ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 537.226.4

ПЕРЕХОД В СОСТОЯНИЕ ТИПА «ДИПОЛЬНОЕ СТЕКЛО» В СИСТЕМЕ $(NH_4)_2(BeF_4)_{1-x}(SO_4)_x$

Б. А. Струков, П. С. Смирнов, Л. П. Решетникова

(кафедра общей физики для естественных факультетов)

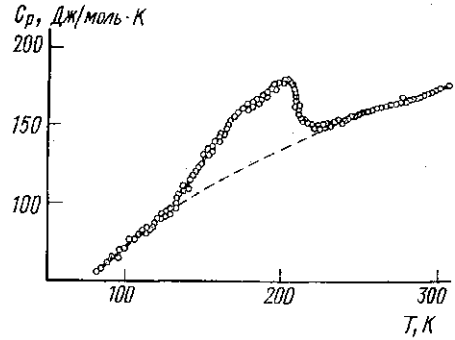
Смешанные кристаллы $(NH_4)_2(BeF_4)_{1-x}(SO_4)_x$ $(0<x<1)$ представляют собой твердые растворы, образующими компонентами которых являются фторбериллат аммония $(NH_4)_2BeF_4$ и сульфат аммония $(NH_4)_2SO_4$. Кристаллы фторбериллата аммония и сульфата аммония претерпевают сегнетоэлектрические фазовые переходы при температурах 175 и 214 К соответственно. В параэлектрической фазе кристаллические структуры $(NH_4)_2BeF_4$ и $(NH_4)_2SO_4$ изоморфны и принадлежат к пространственной группе *Pnam*. Низкотемпературные фазы указанных кристаллов описываются кристаллографическими пространственными группами $Pn2_1a$ ($(NH_4)_2BeF_4$) и $Pna2_1$ ($(NH_4)_2SO_4$).

Результаты исследования фазовой диаграммы соединений $(NH_4)_2(BeF_4)_{1-x}(SO_4)_x$ приведены лишь в работе Хошино и др. [1]. Они указывают на образование новой фазы симметрии $P2_12_12_1$ в диапазоне концентраций $0{,}2<x<0{,}7$. Там же показано, что система $(NH_4)_2(BeF_4)_{1-x}(SO_4)_x$, $0{,}2<x<0{,}7$, не обнаруживает признаков фазового перехода при изменении температуры.

В последнее время было предпринято исследование теплоемкости кристаллов $(NH_4)_2(BeF_4)_{1-x}(SO_4)_x$ при $x=0$; 0,02; 0,1; 0,2 методом прецизионной адиабатической калориметрии [2]. Было показано, что для всех исследованных составов температурные зависимости теплоемкости обнаруживают две аномалии, соответствующие границам несоразмерной фазы, максимумы теплоемкости смещаются в область низких температур и сближаются, а избыточная теплота последовательности фазовых переходов возрастает с увеличением x. Полученные результаты в известной мере противоречили данным [1], а отмеченные тенденции указывали на возможность аномального поведения теплоемкости смешанных кристаллов $(NH_4)_2(BeF_4)_{1-x}(SO_4)_x$ и в диапазоне концентраций $0{,}2<x<0{,}7$.

В настоящей работе исследована температурная зависимость теплоемкости твердого раствора $(NH_4)_2(BeF_4)_{0,63}(SO_4)_{0,37}$ в температурном интервале 80—300 К.

Экспериментальная кривая температурной зависимости теплоемкости кристалла $(NH_4)_2(BeF_4)_{0,63}(SO_4)_{0,37}$ приведена на рисунке. Ее вид соответствует общему характеру изменения температурного поведения теплоемкости в твердых растворах $(NH_4)_2(BeF_4)_{1-x}(SO_4)_x$ при увеличении содержания сульфата аммония и явно указывает на существование значительной аномалии теплоемкости и для исследуемого состава с $x=0{,}37$. Однако в данном случае обнаруженная аномалия не содержит выраженных пиков, а представляет собой широкий максимум с плавно изменяющимся значением теплоемкости. Из оценки избыточной теплоты наблюдаемого процесса следует $\Delta Q_{изб}=(1298\pm20)$ Дж·моль$^{-1}$, что согласуется с отмеченной ранее тенденцией увеличения избыточной теплоты и энтропии последовательности фазовых переходов в системе $(NH_4)_2(BeF_4)_{1-x}(SO_4)_x$ при возрастании x. Как видно из рисунка, температурная зависимость решеточной теплоемкости кристалла $(NH_4)_2(BeF_4)_{0,63}(SO_4)_{0,37}$ нелинейна, что является общим признаком системы $(NH_4)_2(BeF_4)_{1-x}(SO_4)_x$ в исследованном диапазоне концентраций.



Температурная зависимость теплоемкости кристалла $(NH_4)_2(BeF_4)_{0,63}(SO_4)_{0,37}$

Ранее было замечено, что твердый раствор $(NH_4)_2(BeF_4)_{0,63}(SO_4)_{0,37}$ имеет кристаллическую структуру симметрии $P2_12_12_1$ и в соответствии с [1] не должен претерпевать структурных фазовых переходов при изменении температуры. Таким образом,

интерпретация наблюдаемой аномалии теплоемкости в $(NH_4)_2(BeF_4)_{0,63}(SO_4)_{0,37}$ как проявления обычного структурного фазового перехода противоречит результатам диэлектрических и структурных измерений. Однако характер температурного поведения теплоемкости в исследуемом кристалле, а также сравнительный анализ полученных результатов с литературными данными для системы $(RDP)_x(ADP)_{1-x}$ [3] указывают на возможность реализации в $(NH_4)_2(BeF_4)_{0,63}(SO_4)_{0,37}$ фазового перехода в состояние типа «дипольное стекло».

Возникновение хаотической дипольной конфигурации становится объяснимым, если принять во внимание особенности фазовой диаграммы системы $(NH_4)_2BeF_4$ — $(NH_4)_2SO_4$, в соответствии с которой в процессе сегнетоэлектрического фазового перехода кристаллические структуры фторбериллата аммония и сульфата аммония утрачивают изоморфизм, присущий их высокотемпературным фазам и проявляют сегнетоэлектрические свойства вдоль различных кристаллографических направлений. При этом полярной осью во фторбериллате аммония становится ось «*b*», а в сульфате аммония — ось «*c*».

Можно предположить, что в твердых растворах $(NH_4)_2(BeF_4)_{1-x}(SO_4)_x$, $0,2<x<0,7$, при понижении температуры начинают конкурировать процессы сегнетоэлектрического упорядочения тетраэдрических групп BeF_4 и SO_4, имеющие место в исходных компонентах смеси $(NH_4)_2BeF_4$ и $(NH_4)_2SO_4$. В чистых кристаллах фторбериллата и сульфата аммония взаимодействие в области фазового перехода BeF_4- и SO_4-групп с асимметричными ионами NH_4, определяющими величину дипольного момента ячейки, индуцирует поворотные движения NH_4-ионов, которые обусловливают возникновение спонтанной поляризации вдоль «*b*»- и «*c*»-осей соответственно. Однако в смешанных кристаллах $(NH_4)_2(BeF_4)_{1-x}(SO_4)_x$, $0,2<x<0,7$, вследствие случайного характера упорядочения BeF_4- и SO_4-групп и отсутствия выделенного направления возможно образование подсистемы хаотически ориентированных асимметричных ионов NH_4, т. е. появление фазы дипольного стекла.

Если переход в состояние дипольного стекла не сопровождается изменением макроскопической поляризуемости вещества, то его трудно зарегистрировать в диэлектрических измерениях. В то же время изменения энтропии, с которыми связаны процессы упорядочения термодинамических систем, могут быть выявлены калориметрическими методами.

Ранее изучавшееся состояние типа «дипольное стекло» в системе $(RDP)_x(ADP)_{1-x}$ является следствием деструкции протонной конфигурации в твердом растворе ниже определенной температуры вследствие различного типа электрического упорядочения в исходных кристаллах. Данные проведенного исследования теплоемкости смешанного кристалла $(NH_4)_2(BeF_4)_{0,63}(SO_4)_{0,37}$ позволяют предположить существование иного механизма дипольного стеклообразования в твердых растворах сегнетоэлектриков, связанного с пространственной разориентацией полярных направлений в исходных компонентах смеси.

Таким образом, полученные в настоящей работе экспериментальные результаты допускают последовательное объяснение в рамках модели дипольного стекла. В этой связи представляет несомненный интерес рентгеноструктурное исследование твердого раствора $(NH_4)_2(BeF_4)_{0,63}(SO_4)_{0,37}$ в области аномалии теплоемкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Hoshino S., Vedam K., Okaya Y., Pepinsky R.//Phys. Rev. 1958. **112**, N 2. P. 405—412. [2] Смирнов П. С., Маак Х., Струков Б. А.//Кристаллография. 1985. **30**, № 4. С. 817—820. [3] Courtens E.//Phys. Rev. Lett. 1984. **52**, N 1. P. 69—72.

Поступила в редакцию
18.09.86