АНАЛИЗ ТЕМПЕРАТУРЫ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА СИСТЕМЫ СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ СУЛЬФАТА АММОНИЯ - СУЛЬФАТА КАЛИЯ, РУБИДИЯ, ЦЕЗИЯ

Изотова Т.М., Шамшин А.П., Матюшкин Э.В.
Украинская государственная академия железнодорожного транспорта, г.Харьков

Изотова Т.М.
Шамшин А.П.
Матюшкин Э.В.
Украинская государственная академия железнодорожного транспорта г.Харьков

Проведем расчет параметров, которые определяют зависимость температуры сегнетоэлектрического фазового перехода, в системе смешанных кристаллов сульфата аммония - сульфата калия, рубидия, цезия, и найдем зависимость диэлектрической проницаемости от температуры при разных значениях концентрации примеси. Обсуждаются возможные причины разного поведения температуры перехода и диэлектрической проницаемости в случае трех разных примесей

Известно, что кристаллы с общей формулой Me_2SO_4, где Me = K, Rb, Cs, (NH_4), (N_2H_5), принадлежат к структурному типу β - K_2SO_4 и могут образовывать непрерывный ряд твердых растворов при изоморфном замещении одного катиона другим. Как показан в [1-4] введение даже небольшого количества примеси существенным образом изменяет свойства сульфата аммония $(NH_4)_2SO_4$ (AC): увеличивается константа Кюри - Вейса, изменяется величина спонтанной поляризации и вид ее температурной зависимости, изменяется температура перехода, при достижении определенных концентраций фазовые переходы (ФП) в смешанных кристаллах не наблюдались.

Используя метод локальных нормальных координат в приближении виртуального кристалла в [5] получена зависимость температуры перехода от концентрации примеси:

$$T_c = T_c^{\ 0} \cdot s(p) \cdot \frac{1 + p(\gamma - 1)}{1 + p(\kappa - 1)}, \tag{1}$$

где $T_c^{\ 0} = \dfrac{\varphi_0^{\ 11} \cdot A_1}{9 \cdot B_1}$ -- температура перехода в идеальной системе при p=0;

$$s(p) = (1-p)^2 + p^2 \frac{\varphi_0^{\ 22}}{\varphi_0^{\ 11}} + 2(1-p)\frac{\varphi_0^{\ 12}}{\varphi_0^{\ 11}}; \tag{2}$$

$\varphi_0^{\ 11}, \varphi_0^{\ 12}, \varphi_0^{\ 22}$ - силовые постоянные, которые описывают взаимодействие между ионами матрицы, матрицы и примеси, примеси, соответственно; параметры γ и к определяются отношением параметров одночастичных потенциалов основной решетки и примеси:

$$\gamma = \frac{A_2}{A_1} \approx \frac{T_{02} \cdot C_1}{T_{01} \cdot C_2}, \ \kappa = \frac{B_2}{B_1} \approx \frac{C_1}{C_2}. \tag{3}$$

Уменьшение или увеличение температуры перехода зависит от того, имеют ли дефекты более мелкий или более глубокий одно частичный потенциал в сравнении с потенциалом основной решетки. В предельном случае жестких дефектов (A_2<0), которые стабилизируют симметричную фазу, ФП при определенной концентрации совсем исчезает.

Характер зависимости температуры перехода определяется параметрами s(p), γ, к. Параметр s(p) зависит в свою очередь от отношения силовых постоянных $\dfrac{\varphi_0^{\ 22}}{\varphi_0^{\ 11}}$ и $\dfrac{\varphi_0^{\ 12}}{\varphi_0^{\ 11}}$. Изменение элементов примеси K, Rb, Cs с разными ионными радиусами будет вести к соответствующему изменению силовые постоянных, и соответствующему изменению s(p) и T_c. В случае замещения катионов аммония в AC, высказано предположение, что предпочтительнее замещается одна аммонийная группа NH_4^+(I) (или NH_4^{α}), в то время как другая группа NH_4^+(II), при небольших концентрациях примеси практически не замещается. Замещение

аммонийной группы на более крупные ионы K, Rb, Cs ведет к увеличению длины связи между катионами до 2.706; 2.836 и 3.026 Å для K-NH_4; Rb-NH_4 и Cs-NH_4, соответственно.

Используя формулу (3) из [2] найдем значения постоянной Вейса для чистых соединений K_2SO_4, Rb_2SO_4 и Cs_2SO_4: C_K= 190 K; C_{Rb}=320 K и C_{Cs}=440 K. Для АС из эксперимента известно $C_{NH_4} = 20$ K. Таким образом можно рассчитать κ_K=0.11, κ_{Rb}=0.06 и κ_{Cs}=0.045. Числовые значения γ определяем по известным значениям концентраций при, которых исчезает ФП в сегнетофазу: p'_K=0.7, p'_{Rb}=0.6 и p'_{Cs}=0.5

$$T_c = T_1 + \frac{k_1 p}{a_1} + \frac{\eta^2}{a_1(\alpha_2 - k_2 p)}, \tag{4}$$

γ_K= -0,65, γ_{Rb}=-3,5, γ_{Cs}=-6,8, тогда отношение силовых постоянных примесных материнских ионов определим, используя формулу;

$$\frac{\varphi_0^{22}}{\varphi_0^{11}} = \frac{T_{c1}^{0}}{T_{C2}^{0}} \cdot \frac{\kappa}{\gamma} : \frac{\varphi_0^{22}}{\varphi_0^{11}}_{K} = 2; \qquad \frac{\varphi_0^{22}}{\varphi_0^{11}}_{Rb} = 3; \left(\frac{\varphi_0^{22}}{\varphi_0^{11}}\right)_{Cs} = 4. \tag{5}$$

Параметр $\frac{\varphi_0^{12}}{\varphi_0^{11}}$ определяет отношение силовых постоянных взаимодействия примеси с основной решеткой - φ_0^{12} и взаимодействия ионов основной решетки φ_0^{11}. Значение этого параметра зависит от вида примеси и находится по

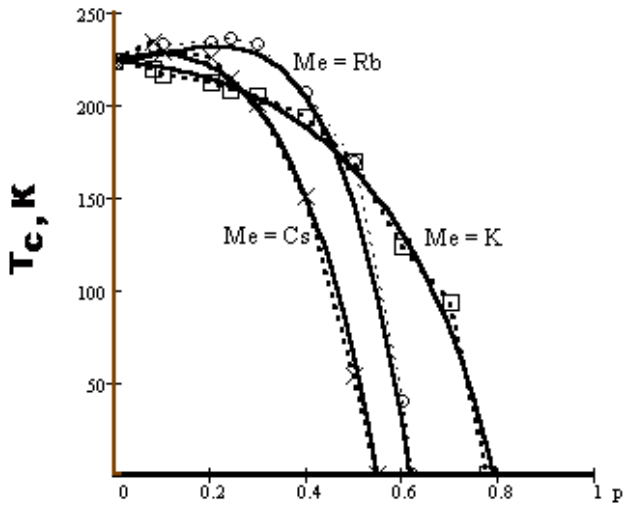

Рис. 1. Графики экспериментальных и теоретических значений для T_{tr}.

Сплошная линия – эксперимент, пунктирная – теоретические расчеты

экспериментальным данными. Найденные нами значения $\frac{\varphi_0^{12}}{\varphi_0^{11}}$ равны 0.5 для примеси K: 0.7 для Rb и 0.9 для Cs.

Тогда зависимость s(p) для соответствующих примесей можно записать в виде:

$$s(p)_K = 1+2p^2;$$
$$s(p)_{Rb} = 1+0{,}8p+4{,}8p^2; \tag{6}$$
$$s(p)_{Cs} = 1+1{,}3p-1{,}8p^2.$$

И концентрационная зависимость температуры перехода будет иметь вид:

$$T_{C\,K} = \frac{223}{1-0{,}715p}\left(1-0{,}62p+0{,}25p^2-1{,}34p^3\right);$$
$$T_{C\,Rb} = \frac{223}{1-0{,}5875p}\left(1-0{,}873p+3{,}46p^2-8{,}03p^3\right); \tag{7}$$

$$T_{C\,Cs} = \frac{223}{1-0{,}98p}\left(1-0{,}41p-4{,}03p^2+3{,}08p^3\right);$$

Проведенное теоретическое рассмотрение поведения системы смешанных кристаллов сульфата аммоний разрешает сделать вывод о том, что анизотропия свойств АС, который обнаруживается, в частности, в неравномерном распределении аммонийных групп в направлениях, а именно, в том, что вдоль осы b заполнение ионов аммония NH_4^+(I) большее, чем в других направлениях, а также то, что происходит преобладающее замещение ионов аммония NH4+(I) ионами примеси, у которой отсутствуют водородные связи с ионами матрицы, и, которая является более свободной в сравнении с NH4+(II), приводит к разной концентрационной зависимости температуры ФП. Замещение NH4+ на ионы К+ приводит к линейному уменьшению размеров решетки и изменению температуры перехода по отрицательной параболе (~p2). Замещение же на ионы Rb не существенно меняет размеры решетки, но приводит сначала к возрастанию Tc с максимумом Tc max.=238 К при p=0.08, а потом к квадратичному уменьшению Tc, и наконец, замещение на ионы Cs, имеющего размеры существенно большие Rb и К, ведет к увеличению размеров решетки, и концентрационной зависимости Ttr подобной с зависимостью для Rb+, но имеющей максимум Ttr при p=0.24 и исчезновению ФП при меньших концентрациях цезия.

Графики экспериментальных и теоретических значений для Ttr представленные на рис. 1.

Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры определяется законом Кюри - Вейса, подставив в него зависимость постоянной Вейса и температуры перехода от концентрации можно найти поведение ε при разных концентрациях примеси, которая показана на рис. 2.

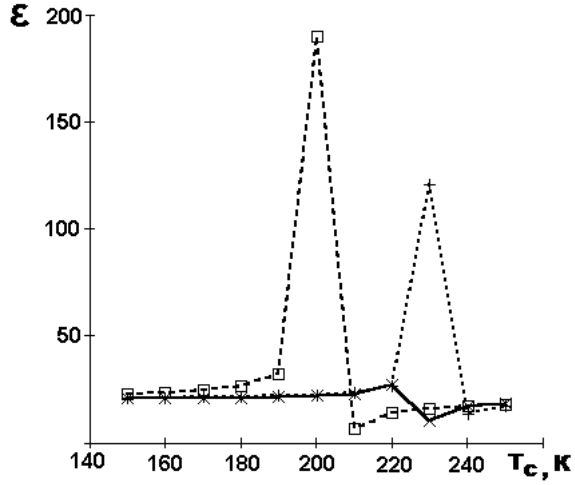

Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры при разных концентрациях примеси

Литература

1. *Ohi J. K., Osaka J., Hirichi H.*, U. J. Phys. Soc. Japan. 1978, V.44 . №2.P. 529-536.
2. *Sawada, Y. Takagi, Y. Ishibashi. J.* Phys. Soc. Japan. 1975, V. 38. p. 1408.
3. *Shiozaki Y., Koh S...* J.Phys. Soc. Japan. 1977, V. 43. p. 721.
4. *Шамшин А.П.,. Пелих Л.Н, Матюшкин Э.В*. ФТТ. 1991, Т. 33. С. 959.
5. *Аксенов В.Л., Плакида Н.М., Стаменкович С*. Рассеяние нейтронов сегнетоэлектриками. М.: Энергоатомиздат, 1984.-256 с.