

Механизм фазовых переходов в сегнетоэластике $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$

© И.Н. Флёрв, В.Д. Фокина, М.В. Горев, А.Д. Васильев, А.Ф. Бовина,
М.С. Молокеев, А.Г. Кочарова, Н.М. Лапташ*

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,
660036 Красноярск, Россия

*Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,
690022 Владивосток, Россия

E-mail: flerov@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 29 июня 2005 г.)

Выполнены прецизионные исследования теплофизических свойств и структуры кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$. Надежно установлено существование последовательности из двух фазовых переходов при $T_1 = 201$ К и $T_2 = 160$ К, характеризующейся выклиниванием промежуточной фазы с ростом давления. Определена роль тетраэдрических и октаэдрических ионных групп в механизме структурных превращений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия отечественной науке, Красноярского краевого фонда науки — РФФИ (грант № 05-02-97707-р_Енисей) и гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ (грант НШ 939.2003.2).

PACS: 64.70.Kb, 65.40.De

Кристаллы с общей формулой $A_2\text{MO}_2\text{F}_4$ ($A = \text{Na}, \text{Rb}, \text{Cs}$ или молекулярный катион; $M = \text{W}, \text{Mo}$), структура которых содержит октаэдрические ионные группы, в зависимости от размера и формы катионов могут обладать различной симметрией. До сих пор сведения об устойчивости этих структур по отношению к изменению внешних параметров (температуры, давления) практически отсутствовали. Лишь недавно [1] было показано, что соединение $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$, кристаллическая решетка которого обладает при комнатной температуре ромбической симметрией (пр. гр. *Стт*, $Z = 4$) [2], испытывает при понижении температуры по крайней мере один фазовый переход. Структурное искажение в этом оксифториде при $T_1 = 202$ К было надежно зафиксировано при оптических и поисковых калориметрических исследованиях. Вопрос о существовании второго фазового перехода, в пользу которого свидетельствовала наблюдавшаяся при более низких температурах ($T_2 \approx 170$ К) аномалия теплоемкости, воспроизводимая при термоциклировании, остался открытым, так как в этой области температур не было обнаружено особенностей в поведении оптических свойств. Генерация второй оптической гармоники в искаженных фазах отсутствовала.

Экспериментальных данных, полученных в [1,2] явно недостаточно для надежного утверждения о количестве фазовых переходов в $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ и тем более об их механизмах. Для ответа на эти вопросы в настоящей работе выполнены подробные исследования теплоемкости методом адиабатического калориметра, поведения параметров элементарной ячейки методом порошкового рентгеновского дифрактометра и фазовой $T-p$ -диаграммы методом дифференциального термического анализа (ДТА) под гидростатическим давлением. Несмотря на то что структура $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ при комнатной температуре была определена ранее в [2], мы повторили рентгеновские исследования на монокристаллическом дифрактометре с целью изучения характера

распределения электронной плотности атомов фтора и кислорода. Эта информация в совокупности с термодинамическими параметрами должна была способствовать более точному определению роли этих атомов в механизме фазовых переходов.

Синтез образцов был выполнен по методике, аналогичной использованной в [1].

1. Коэффициенты расширения, теплоемкость, фазовая $T-p$ -диаграмма

Как отмечалось в [1], заметных различий рентгенограмм, соответствующих исходной и искаженной фазам, обнаружено не было. Для подтверждения того, что аномалии теплоемкости в $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$, обнаруженные в [1], связаны со структурными превращениями, нами были выполнены рентгеновские исследования с использованием дифрактометра ДРОН-2 в широком температурном интервале на монокристаллических пластинках ориентаций (600), (0140) и (006). Изменения параметров элементарной ячейки a_i хотя и наблюдались при T_1 и T_2 , но оказались незначительными. Более наглядно аномальное поведение проявляется на температурных зависимостях коэффициентов линейного теплового расширения $\alpha_i = a_i^{-1} (\partial a_i / \partial T)$ (рис. 1). Таким образом, было получено дополнительное доказательство того, что исследуемое соединение действительно испытывает последовательность из двух структурных фазовых переходов.

Для получения более полной информации о характере поведения теплоемкости и термодинамических параметров фазовых переходов в $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ были проведены подробные исследования этого соединения методом адиабатического калориметра в интервале температур

80–320 К. Исследуемый образец массой 1.915 г герметично упаковывался в индиевый контейнер в атмосфере гелия. Измерения проводились в режимах дискретных ($\Delta T = 2\text{--}3.5$ К) и непрерывных ($dT/dt = 0.14$ К/мин) нагревов.

На рис. 2 представлена температурная зависимость молярной теплоемкости кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$. Как и в ДСМ-экспериментах [1], обнаружены две аномалии теплоемкости. Уточненные температуры фазовых переходов составили $T_1 = 201.2 \pm 0.1$ К и $T_2 = 160 \pm 1$ К.

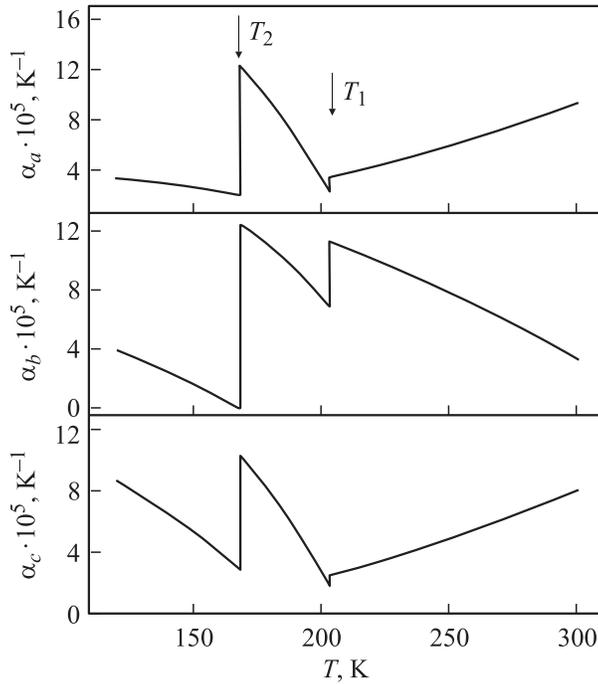


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициентов линейного теплового расширения кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$.

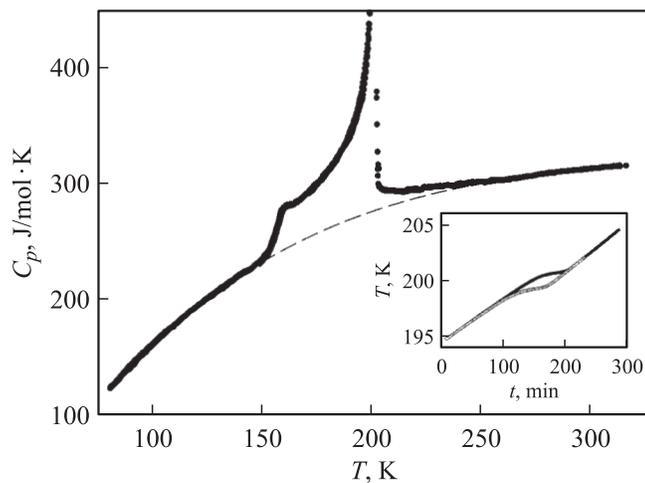


Рис. 2. Температурная зависимость молярной теплоемкости $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ в широком интервале температур. Штриховая линия — решеточная теплоемкость. На вставке — термограммы в режимах нагрева и охлаждения вблизи T_1 .

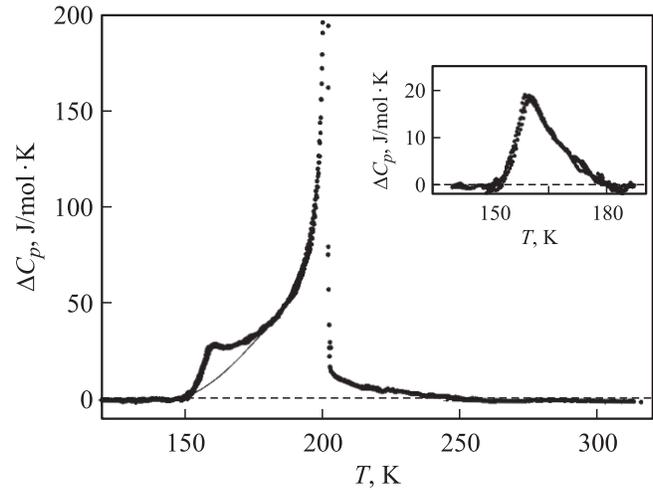


Рис. 3. Температурная зависимость избыточной теплоемкости $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$. На вставке — аномалия теплоемкости при T_2 .

В результате исследований окрестностей T_1 методом квазистатических термограмм в режимах нагрева и охлаждения ($dT/dt = 0.04$ К/мин) установлено, что гистерезис температуры перехода составляет $\delta T_1 = 1.4$ К (вставка на рис. 2). Эта величина оказалась намного меньше наблюдавшейся (9 К) при исследовании методом ДСМ с существенно большей скоростью изменения температуры $dT/dt = 8$ К/мин [1]. Такая значительная зависимость $\delta T_1(dT/dt)$ является свидетельством того, что фазовый переход при T_1 — превращение первого рода, и объясняется тем, что большая скорость приводит к более неравновесным условиям эксперимента и таким образом к более существенным эффектам перегрева и переохлаждения. На основе экспериментов в квазиравновесных условиях была определена также величина скрытой теплоты превращения при T_1 , составившая $\delta H_1 = 620 \pm 100$ Дж/моль.

К сожалению, метод адиабатического калориметра не позволяет проводить измерения теплоемкости в режиме охлаждения в широком интервале температур. Поэтому нам не удалось установить характер изменения аномалии при T_2 при охлаждении кристалла.

Штриховой линией на рис. 2 показана решеточная теплоемкость C_L , которая определялась полиномиальной аппроксимацией экспериментальных данных $C_p(T)$ вдали от температуры перехода. Избыточная теплоемкость ΔC_p представляет собой разность полной молярной и решеточной теплоемкостей (рис. 3). Как видно, аномальная теплоемкость существует в довольно широком интервале температур (~ 60 К) выше T_1 . Это свидетельствует о наличии предпереходных явлений в исходной фазе кристалла, наблюдавшихся и на температурной зависимости двупреломления [1].

В промежуточной фазе избыточная теплоемкость, связанная с высокотемпературным переходом, плавно убывает и в области T_2 ее можно рассматривать в качестве фоновой теплоемкости при низкотемператур-

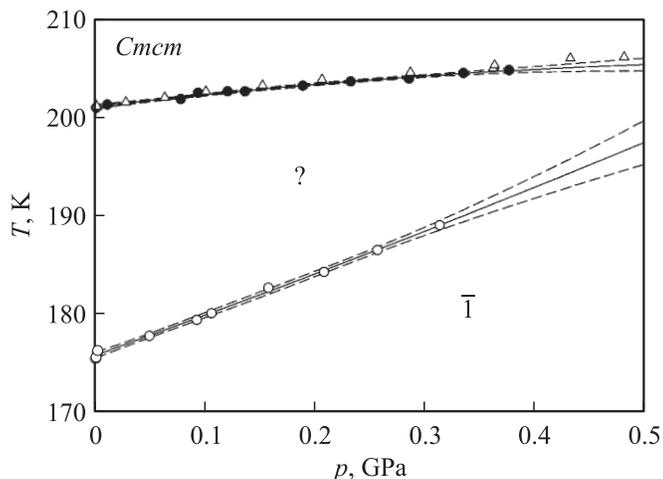


Рис. 4. Фазовая T – p -диаграмма $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$.

ном превращении (рис. 3). Это позволило определить интегральные характеристики обоих фазовых переходов. Величины изменений энтальпии, связанных со структурными превращениями, определялись путем интегрирования соответствующих функций $\Delta C_p(T)$ в интервалах температур 150–260 К для высокотемпературного перехода и 150–180 К для низкотемпературного превращения (рис. 3). Эти параметры оказались соответственно равны $\Delta H_1 = 3420 \pm 170 \text{ J/mol}$ и $\Delta H_2 = 235 \pm 15 \text{ J/mol}$.

С целью изучения устойчивости исходной фазы к воздействию избыточного гидростатического давления были проведены калориметрические исследования соединения $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ методом ДТА в бомбе высокого давления. Методика эксперимента аналогична использованной в [3]. На рис. 4 представлена фазовая T – p -диаграмма. Видно, что температуры обоих фазовых переходов с увеличением давления растут нелинейно. Начальные наклоны фазовых границ составляют $dT_1/dp = 13.4 \pm 0.4 \text{ K/GPa}$ и $dT_2/dp = 41.7 \pm 1 \text{ K/GPa}$, т. е. при увеличении гидростатического давления области существования исходной ромбической и промежуточной фаз сужаются. Тройных точек и фаз, индуцированных давлением, вплоть до 0.5 GPa обнаружено не было. Однако исходя из вида фазовой диаграммы можно предположить наличие тройной точки в районе 0.7 GPa, где происходит выклинивание промежуточной искаженной фазы.

Следует обратить внимание на то, что температура T_1 удовлетворительно совпадает с определенной в экспериментах на адиабатическом калориметре. Однако интервал температур существования промежуточной фазы в ДТА-измерениях оказался на 15 К уже. На данном этапе в качестве единственной причины, хоть в какой-то мере объясняющей существенное несовпадение величин T_2 в сравниваемых экспериментах, можно предположить влияние на эту температуру скорости изменения температуры образца, которая в калориметрических экспериментах на порядок меньше, чем в ДТА-измерениях. Как

уже отмечалось при обсуждении величины δT_1 , такое явление характерно для фазовых переходов первого рода.

2. Структура исходной фазы

Определение кристаллической структуры $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ выполнено при температуре 238 К на рентгеновском монокристаллическом автодифрактометре SMART APEX II CCD (Брукер, ФРГ). Образец представлял собой эллипсоид с максимальным размером $\sim 0.25 \text{ mm}$. Интенсивности отражений измерены в пределах $2\theta < 65^\circ$, при этом индексы варьировались в следующих интервалах: $-6 \leq h \leq 5$; $-9 \leq k \leq 21$; $-8 \leq l \leq 10$. Анализ систематических погасаний и параметры элементарной ячейки позволили установить ромбическую сингонию и C -центрировку ячейки. В процессе поиска и уточнения структуры проверялись три возможные группы симметрии: $C2cm$, $C2c_1$ и $C2cm$. Модель структуры выделялась во всех трех случаях. После уточнения финальные R -факторы были близки, но уточнение в группе $C2cm$ имело преимущественные характеристики: 31 уточняемый параметр (против 50 в нецентросимметричных группах), отсутствие вырожденных эллипсоидов тепловых колебаний атомов и хорошие параметры усреднения эквивалентных отражений. Кроме того, в рамках групп $C2c_1$ и $C2cm$ невозможно было установить абсолютную конфигурацию. В результате имеются все основания остановить выбор на группе $C2cm$. Основные характеристики эксперимента и уточнения приведены в табл. 1, а координаты атомов и тепловые параметры — в табл. 2.

Структура исследуемого соединения (рис. 5) состоит из изолированных октаэдров WO_2F_4 , в которых две позиции заняты раздельно атомами фтора и кислорода, а четыре эквивалентных положения заполнены на 75%

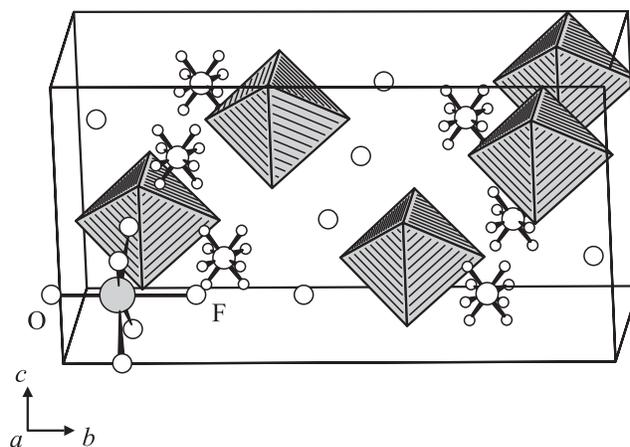


Рис. 5. Элементарная ячейка кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$. Атом азота N1 представлен в окружении атомов водорода, принадлежащих тетраэдру, разупорядоченному по двум положениям.

Таблица 1. Кристаллографические и экспериментальные данные рентгеновских исследований $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$

T, K	Излучение	Полное число отражений	Независимые отражения	Отражения с $F_{hkl} \geq 4\sigma_F$	$R_{\text{int}}/R_{\sigma}$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$R1; wR2$ по всем отражениям	Goof (качество подгонки)
238	MoK α	1453	498	471	0.0186/0.0211	5.9292(3)	14.3940(7)	7.1351(3)	0.0264; 0.0573	1.031

Таблица 2. Относительные координаты и эквивалентные тепловые параметры атомов в структуре $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$. $U_{\text{equi}} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^*$

Атом	x	y	z	$U_{\text{equi}}, \text{Å}^2$
W	0	0.10757(3)	0.25	0.0279(2)
O	0	-0.0132(4)	0.25	0.030(2)
F	0	0.2475(4)	0.25	0.045(2)
F(O)	0.2280(6)	0.1209(2)	0.0656(4)	0.0338(7)
N1	0.5	0.2753(6)	0.25	0.028(2)
N2	0	0.4427(6)	0.25	0.028(2)

Таблица 3. Угловые и линейные параметры структуры $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$

Атомы	Длина, Å	Атомы	Угол, deg
W–O	1.738(6)	O–W–F(O)	95.8(1)
W–F(O)	1.896(3)	F–W–F(O)	84.2(1)
W–F	2.014(6)	F(O)–W–F(O)	87.9(2)
O–F(O)	2.699(5)		91.0(2)
F–F(O)	2.622(5)		168.6(2)
F(O)–F(O)*	2.699(6)		
F(O)–F(O)**	2.631(6)		

Примечание. F(O)* имеет координаты $(-x, y, z)$, а F(O)** — координаты $(x, y, 1/2 - z)$.

фотором и 25% кислородом (строка F(O) в табл. 2). Расстояние W–O меньше, чем W–F (табл. 3), в то время как O–F(O) больше, чем F–F(O), что является следствием выхода атома вольфрама из плоскости прямоугольника, составленного атомами F(O). Таким образом, благодаря локализации части лигандов установлено, что расположение атомов кислорода и фтора соответствует цис-конфигурации. Этот вариант соответствует более низкой локальной симметрии (C_{2v}) октаэдра WO_2F_4 ; следовательно, вероятность разупорядочения атомов F(O) в плоскости прямоугольника невелика.

Атомы азота, принадлежащие тетраэдрам NH_4 , были локализованы на линии пересечения зеркальных плоскостей.

3. Обсуждение

В исследованном соединении оба фазовых перехода, как показано выше, являются превращениями первого рода. Тем не менее только для высокотемпературного

фазового перехода характерно наличие значительной избыточной теплоемкости в широком интервале температур ниже T_1 . Поэтому именно для данного перехода имеет смысл анализировать зависимость $\Delta C_p(T)$.

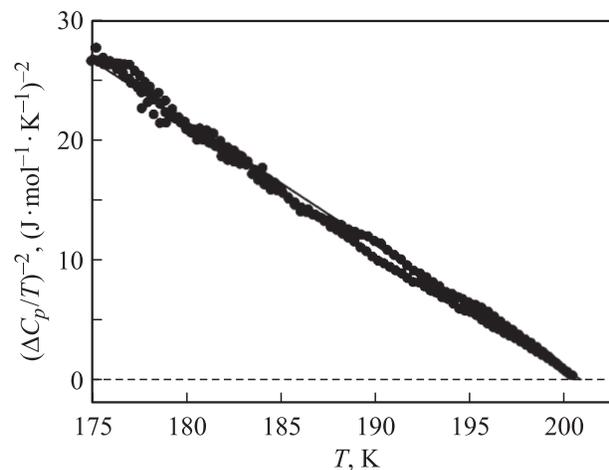
В соответствии с феноменологической теорией Ландау величина $(\Delta C_p/T)^{-2}$ ниже точки фазового перехода является линейной функцией температуры [4]

$$\left(\frac{\Delta C_p}{T}\right)^{-2} = \left(\frac{2\sqrt{B^2 - 3A'C}}{A_T^2}\right) + \frac{12C}{A_T^3}(T_0 - T), \quad (1)$$

где $A = A' + A_T(T - T_0)$, B, C — коэффициенты термодинамического потенциала $\Delta\Phi(p, T, \eta) = A\eta^2 + B\eta^4 + C\eta^6$.

На рис. 6 представлено изменение с температурой квадрата обратной избыточной теплоемкости $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ для нескольких серий измерений. Видно, что зависимость (1) выполняется в широком интервале температур $\sim (T_1 - 25 \text{ K})$, что позволяет определить соотношения между коэффициентами термодинамического потенциала $A_T^3/C = 11.54 \text{ J}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$, $A_T^2/B = -2.19 \text{ J} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}^{-2}$. Судя по величине $N = \pm \sqrt{B^2/3A_T C T_C} = -0.063$, где $T_C = T_0 - B^2/(4A_T C)$ — температура Кюри [4], высокотемпературный переход в $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ близок к трикритической точке. В пользу этого свидетельствует также разность между T_1 и температурой обращения в нуль величины $(\Delta C_p/T)^{-2}$, которая составляет всего 0.2 K.

Поскольку исследованные фазовые переходы являются сегнетоэластическими [1], в искаженных фазах

**Рис. 6.** Температурная зависимость квадрата обратной избыточной теплоемкости $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$.

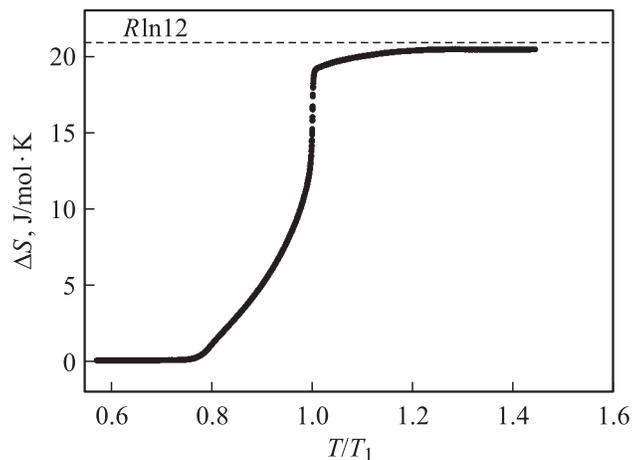


Рис. 7. Температурная зависимость избыточной энтропии $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$, связанной с последовательностью фазовых переходов.

кристалл разбивается на домены (структурные двойники). Это обстоятельство является причиной затруднений, возникающих при определении симметрии искаженных фаз рентгеновским методом. С другой стороны, поляризационно-оптические наблюдения позволили установить, что низкотемпературная фаза характеризуется предельно низкой сингонией, а именно триклинной. Поэтому можно утверждать, что все структурные элементы в $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ ниже T_2 упорядочены. В то же время, поскольку исследования генерации второй гармоники показали отсутствие сегнетоэлектричества в искаженных фазах этого кристалла, наиболее вероятной симметрией низкотемпературной фазы является $\bar{1}$.

При обсуждении вопроса о механизмах структурных искажений в кристаллах одним из аргументов в пользу той или иной модели является изменение энтропии при переходе. Величины энтропии, связанные с после-

довательными переходами в $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$, составляли соответственно $\Delta S_1 = 19.0 \pm 1.1 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ и $\Delta S_2 = 1.40 \pm 0.07 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$. Такое значительное различие энтропий переходов свидетельствует о том, что они безусловно имеют разные механизмы структурных искажений: первый случай соответствует процессам упорядочения, а второй относится к превращениям типа смещения. Поведение суммарной избыточной энтропии, связанной с обоими фазовыми превращениями в кристалле $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$, при изменении температуры, приведенной к T_1 , представлено на рис. 7.

Поскольку в рассматриваемой структуре атомы O и F, лежащие на оси b , однозначно локализованы, можно было ожидать, что они упорядочены. В то же время статистический беспорядок атомов F(O) в плоскости, перпендикулярной оси b , не исключал возможности их ориентационного разупорядочения.

Для исследования характера разупорядочения атомов фтора и кислорода были построены карты распределения электронной плотности атомов, составляющих ионную группу WO_2F_4 (рис. 8). Характер распределения электронной плотности всех атомов фтора и кислорода практически идентичен и свидетельствует об отсутствии ярко выраженной анизотропии их колебаний, т.е. об их практически упорядоченном состоянии. Таким образом, можно сделать заключение, что в соответствии с распределением электронной плотности атомов F, O и F(O) они не принимают активного участия в искажении структуры и поэтому не могут вносить какого-либо существенного вклада в энтропию переходов.

Что касается аммонийных групп, то, поскольку атомы азота расположены на линии пересечения зеркальных плоскостей, в первую очередь подлежит рассмотрению конфигурация с размещением атомов водорода на этих плоскостях. Однако анализ синтезов электронной плотности позволяет предположить такое расположение только в случае атома N1. Причем разупорядо-

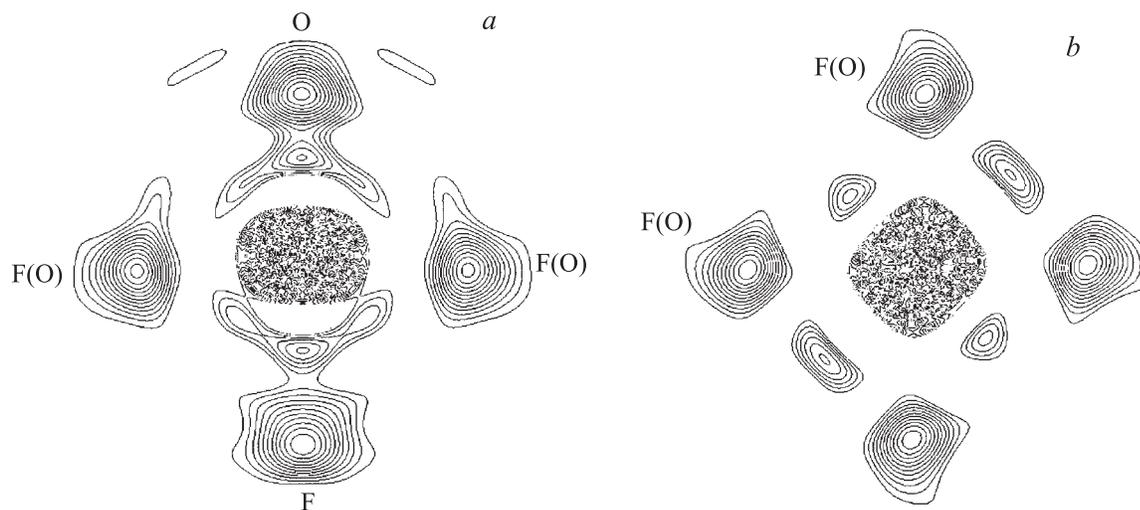


Рис. 8. Сечения электронной плотности октаэдра WO_2F_4 плоскостями, образованными атомами O-F(O)-F-F(O) (a) и содержащими только нелокализованные атомы F(O) (b).

чен ли тетраэдр по двум положениям сказать трудно: уточнение вариантов не дает однозначного ответа. Вблизи атома N2 на картине электронной плотности наблюдаются слабые максимумы, которые невозможно однозначно связать с тетраэдрическим расположением атомов водорода, и, следовательно, вывод об ориентации соответствующего тетраэдра затруднен. Однако тот же результат позволяет предположить, что и этот тетраэдр разупорядочен (может быть, даже в большей степени, чем тетраэдр с N1).

В предположении, что как в случае N1, так и в случае N2 атомы водорода размещены на плоскостях симметрии, рассматривались длины межатомных связей в окружении тетраэдров NH₄. Оказалось, что при этом существуют водородные связи типа N–H...F (и N–H...F(O)), с расстояниями H...F, изменяющимися в пределах от 2.4 до 2.8 Å. Причем в зависимости от ориентации тетраэдров каждый атом водорода участвует в нескольких связях, число которых меняется при повороте тетраэдра. Таким образом, можно предполагать, что оба тетраэдра в ромбической фазе разупорядочены, но вероятно, в различной степени, о чем свидетельствует анализ синтезов электронной плотности вблизи атомов азота. Каждый тетраэдр имеет, как минимум, два энергетически эквивалентных положения, когда атомы водорода расположены во взаимно перпендикулярных зеркальных плоскостях. В этом случае при полном упорядочении в результате фазовых переходов изменение энтропии должно составить, как минимум, $2R \ln 2$. Однако, поскольку в структурных исследованиях не были локализованы атомы водорода в окрестности атома N2, вполне вероятно, что соответствующий тетраэдр может иметь больше равновероятных ориентаций. В этом случае значение ΔS_1 должно быть больше чем $2R \ln 2$. Определенную нами из калориметрических данных значительную величину энтропии $\Delta S_1 \approx R \ln 10$, связанную с переходом при T_1 , можно представить, например, как сумму $\Delta S_1 = R \ln 10 = R \ln 2 + R \ln 5$. Первое слагаемое соответствует упорядочению тетраэдра с N1. Величина второго слагаемого свидетельствует в пользу выдвинутого выше предположения, что, по-видимому, тетраэдр с N2 более разупорядочен. Однако при разупорядочении структурного элемента совсем не обязательно, чтобы все занимаемые им положения (ориентации) являлись энергетически эквивалентными, когда справедлив простой подсчет энтропии по соотношению $\Delta S = R \ln(N_1/N_2)$. Здесь N_1 и N_2 — числа эквивалентных положений в исходной и искаженной фазах. Действительно, учитывая отмеченное выше варьирование числа и длин водородных связей в зависимости от ориентации тетраэдров, мы, по-видимому, столкнулись с подобной ситуацией в случае кристалла (NH₄)₂WO₂F₄. Тогда величину $\Delta S = R \ln 5$ можно интерпретировать двумя способами. Во-первых, $R \ln 5 = R \ln 4 + R \ln 1.25$ — это энтропия разупорядоченного по четырем положениям тетраэдра с N2 плюс избыточный вклад, связанный с дополнительными искажениями структуры, обусловлен-

ными, например, смещением других атомов. Во-вторых, вся величина $R \ln 5$ может быть связана с рассмотренной выше неэквивалентностью ориентаций тетраэдра при N2.

Таким образом, выполненный совместный анализ структуры и энтропии позволил сделать вывод, что критическими структурными элементами для перехода при T_1 являются тетраэдры NH₄.

С учетом небольшой величины изменения энтропии ($\Delta S_2 = 0.17R \ll R \ln 2$) при T_2 очевидно, что соответствующее искажение структуры не связано с процессами упорядочения и, скорее всего, может быть обусловлено небольшими смещениями некоторых атомов. На данном этапе это всего лишь предположение, так как данные о структуре низкотемпературных фаз отсутствуют. Из-за отмечавшегося ранее двойникования кристалла вследствие сегнетоэластической природы перехода более предпочтительными являются исследования методом порошковой дифракции.

Авторы признательны И.А. Байдиной, А.В. Вировцу (Институт неорганической химии СО РАН) за содействие в выполнении дифрактометрического эксперимента.

Список литературы

- [1] С.В. Мельникова, В.Д. Фокина, Н.М. Лапташ. ФТТ **48**, 1, 110 (2006).
- [2] N.M. Laptash, A.A. Udovenko, A.B. Slobodyuk, V.Ya. Kavun. Abstracts of 14th European Symposium on Fluorine Chemistry, Poznan, Poland (2004). P. 253.
- [3] И.Н. Флёрв, М.В. Горев, В.Д. Фокина, А.Ф. Бовина, Н.М. Лапташ. ФТТ **46**, 5, 888 (2004).
- [4] К.С. Александров, И.Н. Флёрв. ФТТ **21**, 2, 327 (1979).