

## Упорядочение интеркалированной примеси вблизи температуры коллапса поляронной зоны в $\text{Ag}_x\text{TiTe}_2$

© А.Н. Титов, С.Г. Титова\*

Уральский государственный университет,  
620083 Екатеринбург, Россия

\* Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук,  
620016 Екатеринбург, Россия

E-mail: alexander.titov@usu.ru

(Поступила в Редакцию 6 июня 2000 г.

В окончательной редакции 15 сентября 2000 г.)

Методом рентгеноструктурного анализа исследована фазовая диаграмма интеркалатного соединения  $\text{Ag}_x\text{TiTe}_2$  вблизи температуры коллапса поляронной зоны. Подтверждена предполагавшаяся ранее невозможность реализации однородного состояния в той области концентрации носителей заряда, где уровень Ферми расположен между нижним краем и серединой примесной зоны, при температурах, близких к температуре коллапса поляронной зоны. Обнаружен обратимый переход с упорядочением интеркалированного серебра при нагреве до температуры, близкой к температуре коллапса поляронной зоны. Предложено объяснение, связывающее такой переход с усилением кулоновского отталкивания между атомами примеси вследствие локализации носителей заряда.

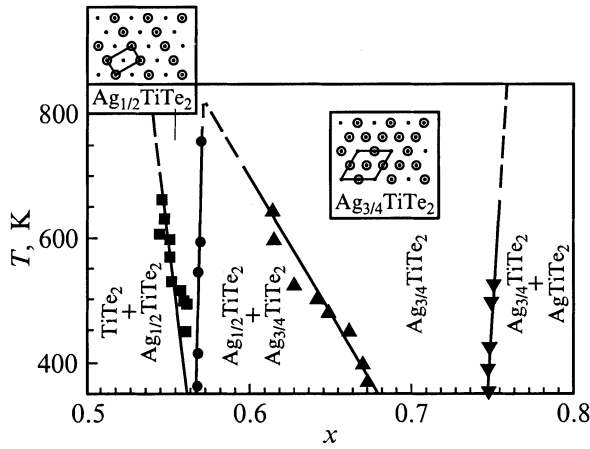
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 98-03-32656а), Министерства образования РФ (грант № 97-0-7.1-169), а также при частичной поддержке гранта REC-005 US CRDF.

Интеркаляция диселенида и дителлурида титана переходными металлами и серебром приводит к локализации носителей заряда в виде поляронов малого радиуса [1]. С точки зрения фазовой диаграммы это обстоятельство обуславливает ограничение возможности существования однофазного состояния в области концентраций носителей, где выполняется условие  $E_L < E_F < E_d$ ,  $E_L$  — энергия нижнего края поляронной зоны,  $E_F$  — энергия Ферми,  $E_d$  — энергия, соответствующая середине поляронной зоны [2]. Это условие существенно при расположении поляронной зоны выше уровня Ферми исходного материала и выполняется в случае использования серебра в качестве интеркаланта [3]. Ограничение возможности существования однофазного состояния обусловлено доминированием вклада электронной подсистемы в термодинамические функции материала. Однако отклонение от температуры коллапса поляронной зоны, в том числе и охлаждение, приводит к приблизительно экспоненциальному уменьшению плотности состояний поляронной зоны [4] и, следовательно, столь же быстрому уменьшению вклада электронной подсистемы в общие термодинамические функции материала. Это позволяет предположить существование ниже температуры коллапса поляронной зоны температуры, при охлаждении ниже которой критерий, ограничивающий возможность существования однофазного состояния, перестает быть справедливым. Таким образом, в подобных материалах должен наблюдаться переход от однородного (однофазного) состояния типа твердого раствора, границы существования которого определяются взаимодействием ионов интеркаланта, к неоднородному (неоднофазному) состоянию при подходе к температуре максимальной локализации. Кроме того,

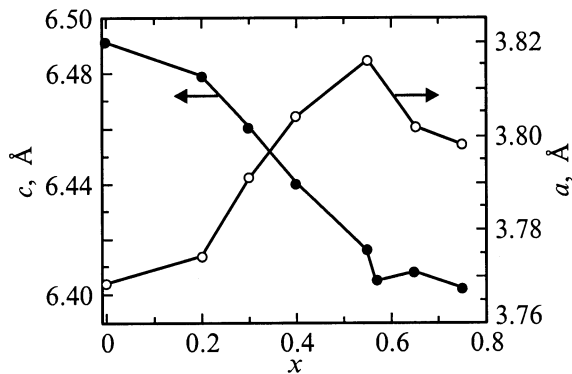
можно ожидать, что локализация электронов способна обеспечить увеличение кулоновского отталкивания между центрами локализации заряда и как следствие упорядочение этих центров приблизительно в той же области температур. Очевидно, что указанные явления можно наблюдать только в материалах, обладающих высокой подвижностью ионной подсистемы, достаточной для того, чтобы процессы релаксации подрешетки интеркаланта занимали разумные времена.

Для проверки этих рассуждений мы предприняли рентгеноструктурное исследование системы  $\text{Ag}_x\text{TiTe}_2$ , вполне отвечающей перечисленным критериям, в температурном интервале от комнатной температуры до температуры, заведомо превышающей температуру коллапса поляронной зоны.

Фазовая диаграмма  $\text{Ag}_x\text{TiTe}_2$ , полученная электрохимически при температурах выше  $150^\circ\text{C}$  (рис. 1), демонстрирует отсутствие однофазной области при сколь угодно малых концентрациях серебра [5]. Проводимость при интеркаляции уменьшается примерно в 1000 раз и становится активационной [5]. Наблюдается сближение слоев решетки матрицы вследствие интеркаляции [3], и зависимость относительного уменьшения проводимости от относительной деформации описывается законом, типичным для остальных интеркалатных материалов на основе дихалькогенидов титана с поляронным типом локализации носителей заряда [1]. Концентрационная зависимость проводимости хорошо описывается в рамках теории протекания в предположении наличия локализованных центров  $\text{Ti}-\text{Ag}-\text{Ti}$ , образующих подрешетку, в которой могут существовать поляроны малого радиуса [6]. Все это позволяет заключить, что интеркаляция



**Рис. 1.** Высокотемпературная часть фазовой диаграммы системы  $\text{Ag}_x\text{TiTe}_2$ . На вставках показано упорядочение серебра в соответствующих фазах.



**Рис. 2.** Концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки  $\text{Ag}_x\text{TiTe}_2$ , полученная на образцах, медленно охлажденных и долго хранившихся при комнатной температуре.

серебром дителлурида титана приводит к образованию поляронов, причем поляронная зона расположена несколько выше уровня Ферми исходного материала, и увеличение концентрации интеркаланта позволяет повысить уровень Ферми до энергии выше верхнего края поляронной зоны [3].

В то же время рентгенографические исследования при комнатной температуре медленно охлажденных и долго хранившихся при этих условиях образцов  $\text{Ag}_x\text{TiTe}_2$  с  $0 < x < 0.5$ , попадающих, согласно данным [5], в область смеси фаз  $\text{TiTe}_2$  и  $\text{Ag}_{1/2}\text{TiTe}_2$ , показали совпадение их рентгенограмм с данными для  $\text{TiTe}_2$ . При этом постоянные решетки (рис. 2) оказались монотонной функцией содержания серебра при  $x < 0.65$ , что указывает на однофазность материала, приготовленного таким образом, и исключает предположение о присутствии второй фазы в виде недетектируемых рентгенографически включений. При быстром охлаждении фазы с упорядочением серебра, обнаруженные в [5] (см. рис. 1), сохраняются в течение нескольких дней. Таким образом,

можно заключить, что температура коллапса поляронной зоны, вблизи которой становятся справедливыми ограничения на возможность существования однофазного состояния [2], расположена между комнатной температурой и температурой  $150^\circ\text{C}$ , выше которой была исследована фазовая диаграмма.

Целью настоящей работы является установление характера влияния коллапса поляронной зоны на возможность упорядочения поляронов, связанных с примесными центрами, и фазовую диаграмму  $\text{Ag}_x\text{TiTe}_2$  при различном положении уровня Ферми относительно поляронной зоны. Для этого в температурном интервале  $20\text{--}400^\circ\text{C}$  исследовалась структура образцов следующих составов:  $\text{Ag}_{0.3}\text{TiTe}_2$ ,  $\text{Ag}_{0.55}\text{TiTe}_2$ ,  $\text{Ag}_{0.57}\text{TiTe}_2$ ,  $\text{Ag}_{0.65}\text{TiTe}_2$  и  $\text{Ag}_{0.75}\text{TiTe}_2$ . Положение уровня Ферми относительно поляронной зоны оценивалось из следующих соображений. Состав  $\text{Ag}_{0.3}\text{TiTe}_2$  попадает в двухфазную область при температуре выше  $150^\circ\text{C}$ ; следовательно, для него должно выполняться условие [2]  $E_L < E_F < E_d$ . Составы  $\text{Ag}_{0.55}\text{TiTe}_2$  и  $\text{Ag}_{0.57}\text{TiTe}_2$  являются наименее обогащенными серебром из однофазных при температуре выше  $150^\circ\text{C}$ ; следовательно, согласно [2], для них должно быть справедливо условие  $E_F \approx E_d$ . В образце состава  $\text{Ag}_{0.75}\text{TiTe}_2$  проводимость выше перехода при  $130\text{--}150^\circ\text{C}$  продолжает оставаться металлической, а коэффициент Зеебека сохраняет отрицательный знак ( $n$ -тип проводимости), в [3] это было интерпретировано как результат заполнения примесной зоны и выход уровня Ферми в область нелокализованных состояний; следовательно, для этого образца выполняется условие  $E_F > E_h$ . Состав  $\text{Ag}_{0.65}\text{TiTe}_2$  является промежуточным между  $\text{Ag}_{0.57}\text{TiTe}_2$  и  $\text{Ag}_{0.75}\text{TiTe}_2$ , поэтому для него можно записать  $E_d < E_F < E_h$ . Здесь  $E_F$  — энергия Ферми,  $E_L$ ,  $E_h$  и  $E_d$  — соответственно энергия нижнего и верхнего краев и середины поляронной зоны.

## 1. Эксперимент

Использованные в работе образцы были получены стандартным методом импульсного синтеза. Методика получения и аттестации подробно описана в [5]. Состав образцов, попадающих в области, однофазные при температуре выше  $150^\circ\text{C}$ , проверялся электрохимически с использованием градуировочных кривых, полученных ранее [3,5]. Рентгенофазовый анализ образца состава  $\text{Ag}_{0.57}\text{TiTe}_2$  проводился на дифрактометре STOE ( $\text{Cu } K_{\alpha 1}$ -излучение, Ge-монохроматор, трансмиссионная мода,  $5^\circ$ -линейный позиционно-чувствительный детектор, интервал углов  $2\theta = 2\text{--}80^\circ$ ). Образец помещался в вакуумированный капилляр диаметром 1 мм, и проводилась съемка в высокотемпературной камере. Образцы  $\text{Ag}_{0.30}\text{TiTe}_2$  и  $\text{Ag}_{0.55}\text{TiTe}_2$  исследовались с помощью высокотемпературной камеры ГПВТ-1500 в вакууме до  $10^{-4}$  Торр на рентгеновском аппарате ДРОН-3.0 ( $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучение, Ni-фильтр, интервал углов  $2\theta = 22\text{--}60^\circ$ ). Для образцов  $\text{Ag}_{0.65}\text{TiTe}_2$  и  $\text{Ag}_{0.75}\text{TiTe}_2$

высокотемпературная рентгенография проводилась в синхротронном излучении (СИ) с применением высокотемпературной камеры ГПВТ-1500, позиционно-чувствительного детектора, монохроматора, позволявшего получить длину волны СИ  $\lambda = 1.9373 \text{ \AA}$ , в интервале межплоскостных расстояний  $d = 1.6\text{--}3.6 \text{ \AA}$  (ВЭПП-3, ИЯФ СО РАН). Выдержка перед съемкой в каждом случае при требуемой температуре составляла 30 min. Данные для всех образцов, полученные с использованием разной аппаратуры и различной длины волны излучения, тем не менее демонстрируют общие характерные детали температурной эволюции, что указывает на сопоставимость этих результатов.

## 2. Результаты и обсуждение

Рентгенограммы перечисленных образцов при различных температурах и температурные зависимости объемов элементарной ячейки приведены на рис. 3 и 4 соответственно.

Для образца  $\text{Ag}_{0.3}\text{TiTe}_2$  видно, что нагрев приводит к появлению дополнительных линий, соответствующих сверхструктуре  $2a_0 \times 2a_0 \times c_0$  (фаза со структурой типа  $\text{Ag}_{3/4}\text{TiTe}_2$  [5]), наблюдающихся в интервале температур  $50\text{--}130^\circ\text{C}$  и исчезающих при дальнейшем нагреве. Повторение циклов нагрев/охлаждение показало, что переход упорядочение/разупорядочение является обратимым, хотя и требует длительной выдержки (около недели) образца при комнатной температуре. Температурная зависимость параметров решетки демонстрирует сильный разброс результатов в области существования упорядочения, связанный с резким возрастанием ширины линий в этом температурном интервале. Обусловленная этим низкая точность рентгенографических данных не позволила нам определить, соответствуют ли дополнительные рефлексы выпадению другой фазы и упорядочению серебра во всем образце. Последнее, впрочем, представляется более вероятным, поскольку формирование сверхструктуры  $2a_0 \times 2a_0$  в случае заполнения интеркалантом октаэдрического набора позиций ван-дер-ваальсовой щели возможно при содержании серебра  $x = 0.25$ , близком к содержанию серебра в данном образце. С другой стороны, согласно электрохимическим данным, материал является двухфазным при нагревании выше  $150^\circ\text{C}$ . Поскольку локализация электронов проводимости при нагреве приводит не только к увеличению вклада электронной подсистемы в общие термодинамические функции, но и к усилению кулоновского отталкивания между центрами локализации, связанными с интеркалированным серебром, можно предположить, что существует температурный интервал, в котором локализация уже достаточна для упорядочения этих центров, но недостаточна для распада фазы по механизму [2].

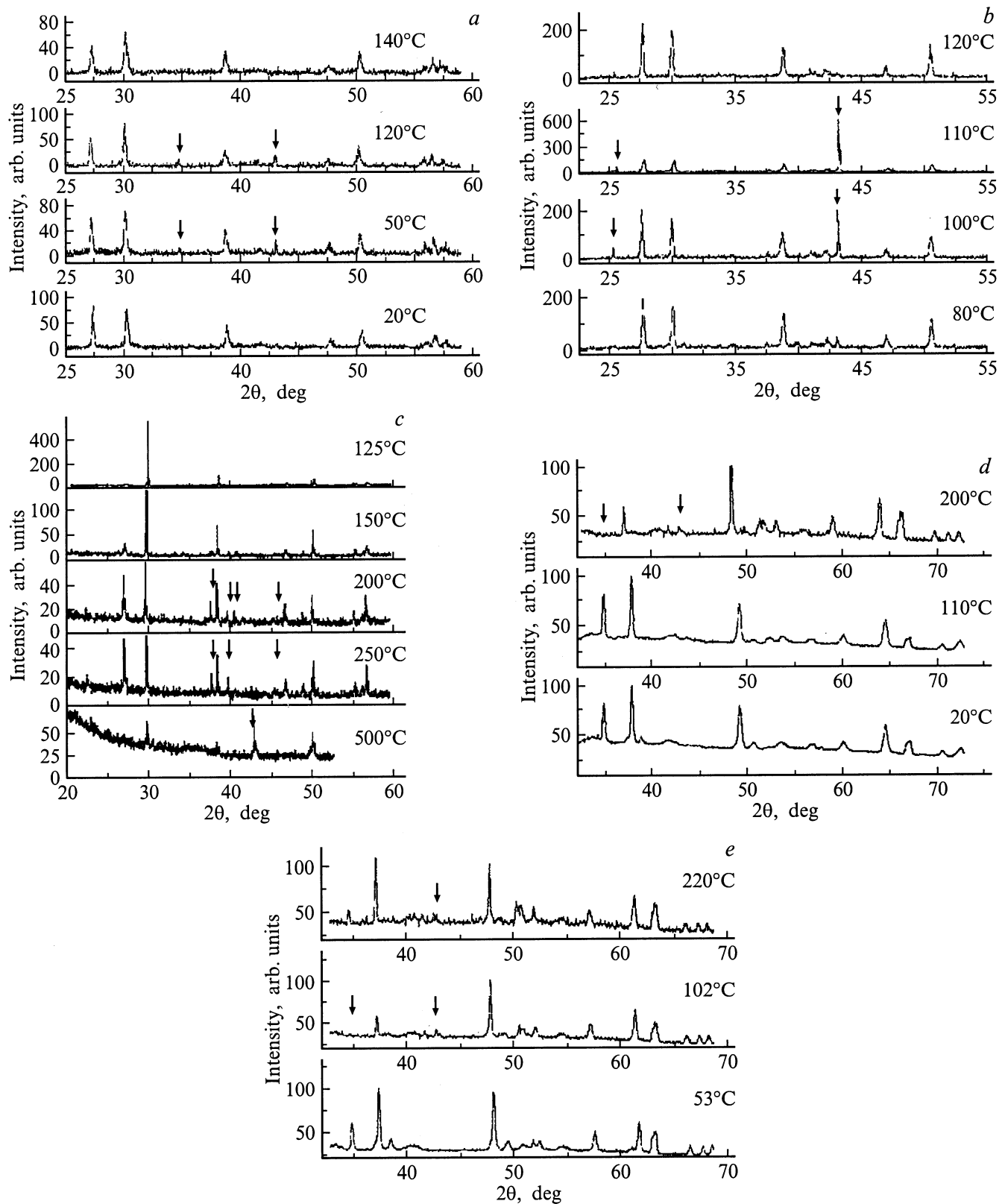
В образце  $\text{Ag}_{0.55}\text{TiTe}_2$  сверхструктурные линии, соответствующие упорядочению  $a_0 \times a_0\sqrt{3} \times c_0$ , наблюдаются уже при комнатной температуре. С другой стороны, зна-

чения параметров решетки этого образца хорошо ложатся на концентрационную зависимость. Это означает, что наличие упорядочения — результат скорее недостаточной выдержки образца при комнатной температуре, чем устойчивости этой сверхструктуры. Вблизи температуры  $100\text{--}110^\circ\text{C}$  в этом образце, так же как и в  $\text{Ag}_{0.3}\text{TiTe}_2$ , наблюдается резкое появление линий, индицируемых как соответствующих сверхструктуре  $2a_0 \times 2a_0 \times c_0$  и исчезающих при дальнейшем нагреве. При нагреве выше  $120^\circ\text{C}$  наблюдается только наличие линий от сверхструктуры  $a_0 \times a_0\sqrt{3} \times c_0$  (фаза  $\text{Ag}_{1/2}\text{TiTe}_2$  на рис. 1) в полном соответствии с высокотемпературной частью фазовой диаграммы.

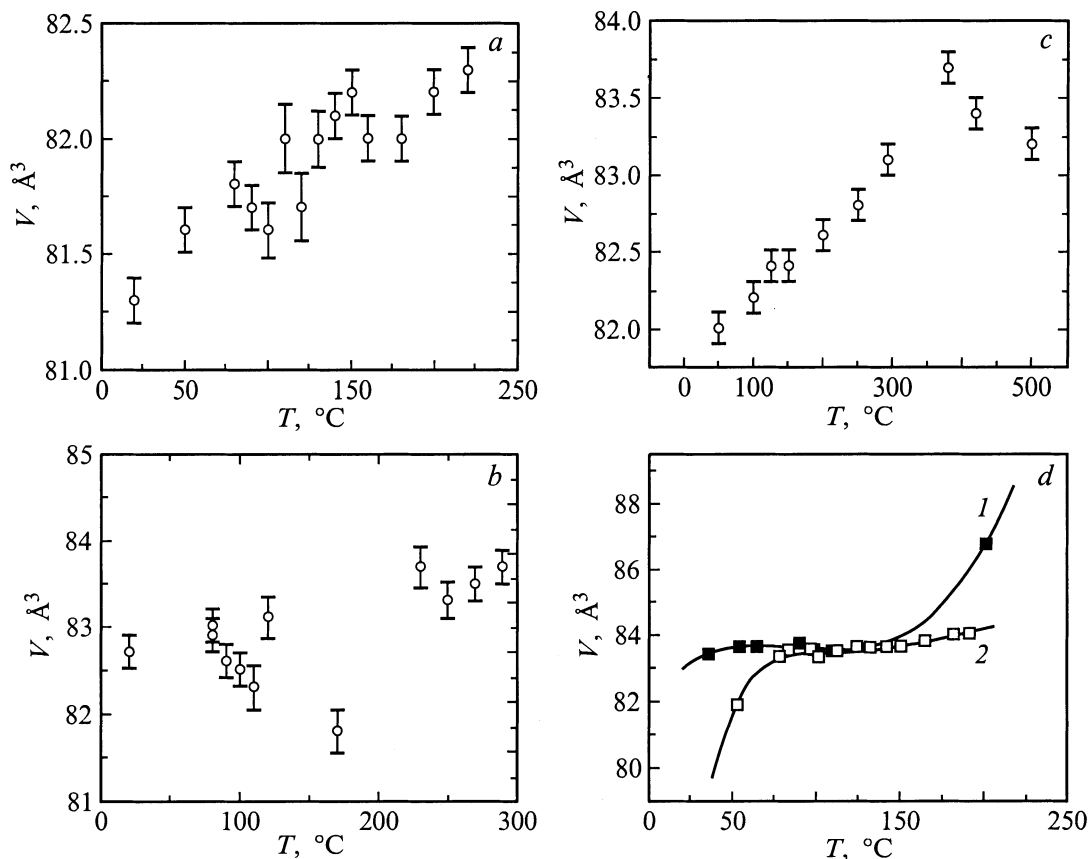
В образце  $\text{Ag}_{0.57}\text{TiTe}_2$  при комнатной температуре не наблюдается линий, отличных от линий  $\text{TiTe}_2$ . Это хорошо согласуется с данными для  $\text{Ag}_{0.3}\text{TiTe}_2$  и подчеркивает то, что наличие сверхструктуры в  $\text{Ag}_{0.57}\text{TiTe}_2$  является, скорее всего, артефактом, а также указывает на то, что при комнатной температуре упорядочение серебра может быть обеспечено только ион-ионным взаимодействием.

Возникновение сверхструктурных линий в  $\text{Ag}_{0.57}\text{TiTe}_2$  наблюдается при нагреве до примерно такой же температуры, как и для остальных образцов, однако дальнейшая эволюция структуры гораздо сложнее. В полном согласии с высокотемпературной фазовой диаграммой при нагреве до  $150^\circ\text{C}$  наблюдается появление линий сверхструктуры  $a_0 \times a_0\sqrt{3} \times c_0$  (фаза  $\text{Ag}_{1/2}\text{TiTe}_2$  на рис. 1). При дальнейшем нагреве выше температуры  $300^\circ\text{C}$  в дополнение к этим линиям появляются линии, соответствующие сверхструктуре  $2a_0 \times 2a_0 \times c_0$  (фаза  $\text{Ag}_{3/4}\text{TiTe}_2$  на рис. 1). Это соответствует попаданию в область смеси фаз  $\text{Ag}_{1/2}\text{TiTe}_2$  и  $\text{Ag}_{3/4}\text{TiTe}_2$  в согласии с фазовой диаграммой. Затем, при нагреве до  $400^\circ\text{C}$ , наблюдается исчезновение линий фазы  $\text{Ag}_{1/2}\text{TiTe}_2$ , что соответствует переходу в однофазную область фазы  $\text{Ag}_{3/4}\text{TiTe}_2$ . Линии этой фазы остаются устойчивыми вплоть до самых высоких исследованных температур, подвергаясь лишь постепенному тепловому размыванию.

В образце  $\text{Ag}_{0.65}\text{TiTe}_2$  сверхструктурные линии, индицирующиеся в предположении сверхструктуры  $2a_0 \times 2a_0 \times c_0$ , наблюдаются уже при комнатной температуре. Тем не менее нагрев до  $130^\circ\text{C}$  приводит к структурному изменению, связанному с ослаблением рефлекса (002), окончательно исчезающего при  $200^\circ$ . Это может свидетельствовать о смене упорядочения с  $2a_0 \times 2a_0 \times c_0$  на  $2a_0 \times 2a_0 \times 2c_0$  при сохранении исходной пространственной группы  $P\bar{3}m1$ . По-видимому, такой переход связан с ориентационным упорядочением плоских сеток  $2a_0 \times 2a_0 \times c_0$  в последовательности  $ABABAB$ , где  $A$  и  $B$  — один из четырех возможных наборов вакантных октаэдрических позиций, упорядоченных в мотиве  $2a_0 \times 2a_0$ . Эта же тенденция наблюдается для образцов  $\text{Ag}_{0.57}\text{TiTe}_2$  выше  $400^\circ\text{C}$  и для  $\text{Ag}_{0.75}\text{TiTe}_2$  в ограниченном интервале температур вблизи  $100^\circ\text{C}$  (рис. 3).



**Рис. 3.** Фрагменты экспериментальных дифрактограмм, полученных при характерных температурах для образцов  $\text{Ag}_x\text{TiTe}_2$ . *a* —  $\text{Ag}_{0.3}\text{TiTe}_2$ , *b* —  $\text{Ag}_{0.55}\text{TiTe}_2$ , *c* —  $\text{Ag}_{0.57}\text{TiTe}_2$ , *d* —  $\text{Ag}_{0.65}\text{TiTe}_2$ , *e* —  $\text{Ag}_{0.75}\text{TiTe}_2$ . Стрелками отмечено положение дополнительных рефлексов, связанных с упорядочением серебра вблизи температуры коллапса поляронной зоны. Дифрактограммы *a, b* получены в  $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении, *c* — в  $\text{Cu } K_{\alpha_1}$ -излучении, *d, e* — в синхротронном излучении с длиной волны  $\lambda = 1.9373 \text{ \AA}$ .



**Рис. 4.** Температурная зависимость объема элементарной ячейки  $\text{Ag}_x\text{TiTe}_2$  без учета кратного увеличения параметров из-за упорядочения серебра. *a* —  $\text{Ag}_{0.3}\text{TiTe}_2$ , *b* —  $\text{Ag}_{0.55}\text{TiTe}_2$ , *c* —  $\text{Ag}_{0.57}\text{TiTe}_2$ , *d* —  $\text{Ag}_{0.65}\text{TiTe}_2$  (1) и  $\text{Ag}_{0.75}\text{TiTe}_2$  (2).

На температурной зависимости объема элементарной ячейки образцов с содержанием серебра  $x = 0.65$  и  $0.75$  наблюдается небольшой минимум при температуре  $T \sim 120^\circ\text{C}$ , соответствующей возникновению упорядочения с удвоением периода  $c$ . Для образца с  $x = 0.57$  выше температуры упорядочения наблюдается уменьшение объема с ростом температуры. Образец с  $x = 0.55$  демонстрирует минимум на температурной зависимости объема элементарной ячейки при  $T \sim 170^\circ\text{C}$ . Поскольку образование поляронов в интеркалатных материалах на основе дихалькогенидов титана обычно сопровождается сжатием решетки, совпадение температур, соответствующих минимуму объема и возникновению упорядочения, подтверждает предположение о поляронной природе последнего. Отсутствие аномалий такого рода на аналогичных зависимостях для образца с меньшим содержанием серебра ( $x = 0.33$ ) может быть связано с распадом на фазы, отличающиеся содержанием серебра, что приводит к большой ширине рентгеновских линий и существенно ухудшает точность определения параметров.

Таким образом, экспериментальные данные о температурной эволюции структуры  $\text{Ag}_x\text{TiTe}_2$  находятся в хорошем согласии с результатами электрохимического исследования высокотемпературной части фазовой диаграммы этого материала [5].

Близость температуры упорядочения и минимума на температурной зависимости объема элементарной ячейки к температуре обнаруженного в [3] перехода металл–полупроводник, при котором материал приобретает полупроводниковые свойства при нагреве, позволяет предположить единую причину этих переходов. А совпадение высокотемпературных частей фазовых диаграмм, полученных электрохимически и рентгенографически, при существенных различиях низкотемпературных частей позволяет связать этот переход с коллапсом поляронной зоны. Тогда упорядочение можно связать с локализацией электронов на центрах  $\text{Ti}-\text{Ag}-\text{Ti}$  и обусловленным ею усилением кулоновского отталкивания между ними. Существование упорядоченного состояния в относительно узком температурном интервале при малых концентрациях серебра ( $\text{Ag}_{0.3}\text{TiTe}_2$ ) хорошо согласуется с этим предположением, поскольку отклонение как в сторону увеличения температуры, так и понижения ее относительно точки коллапса поляронной зоны приводит к уширению поляронной зоны и уменьшению степени локализации носителей заряда. Следует отметить, что для материалов с  $E_d < E_F$  электронный вклад в общую энтропию материала при коллапсе поляронной зоны становится положительным, стабилизируя упорядоченное состояние [2]. Таким образом, растущая с увеличением

концентрации серебра устойчивость упорядоченного состояния может быть объяснена как изменением вклада электронной подсистемы в общие термодинамические функции материала, так и увеличением интенсивности обычного ион-ионного взаимодействия. Для  $\text{Ag}_{0.55}\text{TiTe}_2$  и  $\text{Ag}_{0.57}\text{TiTe}_2$  ( $E_F \approx E_d$ ) вклад электронной подсистемы в общие термодинамические функции близок к нулю [2]. Это позволяет объяснить возникновение упорядочения при нагреве только усилением кулоновского отталкивания между центрами Ti–Ag–Ti вследствие локализации электронов, тогда как остальные структурные переходы происходят в соответствии с высокотемпературной фазовой диаграммой и могут быть объяснены в рамках чисто ионной модели. Для образцов с составами, лежащими в пределах области гомогенности фазы  $\text{Ag}_{3/4}\text{TiTe}_2$ , упорядочение при комнатной температуре может быть связано с обычным взаимодействием между интеркалированными ионами серебра. Это объясняет его устойчивость во всем исследованном температурном интервале. Однако в области перехода металл–полупроводник, связываемого с коллапсом поляронной зоны, наблюдаются аномалия объема в виде минимума на его температурной зависимости и возникновение дополнительного упорядочения в направлении нормали к базисной плоскости. Этот эффект, по-видимому, должен быть связан с усилением кулоновского отталкивания между центрами локализации электронов Ti–Ag–Ti (поляронами).

Следует отметить, что сжатие решетки в направлении нормали к базисной плоскости, наблюдаемое уже при комнатной температуре (рис. 2), заставляет признать, что даже в самой низкотемпературной части фазовая диаграмма  $\text{Ag}_x\text{TiTe}_2$  не является результатом чисто ионных взаимодействий, а носит следы слабой локализации электронов проводимости.

Таким образом, увеличение кулоновского отталкивания вблизи температуры коллапса поляронной зоны может приводить не только к ограничению возможности существования однофазного состояния условием  $E_d < E_F$ , но и к упорядочению возникающих при этом поляронов и, следовательно, появлению дополнительной щели в плотности состояний. В случае  $\text{Ag}_x\text{TiTe}_2$  при температуре упорядочения наблюдается переход к активационной проводимости с одновременным увеличением величины и сменой знака коэффициента Зеебека [3], что может свидетельствовать об открытии щели на уровне Ферми. С другой стороны, разница во временах релаксации электронных свойств и распада упорядоченного состояния при охлаждении до комнатной температуры очень велика: если проводимость и термоэдс принимают равновесные значения через несколько часов выдержки при комнатной температуре, то полного распада упорядочения приходится ждать несколько суток. Таким образом, вопрос о природе щели остается открытым и требует дальнейших исследований.

Один из авторов (С.Г.Т.) благодарит Королевское общество Великобритании за финансовую помощь, благодаря которой оказалось возможным провести высокотемпературную рентгенографию с высоким разрешением в университете г. Сент-Эндрюс. Авторы считают своей приятной обязанностью выразить благодарность J.T.S. Irvine и P. Lightfoot (Sent-Andrews University) за помощь в проведении рентгенографии и Б.П. Толочко за помощь в эксперименте с использованием синхротронного излучения в ИЯФ СО РАН.

## Список литературы

- [1] A. Titov, S. Titova, M. Neumann, V. Pleschov, Yu. Yarmoshenko, L. Krasavin, A. Dolgoshein, A. Kuranov. *Liq. Cryst. Mol. Cryst.* **311**, 161 (1998).
- [2] А.Н. Титов, А.В. Долгошеин. *ФТТ* **42**, 425 (2000).
- [3] А.Н. Титов. *Неорг. материалы* **33**, 534 (1997).
- [4] A.S. Alexandrov, N.F. Mott. *Polarons & Bipolarons*. World Scientific, Singapore (1995). P. 191.
- [5] A.N. Titov, S.G. Titova. *J. Alloys Comp.* **256**, 13 (1997).
- [6] А.Н. Титов. *ФТТ* **38**, 3126 (1996).