

С.В. Курган, мл. науч. сотрудник; Г.С. Петров, доцент; Л.А. Башкиров, профессор;
А.И. Клындюк, ст. преподаватель

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $La_{1-x}Nd_xCoO_3$

Synthesis of solid solutions $La_{1-x}Nd_xCoO_3$ ($x = 0; 0.1; 0.25; 0.5; 0.75; 0.9; 1.0$) was conducted. Crystal lattice parameters were calculated on the basis of X-ray data. D.c. electrical conductivity measurements of the sintered polycrystalline tablets were carried out in air in the 300–1100 K temperature range by four-probe method. Thermal expansion of the samples was also measured in air at 300–1100 K temperature interval by means of a quartz dilatometer. For all the cobaltites studied on temperature dependence of electrical conductivity and thermal expansion anomalies are observed which are connected with the semiconductor – metal phase transition, at which considerable electrical conductivity changes as well as changes of coefficient of thermal expansion take place.

Открытые еще в 50-х гг. 20 века кобальтиты РЗЭ $LnCoO_3$ со структурой перовскита и в настоящее время продолжают интенсивно исследоваться. Эти соединения обладают комплексом интересных электрических [1–4], магнитных [5–7], каталитических [8] и других свойств. Повышенный интерес к кобальтитам связан как с научной значимостью получаемых результатов, так и с практическим использованием их в качестве резисторов, электродных материалов для гальванических элементов с твердым электролитом [9, 10], а также изготовления керамических мембран для получения чистого кислорода из воздуха. Есть основания предполагать, что кобальтиты лантана и редкоземельных элементов могут образовывать непрерывный ряд твердых растворов $Ln_{1-x}Ln'_xCoO_3$, где Ln' , Ln'' – La и редкоземельные элементы. Однако в литературе отсутствуют сведения по систематическому исследованию двойных и тройных твердых растворов кобальтитов этих элементов, что сужает возможные области их применения. Известна единственная работа, в которой получены твердые растворы $La_{1-x}Ln'_xCoO_3$ ($Ln'=Sm, Ho$), $Sm_{1-x}Ln''_xCoO_3$ ($Ln''=Er, Yb$) и определены параметры их кристаллической решетки [11].

Целью настоящей работы является определение параметров кристаллической решетки, исследование электропроводности и термического расширения твердых растворов кобальтитов $La_{1-x}Nd_xCoO_3$ ($x = 0.00; 0.10; 0.25; 0.50; 0.75; 0.90; 1.00$) в интервале температур 300–1100 К.

Методики синтеза и исследования образцов аналогичны описанным в работе [12].

Согласно результатам рентгенофазового анализа, все синтезированные образцы были однофазными. Параметры кристаллической структуры образцов определяли при помощи программы FullProf методом Ритвельда. Из полученных рентгеновских дифрактограмм видно, что кобальтиты $LaCoO_3$, $NdCoO_3$ имеют соответственно ромбоэдрически и орторомбически искаженную структуру перовскита. Это хорошо согласуется с литературными данными для $LaCoO_3$ [2, 4, 6, 9, 10, 11] и частично $NdCoO_3$, для которого есть сведения, что он имеет, по данным работ [13–15], орторомбически, по данным работы [16] – тетрагонально искаженную структуру перовскита, а по данным работы [8] – кубическую структуру. Полученные нами твердые растворы $La_{1-x}Nd_xCoO_3$ при $x = 0.10$ имеют ромбоэдрическую структуру, при $x = 0.75; 0.90$ – орторомбическую структуру, а при $x = 0.25; 0.50$ – сосуществуют структуры с орторомбическим и ромбоэдрическим искажением перовскита. При этом степень ромбоэдрического искажения кристаллической решетки постепенно уменьшается по мере увеличения содержания неодима. В табл. 1 показано, как рассчитанные значения параметров a_R , α_R , объема V_R ромбоэдрической фазы, a_0 , b_0 , c_0 , V_0 и степени орторомбического искажения $\epsilon = (b-a)/a$ орторомбически искаженной структуры перовскита исследованных твердых растворов

$\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ изменяются в зависимости от содержания в них неодима, т. е. от величины x . Полученные данные показывают, что замещение иона La^{3+} меньшим ионом Nd^{3+} приводит к линейному уменьшению параметров b_0 , c_0 и нелинейному уменьшению параметра a_0 орторомбически искаженной кристаллической решетки, уменьшению объема элементарной ячейки орторомбически искаженных V_0 и ромбоэдрически искаженных V_R исследованных твердых растворов (табл. 1). При этом следует отметить, что рассчитанные параметры a_R , α_R кристаллической структуры LaCoO_3 (табл. 1) хорошо согласуются с данными [4] ($a_R = 0.5373$ нм, $\alpha_R = 60.80^\circ$ нм). По данным других работ [4, 6, 9], величины этих параметров для LaCoO_3 несколько иные, но они отличаются не более, чем на $5 \cdot 10^{-4}$ нм. Полученные нами значения параметров a , b , c для NdCoO_3 хорошо согласуются с данными работы [13] ($a = 0.5336$, $b = 0.5328$, $c = 0.7542$ нм) и отличаются не более, чем на $5 \cdot 10^{-4}$ нм, от данных других авторов для орторомбически искаженного NdCoO_3 [14, 15].

Таблица 1

Параметры (a_0 , b_0 , c_0 , a_R , α_R), объем (V_0 , V_R) и степень орторомбического искажения (ϵ) элементарной ячейки твердых растворов кобальтитов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$

| x | Структура | a_0 , нм | b_0 , нм | c_0 , нм | a_R , нм | α_R , град. | V_0 , нм ³ | V_R , нм ³ | $10^2 \cdot \epsilon$ |
|------|-----------|------------|------------|------------|------------|--------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|
| 0.00 | R | | | | 0.5373 | 60.80 | | 55.82 | |
| 0.10 | R | | | | 0.5368 | 60.84 | | 55.71 | |
| 0.25 | R O | 0.5372 | 0.5388 | 0.7564 | 0.5354 | 60.92 | 54.73 | 55.38 | 0.298 |
| 0.50 | R O | 0.5363 | 0.5376 | 0.7560 | 0.5371 | 60.33 | 54.48 | 55.19 | 0.242 |
| 0.75 | O | 0.5364 | 0.5354 | 0.7553 | | | 54.23 | | -0.186 |
| 0.90 | O | 0.5353 | 0.5339 | 0.7546 | | | 53.92 | | -0.262 |
| 1.00 | O | 0.5336 | 0.5328 | 0.7542 | | | 53.61 | | -0.150 |

Результаты измерения электропроводности образцов приведены на рис. 1. Измерения электропроводности показали, что для всех полученных кобальтитов в интервале температур 400–800 К наблюдается достаточно размытый фазовый переход полупроводник – металл. Анализ опубликованных работ по электропроводности индивидуальных кобальтитов РЗЭ и твердых растворов на их основе показал, что данные разных исследователей часто заметно различаются между собой [1, 2, 8, 13, 16, 17], причем эти различия выходят за пределы заявленных авторами экспериментальных погрешностей.

Как видно из полученных нами данных, при нагревании исследованных твердых растворов кобальтитов происходит постепенный переход от полупроводникового типа проводимости к металлическому, при котором электропроводность увеличивается на 2–6 порядков. Электропроводность индивидуальных кобальтитов LaCoO_3 и NdCoO_3 изменяется на 3–4 порядка. Электропроводность твердого раствора $\text{La}_{0.1}\text{Nd}_{0.9}\text{CoO}_3$ изменяется приблизительно на 6 порядков, $\text{La}_{0.25}\text{Nd}_{0.75}\text{CoO}_3$ – на 5 порядков, $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CoO}_3$ – на 4 порядка, а $\text{La}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{CoO}_3$, $\text{La}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{CoO}_3$ – на 3 порядка. Наибольшей (и примерно равной) электропроводностью до 800 К обладают образцы твердых растворов $\text{La}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{CoO}_3$, $\text{La}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{CoO}_3$. Выше 800 К наибольшую электропроводность имеет NdCoO_3 . Однако у него переход от полупроводниковой к металлической проводимости приводит к значительно меньшему росту электропроводности, чем у других твердых растворов исследованной системы LaCoO_3 – NdCoO_3 . Имеющиеся литературные данные по электропроводности индивидуальных кобальтитов лантана и неодима заметно различаются между собой. Так, по данным работы [3], величина удельной электропроводности поликристаллических образцов NdCoO_3 изменяется от $2.9 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (при $T = 320$ К) до $89 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (при $T = 925$ К), что близко к нашим данным. Однако, по данным работы [8], удельная электропроводность NdCoO_3 несколько иная и в интервале температур 305–1042 К изменяется от 0.2 до $456 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Полученные в настоящей работе данные по электропроводности LaCoO_3 близки к литературным данным [3, 13, 17].

На полученных нами температурных зависимостях удельной электропроводности (рис. 1), как и в других работах [3, 13, 16], сравнительно четко фиксируются температуры, при которых фазовый переход полупроводник – металл приближается к своему завершению, т. к. при этих температурах резко замедляется рост электропроводности. Для кобальтитов LaCoO_3 и NdCoO_3 , по данным настоящей работы, эта температура равна 750 К.

Природа фазового перехода полупроводник – металл подробно исследована для кобальтита лантана LaCoO_3 [18, 19]. Согласно работам Гуденафа [19], при температурах ниже 35 К кобальтит лантана является диамагнитным диэлектриком, т. к. почти все ионы трехвалентного кобальта находятся в низкоспиновом состоянии, обозначаемом как $\text{Co}(\text{III})$, спиновый момент $3d^6$ -электронов которых равен 0 ($t^6_2g e^0_g$). При нагревании наблюдается переход ионов из низкоспинового состояния в высокоспиновое Co^{3+} ($t^4_2g e^2_g$), который наиболее интенсивно происходит в интервале температур 350–650 К. В работах, опубликованных в последние годы, проведено детальное изучение процессов изменения спинового состояния ионов кобальта [16, 20].

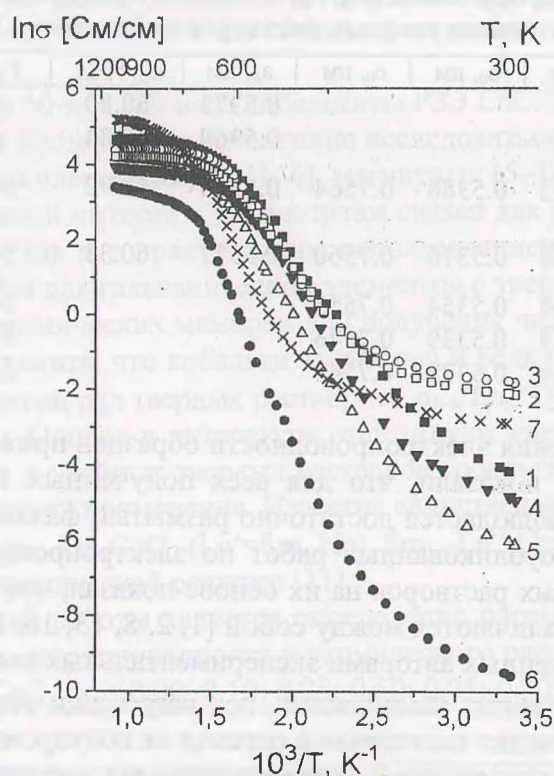


Рис. 1. Температурная зависимость удельной электропроводности твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ при значениях x , равных 0 (1); 0.1 (2); 0.25 (3); 0.5 (4); 0.75 (5); 0.9 (6); 1.0 (7)

Как видно из рис. 1, высокотемпературный фазовый переход полупроводник – металл у кобальтитов лантана и редкоземельных элементов со структурой перовскита имеет место в сравнительно широком интервале температур (350–650 К) и протекает, вероятно, через ряд промежуточных стадий. Поскольку полученные нами зависимости $\ln \sigma - 1/T$ не были линейными во всем исследованном интервале температур, они были разбиты на 4 прямолинейных участка, по которым определены энергии активации проводимости (табл. 2), соответствующие определенному электронному состоянию. Первый низкотемпературный (для исследованного интервала температур) линейный участок характеризует поведение электропроводности полупроводникового кобальтита $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ ниже температуры начала

интенсивного перехода ионов кобальта из низкоспинового состояния ($t_{2g}^6 e_g^0$) в промежуточное ($t_{2g}^5 \sigma^{*1}$). К сожалению, для большинства исследованных нами твердых растворов $La_{1-x}Nd_xCoO_3$, за исключением $NdCoO_3$, $La_{0.9}Nd_{0.1}CoO_3$, $La_{0.75}Nd_{0.25}CoO_3$, этот участок выявляется не очень четко, т. к. он расположен вблизи комнатной температуры, и ему принадлежит лишь небольшое число экспериментально измеренных величин электропроводности. В табл. 2 энергия активации электропроводности, определенная в этой области температур, обозначена как $E_{A,1}$. Затем следует область температур фазового перехода полупроводник – металл. В ней несколько экспериментальных точек, расположенных вблизи температуры T_1 начала фазового перехода, находятся на одной прямой, отличной от прямой, проведенной через точки, полученные при более высоких температурах, т. е. можно дополнительно выделить небольшую промежуточную область температур с энергией активации $E'_{A,1}$ (табл. 2). Энергия активации, определенная по прямой, проведенной через большинство экспериментальных точек в интервале температур фазового перехода полупроводник – металл, обозначена нами как $E_{A,2}$ (табл. 2). Энергия активации $E_{A,3}$ рассчитана для области температур выше температуры T_2 , при которой начинается резкое замедление роста электропроводности, т. к. процесс перехода в металлическое состояние почти завершен (хотя и не полностью).

Таблица 2

Значения энергии активации электропроводности (E_A) в уравнении

$$\sigma = \sigma_0 \times \exp\left(-\frac{E_A}{R \times T}\right) \text{ для твердых растворов } La_{1-x}Nd_xCoO_3$$

| Состав | T_1 , К | T_2 , К | E_A , эВ | | | |
|---------------------------|-----------|-----------|------------|------------|-----------|-----------|
| | | | $E_{A,1}$ | $E'_{A,1}$ | $E_{A,2}$ | $E_{A,3}$ |
| $LaCoO_3$ | 350 | 750 | 0.174 | 0.295 | 0.519 | 0.059 |
| $La_{0.9}Nd_{0.1}CoO_3$ | 350 | 650 | 0.047 | 0.156 | 0.514 | 0.022 |
| $La_{0.75}Nd_{0.25}CoO_3$ | 365 | 640 | 0.045 | 0.204 | 0.600 | 0.019 |
| $La_{0.5}Nd_{0.5}CoO_3$ | 345 | 630 | 0.162 | 0.258 | 0.606 | 0.028 |
| $La_{0.25}Nd_{0.75}CoO_3$ | 330 | 685 | 0.142 | 0.322 | 0.630 | 0.031 |
| $La_{0.1}Nd_{0.9}CoO_3$ | 350 | 720 | 0.150 | 0.346 | 0.880 | 0.082 |
| $NdCoO_3$ | 340 | 750 | 0.039 | 0.117 | 0.840 | 0.048 |

Видно, что величины энергии активации электропроводности $E_{A,2}$ возрастают с увеличением содержания неодима в образцах твердых растворов $La_{1-x}Nd_xCoO_3$. По данным [21], энергия активации электропроводности $LaCoO_3$ для температурных интервалов 200–400, 400–650, 650–900 К соответственно равна 0.20, 0.54, 0.19 эВ, что в пределах погрешности соответствует нашим данным (табл. 2). $E_{A,1}$ и $E_{A,2}$ для $NdCoO_3$ соответственно равны 0.04, 0.84 эВ, и они несколько больше, чем в работе [1].

Результаты измерения термического расширения приведены на рис. 2. На температурных зависимостях относительного удлинения образцов наблюдаются аномалии (изломы), связанные с фазовым переходом полупроводник – металл. На основании дилатометрических данных рассчитаны величины среднего термического коэффициента линейного расширения (α) образцов для различных температурных интервалов, которые имеют такую же природу, как и интервалы температур на зависимостях $\ln \sigma - 1/T$ (табл. 3). Коэффициенты α_1 , α_2 , α_3 , приведенные в табл. 3, отвечают состояниям, соответственно, до температуры T_1 начала фазового перехода полупроводник – металл, интервалу температур, в котором протекает этот фазовый переход, и выше температуры T_2 , т. е. в металлическом состоянии. В металлическом состоянии все исследованные кобальтиты имеют приблизительно одинаковые значения α_3 . Значения α_2 исследованных кобальтитов в интервале температур (T_1-T_2), т. е. в интервале температур процесса фазового перехода полупроводник – металл, несколько выше величин α_1 и α_3 , отвечающих соответственно состояниям до и после этого фазового перехода.

В литературе имеются данные по термическому расширению индивидуальных кобальтитов РЗЭ [6–8, 10, 22, 23], которые также не всегда согласуются между собой. В ра-

боте [22] в интервале температур 370–1100 К средний коэффициент α LaCoO_3 составил $(2.19 \pm 0.03) \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$, причем авторы сравнительно высокий КТР кобальтита лантана по сравнению с перовскитоподобными фазами других переходных металлов $\text{LaMO}_{3 \pm \delta}$ ($M = \text{Ti, Cr, Mn, Fe, Ni}$) объясняют наличием серии фазовых переходов, связанных с изменением электронных состояний ионов кобальта и выходом кислорода из кристаллической решетки $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ при увеличении температуры. В работе [23] установлено, что кривая относительного удлинения для LaCoO_3 имеет несколько изломов, и ее можно приблизительно разделить на три участка: 293–423, 423–653, 653–1023 К со средними значениями КТР, равными $1.9 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$, $2.8 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$, $2.2 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$ соответственно. В области 423–653 К с повышением температуры коэффициент линейного расширения резко возрастает, образуя максимум на кривой $\alpha = f(T)$. В работе [10] для NdCoO_3 в интервале температур 300–1100 К средний коэффициент α составил $(2.79 \pm 0.02) \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$, а для LaCoO_3 он равен $(2.29 \pm 0.03) \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$, что, в пределах погрешности измерений, совпадает с результатами настоящей работы. В работе [7] для NdCoO_3 на дилатометрических кривых никаких аномалий, свидетельствующих о фазовом переходе, не обнаружено, средняя величина КТР для интервала 300–1100 К составила $(2.79 \pm 0.02) \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$.

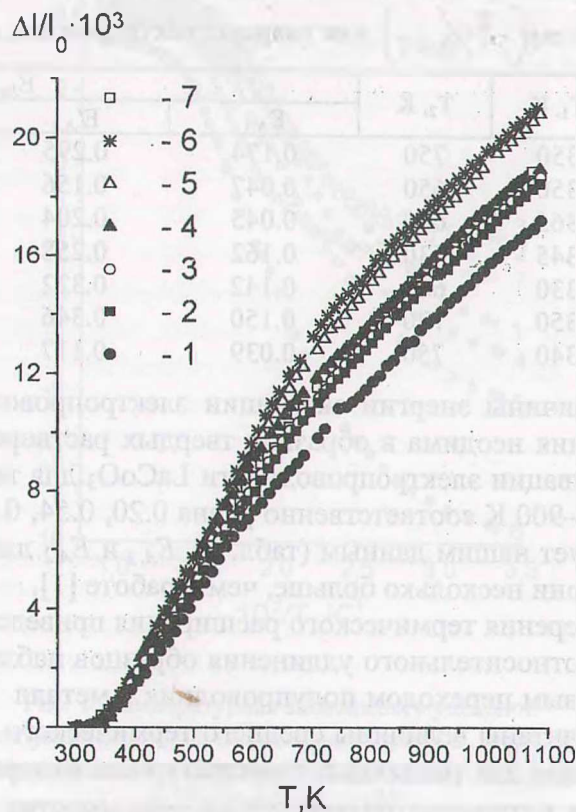


Рис. 2. Температурная зависимость относительного удлинения твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ при значениях x , равных 0 (1); 0.1 (2); 0.25 (3); 0.5 (4); 0.75 (5); 0.9 (6); 1.0 (7)

Выводы. Керамическим методом получены твердые растворы кобальтитов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0.0 - 1.0$), определены параметры их кристаллической решетки, в интервале температур 300–1100 К на воздухе изучены их электропроводность и термическое расширение. Установлено, что полученные твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ при

$x = 0.10$ имеют ромбоэдрическую структуру, при $x = 0.75$; 0.90 – орторомбическую структуру, а при $x = 0.25$; 0.50 – структуру с орторомбическим и ромбоэдрическим искажением перовскита. Для всех исследованных кобальтитов обнаружены аномалии электропроводности и термического расширения, соответствующие фазовым переходам полупроводник – металл.

Авторы благодарны д-ру физ.-мат. наук И.О. Троянчуку за помощь в обработке рентгеновских данных и обсуждении результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (проект № В-625).

Таблица 3

Средние коэффициенты термического линейного расширения ($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$) для различных областей фазового состояния твердых растворов кобальтитов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$

| Состав | $\alpha_1 \cdot 10^5, \text{K}^{-1}$ | T_1, K | $\alpha_2 \cdot 10^5, \text{K}^{-1}$ | T_2, K | $\alpha_3 \cdot 10^5, \text{K}^{-1}$ |
|--|--------------------------------------|-----------------|--------------------------------------|-----------------|--------------------------------------|
| LaCoO_3 | 2.14 | 420 | 3.10 | 735 | 1.94 |
| $\text{La}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{CoO}_3$ | 2.29 | 400 | 3.32 | 715 | 1.96 |
| $\text{La}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{CoO}_3$ | 2.95 | 460 | 3.41 | 705 | 1.97 |
| $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CoO}_3$ | 3.86 | 455 | 3.38 | 655 | 1.96 |
| $\text{La}_{0.25}\text{Nd}_{0.75}\text{CoO}_3$ | 2.63 | 410 | 3.82 | 695 | 2.04 |
| $\text{La}_{0.1}\text{Nd}_{0.9}\text{CoO}_3$ | 3.08 | 385 | 3.82 | 705 | 1.97 |
| NdCoO_3 | 2.22 | 385 | 3.24 | 700 | 1.97 |

ЛИТЕРАТУРА

1. Пальгуев С.Ф., Гильдерман В.К., Земцов В.И. Высокотемпературные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств. – М.: Наука, 1990. – 198 с.
2. Хартон В.В., Жук П.П., Вечер А.А., Тоноян А.А. Физико-химические свойства кобальтита лантана, легированного стронцием // Вестник БГУ. – 1990. – Сер. 2, № 2. – С. 8–12.
3. Черепанов В.А., Петров А.Н., Кропанев А.Ю. и др. Электрические свойства двойных оксидов РЗЭ и кобальтита состава RCoO_3 // Журн. физ. химии. – 1981. – Т. 55, № 7. – С. 1856–1857.
4. Kononyuk I.F., Tolochko S.P., Lutsko V.A. and Anishchik V.M. Preparation and properties of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.6$) // J. Solid. State Chem. – 1983. – Vol. 48, № 2. – P. 209–214.
5. Yoshii K., Abe H., Nakamura A. Magnetism and transport of $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ and Eu) // Mat. Res. Bull. – 2001. – № 36. – P. 1447–1454.
6. Patil S.B., Keer H.V. and Chakrabarty D.K. Structural, electrical and magnetic properties in the system $\text{Ba}_x\text{La}_{1-x}\text{CoO}_3$ // Phys. Stat. Sol. – 1979. – V. 52a, № 2. – P. 681–686.
7. Fondado M., Breijo M. P., Rey-Cabezudo C. et al. Synthesis, characterization, magnetism and transport properties of $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ perovskites // J. Alloys and Compounds. – 2001. – № 7. – P. 444–447.
8. Хартон В.В., Жук П.П., Тоноян А.А. и др. Физико-химические свойства кобальтита неодима, легированного стронцием и кальцием // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1991. – Т. 27, № 12. – С. 37–41.
9. Cherepanov V.A., Gavrilova L.Ya., Filonova E.A. et al. Phase equilibria in the $\text{La} - \text{Ba} - \text{Co} - \text{O}$ system // Mater. Res. Bull. – 1999. – V. 34. – P. 983–988.
10. Kharton V.V., Yaremchenko A.A., Naumovich E.N. Research on the electrochemistry of oxygen ion conductors in the former Soviet Union. II. Perovskite-related oxides // J. Solid State Electrochem. – 1999. – V. 3. – P. 303–326.
11. Sadaoka Y., Sakamoto M., Nunziante P. and Gusmano G. Rare earth perovskite-type oxides containing three metal elements from the decomposition of heteronuclear complexes // Proceedings of International Conference on Electronic Ceramics and Application, Electrocramics V, University of Aveiro, Portugal. September 2–4, 1996. – V. 2. – P. 421–424.

12. Курган С.В., Петров Г.С., Башкиров Л.А., Клындюк А.И. Физико-химические свойства твердых растворов $\text{Nd}_x\text{Gd}_{1-x}\text{CoO}_3$ // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорган. в-в. – 2003. – Вып. XI. – С. 52–57.

13. Bahadur D. Spin-state equilibrium in LuCoO_3 // *Ind. J. Chem. A.* – 1976. – V. 14. – P. 204–206.

14. Demazeau G., Pouchard M., Hagenmüller P. Sur de nouveaux composés oxygénés du cobalt + III dérivés de la perovskite // *J. Solid. State Chem.* – 1974. – Vol. 9, № 3. – P. 202–209.

15. Jakobs St., Hartung R., Moebius H.-H., Wilke M. Sauerstoffelektroden aus Mischoxiden mit Zirkondioxid und Kobaltaten der seltenen Erden // *Rev. Chim. Miner.* – 1980. – V. 17, № 4. – P. 283–298.

16. Rao C.N.R., Parkash O., Bahadur D., Ganguly P. Itinerant electron ferromagnetism in Sr^{2+} -, Ca^{2+} -, and Ba^{2+} -doped rare-earth orthocobaltites ($\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x^{2+}\text{CoO}_3$) // *J. Solid State Chem.* – 1977. – Vol. 22, № 3. – P. 353–360.

17. Петров А.Н., Липатов Н.И., Зыбин Д.Н. и др. Свойства лантан-стронциевых кобальтитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ как материалов катодов газоразрядных приборов // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* – 1988. – Т. 24, № 2. – С. 294–298.

18. Bhide V.G., Rajoria D.S. Mossbauer studies of the high-spin-low-spin equilibria and the localized-collective electron transition in LaCoO_3 // *Phys. Rev.* – 1972. – V. 6, № 3. – P. 1021–1032.

19. Senaris-Rodriguez M.A., Goodenough J.B. Magnetic and transport properties of the system $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 < x \leq 0.5$) // *J. Solid State Chem.* – 1995. – V. 118, № 2. – P. 323–336.

20. Itoh M., Hashimoto Ju., Yamaguchi S., Tokura Yo. Spin state and metal-insulator transition in LaCoO_3 and RCoO_3 ($\text{R} = \text{Nd}, \text{Sm}$ and Eu) // *Physica B.* – 2000. – V. 281 & 282. – P. 510–511.

21. Rao C.N.R., Parkash Om and Ganguly P. Electronic and magnetic properties of $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ // *J. Solid State Chem.* – 1975. – Vol. 15, № 2. – P. 186–192.

22. Яремченко А.А., Хартон В.В., Вискуп А.П. и др. Физико-химические свойства кобальтита лантана, легированного магнием // *Вестник БГУ.* – 2001. Сер. 2, № 1. – С. 20–24.

23. Толочко С.П., Кононюк И.Ф., Зонов Ю.Г., Ивашкевич Л.С. Структура и свойства твердых растворов $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* – 1987. – Т. 23, № 5. – С. 829–833.