

09,11

## Влияние атмосферной влажности на симметрию и фазовые переходы слоистых калиевых оксифторидов $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$

© С.В. Мельникова<sup>1</sup>, Н.М. Лапаш<sup>2</sup><sup>1</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия<sup>2</sup> Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

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

(Поступила в Редакцию 22 ноября 2012 г.)

Выращены кристаллы  $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ , проведены поляризационно-оптические исследования, измерены двулучепреломление и углы вращения оптической индикатрисы в интервале температур 100–400 К. Установлено, что при комнатной температуре этот слоистый кристалл в зависимости от степени влажности атмосферы может находиться в трех состояниях: *A*, *B* и *C*, различающихся симметрией и свойствами. Кристалл  $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$  в состоянии *A*, реализующийся при относительной влажности RH = 90–100%, испытывает несобственный сегнетоэластический фазовый переход первого рода  $P\bar{1} \leftrightarrow C2/m$ , сопровождающийся сильными аномалиями оптических характеристик, двойникованием, появлением сдвиговой деформации  $x_6$  при температурах  $T_2^\downarrow = 308$  К и  $T_2^\uparrow = 313$  К. Наиболее устойчивое состояние  $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$  — *B* (RH = 20–90%) — сохраняет моноклинную симметрию  $C2/m$  в области температур 100–370 К. В сухой атмосфере (RH = 0–20%) или при  $T_1 \approx 370$  К кристалл становится безводным ( $K_2NbOF_5$ ) с симметрией  $P4/nmm$  (состояние *C*). Различие кристаллов в состояниях *A* и *B* объясняется наличием или отсутствием молекул воды в межслоевых пространствах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (НШ-4828.2012.2).

### 1. Введение

Интерес к оксифторидным соединениям объясняется возможностью получить новые функциональные материалы с ацентричной симметрией и широким диапазоном прозрачности, так как структура таких веществ состоит из катионов *A* и изолированных полярных комплексов  $[BX_6]^{2-}$  [1]. Сравнительный анализ соединений с общей формулой  $A_2BX_6$ , где *A* = К, Rb, Cs, Na, NH<sub>4</sub>; *B* = Nb, Мо, W; *X* = O(F), показал особенность структуры калиевых кристаллов [1–8]. Анионные группы  $BX_6$  в этих веществах изолированы и расположены так, что образуют два типа межконтраэдрических полиэдров. Первый тип — октаэдрические полости, образованные вершинами шести соседних комплексов  $BX_6$ . В них размещена половина ионов калия. Второй тип — двенадцатиугольные полиэдры, образованные гранями  $BX_6$ -групп. Они заполнены только наполовину оставшимися атомами калия. Свободные полости может занимать вода, образуя кристаллогидраты. При потере воды общий мотив структуры сохраняется, но изменяются атомные координаты и параметры ячейки, что приводит к смене симметрии вещества. Безводные кристаллы  $K_2NbOF_5$ ,  $K_2MoO_2F_4$ ,  $K_2WO_2F_4$  имеют симметрию  $P4/nmm$  (Nb:  $a = 6.12$  Å,  $c = 8.98$  Å,  $Z = 4$ ) [2–4], тогда как кристаллогидраты вырастают моноклинными с разными пространственными группами. Согласно [4–6], кристаллы  $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ ,  $K_2MoO_2F_4 \cdot H_2O$  и  $K_2WO_2F_4 \cdot H_2O$  имеют симметрию

$P2_1/c$  (Nb:  $a = 6.241$  Å,  $b = 6.197$  Å,  $c = 17.935$  Å,  $\beta = 95.03^\circ$ ,  $Z = 4$ ), а  $K_2MoO_2F_4 \cdot H_2O$  —  $C2/m$  [7].

Недавние исследования структуры  $K_2WO_2F_4 \cdot H_2O$  на монокристалле показали, что при комнатной температуре вещество имеет группу симметрии  $C2/m$  ( $a = 8.791(1)$  Å,  $b = 8.792(1)$  Å,  $c = 9.152(1)$  Å,  $\beta = 98.675^\circ$ ,  $Z = 4$ ) [8]. Молекулы  $H_2O$  расположены в двенадцатиугольных полиэдрах и удерживаются водородными связями со всеми лигандами. Выбранная модель структуры с разупорядочением кристаллической воды в двух положениях вокруг оси второго порядка предполагает возможность понижения симметрии при охлаждении. Кроме того, обнаружено [8], что в зависимости от степени влажности атмосферы слоистый кристалл  $K_2WO_2F_4 \cdot H_2O$  имеет два состояния (*A* и *B*) с разными последовательностями обратимых и необратимых фазовых превращений. В образцах типа *A* наблюдается смена симметрии фаз:  $P\bar{1} \leftrightarrow C2/m \rightarrow P4/nmm$ . Собственный сегнетоэластический фазовый переход второго рода ( $P\bar{1} \leftrightarrow C2/m$ ) сопровождается двойникованием и появлением сдвиговой деформации  $x_6$ . В кристаллах типа *B* при обратимом фазовом переходе сингония вещества не изменяется:  $m \leftrightarrow C2/m \rightarrow P4/nmm$ . Экспериментально доказано, что структура, симметрия и параметры решетки кристалла  $K_2WO_2F_4 \cdot H_2O$  в состояниях *A* и *B* при комнатной температуре одинаковы [8]. Кристаллическая вода в  $K_2WO_2F_4 \cdot H_2O$  исчезает при  $T_1 \approx 350$ –380 К, затем легко восстанавливается из атмосферы в течение суток. Предполагается, что различие кристаллов в состояниях *A* и *B* вызвано

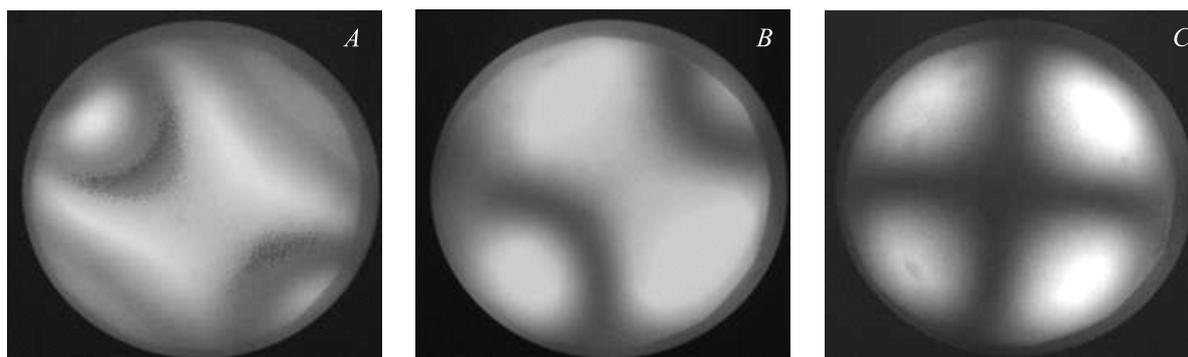


Рис. 1. Коноскопические картины от пластинок  $(001)_T$  кристалла  $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$  в состояниях A, B, C.

наличием (A) или отсутствием (B) молекул воды (кроме кристаллической) в межслоевых пространствах в количестве не более 0.1% от общей массы вещества.

В настоящей работе синтезированы и выращены монокристаллы  $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ , проведены поляризационно-оптические исследования, измерены угол вращения оптической индикатрисы и двулучепреломление по методу компенсатора Берека с точностью  $\pm 0.0001$ . Эксперименты выполнены с помощью микроскопа „Axioskop-40“ и температурной камеры „Linkam LTS 350“ в интервале 100–400 К.

## 2. Выращивание кристаллов

Синтез кристаллов оксофторониобата калия осуществлялся путем взаимодействия исходного оксида ниобия (V) с концентрированной (40%) кислотой HF при нагревании на плитке (например, 20 г оксида и 40–45 ml HF). Затем раствор отфильтровывали и вводили калийсодержащий реагент (химически чистые KCl,  $KHF_2$  и KF). Добавление их в стехиометрическом количестве в расчете на образование  $K_2NbOF_5$  не приводило к получению желаемого результата. По данным рентгенофазового анализа обильный кристаллический осадок представлял собой оксофторониобаты более сложного состава:  $K_5NbO_3F_{14} \cdot H_2O$  или  $K_3Nb_2OF_{11}$ . К полученному осадку добавляли избыток KF (например, 20 г  $K_5NbO_3F_{14} \cdot H_2O$  смешивали с 5 г KF), растворяли в водном растворе HF, фильтровали и при упаривании на воздухе получали пластинчатые кристаллы  $K_2NbOF_5 \cdot nH_2O$ . Сразу после выращивания кристаллы содержали 1.9  $H_2O$  (данные термогравиметрии). Со временем содержание воды изменилось, и при относительной влажности  $RH = 40\text{--}50\%$  состав стал точно соответствовать стехиометрической формуле  $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ .

Кристаллы вырастают в основном в виде прямоугольных слюдоподобных пластинок  $(001)_T$  [2] с идеальной плоскостью спайности. Боковая огранка таких пластинок осуществляется по  $(110)_T$  и  $(\bar{1}\bar{1}0)_T$ . В то же время отобранные образцы среза  $(010)$  всегда представляют собой поликристаллические сростки-двойники с разориентацией оптических индикатрис в соседних областях на

угол  $2\varphi \approx 5^\circ$ . Этот факт исключал возможность рентгеноструктурных исследований полученного вещества на монокристалле. В настоящей работе на ростовых образцах  $(001)_T$  и  $(010)$  проведены поляризационно-оптические исследования, измерены угол вращения оптической индикатрисы и двулучепреломление по методу компенсатора Берека с точностью  $\pm 0.0001$ . Эксперименты выполнены с помощью микроскопа „Axioskop-40“ и температурной камеры „Linkam LTS 350“ в интервале 100–400 К.

## 3. Экспериментальные результаты

Наблюдения  $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$  с помощью поляризационного микроскопа показали, что в зависимости от влажности воздуха это вещество при комнатной температуре может существовать в трех состояниях (A, B, C) (рис. 1), переходя из одного в другое при изменении концентрации паров воды в окружающем пространстве. Можно наблюдать переходный фронт,двигающийся от краев к центру (рис. 2, a, b). При медленно протекающих процессах кристаллические пластинки остаются прозрачными. Эти три состояния различаются величиной оптической анизотропии в пластинках  $(001)_T$ :

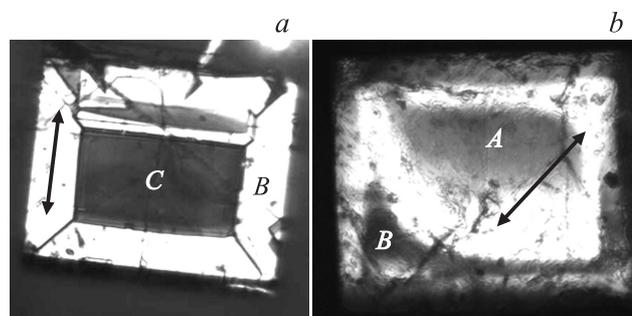
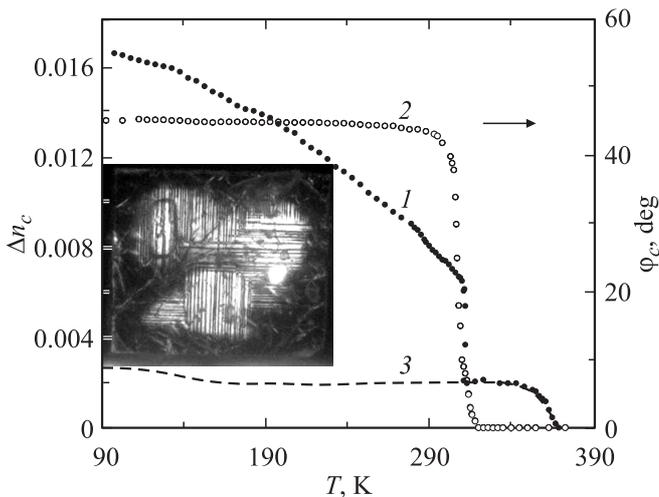


Рис. 2. Сосуществование областей A, B, C в образцах  $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$  при комнатной температуре. a — образец исследуется в зимний период (отопительный сезон,  $RH \approx 20\%$ ), b — кристалл во влажной атмосфере летом ( $RH \approx 90\%$ ). Стрелками указаны положения погасания.



**Рис. 3.** Температурные зависимости двулучепреломления  $\Delta n_c(T)$  (1) и угла поворота оптической индикатрисы  $\varphi_c(T)$  (2) в кристалле  $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$  в состоянии А. На вставке — появляющаяся в процессе охлаждения в средней части образца полосчатая двойниковая структура с границами вдоль  $[110]_T$ . Кривая 3 — поведение  $\Delta n_c(T)$  в состоянии В.

А —  $\Delta n_c \approx 0.01$ , В —  $\Delta n_c = 0.02$ , С —  $\Delta n_c = 0$ , а также расположением осей оптических индикатрис в них. При относительной влажности воздуха 90–100% реализуется вариант А: сильное двулучепреломление  $\Delta n_c$ , поворот оптической индикатрисы на  $\varphi_c = 43^\circ$  от грани роста  $[110]_T$ . При RH = 20–90% в кристалл  $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$  существует в наиболее устойчивой форме (состояние В) со слабым двулучепреломлением  $\Delta n_c$  и „прямым“ погасанием пластинки (001) вдоль грани роста ( $\varphi_c = 0$ ). Очевидно, что состояние С — это тетрагональный кристалл  $K_2NbOF_5$  [2]. Потеря кристаллической воды возможна даже при комнатной температуре при влажности воздуха ниже 20%.

Температурные исследования положения погасания пластинки (001)<sub>T</sub> в состоянии А показали, что величина угла  $\varphi_c$  зависит от температуры (рис. 3, кривая 2). В интервале 100–300 К его изменение незначительно ( $\varphi_c = 45$ – $42^\circ$ ), однако при дальнейшем повышении температуры наблюдается резкое уменьшение угла до нуля вблизи  $T_2^\dagger = 313$  К. Из-за наличия больших изменений угла  $\varphi_c(T)$  в процессе измерения двулучепреломления  $\Delta n_c(T)$  производилась дополнительная ориентация образца в каждой температурной точке для совмещения с координатами оптической индикатрисы. Результаты температурных измерений  $\Delta n_c(T)$  кристалла в состоянии А приведены на рис. 3 (кривая 1). Оптическая анизотропия при низких температурах  $T \approx 100$  К достигает максимального значения  $\Delta n_c \approx 0.016$ . В процессе нагревания двулучепреломление такого образца плавно понижается и вблизи  $T \approx 312$  К достигает  $\Delta n_c \approx 0.006$ , затем при  $T_2^\dagger = 313$  К происходит скачкообразное уменьшение до значения  $\Delta n_c = 0.002$ . При дальнейшем нагревании двулучепреломление  $\Delta n_c$  не изменяется вплоть до темпе-

ратуры 360 К, затем оно плавно уменьшается, и при  $T_1 \approx 370$  К оптическая анизотропия исчезает:  $\Delta n_c = 0$ . Кристалл становится оптически одноосным.

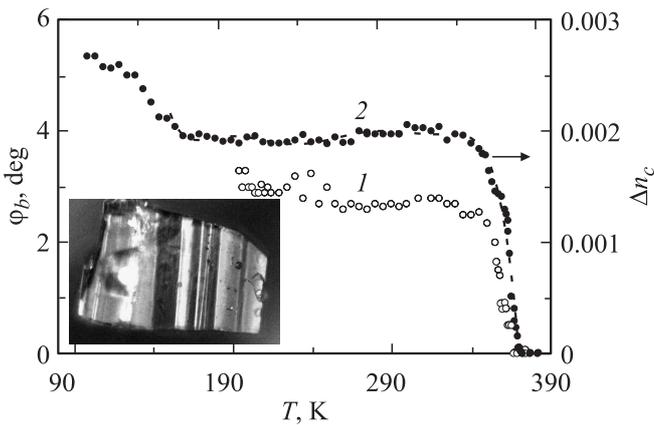
Если не нагревать образец выше  $T_1$ , то в процессах охлаждения аномалии  $\Delta n_c(T)$  и  $\varphi_c(T)$  вновь наблюдаются, но со смещением на  $\delta T = 5$  К ( $T_2^\dagger = 308$  К). При этом в области температур  $T < T_2^\dagger$  в поле зрения поляризационного микроскопа появляется яркая полосчатая двойниковая картина с границами вдоль  $[110]_T$  (рис. 3, вставка), свидетельствующая о том, что в кристалле произошло понижение сингонии вследствие сегнетоэластического фазового перехода. Оптические индикатрисы в соседних двойниках вблизи 300 К развернуты на очень большой угол  $2\varphi_c \approx 86^\circ$ . Такая картина чаще наблюдается лишь в средней части образца. На краях пластинки сохраняется „прямое“ погасание вдоль  $[110]_T$ . При повторных процессах нагрева-охлаждения через  $T_2$  область образца с двойниками постепенно сужается и может исчезнуть полностью.

В отличие от кристалла А в пластинке (001)<sub>T</sub> в состоянии В „прямое“ погасание ( $\varphi_c = 0$ ) наблюдается в области температур 90–370 К. В таких образцах двулучепреломление мало и не изменяется в интервале температур 150–350 К (рис. 4, кривая 2). Ниже 150 К в зависимости  $\Delta n_c(T)$  наблюдается небольшая аномалия неизвестной природы, а вблизи  $T_1 \approx 370$  К двулучепреломление уменьшается до нуля, кристалл теряет кристаллическую воду и становится тетрагональным. Для сравнения оптической анизотропии двух состояний кристалла  $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$  зависимость  $\Delta n_c(T)$  для фазы В также показана на рис. 3 (линия 3). Видно, что выше  $T_2^\dagger = 313$  К температурное поведение двулучепреломления в пластинке (001)<sub>T</sub> одинаково для состояний А и В. Различие образцов типа А и В имеет место только при температурах ниже  $T_2^\dagger = 308$  К. Двулучепреломление кристаллов в состоянии А резко возрастает в результате фазового перехода  $T_2^\dagger$  (рис. 3, кривая 2), тогда как оптическая анизотропия образцов в состоянии В изменяется слабо (рис. 3, кривая 3).

Образцы роста среза (010) как в состоянии А, так и в состоянии В имеют полосчатую двойниковую структуру с разворотами индикатрис в соседних областях на небольшой угол  $2\varphi_b \approx 5^\circ$  (рис. 4, вставка). Температурная зависимость угла погасания  $\varphi_b(T)$  представлена на рис. 4 (кривая 1). Он имеет примерно одинаковую величину в исследованном диапазоне температур и обращается в нуль при  $T > T_1$ .

#### 4. Обсуждение результатов

Описанные выше экспериментальные результаты указывают на то, что при комнатной температуре кристалл  $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$  может иметь различную симметрию в состояниях А, В и С. Существование поворота оптической индикатрисы в двух ортогональных плоскостях



**Рис. 4.** Температурное поведение угла разориентации в двойниках  $\varphi_b(T)$  (1) и температурная зависимость двулучепреломления  $\Delta n_c$  (2) в пластинках  $(001)_T$  (состояние B). На вставке — наблюдающаяся двойниковая картина в срезе  $(010)$  кристаллов  $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$  в состояниях A, B.

$\varphi_c = 43^\circ$  и  $\varphi_b \approx 2.5^\circ$  в образце  $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$  (состояние A) при максимальной влажности атмосферы доказывает принадлежность этого кристалла к триклинному классу симметрии  $P\bar{1}$ . При нагревании такого образца выше  $T_2^\uparrow = 313$  К угол  $\varphi_c$  резко уменьшается до нуля, а угол  $\varphi_b \approx 2.5^\circ$  сохраняется. Кристалл становится моноклинным.

Кристалл  $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$  в состоянии B при комнатной температуре принадлежит к моноклинному классу симметрии, так как наблюдается только  $\varphi_b \approx 2.5^\circ$ . При этом в пластинке  $(001)_T$  оси оптической индикатрисы расположены по огранке  $[110]_T$  и  $[1\bar{1}0]_T$ , поэтому для образцов типа B нами выбрана базоцентрированная группа симметрии  $C2/m$  в отличие от предложенной в [5]  $P2_1/c$ . Исследования двулучепреломления кристаллов  $\Delta n_c(T)$  и углов  $\varphi_c(T)$ ,  $\varphi_b(T)$  (рис. 3, 4) показали, что при температурах выше  $T_2^\uparrow$  образцы в состояниях A и B имеют одинаковые оптические характеристики и симметрию.

В процессе охлаждения при  $T_2^\downarrow = 308$  К кристаллы  $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$  в состоянии A испытывают обратимый фазовый переход первого рода, сопровождающийся двойникованием, появлением сдвиговой деформации  $x_6$  и вращением оптической индикатрисы на угол  $\varphi_c \approx \pm 43^\circ$ . В результате этого перехода теряются элементы симметрии группы  $C2/m$ : ось второго порядка и зеркальная плоскость. Происходит сегнетоэластический фазовый переход ( $P\bar{1} \leftrightarrow C2/m$ ).

Подобная ситуация наблюдалась в  $K_2WO_2F_4 \cdot H_2O$  [8], где в отличие от  $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$  изменение симметрии в кристалле в состоянии A происходит при более низких температурах:  $T_2 \approx 270$  К. Фазовый переход  $P\bar{1} \leftrightarrow C2/m$  назван собственным сегнетоэластическим, так как аномалии оптических констант ниже  $T_2$  описываются поведением появившейся компоненты деформации:  $\delta n_c(T) \propto \varphi_c(T) \propto \eta(T) \propto x_6(T)$ , где  $\delta n_c$  — аномальная

часть двулучепреломления,  $\eta$  — параметр перехода,  $x_6$  — компонента сдвиговой деформации. Несмотря на то что в  $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$  в состоянии A при  $T_2^\downarrow$  происходит идентичное изменение симметрии, мы полагаем, что в данном случае имеет место „несобственный“ сегнетоэластический переход, когда отсутствует линейная связь между параметром перехода  $\eta$  и компонентой деформации  $x_6$ . Этот вывод следует из нескольких наблюдений. Во-первых, отсутствует взаимосвязь между температурными зависимостями деформации оптической индикатрисы  $\delta n_c(T)$  и ее поворота  $\varphi_c(T)$  в низкотемпературной области (рис. 3, кривые 1 и 2). Во-вторых, фазовый переход при  $T_2$  является переходом первого рода, сопровождающимся скачкообразным изменением оптических характеристик, движением фазового фронта по образцу и температурным гистерезисом  $\delta T = 5$  К.

Образцы  $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$  в состоянии B не испытывают такого перехода и сохраняют моноклинную симметрию вплоть до температуры жидкого азота. Природа аномалии двулучепреломления  $\Delta n_c(T)$  вблизи 150 К не установлена.

## 5. Заключение

Проведенные исследования показали, что кристалл  $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$  при комнатной температуре в зависимости от влажности атмосферы может существовать в трех состояниях, различающихся симметрией: A —  $P\bar{1}$ , B —  $C2/m$ , C —  $P4/nmm$  (безводный образец). Наиболее устойчивым состоянием является B, так как оно реализуется при нормальной влажности (RH = 20–90%). Исходя из поляризационно-оптических наблюдений симметрией  $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$  в состоянии B нами выбрана группа  $C2/m$ , а не  $P2_1/c$ , предложенная в [5].

Кристалл  $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$  в состоянии A испытывает последовательность обратимых и необратимых фазовых превращений в области температур 100–600 К. Изменение симметрии  $P\bar{1} \leftrightarrow C2/m$  происходит при фазовом переходе первого рода  $T_2^\downarrow = 308$  К,  $T_2^\uparrow = 313$  К. Переход является несобственным сегнетоэластическим, сопровождается появлением сдвиговой деформации  $x_6$ . В состоянии B не обнаружено изменения симметрии. Необратимый переход между моноклинной и тетрагональной фазами кристаллов типа A и B происходит при  $T_1 \approx 370$  К, сопровождается потерей кристаллической воды. Структурная вода легко восстанавливается из атмосферы в течение суток.

Различие кристаллов в состояниях A и B объясняем подобно [8] возможным наличием молекул воды в межслоевых пространствах образцов типа A, удерживаемых водородными связями. В пользу этого предположения свидетельствуют эксперименты по наблюдению за двойникованием при повторных проходах через  $T_2$  (рис. 3, вставка). После пребывания при относительно высоких температурах 320–340 К область образца с сегнетоэластическими двойниками в состоянии A постепенно

сужается из-за потери „межслоевой“ воды на краях, а область образца в состоянии *B* разрастается.

Согласно [8], в кристалле  $K_2WO_2F_4 \cdot H_2O$  состояние *A* — наиболее устойчивое, хотя масса „межслоевой“ воды невелика и составляет не более 0.1% от общей массы вещества. Предполагается, что замерзание такой воды при  $T_2 \approx 270$  К приводит к упорядочению молекул кристаллической воды в одном из двух положений и понижению симметрии при сегнетоэластическом переходе  $P\bar{1} \leftrightarrow C2/m$ . В [8] показано, что кристаллическая вода также удерживается в решетке водородными связями между молекулами воды и всеми лигандами. Эти связи достаточно сильны в  $K_2WO_2F_4 \cdot H_2O$ , поэтому кристаллогидрат существует при  $RH = 0-100\%$  и температурах ниже  $T_1 \approx 380$  К.

В  $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$  состояние *A* является неустойчивым. Оно существует только при максимальной (90–100%) относительной влажности атмосферы. Упорядочение молекул  $H_2O$  при фазовом переходе происходит при более высокой температуре  $T_2^{\downarrow} = 308$  К, чем в вольфрамовом соединении. Более того, область существования самого кристаллогидрата ограничена степенью влажности  $RH = 20-100\%$ . Дегидратация может произойти даже при комнатной температуре в достаточно сухой атмосфере. Отсюда можно сделать вывод, что водородные связи, удерживающие как кристаллическую, так и „межслоевую“ воду в  $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ , гораздо слабее, чем в  $K_2WO_2F_4 \cdot H_2O$ .

Таким образом, изученный слоистый кристалл  $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ , как и  $K_2WO_2F_4 \cdot H_2O$ , весьма чувствителен к концентрации паров воды в воздухе. Молекулы воды, проникая в межслоевые пространства, изменяют свойства вещества, не меняя кристаллической структуры. Наличие такой „межслоевой“ воды характерно для некоторых минералов слоистой структуры (монтмориллонит, слюда).

## Список литературы

- [1] A. Agulyansky. The chemistry of tantalum and niobium fluoride compounds. Elsevier (2004). 396 p.
- [2] Г.З. Пинскер, В.Г. Кузнецов. Кристаллография **13**, 74 (1968).
- [3] Z.H. Jie, A. Garcia, F. Guillen, J.-P. Chaminade, C. Fouassier. Eur. J. Solid State Inorg. Chem. **30**, 773 (1993).
- [4] Г.З. Пинскер. Кристаллография **11**, 741 (1966).
- [5] D. Grandjean, R. Weiss. Bull. Soc. Chim. **8**, 3040 (1967).
- [6] D. Grandjean, R. Weiss. Bull. Soc. Chim. **8**, 3049 (1967).
- [7] D. Grandjean, R. Weiss. Bull. Soc. Chim. **8**, 3054 (1967).
- [8] С.В. Мельникова, А.Д. Васильев, А.Г. Кочарова. ФТТ **53**, 2312 (2011).