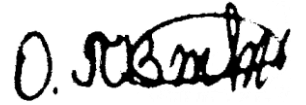


МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”



ПЕКІНЧАК ОЛЬГА ВОЛОДИМИРІВНА

УДК 539.216

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

01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Львів – 2017

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі напівпровідникової електроніки Національного університету “Львівська політехніка”. Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник доктор хімічних наук, професор
Василечко Леонід Орестович
Національний університет “Львівська політехніка”
Професор кафедри напівпровідникової електроніки

Офіційні опоненти доктор технічних наук, професор,
член-кореспондент НАН України
Пріхна Тетяна Олексіївна,
Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля,
зав. відділу технологій надвисоких тисків,
функціональних структурованих керамічних композитів
та дисперсних наноматеріалів;

кандидат технічних наук
Сольский Іван Михайлович,
НВП “Карат”, начальник відділу фізики і технології
монокристалів складних оксидів.

Захист відбудеться 6 квітня 2017 року о 16 год. 30 хв. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.13 у Національному університеті “Львівська політехніка” за адресою: 79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12, ауд. 124 головного корпусу.

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці Національного університету “Львівська політехніка” за адресою: 79013, м. Львів, вул. Професорська, 1.

Автореферат розісланий “ 02 ” березня 2017 року

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



Заячук Д.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Складні оксиди зі структурою перовскиту $RM\text{O}_3$, де R та M - рідкісноземельні (РЗЕ) та перехідні метали, відповідно, становлять важливий клас функціональних матеріалів, які широко використовуються завдяки їхнім механічним, оптичним, електричним, магнітним, а також каталітичним властивостям. Можливість застосування кобальтитів РЗЕ зі структурою перовскиту реалізується завдяки їхній механічній стабільності, високій електропровідності, стійкості до окислювальних середовищ і високих температур. Вони використовуються як сенсорні матеріали, в термоелектричних приладах, твердотільних оксидних і прямих борогідридних паливних елементах як електродні матеріали, як мембрани для парціального окиснення метану і очищення кисню, як каталізatori окиснення CO і розкладу NO_x . Крім широкого практичного використання кобальтитів та феритів РЗЕ, підвищений інтерес до них викликаний низкою унікальних фізичних властивостей. Зокрема, для сполук $R\text{CoO}_3$ характерними є переходи метал-діелектрик та різного роду магнітні перетворення, які дуже сильно залежать від спінового стану іонів Co^{3+} , що може змінюватися від низько-спінового (t^6e^0) до проміжного (t^5e^1) та високо-спінового (t^4e^2) станів. Впливати на спіновий стан іонів кобальту можна за допомогою температури або накладанням зовнішнього чи внутрішнього (хімічного) тиску, викликаного частковим заміщенням R - та/або M -катіонів в сполуках $R\text{CoO}_3$. Для сполук $R\text{FeO}_3$ характерна наявність двох магнітних підсистем іонів R^{3+} та Fe^{3+} , а також явища спінової переорієнтації та пара-антиферромагнітні фазові переходи.

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

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

їхніх залежностей від складу та температури, розрахунків коефіцієнтів термічного розширення.

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

Для досягнення поставленої мети вирішували наступні завдання:

- синтез мікро- та нанокристалічних зразків змішаних кобальтитів-феритів $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$);
- встановлення фазового складу та визначення параметрів кристалічної структури твердих розчинів у системах $R\text{CoO}_3\text{--}R\text{FeO}_3$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$) при кімнатній температурі;
- дослідження високотемпературної структурної поведінки та визначення коефіцієнтів термічного розширення твердих розчинів $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$;
- встановлення впливу катіонного заміщення на параметри кристалічної структури, термічного розширення, а також на спін-спінові та електронні фазові перетворення в цих системах.

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

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

Методи дослідження. Зразки змішаних кобальтитів-феритів РЗЕ $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$) номінальних складів ($x = 0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1$) одержували методом твердофазного синтезу із оксидів Pr_6O_{11} , Tb_4O_7 , R_2O_3 ($R = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$), Co_3O_4 та Fe_2O_3 , взятих у стехіометричних співвідношеннях. Нанокристалічні порошки $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ синтезували золь-гель цитратним методом. Дослідження фазового складу та кристалічної структури одержаних зразків при кімнатній температурі проводили методами рентгенівської порошкової дифракції. Високотемпературні дослідження твердих розчинів змішаних кобальтитів-феритів РЗЕ проводили методом *in situ* порошкової дифракції синхротронного випромінювання на променевій лінії В2 синхротронної лабораторії HASYLAB (м. Гамбург, Німеччина) та на променевих лініях ID22 та BM1A Європейського центру синхротронного випромінювання ESRF (м. Гренобль, Франція) в широкому діапазоні температур 298–1173 К. Імпедансні вимірювання керамічних зразків $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0,1; 0,5; 0,7; 1$) виконували за допомогою вимірювального комплексу “AUTOLAB” фірми “ECO CHEMIE” (Голандія), а для зразків із $x = 0,4; 0,6; 0,7; 0,8$ дослідження проводилися в технічному Університеті міста Клаусталь, Німеччина за допомогою спектрометра Solatron 1260 (Велика Британія). Уточнення параметрів елементарних комірок, координат атомів та

теплових параметрів здійснювали повнопрофільним методом Рітвельда із застосуванням пакету програм WinCSD.

Наукова новизна одержаних результатів.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертації були представлені на:

- XV та XVI Відкритих науково-технічних конференціях Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки Національного університету “Львівська політехніка” з проблем електроніки та інфокомунікаційних систем, Львів, 2012, 2013 р. (*доповіді представлені особисто*);
- Міжнародній науковій конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “Еврика-2013”, Львів, 2013 (*доповідь представлена особисто*);
- XIV та XV наукових конференціях “Львівські хімічні читання”, Львів, 2013 (*доповідь представлена особисто*), 2015 р.;
- 14 European Conference on Solid State Chemistry, ECSSC 2013, Bordeaux (France), 2013;
- International Conference “Functional Materials”, ICFM 2013, Crimea, Partenit, 2013;
- XII International Conferences on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, IMC, Lviv, 2013 (*доповідь представлена особисто*);
- International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications, OMEE–2014, Lviv, 2014 (*доповідь представлена особисто*);
- The European Materials Research Society Conference, E-MRS–2014, Warsaw (Poland), 2014;
- International Research and Practice Conference: Nanotechnology and Nanomaterials, NANO–2015, Lviv, 2015 (*доповідь представлена особисто*);
- 15 European Conference on Solid State Chemistry, ECSSC15, Vienna (Austria), 2015;
- 11 Polish Meeting of Synchrotron Radiation Users, KSUPS, Chorzow (Poland), 2015;
- 20 International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, SCTE 2016, Zaragoza (Spain), 2016.

Публікації. Основні результати дисертації опубліковані в 24 наукових

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

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

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету та завдання роботи, визначено об'єкт та предмет досліджень, наукову новизну одержаних результатів та їх практичне значення, наведено відомості про апробацію результатів роботи та публікації.

У **першому розділі** узагальнено літературні відомості про кристалічну структуру, температурну поведінку, магнітні, спінові та переходи метал-діелектрик змішаних кобальтитів-феритів $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$). Описано основні методи одержання та області технологічного застосування функціональних матеріалів на основі сполук $R\text{CoO}_3$ та $R\text{FeO}_3$ та їх твердих розчинів. Розділ закінчується висновками, в яких обґрунтовано доцільність вибору в якості об'єктів дослідження систем твердих розчинів на основі кобальтитів та феритів рідкісноземельних елементів.

У **другому розділі** описано методи синтезу зразків та їх експериментальних досліджень. Полікристалічні зразки змішаних кобальтитів-феритів $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$) номінальних складів ($x = 0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1$) були виготовлені комбінованим методом твердофазного синтезу. Вихідними реагентами для приготування зразків слугували дрібнодисперсні порошки оксидів рідкісноземельних елементів Pr_6O_{11} , Tb_4O_7 та $R_2\text{O}_3$ ($R = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$), взяті у відповідності до стехіометричних співвідношень. Для кращого усереднення та механоактивації шихти перед синтезом її розмелювали в агатових барабанах в кульовому млині планетарного типу в середовищі етанолу протягом 4-5 годин зі швидкістю обертання 400-450 об/хв. Після висушування суміші завантажували в алундові тиглі, нагрівали на повітрі до температури 1573 К протягом 8–10 год, витримували за цієї температури 24–30 год, після чого повільно охолоджували до кімнатної температури. Нанокристалічні порошки $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0,1; 0,3; 0,5; 0,7$ та $0,9$) були приготовані золь-гель цитратним методом. Як вихідні реагенти були використані кристалогідрати солей празеодиму $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, кобальту $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та заліза $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, а також цитратну кислоту (цк). Вказані реагенти розчиняли у воді і змішували між собою за кімнатної температури при мольному співвідношенні $n(\text{Pr}^{3+}) : n(\text{Co}^{2+}) : n(\text{Fe}^{3+}) : n(\text{цк}) = 1 : (1-x) : x : 4$. Для запобігання кристалізації хелатів в систему було введено багатоатомний спирт

– пропіленгліколь (пг) при мольному співвідношенні $n(\text{цк}) : n(\text{пг}) = 2 : 1$. Отримані суміші висушували за температури 358–363 К до одержання полімерного гелю. На заключному етапі синтезу термічну обробку гелів проводили за температур 973 і 1073 К з ізотермічною витримкою впродовж 2 год, в результаті чого було одержано дві серії нанодисперсних порошоків $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

Дослідження фазового складу та кристалічної структури одержаних зразків $\text{RCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ при кімнатній температурі проводили методами рентгенівської порошкової дифракції з використанням дифрактометра Гіньє *G670*, обладнаного *Huber Image Plate* детектором (Інститут Макса Планка хімічної фізики твердого тіла, м. Дрезден, Німеччина), а також модернізованого дифрактометра ДРОН-3М, спряженого із персональним комп'ютером.

Високотемпературні структурні дослідження твердих розчинів змішаних кобальтитів-феритів РЗЕ в діапазоні температур 298–1173 К проводили методом *in situ* порошкової дифракції високого розділення із використанням синхротронного випромінювання. Відповідні експерименти проводились в Гамбурзькій синхротронній лабораторії HASYLAB/DESY (Німеччина) на променевій лінії В2 та в Європейському осередку синхротронного випромінювання *ESRF* (м. Гренобль, Франція) на променевих лініях ID22 та BM1A. Параметри елементарних комірок, координати та теплові параметри атомів в структурах $\text{RCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ визначались повнопрофільним методом Рітвельда за експериментальними рентгенівськими та синхротронними дифрактограмами, знятими в діапазоні температур 298–1173 К. Всі кристалографічні розрахунки здійснювались із застосуванням пакету програм WinCSD. Ця ж програма використовувалась для визначення мікроструктурних параметрів нанокристалічних порошоків $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, таких як середні розміри кристалітів D і мікронапруження $\langle \varepsilon \rangle = \langle \Delta d \rangle / d$, виходячи із аналізу кутових залежностей профілів дифракційних максимумів експериментальних рентгенограм. Для корекції внеску інструментального розширення використовували зовнішній стандарт Si.

Морфологія нанопорошків досліджувалась методом скануючої електронної мікроскопії (SEM) за допомогою системи ESEM FEI Quanta 200 FEGi (FEI Company, Eindhoven, NL), що працює в режимі низького вакууму (70 Па) при прискорюючій напрузі 15 кВ.

Імпедансні виміри керамічних зразків $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ проводили за допомогою вимірювального комплексу “AUTOLAB” фірми “ECO CHEMIE”, а також спектрометра Solatron 1260 (Велика Британія).

У **третьому розділі** представлено результати дослідження кристалічної структури мікрокристалічних порошоків змішаних кобальтитів-феритів $\text{RCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$) при кімнатній температурі, а також мікроструктурних параметрів двох серій нанодисперсних порошоків $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, синтезованих золь-гель цитратним методом.

Проведений рентгенофазовий аналіз показав, що при кімнатній температурі для всіх синтезованих зразків $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ притаманна ромбічно деформована структура перовскиту, ізоструктурна до $R\text{FeO}_3$ та $R\text{CoO}_3$. Фазова чистота та кристалічна структура змішаних кобальтитів-феритів $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ була підтверджена подальшими уточненням відповідних структур повнопрофільним методом Рітвельда, проведеним в просторовій групі $Pbnm$. В усіх випадках було досягнуто дуже доброго узгодження між розрахованими та експериментальними профілями дифрактограм. Як приклад, на рис. 1 зображені графічні результати уточнення структури $\text{NdCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ повнопрофільним методом Рітвельда, а в таблиці 1 приведені значення структурних параметрів для серії синтезованих нами зразків $\text{EuCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, разом із відповідними факторами розбіжності R_I та R_P , які служать для оцінки узгодження між експериментальними та розрахованими дифрактограмами. Відповідні дані для всіх інших досліджених структур $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ наведені в дисертації.

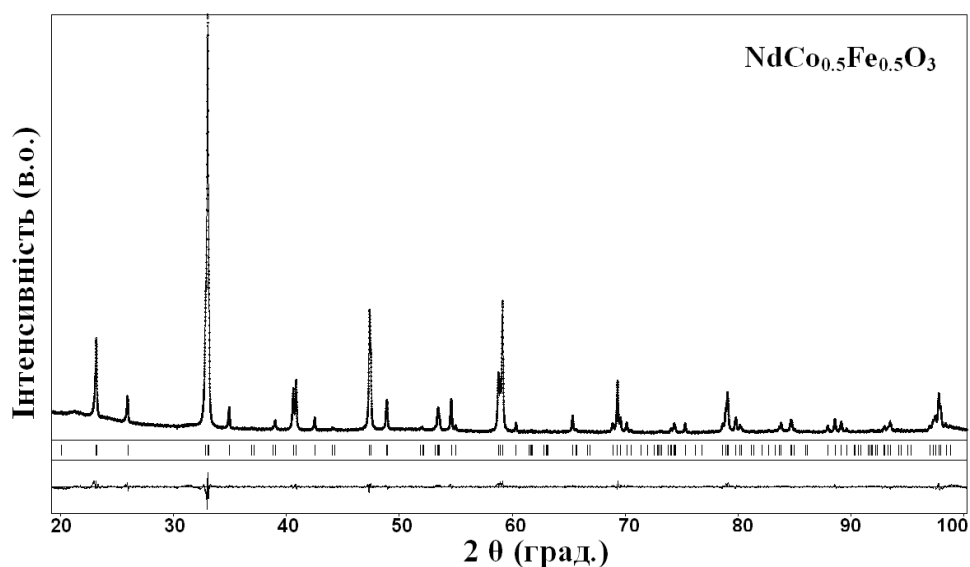


Рис. 1. Графічні результати уточнення кристалічної структури $\text{NdCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ повнопрофільним методом Рітвельда. Приведені експериментальна та розрахована дифрактограми, а також різницєва крива між ними (в нижній частині рисунка). Вертикальні лінії під дифрактограмою вказують на положення дифракційних максимумів.

Досліджені нами сполуки $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ відносяться до одного із найбільш поширених типів перовскитної структури – GdFeO_3 , який можна зобразити як трьох-вимірний каркас зв'язаних своїми вершинами октаєдрів $(\text{Co}/\text{Fe})\text{O}_6$, в деформованих кубо-октаєдричних пустотах якого розміщені R -катіони (рис. 2). Ромбічна деформація структури перовскиту цього типу характеризується одночасним зміщенням атомів Оксигену та РЗЕ із їхніх ідеальних позицій, що призводить до суттєвого перерозподілу міжатомних віддалей та кутів і проявляється в колективних нахилах октаєдрів $(\text{Co}/\text{Fe})\text{O}_6$. За класифікацією Глейзера ромбічна структура $Pbnm$ належить до поворотної системи $a^+b^-b^-$.

Таблиця 1.

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

Атоми, ПСТ	Пара- метри	x в $\text{EuCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$					
		0 (EuCoO_3)	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9
Eu, 4c	a , Å	5,2547(2)	5,2687(1)	5,2904(1)	5,3148(1)	5,3362(1)	5,3571(1)
	b , Å	5,3735(2)	5,3901(1)	5,4354(1)	5,4865(1)	5,5347(1)	5,5772(1)
	c , Å	7,4754(2)	7,4966(2)	7,5343(2)	7,5776(2)	7,6171(2)	7,6561(2)
Eu, 4c	x	-0,0097(3)	-0,0106(3)	-0,0118(3)	-0,0123(3)	-0,0129(3)	-0,0148(3)
	y	0,0527(2)	0,0527(2)	0,0552(2)	0,0552(2)	0,0579(2)	0,0600(2)
	z	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
	B_{iso} , Å ²	0,84(1)	0,57(3)	0,72(2)	1,00(2)	0,86(3)	0,56(3)
Co/Fe, 4b	x	0	0	0	0	0	0
	y	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
	z	0	0	0	0	0	0
	B_{iso} , Å ²	0,53(3)	0,69(5)	0,40(4)	1,02(5)	0,52(6)	0,35(5)
O1, 4c	x	0,084(3)	0,090(2)	0,0897(15)	0,098(2)	0,099(2)	0,0973(14)
	y	0,485(2)	0,475(2)	0,4750(13)	0,475(2)	0,472(2)	0,4711(14)
	z	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
	B_{iso} , Å ²	0,7(3)	0,7(3)	0,8(2)	2,2(3)	0,7(3)	1,0(3)
O2, 8d	x	-0,297(2)	-0,2931(15)	-0,3028(11)	-0,2941(13)	-0,2996(15)	-0,3034(11)
	y	0,291(2)	0,2881(15)	0,2984(11)	0,2949(13)	0,3035(14)	0,2982(11)
	z	0,0388(13)	0,0405(11)	0,0450(8)	0,0451(9)	0,0488(10)	0,0497(8)
	B_{iso} , Å ²	0,5(2)	1,1(2)	0,6(2)	0,9(2)	1,3(2)	0,5(2)
R_I		0,0509	0,086	0,079	0,083	0,061	0,054
R_P		0,1472	0,131	0,121	0,124	0,118	0,103

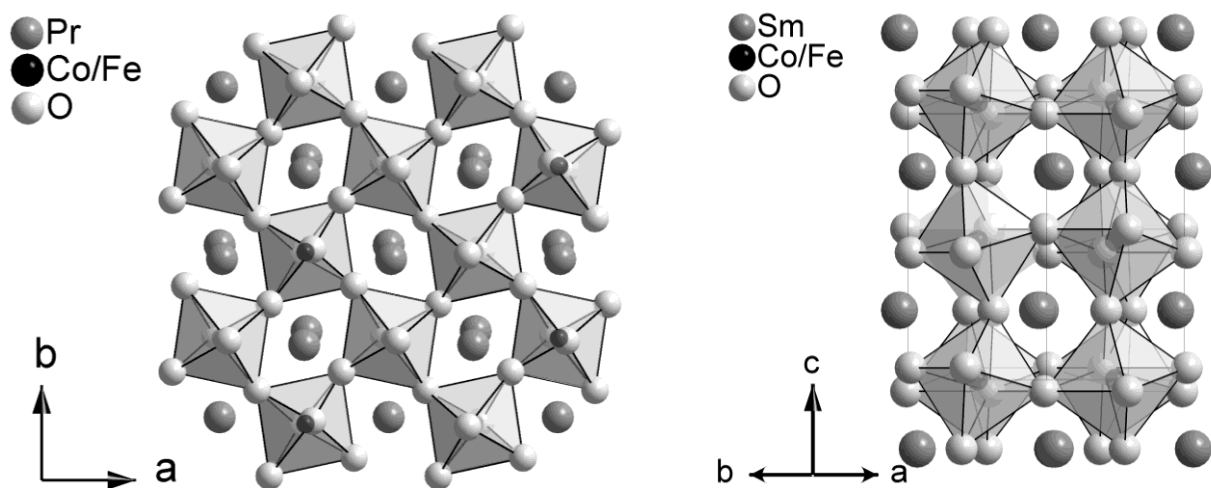


Рис. 2. Кристалічна структура твердих розчинів $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ на прикладі структур $\text{PrCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ та $\text{SmCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ в різних проекціях.

Порівняння отриманих значень параметрів елементарних комірок зразків $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ із літературними даними для “чистих” сполук $R\text{CoO}_3$ та $R\text{FeO}_3$ свідчить про утворення неперервних рядів твердих розчинів заміщення $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ в усіх досліджених нами системах (рис. 3).

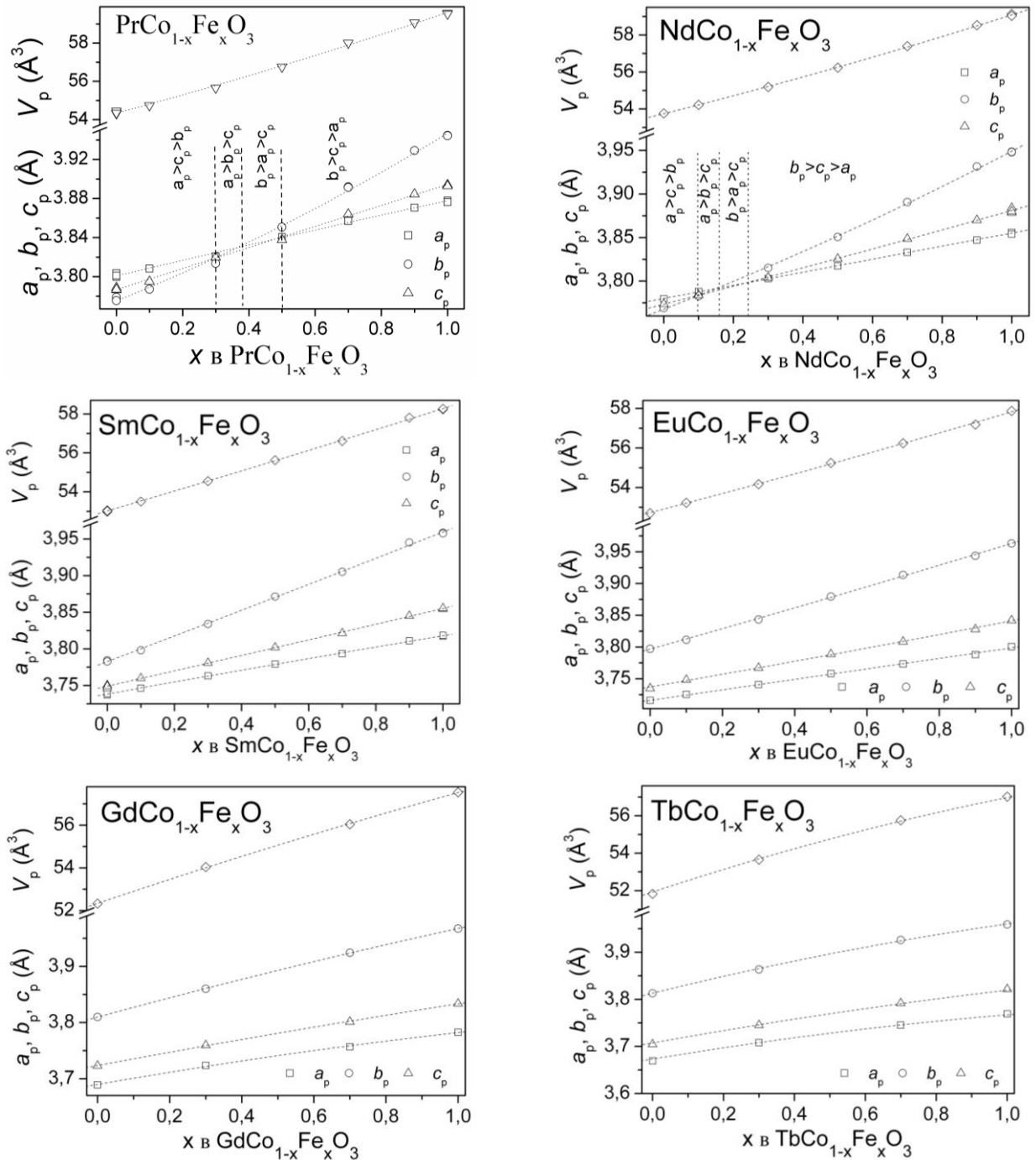


Рис. 3. Концентраційні залежності параметрів та об’єму елементарних комірок твердих розчинів $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ при кімнатній температурі. Параметри ромбічної елементарної комірки приведені до перовскитної псевдо-комірки відповідно до співвідношень: $a_p = a_o/\sqrt{2}$, $b_p = b_o/\sqrt{2}$, $c_p = c_o/2$, $V_p = V_o/4$.

В усіх структурах $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ заміщення кобальту ферумом веде до плавного зростання параметрів елементарної комірки a_p , b_p та c_p , яке має

анізотропний характер (рис. 3). Не зважаючи на це, об'єм елементарної комірки твердих розчинів $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ зростає практично лінійно у відповідності із правилом Вегарда (рис. 3), що свідчить про переважно статистичний розподіл іонів перехідних металів в октаедричних позиціях структури перовскиту.

Одержані експериментальні концентраційні залежності параметрів елементарної комірки твердих розчинів $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ можна аналітично описати поліномом 2-го порядку, емпіричні коефіцієнти якого для всіх досліджених нами систем приведені в таблиці 2.

Таблиця 2.

Емпіричні значення коефіцієнтів поліному $l_p(x) = A + B \times x + C \times x^2$ для концентраційних залежностей параметрів елементарних комірок a_p , b_p та c_p твердих розчинів $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$).

R	a_p			b_p			c_p		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Pr	3,801(1)	0,08(5)	-0,003(6)	3,775(1)	0,14(1)	0,04(1)	3,7867(1)	0,108(5)	-0,005(5)
Nd	3,7801(6)	0,075(3)	-0,002(3)	3,768(1)	0,155(7)	0,027(6)	3,773(1)	0,103(7)	0,005(6)
Sm	3,7384(4)	0,082(3)	-0,003(5)	3,7827(8)	0,173(5)	0,003(3)	3,7491(7)	0,104(4)	0,002(5)
Eu	3,716(1)	0,083(6)	-0,004(3)	3,7968(8)	0,159(5)	0,007(5)	3,737(1)	0,099(6)	0,005(6)
Gd	3,689(2)	0,11(1)	-0,02(1)	3,8097(7)	0,175(3)	-0,017(3)	3,723(1)	0,12(8)	-0,01(8)
Tb	3,673(1)	0,13(1)	-0,03(1)	3,813(1)	0,186(7)	-0,039(6)	3,707(1)	0,14(1)	-0,02(1)

Особливістю твердих розчинів $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ та $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ є явище перетину параметрів елементарних комірок (так званий *lattice crossover*), яке при певних значеннях x призводить до виникнення псевдо-тетрагональних та псевдо-кубічних структур (рис. 3 а, б). Як результат, в обох системах наявні області твердих розчинів із різним співвідношенням параметрів елементарних комірок a_p , b_p та c_p . Проте симетрія структур $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ та $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ залишається ромбічною у всьому концентраційному інтервалі, що підтверджується кристалохімічним аналізом міжатомних віддалей та інших структурних параметрів, які відображають систематичне зростання ромбічної деформації перовскитної структури при заміщенні кобальту ферумом (рис. 4).

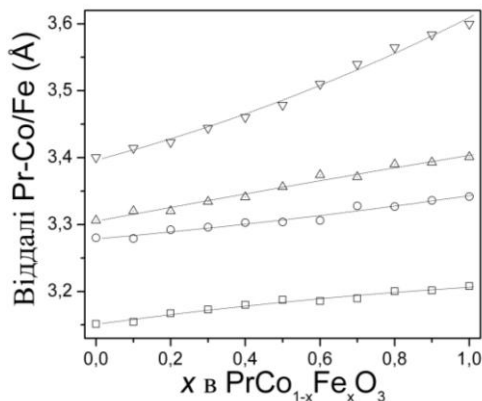


Рис. 4. Концентраційні залежності міжатомних віддалей Pr-Co/Fe в структурі твердого розчину $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

На відміну від систем $\text{NdCoO}_3\text{--NdFeO}_3$ та $\text{PrCoO}_3\text{--PrFeO}_3$, в інших твердих розчинах $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ із Sm, Eu, Gd та Tb (рис. 3, в-е) явища перетину

параметрів елементарних комірок не спостерігається, оскільки крайнім членам відповідних систем – кобальтитам та феритам РЗЕ – притаманна однакова послідовність параметрів елементарних комірок $b_p > c_p > a_p$. Як і у попередніх системах, ромбічна деформація перовскитної структури $RCo_{1-x}Fe_xO_3$ систематично зростає зі збільшенням вмісту Fe, про що свідчить аналіз концентраційних залежностей міжатомних віддалей (рис. 5).

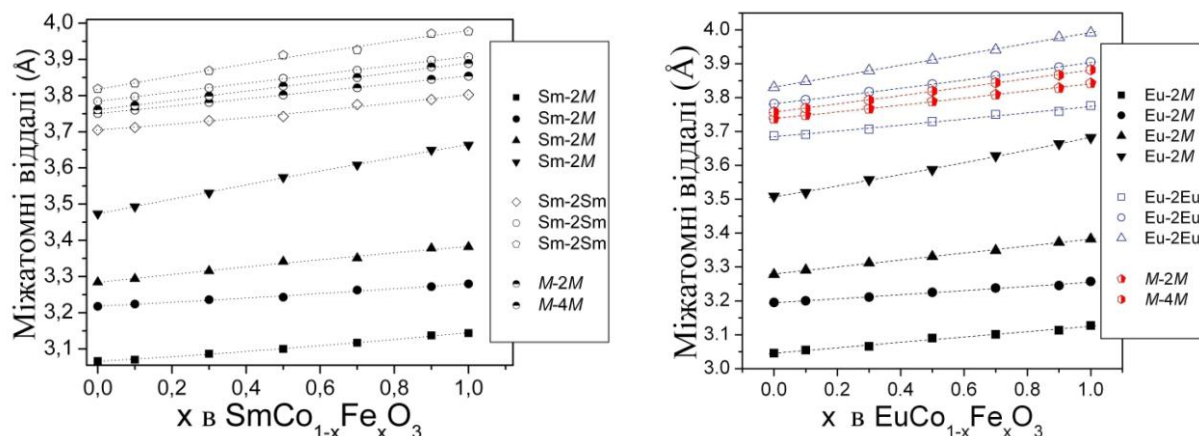


Рис. 5. Концентраційні залежності міжатомних віддалей в твердих розчинах $SmCo_{1-x}Fe_xO_3$ та $EuCo_{1-x}Fe_xO_3$ при кімнатній температурі.

Результати дослідження серії нанорозмірних порошків $PrCo_{1-x}Fe_xO_3$, отриманих золь-гель цитратним методом, показують, що неперервний твердий розчин заміщення зі структурою перовскиту в системі $PrCoO_3-PrFeO_3$ утворюється вже після короткочасної ізотермічної обробки ксерогелю при температурі 973 К, а додатковий відпал при 1073 К протягом 2 год веде до утворення однофазного продукту без жодних домішок сторонніх фаз (рис. 6).

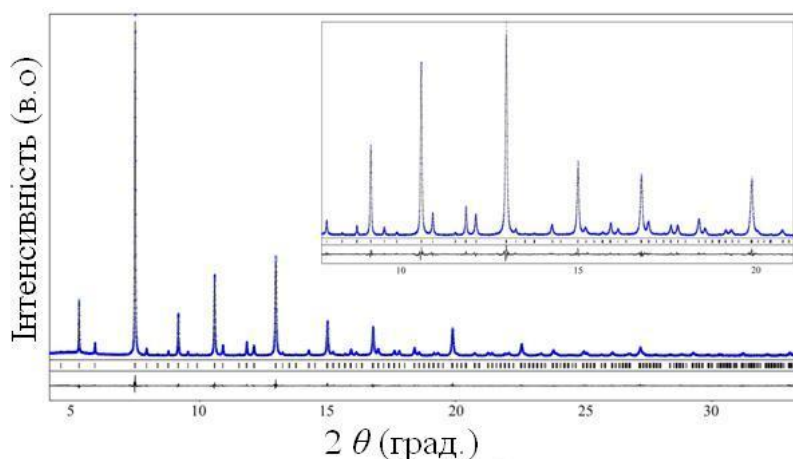


Рис. 6. Експериментальна порошкова дифрактограма зразка $PrCo_{0.5}Fe_{0.5}O_3$, синтезованого золь-гель методом при 1073 К, отримана з використанням синхротронного випромінювання ($\lambda = 0,35434 \text{ \AA}$).

Одержані параметри кристалічної структури нанопорошків $PrCo_{1-x}Fe_xO_3$ (таблиця 3) підтверджують загальні закономірності структурної поведінки

твердих розчинів $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, виявлені на основі аналізу мікрокристалічних зразків, одержаних високотемпературним твердофазним синтезом.

Таблиця 3

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

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

Аналіз мікроструктурних параметрів двох серій зразків $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, одержаних низькотемпературним золь-гель методом, показав, що середній розмір кристалітів (D) знаходиться в межах 29–155 нм, залежно від складу і температури синтезу (рис. 7). Для зразків, синтезованих при 973 К, значення D систематично зменшуються зі збільшенням вмісту заліза, тоді як для серії $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, синтезованої при 1073 К, цей параметр проходить через максимум при $x = 0,5$ (рис. 7, а). Середні значення мікронапружень $\langle \epsilon \rangle$, що характеризують дисперсію міжплощинних віддалей $\langle \Delta d \rangle / d$ у двох серіях досліджених зразків $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, мають тенденцію до зростання зі збільшенням x (рис. 7, а). Середній розмір кристалітів порошоків $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, визначений з рентгенодифракційних даних, добре узгоджується із даними скануючої електронної мікроскопії, яка виявила мереживну морфологію порошоків, що складаються із наночасток овальної форми розміром 60–100 нм (Рис. 7, б).

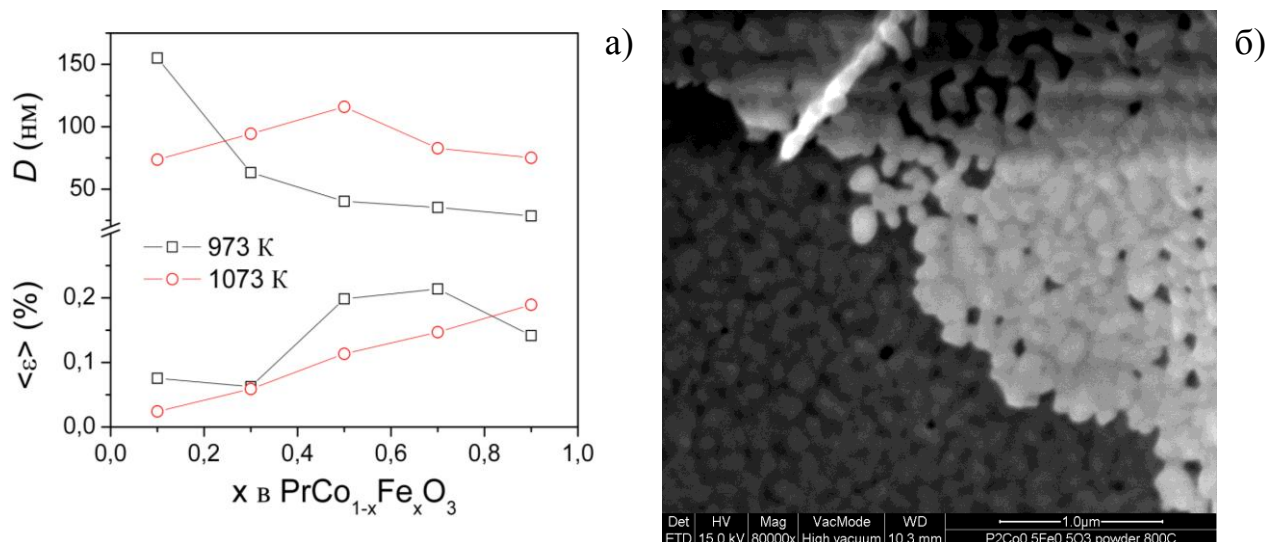


Рис. 7. (а) Параметри мікроструктури двох серій зразків $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, синтезованих при 973 К та 1073 К, визначені із аналізу профілів дифракційних максимумів експериментальних дифрактограм повнопрофільним методом Рітвельда. (б) Мікрофотографія зразка $\text{PrCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$, синтезованого при 1073 К, отримані методом скануючої електронної мікроскопії.

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

In situ високотемпературні синхротронні дифрактометричні дослідження синтезованих зразків змішаних кобальтитів–феритів $\text{RCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, а також „чистих” сполук RCoO_3 та RFeO_3 (показали, що їх структура залишається ромбічною у всьому дослідженому температурному інтервалі. Жодних структурних фазових переходів у діапазоні температур 298–1173 К не виявлено, і структурні параметри усіх зразків при підвищених температурах були успішно уточнені повнопрофільним методом Рітвельда в просторовій групі *Pbnm*. Однак детальний аналіз температурних залежностей параметрів кристалічної структури кобальтитів RCoO_3 та зразків $\text{RCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ виявив суттєві аномалії їх температурної поведінки, які проявляються у *s*-подібних залежностях параметрів елементарної комірки та суттєвому зростанні коефіцієнтів термічного розширення із яскраво вираженими максимумами при 600–900 К, а також у різного роду відхиленнях інших структурних параметрів, таких як міжатомні віддалі, кути нахилу октаедрів, параметри теплових коливань (зміщення) атомів, тощо (рис. 8).

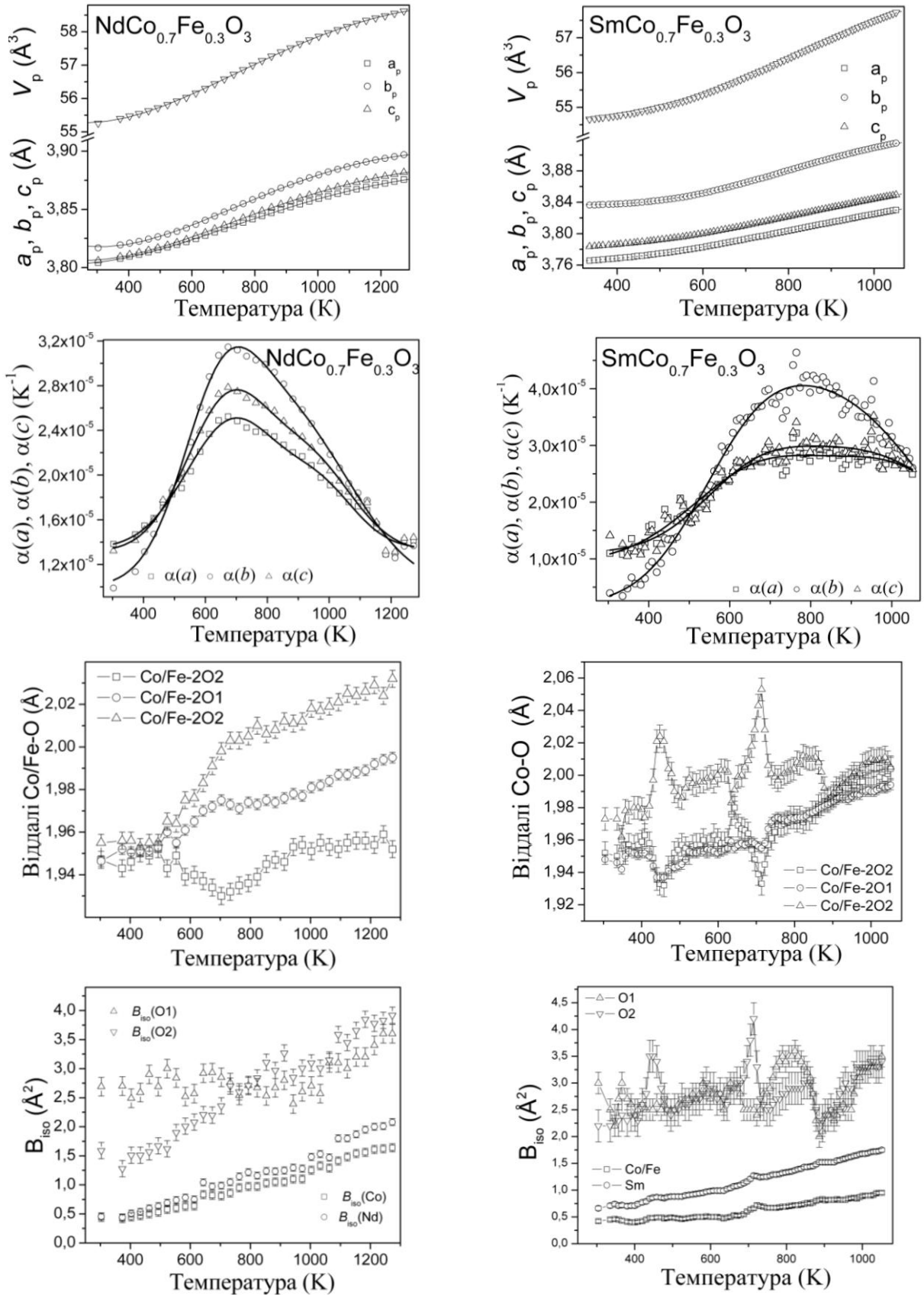


Рис. 8. Температурні залежності нормалізованих параметрів елементарних комірок, коефіцієнтів термічного розширення, довжин зв'язків Co/Fe-O і параметрів зміщення атомів у структурах $\text{NdCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ та $\text{SmCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$.

Відомо, що аномалії термічного розширення сполук $R\text{CoO}_3$ пов'язані зі зміною спінового стану іонів Co^{3+} в октаедричному кисневому оточенні структури перовскиту, а також із магнітними та переходами метал-діелектрик, що відбуваються в них при підвищених температурах. Перехід іонів Co^{3+} із низькоспінового (LS) до проміжного (IS) чи високоспінового (HS) стану супроводжується збільшенням їх радіусу ($r_{\text{LS}}=0.545 \text{ \AA}$, $r_{\text{IS}}=0.560 \text{ \AA}$, $r_{\text{HS}}=0.610 \text{ \AA}$), що проявляється в додатковому прирості параметрів елементарної комірки кобальтитів РЗЕ та їх коефіцієнтів термічного розширення при підвищенні температури. Очевидно, що ці явища є основною причиною спостережуваних аномалій термічного розширення у досліджуваних нами змішаних кобальтитах-феритах $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Підтвердженням того є той факт, що із зменшенням вмісту кобальту в рядах твердих розчинів $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ спостережувані аномалії термічного розширення стають менш вираженими. Як приклад, на рис. 9 а наведені температурні залежності нормалізованих об'ємів елементарних комірок змішаних кобальтитів-феритів празеодиму, приведених до кімнатної температури, які показують, що додатковий приріст об'єму елементарної комірки (порівняно із "чистим" PrFeO_3) є максимальним у випадку PrCoO_3 і систематично зменшується зі збільшенням x в ряду $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Крім того, при зменшенні вмісту кобальту початок приросту об'єму елементарної комірки зміщується в бік високих температур, що свідчить про те, що в змішаних кобальтитах-феритах збудження іонів Co^{3+} і їх частковий перехід у вищі спінові стани починається при температурах вищих, ніж у "чистих" сполуках $R\text{CoO}_3$. Подібна тенденція спостерігається також і для коефіцієнтів термічного розширення кобальтитів-феритів РЗЕ. Як видно з рис. 9 б, амплітуди максимумів на кривих КТР систематично зменшуються зі зменшенням вмісту кобальту в рядах $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ та $\text{SmCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, а їх положення зміщуються в бік високих температур.

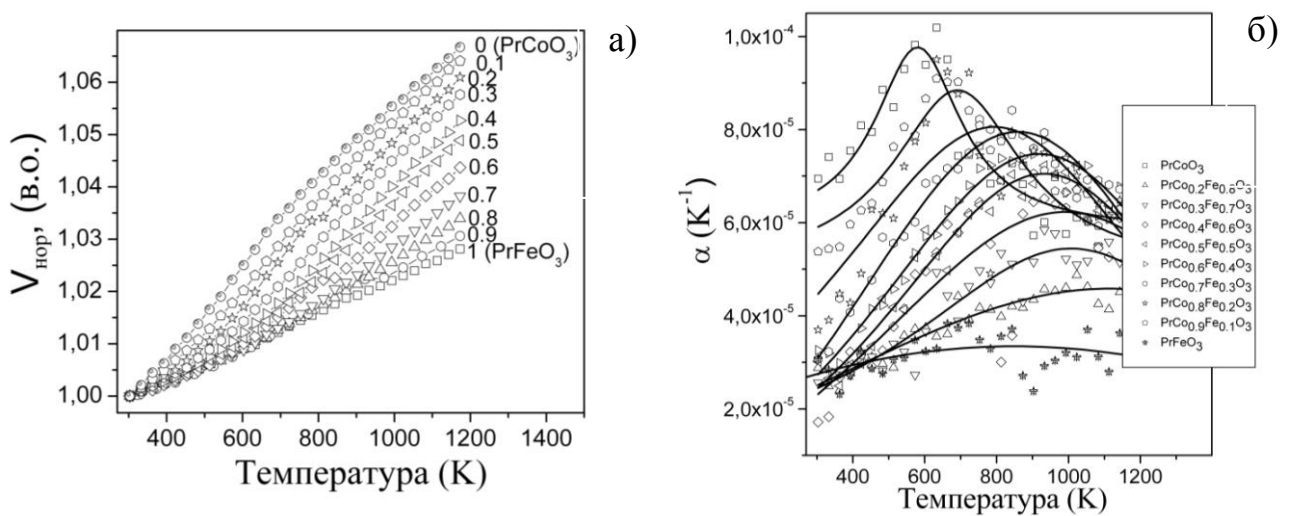


Рис. 9. Температурні залежності нормалізованих об'ємів елементарної комірки (а) та коефіцієнти термічного розширення (б) в твердому розчині $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

Електрофізичні властивості змішаних кобальтитів-феритів РЗЕ вивчалися на прикладі системи $\text{PrCoO}_3\text{--PrFeO}_3$. Дослідження електропровідності зразків $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ показали, що при кімнатній температурі для них притаманний діелектричний тип провідності, величина якої зростає зі збільшенням вмісту заліза (рис. 10 а). Значення енергій активації зразків $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, виміряні в діапазоні температур 298–773 К (рис. 10 б), також систематично зростають зі збільшенням вмісту заліза від 0,56 еВ для $x = 0.4$ до 0,93 еВ для $x = 0.8$, що дуже добре узгоджується із літературними даними для чистих сполук PrCoO_3 та PrFeO_3 (0,17 та 1,19 еВ, відповідно).

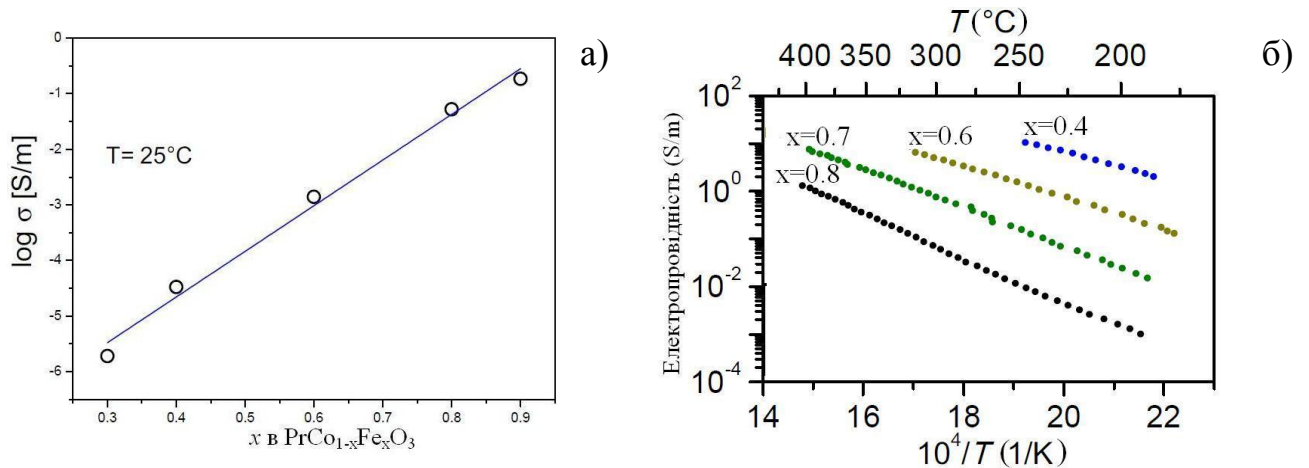


Рис. 10. Концентраційна залежність електропровідності при кімнатній температурі (а) та графіки Ареніуса для визначення енергії активації провідності серії $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (б).

Температурно-залежні імпедансні вимірювання змішаних кобальтинів-феритів празеодиму виявили зміну характеру електропровідності від діелектричного до металічного типу, причому температура фазового переходу, T_{IM} , систематично зростає в ряду $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ від 723 К для $x = 0.4$ до 1100 К для $x = 0.8$ (рис. 11). Слід відмітити, що температури переходів діелектрик-метал в ряду $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, визначені із імпедансних вимірювань, добре узгоджуються із температурами максимумів на кривих КТР, які також зростають із збільшенням вмісту заліза (рис. 9 б).

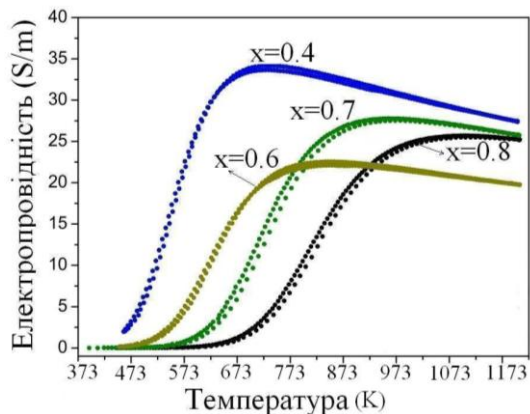


Рис. 11. Температурні залежності електропровідності в ряду $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Харко* О. Структурна поведінка твердих розчинів у системі $\text{PrCoO}_3\text{--PrFeO}_3$ / Харко О., Василечко Л. // Вісник НУ “Львівська політехніка”. – Електроніка. – 2012. – №734. – С. 119–126.
Особистий внесок здобувача: синтез і рентгенофазовий аналіз твердих розчинів, уточнення кристалічної структури здійснено авторкою самостійно, обговорення результатів експерименту, написання та оформлення статті – у співпраці з проф. Л. О. Василечко.
2. Харко* О. Аномальне термічне розширення нових змішаних кобальтитів-феритів празеодиму / О. Харко, Л. Василечко // Вісник НУ “Львівська політехніка”. Електроніка. – 2013. – № 764. – С.63–69.
Особистий внесок здобувача: синтез і рентгенофазовий аналіз всіх зразків твердих розчинів проводився дисертанткою особисто, уточнення кристалічної структури, а також написання та оформлення статті проведено авторкою спільно із науковим керівником проф. Л. О. Василечко.
3. Пекінчак О.В. Кристалічна структура змішаних кобальтитів-феритів $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. / О. Пекінчак, Л. Василечко // Вісник НУ “Львівська політехніка”. – Електроніка. – 2014. – №798. – С. 34–40.
Особистий внесок здобувача: уточнення кристалічної структури проводилося спільно із науковим керівником, проф. Василечко Л.О., розрахунок міжатомних віддалей здійснено дисертанткою особисто, обговорення результатів експерименту та підготовка до друку статті проводилося у співпраці з співавторами.
4. Kharko* O. Structural behaviour of continuous solid solution $\text{SmCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ / O. Kharko, L. Vasylechko, S. Ubizskii, A. Pashuk, Yu Prots // J. Functional Materials. – 2014. Vol. 21, №2. – С.226–232.
Особистий внесок здобувача: виготовлення зразків, розрахунок міжатомних віддалей, побудова графічних залежностей проведено авторкою особисто, інтерпретація одержаних результатів, їх аналіз, а також оформлення статті – за участю всіх авторів
5. Pekinchak O. Structural behaviour of EuCoO_3 and mixed cobaltites-ferrites $\text{EuCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. / O. Pekinchak, L. Vasylechko, V. Berezovets, Yu. Prots // Solid State Phenomena. – 2015. – Vol. 230. – P. 31–38.
Особистий внесок здобувача: синтез і рентгенофазовий аналіз зразків, уточнення кристалічної структури здійснено авторкою самостійно, обговорення результатів експерименту, написання та оформлення статті – у співпраці з проф. Л.О. Василечком.
6. Pekinchak O. Sol-gel-prepared nanoparticles of mixed praseodymium cobaltites-ferrites / O. Pekinchak, L. Vasylechko, I. Lutsyuk, Ya. Vakhula, Yu. Prots and W. Carrillo-Cabrera // Nanoscale Research Letters – 2016. – 11:75. – P.1–6.

* – прізвище Харко змінено на Пекінчак у зв’язку з одруженням.

Особистий внесок здобувача: уточнення параметрів кристалічної структури нанопорошків та їх аналіз, обговорення результатів експерименту, написання та оформлення статті спільно із проф. Л.О. Василечком.

7. Vasylechko L. Anomalous thermal behaviour of mixed cobaltites-ferrites and cobaltites-chromites / L. Vasylechko, O. Pekinchak, V. Hreb, Yu. Prots, D. Chernyshov, A. Fitch // *Solid State Phenomena*. – 2017. – Vol. 257. – P. 99–102.
Особистий внесок здобувача: синтез зразків кобальтитів-феритів, уточнення їх структурних параметрів, аналіз та обговорення результатів експерименту.
8. Харко* О. Структурна поведінка твердих розчинів в системі $\text{PrCoO}_3\text{--PrFeO}_3$ / О. Харко, Л. Василечко // XV науково-технічна конференція Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки з проблем електроніки та інфокомунікаційних систем / Тези доповідей. Україна, Львів, 2012. – С.112.
9. Харко* О. Аномальне термічне розширення нових змішаних кобальтитів-феритів празеодиму / О. Харко, Л. Василечко // XVI науково-технічна конференція Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки з проблем електроніки та інфокомунікаційних систем / Тези доповідей. – Україна, Львів. – 2013. – С.85.
10. Харко* О. Фазовий склад та кристалічна структура нових змішаних кобальтитів-феритів празеодиму / О.В. Харко, Л.О. Василечко // XIV наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2013” / Тези доповідей. – Україна, Львів, 2013. – С.76.
11. Харко* О. Температурна поведінка твердих розчинів в системі $\text{PrCoO}_3\text{--PrFeO}_3$ / О. Харко, Л. Василечко // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЄВРИКА-2013. / Тези доповідей. – Україна, Львів. – 2013. – С.9.
12. Kharko* O. Structural and thermal behaviour of solid solution in the $\text{PrCoO}_3\text{--PrFeO}_3$ system / O. Kharko, L. Vasylechko, Yu. Prots // 14th European Conference on Solid State Chemistry, ECSSC 2013 / Book of abstract. – Bordeaux, France. 2013. P.75.
13. Kharko* O. Structural behaviour of solid solution in the $\text{SmCoO}_3\text{--SmFeO}_3$ system / O. Kharko, L. Vasylechko, A. Pashuk, S. Ubizskii // International Conference “Functional Materials”, ICFM 2013 / Book of abstract. – Ukraine, Crimea, Partenit. 2013. P.79.
14. Kharko* O. Crystal structure and anomalous lattice expansion of new mixed cobaltites-ferrites $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($R = \text{Pr, Nd, Sm, Eu}$) / O. Kharko, L. Vasylechko, Yu. Prots // XIIth International Conferences on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, IMC / Book of abstract Lviv, Ukraine. – 2013. P.144.
15. Vasylechko L. Spin-state and metal-insulator transitions in mixed cobaltites probed by high-temperature lattice expansion / O. Kharko*, O. Myakush, Yu.

- Prots. // XIIth International Conferences on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, IMC / Book of Abstracts. Lviv, Ukraine. 2013. P.43.
16. Pekinchak O. Structural behavior in the $\text{EuCoO}_3\text{--EuFeO}_3$ system / Pekinchak O., Vasylechko L., Prots Yu. // International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering / Book of Abstracts. Lviv, Ukraine. 2014. – P.43.
 17. Pekinchak O. Phase and structural behaviour of mixed neodymium cobaltites-ferrites / O. Pekinchak, L. Vasylechko, Yu. Prots. // The European Materials Research Society Conference / Book of abstract. Warsaw, Poland. 2014. – P. 27.
 18. Пекінчак О. Аномальне термічне розширення змішаних кобальтитів-феритів гадолінію та тербію / О. Пекінчак, Л. Василечко // XV наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2015” / Тези доповідей. – Україна, Львів. – 2015. – С.26.
 19. Lutsyuk I. Sol-gel prepared nanoparticles of new mixed praseodymium cobaltites-ferrites / I. Lutsyuk, Ya. Vakhula, O. Pekinchak, Yu. Prots, W. Carrillo-Cabrera, L. Vasylechko // International Research and Practice Conference: Nanotechnology and Nanomaterials (NANO–2015) / Book of abstract. Lviv, Ukraine. 2015. – P.171.
 20. Pekinchak O. Anomalous thermal expansion of mixed samarium cobaltites-ferrites / O. Pekinchak, L. Vasylechko, Yu. Prots, D. Chernyshov // Матеріали 15th European Conference On Solid State Chemistry (ECSSC15) / Book of abstract. – Austria, Vienna. – 2015. – P.73.
 21. Vasylechko L. Structural, electronic and magnetic phase transitions in complex oxide and intermetallic systems probed by x-ray synchrotron powder diffraction / L. Vasylechko, O. Pekinchak, O. Pavlovska, Yu. Prots, D. Chernyshov // 11th Polish Meeting of Synchrotron Radiation Users (KSUPS) / Book of abstract. – Chorzow, Poland. – 2015. P.9.
 22. Vasylechko L. Anomalous thermal behaviour of mixed cobaltites-ferrites and cobaltites-chromites / L. Vasylechko, O. Pekinchak, V. Prots, D. Chernyshov, A. Fitch // 20th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements (SCTE 2016) / Book of abstract. Zaragoza, Spain. – 2016. P.253.
 23. Vasylechko L. Anomalous lattice expansion of the mixed cobaltites-chromites $\text{RCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ / L. Vasylechko, O. Kuz, O. Kharko, Yu. Prots, A. Senyshyn, A. Bell. // HASYLAB Annual Reports – 2011. Режим доступу: http://photon-science.desy.de/annual_report/files/2011/20111602.pdf.
 24. Vasylechko L. Spin-state transition in new mixed RE cobaltites, cobaltites-chromites and cobaltites-ferrites probed by high-temperature lattice expansion / L. Vasylechko, O. Kharko, O. Myakush, A. Bell. // HASYLAB Annual Reports – 2013. Режим доступу: http://photon-science.desy.de/annual_report/files/2013/20122322.pdf.

АНОТАЦІЯ

Пекинчак О.В. Модифікація структури та властивостей функціональних матеріалів на основі кобальтитів $R\text{CoO}_3$ ($R = \text{Pr-Tb}$). – На правах рукопису.

Дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Національний університет “Львівська Політехніка”. Львів, 2017.

Дисертація присвячена експериментальному дослідженню впливу катіонного заміщення на параметри кристалічної структури, ступінь деформації перовскитної структури, термічне розширення, а також на спінові переходи та переходи метал-діелектрик в змішаних кобальтитах-феритах $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($R = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb}$) як потенційних функціональних матеріалів для різноманітних застосувань. Фазова та структурна поведінка в системах $R\text{CoO}_3\text{-RFeO}_3$ досліджена в повному концентраційному інтервалі в діапазоні температур 298–1173 К. Встановлено утворення неперервних твердих розчинів заміщення $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ із ромбічною структурою перовскиту типу GdFeO_3 . Методами *in situ* високотемпературної порошкової дифракції синхротронного випромінювання виявлені аномалії термічного розширення, пов’язані із переходами іонів Co^{3+} до вищих спінових станів та переходами метал-діелектрик, що відбуваються у відповідних системах. Встановлено вплив катіонного заміщення на структурні та термічні параметри систем $R\text{CoO}_3\text{-RFeO}_3$. Зокрема показано, що заміщення кобальту залізом в змішаних кобальтитах-феритах $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ веде до систематичного збільшення деформації перовскитної структури, а також до значного підвищення температури спінових переходів та переходів метал-діелектрик.

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

АННОТАЦИЯ

Пекинчак О.В. Модификация структуры и свойств функциональных материалов на основе кобальтитов $R\text{CoO}_3$ ($R = \text{Pr-Tb}$). – На правах рукописи.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Национальный университет “Львовская Политехника”, Львов, 2017.

Диссертация посвящена экспериментальному исследованию влияния катийного замещения на параметры кристаллической структуры, степень деформации перовскитной структуры, термическое расширение, а также на спиновые превращения и переходы металл-диэлектрик в смешанных кобальтитах-ферритах $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($R = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb}$), потенциальных функциональных материалов для разнообразных применений. Фазовые и структурные соотношения в псевдо-бинарных системах $R\text{CoO}_3\text{-RFeO}_3$ исследованы в полном концентрационном интервале в диапазоне температур

298–1173 К. Установлено образование непрерывных твердых растворов замещения $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, имеющих ромбическую структуру перовскита типа GdFeO_3 . Методами *in situ* высокотемпературной порошковой дифракции синхротронного излучения обнаружены существенные аномалии термического расширения, которые связаны с переходами ионов Co^{3+} в высшие спиновые состояния и переходами металл-изолятор. Установлено влияние катионного замещения на структурные и термические параметры систем $R\text{CoO}_3$ – $R\text{FeO}_3$. В частности показано, что замещение кобальта железом в смешанных кобальтитах-ферритах $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ведет к систематическому увеличению деформации перовскитной структуры, а также к значительному повышению температуры спиновых переходов и переходов металл-диэлектрик.

Ключевые слова: смешанные кобальтиты-ферриты, перовскит, кристаллическая структура, твердые растворы, термическое расширение, спиновые переходы.

SUMMARY

Pekinchak O.V. Modification of the structure and properties of functional materials based on cobaltites $R\text{CoO}_3$ ($R = \text{Pr-Tb}$). – Manuscript.

Thesis for a candidate degree in the speciality 01.04.07 – solid state physics. – Lviv Polytechnic National University, Lviv, 2017.

This work is devoted to the study of the influence of cation substitution on the crystal structure parameters, deformation of perovskite structure, thermal expansion, spin-spin and metal-insulator phase transitions in the mixed cobaltites-ferrites $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($R = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb}$), potential functional materials for diverse applications. Phase and structural behaviour in the $R\text{CoO}_3$ – $R\text{FeO}_3$ pseudobinary system has been investigated in a whole concentration range in the temperature range 298–1173 K. Formation of a continuous solid solution $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ with orthorhombic perovskite structure (GdFeO_3 type of structure, space group $Pbnm$) has been revealed. Crystal structure parameters of new mixed praseodymium cobaltites-ferrites $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ has been determined in the temperature range of 298–1173 K by means of *in situ* high-resolution X-ray synchrotron powder diffraction. Pronounced anomalies in the lattice expansion, as well as in other structural parameters, such as interatomic distances and atomic displacement parameters, has been detected. It was shown that these anomalies are associated with partial transitions of Co^{3+} ions to the higher spin states and metal-insulator transitions occurred in corresponding systems. The influence of cation substitution on the structural and thermal parameters of the $R\text{CoO}_3$ – $R\text{FeO}_3$ system has been established. It was shown, that partial substitution of iron for the cobalt sites in $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ series led to increase of perovskite structure deformation and to the increasing temperatures of spin-spin and insulator-metal transitions.

Keywords: mixed cobaltites-ferrites, perovskites, crystal structure, solid solutions, thermal expansion, spin transitions.