

Метастабильные модификации в нанокристаллах двуиодной ртути

© И.Х. Акопян, М.Э. Лабзовская, Б.В. Новиков, В.М. Смирнов*

Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока Санкт-Петербургского государственного университета, 198504 Санкт-Петербург, Петергоф, Россия

* Санкт-Петербургский государственный университет, 198504 Санкт-Петербург, Петергоф, Россия

E-mail: xrul@mail.ru

(Поступила в Редакцию 20 ноября 2006 г.)

Изучено образование кристаллической фазы HgI_2 в порах различных пористых матриц и на их поверхностях. На основе анализа эволюции оптических спектров HgI_2 и данных электронной и атомно-силовой микроскопии установлено, что образованию микрокристаллов в форме стабильной красной α -модификации предшествует образование и рост частиц в форме метастабильных желтой (β') и оранжевой модификаций. Край поглощения β' -фазы при $T = 77$ К формируется экситонными переходами с энергией ~ 2.7 eV. Спектры комбинационного рассеяния света β' -фазы сопоставлены со спектрами рассеяния известных метастабильных желтых модификаций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-02-17777).

PACS: 78.67.Bf, 64.60.Mu, 78.40.Fy

В предыдущих работах, посвященных квантово-размерным эффектам в оптических спектрах HgI_2 [1] и формированию кристаллической фазы HgI_2 в порах и на поверхности нанокомпозитов $\text{HgI}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ [2], авторы получили экспериментальные данные, свидетельствующие об образовании метастабильных модификаций. В частности, они предположили, что желтая фаза двуиодной ртути в порах нанокомпозитов есть неравновесная при низких температурах орторомбическая β -модификация. Как известно [3], кристаллы HgI_2 существуют в форме красной тетрагональной α -модификации, устойчивой при температурах ниже 134°C , и высокотемпературной (выше 134°C) желтой орторомбической β -фазы. Кроме того, известна оранжевая модификация, метастабильная во всем изученном интервале температур [4].

В настоящей работе исследован фазовый состав наночастиц HgI_2 , образующихся в порах различных матриц: натриево-боросиликатных пористых стекол (размеры пор 2–10 nm), Al_2O_3 -керамики (размеры пор 2.5 и 38 nm) [5], пористого монолитного диоксида алюминия (размеры пор 2 и 4 nm) [6] и силикагеля (размеры пор 10 nm). Заполнение матриц двуиодной ртутью производилось двумя способами: растворным, при котором матрицы пропитывались раствором HgI_2 в ацетоне (при температурах 20 – 55°C варьировались концентрация раствора и продолжительность пропитки), и газофазным, когда матрицы заполнялись парами двуиодной ртути при температуре $\sim 50^\circ\text{C}$.

При $T = 77$ К изучалась эволюция во времени оптических спектров поглощения, отражения и люминесценции заполненных систем. Заполненные раствором двуиодной ртути или ее парами образцы меняют цвет не сразу и остаются прозрачными в исследованном нами спектральном диапазоне 340–600 nm (3.6–2.1 eV). Со временем вид образцов меняется: спустя несколько

минут (в случае насыщенного раствора при $T = 55^\circ\text{C}$) появляется желтая окраска, на поверхности возникают сначала островки мелких желтых частиц, затем желтый слой покрывает всю поверхность. В процессе продолжающегося выхода вещества из объема матрицы окраска образцов, становясь более насыщенной, меняется, приобретая красноватый оттенок. При этом на поверхности становятся заметными красные кристаллики.

1. Нанокристаллы HgI_2 в порах различных матриц

Для исследования спектров HgI_2 в порах матриц измерения проводились либо до образования поверхностного слоя, т.е. образцы сразу после приготовления погружались в жидкий азот, либо поверхностный слой снимался спиртом или ацетоном. Обнаружено, что такие образцы остаются прозрачными в спектральной области $\lambda \gtrsim 460$ nm (~ 2.7 eV) в течение длительного времени. В области же 340–460 nm в их спектрах поглощения наблюдается одна — реже две — широкая (полушириной до 200 meV) полоса. Положения максимумов полос поглощения различались для разных образцов. На рис. 1, *a* приведены спектры поглощения HgI_2 в порах пористого монолитного Al_2O_3 , заполненного раствором методом; на рис. 1, *b* даны спектры поглощения силикагеля, заполненного газофазным методом. Кривые 1 на рисунках соответствуют спектрам, зарегистрированным спустя 30 min после приготовления, кривые 2 — через неделю. На рис. 2 представлены спектры поглощения нанокристаллов HgI_2 в пористом стекле с диаметром пор 4 nm; кривая 1 — спектр образца, измеренного сразу после его приготовления, кривая 3 — спустя пять суток на воздухе. Установлено,

что при наблюдающихся различиях вида спектров для разных образцов характер изменения их со временем, прошедшем после заполнения матриц, одинаков. Прежде всего, для данного образца спектральное положение не остается постоянным при повторных записях спектров. Наблюдается четкая тенденция смещения в сторону меньших энергий (в пределах указанного диапазона) при увеличении времени между приготовлением образца и измерениями, что связано, очевидно, с укрупнением частиц. Заметим, что подобное смещение происходит и при увеличении концентрации насыщающего раствора. Присутствие двух полос в спектре поглощения (рис. 1, кривая 2) говорит о том, что проявляются наночастицы HgI_2 двух размеров, не все частицы увеличились в размере. Для всех образцов существует длинноволновый предел 460 nm ($E \approx 2.7$ eV) для положения полос поглощения HgI_2 в объеме матриц, достигнув которого полосы перестают смещаться. Дальнейшее выдерживание приводит сначала к усилению интенсивности полосы,

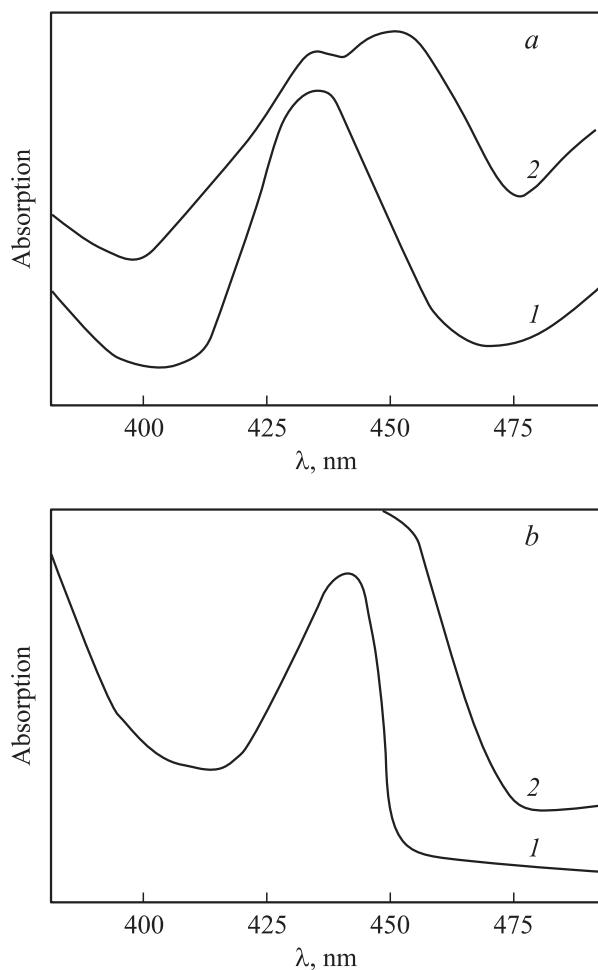


Рис. 1. Спектры поглощения пористого монолитного диоксида алюминия (а), заполненного HgI_2 раствором методом, и силикагеля (б), заполненного газовой фазой методом. Кривые 1 соответствуют записям спектра спустя 30 мин после заполнения матриц, кривые 2 — записям спектров после недельного хранения.

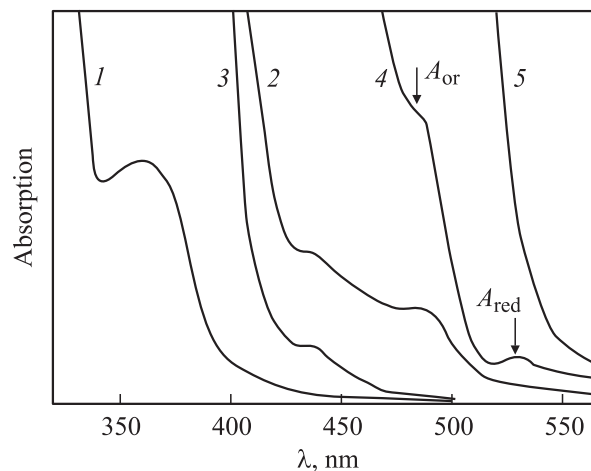


Рис. 2. Спектры поглощения нанокристаллов в пористом стекле (диаметр пор 4 nm), измеренные сразу после приготовления (1), спустя пять суток хранения до (2) и после (3) удаления поверхностного слоя. Кривые 4 и 5 — спектры поглощения после одного и трех месяцев хранения образца на воздухе соответственно; поверхностный слой не удалялся.

а затем в спектре наблюдается лишь резкий подъем поглощения в области 2.7 eV. Образцы к этому времени имеют светло-желтую окраску.

Важно отметить, что описанная картина в целом не зависит от типа матриц и способов и условий заполнения. Однако на скорости происходящих процессов в порах матриц, как и на скорости образования частиц на их поверхностях, способы заполнения и тип матриц влияют существенно.

Полосы поглощения нанокристаллов HgI_2 в порах пористых стекол в спектральной области 370–460 nm наблюдались ранее в [1] и были приписаны стабильной α -модификации, а большой „синий“ сдвиг полос относительно энергии ширины запрещенной зоны объемного кристалла (2.36 eV при 77 K) объяснялся квантово-размерными эффектами в энергии электронов малых, до 1 nm (по оценкам [1] в приближении сильного квантования), частиц. Тогда с увеличением размеров частиц эти полосы должны были бы смещаться к положению полосы экситона α - HgI_2 , т. е. 533 nm (2.33 eV при 77 K). Однако наш эксперимент показывает монотонное смещение полос только к энергии ~ 2.7 eV. Далее в процессе роста частиц структура в спектрах поглощения и отражения перестает смещаться и, как показывают исследования дальнейшей эволюции спектров на поверхностях матриц, возникают структуры при фиксированных длинах волн ~ 500 и 530 nm, соответствующих экситонным переходам оранжевой и красной модификаций двуокисной ртути. Эти полосы видны на рис. 2 (кривые 2 и 4) в спектрах поглощения образцов с неудаленным поверхностным слоем.

Таким образом, утверждать, что желтые частицы в порах матриц находятся не в форме α -фазы, но в форме новой модификации, край поглощения которой форми-

руется экситонными переходами с энергией ~ 2.7 eV. Появление на начальном этапе в спектрах поглощения полос, смещенных относительно этой энергии в сторону высоких энергий (смещение до 0.75 eV), и сдвиг структуры со временем в сторону меньших энергий объясняются укрупнением образующихся наночастиц.

2. Образование наночастиц на поверхности матриц

Была детально исследована эволюция со временем оптических спектров поглощения, отражения и люминесценции слоя HgI_2 , образующегося на поверхностях заполненных матриц. Как отмечалось выше, если образованию поверхностного слоя не препятствовать, то образцы, бесцветные сразу после заполнения, быстро, в течение нескольких минут, приобретают желтую окраску. При этом в спектрах отражения от поверхности при 460 nm (2.7 eV) наблюдается отчетливая структура (рис. 3, *b*, кривая 1). В спектрах поглощения в этой спектральной области обнаруживается резкий порог

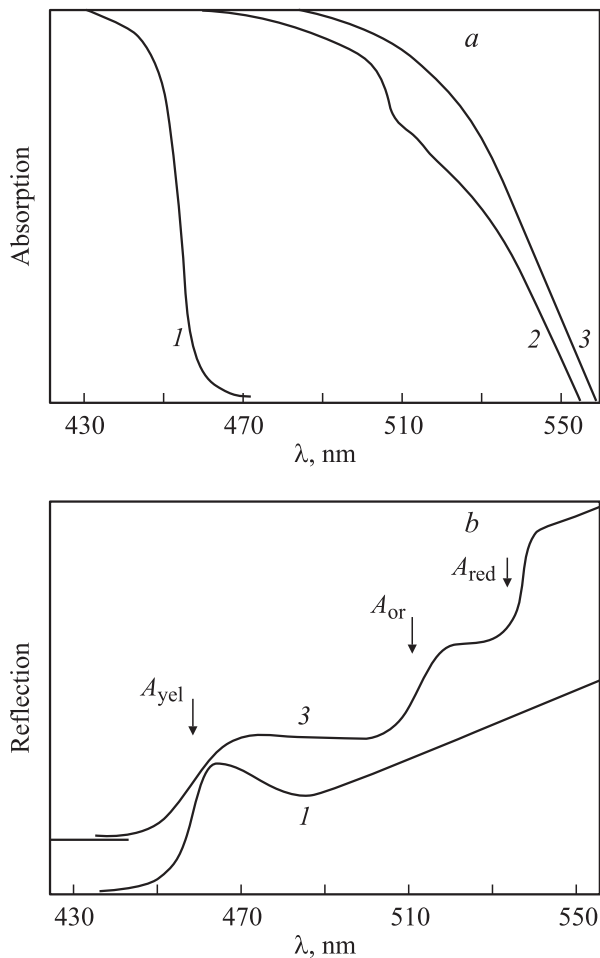


Рис. 3. Эволюция со временем спектров поглощения (*a*) и отражения (*b*) HgI_2 на поверхности Al_2O_3 -керамической матрицы, заполненной раствором методом.

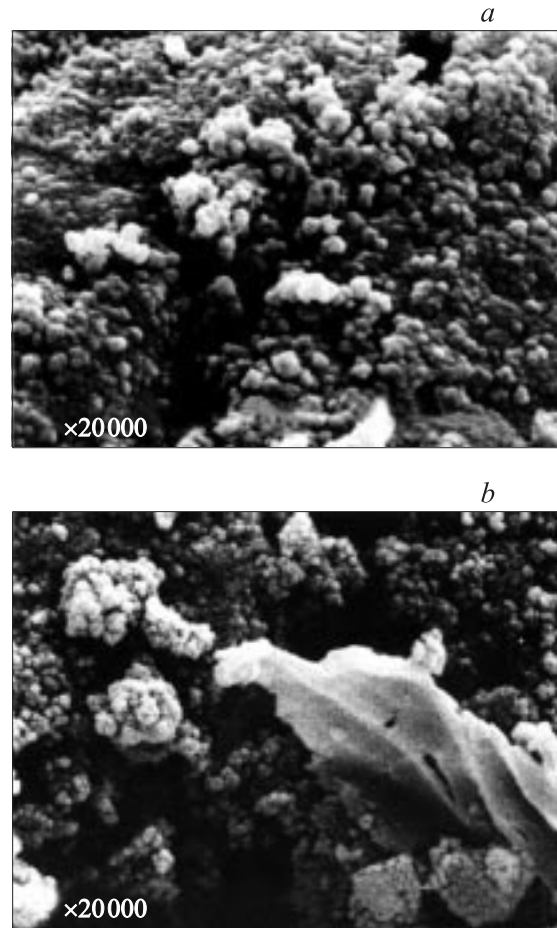


Рис. 4. Полученные на электронном микроскопе изображения поверхности Al_2O_3 -керамической матрицы на различных этапах образования на ней слоя нанокристаллов HgI_2 .

(рис. 3, *a*, кривая 1). В области меньших энергий образцы остаются прозрачными. Люминесценция в области края поглощения отсутствует. Наблюдение в электронный микроскоп показывает, что на этом этапе поверхность покрыта либо отдельными частицами диаметром 10–40 nm, либо их скоплениями размером до 150 nm (рис. 4, *a*, 5, *a*).

Дальнейший выход вещества из объема приводит к изменению вида поверхности — окраска становится более интенсивной, появляется оранжевый оттенок и, наконец, на поверхности становятся заметными изолированные (размером до $2.5 \mu\text{m}$) красные кристаллы (рис. 4, *b* и 5, *b*) и крупные образования из нескольких не до конца сформировавшихся монокристаллов размером до $20 \mu\text{m}$ (рис. 5, *b*). На рис. 6 приведены полученные на атомно-силовом микроскопе [2] изображения поверхности спрессованного нанокристаллического порошка диоксида алюминия, покрытой образовавшимися желтыми частицами HgI_2 (рис. 6, *a*), и той же поверхности спустя месяц, содержащей желтые частицы и более крупные красные кристаллы (рис. 6, *b*). На фоне мелких округлых

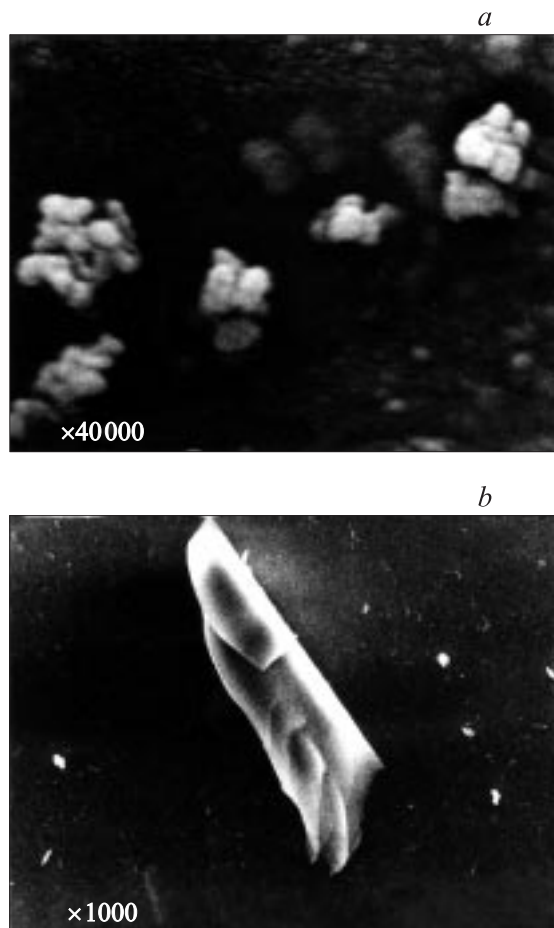


Рис. 5. Полученные на электронном микроскопе изображения поверхности монолитного пористого диоксида алюминия на различных этапах образования на ней слоя нанокристаллов HgI₂.

образований на рис. 6, *b* заметны крупные (~ 1.5 μm), вытянутые в одном направлении кристаллы.

Меняются и оптические спектры. Образцы становятся непрозрачными в области λ > 460 nm. Сначала появляются слабые полосы экситонного поглощения оранжевой и красной модификаций (рис. 2, кривые 2 и 4). Затем образцы становятся непрозрачными уже в области экситонного поглощения красной α-HgI₂ (рис. 2, кривая 5 и рис. 3, *a*, кривая 3). Спектры поглощения становятся подобными спектру объемного кристалла α-HgI₂ большой толщины. На этом фоне особенности в спектрах поглощения в области 460 nm перестают наблюдаться. Тем не менее в спектрах отражения, кроме структур, отвечающих оранжевой и красной модификациям, сохраняется структура при 2.7 eV (рис. 3, *b*, кривая 3).

Одновременно с появлением в спектрах поглощения полос в области экситонного поглощения оранжевой и красной модификаций HgI₂ возникает люминесценция (рис. 7). В спектрах люминесценции при T = 77 K и возбуждении азотным лазером (λ_{ex} = 337.1 nm) всех

образцов, полученных жидкостным методом насыщения, вне зависимости от типа матриц наблюдаются две широкие полосы излучения с максимумами ~ 505 nm (иногда это дублет — рис. 7, вставка) и 535 nm, обусловленные излучательной аннигиляцией свободных экситонов оранжевой и красной модификаций двуиодной ртути соответственно [1,7].

Относительная интенсивность обеих полос в образцах, полученных раствором методом, различается в зависимости от предыстории образца, но, как правило, сразу после появления люминесценции интенсивность полосы оранжевой фазы превышает интенсивность „красной“ полосы. В спектрах люминесценции образцов, полученных газозольным методом, интенсивность экситонного излучения оранжевой модификации мала, часто „оранжевая“ полоса в оптических спектрах этих образцов отсутствует.

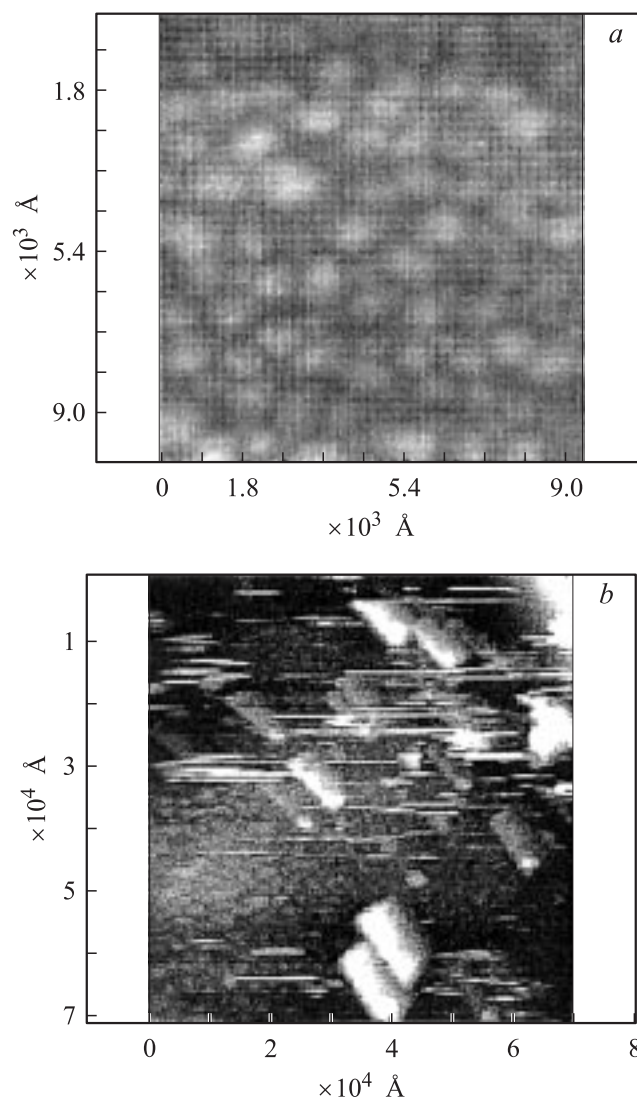


Рис. 6. Полученные на атомно-силовом микроскопе [2] изображения поверхности спрессованного нанокристаллического порошка Al₂O₃ на различных этапах образования на ней слоя нанокристаллов HgI₂.

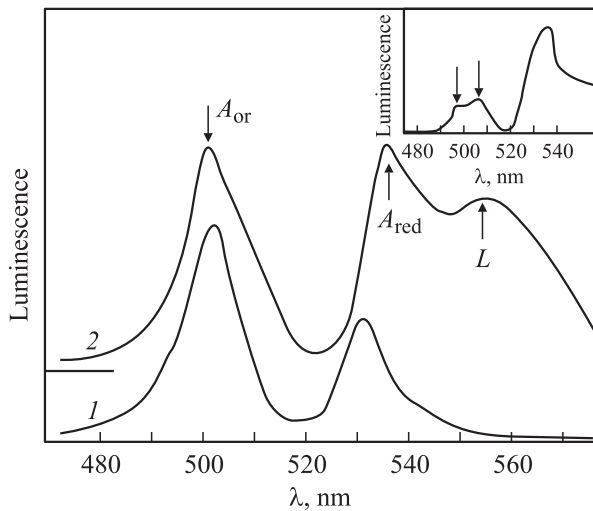


Рис. 7. Спектры люминесценции при $T = 77$ К и возбуждении азотным лазером ($\lambda_{\text{ex}} = 337.1$ nm) нанокристаллов HgI_2 на поверхности Al_2O_3 -керамической матрицы спустя минуты (1) и неделю после приготовления образцов (2).

Со временем хранения образцов наблюдается некоторое возрастание относительной интенсивности полосы люминесценции красной модификации. Это возрастание сопровождается уширением и изменением формы полосы (рис. 7, кривая 2), свидетельствующими об ухудшении качества образца и проявлении в спектре излучения не только свободных, но и локализованных на несовершенствах микрокристаллов экситонов (полоса L) [7].

Таким образом, данные исследования оптических спектров HgI_2 на поверхности матриц, хорошо согласуются с результатами, полученными для нанокристаллов в порах, а именно: с образованием нанокристаллов в форме желтой модификации, позволили проследить их эволюцию при дальнейшем росте. Следует подчеркнуть, что обнаруженная последовательность кристаллических форм образующихся микрокристаллов двуокисной ртути не зависит ни от типа матриц, ни от способа и условий их заполнения. Всегда на начальном этапе формирования кристаллической фазы образуются и остаются устойчивыми длительное время нанокристаллы в форме метастабильной желтой фазы. От способа заполнения и соответственно от того, образуются ли наночастицы желтой фазы из паровой или растворной фазы, зависит плотность образующихся на поверхности желтых частиц и их размер.

3. Новая желтая метастабильная фаза β' - HgI_2

Итак, приведенные выше данные показали, что формирование кристаллической фазы HgI_2 и в порах, и на поверхности изученных матриц начинается с образования наночастиц в форме некой метастабильной жел-

той модификации. Дальнейшие исследования посвящены идентификации этой фазы.

Новая желтая модификация метастабильна: при приложении давления к поверхности слоя, состоящего из желтых частиц, частицы изменяют цвет на красный. В оптических спектрах этому соответствует появление полос при энергии экситонных переходов стабильной α - HgI_2 . Оценки максимального размера желтых нанокристаллов дают значение ~ 40 – 50 nm. Дальнейший рост частиц при продолжающемся выходе вещества из объема матриц приводит к появлению кристаллов HgI_2 уже в формах оранжевой и красной модификаций. Важно отметить, однако, что в отличие от метастабильных модификаций в объемных образцах HgI_2 (и высокотемпературной желтой, и оранжевой) новая желтая модификация остается устойчивой долгое время (по крайней мере, несколько месяцев). Возможно, стабилизирующим фактором является малый размер образцов. Так, в [8] для известной высокотемпературной β -модификации отмечается, что, если большой желтый кристалл диаметром более 1 mm обычно переходит спонтанно, без каких-либо воздействий в α -фазу в течение нескольких минут, кристаллы менее 0.1 mm могут быть охлаждены до комнатной температуры и оставаться желтыми в течение ряда дней. В наших экспериментах также большая стабильность желтого поверхностного слоя отмечается в образцах, полученных растворным методом, в которых размеры желтых частиц несколько меньше, чем в образцах, полученных газозольным методом.

Итак, в оптических спектрах нанокристаллов проявляются три модификации двуокисной ртути — желтая, оранжевая и стабильная красная, что, казалось бы, соответствует существованию трех хорошо известных кристаллических форм двуокисной ртути — красной (α - HgI_2) и желтой (β - HgI_2), стабильных ниже и выше 134°C соответственно, и метастабильной оранжевой, положение которой на фазовой диаграмме неизвестно. Тем не менее полученные в настоящей работе результаты, прежде всего данные о спектральном положении края поглощения, показывают, что желтая модификация, в форме которой образуются нанокристаллы двуокисной ртути в порах и на поверхностях изученных матриц, не идентична высокотемпературной метастабильной желтой β -фазе. Определенная из оптических спектров поглощения и отражения энергия экситонного перехода новой фазы (назовем ее β' -модификацией) при 77 К равна 2.7 eV, что не согласуется со значениями энергии ширины запрещенной зоны β -фазы при этой температуре ~ 3.1 eV, определенными в [3] и [9]. На рис. 8 показаны температурные зависимости ширины запрещенной зоны этих двух модификаций (кривая 3 — зависимость края поглощения β -модификации по данным диффузного отражения [3], кривая 2 — полученная нами зависимость энергии экситонного поглощения β' -модификации). Приведены также зависимости энергии края поглощения по данным диффузного отражения (кривая 1, данные [3])

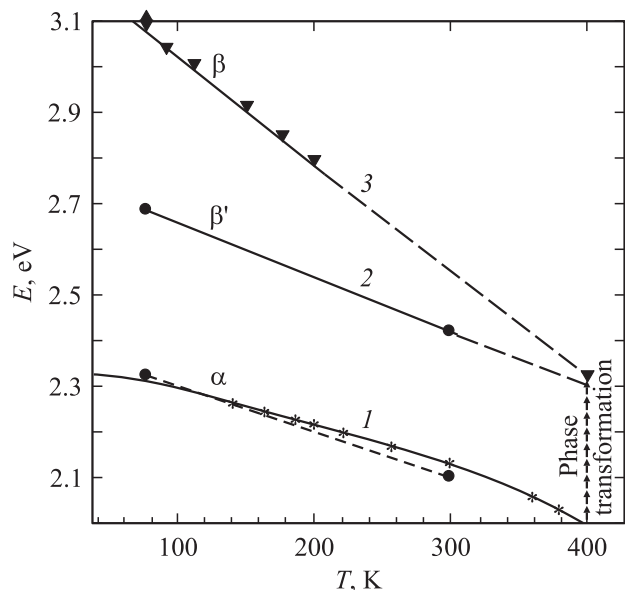


Рис. 8. Температурные зависимости ширины запрещенной зоны α -модификации (1) и β -модификация (3) по данным [3] и спектрального положения полосы экситонного поглощения фазы β' -HgI₂ (2) и α -HgI₂ (штриховая линия) по данным настоящей работы.

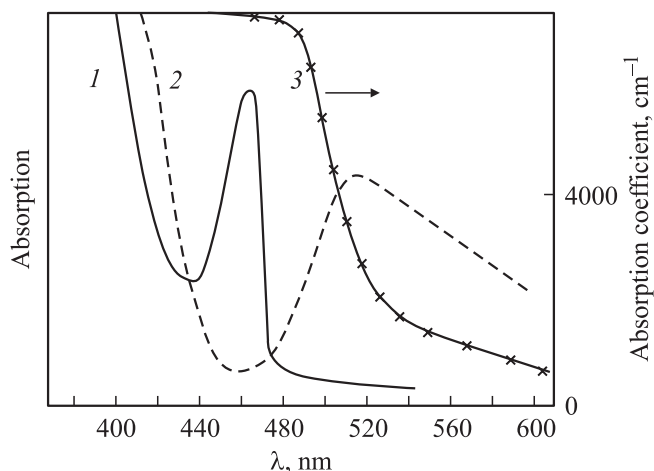


Рис. 9. Спектры поглощения нанокристаллов β' -HgI₂ в порах Al₂O₃-керамики при 77 (1) и 298 К (2) и коэффициент поглощения толстого образца HgI₂^{HP} при комнатной температуре [10] (3).

и энергии экситонного поглощения (штриховая линия, наши данные) для α -модификации. Коэффициент температурного сдвига края (в предположении постоянства энергии связи экситона) новой желтой фазы ($\sim 13 \cdot 10^{-4}$ eV/deg) почти в 2 раза меньше такового в β -модификации и не совпадает с температурным коэффициентом α -фазы ($\sim 9 \cdot 10^{-4}$ eV/deg).

Кроме хорошо известных указанных выше кристаллических форм HgI₂ в литературе [10] сообщается еще о четырех фазах, существующих при $T < 700$ К и давле-

нии < 4 ГПа, в частности о двух метастабильных желтых модификациях — фазе, в которую переходит α -HgI₂ при комнатной температуре при приложении давления более 1.3 ГПа (HgI₂^{HP}), и фазе, образующейся из HgI₂^{HP} после снятия давления при 77 К и последующего нагревания до 120 К (HgI₂^I), т. е. фазе, через которую проходит кристалл, превращаясь из HgI₂^{HP} при снятии давления в стабильную красную модификацию. Анализ спектров комбинационного рассеяния света (КРС) и спектров отражения в далекой ИК-области [10,11] показывает, что эти две кристаллические формы не идентичны, имеют различную структуру, хотя и близки желтой β -HgI₂. Проведенные нами исследования показывают, что новая β' -модификация по оптическим спектрам очень близка этим фазам. Для желтой орторомбической HgI₂^{HP} имеется полученная из оптических спектров поглощения информация об электронной структуре [12]: при сжатии кристалла α -HgI₂ до 1.4 ГПа и переходе его в HgI₂^{HP} наблюдается резкое увеличение ширины запрещенной зоны и сдвиг прямого края поглощения на 0.4 eV, что хорошо согласуется со значением 0.37 eV, полученным нами для разности энергий экситонного поглощения новой желтой фазы и α -HgI₂. На рис. 9 даны спектры поглощения нанокристаллов β' -фазы при температурах 77 и 298 К (кривые 1 и 2 соответственно) и ход коэффициента поглощения объемного монокристалла HgI₂^{HP} [10] вблизи края поглощения (кривая 3) при комнатной

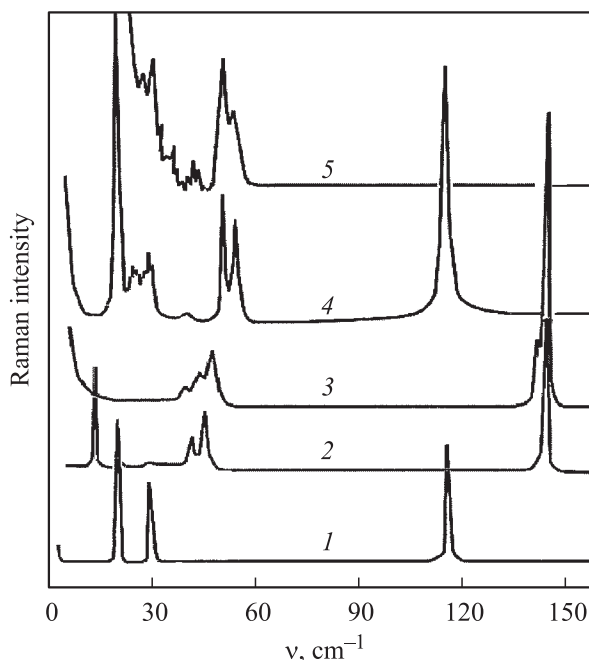


Рис. 10. Спектры комбинационного рассеяния различных модификаций HgI₂: красной тетрагональной α -фазы (1) и различных желтых модификаций — высокотемпературной β -фазы (2), HgI₂^{HP}-фазы (3), HgI₂^I-фазы (4) и β' -фазы, образующейся в процессе роста нанокристаллов в порах и на поверхности матриц (5).

температуре. Сопоставление кривых 2 и 3 подтверждает близость электронной структуры этих модификаций.

Сравнение спектров КРС существующих желтых модификаций двуокисной ртути [10] с полученным нами спектром КРС желтых наночастиц, образующихся на поверхности матриц, показывает, что обсуждаемая модификация очень близка, если не идентична форме HgI_2^I . На рис. 10 приведены спектры КРС различных кристаллических модификаций HgI_2 [10] и спектры КРС желтой β' -модификации. Спектры нашей фазы (кривая 5) и HgI_2^I (кривая 4) практически совпадают, если исключить из рассмотрения наличие в спектре последней двух мод красной модификации, которое легко объяснить условиями эксперимента [10] — спектр снимался в процессе перехода кристалла в красную модификацию. Совпадают и частоты, и относительная интенсивность компонент дублета (47 и 50 см^{-1}) в области частот изгибных колебаний. Заметим, что в желтой фазе HgI_2^{HP} (кривая 3) дублет сдвинут в область низких частот и распределение интенсивностей в дублете обратное; в высокотемпературной β -фазе положение дублета еще более длинноволновое (41 и 37 см^{-1}). Можно отметить также, что только в спектрах HgI_2^I и β' -фазы в области частот менее 30 см^{-1} наблюдается „экстраструктура“, которая, как предполагают авторы [10], обусловлена или большим (более двух) числом формульных единиц в элементарной ячейке или более сильным межслоевым взаимодействием.

4. Заключение

Проведенные исследования показывают, что рост нанокристаллов в изученных системах начинается с образования желтых частиц, принадлежащих неизвестной ранее метастабильной β' -фазе. При $T = 77\text{ К}$ энергия образования экситонного состояния оценена как 2.7 eV ; коэффициент температурного сдвига ширины запрещенной зоны в диапазоне $77\text{--}298\text{ К}$ равен $\sim 13 \cdot 10^{-4}\text{ eV/deg}$. При укрупнении кристаллов образуются их оранжевая и стабильная красная модификации. Нанокристаллы β' - HgI_2 стабильны в течение нескольких месяцев, но при приложении давления переходят в α -форму.

Полученные результаты наряду с имеющимися литературными данными о структуре полупроводниковых наночастиц, например CdS [13] и галогенидов меди [14,15], позволяют утверждать, что рост нанокристаллов может начинаться с метастабильной фазы, которая при укрупнении кристаллов переходит в устойчивую модификацию. Теоретически образование метастабильных структур предполагается в случаях, когда с уменьшением размеров кристаллов среднее поверхностное натяжение увеличивается и кристаллу, чтобы не произошло роста его свободной энергии из-за увеличения поверхностной энергии, выгодно изменение структуры [16].

Авторы благодарят Р.И. Захарченя за предоставление пористого монокристаллического оксида алюминия.

Список литературы

- [1] И.Х. Акопян, О.Н. Волкова, Б.В. Новиков, Б.И. Вензель. ФТТ **39**, 468 (1997).
- [2] И.Х. Акопян, М.Э. Лабзовская, Б.В. Новиков, А.О. Голубок, В.В. Розанов, В.П. Денисов, Т.А. Павлова, Д.Л. Федоров. ФТТ **44**, 1326 (2002).
- [3] R.H. Bube. Phys. Rev. **100**, 703 (1957).
- [4] В.С. Горский. ЖЭТФ **5**, 155 (1935).
- [5] Э.Б. Стайлз. Носители и нанесенные катализаторы. Химия, М. (1991). С. 24–59.
- [6] Т.Н. Василевская, Р.И. Захарченя. Неорган. материалы **31**, 754 (1995).
- [7] И.Х. Акопян, Б.В. Бондаренко, О.Н. Волкова, Б.В. Новиков, Т.А. Павлова. ФТТ **39**, 67 (1997).
- [8] J.V. Newkirk. Acta Metal. **4**, 316 (1956).
- [9] Е.Ф. Гросс, А.А. Каплянский. ЖТФ **25**, 1661 (1955).
- [10] M.J. Khilji, W.F. Sherman, A. Stadtmuller, G.R. Wilkinson, J. Raman. Spectroscopy **11**, 238 (1981).
- [11] D.M. Adams, R. Appleby, J. Barlow, M.A. Hooper. J. Mol. Struct. **74**, 221 (1981).
- [12] S. Karmakar, S.M. Sharma. Solid State Commun. **131**, 473 (2004).
- [13] R. Rossetti, S. Nakamura, L.E. Brus. J. Chem. Phys. **79**, 1086 (1983).
- [14] И.Х. Акопян, В.А. Гайсин, Д.К. Логинов, Б.В. Новиков, А. Цаган-Манджиев, М.И. Васильев, В.В. Голубков. ФТТ **47**, 1323 (2005).
- [15] Р.Н. Курдюмова, Р.В. Баранова. Кристаллография **6**, 318 (1961).
- [16] А.И. Русанов. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Химия, Л. (1967). 388 с.