

Калориметрические и оптические исследования ромбической и кубической модификаций кристалла CsLiCrO₄

© И.Н. Флёров, А.В. Карташев, С.В. Мельникова

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

E-mail: flerov@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 13 марта 2006 г.)

Проведены тщательные калориметрические поляризационно-оптические исследования метастабильной кубической модификации ($F\bar{4}3m$) кристалла CsLiCrO₄. Обнаружены аномалии теплоемкости, свидетельствующие о структурных искажениях при 92.4 и 69.1 К. Определены величины термодинамических параметров фазовых переходов. Исследован характер двойникования кристалла в промежуточной фазе. Выполнен сравнительный анализ переходов в ряду кристаллов $ALiMO_4$ ($A = NH_4, Cs$; $M = S, Cr, Mo, W$). Методом сканирующей калориметрии впервые изучены монотропное структурное превращение $F\bar{4}3m \rightarrow Pmcn$ и энантиотропный фазовый переход $Pmcn \leftrightarrow P112_1/n$. Определены их термодинамические параметры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Красноярского краевого фонда науки (грант № 15G226).

PACS: 65.40.Ва, 64.70.Кb

Среди кристаллов, принадлежащих к семейству β -K₂SO₄, нередко встречаются соединения, существующие при нормальных условиях в двух кристаллографических модификациях [1,2]. Как правило, реализация той или иной полиморфной модификации определяется условиями роста кристаллов. Переход между ними необратим при термоциклировании, но возврат кристалла в метастабильную фазу возможен иногда под воздействием иных внешних параметров, например влажности, одноосного давления и т.д. [3].

В ряду кристаллов с общей формулой $ALiMO_4$ также встречаются соединения, склонные к образованию двух кристаллографических модификаций: NH_4LiSO_4 [2] и $CsLiCrO_4$ [1]. Термически стабильная модификация обоих кристаллов — ромбическая ($Pmcn$), однако метастабильные фазы различаются значительно: пространственные группы $Pca2_1$ (NH_4LiSO_4) [4] и $F\bar{4}3m$ ($CsLiCrO_4$) [1]. Обе кристаллографические модификации кристаллов NH_4LiSO_4 и монотропный переход между ними были изучены подробно [5,6], в том числе теплофизическими методами [2].

Стабильная модификация кристалла $CsLiCrO_4$, достаточно подробно исследованная различными методами (за исключением калориметрических), является аналогом кристалла $CsLiSO_4$ [7], но в отличие от него при комнатной температуре обладает искаженной ячейкой $P112_1/n$ [8]. Замещение $S \rightarrow Cr$ приводит к существенному изменению поведения угла моноклинности $\Delta\gamma(T)$ (спонтанной сдвиговой деформации), угла поворота индикатрисы $\varphi(T)$ и угла поворота тетраэдров в низкосимметричной фазе [7–11]. Авторы работ [9–11] считают, что такое различие в поведении $\Delta\gamma(T)$ можно описать, если представить структуру состоящей из двух подрешеток. Одна из подрешеток образована тетраэдрами, а другая — парами атомов цезия. При фазовом переходе (ФП) происходит поворот пар цезия и тетраэдров, но

в хромате их вращение происходит в противофазе, а в сульфате — синфазно. Однако в [7,8] это же явление рассматривалось с других позиций: необычное поведение угла моноклинности объяснялось значительным различием коэффициентов теплового расширения вдоль направлений $[110]$ и $[1\bar{1}0]$.

Калориметрические исследования ФП $Pmcn \leftrightarrow P112_1/n$ проведены ранее только на $CsLiSO_4$ [12]. Как сказываются на термодинамических параметрах структурного превращения представленные выше особенности структур $CsLiCrO_4$, до сих пор неизвестно.

Кубическая метастабильная модификация кристалла $CsLiCrO_4$ исследовалась до недавнего времени достаточно поверхностно. Из исследования температурного поведения параметров элементарной ячейки известно лишь о наличии структурного ФП в районе 89 К, а вследствие обнаружения заметного уменьшения интенсивностей структурных рефлексов и их уширения в области 63 К предполагалась возможность реализации второго перехода [9]. Основываясь только на этих данных, авторы [9] выдвинули гипотезу о том, что последовательность ФП в кубической модификации кристаллов $CsLiCrO_4$ может быть аналогичной наблюдавшейся в кристаллах $CsLiMoO_4$, $CsLiWO_4$, а также имеющих в исходной фазе симметрию $F\bar{4}3m$ [13]. Из исследований оптическими методами следовало, что кубическая фаза с симметрией $F\bar{4}3m$ в этих соединениях переходит последовательно в тригональную ($3m$), а затем в моноклинную (m) фазу. В калориметрических экспериментах [14] установлено, что величины энтропии, соответствующие последовательным ФП, для этих двух соединений близки: для $CsLiMoO_4$ $\Delta S_1 = 0.34R$, $\Delta S_2 = 0.28R$; для $CsLiWO_4$ $\Delta S_1 = 0.31R$, $\Delta S_2 = 0.33R$. В известной мере выяснению справедливости выдвинутой в [9] гипотезы могут способствовать исследования поляризационно-оптическими и калориметрическими методами, обладающими высокой

чувствительностью к изменению сингонии и энергии кристалла.

Эксперименты, выполненные на рентгеновском дифрактометре [1], показали, что при нагревании кристаллов кубической модификации CsLiCrO_4 в районе $T_m \approx 573$ К происходит необратимое фазовое превращение $F\bar{4}3m \rightarrow Pm\bar{3}n$ в стабильную ромбическую фазу. Основываясь на том, что кристаллы кубической модификации имеют более низкую плотность, чем орторомбической (3.22 и 3.47 г/см³ соответственно), авторы [1] предложили рассматривать кубическую фазу как метастабильную, образующуюся только при определенных условиях роста кристаллов из раствора. Исходя из анализа свойств ряда кристаллов CsLiMO_4 ($M = \text{S, Se, Cr, Mo, W}$) авторы [1] полагали, что со стороны крупных анионообразующих элементов (W, Mo) соединения кристаллизуются в производных β -кристобалита ($F\bar{4}3m$), а со стороны меньших катионов (S, Se) — в производных β -тридимита ($Pm\bar{3}n$). Кристалл с катионом Cr(VI) выступает как промежуточный и может кристаллизоваться в структурах обоих типов. Термодинамические параметры превращения $F\bar{4}3m \rightarrow Pm\bar{3}n$ в CsLiCrO_4 ранее не изучались.

В настоящей работе впервые выполнены калориметрические исследования теплоемкости обеих полиморфных модификаций CsLiCrO_4 и монотропного ФП между ними, а также поляризационно-оптические исследования метастабильной модификации. Результаты анализируются совместно с данными выполненного ранее авторами изучения ФП в кристаллах ALiMO_4 ($A = \text{Cs, NH}_4$; $M = \text{S, Cr, Mo, W}$) [1,7–9,12–14].

1. Образцы и методы

Кристаллы кубической модификации CsLiCrO_4 в виде тетраэдров с ребром 0.5–3 мм были получены только из раствора, но при этом, как правило, одновременно образовывались кристаллы ромбической модификации в виде пластинок. Качество образцов контролировалось с помощью рентгеновского дифрактометра.

Калориметрические исследования были выполнены на дифференциальном сканирующем микрокалориметре ДСМ-2М и адиабатическом калориметре (АК) [15].

Эксперименты на АК проводились в интервале температур 55–360 К. Методика измерений подробно изложена в [15]. Образец, состоящий из набора монокристаллов с общей массой 0.848 г, помещался в медную капсулу, находящуюся в индиевом контейнере, который заполнялся гелием, служившим теплообменным газом. Таким образом, измерения были выполнены на системе образец + фурнитура (медная капсула, индиевый контейнер, гелий, нагреватель и оболочка из алюминиевой фольги).

Измерения теплоемкости выполнены в режимах дискретных ($\Delta T = 1.0\text{--}2.5$ К) и непрерывных ($dT/dt = 0.16\text{--}0.50$ К/мин) нагревов. В непосредственной окрестности ФП проводились исследования методом

квазистатических термограмм со скоростью нагрева $\sim 3 \cdot 10^{-2}$ К/мин.

Кристаллы ромбической модификации CsLiCrO_4 были выращены из расплава методом Бриджмена. Температура обратимого ФП в этой модификации лежит выше предельной рабочей температуры АК, поэтому исследования теплоемкости были выполнены только на ДСМ-2М. Этим же методом исследовалось высокотемпературное монотропное превращение в кристалле CsLiCrO_4 . Скорость нагрева во всех экспериментах составляла 8 К/мин. Образцы измельчались до мелкодисперсного состояния и упаковывались в специальный алюминиевый контейнер. Масса исследуемого вещества составляла 150–200 мг.

2. Экспериментальные результаты

Поскольку нас интересуют лишь фазовые превращения в кристаллах, в настоящей работе мы ограничиваемся анализом только аномальной части теплоемкости. Обработка ДСМ-данных производилась согласно методикам, изложенным в [15].

На рис. 1 показана температурная зависимость избыточной теплоемкости ромбической модификации кристаллов CsLiCrO_4 , которая представляет собой пик теплоемкости с максимумом при температуре $T_0 = 428 \pm 2$ К, соответствующей обратимому ФП $Pm\bar{3}n \leftrightarrow P112_1/n$. Интегрирование зависимости $\Delta C_p(T)$ в интервале 370–445 К, содержащем избыточную часть, позволило вычислить величину изменения энтальпии $\Delta H_0 = 550 \pm 100$ Дж/моль.

На рис. 2 показана температурная зависимость теплоемкости системы образец + фурнитура для кубической модификации CsLiCrO_4 . Надежно установлено 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 кристалла CsLiCrO_4 действительно претерпевает два последовательных ФП, предполагавшихся в [9].

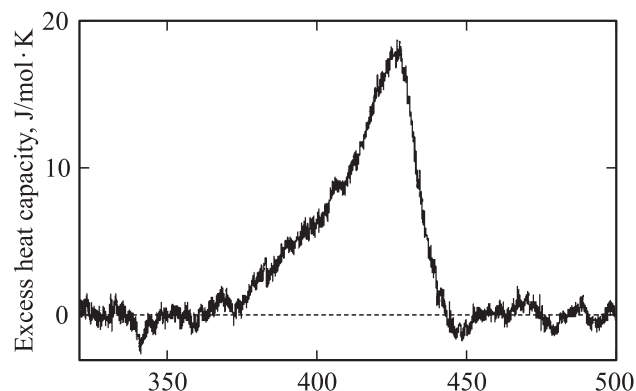


Рис. 1. Температурная зависимость избыточной теплоемкости ромбического кристалла CsLiCrO_4 .

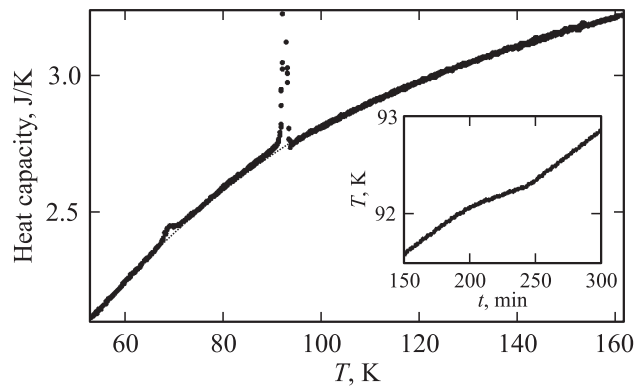


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости системы образец CsLiCrO₄ (*F*43m) + фурнитура. Пунктирная линия — фоновая теплоемкость. На вставке — временная зависимость температуры при постоянной мощности нагрева (термограмма).

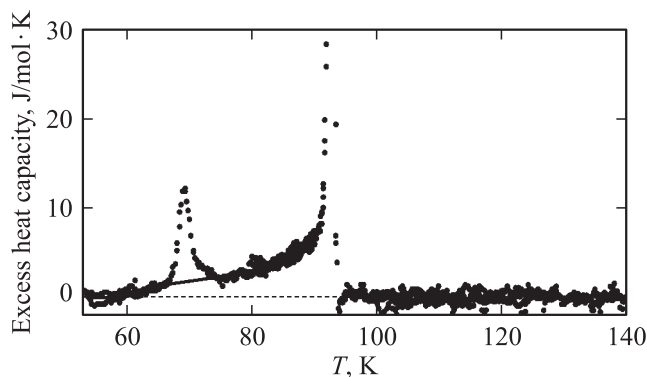


Рис. 3. Температурная зависимость избыточной теплоемкости CsLiCrO₄ (*F*43m), связанной с последовательностью фазовых превращений при *T*₁ и *T*₂.

Поскольку аномалия при *T*₁ явно характерна для ФП первого рода, в окрестности этой температуры был выполнен эксперимент методом квазистатического термографирования. На вставке к рис. 2 показана зависимость температуры от времени при постоянной мощности нагрева. Скорость изменения температуры составляла ~ 0.01 K/min в окрестности ФП. В предположении, что скрытая теплота размыта за счет несовершенства образца в интервале 92.13–92.26 K, была рассчитана ее величина, которая составила $\delta H_1 = 120 \pm 10$ J/mol.

Нас интересовали только аномальные тепловые эффекты, связанные с ФП, поэтому мы не ставили целью определение температурной зависимости теплоемкости собственно кристалла во всем интервале исследованных температур. Однако для получения информации об интегральных характеристиках ФП необходимо было вычесть из полной теплоемкости исследованной системы фоновую теплоемкость, которую в данном случае нельзя рассматривать как решеточную, так как она включает в себя и теплоемкость фурнитуры.

Аппроксимация фоновой составляющей *C*(*T*) производилась различными функциями с варьированием интервала температур, исключаемого из процедуры аппроксимации, где присутствует аномальный вклад $\Delta C_p(T)$ в теплоемкость. Оказалось, что область существования $\Delta C_p(T)$ простирается от 60 до 94 K (рис. 3). Использование уравнения Дебая–Эйнштейна оказалось неэффективным, скорее всего из-за многокомпонентности анализируемой теплоемкости. Поэтому дальнейшая обработка фоновой составляющей была выполнена с использованием полинома вида $C(T) = a_1T^{-3} + a_2T^{-2} + a_3T^{-1} + a_4 + a_5T + a_6T^2 + a_7T^3$ [16]. На рис. 2 фоновая теплоемкость показана пунктирной линией. Разброс точек относительно аппроксимирующей кривой составил $\pm 0.25\%$.

На рис. 3 представлена температурная зависимость избыточной теплоемкости, определенная как разность между полной измеренной и фоновой теплоемкостями. Видно, что аномальный вклад в теплоемкость, связанный с предпереходными эффектами при *T*₁, существует и ниже *T*₂. Для разделения аномальных вкладов от обоих ФП в суммарную $\Delta C_p(T)$ была выделена базовая линия, соответствующая избыточной теплоемкости, связанной с ФП при *T*₁ (жирная линия на рис. 3). Аппроксимация базовой линии выполнялась с использованием полинома того же вида, что и в случае определения фоновой теплоемкости *C*(*T*).

Полное изменение энтальпии, полученное интегрированием функции $\Delta C_p(T)$, с учетом величины скрытой теплоты вычислялось как $\Delta H_1 = \int \Delta C_p(T)dT + \delta H_1$ и составило 400 ± 35 J/mol. Относительно большая величина $\delta H_1/\Delta H_1 \approx 0.7$ свидетельствует о значительной удаленности ФП от трикритической точки.

Изменение энтальпии ΔH_2 , связанное с ФП при *T*₂, составляет 26 ± 2 J/mol.

Поляризационно-оптические исследования кубической модификации CsLiCrO₄ были проведены только на пластинках среза (111), параллельных граням роста монокристаллов. Исследование образцов других срезов не представлялось возможным ввиду малого объема тетраэдрических монокристаллов. При комнатной температуре образец оптически изотропен и остается таким в процессе охлаждения вплоть до температуры *T*_{1↓} ≈ 91 K (рис. 4, *a*). Ниже этой температуры появляется оптическая анизотропия и наблюдается четкая полосчатая двойниковая структура с границами, расположенными под углом 60° друг к другу (рис. 4, *b*). Наибольшую контрастность эта картина приобретает при температуре жидкого азота (рис. 4, *c*). Погасания в отдельных двойниках привязаны к направлениям типа [100], т.е. также различаются на 60°. В процессе нагревания двойниковая структура постепенно теряет яркость и исчезает при *T*_{1↑} ≈ 93 K; таким образом, температурный гистерезис ФП составляет $\delta T_1 \approx 2$ K.

Как уже отмечалось, температура реконструктивного перехода из кубической в ромбическую модификацию

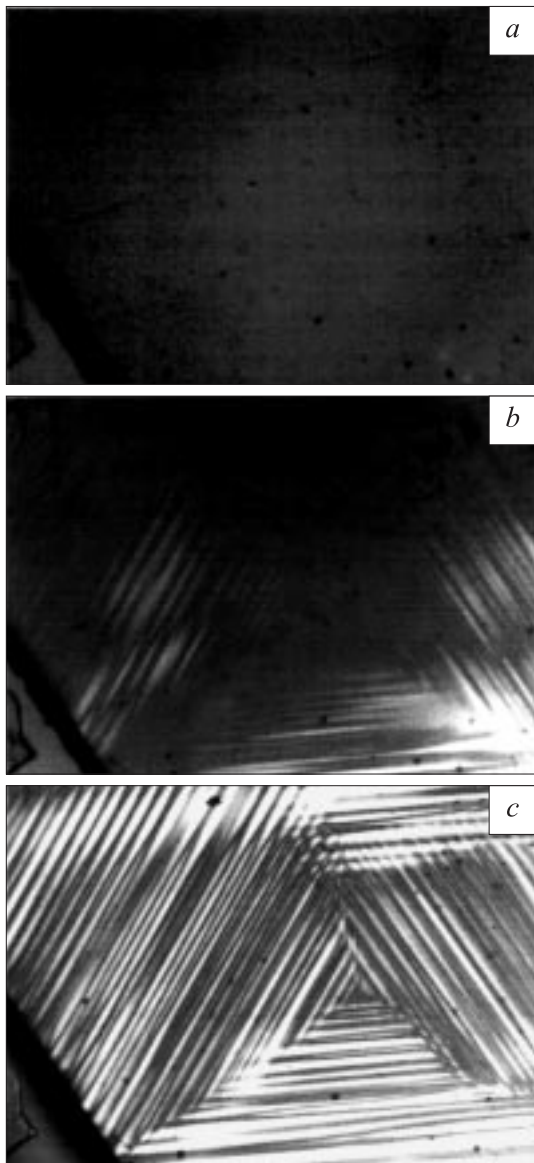


Рис. 4. Результаты поляризационно-оптических исследований, пластинок среза (111) кубического CsLiCrO_4 . *a* — $T = 293$ К, *b* — $T \leq 91$ К, *c* — $T = 80$ К.

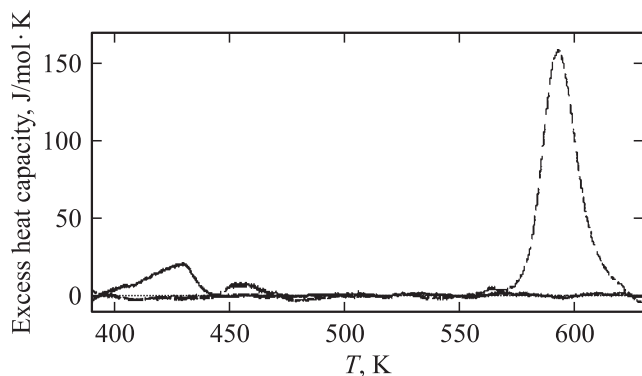


Рис. 5. Температурные зависимости избыточной теплоемкости, полученные на кристалле CsLiCrO_4 при первом (штриховая линия) и втором (сплошная линия) нагревах.

кристаллов CsLiCrO_4 лежит существенно ниже температуры, достижимой в АК. Поэтому все эксперименты по исследованию этого перехода были выполнены только на ДСМ-2М.

На рис. 5 показаны температурные зависимости избыточных теплоемкостей, полученные в результате двух последовательных нагревов одного из серии исследованных образцов. В ходе первого эксперимента (штриховая линия на рис. 5) надежно зарегистрирована аномалия теплоемкости при температуре $T_m = 592 \pm 2$ К, хорошо согласующейся с данными [1]. Интегрирование аномальной части позволило определить величину энтальпии ФП, которая составила $\Delta H_m = 2860 \pm 400$ J/mol. Благодаря калориметрическим исследованиям на образцах разных кристаллизаций было установлено, что температура T_m колеблется от образца к образцу в пределах 20–30 К. В то же время энтальпия монотропного превращения остается постоянной в пределах указанной погрешности определения.

При повторном нагревании (сплошная линия на рис. 5) аномалия в районе T_m не наблюдалась, но надежно регистрировался пик теплоемкости при $T_0 = 429 \pm 2$ К, отсутствовавший при первом нагреве. Этот пик воспроизводился при термоциклировании. Температура максимума теплоемкости совпадает с температурой ФП, установленной нами для кристаллов CsLiCrO_4 , выращенных из расплава в ромбической фазе. Таким образом, полученные результаты позволяют констатировать, что в районе 600 К произошло необратимое превращение кристаллов CsLiCrO_4 из метастабильной кубической фазы в устойчивую ромбическую фазу.

3. Обсуждение результатов

В [12] результаты исследования теплоемкости CsLiSO_4 на АК были проанализированы с точки зрения механизма структурного превращения, а также возможности описания поведения аномальной теплоемкости в рамках феноменологической теории ФП. К сожалению, выполнить полное сравнение термодинамических параметров ФП $Pm\bar{c}n \leftrightarrow P112_1/n$ в кристаллах CsLiCrO_4 и CsLiSO_4 не представляется возможным, так как в случае хромата экспериментальные данные, полученные с помощью ДСМ-2М, недостаточно точны для анализа зависимости $\Delta C_p(T)$. Поэтому ограничимся рассмотрением энтропии ФП ΔS в свете имеющихся структурных данных и некоторых теоретических воззрений на механизм структурных искажений в рассматриваемых кристаллах.

Изменение энтропии ФП $Pm\bar{c}n \leftrightarrow P112_1/n$ в CsLiCrO_4 определялось как $\Delta S = \int (\Delta C_p(T)/T) dT$ и составило $\Delta S_0 = 0.16R$, что удовлетворительно согласуется с энтропией ФП в CsLiSO_4 ($0.2R$) [12], несмотря на существенное различие в поведении сдвиговой деформации этих кристаллов [9–11]. Небольшая величина экспериментально определенной энтропии характерна для переходов типа смещения, которые в структурах

β -K₂SO₄ могут быть связаны с поворотом тетраэдров на небольшие углы. Экспериментальные данные по исследованию подобных структур долгое время интерпретировались как свидетельствующие в пользу ФП порядок–беспорядок [9]. Однако сравнительно недавно появились работы, в которых на основании анализа карт электронной плотности атомов кислорода этот подход к описанию механизма искажения структур был пересмотрен [17]. Обнаружено, что, хотя температурные факторы атомов кислорода относительно большие, определенного доказательства в пользу того, что они являются разупорядоченными в ромбической фазе, не получено.

На основе теоретических расчетов методом Монте-Карло были определены температурные зависимости теплоемкости и величины некоторых термодинамических параметров кристаллов CsLiSO₄ и CsLiCrO₄ [18]. В приближении среднего поля изменение энтропии при ФП $Pm\bar{c}n \leftrightarrow P112_1/n$ в обоих кристаллах оказалось характерным для перехода типа порядок–беспорядок $R \ln 2$, несмотря на существенное различие температур структурных превращений. С другой стороны, учет сильных близкодйствующих корреляций октаэдров S(Cr)O₄ привел к значительному уменьшению энтропий $\Delta S_0 = 0.3R$.

Таким образом, в настоящее время нет возможности сделать категорическое заключение о механизме ФП в кристаллах CsLiSO₄ и CsLiCrO₄. Однако следует заметить, что небольшая величина изменения энтропии очень часто сопутствует ФП в кристаллах ALiMO₄ [19], хотя известен и случай явного перехода типа порядок–беспорядок: в TLiSO₄, для которого $\Delta S_1 \approx R \ln 2$ [20].

Калориметрические исследования кубической модификации CsLiCrO₄ позволили выполнить анализ теплоемкости ниже T_1 в рамках теории Ландау, в соответствии с которой должно быть справедливо следующее уравнение, описывающее поведение теплоемкости в искаженной фазе [21]:

$$\left(\frac{\Delta C_p(T)}{T}\right)^{-2} = \frac{B^2}{A_T^2} + \frac{12C}{A_T^3}(T_1 - T),$$

где A_T , B и C — коэффициенты термодинамического потенциала при инвариантах, содержащих параметр перехода во второй, четвертой и шестой степенях соответственно. Как видно из рис. 6, квадрат обратной избыточной теплоемкости действительно линейно зависит от температуры в довольно широком интервале температур $T_1 - 8$ К. Это позволило определить некоторые соотношения коэффициентов термодинамического потенциала $A_T^2/B = 0.2 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}^2)$, $A_T^3/C = 0.19 \cdot 10^{-2} \text{ J}^2/(\text{mol}^2 \cdot \text{K}^3)$, и величину $T_1 - T_c = B^2/4A_T C = 1$ К. Степень близости перехода первого ($B > 0$) рода к трикритической точке определена с использованием выражения [21] $N = -(B^2/(3A_T C T_c))^{1/2} = -0.13$.

Энтропии ФП при T_1 и T_2 , вычисленные как $\Delta S_i = \Delta H_i/T_i$, составили $0.51R$ и $0.045R$ соответственно.

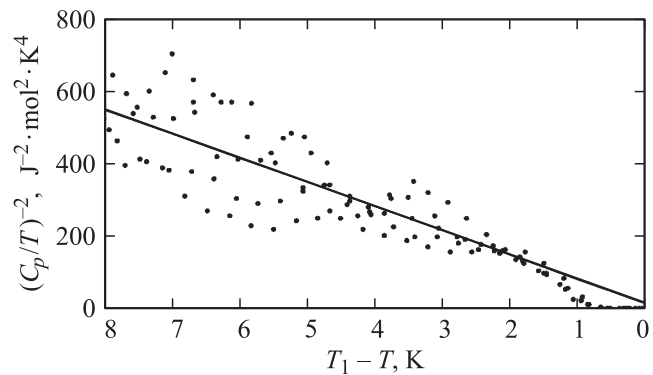


Рис. 6. Зависимость от температуры квадрата обратной избыточной теплоемкости кристалла CsLiCrO₄ ($F\bar{4}3m$)

Существенное различие изменений энтропий для последовательных ФП в CsLiCrO₄ ($F\bar{4}3m$) свидетельствует о том, что механизмы этих переходов значительно различаются, в то время как в молибдатах и вольфраматах, имеющих аналогичную структуру, численные значения энтропий последовательных ФП близки и поведение аномальной теплоемкости идентично [14].

Проведенные нами исследования в поляризованном свете позволяют утверждать, что при температуре T_1 в кубическом кристалле CsLiCrO₄ происходит структурный ФП, сопровождающийся потерей оси третьего порядка. Четкость двойниковой картины (рис. 4, *c*) указывает на то, что, скорее всего, при переходе не происходит потери элементов симметрии вдоль направления [100]. В противном случае дополнительные двойники размывили бы наблюдаемую картину. Из всего изложенного следует, что при T_1 , вероятнее всего, в кристалле происходит фазовый переход с изменением симметрии $\bar{4}3m \leftrightarrow \bar{4}2m$. К сожалению, нет прямых доказательств этого вывода, которые могли бы быть получены путем исследования срезов (100). Возможным, но менее вероятным вариантом изменения симметрии при T_1 может быть также $\bar{4}3m \leftrightarrow mm2$, как для некоторых представителей семейства борацитов [22]. Таким образом, исследования в поляризованном свете показали, что в CsLiCrO₄ нет фазы с симметрией $3m$ подобно кристаллам семейства молибдатов и вольфраматов [13].

Суммируя оптические и калориметрические данные, можно с достаточной уверенностью считать, что в данном кристалле последовательность ФП не является аналогичной наблюдавшейся в кристаллах CsLiMoO₄, CsLiWO₄, RbLiMoO₄ и RbLiWO₄ [13].

В таблице приведены параметры монотропного превращения в CsLiCrO₄ и для сравнения представлены данные об аналогичных ФП в некоторых кристаллах семейства β -K₂SO₄, исследованных ранее [2,3]. Для температуры превращений T_m указан интервал значений, так как она не определялась однозначно, а варьировалась в зависимости от предыстории образцов. Аномально широкой оказалась область возможных температур T_m

Термодинамические параметры монотропных фазовых переходов в ряде кристаллов семейства β - K_2SO_4

Кристалл	ФП	T_m, K	$\Delta H, J/mol$	$\Delta S/R$	Литературная ссылка
CsLiCrO ₄	$F\bar{4}3m \rightarrow Pmcn$	590–615	2800	0.58	Наст. раб.
NH ₄ LiSO ₄	$Pca2_1 \rightarrow Pmcn$	350–515	2400	0.56–0.82	[2]
Cs ₂ CdI ₄	$P2_1/n \rightarrow Pnma$	418–428	4200	1.15	[3]

для NH₄LiSO₄. С другой стороны, величина изменения энтальпии оставалась постоянной во всех кристаллах в пределах погрешности ее определения. В связи с этим изменение энтропии существенно менялось только в NH₄LiSO₄. Причина этого явления становится понятной из рассмотрения дифференциала энтропии $dH = TdS + Vdp$ при условии постоянства давления, которое соблюдалось в калориметрических экспериментах.

В соответствии с воззрениями [23] монотропные превращения в кристаллах нельзя рассматривать как классические ФП, так как они отягощены кинетическими явлениями. Поэтому величины энтропии, представленные в таблице, не могут являться единственной надежной характеристикой механизма соответствующих структурных превращений. Хотя очевидно, что монотропный переход, будучи связанным с радикальной перестройкой структуры, безусловно должен сопровождаться большим изменением энтропии, что и наблюдалось во всех рассматриваемых кристаллах. Ответ на вопрос о возможности обратного перехода в метастабильную фазу неоднозначный. Например, в кристалле Cs₂CdI₄ это удалось осуществить путем воздействия влажной атмосферы на устойчивую фазу [3]. Подобные процедуры, выполненные нами для кристалла CsLiCrO₄, так же как для NH₄LiSO₄ ранее в [2], не привели к успеху.

Список литературы

- [1] П.В. Клевцов, А.П. Перепелица, В.Н. Ищенко, Р.Ф. Клевцова, Л.А. Глинская, А.И. Круглик, К.С. Александров, М.А. Симонов. Кристаллография **32**, 1153 (1987).
- [2] С.В. Мельникова, А.В. Карташев, В.А. Гранкина, И.Н. Флёров. ФТТ **45**, 1497 (2003).
- [3] И.Н. Флёров, М.В. Горев, Л.А. Кот, В.А. Гранкина. ФТТ **30**, 1948 (1988).
- [4] M. Polomska. Phase Trans. **74**, 409 (2001).
- [5] M. Polomska, V. Hilczek, J. Baran. J. Molec. Struct. **325**, 105 (1994).
- [6] P.E. Tomaszewski. Solid State Commun. **81**, 333 (1992).
- [7] А.И. Круглик, С.В. Мельникова, В.Н. Воронов. ФТТ **28**, 1215 (1986).
- [8] К.С. Александров, С.В. Мельникова, А.И. Круглик, С.М. Третьяков, В.В. Миткевич. Кристаллография **34**, 147 (1989).
- [9] I. Hashiguchi, Y. Watanabe, A. Sawada. Ferroelectrics **219**, 147 (1998).
- [10] I. Hashiguchi, Y. Kuroiwa, A. Sawada. J. Phys. Soc. Jap. **68**, 2673 (1999).
- [11] A. Sawada, I. Hashiguchi, Y. Watanabe, Y. Kuroiwa. Ferroelectrics **251**, 1 (2001).
- [12] К.С. Александров, Л.И. Жеребцова, И.М. Искренев, А.И. Круглик, О.В. Розанов, И.Н. Флёров. ФТТ **22**, 3673 (1980).
- [13] S.V. Melnikova, V.N. Voronov. Ferroelectrics **111**, 307 (1990).
- [14] И.Н. Флёров, М.В. Горев, И.М. Искорнев, Л.А. Кот. ФТТ **29**, 2763 (1987).
- [15] В.С. Бондарев, А.В. Карташев, А.Г. Козлов, И.Я. Макиевский, И.Н. Флёров, М.В. Горев. Препринт Ин-та физики им. Л.В. Киренского СО РАН № 829Ф. Красноярск (2005). 40 с.
- [16] Л.А. Резницкий. Калориметрия твердого тела (структурные, магнитные, электронные превращения). Изд-во МГУ, М. (1981). 184 с.
- [17] A. Sawada, N. Sato, S. Aoyagi, I. Hashiguchi, Y. Kuroiwa. Ferroelectrics **284**, 185 (2003).
- [18] N.G. Zamkova, V.I. Zinenko. J. Phys.: Cond. Matter **6**, 9043 (1994).
- [19] И.Н. Флёров, А.В. Карташев, В.А. Гранкина. ФТТ **47**, 696 (2005).
- [20] H. Mashiyama, J. Wu, F. Shimizu, M. Takashige. J. Phys. Soc. Jap. **67**, 359 (1998).
- [21] К.С. Александров, И.Н. Флёров. ФТТ **21**, 327 (1979).
- [22] H. Schmid, H. Tippman. Ferroelectrics **20**, 21 (1978).
- [23] Ю.Д. Третьяков. Сорос. образоват. журн. **4**, 35 (1999).