

Богданов Евгений Витальевич

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО И ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО
ДАВЛЕНИЙ НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ОКСИФТОРИДАХ С
ОКТАЭДРИЧЕСКИМИ АНИОНАМИ

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Красноярск 2010

Работа выполнена в Институте физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель
доктор физико-математических наук

М.В. Горев

Официальные оппоненты

доктор физико-математических наук

Ю.Ф. Марков

кандидат физико-математических наук

А.С. Крылов

Ведущая организация

Воронежский государственный
технический университет

Защита состоится “ 12 ” февраля 20 10 года в 14:30 часов в конференц-зале Института физики им Л.В. Киренского на заседании Диссертационного Совета Д. 003.055.02 Института физики им Л.В. Киренского СО РАН по адресу: 660036, Красноярск, Академгородок 50, стр. 38, Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН.

Автореферат разослан “ 06 ” января 20 10 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 003.055.02

д.ф.-м.н. А.Н. Втюрин

Общая характеристика работы

Актуальность работы

В связи с постоянно растущим интересом материаловедов, инженеров, технологов к поиску новых и совершенствованию известных материалов, перспективных для использования в различных технологических, в том числе микроэлектронных, устройствах проблема целенаправленного получения веществ в виде кристаллов, керамик, порошков и стекол с экстремальными значениями параметров, характеризующих свойства различной физической природы, является одной из наиболее актуальных в физике твердого тела и физическом материаловедении. Эффективное решение задач, связанных с этой проблемой, возможно путем установления взаимосвязи между составом, строением и свойствами твердых тел. Одним из перспективных направлений подобного рода исследований является изучение материалов, испытывающих фазовые переходы (ФП), поскольку именно в области структурных превращений многие физические свойства достигают аномально больших величин. В таких критических условиях химическое (внутреннее) и/или гидростатическое (внешнее) давления являются достаточно эффективными инструментами, позволяющими управлять не только характером изменения структуры, но и целенаправленно менять свойства материалов.

К одним из активно исследуемых и находящих все более широкое практическое применение материалов относятся сегнетоэлектрики, сегнетоэластики и мультиферроики. Они наиболее многочисленны в структурах с октаэдрическими ионными группами, например, в перовскитоподобных соединениях [1]. Структура перовскита AMX_3 (пр. гр. $R\bar{3}m$) характеризуется как относительно простой строения кристаллической решетки, образованной октаэдрическими анионами, так и достаточной гибкостью, позволяющей в довольно широких пределах менять набор образующих решетку ионов и добиваться необходимого сочетания свойств материала. До недавнего времени интенсивно исследовались и находили применение в основном материалы на основе окисных соединений, претерпевающих сегнетоэлектрические ФП. В галоидных, в том числе фтористых, соединениях переходы, как правило, имеют сегнетоэластическую природу [2].

Одним из способов модификации свойств перовскитоподобных соединений является анионное замещение, например, частичная замена кислорода на фтор, как правило, не меняющая кубической симметрии. С другой стороны, известны фторкислородные соединения с другим типом структур, например, $A_2MeO_xF_{6-x}$ (A : щелочные металлы, NH_4 ; $Me = Mo, W, Nb$; $x = 1, 2$), которые в зависимости от формы и размера катиона A могут обладать различной симметрией (ромбической, моноклинной и др.).

Интерес к оксифторидам обусловлен наличием полярных квазиоктаэдрических анионов $[MeO_xF_{6-x}]$ ($Me = Nb, Mo, W, Ti$ и др.; $x = 1, 2, 3$), что позволяет реализовывать полярные структуры, обладающие практически значимыми свойствами: пиро-, сегнето- и пьезоэлектричество и т.д. [3].

Подавляющее большинство фторкислородных соединений различных структурных типов кристаллизуется в centrosимметричных пространственных группах вследствие ориентационного разупорядочения структурных элементов. Для определения принципов и критериев создания полярных оксифторидов необходимо понять природу ориентационного беспорядка анионов и исключить как разупорядочение фторкислородных лигандов в анионе, так и centrosимметричное расположение квазиоктаэдров в кристаллической решетке. Первый подход к решению этой проблемы связан с поиском комбинаций сложных органических катионов, приводящих к упорядочению полярных квазиоктаэдрических анионов [4]. Второй подход базируется на исследовании механизмов упорядочения структурных элементов и реализации сегнетоэлектрического состояния в результате ФП. Например, в [5] было установлено, что кубические оксифториды $A_3MeO_xF_{6-x}$ в зависимости от состава катионов претерпевают превращения сегнетоэлектрической и/или сегнетоэластической природы. В значительно меньшей степени изучены соединения $A_2MeO_xF_{6-x}$ ($x = 1, 2$), которые, в зависимости от размера и формы катионов A , характеризуются разной степенью упорядочения лигандов и ионных групп $[MO_xF_{6-x}]^{2-}$. Вопросы об устойчивости реализующихся фаз по отношению к температуре и давлению до недавнего времени практически не рассматривались. И лишь в [6] сообщалось о наличии двух ФП в $(NH_4)_2WO_2F_4$.

Помимо возможности реализации в оксифторидах сегнетоэлектрических и сегнетоэластических состояний существует еще немало важных факторов, делающих эти материалы более привлекательными с точки зрения практического применения, а именно: чрезвычайно высокая степень разупорядочения ионных групп в высокосимметричных фазах и наличие ФП, сопровождающихся большими изменениями энтропии. Именно этот параметр, а так же высокая чувствительность ФП к внешнему давлению, позволяют рассматривать оксифториды, как перспективные для реализации в них значительных и барокалорических эффектов (*БКЭ*) и для вероятного использования в качестве твердотельных хладагентов. Сведений об исследовании *БКЭ* вблизи сегнетоэластических ФП, тем более во фторкислородных соединениях, не существует. Таким образом, исследования семейства ромбических оксифторидов представляет не меньший интерес, чем изучение перовскитоподобных оксидных, фторидных и оксифторидных соединений.

Цели и задачи работы

Цель работы заключалась в исследовании термодинамических свойств фторкислородных соединений $A_2MeO_xF_{6-x}$ ($x = 1, 2$), характера трансформации природы и механизмов структурных искажений и калорических эффектов при изменении внешних (гидростатическое и одноосное давление) и внутренних (размер и форма катионов) параметров, а также в анализе совокупности результатов в рамках феноменологических представлений.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- определить совокупность подлежащих исследованию объектов, потенциально наиболее перспективных для получения оптимальной информации;
- исследовать теплоемкость и тепловое расширение в широкой области температур и в окрестностях ФП кристаллов $A_2MeO_xF_{6-x}$;
- идентифицировать ФП в изученных кристаллах на основе определения их термодинамических характеристик и сопоставления с данными исследований двойникования, диэлектрических свойств и структуры;
- установить связь между особенностями структуры родственных кристаллов, характером и величинами тепловых эффектов при ФП;
- экспериментально исследовать характер влияния гидростатического давления на устойчивость исходных и искаженных фаз;
- определить характер влияния на ФП одноосных напряжений на основе анализа экспериментальных данных в рамках соотношений Пиппарда;
- выполнить анализ механизма упорядочения структурных элементов при ФП в рамках структурных моделей и поведения термодинамических свойств с позиций теории ФП Л.Д. Ландау;
- изучить влияние замещения атомов в различных кристаллографических позициях на последовательность, характеристики и механизм ФП;
- определить величины экстенсивного и интенсивного $BKЭ$ и $PKЭ$ в окрестностях структурных ФП для оценки перспектив практического использования оксифторидов в твердотельных системах охлаждения.

Образцы

Соединения были получены путем растворной кристаллизации Н.М. Лапташ (Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток) и А.Г. Кочаровой (Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН) в рамках совместного СО РАН и ДВО РАН проекта *”Управляемое структурное упорядочение, как метод формирования функциональных свойств фторидных, оксидных и оксифторидных кристаллов и стекол”*.

Научная новизна.

Все экспериментальные и расчетные результаты получены впервые:

- обнаружены и изучены структурные ФП в ряде оксифторидов $A_2MeO_xF_{6-x}$ с ромбическими (пр. гр. $Stct$, $Stc2_1$) исходными структурами;
- выполнены исследования влияния гидростатического давления на ФП. Определены области устойчивости исходной и искаженной фаз и построены фазовые диаграммы температура – давление;
- выяснен характер влияния химического давления на ФП;
- в рамках соотношений Пиппарда исследовано влияние одноосных механических напряжений на последовательности ФП. Построены фазовые диаграммы температура – одноосные напряжения;
- проанализировано влияние типа и формы катиона и фторкислородного октаэдра на последовательности и механизм структурных изменений, вызванных ФП. Рассмотрены возможные варианты упорядочения ионных групп при ФП;

- выполнены исследования барокалорического и пьезокалорического эффектов в области структурных ФП.

Научная и практическая значимость.

Выводы и заключения, сделанные в диссертации на основе анализа экспериментальных результатов, способствуют углублению имевшихся к началу настоящей работы представлений о механизмах структурных превращений в оксифторидах и о возможности их трансформации путем изменения внешних и внутренних параметров, позволяющих управлять температурами ФП и свойствами кристаллов.

- полученные в работе данные полезны для дальнейшего развития теоретических представлений о природе и механизме ФП в рассматриваемом семействе соединений, а также для прогнозирования и объяснения термодинамических свойств других родственных кристаллов;
- совокупность результатов исследования термодинамических свойств оксифторидов, претерпевающих ФП типа порядок-беспорядок, позволяет сделать заключение о том, что внешнее давление является довольно эффективным инструментом для изменения энтропии и соответственно реализации значительного *БКЭ*;
- данные о температурных зависимостях теплоемкости, теплового расширения, диэлектрической проницаемости; термодинамических параметрах ФП, фазовых диаграммах и баро- и пьезокалорических эффектах могут быть использованы в качестве справочных.

Основные положения, выносимые на защиту.

- экспериментальные результаты теплофизических и диэлектрических исследований соединений $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$; $(\text{ND}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$; $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$; $(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5$; $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$;
- выяснение роли аммонийной группы в механизме ФП в оксифторидах $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ и $(\text{ND}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$;
- результаты исследования влияния химического давления, регулируемого замещением одновалентных катионов и центрального атома, на температуры и механизм ФП в $(\text{NH}_4)_2\text{MeO}_2\text{F}_4$;
- результаты исследования и анализа восприимчивости ФП в $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$; $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$; $(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5$ к внешнему давлению и одноосным напряжениям. Данные об экстенсивном и интенсивном *БКЭ* и *ПКЭ* в окрестностях структурных ФП;
- результаты анализа энтропийных параметров, фазовых $T - p$ диаграмм и структурных моделей;

Апробация работы.

Результаты работы были представлены и обсуждались на следующих конференциях и научных семинарах:

- 5^{ый} Международный семинар по физике сегнетоэластиков, Воронеж, 2006 г.

- Международная конференция “Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах”, г. Махачкала, 2007 г.
- XVIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков, г. Санкт-Петербург, 2008 г.
- 9th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity, Vilnius, Lithuania, 2008.
- 6^{ый} Международный семинар по физике сегнетоэластиков, г. Воронеж, 2009 г.
- 12th International Meeting on Ferroelectricity and 18th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics, Xi'an, China, 2009.
- Всероссийская конференция “Современные проблемы термодинамики и теплофизики”, Новосибирск, 1-3 декабря 2009 г.

Личный вклад автора

Выбор направления исследований, формулировка задач и обсуждение результатов проводились совместно с научным руководителем д.ф.-м.н. М.В. Горевым и д.ф.-м.н. И.Н. Флёровым. Диссертантом лично, а так же при участии В.Д. Фокиной и Е.И. Погорельцева (при исследованиях методом адиабатической калориметрии и диэлектрических измерениях), были получены экспериментальные данные и проведены обработка и анализ: температурных зависимостей теплоемкости, диэлектрической проницаемости, теплового расширения; восприимчивости к гидростатическому давлению. На основе термодинамических параметров выполнен анализ влияния одноосных напряжений на ФП в оксифторидах и их пьезо- и барокалорической эффективности.

Публикации

Из 8 статей, опубликованных диссертантом в соавторстве с коллегами в российских и зарубежных рецензируемых научных изданиях, в диссертационную работу включены результаты, опубликованные в 3 статьях, а так же в 8 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения и библиографического списка. Общий объем диссертации 150 страниц, включая 65 рисунков, 8 таблиц и список литературы из 81 наименования.

Работа выполнена в рамках плановых исследований «Экспериментальные и теоретические исследования фазовых переходов в диэлектрических, сегнетоэлектрических и сегнетоэластических монокристаллах, керамиках и стеклах», государственный регистрационный номер 01.2.007 05143 и поддерживаемых Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 09-02-00062), Красноярским краевым фондом науки (грант 17G026), совместным грантом Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно технической деятельности и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 09-02-98001-р_Сибирь_a) и грантами Президента Российской Федерации по поддержке ведущих научных школ РФ (НШ-4137.2006.2, НШ-1011.2008.2)

Содержание работы

Во введении дана общая характеристика проблемы, обоснована актуальность выбранной темы. Сформулированы основные положения, выносимые на защиту, научная и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе выполнен краткий обзор современных представлений о структурном беспорядке и ФП в твердых телах. Дана классификация ФП по роду, на основе теории Ландау, и по физической природе. На современном этапе изучения ФП в твердых телах необходимым является не только их идентификация, но и исследования возможности варьирования рода, механизма и природы структурных превращений.

К наиболее перспективным путям воздействия на эти характеристики относятся вариации внутреннего (химического, создаваемого катионно-анионным замещением) и внешнего (одноосного или гидростатического) давлений. Исследования фазовых диаграмм температура-давление и температура-состав позволяют устанавливать границы стабильности кристаллических фаз и возможные чередования последовательного изменения структурных искажений, обнаруживать трикритические, тройные точки и фазы высокого давления.

Интерес к теплофизическим исследованиям систем, претерпевающих ФП порядок-беспорядок, особенно в условиях внешних воздействий, обусловлен, в частности, поиском оптимальных материалов и основанных на них методах охлаждения, альтернативных традиционным рефрижераторным устройствам. Наиболее существенные величины калорических эффектов можно ожидать в области ФП, где материалы очень чувствительны к внешним воздействиям. В данной главе рассмотрены основы калорических эффектов и параметры материалов определяющих перспективность их использования в качестве твердых хладагентов.

Рассмотрены особенности структуры и физических свойств оксифторидов, содержащих в полярные квазиоктаэдрические анионы $[MeO_xF_{6-x}]$. На основе анализа современного состояния экспериментальной изученности и модельного описания ФП во фторкислородных кристаллах сформулированы цели и задачи диссертационной работы.

Во второй главе приведены описания основных экспериментальных методов и установок и обосновано их применение для решения задач, поставленных в диссертации.

Перед исследованиями все образцы проходили оценку качества рентгенодифракционным методом.

Поисковые исследования ФП проводились на дифференциальном сканирующем микрокалориметре (ДСМ). Определение параметров ФП (энтропии, скрытой теплоты, температурного гистерезиса) выполнено по результатам измерения теплоемкости на адиабатическом калориметре.

Влияния гидростатического давления на температуры ФП исследовано методом дифференциального термического анализа (ДТА) под давлением, кото-

рый позволяет получать информацию об областях устойчивости кристаллических фаз и особенностях ФП между ними.

Тепловое расширение исследовано методом индукционной дилатометрии. На основе данных об анизотропии теплового расширения и теплоёмкости выполнен анализ характера влияния одноосных напряжений на температуры ФП.

Информация о природе ФП получена путем измерения диэлектрической проницаемости в широком интервале температур.

В третьей главе представлены результаты исследований оксифторида $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ и его дейтерированного аналога, выполненных с целью выяснения роли аммонийных тетраэдров (NH_4) в механизме структурных искажений.

Исследования теплового расширения и диэлектрической проницаемости $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ в широком интервале температур надежно подтвердили, что вольфрамный оксифторид действительно испытывает два ФП при $T_1 = 201$ К и $T_2 = 160$ К. При этом поведение диэлектрической проницаемости при ФП из фазы *Стст* характерно для случая сегнетоэластического превращения первого рода, что согласуется с данными оптических исследований [7].

Температурная зависимость коэффициентов линейного и объемного расширения свидетельствует о том, что поведение объемных характеристик кристалла определяется, в основном, вкладом теплового расширения вдоль оси *c*. Характер зависимости $\beta(T)$ качественно соответствует температурной зависимости теплоемкости $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ [6].

Совместный анализ теплоемкости и коэффициентов теплового расширения в рамках соотношений Пиппарда позволил определить величины барических коэффициентов dT/dp и $dT/d\sigma_i$, построить фазовые $T - p$ и $T - \sigma_i$ диаграммы и выяснить характер влияния одноосных напряжений на области устойчивости исходной и искаженных фаз. Установлено, что напряжение вдоль оси *c* определяет зависимости $T_1(p)$ и $T_2(p)$ и выклинивание промежуточной фазы. Обнаружено удовлетворительное согласие измеренного экспериментально и рассчитанного барических коэффициентов для ФП $\text{Стст} \rightarrow P-1$.

С целью выяснения обоснованности гипотезы [6] о преобладающей роли тетраэдров в механизме, по крайней мере, высокотемпературного ФП выполнены исследования теплоемкости дейтерированного $(\text{ND}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ ($D \approx 85\%$) и влияния внешнего давления на ФП. Замещение протонов более тяжелыми атомами дейтерия должно привести к изменению характера тепловых колебаний тетраэдров и соответственно к изменению термодинамических характеристик ФП.

Установлено (рис. 1), что дейтерирование практически не изменило температур ФП при T_1 и T_2 , наблюдавшихся в $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$, но привело к росту почти в три раза величины $dT_2/dp = 112$ К/ГПа, выклиниванию промежуточной фазы при $p > 0.2$ ГПа (рис. 1 на вставке), приближению ФП при T_1 к трикритической точке (уменьшение $\delta S_1/\Delta S_1$) и существенному понижению его энтропии $\Delta S_1/R$ от $\ln 9.8$ до $\ln 4.9$, что, безусловно, свидетельствует об участии аммонийных тетраэдров в искажении структуры, по крайней мере, в протонированных оксифторидах.

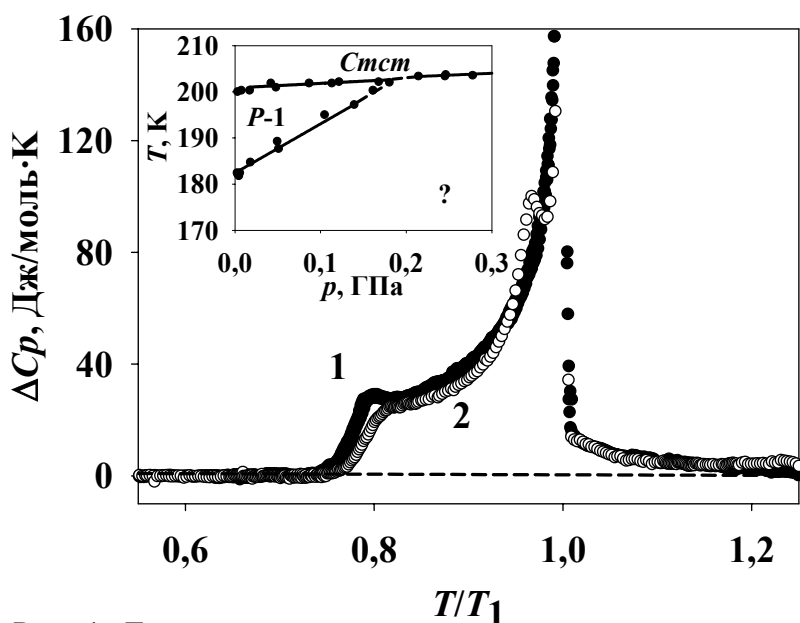


Рис. 1. Температурные зависимости аномальной теплоемкости оксифторидов $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ (1) и $(\text{ND}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ (2); на вставке фазовая T - p диаграмма $(\text{ND}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$.

Близость величин $\Delta S_2/R \approx \ln 1.2$ для протонированного и дейтерированного соединений позволяет считать, что механизм ФП при T_2 один и тот же в обоих вольфраматах.

Сопоставление температур ФП, фазовых диаграмм T - p и объемов элементарных ячеек $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ и его дейтерированного аналога позволяет предполагать одинаковый характер действия химического и внешнего гидростатического давлений.

Четвертая глава посвящена изучению влияния анион-катионных замещений на устойчивость структуры, природу и механизм ФП в кристаллах $(\text{NH}_4)_2\text{MeO}_2\text{F}_4$. С этой целью выполнены исследования некоторых термодинамических свойств оксифторидов $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$, $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ и ряда твердых растворов $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{A}_x\text{MoO}_2\text{F}_4$ ($A = \text{Cs}, \text{K}, \text{Rb}$).

Установлено, что замещение центрального атома Mo (0.59 \AA) $\rightarrow \text{W}$ (0.60 \AA) в октаэдрическом анионе $[\text{MeO}_2\text{F}_4]$ не изменяет симметрии исходной ромбической фазы Stct , но сопровождается значительным уменьшением химического давления в кристаллической решетке $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ по сравнению с $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$, что проявилось в увеличении объема элементарной ячейки на 0.5%. С одной стороны, как и предполагалось, исходя из данных по исследованию фторкислородных вольфраматов и молибдатов со структурой $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ [8], обнаружен значительный рост температур ФП $T_1 = 269.8 \text{ K}$ и $T_2 = 180 \text{ K}$, с другой - энтропии ФП в

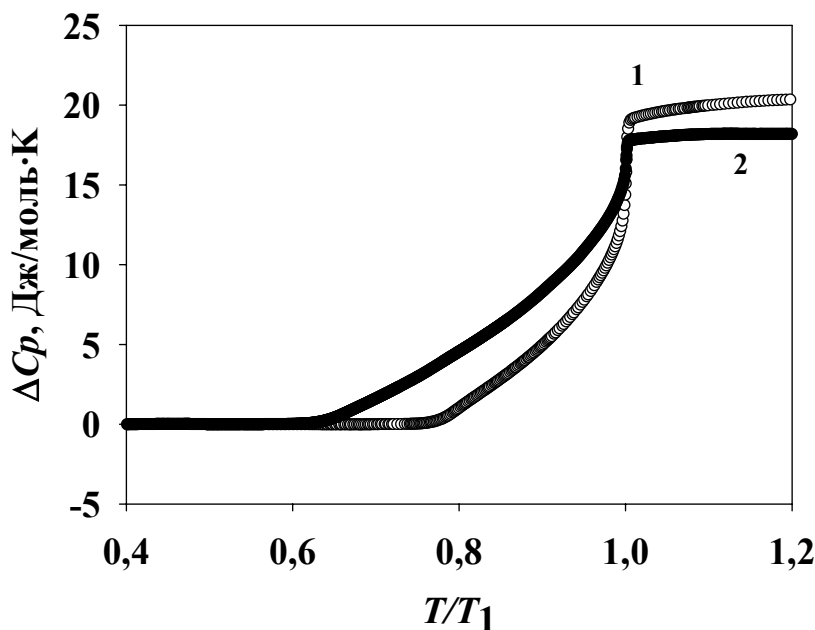


Рис. 2. Температурная зависимость избыточной энтропии $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ (1) и $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ (2), связанная с последовательностью фазовых переходов.

$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ ($\Delta S_1/R = \ln 8.9$, $\Delta S_2/R \approx \ln 1.2$) изменились только в пределах ошибки их определения (рис. 2), а сегнетоэластический ФП при T_1 в $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ ($Smct \rightarrow P-1$) стал антисегнетоэлектрическим в $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ ($Smct \rightarrow Pnta$) и преобрел черты более ярко выраженного превращения первого рода. Замещение $\text{Mo} \rightarrow \text{W}$, как показали исследования фазовой диаграммы, вызывает существенный рост величины dT_1/dp (с 13.5 до 93 К/ГПа).

Различие симметрий искаженных фаз привело к индивидуальным особенностям поведения теплового расширения $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$. Из анализа данных о теплоемкости и коэффициентах теплового расширения в рамках соотношений Пиппарда определены величины барических коэффициентов dT/dp и $dT/d\sigma_i$, построены фазовые диаграммы $T-p$ и $T-\sigma_i$. Расширение области устойчивости промежуточной фазы $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ связано с напряжениями вдоль двух направлений – a и b . Напряжение σ_c приводит к смене знака $dT_1/d\sigma_c$ и $dT_2/d\sigma_c$ и сужению области устойчивости фазы $Smct$. Суммарный эффект от напряжений, приложенных вдоль осей a и c , практически равен нулю – сдвиг температур T_1 и T_2 отсутствует. И напряжение вдоль оси b является определяющим – фазовая диаграмма $dT/d\sigma_b$ соответствует диаграмме dT/dp .

Изменение химического давления в оксифторидах $(\text{NH}_4)_{2-x}A_x\text{MeO}_2\text{F}_4$ за счет замещения одновалентного тетраэдрического катиона на сферический ($A = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$) позволяет регулировать устойчивость фазы $Smct$ по отношению к изменению, как температуры, так и давления (рис. 3).

Частичное замещение NH_4 катионами Cs ($x = 0.2$), имеющими бóльший ионный радиус, приводит к увеличению объема элементарной ячейки, что подобно «отрицательному» гидро-статическому давлению, и снижению температуры ФП при T_1 , а также к большому увеличению барического коэффициента $dT_1/dp = 128$ К/ГПа по сравнению с $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ (~ 93 К/ГПа).

Ионный радиус атома калия меньше, чем у аммонийной группы, поэтому замещение K ($x = 0.4$) $\rightarrow (\text{NH}_4)$ приводит к уменьшению объема элементарной ячейки, то есть к увеличению химического давления, вследствие чего температуры обоих ФП повышаются.

Оба рассмотренных случая замещения связаны со сравнительно небольшими концентрациями заместителей. Более подробно изучен ряд твердых рас-

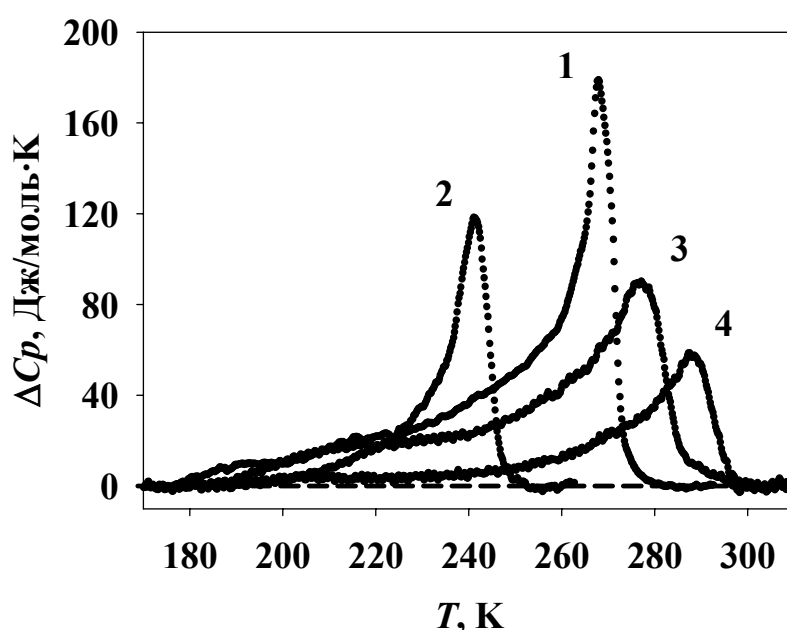


Рис. 3. Температурные зависимости избыточной теплоемкости $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ (1), $(\text{NH}_4)_{1.8}\text{Cs}_{0.2}\text{MoO}_2\text{F}_4$ (2), $(\text{NH}_4)_{1.5}\text{Rb}_{0.5}\text{MoO}_2$ (3) и $(\text{NH}_4)_{1.6}\text{K}_{0.4}\text{MoO}_2\text{F}_4$ (4)

творов $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{Rb}_x\text{MeO}_2\text{F}_4$ ($x = 0, 0.5, 0.8, 1, 1.5, 2$). Оказалось, что при малых x объем ячейки уменьшается, а температура ФП увеличивается. При дальнейшем увеличении концентрации ($x > 1$) температуры T_1 и T_2 уменьшаются. Такое поведение можно было бы попытаться объяснить, например, тем, что на начальной стадии ($x \leq 1$) замещение $\text{Rb} \rightarrow (\text{NH}_4)$ происходит лишь в одной из неэквивалентных кристаллографических позиций, а при $x > 1$ заполнение другой позиции (что подтверждается структурными данными) сопровождается значительным изменением характера межатомных взаимодействий и изменением характера разупорядочения $[\text{MeO}_2\text{F}_4]$ октаэдра. В результате $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ с объемом ячейки почти на 1 % меньше, чем у $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$, испытывает ФП в фазу с симметрией $P1$, а не $Pnma$, которая была определена, по крайней мере, для составов $x = 0, 0.5, 0.8, 1, 1.5$.

При полном замещении аммонийной группы ионами Rb сохраняются две аномалии теплоемкости, причем ее поведение при T_2 мало отличается от аммонийного кристалла (рис. 4).

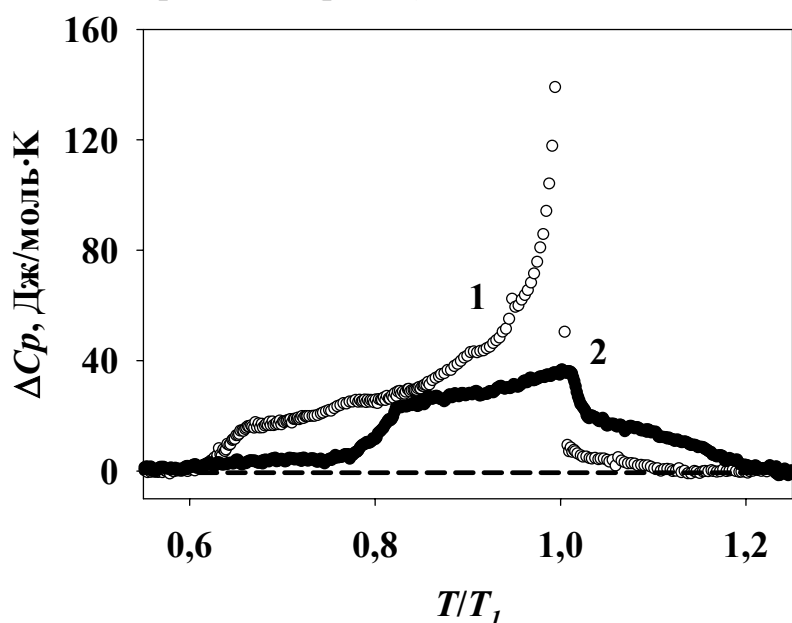


Рис. 4. Температурные зависимости избыточной теплоемкости $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ (1) и $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ (2)

При этом изменяется род ФП при T_1 на второй и значительно уменьшается его энтропия ($\Delta S_1/R \approx \ln 3$), которая остается характерной для ФП, связанных с процессами упорядочения. Это в свою очередь подтверждает активное участие (NH_4) группы в механизме высокотемпературного ФП в молибденовых и вольфрамовых оксифторидах. Следует отметить, что энтропия ФП при T_2 осталась неизменной ($\Delta S_2/R \approx \ln 1.2$).

В пятой главе выполнены исследования $(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5$. Замена шестивалентного центрального атома на пятивалентный атом Nb приводит к соотношению лигандов $\text{F}:\text{O} = 5:1$ и изменению centrosymmetric структуры $Cmcm$ на неcentrosymmetric $Cmc2_1$.

На температурных зависимостях теплоемкости (рис. 5), теплового расширения и диэлектрической проницаемости $(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5$ обнаружены две аномалии при $T_1 = 258$ К и $T_2 = 219$ К. Таким образом, замещение не привело к изменению числа ФП, однако способствовало значительному росту степени разупорядочения структурных элементов, что выразилось в существенном увеличении энтропии последовательных ФП $\Delta S_1/R = 12.5$ и $\Delta S_2/R = 8.7$. Оба ФП, хотя и обнаруживают неоспоримые признаки первого рода ($\delta T_i \neq 0$, $\delta S_i \neq 0$), оказываются весьма близкими к трикритической точке. Поведение диэлектрической про-

нищаемости не характерно для ФП сегнетоэлектрической природы — ε испытывает лишь небольшие скачки в несколько единиц при T_1 и T_2 и слабо зависит от температуры.

При исследовании теплового расширения установлено, что в процессе нагрева размер образца уменьшается при ФП при T_2 вдоль направлений a и c и увеличивается вдоль направления b . При T_1 размер образца уменьшается вдоль b и c и увеличивается вдоль a . Несмотря на это, объем образца уменьшается как при T_1 , так и при T_2 .

Установлено, что при увеличении давления температуры обоих ФП понижаются практически линейно с одной и той же скоростью: $dT_1/dp = -45.4$ К/ГПа и $dT_2/dp = -45.2$ К/ГПа. Таким образом, температурный интервал существования фазы $C2$ под давлением практически не меняется (рис 5 на вставке). Исходя из анализа теплоемкости и теплового расширения в рамках соотношений Пиппарда построены фазовые диаграммы $T - \sigma_i$, которые показали, что в отличие от родственных $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ в структуре $(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5$ не существует определенного кристаллографического направления, играющего главную роль в формировании знаков и величин барических коэффициентов.

В шестой главе на основе данных о температурах ФП, их восприимчивости к гидростатическому и химическому давлениям, величинах энтропии и характере изменения структуры сделаны некоторые заключения об общих и индивидуальных чертах механизмов ФП, а так же рассмотрены модели упорядочения аммонийных тетраэдров и фторкислородных октаэдров при структурных превращениях в ряду родственных соединений $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$, $(\text{ND}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5$.

Независимо от состава одно- и шестивалентных катионов, структура оксифторидов $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{Rb}_x\text{MeO}_2\text{F}_4$ состоит из изолированных (NH_4) тетраэдров (и/или сферических атомарных катионов) и октаэдров $[\text{MeO}_x\text{F}_{6-x}]$. В соответствии с энтропийными параметрами ФП при T_1 и T_2 остаются соответственно превращениями типа порядок-беспорядок и типа смещения. Наличие в структуре тетраэдрического катиона способствует более значительному разупорядочению структуры исходной фазы. Изменение состава фторкислородных лиган-

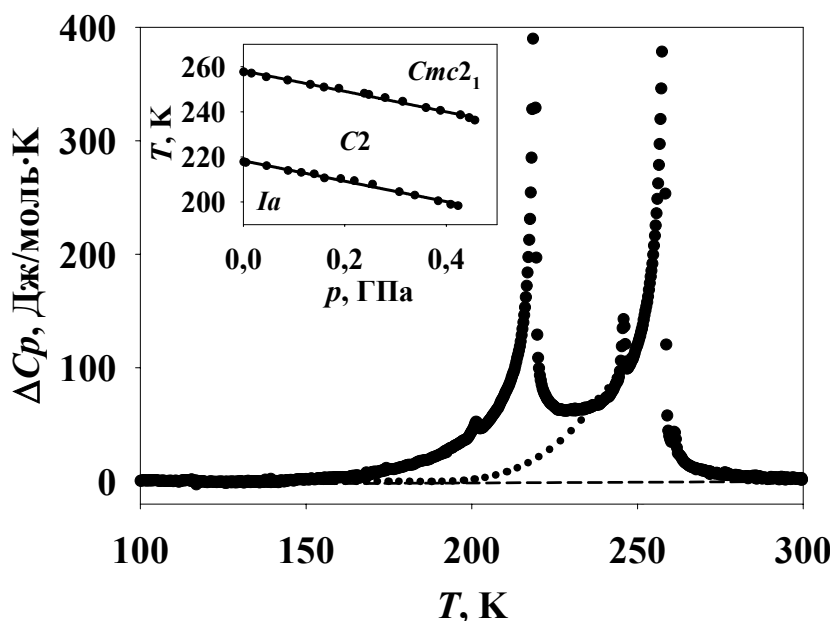


Рис. 5. Температурные зависимости избыточной теплоемкости $(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5$; на вставке фазовая диаграмма температура-давление.

дов от 4:2 к 5:1 не только меняет симметрию исходной и искаженных фаз, но и приводит к существенному увеличению степени ее разупорядочения.

В соответствии со структурными данными [9, 10, 11] во всех аммонийных соединениях в исходной фазе разупорядочены и октаэдры $[MeO_xF_{6-x}]$, и не эквивалентные (NH_4) группы.

В случае $(NH_4)_2WO_2F_4$ в вершинах октаэдров $[WO_2F_4]$ локализованы атомы фтора и кислорода, а четыре эквивалентных экваториальных положения статистически заняты одним атомом O и тремя атомами F [9]. В результате ФП $Стст \rightarrow P-1$ происходит полное упорядочение октаэдров и частичное упорядочение тетраэдров, что приводит к изменению энтропии $\Delta S_1/R = \ln(4/1) + \ln(2/1)$, которое намного меньше определенного экспериментально. Уменьшение $\Delta S_1/R$ в $(ND_4)_2WO_2F_4$ примерно на $\ln 2$ может быть связано с тем, что тетраэдр, разупорядоченный по двум положениям в фазе $Стст$ $(NH_4)_2WO_2F_4$ [7] в результате замещения D \rightarrow H упорядочивается. Следовательно, экспериментально определенные изменения энтропии при T_1 можно представить, как состоящие из следующих вкладов:

$$(NH_4)_2WO_2F_4 - \Delta S_1 = R(\ln(4/1) + \ln(2/1) + \ln 1.2) = R \ln 9.8$$

$$(ND_4)_2WO_2F_4 - \Delta S_1 = R(\ln(4/1) + \ln(1/1) + \ln 1.2) = R \ln 4.9$$

где величина $R \ln 1.2$ может представлять дополнительный вклад от смещения отдельных атомов.

В исходной фазе $(NH_4)_2MoO_2F_4$ в одной из полярных вершин полиэдра $[MoO_2F_4]$ локализован атом F, а вторую занимают F и O с соотношением заселенностей 1/9 [10]. Четыре экваториальных положения, также как и в $(NH_4)_2WO_2F_4$, заняты одним O и тремя F. При T_1 упорядочиваются полностью оба тетраэдра (NH_4) , разупорядоченные в фазе $Стст$, а октаэдры лишь частично: локализованы три атома F, образующих грань полиэдра $[MoO_2F_4]$, а остальные лиганды равновероятно занимают три вершины противоположной грани. Таким образом, изменение числа ориентаций октаэдра при ФП соответствует 4/3 и энтропия $\Delta S_1/R$ представляет собой сумму вкладов, по смыслу соответствующих рассмотренным выше для вольфраматов:

$$\Delta S_1 = R(\ln(4/3) + 2\ln(2/1) + \ln 1.2) = R \ln 8.9.$$

В случае $(NH_4)_2NbOF_5$ атом кислорода в октаэдре статистически занимает одно из полярных и два экваториальных положения [11]. В результате ФП $Стс2_1 \rightarrow C2$ происходит частичное упорядочение октаэдров и тетраэдров, при ФП $C2 \rightarrow Ia$ структура полностью упорядочивается, таким образом соответствующие изменения энтропии равны:

$$\Delta S_1 = R(\ln 3 + 2\ln 2) = R \ln 12$$

$$\Delta S_2 = R(\ln 2 + 2\ln 2) = R \ln 8$$

что удовлетворительно согласуется с экспериментальными величинами.

В седьмой главе проведен анализ баро- и пьезокалорической эффективности $(NH_4)_2WO_2F_4$, $(NH_4)_2MoO_2F_4$, $(NH_4)_2NbOF_5$.

Так же как и хорошо известные магнетокалорический (МКЭ) и электрокалорический (ЭКЭ) эффекты, БКЭ связан с изменением энтропии при изменении напряженности внешнего поля, в данном случае – механических напряже-

ний. Причем $BKЭ$ может реализовываться в результате приложения как гидростатического, так и одноосного давления (пьезокалорический эффект - $ПКЭ$).

Энтропию кристаллов, как функцию температуры и давления можно представить, в виде суммы независимой от давления решеточной энтропии $S_L(T)$ и аномальной составляющей ΔS , определенной при атмосферном давлении и сдвинутой по оси T в соответствии с зависимостью температуры ФП от давления: $S(T,p) = S_L(T) + \Delta S(T+p \cdot dT_0/dp)$. При этом предполагается, что давление не меняет существенно степень близости ФП к трикритической точке и величину ΔS . Рассчитанные в этом приближении величины интенсивного ΔT_{AD} (при адиабатном изменении давления) и экстенсивного $\Delta S_{BKЭ}$ (при изотермическом изменении давления) $BKЭ$, например для $(NH_4)_2MoO_2F_4$ представлены на рисунке 6.

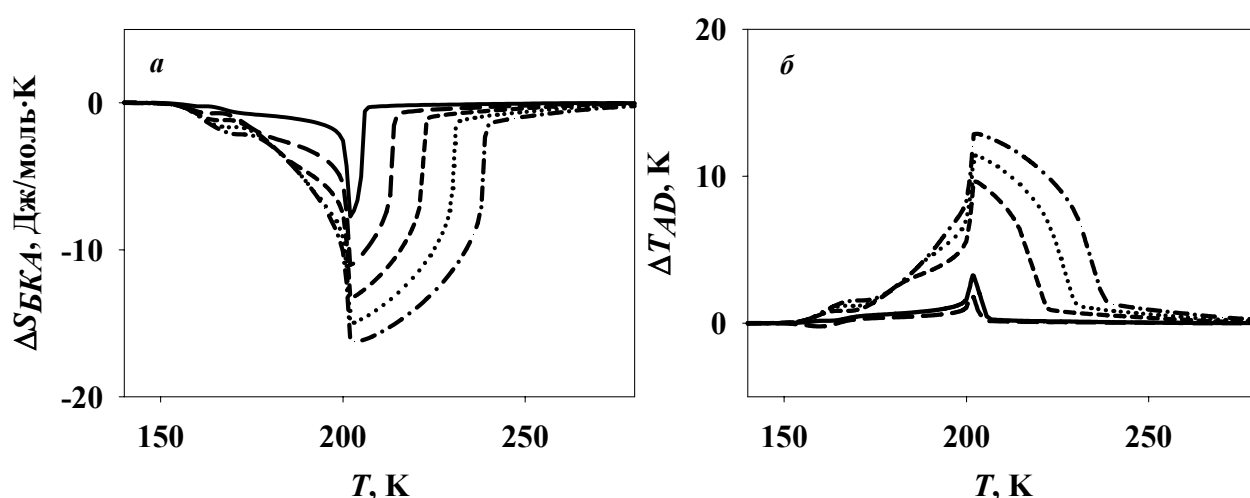


Рис. 6. Экстенсивный (а) и интенсивный (б) барокалорические эффекты в $(NH_4)_2MoO_2F_4$.

Выполнено сравнение величин $BKЭ$ (в случае $(NH_4)_2MoO_2F_4$ $\Delta S_{BKЭ} = -50$ Дж(кг·К) $^{-1}$, $\Delta T_{AD} = 13$ К), с величинами $MKЭ$ и $ЭКЭ$ в материалах, рассматриваемых в качестве перспективных для использования в твердотельных рефрижераторах, например, в ферромагнетике $MnAs$ ($\Delta S_{MKЭ} = -32$ Дж(кг·К) $^{-1}$, $\Delta T_{AD} = 13$ К) [12] и сегнетоэлектрике PZT [13] ($\Delta S_{ЭКЭ} = -8$ Дж(кг·К) $^{-1}$, $\Delta T_{AD} = 15$ К). Очевидно, что исследованные в настоящей работе оксифториды, испытывающие ФП типа порядок-беспорядок, могут оказаться вполне конкурентоспособными хладагентами. При этом надо иметь в виду, что в случае $MnAs$ использовалось магнитное поле весьма большой напряженности ~ 50 кЭ [12], а значительные электрические поля (~ 480 кВ/см), приведшие к большому $ЭКЭ$, были реализованы только в тонкой пленке PZT [13]. В то же время $ПКЭ$ эффект $\Delta T_{AD} \approx 17$ К вдоль оси b оксифторида $(NH_4)_2MoO_2F_4$ может быть реализован при достаточно низком давлении < 1 ГПа.

Основные результаты и выводы работы.

В работе впервые выполнено изучение ряда термодинамических свойств оксифторидов $(NH_4)_{2-x}A_xMeO_yF_{6-y}$ с целью выяснения характера влияния катионного замещения в различных кристаллографических позициях (химического

давления) на устойчивость исходной ромбической структуры и физические свойства в области ФП.

Обнаружено, что независимо от катионного состава, во всех исследованных соединениях наблюдается последовательность из двух ФП.

Установлено, что ФП из исходной ромбической фазы *Стст* является превращением первого рода типа порядок-беспорядок, в основе которого лежит упорядочение фторкислородных октаэдров. Наличие тетраэдрического аммонийного иона приводит к увеличению степени разупорядочения исходной кристаллической структуры, что выражается в значительном росте энтропии. Активная роль аммонийных тетраэдров подтверждается результатами исследования влияния дейтерирования аммонийного вольфрамата, которое не изменило температур ФП, но привело к существенной трансформации фазовой $T - p$ диаграммы и значительному понижению энтропии ФП из ромбической фазы.

Близость величин энтропийных параметров низкотемпературного ФП для оксифторидов с анионом MeO_2F_4 свидетельствует, что механизм соответствующих структурных искажений является одним и тем же и не связан непосредственно с наличием в структуре катиона NH_4 .

Обнаружено, что изменение валентности центрального катиона в аммонийных оксифторидах, сопровождающееся изменением соотношения фторкислородных лигандов и симметрии ромбической фазы, способствовало значительному росту степени разупорядочения структурных элементов, выразившемуся в существенном увеличении энтропии ФП.

На основе термодинамических и структурных данных рассмотрены возможные модели структурных изменений в результате ФП в аммонийных оксифторидах.

Установлена несегнетоэлектрическая природа структурных превращений во всех кристаллах за исключением высокотемпературного ФП в аммонийном молибдате, являющегося антисегнетоэлектрическим.

На основе изучения влияния на ФП внешнего и химического давлений построены фазовые диаграммы и установлены кристаллографические направления, качественно и количественно определяющие вид диаграмм $T - p$. Характер влияния обоих видов давления идентичен в протонированном и дейтерированном фторкислородных вольфраматах.

Впервые выполнен анализ барокалорических свойств оксифторидов на основе данных о фазовых диаграммах и энтропии при атмосферном и избыточном давлениях. Показано, что интенсивный и экстенсивный эффекты достаточно велики и сравнимы с магнето- и электрокалорическими эффектами в материалах, которые являются перспективными для использования в качестве твердотельных хладагентов.

Экспериментальные данные, полученные в работе, могут служить справочным материалом по теплофизическим свойствам фторкислородных соединений.

Литература

1. Александров К.С., Безносиков Б.В. Перовскиты. Настоящее и будущее. – Новосибирск: Изд. СО РАН, - 2004. - 203 с.
2. Flerov I.N., Gorev M.V., Aleksandrov K.S., Tressaud A., Grannec J., Couzi M. Phase transitions in elpasolites (ordered perovskites). // *Materials Science and Engineering*. - 1998. -V. 3, R24. - P. 81-151.
3. Withers R.L., Brink F.J., Liu Y., Noren L. Cluster chemistry in the solid state: Structured diffuse scattering, oxide/fluoride ordering and behavior in transition metal oxyfluorides. // *Polyhedron*. - 2007. - V. 26. - P. 290-299.
4. Heier K.R., Norquist A.J., Halasyamani P.S., Duarte A., Stern C.L., Poeppelmeier K.R. The Polar $[\text{WO}_2\text{F}_4]^{2-}$ Anion in the Solid State. // *Inorg. Chem.* - 1999. - V. 38. - P. 762-767.
5. Ravez, J. The Inorganic Fluoride and Oxyfluoride Ferroelectrics. // *J. Phys III France*. - 1997. V. 7. - P. 1129-1144.
6. Флёров И.Н., Фокина В.Д., Горев М.В., Васильев А.Д., Бовина А.Ф., Молокеев М.С., Кочарова А.Г., Лапташ Н.М. Механизмы фазовых переходов в сегнетоэластике $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$. // *ФТТ*. - 2006. - Т. 48, № 4. - С. 711-716.
7. Мельникова С.В., Фокина В.Д., Лапташ Н.М. Фазовые переходы в оксифториде $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$. // *ФТТ*. - 2006. - Т. 48, № 1. - С. 110-115.
8. Флёров И.Н., Горев М.В., Фокина В.Д., Бовина А.Ф., Лапташ Н.М. Калориметрические и рентгеновские исследования перовскитоподобных оксифторидов $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ и $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$. // *ФТТ*. - 2004. - Т. 46, № 5. - С. 888-894.
9. Udovenko A.A., Laptash N.M. Disorder in Crystals of dioxofluorotungstates $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ and $\text{Rb}_2\text{WO}_2\text{F}_4$. // *Acta Cryst.* - 2008. - V. B64. - P. 645-651.
10. Мельникова С.В., Васильев А.Д., Лапташ Н.М. Исследование фазовых переходов в частично разупорядоченных ромбических оксифторидах $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$. Труды симпозиума 10-го Международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ODPO-10. Ростов н/Д : ИПО ПИ ЮФУ, - 2007. - Т. 2. - С. 172.
11. Udovenko A.A., Laptash N.M. Orientational disorder and phase Transition in crystals of $(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5$. // *Acta Cryst.* - 2008. - V. B64. - P. 527-533.
12. A.M. Tishin, Y.I. Spichkin. The Magnetocaloric Effect and its Applications. // IOP publishing LTD. Bristol. UK. - 2003. - 475 p.
13. Mischenko A.S., Zhang Q., Scott J.F., Whatmore R.W., Mathur N.D. Giant electrocaloric effect in thin film $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$. // *Science*. - 2006. - V. 311. - P. 1270-1271.

Основные публикации по теме диссертации

1. И.Н. Флёров, В.Д. Фокина, М.В. Горев, Е.В. Богданов, М.С. Молокеев, А.Ф. Бовина, А.Г. Кочарова. Влияние дейтерирования на тепловые свойства и структурные параметры оксифторида $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$. // *ФТТ*. - 2007. - Т. 49. - №.6. - С. 1093-1100.

2. В.Д. Фокина, Е.В. Богданов, Е.И. Погорельцев, В.С. Бондарев, И.Н. Флёров Н.М. Лапташ. Калориметрические и диэлектрические исследования оксифторида $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ // ФТТ. - 2010. - Т. 52, №. 1. - С. 148-155.
3. М.В. Горев, Е.В. Богданов, И.Н. Флёров, А.Г. Кочарова, Н.М. Лапташ. Исследование теплового расширения, фазовых диаграмм и барокалорического эффекта в оксифторидах $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ // ФТТ. - 2010. - Т. 52, № 1. - С. 156-164.
4. E.V. Bogdanov, M.V. Gorev and A.V. Kartashev. High Pressure DTA and phase Transition of Some Ferroelastics. // Abstracts of The Fifth International Seminar on Ferroelastic Physics. - Voronezh. - 2006. - P 31.
5. Е.В. Богданов, М.В. Горев, И.Н. Флёров, В.Д. Фокина, М.С. Молокеев, А.Д. Васильев, Н.М. Лапташ. Влияние внешнего и внутреннего давлений на устойчивость фазы *Стст* в сегнетоэластиках $(\text{N}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_4)_2\text{MO}_2\text{F}_4$ (*M*: W, Mo). // Труды международной конференции “Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах”. - Махачкала, - 2007. - С. 139 – 142.
6. Е.В. Богданов, В.Д. Фокина, М.В. Горев, И.Н. Флёров, А.Д. Васильев, Е.И. Погорельцев, Н.М. Лапташ Структурные фазовые переходы в $(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5$. // Тезисы докладов XVIII Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков. - Санкт-Петербург. - 2008. - С. 164.
7. Evgeniy Bogdanov, Valentina Fokina, Igor Flerov, Michail Gorev, Alexander Vasiliev, Evgeniy Pogoreltsev and Natalie Laptash Phase Transitions In $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$: Effect Of Hydrostatic And Chemical Pressure. // Abstracts of 9th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium On Ferroelectricity. – Lithuania, Vilnius, - 2008. - P. 139.
8. M.V. Gorev, E.V. Bogdanov, I.N. Flerov and N.M. Laptash. Barocaloric effect in oxyfluorides $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ and $(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5$ // Abstracts of 12th International Meeting on Ferroelectricity and 18th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics IMF-ISAF-2009, - Xi'an, China - 2009. – MO-014.
9. E.V. Bogdanov, M.V. Gorev, V.D. Fokina, I.N. Flerov, E.I. Pogoreltsev, V.S. Bondarev, N.M. Laptash. Thermal Properties and Phase Transitions in Oxyfluoride $(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5$. // Abstracts of The Sixth International Seminar on Ferroelastic Physics. - Voronezh. – 2009. - P. 26.
10. M.V. Gorev, E.V. Bogdanov, I.N. Flerov, V.N. Voronov and N.M. Laptash. Barocaloric Effect In Oxyfluorides $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ and $(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5$. // Abstracts of The Sixth International Seminar on Ferroelastic Physics. - Voronezh. - 2009. - P. 22.
11. И.Н. Флёров, В.Д. Фокина, Е.В. Богданов, М.В. Горев, Е.И. Погорельцев, Н.М. Лапташ. Структурные фазовые переходы в оксифторидах $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{A}_x\text{MeO}_2\text{F}_4$ (*A*: ND_4 , Rb; *Me*: W, Mo) // Труды Всероссийской конференции Современные проблемы термодинамики и теплофизики. - Новосибирск. - 2009. – С. 215-216.

Подписано в печать 29.12.2009
Формат 60×84×16. Усл. печ. л. 1. тираж 70 экз.
Отпечатано в типографии Института физики СО РАН
660036, Красноярск, Академгородок 50, стр. 38, ИФ СО РАН

