

СПОНТАННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИГИДРОФOSФАТОВ И АРСЕНАТОВ КАЛИЯ, РУБИДИЯ, ЦЕЗИЯ

Загинайченко С.Ю.*, Матысина З.А.⁽¹⁾, Щур Д.В., Чумак В.А.⁽¹⁾

Институт проблем материаловедения НАН Украины,

ул. Кржижановского 3, Киев, 03142 Украина

⁽¹⁾ Днепропетровский национальный университет,
пр. Гагарина 72, Днепропетровск, 49000 Украина

ВВЕДЕНИЕ

KDP ферроэлектрики (сегнетоэлектрики) – это изоморфные кристаллы дигидрофосфатов и арсенатов калия, рубидия, цезия KN_2PO_4 , RbN_2PO_4 , CsN_2PO_4 , KN_2AsO_4 , RbN_2AsO_4 , CsN_2AsO_4 и их дейтерированные аналоги. Физические свойства этих кристаллов описаны в монографиях [1-5]. Установлено, что фазовый переход из пара- в феррофазу является переходом типа упорядочения, в *KDP* кристаллах происходит дипольное и деформационное упорядочение. В окрестности температуры фазового перехода физические свойства *KDP* кристаллов претерпевают особые изменения, которые проявляются в виде пиков, изломов, скачков, V-образных минимумов на кривых температурной зависимости теплоемкости, прямой и обратной диэлектрической проницаемости, коэффициента теплопроводности, степени спонтанной деформации, постоянных упругости и т.п.

Представляет интерес рассмотрение статистической теории *KDP* кристаллов, объяснение и обоснование их физических свойств на базе молекулярно-кинетических представлений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно, кристаллы KN_2PO_4 обладают тетрагональной структурой H_{22} [2] и при высоких температурах находятся в параэлектрической фазе. С понижением температуры происходит смещение атомов калия К и фосфора Р по и против оси с (рис. 1), формируется ферроэлектрическая фаза. На рисунке 1 отмечены стрелками направления преимущественных смещений структурных единиц, параметры решетки a_1 , a_2 , с и межузельные расстояния Γ_1 , Γ_2 , Γ_3 , Γ_4 , на которых учитываются в расчетах взаимодействия структурных единиц.

В приближении межатомного взаимодействия ближайших атомов методом средних энергий в работе проведены вычисления внутренней энергии, свободной энергии Гельмгольца и термодинамического потенциала Гиббса, зависящих от параметра порядка, а также уравнений термодинамического равновесия.

Температурная зависимость параметра порядка спонтанной поляризации $\xi(T)$ определяется формулой

$$kT \ln \frac{1+\xi}{1-\xi} = 2(\omega + 2\alpha\xi^2)\xi,$$

из которой находим температуру фазового перехода (точку Кюри) $kT_0 = \omega$. Спонтанная поляризация вблизи температуры Кюри изменяется непрерывно, но резко.

Температурная зависимость конфигурационной теплоемкости кристалла $C(T)$ найдена в виде

$$C/k = \frac{\left(1 + 2\frac{\alpha}{\omega}\xi^2\right)\xi \ln \frac{1+\xi}{1-\xi}}{2\left(\frac{kT/\omega}{1-\xi^2} - 1 - 6\frac{\alpha}{\omega}\xi^2\right)}.$$

Эта зависимость оказалась пикообразной вблизи точки Кюри.

Зависимость параметра порядка от напряженности внешнего электрического тока $\xi(E)$ определяется соотношением

$$\frac{E}{\omega} = \left(2\frac{\alpha}{\omega}\xi^2 + 1\right)\xi - \frac{1}{2}(1-x) \ln \frac{1+\xi}{1-\xi}, \quad x = \frac{(T-T_0)}{T_0}.$$

При $\xi \rightarrow 0$ справедлива приближенная формула

$$\frac{E}{\omega} = 2\frac{\alpha}{\omega}\xi^3 + x\xi.$$

Зависимость $\xi(E)$ проявляет нелинейность с повышением температуры.

Температурная зависимость обратной $1/\chi$ и прямой χ диэлектрической восприимчивости равна

$$\frac{1}{\chi} = \begin{cases} -2x \left[1 + \frac{1+x}{2(x-2\alpha/\omega)} \right] & \text{при } \xi \neq 0, \\ x & \text{при } \xi = 0. \end{cases}$$

Диэлектрическая восприимчивость χ при $x \rightarrow 0$ ($T \rightarrow T_0$) увеличивается до бесконечности.

В формулах введены обозначения: ω и α – энергетические параметры, выражающиеся через энергии взаимодействия пар α , $\beta = \text{K, P}$; k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, x – степень деформации.

На основании этих формул были построены расчетные графики зависимостей $\xi(T)$, $C(T)$, $\xi(E)$, $\chi(x)$, которые качественно согласуются с экспериментальными данными.

* Факс: (38) 044 444-0381; E-mail: shurzag@materials.kiev.ua

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, разработанная статистическая теория спонтанной поляризации и деформации в *KDP* кристаллах с учетом интерпретации фазового перехода параэлектрик-ферроэлектрик как типа упорядочения позволила выяснить и объяснить температурную зависимость параметра порядка (характер этой зависимости близкий к переходу первого рода), зависимость параметра порядка от напряженности внешнего электрического поля, обосновать проявление ее нелинейности, выяснить особенность температурной зависимости конфигурационной теплоемкости, показать, что она близка к экспериментальной именно для случая фазового перехода, близкого по роду к первому, показать, что температурные зависимости прямой и обратной восприимчивости таковы, что справедлив закон Кюри-Вейсса (линейная зависимость величины $1/\chi$ от температуры) и вблизи точки Кюри выполнимо правило отрицательной двойки.

Все выявленные закономерности сопоставлены с экспериментальными данными, получено качественное соответствие теории и эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Matysina ZA, Zaginaichenko SYu, Schur DV; Hydrogen solubility in alloys under pressure, International journal of hydrogen energy, 21, 11, 1085-1089, 1996, Pergamon
2. Schur DV, Lyashenko AA, Adejev VM, Voitovich VB, Zaginaichenko S Yu; Niobium as a construction material for a hydrogen energy system, International journal of hydrogen energy, 20, 5, 405-407, 1995, Elsevier
3. Трефилов ВИ, Лавренко ВА, Щур ДВ, Нищенко ММ, Тикуш ВЛ, Морозова РА; Одно- и трехстадийное гидрирование сплавов цирконий-железо, Доклады АН УССР сер. А. физ-мат и техн. науки, 6, 21-24, 1987
4. Schur DV, Trefilov VI, Pishuk VK, Zaginaichenko SYu; Investigation of metal-hydrogen systems for the purpose of their use for hydrogen storage, Proceedings of the Second int. Symposium on New Materials for Fuel Cell and Modern Battery Systems, Montreal (Quebec), Canada, 601-609, 1997
5. Trefilov VI, Schur DV, Pishuk VK, Zaginaichenko SYu; The behaviour of zirconium as a material for energy storage, Proceedings of Florence World Energy Research Symposium (FLOWERS 97) Clean Energy for the New Century, Florence, Italy, 487-494, 1997
6. Tarasov BP, Shul'ga Yu M, Fokin VN, Vasilets VN, Shul'ga NYu, Schur DV, Yartys VA; Deuterofullerene C 60 D 24 studied by XRD, IR and XPS, Journal of alloys and compounds, 314, 1, 296-300, 2001, Elsevier
7. Tarasov BP, Fokin VN, Moravsky AP, Shul'ga Yu M, Yartys VA, Schur DV; Promotion of fullerene hydride synthesis by intermetallic compounds, Hydrogen energy progress, 2, 1221-1230, 1998

8. Schur DV, Lavrenko VA, Adejev VM, Kirjakova IE; Studies of the hydride formation mechanism in metals, International journal of hydrogen energy, 19, 3, 265-268, 1994, Elsevier
9. Schur DV, Lavrenko VA; Studies of titanium-hydrogen plasma interaction, Vacuum, 44, 9, 897-898, 1993, Elsevier
10. Schur DV, Pishuk VK, Zaginaichenko SY, Adejev VM, Voitovich VB; Phase transformations in metals hydrides, Hydrogen energy progress, 2, 1235-1244, 1996, University of central florida
11. Zaginaichenko S Yu, Matysina ZA, Schur DV; The influence of nitrogen, oxygen, carbon, boron, silicon and phosphorus on hydrogen solubility in crystals, International journal of hydrogen energy, 21, 11, 1073-1083, 1996, Pergamon
12. Trefilov VI, Schur DV, Pishuk VK, Zaginaichenko SYu, Choba AV, Nagornaya NR; The solar furnaces for scientific and technological investigation, Renewable energy, 16, 1, 757-760, 1999, Elsevier
13. Трефилов ВИ, Щур ДВ, Загинайченко СЮ; Фуллерены-основа материалов будущего, 2001, Laboratory 67

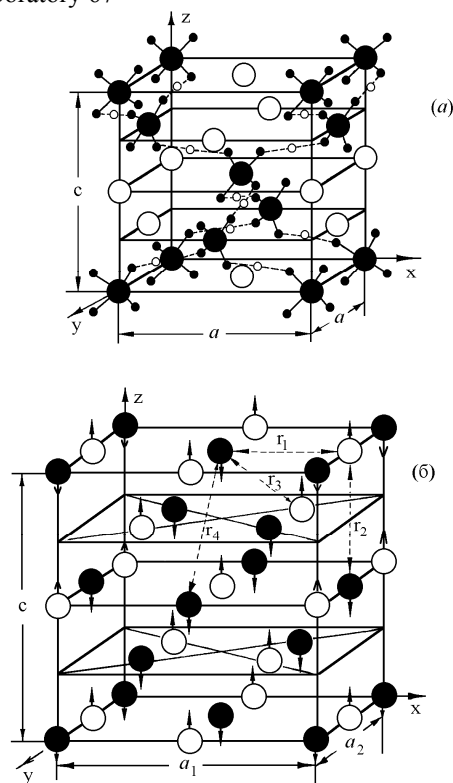


Рис. 1. Элементарная ячейка дигидрофосфата калия KH_2PO_4 .
 (а) Тетрагональная структура параэлектрической модификации по Весту [6].
 (б) Орторомбическая структура ферроэлектрической модификации по Фразеру [7, 8] (атомы кислорода и водорода не показаны). Стрелками указаны направления смещений атомов калия и фосфора.
 ○ - атомы калия К, ● - атомы фосфора Р,
 ● - атомы кислорода О, ● - атомы водорода Н.