

Калориметрические исследования фазовых переходов в криолитах $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_6$ ($x = 1.0, 0.1, 0$)

© И.Н. Флеров, М.В. Горев, Т.В. Ушакова

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

E-mail: flerov@iph.krasnoyarsk.su

(Поступила в Редакцию 14 июля 1998 г.)

Выполнены измерения теплоемкости криолитов $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_6$ с $x = 1.0, 0.1, 0$. Определены термодинамические параметры фазовых переходов. В скандиевом соединении при $T = 243$ К обнаружен ранее неизвестный фазовый переход.

Кристаллы $\text{A}_3\text{M}^{3+}\text{X}_6$ со структурой криолита (пространственная группа $Fm\bar{3}m$, $z = 4$) представляют собой одно из родственных семейств в ряду перовскитоподобных соединений с трехмерным кристаллическим каркасом, образованным связанными между собой вершинами октаэдрами AX_6 и M^{3+}X_6 . В этом каркасе межоктаэдрические полиэдры заняты катионом A^+ . Фтористые кристаллы с атомарными катионами A^+ претерпевают, как правило, структурные фазовые переходы (ФП) при достаточно высоких температурах, что в известной мере затрудняет их детальное изучение. В этом отношении более привлекательными в качестве объектов исследования являются аммонийные соединения, в которых ФП обнаружены сравнительно недавно [1,2]. Присутствие аммония в структуре во многих случаях значительно снижает температуру стабильности кубической фазы криолитов [1–6].

К настоящему времени по результатам экспериментального изучения аммонийных криолитов $(\text{NH}_4)_3\text{M}^{3+}\text{F}_6$ накоплен достаточно обширный материал. В частности, обнаружено, что в ряду соединений с трехвалентными ионами $\text{M}^{3+} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Cr}, \text{V}, \text{Fe}, \text{Sc}, \text{In}$ температура потери устойчивости кубической фазы растет с увеличением параметра элементарной ячейки a_0 [6]. Размер иона M^{3+} влияет также на последовательность ФП, претерпеваемых кристаллами. В соединениях с радиусом иона M^{3+} $R_{\text{M}^{3+}} \leq R_{\text{Fe}^{3+}}$ происходит один ФП и симметрия искаженной фазы предполагается триклинной с пространственной группой $P\bar{1}$ [6,7]. Дальнейшее увеличение размера иона M^{3+} приводит к двум последовательным структурным превращениям в соединениях со скандием и индием, обнаруженным путем калориметрических исследований [6]. В то же время в структурных исследованиях этих криолитов не наблюдалось существенных различий в рентгенограммах промежуточной и низкотемпературной фаз, полученных на порошковых образцах: ни по появлению новых линий, ни по изменению интенсивностей рефлексов [6]. Симметрия низкотемпературной фазы при комнатной температуре была определена для обоих соединений сначала как тетрагональная $P4/mnc$, $z = 2$ [4], а затем как моноклинная $P2_1/n$, $z = 2$ [6,8].

По результатам измерений теплоемкости всех вышеназванных аммонийных криолитов [2,5,6,9] были определены изменения энтропии ΔS , связанные со структурными

превращениями. Для соединений с $R_{\text{M}^{3+}} \leq R_{\text{Fe}^{3+}}$ эта величина колеблется в пределах от 19.4 до $24.9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ и оказывается почти в 2 раза большей, чем суммарное изменение энтропии $\Delta S \approx 12.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, связанное с двумя последовательными ФП в криолитах с ионами $\text{M}^{3+} = \text{Sc}, \text{In}$ [6]. Таким образом, оказалось, что аммонийные криолиты ряда $(\text{NH}_4)_3\text{M}^{3+}\text{F}_6$ могут быть разделены на две группы, отличающиеся как симметрией искаженных фаз, так и термодинамическими параметрами. Следует заметить, однако, что обе группы соединений были исследованы различными калориметрическими методами: первая — с помощью адиабатического калориметра, вторая — методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Последний метод позволяет надежно определять интегральные характеристики (энтальпию и энтропию) только для ярко выраженных ФП первого рода и может привести к значительной погрешности при исследовании превращений, близких к трикритической точке [10].

Похожая зависимость кристаллографических и термодинамических характеристик от размера иона M^{3+} наблюдалась в ряду кристаллов $\text{Rb}_2\text{KM}^{3+}\text{F}_6$ с родственной структурой эльпасолита ($Fm\bar{3}m$, $z = 4$) [11,12]. Соединения с ионами M^{3+} от Ga до Fe испытывают один ФП с $\Delta S \approx 15.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ в фазу, симметрия которой до сих пор однозначно не установлена, но среди прочих допускается и триклинная $P\bar{1}$. Для кристаллов с ионами $\text{M}^{3+} = \text{Sc}, \text{In}, \text{Lu}$ характерна последовательность ФП $Fm\bar{3}m-14/m-P2_1/n$ со значительно меньшей суммарной энтропией $\Delta S \approx 6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Часть фазовой диаграммы для промежуточных величин ионного радиуса $R_{\text{Fe}^{3+}} \leq R_{\text{M}^{3+}} \leq R_{\text{Sc}^{3+}}$ оказалась довольно сложной [13]. В твердых растворах $\text{Rb}_2\text{KGa}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_6$ было обнаружено резкое уменьшение температуры и энтропии ФП при небольшой степени замещения галлия скандием ($x = 0.05-0.1$).

С целью уточнения термодинамических параметров ФП в аммонийных криолитах, испытывающих последовательные структурные превращения, и выяснения подробных деталей (гистерезис температуры ФП, скрытая теплота превращения, степень близости к трикритической точке) структурного превращения $Fm\bar{3}m-P\bar{1}$, о которых не сообщалось в [2,5,6,9], а также влияния на них частичного замещения иона M^{3+} в настоящей

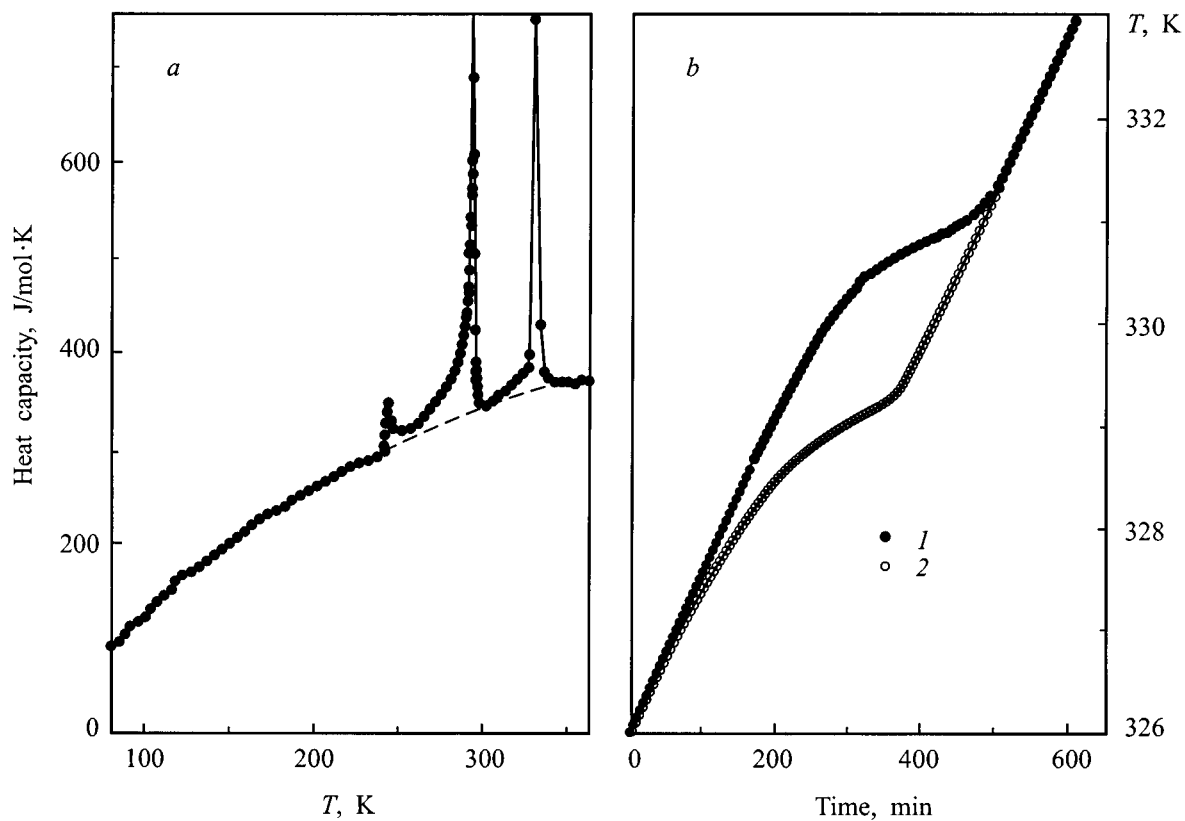


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ (a) и термограммы (b), снятые в режиме нагрева (1) и охлаждения (2) вблизи фазового перехода при T_1 . Штриховая линия — решеточная теплоемкость.

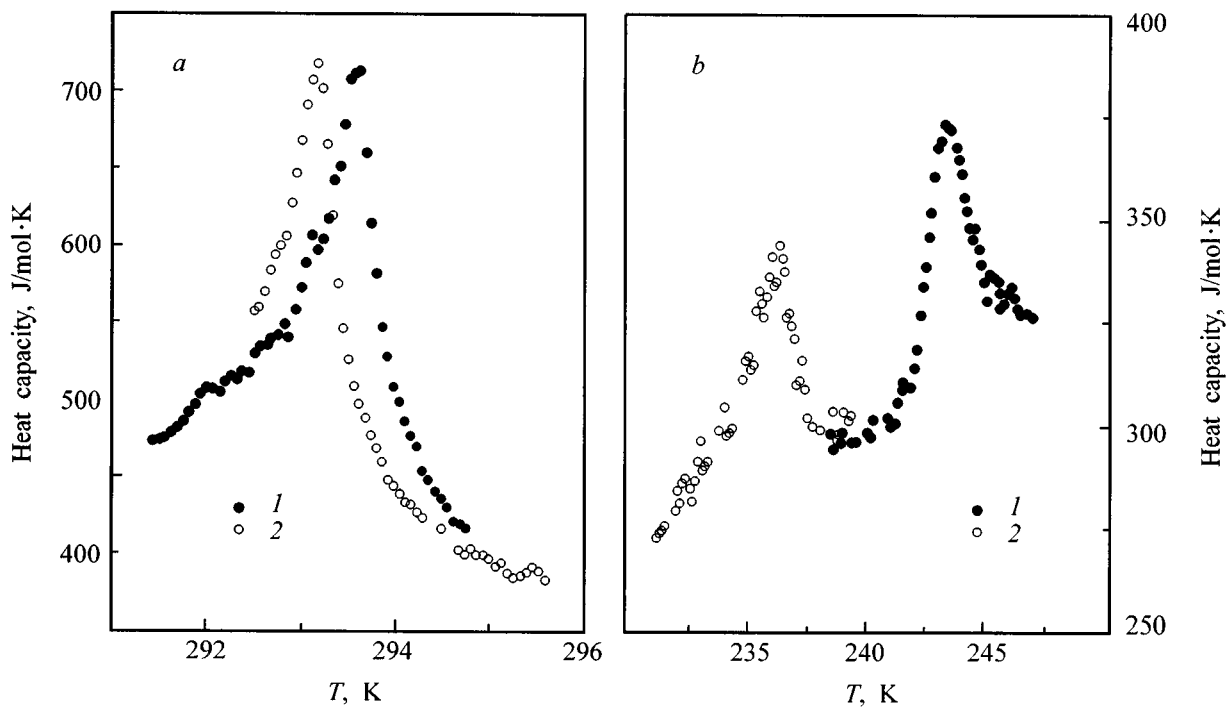


Рис. 2. Температурные зависимости теплоемкости вблизи фазовых переходов при T_2 (a) и T_3 (b) в соединении $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$. 1 — в режиме нагрева, 2 — в режиме охлаждения.

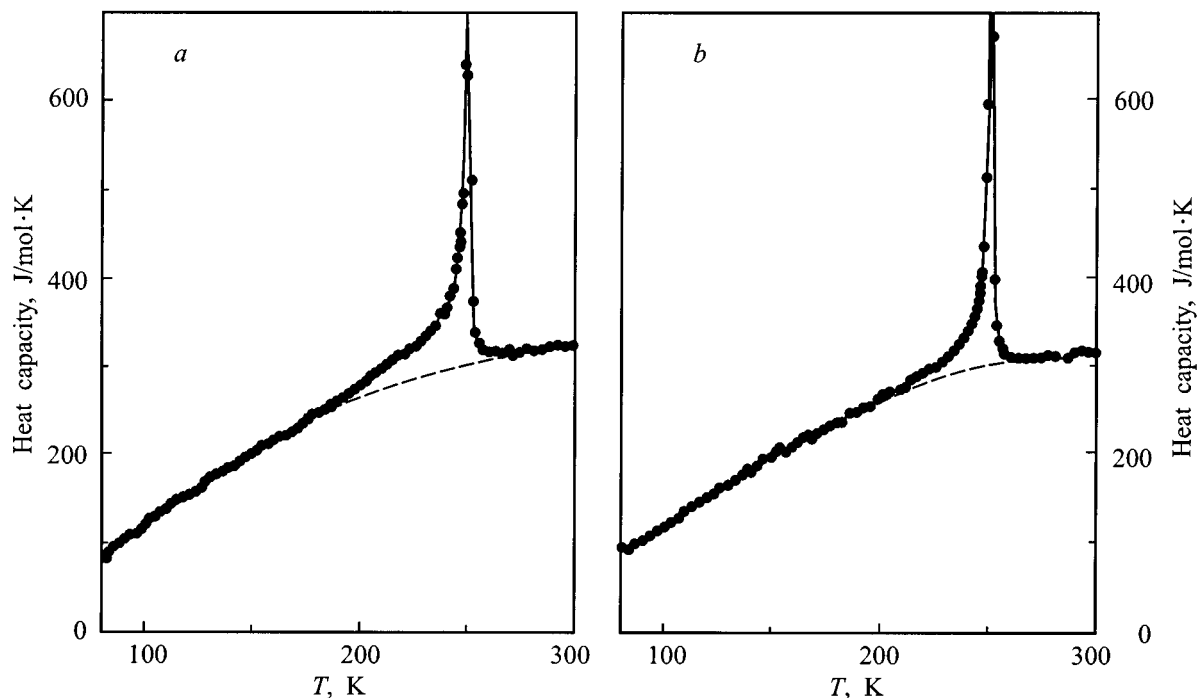


Рис. 3. Температурные зависимости теплоемкости соединений $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ (*a*) и $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_6$ (*b*). Штриховая линия — решеточная теплоемкость.

работе с помощью адиабатического калориметра выполнены исследования соединений $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_6$ с $x = 1.0, 0.1, 0$.

Образцы в виде порошков были приготовлены методом твердофазного синтеза в Институте химии конденсированных материалов (Бордо, Франция).

Для измерения теплоемкости в интервале температур от 80 до 370 К были использованы методики дискретных и непрерывных нагревов. Непосредственные окрестности температур ФП исследовались методом квазистатических термограмм в режимах нагрева и охлаждения со скоростями изменения температуры $|dT/dt| \approx (0.9 - 1.5) \cdot 10^{-2} \text{ K/min}$.

На рис. 1, *a* представлены результаты измерения теплоемкости $C_p(T)$ криолита $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$. Обнаружены три аномалии теплоемкости. Два высокотемпературных пика имеют максимумы при температурах 330 и 293 К, мало отличающихся от температур ФП, сообщавшихся в [7]. Третья аномалия теплоемкости была зарегистрирована при температуре 243 К. Путем многократных измерений была установлена воспроизводимость этого ФП.

Во время измерений теплоемкости вблизи температур всех ФП наблюдалось значительное увеличение времени, необходимого для установления теплового равновесия в образце: от 5–10 до 60–90 min. Отмеченное обстоятельство является характерным признаком ФП первого рода, что подтверждается результатами термографических исследований.

Уточненная температура ФП из кубической фазы $T_1 = 330.8 \pm 0.2 \text{ K}$ характеризуется сравни-

тельно большим гистерезисом $\delta T_1 = 1.8 \pm 0.2 \text{ K}$ (рис. 1, *b*). Скрытая теплота этого превращения составила $\delta H_1 = 3820 \pm 370 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Для двух других ФП тепловые эффекты, соответствующие скрытой теплоте, оказались значительно меньшими, и для большей наглядности результаты исследований окрестностей температур превращений $T_2 = 293.4 \text{ K}$ и $T_3 = 243.1 \text{ K}$ представлены на рис. 2, *a, b* в виде температурных зависимостей теплоемкости, рассчитанных из термограмм, измеренных в режимах нагрева и охлаждения. Соответствующие величины гистерезиса и скрытой теплоты для этих переходов составляют $\delta T_2 = 0.52 \pm 0.15 \text{ K}$, $\delta H_2 = 160 \pm 20 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ и $\delta T_3 = 7.1 \pm 0.3 \text{ K}$, $\delta H_3 = 170 \pm 25 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Для определения полных величин изменения энтальпии и энтропии, связанных с ФП, решеточная теплоемкость была выделена путем интерполяции низко- и высокотемпературных теплоемкостей вдали от T_i в аномальную область. Соответствующие величины ΔH_i и ΔS_i были получены путем интегрирования функций $\Delta C_p(T)$ и $(\Delta C_p/T)(T)$

$$\Delta H_1 = 4420 \pm 310 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\Delta S_1 = 13.36 \pm 0.95 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1},$$

$$\Delta H_2 = 1970 \pm 140 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\Delta S_2 = 6.73 \pm 0.48 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1},$$

$$\Delta H_3 = 170 \pm 25 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\Delta S_3 = 0.70 \pm 0.10 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

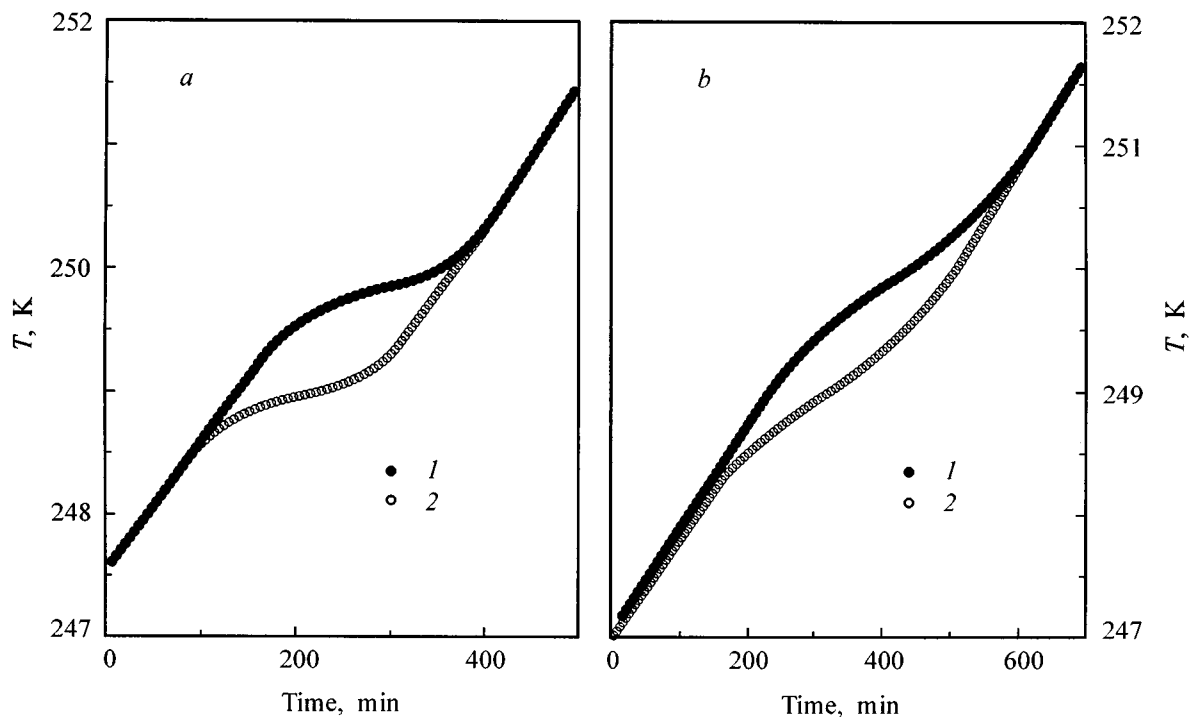


Рис. 4. Термограммы, снятые в режимах нагрева (1) и охлаждения (2) вблизи фазовых переходов в $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ (a) и $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_6$ (b).

Температурные зависимости теплоемкостей галлиевого соединения и твердого раствора $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_6$, представленные на рис. 3, a, b, практически не отличаются. Температура ФП в галлиевом криолите $T_0 = 249.8 \pm 0.2 \text{ K}$ оказалась на $\sim 3.5 \text{ K}$ выше температуры, сообщенной в [6]. Десятипроцентное замещение галлия скандием не изменило температуру ФП $Fm\bar{3}m-P\bar{1}$ в пределах ошибки ее определения (для твердого раствора $T_0 = 249.7 \pm 0.2 \text{ K}$), но привело к расширению температурного интервала размытия скрытой теплоты, что наглядно демонстрируется рис. 4, a, b. Величины гистерезиса температуры ФП и скрытой теплоты составили соответственно $\delta T_0 = 0.84 \pm 0.20 \text{ K}$, $\delta H_0 = 2690 \pm 190 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ для галлиевого криолита и $\delta T_0 = 0.80 \pm 0.20 \text{ K}$, $\delta H_0 = 2550 \pm 200 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ для твердого раствора. Интегральные характеристики двух образцов также мало отличаются

$$(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6: \Delta H_0 = 5600 \pm 390 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\Delta S_0 = 23.0 \pm 1.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1},$$

$$(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_6: \Delta H_0 = 5040 \pm 350 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\Delta S_0 = 21.3 \pm 1.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Отсутствие заметных изменений термодинамических параметров ФП в твердом растворе с $x = 0.1$ по сравнению с галлиевым соединением указывает на целесообразность продолжения изучения смешанных соединений, близких по составу к скандиевому криолиту.

Результаты настоящей работы и [6] позволяют сделать заключение, что скандиевый аммонийный криолит испытывает три структурных превращения со следующей последовательностью фаз: $Fm\bar{3}m-?-P2_1/n-?$. Следует отметить, что ранее сообщалось об обнаружении аномалии теплоемкости в соединении $(\text{NH}_4)_3\text{InF}_6$ при температуре $\sim 230 \text{ K}$ [14], что в совокупности с данными [6] позволяет предположить возможность существования третьего ФП и в этом криолите.

Суммарное изменение энтропии, связанное с указанной последовательностью ФП в $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$, $\Sigma\Delta S_i = 20.83 \pm 1.46 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ значительно больше, чем величина $\Sigma\Delta S_i = 12.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, определенная методом ДСК [6], и попадает в интервал значений $\Delta S_0 = 19.4-24.9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, характерных для аммонийных криолитов, претерпевающих ФП $Fm\bar{3}m-P\bar{1}$ (рис. 5).

Степень близости ФП к трикритической точке может быть оценена по соотношению между скачком энтропии в точке перехода и полным ее изменением $\delta S/\Delta S$. ФП из кубической фазы в галлиевом соединении оказывается гораздо ближе к трикритической точке ($\delta S_0/\Delta S_0 = 0.46$), чем в скандиевом ($\delta S_1/\Delta S_1 = 0.86$). Для двух других ФП в последнем соединении $\delta S_2/\Delta S_2 = 0.08$ и $\delta S_3/\Delta S_3 \approx 1$. Таким образом, ФП при T_2 в моноклинную фазу $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ очень близок к трикритической точке, и в этом заключается причина того, что величина полного изменения энтропии ΔS_2 , определенная в настоящей работе с помощью

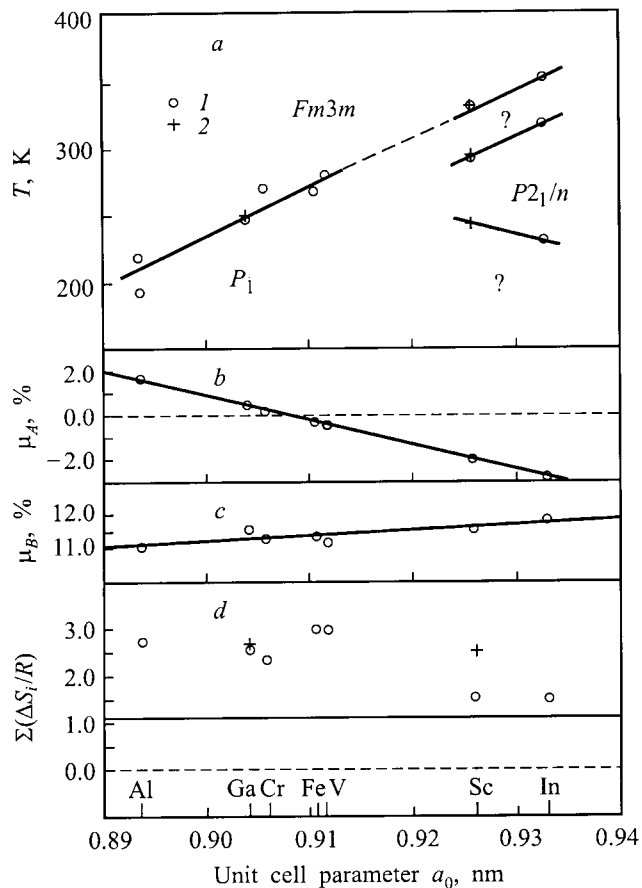


Рис. 5. Влияние параметра кубической ячейки a_0 аммонийных криолитов $(\text{NH}_4)_3\text{M}^{3+}\text{F}_6$ на температуры фазовых переходов (a), напряженности связей μ_A (b) и μ_B (c), полную избыточную энтропию (d). 1 — данные работ [2,5,6,9,14], 2 — данные настоящей работы.

адиабатического калориметра, в 3 раза больше величины, найденной в ДСК-измерениях [6].

Итак, величины, характеризующие полное изменение энтропии в кристаллах, испытывающих одиночные и последовательные ФП, оказываются близкими. В чем же заключается отличие механизмов ФП в аммонийных криолитах обоих типов? В работах [2,5,6] рассматривалась возможность описания ФП $Fm3m-P\bar{1}$ как связанного с упорядочением ионных групп. Аммонийные группы, расположенные в центре октаэдра $(\text{NH}_4)\text{F}_6$ и в межоктаэдрических полиэдрах, являются структурно неэквивалентными. В ФП принимают участие только тетраэдры первого типа, так как они благодаря кубической симметрии занимаемого ими места в исходной фазе имеют две возможные ориентации. Таким образом, при понижении симметрии вклад в энтропию ФП от упорядочения аммонийных тетраэдров составляет $\Delta S = R \ln 2$. Однако для того чтобы обосновать экспериментально найденную большую величину ΔS , необходимо было предположить, что октаэдры M^{3+}F_6 также разупорядочены в кубической фазе. В случае если атомы фтора занимают положения

192l или 96k, вклад от их упорядочения (одно положение в моноклинной фазе) в энтропию ФП составляет соответственно $R \ln 8$ и $R \ln 4$. Определенный таким образом интервал возможных изменений энтропии для ФП $Fm3m-P\bar{1}$ соответствует экспериментально найденным значениям ΔS для соединений $(\text{NH}_4)_3\text{M}^{3+}\text{F}_6$ с ионами $\text{M}^{3+} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Cr}, \text{V}, \text{Fe}$. Справедливость выбора модели для описания этого ФП подтверждается результатами исследования методом ЯМР соединений с галлием и алюминием [5,15]. При температурах, совпадающих с температурами ФП, обнаружены значительные скачки величин, характеризующих время спин-решеточной релаксации ядер водорода и фтора, что свидетельствует об изменении характера движения как тетраэдрических NH_4 , так и октаэдрических M^{3+}F_6 ионных групп.

В $(\text{NH}_4)_3\text{InF}_6$, претерпевающем последовательные структурные превращения, поведение времен релаксации ядер фтора и водорода совпадает только в промежуточной фазе: в обоих случаях эта величина резко возрастает при нагревании от T_2 до T_1 [15]. В точке перехода в кубическую фазу время спин-решеточной релаксации фтора претерпевает значительный скачкообразный рост, как и в кристаллах с одним ФП. Для протонов же эта величина, достигнув максимума при T_1 , убывает при дальнейшем нагревании. Таким образом, можно предположить, что в аммонийных криолитах, претерпевающих последовательные структурные превращения $Fm3m-?-P2_1/n-?$, по крайней мере ФП из кубической фазы связан с упорядочением октаэдрических ионных групп M^{3+}F_6 . Экспериментально определенная величина $\Delta S_1 = 1.61R$ для соединения со скандием тоже свидетельствует в пользу ФП порядок-беспорядок, хотя она и меньше, чем ΔS_0 для превращения $Fm3m-P\bar{1}$. ФП в моноклинную фазу при T_2 характеризуется изменением энтропии, близким к $R \ln 2$. Заманчиво предположить, что он связан с упорядочением тетраэдров. Однако такой вывод, исходя из температурной зависимости времени релаксации протонов, кажется преждевременным.

Согласно [5], присутствие аммония в позиции $(1/4, 1/4, 1/4)$ энергетически стабилизирует кубическую структуру криолита. С другой стороны, вопрос о стабильности кубической фазы может быть рассмотрен с позиций гипотезы о напряженностях межatomных связей [16]. Ранее было показано, что эта гипотеза позволяет удовлетворительно описывать ФП типа смещения, связанные с небольшими поворотами октаэдрических ионных групп [17,18], и не применима в случае, если искажения в перовскитоподобных структурах не могут быть интерпретированы в терминах поворотов октаэдров [19]. Упорядочение октаэдрических ионных групп при ФП типа порядок-беспорядок может также рассматриваться как поворот октаэдров, но на более значительный угол. В этом случае не видно причин, препятствующих применимости вышеупомянутой гипотезы к рассматриваемым ФП. Устойчивость исходной кубической фазы определяется соотношением размеров отдельных ионов и параметра решетки a_0 , т. е. напряженностью связей ионов

в цепочках $(\text{NH}_4)^+ - \text{F}^-$ и $\text{M}^{3+} - \text{F}^- - (\text{NH}_4)^+ - \text{F}^- - \text{M}^{3+}$. Количественной мерой этих напряженностей могут служить следующие величины:

$$\mu_A = (a'_p - a_0)/a'_p, \quad \mu_B = (a_p - a_0)/a_p,$$

где $a_p = 2(R_{\text{NH}_4} + 2R_{\text{F}} + R_{\text{M}^{3+}})$ и $a'_p = 2\sqrt{2}(R_{\text{NH}_4} + R_{\text{F}})$. Увеличение μ_B эквивалентно возрастанию энергии отталкивания в потенциале кристалла и приводит к усилению анизотропии движения атомов F и, таким образом, к понижению устойчивости исходной фазы. Возрастание μ_A препятствует повороту октаэдров и способствует стабилизации неискаженной решетки.

В аммонийных криолитах увеличение размера элементарной ячейки сопровождается значительным уменьшением величины μ_A и ростом μ_B , что обуславливает рост температуры ФП (рис. 5). Таким образом, гипотеза напряженностей связей оказывается применимой и к ФП типа порядок–беспорядок. С другой стороны, настоящие результаты свидетельствуют о том, что в аммонийных криолитах, испытывающих последовательные превращения, ФП из кубической фазы связан в основном с упорядочением октаэдрических ионных групп.

Для дальнейшего выяснения особенностей механизмов ФП в аммонийных криолитах несомненный интерес представляет исследование влияния гидростатического давления, которое будет выполнено в ближайшее время.

Авторы выражают глубокую признательность проф. А. Трессо и проф. Ж. Граннеку (Институт химии конденсированных материалов, Бордо, Франция) за предоставление образцов для исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Красноярского краевого фонда науки (грант № 7F0021) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 96-02-16542).

Список литературы

- [1] S. Mørup, N. Thrane. *Solid State Commun.* **11**, 1319 (1972).
- [2] K. Moriya, T. Matsuo, H. Suga, S. Seki. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **50**, 8, 1920 (1977).
- [3] E.G. Steward, H.P. Rocksby. *Acta Cryst.* **6**, 1, 49 (1953).
- [4] H. Bode, E. Voss. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **290**, 1–2, 1 (1957).
- [5] K. Moriya, T. Matsuo, H. Suga, S. Seki. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **52**, 11, 3152 (1979).
- [6] A. Tressaud, S. Khairoun, L. Rabardel, T. Kobayashi, T. Matsuo, H. Suga. *Phys. Stat. Sol. (a)* **98**, 2, 407 (1986).
- [7] M. Epple. Thesis. Univ. Tübingen (1978).
- [8] S. Schwarzmann. *Fortschritt Mineral* **42**, 231 (1965).
- [9] K. Kobayashi, T. Matsuo, H. Suga, S. Khairoun, A. Tressaud. *Solid State Commun.* **53**, 8, 719 (1985).
- [10] М.В. Горев, И.Н. Флеров, В.Н. Воронов, А. Трессо, Ж. Граннек, Ж.-П. Шаминад. *ФТТ* **36**, 4, 1121 (1994).
- [11] I.N. Flerov, A. Tressaud, K.S. Aleksandrov, M. Couzi, M.V. Gorev, J. Grannec, S.V. Melnikova, J.P. Chaminade, S.V. Misyul, V.N. Voronov. *Ferroelectrics* **124**, 1–4, 309 (1991).
- [12] И.Н. Флеров, М.В. Горев, В.Н. Воронов. *ФТТ* **38**, 3, 717 (1996).
- [13] M.V. Gorev, I.N. Flerov, A. Tressaud, J. Grannec, H. Faget, R. Sonntag, J. Linhart. *Ferroelectrics Lett.* **22**, 5/6, 127 (1997).
- [14] R.A. Vechev, L.M. Volodkovich, G.S. Petrov, A.A. Vechev. *Thermochim. Acta* **87**, 377 (1985).
- [15] A. Sasaki, Y. Furukawa, D. Nakamura. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **93**, 1142 (1989).
- [16] К.С. Александров, А.Т. Анистратов, Б.В. Безносиков, Н.В. Федосеева. *Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений АВХ₃*. Наука, Новосибирск (1981). 265 с.
- [17] И.Н. Флеров, М.В. Горев, К.С. Александров. *ФТТ* **35**, 6, 1657 (1993).
- [18] I. Flerov, M. Gorev, W. Bühner, P. Böni, A. Tressaud, J. Grannec. *Physica* **B234–236**, 1, 144 (1997).
- [19] И.Н. Флеров, М.В. Горев, В.Н. Воронов, А.Ф. Бовина. *ФТТ* **38**, 7, 2203 (1996).