

УДК 538.91

ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В ТВЕРДОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА ОСНОВЕ ТЕЛЛУРИДА МЕДИ

Ягафарова З.А., Биккулова Н.Н., Нигматуллина Г.Р., Биккулова Л.В.

*ФГБОУ ВО Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета,
Стерлитамак, e-mail: zulfya_abdul@mail.ru*

Настоящая статья посвящена исследованию фазовых переходов в твердотельном суперионном материале со смешанной ионно-электронной проводимостью теллуриде меди нестехиометрического состава. В статье описаны методы кулонометрического титрования и ампульного синтеза для получения образцов. Получена зависимость ЭДС электрохимической ячейки исследуемого соединения от температуры и состава меди в образце. На основе полученных зависимостей построен фрагмент фазовой диаграммы теллурида меди в интервале составов ($\delta = 0 - 1,00$). Определены границы однофазных областей. Установлено, что границы гомогенности фаз смещаются с изменением температуры и состава. Проведены исследования кристаллической структуры составов $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$, $\text{Cu}_{1,85}\text{Te}$, $\text{Cu}_{1,96}\text{Te}$ в интервале температур 298–658 К. Дифрактограммы образцов индиферировались в гексагональной сингонии. Установлено, что фазовый переход из несуперионной фазы в суперионную в теллуриде меди представляет собой ряд последовательных фазовых превращений.

Ключевые слова: суперионные проводники, теллурид меди, нестехиометрический состав, фазовая диаграмма, фазовые переходы, рентгеноструктурный анализ, дифрактограмма, кулонометрическое титрование, кристаллическая структура

PHASE RELATIONS THE SOLID ELECTROLYTE BASED ON COPPER TELLURIDE

Yagafarova Z.A., Bikkulova N.N., Nigmatullina G.R., Bikkulova L.V.

*Federal State Educational Institution of Higher Education Sterlitamak branch
of Bashkir State University, Sterlitamak, e-mail: zulfya_abdul@mail.ru*

This article is devoted to the research of phase transitions in solid-state superionic material with mixed ionic-electronic conductivity – copper telluride non-stoichiometric composition. The article describes the methods of coulometric titration and ampoule synthesis to obtain samples. The dependence of the electromotive force of the electrochemical cell of the test compound on the temperature and composition of copper in the sample. Based on the dependencies built a fragment of copper telluride phase diagram in the range of compositions ($\delta = 0 - 1,00$). Defined boundaries of one-phase regions. It is found that the boundaries of homogeneous phase shift with changes in temperature and composition. The investigations of the crystal structure of the compounds $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$, $\text{Cu}_{1,85}\text{Te}$, $\text{Cu}_{1,96}\text{Te}$ in the temperature range 298–658 K are conducted. The diffraction patterns of the samples indicate in the hexagonal system. It was found that the phase transition of superionic notsuperionnic phase in copper telluride is a series of successive phase transitions.

Keywords: superionic conductors, telluride of cooper, non-stoichiometric composition, the phase diagram, the phase transitions, X-ray structural analysis, diffraction pattern, coulometric titration, crystalline structure

Теллурид меди $\text{Cu}_{2,5}\text{Te}$ относится к твердотельным суперионным материалам со смешанной ионно-электронной проводимостью, представляет интерес в связи с большим разнообразием физико-химических свойств. Основными достоинствами твердотельных суперионных материалов являются химическая устойчивость, возможность миниатюризации, технологичность получения и более широкий по сравнению с жидкими электролитами температурный диапазон исследования. Возможность получения материала с заранее заданными свойствами, а также ряд интересных физических особенностей позволяет использовать этот халькогенид меди в различных областях электронной техники.

На сегодняшний день смешанные ионно-электронные проводники являются менее исследованными системами по сравнению с чисто ионными проводниками.

Синтез и изучение свойств новых перспективных материалов со смешанной ионно-электронной проводимостью является одной из важнейших задач современной науки. Разнообразие областей применения твердотельных ионных материалов объясняет востребованность и возрастающий интерес к новым суперионным проводникам в виде монокристаллов, порошков, плотных керамик, пленочных покрытий. Суперионные проводники находят широкое применение в качестве электродных материалов, составных элементов аналоговых интеграторов, солнечных батарей, твердотельных топливных элементов, ионисторов, электрохромных визуализаторов, ионоселективных электродов, функциональных датчиков, причем область их использования постепенно расширяется. Наличие высокоподвижной ионной и электронной подсистем в смешанных проводниках и их взаимодей-

ствие при наложении внешних полей приводит к принципиально новым эффектам, что существенно расширяет область возможных применений суперионных материалов со смешанной ионно-электронной проводимостью.

В настоящее время ощущается явный недостаток данных о фазовых соотношениях, о корреляции между составом, структурой, кинетическими и динамическими свойствами в суперионных проводниках со смешанной ионно-электронной проводимостью. Это обусловлено отсутствием систематических исследований в этом классе суперионных проводников ввиду экспериментальных трудностей таких исследований.

Целью работы является изучение фазовой диаграммы смешанного ионно-электронного проводника теллурида меди нестехиометрического состава, фазовых переходов в данном соединении в зависимости от состава, температуры и определение структуры кристаллической решетки соединения в соответствующих однофазных областях.

Материалы и методы исследования

Исходными материалами для получения теллурида меди $\text{Cu}_{2,8}\text{Te}$ служили теллур (марки ХЧ) и медь чистотой 99,999 %.

Синтез проводили прямым спеканием соответствующих количеств меди и теллура при температуре 730 К в пирексовых ампулах, вакуумированных до 10^{-5} Па. Процесс синтеза проводился со скоростью нарастания температуры 1 К в минуту с промежуточной выдержкой при температуре 473–520 К в течение 48 ч. Общее время нагрева и выдержки шихты составляло 150 ч. Полученная шихта растиралась затем в агатовой ступке и гомогенизировалась при температуре 673 К в вакууме 10^{-5} Па в течение 100 ч.

Однофазность полученных образцов контролировалась методами рентгеноструктурного анализа и кулонометрического титрования. В исследованиях использовался рентгеновский дифрактометр Bruker AXS D8 ADVANCE (с использованием зеркала Гебеля для монохроматизации пучка, щелей Соллера для ограничения расхождения пучка, излучение $\text{CuK}\alpha$, напряжение на аноде $U = 40$ кВ, анодный ток $I = 40$ мА), шаг 0,05, время сканирования 5 сек на точке.

Используемый в работе метод кулонометрического титрования был впервые разработан и применен для исследований халькогенидов меди и серебра Вагнером [8]. Данный метод характеризуется высокой точностью, позволяет исследовать физические характеристики в зависимости от состава на одном и том же образце. Кривые кулонометрического титрования в данном эксперименте были получены с помощью ячейек типа $\text{Cu} | \text{CuBr} | \text{Cu}_{2,8}\text{Te}$, где в качестве электронного фильтра использовалось соединение с чисто ионной проводимостью CuBr .

Результаты исследования и их обсуждение

Интерес к теллуридам меди $\text{Cu}_{2,8}\text{Te}$ обусловлен большим разнообразием его фи-

зико-химических свойств. По сравнению с селенидами и сульфидами меди, теллуриды меди являются менее исследованными соединениями. В системе $\text{Cu}-\text{Te}$ диаграмма состояния в основном базируется на данных Хансена [5]. При этом сложность диаграммы и большое количество полиморфных фаз являются, по-видимому, причиной противоречивых сведений об этой системе. Кристаллическая структура теллуридов меди рассмотрена в ряде работ [1–4, 6, 7, 9].

Большинство исследователей полагают, что гексагональные фазы существуют преимущественно в области составов $\text{Cu}_{1,75}\text{Te} - \text{Cu}_{1,783}\text{Te}$. При изменении состава $\text{Cu}_{2,8}\text{Te}$ до $\text{Cu}_{1,66}\text{Te}$ при комнатной температуре периоды гексагональной решетки уменьшаются. Несмотря на некоторый разброс этих изменений, зависимость размеров ячейки от состава линейная, что указывает на образование ограниченных твердых растворов вычитания. Переход гексагональной модификации в кубическую фазу происходит в интервале температур 793–913 К [5].

Анализ кристаллохимических фаз в системах $\text{Cu}_{2,8}\text{Te}$ свидетельствует о том, что фазы $\text{Cu}_{2,8}\text{Te}$ являются фазами переменного состава. Для всех фаз $\text{Cu}_{2,8}\text{Te}$ сохраняется основной структурный мотив, обусловленный расположением атомов в подрешетке халькогена. При этом кубическая и гексагональная плотные упаковки имеют определенное число тетраэдрических и октаэдрических пор, их характер заполнения определяет тип образующейся структуры, знание которых необходимо для получения представления о плотных упаковках, образующихся в кубических и гексагональных структурах.

Как следует из обзора литературных данных, в суперионном состоянии теллуриды меди имеют ГЦК структуру, что дает уникальную возможность изучить взаимодействие жесткой и подвижной подрешеток и особенности фазового перехода из несуперионного состояния в суперионное при неизменной катионной подсистеме.

По данным работы [4] высокотемпературная фаза имеет ГЦК структуру и элементарная ячейка состоит из 12 атомов. Атомы меди статистически занимают пустоты плотнейшей кубической упаковки, образованной атомами теллура. Что касается кристаллической структуры низкотемпературной фазы теллуридов меди, данные разных авторов не согласуются друг с другом [5]. Трудность в расчете низкотемпературной фазы связана и с фазовыми переходами без изменения симметрии кристаллической решетки. Согласно работе [9] $\text{Cu}_{2,8}\text{Te}$ претерпевает ряд фазовых превращений при

температурах 578, 633 и 838 К, и эти переходы являются фазовыми переходами первого рода.

Анализ кристаллохимических фаз в системах Cu_{2-8}Te свидетельствует о том, что фазы Cu_{2-8}Te являются фазами переменного состава. Для всех фаз Cu_{2-8}Te сохраняется основной структурный мотив, обусловленный расположением атомов в подрешетке халькогена. При этом кубическая и гексагональная плотные упаковки имеют определенное число тетраэдрических и октаэдрических пор, их характер заполнения определяет тип образующейся структуры, знание которых необходимо для получения представления о плотных упаковках, образующихся в кубических и гексагональных структурах.

Для соединений Cu_{2-8}Te характерны две противоположные тенденции. Тепловые переходы обычно проходят без «скачка» (или с небольшим изменением) постоянной решетки. На это указывает кратность отношений периодов решетки разных фаз и близость значений параметров с низко- и высокотемпературной фаз. Следовательно, можно предположить, что в точке фазового перехода порядок – беспорядок нет резкого «скачка» объема. При такой, по-видимому, непрерывной перестройке атомов металла в подрешетке халькогена идет непрерывный процесс изменения степени упорядочения, приводящий к скачкообразному изменению симметрии в точке перехода. С ростом температуры при фазовом переходе порядок – беспорядок симметрия повышается. Такой механизм разупорядочения при фазовом превращении указывает на наличие перехода II рода.

Обычно большинство координационных изменений относится к первой или второй координационной сфере, причем видоизменению первой координации соответствует большая скрытая теплота, чем второй, так как ближайшие атомы вносят самый значительный вклад в энергию связи. Эти перестройки могут осуществляться путем реконструктивного перехода при разрыве (в этом случае наблюдается резкое изменение всех физических свойств полиморфных фаз: параметров решетки, симметрии, внутренней энергии, теплоемкости и т.д.) или растяжении связей. Такое полиморфное превращение в целом соответствует фазовому переходу I рода. При реконструктивных переходах требуется значительная энергия активации и они протекают медленно, причем, если поглощаемая энергия недостаточна, то метастабильные фазы могут легко и достаточно долго сохраняться.

Наличие метастабильных фаз во всех соединениях $\text{A}_{2-x}\text{B}^{\text{VI}}$ может таким обра-

зом подтверждать большую склонность их к фазовым переходам I рода.

Другими механизмами межатомной перестройки могут быть смещение атомов и разупорядочение при смещениях. Очевидно, структурная перестройка последнего типа может быть отнесена к фазовому переходу II рода. В концентрационных переходах Cu_{2-8}Te имеются признаки фазовых переходов как I, так и II рода. Причем различная (и небольшая) скорость фазового концентрационного перехода, зависящая от появления и роста зародышей (или дефектов упаковки) новой фазы, длительность самой перестройки, скачкообразное изменение в объеме и энтропии указывают на преимущественное превращение I рода, хотя наблюдались также и «скачки» теплоемкости [1], характерные для перехода II рода. В основном переходы в Cu_{2-8}Te , по-видимому, относятся к смешанному типу, когда с разной вероятностью для разных температур проявляются черты переходов I и II рода. Как указано в [2] для смешанных случаев, как правило, переходу II рода соответствует поведение атомов при низкой, а переходу I рода – при высокой температуре. Следует отметить, что в любом случае переход от низко- к высокотемпературным модификациям для Cu_{2-8}Te приводит к разупорядочению, и, следовательно, такие переходы являются переходами порядок – беспорядок. При этом тепловые переходы порядок – беспорядок идут с изменением точечной симметрии, концентрационные же – как с изменением, так и без изменения точечной симметрии.

Рентгеноструктурные исследования соединений с составами $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$, $\text{Cu}_{1,85}\text{Te}$ и $\text{Cu}_{1,96}\text{Te}$ проводились в интервале температур 298–658 К представлены на рис. 1 и 2. Рентгенограммы этих соединений отличаются друг от друга. Общим является то, что при температуре 658 К исчезает линия на малых углах и происходит перераспределение интенсивности линий. Линии образца $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$ при комнатной температуре индицируются в гексагональной сингонии с параметрами решетки $a = 4,22$, $c = 20,35$ Å, являющейся сверхструктурой гексагональной фазы a_0x3c_0 . Образец состава $\text{Cu}_{1,96}\text{Te}$ при 298 К также индицируется в гексагональной сингонии с параметрами решетки $a = 12,67$, $c = 21,55$ Å. При температуре 658 К происходит перераспределение интенсивностей рефлексов, которое свидетельствует о фазовом переходе при этой температуре. Соединение состава образца $\text{Cu}_{1,85}\text{Te}$ при комнатной температуре является однофазным, относится к гексагональной фазе с параметрами $a = 8,37$,

$c = 21,65 \text{ \AA}$. При температурах 360, 460 и 580 К наблюдается аномалия на зависимостях параметра c от температуры, что также свидетельствует о существовании переходов из гомогенной в двухфазную область при этих температурах.

Ранее было установлено, что фазовый переход $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$ при температуре 633 К представляет собой фазовый переход I рода, при котором наблюдается скачкообразное изменение величины энергии активации [2].

Согласно нашим экспериментальным данным, при температуре 658 К исчезает рефлекс на малых углах и происходит перераспределение интенсивности линий.

На рис. 3 приведены зависимости параметров и объема элементарной ячейки от температуры для составов $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$. Согласно расчетам, в зависимости объема элементарной ячейки от температуры в интервале 500–600 К наблюдаются некоторые отклонения от линейности.

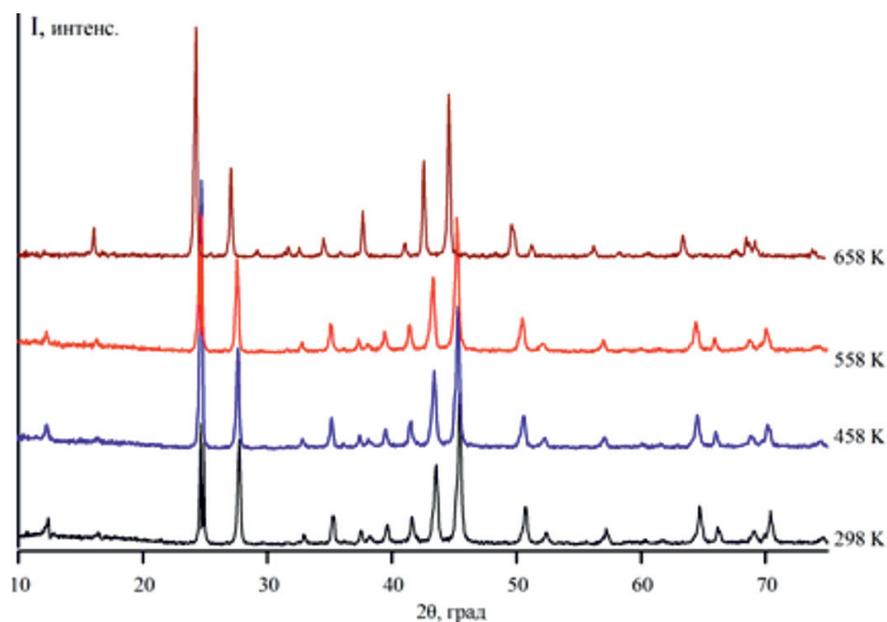


Рис. 1. Экспериментальные рентгенограммы состава $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$ в интервале температур от 298 К до 658 К

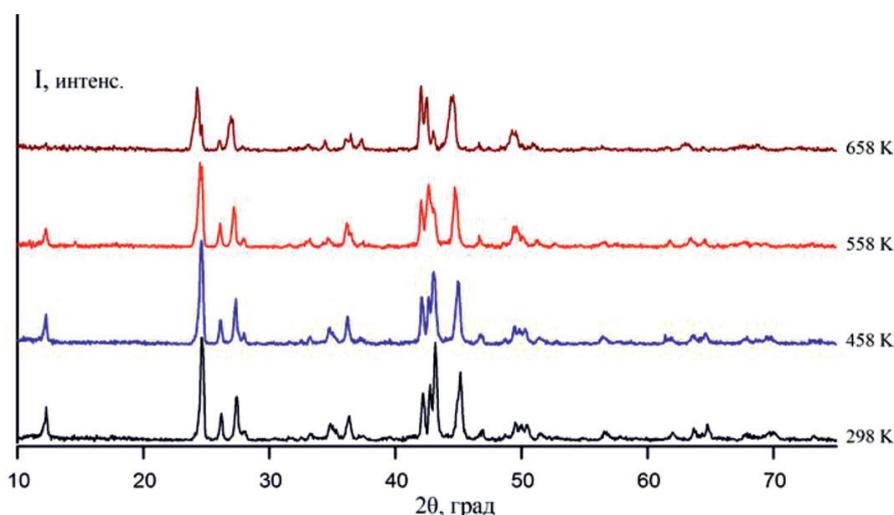


Рис. 2. Экспериментальные рентгенограммы состава $\text{Cu}_{1,96}\text{Te}$ в интервале температур от 298 К до 658 К

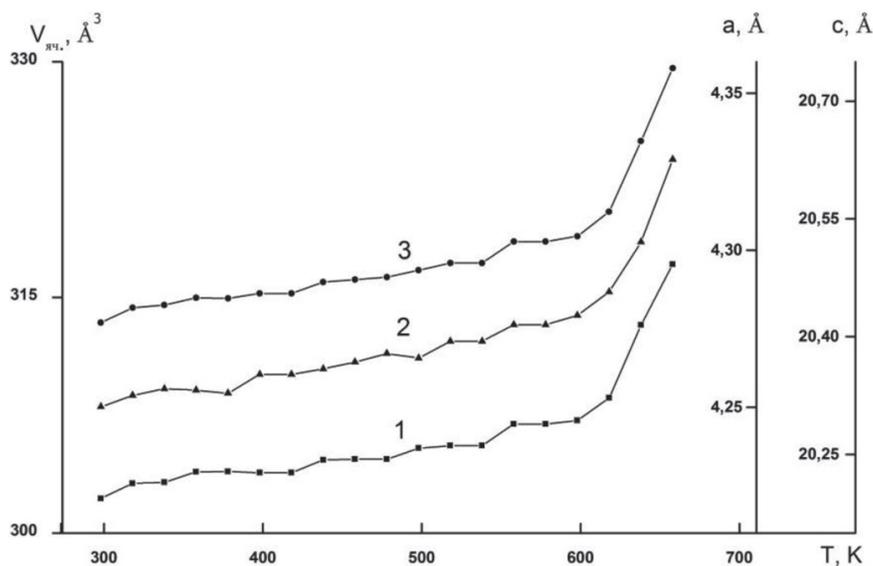


Рис. 3. Зависимость параметров элементарной ячейки a (1), c (2) и объема $V_{\text{яч}}$ (3) от температуры для $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$

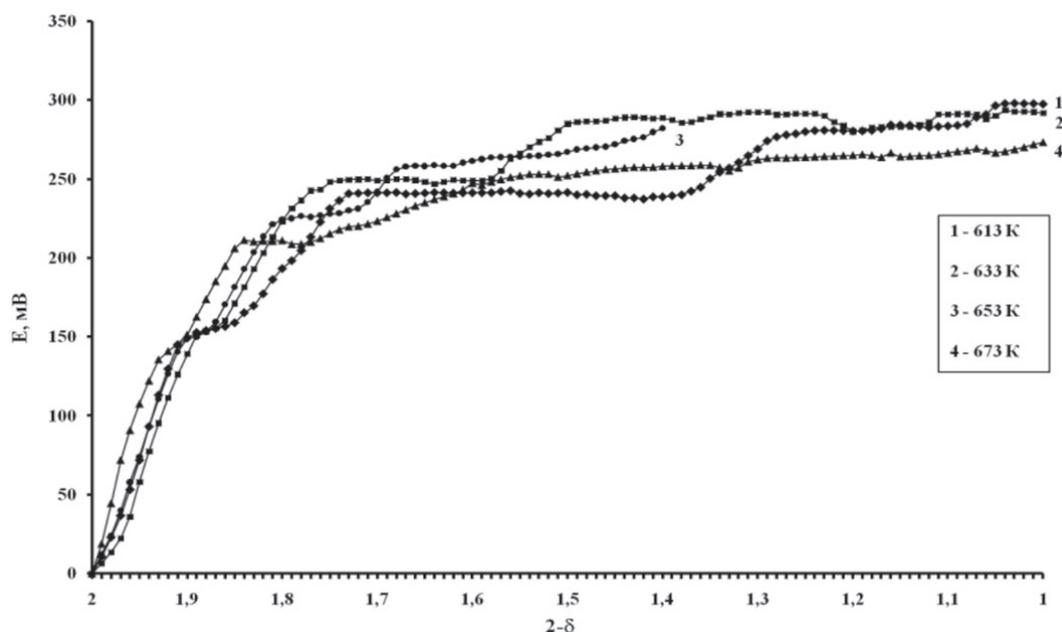


Рис. 4. Зависимость ЭДС электрохимической ячейки $\text{Cu} | \text{CuBr} | \text{Cu}_{2-\delta}\text{Te}$ от состава при температурах 613–673 К

Согласно литературным источникам [5, 7, 9], в теллуридах меди имеются несколько достаточно узких областей гомогенности, сложно расположенных на диаграмме, переходы между которыми осуществляются через двухфазные области.

Для определения границ однофазных областей были получены эксперименталь-

ные кривые титрования в диапазоне температур 613–673 К, представленные на рис. 4. Исследовались составы с $\delta = 0 \div 1,00$. Согласно данным эксперимента при температуре 633 К обнаружены три однофазные области, соответствующие составам: $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Te}$ ($\delta = 0 \div 0,11$), $\text{Cu}_{1,85}\text{Te}$ – $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$, $\text{Cu}_{1,5+\delta}\text{Te}$ ($\delta = 0,08$). При температуре 673 К

обнаружены однофазные области, соответствующие составам: $\text{Cu}_{2,8}\text{Te}$ ($\delta = 0 \div 0,07$), $\text{Cu}_{1,9}\text{Te}$ – $\text{Cu}_{1,84}\text{Te}$, $\text{Cu}_{1,78}\text{Te}$ – $\text{Cu}_{1,57}\text{Te}$.

При температурах 613, 663, 673 К экспериментально выявлены также три области гомогенности, но уже смещенные по составам. Аномалия зависимости ЭДС ячейки от содержания меди в составе соединения, наблюдаемая для интервала составов при $\delta = 1,84 \div 1,76$ при всех четырех исследуемых температурах, предположительно может быть связана с фазовыми переходами, сопровождающимися скачкообразными изменениями величин энергии активации [7, 9].

Основываясь на данных кулонометрического титрования, был построен фрагмент фазовой диаграммы теллурида меди в интервале температур 613–673 К (рис. 5). На этой диаграмме области А, В и Д соответствуют однофазным состояниям, области Б, Г и Е – смеси фаз соседних однофазных состояний. Можно отметить наличие полиморфных фаз данного соединения на небольшом интервале температур, соответствующих узким областям гомогенности, что согласуется с литературными данными [5].

Выводы

Таким образом, методом кулонометрического титрования при температурах 613, 633, 653, 673 К для данного соединения были получены кривые зависимости ЭДС электрохимической ячейки от состава и температуры. На основании эксперимен-

тально полученных данных построен фрагмент фазовой диаграммы соединения в интервале составов ($\delta = 0 \div 1,00$) и определены границы областей гомогенности.

Изучена кристаллическая структура в однофазных областях. Методом рентгеноструктурного анализа проведено исследование структуры для нескольких составов теллурида меди $\text{Cu}_{2,8}\text{Te}$. В интервале температур от 298 до 658 К с шагом 20 К исследовались образцы при составах $\delta = 0,04$; 0,15; 0,25.

При температуре 298 К образцы состава $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$ ($\delta = 0,25$) индицируются в гексагональной сингонии, с увеличением температуры наблюдается увеличение параметров «а», «с» и объема элементарной ячейки.

Дифрактограмма образца состава $\text{Cu}_{1,85}\text{Te}$ ($\delta = 0,15$) при комнатной температуре также индицируется в гексагональной сингонии.

Были построены графики зависимости параметров решетки и объема элементарной ячейки от температуры для этих соединений.

Зависимость параметров ячейки от состава указывает на образование твердых растворов вычитания. Согласно экспериментальным данным, при переходе от $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$ к $\text{Cu}_{1,85}\text{Te}$ наблюдается структурный переход без изменения типа решетки.

Как следует из графика (рис. 3) зависимости параметров «а», «с» и объема элементарной ячейки для $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$ от температуры, при 618–658 К на кривых наблюдается некоторый скачок.

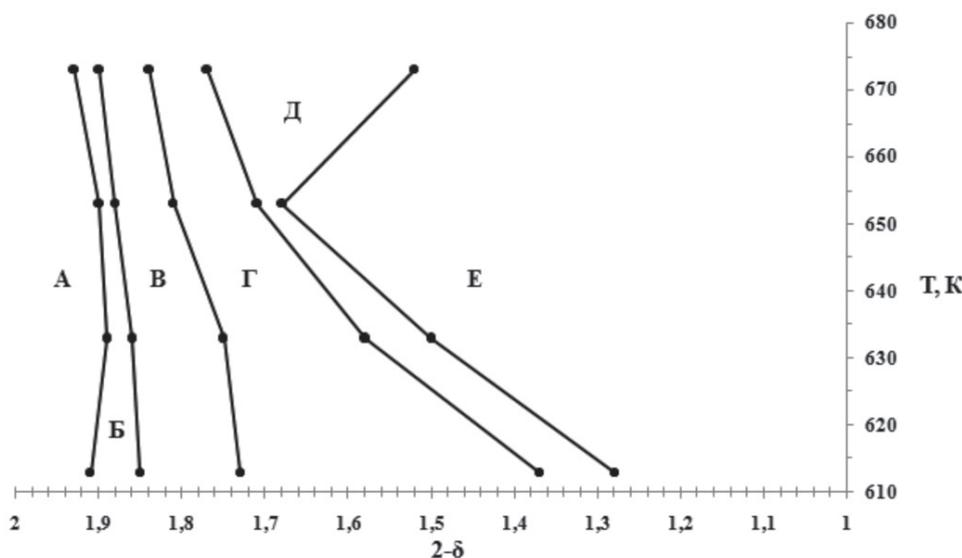


Рис. 5. Фрагмент фазовой диаграммы соединения $\text{Cu}_{2,8}\text{Te}$ в интервале 613–673 К

На зависимости параметров и объема от температуры для образцов $\text{Cu}_{1,85}\text{Te}$ параметр «а» плавно увеличивается с увеличением температуры. Для параметра «с» наблюдается аномальное скачкообразное уменьшение, объем увеличивается с увеличением температуры также скачкообразно. Эти скачки коррелируют с результатами измерений кинетических свойств теллуридов меди [4, 9] и свидетельствуют о существовании фазовых переходов при этих температурах без изменения типа сингонии.

Согласно расчетам, рентгенограмма близкой к области стехиометрии фазы $\text{Cu}_{1,96}\text{Te}$ при комнатной температуре индицируется в гексагональной сингонии с параметрами $a = b = 12,676(4) \text{ \AA}$, $c = 21,545(8) \text{ \AA}$. С увеличением температуры параметры и объем элементарной решетки плавно растут, в интервале 538–618 К наблюдаются некоторые скачки на зависимостях, что тоже может свидетельствовать о существовании фазовых переходов при данных температурах.

Список литературы

1. Березин В.М. Исследования явлений переноса электронов и ионов в халькогенидах меди, серебра и их твердых растворах: Автореф... канд. физ.-мат. наук. – Свердловск, 1980. – 17 с.
2. Биккулова Н.Н. Структурные особенности и ионный перенос в твердых растворах системы Автореф... канд. физ.-мат. наук. – Свердловск, 1988. – 20 с.
3. Биккулова Н.Н., Ягафарова З.А., Курбангулов А.Р., Кутов А.А. Фазовые переходы в нестехиометрическом соединении $\text{Cu}_2\text{-}\delta\text{Te}$ / Биккулова Н.Н., Ягафарова З.А., Курбангулов А.Р., Кутов А.А. // Журнал «Вестник Башкирского университета». – Уфа: Изд-во БашГУ, 2013. – т. 1, № 4. – С. 995–998.
4. Биккулова Н.Н., Ягафарова З.А., Степанов Ю.М. Ионный и электронный перенос в халькогенидах меди и серебра: монография. – Стерлитамак, РИО СФ БашГУ, 2014. – 116 с.
5. Горбачев В.В. Полупроводниковые соединения $\text{A}_2\text{B}^{\text{IV}}/\text{V.V}$. Горбачев – М.: Metallurgija, 1980. – 132 с.
6. Ягафарова З.А., Биккулова Н.Н., Курбангулов А.Р. / Электрофизические свойства и фазовые переходы в суперинном проводнике нестехиометрического состава $\text{Cu}_{2,8}\text{Te}$ // Ягафарова З.А., Биккулова Н.Н., Курбангулов А.Р. // 16 Международный симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах» ODPO-16 – 2013 г. – Ростов-на-Дону – г. Туапсе – С. 183–185.
7. Shahi K. Transport Studies on Superionic Conductors // Phys. Stat. Sol. – 1977. – V. 41. № 1. – P. 11–44.
8. Wagner J.B., Wagner C. Investigations on Cuprous Sulfide // J. Chem. Phys. – 1957. – V. 26, № 6. – P. 1602–1605.
9. Yakshibaev R.A., Mukhamadeeva N.N., Almukhamev R.F. // Phys. Stat. Sol. A. – 1988. – V. 108. – P. 135–141.

References

1. Berezin V.M. Issledovaniya javlenij perenosa jelektronov i ionov v halkogenidah medi, serebra i ih tverdyh rastvorah: Avto-ref... kand. fiz.-mat. nauk. Sverdlovsk, 1980. 17 p.
2. Bikkulova N.N. Strukturnye osobennosti i ionnyj perenos v tverdyh rastvorah sistemy Avto-ref... kand. fiz. mat. nauk. Sverdlovsk, 1988. 20 p.
3. Bikkulova N.N., Jagafarova Z.A., Kurbangulov A.R., Kutov A.A. Fazovye perehody v nestehiometricheskom soedinenii $\text{Cu}_2\text{-}\delta\text{Te}$ / Bikkulova N.N., Jagafarova Z.A., Kurbangulov A.R., Kutov A.A. // Zhurnal «Vestnik Bashkirskogo universiteta». Ufa: Izd-vo BashGU, 2013. t. 1, no. 4. pp. 995–998.
4. Bikkulova N.N., Jagafarova Z.A., Stepanov Ju.M. Ionnyj i jelektronnyj perenos v halkogenidah medi i serebra: monografija. Sterlitamak, RIO SF BashGU, 2014. 116 p.
5. Gorbachev V.V. Poluprovodnikovye soedinenija $\text{A}_2\text{B}^{\text{IV}}/\text{V.V}$. Gorbachev M.: Metallurgija, 1980. 132 p.
6. Jagafarova Z.A., Bikkulova N.N., Kurbangulov A.R. / Jeletrofizicheskie svojstva i fazovye perehody v superionnom provodnike nestehiometricheskogo sostava $\text{Cu}_2\text{-}\delta\text{Te}$ // Jagafarova Z.A., Bikkulova N.N., Kurbangulov A.R. // 16 Mezhdunarodnyj simpozium «Uporjadochenie v mineralah i splavah» ODPO-16 2013 g. Rostov-na-Donu g. Tuapse. pp. 183–185.
7. Shahi K. Transport Studies on Superionic Conductors // Phys. Stat. Sol. 1977. V. 41. no. 1. pp. 11–44.
8. Wagner J.B., Wagner C. Investigations on Cuprous Sulfide // J. Chem. Phys. 1957. V. 26, no. 6. pp. 1602–1605.
9. Yakshibaev R.A., Mukhamadeeva N.N., Almukhamev R.F. // Phys. Stat. Sol. A. 1988. V. 108. pp. 135–141.