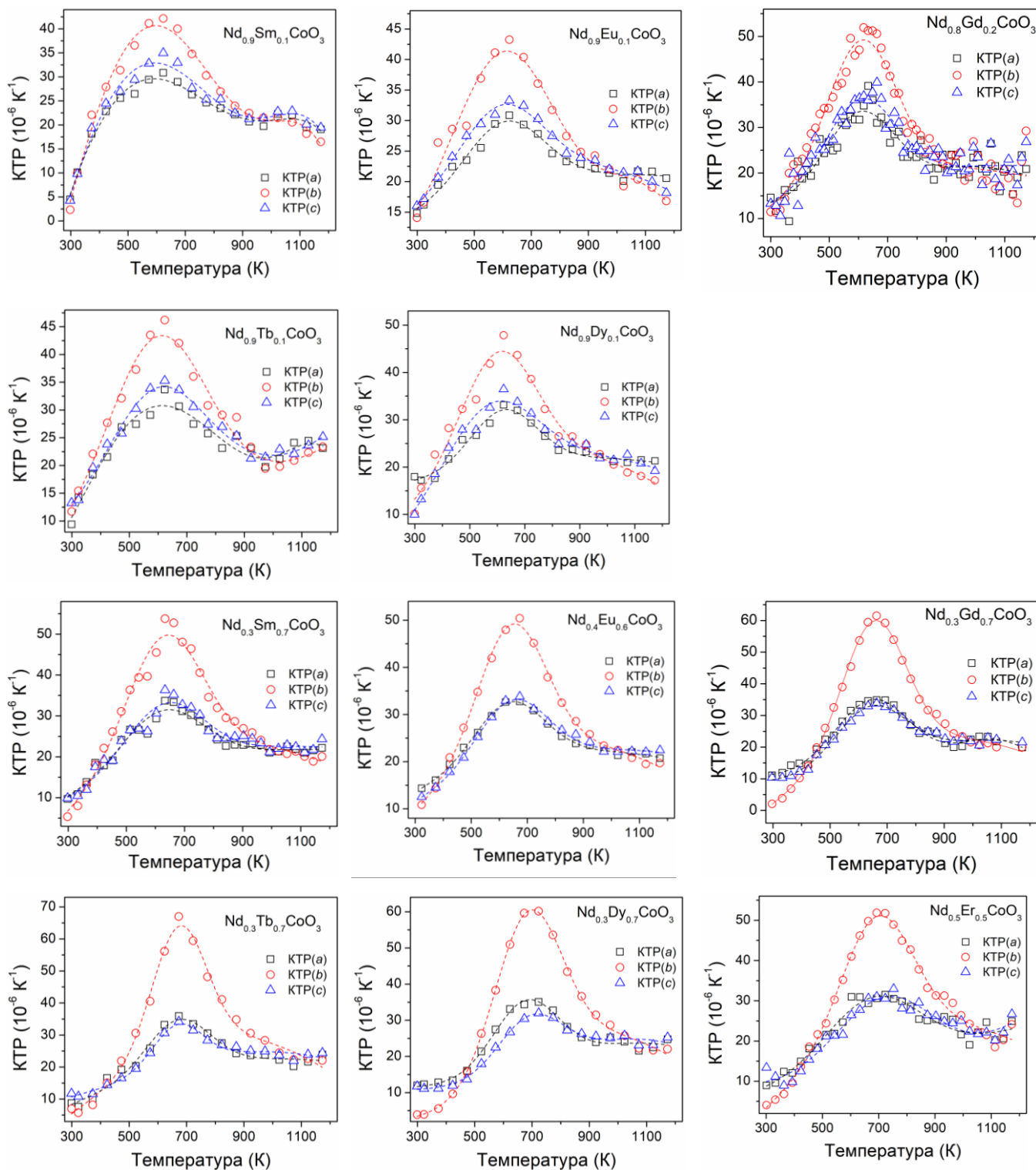


Рисунок 4.9 – Температурна еволюція КТР в трьох кристалографічних напрямках ромбічних перовскитів  $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$ . Штрихові лінії – результат фітування кривих КТР функцією Гауса.

Слабка анізотропія термічного розширення ТР  $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$  характерна в напрямках  $a$  та  $c$ . Вклад напрямку  $b$  в об'ємний КТР зростає, а спостережуваний максимум КТР у ТР систем  $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$  зміщується до вищих температур із

збільшенням  $x$  та зменшенням іонного радіусу РЗЕ (рис. 4.10, табл. 4.3). Наявність аномалій у термічній поведінці параметрів елементарної комірки та КТР ТР  $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$ , які викликані спіновими переходами іонів  $\text{Co}^{3+}$ , дозволяє локалізувати температуру переходу діелектрик-метал, яка добре корелює з температурами максимумів на температурних залежностях КТР. У чистому  $\text{NdCoO}_3$  магнітні, спінові та діелектрик-метал переходи відбуваються в околі 337 К, 468 К та 635 К [8]. Аналіз структурних даних, результатів магнітних та електротранспортних вимірювань дозволив оцінити температуру початку спін-спінового та діелектрик-метал переходів, які відбуваються при 170 К (структурні дані) чи 300 К (вимірювання магнітної сприйнятливості) та 564 К (вимірювання провідності), відповідно [16, 24].

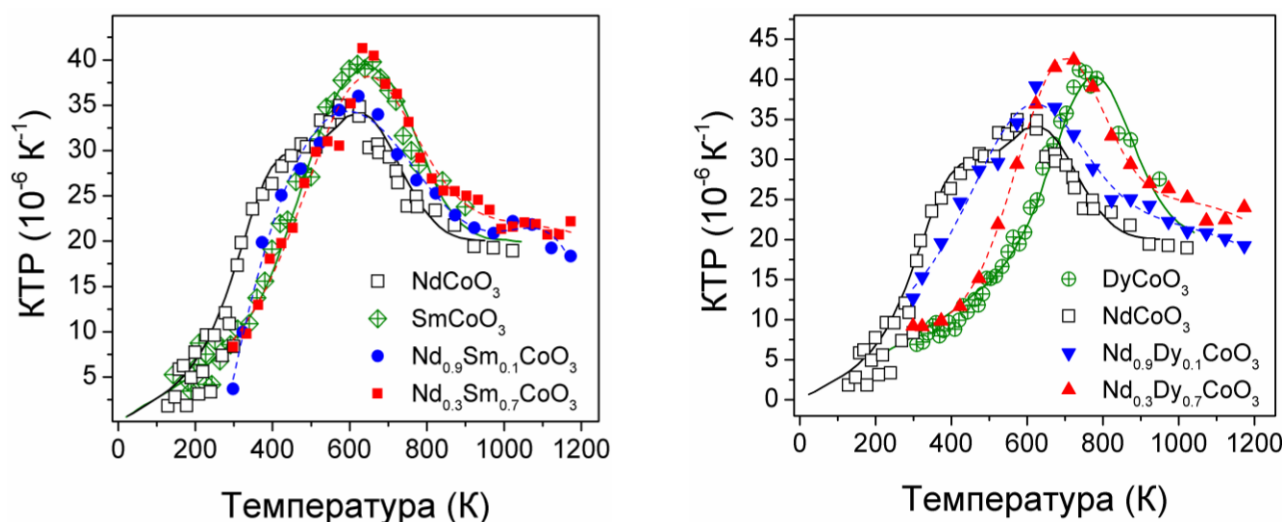


Рисунок 4.10 – Температурні залежності середніх КТР для ТР  $\text{NdCoO}_3$ – $\text{RCoO}_3$  ( $R = \text{Sm}, \text{Dy}$ ) та вихідних сполук  $\text{RCoO}_3$  [8].

Автори роботи [8] спостерігали накладання двох піків на температурних залежностях КТР сполуки  $\text{NdCoO}_3$  з максимумами при 466 та 635 К (рис. 4.10, відкриті квадрати), які пов’язують із спіновими та діелектрик-метал переходами, викликаними збільшенням кількості іонів  $\text{Co}^{3+}$  у збуджених IS чи HS станах. Магнітний перехід у  $\text{NdCoO}_3$  відбувається при 337 К [8]. Зменшення іонного радіусу РЗЕ в “чистих” сполуках  $\text{RCoO}_3$  веде до зближення температур вище згаданих переходів, тому вже на температурних залежностях КТР  $\text{SmCoO}_3$  бачимо один широкий максимум. Чим менші катіони РЗЕ, тим ближчі за своїми

значеннями температури спін-спінового, магнітного та діелектрик-метал переходів у ромбічних перовскитах  $R\text{CoO}_3$  [8]. У випадку  $\text{DyCoO}_3$  ці переходи знаходяться при 825 К, 740 К та 785 К [8]. Згідно з фазовою діаграмою  $R\text{CoO}_3$ , початок діамагнітного-парамагнітного переходу та перехід діелектрик-метал у  $\text{NdCoO}_3$  відбувається при 310 К і 570 К, а у  $\text{DyCoO}_3$  – при 499 К та 750 К [16].

#### 4.1.4 Тверді розчини $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$ ( $R, R' = \text{Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y}$ )

Порівняльний аналіз дифрактограм ТР  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$  ( $R, R' = \text{Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y}$ ), отриманих методом *in situ* високотемпературної порошкової дифракції з використанням синхротронного випромінювання в інтервалі температур 295–1173 К, показав, що досліджувані змішані кобальтити РЗЕ із структурою ромбічного перовскиту (ПГ  $Pbnm$ ) не зазнають фазових структурних переходів принаймні до 1173 К. Спостерігається тільки зсув піків в сторону менших  $2\theta$ , що вказує розширення елементарної комірки під дією прикладеної температури. Проведене уточнення кристалічної структури методом Рітвельда дозволило отримати прецизійні структурні параметри для всіх синтезованих ТР  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$  ( $R, R' = \text{Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y}$ ) при кожній досліджуваній температурі. Температурна поведінка параметрів елементарної комірки ілюструє виражені аномалії теплового розширення (рис. 4.11–4.14). Подібно до чистих кобальтитів  $R\text{CoO}_3$  та вище описаних твердих розчинів  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$ , бачимо анізотропне s-подібне зростання параметрів  $a_p$ ,  $b_p$  та  $c_p$  із двома перегинами кривих в околі 500–550 К та 800–850 К (рис. 4.11–4.14).

Співвідношення між параметрами  $b_p > c_p > a_p$ , залишає незмінним для всіх ТР  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$  ( $R, R' = \text{Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y}$ ), а найбільший приріст їх значень із зростанням температури виявлено у напрямку  $b$  (рис. 4.11–4.14). Очевидно, ці індуковані температурою аномалії пов'язані із зміною спінового стану  $\text{Co}^{3+}$ , а саме, переходам від LS до IS чи HS стану, іонні радіуси яких рівні  $r_{\text{LS}} = 0.545 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{IS}} = 0.56 \text{ \AA}$  та  $r_{\text{HS}} = 0.61 \text{ \AA}$ , відповідно. Виявлені аномалії термічного розширення помітніше проявляють себе у твердих розчинах із меншими іонними радіусами  $R^{3+}$ , які мають більший ступінь структурної деформації, а отже, є менш



стабільними до зовнішніх впливів. Аналітичні вирази, які описують поведінку параметрів комірки твердих розчинів  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$  ( $R, R' = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}$ ) із зростанням температури, представлені в табл. Г.6.

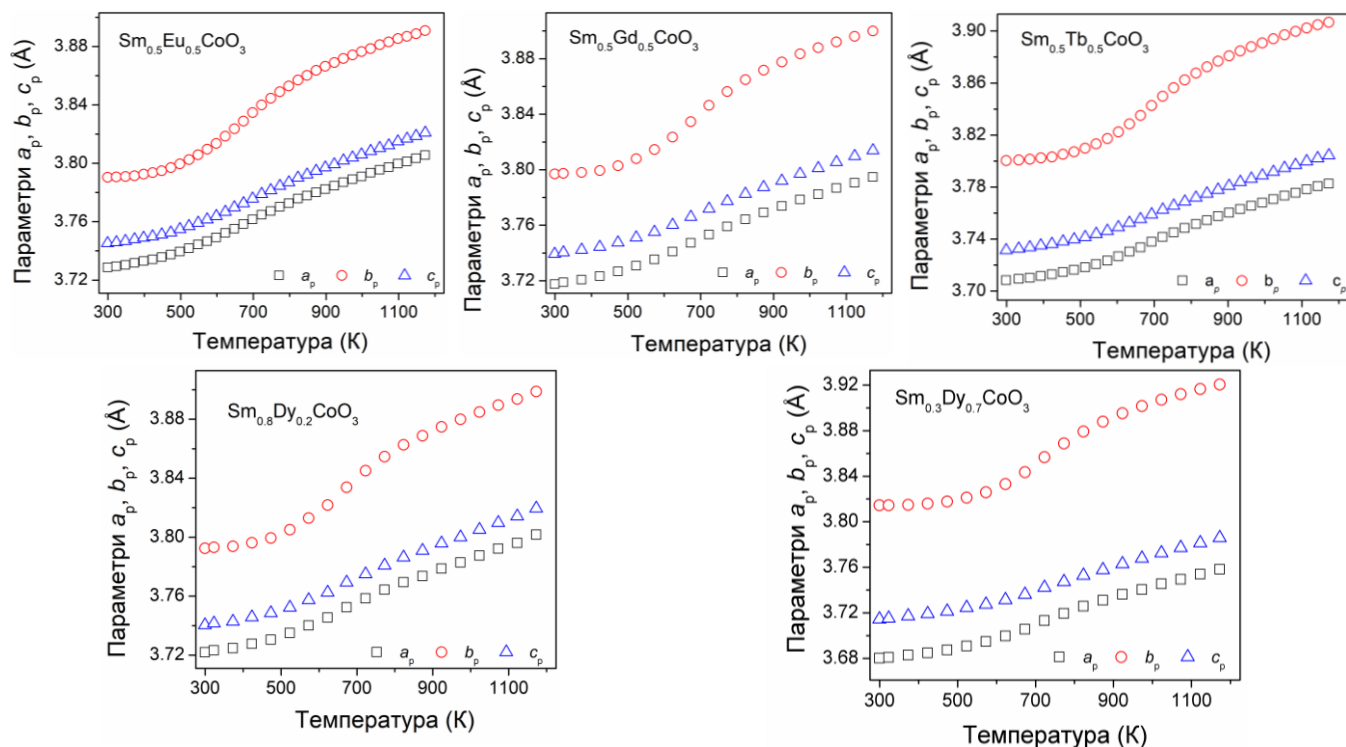


Рисунок 4.11 – Високотемпературна поведінка параметрів перовскитної комірки ТР  $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$  ( $R = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ ).

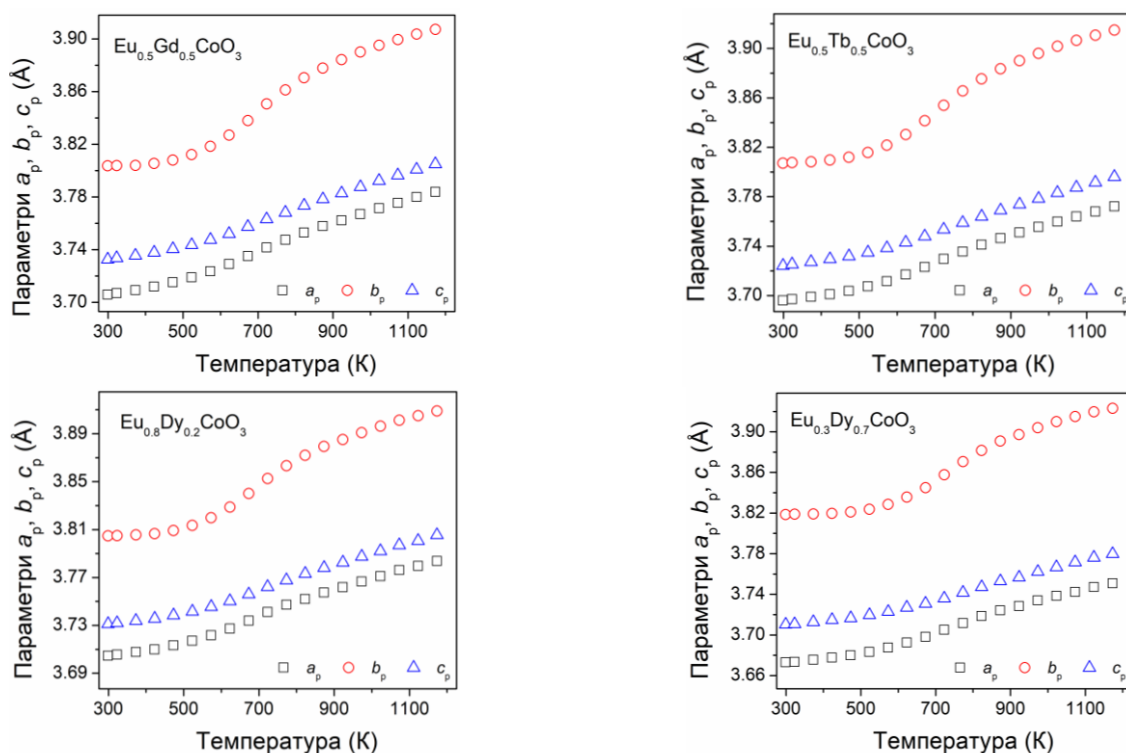


Рисунок 4.12 – Температурна еволюція параметрів елементарної комірки ТР  $\text{Eu}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$  ( $R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ ).

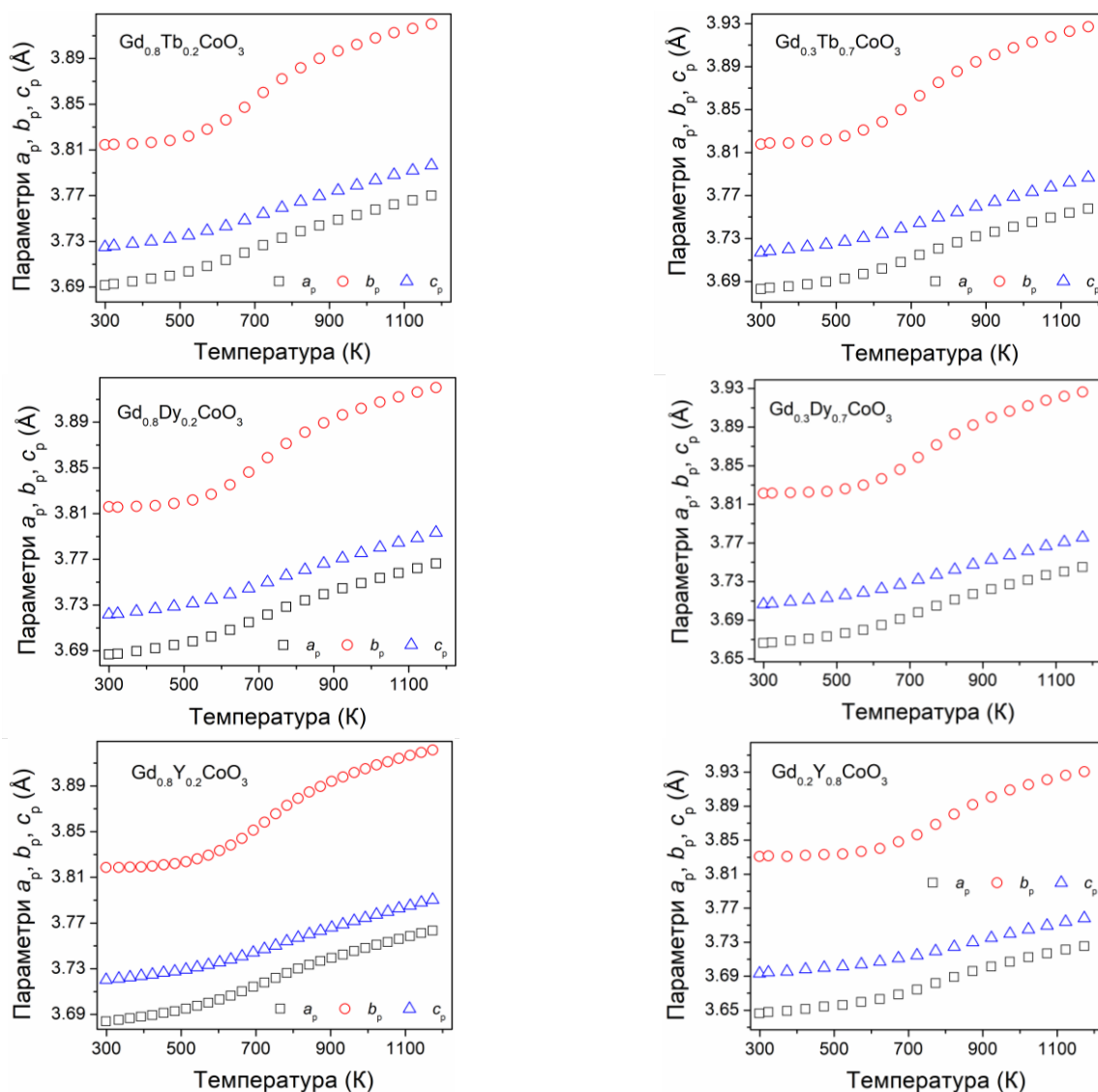


Рисунок 4.13 – Параметрів елементарної комірки ТР  $Gd_{1-x}R_xCoO_3$  ( $R = Tb, Dy, Y$ ) як функція температури.

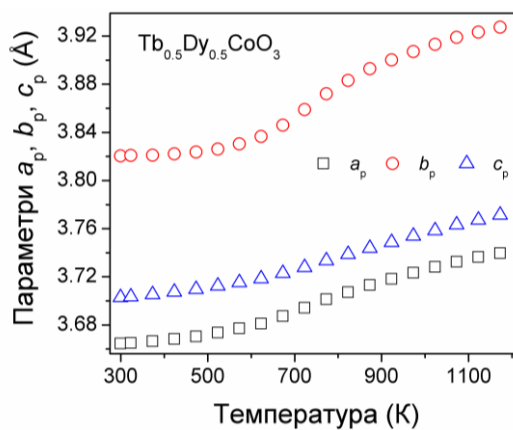


Рисунок 4.14 – Температурні залежності параметрів елементарної комірки ромбічного перовскиту номінального складу  $Tb_{0.5}Dy_{0.5}CoO_3$ .



Температурні залежності розрахованих лінійних КТР для ромбічних змішаних кобальтитів  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$  ( $R, R' = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}$ ) представлені на рис. 4.15 та 4.16. У всіх досліджуваних твердих розчинах помітні аномалії термічного розширення виявлено в межах 500–900 К з чітко вираженим максимумом в межах 600–750 К, які зсуваються у сторону вищих температур із зменшенням середнього розміру РЗЕ. В порівнянні із кристалографічними напрямками  $a$  та  $c$ , лінійні КТР змішаних кобальтитів  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$  ( $R, R' = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}$ ) з ромбічною структурою приблизно в 1.5-2 рази більші у напрямку  $b$ . Показано, що деякі досліджувані ТР демонструють ізотропну термічну поведінку у напрямках  $a$  та  $c$  у всьому досліджуваному діапазоні температур. Очевидно, що виявлені аномалії термічного розширення в межах 500–900 К, викликані спін-спіновими переходами іонів  $\text{Co}^{3+}$  та структурними змінами, магнітними та діелектрик-метал переходами, що їх супроводжують.

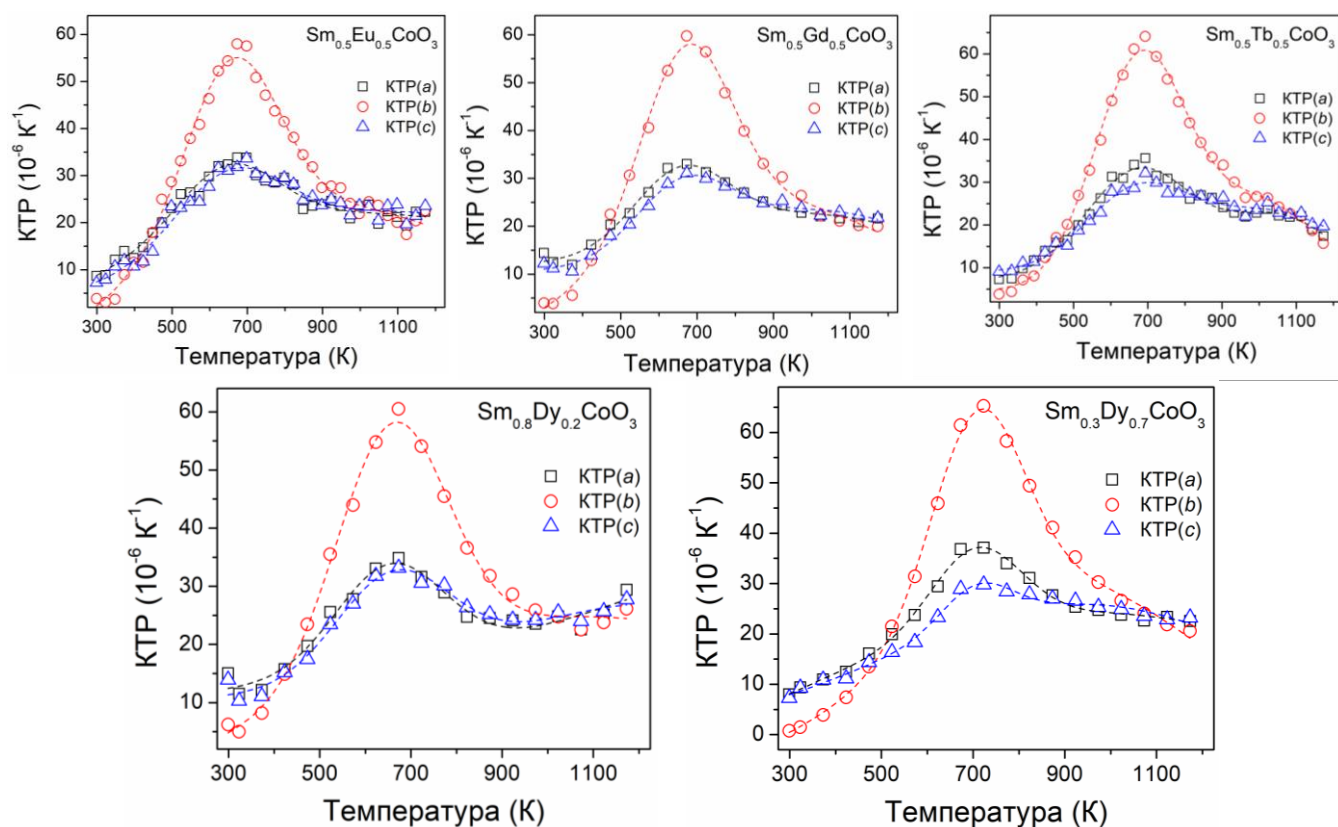


Рисунок 4.15 – Термічна поведінка лінійних КТР матеріалів  $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$  ( $R = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ ).

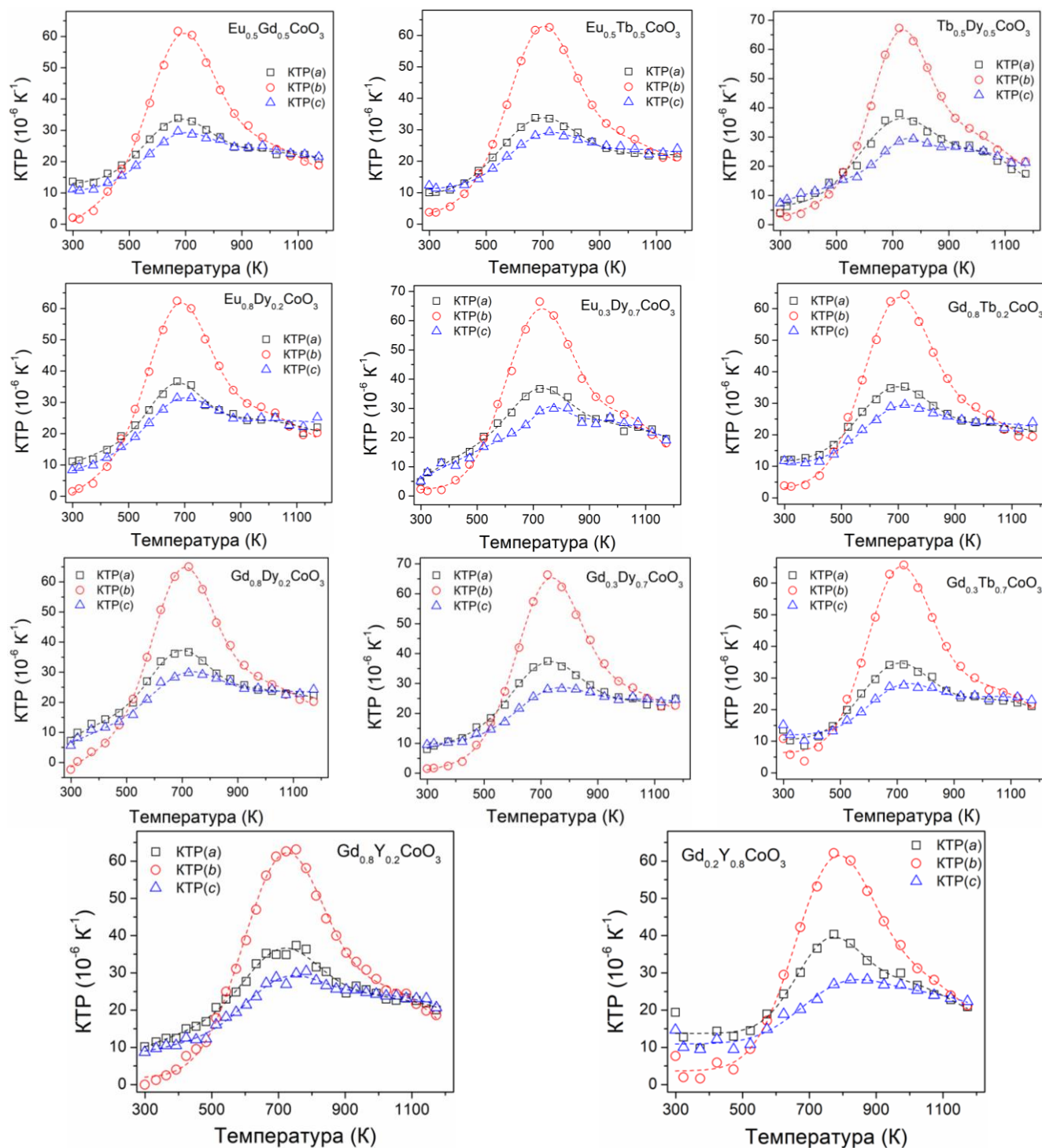


Рисунок 4.16 – Термічне розширення змішаних кобальтитів  $R_{1-x}R_x\text{CoO}_3$  ( $R, R' = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}$ ).

Отримані температури максимумів КТР змішаних кобальтитів РЗЕ (табл. 4.1–4.4) добре лягають на лінійні залежності температур переходу діелектрик-метал (рис. 4.17, відкриті та заповнені кільця), які встановлені з аналізу результатів вимірювання теплоємності, електротранспортних властивостей та структурних даних [8, 16]. Лінійний характер зростання

температури переходу діелектрик-метал та його відмінна кореляція з температурою максимуму КТР дозволяє використовувати аналіз термічного розширення як один із методів для локалізації температур переходу діелектрик-метал у “чистих” сполуках  $R\text{CoO}_3$  та їх твердих розчинах  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$ .

Таблиця 4.4 – Температура максимуму КТР у змішаних кобальтатах  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$  ( $R, R' = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}$ ) (ПГ  $Pbnm$ )

Формула	$R_{\text{ave}}, \text{Å}$	$T_{\text{max}}, \text{K}$	Формула	$R_{\text{ave}}, \text{Å}$	$T_{\text{max}}, \text{K}$
$\text{Sm}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{CoO}_3$	1.1255	680	$\text{Eu}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{CoO}_3$	1.0941	725
$\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{CoO}_3$	1.119	675	$\text{Gd}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{CoO}_3$	1.1046	715
$\text{Sm}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}\text{CoO}_3$	1.113	690	$\text{Gd}_{0.3}\text{Tb}_{0.7}\text{CoO}_3$	1.0986	720
$\text{Sm}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_3$	1.1214	690	$\text{Gd}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_3$	1.1022	720
$\text{Sm}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{CoO}_3$	1.0974	715	$\text{Gd}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{CoO}_3$	1.0902	735
$\text{Eu}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{CoO}_3$	1.1135	710	$\text{Gd}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{CoO}_3$	1.1006	740
$\text{Eu}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}\text{CoO}_3$	1.1075	690	$\text{Gd}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{CoO}_3$	1.0814	790
$\text{Eu}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_3$	1.1126	710	$\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{CoO}_3$	1.089	730

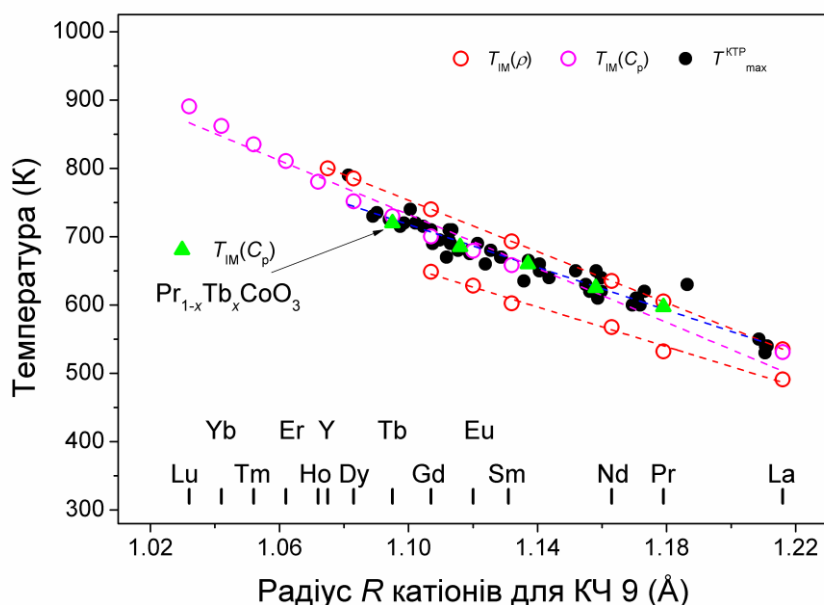


Рисунок 4.17 – Температури переходу діелектрик-метал та максимумів КТР як функція середнього іонного радіусу катіонів РЗЕ [8, 16, 110].

#### 4.1.5 Вплив ізовалентного заміщення РЗЕ на термічне розширення твердих розчинів $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$

Аналіз отриманих температурних залежностей параметрів елементарної комірки понад сорока твердих розчинів  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$  (рис. 4.2, 4.5, 4.8, 4.11–4.14) виявив помітне зростання аномалій термічного розширення разом із деформацією

кристалічної структури, яка зростає із зменшенням середнього іонного радіусу РЗЕ. Поступове зменшення середнього іонного радіусу РЗЕ у твердих розчинах  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$  веде до плавного вигинання кривих, які описують термічну поведінку параметрів комірки. Як приклад, на рис. 4.18 бачимо один перегин параметрів та об'єму елементарної комірки порошку  $\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{CoO}_3$  ( $r_{\text{ave}} = 1.1864 \text{ \AA}$ ) в околі 700 К, а в матеріалі  $\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{CoO}_3$  ( $r_{\text{ave}} = 1.089 \text{ \AA}$ ) параметри зростають сигмоподібно і зміна нахилу спостерігається двічі при 500 К та 800 К.

Порівняння відносного розширення параметрів та об'єму елементарної комірки змішаних кобальтитів РЗЕ  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$  (рис. 4.18, права панель) із ізоструктурним зразком алюмінату  $\text{DyAlO}_3$  [150, 152], у якому відсутні фазові переходи, а його параметри комірки зростають лінійно із збільшенням температури в межах 298–1173 К, дозволило наочно оцінити вплив заміщення позицій РЗЕ в твердих розчинах  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$ . Найбільший відносний приріст виявлено для параметру  $b$  ( $\sim 1.018$ – $1.028$  %), у той час, як відносне зростання параметрів  $a$  та  $c$  є співвимірним та становить  $\sim 1.018$ – $1.022$  %. Відносний приріст об'єму елементарної комірки змішаних кобальтитів РЗЕ при найвищих температурах становить 1.065–1.07 %, що є помітно більшим за відповідне значення для  $\text{DyAlO}_3$  (рис. 4.18, нижня панель). Очевидно, що температура сприяє спіновим переходам іонів  $\text{Co}^{3+}$ , а спостережувані аномалії викликані збільшенням його іонних радіусів від  $r_{\text{LS}} = 0.545 \text{ \AA}$  до  $r_{\text{IS}} = 0.56 \text{ \AA}$  чи  $r_{\text{HS}} = 0.61 \text{ \AA}$ .

Подібна температурна поведінка елементарної комірки є складним поєднанням структурних змін та аномалій, викликаних спін-спіновими, магнітними та діелектрик-метал переходами [8, 15-24]. Очевидно, що у нашому випадку взаємне заміщення позицій РЗЕ в ТР  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$  веде до зсуву критичних температур вище згаданих індукованих температурою фазових переходів, викликаних збільшенням популяції іонів  $\text{Co}^{3+}$  у вищих спінових станах. Збільшення аномалій термічного розширення із зменшенням іонного радіусу РЗЕ пов'язана із накладанням температурних впливів ґраткової, магнітної та

діелектрик-метал складових, оскільки їх критичні температури ( $T_{LS-IS}$ ,  $T_{mag}$ ,  $T_{IM}$ ) зближуються між собою (рис. 4.17).

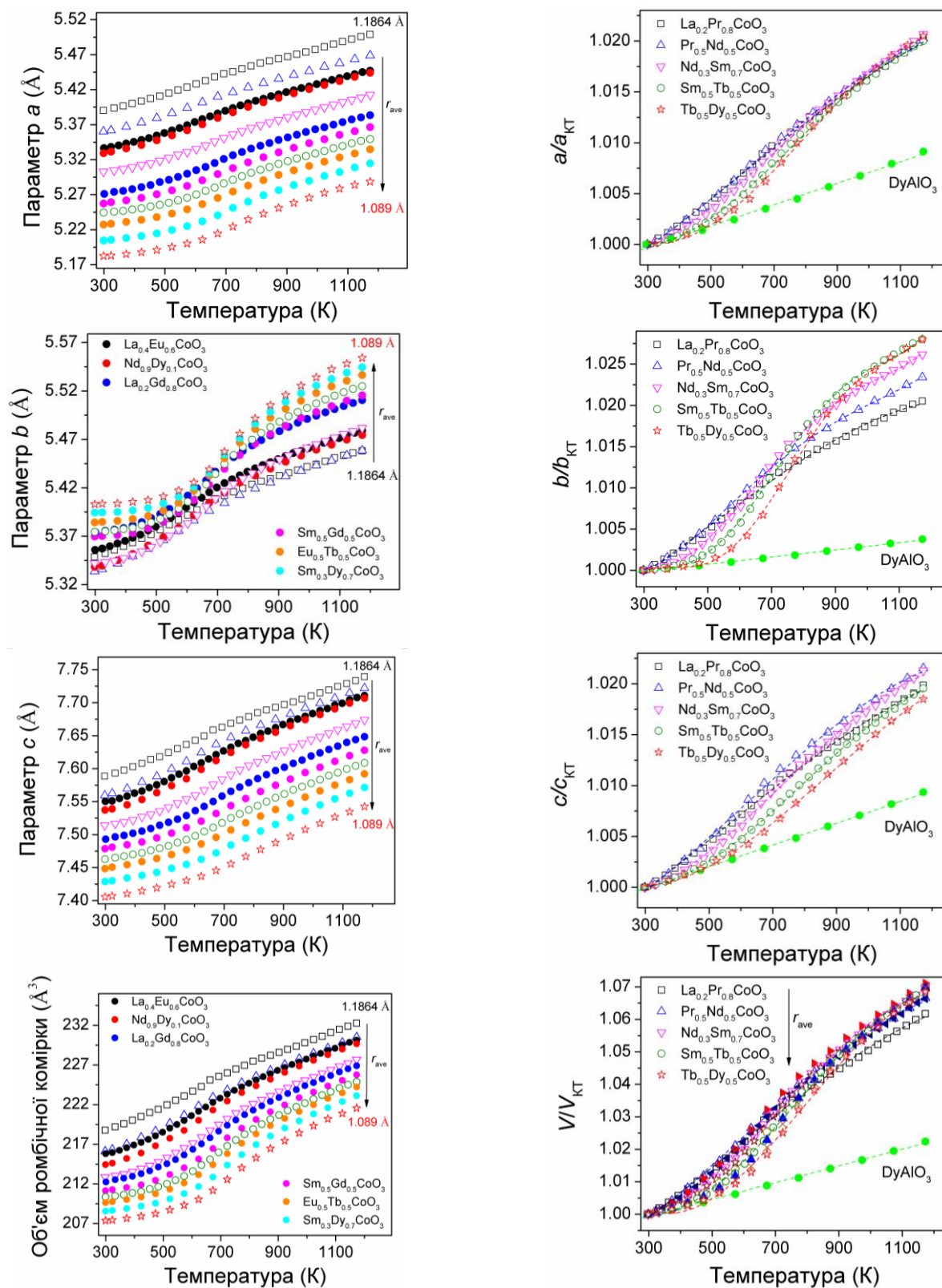


Рисунок 4.18 – Температурна поведінка розмірів елементарної комірки ромбічного перовскиту (ліва панель) вибраних складів порошоків  $R_{1-x}R_x\text{CoO}_3$  та їх відносне розширення (права панель) у порівнянні із  $\text{DyAlO}_3$  [150, 152].



Міжатомні віддалі у структурах ТР  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$  були розраховані при кожній досліджуваній температурі. Помітні відхилення від лінійної поведінки середніх катіон-катіонних віддалей  $(RR)_6$ ,  $(R\text{Co})_8$  та  $(\text{CoCo})_6$  для складу  $\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{CoO}_3$  спостерігаються в межах 500–900 К (рис. 4.19), який має найбільший середній іонний радіус РЗЕ серед досліджуваних ТР змішаних кобальтитів РЗЕ. Подібно до параметрів комірки, зменшення середнього радіусу  $R^{3+}$  веде до зменшення міжатомних віддалей та “вигину” відповідних кривих в околі 600 К та 900 К (рис. 4.19). Лінійна тенденція росту середніх віддалей  $(\text{CoO})_6$  та  $(\text{OO})_8$  залишається незмінною у всьому інтервалі досліджуваних температур. Подібно до середніх віддалей  $(RR)_6$ ,  $(R\text{Co})_8$  та  $(\text{CoCo})_6$ , середні віддалі  $(\text{RO})_{12}$  також проявляють аномалії (рис. 4.19), які проявляються у їх сигмоподібному зростанні.

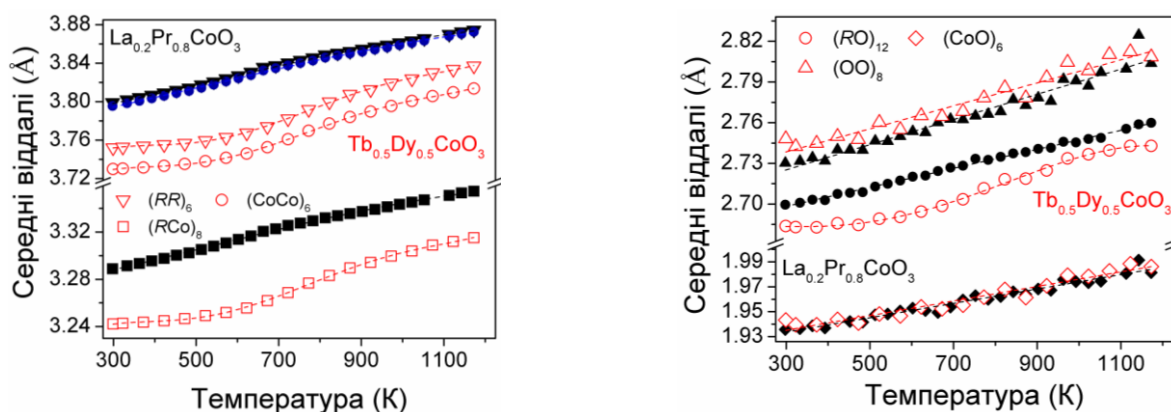


Рисунок 4.19 – Температурні залежності середніх катіон-катіонних та катіон-аніонних віддалей для  $\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{CoO}_3$  та  $\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{CoO}_3$ .

Розрахована деформація довжин зв'язків в поліедрах  $(RR)_6$ ,  $(\text{RO})_6$  та  $(\text{CoO})_6$  змінюється у всіх ТР  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$  з ромбічною структурою майже лінійно із зростанням температури. Відповідні залежності представлені на рис. 4.20, де бачимо зміну характеру зменшення/росту деформації, індукованої температурою. Спотворення міжатомних віддалей  $(RR)_6$  та  $(R\text{Co})_8$  у зразку  $\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{CoO}_3$  зменшується із температурою, а у твердих розчинах  $\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{CoO}_3$  та  $\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{CoO}_3$  простежується тенденція до зростання деформацій із збільшенням температури. Спотворення віддалей  $(\text{CoCo})_6$  є набагато меншим за деформацію зв'язків  $\Delta(R\text{Co})_8$ , яка, подібно до параметрів елементарної комірки, збільшується

сигмоподібно при нагріванні. Такий сигмоподібний приріст деформації найкраще виражений у твердому розчині  $Tb_{0.5}Dy_{0.5}CoO_3$ , який має найбільший ступінь деформації та найменший середній іонний радіус РЗЕ в позиціях А-катіонів серед усіх досліджуваних змішаних кобальтитів РЗЕ із структурою перовскиту.

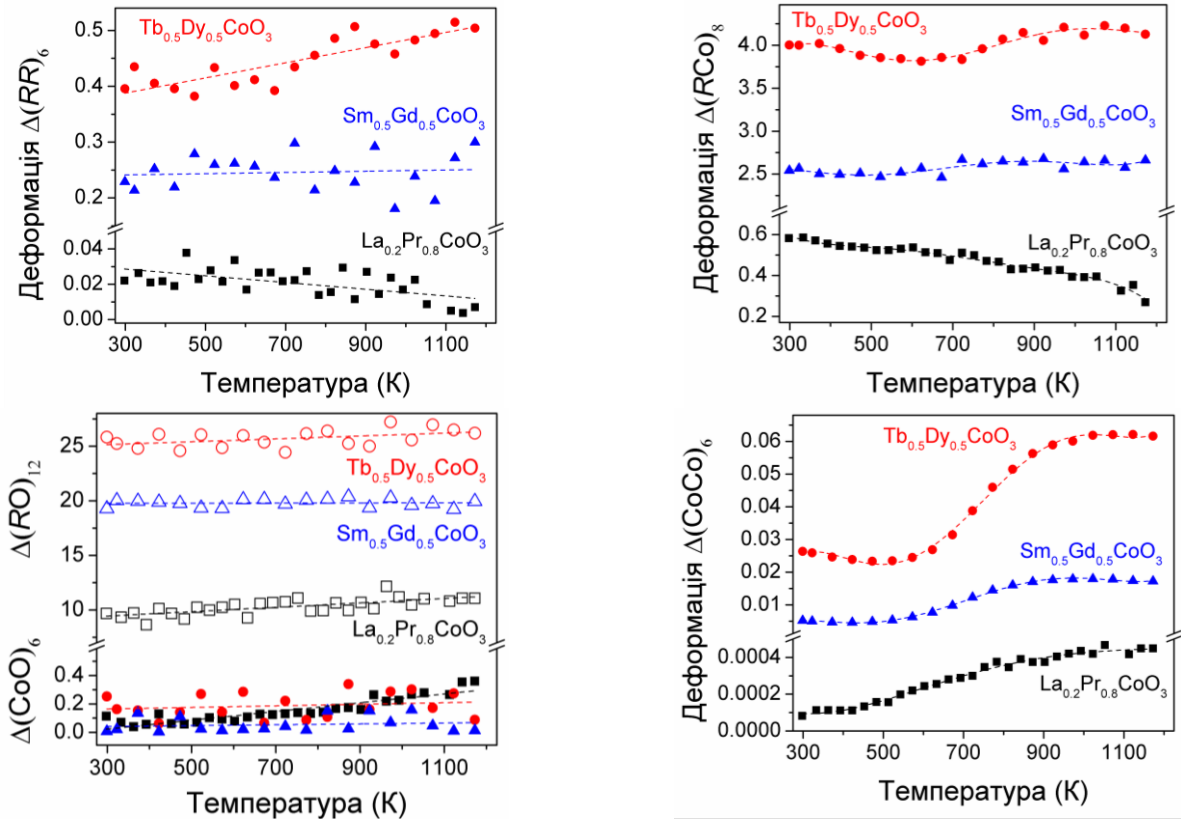


Рисунок 4.20 – Температурні залежності деформації зв’язків в поліедрах для твердих розчинів  $La_{0.2}Pr_{0.8}CoO_3$  та  $Tb_{0.5}Dy_{0.5}CoO_3$  із ромбічною структурою.

Обчислені для КЧ=8, 9, 10 та 12 експериментальні значення факторів толерантності ТР  $R_{1-x}R'_xCoO_3$  лінійно та ледь помітно зменшуються із ростом температури (рис. 4.21), що свідчить про слабке зростання деформації ромбічної структури перовскиту. Беручи до уваги той факт, що зменшення іонного радіусу РЗЕ у “чистих” сполуках  $RCoO_3$  та твердих розчинах на їх основі веде до збільшення ступеня деформації, а температури спінових переходів зростають, то можна зробити висновок, що наявні спінові переходи  $Co^{3+}$  “пригнічуються” спотвореннями елементарної комірки, а отже, потрібні більші температури, щоб збільшити популяцію збуджених станів IS чи HS іонів  $Co^{3+}$ , що, в свою чергу, веде до зростання температури магнітних та діелектрик-метал переходів [8, 16-19, 22-24].

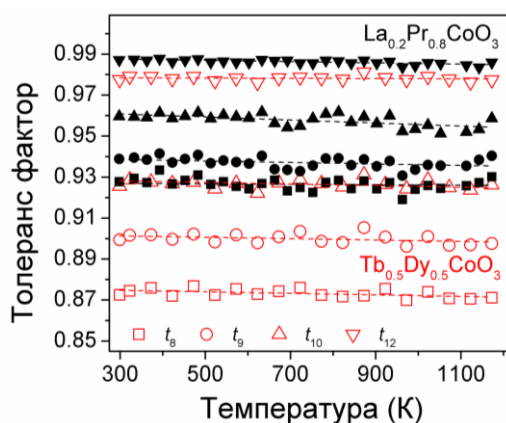


Рисунок 4.21 – Температурні залежності експериментальних толеранс факторів в структурах  $\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{CoO}_3$  та  $\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{CoO}_3$ .

Впровадження “важчих” РЗЕ в структуру перовскиту спричиняє збільшенню амплітуди синфазних поворотів октаедрів  $\text{CoO}_6$ , між пустотами яких розташовані катіони РЗЕ. При переході ІМ в кобальтитах РЗЕ відбуваються істотні нахили октаедрів  $\text{CoO}_6$ , які характеризуються міжатомними кутами  $\text{Co-O2-Co}$  в площині  $y$  та  $\text{Co-O1-Co}$  в площині  $z$  і відхиляються від “ідеального” значення  $180^\circ$  [5, 8, 14, 22]. Як видно з рис. 4.22, відхилення кутів нахилу октаедрів  $\text{CoO}_6$  у ТР  $\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{CoO}_3$  та  $\text{La}_{0.4}\text{Eu}_{0.6}\text{CoO}_3$  в площині  $z$  (напівзаповнені символи) за абсолютними значеннями є меншими за величину нахилу в площині  $y$  (відкриті символи,  $\varphi_z < \varphi_y$ ). У  $\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{CoO}_3$  нахил октаедрів в обох площинах приблизно рівний ( $\varphi_z \approx \varphi_y$ ), а у зразку  $\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{CoO}_3$  спостерігаємо більше відхилення у площині  $z$  ( $\varphi_z > \varphi_y$ ). Отже, із зменшенням середнього іонного радіусу РЗЕ повороти октаедрів  $\text{CoO}_6$  в досліджуваних ТР із структурою перовскиту менше піддаються впливу температури (рис. 4.22).

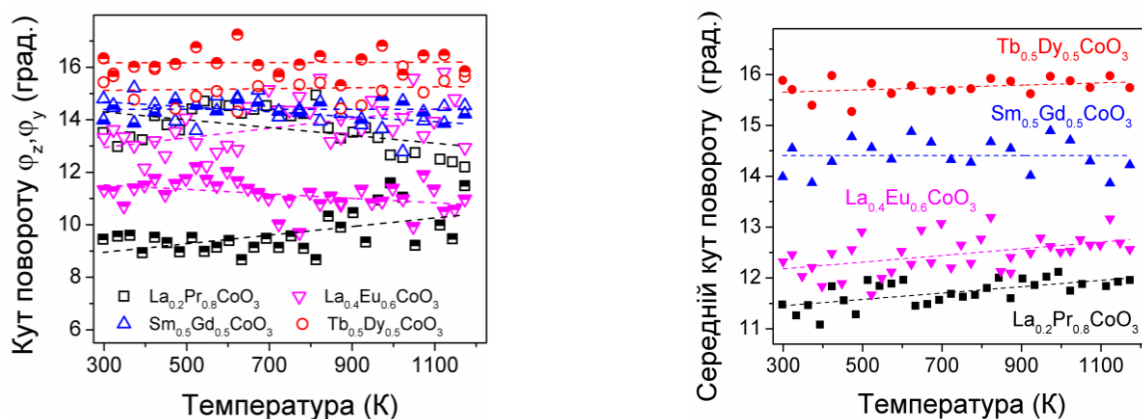


Рисунок 4.22 – Температурні залежності кутів повороту октаедрів  $\text{CoO}_6$  у площинах  $y$  та  $z$  (відкриті та напівзаповнені символи, відповідно).



Ширини перекриття орбіталей  $3d$  катіону  $\text{Co}^{3+}$  та  $2p$  аніону  $\text{O}^{2-}$  сильно залежить від спінового стану іонів  $\text{Co}^{3+}$ , а подібна температурна тенденція до зменшення перекриття орбіталей  $\text{Co}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Co}^{3+}$  (рис. 4.23) є результатом зростання структурної деформації. Попередні дослідження термічної поведінки кристалічної структури алюмінатів та галатів РЗЕ показали, що зростання температури веде до зменшення ступеня деформації перовскитної комірки [150-152]. У випадку чистих кобальтитів РЗЕ та досліджених нами твердих розчинів на їх основі спостерігається зростання структурної деформації за рахунок збільшення популяції збуджених іонів  $\text{Co}^{3+}$  під дією температури [14, 17, 19, 22, 147, 148]. Таке температурно-індуковане зростання деформації веде до послаблення  $\pi$  зв'язку (перекриття  $d\varepsilon$  та  $p_\pi$ ) та зменшення електропровідності із ростом температури [147, 148]. При високих температурах передавання електронів відбувається в основному за рахунок  $\sigma$  зв'язку (перекриття  $d\gamma$  та  $p_\sigma$ ).

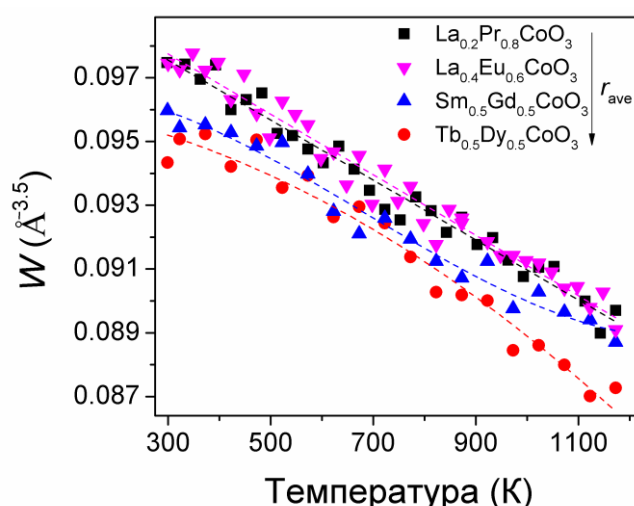


Рисунок 4.23 – Температурна залежність перекриття орбіталей кобальту та кисню у змішаних кобальтитах РЗЕ зі структурою перовскиту.

#### 4.2 Термічне розширення кобальтитів-хромітів $R\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$

Подібно до змішаних кобальтитів РЗЕ, аналіз термічного розширення змішаних кобальтитів-хромітів РЗЕ проводили за результатами *in situ* порошкової дифракції синхротронного випромінювання [161, 171-185]. Порівняльний аналіз отриманих дифрактограм твердих розчинів  $R\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  ( $R = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$  та  $\text{Er}$ ) показав, що досліджувані змішані кобальтити-хроміти РЗЕ мають

ромбічну структуру перовскиту (ПГ  $Pbnm$ ) у межах температур 295–1173 К (рис. 4.24).

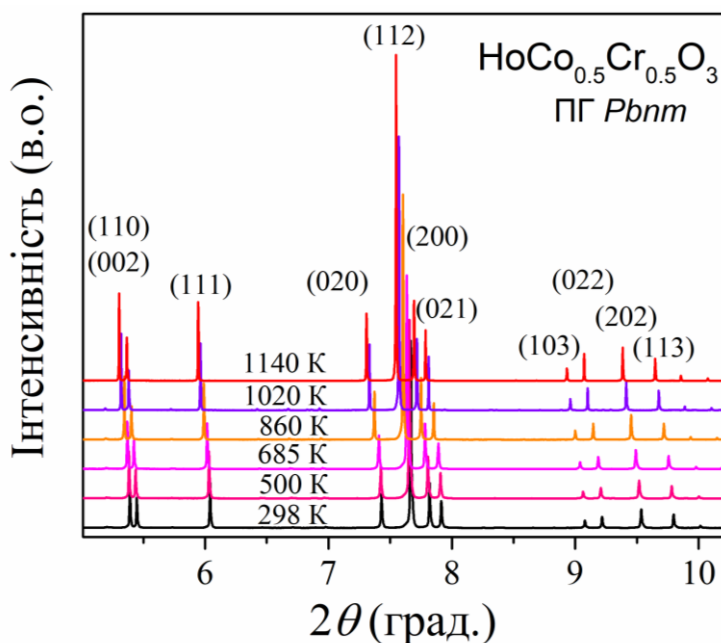


Рисунок 4.24 – Дифракційні картини порошку  $\text{HoCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  при різних температурах. Спостережувані рефлекси позначені відповідними індексами Міллера ромбічної структури.

Уточнення кристалічної структури, проведене в просторовій групі  $Pbnm$  дозволило отримати кристалографічні характеристики матеріалів при кожній досліджуваній температурі. Температурні залежності параметрів комірки  $a_p$ ,  $b_p$  та  $c_p$  представлені на рис. 4.25, а отримані аналітичні вирази, які описують їх температурну поведінку, зібрано в табл. Г.7.

Детальний аналіз термічного розширення параметрів елементарної комірки ТР  $\text{RCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  виявив аномалії, які проявляються в сигмоподібному зростанні  $a_p$ ,  $b_p$  та  $c_p$ . Найбільше відхилення від лінійної поведінки параметру  $b_p$  спостерігається у ТР змішаних кобальтитів-хромітів із великими РЗЕ (рис. 4.25). Як і в “чистих” та змішаних кобальтитах РЗЕ, напрямок  $b$  відіграє домінуючу роль в аномальному розширенні. Особливістю твердого розчину  $\text{PrCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  є утворення розмірних псевдокубічної чи псевдотетрагональної структури у межах 400–1000 К. У решти досліджуваних  $\text{RCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  параметри комірки відносяться як  $a_p < c_p < b_p$  у всьому інтервалі температур.

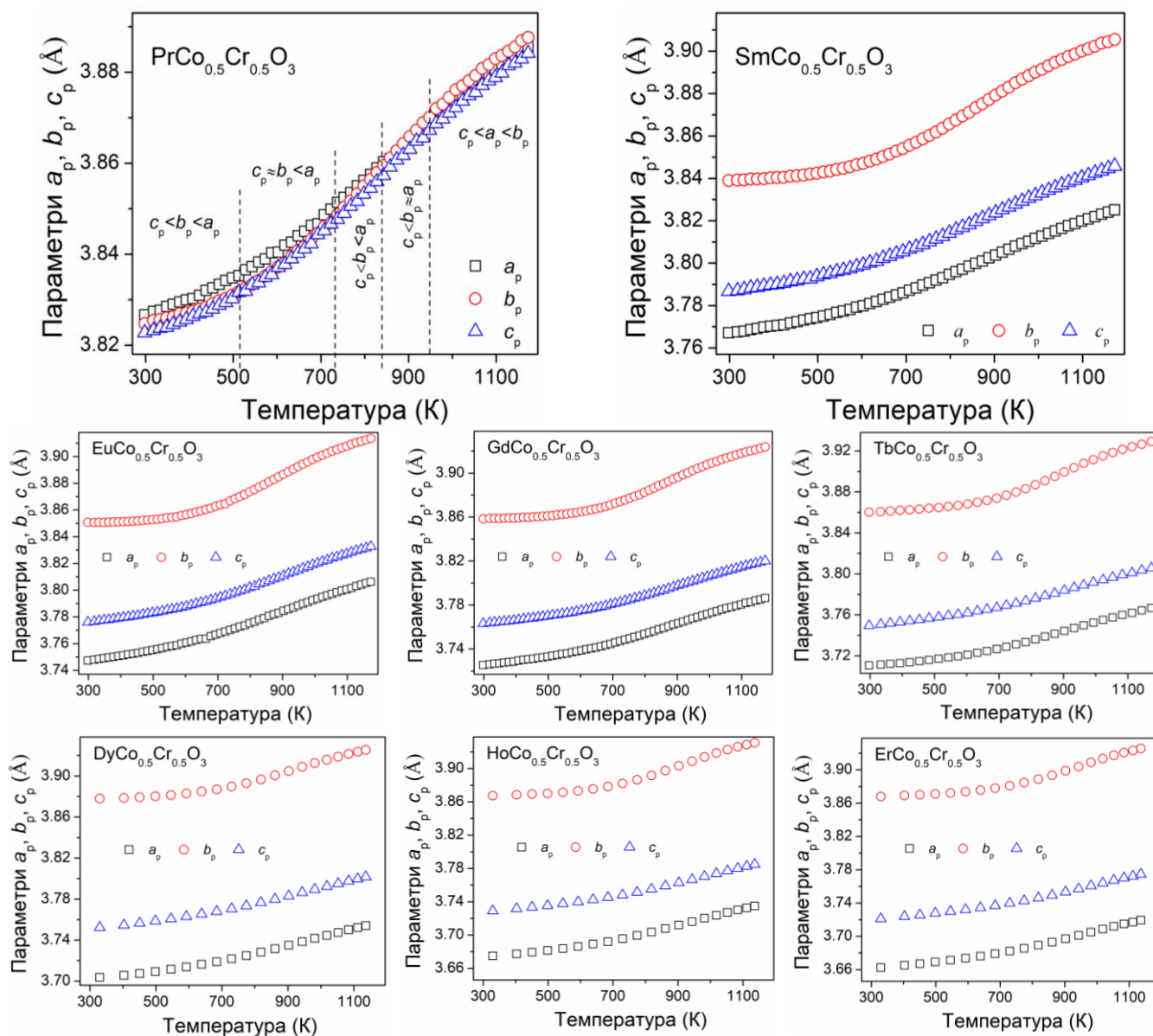


Рисунок 4.25 – Параметри елементарної комірки змішаних кобальтитів-хромітів РЗЕ як функція температури [161, 171-185].

Аномальний приріст ріст розмірів елементарної комірки та їх відхилення від лінійної поведінки у трьох кристалографічних напрямках більш наочно показано на рис. 4.26. Подібно до  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$ , термічна поведінка нормованих параметрів структури змішаних кобальтитів-хромітів РЗЕ порівнюється із ізоструктурним алюмінатом диспрозію (рис. 4.26, заповнені символи), який не проявляє жодних аномалій із ростом температури. Нормовані на відповідні значення при кімнатній температурі параметри елементарної комірки зростають практично лінійно до 500–600 К, після чого спостерігається зростання кута нахилу відповідних кривих (рис. 4.26). Такий додатковий приріст вище 600 К, очевидно, пов'язаний із зміною

спінового стану іонів  $\text{Co}^{3+}$ , який перебуває в октаедричному оточенні з шести аніонів кисню.

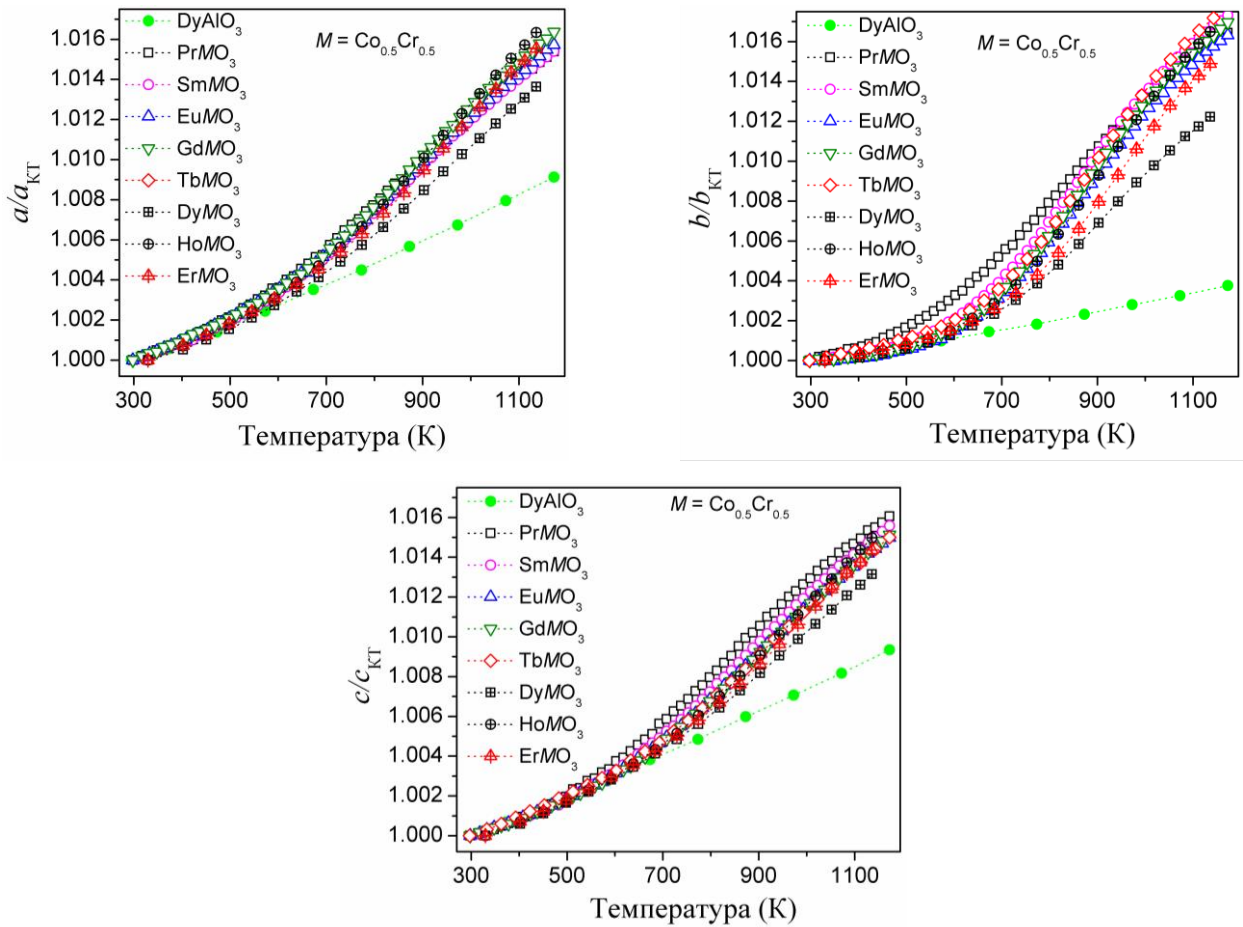


Рисунок 4.26 – Відносна зміна параметрів елементарної комірки змішаних кобальтитів-хромітів РЗЕ у порівнянні з  $\text{DyAlO}_3$  [150, 152].

Температурні залежності розрахованих лінійних КТР твердих розчинів  $\text{RCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  представлені на рис. 4.27. Як видно, термічне розширення  $\text{PrCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  є однаковими у всіх напрямках. У решти ТР  $\text{RCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  домінуючу роль у термічному розширенні відіграє напрямок  $b$ , а КТР у напрямках  $a$  та  $c$  зростають ізотропно і їх числові значення є практично однаковими у всьому температурному діапазоні. Істотне зростання анізотропії термічного розширення виявлено у матеріалах  $\text{RCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  із РЗЕ, важчими за тербій. Аномальний приріст КТР вище 600 К є результатом спін-спінових переходів  $\text{Co}^{3+}$ , які супроводжується зростанням іонного радіусу останніх та складними конкурентними магнітними та діелектрик-метал переходами. Подібно до “чистих”

кобальтитів РЗЕ та їх твердих розчинів, положення максимуму КТР дозволяє локалізувати температуру переходу діелектрик-метал (рис. 4.27).

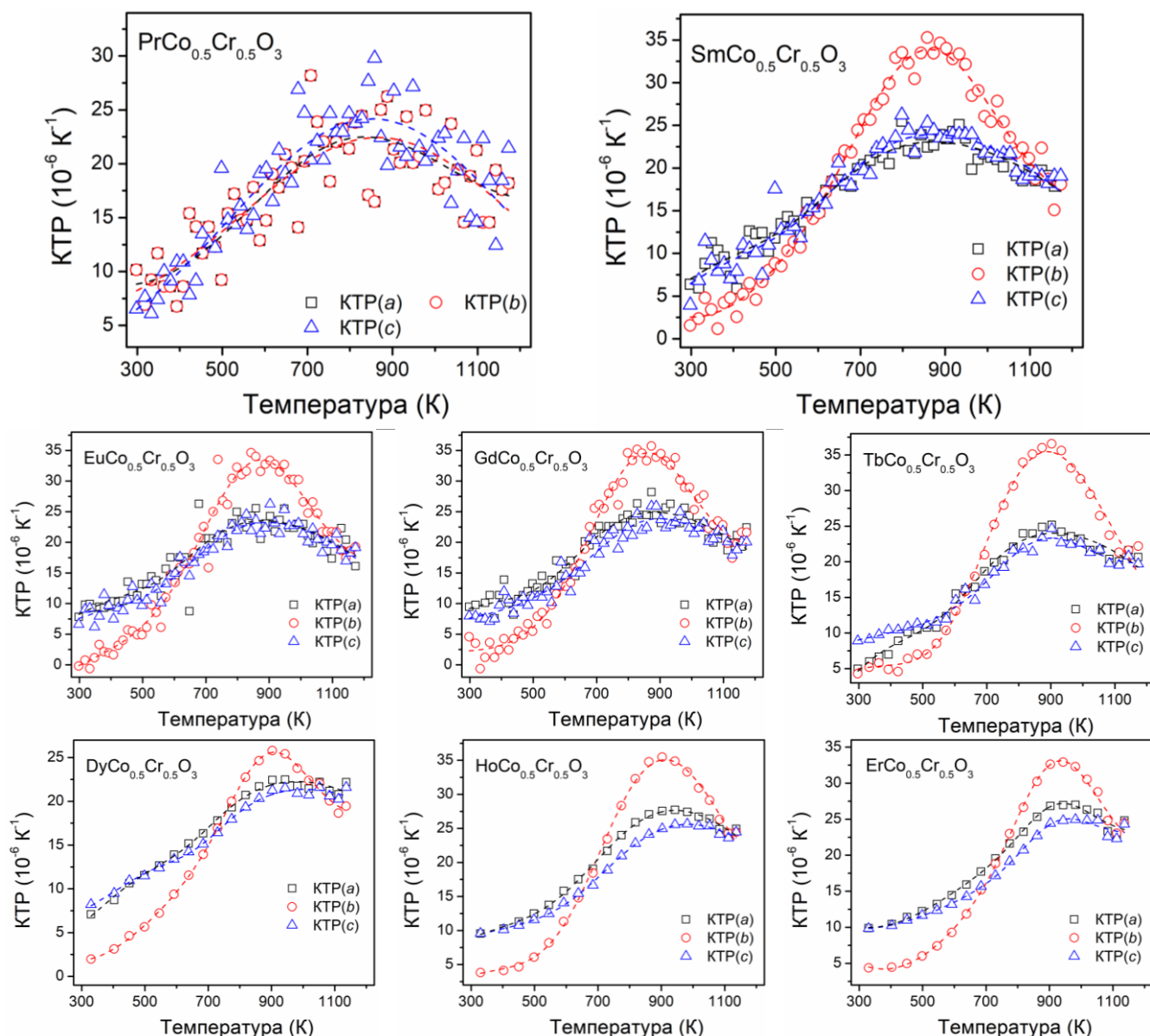


Рисунок 4.27 – Температурні залежності лінійних КТР у твердих розчинах  $R\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  ( $R = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$  та  $\text{Er}$ ) [161, 171-185].

На основі одержаних числових значень лінійних КТР ТР  $\text{SmCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  при кожній досліджуваній температурі було побудовано вказівні поверхні тензора термічного розширення (рис. 4.28), які наглядно ілюструють вплив температури на термічне розширення в різних кристалографічних напрямках [171]. Розширення в кристалографічному напрямку  $b$  починає домінувати вже від 600 К, де відбувається зміна з дископодібної до еліпсоподібної форми еліпсоїдів. Починаючи вже з 900 К, спостерігаємо зменшення об'єму еліпсоїдів аж до 1173 К.



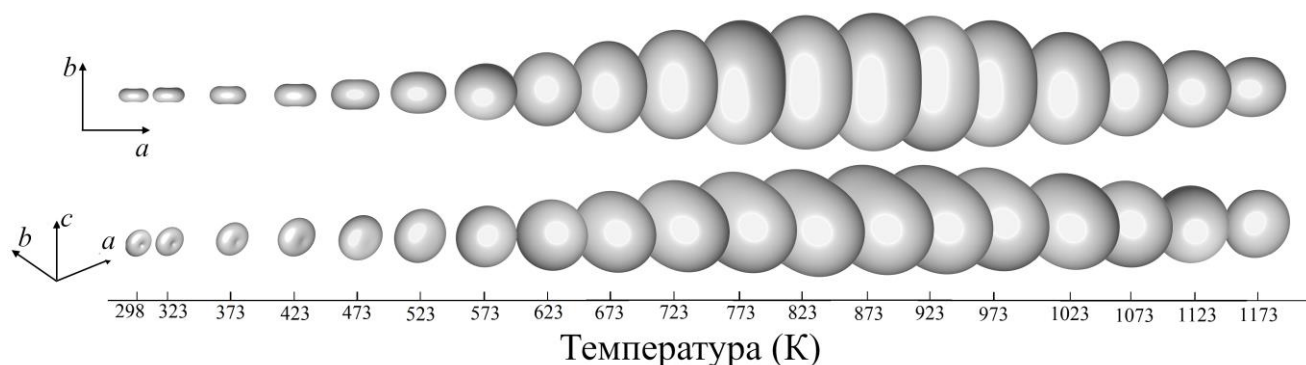


Рисунок 4.28 – Температурна поведінка вказівних поверхонь тензорів термічного розширення  $\text{SmCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  із ростом температури [171].

Порівняльний аналіз температурної поведінки середніх КТР для “чистих” кобальтитів [8] та змішаних кобальтитів-хромітів РЗЕ показав, що введення хрому зменшує абсолютні значення КТР та зсуває його максимум в сторону вищих температур, а отже, й температури магнітних та ІМ переходів (рис. 4.29). Беручи до уваги попередні дослідження кристалічної структури, електротранспортних та магнітних властивостей ТР систем  $\text{NdCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  та  $\text{GdCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ , можна із впевненістю зробити висновки про ефективність прогнозованого керування магнітними та діелектрик-метал фазовими переходами за допомогою ізовалентного заміщення кобальту хромом у твердих розчинах змішаних кобальтитів-хромітів РЗЕ зі структурою перовскиту [147, 149].

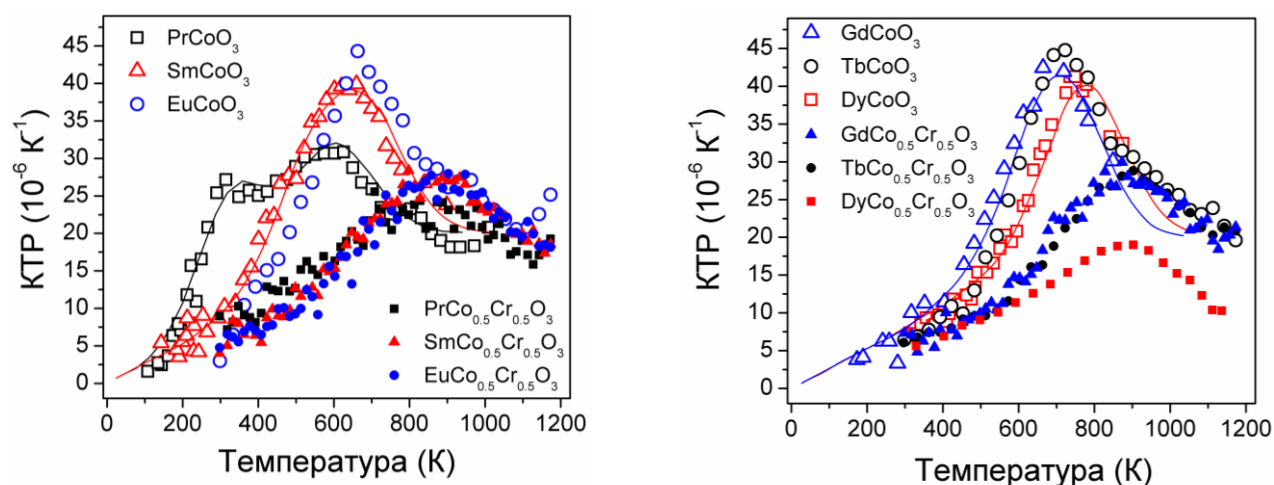


Рисунок 4.29 – Температурна поведінка середніх КТР  $R\text{CoO}_3$  [8, 49, 63] та ТР  $R\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  ( $R = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ )

Детальний аналіз розрахованих міжатомних віддалей у ТР  $R\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  показав, що всі середні віддалі зростають сигмоподібно із температурою, а зміна

нахилу кривих відбувається також при 600 К (рис. 4.30). Подібно до “чистих” кобальтитів  $R\text{CoO}_3$  та твердих розчинів на їх основі, зменшення іонного радіусу РЗЕ у серії зразків  $R\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  веде до зменшення середніх віддалей  $(RR)_6$ ,  $(RM)_6$ ,  $(MM)_6$  та  $(RO)_{12}$  (рис. 4.30), тоді як середні довжини зв’язків  $(MO)_6$  ( $M = \text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}$ ) та  $(OO)_8$  за абсолютними значеннями та температурною поведінкою слабо залежать від природи РЗЕ.

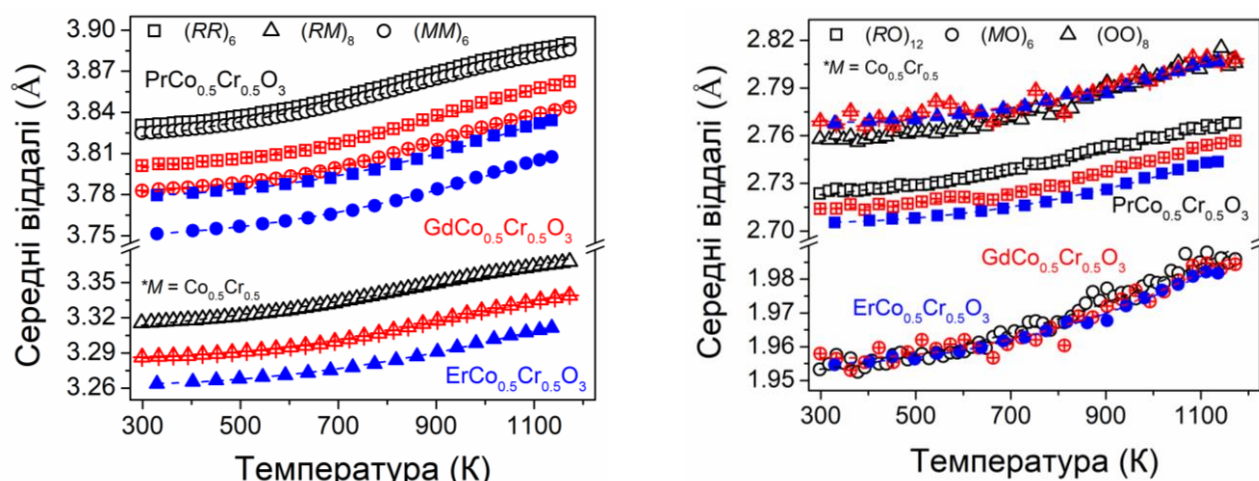


Рисунок 4.30 – Температурні залежності середніх катіон-катіонних та катіон-аніонних віддалей для ТР  $R\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  ( $R = \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Er}$ ). Фітування проведено поліномом другого порядку.

Як і очікувалось, деформація зв’язків у ТР  $R\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  зростає із зменшенням іонного радіусу РЗЕ (рис. 4.31). Порівнявши температурні залежності деформації зв’язків у  $\text{DyAlO}_3$  [150, 152], який не проявляє аномалій термічного розширення, та у досліджуваних кобальтитах-хромітах РЗЕ, можна зробити висновок, що поступове зменшення деформації  $(RR)_6$ ,  $(RM)_8$  та  $(MM)_6$  до 600 К відбувається за законами нормального розширення (класична теорія). Вище цієї температури спостерігаємо помітний приріст спотворення віддалей чи їх монотонний хід за рахунок збільшення кількості збуджених до вищих спінових станів іонів  $\text{Co}^{3+}$ , які спричинюють додаткові напруження та компенсують зменшення деформації, викликане ростом температури [150]. Деформації зв’язків  $(RO)_{12}$  та  $(MO)_6$  практично не залежить від температури, що дозволяє припустити, що основним джерелом спотворення перовскитної структури у досліджуваних

матеріалах є віддалі  $(RR)_6$ ,  $(RM)_8$  та  $(MM)_6$  та синфазні повороти октаедрів  $MO_6$  у площинах  $y$  та  $z$  (рис. 4.32).

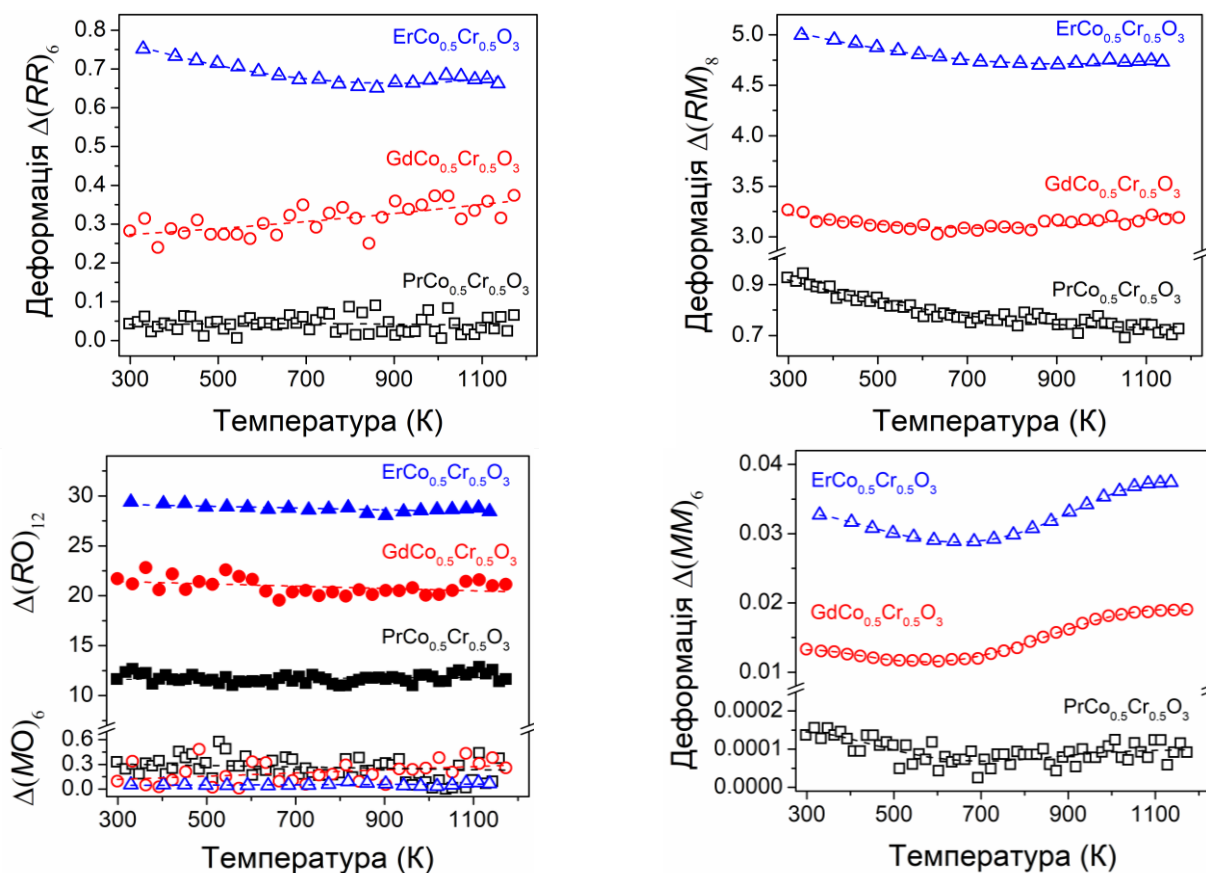


Рисунок 4.31 – Температурні залежності деформації зв'язків в поліедрах для твердих розчинів  $RCo_{0.5}Cr_{0.5}O_3$  ( $R = Pr, Gd, Er$ ) зі структурою перовскиту.

Значення кутів повороту  $\varphi_y$  та  $\varphi_z$  октаедрів  $MO_6$  у матеріалі номінального складу  $PrCo_{0.5}Cr_{0.5}O_3$  починають сходиться після 600 К та стають майже однаковими після 1000 К (рис. 4.32). Подібно до кобальтитів РЗЕ та твердих розчинів на їх основі, зменшення іонного радіусу РЗЕ у твердих розчинах  $RCo_{0.5}Cr_{0.5}O_3$  веде до збільшення кооперативних поворотів октаедрів  $MO_6$  у площинах  $y$  та  $z$ , а також зближення їх абсолютних значень (рис. 4.32). Чим менший іонний радіус РЗЕ, тим більше відхилення кута нахилу октаедрів  $MO_6$  від 180 градусів спостерігаємо у досліджуваних ТР змішаних кобальтитів-хромітів РЗЕ. У випадку  $ErCo_{0.5}Cr_{0.5}O_3$  кооперативні повороти октаедрів практично однакові та слабо залежать від температури і основним джерелом спотворення є перерозподіл довжин зв'язків  $(RR)_6$ ,  $(RM)_8$  та  $(MM)_6$ , викликаний як ізовалентним заміщенням кобальту хромом, так і температурою.



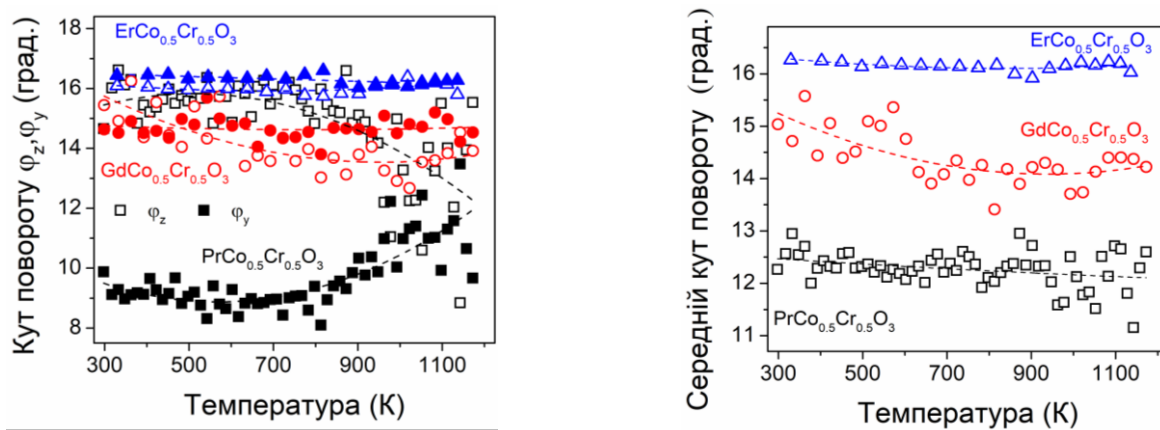


Рисунок 4.32 – Температурні залежності відхилення кутів повороту октаедрів  $MO_6$  від 180 градусів в ТР  $RCO_{0.5}Cr_{0.5}O_3$  ( $R = Pr, Gd, Er$ ).

Зростання міжатомних віддалей (рис. 4.30) та відхилення кутів  $M-O-M$  від  $180^\circ$  (рис. 4.32) веде до зростання деформації комірки, що сприяє зменшенню ширини перекриття орбіталей  $M(3d)-O(2p)$  (рис. 4.33). Тенденція до зменшення перекриття як із розміром РЗЕ, так і із ростом температури виявлена в ТР  $RCO_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ , яка добре корелює із збільшенням ширини зони провідності та температурами початку спінового LS-IS переходу іонів  $Co^{3+}$  у “чистих” кобальтитах РЗЕ [15, 16] та твердих розчинах  $NdCo_{1-x}Cr_xO_3$  та  $GdCo_{1-x}Cr_xO_3$  [147, 149]. Очевидно, що повне чи часткове заміщення катіонних позицій та температура дозволяє ефективно змінювати функціональні властивості матеріалів на основі  $RCO_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ , а саме керувати шириною забороненої зони, термічним розширенням, температурами магнітних та діелектрик-метал фазових переходів.

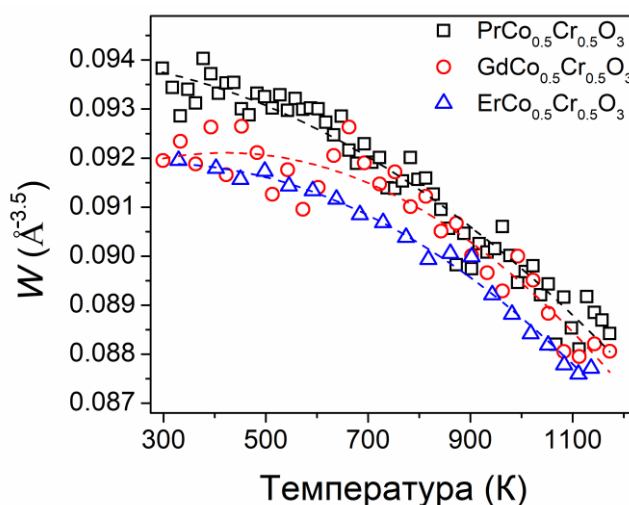


Рисунок 4.33 – Температурна залежність ширини перекриття орбіталей  $Co(3d)-O(2p)$  у змішаних кобальтитах-хромітах РЗЕ.

### 4.3 Високотемпературна поведінка кобальтитів-галатів РЗЕ

Аналіз порошкових дифрактограм змішаних кобальтитів-галатів  $R\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  ( $R = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ ) різних номінальних складів показав, що їх структура залишається ромбічною у всьому діапазоні температур 298–1100 К [161, 187-189]. Ніяких структурних фазових переходів не виявлено. Зсув дифракційних рефлексів в сторону менших кутів, який найкраще простежується на дальніх рефлексах, має нелінійний характер, що свідчить про аномальне розширення параметрів елементарної комірки (рис. 4.34).

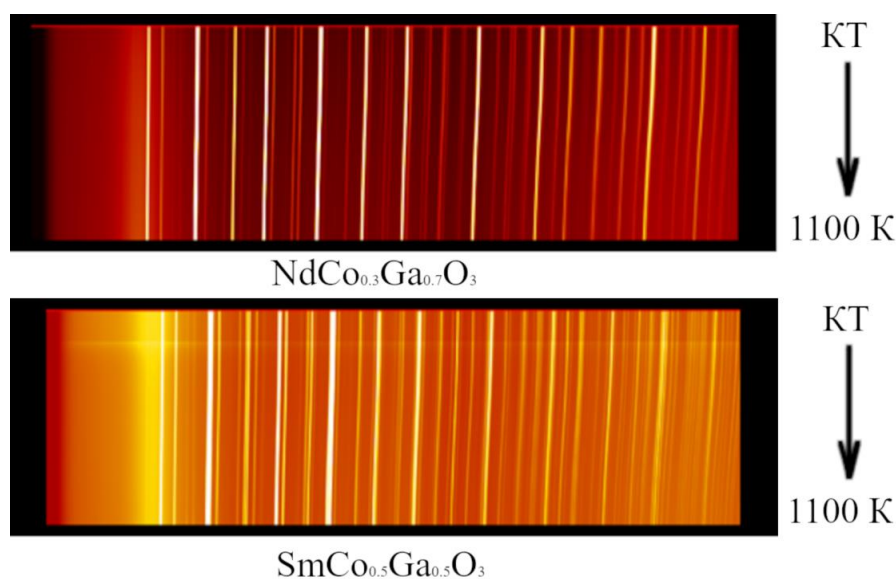


Рисунок 4.34 – Синхротронні порошкові дифрактограми  $\text{NdCo}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{O}_3$  та  $\text{SmCo}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_3$  у діапазоні температур 298–1100 К.

Параметри елементарної комірки досліджуваних кобальтитів-галатів РЗЕ були отримані повнопрофільним методом Рітвельда, а їх температурні залежності представлені на рис. 4.35. Емпіричні вирази, які описують температурну поведінку параметрів елементарної комірки ТР  $R\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  ( $R = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ) зібрано в табл. Г.8, а абсолютні значення розмірів ромбічної комірки, координати та параметри зміщення атомів ТР  $R\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  при вибраних температурах наведені в табл. Д.6-Д.10.

Детальний аналіз результатів уточнення кристалічної структури та термічної поведінки отриманих параметрів елементарної комірки  $\text{NdCo}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_3$  підтвердив ромбічну структуру перовскиту та утворення розмірно кубічної ( $a_p \approx c_p \approx b_p$ ) та тетрагональної ( $c_p \approx b_p < a_p$  та  $c_p \approx a_p < b_p$ ) структури в широкому

інтервалі досліджуваних температур (рис. 4.35). Спостережуване явище перетину параметрів перовскитної комірки  $\text{NdCo}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_3$  (рис. 4.35) відображає анізотропні зміни параметрів  $a_p$ ,  $b_p$  та  $c_p$  із ростом температури. У інших досліджуваних ТР змішаних кобальтитів-галатів РЗЕ параметри елементарної комірки співвідносяться як  $a_p < c_p < b_p$  у всьому інтервалі досліджуваних температур.

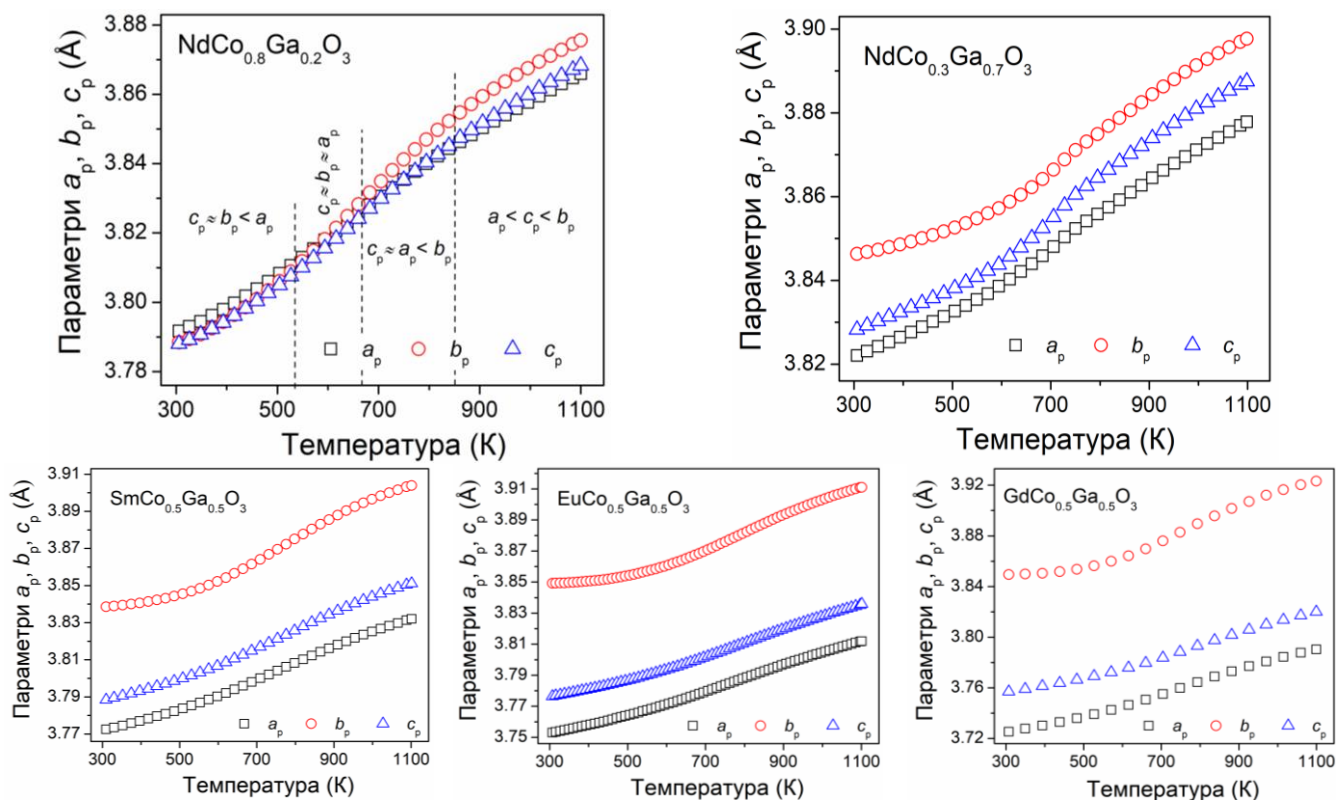
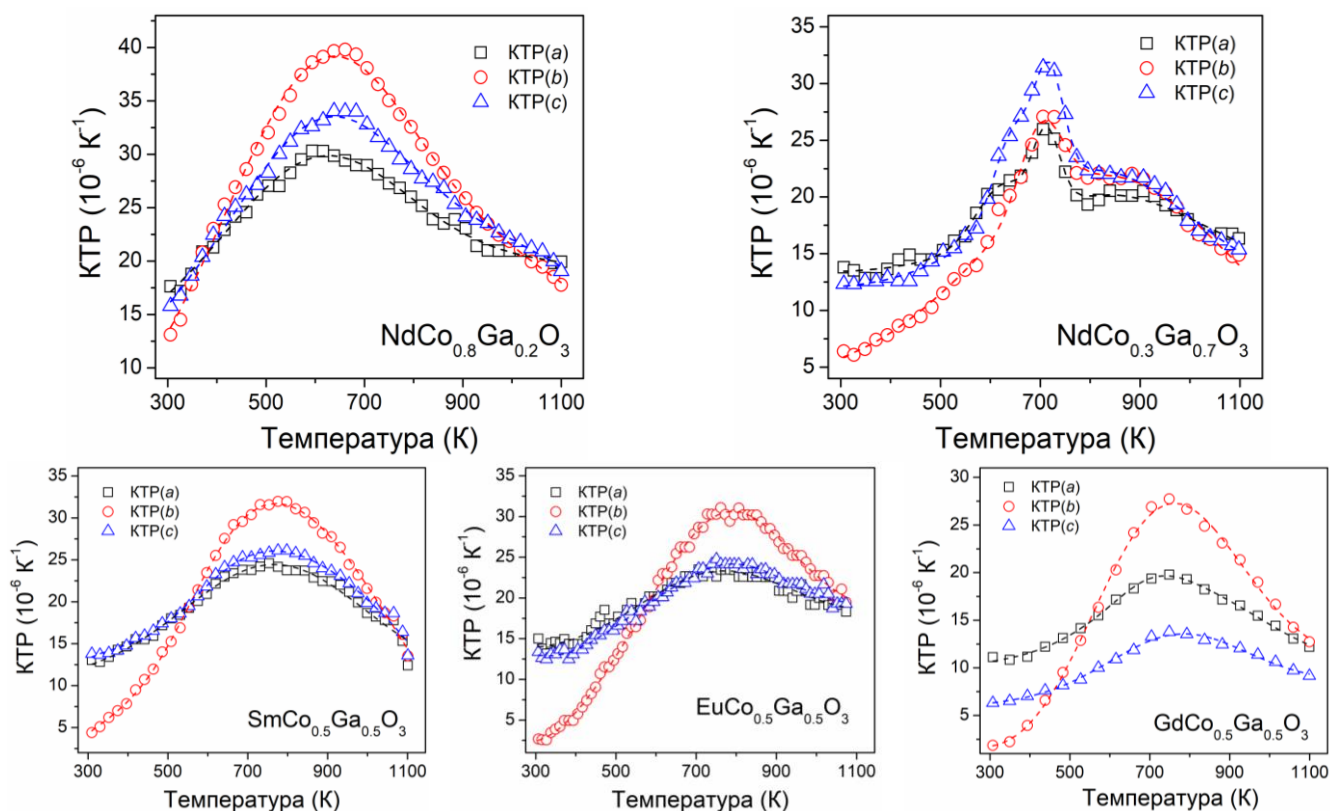


Рисунок 4.35 – Температурні залежності параметрів елементарної комірки порошків  $R\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  ( $R = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ).

Подібно до кобальтитів РЗЕ, їх твердих розчинів та кобальтитів-хромітів РЗЕ, у досліджуваних ТР  $R\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  ( $R = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ) також виявлені аномалії термічного розширення. Очевидно, що спостережуване анізотропне сигмоподібне зростання параметрів елементарної комірки (рис. 4.35) та істотний приріст значень лінійних КТР (рис. 4.36) у межах 500–900 К, викликані зміною спінового стану іонів  $\text{Co}^{3+}$ , яка веде до зростання іонного радіусу та складних магнітних та електронних переходів у ТР  $R\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  ( $R = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ). Іонні радіуси для  $\text{Co}^{3+}$  у високоспіновому стані та галію  $\text{Ga}^{3+}$  близькі за значенням та становлять 0.61 Å та 0.62 Å, відповідно.



Рисуюнок 4.36 – Лінійні КТР матеріалів  $R\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  ( $R = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ) як функція температури.

Спостережувані максимуми КТР порошків  $R\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  ( $R = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ) помітно зміщуються в сторону вищих температур, а отже, й критичні температури магнітного, спін-спінового та діелектрик-метал переходу також зростають. Очікувати перехід діелектрик-метал в зразках  $\text{NdCo}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_3$ ,  $\text{NdCo}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{O}_3$ ,  $\text{SmCo}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_3$ ,  $\text{EuCo}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_3$  та  $\text{GdCo}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_3$  можна при 650 К, 705 К, 770 К, 800 К та 760 К, відповідно. У вихідних сполуках  $\text{NdCoO}_3$ ,  $\text{SmCoO}_3$  та  $\text{GdCoO}_3$  перехід ІМ відбувається при 635 К, 693 К та 740 К [8]. Деяко нижчі температури переходу ІМ були отримані авторами [16] із аналізу результатів вимірювань електропровідності і становлять 570 К, 600 К, 630 К та 650 К для  $R\text{CoO}_3$  ( $R = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$  та  $\text{Gd}$ ), відповідно. Подібно до кобальтитів-хромітів РЗЕ, заміщення ізовалентним галієм позицій кобальту в октаедрах  $\text{MO}_6$  веде до зсуву температур переходу діелектрик-метал до вищих температур (рис. 4.37) та “пригнічення” спостережуваних аномалії термічного розширення.

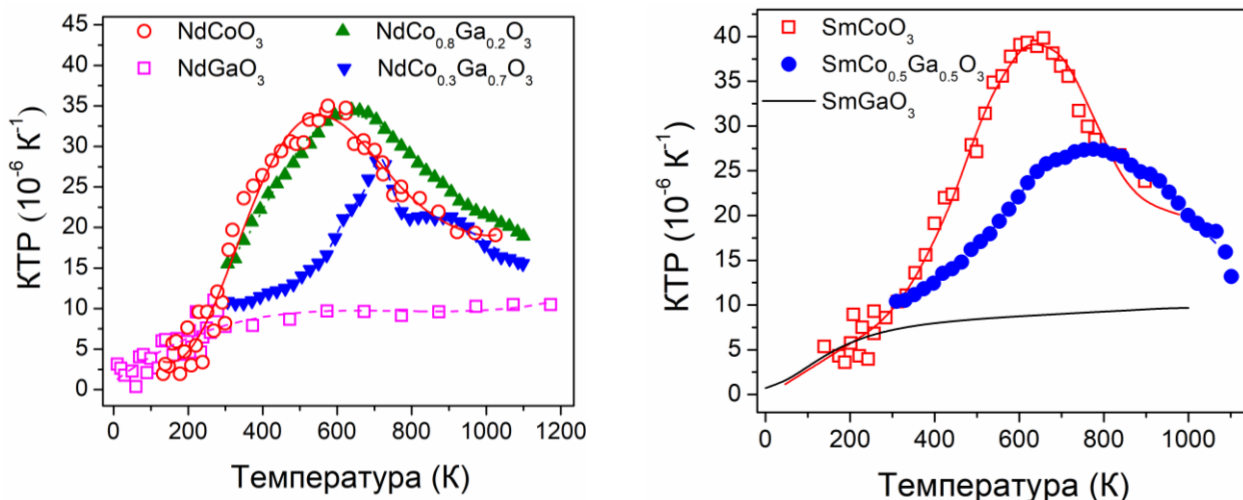


Рисунок 4.37 – Температурна поведінка КТР систем ТР  $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  та  $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  [8, 152].

Детальний аналіз середніх міжатомних віддалей змішаних кобальтитів-галатів РЗЕ на прикладі ТР  $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  показав, що збільшення вмісту галію, який має більший іонний радіус, веде до зростання віддалей  $(RR)_6$ ,  $(RM)_8$  та  $(MM)_6$  (рис. 4.38). Протилежна тенденція спостерігається у випадку віддалей  $(RO)_{12}$ ,  $(MO)_6$  та  $(OO)_8$ . Як і передбачалось, що аномалії термічного розширення у віддальях значно краще проявляються у збагаченому кобальтом твердому розчині  $\text{NdCo}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_3$ . Подібно до змішаних кобальтитів-хромітів РЗЕ, слабо виражена сигмоподібна поведінка середніх міжатомних зв'язків у порошках  $\text{NdCo}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{O}_3$ ,  $\text{SmCo}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_3$  та  $\text{EuCo}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_3$  вказує на зменшення аномалій, спричинених спіновими переходами іонів  $\text{Co}^{3+}$  (рис. 4.38).

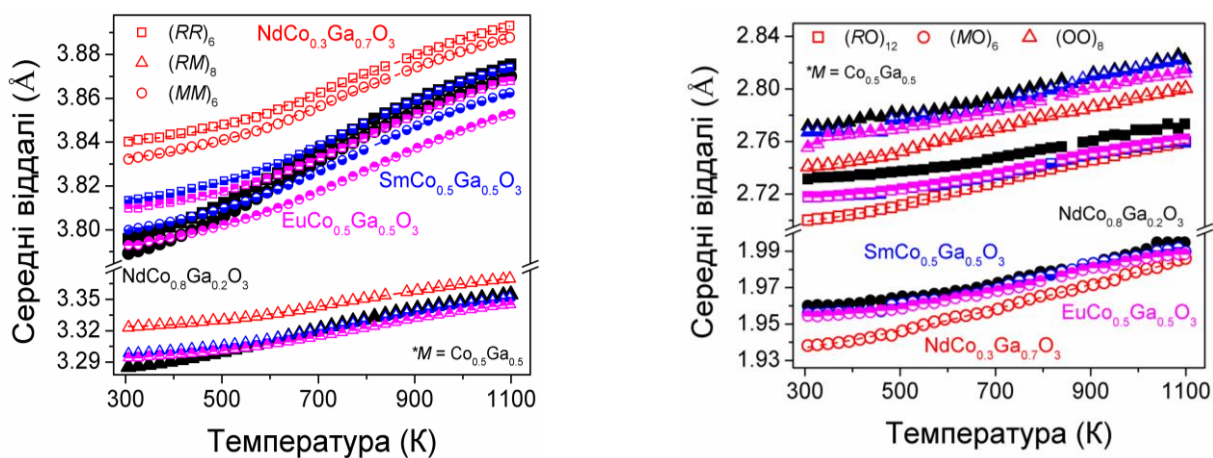


Рисунок 4.38 – Температурні залежності середніх віддалей змішаних кобальтитів-галатів РЗЕ. Фітування проведено поліномом третього порядку.



Аналіз температурної поведінки розрахованої деформації довжин зв'язків у змішаних кобальтитів-галатів РЗЕ із структурою перовскиту (рис. 4.39) виявив практично лінійне зменшення деформації  $\Delta(RR)_6$ ,  $\Delta(RM)_8$  та  $\Delta(MM)_6$  до 600–700 К, що властиво галатам та алюмінатам РЗЕ [152], які не мають таких аномалій термічного розширення. Подальше зростання температури вище 600–700 К сприяє збільшенню популяції збуджених IS чи HS станів іонів  $Co^{3+}$  у ТР  $RCo_{1-x}Ga_xO_3$ , що в свою чергу викликає додаткові деформації структури ромбічного перовскиту (рис. 4.39). Заміщення галієм позицій кобальту у системі  $NdCoO_3$ – $NdGaO_3$  істотно збільшує деформації зв'язків  $\Delta(MM)_6$  та  $(NdM)_8$  принаймні в межах 298–700 К, а деформація зв'язків  $\Delta(NdNd)_6$ ,  $\Delta(MO)_6$  та  $\Delta(NdO)_{12}$  слабо залежить від такого заміщення (рис. 4.39). Зростання деформації зв'язків із зменшенням іонного радіусу РЗЕ чітко простежується також у твердих розчинах  $RCo_{1-x}Ga_xO_3$ .

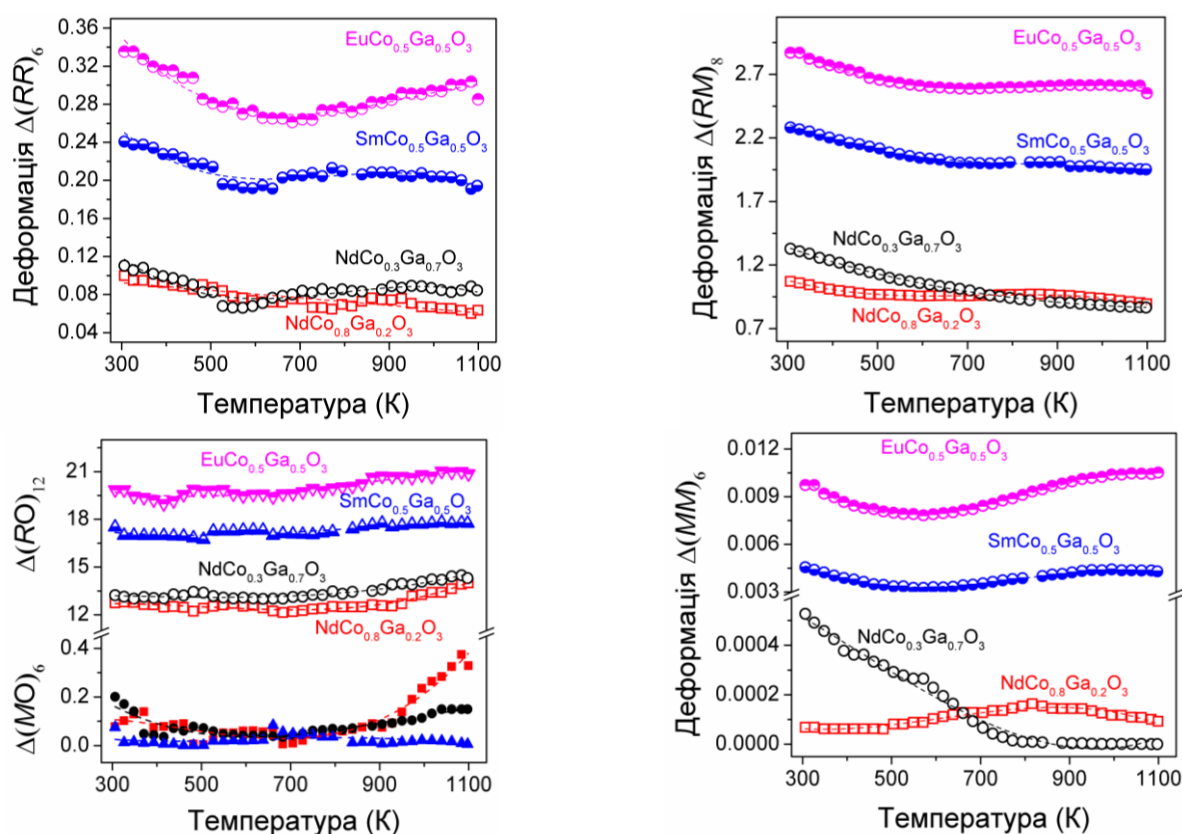


Рисунок 4.39 – Температурні залежності спотворення валентних зв'язків змішаних кобальтитів-галатів РЗЕ із структурою ромбічного перовскиту.

На рис. 4.40 представлені температурні залежності кутів нахилу октаедрів  $MO_6$  від їх “ідеального” значення  $180^\circ$  у площинах  $y$  та  $z$  в ТР  $RCo_{1-x}Ga_xO_3$  ( $R =$

Nd, Sm, Eu, Gd). На противагу алюмінатам та галатам РЗЕ, у яких простежується чітка тенденція до зменшення амплітуди таких поворотів октаедрів із ростом температури, досліджувані тверді розчини  $R\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  мають дещо складнішу температурну поведінку кооперативних поворотів октаедрів  $\text{MO}_6$ , яка залежить від природи РЗЕ та відносного вмісту Co/Ga в октаедричних позиціях. У випадку  $\text{NdCo}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{O}_3$  бачимо практично лінійне зменшення/зростання кутів повороту октаедрів  $\varphi_y$  та  $\varphi_z$  з одним перегином кривої в межах 500–700 К (рис. 4.40). У інших складах ТР виявлено сходження/розходження кривих кутів повороту октаедрів у площинах  $y$  та  $z$ , що може бути пов'язане зі складною перебудовою елементарної комірки у деяких температурних інтервалах під дією конкурентних нормальної та аномальної складових термічного розширення, викликаних збільшенням популяції збуджених станів іонів  $\text{Co}^{3+}$  із ростом температури у досліджених ТР  $R\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  ( $R = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ).

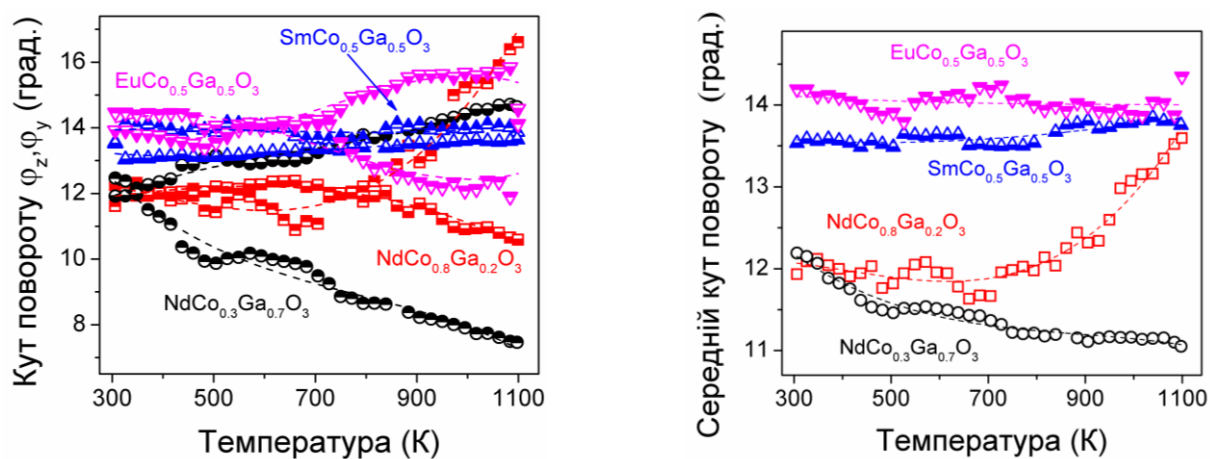


Рисунок 4.40 – Температурні залежності відхилення кутів повороту октаедрів  $\text{MO}_6$  в апікальних та екваторіальних площинах октаедрів в структурах ТР  $R\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ .

У порівнянні із вище розглянутими ТР  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$  та  $R\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ , температурна поведінка ширини перекриття орбіталей  $\text{Co}(3d)\text{-O}(2p)$  має подібну тенденцію до зменшення із ростом температури (рис. 4.41), що відображає зростання деформації перовскитної комірки та прогнозованого розширення ширини забороненої зони, зростання температури Нееля та переходу діелектрик-метал із збільшенням температури.

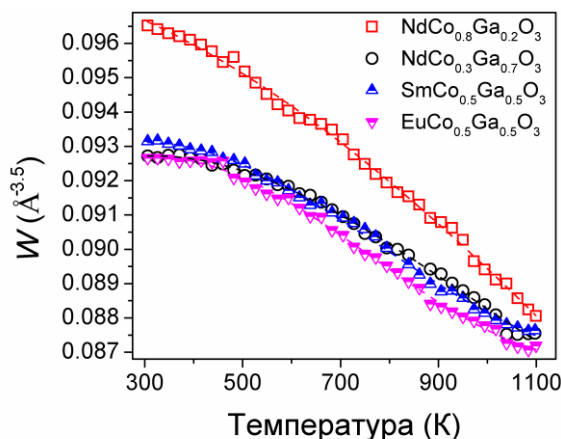


Рисунок 4.41 – Температурна залежність ширини перекриття орбіталей  $\text{Co}(3d)\text{-O}(2p)$  у змішаних кобальтитах-галатах РЗЕ.

Беручи до уваги добре узгодження температур переходу діелектрик-метал з температурами максимумів КТР у кобальтитах РЗЕ та твердих розчинах на їх основі, було побудовано узагальнену фазову діаграму змішаних кобальтитів-хромітів та кобальтитів-галатів РЗЕ, де температури максимумів КТР приведені к функція іонного радіусу катіонів РЗЕ (рис. 4.42). Як видно, чим більша різниця в іонних радіусах кобальту та заміщуючого елемента (Cr чи Ga), тим ширший діапазон контролю температурою переходу ІМ за рахунок такого ізовалентного заміщення. Прогнозується ефективне керування фазовими спіновими та магнітними переходами шляхом повного та/або часткового заміщення РЗЕ в системах твердих розчинів кобальтитів-хромітів та кобальтитів-галатів РЗЕ за умови отримання однофазних матеріалів.

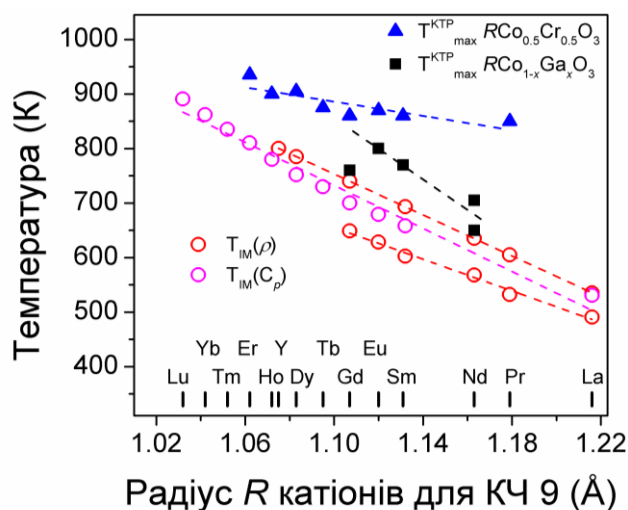


Рисунок 4.42 – Порівняння температур ІМ переходу кобальтитів РЗЕ [8, 16] із температурами максимумів КТР ТР  $\text{RCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$  ( $M = \text{Cr}, \text{Ga}$ ).



## ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

Детальний аналіз температурної поведінки змішаних кобальтитів, кобальтитів-хромітів та кобальтитів-галатів РЗЕ методом *in situ* високороздільної порошкової дифракції синхротронного випромінювання у температурному інтервалі 295–1173 К виявив суттєві аномалії термічного розширення, які проявляються у сигмоподібному рості параметрів елементарної комірки та у додатковому прирості коефіцієнтів термічного розширення. Встановлено, що більшість твердих розчинів  $R_{1-x}R_x\text{CoO}_3$  та  $R\text{Co}_{1-x}M_x\text{O}_3$  ( $M = \text{Cr}, \text{Ga}$ ) залишаються однофазними у всьому дослідженому діапазоні температур. Винятком є  $\text{La}_{0.6}\text{Nd}_{0.4}\text{CoO}_3$ , у якому спостерігається протяжний структурний фазовий перехід від ромбічної до ромбоєдричної структури в межах 320–1000 К. Показано, що спостережувані аномалії термічного розширення ТР на основі кобальтитів РЗЕ є складним поєднанням нормального розширення кристалічної ґратки з аномальною складовою, яка викликана температурно-індукованими спіно-спіновими переходами іонів  $\text{Co}^{3+}$  у вищі спінові стани (IS чи HS), які супроводжуються магнітними та діелектрик-метал фазовими переходами.

Отримані емпіричні температурні залежності параметрів елементарних комірок ТР  $R_{1-x}R_x\text{CoO}_3$  та  $R\text{Co}_{1-x}M_x\text{O}_3$  ( $M = \text{Cr}, \text{Ga}$ ), дозволять надійно оцінити параметри комірки твердих розчинів довільних номінальних складів при певній температурі та при необхідності розрахувати коефіцієнти термічного розширення в різних кристалографічних напрямках.

Детальний структурний аналіз довжин хімічних зв'язків в поліедрах та кутів нахилу октаєдрів  $\text{MO}_6$  виявив додаткові аномалії в термічному розширенні досліджуваних матеріалів, які проявляються в нелінійних залежностях та зміні нахилу відповідних параметрів. Беручи до уваги попередні дослідження кристалічної структури та функціональних властивостей “чистих” кобальтитів РЗЕ та деяких твердих розчинів на їх основі, підтверджено, що зростання спотворення октаєдрів  $\text{MO}_6$  в структурах ТР  $R_{1-x}R_x\text{CoO}_3$  та  $R\text{Co}_{1-x}M_x\text{O}_3$  ( $M = \text{Cr}, \text{Ga}$ ) та зміна їх нахилу при заміщенні “важчими” РЗЕ чи підвищенні температури

пов'язане із зменшенням перекриття орбіталей  $Co(3d)$ - $O(2p)$ , що веде до збільшення забороненої зони досліджуваних напівпровідників  $p$ -типу та зміщення температури Нееля і переходу діелектрик-метал в сторону вищих температур. Тенденція до зменшення такого перекриття орбіталей із збільшенням температури вказує на зростання популяції збуджених HS станів іонів  $Co^{3+}$  та зростання деформації перовскитної структури, яка викликана спін-спіновими переходами іонів  $Co^{3+}$ .

Використовуючи температури максимумів КТР, отримані із *in situ* експериментальних дифрактометричних даних, та температури переходу діелектрик-метал, визначені з аналізу електротранспортних вимірювань та вимірювань питомої теплоємності сполук  $RCoO_3$  [8, 16-18, 23, 24] та  $Pr_{1-x}Tb_xCoO_3$  [110], показано ефективність прогнозованого керування температурами ІМ переходу зміною номінального складу твердих розчинів  $R_{1-x}R'_xCoO_3$ . Зменшення вмісту кобальту у матеріалах  $RCo_{1-x}M_xO_3$  ( $M = Cr, Ga$ ) веде до “пригнічення” аномалій термічного розширення, що проявляється у зменшенні абсолютних значень КТР та зсуву їх максимумів до вищих температур, а отже, зсуву критичних температур магнітних та ІМ переходів. Підтверджено, що заміщення кобальту в матеріалах  $RCo_{1-x}M_xO_3$  ( $M = Cr, Ga$ ) істотно розширює інтервали прогнозованого керування температурами спін-спінових, магнітних та діелектрик-метал переходів, а отже, й іншими функціональними властивостями таких матеріалів.

## ВИСНОВКИ

У роботі детально досліджено кристалічну структуру та термічну поведінку твердих розчинів кобальтитів, кобальтитів-хромітів та кобальтитів-галатів РЗЕ у температурному діапазоні 298–1173 К. Показано ефективність модифікації кристалічної структури, її термічного розширення та прогнозованого керування функціональними властивостями, серед яких температури спін-спінових, магнітних та метал-діелектрик переходів шляхом ізовалентного заміщення позицій РЗЕ та кобальту в перовскитній структурі ТР  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$ ,  $R\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  та  $R\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ :

1. Локалізовано багатозфазну область у системах  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$  в межах середніх іонних радіусів РЗЕ 1.197–1.205 Å, за межами якої утворюються однофазні тверді розчини заміщення із ромбоєдричною (ПГ  $R\bar{3}c$ ,  $r_{\text{ave}} > 1.205$  Å) та ромбічною (ПГ  $Pbnm$ ,  $r_{\text{ave}} < 1.197$  Å) структурою перовскиту.

2. Показано, що отримані значення параметрів та об'ємів елементарної комірки досліджуваних твердих розчинів при кімнатній температурі відмінно узгоджуються із правилом Вегарда. У празеодим- та неодим-вмісних твердих розчинах спостерігається явище перетину параметрів елементарної комірки з утворенням розмірно псевдокубічних та псевдотетрагональних структур. Встановлені емпіричні залежності параметрів елементарної комірки та координат атомів в структурах ТР  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$ ,  $R\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  та  $R\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  від іонного радіусу  $R$ -катіонів дозволяють надійно прогнозувати структурні параметри нових матеріалів на основі кобальтитів РЗЕ, виходячи лише із їхнього номінального (хімічного) складу.

3. Досліджено температурну поведінку понад 30 складів нових ТР  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$ ,  $R\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  та  $R\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  у широкому діапазоні температур КТ–1173 К. Визначено прецизійні значення структурних параметрів усіх ТР при кожній досліджуваній температурі, на основі чого отримано емпіричні вирази для розрахунку розмірів елементарної комірки у широкому інтервалі температур.

4. У всіх досліджених ТР на основі кобальтитів РЗЕ виявлено аномалії термічного розширення, які проявляються у сигмоподібному зростанні параметрів елементарної комірки та додатковому прирості значень коефіцієнтів термічного розширення із чіткими максимумами при 600–850 К. Показано, що спостережувані аномалії викликані температурно-індукованими спін-спіновими переходами іонів  $\text{Co}^{3+}$  у вищі спінові стани та пов'язаними із ними магнітними та діелектрик-метал фазовими переходами. Виявлено добру кореляцію між температурами переходу діелектрик-метал та максимумами коефіцієнта термічного розширення ТР  $R_{1-x}R_x\text{CoO}_3$ , які зростають лінійно із зменшенням іонного радіусу катіонів РЗЕ. Низькотемпературні дослідження магнітної сприйнятливості ТР  $\text{La}_{1-x}R_x\text{CoO}_3$  ( $R = \text{Pr}, \text{Gd}$ ) підтвердили придатність моделі дворівневої системи сценарію переходу  $\text{LS} \rightarrow \text{IS}$  іонів кобальту та можливість керування температурами спін-спінових переходів та магнітними властивостями за допомогою хімічного та зовнішнього тиску і температури.

5. Отримані емпіричні залежності структурних параметрів ТР при різних температурах дозволяють розрахувати достовірні значення параметрів елементарної комірки та коефіцієнтів термічного розширення в структурах твердих розчинів на основі сполук  $R\text{CoO}_3$ , виходячи лише із табульованих значень іонних радіусів  $R$ -катіонів, та спрогнозувати таким чином їх електрофізичні чи магнітні властивості, серед яких температури магнітних та діелектрик-метал переходів, термічне розширення, каталітична активність, тощо.

6. Прецизійні значення параметрів кристалічної структури досліджуваних твердих розчинів в широкому діапазоні температур 298–1173 К є незамінним довідковим матеріалом для *ab initio* розрахунків параметрів електронної структури, електрофізичних та термоелектричних характеристик і створення придатних моделей опису сценаріїв спін-спінових переходів іонів  $\text{Co}^{3+}$  у функціональних матеріалах на основі кобальтитів РЗЕ.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- 1 P.M. Woodward. Octahedral tilting in perovskites. I. Geometrical considerations. *Acta Cryst. B* 53 (1997) 32–43.
- 2 K.S. Aleksandrov, J. Bartolome. Structural distortions crystals in families of perovskite-like. *Phase Transitions: A Multinational Journal*, 74 (2001) 255–335.
- 3 C.J. Howarda, H. T. Stokes. Structures and phase transitions in perovskites – a group-theoretical approach. *Acta Cryst. A* 61 (2005) 93–111
- 4 G. Thornton, B.C. Tofield, A.W. Hewat. A neutron diffraction study of  $\text{LaCoO}_3$  in temperature range  $4.2 < T < 1248$  K. *J. Solid State Chem.* 61 (1986) 301–307.
- 5 P.G. Radaelli and S.-W. Cheong. Structural phenomena associated with the spin-state transition in  $\text{LaCoO}_3$ . *Phys. Rev. B* 66 (2002) 094408.
- 6 K. Asai, A. Yoneda, O. Yokokura, J.M. Tranquada, G. Shirane, K. Kohn. Two spin state transitions in  $\text{LaCoO}_3$ . *J. Phys. Soc. Jpn.* 67(1) (1998) 290–296.
- 7 B. Gilbu, H. Fjellvag, A. Kjekshus. Properties of  $\text{LaCo}_{1-t}\text{Cr}_t\text{O}_3$  I. Solid solubility, thermal expansion and structural transition. *Acta Chemica Scandinavica* 48 (1994) 37–45.
- 8 K. Knížek, Z. Jiráček, J. Hejtmánek, M. Veverka, M. Marysko, G. Maris and T.T.M. Palstra. Structural anomalies associated with the electronic and spin transitions in  $\text{LnCoO}_3$ . *Eur. Phys. J. B* 47(2005) 213–220.
- 9 N. Orlovskaya, M. Lugovy, S. Pathak, D. Steinmetz and et al. Thermal and mechanical properties of  $\text{LaCoO}_3$  and  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$  perovskites. *J. Power Sources* 182 (2008) 230–239.
- 10 Y. Kobayashi, T. Mitsunaga, G. Fujinava, T. Aarii, M. Suetake, K. Asai, J. Harada. Structural phase transition from rhombohedral to cubic in  $\text{LaCoO}_3$ . *J. Phys. Soc. Jpn.* 69 (2000) 3468–3469.
- 11 V. Ramaswamy, P. Awati, A.K. Tyagi. Lattice thermal expansion of  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ . *J. Alloy Compd.* 364 (2004) 180–185.
- 12 G. Demazeau, M. Pouchard, P. Hagenmuller. Sur de nouveaux composés oxygénés du cobalt +III dérivés de la perovskite. *J. Solid State Chem.* 9 (1974) 202–209.
- 13 J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope, C. de la Calle and V. Pomjakushin. 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. Mater. Chem.* 16 (2006) 1555–1560.

- 14 K. Knížek, J. Hejtmánek, Z. Jiráček, P. Tomeš, P. Henry, and G. André. Neutron diffraction and heat capacity studies of  $\text{PrCoO}_3$  and  $\text{NdCoO}_3$ . *Phys. Rev. B* 79 (2009) 134103
- 15 J.-S. Zhou, J.-Q. Yan, and J. B. Goodenough. Bulk modulus anomaly in  $R\text{CoO}_3$  ( $R=\text{La, Pr, and Nd}$ ). *Phys. Rev. B* 71 (2005) 220103.
- 16 M. Tachibana, T. Yoshida, H. Kawaji, T. Atake, and E. Takayama-Muromachi. Evolution of electronic states in  $R\text{CoO}_3$  ( $R = \text{rare earth}$ ): Heat capacity measurements. *Phys. Rev. B* 77 (2008) 094402.
- 17 S. Uhlenbruck, F. Tietz. High-temperature thermal expansion and conductivity of cobaltites: potentials for adaptation of the thermal expansion to the demands for solid oxide fuel cells. *Materials Science and Engineering B* 107 (2004) 277–282.
- 18 J. Baier, S. Jodlauk, M. Kriener, A. Reichl, C. Zobel, H. Kierspel, A. Freimuth, and T. Lorenz. Spin-State Transition and Metal-Insulator Transition in  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$ . *Phys. Rev. B* 71 (2005) 014443.
- 19 K. Berggold, M. Kriener, P. Becker, M. Benomar, M. Reuther, C. Zobel, and T. Lorenz. Anomalous expansion and phonon damping due to the Co spin-state transition in  $R\text{CoO}_3$  ( $R=\text{La, Pr, Nd, and Eu}$ ). *Phys. Rev. B* 78 (2008) 134402.
- 20 J. Mastin, M.-A. Einarsrud, T. Grande. Structural and thermal properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ . *Chem. Mater.* 18 (2006) 6047–6053.
- 21 H. Nagamoto, I. Mochida, K. Kagotani, and H. Inoue. Change of thermal expansion coefficient and electrical conductivity of  $\text{LaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$  ( $M = \text{Fe, Ni}$ ). *J. Mater. Res.* 8(12) (1993) 3158–3162.
- 22 J.-Q. Yan, J.-S. Zhou, and J. B. Goodenough. Bond-length fluctuations and the spin-state transition in  $\text{LCoO}_3$  ( $L = \text{La, Pr, and Nd}$ ) *Phys. Rev. B* 69 (2004) 134409 2004.
- 23 M. Itoh, J. Hashimoto, S. Yamaguchi, Y. Tokura. Spin state and metal-insulator transition in  $\text{LaCoO}_3$  and  $R\text{CoO}_3$  ( $R=\text{Nd, Sm and Eu}$ ). *Physica B* 281&282 (2000) 510–511.
- 24 S. Yamaguchi, Y. Okimoto, and Y. Tokura. Bandwidth dependence of insulator-metal transitions in perovskite cobalt oxides. *Phys. Rev. B* 54 (1996) R11022–R11025.
- 25 M. Radovic, S.A. Speakman, L.F. Allard, E.A. Payzant, E. Lara-Curzio, *et al.* Thermal, mechanical and phase stability of  $\text{LaCoO}_3$  in reducing and oxidizing environments. *J. Power Sources* 184(2008) 77–83.

- 26 O.V. Kharko, L.O. Vasylechko. Anomalous thermal expansion of new mixed praseodymium cobaltites-ferrites. *Visnyk Lviv Polytechnic Natl. University. Electronics* 764 (2013) 61–66 (in Ukrainian).
- 27 Y. Ren, J.-Q. Yan, J.-S. Zhou, J.B. Goodenough, J.D. Jorgensen, S. Short, H. Kim, Th. Proffen, S. Chang, and R.J. McQueeney. Spin-state transitions in  $\text{PrCoO}_3$  studied with neutron powder diffraction. *Phys. Rev.* B84 (2011) 214409 (5 pp).
- 28 J. Yu, D. Phelan, and Despina Louca. Spin-state transitions in  $\text{PrCoO}_3$  investigated by neutron scattering. *Phys. Rev.* B84 (2011) 132410 (4 pp.)
- 29 G.Ch. Kostogloudis, N. Vasilakos, Ch. Ftikos. Crystal structure, thermal and electrical properties of  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0, 0.15, 0.3, 0.4, 0.5$ ) perovskite oxides. *Solid State Ionics* 106 (1998) 207–218.
- 30 X. Liu, C.T. Prewitt. High-temperature diffraction study of  $\text{LnCoO}_3$  perovskite: a high-order electronic phase transition. *J. Phys. Chem. Solids* 52(2) (1991) 441–448.
- 31 Cobalt Oxides: From Crystal Chemistry to Physics, First Edition. Bernard Raveau and Md. Motin Seikh. ©2012 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Published 2012 by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 347 pp.
- 32 B. Raveau and Md.M. Seikh. Magnetic and physical properties of cobalt perovskites. In: Handbook of Magnetic Materials (Ed. K.H.J. Buschow). Volume 23, 2015, Pages 161–289. Elsevier B.V.
- 33 W.R. Wang, D.P. Xu, W.H. Su, Z.H. Ding, Y.F. Xue, G.X. Song. Raman active phonons in  $\text{RCoO}_3$  ( $R = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, and Dy}$ ) perovskite. *Chin. Phys. Lett* 22(9) (2005) 2400–2402.
- 34 N.N. Lubinskii, L.A. Bashkirov, A.I. Galyas, S.V. Shevchenko, S.G. Petrov, I.M. Sirota. Magnetic susceptibility and effective magnetic moment of the  $\text{Nd}^{3+}$  and  $\text{Co}^{3+}$  ions in  $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ . *Inorganic Materials* 44(9) (2008) 1015–1021.
- 35 A.P. Sazonov, I.O. Troyanchuk, V.V. Sikolenko, G.M. Chobot, H. Szymczak. Crystal structure, magnetic and electrical properties of the  $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$  system. *J. Phys.: Condens. Matter* 17 (2005) 4181.
- 36 A.P. Sazonov, I.O. Troyanchuk, V.V. Sikolenko. Spin state of cobalt ions in  $\text{NdCoO}_3$ . *Crystallography Reports* 51(1) (2006) 11–15.
- 37 C. Tealdi, L. Malavasi, F. Gozzo, C. Ritter, M.C. Mozzati, G. Chiodelli, G. Flor. Correlation between transport properties and lattice effects in the  $\text{NdCoO}_3$ -based catalysts and sensor materials. *Chem. Mater.* 19 (2007) 4741–4750.

- 38 A. Patil, S.C. Parida, S. Dash, V. Venugopal. Heat capacities of  $R\text{CoO}_3(\text{s})$  ( $R = \text{La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy}$  and  $\text{Ho}$ ) by differential scanning calorimetry. *Thermochimica Acta* 465 (2007) 25–29.
- 39 V. Kumar, Y. Kumar, R. Kumar, R. Kumar. Structural and electrical properties of  $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ . *API Conf. Proc.* 1447 (2012) 975–976.
- 40 F. Capon, A. Bolleau, C. Carteret, N. Martin, P. Boulet, J.F. Pierson. Cation size effect on the thermochromic properties of rare earth cobaltites  $\text{ReCoO}_3$  ( $\text{Re} = \text{La, Nd, Sm}$ ). *J. Appl. Phys.* 114 (2013) 113510 (6 pp).
- 41 Z. Jiráček, J. Hejtmánek, K. Knížek, P. Novák, E. Šantavá, and H. Fujishiro. Magnetism of perovskite cobaltites with Kramers rare-earth ions. *J. Appl. Phys.* 115, (2014) 17E118 (3 pp).
- 42 S.V. Kurgan, G.S. Petrov, L.A. Bashkirov, A.I. Klyndyuk. Properties of  $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$  solid solutions. *Inorganics Materials* 40(11) (2004) 1224–1228.
- 43 Модифікація структури та властивостей функціональних матеріалів на основі кобальтитів  $R\text{CoO}_3$  ( $R = \text{Pr-Tb}$ ): дис. ... канд. техн. наук : 01.04.07 / Пекінчак Ольга Володимирівна ; Нац. ун-т "Львів. політехніка". – Львів, 2017. – 142 с.
- 44 H. Hashimoto, T. Kusunose, T. Sekino. Influence of ionic size of rare earth on thermoelectric properties of perovskite-type rare earth cobalt oxide  $R\text{CoO}_3$  ( $R = \text{Pr, Nd, Tb, Dy}$ ). *J. Alloy. Comp.* 484 (2009) 246–248.
- 45 L. Sudheendra, Md. Motin Seikh, A.R. Raju, Ch. Narayana. An infrared spectroscopic study of the low-spin to intermediate-spin state ( $^1A_1 - ^3T_1$ ) transition in rare earth cobaltates,  $\text{LnCoO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd}$ ). *Chem. Phys. Lett.* 340 (2001) 275–281.
- 46 J. Janaki, R. Nithya, S. Ganesamoorthy, T.N. Sairam, T.R. Ravindran, K. Vinod, A. Bharathi. Study of thermally induced spin state transition in  $\text{NdCoO}_3$  single crystal. *AIP Conf. Proc.* 1512 (2013) 838–839.
- 47 O.V. Kharko, L.O. Vasylechko, S.B. Ubizskii, A. Pashuk, Yu. Prots. Structural behaviour of continuous solid solution  $\text{SmCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ . *Functional Materials*, 21(2) (2014) 226–232.
- 48 O. Pekinchak, L. Vasylechko, V. Berezovets, and Yu. Prots. Structural behaviour of  $\text{EuCoO}_3$  and mixed cobaltites-ferrites  $\text{EuCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ . *Solid State Phenomena* 230 (2015) 31–38.
- 49 Yu.S. Orlov, L.A. Solovyov, V.A. Dudnikov, A.S. Fedorov, A.A. Kuzubov, N.V. Kazak, V.N. Voronov, S.N. Vereshchagin, N.N. Shishkina, N.S. Perov, K.V. Lamonova, R.Yu Babkin, Yu.G. Pashkevich, A.G. Anshits, and S.G. Ovchinnikov.



- Structural properties and high-temperature spin and electronic transitions in  $\text{GdCoO}_3$ : Experiment and theory. *Phys. Rev. B* 88 (2013) 235105 (14 pp).
- 50 K. Knížek, Z. Jiráček, P. Novák, Clarina de la Cruz. Non-collinear magnetic structures of  $\text{TbCoO}_3$  and  $\text{DyCoO}_3$ . *Solid State Sciences* 28 (2014) 26–30.
- 51 A. Muñoz, M.J. Martínez-Lope, J.A. Alonso, M.T. Fernández-Díaz. Magnetic Structures of  $\text{HoCoO}_3$  and  $\text{TbCoO}_3$ . *Eur. J. Inorg. Chem.* 35 (2012) 5825–5830.
- 52 L. Vasylechko V. Hreb, O. Pekinchak, V. Mykhalichko. Anomalous thermal behaviour of  $\text{TbCoO}_3$  and  $\text{TbCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  probed by X-ray synchrotron powder diffraction. V International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" NANO-2017, Chernivtsi, Ukraine.
- 53 V.G. Bhide, D.S. Rajoria, Y.S. Reddy, G. Rama Rao, and C.N.R. Rao. Spin-state equilibria in holmium cobaltate. *Phys. Rev. B* 8 (1973) 5028–5034.
- 54 Z. Zhu, J. Gao, Y. Jia, X. Hu. Influence of Co–O bond length on the spin state of Co in cobaltite perovskites  $\text{RCoO}_3$  ( $R = \text{Y}, \text{Ho}$ ). *Phys. Status Solidi B* 247 (2010) 308–312.
- 55 V.G. Jadhao, R.M. Singru, G. Rama Rao, D. Bahadur and C.N.R. Rao. Effect of the rare earth ion on the spin state equilibria in perovskite rare earth metal cobaltates. Yttrium trioxocobaltate (III) and erbium trioxocobaltate (III). *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2.* 71 (1975) 1885–1893.
- 56 A. Mehta, R. Berliner, and R.W. Smith. The structure of yttrium cobaltate from neutron diffraction. *J. Solid State Chem.* 130 (1997) 192–198.
- 57 K. Knížek, Z. Jiráček, J. Hejtmánek, M. Veverka, M. Maryško, B.C. Hauback, and H. Fjellvåg. Structure and physical properties of  $\text{YCoO}_3$  at temperatures up to 1000 K. *Phys. Rev. B* 73 (2006) 214443.
- 58 M. Futai, Ch. Yonghua, Louhui. Characterization of perovskite-type oxide catalysts  $\text{RECoO}_3$  by TPR. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 31(1986) 47–53.
- 59 K.H. Ryu, K.S. Roh, S.J. Lee, Ch.H. Yo. Study of nonstoichiometry and magnetic properties of the perovskite  $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$  system. *J. Solid State Chem.* 105 (1993) 550–560.
- 60 H. Taguchi. Electrical properties and spin state of the  $\text{Co}^{3+}$  ion in  $(\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{CoO}_3$ . *Physica B* 311(2002) 298–304.
- 61 C. Rey-Cabezudo, M. Sanchez-Andujar, J. Mira, A. Fondado, J. Rivas, and M. A. Senaris-Rodríguez. Magnetotransport in  $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $0 < x < 0.30$ ) Perovskites. *Chem. Mater.* 14 (2002) 493–498.

- 62 L. Runru, X. Dapeng, L. Shuang, L. Zhe, X. Yanfeng, W. Deyong, S. Wenhui. Solid-state synthesis and properties of  $\text{SmCoO}_3$ . *Front. Chem. China* 4 (2006) 398–401.
- 63 R.K. Lenka, T. Mahata, P.K. Patro, A.K. Tyagi, P.K. Sinha. Synthesis and characterization of  $\text{GdCoO}_3$  as a potential SOFC cathode material. *Journal of Alloys and Compounds* 537 (2012) 100–105.
- 64 J.Y. Chang, B.N. Lin, Y.Y. Hsu, H.C. Ku. Co K-edge XANES and spin-state transition of  $\text{RCoO}_3$  (R = La; Eu). *Physica B* 329–333 (2003) 826–828.
- 65 R. Thakur, R.K. Thakur and N K Gaur. Specific heat and thermal expansion of  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$ . *Phys. Scr.* 86 (2012) 035601 (6pp).
- 66 H. Ikeda, T. Matsubara. Heat capacity of potential regenerator  $\text{ABO}_3$  materials at low temperature. *Cryogenics* 49 (2009) 291–293.
- 67A.W. Carbonari, F.H.M. Cavalcante, R.F.L. Malavasi, G.A. Cabrera-Pasca, J. Mestnik-Filho, and R.N. Saxena. Spin transitions of Co ions in  $\text{RCoO}_3$  (R=Gd, Tb) investigated by measuring the electric field gradient at R and Co sites. *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 07F708 (3 pp).
- 68 N.K. Gaur and R. Thakur. Thermal and Mechanical Properties of  $\text{ACoO}_3$  (R = Sm, Tb, Dy, Ho, and Er). *Metallurgical and Materials Transactions A*, 44 A (2013) 5876–5883.
- 69 I.A. Nekrasov, S.V. Streltsov, M.A. Korotin, and V.I. Anisimov. Influence of rare-earth ion radii on the low-spin to intermediate-spin state transition in lanthanide cobaltite perovskites:  $\text{LaCoO}_3$  versus  $\text{HoCoO}_3$ . *Phys. Rev. B* 68 (2003) 235113.
- 70 Z. Zhu, J. Guo, Y. Jia, X. Hu. Electronic structure and evolution of spin state in  $\text{YCoO}_3$ . *Physica B* 405 (2010) 359–362.
- 71 R.Yu. Babkin, K.V. Lamonova, S.M. Orel, S.G. Ovchinnikov and Yu.G. Pashkevich. Temperature dependence of the spin state of a  $\text{Co}^{3+}$  ion in  $\text{RCoO}_3$  (R= La, Gd) cobaltites. *JETP Letters* 99 (2014) 476–480.
- 72 A. Kappatsch, S. Quezel-Ambrunaz, J. Sivardiere. Structures et proprietes magnetiques des orthocobaltites de terres rares  $\text{TCoO}_3$ . *Journal de Physique* 31(4) (1970) 369–376.
- 73 S. Stølen, F. Grønvold, H. Brinks, T. Atake, and H. Mori. Energetics of the spin transition in  $\text{LaCoO}_3$  *Phys. Rev. B* 55 (1997) 14103.
- 74 J.W. Moon, W.S Seo, H. Okabe *at al.*, Ca-doped  $\text{RCoO}_3$  (R=Gd, Sm, Nd, Pr) as thermoelectric materials, *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 2007–2009.

- 75 J.W. Moon, Y. Masuda, W. S. Seo, K. Koumoto. Influence of ionic size of rare-earth site on the thermoelectric properties of  $R\text{CoO}_3$ -type perovskite cobalt oxides. *Materials Science and Engineering B* 85 (2001) 70–75.
- 76 M. Alifanti, G. Bueno, V. Parvulescu, V.I. Parvulescu, V. Cortes Corbera. Oxidation of ethane on high specific surface  $\text{SmCoO}_3$  and  $\text{PrCoO}_3$  perovskites. *Catal. Today* 143 (2009) 309–314.
- 77 A. Baiker, P.E. Marti, P. Keusch, E. Fritsch, A. Relier. Influence of the A-Site cation in  $\text{ACoO}_3$  (A = La, Pr, Nd, and Gd) perovskite-type oxides on catalytic activity for methane combustion. *J. Catal.* 146 (1994) 268–276.
- 78 C. Zhang, H. He, N. Wang, H. Chen, D. Kong. Visible-light sensitive  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$  photocatalyst for malachite green degradation. *Ceramics International* 39 (2013) 3685–3689.
- 79 G. Kremenec, J.M.L. Nieto, J.M.D. Tascon, L.G. Tejuca. Chemisorption and catalysis on  $\text{LaMO}_3$  Oxides *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 81 (1985) 939–949.
- 80 T. Nitadori, T. Ichiki, M. Misono. Catalytic properties of perovskite-type mixed oxide consisting of rare earth and 3d transition metals. The role of A and B site ions. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 61 (1988) 621–626.
- 81 H. Itoh, M. Mori, N. Mori, T. Abe. Production cost estimation of solid oxide fuel cells. *J Power Sour* 49 (1994) 315–332.
- 82 B.C.H. Steel, C. Sun, R. Hui and J. Roller. Survey of materials selection for ceramic fuel cell: I. Cathodes and anodes. *Solid State Ionics* 86-88 (1996) 1223–1234.
- 83 A.J. Jacobson. Materials for solid oxide fuel cells. *Chem. Mater.* 22 (2010) 660–674.
- 84 Ch. Sun, R. Hui, and J. Roller. Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review. *J. Solid State Electrochem.*, 14 (2010) 1125–1144.
- 85 J.R. Jurado, E. Chinarro, M.T. Colomer. Ceramic conductors for electrochemical cell application: New perspectives in materials and synthesis. *Solid State Ionics* 135 (2000) 365–372.
- 86 H. Ullmann, N. Trofimenko, F. Tietz, D. Stover, A. Ahmad-Khanlou. Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes. *Solid State Ionics* 138 (2000) 79–90.
- 87 C. Rossignol, J.M. Ralph, J.M. Bae, J.T. Vaughey,  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  (Ln = Gd, Pr) as a cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* 175 (2004) 59–61.

- 88 Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda, Y. Tomida, O. Yamamoto. Cathodic polarisation phenomena of perovskite oxide electrodes with stabilized zirconia. *J. Electrochem. Soc.* 134(11) (1987) 2656–2661.
- 89 Y. Takeda, H. Ueno, N. Imanishi, O. Yamamoto, N. Sammes, N.B. Phillips.  $Gd_{1-x}Sr_xCoO_3$  for the electrode of solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* 86-88 (1996) 1187–1190.
- 90 H.Y. Tu, Y. Takeda, N. Imanishi, O. Yamamoto.  $Ln_{1-x}Sr_xCoO_3$  ( $Ln = Sm, Dy$ ) for the electrode of solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* 100 (1997) 283–288.
- 91 A. Weidenkaff, S.G. Ebbinghaus, T. Lippert, M.J. Montenegro, C. Soltmann, R. Wessicken. Phase formation and phase transition of  $Ln_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$  ( $Ln = La, Er$ ) applied for bifunctional air electrodes. *Crystal Engineering* 5 (2002) 449–457.
- 92 T. Ishihara M. Honda, T. Shibayama, H. Minami, H. Nishiguchi, Y. Takita. Intermediate temperature solid oxide fuel cell using a new  $LaGaO_3$  oxide ion conductor. I. Doped  $SmCoO_3$  as a new cathode material. *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 3177–3183.
- 93 M. Ghasdi, H. Alamdari. CO sensitive nanocrystalline  $LaCoO_3$  perovskite sensor prepared by high energy ball milling. *Sens. Actuators B Chem.* 148 (2010) 478–485.
- 94 A. Fort, M. Mugnaini, I. Pasquini, S. Rocchi, L. Romualdi, V. Vignoli, R. Spinicci, M. Gregorkiewitz. Development and characterization of low power perovskite CO gas sensors. 2011 IEEE International Instrumentation and Measurement Technology Conference (2011). DOI: 10.1109/IMTC.2011.5944239.
- 95 K. Cvejic, M. Sliwa, L. Manjakkal, J. Kulawik, G. Stojanovic, D. Szwagierczak. Impedancemetric NO sensor based on YSZ/perovskite neodymium cobaltite operating at high temperatures. *Sens. Actuators B Chem.* 228 (2016) 612–624.
- 96 C.R. Michel, E. Delgado, G. Santillan, A.H. Martinez, A. Chavez-Chavez. An alternative gas sensor material: Synthesis and electrical characterization of  $SmCoO_3$ . *Mater. Res. Bull.* 42 (2007) 84–93.
- 97 M.R. Goldwasser, M.E. Rivas, M.L. Lugo, E. Pietri, J. Perez-Zurita, M.L. Cubeiro, A. Griboval-Constant, G. Leclercq. Combined methane reforming in presence of  $CO_2$  and  $O_2$  over  $LaFe_{1-x}Co_xO_3$  mixed-oxide perovskites as catalysts precursors. *Catal. Today* 107–108 (2005) 106–113.
- 98 Y. Itagaki, M. Mori, Y. Hosoya, H. Aono, Y. Sadaoka.  $O_3$  and  $NO_2$  sensing properties of  $SmFe_{1-x}Co_xO_3$  perovskite oxides. *Sens. Actuators B Chem* 122 (2007) 315–320.

- 99 Y. Kobayashi, T. Mogi, K. Asai. Spin-state transition in  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$ . *J. Phys. Soc. Jpn.* 75 (2006) 104703.
- 100 Крюков А.Ю., Коршунова И.А., Кузьмин В.А., Вишняков А.В., Чашин В.А. Каталитическая очистка газовых выбросов от примесей метана на празеодим-замещённых кобальтатах лантана. ст. 145-147.
- 101 Y. Kobayashi, T. Nakajima, K. Asai. Magnetic and transport properties in  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  single crystals. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 272–276 (2004) 83–84
- 102 H. Taguchi, Sh. Matsuoka, M. Kato, K. Hirota. Crystal structure and methane oxidation on perovskite-type  $(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{CoO}_3$  synthesized using citric acid. *J Mater Sci* 44 (2009) 5732–5736.
- 103 С.В. Шевченко, Л.А. Башкиров, Г.С. Петров. кристаллическая структура, термическое расширение и ик-спектры поглощения твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ ,  $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ . Химия и экология-2015: материалы Международной научно-практической конференции / редкол.: Евдокимова Н.Г. и др. - Уфа: Изд-во УГНТУ, 2015. - 181-185с.
- 104 W. H. Madhusudan, K. Jagannathan, P. Ganguly, C.N.R. Rao. A magnetic susceptibility study of spin-state transitions in rare-earth trioxocobaltates(III). *J.C.S. Dalton* (1980) 1397–1400.
- 105 M. Itoh, J. Hashimoto. Spin state in perovskite cobalt oxides  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ . *Physica C* 341–348 (2000) 2141–2142.
- 106 C.Y. Chang, B.N. Lin, H.C. Ku, Y.Y. Hsu. Occurrence and variation of spin-state transitions in  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$  cobaltates. *Chinese Journal of Physics*, 41(6) (2003) 662–670.
- 107 Yu.S. Orlov, V.A. Dudnikov, M.V. Gorev, S.N. Vereshchagin, L.A. Solov'ev, S.G. Ovchinnikov. Thermal properties of rare earth cobalt oxides and of  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$  solid solutions. *JETP Letters* 103 (2016) 607–612.
- 108 Yu Gao, Hong Chang, Qiang Wu, Yifan Liu, Meiling Li, Fang Liu, Hongjing Zhu, Yanbo Pang, Yuehou Yun. Structural transformation, spectroscopic characterization and magnetic properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ . *Current Applied Physics* 16 (2016) 922–926.
- 109 Z. Liu, G. Lu, Y. Guo, Y. Wang, Y. Guo. Catalytic performance of  $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{CoO}_3$  perovskite for the deoxidization of coal bed methane and role of erbium in a catalyst. *Catal. Sci. Technol.* 1 (2011) 1006–1012.

- 110 H. Hashimoto, T. Kusunose and T. Sekino. 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. *J. Alloys Compd.* 494 (2010) L3–L4.
- 111 H. Hashimoto, T. Kusunose and T. Sekino. Thermoelectric properties of perovskite-type rare earth cobalt oxide solid solutions  $\text{Pr}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CoO}_3$ . *J. Ceram. Proc. Res.* 12 (2011) 223–227.
- 112 Y. Kobayashi, Y. Terakado, and K. Asai. Change in Pr-4f Ground State in  $\text{Pr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_3$ . *J. Phys. Soc. of Japan* 83 (2014) 104704 (5 pp).
- 113 O. Myakush, V. Berezovets, A. Senyshyn, L. Vasylechko. New perovskite-type cobaltites  $R_xR'_{1-x}\text{CoO}_3$ . *XI International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (IMC-XI)*. May 30 - June 2, 2010, Lviv, Ukraine. Collected Abstracts, P. 119.
- 114 O. Myakush, V. Berezovets, A. Senyshyn, L. Vasylechko. Perovskite-type cobaltites  $R_x\text{Sm}_{1-x}\text{CoO}_3$ . *XVIth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (ISPCS'10)*. June 6-9, 2010, Lviv, Ukraine. Book of Abstracts, P. 140.
- 115 L. Vasylechko, O. Myakush, Yu. Prots, A. Senyshyn, A. Bell. Influence of rare earth substitution on spin-state and insulator-metal transition in mixed  $R_xR'_{1-x}\text{CoO}_3$  cobaltites. Abstract of *Mediterranean-East-Europe Meeting Multifunctional Materials: NanoEuroMed 2011*. May 12-14, 2011, Uzhgorod, Ukraine. Program and Materials (ISBN 978-966-02-6004-7), P. 55–56.
- 116 L. Vasylechko, L. Pavlyk, T. Basyuk, O. Myakush, D.M. Trots, A. Senyshyn. Structural anomalies associated with the electronic and spin transitions in mixed cobaltites  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$  ( $R, R'=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ). *International Conference "Functional Materials" ICFM-2011*. October 3-8, 2011, Partenit, Crimea, Ukraine. Abstracts, P.146.
- 117 Vasylechko, Yu. Prots. Influence of chemical pressure on the electronic phase transitions in mixed rare earth cobaltites. *Materials of 1st International Conference Actual Problems of Applied Physics*. September 24-28, 2012, Sevastopol, Ukraine. P. 182–183.
- 118 L.O. Vasylechko, O.V. Kharko, O.Ya. Myakush, Yu. Prots. Spin-state and metal-insulator transitions in mixed cobaltites probed by high-temperature lattice expansion. *XII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic compounds (IMC XII)*. September 22-26, 2013, Lviv, Ukraine. Collected Abstracts. P. 43.

- 119 L. Vasylechko, A.M.T. Bell. Influence of Cation Substitution on Spin-State Transitions in Mixed RE Cobaltites and Chromites. Proceedings of the *International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications (OMEE-2012)*. September 3-7, 2012, Lviv, Ukraine. Lviv, Publishing House of Lviv Polytechnic, 2012, P. 103-104. IEEE Conference publications, doi:10.1109/OMEE.2012.6464781.
- 120 L. Vasylechko, O. Myakush, Yu. Prots, A. Senyshyn. Mixed cobaltites  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$  ( $R = \text{La, Pr, Nd, Sm}$ ): formation of solid solutions. *Photon Science* 2010. HASYLAB Annual User Report.  
[http://hasylab.desy.de/annual\\_report/files/2010/20101085.pdf](http://hasylab.desy.de/annual_report/files/2010/20101085.pdf)
- 121 L. Vasylechko, O. Myakush, Yu. Prots, A. Senyshyn, A. Bell. Mixed cobaltites  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$  ( $R = \text{La, Pr, Nd, Sm}$ ): high-temperature lattice expansion. *Photon Science* 2010. HASYLAB Annual User Report.  
[http://hasylab.desy.de/annual\\_report/files/2010/20101135.pdf](http://hasylab.desy.de/annual_report/files/2010/20101135.pdf)
- 122 L. Vasylechko, O. Kuz, O. Kharko, Yu. Prots, A. Senyshyn, A. Bell. Anomalous lattice expansion of new mixed cobaltites-chromites  $R\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  ( $R = \text{Pr, Sm, Eu, Gd}$ ). *Photon Science*. HASYLAB Annual Reeport (2011).  
[http://photon-science.desy.de/annual\\_report/files/2011/20111602.pdf](http://photon-science.desy.de/annual_report/files/2011/20111602.pdf).
- 123 L. Vasylechko, O. Kharko, O. Myakush, A. Bell. Spin-State Transitions in New Mixed RE Cobaltites, Cobaltites-Chromites and Cobaltites-Ferrites Probed by High-Temperature Lattice Expansion. *Photon Science*. HASYLAB Annual Report (2012).  
[http://photon-science.desy.de/annual\\_report/files/2012/20122322.pdf](http://photon-science.desy.de/annual_report/files/2012/20122322.pdf)
- 124 O. Myakush, V. Berezovets, A. Senyshyn, L. Vasylechko. Preparation and crystal structure of new perovskite-type cobaltites  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$ . *Chem. Met. Alloys* 3 (2010) 184–190.
- 125 M.V. Kuznetsov, I.P. Parkin. Convenient rapid synthesis of rare earth orthochromites  $\text{LnCrO}_3$  by self-propagating high-temperature synthesis. *Polyhedron* 6 (1998) 3332–3349.
- 126 K. Sardar, M.R. Lees, R.J. Kashtiban *at al.* Direct Hydrothermal Synthesis and Physical Properties of Rare-Earth and Yttrium Orthochromite Perovskites. *Chem. Mater.* 23 (2011) 48–56.
- 127 S. Lei, L. Liu, C. Wang *at al.* General synthesis of rare-earth orthochromites with quasi-hollow nanostructures and their magnetic properties. *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 11982.
- 128 H. Hayashi, M. Watanabe, H. Inaba. Measurement of thermal expansion coefficient of  $\text{LaCrO}_3$ . *Thermochim. Acta* 359 (2000) 77–85.

- 129 S. Geller, P.M. Raccah. Phase transitions in perovskite like compounds of the rare earths. *Phys. Rev. B* 2 (1970) 1167–1172.
- 130 L. Vasylechko, ICDD Grant-in-Aid (2005). Semiconductor Electronics Dept., Lviv Polytechnic National University; private communication.
- 131 R. Shukla, A.K. Bera, S.M. Yusuf, S.K. Deshpande, A.K. Tyagi, W. Hermes, M. Eul, and R. Pöttgen. Multifunctional nanocrystalline  $\text{CeCrO}_3$ : antiferromagnetic, relaxor, and optical properties. *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 12663–12668.
- 132 Maryam Taheri. Structural, magnetic and thermal studies of  $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CrO}_3$  nanopowders. *PhD Thesis in The Faculty of Mathematics and Sciences Department of Physics, Brock University* (2015) 255 pp.
- 133 M.W. Lufaso, S.J. Mugavero, W.R. Gemmill, Y. Lee, T. Vogt, H.-C. zur Loye. Pressure- and temperature-dependent X-ray diffraction studies of  $\text{NdCrO}_3$ . *J. Alloys Compd.* 433 (2007) 91–96.
- 134 Y. Shen, M. Liu, T. He, S.P. Jiang. Preparation, electrical conductivity, and thermal expansion behaviour of dense  $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$  solid solutions. *J. Am. Ceram. Soc.* 92(10) (2009) 2259–2264.
- 135 Li Manxi, Chu Xiangfeng, Zhu Weichang, Dong Yongping, Chen Tongyun. Preparation and performance of  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$  as new interconnect materials for IT-SOFC. *Rare Metal Materials and Engineering* 43(6) (2014) 1337–1341.
- 136 M. Taheri, F.S. Razavi, Z. Yamani, R. Flacau, P.G. Reuvekamp, A. Schulz, and R.K. Kremer. Magnetic structure, magnetoelastic coupling, and thermal properties of  $\text{EuCrO}_3$  nanopowders. *Phys. Rev. B* 93 (2016) 104414 (13 pp).
- 137 C.M.N. Kumar. Crystal and spin structure and their relation to physical properties in some geometrical and spin spiral multiferroics. *Akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation, Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen zur Erlangung.* (2012), 190 pp.
- 138 V. Bedekar, R. Shukla and A.K. Tyagi. Nanocrystalline  $\text{YCrO}_3$  with onion-like structure and unusual magnetic behaviour. *Nanotechnology* 18 (2007) 155706 (6pp).
- 139 A. Kumar Mall, A. Garg, and R. Gupta. High temperature X-ray diffraction, Raman spectroscopy and dielectric studies on yttrium orthochromites. *AIP Conference Proceedings* 1728 (2016) 020239 (4 pp).
- 140 K. Ramesha, A. Llobet, Th. Proffen, C.R. Serrao and C.N.R. Rao. Observation of local non-centrosymmetry in weakly biferroic  $\text{YCrO}_3$ . *J. Phys.: Condens. Matter* 19 (2007) 102202 (8pp).



- 141 M.V. Kuznetsov and I.P. Parkin. Convenient rapid synthesis of rare earth orthochromites  $\text{LnCrO}_3$  by self-propagating high-temperature synthesis. *Polyhedron* 17 (1998) 4443–4450.
- 142 E.D. Reznikova, B.M. Barykin, R.Ya. Popil'skii, I.I. Fokina. Electric conductivity of sintered high-temperature ceramics of the  $\text{YCrO}_3\text{--MgCr}_2\text{O}_4$  system. *Refractories* 19 (1978) 398–401.
- 143 B. Gilbu Tilset, H. Fjellvag, A. Kjekshus, Properties of  $\text{LaCo}_{1-t}\text{Cr}_t\text{O}_3$ . II. Reduction and Reoxidation, *Journal of Solid State Chemistry* 119 (1995) 271–280.
- 144 B. Gilbu Tilset, H. Fjellvag, A. Kjekshus, A. Slagtern, I. Dahl, Properties of  $\text{LaCo}_{1-t}\text{Cr}_t\text{O}_3$ . III. Catalytic activity for Co oxidation, *Applied Catalysis A: General* 147 (1996) 189–205.
- 145 B. Gilbu Tilset, H. Fjellvag, A. Kjekshus, B.C. Hauback, Properties of  $\text{LaCo}_{1-t}\text{Cr}_t\text{O}_3$ . IV. Structure and Magnetism, *Acta Chemica Scandinavica* 52 (1998) 733–744.
- 146 S. Dimitrovska-Lazova, D. Kovacheva, S. Aleksovska, M. Marinšek, P. Tzvetkov, Synthesis and structural details of perovskites within the series  $\text{PrCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x = 0, 0.33, 0.5, 0.67$  and 1), *Bulgarian Chemical Communications* 44 (2012) Proceedings of the IIIrd National Crystallographic Symposium 37–46.
- 147 H. Taguchi, Spin State of Cobalt Ion in  $\text{Nd}(\text{Cr}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_3$ , *Journal of Solid State Chemistry* 122 (1996) 297–302.
- 148 S. Dimitrovska-Lazova, D. Kovacheva, P. Tzvetkov Structural characteristics of  $\text{GdCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x = 0, 0.33, 0.5, 0.67, 1$ ) perovskites, *Bulgarian Chemical Communications* 44 (2012) Proceedings of the IIIrd National Crystallographic Symposium 47–54.
- 149 M. Pecovska-Gjorgjevich, S. Aleksovska, M. Marinšek, S. Dimitrovska-Lazova, Impedance and AC Conductivity of  $\text{GdCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 0, 0.33, 0.5, 0.67$  and 1) Perovskites, *J. Am. Ceram. Soc.* 97 (2014) 3864–3871.
- 150 Кристалохімія та фазові перетворення складних оксидів рідкісноземельних елементів зі структурою перовскиту: дис д-ра хім. наук: 02.00.01 / Василечко Леонід Орестович ; Національний ун-т "Львівська політехніка". – Л., 2004. –343 арк.: рис. - арк. 244 - 289.
- 151 Термічне розширення рідкісноземельних галатів зі структурою перовскиту: дис... канд. техн. наук: 01.04.07 / Сенишин Анатолій Теодорович; Національний ун-т "Львівська політехніка". – Л., 2005. – 174 арк.: рис. –арк. 125-147.

- 152 L. Vasylechko, A. Senyshyn, and U. Bismayer. Perovskite-Type Aluminates and Gallates. In K.A. Gschneidner, Jr., J.-C.G. Bünzli and V.K. Pecharsky, editors: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 39, Netherlands: North-Holland, 2009, pp. 113–295.
- 153 L. Akselrud, Yu. Grin. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Crystallogr.* 47 (2014) 803–805.
- 154 В.П. Казіміров, Е.Б. Русанов. Рентгенографія кристалічних матеріалів. ВПЦ "Київський університет", 2016, 287 с. ISBN 978-966-439-402-1
- 155 M. Knapp, V. Joco, C. Bahtz, H. Brecht, A. Berghauser, H. Ehrenberg, H. von Seggern, H. Fuess. Position-sensitive detector system OBI for high resolution x-ray powder diffraction using on-site readable image plates. *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. A.* 521 (2004) 565–570.
- 156 Офіційний сайт синхротронної лабораторій ESRF – Режим доступу: <https://www.esrf.fr/fr/home/UsersAndScience/Experiments/StructMaterials/id22/technical-description-id22.html>
- 157 Офіційний сайт синхротронної лабораторій ESRF – Режим доступу: <https://www.esrf.fr/UsersAndScience/Experiments/CRG/BM01/bm01-a>
- 158 S. Sasaki, C. Prewitt, R. Liebermann. The crystal structure of CaGeO<sub>3</sub> perovskite and the crystal chemistry of the GdFeO<sub>3</sub>-type perovskites. *Am. Mineral.* 68 (1983)1189–1198.
- 159 S. Panfilov, A.A. Lyogenkaya, G.E. Grechnev, V.A. Pashchenko, L.O. Vasylechko, V.M. Hreb, A.V. Kovalevsky. Effects of Temperature and Pressure on the Magnetic Properties of La<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>. *Physica Status Solidi B* 257(9) (2020) 2000085 <https://doi.org/10.1002/pssb.202000085>
- 160 A.S. Panfilov, A.A. Lyogenkaya, G.E. Grechnev, V.A. Pashchenko, L.O. Vasylechko, V.M. Hreb, and A.V. Kovalevsky. The effect of temperature and pressure on the spin state of cobalt ions in La<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> compounds. *Low Temp. Phys.* 46 (2020) 606-614. <https://doi.org/10.1063/10.0001244>
- 161 Л.О. Василечко, І.В. Луцюк, В.М. Греб, О.Б. Павловська. Функціональні ферити та кобальтити РЗЕ зі структурою перовскиту: монографія / Василечко Л.О., Луцюк І.В., Греб В.М., Павловська О.Б. – Львів: Простір-М, 2020. – 160 с. (ISBN 978-617-7746-58-3).
- 162 А.С. Панфилов, А.А. Лёгенькая, Г.Е. Гречнев, В.А. Пащенко, Л.О. Василечко, В.М. Греб, А.В. Kovalevsky. Влияние температуры и давления на спиновое

- состояние ионов кобальта в соединениях  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$ . *Low Temperature Physics/Фізика низьких температур*, 46 (2020) 724–734.
- 163 A.A. Lyogenkaya, A.S. Panfilov, G.E. Grechnev, V.O. Pashchenko, L.O. Vasylechko, V.M. Hreb, A.V. Kovalevsky. Effects of temperature and pressure on the magnetic properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$ . International Advanced Study Conference «Condensed Matter and Low Temperature Physics 2020» CM&LTP 2020. 8-14 June 2020, Kharkiv, Ukraine. Book of Abstracts, P. 47.
- 164 A.S. Panfilov, G.E. Grechnev, A.A. Lyogenkaya, V.A. Pashchenko, L.O. Vasylechko, V.M. Hreb, and A.V. Kovalevsky. Magnetic and structural properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$  compounds. *Physica B Condensed Matter* 609(1–4) (2021) 412848. 10.1016/j.physb.2021.412848
- 165 A.S. Panfilov, G.E. Grechnev, A.A. Lyogenkaya, V.A. Pashchenko, I.P. Zhuravleva, L.O. Vasylechko, V.M. Hreb, V.A. Turchenko, D. Novoselov. Magnetic properties of  $R\text{CoO}_3$  cobaltites ( $R = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu}$ ). Effects of hydrostatic and chemical pressure. *Physica B: Condensed Matter* 553 (2019) 80–87  
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.10.036>
- 166 A.A. Lyogenkaya, G.E. Grechnev, A.S. Panfilov, I.P. Kobzar, V.O. Pashchenko, L.O. Vasylechko, V.M. Hreb. Magnetic properties of  $R\text{CoO}_3$  cobaltites ( $R = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu}$ ). Effect of hydrostatic and chemical pressure. X International Conference for Professionals and Young Scientists LOW TEMPERATURE PHYSICS in memory of B. Verkin for his 100th birthday anniversary. June 3-7, 2019, Kharkiv, Ukraine. Conference Program and Book of Abstracts, P. 50.
- 167 A.A. Lyogenkaya, A.S. Panfilov, G.E. Grechnev, V.A. Pashchenko, L.O. Vasylechko, V.M. Hreb, A.V. Kovalevsky. Effects of temperature and pressure on the magnetic properties of  $R\text{CoO}_3$  compounds. Тези доповідей XIV Міжнародної наукової конференції «Фізичні явища в твердих тілах». 3-5 грудня 2019 р. Харків, Україна. С. 44.
- 168 А.Ю. Крюков. Синтез наноразмерных композиций со структурой перовскита и исследование их каталитической активности в реакции полного окисления метана. Диссертация. Российский химикотехнологический университет им Д И Менделеева, Москва 2007.
- 169 V. Hreb, L. Vasylechko. Temperature induced spin crossover phenomena of  $\text{Sm}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0.2, 0.7$ ). Тези доповідей XIV Міжнародної наукової конференції «Фізичні явища в твердих тілах». 3-5 грудня 2019 р. м. Харків, Україна. С. 75.

- 170 V.M. Hreb, L.O. Vasylechko. High temperature evolution of crystal structure of  $Gd_{1-x}Dy_xCoO_3$ . *International Research and Practice Conference: "Nanotechnology and Nanomaterials" (NANO-2020)*. 26-29 August 2020, Lviv, Ukraine. Abstract Book, P. 347.
- 171 V. Hreb, V. Shved, O. Buryy, O. Pekinchak, L. Vasylechko. Anomalous High Temperature Structural Behavior of Potential Multifunctional Material  $SmCo_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ . *Z. Anorg. Allg. Chem.* 646 (2020) 1138–1143.  
<https://doi.org/10.1002/zaac.202000044>
- 172 V. Hreb, L. Vasylechko, V. Mykhalichko, Yu. Prots. Anomalous thermal expansion of  $HoCo_{0.5}Cr_{0.5}O_3$  probed by X-ray synchrotron powder diffraction. *Nanoscale Research Letters* (2017) 12:442 (6 pp). 10.1186/s11671-017-2213-7.
- 173 L. Vasylechko, O. Pekinchak, V. Hreb, Yu. Prots, D. Chernyshov, A. Fitch. Anomalous thermal behaviour of mixed cobaltites-ferrites and cobaltites-chromites. *Solid State Phenomena* 257 (2017) 99–102.  
10.4028/www.scientific.net/
- 174 V. Hreb, O. Pavlovska, V. Mykhalichko, L. Vasylechko. Anomalous High Temperature Crystal Structure Behaviour of  $PrCo_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ . *Proceedings of the 2017 IEEE 7th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2017)*, Part 3. Odessa/Zatoka, Ukraine, September 10–15, 2017. P. 03NE13 - 1 03NE13-5
- 175 V.M. Hreb, L.O. Vasylechko, Yu. Prots, A. Fitch. Anomalous thermal expansion of  $HoCo_{0.5}Cr_{0.5}O_3$  probed by X-ray synchrotron powder diffraction. *International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2016)*. 24-27 August, 2016, Lviv, Ukraine. Book of Abstracts, P. 594.
- 176 V.M. Hreb, V.M. Mykhalichko, Yu. Prots, A. Fitch, L.O. Vasylechko. Anomalous thermal behaviour of  $DyCo_{0.5}Cr_{0.5}O_3$  probed by X-ray synchrotron powder diffraction. *XIII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (XIII IMC)*. September 25-29, 2016, Lviv, Ukraine. Collected Abstracts, P. 87.
- 177 V.M. Hreb, L.O. Vasylechko, S.B. Ubizskii, Yu. Prots, A. Fitch. New mixed perovskite  $ErCo_{0.5}Cr_{0.5}O_3$  as a potential thermoelectric and sensory material. *VII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників УНКФН-7*. Дніпро, Україна, 26-30 вересня 2016. Матеріали конференції. С. 350-351.
- 178 V. Hreb, L. Vasylechko. New mixed perovskites  $RCo_{0.5}Cr_{0.5}O_3$  ( $R = Dy, Ho, Er$ ) as potential thermoelectric and sensory materials. *6th International Youth Science*

- Forum LITTERIS ET ARTIBUS 2016*. November 24–26, 2016 Lviv, Ukraine. Proceedings, P. 47-48.
- 179 V. Hreb, O. Pekinchak, V. Mykhalichko, L. Vasylechko. Anomalous thermal behaviour of  $\text{TbCoO}_3$  and  $\text{TbCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  probed by X-ray synchrotron powder diffraction. *International research and practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2017)*. 23-26 August 2017, Chernivtsi, Ukraine. Book of Abstracts, P. 766.
- 180 V. Hreb, L. Vasylechko. High temperature structural behaviour of potential multifunctional material  $\text{SmCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ . *The Third International Conference on Information and Telecommunication Technologies and Radio Electronics (UkrMiCo '2018)*. 10–14 September 2018, Odessa, Ukraine. Conference Program.
- 181 V.M. Hreb, L.O. Vasylechko. Anomalous thermal behaviour of crystal structure  $\text{EuCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  probed by X-ray synchrotron powder diffraction. *International Research and Practice Conference: “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2019)*. 27-30 August 2019, Lviv, Ukraine. Abstract Book, P. 396.
- 182 V.M. Hreb, S.L. Turchak, P.Y. Shapoval, L.O. Vasylechko. Anomalous structural behaviour of potential multifunctional material  $\text{SmCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ . *Third International Conference “Actual problems of fundamental science” – APFS-2019*. June 01–05, 2019, Lutsk – Lake Svityaz', Ukraine. Proceedings, P. 128-129.
- 183 V.M. Hreb, L.O. Vasylechko. High-temperature behaviour of  $\text{GdCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  probed by X-ray synchrotron powder diffraction. *XIV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (XIV IMC)*. September 22-26, 2019, Lviv, Ukraine. Collected Abstracts, P. 99.
- 184 V.M. Shved, V.M. Hreb, L.O. Vasylechko. Electronic and magnetic properties of  $\text{SmCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ . *International Research and Practice Conference: “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2020)*. 26-29 August 2020, Lviv, Ukraine. Abstract Book, P. 352.
- 185 V. Shved, V. Hreb, L. Vasylechko. Electronic structure and magnetic properties of  $\text{SmCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  from first principles. *International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications (OMEE-2021)*. September 28 – October 2, 2021, Lviv, Ukraine. Book of Abstracts, P. 50.
- 186 Л.О. Василечко, І.В. Луцьок, В.М. Греб, С.Л. Турчак, А.М. Тупис. Мультифункціональні нанокристалічні матеріали на основі складних оксидів рідкісноземельних елементів. Матеріали III Міжнародної наукової конференції «Актуальні проблеми фундаментальних наук». Луцьк-Світязь, 1–5 червня 2019 року. Луцьк, Вежа-друк, 2019. С. 25-27.

- 187 V. Hreb, V. Mykhalichko, L. Vasylechko, O. Zaharko, D. Chernyshov. Anomalous Thermal Expansion of  $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ . *International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications (OMEE-2017)*. May 29 – June 2, 2017 Lviv, Ukraine. Book of Abstracts, P. 69.  
<http://science.lpnu.ua/sites/default/files/attachments/2016/147/omee-2017.pdf>
- 188 V. Hreb, L. Vasylechko, A. Tupys, D. Chernyshov, I. Lutsyuk. Spin crossover phenomena in  $\text{SmCo}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_3$ . Proceedings of the 2018 IEEE 8th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties” (NAP-2018), Part 2. Zatoka, Ukraine, September 09–14, 2018. 02TSSPN25-1 - 02TSSPN25-5). Proceedings of the 2018 IEEE 8th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties, NAP 2018. September 2018, Article number 8915302
- 189 V. Hreb, L. Vasylechko. High-temperature structural examination of  $\text{EuCo}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_3$  material by using X-ray synchrotron powder diffraction. *Школа-конференція молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології» (СМФХТ – 2019)*. 27-31 травня 2019 р., м.Ужгород, Україна. Матеріали конференції, с. 143-144.
- 190 W. H. Madhusudan, K. Jagannathan, P. Ganguly, C.N.R. Rao. A magnetic susceptibility study of spin-state transitions in rare-earth trioxocobaltates(III). *J.C.S. Dalton* (1980) 1397–1400.
- 191 M. Itoh, J. Hashimoto. Spin state in perovskite cobalt oxides  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ . *Physica C* 341–348 (2000) 2141–2142.

## ДОДАТОК А

Графічні результати уточнення кристалічної структури твердих розчинів на основі кобальтитів РЗЕ за кімнатної температури.

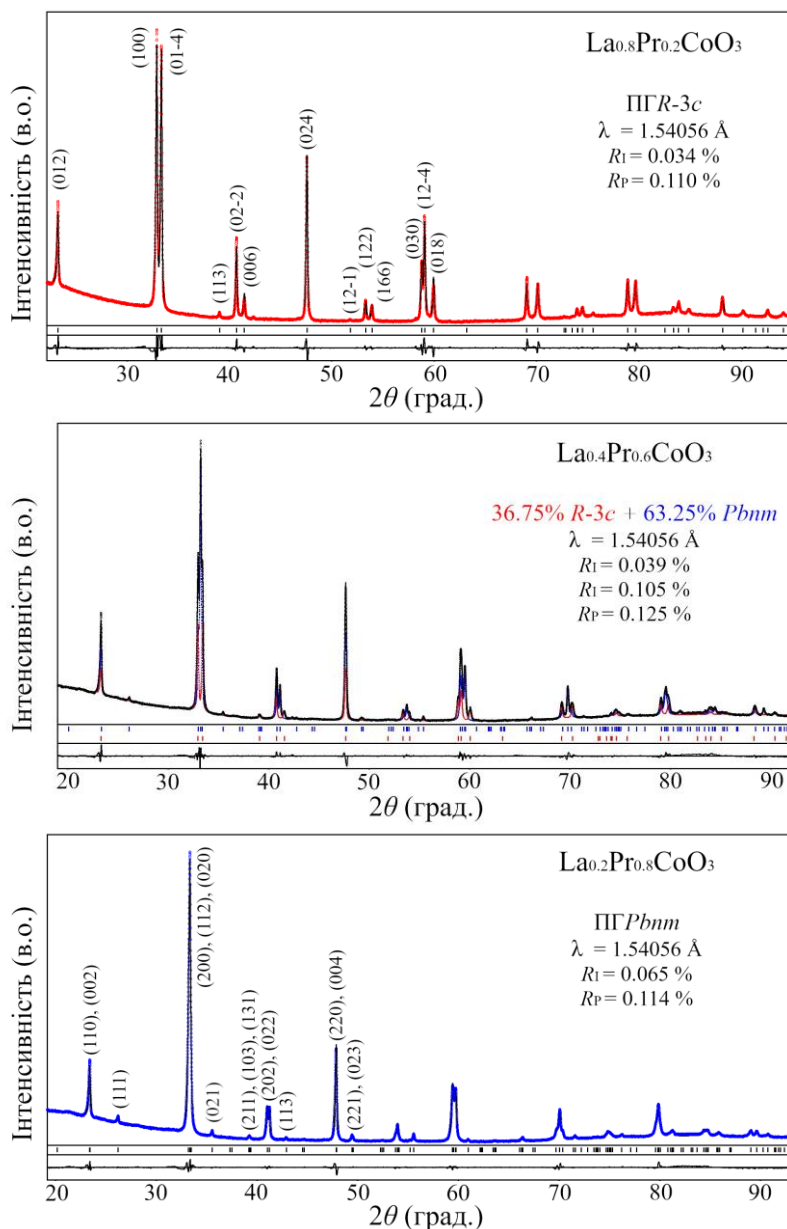
Системи  $\text{LaCoO}_3\text{--RCoO}_3$ 

Рисунок А.1 – Графічні результати уточнення кристалічних структур ТР  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0.2, 0.4, 0.8$ ) повнопрофільним методом Рітвельда. Приведені експериментальні та розраховані дифрактограми (точки та лінії, відповідно), а також їх різницеві криві (в нижній частині малюнків). Вертикальні штрихи під дифрактограмами вказують на положення дифракційних максимумів.

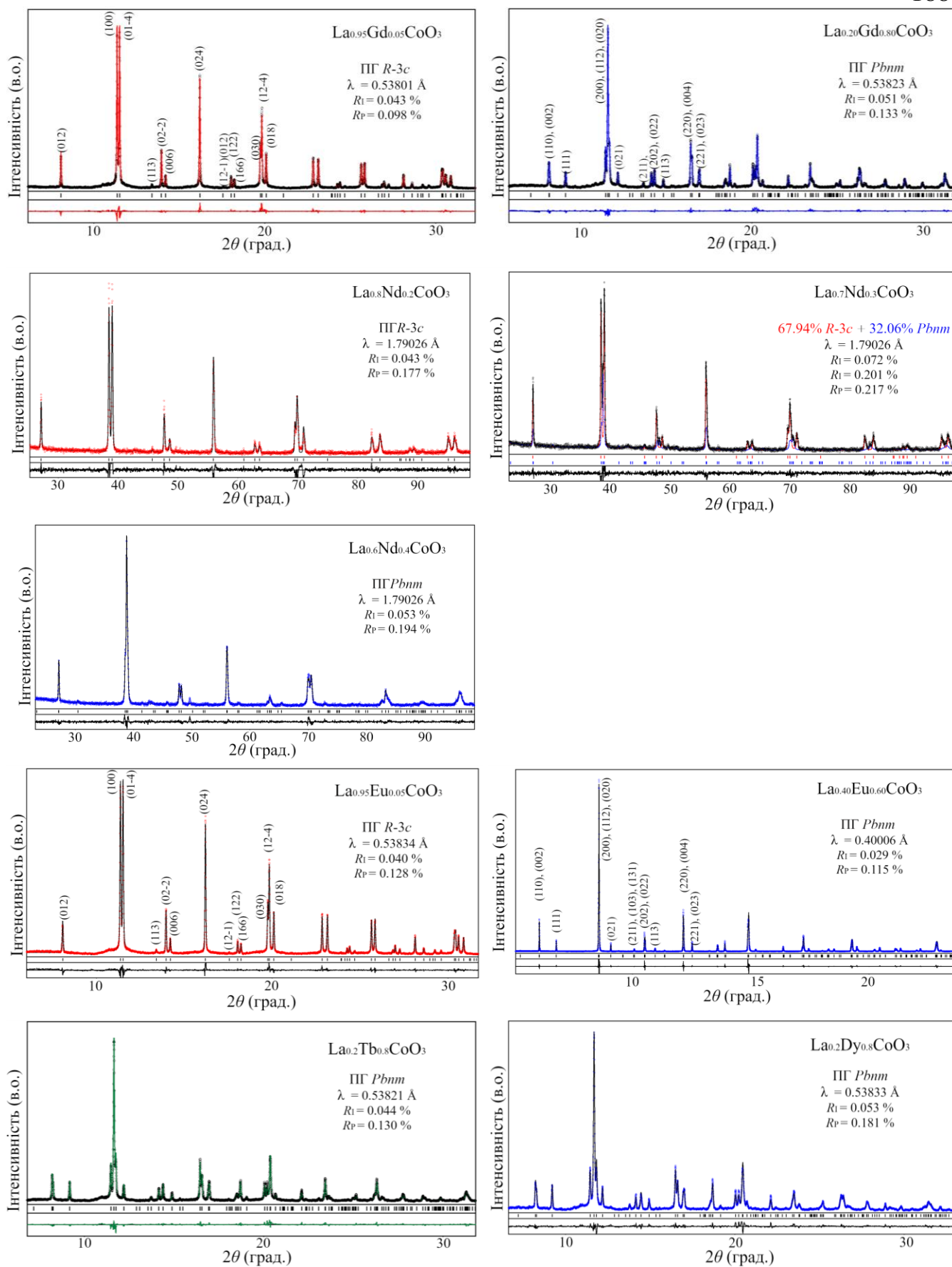


Рисунок А.2 – Графічні результати уточнення структури вибраних номінальних складів на основі кобальтиту лантану.



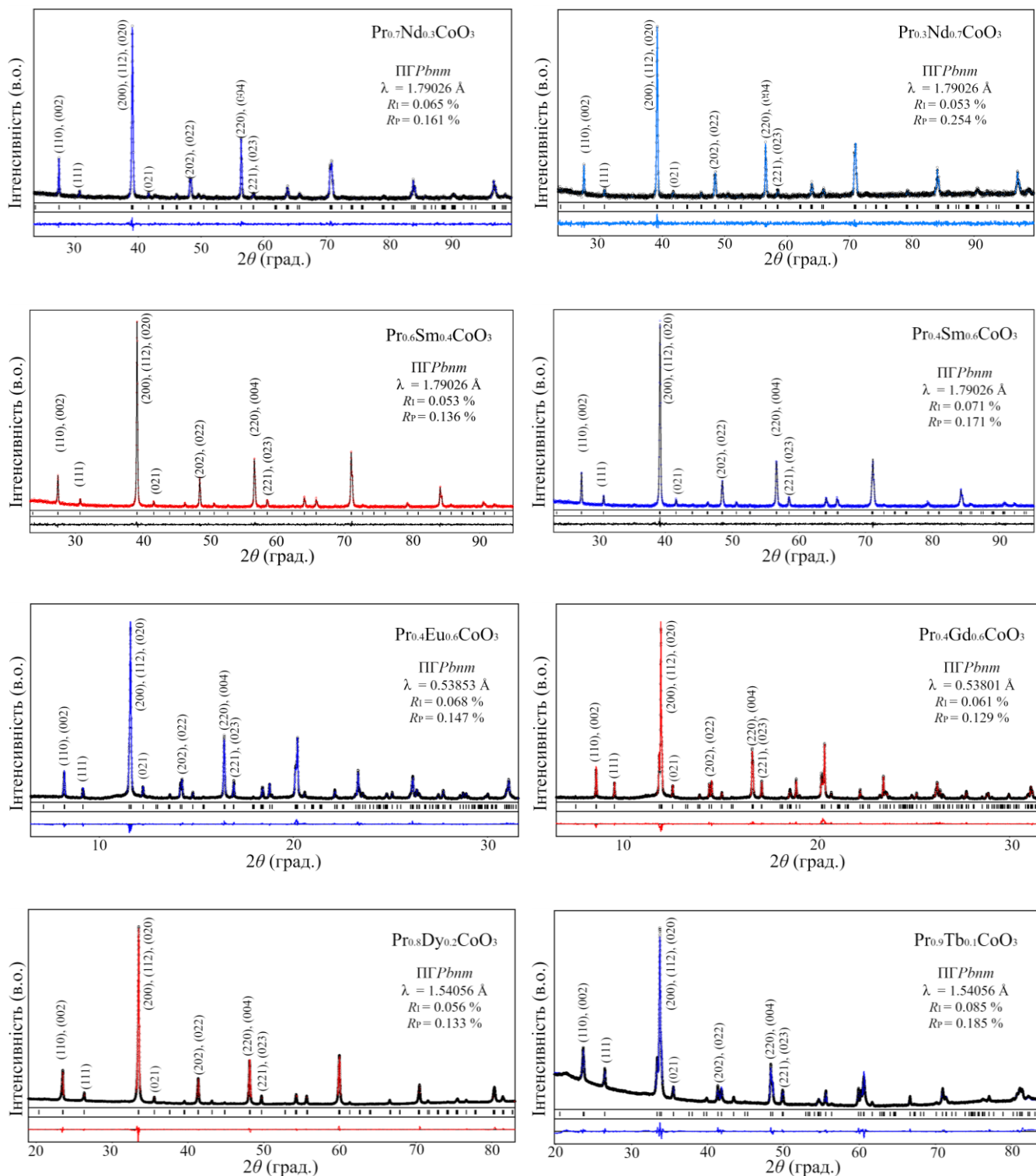
Системи  $\text{PrCoO}_3\text{--RCoO}_3$ 

Рисунок А.3 – Графічні результати уточнення структури вибраних номінальних складів на основі кобальтиту празеодиму.

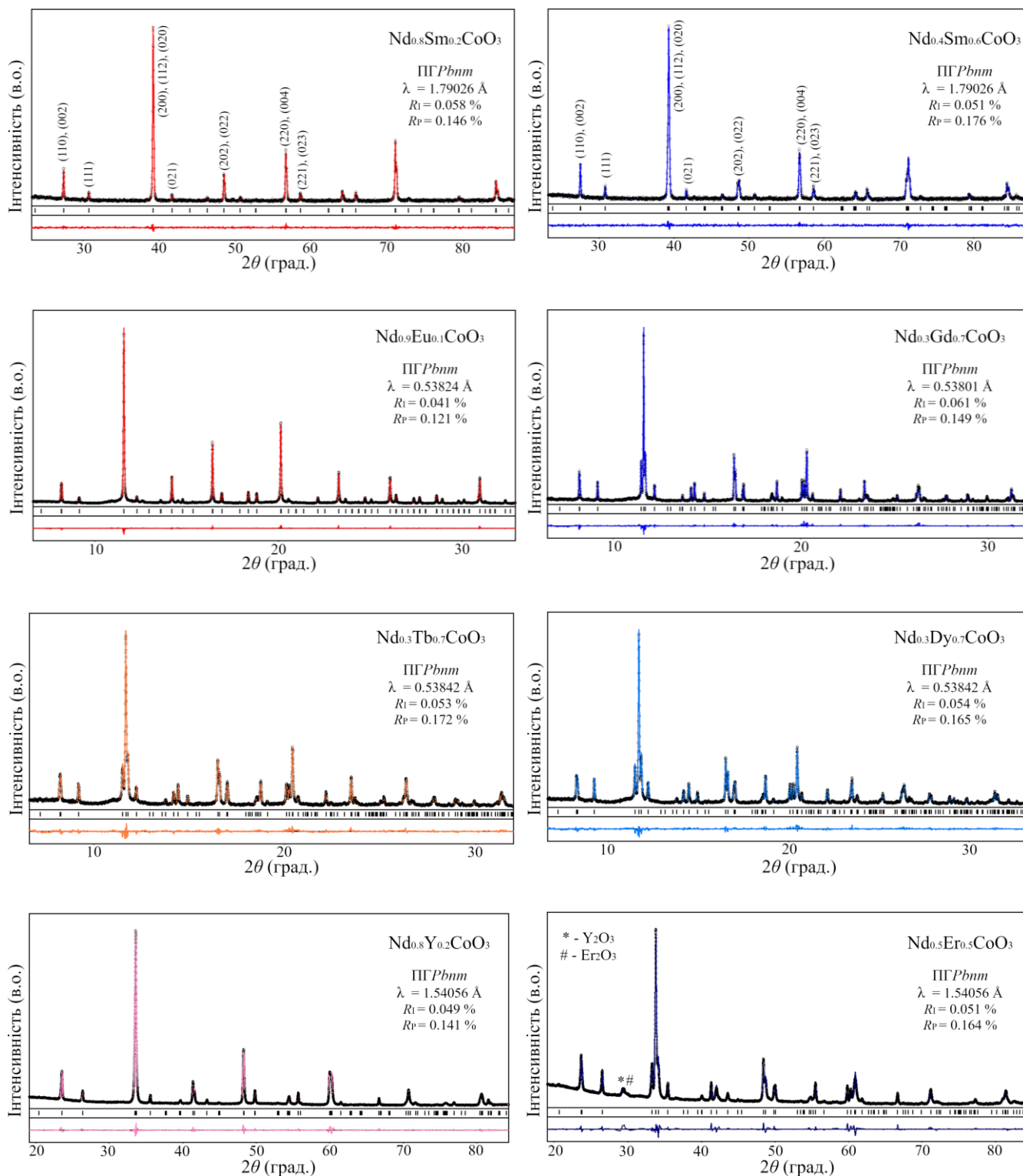
Системи  $\text{NdCoO}_3\text{--RCoO}_3$ 

Рисунок А.4 – Графічні результати уточнення структури ТР на основі кобальтиту неодиму.

### Системи $\text{SmCoO}_3\text{--RCoO}_3$

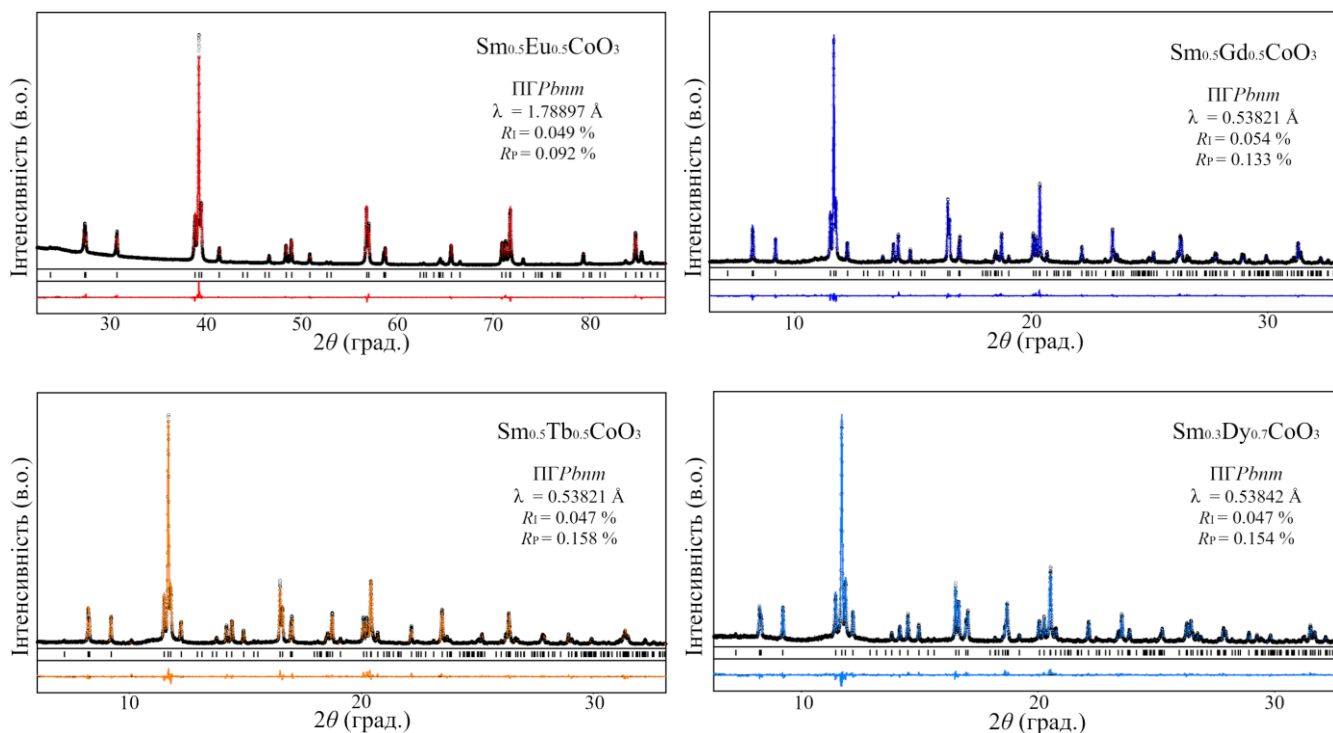


Рисунок А.5 – Графічні результати уточнення структури ТР на основі кобальтиту самарію.

### Системи $\text{EuCoO}_3\text{--RCoO}_3$

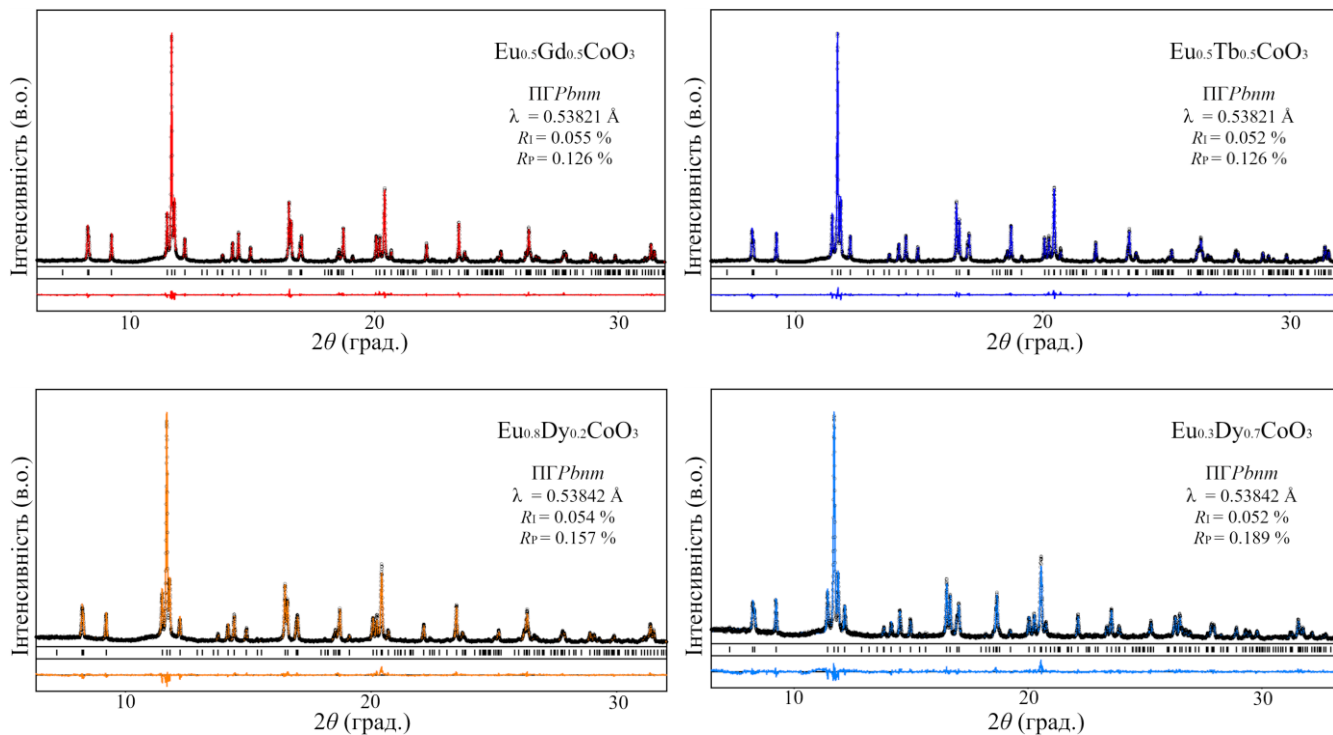


Рисунок А.6 – Графічні результати уточнення структури ТР на основі кобальтиту європію.

### Тверді розчини $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$ ( $R = \text{Gd, Tb, Dy, Y}$ )

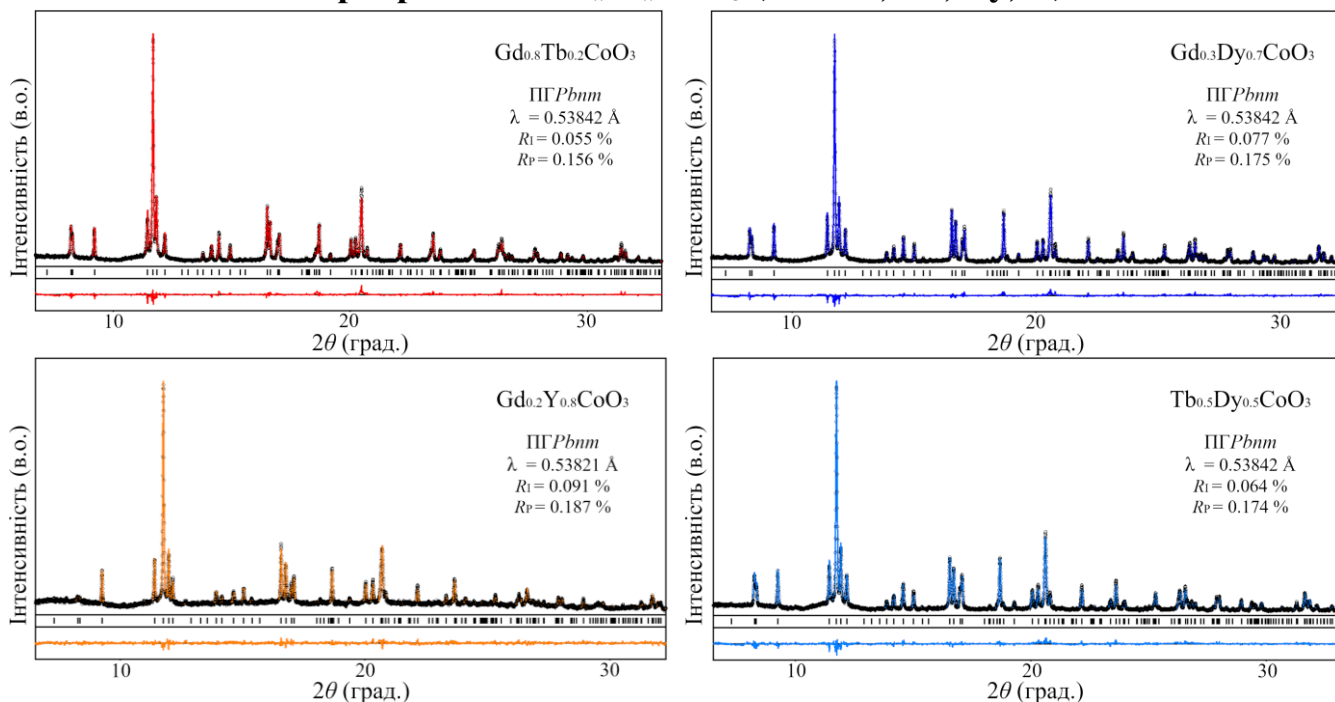


Рисунок А.7 – Графічні результати уточнення структури для деяких ТР  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$  ( $R = \text{Gd, Tb, Dy, Y}$ ).

### Тверді розчини $R\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ ( $R = \text{Pr, Gd, Er}$ )

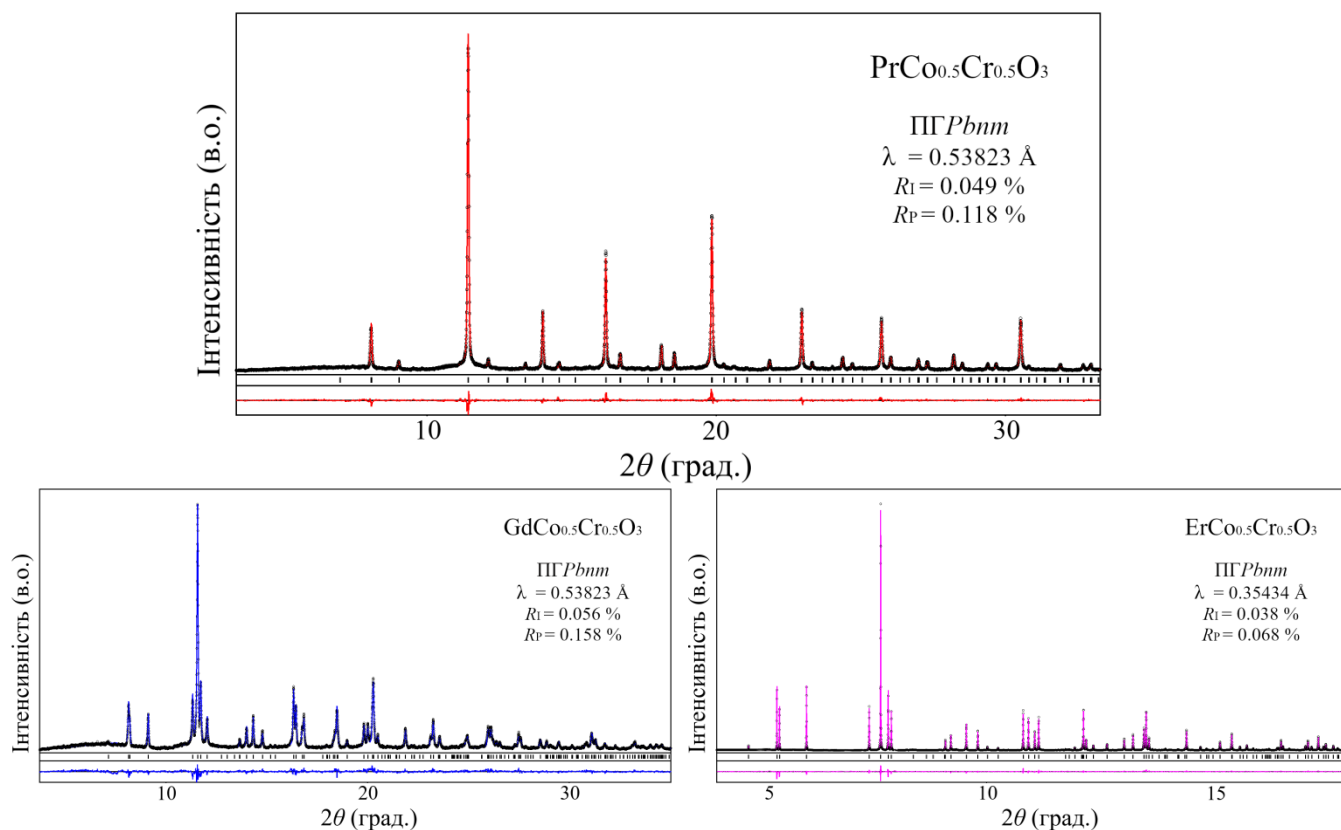


Рисунок А.8 – Графічні результати уточнення структури твердих розчинів  $R\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  ( $R = \text{Pr, Gd, Er}$ ), де ТР  $\text{PrCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  має псевдокубічну структуру.

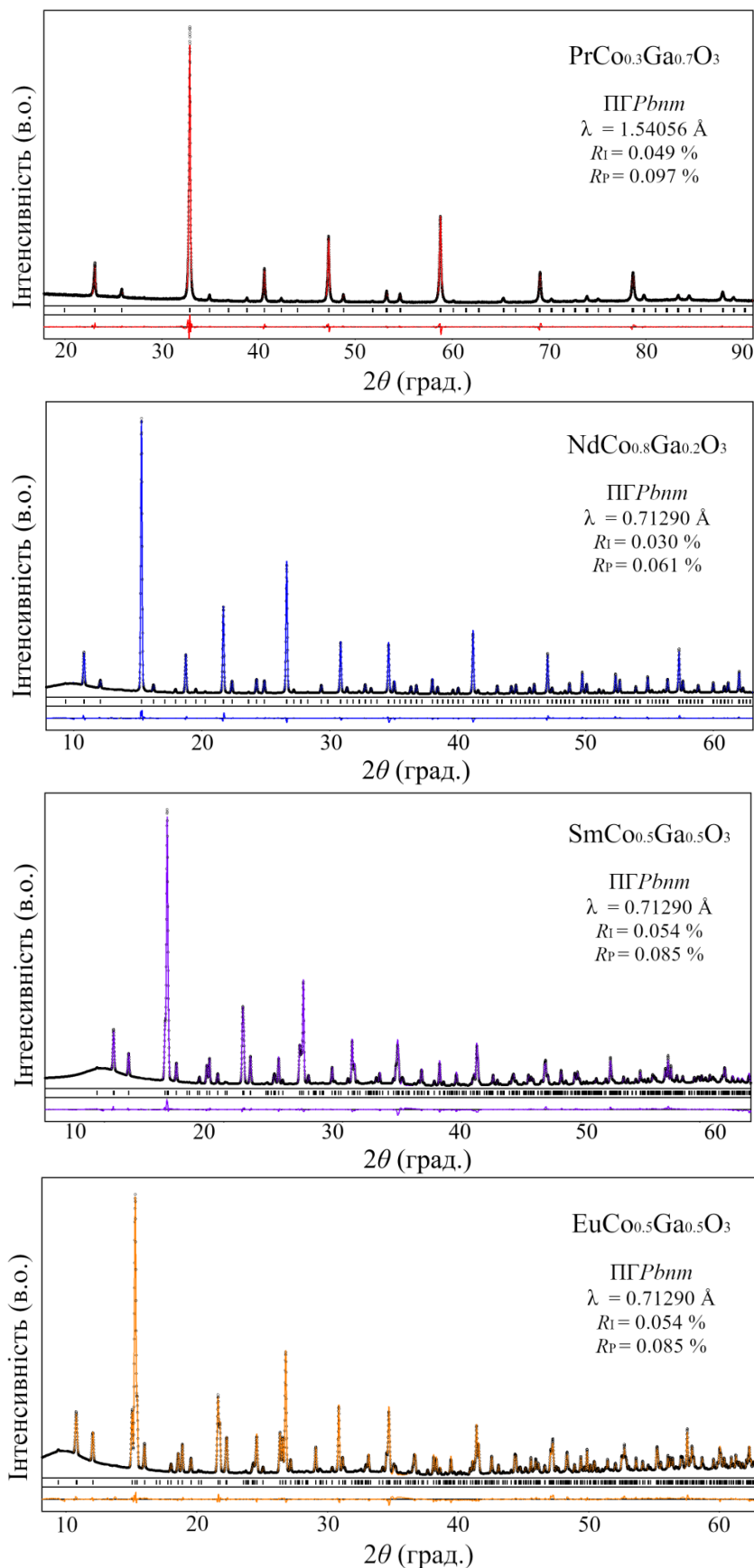
Тверді розчини  $R\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  ( $R = \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Er}$ )

Рисунок А.9 – Графічні результати уточнення структури твердих розчинів  $R\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  ( $R = \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Er}$ ).

## ДОДАТОК Б

Параметри елементарних комірок, координати та ізотропні параметри зміщення атомів в досліджуваних перовскитних структурах  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$

## Змішані кобальтити РЗЕ

Таблиця Б.1 – Параметри елементарних комірок, координати та ізотропні параметри зміщення атомів в структурах системи ТР  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$

Атоми, ПСТ	Парам.	$\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$					
		0.2 <sup>[1]</sup>	0.5	0.55	0.6 <sup>[1]</sup>	0.65 <sup>[1]</sup>	0.8 <sup>[1]</sup>
		$R\bar{3}c$	$Pbnm$	$Pbnm$	$Pbnm$	$Pbnm$	$Pbnm$
$a, \text{Å}$		5.43364(4)	5.4170(3)	5.4125(4)	5.40860(7)	5.40266(7)	5.39012(7)
	$b, \text{Å}$	-	5.3593(3)	5.3573(4)	5.35340(8)	5.35130(7)	5.39012(7)
	$c, \text{Å}$	13.0480(1)	7.6081(4)	7.6036(6)	7.5946(1)	7.5920(1)	7.5855(1)
$R:$ $6a (R\bar{3}c);$ $4c$ $(Pbnm)$	$x$	0	-0.0029(10)	-0.003(2)	-0.0035(3)	-0.0040(3)	-0.0051(3)
	$y$	0	0.0200(4)	0.0208(6)	0.0228(1)	0.02347(9)	0.0269(1)
	$z$	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	0.73(2)	0.90(4)	0.72(5)	0.63(1)	0.71(1)	0.65(2)
$\text{Co:}$ $6b (R\bar{3}c);$ $4b$ $(Pbnm)$	$x$	0	0	0	0	0	0
	$y$	0	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
	$z$	0	0	0	0	0	0
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	0.73(3)	0.98(8)	0.97(11)	0.056(2)	0.55(2)	0.69(3)
$\text{O1:}$ $18e$ $(R\bar{3}c);$ $4c$ $(Pbnm)$	$x$	0.5511(8)	0.063(5)	0.057(7)	0.0612(12)	0.0657(14)	0.072(2)
	$y$	0	0.499(4)	0.500(6)	0.5068(10)	0.5008(10)	0.5028(13)
	$z$	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	2.54(11)	1.1(3)	0.8(4)	0.8(3)	0.9(2)	1.6(3)
$\text{O2:}$ $8d$ $(Pbnm)$	$x$	-	-0.260(6)	-0.277(6)	-0.269(2)	-0.274(2)	-0.277(2)
	$y$	-	0.289(4)	0.279(7)	0.234(2)	0.246(2)	0.228(2)
	$z$	-	0.040(3)	0.032(4)	0.0365(10)	0.0337(11)	0.0324(13)
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	-	1.1(3)	0.8(4)	3.4(2)	1.66(13)	3.3(2)
$R_I$		0.0683	0.0485	0.0517	0.0882	0.0744	0.0961
$R_P$		0.1195	0.1626	0.2342	0.1059	0.1073	0.1155

[1] O. Myakush, V. Berezovets, A. Senyshyn, L. Vasylechko. Preparation and crystal structure of new perovskite-type cobaltites  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$ . *Chem. Met. Alloys* 3 (2010) 184–190.

Таблиця Б.2 – Параметри елементарних комірок, координати та ізотропні параметри зміщення атомів в досліджуваних перовскитних структурах ТР заміщення  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$

Атоми, ПСТ	Парам.	$\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$						
		Твердофазний синтез			Золь гель			
		0.05	0.6	0.8	0.1*	0.2	0.3	0.5
		$R\bar{3}c$	$Pbnm$	$Pbnm$	$Pbnm$	$Pbnm$	$Pbnm$	$Pbnm$
$a, \text{Å}$		5.4364(1)	5.3202(4)	5.2714(1)	5.4308(4)	5.4116(3)	5.3890(5)	5.3462(4)
$b, \text{Å}$			5.3632(3)	5.3744(1)	5.3742(4)	5.3710(3)	5.3680(5)	5.3617(3)
$c, \text{Å}$		13.0645(3)	7.5384(5)	7.4937(2)	7.6255(6)	7.6145(4)	7.5949(8)	7.5626(5)
$R:$	$x$	0	-0.0053(7)	-0.0087(3)	0.0113(6)	-0.0029(8)	-0.0054(11)	-0.0089(4)
$6a (R\bar{3}c);$	$y$	0	0.0396(2)	0.0500(2)	0.0248(5)	0.0217(2)	0.0274(4)	0.0355(2)
$4c (Pbnm)$	$z$	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
	$B_{iso}, \text{Å}^2$	1.00(2)	1.01(2)	0.951(10)	0.86(5)	0.85(3)	0.77(9)	0.88(2)
$\text{Co:}$	$x$	0	0	0	0	0	0	0
$6b(R\bar{3}c);$	$y$	0	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
$4b (Pbnm)$	$z$	0	0	0	0	0	0	0
	$B_{iso}, \text{Å}^2$	0.63(4)	0.54(4)	0.66(3)	0.88(9)	0.71(5)	0.60(14)	0.74(4)
$\text{O1:}$	$x$	0.5508(14)	0.056(6)	0.091(2)	-0.041(7)	0.060(4)	0.053(7)	0.065(5)
$18e (R\bar{3}c);$	$y$	0	0.486(3)	0.486(2)	0.497(5)	0.503(3)	0.492(4)	0.494(2)
$4c (Pbnm)$	$z$	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
	$B_{iso}, \text{Å}^2$	1.4(2)	1.4(6)	1.3(3)	1.0(13)	0.8(7)	1.0(15)	1.6(7)
$\text{O2:}$	$x$	-	-0.302(4)	-0.2968(15)	-0.292(5)	-0.277(4)	-0.285(6)	-0.287(3)
$8d (Pbnm)$	$y$	-	0.293(3)	0.2955(14)	0.283(6)	0.279(4)	0.279(6)	0.290(3)
	$z$	-	0.029(3)	0.0363(11)	-0.023(5)	0.033(3)	0.039(4)	0.034(2)
	$B_{iso}, \text{Å}^2$	-	0.9(3)	0.66(14)	0.9(7)	1.6(4)	1.0(7)	1.2(4)
	$R_I$	0.043	0.080	0.074	0.024	0.047	0.048	0.039
	$R_P$	0.097	0.250	0.133	0.280	0.121	0.202	0.114

\* двофазний зразок:  $Rh$ -9 %,  $O$ -91 %.

Таблиця Б.3 – Параметри елементарних комірок, координати та параметри зміщення атомів в системі TP La<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>

Атоми, ПСТ	Парам.	La <sub>1-x</sub> Nd <sub>x</sub> CoO <sub>3</sub>							
		0.1 <sup>[1]</sup>	0.15	0.2	0.4	0.45	0.5	0.6 <sup>[1]</sup>	0.8 <sup>[1]</sup>
		<i>R</i> $\bar{3}c$	<i>R</i> $\bar{3}c$	<i>R</i> $\bar{3}c$	<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>
	<i>a</i> , Å	5.43461(2)	5.4341(2)	5.4318(3)	5.4172(3)	5.4200(6)	5.4046(5)	5.3965(2)	5.36818(7)
	<i>b</i> , Å				5.3583(3)	5.3560(6)	5.3527(5)	5.3460(2)	5.33608(7)
	<i>c</i> , Å	13.0579(1)	13.0506(6)	13.0414(8)	7.6079(5)	7.6028(9)	7.6002(8)	7.5785(2)	7.5621(1)
<i>R</i> : 6 <i>a</i> ( <i>R</i> $\bar{3}c$ ); 4 <i>c</i> ( <i>Pbnm</i> )	<i>x</i>	0	0	0	-0.0034(10)	-0.000(3)	-0.003(2)	-0.0041(5)	7.5621(1)
	<i>y</i>	0	0	0	0.0181(5)	0.0206(6)	0.0213(6)	0.0259(2)	0.03016(9)
	<i>z</i>	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
	<i>B</i> <sub>iso</sub> , Å <sup>2</sup>	0.79(2)	0.84(6)	0.81(7)	0.85(5)	0.53(6)	0.98(6)	0.59(2)	0.65(1)
Co: 6 <i>b</i> ( <i>R</i> $\bar{3}c$ ); 4 <i>b</i> ( <i>Pbnm</i> )	<i>x</i>	0	0	0	0	0	0	0	0
	<i>y</i>	0	0	0	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
	<i>z</i>	0	0	0	0	0	0	0	0
	<i>B</i> <sub>iso</sub> , Å <sup>2</sup>	0.74(3)	0.74(11)	0.74(13)	0.90(9)	0.85(12)	0.71(11)	0.62(3)	0.51(2)
O1: 18 <i>e</i> ( <i>R</i> $\bar{3}c$ ); 4 <i>c</i> ( <i>Pbnm</i> )	<i>x</i>	0.5498(9)	0.559(3)	0.558(4)	0.057(5)	0.034(11)	0.066(7)	0.070(3)	0.069(2)
	<i>y</i>	0	0	0	0.494(5)	0.491(6)	0.498(6)	0.522(2)	0.5062(12)
	<i>z</i>	¼	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
	<i>B</i> <sub>iso</sub> , Å <sup>2</sup>	2.37(4)	1.8(4)	3.4(5)	0.6(3)	1.6(5)	0.6(4)	0.9(5)	0.8(4)
O2: 8 <i>d</i> ( <i>Pbnm</i> )	<i>x</i>	-	-	-	-0.255(7)	-0.273(8)	-0.261(9)	-0.298(2)	-0.2825(13)
	<i>y</i>	-	-	-	0.286(5)	0.292(7)	0.289(6)	0.249(3)	0.260(2)
	<i>z</i>	-	-	-	0.040(3)	0.037(5)	0.039(5)	0.036(2)	0.0304(11)
	<i>B</i> <sub>iso</sub> , Å <sup>2</sup>	-	-	-	0.6(3)	1.6(5)	0.6(4)	2.1(3)	2.1(2)
<i>R</i> <sub>I</sub>		0.0658	0.037	0.042	0.053	0.065	0.065	0.0991	0.0838
<i>R</i> <sub>P</sub>		0.1162	0.149	0.177	0.193	0.271	0.240	0.1379	0.106



Таблиця Б.4 – Параметри елементарних комірок, координати та ізотропні параметри зміщення атомів в структурах TR системи  $\text{Pr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$

Атоми, ПСТ	Парам.	$\text{Pr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$				
		0.1 <sup>[1]</sup>	0.3	0.5 <sup>[1]</sup>	0.7 <sup>[1]</sup>	0.9
	$a, \text{Å}$	5.37199(4)	5.3676(3)	5.36203(7)	5.3576(2)	5.3486(3)
	$b, \text{Å}$	5.33713(4)	5.3363(3)	5.33500(7)	5.3350(2)	5.3312(3)
	$c, \text{Å}$	7.56906(7)	7.5666(4)	7.5607(1)	7.5569(3)	7.5502(4)
$R,$ $4c$	$x$	-0.0056(3)	-0.003(2)	-0.0065(3)	-0.0059(8)	-0.007(2)
	$y$	0.02990(9)	0.0312(5)	0.0313(1)	0.0316(3)	0.0346(6)
	$z$	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
	$B_{iso}, \text{Å}^2$	0.68(1)	0.59(6)	0.68(2)	0.73(5)	0.62(8)
$\text{Co},$ $4b$	$x$	0	0	0	0	0
	$y$	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
	$z$	0	0	0	0	0
	$B_{iso}, \text{Å}^2$	0.65(2)	0.79(12)	0.43(3)	0.73(8)	0.75(14)
$\text{O1},$ $4c$	$x$	0.074(2)	0.055(9)	0.101(3)	0.096(7)	0.072(11)
	$y$	0.5010(11)	0.498(5)	0.497(2)	0.495(4)	0.493(6)
	$z$	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
	$B_{iso}, \text{Å}^2$	0.8(3)	2.9(16)	1.7(3)	1.1(11)	0.7(17)
$\text{O2},$ $8d$	$x$	0.8(3)	-0.276(6)	-0.2899(13)	-0.285(5)	-0.293(7)
	$y$	0.280(2)	0.279(6)	0.2892(14)	0.283(5)	0.304(8)
	$z$	0.0288(13)	0.043(4)	0.0314(11)	0.034(4)	0.029(6)
	$B_{iso}, \text{Å}^2$	3.2(2)	0.5(7)	1.1(2)	2.8(7)	0.5(9)
$R_I$		0.0779	0.095	0.079	0.0493	0.073
$R_P$		0.0985	0.162	0.1131	0.0877	0.221

Таблиця Б.5 – Параметри елементарних комірок, координати та ізотропні параметри зміщення атомів в перовскитних структурах TP системи  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_3$ .

Атоми, ПСТ	Парам.	$\text{Pr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_3$								
		0.1	0.2	0.2 <sup>[1],*</sup>	0.3	0.4	0.5	0.6	0.8	0.8 <sup>[1],*</sup>
$a, \text{Å}$	$a, \text{Å}$	5.3669(3)	5.35877(6)	5.3571(2)	5.3498(3)	5.3408(5)	5.3323(4)	5.3235(3)	5.30482(8)	5.30521(9)
	$b, \text{Å}$	5.3387(3)	5.33861(6)	5.3380(1)	5.3381(3)	5.3379(4)	5.3388(4)	5.3403(3)	5.34286(8)	5.34251(8)
	$c, \text{Å}$	7.5675(5)	7.55898(9)	7.5587(2)	7.5528(5)	7.5460(7)	7.5387(7)	7.5312(5)	7.5145(1)	7.5145(2)
$R, 4c$	$x$	-0.004(2)	-0.0059(3)	-0.0048(6)	-0.0085(13)	-0.007(2)	-0.0095(15)	-0.005(2)	-0.0074(4)	-0.0058(4)
	$y$	0.0291(5)	0.03192(9)	0.0325(2)	0.0347(5)	0.0360(5)	0.0380(5)	0.0395(4)	0.0430(2)	0.0430(2)
	$z$	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
	$B_{iso}, \text{Å}^2$	0.72(6)	0.75(1)	0.60(2)	1.16(7)	1.22(7)	0.92(7)	0.86(6)	0.87(2)	0.85(1)
$\text{Co}, 4b$	$x$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	$y$	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
	$z$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	$B_{iso}, \text{Å}^2$	1.01(11)	0.61(2)	0.33(4)	0.89(11)	0.99(12)	0.62(12)	0.95(10)	0.63(4)	0.52(3)
$\text{O1}, 4c$	$x$	0.075(8)	0.095(2)	0.078(5)	0.067(9)	0.065(10)	0.090(14)	0.069(10)	0.076(3)	0.089(3)
	$y$	0.502(5)	0.4966(10)	0.504(3)	0.502(5)	0.473(5)	0.480(6)	0.489(4)	0.4972(15)	0.494(2)
	$z$	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
	$B_{iso}, \text{Å}^2$	0.6(12)	0.8(3)	0.9(6)	0.7(5)	0.6(5)	0.8(6)	0.7(4)	0.58(14)	1.0(3)
$\text{O2}, 8d$	$x$	-0.290(6)	-0.2862(13)	-0.289(4)	-0.300(6)	-0.310(6)	-0.307(7)	-0.296(6)	-0.296(2)	-0.294(2)
	$y$	0.293(6)	0.2988(13)	0.289(4)	0.275(7)	0.273(7)	0.268(8)	0.302(6)	0.2985(15)	0.291(2)
	$z$	0.031(5)	0.0289(10)	0.034(3)	0.041(5)	0.043(5)	0.033(6)	0.030(4)	0.0408(13)	0.034(2)
	$B_{iso}, \text{Å}^2$	0.9(8)	0.9(2)	0.9(4)	0.7(5)	0.6(5)	0.8(6)	0.7(4)	0.58(14)	0.8(2)
$R_I$		0.061	0.040	0.0876	0.076	0.062	0.077	0.070	0.062	0.1057
$R_P$		0.156	0.085	0.1208	0.146	0.163	0.148	0.171	0.120	0.1451

\* – синхротронні дані

Таблиця Б.6 – Параметри елементарних комірок, координати та ізотропні параметри зміщення атомів в перовскитних структурах TP системи  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_3$

Атоми, ПСТ	Парам.	$\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_3$									
		0.1 <sup>[1], §</sup>	0.1*	0.2 <sup>#</sup>	0.3 <sup>#</sup>	0.4 <sup>#</sup>	0.5 <sup>#</sup>	0.6 <sup>#</sup>	0.7 <sup>[1], §</sup>	0.7*	0.9 <sup>#</sup>
	$a, \text{Å}$	5.3407(2)	5.3389(3)	5.3345(5)	5.3277(3)	5.3220(4)	5.3159(3)	5.3099(3)	5.3040(1)	5.3029(2)	5.2933(2)
	$b, \text{Å}$	5.3319(1)	5.3321(2)	5.3328(4)	5.3351(3)	5.3363(3)	5.3380(3)	5.3402(2)	5.3422(1)	5.3419(1)	5.3468(2)
	$c, \text{Å}$	7.5447(2)	7.5433(4)	7.5383(6)	7.5347(5)	7.5304(5)	7.5247(5)	7.5203(4)	7.5146(2)	7.5140(2)	7.5057(3)
$R, 4c$	$x$	-0.0046(6)	-0.0038(8)	-0.006(2)	-0.007(2)	-0.0102(12)	-0.0119(10)	-0.0087(12)	-0.0095(6)	-0.0071(5)	-0.0097(10)
	$y$	0.0355(1)	0.0354(3)	0.0366(5)	0.0391(4)	0.0397(5)	0.0391(5)	0.0417(5)	0.0420(2)	0.0425(2)	0.0443(5)
	$z$	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
	$B_{iso}, \text{Å}^2$	1.01(2)	1.46(2)	0.87(7)	0.83(6)	0.64(7)	0.53(7)	0.60(6)	0.87(3)	1.47(2)	0.98(6)
$\text{Co}, 4b$	$x$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	$y$	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
	$z$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	$B_{iso}, \text{Å}^2$	0.64(3)	1.23(4)	1.27(12)	1.01(10)	0.68(12)	1.04(13)	0.68(11)	0.66(6)	1.12(5)	1.03(11)
$\text{O1}, 4c$	$x$	0.085(4)	0.093(7)	0.071(11)	0.067(10)	0.073(13)	0.073(11)	0.075(8)	0.073(4)	0.086(4)	0.082(6)
	$y$	0.511(2)	0.485(4)	0.483(6)	0.494(4)	0.485(6)	0.489(5)	0.494(4)	0.488(2)	0.487(3)	0.489(4)
	$z$	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
	$B_{iso}, \text{Å}^2$	0.8(6)	0.8(5)	1.5(17)	0.8(5)	2.1(17)	1.6(13)	1.2(11)	0.8(5)	1.0(4)	1.6(8)
$\text{O2}, 8d$	$x$	-0.301(2)	-0.299(4)	-0.293(6)	-0.309(5)	-0.293(7)	-0.289(7)	-0.291(6)	-0.301(3)	-0.290(3)	-0.288(4)
	$y$	0.285(3)	0.293(4)	0.284(7)	0.275(6)	0.296(7)	0.302(6)	0.294(6)	0.284(3)	0.290(3)	0.293(4)
	$z$	0.022(2)	0.027(3)	0.052(5)	0.029(4)	0.031(5)	0.032(5)	0.033(5)	0.045(2)	0.038(2)	0.041(3)
	$B_{iso}, \text{Å}^2$	1.1(3)	0.7(3)	0.6(9)	0.8(5)	0.8(9)	1.0(8)	1.6(7)	0.4(4)	0.6(3)	0.5(5)
$R_I$		0.1147	0.067	0.047	0.039	0.073	0.061	0.075	0.1147	0.056	0.082
$R_P$		0.1439	0.206	0.145	0.187	0.156	0.171	0.176	0.1439	0.127	0.195

§, #, \* – дифрактограми, які отримані на кобальтовому (Co  $K\alpha$ ), мідному (Cu  $K\alpha_1$ ) та синхротронному випромінюванні, відповідно.

[1] O. Myakush, V. Berezovets, A. Senyshyn, L. Vasylechko. Preparation and crystal structure of new perovskite-type cobaltites  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$ . *Chem. Met. Alloys* 3 (2010) 184–190.

Таблиця Б.7 – Параметри елементарних комірок, координати та ізотропні параметри зміщення атомів в структурах системи  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$  ( $R = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}$ )

Атоми, ПСТ	Парам.	$\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$		$\text{La}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}\text{CoO}_3$	$\text{La}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{CoO}_3$
		0.05	0.6		
			$R\bar{3}c$	$Pbnm$	$Pbnm$
	$a, \text{Å}$	5.4375(1)	5.3374(3)	5.2533(2)	5.2244(1)
	$b, \text{Å}$		5.3569(3)	5.3811(2)	5.3968(1)
	$c, \text{Å}$	13.065(2)	7.5516(4)	7.4714(3)	7.4499(2)
$R:$ $6a (R\bar{3}c);$ $4c (Pbnm)$	$x$	0	-0.0084(2)	-0.0102(3)	-0.0114(3)
	$y$	0	0.03757(10)	0.0532(2)	0.0569(2)
	$z$	1/4	1/4	1/4	1/4
	$B_{iso}, \text{Å}^2$	0.756(9)	0.644(9)	0.86(2)	0.98(9)
$\text{Co}:$ $6b (R\bar{3}c);$ $4b (Pbnm)$	$x$	0	0	0	0
	$y$	0	1/2	1/2	1/2
	$z$	0	0	0	0
	$B_{iso}, \text{Å}^2$	0.55(2)	0.50(2)	0.51(4)	0.68(4)
$\text{O1}:$ $18e (R\bar{3}c);$ $4c (Pbnm)$	$x$	0.5509(9)	0.085(2)	0.078(3)	0.107(2)
	$y$	0	0.4909(13)	0.500(2)	0.506(2)
	$z$	1/4	1/4	1/4	1/4
	$B_{iso}, \text{Å}^2$	1.03(9)	1.5(3)	1.9(4)	1.8(4)
$\text{O2}:$ $8d (Pbnm)$	$x$	-	-0.2941(14)	-0.298(2)	-0.295(2)
	$y$	-	0.2903(13)	0.289(2)	0.296(2)
	$z$	-	0.0310(9)	0.042(1)	0.0395(14)
	$B_{iso}, \text{Å}^2$	-	0.71(14)	0.9(2)	1.0(2)
	$R_I$	0.060	0.028	0.044	0.064
	$R_P$	0.128	0.148	0.130	0.149

Таблиця Б.8 – Параметри елементарних комірок, координати та ізотропні параметри зміщення атомів в структурах TP систем  $\text{Pr}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$  ( $R = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}$ )

Атоми, ПСТ	Парам.	$\text{Pr}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$								
		Eu		Gd		Tb		Dy		Y
		0.1	0.6	0.1	0.6	0.1	0.6	0.2	0.7	0.2
$a, \text{Å}$	$a, \text{Å}$	5.36498(8)	5.3065(1)	5.3619 (2)	5.2912(1)	5.3593(2)	5.2749(2)	5.3369(2)	5.2324(2)	5.3493(6)
	$b, \text{Å}$	5.34210(7)	5.35202(10)	5.3402(2)	5.3587(1)	5.3419(1)	5.3645(2)	5.3484(2)	5.3832(2)	5.3533(5)
	$c, \text{Å}$	7.5676(1)	7.5199(2)	7.5630(3)	7.5074(2)	7.5613(2)	7.4883(2)	7.5447(3)	7.4534(2)	7.5541(7)
	$B_{iso}, \text{Å}^2$	0.999(6)	0.942(8)	0.97(2)	0.97(2)	0.732(10)	0.94(1)	1.283(10)	0.87(1)	0.77(2)
$R,$ $4c$	$x$	-0.0036(3)	-0.0072(3)	-0.0023(7)	-0.0065(4)	-0.0048(4)	-0.0089(3)	-0.0046(5)	-0.0104(3)	-0.0087(5)
	$y$	0.03148(10)	0.0431(1)	0.0308(2)	0.0461(2)	0.0325(1)	0.0488(2)	0.0372(2)	0.0557(2)	0.0383(3)
	$z$	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
	$B_{iso}, \text{Å}^2$	0.999(6)	0.942(8)	0.97(2)	0.97(2)	0.732(10)	0.94(1)	1.283(10)	0.87(1)	0.77(2)
$\text{Co},$ $4b$	$x$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	$y$	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
	$z$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	$B_{iso}, \text{Å}^2$	0.79(2)	0.77(2)	0.88(4)	0.51(4)	0.49(2)	0.60(3)	0.52(2)	0.62(3)	0.83(4)
$\text{O1},$ $4c$	$x$	0.078(3)	0.087(3)	0.069(3)	0.087(3)	0.069(3)	0.099(3)	0.078(4)	0.093(2)	0.073(6)
	$y$	0.5038(12)	0.501(2)	0.508(2)	0.489(3)	0.499(2)	0.485(2)	0.488(2)	0.484(2)	0.532(3)
	$z$	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
	$B_{iso}, \text{Å}^2$	1.1(2)	0.8(2)	1.1(5)	0.9(4)	1.1(4)	2.2(4)	1.9(4)	1.1(2)	1.3(6)
$\text{O2},$ $8d$	$x$	-0.2856(13)	-0.290(2)	-0.288(2)	-0.292(2)	-0.282(2)	-0.294(2)	-0.292(2)	-0.3013(15)	-0.294(4)
	$y$	0.2834(13)	0.2907(15)	0.282(3)	0.298(2)	0.284(2)	0.287(2)	0.283(2)	0.2955(15)	0.269(5)
	$z$	0.0307(10)	0.0321(12)	0.038(2)	0.039(2)	0.035(2)	0.0384(12)	0.036(2)	0.0412(11)	0.021(3)
	$B_{iso}, \text{Å}^2$	0.44(10)	0.49(12)	0.7(3)	0.6(3)	0.6(2)	0.5(2)	0.8(2)	1.1(2)	0.8(4)
$R_I$		0.079	0.101	0.053	0.092	0.051	0.086	0.089	0.051	0.088
$R_P$		0.116	0.147	0.113	0.129	0.112	0.162	0.136	0.149	0.225

Таблиця Б.9 – Параметри елементарних комірок, координати та ізотропні параметри зміщення атомів в системах твердих розчинів  $Nd_{1-x}R_xCoO_3$  ( $R = Eu, Gd, Tb, Dy, Y$ )

Атоми, ПСТ	Парам.	$Nd_{1-x}R_xCoO_3$									
		Eu		Gd		Tb		Dy		Y	
		0.1 <sup>*</sup>	0.6 <sup>#</sup>	0.2 <sup>*</sup>	0.7 <sup>*</sup>	0.1 <sup>*</sup>	0.7 <sup>*</sup>	0.1 <sup>*</sup>	0.7 <sup>*</sup>	0.2 <sup>#</sup>	0.8 <sup>#,p</sup>
$a, \text{Å}$	$a, \text{Å}$	5.3378(2)	5.2920(1)	5.3245(3)	5.2630(2)	5.3312(3)	5.2470(2)	5.3292(2)	5.2249(2)	5.3082(1)	5.1823(2)
	$b, \text{Å}$	5.3342(1)	5.3516(1)	5.3381(2)	5.3662(2)	5.3361(2)	5.3745(2)	5.3383(2)	5.3852(2)	5.34421(8)	5.4037(2)
	$c, \text{Å}$	7.5420(2)	7.5071(2)	7.5318(4)	7.4842(2)	7.5376(3)	7.4650(3)	7.5372(3)	7.4483(3)	7.5238(2)	7.4086(2)
	$B_{iso}, \text{Å}^2$	1.29(1)	0.73(4)	1.75(2)	1.22(3)	1.233(9)	0.70(1)	1.311(9)	0.88(1)	0.70(2)	0.47(3)
$R, 4c$	$x$	-0.0058(3)	-0.0086(6)	-0.0048(7)	-0.0077(5)	-0.0060(4)	-0.0093(3)	-0.0053(4)	-0.0108(3)	-0.0081(3)	-0.0142(4)
	$y$	0.0367(2)	0.0476(2)	0.0389(2)	0.0504(3)	0.0375(2)	0.0532(2)	0.0379(2)	0.0569(2)	0.0383(1)	0.0610(2)
	$z$	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
	$B_{iso}, \text{Å}^2$	1.29(1)	0.73(4)	1.75(2)	1.22(3)	1.233(9)	0.70(1)	1.311(9)	0.88(1)	0.70(2)	0.47(3)
$Co, 4b$	$x$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	$y$	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
	$z$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	$B_{iso}, \text{Å}^2$	0.42(2)	0.42(6)	1.10(4)	0.68(6)	0.61(2)	0.54(4)	0.56(2)	0.70(4)	0.46(3)	0.54(8)
$O1, 4c$	$x$	0.078(4)	0.068(3)	0.086(6)	0.090(3)	0.079(5)	0.091(3)	0.080(4)	0.093(3)	0.068(3)	0.108(2)
	$y$	0.503(2)	0.505(2)	0.507(3)	0.485(3)	0.495(2)	0.494(3)	0.493(2)	0.487(2)	0.4927(14)	0.475(2)
	$z$	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
	$B_{iso}, \text{Å}^2$	1.5(3)	0.9(4)	0.7(5)	0.8(4)	1.6(4)	3.0(4)	1.6(4)	2.2(3)	0.9(4)	3.2(3)
$O2, 8d$	$x$	-0.288(2)	-0.286(3)	-0.296(4)	-0.300(2)	-0.287(2)	-0.210(2)	-0.292(2)	-0.304(2)	-0.2937(15)	-0.3013(10)
	$y$	0.284(2)	0.286(3)	0.296(3)	0.297(2)	0.288(2)	0.207(2)	0.289(2)	0.297(2)	0.2906(12)	0.3025(10)
	$z$	0.0293(14)	0.042(2)	0.032(3)	0.045(2)	0.035(2)	-0.0462(15)	0.032(2)	0.0441(12)	0.0326(10)	0.0500(7)
	$B_{iso}, \text{Å}^2$	0.34(13)	1.5(3)	1.0(3)	0.6(3)	0.49(14)	1.6(2)	0.7(2)	1.0(2)	0.9(2)	0.20(15)
$R_I$		0.061	0.086	0.053	0.096	0.093	0.079	0.097	0.080	0.050	0.070
$R_P$		0.126	0.167	0.128	0.150	0.152	0.172	0.135	0.166	0.120	0.206

#, \* – дифрактограми, які отримані на мідному (Cu  $K\alpha_1$ ) та синхротронному випромінюванні, відповідно.  $p$  – перовскитна фаза з слідами оксиду.

Таблиця Б.10 – Параметри елементарних комірок, координати та ізотропні параметри зміщення атомів в структурах систем  $TR_{1-x}R'_xCoO_3$  ( $R, R' = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy$ )

Атоми, ПСТ	Парам.	$Sm_{1-x}R_xCoO_3$					$Eu_{1-x}R_xCoO_3$			
		Eu	Gd	Tb	Dv		Gd	Tb	Dv	
		0.5	0.5	0.5	0.2	0.7	0.5	0.5	0.2	$0.7^p$
$a, \text{Å}$	$a, \text{Å}$	5.27150(8)	5.25647(8)	5.24321(9)	5.2647(3)	5.2049(2)	5.24074(8)	5.22687(8)	5.23956(9)	5.1947(1)
	$b, \text{Å}$	5.35980(8)	5.36983(8)	5.37469(9)	5.3644(3)	5.3940(3)	5.37927(8)	5.38444(8)	5.38171(8)	5.4009(1)
	$c, \text{Å}$	7.4890(1)	7.4782(1)	7.4618(1)	7.4825(5)	7.4286(4)	7.4656(1)	7.4481(1)	7.4633(1)	7.4209(1)
	$B_{iso}, \text{Å}^2$	0.712(7)	0.658(10)	0.72(1)	1.01(2)	0.61(1)	0.674(10)	0.639(9)	0.69(1)	0.77(1)
$R, 4c$	$x$	-0.0095(2)	-0.0095(2)	-0.0108(2)	-0.0098(3)	-0.0127(2)	-0.0104(2)	-0.0117(2)	-0.0110(2)	-0.0142(2)
	$y$	0.0495(1)	0.0519(1)	0.0537(1)	0.0510(2)	0.0605(2)	0.0547(1)	0.0570(1)	0.0552(2)	0.0621(2)
	$z$	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
	$B_{iso}, \text{Å}^2$	0.712(7)	0.658(10)	0.72(1)	1.01(2)	0.61(1)	0.674(10)	0.639(9)	0.69(1)	0.77(1)
$Co, 4b$	$x$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	$y$	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
	$z$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	$B_{iso}, \text{Å}^2$	0.46(2)	0.50(3)	0.57(3)	0.48(3)	0.59(3)	0.47(3)	0.40(3)	0.59(3)	0.57(3)
$O1, 4c$	$x$	0.087(2)	0.0943(13)	0.094(2)	0.094(3)	0.092(2)	0.0924(11)	0.0936(12)	0.092(2)	0.082(3)
	$y$	0.4822(15)	0.4904(11)	0.488(2)	0.487(2)	0.487(2)	0.4849(10)	0.4843(11)	0.483(2)	0.484(2)
	$z$	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
	$B_{iso}, \text{Å}^2$	1.0(2)	2.22(14)	1.6(3)	2.1(3)	2.1(3)	2.14(13)	2.29(14)	1.1(3)	1.0(3)
$O2, 8d$	$x$	-0.2995(13)	-0.3011(9)	-0.2948(14)	-0.296(2)	-0.3061(13)	-0.2987(8)	-0.3053(9)	-0.3007(14)	-0.309(2)
	$y$	0.2947(13)	0.2980(9)	0.2938(14)	0.298(2)	0.2958(14)	0.2971(8)	0.2973(9)	0.2938(14)	0.296(2)
	$z$	0.0357(10)	0.0349(7)	0.0438(10)	0.0377(13)	0.0447(10)	0.0424(6)	0.0458(6)	0.0399(10)	0.0441(12)
	$B_{iso}, \text{Å}^2$	0.73(12)	1.88(9)	0.75(15)	1.4(2)	1.3(2)	1.85(8)	2.00(9)	0.53(14)	1.00(14)
$R_I$		0.075	0.067	0.074	0.078	0.067	0.071	0.067	0.071	0.075
$R_P$		0.137	0.124	0.128	0.151	0.139	0.114	0.117	0.139	0.185

$p$  – незначна кількість оксиду

Таблиця Б.11 – Параметри елементарних комірок, координати та ізотропні параметри зміщення атомів в системах ТР  $Gd_{1-x}R_xCoO_3$  ( $R = Tb, Dy, Y$ ) та  $Tb_{0.5}Dy_{0.5}CoO_3$ .

Атоми, ПСТ	Парам.	$Gd_{1-x}Tb_xCoO_3$		$Gd_{1-x}Dy_xCoO_3$		$Gd_{1-x}Y_xCoO_3$		$Tb_{0.5}Dy_{0.5}CoO_3$
		0.2	0.7	0.2	0.7	0.2	0.8	
	$a, \text{Å}$	5.2213(3)	5.2090(3)	5.2139(2)	5.1845(2)	5.2095(1)	5.1570(1)	5.1819(3)
	$b, \text{Å}$	5.3940(2)	5.3984(4)	5.3962(2)	5.4039(2)	5.4005(1)	5.4181(1)	5.4024(3)
	$c, \text{Å}$	7.4500(4)	7.4344(5)	7.4428(4)	7.4116(4)	7.4405(2)	7.3874(2)	7.4050(4)
$R,$ $4c$	$x$	-0.0117(2)	-0.0117(3)	-0.0129(2)	-0.0141(2)	-0.0141(2)	-0.0187(4)	-0.0139(2)
	$y$	0.0589(2)	0.0606(2)	0.0595(1)	0.0636(2)	0.0598(1)	0.0661(3)	0.0630(2)
	$z$	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
	$B_{iso}, \text{Å}^2$	0.51(1)	0.43(1)	0.548(10)	0.414(10)	0.833(6)	0.56(3)	0.76(1)
$Co,$ $4b$	$x$	0	0	0	0	0	0	0
	$y$	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
	$z$	0	0	0	0	0	0	0
	$B_{iso}, \text{Å}^2$	0.45(3)	0.56(4)	0.59(3)	0.53(3)	0.703(8)	0.80(6)	0.34(3)
$O1,$ $4c$	$x$	0.094(2)	0.089(2)	0.085(2)	0.094(2)	0.0905(15)	0.103(3)	0.095(2)
	$y$	0.485(2)	0.483(2)	0.4868(15)	0.484(2)	0.4884(13)	0.486(3)	0.480(2)
	$z$	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
	$B_{iso}, \text{Å}^2$	2.0(3)	1.9(3)	1.3(2)	2.0(3)	1.031(8)	1.5(4)	1.1(2)
$O2,$ $8d$	$x$	-0.3081(13)	-0.3048(15)	-0.3065(12)	-0.3102(13)	-0.3038(11)	-0.311(2)	-0.3120(13)
	$y$	0.2961(13)	0.2973(15)	0.2959(12)	0.2991(14)	0.2959(11)	0.301(2)	0.2950(14)
	$z$	0.0442(9)	0.0476(10)	0.0424(9)	0.0471(10)	0.0448(8)	0.0494(14)	0.0494(10)
	$B_{iso}, \text{Å}^2$	1.04(14)	1.7(2)	1.03(14)	1.54(15)	0.951(8)	0.9(2)	1.36(15)
$R_I$		0.081	0.068	0.074	0.078	0.072	0.142	0.069
$R_P$		0.142	0.147	0.136	0.141	0.131	0.246	0.146



### Змішані кобальтити-хроміти РЗЕ

Таблиця Б.12 – Параметри кристалічної структури TP RCo<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> при кімнатній температурі.

Атоми, ПСТ	Парам.	Pr	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm
Атоми, ПСТ	<i>a</i> , Å	5.4117(2)	5.3276(3)	5.2996(4)	5.2685(2)	5.2478(3)	5.2378(2)	5.1970(9)	5.1795(6)	5.1549(3)
	<i>b</i> , Å	5.4090(1)	5.4292(7)	5.4457(9)	5.4566(2)	5.4591(3)	5.4843(2)	5.4692(4)	5.4701(5)	5.4538(3)
	<i>c</i> , Å	7.6455(3)	7.5735(4)	7.5521(1)	7.5254(3)	7.4991(9)	7.5046(3)	7.4578(2)	7.4421(9)	7.4079(5)
<i>R</i> , 4 <i>c</i>	<i>x</i>	-0.0039(5)	-0.0079(3)	-0.0103(3)	-0.0105(3)	-0.0135(2)	-0.0153(1)	-0.01613(9)	-0.01765(8)	-0.0184(1)
	<i>y</i>	0.0321(2)	0.0486(2)	0.0538(2)	0.0574(2)	0.0609(1)	0.06425(9)	0.06702(8)	0.06850(7)	0.06938(8)
	<i>z</i>	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
	<i>B</i> <sub>iso</sub> , Å <sup>2</sup>	0.989(9)	0.856(9)	0.860(9)	0.839(8)	0.821(8)	0.994(7)	0.406(5)	1.008(8)	0.58(1)
<i>M</i> , 4 <i>b</i>	<i>x</i>	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	<i>y</i>	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
	<i>z</i>	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	<i>B</i> <sub>iso</sub> , Å <sup>2</sup>	0.76(2)	0.71(3)	0.71(3)	0.78(4)	0.59(3)	0.35(2)	1.43(2)	0.37(3)	0.54(3)
O1, 4 <i>c</i>	<i>x</i>	0.092(4)	0.088(2)	0.091(2)	0.098(2)	0.0947(15)	0.1028(12)	0.1091(9)	0.0978(9)	0.1097(9)
	<i>y</i>	0.500(2)	0.485(2)	0.481(2)	0.490(2)	0.4774(14)	0.4630(12)	0.4641(9)	0.4676(10)	0.4625(9)
	<i>z</i>	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
	<i>B</i> <sub>iso</sub> , Å <sup>2</sup>	0.6(3)	1.3(3)	0.9(2)	1.4(3)	0.8(2)	1.7(2)	2.51(12)	1.28(15)	1.26(14)
O2, 8 <i>d</i>	<i>x</i>	-0.284(2)	-0.2960(14)	-0.2996(15)	-0.3029(14)	-0.3060(11)	-0.3052(9)	-0.3067(7)	-0.3059(11)	-0.3094(7)
	<i>y</i>	0.274(2)	0.2984(14)	0.2935(15)	0.2932(14)	0.2841(12)	0.2969(10)	0.3075(7)	0.3019(8)	0.3103(8)
	<i>z</i>	0.032(2)	0.0371(11)	0.0398(11)	0.0445(10)	0.0446(8)	0.0521(6)	0.0545(5)	0.0511(5)	0.0524(5)
	<i>B</i> <sub>iso</sub> , Å <sup>2</sup>	0.35(14)	0.65(13)	0.75(14)	0.51(14)	0.74(12)	1.64(11)	2.74(9)	1.18(15)	1.29(10)
<i>R</i> <sub>I</sub>		0.0741	0.0867	0.0947	0.0866	0.0000	0.0555	0.0918	0.0383	0.0503
<i>R</i> <sub>P</sub>		0.1182	0.1532	0.1625	0.1584	0.1233	0.0842	0.0839	0.0588	0.0956

### Змішані кобальтити-галати РЗЕ

Таблиця Б.13 – Параметри елементарних комірок ТР  $R\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  ( $R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ )

Атом, позиція	Параметр	$x$ в $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$		$x$ в $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$		$R\text{Co}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_3$		
		0.3	0.7	0.2	0.7	Sm	Eu	Gd
	$a, \text{Å}$	5.3990(4)	5.4333(4)	5.3618(1)	5.4046(9)	5.3347(2)	5.3068(1)	5.2683(2)
	$b, \text{Å}$	5.3740(4)	5.4396(5)	5.3566(6)	5.4397(9)	5.4280(2)	5.4428(2)	5.4436(3)
	$c, \text{Å}$	7.6143(6)	7.6792(8)	7.5745(2)	7.6557(2)	7.5766(2)	7.5512(2)	7.5126(4)
$R,$ $4c$	$x$	-0.0050(3)	-0.0071(3)	-0.0072(3)	-0.0079(2)	-0.0096(1)	-0.0113(1)	-0.0149(2)
	$y$	0.02897(8)	0.0313(1)	0.0351(1)	0.03764(8)	0.04904(7)	0.05418(7)	0.05996(9)
	$z$	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	0.59(1)	0.42(2)	0.68(2)	0.62(1)	1.41(6)	1.31(6)	1.08(2)
$\text{Co/Ga},$ $4b$	$x$	0	0	0	0	0	0	0
	$y$	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
	$z$	0	0	0	0	0	0	0
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	0.5(2)	0.69(2)	0.83(3)	0.62(1)	1.27(2)	1.14(2)	0.69(3)
$\text{O1},$ $4c$	$x$	0.054(2)	0.069(4)	0.074(4)	0.045(2)	0.0888(12)	0.0905(12)	0.0938(9)
	$y$	0.4902(9)	0.455(2)	0.4849(15)	0.4804(9)	0.4917(9)	0.4842(10)	0.4791(8)
	$z$	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	1.2(3)	5.9(5)	2.5(5)	1.8(3)	1.19(11)	1.13(11)	1.11(12)
$\text{O2},$ $8d$	$x$	0.7092(12)	0.717(2)	-0.287	-0.2724(14)	-0.2983(9)	-0.3002(8)	-0.2999(7)
	$y$	0.2854(12)	0.279(2)	0.290(3)	0.2959(11)	0.2941(9)	0.2949(8)	0.2985(7)
	$z$	0.0415(10)	0.0327(15)	0.0222(14)	0.0490(8)	0.0352(7)	0.0400(7)	0.0496(5)
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	0.5(2)	2.3(3)	0.6(3)	2.1(2)	1.50(8)	1.11(7)	1.50(9)
$R_I$		0.035	0.048	0.037	0.041	0.056	0.055	0.057
$R_P$		0.086	0.096	0.076	0.087	0.093	0.094	0.122

## ДОДАТОК В

Міжатомні віддалі в досліджуваних змішаних кобальтитах РЗЕ

Таблиця В.1 – Міжатомні віддалі (Å) в структурах системи  $TR La_{1-x}Pr_xCoO_3$ 

ПГ $R\bar{3}c$		ПГ $Pbnm$					
Атоми	0.2	Атоми	0.5	0.55	0.6	0.65	0.8
Co-6O	1.929(2)	Co-2O2	1.83(3)	1.93(3)	1.89(3)	1.87(4)	1.88(6)
R-3O	2.439(2)	Co-2O1	1.932(5)	1.926(6)	1.949(7)	1.943(8)	1.943(11)
R-6O	2.696(1)	Co-2O2	2.04(3)	1.94(4)	1.98(3)	1.99(3)	1.96(5)
R-3O	2.994(2)	R-1O1	2.39(3)	2.42(4)	2.26(3)	2.31(4)	2.28(5)
R-2Co	3.2620(1)	R-2O2	2.39(2)	2.42(3)	2.42(3)	2.42(4)	2.45(5)
R-6Co	3.3202(1)	R-1O1	2.59(2)	2.59(3)	2.56(3)	2.58(3)	2.58(3)
R-6R	3.8172(1)	R-2O2	2.57(2)	2.62(3)	2.62(3)	2.65(4)	2.59(5)
Co-6Co	3.8172(1)	R-2O2	2.76(2)	2.69(3)	2.69(3)	2.65(4)	2.68(5)
O-4O	2.696(2)	R-1O1	2.82(2)	2.81(3)	2.86(3)	2.84(3)	2.83(3)
O-4O	2.759(3)	R-1O1	3.04(3)	3.00(4)	3.16(3)	3.10(4)	3.11(5)
		R-2O2	3.10(2)	3.08(3)	3.08(3)	3.08(4)	3.06(5)
		O2-2O2	2.68(3)	2.69(5)	2.70(4)	2.71(6)	2.68(7)
		O2-1O1	2.63(3)	2.70(4)	2.63(4)	2.67(4)	2.64(6)
		O2-1O1	2.70(3)	2.72(4)	2.71(4)	2.71(4)	2.74(6)
		O2-1O1	2.77(3)	2.72(4)	2.79(4)	2.72(4)	2.77(7)
		O2-1O1	2.85(3)	2.76(4)	2.84(4)	2.85(5)	2.78(6)
		O2-2O2	2.81(4)	2.77(5)	2.77(4)	2.75(5)	2.76(8)
		R-2Co	3.199(2)	3.194(2)	3.193(2)	3.184(2)	3.166(3)
		R-2Co	3.299(4)	3.295(7)	3.295(7)	3.296(7)	3.297(11)
		R-2Co	3.324(5)	3.323(7)	3.320(7)	3.314(7)	3.300(11)
		R-2Co	3.374(2)	3.376(3)	3.376(2)	3.382(2)	3.392(3)
		R-2R1	3.788(6)	3.784(9)	3.784(9)	3.788(9)	3.793(14)
		R-2R2	3.8102(3)	3.8085(4)	3.8071(4)	3.8067(4)	3.800(14)
		R-2R3	3.832(6)	3.831(9)	3.828(9)	3.820(10)	3.8037(4)
		Co-2Co	3.8040(2)	3.8018(2)	3.8003(2)	3.7989(2)	3.7937(3)
		Co-4Co	3.8100(1)	3.8077(2)	3.8063(2)	3.8036(2)	3.7962(2)

Таблиця В.2 – Міжатомні віддалі (Å) в структурах ТР  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ 

ПГ $R\bar{3}c$					ПГ $Pbnm$						
Атоми	$\text{LaCoO}_3$	0.10	0.15	0.20	Атоми	0.40	0.45	0.50	0.60	0.80	$\text{NdCoO}_3$
Co-6O	1.931(3)	1.932(3)	1.936(6)	1.933(8)	Co-2O2	1.82(3)	1.87(4)	1.84(4)	1.92(4)	1.82(4)	1.893(11)
R-3O	2.456(3)	2.429(4)	2.394(7)	2.403(10)	Co-2O1	1.927(4)	1.910(6)	1.935(7)	1.937(8)	1.917(6)	1.942(5)
R-6O	2.701(2)	2.699(2)	2.701(4)	2.698(6)	Co-2O2	2.05(3)	2.01(4)	2.03(4)	1.93(4)	2.05(4)	1.952(11)
R-3O	2.986(3)	3.007(4)	3.040(7)	3.029(10)	R-1O1	2.42(3)	2.53(3)	2.35(4)	2.34(4)	2.40(4)	2.25(2)
R-2Co	3.2722(1)	3.2653(1)	3.2626(1)	3.2603(1)	R-2O2	2.41(3)	2.37(4)	2.39(4)	2.42(4)	2.40(4)	2.393(12)
R-6Co	3.3260(1)	3.3219(1)	3.3205(1)	3.3190(1)	R-1O1	2.57(3)	2.53(6)	2.58(3)	2.58(3)	2.53(3)	2.521(11)
R-6R	3.8251(1)	3.8196(1)	3.8176(1)	3.8156(1)	R-2O2	2.55(3)	2.63(4)	2.59(4)	2.61(4)	2.47(3)	2.564(12)
Co-6Co	3.8251(1)	3.8196(1)	3.8176(1)	3.8156(1)	R-2O2	2.79(3)	2.70(4)	2.73(4)	2.66(4)	2.79(3)	2.648(12)
O-4O	2.701(3)	2.699(3)	2.701(6)	2.698(8)	R-1O1	2.83(3)	2.84(3)	2.83(3)	2.84(3)	2.85(3)	2.896(11)
O-4O	2.760(4)	2.764(5)	2.774(10)	2.770(14)	R-1O1	3.00(3)	2.90(6)	3.06(4)	3.06(4)	2.98(4)	3.11(2)
					R-2O2	3.08(3)	3.12(4)	3.11(4)	3.08(4)	3.13(3)	3.1175(7)
					O2-2O2	2.68(4)	2.69(5)	2.68(4)	2.69(6)	2.70(6)	2.71(2)
					O2-1O1	2.58(4)	2.56(6)	2.66(5)	2.66(5)	2.52(4)	2.64(2)
					O2-1O1	2.72(3)	2.69(5)	2.68(4)	2.71(5)	2.72(4)	2.668(15)
					O2-1O1	2.77(4)	2.79(5)	2.78(5)	2.75(5)	2.76(4)	2.76(2)
					O2-1O1	2.85(3)	2.86(5)	2.82(4)	2.79(5)	2.89(4)	2.87(2)
					O2-2O2	3.20(3)	2.80(6)	3.23(5)	2.75(6)	2.78(4)	2.73(2)
					R-2Co	3.207(2)	3.195(3)	3.189(3)	3.172(2)	3.148(2)	3.140(12)
					R-2Co	3.296(4)	3.311(11)	3.293(8)	3.270(5)	3.270(7)	3.258(2)
					R-2Co	3.326(4)	3.313(11)	3.317(8)	3.331(5)	3.306(7)	3.296(2)
					R-2Co	3.365(2)	3.374(3)	3.376(3)	3.387(2)	3.398(2)	3.4173(7)
					R-2R1	3.784(6)	3.8078(4)	3.783(11)	3.746(7)	3.755(9)	3.742(2)
					R-2R2	3.8091(3)	3.809(14)	3.8067(4)	3.8033(5)	3.7966(4)	3.7921(2)
					R-2R3	3.836(6)	3.811(14)	3.823(11)	3.851(7)	3.818(9)	3.807(2)
					Co-2Co	3.8040(2)	3.8014(3)	3.7998(2)	3.7934(3)	3.7840(2)	3.7739(1)
					Co-4Co	3.8098(2)	3.8100(3)	3.8029(2)	3.7983(3)	3.7863(2)	3.7746(1)

Таблиця В.3 – Міжатомні віддалі (Å) в структурах системи  $TP Pr_{1-x}Nd_xCoO_3$ 

Атоми	Pr	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	Nd
Co-2O2	1.928	1.93(3)	1.94(3)	1.901(11)	1.90(4)	1.90(4)	1.925
Co-2O1	1.927	1.931(9)	1.895(4)	1.929(3)	1.940(14)	1.927(12)	1.924
Co-2O2	1.929	1.95(3)	1.94(3)	1.951(11)	1.97(4)	1.97(4)	1.931
R-1O1	2.358	2.34(5)	2.50(3)	2.34(2)	2.30(6)	2.33(6)	2.361
R-2O2	2.358	2.33(4)	2.36(3)	2.379(12)	2.31(5)	2.33(4)	2.363
R-1O1	2.515	2.50(3)	2.62(7)	2.476(11)	2.48(4)	2.48(3)	2.426
R-2O2	2.588	2.62(4)	2.60(3)	2.616(12)	2.59(4)	2.54(4)	2.570
R-2O2	2.668	2.65(4)	2.67(3)	2.621(12)	2.66(5)	2.69(4)	2.643
R-1O1	2.879	2.90(3)	2.76(7)	2.921(11)	2.94(4)	2.92(3)	2.971
R-1O1	3.029	3.05(5)	2.85(3)	3.04(2)	3.08(6)	3.03(6)	3.011
R-2O2	3.134	3.18(4)	3.16(3)	3.141(12)	3.22(5)	3.20(4)	3.175
O2-2O2	2.692	2.70(5)	2.69(4)	2.70(2)	2.69(6)	2.71(6)	2.705
O2-1O1	2.709	2.72(5)	2.39(5)	2.684(14)	2.71(5)	2.64(5)	2.679
O2-1O1	2.726	2.73(5)	2.42(5)	2.717(15)	2.73(6)	2.73(5)	2.700
O2-1O1	2.726	2.74(4)	2.97(4)	2.73(2)	2.75(5)	2.76(6)	2.744
O2-1O1	2.744	2.75(4)	2.99(5)	2.77(2)	2.78(6)	2.79(5)	2.772
O2-2O2	2.763	2.78(5)	2.79(4)	2.746(15)	2.79(6)	2.77(5)	2.747
R-2Co	3.148	3.151(2)	3.137(2)	3.1354(7)	3.128(2)	3.118(2)	3.116
R-2Co	3.272	3.273(8)	3.253(4)	3.259(2)	3.245(7)	3.250(8)	3.243
R-2Co	3.309	3.306(8)	3.323(4)	3.308(2)	3.318(7)	3.307(8)	3.310
R-2Co	3.400	3.396(2)	3.407(2)	3.4048(7)	3.410(3)	3.419(3)	3.422
R-2R1	3.755	3.758(10)	3.724(6)	3.738(2)	3.716(9)	3.727(11)	3.718
R-2R2	3.799	3.7983(4)	3.7987(4)	3.7946(2)	3.7944(5)	3.7937(6)	3.793
R-2R3	3.821	3.816(10)	3.846(6)	3.824(2)	3.842(9)	3.826(11)	3.833
Co-2Co	3.786	3.7861(1)	3.7833(2)	3.7796(1)	3.7775(2)	3.7751(2)	3.774
Co-4Co	3.788	3.7871(1)	3.7844(1)	3.7808(1)	3.7786(2)	3.7759(1)	3.775

Таблиця В.4 – Міжатомні віддалі (Å) в структурах системи  $TP Pr_{1-x}Sm_xCoO_3$ 

Атоми	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.8
Co-2O2	1.92(3)	1.885(7)	1.84(3)	1.81(3)	1.78(4)	1.91(3)	1.928(8)
Co-2O1	1.934(9)	1.957(3)	1.922(9)	1.924(10)	1.95(2)	1.919(10)	1.922(3)
Co-2O2	1.94(3)	1.976(7)	2.03(3)	2.08(3)	2.07(4)	1.96(3)	1.952(8)
R-1O1	2.31(4)	2.210(11)	2.37(5)	2.36(3)	2.26(7)	2.34(5)	2.300(13)
R-2O2	2.36(3)	2.363(7)	2.34(4)	2.32(3)	2.39(4)	2.34(3)	2.294(9)
R-1O1	2.56(3)	2.539(6)	2.53(3)	2.38(5)	2.42(3)	2.43(2)	2.467(8)
R-2O2	2.60(3)	2.578(7)	2.56(3)	2.58(3)	2.59(4)	2.53(3)	2.584(9)
R-2O2	2.66(3)	2.661(7)	2.67(4)	2.65(4)	2.61(4)	2.67(3)	2.598(9)
R-1O1	2.85(3)	2.909(6)	2.87(3)	3.00(5)	3.03(3)	2.96(2)	2.950(8)
R-1O1	3.06(4)	3.163(11)	2.99(5)	3.03(3)	3.11(7)	3.02(5)	3.028(13)
R-2O2	3.16(3)	3.164(7)	3.21(4)	3.24(3)	3.17(4)	3.22(3)	3.270(9)
O2-2O2	2.70(4)	2.697(10)	2.72(5)	2.74(5)	2.72(5)	2.71(4)	2.716(11)
O2-1O1	2.66(4)	2.586(8)	2.58(5)	2.62(5)	2.57(5)	2.67(4)	2.697(12)
O2-1O1	2.74(4)	2.708(8)	2.74(4)	2.65(4)	2.70(6)	2.72(3)	2.707(11)
O2-1O1	2.74(4)	2.843(11)	2.79(5)	2.76(5)	2.78(5)	2.74(5)	2.738(13)
O2-1O1	2.80(5)	2.852(10)	2.80(4)	2.90(4)	2.90(7)	2.77(4)	2.780(10)
O2-2O2	2.76(4)	2.764(9)	2.76(4)	2.76(4)	2.74(6)	2.76(5)	2.771(12)
R-2Co	3.146(2)	3.1332(4)	3.120(2)	3.113(2)	3.105(2)	3.098(2)	3.0812(7)
R-2Co	3.268(7)	3.257(1)	3.243(6)	3.245(7)	3.230(6)	3.246(8)	3.226(2)
R-2Co	3.306(7)	3.309(1)	3.316(6)	3.306(7)	3.313(6)	3.288(8)	3.290(2)
R-2Co	3.400(2)	3.4112(4)	3.423(2)	3.427(2)	3.436(2)	3.442(2)	3.4563(7)
R-2R1	3.753(9)	3.737(2)	3.715(7)	3.723(9)	3.702(8)	3.734(10)	3.710(2)
R-2R2	3.7968(4)	3.7954(1)	3.7956(5)	3.7933(5)	3.7924(6)	3.7895(5)	3.7860(2)
R-2R3	3.818(9)	3.827(2)	3.843(8)	3.829(9)	3.845(8)	3.806(10)	3.820(2)
Co-2Co	3.7837(2)	3.7795(1)	3.7764(2)	3.7730(2)	3.7693(2)	3.7656(2)	3.7572(1)
Co-4Co	3.7850(2)	3.7821(1)	3.7788(2)	3.7755(2)	3.7728(2)	3.7703(2)	3.7645(1)

Таблиця В.5 – Міжатомні віддалі (Å) в структур TP Nd<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>

Атоми	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.9
Co-2O2	1.90(2)	1.91(4)	1.80(3)	1.91(4)	1.88(4)	1.92(3)	1.926(14)	1.91(2)
Co-2O1	1.952(9)	1.924(11)	1.927(13)	1.924(13)	1.922(12)	1.922(9)	1.934(5)	1.927(7)
Co-2O2	1.95(2)	1.98(4)	2.05(3)	1.94(4)	1.98(4)	1.94(3)	1.928(14)	1.95(2)
R-1O1	2.21(4)	2.34(6)	2.24(6)	2.35(7)	2.35(6)	2.32(4)	2.25(2)	2.28(3)
R-2O2	2.37(2)	2.28(4)	2.42(3)	2.35(4)	2.33(4)	2.36(3)	2.348(14)	2.33(2)
R-1O1	2.45(2)	2.42(3)	2.46(2)	2.42(3)	2.45(3)	2.46(2)	2.425(15)	2.43(2)
R-2O2	2.53(2)	2.51(4)	2.52(3)	2.56(4)	2.57(4)	2.57(3)	2.559(14)	2.53(2)
R-2O2	2.68(2)	2.72(4)	2.68(3)	2.62(4)	2.57(4)	2.60(3)	2.607(14)	2.63(2)
R-1O1	2.98(2)	2.98(3)	2.93(2)	2.99(3)	2.97(3)	2.96(2)	3.009(14)	3.01(2)
R-1O1	3.16(4)	3.02(6)	3.11(6)	3.01(7)	2.99(6)	3.02(4)	3.08(2)	3.05(3)
R-2O2	3.17(2)	3.27(4)	3.14(3)	3.21(4)	3.22(4)	3.20(3)	3.213(14)	3.24(2)
O2-2O2	2.72(3)	2.71(5)	2.71(4)	2.71(5)	2.70(5)	2.71(4)	2.71(2)	2.70(3)
O2-1O1	2.62(2)	2.65(5)	2.62(4)	2.68(5)	2.66(5)	2.67(4)	2.70(2)	2.70(3)
O2-1O1	2.64(3)	2.67(6)	2.65(5)	2.69(4)	2.72(6)	2.72(4)	2.70(2)	2.72(3)
O2-1O1	2.83(3)	2.78(4)	2.73(4)	2.74(6)	2.73(4)	2.74(4)	2.76(2)	2.74(3)
O2-1O1	2.88(3)	2.85(5)	2.89(5)	2.77(5)	2.79(5)	2.76(5)	2.76(2)	2.75(3)
O2-2O2	2.74(3)	2.80(5)	2.74(5)	2.74(5)	2.76(5)	2.74(5)	2.75(2)	2.76(3)
R-2Co	3.114(1)	3.108(2)	3.098(2)	3.095(2)	3.098(2)	3.086(2)	3.083(1)	3.076(2)
R-2Co	3.257(3)	3.244(8)	3.244(7)	3.222(5)	3.212(4)	3.223(5)	3.227(2)	3.212(4)
R-2Co	3.291(3)	3.300(8)	3.295(7)	3.311(5)	3.315(5)	3.299(5)	3.288(2)	3.295(4)
R-2Co	3.421(1)	3.427(2)	3.438(2)	3.441(2)	3.438(2)	3.450(2)	3.454(1)	3.463(2)
R-2R1	3.744(4)	3.723(10)	3.726(9)	3.692(7)	3.679(6)	3.701(7)	3.711(3)	3.691(6)
R-2R2	3.7907(3)	3.7900(5)	3.7909(5)	3.7905(6)	3.7875(5)	3.7876(5)	3.7851(3)	3.7841(5)
R-2R3	3.802(4)	3.820(10)	3.814(9)	3.846(7)	3.857(6)	3.831(7)	3.817(3)	3.835(6)
Co-2Co	3.7717(1)	3.7691(2)	3.7674(2)	3.7652(2)	3.7623(2)	3.7602(1)	3.7570(1)	3.7529(1)
Co-4Co	3.7728(1)	3.7714(2)	3.7699(2)	3.7683(2)	3.7667(2)	3.7654(1)	3.7635(1)	3.7619(1)

Таблиця В.6 – Міжатомні віддалі (Å) для деяких структур систем TP  $La_{1-x}R_xCoO_3$  ( $R = Eu, Gd, Tb, Dy$ )

ПГ $R\bar{3}c$			ПГ $Pbnm$					
Атоми	$La_{0.95}Eu_{0.05}$	$La_{0.95}Gd_{0.05}$	Атоми	$La_{0.4}Eu_{0.6}$	$La_{0.4}Gd_{0.6}$	$La_{0.2}Gd_{0.8}$	$La_{0.2}Tb_{0.8}$	$La_{0.2}Dy_{0.8}$
Co-6O	1.930(2)	1.930(3)	Co-2O2	1.919(7)	1.90(2)	1.931(8)	1.909(10)	1.900(8)
R-3O	2.442(2)	2.442(4)	Co-2O1	1.942(3)	1.909(5)	1.935(3)	1.913(3)	1.940(3)
R-6O	2.698(1)	2.698(2)	Co-2O2	1.944(7)	1.97(2)	1.935(8)	1.961(9)	1.963(8)
R-3O	2.995(2)	2.994(4)	R-1O1	2.276(11)	2.41(3)	2.228(12)	2.287(13)	2.161(11)
R-2Co	3.2662(1)	3.2661(1)	R-2O2	2.365(7)	2.36(2)	2.342(8)	2.330(10)	2.340(8)
R-6Co	3.3227(1)	3.3222(1)	R-1O1	2.479(7)	2.413(14)	2.402(10)	2.451(11)	2.426(9)
R-6R	3.8205(1)	3.8200(1)	R-2O2	2.585(7)	2.53(2)	2.557(8)	2.513(9)	2.496(8)
Co-6Co	3.8205(1)	3.8200(1)	R-2O2	2.622(7)	2.67(2)	2.571(8)	2.594(9)	2.580(8)
O-4O	2.698(2)	2.698(3)	R-1O1	2.970(7)	2.94(3)	3.076(10)	2.998(13)	3.107(9)
O-4O	2.761(3)	2.760(5)	R-1O1	3.086(11)	2.989(14)	3.089(12)	3.010(11)	3.111(11)
			R-2O2	3.194(7)	3.21(2)	3.262(8)	3.287(9)	3.290(8)
			O2-2O2	2.719(10)	2.74(3)	2.732(11)	2.735(13)	2.716(11)
			O2-1O1	2.673(9)	2.69(2)	2.675(10)	2.642(13)	2.679(10)
			O2-1O1	2.685(8)	2.70(2)	2.691(10)	2.718(12)	2.693(10)
			O2-1O1	2.775(10)	2.73(3)	2.782(12)	2.760(14)	2.738(12)
			O2-1O1	2.821(11)	2.75(2)	2.792(12)	2.761(12)	2.839(12)
			O2-2O2	2.745(10)	2.74(2)	2.735(11)	2.738(14)	2.748(12)
			R-2Co	3.1153(5)	3.1063(9)	3.0597(6)	3.0446(7)	3.0336(6)
			R-2Co	3.2392(8)	3.244(3)	3.208(1)	3.192(1)	3.172(1)
			R-2Co	3.3119(8)	3.290(3)	3.282(1)	3.280(1)	3.274(1)
			R-2Co	3.4439(5)	3.454(1)	3.4997(6)	3.5142(8)	3.5343(7)
			R-2R1	3.719(1)	3.737(4)	3.700(2)	3.685(2)	3.669(1)
			R-2R2	3.7986(1)	3.7935(3)	3.7862(2)	3.7810(3)	3.7766(2)
			R-2R3	3.845(1)	3.817(4)	3.829(2)	3.836(2)	3.844(1)
			Co-2Co	3.7761(1)	3.7692(2)	3.7468(1)	3.7359(2)	3.7249(1)
			Co-4Co	3.7814(1)	3.7772(2)	3.7640(1)	3.7600(2)	3.7557(1)



Таблиця В.7 – Міжатомні віддалі (Å) в структурах систем  $\text{Pr}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$  ( $R = \text{Eu, Gd, Tb, Dy, Y}$ )

Атоми	$\text{Pr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}$	$\text{Pr}_{0.4}\text{Eu}_{0.6}$	$\text{Pr}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}$	$\text{Pr}_{0.4}\text{Gd}_{0.6}$	$\text{Pr}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}$	$\text{Pr}_{0.4}\text{Tb}_{0.6}$	$\text{Pr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}$	$\text{Pr}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}$	$\text{Pr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}$
Co-2O2	1.915(7)	1.919(8)	1.911(13)	1.910(11)	1.919(11)	1.906(9)	1.896(11)	1.925(8)	1.82(2)
Co-2O1	1.938(3)	1.936(3)	1.927(3)	1.933(4)	1.926(3)	1.945(4)	1.933(5)	1.928(3)	1.936(6)
Co-2O2	1.934(7)	1.928(8)	1.953(12)	1.961(11)	1.934(11)	1.947(9)	1.961(11)	1.947(8)	2.01(2)
R-1O1	2.288(12)	2.242(13)	2.33(2)	2.24(2)	2.34(2)	2.189(13)	2.29(2)	2.219(11)	2.33(3)
R-2O2	2.406(7)	2.380(8)	2.365(13)	2.325(11)	2.389(11)	2.360(9)	2.376(12)	2.314(8)	2.49(2)
R-1O1	2.561(7)	2.500(8)	2.575(11)	2.426(13)	2.525(9)	2.406(11)	2.452(10)	2.366(9)	2.68(2)
R-2O2	2.618(7)	2.572(9)	2.590(13)	2.569(11)	2.581(11)	2.530(9)	2.588(12)	2.531(8)	2.56(2)
R-2O2	2.619(7)	2.588(8)	2.660(13)	2.590(12)	2.650(12)	2.594(9)	2.618(12)	2.559(8)	2.62(2)
R-1O1	2.853(7)	2.945(8)	2.820(11)	3.025(13)	2.875(9)	3.080(11)	2.970(10)	3.072(11)	2.75(2)
R-1O1	3.085(12)	3.084(13)	3.04(2)	3.09(2)	3.03(2)	3.132(13)	3.07(2)	3.127(9)	3.02(3)
R-2O2	3.122(7)	3.191(8)	3.157(13)	3.257(11)	3.142(11)	3.233(9)	3.175(12)	3.308(8)	3.09(2)
O2-2O2	2.698(10)	2.710(11)	2.70(2)	2.716(15)	2.69(2)	2.722(13)	2.711(15)	2.732(11)	2.70(3)
O2-1O1	2.654(9)	2.628(11)	2.65(2)	2.683(14)	2.698(14)	2.665(11)	2.688(14)	2.698(10)	2.59(3)
O2-1O1	2.720(9)	2.713(10)	2.717(15)	2.738(14)	2.71(2)	2.688(11)	2.73(2)	2.704(10)	2.61(3)
O2-1O1	2.729(11)	2.752(12)	2.77(2)	2.75(2)	2.74(2)	2.781(13)	2.73(2)	2.751(11)	2.70(3)
O2-1O1	2.819(11)	2.820(13)	2.782(15)	2.77(2)	2.752(13)	2.816(14)	2.78(2)	2.775(12)	2.97(3)
O2-2O2	2.746(10)	2.732(12)	2.76(2)	2.76(2)	2.76(2)	2.728(13)	2.74(2)	2.745(11)	2.72(3)
R-2Co	3.1375(4)	3.0848(6)	3.1392(8)	3.0723(9)	3.1322(6)	3.0603(7)	3.1119(6)	3.0325(7)	3.111(1)
R-2Co	3.271(1)	3.229(1)	3.275(3)	3.225(2)	3.263(2)	3.207(1)	3.254(2)	3.182(1)	3.243(2)
R-2Co	3.303(1)	3.291(1)	3.295(3)	3.281(2)	3.305(2)	3.283(1)	3.294(2)	3.270(1)	3.319(2)
R-2Co	3.4118(5)	3.4617(6)	3.4071(8)	3.4769(9)	3.4155(6)	3.4892(7)	3.4372(7)	3.5247(8)	3.446(1)
R-2R1	3.758(2)	3.715(2)	3.766(4)	3.718(2)	3.747(2)	3.696(2)	3.743(3)	3.679(2)	3.719(3)
R-2R2	3.7989(1)	3.7889(2)	3.7958(2)	3.7867(3)	3.7969(1)	3.7818(2)	3.7936(3)	3.7762(3)	3.8004(3)
R-2R3	3.813(2)	3.823(2)	3.801(4)	3.814(2)	3.820(2)	3.828(2)	3.812(3)	3.830(2)	3.850(3)
Co-2Co	3.7838(1)	3.7599(1)	3.7815(1)	3.7537(1)	3.7807(1)	3.7442(1)	3.7723(1)	3.7267(1)	3.7771(2)
Co-4Co	3.7855(1)	3.7684(1)	3.7838(1)	3.7654(1)	3.7835(1)	3.7617(1)	3.7778(1)	3.7536(1)	3.7839(2)

Таблиця В.8 – Міжатомні віддалі (Å) в структурах систем  $TR Nd_{1-x}R_xCoO_3$  ( $R = Eu, Gd, Tb, Dy, Er$  та  $Y$ )

Атоми	$Nd_{0.9}Eu_{0.1}$	$Nd_{0.4}Eu_{0.6}$	$Nd_{0.8}Gd_{0.2}$	$Nd_{0.3}Gd_{0.7}$	$Nd_{0.9}Tb_{0.1}$	$Nd_{0.3}Tb_{0.7}$	$Nd_{0.9}Dy_{0.1}$	$Nd_{0.3}Dy_{0.7}$	$Nd_{0.5}Er_{0.5}$	$Nd_{0.8}Y_{0.2}$	$Nd_{0.2}Y_{0.8}$
Co-2O2	1.905(10)	1.924(14)	1.93(2)	1.936(12)	1.923(11)	1.917(11)	1.916(11)	1.926(9)	1.921(8)	1.910(7)	1.927(5)
Co-2O1	1.931(4)	1.911(3)	1.938(7)	1.932(4)	1.931(5)	1.927(4)	1.933(5)	1.926(3)	1.960(3)	1.916(3)	1.940(3)
Co-2O2	1.933(10)	1.929(14)	1.93(2)	1.950(12)	1.927(11)	1.951(11)	1.935(11)	1.958(9)	1.925(8)	1.937(8)	1.967(5)
R-1O1	2.29(2)	2.35(2)	2.24(3)	2.22(2)	2.29(2)	2.21(2)	2.28(2)	2.214(13)	2.140(11)	2.35(2)	2.155(10)
R-2O2	2.409(10)	2.364(14)	2.35(2)	2.288(12)	2.371(11)	2.367(11)	2.372(12)	2.291(9)	2.362(8)	2.360(8)	2.249(6)
R-1O1	2.525(10)	2.478(11)	2.545(14)	2.390(15)	2.482(10)	2.430(13)	2.471(10)	2.378(11)	2.372(11)	2.464(8)	2.325(9)
R-2O2	2.592(11)	2.495(14)	2.56(2)	2.545(12)	2.582(11)	2.537(11)	2.585(12)	2.525(9)	2.471(8)	2.565(8)	2.473(6)
R-2O2	2.601(10)	2.641(14)	2.64(2)	2.595(12)	2.615(12)	2.586(11)	2.611(12)	2.566(9)	2.612(8)	2.617(8)	2.589(5)
R-1O1	2.884(10)	2.934(11)	2.880(14)	3.077(15)	2.931(10)	3.049(13)	2.945(10)	3.066(13)	3.163(11)	2.943(8)	3.113(10)
R-1O1	3.06(2)	2.97(2)	3.10(3)	3.09(2)	3.06(2)	3.07(2)	3.07(2)	3.118(11)	3.167(11)	2.98(2)	3.229(9)
R-2O2	3.133(10)	3.226(14)	3.20(2)	3.310(12)	3.172(11)	3.242(11)	3.175(12)	3.337(9)	3.250(8)	3.183(8)	3.387(6)
O2-2O2	2.697(14)	2.70(2)	2.71(2)	2.73(2)	2.698(14)	2.717(15)	2.706(15)	2.741(12)	2.718(11)	2.714(9)	2.754(8)
O2-1O1	2.644(14)	2.63(2)	2.62(2)	2.731(15)	2.68(2)	2.159(14)	2.67(2)	2.715(11)	2.648(10)	2.688(11)	2.718(7)
O2-1O1	2.700(13)	2.70(2)	2.73(3)	2.735(15)	2.718(14)	2.279(13)	2.694(14)	2.724(13)	2.676(10)	2.696(10)	2.722(7)
O2-1O1	2.72(2)	2.72(2)	2.74(2)	2.74(2)	2.74(2)	2.74(2)	2.74(2)	2.724(11)	2.810(12)	2.716(13)	2.751(9)
O2-1O1	2.82(2)	2.795(15)	2.84(3)	2.76(2)	2.77(2)	2.77(2)	2.79(2)	2.777(14)	2.842(12)	2.761(14)	2.803(9)
O2-2O2	2.730(14)	2.75(2)	2.74(2)	2.76(2)	2.75(2)	2.735(14)	2.74(2)	2.752(12)	2.720(11)	2.728(11)	2.754(7)
R-2Co	3.1090(6)	3.0635(9)	3.099(1)	3.054(1)	3.1055(6)	3.0415(8)	3.1043(6)	3.0272(8)	3.0402(7)	3.1023(5)	3.0106(9)
R-2Co	3.248(1)	3.217(3)	3.246(3)	3.207(2)	3.244(2)	3.193(1)	3.247(2)	3.177(1)	3.176(1)	3.222(1)	3.143(2)
R-2Co	3.299(1)	3.291(3)	3.288(3)	3.273(2)	3.297(2)	3.272(1)	3.293(2)	3.269(1)	3.285(1)	3.296(1)	3.262(2)
R-2Co	3.4277(7)	3.480(1)	3.438(1)	3.496(1)	3.4318(7)	3.5108(8)	3.4346(6)	3.5306(8)	3.5136(7)	3.4371(5)	3.5532(9)
R-2R1	3.729(2)	3.700(3)	3.734(4)	3.702(3)	3.726(2)	3.688(2)	3.732(2)	3.674(2)	3.662(2)	3.702(2)	3.643(2)
R-2R2	3.7917(2)	3.7891(3)	3.7890(3)	3.7818(3)	3.7905(2)	3.7773(3)	3.7907(2)	3.7759(3)	3.7789(2)	3.7848(2)	3.7653(3)
R-2R3	3.817(2)	3.828(3)	3.806(4)	3.815(3)	3.817(2)	3.824(2)	3.812(2)	3.831(2)	3.849(2)	3.831(2)	3.847(2)
Co-2Co	3.7710(1)	3.7535(1)	3.7659(1)	3.7421(1)	3.7688(1)	3.7325(1)	3.7686(1)	3.7241(1)	3.7322(1)	3.7614(1)	3.7043(1)
Co-4Co	3.7731(1)	3.7631(1)	3.7698(1)	3.7582(1)	3.7715(1)	3.7555(1)	3.7715(1)	3.7517(1)	3.7542(1)	3.7656(1)	3.7435(1)

Таблиця В.9 – Міжатомні віддалі (Å) в структурах систем ТР  $R_{1-x}R_x\text{CoO}_3$  ( $R, R' = \text{Sm, Eu, Gd, Tb, Dy}$ )

Атоми	$\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$					$\text{Eu}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$			
	$\text{Sm}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}$	$\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}$	$\text{Sm}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}$	$\text{Sm}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}$	$\text{Sm}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}$	$\text{Eu}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}$	$\text{Eu}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}$	$\text{Eu}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}$	$\text{Eu}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}$
Co-2O2	1.912(4)	1.930(6)	1.886(11)	1.897(9)	1.927(8)	1.935(4)	1.927(5)	1.918(8)	1.913(9)
Co-2O1	1.919(1)	1.934(2)	1.937(4)	1.941(4)	1.919(3)	1.930(2)	1.927(2)	1.930(3)	1.906(3)
Co-2O2	1.949(4)	1.942(6)	1.980(11)	1.974(9)	1.954(8)	1.941(4)	1.963(5)	1.950(7)	1.971(9)
R-1O1	2.311(5)	2.212(9)	2.226(14)	2.197(15)	2.227(11)	2.223(6)	2.220(6)	2.229(10)	2.282(12)
R-2O2	2.341(4)	2.317(6)	2.320(11)	2.308(10)	2.292(8)	2.307(5)	2.277(5)	2.326(8)	2.289(9)
R-1O1	2.343(4)	2.414(8)	2.367(13)	2.404(13)	2.352(10)	2.376(6)	2.366(6)	2.363(9)	2.334(10)
R-2O2	2.501(4)	2.544(6)	2.447(11)	2.548(10)	2.499(8)	2.527(5)	2.519(5)	2.532(8)	2.505(9)
R-2O2	2.623(4)	2.576(6)	2.650(11)	2.580(10)	2.564(8)	2.576(5)	2.575(5)	2.561(8)	2.547(9)
R-1O1	3.018(5)	3.065(8)	3.079(14)	3.080(13)	3.043(11)	3.073(6)	3.067(6)	3.070(10)	2.981(12)
R-1O1	3.092(4)	3.088(9)	3.136(13)	3.113(15)	3.153(10)	3.112(6)	3.132(6)	3.129(9)	3.161(10)
R-2O2	3.259(4)	3.290(6)	3.290(11)	3.289(10)	3.352(8)	3.312(5)	3.352(5)	3.298(8)	3.365(9)
O2-2O2	2.718(5)	2.737(9)	2.73(2)	2.725(13)	2.734(11)	2.738(6)	2.749(6)	2.728(10)	2.725(12)
O2-1O1	2.695(5)	2.669(8)	2.685(13)	2.639(13)	2.718(12)	2.704(6)	2.725(7)	2.685(9)	2.684(13)
O2-1O1	2.708(5)	2.705(8)	2.72(2)	2.711(12)	2.722(10)	2.719(6)	2.726(6)	2.706(10)	2.717(11)
O2-1O1	2.710(5)	2.759(9)	2.768(13)	2.788(15)	2.724(10)	2.755(6)	2.731(6)	2.756(11)	2.736(13)
O2-1O1	2.775(5)	2.811(10)	2.77(2)	2.825(15)	2.755(12)	2.761(7)	2.770(7)	2.780(11)	2.748(11)
O2-2O2	2.743(5)	2.740(9)	2.737(15)	2.752(14)	2.755(11)	2.743(6)	2.754(7)	2.743(11)	2.768(13)
R-2Co	3.0527(4)	3.0489(6)	3.0437(8)	3.0523(8)	3.0123(7)	3.0371(5)	3.0268(5)	3.0355(6)	3.0069(7)
R-2Co	3.2076(9)	3.198(1)	3.168(1)	3.198(2)	3.162(1)	3.1865(8)	3.1742(8)	3.183(1)	3.1501(9)
R-2Co	3.2825(9)	3.278(1)	3.294(1)	3.282(2)	3.266(1)	3.2749(8)	3.2733(8)	3.277(1)	3.2694(9)
R-2Co	3.4931(5)	3.5034(6)	3.5082(9)	3.4947(8)	3.5491(8)	3.5200(6)	3.5305(6)	3.5232(6)	3.5584(8)
R-2R1	3.695(1)	3.690(2)	3.648(2)	3.685(2)	3.660(2)	3.680(1)	3.668(1)	3.676(1)	3.646(1)
R-2R2	3.7845(2)	3.7817(2)	3.7770(3)	3.7805(3)	3.7735(3)	3.7805(2)	3.7762(2)	3.7805(2)	3.7734(3)
R-2R3	3.824(1)	3.827(2)	3.864(2)	3.831(2)	3.838(2)	3.832(1)	3.838(1)	3.837(1)	3.851(1)
Co-2Co	3.7449(1)	3.7395(1)	3.7311(1)	3.7403(1)	3.7144(1)	3.7328(1)	3.7241(1)	3.7316(1)	3.7104(1)
Co-4Co	3.7591(1)	3.7577(1)	3.7543(1)	3.7573(1)	3.7478(1)	3.7551(1)	3.7521(1)	3.7555(1)	3.7468(1)

Таблиця В.10. Міжатомні віддалі (Å) в структурах систем  $Gd_{1-x}R_xCoO_3$  та  $Tb_{0.5}Dy_{0.5}CoO_3$

АТОМИ	$Gd_{0.8}Tb_{0.2}$	$Gd_{0.3}Tb_{0.7}$	$Gd_{0.8}Dy_{0.2}$	$Gd_{0.3}Dy_{0.7}$	$Gd_{0.8}Y_{0.2}$	$Gd_{0.2}Y_{0.8}$	$Tb_{0.5}Dy_{0.5}$
Co-2O2	1.914(7)	1.932(8)	1.915(7)	1.924(7)	1.926(6)	1.935(10)	1.903(7)
Co-2O1	1.927(3)	1.917(3)	1.914(2)	1.918(3)	1.920(2)	1.923(4)	1.919(2)
Co-2O2	1.976(7)	1.961(8)	1.966(6)	1.972(7)	1.957(6)	1.965(10)	1.993(7)
R-1O1	2.219(10)	2.243(10)	2.267(9)	2.221(10)	2.240(8)	2.188(14)	2.215(9)
R-2O2	2.290(7)	2.280(8)	2.301(7)	2.266(7)	2.294(6)	2.245(10)	2.262(7)
R-1O1	2.361(9)	2.339(9)	2.361(8)	2.338(9)	2.378(7)	2.359(13)	2.325(8)
R-2O2	2.527(7)	2.496(8)	2.521(7)	2.498(7)	2.497(6)	2.466(10)	2.483(7)
R-2O2	2.558(7)	2.578(8)	2.550(7)	2.553(7)	2.572(6)	2.562(10)	2.569(7)
R-1O1	3.065(10)	3.035(10)	3.006(9)	3.037(10)	3.028(8)	3.043(14)	3.045(9)
R-1O1	3.146(9)	3.162(9)	3.132(8)	3.184(9)	3.134(7)	3.206(13)	3.197(8)
R-2O2	3.355(7)	3.368(8)	3.345(7)	3.393(7)	3.353(6)	3.424(10)	3.392(7)
O2-2O2	2.738(9)	2.747(11)	2.728(9)	2.736(9)	2.734(8)	2.736(14)	2.736(10)
O2-1O1	2.713(9)	2.708(11)	2.696(10)	2.707(10)	2.706(8)	2.716(13)	2.692(10)
O2-1O1	2.720(10)	2.733(11)	2.718(8)	2.726(9)	2.721(7)	2.716(15)	2.713(9)
O2-1O1	2.731(9)	2.737(9)	2.730(8)	2.736(9)	2.733(7)	2.739(13)	2.766(9)
O2-1O1	2.790(11)	2.752(10)	2.758(10)	2.765(10)	2.763(9)	2.783(15)	2.768(10)
O2-2O2	2.764(10)	2.759(11)	2.730(8)	2.773(10)	2.758(9)	2.780(15)	2.776(10)
R-2Co	3.0223(6)	3.0142(7)	3.0195(6)	3.0000(6)	3.0194(5)	2.991(1)	3.0009(6)
R-2Co	3.1735(9)	3.167(1)	3.1645(8)	3.1462(8)	3.1580(7)	3.114(2)	3.1447(8)
R-2Co	3.272(1)	3.266(1)	3.2738(8)	3.2641(8)	3.2766(7)	3.270(2)	3.2609(9)
R-2Co	3.5440(6)	3.5520(7)	3.5471(6)	3.5658(6)	3.5504(6)	3.582(1)	3.5615(7)
R-2R1	3.670(1)	3.667(1)	3.659(1)	3.645(1)	3.652(1)	3.610(3)	3.645(1)
R-2R2	3.7807(3)	3.7763(3)	3.7788(2)	3.7718(3)	3.7788(2)	3.7675(5)	3.7673(3)
R-2R3	3.839(1)	3.836(2)	3.847(1)	3.847(1)	3.855(1)	3.875(3)	3.844(1)
Co-2Co	3.7250(2)	3.7172(2)	3.7214(2)	3.7058(2)	3.7203(1)	3.6937(1)	3.7025(2)
Co-4Co	3.7536(1)	3.7509(2)	3.7518(1)	3.7444(1)	3.7518(1)	3.7400(1)	3.7429(2)

### Додаток Г

Емпіричні функції концентраційних та температурних залежностей параметрів елементарної комірки змішаних кобальтитів, кобальтитів-хромітів та кобальтитів-галатів РЗЕ.

Таблиця Г.1 – Аналітичні вирази для розрахунку параметрів та об'єму ромбічної комірки перовскиту ТР  $R_{1-x}R_x\text{CoO}_3$  як функції середнього іонного радіусу катіонів РЗЕ (КЧ = 9).

$y(x) = A_0 + B_1 \cdot x + B_2 \cdot x^2 + B_3 \cdot x^3$				
$y$	$A_0$	$B_1$	$B_2$	$B_3$
$a_p$	22.341	-53.754	50.011	-15.058
$b_p$	-124.514	347.886	-313.623	94.018
$c_p$	11.498	-24.409	24.133	-7.613
$V_p$	-1375.030	3780.209	-3358.471	1001.321

Таблиця Г.2 – Функція зміни координат позиції атомів РЗЕ  $x/a$  та  $y/b$  у ТР  $R_{1-x}R_x\text{CoO}_3$  із ромбічною структурою перовскиту як функції середнього іонного радіусу катіонів РЗЕ (КЧ = 9).

$y(x) = A_0 + B_1 \cdot x + B_2 \cdot x^2 + B_3 \cdot x^3$				
	$A_0$	$B_1$	$B_2$	$B_3$
$x/a$	-3.484	8.875	-7.638	2.217
$y/b$	12.977	-35.554	32.877	-10.211

Таблиця Г.3 – Емпіричні вирази, які описують температурну поведінку параметрів ромбоедричної та ромбічної комірки  $a_p$ ,  $b_p$  та  $c_p$  вибраних номінальних складів із систем  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$ .

Сполука	ПГ	Парам.	$y(x) = A + B_1 \cdot x + B_2 \cdot x^2 + B_3 \cdot x^3 + B_4 \cdot x^4$				
			$A_0$	$B_1 \cdot 10^{-4}$	$B_2 \cdot 10^{-7}$	$B_3 \cdot 10^{-10}$	$B_4 \cdot 10^{-13}$
$\text{La}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{CoO}_3$	$R\bar{3}c$	$a_p$	3.859	-1.954	6.012	-5.471	1.734
		$c_p$	3.755	-0.562	3.922	-3.612	1.150
$\text{La}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{CoO}_3$	$R\bar{3}c$	$a_p$	3.867	-2.286	6.732	-6.151	1.958
		$c_p$	3.768	-1.030	4.955	-4.597	1.477
$\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{CoO}_3$	$R\bar{3}c$	$a_p$	3.833	-0.015	1.673	-1.445	0.401
		$c_p$	3.744	0.270	2.697	-2.959	1.056
$\text{La}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{CoO}_3$	$R\bar{3}c$	$a_p$	3.875	-2.845	8.143	-7.523	2.412
		$c_p$	3.782	-1.897	7.053	-6.580	2.120
$\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{CoO}_3$	$Pbnm$	$a_p$	3.832	-2.301	7.209	-6.625	2.133
		$b_p$	3.815	-3.332	0.0102	-9.341	2.985
		$c_p$	3.819	-2.612	8.093	-7.576	2.465
$\text{La}_{0.4}\text{Eu}_{0.6}\text{CoO}_3$	$Pbnm$	$a_p$	3.768	-0.384	2.333	-1.460	0.227
		$b_p$	3.786	-0.759	3.148	-1.722	0.104
		$c_p$	3.769	-0.382	2.207	-1.173	0.081
$\text{La}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}\text{CoO}_3$	$Pbnm$	$a_p$	3.775	-3.725	9.339	-7.594	2.165
		$b_p$	3.931	-9.072	0.0206	-16.632	4.673
		$c_p$	3.790	-3.312	8.031	-6.189	1.672
$\text{La}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}\text{CoO}_3$	$Pbnm$	$a_p$	3.762	-3.629	8.733	-6.848	1.888
		$b_p$	3.917	-7.846	0.018	-13.504	3.566
		$c_p$	3.761	-2.052	5.023	-3.348	0.741
$\text{La}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{CoO}_3$	$Pbnm$	$a_p$	3.759	-4.554	0.0104	-7.904	2.119
		$b_p$	3.939	-8.096	0.017	-12.292	3.012
		$c_p$	3.755	-2.179	4.912	-3.048	0.620

Таблиця Г.4 – Емпіричні вирази, які описують температурну поведінку параметрів ромбічної комірки  $a_p$ ,  $b_p$  та  $c_p$  вибраних номінальних складів із систем  $\text{Pr}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$  (ПГ  $Pbnm$ ).

Сполука	Парам.	$y(x) = A + B_1 \cdot x + B_2 \cdot x^2 + B_3 \cdot x^3 + B_4 \cdot x^4$				
		$A_0$	$B_1 \cdot 10^{-4}$	$B_2 \cdot 10^{-7}$	$B_3 \cdot 10^{-10}$	$B_4 \cdot 10^{-13}$
$\text{Pr}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CoO}_3$	$a_p$	3.809	-2.195	6.904	-6.193	1.928
	$b_p$	3.811	-3.876	11.298	-10.268	3.200
	$c_p$	3.809	-2.958	8.838	-7.982	2.493
$\text{Pr}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{CoO}_3$	$a_p$	3.809	-2.302	7.074	-6.288	1.944
	$b_p$	3.816	-3.939	11.33	-10.218	3.165
	$c_p$	3.802	-2.492	7.724	-6.875	2.110
$\text{Pr}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}\text{CoO}_3$	$a_p$	3.790	-3.182	8.198	-6.708	1.929
	$b_p$	3.891	-8.290	19.630	-16.326	4.709
	$c_p$	3.802	-3.571	8.953	-7.215	2.038
$\text{Pr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{CoO}_3$	$a_p$	3.804	-1.582	5.514	-4.870	1.479
	$b_p$	3.807	-3.112	9.506	-8.631	2.679
	$c_p$	3.801	-2.123	6.953	-6.249	1.931
$\text{Pr}_{0.4}\text{Eu}_{0.6}\text{CoO}_3$	$a_p$	3.793	-3.478	9.215	-7.842	2.341
	$b_p$	3.889	-7.835	19.028	-16.267	4.842
	$c_p$	3.806	-3.722	9.548	-7.952	2.326
$\text{Pr}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{CoO}_3$	$a_p$	3.814	-2.466	7.695	-7.037	2.225
	$b_p$	3.823	-4.346	12.626	-11.749	3.750
	$c_p$	3.816	-3.336	9.955	-9.226	2.949
$\text{Pr}_{0.4}\text{Gd}_{0.6}\text{CoO}_3$	$a_p$	3.805	-4.933	12.430	-10.813	3.322
	$b_p$	3.958	-0.001	27.941	-24.045	7.234
	$c_p$	3.825	-5.319	13.021	-11.101	3.341
$\text{Pr}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{CoO}_3$	$a_p$	3.802	-1.765	6.037	-5.469	1.717
	$b_p$	3.799	-2.604	8.473	-7.674	2.353
	$c_p$	3.792	-1.803	6.418	-5.860	1.830

Продовження таблиці Г.4

Сполука	Парам	$A_0$	$B_1 \cdot 10^{-4}$	$B_2 \cdot 10^{-7}$	$B_3 \cdot 10^{-10}$	$B_4 \cdot 10^{-13}$
$\text{Pr}_{0.4}\text{Tb}_{0.6}\text{CoO}_3$	$a_p$	3.773	-3.437	8.715	-7.108	2.035
	$b_p$	3.917	-8.809	20.476	-16.715	4.728
	$c_p$	3.779	-2.800	7.122	-5.483	1.472
$\text{Pr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_3$	$a_p$	3.796	-2.343	7.137	-6.280	1.927
	$b_p$	3.843	-5.256	14.327	-12.797	3.935
	$c_p$	3.802	-2.887	8.385	-7.293	2.205
$\text{Pr}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{CoO}_3$	$a_p$	3.751	-3.728	8.674	-6.516	1.703
	$b_p$	3.953	-9.706	20.545	-15.252	3.860
	$c_p$	3.756	-2.162	4.915	-3.038	0.601
$\text{Pr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{CoO}_3$	$a_p$	3.797	-2.181	7.528	-7.301	2.436
	$b_p$	3.849	-5.448	14.493	-12.961	4.022
	$c_p$	3.819	-4.081	11.307	-10.051	3.092

Таблиця Г.5 – Емпіричні вирази, які описують температурну поведінку параметрів ромбічної комірки  $a_p$ ,  $b_p$  та  $c_p$  вибраних номінальних складів із систем  $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$  (ПГ  $Pbnm$ ).

Сполука	Парам.	$y(x) = A + B_1 \cdot x + B_2 \cdot x^2 + B_3 \cdot x^3 + B_4 \cdot x^4$				
		$A_0$	$B_1 \cdot 10^{-4}$	$B_2 \cdot 10^{-7}$	$B_3 \cdot 10^{-10}$	$B_4 \cdot 10^{-13}$
$\text{Nd}_{0.8}\text{Sm}_{0.1}\text{CoO}_3$	$a_p$	3.811	-3.269	9.069	-8.001	2.473
	$b_p$	3.846	-6.178	16.024	-14.134	4.317
	$c_p$	3.821	-4.231	11.400	-10.130	3.149
$\text{Nd}_{0.3}\text{Sm}_{0.7}\text{CoO}_3$	$a_p$	3.797	-3.797	9.644	-8.075	2.386
	$b_p$	3.903	-9.061	21.283	-17.814	5.191
	$c_p$	3.810	-4.133	10.246	-8.448	2.457
$\text{Nd}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{CoO}_3$	$a_p$	3.800	-2.564	7.477	-6.502	1.977
	$b_p$	3.832	-5.155	13.812	-12.063	3.622
	$c_p$	3.800	-2.852	8.251	-7.110	2.122



Продовження таблиці Г.5

Сполука	Парам	$A_0$	$B_1 \cdot 10^{-4}$	$B_2 \cdot 10^{-7}$	$B_3 \cdot 10^{-10}$	$B_4 \cdot 10^{-13}$
Nd <sub>0.4</sub> Eu <sub>0.6</sub> CoO <sub>3</sub>	$a_p$	3.793	-4.0003	10.109	-8.442	2.481
	$b_p$	3.909	-8.792	20.448	-16.901	4.862
	$c_p$	3.807	-4.063	9.960	-8.088	2.314
Nd <sub>0.8</sub> Gd <sub>0.2</sub> CoO <sub>3</sub>	$a_p$	3.821	-4.474	11.606	-10.168	3.129
	$b_p$	3.895	-9.030	22.245	-19.573	5.991
	$c_p$	3.830	-5.126	13.186	-11.567	3.555
Nd <sub>0.3</sub> Gd <sub>0.7</sub> CoO <sub>3</sub>	$a_p$	3.787	-4.861	11.813	-9.848	2.890
	$b_p$	3.978	-0.001	27.783	-22.692	6.459
	$c_p$	3.804	-4.510	10.712	-8.696	2.497
Nd <sub>0.9</sub> Tb <sub>0.1</sub> CoO <sub>3</sub>	$a_p$	3.809	-3.479	9.624	-8.534	2.662
	$b_p$	3.857	-6.732	17.349	-15.306	4.679
	$c_p$	3.820	-4.301	11.475	-10.076	3.100
Nd <sub>0.3</sub> Tb <sub>0.7</sub> CoO <sub>3</sub>	$a_p$	3.768	-4.187	9.674	-7.452	2.013
	$b_p$	3.956	-0.001	22.533	-17.210	4.519
	$c_p$	3.773	-2.975	6.944	-5.030	1.276
Nd <sub>0.9</sub> Dy <sub>0.1</sub> CoO <sub>3</sub>	$a_p$	3.802	-3.080	8.534	-7.318	2.192
	$b_p$	3.850	-6.102	15.733	-13.592	4.044
	$c_p$	3.813	-3.828	10.264	-8.809	2.637
Nd <sub>0.3</sub> Dy <sub>0.7</sub> CoO <sub>3</sub>	$a_p$	3.743	-3.502	8.071	-5.909	1.499
	$b_p$	3.946	-8.925	18.209	-12.674	2.919
	$c_p$	3.751	-1.962	4.350	-2.496	0.431
Nd <sub>0.5</sub> Er <sub>0.5</sub> CoO <sub>3</sub>	$a_p$	3.748	-2.998	7.033	-5.115	1.288
	$b_p$	3.910	-7.087	14.737	-10.215	2.332
	$c_p$	3.766	-2.394	5.350	-3.364	0.678

Таблиця Г.6 – Емпіричні вирази, які описують температурну поведінку параметрів ромбічної комірки  $a_p$ ,  $b_p$  та  $c_p$  вибраних номінальних складів із систем  $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$  (ПГ  $Pbnm$ ).

Сполука	Парам.	$y(x) = A + B_1 \cdot x + B_2 \cdot x^2 + B_3 \cdot x^3 + B_4 \cdot x^4$				
		$A_0$	$B_1 \cdot 10^{-4}$	$B_2 \cdot 10^{-7}$	$B_3 \cdot 10^{-10}$	$B_4 \cdot 10^{-13}$
$\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{CoO}_3$	$a_p$	3.762	-3.361	8.123	-6.248	1.679
	$b_p$	3.948	-0.001	21.664	-16.489	4.307
	$c_p$	3.776	-2.740	6.483	-4.692	1.187
$\text{Sm}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}\text{CoO}_3$	$a_p$	3.764	-3.981	9.046	-6.818	1.800
	$b_p$	3.952	-9.903	20.72	-15.179	3.771
	$c_p$	3.764	-2.431	5.593	-3.774	0.869
$\text{Sm}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_3$	$a_p$	3.782	-4.526	10.974	-9.109	2.696
	$b_p$	3.958	-0.001	25.151	-20.320	5.734
	$c_p$	3.795	-4.057	9.662	-7.757	2.232
$\text{Sm}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{CoO}_3$	$a_p$	3.724	-3.038	6.570	-4.183	0.852
	$b_p$	3.931	-7.107	13.083	-7.129	0.909
	$c_p$	3.726	-88.999	1.817	-0.167	-0.313
$\text{Eu}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{CoO}_3$	$a_p$	3.746	-3.083	7.444	-5.575	1.452
	$b_p$	3.952	-9.633	19.857	-14.213	3.412
	$c_p$	3.758	-1.942	4.562	-2.917	0.622
$\text{Eu}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}\text{CoO}_3$	$a_p$	3.743	-3.383	7.687	-5.511	1.359
	$b_p$	3.944	-8.767	17.612	-11.855	2.575
	$c_p$	3.743	-1.453	3.346	-1.737	0.228
$\text{Eu}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_3$	$a_p$	3.755	-3.717	8.709	-6.580	1.735
	$b_p$	3.961	-0.001	21.429	-15.826	3.986
	$c_p$	3.768	-2.702	6.120	-4.195	0.996
$\text{Eu}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{CoO}_3$	$a_p$	3.710	-2.576	5.408	-3.002	0.437
	$b_p$	3.925	-6.310	10.866	-4.813	0.092
	$c_p$	3.716	-0.506	0.890	0.692	-0.589

Продовження таблиці Г.6

Сполука	Парам.	$A_0$	$B_1 \cdot 10^{-4}$	$B_2 \cdot 10^{-7}$	$B_3 \cdot 10^{-10}$	$B_4 \cdot 10^{-13}$
$Gd_{0.8}Tb_{0.2}CoO_3$	$a_p$	3.736	-3.211	7.360	-5.177	1.233
	$b_p$	3.955	-8.927	17.683	-0.117	2.457
	$c_p$	3.746	-1.588	3.582	-1.903	0.267
$Gd_{0.3}Tb_{0.7}CoO_3$	$a_p$	3.732	-3.392	7.406	-5.073	1.178
	$b_p$	3.949	-8.154	15.722	-9.727	1.796
	$c_p$	3.731	-1.121	2.534	-1.046	0.034
$Gd_{0.8}Dy_{0.2}CoO_3$	$a_p$	3.734	-3.360	7.548	-5.214	1.211
	$b_p$	3.955	-8.682	16.768	-0.106	2.065
	$c_p$	3.745	-1.673	3.608	-1.810	0.210
$Gd_{0.3}Dy_{0.7}CoO_3$	$a_p$	3.702	-2.455	5.004	-2.538	0.267
	$b_p$	3.916	-5.374	8.430	-2.353	-0.751
	$c_p$	3.712	-0.407	0.695	78.249	-0.583
$Gd_{0.8}Y_{0.2}CoO_3$	$a_p$	3.724	-2.821	6.192	-3.859	0.743
	$b_p$	3.939	-7.181	12.975	-6.925	0.819
	$c_p$	3.736	-1.128	2.339	-66.217	-0.151
$Gd_{0.3}Y_{0.7}CoO_3$	$a_p$	3.640	0.593	-2.349	4.587	-2.124
	$b_p$	3.832	1.153	-6.955	0.120	-5.386
	$c_p$	3.673	1.355	-3.463	4.618	-1.812
$Tb_{0.5}Dy_{0.5}CoO_3$	$a_p$	3.695	-1.935	3.504	-92.527	-0.324
	$b_p$	3.906	-4.788	7.250	-1.322	-1.072
	$c_p$	3.700	0.138	-61.809	2.104	-1.054

Таблиця Г.7 – Емпіричні вирази, які описують температурну поведінку параметрів ромбічної комірки  $a_p$ ,  $b_p$  та  $c_p$  вибраних номінальних складів із систем  $RCo_{0.5}Cr_{0.5}O_3$  (ПГ  $Pbnm$ ).

Сполука	Парам.	$y(x) = A + B_1 \cdot x + B_2 \cdot x^2 + B_3 \cdot x^3 + B_4 \cdot x^4$				
		$A_0$	$B_1 \cdot 10^{-4}$	$B_2 \cdot 10^{-7}$	$B_3 \cdot 10^{-10}$	$B_4 \cdot 10^{-13}$
PrCo <sub>0.5</sub> Cr <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>	$a_p$	3.823	0.066	-0.081	1.160	-0.642
	$b_p$	3.827	-0.064	-0.603	2.393	-1.247
	$c_p$	3.823	-0.141	0.149	1.214	-0.736
SmCo <sub>0.5</sub> Cr <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>	$a_p$	3.759	0.448	-1.102	2.149	-0.960
	$b_p$	3.821	1.696	-5.641	7.835	-3.187
	$c_p$	3.777	0.613	-1.621	2.755	-1.188
EuCo <sub>0.5</sub> Cr <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>	$a_p$	3.734	0.741	-1.683	2.621	-1.092
	$b_p$	3.826	2.200	-6.960	9.043	-3.555
	$c_p$	3.759	1.035	-2.499	3.424	-1.359
GdCo <sub>0.5</sub> Cr <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>	$a_p$	3.708	1.053	-2.515	3.525	-1.42
	$b_p$	3.831	2.397	-7.484	9.653	-3.793
	$c_p$	3.745	1.139	-2.743	3.628	-1.411
TbCo <sub>0.5</sub> Cr <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>	$a_p$	3.699	0.779	-2.118	3.164	-1.284
	$b_p$	3.812	3.712	-10.017	11.925	-4.456
	$c_p$	3.726	1.419	-3.154	3.816	-1.422
DyCo <sub>0.5</sub> Cr <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>	$a_p$	3.692	0.584	-1.248	1.960	-0.783
	$b_p$	3.847	2.317	-6.337	7.457	-2.764
	$c_p$	3.735	0.849	-1.633	2.127	-0.787
HoCo <sub>0.5</sub> Cr <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>	$a_p$	3.648	1.592	-3.719	4.572	-1.710
	$b_p$	3.810	4.255	-10.139	12.938	-4.742
	$c_p$	3.701	1.641	-3.602	4.159	-1.485
ErCo <sub>0.5</sub> Cr <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>	$a_p$	3.630	1.960	-4.354	4.931	-1.763
	$b_p$	3.805	4.438	-10.122	12.128	-4.283
	$c_p$	3.689	1.872	-3.954	4.302	-1.484

Таблиця Г.8 – Емпіричні вирази, які описують температурну поведінку параметрів ромбічної комірки  $a_p$ ,  $b_p$  та  $c_p$  вибраних номінальних складів із систем  $RCo_{1-x}Ga_xO_3$  (ПГ  $Pbnm$ ).

Сполука	Парам.	$y(x) = A + B_1 \cdot x + B_2 \cdot x^2 + B_3 \cdot x^3 + B_4 \cdot x^4$				
		$A_0$	$B_1 \cdot 10^{-4}$	$B_2 \cdot 10^{-7}$	$B_3 \cdot 10^{-10}$	$B_4 \cdot 10^{-13}$
NdCo <sub>0.8</sub> Ga <sub>0.2</sub> O <sub>3</sub>	$a_p$	3.821	-0.308	1.126	-0.017	-0.302
	$b_p$	3.849	-0.085	-0.592	2.461	-1.355
	$c_p$	3.834	-0.509	0.910	0.918	-0.844
NdCo <sub>0.3</sub> Ga <sub>0.7</sub> O <sub>3</sub>	$a_p$	3.811	-2.177	6.612	-5.606	1.641
	$b_p$	3.842	-4.387	10.128	-9.149	2.522
	$c_p$	3.817	-2.788	7.818	-6.382	1.784
SmCo <sub>0.5</sub> Ga <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>	$a_p$	3.766	0.110	0.141	1.042	-0.694
	$b_p$	3.851	-0.630	0.100	2.654	-1.667
	$c_p$	3.779	0.339	-0.524	1.866	-1.025
EuCo <sub>0.5</sub> Cr <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>	$a_p$	3.744	0.201	0.141	0.794	-0.527
	$b_p$	3.861	-0.511	-0.296	2.908	-1.678
	$c_p$	3.768	0.250	-0.211	1.285	-0.721
GdCo <sub>0.5</sub> Cr <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>	$a_p$	3.717	0.221	-0.153	1.527	-0.926
	$b_p$	3.876	-1.280	0.729	0.072	-2.054
	$c_p$	3.744	0.638	-1.403	2.808	-1.354

## Додаток Д

Параметри комірки та координати атомів змішаних кобальтитів-хромітів та кобальтитів-галатів РЗЕ при вибраних температурах.

Таблиця Д.1 – Параметри елементарної комірки твердих розчинів  $R\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  (ПГ  $Pbnm$ ) при вибраних температурах.

Сполука	Парам.	КТ	573 К	873 К	1173 К
$\text{PrCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$	$a, \text{Å}$	5.4117	5.4291	5.462	5.495
	$b, \text{Å}$	5.4091	5.4237	5.4627	5.4979
	$c, \text{Å}$	7.6455	7.6698	7.7215	7.7683
$\text{SmCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$	$a, \text{Å}$	5.3275	5.3431	5.3755	5.4096
	$b, \text{Å}$	5.4292	5.4383	5.4803	5.5232
	$c, \text{Å}$	7.5735	7.5948	7.6422	7.6915
$\text{EuCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$	$a, \text{Å}$	5.2996	5.3157	5.3484	5.3829
	$b, \text{Å}$	5.4457	5.4516	5.4912	5.5346
	$c, \text{Å}$	7.5521	7.5725	7.6167	7.6653
$\text{GdCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$	$a, \text{Å}$	5.2685	5.2851	5.3185	5.3547
	$b, \text{Å}$	5.4566	5.4638	5.5047	5.5491
	$c, \text{Å}$	7.5264	7.5463	7.5899	7.6402
$\text{TbCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$	$a, \text{Å}$	5.2478	5.2603	5.2913	5.3271
	$b, \text{Å}$	5.4591	5.4684	5.5086	5.5566
	$c, \text{Å}$	7.4991	7.5209	7.5621	7.6116
Сполука	Парам.	КТ	592 К	861 К	1140 К
$\text{DyCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$	$a, \text{Å}$	5.2378	5.2521	5.2773	5.3034
	$b, \text{Å}$	5.4843	5.4912	5.5163	5.5459
	$c, \text{Å}$	7.5047	7.5258	7.5594	7.5953
$\text{HoCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$	$a, \text{Å}$	5.1971	5.2131	5.2435	5.2753
	$b, \text{Å}$	5.4692	5.4774	5.5119	5.5524
	$c, \text{Å}$	7.4578	7.4795	7.5177	7.5602
$\text{ErCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$	$a, \text{Å}$	5.1796	5.1954	5.2227	5.2538
	$b, \text{Å}$	5.4701	5.4783	5.5063	5.5449
	$c, \text{Å}$	7.4422	7.4640	7.4989	7.5403

Таблиця Д.2 – Координати атомів та параметри теплових коливань  $\text{PrCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  (ПГ  $Pbnm$ ) при вибраних температурах.

Атоми, позиції	Парам.	Температура			
		298 К	573К	873 К	1173 К
	$a, \text{Å}$	5.4117(2)	5.4291(3)	5.4620(3)	5.4950(3)
	$b, \text{Å}$	5.4090(1)	5.4237(2)	5.4627(2)	5.4980(2)
	$c, \text{Å}$	7.6455(3)	7.6698(3)	7.7215(3)	7.7683(4)
	$V, \text{Å}^3$	223.80(2)	225.84(3)	230.39(3)	234.69(3)
Pr, 4c	$x$	-0.0040(5)	-0.0045(5)	-0.0046(4)	-0.0051(6)
	$y$	0.0321(2)	0.0300(2)	0.0292(2)	0.0281(2)
	$z$	1/4	1/4	1/4	1/4
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	0.985(9)	1.22(1)	1.69(2)	2.05(2)
Co/Cr, 4b	$x$	0	0	0	0
	$y$	1/2	1/2	1/2	1/2
	$z$	0	0	0	0
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	0.76(2)	0.86(2)	1.16(2)	1.41(3)
O1, 4c	$x$	0.092(4)	0.099(3)	0.082(4)	0.098(4)
	$y$	0.500(2)	0.492(2)	0.486(2)	0.499(2)
	$z$	1/4	1/4	1/4	1/4
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	0.6(3)	0.2(3)	0.70(12)	0.7(4)
O2, 8d	$x$	-0.284(2)	-0.285(3)	-0.290(3)	-0.279(3)
	$y$	0.274(2)	0.278(3)	0.287(3)	0.300(3)
	$z$	0.032(2)	0.022(2)	0.027(2)	0.018(2)
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	0.34(14)	0.4(2)	0.80(13)	0.1(2)
$R_{\text{I}}$		0.050	0.053	0.062	0.055
$R_{\text{P}}$		0.148	0.163	0.200	0.138

Таблиця Д.3 – Координати атомів та параметри теплових коливань  $\text{SmCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  (ПГ  $Pbnm$ ) при вибраних температурах.

Атом, позиція	Парам.	Температура			
		298 К	573К	873 К	1173 К
	$a, \text{Å}$	5.3276(3)	5.3432(3)	5.3756(2)	5.4096(1)
	$b, \text{Å}$	5.4292(3)	5.4383(1)	5.4803(1)	5.5232(1)
	$c, \text{Å}$	7.5735(1)	7.5948(2)	7.6422(2)	7.6915(2)
	$V, \text{Å}^3$	219.06(1)	220.69(1)	225.13(1)	229.81(2)
Sm, 4c	$x$	-0.0079(3)	-0.0089(3)	-0.0072(4)	-0.0075(4)
	$y$	0.0486(2)	0.0464(2)	0.0464(2)	0.0464(2)
	$z$	1/4	1/4	1/4	1/4
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	0.856(9)	1.00(1)	1.31(2)	1.75(2)
Co/Cr, 4b	$x$	0	0	0	0
	$y$	1/2	1/2	1/2	1/2
	$z$	0	0	0	0
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	0.71(3)	0.63(3)	0.68(3)	1.02(4)
O1, 4c	$x$	0.088(2)	0.086(2)	0.082(2)	0.088(2)
	$y$	0.485(2)	0.489(2)	0.486(2)	0.485(2)
	$z$	1/4	1/4	1/4	1/4
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	1.3(3)	1.4(3)	1.6(3)	1.8(3)
O2, 8d	$x$	-0.296(1)	-0.297(1)	-0.292(1)	-0.296(1)
	$y$	0.298(1)	0.293(1)	0.302(1)	0.301(1)
	$z$	0.037(1)	0.039(1)	0.036(1)	0.035(1)
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	0.65(13)	0.68(15)	0.8(2)	0.29(15)
$R_{\text{I}}$		0.058	0.062	0.097	0.091
$R_{\text{P}}$		0.176	0.186	0.162	0.172



Таблиця Д.4 – Параметри комірки, координати та параметри зміщення атомів  $\text{DyCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  (ПГ  $Pbnm$ ) при вибраних температурах.

		Температура					
Парам.		298 К	225 К	400 К	590 К	745 К	1140 К
Атом, позиція	$a, \text{Å}$	5.2378(2)	5.2459(3)	5.2595(3)	5.2774(2)	5.2958(2)	5.3092(2)
	$b, \text{Å}$	5.4843(2)	5.4876(3)	5.4971(3)	5.5164(2)	5.5379(2)	5.5514(2)
	$c, \text{Å}$	7.5046(3)	7.5171(4)	7.5357(4)	7.5595(3)	7.5845(3)	7.6033(2)
Sm, 4c	x	-0.0153(1)	-0.0145(2)	-0.0147(2)	-0.0148(2)	-0.0146(2)	-0.0148(2)
	y	0.06425(9)	0.0634(1)	0.0625(1)	0.0618(1)	0.0613(2)	0.0609(2)
	z	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	0.673(7)	0.89(1)	1.56(1)	1.84(1)	2.20(2)	2.25(2)
Co/Cr, 4b	x	0	0	0	0	0	0
	y	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
	z	0	0	0	0	0	0
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	0.01(2)	0.10(3)	0.72(3)	0.93(3)	1.19(4)	1.24(4)
O1, 4c	x	0.1027(12)	0.1022(14)	0.1017(13)	0.0987(15)	0.093(2)	0.093(2)
	y	0.4631(12)	0.4636(14)	0.4667(14)	0.467(2)	0.468(2)	0.467(2)
	z	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	1.4(2)	1.4(2)	2.1(2)	3.3(3)	3.7(3)	4(3)
	x	-0.3053(9)	-0.3033(11)	-0.3039(11)	-0.3020(11)	-0.3035(12)	-0.3067(14)
	y	0.2966(10)	0.2966(12)	0.2991(11)	0.3002(12)	0.3055(12)	0.3004(14)
	z	0.0521(6)	0.0514(7)	0.0492(7)	0.0501(7)	0.0495(8)	0.0475(9)
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	1.32(11)	1.63(14)	2.40(14)	2.32(15)	2.4(2)	2.8(2)
$R_I$		0.0603	0.0503	0.0554	0.0511	0.0445	0.0358
$R_P$		0.1107	0.1028	0.0980	0.0940	0.0963	0.0903

Таблиця Д.5 – Координати та параметри зміщення атомів  $\text{HoCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  при КТ та 1140 К.

Парам.	Ho, 4c		Co/Cr, 4b		O1, 4c		O2, 8d	
	300 K	1140 K	300 K	1140 K	300 K	1140 K	300 K	1140 K
$x/a$	-0.01617(9)	-0.0155(2)	0		0.1043(9)	0.1074(11)	-0.3090(7)	-0.3130(9)
$y/b$	0.06694(8)	0.0654(1)	1/2		0.4670(9)	0.4675(12)	0.3057(7)	0.3061(9)
$z/c$	1/4		0		1/4		0.0541(5)	0.0539(6)
$B_{\text{eq}}^*$	0.556(8)	1.52(2)	1.65(3)	2.63(5)	2.9(2)	5.0(3)	3.14(14)	4.7(2)
$B_{11}$	0.61(2)	1.53(3)	1.64(5)	2.68(8)	3.6(3)	5.7(5)	2.9(2)	4.2(3)
$B_{22}$	0.48(2)	1.33(2)	1.74(5)	2.64(9)	3.2(3)	5.2(5)	2.5(2)	3.8(3)
$B_{33}$	0.58(2)	1.72(3)	1.56(5)	2.57(7)	1.9(3)	4.2(4)	4.0(3)	6.1(4)
$B_{12}$	-0.07(2)	-0.13(4)	0.05(6)	-0.03(10)	-0.2(3)	0.6(4)	-1.0(2)	-1.4(3)
$B_{13}$		0	-0.04(6)	-0.04(10)		0	0.5(2)	-0.2(3)
$B_{23}$		0	-0.02(4)	0.03(5)		0	-0.3(2)	-0.8(3)

\* V. Hreb, L. Vasylechko, V. Mykhalichko, Yu. Prots. Anomalous thermal expansion of  $\text{HoCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  probed by X-ray synchrotron powder diffraction. *Nanoscale Research Letters* (2017) 12:442 (6 pp). 10.1186/s11671-017-2213-7.

Таблиця Д.6 – Параметри комірки, координати та параметри зміщення атомів  $\text{NdCo}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_3$  (ПГ  $Pbnm$ ) при вибраних температурах

Атоми, позиції	Парам.	Температура				
		305 К	505 К	705 К	905 К	1100 К
	$a, \text{Å}$	5.3622(1)	5.3858(1)	5.4173(1)	5.4452(1)	5.4673(1)
	$b, \text{Å}$	5.3576(6)	5.3826(6)	5.4234(7)	5.4582(2)	5.4809(5)
	$c, \text{Å}$	7.5759(1)	7.6099(1)	7.6598(2)	7.7036(2)	7.7366(2)
	$x$	-0.0060(2)	-0.0056(2)	-0.0049(2)	-0.0052(2)	-0.0047(2)
Nd,	$y$	0.03424(7)	0.03256(7)	0.03244(7)	0.03248(7)	0.03136(8)
4c	$z$	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	1.07(6)	1.44(3)	1.86(6)	2.24(7)	2.59(8)
	$x$	0	0	0	0	0
Co/Ga,	$y$	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
4b	$z$	0	0	0	0	0
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	0.92(1)	1.17(1)	1.45(1)	1.71(1)	1.92(2)
	$x$	0.072(2)	0.071(2)	0.072(2)	0.081(3)	0.394(2)
O1,	$y$	0.4963(9)	0.4956(9)	0.4984(9)	0.4973(9)	-0.0036(11)
4c	$z$	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	0.6(2)	0.64(15)	1.0(2)	1.9(2)	2.5(3)
	$x$	-0.2864(13)	-0.2903(13)	-0.2877(14)	-0.2872(14)	-0.2145(15)
O2,	$y$	0.2920(13)	0.2903(13)	0.2901(13)	0.2925(13)	-0.2057(13)
8d	$z$	0.0376(11)	0.0362(11)	0.0369(12)	0.0330(11)	0.0242(9)
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	1.09(10)	0.64(15)	2.06(12)	2.40(13)	2.17(12)
	$R_I$	0.030	0.026	0.027	0.026	0.025
	$R_P$	0.059	0.055	0.055	0.052	0.051

Таблиця Д.7 – Параметри комірки, координати та параметри зміщення атомів  $\text{NdCo}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{O}_3$  (ПГ  $Pbnm$ ) при вибраних температурах.

Атоми, позиції	Парам.	Температура				
		306 К	505 К	705 К	906 К	1100 К
	$a, \text{Å}$	5.4052(2)	5.4202(3)	5.4420(2)	5.4652(2)	5.4841(2)
	$b, \text{Å}$	5.4395(2)	5.4484(2)	5.4680(2)	5.4934(2)	5.5122(2)
	$c, \text{Å}$	7.6565(3)	7.6763(3)	7.7102(3)	7.7479(3)	7.7750(3)
Nd, 4c	$x$	-0.0061(3)	-0.0053(3)	-0.0057(3)	-0.0057(3)	-0.0056(4)
	$y$	0.0380(1)	0.0352(1)	0.0332(1)	0.0315(2)	0.0308(2)
	$z$	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	1.51(8)	1.86(1)	2.22(1)	2.68(2)	2.87(2)
Co/Ga, 4b	$x$	0	0	0	0	0
	$y$	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
	$z$	0	0	0	0	0
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	1.26(2)	1.51(2)	1.76(2)	2.08(2)	2.22(3)
O1, 4c	$x$	0.084(3)	0.076(3)	0.077(3)	0.068(3)	0.065(3)
	$y$	0.4968(13)	0.4942(14)	0.4956(13)	0.4961(14)	0.496(2)
	$z$	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	0.5(2)	1.0(3)	1.1(3)	1.8(3)	2.1(4)
O2, 8d	$x$	-0.279(2)	-0.279(2)	-0.285(2)	-0.287(2)	-0.287(3)
	$y$	0.2896(15)	0.285(2)	0.292(2)	0.291(2)	0.291(3)
	$z$	0.0372(12)	0.041(2)	0.035(2)	0.039(2)	0.039(2)
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	0.92(12)	1.4(2)	2.4(2)	3.4(3)	4.0(3)
	$R_I$	0.059	0.065	0.058	0.063	0.062
	$R_P$	0.098	0.103	0.094	0.101	0.127

Таблиця Д.8 – Параметри комірки, координати та параметри зміщення атомів  $\text{SmCo}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_3$  (ПГ  $Pbnm$ ) при вибраних температурах.

Атоми, позиції	Парам.	Температура				
		310 К	508 К	709 К	909 К	1100 К
	$a, \text{Å}$	5.3352(1)	5.3511(1)	5.3741(1)	5.3996(1)	5.4193(2)
	$b, \text{Å}$	5.4286(9)	5.4385(1)	5.4647(1)	5.4984(1)	5.5210(2)
	$c, \text{Å}$	7.5769(2)	7.6000(2)	7.6339(2)	7.6728(2)	7.7023(2)
Sm, 4c	$x$	-0.0096(2)	-0.0090(2)	-0.0088(2)	-0.0089(2)	-0.0086(3)
	$y$	0.04897(9)	0.0473(1)	0.0459(1)	0.0459(1)	0.0452(2)
	$z$	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	1.01(7)	1.26(1)	1.66(1)	2.04(1)	2.41(2)
Co/Ga, 4b	$x$	0	0	0	0	0
	$y$	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
	$z$	0	0	0	0	0
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	0.83(2)	0.98(2)	1.29(2)	1.62(3)	1.92(3)
O1, 4c	$x$	0.085(2)	0.087(2)	0.085(2)	0.412(2)	0.414(2)
	$y$	0.4882(13)	0.4914(12)	0.4882(13)	-0.015(2)	-0.016(2)
	$z$	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	1.1(2)	0.77(15)	1.2(2)	1.9(2)	3.0(3)
O2, 8d	$x$	-0.3008(11)	-0.2978(12)	-0.2952(12)	-0.2022(14)	-0.2020(15)
	$y$	0.2938(11)	0.2956(11)	0.2981(12)	-0.2024(14)	-0.2027(14)
	$z$	0.0373(9)	0.0349(9)	0.0368(10)	0.0368(11)	0.0377(12)
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	1.04(10)	1.07(11)	1.28(12)	2.0(2)	2.4(2)
	$R_I$	0.053	0.053	0.056	0.056	0.058
	$R_P$	0.0845	0.085	0.091	0.093	0.096

Таблиця Д.9 – Параметри комірки, координати та параметри зміщення атомів  $\text{EuCo}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_3$  (ПГ  $Pbnm$ ) при вибраних температурах.

Атоми, позиції	Парам.	Температура				
		307 К	505 К	706 К	907 К	1100 К
	$a, \text{Å}$	5.3077(2)	5.3239(1)	5.3457(1)	5.3704(2)	5.3907(2)
	$b, \text{Å}$	5.4437(1)	5.4510(1)	5.4743(2)	5.5070(2)	5.5310(2)
	$c, \text{Å}$	7.5527(1)	7.5739(2)	7.6043(2)	7.6406(2)	7.6705(2)
Eu, 4c	$x$	-0.0114(2)	-0.0104(2)	-0.0100(3)	-0.0105(3)	-0.106(3)
	$y$	0.05429(10)	0.0524(1)	0.0517(2)	0.0518(2)	0.0511(2)
	$z$	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	0.91(7)	1.23(1)	1.52(1)	1.73(2)	2.21(2)
Co/Ga, 4b	$x$	0	0	0	0	0
	$y$	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
	$z$	0	0	0	0	0
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	0.73(2)	0.90(2)	1.14(3)	1.28(3)	1.82(3)
O1, 4c	$x$	0.090(2)	0.077(2)	0.088(2)	0.424(3)	0.412(3)
	$y$	0.4836(15)	0.481(2)	0.485(2)	-0.016(2)	-0.014(2)
	$z$	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	1.0(2)	1.4(2)	1.5(2)	2.6(3)	2.5(3)
O2, 8d	$x$	-0.3001(11)	-0.3101(13)	-0.303(2)	-0.189(2)	-0.199(2)
	$y$	0.2947(11)	0.2955(13)	0.2965(15)	-0.201(2)	-0.202(2)
	$z$	0.0402(9)	0.0405(11)	0.0399(12)	0.0431(13)	0.0428(12)
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	0.66(9)	0.93(12)	1.30(15)	1.8(2)	2.1(2)
	$R_I$	0.057	0.061	0.062	0.064	0.068
	$R_P$	0.101	0.103	0.102	0.111	0.117

Таблиця Д.10 – Параметри комірки, координати та параметри зміщення атомів  $\text{GdCo}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_3$  (ПГ  $Pbnm$ ) при вибраних температурах.

Атоми, позиції	Параметри	Температура				
		307 К	527 К	704 К	926 К	1100 К
	$a, \text{Å}$	5.2684(4)	5.2880(4)	5.3105(4)	5.3416(4)	5.3604(4)
	$b, \text{Å}$	5.4439(3)	5.4537(4)	5.4815(4)	5.5255(4)	5.5482(4)
	$c, \text{Å}$	7.5140(5)	7.5383(5)	7.5676(5)	7.6118(5)	7.6398(5)
Gd, 4c	$x$	0.9867(4)	0.9864(5)	0.9873(5)	0.9877(6)	0.9887(6)
	$y$	0.0587(3)	0.0562(3)	0.0555(4)	0.0561(4)	0.0555(4)
	$z$	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	1.38(2)	1.70(3)	1.94(3)	2.22(4)	2.46(4)
Co/Ga, 4b	$x$	0	0	0	0	0
	$y$	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
	$z$	0	0	0	0	0
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	1.34(6)	1.63(7)	1.72(7)	1.98(8)	2.35(9)
O1, 4c	$x$	0.403(5)	0.405(6)	0.404(6)	0.408(6)	0.411(5)
	$y$	-0.010(4)	-0.002(5)	-0.001(5)	-0.000(4)	-0.004(4)
	$z$	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	1.4(5)	2.2(6)	2.7(7)	1.8(6)	1.1(5)
O2, 8d	$x$	0.696(3)	0.697(4)	0.781(5)	0.782(6)	0.787(6)
	$y$	0.296(3)	0.294(4)	0.206(5)	0.187(5)	0.165(5)
	$z$	0.042(3)	0.048(3)	-0.053(3)	-0.049(4)	-0.046(5)
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	1.0(3)	2.7(5)	3.5(6)	6.1(8)	8.5(10)
	$R_I$	0.095	0.092	0.096	0.107	0.109
	$R_P$	0.186	0.193	0.200	0.212	0.220

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

*Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:*

- 1) Л.О. Василечко, І.В. Луцюк, **В.М. Греб**, О.Б. Павловська. Функціональні ферити та кобальтити РЗЕ зі структурою перовскиту: **монографія** / Василечко Л.О., Луцюк І.В., **Греб В.М.**, Павловська О.Б. – Львів: Простір-М, 2020. – 160 с. (ISBN 978-617-7746-58-3).
- 2) A.S. Panfilov, G.E. Grechnev, A.A. Lyogenkaya, V.A. Pashchenko, L.O. Vasylechko, V.M. Hreb, and A.V. Kovalevsky. Magnetic and structural properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$  compounds. *Physica B Condensed Matter* 609(1–4) (2021) 412848. DOI: 10.1016/j.physb.2021.412848
- 3) S. Panfilov, A.A. Lyogenkaya, G.E. Grechnev, V.A. Pashchenko, L.O. Vasylechko, **V.M. Hreb**, A.V. Kovalevsky. Effects of Temperature and Pressure on the Magnetic Properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$ . *Physica Status Solidi B* 257(9) (2020) 2000085. DOI:10.1002/pssb.202000085
- 4) A.S. Panfilov, A.A. Lyogenkaya, G.E. Grechnev, V.A. Pashchenko, L.O. Vasylechko, **V.M. Hreb**, and A.V. Kovalevsky. The effect of temperature and pressure on the spin state of cobalt ions in  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$  compounds. *Low Temp. Phys.* 46 (2020) 606-614. DOI: 10.1063/10.0001244
- 5) А.С. Панфилов, А.А. Лёгенькая, Г.Е. Гречнев, В.А. Пащенко, Л.О. Василечко, **В.М. Греб**, А.В. Kovalevsky. Влияние температуры и давления на спиновое состояние ионов кобальта в соединениях  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$ . *Low Temperature Physics/Фізика низьких температур* 46(6) (2020) 724–734.
- 6) **V. Hreb**, V. Shved, O. Buryu, O. Pekinchak, L. Vasylechko. Anomalous High Temperature Structural Behavior of Potential Multifunctional Material  $\text{SmCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ . *Z. Anorg. Allg. Chem.* 646 (2020) 1138–1143. DOI: 10.1002/zaac.202000044
- 7) **V. Hreb**, L. Vasylechko, V. Mykhalichko, Yu. Prots. Anomalous thermal expansion of  $\text{HoCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  probed by X-ray synchrotron powder diffraction. *Nanoscale Research Letters* (2017) 12:442 (6 pp) DOI: 10.1186/s11671-017-2213-7.

*Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:*

- 8) **V. Hreb**, L. Vasylechko, A. Tupys, D. Chernyshov, I. Lutsyuk. Spin crossover phenomena in  $\text{SmCo}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_3$ . *Proceedings of the 2018 IEEE 8<sup>th</sup> International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties*” (NAP-2018), Part 2. Zatoka, Ukraine, September 09–14, 2018. 02TSSPN25-1 – 02TSSPN25-5). *Proceedings of the 2018 IEEE 8<sup>th</sup> International Conference on Nanomaterials:*



- Applications and Properties, NAP 2018. September 2018, Article number 8915302. DOI: 10.1109/NAP.2018.8915302
- 9) **V. Hreb**, O. Pavlovska, V. Mykhalichko, L. Vasylechko. Anomalous High Temperature Crystal Structure Behaviour of  $\text{PrCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ . *Proceedings of the 2017 IEEE 7<sup>th</sup> International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2017)*, Part 3. Odessa/Zatoka, Ukraine, September 10–15, 2017. P. 03NE13 - 1 03NE13-5. DOI: 10.1109/NAP.2017.8190244
  - 10) L. Vasylechko, O. Pekinchak, **V. Hreb**, Yu. Prots, D. Chernyshov, A. Fitch. Anomalous thermal behaviour of mixed cobaltites-ferrites and cobaltites-chromites. *Solid State Phenomena* 257 (2017) 99–102. DOI:10.4028/www.scientific.net/SSP.257.99.
  - 11) V. Shved, **V. Hreb**, L. Vasylechko. Electronic structure and magnetic properties of  $\text{SmCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  from first principles. *International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications (OMEE-2021)*. September 28 – October 2, 2021, Lviv, Ukraine. Book of Abstracts, P. 50.
  - 12) A.A. Lyogenkaya, A.S. Panfilov, G.E. Grechnev, V.O. Pashchenko, L.O. Vasylechko, **V.M. Hreb**, A.V. Kovalevsky. Effects of temperature and pressure on the magnetic properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$ . International Advanced Study Conference «Condensed Matter and Low Temperature Physics 2020» CM&LTP 2020. 8-14 June 2020, Kharkiv, Ukraine. Book of Abstracts, P. 47.
  - 13) **V.M. Hreb**, L.O. Vasylechko. High temperature evolution of crystal structure of  $\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CoO}_3$ . *International Research and Practice Conference: "Nanotechnology and Nanomaterials" (NANO-2020)*. 26-29 August 2020, Lviv, Ukraine. Abstract Book, P. 347.
  - 14) Shved V.M., **Hreb V.M.**, Vasylechko L.O. Electronic and magnetic properties of  $\text{SmCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ . *International Research and Practice Conference: "Nanotechnology and Nanomaterials" (NANO-2020)*. 26-29 August 2020, Lviv, Ukraine. Abstract Book, P. 352.
  - 15) **V. Hreb**, L. Vasylechko. Temperature induced spin crossover phenomena of  $\text{Sm}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CoO}_3$  ( $x= 0.2, 0.7$ ). *Тези доповідей XIV Міжнародної наукової конференції «Фізичні явища в твердих тілах»*. 3-5 грудня 2019 р. м. Харків, Україна. С. 75.
  - 16) **V.M. Hreb**, L.O. Vasylechko. High-temperature behaviour of  $\text{GdCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  probed by X-ray synchrotron powder diffraction. *XIV International Conference on*

*Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (XIV IMC)*. September 22-26, 2019, Lviv, Ukraine. Collected Abstracts, P. 99.

- 17) **V.M. Hreb**, L.O. Vasylechko. Anomalous thermal behaviour of crystal structure  $\text{EuCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  probed by X-ray synchrotron powder diffraction. *International Research and Practice Conference: "Nanotechnology and Nanomaterials" (NANO-2019)*. 27-30 August 2019, Lviv, Ukraine. Abstract Book, P. 396.
- 18) Л.О. Василечко, І.В. Луцюк, **В.М. Греб**, С.Л. Турчак, А.М. Тупис. Мультифункціональні нанокристалічні матеріали на основі складних оксидів рідкісноземельних елементів. Матеріали III Міжнародної наукової конференції «Актуальні проблеми фундаментальних наук». Луцьк-Світязь, 1-5 червня 2019 року. Луцьк, Вежа-друк, 2019. С. 25–27.
- 19) **V.M. Hreb**, S.L. Turchak, P.Y. Shapoval, L.O. Vasylechko. Anomalous structural behaviour of potential multifunctional material  $\text{SmCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ . Third International Conference “Actual problems of fundamental science” – APFS-2019. 01-05 June, 2019, Lutsk – Lake Svityaz’, Ukraine. Proceedings, P. 128-129.
- 20) **V. Hreb**, L. Vasylechko. High-temperature structural examination of  $\text{EuCo}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_3$  material by using X-ray synchrotron powder diffraction. *Школа-конференція молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології» (СМФХТ – 2019)*. 27-31 травня 2019 р., м.Ужгород, Україна. Матеріали конференції, с. 143–144.
- 21) **V. Hreb**, L. Vasylechko. High temperature structural behaviour of potential multifunctional material  $\text{SmCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ . *The Third International Conference on Information and Telecommunication Technologies and Radio Electronics (UkrMiCo'2018)*. 10–14 September 2018, Odessa, Ukraine. Conference Program.
- 22) **V. Hreb**, V. Mykhalichko, L. Vasylechko, O. Zaharko, D. Chernyshov. Anomalous Thermal Expansion of  $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ . International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications (OMEE-2017). May 29-June 2, 2017 Lviv, Ukraine. Book of Abstracts, P. 69. <http://science.lpnu.ua/sites/default/files/attachments/2016/147/omee-2017.pdf>
- 23) **V. Hreb**, O. Pekinchak, V. Mykhalichko, L. Vasylechko. Anomalous thermal behaviour of  $\text{TbCoO}_3$  and  $\text{TbCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  probed by X-ray synchrotron powder diffraction. International research and practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2017). 23-26 August 2017, Chernivtsi, Ukraine. Book of Abstracts, P. 766.

- 24) L. Vasylechko, O. Pekinchak, **V. Hreb**, Yu. Prots, D. Chernyshov and A. Fitch. Anomalous thermal behaviour of mixed cobaltites-ferrites and cobaltites-chromites. *20<sup>th</sup> International Conference on Solid Compounds of Transition Elements (SCTE-2016)*. 11th-15th April, 2016, Zaragoza, Spain. Book of Abstracts, P. 253–254.
- 25) **V.M. Hreb**, L.O. Vasylechko, Yu. Prots, A. Fitch. Anomalous thermal expansion of  $\text{HoCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  probed by X-ray synchrotron powder diffraction. International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2016). 24-27 August, 2016, Lviv, Ukraine. Book of Abstracts, P. 594.
- 26) **V.M. Hreb**, V.M. Mykhalichko, Yu. Prots, A. Fitch, L.O. Vasylechko. Anomalous thermal behaviour of  $\text{DyCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  probed by X-ray synchrotron powder diffraction. *XIII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (XIII IMC)*. September 25-29, 2016, Lviv, Ukraine. Collected Abstracts, P. 87.
- 27) **V.M. Hreb**, L.O. Vasylechko, S.B. Ubizskii, Yu. Prots, A. Fitch. New mixed perovskite  $\text{ErCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  as a potential thermoelectric and sensory material. *VII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників УНКФН-7*. Дніпро, Україна, 26-30 вересня 2016. Матеріали конференції. С. 350-351.
- 28) **V. Hreb**, L. Vasylechko. New mixed perovskites  $\text{RCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  ( $R = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ ) as potential thermoelectric and sensory materials. *6<sup>th</sup> International Youth Science Forum LITTERIS ET ARTIBUS 2016*. November 24-26, 2016 Lviv, Ukraine. *Proceedings*, P. 47-48.