

УДК 546.4'654'74

О. Дзязько, канд. хім. наук, dziazko@univ.kiev.ua,  
С. Неділько, д-р хім. наук,  
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ,  
В. Куліченко, ст. викл.,

Київський національний університет будівництва та архітектури, Київ

## МЕТАЛІЧНА ПРОВІДНІСТЬ В СКЛАДНИХ НІКЕЛАТАХ ЛАНТАНУ

Синтезовано складні нікелати лантану за методом сумісного осадження компонентів з наступною термічною обробкою отриманої шихти. Досліджено вплив складу нікелатів лантану на резистивні властивості одержаних зразків. Вивчено фазовий та хімічний склад одержаних складнооксидних сполук, а також кисневу нестехіометрію. Показано, що складні оксидні системи на основі нікелю та лантану, що відносяться до фаз Руддлессена-Поппера (ФРП) загального складу  $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$  ( $1 \leq n \leq 3$ ) проявляють аномально високу провідність. Для системи  $La_{2-x}NiO_{4.5}$  в інтервалі  $0,6 \leq x \leq 1$  виявлено металічний характер залежності електричної провідності від температури. Для заміщених ФРП складу  $La_{3-x}Me_xNi_2O_{7.5}$  і  $La_{4-x}Me_xNi_3O_{10.5}$  ( $Me=Ca, Sr, Ba$ ) високу провідність мають сполуки, в яких іонний радіус замісника перевищує іонний радіус лантану за умови однофазності сполуки. При збільшенні кількості замісників для вищевказаних систем відбувається перехід від металічної провідності до напівпровідникової та діелектричної. При вмісті тривалентного нікелю в складному оксиді більше 50 %, у нікелатів лантану реалізується металічний тип провідності.

**Ключові слова:** металічна провідність, фази Руддлессена-Поппера (ФРП), киснева нестехіометрія, резистивні властивості.

**Вступ.** Важливе значення для сучасної науки та техніки має пошук нових оксидних матеріалів, які мають задані фізико-хімічні характеристики. Серед таких матеріалів особливе місце займають оксидні сполуки на основі нікелатів рідкісноземельних елементів, що обумовлено їх потенційним застосуванням як магнітних, резистивних та електродних матеріалів, а також притаманний їм комплекс корисних властивостей: висока термічна стабільність, електронна провідність металічного типу до  $1000^\circ\text{C}$ , вузька область гомогенності по кисню [1–4]. Тому для успішної експлуатації подібних сполук актуальним є знаходження умов синтезу, стабільності фаз, що утворюються, детального дослідження їх фізико-хімічних властивостей.

**Матеріали та методи.** Зважаючи на те, що метод керамічного синтезу не завжди гарантує точне стехіометричне співвідношення між компонентами, нами здійснено низькотемпературний синтез цих сполук методом сумісного осадження компонентів з наступним відпалом одержаної шихти.

Як вихідні сполуки використовували розчини нітратів лантану (III) та нікелю (II) з кваліфікацією "ч.д.а.". Аналіз вихідних розчинів проводили трилонометрично з індикаторами кисленоловим оранжевим (лантан) і мурексидом (нікель) [5]. У попередніх дослідженнях було показано, що повне осадження іонів металів розчином  $K_2CO_3$  досягається при мольному співвідношенні суми іонів, які осаджуються, до осаджувача  $n=1,75$  в інтервалі  $pH=10-10,2$  [6].

Як осаджувач використовували 0,25 М розчин поташу (кваліфікації "х.ч."). Після осадження та старіння осадів впродовж трьох діб маточний розчин аналізували на повноту осадження іонів  $La^{3+}$ ,  $Ba^{2+}$  та  $Ni^{2+}$  за стандартними методиками [7]. Потім осади відфільтровували, промивали дистильованою водою, водноспиртовою сумішшю (1:1), чистим етанолом та сушили на повітрі.

Для виявлення процесів, які відбуваються при термічному розкладі сумісноосадженої шихти було проведено термогравіметричні дослідження на дериватографі Q-1500 фірми "МOM" (Угорщина). Для дослідження бралися наважки шихти вагою 0,2–0,4 г. Швидкість нагріву зразків складала 10К /хв.

Рентгенографічні дослідження одержаних композицій для визначення фазового складу та знаходження параметрів елементарної комірки проводили за методом порошку на дифрактометрі ДРОН-3 ( $CuK_{\alpha}$  випромінювання,  $\lambda=1,54178\text{\AA}$ , Ni-фільтр).

Морфологію та розміри зерен синтезованих зразків визначали за допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) на електронному мікроскопі JEOL JSM 5900LV та на пристрої трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) SELMI TEM-125K (прискорююча напруга становила 100кВ).

ІЧ спектри зразків досліджувались на приладі UR-10 в таблетованому вигляді в твердому розчині з КВг в інтервалі частот 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Електропровідність зразків в низькотемпературному інтервалі (273–78К) визначали чотири-зондовим методом на таблетках  $12 \times 2$  мм з нанесеними In-Ga контактами на приладі АСТН-R (Автоматична система тестування надпровідників – R).

Хімічний аналіз на вміст надлишкового кисню проводили методом іодометричного титрування за методикою [8].

**Результати та їх обговорення.** За даними електронної скануючої мікроскопії, композиції у системі La-Ni-O складаються з мікрокристалів розміром не більше декількох мікронів (рис. 1).

Параметри і фазовий склад системи  $La_{2-x}NiO_{4.5}$   $0 \leq x \leq 1$  наведено в таблиці 1. В результаті проведених досліджень знайдено, що композиції зі складом у інтервалі  $La_2NiO_{4.17} - La_{1.6}NiO_{3.63}$  є однофазними і кристалізуються у тетрагональній сингонії типу  $K_2NiF_4$ , просторова група  $I4/mmm$  з дефіцитом лантану в додекаедричній підгратці.

Зі збільшенням  $x$  параметри тетрагональної ґратки а і с незначно зменшуються. Такі зміни викликані, ймовірно, тим, що в структурі  $La_2NiO_4$  величина параметру а залежить, в основному, від довжини зв'язку Ni-O, яка зменшується при збільшенні ступеню окиснення нікелю. З іншого боку на параметр с впливає як зменшення міжіонної відстані Ni-O, так і збільшення вмісту нестехіометричного кисню.

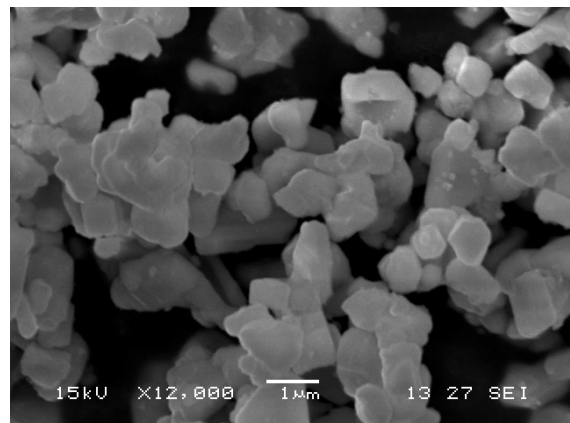


Рис. 1. Мікрокристали зразка  $La_3Ni_2O_{7.01}$ , синтезованого методом сумісного осадження компонентів (електронний скануючий мікроскоп, X12000)

Сполуки  $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_{4-\delta}$  з  $0,45 < x \leq 0,6$  кристалізуються в ромбічній сингонії, просторова група  $Fmm$ . Композиції відносяться до фаз Руддлсдена-Поппера  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ .

$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10,08}$  кристалізується в ромбічній сингонії, просторова група  $Cmca$  і відноситься до фази Руддлсдена-Поппера  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ .

Сполуки складу від  $\text{La}_{1,3}\text{NiO}_{3,29}$   $\text{La}_{1,05}\text{NiO}_{2,95}$  мають рентгенівську дифрактограму подібну до  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ , але

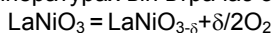
більшість піків розширені, що вказує на недостатньо встановлений дальній порядок. Зважаючи на термодинамічну неможливість кристалізації іонів у структурі ФРП з  $n=4$ , зразки  $\text{La}_5\text{Ni}_4\text{O}_{13}$  залишаються у "напів-аморфному" стані навіть після тривалої термічної обробки. Існування сполуки складу  $\text{La}_6\text{Ni}_5\text{O}_{15}$  [9] також не підтверджена.

Таблиця 1. Фазовий склад і кристалографічні параметри у системі  $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_{4-\delta}$   $0 \leq x \leq 1$ .

Склад	Фазовий склад	Параметри кристалічної ґратки			
		a, нм	b, нм	c, нм	V, нм <sup>3</sup>
$\text{La}_2\text{NiO}_{4,17}$	$\text{La}_2\text{NiO}_4$	0,385(4)	–	1,26(5)	0,18(8)
$\text{La}_{1,95}\text{NiO}_{4,1}$	$\text{La}_{2-x}\text{NiO}_4$	0,384(5)	–	1,26(2)	0,18(6)
$\text{La}_{1,9}\text{NiO}_{4,02}$	$\text{La}_{2-x}\text{NiO}_4$	0,385(3)	–	1,26(4)	0,18(8)
$\text{La}_{1,85}\text{NiO}_{3,96}$	$\text{La}_{2-x}\text{NiO}_4$	0,383(8)	–	1,26(3)	0,18(6)
$\text{La}_{1,8}\text{NiO}_{3,90}$	$\text{La}_{2-x}\text{NiO}_4$	0,383(7)	–	1,26(4)	0,18(6)
$\text{La}_{1,75}\text{NiO}_{3,84}$	$\text{La}_{2-x}\text{NiO}_4$	0,383(7)	–	1,26(3)	0,18(6)
$\text{La}_{1,7}\text{NiO}_{3,76}$	$\text{La}_{2-x}\text{NiO}_4$	0,383(5)	–	1,26(2)	0,18(6)
$\text{La}_{1,65}\text{NiO}_{3,70}$	$\text{La}_{2-x}\text{NiO}_4$	0,383(5)	–	1,26(1)	0,18(5)
$\text{La}_{1,6}\text{NiO}_{3,63}$	$\text{La}_{2-x}\text{NiO}_4$	0,383(4)	–	1,26(0)	0,18(5)
$\text{La}_{1,55}\text{NiO}_{3,59}$	$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{-xO}_7$	0,544(5)	0,539(5)	1,99(9)	0,58(7)
$\text{La}_{1,5}\text{NiO}_{3,51}$	$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$	0,544(5)	0,538(9)	2,00(8)	0,58(9)
$\text{La}_{1,45}\text{NiO}_{3,49}$	$\text{La}_{3-x}\text{Ni}_2\text{O}_7$	0,540(1)	0,542(2)	2,05(3)	0,60(4)
$\text{La}_{1,4}\text{NiO}_{3,42}$	$\text{La}_{3-x}\text{Ni}_2\text{O}_7$	0,538(8)	0,550(0)	2,03(9)	0,60(4)
$\text{La}_{1,3}\text{NiO}_{3,29}$	$\text{La}_{4-x}\text{Ni}_3\text{O}_{10}$	0,540(3)	0,547(3)	2,78(3)	0,82(3)
$\text{La}_{1,25}\text{NiO}_{3,23}$	$\text{La}_{4-x}\text{Ni}_3\text{O}_{10}$	0,539(1)	0,548(0)	2,78(6)	0,82(2)
$\text{La}_{1,2}\text{NiO}_{3,18}$	$\text{La}_{4-x}\text{Ni}_3\text{O}_{10}$	0,539(0)	0,547(9)	2,79(1)	0,82(4)
$\text{La}_{1,15}\text{NiO}_{3,15}$	$\text{La}_{4-x}\text{Ni}_3\text{O}_{10}$	0,539(6)	0,547(1)	2,78(7)	0,82(2)
$\text{La}_{1,1}\text{NiO}_{3,04}$	$\text{La}_{4-x}\text{Ni}_3\text{O}_{10}$	0,540(3)	0,545(7)	2,78(5)	0,82(1)
$\text{La}_{1,05}\text{NiO}_{2,95}$	$\text{La}_{4-x}\text{Ni}_3\text{O}_{10}$	0,539(5)	0,547(9)	2,77(6)	0,82(0)
$\text{LaNiO}_{2,89}$	$\text{LaNiO}_3$	0,541(4)	–	1,31(2)	0,33(3)

$\text{LaNiO}_{2,89}$  кристалізується в гексагональній сингонії, просторова група  $R3m$ . Параметри елементарної комірки дещо менші, ніж відомо з літератури [10], що пояснюється меншим вмістом кисню в цій композиції за даних умов синтезу.

Стехіометричний  $\text{LaNiO}_3$  неможливо синтезувати без застосування окиснювальної атмосфери, тому що при високих температурах він втрачає кисень:



Зразки  $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_{4-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) мають напівпровідниковий тип провідності. Для зразків з високим вмістом лантану ( $x=2; 1,9; 1,8$ ) величина провідності від температури описується експоненціальною функцією. Причому, енергія активації провідності змінюється від 0,099eV ( $x=0$ ) до 0,056eV ( $x=0,2$ ).

Для зразка з номінальним складом  $\text{La}_{1,7}\text{NiO}_{3,76}$  температурна залежність провідності має більш складний характер. Температурна залежність провідності  $\text{La}_{1,6}\text{NiO}_{3,63}$  проявляє лінійну залежність від температури. Електричний опір  $\text{La}_{1,5}\text{NiO}_{3,51}$  практично не залежить від температури.

Оксидні композиції зі співвідношенням  $\text{La}/\text{Ni}$  від 1,4 до 1 проявляють металічний характер залежності провідності від температури (рис. 2).

Нікелат лантану  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ , який має металічну провідність, при заміщенні іонами лужноземельних металів ( $\text{Me} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ ) іонів лантану в твердих розчинах  $\text{La}_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  із збільшенням кількості замісника спочатку стає напівпровідником, а потім діелектриком (рис. 3). Таким чином електропровідність оксидних композицій

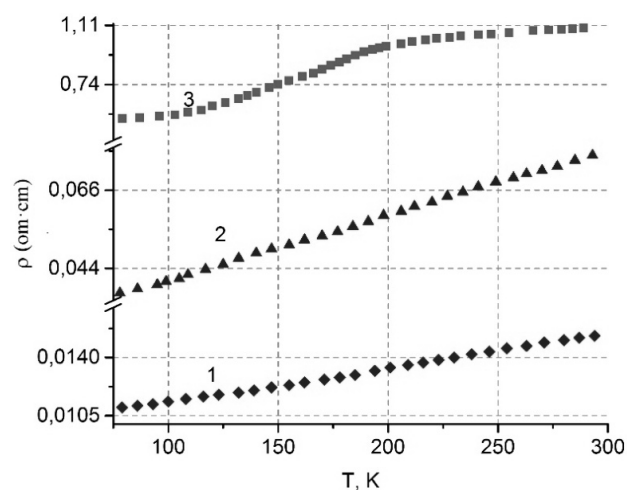
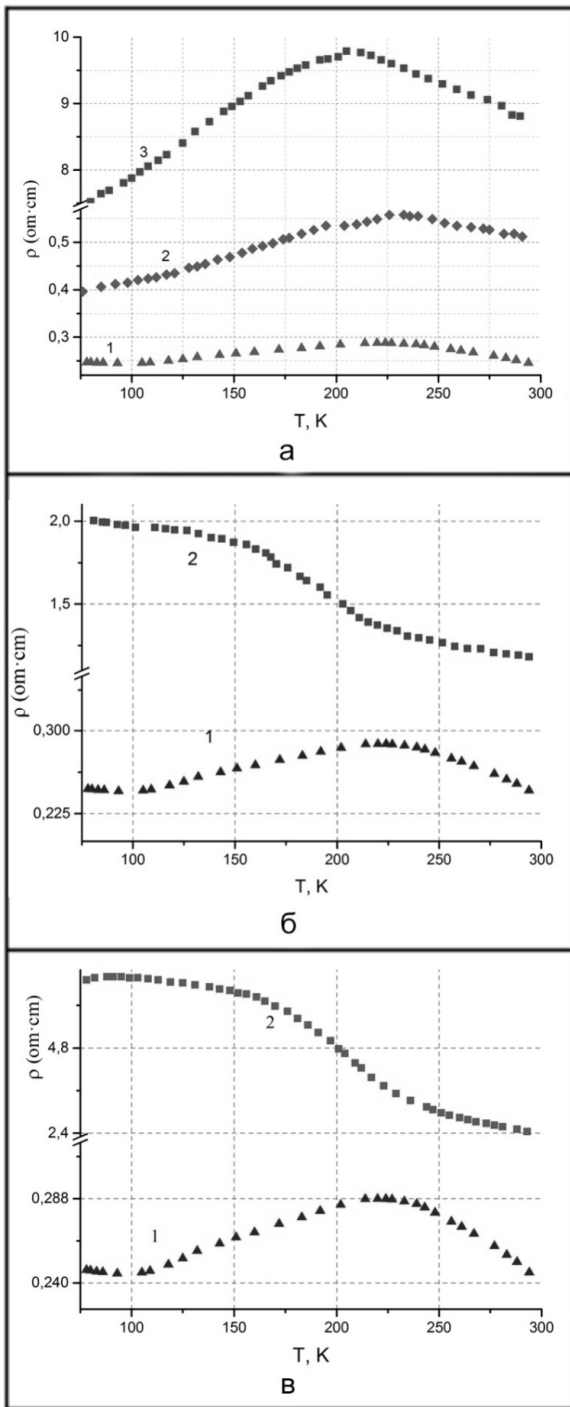


Рис. 2. Залежність питомого опору від температури для композицій складів: 1)  $\text{La}_{1,1}\text{NiO}_{3,04}$ , 2)  $\text{La}_{1,25}\text{NiO}_{3,23}$ , 3)  $\text{La}_{1,4}\text{NiO}_{3,42}$ .

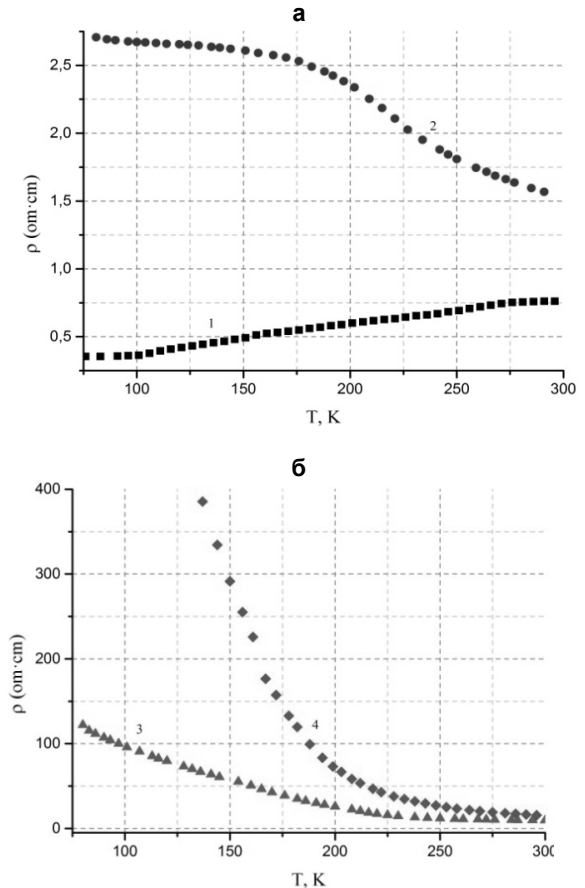
в системі  $\text{La}_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  суттєво залежить від концентрації електронів провідності в елементарній комірниці. Зміна залежності провідності може бути пов'язана також з дефектністю утворених ФРП, та заміщенню в елементарній комірниці більш провідних шарів лантан-кисень на менш провідні шари лужноземельний метал-кисень.



**Рис. 3. Температурні залежності резистивних характеристик зразків системи  $La_{3-x}M_xNi_2O_{7-\delta}$ : а)  $M=Ca$ , 1 –  $x=0$ ; 2 –  $x=0,2$ ; 3 –  $x=0,4$ ; б)  $M=Sr$ , 1 –  $x=0$ , 2 –  $x=0,2$ ; в)  $M=Ba$ , 1 –  $x=0$ ; 2 –  $x=0,2$ .**

Ізоморфне заміщення іону лантану на іон лужноземельного металу в зразках з металічною провідністю  $La_4Ni_3O_{10}$  призводить до зменшення середнього ступеню окиснення нікелю з +2,68 до близько +2,3 при  $x=0,75$  зі збільшенням вмісту замісника (хоча логічно було б очікувати зростання ступеню окиснення нікелю. Згідно даним рентгенофазового аналізу, при даній кількості замісників знаходиться область гомогенності твердих розчинів  $La_{4-x}Me_xNi_3O_{10-\delta}$  ( $Me=Ca, Sr, Ba$ ).

Результати вимірювань електропровідності зразків системи  $La_{4-x}Me_xNi_3O_{10-\delta}$  ( $Me=Ca, Sr, Ba$ ) в діапазоні від кімнатної температури до температури кипіння рідкого азоту наведено на рис. 4.

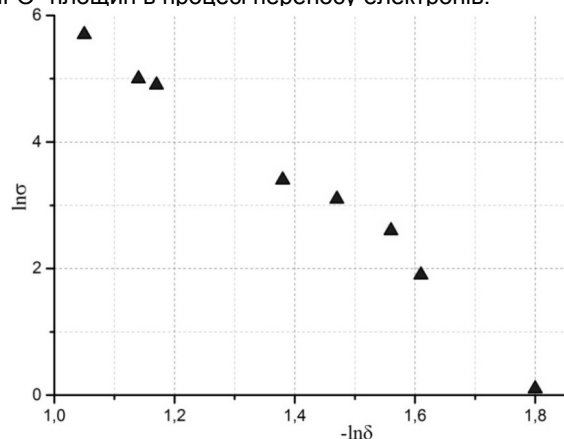


**Рис. 4. Резистивні характеристики зразків  $La_{4-x}Ca_xNi_3O_{10-\delta}$ : 1 –  $x=0$ ; 2 –  $x=0,25$ ; 3 –  $x=0,5$ ; 4 –  $x=0,75$**

У вивчених композиціях при збільшенні кількості замісника відбувається перехід від металічної провідності ( $x=0$ ) до металічно-напівпровідної ( $x=0,25$ ) та напівпровідної ( $x=0,5$  та  $x=0,75$ ). При  $x=1,0$  зразки набувають діелектричних властивостей.

Відомо, що багато електропровідних оксидів d-елементів проявляють лінійну залежність між  $\ln \sigma$  і  $\ln x$  (де  $\sigma$  – провідність,  $x$  – величина нестехіометрії) [11]. Подібне явище спостерігається при дослідженні купратних систем, які належать до структурного типу  $K_2NiF_4$ .

Залежність між  $\ln \sigma$  і  $\ln \delta$  ( $\delta$  – величина вмісту нестехіометричного кисню) при 293K в системі  $La_xNiO_{1,5x+1+\delta}$  також має лінійний характер (рис. 5), що, імовірно вказує на домінуючу роль екваторіальних  $-Ni-O-$  площин в процесі переносу електронів.



**Рис. 5. Залежність провідності одержаних зразків від величини вмісту нестехіометричного кисню  $\delta$  в зразках  $La_xNiO_{1,5x+1+\delta}$  при  $T = 293 K$**

За даними йодометричного аналізу, в нікелатах лантану частина нікелю знаходиться в тривалентному стані. Зона провідності у перовськіто-подібних нікелатах утворюється внаслідок перекривання  $d_x^2-y^2$  і  $p_O^2$  орбіталей іонів нікелю і кисню [12]. Збільшення вмісту тривалентного нікелю призводить до збільшення ступеню перекривання  $d_x^2-y^2$  і  $p_O^2$  орбіталей іонів екваторіальних площин, та, відповідно, до зменшення енергетичного бар'єру між зоною провідності і валентною зоною. В результаті цього значно знижується температура переходу напівпровідник–метал і підвищується електрична провідність по площинам –Ni-O-. При вмісті тривалентного нікелю більше 50 % електрична провідність нікелатів лантану починає проявляти металічні властивості.

**Висновки.** Одержано складні оксиди в системі La-Ni-O. Знайдено, що зразки з співвідношенням La/Ni в інтервалі від 1,4 до 1 проявляють металічний тип електричної провідності. Показано, що провідність корелює з ступенем окиснення нікелю, або з іншого боку з концентрацією нестехіометричного кисню та наявністю кисневих вакансій. Ізоморфне заміщення іону лантану на іон лужноземельного металу в оксидах з металічною провідністю призводить до зміни типу провідності на напівпровідникову, а в подальшому зразки стають діелектриками.

A. Дзязько, канд. хим. наук, dziazko@univ.kiev.ua,  
С. Недилько, д-р хим. наук,  
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев,  
В. Куличенко, ст. преподаватель,  
Киевский национальный университет строительства и архитектуры, Киев

### МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В СЛОЖНЫХ НИКЕЛАТАХ ЛАНТАНА

*Синтезированы сложные никелаты лантана методом совместного осаждения компонентов с последующей термической обработкой полученной шихты. Исследовано влияние состава никелатов лантана на резистивные свойства полученных образцов. Изучен фазовый и химический состав полученных сложноокисидных соединений, а также кислородную нестехиометрию. Показано, что сложные оксидные системы на основе никеля и лантана, относящиеся к фазам Руддлесдена-Поппера (ФРП) общего состава  $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$  ( $1 \leq n \leq 3$ ) проявляют аномально высокую проводимость. Для системы  $La_{2-x}NiO_{4.5}$  интервале  $0,6 \leq x \leq 1$  выявлено металлический характер зависимости проводимости от температуры. Для замещенных ФРП состава  $La_{3-x}Me_xNi_2O_{7.5}$  и  $La_{4-x}Me_xNi_3O_{10.5}$  ( $Me=Ca, Sr, Ba$ ) высокую проводимость имеют соединения, в которых ионный радиус заместителя превышает ионный радиус лантана при условии однофазности соединения. При увеличении количества заместителей для вышеуказанных систем осуществляется переход от металлической проводимости к полупроводниковой и диэлектрической. При содержании трехвалентного никеля в сложном оксиде более 50 %, в никелатах лантана проявляется металлический тип проводимости.*

**Ключевые слова:** металлическая проводимость, фазы Руддлесдена-Поппера (ФРП), кислородная нестехиометрия, резистивные свойства.

O. Dzyazko, PhD, dziazko@univ.kiev.ua  
S. Nedilko, Dr. Sci.,  
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv,  
V. Kulichenko, Senior Lecturer

### METALLIC CONDUCTIVITY IN COMPLEX LANTHANUM NICKELATES

*Complex Lanthanum nickelates were produced by the co-precipitation method with further heat-treating of the obtained batch. Researched the influence of Lanthanum nickelates composition on resistive qualities of the obtained samples. Studied the phase and chemical composition of the obtained complex oxide compounds and oxygen nonstoichiometry. It is demonstrated that Ni-based and La-based complex oxide systems related to Ruddlesden-Popper (RP) phase of total composition  $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$  ( $1 \leq n \leq 3$ ) show anomalously high conductivity. For the system  $La_{2-x}NiO_{4.5}$  in the range  $0,6 \leq x \leq 1$  revealed metal character of conductivity-temperature dependence. For substituted RP phases  $La_{3-x}Me_xNi_2O_{7.5}$  and  $La_{4-x}Me_xNi_3O_{10.5}$  ( $Me=Ca, Sr, Ba$ ) high conductivity belongs to the compounds in which ionic radius of substituent exceed ionic radius of Lanthanum in case of single-phase compound. When the number of substituents is increased for the listed above systems, transition takes place from metal conductivity to semi-conductivity and dielectric conductivity. Therefore, electric conductivity of oxide compounds with RP phase structure essentially depends on density of conduction electrons in unit cell. Change of conduction dependence may be also related to structural imperfection of the formed RP phases, and replacement of more conductive layers Lanthanum-Oxygen with less conductive layers alkaline-earth metals-oxygen. Increase of containing of trivalent Nickel leads to the increase of overlapping degree of  $d_x^2-y^2$  and  $p_O^2$ -orbital's of ions in equatorial planes, and, correspondingly, decrease of energy barrier between conduction band and valence band. Because of that, the temperature of transition semiconductor-metal significantly decreases and electric conductance in chains  $-O^2-Ni^{3+}-O^2-Ni^{2+}-O^2-$  increases. When content of trivalent Nickel in complex oxide is over 50 %, Lanthanum nickelates demonstrate metal conduction type.*

**Keywords:** metal conductivity, Ruddlesden-Popper (RP) phases, oxygen nonstoichiometry, resistance properties.

*Робота виконана на кафедрі неорганічної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка (тема № 16БФ037-01).*

#### Список використаних джерел

1. Cruz M.M., Carvalho M.D., Wattiaux A. Physica B: Condensed Matter., 2000, 284–288, 1477–1478.
2. Terashima M., Takada N., Saga H., Kohn K. Phase Transit.: A Multinational Journal, 1993, 41, 123–128.
3. Liu B.S., Au C.T. Appl. Catal. A-Gen., 2003, 244, 181–195.
4. Zhu J., Thomas A. Appl. Catal. B-Environ., 2009, 92, 225–233.
5. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970, 360 с.  
Shvarcenbah G., Flashka G. Trilonometric titration. Moscow, Himiya, 1970, 360 p. (in Russian).
6. Nedilko S.A., Kulichenko V.A., Dziuzko A.G. J. Alloy. Compd., 2004, 7 (1–2), 251–254.
7. Умланд Ф., Янсен А., Тиринг Д., Вюнш Т. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения. М.: Мир, 1975, 531 с.  
Umland F., Jansen A., Tiring D., Vjunsh T. Complex compounds in analytical chemistry. Theory and practice of using. Moscow, Mir, 1975, 531 p. (in Russian).
8. Куличенко В.А., Недилько С.А., Дзязько О.Г. Вісник Київського університету. Хімія, 1996, 33, 130–132.  
Kulichenko V.A., Nedil'ko S.A., Dzijaz'ko O.G. Visnyk Kyivs'koho universytetu. Khimii, 1996, 33, 130–132 (in Ukrainian).
9. Kitayama K. J. Solid State Chem., 1990, 1, 165–172.
10. Wang Y., Zhu J., Yang X. Mater. Res. Bull., 2006, 41 (8), 1565–1570.
11. Jonker G.H., Van Houten S. Semiconducting Properties of Transition Metal Oxides. In Halbleiterprobleme VI. Ed by F. Sauter, Friedr. Vieng und Sohn, Braunschweig, 1960, 118–151.
12. Raccach P. M., Goodenough J. B. J. Appl. Phys., 1965, 36, 1031–1032.

Надійшла до редколегії 26.01.17