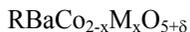


# СИНТЕЗ, НЕСТЕХИОМЕТРИЯ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ КОБАЛЬТИТОВ



*Сунцов А.Ю., Марков А.А.*

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

Исследованию свойств двойных перовскитов  $\text{RBaCoO}_{5+\delta}$ , где R – RЗМ в последнее время уделяется большее внимание. Это связано как с особенностями их строения, так и с интересными магнитными и структурными свойствами. Введение допантов в кобальтиевую подрешетку позволяет варьировать величину кислородной нестехиометрии, и тем самым существенно влиять на структурные и транспортные характеристики. В настоящей работе проведено исследование влияния катионного состава и содержания кислорода на транспортные и термодинамические свойства новых двойных перовскитов  $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{5+\delta}$ , где  $\text{M}=\text{Cu}, \text{Mn}$ ;  $\text{R}=\text{Pr}, \text{Gd}$ . Установлены границы области гомогенности твердых растворов. Показано, что при замещении кобальта на медь протяженность твердого раствора составила  $0 \leq X \leq 1$ , тогда как с марганцем этот интервал меньше -  $0 \leq X \leq 0,5$ .

Полученные соединения при комнатной температуре имеют орторомбическую перовскитоподобную структуру (пр.гр.  $\text{Rmm}$ ) с параметрами  $a \approx a_p$ ,  $b \approx c \approx 2a_p$ , где  $a_p \approx 3,8-3,9 \text{ \AA}$ . С увеличением содержания меди параметры элементарной ячейки растут. Величина  $\delta$  в твердом растворе  $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{5+\delta}$  уменьшается пропорционально  $x/2$ . Это указывает на то, что идет замещение октаэдров  $\text{CoO}_6$  на пирамиды  $\text{CuO}_5$ .

Кислородная нестехиометрия в  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$  в зависимости от парциального давления кислорода (10<sup>-4</sup>–1 атм) и температуры (650–950°С) изучена методами кулонометрического титрования и термогравиметрии. Установлено, что полученные фазы стабильны до состава  $(5+\delta) \approx 5$ . На основе  $p(\text{O}_2)$ – $T$ – $\delta$  диаграмм рассчитаны температурные зависимости химического потенциала кислорода и определены парциальные мольные энтальпии и энтропии слабосвязанного кислорода.

Измерения электропроводности и термоэдс показывают высокий (более 100 См/см) уровень дырочной проводимости. Установлено, что особенности электропереноса в  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$  хорошо описываются в рамках поляронной модели. Основной причиной дырочной проводимости при содержании кислорода  $(5+\delta) \rightarrow 5$  является диспропорционирование ионов  $\text{Co}^{3+}$  на  $\text{Co}^{4+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  в пирамидальном кислородном окружении.