

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. Флёров

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  $\alpha$ - $K_2SO_4$  и  $\beta$ - $K_2SO_4$  [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  $\beta$ - $K_2SO_4$ , 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  $\text{CsLiSO}_4$ ,  $\text{CsLiCrO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{LiSO}_4$ ,  $\text{RbLiSO}_4$ ,  $\text{Cs}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{LiSO}_4$  и монотропных превращений в кристаллах  $\text{CsLiCrO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{LiSO}_4$ .
2. Решены вопросы, имевшие место к началу настоящих исследований, о последовательности и числе ФП в  $\text{NH}_4\text{LiSO}_4$ .
3. На основании фазовой T-x диаграммы установлены пути преобразования структурных искажений в кристаллах  $\text{CsLiSO}_4$  к искажениям в  $\text{NH}_4\text{LiSO}_4$ , 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  $\text{CsLiSO}_4$ ,  $\text{CsLiCrO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{LiSO}_4$ ,  $\text{RbLiSO}_4$  и твердых растворов  $(\text{Cs-NH}_4)\text{LiSO}_4$ .
3. Фазовая T-x диаграмма кристаллов твердых растворов  $\text{Cs}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{LiSO}_4$ .
4. Данные о термодинамических и оптических свойствах метастабильных модификаций  $\text{CsLiCrO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{LiSO}_4$  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.

- 7<sup>th</sup> 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 ( $\alpha$ -,  $\beta$ -)  $K_2SO_4$ , 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  $Rmcp$ , 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  $\sim 400$  К.

Двойникование кристаллических образцов исследовалось с помощью поляризационного микроскопа. Необходимость использования этого метода обусловлена тем, что подавляющее большинство ФП в кристаллах семейства  $\beta$ - $K_2SO_4$  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  $\beta$ -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.

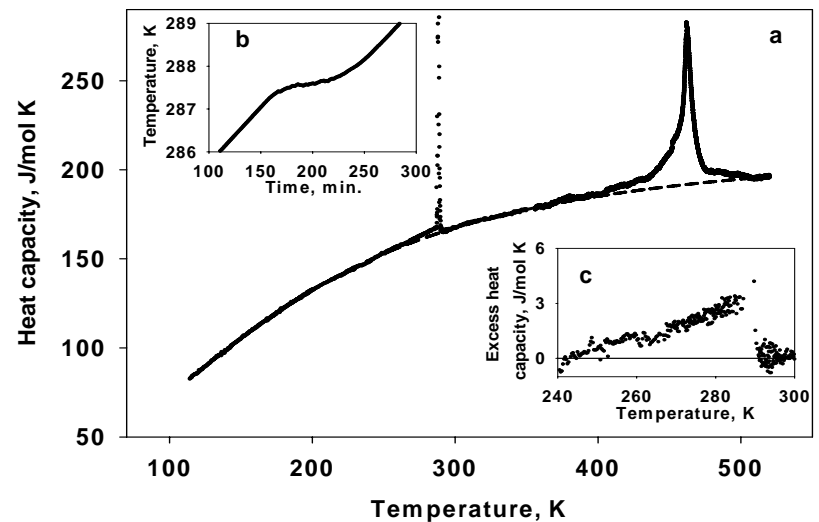


Рис. 1. Теплоемкость  $NH_4LiSO_4$  в широком интервале температур (а). Штриховая линия – решеточная теплоемкость. Термограмма в режиме нагрева в окрестностях  $T_2$  (б). Избыточная теплоемкость в окрестностях  $T_2$  (с)

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<sup>-1</sup>) 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<sup>-1</sup>. 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  $(380 \pm 40)$  Дж·моль<sup>-1</sup>.

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-

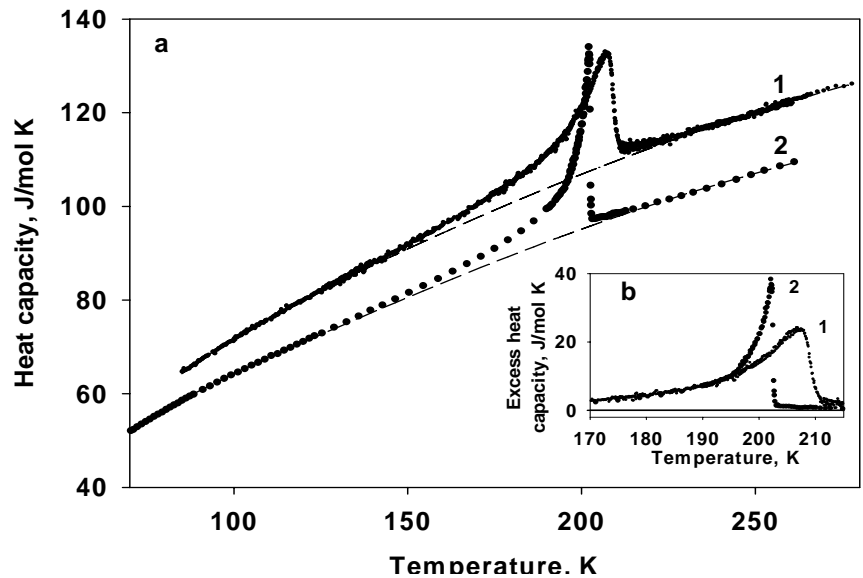


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости (a) и избыточной теплоемкости (b)  $Cs_{0.95}(NH_4)_{0.05}LiSO_4$  (1) и  $CsLiSO_4$  (2). Штриховая линия – решеточная теплоемкость

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  $\text{CsLiSO}_4$ , сглаживается и его величина при  $T_0$  существенно уменьшается. ФП  $\text{Pmcn} \leftrightarrow \text{P112}_1/n$  в  $\text{CsLiSO}_4$  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  $\text{CsLiSO}_4$  оно составило  $\Delta H = (335 \pm 25)$  Дж·моль<sup>-1</sup>, а небольшое (5%) замещение Cs на  $\text{NH}_4$  привело к заметному увеличению энтальпии ФП до  $\Delta H = (460 \pm 50)$  Дж·моль<sup>-1</sup>.

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  $\text{Pmcn}$  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  $\Delta H_2$ . Фазовые границы, разделяющие исходную  $\text{Pmcn}$  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  $\text{NH}_4\text{LiSO}_4$  и сегнетоэластическая в  $\text{CsLiSO}_4$ ) фазы, линия переходов между которыми характеризуется аномально большим наклоном  $dT_3/dx = -10$  K/%.

Итак, установлено: добавки ионов Cs в  $\text{NH}_4\text{LiSO}_4$  понижают температуру как ФП из ромбической фазы  $\text{Pmcn}$  ( $T_1$ ) в ромбическую полярную фазу  $\text{P2}_1/cn$ , так и ФП в моноклинную фазу  $\text{P2}_1/c11$ . При этом влияние на температуру перехода  $T_2$  гораздо сильнее так, что при концентрации цезия  $x = 0.22$  этот ФП выше

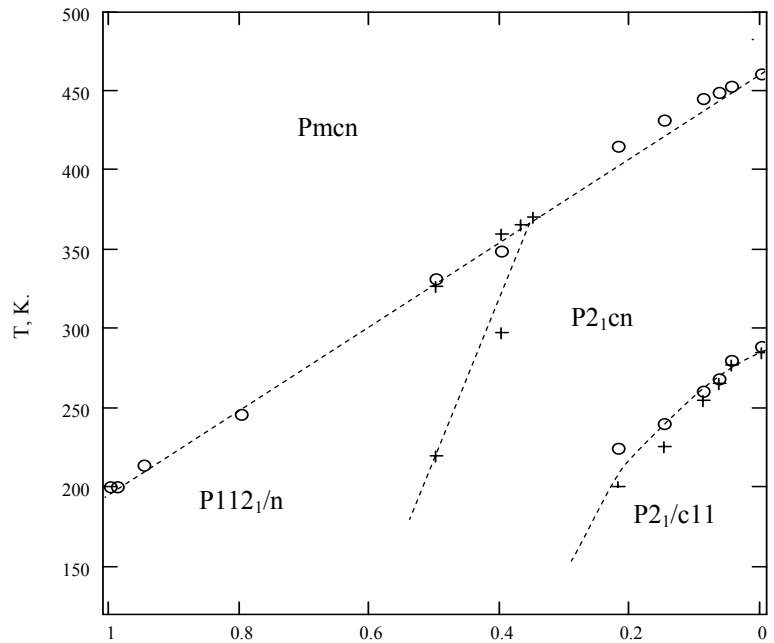


Рис. 3. Фазовая T-x диаграмма системы  $\text{Cs}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{LiSO}_4$ ; 'o' – данные калориметрических исследований ' +' – данные оптических исследований.

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

На рис. 4 приведена температурная зависимость аномальной теплоемкости  $\text{RbLiSO}_4$ . 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  $\text{Pm}\bar{c}n \leftrightarrow \text{P}112_1/n$ , которая в результате четырех последовательных ФП в  $\text{RbLiSO}_4$  и путем прямого превращения в  $\text{CsLiSO}_4$ . Поэтому мы не стремились решать проблемы, связанные с разделением вкладов от каждого из последовательных переходов  $\text{Pm}\bar{c}n \leftrightarrow \text{I} \leftrightarrow \text{P}2_1/c11 \leftrightarrow \text{P}11n$  в  $\text{RbLiSO}_4$  в величину изменения энтальпии  $\Delta H_{1-3} = \Sigma(\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3) = (1030 \pm 150)$  Дж·моль<sup>-1</sup>. Для превращения  $\text{P}11n \leftrightarrow \text{P}112_1/n$  соответствующее изменение энтальпии оказалось  $\Delta H_4 \approx 70$  Дж·моль<sup>-1</sup>. Полное изменение энтальпии, связанное с искажением  $\text{Pm}\bar{c}n \rightarrow \text{P}112_1/n$ , составляет  $\Delta H_\Sigma = 1100$  Дж·моль<sup>-1</sup>. Таким образом, уменьшение размера катиона от Cs до Rb привело к сужению интервала стабильности фазы  $\text{Pm}\bar{c}n$ , к появлению промежуточных искаженных фаз и главное к значительному росту энтальпии искажения  $\text{Pm}\bar{c}n \leftrightarrow \text{P}112_1/n$ .

$\text{CsLiCrO}_4$  и  $\text{CsLiSO}_4$  имеют одинаковые устойчивые фазы: исходную ромбическую и искаженную моноклинную и в них реализуется единственный ФП. Однако, согласно ряду литературных источников, ФП  $\text{Pm}\bar{c}n \leftrightarrow \text{P}112_1/n$  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  $\text{CsLiCrO}_4$ , на которой присутствует аномалия при  $T_0 = 428 \pm 2$  К, соответствующая энантиотропному ФП  $\text{Pm}\bar{c}n \leftrightarrow \text{P}112_1/n$ . Интегри-

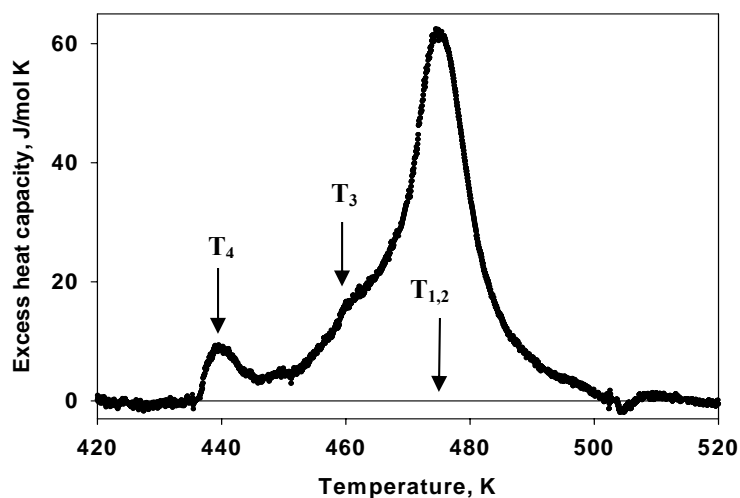


Рис. 4. Температурная зависимость избыточной теплоемкости  $\text{RbLiSO}_4$

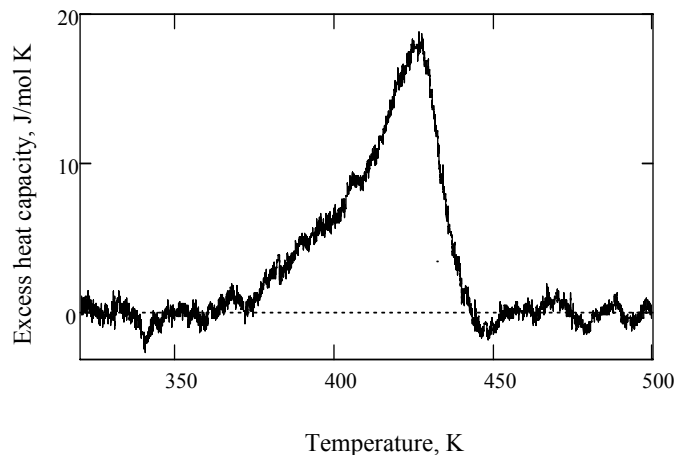


Рис. 5. Температурная зависимость избыточной теплоемкости  $\text{CsLiCrO}_4$

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

**Четвертая глава посвящена** анализу полученных результатов и обсуждению их в рамках всего класса  $\beta$ -  $K_2SO_4$  соединений.

В соответствии с одним из модельных представлений в структурах  $\alpha$ - и  $\beta$ -  $K_2SO_4$  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  $AlLiMO_4$   $\alpha$ -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  $\Delta S$  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  $\Delta S$  и рода ФП от образца к образцу соответствуют такой гипотезе. Таким образом, увеличение ионного радиуса катиона в ряду соединений  $AlSO_4$ :  $NH_4^+$  ( $1.43\text{\AA}$ )  $\rightarrow$   $Rb^+$  ( $1.48\text{\AA}$ )  $\rightarrow$   $Cs^+$  ( $1.65\text{\AA}$ ) 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  $\beta$ - $K_2SO_4$ . 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  $\Delta S$ ) (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-

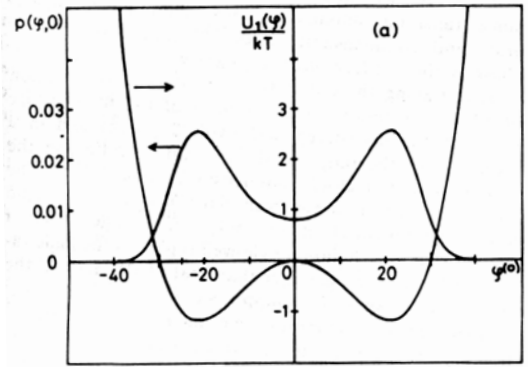


Рис. 7. Расчетная функция плотности состояния и потенциала иона  $SO_4$  в  $NH_4LiSO_4$  ( $Pm\bar{c}n$ ) [3]

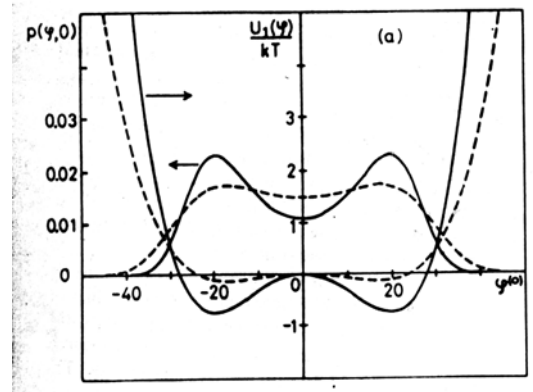


Рис. 8. Расчетная функция плотности состояния и потенциала иона  $SO_4$  в  $NH_4LiSO_4$  ( $Pm\bar{c}n$ )  $RbLiSO_4$  (непрерывная линия),  $Rb_{0.9}Cs_{0.1}LiSO_4$  (штриховая линия) [3]

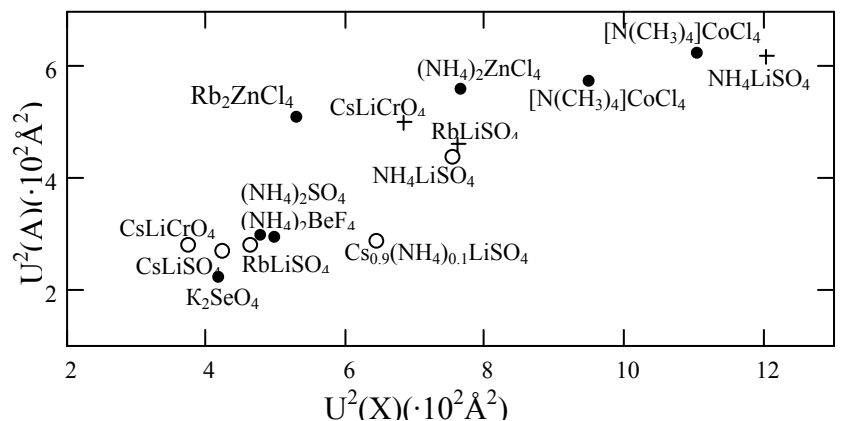


Рис. 9. Средние значения квадратов амплитуд тепловых колебаний атомов А и М в структурах типа  $\beta$ - $K_2SO_4$  [4]

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 Pmcp.

Бросаются в глаза небольшие величины критических амплитуд атомов Cs и O в CsLiSO<sub>4</sub>, попадающие в область превращений типа смещения. Что касается RbLiSO<sub>4</sub>, CsLiCrO<sub>4</sub> и Cs<sub>0.05</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>0.95</sub>LiSO<sub>4</sub>, 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 NH<sub>4</sub>LiSO<sub>4</sub> является единственным из исследованных у которого значения величин  $\overline{u_A^2}$  и  $\overline{u_O^2}$ , позволяют связать механизм ФП с процессами упорядочения.

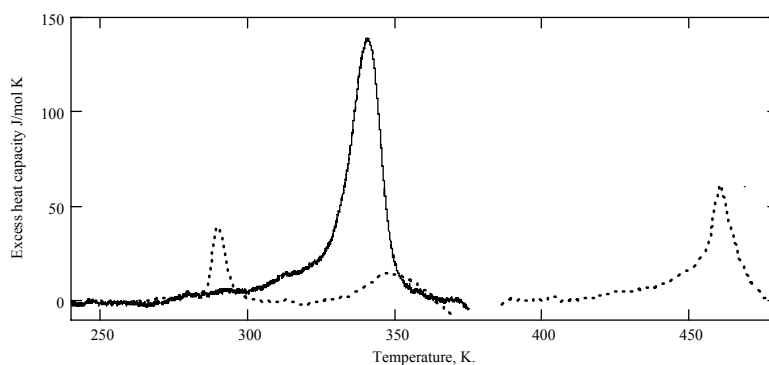
Таким образом, анализ теплофизических величин показал, что механизм большинства ФП в семействе ALiMO<sub>4</sub> нельзя рассматривать только с позиций превращений или порядок-беспорядок, или смещения.

**В пятой главе** изложены и проанализированы результаты исследований монокристаллических ФП метастабильных модификациях CsLiCrO<sub>4</sub> (F $\bar{4}3m$ ) и  $\alpha$ -NH<sub>4</sub>LiSO<sub>4</sub> (P2<sub>1</sub>cn) в устойчивую фазу Pmcp. Здесь же исследовано энантиотропные превращения в кубической модификации CsLiCrO<sub>4</sub>.

На рис. 10 показаны температурные зависимости избыточной теплоемкости, полученные в двух экспериментах на  $\alpha$ -NH<sub>4</sub>LiSO<sub>4</sub> “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  $\alpha$ - и  $\beta$ - модификациями NH<sub>4</sub>LiSO<sub>4</sub>. Изменение энтальпии, составляет  $\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta} = (2400 \pm 300)$  Дж моль<sup>-1</sup>.

В повторном эксперименте, выполненном также в режиме нагрева, (рис.10, штриховая линия) обнаружены две аномалии теплоемкости при температурах  $T_1 = (460 \pm 2)$  К и  $T_2 = (290 \pm 2)$  К, соответствующих последовательным ФП Pmcp ↔ P2<sub>1</sub>cn ↔ P2<sub>1</sub>/c11 в  $\beta$ -NH<sub>4</sub>LiSO<sub>4</sub> (Глава 3). Энтальпии  $\Delta H_1 = (900 \pm 200)$  Дж моль<sup>-1</sup> и  $\Delta H_2 = (280 \pm 60)$  Дж моль<sup>-1</sup> также удовлетворительно согласуются с параметрами, определенными нами ранее для кристалла, выращенного в  $\beta$ - модификации. Таким образом, в данном образце монокристаллический фазовый переход реализовался при температуре  $T_{\alpha-\beta} = T_M = (341 \pm 2)$  К.

При исследовании вопросов, связанных с условиями роста и старения кристаллов  $\alpha$ -NH<sub>4</sub>LiSO<sub>4</sub> установлено, что на температуру  $T_M$  оказывает сильное



**Рис. 10.** Температурные зависимости избыточной теплоемкости  $\alpha$ -NH<sub>4</sub>LiSO<sub>4</sub> “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  $\beta$ - 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  $\alpha$ - структуры, способной абсорбировать растворитель в межслоевое пространство в процессе быстрого роста без перемешивания раствора.

Ни в одном из обширной серии исследованных образцов  $\alpha$ -  $\text{NH}_4\text{LiSO}_4$  нами не обнаружено энантиотропных ФП о которых сообщается время от времени в литературе.

В отличие от  $\alpha$ - $\text{NH}_4\text{LiSO}_4$  метастабильная модификация  $\text{CsLiCrO}_4$  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  $\text{CsLiCrO}_4$ . Надежно установ-

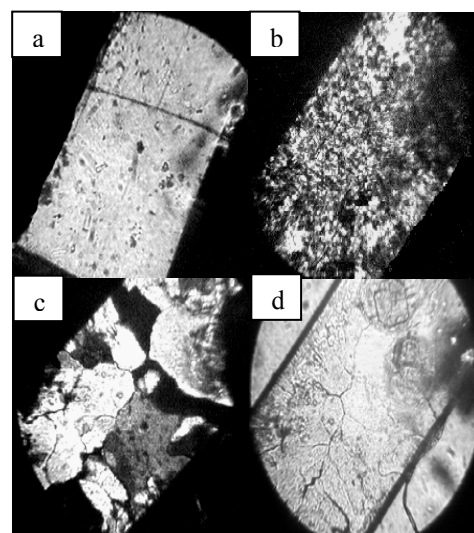


Рис. 11. Исследование скола  $\alpha$ - $\text{NH}_4\text{LiSO}_4$  в поляризованном свете: (a)  $T = 293\text{K}$ , образец хорошо погасает, (b)  $T = 446\text{K}$ , погасания нет, (c)  $T = 446\text{K}$ , выдержка 35 минут, Образовались области  $\beta$ - фазы, (d) в видимом свете образец остался прозрачен.

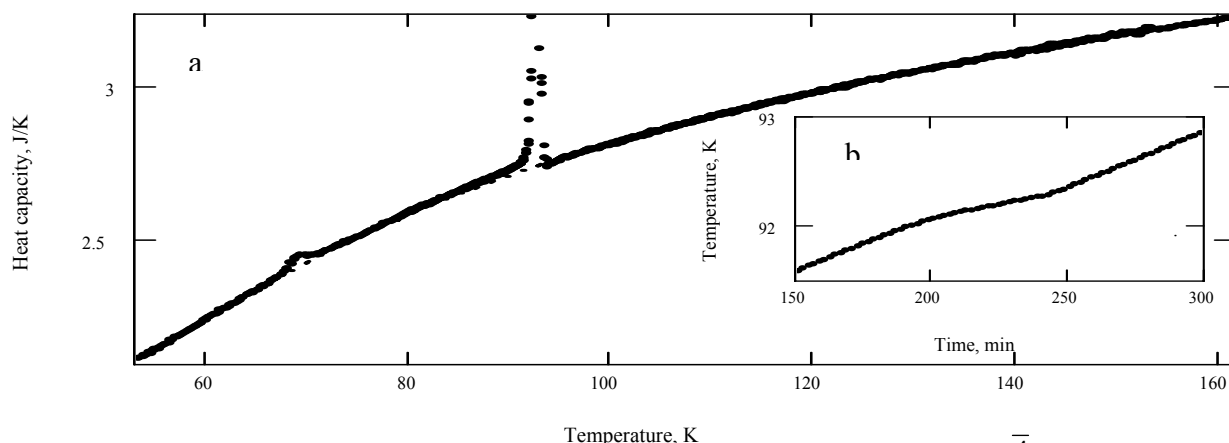


Рис. 12. а) Температурная зависимость теплоемкости системы образец  $\text{CsLiCrO}_4$  ( $F\bar{4}3m$ ) + фурнитура. Штриховая линия – фоновая теплоемкость.

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<sup>-1</sup> (рис. 12b).

Полное изменение энтальпии вычислялось как  $\Delta H_1 = \int \Delta C_p dT + \delta H_1$  и составило  $(400 \pm 35)$  Дж·моль<sup>-1</sup>. 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<sup>-1</sup>.

Существенное различие изменений энтропий  $\Delta S_1 = 0.51R$  и  $\Delta S_2 = 0.045R$  в  $\text{CsLiCrO}_4$  ( $F\bar{4}3m$ ), 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  $\text{CsLiCrO}_4$  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  $60^\circ$  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  $60^\circ$ .

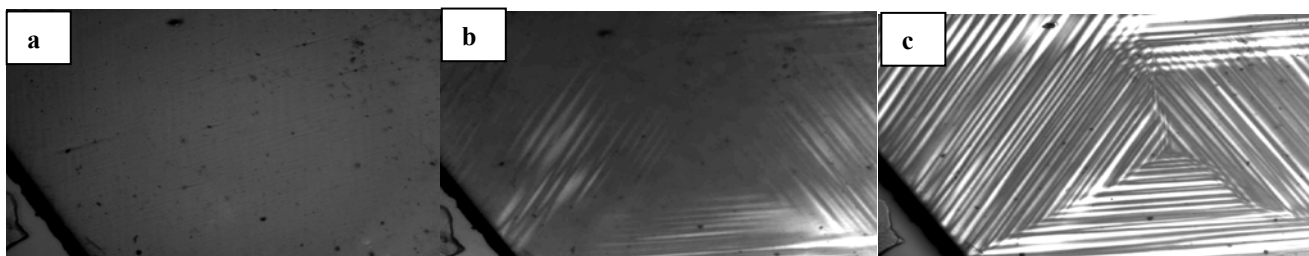


Рис. 13. Результаты поляризационно-оптических исследования пластинок среза (111) кубического  $\text{CsLiCrO}_4$ : а)  $T=293$  К; б)  $T \leq 91$  К в)  $T=80$  К

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  $\text{CsLiCrO}_4$  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  $\text{CsLiCrO}_4$  последовательность ФП не является аналогичной, наблюдавшейся в кристаллах  $\text{CsLiMoO}_4$ ,  $\text{CsLiWO}_4$ ,  $\text{RbLiMoO}_4$  и  $\text{RbLiWO}_4$ .



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<sup>-1</sup>. 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.

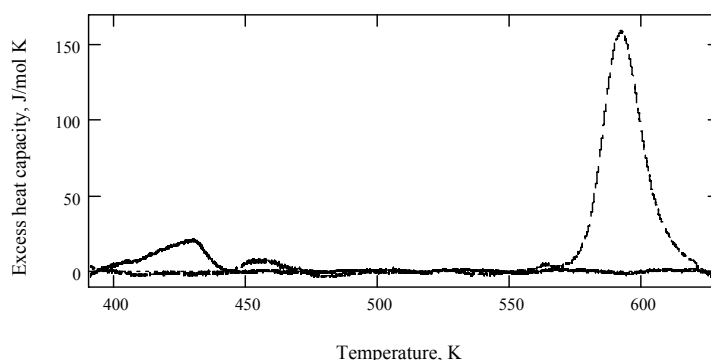
При повторном нагревании (рис. 14, сплошная линия) аномалия в районе  $T_M$  не наблюдалась, но надежно регистрировался пик теплоемкости при  $T_0 = (429 \pm 2)$  К, отсутствовавший в процессе первого нагрева и воспроизводившийся при термодублировании. Температура  $T_0$  совпадает с температурой ФП, 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  $\beta$ - $K_2SO_4$ . Аномально широкой оказалась область возможных температур  $T_M$  для  $\alpha$ - $NH_4LiSO_4$ , 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  $\beta$ - $K_2SO_4$**

Кристалл	ФП	$T_M$ , К	$\Delta H$ , Дж моль <sup>-1</sup>	$\Delta S/R$
$CsLiCrO_4$	$F\bar{4}3m \rightarrow Pm\bar{c}n$	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  $\text{NH}_4\text{LiSO}_4$ . //ФТТ **44(2)** 365 (2002).
2. С.В. Мельникова, А.В. Карташев, В.А. Гранкина, И.Н. Флёрв Исследования реконструктивного фазового перехода между метастабильной ( $\alpha$ ) и стабильной ( $\beta$ ) модификациями кристалла  $\text{NH}_4\text{LiSO}_4$  //ФТТ **45(2)** 1497 (2003).
3. И.Н. Флёрв, А.В. Карташев, В.А. Гранкина. Теплоемкость и фазовые переходы в кристаллах  $\text{NH}_4\text{LiSO}_4$ ,  $\text{Cs}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{LiSO}_4$  и  $\text{RbLiSO}_4$  //ФТТ **47(4)** 696 (2005).
4. И.Н. Флёрв, А.В. Карташев, С.В. Мельникова. Калориметрические и оптические исследования ромбической и кубической модификаций кристалла  $\text{CsLiCrO}_4$  //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  $\text{NH}_4\text{LiSO}_4$ ,  $\text{RbLiSO}_4$ , 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  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  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  $\text{CsLiCrO}_4$  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

