

© Клындюк А. И., Чижова Е. А.

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ
И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СЛОИСТЫХ ОКСИДОВ
 $\text{LnBa}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu})_2\text{O}_{5+\delta}$ (Ln = Nd, Sm, Gd)**

*Белорусский государственный технологический университет,
Республика Беларусь, 220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а,
e-mail: kai_17@rambler.ru*

Твердофазным методом синтезированы твердые растворы $\text{LnBaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{CuO}_{5+\delta}$, $\text{LnBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (Ln = Nd, Sm, Gd), определены параметры их кристаллической структуры и кислородная нестехиометрия, изучены их тепловое расширение, электропроводность и термо-ЭДС. Рассчитаны значения термического коэффициента линейного расширения спеченной керамики и параметров электропереноса в ее структуре. Проанализировано влияние природы РЗЭ и 3d-металла на кристаллическую структуру, кислородную нестехиометрию и физико-химические свойства слоистых оксидов $\text{LnBa}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu})_2\text{O}_{5+\delta}$.

Ключевые слова: перовскиты, слоистые оксиды, тепловое расширение, электропроводность, термо-ЭДС.

Введение. Слоистые перовскитоподобные оксиды типа 0112, включающие феррокобальтиты, феррокупраты и купрокобальтиты редкоземельных элементов (РЗЭ) и бария, в последние годы рассматриваются как перспективная основа для разработки электродных материалов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов [1—3], полупроводниковых химических сенсоров газов [4, 5], а также термоэлектрогенераторов, функционирующих при высоких температурах [6, 7], что обусловливает значительный интерес к этим кислорододефицитным оксидам. Известно, что физико-химические и функциональные характеристики слоистых оксидов типа 0112 сильно зависят от величины их кислородной нестехиометрии [8] и могут быть улучшены за счет частичного изо- или гетеровалентного замещения катионов в их структуре [9], в связи с чем разработка методов химического модифицирования этих фаз представляет собой актуальную задачу, имеющую большое научное и практическое значение.

В данной работе изучено влияние частичного замещения одного 3d-металла другим на кристаллическую структуру, кислородную нестехиометрию, тепловое расширение и электротранспортные свойства твердых растворов двойных перовскитов со слоистой структурой $\text{LnBa}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu})_2\text{O}_{5+\delta}$ (Ln = Nd, Sm, Gd).

Экспериментальная часть. Образцы твердых растворов $\text{LnBaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{CuO}_{5+\delta}$ и $\text{LnBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (Ln = Nd, Sm, Gd) синтезировали керамическим методом из Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , BaCO_3 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 и CuO (квалификация не

Поступило 19 февраля 2013 г.

ниже «ч») на воздухе в интервале температур 1173—1223 К (для твердого раствора $\text{GdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ при 1173—1373 К) по методике, подробно описанной в [6, 8].

Идентификацию образцов и определение параметров их кристаллической структуры проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр D8 Advance Bruker XRD, Германия, CuK_α -излучение). Величину индекса кислородной нестехиометрии образцов (δ) определяли при помощи иодометрии.

Кажущуюся плотность образцов ($\rho_{\text{эксп}}$) определяли по их массе и геометрическим размерам. Тепловое расширение, удельную электропроводность (σ) и термо-ЭДС (S) керамики измеряли на воздухе в интервале температур 300—1100 К по методикам [6, 8]. Значения термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР, α) образцов находили из линейных участков зависимостей $\Delta l/l_0 = f(T)$, а энергий активации электропроводности и термо-ЭДС керамики — из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma T) = f(1/T)$ и $S = f(1/T)$ соответственно.

Результаты и их обсуждение. После заключительной стадии обжига образцы $\text{LnBa}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu})_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) были однофазными в пределах погрешности РФА и имели структуру тетрагонально искаженного перовскита типа YBaCuFeO_5 ($a \approx a_p, c \approx 2a_p$) [9], рефлексы которой были проиндексированы в рамках пр. гр. симметрии $P4/mmm$ с параметрами элементарной ячейки $a = 0.3875\text{—}0.3919$ нм, $c = 0.7653\text{—}0.7711$ нм (табл. 1). Как видно из данных, приведенных в табл. 1, уменьшение ионного радиуса РЗЭ приводит к ожидаемому уменьшению параметров кристаллической решетки твердых растворов $\text{LnBaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{CuO}_{5+\delta}$ и $\text{LnBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) (для к. ч. 8 ионные радиусы Nd^{3+} , Sm^{3+} и Gd^{3+} составляют 0.112, 0.109 и 0.106 нм соответственно [10]). Взаимозамещение $3d$ -металлов в структуре фаз $\text{LnBa}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu})\text{O}_{5+\delta}$ влияет на параметры их кристаллической решетки более сложным образом. Сопоставляя полученные в настоящей работе результаты с данными [6, 9] (рис. 1, а), можно заключить, что при увеличении среднего числа электронов на внешней оболочке катиона $3d$ -металла (Fe, Co, Cu) параметр a элементарной ячейки двойных перовскитов $\text{LnBa}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu})_2\text{O}_{5+\delta}$ незначительно уменьшается, а параметр c — изменяется немонотонно, проходя через максимум для фаз $\text{LnBaFeCuO}_{5+\delta}$.

Таблица 1

Индекс кислородной нестехиометрии (δ), параметры (a, c) и объем элементарной ячейки (V), кажущаяся плотность ($\rho_{\text{эксп}}$) и ТКЛР (α) керамических образцов слоистых оксидов $\text{LnBa}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu})_2\text{O}_{5+\delta}$

Ln	δ	a , нм	c , нм	V , нм ³	$\rho_{\text{эксп}}$, г · см ⁻³	$\alpha \cdot 10^6$, К ⁻¹		
						$T < T^*$	$T > T^*$	T^* , К
$\text{LnBaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$								
Nd	0.27	0.3910(2)	0.7711(6)	0.1179(2)	4.45	13.4	17.4	600
Sm	0.22	0.3898(2)	0.7674(6)	0.1166(2)	4.26	14.2	16.0	600
Gd	0.18	0.3875(2)	0.7648(7)	0.1149(2)	3.80	15.1		—
$\text{LnBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$								
Nd	0.44	0.3919(2)	0.7630(8)	0.1172(3)	6.19	12.8	17.7	655
Sm	0.15	0.3883(2)	0.7676(11)	0.1157(3)	4.09	12.5	16.4	560
Gd	0.14	0.3896(2)	0.7653(7)	0.1162(2)	5.68	16.5		—

Примечание. T^* — см. в тексте.

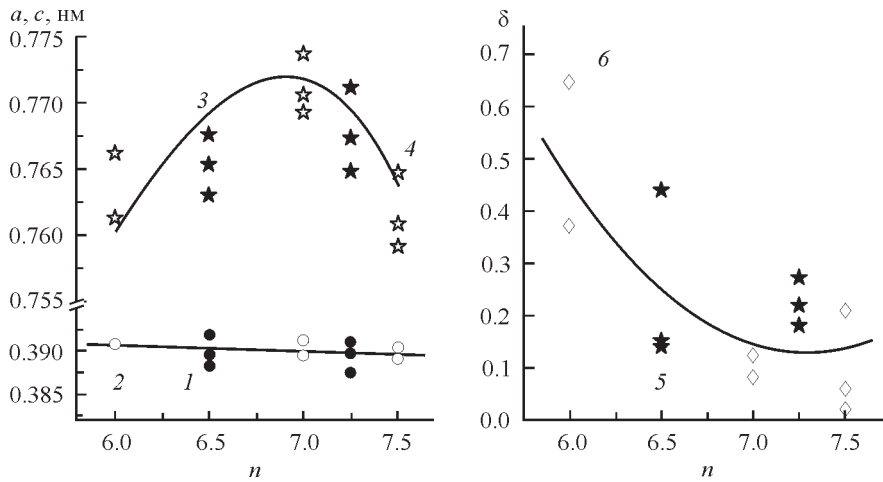


Рис. 1. Зависимости параметров элементарной ячейки a (1, 2), c (3, 4) и индекса кислородной нестехиометрии δ (5, 6) слоистых оксидов $\text{LnBa}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu})_2\text{O}_{5+\delta}$ от среднего числа электронов на внешней электронной оболочке катиона $3d$ -металла.

1, 3, 5 — результаты настоящей работы; 2, 4, 6 — данные [6, 9].

Согласно данным иодометрии, величина индекса кислородной нестехиометрии слоистых кислорододефицитных оксидов $\text{LnBa}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu})_2\text{O}_{5+\delta}$ уменьшается при уменьшении ионного радиуса РЗЭ (табл. 1) и немонотонно изменяется при увеличении среднего числа электронов на внешней оболочке катиона $3d$ -металла (Fe, Co, Cu) в их структуре, проходя через размытый минимум для слоистых феррокупратов РЗЭ и бария (рис. 1, б). Как видно из рис. 1, зависимости $c = f(n)$ и $\delta = f(n)$ для $\text{LnBa}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu})_2\text{O}_{5+\delta}$ антибатны, из чего можно сделать заключение о том, что увеличение содержания в образцах слабосвязанного кислорода (δ) приводит к сжатию их элементарной ячейки в направлении оси c .

Кажущаяся плотность спеченных образцов твердых растворов $\text{LnBaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{CuO}_{5+\delta}$ и $\text{LnBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) изменялась в пределах $3.80\text{--}6.19 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, уменьшаясь при уменьшении ионного радиуса РЗЭ (табл. 1) (высокое значение плотности образца $\text{GdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ обусловлено более высокой температурой его термообработки — спекания), что соответствует данным [6], согласно которым уменьшение ионного радиуса РЗЭ в структуре слоистых оксидов 0112 ухудшает их спекаемость.

На температурных зависимостях относительного удлинения керамических образцов растворов составов $\text{LnBaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{CuO}_{5+\delta}$ и $\text{LnBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$) наблюдали излом при $T^* = 560\text{--}655 \text{ К}$, сопровождающийся возрастанием ТКЛР в 1.1—1.4 раза (табл. 1), что с учетом результатов [11] можно объяснить перестройкой кислородной подрешетки твердых растворов, в процессе которой начинается выделение слабосвязанного кислорода (δ) из кристаллической структуры образцов в окружающую среду. Зависимости $\Delta l/l_0 = f(T)$ для твердых растворов $\text{GdBaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{CuO}_{5+\delta}$ и $\text{GdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ были практически линейными, на основании чего можно заключить, что кислородная подрешетка этих образцов характеризуется большей жесткостью, чем у твердых растворов, содержащих более легкие РЗЭ (неодим и самарий). Как видно из данных, приведенных в табл. 1, величина ТКЛР слоистых оксидов $\text{LnBa}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu})_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) в целом уменьшается в ряду $\text{Nd} \rightarrow \text{Sm} \rightarrow \text{Gd}$, что обусловлено как собственно «лантанидным» сжатием, так и уменьшением в этом ряду содержания в образцах слабосвязанного кислорода δ (табл. 1).

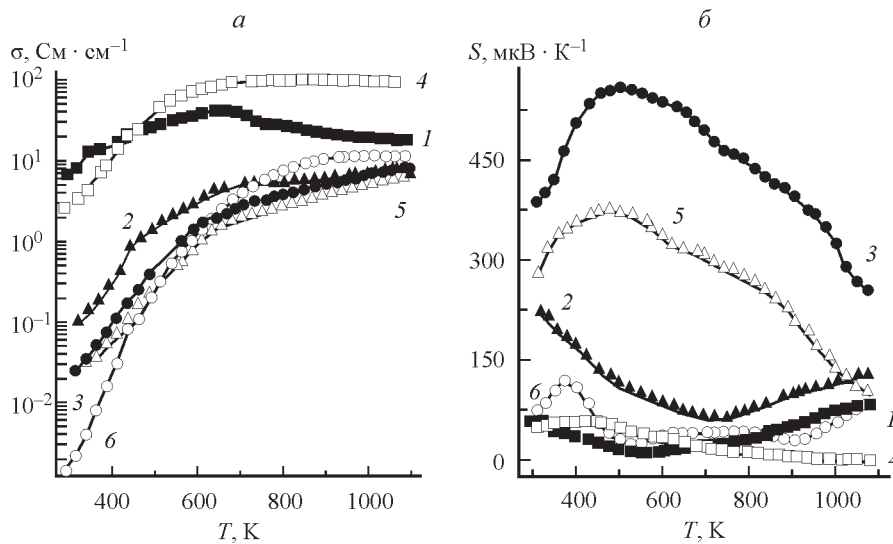


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности (а) и термо-ЭДС (б) керамических образцов составов $\text{NdBaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{CuO}_{5+\delta}$ (1), $\text{SmBaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{CuO}_{5+\delta}$ (2), $\text{GdBaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{CuO}_{5+\delta}$ (3), $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (4), $\text{SmBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (5) и $\text{GdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (6).

Как видно из рис. 2, а, проводимость перовскитных оксидов $\text{LnBaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{CuO}_{5+\delta}$ и $\text{LnBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) носит полупроводниковый характер ($\partial\sigma/\partial T > 0$), который для фаз $\text{NdBaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{CuO}_{5+\delta}$ и $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ изменяется на металлический ($\partial\sigma/\partial T < 0$) при температурах 660 и 870 К соответственно, что обусловлено выделением из образцов слабо связанного кислорода [11]. Термо-ЭДС полученных материалов в исследованном интервале температур была положительной (для $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ при температуре выше 900 К — отрицательной) (рис. 2, б), из чего можно заключить, что основными носителями заряда в этих материалах являются «дырки», следовательно, оксиды $\text{LnBa}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu})_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) являются полупроводниками *p*-типа.

Сравнивая результаты настоящей работы с литературными данными [6, 9] (рис. 3), можно заметить, что электротранспортные свойства слоистых перовскитных оксидов $\text{LnBa}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu})_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) немонотонно изменяются при увеличении среднего числа электронов на внешней оболочке катиона *3d*-металла (Fe, Co, Cu), при этом электропроводность проходит через минимум, а термо-ЭДС — через максимум для слоистых феррокупратов РЗЭ и бария $\text{LnBaFeCuO}_{5+\delta}$. Объяснить полученные зависимости можно с учетом механизма формирования электротранспортных свойств слоистых оксидов типа 0112. Концентрация основных носителей заряда — «дырок» — в этих фазах возрастает при увеличении содержания в них слабо связанного кислорода (δ), а также степени перекрытия *3d*-орбиталей катионов переходных металлов и *2p*-орбиталей анионов кислорода в проводящих слоях $[\text{MeO}_2]$ (Me — *3d*-металл) кристаллической структуры, причем степень перекрытия орбиталей увеличивается при сжатии элементарной ячейки фаз $\text{LnBa}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu})_2\text{O}_{5+\delta}$ в направлении оси *c* [9, 11]. Рост концентрации «дырок» в перовскитных оксидах типа $\text{LnBa}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu})_2\text{O}_{5+\delta}$ приводит к уменьшению величины их термо-ЭДС и увеличению электропроводности [9, 11]. Сопоставляя зависимости, представленные на рис. 1 и 3, можно заключить, что термо-ЭДС фаз $\text{LnBa}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu})_2\text{O}_{5+\delta}$ увеличивается, а электропроводность уменьшается при увеличении параметра *c* элементарной ячейки и уменьшении содержания в них кислорода. Таким образом, изменение

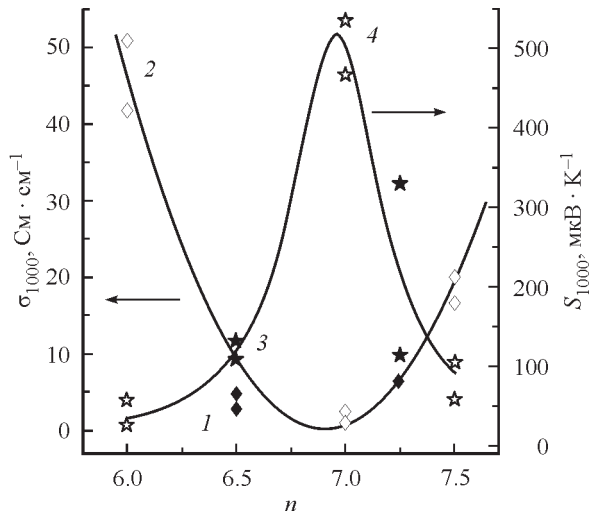


Рис. 3. Зависимости электропроводности (σ_{1000}) и термо-ЭДС (S_{1000}) слоистых оксидов $\text{LnBa}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu})_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$) от среднего числа электронов (n) на внешней электронной оболочке катиона $3d$ -металла.

1, 3 — результаты настоящей работы; 2, 4 — данные [6, 9].

электротранспортных свойств оксидов $\text{LnBa}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu})_2\text{O}_{5+\delta}$ при взаимозаменении катионов $3d$ -металлов в их структуре обусловлено в основном влиянием природы последних на кристаллоструктурные характеристики и кислородную нестехиометрию фаз $\text{LnBa}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu})_2\text{O}_{5+\delta}$.

Слоистые оксиды типа 0112 имеют поляронный характер переноса заряда [9, 11], и температурные зависимости их электропроводности и термо-ЭДС описываются соотношениями $\sigma = A/T \exp(-E_A/kT)$, $S = k/e(-E_S/kT + B)$, где $E_A = E_S + E_m$ и E_S — энергии активации электропроводности и термо-ЭДС соответственно, причем величина E_S характеризует энергию возбуждения полярона, а E_m — энергию его переноса [12].

Таблица 2

Параметры электропереноса (E_A , E_S , E_m) в слоистых оксидах $\text{LnBa}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu})_2\text{O}_{5+\delta}$

Образец	E_A , эВ	E_S , эВ	E_m , эВ
$\text{NdBaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{CuO}_{5+\delta}$	0.120 (300—660)*	0.029 (300—560)	0.091 (300—560)
$\text{SmFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{CuO}_{5+\delta}$	0.296 (320—680) 0.098 (680—880) 0.214 (880—1140)	0.099 (340—700) — —	0.197 (340—680) — —
$\text{GdFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{CuO}_{5+\delta}$	0.314 (310—600) 0.253 (610—1120)	— 0.809 (880—1070)	— —
$\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{CuO}_{5+\delta}$	0.248 (310—550)	0.048 (460—980)	0.200 (460—550)
$\text{SmFeCo}_{0.5}\text{CuO}_{5+\delta}$	0.352 (310—620)	0.660 (860—1050)	—
$\text{GdFeCo}_{0.5}\text{CuO}_{5+\delta}$	0.460 (360—820) 0.206 (820—1000)	0.166 (400—500) —	0.294 (400—500) —

Примечание. * — в скобках интервал температур, К.

Как видно из данных, приведенных в табл. 2, энергии активации электропроводности фаз $\text{LnBaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{CuO}_{5+\delta}$ и $\text{LnBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Gd}$) в целом увеличиваются в ряду $\text{Nd} \rightarrow \text{Sm} \rightarrow \text{Gd}$ и уменьшаются с ростом температуры. Энергии возбуждения и переноса поляронов в изученных оксидах возрастают в том же ряду, причем для оксидов $\text{LnBaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{CuO}_{5+\delta}$ меньше, чем для фаз $\text{LnBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (для близких температурных интервалов). Сопоставляя данные, приведенные в табл. 1 и 2, можно заключить, что энергии активации электропереноса в слоистых оксидах $\text{LnBaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{CuO}_{5+\delta}$ и $\text{LnBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Gd}$) возрастают при сжатии их элементарной ячейки и уменьшении содержания кислорода в образцах.

Заключение. Синтезированы керамические образцы твердых растворов $\text{LnBaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{CuO}_{5+\delta}$ и $\text{LnBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Gd}$), установлены параметры их кристаллической структуры и кислородная нестехиометрия, исследованы их тепловое расширение и электротранспортные свойства. Определены значения термического коэффициента линейного расширения керамики и параметров электропереноса в ее структуре. Проанализировано влияние природы РЗЭ и 3d-металла на кристаллическую структуру, кислородную нестехиометрию, тепловое расширение и электротранспортные свойства слоистых оксидов $\text{LnBa}(\text{Fe, Co, Cu})_2\text{O}_{5+\delta}$. Найдено, что изменение электротранспортных свойств фаз $\text{LnBa}(\text{Fe, Co, Cu})_2\text{O}_{5+\delta}$ при взаимозамещении катионов 3d-металлов в их структуре обусловлено влиянием природы последних на кристаллоструктурные характеристики и кислородную нестехиометрию этих оксидов.

Список литературы

1. Zhou Q., He T., He Q., Ji Y. Electrochemical Performances of LaBaCuFeO_{5+x} and LaBaCuCoO_{5+x} As Potential Cathode Materials for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells // *Electrochem. Commun.* 2009. V. 11. P. 80—83.
2. Zhu Z., Tao Z., Bi L., Liu W. Investigation of $\text{SmBaCuCoO}_{5+\delta}$ Double-Perovskite As Cathode for Proton-Conducting Solid Oxide Fuel Cells // *Mat. Res. Bull.* 2010. V. 45. P. 1771—1774.
3. Журавлева Т. А. Электрофизические свойства слоистых перовскитов $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Nd}$) для твердооксидных топливных элементов // *Электрохимия*. 2011. Т. 47. № 6. С. 723—727. [Zhuravleva T. A. Electrophysical Properties of Layered Perovskites $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Nd}$) for Solid Oxide Fuel Cells // *Rus. J. Electrochem.* 2011. V. 47. N. 6. P. 676—680.]
4. Klyndziuk A., Petrov G., Kurhan S. et al. Sensor Properties of Some Perovskite-Like Metal Oxides // *Chemical Sensors*. 2004. V. 20. Suppl. B. P. 854—855.
5. Клындюк А. И., Чижова Е. А., Таратын И. А. Сенсорные свойства феррокупратов $\text{YBa}(\text{Fe, M})\text{CuO}_5$ ($\text{M} = \text{Mn, Co, Ni}$) // *Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорганических веществ*. Минск, 2005. Вып. XIII. С. 54—58.
6. Клындюк А. И., Чижова Е. А., Сазанович Н. В., Красуцкая Н. С. Термоэлектрические свойства некоторых перовскитных оксидов // *Термоэлектричество*. 2009. № 3. С. 76—84. [Klyndyuk A. I., Chizhova Ye. A., Sazanovich N. V., Krasutskaya N. S. Thermoelectric Properties of Some Perovskite Oxides // *J. Thermoelectricity*. 2009. N 3. P. 72—80.]
7. Rivas-Murias B., Rivas J., Senaris-Rodriguez M. A. Synthesis, Characterization and Transport Properties of $\text{Pr}_{0.50}\text{Ln}_{0.50}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb}$ and Dy) // *J. Alloys and Comp.* 2012. V. 516. P. 113—118.
8. Клындюк А. И. Влияние кислородной нестехиометрии на тепло- и электрофизические свойства слоистых феррокупратов $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr}$; $0 \leq \delta \leq 0.48$) // *ФТТ*. 2009. Т. 50. № 4. С. 589—593. [Klyndyuk A. I. Effect of Oxygen Nonstoichiometry on the Thermal and Electrophysical Properties of Layered Ferrocuprates $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr}$; $0 \leq \delta \leq 0.5$) // *Phys. Solid State*. 2009. V. 50. N 4. P. 609—614.]
9. Klyndyuk A. Layered Perovskite-Like Oxides 0112 Type: Structure, Properties and Possible Applications. *Advances in Chemistry Research*. V. 5 / Ed. J. C. Taylor. N. Y.: Nova Science Publishers, 2010. P. 59—105.
10. Shannon R. D., Prewitt C. T. Revised Values of Effective Ionic Radii // *Acta Crystallogr.* 1969. V. 25B. Part 5. P. 946—960.
11. Клындюк А. И., Чижова Е. А. Свойства фаз $\text{RBaCuFeO}_{5+\delta}$ ($R = \text{Y, La, Pr, Nd, Sm—Lu}$) // *Неорганический материал*. 2006. Т. 42. № 5. С. 611—622. [Klyndyuk A. I., Chizhova E. A. Properties of $\text{RBaCuFeO}_{5+\delta}$ ($R = \text{Y, La, Pr, Nd, Sm—Lu}$) // *Inorg. Mater.* 2006. V. 42. N 5. P. 550—561.]
12. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. 368 с. [Mott N., Davis E. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. Oxford: Oxford University Press, 1979.]