

На правах рукописи



Телегин Сергей Владимирович

**ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОЛИКРИСТАЛЛОВ И МОНОКРИСТАЛЛОВ
ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ СОЕДИНЕНИЙ $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Екатеринбург – 2018

Работа выполнена на кафедре физической и неорганической химии
Института естественных наук и математики ФГАОУ ВО «Уральский федеральный
университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: доктор химических наук, доцент
Зуев Андрей Юрьевич

Официальные оппоненты: **Митрофанов Валентин Яковлевич**
доктор физико-математических наук, ФГБУН Институт
металлургии УрО РАН (г. Екатеринбург),
ведущий научный сотрудник лаборатории статистики и
кинетики

Журавлев Виктор Дмитриевич
кандидат химических наук, ФГБУН Институт химии
твёрдого тела УрО РАН (г. Екатеринбург),
заведующий лабораторией химии соединений
редкоземельных элементов

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского» (г. Нижний Новгород)

Защита состоится 22 июня 2018 года в 13:00 на заседании диссертационного совета
Д 212.285.23 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина» (620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51,
Зал диссертационных советов, комн. 248).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский
федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,
<http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?id=51&rid=278376>

Автореферат разослан «___» _____ 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент



Л.К. Неудачина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы

Сложнооксидные соединения со структурой перовскита LnMO_3 (Ln – редкоземельный элемент (РЗЭ), М – 3d-металл) формируют огромный класс веществ с уникальным сочетанием магнитных, электрических, каталитических и других свойств, благодаря которым они находят широкое применение в качестве многофункциональных материалов для устройств преобразования энергии, катализаторов и др. [1].

Среди этих соединений большой интерес вызывают двойные перовскиты с упорядочением по А-подрешетке $\text{LnBaM}_2\text{O}_{6-\delta}$ [2, 3]. Большая кислородная нестехиометрия, смешанная валентность 3d-металлов, эффект упорядочения/разупорядочения приводят к наличию у рассматриваемых соединений уникального комплекса физико-химических свойств. Эти соединения обладают высокой кислород-ионной проводимостью в среднетемпературной области (773 – 973 К) [4]. Кроме того, в двойных перовскитах наблюдаются переходы антиферромагнетик-ферромагнетик, изолятор-металл и структурный переход, связанный с изменением пространственной симметрии $Pmmm - P4/mmm$ [3, 5].

3d-переходные металлы не только могут находиться в разных степенях окисления, но и принимать различные спиновые состояния [6]. Например, ионы Co^{2+} могут находиться в низкоспиновом (НС) состоянии с электронной конфигурацией $t_{2g}^6e_g^1$ ($S = \frac{1}{2}$) или в высокоспиновом (ВС) состоянии с электронной конфигурацией $t_{2g}^5e_g^2$ ($S = \frac{3}{2}$); ионы Co^{4+} – или в НС состоянии ($t_{2g}^5e_g^0$ ($S = \frac{1}{2}$)), или в промежуточнospиновом (ПС) состоянии ($t_{2g}^4e_g^1$ ($S = \frac{3}{2}$)), или в ВС состоянии ($t_{2g}^3e_g^2$ ($S = \frac{5}{2}$)). Важной особенностью перовскитоподобных кобальтитов является возможность сосуществования всех трех спиновых состояний иона Co^{3+} : НС $t_{2g}^6e_g^0$ ($S = 0$), ПС $t_{2g}^5e_g^1$ ($S = 1$) и ВС $t_{2g}^4e_g^2$ ($S = 2$). Переходы от одного спинового состояния к другому могут быть вызваны изменениями температуры, химического состава, давления или приложением магнитного поля. Кроме того, значительное влияние на спиновое состояние ионов кобальта оказывают катионные и анионные дефекты.

Несмотря на большое количество работ, посвящённых изучению физико-химических свойств двойных перовскитов, практически отсутствуют данные об изучении влияния катионных и связанных с ними анионных дефектов на строение и физико-химические свойства двойных слоистых кобальтитов с перовскитоподобной структурой. Подобные исследования позволят расширить базу новых функциональных материалов, которые обладают высокой смешанной электронной и кислород-ионной проводимостью, необходимой при создании мембран для получения сверхчистого кислорода, а также катодов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Необходимость и актуальность таких исследований подтверждается включением темы исследований в Госзадание ФАНО России (Проект № 01201463326, шифр «Спин»), НИИР УрО РАН (Проект № 15-9-2-4) и в поддержке РФФИ (Проект № 14-02-00432).

Цели и задачи работы

Настоящая работа направлена на исследование влияния катионных и анионных дефектов на кристаллическую структуру и физико-химические свойства поли- и монокристаллов кобальтитов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ со структурой двойного перовскита. Целью работы было определение кислородной нестехиометрии, установление реальной (кристаллической и дефектной) структуры $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.10$) и установление ее

влияния на электротранспортные и магнитные свойства поли- и монокристаллов исследуемых двойных перовскитов.

Поставленная цель достигалась решением следующих конкретных задач:

1. Определить область гомогенности по кобальту сложных оксидов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ на воздухе и установить влияние дефицита кобальта на область их термодинамической устойчивости.
2. Синтезировать однофазные поликристаллические кобальтиты $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0 - 0.10$) и установить их кристаллическую структуру в зависимости от температуры на воздухе.
3. Определить оптимальные условия выращивания монокристаллов двойных перовскитов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ методом бестигельной зонной плавки.
4. Вырастить качественные монокристаллы $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ методом бестигельной зонной плавки с радиационным (световым) нагревом и определить их пространственную ориентацию.
5. Методом термогравиметрического анализа определить зависимость содержания кислорода в оксидах $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.10$) от температуры и парциального давления кислорода в интервалах $873 < T, \text{K} < 1323$ и $10^{-4.5} < p_{\text{O}_2}, \text{атм} < 10^{-0.68}$, соответственно.
6. Выполнить модельный анализ дефектной структуры двойных перовскитов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.10$) и вывести теоретические уравнения $\lg(p_{\text{O}_2}/\text{атм}) = f(\delta, T)$. Провести верификацию предложенной модели минимизацией отклонений теоретических зависимостей от экспериментальных данных по кислородной нестехиометрии с установлением температурных зависимостей констант равновесия реакций дефектообразования.
7. Измерить общую электропроводность и термо-ЭДС поликристаллов сложных оксидов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.10$) как функцию температуры и парциального давления кислорода в интервалах $273 - 1223 \text{ K}$ и $10^{-6} < p_{\text{O}_2}, \text{атм} < 10^{-0.68}$, соответственно, а также общую электропроводность монокристалла $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{6-\delta}$ как функцию температуры на воздухе в двух взаимоперпендикулярных плоскостях ($(1||[120])$ и $(1||[001])$) и определить влияние на нее анизотропии.
8. Выполнить совместный анализ данных по дефектной структуре, электропроводности и коэффициенту термо-ЭДС двойных перовскитов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.1$). Установить природу доминирующих носителей заряда. Рассчитать основные параметры переноса: подвижность носителей заряда и энергию активации их переноса.
9. Установить зависимость обратной магнитной восприимчивости двойных перовскитов поликристаллов $\text{EuBaCo}_{2.00}\text{O}_{5.50}$ и $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.35}$ в интервале температур $300 - 625 \text{ K}$ и в слабом магнитном поле $H = 2.65 \text{ кЭ}$.

Научная новизна

1. Впервые установлено, что дефицит кобальта в однофазном $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ не превышает на воздухе $x = 0.10$, при этом понижает устойчивость фазы двойного перовскита относительно восстановления и температуру структурного перехода $Pmmm - P4/mmm$, а также ведет к изотропному расширению элементарной ячейки $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$.
2. Впервые определены оптимальные условия выращивания монокристаллов сложных оксидов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ методом бестигельной зонной плавки с радиационным нагревом

- (атмосфера роста, скорость, состав исходной заготовки), в которых выращен качественный монокристалл $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$.
3. Впервые обнаружена сильная анизотропия электропроводности монокристалла $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{6-\delta}$ в двух взаимоперпендикулярных направлениях ($I_{\parallel[120]}$) и ($I_{\parallel[001]}$) с максимумом при 368 К.
 4. Впервые измерены функциональные зависимости кислородной нестехиометрии δ от температуры и парциального давления кислорода в интервалах $873 < T, \text{K} < 1323$ и $10^{-4.5} < p_{\text{O}_2}, \text{атм} < 10^{-0.68}$, соответственно, и построена равновесная p_{O_2} - T - δ диаграмма для двойных перовскитов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.10$).
 5. Впервые предложена модель дефектной структуры двойных перовскитов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.10$), хорошо согласующаяся с экспериментальными данными $\delta = f(p_{\text{O}_2}, T)$.
 6. Впервые установлены зависимости общей электропроводности и коэффициента термо-ЭДС двойных перовскитов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.10$) от температуры и парциального давления кислорода в интервалах $1073 < T, \text{K} < 1223$ и $10^{-6} < p_{\text{O}_2}, \text{атм} < 10^{-0.68}$.
 7. Впервые выполнен совместный анализ данных по дефектной структуре, электропроводности и термо-ЭДС двойных перовскитов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.10$) и определены подвижности и парциальные проводимости электронов и дырок в зависимости от температуры и парциального давления кислорода.
 8. Впервые измерена зависимость обратной магнитной восприимчивости поликристаллов сложных оксидов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.10$) в интервале температур 300 – 625 К и показано, что дефицит кобальта практически не влияет на спиновые состояния ионов Co^{3+} в диапазоне температур $470 < T, \text{K} < 625$.

Теоретическая и практическая значимость работы

Оптимальные условия выращивания монокристаллов двойных кобальтитов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ методом бестигельной зонной плавки, определенные в работе, делают возможным получение качественных монокристаллов других двойных перовскитов $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$, где Ln – редкоземельный элемент.

Установленное влияние вакансий кобальта на электротранспортные свойства сложных оксидов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$, как катодных материалов СТ ТОТЭ, свидетельствует о необходимости точного контроля элементного состава родственных материалов.

Результаты модельного анализа дефектной структуры $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ являются теоретической основой исследования разупорядочения кобальт-дефицитных двойных перовскитов $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$, где Ln – редкоземельный элемент, и его влияния на целевые свойства этих материалов.

Представленные в работе соотношения спиновых состояний ионов кобальта двойных перовскитов $\text{EuBaCo}_{2.00}\text{O}_{5.50}$ и $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.35}$ в интервале температур 470 – 625 К являются справочным материалом.

Методология и методы исследования

1. Синтез поликристаллических образцов исследуемых сложных оксидов со структурой двойных перовскитов был выполнен стандартным керамическим методом и методом Печини.

2. Выращивание монокристаллов проводили методом бестигельной зонной плавки с радиационным (световым) нагревом на установке УРН-2-3П (выполнено в лаборатории магнитных полупроводников ИФМ УрО РАН совместно с канд. физ.-мат. наук, с.н.с. С.В. Наумовым).
3. Фазовые равновесия и кристаллографические характеристики исследовали методом рентгеновской дифракции, используя дифрактометры ДРОН-2.0 и ДРОН-3 с высокотемпературной приставкой.
4. Элементный анализ и исследование микроструктуры проводили с помощью сканирующего (растрового) электронного микроскопа Inspect F (Thermo Fisher Scientific) с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром EDAX при ускоряющем напряжении 25 кВ (выполнено в лаборатории электрических явлений ИФМ УрО РАН совместно с канд. хим. наук, с.н.с. Е.И. Патраковым).
5. Кислородная нестехиометрия была исследована методом термогравиметрии на термовесах STA 409 PC Luxx (NETZSCH GmgH, Германия). Парциальное давление кислорода задавали и контролировали в ячейке оригинальной конструкции под управлением регулятора Zirconia-M.
6. Измерение общей электропроводности и коэффициента термо-ЭДС осуществляли одновременно, используя 4-х контактный метод на постоянном токе. Парциальное давление кислорода задавали и контролировали в ячейке оригинальной конструкции под управлением регулятора Zirconia-M.
7. Измерения обратной магнитной восприимчивости проводили на магнитных весах Фарадея (выполнено в лаборатории магнитных полупроводников ИФМ УрО РАН совместно с канд. физ.-мат. наук, с.н.с. Т.И. Арбузовой).

Положения, выносимые на защиту

1. Сведения о границах существования однофазного двойного перовскита $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$.
2. Зависимости параметров элементарной ячейки двойных перовскитов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ от содержания кобальта.
3. Сведения о фазовых превращениях в процессе плавления-кристаллизации сложных оксидов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$.
4. Оптимальные условия для выращивания монокристаллов сложных оксидов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ методом бестигельной зонной плавки с радиационным (световым) нагревом.
5. Сведения о самопроизвольном направлении кристаллизации сложных оксидов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ и данные рентгеновской дифракции и лауэграмм, с плоскостей перпендикулярной и параллельной направлению роста.
6. Функциональные зависимости абсолютной кислородной нестехиометрии δ сложных оксидов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.10$) от температуры и парциального давления кислорода.
7. Результаты синхронного термического анализа сложных оксидов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.10$) на воздухе.
8. Теоретическая модель дефектной структуры и результаты ее верификации с привлечением экспериментальных данных $\delta = f(p_{\text{O}_2}, T)$ для сложных оксидов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.10$).

9. Зависимости общей электропроводности и коэффициентов термо-ЭДС поли- и монокристаллов сложных оксидов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.10$) в интервале температур 323 – 1223 К.
10. Функциональные зависимости общей электропроводности и коэффициентов термо-ЭДС сложных оксидов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.10$) от температуры и парциального давления кислорода.
11. Результаты совместного анализа данных по дефектной структуре, электропроводности и коэффициентов термо-ЭДС двойных перовскитов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.10$).
12. Зависимость обратной магнитной восприимчивости поликристаллов двойных перовскитов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.10$) в интервале температур 300-625 К.
13. Спиновое состояние ионов кобальта в поликристаллах двойных перовскитов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.10$) в диапазоне температур 470 – 625 К.

Личный вклад автора

Все результаты, приведенные в диссертации, получены самим автором или при его непосредственном участии. Обсуждение полученных результатов и написание статей проводилось совместно с научным руководителем и соавторами работ. Ряд исследований выполнен совместно с к.ф.-м.н. Арбузвой Т.И., к.ф.-м.н. Наумовым С.В., к.х.н. Патраковым Е.И. Институт физики металлов УрО РАН (г. Екатеринбург) и к.х.н. Резницких О.Г. Институт химии твердого тела УрО РАН (г. Екатеринбург).

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов работы определяется комплексным подходом к выбору методов исследования; всесторонним анализом полученных экспериментальных результатов; апробацией работы на международных и всероссийских конференциях, публикациями в высокорейтинговых зарубежных журналах. Основные результаты работы доложены на: X- XI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», Москва, 2013-2014; 11 Conference on Solid State Chemistry (SSC-2014), Trencianske Teplice, Slovakia, 2014; XV Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-15), Екатеринбург, 2014; XX International Conference on Chemical Thermodynamics (RCCT-2015), Нижний Новгород, 2015; 15 European conference on solid state chemistry (ECSSC-15), Vienna, Austria, 2015; VI Euro-Asian Symp. «Trends in Magnetism» (EASTMAG-2016), Krasnoyarsk, 2016; XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (XX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry), Екатеринбург, 2016; 12th Conference on Solid State Chemistry (SSC 2016), Prague, Czech Republic, 2016; XXII Всероссийская конференция с международным участием «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь» (РЭСХС-22), Владивосток, 2016; Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2016», XI семинар «Термодинамика и материаловедение», Екатеринбург, 2016.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 4 статьи и 14 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. Материал изложен на 140 страницах, работа содержит 14 таблиц, 74 рисунка, список литературы – 161 наименование.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приводится обоснование актуальности темы исследования, кратко описана степень ее разработанности, сформулированы основная цель и задачи диссертационной работы, ее научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, методология и методы диссертационного исследования, перечислены положения, выносимые на защиту.

В первой главе рассмотрены имеющиеся в литературе результаты исследований, касающиеся кристаллической структуры, фазовой устойчивости, дефектной структуры, кислородной нестехиометрии, электротранспортных, магнитных свойств и методов выращивания монокристаллов двойных перовскитов $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (Ln – РЗЭ).

Во второй главе на основе критического анализа литературных данных сформулирована цель работы и обозначены конкретные задачи для ее достижения.

В третьей главе описаны используемые в работе методики синтеза, аттестации и исследования, представлены характеристики исходных материалов и конструкции ячеек для измерения физико-химических свойств.

Синтез поликристаллических образцов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.01, 0.05, 0.07, 0.10, 0.15$) выполнен с помощью метода Печини, а $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.15$) – методом твердофазного взаимодействия. Синтез проводили ступенчато в интервале 1173 – 1423 К (с шагом 50 К) на воздухе с промежуточными перетираниями в яшмовой ступке в среде этанола.

Синтез монокристаллов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0.10$) выполнен методом бестигельной зонной плавки с радиационным (световым) нагревом.

Рентгенографические исследования проведены при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.0 в $\text{CrK}\alpha$ -излучении ($\lambda = 2.29092 \text{ \AA}$). Высокотемпературный рентгенофазовый анализ проведен «in situ» на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с высокотемпературной приставкой в $\text{CuK}\alpha$ -излучении ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Идентификацию фазового состава и уточнение параметров кристаллической структуры исследуемых образцов проводили методом Ле-Бейла (profile-matching mode) в программной среде «Fullprof».

Элементный состав металлических компонентов поликристаллических образцов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.01, 0.05, 0.07, 0.10, 0.15$) и монокристалла $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0.1$) определен рентгеноспектральным микроанализом с помощью сканирующего (растрового) электронного микроскопа Inspect F (Thermo Fisher Scientific, США) с автоэмиссионным катодом Шоттки и с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром EDAX при ускоряющем напряжении 25 кВ.

Абсолютное содержание кислорода поликристаллических образцов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.10$) определено посредством восстановления образцов в токе водорода в термогравиметрической установке STA 409 PC (Netzsch, Германия).

Относительная кислородная нестехиометрия поликристаллических образцов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.10$) определена в термогравиметрической установке STA 409 PC (Netzsch, Германия).

Синхронный термический анализ поликристаллических образцов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.10$) выполнен в установке STA 409 PC (Netzsch, Германия) со скоростью 5 К/мин в температурном интервале 298 – 1373 К в потоке воздуха.

Общая электропроводность измерена на монокристалле $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0.10$) в двух взаимоперпендикулярных направлениях ($I_{\parallel[120]}$) и ($I_{\parallel[001]}$) и на поликристаллических спеченных образцах $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.10$) четырехконтактным методом на постоянном токе в интервале 298 – 1223 К на воздухе. Измерения при пониженных парциальных давлениях кислорода проводили в интервале давлений $10^{-6} < p_{\text{O}_2}, \text{ атм} < 10^{-0.68}$ и температур $1073 < T, \text{ К} < 1223$.

Коэффициенты термо-ЭДС (Зеебека) измерены одновременно с электропроводностью при температурном градиенте вдоль образца 10 – 15 К, полученные данные корректировали на значения коэффициентов термо-ЭДС платиновых контактов.

Магнитная восприимчивость поликристаллических образцов $\text{EuBaCo}_{2.00}\text{O}_{5.50}$ и $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.35}$ измерена на магнитных весах Фарадея в интервале температур 300 – 625 К и в слабом магнитном поле $H = 2.65 \text{ кЭ}$.

В четвертой главе приведены и проанализированы основные результаты синтеза поликристаллических ($\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.01, 0.05, 0.07, 0.10, 0.15$)) и монокристаллических двойных перовскитов ($\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0.10$)) и исследования фазовых переходов, дефектной структуры, электротранспортных и магнитных свойств двойных перовскитов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.10$).

Кристаллографические характеристики и химический состав двойных перовскитов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0 - 0.15$)

Рентгеновские дифрактограммы поликристаллических образцов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0 - 0.15$) медленно охлажденных (100 К/ч) на воздухе проиндексированы в рамках орторомбической симметрии (пр. гр. *Rmm*). Методом РФА установлены границы области гомогенности в системе. Граница существования фазы двойного перовскита $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ находится в интервале $x = 0.10 - 0.15$. Составы с $x \leq 0.10$ являются однофазными, а образец с $x = 0.15$ содержит следы второй фазы – оксида европия. Параметры элементарных ячеек сложных оксидов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0 - 0.10$), уточненные бесструктурным методом Ле-Бейла, представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры элементарных ячеек $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$

Состав	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$
$\text{EuBaCo}_{2.00}\text{O}_{6-\delta}$	3.882(0)	7.827(1)	7.543(8)	229.22
$\text{EuBaCo}_{1.99}\text{O}_{6-\delta}$	3.882(4)	7.826(9)	7.544(3)	229.25
$\text{EuBaCo}_{1.95}\text{O}_{6-\delta}$	3.882(9)	7.829(0)	7.547(7)	229.45
$\text{EuBaCo}_{1.93}\text{O}_{6-\delta}$	3.884(8)	7.831(4)	7.551(4)	229.74
$\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{6-\delta}$	3.885(1)	7.833(1)	7.551(3)	229.81

Видно, что увеличение концентрации вакансий кобальта ведет к изотропному расширению элементарной ячейки двойного перовскита $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$. Относительное изменение параметров элементарной ячейки вдоль трех кристаллографических направлений

имеет близкие значения: (0.9 ± 0.1) % на 1 моль вакансий кобальта в 1 моль двойного кобальтита.

Выращивание монокристаллов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ методом бестигельной зонной плавки: оптимальные условия, пространственная ориентация

Сложные оксиды $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ характеризуются инконгруэнтным плавлением, поэтому ключевым фактором для получения качественных монокристаллов является определение оптимальных условий. Из поликристаллической заготовки состава $\text{EuBaCo}_{2.00}\text{O}_{6-\delta}$ в воздушной атмосфере со скоростью роста 5 мм/ч – выращен кристалл состава $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{6-\delta}$. Кристалл $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{6-\delta}$ обладает ровной поверхностью самопроизвольного скола. Трещины, видимые на рисунке 1, вызваны структурным фазовым переходом $P4/mmm - Pmmm$, происходящим в процесс охлаждения выращенного кристалла.

Направление роста кристалла $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{6-\delta}$ определено путем индиферирования дифрактограмм, снятых с плоскостей, перпендикулярной и параллельной направлению роста. Направление роста кристалла соответствует кристаллографическому направлению $[120]$. Продольный скол, сделанный по самопроизвольно образовавшимся трещинам, соответствует направлению $[001]$. Лауэграмма (см. рисунок 2), полученная с продольного направления $[001]$ кристалла $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{6-\delta}$, обладает четкими рефлексами, что говорит о хорошем качестве выращенного кристалла и отсутствии эффекта двойникования кристалла.

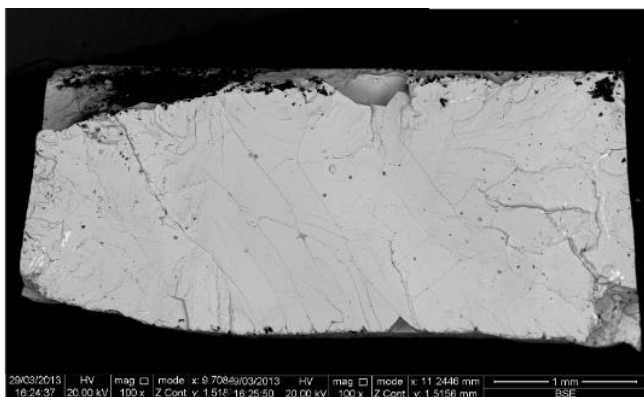


Рисунок 1 – Изображение поверхности излома кристалла, полученное в режиме упругоотраженных электронов



Рисунок 2 – Лауэграмма продольного сечения кристалла $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{6-\delta}$

Кислородная нестехиометрия и фазовые переходы двойных перовскитов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.10$)

Структурный фазовый переход, заключающийся в изменении орторомбической (пр. гр. $Pmmm$) симметрии решетки на тетрагональную (пр. гр. $P4/mmm$), обусловлен разупорядочением строго чередующихся заполненных и вакантных позиций кислорода в плоскостях, содержащих ионы редкоземельного элемента.

На рисунке 3 представлены фрагменты ДСК-кривых в температурной области 693 – 800 К, полученные при нагреве в потоке воздуха. Температура начала перехода при нагревании для двойного перовскита $\text{EuBaCo}_{2.00}\text{O}_{6-\delta}$ составляет 739 К, для $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{6-\delta}$ – 728 К.

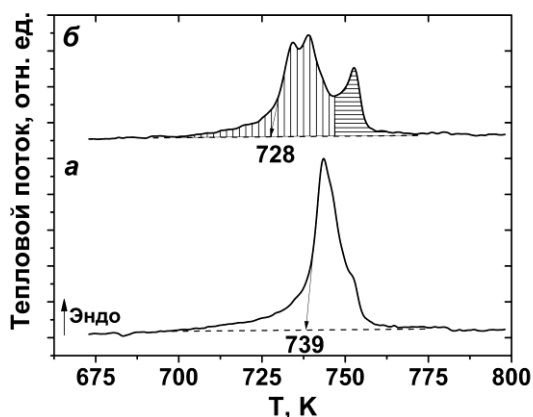


Рисунок 3 – Фрагменты ДСК-кривых (нагрев) $\text{EuBaCo}_{2.00}\text{O}_{6-\delta}$ (а) и $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{6-\delta}$ (б) в температурной области 673 – 800 К. Стрелками обозначены температуры начала переходов. Показано разделение теплового эффекта в $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{6-\delta}$ на 75 % и 25 %

На кривой ДСК, записанной для $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{6-\delta}$, пик, соответствующий структурному переходу $Pmmm - P4/mmm$, превращается в триплет с максимумами при 734, 739 и 753 К. При этом на первые два пика приходится 75 % теплового эффекта фазового перехода, а на третий, соответственно, 25 % (см. рисунок 3). Суммарный тепловой эффект фазового перехода $Pmmm - P4/mmm$ для двойного перовскита состава $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{6-\delta}$ меньше теплового эффекта фазового перехода для $\text{EuBaCo}_{2.00}\text{O}_{6-\delta}$ на ~6 %, что выходит за пределы погрешности определяемой величины. Полученное значение понижения теплового эффекта сопоставимо с количеством кобальтовых вакансий, содержание которых в образце

$\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{6-\delta}$ составляет 5 %.

Таким образом, одна вакансия кобальта оказывает существенное влияние на ближайшее окружение. Об этом свидетельствуют образование триплета и соотношение площадей ДСК пиков для образца $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.35}$.

ТГ-метод позволяет определить, как абсолютную величину δ , так и относительное изменение $\Delta\delta$. Восстановлением образцов в потоке водорода в ТГ-установке было определено, что величина абсолютной кислородной нестехиометрии δ сложных оксидов $\text{EuBaCo}_{2.00}\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{6-\delta}$, медленно (100 К/ч) охлажденных от температуры синтеза до комнатной температуры на воздухе, составляет 0.50 ± 0.02 и 0.65 ± 0.02 соответственно. Таким образом, средняя степень окисления кобальта в этих двойных перовскитах сохраняется равной +3.0, а наличие вакансий кобальта в $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.35}$ приводит к пропорциональному образованию дополнительных вакансий кислорода по сравнению с $\text{EuBaCo}_{2.00}\text{O}_{5.50}$ в соотношении: $V_{Co}''':V_{O}'' = 2:3$. Относительное изменение δ двойных перовскитов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ исследовано в зависимости от парциального давления кислорода в интервале температур 873 – 1323 К (см. рисунок 4).

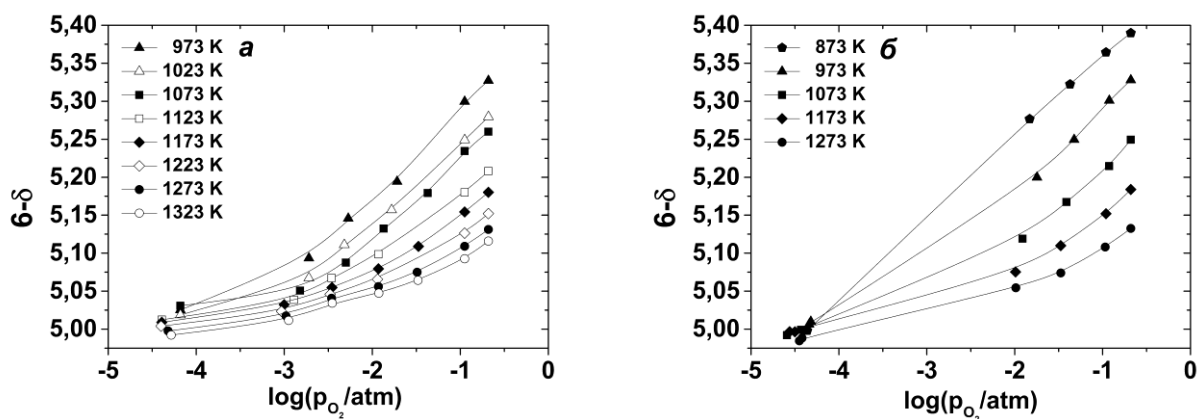


Рисунок 4 – Содержание кислорода в $\text{EuBaCo}_{2.00}\text{O}_{6-\delta}$ (а) и $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{6-\delta}$ (б) в зависимости от парциального давления кислорода в интервале температур 873 – 1273 К

Парциальные молярные энтропия Δh_0 и энтропия Δs_0 выделения кислорода из решетки $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$, рассчитанные из угловых коэффициентов линейных зависимостей $\ln(p_{\text{O}_2}) = f\left(\frac{1}{T}\right)_\delta$ и $T \cdot \ln(p_{\text{O}_2}) = f(T)_\delta$, соответственно, приведены на рисунке 5.

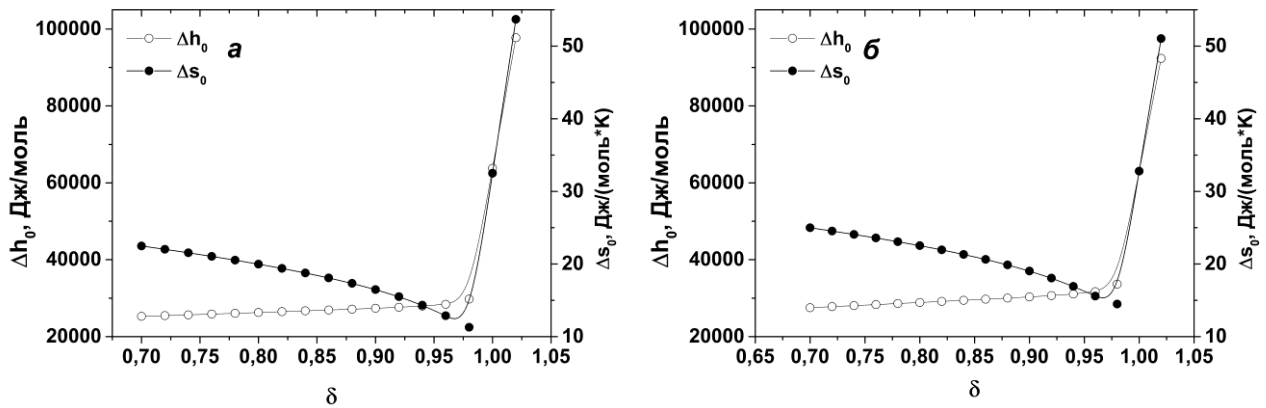


Рисунок 5 – Парциальные молярные энтальпия и энтропия выделения кислорода из решетки $\text{EuBaCo}_{2.00}\text{O}_{6-\delta}$ (а) и $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{6-\delta}$ (б) в зависимости от δ

Резкий и значительный рост зависимостей $\Delta h_0 = f(\delta)$ и $\Delta s_0 = f(\delta)$, сопровождаемый их перегибом при $\delta = 1$, полностью согласуется с изменением поведения зависимостей $\delta = f(p_{\text{O}_2})$, представленных на рисунке 4.

Анализ дефектной структуры двойных перовскитов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.10$)

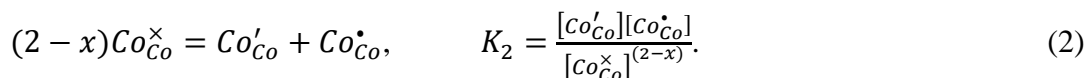
Дефектная структура двойных перовскитов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ проанализирована в рамках квазихимического подхода с использованием системы точечных дефектов в номенклатуре Крегера-Винка. В качестве кристалла сравнения использовали двойной перовскит состава $\text{EuBaCo}_2\text{O}_6$. В таком случае можно записать следующие структурные и точечные дефекты: $\text{Eu}_{\text{Eu}}^\times$ - ионы Eu в регулярных позициях; Ba'_{Eu} - ионы бария в подрешётке РЗЭ; $\text{Co}^\times_{\text{Co}}$ - ионы Co в степени окисления +3; Co'_{Co} - ионы Co в степени окисления +2 (электрон, локализованный на кобальтовом узле); $\text{Co}^\bullet_{\text{Co}}$ - ионы Co в степени окисления +4 (электронная дырка, локализованная на кобальтовом узле); $\text{O}^\times_{\text{O}}$ - ионы кислорода в регулярной позиции; $\text{V}^{\bullet\bullet}_{\text{O}}$ - двукратно ионизированные вакансии кислорода.

Для двойных перовскитов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ в рамках рассматриваемой модели дефектной структуры можно записать следующие квазихимические реакции образования точечных дефектов:

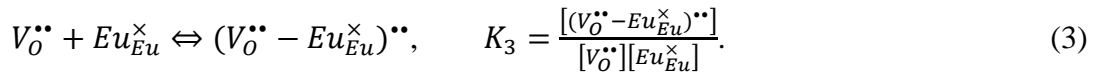
1. Обмен кислородом с газовой фазой, сопровождаемый изменением степени окисления кобальта:



2. Реакция диспропорционирования кобальта в результате переноса электрона между соседними ионами Co ($x = 0, 0.10$):



3. Образование кислородных вакансий в слоях, содержащих редкоземельный элемент можно описать через образование кластеров $(\text{V}^{\bullet\bullet}_{\text{O}} - \text{Eu}^\times_{\text{Eu}})^{\bullet\bullet}$:



Поскольку кислородная нестехиометрия двойных перовскитов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.10$) исследована в относительно узком интервале температур 873 – 1323 К, энтальпии реакций образования дефектов в этом температурном интервале можно считать практически постоянными. Это позволяет ввести в модельные уравнения температурные зависимости констант равновесия как $K_i = K_i^0 \exp\left(-\frac{\Delta H_i^0}{RT}\right)$. Такой подход обладает тем преимуществом, что позволяет анализировать весь массив экспериментальных данных $\delta = f(p_{\text{O}_2}, T)$ одновременно, не прибегая к последовательному анализу отдельных изотерм.

С учетом этого, набор выражений констант квазихимических реакций (1) – (3) наряду с условиями электронейтральности и постоянства отношения количеств различных узлов кристаллической решетки записывается в виде следующей системы уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} K_1 = \frac{p_{\text{O}_2}^{1/2} [V_O^{\bullet\bullet}] [Co_{Co}^{\times}]^2}{[O_O^{\times}] [Co_{Co}^{\bullet}]^2} = K_1^0 \exp\left(-\frac{\Delta H_1^0}{RT}\right) \\ K_2 = \frac{[Co_{Co}^{\bullet}] [Co_{Co}^{\times}]}{[Co_{Co}^{\times}]^2} = K_2^0 \exp\left(-\frac{\Delta H_2^0}{RT}\right) \\ K_3 = \frac{[(V_O^{\bullet\bullet} - Eu_{Eu}^{\times})^{\bullet\bullet}]}{[V_O^{\bullet\bullet}] [Eu_{Eu}^{\times}]} = K_3^0 \exp\left(-\frac{\Delta H_3^0}{RT}\right). \end{array} \right. \quad (4)$$

Аналитическое решение системы (4) в виде $\lg(p_{\text{O}_2}/\text{атм}) = f(\delta, T, \Delta H_i^0, \ln K_i^0)$, было верифицировано при помощи нелинейной регрессии методом МНК к экспериментальной зависимости $\lg p_{\text{O}_2} = f(\delta, T)$, представленной на рисунке 6. Результаты верификации представлены также на рисунке 6, а полученные параметры ΔH_i^0 и $\ln K_i^0$ приведены в таблице 2.

Предложенная модель удовлетворительно описывает массив экспериментальных точек, что подтверждается значениями корреляционных факторов R^2 , близкими к единице.

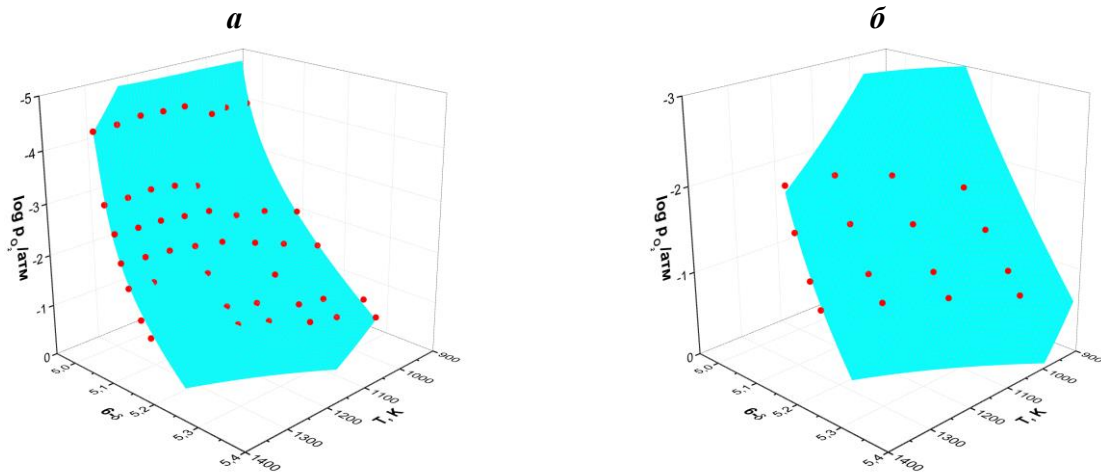


Рисунок 6 – Результаты модельного анализа $\text{EuBaCo}_{2.00}\text{O}_{6-\delta}$ (а) и $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{6-\delta}$ (б) согласно предложенной модели дефектной структуры. Точки – экспериментальные данные, поверхность – расчёт по модели

Таблица 2 – Результаты модельного анализа дефектной структуры двойных перовскитов $\text{EuBaCo}_{2.00}\text{O}_{6-\delta}$ (**a**) и $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{6-\delta}$ (**б**)

Реакция дефектообразования	a			б		
	ΔH_i , кДж/моль	$\ln K_i^0$	R^2	ΔH_i , кДж/моль	$\ln K_i^0$	R^2
$O_O^x + 2Co_{Co}^\bullet = 2Co_{Co}^x + V_O^{\bullet\bullet} + \frac{1}{2}O_2$	186.43	8.19	0.983	171.74	8.22	0.978
$2Co_{Co}^x = Co_{Co}' + Co_{Co}^\bullet$	29.94	2.35		30.12	1.81	
$V_O^{\bullet\bullet} + Eu_{Eu}^x \Leftrightarrow (V_O^{\bullet\bullet} - Eu_{Eu}^x)^{\bullet\bullet}$	-162.67	-4.90		-144.74	-3.72	

Таким образом, влияние вакансий кобальта на дефектную структуру заключается в незначительном изменении энтальпий и энтропий квазихимических реакций (см. таблицу 2).

С помощью полученных параметров были рассчитаны концентрации всех типов точечных дефектов в зависимости от T , δ и p_{O_2} , которые были использованы в дальнейшем для модельного анализа электротранспортных и магнитных свойств. Отметим, что дефицит кобальта приводит к смещению равновесия реакции диспропорционирования (2) в сторону Co_{Co}^x для $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{6-\delta}$ по сравнению с кобальт-стехиометричным двойным перовскитом.

Электротранспортные свойства двойных перовскитов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.10$)

Температурная зависимость общей электропроводности в потоке воздуха ($\lg(p_{O_2}/\text{атм}) = -0.68$) измерена для поликристаллических образцов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0, 0.10$) и для монокристалла $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{6-\delta}$ при направлении тока вдоль взаимоперпендикулярных направлений ($I \parallel [120]$) и ($I \parallel [001]$).

В исследуемой температурной области сложные оксиды $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0, 0.10$) характеризуются двумя фазовыми переходами: изолятор-металл (И-М) и структурным фазовым переходом (см. рисунок 7 (**a**) и (**б**)). Переход И-М сопровождается изменением наклона зависимости $\sigma = f(T)$ вблизи 400 К и сменой типа проводимости с полупроводникового на квазиметаллический. Структурный фазовый переход из пространственной симметрии $R\bar{3}m$ в $R4/m\bar{3}m$ в поликристаллических образцах $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ проявляется в виде ступенчатого уменьшения проводимости. Температура начала данного перехода зависит от содержания кобальта в $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ и смещается от 733 К для $x=0$ до 728 К для $x=0.10$, что хорошо согласуется с соответствующими значениями, найденными методами ДСК и высокотемпературного «in situ» РФА.

Отношение значений электропроводности $\sigma(I \parallel [120])/\sigma(I \parallel [001])$ в монокристаллических образцах, показанное на рисунке 8, обладает максимумом вблизи температуры перехода И-М и достигает значения 67 при температуре 368 К, что говорит о большой анизотропии этого свойства. С ростом температуры анизотропия электропроводности асимптотически стремится к 5, что характеризует большую подвижность носителей заряда в направлении $[120]$, чем $[001]$ во всем исследованном интервале температур. В монокристалле ($I \parallel [120]$) наблюдается растянутый структурный переход в диапазоне температур 698-748 К. Можно предположить, что к такому эффекту приводит более медленная диффузия кислорода в объеме монокристалла по сравнению с поликристаллическими образцами.

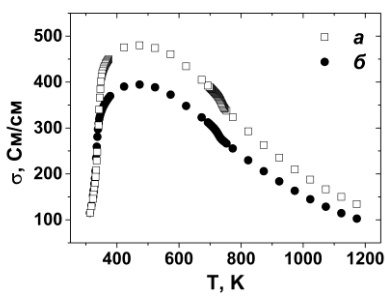


Рисунок 7 – Температурная зависимость общей электропроводности в потоке воздуха ($\lg(p_{O_2}) = -0.68$) поликристаллических образцов $\text{EuBaCo}_{2.00}\text{O}_{6-\delta}$ (а) и $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{6-\delta}$ (б), и монокристаллов $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{6-\delta}$ ($I_{\parallel}[120]$) (в) и ($I_{\parallel}[001]$) (г)

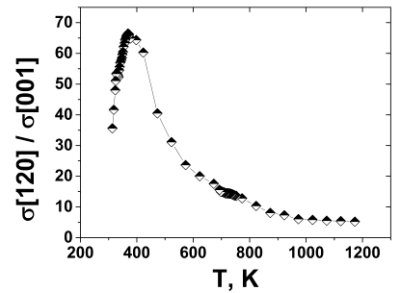
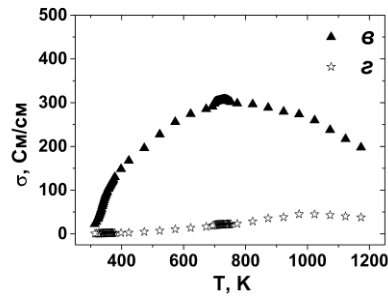


Рисунок 8 – Отношение проводимостей общей электропроводности в потоке воздуха $\sigma(I_{\parallel}[120])/\sigma(I_{\parallel}[001])$

Барические зависимости общей электропроводности и коэффициента термо-ЭДС сложных оксидов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ представлены на рисунках 9 и 10 соответственно. Положительные значения коэффициента термо-ЭДС, наблюдаемые в интервале температур 1073 – 1223 К и всем исследованном диапазоне $\lg p_{O_2}$, свидетельствуют о дырочной природе доминирующих носителей заряда в исследуемых образцах.

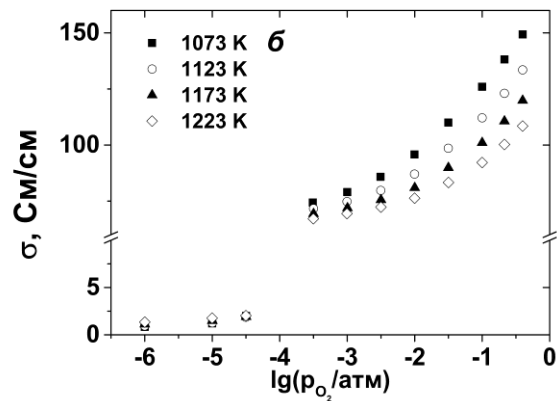
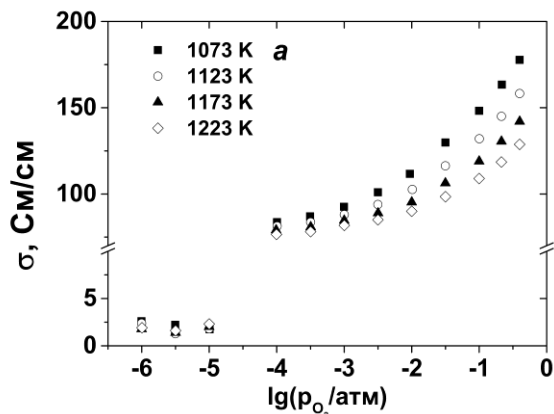


Рисунок 9 – Барические зависимости общей электропроводности поликристаллических образцов $\text{EuBaCo}_{2.00}\text{O}_{6-\delta}$ (а) и $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{6-\delta}$ (б)

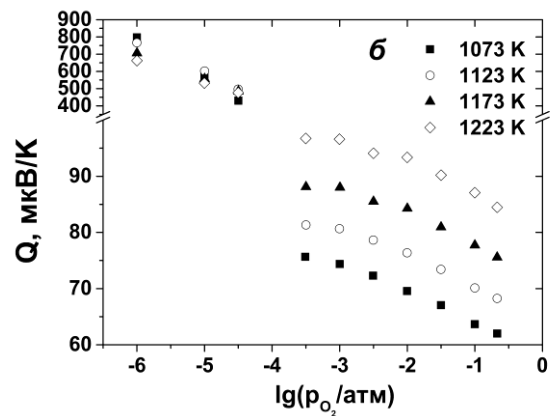
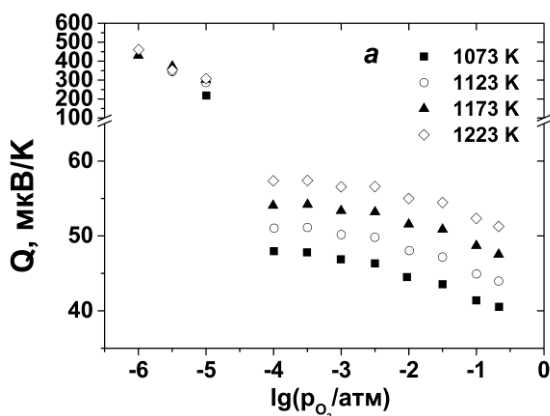


Рисунок 10 – Барические зависимости коэффициента термо-ЭДС для поликристаллических образцов $\text{EuBaCo}_{2.0}\text{O}_{6-\delta}$ (а) и $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{6-\delta}$ (б)

Уменьшение электропроводности при понижении парциального давления кислорода связано с уменьшением концентрации электронных дырок, локализуемых на ионах кобальта, по реакции (1). Скачкообразное падение проводимости и соответствующий рост термо-ЭДС (см. рисунки 9 и 10) свидетельствуют о разложении фазы двойного кобальтита. Таким образом, дефицит кобальта приводит к небольшому сужению области термодинамической стабильности фазы $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$.

Модельный анализ электротранспортных свойств двойных перовскитов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.10$)

Экспериментальные зависимости $Q = (lg p_{\text{O}_2})_T$ были пересчитаны в зависимости $Q = f(\delta)_T$ и представлены на рисунке 11. Двойные перовскиты $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ обладают смешанной электронной и кислород-ионной проводимостью. Однако, вклад ионной проводимости незначителен, число переноса ионов кислорода в таких соединениях не превышает 0.1%. Вкладом ионной составляющей можно пренебречь, и коэффициент термо-ЭДС может быть определен как:

$$Q = t_e Q_e + t_h Q_h = \frac{[Co'_{Co}] \cdot Q_e + L \cdot [Co\dot{C}o] \cdot Q_e}{[Co'_{Co}] + L \cdot [Co\dot{C}o]}, \quad (5)$$

где $L = \frac{u_h}{u_e}$ – отношение подвижностей электронных дырок и электронов, Q_e и Q_h – парциальные коэффициенты термо-ЭДС, которые могут быть оценены в рамках прыжкового механизма переноса локализованных зарядов. В случае локализованных электронных дефектов парциальные коэффициенты термо-ЭДС электронов и электронных дырок определяются соотношениями Хайкеса [7]:

$$Q_h = \frac{k}{|e|} \left[\ln \left(\frac{[Co\dot{C}o]}{[Co'_{Co}]} \right) + \frac{S_h^*}{k} \right] \quad \text{и} \quad Q_e = -\frac{k}{|e|} \left[\ln \left(\frac{[Co\dot{C}o]}{[Co'_{Co}]} \right) + \frac{S_e^*}{k} \right], \quad (6)$$

где k – постоянная Больцмана, e – элементарный заряд, S_h^* , S_e^* и $[Co\dot{C}o]$, $[Co'_{Co}]$ – энтропии переноса и концентрации электронных дырок и электронов, локализованных на ионах кобальта, соответственно.

Результаты верификации представлены на рисунке 11 и в таблице 3.

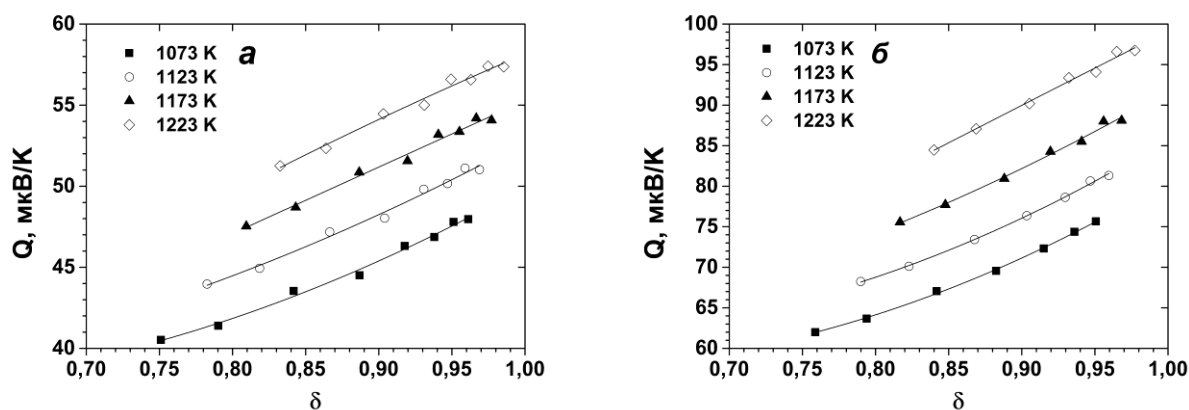


Рисунок 11 – Результаты модельного анализа коэффициента термо-ЭДС $\text{EuBaCo}_{2.00}\text{O}_{6-\delta}$ (а) и $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{6-\delta}$ (б). Точки – экспериментальные данные, линии – расчет по уравнению (5)

Таблица 3 – Результаты модельного анализа коэффициента термо-ЭДС сложных оксидов $\text{EuBaCo}_{2.00}\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{6-\delta}$

Соединение	T, К	L	$S_h^* \cdot 10^6$, эВ/К	$S_e^* \cdot 10^6$, эВ/К	R^2
$\text{EuBaCo}_{2.00}\text{O}_{6-\delta}$	1073	4.02±0.14	-15.94±1.52	104.00±1.51	0.991
	1123	4.16±0.13	-11.23±1.32	111.65±1.32	0.987
	1173	4.29±0.12	-6.81±1.19	118.65±1.20	0.983
	1223	4.40±0.11	-2.66±1.07	125.06±1.08	0.978
$\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{6-\delta}$	1073	5.29±0.23	-51.91±1.85	91.64±1.85	0.998
	1123	5.50±0.21	-47.41±1.61	99.45±1.61	0.997
	1173	5.68±0.19	-43.08±1.44	106.51±1.45	0.990
	1223	5.84±0.18	-39.02±1.29	113.03±1.31	0.988

Пренебрегая вкладом ионной составляющей, общую электропроводимость двойных перовскитов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ можно выразить следующим соотношением:

$$\sigma_{\text{общ.}} = \sigma_e + \sigma_h = \frac{a \cdot |e|}{V} (u_e [Co'_{Co}] + u_h [Co\dot{C}_o]), \quad (7)$$

где $a = 1$ – число формульных единиц сложного оксида $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ в элементарной ячейке кристалла; V – объем элементарной ячейки кристалла ($2.2922 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3$ для $x=0$ и $2.2981 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3$ для $x=0.10$); e – заряд электрона; σ_e и σ_h – парциальные проводимости электронных и дырочных носителей заряда; u_e и u_h – подвижности электронных и дырочных носителей заряда; $[Co'_{Co}]$ и $[Co\dot{C}_o]$ – концентрации локализованных электронов и дырок соответственно.

Зная значения отношений подвижностей $\frac{u_h}{u_e} = L$ и зависимости $[Co'_{Co}] = f_1(\delta)$ и $[Co\dot{C}_o] = f_2(\delta)$, можно рассчитать подвижности электронных и дырочных дефектов, а также парциальные проводимости, согласно следующим выражениям:

$$u_e = \frac{\sigma_{\text{общ.}} \cdot V}{a \cdot |e| \cdot ([Co'_{Co}] + L \cdot [Co\dot{C}_o])}, \quad u_h = u_e \cdot L, \quad (8)$$

$$\sigma_e = \frac{a \cdot |e| \cdot u_e \cdot [Co'_{Co}]}{V} \quad \text{и} \quad \sigma_h = \frac{a \cdot |e| \cdot u_h \cdot [Co\dot{C}_o]}{V}, \quad (9)$$

где все обозначения соответствуют таковым для уравнения (7).

Результаты соответствующих расчетов подвижностей и парциальных проводимостей представлены на рисунках 12 и 13 соответственно.

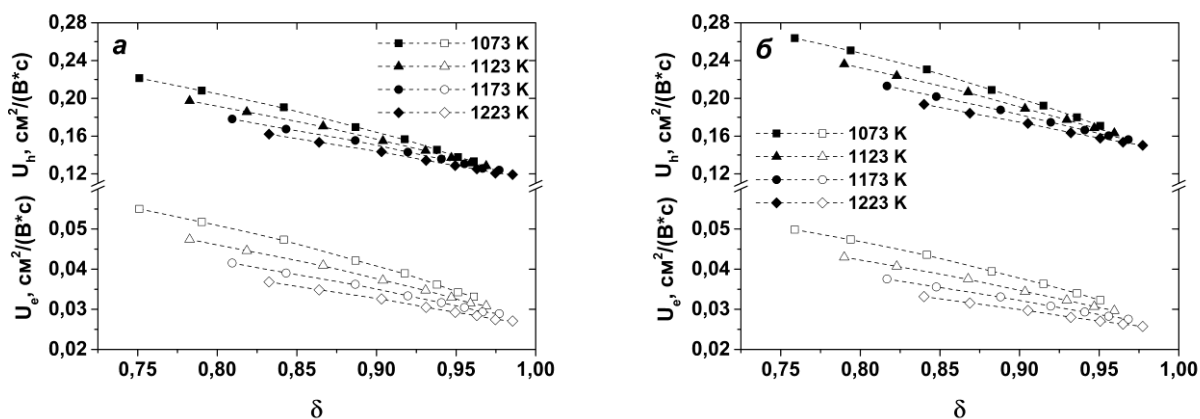


Рисунок 12 – Подвижности локализованных электронов и дырок в двойном перовските $\text{EuBaCo}_{2.00}\text{O}_{6-\delta}$ (а) и $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{6-\delta}$ (б) в зависимости от кислородной нестехиометрии при различных температурах. Линии приведены для удобства восприятия

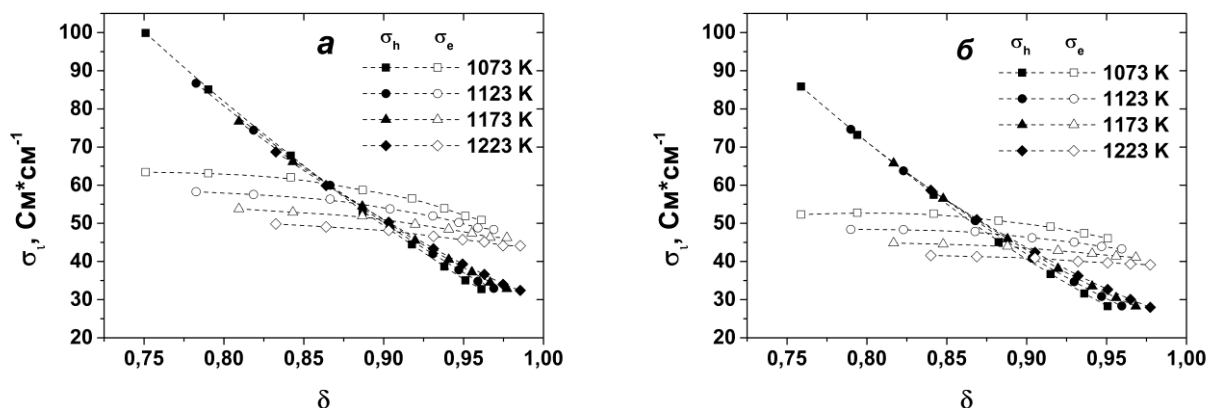


Рисунок 13 – Парциальные проводимости электронов и электронных дырок в двойных перовскитах $\text{EuBaCo}_{2.00}\text{O}_{6-\delta}$ (а) и $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{6-\delta}$ (б) в зависимости от кислородной нестехиометрии при различных температурах. Линии приведены для удобства восприятия

Подвижности дырок и электронов имеют типичные значения для локализованных зарядов,двигающихся по прыжковому механизму, и при этом первые в несколько раз подвижнее вторых, что, по всей видимости, является характерным для электронного транспорта в двойных перовскитах.

На основании полученных результатов, можно сделать вывод о том, что вакансии ионов кобальта в сложных оксидах $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ не приводят к кардинальным изменениям их электротранспортных свойств. Смещение равновесия реакции диспропорционирования кобальта на ионы Co^{3+} , вследствие введения вакансий кобальта в двойном перовските $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{6-\delta}$, приводит к снижению парциальных проводимостей электронов и электронных дырок на ~15 % по сравнению с $\text{EuBaCo}_{2.00}\text{O}_{6-\delta}$. Дефицит кобальта приводит к такому же понижению парциальных проводимостей электронных носителей заряда, что и для общей электропроводности $\text{EuBaCo}_{2.00}\text{O}_{6-\delta}$, как было отмечено ранее (см. рисунок 7).

Магнитный свойства двойных перовскитов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.10$)

С помощью экстраполяции результатов модельного анализа дефектной структуры двойных перовскитов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.1$) выполнена оценка электронного равновесия и

рассчитаны доли ионов кобальта в различных степенях окисления для интервала температур $470 \leq T, K \leq 625$, который соответствует парамагнитному поведению обратной магнитной восприимчивости. В парамагнитной области, в которой магнитные ионы не взаимодействуют друг с другом, температурные зависимости обратной восприимчивости имеют линейный вид и описываются законом Кюри-Вейса [8]:

$$\chi = \frac{C}{T-\theta} = \frac{N_A \mu_{eff}^2 \mu_B^2}{3k(T-\theta)}, \quad (10)$$

где θ - асимптотическая температура Кюри, N_A - число Авогадро ($6.022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹), μ_{eff} - эффективный магнитный момент, μ_B - магнетон Бора, k - постоянная Больцмана, C - постоянная Кюри - Вейса, которая определяется согласно следующей формуле:

$$C = \frac{(T_1 - T_2)M}{\chi_1^{-1} - \chi_2^{-1}}, \quad (11)$$

где M - молярная масса, χ_1 и χ_2 - обратная магнитная восприимчивость при температурах T_1 и T_2 , соответственно.

Закон Кюри - Вейса позволяет определить экспериментальные значения эффективного магнитного момента исследуемых соединений.

С учетом того, что при $T > T_{И-М}$ ионам Co^{2+} более характерно ВС состояние с электронной конфигурацией $t_{2g}^5 e_g^2$ ($S = \frac{3}{2}$), а ионы Co^{4+} находятся только в НС состоянии с конфигурацией $t_{2g}^5 e_g^0$ ($S = \frac{1}{2}$), выполнены расчеты эффективного магнитного момента [9]. Установлено, что в интервале $470 \leq T, K \leq 625$ в двойных перовскитах $EuBaCo_{2-x}O_{6-\delta}$ ионы кобальта обладают следующим распределением по спиновым состояниям:

- $EuBaCo_{2.00}O_{5.50}$: 7.5 % Co_{BC}^{2+} ; 49.3 % Co_{PC}^{3+} ; 35.7 % Co_{BC}^{3+} ; 7.5 % Co_{HC}^{4+} ;
- $EuBaCo_{1.90}O_{5.35}$: 5.8 % Co_{BC}^{2+} ; 49.5 % Co_{PC}^{3+} ; 38.9 % Co_{BC}^{3+} ; 5.8 % Co_{HC}^{4+} .

Полученные распределения по спиновым состояниям близки между собой для обоих составов $EuBaCo_{2.00}O_{5.50}$ и $EuBaCo_{1.90}O_{5.35}$. Вакансии кобальта практически не оказывают влияния на спиновые состояния ионов Co^{3+} , что подтверждается близостью температур фазового перехода изолятор-металл.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. Методом рентгенофазового анализа установлено, что однофазный двойной перовскит $EuBaCo_{2-x}O_{6-\delta}$ существует на воздухе до $x = 0.10$, а при дефиците кобальта $x > 0.10$ наблюдается сосуществование фаз кобальт-дефицитного двойного перовскита и оксида европия.
2. Методом рентгеноструктурного анализа определено, что вакансии кобальта ведут к изотропному расширению элементарной ячейки двойного перовскита $EuBaCo_{2-x}O_{6-\delta}$. Относительное изменение параметров элементарной ячейки вдоль трех кристаллографических направлений имеет близкие значения: $(0.9 \pm 0.1) \%$ на 1 моль вакансий кобальта в 1 моль двойного кобальтита.
3. Экспериментально определены оптимальные условия для выращивания монокристаллов сложных оксидов $EuBaCo_{2-x}O_{6-\delta}$ методом бестигельной зонной плавки с радиационным (световым) нагревом. Качественный монокристалл $EuBaCo_{1.90}O_{6-\delta}$ получен в атмосфере воздуха, со скоростью роста 5 мм/ч. Методами Лауэ и

- рентгеновской дифракции определено, что кристаллы самопроизвольно кристаллизуются вдоль кристаллографического направления [120].
4. Измерения общей электропроводности в монокристалле $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{6-\delta}$ в двух взаимоперпендикулярных направлениях ($I_{\parallel}[120]$) и ($I_{\parallel}[001]$) характеризуются сильной анизотропией с максимумом при 368 К, что свидетельствует о большей подвижности носителей заряда в направлении [120], чем [001] во всем исследованном интервале температур.
 5. Методами синхронного термического анализа и высокотемпературной рентгеновской дифракции установлено, что температура структурного фазового $Pmmm - P4/mmm$ перехода в кобальт-дефицитном сложном оксиде $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{6-\delta}$ снижается на ~ 10 К относительно стехиометрического состава $\text{EuBaCo}_{2.00}\text{O}_{6-\delta}$.
 6. Методом термогравиметрического анализа в двойных перовскитах $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.10$) определено содержание кислорода как функция температуры и парциального давления кислорода в интервалах $873 < T, \text{K} < 1323$ и $10^{-4.5} < p_{\text{O}_2}, \text{атм} < 10^{-0.68}$. Построены равновесные p_{O_2} - T - δ диаграммы для исследованных оксидов.
 7. Предложена модель дефектной структуры двойных перовскитов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$. В рамках модели аналитически выведено теоретическое уравнение $\lg(p_{\text{O}_2}/\text{атм}) = f(\delta, T)$, которое верифицировано на основе экспериментальных данных $\delta = f(p_{\text{O}_2}, T)$. В рамках модели определены температурные зависимости констант равновесия процессов дефектообразования и рассчитаны концентрации всех типов дефектов в зависимости от кислородной нестехиометрии.
 8. Общая электропроводность и коэффициенты термо-ЭДС поликристаллов сложных оксидов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.10$) измерены в зависимости от температуры и парциального давления кислорода в интервалах $1073 - 1223$ К и $10^{-6} < p_{\text{O}_2}, \text{атм} < 10^{-0.68}$. Установлено, что дефицит кобальта 5 мол. % ведет к уменьшению проводимости на 20 % при 1173 К и снижению термодинамической стабильности фазы $\text{EuBaCo}_{2.00}\text{O}_{6-\delta}$.
 9. Выполнен совместный анализ данных по дефектной структуре, электропроводности и коэффициентов термо-ЭДС двойных перовскитов $\text{EuBaCo}_{2.00}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.10$). Установлено, что модель локализованных электронных дефектов адекватно описывает электрические свойства в исследованных интервалах температур $1073 < T, \text{K} < 1223$ и парциальных давлений кислорода $10^{-4.5} < p_{\text{O}_2}, \text{атм} < 10^{-0.68}$. В рамках данной модели рассчитаны концентрации и подвижности носителей заряда. Показано, что вакансии в кобальтовой подрешетке смещают равновесие реакции диспропорционирования ионов кобальта в сторону Co^{3+} и снижают общее количество носителей заряда и уменьшают число мест, доступных для их перескока, что понижает подвижность носителей и увеличивает энергию активации их переноса.
 10. Исследованы температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости поликристаллов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.10$). Определено, что влияние дефицита кобальта практически не оказывает влияния на спиновые состояния ионов Co^{3+} в диапазоне температур $470 < T, \text{K} < 625$.

Таким образом, в настоящей работе впервые выполнено комплексное исследование физико-химических свойств двойных перовскитов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.10$). Описаны условия синтеза и установлены оптимальные параметры роста монокристаллов двойных

перовскитов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$. Определены пределы термодинамической стабильности структуры двойного перовскита $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ в зависимости от дефицита кобальта, температуры и парциального давления кислорода. Установлена корреляция между устойчивостью и составом данных соединений. Разработана и успешно верифицирована на базе экспериментальных данных модель дефектной структуры двойных перовскитов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$. Кроме того, впервые исследованы электротранспортные свойства $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ в поли- и монокристаллических образцах. Для оксидов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.10$) электротранспортные свойства проанализированы в рамках модельных представлений о дефектной структуре, определены основные параметры электропереноса. Определено влияние кластеров $(V_{Co}''' - \frac{3}{2}V_{O}^{**})^{\times}$ на спиновое состояние ионов кобальта в двойных перовскитах $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ в диапазоне температур $470 < T, K < 625$.

Дальнейшая работа в рамках данной тематики будет посвящена изучению магнитной восприимчивости в промежутке температур $20 - 300$ К и построению магнитной фазовой диаграммы двойных перовскитов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$. Также будут продолжены исследования процессов фазообразования в процессе плавления-кристаллизации сложных оксидов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ и определены условия выращивания кобальт-стехиометрических качественных монокристаллов.

Цитируемая литература

1. Wold, A, Perovskite-type oxides of cobalt, chromium and vanadium with some rare earth elements / A. Wold, R. Ward // J. Am. Chem. Soc. – 1954. – V. 76, no. 4. – P. 1029-1030.
2. Maignan, A. Structural and magnetic studies of ordered oxygen-deficient perovskites $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, closely related to the “112” structure / A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin, N. Nguyen, B. Raveau // J. Solid State Chem. – 1999. – V. 142. – P. 247-260.
3. Raveau, B. Ordered oxygen deficient “112” perovskites, $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.50+\delta}$: complex magnetism and transport properties / B. Raveau, M. M. Seikh, V. Pralong, V. Caignaert // Bulletin of Materials Science June. – 2009. – V. 32, no. 3. – P. 305–312.
4. Petrov, A.N. Thermodynamics, defect structure, and charge transfer in doped lanthanum cobaltites: an overview / A.N. Petrov, V.A. Cherepanov, A.Yu. Zuev // J. Solid. State electrochem. – 2006. – V. 10. – P. 517-537.
5. Seikh, M. New magnetic transitions in the ordered oxygen-deficient perovskite $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.50+\delta}$ / M. Seikh, C. Simon, V. Caignaert, V. Pralong, M.B. Lepetit, S. Boudin, B. Raveau // Chem. Matter. – 2008. – V. 20, No, 1 – P. 231-238.
6. Korotin, M.A. Intermediate-spin state and properties of LaCoO_3 / M.A. Korotin, S.Yu. Ezhov, I.V. Solovyev, V.I. Anisimov, D.I. Khomskii, G.A. Sawatzky // Phys. Rev. B. – 1996. – V. 54. – P. 5309.
7. Heikes, R.R. Thermoelectricity: science and engineering / R.R. Heikes, R.W. Ure – New York, London: Interscience Publishers, 1961. – 576 p.
8. Смит, Я. Ферриты / Я. Смит, Х. Вейн // Москва: Издательство иностранной литературы, 1962. – 504 с.
9. Maignan, A. Thermoelectric power of $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{5.5}$: possible evidence of the spin blockade in cobaltites / A. Maignan, V. Caignaert, B. Raveau, D. Khomskii, G. Sawatzky // Phys. Rev. Lett. – 2004. – V. 93. – P. 026401.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК:

1. Арбузова, Т.И. Влияние структурных дефектов на магнитные свойства монокристалла $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$ / Арбузова Т.И., Наумов С.В., Телегин С.В. // Физика твёрдого тела. — 2018. — Т. 60. — С. 80—88. (0.56 п.л. / 0.18 п.л.)
2. Telegin, S.V. Synthesis, single crystal growth, and properties of cobalt deficient double perovskite $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0-0.1$) / S.V. Telegin, A.Yu. Zuev, S.V. Naumov, E.I. Patrakov, D.S. Tsvetkov, // Journal of Chemistry Published. – 2017. – V. 5. – P. 3057873—3057877. (0.31 п.л./ 0.06 п.л.) (Scopus)
3. Арбузова, Т.И. Спиновое состояние ионов Co^{3+} в $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$ в парамагнитной области температур / Т.И. Арбузова, С.В. Наумов, С.В. Телегин // Физика твёрдого тела. — 2017. — Т. 59. — С. 517—523. (0.43 п.л. / 0.14 п.л.)
4. Телегин, С.В. Влияние дефицита кобальта на структурный фазовый переход в $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ / С.В. Телегин, С.В. Наумов, О.Г. Резницких, Е.И. Патраков // Физика твёрдого тела. — 2015. — Т. 57. — С. 2222—2227. (0.37 п.л. / 0.09 п.л.)

Тезисы докладов и научные труды конференций:

5. Н.И.Солин, Однонаправленная анизотропия в слоистых кобальтитах $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ ($R=\text{Eu, Gd}$) / Н.И.Солин, С.В.Наумов, Е.В.Мостовщикова, С.В.Телегин, А.В.Королев // НАУЧНАЯ СЕССИЯ Института физики металлов УрО РАН по итогам 2016 года, 27-30 марта, 2017 / Тез.докл.-Екатеринбург: ИФМ УрО РАН. (0.06 п.л. / 0.01 п.л.)
6. N.I. Solin, Unidirectional anisotropy of electrical resistance and temporary effects of layered cobaltite $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ / N.I. Solin, S.V. Naumov, S.V. Telegin, A.V. Korolev // VI Euro-Asian Symp. «Trends in Magnetism» (EASTMAG-2016), 15-19 августа, 2016 / Тез.докл.-Красноярск:ИФ СО РАН. (0.06 п.л. / 0.01 п.л.)
7. T.I. Arbuzova, The spin state of cobalt ions in the $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$ / T.I. Arbuzova, S.V. Naumov, S.V. Telegin, E.I. Patrakov // VI Euro-Asian Symp. «Trends in Magnetism» (EASTMAG-2016), 15-19 августа, 2016 / Тез.докл.-Красноярск:ИФ СО РАН. (0.06 п.л. / 0.01 п.л.)
8. E. Mostovshchikova, IR reflection spectra anisotropy of $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{5+\delta}$ single crystals / E. Mostovshchikova, S. Naumov, S. Telegin // VI Euro-Asian Symp. «Trends in Magnetism» (EASTMAG-2016), 15-19 августа, 2016 / Тез.докл.-Красноярск:ИФ СО РАН. (0.06 п.л. / 0.01 п.л.)
9. С.В. Телегин, Фазовые равновесия в системе Eu-Ba-Co-O в условиях выращивания монокристаллов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$ методом бестигельной зонной плавки / С.В. Телегин, С.В. Наумов, Е.И. Патраков // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (XX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry), 26-30 сентября, 2016 / Тез.докл.-в 5 томах.-Екатеринбург:Орг.ком. (0.06 п.л. / 0.01 п.л.)
10. S.V. Telegin, Transport and magnetic properties of double perovskites $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ / S.V. Telegin, N. Solin, S.V. Naumov, E.I. Patrakov, A. Markin, D. Lyakaev // 12th Conference on Solid State Chemistry (SSC 2016), 18-23 сентября, 2016 / Тез.докл.-Prague, Czech Republic:University of Chemistry and Technology, Prague. (0.06 п.л. / 0.01 п.л.)
11. S.V. Telegin, Effect of cobalt-oxygen vacancies on electric properties of double perovskite $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-d}$ / S.V. Telegin, S.V. Naumov, O.G. Reznitskih, E.I. Patrakov, A.Yu. Zuev // 12th Conference on Solid State Chemistry (SSC 2016), 18-23 сентября, 2016 / Тез.докл.-

- Prague, Czech Republic: University of Chemistry and Technology, Prague. (0.06 п.л. / 0.01 п.л.)
12. М.С. Удинцева, $GdBaCo_2O_{5.5-\delta}$ и $EuBaCo_2O_{5.5-\delta}$ после деформации кручением под давлением и размола в вибрмельниц / М.С. Удинцева, В.В. Месилов, С.Н. Шамин, С.В. Наумов, С.В. Телегин, Б.А. Гижевский, В.Р. Галахов // XXII Всеросс. конф. с межд. участием «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь» (РЭСХС-22), 20-23 сентября, 2016 / Тез.докл.-Владивосток: ДВФУ. (0.06 п.л. / 0.01 п.л.)
 13. S.V. Telegin, Crystal structure and phase transition in cobalt-deficient layered perovskite $EuBaCo_{2-x}O_{6-\delta}$ / S.V. Telegin, S.V. Naumov, O.G. Reznitskih, D.S. Tsvetkov // XX International Conference on Chemical Thermodynamics (RCCT-2015), 22-26 июня, 2015 / Тез.докл.-Нижний Новгород: Univ. Press. (0.06 п.л. / 0.01 п.л.)
 14. S.V. Telegin, Effect of cobalt deficiency on physical properties of the polycrystalline samples $EuBaCo_{2-x}O_{6-\delta}$ and the single crystal $EuBaCo_{1.9}O_{6-\delta}$ / S.V. Telegin, S.V. Naumov, O.G. Reznitskih, N.I. Solin // 15 European conference on solid state chemistry (ECSSC-15), 23-26 августа, 2015 / Тез.докл.-Vienna, Austria: Org.com. (0.06 п.л. / 0.01 п.л.)
 15. S. Telegin, Electrical properties and phase transitions of the single crystal $EuBaCo_{2-x}O_{5+\delta}$ with the «112» structure / S. Telegin, S. Naumov, D. Tsvetkov, E. Patrakov, O. Reznitskih, E. Platonov, V. Sereda // 11 Conference on Solid State Chemistry (SSC-2014), 6-11 июля, 2014 / Тез.докл.-Trencianske Teplice, Slovakia: Org.com. (0.06 п.л. / 0.01 п.л.)
 16. С.В. Телегин, Кристаллическая структура и фазовый переход в $EuBaCo_{2-x}O_{6-\delta}$ ($x=0; 0,1$) / С.В. Телегин, С.В. Наумов, О.Г. Резницких // XV Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-15), 13-20 ноября, 2014 / Тез.докл.-Екатеринбург. (0.06 п.л. / 0.01 п.л.)
 17. С.В. Телегин, Структура и электрические свойства монокристалла $EuBaCo_{1.9}O_{5.4}$ / С.В. Телегин // XI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», 16-19 сентября, 2014 / Сб.матер.-Москва: Ин-т металлургии и материаловедения им. Байкова. (0.06 п.л. / 0.01 п.л.)
 18. С.В. Телегин, Структура и свойства монокристалла $EuBaCo_{1.90}O_{5+\delta}$ / С.В. Телегин // X Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», 22-25 октября, 2013 / Сб.матер.-Москва: Ин-т металлургии и материаловедения им. Байкова. (0.06 п.л. / 0.01 п.л.)