

УДК 546.881

©1993

## ГИДРАТИРОВАННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ВАНАДИЯ

В.Бондаренко, В.Волков, А.Плешановас

Приведены методы синтеза, данные о составе, структуре и физических свойствах гидратированных поливанадатов общей формулы  $M_xV_{12}O_{31-\delta} \cdot nH_2O$ , где  $M$  — водород, ионы щелочных и щелочноземельных элементов. Рассмотрены также некоторые соединения с частичным замещением ионов ванадия на молибден.

Из обширного класса оксидов переходных металлов определенный интерес как в познавательном, так и в практическом плане представляют собой кислородсодержащие ванадиевые соединения. Наличие в атоме ванадия незаполненной  $3d$ -электронной оболочки обуславливает существование широкого ряда оксидов ванадия и различных оксидных соединений, которые можно условно разделить на четыре группы. Это система ванадий-кислород, фазы внедрения и замещения, оксидные ванадиевые стекла и гидратированные соединения. Если свойства первых трех упомянутых групп к настоящему времени в основном достаточно хорошо изучены [<sup>1-5</sup>], то внимание исследователей к гидратам ванадия, как, впрочем, и к другим гидратированным соединениям (см., например, [<sup>6</sup>]), постоянно возрастает. Результаты исследования строения, состава и ионообменных свойств гидратированного пентаоксида ванадия обобщены в [<sup>7</sup>]. Однако, на наш взгляд, недостаточно широко изучены кинетические явления в этих веществах, хотя ксерогели оксида ванадия (V) уже находят применение в качестве элементов интегральных схем [<sup>8</sup>], переключающих элементов [<sup>9</sup>], терморезистивных [<sup>10</sup>], фото- и электрохромных материалов [<sup>11</sup>].

Настоящая работа посвящена обобщению литературных данных в основном о физических свойствах ксерогелей типа  $M_xV_{12}O_{31-\delta} \cdot nH_2O$  и содержит как результаты других исследователей, так и работы авторов в этой области.

## Получение, состав и структура ксерогелей пентаоксида ванадия

Впервые гидратированный оксид ванадия (V) был получен Люльбергом [<sup>12</sup>] путем подкисления раствора  $Na_3VO_4$  при помощи сильных минеральных кислот. Мюллер [<sup>13</sup>] получал  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  выливанием расплавленного  $V_2O_5$  в воду и отделением непрореагировавших частиц фильтрованием. Существует метод получения, основанный на взаимодействии пентаоксида ванадия с раствором перекиси водорода [<sup>12,14,15</sup>], а также способы, основанные на гидротермальной методике [<sup>16</sup>].

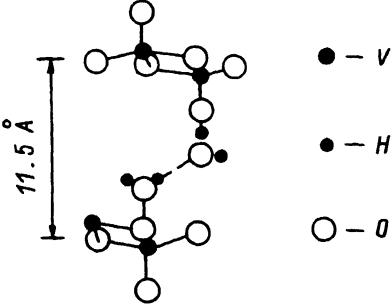


Рис. 1. Структурная модель ксерогеля  $V_2O_5 \cdot 1.6H_2O$  [22].

Высушенные на воздухе золи гидратированного  $V_2O_5$  при обычных условиях отвечают составам  $V_2O_5 \cdot 1.8H_2O$  [17],  $V_2O_5 \cdot 1.6H_2O$ , представляющим собой почти рентгеноаморфную фазу, состоящую из сплетенных полимерных цепочек [19–21]. Рентгеновские исследования гелей оксида ванадия (V) показывают, что они имеют квазиодномерную слоистую структуру, при этом слой  $V_2O_5$  образованы спутанными волокнами и соединены молекулами воды [19]. Величина межслоевого расстояния зависит от содержания воды и для  $V_2O_5 \cdot 1.6H_2O$  равна  $\sim 11.57 \text{ \AA}$  (см. рис. 1 [22]). При нагревании гелей происходит потеря воды в три этапа. При температурах 298–398 К обратно удаляется слабосвязанная вода с образованием  $V_2O_5 \cdot 0.5H_2O$  [19]. При этом межслоевое расстояние уменьшается до  $8.75 \text{ \AA}$ . Структура самих волокон при этом не изменяется. При дальнейшем нагревании до 483–543 К удаляется более сильно связанная вода с образованием  $V_2O_5 \cdot 0.1H_2O$ . Выше 573 К удаляется химически связанная вода и происходит кристаллизация пентаоксида ванадия. Результаты исследования ионообменных свойств и состояния водородно-кислородных групп методом парамагнитного резонанса  $V_2O_5 \cdot 1.8H_2O$  позволили сделать вывод о том, что это соединение представляет собой поливанадиевую кислоту состава  $(H_3O)_2V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$  [7]. В структуру гелей пентаоксида ванадия легко интеркалируются ионы различных металлов [3,7], а также молекулы органических комплексов [23].

### Физические свойства

Впервые об обнаружении полупроводниковых свойств гелей пентаоксида ванадия сообщалось в [24], где исследовались тонкие слои  $V_2O_5 \cdot nH_2O$ , полученные по методу Мюллера [13]. На рис. 2 [24] показана температурная зависимость проводимости ксерогеля толщиной  $600 \text{ \AA}$ , для которого отношение

$$C = C_{V^{4+}} / (C_{V^{4+}} + C_{V^{5+}})$$

( $C_{V^{4+}}$  и  $C_{V^{5+}}$  — концентрации  $V^{4+}$  и  $V^{5+}$  ионов в пленке), определенное по результатам химического анализа, равно 0.06. Как и в своей более поздней работе [25], авторы объясняют активационный рост проводимости с температурой в рамках теории поляронов малого радиуса. Тогда для проводимости можно записать следующее выражение [24]:

$$\sigma T = A \exp \{-W_0(1 - Q/T)/kT\}, \quad (1)$$

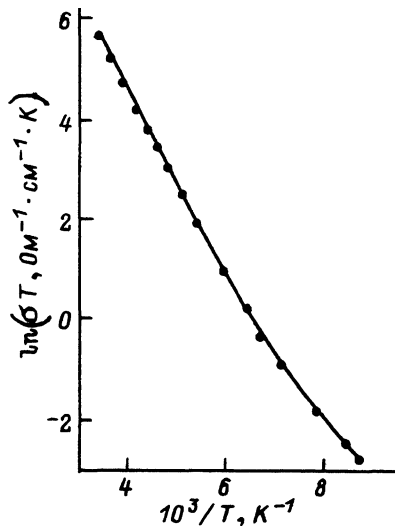


Рис. 2. Температурная зависимость проводимости тонкого слоя ксерогеля пентаоксида ванадия ( $C = 0.06$ ) [24].

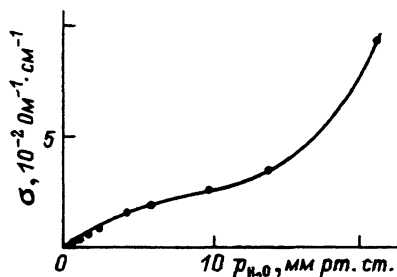


Рис. 3. Зависимость проводимости поливанадиевой кислоты от парциального давления паров воды [26].

где  $A$ ,  $W_0$  и  $Q$  — постоянные величины. При  $A = 6.8 \cdot 10^5 \text{ К} \cdot \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ см}^{-1}$ ,  $W_0 = 0.22 \text{ эВ}$  и  $Q = 30.4 \text{ К}$  экспериментальные значения  $\sigma = f(T)$  хорошо описываются выражением (1). Отмечено, что с увеличением  $C$  (ростом концентрации четырехвалентного ванадия) возрастает и проводимость пленок ксерогелей. При этом наблюдается существенная анизотропия  $\sigma$ . Так, при измерении проводимости вдоль слоев  $V-O$   $\sigma \sim 0.44 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ см}^{-1}$ , а поперек слоев  $\sigma \sim 1.3 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ см}^{-1}$  при  $C = 0.097$  [25].

Исследования диффузионных процессов в поливанадиевой кислоте [26] показали, что ее проводимость складывается из электронной и ионной составляющих. Последняя осуществляется в результате диффузии протонов и зависит от содержания воды в ксерогеле, что иллюстрируется рис. 3 [26], где показана зависимость проводимости от парциального давления паров воды. Так, для  $V_2O_5 \cdot 1.6H_2O$  при  $300 \text{ К}$  ионная составляющая проводимости  $\sigma_i = 2 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ см}^{-1}$ , а для  $V_2O_5 \cdot 0.5H_2O$  при той же температуре  $\sigma_i = 5 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ см}^{-1}$ . Электронная составляющая  $\sigma_e = 1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ см}^{-1}$ .

Интересные результаты получены при исследовании электропроводности прессованных таблеток гидратированной поливанадиевой кислоты в атмосфере паров воды [27]. На рис. 4 показана температурная зависимость удельного сопротивления таблеток  $(H_3O)_2V_{12}O_{30.7} \cdot 6.6H_2O$  в атмосфере паров воды ( $p_{H_2O} = 32 \cdot 10^2 \text{ Па}$ ) на переменном токе [27]. При температурах  $293\text{--}313$  (при нагреве) и  $323\text{--}353 \text{ К}$  (при охлаждении) на зависимостях  $\rho(T)$  наблюдаются участки с положительным температурным коэффициентом сопротивления, равным  $\sim 5 \text{ Ом} \cdot \text{ м/град}$ . Это, вероятно, можно связать с частичной дегидратацией образцов, сопровождающейся изменением структурных характеристик, а также уменьшением ионной составляющей проводимости при удалении воды из ксерогеля.

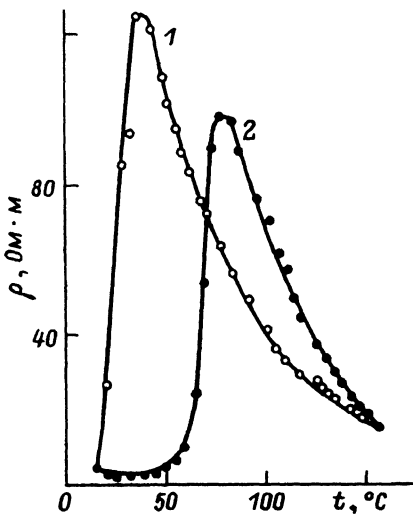


Рис. 4. Температурная зависимость удельного сопротивления  $(\text{H}_3\text{O})_2\text{V}_{12}\text{O}_{30.7} \cdot 6.6\text{H}_2\text{O}$  при  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 32 \cdot 10^2 \text{ Па}$  [27].

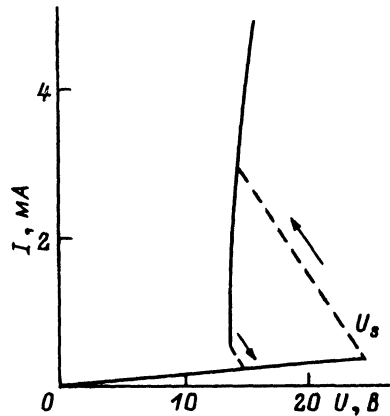


Рис. 5. Типичная вольтамперная характеристика ксерогеля пентаоксида ванадия при 293 К [9].

Как и в большинстве полупроводниковых материалов на основе оксидных соединений ванадия [1,28–30], в ксерогелях поливанадиевой кислоты наблюдается явление переключения [9]. На рис. 5 показана вольт-амперная характеристика тонкопленочного ксерогеля, полученного методом Мюллера, после предварительной «формовки» образца путем приложения напряжения величиной до 400 В. В образцах, не подвергавшихся «формовке», явление переключения не наблюдается. Исследования температурной зависимости напряжения переключения ( $U_s$  на рис. 5) показали, что с ростом температуры  $U_s$  уменьшается, а при температурах  $\sim 370 \text{ К}$  явление переключения не наблюдается. Этот факт по аналогии с  $\text{V}_2\text{O}_5$  и образцами системы  $\text{V}_2\text{O}_5\text{—P}_2\text{O}_5$  [28,29] позволяет говорить об образовании в результате «формовки» фазы диоксида ванадия, ответственного в конечном итоге за переключение.

Диэлектрическая проницаемость  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$  исследовалась в [31]. Величина  $\epsilon$  изменяется от 10 до  $10^3$  в зависимости от частоты и температуры.

Результаты оптических исследований описаны в [32], где изучались спектры поглощения гидратированной поливанадиевой кислоты в области энергий фотонов 0.5–4.0 эВ для образцов с различной концентрацией ионов четырехвалентного ванадия ( $0.005 \leq C \leq 0.097$ ). В качестве примера на рис. 6 [32] показан спектр поглощения слоя с  $C = 0.097$ . Установлено, что не зависимо от величины  $C$  ширина запрещенной зоны, установленная из оптических измерений,  $\sim 2.25 \text{ эВ}$ . Из полученных результатов авторы установили величину резонансного интеграла (интеграла перекрытия волновых функций ванадия)  $J = 0.015 \text{ эВ}$ .

В [33] приведены результаты исследований токовых флуктуаций в тонких слоях ксерогелей пентаоксида ванадия в диапазоне частот 20 Гц–

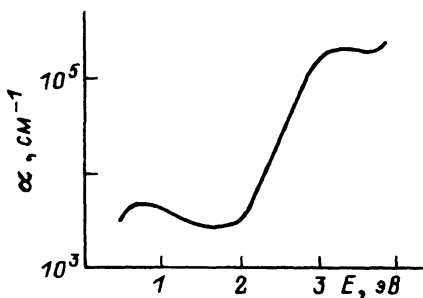


Рис. 6. Спектр поглощения поливанадиевой кислоты ( $C = 0.097$ ) [32].

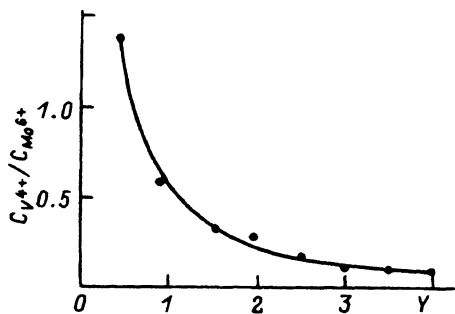


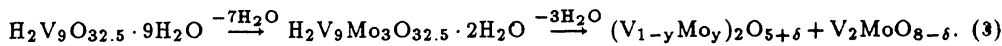
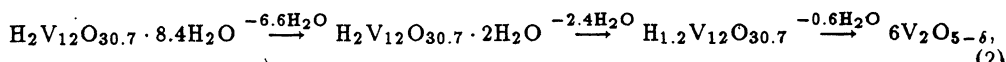
Рис. 7. Зависимость атомного отношения  $V^{4+}/Mo^{6+}$  от состава  $H_2V_{12-y}Mo_yO_z \cdot nH_2O$  [27].

10 кГц. Обнаружено существование «фликкер-шума» (см., например, [34]), мощность которого пропорциональна  $f^{-1.1}$ . Из результатов исследований получена величина концентрации носителей заряда  $10^{17} - 6 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ , что на два порядка превышает концентрацию носителей в  $V_2O_5$ , из чего авторы делают вывод, что в процессе гидратации пентаоксида ванадия возрастает число ионов  $V^{4+}$ , участвующих в процессе переноса заряда при протекании тока.

### Гидратированные поливанадиевомолибденовая кислота и поливанадаты

Возможности получения на основе пентаоксида ванадия большого количества фаз внедрения и замещения (см., например, [2,3]) обуславливают существование данных соединений в гидратированном состоянии [7]. В настоящем разделе рассмотрены физические свойства поливанадиевомолибденовой кислоты и гидратированных поливанадатов щелочных и щелочноземельных металлов.

Впервые синтез и основные свойства поливанадиевомолибденовой кислоты описаны в [27]. Основной синтеза служил метод взаимодействия оксида ванадия (V), молибденовой кислоты и раствора пероксида водорода, т.е. использовалась несколько модифицированная методика Дюльберга [12]. Результаты инфракрасной спектроскопии, химического и термического анализов высушенных при нормальных условиях образцов позволили описать полученное вещество формулой  $H_2V_{12-y}Mo_yO_{31\pm\delta} \cdot nH_2O$ , где  $0 \leq y \leq 3$ ,  $8.4 \leq n \leq 9.0$ , и в дальнейшем рассматривать его с позиции твердого раствора замещения ионов ванадия на молибден в поливанадиевой кислоте. При  $y > 3$  в формуле  $H_2V_{12-y}Mo_yO_{31\pm\delta} \cdot nH_2O$  образцы содержат примесь гидратированной молибденовой кислоты. Результаты термического анализа свидетельствуют, что дегидратация образцов происходит по следующим схемам:



При удалении последних трех молекул воды, согласно (3), происходит кристаллизация образцов системы  $V_2O_5-MoO_3$  [35] при температурах 623, 648, 663 и 673 К для образцов с  $y = 0, 1, 2$  и 3 соответственно. Рентгенографические исследования показали, что структура полученных соединений аналогична слоистой структуре поливанадиевой кислоты, причем с ростом содержания молибдена уменьшается величина межслоевого расстояния  $c$ . В таблице приведены частоты основных полос ИК-спектров и межслоевое расстояние  $c$  для  $H_2V_{12-y}Mo_yO_{31\pm\delta} \cdot nH_2O$  [36]. Видно, что с увеличением  $y$  уменьшается параметр  $c$  при одновременном росте содержания воды в ксерогеле.

На рис. 7 показана зависимость отношения концентрации ионов  $V^{4+}$  и  $Mo^{6+}$  от степени замещения ванадия на молибден [27]. Исследования ксерогелей методом электронного парамагнитного резонанса также показали уменьшение концентрации ионов  $V^{4+}$  с ростом  $y$  [37]. В [38] из результатов изучения рентгеновских фотоэлектронных спектров поливанадиевомолибденовой кислоты показано, что концентрации ионов четырехвалентного ванадия в зависимости от состава изменяется по закону

$$C_{V^{4+}} / (C_{V^{4+}} + C_{V^{5+}}) = 0.109 \exp(-0.217y).$$

Если в поливанадиевомолибденовой кислоте, как и в поливанадиевой [24], проводимость осуществляется путем перескоков электронов между разновалентными ионами ванадия, то с увеличением степени замещения ванадия молибденом должна понижаться проводимость ксерогелей  $H_2V_{12-y}Mo_yO_{31\pm\delta} \cdot nH_2O$ , так как при этом уменьшается концентрация ионов  $V^{4+}$ . Результаты исследования  $\sigma$  и  $\epsilon$  в зависимости от состава, проведенные в [39], подтверждают это (рис. 8). Результаты исследования температурной зависимости электропроводности показаны на рис. 9 [36], где  $\sigma$  измеряли вдоль слоев V-O-V ксерогеля. На зависимости  $\ln \sigma = f(10^3/T)$  можно выделить два участка с энергиями активации проводимости  $\Delta E_1 = 0.32 \pm 0.05$  эВ при  $T < 351$  К и  $\Delta E_2 = 1.24 \pm 0.05$  эВ при  $T > 351$  К. Исследования ИК-спектров показали смещение ряда полос на  $20-25 \text{ см}^{-1}$  в сторону меньших частот при повышении температуры от комнатной до 423 К, что свидетельствует об увеличении расстояний V-O и V-V, что должно приводить к росту энергии активации проводимости в высокотемпературном состоянии, что и наблюдается в эксперименте ( $\Delta E_2 > \Delta E_1$ ).

Результаты исследования гидратированных поливанадатов общей формулы  $M_2^I(M^{II})V_{12}O_{30.7} \cdot nH_2O$ , где  $M^I = Li, Na, K, M^{II} = Mg, Ca, Sr, Ba$ , приведены в [40, 41]. По данным термического анализа, величина  $n$  в формуле соединений составляла 9.4, 7.4, 6.0, 12.1, 11.0, 9.9 и 8.2 соответствен-

Частоты основных полос в ИК-спектрах и межслоевые расстояния для  $H_2V_{12-y}Mo_yO_{31\pm\delta} \cdot nH_2O$  [36].

Химическая формула	$\nu, \text{см}^{-1}$	$c \pm 0.05 \text{ \AA}$
$H_2V_{12}O_{30.7} \cdot 8.4H_2O$	1010, 921, 770, 520	11.57
$H_2V_{11}MoO_{31.2} \cdot 8.4H_2O$	1005, 920, 770, 540	11.24
$H_2V_{10}Mo_2O_{31.7} \cdot 8.6H_2O$	1010, 915, 760, 540	11.16
$H_2V_9Mo_3O_{32.3} \cdot 9.0H_2O$	1000, 905, 760, 550	10.97

но для  $M = \text{Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba}$ . На рис. 9 [41] показаны температурные зависимости электропроводности, которые для поливанадата  $\text{H}_2\text{V}_{12}\text{O}_{30.7} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Li, Na, K}$ ) изменяются в пределах  $\pm 0.1$  и для  $\text{MV}_{12}\text{O}_{30.7} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$ ) — в пределах  $\pm 0.2$  десятичного порядка. На зависимостях  $\lg \sigma = f(10^3/T)$  можно выделить два линейных участка, соответствующих низкотемпературному состоянию с энергиями активации проводимости  $\Delta E_1 = 0.52$  и  $\Delta E_2 = 0.63$  эВ для поливанадатов щелочных и щелочноземельных металлов соответственно и высокотемпературному с  $\Delta E = 1.15$  эВ, одинаковой для обеих групп веществ. Исследования ИК-спектров, как и в случае поливанадиевомолибденовой кислоты, показали смещение ряда полос в сторону меньших частот при повышении температуры, что свидетельствует об увеличении расстояний  $V-V$ , в результате чего и повышается энергия активации проводимости в высокотемпературном состоянии. Точка пересечения экстраполированных линейных участков зависимостей  $\ln \sigma = f(10^3/T)$  (332 К для поливанадатов щелочных и 351 К для щелочноземельных металлов; см.рис. 9 [41]), по-видимому, характеризует температуру фазового превращения ксерогеля, связанного с его частичной дегидратацией. Отметим, что подобный ход температурной зависимости проводимости наблюдается и у поливанадатомолибдатов рубидия и цезия [42].

### Заключение

Таким образом, ксерогели на основе структуры поливанадиевой кислоты представляют интерес как материалы, занимающие промежуточное положение между безводными фазами и растворами. Они обладают полупроводниковыми свойствами, которые можно изменять в широких пределах, что обуславливает возможности их применения на практике [8–11]. Более того, на основе ксерогеля пентаоксида ванадия получены первые молекулярные бронзы, представляющие собой соединения включения молекул органических соединений в структуру гидратированного

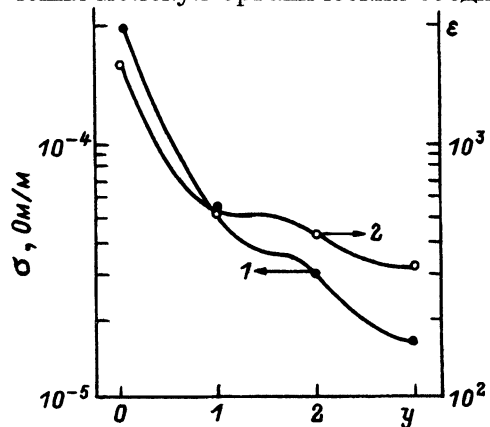


Рис. 8. Зависимость удельной электропроводности (1) и диэлектрической проницаемости (2)  $\text{H}_2\text{V}_{12-y}\text{Mo}_y\text{O}_{31+\delta} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  от степени замещения ванадия на молибден [39].

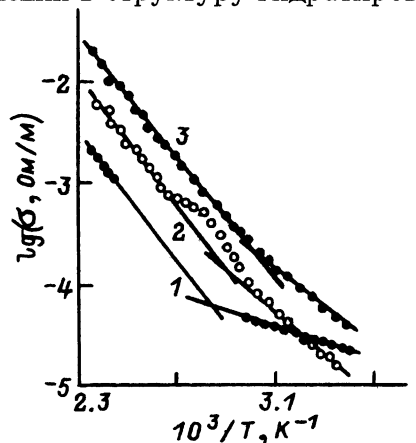


Рис. 9. Усредненные зависимости  $\lg \sigma$  от обратной температуры для гидратированных поливанадатов.  
1 —  $\text{H}_2\text{V}_{12-y}\text{Mo}_y\text{O}_{31+\delta} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [36],  
2 —  $\text{MV}_{12}\text{O}_{30.7} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$ ) [41],  
3 —  $\text{M}_2\text{V}_{12}\text{O}_{30.7} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Li, Na, K}$ ) [41].

Оксида ванадия [43]. Исследование данного класса соединений еще только начинаются и в дальнейшем несомненно будут продолжены и расширены.

### Список литературы

- [1] Бугаев А.А., Захарченя Б.П., Чудновский Ф.А. Фазовый переход металл-полупроводник и его применение. Л.: Наука, 1979. 189 с.
- [2] Фотиев А.А., Волков В.Л., Капусткин В.К. Оксидные ванадиевые бронзы. М.: Наука, 1978, 176 с.
- [3] Волков В.Л. Фазы внедрения на основе оксидов ванадия. Свердловск, УНЦ АН СССР, 1987, 179 с.
- [4] Пастухов Э.А., Мусихин В.Н., Ватолин Н.А. Электрические свойства нестехиометрических оксидных расплавов. Свердловск, УНЦ АН СССР, 1984. 112 с.
- [5] Черненко И.М. // Автореф. докт. дис. Киев, 1984. 43 с.
- [6] Glasses and ceramics from gels. Proc. 5th Int. Workshop on Glasses and Ceramics from Gels. Rio de Janeiro, Brasil, August 6-10, 1989 // J. Non-Cryst. Solids. 1990. V. 112. N 1. P. 1-492.
- [7] Плетнев Р.Н., Ивакин А.А., Клещев Д.Г., Денисова Т.А., Бурмистров В.А. Гидратированные оксиды элементов IV и V групп. М.: Наука, 1986. 160 с.
- [8] Коидзумэ Мицүэ, Киккава Синьити. // Кагаку Кемистри. 1984. Т. 39. № 6. С. 418-419.
- [9] Bullo J., Gallais O., Gauthier M., Livage J. // Threshold switching in  $V_2O_5$  layers deposited from gels // Phys. Status Solidi. 1982. V. A71. N 1. P. K1-K4.
- [10] Волков В.Л., Захарова Г.С., Ивакин А.А., Коленко И.П., Коренский В.И., Скобелева В.Д., Харчук В.Г. // А.с. 1098991 СССР. Оpubл. в Б. И. 1984. № 3.
- [11] Morineau R., Chemseddine A., Livage J. // Dep. 24.05.83. N 8208934. Publ. 25.11.83.
- [12] Düllberg P. // Zs. Phys. Chem. 1903. Bd 45. N 2. S. 129-181.
- [13] Müller R. // Zs. Chem. Industr. der Kolloide. 1911. Bd 8. N 2. S. 302-303.
- [14] Jahr K.F., Fuchs J., Preuss F. // Chem. Ber. 1963. Bd 96. N 3. S. 556-559.
- [15] Chauvean F. // Bull. Soc. Chim. France. 1960. V. 5. N 4. P. 810-818.
- [16] Masumi Ushio. // Nippon Kagaku Kaishi. 1978. N 9. P. 1232-1236.
- [17] Плетнев Р.Н., Ивакин А.А., Горшков В.В., Чирков А.К. // Дан СССР. 1975. Т. 224. № 1. С. 106-109.
- [18] Aldebert P., Baffier N., Gharbi N., Livage J. // Mat. Res. Bull. 1981. V. 16. № 6. P. 669-676.
- [19] Gharbi N., R'Kha C., Ballutand D., Michaud M., Livage J., Audiere J.P., Schiffmacher G. // J.Non-Cryst. Solids. 1981. V. 46. N 3. P. 247-257.
- [20] Livage J., Gharbi N., Leroy M.C., Michaud M. // Mat. Res. Bull. 1978. V. 13. N 11. P. 1117-1124.
- [21] Tougne P., Legrand A., Sanchez C., Livage J. // J.Phys. Chem. Solids. 1981. V. 42. N 2. P. 101-107.
- [22] Vanderborre M.T., Prost R., Huard E., Livage J. // Mat. Res. Bull. 1983. V. 18. N 9. P. 1113-1142.
- [23] Aldebert P., Baffier N., Legendre J.-J., Livage J. // Rev. Chim. Mineral. 1982. V. 19. N 4-5. P. 485-495.
- [24] Bullo J., Gallais O., Gauthier M., Livage J. // Appl. Phys. Lett. 1980. V. 36. N 12. P. 986-988.
- [25] Bullo J., Cordier P., Gallais O., Gauthier M. // J.Non-Cryst. Solids. 1984. V. 68. N 1. P. 123-134.
- [26] Barboux P., Baffier N., Morineau R., Livage J. // Solid State Ionics. 1983. V. 9-10. N 2. P. 1073-1080.
- [27] Волков В.Л., Захарова Г.С., Ивакин А.А. // ЖНХ. 1985. Т. 30. В. 3. С. 642-645.
- [28] Огрин Ю.Ф., Кунькова З.Э., Абдуллаев А.А. // Микроэлектроника. 1975. Т. 2. В. 6. С. 559-561.
- [29] Черненко И.М., Гаврилюк В.И., Тонкошур А.С. // ЖТФ. 1979. Т. 49. № 10. С. 2288-2289.
- [30] Барейкене Р.М., Бондаренко В.М., Волков В.Л. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1991. Т. 27. № 2. С. 429-431.
- [31] Badot J.C., Pourrier-Lamer A., Baffier N. // J.Phys. (Fr). 1985. V. 46. N 12. P. 2107-2115.
- [32] Bullo J., Cordier P., Gallais O., Gauthier M., Babonneau F. // J.Non-Cryst. Solids. 1984. V. 68. N 1. P. 135-146.
- [33] Kiss L.B., Bali K., Szörenyi T., Hevesi J. // Solid State Commun. 1986. V. 58. N 9. P. 609-611.
- [34] Коган Ш.М. // УФН. 1985. Т. 145. N 2. С. 285-328.



- [35] Волков В.Л., Тынкачева Т.Ш., Фотиев А.А., Ткаченко Е.В. // ЖНХ. 1972. Т. 17. № 10. С. 2803–2805.
- [36] Волков В.Л., Бондаренко В.М., Захарова Г.С., Барейкене Р.М., Ивакин А.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1987. Т. 23. № 1. С. 139–141.
- [37] Волков В.Л., Золотухина Л.В., Палкин А.П., Захарова Г.С. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1990ю Т. 26. № 9. С. 1893–1896.
- [38] Бондаренко В.М., Волков В.Л., Захарова Г.С., Качюлис С., Латипенка А.А., Плешановас А. // Лит. физ. сб. 1992. Т. 32. № 1. С. 66–70.
- [39] Барейкене Р.М., Бондаренко В.М., Волков В.Л., Захарова Г.С. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1990. Т. 26. № 1. С. 222–223.
- [40] Волков В.Л., Захарова Г.С., Зубков В.Г., Ивакин А.А. // ЖНХ. 1986. Т. 31. № 2. С. 378–382.
- [41] Волков В.Л., Бондаренко В.М., Захарова Г.С., Барейкене Р.М., Гребенщикова Н.Е., Переляева Л.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1987. Т. 23. № 1. С. 135–138.
- [42] Захарова Г.С., Волков В.Л. // ЖНХ. 1992. Т. 37. № 6. С. 1245–1249.
- [43] Masbal H., Tinet D., Crespin M., Erre R., Setton R., Van Damme H. // J.Chem.Soc. Chem. Commun. 1985. N 4. P. 935–936.

Институт физики полупроводников  
Вильнюс  
Институт химии твердого тела УрО РАН  
Екатеринбург

Поступило в Редакцию  
5 июля 1993 г.