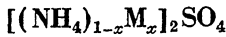


ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛАХ



В. П. Бурцева, В. Е. Васильев, В. М. Варикаш

Как чистый сульфат аммония, так и смешанные кристаллы типа $[(\text{NH}_4)_{1-x}\text{M}_x]_2\text{SO}_4$ достаточно полно исследованы в [1-5]. Однако вопрос о типе фазового перехода, а также о поведении ионов NH_4^+ и SO_4^{2-} в районе фазового перехода остается открытым. В обзоре [6] проведено комплексное исследование кристаллов $[(\text{NH}_4)_{1-x}\text{M}_x]_2\text{SO}_4$, но тепловые свойства этих соединений изучены недостаточно.

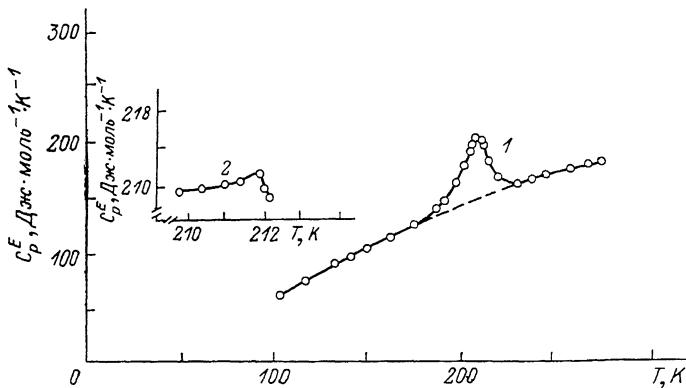


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости кристаллов $[(\text{NH}_4)_{0.92}\text{K}_{0.08}]_2\text{SO}_4$.

В настоящей работе проведены исследования температурного поведения теплоемкости кристаллов $[(\text{NH}_4)_{0.92}\text{K}_{0.08}]_2\text{SO}_4$ и $[(\text{NH}_4)_{0.65}\text{Rb}_{0.35}]_2\text{SO}_4$. Концентрации K^+ и Rb^+ выбраны таким образом, чтобы кристаллы находились вблизи трикритической точки [7]. Измерения теплоемкости проводились по методике адиабатического калориметра в интервале температур 80—300 К. Теплоемкость исследовалась в условиях короткого замыкания, для чего на поверхность образцов наносились серебряные электроды методом испарения в вакууме. Для работы использовалась стандартная установка УНТО-26.

Термодинамические параметры фазовых переходов
в кристаллах $[(\text{NH}_4)_{1-x}\text{M}_x]_2\text{SO}_4$

Кристалл	$T_{\text{перехода}}$, К	ΔQ , Дж·моль ⁻¹	ΔS , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$\Delta S/R$
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	223	3891	17.45	2.09
$[(\text{NH}_4)_{0.92}\text{K}_{0.08}]_2\text{SO}_4$	212	1098	6.76	0.81
$[(\text{NH}_4)_{0.65}\text{Rb}_{0.35}]_2\text{SO}_4$	216	388	1.79	0.22
$[(\text{NH}_4)_{0.65}\text{Rb}_{0.35}]_2\text{SO}_4$	276	427	1.57	0.19

На рис. 1 (кривая 1) представлена температурная зависимость теплоемкости кристалла $[(\text{NH}_4)_{0.92}\text{K}_{0.08}]_2\text{SO}_4$. Фазовый переход происходит при температуре 212 К и не сопровождается (кривая 2) выделением скрытой теплоты перехода, что может свидетельствовать о близости данного перехода к переходам второго рода. Термодинамические параметры перехода приведены в таблице.

На рис. 2 (кривая 1) приведена температурная зависимость теплоемкости кристалла $[(\text{NH}_4)_{0.65}\text{Rb}_{0.35}]_2\text{SO}_4$. При температурах $T_1=216$ К

и $T_2=276$ К наблюдаются две аномалии теплоемкости. Аномалия при 216 К соответствует сегнетоэлектрическому фазовому переходу [8]. Вторая аномалия может быть вызвана, например, фазовым переходом вода—лед, так как кристаллы являются гигроскопичными. Не исключена также возможность, что аномалия при 276 К связана с гетерофазностью образцов. Значения изменений энергии и энтропии переходов приведены в таб-

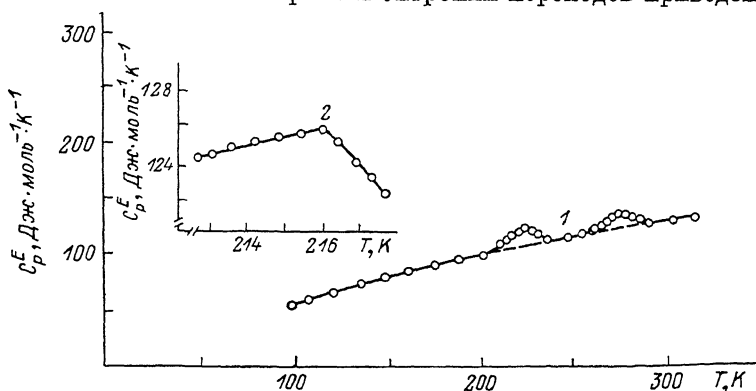


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости кристаллов $[(\text{NH}_4)_{0.65}\text{Rb}_{0.35}]_2\text{SO}_4$ (1), аномалия в районе 216 К (2).

лице. Для сравнения в таблице приведены термодинамические параметры для кристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [9].

Для описания поведения теплоемкости в области фазовых переходов воспользуемся подходом, предложенным в [10, 11]. Согласно этим работам, изменение теплоемкости в области фазового перехода второго рода должно подчиняться экспоненциальному закону

$$\Delta C_p = z (Nu^2/RT^2) \exp(-u/RT), \quad (1)$$

где N — число атомов, смещающихся из положения равновесия; u — энергия активации; R — универсальная газовая постоянная; z — координационное число, т. е. число соседей у каждого атома.

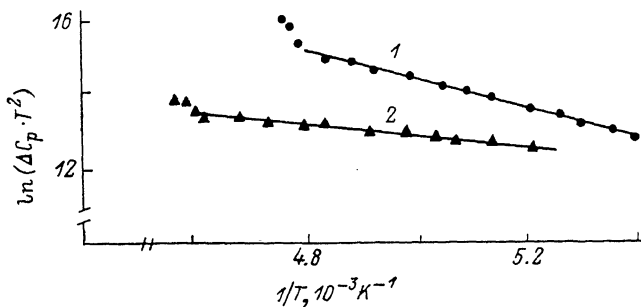


Рис. 3. Зависимость $\ln(\Delta C_p T^2)$ от $1/T$ для кристаллов $[(\text{NH}_4)_{0.92}\text{K}_{0.08}]_2\text{SO}_4$ (1) и $[(\text{NH}_4)_{0.65}\text{Rb}_{0.35}]_2\text{SO}_4$ (2).

Зависимости $\ln(\Delta C_p T^2)$ от $1/T$ для исследуемых кристаллов приведены на рис. 3. Экспериментальные точки хорошо аппроксимируются прямыми, за исключением непосредственной близости к температуре перехода. Вычисленные по углу наклона этих прямых значения энергий активации составили для кристаллов $[(\text{NH}_4)_{0.92}\text{K}_{0.08}]_2\text{SO}_4$ $u=22.4$ кДж·моль⁻¹ и для $[(\text{NH}_4)_{0.65}\text{Rb}_{0.35}]_2\text{SO}_4$ $u=20.8$ кДж·моль⁻¹ или 0.22 и 0.21 эВ соответственно.

Заметим, что высота потенциального барьера, препятствующего вращению ионов NH_4^+ в кристаллах $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, составляет $V_0=18$ кДж·моль⁻¹.

$\times \text{моль}^{-1}$ [12]. Сравнивая полученные энергии активации с данными работы [12], можно предположить, что сегнетоэлектрические переходы в кристаллах $[(\text{NH}_4)_{0.92}\text{K}_{0.08}]_2\text{SO}_4$ и $[(\text{NH}_4)_{0.65}\text{Rb}_{0.35}]_2\text{SO}_4$ вызваны вращением ионов NH_4^+ . Кроме того, согласно [13], изменение энтропии для кристаллов с переходами типа «порядок—беспорядок» описывается выражением $\Delta S = R \ln 2$ и составляет $\sim 5.76 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Для кристаллов $[(\text{NH}_4)_{0.92}\text{K}_{0.08}]_2\text{SO}_4$ имеет место выполнение этого соотношения.

В результате проведенных исследований обнаружено, что замещение ионов NH_4^+ ионами K^+ и Rb^+ смещает точку Кюри в область более низких температур, приводит к размытию переходов и трансформации их в переходы, близкие ко второму роду. Полученные значения изменения энтропии и энергии активации соответствуют энергиям вращения ионов NH_4^+ и характерны для фазовых переходов типа «порядок—беспорядок».

Авторы выражают благодарность В. М. Рудяку за участие в обсуждении работы и ценные замечания.

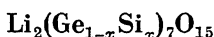
Л и т е р а т у р а

- [1] Matthias B. T., Remeika J. P. Phys. Rev., 1956, vol. 103, N 1, p. 262—263.
- [2] Hoshino S., Vedam R., Okawa Y., Pepensky R. Phys. Rev., 1958, vol. 112, N 2, p. 405—412.
- [3] Копчик В. А., Струков Б. А., Склянкин А. А., Левина М. Е. Изв. АН СССР, сер. физ., 1960, т. 24, № 10, с. 1228—1230.
- [4] Бурцева В. П., Васильев В. Е. В сб.: Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. Калинин: Изд-во КГУ, 1986, с. 66—70.
- [5] Анисимов А. Т., Мартынов В. Г. Кристаллография, 1970, т. 15, № 2, с. 308—312.
- [6] Sawada A., Ohya S., Ishibashi V., Takagi Y. J. Phys. Soc. Japan, 1975, vol. 38, N 5, p. 1408—1414.
- [7] Бурцева В. П., Варикаш В. М., Меркулов В. С. Журн. прикл. спектроскопии, 1986, т. 45, № 4, с. 656—660.
- [8] Ohi K., Osaka S., Uno U. J. Phys. Soc. Jap., 1978, vol. 44, N 2, p. 529—536.
- [9] Hasebe K., Tanisoki T. J. Phys. Soc. Jap., 1977, vol. 42, N 2, p. 568—573.
- [10] Френкель Я. И. Статистическая физика. М.: Изд-во АН СССР, 1948. 753 с.
- [11] Боярский С. Б. В сб.: Теплофизика конденсированных сред. М.: Наука, 1985, с. 28—31.
- [12] Парсонидж Н., Стейвли Л. Беспорядок в кристаллах. М.: Мир, 1982. 743 с.
- [13] Струков Б. А., Леванюк А. П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1983. 240 с.

Калининский государственный университет
Калинин
Минский радиотехнический институт
Минск

Поступило в Редакцию
8 мая 1987 г.
В окончательной редакции
8 декабря 1987 г.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ



М. Д. Волнянский, А. Ю. Кудзин

Изучение диэлектрических свойств кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ (ЛГО) показало, что их можно отнести к классу слабополярных сегнетоэлектриков. В [1] отмечается, что значение константы Кюри—Вейсса «С» и ряд свойств этих кристаллов может быть объяснен тем, что в них заряд мягкой моды аномально мал и составляет 10^{-2} — 10^{-3} заряда электрона. Вопрос о природе такого поведения остается открытым и стимулирует дальнейшие исследования фазового перехода (ФП) в ЛГО. Не объясняется природа