

РАВНОВЕСИЕ ДЕФЕКТОВ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ
КАТИОН-ДЕФИЦИТНЫХ ДВОЙНЫХ КОБАЛЬТИТОВ

© 2019 г. М. О. Калинин^а, Б. В. Политов^а, А. Ю. Сунцов^{а,*}, И. А. Леонидов^а,
М. В. Патракеев^а, В. Л. Кожевников^а

^а Российская академия наук, Уральское отделение, Институт химии твердого тела, г. Екатеринбург, Россия

* e-mail: suntsov@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 04.09.2018 г.

После доработки 04.11.2018 г.

Принята к публикации 20.11.2018 г.

Изучены кристаллическая структура, кислородная нестехиометрия и электропроводность в кобальтитах $\text{PbBa}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$ со структурой двойного перовскита. Показано, что дефектные кобальтиты в пределах области гомогенности $0 < x \leq 0.1$ имеют тетрагональную структуру (пр. гр. $P4/mmm$) с параметрами $a_p \times a_p \times 2a_p$, где $a_p \sim 3.8 \text{ \AA}$. Методом кулонометрического титрования измерено содержание кислорода в оксидах в широком интервале температур и давлений кислорода в газовой фазе, рассчитаны концентрации электронных дефектов и определены границы термодинамической стабильности состава $x = 0.1$. Установлено, что увеличение концентрации катионных вакансий в барьерной подрешетке приводит к уменьшению подвижности дырочных носителей заряда и способствует снижению коэффициента термического расширения.

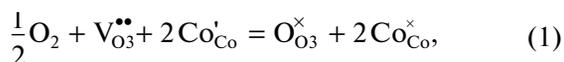
Ключевые слова: двойные кобальтиты, кислородная нестехиометрия, катионный дефицит, равновесие дефектов, электропроводность

DOI: 10.1134/S0044453719070094

Кобальтиты $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, где Ln = лантаноид, привлекают внимание исследователей благодаря комплексу функциональных свойств, которые могут быть использованы при создании различных высокотемпературных устройств. В частности, интенсивно изучаются возможности их применения в качестве катодных материалов твердооксидных топливных элементов, кислородных аккумуляторов и керамических мембран для выделения кислорода из воздуха [1–5]. Данные соединения имеют структуру, для которой характерно чередующееся расположение перовскитных слоев $\text{LnCoO}_{3-\delta}$ и BaCoO_3 , обусловленное большой разницей поляризуемости и ионных радиусов катионов Ln^{3+} и Ba^{2+} . Это приводит к удвоению $a_p \times a_p \times 2a_p$ элементарной ячейки, где a_p – параметр кубической перовскитной ячейки, вдоль кристаллографической оси c и возникновению трех структурно неэквивалентных позиций атомов кислорода. Кристаллохимическое строение кобальтитов можно также представить, как чередование слоев $\text{BaO-CoO}_2\text{-LnO}_{1-\delta}\text{-CoO}_2\text{-BaO}$, где состав указан в расчете на элементарную ячейку, а позиции атомов кислорода в слоях ионов бария, кобальта и лантаноида обозначаются, как O1, O2 и O3, соответственно [6]. Кобальтиты со слоевой структурой отличаются высоки-

ми значениями электронной и кислород-ионной компонент проводимости [7–10], а также большой константой кислородного обмена с газовой фазой [11, 12]. Эти особенности связаны с высокой подвижностью ионов кислорода, обусловленной относительно низкой энергией связи Co-O и наличием большого количества кислородных вакансий, δ , в структуре кобальтитов. В целом, общее содержание кислорода, $6 - \delta$, вероятно, является главным фактором, который не только влияет на величину ионной проводимости, но и определяет зарядовое и спиновое состояние ионов кобальта и, соответственно, характеристики электронного транспорта и магнитного состояния $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$. Поэтому важным предметом исследований в последние годы является построение модели дефектной структуры, которая позволит достаточно полно и точно охарактеризовать свойства кобальтитов в условиях их применения, т.е., при повышенных температурах и широких вариациях давления кислорода в газовой фазе. Так, в работе [13] на примере $\text{PbBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ показано, что равновесие дефектов кристаллической структуры в кобальтитах в основном обусловлено реакцией кислородного об-

мена и термически активированным зарядовым диспропорционированием ионов Co^{3+} :



В реакциях (1) и (2) используются обозначения Крёгера–Винка [14], где эффективные зарядовые состояния соотносятся со степенями окисления, как $\text{Co}^{\times}_{\text{Co}} \equiv \text{Co}^{3+}$, $\text{Co}'_{\text{Co}} \equiv \text{Co}^{2+}$ и $\text{Co}^{\bullet}_{\text{Co}} \equiv \text{Co}^{4+}$. Константа равновесия реакции диспропорционирования (2) достаточно велика, что обеспечивает высокую концентрацию катионов Co^{4+} и дырочную проводимость в кобальтитах даже при низком содержании кислорода, когда средний заряд ионов кобальта меньше $3+$ [15].

Образование вакансий в позициях O3 при изменении внешних условий является настолько интенсивным, что их концентрация может даже превосходить количество заполненных узлов O3. Вследствие такого избытка вакантных позиций вполне естественным кажется предположение, что кислородно-ионный транспорт в $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ должен быть обусловлен исключительно прямыми перескоками ионов кислорода по вакансиям в плоскостях Ln–O3 [16]. Однако это не вполне так, поскольку данная траектория связана с прохождением большого иона кислорода через узкое пространство, ограниченное двумя ионами лантаноида, кроме того, длина элементарного прыжка, равная параметру $a_p \sim 3.8 \text{ \AA}$ является необычно большой для движения кислорода в структуре перовскита. Между тем, структура кобальтитов также допускает и образование вакансий в позициях O2, т.е. в CoO_2 плоскостях [17–23]. Как установлено в работах [19, 22], именно наличие таких вакансий открывает альтернативный канал для ионного переноса, связанный с более короткими элементарными прыжками между позициями O2 и O3. Соответствующая реакция обмена может быть представлена как



Реакции (1)–(3), по существу, являются моделью равновесия атомарных дефектов в структуре кобальтитов $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, следствия которой должны подтверждаться экспериментальными данными.

В попытках улучшения функциональных свойств слоевых кобальтитов авторы работ [24–27] исследовали составы $\text{LnBa}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$ полагая, что дефицит бария может способствовать появлению дополнительных кислородных вакансий и интенсификации ионного транспорта, а также уменьшению склонности барийсодержащих кобальтитов к карбонизации [28] при взаимодействии с примесями CO_2 в газовой фазе. Однако

ряд вопросов остался нерешенным. Так, не ясно какая предельная концентрация вакансий бария может существовать в пределах устойчивости кристаллической структуры, как дефекты в бариевой подрешетке влияют на распределение и концентрацию подвижных носителей заряда и т.д. Поэтому целью настоящей работы является определение предельного дефицита по барию, вариаций содержания кислорода, термического расширения, электропроводности и интерпретация полученных данных с помощью модельных представлений на основе реакций (1)–(3).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы с номинальным составом $\text{PrBa}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$, где $x = 0, 0.025, 0.05, 0.075$ и 0.1 , были получены методом глицерин-нитратного синтеза. В качестве исходных веществ использовали оксид празеодима Pr_6O_{11} , карбонат бария BaCO_3 квалификации “ос.ч.” и металлический кобальт. Необходимые навески сухих веществ, взятых с точностью до 10^{-4} г, растворяли в азотной кислоте и, далее, в раствор добавляли глицерин в эквимолярном отношении к сумме катионов металлов. Выдерживание полученного геля на воздухе при 300°C приводило к образованию обезвоженного продукта, его воспламенению и горению в спокойном режиме. Полученный материал перетирали в агатовой ступке и подвергали дополнительному отжигу при 900°C для полного удаления остаточных летучих продуктов пиролиза. Полученный порошок прессовали в виде брусков и проводили финальное спекание при температуре 1100°C в течение 12 ч.

Контроль фазового состава синтезированных образцов осуществляли методом порошковой рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000 ($\text{Cu } K_\alpha$ -излучение). Для расчета параметров элементарной ячейки использовали полнопрофильный анализ спектров порошковой дифракции по методу Ритвелда, реализованный в программном пакете Fullprof [29].

Изменение содержания кислорода в образцах при изобарическом нагревании на воздухе рассчитывали из данных термогравиметрического (ТГ) эксперимента, полученных с помощью термоанализатора Setsys Evolution 18 (Setaram). Для определения изотермических зависимостей изменения состава по кислороду при вариациях парциального давления в интервале $10^{-6} - 1$ атм использовали метод кулонометрического титрования. Кулонометрическая электрохимическая ячейка была изготовлена из стабилизированного диоксида циркония. Две пары платиновых электродов, нанесенных на внутреннюю и наружную поверхности ячейки, использовались независимо

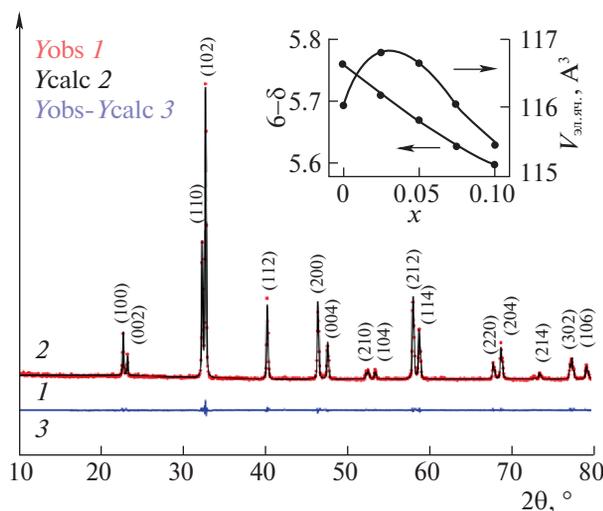


Рис. 1. Дифрактограмма кобальтита $\text{PrBa}_{0.9}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$ (Yobs) и результаты полнопрофильного анализа (Ycalc). На вставке показаны изменения объема элементарной ячейки и содержания кислорода в зависимости от состава синтезированных на воздухе образцов $\text{PrBa}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$.

в качестве датчика давления кислорода и кислородного насоса. Электрические параметры в процессе титрования измеряли, используя прецизионный вольтметр Solarton 7081. В качестве источника тока использовали электрохимический интерфейс Solarton 1286. Погрешность определения состава по кислороду не превышала $\Delta\delta = \pm 0.002$. Более детально процесс измерений описан в работе [30].

Измерения электропроводности четырехзондовым методом на постоянном токе проводили в изотермических условиях с использованием керамических образцов $2 \times 2 \times 15$ мм в ячейке из стабилизированного диоксида циркония с нанесенными платиновыми электродами, что позволяло изменять и независимо контролировать парциальное давление кислорода над образцом. Погрешность измерения значений проводимости при температурах 700–950°C составляла не более 1%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ спектров рентгеновской дифракции синтезированных образцов показывает образование твердого раствора $\text{PrBa}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$ в пределах $0 \leq x \leq 0.1$. Увеличение дефицита по бария до $x = 0.125$ приводит к образованию примеси орторомбического кобальтита PrCoO_3 , исследованного в работе [31]. На рис. 1 приведена экспериментальная дифрактограмма (Yobs) и расчетный (Ycalc) спектр для тетрагональной структуры (пространственная группа $P4/mmm$). Вид разностной линии (Yobs–Ycalc) указывает на хоро-

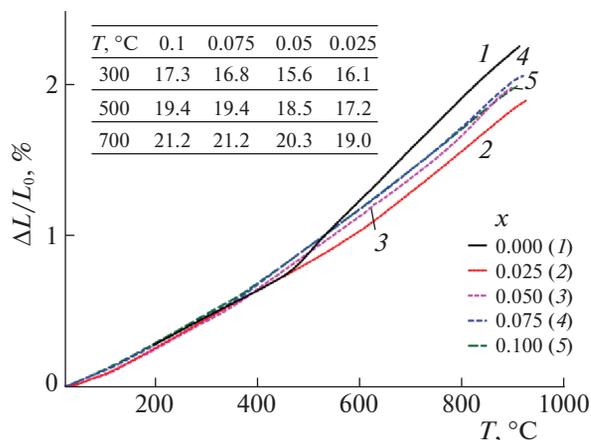
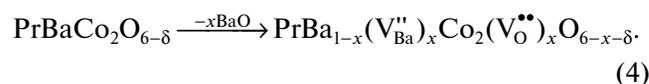


Рис. 2. Температурные зависимости линейного расширения твердых растворов $\text{PrBa}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$ и значения коэффициентов температурного расширения ($\alpha \times 10^6, \text{K}^{-1}$) для различных температур.

шую сходимость полученного спектра и свидетельствует о корректном описании структуры. Образование при синтезе на воздухе однофазных, тетрагональных кобальтитов $\text{PrBa}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$ вплоть до состава $x = 0.1$ согласуется с результатами [27]. Следует отметить немонотонное изменение объема элементарной ячейки синтезированных образцов с концентрацией бария и содержанием кислорода, рис. 1 (вставка). Можно предполагать, что такое поведение отражает совместный эффект двух разнонаправленных тенденций, а именно, сжатия решетки при удалении крупных ионов бария и увеличения элементарной ячейки за счет увеличения содержания ионов Co^{3+} при росте дефицита по кислороду. Аналогичная картина наблюдается при сравнении коэффициентов термического расширения и температурных зависимостей линейного удлинения, рис. 2. Видно, что небольшое уменьшение содержания бария в кобальтите приводит к довольно резкому снижению теплового расширения, которое сменяется возрастанием при дальнейшем увеличении дефицита по бария.

Рассмотрим влияние дефицита бария на равновесие дефектов с использованием реакций (1)–(3). При образовании вакансий бария в кристалле возникает некомпенсированный эффективный отрицательный заряд, что может приводить к появлению дополнительного количества кислородных вакансий:



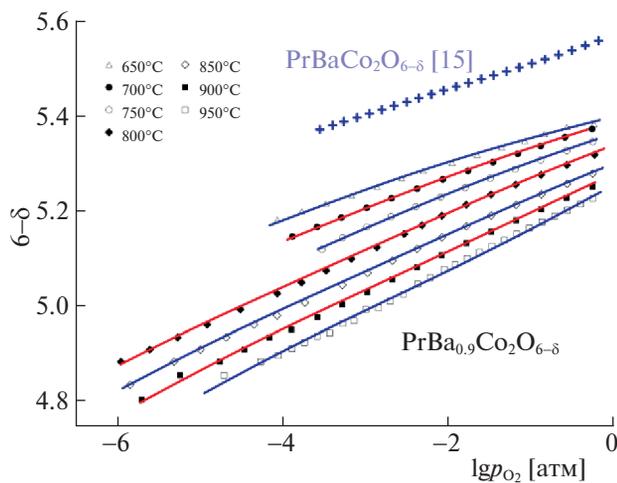


Рис. 3. Изотермические зависимости содержания кислорода в $\text{PrBa}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$ от равновесного давления кислорода в газовой фазе. Линии показывают результаты фитинга согласно (12). Данные для состава $x = 0$ приведены для температуры 650°C .

Соответственно, условие электронейтральности следует представить как

$$[\text{Co}^{\bullet}_{\text{Co}}] = [\text{Co}^{\times}_{\text{Co}}] - 2\delta + 1 + 2x, \quad (5)$$

которое в сочетании с условием баланса узлов

$$[\text{Co}^{\times}_{\text{Co}}] + [\text{Co}^{\bullet}_{\text{Co}}] = 2 \quad (6)$$

и выражением для константы равновесия реакции (2):

$$K_{\text{cd}} = \frac{[\text{Co}^{\bullet}_{\text{Co}}][\text{Co}^{\times}_{\text{Co}}]}{[\text{Co}^{\times}_{\text{Co}}]^2} \quad (7)$$

позволяет получить выражения для концентраций квазинейтральных катионов кобальта и дефектов электронной подсистемы

$$[\text{Co}^{\times}_{\text{Co}}] = 3 + 2x - 2\delta - 2[\text{Co}^{\bullet}_{\text{Co}}]; \quad (8)$$

$$[\text{Co}^{\bullet}_{\text{Co}}] = [\text{Co}^{\times}_{\text{Co}}] - 1 - 2x + 2\delta;$$

$$[\text{Co}^{\bullet}_{\text{Co}}] = \frac{3}{2} - \delta + x + \frac{2 - \sqrt{(4K_{\text{cd}} - 1)\{(2\delta - 1)(1 - 2\delta + 4x) - 4x^2 - 4\}} - 4}{2(4K_{\text{cd}} - 1)}. \quad (9)$$

Для ионной подсистемы имеем константу равновесия реакции (3):

$$K_{\text{od}} = \frac{[\text{V}^{\bullet\bullet}_{\text{O}_2}][\text{O}^{\times}_{\text{O}_3}]}{[\text{O}^{\times}_{\text{O}_2}][\text{V}^{\bullet\bullet}_{\text{O}_3}]}, \quad (10)$$

где концентрации анионов кислорода и кислородных вакансий в позициях O2 и O3 связаны соотношениями

$$\begin{aligned} [\text{V}^{\bullet\bullet}_{\text{O}_2}] + [\text{O}^{\times}_{\text{O}_2}] &= 4, & [\text{V}^{\bullet\bullet}_{\text{O}_3}] + [\text{O}^{\times}_{\text{O}_3}] &= 1, \\ [\text{O}^{\times}_{\text{O}_3}] + [\text{O}^{\times}_{\text{O}_2}] &= 5 - \delta. \end{aligned} \quad (11)$$

Решение системы уравнений (10), (11) позволяет получить выражения для расчета концентраций ионных дефектов и квазинейтральных атомов кислорода $[\text{V}^{\bullet\bullet}_{\text{O}_2}]$, $[\text{V}^{\bullet\bullet}_{\text{O}_3}]$, $[\text{O}^{\times}_{\text{O}_2}]$ и $[\text{O}^{\times}_{\text{O}_3}]$. Подстановка формул (8)–(11) в выражение для константы равновесия реакции (1) дает возможность установить взаимосвязь величины равновесного давления кислорода над оксидом с концентрациями дефектов

$$p_{\text{O}_2}^{1/2} = \frac{1}{K_{\text{ox}}} \frac{[\text{O}^{\times}_{\text{O}_3}][\text{Co}^{\times}_{\text{Co}}]^2}{[\text{V}^{\bullet\bullet}_{\text{O}_3}][\text{Co}^{\bullet}_{\text{Co}}]^2}. \quad (12)$$

Выражение (12) может быть использовано для численного расчета зависимостей $\delta(x, T, p_{\text{O}_2})$ при различных температурах. Для этого необходимо определить оптимальные значения констант равновесия для реакций (1), (2) и (3), позволяющие добиться наилучшего совпадения теоретических зависимостей (12) с экспериментальными данными. На рис. 3 в качестве примера приведены результаты соответствующего подбора констант равновесия реакций образования дефектов для крайнего в пределах области гомогенности состава $\text{PrBa}_{0.9}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$. Видно, что теоретические кривые с высокой точностью описывают экспериментальные точки. Анализ значений полученных параметров показывает, что величина константы K_{cd} практически не изменяется при удалении катионов бария из решетки. Более того, представленные на рис. 3 зависимости подтверждают уравнение зарядовой компенсации (4). В результате, кислородная нестехиометрия в $\text{PrBa}_{0.9}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$ оказывается существенно выше, чем в исходном кобальтите $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$. Данное обстоятельство должно оказывать существенное влияние на электротранспортные свойства катион-дефицитного кобальтита.

На рис. 4 приведены изотермические зависимости проводимости кобальтитов $\text{PrBa}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{6-\delta}$ от равновесного давления кислорода в газовой фазе. Уменьшение электропроводности при увеличении температуры и понижении парциального давления кислорода над оксидами обусловлено уменьшением концентрации дырочных носителей заряда, т.е. ионов Co^{4+} . Сопоставление экспериментальных данных на рис. 3 и 4 позволяет получить функциональные зависимости $\sigma = f(\delta, T)$, рис. 5. Следует отметить, что дефицит бария приводит к снижению общей электропроводности, что следует связать, прежде всего, с отмеченными

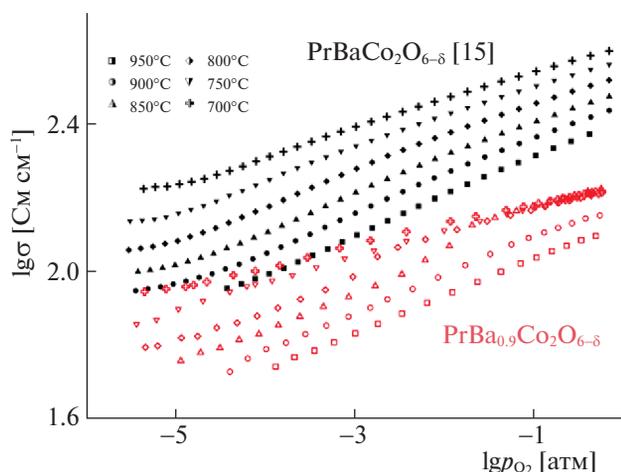


Рис. 4. Изотермические зависимости электропроводности в $\text{PrBa}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$ от равновесного давления кислорода в газовой фазе.

выше большими значениями кислородной нестехиометрии в $\text{PrBa}_{0.9}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$. Общий ход зависимостей проводимости коррелирует с изменениями концентрации носителей заряда, рассчитанными по уравнению (9). Интересно заметить, что в широком диапазоне содержаний кислорода концентрация электронных дырок в $\text{PrBa}_{0.9}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$ оказывается заметно выше, чем в $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, а уровень электропроводности при этом существенно снижается. По-видимому, наличие вакансий бария приводит к сильным локальным искажениям кристаллической решетки двойного перовскита и, соответственно, изменению подвижностей носителей заряда. В частности, эффективный отрицательный заряд катионных вакансий должен увеличивать энергию барьера электронного перескока. Действительно, рассчитанная энергия активации кобальтита $\text{PrBa}_{0.9}\text{Co}_2\text{O}_{5.25}$ составила 0.2 эВ, что в 5 раз выше по сравнению с таковой для $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.25}$.

Таким образом, полученные данные показывают, что наличие дефицита бария в $\text{PrBa}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$ как позитивно, так и негативно влияет на свойства этих кобальтитов. Именно, существенное уменьшение коэффициента термического расширения при небольшой концентрации бариевых вакансий является благоприятным фактором для долговременной термомеханической устойчивости соответствующих электрохимических устройств. В то же время, дефицит бария приводит к некоторому снижению электропроводности, обусловленному уменьшением подвижности дырочных носителей. Тем не менее, величина электропроводности сохраняется на достаточно высоком уровне. Поэтому можно полагать, что введение дефектов в небольшой

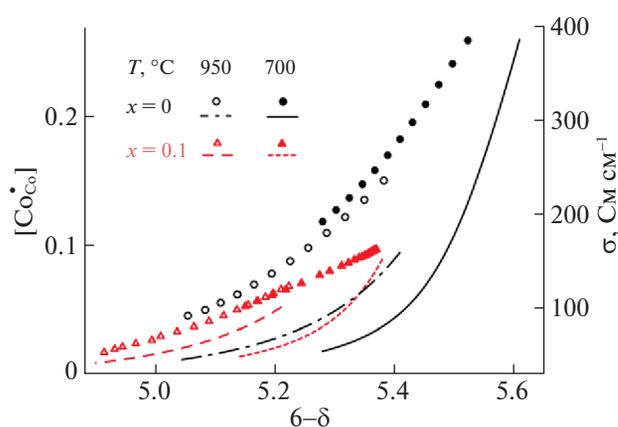


Рис. 5. Экспериментальные зависимости общей электропроводности от содержания кислорода в $\text{PrBa}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$ (символы) и рассчитанные концентрации носителей заряда $[\text{CoCo}]$ при различных температурах (линии).

концентрации в подрешетку бария является эффективным приемом для оптимизации функциональных свойств слоевых кобальтитов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-33-60202) и Президиума УрО РАН (проект № 18-10-3-32).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kim J.H., Manthiram A. // J. Electrochem. Soc. 2008. V. 155. № 4. P. B385.
2. Tarancon A., Burriel M., Santiso J. et al. // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. P. 3799.
3. Kim J.H., Moggi L., Prado F. et al. // J. Electrochem. Soc. 2009. V. 156. № 12. P. B1376.
4. Luo L., Cheng H., Li G. et al. // J. Energy Chem. 2015. V. 24. № 1. P. 15.
5. Chen T., Zhao H., Xie Z. et al. // Ionics. 2015. V. 21. № 6. P. 1683.
6. Maignan A., Martin C., Pelloquin D. et al. // J. Solid State Chem. 1999. V. 142. P. 247.
7. Kim J.H., Manthiram A. // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 24195.
8. Pelosato R., Cordaro G., Stucchi D. et al. // J. Power Sources. 2015. V. 298. P. 46.
9. Aksenova T.V., Gavrilova L.Y., Yaremchenko A.A. et al. // Mater. Res. Bull. 2010. V. 45. № 9. P. 1288.
10. Volkova N.E., Gavrilova L.Y., Cherepanov V.A. et al. // J. Solid State Chem. 2013. V. 204. P. 219.
11. Yoo C.Y., Boukamp B.A., Bouwmeester H.J.M. // Solid State Ionics. 2014. V. 262. P. 668.
12. Ananyev M.V., Eremin V.A., Tsvetkov D.S. et al. // Solid State Ionics. 2017. V. 304. P. 96.
13. Sunstov A.Yu., Leonidov I.A., Patrakeev M.V. et al. // Solid State Chem. 2014. V. 213. P. 93.

14. Kröger F.A., Vink H.J. // *Physics*. 1956. V. 3. P. 307.
15. Suntsov A.Yu., Leonidov I.A., Patrakeev M.V. et al. // *J. Solid State Chem.* 2011. V. 184. P. 1951.
16. Zhang K, Ge L., Ran R., Shao Z. et al. // *Acta Mater.* 2008. V. 56. P. 4876.
17. Anderson P.S., Kirk C.A., Knudsen J. et al. // *Solid State Sci.* 2005. V. 7. № 10. P. 1149–1156.
18. Burley J.C., Mitchell J.F., Short S. et al. // *J. Solid State Chem.* 2003. V. 170. № 2. P. 339.
19. Suntsov A.Yu., Leonidov I.A., Patrakeev M.V. et al. // *Solid State Ionics.* 2015. V. 274. P. 17.
20. Hu Y., Hernandez O., Broux T. et al. // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. P. 18744.
21. Seymour I.D., Tarancon A., Chroneos A. et al. // *Solid State Ionics.* 2012. V. 216. P. 41.
22. Chen Y.C., Yashima M., Peña-Martinez J. et al. // *Chem. Mater.* 2013. V. 25. № 13. P. 2638.
23. Cox-Galhotra R.A., Huq A., Hodges J.P. et al. // *Solid State Ionics.* 2013. V. 249–250. P. 34.
24. Pang Sh., Jiang X., Li X. et al. // *J. Power Sourc.* 2012. V. 204. P. 53.
25. Sun J., Liu X., Han F. et al. // *Solid State Ionics.* 2016. V. 288. P. 54.
26. Donazzi A., Pelosato R., Cordaro G. et al. // *Electrochimica Acta.* 2015. V. 182. P. 573.
27. Dong F., Ni M., Chen Y. et al. // *J. Mater. Chem. A.* 2014. V. 2. P. 20520.
28. Arnold M., Wang H., Feldhoff A. // *J. Membr. Sci.* 2007. V. 293 № 1. P. 44.
29. Rodriguez-Carvajal J. // *Phys. B. Condens. Matter.* 1993. V. 192. № 1. P. 55.
30. Patrakeev M.V., Leonidov I.A., Kozhevnikov V.L. // *J. Solid State Electrochem.* 2001. V. 15. № 5. P. 931.
31. Knizek K., Hejtmanek J., Jirak Z. et al. // *Phys. Rev. B.* 2009. V. 79. № 134103.