

# Новые перовскитные оксиды $\text{LaBaMCoO}_{5+\delta}$ ( $M = \text{Fe}, \text{Cu}$ ): синтез, структура и свойства

© А.И. Клындюк

Белорусский государственный технологический университет,  
Минск, Белоруссия

E-mail: kai@bstu.unibel.by, kai\_17@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 13 марта 2008 г.)

Синтезированы перовскиты  $\text{LaBaMCoO}_{5+\delta}$  ( $M = \text{Fe}, \text{Cu}$ ), определены параметры их кристаллической структуры, в интервале температур 300–1100 К изучены их термическая стабильность, термическое расширение, электросопротивление ( $\rho$ ) и термоэдс ( $S$ ). Соединения имеют кубическую структуру с параметром ячейки  $a = 3.9085 \text{ \AA}$  для  $M = \text{Fe}$  ( $\delta = 0.97$ ) и  $a = 3.9228 \text{ \AA}$  для  $M = \text{Cu}$  ( $\delta = 0.62$ ) и при комнатной температуре являются полупроводниками ( $n$ -типа для  $M = \text{Fe}$  и  $p$ -типа для  $M = \text{Cu}$ ). При повышенных температурах термоэдс, а также коэффициенты  $\partial\rho/\partial T$  и  $\partial S/\partial T$  этих фаз меняют знак, что вызвано выделением кислорода из образцов. На основании измерений магнитной восприимчивости сделано заключение о ферромагнитном упорядочении магнитных моментов катионов железа и кобальта в  $\text{LaBaFeCoO}_{5.97}$  при температуре 168 К.

Работа выполнена при поддержке ГКПНИ „Кристаллические и молекулярные структуры“ (задание 33).

PACS: 61.50.Nw, 65.40.De, 72.20.Pa, 72.80.Jc

## 1. Введение

Кислороддефицитные перовскиты представляют собой ламеллярные оксиды со значительной корреляцией между структурой, магнитными, тепло- и электрофизическими свойствами. Сильное перекрывание  $3d$ -электронных орбиталей катионов переходных металлов и  $2p$ -орбиталей анионов кислорода играет ключевую роль в поведении этих оксидов, к которым относятся высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) типа  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{PЗЭ}$ ) [1], магнеторезистивные манганиты  $\text{LnBaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$  [2,3] и кобальтиты  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  [4,5], а также ферриты  $\text{LnBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$  [6,7] и хромиты  $\text{LnBaCr}_2\text{O}_{5+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}$ ) [8].

В последнее время интенсивно исследуются слоистые перовскиты типа  $\text{LnBaMe}'\text{Me}''\text{O}_{5+\delta}$ , В-подрешетка которых в равной степени заполнена катионами различных  $3d$ -переходных металлов ( $\text{Me}'$ ,  $\text{Me}''$  — Mn, Fe, Co, Ni, Cu). Первыми из соединений такого рода были изучены слоистые феррокупраты РЗЭ и бария  $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$  [9–12] ввиду их структурной близости к ВТСП  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . В литературе описаны также слоистые купрокобальтиты  $\text{LnBaCuCoO}_{5+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Y}$  [13,14], La [15,16]) и фаза  $\text{YBaMnCoO}_5$  [17].

Кобальтиты представляют собой интерес ввиду того, что кобальт в них может находиться в различных спиновых состояниях, что обусловлено близостью величин энергии расщепления кристаллическим полем ( $\Delta_{cf}$ ) и энергии внутриаомного обменного взаимодействия ( $J_H$ ) [15]. В кислороддефицитных перовскитах кобальт содержится преимущественно в виде катионов  $\text{Co}^{3+}$ , которые могут находиться в низко- ( $\text{LS}$ ,  $t_{2g}^6 e_g^0$ ,  $S = 0$ ), промежуточно- ( $\text{IS}$ ,  $t_{2g}^5 e_g^1$ ,  $S = 1$ ) и высокоспиновом состоянии ( $\text{HS}$ ,  $t_{2g}^4 e_g^2$ ,  $S = 2$ ). При низких температурах энергетически более выгодными являются LS- и

IS-состояния, при повышении температуры могут происходить переходы  $\text{LS} \rightarrow \text{IS}$ ,  $\text{IS} \rightarrow \text{HS}$  [4,5,15]. Прототип серии  $\text{LnBaCuCoO}_{5+\delta}$ , соединение  $\text{YBaCuCoO}_5$  имеет тетрагональную структуру (пр. гр. симм.  $P4/mmm$ ) с параметрами  $a = 3.8679(1)$ ,  $c = 7.5674(2) \text{ \AA}$  [13] и является антиферромагнетиком, температура Нееля которого составляет 536 К [13], 515 К [14]. По данным [16], антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов меди и кобальта в фазе  $\text{LaBaCuCoO}_{5.6}$  наблюдается ниже 205 К.

В настоящей работе проведен синтез перовскитных оксидов  $\text{LaBaMCoO}_{5+\delta}$  ( $M = \text{Fe}, \text{Cu}$ ), определены параметры их кристаллической структуры, исследованы их термическая стабильность, термическое расширение, магнитная восприимчивость (для фазы  $\text{LaBaFeCoO}_{5+\delta}$ ) и электрофизические свойства.

## 2. Методика эксперимента

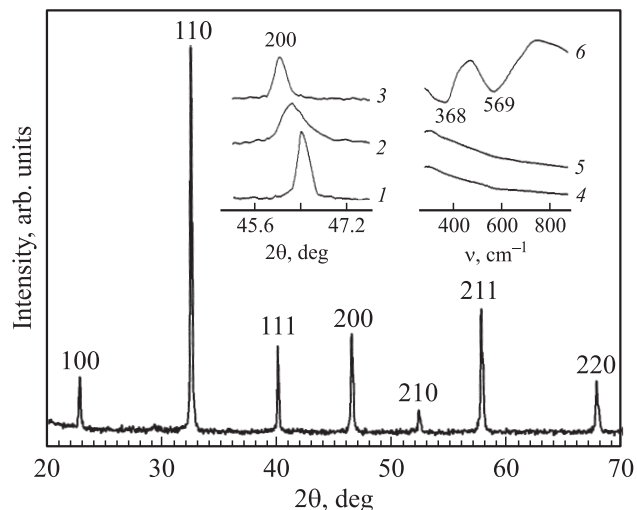
Поликристаллические образцы  $\text{LaBaMCoO}_{5+\delta}$  ( $M = \text{Fe}, \text{Cu}$ ) синтезировали керамическим методом из оксидов  $\text{La}_2\text{O}_3$  (хч),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (осч 2-4),  $\text{CuO}$  (осч 9-2),  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (чда) и карбоната бария  $\text{BaCO}_3$  (ч) на воздухе при температурах 1173–1473 К для  $M = \text{Fe}$  и 1173–1223 К для  $M = \text{Cu}$  в течение 60 h [12]. Для получения образца с пониженным содержанием кислорода часть порошка  $\text{LaBaFeCoO}_{5+\delta}$  дополнительно отжигали при 1073 К в течение 10 h в токе азота ( $p(\text{O}_2) = 10^2 \text{ Pa}$ ), после чего медленно (со скоростью 2–6 К/min) охлаждали до комнатной температуры с пещью, не отключая подачу газа. Для изучения термического расширения, электросопротивления и термоэдс из полученных порошков под давлением  $(1-3) \cdot 10^3 \text{ kg/cm}^2$  прессовали таблетки диаметром 9 mm и толщиной 3–5 mm и бруски размером  $5 \times 5 \times 30 \text{ mm}$ , которые затем спекали

на воздухе при 1223 К ( $M = \text{Cu}$ ) или 1473 К ( $M = \text{Fe}$ ) в течение 5–10 ч.

Содержание в образцах кислорода ( $5 + \delta$ ) определяли иодометрически с погрешностью  $\Delta\delta = \pm 0.01$ . Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков проводили на дифрактометре Bruker D8 XRD ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр). Инфракрасные спектры поглощения порошков записывали в таблетированных смесях с KBr (хч), содержащих  $\approx 0.5\%$  вещества на Фурье-спектрометре Nexus фирмы ThermoNicolet в интервале частот 300–1500  $\text{cm}^{-1}$ . Погрешность определения частот колебаний не превышала  $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ . Термическую стабильность порошков  $\text{LaBaMCoO}_{5+\delta}$  ( $M = \text{Fe, Cu}$ ) исследовали на термоанализаторе Mettler Toledo на воздухе в интервале температур 293–1073 К. Термическое расширение, электросопротивление ( $\rho$ ) и термоэдс ( $S$ ) поликристаллических образцов исследовали на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методикам, описанным ранее [18] с точностью  $\delta(\rho) \leq 5\%$ ,  $\delta(S) \leq \pm 10\%$ . Найденные экспериментально значения  $\rho$  керамики пересчитывали на нулевую пористость по методике [18,19]. Значения энергии активации электропроводности ( $E_A$ ) и термоэдс ( $E_S$ ) образцов находили из линейных участков зависимостей соответственно  $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$  и  $S = f(1/T)$  (коэффициент корреляции  $R \geq 0.999$ ). Величины коэффициента линейного термического расширения (КЛТР,  $\alpha$ ) образцов рассчитывали из линейных участков зависимостей  $\Delta l/l_0 = f(T)$  с погрешностью  $\delta(\alpha) \leq \pm 5\%$ . Магнитную восприимчивость  $\text{LaBaFeCoO}_{5+\delta}$  определяли пondeромоторным методом в магнитном поле  $H = 8.6 \text{ kOe}$  и диапазоне температур 77–950 К.<sup>1</sup>

### 3. Результаты и их обсуждение

После заключительной стадии отжига на воздухе ( $p(\text{O}_2) = 0.21 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ) образцы фаз  $\text{LaBaMCoO}_{5+\delta}$  ( $M = \text{Fe, Cu}$ ) были, в пределах погрешности РФА, однофазными (рис. 1) и имели кубическую структуру, а их рефлексы были проиндцированы в рамках пр.гр.симв.  $Pm\bar{3}m$  с параметрами  $a = 3.9085 \text{ \AA}$  для  $\text{LaBaFeCoO}_{5.97}$  и  $a = 3.9228 \text{ \AA}$  для  $\text{LaBaCuCoO}_{5.62}$  (табл. 1). Различия в размерах элементарной ячейки образцов обусловлены как разницей в ионных радиусах  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  (по данным [20],  $R_{\text{Fe}^{3+}} = 0.645 \text{ \AA}$ , а  $R_{\text{Cu}^{2+}} = 0.730 \text{ \AA}$  для к.ч.=6), так и меньшим содержанием кислорода в купрокобальтите лантана–бария. Структура  $\text{LaBaFeCoO}_{5+\delta}$  при его восстановлении в азоте ( $p(\text{O}_2) = 10^2 \text{ Pa}$ ) не изменялась, а параметр ячейки закономерно возрастал вследствие уменьшения  $\delta$  (табл. 1). Величина коэффициента объемного химического расширения (КОХР,  $\alpha_{\delta,V}$ ) фазы  $\text{LaBaFeCoO}_{5+\delta}$ , рассчитанная по формуле  $\alpha_{\delta,V} = -(\frac{\partial \ln V}{\partial \delta})$  [21], составила  $\alpha_{\delta,V} = 0.057$ , что согласуется с величиной КХР феррокупрата  $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ :  $\alpha_{\delta,V} = 0.044$  в области



**Рис. 1.** Порошковая рентгенограмма фазы  $\text{LaBaFeCoO}_{5.97}$ . На вставках — рефлексы 200 (1–3) и ИК-спектры поглощения (4–6) для составов  $\text{LaBaFeCoO}_{5.97}$  (1, 4),  $\text{LaBaCuCoO}_{5.62}$  (2, 5) и  $\text{LaBaFeCoO}_{5.53}$  (3, 6).

$0.00 < \delta < 0.25$  [21]. Рассчитанные по данным [15,16] значения параметра перовскитной ячейки ( $a_p$ ) фаз  $\text{LaBaCuCoO}_{5.61}$  [16],  $\text{LaBaCuCoO}_{5.2}$  [15] составили соответственно  $a_p = 3.9202 \text{ \AA}$  и  $a_p = 3.9260 \text{ \AA}$ , что хорошо согласуется с результатами настоящей работы (табл. 1).

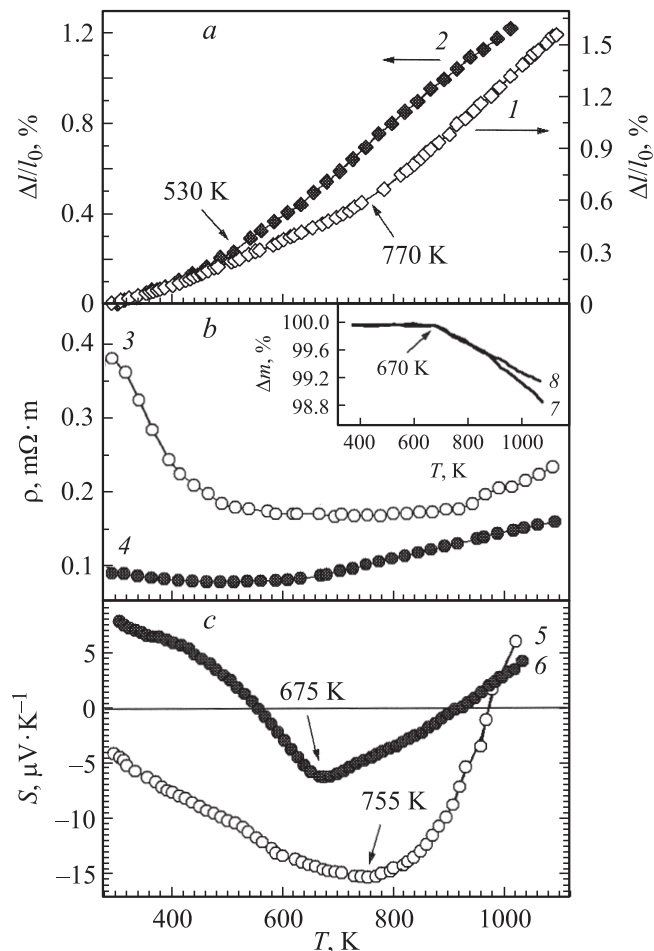
Необходимо отметить, что в работах [15,16] с применением электронной микроскопии высокого разрешения [15] и нейтронографии [16] было обнаружено образование сверхструктур вследствие упорядочения кислородных вакансий в решетке купрокобальтита лантана–бария:  $a = a_p$ ,  $c \approx 5a_p$  (пр.гр.симв.  $P4/mmm$ ) для  $\delta = 0.20$  [15] и  $a < b \approx a_p$ ,  $c \approx 3a_p$  (пр.гр.симв.  $Pnmm$ ) для  $\delta = 0.61$  [16]. Тот факт, что мы не обнаружили упорядочения кислорода в структуре  $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$ , может быть обусловлен меньшей чувствительностью РФА по сравнению с нейтронографией, а также различиями в термической предыстории образцов.

ИК-спектры поглощения отожженных на воздухе фаз  $\text{LaBaFeCoO}_{5.97}$  и  $\text{LaBaCuCoO}_{5.62}$  носили диффузный характер со слабо выраженными максимумами поглощения вблизи  $580 \text{ cm}^{-1}$ , тогда как на спектре восстановленного феррокобальтита лантана–бария  $\text{LaBaFeCoO}_{5.53}$  наблюдали две выраженных полосы поглощения с максимумами при  $368$  ( $\nu_1$ ) и  $569$  ( $\nu_2$ )  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 1), отвечающие деформационным ( $\nu_1$ ) и валентным колебаниям ( $\nu_2$ )

**Таблица 1.** Параметры элементарных ячеек слоистых оксидов  $\text{LaBaMCoO}_{5+\delta}$

Образец	$a, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$
$\text{LaBaFeCoO}_{5.97}$	$3.9085 \pm 0.0010$	$59.709 \pm 0.047$
$\text{LaBaFeCoO}_{5.53}$	$3.9415 \pm 0.0010$	$61.235 \pm 0.048$
$\text{LaBaCuCoO}_{5.62}$	$3.9228 \pm 0.0012$	$60.365 \pm 0.059$

<sup>1</sup> Измерения проведены С.С. Дорофейчиком (ОИФТТП НАНБ).



**Рис. 2.** Температурные зависимости относительного удлинения (а), электросопротивления  $\rho$  (b) и термоэдс  $S$  (c), а также термогравиметрические кривые на вставке фаз  $\text{LaBaFeCoO}_{5+\delta}$  (1, 3, 5, 7),  $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$  (2, 4, 6, 8).

связей  $\text{Me}-\text{O}-\text{Me}$  ( $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Co}$ ) в структуре слоистого перовскита  $\text{LaBaFeCoO}_{5+\delta}$  [12,22]. Отсутствие дополнительных полос поглощения указывает на изотропность связей  $\text{Me}-\text{O}-\text{Me}$  ( $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Co}$ ) в структуре феррокобальтита  $\text{LaBaFeCoO}_{5+\delta}$ , что согласуется с выводами о кубической структуре этого соединения, сделанными на основании данных РФА.

На зависимостях  $\Delta l/l_0 = f(T)$  для фаз  $\text{LaBaMCoO}_{5+\delta}$  ( $M = \text{Fe}, \text{Cu}$ ) наблюдалась аномалия в виде излома при  $T^* = 530 \text{ K}$  ( $M = \text{Cu}$ ) и  $770 \text{ K}$  ( $M = \text{Fe}$ ) (рис. 2, а, табл. 2), сопровождающаяся увеличением КЛТР образцов в 2.2 и 1.6 раза для  $M = \text{Fe}$  и  $M = \text{Cu}$  соответственно (табл. 2). Согласно результатам термического анализа (вставка на рис. 2), выделение из образцов слабосвязанного кислорода ( $\delta$ ) начинается вблизи 670 К. Учитывая данные термогравиметрии, а также результаты [12,23], можно заключить, что наблюдаемый рост КЛТР образцов обусловлен возрастанием концентрации кислородных вакансий в кристаллической решетке этих фаз. Таким образом, при  $T > T^*$  расширение образцов имеет

как термическую (рост ангармонизма колебаний), так и химическую (увеличение числа кислородных вакансий) природу.

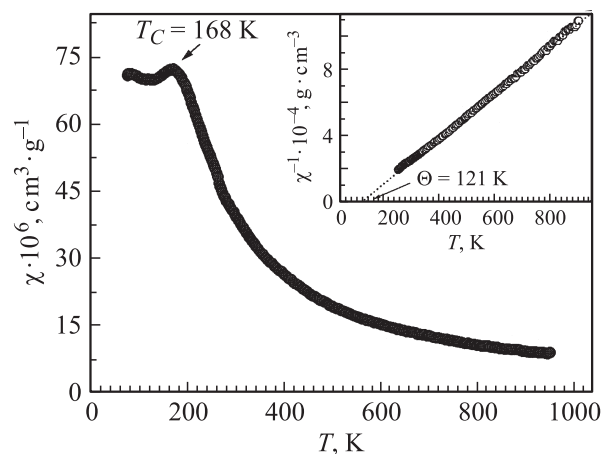
Разделение термического (КЛТР,  $\alpha_T$ ) и химического (КЛХР,  $\alpha_\delta$ ) вкладов в линейное расширение образцов было проведено по методике [23] с помощью соотношений  $\alpha_T = \frac{1}{l_0} \left( \frac{\partial \Delta l}{\partial T} \right)_\delta$ ,  $\alpha_\delta = -\frac{1}{l_0} \left( \frac{\partial \Delta l}{\partial \delta} \right)$ . При этом мы полагали, что в первом приближении степень ангармонизма колебаний определяется только температурой и не зависит от количества кислородных вакансий в кристаллической решетке образцов. Значения КЛТР ( $\alpha_T$ ) и КЛХР ( $\alpha_\delta$ ) фаз  $\text{LaBaMCoO}_{5+\delta}$  ( $M = \text{Fe}, \text{Cu}$ ) приведены в табл. 2. Как видно, для фазы  $\text{LaBaFeCoO}_{5+\delta}$  выполняется соотношение  $3\alpha_\delta \approx \alpha_{\delta,v}$ , т. е. значения КХР этого оксида, определенные при помощи дилатометрии и РФА, хорошо согласуются между собой.

Как видно из рис. 2, b, соединения  $\text{LaBaMCoO}_{5+\delta}$  ( $M = \text{Fe}, \text{Cu}$ ) являются полупроводниками, характер электросопротивления которых при повышении температуры изменялся от полупроводникового ( $\partial \rho / \partial T < 0$ ) к металлическому ( $\partial \rho / \partial T > 0$ ), что объясняется термической диссоциацией этих фаз, на воздухе начинающейся при  $T \approx 670 \text{ K}$  (вставка на рис. 2). При комнатной температуре знак коэффициента термоэдс ( $S$ ) фаз  $\text{LaBaMCoO}_{5+\delta}$  ( $M = \text{Fe}, \text{Cu}$ ) был отрицательным для  $M = \text{Fe}$  и положительным для  $M = \text{Cu}$  (рис. 2, c), из чего можно заключить, что основными носителями заряда в феррокобальтите лантана–бария являются электроны, а в купрокобальтите — дырки. Величина коэффициента термоэдс  $\text{LaBaMCoO}_{5+\delta}$  ( $M = \text{Fe}, \text{Cu}$ ) начинала резко возрастать вблизи 755 и 675 К для  $\text{Me} = \text{Fe}$  и  $\text{Me} = \text{Cu}$  соответственно (рис. 2, c), что, как было указано выше, обусловлено выделением из керамики слабосвязанного кислорода.

Для веществ с поляронным характером переноса заряда температурные зависимости электропроводности и термоэдс описываются соотношениями  $\sigma = \frac{A}{T} \exp(-E_A/k \cdot T)$  и  $S = \frac{k}{e} (-E_S/k \cdot T + B)$ , где  $E_A = (E_S + E_m)$  и  $E_S$  — соответственно энергии активации электропроводности и термоэдс [24]. Величины  $E_S$  и  $E_m$  соответствуют энергии возбуждения и переноса полярона (при безактивационном переносе заряда поля-

**Таблица 2.** Значения КЛТР ( $\alpha$ ) и энергий активации процессов электропереноса ( $E_A$ ,  $E_S$ ,  $E_m$ ) перовскитных оксидов  $\text{LaBaMCoO}_{5+\delta}$

Образец		$\text{LaBaFeCoO}_{5+\delta}$	$\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$
$\alpha \cdot 10^5, \text{K}^{-1}$	$300 - T^*$	1.35	1.26
	$T^* - 1100$	3.02	2.03
$T^*, \text{K}$		770	530
$\alpha_T \cdot 10^5, \text{K}^{-1}$		1.32	1.15
	$\alpha_\delta \cdot 10^3$	17.3	15.7
$E_A, \text{eV}$		0.087	0.042
$E_S, \text{eV}$		0.006	0.021
$E_m, \text{eV}$		0.081	0.021



**Рис. 3.** Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi$  феррокобальтита  $\text{LaBaFeCoO}_{5+\delta}$ . На вставке — зависимость  $1/\chi = f(T)$  для  $\text{LaBaFeCoO}_{5+\delta}$  в области выполнения закона Кюри–Вейсса.

ризации большого радиуса  $E_m \approx 0$ ; при  $E_m > 0$  перенос заряда термически активирован и осуществляется поляронами малого радиуса по прыжковому механизму).

Значения параметров  $E_A$ ,  $E_S$  и  $E_m$  исследованных оксидов, рассчитанные из линейных участков зависимостей  $\ln(\rho/T) = f(1/T)$ ,  $S = f(1/T)$  ( $T < 670 \text{ K}$ ,  $\delta \approx \text{const}$ ), приведены в табл. 2. Как видно, энергия возбуждения носителя заряда ( $E_S$ ) в  $\text{LaBaFeCoO}_{5+\delta}$  значительно меньше, а энергия его переноса ( $E_m$ ) — больше, чем в  $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$ , из чего можно заключить, что перенос заряда между ионами меди и кобальта в  $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$  менее затруднен энергетически, чем между разнозаряженными ионами кобальта в  $\text{LaBaFeCoO}_{5+\delta}$ .<sup>2</sup>

На зависимости  $\chi = f(T)$  для фазы  $\text{LaBaFeCoO}_{5+\delta}$  наблюдается максимум при  $T_f = 168 \text{ K}$  (рис. 3), обусловленный переходом порядок–беспорядок в подсистеме катионов  $3d$ -металлов. В области температур  $250\text{--}900 \text{ K}$  зависимость  $1/\chi = f(T)$  для феррокобальтита лантана–бария подчиняется закону Кюри–Вейсса  $\chi = \frac{C}{T-\Theta}$ , константа Кюри ( $C$ ) в котором составляет  $3.535 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , а парамагнитная точка Кюри (эффективная температура,  $\Theta$ ) составляет  $121 \text{ K}$  (рис. 3). Тот факт, что  $\Theta > 0$ , указывает на ферромагнитный характер упорядочения магнитных моментов катионов железа и кобальта в  $\text{LaBaFeCoO}_{5+\delta}$  (что также косвенно подтверждается близостью величин  $T_C$  и  $\Theta$ ). Эффективный парамагнитный момент ( $p_{\text{eff}}^{\text{exp}}$ ), приходящийся на формульную единицу  $\text{LaBaFeCoO}_{5.97}$ , рассчитанный из константы Кюри ( $C$ ) по формуле  $p_{\text{eff}}^{\text{exp}} = \sqrt{\frac{3Ck_B}{N_A \mu_B^2}}$ , где  $k_B$  — константа Больцмана,  $N_A$  — число Авогадро,  $\mu_B$  — магнетон Бора, составил  $5.32 \mu_B$ . Теоретическое зна-

чение  $p_{\text{eff}}^{\text{teor}}$ , найденное из соотношения  $p_{\text{eff}}^{\text{teor}} = \sqrt{\sum_i \mu_i^2}$ , где  $\mu_i$  — магнитный момент катиона  $i$ -й магнитной подсистемы,  $\mu_i = \sqrt{n(n+2)} \cdot \mu_B$ ,  $n$  — среднее число неспаренных электронов у магнитного катиона ( $n = 5$  для  $\text{Fe}_{\text{HS}}^{3+}$  и  $\text{Co}_{\text{HS}}^{4+}$  и 4 для  $\text{Co}_{\text{HS}}^{3+}$ ) составило  $7.68 \mu_B$ . Тот факт, что  $p_{\text{eff}}^{\text{exp}} < p_{\text{eff}}^{\text{teor}}$  (на 30%), может быть обусловлен высокой степенью ковалентности связей железа (кобальт)–кислород в структуре  $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ , а также тем, что часть катионов кобальта в этой фазе находится не в HS-, а в IS- или даже LS-состоянии.

## 4. Заключение

В работе синтезированы перовскитные оксиды  $\text{LaBaMCoO}_{5+\delta}$  ( $M = \text{Fe, Cu}$ ), определены параметры их кристаллической структуры, изучены их термическая стабильность, термическое расширение и электрофизические свойства. Соединения кристаллизуются в кубической сингонии с параметром ячейки  $a = 3.9085 \text{ \AA}$  для  $\text{LaBaFeCoO}_{5.97}$  и  $a = 3.9228 \text{ \AA}$  для  $\text{LaBaCuCoO}_{5.62}$  и при комнатной температуре являются полупроводниками ( $n$ -типа для  $M = \text{Fe}$  и  $p$ -типа для  $M = \text{Cu}$ ). При повышении температуры термоэдс, а также температурные коэффициенты термоэдс и электросопротивления меняют знак, что обусловлено выделением кислорода из образцов. Определены параметры электропереноса в этих фазах, выделены термический и химический вклады в их расширение при повышенных температурах. Результаты измерений магнитной восприимчивости указывают на ферромагнитное упорядочение магнитных моментов железа и кобальта в  $\text{LaBaFeCoO}_{5.97}$  при  $T_C = 168 \text{ K}$ .

## Список литературы

- [1] Г.П. Швейкин, В.А. Губанов, А.А. Фотиев, В.А. Евдокимов. Электронная структура и физико-химические свойства высокотемпературных сверхпроводников. Наука, М. (1990). 240 с.
- [2] T.P. Beales, M. Möllg, J. Jutson, C.M. Friend. Phys. Status Solidi A **161**, 271 (1997).
- [3] S.V. Trukhanov, L.S. Lobanowski, M.V. Bushinski, V.V. Fedotova, I.O. Troyanchuk, A.V. Trukhanov, V.A. Ryzhov, H. Szymczak, R. Szymczak, M. Baran. J. Phys.: Cond. Matter **17**, 6495 (2005).
- [4] P.S. Anderson, C.A. Kirk, J. Knudsen, I.M. Reaney, A.R. West. Solid State Sci **7**, 1149 (2005).
- [5] A.A. Taskin, A.N. Lavrov, Y. Ando. Phys. Rev. B **73**, 121 101 (2006).
- [6] P. Karen, P.M. Woodward. J. Mater. Chem. **9**, 789 (1999).
- [7] P. Karen. P. J. Solis State Chem. **177**, 281 (2004).
- [8] С.Ж. Давренбеков, С.Т. Едилбаева, Б.К. Касенов, Е.С. Мустафин, Е.К. Жумадилов, Ш.Б. Касенова. ЖНХ **50**, 577 (2005).
- [9] L. Er-Rakho, C. Michel. Ph. LaCorre, B. Raveau. J. Solid State Chem. **73**, 531 (1988).

<sup>2</sup> Согласно данным иодометрии, кобальт в  $\text{LaBaFeCoO}_{5.97}$  и  $\text{LaBaCuCoO}_{5.62}$  находится в виде  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Co}^{4+}$  (медь в  $\text{LaBaCuCoO}_{5.62}$  — в виде  $\text{Cu}^{3+}$ ).

- [10] H. Pardo, W.A. Ortiz, F.M. Araujo-Moreira, L. Suescun, B. Toby, E. Quagliata, C.A. Negreira, K. Prassides, A.W. Momburu. *Physica C* **313**, 105 (1999).
- [11] J. Linden, M. Kochi, K. Lehmus, T. Pietari, M. Karppinen, H. Yamauchi. *J. Solid State Chem.* **166**, 118 (2002).
- [12] А.И. Клындюк, Е.А. Чиждова. *Неорган. материалы* **42**, 611 (2006).
- [13] Q. Huang, P. Karen, V.L. Karen, A. Kjekshus, J.W. Lynn, A.D. Mighell, I. Natali Sora, N. Rosov, A. Santoro. *J. Solid State Chem.* **108**, 80 (1994).
- [14] L. Barbey, N. Nguyen, V. Caignaert, F. Studer, B. Raveau. *J. Solid State Chem.* **112**, 148 (1994).
- [15] L. Ruiz-Gonzalez, K. Boulahya, M. Parras, J. Alonso, J.M. Gonzalez-Calbet. *Chem. Eur. J.* **8**, 5694 (2002).
- [16] L. Suescun, C.Y. Jones, C.A. Cardoso, J.W. Lynn, B.H. Toby, F.M. Araujo-Moreira, O.F. de Lima, H. Pardo, A.W. Momburu. *Phys. Rev. B* **71**, 144 405 (2005).
- [17] P. Karen, E. Suard, F. Fauth, P.M. Woodward. *Solid State Sci.* **6**, 1195 (2004).
- [18] Е.А. Чиждова, А.И. Клындюк. *Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук* **4**, 11 (2007).
- [19] A.K. Tripathi, H.B. Lal. *Mater. Res. Bull.* **15**, 233 (1980).
- [20] R.D. Shannon, C.T. Prewitt. *Acta Cryst. B* **25**, 946 (1969).
- [21] А.И. Клындюк, Е.А. Чиждова. *Физ. и хим. стекла.* **34**, 410 (2008).
- [22] Y.K. Atanassova, V.N. Popov, G.G. Bogachev, M.N. Iliev, C. Mitros, V. Psycharis, M. Pissas. *Phys. Rev. B* **47**, 15 201 (1993).
- [23] А.И. Клындюк. *ЖНХ* **52**, 1436 (2007).
- [24] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах.* Мир, М. (1982). 368 с.