

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ/CONSTRUCTION MATERIALS AND PRODUCTS

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.138.169>

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТРИЧНЫХ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ КОМПОЗИТОВ С ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТОМ И ГРАФИТОМ

Научная статья

Кальчев Д.^{1,*}, Фанина Е.², Прушковский И.³, Завгородняя Л.⁴¹ORCID : 0000-0001-8867-7224;²ORCID : 0000-0002-9232-9609;^{1, 2, 3, 4} Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Белгород, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (kalchev.dn[at]bstu.ru)

Аннотация

Изучены молекулярные, электрофизические и теплофизические особенности матричных композитов на основе коллоидного графита и триглицинсульфата. Предложены методы получения данных гетерогенных систем. Показано, что электрические свойства этих систем на основе углеграфитового материала и триглицинсульфата зависят от нескольких основных параметров. Важными из которых являются способ получения композита с добавками триглицинсульфата и природы скрепления фаз. Установлено, что добавки триглицинсульфата способствуют снижению порога электрической перколяции с 0,16 до 0,1; 0,05 масс. долей графита соответственно с добавками связующих компонента – лака органического происхождения и метасиликата натрия соответственно. В матричных композитах получены системы с автоматической регуляцией мощности тепловых потоков под воздействием различной электрической нагрузки при комфортных условиях микроклимата.

Ключевые слова: коллоидный графит, триглицинсульфат, матричный композит, удельная электрическая проводимость.

PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF MATRIX ELECTRICALLY CONDUCTIVE COMPOSITES WITH TRIGLYCINE SULPHATE AND GRAPHITE

Research article

Kalchev D.^{1,*}, Fanina Y.², Prushkovskii I.³, Zavgorodnyaya L.⁴¹ORCID : 0000-0001-8867-7224;²ORCID : 0000-0002-9232-9609;^{1, 2, 3, 4} Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, Russian Federation

* Corresponding author (kalchev.dn[at]bstu.ru)

Abstract

Molecular, electrophysical and thermophysical features of matrix composites based on colloidal graphite and triglycine sulphate have been studied. Methods of obtaining these heterogeneous systems have been proposed. It is shown that the electrical properties of these systems based on carbon graphite material and triglycine sulfate depend on several main parameters. Important of which are the method of composite preparation with triglycine sulphate additives and the nature of phase bonding. It is established that triglycine sulphate additives contribute to the reduction of electrical percolation threshold from 0.16 to 0.1; 0.05 wt% of graphite, respectively, with additives of bonding components – organic lacquer and sodium metasilicate, respectively. In matrix composites, the systems with automatic regulation of heat fluxes power under the influence of different electric load under comfortable microclimate conditions are obtained.

Keywords: colloidal graphite, triglycine sulphate, matrix composite, specific electrical conductivity.

Введение

Перспективным направлением является синтез электропроводящих композитов с новыми функциональными свойствами, а также развитие таких технологических производств, в которых осуществляют регулирование различных параметров изделий на молекулярном уровне. Например, установлено, что в технологии отопления жилых и производственных помещений оптимальная температура нагревателя должна приближаться к температуре человеческого тела, что позволяет создать комфортные условия для работы и отдыха [1]. Изменяя природу дисперсионной среды и дисперсной фазы, можно подобрать условия для образования матрицы, обладающей такими функциональными параметрами, так как величина удельной электрической проводимости, ТКЭС (температурный коэффициент электрического сопротивления), позисторные и магнитные свойства. Так, углеродные волокна применены в цементных композитах. Это устройства для неразрушающего контроля зданий и сооружений [2]. Как правило, матричные цементные композиты создают путем изменения природы электропроводящих наполнителей [3], [4], [5], [6] например, порошок никеля, углеродных нанотрубок, нановолокон. Токопроводящую фазу в цементных матрицах применяют для изменения чувствительности и стабильности наблюдаемого пьезорезистивного эффекта. Авторы указывают, что частицы, обладающие размерами порядка 10^{-9} м, сопоставимы с одним слоем графена, а электронная подвижность по температуре окружающей среды 20°C превышает 15000 см/(В·с), что выше, чем углеродных нанотрубок, внедренных в кристаллы кремнезема.

В технологию электропроводящих композитов внедряют волокнистые структуры на основе углерода. Это обусловлено созданием новых материалов в энергетике, технологии источников питания авиационной и космической техники, в создании источников питания для мобильных аппаратов.

Центральное внимание уделяют природе возникновения матричного композита – порога электрической перколяции, когда наблюдают резкое увеличение удельной электрической проводимости изделия. Так, в работах [7], [8], [9] разработаны модели пористых структур различных материалов. Установлены взаимосвязи между свойствами волокнистых материалов, изготовленных из производных целлюлозы, которые обладают высокой электропроводностью и имеют пористую структуру. Разработана технология композита из полимера, сажи, графита. Связующее вещество – фторид поливинилидена. Частицы углерода в зависимости от пористой структуры и размера частиц, влияют на электрическую проводимость композита. Так, удельное электрическое сопротивление сильно зависит от температуры [10], [11]. Показано, что углеродные нанотрубки играют роль транспортных каналов, по которым происходит движение электрических зарядов. Таким образом, регулируя свойства углеродных материалов, можно создать пористые композиты для топливных элементов, электрических источников питания, различных газодиффузионных подложек.

Анализируя результаты исследований матричных электропроводящих композитов на основе графитов, можно отметить, что указанные системы на основе сегнетоэлектриков изучены сравнительно слабо. Подробная теория сегнетоэлектриков, обладающих способностью при определенных температурах к фазовым переходам второго рода, представлена в монографиях [12], [13]. Особенно это относится к созданию технологии комфортного обогрева жилых и производственных помещений. Так применяя сегнетоэлектрики с температурой фазового перехода в области 30-50°C можно создавать такие системы обогрева, которые автоматически поддерживают температуру в области фазового перехода без применения автоматики регулирования тепловых потоков. К таким композитам можно отнести системы обогрева на основе триглицинсульфата (ТГС), имеющего точку Кюри вблизи 49°C. Поэтому нами были исследованы матричные композиты графит – триглицинсульфат, графит – триглицинсульфат – метасиликат натрия.

Методы и принципы исследования

Используемые вещества для получения матричных композитов представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Используемые вещества

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.138.169.1>

№ п/п	Наименование	ГОСТ, ТУ
1.	Препарат коллоидно-графитовый С-1	ТУ 113-08-48-63-90
2.	Кислота аминуксусная	ГОСТ 5860-75
3.	Метасиликат натрия	ГОСТ 13078-81
4.	Лак	ТУ 2313-006-45539771-98
5.	Кислота серная	ГОСТ 4204-77
6.	Вода дистиллированная	ГОСТ Р 58144-2018

Удельную электрическую проводимость композита рассчитывали по сопротивлению образцов, изготовленных в виде цилиндров. Размеры цилиндра: диаметр 0,5 см, длина 2 см. На торцевые поверхности цилиндров наносили слой пленки графита.

Последовательность операций при измерении электропроводности образцов композитов:

1. Формование геометрически правильных размеров образцов;
2. Нанесение пасты графита на торцевые поверхности;
3. Измерение электрического сопротивления образца;
4. Расчет удельной электрической проводимости.

Изучали строение кристаллической решетки методом Дебая-Шеррера (метод порошковых дифрактограмм). Применяли аппарат ДРОН-3, с помощью которого двойные углы меняли в диапазоне 4-56°. Результаты съемки дифрактограмм обрабатывали с помощью программы «PDWin», спектр расшифровывали, применяя пакет программ «Crystallographica».

Распределение частиц графита по размерам представлено на рисунке 1.

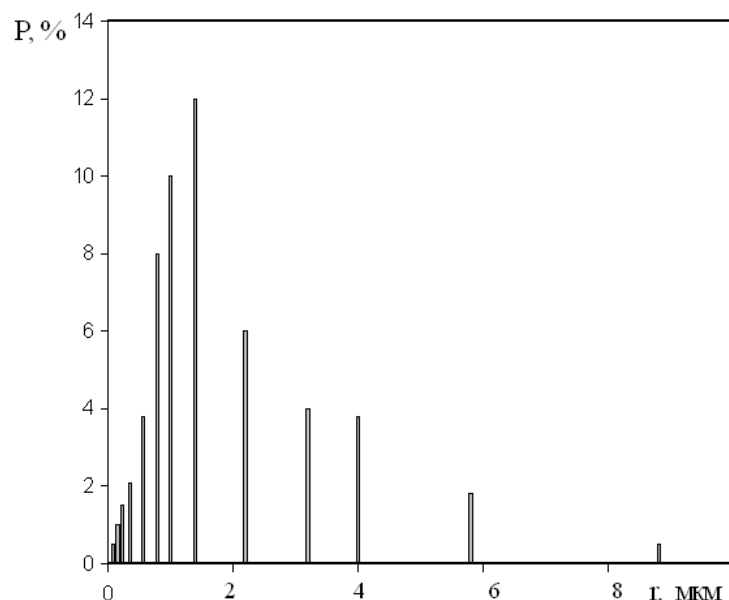


Рисунок 1 - Распределение частиц графита по размерам
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.138.169.2>

Приготовление раствора с целью получения кристаллов триглицинсульфата проводили по методике, предложенной в работе Г. Гениша «Выращивание кристаллов в гелях» [14]. Данный способ отличается пониженной температурой роста кристаллов и минимальными составляющими реакции синтеза. В результате кристаллы, выращенные в гелях, значительно чище исходных реактивов. Процесс смешивания реактивов происходит в сильно разбавленном состоянии, чтобы не было взаимодействия между кислотами и метасиликатом натрия (щёлочная среда). Кристаллы формируются поверх образованного геля. Это связано с процессом синерезиса вследствие полимеризации раствора: конденсации и выделения воды в результате сжатия геля. Зародыши кристаллов, таким образом, вытесняются на поверхность частиц графита.

Основные результаты

Так как кристаллы ТГС ($(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COONH}_3)\text{H}_2\text{SO}_4$) испытывают фазовый переход второго рода при 49°C , возникает спонтанная поляризация вдоль полярной оси, в результате появляется доменная структура с изменением оси поляризации на 180° . Это явление подробно изучено и представлено в работах [15], [16].

Сравнение ИК-спектров аминокислотной кислоты и ТГС (рис. 2) показало, что при синтезе вещества происходит искажение структуры аминокислотной кислоты, что связано с наличием H_2SO_4 в структуре $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COONH}_3$:

- S=O в диапазоне $1225\text{--}980\text{ см}^{-1}$;
- R-SO-R в диапазоне $1060\text{--}1015\text{ см}^{-1}$;
- S-O в диапазоне $870\text{--}810\text{ см}^{-1}$;
- O-H-группы на частотах $3000\text{--}3300\text{ см}^{-1}$.

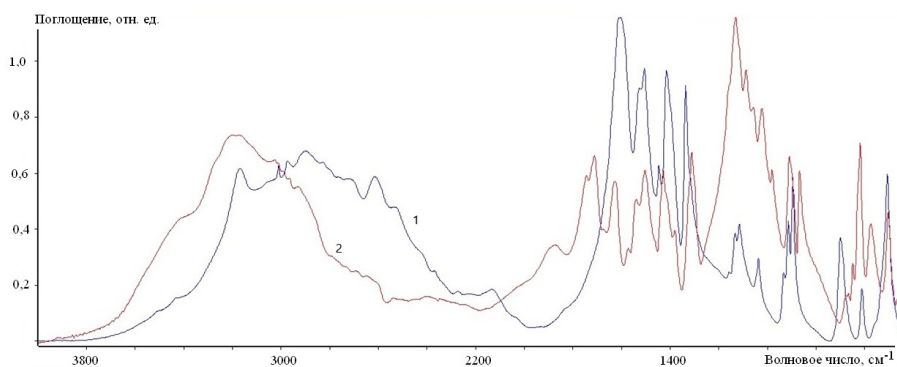


Рисунок 2 - ИК-спектры глицина (1) и ТГС (2)
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.138.169.3>

Нами было предложено провести кристаллизацию ТГС на поверхности кристаллической решетки графита. Следовательно, процесс изготовления сухой электропроводящей смеси будет выглядеть следующим образом: синтез гелеобразующего раствора с добавлением графита; отделение твердых частиц от геля; формирование матрицы.

Для определения содействия исходных двух наших материалов сравнили методы получения сухой электропроводящей смеси по принципу получения отдельно ТГС и перемешивания с ним графита с дальнейшим измельчением их (первый способ) и, непосредственно, введение в раствор графита (второй способ). Качественный рентгенофазовый анализ для определения кристаллических фаз (рис. 3) показывает небольшое изменение угла рассеивания рентгеновского излучения (26...27) с 3.363 до 3.376, что свидетельствует об изменении первичной структуры графита; так же, наблюдается изменение структуры ТГС, двойные углы 12 (7.314 → 7.245), 18 (5.155 → 4.983), 21.5 (4.162 → 4.230), 24.5 (3.641 → 3.633). Происходит изменение структуры электропроводящего состава при разных способах его получения: перемешивании ТГС и графита, и с процессом кристаллизации на поверхности графита (рис. 4).

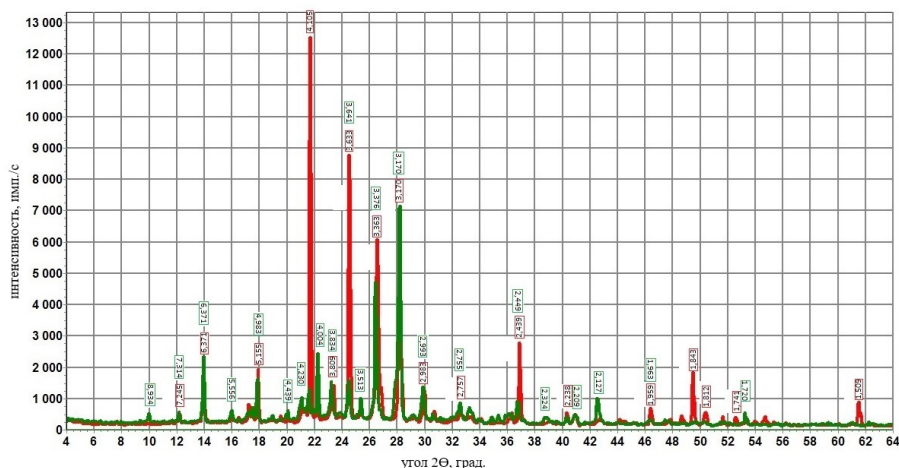


Рисунок 3 - Порошковая рентгеновская дифрактограмма электропроводящих композитов
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.138.169.4>

Примечание: красный – 1-й способ получения, зеленый – 2-й способ получения

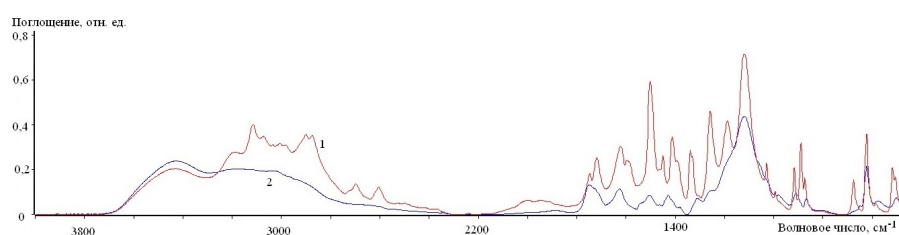


Рисунок 4 - ИК-спектры композита графита и ТГС
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.138.169.5>

Примечание: 1, 2 – соответственно способ получения матрицы

Взаимодействие ТГС с вяжущими веществами (такими как метасиликат натрия или ПВА) при формировании пленки сопровождается сильным процессом коагуляции, что связано с повышенной кислотностью самого ТГС. Поэтому скрепляющим компонентом использовали лак, органического происхождения (табл. 1).

Исследования структуры наносимой пленки, выполненные методом микроскопии (рис. 5, 6), подтверждают лучшее взаимодействие электропроводящей фазы с лаком. На микрофотографиях отмечается более однородная структура матриц с лаком.

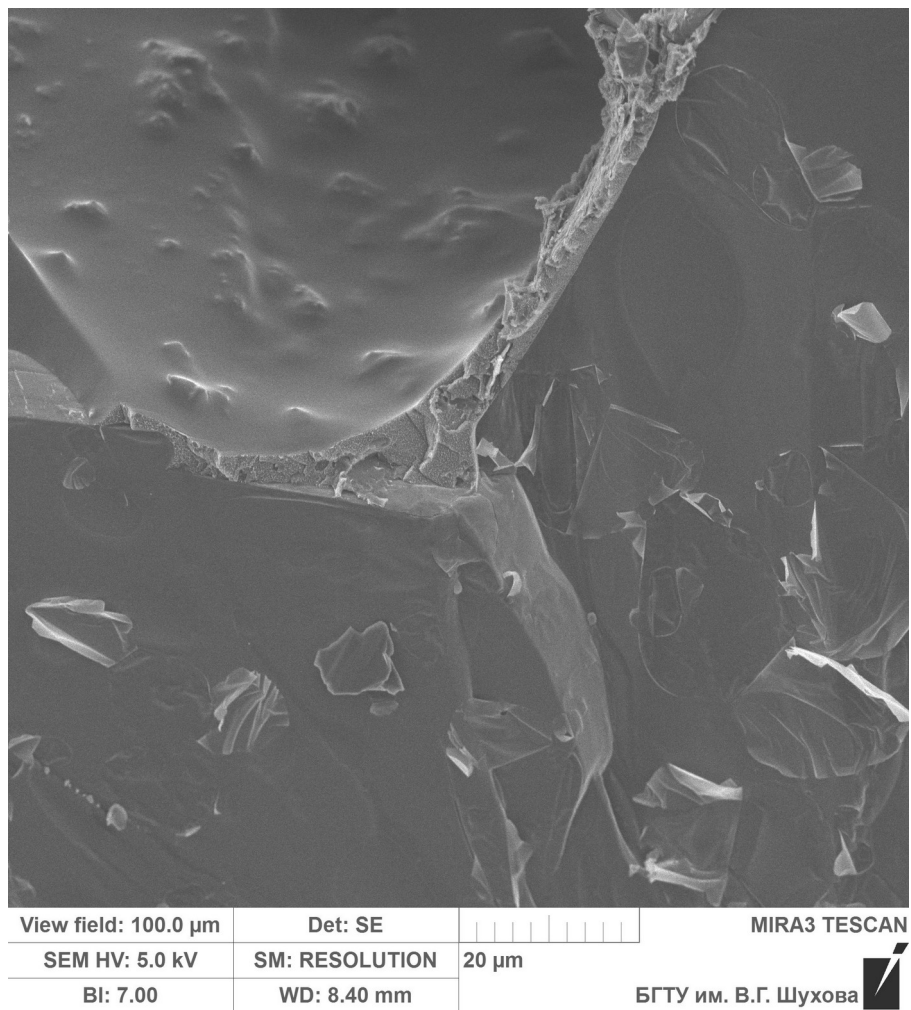


Рисунок 5 - Микрофотография композита с лаком
 DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.138.169.6>

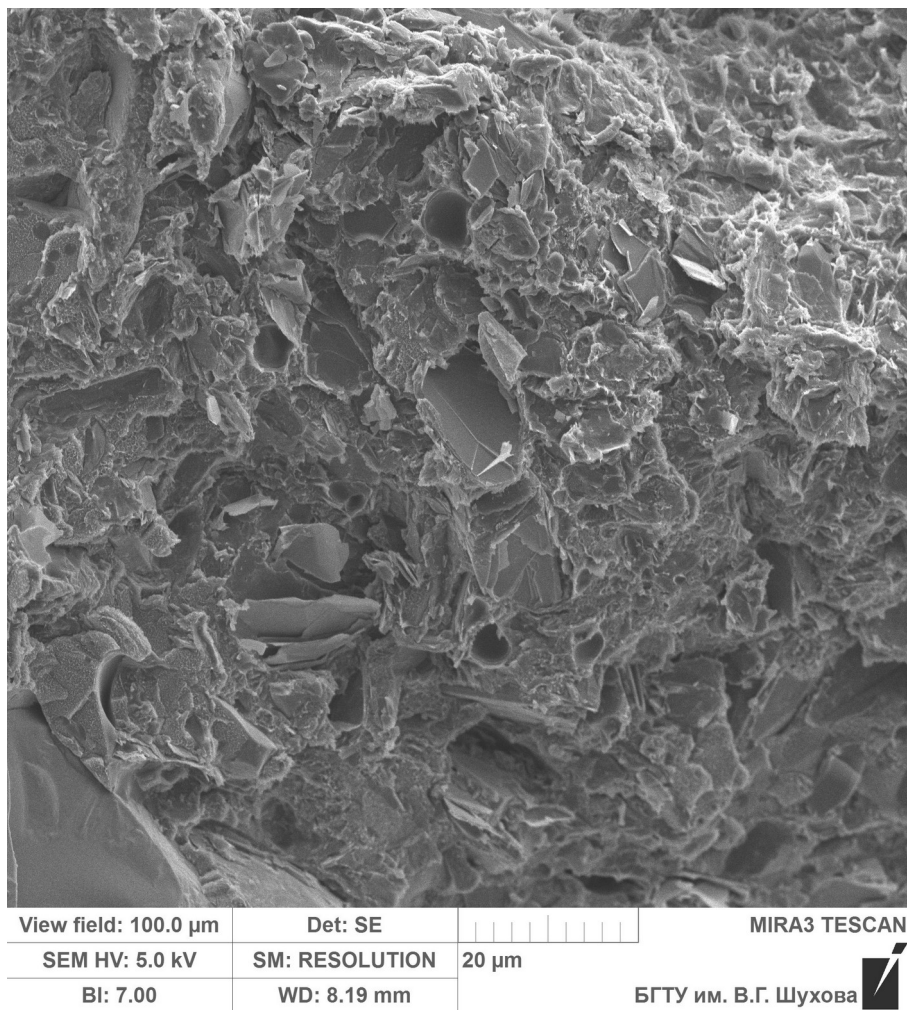


Рисунок 6 - Микрофотография композита с метасиликатом натрия
 DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.138.169.7>

Для определения электрофизических характеристик композитов на основе проводили исследование концентрационных зависимостей удельной электрической проводимости с помощью моста переменного тока при частоте 1000 Гц.

На основании полученных данных строили графики зависимости удельной электрической проводимости от массовой доли электропроводящей фазы (рис. 7).

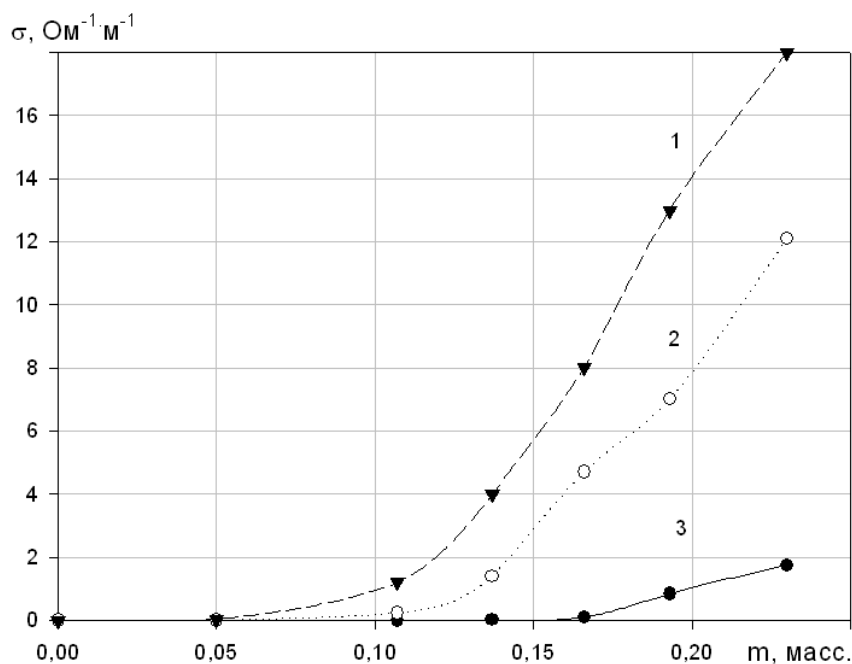


Рисунок 7 - Зависимость удельной электропроводности от массовой доли электропроводящей фазы – графита
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.138.169.8>

Примечание: 1 – композит на основе графита и метасиликата натрия; 2 – композит на основе графита, лака и ТГС; 3 – композит на основе графита, метасиликата натрия и ТГС

Анализируя зависимость удельной электропроводности от массовой доли электропроводящей фазы – графита, можно отметить, что добавление в композит 5 % масс. ТГС снижает концентрационный порог перколяции с 0,16 до 0,1; 0,05 масс. по содержанию графита. Оптимальное соотношение компонентов смеси придает материалу высокие качественные характеристики, а температурный коэффициент электрического сопротивления меняет знак с отрицательного значения на положительный. Это влияет на надежность работы нагревательной системы, так как при затрудненном теплообмене мощность нагревателя автоматически снижается. Так, степень нагрева композиционного материала при подключении его к электрической сети под различным напряжением меняется, что способствует стабильной работе всей системы обогрева (рис. 8).

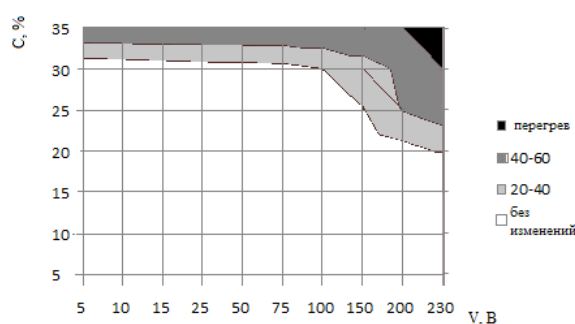


Рисунок 8 - Температурные зависимости концентрации электропроводящей фазы от напряжения электросети
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.138.169.9>

На рисунке видно плавные температурные кривые с наименьшими зонами пробоя электроразряда сквозь композиционный материал. Это позволит лучше подобрать режим работы (необходимая температура нагрева, в зависимости от условий рабочей среды, и возможного напряжения электросети) нагревательного элемента.

Таким образом, состав позволяет увеличить стойкость резистивного покрытия к воздействию различного напряжения, дает возможность длительного его использования в качестве нагревательного элемента, обеспечивающего комфортные условия жизнедеятельности.

Заключение

1. Отработана кристаллизация ТГС на поверхности кристаллической решетки графита и процесс изготовления матричного композита: синтез гелеобразующего раствора с добавлением графита; отделение твердых частиц от геля; формирование матрицы;

2. Методом РФА установлено специфическое взаимодействие ТГС и графита, приводящего к незначительному изменению межплоскостных расстояний ТГС. Результаты специфического взаимодействия подтверждены методом ИК-спектроскопии;

3. Установлены зависимости удельной электропроводности композитов от массовой доли электропроводящей фазы – графита. Добавки триглицинсульфата способствуют снижению порога электрической перколяции с 0,16 до 0,1; 0,05 масс. долей графита соответственно с применением связующих компонентов – лака органического происхождения и метасиликата натрия соответственно;

4. Наличие ТГС меняет знак температурного коэффициента электрического сопротивления с отрицательного значения на положительный. Это влияет на надежность работы нагревательной системы, так как при затрудненном теплообмене мощность нагревателя автоматически снижается.

Конфликт интересов

Не указан.

Рецензия

Вишторский Е.М., Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.138.169.10>

Conflict of Interest

None declared.

Review

Vishtorsky E.M., National Research Moscow State University of Civil Engineering, Moscow
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.138.169.10>

Список литературы / References

1. Фанина Е.А. Электропроводящие конструкционные материалы строительного назначения / Е.А. Фанина, А.Н. Лопанов // Вестник Московского государственного строительного университета. — 2009. — № 4. — С. 258-261.
2. Tawie R. Non-destructive Evaluation of Concrete Quality using PZT Transducers / R. Tawie, H.K. Lee, S.H. Park // Smart StructSyst. — 2010. — Vol. 7. — № 6. — P. 851-866.
3. Han B. Development of a Wireless Stress/Strain Measurement System Integrated with Pressure-Sensitive Nickel Powder-filled Cement-based Sensors / B.G. Han, Y. Yu, B.Z. Han [et al.] // Sensor Actuat A-Phys. — 2008. — № 147(2). — P. 536-543.
4. Materazzi A.L. Carbon Nanotube Cement-based Transducers for Dynamic Sensing of Strain / A.L. Materazzi, F. Ubertini, A. D'Alessandro // Cement Concrete Comp. — 2013. — № 37. — P. 2-11.
5. Ubertini F. Novel Nanocomposite Technologies for Dynamic Monitoring of Structures: A Comparison between Cement-based Embeddable and Soft Elastomeric Surface Sensors / F. Ubertini, S. Laflamme, H. Ceylan [et al.] // Smart Mater Struct. — 2014. — № 23(4). — DOI: 10.1088/0964-1726/23/4/045023.
6. Fu X. Submicron Carbon Filament Cement – Matrix Composites for Electromagnetic Interference Shielding / X.Fu, D.D.L. Chung // Cem. Concr. Res. — 1996. — № 26(10). — P. 1467-1472.
7. Лысенко В.А. Пористые углерод-углеродные композиты для топливных элементов / А.А. Тарасенко, А.А. Лысенко, В.А. Лысенко // Химические волокна. — 2007. — № 2. — С. 55-58.
8. Омарбекова А.О. Исследование зависимости электрического сопротивления волокон углеродных нанотрубок от температуры / А.О. Омарбекова, К.М. Исламулов, Б.М. Верменчиев [и др.] // Вестник Казахской Национальной Академии Естественных наук. — 2013. — № 1. — С. 76-80.
9. Елецкий А.В. Транспортные свойства углеродных нанотрубок / А.В. Елецкий // Успехи физических наук. — 2009. — Т. 172. — № 3. — С. 225-242.
10. Shakir M.I. Carbon Nanotube Electric Field Emitters and Applications / M.I. Shakir, M. Nadeem, S.A. Shahid [et al.] // Nanotechnology. — 2006. — Vol. 17. — P. 41-56.
11. De Jonge N. Carbon Nanotube Electron Sources and Application / N. de Jonge, J.-M. Bonard // Philos Trans A Math Phys Eng Sci. — 2004. — Vol. 362. — P. 2239-2266.
12. Бурсиан Э.В. Нелинейный кристалл. Титанат бария / Э.В. Бурсиан. — Москва: Наука, 1974. — 295 с.
13. Гинзбург В.Л. Теория сегнетоэлектрических явлений / В.Л. Гинзбург // Успехи физических наук. — 1949. — Т. 38. — С. 490-498.
14. Гениш Г. Выращивание кристаллов в гелях / Г. Гениш; пер. с англ. Е.И. Гиваргизова. — Москва: Мир, 1973. — 112 с.
15. Маслов В.В. Уширение фазового перехода для триглицинсульфата в пористых матрицах / В.В. Маслов, Т.А. Трюхан, С.В. Барышников // Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена. — 2010. — № 122. — С. 84-90.
16. Рогазинская О.В. Свойства нанопористого оксида алюминия с включениями триглицинсульфата и сегнетовой соли / О.В. Рогазинская, С.Д. Миловидова, А.С. Сидоркин [и др.] // Физика твердого тела. — 2009. — Т. 51. — № 7. — С. 1430-1432.

Список литературы на английском языке / References in English

1. Fanina E.A. Elektroprovodyashchie konstrukcionnye materialy stroitel'nogo naznacheniya [Electrically Conductive Structural Materials for Construction Purposes] / E.A. Fanina, A.N. Lopanov // Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo stroitel'nogo universiteta [Bulletin of Moscow State University of Civil Engineering]. — 2009. — № 4. — P. 258-261. [in Russian]
2. Tawie R. Non-destructive Evaluation of Concrete Quality using PZT Transducers / R. Tawie, H.K. Lee, S.H. Park // Smart StructSyst. — 2010. — Vol. 7. — № 6. — P. 851-866.
3. Han B. Development of a Wireless Stress/Strain Measurement System Integrated with Pressure-Sensitive Nickel Powder-filled Cement-based Sensors / B.G. Han, Y. Yu, B.Z. Han [et al.] // Sensor Actuat A-Phys. — 2008. — № 147(2). — P. 536-543.
4. Materazzi A.L. Carbon Nanotube Cement-based Transducers for Dynamic Sensing of Strain / A.L. Materazzi, F. Ubertini, A. D'Alessandro // Cement Concrete Comp. — 2013. — № 37. — P. 2-11.
5. Ubertini F. Novel Nanocomposite Technologies for Dynamic Monitoring of Structures: A Comparison between Cement-based Embeddable and Soft Elastomeric Surface Sensors / F. Ubertini, S. Laflamme, H. Ceylan [et al.] // Smart Mater Struct. — 2014. — № 23(4). — DOI: 10.1088/0964-1726/23/4/045023.
6. Fu X. Submicron Carbon Filament Cement – Matrix Composites for Electromagnetic Interference Shielding / X.Fu, D.D.L. Chung // Cem. Concr. Res. — 1996. — № 26(10). — P. 1467-1472.
7. Lysenko V.A. Poristye uglerod-uglerodnye kompozity dlya toplivnyh elementov [Porous Carbon-carbon Composites for Fuel Cells] / A.A. Tarasenko, A.A. Lysenko, V.A. Lysenko // Himicheskie volokna [Chemical Fibers]. — 2007. — № 2. — P. 55-58. [in Russian]
8. Omarbekova A.O. Issledovanie zavisimosti elektricheskogo soprotivleniya volokon uglerodnyh nanotrubok ot temperatury [Investigation of the Dependence of the Electrical Resistance of Carbon Nanotube Fibers on Temperature] / A.O. Omarbekova, K.M. Islamkulov, B.M. Vermenichev [et al.] // Vestnik Kazahskoj Nacional'noj Akademii Estestvennyh nauk [Bulletin of the Kazakh National Academy of Natural Sciences]. — 2013. — № 1. — P. 76-80. [in Russian]
9. Yeletsky A.V. Transportnye svoystva uglerodnyh nanotrubok [Transport Properties of Carbon Nanotubes] / A.V. Eleckij // Uspehi fizicheskikh nauk [Achievements of the physical sciences]. — 2009. — Vol. 172. — № 3. — P. 225-242. [in Russian]
10. Shakir M.I. Carbon Nanotube Electric Field Emitters and Applications / M.I. Shakir, M. Nadeem, S.A. Shahid [et al.] // Nanotechnology. — 2006. — Vol. 17. — P. 41-56.
11. De Jonge N. Carbon Nanotube Electron Sources and Application / N. de Jonge, J.-M. Bonard // Philos Trans A Math Phys Eng Sci. — 2004. — Vol. 362. — P. 2239-2266.
12. Bursian E.V. Nelinejnyj kristall. Titanat bariya [Nonlinear Crystal. Barium Titanate] / E.V. Bursian. — Moscow: Nauka, 1974. — 295 p. [in Russian]
13. Ginzburg V.L. Teoriya segnetoelektricheskikh yavlenij [Theory of Ferroelectric Phenomena] / V.L. Ginzburg // Uspehi fizicheskikh nauk [Achievements of the physical sciences]. — 1949. — Vol. 38. — P. 490-498. [in Russian]
14. Henisch H. Vyrashchivanie kristallov v gelyah [Growing Crystals in Gels] / H. Henisch; transl. from Eng. by E.I. Givargizov. — Moscow: Mir, 1973. — 112 p. [in Russian]
15. Maslov V.V. Ushirenje fazovogo perekhoda dlya triglicinsul'fata v poristyh matricah [Broadening of the Phase Transition for Triglycine Sulfate in Porous Matrices] / V.V. Maslov, T.A. Tryuhan, S.V. Baryshnikov // Izvestiya Rossijskogo gosudarstvennogo pedagogicheskogo universiteta im. A.I. Gercena [Proceedings of the A.I. Herzen Russian State Pedagogical University]. — 2010. — № 122. — P. 84-90. [in Russian]
16. Rogazinskaya O.V. Svoystva nanoporistogo oksida alyuminiya s vklyuchenyami triglicinsul'fata i segnetovoj soli [Properties of Nanoporous Aluminum Oxide with Inclusions of Triglycine Sulfate and Ferrotic Salt] // Fizika tverdogo tela [Solid State Physics]. — 2009. — Vol. 51. — № 7. — P. 1430-1432. [in Russian]