

УДК 54-165+537.31/32

А. И. Клындюк, доцент (БГТУ)

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ТЕРМО-ЭДС ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{LaBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ (Me – Sr, Ca, Mg) ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Синтезированы твердые растворы $\text{LaBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ (Me – Sr, Ca, Mg), определены параметры их элементарной ячейки, на воздухе в интервале температур 300–1100 К измерены их электропроводность и термо-ЭДС. Найдено, что соединения $\text{LaBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ имеют кубическую структуру и являются полупроводниками *p*-типа. На зависимостях $a_p = f(x)$, $\delta = f(x)$, $E_m = f(x)$, $E_p = f(x)$ для твердых растворов $\text{LaBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ при $x = 0,25$ обнаружены аномалии, обусловленные, по-видимому, упорядочением катионов La^{3+} , Ba^{2+} и Sr^{2+} в структуре $\text{LaBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ с образованием нового химического соединения $\text{LaBa}_{3/4}\text{Sr}_{1/4}\text{CuFeO}_{5+\delta}$. Результаты анализа электропроводности и термо-ЭДС фаз $\text{LaBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ позволяют сделать заключение о том, что носителями заряда в этих соединениях являются биполароны.

The $\text{LaBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ (Me – Sr, Ca, Mg) solid solutions had been prepared, their unit cell parameters had been determined, and their electrical conductivity and thermo-EMF in air at 300–1100 K had been measured. It has been found that $\text{LaBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ have cubic structure and are *p*-type semiconductors. On the $a_p = f(x)$, $\delta = f(x)$, $E_m = f(x)$, $E_p = f(x)$ dependencies for $\text{LaBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ solid solutions at $x = 0,25$ the anomalies had been detected. These anomalies are connected, probably, with the arrangement of La^{3+} , Ba^{2+} and Sr^{2+} cations in the $\text{LaBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ structure leading to the formation of the new chemical compound $\text{LaBa}_{3/4}\text{Sr}_{1/4}\text{CuFeO}_{5+\delta}$. The results of analysis of electrical conductivity and thermo-EMF of the $\text{LaBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ phases let us conclude that the charge carriers in these compounds are the bipolarons.

Введение. К семейству перовскита относятся многие функциональные материалы, включая высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП), магнеторезистивные манганиты, сегнето- и термоэлектрики, катализаторы, газовые сенсоры и др. [1–6].

Для получения функциональных материалов с улучшенными свойствами перовскитные оксиды модифицируют при помощи зарядового контроля (гетеровалентное замещение ионов, создание ионной нестехиометрии [1–4, 7]) (ЗК), спинового контроля (изовалентное замещение катионов в структуре перовскита катионами с другой электронной конфигурацией [1–3, 8, 9]) (СК) или размерного контроля (взаимозамещение катионов редко- (РЗЭ) или щелочноземельных элементов (ЩЗЭ) в структуре перовскитных и перовскитоподобных оксидов [1, 4, 10, 11]) (РК).

Изменение состава перовскитных оксидов в условиях ЗК или СК позволяет эффективно и жестко регулировать их электрические и магнитные свойства [1–3, 7–9], тогда как вариацию их состава в условиях РК (за счет «химического давления») можно считать методом «мягкой» настройки функциональных материалов [1, 4, 10, 11]. При этом оптимизация параметров материала часто достигается при малых степенях замещения одного ЩЗЭ другим, что говорит о сложном характере взаимосвязи свойств перовскитов и размеров катионов в их структуре. Так, в работе [12] показано, что наибольшее значение плотности критического тока (J_c) в ВТСП $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ достигается при $x = 0,2$,

а нижнего критического поля (H_{c1}) – при $x = 0,4$. Авторами [13] найдено, что замещение $\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$ приводит к росту коррозионной стойкости керамики по отношению к H_2O , причем наибольшей стойкостью обладает состав $\text{YBa}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Cu}_3\text{O}_{6,882}$.

Слоистые феррокупраты $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} \neq \text{La}$) имеют тетрагонально искаженную ($a = b = a_p$, $c \approx 2 a_p$) структуру перовскита [14, 15]), состоящую из двойных слоев пирамид CuO_5 и FeO_5 , соединенных вершинами; ионы Ba^{2+} находятся внутри слоев, а ионы Ln^{3+} – между ними. Удвоение перовскитной ячейки происходит за счет упорядочения ионов Ba^{2+} и Ln^{3+} в направлении оси *c*. Структура $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ является квазикубической [16, 17] из-за статистического распределения близких по размерам катионов La^{3+} и Ba^{2+} [18] в структуре этой фазы. Феррокупраты могут быть использованы как катализаторы [19] или полупроводниковые газовые сенсоры [20], что обуславливает интерес к этим соединениям.

В данной работе изучено влияние замещения $\text{Me}^{2+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$ на структуру и свойства фаз $\text{LaBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ (Me = Sr, Ca, Mg).

Методика эксперимента. Порошки фаз $\text{LaBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ (Me – Sr, Ca, Mg) получали керамическим методом из $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), BaCO_3 (ч.), SrCO_3 (х.ч.), CaCO_3 (ч.), MgCO_3 (х.ч.), Fe_2O_3 (ос.ч. 2–4) и CuO (ос.ч. 9–2) на воздухе при 1173–1273 К в течение 40–80 ч [21]. Для измерения электропроводности и термо-ЭДС из порошков под давлением 1–3 МПа прессовали

таблетки диаметром 9 мм и толщиной 3–5 мм и бруски размером 5×5×30 мм, которые затем спекли на воздухе при 1273 К в течение 5–10 ч.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3 (CuK α -излучение). Погрешность определения параметра перовскитной ячейки составляла $\Delta a_p = \pm 0,004$ Å. Содержание в образцах избыточного кислорода (δ) определяли иодометрически ($\Delta \delta = \pm 0,01$).

Перед измерениями электрофизических свойств на поверхности образцов формировали Ag-электроды путем вжигания серебряной пасты при 1073 К в течение 15 мин. Электропроводность (σ) керамики измеряли 4-контактным методом на постоянном токе на воздухе при $T = 300$ – 1100 К в динамическом режиме со скоростью нагрева и охлаждения 3–5 К·мин $^{-1}$ ($\delta(\sigma) < 5\%$). Найденные значения электропроводности керамики пересчитывали на нулевую пористость по методике [22, 23]. Коэффициент термо-ЭДС (S) образцов определяли на воздухе в интервале температур 300–1000 К в динамическом режиме со скоростью нагрева и охлаждения 3–5 К·мин $^{-1}$ ($\delta(S) < \pm 10\%$) при градиенте температур между горячим и холодным концами образца на уровне 20–25 К.

Результаты и их обсуждение. Синтезированная фаза LaBaCuFeO $_{5,47}$ была кубической и ее рефлексы были проиндексированы нами в рамках пространственной группы симметрии $Pm\bar{3}m$ с параметром $a = 3,924$ Å, что согласуется с данными [16, 17, 21]. Образцы твердых растворов LaBa $_{1-x}$ Me $_x$ CuFeO $_{5+\delta}$ после заключительной стадии синтеза при 1273 К были однофазными в пределах точности РФА и также имели кубическую структуру с параметром перовскитной ячейки $a_p = 3,885$ – $3,921$ Å (таблица). Размер ячейки фаз LaBa $_{1-x}$ Me $_x$ CuFeO $_{5+\delta}$ уменьшается с ростом степени замещения бария другим ЦЗЭ и при уменьшении радиуса этого ЦЗЭ.

Параметр перовскитной ячейки (a_p) и значения энергии активации процесса электропереноса (E_p, E_m) феррокупратов LaBa $_{1-x}$ Me $_x$ CuFeO $_{5+\delta}$ (M – Sr, Ca, Mg)

Образец	a_p , Å	E_p , эВ	E_m , эВ
LaBaCuFeO $_{5,47}$	3,924	0,020	0,045
LaBa $_{0,95}$ Sr $_{0,05}$ CuFeO $_{5,45}$	3,921	0,029	0,052
LaBa $_{0,875}$ Sr $_{0,125}$ CuFeO $_{5,42}$	3,918	0,034	0,039
LaBa $_{0,8}$ Sr $_{0,2}$ CuFeO $_{5,45}$	3,912	0,038	0,033
LaBa $_{0,75}$ Sr $_{0,25}$ CuFeO $_{5,48}$	3,889	0,023	0,077
LaBa $_{0,7}$ Sr $_{0,3}$ CuFeO $_{5,42}$	3,895	0,035	0,024
LaBa $_{0,625}$ Sr $_{0,375}$ CuFeO $_{5,43}$	3,898	0,035	0,084
LaBa $_{0,55}$ Sr $_{0,45}$ CuFeO $_{5,37}$	3,885	0,022	0,035
LaBa $_{0,5}$ Ca $_{0,5}$ CuFeO $_{5,25}$	3,908	0,024	0,146
LaBa $_{0,75}$ Mg $_{0,25}$ CuFeO $_{5,31}$	3,914	0,037	0,080
LaBa $_{0,5}$ Mg $_{0,5}$ CuFeO $_{5,21}$	3,916	0,040	0,091

Нелинейность зависимостей $a_p = f(x)$ для фаз LaBa $_{1-x}$ Me $_x$ CuFeO $_{5+\delta}$ (Me – Sr, Mg) (таблица, рис. 1, а) обусловлена, видимо, уменьшением содержания кислорода в образцах при увеличении степени замещения катиона Ba $^{2+}$ катионами Sr $^{2+}$, Mg $^{2+}$. Влияние δ на величину элементарной ячейки фаз LaBa $_{1-x}$ Me $_x$ CuFeO $_{5+\delta}$ согласуется с данными [24] и подтверждается тем, что параметр a_p твердых растворов с близкой степенью замещения бария изменяется антибатно содержанию в них избыточного кислорода (δ) (таблица). Наличие экстремумов при $x = 0,25$ на зависимостях $a_p = f(x)$, $\delta = f(x)$ (рис. 1, а, б) для фаз LaBa $_{1-x}$ Sr $_x$ CuFeO $_{5+\delta}$ можно объяснить упорядочением катионов La $^{3+}$, Ba $^{2+}$ и Sr $^{2+}$ в их структуре с образованием нового соединения LaBa $_{3/4}$ Sr $_{1/4}$ CuFeO $_{5,48}$ [25].

Как видно из рис. 2, твердые растворы LaBa $_{1-x}$ Me $_x$ CuFeO $_{5+\delta}$, как и базовая фаза LaBaCuFeO $_{5+\delta}$, являются полупроводниками p -типа, характер электропроводности (σ) которых изменяется от полупроводникового ($\partial\sigma / \partial T > 0$) к металлическому ($\partial\sigma / \partial T < 0$), а коэффициент термо-ЭДС (S) начинает возрастать вблизи 700 К, что обусловлено выделением из образцов слабо-связанного кислорода (δ) [21].

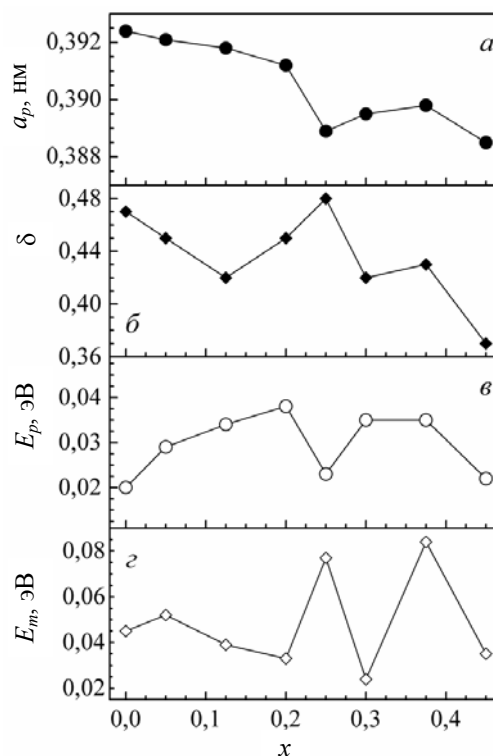


Рис. 1. Концентрационные зависимости параметра перовскитной ячейки a_p (а), индекса кислородной нестехиометрии δ (б), энергии возбуждения носителей заряда E_p (в) и энергии активации их переноса E_m (г) для фаз LaBa $_{1-x}$ Sr $_x$ CuFeO $_{5+\delta}$

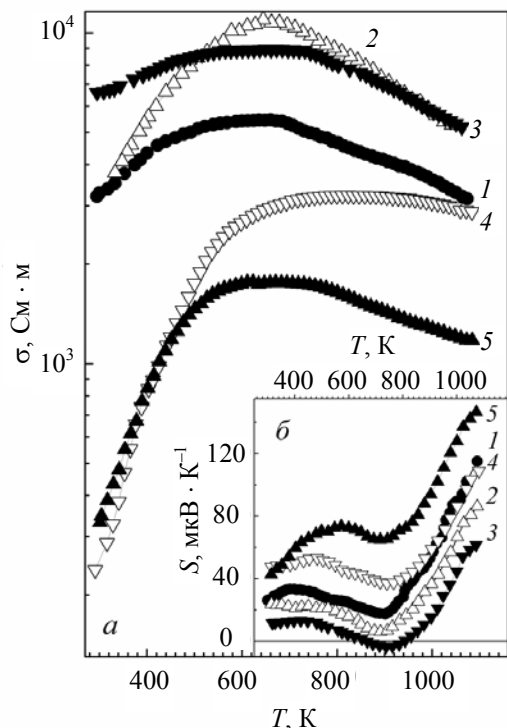


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности σ (а) и термо-ЭДС S (б) фазы $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ (1) и твердых растворов $\text{LaBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$: $\text{Me} = \text{Sr}$, $x = 0,25$ (2), 0,45 (3); $\text{Me} = \text{Ca}$, $x = 0,50$ (4); $\text{Me} = \text{Mg}$, $x = 0,50$ (5)

Электропроводность твердых растворов $\text{LaBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ в целом уменьшалась при замещении бария кальцием или магнием и немонотонно изменялась при замещении бария стронцием. Вид зависимости $\sigma = f(x)$ для фаз $\text{LaBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ при различных температурах был подобен зависимости $\delta = f(x)$ (рис. 1, б), что указывает на решающую роль состояния кислородной подрешетки в формировании транспортных свойств феррокупратов.

Наличие острого максимума на зависимости $\sigma = f(x)$ для $\text{LaBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ при $x = 0,25$ является еще одним основанием, чтобы рассматривать данный состав не как твердый раствор, а как новое индивидуальное соединение – $\text{LaBa}_{3/4}\text{Sr}_{1/4}\text{CuFeO}_{5+\delta}$ [25].

Величина S фаз $\text{LaBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ при комнатной температуре составляла 10–50 мкВ·К⁻¹ (рис. 2, б) и, в целом, росла при уменьшении содержания в образцах кислорода (5+ δ).

Перенос заряда в слоистых феррокупратах при температурах выше комнатной хорошо описывается в рамках модели поляронов малого радиуса (ПМП) [22, 24]. В этом случае зависимости $\sigma = f(T)$ и $S = f(T)$ описываются выражениями (1)

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right);$$

$$S = \frac{k}{e} \left(\frac{E_S}{kT} + B\right), \quad (1)$$

где $E_A = E_p + E_m$ и E_S представляют собой энергии активации электропроводности и термо-ЭДС, а величины $E_p = E_S$ и E_m соответствуют энергии возбуждения носителей заряда (ПМП) и энергии активации их переноса [26].

Как видно из рис. 3, а, б, зависимости $\ln(\sigma T) = f(1/T)$ и $S = f(1/T)$ для фаз $\text{La}(\text{Ba}, \text{M})\text{CuFeO}_{5+\delta}$ линейны в широком интервале температур (при $T < 700$ К, $\delta = \text{const}$), что подтверждает применимость модели ПМП для их электротранспортных свойств. Значения E_p и E_m для феррокупратов $\text{LaBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ представлены в таблице и на рис. 1, в, г. Как видно из рис. 1, для фаз $\text{LaBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ зависимости $E_p = f(x)$ и $E_m = f(x)$ подобны зависимостям $a_p = f(x)$ и $\delta = f(x)$ соответственно. Таким образом, из полученных результатов можно заключить, что величина энергии возбуждения ПМП в $\text{LaBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ уменьшается при увеличении степени перекрытия $\text{Cu}(\text{Fe}) 3d$ - и $\text{O}2p$ -орбиталей, а энергия активации переноса ПМП в $(\text{Cu}, \text{Fe})\text{O}_2$ -слоях этих фаз возрастает при уменьшении содержания слабо-связанного кислорода в слоях LaO_δ .

Последнее заключение не вполне согласуется с результатами работы [24], в которой было показано, что энергия активации электропереноса в $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ возрастает при уменьшении содержания в нем лабильного кислорода (δ). Устранить это разногласие можно, предположив, что величина энергии активации переноса ПМП в $\text{LaBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ зависит не только от величины кислородной нестехиометрии этих фаз, но и от степени упорядочения лабильного кислорода в LaO_δ -слоях их кристаллической структуры. Иными словами, экстремумы на зависимостях $E_m = f(x)$, $E_p = f(x)$ (рис. 1, в, г) для фаз $\text{LaBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ обусловлены теми же причинами, что и на зависимостях $a_p = f(x)$, $\delta = f(x)$ (рис. 1, а, б), а именно – упорядочением катионов лантана и ЦЗЭ (и, как следствие этого, кислородных вакансий) в структуре данных фаз.

Для некоторых полупроводников p -типа термо-ЭДС и электропроводность связаны выражением

$$S = \text{const} - A \ln \sigma, \quad (2)$$

где $A = k/e$ [26, 27]. Как видно из рис. 4, зависимости $S = f(\ln \sigma)$ для феррокупратов $\text{LaBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ линейны, однако величина коэффициента A для изученных образцов составляет всего 30–33 мкВ·К⁻¹, что ниже теоретического значения ($A = 86,17$ мкВ·К⁻¹).

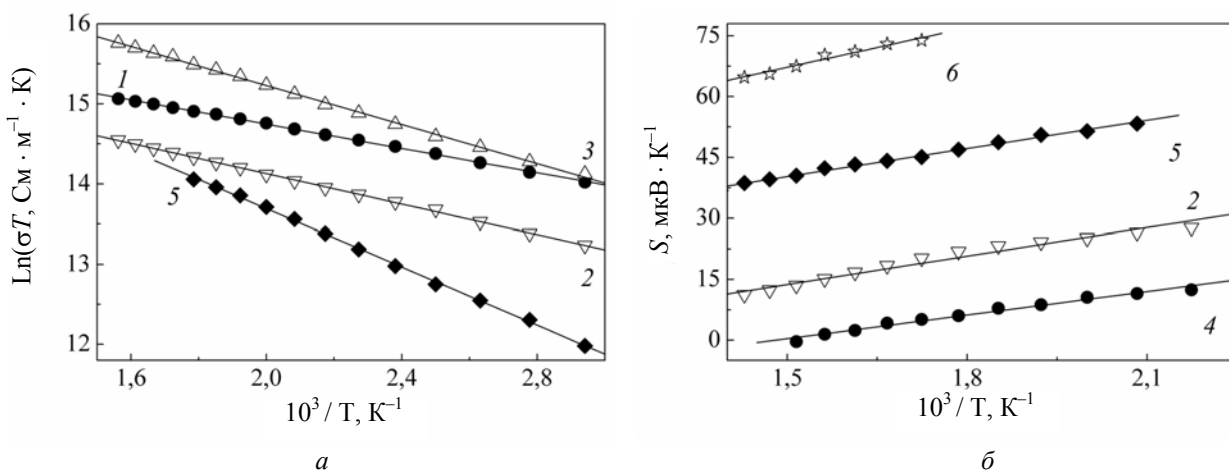


Рис. 3. Зависимости $\ln(\sigma T)$ (а) и термо-ЭДС S (б) от обратной температуры для фаз $\text{LaBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$: $\text{Me} = \text{Ba}$ (1); $\text{Me} = \text{Sr}$, $x = 0,05$ (2); 0,25 (3); 0,45 (4); $\text{Me} = \text{Ca}$, $x = 0,50$ (5); $\text{Me} = \text{Mg}$, $x = 0,50$ (6)

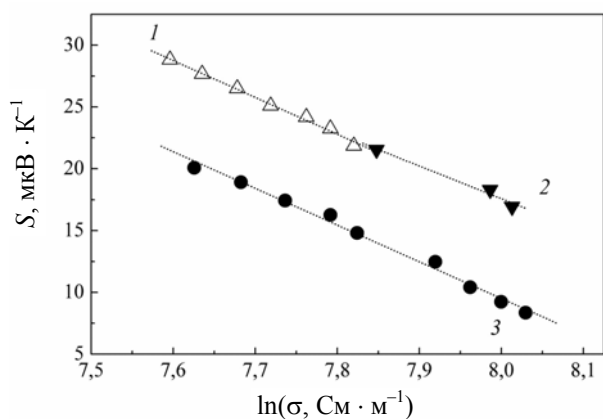


Рис. 4. Зависимости термо-ЭДС (S) от $\ln\sigma$ для феррокупратов $\text{LaBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$: $x = 0,05$ (1), 0,125 (2), 0,375 (3)

Столь низкие значения коэффициента A в формуле (2) для слоистых феррокупратов $\text{LaBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ не являются уникальными; так ранее для слоистых купратов $(\text{Nd}_{2/3}\text{Ce}_{1/3})_4(\text{Ba}_{2/3}\text{Nd}_{1/3})_4\text{Cu}_6\text{O}_{16+x}$ [27] и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [29–30] были получены значения $A = 43\text{--}44 \text{ мкВ}\cdot\text{K}^{-1}$, что, с учетом погрешности эксперимента, близко к значениям A , найденным нами для фаз $\text{LaBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$. Для объяснения полученных результатов авторы [27] предположили, что в купратах $(\text{Nd}_{2/3}\text{Ce}_{1/3})_4(\text{Ba}_{2/3}\text{Nd}_{1/3})_4\text{Cu}_6\text{O}_{16+x}$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при высоких температурах носителями заряда являются биполяроны. Учитывая структурную близость слоистых купратов типа $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и феррокупратов, можно предположить, что и в последних электрический транспорт осуществляется путем термически активированного переноса биполяронов.

Заключение. В работе керамическим методом синтезированы твердые растворы феррокупратов $\text{LaBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg}$), изучены их кристаллическая структура и электрофизические

свойства. Найдено, что фазы $\text{LaBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ имеют кубическую структуру и являются полупроводниками p -типа; определены энергии активации процессов электропереноса в этих оксидах. На концентрационных зависимостях параметра перовскитной ячейки, индекса кислородной нестехиометрии и параметров электропереноса для фаз $\text{LaBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ при $x = 0,25$ найдены аномалии, обусловленные упорядочением катионов La^{3+} , Ba^{2+} и Sr^{2+} в их структуре с образованием нового химического соединения $\text{LaBa}_{3/4}\text{Sr}_{1/4}\text{CuFeO}_{5+\delta}$. На основании совместного анализа электропроводности и термо-ЭДС фаз $\text{LaBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ сделано заключение о том, что носителями заряда в них являются биполяроны.

Литература

1. Фотиев, А. А. Химия и технология высокотемпературных сверхпроводников / А. А. Фотиев, Б. В. Слободин, В. А. Фотиев. – Екатеринбург: УрО РАН, 1994. – 469 с.
2. Нагаев, Э. Л. Манганиты лантана и другие магнитные проводники с гигантским магнитосопротивлением / Э. Л. Нагаев // Успехи физ. наук. – 1996. – Т. 166, № 8. – С. 833–858.
3. Венецев, Ю. Н. Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария / Ю. Н. Венецев, Е. Д. Политова, С. А. Иванов. – М.: Химия, 1985. – 255 с.
4. Oxide Thermoelectrics / ed. by K. Koumoto, I. Terasaki, N. Murayama. – Trivandrum: Research Signpost, 2002. – 255 p.
5. Моисеев, И. И. Катализ. Год 2000 / И. И. Моисеев // Кинетика и катализ. – 2001. – Т. 42, № 1. – С. 5–29.
6. Bogue, R. W. The role of materials in advanced sensor technology / R. W. Bogue // Sensor review. – 2002. – Vol. 22, № 4. – P. 289–299.
7. Кольцова, Т. Н. Влияние катионной нестехиометрии на свойства $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ /

Т. Н. Кольцова, Г. Д. Нипан // Журн. неорган. химии. – 1996. – Т. 41, № 12. – С. 1944–1947.

8. Effect of substitution of Mn^{3+} by Ni^{3+} and Co^{3+} on the charge ordered states of the rare earth manganates, $Ln_{0.5}A_{0.5}MnO_3$ / P. V. Vanitha [et al.] // Solid State Commun. – 1999. – Vol. 109. – P. 135–140.

9. Diluted magnetic interactions in an oxygen-deficient perovskite cobaltite magnetoresistance in the series $SrCo_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ ($0 < x \leq 0,5$) / A. Maignan [et al.] // J. Solid State Chem. – 2004. – Vol. 177. – P. 3693–3699.

10. Kim, H. J. Crystal structure, electrical and magnetic properties of perovskites $La_{0.5}Sr_{0.5-x}Ba_xCoO_3$ ($x = 0,0$ and $0,25$) / H. J. Kim, W. K. Choo, C. H. Lee // J. Eur. Ceram. Soc. – 2001. – Vol. 21. – P. 1775–1778.

11. Tolerance factor rules for $Sr_{1-x-y}Ca_xBa_yMnO_3$ perovskites / B. Dabrowski [et al.] // J. Solid State Chem. – 2003. – Vol. 170. – P. 154–164.

12. Physical, microstructural and crystallographic properties of superconductive solid solutions $YBa_{2-y}Sr_yCu_3O_x$ / F. Hanic [et al.] // Electrochem. Čas. – 1994. – Vol. 45, № 8/S. – P. 95–98.

13. Bhalla, G. L. Improved Corrosion Resistance of Sr Substituted $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ / G. L. Bhalla, S. Sharma, G. C. Trigunayat // Phys. Stat. sol. (a). – 1998. – Vol. 127, № 1. – P. 127–130.

14. Synthesis, thermogravimetric and ^{57}Fe Mössbauer studies of the oxygen deficient perovskite $REBaCuFeO_{5+x}$ series ($RE = Y, Nd, Sm, Gd, Dy, Tm, Lu$) / M. Pissas [et al.] // Physica C. – 1992. – Vol. 192. – P. 35–40.

15. Interplay Between Cu and Fe Valences in $BaR(Cu_{0.5}Fe_{0.5})_2O_{5+\delta}$ Double Perovskites with $R = Lu, Yb, Y, Eu, Sm, Nd,$ and Pr / J. Linden [et al.] // J. Solid State Chem. – 2002. – Vol. 166. – P. 118–127.

16. The oxygen-deficient perovskite $Ba_{0.5}La_{0.5}Fe_{1-x}Cu_xO_{2,75-x/2+\delta}$ – A p -type semiconductor with high Cu (III) and Fe (IV) contents / L. Er-Rakho [et al.] // J. Solid State Chem. – 1987. – Vol. 48, № 4. – P. 377–382.

17. Structure and magnetic properties in the $La_{1-x}Eu_xBaCuFeO_{5+\delta}$ system / L. Er-Rakho [et al.] // Solid State Sci. – 2005. – Vol. 7. – P. 165–172.

18. Shannon, R. D. Revised Values of Effective Ionic Radii / R. D. Shannon, C. T. Prewitt // Acta Crystallogr.: Sect. B. – 1969. – Vol. 25, Pt. 5. – P. 946–960.

19. Rentschler, T. Thermal reactivity of the Co-substituted perovskite-related phase $YBaCuFeO_{5+\delta}$ / T. Rentschler // Thermochim. Acta. – 1996. – Vol. 284. – P. 367–378.

20. Sensor Properties of Some Perovskite-Like Metal Oxides / A. Klyndziuk [et al.] // Chem. Sensors. – 2004. – Vol. 20. Suppl. B. – P. 854–855.

21. Клындюк, А. И. Свойства фаз $RBaCuFeO_{5+\delta}$ ($R = Y, La, Pr, Nd, Sm-Lu$) / А. И. Клындюк, Е. А. Чиждова // Неорган. матер. – 2006. – Т. 42, № 5. – С. 611–622.

22. Чиждова, Е. А. Влияние катионного состава феррокупрата $LaBaCuFeO_{5+\delta}$ на его свойства / Е. А. Чиждова, А. И. Клындюк // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2007. – № 4. – С. 5–9.

23. Tripathi, A.K. Electrical transport in rare-earth orthochromites / A. K. Tripathi, H. B. Lal // Mater. Res. Bull. – 1980. – Vol. 15, № 2. – P. 233–242.

24. Клындюк, А. И. Влияние кислородной нестехиометрии на тепло- и электрофизические свойства слоистых феррокупратов $LnBaCuFeO_{5+\delta}$ ($Ln = La, Pr; 0 \leq \delta \leq 0,48$) // Физ. тв. тела. – 2008. – Т. 50. – С. 589–593.

25. Сирота, Н. Н. Физико-химическая природа фаз переменного состава / Н. Н. Сирота. – Минск: Навука і тэхніка, 1970. – 244 с.

26. Мотт, Н. Электронные процессы в некристаллических веществах / Н. Мотт, Э. Дэвис. – М.: Мир, 1982. – 368 с.

27. Электропроводность и термоэдс $(Nd_{2/3}Ce_{1/3})_4(Ba_{2/3}Nd_{1/3})_4Cu_6O_{16+z}$ при высоких температурах / М. В. Патракеев [и др.] // Физ. тв. тела. – 1996. – Т. 38, № 9. – С. 2650–2655.

28. Transport properties and defect structure of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ / I. A. Leonidov [et al.] // Physica C. – 1989. – Vol. 158. – P. 287–292.

29. Su, M.-Y. Jonker “Pear” Analysis of Oxide Superconductors // M.-Y. Su, Ch. E. Elsbend, Th. O. Mason // J. Amer. Ceram. Soc. – 1990. – Vol. 73, № 2. – P. 415–419.

Поступила 31.03.2010