

541
к93

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УДК 541.1+621.785.36+621.78.011+537.31

КУРГАН

Светлана Валерьевна

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ
РАСТВОРОВ КОБАЛЬТИТОВ ЛАНТАНА, НЕОДИМА, ГАДОЛИНИЯ
СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Минск 2004

Работа выполнена в Белорусском государственном технологическом университете

Научный руководитель доктор химических наук, профессор
Башкиров Леонид Андреевич,
УО «Белорусский государственный
технологический университет», кафедра
физической и коллоидной химии

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Боднар Иван Васильевич,
УО «Белорусский государственный
университет информатики и
радиоэлектроники», кафедра
химии
кандидат химических наук, доцент
Полуян Алексей Федорович,
УО «Белорусский государственный
университет», кафедра физической
химии

Оппонирующая организация – Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси.

Защита состоится **21** декабря 2004 г. в 10⁰⁰ на заседании Совета по защите диссертаций Д 02.01.09 в Белгосуниверситете по адресу: 220050, г. Минск, пр-т Ф. Скорины, 4, ауд. 206 (гл. корп.)

Телефон ученого секретаря: 209-55-58.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белгосуниверситета.

Автореферат разослан **19** ноября 2004 г.

Ученый секретарь совета по защите
диссертаций, доктор химических наук,
доцент



Е.А. Стрельцов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. Манганиты, ферриты, кобальтиты и никелаты, со структурой перовскита и твердые растворы на их основе с изовалентным и гетеровалентным замещением в катионной подрешетке, обладают уникальными электрическими, магнитными, каталитическими свойствами. Они интенсивно исследуются, начиная с 50^х годов XX века. Так как спектр практической и научной значимости этих веществ широк и постоянно расширяется, то интерес к этим оксидным материалам не ослабевает, а в последние годы он даже значительно увеличился. В первую очередь, это связано с обнаружением гигантского магнитосопротивления в манганитах, кислород-ионной проницаемости в кобальтитах и совместное проявление этих практически важных свойств в твердых растворах кобальтитов – манганитов, кобальтитов – ферритов. Если на основе манганитов разрабатывается новое поколение устройств магнитной записи информации, то кобальтиты являются перспективными материалами, позволяющими изготавливать кислородпроницаемые керамические мембраны. Кобальтиты со структурой перовскита используются также в качестве терморезисторов, электродных материалов для гальванических элементов с твердым электролитом и топливных элементов. Установлено, что в кобальтитах лантана, неодима, гадолиния и других редкоземельных элементов наблюдается фазовый переход типа полупроводник-металл, при котором величина электропроводности изменяется на несколько порядков. Сотрудниками БГТУ, в том числе и диссертантом, было предложено использовать эффект значительного изменения величины электропроводности при фазовом переходе полупроводник-металл для создания химических сенсоров на газы-восстановители. Интервал температур фазового перехода полупроводник-металл для кобальтитов различных редкоземельных элементов неодинаков, и его можно целенаправленно изменять, замещая частично ионы одного редкоземельного элемента ионами другого редкоземельного элемента. Однако в литературе отсутствуют сведения по систематическому комплексному исследованию двойных и тройных твердых растворов кобальтитов различных редкоземельных элементов, в которых при изменении состава редкоземельной подрешетки меняется степень искажения структуры перовскита, определяющая многие физико-химические свойства кобальтитов.

Связь работы с крупными научными программами, темами. Работа выполнена при финансовой поддержке Международного Научно-технического Центра (проект №В-625) (2002 – 2004 г.)

Цель и задачи исследования. Цель работы – синтез и исследование кристаллической структуры, физико-химических свойств (электропроводности, термического расширения, ИК-спектров и сенсорных свойств) твердых рас-



творов кобальтитов двойных систем $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$, $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0.00; 0.10; 0.25; 0.50; 0.75; 0.90; 1.00$).

Для достижения данной цели предстояло решить следующие задачи:

- синтезировать кобальтиты двойных систем $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$, $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$;
- определить параметры кристаллической решетки синтезированных кобальтитов и их зависимость от состава;
- исследовать электропроводность кобальтитов двойных систем $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$, $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ в интервале температур 300–1100 К на воздухе;
- изучить термическое расширение кобальтитов двойных систем $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$, $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ на воздухе в интервале температур 300–1100 К;
- изучить ИК-спектры в интервале частот 400–900 см^{-1} кобальтитов двойных систем $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$, $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$;
- исследовать возможность применения кобальтитов со структурой перовскита в качестве рабочих элементов химических сенсоров газов.

Объект и предмет исследования. Кобальтиты двойных систем $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$, $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$, ($x = 0.00, 0.10, 0.25, 0.50, 0.75, 0.90, 1.00$).

Методология и методы проведенного исследования. Для решения поставленных в работе задач использовали следующие методы: рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, дилатометрия, 2-х и 4-х контактные методы измерения электропроводности на постоянном токе, метод измерения термо-ЭДС, ДТА, термогравиметрия.

Научная новизна и значимость полученных результатов. В работе получены результаты, обладающие научной новизной, заключающейся в следующем:

- впервые синтезированы твердые растворы кобальтитов двойных систем $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$, $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$, ($x = 0.10; 0.25; 0.50; 0.75; 0.90$);
- определены параметры кристаллической решетки и закономерности их зависимости от состава кобальтитов двойных исследованных систем;
- изучены ИК-спектры кобальтитов двойных систем $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$, $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$. Впервые установлено, что для твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$, содержащих ионы гадолиния более 50 % мол., частоты, обусловленные деформационными колебаниями ν_{b-h} , ν_{b-l} , возрастают линейно при увеличении величины степени орторомбического искажения кристаллической решетки перовскита;

– исследована в интервале температур 300–1100 К на воздухе электропроводность кобальтитов двойных систем $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$, $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$; для интервала температур протекания фазового перехода полупроводник-металл и для областей температур до начала этого фазового перехода и подхода к его завершению определены энергии активации электропроводности;

– изучено в интервале температур 300–1100 К на воздухе термическое расширение твердых растворов кобальтитов двойных систем $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$, $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$; установлено, что средние линейные коэффициенты термического расширения в интервале температур фазового перехода больше, чем после его завершения;

– впервые на основании данных по электропроводности, термическому расширению и литературных данных для исследованного интервала температур 300–1100 К построены фазовые диаграммы двойных систем $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$, $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$, на которых обозначены области существования фаз с различным спиновым состоянием ионов кобальта.

Практическая (экономическая, социальная) значимость полученных результатов. Впервые изучено влияние примесей в воздухе газавосстановителя (CO , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, ацетилацетона) на электросопротивление толстых пленок ряда исследованных кобальтитов, обладающих фазовым переходом полупроводник-металл, и показано, что они являются перспективными материалами для изготовления рабочих элементов химических сенсоров газов. Полученные результаты по термическому расширению исследованных кобальтитов могут быть использованы в качестве справочных при выборе материала подложки для нанесения на них пленок кобальтитов.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

– результаты определения параметров кристаллической решетки кобальтитов двойных систем $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$, $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ и их зависимость от состава;

– результаты исследования в интервале температур 300–1100 К на воздухе электропроводности кобальтитов двойных систем $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$, $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ и их зависимость от состава;

– результаты изучения в интервале температур 300–1100 К на воздухе термического расширения кобальтитов двойных систем $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$, $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ и их зависимость от состава;

– результаты изучения ИК-спектров кобальтитов двойных систем $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$, $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ и их зависимость от состава;

– результаты исследования в интервале температур 450–950 К влияния присутствия примесей в воздухе газавосстановителя (CO , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, ацетилаце-

тона) на электропроводность кобальтитов NdCoO_3 , $\text{Nd}_{0,25}\text{Gd}_{0,75}\text{CoO}_3$, $\text{Nd}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{CoO}_3$, $\text{Nd}_{0,45}\text{Gd}_{0,45}\text{Sr}_{0,1}\text{CoO}_3$.

Личный вклад соискателя. Основная часть работы выполнена диссертантом самостоятельно, отдельные эксперименты были проведены совместно с соавторами работ, представленных ниже. Обработка и интерпретация данных, а также выводы сделаны автором лично. Некоторые методические и теоретические вопросы обсуждались с соавторами работ и научным руководителем.

Апробация результатов диссертации. Результаты работы были представлены и доложены на Международной научно-технической конференции “Новые технологии в химической промышленности” (Минск, БГТУ, 20–22 ноября 2002 г.), на 2–4 Международных научных конференциях “Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии” (Россия, Кисловодск, 2002, 2003, 2004 гг.), на Третьей Международной конференции по неорганическим материалам (Германия, Констанца, 7–10 сентября 2002 г.), на 9-ой Европейской конференции по химии твердого тела в (Германия, Штутгарт, 3–6 сентября 2003 г.), на Международной научной конференции к 40-летию ИФТТП НАН Беларуси и 90-летию его основателя академика Н. Н. Сироты “Актуальные проблемы физики твердого тела” (Минск, 4–6 ноября 2003 г.), на 8-ой Республиканской научной конференции студентов и аспирантов “НИРС 2003” (Минск, 9–10 декабря 2003 г.), на Международной научно-технической конференции “Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов” (Минск, БГТУ, 26–28 ноября 2003 г.), на 10-м Международном совещании по химическим сенсорам (Япония, Цукуба, 11–14 июля 2004 г.), на 12-ой Республиканской научной конференции аспирантов, магистрантов и студентов “Физика конденсированного состояния” (Гродно, 21–23 апреля 2004 г.), на 7-ом Международном семинаре “Высокотемпературные сверхпроводники и новые неорганические материалы” MSU-HTSC VII (Россия, Москва, 20–25 июня, 2004), на 6-ой Международной научной конференции по химии твердого тела (Чехия, Прага, 13–17 сентября 2004 г.), а также на ежегодных научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов БГТУ (2002–2004 гг.).

Опубликованность результатов. Результаты диссертации опубликованы в 22 научных работах, в том числе 5 статьях в научных журналах, 6 статьях в материалах конференций, 11 тезисах докладов. Общее количество страниц опубликованных материалов составило 87.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, шести глав, заключения, списка использованных источников и приложений. Полный объем диссертации составляет 159

страниц, в том числе 93 рисунка (41 стр.) и 24 таблицы (9 стр.), а также 3 приложения (15 стр.). Список использованных источников включает в себя 228 наименований (18 стр.).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении и общей характеристике работы обоснована актуальность решаемой проблемы, сформулирована цель работы, показана научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе обобщены и проанализированы литературные данные по кристаллической структуре, электропроводности, термическому расширению, ИК-спектрам кобальтитов редкоземельных элементов со структурой перовскита. Отмечается ограниченное число публикаций, посвященных изучению твердых растворов кобальтитов при замещении одного редкоземельного элемента другим.

Вторая глава содержит описание методик получения и исследования физико-химических свойств (параметров кристаллической решетки, электропроводности, термо-ЭДС, термического расширения, ИК-спектров, ДТА, ДТГ и сенсорных свойств) кобальтитов.

В третьей главе изложены результаты исследования физико-химических свойств кобальтитов двойной системы $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, все синтезированные керамическим методом из соответствующих оксидов металлов образцы были однофазными. Из полученных рентгеновских дифрактограмм (рис. 1) видно, что кобальтиты LaCoO_3 , NdCoO_3 , имеют соответственно ромбоэдрически и орторомбически искаженную структуру перовскита, что хорошо согласуется с литературными данными.

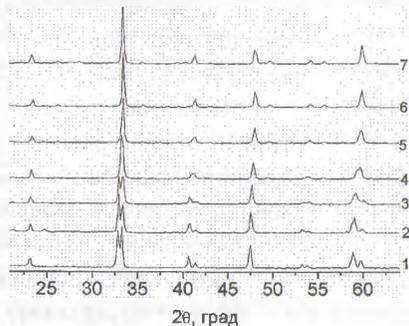


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$; $x = 0$ (1); 0.1 (2); 0.25 (3); 0.5 (4); 0.75 (5); 0.9 (6); 1.0 (7)

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 кобальтитов системы $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$

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				0.5354	60.92		55.38	
	O	0.5372	0.5388	0.7564			54.73		0.298
0.50	R				0.5371	60.33		55.19	
	O	0.5363	0.5376	0.7560			54.48		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

Все образцы, содержащие ионы лантана и неодима имели структуру искаженного перовскита, параметры кристаллической решетки которой приведены в табл. 1.

Анализ полученных рентгенограмм показывает, что в двойной системе $\text{LaCoO}_3 - \text{NdCoO}_3$ образуется непрерывный ряд твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$. Расчет степени орторомбического искажения ϵ , проведенный по формуле $\epsilon = (b-a)/a$ показал, что она постепенно уменьшается (табл. 1) с ростом содержания неодима в твердом растворе.

Результаты измерения электропроводности четырехконтактным методом в интервале температур 300–1100 К на воздухе образцов исследованных твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ приведены на рис. 2.

Как видно из полученных нами результатов и литературных данных по электропроводности LaCoO_3 , NdCoO_3 , при нагревании твердых растворов кобальтитов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ в интервале температур 300–800 К происходит постепенный переход от полупроводникового типа проводимости к состоянию, близкому к металлическому, при котором электропроводность увеличивается на

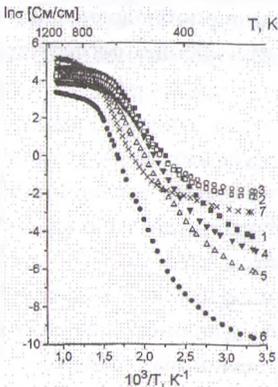


Рис. 2. Температурная зависимость удельной электропроводности кобальтитов двойной системы $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$: $x = 0$ (1); 0.1 (2); 0.25 (3); 0.5 (4); 0.75 (5); 0.9 (6); 1.0 (7)

2–6 порядков. Однако в исследованном интервале температур проводимость остается полупроводниковой, и переход в металлическое состояние завершается при температурах выше 1100 К. Для LaCoO_3 , согласно литературным данным, это происходит при 1210 К.

На температурных зависимостях удельной электропроводности исследованных кобальтитов (рис. 2), сравнительно четко фиксируются температуры, при которых фазовый переход полупроводник–металл приближается к своему завершению. Для кобальтитов LaCoO_3 и NdCoO_3 , по данным настоящей работы, эта температура равна 750 К, для твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ она находится в области температур 630–720 К (табл. 2).

Таблица 2
Значения энергии активации электропроводности (E_A) для твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ и температур T_1, T_2

Состав	T_1, K	T_2, K	$E_A, \text{эВ}$			
			$E_{A,1}$	$E'_{A,1}$	$E_{A,2}$	$E_{A,3}$
LaCoO_3	350	750	0.17	0.30	0.52	0.06
$\text{La}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{CoO}_3$	350	650	0.05	0.16	0.51	0.02
$\text{La}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{CoO}_3$	365	640	0.05	0.20	0.60	0.02
$\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CoO}_3$	345	630	0.16	0.26	0.61	0.03
$\text{La}_{0.25}\text{Nd}_{0.75}\text{CoO}_3$	330	685	0.14	0.32	0.63	0.03
$\text{La}_{0.1}\text{Nd}_{0.9}\text{CoO}_3$	350	720	0.15	0.35	0.88	0.08
NdCoO_3	340	750	0.04	0.12	0.84	0.05

Природа фазового перехода полупроводник–металл наиболее подробно исследована для кобальтита лантана LaCoO_3 . Согласно работам Гуденафа, при температурах ниже 35 К кобальтит лантана является диамагнитным диэлектриком, т. к. все ионы трехвалентного кобальта находятся в низкоспиновом состоянии $\text{Co(III)} (t_{2g}^6 e_g^0)$. При нагревании наблюдается переход ионов из низкоспинового состояния в высокоспиновое $\text{Co}^{3+}(t_{2g}^4 e_g^2)$, 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. В ряде работ на основании использования ИК-спектроскопии сделан вывод о том, что при нагревании кобальтитов лантана и неодима, начиная со 120, 275 К соответственно, происходит постепенный переход из низкоспинового состояния (НС) не в высокоспиновое (ВС), а в промежуточнospиновое ($t_{2g}^5 e_g^1$) (ПС). Установлено также, что в LaCoO_3 переход диэлектрик–металл начинает протекать при температуре около 500 К, когда практически завершен переход ионов кобальта Co^{III} из низкоспинового состояния в промежуточнospиновое. В дальнейшем при построении фазовых диаграмм исследованных двойных систем кобальтитов мы будем в основном

придерживаться этой последней точки зрения. Но при этом мы также учитывали возможное существование в LaCoO_3 и других кобальтитах, кроме спинового перехода $\text{НС} \rightarrow \text{ПС}$, и второго спинового перехода $\text{ПС} \rightarrow \text{ВС}$, протекающего в интервале температур фазового перехода полупроводник-металл.

Фазовый переход полупроводник-металл у исследованных кобальтитов имеет место в сравнительно широком интервале температур и протекает, вероятно, через ряд стадий. В исследованном интервале температур 300–1100 К такими стадиями являются: 1 – область температур, предшествующая наиболее резкому увеличению электропроводности при повышении температуры (индукционная стадия); 2 – область температур, в которой электропроводность увеличивается на несколько порядков (активная стадия фазового перехода полупроводник-металл); 3 – область температур, в которой рост электропроводности становится незначительным (завершающая стадия). Для этих трех областей температур нами по зависимостям $\ln\sigma$ от $1/T$ определены энергии активации электропроводности, обозначаемые соответственно как $E_{A,1}$, $E_{A,2}$, $E_{A,3}$, а также энергия активации $E'_{A,1}$, определенная для промежуточной области температур между 1^{ой} и 2^{ой} стадиями.

Полученная температурная зависимость коэффициента термо-ЭДС образца твердого раствора $\text{La}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{CoO}_3$ показывает, что во всем исследованном интервале температур 300–1050 К он имеет положительный знак и при

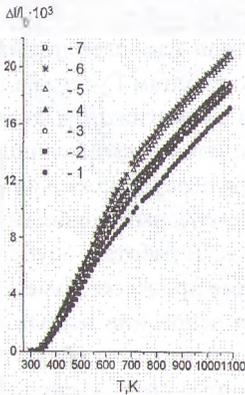


Рис. 3. Температурная зависимость относительного удлинения $\Delta l/l_0$ образцов кобальтитов системы $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$: $x = 0$ (1); 0.1 (2); 0.25 (3); 0.5 (4); 0.75 (5); 0.9 (6); 1.0 (7)

увеличении температуры от 300 до 500 К резко уменьшается. Зависимость коэффициента термо-ЭДС от температуры образца твердого раствора $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CoO}_3$ показывает, что при комнатной температуре он имеет отрицательный знак и при увеличении температуры до 410 К увеличивается, меняет знак на положительный при ≈ 345 К, достигает максимума при 410 К и затем резко уменьшается, но остается величиной положительной. В соответствии с литературными данными температура максимума на зависимости коэффициента термо-ЭДС от температуры соответствует температуре спинового перехода $\text{НС} \rightarrow \text{ПС}$.

На основании дилатометрических данных (рис. 3) рассчитаны величины среднего линейного коэффициента термического расширения (α) образцов

всех исследованных составов двойной системы $\text{LaCoO}_3 - \text{GdCoO}_3$ для различных температурных интервалов, которые имеют такую же природу, как и интервалы температур на зависимостях $\ln \sigma - 1/T$ (табл. 3).

Таблица 3

Средние линейные коэффициенты термического расширения ($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$) для различных областей фазового состояния кобальтитов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ и температуры T_1, T_2

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

В состоянии, близком к металлическому, все исследованные кобальтиты имеют приблизительно одинаковые значения α_3 . Значения α_2 исследованных кобальтитов в интервале температур протекания активной стадии фазового перехода полупроводник-металл, несколько выше величин α_1 и α_3 .

Средние значения температур T_1 и T_2 , определенные по электропроводности и дилатометрии, были использованы для построения фазовой диаграммы двойной системы кобальтитов $\text{LaCoO}_3 - \text{NdCoO}_3$ (рис. 4), на которой с учетом литературных данных обозначены области существования фаз с различным спиновым состоянием ионов кобальта (НС – низкоспиновое состояние, ПС – промежуточнospиновое состояние с локализованными e_g -электронами ($t^5_{2g}e^1_g$), ПС' – промежуточнospиновое состояние с делокализованными e_g -электронами ($t^5_{2g}\sigma^1$), ВС – высокоспиновое состояние с локализованными e_g -электронами ($t^4_{2g}e^2_g$), ВС' – высокоспиновое состояние с делокализованными e_g -электронами ($t^4_{2g}\sigma^2$).

ИК-спектры поглощения кобальтитов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ приведены на рис. 5.

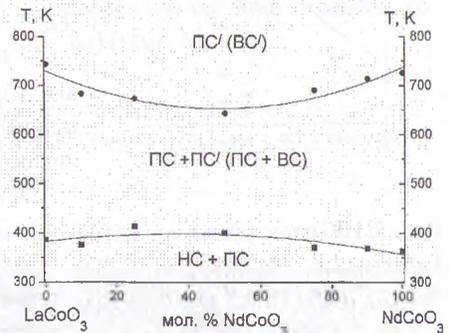


Рис. 4. Фазовая диаграмма двойной системы кобальтитов $\text{LaCoO}_3 - \text{NdCoO}_3$

При увеличении содержания неодима в твердых растворах $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ ($x > 0.25$) (рис. 5, кривые 3–5) происходит заметное смещение частот ν_{s-h} , ν_{s-l} , обусловленных валентными колебаниями, в противоположных направлениях, что приводит к их слиянию в спектре твердого раствора $\text{La}_{0.1}\text{Nd}_{0.9}\text{CoO}_3$ ($\nu_s = 582 \text{ см}^{-1}$) (рис. 5, кривая 6).

Согласно литературным данным, в ромбоэдрически искаженной структуре перовскита LaCoO_3 трехвалентные ионы Co^{3+} разделены на две разновидности (Co_I , Co_{II}) и расстояние $\text{Co}_I - \text{O}$ короче, чем расстояние $\text{Co}_{II} - \text{O}$, т. е. связь $\text{Co}_I - \text{O}$ прочнее связи $\text{Co}_{II} - \text{O}$. Поэтому более высокая частота валентных колебаний ν_{s-h} относится к колебаниям связи $\text{Co}_I - \text{O}$, более низкая частота ν_{s-l} определяется колебаниями менее прочной связи $\text{Co}_{II} - \text{O}$.

В четвертой главе изложены результаты исследования физико-химических свойств кобальтитов двойной системы $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, все синтезированные образцы были однофазными с кристаллической структурой искаженного перовскита, что убедительно свидетельствует об образовании в системе $\text{LaCoO}_3 - \text{GdCoO}_3$ непрерывного ряда твердых растворов, параметры кристаллической решетки которых приведены в табл. 4.

Таблица 4

Параметры (a_0 , b_0 , c_0 , a_R , α_R), объем (V) и степень орторомбического искажения (ϵ) кобальтитов системы $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$

x	a_0 , нм	b_0 , нм	c_0 , нм	a_R , нм	α_R , град.	V , нм ³	$10^2 \cdot \epsilon$
0.00				0.5373	60.80	55.82	
0.10				0.5370	60.68	55.59	
0.25	0.5386	0.5381	0.7612			55.15	-0.093
0.50	0.5351	0.5355	0.7563			54.18	0.075
0.75	0.5282	0.5362	0.7499			53.10	1.515
0.90	0.5251	0.5383	0.7476			52.83	2.514
1.00	0.5218	0.5390	0.7445			52.35	3.296

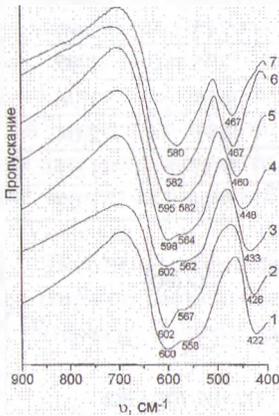


Рис. 5. ИК-спектры кобальтитов системы $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$: $x = 0$ (1); 0.1 (2); 0.25 (3); 0.5 (4); 0.75 (5); 0.9 (6); 1.0 (7)

По полученным зависимостям $\ln \sigma$ от $1/T$, аналогичным таким же зависимостям в системе $\text{LaCoO}_3 - \text{NdCoO}_3$, определены энергии активации электропроводности $E_{A,1}$, $E_{A,2}$, $E_{A,3}$ (табл. 5) кобальтитов $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$.

Таблица 5

Значения энергии активации электропроводности (E_A) для кобальтитов системы $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ и температур T_1 , T_2

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	0.17	0.30	0.52	0.06
$\text{La}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{CoO}_3$	370	645	0.05	0.30	0.56	0.004
$\text{La}_{0,75}\text{Gd}_{0,25}\text{CoO}_3$	390	710	0.30	0.50	0.78	0.03
$\text{La}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{CoO}_3$	345	695	0.13	0.21	0.59	0.10
$\text{La}_{0,25}\text{Gd}_{0,75}\text{CoO}_3$	365	750	0.41	0.54	0.79	0.08
$\text{La}_{0,1}\text{Gd}_{0,9}\text{CoO}_3$	360	760	0.19	0.34	0.98	0.13
GdCoO_3	390	860	0.27	0.52	1.18	0.29

По температурным зависимостям относительного удлинения $\Delta l/l_0$ образцов кобальтитов системы $\text{LaCoO}_3 - \text{GdCoO}_3$ определены средние линейные коэффициенты термического расширения (α_1 , α_2 , α_3) (табл. 6).

Таблица 6

Средние линейные коэффициенты термического расширения (α_1 , α_2 , α_3) для различных областей фазового состояния кобальтитов системы $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ и температуры T_1 , T_2

Состав	$\alpha_1 \cdot 10^5$, K^{-1}	T_1 , К	$\alpha_2 \cdot 10^5$, K^{-1}	T_2 , К	$\alpha_3 \cdot 10^5$, K^{-1}
LaCoO_3	2.14	420	3.10	735	1.94
$\text{La}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{CoO}_3$	2.38	375	3.35	725	1.91
$\text{La}_{0,75}\text{Gd}_{0,25}\text{CoO}_3$	1.78	405	3.56	725	2.05
$\text{La}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{CoO}_3$	2.42	425	3.18	725	1.96
$\text{La}_{0,25}\text{Gd}_{0,75}\text{CoO}_3$	1.53	390	3.32	795	2.08
$\text{La}_{0,1}\text{Gd}_{0,9}\text{CoO}_3$	1.45	410	3.77	840	1.98
GdCoO_3	1.07	400	2.70	790	2.04

Построенная фазовая диаграмма системы $\text{LaCoO}_3 - \text{GdCoO}_3$, на которой обозначены области существования фаз с различным спиновым состоянием, существенно не отличается от аналогичной фазовой диаграммы системы $\text{LaCoO}_3 - \text{NdCoO}_3$.

ИК-спектры поглощения исследованных кобальтитов двойной системы $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ приведены на рис. 6.

В пятой главе изложены результаты исследования физико-химических свойств кобальтитов двойной системы $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$.

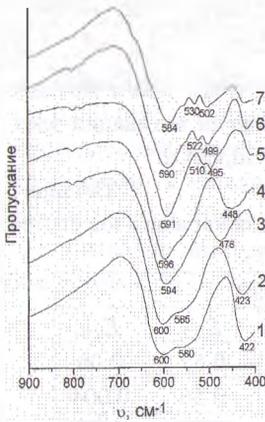


Рис. 6. ИК-спектры кобальтитов $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$: $x = 0$ (1); 0.1 (2); 0.25 (3); 0.5 (4); 0.75 (5); 0.9 (6); 1.0 (7)

Согласно результатам рентгенофазового анализа, все синтезированные образцы были однофазными и имели орторомбически искаженную структуру перовскита, параметры которой приведены в табл. 7.

По полученным зависимостям $\ln \sigma$ от $1/T$, аналогичным таким же зависимостям в системах $\text{LaCoO}_3 - \text{NdCoO}_3$, $\text{LaCoO}_3 - \text{GdCoO}_3$, определены энергии активации электропроводности $E_{A,1}$, $E_{A,2}$, $E_{A,3}$ (табл. 8).

Полученные температурные зависимости относительного удлинения $\Delta l/l_0$ образцов системы $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ показывают, что как и в системах $\text{LaCoO}_3 - \text{NdCoO}_3$, $\text{LaCoO}_3 - \text{GdCoO}_3$, коэффициент термического расширения α_2 исследованных кобальтитов в интервале температур ($T_1 - T_2$) несколько выше величин α_1 и α_3 (табл. 9).

Таблица 7

Параметры (a , b , c) и степень орторомбического искажения (ϵ) кобальтитов системы $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$

x	a , нм	b , нм	c , нм	$10^2 \cdot \epsilon$
0.00	0.5336	0.5328	0.7542	-0.150
0.10	0.5330	0.5332	0.7540	0.038
0.25	0.5334	0.5319	0.7527	-0.281
0.50	0.5290	0.5350	0.7508	1.134
0.75	0.5262	0.5369	0.7481	2.033
0.90	0.5232	0.5381	0.7462	2.848
1.00	0.5218	0.5390	0.7445	3.296

Таблица 8

Значения энергии активации электропроводности (E_A) для кобальтитов системы $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$

Состав	T_1 , К	T_2 , К	E_A , эВ			
			$E_{A,1}$	$E'_{A,1}$	$E_{A,2}$	$E_{A,3}$
NdCoO_3	340	750	0.04	0.12	0.84	0.05
$\text{Nd}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{CoO}_3$	325	735	0.09	0.12	0.80	0.02
$\text{Nd}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{CoO}_3$	350	680	0.15	0.34	0.88	0.06
$\text{Nd}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{CoO}_3$	360	750	0.20	0.50	0.86	0.02
$\text{Nd}_{0.25}\text{Gd}_{0.75}\text{CoO}_3$	365	830	0.26	0.46	0.92	0.08
$\text{Nd}_{0.1}\text{Gd}_{0.9}\text{CoO}_3$	345	750	0.34	0.62	0.81	0.06
GdCoO_3	390	860	0.27	0.52	1.18	0.29

Средние линейные коэффициенты термического расширения ($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$) для различных областей фазового состояния кобальтитов $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ и температуры T_1, T_2

Состав	$\alpha_1 \cdot 10^5, \text{K}^{-1}$	T_1, K	$\alpha_2 \cdot 10^5, \text{K}^{-1}$	T_2, K	$\alpha_3 \cdot 10^5, \text{K}^{-1}$
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

Построенная фазовая диаграмма системы $\text{NdCoO}_3 - \text{GdCoO}_3$, на которой для интервала температур 300–1100 К указаны области существования фаз с различным спиновым состоянием, существенно не отличается от аналогичных диаграмм систем $\text{LaCoO}_3 - \text{NdCoO}_3$, $\text{LaCoO}_3 - \text{GdCoO}_3$.

Анализ ИК-спектров поглощения твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ (рис. 7, кривые 2–6), показывает, что увеличение замещения ионов Nd^{3+} ионами Gd^{3+} в твердых растворах $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ до значения $x = 0.5$ приводит к постепенному смещению частоты полосы ν_b , обусловленной деформационными колебаниями.

При дальнейшем увеличении содержания ионов Gd^{3+} происходит дальнейшее увеличение орторомбического искажения кристаллической решетки перовскита, и полоса деформационных колебаний ν_b разрешается на две полосы ν_{b-h} и ν_{b-l} , частоты которых при увеличении содержания ионов гадолиния смещаются в сторону увеличения. При этом частоты полос поглощения ν_{b-h} и ν_{b-l} в зависимости от степени орторомбического искажения кристаллической решетки изменяются линейно по уравнениям: $\nu_{b-h} = 493.2 + 1122.7 \cdot \varepsilon$, $\nu_{b-l} = 489.1 + 389.0 \cdot \varepsilon$. Значения ν_{b-h} и ν_{b-l} , ε , взятые для твердых растворов $\text{La}_{0.25}\text{Gd}_{0.75}\text{CoO}_3$, $\text{La}_{0.1}\text{Gd}_{0.9}\text{CoO}_3$ двойной системы $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$, также хорошо удовлетворяют этим уравнениям.

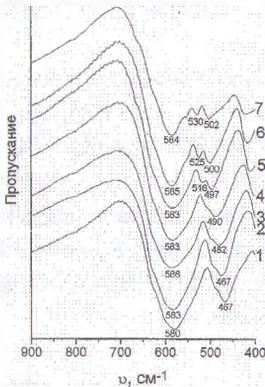


Рис. 7. ИК-спектры кобальтитов $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$: $x = 0$ (1); 0.1 (2); 0.25 (3); 0.5 (4); 0.75 (5); 0.9 (6); 1.0 (7)

В шестой главе отмечается, что в ли-

температуре отсутствуют сведения о влиянии хемосорбции газа-восстановителя или окислителя на поверхности кобальтитов редкоземельных элементов на их электропроводность. В связи с этим в настоящей работе впервые изучено влияние примесей в воздухе газа-восстановителя на электропроводность кобальтита неодима и ряда твердых растворов на его основе, с целью установления возможности их использования в качестве рабочих элементов химических сенсоров газов.

Для исследования сенсорных свойств были выбраны кобальтит NdCoO_3 , твердые растворы двойной системы $\text{NdCoO}_3 - \text{GdCoO}_3$, содержащие 50 и 75 % мол. GdCoO_3 , а также твердые растворы $\text{Nd}_{0,45}\text{Gd}_{0,45}\text{Ba}_{0,1}\text{CoO}_3$, $\text{Nd}_{0,45}\text{Gd}_{0,45}\text{Sr}_{0,1}\text{CoO}_3$. Синтезированные керамическим методом образцы вышеуказанных кобальтитов были растерты в порошок и затем из них методом трафаретной печати были получены толстые пленки (слои), нанесенные на керамические подложки из титаната-цирконата лантана-кальция со структурой перовскита. Оценку сенсорных свойств полученных толстых пленок проводили по разнице величин электросопротивления $\Delta R = (R_{\text{газ}} - R_{\text{воздух}})$, измеренных двухконтактным методом на постоянном токе в газовом потоке чистого воздуха ($R_{\text{воздух}}$) и в потоке воздуха, содержащего примесь газа-восстановителя ($R_{\text{газ}}$) (CO , NH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, ацетилацетон). Содержание газа-восстановителя в потоке воздуха составляло 100–9000 ppm. Установлено, что присутствие в воздухе примесей газов (CO , паров этанола, ацетилацетона) приводит к увеличению электрического сопротивления соответствующих пленок. Согласно литературным данным и полученным в работе зависимостям коэффициента термо-ЭДС от температуры, кобальтиты редкоземельных металлов в полупроводниковой области обладают проводимостью р-типа.

Максимальной величиной отклика к присутствию в воздухе примесей газа обладают пленки $\text{Nd}_{0,45}\text{Gd}_{0,45}\text{Sr}_{0,1}\text{CoO}_3$ (ацетилацетон, ~ 185 %, $T_{\text{max}} \approx 630 \text{ K}$) (рис. 9), NdCoO_3 (этанол, ~ 55–60 %, $T_{\text{max}} \approx 800 \text{ K}$), NdCoO_3 (CO , ~ 60 %, $T_{\text{max}} \approx 750\text{--}775 \text{ K}$).

Установлено, что время отклика исследованных материалов на введение в воздушную атмосферу соответствующего газа, как правило, не превышало 5–10 с, причем при продувке камеры воздухом первоначальные значения электросопротивления быстро (в течение 5–10 с) воспроизводились.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые проведен синтез кобальтитов двойных систем $\text{LaCoO}_3 - \text{NdCoO}_3$, $\text{LaCoO}_3 - \text{GdCoO}_3$, $\text{NdCoO}_3 - \text{GdCoO}_3$, и установлено, что в них образуется непрерывный ряд твердых растворов, у которых искажение кристаллической решетки перовскита меняется от ромбоэдрического – для растворов, обогащенных лантаном, в системах $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$

($x = 0.1$), до орторомбического – для остальных исследованных кобальтитов. В системах $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ параметры кристаллической решетки a и c орторомбически искаженного перовскита при увеличении степени замещения ионов La^{3+} меньшими ионами Nd^{3+} или Gd^{3+} уменьшаются, а параметр b и степень орторомбического искажения ϵ увеличиваются. Такая же зависимость параметров a , c , b и ϵ наблюдается в системе $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ при увеличении степени замещения ионов Nd^{3+} меньшими ионами Gd^{3+} [2, 5, 7–12, 14, 16–22].

2. Во всех исследованных кобальтитах двойных систем $\text{LaCoO}_3 - \text{NdCoO}_3$, $\text{LaCoO}_3 - \text{GdCoO}_3$, $\text{NdCoO}_3 - \text{GdCoO}_3$ в интервале температур 325–860 К происходит постепенный переход от полупроводникового типа электропроводности к состоянию, близкому к металлическому, при котором электропроводность увеличивается на 2–6 порядков, что с учетом литературных данных позволяет сделать вывод о протекании в этом интервале температур размытого фазового перехода полупроводник-металл, природа которого определяется переходом ионов кобальта из промежуточностинового состояния с локализованными e_g -электронами ($f_{2g}^5 e_g^1$) в промежуточностиновое состояние ($f_{2g}^5 \sigma^1$) с делокализованными e_g -электронами. Установлено, что в твердых растворах $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ энергия активации электропроводности $E_{A,2}$, определенная в интервале температур фазового перехода, возрастает с увеличением содержания ионов Nd^{3+} или Gd^{3+} от 0.52 эВ для LaCoO_3 до 0.84 эВ ($\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$), 1.18 эВ ($\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$). В двойной системе $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ энергия активации электропроводности $E_{A,2}$ также увеличивается при увеличении содержания ионов гадолиния, т.е. по мере увеличения степени орторомбического искажения – от 0.84 эВ для NdCoO_3 до 1.18 эВ для GdCoO_3 [2–14, 16–22].

3. Из температурных зависимостей относительного удлинения всех исследованных образцов установлено, что в состоянии, близком к металлическому, все они имеют приблизительно одинаковые значения $((1.91 - 2.17) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1})$ среднего линейного коэффициента термического расширения α_3 . В системах $\text{LaCoO}_3 - \text{NdCoO}_3$, $\text{LaCoO}_3 - \text{GdCoO}_3$ линейные коэффициенты термического расширения α_2 , определенные в интервале температур фазового перехода полупроводник-металл, изменяются в пределах $(3.10 - 3.84) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ($\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$), $(3.10 - 3.77) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ($\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$), а для GdCoO_3 он равен $2.70 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. В двойной системе $\text{NdCoO}_3 - \text{GdCoO}_3$ коэффициенты α_2 при увеличении содержания гадолиния в твердых растворах $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ постепенно уменьшаются от величины $3.81 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ для $\text{Nd}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{CoO}_3$ до $2.70 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ для GdCoO_3 , что, вероятно, связано с более прочной связью Co – O в GdCoO_3 (более короткие межионные расстояния), чем в NdCoO_3 . Коэффициенты α_2 , определенные в интервале температур фазо-

вого перехода, имеют более высокие значения, чем величины α_3 , определенные для состояния, близкого к металлическому [2, 5, 7–12, 14, 16–22].

4. ИК-спектры поглощения кобальтитов исследованных двойных систем имеют две или одну полосы поглощения, связанные с валентными колебаниями (ν_{s-h} , ν_{s-l} или ν_s), и две или одну полосы поглощения, обусловленные деформационными колебаниями (ν_{b-h} , ν_{b-l} или ν_b), частоты которых зависят от степени искажения структуры перовскита. В двойной системе $\text{NdCoO}_3 - \text{GdCoO}_3$ увеличение содержания ионов гадолиния более 50 % мол. приводит к значительному увеличению степени орторомбического искажения структуры перовскита, и на ИК-спектрах этих растворов, а также кобальтитов двойной системы $\text{LaCoO}_3 - \text{GdCoO}_3$, содержащих 75 % мол. и более гадолиния, полоса поглощения ν_b разделяется на две полосы ν_{b-h} , ν_{b-l} , частоты которых линейно возрастают с увеличением величины степени орторомбического искажения ϵ по уравнениям: $\nu_{b-h} = 493.2 + 1122.7 \cdot \epsilon$, $\nu_{b-l} = 489.1 + 389.0 \cdot \epsilon$ [11, 14, 19–22].

5. На основании измерений электропроводности, термического расширения и литературных данных впервые построены фазовые диаграммы двойных систем $\text{LaCoO}_3 - \text{NdCoO}_3$, $\text{LaCoO}_3 - \text{GdCoO}_3$, $\text{NdCoO}_3 - \text{GdCoO}_3$, на которых в интервале температур 300–1100 К обозначены области существования фаз с различным спиновым состоянием ионов кобальта. Эти фазовые диаграммы исследованных систем между собой отличаются незначительно. Однако их анализ показывает, что наибольший интервал температур существования смешанноспинового состояния (интервал температур, в котором протекает фазовый переход полупроводник–металл) имеют твердые растворы, содержащие больше 75 % мол. гадолиния [11, 18, 19, 21].

6. Установлено, что в интервале температур фазового перехода полупроводник–металл для толстых пленок кобальтитов NdCoO_3 , $\text{Nd}_{0.25}\text{Gd}_{0.75}\text{CoO}_3$, $\text{Nd}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{CoO}_3$, $\text{Nd}_{0.45}\text{Gd}_{0.45}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ толщиной до 0.5 мм наблюдается изменение на 60–180 % величины их электросопротивления, измеренного в потоке чистого воздуха, при замене на поток воздуха, содержащего примесь газавосстановителя (CO , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, ацетилацетон), что подтверждает теоретически выполненное обоснование возможности использования кобальтитов в качестве материала для рабочих элементов химических сенсоров газов [1, 3, 4, 6, 15, 22].

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в научных журналах:

1. Башкиров Л.А., Барди У., Гунько Ю.К., Жарский И.М., Петров Г.С., Шишкин Н.Я., Клындюк А.И., Богомазова Н.В., Чеботарь О.А., Черкасов В.А., Курган С.В., Косов Д.В., Куницкий Л.И. Перспективы использования оксидов

металлов, обладающих фазовым переходом металл–полупроводник, для разработки химических газовых сенсоров // Сенсор. – 2003. – №. 2. – С. 34–43.

2. Курган С.В., Петров Г.С., Башкиров Л.А., Клындюк А.И. Физико-химические свойства твердых растворов $Nd_xGd_{1-x}CoO_3$ // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорган. в-в. – 2003. – Вып. XI. – С. 52–57.

3. Башкиров Л.А., Барди У., Гуныко Ю.К., Жарский И.М., Петров Г.С., Шишкин Н.Я., Клындюк А.И., Богомазова Н.В., Чеботарь О.А., Черкасов В.А., Курган С.В., Косов Д.В., Куницкий Л.И. Химические сенсоры газов на базе оксидов металлов, обладающих фазовыми переходами различной природы // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорган. в-в. – 2003. – Вып. XI. – С. 27–40.

4. Курган С.В., Петров Г.С., Башкиров Л.А., Клындюк А.И. Физико-химические свойства твердых растворов $La_{1-x}Nd_xCoO_3$ // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорган. в-в. – 2004. – Вып. XII. – С. 104–110.

5. Курган С.В., Петров Г.С., Башкиров Л.А., Клындюк А.И. Физико-химические свойства твердых растворов кобальтитов $Nd_{1-x}Gd_xCoO_3$ // Неорган. материалы. – 2004. – Т. 40, № 11. – С. 1–6.

Материалы конференций:

6. Курган С.В., Петров Г.С., Клындюк А.И., Башкиров Л.А., Акимов А.И. Синтез и физико-химические свойства твердых растворов $Ln^{I}_{1-x}Ln^{II}_xCoO_3$ // Новые технологии в химической промышленности: Материалы докладов Международной научно-технической конференции, Минск, 20–22 ноября 2002 г. В 2 ч. / Белорусский государственный технологический университет. – Минск, 2002. – Ч. 2. – С. 66–68.

7. Курган С.В., Петров Г.С., Башкиров Л.А., Клындюк А.И. Синтез и исследование физико-химических свойств новых материалов на основе твердых растворов кобальтитов редкоземельных элементов // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: Материалы Международной научно-технической конференции, Минск, 26–28 ноября 2003 г. / Белорусский государственный технологический университет. – Минск, 2003. – С. 310–312.

8. Чеботарь О.А., Курган С.В., Петров Г.С., Башкиров Л.А. Разработка новых электропроводящих материалов на основе кобальтитов редкоземельных элементов // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: Материалы Международной научно-технической конференции, Минск, 26–28 ноября 2003 г. / Белорусский государственный технологический университет. – Минск, 2003. – С. 315–317.

9. Bashkirau L., Kurhan S., Petrov G., Chabatar A., Klyndziuk A., Bashmakov I. Application of Semiconductor–Metal Phase Transformation in Rare Earth Elements Cobaltites for Making Chemical Sensors of Gases (The 10th International Meeting on Chemical Sensors: Technical Digest, Tsukuba, Japan, July 11–14, 2004. / Japan Association of Chemical Sensors) // Chemical Sensors. Supplement B. – 2004. – Vol. 20. – P. 304–305.

10. Klyndziuk A., Petrov G., Kurhan S., Chizhova Ye., Chabatar A., Kunitski L., Bashmakov I. Sensor Properties of Some Perovskite–Like Metal Oxides (The 10th International Meeting on Chemical Sensors: Technical Digest, Tsukuba, Japan, July 11–14, 2004. / Japan Association of Chemical Sensors) // Chemical Sensors. Supplement B. – 2004. – Vol. 20. – P. 854–855.

11. Курган С.В., Петров Г.С., Башкиров Л.А., Клындюк А.И., Башмаков И.А. Твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$: структура, электропроводность, термическое расширение и ИК-спектры // Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии: Материалы IV Международной научной конференции, Кисловодск, 19–24 сентября 2004 г. / Северо-Кавказский государственный технический университет. – Кисловодск, 2004. – С. 142–145.

Тезисы докладов:

12. Petrov G., Klyndyuk A., Chizhova Ye., Kurhan S., Bashkirov L. Physicochemical properties of the $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ solid solutions and $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+d}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Gd}$) cobaltites at high temperatures // The Third International Conference on Inorganic Materials: Programme and Abstracts, Konstans, Germany, 7–10 September, 2002. / Elsevier Science. – Konstans, 2002. – Pos. 36.

13. Курган С.В., Петров Г.С., Башкиров Л.А., Чеботарь О.А., Шибут С.В. Электропроводность и термическое расширение твердых растворов $\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}'_x\text{CoO}_3$ // Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии: Тезисы докладов II Международной научной конференции, Кисловодск, 13–18 октября 2002 г. / Северо-Кавказский государственный технический университет. – Кисловодск, 2002. – С. 264–265.

14. Petrov G.S., Kurhan S.V., Bashkirau L.A., Klyndziuk A.I. Physicochemical properties of $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ solid solutions // 9th European Conference on Solid State Chemistry: Book of Abstracts, Stuttgart, Germany, 3–6 September, 2003. / Universität Stuttgart. Gesellschaft Deutscher Chemiker. Max-Planck-Institut für Festkörperforschung. – Stuttgart, 2003. – Pos. 171.

15. Bashkirau L.A., Bardi U., Gun'ko J.K., Zharski I.M., Petrov G.S., Shishkin N.J., Klyndziuk A.I., Bahamazava N.V., Chabatar O.A., Charkasau V.A., Kurhan S.V., Kosau D.V., Kunitski L.I. Usage of the metal–semiconductor phase transition in metal oxides for chemical sensors of gases // 9th European Conference on Solid State Chemistry: Book of Abstracts, Stuttgart, Germany, 3–6 September,

2003. / Universität Stuttgart. Gesellschaft Deutscher Chemiker. Max-Planck-Institut für Festkörperforschung. – Stuttgart, 2003. – Pos. 163.

16. Курган С.В., Петров Г.С., Чеботарь О.А., Башкиров Л.А., Клындюк А.И. Физико-химические свойства твердых растворов кобальтитов $(\text{Gd}_{1-x}\text{Nd}_x)_{1-y}\text{M}_y\text{CoO}_3$ // Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии: Тезисы докладов III Международной научной конференции, Кисловодск, 14–19 сентября 2003 г. / Северо-Кавказский государственный технический университет. – Кисловодск, 2003. – С. 52–53.

17. Курган С.В., Петров Г.С., Чеботарь О.А., Башкиров Л.А., Клындюк А.И. Физико-химические свойства твердых растворов $(\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x)_{1-y}\text{M}_y\text{CoO}_3$ // Актуальные проблемы физики твердого тела: Тезисы докладов Международной научной конференции к 40-летию ИФТТП НАН Беларуси и 90-летию его основателя академика Н.Н. Сироты, Минск, 4–6 ноября 2003 г. / Белорусский республиканский фонд фундаментальных исследований. Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси. – Минск, 2003. – С. 59.

18. Курган С.В. Синтез и физико-химические свойства твердых растворов $\text{La}_x\text{Gd}_{1-x}\text{CoO}_3$, $\text{La}_x\text{Nd}_{1-x}\text{CoO}_3$, $\text{Nd}_x\text{Gd}_{1-x}\text{CoO}_3$ // “НИРС 2003”: Тезисы докладов VIII Республиканской научно-технической конференции студентов и аспирантов, Минск, 9–10 декабря 2003 г. В 7 ч. / Белорусский национальный технический университет. – Минск, 2003. – Ч.3: Metallurgiya. Природные ресурсы. Ресурсосбережение и экология. Химия и химические технологии. – С. 199–200.

19. Курган С.В. Свойства кобальтитов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ // Физика конденсированного состояния: Тезисы докладов XII Республиканской научной конференции аспирантов, магистрантов и студентов, Гродно, 21–23 апреля 2004 г. / Гродненский государственный университет имени Янки Купалы. – Гродно, 2004. – С. 216–218.

20. Kurhan S, Petrov G., Bashkirov L., Klyndziuk A. Structure, electrical conduction, thermal expansion and IR spectra of the solid solutions $\text{R}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Gd}$) // 7-th International Workshop “High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering” MSU-HTSC VII: Book of Abstracts, Moscow, Russia, June 20–25, 2004. / Department of Chemistry, Moscow State University. – Moscow, 2004. – Pos. 56.

21. Kurhan S., Petrov G., Bashkirov L., Klyndziuk A. Structure, electrical conductivity, thermal expansion and IR spectra of the solid solutions $(\text{R}^1, \text{R}^2)\text{CoO}_3$ ($\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$) // The VI International Conference on Solid State Chemistry: Book of Abstracts, Prague, Czech Republic, September 13–17, 2004. / Institute of Inorganic Chemistry. Academy of Science of the Czech Republic. – Prague, 2004. – Pos. 38.

22.Курган С.В., Башкиров Л.А., Петров Г.С., Клындюк А.И. Структура и свойства твердых растворов кобальтитов лантана, неодима, гадолиния // Химия твердого тела и функциональные материалы: Тезисы докладов Всероссийской конференции “Химия твердого тела и функциональные материалы-2004” и IV семинара СО РАН – УрО РАН “Термодинамика и материаловедение”, Екатеринбург, 25–28 октября 2004 г. / Российская академия наук. Уральское отделение РАН. Российский фонд фундаментальных исследований. Научный совет РАН по неорганической химии. Институт химии твердого тела УрО РАН. – Екатеринбург, 2004. – С. 233.

РЕЗЮМЕ

Курган Светлана Валерьевна

Синтез и физико-химические свойства твердых растворов кобальтитов лантана, неодима, гадолиния со структурой перовскита

Ключевые слова: *твердофазный синтез, структура перовскита, кобальтиты, твердые растворы, электропроводность, тепловое расширение, ИК-спектры, химические сенсоры газов.*

Объект исследования – кобальтиты двойных систем $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$, $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$.

Цель исследования – синтез и исследование кристаллической структуры, физико-химических свойств (электропроводности, термического расширения, ИК-спектров и сенсорных свойств) твердых растворов кобальтитов систем $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$, $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$. Были использованы рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, dilatометрия, 2-х и 4-х контактные методы измерения электропроводности на постоянном токе, метод измерения термо-ЭДС, ДТА, термогравиметрия.

Впервые проведен синтез кобальтитов двойных систем $\text{LaCoO}_3 - \text{NdCoO}_3$, $\text{LaCoO}_3 - \text{GdCoO}_3$, $\text{NdCoO}_3 - \text{GdCoO}_3$, и установлено, что в этих системах образуется непрерывный ряд твердых растворов.

Во всех исследованных кобальтитах в интервале температур 325–860 К происходит постепенный переход от полупроводникового типа электропроводности к состоянию, близкому к металлическому, при котором электропроводность увеличивается на 2–6 порядков.

Впервые установлено, что в состоянии, близком к металлическому, все исследованные кобальтиты имеют приблизительно одинаковые значения $((1.91 - 2.17) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1})$ среднего линейного коэффициента термического расширения α .

Впервые установлено, что в двойных системах $\text{NdCoO}_3 - \text{GdCoO}_3$, $\text{LaCoO}_3 - \text{GdCoO}_3$ увеличение содержания ионов гадолиния соответственно

более 50 и 75 % мол. приводит к разделению полосы поглощения деформационных колебаний на две полосы, частоты которых линейно возрастают с увеличением степени орторомбического искажения ϵ .

Впервые установлено, что в интервале температур фазового перехода полупроводник–металл для толстых пленок кобальтитов NdCoO_3 , $\text{Nd}_{0.25}\text{Gd}_{0.75}\text{CoO}_3$, $\text{Nd}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{CoO}_3$, $\text{Nd}_{0.45}\text{Gd}_{0.45}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ наблюдается изменение на 60–180 % величины их электросопротивления при замене потока чистого воздуха на поток воздуха, содержащего примесь газа–восстановителя (CO , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, ацетилацетон), что показывает на перспективность их использования в качестве материала для рабочих элементов химических сенсоров газов.

SUMMARY

Kurhan Sviatlana Valer'yevna

“Synthesis and physicochemical properties of solid solutions of the lanthanum, neodymium, gadolinium cobaltites with the perovskite structure”

Key words: *solids-state synthesis, perovskite structure, cobaltites, solid solutions, electrical conductivity, thermal expansion, IR-spectra, chemical sensors of gases.*

The object of the investigation – cobaltites of the binary systems $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$, $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$.

The aim of investigation – synthesis and investigation of crystal structure, physicochemical properties (electrical conductivity, thermal expansion, IR-spectra and sensor properties) of solid solutions of cobaltites' systems $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$, $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$. X-ray method, IR-spectroscopy, dilatometry, two- and four-probe methods of d.c. electrical conductivity measurement, method of investigation of thermo-EMF, DTA, thermogravimetry were used.

For the first time synthesis of the cobaltites of the binary systems $\text{LaCoO}_3 - \text{NdCoO}_3$, $\text{LaCoO}_3 - \text{GdCoO}_3$, $\text{NdCoO}_3 - \text{GdCoO}_3$ is conducted and it is established that in this systems continuous series of the solid solutions is formed.

In all studied cobaltites in the 325–860 K temperature range gradual transition from the semiconducting type of the conductivity to the state close to the metallic one takes place, at which electrical conductivity increases by 2–6 orders.

For the first time it is established, that in a state close to the metallic all studied cobaltites have approximately equal values $((1.91 - 2.17) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1})$ of the average linear coefficient of thermal expansion, α .

For the first time it is established that in the binary systems $\text{NdCoO}_3 - \text{GdCoO}_3$, $\text{LaCoO}_3 - \text{GdCoO}_3$ increase of gadolinium ion content accordingly over 50 and 75 % mol. leads to the dividing of the absorption band of the

bending vibrations into two bands, frequencies of which increase linearly with increase of a degree of orthorhombic distortion ϵ .

For the first time it is established that in the temperature interval of semiconductor-metal phase transition of the cobaltites NdCoO_3 , $\text{Nd}_{0.25}\text{Gd}_{0.75}\text{CoO}_3$, $\text{Nd}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{CoO}_3$, $\text{Nd}_{0.45}\text{Gd}_{0.45}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ thick films one can see change of their electrical resistance by 60–180 %, measured in the flow of pure air, at its substitution by a flow of air, containing a gas-reducer (CO , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, acetilacetone) admixture, that indicates perspectives of their using as materials for working elements of chemical sensors of gases.

РЭЗЬЮМЭ

Курган Святлана Валер'еўна

Сінтэз і фізіка-хімічныя ўласцівасці цвёрдых раствораў кабальтытаў лантану, неадыму, гадалінію са структурай пераўскіту

Ключавыя словы: *цвёрдафазны сінтэз, структура пераўскіту, кабальтыты, цвёрдыя растворы, электраправоднасць, тэрмічнае пашырэнне, ІЧ-спектры, хімічныя сенсоры газаў.*

Аб'ект даследавання – кабальтыты двайных сістэм $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$, $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$.

Мэта даследавання – сінтэз і даследаванне крышталічнай структуры, фізіка-хімічных уласцівасцяў (электраправоднасці, тэрмічнага пашырэння, ІЧ-спектраў і сенсорных уласцівасцяў) цвёрдых раствораў кабальтытаў сістэм $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$, $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$. Былі скарыстаны рэнтгенафазавы аналіз, ІЧ-спектраскапія, дылатаметрыя, 2-х і 4-х кантактныя метады вымярэння электраправоднасці на пастаянным току, метады вымярэння тэрма-ЭРС, ДТА, тэрмагравіметрыя.

Упершыню праведзен сінтэз кабальтытаў двайных сістэм $\text{LaCoO}_3 - \text{NdCoO}_3$, $\text{LaCoO}_3 - \text{GdCoO}_3$, $\text{NdCoO}_3 - \text{GdCoO}_3$, і вызначана, што ў гэтых сістэмах атрымліваецца бесперапынны рад цвёрдых раствораў.

Ва ўсіх даследаваных кабальтытах у інтэрвале тэмператур 325–860 К адбываецца паступовы пераход ад паўправадніковага тыпу электраправоднасці да стану, блізкага да металічнага, пры якім электраправоднасць павялічваецца на 2–6 парадкаў.

Упершыню вызначана, што ў стане, бліжкім да металічнага, усе даследаваныя кабальтыты маюць прыблізна аднолькавыя значэнні $((1.91 - 2.17) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1})$ сярэдняга лінейнага каэфіцыента тэрмічнага пашырэння α .

Упершыню вызначана, што ў двайных сістэмах $\text{NdCoO}_3 - \text{GdCoO}_3$, $\text{LaCoO}_3 - \text{GdCoO}_3$ павелічэнне ўтрымання іонаў гадалінію адпаведна больш за

50 і 75 % мал. прыводзіць да падзелу паласы паглынання дэфармацыйных хістанняў на дзве паласы, частоты якіх лінейна павялічваюцца з павелічэннем ступені артарабмічнага скажэння ϵ .

Упершыню вызначана, што ў інтэрвале тэмператур фазавага пераходу паўправоднік–метал для тоўстых плёнак кабальтытаў NdCoO_3 , $\text{Nd}_{0.25}\text{Gd}_{0.75}\text{CoO}_3$, $\text{Nd}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{CoO}_3$, $\text{Nd}_{0.45}\text{Gd}_{0.45}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ бачна змяненне на 60–180 % велічыні іх электрасупраціўлення, змеранага ў патоку чыстага паветра і ў прысутнасці прымесі газа-адноўніка (CO , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, ацэтылацетон), што паказвае на перспектывыўнасць іх выкарыстання ў якасці матэрыялу для рабочых элементаў хімічных сенсараў газаў.