

## Новый метод обработки данных спектроскопии EXAFS и его применение

© М.Д. Шарков, К.Ю. Погребницкий, М.Е. Бойко

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: mischar@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 22 декабря 2010 г.)

Разработана новая методика анализа дальней тонкой структуры спектров рентгеновского поглощения. Предложен метод выделения осциллирующей части спектров на основе вариационного принципа. На основе анализа зависимости результатов обработки спектров от окна их фурье-преобразования установлены диапазоны границ фурье-окна, в пределах которых фурье-анализ спектров приводит к наиболее корректным результатам. С помощью разработанной методики проведен анализ спектров человеческого белка церулоплазмينا вблизи  $K$ -края  $\text{Cu}$  и образца соединения  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  вблизи  $K$ -края  $\text{Ti}$ . Сформулирована гипотеза об окружении атомов  $\text{Cu}$  в молекуле церулоплазмينا. Произведена оценка компонентного состава образца  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

### 1. Введение. Физические основы EXAFS-спектров и методик их анализа

Современные промышленные технологии требуют подробной информации о локальной атомной структуре материалов, используемых в производстве. При этом важно, чтобы исследуемые материалы не разрушались в ходе анализа. В число неразрушающих методов изучения локальной атомной структуры вещества входит методика спектроскопии XAFS (X-ray Absorption Fine Structure, т. е. тонкая структура рентгеновского поглощения), состоящая в регистрации линейного коэффициента поглощения рентгеновского излучения веществом от энергии фотонов.

В диапазоне энергий фотонов вблизи края поглощения фотонов веществом образца (когда энергии фотонов превосходят энергию края не более чем на несколько десятков электронвольт) XAFS-спектр также носит название спектр XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure, т. е. прикраевая структура рентгеновского поглощения). В области более высоких энергий фотонов спектр XAFS носит наименование спектр EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure, т. е. дальняя тонкая структура рентгеновского поглощения).

При поглощении рентгеновского фотона атомом вещества образуется свободный электрон, т. е. фотоэлектрон [1]. Распространяясь в веществе, он рассеивается на окружающих атомах. Это рассеяние ведет к формированию отраженных вторичных электронных волн, которые интерферируют с первичной волной фотоэлектрона. В результате этой интерференции зависимость линейного коэффициента поглощения рентгеновских фотонов  $\mu$  от энергии фотонов  $h\nu$  (спектр EXAFS) приобретает периодический характер. Спектр EXAFS может быть представлен в виде суммы двух составляющих —

плавной и осциллирующей [2]

$$\mu = \mu_0(h\nu)[1 + \chi(k)], \quad (1)$$

где  $\mu_0$  и  $\chi$  — соответственно плавная и осциллирующая компоненты спектра EXAFS  $\mu(h\nu)$ ,  $k = \sqrt{2m_e(h\nu - E_0)}/\hbar$  — волновое число сферической волны фотоэлектрона,  $E_0$  — энергия края фотоионизации.

Плавная компонента спектра EXAFS определяется сечением поглощения рентгеновских фотонов конкретно атомами данного типа. Основной интерес для спектроскопии EXAFS представляет осциллирующая компонента EXAFS, задаваемая расположением атомов, окружающих атом — поглотитель фотона [2].

Осциллирующие составляющие EXAFS описываются соотношением

$$\chi(k) = \frac{m_e}{2\pi\hbar^2k^2} \sum_j N_j \frac{t_j(2k)}{R_j^2} \exp\left(-2k^2\sigma_j^2 - \frac{2R_j}{\lambda}\right) \times \sin(2kR_j + \delta_j(k)), \quad (2)$$

где  $R_j$  — расстояние от атома-поглотителя до атомов  $j$ -й координационной сферы,  $N_j$  — количество атомов-рассеивателей фотоэлектрона в  $j$ -й координационной сфере,  $t_j$  и  $\delta_j$  — соответственно амплитуда и фаза рассеяния фотоэлектрона,  $\sigma_j$  — среднеквадратичное отклонение атомов за счет тепловых флуктуаций,  $\lambda$  — средняя длина пробега электронов в веществе.

Осциллирующая функция EXAFS  $\chi(k)$  состоит из гармонических слагаемых, частоты которых определяются расстояниями от атома-поглотителя до соседних атомов. Фурье-образ осцилляций  $\chi(k)$  качественно соответствует плотности распределения расстояний от атома-поглотителя до его ближайших соседей [3]. Таким образом, из спектра EXAFS можно определить межатомные расстояния в веществе. Для этого требуется определить пороговую энергию  $E_0$ , чтобы провести замену

шкалы энергий фотоэлектронов на шкалу волновых чисел; выделить осциллирующую компоненту из спектра; провести фурье-преобразование осциллирующей функции  $\chi(k)$ , для чего требуется определить границы окна фурье-преобразования.

В настоящее время первый вопрос этой триединой задачи — определение пороговой энергии — хорошо изучен. Вторую подзадачу — о выделении из экспериментально зарегистрированного спектра его осциллирующей составляющей — решают различными способами, которые, однако, испытывают сложности с физическим обоснованием и не всегда приводят к корректным результатам. Третья проблема, составляющая задачу анализа EXAFS-спектра, — об определении фурье-окна, — не была исследована до сих пор.

## 2. Вариационный принцип в основе выделения осциллирующей составляющей EXAFS

Необходимо проводить выделение осциллирующей составляющей спектра EXAFS, исходя из строгих физических и математических соображений. В работах [4,5] предложено определять осциллирующую и плавную составляющие так, чтобы определенный функционал принимал минимальное значение. Форма функционала определяется из таких требований, чтобы плавная составляющая спектра действительно была плавной и при этом аппроксимировала бы спектр, а кроме того, интегралы по всему диапазону энергий от спектра и его плавной компоненты были бы равны. Поэтому был введен функционал следующего вида [4,5]:

$$\Phi[\mu_0] = \int_{E_1}^{E_2} dE \left[ \alpha(\mu(E) - \mu_0(E))^2 + (1 - \alpha) \left( \frac{d\mu_0}{dE} \right)^2 + \beta(\mu(E) - \mu_0(E)) \right], \quad (3)$$

где  $E = h\nu$  — энергия фотона,  $\mu(E)$  — EXAFS-спектр,  $\mu_0$  — его плавная часть,  $[E_1, E_2]$  — диапазон энергий, на котором определены плавная и осциллирующая компоненты спектра,  $\alpha$  и  $\beta$  — варьируемые параметры и  $\alpha$  всегда расположена между 0 и 1.

Искомое  $\mu_0$  может быть получено посредством решения уравнения Эйлера–Лагранжа для функционала  $\Phi[\mu_0]$ . В данном случае уравнение Эйлера–Лагранжа имеет вид

$$\left( \frac{d^2}{dE^2} - C^2 \right) \mu_0 = C^2(A - \mu), \quad (4)$$

где параметры  $A$  и  $C$  равны

$$C = \sqrt{\frac{\alpha}{1 - \alpha}}, \quad A = \frac{\beta}{2\alpha}$$

и дополнительно удовлетворяют условию

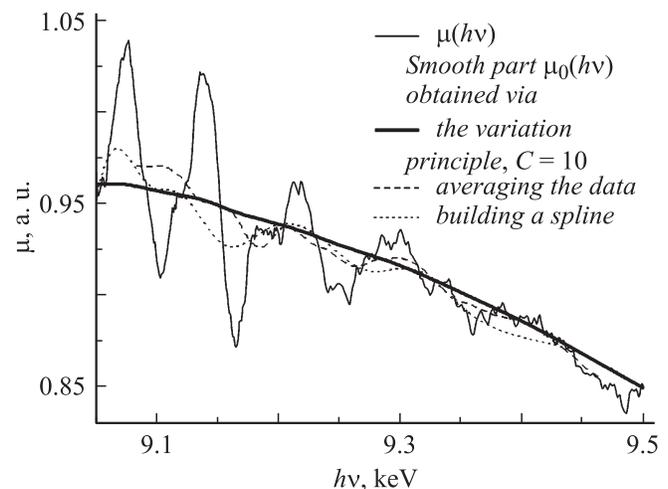
$$\int_{E_1}^{E_2} (\mu(E) - \mu_0(E)) dE = 0. \quad (5)$$

Текущая задача однозначно определяется при наличии пары граничных условий 1-го рода

$$\begin{aligned} \mu_0(E_1) &= \mu(E_1), \\ \mu_0(E_2) &= \mu(E_2). \end{aligned} \quad (6)$$

Поскольку параметры  $A$  и  $C$  связаны друг с другом через условие (5), в задаче остается одна свободная варьируемая величина —  $C$ . Ее значение определяет качественное поведение плавной составляющей спектра. Когда параметр  $C$  равен нулю, плавная составляющая представляет собой прямую, а по мере того, как он стремится к бесконечности, плавная компонента приближается к самому спектру. Исходя из формы уравнений (4)–(6), наиболее эффективное усреднение осцилляций спектра достигается, когда параметр  $C$  равен обратному периоду осцилляций функции  $\mu(E)$ .

Разработанный способ выделения осцилляций EXAFS был применен к экспериментально зарегистрированному спектру вблизи  $K$ -края металлического образца Cu. (Спектр предоставлен Ю.Н. Юрьевым и Dr. Y.K. Cho, институт KRISS, Тэджон, Южная Корея.) На рис. 1 приведены плавные составляющие этого спектра, полученные при применении как вновь разработанного метода, так и иных способов, состоящих в построении сплайн-функции [6] и усреднении данных EXAFS по диапазону постоянной ширины [7]. Как показывает рис. 1, использование ранее известных методов выделения осцилляций EXAFS приводит к появлению собственных



**Рис. 1.** Плавные составляющие спектра EXAFS  $K$ -края Cu, полученные вариационным методом при значении параметра  $C = 10 \text{ keV}^{-1}$ , усреднением по диапазону данных, а также построением сплайн-функции.

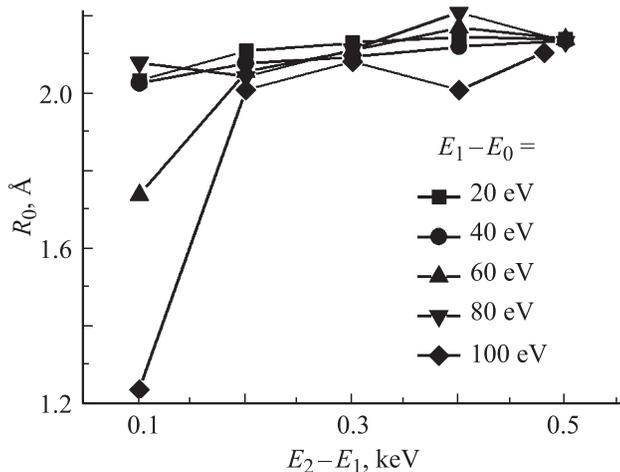
осцилляций у плавных составляющих EXAFS. Тем самым искажаются амплитуды функции  $\chi(k)$ . В свою очередь, при использовании вновь разработанного способа выделения осцилляций EXAFS у плавной составляющей собственных осцилляций не наблюдается, что является преимуществом метода наряду с его физической обоснованностью.

### 3. Влияние окна фурье-преобразования осцилляций на результаты анализа

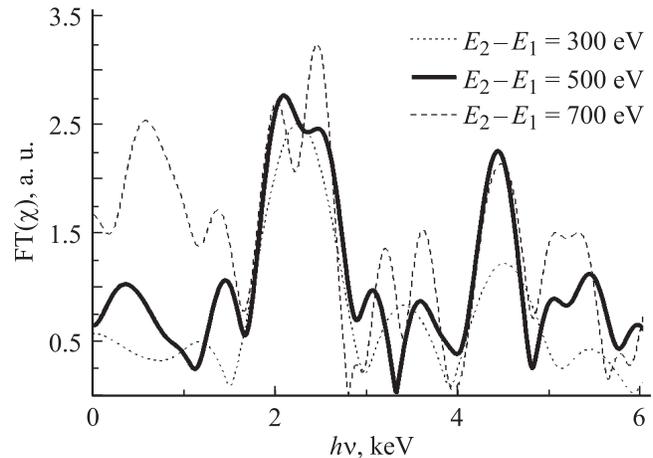
Для спектров EXAFS вблизи  $K$ -краев ряда элементов от легких до тяжелых в диапазоне краев поглощения от 5 до 26 keV было проведено исследование зависимости результатов анализа спектров от границ окна фурье-преобразования осцилляций EXAFS.

На рис. 2 приведены величины положения главного пика фурье-образа осцилляций EXAFS для спектра Co [8]. В данном случае величина пороговой энергии была получена как положение максимума первой производной спектра по энергии и составляла 7.71 keV. Плавная составляющая спектра была получена вариационным способом при значении вариационного параметра  $C = 20 \text{ keV}^{-1}$  на диапазоне энергий от 7.75 до 8.30 keV. Как показывает рис. 2, наибольшие отклонения при изменении ширины фурье-окна на 100 eV эта величина — положение главного пика фурье-образа — претерпевает при малых (менее 40 eV) и больших (более 80 eV) значениях нижней границы фурье-окна относительно величины пороговой энергии. Аналогичная ситуация возникает и при анализе спектров других металлов.

Протяженность фурье-окна также оказывает существенное влияние на результаты анализа спектров EXAFS. На рис. 3 приведен вид фурье-образов осцил-



**Рис. 2.** Величина главного пика фурье-образов осциллирующей составляющей для EXAFS  $K$ -края Co ( $R_0$ ), в зависимости от положения нижней границы фурье-окна  $E_1$  относительно пороговой энергии  $E_0$  и от протяженности фурье-окна  $E_2 - E_1$ .



**Рис. 3.** Фурье-образы осциллирующей части EXAFS  $K$ -края Cr ( $FT(\chi)$ ). Нижняя граница фурье-окна составляет 50 eV выше пороговой энергии.

ляций EXAFS  $K$ -края Cr ( $FT$  — Fourier transform), полученных при обработке этого спектра для разных величин фурье-окна. Данный спектр  $K$ -края Cr предоставлен Ю.Н. Юрьевым и Dr. Y.K. Cho, институт KRISS, Тэджон, Южная Корея. В этом случае величина пороговой энергии была получена как положение максимума первой производной спектра по энергии и составляла 5.977 keV. Нижняя граница фурье-окна определена как 50 eV выше энергии края. Плавная составляющая спектра была получена вариационным способом при значении вариационного параметра  $C = 25 \text{ keV}^{-1}$  на диапазоне энергий от 6.011 до 6.800 keV. Как показывает рис. 3, при протяженности фурье-окна менее 400 eV фурье-образ осцилляций EXAFS обладает одним выраженным пиком. Между тем хром обладает объемцентрированной кубической решеткой, в которой радиус второй координационной сферы атомов лишь на 15% превосходит радиус первой координационной сферы. Однако при фурье-окне шириной менее 400 eV наблюдается единый усредненный пик. Лишь при окнах шире 400 eV фурье-образ осцилляций EXAFS Cr обладает разрешенной парой близко расположенных пиков, отвечающих этим координационным сферам. При этом в случае, когда протяженность фурье-окна составляет более 600 eV, наблюдается резкий рост значений фурье-образа осцилляций при малых радиусах — так называемых фантомных пиков. Эти пики являются признаком высокой погрешности анализа спектров EXAFS при окне шире 600 eV.

На основе анализа EXAFS-спектров Co и Cr, а также других элементов, установлено, что наиболее корректные результаты анализа EXAFS достигаются при величинах нижней границы фурье-окна от 40 до 80 eV выше энергии края и при протяженности фурье-окна от 300 до 600 eV.

## 4. Применение разработанной методики

### 4.1. Атомы меди в белковой молекуле церулоплазмينا

Разработанный метод анализа EXAFS был применен к исследованию сложного и малоизученного биологического объекта — человеческого белка церулоплазмينا (рис. 4). Этот белок содержит несколько тысяч атомов легких элементов, среди которых есть лишь 6 атомов  $Cu$ . Между тем эти атомы играют серьезную роль в иммунной системе человеческого организма [9].

Из разработанной и введенной в эксплуатацию нами установки STAR (Samsung Advanced Institute of Technology, Суwon, Южная Корея) был получен спектр EXAFS церулоплазмينا вблизи  $K$ -края  $Cu$ . Анализ этого спектра проводился следующим образом. Величина пороговой энергии была определена по положению максимума первой производной интенсивности спектра по энергии и была равна 8.98 keV. Осцилляции EXAFS были выделены на основе вариационного принципа при значении основного параметра  $C = 35 \text{ keV}^{-1}$  на промежутке энергий от 9.04 до 9.46 keV. Фурье-преобразование осцилляций EXAFS проводилось на промежутке от 9.04 до 9.46 keV. Полученный фурье-образ показан на рис. 5.

Для сравнительного анализа на рис. 5 также приведены фурье-образы осцилляций EXAFS  $K$ -края  $Cu$  для спектров других веществ, содержащих медь: оксида меди-I  $Cu_2O$  и нитрата меди  $Cu(NO_3)_2$ . Эти спектры были взяты из работы [10] и проанализированы на основе разработанной нами методики.

Фурье-образ спектра EXAFS церулоплазмينا обладает двумя интенсивными пиками, отвечающими координационным сферам с радиусами  $R = 2 \text{ \AA}$  и  $R = 4 \text{ \AA}$ . Сфера радиуса  $4 \text{ \AA}$ , по-видимому, соответствует компактному треугольнику из атомов  $Cu$  [9]. Что касается сферы радиуса  $2 \text{ \AA}$ , то из рис. 5 следует, что главный пик фурье-образа спектра оксида  $Cu_2O$  обладает сравнимой



Рис. 4. Структура человеческого белка церулоплазмينا. Рисунок взят из работы [9].

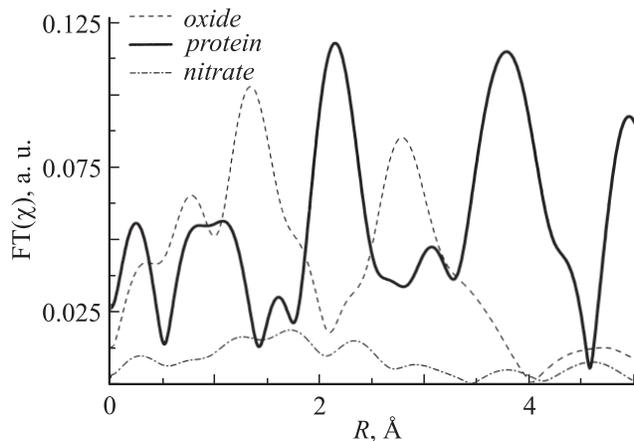


Рис. 5. Фурье-образы осцилляций EXAFS ( $FT(\chi)$ ), полученные при анализе спектров церулоплазмينا, оксида меди-I  $Cu_2O$ , а также нитрата меди  $Cu(NO_3)_2 \cdot H_2O$ .

по величине амплитудой, в то время как амплитуда главного пика фурье-образа для нитрата на порядок меньше. Известно [11], что первая координационная сфера атомов  $Cu$  в окиси  $Cu_2O$  состоит из двух анионов  $O^{2-}$ . В нитрате же [11] соседями атомов  $Cu$  являются 4 атома  $O$  в состоянии с меньшим по модулю зарядом. Незаполненная внешняя электронная оболочка и меньший отталкивающий кулоновский потенциал обеспечивают существенно менее интенсивное обратное рассеяние фотоэлектрона на атомах  $O$  в нитрате по сравнению с окислом. Учитывая то, что церулоплазмин состоит в основном из легких элементов, можно предположить, что атомы  $Cu$  в молекуле этого белка на расстоянии  $2 \text{ \AA}$  окружены анионами с заполненными внешними электронными оболочками.

Следует отметить, что исследование белка на основе ранее известных методик обработки EXAFS не приводило к полученным результатам, в частности, не позволяло выявить наличие у фурье-образа осцилляций EXAFS человеческого церулоплазмينا вблизи  $K$ -края  $Cu$  двух интенсивных пиков на расстояниях около 2 и 4  $\text{\AA}$ .

### 4.2. Анализ образца титаната лития

Титанат лития  $Li_4Ti_5O_{12}$  является промышленно важным соединением, используемым в современных источниках электроэнергии.

На EXAFS-станции синхротронного ускорителя РИЦ „Курчатовский институт“ был получен спектр EXAFS анализируемого образца, состоящего предположительно из титаната лития  $Li_4Ti_5O_{12}$  и анатаза  $TiO_2$ , вблизи  $K$ -края  $Ti$  (4.96 keV). Этот спектр показан на рис. 6.

Пороговая энергия была определена по положению максимума первой производной спектра по энергии как 4.977 keV. Выделение осциллирующей составляющей данного спектра было проведено вариационным методом с параметрами  $C = 50 \text{ keV}^{-2}$ ,  $A = -0.02$  в

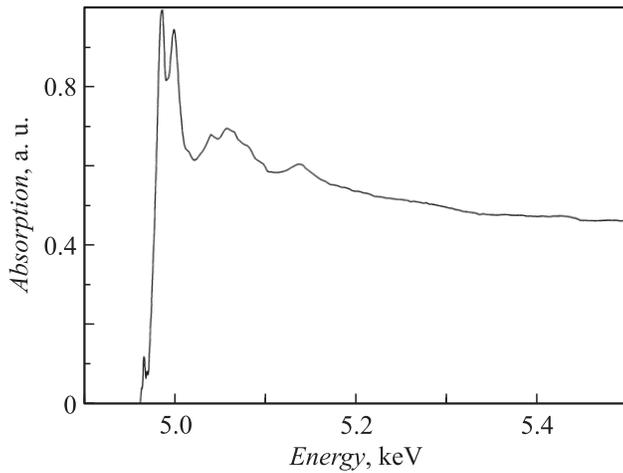


Рис. 6. EXAFS-спектр образца вблизи  $K$ -края Ti анатаза  $\text{TiO}_2$  и титаната лития  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

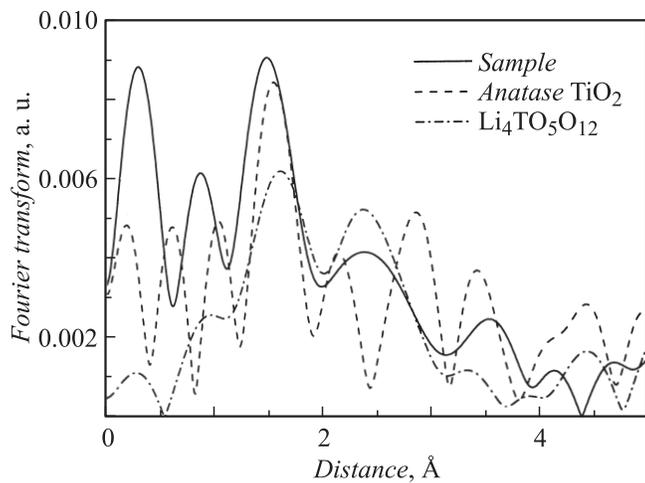


Рис. 7. Фурье-образы осциллирующих компонент спектров EXAFS анализируемого образца анатаза  $\text{TiO}_2$  и титаната лития  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

диапазоне от 5.030 до 5.500 keV. Фурье-образ осциллирующей составляющей был получен в диапазоне от 5.030 до 5.400 keV с применением весовой функции  $k^2$ . Такой выбор области фурье-обработки осцилляций EXAFS основан на том, что при значениях волновых чисел фотоэлектрона более  $10 \text{ \AA}^{-1}$  амплитуды осциллирующей компоненты EXAFS  $\chi(k)$  становятся сравнимы с экспериментальным шумом [12]. Полученный фурье-образ приведен на рис. 7. Также на рис. 7 приведены фурье-образы осциллирующих составляющих опорных EXAFS-спектров анатаза  $\text{TiO}_2$  и титаната лития  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Опорные спектры взяты из работ [13,14].

Фурье-образ осцилляций EXAFS-спектра образца обладает двумя относительно широкими пиками со значениями максимумов около 1.5 и 2.4 Å. Подобный вид характерен для фурье-образов осцилляций EXAFS-спектра структур типа шпинели. Известно [15,16], что титанат лития  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  обладает структурой шпинели, в ко-

торой атомы Ti занимают большинство октаэдрических положений. Их ближайшие соседи — 6 атомов O (находятся на расстоянии 2.09 Å) и в среднем 5 атомов Ti и один атом Li (на расстоянии 2.96 Å). В свою очередь, первая координационная сфера атомов Ti в структуре анатаза состоит из 6 атомов O, расположенных на расстоянии около 2.0 Å от атома Ti. Таким образом, первые координационные сферы анатаза и титаната лития близки по составу и структуре. Фурье-образ осцилляций спектра EXAFS образца в области первой координационной сферы обладает значительным сходством с фурье-образом осцилляций анатаза, а в области второй координационной сферы — с фурье-образом осцилляций титаната лития.

При величинах осциллирующей составляющей EXAFS  $\chi(k)$ , много меньших единицы, фурье-образ (FT) осцилляций EXAFS двухкомпонентного материала может быть в первом приближении описан как

$$\text{FT}[\chi](R) = \alpha \text{FT}[\chi_1](R) + (1 - \alpha) \text{FT}[\chi_2](R),$$

где  $\chi_{1,2}$  — осциллирующие составляющие EXAFS-спектров для первой и второй компонент материала соответственно,  $\alpha$  — объемная доля первой компоненты в исследуемом материале. Подобное описание также применимо к фурье-образу осцилляций EXAFS-спектра образца, состоящего из нескольких фаз с разной атомной структурой.

Исходя из этого приближенного описания фурье-образа осцилляций EXAFS для двухкомпонентного образца, была проведена оценка оптимального соотношения анатаза и титаната лития в исследуемом образце. Критерием оптимальности была выбрана минимальная величина интеграла

$$\int_{R_1}^{R_2} \left( \text{FT}[\chi](R) - \sum_j \alpha_j \text{FT}[\chi_j](R) \right)^2 dR, \quad (7)$$

где  $\text{FT}[\chi](R)$  — фурье-образ осциллирующей части EXAFS исследуемого образца,  $\alpha_j$  — объемные доли  $j$ -й компоненты в исследуемом образце. Границы интегрирования  $R_1$  и  $R_2$  выбраны равными 1 и 4.5 Å соответственно, поскольку при меньших межатомных расстояниях в фурье-образе осцилляций EXAFS преобладают ошибки измерения и обработки спектра, а при больших расстояниях (порядка 4 Å и выше) амплитуды осцилляций EXAFS значительно ослабевают и, кроме того, увеличивается вклад экспериментального шума.

Решение задачи минимизации интеграла (7) при использовании осцилляций спектров EXAFS  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{TiO}_2$  из [13,14] привело к следующим объемным долям этих веществ в исследуемом образце:  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  — 55%,  $\text{TiO}_2$  — 45%. Таким образом, анализ спектров EXAFS исследуемого образца титаната лития  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  позволяет предположить, что исследуемый образец содержит  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и анатаз  $\text{TiO}_2$  в примерно равных объемных долях.

## 5. Заключение

Разработана новая методика *обработки* спектров EXAFS. На основе вариационного принципа построен метод выделения осцилляций EXAFS. Установлены диапазоны, в пределах которых нижняя и верхняя границы окна фурье-преобразования осцилляций EXAFS приводят к наиболее корректным результатам EXAFS-анализа. На примере анализа спектров EXAFS одноэлементного вещества показано, что разработанная методика обработки EXAFS дает корректные результаты.

Исходя из анализа спектра EXAFS человеческого белка церулоплазмина вблизи *K*-края Cu, сформулирована новая гипотеза о структуре этого белка в окрестности атомов меди.

На основании анализа спектров EXAFS исследуемого образца титаната лития  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  сформулировано предположение о том, что исследуемый образец содержит титанат лития и анатаз  $\text{TiO}_2$  в примерно равных объемах.

## Список литературы

- [1] *Блохин М.А.* Методы рентгеноспектральных исследований. М.: ГИТЛ, 1959. 386 с.
- [2] X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS, and XAMES, Vol. 92 / Ed. by D.C. Koningsberger and R. Prins. Eindhoven, The Netherlands: Eindhoven University of Technology; N.Y. / Chichester / Brisbane / Toronto / Singapore: John Wiley & Sons Inc., 1988. 673 p.
- [3] *Sayers D.E., Stern E.A., Lytle F.W.* // Phys. Rev. Lett. 1971. Vol. 27. P. 1204–1207.
- [4] *Шарков М.Д., Погребницкий К.Ю., Конников С.Г.* // ЖТФ. 2007. Т. 77. Вып. 8. С. 131–134.
- [5] *Sharkov M.D., Pogrebitsky K.Ju., Konnikov S.G.* // ФТП. 2007. Т. 41. Вып. 8. С. 904–907.
- [6] *Cook J.W., Sayers D.E.* // J. Appl. Phys. 1982. Vol. 52. P. 5024–5031.
- [7] *Ведринский P.B.* // Соровский образовательный журнал. 1996. № 5. С. 79–84.
- [8] *Herrero E., Li J., Abruna H.D.* // Electrochimica Acta. 1999. Col. 44. P. 2385–2396.
- [9] *Bielli P., Calavrese L.* // Cell. Mol. Life Sci. 2002. Vol. 59. P. 1413–1427.
- [10] *Martens G., Rabe P., Schwentner A.* // Phys. Rev. Lett. 1977. Vol. 39. P. 1481–1488.
- [11] *Уэллс А.* Структурная неорганическая химия. В 3 т. Пер. с англ. М.: Мир, 1988. Т. 3. 564 с.
- [12] *Погребницкий К.Ю., Шарков М.Д.* // ФТП. 2010. Т. 44. Вып. 6. С. 753–758.
- [13] *Ronci F., Stallworth P.E., Alamgir F., Schiros T., Van Sluytman J., Guo X., Reale P., Greenbaum S., den Boer M., Scrosati B.* // J. Power Sources. 2003. Vol. 119–121. P. 631–636.
- [14] *Skeath P., Elam W.T., Burns W.K.* // Phys. Rev. Lett. 1987. Vol. 59. P. 1950–1953.
- [15] *Li J., Jin L., Zhang X.G., Yang H.* // Solid State Ionics. 2007. Vol. 178. P. 1590–1594.
- [16] *Lee S.C., Lee S.M., Lee J.B., Han S.S., Lee H.C., Lim H.J.* // J. Phys. Chem. C. 2009. Col. 113. P. 420–423.