

**ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ**

УДК 54-31+54-165+536.413+537.226.1/.3+537.31/.32

**СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
МУЛЬТИФЕРРОИКОВ $\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0.03, 0.06, 0.09$)**

© 2016 г. А. И. Клындюк, Е. А. Чижова

Белорусский государственный технологический университет, Минск

E-mail: Klyndyuk@belstu.by

Поступила в редакцию 18.10.2015 г.

Керамическим методом синтезированы твердые растворы $\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0.03, 0.06, 0.09$), изучены их кристаллическая структура, термическое расширение и электрические свойства. Установлено, что соединения $\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ кристаллизуются в ромбоэдрической сингонии (пр. гр. $R3c$) и являются полупроводниками p -типа, параметры элементарной ячейки, коэффициент линейного термического расширения и термо-ЭДС которых уменьшаются, а электропроводность, диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери возрастают с ростом x .

DOI: 10.7868/S0044457X16070096

Феррит висмута со структурой перовскита BiFeO_3 обладает высокими температурами антиферромагнитного ($T_N \approx 643$ К) и сегнетоэлектрического упорядочения ($T_C \approx 1100$ К), поэтому его рассматривают как перспективную основу для разработки мультиферроиков, способных найти применение в различных областях: спинтронике, фотонике, медицине и т.д. [1]. Практическое применение BiFeO_3 ограничено наличием в нем пространственно-модулированной спиновой циклоиды, несоизмеренной с периодом кристаллической решетки, вследствие чего в феррите висмута проявляется только квадратичный магнитоэлектрический эффект, а более интенсивный линейный отсутствует [1, 2]. Подавление спиновой циклоиды, дающее предпосылки получения мультиферроиков на основе перовскитного феррита висмута с большим линейным магнитоэлектрическим эффектом, достигается использованием сильных магнитных полей [1], наноструктурированием [1, 3], а также частичным замещением в BiFeO_3 ионов железа ионами $3d$ -металлов [4, 5] или ионов висмута ионами редкоземельных элементов (РЗЭ) [6, 7], причем последнее также увеличивает спонтанную поляризацию и намагниченность образующихся при этом твердых растворов [1, 2, 7].

Эффективно управлять физико-химическими свойствами перовскитных оксидов (ABO_3) можно путем совместного замещения ионов, расположенных в обеих (А и В) катионных подрешетках их кристаллической структуры. Такой подход был использован в работах [8–13], в которых были изучены диэлектрические и магнитные свойства твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ [8],

электротранспортные свойства и термическое расширение двойных перовскитов в системе $\text{BiFeO}_3\text{—PrCoO}_3$ [9], магнитные свойства ферритов-кобальтитов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ [10] и ферритов-манганитов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ [11], термическое расширение, магнитные, электротранспортные и диэлектрические свойства твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ [12–14].

Цель настоящей работы – получение замещенных твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ и установление закономерностей влияния совместного замещения ионов Bi^{3+} ионами Ho^{3+} и ионов Fe^{3+} ионами Mn^{3+} на кристаллическую структуру, термическое расширение и электрические свойства (электропроводность, термо-ЭДС, диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери) этих твердых растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамические образцы твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0.03, 0.06, 0.09$) синтезировали твердофазным методом из Bi_2O_3 (х. ч.), Ho_2O_3 (ГоО-1), Fe_2O_3 (ос. ч. 2-4) и Mn_2O_3 (ос. ч. 11-2) на воздухе в интервале температур 1073–1113 К в течение 8–13 ч [12].

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков проводили на дифрактометре Bruker D8 XRD ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр), параметры их кристаллической структуры определяли с помощью рентгеноструктурного табличного процессора RTP [10].

ИК-спектры поглощения порошков записывали в таблетированных смесях с KBr (х. ч.), содержащих ≈ 0.5 мас. % образца, на Фурье-спек-

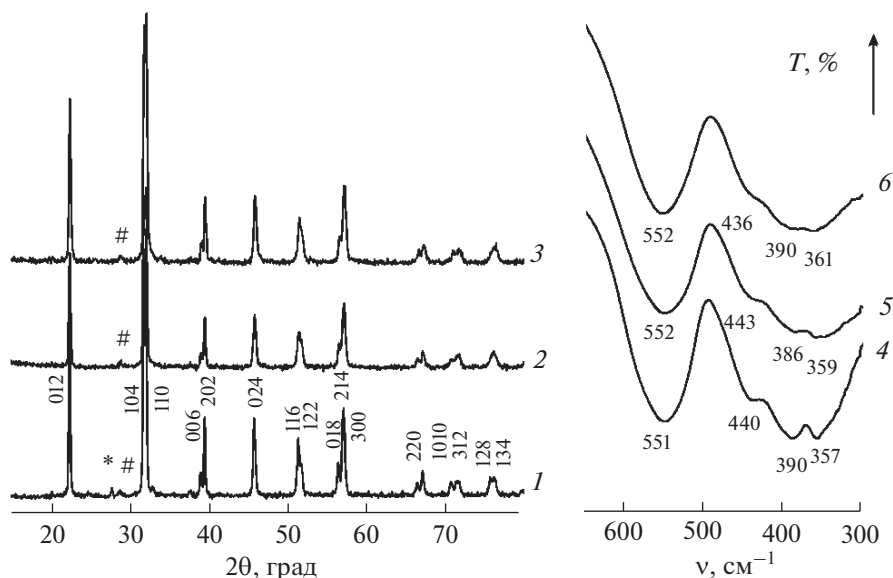


Рис. 1. Порошковые рентгенограммы ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) (1–3) и ИК-спектры поглощения (4–6) твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$: $x = 0.03$ (1, 4), 0.06 (2, 5), 0.09 (3, 6). Рефлексы примесных фаз $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ обозначены символами * и # соответственно.

тронетре Nexus фирмы ThermoNicolet в интервале частот $300\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ ($\Delta\nu \leq \pm 2\text{ см}^{-1}$).

Электропроводность (на постоянном и переменном токе ($\nu = 1\text{ кГц}$)), коэффициент термо-ЭДС и диэлектрические свойства ($\nu = 1\text{ кГц}$) спеченных керамических образцов изучали на воздухе в интервале температур $300\text{--}1100\text{ К}$, а тепловое расширение – в интервале температур $300\text{--}750\text{ К}$ по методикам, описанным в [13, 15, 16]. Значения энергии активации электропроводности на постоянном (E_A) и переменном (E_a) токе и термо-ЭДС (E_S) керамики находили из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma T) = f(1/T)$ и $S = f(1/T)$ соответственно (коэффициент корреляции $R \geq 0.99$).

Величину коэффициента линейного термического расширения (КЛТР, α) образцов определяли из линейных участков зависимостей $\Delta l/l_0 = f(T)$ с погрешностью $\delta(\alpha) \leq \pm 5\%$.

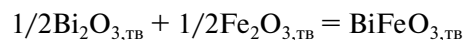
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После завершения синтеза порошки ферритов-манганитов висмута-гольмия помимо основной

Таблица 1. Параметры кристаллической структуры (a , c , V) твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

x	a , нм	c , нм	V , нм ³
0.03	0.5575(3)	1.384(1)	0.3724(6)
0.06	0.5571(4)	1.383(1)	0.3715(8)
0.09	0.5569(3)	1.382(1)	0.3711(6)

фазы – твердого раствора $\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ со структурой ромбоэдрически искаженного перовскита (R , пр. гр. $R3c$) – содержали небольшие количества примесных фаз: $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (рис. 1), содержание которых уменьшалось с ростом x . Наличие следов примесей ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$) в конечном продукте, согласно [17, 18], обусловлено тем, что вследствие затрудненности диффузии Bi_2O_3 через слой продукта (BiFeO_3) реакция



протекает не до конца, причем увеличение времени или температуры обжига не решает проблему, поскольку приводит либо к обеднению шихты Bi_2O_3 ввиду его испарения, либо к перитектическому плавлению феррита висмута: в обоих случаях керамика обогащается $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ [18].

Тот факт, что твердые растворы $\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($0.03 \leq x \leq 0.09$), как и незамещенный феррит висмута BiFeO_3 , имели ромбоэдрически искаженную структуру перовскита, хорошо согласуется с результатами работ [11, 12], согласно которым переход от ромбоэдрической к орторомбической структуре для твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ и $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ наблюдается при $x \geq 0.10$ [11] и $x > 0.09$ [10] соответственно. Как видно из данных, приведенных в табл. 1, параметры кристаллической структуры твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ уменьшаются с ростом x , что хорошо согласуется с радиусами замещаемых и замещающих ионов (для КЧ = 6 радиусы ионов Bi^{3+} , Ho^{3+} , Fe^{3+} и Mn^{3+} составляют со-

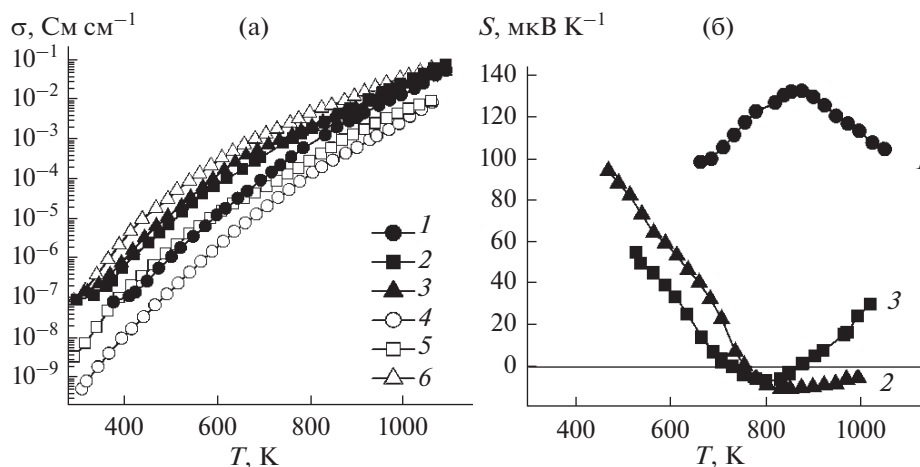


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности на постоянном (1–3) и переменном (4–6) токе (а) и коэффициента термо-ЭДС (б) керамики состава $\text{Bi}_{0.97}\text{Ho}_{0.03}\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3$ (1, 4), $\text{Bi}_{0.94}\text{Ho}_{0.06}\text{Fe}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_3$ (2, 5) и $\text{Bi}_{0.91}\text{Ho}_{0.09}\text{Fe}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{O}_3$ (3, 6).

ответственно 0.102, 0.0894, 0.0645 и 0.065 нм [19], т.е. $R_{\text{Bi}}^{3+} + R_{\text{Fe}}^{3+} = 0.1665 \text{ нм} > 0.1544 \text{ нм} = R_{\text{Ho}}^{3+} + R_{\text{Mn}}^{3+}$.

В ИК-спектрах поглощения порошков $\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ (рис. 1) наблюдается ряд полос поглощения с экстремумами при 551–552 (ν_1), 436–443 (ν_2), 386–390 (ν_3) и 357–361 см^{-1} (ν_4), отвечающих, согласно [20, 21], валентным (ν_1) и деформационным (ν_2) колебаниям связей $\text{Fe}(\text{Mn})\text{—O}$, а также колебаниям связей $\text{Bi}(\text{Ho})\text{—O}$ (ν_3 , ν_4) в структуре этих оксидов. Как видно из рис. 1, положения экстремумов $\nu_1\text{—}\nu_4$ всех исследованных оксидов близки, из чего можно заключить, что замещение в BiFeO_3 до 9 мол. % висмута гольмием и железа марганцем слабо сказывается на величине энергии металлкислородных взаимодействий в кристаллической структуре образующихся при этом твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$.

Температурные зависимости относительно удлинения $\Delta l/l_0 = f(T)$ спеченных образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ были линейными, из чего следует, что в интервале температур 300–750 К эти твердые растворы не претерпевают структурных фазовых превращений; величина среднего КЛТР керамики уменьшалась с ростом x (табл. 2), что согласуется с результатами РФА, согласно которым частичное совместное замещение $\text{Ho}^{3+} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$, $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ в BiFeO_3 приводит к сжатию элементарной ячейки сложных оксидов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$.

Как видно из рис. 2, твердые растворы $\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ являются полупроводниками ($d\sigma/dT > 0$) p -типа ($S > 0$ (для $\text{Bi}_{0.94}\text{Ho}_{0.06}\text{Fe}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_3$ в интервале температур 740–870 К и для $\text{Bi}_{0.91}\text{Ho}_{0.09}\text{Fe}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{O}_3$ при $T > 760 \text{ К}$ $S < 0$)), величина электропроводности которых увеличивалась, а значение коэффициента термо-

ЭДС уменьшалось с ростом x и немонотонно изменялось при увеличении температуры, проходя через максимум вблизи 880 К для сложного оксида $\text{Bi}_{0.97}\text{Ho}_{0.03}\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3$ и через минимум вблизи 810 К для твердых растворов $\text{Bi}_{0.94}\text{Ho}_{0.06}\text{Fe}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_3$, $\text{Bi}_{0.91}\text{Ho}_{0.09}\text{Fe}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{O}_3$ (рис. 2б). Величина электропроводности керамики состава $\text{Bi}_{0.97}\text{Ho}_{0.03}\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3$, $\text{Bi}_{0.94}\text{Ho}_{0.06}\text{Fe}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_3$, измеренная на постоянном токе, была выше, чем на переменном (рис. 2а). Это, по всей видимости, обусловлено тем, что в электропроводность этих образцов заметный вклад вносят примесные фазы ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и твердые растворы на их основе), располагающиеся на межзеренных границах и имеющие более высокую проводимость, чем основная фаза (твердый раствор $\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ со структурой перовскита).

Температурные зависимости электропроводности и коэффициента термо-ЭДС сильнокоррелированы систем, к которым относятся перовскитный феррит висмута BiFeO_3 и его производные, описываются уравнениями $\sigma = (A/T)\exp(-E_A/kT)$, $S = (k/e)(E_S/kT) + B$, в которых $E_A = (E_S + E_m)$ и E_S — энергии активации электропроводности и термо-ЭДС; при этом E_S представляет собой энергию

Таблица 2. Значения коэффициента линейного термического расширения (α) и энергий активации процессов электропереноса (E_A , E_a , E_S , E_m) керамики состава $\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

x	$\alpha \times 10^6, \text{K}^{-1}$	$E_A, \text{эВ}$	$E_a, \text{эВ}$	$E_S, \text{эВ}$	$E_m, \text{эВ}$
0.03	13.4	0.950	1.184	0.155	0.795
0.06	10.3	0.879	1.021	0.109	0.770
0.09	9.22	0.721	0.707	0.090	0.631

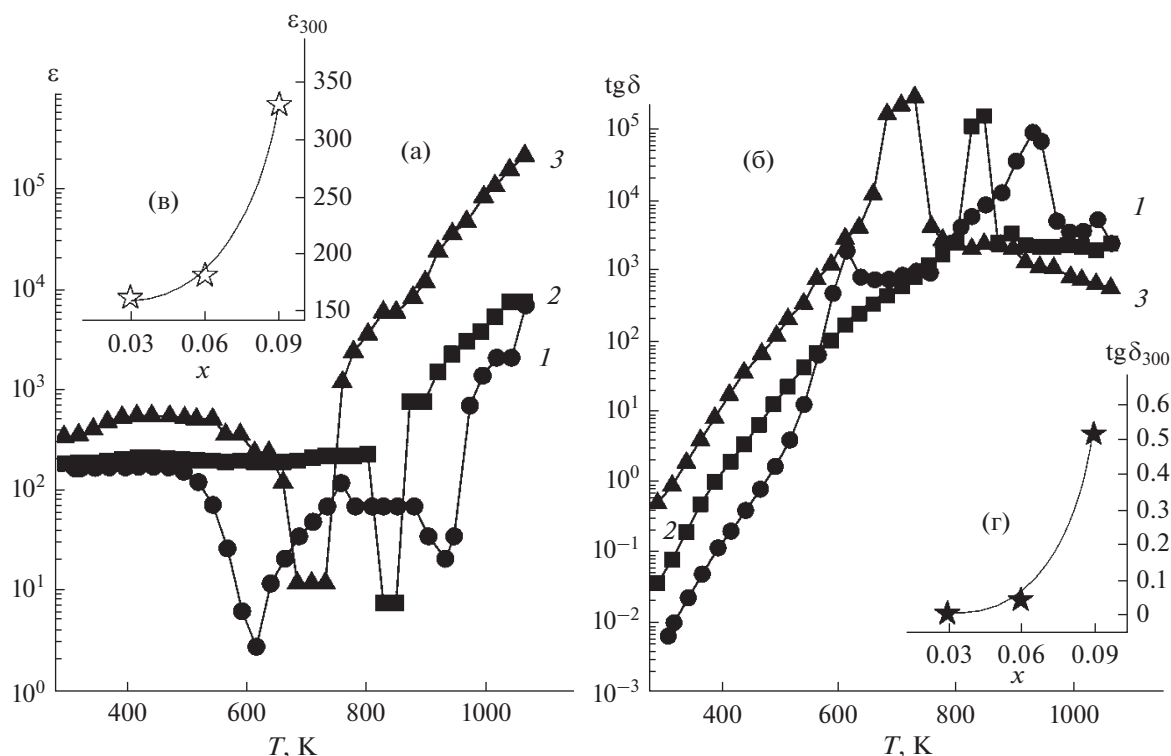


Рис. 3. Температурные (а, б) и концентрационные (в, г) зависимости диэлектрической проницаемости (а, в) и тангенса угла диэлектрических потерь (б, г) керамических образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$: $x = 0.03$ (1), 0.06 (2), 0.09 (3).

возбуждения носителей заряда, а E_m — энергию их переноса [22].

Как видно из табл. 2, значения E_S и E_m твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ уменьшаются с ростом x , иначе говоря, увеличение степени замещения висмута гольмием и железа марганцем в феррите висмута приводит к уменьшению параметров электропереноса в образующихся при этом твердых растворах.

Диэлектрическая проницаемость твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ немонотонно изменялась с ростом температуры, проходя вблизи 500 К через размытый максимум, интенсивность которого увеличивалась с ростом x , далее уменьшалась, проходя через выраженные минимумы при 610 и 930 К для $x = 0.03$, 710 К для $x = 0.06$ и 840 К для $x = 0.09$, после чего резко возрастала при увеличении температуры до 1100 К (рис. 3а). Рост ϵ в области высоких температур, предшествующих температуре перехода сегнетоэлектрик—параэлектрик (для BiFeO_3 $T_C \approx 1100$ К [1]), обусловлен началом дипольного разупорядочения в ферритах-манганитах висмута-гольмия, тогда как аномалия диэлектрической проницаемости вблизи 500 К связана, вероятно, с фазовым переходом антиферромагнетик—парамагнетик, который в этих твердых растворах имеет место при температурах, более низких, чем для BiFeO_3 ($T_N \approx 643$ К [1]). Ве-

личина ϵ керамики $\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ с ростом x увеличивалась, изменяясь при комнатной температуре от 160 для твердого раствора $\text{Bi}_{0.97}\text{Ho}_{0.03}\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3$ до 330 для фазы $\text{Bi}_{0.91}\text{Ho}_{0.09}\text{Fe}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{O}_3$ (рис. 3в).

Диэлектрические потери образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ возрастали при увеличении температуры (рис. 3б) и при увеличении степени замещения висмута гольмием и железа марганцем (рис. 3г), при этом на зависимостях $\text{tg} \delta = f(T)$ наблюдались резкие максимумы, отвечающие минимумам на зависимостях $\epsilon = f(T)$ (рис. 3а). Аналогичный характер концентрационных зависимостей σ и $\text{tg} \delta$ твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ позволяет заключить, что возрастание $\text{tg} \delta$ этих фаз с ростом содержания в них манганита гольмия HoMnO_3 связано с увеличением вклада проводимости в диэлектрические потери керамики.

Таким образом, в настоящей работе впервые керамическим методом синтезированы твердые растворы $\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($0.03 \leq x \leq 0.09$), определены параметры их кристаллической структуры, в широком интервале температур выше комнатной изучены их термическое расширение, электропроводность, термо-ЭДС и диэлектрические свойства. Найдено, что ферриты-манганиты висмута-гольмия $\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ имеют

структуру ромбоэдрически искаженного перовскита и являются полупроводниками p -типа, параметры элементарной ячейки, коэффициент линейного термического расширения и термо-ЭДС которых уменьшаются, а диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери увеличиваются с ростом x . Определены параметры электропереноса в фазах $\text{Bi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант X13-005).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пятаков А.П., Звездин А.К. // Успехи физических наук. 2012. Т. 182. № 6. С. 593.
2. Макоед И.И. Получение и физические свойства мультиферроиков: монография. Брест: БрГУ, 2009. 181 с.
3. Manzoor A., Hasanain S.K., Mumtaz A. et al. // J. Nanopart. Res. 2012. № 14. P. 1310.
4. Kothari D., Reddy V.R., Gupta A. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2007. V. 19. P. 136202.
5. Kumar A., Yadav K.L. // J. Phys. Chem. Solids. 2011. V. 72. P. 1189.
6. Troyanchuk I.O., Karpinsky D.V., Bushinsky M.V. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2011. V. 94. № 12. P. 4502.
7. Srivastava A., Singh H.K., Awana V.P.S., Srivastava O.N. // J. Alloys. Compd. 2013. V. 552. P. 336.
8. Иванова В.В., Гагулин В.В., Корчагина С.К. и др. // Неорган. материалы. 2003. Т. 79. № 7. С. 876 [Ivanova V.V., Gagulin V.V., Korchagina S.K. et al. // Inorg. Mater. 2003. V. 79. № 7. P. 745].
9. Клындюк А.И., Чиждова Е.А., Затюпо А.А. и др. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2012. № 4. С. 5.
10. Затюпо А.А., Башкиров Л.А., Петров Г.С. и др. // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39. № 5. С. 829 [Zatsiupa A.A., Bashkirov L.A., Petrov G.S. et al. // Glass Phys. Chem. 2013. V. 39. № 5. P. 589].
11. Li Y., Zhang H., Liu H. et al. // J. Alloys Compd. 2014. V. 592. P. 19.
12. Клындюк А.И., Чиждова Е.А. // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 3. С. 322 [Klyndyuk A.I., Chizhova E.A. // Inorg. Mater. 2015. V. 51. № 3. P. 272].
13. Клындюк А.И., Чиждова Е.А. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2015. № 1. С. 7.
14. Клындюк А.И., Чиждова Е.А., Тугова Е.А. и др. // Изв. СПбГТИ (ТУ). 2015. № 29(55). С. 3.
15. Klyndyuk A.I., Chizhova Ye.A. // Funct. Mater. 2009. V. 16. № 1. P. 172.
16. Клындюк А.И., Петров Г.С., Башкиров Л.А. // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. № 4. С. 482 [Klyndyuk A.I., Petrov G.S., Bashkirov L.A. // Inorg. Mater. 2001. V. 37. № 4. P. 399].
17. Морозов М.И., Ломанова Н.А., Гусаров В.В. // Журн. общ. химии. 2003. Т. 73. № 11. С. 1772 [Morozov M.I., Lomanova N.A., Gusarov V.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2003. V. 73. № 11. P. 1676].
18. Bernardo M.S., Jardiel T., Peliteado M. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. V. 31. P. 3047.
19. Shannon R.D., Prewitt C.T. // Acta Crystallogr. B. 1969. V. 25. Pt. 5. P. 946.
20. Annapu Reddy V., Pathak N.P., Nath R. // J. Alloys Compd. 2012. V. 543. P. 206.
21. Kim Y.Y., Lee D.H., Kwon T.Y., Park S.H. // J. Solid State Chem. 1994. V. 112. P. 376.
22. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. В 2 т. Т. 1. М.: Мир, 1982. 368 с.