

11,09

Фазовые переходы и процессы разупорядочения в кристаллах твердых растворов $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x$

© И.П. Студеняк¹, В.Е. Пономарев¹, М. Крапјес², В.Ю. Изай¹, Л.М. Сусликов¹

¹ Ужгородский национальный университет,
Ужгород, Украина

² Загребский университет,
Вараждин, Хорватия

E-mail: studenyak@dr.com

(Поступила в Редакцию 18 октября 2011 г.)

С помощью изобсорбционных и поляризационно-оптических измерений определены температуры фазовых переходов в кристаллах твердых растворов $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x$ и построена фазовая x, T -диаграмма. Проведены исследования края поглощения кристаллов $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x$ в интервале температур 77–320 К и при высоких уровнях поглощения. Определены параметры урбаховского края поглощения и экситон-фононного взаимодействия в кристаллах $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x$, а также изучено влияние на них композиционного разупорядочения.

1. Введение

Суперионные кристаллы $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}(\text{Cl})$ являются представителями большого класса соединений со структурой аргиродита, объединенных общей формулой $A_{(12-n-x)/m}^{m+} B^{n+} X_{6-x}^{2-} Y_x^{1-}$ ($0 \leq x \leq 1$), где n и m — соответственно валентности катионов A (Cu^+ , Ag^+ , Cd^{2+} , Hg^{2+}) и B (Ga^{3+} , Si^{4+} , Ge^{4+} , P^{5+} , As^{5+}), тогда как анионами служат X (S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-}) и Y (Cl^- , Br^- , I^-) [1]. Для них характерно наличие высокой ионной проводимости, благодаря которой они являются перспективными материалами для создания твердоэлектrolитических источников энергии, конденсаторов большой емкости и электрохимических сенсоров [2,3]. Кроме суперионных свойств они обладают сегнетоэластическими и нелинейно-оптическими свойствами, что предполагает возможность их практического применения в качестве оптических датчиков температуры и давления [2,3].

При комнатной температуре кристаллы $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}(\text{Cl})$ относятся к кубической сингонии (пространственная группа $F\bar{4}3m$), а с понижением температуры они претерпевают фазовые переходы (ФП) [1,3,4]. Суперионный ФП первого рода, который является одновременно и сегнетоэластическим, в кристалле $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ происходит при температуре $T_1 = 144\text{--}169\text{ K}$, тогда как при $T_{II} = 269 \pm 2\text{ K}$ имеет место структурный ФП второго рода [3]. При $T = T_{II}$ с понижением температуры происходит изменение симметрии $F\bar{4}3m \rightarrow F\bar{4}3c$, тогда как при $T = T_1 - F\bar{4}3c \rightarrow Cc$ [4]. В кристалле $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ имеет место только суперионный ФП при $T = 160\text{ K}$, который также является сегнетоэластическим и сопровождается изменением симметрии $F\bar{4}3m \rightarrow Cc$ [5]. В области ФП кристаллов $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}(\text{Cl})$ обнаружено аномальное поведение электрических, термодинамических, акустических и оптических свойств [2,3,6–9].

Следует отметить, что ФП в суперионных проводниках сопровождаются процессами структурного разупо-

рядочения кристаллической решетки, которые вызваны несоответствием между количеством подвижных ионов и позиций, которые они занимают. Ранее для кристаллов $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}(\text{Cl})$ было показано, что структурное разупорядочение в суперионной фазе состоит из двух компонент: динамической и статической [2]. При этом статическое структурное разупорядочение возникает благодаря наличию структурных неоднородностей, обусловленных высокой концентрацией неупорядоченных вакансий меди, тогда как динамическое структурное разупорядочение реализуется благодаря скачкообразному движению ионов меди, которые обеспечивают высокую ионную проводимость [2].

Несмотря на то что ФП и оптические свойства монокристаллов $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}(\text{Cl})$ изучены достаточно широко [2–6], детальные исследования твердых растворов на их основе $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x$ только начинаются. В связи с этим целью настоящей работы являются концентрационные исследования ФП, изучение влияния композиционного разупорядочения на процессы оптического поглощения и экситон-фононное взаимодействие (ЭФВ) при анионном замещении атомов I атомами Cl в кристаллах $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x$.

2. Экспериментальная часть

Монокристаллы твердых растворов $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x$ были получены методом химических транспортных реакций [2]. Измерения пропускания и отражательной способности проводились на образцах, ориентированных при комнатной температуре в кубической фазе, причем падающее излучение распространялось вдоль кристаллографического направления [100]. Исследования края оптического поглощения проводились в интервале температур 77–320 К с помощью спектрального комплекса КСВУ-23 по методике, описанной в [2]. Для низко-

температурных исследований применялся криостат типа УТРЕКС. Для измерений использовались образцы различной толщины, а погрешность в определении коэффициента поглощения составляла $\Delta\alpha/\alpha < 10\%$. При изобсорбционных исследованиях края оптического поглощения определялось его энергетическое положение $E_g^\alpha(T)$ при фиксированных значениях коэффициента поглощения α и температуры T . Поляризационно-оптические исследования заключались в измерении интенсивности проходящего света через кристалл, размещенный между скрещенными поляризатором и анализатором.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Фазовая x, T -диаграмма кристаллов твердых растворов $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x$. Изобсорбционные исследования показали, что характерная для кристаллов $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ аномалия в области ФП первого рода при $T = T_I$ проявляется только в кристаллах твердых растворов с $x = 0.1$ и 0.2 . Рассмотрим температурное поведение псевдозапрещенной зоны E_g^α (E_g^α — энергетическое положение края поглощения при некотором фиксированном значении коэффициента поглощения α) на примере кристалла $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}_{0.8}\text{Cl}_{0.2}$ (рис. 1). В интервале температур $77\text{--}130\text{ К}$ спектральное положение края поглощения остается практически неизменным, при $T > 130\text{ К}$ край поглощения сдвигается в длинноволновую область, а при $T_I = 184 \pm 1\text{ К}$ наблюдается аномальное поведение E_g^α , причем $dE_g^\alpha/dT > 0$ (рис. 1). Скачкообразное поведение E_g^α и температурный гистерезис свидетельствуют о том, что ФП при $T = T_I$ является ФП первого рода. При $T > T_I$ наблюдается длинноволновое смещение края поглощения, а в области ФП второго

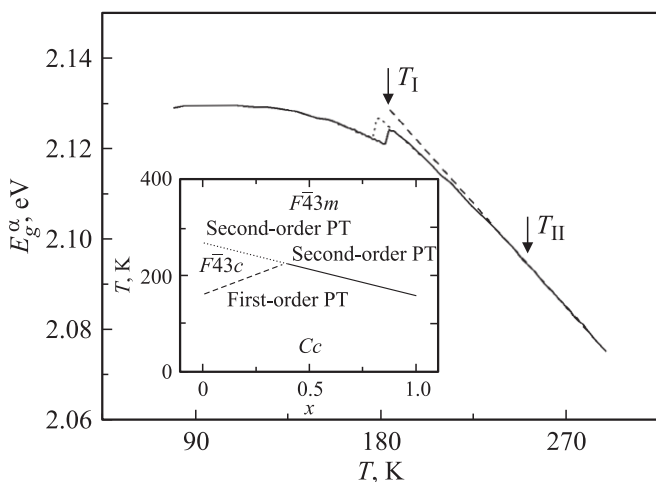


Рис. 1. Температурные зависимости энергетического положения края поглощения E_g^α при $\alpha = 250\text{ см}^{-1}$ для кристалла $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}_{0.8}\text{Cl}_{0.2}$, полученные в режимах охлаждения и нагревания. На вставке — фазовая x, T -диаграмма для кристаллов твердых растворов $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x$.

рода при $T_{II} = 256 + 5\text{ К}$ имеет место характерное изменение наклона $E_g^\alpha(T)$.

При анионном замещении атомов I атомами Cl скачкообразная аномалия в области ФП первого рода при $T = T_I$ размывается вследствие композиционного разупорядочения кристаллической решетки твердых растворов $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x$ и полностью исчезает при $x > 0.2$ (рис. 1). Аналогичное концентрационное поведение наблюдается для ФП второго рода при $T = T_{II}$, т.е. характерное изменение наклона на зависимости $E_g^\alpha(T)$ при $T = T_{II}$ отсутствует в кристаллах твердых растворов с $x > 0.2$ вследствие его размытия.

С целью определения температур ФП проводились поляризационно-оптические исследования. Известно, что переход из изотропной (кубической) фазы в анизотропную (моноклинную) в кристаллах $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ сопровождается возникновением пропускания света в системе поляризатор–кристалл–анализатор. Таким образом, нами было подтверждено наличие ФП первого рода при $T = T_I$, при котором кубическая симметрия меняется на моноклинную, в кристаллах твердых растворов $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x$ с $x \leq 0.2$. Заметим, что с увеличением содержания атомов Cl при $x > 0.2$ температурный гистерезис при низкотемпературном ФП при $T = T_I$ исчезает, что свидетельствует о том, что род ФП изменяется. Кроме того, было установлено существенное влияние анионного замещения на ширину температурного интервала ФП: при увеличении содержания атомов хлора наблюдается значительное размытие ФП.

По результатам изобсорбционных и поляризационно-оптических измерений (см. таблицу) была построена фазовая x, T -диаграмма для кристаллов твердых растворов $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x$ (вставка к рис. 1). Учитывая тот факт, что в кристаллах $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ наблюдаются два ФП, а в кристаллах $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ — только один ФП, можно предположить существование тройной точки на фазовой x, T -диаграмме. В указанной выше тройной точке сходятся три линии ФП: 1) линия ФП второго рода ($T = T_{II}$) при $x < 0.4$, сопровождающаяся изменением симметрии $F\bar{4}3m \rightarrow F\bar{4}3c$; 2) линия ФП первого рода ($T = T_I$) при $x < 0.4$, сопровождающаяся изменением симметрии $F\bar{4}3c \rightarrow Cc$; 3) линия ФП второго рода ($T = T_{II}$) при $x \geq 0.4$, сопровождающаяся изменением симметрии $F\bar{4}3m \rightarrow Cc$.

3.2. Урбаховское поведение края оптического поглощения в кристаллах твердых растворов $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x$. Известно, что при высоких уровнях поглощения и низких температурах ($T < T_I$) в кристаллах $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ наблюдаются экситонные полосы [10,11]. При переходе в суперионное состояние ($T > T_I$) кроме изменения экситонной структуры на краю поглощения появляются экспоненциальные участки, температурное поведение которых описывается эмпирическим правилом Урбаха [10,11]. В кристаллах $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ при $T < 160\text{ К}$ наблюдается параллельное смещение края оптического поглощения в длинноволновую область, а при $T > 160\text{ К}$ его температурное

Параметры урбаховского края поглощения, параметры ЭФВ и значения температур ФП для кристаллов твердых растворов $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x$

Параметр	$x = 0$	$x = 0.1$	$x = 0.2$	$x = 0.4$	$x = 0.6$	$x = 0.8$	$x = 0.9$	$x = 1$
α_0, cm^{-1}	$2.96 \cdot 10^6$	$3.18 \cdot 10^5$	$4.04 \cdot 10^5$	$3.12 \cdot 10^5$	$5.62 \cdot 10^5$	$6.65 \cdot 10^5$	$6.94 \cdot 10^5$	$4.26 \cdot 10^4$
E_0, eV	2.230	2.216	2.229	2.282	2.377	2.465	2.552	2.776
σ_0	1.55	1.31	1.34	1.06	0.83	0.68	0.60	0.27
$\hbar\omega_p, \text{meV}$	32.0	24.2	22.0	44.3	48.6	44.2	42.1	57.0
θ_E, K	371	281	252	514	564	513	489	662
$(E_U)_0, \text{meV}$	9.6	9.2	8.2	20.8	29.3	33.7	35.4	105.5
$(E_U)_1, \text{meV}$	23.2	18.5	16.2	41.7	28.6	66.4	69.9	191.8
$E_g^*(0), \text{eV}$	2.152	2.170	2.173	2.165	2.182	2.258	2.301	2.384
S_g^*	5.6	4.9	6.1	5.4	6.9	8.6	9.0	12.0
T_I, K	165 ± 1	192 ± 1	184 ± 1	—	—	—	—	—
T_{II}, K	269 ± 2	256 ± 5	245 ± 5	233 ± 1	177 ± 1	167 ± 1	181 ± 1	160

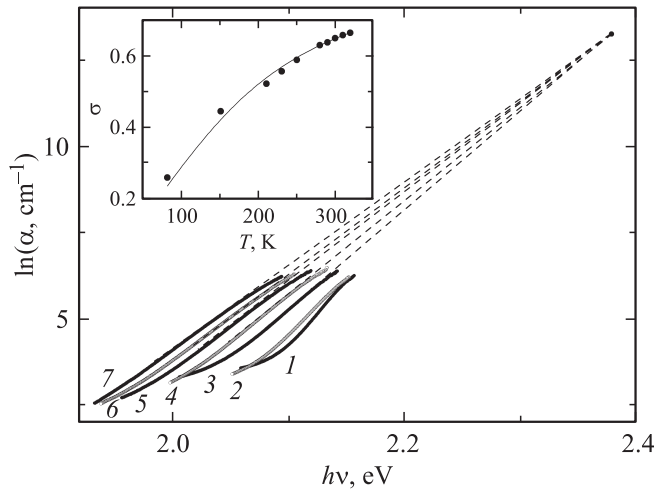


Рис. 2. Спектральные зависимости логарифма коэффициента поглощения для кристалла $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}_{0.4}\text{Cl}_{0.6}$ при температурах 77 (1), 150 (2), 210 (3), 250 (4), 280 (5), 300 (6) и 320 К (7). На вставке — температурная зависимость параметра наклона края поглощения σ .

поведение имеет урбаховский характер [11]. Эффект температурной неизменности урбаховской энергии при $T < 160 \text{ K}$ объясняется наличием динамического структурного разупорядочения кристаллической решетки, которое связывается с процессами туннелирования ионов меди при низких температурах [11].

Исследования края оптического поглощения кристаллов твердых растворов $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x$ показали, что в исследуемом интервале температур он имеет экспоненциальную форму, причем в кубической фазе его температурное поведение описывается правилом Урбаха [12]

$$\alpha(h\nu, T) = \alpha_0 \exp\left[\frac{h\nu - E_0}{E_U(T)}\right], \quad (1)$$

где $E_U(T) = kT/\sigma(T)$ — урбаховская энергия, являющаяся энергетической шириной экспоненциального края поглощения и величиной, обратной к наклону края поглощения; $\alpha_0, E_0, \sigma(T)$ — эмпирические параметры,

которые определяются по экспериментальным данным. На рис. 2 на примере кристалла $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}_{0.4}\text{Cl}_{0.6}$ показан характерный урбаховский „веер“, наблюдаемый на краю оптического поглощения. Координаты точки сходимости урбаховского „веера“ α_0 и E_0 имеют значения, приведенные в таблице.

Хорошо известно, что основным механизмом, приводящим к образованию урбаховского „веера“, является ЭФВ [13]. По температурной зависимости параметра наклона края поглощения с помощью формулы Мара были получены параметры ЭФВ σ_0 и $\hbar\omega_p$

$$\sigma(T) = \sigma_0 \left(\frac{2kT}{\hbar\omega_p}\right) \text{th}\left(\frac{\hbar\omega_p}{2kT}\right), \quad (2)$$

где $\hbar\omega_p$ — энергия эффективного фонона в одноциклаторной модели, что описывает ЭФВ; σ_0 — параметр, связанный с постоянной ЭФВ g соотношением $\sigma_0 = 2/3g$ [13]. Зависимость $\sigma(T)$ для кристалла $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}_{0.4}\text{Cl}_{0.6}$ приведена на вставке к рис. 2, а значения параметров $\hbar\omega_p$ и σ_0 , полученных при описании

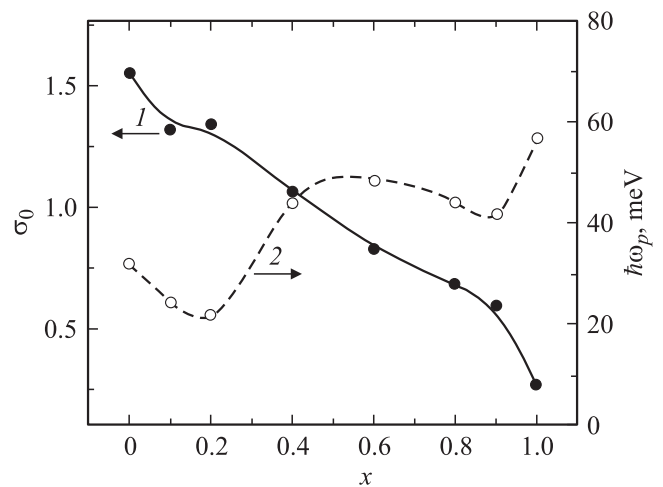


Рис. 3. Концентрационные зависимости параметра σ_0 , связанного с постоянной ЭФВ (1), и энергии эффективного фонона $\hbar\omega_p$ (2) для кристаллов твердых растворов $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x$.

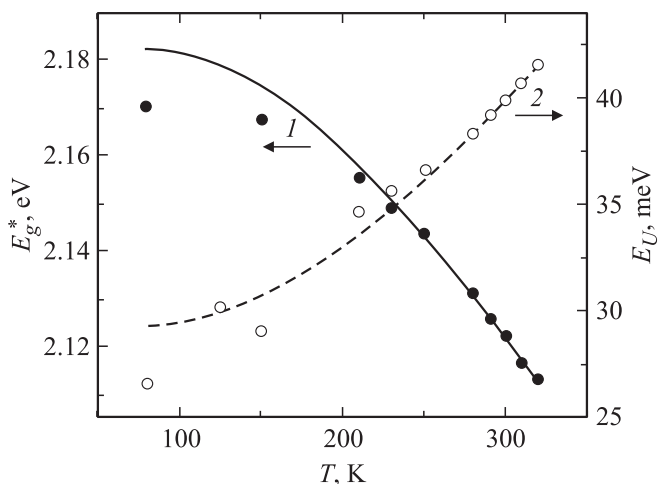


Рис. 4. Температурные зависимости ширины оптической псевдощели E_g^* (1) и урбаховской энергии E_U (2) для кристалла $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}_{0.4}\text{Cl}_{0.6}$.

зависимостей $\sigma(T)$ с помощью соотношения (2), для всех исследуемых кристаллов представлены в таблице и на рис. 3. Заметим, что при анионном замещении $\text{I} \rightarrow \text{Cl}$ наблюдается существенное уменьшение параметра σ_0 — более чем в 5 раз (см. таблицу и рис. 3).

В кристаллах твердых растворов $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x$ при $x \leq 0.4$ параметр $\sigma_0 > 1$, что свидетельствует о слабом ЭФВ, а при $x \geq 0.6$ параметр $\sigma_0 < 1$, что указывает на сильное ЭФВ. Таким образом, при увеличении содержания атомов хлора в кристаллах $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x$ наблюдается существенное усиление ЭФВ (уменьшение величины σ_0), тогда как энергия эффективного фонона имеет тенденцию к увеличению (см. таблицу и рис. 3).

На рис. 4 для кристалла $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}_{0.4}\text{Cl}_{0.6}$ приведены температурные зависимости таких параметров урбаховского края поглощения, как оптическая псевдощель E_g^* (E_g^* — энергетическое положение края поглощения при фиксированном значении коэффициента поглощения $\alpha = 103 \text{ cm}^{-1}$) и урбаховская энергия E_U . Экспериментальные зависимости $E_g^*(T)$ и $E_U(T)$ для интервала температур, где наблюдается урбаховское поведение края поглощения, описываются в рамках модели Эйнштейна с помощью соотношений [14,15]

$$E_g^*(T) = E_g^*(0) - S_g^* k \theta_E \left[\frac{1}{\exp(\theta_E/T) - 1} \right], \quad (3)$$

$$E_U = (E_U)_0 + (E_U)_1 \left[\frac{1}{\exp(\theta_E/T) - 1} \right], \quad (4)$$

где $E_g^*(0)$ — ширина оптической псевдощели при 0 K; S_g^* — безразмерная постоянная; θ_E — температура Эйнштейна, которая отвечает усредненной частоте фононных возбуждений системы невзаимодействующих осцилляторов; $(E_U)_0$ и $(E_U)_1$ — некоторые постоянные. Параметры $E_g^*(0)$, S_g^* , θ_E , $(E_U)_0$ и $(E_U)_1$, полученные при описании экспериментальных кривых, приведены в таблице.

3.3. Оптическое поглощение и процессы разупорядочения кристаллической решетки в кристаллах твердых растворов $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x$. При анионном замещении $\text{I} \rightarrow \text{Cl}$ в кристаллах твердых растворов $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x$ обнаружено нелинейное увеличение как E_g^* , так и E_U (см. таблицу). Анализ концентрационной зависимости урбаховской энергии E_U показывает, что увеличение содержания атомов хлора в кристаллах твердых растворов $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x$ приводит к увеличению протяженности урбаховского „хвоста“ более чем в 6 раз. Это свидетельствует о существенном возрастании степени разупорядочения кристаллической решетки в исследуемых твердых растворах.

Урбаховская энергия, как известно, характеризует степень разупорядочения края поглощения, вызванного особенностями структуры, а также внешними факторами [16]. В кристаллах твердых растворов $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x$ кроме температурного (за счет тепловых колебаний решетки) и структурного (статического и динамического) разупорядочений, характерных для чистых кристаллов $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}(\text{Cl})$, дополнительно проявляется композиционное разупорядочение. В соответствии с [17], эффект влияния различных типов разупорядочения на урбаховскую энергию в кристаллах твердых растворов описывается соотношением

$$E_U = (E_U)_X + (E_U)_T + (E_U)_C = (E_U)_{X,C} + (E_U)_T, \quad (5)$$

где $(E_U)_X$ и $(E_U)_C$ — вклады структурного и композиционного разупорядочения соответственно, $(E_U)_T$ — вклад температурно-зависимых типов разупорядочения в урбаховскую энергию. Из сравнения формул (4) и (5) следует, что $(E_U)_{X,C} \equiv (E_U)_0$ и $(E_U)_T \equiv (E_U)_1 / (\exp(\theta_E/T) - 1)$. Таким образом, были разделены вклады температурно-независимых (структурного и композиционного) $(E_U)_{X,C}$ и температурно-

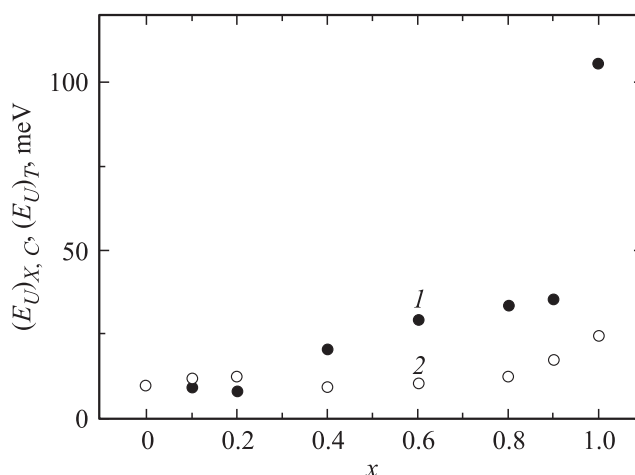


Рис. 5. Концентрационные зависимости вкладов температурно-независимых $(E_U)_{X,C}$ (1) и температурно-зависимых $(E_U)_T$ (2) типов разупорядочения в урбаховскую энергию E_U для кристаллов твердых растворов $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x$.

зависимых $(E_U)_T$ типов разупорядочения, концентрационные зависимости которых приведены на рис. 5. Оказалось, что с увеличением содержания атомов хлора размытие края поглощения при $T = 300$ К в основном осуществляется за счет температурно-независимых типов разупорядочения, т.е. определяется вкладами структурного и композиционного разупорядочения (рис. 5).

4. Заключение

Проведены изобсорбционные и спектральные исследования края оптического поглощения, а также поляризационно-оптические измерения пропускания оптического излучения в системе поляризатор–кристалл–анализатор в интервале температур 77–320 К для кристаллов твердых растворов $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x$. Определены температуры ФП и построена фазовая x, T -диаграмма, на которой предполагается существование тройной точки, в которой сходятся три линии ФП: 1) линия ФП второго рода ($T = T_{II}$) при $x < 0.4$, сопровождающаяся изменением симметрии $F\bar{4}3m \rightarrow F\bar{4}3c$; 2) линия ФП первого рода ($T = T_I$) при $x < 0.4$, сопровождающаяся изменением симметрии $F\bar{4}3c \rightarrow Cc$; 3) линия ФП второго рода ($T = T_{II}$) при $x \geq 0.4$, сопровождающаяся изменением симметрии $F\bar{4}3m \rightarrow Cc$.

Показано, что в суперионном состоянии в кубической фазе край поглощения имеет экспоненциальную урбаховскую форму. Определены параметры урбаховского края поглощения и ЭФВ, а также изучено влияние на них различных типов разупорядочения кристаллической решетки. При увеличении содержания атомов хлора в кристаллах твердых растворов $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x$ обнаружено существенное усиление ЭФВ. Установлено, что экспериментальные зависимости ширины оптической псевдощели и урбаховской энергии хорошо описываются в рамках модели Эйнштейна. Обнаружено, что при анионном замещении атомов I атомами Cl размытие края поглощения при $T = 300$ К в основном осуществляется за счет структурного и композиционного разупорядочения.

Список литературы

- [1] W.F. Kuhs, R. Nitsche, K. Scheunemann. Mater. Res. Bull. **11**, 1115 (1976).
- [2] I.P. Studenyak, M. Kranjčec, M.V. Kurik. J. Phys. Chem. Solids **67**, 807 (2006).
- [3] И.П. Студеняк, М. Краньчец. Эффекты разупорядочения в суперионных проводниках со структурой аргиродита. Говерла, Ужгород (2007). 200 с.
- [4] A. Gagor, A. Pietraszko, D. Kaynts. J. Solid State Chem. **178**, 3366 (2005).
- [5] A. Gagor, A. Pietraszko, D. Kaynts. J. Solid State Chem. **181**, 777 (2008).
- [6] R.B. Beeken, J.J. Garbe, N.R. Petersen. J. Phys. Chem. Solids **64**, 1261 (2003).
- [7] S. Fiechter, E. Gmelin. Thermochim. Acta **85**, 155 (1985).
- [8] V. Samulionis, J. Banys, Y. Vysochanskii, I. Studenyak. Ferroelectrics **336**, 29 (2006).
- [9] I.P. Studenyak, V.O. Stefanovich, M. Kranjčec, D.I. Desnica, Yu.M. Azhnyuk, Gy.Sh. Kovacs, V.V. Panko. Solid State Ionics **95**, 221 (1997).
- [10] И.П. Студеняк, Д.Ш. Ковач, В.В. Панько, Е.Т. Ковач, А.Н. Борец. ФТТ **26**, 2598 (1984).
- [11] I.P. Studenyak, M. Kranjčec, Gy.Sh. Kovacs, V.V. Panko, I.D. Desnica, A.G. Slivka, P.P. Guranich. J. Phys. Chem. Solids **60**, 1897 (1999).
- [12] F. Urbach. Phys. Rev. **92**, 1324 (1953).
- [13] M.V. Kurik. Phys. Status Solidi A **8**, 9 (1971).
- [14] M. Beaudoin, A.J.G. DeVries, S.R. Johnson, H. Laman, T. Tiedje. Appl. Phys. Lett. **70**, 3540 (1997).
- [15] Z. Yang, K.P. Homewood, M.S. Finney, M.A. Harry, K.J. Reeson. J. Appl. Phys. **78**, 1958 (1995).
- [16] G.D. Cody, T. Tiedje, B. Abeles, B. Brooks, Y. Goldstein. Phys. Rev. Lett. **47**, 1480 (1981).
- [17] A. Skumanich, A. Frova, N.M. Amer. Solid State Commun. **54**, 597 (1985).