

06

Структурные перестройки в железо-кобальтовых оксидных наносистемах

© К.Н. Нищев,¹ М.А. Голубьев,¹ Ю.В. Максимов,² В.И. Беглов,¹ В.М. Кяшкин,¹ А.А. Панов¹

¹ Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева,
430005 Саранск, Россия

² Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
119991 Москва, Россия
e-mail: begvi1@mai.ru

(Поступило в Редакцию 8 августа 2014 г.)

Методами мессбауэровской спектроскопии, рентгеновской дифракции и рентгеновского малоуглового рассеяния изучено строение бинарных железокобальтовых оксидных наносистем — предшественников биметаллических катализаторов. Изученная оксидная система является перспективным материалом при создании новых наноразмерных металлических катализаторов синтеза аммиака. Установлено, что эволюция структур в области составов $100\text{Fe}/0\text{Co}$ – $5\text{Fe}/95\text{Co}$ отвечает переходу от мелкокристаллического $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ к смешанным железокобальтовым шпинелям различного состава и степени дисперсности.

Введение

Модифицирование поверхности металлических и оксидных катализаторов добавками второго и третьего элементов является эффективным способом изменения активности и селективности. Начальным этапом превращения оксидной системы является либо образование твердых растворов, либо выделение отдельных структур вследствие явлений микрорасплавления или кластерообразования. В металлических матрицах, полученных при восстановлении оксидов, также возможно выделение твердых растворов или интерметаллических соединений [1,2]. При этом трудно восстанавливаемые оксиды требуют более высоких температур восстановления, а образующие кристаллиты металла спекаются. Процесс восстановления устойчивых оксидов можно активизировать введением добавок таких металлов как платина, палладий, никель. Однако их присутствие, например, в железосодержащих катализаторах синтеза аммиака в целом неблагоприятно сказывается на каталитических свойствах системы [3,4]. Поэтому целесообразно в качестве добавок брать такие элементы, которые, с одной стороны, активируют процесс восстановления, а с другой — сами достаточно активны в каталитическом процессе. Весьма перспективным с этой точки зрения является кобальт, положительное влияние которого на процесс восстановления железа было обнаружено в работах [5,6]. Получение активных металлических катализаторов существенно зависит от структурного состояния оксидной системы [7]. Проблема идентификации оксидных структур оказывается весьма непростой. Трудность состоит в том, что в системе могут образовываться упорядоченные и неупорядоченные твердые растворы различной степени дисперсности. Поэтому изучение строения бинарных оксидных систем представляется достаточно важным.

В настоящей работе методами мессбауэровской спектроскопии (МС), рентгеновской дифракции (РД), рентгеновского малоуглового рассеяния (МУРР) и рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) изучено строение бинарных железокобальтовых оксидных наносистем — предшественников биметаллических катализаторов. Выбор методов исследования обусловлен спецификой объектов исследования, а именно, наличием частиц с ультрамалыми размерами (единицы, десятки нанометров), что не позволяет получить полную информацию об их фазовом составе более традиционными методами рентгенофазового анализа. Мессбауровская спектроскопия позволяет определять размеры и строение только железосодержащих фаз в системе Fe-Co. В свою очередь методы РМУ позволяют получить распределение плотности вероятности радиусов инерций R_g рассеивающих наноразмерных областей.

Экспериментальная часть

Железо и кобальт, полученные разложением соответствующих карбониллов, обрабатывались разбавленной азотной кислотой марки О.Ч., осаждались в виде гидроксидов аммиаком, сушились и прокаливались на воздухе при 723 К. Были приготовлены и исследованы 16 бинарных смешанных систем в интервале концентраций кобальта 2–95 масс.% (см. таблицу).

Мессбауэровские спектры получали при температурах 293 и 80 К на установке электродинамического типа [8] с источником ^{57}Co в матрице хрома. Изомерные сдвиги отсчитывали от центра спектра магнитной сверхтонкой структуры (СТС) $\alpha\text{-Fe}$. Параметры СТС получали путем обработки спектров по стандартным программам МНК.

Съемки рентгенограмм проводили на дифрактометре Empyrean (PANalytical) в фильтрованном $\text{CuK}\alpha$ -излучении, с регистрацией дифракционной картины

Параметры форм Fe при $T = 293$ К в оксидах Fe/Co

Область	Fe/Co	α -Fe ₂ O ₃ (структура корунда)				Fe _{3-x} Co _x O ₄ (структура шпинели)				A, (±0.02)
		δ , mm/s (±0.02)	Δ , mm/s (±0.02)	H_{in} , T (±0.2)	Γ , mm/s (±0.02)	δ , mm/s (±0.02)	Δ , mm/s (±0.02)	H_{in} , T (±0.2)	Γ , mm/s (±0.02)	
I	100Fe/0Co	0.37	0.21	51.6	0.37					1
	98Fe/2Co	0.38	0.21	51.8	0.32					1
	97Fe/3Co	0.38	0.21	51.3	0.35					1
	95Fe/5Co	0.38	0.20	51.5	0.35					1
II	94Fe/6Co	0.38	0.21	51.7	0.31	0.36	0.08	49.0	0.62	0.88
	90Fe/10Co	0.39	0.20	51.6	0.35	0.33	0.00	48.7	0.81	0.76
	86Fe/14Co	0.38	0.20	51.9	0.33	0.31	0.02	49.1	0.67	0.68
	82Fe/18Co	0.38	0.20	51.8	0.30	0.30	0.01	49.1	0.64	0.57
III	80Fe/20Co	0.39	0.18	51.6	0.29	0.31	0.02	49.0	0.64	0.11
						0.33	0.01	45.8	1.10	
						0.36	-0.01	39.3	1.20	
						0.36	0.74		0.83	
	70Fe/30Co	0.39	0.14	51.5	0.30	0.29	-0.02	48.7	0.65	0.08
						0.35	0.00	43.9	1.55	
						0.37	-0.04	36.6	0.75	
						0.33	0.66		0.71	
	55Fe/45Co	0.39	0.19	51.5	0.35	0.29	-0.02	48.6	0.63	0.08
						0.32	0.00	45.1	0.99	
						0.33	0.03	39.3	1.02	
						0.31	0.66		0.51	
50Fe/45Co	0.38	0.20	51.5	0.32	0.30	-0.03	49.1	0.50	0.06	
					0.32	-0.01	45.8	1.30		
					0.41	-0.03	37.5	0.68		
					0.34	0.71		0.64		
IV	45Fe/55Co	—	—	—	—	0.38	-0.01	44.1	2.17	—
						0.33	0.76	—	0.70	—
	30Fe/70Co	—	—	—	—	0.33	0.74	—	0.60	—
	20Fe/80Co	—	—	—	—	0.33	0.72	—	0.51	—
	15Fe/85Co	—	—	—	—	0.32	0.70	—	0.51	—
	5Fe/95Co	—	—	—	—	0.33	0.68	—	0.53	—

Примечание. δ -изомерный сдвиг относительно α -Fe, Δ — квадрупольное расщепление или квадрупольный сдвиг, H_{in} — внутреннее магнитное поле на ядре ^{57}Fe , Γ — ширина линии, A — относительное содержание α -Fe₂O₃.

двухординатным детектором Pixcel 3D в режиме сканирующего линейного детектора. Оптическая схема включала в себя щели Соллера и программируемую щель расходимости. При обработке рентгенограмм использовалась программа Highscore Plus, сопряженная с базой данных PDF-2 Международного центра дифракционных данных (ICDD). Количественный фазовый анализ проводился с использованием метода Ритвельда.

Спектры МУРР получали на приборе Несус S3-MICRO с коллиматором Кратки и использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Использовался вариант с точечной коллимацией и шириной щели коллиматора 200 μm . Для регистрации кривых рассеяния использовался двумерный детектор (Photonic science) на основе CCD-матрицы с разрешением 1018 \times 1368 точек и размерами 43 \times 43 μm . Диапазон векторов рассеяния q , регистриру-

емых системой, составляет 0.005–0.65 \AA^{-1} . В качестве калибровочного образца использовался порошок бегената серебра. Время экспозиции составляло 10 мин. Параметры съемки для всех образцов оставались неизменными. Расчет характеристических размеров рассеивающих областей проводили в предположении сферической формы и одинаковых электронных плотностей с помощью программы MIXTURE [9].

Относительное содержание кобальта и железа в образцах определялось с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра ARL Perform, X 4200.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 и 2 представлены типичные спектры МС и дифрактограммы РД исследуемых оксидов Fe/Co, харак-

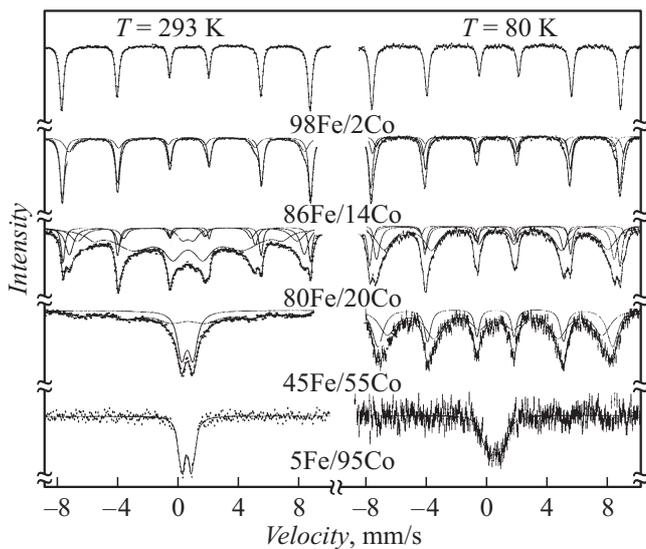


Рис. 1. Мессбауэровские спектры при $T = 293$ и 80 К образцов 98Fe/2Co, 86Fe/14Co, 80Fe/20Co, 45Fe/55Co и 5Fe/95Co, типичных для областей I–IV (см. таблицу).

терные для соответствующих диапазонов концентраций кобальта. В таблице приведены параметры мессбауэровских спектров для всех 16 исследуемых образцов.

По данным МС (см. таблицу), образец 100Fe/0Co, не содержащий кобальт, представлял собой оксид трехвалентного железа (гематит), обладающий структурой корунда с удельной поверхностью $S = 16 \text{ m}^2/\text{g}$. Мессбау-

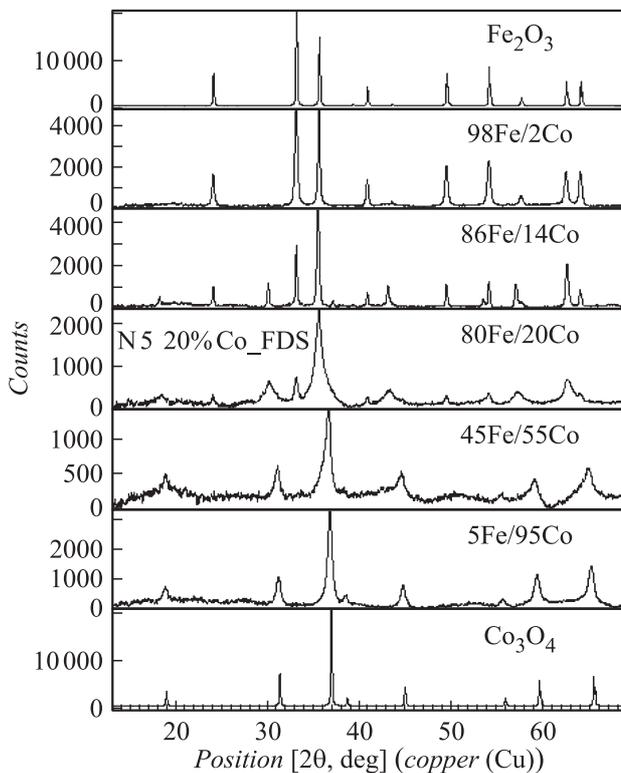


Рис. 2. Рентгенограммы оксидов Fe/Co.

эровские параметры этого образца при 293 К аналогичны параметрам крупнокристаллического $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [10]. Хотя при 80 К в образце изменились величина и знак квадрупольного сдвига линий ($\Delta = -0.33 \text{ mm/s}$), что характерно для массивного кристалла, однако абсолютная величина квадрупольного сдвига все же меньше, чем для массива, для которого $\Delta = -0.42 \text{ mm/s}$. Действительно, при температуре $T = 261 \text{ K}$, называемой температурой Морина, в монокристаллическом гематите происходит фазовый переход первого рода (переход Морина) [11,12]. При $T > T_M$ кристалл проявляет слабый ферромагнетизм, а электронный спин составляет лишь небольшой угол с базисной плоскостью (111). При $T < T_M$ в антиферромагнитном кристалле гематита результирующий спин Fe^{3+} по направлению совпадает с кристаллографической осью [111]. В мессбауэровском спектре гематита при этом меняется как абсолютная величина, так и знак квадрупольного сдвига линий. По данным [13], указанное выше различие может быть связано либо с уменьшением размеров кристаллитов (менее 75 nm), либо с дефектностью структуры [14].

Согласно РД, образец 100Fe/0Co представляет собой $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с параметрами ромбоэдрической ячейки $a = 0.5036 \text{ nm}$, $c = 1.3748 \text{ nm}$. Уширение брэгговских линий на рентгенограмме образца может быть обусловлено наличием микронапряжений и (или) уменьшением блоков мозаичности до размеров менее 100 nm. Чтобы исключить эффект влияния микронапряжений, образец отжигали на воздухе при температуре 1473 К в течение 6 h с последующим медленным охлаждением. После такой термообработки как ширины линий на дифрактограммах, так и параметры мессбауэровских спектров практически не изменились. Из этого следует, что уширение дифракционных линий и уменьшение абсолютной величины Δ в образце 100Fe/0Co, скорее всего, связаны с уменьшением размера блоков мозаичности по сравнению с массивным материалом. По данным РД средний размер области когерентного рассеяния (ОКР) в этом образце составляет $\sim 59 \text{ nm}$.

Оценка наиболее вероятного размера рассеивающих областей в образце 100Fe/0Co по данным МУРП (рис. 3) дает величину 52 nm, что согласуется с размерами оксидных кластеров, полученных соосаждением и прокалкой соответствующих гидроксидов [15]. Суммируя данные МС, РД и МУРП, можно заключить, что образец 100Fe/0Co, не содержащий кобальт, состоит из набора достаточно больших кристаллитов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с размерами нанокристаллитов $50 \leq d \leq 75 \text{ nm}$.

В мессбауэровском спектре образца 98Fe/2Co при $T = 293 \text{ K}$ присутствуют линии одной магнитной СТС, с параметрами, характерными для трехвалентного железа в решетке гематита (рис. 1, см. таблицу). Однако при $T = 80 \text{ K}$ абсолютная величина и знак квадрупольного сдвига линий остаются такими же, как и при $T = 293 \text{ K}$ ($\Delta = 0.20 \text{ mm/s}$), что свидетельствует об отсутствии перехода Морина. Известно, что понижение T_M и изменение мессбауэровских параметров гематита могут

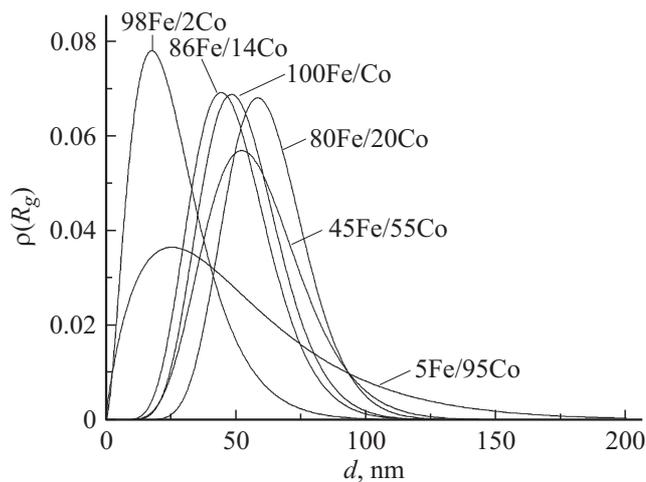


Рис. 3. Распределение радиусов инерции рассеивающих областей по размерам, полученное по данным МУРР.

быть обусловлены легированием посторонними ионами [16,17], присутствием структурных неоднородностей, а также уменьшением размеров кристаллитов [18,19]. Поскольку внедрение ионов кобальта в решетку гематита маловероятно, а наличие структурных несовершенств должно сильно увеличивать ширину (Γ) линий мессбауэровских спектров, чего не наблюдается в эксперименте, этот эффект может быть отнесен к уменьшению размеров кристаллитов. В самом деле, для частиц гематита с диаметром $d > 50$ нм при 80 К переход Морина еще наблюдается [20], однако уже при $d \approx 30$ нм он отсутствует [21], хотя остальные параметры спектров типичны для массивного материала. Для еще более мелких частиц ($d \approx 18$ нм) переход Морина также отсутствует [20], однако при этом существенно уменьшается величина внутреннего магнитного поля на ядре ^{57}Fe (H_{in}). Следовательно, средний размер кристаллитов гематита для образца 98Fe/2Co можно оценить в пределах $30 < d < 50$ нм. Такая же оценка справедлива и для образцов 97Fe/3Co и 95Fe/5Co. Отметим, что для кристаллитов гематита с размерами $30 < d < 50$ нм наблюдается небольшая асимметрия линий СТС, особенно заметная на внутренних склонах линий. В исследуемых образцах такую асимметрию частично можно было бы отнести к образованию небольшого количества железокобальтового феррита. Однако достоверно идентифицировать ферритную фазу из мессбауэровских спектров не удалось.

Дифрактограмма образца 98Fe/2Co содержит рефлексы, принадлежащие только $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 2). Аналогичные дифрактограммы получены для образцов 97Fe/3Co и 95Fe/5Co. Средний размер ОКР в кристаллитах гематита, по данным РД, $32 \leq d \leq 38$ нм, совпадает с оценками МС.

Средние размеры рассеивающих областей в этих образцах, по данным МУРР, составляют ~ 21 нм (рис. 3). Смещение среднего значения размеров рассеивающих

областей в сторону меньших значений может быть обусловлено вкладом более мелких нанокристаллитов шпинели, которые, однако, не индицируются методами МС и РД. Таким образом, в образцах 98Fe/2Co, 97Fe/3Co и 95Fe/5Co области I доминирует наноструктура гематита с размером кристаллитов $30 \leq d \leq 50$ нм, что существенно меньше соответствующих размеров в образце 100Fe/0Co. При этом нет надежных указаний на образование смешанного феррита. Введенный кобальт, возможно, образует весьма малые кристаллиты оксида кобальта (типа Co_3O_4), не обнаруживаемого, однако, рентгенографически.

Увеличение концентрации введенного кобальта приводит к существенному изменению формы линий мессбауэровских спектров. В спектрах образцов 94Fe/6Co, 90Fe/10Co, 86Fe/14Co и 82Fe/18Co наряду с линиями магнитной СТС от наночастиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ появляются линии СТС от новой структуры, особенно заметной в образцах 86Fe/14Co и 82Fe/18Co (рис. 1, см. таблицу — область II). Величины $\Delta \sim 0$ мм/с, $H_{\text{in}} \sim 49.0$ Т характерны для железо кобальтовой шпинели $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ ($x = 0-0.3$) [22–24], причем с повышением содержания кобальта ширины линий этой структуры уменьшаются, что свидетельствует об образовании более однородной по составу и менее дефектной шпинели.

Дифрактограмма образца 86Fe/14Co области II содержит линии от корундовой и шпинельной структур (рис. 2). Подобное характерно для всей области II, причем постоянство параметра решетки шпинельной фазы ($a = 0.8388$ нм) и уменьшение ширины линий на дифрактограммах с ростом концентрации кобальта подтверждают однородность состава этой фазы. По данным РД, среднее значение ОКР кристаллитов шпинели в образцах 86Fe/14Co и 82Fe/18Co составляет 45 нм. Что касается гематита, то из данных РД следует, что средний размер ОКР кристаллитов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в этом диапазоне концентраций кобальта лежит в пределах 32–100 нм.

По данным МУРР, для кристаллитов обеих упомянутых выше структур средние размеры рассеивающих областей составляют ~ 47 нм (рис. 3), что существенно больше, чем для образцов области I.

В мессбауэровском спектре образца 80Fe/20Co при $T = 293$ К, типичном для области III, помимо линий СТС от $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ присутствуют линии от трех систем СТС железокобальтовой шпинели с прогрессивно уменьшающимися величинами внутреннего поля на ядре ^{57}Fe : ~ 49 (как в области II), 46 и 39 Т, соответственно (рис. 1, см. таблицу). Помимо магнитных структур в спектре присутствует малоинтенсивный дублет, который трансформируется в спектре при $T = 80$ К в магнитную СТС с минимальным полем. С увеличением концентрации кобальта в образцах области III содержание гематита уменьшается, а доля дублета в спектрах возрастает. Все это свидетельствует о том, что в образцах области III формируется набор кластеров железокобальтовой шпинели. При этом смешанная шпинель все более обогащается кобальтом, а неоднородность окружения

ионов железа в кластерах шпинели возрастает. Кроме того, возможно прогрессивное уменьшение размеров кластеров шпинели. Сопоставление мессбауэровских параметров твердых растворов шпинели и относительного содержания ионов Fe^{3+} , полученных из площадей под линиями спектра, с данными [25,26] позволяет отнести набор линий СТС (с величинами внутреннего поля на ядре $^{57}\text{Fe} \sim 46$ и ~ 39 Т) и дублет к шпинели $\text{Co}_{2+x}\text{Fe}_{1-x}\text{O}_4$ ($x = 0-0.5$). Таким образом, в области III формируются гематит и непрерывный набор ферритных структур, начиная от CoFe_2O_4 и заканчивая $\text{Co}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$.

Дифрактограмма образца 80Fe/20Co включает линии от корундовой и шпинельной фаз (рис. 2). С ростом концентрации кобальта в образцах области III усредненный параметр элементарной ячейки смешанной шпинели монотонно падает с 0.8366 до 0.8222 нм. При этом средний размер ОКР кристаллитов гематита лежит в интервале 13–100 нм, а для кристаллитов шпинели $31 \leq d \leq 36$ нм.

По данным МУРР, для кристаллитов обеих структур образцов области III средние размеры рассеивающих областей $52 \leq d \leq 62$ нм (рис. 3).

Мессбауэровские спектры образцов области IV при $T = 293$ К содержат, главным образом, „парамагнитный“ дублет от шпинели, который при $T = 80$ К трансформируется в набор линий двух магнитных СТС с уширенными линиями. Исключение составляет образец 5Fe/95Co, в спектре которого при $T = 80$ К присутствует только весьма уширенный „парамагнитный“ дублет, свидетельствующий о более низкой температуре Кюри. Из того факта, что ширины линий Г кластеров шпинели в образцах области IV монотонно уменьшаются (см. таблицу), следует, что смешанная шпинель все более обогащается кобальтом, а окружение ионов железа в кластерах шпинели становится более однородным.

Дифрактограммы образцов области IV включают линии только шпинельных структур с прогрессивно падающими параметрами решетки от 0.8221 до 0.8109 нм (рис. 2). При этом, по данным РД, наряду со смешанной шпинелью в системе, начиная с 70%Co, формируется структура Co_3O_4 с постоянной решетки 0.8086 нм. Диапазон ОКР структур в области IV составляет $8 \leq d \leq 26$ нм.

По данным МУРР, по мере увеличения концентрации кобальта в области IV средний размер рассеивающих областей уменьшается (рис. 3), причем для образца 5Fe/95Co характерна сильная анизотропия функции распределения. Причиной большой дисперсии функции распределения может быть пластинчатая форма кристаллитов при их случайной ориентации.

Таким образом, эволюция структур в области исследованных составов отвечает переходу от мелкокристаллического $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ к смешанным железокобальтовым шпинелям различного состава и степени дисперсности. Следует отметить, что результаты, полученные тремя независимыми методами исследования размеров рассеивающих областей, хорошо согласуются между собой.

Авторы выражают признательность В.К. Яцимирскому за предоставление образцов, Б.Ф. Мамину за получение данных по элементному составу.

Авторы благодарят РФФИ (грант № 12-03-00007-а) за поддержку работы.

Список литературы

- [1] Розовский А.Я., Стыценко В.Д., Третьяков В.Ф. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 18. № 5. С. 1211.
- [2] Товбин М.В., Забуга В.Я., Яцимирский В.К. Каталитические свойства сплавов в реакции синтеза аммиака. Киев, 1973. С. 193.
- [3] Maksimov Yu.V., Arenz R.A., Susdalev I.P., Yatsemirskii V.K. // J. de Phys., 1980. Vol. 41. p. C1–337.
- [4] Максимов Ю.В., Аренц Р.А., Суздаев И.П., Яцимирский В.К. // Кинетика и катализ. 1980. т. 21, № 6. С. 1555.
- [5] Будкевич В.В., Вальчук Г.А., Иванова Л.Ю. и др. // Порошковая металлургия. 1976. Т. 164. № 8. С. 1–5.
- [6] Ищенко Е.В., Яцимирский В.К., Гуренкова Н.И., Товбин М.В., и др. // Вестник КГУ. 1982. Т. 23, С. 46.
- [7] Максимов Ю.В. Докторская диссертация, 1992, ИХФ РАН.
- [8] Голубьев А.В., Еркин В.М., Килейников Г.И., Червенков В.Д. // Заводская лаборатория. 1982. т. 48. № 6. С. 39.
- [9] <http://www.embl-hamburg.de/biosaxs/manuals/mixture.html>
- [10] Tobler L., Kundig W., Savie I. // Hyperfine Interact. 1981. Vol. 10. P. 1017.
- [11] Nininger R.C., Schroerer D.J. // Phys. Chem. Solids. 1978. Vol. 39. P. 137.
- [12] Galperin F.M., Salugin A.N., Saigin A.A., Elistratov N.V. // Phys. Stat. Solid. (a). 1974. Vol. 22. P. 7.
- [13] Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Граник В.А. Физико-химические основы термической обработки ферритов. М.: Изд-во МГУ, 1973. С. 103.
- [14] Дзялошинский И.Г. // ЖЭТФ. 1957. Т. 32. С. 1547.
- [15] Besser P.J., Morrish A.H., Searte C.W. // Phys. Rev. 1967. Vol. 153. P. 632.
- [16] Повицкий В.А., Салугин А.Н., Макаров Е.Ф., Балдохин Ю.В. // ФТТ. 1976. Т. 18. Вып. 6. С. 48.
- [17] Srivastava J.K., Sharma R.P. // Phys. Stat. Solid. (b), 1972. Vol. 79. P. 135.
- [18] Van der Kraan A.M. Phys. // Stat. Solid. (a). 1973. Vol. 18. P. 215.
- [19] Muench G.J., Araj S., Matijevic E. // IEEE. Transactions on magnetics. 1982. Vol. mag-18. N 6. P. 1583.
- [20] Kundig W., Bommel H., Constabaris G., Lindquist R.N. // Phys. Rev. 1966. Vol. 142. N 2. P. 327.
- [21] Крупянский Ю.Ф., Суздаев И.П. // ЖЭТФ. 1973. Т. 65. Вып. 4. № 10. С. 1715.
- [22] Murray P.J., Linnett J.W. // J. Phys. Chem. Solid. 1976. Vol. 37. P. 619.
- [23] Franke H., Rosenberg M. // J. of Magn. and Magn. Materials. 1977. Vol. 4, P. 186.
- [24] De Grave E., Leyman R., Vanleerberghe R. // Phys. Lett. 1983. Vol. 97 A. № 8. P. 354.
- [25] Spencer C.D., Smith P.A., Stillwell R.P. // J. Phys. Chem. Solid. 1978. Vol. 39. P. 103.
- [26] Smith P.A., Spencer C.D., Stillwell R.P. // J. Phys. Chem. Solid. 1978. Vol. 39. P. 107.