

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ЗМІШАНИХ КОБАЛЬТИТІВ-ФЕРИТІВ $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

О. В. Пекінчак, Л. О. Василечко

Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра напівпровідникової електроніки

© Пекінчак О. В., Василечко Л. О., 2014

Методом порошкової дифракції рентгенівського випромінювання досліджено фазову та структурну поведінку змішаних кобальтитів-феритів неодиму $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, одержаних твердофазним синтезом на повітрі при 1573 К. Встановлено утворення неперервного твердого розчину заміщення $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ із ромбічною структурою перовськіту типу GdFeO_3 (просторова група $Pbnm$). Особливістю твердого розчину в системі NdFeO_3 - NdCoO_3 є перетин параметрів елементарних комірок та утворення розмірно тетрагональних та кубічних структур при певних співвідношеннях Fe/Co. На основі аналізу структурних даних, встановлено вплив катіонного заміщення на ступінь деформації перовськітної структури $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

Ключові слова: змішані кобальтити-ферити, перовськіт, кристалічна структура, тверді розчини.

Вступ

Складні оксиди зі структурою перовськіту RMO_3 , де R та M – рідкісноземельний (РЗЕ) та перехідний метали, відповідно, становлять важливий клас функціональних матеріалів. Зокрема, сполуки RCoO_3 та RFeO_3 використовуються в термоелектричних приладах, твердотільних оксидних і прямих борогідридних паливних елементах [1–4], як мембрани для парціального окислення метану і очищення кисню, як каталізатори окислення CO і розкладу NO_x , а також як сенсорні матеріали [5–7]. Крім широкого практичного використання кобальтитів та феритів РЗЕ, підвищений інтерес до них зумовлений низкою унікальних фізичних властивостей, притаманних їм. Зокрема для сполук RCoO_3 характерними є переходи метал-діелектрик та різного роду магнітні перетворення, які дуже залежать від спінового стану іонів Co^{3+} , що може змінюватися від низько-спінового (t^6e^0) до проміжного (t^5e^1) та високоспінового (t^4e^2) станів [8–15]. Впливати на спіновий стан іонів кобальту можна за допомогою температури або накладанням зовнішнього чи внутрішнього (хімічного) тиску, спричиненого частковим заміщенням R - та/або M -катіонів у сполуках RCoO_3 .

Серед усіх систем RCoO_3 - RFeO_3 , в літературі наявна інформація про синтез та дослідження змішаних кобальтитів-феритів $\text{RCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ у системах лантану [16–18], неодиму [19], самарію [20] та європію [21, 22]. Так, у роботі [16] досліджувалися вологочутливі властивості нанокристалів $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ зі структурою перовськіту, отриманих золь-гель методом при 600 °С. Було показано, що найвищу чутливість до вологи порівняно із іншими зразками має $\text{LaCo}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$. Детальніше фазову поведінку в системі LaCoO_3 - LaFeO_3 було досліджено в роботі [17]. Було показано, що зразки $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ із $x < 0.5$ мають ромбічну структуру перовськіту, тоді як при $x \geq 0.5$ спостерігається ромбоєдрична деформація перовськітної структури. Прецизійні дослідження процесів утворення та відновлення змішаних феритів-кобальтитів лантану $\text{LaFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ ($0 < x \leq 0.5$) із ромбоєдричною структурою перовськіту, а також їх кристалічної структури були проведені в роботі [18]. Електричні та сенсорні властивості феритів-кобальтитів неодиму досліджували автори [19]. Було встановлено, що зразки $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0$ – 0.5) мали ромбічну структуру перовськіту, а об'єм елементарної комірки зменшувався із збільшенням вмісту кобальту. Провідність зразків $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ змінювалася від p -типу при $x < 0.3$ до n -типу при $x > 0.3$. Усі зразки $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ виявляли високу чутливість до CO , однак найбільша чутливість при 170 °С була виявлена у сенсора на основі NdFeO_3 . Вплив кобальту на мікроструктуру, електричні та сенсорні властивості змішаних

феритів-кобальтитів самарію, одержаних золь-гель методом, досліджувався у роботі [20]. Було встановлено, що всім зразкам $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0-1,0$) притаманна ромбічна структура перовськіту. Параметри та об'єм елементарної комірки, а також середній розмір кристалітів зменшується із збільшенням вмісту кобальту. У системі $\text{EuFeO}_3\text{-EuCoO}_3$ були вивчені магнітні обмінні взаємодії та каталітичні властивості деяких складів твердого розчину $\text{EuCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ [21, 22].

Синтез, дослідження кристалічної структури та термічного розширення нових змішаних кобальтитів-феритів празеодиму проведено в роботах [23, 24]. Інформація про структурні параметри змішаних кобальтитів-феритів у системах $\text{SmFeO}_3\text{-SmCoO}_3$ та $\text{EuFeO}_3\text{-EuCoO}_3$ наведена у роботах [25–27]. Тим не менш, інформація про структурні параметри твердого розчину $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ дуже обмежена.

Метою роботи є синтез змішаних кобальтитів-феритів неодиму, дослідження їх кристалічної структури, а також з'ясування впливу катіонного заміщення на ступінь деформації перовськітної структури в системах $\text{RCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($R = \text{Pr, Nd, Sm, Eu}$).

Методика експерименту

Зразки змішаних кобальтитів-феритів неодиму $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ номінальних складів ($x = 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9$) були одержані твердофазним синтезом із оксидів Nd_2O_3 , Co_3O_4 та Fe_2O_3 . Стехіометричні кількості порошків оксидів (близько 1,3–1,5 г) були усереднені шляхом розмелювання в агатових барабанах в кульовому млині планетарного типу в середовищі етанолу протягом 4 год за швидкості обертання 400 об/хв. Після висушування суміші були завантажені в алундові тиглі, нагріті на повітрі до температури 1573 К, витримані за цієї температури 24 год., після чого повільно охолоджені до кімнатної температури протягом 12 год. Фазовий склад та кристалічна структура зразків при кімнатній температурі була досліджена методом порошкової рентгенівської дифракції з використанням дифрактометра Гіньє *G670*, обладнаного *Huber Image Plate* детектором ($\text{CuK}\alpha_1$ випромінювання, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). Розрахунки параметрів елементарних комірок, координат атомів та теплових параметрів було здійснено повнопрофільним методом Рітвельда із застосуванням пакета програм WinCSD [28].

Результати досліджень

Аналіз характеру розщеплення дифракційних максимумів рентгенівських порошкових дифрактограм показав, що для всіх синтезованих зразків $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ притаманна ромбічно деформована структура перовськіту. Жодних додаткових кристалічних фаз не було виявлено. Уточнення відповідних структур, проведене повнопрофільним методом Рітвельда в просторовій групі *Pbnm*, привело до доброго узгодження між розрахованими та експериментальними дифрактограмами (рис. 1). Уточнені значення параметрів елементарних комірок, координат, параметрів зміщення атомів та відповідні значення міжатомних віддалей для $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ наведені в табл. 1 та 2. Відповідні структурні параметри для $\text{SmCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ та $\text{EuCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ наведені у роботах [25, 26].

Аналіз отриманих результатів показує, що досліджені сполуки належать до одного із найпоширеніших типів перовськітної структури – GdFeO_3 (ПГ *Pbnm*). Ромбічна структура перовськіту цього типу характеризується одночасним зміщенням атомів Оксигену та РЗЕ із їхніх ідеальних позицій, що своєю чергою призводить до перерозподілу віддалей Nd-O і M-O ($M = \text{Co/Fe}$) (табл. 2). Дванадцять відстаней Nd-O розщеплюються в набір віддалей 1-2-1-2-2-1-1-2, а шість віддалей M-O, які є рівними в ідеальному октаедрі, розщеплюються на дві коротші, дві середні та дві довші (табл. 2). Зміщення атомів Оксигену також призводить до відхилення кутів M-O-M від 180° , яке відображається в колективних поворотах октаедрів MO_6 (рис. 2). За класифікацією Глейзера ромбічна структура *Pbnm* належить до поворотної системи $a^+b^-b^-$.

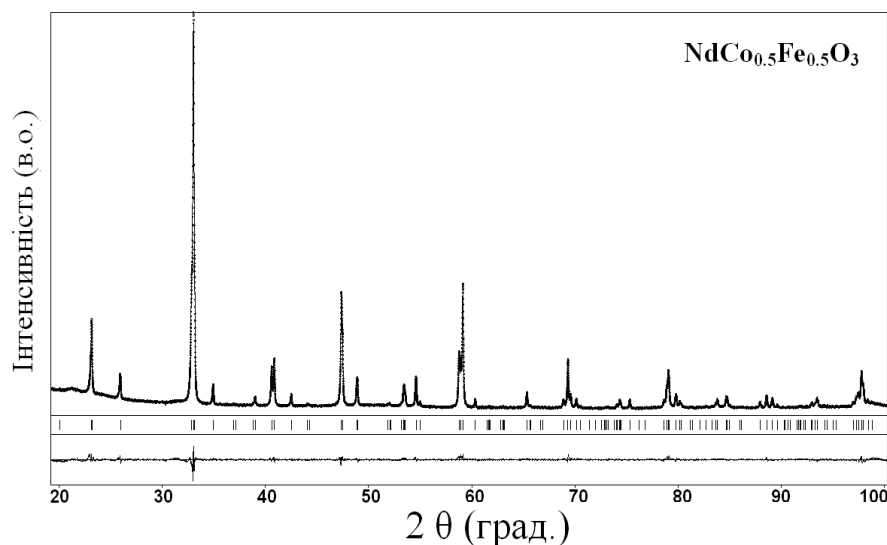


Рис. 1. Графічні результати уточнення кристалічної структури $\text{NdCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ повнопрофільним методом Рітвельда. Наведені експериментальні та розраховані дифрактограми (точки та суцільні лінії, відповідно), а також їхні різниці криві (в нижній частині рисунків). Короткі вертикальні лінії під дифрактограмами вказують на положення дифракційних максимумів у структурі

Таблиця 1. Параметри елементарних комірок, координати та ізотропні параметри зміщення атомів в структурах $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Атом	Параметри	x в $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$				
		0.1	0.3	0.5	0.7	0.9
Nd, 4c	$a, \text{Å}$	5.3569(2)	5.37806(7)	5.39844(6)	5.42062(7)	5.44058(6)
	$b, \text{Å}$	5.3497(1)	5.39533(7)	5.44564(6)	5.50237(7)	5.55990(6)
	$c, \text{Å}$	7.5678(2)	7.6078(1)	7.65128(9)	7.6974(1)	7.74015(9)
Nd, 4c	x	-0.0061(4)	-0.0063(3)	-0.0077(3)	-0.0082(3)	-0.0101(3)
	y	0.0346(1)	0.0374(1)	0.0409(1)	0.0448(1)	0.0481(1)
	z	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	0.59(2)	0.29(2)	0.45(2)	0.58(2)	0.43(2)
Fe/Co, 4b	x	0	0	0	0	0
	y	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
	z	0	0	0	0	0
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	1.60(3)	1.71(3)	1.58(3)	1.39(3)	1.70(4)
O1, 4c	x	0.092(5)	0.096(2)	0.0702(15)	0.089(2)	0.0808(14)
	y	0.500(2)	0.4888(12)	0.4910(10)	0.4808(13)	0.4850(13)
	z	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	2.5(6)	1.0(4)	1.5(2)	4.4(3)	2.1(2)
O2, 8d	x	-0.271(3)	-0.288(2)	-0.3000(11)	-0.2989(10)	-0.3042(11)
	y	0.298(2)	0.2884(14)	0.2985(10)	0.2886(10)	0.2971(11)
	z	0.024(2)	0.0348(11)	0.0388(8)	0.0378(8)	0.0439(8)
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	2.7(3)	1.00(14)	1.40(13)	1.04(13)	2.0(2)
R_I		0.0583	0.0631	0.0525	0.0752	0.0724
R_P		0.1083	0.0946	0.0941	0.1003	0.1203

Таблиця 2. Міжатомні віддалі (Å) та кути (°) у структурах $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Атом	x в $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$				
	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9
M^* –2O2	1.847(14)	1.939(8)	1.974(6)	1.948(6)	1.994(6)
–2O1	1.955(6)	1.972(3)	1.951(2)	1.987(2)	1.986(2)
–2O2	1.995(14)	1.951(8)	1.979(6)	2.016(5)	2.032(6)
Nd –1O1	2.23(3)	2.22(12)	2.377(3)	2.3(3)	2.362(8)
–2O2	2.426(15)	2.387(8)	2.33(15)	2.398(15)	2.0349(7)
–1O1	2.547(10)	2.497(7)	2.487(10)	2.456(10)	2.479(6)
–2O2	2.6(15)	2.616(8)	2.627(15)	2.636(15)	2.65(6)
–2O2	2.62(2)	2.631(9)	2.66(2)	2.653(2)	2.677(6)
–1O1	2.905(10)	3.011(7)	3.024(9)	3.148(9)	3.125(8)
–1O1	3.14(3)	3.185(12)	3.049(3)	3.167(3)	3.17(7)
–2O2	3.121(15)	3.21(8)	3.326(15)	3.323(15)	3.432(6)
O2 –2O2	2.69(2)	2.729(11)	2.776(2)	2.802(8)	2.842(9)
–1O1	2.57(2)	2.678(10)	2.747(8)	2.734(8)	2.796(9)
–1O1	2.8(2)	2.841(10)	2.781(8)	2.83(7)	2.833(8)
–1O1	2.73(2)	2.706(11)	2.776(7)	2.795(9)	2.833(9)
–1O1	2.86(3)	2.851(12)	2.804(7)	2.864(9)	2.85(8)
–2O2	2.75(2)	2.772(11)	2.814(8)	2.804(8)	2.852(10)
Nd –2M	3.1273(6)	3.138(5)	3.1481(5)	3.159(5)	3.1717(6)
–2M	3.258(2)	3.272(1)	3.282(1)	3.297(1)	3.305(1)
–2M	3.311(6)	3.327(5)	3.35(5)	3.37(1)	3.394(6)
–2M	3.4291(2)	3.46(1)	3.5124(1)	3.5624(5)	3.6104(1)
Nd –2Nd	3.739(2)	3.762(2)	3.776(1)	3.8(2)	3.814(2)
–2Nd	3.8025(2)	3.8259(1)	3.8524(1)	3.8811(2)	3.9084(2)
–2Nd	3.832(2)	3.857(2)	3.893(2)	3.925(2)	3.967(2)
M –2M	3.7839(1)	3.8039(1)	3.8256(1)	3.8487(1)	3.8701(1)
–4M	3.7853(1)	3.809(1)	3.834(1)	3.862(1)	3.8895(1)
M –O1– M	150.83(9)	149.3(4)	157.4(3)	151.24(4)	153.96(3)
M –O2– M	160.23(9)	156.54(5)	151.82(3)	154(3)	150.06(3)

$$M^* = \text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x$$

Аналіз концентраційних залежностей параметрів і об'єму елементарних комірок для $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ доводить формування неперервного твердого розчину в системі NdCoO_3 – NdFeO . Особливістю цього твердого розчину є різне співвідношення параметрів елементарних комірок a , b та c в різних концентраційних інтервалах, а також їхній перетин за певних співвідношень Fe/Co (рис. 3). Подібна ситуація спостерігалася і для дослідженої нами системи PrCoO_3 – PrFeO_3 [23]. Слід відмітити, що спостережуване явище перетину наведених параметрів ромбічної елементарної комірки в системах Nd та Pr за певних концентрацій твердих розчинів не призводить до підвищення симетрії структури до тетрагональної чи кубічної. Як показує аналіз концентраційних залежностей міжатомних віддалей в твердому розчині $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ [23], симетрія структури залишається ромбічною.

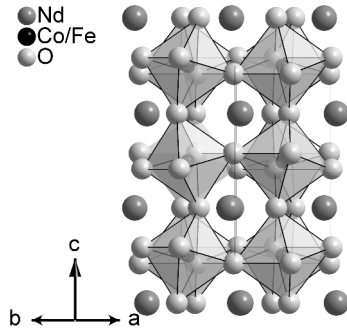


Рис. 2. Ромбічна структура перовскиту $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ за кімнатної температури

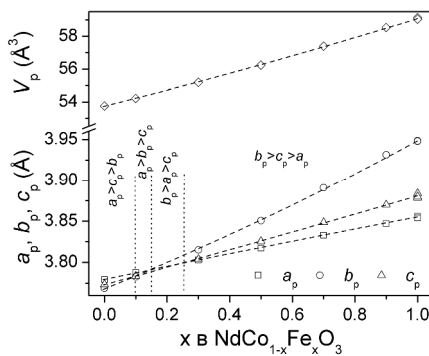


Рис. 3. Концентраційні залежності параметрів та об'єму елементарної комірки твердого розчину $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ за кімнатної температури.

Параметри ромбічної елементарної комірки наведені до перовскитної псевдо-комірки відповідно до співвідношень: $a_p = a_o/\sqrt{2}$, $b_p = b_o/\sqrt{2}$, $c_p = c_o/2$, $V_p = V_o/4$

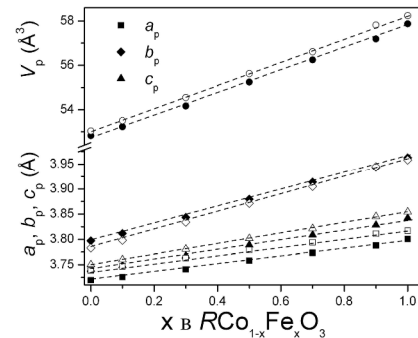


Рис. 4. Концентраційні залежності параметрів та об'єму елементарної комірки твердого розчину $\text{EuCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (закриті символи) та $\text{SmCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (відкриті символи). Параметри ромбічної елементарної комірки приведені до перовскитної псевдо-комірки відповідно до співвідношень: $a_p = a_o/\sqrt{2}$, $b_p = b_o/\sqrt{2}$, $c_p = c_o/2$, $V_p = V_o/4$. [25, 26]

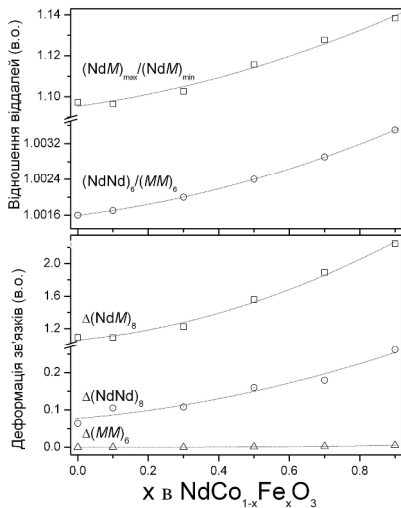


Рис. 5. Відношення міжкатомних віддалей та деформація зв'язків Nd-Nd, Nd-M та M-M ($M = \text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x$) у структурі твердого розчину $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Неперервні тверді розчини заміщення $\text{SmCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ та $\text{EuCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ утворюються також у досліджених нами раніше системах Sm та Eu [25, 26]. Однак на відміну від систем NdCoO_3 – NdFeO_3 та PrCoO_3 – PrFeO_3 , явища перегину параметрів елементарних комірок у цих системах не спостерігається, оскільки для SmCoO_3 , SmFeO_3 , EuCoO_3 та EuFeO_3 притаманна однакова послідовність параметрів елементарної комірки $b_p > c_p > a_p$ (рис. 4).

У всіх досліджених системах $R\text{CoO}_3$ – $R\text{FeO}_3$ об'єми елементарних комірок твердих розчинів зростають практично лінійно із збільшенням вмісту Fe, згідно із правилом Вегарда (рис. 3, 4), що свідчить про переважно статистичний розподіл іонів перехідних металів в октаедричних позиціях структур $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

Кристалохімічний аналіз одержаних результатів засвідчує, що деформація структури твердого розчину $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ постійно зростає у разі заміщення кобальту залізом. Для оцінки ступеня ромбічної деформації перовскитної структури в роботі [29] запропонували використовувати співвідношення катіон-катіонних віддалей $(AB)_{max}/(AB)_{min}$ та $(AA)_6/(BB)_6$ у структурі ABO_3 . Для ідеальної кубічної структури перовскиту, всі індивідуальні A–B, A–A, та B–B однакові і відношення середніх відстаней $(AA)_6/(BB)_6$ повинні дорівнювати 1. Відношення середніх віддалей $(\text{NdNd})_6/(MM)_6$ та $(\text{NdM})_{max}/(\text{NdM})_{min}$ в структурах $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ неухильно зростають із збільшенням значення x (рис. 5), що свідчить про закономірне зростання деформації перовскитної структури у системі NdCoO_3 – NdFeO_3 . Слід зауважити, що зростання ступеня деформації перовскитоподібної структури також спостерігається у системі SmCoO_3 – SmFeO_3 [25]. Збільшення деформації перовскитної структури NdCoO_3 – NdFeO_3 також ілюструє концентраційна

залежність деформації довжин зв'язків в поліедрах (Δ), розрахована за [30, 31] для зв'язків Nd–Nd та Nd–M (рис. 5, знизу).

Висновки

Проведені дослідження змішаних кобальтитів-феритів неодиму $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9$) показали, що досліджені сполуки мають ромбічно деформовану перовськітну структуру типу GdFeO_3 (просторова група $Pbnm$). Методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу встановлено, що в системі NdCoO_3 – NdFeO_3 утворюється неперервний твердий розчин заміщення $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Аналіз одержаних результатів показує, що деформація перовськітної структури зростає за збільшення вмісту заліза.

- [1] Liu Yu., Ma J., Li J., Lai J., Liu Yo. Study of LaCoO_3 as a cathode catalyst for a membraneless direct borohydride fuel cell // *J. All. Compd.* 488 (2009) 204–207.
- [2] Mawdsley J.R., Krause T.R. Rare earth-first-row transition metal perovskites as catalysts for the autothermal reforming of hydrocarbon fuels to generate hydrogen // *Applied Catalys.* 334 (2008) 311–320.
- [3] Uhlenbruck S., Tietz F. High Temperature Thermal expansion and Conductivity of Cobaltites: Potentials for Adoption of the Thermal Expansion to the Demands for SOFCs // *Mater. Sci. Eng. B.* 107 (2004) 277–282.
- [4] Skinner S.J. Recent advances in perovskite-type materials for solid oxide fuel cell cathodes // *Int. J. Inorg. Mater.* 3 (2001) 113–121.
- [5] Michel C.R., Delgado E., Santillan G., Martinez A.H., Chavez-Chavez A. An alternative Gas sensor material: synthesis and electrical characterization of SMCOO_3 // *Mater. Res. Bull.* 42 (2007) 84–93.
- [6] Tealdi C., Islam M.S., Fisher C.A.J., Malvasi L., Flor G. Defect and Transport Properties of the NdCoO_3 Catalyst and Sensor Material // *Prog. Solid State Chem.* 35 (2007) 491–499.
- [7] Fergus J.W. Perovskite oxides for semiconductor-based gas sensors // *Sens. Actuators.* 123 (2007) 1169–1179.
- [8] Berggold K., Kriener M., Becker P., Benomar M., Reuther M., Zobel C. and Lorenz T. Anomalous expansion and phonon damping due to the Co spin-state transition in RCO_3 , (R = La, Pr, Nd, and Eu) // *Phys. Rev. B.* 78 (2008) 134402-9.
- [9] Chang J.Y., Lin B.N., Hsu Y.Y., Ku H.C. Co K-edge XANES and spin-state transition of RCO_3 (R=La, Eu) // *Phys. B. Condens. Matter.* 329 – 333 (2003) 826–828.
- [10] Chang C.Y., Lin B.N., Ku H.C. Occurrence and variation of spin-state transitions in $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$ cobaltates // *Chinese J. Phys.* 41 (2003) 662–670.
- [11] Itoh M. and Hashimoto J. Spin state in perovskite cobalt oxides $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ // *Phys. C.* 341 – 348 (2000) 2141–2142.
- [12] Itoh M., Hashimoto J., Yamaguchi S., Tokura Y. Spin State and Metal-insulator Transition in LaCoO_3 and RCO_3 (R = Nd, Sm and Eu) // *Phys. B.* 281 – 282 (2000) 510–511.
- [13] Yan J.-Q., Zhou J.-S., and Goodenough J. B. Bond-length fluctuations and the spin-state transition in LCoO_3 . LALa, Pr, and Nd // *Phys. Rev. B.* 69 (2004) 134409–6.
- [14] Knizek K., Jirak Z., Hejtmanek J., Veverka M., Marysko M., Maris G., Palstra T.T.M. Structural anomalies associated with electronic and spin transitions in LnCoO_3 . // *Eur. Phys. J. B.* 47 (2005) 213–220.
- [15] Zobel C., Kriener M., Bruns D., Baier J., Gruninger M., and Lorenz T. Evidence for a low-spin to intermediate-spin state transition in LaCoO_3 // *Phys. Rev. B.* 66 (2002) 020402–4.
- [16] Wang Z., Chen Ch., Feng C., Wang J., Zou B., Zhao M., Wu F. Synthesis, Characterization and Humidity Sensitive Properties of Nanocrystalline $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ // *Acta Phys.-Chim. Sin.* – 2008. – Vol. 24. – P.375–378.
- [17] Escalona N., Fuentealba S., Pecchi G. Fischer–Tropsch synthesis over $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ perovskites from a simulated biosyngas feed // *Appl. Catal. A.* 381 (2010) 253–260.
- [18] Ivanova S., Senyshyn A., Zhecheva E., Tenchev K., Stoyanova R., Fuess H. Crystal structure, microstructure and reducibility of $\text{LaNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ and $\text{LaFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ Perovskites // *J. Solid State Chem.* 183 (2010) 940–950.
- [19] Zhang R., Hu J., Han Z., Zhao M., Wu Z., Zhang Y., Qin H. Electrical and CO-sensing properties of $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ perovskite system // *Journal of Rare Earths.* 28 (2010) 591.

- [20] Zhao M., Peng H., Hu J., Han Z. Effect of Cobalt doping on the microstructure, electrical and ethanol-sensing properties of $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ // *Sensors and Actuator*, B. 129 (2008) 953–957.
- [21] Gibb T.C. Magnetic exchange interactions in perovskite solid solutions. Part I. Iron-57 and ^{151}Eu mössbauer spectra of $\text{EuFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 < x < 1$) // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1983) 873-878.
- [22] Wu Y., Dujardin C., Granger P., Tiseanu C., Sandu S., Kuncser V. and Parvulescu V.I. Spectroscopic investigation of iron substitution in EuCoO_3 : related impact on the catalytic properties in the high-temperature N_2O decomposition // *J. Phys.-Chem*, C. 117 (2013) 13989–13999.
- [23] Харко О.В., Василечко Л.О. Структурна поведінка твердих розчинів у системі $\text{PrCoO}_3\text{--PrFeO}_3$ // Вісник Національного університету "Львівська політехніка", Серія "Електроніка", 734 (2012) 119-126.
- [24] Харко О.В., Василечко Л.О. Аномальне термічне розширення нових змішаних кобальтитів-феритів празеодиму // Вісник Національного університету "Львівська політехніка", Серія "Електроніка", 764 (2013) 63–69.
- [25] Kharko O.V., Vasylechko L.O., Ubizskii S.B., Pashuk A., Prots Yu. Structural behaviour of continuous solid solution $\text{SmCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ // *J. Functional Materials*. 21, N2, (2014) 226-232.
- [26] Pekinchak O., Vasylechko L., Prots Yu. // *International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering*, Lviv, Ukraine. 2014. (У друці).
- [27] Kharko O., Vasylechko L., Prots Yu. // *XII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds*, Lviv, Ukraine. 2013. P.144.
- [28] Akselrud L.G., Grin Yu.N., Zavalii P.Yu., Pecharsky V.K.M. // *Nauka*, 3 (1989) 155.
- [29] Vasylechko L., Matkovski A., Savytskii D., Suchocki A., Wallrafen F. // *J. Alloys Compd.* 291 (1999) 57-65.
- [30] Sasaki S., Prewitt C., Liebermann R. // *Am. Mineral.*, 68 (1983) 1189.
- [31] Vasylechko L., Senyshyn A., and U. Bismayer, in: K.A. Gschneidner, Jr., J.-C.G. Bünzli and V.K. Pecharsky (Eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, North-Holland, Netherlands. 39 (2009) 113–295.

CRYSTAL STRUCTURE OF NEW MIXED COBALTITES-FERRITES $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

O. V. Pekinchak, L. O. Vasylechko

Semiconductor Electronics Department, Lviv Polytechnic National University

© Pekinchak O. V., Vasylechko L. O., 2014

Crystal structure of neodymium mixed cobaltites-ferrites $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, obtained by solid state reaction in air at 1573 K, has been studied by means of X-ray powder diffraction technique. Formation of a continuous solid solution $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ with orthorhombic perovskite structure of GdFeO_3 type (space group *Pbnm*) has been revealed. Peculiarity of the $\text{NdCoO}_3\text{--NdFeO}_3$ system is a lattice parameter crossover and appearance of dimensionally tetragonal and cubic structures at certain Fe/Co ratios. Based on the analysis of structural parameters, an influence of the cation substitution on the deformation of the orthorhombic perovskite structure in the $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ series has been determined.

Key words: mixed cobaltites-ferrites, perovskite, crystal structure, solid solutions.