

# Структура и электрофизические свойства феррокобальтитов $LnBaFeCoO_{5+\delta}$ ( $Ln = Tb, Dy, Ho, Y$ )

© А.И. Клындюк, Е.А. Чижова

Белорусский государственный технологический университет,  
Минск, Белоруссия

E-mail: kai@bstu.unibel.by

(Поступила в Редакцию 8 апреля 2008 г.

В окончательной редакции 8 сентября 2008 г.)

Синтезированы феррокобальтиты  $LnBaFeCoO_{5+\delta}$  ( $Ln = Tb, Dy, Ho, Y$ ), определены параметры их кристаллической структуры, на воздухе в области температур 300–1100 К исследованы термическое расширение, электросопротивление ( $\rho$ ) и термоэдс ( $S$ ). Соединения имеют тетрагональную структуру (пр. гр. симм.  $P4/mmm$ ) с параметрами ячейки  $a = 3.9000 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.5922 \text{ \AA}$  ( $Ln = Tb, \delta = 0.31$ ),  $a = 3.8973 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.5679 \text{ \AA}$  ( $Ln = Dy, \delta = 0.34$ ),  $a = 3.8970 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.5507 \text{ \AA}$  ( $Ln = Ho, \delta = 0.28$ ),  $a = 3.9029 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.5538 \text{ \AA}$  ( $Ln = Y, \delta = 0.25$ ) и являются полупроводниками  $p$ -типа,  $\rho$  и  $S$  которых уменьшаются в ряду  $Tb \rightarrow Ho \rightarrow Y \rightarrow Dy$  (при комнатной температуре). Коэффициент линейного термического расширения фаз  $LnBaFeCoO_{5+\delta}$  вблизи 465–535 К возрастает от  $(1.15–1.23) \cdot 10^{-5}$  до  $(1.73–1.93) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . Определены параметры электропереноса в феррокобальтитах, при этом найдено, что рост температуры приводит к увеличению энергии возбуждения носителей заряда и уменьшению энергии активации их переноса.

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

PACS: 63.22.Np, 65.40.De, 74.25.Fy

## 1. Введение

Интерес, проявляемый к слоистым перовскитным оксидам типа  $LnBaMe_2O_{5+\delta}$  ( $Ln = Y$ , редкоземельный элемент (РЗЭ);  $Me = 3d$ -металл), обусловлен уникальными электрофизическими и магнитными свойствами этих соединений. Так, слоистые кобальтиты  $LnBaCo_2O_{5+\delta}$  демонстрируют переход металл–диэлектрик [1–5], а также ряд магнитных фазовых переходов, обусловленных взаимодействием спиновых, зарядовых и орбитальных степеней свободы катионов кобальта [2,4,6,7]. Спин-орбитальное вырождение  $3d$ -электронов кобальта обеспечивает высокие значения коэффициента термоэдс фаз  $LnBaCo_2O_{5+\delta}$  [8]. Слоистые кобальтиты могут быть использованы в качестве катодных материалов в твердооксидных топливных элементах [9], а высокая подвижность анионов кислорода в структуре этих фаз позволяет рассматривать их как основу для разработки новых кислород-ионных проводников [10]. Разнообразие свойств фаз  $LnBaCo_2O_{5+\delta}$  вызвано главным образом двумерностью их структуры и различными спиновыми состояниями катионов кобальта вследствие близости величин энергии расщепления кристаллическим полем ( $\Delta_{cf}$ ) и энергии внутриатомного обменного взаимодействия ( $J_H$ ) [11]. В зависимости от соотношения  $\Delta_{cf}$  и  $J_H$  катионы  $Co^{3+}$  могут находиться в низкоспиновом (LS,  $t_{2g}^6, e_g^0, S = 0$ ), промежуточном (IS,  $t_{2g}^5, e_g^1, S = 1$ ) и высокоспиновом (HS,  $t_{2g}^4, e_g^2, S = 2$ ) состояниях, а катионы  $Co^{4+}$  — в LS- ( $t_{2g}^5, e_g^0, S = 1/2$ ), IS- ( $t_{2g}^4, e_g^1, S = 3/2$ ) или HS- ( $t_{2g}^3, e_g^2, S = 5/2$ ) состояниях [1]. При низких температурах LS- и IS-состояния более выгодны энергетически, с ростом температуры могут происходить

спиновые переходы  $LS \rightarrow IS, IS \rightarrow HS$  [8,11,12]. Слоистые ферриты  $LnBaFe_2O_{5+\delta}$  также обладают интересными электрическими и магнитными свойствами [13–16], которые сильно зависят от содержания кислорода в этих фазах [15] и значительно изменяются при зарядовом упорядочении катионов железа в их структуре (переход Вервея) [15–17].

Наряду со слоистыми ферритами [13–17] и кобальтитами [1–10,12] РЗЭ и бария в последние годы интенсивно исследуются слоистые перовскиты типа  $LnBaMe'Me''O_{5+\delta}$ ,  $B$ -подрешетка которых в равной степени заполнена катионами различных  $3d$ -металлов ( $Me', Me'' = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ ). Примерами таких соединений являются слоистые феррокупраты  $LnBaCuFeO_{5+\alpha}$  [18–20], купрокобальтиты  $LnBaCuCoO_{5+\delta}$  ( $Ln = Y, La$ ) [11,21–24] и кобальтоманганиты  $LnBaMnCoO_{5+\delta}$  ( $Ln = Y$ ) [25] РЗЭ и бария, а также описанный нами ранее слоистый феррокобальтит лантана–бария  $LnBaFeCoO_{5+\delta}$  [24].

В настоящей работе проведен синтез слоистых феррокобальтитов  $LnBaFeCoO_{5+\delta}$  ( $Ln = Tb, Dy, Ho, Y$ ), определены параметры их кристаллической структуры, изучены их термическая стабильность, термическое расширение и электрофизические свойства (электропроводность и термоэдс).

## 2. Методика эксперимента

Керамические образцы  $LnBaFeCoO_{5+\delta}$  ( $Ln = Tb, Dy, Ho, Y$ ) синтезировали из оксидов  $Tb_2O_3$  (хч),  $Dy_2O_3$  (ДиО-3),  $Ho_2O_3$  (ГоО-1),  $Y_2O_3$  (ИтОВ),  $Fe_2O_3$  (осч 2–4),  $Co_3O_4$  (чда) и карбоната бария

BaCO<sub>3</sub> (ч) на воздухе при температурах 1173–1473 К в течение 60 h [20]. 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 5×5×30 mm, которые затем спекали на воздухе при 1473 К в течение 5 h.

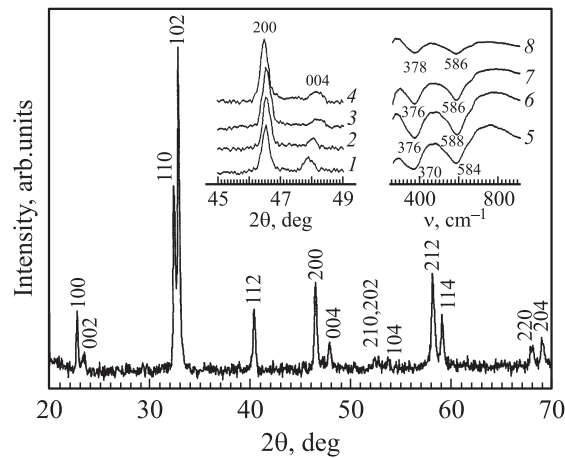
Величину кислородной нестехиометрии образцов ( $\delta$ ) определяли иодометрически с погрешностью  $\Delta\delta = \pm 0.01$ . Рентгенофазовый анализ порошков проводили на дифрактометре Bruker D8 XRD (CuK $\alpha$ -излучение, Ni-фильтр). ИК-спектры поглощения порошков записывали в таблетированных смесях с KBr (хч), содержащих  $\approx 0.5 \text{ wt.}\%$  вещества, на Фурье-спектрометре Nexus фирмы Thermo Nicolet в интервале частот 300–1500  $\text{cm}^{-1}$  ( $\Delta\nu \leq 2 \text{ cm}^{-1}$ ). Термическую стабильность исследовали на дериватографе MOM Q-1500D системы PAULIK–PAULIK–ERDEY на воздухе в интервале температур 293–1173 К со скоростью нагрева 10  $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ . Термическое расширение, электросопротивление ( $\rho$ ) и термоэдс ( $S$ ) поликристаллических образцов исследовали на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методикам [26] с точностью  $\Delta(\rho) \leq \pm 5\%$ ,  $\Delta(S) \leq \pm 10\%$ . Экспериментальные значения  $\rho$  керамики пересчитывали на нулевую пористость по методике [26,27]. Значения энергии активации электропроводности ( $E_A$ ) и термоэдс ( $E_S$ ) образцов находили из линейных участков зависимостей  $\ln(\rho/T) = f(1/T)$  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  $\delta(\alpha) \leq \pm 5\%$ .

### 3. Результаты и их обсуждение

Синтезированные на воздухе феррокобальтиты  $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Tb, Dy, Ho, Y}$ ) были однофазными в пределах точности рентгенофазового анализа (рис. 1) и имели тетрагональную структуру, а их рефлексы были проиндексированы в рамках пространственной группы симметрии  $P4/mmm$  с параметрами  $a = 3.8970-3.9029 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.5507-7.5922 \text{ \AA}$  (табл. 1). Размеры элементарной ячейки фаз  $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$  закономерно уменьшались при уменьшении ионного радиуса лантанида (согласно [28],  $R_{\text{Tb}^{3+}} = 1.04 \text{ \AA}$ ,

**Таблица 1.** Параметры элементарных ячеек феррокобальтитов  $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$

| Ln | $\delta$ | $a, \text{ \AA}$    | $c, \text{ \AA}$    | $V, \text{ \AA}^3$  |
|----|----------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Tb | 0.31     | $3.9000 \pm 0.0021$ | $7.5922 \pm 0.0065$ | $115.479 \pm 0.223$ |
| Dy | 0.34     | $3.8973 \pm 0.0021$ | $7.5679 \pm 0.0062$ | $114.951 \pm 0.213$ |
| Ho | 0.28     | $3.8970 \pm 0.0024$ | $7.5507 \pm 0.0073$ | $114.671 \pm 0.248$ |
| Y  | 0.25     | $3.9029 \pm 0.0023$ | $7.5538 \pm 0.0069$ | $115.065 \pm 0.236$ |



**Рис. 1.** Порошковая рентгенограмма фазы  $\text{TbBaFeCoO}_{5.31}$ . На вставках — рефлексы 200 и 004 (1–4) и ИК-спектры поглощения (5–8) для составов  $\text{TbBaFeCoO}_{5.31}$  (1, 5),  $\text{DyBaFeCoO}_{5.34}$  (2, 6),  $\text{HoBaFeCoO}_{5.28}$  (3, 7) и  $\text{YBaFeCoO}_{5.25}$  (4, 8).

$R_{\text{Dy}^{3+}} = 1.03 \text{ \AA}$  и  $R_{\text{Ho}^{3+}} = 1.02 \text{ \AA}$  для координационного числа, равного 8), а для феррокобальтита иттрия–бария были аномально высоки ( $R_{\text{Y}^{3+}} = 1.015 \text{ \AA}$  для координационного числа, равного 8 [28]), что может быть связано с относительно низким содержанием кислорода в этой фазе (табл. 1).

Величина индекса кислородной нестехиометрии ( $\delta$ ) фаз  $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$ , определенная иодометрически, изменялась в пределах  $\delta = 0.25-0.34$ , достигая наименьшего значения Y ( $\delta = 0.25$ ) и наибольшего для Dy ( $\delta = 0.34$ ) (табл. 1). Рассчитанные на основании иодометрических данных значения средней степени окисления катионов кобальта в фазах  $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$  составили +2.62, +2.68, +2.56 и +2.50 для Tb, Dy, Ho и Y соответственно.

На ИК-спектрах поглощения феррокобальтитов РЗЭ–бария наблюдаются две выраженные полосы поглощения с максимумами при 370–378 ( $\nu_1$ ) и 584–588 ( $\nu_2$ )  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 1), отвечающие деформационным ( $\nu_1$ ) и валентным колебаниям ( $\nu_2$ ) связей  $\text{Me-O-Me}$  ( $\text{Me} = \text{Fe, Co}$ ) в структуре этих фаз [20,24,29]. Отсутствие дополнительных полос поглощения указывает на близость энергий взаимодействия металл–кислород в базальной плоскости  $[\text{Fe}(\text{Co})\text{O}_2]$  и в направлении оси  $c$  структуры фаз  $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$ . Значения  $\nu_1$  и  $\nu_2$  для исследованных феррокобальтитов были практически одинаковы (рис. 1), что указывает на близость величин энергии металл-кислородных взаимодействий в структуре этих фаз и позволяет предположить, что значения электросопротивления этих соединений также будут близки.

Согласно результатам термического анализа, выделение из порошков оксидов  $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$  кислорода на воздухе начинается вблизи 673 К, а рассчитанная на основании данных иодометрии и термогравиметрии величина индекса кислородной нестехиометрии этих

**Таблица 2.** Значения температур излома на зависимостях  $\Delta l/l_0 = f(T)(T^*)$ , КЛТР ( $\alpha$ ) и энергии активации процессов электропереноса ( $E_A, E_S, E_m$ ) в различных температурных интервалах для слоистых феррокобальтитов  $LnBaFeCoO_{5+\delta}$

| $Ln$ | $\alpha \cdot 10^5, K^{-1}$ |              | $T^*, K$ | $E_A, eV$ | $E_S, eV$                                      | $E_m, eV$                                      |
|------|-----------------------------|--------------|----------|-----------|--|--|
|      | $300 - T^*$                 | $T^* - 1100$ |          |           |  |  |
| Tb   | 1.15                        | 1.93         | 500      | 0.384     | 0.066 ( $T < 590 K$ )<br>0.184 ( $T > 590 K$ ) | 0.318 ( $T < 590 K$ )<br>0.200 ( $T > 590 K$ ) |
| Dy   | 1.18                        | 1.84         | 465      | 0.374     | 0.033 ( $T < 580 K$ )<br>0.106 ( $T > 580 K$ ) | 0.341 ( $T < 580 K$ )<br>0.268 ( $T > 580 K$ ) |
| Ho   | 1.23                        | 1.79         | 535      | 0.359     | 0.022 ( $T < 530 K$ )<br>0.076 ( $T > 530 K$ ) | 0.337 ( $T < 530 K$ )<br>0.283 ( $T > 530 K$ ) |
| Y    | 1.22                        | 1.73         | 520      | 0.345     | 0.046 ( $T < 600 K$ )<br>0.097 ( $T > 600 K$ ) | 0.299 ( $T < 600 K$ )<br>0.248 ( $T > 600 K$ ) |

фаз ( $\delta$ ) при 1073 К составляет  $\delta = 0.09, 0.12, 0.09$  и  $0.06$  для Tb, Dy, Ho и Y соответственно.

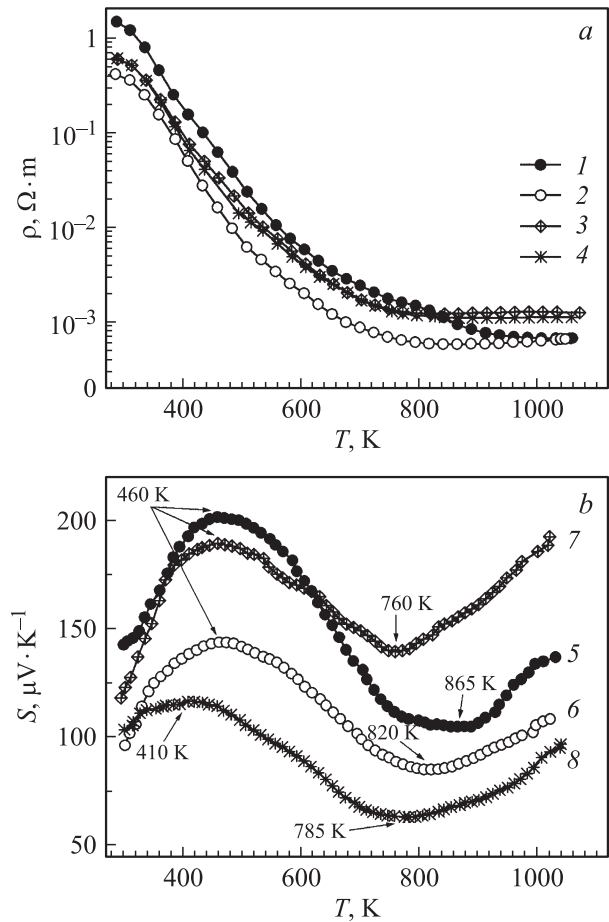
На зависимостях  $\Delta l/l_0 = f(T)$  для феррокобальтитов РЗЭ и бария наблюдалась аномалия в виде излома при  $T^* = 465-535$  К (табл. 2), сопровождающаяся увеличением КЛТР образцов в 1.4–1.7 раза. Учитывая результаты термического анализа, а также данные работ [20,24,26], наблюдаемый рост КЛТР образцов можно объяснить возрастанием концентрации кислородных вакансий в кристаллической решетке этих фаз. Иначе говоря, при  $T > T^*$  расширение образцов имеет как термическую (рост ангармонизма колебаний), так и химическую (увеличение концентрации кислородных вакансий) природу.

Как видно из рис. 2, соединения  $LnBaFeCoO_{5+\delta}$  являются полупроводниками  $p$ -типа, характер электросопротивления которых при повышенных температурах изменялся от полупроводникового ( $\partial\rho/\partial T < 0$ ) к металлическому ( $\partial\rho/\partial T \geq 0$ ) вследствие термической диссоциации этих фаз. Величины  $\rho$  феррокобальтитов уменьшались в ряду Tb  $\rightarrow$  Ho  $\rightarrow$  Y  $\rightarrow$  Dy (при комнатной температуре), но, в целом, были близки (рис. 2, а), что подтверждает выводы, сделанные выше на основании анализа ИК-спектров поглощения этих фаз.

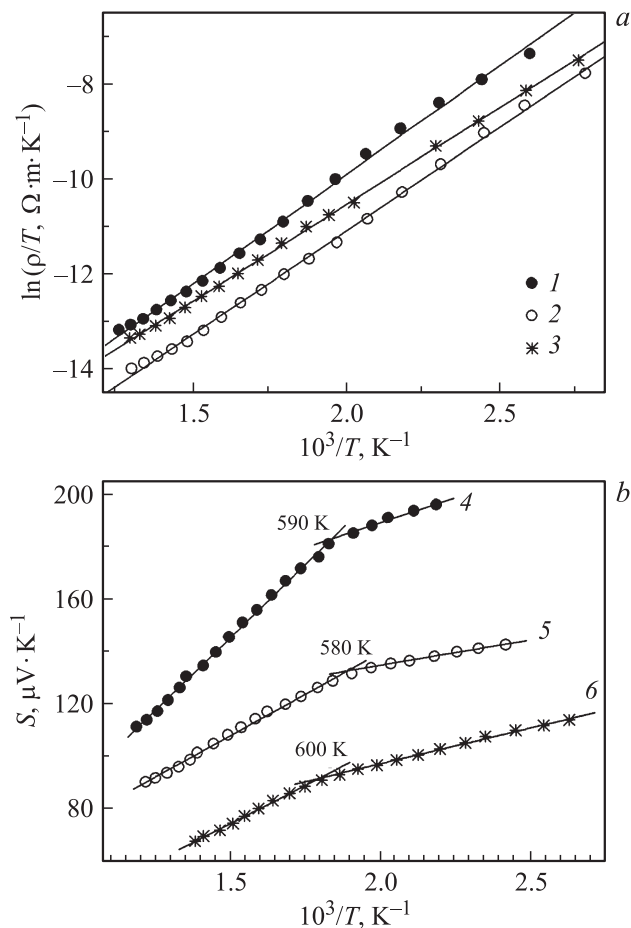
На зависимостях  $S = f(T)$  для феррокобальтитов  $LnBaFeCoO_{5+\delta}$  наблюдается максимум при  $T = 460$  К для  $Ln = Tb-Ho$  и  $T = 410$  К для  $Ln = Y$ , а также минимум в области температур 760–865 К (рис. 2, б). Увеличение коэффициента термоэдс феррокобальтитов в области температур 300–410 (460) К связано, по видимому, с изменением спинового состояния входящих в их состав катионов кобальта ( $Co^{2+}, Co^{3+}$ ) аналогично спиновым переходам в перовскитных кобальтитах РЗЭ [30], а резкое возрастание величины  $S$  образцов при повышенных температурах ( $T > 760-865$  К) обусловлено выделением из их кристаллической решетки слабосвязанного кислорода ( $\delta$ ).

Перенос заряда во многих слоистых оксидах при повышенных температурах носит поляронный характер [24,26]. В этом случае температурные зависимости

электросопротивления и термоэдс описываются соотношениями  $\rho = \rho_0 T \exp(E_A/kT)$  и  $S = k/e \cdot (E_S/kT + B)$ , где  $E_A = (E_S + E_m)$  и  $E_m$  — соответственно энергии активации электропроводности и термоэдс [31]. Величины  $E_S$  и  $R_m$  соответствуют энергии возбуждения и переноса носителя заряда (при безактивационном переносе заряда поляронами большого радиуса  $E_m \approx 0$ ;



**Рис. 2.** Температурные зависимости электросопротивления  $\rho$  (а) и термоэдс  $S$  (б) фаз  $LnBaFeCoO_{5+\delta}$ .  $Ln = Tb$  (1, 5), Dy (2, 6), Ho (3, 7), Y (4, 8).



**Рис. 3.** Зависимости  $\ln(\rho/T) = f(1/T)$  (a) и  $S = f(1/T)$  (b) для феррокобальтитов  $\text{TbBaFeCoO}_{5+\delta}$  (1, 4),  $\text{DyBaFeCoO}_{5+\delta}$  (2, 5),  $\text{YBaFeCoO}_{5+\delta}$  (3, 6).

при  $E_m > 0$  перенос заряда термически активирован и осуществляется поляронами малого радиуса (ПМР) по прыжковому механизму).

Как видно из рис. 3, a, b, зависимости  $\ln(\rho/T) = f(1/T)$  и  $S = f(1/T)$  для феррокобальтитов  $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$  линейны в широком интервале температур, что подтверждает применимость поляронной модели и приведенных выше соотношений для описания электротранспортных свойств этих материалов.

Рассчитанные из зависимостей  $\ln(\rho/T) = f(1/T)$  значения энергии активации электропроводности ( $E_A$ ) фаз  $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$  уменьшались при уменьшении ионного радиуса РЗЭ (табл. 2). Найденные из линейных участков зависимостей  $S = f(1/T)$  значения энергии активации термоэдс ( $E_S$ ) феррокобальтитов с ростом температуры увеличивались и составили 0.022–0.066 и 0.076–0.184 eV для температур ниже и выше 530–600 К соответственно (табл. 2).

Как видно из данных, приведенных в табл. 2, энергия возбуждения ПМР в феррокобальтитах возрастает в 2–3 раза, а энергия переноса ПМР в проводящих  $[\text{Fe}(\text{Co})\text{O}_2]$ -слоях их кристаллической структуры умень-

шается в 1.2–1.6 раза в области температур, близких к температуре начала выделения кислорода из образцов. Причиной этого является тот факт, что энергия металл-кислородных взаимодействий, а также степень лабильности кислородной подрешетки слоистых перовскитов сильно изменяются при температурах, непосредственно предшествующих термической диссоциации этих оксидов.

## 4. Заключение

Получены слоистые перовскитные феррокобальтиты  $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Y}$ ), изучены их кристаллическая структура, термическая стабильность и физико-химические свойства. Найдено, что соединения кристаллизуются в тетрагональной сингонии ( $P4/mmm$ ) и являются полупроводниками  $p$ -типа. Определены параметры электропереноса в феррокобальтитах, при этом найдено, что рост температуры приводит к увеличению энергии возбуждения носителей заряда и уменьшению энергии их переноса.

## Список литературы

- [1] Y. Moritomo, T. Akimoto, M. Takeo, A. Machida, E. Nishibori, M. Nakata, M. Sakata, K. Ohoyama, A. Nakamura. *Phys. Rev. B* **61**, R 13 325 (2000).
- [2] C. Frontera, J.L. Garcia-Muñoz, A. Llobet, M.A.G. Aranda, J. Rodriguez-Carvajal, M. Respaud, J.M. Broto, B. Raquet, H. Rakoto, M. Goiran. *J. Magn. Magn. Mater.* **242–245**, 751 (2002).
- [3] C. Frontera, J.L. Garcia-Muñoz, A. Llobet, L. Manosa, M.A.G. Aranda. *J. Solid State Chem.* **171**, 349 (2003).
- [4] K. Conder, E. Pomjakushina, V. Pomjakushin, M. Stingaciu, S. Streule, A. Podleshyak. *J. Phys.: Cond. Matter* **17**, 5813 (2005).
- [5] Л.С. Лобановский, И.О. Троянчук, Г. Шимчак, О. Прохненко. *ЖЭТФ* **130**, 854 (2006).
- [6] S. Roy, I.S. Dubenko, M. Khan, E.M. Condon, J. Craig, N. Ali. *Phys. Rev. B* **71**, 024 419 (2005).
- [7] C. Frontera, J.L. Garcia-Muñoz, A.E. Carrillo, M.A.G. Aranda, I. Margiolaki, A. Caneiro. *Phys. Rev. B* **74**, 054 406 (2006).
- [8] A.A. Taskin, A.N. Lavrov, Y. Ando. *Phys. Rev. B* **73**, 121 101(R) (2006).
- [9] A. Chang, S.J. Skinner, J.A. Kilner. *Solid State Ionics* **177**, 2009 (2006).
- [10] A.A. Taskin, A.N. Lavrov, Y. Ando. *Progr. Solid State Chem.* **35**, 481 (2007).
- [11] L. Ruiz-Gonzalez, K. Boulahya, M. Parras, J. Alonso, J.M. Gonzalez-Calbet. *Chem. Eur.* **8**, 5694 (2002).
- [12] P.S. Anderson, C.A. Kirk, J. Knudsen, I.M. Reaney, A.R. West. *Solid State Sci.* **7**, 1149 (2005).
- [13] J. Nakamura, J. Linden, M. Karppinen, H. Yamauchi. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1683 (2000).
- [14] Б.К. Касенов, Е.Г. Толоконников, Е.С. Мустафин, Ш.Б. Касенова, С.Ж. Давренбеков, Ж.И. Сагинтаева, Е.К. Жумадиллов. *ЖНХ* **51**, 416 (2006).
- [15] J. Linden, P. Karen, J. Nakamura, M. Karppinen, H. Yamauchi. *Phys. Rev. B* **73**, 064 415 (2006).

- [16] P. Karen, P.M. Woodward, P.N. Santosh, T. Vogt, P.W. Stephens, S. Pagola. *J. Solid State Chem.* **167**, 480 (2002).
- [17] P. Karen. *J. Solid State Chem.* **177**, 281 (2004).
- [18] J. Linden, M. Kochi, K. Lehmus, T. Pietari, M. Karppinen. *J. Solid State Chem.* **166**, 118 (2002).
- [19] A.W. Mombrú, J.B. Marimon da Cunda, A.E. Goeta, F.M. Araújo-Moreira, P.N. Lisboa-Filho, H. Pardi, K.H. Andersen. *Matéria* **8**, 294 (2003).
- [20] А.И. Клындюк, Е.А. Чижова. *Неорган. материалы* **42**, 611 (2006).
- [21] 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).
- [22] L. Barbey, N. Nguyen, V. Caignaert, F. Studer, B. Raveau. *J. Solid State Chem.* **112**, 148 (1994).
- [23] 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. Mombru. *Phys. Rev. B* **71**, 144405 (2005).
- [24] А.И. Клындюк. *ФТТ* **51**, 256 (2009).
- [25] P. Karen, E. Suard, F. Fauth, P.M. Woodward. *Solid State Sci.* **6**, 1195 (2004).
- [26] Е.А. Чижова, А.И. Клындюк. *Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук* **4**, 11 (2007).
- [27] A.K. Tripathi, H.B. Lal. *Mater. Res. Bull.* **15**, 233 (1980).
- [28] R.D. Shannon, C.T. Prewitt. *Acta Cryst. B* **25**, 946 (1969).
- [29] Y.K. Atanassova, V.N. Popov, G.G. Bogachev, M.N. Iliev, C. Mitros, V. Psycharis, M. Pissas. *Phys. Rev. B* **47**, 15201 (1993).
- [30] M. Itoh, J. Hashimoto, S. Yamaguchi, Y. Tokura. *Physica B* **281–282**, 510 (2000).
- [31] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах*. Мир, М. (1982). 368 с.