ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 14, № 1 (2013) С. 108-114

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 14, № 1 (2013) P. 108-114

УДК 546.42’43’65’71’73’74’76

ISSN 1729-4428

М.А. Зеленько, С.А. Неділько, К.В. Дегтярьова

Токопровідні оксидні матеріали на основі 3d-металів та рідкісноземельних елементів

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська 64/13;01601 Київ, Україна, e-mail: zelikus@ukr.net

Досліджено особливості кристалічної структури токопровідних оксидних матеріалів. Узагальнено методи їх синтезу. Вивчено електричні властивості складнооксидних матеріалів на основі 3d-металів та РЗЕ.

Ключові слова: токопровідна оксидна кераміка, складні купрати РЗЕ, кристалічна структура, надпровідність.

Стаття поступила до редакції 02.11.2012; прийнята до друку 15.12.2012.

Вступ

Складні оксиди зі змішаною електрон-йонною провідністю звертають увагу великої кількості дослідників в усьому світі як перспективні матеріали для створення електрохімічних, каталітичних та магнітних пристроїв. На сьогодні проведено велику кількість досліджень взаємозв’язку склад-властивості оксидів ABO_3 та $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, де A – катіон РЗЕ, катіони Ca, Sr, Ba; а B – катіон перехідного металу, а також Ga, In. Одна з перспективних областей застосування таких оксидів - катодні матеріали в твердооксидному паливному елементі (ТОПЕ).

На сьогодні вже розроблені та побудовані прототипи ТОПЕ на основі діоксиду цирконію. В якості матеріалу катоду в них найчастіше використовують складні оксиди мангану зі структурою перовскіту $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_{3-\delta}$. Однак такий матеріал не є оптимальним з огляду на низьку йонну провідність, що призводить до зниження ефективності праці паливного елементу. Зараз активно ведуться пошуки нових матеріалів електродів на основі манганіту лантану із заміщенням частини катіонів мангану на залізо або кобальт, що збільшує їх електрокаталітичну активність за рахунок суттєвого підвищення кисень-йонної провідності. Однак матеріали з найкращими електрокаталітичними характеристиками, наприклад, такі як $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ ($0,4 \le x \le 1$ та $0,5 \le y \le 1$), володіють низькою хімічною стабільністю та високим коефіцієнтом термічного розширення (КТР), що робить неможливим їх використання в якості катодного матеріалу для твердооксидного паливного елементу. Можливий спосіб зниження КТР матеріалу – заміщення частини кобальту на інший катіон, наприклад, манган, а також використання сполук з анізотропною кристалічною структурою.

I. Кристалічна структура

Нікелати, що відносяться до твердих розчинів системи $La_{2-x}Sr_xNiO_{4\pm\delta}$, широко досліджуються як перспективні матеріали для виготовлення резисторів, кисеньпроникних мембран, електродів до ТОПЕ. Тверді розчини системи $La_{2-x}Sr_xNiO_{4\pm\delta}$ кристалізуються в гратці типу K_2NiF_4 (рис. 1). Вона складається з плоских квадратних шарів, сформованих зв’язаними октаедрами NiO_4, що розташовані разом з йонами РЗЕ в шарах

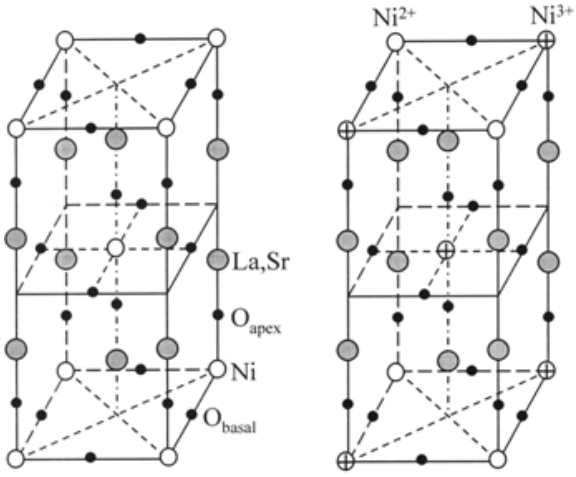

Рис. 1. Кристалічна структура сполук типу $La_{2-x}Sr_xNiO_{4\pm\delta}$

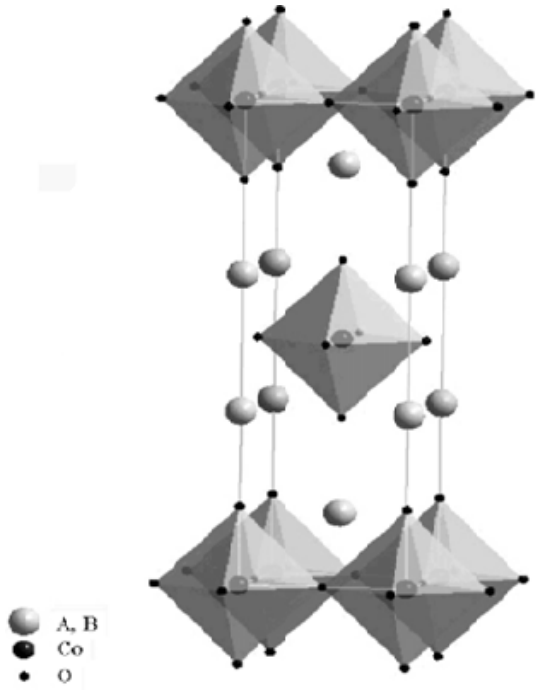

Рис. 2. Кристалічна структура сполук типу $La_{1-x}Sr_xCoO_4$.

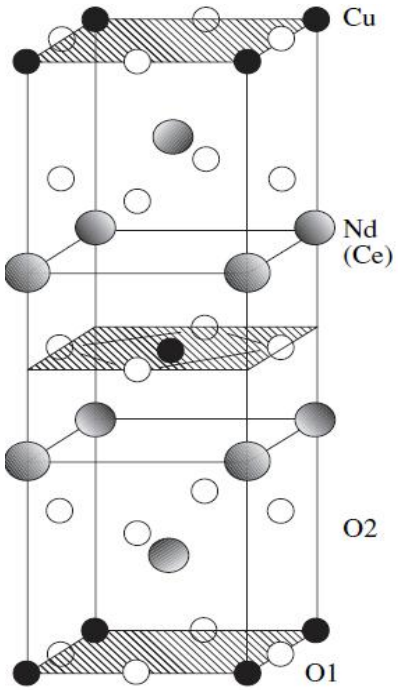

Рис. 3. Кристалічна структура сполук типу $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$.

перовскітоподібної структури. Структура та властивості $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ чуттєві до вмісту надлишку кисню. При синтезі сполук невелика кількість надлишкового кисню приймається з атмосфери. На сьогодні отримано хімічно стабільні склади цієї системи в діапазоні концентрацій стронцію $0 \le x \le 1{,}4$; з них добре вивчені електропровідні властивості оксидів з $0 \le x \le 1{,}0$. При цьому було показано, що La2NiO4+δ (x = 0) при температурі 370 °C має перехід від напівпровідникового типу провідності до металічного. Із збільшенням заміщення лантану на стронцій температура цього переходу в твердих розчинах $La_{2-x}Sr_xNiO_{4\pm\delta}$ $(0 \le x \le 1{,}0)$ зміщується в область низьких температур, а склади з $x \ge 1{,}2$ поводять себе як метали в усьому температурному інтервалі – від температури кипіння рідкого азоту до температури синтезу. Системи типу $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ мають напівпровідниковий характер провідності в області температур від кімнатної до 300 – 400 °C та металічний при більш високих температурах [1].

Відомо, що матеріали на основі $La_{1-x}Sr_xCoO_{3,5}$ $(0 < x < 0{,}7)$ (рис. 2) з перовскітоподібною структурою володіють високою електропровідністю та кисень-йонною рухливістю, а також є каталізаторами різних окисно-відновних реакцій та обмінних процесів в газовій фазі. Однак для кобальтату лантану, допованого кальцієм, складу $La_{2-x}Sr_xCoO_{4,5}$ з недостачею за киснем, а також кобальтатів інших рідкісно- та лужноземельних елементів, наприклад, $Nd_{2-x}Ca_xCoO_4$, термомеханічні, електричні та каталітичні властивості вивчено не досить добре [2].

Легований церієм купрат $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ має шарувату квазідвовимірну перовскітоподібну кристалічну структуру (рис. 3). В родині купратних надпровідників $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ володіє багатьма властивостями, які роблять його зручним об'єктом для досліджень. Це надпровідник з електронним типом провідності, в структурі якого є лише одна площина CuO_2 на елементарну комірку, а в оптимально відпалених кристалах немає вершинних атомів кисню між сусідніми провідниковими площинами CuO_2. Сполука $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ характеризується здатністю обернено поглинати й виділяти кисень, і його властивості сильно чуттєві до вмісту кисню. Чистий Nd_2CuO_4 є діелектриком й надпровідність з'являється тільки у твердих розчинів на його основі при додатковому відпалюванні в безкисневій атмосфері [3].

Із збільшення вмісту церію відбувається збільшення кількості електронів та зменшення питомого опору. При відпалюванні зразків в безкисневому середовищі при 800 – 900 °C в зразках $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ спостерігається зміна характеру температурної залежності опору й поява надпровідності. Основна роль такого відпалювання складається у видаленні залишкового нестехіометричного кисню. Цей процес зменшує безпорядок, поріг рухливості для електронів зменшується, електрони стають делокалізованими й проявляють надпровідні властивості. При оптимальному легуванні й відпалюванні зразки $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ являють собою набір ізольованих провідникових площин CuO_2, що знаходяться одна від одної на відстані 6 Å, і є сильно анізотропними [4].

Сполуки $Ln_{2-x}Ce_xCuO_4$ (Ln = Nd, Pr, Sm) мають кристалічну структуру, близьку до $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. Площини CuO, в яких зосереджені відповідальні за надпровідність носії заряду, в обох випадках однакові, а відмінність структур в тому, що в

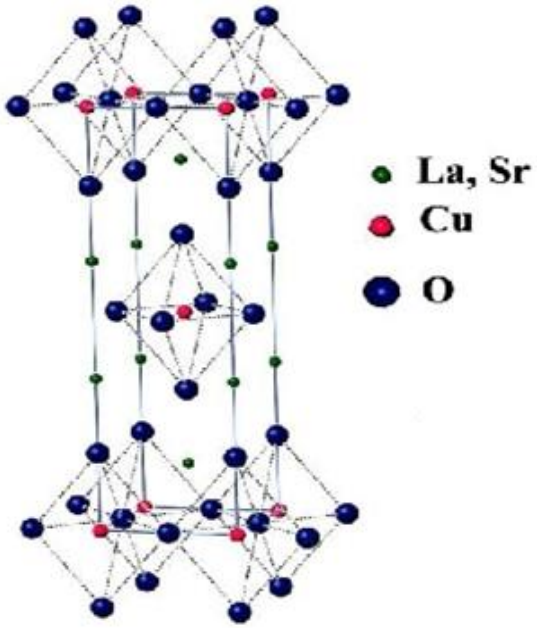

Рис. 4. Кристалічна структура сполук типу $La_{2-x}Sr_xCuO_4$.

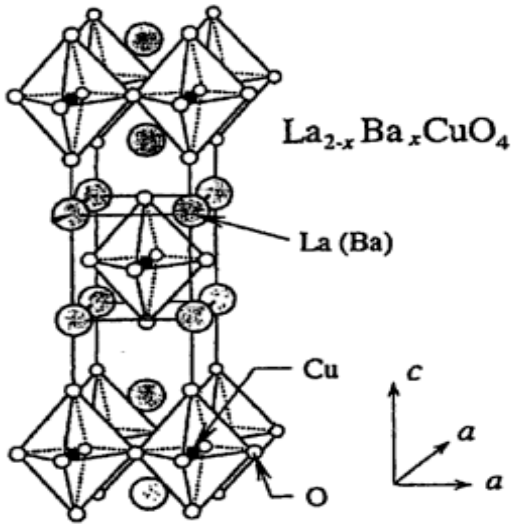

Рис. 5. Кристалічна структура сполук типу $La_{2-x}Ba_xCuO_4$

першому випадку атом міді оточений чотирма атомами кисню та має квадратично-планарне оточення, а в другому випадку атом міді оточений шістьма атомами кисню і знаходиться в центрі кисневого октаедру. При легуванні La–системи стронцієм та Pr–системи церієм основними носіями заряду в першому випадку є дірки, в другому – електрони [5].

Матеріали на основі купратів типу $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (рис. 4) володіють високою електропровідністю, а внаслідок високої концентрації й рухливості вакансій в аніонній підгратці поляризаційний опір катодів на основі таких фаз достатньо малий. Встановлено, що при малому вмісті стронцію (x = 0,15; 0,3) ці фази проявляють металічний тип провідності. Заміщення трьохвалентного лантану на двовалентний стронцій призводить до появи в сполуці й надпровідність в $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ носить дірковий характер. Однак при значному збільшенні вмісту стронцію кількість аніонних вакансій збільшується, що, враховуючи високу рухливість кисню в цій структурі. дозволяє чекати високу оборотність електроду на основі цієї фази за киснем [6].

Структура купратів складу $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ є також аніон-дефіцитною. Встановлено, що при малому вмісті стронцію (x = 0,15; 0,3) ці фази проявляють металічний тип провідності. Однак при значному збільшенні вмісту стронцію кількість аніонних вакансій збільшується, що, враховуючи високу рухливість кисню в цій структурі, дозволяє одержувати високу оборотність електроду на основі цієї фази за киснем [7].

Надпровідні фази $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ (рис. 5) зустрічаються у двох модифікаціях: високотемпературній тетрагональній та низькотемпературній ромбічній. В кристалах спостерігаються фазові переходи із тетрагональної сингонії в ромбічну від 400 К и нижче. Структурна перебудова, що відбувається при тетрагонально-ромбічному фазовому переході, незначна. Як в ромбічних, так й в тетрагональних фазах $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ октаедри, в центрі яких знаходяться атоми міді, являють собою витягнуті біпіраміди з чотирма короткими й двома довгими зв'язками Cu-O1...Cu-O2. Таке відношення зв'язків Cu-O дозволяє говорити про наявність в структурі шарів із зв'язаних вершинами плоских груп CuO_4 з сильною мідь-кисневою взаємодією [8].

Хроміти РЗЕ складу $LaCrO_3$ кристалізуються в структурі викривленого перовскіту та відносяться до групи сполук, що мають ромбічну гратку (рис. 6). Для хроміту лантану спостерігається схема перетворення фаз: орторомбічна – ромбоедрична – кубічна. Перехід орторомбічної структури в ромбоедричну спостерігається при (260 ± 5) °С, а за

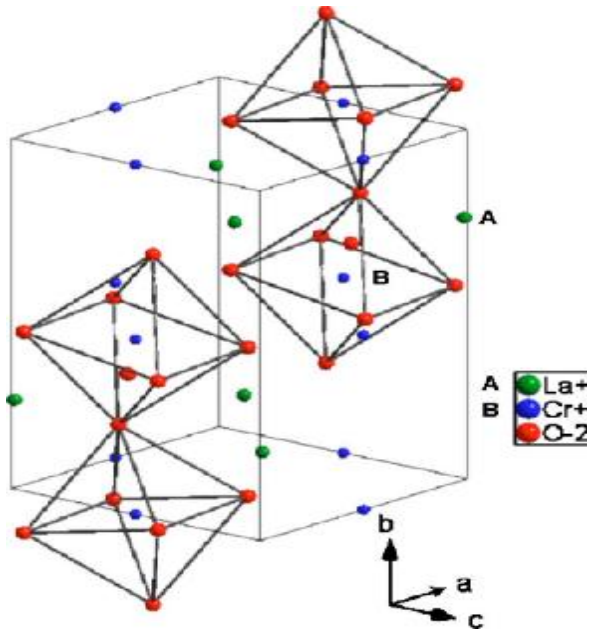

Рис. 6. Кристалічна структура сполук типу $LaCrO_3$

(1650 ± 20) °С кристалічна гратка хроміту лантану стає кубічною. Вплив лужноземельного елементу на структуру хроміту відбувається внаслідок зміни ефективного розміру йону в позиції La: зменшення у випадку йонів Mg^{2+} та збільшення при заміщенні на Ca^{2+} чи Sr^{2+}. Заміщення йонів La^{3+} на M^{3+} в $La_{1-x}M_xCrO_3$ в інтервалі $0 \le x \le 0{,}5$ кристалізується в структуру орторомбічного перовскіту, а в системі La_2O_3—SrO—Cr_2O_3 орторомбічний перовскіт існує тільки в межах $0 \le x \le 0{,}1$ й при подальшому збільшенні концентрації SrO переходить в ромбоедричний [9].

У високотемпературній техніці зазвичай використовують не $LaCrO_3$, а тверді розчини на його основі. Утворення твердих розчинів можливе в підгратках як лантану, так і хрому. Ці тверді розчини володіють рівнем електропровідності, достатнім для розігрівання джоулевим теплом від кімнатної температури. В результаті легування хроміту лантану акцепторними домішками відбувається перехід частини атомів хрому в стан валентності більше 3-х (окиснені форми хрому: +4, +6), що сприяє збільшенню електропровідності [10].

Термічна обробка хроміту лантану в безкисневому газовому середовищі призводить до часткового відновлення окиснених форм хрому в Cr^{3+}, що в свою чергу призводить до зниження електропровідності, яка може бути відновлена до попереднього рівня відпалюванням в окисній атмосфері. За даними електронної спектроскопії, збільшення електропровідності хроміту лантану при додаванні до нього хроміту кальцію відповідає зростанню концентрації Cr^{6+} в матеріалі. Термообробка зразків у вакуумі призводить до відновлення Cr^{6+} й зменшення електропровідності при температурі 20°С приблизно на 7 порядків, причому незалежно від кількості CaO [11].

$LaCrO_3$ володіє змішаною природою електричної провідності – електронно-дірковою (напівпровідниковою) та йонною. Електронно-діркова σ_e провідність переважає в окисних газових середовищах, йонна σ_i – у відновних. За абсолютною величиною σ_e набагато вище за σ_i, тому електропровідність $LaCrO_3$ з пониженням P_{O2} в газовій фазі значно зменшується. низьке значення йонної складової провідності пов'язано з тим, що концентрація кисневих вакансій, які забезпечують йонну провідність в $LaCrO_3$, за даними термодинамічних розрахунків та термогравіметричних досліджень, дуже мала навіть за низьких значень P_{O2} [12].

II. Методи одержання

1. Твердофазний (керамічний) метод, який полягає в довготривалому високотемпературному прожарюванні суміші вихідних оксидів, взятих у стехіометричному співвідношенні, з багатократними проміжними перетираннями. До недоліків цього методу відносять довготривалість, енергоємність, а також низькі значення питомих поверхонь продуктів синтезу.

2. Метод співосадження, полягає в приготуванні робочих розчинів – катіонів РЗЕ та перехідних металів в неорганічних кислотах, стадії спів осадження гідроксидів лугами, промивання осаду водою, первинної та вторинної термообробки. Метод дозволяє отримати гомогенні вихідні суміші, що дозволяє знизити температуру одержання продукту та підвищити питому поверхню продуктів синтезу. До недоліків цього методу відносять недостатню термічну стабільність продукту, наявність водних відходів.

3. Золь-гель метод, який складається з гідролізу розчинів вихідних речовин, поліконденсації продуктів гідролізу й утворення первинних частинок золю, збільшення концентрації дисперсної фази до появи гелеутворення та видалення дисперсійного середовища. Золь-гель метод дозволяє одержувати гомогенні суміші. До недоліків методу відносять складність методики, проблеми з відтворюваністю умов синтезу.

4. Метод складних полімерних попередників (метод Пекіні). Метод дозволяє одержувати складні багатокомпонентні системи із заданою стехіометрією. Перевагами методу є можливість контролювати розмір й морфологію частинок й товщину плівки, а також розвинута питома поверхня продукту. Недоліками методу Пекіні є великі вагові втрати та формування крупних агломератів в процесі прожарювання за високих температур.

5. Механохімічний метод синтезу, який полягає в попередній механічній обробці сумішей кисеньвмісних сполук перехідних елементів та рідкісноземельних елементів перед стадією їх термообробки. Важливою перевагою цього методу є невисока енергоємність, зменшення тривалості синтезу, відсутність водних відходів. До недоліків методу відносять можливість забруднення продуктів синтезу абразивним матеріалом.

6. Плазмохімічний метод синтезу, який полягає в розпиленні суміші нітратів перехідних металів та рідкісноземельних елементів в струмі газоподібного теплоносія – плазми та прожарюванні. Метод дає чистий продукт з розвитою питомою поверхнею, однак не отримав широкого застосування, можливо через необхідність наявності спеціального обладнання [13].

III. Електричні властивості

Всі хроміти РЗЕ типу $LaCrO_3$ - матеріали високої вогнетривкості. Температура плавлення хромітів РЗЕ зменшується із збільшенням атомного номеру лантаноїду. На повітрі при температурі 700 °С електропровідність (σ) $LaCrO_3$ рівна 0,002 - 0,5 $Ом^{-1}*см^{-1}$. Електропровідність хромітів РЗЕ також залежить від парціального тиску кисню P_{O2} в навколишньому газовому середовищі: чим вище P_{O2}, тим вище електропровідність [14].

Електропровідність нікелатів $La_{2-x}Sr_xNiO_{4-\delta}$ на повітрі складає 80 – 100 $См*см^{-1}$ в температурному інтервалі 200-1000°С, а їх КТР змінюється від $11*10^{-6}$

до 13,5*10^{-6} K^{-1} в залежності від ступеня заміщення La на Sr. При цьому неможливо виділити чітку залежність КТР від ступеня заміщення, що, ймовірно, пов'язано із різною кисневою стехіометрією [15]. Провідність феритів $La_{2-x}Sr_xFeO_{4-\delta}$ досягає 10 – 25 См*$см^{-1}$ при ступені заміщення лантану на стронцій 1,2 - 1,3, при більш низькому чи високому вмісту стронцію провідність матеріалу зменшується. КТР цих фаз складає приблизно 12-13*10^{-6} K^{-1}. Кобальтати $La_{2-x}Sr_xCoO_{4-\delta}$ з аналогічною структурою мають максимальну провідність 80 - 100 См*$см^{-1}$ в температурному інтервалі 600 - 1000°C, при цьому їх КТР складає від 9,6*10^{-6} K^{-1} до 14*10^{-6} K^{-1} (для $(La,Sr)CoO_3$ КТР>22*10^{-6} K^{-1}) [16].

Також була виміряна температурна залежність електропровідності сполук типу $La_{2-x}Sr_xMnO_{4-\delta}$ на повітрі до 900 °C. Вони володіють напівпровідниковим типом провідності, й максимальна провідність спостерігається при T = 900 °C й складає 6 См*$см^{-1}$ [17].

Для складних оксидів заліза та кобальту типу $La_{1-x}Sr_3Fe_{3-x}Co_xO_{10-\delta}$ ($0 \le x \le 1,5$) було виміряно залежності електропровідності від температури. Показано, що до 400 °C із збільшенням температури зростала й провідність, а при T > 400°C провідність із збільшенням температури зменшується, тобто спостерігається перехід типу напівпровідник-метал. крім того, було показано, що найбільша провідність досягається при максимальному вмісті кобальту в системах, так для x = 1,5 σ = 325 См*$см^{-1}$,а для x = 0 σ = 150 См*$см^{-1}$. Також було відмічено нелінійну поведінку КТР із збільшенням температури. Середні значення КТР складали від 15,5 ppm K^{-1} для x = 0 до 21,5 ppm K^{-1} для x = 1,5. В ряді твердих розчинів КТР збільшується із збільшенням вмісту кобальту, що може бути пов'язано з можливістю спінового переходу для Co^{3+} із збільшенням температури [18].

Відомо, що тиск спричиняє значний вплив на структурні та електрофізичні властивості $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. Для кристалу, що знаходиться в орторомбічній фазі, всебічне стискування призводить до зменшення кута повороту кисневих октаедрів та різниці між параметрами граток *a* та *b*. При досягненні критичного тиску відбувається структурний фазовий перехід другого роду, при якому просторова група кристалу змінюється з орторомбічної на тетрагональну (ОТ-перехід) [19].

Експериментально встановлено, що гідростатичний тиск також дозволяє суттєво підвищити таку важливу характеристику, як температура переходу в надпровідний стан (T_c). Так, в роботі [20] було проведено дослідження впливу тиску на T_c для зразків $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ з різним вмістом Sr ($0,15 \le x \le 0,22$). Було показано, що всебічне стискування кристалу призводить до збільшення T_c , причому величина T_c досягає максимуму при тискові ОТ-переходу. Так, при атмосферному тиску T_c =38 К, а при тиску 3 ГПа – 42 К. Після переходу кристалу з орторомбічної в тетрагональну фазу значення T_c фактично перестає залежати від величини тиску.

Для сполук $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ склад з x = 0 не переходив до надпровідного стану до 4,2 К, а для

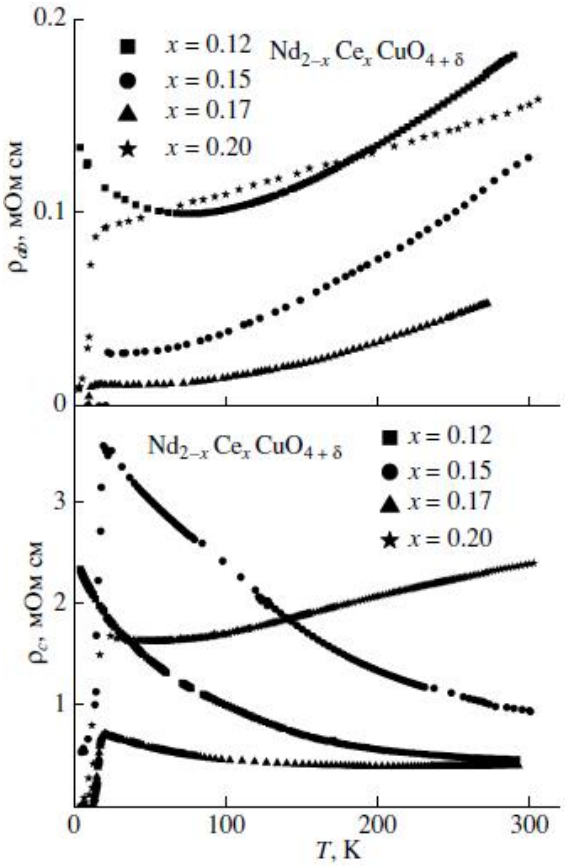

Рис. 7. Температурні залежності опору зразків $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ з різним вмістом церію.

складу з x = 0,15 було отримано значення T_c = 22 К [21].

На рис. 7 наведено температурні залежності опору ρ_{ab}(T) та ρ_c(T) сполуки $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$, відпаленої у вакуумі з різним вмістом церію. Видно, що температурна залежність опору в провідникових CuO_2–площинах для всіх досліджуваних концентрацій церію має металічний характер ($d\rho_{ab}/dT > 0$): $\rho_{ab}(T) = A + BT^2$. Й тільки для зразку з x = 0,12 за температур нижче 50 К має місце логарифмічне зростання опору із зменшенням температури, що є ознакою слабкої локалізації носіїв заряду, характерної для двовимірних систем. Температурні залежності опору поперек провідникових CuO_2–площин ρ_c(T) змінюються із збільшенням із збільшенням вмісту церію. Так, в недолегованій області (x = 0,12) $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ має неметалічний характер й за T < 50 К проявляє активаційну залежність: $\rho_c(T) \sim \exp(T_0/T)^{1/2}$. Для оптимально легованої сполуки (x = 0,15) величина ρ_c збільшується, залежність ρ_c(T) явно неметалічна ρ_c(T) ~ 1/T, однак не є активаційною. При подальшому збільшенні вмісту церію відбувається перехід від неметалічної залежності опору ($d\rho_c/dT < 0$) до металічної ($d\rho_c/dT > 0$) й при x = 0,2 спостерігається металічний хід ρ_c(T) впритул до надпровідникового переходу при T_c = 10 К [22].

Таким чином встановлено, що механізм провідності дуже відрізняється в оптимально

відпалених зразках $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ з оптимальним вмістом церію (x = 0,15): провідність є металічною в провідникових площинах CuO_2 й неметалічною поперек провідникових площин [23].

За допомогою нейтронографічних методів було досліджено тетрагональний розчин $La_{1,85}Ba_{0,15}CuO_4$ та вивчено залежність температури тетрагонально-ромбічного переходу від концентрації Ba в даному твердому розчині. Температура перетворення знижується при збільшенні індексу x. При $x > 0,2$ ромбічне викривлення не спостерігалось навіть за 7 К. Для зразку з x = 0,15 середній лінійний коефіцієнт теплового розширення тетрагональної фази рівний $12*10^{-6}$ K^{-1}, а T_c=30 К [24].

Зеленько М.А. - к.х.н., н.с. кафедри неорганічної хімії;
Неділько С.А. - д.х.н., проф. кафедри неорганічної хімії;
Дегтярьова К.В. - студентка 2 курсу магістратури хімічного факультету.

[1] T. Nakamura, K. Yashiro, K. Sato, H. Mizusaki. ECS Trans. 16(51), 317 (2009).
[2] C.N.R. Rao, V.G. Magnetism and Magnetic Materials. 18, 504 (1974).
[3] I. Tanaka, T. Watanabe, N. Komai, H. Kojima. Physica C: Superconductivity. 185–189, Part 1, 437 (1991).
[4] L.S. Jia, X.L. Chen, W. Yang, X.L. Yan. Crystal Research and Technology. 39(7), 567 (2004).
[5] Y. Dalichaouch, M.C. de Andrade, M.B. Maple. Physica C. 218(1-2), 309.
[6] A.T. Bollinger, G. Dubuis, J. Yoon, D. Pavuna, J. Misewich, I. Božović. Nature. 472(7344):458-60 (2011).
[7] G. Dubuis, A.T. Bollinger, D. Pavuna, I. Božović. Journal of Applied Physics.111(11), 112632-6 (2012).
[8] K.A. Kvavadze, M.M. Nadareishvili, G.G. Basilija. Fizika tverdogo tela. 39(6), (1997).
[9] T. Hashimoto, N. Tsuzuki, A. Kishi. Solid State Ionics. 132(3–4), 181 (2000).
[10] S. Hayashi, S. Sofue, S. Yoshikado. Electrical Engineering in Japan. 139(3), 18 (2002).
[11] Z. Chen, X. Xing, W. Yuan, X. Huang, H. Li. Rare Metals. 25(5), 562 (2006).
[12] T. Kimura, T. Takenaka, S. Fujitsu and K. Key Engineering Materials. 248, 121 (2003).
[13] M.V. Kuznecov, Ju.G. Morozov. Sposoby poluchenija slozhnyh oksidnyh soedinenij redkozemel'nyh metallov. Patent, Uchrezhdenie Rossijskoj akademii nauk Institut strukturnoj makrokinetiki i problem materialovedenija RAN, 17.03.2010.
[14] T. Hashimoto, N. Tsuzuki, A. Kishi, K. Takagi. Solid State Ionics. 132, 181 (2000).
[15] T. Nakamura, K. Yashiro, K. Sato, J. Mizusaki. ECS Trans. 16(51), 317 (2009).
[16] T. Matsuura, J. Mizusaki, S. Yamauchi, K. Fueki. Japanese journal of applied physics. 23(1)(8), 1143 (1984).
[17] Feng, Zhen-Jie; Dong, Cheng; Li, Zhi-Chao; Li, Jian-Qi. Chinese Physics Letters. 21(1), 187 (2004).
[18] S. Calderon, L. Escobar-Alarcon, E. Camps. Microelectronics Journal. 39(11), 1281 (2008).
[19] V.A. Alyoshin, I.P. Romanova, D. Mikhailova. J. Phys. Chem. A. 114(51), 13362 (2010).
[20] R.A. Cooper, Y. Wang, B. Vignolle. Science. 323(5914), 603 (2009).
[21] V.B. Barbeta. Journal of Applied Physics. 76(10), 7121 (1994).
[22] F. Munakata, T. Kawano, A. Nozaki, H. Yamauchi. J. Appl. Phys. 67, 4159 (1990).
[23] S.N. Mao. Journal of Applied Physics. 75(4), 2119.
[24] C.N.R. Rao. Pure &App. Chern. 66(9), 1765 (1994).

M.A. Zelenko, S.A. Nedilko, K.V. Degtyariova

Conductive Oxide Materials Based on 3d-Metals and Rare Earth Elements

Taras Shevchenko National University of Kyiv,
64/13 Volodymyrska str., 01601 Kyiv, Ukraine, e-mail: zelikus@ukr.net

This article researches the distinctive features of conductive oxide materials and summarizes their synthesis methods. It investigates the electrical properties of complex oxide materials based on 3d-metals and rare earth elements.

Keywords: conductive oxide ceramics, complex rare earth cuprates, crystal structure, superconductivity.