

## Перенос тепла по немагнитным литиевым цепочкам в новом одномерном суперионике $\text{LiCuVO}_4$

© Л.С. Парфеньева, А.И. Шелых, И.А. Смирнов, А.В. Прокофьев\*, В. Ассмус\*,  
Х. Мисиорек\*\*, Я. Муха\*\*, А. Ежовский\*\*, И.Г. Васильева\*\*\*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

\* Физический институт Университета им. И.-В. Гёте Франкфурта-на-Майне,  
60054 Франкфурт-на-Майне, Германия

\*\* Институт низких температур и структурных исследований Польской академии наук,  
50-950 Вроцлав, Польша

\*\*\* Институт неорганической химии Сибирского отделения Российской академии наук,  
630090 Новосибирск, Россия

E-mail: igor.smirnov@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 15 апреля 2003 г.)

В интервале температур 5–300 К измерена теплопроводность трех монокристаллических образцов квазиодномерной спиновой системы  $\text{LiCuVO}_4$  с различной концентрацией дефектов (преимущественно вакансий в подрешетке лития) вдоль кристаллографического направления  $a$  (вдоль немагнитных литиевых цепочек).

При  $T > 150$ –200 К обнаружен рост теплопроводности по сравнению с теплопроводностью кристаллической решетки, который удалось объяснить, лишь предположив, что  $\text{LiCuVO}_4$  является супериоником. Эта гипотеза подтверждена результатами измерения электропроводности  $\text{LiCuVO}_4$  в интервале температур 300–500 К. В качестве переносчика заряда в этом соединении выступают ионы  $\text{Li}^+$ , которые перемещаются по собственным дефектам материала (проводящим каналам) — вакансиям в подрешетке лития. Показано, что  $\text{LiCuVO}_4$  является достаточно хорошим супериоником, перспективным для практических применений.

Работа выполнена в рамках двухсторонних соглашений между Российской академией наук, немецким научным обществом и Польской академией наук при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-02-17657).

Повышенный интерес у экспериментаторов и теоретиков ведущих лабораторий Швейцарии, Германии, Японии, Франции и США в последние годы вызывает исследование теплопроводности  $\kappa$  низкоразмерных объектов, особенно квазиодномерных (спиновые цепочки и спиновые лестницы) и квазидвумерных систем, в которых был обнаружен перенос тепла спинонами (см. работы [1–7] и ссылки в них).

В [1–7] в основном измерялась  $\kappa$  монокристаллов купратов стронция различного состава. В настоящей работе мы провели исследование теплопроводности монокристаллов квазиодномерного антиферромагнетика  $\text{LiCuVO}_4$ .

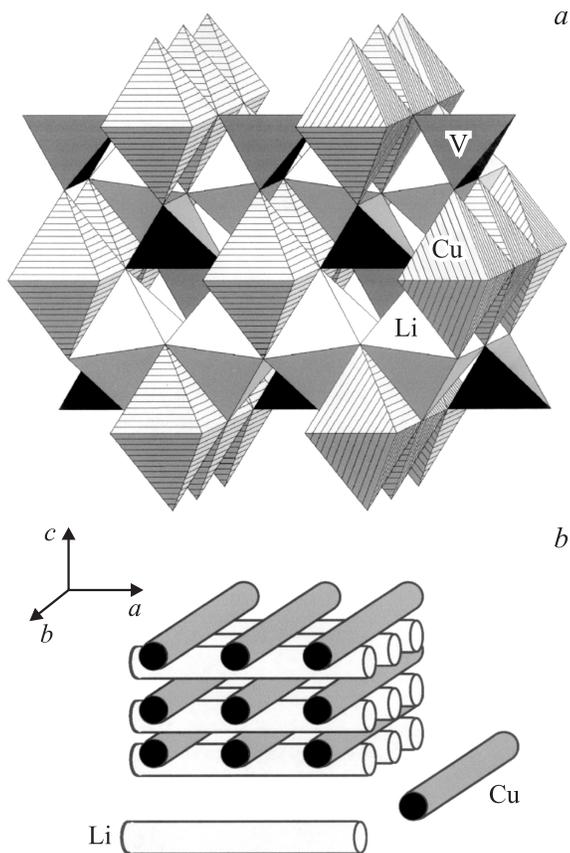
$\text{LiCuVO}_4$  кристаллизуется в орторомбически искаженной обратной структуре шпинели, в которой немагнитные ионы  $\text{V}^{5+}$  занимают тетраэдрические пустоты, а немагнитные  $\text{Li}^+$  и магнитные ионы  $\text{Cu}^{2+}$  ( $S = 1/2$ ) располагаются упорядоченным образом в октаэдрических пустотах анионной подрешетки [8] (рис. 1,  $a$ ).  $\text{CuO}_6$ - и  $\text{LiO}_6$ -октаэдры образуют соответственно „магнитные“ и „немагнитные“ цепочки, которые располагаются в  $\text{LiCuVO}_4$  вдоль кристаллографических направлений  $b$  и  $a$ . Для наглядности на рис. 1,  $b$  приведена „стержневая“ модель  $\text{LiCuVO}_4$  [8,9], иллюстрирующая расположение в нем „магнитных“ и „немагнитных“ цепочек.

В литературе имеются сведения об основных физических параметрах  $\text{LiCuVO}_4$ : его кристаллической структуре [9,10], магнитной восприимчивости [11], теплоемкости [12], оптических инфракрасных спектрах [13], ЭПР [11,14], ЯМР [15,16]; разработана методика выращивания достаточно больших монокристаллов [17] (см. также ссылки в указанных работах). Теплопроводность  $\text{LiCuVO}_4$  не исследовалась, хотя из анализа ее решеточной, электронной и магнитной составляющих можно получить новые полезные сведения о физической природе этого соединения.

Настоящая работа посвящена исследованию теплопроводности  $\kappa^a$  и электропроводности  $\sigma^a$   $\text{LiCuVO}_4$  в случае, когда тепловой поток и электрический ток распространяются вдоль „немагнитных“ литиевых цепочек (вдоль кристаллографического направления  $a$ ). Изучению теплопроводности  $\text{LiCuVO}_4$  при распространении теплового потока вдоль „магнитных“ медных цепочек будет посвящена отдельная работа.

### 1. Приготовление образцов, методика эксперимента

Монокристаллы  $\text{LiCuVO}_4$  для измерения теплопроводности и электропроводности были выращены по разработанной в [17] методике. Поскольку соединение



**Рис. 1.** *a)* Структура  $\text{LiCuVO}_4$  [8]. Одномерные (1D) цепочки Li-октаэдров, соединенных общими ребрами, распространяются в направлении оси  $a$ , 1D-цепочки Cu-октаэдров, также соединенных ребрами, распространяются в направлении  $b$ . Изолированные друг от друга V-октаэдры соединяют Cu- и Li-цепочки в 3D-структуру. *b)* „Стержневая“ модель  $\text{LiCuVO}_4$  [8,9]. Слои Li-стержней и Cu-стержней чередуются, их направления взаимно перпендикулярны.

$\text{LiCuVO}_4$  термически неустойчиво, оно не может быть расплавлено. Поэтому монокристаллы  $\text{LiCuVO}_4$  выращивались из растворов при температуре ниже температуры разложения. Растворителями служили  $\text{LiVO}_3$  с температурой плавления  $620^\circ\text{C}$  и эвтектический состав 53%  $\text{LiVO}_3$ –47%  $\text{LiCl}$  с температурой плавления  $520^\circ\text{C}$ .  $\text{LiCuVO}_4$  кристаллизуется из этих растворов при  $550$  и  $460^\circ\text{C}$  соответственно [17].

Кристаллы  $\text{LiCuVO}_4$  выращивались при медленном охлаждении расплавов в интервале  $650$ – $580^\circ\text{C}$  из раствора в  $\text{LiVO}_3$  и в интервале  $580$ – $520^\circ\text{C}$  из раствора в  $\text{LiVO}_3$ – $\text{LiCl}$ . Полученные такими способами монокристаллы  $\text{LiCuVO}_4$  будем в дальнейшем условно называть „высокотемпературными“ и „низкотемпературными“ монокристаллами соответственно.

Оказалось, что эти два типа монокристаллов различаются между собой как по химическому составу, так и по физическим свойствам. Это обстоятельство может быть связано с наличием в них различной кон-

центрации термических дефектов, возникающих при их росте.

Проведенный нами химический анализ большой партии полученных „высокотемпературных“ и „низкотемпературных“ монокристаллов  $\text{LiCuVO}_4$ , несмотря на некоторый разброс данных, показал, что кристаллы первого типа имеют средний состав  $\text{Li}_{0.92}\text{Cu}_{1.03}\text{VO}_{4-x}$ , а кристаллы второго типа соответствуют усредненной формуле  $\text{Li}_{0.97}\text{Cu}_{1.00}\text{VO}_{4-x}$ . Как видно, в „высокотемпературных“ кристаллах наблюдается гораздо большее отклонение от стехиометрии, чем в „низкотемпературных“. При этом для них характерно отклонение как по литию (дефицит  $\sim 8\%$ ), так и по меди (избыток  $\sim 3\%$ ). Как следует из приведенных химических формул, основным типом дефектов в обоих кристаллах являются вакансии в подрешетке лития, а в „высокотемпературных“ кристаллах происходит также заполнение литиевой подрешетки избыточными атомами меди.

Следует отметить, что нам не удалось получить стехиометрические составы  $\text{LiCuVO}_4$  как в виде монокристаллов, так и в виде порошка, даже исходя из строго стехиометрического соотношения элементов в исходной смеси оксидов. Вероятно, дефицит лития является неотъемлемым (intrinsic) свойством этого соединения.

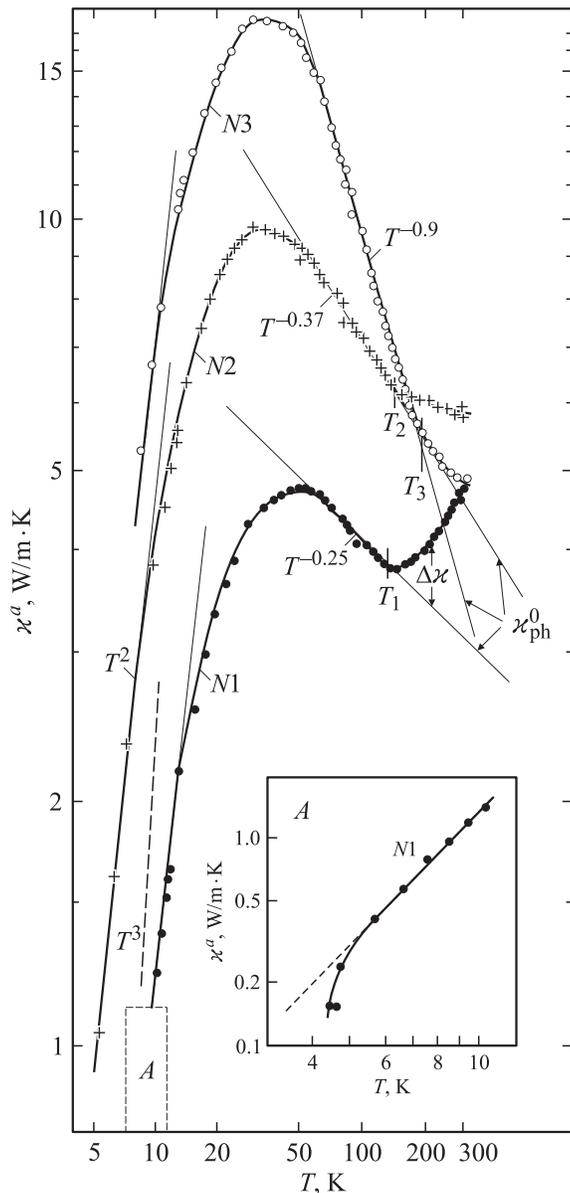
Для измерения теплопроводности и электропроводности были приготовлены три монокристаллических образца  $\text{LiCuVO}_4$ . Образцы № 1 и 2 относились к „высокотемпературным“, а образец № 3 — к „низкотемпературным“ монокристаллам. Согласно проведенному нами рентгеноструктурному анализу, все три образца не испытывали структурных фазовых переходов в интервале  $20 < T < 400$  К, подобных наблюдаемому в сильно нестехиометрическом  $\text{Li}_{1-x}\text{CuVO}_4$  [10].

Полученные монокристаллические образцы имели следующие размеры: № 1 —  $1 \times 2 \times 12$  мм, № 2 —  $0.8 \times 2 \times 7$  мм и № 3 —  $0.7 \times 0.8 \times 6$  мм. Тепловой поток и электрический ток направлялись вдоль длинных сторон образцов, которые соответствовали кристаллографическому направлению  $a$ .

Измерение теплопроводности проводилось в интервале температур  $5$ – $300$  К на установке, аналогичной использованной в [18]. Электропроводность исследовалась на постоянном токе в интервале  $300$ – $500$  К.

## 2. Полученные экспериментальные результаты и их обсуждение

Результаты измерения  $\chi^a(T)$  для образцов № 1–3 представлены на рис. 2. Отметим некоторые особенности поведения  $\chi^a(T)$  этих образцов. Как видно из рисунка, полученную зависимость  $\chi^a(T)$  можно разбить на две температурные области:  $5$ – $150(200)$  К и  $150(200)$ – $300$  К.



**Рис. 2.** Температурная зависимость  $\kappa^a$  вдоль кристаллографического направления  $a$  для „высокотемпературных“ (№ 1 и 2) и „низкотемпературного“ (№ 3) монокристаллических образцов LiCuVO<sub>4</sub>.  $T_1$ ,  $T_2$  и  $T_3$  — температуры начала отступления теплопроводности исследованных образцов от зависимости  $\kappa_{ph}^a \sim T^{-n}$ . Величина  $\kappa_{ph}^0$  определена в тексте. Штриховая прямая соответствует условию рассеяния фононов на границах кристалла  $\kappa_{ph} \sim T^3$ . На вставке —  $\kappa^a(T)$  образца № 1 (область  $A$  основной части рисунка).

Рассмотрим сначала поведение теплопроводности в области 5–150(200) К.

1) Измеренная в этой области теплопроводность представляет собой теплопроводность кристаллической решетки  $\kappa_{ph}^a$ , поскольку как показано далее,  $\sigma^a$  при 300 К в исследованных образцах составляет  $\sim 10^{-6} - 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  (а при более низких температурах станет еще меньше); таким образом, электронная

составляющая теплопроводности будет пренебрежимо мала. Наличие других дополнительных составляющих теплопроводности для этой области температур не ожидается.

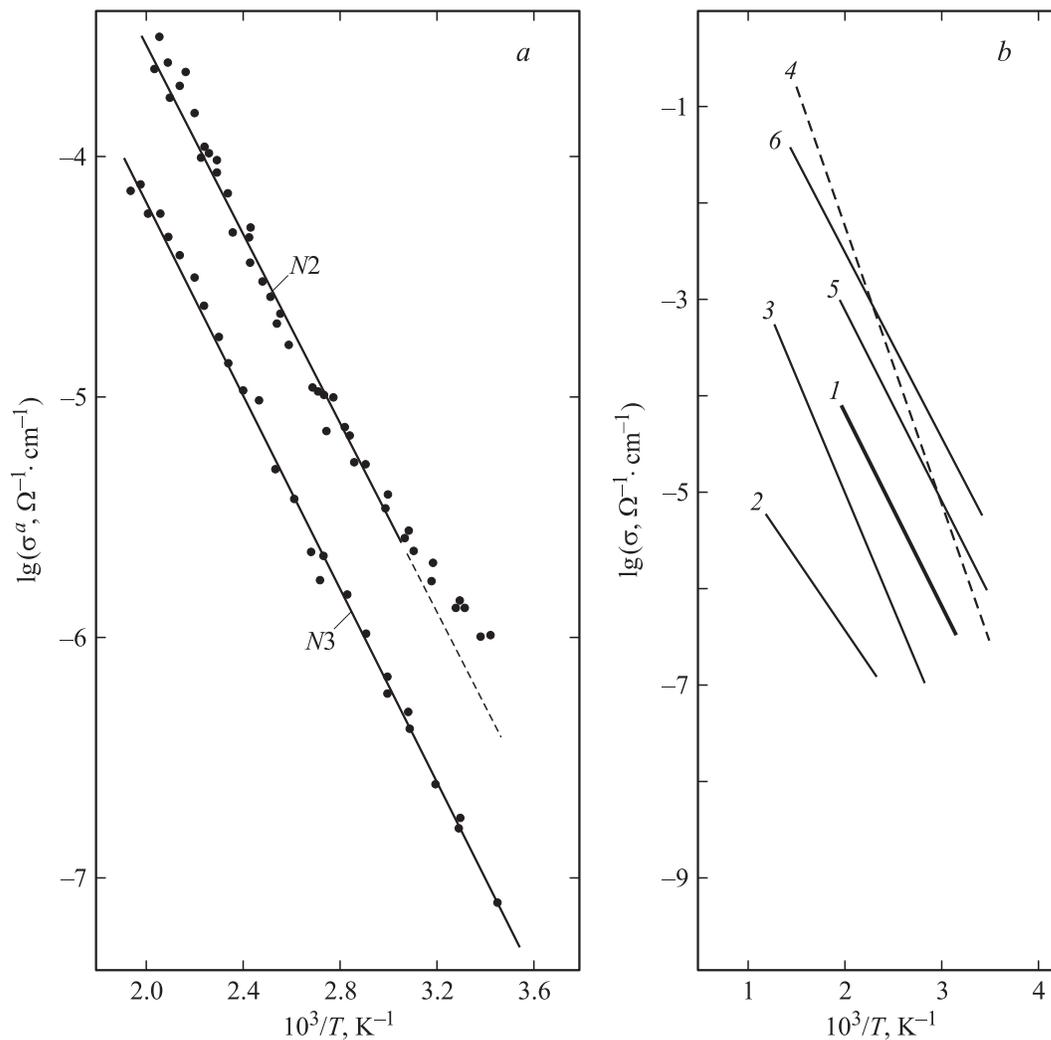
2) Теплопроводность  $\kappa_{ph}^a$  при низких температурах ( $T \leq 10$  К, ниже максимума  $\kappa_{ph}^a(T)$ ) для всех трех образцов возрастает с повышением температуры (начиная с 5 К) по закону  $\kappa_{ph}^a \sim T^2$ , что указывает на рассеяние фононов на дислокациях [19].

3) Температурная зависимость  $\kappa_{ph}^a(T)$  для температур выше максимума теплопроводности у трех исследованных образцов различна. Известно, что  $\kappa_{ph}(T)$  для этой области температур может меняться от  $\kappa_{ph} = \text{const}$  для сильнодефектных (аморфных материалов) до  $\kappa_{ph} \sim T^{-1}$  для идеальных кристаллических материалов [19]. Для „высокотемпературных“ монокристаллов (образцы № 1 и 2) мы получили зависимость  $\kappa_{ph}^a \sim T^{-n}$  со значениями  $n$ , соответственно равными 0.25 и 0.37, что подтверждает наши выводы (см. предыдущий раздел) о наличии в монокристаллах LiCuVO<sub>4</sub>, полученных по „высокотемпературной“ методике, большого количества дефектов (как отмечалось выше, преимущественно вакансий в подрешетке Li). Как видно из данных по теплопроводности, образец № 1 содержит большее количество дефектов, чем образец № 2. Для образца № 3 (монокристалла, приготовленного по „низкотемпературной“ методике)  $\kappa_{ph}^a \sim T^{-0.9}$ , что близко к идеальному случаю  $\kappa_{ph} \sim T^{-1}$  и указывает на наличие значительно меньшего количества дефектов в этом монокристалле.

4) Для образца № 1 в районе 5 К обнаружено заметное отклонение  $\kappa_{ph}^a(T)$  от зависимости  $\kappa_{ph}^a \sim T^2$ , полученной для области температур  $T > 6$  К (см. вставку на рис. 2). В окрестности этой температуры в [11] в LiCuVO<sub>4</sub> также было обнаружено резкое уменьшение магнитной восприимчивости. Аномалия в поведении  $\kappa_{ph}^a$  при  $T < 5$  К может быть связана с наличием при  $T \sim 2.3 - 2.4$  К [11,12] фазового перехода, при котором LiCuVO<sub>4</sub> из одномерного антиферромагнетика превращается, согласно [12], в двумерный, а по мнению авторов [11] — в трехмерный антиферромагнетик.

Интересные результаты получены при анализе данных о поведении  $\kappa^a(T)$  во второй температурной области (150(200)–300 К). Оказалось, что у всех исследованных образцов при  $T \sim 150 - 200$  К наблюдается отклонение от соответствующих зависимостей  $\kappa_{ph}^a \sim T^{-n}$  в сторону увеличения теплопроводности. Наибольший эффект обнаружен для самого дефектного образца № 1 (рис. 2). Возникает вопрос: как можно объяснить появление у этих образцов дополнительной теплопроводности  $\Delta\kappa$ ?

Как отмечалось выше, при  $\sigma_{300\text{K}}^a \sim 10^{-6} - 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  не следует ожидать появления вклада от электронной составляющей теплопроводности. Можно было бы объяснить появление дополнительной переноса тепла вкладом фотонной составляющей теплопроводности, которая  $\sim T^3/\alpha$  (где  $\alpha$  — коэффициент оптического поглощения) [19]. Однако,



**Рис. 3.** *a)* Температурная зависимость электропроводности  $\sigma^\alpha$   $\text{LiCuVO}_4$  для образцов № 2 и 3. *b)* Сравнение величины и температурной зависимости  $\sigma^\alpha$  для образца № 3  $\text{LiCuVO}_4$  (1) с литературными данными для  $\sigma$  ряда литиевых супериоников [25] (2–6). 2 —  $\text{Li}_2\text{TiIn}(\text{PO}_4)_3$ , 3 —  $\text{Li}_2\text{ZrIn}(\text{PO}_4)_3$ , 4 —  $\text{Li}_2\text{FeCl}_4$ , 5 —  $(\text{La}_{0.6}\text{Li}_{0.1})(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ , 6 —  $\text{LiZrP}$ .

согласно нашим предварительным данным,  $\alpha$  при длине волны  $\lambda = 1.1 \mu\text{m}$  составляет  $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$  (и трудно предположить, что он станет меньше при  $\lambda > 1.1 \mu\text{m}$ ). При таком значении  $\alpha$  величина фотонной составляющей теплопроводности будет незначительной. Появления добавочной теплопроводности можно было бы ожидать за счет вклада магной составляющей. Однако она в нашем случае отсутствует, так как измерения  $\kappa(T)$  проводятся вдоль „немагнитных“ литиевых цепочек. Существует еще одна возможность объяснения обнаруженной дополнительной теплопроводности исследованных образцов  $\text{LiCuVO}_4$ .

В литературе имеются данные о появлении дополнительной теплопроводности при температурах выше дебаевских в суперионных проводниках  $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ ,  $\text{LaF}_3$  [20],  $\alpha\text{-LiIO}_3$  [20,21],  $\alpha$ - и  $\gamma\text{-AgSI}$  [22],  $\alpha\text{-AgI}$  [23], что связано с аномальным ростом теплоемкости в этих материалах в суперионной фазе. Необходимо отметить, что  $\alpha\text{-LiIO}_3$

и  $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$  являются квазиодномерными супериониками с катионной ( $\text{Li}^+$ ) проводимостью. Посмотрим, не является ли квазиодномерный  $\text{LiCuVO}_4$  также супериоником. Это позволило бы объяснить рост его теплопроводности при  $T > 150\text{--}200 \text{ K}$ .

В литературе нет данных об измерении ионной проводимости в  $\text{LiCuVO}_4$ . Однако в [24] при исследовании электрохимических свойств  $\text{LiCuVO}_4$  было отмечено, что у этого соединения может быть достаточно большая ионная проводимость.

Мы провели измерения  $\sigma^\alpha$  в интервале температур 300–500 K для образцов № 2 и 3. Полученные экспериментальные результаты приведены на рис. 3, *a*. На рис. 3, *b* подобраны заимствованные из [25] данные о  $\sigma(T)$  для ряда литиевых супериоников. Как видно из этого рисунка,  $\sigma^\alpha(T)$   $\text{LiCuVO}_4$  (прямая 1) располагается в середине „семейства“ кривых, характерных для литиевых супериоников.

Значения  $\Delta H$  для некоторых литиевых супериоников при  $T > 300$  K [25]

Соединение	$\Delta H, \text{eV}$
Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	0.36
Li <sub>3</sub> N	0.49 (   оси <i>c</i> )
$\gamma$ -Li <sub>3</sub> Sc <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.37
Li <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.38 (   оси <i>a</i> )
	0.59 (   оси <i>b</i> )
LiZr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.43
$\alpha$ -LiIO <sub>3</sub>	0.30
LiCuVO <sub>4</sub>	0.46

Температурная зависимость ионной электропроводности описывается уравнением Аррениуса [25]

$$\sigma T = \sigma_0 \exp(-\Delta H/kT), \quad (1)$$

где  $\Delta H$  — энтальпия активации электропроводности. Вычисленная по формуле (1)  $\Delta H^a$  для образцов № 2 и 3 LiCuVO<sub>4</sub> составила  $\sim 0.46$  eV, что хорошо согласуется со значениями  $\Delta H$  для литиевых супериоников (см. таблицу).

Таким образом, на основании проведенного выше анализа данных для  $\sigma^a(T)$  LiCuVO<sub>4</sub> можно сделать заключение, что это соединение является суперионом. Наличие в нем большой концентрации вакансий в подрешетке лития обеспечивает высокую подвижность ионов Li<sup>+</sup> при достаточно низких температурах.

LiCuVO<sub>4</sub> можно отнести к числу суперионных материалов, представляющих интерес для практических применений (рис. 4).<sup>1</sup>

После того как было доказано, что LiCuVO<sub>4</sub> является хорошим суперионом, можно провести сравнение поведения  $\kappa^a(T)$  LiCuVO<sub>4</sub> с поведением теплопроводности родственных литиевых квазиодномерных супериоников  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> и Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> [20] (рис. 5). Как видно из рисунка, характер поведения для всех трех супериоников идентичен. Таким образом, можно заключить, что дополнительная теплопроводность, обнаруженная в LiCuVO<sub>4</sub> для области температур  $T > 150(200)$  K, связана с природой суперионного состояния этого материала.

Как отмечалось выше, рост  $\kappa$  в супериониках связывается с увеличением теплоемкости в суперионной фазе  $C_s$  по сравнению с классической дебаевской решеточной теплоемкостью  $C_D^{\text{ph}}$  ( $\Delta C = C_s - C_D^{\text{ph}}$ , где  $\Delta C$  характеризует добавочную теплоемкость, см. вставку на рис. 6). К сожалению, мы не имели возможности измерить теплоемкость LiCuVO<sub>4</sub> при высоких температурах, а в литературе такие данные отсутствуют (имеются лишь данные для теплоемкости при низких температурах [12]). Поэтому мы смогли провести обсуждение интересующей нас проблемы лишь с привлечением

<sup>1</sup> Мы провели также измерение  $\sigma(T)$  LiCuVO<sub>4</sub> при распространении электрического тока вдоль кристаллографических направлений *b* и *c*. Полученные данные будут опубликованы отдельно.

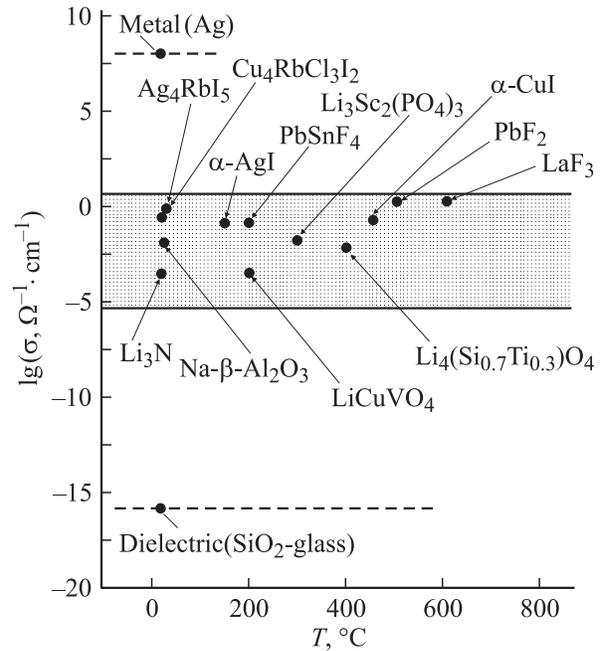


Рис. 4. Сравнение значений  $\lg \sigma = f(10^3/T)$  для LiCuVO<sub>4</sub> (образец № 3) и некоторых супериоников [25]. Материалы, располагающиеся в выделенной области, относятся, согласно [25], к суперионикам, перспективным для практических применений.

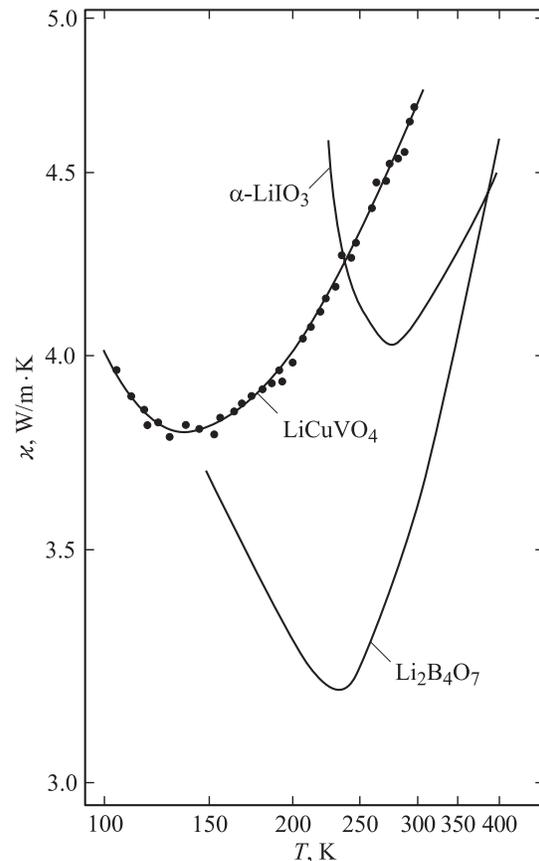
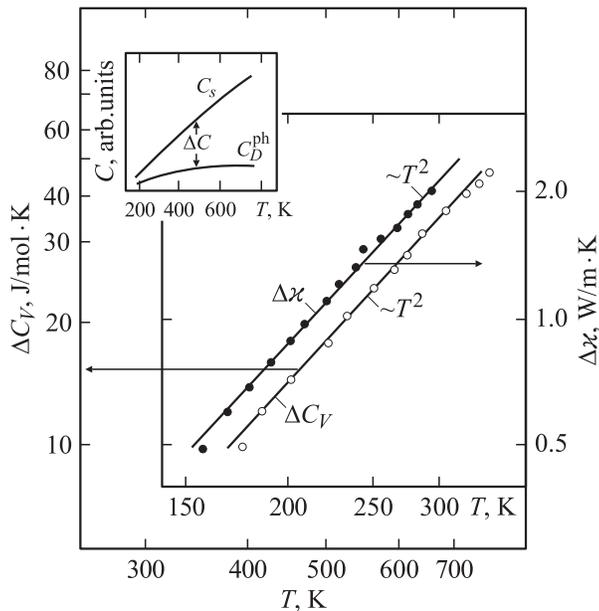


Рис. 5. Сравнение поведения  $\kappa^a(T)$  LiCuVO<sub>4</sub> (образец № 1) и теплопроводности квазиодномерных супериоников Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> и  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> [20].



**Рис. 6.** Температурные зависимости  $\Delta\kappa$  для образца № 1  $\text{LiCuVO}_4$  и  $\Delta C_V$  для суперионика  $\text{LaF}_3$  [20]. На вставке — схематическое изображение температурной зависимости теплоемкости суперионика  $C_S$  и теоретической дебаевской решеточной теплоемкости  $C_D^{\text{ph}}$ .

весьма немногочисленных сведений о теплоемкости супериоников [20].

У суперионика  $\text{LaF}_3$  добавочная теплоемкость возрастает с температурой как  $T^2$  ( $\Delta C_V \sim T^2$ ) [20], а  $\Delta\kappa = (\kappa_{\text{exp}} - \kappa_{\text{ph}}^0)^2$  в случае супериоников  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  [20] и  $\alpha\text{-Ag}_3\text{SI}$  [22] изменяется соответственно как  $T^{2.5}$  и  $T^2$ . Таким образом, видно, что  $\Delta\kappa$  и  $\Delta C_V$  в области суперионной проводимости подчиняются одинаковым (или близким) законам.

В случае  $\text{LiCuVO}_4$  мы получили, что  $\Delta\kappa$  для образца № 1 при  $T > 150$  К возрастает как  $T^2$  ( $\Delta\kappa \sim T^2$ , рис. 6). Это еще раз подтверждает наш вывод, что обнаруженная в эксперименте добавочная теплопроводность в  $\text{LiCuVO}_4$  обусловлена природой суперионного состояния этого материала.

## Список литературы

- [1] A.V. Sologubenko, K. Gianno, H.R. Ott, U. Ammerahl, A. Revcolevschi. *Physica B* **284–288**, 1595 (2000).
- [2] A.V. Sologubenko, K. Gianno, H.R. Ott, U. Ammerahl, A. Revcolevschi. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 12, 2714 (2000).
- [3] A.V. Sologubenko, E. Felder, K. Gianno, H.R. Ott, A. Vietkine, A. Revcolevschi. *Phys. Rev. B* **62**, 10, R6108 (2000).
- [4] A.V. Sologubenko, K. Gianno, H.R. Ott, A. Vietkine, A. Revcolevschi. *Phys. Rev. B* **64**, 054412 (2001).

<sup>2</sup> Здесь  $\kappa_{\text{exp}}$  — экспериментально измеренная теплопроводность,  $\kappa_{\text{ph}}^0$  — теплопроводность, экстраполированная из области низких температур по закону  $\kappa_{\text{ph}}^2 \sim T^{-n}$ , где  $n$  различно для каждого из исследованных образцов (см. схему выделения  $\Delta\kappa$  на рис. 2).

- [5] C. Hess, C. Baumann, U. Ammerahl, B. Büchner, F. Heidrich-Meisner, W. Brenig, A. Revcolevschi. *Phys. Rev. B* **64**, 184305 (2001).
- [6] K. Kudo, S. Ishikawa, T. Noji, T. Adachi, Y. Koike, K. Maki, S. Tsuji, K. Kumagai. *J. Phys. Soc. Jap.* **70**, 2, 437 (2001).
- [7] C. Hess, U. Ammerahl, C. Baumann, B. Büchner, A. Revcolevschi. *Physica B* **312–313**, 612 (2002).
- [8] M.A. Lafontaine, M. Leblanc, G. Ferey. *Acta Cryst. C* **45**, 1205 (1989).
- [9] M.O. Keeffe, S. Andersson. *Acta Cryst. A* **33**, 914 (1977).
- [10] R. Kanno, Y. Kawamoto, Y. Takeda, M. Hasegawa, O. Yamamoto, N. Kinomura. *J. Sol. Stat. Chem.* **96**, 397 (1992).
- [11] A.N. Vasil'ev, L.A. Ponomarenko, H. Manaka, I. Yamada, M. Isobe, Y. Ueda. *Phys. Rev. B* **64**, 024419 (2001).
- [12] M. Yamaguchi, T. Furuta, M. Ishikawa. *J. Phys. Soc. Jap.* **65**, 9, 2998 (1996).
- [13] B. Gorshunov, P. Haas, M. Dressel, V.I. Torgashev, V.B. Shirokov, A.V. Prokofiev, W. Assmus. *Eur. Phys. J. B* **23**, 427 (2001).
- [14] H.A. Krug von Nidda, L.E. Svistov, M.V. Eremin, R.M. Eremina, A. Loidl, V. Kataev, A. Validov, A. Prokofiev, W. Assmus. *Phys. Rev. B* **65**, 134445 (2002).
- [15] Ch. Kegler, N. Büttgen, H.A. Krug von Nidda, A. Krimmel, L. Svistov, B.I. Kochelaev, A. Loidl, A. Prokofiev, W. Assmus. *Eur. Phys. J. B* **22**, 321 (2001).
- [16] T. Tanaka, H. Ishida, M. Matsumoto, S. Wada. *J. Phys. Soc. Jap.* **71**, 1, 308 (2002).
- [17] A.V. Prokofiev, D. Wichert, W. Assmus. *J. Cryst. Growth* **220**, 345 (2000).
- [18] A. Jezowski, J. Mucha, G. Pompe. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **7**, 1247 (1974).
- [19] В.С. Оскотский, И.А. Смирнов. Дефекты в кристаллах и теплопроводность. Наука, Л. (1972). 159 с.
- [20] А.Э. Алиев, В.Ф. Криворотов, П.К. Хабибуллаев. *ФТТ* **39**, 9, 1548 (1997).
- [21] Я.В. Бурак, К.Я. Борман, И.С. Гирнык. *ФТТ* **26**, 12, 3692 (1984).
- [22] F. Saito, K. Toraki, A. Kojima. *J. Phys. Soc. Jap.* **62**, 9, 3351 (1993).
- [23] M.C. Goetz, J.A. Cowen. *Solid State Commun.* **41**, 4, 293 (1982).
- [24] R. Kanno, Y. Kawamoto. *Solid State Ion.* **40/41**, 576 (1990).
- [25] А.К. Иванов-Шниц, И.В. Мури. Ионика твердого тела. Изд-во СПб ун-та, СПб (2000). Т. 1. 616 с.