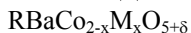


СИНТЕЗ, НЕСТЕХИОМЕТРИЯ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ КОБАЛЬТИТОВ



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. 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 δ 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 CoO_6 на пирамиды CuO_5 .

Кислородная нестехиометрия в $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ в зависимости от парциального давления кислорода (10⁻⁴–1 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 – δ 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 Co^{3+} на Co^{4+} и Co^{2+} в пирамидальном кислородном окружении.