

03,11

Физические свойства стекол системы $\text{Ag}_2\text{GeS}_3\text{—AgBr}$

© Н.В. Мороз¹, П.Ю. Демченко², С.В. Прохоренко³, В.Н. Мороз¹

¹ Национальный университет водного хозяйства и природопользования, Ривне, Украина

² Львовский национальный университет им. Ивана Франко, Львов, Украина

³ Национальный университет „Львовская политехника“, Львов, Украина

E-mail: riv018@i.ua

(Поступила в Редакцию 22 ноября 2012 г.)

В системе $\text{Ag}_2\text{GeS}_3\text{—AgBr}$ закалкой расплавов получены стекла в интервале 0–53 mol.% AgBr. Установлены концентрационные зависимости плотности, микротвердости, температур стеклования и кристаллизации сплавов. На постоянном токе, зондовым методом, исследована электропроводность стекол в интервале 240–420 К. Предложены модели дрейфового движения ионов серебра и галогена.

1. Введение

В системе $\text{Ag}_2\text{GeS}_3\text{—AgI}$ закалкой расплавов получены стекла в интервале 0–55 mol.% AgI [1]. Стеклам свойственна чисто ионная (Ag^+) электропроводность. Методом ЯМР [2] установлен скачкообразный дрейф ионов Ag^+ под действием электрического поля. Длина скачка сопоставима с усредненным расстоянием между анионами галогена в сплаве. Предложен эстафетный механизм дрейфового перемещения Ag^+ посредством ионов галогена I^- .

Цель настоящей работы: определить область формирования стекла закалкой расплавов системы $\text{Ag}_2\text{GeS}_3\text{—AgBr}$; исследовать концентрационные зависимости плотности, микротвердости, температур стеклования и кристаллизации, удельной электропроводности σ полученных сплавов.

2. Экспериментальная часть

Для получения стекол использовали сплавы соединений полупроводниковой чистоты AgBr, Ag_2GeS_3 , Ag_3SBr и GeS_2 . Рассчитанные их количества массой 2g вакуумировали в кварцевых контейнерах до остаточного давления $p \sim 1$ Pa. Расплавы закаляли в смеси воды и льда от температуры $T = 1200$ К. Плотность стекол ρ определена методом гидростатического взвешивания. Микротвердость H — на приборе ПМТ-3 при нагрузке 0.98 N. Температуры стеклования и кристаллизации T_g и T_k — по термограммам нагрева сплавов. Масса навесок для дифференциально-термического анализа (ДТА) сплавов составляла 0.5 g. Погрешность в определении ρ , H , T_g , T_k не превышала $\pm 5\%$.

Закристаллизованные сплавы окрестности точки пересечения разрезов $\text{Ag}_2\text{GeS}_3\text{—AgBr}$ и $\text{Ag}_3\text{SBr—GeS}_2$ системы $\text{Ag}_2\text{S—GeS}_2\text{—AgBr}$, исследованы методами ДТА, рентгенофазового (РФА), рентгеноструктурного (РСА) и микроструктурного (МКА) анализов. При РФА и

РСА анализах массивы экспериментальных интенсивностей и углов отражений от поликристаллических образцов получали на автоматическом дифрактометре STOE STADI P. Обработку дифракционных массивов, расчёт теоретических дифрактограм, рентгеновский профильный и фазовый анализы, определение и индентификация параметров элементарных ячеек выполнено с помощью пакета программ STOE WinX^{POW} (версия 2.21) [3] и PowderCell (версия 2.3) [4].

Электропроводность сплавов исследована в интервале температур 240–420 К на постоянном токе, зондовым методом, в атмосфере аргона под давлением $\sim 10^5$ Pa. Для измерений изготавливали электрохимические ячейки (ЭХЯ) четырех типов: Ag|стекло|Ag (I), Ag|Ag₃SBr|стекло|Ag|Ag₃SBr|Ag (II), Ag|стекло|Ag₃SBr|Ag (III) и Ag|стекло|Ag₃SI|Ag (IV) с зондами Ag|(Ag + Ag₃SBr)|стекло, где (Ag + Ag₃SBr) — механическая смесь мелкодисперсных (размер зерен $\leq 5 \mu\text{m}$) серебра и сульфобрида серебра. Смесь обеспечивает омический контакт с исследуемыми сплавами. Впрессованные в ячейки сплавы соединений Ag_3SBr , Ag_3SI выполняли роль ионоселективных мембран и служили источником дрейфовых Br^- , I^- [5,6]. Конструктивно ячейка представляет собой фторопластовую основу размером $10 \times 10 \times 45$ mm со сквозным по длине отверстием диаметром 2 mm. В отверстие впрессовывали измельченное стекло (размер зерен $\leq 5 \mu\text{m}$) до значений плотности $\rho = (0.93 \pm 0.02)\rho_0$, где ρ_0 — экспериментально определенная плотность литого стекла. Боковая сторона ячеек, в центральной части, содержит три отверстия диаметром 0.8 mm на расстояниях 5 и 10 mm одно от другого. В отверстия впрессовывали материал зондовых электродов. При изготовлении зондовых электродов исследуемый материал заполнял цилиндрическую основу на высоту ~ 1 mm. Такие выступы уменьшают эффективное сечение и шумовые свойства контактов [7]. Сопротивление зондовых контактов определяли экстраполяцией величины сопротивления между зондами на нулевое расстояние между

Параметры электропроводности стекол системы Ag_2GeS_3-AgBr

Состав	Ячейка	Температурный интервал, К	Аналитическое уравнение температурной зависимости электропроводности, $K \cdot Sm/m$	σ , Sm/m при T , К	
				300	380
Ag_2GeS_3	I	250–360	$\sigma T = (1.71 \pm 0.05) \cdot 10^6 \exp(-0.321 \text{ eV/kT})$	0.0233	0.249
	III		$\sigma T = (2.44 \pm 0.05) \cdot 10^6 \exp(-0.323 \text{ eV/kT})$	0.0308	0.335
	IV		$\sigma T = (4.44 \pm 0.05) \cdot 10^6 \exp(-0.337 \text{ eV/kT})$	0.0326	0.339
$0.9Ag_2GeS_3-0.1AgBr$	I	250–370	$\sigma T = (1.56 \pm 0.05) \cdot 10^6 \exp(-0.317 \text{ eV/kT})$	0.0248	0.257
	III		$\sigma T = (3.12 \pm 0.05) \cdot 10^6 \exp(-0.320 \text{ eV/kT})$	0.0443	0.471
	IV		$\sigma T = (4.76 \pm 0.05) \cdot 10^6 \exp(-0.333 \text{ eV/kT})$	0.0409	0.483
$0.7Ag_2GeS_3-0.3AgBr$	I	250–380	$\sigma T = (3.45 \pm 0.05) \cdot 10^6 \exp(-0.303 \text{ eV/kT})$	0.0944	0.877
	III		$\sigma T = (3.19 \pm 0.05) \cdot 10^6 \exp(-0.297 \text{ eV/kT})$	0.110	0.974
	IV		$\sigma T = (2.54 \pm 0.05) \cdot 10^6 \exp(-0.298 \text{ eV/kT})$	0.0843	0.752
$0.5Ag_2GeS_3-0.5AgBr$	I	250–380	$\sigma T = (2.05 \pm 0.05) \cdot 10^6 \exp(-0.279 \text{ eV/kT})$	0.142	1.08
	III		$\sigma T = (4.16 \pm 0.05) \cdot 10^6 \exp(-0.286 \text{ eV/kT})$	0.220	1.78
	IV		$\sigma T = (3.75 \pm 0.05) \cdot 10^6 \exp(-0.282 \text{ eV/kT})$	0.231	1.81

ними. Исследованию электропроводности сплавов предшествовал их двукратный цикл нагрев–охлаждение в интервале температур 300–380 К в течение 5 h. Таким путем устраняли дефекты пластической деформации прессования. Контроль технологии прессования сплавов, изучение распределения величины и знака эдс поляризации по их длине, изменения однородности материала при электро- и массопереносе выполнены на отдельных ячейках (V), аналогичных по структуре к ЭХЯ (I). Их боковая сторона содержит совокупность зондов по всей длине ячейки, удаленных на расстоянии 2–4 mm один от другого. Длина сплавов в ячейках составляла $\sim (33-35)$ mm, слоев Ag_3SBr и $Ag_3SI \sim 3$ mm. Ячейки включали в электрическую цепь последовательно. Потенциал левого токового электрода превышал потенциал правого токового электрода. Величина тока в цепи составляла $5 \cdot 10^{-8}$ А. Входное сопротивление вольтметра $> 10^{10} \Omega$.

Удельную электропроводность σ сплавов рассчитывали по закону Ома для неоднородного участка цепи. В расчетах использовали экспериментальные значения величины тока в цепи, разности потенциалов, величины и знака ЭДС поляризации между зондами как функций температуры. Для каждой пары зондов ячеек (I, III, IV), при конкретной температуре, значения отношений $[(\varphi_1 - \varphi_2) \pm \varepsilon_{1-2}] / l_{1-2}$ ($\varphi_1 - \varphi_2$, ε_{1-2} и l_{1-2} — разность потенциалов, ЭДС поляризации и расстояние между двумя произвольно выбранными зондами соответственно) отличаются не более чем на 2–3%. Расхождения обусловлены несовершенством технологии прессования материала и флуктуационным процессом электро- и массопереноса в сплавах.

3. Результаты и их обсуждение

Гомогенные стеклообразные сплавы разреза Ag_2GeS_3-AgBr получены в интервале концентраций

0–53 mol.% AgBr. Стекла прозрачные, красного цвета. Их однофазность подтверждена методами РФА, МКА и ДТА. Термограммы нагрева стекол с AgBr более 55 mol.% содержат дополнительный пик кристаллизации. Визуальные наблюдения за расплавами разрезов Ag_2GeS_3-AgBr (*) и Ag_2GeS_3-AgI (**) в областях формирования стекла, а также данные ДТА по их охлаждению, указывают на большую вязкость (*) по сравнению с (**).

Электропроводность исследованных сплавов изображена на рис. 1 экспериментальными кривыми (1–5). Для всех стекол разреза (*) зависимости $\sigma = \sigma(T)$ в ячейках (I, II) совпадают. Следовательно, сплавы являются чисто ионными проводниками. Зависимости $\sigma = \sigma(T)$ сплавов в ячейках (I, III, IV) (кривые 1–3) представлены во всем исследованном интервале температур. Значения σ сплавов в ЭХЯ (III, IV) после удаления впрессованных слоев Ag_3SBr и Ag_3SI — на выносках (кривые 4–5). Параметры электропроводности стекол разреза (*) приведены в таблице. Линейная зависимость удельной электропроводности сплавов в широком интервале температур указывает на преобладание в дрейфовом движении одного типа носителей заряда (Ag^+). Непосредственный вклад Br^- , I^- в общую σ незначительный. Численные значения σ конкретного сплава в ЭХЯ (I, III, IV) не совпадают (рис. 1). Для большинства стекол разреза, при конкретной температуре, удельная электропроводность сплава в ячейках (III, IV) превышает σ сплава в (I). Для установления причин различий в значениях σ изучены закономерности распределения ЭДС поляризации по длине сплавов в ЭХЯ (V), концентрационные зависимости ρ , H , T_g , T_k , σ ($T = \text{const}$).

Значения ЭДС поляризации стекла исходного состава $0.5Ag_2GeS_3 - 0.5AgBr$ как функции длины спрессованного сплава (усредненные по трем отдельным ячейкам (V)) приведены на рис. 2. Отличия значений ЭДС

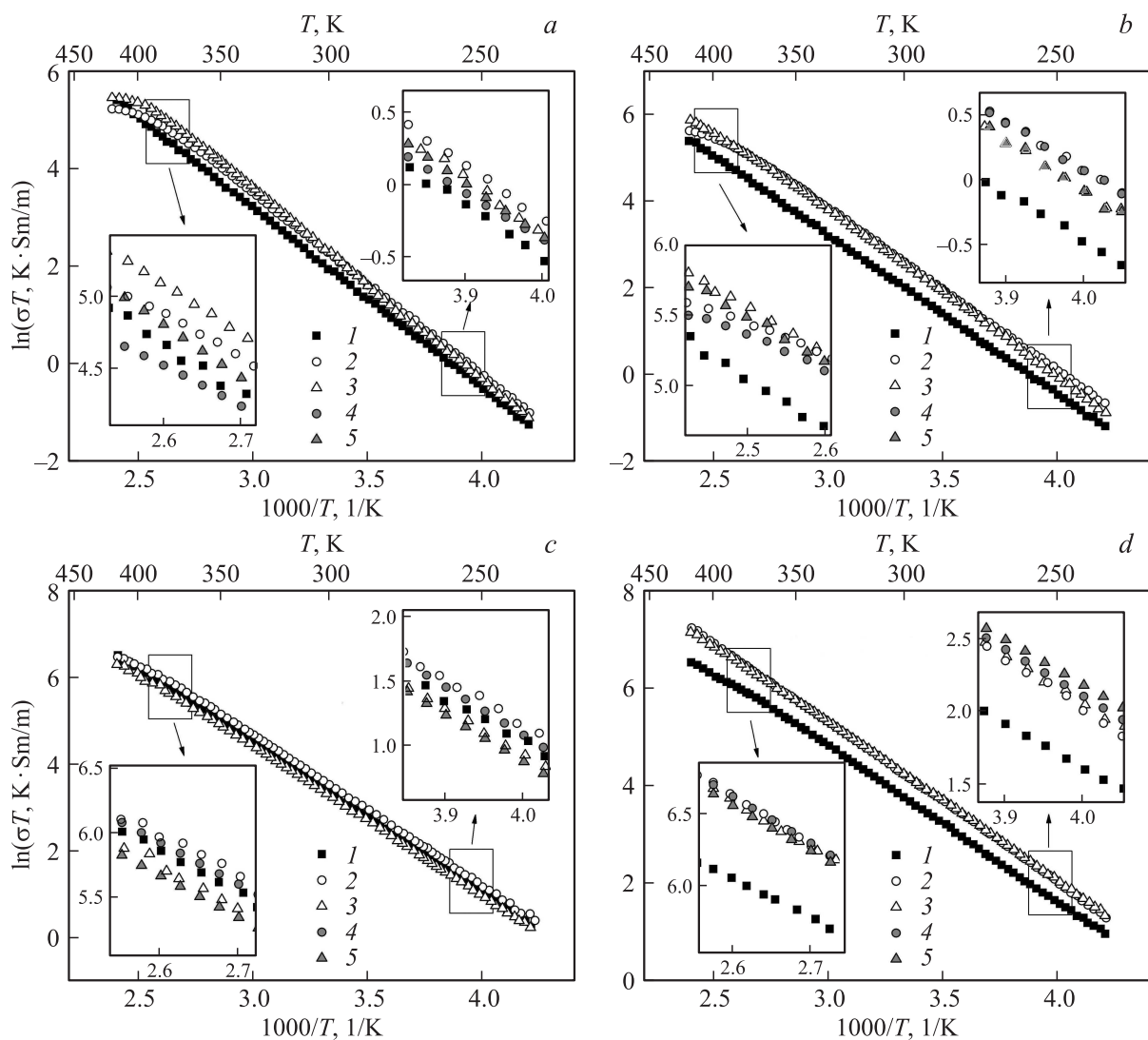


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности стекол системы $\text{Ag}_2\text{GeS}_3\text{-AgBr}$ составов Ag_2GeS_3 (a), $0.9\text{Ag}_2\text{GeS}_3\text{-}0.1\text{AgBr}$ (b), $0.7\text{Ag}_2\text{GeS}_3\text{-}0.3\text{AgBr}$ (c) и $0.5\text{Ag}_2\text{GeS}_3\text{-}0.5\text{AgBr}$ (d): 1, 2, 3 — электропроводность сплавов в ячейках (I), (III) и (IV) соответственно; 4, 5 — электропроводность сплавов в ЭХЯ (III) и (IV) после удаления впрессованных слоев Ag_3SBr и Ag_3SI соответственно.

поляризации для конкретного расстояния от края левой части спрессованного сплава в трех ячейках не превышают 12%, а неконтролируемые во времени флуктуации эдс поляризации $\sim 10\%$. Разброс в значениях ЭДС поляризации обусловлен несовершенством технологии прессования сплавов и отличной от нуля вероятностью образования в окрестности левого токового электрода нейтральных комплексов AgBr , AgI из дрейфовых Ag^+ , Br^- , I^- . Формирование ЭДС поляризации сплавов осуществляется на этапе изготовления ЭХЯ (кривая 1 на рис. 2). Для объяснения использована модель свойства галогенов в матрице стекла как подвижной квазижидкости. На границе токовых электродов со стеклом (Ag |стекло) образуется двойной электрический слой. Формирование слоя обусловлено переходом ионов Ag^+ с массивного серебра в стекло по причине различий

значений химического потенциала в контактирующих материалах. В дальнейшем такой переход вызывает смещение части анионов галогена спрессованного материала к токовым электродам. В окрестности токовых электродов ($\sim 5\text{--}7\%$ общей длины сплава) расположен избыточный отрицательный заряд. Центральная часть сплава ($> 65\%$ общей длины) характеризуется избыточным положительным зарядом с максимумом вблизи его середины. Описанное распределение заряда по длине образца сохраняется неограниченно долго во всех четырехэлементных сплавах разреза. Это указывает на отсутствие в них электронной составляющей электропроводности. Приведенное на рис. 2 распределение ЭДС поляризации характеризует „формульное“ серебро как активный элемент структурных единиц стекла, не обладающий свойством подвижной квазижидкости. Кривая 2

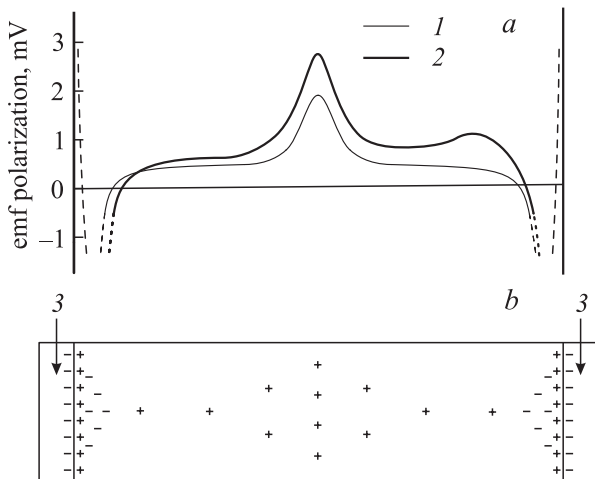


Рис. 2. Распределение ЭДС поляризации по длине сплава $0.5Ag_2GeS_3-0.5AgBr$ при $T = 295$ К. *a*: 1 — после цикла нагрев–охлаждение без прохождения электрического тока, 2 — после двух циклов нагрев–охлаждение в режиме измерений $\sigma = \sigma(T)$, 3 — серебряные токовые электроды; *b*: модель распределения электрического заряда по объему сплава для 1.

на рис. 2 отображает изменения структуры стекла в процессе электро- и массопереноса. Источником Ag^+ при их сквозном перемещении по транспортным каналам являются токовые электроды. Для анионов Br^- такие электроды являются блокирующими. Участвующие в процессе электро- и массопереносе анионы галогена образуются путем электролиза сплава у контакта с правым токовым электродом. На это указывает формирование дополнительного максимума на кривой 2. Дрейфовое перемещение Ag^+ , Br^- осуществляется в зарядово-неоднородных сплавах. В отдельных экспериментах, в качестве исследуемого сплава в ячейке (V) использовали Ag_3SBr и Ag_3SI . Галогены тройных соединений также характеризуются свойством подвижной квазижидкости.

Концентрационные изменения физических свойств стекол сопоставлены на рис. 3. Линии содержат три участка, различающиеся значениями первой производной от уравнений концентрационных изменений исследуемого параметра по концентрации. Оценочные интервалы участков содержат (0–17), (17–32) и (32–50) mol.% AgBr, в дальнейшем участки (a), (b), (c) соответственно. В пределах (a), (c) отношение прироста исследуемого параметра к приросту концентрации сохраняется практически постоянным. Следовательно стекло (a) сформированы из структурных единиц стеклоформирующей фазы Ag_2GeS_3 и четырехэлементных структурных единиц на ее основе. Концентрационные изменения макропараметров в (c) предполагают свойства стеклоформирующей фазы и для сплава $0.5Ag_2GeS_3-0.5AgBr$. Согласно кристаллохимическим критериям образования тетраэдрических фаз [8], в $p-T-x$ -пространстве квазитройной системы Ag_2S-GeS_2-AgBr может формироваться со-

единение Ag_3GeS_3Br . В концентрационной плоскости Ag_2S-GeS_2-AgBr указанному составу отвечает точка пересечения четырехэлектронной линии Ag_2GeS_3-AgBr и линии полной валентности $Ag_3SBr-GeS_2$. Такие тетраэдрические соединения характеризуются свойством фаз переменного состава. Нашими исследованиями $T-x$ -пространства системы Ag_2S-GeS_2-AgBr в окрестности точки пересечения разрезов Ag_2GeS_3-AgBr и $Ag_3SBr-GeS_2$ установлен перитектический процесс образования (распада) четырехэлементной фазы: $L + Ag_2GeS_3 \leftrightarrow Ag_3GeS_3Br$, при $T = 713$ К. Необходимое условие осуществления процесса — давление газовой фазы в контейнере $p > 10^5$ Па. Ag_3GeS_3Br — термически неустойчивое соединение, интенсивно распадающееся при $T < 680$ К. Получить однофазный Ag_3GeS_3Br закалкой материала от $T = 713$ К не удастся. Наряду с Ag_3GeS_3Br среди продуктов распада присутствуют фазы GeS_2 , Ag_2GeS_3 , $Ag_6Ge_4Br_2$, $AgBr$. Значительная часть закаленного сплава ($\sim 30-40$ vol.%) представлена стеклокристаллическим и рентгеноаморфным материалами. Твердофазным синтезом ($T = 680$ К, $t = 2$ h) и последующей закалкой смеси $(Ag_3SBr + GeS_2) + 10$ wt.% GeS_2

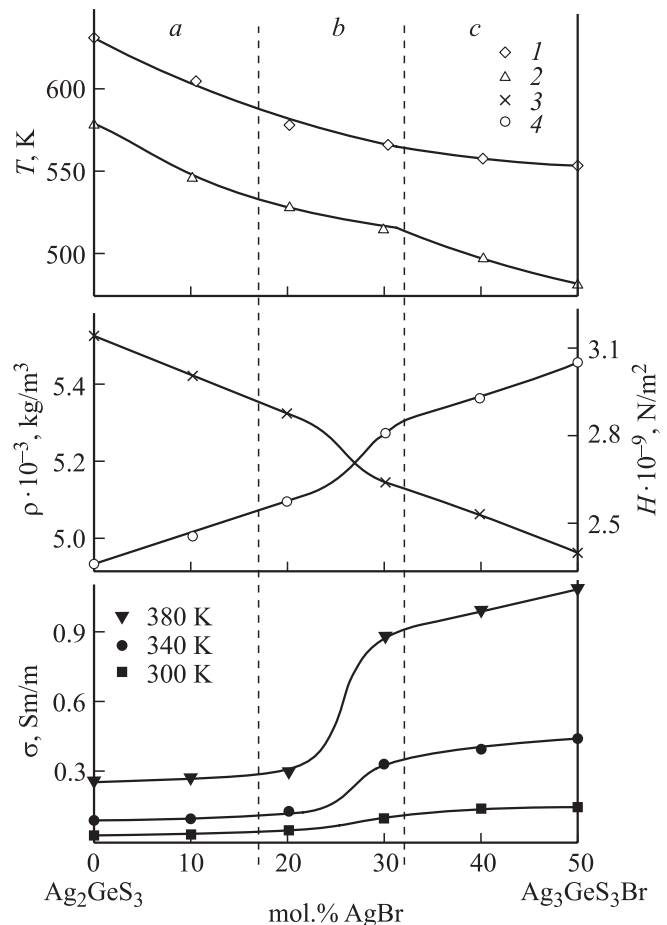


Рис. 3. Концентрационные зависимости физических свойств стекол системы Ag_2GeS_3-AgBr : 1 — температура кристаллизации, 2 — температура стеклования, 3 — микротвердость, 4 — плотность.

получен сплав предельного твердого раствора GeS_2 в $\text{Ag}_3\text{GeS}_3\text{Br}$. Установлен его формульный состав $\text{Ag}_{3.179(9)}\text{Ge}_{1.474(5)}\text{S}_4\text{Br}$, определены кристаллографические параметры: пространственная группа $P2_13$, $Z = 4$, $a = 10.16572(3) \text{ \AA}$ [9].

Значения плотности стекол в (a) и (c) существенно различаются. Стеклам интервала (c) свойственна более рыхлая структура, а следовательно большее значение суммарного эффективного сечения транспортных каналов в ЭХЯ. Величина суммарного эффективного сечения каналов определяет концентрацию инжектированных катионов серебра в структуру стекла (дрейфовые Ag^+). Превышение значений $\partial\sigma/\partial T$ сплавов интервала (c) над (a) обусловлены существенными различиями в структуре стекол. Стекла интервала (b) состоят из смеси структурных единиц интервалов (a) и (c).

Экспериментальные зависимости $\sigma = \sigma(T)$, зарядово-неоднородное состояние сплавов в ЭХЯ, свойства „формульных“ серебра и галогенов, закономерности концентрационных изменений макропараметров, установленный ранее [2] механизм дрейфового перемещения Ag^+ в сплавах системы (**), позволяющие моделировать процесс электро- и массопереноса в стеклах (*). Предполагаются три основных механизма активационного перемещения Ag^+ по транспортным каналам: вакансионный, посредством свободных катионных позиций „формульного“ серебра в сплавах; эстафетный, посредством зарядовых центров захвата (α -механизм); эстафетный, посредством галогенов в структуре транспортных каналов. α -механизм есть следствие неоднородного зарядового состояния сплавов в ЭХЯ. В участках размещения зондовых электродов ЭХЯ сосредоточен избыточный положительный заряд. Характер распределения такого заряда по длине каналов предполагается волнообразным. Участки каналов с минимальным значением избыточного положительного заряда выполняют роль центров захвата дрейфовых Ag^+ . Прирост σ сплавов при увеличении содержания AgBr обусловлен ростом концентрации и дрейфовой скорости инжектированных Ag^+ . Дрейфовая скорость катионов серебра зависит от линейной плотности галогенов в транспортных каналах. Эстафетный механизм электропроводности свойственный и стеклам системы (*). Часть дрейфовых Br^- , I^- , инжектированных в стекла ячеек (III) и (IV) слоями Ag_3SBr и Ag_3SI адсорбируют (физическая адсорбция) участки транспортных каналов с максимальным значением величины избыточного положительного заряда (футеровка каналов). Вероятность „прыжка“ Ag^+ между анионами галогенов возрастает с уменьшением расстояния между ними. Указанный факт способствует росту дрейфовой скорости ионов серебра. Такой процесс наблюдается в сплавах концентрационных участков (a) и (c) — рис. 1. С другой стороны, рост линейной плотности галогенов в каналах увеличивает суммарное (нормированное на единицу длины) время пребывания Ag^+ в связанном состоянии с Br^- , I^- . Для каждого сплава существует значение линейной плотности галогенов, выше которого

величина дрейфовой скорости уменьшается. Описанный случай наблюдается в сплавах концентрационного участка (b), рис. 1, c. Выноска на рис. 1, d (низкотемпературная ветвь) также иллюстрирует уменьшение дрейфовой скорости в стекле $\text{Ag}_3\text{GeS}_3\text{Br}$. Удаление из структур ЭХЯ (III, IV) источников галогенов сопровождается увеличением дрейфовой скорости Ag^+ .

Перемещение катионов серебра между токовыми электродами осуществляется посредством всех трех механизмов. Вклад каждого из них в значение σ зависит от состава и температуры сплава. Приведенные в табл. численные значения энергии активации (ΔE) отображают интегральные активационные свойства сплавов с двумя типами носителей тока. За параметрами σ и ΔE стекла системы $\text{Ag}_2\text{GeS}_3\text{-AgBr}$ принадлежат к классу суперионных материалов [10].

4. Заключение

Закалкой расплавов системы $\text{Ag}_2\text{GeS}_3\text{-AgBr}$ получены однофазные стекла в интервале концентраций 0–53 mol.% AgBr . Значительная протяженность области стеклообразования следствие сочетания в расплавах структурных единиц двух стеклоформирующих фаз Ag_2GeS_3 (1) и $\text{Ag}_3\text{GeS}_3\text{Br}$ (2). Электропроводность сплавов исследована в интервале температур 240–420 К на постоянном токе, зондовым методом. Физические свойства стекол, сформированных на основе (1) и (2), существенно различаются. Увеличение содержания AgBr в сплавах сопровождается разрыхлением структуры стекол, ростом линейной плотности галогенов в транспортных каналах и удельной электропроводности. Стекла являются чисто ионными проводниками. Сплавам с токовыми Ag -электродами свойственна зарядовая неоднородность. В части сплавов, примыкающих к токовым электродам (5–7% общей длины), сосредоточен избыточный отрицательный заряд. Центральная часть сплавов (~ 65% общей длины) содержит избыточный положительный заряд. Такое состояние характеризует галогены сплавов свойством подвижной квазижидкости, а „формульное“ серебро активным элементом структурных единиц. Электро- и массоперенос в электрическом поле обеспечивают катионы серебра и анионы галогенов, инжектированные в структуру сплавов. Непосредственный вклад дрейфовых галогенов в общую σ незначительный. Предполагается три механизма дрейфового перемещения Ag^+ : вакансионный, посредством свободных катионных позиций „формульного“ серебра в сплавах; эстафетный, посредством зарядовых центров захвата в каналах; эстафетный, посредством анионов галогенов в структуре транспортных каналов. Избыточный положительный заряд центральной части сплавов в ячейках с Ag -электродами способствует захвату части дрейфовых галогенов. Увеличение линейной плотности галогенов в структуре транспортных каналов может существенно изменять значения дрейфовой скорости Ag^+ ,

а следовательно и σ сплавов. По величине удельной электропроводности стекла системы $\text{Ag}_2\text{GeS}_3\text{--AgBr}$ принадлежат к классу суперионных материалов.

Список литературы

- [1] E. Robinel, B. Carette, M. Ribes. *J. Non-Cryst. Solids* **57**, 49 (1983).
- [2] J. Roos, D. Brinkmann, M. Mali, A. Pradel, M. Ribes. *Solid State Ionics* **28–30**, 710 (1988).
- [3] Stoe WinX^{POW}, version 2.21, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, (2007).
- [4] W. Kraus, G. Nolze. *PowderCell for Windows* (version 2.3). Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing, February 1999.
- [5] Ю.Г. Власов, Ю.Е. Ермоленко, Б.А. Николаев. *Электрохимия* **17**, 1448 (1981).
- [6] А.Г. Миколайчук, Н.В. Мороз, П.Ю. Демченко, Л.Г. Аксельруд, Р.Е. Гладышевский. *Неорганические материалы* **46**, 788 (2010).
- [7] Е.В. Кучис. *Методы исследования эффекта Холла*. Сов. радио, М. (1974). 328 с.
- [8] Н.А. Горюнова. *Сложные алмазоподобные полупроводники*. Сов. радио, М. (1968). 265 с.
- [9] M.V. Moroz, P.Yu. Demchenko, L.G. Akselrud, O.G. Mykolaichuk. In: 17th int. Conf. on solid compounds of transition elements. Annecy, France. (2010) P. 69.
- [10] А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. *Ионика твердого тела*. Т. 1. Изд-во СПб ун-та, СПб. (2000). 616 с.