

Оптические исследования фазовых переходов в кристалле $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$

© С.В. Мельникова, А.С. Крылов, А.Л. Жогаль, Н.М. Лапташ*

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, Красноярск, Россия

* Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия

E-mail: msv@iph.krasn.ru, laptash@ich.dvo.ru

(Поступила в Редакцию 7 июля 2008 г.)

Проведены поляризационно-оптические исследования двойникования, получены спектры комбинационного рассеяния, измерено двулучепреломление оксифторида $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$ в интервале температур 90–350 К. Обнаружена последовательность фазовых переходов: $T_{01} = 266$ К (второго рода), $T_{02} = 225$ К (первого рода); предполагается изменение симметрии: $Fm\bar{3}m \leftrightarrow I4/mmm \leftrightarrow I4/m$. Установлены аномалии параметров спектра в области внутренних колебаний ионов аммония и комплексов $\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$. Анализ результатов показал, что переход T_{01} , вероятнее всего, связан с небольшими смещениями тетраэдрических групп из положения на оси третьего порядка, переход T_{02} связан с фтор-кислородным упорядочением комплексов $\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Президента РФ (№ НШ-1011.2008.2), РФФИ (№ 06-02-16102), РФФИ-, Енисей“ (№ 07-02-096800).

PACS: 64.70.Kb, 61.72.Mm, 78.20.Fm, 78.30.Hv

1. Введение

В многочисленном семействе кристаллов со структурой эльпасолита–криолита, основным структурным элементом которых является октаэдр MX_6 ($M = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{W}$; $X = \text{O}, \text{F}, \text{Cl}$), большим интерес исследователей вызывает группа соединений с семикоординированными комплексами MX_7 . К таким веществам относятся $(\text{NH}_4)_5\text{HF}_7$, $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$, $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$ и многие другие кристаллы. Авторы работ [1–4] склонны считать структуры этих соединений построенными из комплексов в виде разориентированных пентагональных бипирамид. Структура оксофторного кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$ в [5] рассматривается с этой же точки зрения. Но имеются другие мнения о строении этого вещества. Авторы работ [6,7] считают, что при комнатной температуре ($O_h^5 - Fm\bar{3}m$)-разупорядоченный пероксофторидный комплекс $\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$ представляет собой октаэдр, а два атома кислорода из-за короткой связи образуют гантель O–O, которая статистически занимает одну из вершин октаэдра и ориентирована перпендикулярно оси четвертого порядка по двум равновероятным положениям. Аммонийные ионы занимают в кубической ячейке две различные кристаллографические позиции. В одной из них они находятся в межоктаэдрических полостях на осях третьего порядка и могут иметь только одну ориентацию, согласно симметрии занимаемого ими места. Во втором положении ионы аммония расположены внутри октаэдрических пустот и разориентированы как минимум по шести или восьми позициям.

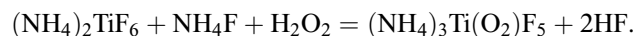
В этом веществе в процессе исследований теплоемкости [7] был обнаружен структурный фазовый переход (ФП) первого рода ($T_0 = 226$ К). Он сопровождается скачкообразными расщеплениями рентгеновских

рефлексов, свидетельствующими о понижении сингонии кристалла. Однако симметрия низкотемпературной фазы этого вещества не установлена. Наряду с перечисленными выше результатами в [7] обнаружено, что поведение теплоемкости и интегральные характеристики структурных превращений в образцах $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$ различных кристаллизаций индивидуальны. Так, на температурной зависимости избыточной теплоемкости $\Delta C_p(T)$, характерной для кристаллов, выращенных с большой скоростью (А), аномалия представляет собой широкий круг „бугор“ с острым пиком на правом плече. В то же время аномалия теплоемкости медленно выросших образцов (В) представляла собой острый, практически симметричный пик. Энтальпии соответствующих тепловых эффектов в разных кристаллизациях различны и составили $\Sigma \Delta H_i = 700 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ (А) и $\Delta H_0 = 1800 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ (В).

В настоящей работе выполнены поляризационно-оптические наблюдения, измерение двулучепреломления и исследование спектров комбинационного рассеяния (КР) в интервале температур 90–350 К с целью определения симметрии кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$ в низкотемпературной области, роли разных структурных элементов в осуществлении структурной перестройки при фазовом переходе.

2. Эксперимент

Соединение $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$ было приготовлено методом синтеза из раствора в соответствии с реакцией



К раствору $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ добавлялся избыток NH_4F и концентрированный раствор H_2O_2 . В результате выпадал обильный осадок $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$ желто-лимонного

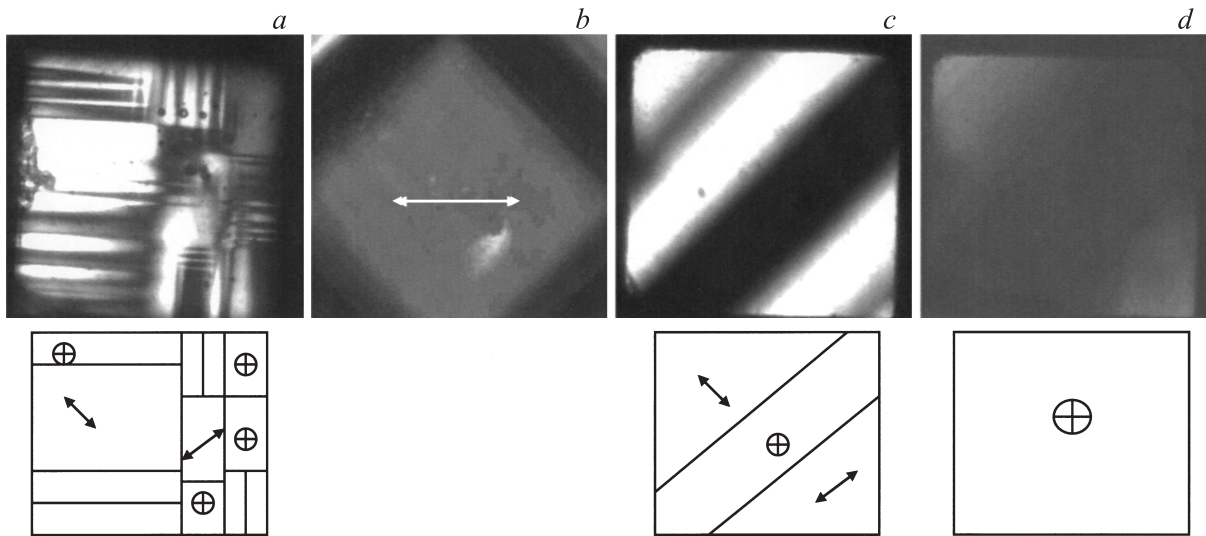


Рис. 1. Двойниковая картина и схема двойникования кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$ в разных фазах. *a* — фаза G_1 в процессе охлаждения, *b* — положение погасания в фазах G_1 и G_2 , *c* — фаза G_2 , *d* — фаза G_1 в процессе нагревания. На схемах двойными стрелками показано положение погасания в двойниках, кружками — выход оптической оси.

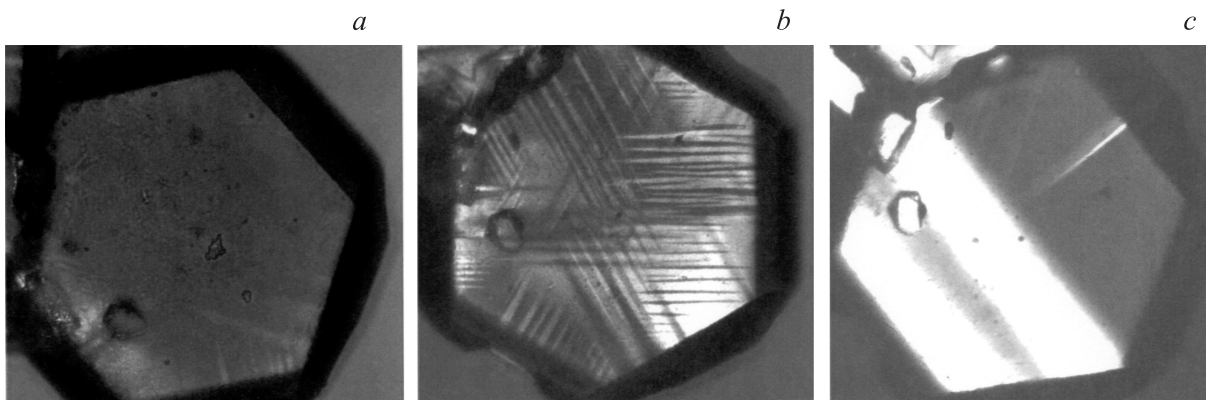


Рис. 2. Наблюдение пластинки $(111)_c$ -среза кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$ в поляризованном свете. *a* — $T = 260$ К, зарождение двойников фазы G_1 на краях пластинки; *b* — $T = 226$ К (фаза G_1); *c* — $T = 200$ К (фаза G_2).

цвета, состоящий из мелких ($\sim 10\ \mu\text{m}$) октаэдрических монокристаллов (*A*). После отделения этого осадка из раствора и при дальнейшем медленном испарении образовывались более крупные ярко-желтые монокристаллы (*B*). Идеальные октаэдры со срезанной вершиной $(100)_c$ имели размеры не более $100\text{--}200\ \mu\text{m}$. Наиболее крупные кристаллы представляли собой пластинки $(111)_c$, полученные разрастанием грани октаэдра с размером ребра $200\text{--}2000\ \mu\text{m}$. На таких готовых образцах проведены поляризационно-оптические наблюдения с помощью микроскопа Axiolab, измерение двулучепреломления (Δn) методом компенсатора Береча и исследование спектров КР. Представленные далее результаты получены на наиболее крупных и однородных образцах кристаллизации (*B*). Ни КР-исследования, ни поляризационно-оптические наблюдения (насколько позволили размеры кристаллов первой кристаллизации) не обнаружили различий между (*A*) и (*B*).

Спектры КР были получены в диапазоне $15\text{--}3500\ \text{cm}^{-1}$ на тройном спектрометре T64000 (Jobin Yvon, France) с матричной регистрацией в режиме вычитания дисперсии. Размер входной щели составлял $100\ \mu\text{m}$, что соответствует спектральному разрешению около $2\ \text{cm}^{-1}$. Спектры возбуждались излучением Ar^+ -лазера на длине волны $514.5\ \text{nm}$ с мощностью $100\ \text{mW}$. Время экспозиции составляло $20\ \text{s}$. Для уменьшения шума производилось усреднение по десяти измерениям. Возбуждение спектра и сбор рассеянного света осуществлялись с помощью микроскопа, снабженного объективом с пятидесятикратным увеличением, анализируемая область составляла $\sim 5\ \mu\text{m}$. Для температурных исследований использовалась камера THMS-600 (Linkam, UK). Количественная информация о параметрах спектральных линий была получена в процессе математической обработки с использованием фойгтовской формы спектрального контура.

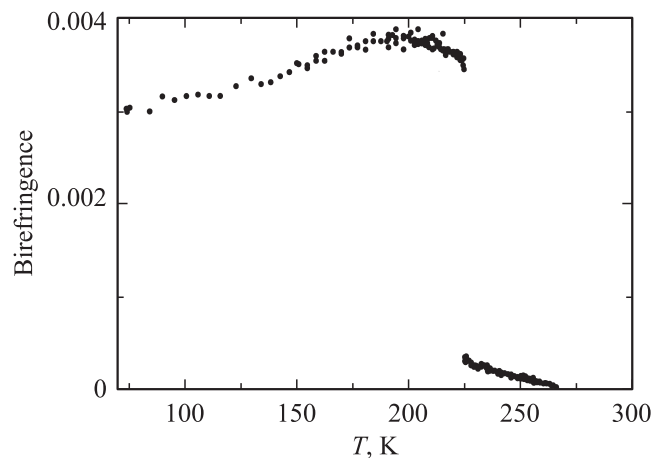


Рис. 3. Температурная зависимость двулучепреломления кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$, измеренная в пластинке $(111)_c$.

Исследования в поляризованном свете показали, что при комнатной температуре кристалл действительно принадлежит кубической симметрии (фаза G_0). В процессе охлаждения немного ниже температуры таяния льда ($T_{01} \approx 270$ K) неожиданно были обнаружены искажение оптической изотропии и формирование систематической двойниковой структуры. В пластинке $(100)_c$ визуализируются полосчатые двойники с границами вдоль $[110]_c$. При повороте столика микроскопа часть двойников погасает по $[100]_c$, затем просветляется, остальные остаются темными (рис. 1, *a, b*). Происходит

фазовый переход второго рода T_{01} , сопровождающийся изменением сингонии вещества (фаза G_1). Ниже установленного ранее фазового перехода при $T_{02} = 225$ K [7] наблюдается резкая смена картины двойникового: видно движение фазового фронта, изменяется интенсивность освещения, появляется окраска. Двойники становятся крупными (рис. 1, *c*), формируются границы вдоль $[100]_c$, однако состояние погасаний в разных двойниках остается прежним (рис. 1, *b*) (фаза G_2). Наибольший размер имеет темный двойник (выход оптической оси). При повторных экспериментах он может занять весь объем образца и остаться таким же в фазе G_1 в процессе нагревания (рис. 1, *d*).

Наблюдения среза $(111)_c$ (рис. 2, *a*) показали, что ниже температуры T_{01} в образце формируется структура с тремя типами двойниковых границ, расположенных под 120° друг к другу. При переходе T_{02} резко изменяются интенсивность света и интерференционная окраска, двойники значительно укрупняются, формируются новые границы (рис. 2, *b*). Наличие достаточно крупных двойниковых областей позволило нам измерить температурное поведение двулучепреломления на пластинке $(111)_c$ (рис. 3). Видно, что оптическая анизотропия плавно появляется ниже T_{01} , затем линейно нарастает. При T_{02} происходит скачкообразное увеличение двулучепреломления, постепенное нарастание до максимального значения и понижение величины в процессе дальнейшего охлаждения.

Вид экспериментального спектра КР кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$ при комнатной температуре ($T = 293$ K)

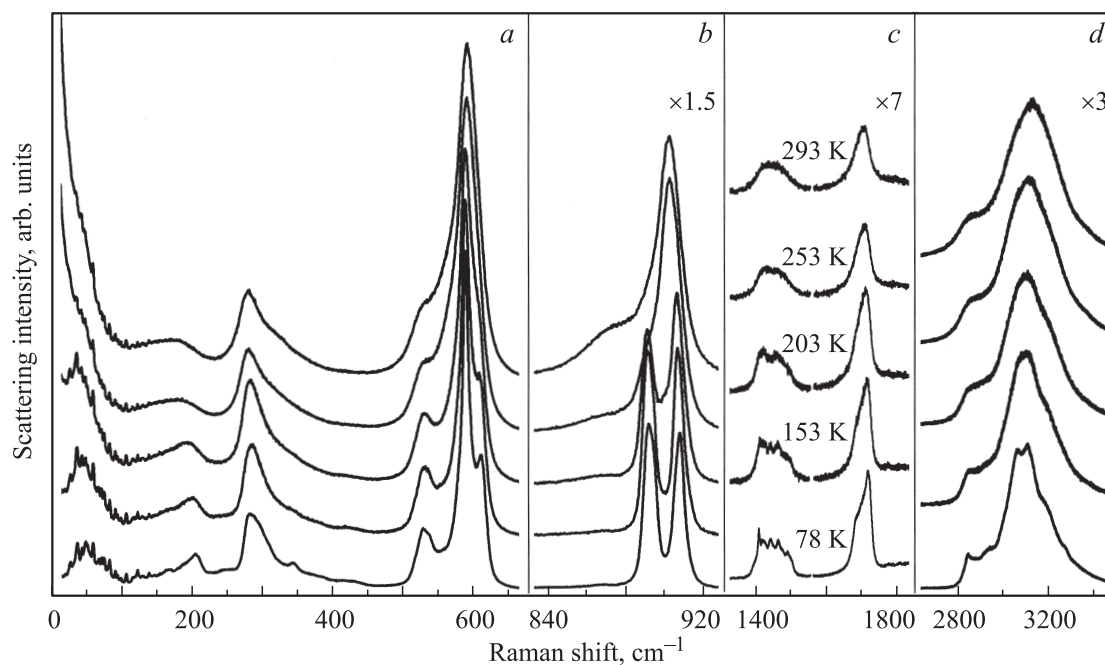


Рис. 4. Спектр КР кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$ при комнатной температуре (293 K) и его трансформация в зависимости от температуры. *a* — область низких частот с „центральным“ пиком слева, деформационными модами комплексов $\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$ и валентными колебаниями связей $\text{Ti}-\text{F}$; *b* — валентные колебания $\text{Ti}-(\text{O}_2)$ -связи комплекса; *c, d* — деформационные и внутренние валентные колебания ионов аммония соответственно.

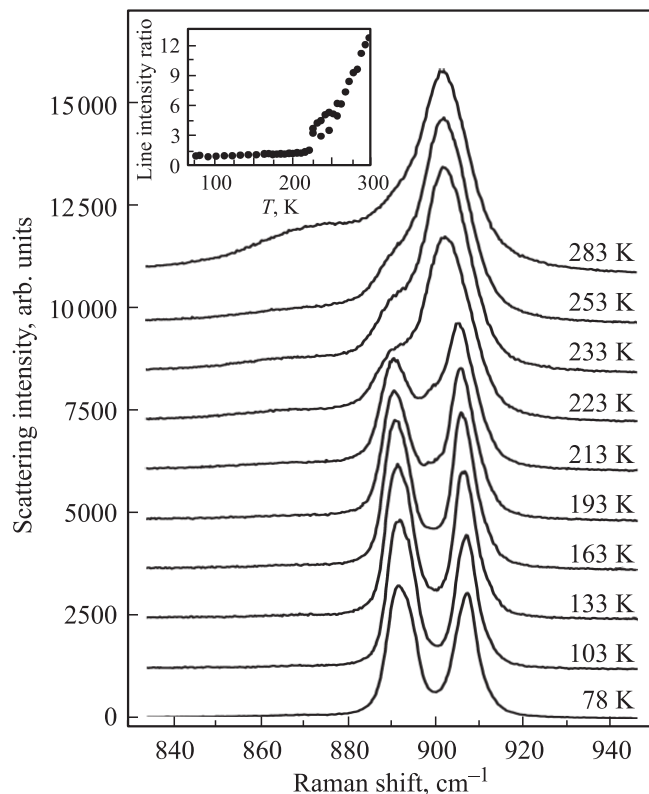


Рис. 5. Трансформация линии полностью симметричного валентного колебания $\text{Ti}-(\text{O}_2)$ с температурой. На вставке приведено отношение интенсивности линии 902 cm^{-1} к интенсивности линии 892 cm^{-1} .

представлен на рис. 4. Линии в области частот ниже $\sim 700\text{ cm}^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям связей $\text{Ti}-\text{F}$ и деформационным модам ионных комплексов $\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$. В области $800\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ лежат полосы, соответствующие валентным колебаниям $\text{Ti}-(\text{O}_2)$ -связи комплекса, линия 901 cm^{-1} спектра принадлежит полностью симметричному валентному колебанию $\text{Ti}-(\text{O}_2)$.

Области $1200\text{--}1800$ и $2700\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ содержат линии, принадлежащие соответственно деформационным и внутренним валентным колебаниям ионов аммония. Эти линии заметно уширены и расщеплены уже в кубической фазе, а значения частот (2841 , 3070 , 3190 cm^{-1} для валентных и 1413 , 1450 , 1688 cm^{-1} для деформационных колебаний) близки к частотам внутренних мод свободного иона [8]. Сдвиг этих частот и расщепление линий свидетельствуют об искажении ионов аммония кристаллическим окружением и их слабом взаимодействии между собой.

В низкочастотной области при комнатной температуре виден центральный пик, который с понижением температуры исчезает. Большое количество узких линий (приблизительно до 150 cm^{-1}) относится к спектру воздуха, избавиться от которого в данной геометрии эксперимента не удалось.

При понижении температуры наиболее сильные изменения происходят в области фазового перехода T_{02}

в группе линий ~ 600 и $\sim 900\text{ cm}^{-1}$. Подробный вид трансформации контура линии полностью симметричного валентного колебания $\text{Ti}-(\text{O}_2)$ от температуры показан на рис. 5. Хорошо видно, что уже в кубической фазе присутствуют по крайней мере две линии: 902 и 892 cm^{-1} , однако интенсивность второй очень мала. О ее наличии можно судить только по асимметрии контура в процессе математической обработки. На вставке приведен график отношения интенсивностей линий 902 и 892 cm^{-1} . При охлаждении наблюдается монотонное усиление линии 892 cm^{-1} с достижением практически равной интенсивности обеих линий ниже фазового перехода $T_{02} = 225\text{ K}$. Переход сопровождается скачкообразным изменением положений линий, однако расстояние между ними практически не меняется при понижении температуры. В области аммонийных колебаний при понижении температуры ниже T_{02} линии сужаются и становятся лучше различимыми, но аномальных изменений спектральных параметров не происходит.

3. Обсуждение результатов

Таким образом, поляризационно-оптические наблюдения и результаты измерения двулучепреломления позволили установить существование в кристалле $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$ двух структурных переходов с последовательностью смены фаз: $G_0 \leftrightarrow G_1 \leftrightarrow G_2$. Появление трех типов двойниковых границ в срезе $(111)_c$ ниже T_{01} свидетельствует о потере кристаллом оси третьего порядка. В пластинке $(100)_c$ видны двойники с выходом оптической оси. Происходит переход второго рода из кубической симметрии (G_0) в тетрагональную (G_1) с потерей осей симметрии третьего порядка. При дальнейшем охлаждении, несмотря на появление новых двойниковых границ в фазе G_2 , ее симметрия остается тетрагональной. На это указывает существование двойника с выходом оптической оси одноосного кристалла. Появление новых двойниковых границ свидетельствует о дополнительной потере элементов симметрии при T_{02} .

Так как вращение оптической индикатрисы в тетрагональных фазах отсутствует, появившееся в фазе G_1 двулучепреломление пропорционально квадрату параметра перехода: $\Delta n(T) \sim \eta_1^2 \sim (T_{01} - T)^{2\beta}$. Линейная температурная зависимость двулучепреломления в фазе G_1 указывает на то, что значение показателя степени в температурной зависимости параметра перехода составляет $\beta = 0.50 \pm 0.01$. Это значение характерно для переходов второго рода, далеких от трикритической точки. Температура пересечения линейного хода позволяет уточнить температуру фазового перехода. Она составляет $T_{01} = 266\text{ K}$. Предполагаем, что структурное превращение при T_{01} связано с небольшими смещениями тетраэдрических групп, расположенных на пространственных диагоналях кубической решетки, что могло бы привести к потере осей третьего порядка. Известно, что такие превращения сопровождаются малыми скачками теплоемкости (сегнетоэластический ФП

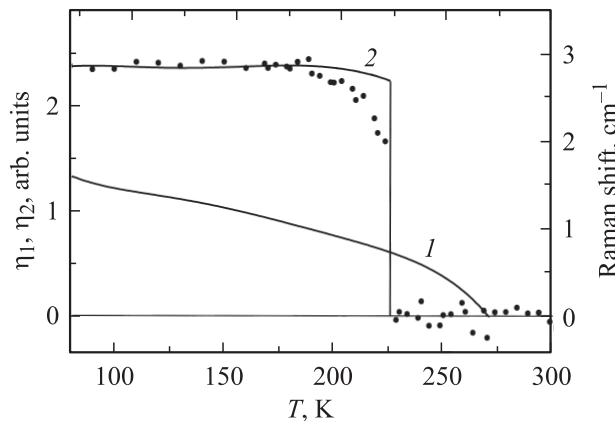


Рис. 6. Температурное поведение параметров фазовых переходов η_1 (1) и η_2 (2), рассчитанное из двулучепреломления. Точками обозначена аномальная часть смещения частоты линии 902 cm^{-1} от температуры.

в RbMnCl_3 характерен $\Delta C_p \approx 3.5\text{ J/mol} \cdot \text{K}$ [9]), поэтому такая тепловая аномалия могла остаться незамеченной в экспериментах [7].

Согласно описанным выше наблюдениям в поляризованном свете, установленный ранее фазовый переход первого рода при $T_{02} = 225\text{ K}$ [7] не связан с изменением сингонии вещества. Кристаллическая решетка остается тетрагональной; переход сопровождается потерей ряда элементов симметрии. Опираясь на данные [7] об отсутствии сверхструктуры во всем изученном диапазоне температур и используя полученные выше результаты при условии сохранения центра симметрии во всех фазах, мы сделали предположение о симметрии фаз в данном кристалле. На основе теоретико-группового анализа [10] легко представить наиболее вероятную цепочку переходов $G_0 \leftrightarrow G_1 \leftrightarrow G_2$ таким образом: $Fm3m \leftrightarrow I4/mmm \leftrightarrow I4/m$. При втором переходе скачком возникает дополнительный параметр перехода η_2 . Необычное поведение двулучепреломления в низкотемпературной фазе G_2 является результатом влияния обоих параметров: $\Delta n(T) \sim (\eta_1 + \eta_2)^2$. Экстраполируя линейный ход $\Delta n(T)$ из фазы G_1 в G_2 и учитывая, таким образом, вклад параметра η_1 в полное двулучепреломление, можно найти его часть, обусловленную влиянием параметра η_2 . На рис. 6 показаны температурные зависимости обоих параметров в относительных единицах, полученные из расчета. Вид зависимости $\eta_2(T)$ указывает на то, что переход при T_{02} является ярко выраженным переходом первого рода. На этом же рисунке приведена температурная зависимость величины сдвига частоты КР линии 902 cm^{-1} . Видно сходство экспериментальной и рассчитанной $\eta_2(T)$ зависимостей. Этот факт свидетельствует о том, что природа перехода при 225 K связана с перестройками в октаэдрическом комплексе $\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$. На рис. 7 показана зависимость ширины линий 902 и 892 cm^{-1} от температуры, измеренных на полувысоте. Видно, что ниже фазового перехода T_{02} наблюдается достаточно резкое сужение линий, что свидетельствует

о процессах упорядочения в данном структурном элементе. Схожие процессы наблюдаются и в группе линий $\sim 600\text{ cm}^{-1}$, соответствующих валентным колебаниям связей $\text{Ti}-\text{F}$ (рис. 4, b). Дополнительное подтверждение вывода об упорядочении структурных элементов при фазовом переходе T_{02} можно найти в присутствии „центрального пика“ при высоких температурах и его исчезновении ниже 225 K (рис. 4, a).

Для подтверждения нашего предположения о том, что переход $G_0 \leftrightarrow G_1$ связан со смещениями аммония, так как сопровождается потерей только осей третьего порядка, на которых в кубической фазе расположены упорядоченные и неупорядоченные тетраэдрические группы, мы подробно исследовали область аммонийных колебаний в температурном диапазоне $230-300\text{ K}$. На рис. 8 приведены температурные зависимости частот валентных колебаний аммония для линий 3100 и 2840 cm^{-1} . Видно, что в этой области температур наблюдается строгая линейная зависимость. Отклонение от этой зависимости

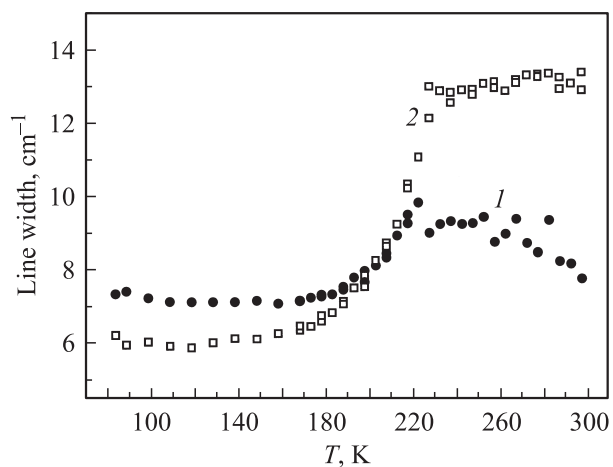


Рис. 7. Зависимость ширины линии колебаний 892 (1) и 902 cm^{-1} (2) от температуры.

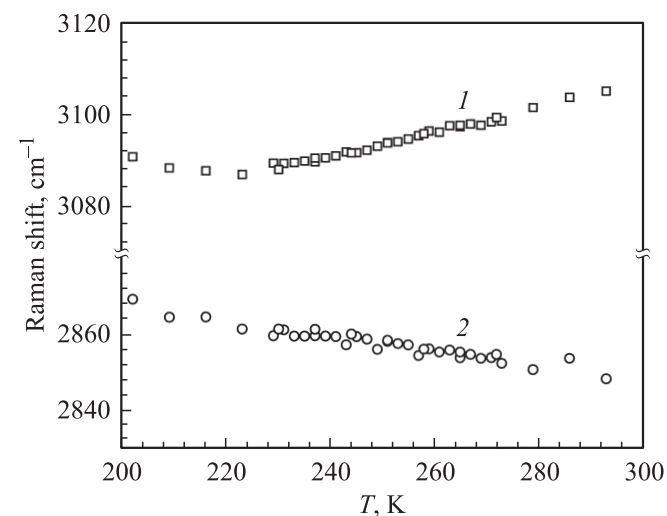


Рис. 8. Зависимость частоты валентных колебаний 3100 (1) и 2840 cm^{-1} (2) аммонийной группы от температуры.

заметно лишь вблизи обсуждавшегося выше перехода при $T_{02} = 225$ К. Таким образом, мы не обнаружили аномального поведения ионов аммония вблизи перехода $T_{02} = 266$ К. Однако, следует отметить, что при высоких температурах линии заметно уширены и расщеплены даже в кубической фазе, поэтому на фоне ориентационного беспорядка в этих группах небольшие смещения могли остаться незамеченными. В области аммонийных колебаний в фазе G_2 линии сужаются и становятся лучше различимыми, но аномальных изменений спектральных параметров не наблюдается. Это свидетельствует о том, что вплоть до температуры жидкого азота существенных изменений с подрешеткой аммония не происходит (подобно случаю $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ [11]) в отличие от близкого по структуре соединения $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ [12,13].

Исследованный нами кристалл в искаженных фазах G_1 и G_2 является достаточно „мягким“ сегнетоэластиком. Возникающие при переходе первого рода T_{02} деформации способны воздействовать на сформировавшуюся двойниковую структуру фазы G_2 в процессе охлаждения и G_1 при нагревании. Более того, образец после нескольких повторных через T_{02} может стать полностью раздвойникованным (рис. 1, *d*). Проведены исследования влияния механического состояния образца на температуры переходов и качество двойниковой картины. Установлено, что оба фазовых перехода как в свободных от ростовых напряжений пластинках, так и сильно деформированных происходят одновременно и протекают одинаково. Единственное отличие — присутствие более крупных двойников фазы G_1 в пластинках с напряжениями. Это является следствием сегнетоэластической природы ФП.

4. Заключение

Проведенные в работе оптические исследования позволили обнаружить в кристалле $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$ последовательность сегнетоэластических фазовых переходов: кубическая (G_0) \leftrightarrow тетрагональная (G_1) \leftrightarrow тетрагональная (G_2). Фазовый переход при $T_{01} = 266$ К носит черты переходов второго рода, далеких от критической точки: $\beta = 0.50 \pm 0.01$. Предполагается, что потеря осей третьего порядка связана со смещением ионов аммония, располагавшихся на них. Эффекты столь слабы, что не были замечены ни при измерениях теплоемкости [7], ни при наших исследованиях внутренних валентных и деформационных мод ионов аммония. Установленный в [7] ФП при $T_{02} = 225$ К сопровождается дополнительной потерей элементов симметрии, но кристалл остается в тетрагональной симметрии. Этот переход первого рода со скачком параметра порядка сразу до максимального значения обусловлен процессами упорядочения внутри анионного октаэдрического комплекса. Тетрагональная симметрия обеих искаженных фаз кристалла согласуется с предложенным в [6,7] строением пероксофторидного комплекса $\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$ с гантелеобразным расположением кислорода в вершинах октаэдра.

Список литературы

- [1] W.H. Zachariasen. Acta Cryst. **7**, 792 (1954).
- [2] G. Hampson, L. Pauling. J. Am. Chem. Soc. **60**, 2702 (1938).
- [3] H.J. Hurst, J.C. Taylor. Acta Cryst. B **26**, 417 (1970).
- [4] Н.М. Лапташ, А.А. Удовенко. ЖСХ **49**, 3, 498 (2008).
- [5] R. Stomberg, I.B. Sveinsson. Acta Chem. Scand. A **31**, 635 (1977).
- [6] W. Massa, G. Pausewang. Mat. Res. Bull. **13**, 361 (1970).
- [7] И.Н. Флеров, М.В. Горев, В.Д. Фокина, М.С. Молокеев, А.Д. Васильев, А.Ф. Бовина, Н.М. Лапташ. ФТТ **48**, 1473 (2006).
- [8] К. Накамото. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. Мир, М. (1991). [K. Nakamoto. Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds. A Wiley interscience, John Wiley and sons, N.Y. (1997).]
- [9] И.М. Искорнев, И.Н. Флёрв, Н.Ф. Безматерных, К.С. Александров. ЖЭТФ **79**, 1, 175 (1980).
- [10] В.И. Зиненко, С.В. Мисюль. Возможные фазовые переходы в кристаллах с пространственной группой O_h^5 . Деп. в ВИНТИ 01.11.77, рег. № 313-78 (1978). С. 12.
- [11] Ю.В. Герасимов, А.С. Крылов, А.Н. Втюрин, Н.М. Лапташ, С.В. Горяинов. ФТТ **50**, 1476 (2008).
- [12] А.Н. Втюрин, А.С. Крылов, Ю.В. Герасимова, В.Д. Фокина, Н.М. Лапташ, Е.И. Войт. ФТТ **48**, 1004 (2006).
- [13] А.С. Крылов, Ю.В. Герасимова, А.Н. Втюрин, В.Д. Фокина, Н.М. Лапташ, Е.И. Войт. ФТТ **48**, 1279 (2006).