

# Термоэлектрические свойства слоистых феррокупратов $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$ ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd-Lu}$ )

© А.И. Клындюк

Белорусский государственный технологический университет,  
Минск, Белоруссия

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

(Поступила в Редакцию 28 августа 2007 г.

В окончательной редакции 14 января 2008 г.)

На воздухе в интервале температур 300–1100 К измерены электросопротивление ( $\rho$ ) и термоэдс ( $S$ ) керамики  $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd-Lu}$ ). Все изученные феррокупраты являются полупроводниками  $p$ -типа,  $\rho$  и  $S$  которых возрастают при уменьшении радиуса  $\text{Ln}^{3+}$  (увеличении числа  $4f$ -электронов ( $n$ ) в  $\text{Ln}^{3+}$ ). Немонотонность зависимостей  $\rho = f(n)$ ,  $S = f(n)$  указывает на то, что электрические свойства слоистых феррокупратов  $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$  зависят от электронной конфигурации катиона  $\text{Ln}^{3+}$ . По экспериментальным величинам  $\rho$  и  $S$  рассчитаны значения фактора мощности ( $P$ ) керамики  $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$ , которые возростали с ростом температуры и при  $T = 1000$  К были максимальны для  $\text{Ln} = \text{Pr}$  ( $4f^2$ ) и  $\text{Sm}$  ( $4f^5$ ) — соответственно 102 и  $54.1 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ , а для  $\text{Ln} = \text{Gd}$  ( $4f^7$ ),  $\text{Dy}$  ( $4f^9$ ),  $\text{Ho}$  ( $4f^{10}$ ) были близки и составляли  $30-35 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ .

Работа выполнена при поддержке ГКПНИ „Кристаллические и молекулярные структуры“ (задание 33) и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № X03M-049).

PACS: 72.80.Ga, 74.25.Fy, 82.33.Pt

## 1. Введение

Для прямого преобразования тепловой (а также солнечной) энергии в электрическую в термоэлектродинамических генераторах (ТЭГ) необходимы материалы, обладающие высокой термоэлектрической эффективностью. Мерой такой эффективности является безразмерный показатель добротности ( $ZT$ ):  $ZT = (S^2 \cdot T) / (\rho \cdot \kappa) = P \cdot T / \kappa$ , выражаемый через абсолютную температуру ( $T$ ), коэффициент термоэдс ( $S$ ), электросопротивление ( $\rho$ ) и теплопроводность ( $\kappa$ ) материалов, а также через их фактор мощности ( $P$ ) [1]. Высокой термоэлектрической эффективностью обладают теллуриды висмута  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , сурьмы  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  и твердые растворы на их основе [1,2], скуттерудиты (например,  $\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{Sn}_x\text{Sb}_{12-x}$  [3]), а также силициды железа ( $\text{FeSi}_2$ ) и других металлов [1,4], однако использование, в частности, теллуридов при повышенных температурах на воздухе ограничено их низкой устойчивостью к окислению атмосферным кислородом. Более устойчивыми к окислению являются оксидные термоэлектрики (ОТЭ) [5], активное исследование которых началось в 1987 г. после обнаружения Терасаки с соавторами высокой термоэлектрической эффективности ( $P = 5 \cdot 10^{-3} \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$  при  $T = 300$  К) у монокристаллов  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  [6].

К настоящему времени исследованы термоэлектрические свойства различных оксидов, в том числе слоистых кобальтитов натрия [5,7] и кальция [5,8–11], а также перовскитных плюмбатов бария [5,12], ферритов и кобальтитов РЗЭ [5,13–16]. Наибольшие значения показателя добротности достигнуты для материалов на основе  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  ( $ZT = 1.2$  при 1073 К для монокристаллов  $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-\delta}$  [5]) и  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$

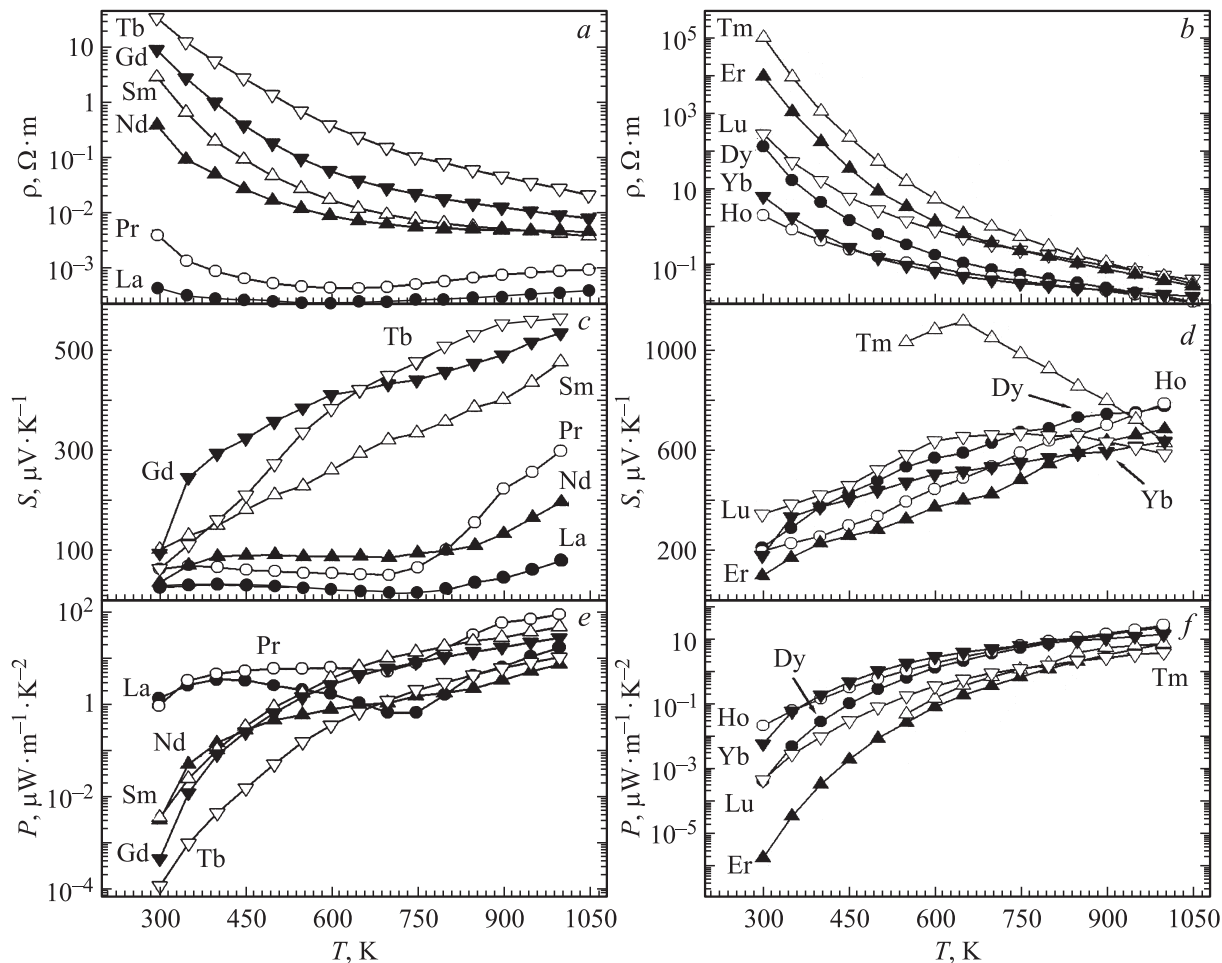
(для керамики  $\text{Ca}_{2.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$   $ZT = 0.2$  [9], а для  $\text{Ca}_{2.7}\text{Dy}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$   $ZT = 0.27$  [10] вблизи 1000 К), однако результаты [12–16] указывают на перспективность поиска новых термоэлектриков среди оксидов со структурой перовскита или подобной ей.

Слоистые феррокупраты  $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$  относятся к семейству перовскитов и имеют ( $\text{Ln} \neq \text{La}$ ) тетрагональную ( $a = b = a_c$ ,  $c \approx 2a_c$ ) структуру [17–20], состоящую из двойных слоев  $(\text{Cu}, \text{Fe})_2\text{O}_5$ , соединенных вершинами пирамид  $\text{CuO}_5$  и  $\text{FeO}_5$ ; ионы  $\text{Ba}^{2+}$  расположены внутри слоев, а ионы  $\text{Ln}^{3+}$  — между ними. Удвоение ячейки перовскита ( $\text{ABO}_3$ ) происходит вследствие упорядоченного расположения ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Ln}^{3+}$  вдоль оси  $c$ . Структура феррокупрата лантана–бария является почти кубической [21,22] из-за статистического распределения близких по размерам катионов  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  [23] по  $A$ -позициям фазы  $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ .

В настоящей работе измерены электросопротивление и термоэдс, рассчитаны значения фактора мощности слоистых перовскитных феррокупратов РЗЭ и бария  $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$ , рассмотрено влияние кислородной нестехиометрии ( $\delta$ ) и природы РЗЭ на термоэлектрические свойства этих фаз. На основании сопоставления полученных результатов с литературными данными [12–16] сделано заключение о перспективности поиска новых эффективных термоэлектриков среди слоистых перовскитных оксидов.

## 2. Методика эксперимента

Поликристаллические образцы  $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd-Lu}$ ) получали керамическим методом из гексагидрата нитрата лантана ( $x$  ч),



**Рис. 1.** Температурные зависимости сопротивления  $\rho$  (a, b), термоэдс  $S$  (c, d) и фактора мощности  $P$  (e, f) слоистых феррокупратов  $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$ .

карбоната бария (ч) и оксидов остальных РЗЭ (Ш), железа (III) и меди (II) квалификации не ниже „х ч“ на воздухе при 1173–1273 К в течение 40–80 h [20]. Для изучения электросопротивления и термоэдс из 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 1273 К в течение 5–10 h.

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3 ( $\text{CuK}\alpha$ -,  $\text{CoK}\alpha$ -излучение). Содержание в образцах кислорода  $(5 + \delta)$  определяли иодометрически с точностью  $\Delta\delta = \pm 0.01$ .

Перед измерениями электрофизических свойств на поверхности образцов формировали Ag-электроды путем вжигания серебряной пасты при 1073 К в течение 15 min. Электросопротивление ( $\rho$ ) керамики измеряли четырехконтактным методом на постоянном токе на воздухе при  $T = 300-1100 \text{ K}$  в динамическом режиме со скоростью нагрева и охлаждения 3–5 K/min. Относительная погрешность определения  $\rho$  составляла менее 5%. Найденные экспериментально значе-

ния электросопротивления керамики пересчитывали на нулевую пористость по методике [24,25]. Коэффициент термоэдс ( $S$ ) феррокупратов определяли относительно серебра на воздухе в интервале температур 300–1000 К в динамическом режиме со скоростью нагрева и охлаждения 3–5 K/min с погрешностью менее 10%. Градиент температур между горячим и холодным концами образца в ходе измерений поддерживали на уровне 20–25 К. Для измерения температуры использовали хромель–алюмелевые термопары. Фактор мощности керамики ( $P$ ) рассчитывали по формуле  $P = S^2/\rho$  [1].

### 3. Результаты и их обсуждение

Синтезированные феррокупраты РЗЭ–бария  $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$  были однофазными, в пределах погрешности РФА, и имели кубическую ( $\text{Ln} = \text{La}$ ) или тетрагональную структуру ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd-Lu}$ ), параметры элементарной ячейки которой составляли:  $a = 3.861(4)-3.924(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.637(8)-7.756(8) \text{ \AA}$  и, в целом, уменьшались при уменьшении ионного радиуса

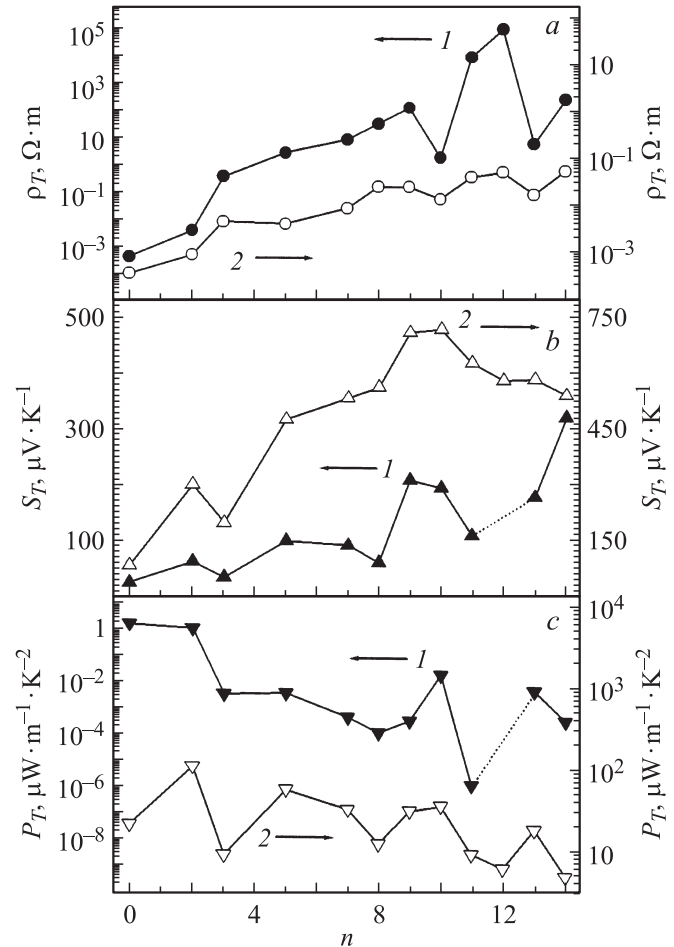
лантаноида ( $R_{\text{Ln}^{3+}}$ ), что согласуется с данными [17–22]. Величина индекса кислородной нестехиометрии ( $\delta$ ) керамических образцов  $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$ , найденная при помощи иодометрии, также уменьшалась при уменьшении  $R_{\text{Ln}^{3+}}$  и составляла 0.47 для  $\text{Ln} = \text{La}$ , 0.28 для  $\text{Ln} = \text{Pr}$ , 0.12 для  $\text{Ln} = \text{Nd}$ , 0.08 для  $\text{Ln} = \text{Sm, Gd}$  и 0.04–0.06 для  $\text{Ln} = \text{Tb-Lu}$ . Значения параметров элементарной ячейки ( $a$  и  $c$ ) полученных в настоящей работе образцов, а также содержание в них кислорода ( $5 + \delta$ ) близки к приведенным в [17,18,20,21] характеристикам феррокупратов РЗЭ-бария, синтезированных в аналогичных условиях.

Зависимости  $\rho = f(T)$  для всех образцов (кроме  $\text{Ln} = \text{La, Pr}$ ) носили полупроводниковый ( $\partial\rho/\partial T < 0$ ) характер (рис. 1,  $a, b$ ). Металлический характер электропроводности ( $\partial\rho/\partial T > 0$ ) образцов  $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ ,  $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$  при  $T > 650$  К обусловлен термической диссоциацией феррокупратов лантана (празеодима)–бария, начинающейся на воздухе вблизи 650 К [20]. Величина электропроводности феррокупратов изменялась в широких пределах ( $\rho_{\text{min}} = 2.3 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$  для  $\text{Ln} = \text{La}$  при  $T = 550\text{--}650$  К,  $\rho_{\text{max}} = 1.1 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{m}$  для  $\text{Ln} = \text{Tm}$  при  $T = 300$  К) и немонотонно возрастала с ростом  $R_{\text{Ln}^{3+}}$  (увеличением числа  $4f$ -электронов ( $n$ ) в  $\text{Ln}^{3+}$ ); на зависимостях  $\rho_T = f(n)$  (рис. 2,  $a$ ) имелись максимумы для  $\text{Ln} = \text{Tb}$  ( $4f^8$ ) и  $\text{Dy}$  ( $4f^9$ ),  $\text{Er}$  ( $4f^{11}$ ) и  $\text{Tm}$  ( $4f^{12}$ ) и минимумы для  $\text{Ln} = \text{Ho}$  ( $4f^{10}$ ),  $\text{Yb}$  ( $4f^{13}$ ), интенсивность которых уменьшалась при увеличении температуры (рис. 2,  $a$ ).

Значения энергии активации электропроводности ( $E_A$ ) образцов, рассчитанные из линейных участков зависимостей  $\ln(\rho/T) = f(1/T)$ , изменялись в пределах от  $E_A = 0.06$  eV для  $\text{Ln} = \text{La}$  до  $E_A = 0.64$  eV для  $\text{Ln} = \text{Tm}$  и немонотонно возрастали при увеличении  $R_{\text{Ln}^{3+}}$ . Сложный ход кривых  $\rho = f(n)$ ,  $\rho = f(R_{\text{Ln}^{3+}})$ ,  $E_A = f(n)$ ,  $E_A = f(R_{\text{Ln}^{3+}})$  для фаз  $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$  вызван периодичностью свойств РЗЭ [26], электронная конфигурация которых оказывает сильное влияние на величину  $\rho$  слоистых феррокупратов [20,27].

Знак коэффициента термоэдс феррокупратов  $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$  во всем исследованном интервале температур был положительным ( $S > 0$ ), из чего можно заключить, что основными носителями заряда в этих фазах являются дырки. Минимумы на кривых  $S = f(T)$  для образцов с  $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd}$  вблизи 700 К (рис. 1,  $c$ ) обусловлены, как упоминалось выше, термической диссоциацией этих фаз [20]. На зависимостях  $S = f(T)$  образцов с  $\text{Ln} = \text{Tm}$  и  $\text{Ln} = \text{Lu}$  наблюдался выраженный максимум при  $T = 650$  и  $750$  К соответственно (рис. 1,  $d$ ). Величина  $S$  остальных образцов монотонно увеличивалась с ростом температуры (рис. 1,  $c, d$ ). Найденная из зависимостей  $S = f(1/T)$  энергия активации термоэдс ( $E$ ) фаз  $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$  составила  $E = 0.02, 0.01$  и  $0.02$  eV для  $\text{Ln} = \text{La, Pr}$  и  $\text{Nd}$  соответственно.

Для веществ с поляронным характером переноса заряда, к которым относятся слоистые феррокупраты [20,24,27], выполняется соотношение:  $E_A = E + W$ ,



**Рис. 2.** Зависимости электропроводности  $\rho_T$  ( $a$ ), термоэдс  $S_T$  ( $b$ ) и фактора мощности  $P_T$  ( $c$ ) феррокупратов  $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$  при  $T = 300$  (1),  $1000$  К (2) от числа  $f$ -электронов ( $n$ ) катиона  $\text{Ln}^{3+}$ .

в котором  $E$  — энергия возбуждения, а  $W$  — теплота переноса полярона ( $W \approx 0$  при безактивационном переносе заряда поляронами большого радиуса (ПБР) и  $W > 0$  при термоактивированном переносе заряда поляронами малого радиуса (ПМП) по прыжковому механизму) [28]. Для фаз  $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$  и  $\text{NdBaCuFeO}_{5+\delta}$   $E_A = 0.13$  и  $0.20$  eV соответственно. Сопоставление величин  $E_A$  и  $E$  для феррокупратов позволяет заключить, что энергия возбуждения ПМП в  $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$  составляет около 0.02 eV и практически не зависит от природы РЗЭ, тогда как теплота переноса ПМП увеличивается с ростом  $R_{\text{Ln}^{3+}}$  и составляет 0.04, 0.12, 0.18 eV для  $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd}$  соответственно.<sup>1</sup>

Зависимости  $S_T = f(n)$  для фаз  $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$ , как и  $\rho_T = f(n)$ , носили сложный характер и проходили через максимум при  $n = 9, 10$ ; при этом для составов с  $\text{Ln} = \text{Dy, Ho}$  величина  $S$  достигала  $710\text{--}720 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$

<sup>1</sup> Увеличение  $W$  в ряду  $\text{La} \rightarrow \text{Pr} \rightarrow \text{Nd}$  отчасти обусловлено также уменьшением содержания в образцах слабо связанного кислорода (как упоминалось выше, величина  $\delta$  в  $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$  составляла 0.47, 0.28 и 0.12 для  $\text{Ln} = \text{La, Pr}$  и  $\text{Nd}$  соответственно).

при 1000 К (рис. 2, *b*). Сильная положительная корреляция между числом неспаренных электронов у катиона  $\text{Ln}^{3+}$  и величиной термоэдс фаз феррокупратов (рис. 2, *b*) указывает на то, что электрические свойства этих фаз (в частности, концентрация носителей заряда — ПМР — в их проводящих  $\text{Cu}(\text{Fe})\text{O}_2$ -слоях) в значительной степени определяются электронной конфигурацией входящего в их состав катиона РЗЭ.

Значения фактора мощности ( $P$ ) керамики  $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$  при комнатной температуре не превышали  $1.5 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$  (для  $\text{Ln} = \text{La}$ ) и возрастали<sup>2</sup> при увеличении температуры (рис. 1, *e, f*). Немонотонность зависимостей  $P = f(n)$  проявлялась слабее, чем кривых  $\rho = f(n)$ ,  $S = f(n)$ , особенно при повышенных температурах (рис. 2, *c*). При этом наблюдалась выраженная тенденция к уменьшению величины  $P$  феррокупратов при уменьшении радиуса РЗЭ (росте  $n$ ), обусловленная тем, что с ростом  $n$  для фаз  $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$  увеличение  $\rho$  преобладает над возрастанием  $S$  (кроме того, при  $10 \leq n \leq 14$  с ростом  $n$  термоэдс образцов также уменьшается) (рис. 2). Фактор мощности керамики  $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$  достигает максимальных значений для  $\text{Ln} = \text{Pr}$  и  $\text{Sm}$ : при  $T = 1000 \text{ K}$   $P_{1000} = 102$  и  $54.1 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$  соответственно; значения  $P$  феррокупратов с  $\text{Ln} = \text{Gd}$ ,  $\text{Dy}$ , но при  $T = 1000 \text{ K}$  были близки и составляли  $30\text{--}35 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ .

Значения  $P$  наиболее эффективных ОТЭ на основе слоистых кобальтитов натрия значительно выше: так, для монокристаллов  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$   $P = 5 \cdot 10^3 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$  при  $T = 300 \text{ K}$  [6], а для керамики  $\text{Na}(\text{Co}_{0.9}\text{Cu}_{0.1})_2\text{O}_4$   $P = 3.08 \cdot 10^3 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$  при  $T = 1073 \text{ K}$  [7]. Однако использование материалов на основе  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  для высокотемпературной конверсии тепловой (или солнечной) энергии в электрическую ограничено высокой летучестью  $\text{Na}_2\text{O}$  при повышенных температурах [5]. Более стойкими к нагреву являются материалы на базе слоистых кобальтитов кальция ( $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ), а также перовскитных кобальтитов ( $\text{RCoO}_3$ ), ферритов ( $\text{LaFeO}_3$ ) и плюмбатов ( $\text{BaPbO}_3$ ). Величины факторов мощности таких оксидов ниже чем для  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  и составляют:  $50 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$  для  $(\text{Ca}_{0.98}\text{Bi}_{0.02})_3\text{Co}_2\text{O}_6$  при 1170 К [8], 270 и  $115 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$  при 973 К соответственно для  $\text{Ca}_{2.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  [9] и  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  [11]. Для  $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{PbO}_3$   $P_{773} = 310$  и  $P_{1000} = 100 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$  [12], а для  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$   $P_{1100} = 110 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$  [13].

Таким образом, хотя слоистые феррокупраты РЗЭ–бария не могут составить конкуренцию эффективным ОТЭ на базе  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ , однако сопоставление результатов настоящей работы с литературными данными [5,8,9,11–13] позволяет сделать вывод о перспективности поиска среди слоистых перовскитных оксидов

<sup>2</sup> Минимум на зависимостях  $P = f(T)$  вблизи  $T = 700 \text{ K}$  для образцов  $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ ,  $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$  обусловлен малой величиной их термоэдс в данной области температур.

материалов, пригодных для эффективного образования тепловой (или солнечной) энергии в энергетическую в ТЭГ при повышенных температурах.

## 4. Заключение

На воздухе в интервале температур 300–1100 К изучены электросопротивление и термоэдс керамических образцов слоистых феррокупратов РЗЭ и бария  $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$ , рассчитаны значения фактора мощности спеченной керамики. Показано, что все исследованные образцы являются полупроводниками  $p$ -типа, величины  $\rho$  и  $S$  которых возрастают при увеличении числа  $4f$ -электронов в  $\text{Ln}^{3+}$  (уменьшении радиуса  $\text{Ln}^{3+}$ ). Сложный вид кривых  $\rho = f(n)$ ,  $S = f(n)$ ,  $P = f(n)$  указывает на то, что электрические свойства фаз  $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$  сильно зависят от электронной конфигурации катиона  $\text{Ln}^{3+}$ . Фактор мощности керамики  $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$  увеличивается с ростом температуры, достигая наибольшего значения для состава  $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$ :  $P = 102 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$  при  $T = 1000 \text{ K}$ .

Сравнение полученных результатов с литературными данными позволяет сделать заключение о перспективности поиска новых эффективных термоэлектриков среди слоистых перовскитных оксидов.

## Список литературы

- [1] CRC Handbook of thermoelectrics / Ed. D.M. Rowe. CRC Press, Boca Raton, FL (1995). 701 p.
- [2] А.О. Епремян, В.М. Арутюнян, А.И. Ваганян. Альтернативная энергетика и экология 5, 7 (2005).
- [3] N.R. Dilley, E.D. Bauer, M.B. Maplea, B.C. Sales. J. Appl. Phys. **88**, 1948 (2000).
- [4] O. Yamashita, S. Tomiyoshi, N. Sadatomi. J. Mater. Sci. **38**, 1623 (2003).
- [5] Oxide thermoelectrics. Research signpost / Eds K. Koumoto, I. Terasaki, N. Murayama. Trivandrum, India (2002). 255 p.
- [6] I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura. Phys. Rev. B **56**, R12 685 (1997).
- [7] K. Park, K.U. Yang, H. C. Kwon, J.-G. Kim, W. S. Cho. J. Alloys Comp. **419**, 213 (2006).
- [8] K. Iwasaki, H. Yamane, J. Takahashi, S. Kubota, T. Nagasaki, Y. Arita, Y. Nishi, T. Matsui, M. Shimada. J. Phys. Chem. Solids **66**, 303 (2005).
- [9] S. Li, R. Funahashi, I. Matsubara, K. Yeno, S. Sodeoka, H. Yamada. Chem. Mater. **12**, 2424 (2000).
- [10] D. Wang, L. Chen, Q. Wang, J. Li. J. Alloys Comp. **376**, 58 (2004).
- [11] Y. Liu, Y. Lin, Z. Shi, C.-W. Nan. J. Am. Ceram. Soc. **88**, 1337 (2005).
- [12] M. Yasukawa, S. Itoh, T. Kono. J. Alloys Comp. **390**, 250 (2005).
- [13] K. Iwasaki, T. Ito, M. Yoshino, T. Matsui, T. Nagasaki, Y. Arita. J. Alloys Comp. **430**, 297 (2007).
- [14] J.-W. Moon, Y. Masuda, W.-S. Seo, K. Koumoto. Mat. Sci. Eng. B **85**, 70 (2001).

- [15] T. He, J. Chen, T.G. Calvarese, M.A. Subramanian. *Solid State Sci.* **8**, 467 (2006).
- [16] R. Robert, L. Bocher, L. Trottman, A. Reller, A. Weidenkaff. *J. Solid State Chem.* **179**, 3893 (2006).
- [17] M. Pissas, C. Mitros, G. Kallias, V. Psycharis, A. Simopoulos, A. Kostikas, D. Niarchos. *Physica C* **192**, 35 (1992).
- [18] J. Linden, M. Kochi, K. Lehmus, T. Pietari, M. Karppinen, H. Yamauchi. *J. Solid State Chem.* **166**, 118 (2002).
- [19] A.W. Mombrú, J.B. Marimon da Cunha, A.E. Goeta, F.M. Araújo-Moreira, P.N. Lisboa-Filho, H. Pardo, K.H. Andersen. *Matéria* **8**, 294 (2003).
- [20] А.И. Клындюк, Е.А. Чижова. *Неорган. материалы* **42**, 611 (2006).
- [21] L. Er-Rakho, C. Michel, F. Studer, B. Raveau. *J. Phys. Chem. Sol.* **48**, 377 (1987).
- [22] L. Er-Rakho, N. Nguyen, A. Ducouret, A. Samdi, C. Michel. *Solid State Sci.* **7**, 165 (2005).
- [23] R.D. Shannon, C.T. Prewitt. *Acta Cryst. B* **25**, 946 (1969).
- [24] Е.А. Чижова, А.И. Клындюк. *Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук* **4, 5** (2007).
- [25] A.K. Tripathi, H.B. Lal. *Mater. Res. Bull.* **15**, 233 (1980).
- [26] Б.Ф. Джурицкий. *ЖНХ* **25**, 79 (1980).
- [27] А.И. Клындюк. *ЖНХ* **52**, 370 (2007).
- [28] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах*. Мир, М. (1982). 368 с.