

С. В. Курган, ассистент; Л. А. Башкиров, профессор; Г. С. Петров, доцент

ИК-СПЕКТРЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ КОБАЛЬТИТОВ ЛАНТАНА, НЕОДИМА, ГАДОЛИНИЯ

In the paper IR-spectra of solid solutions of lanthanum, neodymium, gadolinium cobaltites $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$, $\text{Gd}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ were studied at room temperature within $400\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ frequencies. Dependence of the obtained results on a nature of rare-earth element, its content in a sample and crystal structure parameters was analyzed. The obtained results were compared with the known literature data for individual rare-earth element cobaltites.

Кобальтиты редкоземельных и щелочноземельных элементов и их твердые растворы со структурой перовскита известны достаточно давно и исследованы относительно полно [1–3]. Интерес к данным объектам обусловлен их высокой электропроводностью [4–6], особыми магнитными свойствами [7] и заметной электрохимической [8] и каталитической активностью [9]. При этом в последние годы различные кобальтиты вновь стали интенсивно исследоваться во всем мире, что связано как с большой научной значимостью получаемых результатов, так и с практическим использованием кобальтитов в качестве резисторов, электродных материалов для гальванических элементов с твердым электролитом и топливных элементов [9, 10], а также для изготовления керамических мембран для получения чистого кислорода из воздуха и устройств (химических реакторов), в которых одновременно используются каталитические свойства и мембранное разделение газовых смесей [3].

Установлено, что в кобальтитах лантана, неодима, гадолия и других редкоземельных элементов (РЗЭ) со структурой искаженного перовскита в интервале температур $100\text{--}800\text{ K}$ наблюдается переход ионов кобальта из низкоспинового состояния $\text{Co}^{\text{III}} (t_{2g}^6 e_g^0)$ ($S = 0$) в промежуточное $\text{Co}^{3+} (t_{2g}^5 e_g^1)$ ($S = 1$) или в высокоспиновое состояние $(t_{2g}^4 e_g^2)$ ($S = 2$), который сопровождается фазовым переходом полупроводник – металл [1, 11]. Однако в литературе практически отсутствуют сведения по систематическому комплексному исследованию двойных и тройных твердых растворов кобальтитов, в которых один редкоземельный элемент частично замещен другим редкоземельным элементом (кроме работ авторов данной статьи [12–14]).

Так, в работе [15] получены твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{Ln}'_x\text{CoO}_3$ ($\text{Ln}' = \text{Sm}, \text{Ho}$), $\text{Sm}_{1-x}\text{Ln}''_x\text{CoO}_3$ ($\text{Ln}'' = \text{Er}, \text{Yb}$), и определены параметры кристаллической решетки этих кобальтитов. В последние годы опубликованы две работы [16, 17], в которых определены температуры спинового перехода в твердых растворах $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0; 0.25; 0.5$) [16] и $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0\text{--}0.2$) [17].

Целью настоящей работы является синтез и исследование ИК-спектров твердых растворов кобальтитов редкоземельных элементов $\text{Ln}'_{1-x}\text{Ln}''_x\text{CoO}_3$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$).

Синтез твердых растворов проводили керамическим методом на воздухе из оксидов лантана, неодима, гадолия и Co_3O_4 при температуре $1073\text{--}1473\text{ K}$ с неоднократными промежуточными помолами и перепрессованиями.

Рентгенограммы получали на рентгеновских дифрактометрах ДРОН-3 с использованием $\text{Cu}_{K\alpha}$ - или $\text{Co}_{K\alpha}$ -излучения. Параметры кристаллической структуры исследованных кобальтитов и их твердых растворов определяли при помощи полнопрофильного анализа по Ритвельду (программа FullProf). Относительная погрешность в определении параметров элементарных ячеек не превышала 0.1% .

Инфракрасные спектры синтезированных твердых растворов кобальтитов записывали в интервале частот $400\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ при комнатной температуре в таблетированных смесях с КВг на приборе ИК-Фурье с помощью спектрометра THERMO NICOLET (США). Погрешность определения частот колебаний не превышала $\pm 2\text{ cm}^{-1}$.

ИК-спектры поглощения кобальтитов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ приведены на рис. 1. Полученный ИК-спектр кобальтита лантана LaCoO_3 (рис. 1, кривая 1) состоит из двух полос валентных колебаний ($\nu_{s-h} = 600\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{s-l} = 560\text{ cm}^{-1}$) и одной полосы деформационных колебаний ($\nu_b = 422\text{ cm}^{-1}$), что хорошо согласуется с частотами валентных колебаний ($\nu_{s-h} = 596\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{s-l} = 582\text{ cm}^{-1}$), приведенными в работе [18], и частотой деформационных колебаний ($\nu_b = 420\text{ cm}^{-1}$), приведенной в работе [19].

ИК-спектр кобальтита неодима NdCoO_3 (рис. 1, кривая 7) состоит из одной полосы валентных колебаний ($\nu_s = 580\text{ cm}^{-1}$) и одной полосы деформационных колебаний ($\nu_b = 467\text{ cm}^{-1}$), что хорошо согласуется с частотами валентных ($\nu_s = 579\text{ cm}^{-1}$) и деформационных колебаний ($\nu_b = 464\text{ cm}^{-1}$) в спектре NdCoO_3 , приведенном в работе [18].

Анализ ИК-спектров поглощения твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ (рис. 1, кривые 2–6) показывает, что увеличение содержания неодима до $x = 0.25$ не приводит к изменению частоты ν_{s-h} и приводит к небольшому увеличению частоты ν_{s-l} . При дальнейшем увеличении содержания неодима в твердых растворах $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ ($x > 0.25$) (рис. 1, кривые 3–5) происходит заметное смещение частоты ν_{s-h} в сторону уменьшения, а частоты ν_{s-l} – в сторону увеличения. Смещение частот ν_{s-h} , ν_{s-l} в противоположных направлениях приводит к их слиянию, которое наблюдается в спектре твердого раствора $\text{La}_{0.1}\text{Nd}_{0.9}\text{CoO}_3$ ($\nu_s = 582 \text{ см}^{-1}$) (рис. 1, кривая 6).

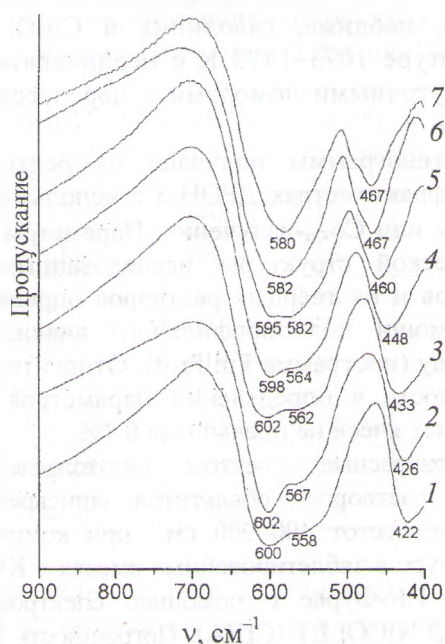


Рис. 1. ИК-спектры кобальтитов системы $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ при значениях x , равных 0 (1); 0.1 (2); 0.25 (3); 0.5 (4); 0.75 (5); 0.9 (6); 1.0 (7)

Приведенные на рис. 1 ИК-спектры твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ показывают, что увеличение содержания неодима в них приводит к постепенному увеличению частоты деформационных колебаний ν_b от 422 см^{-1} для LaCoO_3 до 467 см^{-1} для $\text{La}_{0.1}\text{Nd}_{0.9}\text{CoO}_3$ (рис. 1).

В ромбоэдрически искаженной структуре перовскита LaCoO_3 трехвалентные ионы Co^{3+} разделены на две разновидности, обозначаемые как Co_I и Co_{II} . Поэтому величины смещения ионов O^{2-} и La^{3+} будут отличаться от величин смещения ионов Co_I и Co_{II} . Это приводит к тому, что расстояние Co_I-O короче, чем расстояние $\text{Co}_{II}-\text{O}$ [20], т. е. связь Co_I-O прочнее связи $\text{Co}_{II}-\text{O}$. Поэтому более высокая частота валентных колебаний ν_{s-h} относится к колебаниям связи Co_I-O , более низкая частота ν_{s-l}

определяется колебаниями менее прочной связи $\text{Co}_{II}-\text{O}$. Как показали рентгенографические исследования [12–14], увеличение содержания неодима в твердых растворах $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ приводит к постепенному уменьшению степени ромбоэдрического и затем орторомбического искажения кристаллической структуры перовскита. Это, в свою очередь, уменьшает различия в межионных расстояниях Co_I-O , $\text{Co}_{II}-\text{O}$ и прочности связи $\text{Co}-\text{O}$, что и приводит к постепенному смещению частот валентных колебаний ν_{s-h} и ν_{s-l} в противоположных направлениях до их равенства (табл. 1, рис. 2), т. е. к слиянию этих двух полос в одну, что наглядно видно на полученных нами ИК-спектрах поглощения твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ (рис. 2).

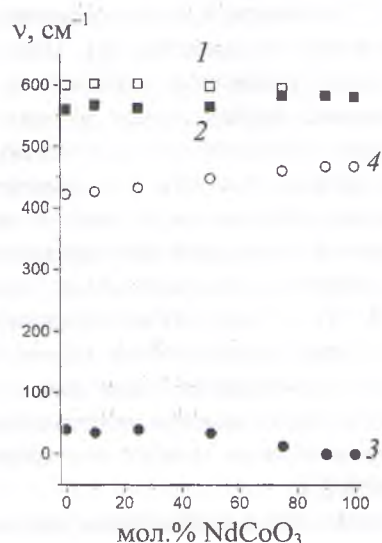


Рис. 2. Зависимость частот ν_{s-h} , ν_{s-l} валентных и ν_b деформационных колебаний от содержания неодима в кобальтитах двойной системы $\text{LaCoO}_3 - \text{NdCoO}_3$, см^{-1} : 1 – ν_{s-h} ; 2 – ν_{s-l} ; 3 – $\Delta\nu = \nu_{s-h} - \nu_{s-l}$; 4 – ν_b

Таблица 1
Частоты полос поглощения ИК-спектров твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$

Состав	Частоты полос валентных колебаний, см^{-1}		Частоты полос деформационных колебаний, ν_b , см^{-1}
	ν_{s-h}	ν_{s-l}	
LaCoO_3	600	560	422
$\text{La}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{CoO}_3$	602	567	426
$\text{La}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{CoO}_3$	602	562	433
$\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CoO}_3$	598	564	448
$\text{La}_{0.25}\text{Nd}_{0.75}\text{CoO}_3$	595	582	460
$\text{La}_{0.1}\text{Nd}_{0.9}\text{CoO}_3$	582		467
NdCoO_3	580		467

ИК-спектры поглощения исследованных кобальтитов двойной системы $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ приведены на рис. 3.

Уже отмечалось, что ИК-спектр кобальтита лантана (рис. 1, кривая 1; рис. 3, кривая 1) состоит из двух полос валентных колебаний ($\nu_{s-h} = 600 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{s-l} = 560 \text{ см}^{-1}$) и одной полосы деформационных колебаний ($\nu_b = 422 \text{ см}^{-1}$). ИК-спектр второго компонента исследованной системы $\text{LaCoO}_3 - \text{GdCoO}_3$ кобальтита гадолиния GdCoO_3 (рис. 3, кривая 7) состоит из одной полосы валентных колебаний ($\nu_s = 584 \text{ см}^{-1}$) и двух близко расположенных частот деформационных колебаний ($\nu_{b-h} = 530 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{b-l} = 502 \text{ см}^{-1}$), что хорошо согласуется с ИК-спектром GdCoO_3 при комнатной температуре, приведенным в работе [18] ($\nu_s = 587 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{b-h} = 526 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{b-l} = 503 \text{ см}^{-1}$).

Анализ ИК-спектров поглощения твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ (рис. 3, кривые 2–6) показывает, что замещение в LaCoO_3 10% ионов лантана ионами Gd^{3+} приводит к увеличению частоты валентных колебаний ν_{s-l} на 5 см^{-1} и не влияет на частоту валентных колебаний ν_{s-h} .

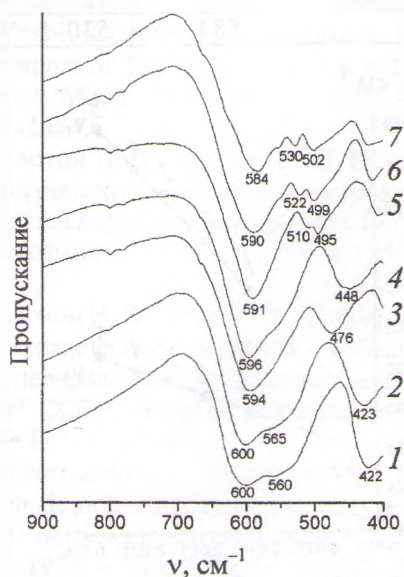


Рис. 3. ИК-спектры кобальтитов системы $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ при значениях x , равных 0 (1); 0.1 (2); 0.25 (3); 0.5 (4); 0.75 (5); 0.9 (6); 1.0 (7)

При дальнейшем увеличении содержания гадолиния в твердых растворах $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ происходит слияние двух полос поглощения ν_{s-h} и ν_{s-l} в одну полосу ν_s , частота которой постепенно уменьшается от величины 594 см^{-1} для твердого раствора $\text{La}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{CoO}_3$ до 584 см^{-1} для GdCoO_3 . Уменьшение частоты ν_{s-h} при изменении состава кобальтитов $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ от LaCoO_3 ($x = 0$) до GdCoO_3 ($x = 1$) составляет 16 см^{-1} , а увеличение частоты ν_{s-l} — 24 см^{-1} , частота полосы поглощения деформационных колебаний (ν_b) кобальтита лантана при увеличении степени замещения ионов лантана La^{3+} ионами гадолиния Gd^{3+} постепенно

смещается в сторону увеличения: от 422 см^{-1} — для LaCoO_3 , до 476 см^{-1} — для $\text{La}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{CoO}_3$ и до 448 см^{-1} — для $\text{La}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{CoO}_3$ (табл. 2). При дальнейшем увеличении содержания ионов гадолиния Gd^{3+} в твердых растворах $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ происходит увеличение степени орторомбического искажения кристаллической структуры перовскита, и полоса поглощения деформационных колебаний ν_b расщепляется на две полосы ν_{b-h} , ν_{b-l} ($\nu_{b-h} = 510 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{b-l} = 495 \text{ см}^{-1}$ для $\text{La}_{0.25}\text{Gd}_{0.75}\text{CoO}_3$; $\nu_{b-h} = 522 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{b-l} = 499 \text{ см}^{-1}$ для $\text{La}_{0.1}\text{Gd}_{0.9}\text{CoO}_3$; $\nu_{b-h} = 530 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{b-l} = 502 \text{ см}^{-1}$, $\Delta\nu = 28 \text{ см}^{-1}$ для GdCoO_3). Следует отметить, что частота деформационных колебаний ν_{b-h} кобальтита гадолиния GdCoO_3 больше частоты ν_b кобальтита лантана на 108 см^{-1} , и частота валентных колебаний ν_s GdCoO_3 меньше ν_{s-h} LaCoO_3 всего на 16 см^{-1} .

Таблица 2
Частоты полос поглощения ИК-спектров кобальтитов $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$

Состав	Частоты полос валентных колебаний, ν_s , см^{-1}		Частоты полос деформационных колебаний, ν_b , см^{-1}	
	ν_{s-h}	ν_{s-l}	ν_{b-h}	ν_{b-l}
LaCoO_3	600	560	422	
$\text{La}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{CoO}_3$	600	565	423	
$\text{La}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{CoO}_3$	594		476	
$\text{La}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{CoO}_3$	596		448	
$\text{La}_{0.25}\text{Gd}_{0.75}\text{CoO}_3$	591		510	495
$\text{La}_{0.1}\text{Gd}_{0.9}\text{CoO}_3$	590		522	499
GdCoO_3	584		530	502

ИК-спектры поглощения исследованных кобальтитов двойной системы $\text{NdCoO}_3 - \text{GdCoO}_3$ представлены на рис. 4. При описании ИК-спектров кобальтитов двойной системы $\text{LaCoO}_3 - \text{NdCoO}_3$ уже отмечалось, что ИК-спектр кобальтита неодима (рис. 1, кривая 1; рис. 3, кривая 7) состоит из одной полосы валентных колебаний ($\nu_s = 580 \text{ см}^{-1}$) и одной полосы деформационных колебаний ($\nu_b = 467 \text{ см}^{-1}$). ИК-спектр второго компонента GdCoO_3 исследованной системы $\text{NdCoO}_3 - \text{GdCoO}_3$ (рис. 4, кривая 7), также ранее нами был описан, состоит из одной полосы валентных колебаний ($\nu_s = 584 \text{ см}^{-1}$) и двух близко расположенных полос деформационных колебаний ($\nu_{s-h} = 530 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{s-l} = 502 \text{ см}^{-1}$).

Анализ ИК-спектров поглощения твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ (рис. 4, кривые 2–6) показывает, что замещение в NdCoO_3 ионов неодима меньшими по размеру ионами гадолиния Gd^{3+} приводит к небольшому (не более чем

на 6 см^{-1} , но несколько превышающему ошибку в определении ν , равную $\pm 2 \text{ см}^{-1}$) смещению частоты валентных колебаний в сторону увеличения, что, вероятно, связано с упрочнением связи Co – O. 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 деформационных колебаний от значения $\nu_b = 467 \text{ см}^{-1}$ для NdCoO_3 до $\nu_b = 490 \text{ см}^{-1}$ для твердого раствора $\text{Nd}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{CoO}_3$. При последующем увеличении содержания ионов Gd^{3+} происходит дальнейшее повышение степени орторомбического искажения кристаллической решетки перовскита, и полоса деформационных колебаний ν_b расщепляется на две полосы ν_{b-h} и ν_{b-l} , частоты которых при увеличении содержания ионов гадолиния смещаются в сторону увеличения частоты: от $\nu_{b-h} = 516 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{b-l} = 497 \text{ см}^{-1}$ – для $\text{Nd}_{0.25}\text{Gd}_{0.75}\text{CoO}_3$ до $\nu_{b-h} = 530 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{b-l} = 502 \text{ см}^{-1}$ – для GdCoO_3 (табл. 3).

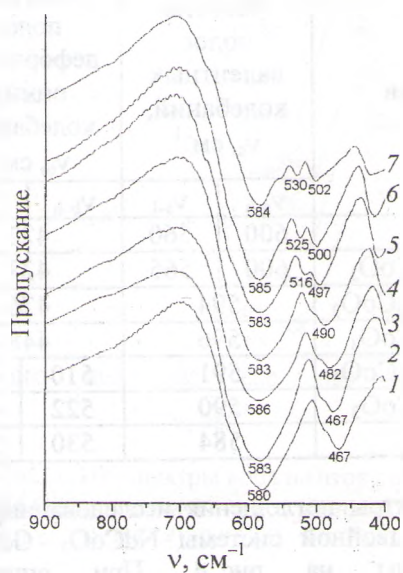


Рис. 4. ИК-спектры твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ при значениях x , равных 0 (1); 0.1 (2); 0.25 (3); 0.5 (4); 0.75 (5); 0.9 (6); 1.0 (7)

Математическая обработка (по методу наименьших квадратов) зависимости частот поглощения ν_{b-h} и ν_{b-l} от степени орторомбического искажения кристаллической решетки ϵ (табл. 3) показала, что ν_{b-h} и ν_{b-l} от ϵ изменяются линейно (рис. 5): $\nu_{b-h} = 493.2 + 1122.7 \cdot \epsilon$, $\nu_{b-l} = 489.1 + 389.0 \cdot \epsilon$. 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 $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ (табл. 1, 2) также хорошо удовлетворяют этим уравнениям (рис. 5, точки 1, 3). Следует отметить, что экстраполяция полученных прямых (рис. 5) к нулевому значению степени орторомбического искажения приводит к значениям ν_{b-h} и ν_{b-l} , отли-

чающимся всего на 4 см^{-1} , что равно сумме ошибок измерения ν_{b-h} , ν_{b-l} ($\pm 2 \text{ см}^{-1}$), т. е. при $\epsilon = 0$ частоты деформационных колебаний ν_{b-h} и ν_{b-l} практически сливаются в одну полосу частот.

Таблица 3
Частоты полос поглощения ИК-спектров твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$

Состав	Частоты полос валентных колебаний, $\nu_s, \text{ см}^{-1}$	Частоты полос деформационных колебаний, $\nu_b, \text{ см}^{-1}$	
		ν_{b-h}	ν_{b-l}
NdCoO_3	580	467	
$\text{Nd}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{CoO}_3$	583	467	
$\text{Nd}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{CoO}_3$	586	482	
$\text{Nd}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{CoO}_3$	583	490	
$\text{Nd}_{0.25}\text{Gd}_{0.75}\text{CoO}_3$	583	516	497
$\text{Nd}_{0.1}\text{Gd}_{0.9}\text{CoO}_3$	585	525	500
GdCoO_3	584	530	502

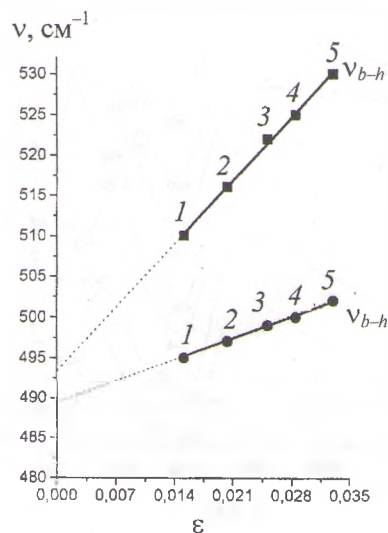


Рис. 5. Зависимость величины частот деформационных колебаний ν_{b-h} , ν_{b-l} кобальтитов двойных систем $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ (2, 4, 5) ($x = 0.75$ (2), 0.5 (4), 1.0 (5)) и $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ (1, 3) ($x = 0.75$ (1), 0.9 (3)) от степени орторомбического искажения ϵ

Таким образом, наблюдаемое закономерное изменение частот поглощения ИК-спектров исследованных кобальтитов в зависимости от их состава подтверждает вывод, полученный на основе рентгенофазового анализа, об образовании в системах $\text{LaCoO}_3 - \text{NdCoO}_3$, $\text{LaCoO}_3 - \text{GdCoO}_3$, $\text{NdCoO}_3 - \text{GdCoO}_3$ непрерывного ряда твердых растворов.

Литература

1. Пальгуйев С. Ф., Гильдерман В. К., Земцов В. И. Высокотемпературные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств. – М.: Наука, 1990. – 198 с.

2. Хартон В. В. Физико-химические свойства твердых растворов на основе кобальтитов РЗЭ и стронция: Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Белорус. гос. ун-т. – Мн., 1993. – 185 с.

3. Ващук В. В. Синтез и физико-химические свойства соединений с перовскитной и перовскитоподобной структурой на основе оксидов кобальта и никеля: Дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.04 / ИОНХ НАН Беларуси. – Мн., 2000. – 310 с.

4. Толочко С. П., Кононюк И. Ф., Махнач Л. В. Электропроводность сложных оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.2-1.0$) // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1981. – Т. 17, № 6. – С. 1031–1036.

5. Черепанов В. А., Петров В. А., 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.

6. Petrov A. N., Kononchuk O. F., Andreev A. V. et al. Crystal structure, electrical and magnetic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$. // Solid State Ionics. – 1995. – Vol. 80. – P. 189–199.

7. 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) // Mater. Res. Bull. – 2001. – № 36. – P. 1447–1454.

8. 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.

9. Хартон В. В., Жук П. П., Тоноян А. А. и др. Физико-химические свойства кобальтита неодима, легированного стронцием и кальцием // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1991. – Т. 27, № 12. – С. 37–41.

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

11. Bhide V. G., Rajoria D. S., Rama Rao. Mössbauer studies of the high-spin-low-spin equilibria and the localized-collective electron transi-

tion in LaCoO_3 // Phys. Rev. – 1972. – Vol. 6, № 3. – P. 1021–1032.

12. Курган С. В., Петров Г. С., Башкиров Л. А., Клындюк А. И. Физико-химические свойства твердых растворов кобальтитов $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ // Неорган. материалы. – 2004. – Т. 40, № 11. – С. 1389–1394.

13. Курган С. В., Петров Г. С., Башкиров Л. А., Клындюк А. И., Бушинский М. В. Физико-химические свойства твердых растворов кобальтитов $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ // Весці НАНБ. Сер. хім. навук. – 2005. – № 1. – С. 34–38.

14. Курган С. В., Петров Г. С., Башкиров Л. А., Клындюк А. И. Физико-химические свойства твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорган. в-в. – 2004. – Вып. XII. – С. 104–110.

15. Sadaoka Y., Sakamoto M., Nunziante P., Gusmano P. Rare earth perovskite-type oxides containing three metal elements from the decomposition of heteronuclear complexes // Electroceramics V: Book of Abstracts of International Conference on Electronic Ceramics and Applications, Aveiro, Portugal, 2–4 September, 1996. – Portugal, 1996. – Vol. 2. – P. 421–424.

16. Chang J. Y., Lin B. N., Hsu Y. Y., Ku H. C. Co K-edge XANES and spin-state transition of RCoO_3 ($\text{R} = \text{La}, \text{Eu}$) // Physica B. – 2003. – Vol. 30. – P. 483–488.

17. Sun J. R., Li R. W., Shen B. G. Spin-state transition in $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_3$ perovskites // J. Appl. Phys. – 2001. – Vol. 89, № 2. – P. 1331–1335.

18. Kim Y. Y., Lee D. H., Kwon T. Y., Park S. H. Infrared Spectra and Seebeck Coefficient of LnCoO_3 with the Perovskite Structure // J. Solid State Chem. – 1994. – Vol. 112. – P. 376–380.

19. Толочко С. П., Кононюк И. Ф., Ламекина Л. М. Условия получения и свойства сложных оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1983. – Т. 28, № 6. – С. 1396–1401.

20. Raccach P. M., Goodenough J. B. First-order localized-electron collective electron transition in LaCoO_3 // Phys. Rev. – 1967. – Vol. 155, № 3. – P. 932–940.