

# Влияние кислородной нестехиометрии на тепло- и электрофизические свойства слоистых феррокупратов $LnBaCuFeO_{5+\delta}$ ( $Ln = La, Pr; 0 \leq \delta \leq 0.48$ )

© А.И. Клындюк

Белорусский государственный технологический университет,  
220050 Минск, Белоруссия

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

(Поступила в Редакцию 20 августа 2007 г.)

Исследовано влияние содержания кислорода ( $5 + \delta$ ) на структуру, термическое расширение и электрические свойства фаз  $LnBaCuFeO_{5+\delta}$  ( $Ln = La, Pr$ ). Найдено, что при  $0 \leq \delta \leq 0.25$  параметры элементарной ячейки феррокупратов уменьшаются, а коэффициент линейного термического расширения линейно возрастает с ростом  $\delta$ ; в области  $0.25 \leq \delta \leq 0.50$  коэффициент термического расширения и параметры кристаллической структуры образцов слабо зависят от их кислородной нестехиометрии ( $\delta$ ). Феррокупраты  $LnBaCuFeO_{5+\delta}$  ( $0 \leq \delta \leq 0.48$ ) являются полупроводниками  $p$ -типа, электросопротивление  $\rho$ , коэффициент термоэдс  $S$  и энергия активации электропроводности  $E_A$  которых уменьшаются с ростом  $\delta$ , при этом зависимость  $E_A = f(\delta)$  близка к линейной.

Работа выполнена при поддержке ГКПНИ „Кристаллические и молекулярные структуры“ (задание 33) и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант X03M-049).

PACS: 61.50.Nw, 78.30.-j, 65.40.De, 74.25.Fy

## 1. Введение

Структура и свойства многих дефицитных по кислороду сложных оксидов семейства перовскита (сверхпроводящие купраты  $RBa_2CuO_{7-\delta}$ , слоистые кобальтиты и манганиты  $RBaMe_2O_{6-\delta}$  ( $R$  — редкоземельный элемент (РЗЭ),  $Me$  — Co, Mn)) сильно зависят как от величины их кислородной нестехиометрии ( $\delta$ ), так и от степени упорядочения кислородных вакансий в кристаллической решетке [1–5].<sup>1</sup> Изменения этих параметров можно добиваться путем варьирования термической предыстории образцов ( $T$  и  $p(O_2)$  при отжиге, скорость нагрева–охлаждения и т.д.). Слоистые феррокупраты РЗЭ и бария  $RBaCuFeO_{5+\delta}$  (фазы типа 0112) относятся к семейству перовскита и обладают сенсорными [6] и каталитическими [7] свойствами, вследствие чего исследование влияния кислородной нестехиометрии на их структуру и свойства представляет интерес как для разработки новых функциональных материалов, так и в целях лучшего понимания взаимосвязи состав–структура–свойство для слоистых оксидов семейства перовскита.

Фаза  $PrBaCuFeO_{5+\delta}$  имеет тетрагональную структуру (пр. гр. симм.  $P4/mmm$ ,  $Z = 1$ ,  $a = b = a_c = 3.923(2) \text{ \AA}$ ,  $c \approx 2a_c = 7.759(2) \text{ \AA}$  для  $\delta = 0.35(2)$  [8]), состоящую из двойных слоев  $(Cu, Fe)_2O_5$  пирамид  $CuO_5$  и  $FeO_5$ , имеющих общие вершины; ионы бария расположены внутри слоев, а ионы празеодима — между ни-

ми и связывают их между собой. Удвоение ячейки перовскита ( $ABO_3$ ) происходит вследствие упорядоченного расположения ионов бария и празеодима вдоль оси  $c$ , сопровождающегося упорядочением кислородных вакансий  $(1 - \delta)$  в слоях  $PrO_\delta$ . Структура феррокупрата лантана–бария является почти кубической (пр. гр. симм.  $Pm3m$ ,  $a_c = 3.9256(6)$  [9],  $3.92330(5)$  [10],  $3.924 \text{ \AA}$  [11]) из-за статистического распределения близких по размерам катионов  $La^{3+}$  и  $Va^{2+}$  [12] по  $A$ -позициям фазы  $LaBaCuFeO_{5+\delta}$ . Феррокупраты  $LnBaCuFeO_{5+\delta}$  являются антиферромагнитными полупроводниками  $p$ -типа [11,13], температура Нееля которых составляет  $T_N = 70 \text{ K}$  [10],  $68 \text{ K}$  [14] для  $Ln = La$  и  $T_N = 280(5) \text{ K}$  для  $Ln = Pr$  при  $\delta = 0.35(2)$  [8].

В настоящей работе синтезированы керамические образцы перовскитных фаз  $LnBaCuFeO_{5+\delta}$  ( $Ln = La, Pr$ ) с различным содержанием кислорода ( $5 + \delta$ ), определены параметры их кристаллической структуры и изучено влияние кислородной нестехиометрии  $\delta$  на термическое расширение, электросопротивление и термоэдс слоистых феррокупратов лантана (празеодима)–бария.

## 2. Методика эксперимента

Поликристаллические образцы  $LnBaCuFeO_{5+\delta}$  ( $Ln = La, Pr$ ) синтезировали керамическим методом из нитрата лантана  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (ХЧ), оксидов  $Pr_6O_{11}$  (ХЧ),  $Fe_2O_3$  (ОСЧ. 2–4),  $CuO$  (ОСЧ. 9–2) и карбоната бария  $BaCO_3$  (Ч) на воздухе при  $1173 \text{ K}$  в течение  $40 \text{ h}$  [11]. Из полученных порошков под давлением  $(1-3) \cdot 10^3 \text{ kg/cm}^2$  прессовали бруски размером  $\approx 5 \times 4 \times 30 \text{ mm}$ , которые затем спекали на

<sup>1</sup> Классическим примером является ступенчатая зависимость температуры перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c$  высокотемпературного сверхпроводника (ВТСП)  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  от его кислородной нестехиометрии  $T_c = f(\delta)$  [2].

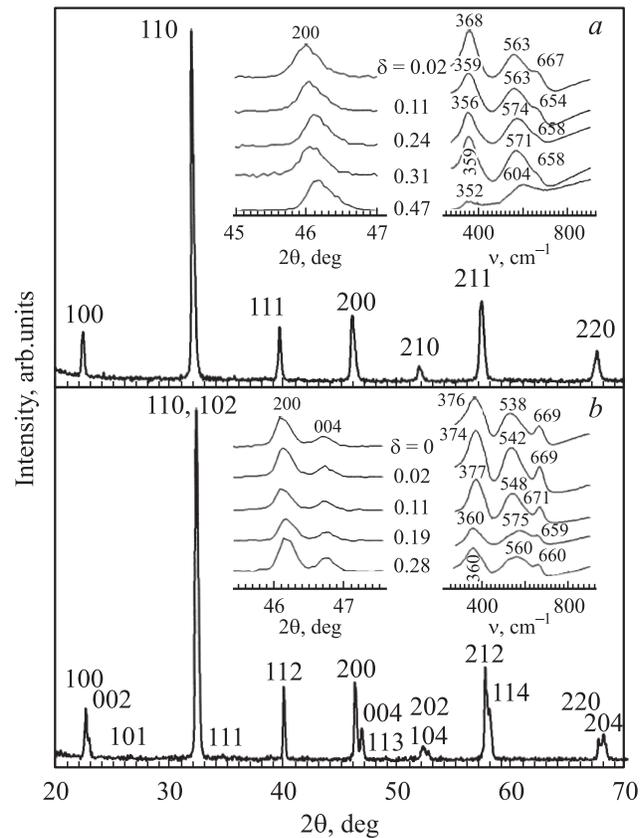
воздухе при 1273 К в течение 5–10 h. Спеченные бруски использовали для исследования термического расширения и термоэдс, а вырезанные из этих брусков пластинки размером  $\approx 5 \times 5 \times 3$  mm — для измерения электросопротивления образцов. Перед измерениями электрофизических свойств на поверхности образцов формировали Ag-электроды путем вжигания серебряной пасты при 1073 К в течение 15 min. Для получения образцов с различным содержанием кислорода порошки и спеченную керамику (с готовыми Ag-контактами) дополнительно выдерживали при 473–1073 К в течение 10–15 h в токе кислорода ( $p(\text{O}_2) = 10^5$  Pa) или азота ( $p(\text{O}_2) = 10^2$  Pa), после чего медленно (со скоростью 2–6 K/min) охлаждали до комнатной температуры вместе с печью, не отключая подачу газа.

Содержание в образцах кислорода ( $5 + \delta$ ) определяли иодометрически с погрешностью  $\Delta\delta = \pm 0.01$ . Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков проводили на дифрактометре Bruker D8 XRD ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр). Погрешность расчета параметров элементарной ячейки феррокупратов составляла  $\Delta a = \pm 0.004$  Å,  $\Delta c = \pm 0.008$  Å. Инфракрасные спектры поглощения порошков записывали в таблетированных смесях с KBr (ХЧ), содержащих  $\approx 0.5\%$   $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$ , на Фурье-спектрометре Nexus фирмы Thermo Nicolet в интервале частот 300–1500  $\text{cm}^{-1}$ . Погрешность определения частот колебаний не превышала  $\pm 2$   $\text{cm}^{-1}$ . Термическое расширение, электросопротивление  $\rho$  и термоэдс  $S$  поликристаллических образцов исследовали на воздухе в интервале температур 280–520 К по методикам, описанным ранее [15] с точностью  $\delta(\rho) \leq 5\%$ ,  $\delta(S) \leq \pm 10\%$ . Найденные экспериментально значения  $\rho$  керамики пересчитывали на нулевую пористость по методике [15,16].<sup>2</sup> Значения коэффициента линейного термического расширения (КЛТР)  $\alpha$  и энергии активации электропроводности  $E_A$  образцов находили из линейных участков зависимостей  $\Delta l/l_0 = f(T)$ ,  $\ln(\rho/T) = f(1/T)$  (коэффициент корреляции  $R \geq 0.999$ ) соответственно с погрешностью  $\delta(\alpha) \leq \pm 5\%$ ,  $\Delta E_A \leq 0.01$  eV.

### 3. Результаты и их обсуждение

Синтезированная на воздухе ( $p(\text{O}_2) = 10^5$  Pa) фаза  $\text{LaBaCuFeO}_{5.47}$  была кубической, и ее рефлексы были проиндексированы в рамках пр. гр. симм.  $Pm\bar{3}m$  (рис. 1, *a*) с параметром  $a = 3.924$  Å, что согласуется с данными [9–11]. Структура феррокупрата лантана–бария оставалась кубической при уменьшении содержания в нем кислорода (рис. 1, *a*), при этом размер элементарной ячейки  $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$  в области значений  $0.00 < \delta < 0.25$  возрастал при уменьшении  $\delta$ , а в области  $0.25 < \delta < 0.50$  — практически не зависел от  $\delta$

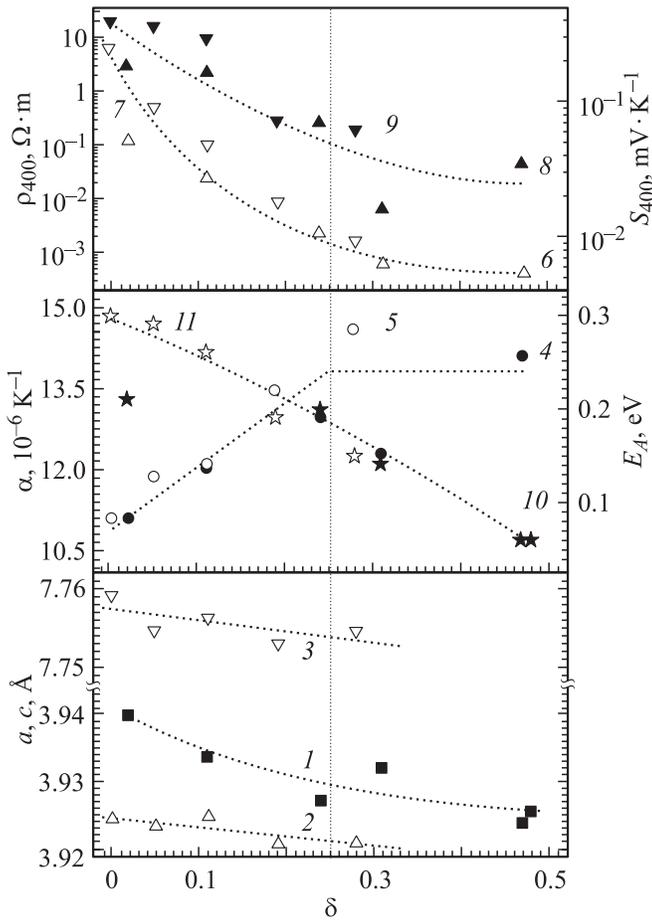
<sup>2</sup> Согласно данным [11,17], обмен кислородом между феррокупратом лантана (празеодима)–бария и окружающей средой при  $T < 520$  К практически отсутствует. Подтверждением этого в работе служила воспроизводимость свойств керамики в процессе ее термоциклирования.



**Рис. 1.** Порошковые рентгенограммы составов  $\text{LaBaCuFeO}_{5.47}$  (*a*) и  $\text{PrBaCuFeO}_{5.28}$  (*b*). На вставках — ИК-спектры поглощения и рефлексы 200 для  $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ , 200 и 004 для  $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$  с различным содержанием кислорода ( $5 + \delta$ ).

(рис. 2, табл.). Аномально высокое значение параметра  $a$  состава  $\text{LaBaCuFeO}_{5.31}$  ( $a = 3.932$  Å) обусловлено условиями эксперимента. Данный образец был получен путем восстановительного отжига  $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$  в атмосфере азота ( $p(\text{O}_2) = 10^2$  Pa) при 673 К, а, согласно [18], именно в этом интервале температур происходит увеличение элементарной ячейки ( $\Delta a$ ) феррокупрата лантана–бария вследствие разупорядочения вакансий кислорода в  $\text{LaO}_\delta$ -слоях его кристаллической структуры. Значение  $\Delta a$  при отжиге  $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$  на воздухе [18] и в азоте совпадают ( $\Delta a = 0.05\%$ ), из чего можно заключить, что степень упорядочения кислородной подрешетки феррокупрата лантана–бария вблизи 673 К не зависит от градиента химического потенциала кислорода ( $\text{grad } \mu(\text{O}_2)$ ) между образцом и окружающей средой.

Согласно РФА (рис. 1, *b*), структура образцов  $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$  была тетрагональной (пр. гр. симм.  $P4/mmm$ ) с параметрами  $a = 3.921$ – $3.924$  Å,  $c = 7.755$ – $7.760$  Å (см. таблицу), что хорошо согласуется с данными [8,10,13]. Зависимости  $a = f(\delta)$ ,  $c = f(\delta)$  для феррокупрата празеодима–бария были слабо выражены (рис. 2), что согласуется с результатами, полученными для фаз  $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$ ,  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  [8,19,20].



**Рис. 2.** Зависимости параметров  $a$  (1,2) и  $c$  (3) элементарной ячейки, коэффициента линейного термического расширения  $\alpha$  (4,5), электросопротивления  $\rho_{400}$  (6,7), термоэдс  $S_{400}$  (8,9) и энергии активации электропроводности  $E_A$  (10,11) феррокупратов  $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$  (1,4,6,8,10) и  $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$  (2,3,5,7,9,11) от содержания в образцах избыточного кислорода  $\delta$ .

На ИК-спектрах поглощения фаз  $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$  (рис. 1,  $a, b$ ) наблюдается три полосы поглощения с максимумами при 352–377 ( $\nu_1$ ), 538–604 ( $\nu_2$ ) и 654–671 ( $\nu_3$ )  $\text{cm}^{-1}$ , отвечающие деформационным ( $\nu_1$ ) и валентным колебаниям ( $\nu_2$ ) связей металл–кислорода в  $\text{Cu}(\text{Fe})\text{O}_2$ -слоях, а также валентным колебаниям апи-кального кислорода  $\text{Cu}-\text{O}-\text{Fe}$  связей ( $\nu_3$ ) в структуре феррокупратов РЗЭ и бария [11,21]. Как видно (рис. 1), уменьшение содержания кислорода в образцах приводит к смещению полос  $\nu_2$  в сторону меньших, а  $\nu_3$  — в сторону больших частот. Это означает, что при уменьшении  $\delta$  энергия взаимодействия металл–кислород в  $\text{Cu}(\text{Fe})\text{O}_2$ -слоях уменьшается, а в  $\text{Cu}-\text{O}-\text{Fe}$ -цепочках увеличивается, что приводит к росту анизотропии взаимодействий в структуре феррокупратов  $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$  (величина  $\Delta\nu = \nu_3 - \nu_2$  возрастает для  $\text{Ln} = \text{Pr}$  от 100  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta = 0.28$ ) до 131  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta = 0$ ), а для  $\text{Ln} = \text{La}$  от 0  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta = 0.47$ ) до 104  $\text{cm}^{-1}$

( $\delta = 0.02$ ). Сравнение результатов настоящей работы с данными [11] позволяет заключить, что уменьшение  $\delta$  и возрастание  $R_{\text{Ln}^{3+}}$  оказывают одинаковое влияние на интенсивность металл-кислородных взаимодействий в структуре слоистых феррокупратов.

Температурные зависимости относительного удлинения  $\Delta l/l_0 = f(T)$  керамических образцов  $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$  были линейными (рис. 3), значения их КЛТР в области  $0.00 < \delta < 0.25$  линейно увеличивались с ростом  $\delta$ , а в области  $0.25 < \delta < 0.50$  практически не зависели от  $\delta$ , выходя на предельное значение  $\alpha = (14-15) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (рис. 2 и таблица) (аномально низкое значение КЛТР феррокупрата  $\text{LaBaCuFeO}_{5.31}$  ( $\alpha = 12.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) обусловлено, как было указано выше, наибольшей степенью разупорядоченности его кислородной подрешетки).

Сопоставление результатов РФА и дилатометрии позволяет сделать заключение, что структурные характеристики слоистых феррокупратов сильно зависят от величины их кислородной нестехиометрии при  $\delta < 0.25$  (когда  $\text{LnO}_\delta$ -слой заполнен ионами кислорода менее чем на 1/4) и слабо изменяются при больших  $\delta$  ( $0.25 < \delta < 0.50$ , степень заполнения  $\text{LnO}_\delta$ -слоя кислородом  $\Theta$  изменяется в пределах  $1/4 < \Theta < 1/2$ ). Следует отметить, что аномальный ход концентрационных зависимостей свойств кислороддефицитных оксидов в области  $\Theta \approx 1/4$  многократно наблюдался ранее, в частности на зависимостях температуры перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c = f(\delta)$  ВТСП типа  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (в области  $\delta \approx 0.5$ , что соответствует  $\Theta \approx 1/4$ ) [1,2], а также на зависимости энергии активации электропроводности купратов типа  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  в нормальном состоянии [22,23].

Как видно из рис. 4, все исследованные феррокупраты  $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$  являются полупроводниками  $p$ -типа,

Значения параметров  $a$ ,  $c$ , объема  $V$  элементарной ячейки, коэффициента линейного термического расширения  $\alpha$  и энергии активации электропроводности  $E_A$  феррокупратов лантана (празеодима)–бария с различным содержанием кислорода ( $5 + \delta$ )

$\delta$	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$\alpha \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	$E_A, \text{eV}$
<b>LaBaCuFeO<sub>5+δ</sub></b>					
0.48	3.926	—	60.51	—	0.06
0.47	3.924	—	60.42	14.1 [18]	0.06
0.31	3.932	—	60.79	12.3	0.14
0.24	3.927	—	60.56	13.0	0.20
0.11	3.934	—	60.88	12.0	0.26
0.02	3.940	—	61.16	11.1	0.21
<b>PrBaCuFeO<sub>5+δ</sub></b>					
0.28	3.921	7.755	119.2	14.6 [18]	0.15
0.19	3.921	7.753	119.2	13.5	0.19
0.11	3.925	7.756	119.5	12.1	0.26
0.05	3.923	7.755	119.3	11.9	0.29
0.00	3.924	7.760	119.5	11.1	0.30

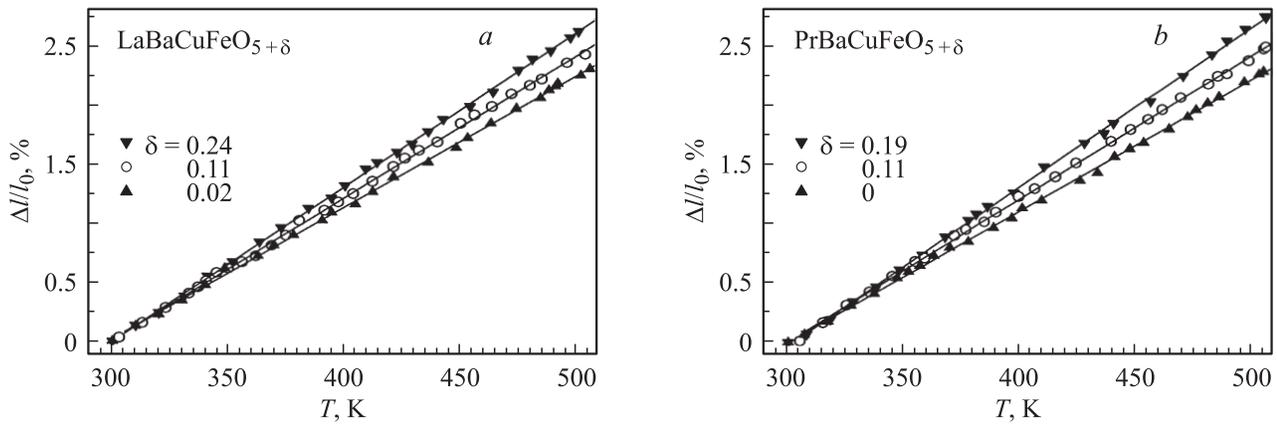


Рис. 3. Температурные зависимости относительного удлинения феррокупратов  $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$  (a) и  $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$  (b).

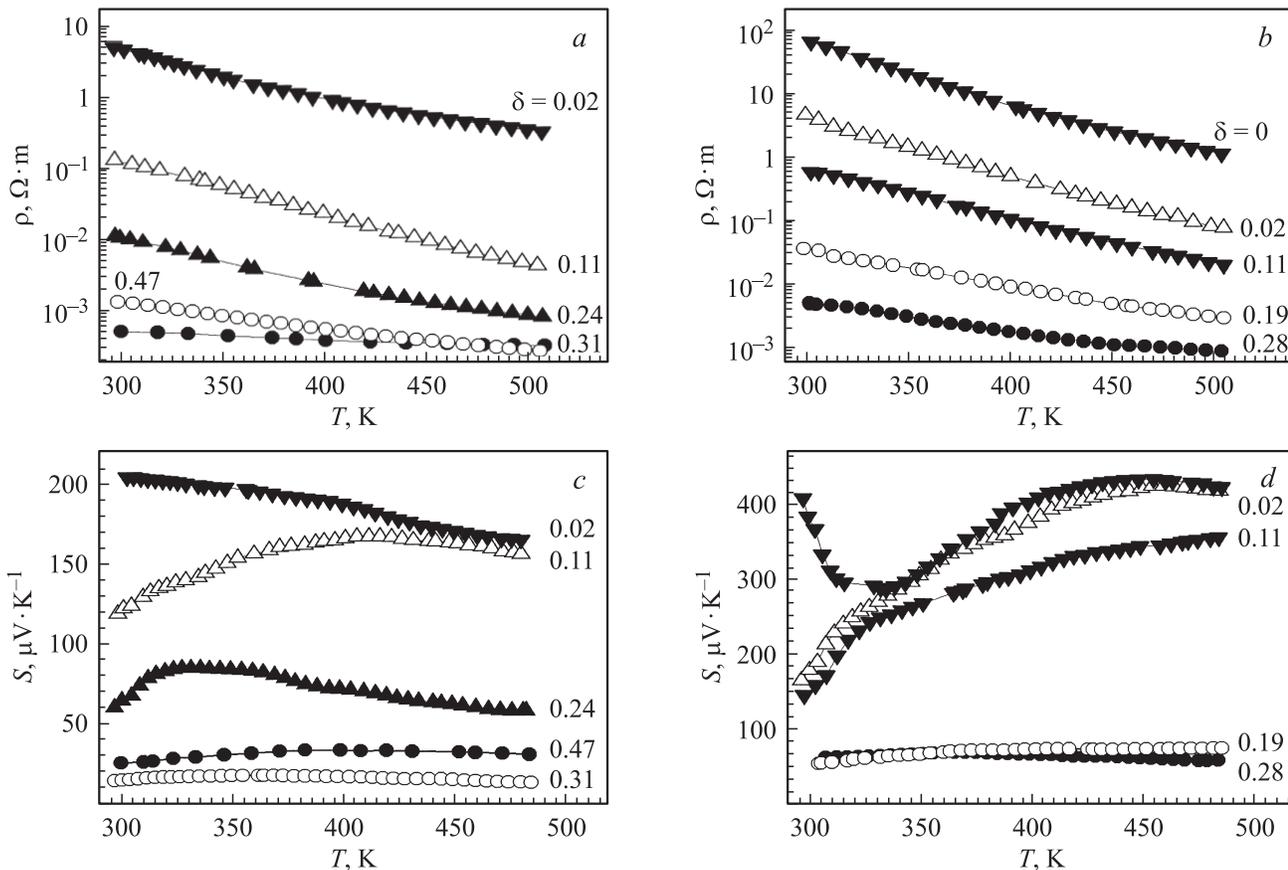


Рис. 4. Температурные зависимости электросопротивления  $\rho$  (a, b) и термоэдс  $S$  (c, d) феррокупратов  $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$  (a, c) и  $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$  (b, d).

электросопротивление и термоэдс которых возрастали при уменьшении содержания кислорода в образцах. Термоэдс составов с  $\delta > 0.25$  была невелика и не превышала  $80 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ , а для сильно восстановленных образцов значения  $S$  были значительно выше и достигали  $0.2\text{--}0.4 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$  (рис. 4, c, d). На зависимостях  $\rho = f(T)$  и  $S = f(T)$  в процессе нагрева–охлаждения наблюдался незначительный гистерезис. Как было показано в [17], обмена кислородом между газовой фазой

и керамикой  $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$  при  $T < 520$  К практически не происходит. Данные [17], а также тот факт, что значения  $\rho$  и  $S$  образцов воспроизводились в процессе многократного термоциклирования, позволяют утверждать, что наблюдавшийся гистерезис обусловлен процессами перестройки кислородной подрешетки образцов (упорядочение–разупорядочение кислородных вакансий в  $\text{LnO}_\delta$ -слоях) при их нагреве–охлаждении. Следует отметить, что величины электросопротивления

керамики на основе феррокупрата празеодима–бария, определенные в настоящей работе, хорошо согласуются со значениями  $\rho$  образцов  $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$  ( $\delta = 0; 0.25$ ), приведенными в работе [13].

Значения энергии активации электропроводности  $E_A$  феррокупратов  $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$ , рассчитанные из зависимостей  $\ln(\rho/T) = f(1/T)$ , приведены в таблице и на рис. 2. Как можно увидеть, величина  $E_A$  образцов составляет 0.06–0.30 eV и практически линейно уменьшается с ростом содержания в образцах избыточного кислорода. Сопоставляя концентрационные зависимости электрофизических свойств феррокупратов  $\rho_{400} = f(\delta)$ ,  $S_{400} = f(\delta)$ ,  $E_A = f(\delta)$  (рис. 2), легко убедиться, что значения  $\rho$  и  $S$  керамики возрастают при уменьшении как  $\delta$ , так и радиуса лантаноида  $R_{\text{Ln}^{3+}}$ , тогда как величина энергии активации электропереноса в слоистых феррокупратах лантана (празеодима)–бария определяется главным образом содержанием избыточного кислорода в  $\text{LnO}_\delta$ -слоях.

#### 4. Заключение

В работе исследовано влияние кислородной нестехиометрии на параметры кристаллической структуры, термическое расширение, электросопротивление и термоэдс слоистых перовскитных феррокупратов лантана–бария  $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$  ( $0.02 \leq \delta \leq 0.48$ ) и празеодима–бария  $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$  ( $0 \leq \delta \leq 0.28$ ).

Показано, что в области значений  $0 < \delta < 0.25$  ( $0 < \Theta < 1/4$ ) с ростом  $\delta$  размеры элементарной ячейки феррокупратов уменьшаются, а их КЛТР линейно возрастает, тогда как при  $0.25 < \delta < 0.50$  ( $1/4 < \Theta < 1/2$ ) структурные характеристики фаз  $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$  слабо зависят от их кислородной нестехиометрии  $\delta$ .

Уменьшение содержания кислорода в образцах приводит к увеличению энергии взаимодействия металл–кислород в Cu–O–Fe-цепочках и уменьшению энергии взаимодействия металл–кислород в  $\text{Cu}(\text{Fe})\text{O}_2$ -слоях кристаллической структуры слоистых перовскитных феррокупратов.

Фазы  $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ ) являются полупроводниками  $p$ -типа, электросопротивление и термоэдс которых уменьшаются при увеличении как содержания кислорода в образцах, так и размера катиона  $\text{Ln}^{3+}$ , а энергия активации электропереноса зависит только от кислородной нестехиометрии образцов  $\delta$ ; при этом зависимость  $E_A = f(\delta)$  является практически линейной.

#### Список литературы

- [1] Г.П. Швейкин, В.А. Губанов, А.А. Фотиев, В.А. Евдокимов. Электронная структура и физико-химические свойства высокотемпературных сверхпроводников. Наука, М. (1990).
- [2] Н.М. Плакида. Высокотемпературные сверхпроводники. Междунар. программа образования, М. (1996).

- [3] S. Streule, A. Podlesnyak, J. Mesot, M. Medarde, K. Conder, E. Pomjakushina, E. Mirberg, V.L. Kozhevnikov. J. Phys.: Cond. Matter **17**, 3317 (2005).
- [4] A.A. Taskin, A.N. Lavrov, Y. Ando. Phys. Rev. B **73**, 121 101 (2006).
- [5] S.V. Trukhanov, L.S. Lobanowski, M.V. Bushinski, V.V. Fedotova, I.O. Troyanchuk, A.V. Trukhanov, V.A. Ryzhov, H. Szymczak, R. Szymczak, M. Baran. J. Phys.: Cond. Matter **17**, 6495 (2005).
- [6] T. Rentschler. Thermochim. Acta **284**, 367 (1996).
- [7] A. Klyndziuk, G. Petrov, S. Kurhan, Ye. Chizhova, A. Chabatar, L. Kunitski, L. Bashkirov. Chem. Sens. **20** B (Suppl.), 854 (2004).
- [8] J. Linden, M. Kochi, K. Lehmus, T. Pietari, M. Karppinen, H. Yamauchi. J. Solid State Chem. **166**, 118 (2002).
- [9] L. Er-Rakho, C. Michel, F. Studer, B. Raveau. J. Phys. Chem. Sol. **48**, 377 (1987).
- [10] H. Pardo, W.A. Ortiz, F.M. Araujo-Moreira, L. Suescun, B. Toby, E. Quagliata, C.A. Negreira, K. Prassides, A.W. Mombru. Physica C **313**, 105 (1999).
- [11] А.И. Клындюк, Е.А. Чижова. Неорган. материалы **42**, 611 (2006).
- [12] R.D. Shannon, C.T. Prewitt. Acta Cryst. B **25**, 946 (1969).
- [13] R. Castaner, C. Prieto, R. Ramirez, F. Mompean, J.L. Martinez, M.J. Ruiz-Aragon, U. Amador. J. Alloys Comp. **323–324**, 102 (2001).
- [14] A.W. Mombru, H. Pardo, L. Suescun, B.H. Toby, W.A. Ortiz, C.A. Negreira, F.M. Araujo-Moreira. Physica C **356**, 149 (2001).
- [15] Е.А. Чижова, А.И. Клындюк. Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук **4**, 5 (2007).
- [16] A.K. Tripathi, H.B. Lal. Mater. Res. Bull. **15**, 233 (1980).
- [17] А.И. Клындюк, Е.А. Чижова. Неорган. материалы **42**, 485 (2006).
- [18] А.И. Клындюк. ЖНХ **52**, в печати (2007).
- [19] P.S. Anderson, C.A. Kirk, J. Knudsen, I.M. Reaney, A.R. West. Solid State Sci. **7**, 1149 (2005).
- [20] И.А. Леонидов, М.В. Патракеев, Е.Б. Митберг, О.Н. Леонидова, В.Л. Кожевников. Неорган. материалы **42**, 232 (2006).
- [21] Y.K. Atanassova, V.N. Popov, G.G. Bogachev, M.N. Iliev, C. Mitros, V. Psycharis, M. Pissas. Phys. Rev. B **47**, 15 201 (1993).
- [22] А.А. Савицкий, А.И. Клындюк. Вестн. БГУ. Сер. 2. Химия, биология, география **2**, 20 (2006).
- [23] А.И. Клындюк, Г.С. Петров, А.И. Акимов, С.В. Далидович, А.А. Савицкий. Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук **4**, 5 (2006).