

На правах рукописи

КАРТАШЕВ Андрей Васильевич

**Теплофизические свойства кристаллов $A_xA'_{1-x}LiMO_4$
($M = S, Cr$) при структурных фазовых переходах**

Специальность 01.04.07 –Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Красноярск 2006

Работа выполнена в Институте физики им. Л.В. Киренского Сибирского Отделения Российской Академии Наук.

Научный руководитель
доктор физико-математических наук

И.Н. Флёрв

Официальные оппоненты

доктор физико-математических наук

В.В. Гладкий

кандидат физико-математических наук

А.С. Крылов

Ведущая организация

Воронежский Государственный
Технический Университет

Защита состоится «___» _____ 200_ года в _____ 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, Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН.

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

Автореферат разослан «___» _____ 200_ г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д.003.055.02

д.ф.-м.н. С.С. Аплеснин

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Фазовые переходы (ФП) в конденсированных средах относятся к одной из комплексных междисциплинарных проблем науки, где тесно переплетаются интересы физики и химии твердого тела, термодинамики, статистической физике, а так же материаловедения. К изучению свойств веществ, испытывающих фазовые превращения, привлекается весь арсенал методов экспериментальных и теоретических исследований.

В окрестностях ФП любая физическая система податлива к определенным внешним воздействиям, в зависимости от природы определяющих взаимодействий. Здесь проявляются многие нелинейные свойства систем, которые в других условиях можно исследовать лишь при экстремальных внешних воздействиях. Наконец свойства многих систем, особенно твердых тел в окрестностях ФП, широко используются в технике: автоматике и электронике, радиоэлектронике и акустике, лазерной технике и оптоэлектронике.

Именно поэтому проблемам ФП в кристаллах различных типов уделяется в последнее время неослабевающее внимание. Этот интерес связан в первую очередь с такими особыми физическими свойствами, как ферро- и антиферромагнетизм, сегнетоэлектричество, сегнетоупругость, изменение проводимости и электронной структуры при переходах металл – полупроводник, ионная проводимость, сверхпроводимость и т.д.

Ясно, что для построения каких-либо обобщающих воззрений необходимо накопить обширный экспериментальный материал о свойствах большого числа представителей исследуемого семейства кристаллов, а также иметь сведения об обычно достаточно малых изменениях структуры при ФП.

При этом исследователи, стремясь упорядочить накопившиеся данные, прибегали к различного рода классификациям ФП в конденсированных средах:

- по роду превращения;
- по природе сопутствующего физического явления: магнитные, сегнетоэлектрические, сегнетоэластические, сверхпроводящие и т. д.
- в зависимости от механизма искажений структуры: ФП типа смещения и порядок-беспорядок.

Однако в дальнейшем оказалось, что такого рода классификации описывают только предельно возможные ситуации. Правильнее говорить о роде ФП, рассматривая степень его близости к трикритической точке. Благодаря синтезу новых и переисследованию ранее известных соединений, в которых обнаружены значительные взаимодействия между подсистемами различной физической природы, природа подавляющего большинства ФП оказалась комплексной: сегнетоэлектрической – сегнетоэластической, ферромагнитной - сегнетоэлектрической (сегнетоэластической). Такие сложные системы называются мультиферроиками, и предполагается, что на их основе в ближайшем будущем будут разработаны новые перспективные материалы на основе использования перекрестного взаимодействия подсистем [1].

Механизм ФП можно определить, с достаточной степенью точности, по характерному значению изменения энтропии $\Delta S = R \ln(w_1/w_2)$, где w_1, w_2 - числа вероятных структурных положений атома или группы атомов в исходной и искаженной фазах, R – универсальная газовая постоянная.

Для переходов порядок - беспорядок в подавляющем большинстве случаев изменение энтропии соответствует ситуации, когда соотношение числа вероятных положений критических атомов удовлетворяет условию $w_1/w_2 \geq 2$, то есть - $\Delta S \geq 0.7R = R \ln 2$. Для переходов типа смещения, сопровождающихся незначительными изменениями расстояний между атомами, характерные величины изменения энтропии, как правило, малы $\Delta S \approx 0.1R \ll R \ln 2$. Однако довольно часто позиционное или ориентационное упорядочение одних атомов (ионов) сопровождается небольшим смещением других структурных единиц. В результате реализуется суперпозиция механизмов структурных искажений.

Среди различных семейств кристаллов нередко встречаются несколько типов структур, которые являются частично или полностью упорядоченными версиями одного прототипа. Наиболее представительны из них структуры типа α - K_2SO_4 и β - K_2SO_4 [2]. Несмотря на обилие имеющихся данных по соединениям этого семейства, оказалось, что надежных данных об энергетических параметрах фазовых переходов практически нет, или они носят сугубо качественный характер. Отсутствие таких данных, в частности об энтропии, являющейся фундаментальной характеристикой термодинамической системы, очень часто не позволяет надежно выбрать наиболее адекватную модель из ряда конкурирующих. В связи с этим цели и задачи работы были сформулированы следующим образом:

Цели и задачи работы

Целью настоящей работы являются детальные и последовательные исследования теплофизических свойств при энантиотропных и монотропных ФП в кристаллах $A_x A'_{1-x} LiMO_4$ ($M = S, Cr$), принадлежащих к обширному классу β - K_2SO_4 , и уточнение деталей модельных представлений.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи.

1. Модернизация дифференциального сканирующего микрокалориметра ДСМ-2М.
2. Калориметрические и оптические исследования энантиотропных фазовых превращений в термодинамически устойчивую фазу $Pm\bar{c}n$ в соединениях $CsLiSO_4$, $CsLiCrO_4$, NH_4LiSO_4 , $RbLiSO_4$.
3. Исследование устойчивости полиморфных модификаций сегнетоэластической и смешанной (сегнетоэлектрической-сегнетоэластической) природы в твердых растворах системы $(Cs-NH_4)LiSO_4$.
4. Калориметрические и оптические исследования монотропных превращений в кристаллах $CsLiCrO_4$ и NH_4LiSO_4 .
5. Анализ полученных результатов в рамках существующих моделей ФП.

Исследованные в настоящей работе соединения были приготовлены в Институте физики СО РАН.

Научная новизна

1. Впервые получены надежные сведения о термодинамических параметрах энантиотропных ФП в кристаллах CsLiSO_4 , CsLiCrO_4 , NH_4LiSO_4 , RbLiSO_4 , $\text{Cs}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{LiSO}_4$ и монотропных превращений в кристаллах CsLiCrO_4 и NH_4LiSO_4 .
2. Решены вопросы, имевшие место к началу настоящих исследований, о последовательности и числе ФП в NH_4LiSO_4 .
3. На основании фазовой Т-х диаграммы установлены пути преобразования структурных искажений в кристаллах CsLiSO_4 к искажениям в NH_4LiSO_4 , характеризующихся различной природой ФП.
4. Впервые выполнен анализ механизмов ФП в семействе $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ на основе энтропии.

Научная и практическая значимость

1. Полученные сведения о термодинамических свойствах восполняют пробел в базе данных по обширному семейству соединений $\text{A}_x\text{A}'_{1-x}\text{LiMO}_4$ ($\text{A} = \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{M} = \text{S}, \text{Cr}$), принадлежащих к классу $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$, и могут быть использованы в качестве справочных.
2. Результаты работы позволяют продвинуться в определении путей управления свойствами веществ, с целью возможности создания соединений с заранее заданными свойствами
3. Автоматизация микрокалориметра ДСМ-2М значительно расширила его информативные возможности.

Основные положения выносимые на защиту

1. Автоматизация микрокалориметра ДСМ-2М.
2. Результаты калориметрических исследований обратимых ФП в кристаллах CsLiSO_4 , CsLiCrO_4 , NH_4LiSO_4 , RbLiSO_4 и твердых растворов $(\text{Cs-NH}_4)\text{LiSO}_4$.
3. Фазовая Т-х диаграмма кристаллов твердых растворов $\text{Cs}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{LiSO}_4$.
4. Данные о термодинамических и оптических свойствах метастабильных модификаций CsLiCrO_4 , NH_4LiSO_4 при реконструктивных фазовых превращениях.

Апробация работы

Основные результаты неоднократно докладывались на семинарах лаборатории кристаллофизики и конференциях молодых ученых, проводимых в Институте физике им. Л.В. Киренского, а так же были представлены на различных Всероссийских и Международных конференциях.

- 7th RCBJ Symposium on Ferroelectricity, St. Petersburg, Russia (2002);
- XVI Всероссийская Конференция по Физике Сегнетоэлектриков, Тверь, Россия (2002);
- Девятая Всероссийская Научная Конференция студентов-физиков и молодых ученых, Красноярск, Россия (2003);
- The Fourth International Seminar on Ferroelastics Physics, Voronezh, Russia (2003);
- XVII Всероссийская Конференция по Физике Сегнетоэлектриков, Пенза, Россия (2005);
- The Fifth International Seminar on Ferroelastics Physics, Voronezh, Russia (2006).

Личный вклад автора

заключался в участии совместно с руководителем в постановке задач и выборе объектов исследований, в автоматизации дифференциального микрокалориметра ДСМ-2М, в самостоятельном проведении всех поисковых (ДСМ-2М) и прецизионных калориметрических исследований, в исследовании фазовых диаграмм температура-состав, в обработке, анализе и интерпретации результатов исследований, включая полученные и другими экспериментальными методами.

Публикации

В диссертационную работу включены результаты, опубликованные в 4 статьях в центральной отечественной и зарубежной печати и одном препринте ИФ СОРАН им. Л.В. Киренского.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 126 страниц, включая 45 рисунков и 8 таблиц. Библиографический список, содержит 116 наименований.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 00-02-16034, 00-15-96790), грантов Президента РФ по поддержке ведущих научных школ (НШ-939.2003.2) и (НШ-4137-2006.2), Красноярского Краевого фонда науки (грант 15G226) и в рамках программы ОФН РАН “Новые материалы и структуры” (проекты 2.6.1 и 2.5.1).

Содержание работы

Во введении диссертационная работа охарактеризована в целом, обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели. Изложена структура диссертации, приведены основные результаты, отмечена их новизна и практическая значимость. Приводятся сведения о публикациях по теме исследований и апробации работы.

В первой главе выполнен краткий обзор сведений о механизме фазовых переходов (ФП) в широком классе соединений (α -, β -) K_2SO_4 , характеризующихся разнообразными структурными превращениями. Несмотря на интенсивные исследования этого семейства различными методами, существует достаточно большой пробел, проявляющийся в недостаточности или полном отсутствии величин, характеризующих теплофизические свойства кристаллов и ФП. Не существует сведений об анализе механизма ФП с позиций термодинамических параметров и их корреляции в зависимости от процессов различного типа упорядочения при ФП.

Особенное внимание уделено соединениям, принадлежащим семейству A^+LiMO_4 (M: S, Cr). Наиболее интересным является то обстоятельство, что в зависимости от размеров катиона A^+ (NH_4^+ , K^+ , Tl^+ , Rb^+ , Cs^+) в данных кристаллах реализуется различная последовательность энантиотропных ФП. Причем, как правило, высокосимметричной является ромбическая фаза с пространственной группой $Rm\bar{c}n$, а искаженные фазы могут быть как различными, так и одинаковыми. Помимо анализа трансформации последовательности ФП при полном за-

мещении одновалентного катиона, выполнен анализ картины ФП при постепенном замещении этого же катиона в смешанных соединениях $A'_x A''_{1-x} LiSO_4$. Подобные исследования позволяют выяснить возможность образования непрерывного ряда твердых растворов и/или обнаружить новые фазы, отсутствующие в исходных соединениях.

Обращено внимание на возможность получения некоторых представителей данного ряда, а именно: NH_4LiSO_4 и $CsLiCrO_4$, в двух различных кристаллографических модификациях, переход между которыми является моноклономным.

Исследования вопросов зависимости устойчивости промежуточных фаз и теплофизических параметров ФП от размеров катиона A^+ ранее не выполнялись.

На основе анализа литературных данных экспериментального и теоретического характера была поставлена цель диссертационной работы и сформулирован ряд задач для ее достижения.

Во второй главе обоснован выбор ряда экспериментальных методов для решения поставленных задач, описаны использованные в работе калориметрические приборы и принцип автоматизации дифференциального сканирующего микрокалориметра ДСМ-2М.

В работе было необходимо выполнить большое число экспериментов на обширной серии твердых растворов, а при исследовании моноклономных превращений для увеличения надежности результатов, провести измерения на нескольких образцах одного состава. Отсюда следовала необходимость в установке, позволяющей оперативно получать достаточно точные результаты в многочисленных экспериментах, без отвлечения экспериментатора от физической задачи рутинными действиями в ходе эксперимента и первичной обработки данных. Для удовлетворения этих требований необходимо было выполнить модернизацию существующей установки ДСМ-2М, с целью избавления оператора от выполнения рутинных операций во время эксперимента и получению данных сразу в электронной форме с возможностью дальнейшей обработки их на персональном компьютере в различных математических пакетах. Устаревший блок вывода информации “самописец” заменен на аналого-цифровой преобразователь. Написана программа в среде “TurboVision” позволяющая считывать, отображать на экране ход эксперимента и записывать на накопителях полученные данные. В среде “Mathcad” написан ряд шаблонов, позволяющий в полуавтоматическом режиме выполнять необходимый ряд действий над массивом экспериментальных данных с целью получения конечного результата в готовом виде с физической размерностью в виде графиков и численных результатов. Однако, несмотря на очевидные преимущества этого экспресс-метода он не дает возможности исследовать тонкие предпереходные явления, а так же получать температурную зависимость абсолютной величины теплоемкости и скрытой теплоты с достаточной точностью. По этой причине в настоящей работе несколько кристаллов было исследовано методом адиабатической калориметрии, которая позволяет получать намного более точные результаты, однако требует существенно более продолжительного времени экспериментов, и ограничена температурным диапазоном до ~ 400 К.

Двойникование кристаллических образцов исследовалось с помощью поляризационного микроскопа. Необходимость использования этого метода обусловлена тем, что подавляющее большинство ФП в кристаллах семейства β - K_2SO_4 имеет сегнетоэластическую природу. Такого рода наблюдения позволяли не только фиксировать наличие ФП, но и в некоторых случаях определять характер изменения сингонии кристалла.

Рентгеноструктурные исследования проводились на порошковом рентгеновском дифрактометре, с целью определения состава и качества образцов.

В третьей главе во-первых, описаны методы и особенности выращивания кристаллов семейства $ALiMO_4$ в мета- и стабильных модификациях, и, во-вторых, представлены результаты теплофизических исследований энантиотропных ФП в NH_4LiSO_4 , $RbLiSO_4$, $CsLiSO_4$, $CsLiCrO_4$. Здесь же выполнены исследования системы смешанных соединений $(Cs-NH_4)LiSO_4$, не имеющих искаженных фаз с одинаковой симметрией.

В основном соединения были получены из растворов в виде кристаллов и порошков, и только кристалл $CsLiCrO_4$ был выращен так же из расплава методом Бриджмена. Установлено, что зависимость параметров ячейки соединений $(Cs-NH_4)LiSO_4$ от концентрации соответствует закону Вегарда, то есть они образуют непрерывный ряд твердых растворов.

На рис. 1 представлены экспериментальные данные, полученные в ходе измерений теплоемкости $C_p(T)$ кристалла NH_4LiSO_4 в стабильной β -модификации ($Pm\bar{c}n$) на адиабатическом (110 – 373) К и дифференциальном сканирующем калориметрах (350 – 520) К. Обнаружены две аномалии теплоемкости, связанные с последовательностью фазовых переходов между параэлектрической $Pm\bar{c}n$, сегнетоэлектрической $P2_1cn$ и сегнетоэластической $P2_1/c11$ фазами.

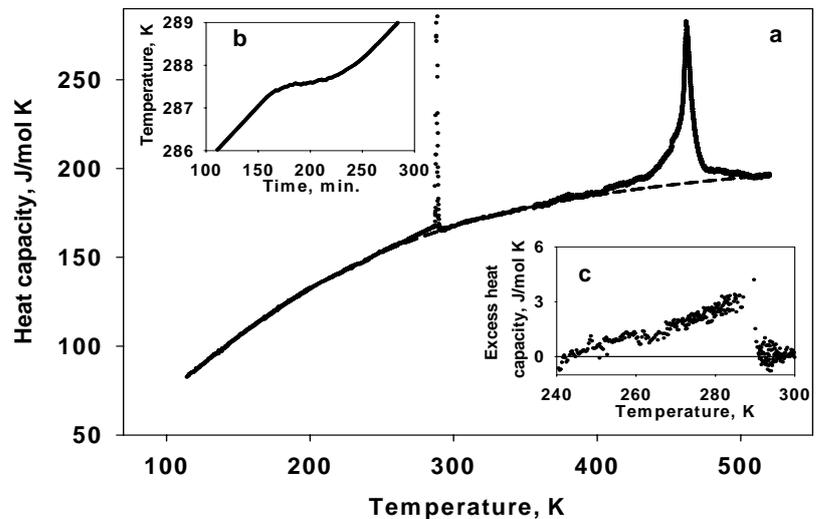


Рис. 1. Теплоемкость NH_4LiSO_4 в широком интервале температур (а). Штриховая линия – решеточная теплоемкость. Термограмма в режиме нагрева в окрестностях T_2 (б). Избыточная теплоемкость в окрестностях T_2 (с)

Решеточная теплоемкость (рис. 1а) определялась с использованием комбинированной функции Дебая-Эйнштейна $C_{p,реш}(T) = A_1D(\theta_D/T) + A_2E(\theta_E/T)$. Описанная процедура позволила установить, что избыточная теплоемкость, связанная с двумя ФП, присутствует в широких интервалах температур. Эти результаты согласуются с полученными ранее данными о поведении теплового расширения и двупреломления. Для всех исследованных образцов NH_4LiSO_4 не обнаружено расщепления аномалии теплоемкости при T_1 на два пика, наблюдавшегося

рядом авторов и приписываемого наличию последовательных фазовых переходов в интервале (2 – 3) К.

Экспериментально определенная величина энтальпии ФП при $T_1 = 461$ К ($\Delta H_1 = 1300$ Дж·моль⁻¹) удовлетворительно согласуется с рассчитанной из уравнения Клапейрона-Клаузиуса. Обсуждаются критерии оптимального подхода к определению интегральных термодинамических параметров.

Температура максимума пика теплоемкости при $T_2 = 287.7$ К для ФП $P2_1/cn \leftrightarrow P2_1/c11$ перехода, удовлетворительно согласуется со значениями, сообщавшимися, ранее в литературе. В пределах разброса экспериментальных точек никаких других пиков теплоемкости между T_1 и T_2 , и ниже T_2 не наблюдалось. Таким образом, выполненные нами точные измерения чувствительным методом адиабатического калориметра однозначно позволяют снять вопрос о существовании дополнительных аномалий теплоемкости NH_4LiSO_4 , связанных якобы с ФП в области температур 330-350 К, около 250 К и при 225 К как сообщалось ранее в ряде работ.

Результаты исследования NH_4LiSO_4 методом квазистатических термограмм в непосредственных окрестностях ФП при T_2 показаны на рис.1b и соответствуют поглощению теплоты. Определена величина скачка энтальпии (скрытой теплоты) $\delta H_2 = (310 \pm 15)$ Дж·моль⁻¹. Установлено, что избыточная теплоемкость NH_4LiSO_4 ниже T_2 , не связанная с поглощением скрытой теплоты, хотя и невелика - $\Delta C_p \approx 0.025 C_{p,реш}$ вблизи T_2 , но существует в достаточно широком интервале температур: $T_2 - 40$ К (рис.1c). В результате учета вклада от $\Delta C_p(T)$ полное изменение энтальпии, связанное с ФП $P2_1/c11 \leftrightarrow P2_1/cn$, определенное как $\Delta H_2 = \int \Delta C_p \cdot dT + \delta H_2$, составило (380 ± 40) Дж·моль⁻¹.

С помощью адиабатического калориметра так же был исследован один представитель данного семейства твердых растворов $Cs_{0.95}(NH_4)_{0.05}LiSO_4$. На рис. 2 представлены результаты исследований вместе с данными, полученными ранее для $CsLiSO_4$. Незначительное замещение цезия на аммоний -5%, привело к существенному изменению термодинамических параметров. Температура ФП $Pm\bar{c}n \leftrightarrow P112_1/n$ выросла в твердом растворе на 5 К и составила $T_0 = (207.2 \pm 0.7)$ К. Регулярная теплоемкость, определенная с использованием той же аппроксимирующей функции, что и ранее для NH_4LiSO_4 , показана штриховыми линиями (рис. 2a). Для твердого рас-

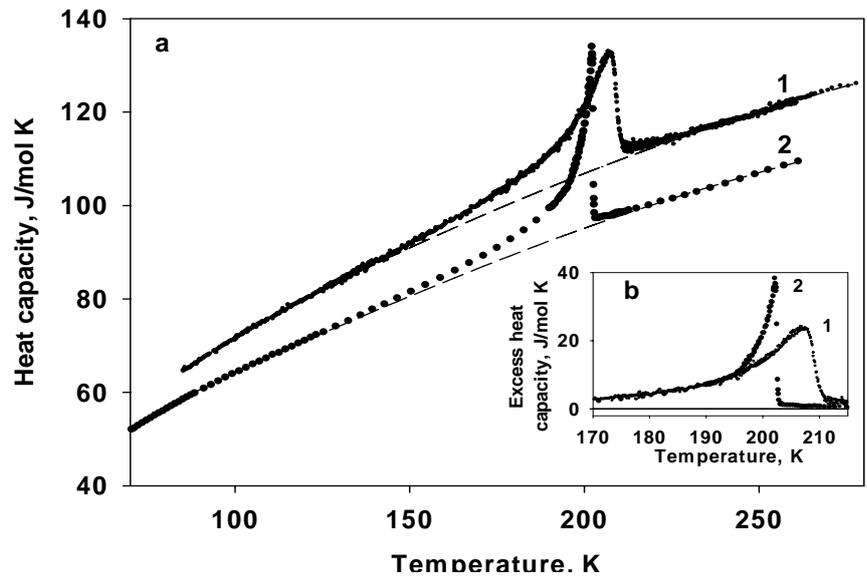


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости (a) и избыточной теплоемкости (b) $Cs_{0.95}(NH_4)_{0.05}LiSO_4$ (1) и $CsLiSO_4$ (2). Штриховая линия – решеточная теплоемкость

створа на 5 К и составила $T_0 = (207.2 \pm 0.7)$ К. Регулярная теплоемкость, определенная с использованием той же аппроксимирующей функции, что и ранее для NH_4LiSO_4 , показана штриховыми линиями (рис. 2a). Для твердого рас-

твора она оказалась больше во всем исследованном интервале температур, что вероятно обусловлено вкладом в теплоемкость от вращательных степеней свободы аммонийных тетраэдров. Поведение избыточной теплоемкости $\text{Cs}_{0.95}(\text{NH}_4)_{0.05}\text{LiSO}_4$ так же заметно изменилось (рис. 2b). Узкий пик $\Delta C_p(T)$, наблюдавшийся в CsLiSO_4 , сглаживается и его величина при T_0 существенно уменьшается. ФП $\text{Pmcn} \leftrightarrow \text{P112}_1/n$ в CsLiSO_4 и $\text{Cs}_{0.95}(\text{NH}_4)_{0.05}\text{LiSO}_4$ является превращением второго рода, поэтому изменение энтальпии определялось интегрированием функции $\Delta C_p(T)$. Для CsLiSO_4 оно составило $\Delta H = (335 \pm 25)$ Дж·моль⁻¹, а небольшое (5%) замещение Cs на NH_4 привело к заметному увеличению энтальпии ФП до $\Delta H = (460 \pm 50)$ Дж·моль⁻¹.

Теплофизические исследования всех остальных соединений системы твердых растворов $\text{Cs}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{LiSO}_4$ проводились только методом дифференциального сканирующего микрокалориметра. На основании анализа результатов калориметрических данных с привлечением данных оптических исследований была построена фазовая T-x диаграмма (рис. 3). Обнаружено, что граница, отделяющая фазу Pmcn от искаженных фаз, непрерывна. Линия ФП $\text{P2}_1/cn \leftrightarrow \text{P2}_1/c11$ в

составах с $x > 0.22$ не фиксируется в виду значительной убыли величины ΔH_2 . Фазовые границы, разделяющие исходную Pmcn и искаженные $\text{P2}_1/cn$ и $\text{P2}_1/c11$ фазы, характеризуются близкими наклонами: $dT_1/dx = -2.67$ K/% и $dT_2/dx = -2.68$ K/%. Видно, что температура ФП при T_1 со стороны Cs линейно увеличивается с концентрацией аммония. Из диаграммы отчетливо видно, что существует тройная точка с параметрами $x_{\text{тр}} \approx 0,35$ и $T_{\text{тр}} \approx 370$ K, в которой происходит расщепление линии ФП $\text{Pmcn} \leftrightarrow \text{P2}_1/cn$ на две фазовые границы. Таким образом, настоящие эксперименты показали, как трансформируются между собой разнородные искаженные (сегнетоэлектрическая в NH_4LiSO_4 и сегнетоэластическая в CsLiSO_4) фазы, линия переходов между которыми характеризуется аномально большим наклоном $dT_3/dx = -10$ K/%.

Итак, установлено: добавки ионов Cs в NH_4LiSO_4 понижают температуру как ФП из ромбической фазы **Pmcn** (T_1) в ромбическую полярную фазу **P2₁cn**, так и ФП в моноклинную фазу **P2₁/c11**. При этом влияние на температуру перехода T_2 гораздо сильнее так, что при концентрации цезия $x = 0.22$ этот ФП выше

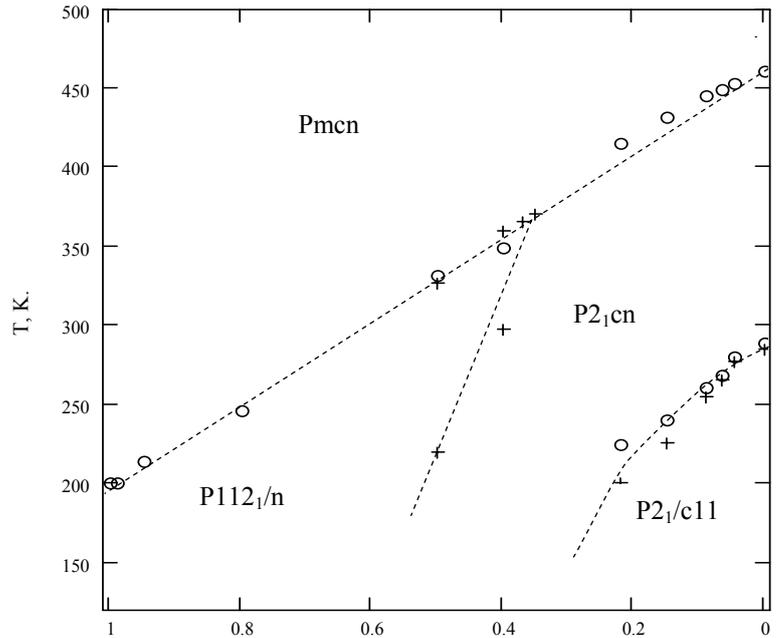


Рис. 3. Фазовая T-x диаграмма системы $\text{Cs}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{LiSO}_4$; 'o' – данные калориметрических исследований ' +' – данные оптических исследований.

температуры жидкого азота уже не наблюдается. Таким образом, область существования сегнетоэлектрической фазы расширяется.

На рис. 4 приведена температурная зависимость аномальной теплоемкости RbLiSO_4 . Надежно регистрируются три пика теплоемкости с температурами максимумов при $T_1 = 475$ К, $T_3 = 460$ К, $T_4 = 439$ К. Что касается аномалии при T_2 , то она сливается с пиком теплоемкости при T_1 . Однако это не является принципиальным, так как нас интересуют изменения термодинамических параметров, связанные с изменением симметрии $\text{Pmcs} \leftrightarrow \text{P112}_1/n$, которая в результате четырех последовательных ФП в RbLiSO_4 и путем прямого превращения в CsLiSO_4 . Поэтому мы не стремились решать проблемы, связанные с разделением вкладов от каждого из последовательных переходов $\text{Pmcs} \leftrightarrow \text{I} \leftrightarrow \text{P2}_1/c11 \leftrightarrow \text{P11n}$ в RbLiSO_4 в величину изменения энтальпии $\Delta H_{1-3} = \Sigma(\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3) = (1030 \pm 150)$ Дж·моль⁻¹. Для превращения $\text{P11n} \leftrightarrow \text{P112}_1/n$ соответствующее изменение энтальпии оказалось $\Delta H_4 \approx 70$ Дж·моль⁻¹. Полное изменение энтальпии, связанное с искажением $\text{Pmcs} \rightarrow \text{P112}_1/n$, составляет $\Delta H_\Sigma = 1100$ Дж·моль⁻¹. Таким образом, уменьшение размера катиона от Cs до Rb привело к сужению интервала стабильности фазы Pmcs , к появлению промежуточных искаженных фаз и главное к значительному росту энтальпии искажения $\text{Pmcs} \leftrightarrow \text{P112}_1/n$.

CsLiCrO_4 и CsLiSO_4 имеют одинаковые устойчивые фазы: исходную ромбическую и искаженную моноклинную и в них реализуется единственный ФП. Однако, согласно ряду литературных источников, ФП $\text{Pmcs} \leftrightarrow \text{P112}_1/n$ в этих кристаллах отличается в значительной мере поведением сдвиговой деформацией, рассматриваемой в качестве параметра перехода. Как такого рода структурные особенности влияют на термодинамические параметры ФП было неизвестно.

На рис. 5 показана температурная зависимость избыточной теплоемкости кристалла CsLiCrO_4 , на которой присутствует аномалия при $T_0 = 428 \pm 2$ К, соответствующая энантиотропному ФП $\text{Pmcs} \leftrightarrow \text{P112}_1/n$. Интегри-

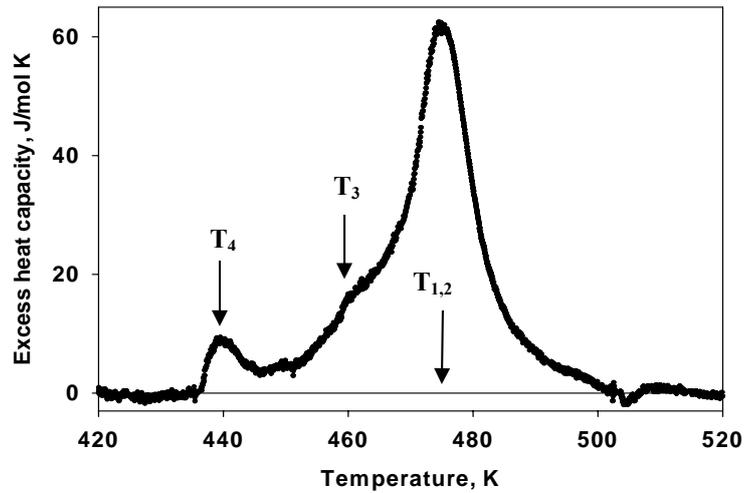


Рис. 4. Температурная зависимость избыточной теплоемкости RbLiSO_4

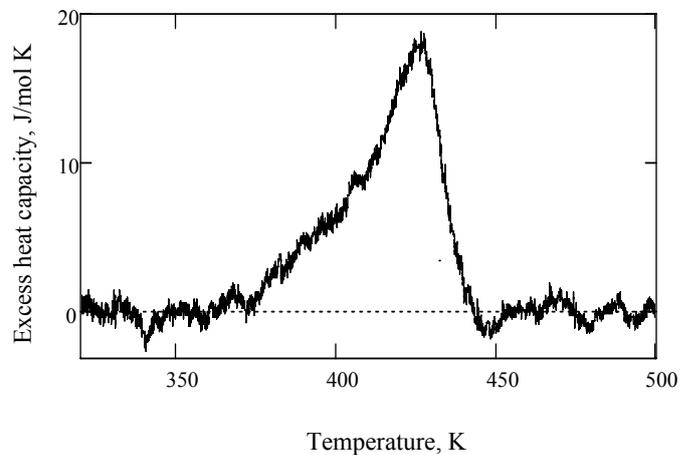


Рис. 5. Температурная зависимость избыточной теплоемкости CsLiCrO_4

рование зависимости $\Delta C_p(T)$ позволило вычислить величину изменения энтальпии $\Delta H_0 = (550 \pm 100)$ Дж моль⁻¹. Таким образом, увеличение размера центрального катиона $S \rightarrow Cr$ привело к сужению интервала стабильности исходной фазы и к росту характеристической функции ΔH_0 .

Четвертая глава посвящена анализу полученных результатов и обсуждению их в рамках всего класса β - K_2SO_4 соединений.

В соответствии с одним из модельных представлений в структурах α - и β - K_2SO_4 должны быть ориентационно разупорядочены соответственно по 4 и 2 положениям тетраэдры SO_4 [2], которые упорядочиваются полностью только в искаженных вариантах структуры $Pm\bar{c}n$. Однако накопленный экспериментальный материал по исследованию этого семейства во многом противоречив, что затрудняет однозначную интерпретацию механизмов ФП в отдельных кристаллах, не говоря о семействе в целом. Наиболее яркий пример - K_2SeO_4 , испытывающий превращение $\alpha \rightarrow \beta$ и низкотемпературные ФП из фазы $Pm\bar{c}n$. Для первого перехода изменение энтропии составляет $\Delta S = R \ln 2$, что в совокупности с другими данными позволяет считать его превращением порядок-беспорядок. Ряд низкотемпературных ФП сопровождается небольшими изменениями энтропии ($< 0.1 R$) и для них обнаружена мягкая мода колебаний тетраэдров. Однако ряд экспериментов говорит о возможном разупорядочении структуры $Pm\bar{c}n$, которое исчезает при ФП.

В кристаллах $AlLiMO_4$ α -фаза не реализуется вплоть до температуры плавления или разложения. В табл. 1 суммированы изменения энтропии при ФП из ромбической фазы $Pm\bar{c}n$ в кристаллах, исследованных ранее и в настоящей работе. Главной особенностью является то, что за исключением $TiLiSO_4$ все определенные разными методами изменения энтропии ΔS существенно меньше величины $R \ln 2 \approx 0.7 R$, ожидаемой из модельных представлений.

Таблица 1. Термодинамические параметры ФП из фазы $Pm\bar{c}n$ в кристаллах $AlLiMO_4$

Кристалл	T_1, K	$\Delta S_1/R$	Род ФП
NH_4LiSO_4	461	0.35	I
$RbLiSO_4$	475	0.30	I
$Cs_{0.05}(NH_4)_{0.95}LiSO_4$	207	0.27	II
$CsLiSO_4$	202	0.20	II
$CsLiCrO_4$	428	0.15	II
$TiLiSO_4$	288	0.69	I

Еще одна особенность семейства состоит в том, что только соединения с крупным катионом Cs^+ испытывают ФП второго рода, то есть на фазовой диаграмме температура-объем ячейки (химическое давление, определяемое размером катиона A^+) существует трикритическая точка.

При переходах второго рода возможны сильные корреляции, возникающие в исходной фазе задолго до температуры перехода. Теоретические исследования модели 4-х состояний применительно к последовательным ФП $P6_3/mmc \leftrightarrow Pm\bar{c}n \leftrightarrow P112_1/n$ в $CsLiSO_4$ показали, что учет дальнедействующих корреляций возникающих за долго до ФП приводит к величине энтропии $\Delta S = 0.3R$, вместо ожидаемой из модели среднего молекулярного поля $\Delta S = R \ln 2 = 0.7R$.

Однако, не все так однозначно выглядит при рассмотрении структурных данных на основе которых анализировались конкурирующие модели структуры кристаллов $AlSO_4$. Наиболее аргументированными выглядит тщательный анализ структуры в [3]. Расчет параметров двухминимумного потенциала, в котором колеблется правильный жесткий тетраэдр SO_4 показал разную степень ангармонизма их колебаний в фазе $Pm\bar{c}n$ кристаллов NH_4LiSO_4 , $RbLiSO_4$ и $Rb_{0.903}Cs_{0.097}LiSO_4$. Только для NH_4LiSO_4 высота потенциального барьера $1.2k_B T_1$ (рис.7) позволяет отнести переход к “чистым” превращениям типа порядок-беспорядок. В $RbLiSO_4$ наблюдается значительное уменьшение ангармонизма колебаний тетраэдров ($0.75k_B T_1$, рис 8). А всего лишь при 10% замещения иона Rb на более крупный Cs в $Rb_{0.9}Cs_{0.1}LiSO_4$ высота барьера уменьшается почти в четыре раза ($<0.2k_B T_0$) (рис. 8)! Эти факты явно свидетельствуют о разной степени ангармонизма колебаний критических ионов в каждом из кристаллов, что, безусловно, должно отразиться на величине энтропии и роде ФП. Из табл. 1 видно, что изменения величины ΔS и рода ФП от образца к образцу соответствуют такой гипотезе. Таким образом, увеличение ионного радиуса катиона в ряду соединений $AlSO_4$: NH_4^+ (1.43\AA) \rightarrow Rb^+ (1.48\AA) \rightarrow Cs^+ (1.65\AA) может, по-видимому, подавлять разупорядочение тетраэдров SO_4 .

Еще один подход к анализу механизмов ФП был использован в [4] на основе сопоставления среднеквадратичных смещений атомов А и X кристаллов A_2MX_4 так же принадлежащих к семейству β - K_2SO_4 . В рамках этого подхода ФП из фазы $Pm\bar{c}n$ в K_2SeO_4 относится к типу смещения (небольшие величины $\overline{u_A^2}$, $\overline{u_x^2}$ и ΔS) (рис. 9). Рост $\overline{u_A^2}$ вызывает увеличение $\overline{u_x^2}$ от кристалла к кристаллу, то есть ФП характеризуется нарастанием ангармонизма колебаний атомов и механизм пре-

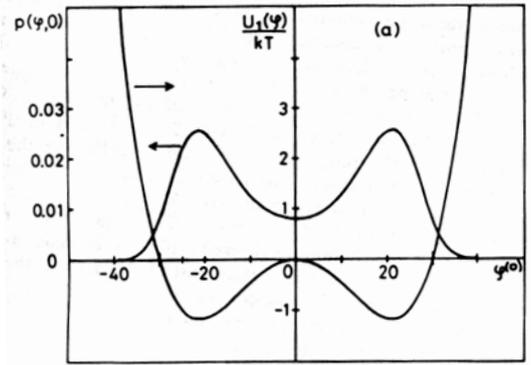


Рис. 7. Расчетная функция плотности состояния и потенциала иона SO_4 в NH_4LiSO_4 ($Pm\bar{c}n$) [3]

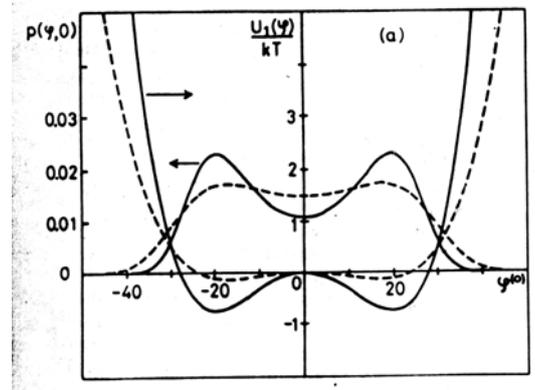


Рис. 8. Расчетная функция плотности состояния и потенциала иона SO_4 в NH_4LiSO_4 ($Pm\bar{c}n$) $RbLiSO_4$ (непрерывная линия), $Rb_{0.9}Cs_{0.1}LiSO_4$ (штриховая линия) [3]

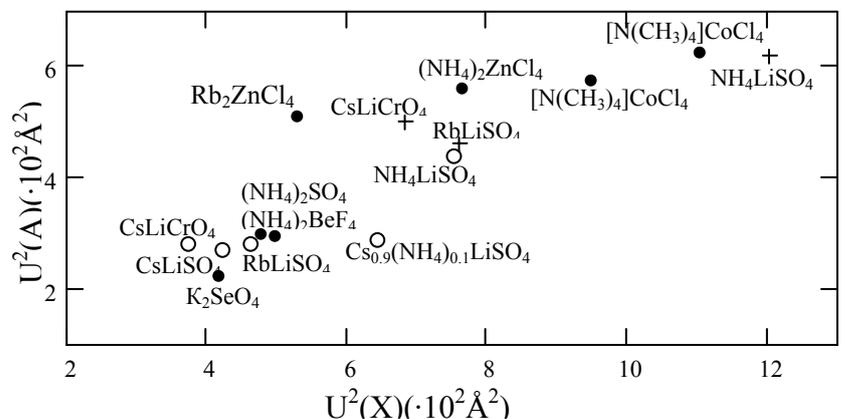


Рис. 9. Средние значения квадратов амплитуд тепловых колебаний атомов А и М в структурах типа β - K_2SO_4 [4]

вращений постепенно меняется. Мы использовали этот подход, нанеся на график $\overline{u_A^2}$ ($\overline{u_x^2}$) данные для исследованных в работе кристаллов (рис.9). Пустые кружки – величины, приведенные к комнатной температуре, крестики – при температуре эксперимента в фазе Pm3n.

Бросаются в глаза небольшие величины критических амплитуд атомов Cs и O в CsLiSO₄, попадающие в область превращений типа смещения. Что касается RbLiSO₄, CsLiCrO₄ и Cs_{0.05}(NH₄)_{0.95}LiSO₄, то средние значения $\overline{u_A^2}$ и $\overline{u_O^2}$ относятся к переходной области между “чистыми” между механизмами смещения и порядок-беспорядок. Кристалл NH₄LiSO₄ является единственным из исследованных у которого значения величин $\overline{u_A^2}$ и $\overline{u_O^2}$, позволяют связать механизм ФП с процессами упорядочения.

Таким образом, анализ теплофизических величин показал, что механизм большинства ФП в семействе ALiMO₄ нельзя рассматривать только с позиций превращений или порядок-беспорядок, или смещения.

В пятой главе изложены и проанализированы результаты исследований монокристаллических ФП метастабильных модификациях CsLiCrO₄ (F43m) и α-NH₄LiSO₄ (P2₁cn) в устойчивую фазу Pm3n. Здесь же исследовано энантиотропные превращения в кубической модификации CsLiCrO₄.

На рис. 10 показаны температурные зависимости избыточной теплоемкости, полученные в двух экспериментах на α-NH₄LiSO₄ “as grown” образцах. Непрерывная линия соответствует результатам в ходе первого нагрева. Надежно установлена единственная аномалия теплоемкости с максимумом при температуре 341 ± 2 К, удовлетворительно согласующейся с сообщавшейся ранее температурой перехода между α- и β- модификациями NH₄LiSO₄. Изменение энтальпии, составляет ΔH_{α→β} = (2400 ± 300) Дж моль⁻¹.

В повторном эксперименте, выполненном также в режиме нагрева, (рис.10, штриховая линия) обнаружены две аномалии теплоемкости при температурах T₁ = (460 ± 2) К и T₂ = (290 ± 2) К, соответствующих последовательным ФП Pm3n ↔ P2₁cn ↔ P2₁/c11 в β-NH₄LiSO₄ (Глава 3). Энтальпии ΔH₁ = (900 ± 200) Дж моль⁻¹ и ΔH₂ = (280 ± 60) Дж моль⁻¹ также удовлетворительно согласуются с параметрами, определенными нами ранее для кристалла, выращенного в β- модификации. Таким образом, в данном образце монокристаллический фазовый переход реализовался при температуре T_{α-β} = T_M = (341 ± 2) К.

При исследовании вопросов, связанных с условиями роста и старения кристаллов α-NH₄LiSO₄ установлено, что на температуру T_M оказывает сильное

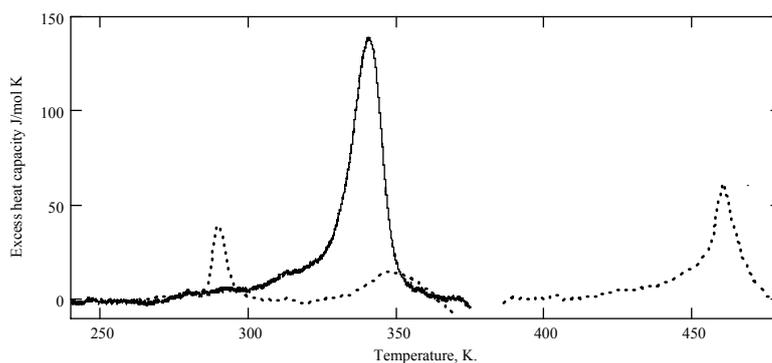


Рис. 10. Температурные зависимости избыточной теплоемкости α-NH₄LiSO₄ “as grown” (группа 1). Сплошная линия - первый нагрев. Штриховая линия – второй нагрев.

влияние время и температура выдержки образцов аномалии теплоемкости в образцах, полученных в разных условиях и по разному состаренных, наблюдались в районе 350 К или в районе 460 К. Более того на последних образцах было обнаружено, что если кристалл медленно нагреть до 446, то он то же перейдет в стабильную модификацию, но в результате выдержки. Процесс такого превращения исследован в поляризованном свете с помощью поляризационного микроскопа (рис.11). Отчетливо видно, что при реконструктивном переходе образец остался прозрачным (рис. 11d), состоящим из доменов β - фазы с различными ориентациями кристаллографических направлений в них.

В результате анализа причин значительных колебаний температуры $\alpha \rightarrow \beta$ перехода выдвинута гипотеза о связи этого явления с особенностями слоистой α - структуры, способной абсорбировать растворитель в межслоевое пространство в процессе быстрого роста без перемешивания раствора.

Ни в одном из обширной серии исследованных образцов α - NH_4LiSO_4 нами не обнаружено энантиотропных ФП о которых сообщается время от времени в литературе.

В отличие от α - NH_4LiSO_4 метастабильная модификация CsLiCrO_4 характеризуется высокосимметричной $F\bar{4}3m$ кубической фазой. Поэтому сообщаемые в литературе сведения о наличии обратимых переходов в этой модификации кажутся вполне обоснованными [5]. Тем более, что родственные кристаллы $\text{CsLiW}(\text{Mo})\text{O}_4$ имеют ряд ФП, связанных с последовательными структурными искажениями.

На рис. 12а показана температурная зависимость теплоемкости системы фурнитура + образец для кубической модификации CsLiCrO_4 . Надежно установ-

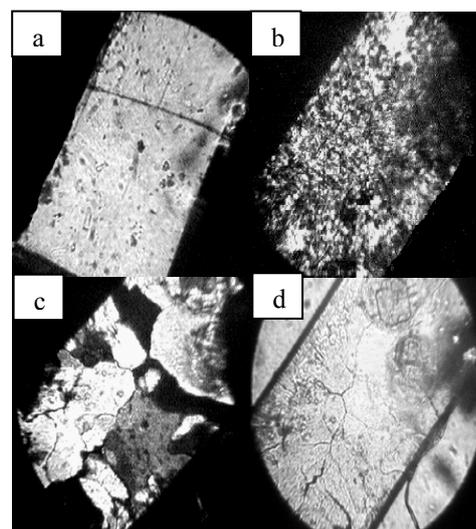


Рис. 11. Исследование скола α - NH_4LiSO_4 в поляризованном свете: (a) $T = 293\text{K}$, образец хорошо погасает, (b) $T = 446\text{K}$, погасания нет, (c) $T = 446\text{K}$, выдержка 35 минут, Образовались области β - фазы, (d) в видимом свете образец остался прозрачен.

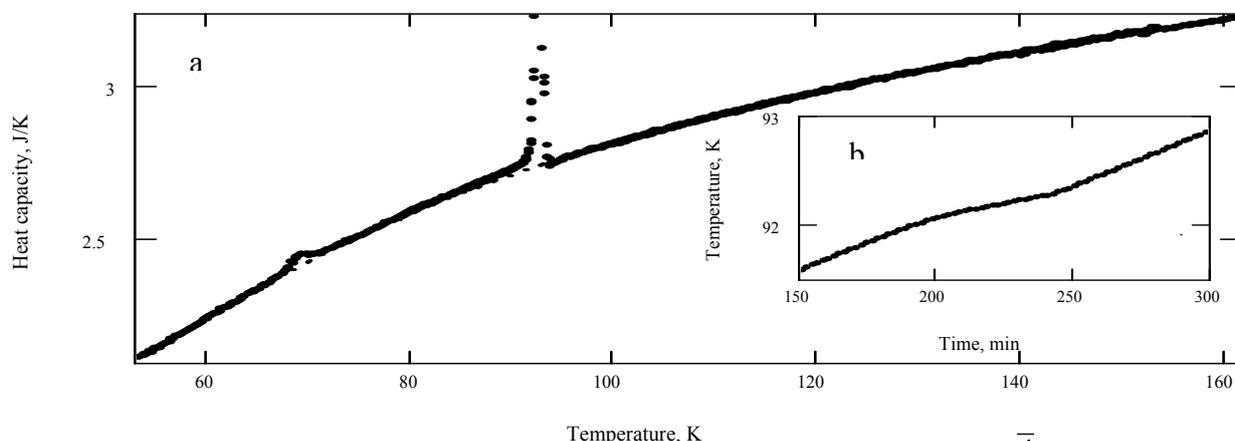


Рис. 12. а) Температурная зависимость теплоемкости системы образец CsLiCrO_4 ($F\bar{4}3m$) + фурнитура. Штриховая линия – фоновая теплоемкость.

б) Временная зависимость температуры при постоянной мощности нагрева (термограмма)

лено наличие двух аномалий теплоемкости при температурах $T_1 = (92.4 \pm 0.1)$ К и $T_2 = (69.1 \pm 0.1)$ К, свидетельствующих о том, что исходная кубическая фаза $F\bar{4}3m$ действительно претерпевает два последовательных ФП, предполагавшихся ранее в [5].

Методом квазистатического термографирования определена скрытая теплота которая составила $\delta H_1 = (120 \pm 10)$ Дж моль⁻¹ (рис. 12b).

Полное изменение энтальпии вычислялось как $\Delta H_1 = \int \Delta C_p dT + \delta H_1$ и составило (400 ± 35) Дж·моль⁻¹. Относительно большая величина $\delta H_1/\Delta H_1 \approx 0.7$ свидетельствует о значительной удаленности ФП от трикритической точки. Изменение энтальпии, связанное с ФП при T_2 , составляет $\Delta H_2 = (26 \pm 2)$ Дж·моль⁻¹.

Существенное различие изменений энтропий $\Delta S_1 = 0.51R$ и $\Delta S_2 = 0.045R$ в CsLiCrO_4 ($F\bar{4}3m$), говорит о том, что механизмы этих переходов в значительной мере различны, в то время как в молибдатах и вольфраматах, имеющих аналогичную структуру, численные значения энтропий последовательных ФП близки и поведение аномальной теплоемкости идентично.

Ввиду малого объема монокристаллов тетраэдрической огранки поляризационно-оптические исследования кубической модификации CsLiCrO_4 были проведены только на пластинках среза (111). Образец остаётся оптически изотропным в процессе охлаждения вплоть до температуры $T_{1\downarrow} \approx 91$ К (рис. 14a), где появляется чёткая полосчатая двойниковая структура с границами, расположенными под углом 60° друг к другу (рис. 14b). Наибольшую контрастность эта картина приобретает при температуре жидкого азота (рис. 14c). Погасания в отдельных двойниках привязаны к направлениям типа $[100]$, т.е. также отличаются на 60° .

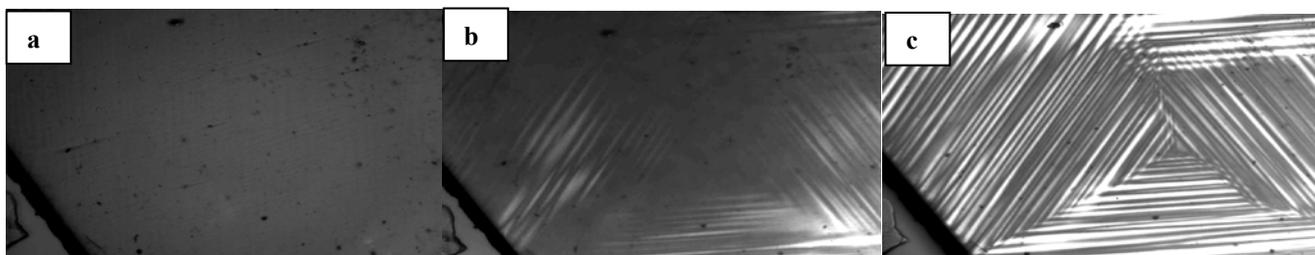


Рис. 13. Результаты поляризационно-оптических исследования пластинок среза (111) кубического CsLiCrO_4 : а) $T=293$ К; б) $T \leq 91$ К в) $T=80$ К

ФП при температуре T_1 происходит структурный ФП, сопровождается потерей оси третьего порядка. Четкость двойниковой картины (рис. 14c) указывает на то, что, скорее всего при переходе не происходит потери элементов симметрии вдоль направления $[100]$, то есть при T_1 вероятнее всего в кристалле происходит ФП с изменением симметрии $\bar{4}3m \leftrightarrow \bar{4}2m$. Таким образом, исследования в поляризованном свете показали, что в CsLiCrO_4 нет фазы с симметрией $3m$, характерной для кристаллов семейства молибдатов и вольфраматов.

Суммируя оптические и калориметрические данные, можно с достаточной уверенностью утверждать, что в кристалле CsLiCrO_4 последовательность ФП не является аналогичной, наблюдавшейся в кристаллах CsLiMoO_4 , CsLiWO_4 , RbLiMoO_4 и RbLiWO_4 .

Исследования монотропного превращения $F\bar{4}3m \rightarrow Pm\bar{c}n$ в $CsLiCrO_4$ выполнены только методом дифференциальной калориметрии. На рис. 14 показаны температурные зависимости избыточных теплоемкостей, полученных в результате двух последовательных нагревов одного из серии исследованных образцов. В ходе первого эксперимента (рис. 14, штриховая линия) надежно зарегистрирована аномалия теплоемкости при температуре $T_M = (592 \pm 2)$ К. Величина энтальпии ФП составила $\Delta H_M = (2860 \pm 400)$ Дж моль⁻¹. Благодаря калориметрическим исследованиям на образцах разных кристаллизаций, было установлено, что температура T_M колеблется от образца к образцу в пределах $(20 \div 30)$ К. В то же время энтальпия монотропного превращения остается постоянной в пределах указанной погрешности ее определения.

При повторном нагревании (рис. 14, сплошная линия) аномалия в районе T_M не наблюдалась, но надежно регистрировался пик теплоемкости при $T_0 = (429 \pm 2)$ К, отсутствовавший в процессе первого нагрева и воспроизводившийся при термодублировании. Температура T_0 совпадает с температурой ФП, установленной нами для кристаллов $CsLiCrO_4$ (Глава 3), выращенных из расплава в ромбической фазе. Рентгеновские исследования образца после калориметрических экспериментов, так же подтвердили, что в районе 600 К произошло необратимое превращение $F\bar{4}3m \rightarrow Pm\bar{c}n$ кристалла $CsLiCrO_4$.

В табл. 2 приведены для сравнения параметры монотропных превращений в ряде кристаллов β - K_2SO_4 . Аномально широкой оказалась область возможных температур T_M для α - NH_4LiSO_4 , но величина изменения энтальпии оставалась постоянной во всех кристаллах. В связи с этим изменение энтропии существенно менялось только в NH_4LiSO_4 . Причина этого явления становится понятной из рассмотрения дифференциала энтальпии $dH = TdS + Vdp$ при условии постоянства давления, которое соблюдалось в калориметрических экспериментах.

Таблица 2. Термодинамические параметры монотропных ФП в ряде кристаллов β - K_2SO_4

Кристалл	ФП	T_M , К	ΔH , Дж моль ⁻¹	$\Delta S/R$
$CsLiCrO_4$	$F\bar{4}3m \rightarrow Pm\bar{c}n$	590 - 615	2800	0.58
NH_4LiSO_4	$Pca2_1 \rightarrow Pm\bar{c}n$	350 - 515	2400	0.56 - 0.82
Cs_2CdI_4	$P2_1/n \rightarrow Pnma$	418 - 428	4200	1.15

В соответствии с воззрениями некоторых авторов монотропные превращения в кристаллах нельзя рассматривать как классические ФП, так как они отягощены кинетическими явлениями. Температура превращений такого типа не является строго определенной и варьируется в зависимости от предыстории образца, что согласуется с выводами работы. Поэтому величины энтропии, представленные в табл. 2, не могут являться единственной надежной характеристи-

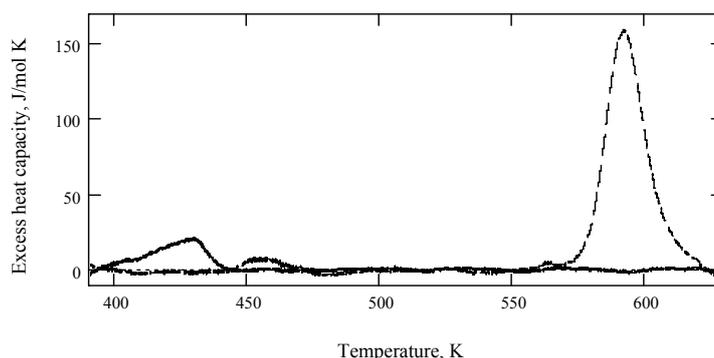


Рис. 14. Температурные зависимости избыточной теплоемкости, полученные на кристалле $CsLiCrO_4$.

кой механизма соответствующих структурных превращений. Хотя очевидно, что моноклопный переход, будучи связанным с радикальной перестройкой структуры, безусловно, должен сопровождаться большим изменением энтропии, что, и наблюдалось во всех рассматриваемых кристаллах.

Основные результаты и выводы работы.

В диссертации приведены результаты исследования калориметрическими и оптическими методами ряда кристаллов $ALiMO_4$, испытывающих энантиотропные и моноклопные переходы. Выяснены особенности поведения физических свойств и механизма ФП, связанные с катионным и анионным замещением и условиями роста кристаллов.

1. Выполнены работы по модернизации серийного прибора – дифференциального сканирующего микрокалориметра ДСМ-2М, приведшие к более оперативному получению и анализу калориметрических данных.
2. Впервые проведены целенаправленные теплофизические и оптические исследования ряда кристаллов $ALiMO_4$, обладающих в высокотемпературной фазе структурой типа $\beta-K_2SO_4$ и испытывающих единичные или последовательные ФП. Выполнен анализ поведения теплоемкости, энтропии, двупреломления и двойникования, позволивший уточнить детали механизма и природы структурных превращений.
3. Однозначно установлено, что при выращивании кристаллов необходимо поддерживать постоянство условий роста, так как, в противном случае, в кристаллах, полученных, например, при разных скоростях роста могут реализовываться различные последовательности структурных превращений и даже метастабильные фазы.
4. В результате исследования катионного замещения, в том числе фазовой Т-х диаграммы для системы твердых растворов $Cs_x(NH_4)_{1-x}LiSO_4$, обнаружена прямая зависимость энтропии ФП из исходной фазы $Pm\bar{c}n$ от размера и формы одновалентного катиона.
5. Совместный анализ полученных в работе калориметрических данных для кристаллов $ALiMO_4$, с данными о тепловых параметрах атомов кислорода и характере распределения их электронной плотности позволяет считать, что исследованные ФП могут быть отнесены скорее к типу смещения и в зависимости от размера катиона А характеризуются разной степенью ангармонизма колебаний критических ионов.
6. Впервые выполнены систематические исследования моноклопных ФП в кристаллах ряда $ALiMO_4$, выращенных в метастабильной фазе. Обнаружена существенная зависимость термодинамических параметров моноклопных превращений от условий роста. Установлено, что в метастабильной модификации кристалла NH_4LiSO_4 не существует энантиотропных ФП.
7. Впервые надежно установлено наличие двух обратимых ФП в кристалле $CsLiCrO_4$ ($F\bar{4}3m$). Результаты настоящих исследований однозначно опровергают гипотезу об их подобии превращениям в кристаллах $CsLi(Mo)WO_4$.

8. Данные о температурной зависимости теплоемкости, термодинамических параметрах ФП и фазовой диаграмме могут быть использованы в качестве справочных.

Основные публикации по теме диссертации.

1. С.В. Мельникова, В.А. Гранкина, А.В. Карташев. Исследование влияния постепенного замещения $\text{NH}_4 \rightarrow \text{Cs}$ на фазовые переходы в кристалле NH_4LiSO_4 . //ФТТ **44(2)** 365 (2002).
2. С.В. Мельникова, А.В. Карташев, В.А. Гранкина, И.Н. Флёрв Исследования реконструктивного фазового перехода между метастабильной (α) и стабильной (β) модификациями кристалла NH_4LiSO_4 //ФТТ **45(2)** 1497 (2003).
3. И.Н. Флёрв, А.В. Карташев, В.А. Гранкина. Теплоемкость и фазовые переходы в кристаллах NH_4LiSO_4 , $\text{Cs}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{LiSO}_4$ и RbLiSO_4 //ФТТ **47(4)** 696 (2005).
4. И.Н. Флёрв, А.В. Карташев, С.В. Мельникова. Калориметрические и оптические исследования ромбической и кубической модификаций кристалла CsLiCrO_4 //ФТТ **48(11)** 2051 (2006).
5. В.С. Бондарев, А.В. Карташев, А.Г. Козлов, И.Я. Макиевский, И.Н. Флёрв, М.В. Горев. //Препринт Российская АН Сибирское отделение, Институт физики им. Л.В. Киренского, №829Ф, Красноярск 2005, 40 с.

Литература

1. А.К. Звездин, А.П. Пятаков. Фазовые переходы и гигантский магнито-электрический эффект в мультиферроиках. //УФН **174(4)**, 465 (2004).
2. К.С. Александров, Б.В. Безносиков. Структурные фазовые переходы в кристаллах (семейство сульфата калия). //Новосибирск: Наука, 287с. (1993).
3. K. Hasebe, T. Asahi. Double – well potential in NH_4LiSO_4 , RbLiSO_4 , and mixed crystal $\text{LiRb}_{1-x}\text{Cs}_x\text{LiSO}_4$ ($x=0.097$) studied by x-ray diffraction. //Physical review **41B(10)**, 6794 (1990).
4. K. Itoh, A. Hinasada, H. Matsunaga and E. Nakamura. Disordered structure of Rb_2ZnCl_4 in the normal phase. //J. Phys. Soc. Japan **52(2)**, 664 (1983).
5. I. Hashiguchi, Y. Watanabe and A. Sawada. X-ray of ferroelastic phase transition in CsLiCrO_4 crystals. //Ferroelectrics **219**, 147 (1998).

Подписано в печать

Формат 60x84x16. Усл. печ. л. 1.2. Заказ № __. тираж 70 экз.

Отпечатано в типографии Института Физики СО РАН

660036, Красноярск, Академгород, ИФ СО РАН

