

# ПАРООБРАЗОВАНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $GdFeO_3$ И $GdCoO_3$

© 2020 г. С. И. Лопатин\*, И. А. Зверева, И. В. Числова

Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

\*e-mail: sergeylopatin2009@yandex.ru

Поступило в Редакцию 26 марта 2020 г.

После доработки 26 марта 2020 г.

Принято к печати 5 апреля 2020 г.

Изучено парообразование феррита и кобальтита гадолиния. Преобладающие компоненты пара – атомарные железо и кобальт, что характерно для парообразования индивидуальных оксидов железа и кобальта. Определены активности оксидов железа и кобальта в  $GdFeO_3$  и  $GdCoO_3$ .

**Ключевые слова:** высокотемпературная масс-спектрометрия, парообразование, феррит гадолиния, кобальтит гадолиния

**DOI:** 10.31857/S00444460X20080181

Перовскитоподобные соединения обладают многочисленными полезными функциональными свойствами и используются в новейших технологиях [1]. Оксиды со структурой перовскита применяются в радиотехнике, электронике, для хранения магнитооптических данных [2, 3], в качестве твердотельных топливных элементов [4], газовых сенсоров [5–10], для защиты окружающей среды от токсичного воздействия промышленных выбросов [11]. Ферриты и кобальтиты занимают особое место среди множества магнитных материалов со структурой перовскита. Благодаря своим магнитным свойствам  $GdFeO_3$  может использоваться как контрастный агент в МРТ, а наноккомпозит может использоваться для транспортной доставки лекарственных средств [12]. В последнее время появились перспективы практического применения ферритов и кобальтитов в катализе и фотокатализе [13–15].

Синтез оксидов со структурой перовскита традиционно проводят по керамической технологии, что требует больших экономических затрат (продолжительное время синтеза и высокие температуры прокаливания) и не позволяет получать частицы в наноразмерном диапазоне, что важно прежде всего для каталитической активности. Продолжается поиск новых методов синтеза сложных

ферритов и кобальтитов. Золь-гель метод – один из наиболее перспективных, экономичных и экологически чистых методов – позволяет получать ультрадисперсные порошки, волокна или тонкие пленки из растворов при температурах более низких, чем в случае традиционного твердофазного синтеза. Для синтеза соединений сложного катионного состава золь-гель метод недостаточно изучен, требуется существенная отработка отдельных стадий и поиск оптимальных условий синтеза.

При синтезе ферритов и кобальтитов тем или иным способом, а также при эксплуатации этих сложных оксидов зачастую приходится сталкиваться с необходимостью нагрева до достаточно высоких температур. При этом возможна не только отгонка легколетучих компонентов реакционной смеси, но термическая диссоциация самих ферритов и кобальтитов с переходом в пар легколетучих компонентов. Температуру, при которой начинается термическая диссоциация ферритов и кобальтитов, можно установить целым рядом экспериментальных методов. Высокотемпературная масс-спектрометрия – наиболее удобный метод контроля состава паровой фазы, который позволяет определить температуру начала выделения газов, природу частиц, присутствующих в высокотемпературном паре, и их концентрацию, а также

получить термохимические характеристики процессов, протекающих при термической диссоциации ферритов и кобальтитов.

Феррит и кобальтит гадолиния образованы оксидами, значительно различающимися по летучести. При нагревании этих соединений может протекать избирательное испарение более летучих оксидов железа и кобальта.

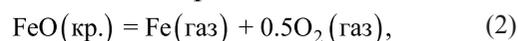
Для того чтобы корректно установить характер парообразования  $GdFeO_3$  и  $GdCoO_3$ , сначала нами было изучено парообразование индивидуальных оксидов  $Fe_2O_3$ ,  $Co_2O_3$  и  $Gd_2O_3$ . При нагревании  $Fe_2O_3$  до  $\sim 950$  К наблюдали выделение кислорода. В масс-спектре пара регистрировали пик иона  $O_2^+$ , перекрывающийся механической заслонкой, отделяющей область испарителя от ионного источника масс-спектрометра. При более высокой температуре 1550–1600 К в масс-спектре фиксировали пики ионов  $Fe^+$  с энергией появления 8.0 эВ. Начиная с температуры 1700 К в масс-спектрах пара над образцом появлялись пики ионов  $FeO^+$ ,  $WO_2^+$  и  $WO_3^+$ . Отношение величин ионных токов  $FeO^+/Fe^+$  не превышало 0.05.

Зависимости интенсивностей ионных токов от температуры и времени испарения позволяют утверждать, что  $Fe_2O_3$  в температурном интервале 1100–1300 К, теряя кислород, последовательно превращается сначала в  $Fe_3O_4$ , а затем в  $FeO_x$ .  $FeO_x$  ( $x = 1 \pm 0.1$ ), начиная с температуры  $\sim 1550$  К, переходит в пар в виде атомарного железа и кислорода. Энергия появления иона  $Fe^+$  в пределах погрешности совпадает с энергией ионизации атомарного железа [16]. Уменьшение интенсивности  $Fe^+$ , относительное увеличение величины ионного тока  $FeO^+$  с течением времени при постоянной температуре свидетельствуют об инконгруэнтности процесса, связанной с изменением состава конденсированной фазы. Появление в масс-спектре пара ионов  $WO_2^+$  и  $WO_3^+$  – результат взаимодействия образца с материалом камеры. Наблюдения за высокотемпературным поведением изученного образца подтверждают литературные данные [17] о характере парообразования  $Fe_2O_3$ . При постоянной температуре  $\sim 1800$  К интенсивности ионных токов  $Fe^+$  и  $FeO^+$  постепенно уменьшались, что согласуется с результатами работы [17].

Измерение интенсивностей ионных токов  $Fe^+$  в температурном интервале 1514–1650 К, а также

определение парциального давления атомарного железа методом полного изотермического испарения [18] позволили получить температурную зависимость (1) парциального давления атомарного железа над твердым  $FeO$ . Величина энтальпии реакции (2), определенная по уравнению (3), для середины температурного интервала измерений (1582 К), составила  $646 \pm 4$  кДж.

$$\lg p(Fe, Па) = -\frac{22486 \pm 1426}{T} + (13.29 \pm 0.03), \quad (1)$$



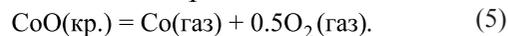
$$\frac{\ln K_p(T)}{\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta_r H^0(T)}{R}. \quad (3)$$

Полученная величина, пересчитанная с использованием термодинамических функций [19] на температуру 0 К, равна  $665 \pm 41$  кДж и хорошо согласуется со справочными данными ( $667.6$  кДж [19]).

$Co_2O_3$  при нагревании начинает терять кислород при температурах ниже 1100 К. При температуре  $\sim 1500$  К в масс-спектре пара над системой кобальт–кислород фиксировался пик иона  $Co^+$  с энергией появления 7.9 эВ. Энергия появления иона  $Co^+$  сравнима с энергией ионизации атомарного кобальта [16]. Присутствие в паре  $CoO$  зафиксировать при этой температуре не удалось. Доля оксида кобальта в паре была ниже предела чувствительности прибора. При изотермической выдержке интенсивность ионного тока  $Co^+$  постепенно снижалась. Инконгруэнтность сублимации  $CoO_x$ , по-видимому, по аналогии с  $FeO_x$  связана с изменением состава конденсированной фазы и индекса  $x$ . Согласно литературным данным [17], при 1500 К и выше конденсированная фаза должна соответствовать  $CoO_x$ .

Измерение температурной зависимости интенсивности ионного тока  $Co^+$  в температурном интервале 1549–1872 К и определение парциального давления  $Co$  методом полного изотермического испарения [18] позволило получить температурную зависимость (4) парциального давления атомарного кобальта от температуры и определить энтальпию реакции (5) –  $628 \pm 44$  кДж при средней температуре измерений 1710 К.

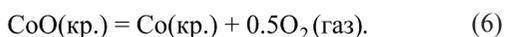
$$\lg p(Co, Па) = -\frac{218201528}{T} + (12.52 \pm 0.12), \quad (4)$$



При пересчете этой величины на температуру 0 К при помощи термодинамических функций [19] получена энтальпия  $646 \pm 44$  кДж, что удовлетворительно согласуется со справочными данными ( $661.8$  кДж [19]).

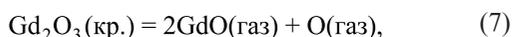
Полученное нами значение энтальпии реакции (5) лучше согласуется со справочными данными [19], чем рекомендуемое в работе [17]. Не исключено, что завышенная величина ( $429.2$  кДж) энтальпии реакции (5), найденная в работе [17], обусловлена использованием алунда в качестве материала эффузионной камеры. Оксид алюминия может взаимодействовать с оксидом кобальта с образованием либо твердых растворов, либо соединений, что может приводить к снижению активности CoO и увеличению коэффициента  $A$  (пропорционально величине энтальпии реакции) в уравнении зависимости давления пара от температуры.

В ходе эксперимента установлена разница между характером парообразования FeO и CoO. При испарении оксида железа пик  $\text{Fe}^+$  после полного испарения образца не появляется в масс-спектре пара при более высокой температуре, тогда как пик  $\text{Co}^+$  фиксируется в масс-спектре пара вплоть до очень высоких температур ( $2500$  К). Это свидетельствует о том, что наряду с реакцией (5) протекает диссоциация оксида до металлического кобальта (6).



Кобальт растворяется в материале камеры (вольфраме), образуя твердый раствор. По мере увеличения температуры кобальт, удаляясь из вольфрама, постепенно переходит в пар. Мольная доля кобальта в вольфраме невелика, поэтому испарение кобальта протекает достаточно долго при очень высоких температурах.

В масс-спектре пара над  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  в температурном интервале  $2150$ – $2350$  К фиксировали пики ионов  $\text{Gd}^+$  и  $\text{GdO}^+$  с энергиями появления  $11.0$  и  $5.9$  эВ и соотношением интенсивности  $15:100$ . Парообразование оксида гадолиния протекает согласно уравнению (7), а зависимость парциального давления GdO в температурном интервале  $2170$ – $2420$  К описывается уравнением (8) [20–22].



$$\lg p(\text{GdO, Па}) = -\frac{31300 \pm 1200}{T} + (12.85 \pm 0.65). \quad (8)$$

В масс-спектре пара над  $\text{GdFeO}_3$  при  $1200$ – $1300$  К фиксировался пик иона  $\text{O}_2^+$ , свидетельствующий о протекании термической диссоциации феррата гадолиния с переходом в пар молекулярного кислорода. При изотермической выдержке интенсивность ионного тока  $\text{O}_2^+$  постепенно уменьшалась до уровня фона. После этого температуру поднимали, и, начиная с  $1500$  К, в масс-спектре пара появлялся пик иона  $\text{Fe}^+$ . При  $1700$  К интенсивность ионного тока  $\text{Fe}^+$  постепенно уменьшалась. После снижения интенсивности ионного тока  $\text{Fe}^+$  до уровня фона температуру поднимали, и при  $2550$ – $2600$  К в масс-спектре пара появлялись пики ионов  $\text{Gd}^+$  и  $\text{GdO}^+$ , свидетельствующие о переходе в пар оксида гадолиния.

Согласно фазовой диаграмме системы  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ – $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [23], в области концентраций от  $50$  до  $0$  мол%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в температурном интервале до  $1303$  К существуют две фазы ( $\text{GdFeO}_3$  и  $C\text{-Gd}_2\text{O}_3$ ). В интервале от  $1303$  до  $1773$  К присутствуют также две фазы ( $\text{GdFeO}_3$  и  $B\text{-Gd}_2\text{O}_3$ ). Феррит гадолиния образован двумя оксидами ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), значительно различающимися по летучести. Потому при нагревании феррита гадолиния протекали процессы, характерные для более летучего оксида железа. Сначала из образца выделялся кислород, а затем наблюдалось избирательное испарение  $\text{FeO}_x$ . Оксид гадолиния удалялся из эффузионной камеры при значительно более высоких температурах.

Фазовая диаграмма системы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ – $\text{Gd}_2\text{O}_3$  [23] получена при атмосферном давлении, в воздухе парциальное давление кислорода велико и препятствует переходу Fe(III) в Fe(II) в температурном интервале до  $1800$  К. В вакууме такой переход вполне возможен при более низкой температуре. Удаление кислорода из образца при нагреве до рабочей температуры подтверждает возможность этого перехода. Система  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ – $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , по нашему мнению, превращается в систему  $\text{FeO}_x$ – $\text{Gd}_2\text{O}_3$  ( $x \sim 1$ ).

Для того чтобы получить уравнение зависимости парциального давления атомарного железа от температуры над составом  $\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}_x$ , измерили температурную зависимость ионного тока  $\text{Fe}^+$  в температурном интервале  $1514$ – $1729$  К и определили парциальное давление (9) атомарного железа методом полного изотермического испарения [18].

$$\lg p(\text{Fe, Па}) = -\frac{21460 \pm 646}{T} + (12.10 \pm 0.05). \quad (9)$$

Энтальпия парообразования системы  $Gd_2O_3 \cdot FeO_x$ , где  $x = 1$ , определенная по уравнению (3), равна  $616 \pm 19$  кДж при средней температуре измерений 1622 К. Отсутствие необходимых термодинамических функций не позволило пересчитать эту величину на 0 К.

Определение активности оксида железа и коэффициентов активности в системе  $FeO_x \cdot Gd_2O_3$  может свидетельствовать о характере взаимодействия оксидов железа и гадолиния в конденсированной фазе. Активность  $FeO_x$  в конденсированной фазе, соответствующей составу 50 мол.%  $FeO_x$ –50 мол.%  $Gd_2O_3$ , определяли методом дифференциальной масс-спектрометрии [18] по уравнению (10). В сравнительную ячейку сдвоенной однотемпературной эффузионной камеры загружали индивидуальный  $Fe_2O_3$ .

$$a(FeO) = \frac{p(FeO)}{p_0(FeO)} = \frac{p(Fe)p^{0.5}(O_2)}{p(Fe)_0 p_0^{0.5}(O_2)} \\ = \frac{p^{1.5}(Fe)}{p_0^{1.5}(Fe)} = \frac{I^{1.5}(Fe^+)}{I_0^{1.5}(Fe^+)}. \quad (10)$$

Здесь  $a$  – активность,  $p$  – парциальное давление,  $I$  – интенсивность ионного тока. Индекс «0» относится к индивидуальному оксиду железа.

Согласно основному уравнению масс-спектрометрии (11), парциальное давление можно заменить на произведение интенсивности ионного тока на температуру ( $T$ );  $k$  – коэффициент чувствительности масс-спектрометра.

$$p_i = kI^+T. \quad (11)$$

При  $x \sim 1$  при 1606 К  $a_{(FeO)} = 0.18$ , а при 1650 К  $a_{(FeO)} = 0.16$ . Эти величины характерны для твердых растворов с отрицательным отклонением от идеального поведения в случае существования твердого раствора  $Gd_2O_3$ – $FeO$ . Полученные значения активностей отличаются от 1, что свидетельствует об отсутствии  $FeO_x$  в системе в виде отдельной фазы.

В масс-спектре пара над  $GdCoO_3$ , начиная с температуры  $\sim 1100$  К, фиксировали пик иона  $O_2^+$ , свидетельствующий о начале термической диссоциации кобальтита гадолиния с переходом в пар молекулярного кислорода. После снижения интенсивности ионного тока  $O_2^+$  до уровня фона температуру поднимали, и, начиная с 1480 К, в масс-спектре пара появлялся пик  $Co^+$ . С течением

времени при постоянной температуре интенсивность ионного тока  $Co^+$  постепенно снижалась до полного удаления оксида кобальта из образца. Переход в пар оксида гадолиния начинался с температуры  $\sim 2550$ – $2600$  К, в масс-спектре пара появлялись пики ионов  $Gd^+$  и  $GdO^+$ . Характер парообразования кобальтита гадолиния был аналогичен парообразованию феррита гадолиния.

Согласно фазовой диаграмме системы  $Co_2O_3$ – $Gd_2O_3$  [23], в концентрационной области от 50 до 100 мол.%  $Gd_2O_3$  при температуре выше 900 К конденсированная фаза представлена смесью  $GdCoO_3$ – $Gd_2O_3$ . В интервале температур 1528–1650 К существует двухфазная область  $Gd_2O_3$ – $CoO$ . Кобальтит гадолиния образован оксидами  $Gd_2O_3$  и  $Co_2O_3$ , значительно различающимися по летучести. При нагревании кобальтита гадолиния, как и в случае феррита гадолиния, наблюдается избирательный переход в пар оксида кобальта и накопление оксида гадолиния в конденсированной фазе.

Зависимость (12) парциального давления атомарного кобальта над системой  $Gd_2O_3 \cdot CoO_x$  от температуры в интервале 1574–1867 К определяли по той же методике, что и для системы  $Gd_2O_3 \cdot FeO_x$ .

$$\lg p, \text{Па} = -\frac{19258 \pm 1858}{T} + (10.61 \pm 0.1). \quad (12)$$

Энтальпия диссоциации кобальтита гадолиния при средней температуре измерений 1720 К равна  $553 \pm 53$  кДж.

Определение активности  $CoO$  в конденсированной фазе проводили по аналогии с системой  $Gd_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ . В сравнительную ячейку загружали  $Co_2O_3$ . Измерения начинали после уменьшения интенсивности  $O_2^+$  до уровня фона. Величины активности  $CoO$ , определенные по уравнению (13) при 1500 и 1550 К, равны 0.37 и 0.36 соответственно.

$$a(CoO) = \frac{p(CoO)}{p_0(CoO)} = \frac{p(Co)p^{0.5}(O_2)}{p(Co)_0 p_0^{0.5}(O_2)} \\ = \frac{p^{1.5}(Co)}{p_0^{1.5}(Co)} = \frac{I^{1.5}(Co^+)}{I_0^{1.5}(Co^+)}. \quad (13)$$

Величины активности  $FeO$  в системе  $Gd_2O_3 \cdot FeO_x$  можно дополнительно получить, вычисляя парциальные давления атомарного железа над образцом и стандартом по уравнениям (9) и (1). При 1600 и 1650 К эти величины равны 0.15

и 0.14 соответственно и хорошо согласуются с полученными по уравнению (10). Величины активности  $\text{CoO}$  в системе  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--CoO}_x$ , полученные по уравнениям (12) и (4), равны 0.50 и 0.47. Отличие от величин, полученных по уравнению (13), связано с погрешностью измерения массы кобальта при определении парциального давления методом полного изотермического испарения.

После удаления оксидов железа и кобальта из феррита и кобальтита гадолиния температуру поднимали до тех пор, пока в масс-спектре пара не начинали появляться пики ионов  $\text{Gd}^+$  и  $\text{GdO}^+$  с энергиями появления 11.0 и 5.9 эВ. Энергия появления молекулярного иона  $\text{GdO}^+$  равна энергии ионизации молекулы  $\text{GdO}$  [16]. Ион  $\text{Gd}^+$ , в отличие от  $\text{GdO}^+$ , – продукт диссоциативной ионизации  $\text{GdO}$ . Энергия появления этого иона значительно превышает энергию ионизации атомарного гадолиния [16]. При постоянной температуре интенсивности ионных токов  $\text{Gd}^+$  и  $\text{GdO}^+$  оставались постоянными вплоть до полного испарения образца.

Характер паробразования при пиролизе феррита и кобальтита гадолиния весьма схожи. И в том и в другом случае в начальной фазе нагрева образцов происходит потеря кислорода и уменьшается степень окисления железа (кобальта) от +3 до +2, а в паре преобладают атомарные железо и кобальт, что характерно для пиролиза индивидуальных оксидов железа и кобальта соответственно. Доля  $\text{FeO}$  в паре незначительна, а количество  $\text{CoO}$  не определяли, поскольку интенсивность ионного тока  $\text{CoO}^+$  была ниже чувствительности масс-спектрометра. Уменьшение парциальных давлений атомарных железа и кобальта при изотермическом испарении связано как с изменением мольной доли оксидов этих элементов в конденсированной фазе, так и с уменьшением индекса  $x$ .

Данные о существовании соединения  $\text{Gd}_2\text{FeO}_{4\pm x}$ , либо твердых растворов на основе  $\text{FeO}_x$  и  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  отсутствуют. Определение активности  $\text{FeO}$  в конденсированной фазе дает информацию, связанную с высокотемпературным поведением системы  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--FeO}_x$ . Судя по величинам активностей  $\text{FeO}$  и  $\text{CoO}$  в системах  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--FeO}_x$  и  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--CoO}_x$  соответственно, а также по значениям энтальпий паробразования этих сложных оксидных систем, можно с высокой степенью уверенности утверждать, что феррит гадолиния термически бо-

лее устойчив, чем кобальтит. Это подтверждается тем, что потери кислорода ферритом гадолиния происходят при более высокой температуре, чем кобальтитом гадолиния.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Кристаллические сложные оксиды  $\text{GdFeO}_3$  и  $\text{GdCoO}_3$**  получали золь-гель методом [14, 21]. В качестве исходных соединений использовали  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (ОСЧ) и лимонную кислоту ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) (ХЧ). Гель-предшественник получали при растворении смеси 0.05 моль  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 0.05 моль  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и 0.1 моль лимонной кислоты в минимальном объеме деионизированной воды, pH раствора доводили до величины 7–8, добавляя водный раствор аммиака. Полученный раствор выдерживали при 90°C при постоянном перемешивании до полного испарения воды. Полученный гель постепенно нагревали до 450°C и выдерживали при этой температуре 2 ч. Синтезированный порошок  $\text{GdCoO}_3$  прокаливали 1 ч на воздухе при 900°C для получения индивидуального однофазного вещества. Сложный оксид  $\text{GdFeO}_3$  получили без дополнительного прокаливания. Порошки  $\text{GdFeO}_3$  и  $\text{GdCoO}_3$  характеризовали методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и измерением площади поверхности.

Исследование структуры образцов проводили на рентгеновском дифрактометре Rigaku MiniFlex II с медным анодом ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$ ) при скорости сканирования 2 град/мин. Параметры решетки образцов уточняли с помощью программы TOPAS. С использованием базы неорганических кристаллических структур PDF2 было установлено образование однофазных образцов  $\text{GdFeO}_3$  (01-072-9908) и  $\text{GdCoO}_3$  (00-025-1057), кристаллизующихся в орторомбической структуре ( $Pnma$ ) с параметрами  $a = 5.61$ ,  $b = 7.67$ ,  $c = 5.35 \text{ \AA}$  ( $\text{GdFeO}_3$ ) и  $a = 5.39$ ,  $b = 7.57$ ,  $c = 5.23 \text{ \AA}$  ( $\text{GdCoO}_3$ ).

Морфологию и средний размер частиц устанавливали с помощью сканирующей электронной микроскопии на микроскопе ZeissSupra 40VP, работающем при 20 кВ.  $\text{GdFeO}_3$  имеет пористую структуру, образованную кристаллами размером 35–50 нм, а  $\text{GdCoO}_3$  – 150–200 нм. Площади поверхности измеряли по стандартной методике BET

с адсорбцией азота на анализаторе Micromeritics ASAP 2020 MP; удельная площадь поверхности 7.5 и 6.3 м<sup>2</sup>/г для GdFeO<sub>3</sub> и GdCoO<sub>3</sub> соответственно.

Исследование испарения и определение термодинамических свойств оксидных систем проводили методом высокотемпературной масс-спектрометрии [18] на масс-спектрометре MC 1301 (Специальное конструкторское бюро РАН, Россия) при ионизирующем напряжении 30 В. Исследуемые образцы испаряли из вдвоенной эффузионной камеры Кнудсена, изготовленной из вольфрама. Энергии появления ионов измеряли методом исчезающего тока с погрешностью ±0.3 эВ с использованием золота в качестве стандарта [16]. Для нагрева эффузионной камеры использовали электронную бомбардировку. Температуру измеряли оптическим пирометром ЭОП-66 с точностью ±10 К в интервале температур 1400–1700 К. Аппаратуру калибровали путем измерения давления паров фторида кальция и сравнения полученных значений со справочными данными [25]. Оборудование и методики измерений подробно описаны [20, 26, 27].

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-33-01209) с использованием оборудования Ресурсного центра «Рентгенодифракционные методы исследования», Междисциплинарного ресурсного центра по направлению «Нанотехнологии» и Центра инновационных технологий композиционных наноматериалов Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moure C., Peña O. // Prog. Solid State Chem. 2015. Vol. 43. N 4. P. 123. doi 10.1016/j.progsolidstchem.2015.09.001
2. Mathur S., Shen H., Lecerf N., Kjekshus A., Fjellvag H., Goya G.F. // Adv. Mater. 2002. Vol. 14 N 19. P. 1405. doi 10.1002/1521-4095(20021002)14:19<1405::AID-ADMA1405>3.0.CO;2-B
3. Xu H., Hu X., Zhang L.Z. // Cryst. Growth. Des. 2008. Vol. 8. N 7. P. 2061. doi 10.1021/cg800014b
4. Zhao Z.Y., Wang X.M., Fan C., Tao W., Liu X.G., Ke W.P., Zhang F.B., Zhao X., Sun X.F. // Phys. Rev. B. 2011. Vol. 83. N 1. P. 014414. doi 10.1103/physrevb.83.014414
5. Singh N., Rhee J.Y., Auluck S.J. // Korean Phys. Soc. 2008. Vol. 53. N 2. P. 806. doi 10.3938/jkps.53.806
6. Hosoya Y., Itagaki Y., Aono H., Sadaoka Y. // Sensors Actuators (B). 2005. Vol. 108. P. 198. doi 10.1016/j.snb.2004.10.059
7. Jacob K., Rajitha G., Dasgupta N. // Indian J. Eng. Mater. Sci. 2012. Vol. 19. P. 47.
8. Wang W., Li S., Wen Y., Gong M., Zhang L. // Acta Phys. Chim. 2008. Vol. 24. N 10. P. 1761. doi 10.1016/S1872-1508(08)60072-8
9. Li L., Liu X., Zhang Y., Nuhfer N.T., Barmak K., Salvador P.A., Rohrer G.S. // Appl. Mater. Interfaces. 2013. Vol. 5. P. 5064. doi 10.1021/am4008837
10. Zhou Z., Guo L., Yang H., Liu Q., Ye F. // J. Alloys Compd. 2014. Vol. 583. P. 21. doi: 10.1016/j.jallcom.2013.08.129
11. Кониченко Т.С., Либерман Е.Ю., Нефедова Р.В., Михайличенко А.И., Петров А.Ю. // Усп. хим. и хим. технол. 2015. Т. 29. № 3(162). С. 125.
12. Li X., Duan Z.-Q. // Mater. Lett. 2012. Vol. 89. P. 262. doi 10.1016/j.matlet.2012.08.140
13. Lenka R.K., Mahata T., Patro P.K., Tyagi A.K., Sinha P.K. // J. Alloys Compd. 2012. Vol. 537. P. 100. doi 10.1016/j.jallcom.2012.05.061
14. Yafarova L.V., Chislova I.V., Zvereva I.A., Kryuchkova T.A., Kost V.V., Sheshko T.F. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2019. Vol. 92. N 2. P. 264. doi 10.1007/s10971-019-05013-3
15. Sheshko T.F., Kryuchkova T.A., Sharaeva A.A., Serov Y.M., Yafarova L.V., Zvereva I.A. // J. Phys. Conf. 2019. Vol. 1310. N 1. P. 012007. doi 10.1088/1742-6596/1310/1/012007
16. Lias S.G., Bartmess J.E., Liebman J.F., Holmes J.L., Levin R.D., Mallard W.G. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. Vol. 17. Suppl. 1. P. 1.
17. Казенас Е.К., Тагуров В.К. // Металлы. 1995. Т. 2. С. 31.
18. Sidorov L.N., Lopatin S.I. High-temperature Chemistry Applications of Mass Spectrometry, Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry. Elsevier, 2017. P. 95.
19. Thermodynamic properties of individual substances. Electronic reference book. Vol. 5. <http://www.chem.msu.su/rus/tsiv/>
20. Sevastyanov V. G., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Kuznetsov N.T. // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. Vol. 2013. N 26. P. 4636. doi 10.1002/ejic.201300253

21. *Kablov E.N., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Vorozh-tcov V.A., Karachevtsev F.N., Folomeikin Yu.I.* // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2017. Vol. 31. N 6. P. 538. doi 10.1002/rcm.7809
22. *Kablov E.N., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Vorozh-tcov V.A., Karachevtsev F.N., Folomeikin Y.I.* // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2017. Vol. 31. N 13. P. 1137. doi 10.1002/rcm.7892
23. *Торопов Н.А., Барзаковский, Бондарь И.А., Уда-лов Ю.П.* Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Л.: Наука, 1969. Вып. 2. 372 с.
24. *Числова И.В., Матвеева А.А., Волкова А.В., Зве-ре-ва И.А.* // *Физика и химия стекла.* 2011. Т. 37. № 6. С. 653; *Chislova. I.V., Matveeva A.A., Volkova A.V., Zvereva I.A.* // *Glass Phys. Chem.* 2011. Vol. 37. N 6. P. 653. doi 10.1134/S1087659611060071
25. Термодинамические свойства индивидуальных ве-ществ / Под ред. В.П.Глушко. М.: АН СССР, 1978–1982. Т. 1–4.
26. *Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Fabrichnaya O.B., Shugurov S.M.* // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2014. Vol. 28. N 1. P. 109. doi 10.1002/rcm.6764
27. *Lopatin S.I., Shugurov S.M.* // *J. Chem. Thermodyn.* 2014. Vol. 56. N 5. P. 85. doi 10.1016/j.jct.2014.01.014

## Vaporization and Thermodynamic Properties of Complex Oxides $GdFeO_3$ and $GdCoO_3$

S. I. Lopatin\*, I. A. Zvereva, and I. V. Chislova

*St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia*

*\*e-mail: sergeylopatin2009@yandex.ru*

Received March 26, 2020; revised March 26, 2020; accepted April 5, 2020

The processes of vaporization of gadolinium ferrite and gadolinium cobaltite were studied. It was shown that the predominant components of vapor are atomic iron and cobalt, which are characteristic for the vaporization of individual iron and cobalt oxides, respectively. The activity of iron and cobalt oxides in  $GdFeO_3$  and  $GdCoO_3$  was determined.

**Keywords:** high-temperature mass spectrometry, vaporization, gadolinium ferrite, gadolinium cobaltite