

ная группа $Pnma$) и изоструктурны $NdMnO_3$. Параметры элементарных ячеек ряда твёрдых растворов $Nd_{1-x}Ba_xMnO_3$ приведены в таблице. Из данных таблицы можно оценить границу фазового перехода $O' \rightarrow O$ для ряда $Nd_{1-x}Ba_xMnO_3$ ($x \approx 0.25$).

x	a, Å	b, Å	b/√2, Å	c, Å	V, Å ³	R _{Bf}	R _F
0.00	5.7823(8)	7.5674(9)	5.351	5.4092(6)	236.69(5)	0.843	0.763
0.10	5.6228 (8)	7.6611(9)	5.417	5.4620(8)	235.29 (6)	1.26	1.56
0.20	5.4981 (9)	7.7747 (8)	5.498	5.4979(8)	235.02 (5)	0.639	1.19
0.30	5.494 (1)	7.777 (1)	5.499	5.5002(1)	235.01 (8)	0.613	1.39

Показано, что соединения $Nd_{1-x}Ba_xMnO_3$, как и $NdMnO_3$, обладают металлическим типом проводимости.

Работа выполнена при финансовой поддержке Учёного Совета Уральского государственного университета и РФФИ (№06-08-08120).

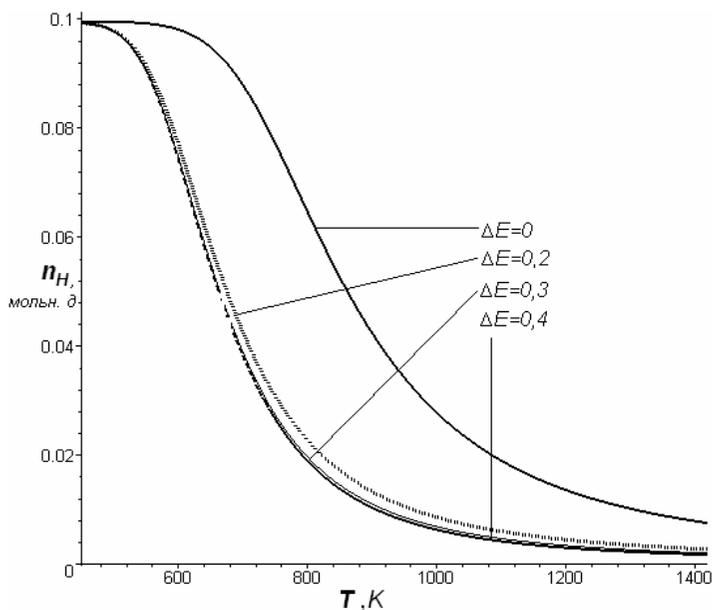
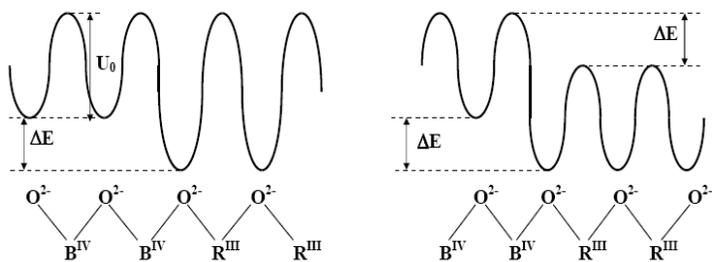
РАСТВОРЕНИЕ ВОДОРОДА В ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ ОКСИДАХ. РОЛЬ СВЯЗАННЫХ СОСТОЯНИЙ

Охлупин Ю.С.

Уральский государственный университет, Екатеринбург

Интерес к высокотемпературным протонным проводникам обусловлен, прежде всего, перспективами их использования в различных электрохимических устройствах (топливные элементы, электролизеры, конвертеры, сенсоры и т.д.).

В протонпроводящих оксидах ABO_3 , допированных катионами более низкой валентности, потенциальные ямы для протонов, расположенных на ионах кислорода вблизи акцепторных примесей, более глубоки, см. [1,2] и ссылки в них. Как показывают экспериментальные и расчетные данные, энергия связи протонов с примесями $\Delta E \sim 0.1-0.4$ эВ. Взаимодействие протонов с примесями может существенно влиять на коэффициенты переноса протонов, приводя, в частности, к резкому уменьшению подвижности уже при малых содержаниях допанта x и появлению максимума в зависимости проводимости от величины x [1].



Целью данной работы являлся анализ влияния «связанных» состояний протонов на термодинамику растворения водорода в протопроводящих оксидах. Рассмотрение проводилось в рамках так называемой двухуровневой модели, в которой дно потенциальной ямы для протона вблизи примеси на величину ΔE ниже, чем вдали от нее [1]. Несколько вариантов потенциального рельефа для протонов в такой модели приведено на рисунке.

Получены выражения для химпотенциалов частиц и заселенностей различных типов позиций для протонов. Проанализированы изменения в растворимости протонов при изменении величины ΔE . В частности, рассмотрено поведение изобар гидратации для $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$. Показано,

что уже при небольших значениях ΔE график изобары смещается в сторону низких температур, а дальнейшее увеличение величины ΔE ведет к менее заметным смещениям изобары, см. рис.2. Таким образом, при фиксированных значениях константы реакции гидратирования наличие связанных состояний приводит к более низким значениям содержания протонов в оксиде.

1. V.I. Tsidilkovski, M.Z. Uritsky, A.N. Varaksin, A.Ya. Fishman: Defect and Diffusion Forum Vols. 258-260 (2006), pp. 124-129.
2. M.E. Bjorketun, P.G. Sundell, G.Wahnstrom, D. Engberg: Solid State Ionics Vol.176 (2005), p. 3035.

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ ПИВАЛАТОВ МЕТОДАМИ ДСК И ТГ

Грошева А.А.

Московский государственный университет

Важнейшим классом твердофазных материалов современной электронной техники являются оксидные материалы на основе *d*- и *f*-элементов. В качестве прекурсоров для их получения практический интерес представляют комплексы металлов с органическими кислотами. В настоящей работе предлагается использовать полиядерные соединения металлов с анионами пивалиновой кислоты. Новым подходом является разработка метода получения сложных оксидов из гетерометаллических полиядерных пивалатов. При этом наиболее перспективными, по-видимому, будут кластеры, в которых соотношение металлов соответствует их соотношению в конечной оксидной фазе.

Эмпирический подбор оптимальных условий синтеза материалов является очень трудоемким путем. Поэтому более экономичным в данном случае является использование расчетно-теоретических методов с минимальным набором экспериментальных данных.

В связи с этим целью работы стало изучение термического распада ряда комплексных пивалатов методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ) и построение физико-химической модели процессов термоллиза на основании полученных и литературных данных.

К настоящему моменту методами ДСК, ТГ и РФА проведено исследование термоллиза комплексных пивалатов Sm, Gd, Fe, их смесей, а также ряда гетероядерных пивалатов РЗЭ – Ni, РЗЭ – Co, Sm – Mn. По совокупности результатов проведенных анализов предложены вероятные схемы термоллиза изученных комплексов. Кроме того показана принципиальная возможность получения сложных оксидов из гетеро-