

Перенос тепла по немагнитным литиевым цепочкам в новом одномерном суперионике 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 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 LiCuVO_4 является супериоником. Эта гипотеза подтверждена результатами измерения электропроводности LiCuVO_4 в интервале температур 300–500 К. В качестве переносчика заряда в этом соединении выступают ионы Li^+ , которые перемещаются по собственным дефектам материала (проводящим каналам) — вакансиям в подрешетке лития. Показано, что 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 κ 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 κ монокристаллов купратов стронция различного состава. В настоящей работе мы провели исследование теплопроводности монокристаллов квазиодномерного антиферромагнетика LiCuVO_4 .

LiCuVO_4 кристаллизуется в орторомбически искаженной обратной структуре шпинели, в которой немагнитные ионы V^{5+} занимают тетраэдрические пустоты, а немагнитные Li^+ и магнитные ионы Cu^{2+} ($S = 1/2$) располагаются упорядоченным образом в октаэдрических пустотах анионной подрешетки [8] (рис. 1, a). CuO_6 - и LiO_6 -октаэдры образуют соответственно „магнитные“ и „немагнитные“ цепочки, которые располагаются в LiCuVO_4 вдоль кристаллографических направлений b и a . Для наглядности на рис. 1, b приведена „стержневая“ модель LiCuVO_4 [8,9], иллюстрирующая расположение в нем „магнитных“ и „немагнитных“ цепочек.

В литературе имеются сведения об основных физических параметрах 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 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 κ^a и электропроводности σ^a LiCuVO_4 в случае, когда тепловой поток и электрический ток распространяются вдоль „немагнитных“ литиевых цепочек (вдоль кристаллографического направления a). Изучению теплопроводности LiCuVO_4 при распространении теплового потока вдоль „магнитных“ медных цепочек будет посвящена отдельная работа.

1. Приготовление образцов, методика эксперимента

Монокристаллы LiCuVO_4 для измерения теплопроводности и электропроводности были выращены по разработанной в [17] методике. Поскольку соединение

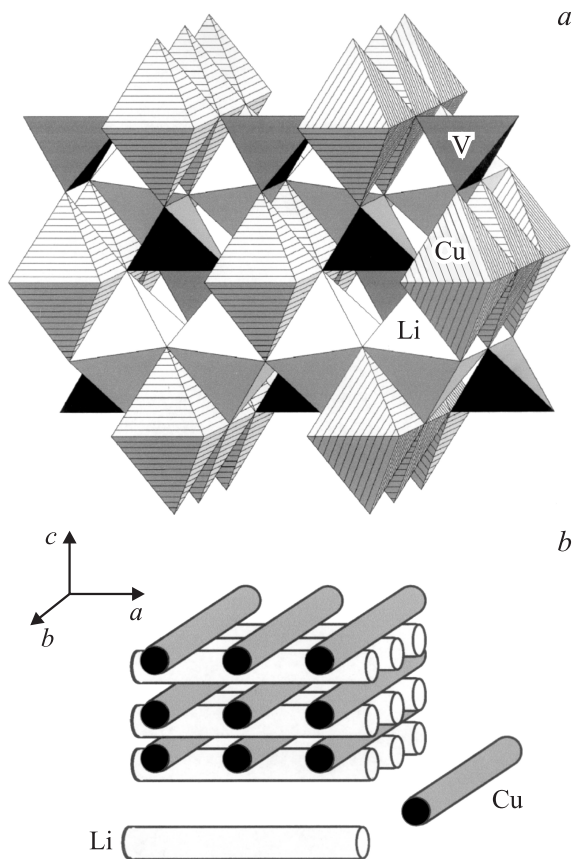


Рис. 1. *a)* Структура LiCuVO_4 [8]. Одномерные (1D) цепочки Li-октаэдров, соединенных общими ребрами, распространяются в направлении оси a , 1D-цепочки Cu-октаэдров, также соединенных ребрами, распространяются в направлении b . Изолированные друг от друга V-октаэдры соединяют Cu- и Li-цепочки в 3D-структуру. *b)* „Стержневая“ модель LiCuVO_4 [8,9]. Слои Li-стержней и Cu-стержней чередуются, их направления взаимно перпендикулярны.

LiCuVO_4 термически неустойчиво, оно не может быть расплавлено. Поэтому монокристаллы LiCuVO_4 выращивались из растворов при температуре ниже температуры разложения. Растворителями служили LiVO_3 с температурой плавления 620°C и эвтектический состав 53% LiVO_3 –47% LiCl с температурой плавления 520°C . LiCuVO_4 кристаллизуется из этих растворов при 550 и 460°C соответственно [17].

Кристаллы LiCuVO_4 выращивались при медленном охлаждении расплавов в интервале 650 – 580°C из раствора в LiVO_3 и в интервале 580 – 520°C из раствора в LiVO_3 – LiCl . Полученные такими способами монокристаллы 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 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 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 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.

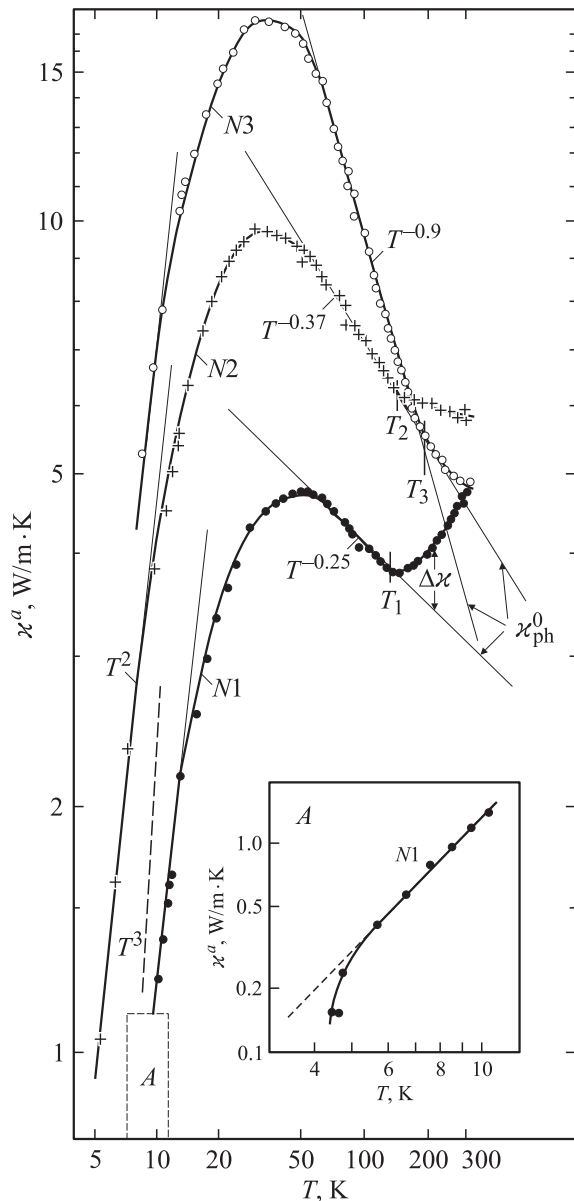


Рис. 2. Температурная зависимость κ^a вдоль кристаллографического направления a для „высокотемпературных“ (№ 1 и 2) и „низкотемпературного“ (№ 3) монокристаллических образцов LiCuVO₄. T_1 , T_2 и T_3 — температуры начала отступления теплопроводности исследованных образцов от зависимости $\kappa_{ph}^a \sim T^{-n}$. Величина κ_{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 κ_{ph}^a , поскольку как показано далее, σ^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 κ_{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 LiCuVO₄, 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 LiCuVO₄ также было обнаружено резкое уменьшение магнитной восприимчивости. Аномалия в поведении κ_{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 LiCuVO₄ 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 дополнительного переноса тепла вкладом фотонной составляющей теплопроводности, которая $\sim T^3/\alpha$ (где α — коэффициент оптического поглощения) [19]. Однако,

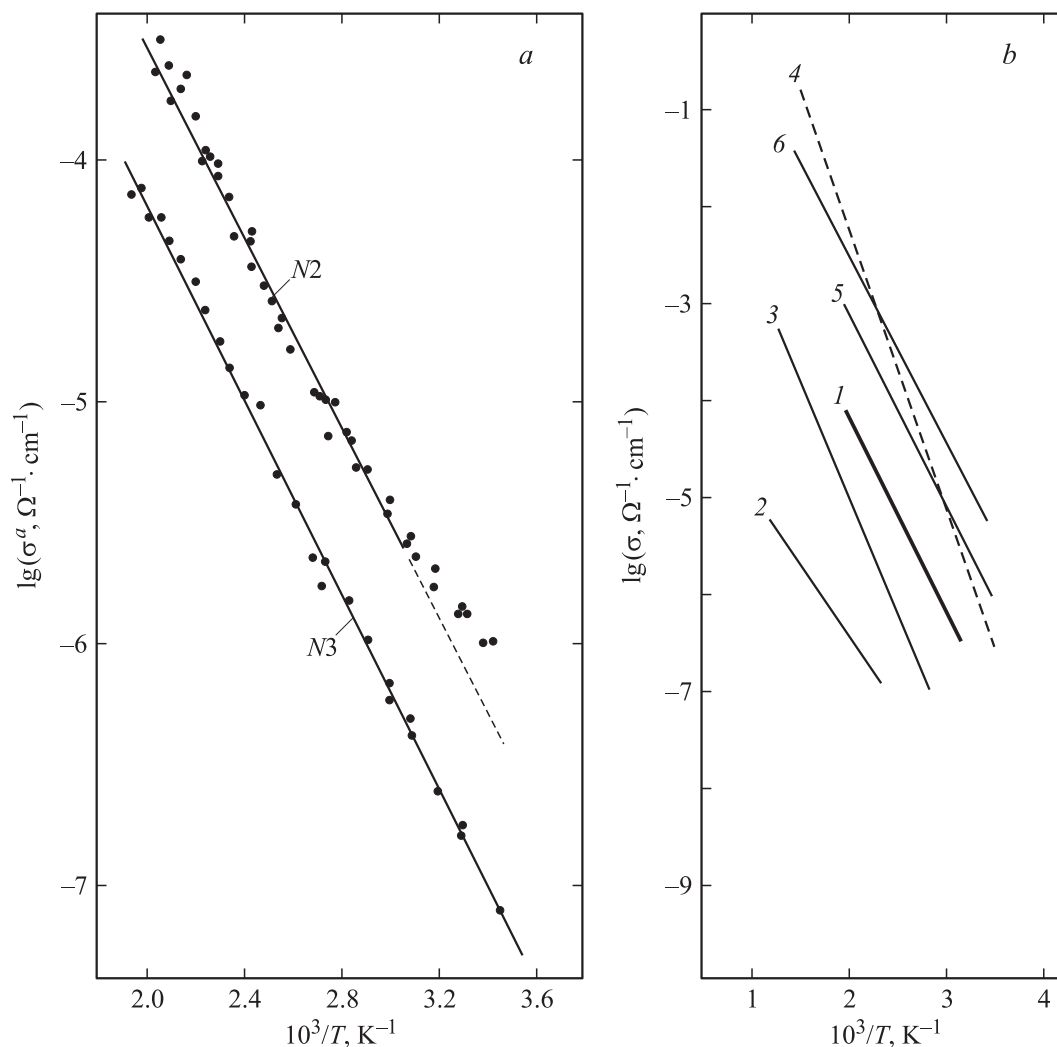


Рис. 3. *a)* Температурная зависимость электропроводности σ^α LiCuVO_4 для образцов № 2 и 3. *b)* Сравнение величины и температурной зависимости σ^α для образца № 3 LiCuVO_4 (1) с литературными данными для σ ряда литиевых супериоников [25] (2–6). 2 — $\text{Li}_2\text{TiIn}(\text{PO}_4)_3$, 3 — $\text{Li}_2\text{ZrIn}(\text{PO}_4)_3$, 4 — Li_2FeCl_4 , 5 — $(\text{La}_{0.6}\text{Li}_{0.1})(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$, 6 — LiZrP .

согласно нашим предварительным данным, α 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 α 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 LiCuVO_4 .

В литературе имеются данные о появлении дополнительной теплопроводности при температурах выше дебаевских в суперионных проводниках $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, LaF_3 [20], $\alpha\text{-LiIO}_3$ [20,21], α - 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 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ являются квазиодномерными супериониками с катионной (Li^+) проводимостью. Посмотрим, не является ли квазиодномерный 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 LiCuVO_4 . Однако в [24] при исследовании электрохимических свойств LiCuVO_4 было отмечено, что у этого соединения может быть достаточно большая ионная проводимость.

Мы провели измерения σ^α 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, $\sigma^\alpha(T)$ LiCuVO_4 (прямая 1) располагается в середине „семейства“ кривых, характерных для литиевых супериоников.

Значения ΔH для некоторых литиевых супериоников при $T > 300 \text{ K}$ [25]

Соединение	$\Delta H, \text{eV}$
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	0.36
Li_3N	0.49 (оси c)
$\gamma\text{-Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$	0.37
$\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	0.38 (оси a)
	0.59 (оси b)
$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$	0.43
$\alpha\text{-LiIO}_3$	0.30
LiCuVO_4	0.46

Температурная зависимость ионной электропроводности описывается уравнением Аррениуса [25]

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

где ΔH — энтальпия активации электропроводности. Вычисленная по формуле (1) ΔH^a для образцов № 2 и 3 LiCuVO_4 составила $\sim 0.46 \text{ eV}$, что хорошо согласуется со значениями ΔH для литиевых супериоников (см. таблицу).

Таким образом, на основании проведенного выше анализа данных для $\sigma^a(T)$ LiCuVO_4 можно сделать заключение, что это соединение является суперионом. Наличие в нем большой концентрации вакансий в подрешетке лития обеспечивает высокую подвижность ионов Li^+ при достаточно низких температурах.

LiCuVO_4 можно отнести к числу суперионных материалов, представляющих интерес для практических применений (рис. 4).¹

После того как было доказано, что LiCuVO_4 является хорошим суперионом, можно провести сравнение поведения $\kappa^a(T)$ LiCuVO_4 с поведением теплопроводности родственных литиевых квазиодномерных супериоников $\alpha\text{-LiIO}_3$ и $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [20] (рис. 5). Как видно из рисунка, характер поведения для всех трех супериоников идентичен. Таким образом, можно заключить, что дополнительная теплопроводность, обнаруженная в LiCuVO_4 для области температур $T > 150(200) \text{ K}$, связана с природой суперионного состояния этого материала.

Как отмечалось выше, рост κ в супериониках связывается с увеличением теплоемкости в суперионной фазе C_s по сравнению с классической дебаевской решеточной теплоемкостью C_D^{ph} ($\Delta C = C_s - C_D^{\text{ph}}$, где ΔC характеризует добавочную теплоемкость, см. вставку на рис. 6). К сожалению, мы не имели возможности измерить теплоемкость LiCuVO_4 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

¹ Мы провели также измерение $\sigma(T)$ LiCuVO_4 при распространении электрического тока вдоль кристаллографических направлений b и c . Полученные данные будут опубликованы отдельно.

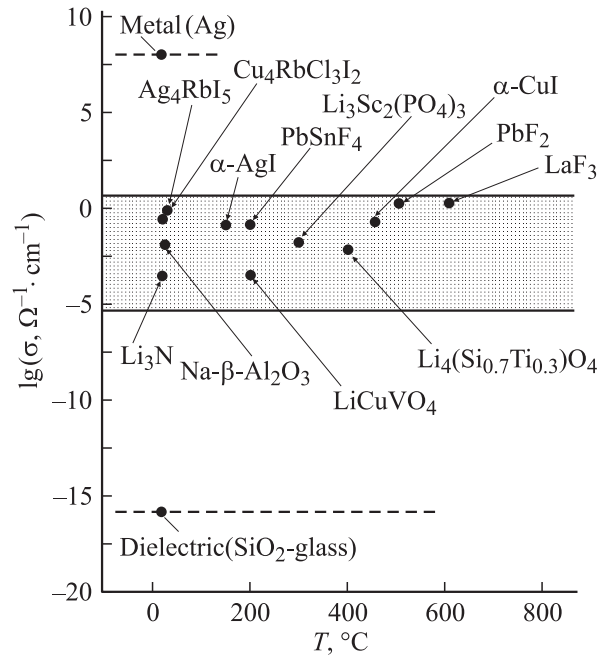


Рис. 4. Сравнение значений $\lg \sigma = f(10^3/T)$ для LiCuVO_4 (образец № 3) и некоторых супериоников [25]. Материалы, располагающиеся в выделенной области, относятся, согласно [25], к суперионикам, перспективным для практических применений.

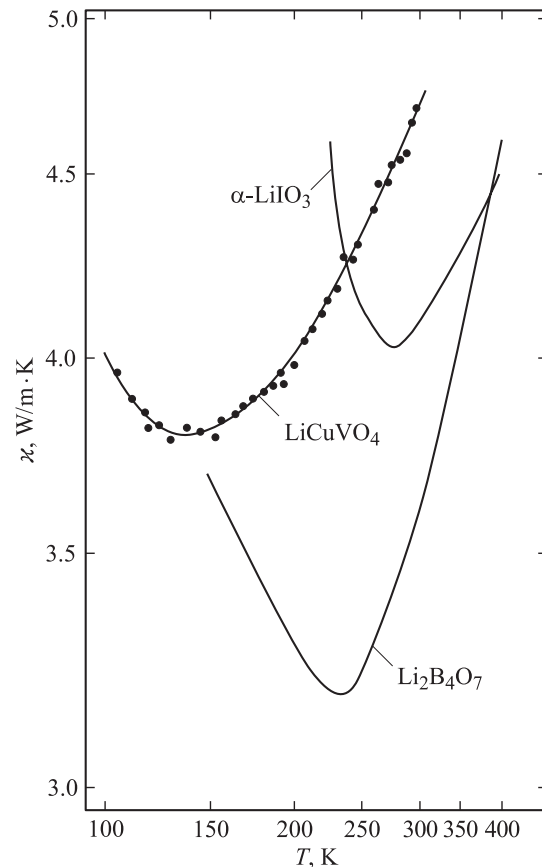


Рис. 5. Сравнение поведения $\kappa^a(T)$ LiCuVO_4 (образец № 1) и теплопроводности квазиодномерных супериоников $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и $\alpha\text{-LiIO}_3$ [20].

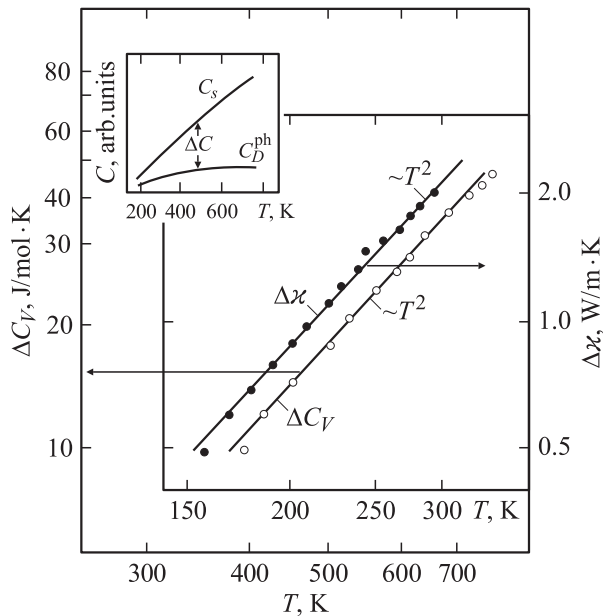


Рис. 6. Температурные зависимости $\Delta\kappa$ для образца № 1 LiCuVO_4 и ΔC_V для суперионика LaF_3 [20]. На вставке — схематическое изображение температурной зависимости теплоемкости суперионика C_S и теоретической дебаевской решеточной теплоемкости C_D^{ph} .

весьма немногочисленных сведений о теплоемкости супериоников [20].

У суперионика 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 ΔC_V в области суперионной проводимости подчиняются одинаковым (или близким) законам.

В случае 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 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).

² Здесь κ_{exp} — экспериментально измеренная теплопроводность, κ_{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-Шиц, И.В. Мури. Ионика твердого тела. Изд-во СПб ун-та, СПб (2000). Т. 1. 616 с.