

УДК 54-165+621.785.36+537.31

СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$

© 2004 г. С. В. Курган, Г. С. Петров, Л. А. Башкиров, А. И. Клындюк

Белорусский государственный технологический университет, Минск

Поступила в редакцию 27.02.2004 г.

Керамическим методом получены NdCoO_3 , GdCoO_3 и твердые растворы $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0.1-0.9$). Определены параметры их кристаллической решетки. В интервале температур 300–1110 К на воздухе изучены их электропроводность и термическое расширение. Установлено, что все исследованные твердые растворы имеют структуру орторомбически искаженного перовскита. Для всех твердых растворов обнаружены аномалии электропроводности и термического расширения, соответствующие фазовому переходу полупроводник–металл.

ВВЕДЕНИЕ

Кобальтиты ACoO_3 (А – редкоземельный или щелочноземельный элемент) и их твердые растворы со структурой перовскита известны достаточно давно и исследованы относительно полно [1–3]. Интерес к данным объектам обусловлен их высокой электропроводностью [4], особыми магнитными свойствами [5] и заметной электрохимической и каталитической активностью [6]. Установлено, что в кобальтитах лантана, неодима и гадолиния в интервале температур 320–860 К наблюдается фазовый переход типа полупроводник–металл, обусловленный переходом ионов кобальта из низкоспинового состояния $\text{Co}^{3+} (t_{2g}^6 e_g^0)$ в промежуточноспиновое $\text{Co}^{3+} (t_{2g}^5 \sigma^*^1)$ [7–10]. Есть основания предполагать, что данные кобальтиты могут образовывать непрерывный ряд твердых растворов $\text{Ln}'_{1-x}\text{Ln}''_x\text{CoO}_3$, где Ln' , Ln'' – La, Nd, Gd. Однако в литературе отсутствуют сведения по систематическому комплексному исследованию двойных и тройных твердых растворов кобальтитов этих элементов. Известна единственная работа [11], в которой получены твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{Ln}'_x\text{CoO}_3$ (Ln' – Sm, Ho), $\text{Sm}_{1-x}\text{Ln}''_x$ (Ln'' – Er, Yb) и определены их параметры кристаллической решетки.

Цель настоящей работы – определение параметров кристаллической решетки, исследование электропроводности и термического расширения образцов $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0.00, 0.10, 0.25, 0.50, 0.75, 0.90, 1.00$) в интервале температур 300–1100 К.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы синтезировали по керамической технологии из оксидов неодима, гадолиния, кобальта высокой чистоты.

После первоначального обжига на воздухе при 1470 К в течение 10 ч полученные таблетки перемалывали в порошок. Для изучения электропроводности и дилатометрических измерений из полученного порошка под давлением 150 МПа прессовали таблетки диаметром 10 и толщиной 3 мм и бруски размером $5 \times 5 \times 30$ мм, которые затем спекали на воздухе в течение 5 ч при 1470 К. РФА полученных образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3 с использованием CuK_α - или CoK_α -излучения. Точность определения параметров кристаллической решетки составляла ± 0.0005 нм.

Электропроводность спеченных поликристаллических таблеток измеряли на воздухе в интервале температур 300–1100 К на постоянном токе с использованием четырехзондового метода [12]. Термическое расширение полученных образцов $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ изучали на кварцевом дилатометре собственной конструкции, описанном в [12], при нагревании на воздухе в интервале температур 300–1100 К. Точность шкалы индикатора часового типа составляла 0.001 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам РФА, все синтезированные образцы были однофазными. Параметры кристаллической структуры определяли при помощи программы FullProf методом Ритвельда. Из полученных дифрактограмм видно, что кобальтиты NdCoO_3 , GdCoO_3 имеют орторомбически искаженную структуру перовскита, причем для GdCoO_3 степень искажения выше, чем для NdCoO_3 . Все твердые растворы $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ также имели структуру орторомбически искаженного перовскита. При этом степень орторомбического искажения увеличивалась по мере повышения содержания в них гадолиния, что наглядно проявляется в постепенном увеличении расщепления рентгеновских линий и увеличении интенсивности линии при $2\theta = 26.4^\circ$ (рис. 1).



Рис. 1. Дифрактограммы $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ при $x = 0$ (1), 0.1 (2), 0.25 (3), 0.5 (4), 0.75 (5), 0.9 (6), 1.0 (7).

Полученные данные (табл. 1) показывают, что замещение иона Nd^{3+} меньшим ионом Gd^{3+} приводит к нелинейному уменьшению параметров a , c и к увеличению параметра b и степени орторомбического искажения $\varepsilon = \frac{b-a}{a}$ элементарной ячейки твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$. Отметим, что рассчитанные параметры a , b , c (табл. 1) кристаллической структуры GdCoO_3 хорошо согласуются с данными [7], а значения параметров a , b , c для NdCoO_3 хорошо согласуются с данными [13].

Результаты измерения электропроводности образцов приведены на рис. 2. Видно, что для всех об-

разцов в интервале температур 400–800 К наблюдается достаточно размытый фазовый переход полупроводник–металл.

При нагревании исследованных твердых растворов происходит постепенный переход от полупроводникового типа проводимости к металлическому, при котором электропроводность увеличивается на 2–6 порядков. Наибольшей (и примерно равной) электропроводностью во всем исследованном температурном интервале обладают образцы NdCoO_3 и твердого раствора $\text{Nd}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{CoO}_3$. Однако у них переход от полупроводниковой к металлической электропроводности приводит к значительно меньшему росту электропроводности, чем

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки и степень орторомбического искажения (ϵ) NdCoO_3 , GdCoO_3 и твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$

Состав	a , нм	b , нм	c , нм	$\epsilon \times 10^2$
NdCoO_3	0.5336	0.5328	0.7542	-0.150
$\text{Nd}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{CoO}_3$	0.5330	0.5332	0.7540	0.038
$\text{Nd}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{CoO}_3$	0.5334	0.5319	0.7527	-0.281
$\text{Nd}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{CoO}_3$	0.5290	0.5350	0.7508	1.134
$\text{Nd}_{0.25}\text{Gd}_{0.75}\text{CoO}_3$	0.5262	0.5369	0.7481	2.033
$\text{Nd}_{0.1}\text{Gd}_{0.9}\text{CoO}_3$	0.5232	0.5381	0.7462	2.848
GdCoO_3	0.5218	0.5390	0.7445	3.296

у других твердых растворов исследованной системы NdCoO_3 – GdCoO_3 .

На полученных нами температурных зависимостях удельной электропроводности (рис. 2), как и в других работах [4, 13, 14], сравнительно четко фиксируются температуры, при которых фазовый переход полупроводник–металл приближается к своему завершению, так как при этих температурах резко замедляется рост электропроводности. Для кобальтитов GdCoO_3 , NdCoO_3 они соответственно равны 860 и 750 К.

Как видно из рис. 2, высокотемпературный фазовый переход полупроводник–металл у твердых растворов со структурой перовскита имеет место в сравнительно большом интервале температур (320–860 К) и протекает, вероятно, через ряд промежуточных стадий. Поскольку полученные зависимости $\ln \sigma(1/T)$ не были линейными во всем исследованном интервале температур, они были разбиты на 3 прямолинейных участка, по которым определены энергии активации проводимости (табл. 2), соответствующие определенному электронному состоянию ионов кобальта. Первый – низкотемпературный (для исследованного интервала температур) линейный участок характеризует поведение электропроводности полупроводникового кобальтита $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ 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 кобальтитов $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$, за исключением NdCoO_3 , $\text{Nd}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{CoO}_3$, этот участок выявляется не очень четко, так как 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, обозначается

как E_{a_1} . Затем следует область температур фазового перехода полупроводник–металл. Энергия активации, определенная по прямой, проведенной через большинство экспериментальных точек в интервале температур фазового перехода полупроводник–металл, обозначена как E_{a_2} (табл. 2). Энер-

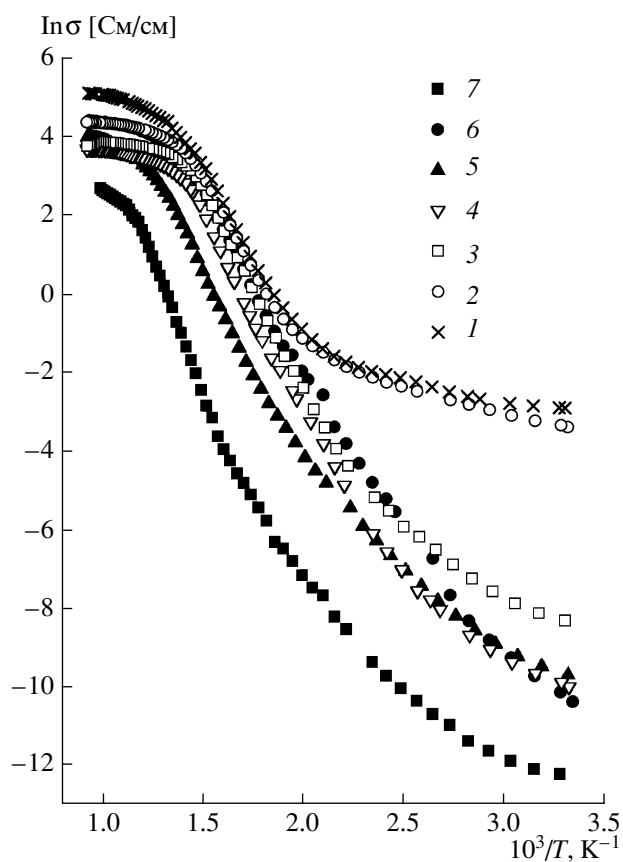
**Рис. 2.** Температурные зависимости удельной электропроводности $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ при $x = 0$ (1), 0.1 (2), 0.25 (3), 0.5 (4), 0.75 (5), 0.9 (6), 1.0 (7).

Таблица 2. Значения энергии активации электропроводности (E_a) в уравнении $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/(RT))$ для NdCoO_3 , GdCoO_3 и твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$

Состав	T_1 , К	T_2 , К	E_a , эВ		
			E_{a_1}	E_{a_2}	E_{a_3}
NdCoO_3	340	750	0.039	0.840	0.048
$\text{Nd}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{CoO}_3$	325	735	0.085	0.800	0.023
$\text{Nd}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{CoO}_3$	350	680	0.152	0.881	0.063
$\text{Nd}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{CoO}_3$	360	750	0.201	0.856	0.018
$\text{Nd}_{0.25}\text{Gd}_{0.75}\text{CoO}_3$	365	830	0.261	0.916	0.076
$\text{Nd}_{0.1}\text{Gd}_{0.9}\text{CoO}_3$	345	750	0.339	0.810	0.061
GdCoO_3	390	860	0.272	1.18	0.291

гия активации E_{a_3} рассчитана для области температур выше температуры T_2 , при которой начинается резкое замедление роста электропроводности, так как процесс перехода в металлическое состояние почти завершен (хотя и не полностью).

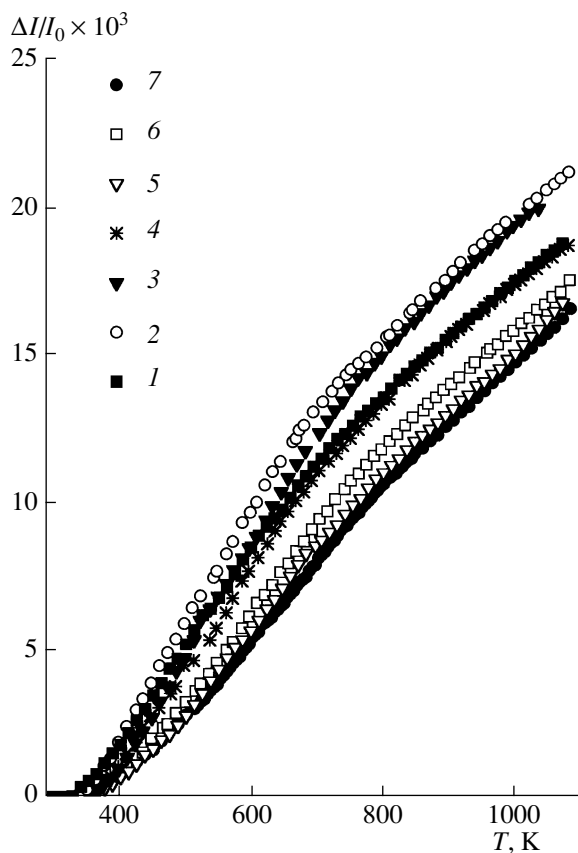


Рис. 3. Температурные зависимости относительного удлинения образцов $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ при $x = 0$ (1), 0.1 (2), 0.25 (3), 0.5 (4), 0.75 (5), 0.9 (6), 1.0 (7).

Видно, что величины E_{a_1} , E_{a_2} , E_{a_3} возрастают незначительно с увеличением содержания Gd^{3+} в образцах $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$, при этом для GdCoO_3 , NdCoO_3 они несколько больше, чем приведенные в [1].

Результаты измерения термического расширения приведены на рис. 3. На температурных зависимостях относительного удлинения образцов наблюдаются аномалии (изломы), связанные с фазовым переходом полупроводник–металл.

На основании дилатометрических данных рассчитаны величины среднего линейного коэффициента термического 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. Коэффициенты α_1 твердых растворов с $x > 0.5$, в ~2 раза меньше, чем α_1 у твердых растворов, богатых неодимом. В металлическом состоянии все исследованные кобальтиты имеют приблизительно одинаковые коэффициенты термического расширения α_3 . Коэффициенты термического расширения (α_2) исследованных кобальтитов в интервале температур T_1 – T_2 , т.е. в интервале температур фазового перехода полупроводник–металл, несколько выше величин α_1 и α_3 , отвечающих соответственно состояниям до и после этого фазового перехода. Сравнение температур T_1 , определенных по зависимостям $\ln\sigma(1/T)$ (табл. 2) и $\Delta l/l_0(T)$ (табл. 3), показывает, что они для твердых растворов одинакового состава отличаются не более чем на 50 К. При этом для всех исследованных кобальтитов значения температур T_1 , определенные по элект-

Таблица 3. Средние значения коэффициентов линейного термического расширения (α_1 , α_2 , α_3) для NdCoO_3 , GdCoO_3 и твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$

Состав	$\alpha_1 \times 10^5, \text{K}^{-1}$	T_1, K	$\alpha_2 \times 10^5, \text{K}^{-1}$	T_2, K	$\alpha_3 \times 10^5, \text{K}^{-1}$
NdCoO_3	2.22	385	3.24	700	1.97
$\text{Nd}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{CoO}_3$	2.71	370	3.81	695	2.09
$\text{Nd}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{CoO}_3$	1.72	390	3.72	745	2.17
$\text{Nd}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{CoO}_3$	1.98	400	3.35	710	2.06
$\text{Nd}_{0.25}\text{Gd}_{0.75}\text{CoO}_3$	1.23	395	2.92	720	2.12
$\text{Nd}_{0.1}\text{Gd}_{0.9}\text{CoO}_3$	1.34	385	2.88	785	1.94
GdCoO_3	1.07	400	2.70	790	2.04

ропроводности, были ниже, чем определенные по тепловому расширению. Приблизительно на такую же величину отличаются и температуры T_2 , определенные по электропроводности и тепловому расширению для твердых растворов с $x > 0.5$. При этом для всех исследованных твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ величины температур T_2 , определенные по тепловому расширению, постепенно увеличиваются при повышении содержания гадолиния. Такая же закономерность прослеживается и для значений T_2 , определенных по электропроводности, но с отдельными исключениями.

Меньшая величина α для GdCoO_3 по сравнению с NdCoO_3 может быть связана с упрочнением связи между ионами металла и кислорода за счет уменьшения межионного расстояния. По этой же причине удельная электропроводность GdCoO_3 на несколько порядков меньше электропроводности NdCoO_3 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Керамическим методом получены NdCoO_3 , GdCoO_3 и твердые растворы $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0.1-0.9$), определены параметры их кристаллической решетки. В интервале температур 300–1110 К на воздухе изучены их термическое расширение и электропроводность.

Установлено, что все твердые растворы имеют структуру орторомбически искаженного перовскита. Для всех исследованных образцов обнаружены аномалии электропроводности и термического расширения, соответствующие фазовому переходу полупроводник–металл.

Значения температуры начала фазового перехода и энергии активации проводимости полупроводниковой фазы в области температур фазового перехода увеличиваются с ростом x .

Обнаружено значительное увеличение среднего термического коэффициента линейного расши-

рения твердых растворов в области фазового перехода по сравнению с величинами для этих фаз до начала и после завершения фазового перехода.

Авторы благодарят И.О. Троянчука за помощь в обработке рентгеновских данных и обсуждении результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (проект В-625).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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. Дис. ... канд. хим. наук. Минск, 1993. 185 с.
3. Вашиук В.В. Дис. ... докт. хим. наук. Минск, 2000. 310 с.
4. 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.
5. Aso K., Miyahara S. The Crystal Structure and Magnetic Property of GdCoO_3 // J. Phys. Soc. Jpn. 1964. V. 19. № 4. P. 778–779.
6. Хартон В.В., Наумович Е.Н., Жук П.П. и др. Физико-химические и электрохимические свойства электродных материалов $\text{Ln}(\text{Sr})\text{CoO}_3$ // Электрохимия. 1992. Т. 28. № 12. С. 1693–1702.
7. 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.
8. 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.
9. Itoh Masayuki, Hashimoto Junichi, Yamaguchi Shinya, Tokura Yoshinori. Spin State and Metal-Insulator Transition in LaCoO_3 and RCoO_3 ($\text{R} = \text{Nd, Sm and Eu}$) // Physica B. 2000. V. 281 & 282. P. 510–511.

10. *Sudheendra L., Motin Seikh Md., Raju A.R., Narayana Chandrabhas.* An Infrared Spectroscopic Study of the Low-Spin to Intermediate-Spin State ($^1A_1 - ^3T_1$) Transition in Rare Earth Cobaltates, LnCoO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ and Nd). // *Chem. Phys. Lett.* 2001. V. 340. P. 275–281.
11. *Sadaoka Y., Sakamoto M., Nunziante P., Gusmano G.* Rare Earth Perovskite-Type Oxides Containing Three Metal Elements from the Decomposition of Heteronuclear Complexes // *Proc. Int. Conf. on Electronic Ceramics and Application "Electroceraamics V"*. Portugal: University of Aveiro, 1996. V. 2. P. 421–424.
12. *Petrov G.S., Clyndyuck A.I., Massyuck S.V. et al.* Thermal Expansion and Electrical Conductivity of Some High-Temperature Superconductor Solid Solutions of Type 123 // *High Temp. – High Pressures*. 1998. V. 30. P. 483–488.
13. *Bahadur D.* Spin-State Equilibrium in LuCoO_3 // *Indian J. Chem., Sect. A*. 1976. V. 14. P. 204–206.
14. *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 ($\text{Ln}_{1-x}^{3+}\text{M}_x^{2+}\text{CoO}_3$) // *J. Solid State Chem.* 1977. V. 22. № 3. P. 353–360.