А.И. Клындюк, ст. преподаватель; Е.А. Чижова, ассистент; С.В. Курган, мл. науч. сотрудник; О.А. Алисиенок, студент

ГЕТЕРОВАЛЕНТНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ И КАТИОННАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ В YBaCuFeO₅

The influence of heterovalent substitution of the cations, situated in the different crystallographic positions of the structure of YBaCuFeO₅ phase as well as of deficit of iron cations on the electric conductivity of the $(Y,M)BaCuFeO_5$ (M-Na, Ca, Ce), $Y(Ba,K)CuFeO_5$, $YBa(Cu,Co)FeO_5$, $YBaCu(Fe,M)O_5$ $(M-Zn,Nb,\Box)$ solid solutions was studied. The obtained results were analyzed using size, oxidation degree and electronic structure of the corresponding cations in the above solid solutions.

Слоистые перовскитоподобные кислороддефицитные феррокупраты типа 0112 (YBaCuFeO₅) близки по структуре к высокотемпературным сверхпроводникам типа YBa₂Cu₃O₇₋₈ [1], а также к манганитам и кобальтитам типа 0112 (RBaMe₂O_{5.5±8} (R = Y, P3Э; Me =Mn, Co)) [2, 3], что обуславливает важность исследования свойств 0112 феррокупратов как для лучшего понимания явления высокотемпературной сверхпроводимости, так и для разработки новых функциональных материалов с особыми свойствами.

Структура и свойства слоистого феррокупрата YBaCuFeO₅ описаны в [4–8]. Ранее мы изучали влияние изовалентного замещения ионов бария и железа на структуру и свойства фаз Y(Ba,Me)CuFeO₅ (Me = Sr, Ca) [9] и YBaCu(Fe,M)O₅ (M = Mn, Co, Ni) [10]. Целью данной работы было изучение влияния гетеровалентного замещения катионов, расположенных в различных позициях структуры фазы YBaCuFeO₅, а также дефицита ионов железа на электропроводность фаз (Y,A')(Ba,A'')(Cu,B')(Fe,B'')O₅ (A', A'' – Na, K, Ca, Ce; B', B'' – Co, Zn, Nb, \square). Для уменьшения влияния на свойства этих фаз «размерного фактора» замещающие ионы выбирали так, чтобы их радиусы менее чем на 10 % отличались от радиусов замещаемых ионов.

Твердые растворы $Y_{0.95} Me_{0.05} BaCuFeO_5$ (Me = Na, Ca, Ce), $YBa_{0.95} K_{0.05} CuFeO_5$, $YBaCu_{0.90} Co_{0.10} FeO_5$, $YBaCuFe_{0.95} M_{0.05} O_5$ (M = Zn, Nb) и $YBaCuFe_{1-x} \square_x O_5$ (x = 0.01, 0.05) получали керамическим методом [8] из Y_2O_3 (Ит-OB), CeO_2 (ЦеO-Л), Na_2CO_3 (ч.), K_2CO_3 (х. ч.), $BaCO_3$ (ч.), Fe_2O_3 (ос. ч. 9–2), Co_3O_4 (ч. д. а.), CuO (ос. ч. 9–2), ZnO (ч.), Nb_2O_5 (ч.), взятых в соответствующих стехиометрических соотношениях. Синтез проводили на воздухе при 1173 К в течение 40 ч. Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3 (CuK_{α} -, CoK_{α} -излучение). Для исследования электропроводности из порошков готовили таблетки, на поверхность которых наносили серебряные электроды по методике [8]. Электропроводность образцов исследовали четырехконтактным методом на воздухе при T=293-1023 К.

Все полученные нами твердые растворы $(Y,A')(Ba,A'')(Cu,B')(Fe,B'')O_5$ (A', A'' – Na, K, Ca, Ce; B', B'' – Co, Zn, Nb, \square) в пределах погрешности РФА были однофазными, структура их соответствовала структуре YBaCuFeO₅, а параметры элементарной ячейки были близки к таковым для YBaCuFeO₅, чего и следовало ожидать, учитывая близость радиусов замещающих и замещаемых ионов (табл. 1). Результаты исследования электропроводности фаз $(Y,A')(Ba,A'')(Cu,B')(Fe,B'')O_5$ приведены на рис. 1–3 и в табл. 2, из которых видно, что гетеровалентное замещение катионов в YBaCuFeO₅ не сказывается на виде зависимости $\sigma = f(T)$, однако приводит к значительному (от 10 раз при 1000 К до 10–10⁴ раз и 350 К) изменению проводимости $(Y,A')(Ba,A'')(Cu,B')(Fe,B'')O_5$ по сравнению с фазой YBaCuFeO₅.

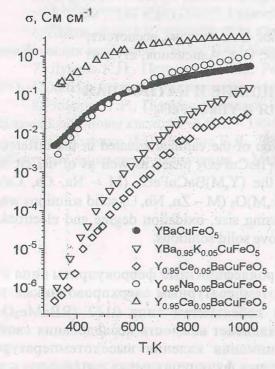


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности фаз Y(Ba,K)CuFeO₅ и (Y,M)BaCuFeO₅ (M-Na, Ca, Ce)

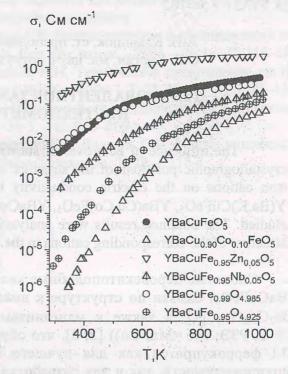


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности фаз $YBa(Cu,Co)FeO_5$ и $YBaCu(Fe,M)O_5$ $(M-Co,Zn,Nb,\Box)$

Таблица 1 Радиусы (r) нонов в оксидах (для координационного числа 6) [11]

Ион	r, HM	Ион	r, HM
Y^{3+}	0.092	Fe ³⁺	0.064
Ce ⁴⁺	0,090	Co ²⁺	0.072
Ba ²⁺	0.134	Co ³⁺	0.063
Ca ²⁺	0.099	Ni ²⁺	0.069
Na ⁺	0.097	Ni ³⁺	0.060
\mathbf{K}^{+}	0.133	Cu ²⁺	0.072
Mn ³⁺	0.066	Zn^{2+}	0.074
Mn ⁴⁺	0.060	Nb ⁵⁺	0.069

Наибольшей проводимостью среди исследованных твердых растворов обладают фазы $Y_{0.95}Ca_{0.05}BaCuFeO_5$ и $YBaCuFe_{0.95}Zn_{0.05}O_5$, а наименьшей $-Y_{0.95}Ce_{0.05}BaCuFeO_5$ и $YBaCu_{0.90}Co_{0.10}FeO_5$. Как видно из рис. 3, частичное замещение ионов железа ионами никеля или цинка оказывают близкое по величине влияние на электропроводность фаз $YBaCu(Fe,M)O_5$, а замещение части ионов железа ионами марганца равноценно образованию вакансий в подрешетке железа структуры фазы $YBaCuFeO_5$.

Для интерпретации полученных нами результатов необходимо учесть особенности кристаллической структуры YBaCuFeO₅, представленной на рис. 4, а также литературные данные о свойствах этой фазы [4–8, 12, 13] и твердых растворов на ее основе [9–10, 14]. Индекс кислородной нестехиометрии синтезированного на воздухе YBaCuFeO₅₊₈ составляет $\delta \approx 0.01$ –0.02 [4], 0.03 [13, 14], 0.08 [7], тогда как для синтезированного под высоким давлением (5 ГПа, 1473 К) YBaCuFeO₅₊₈ $\delta \approx 0.16$ [12, 13]. Избыточный кислород размещается в кислородных вакансиях –[Y] $_{\infty}$ – слоев (рис. 4). Фаза YBaCuFeO₅₊₈, как и твердые растворы на ее основе: Y(Ba,Me)CuFeO₅ (Me = Sr, Ca), YBaCu(Fe,M)O₅ (M = Mn, Co, Ni), термостабильна на воздухе до 1073 К [8, 9, 14].

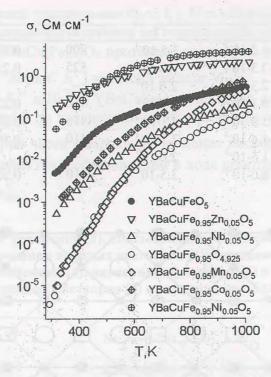


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности твердых растворов YBaCuFe $_{0.95}M_{0.05}O_5$

Величина δ для $Y_{0.94}Ca_{0.06}CuFeO_{5-\delta}$, определенная в работе [6] рентгенографическим и нейтронографическим методами, составила $\delta = 0.05$, при этом дополнительные кислородные вакансии образуются в слоях $-[MeO_2]_{\infty}$ — (Me = Cu, Fe) (рис. 4).

Учитывая это, можно полагать, что величина δ в (Y,A')(Ba,A'')(Cu,B')(Fe,B'')О $_{5\pm\delta}$, не превышала 0.05 и практически не изменялась при термообработке образцов.

Транспортные свойства феррокупратов в значительной степени определяются состоянием $-[\text{MeO}_2]_{\infty}$ — (Me = Cu, Fe) слоев, а именно степенью перекрывания Cu(Fe)3d- и O2p-орбиталей, которая изменяется при изменении заряда и радиуса ионов, расположенных в позициях иттрия, бария и меди/железа структуры фазы YBaCuFeO₅. Так, уменьшение радиуса (увеличение заряда) ионов, находящихся в позиции иттрия должно приводить к смещению электронной плотности от слоев $-[\text{Cu}(\text{Fe})\text{O}_2]_{\infty}$ — к $-[\text{Y}]_{\infty}$ — слою, сжатию блоков $-[\text{FeO}_2\text{-Y-CuO}_2]_{\infty}$ — в направлении оси с, что будет вести к растяжению блоков $-[\text{FeO}_2\text{-BaO-CuO}_2]_{\infty}$ — в том же направлении, уменьшению степени перекрывания Cu(Fe)3d- и O2p-орбиталей, и, как следствие, к уменьшению проводимости образцов (и наоборот).

Таблица 2 Значения электропроводности при 350 К (σ_{350}) и 1000 К (σ_{1000}), температура излома (T*) на зависимости $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$ и значения энергии активации (E_A) электропроводности твердых растворов на основе фазы YBaCuFeO₅

σ ₃₅₀ , См⋅см ⁻¹	σ ₁₀₀₀ , См см ⁻¹	T*, K	E_A (T < T*), eV	E_A (T* < T), eV		
8'.5·10 ⁻³	5.2·10 ⁻¹	_	0.24 ± 0.01			
5.6·10 ⁻³	$9.3 \cdot 10^{-1}$	Ant we	0.30 ± 0.01			
$2.3 \cdot 10^{-1}$	$3.2 \cdot 10^{0}$	710	0.18 ± 0.01	0.13 ± 0.01		
$6.9 \cdot 10^{-7}$	$2.9 \cdot 10^{-2}$	410	0.20 ± 0.03	0.65 ± 0.01		
$2.9 \cdot 10^{-6}$	° 1.3·10 ⁻¹	565	0.52 ± 0.01	0.64 ± 0.01		
1.3-10 ⁻⁶	$5.7 \cdot 10^{-2}$	440	0.44 ± 0.01	0.61 ± 0.01		
	8.5·10 ⁻³ 5.6·10 ⁻³ 2.3·10 ⁻¹ 6.9·10 ⁻⁷ 2.9·10 ⁻⁶	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		

					Onon lanne tao.		
1	2	3	4	5	6		
YBaCuFe _{0.99} □ _{0.01} O _{4.985}	$1.2 \cdot 10^{-2}$	3.5.10 ⁻¹	700	0.19 ± 0.01	0.25 ± 0.01		
$YBaCuFe_{0.95}\square_{0.05}O_{4.925}$	$3.3 \cdot 10^{-5}$	1.2.10-1	525	0.25 ± 0.01	0.43 ± 0.01		
YBaCuFe _{0.95} Zn _{0.05} O ₅	$2.3 \cdot 10^{-1}$	$2.0 \cdot 10^{0}$	700-	0.15	0.15 ± 0.01		
YBaCuFe _{0 95} Nb _{0.05} O ₅	$9.1 \cdot 10^{-4}$	$1.9 \cdot 10^{-1}$	460	0.22 ± 0.01	0.33 ± 0.01		
YBaCuFe _{0.95} Mn _{0.05} O ₅	$3.0 \cdot 10^{-5}$	$4.3 \cdot 10^{-1}$	455	0.33 ± 0.01	0.59 ± 0.01		
YBaCuFe _{0.95} Co _{0.05} O	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$7.3 \cdot 10^{-1}$	410	0.10 ± 0.01	0.41 ± 0.01		
YBaCuFe _{0.90} Co _{0.10} O ₅	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{0}$	3-12	0.39	39 ± 0.01		
YBaCuFe _{0.95} Ni _{0.05} O ₅	$8.0 \cdot 10^{-2}$	$3.5 \cdot 10^{0}$	610	0.23 ± 0.01	0.10 ± 0.01		
блоки -[FeO₂-BaO-CuO₂]∞-	X	0)(0	X (слой −[ВаО]∞−		
		\leftarrow		$\langle \cdot \rangle$	слой –[FeО₂]∞−		
блоки -[FeO ₂ -Y-CuO ₂]∞-	一人(OMC	TC		слой –[Ү]∞−		
Y, Ba	-	\leftarrow	•		1		
• Cu	X	0×0	X	X			
● Fe					001] ось с		
• О вакансия	[100]	ось а	->	Owell and 8 a			

Рис. 4. Кристаллическая структура слоистого кислороддефицитного перовскитоподобного феррокупрата YBaCuFeO₅ (согласно [5–7])

Обратная картина — сжатие $-[FeO_2-BaO-CuO_2]_{\infty}$ — блоков и увеличение степени перекрывания Cu(Fe)3d- и O2p-орбиталей, приводящее к росту проводимости — должна наблюдаться при увеличении радиуса (увеличении заряда) ионов, находящихся в позициях бария. В данном случае, однако, увеличение поляризующей способности катиона (из-за увеличения его эффективного заряда) может привести к преимущественному смещению электронной плотности к центру блока $[FeO_2-BaO-CuO_2]$, ввиду чего степень перекрывания Cu(Fe)3d- и O2p-орбиталей может даже уменьшиться, что отрицательным образом скажется на проводимости образца. При гетеровалентном замещении ионов меди и железа размерный фактор должен играть существенно меньшую роль, во-первых, из-за малого различия в величинах радиусов ионов, способных замещать Cu^{2+} и Fe^{3+} в $YBaCuFeO_5$, а во-вторых, ввиду того, что в данном случае главную роль играет не размер, а электронная структура иона.

В табл. 3 приведены квазихимические уравнения, описывающие дефектообразование в фазах $(Y,A')(Ba,A'')(Cu,B')(Fe,B'')O_{5\pm 8}$, соответствующие этим уравнениям изменения электропроводности твердых растворов по сравнению с YBaCuFeO₅ (с учетом размерного фактора), а также реальное изменение проводимости феррокупрата иттрия—бария при замещении входящих в его состав катионов.

Как видно из табл. 3, процессы, протекающие в структуре YBaCuFeO $_5$ при образовании твердых растворов (Y,Me)BaCuFeO $_5$ (Me = Ca, Ce), YBa(Cu,Co)FeO $_5$, YBaCu(Fe,M)O $_5$

(M=Zn, Nb), можно описать уравнениями (b, c, f, j, k) и объяснить донорными или акцепторными свойствами замещающего катиона по отношению к замещаемому. Образование катиондефицитных фаз $YBaCu(Fe,\Box)O_5$ протекает, видимо, по уравнению (l) с частичной деионизацией (захватом "дырки" h вакансий железа $V_{Fe}^{"}$.

Замещение ионов Y^{3+} и Ba^{2+} в $YBaCuFeO_5$ ионами Na^+ и K^+ протекает с образованием кислородных вакансий по уравнениям (a, d), причем во втором случае процесс сопровождается локализацией части «дырок» h^+ на ионах кислорода (O_O^\times) — $[BaO]_\infty$ — слоев и ассоциацией ионных дефектов с образованием в ходе реакции (e) электронейтрального комплекса $\left\{K_{Ba}^+ \cdot O_O^*\right\} = K_{Ba}^\times$.

Таблица Квазихимические уравнения (3), описывающие процессы растворения примеси (2) в YBaCuFeO₅ с образованием твердых растворов (1); ожидаемые (4,5) в соответствии с квазихимическим уравнением (4), размерным фактором (5) и реальные (6) изменения электропроводности твердых растворов (1) по сравнению с базовой фазой YBaCuFeO₅

15/10/16	2	3		4	5	6
(Y,Na)BaCuFeO ₅	$Na^+ \Rightarrow Y^{3+}$	$Na_2O \rightarrow 2Na_Y^{\prime\prime} + O_O^{\times} + 2V_O^{\prime\prime}$	(a)	`≈	1	≈
(Y,Ca)BaCuFeO ₅	$Ca^{2+} \Rightarrow Y^{3+}$	$\operatorname{CaO} + \frac{1}{4} \operatorname{O}_2 \to \operatorname{Ca}_Y + \frac{3}{2} \operatorname{O}_O^{\times} + \operatorname{h}^{\circ}$	(b)	\uparrow	*	1
(Y,Ce)BaCuFeO₅	$Ce^{4+} \Rightarrow Y^{3+}$	$CeO_2 \rightarrow Ce_Y^{\circ} + \frac{3}{2}O_O^{\times} + \frac{1}{4}O_2 + e'$	(c)	\	1	\
Y(Ba,K)CuFeO5	K ⁺ ⇒Ba ²⁺	$K_2O \rightarrow 2K_{Ba} + O_O^{\times} + V_O^{**}$		~	\	+
		$K_2O \rightarrow 2K_{Ba}^{\times} + O_O^{\times} + V_O^{**} + 2e^{-}$	(e)	+		
YBa(Cu,Co)FeO ₅	$Co^{3+} \Rightarrow Cu^{2+}$	$Co_3O_4 \rightarrow 2Co_{Cu}^* + Co_{Cu}^* + 3O_0^* + \frac{1}{2}O_2 \uparrow + 2e'$	(f)	\	\uparrow	\
YBaCu(Fe,Mn)O ₅	$Mn^{3+} \Rightarrow Fe^{3+}$	$Mn_2O_3 \rightarrow 2Mn_{Fe}^* + 3O_O^{\times} + 2e'$	(g)	+	\uparrow	\
YBaCu(Fe,Co)O ₅	$Co^{2+} \Rightarrow Fe^{3+}$	$\text{Co}_3\text{O}_4 + \frac{1}{4}\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Co}_{\text{Fe}}^{\times} + \text{Co}_{\text{Fe}}^{\times} + 4\frac{1}{2}\text{O}_{\text{O}}^{\times} + \text{h}^{*}$	(h)	1	1	\uparrow
YBaCu(Fe,Ni)O₅	$Ni^{2+} \Rightarrow Fe^{3+}$	$NiO + \frac{1}{4}O_2 \rightarrow Ni_{Fe} + \frac{3}{2}O_O^{\times} + h^{\bullet}$	(i)	↑	\downarrow	\uparrow
YBaCu(Fe,Zn)O ₅	$Zn^{2+} \Rightarrow Fe^{3+}$	$ZnO + \frac{1}{4}O_2 \rightarrow Zn'_{Fe} + \frac{3}{2}O_O^{\times} + h^{\bullet}$	(j)	↑	\	↑
YBaCu(Fe,Nb)O ₅	$Nb^{5+} \Rightarrow Fe^{3+}$	$Nb_2O_5 \rightarrow 2Nb_{Fe}^{\bullet \bullet} + 3O_O^{\times} + O_2 \uparrow + 4e^{\dagger}$	(k)	\	≈	\
YBaCu(Fe,□)O ₅	□⇒Fe ³⁺	$0 \rightarrow 2V_{Fe}^{"} + 3V_{O}^{"} + 2e^{'}$	(1)	1	\downarrow	1

Обсуждая свойства твердых растворов YBaCu(Fe,M)O₅ (M = Mn, Co, Ni) в предыдущих работах [10, 11], мы исходили из предположения, что замещение железа марганцем, кобальтом или никелем происходит преимущественно изовалентно, хотя не исключалась возможность изменения степени окисления замещающего иона по сравнению с замещаемым (Mn⁴⁺, а не Mn³⁺ в YBaCuFe_{1-x}Mn_xO₅ [10, 11]). С учетом изложенных выше соображений, изменение проводимости твердых растворов YBaCu(Fe,M)O₅ (M = Mn, Co, Ni) по сравнению с YBaCuFeO₅ можно объяснить, приняв, что растворение примеси (Mn, Co, Ni) в базовом феррокупрате происходит по уравнениям (g, h, i) с образованием дефектов Mn⁵_{Fe}, Co⁵_{Fe}, Ni⁵_{Fe}, т. е., что, по крайней мере, часть этих ионов находится в кристаллической решетке YBaCuFeO₅ в виде Mn⁴⁺, Co²⁺, Ni²⁺.

Значения энергии активации электропроводности (ЕА) твердых растворов (Y,A')(Ba,A'')(Cu,B')(Fe,B'')О₅, рассчитанные из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma \cdot T) = f(\frac{1}{2})$, а также температуры изломов на этих зависимостях (T^*) приведены в табл. Излом на зависимостях $ln(\sigma \cdot T) = f(\frac{1}{T})$ для всех исследованных фаз (Y,A')(Ba,A'')(Cu,B')(Fe,B'')O₅ (исключая A' = Na, B'' = Zn), как и для твердых растворов YBaCu(Fe,M)O₅ (M = Mn, Co, Ni; кроме YBaCuFe_{0.90}Co_{0.10}O₅), обусловлен, вероятно, изменением механизма образования и переноса носителей заряда ("дырок") в этих образцах вблизи Т*. Величины ЕА в высокотемпературной области для всех $(Y,A')(Ba,A'')(Cu,B')(Fe,B'')O_5$, (исключая A' = Ca, B'' = Ni) были выше, чем в низкотемпературной. Близость значений энергии активации электропроводности при T < T* $(E_A \approx 0.20-0.30 \text{ eV})$ для большинства фаз $(Y,A')(Ba,A'')(Cu,B')(Fe,B'')O_5$ к энергии активации проводимости YBaCuFeO₅, (0.24 eV) позволяет предположить, что именно состояние матрицы (YBaCuFeO₅) определяет механизм проводимости этих объектов при низких $(T < T^*)$ температурах. Значения E_A для фаз $YBa_{0.95}K_{0.05}CuFeO_5$ (0.52 и 0.64 eV) и YBaCu_{0.90}Co_{0.10}FeO₅ (0.44 и 0.61 eV) аномально высоки (для данной серии образцов) и обусловлены, вероятно, значительным затруднением миграции носителей тока в этих фазах по сравнению с YBaCuFeO₅ [11]. Температуры изломов (T*) на зависимостях $\ln(\sigma \cdot T) = f(\frac{1}{T})$ для (Y,A')(Ba,A'')(Cu,B')(Fe,B'')О₅ изменяются в пределах ≈ 400-700 К и смещаются в сторону больших значений при увеличении проводимости образцов.

Таким образом, в работе изучено влияние гетеровалентного замещения катионов, расположенных в различных позициях структуры фазы YBaCuFeO₅, а также дефицита катионов железа на электропроводность фаз (Y,A')(Ba,A'')(Cu,B')(Fe,B'')O₅ (A', A'' – Na, K, Ca, Ce; B', B'' – Co, Zn, Nb, □). Результаты исследований сопоставлены с данными для других серий твердых растворов феррокупратов (Y(Ba,Me)CuFeO₅ (Me = Sr, Ca) и YBaCu(Fe,M)O₅ (M = Mn, Co, Ni)) и проанализированы с учетом размера, степени окисления и электронной структуры катионов, входящих в состав полученных твердых растворов. Полученные в работе данные могут быть использованы для объяснения и прогнозирования свойств слоистых 0112 феррокупратов (а также структурно родственных им 0112 кобальтитов и манганитов), а также для разработки новых материалов для катализаторов и химических сенсоров газов [16]. Работа выполнена при поддержке БРФФИ (грант № X03M—049).

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Yamauchi H., Karppinen M. Impacts of the «zero» homologous series, 01(n-1)n and 02(n-1)n // Physica C. 2000. V. 335. P. 273-278.
- 2. Троянчук И. О., Труханов С. В., Шимчак Г. Новое семейство манганитов $LnBaMn_2O_{6-g}$ (Ln=Nd, Sm, Gd) // Кристаллография. 2002. Т. 47. С. 716–723.
- 3. Akahoshi D., Ueda Y. Oxygen Nonstoichiometry, Structure and Physical Properties of $YBaCo_2O_{5+x}$ (0.00 $\le x \le 0.52$) // J. Solid State Chem. -2001. V. 156. P. 355-363.
- 4. Er-Rakho L., Michel C., LaCorre P., Raveau B. YBaCuFeO_{5+δ}: a novel oxygen-deficient perovskite with layer structure // J. Solid State Chem. 1988. V. 73. P. 531–535.
- 5. Atanassova Y. K., Popov V. N., Bogachev G. G. et al. Raman-and infrared-active phonos in YBaCuFeO₅: Experimental and lattice dynamics // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. P. 15201–15207.
- 6. Ruiz-Aragon M. J., Moran E., Amador U. et al. Low-temperature magnetic structure of YBaCuFeO₅ and the effect of partial substitution of yttrium by calcium // Phys. Rev. B. -1998. II. V. 58. P. 6291-6297.
- 7. Mombru A. W., Prassides K., Christides C. et al. Neutron powder diffraction study (T = 4.2–300 K) and polarization analysis of YBaCuFeO_{5+ δ} // J. Phys.: Condens. Matter. 1998. V. 10. P. 1247–1258.

- 8. Клындюк А. И., Петров Г. С., Башкиров Л. А. Фазовые превращения YBaCuFeO₅ при 460 и 560 К // Неорган. матер. -1999.-T.35.-C.1122-1124.
- 9. Клындюк А. И., Чижова Е. А., Петров Г. С., Башкиров Л. А. Аномалии свойств твердых растворов $RBa_{1-x}Me_xCuFeO_{5+\delta}$ (R Y, La; Me Sr, Ca, Mg) // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технол. неорган. в-в. 2002. Вып. X. С. 89–95.
- 10. Чижова Е. А., Башкиров Л. А., Клындюк А. И., Петров Г. С. Влияние природы 3d-металла на свойства твердых растворов феррокупратов YBaCuFe_{1-x} M_xO_5 (M Mn, Co, Ni) // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технол. неорган. в-в. 2002. Вьт. Х. С. 95–101.
- 11. Shannon R. D., Prewitt C. T. Revised values of effective ionic radii // Acta Cryst. B. 1969. V. 25. Pt 5. P. 946–960.
- 12. Nagase M., Linden J., Miettinen J.et al. Layered (Cu,Fe) oxides of double perovskite structure: Correlation between structural and magnetic–property changes in BaY(Cu,Fe)O_{5+ δ} upon high-pressure heat treatment // Phys. Rev. B. 1998. II. V. 58. P. 3371–3376.
- 13. Linden J., Kochi M., Lehmus K. et al. Interplay between Cu and Fe Valences in $BaR(Cu_{0.5}Fe_{0.5})_2O_{5+\delta}$ Double Perovskites with R = Lu, Y, Eu, Sm, Nd, and Pr // J. Solid State Chem. -2002. V. 166. P. 118-127.
- 14 Rentschler T. Thermal reactivity of the Co–substituted perovskite–related phase YBaCuFeO $_{5+\delta}$ // Thermochim. Acta. 1996. V. 284. P. 367–378.
- 15. Чижова Е. А., Клындюк А. И., Петров Г. С. и др. Соединения типа YBaCuFeO₅: синтез, электропроводность и возможное применение // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: Мат. Междунар. научно-техн. конф.; Минск, 26–28 ноября 2003 г. Мн.: БГТУ, 2003. С. 317–319.

a downstant can think I there are I Talk to some people of

Tork - Mr. Oaks, 12 Last (manager accurate participation and a second