Физика низких температур, 1995, т. 21, № 12, с. 1217–1224 УДК 538.22

Фазовые состояния в смешанных кристаллах $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$. Анализ температурного поведения мягкого передемпфированного колебания B_2-симметрии

Ю. А. Попков, А. В. Ванькевич

Харьковский государственный университет, Украина, 310077, г. Харьков, пл. Свободы, 4

Статья поступила в редакцию 12 июля 1995 г., после переработки 2 августа 1995 г.

Представлены результаты исследования спектров комбинационного рассеяния света «мягкой» передемпфированной моды B_2-симметрии в смешанных кристаллах $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$. Обработка спектров проведена в рамках моделей затухающего гармонического осциллятора (ЗГО) и дебаевского релаксатора. Анализ температурного поведения частоты и полуширины данного колебания дает основание утверждать, что упорядочение протонной подсистемы происходит как при переходе системы в упорядоченное (сегнето- или антисегнетоэлектрическое) состояние при $x \le 0{,}20$ и $x \ge 0{,}72$, так и в разупорядоченное состояние структурного стекла при $0{,}20 \le x \le 0{,}72$. Определены температуры упорядочения протонной подсистемы, которые для состояния стекла совпадают с T_g, определенными при диэлектрических исследованиях. При температурах начала формирования стекла T_m (примерно на 50 К выше T_g) обнаружен аномальный рост константы затухания в модели ЗГО. Высказано предположение, что температура T_m связана с фиксацией ионов аммония в местах замещения ими ионов калия.

Подано результати досліджень спектрів комбінаційного розсіяння світла «м'якої» передемпфованої моди B_2-симетрії у змішаних кристалах $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$. Обробка спектрів здійснювалась у рамках моделі загасаючого гармонічного осцилятора (ЗГО) та дебаївського релаксатора. Аналіз отриманих даних дає підставу стверджувати, що упорядкування протонної підсистеми відбувається як при переході системи в упорядкований (сегнето- або антисегнетоелектричний) стан при $x \le 0{,}20$ та $x \ge 0{,}72$, так і в разупорядкований стан структурного скла при $0{,}20 \le x \le 0{,}72$. Визначено температури упорядкування протонної підсистеми, які для стану скла збігаються з температурами T_g, що отримано з діелектричних досліджень. При температурах початку формування скла T_m (приблизно на 50 К вище T_g) знайдено аномальне зростання константи згасання у моделі ЗГО. Висловлено припущення, що температура T_m пов'язана з фіксуванням іонів аммонію у місцях заміщення ними іонів калію.

Введение

Проблема неупорядоченных состояний в настоящее время является одной из центральных в физике твердого тела. Лучше всего она изучена для спиновых стекол, для которых выработаны достаточно четкие критерии как идентификации самого состояния, так и определения температуры перехода в него. Аналогом спинового стекла в диэлектриках является состояние структурного (дипольного) стекла, а наиболее характерными объектами — смешанные кристаллы семейства KDP (KH_2PO_4). Здесь лучше всего изучена система RADP ($Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$) (см. обзоры [1,2] и ссылки в них). Именно на примере этой системы были введены две температуры перехода в состояние стекла: T_m — температура начала формирования стекла («onset of freezing»), которая фиксировалась по отклонению зависимости восприимчивости от закона Кюри, и T_g — температура образования стекла, которая определялась по максимуму восприимчивости [1,3]. Однако физический смысл этих температур не понят до настоящего времени.

В последнее время более интенсивно изучалась система $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ (KADP), фазовая диаграмма для которой в общих чертах повторяет систему RADP [4–6]. Это касается границ существования упорядоченных сегнетоэлектрической (со стороны KDP) и антисегнетоэлектрической (со стороны ADP) фаз. В области же стекла существует большой разброс данных (для T_g приводятся значения от нуля до 150 К [5–6]), а главное, отсутствует понимание природы наблюдаемых различными методами аномалий. В предшествующей работе [6] мы начали публикации результатов систематических исследований спектров комбинационного рассеяния света (КРС) смешанных кристаллов KADP с целью идентификации реали-

© Ю. А. Попков, А. В. Ванькевич, 1995

зующихся в них состояний. На примере поведения полносимметричного колебания тетраэдра PO_4 мы показали, что спектроскопия КРС является весьма чувствительным методом изучения локальных изменений структуры кристаллов. В частности, в работе было высказано предположение о существенной роли ионов NH_4^+ в формировании разупорядоченных состояний в смешанных кристаллах KADP.

Природу структурных фазовых переходов в чистых кристаллах KDP и ADP связывают, главным образом, с упорядочением протонной подсистемы O—H...O на связях тетраэдра PO_4 [7]. Соответствующая «мягкая» фононная мода B_2-симметрии сильно передемпфирована. При этом переходу в сегнетоэлектрическое состояние соответствует конденсация моды в центре зоны Бриллюэна и потому она разрешена в спектрах КРС в кристалле KDP, а при переходе в антисегнетоэлектрическое состояние конденсация «мягкой» моды происходит на границе зоны и соответственно «мягкая» мода в спектрах КРС первого порядка в кристалле ADP запрещена. Образование стекла — явление в центре зоны [1], и это дает возможность по спектрам КРС проследить динамику перехода смешанных кристаллов KADP в состояние структурного стекла.

Изучению структурного фазового перехода на основании анализа температурного поведения «мягкой» передемпфированной моды B_2-симметрии в чистых кристаллах KDP посвящено большое количество работ (см., например, [8–12]). Проведенные исследования показали, что «мягкая» сегнетоэлектрическая мода переторможена и взаимодействует как с оптическими, так и с акустической модой той же симметрии. При этом константа затухания сегнетоэлектрической моды от температуры практически не зависит, тогда как квадрат частоты изменяется с температурой линейно. Частота «мягкой» моды не обращается в нуль при T_C (температура Кюри), при которой происходит сегнетоэлектрический фазовый переход. Для смешанных кристаллов анализ спектров КРС «мягкой» передемпфированной моды B_2 проведен только для кристаллов RADP ($x = 0{,}66$ и $0{,}35$) [3,13–15]. Подгонка спектров проводилась в рамках моделей затухающего гармонического осциллятора и дебаевского релаксатора. Полученные результаты носят несистематический характер.

В данной работе детально анализируется температурное поведение «мягкой» передемпфированной моды B_2-симметрии в смешанных кристаллах $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ ($x = 0$; 0,02; 0,04; 0,08; 0,22; 0,32; 0,53; 0,74; 0,82) в рамках различных моделей.

Методика эксперимента

Получение монокристаллов смешанной системы KADP хорошего качества во всем концентрационном диапазоне, как уже отмечалось, представляет существенную сложность. Подробная методика роста кристаллов и определения истинного содержания аммония в твердом растворе изложена в работе [6].

Измерения спектров КРС проводились на автоматизированной установке, выполненной на базе двойного монохроматора ДФС-24. Использовалась 90°-ная геометрия рассеяния. Спектральная ширина щели 2,5 $см^{-1}$, шаг сканирования 2 $см^{-1}$. Образцы вырезались в форме параллелепипедов $5\times5\times5$ мм с ребрами, ориентированными вдоль кристаллографических осей высокотемпературной фазы, и монтировались без напряжений в оптический гелиевый криостат. Температура контролировалась медь-константановой термопарой. Точность определения температуры 0,1 K, стабилизация также 0,1 K. Температурный диапазон измерений 4,2–300 K. В качестве источника возбуждения использовалась линия 4880 Å Ar^+-лазера модели ЛГН-503, мощность излучения 150 мВт. При регистрации использовалась схема счета фотонов. Управление спектрометром и дальнейшая математическая обработка данных осуществлялись по оригинальным программам.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Мягкая передемпфированная мода B_2-симметрии наблюдается в спектрах КРС в виде широкого крыла вблизи линии возбуждения, простирающегося до 150 $см^{-1}$ при комнатной температуре. На рис. 1 приведены температурные зависимости поведения спектров КРС моды B_2-симметрии для кристаллов RADP с различным содержанием аммония. Для чистого кристалла KDP (рис. 1,*а*) при понижении температуры частота «мягкой» моды понижается, при этом интенсивность ее возрастает. Ниже температуры сегнетоэлектрического упорядочения ($T_C = 122$ K) интенсивность колебания резко убывает, и при дальнейшем понижении температуры линия полностью исчезает. В чистых кристаллах ADP (рис. 1,*г*) в спектрах КРС эта мода отсутствует и никаких аномалий в низкочастотной части спектра вплоть до температуры антисегнетоэлектрического упорядочения ($T_N = 148$ K) не наблюдается; ниже T_N кристаллы разрушаются в порошок и измерения поляризованных спектров КРС становятся невозможными. Для кристаллов с промежуточной концентрацией аммония температурное поведение «мягкой» моды

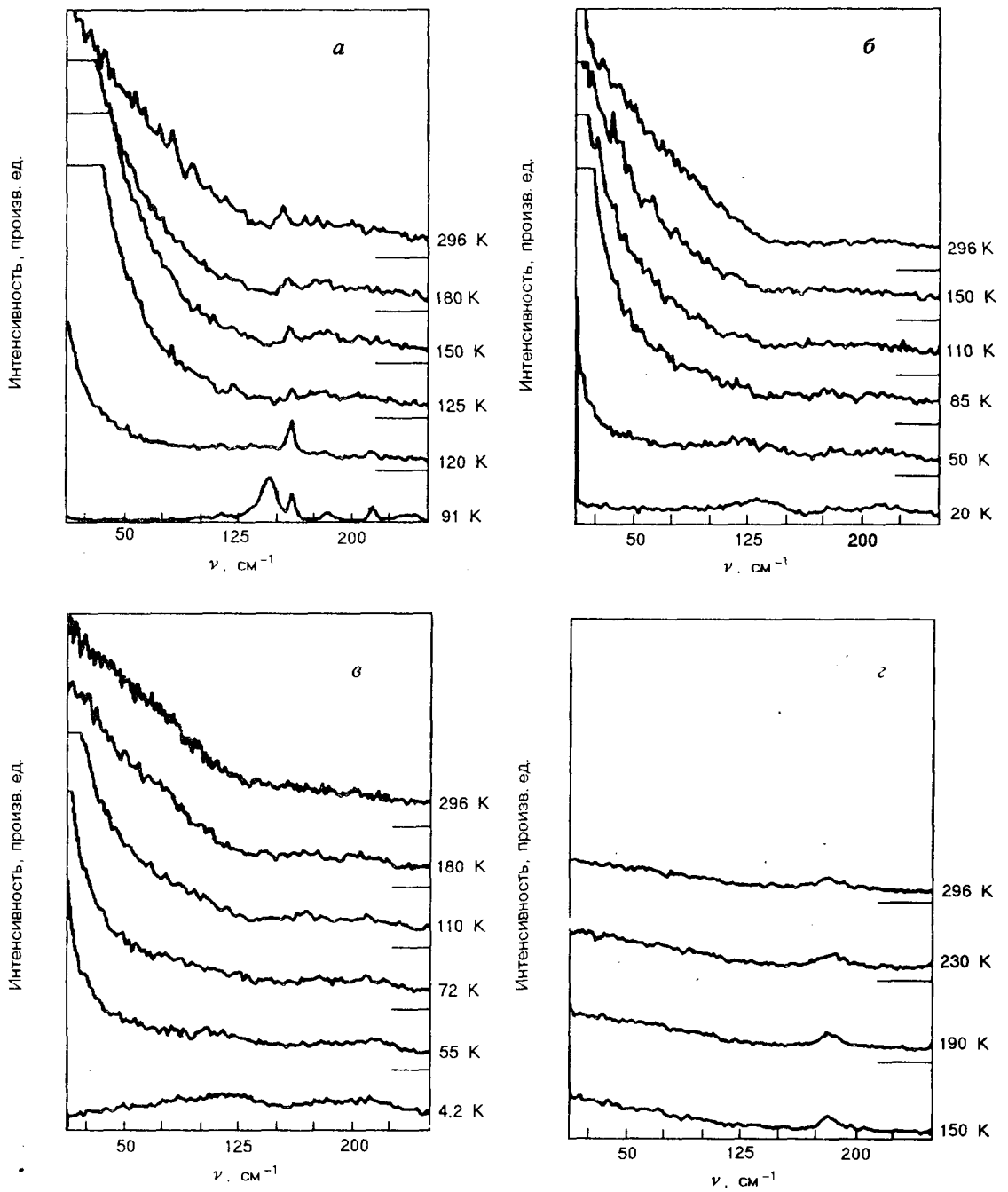

Рис. 1. Спектры КРС смешанных кристаллов $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ в области «мягкой» фононной моды при различных температурах в геометрии $X(YX)Y$: $x = 0$ (*а*); 0,22 (*б*); 0,32 (*в*); 1,00 (*г*).

B_2 подобно поведению ее в чистом кристалле KDP. На рис. 1,*б* и *в* представлены температурные зависимости моды B_2 для кристаллов KADP с концентрациями аммония 22 и 32% соответственно. Следует отметить, что с увеличением концентрации аммония интенсивность моды B_2 понижается. Все спектры, представленные на рис. 1, нормированы на интенсивность в максимуме внутреннего колебания ν_2 тетраэдра PO_4 при данной температуре.

При анализе температурного поведения «мягкой» передемпфированной моды B_2 в смешанных кристаллах KADP были использованы модели, применяемые при анализе данного колебания в чистых кристаллах KDP. Подробный анализ моделей подгонки моды B_2 приведен в работах [7,10]. В настоящей работе при анализе не учитывалось взаимодействие с другими модами той же симмет-

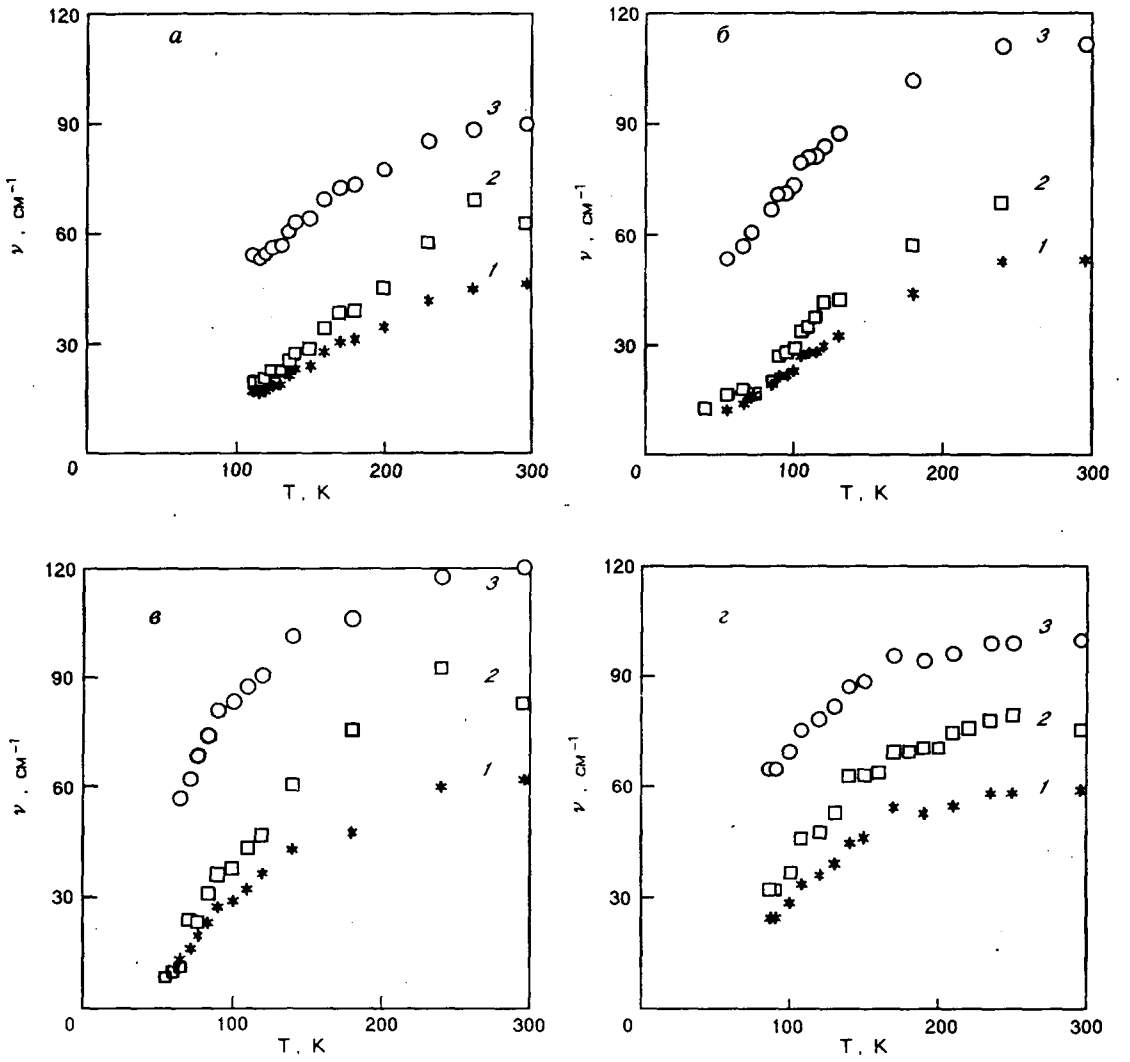

Рис. 2. Температурная зависимость подгоночных параметров спектра «мягкой» моды B_2-симметрии (ω в модели ЗГО (○); ω^2/Γ в модели ЗГО при Γ = const (*); $1/\tau$ в модели Дебая (□)) для кристаллов с различным содержанием аммония x: 0,02 (*а*); 0,32 (*б*); 0,53 (*в*); 0,74 (*г*).

рии [3] ввиду незначительной интенсивности последних.

Измеряемая интенсивность линии КРС связана с мнимой частью диэлектрической восприимчивости $\chi''(\omega, T)$ следующим соотношением:

$$I(\omega, T) \sim [n(\omega, T) + 1)]\chi''(\omega, T) \ , \qquad (1)$$

где $n(\omega, T)$ — бозе-эйнштейновский фактор. При этом вид $\chi''(\omega, T)$ зависит от модели, в рамках которой анализируется данное колебание. Кристаллы семейства KDP нельзя однозначно отнести ни к системам типа смещения, ни к системам типа порядок—беспорядок. Поэтому подгонка спектра КРС «мягкой» моды B_2 проводилась как в рамках модели затухающего гармонического осциллятора (ЗГО), что характерно для систем типа смещения, так и в рамках релаксационной модели, что характерно для системы типа порядок — беспорядок. В первом случае восприимчивость системы описывается выражением

$$\chi(\omega) = \chi(0)\frac{\omega^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega} \ , \qquad (2)$$

где $\chi(0)$ — статическая восприимчивость; ω_0 — собственная частота осциллятора; Γ — константа затухания. Во втором случае используется релаксационная формула Дебая

$$\chi(\omega) = \chi(0)\frac{\gamma}{\gamma - i\omega} \ , \qquad (3)$$

где $\gamma = 1/\tau$, τ — время дебаевской релаксации. Температурная зависимость τ имеет вид

$$\tau = \tau_0 \frac{T_0}{T - T_0} . \qquad (4)$$

При этом в рамках модели ЗГО в низшем порядке теории возмущения величина константы затухания Г слабо зависит от температуры, тогда как частота должна иметь следующую критическую температурную зависимость:

$$\omega^2 \sim (T - T_C) . \qquad (5)$$

На рис. 2 приведены данные подгонки спектров КРС мягкой передемпфированной моды B_2, выполненной в рамках модели ЗГО (Г = const) и модели дебаевского релаксатора для кристаллов KADP с различной концентрацией ингредиентов. Характерное время затухания для модели ЗГО определялось по формуле

$$\tau = \frac{\Gamma}{\omega^2(T)} . \qquad (6)$$

Как видно из данных, представленных на рис. 2,*а*, частота «мягкой» моды в модели ЗГО для кристаллов, претерпевающих переход в сегнетоэлектрическую фазу, понижается согласно (5). При этом характеристические времена затухания, полученные в рамках модели ЗГО с учетом (6) и для модели Дебая (4), имеют линейную зависимость от температуры. При дальнейшем понижении температуры, когда частота «мягкой» моды в модели ЗГО становится значительно меньше константы затухания Г, в выражении (2) значением ω^2 можно пренебречь по сравнению с $\Gamma\omega$. Тогда восприимчивость в модели ЗГО принимает дебаевский вид

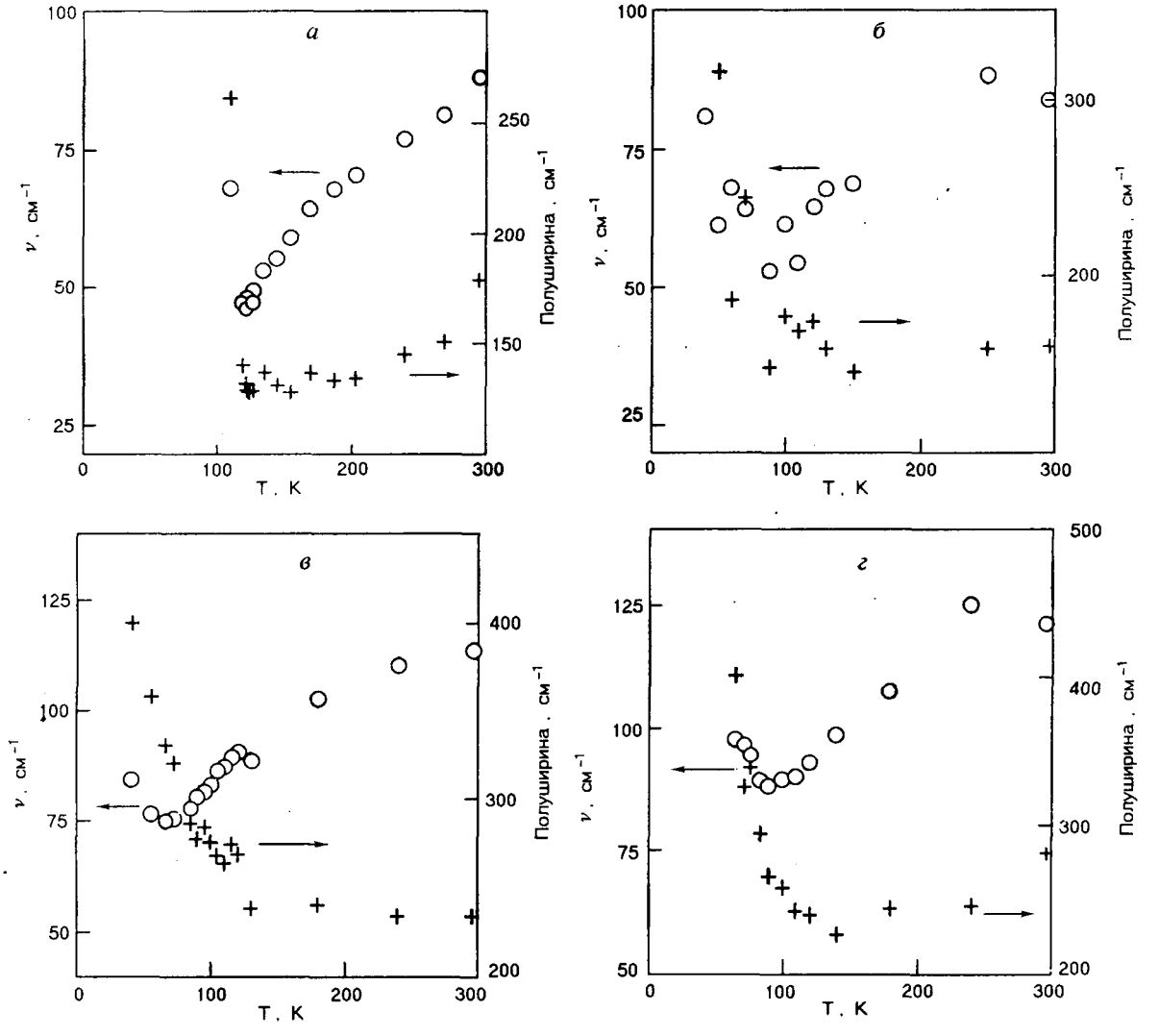

Рис. 3. Температурная зависимость частоты (○) и полуширины (+) «мягкой» моды в кристаллах KADP с различным содержанием аммония x: 0 (*а*); 0,22 (*б*); 0,32 (*в*); 0,53 (*г*).

(3), что хорошо подтверждается результатами подгонки, представленными на рис. 2. Аналогично ведут себя спектры кристаллов с промежуточной концентрацией аммония. В таблице приведены значения T_0 и τ_0 (4), рассчитанные в модели Дебая для $K_{1-x}A_xDP$. Для чистых кристаллов KDP полученные величины хорошо согласуются с данными других исследований (см., например, [12]), а в смешанных кристаллах время релаксации несколько выше.

Таблица

x	T_0, K	τ_0, 10^{-13} с
0	110	1,6
0,02	55	2,8
0,04	50	2,8
0,08	40	5,9
0,22	15	10,6
0.32	15	8,8
0,53	30	4,1
0,74	30	3,0

Приведенная на рис. 2 подгонка проводилась в рамках классического затухающего осциллятора с фиксированной константой затухания (Γ = const). Однако экспериментально наблюдаемые спектры «мягкой» моды, а также некоторые литературные данные для разбавленных систем [7,16] указывают на наличие уширения центрального пика. С целью проверки этого предположения нами была проведена подгонка спектров КРС «мягкой» передемпфированной моды B_2 в рамках модели ЗГО с нефиксированной константой затухания. На рис. 3 представлены результаты такой подгонки в кристаллах KADP с различной концентрацией аммония. Для чистого кристалла KDP не наблюдается никакого отличия при подгонке спектров «мягкой» моды B_2, проведенной в модели ЗГО с фиксированной и разблокированной константами затухания. В обоих случаях константа затухания практически остается неизменной, а частота убывает по квадратичному закону с понижением температуры. Для смешанных кристаллов KADP с различной концентрацией аммония при понижении температуры в рамках модели ЗГО ($\Gamma \neq$ const) наблюдается аномальный рост константы затухания (рис. 3,*б–г*) начиная с температур 110–130 К в зависимости от концентраций аммония. Эти значения хорошо коррелируют с данными, полученными из анализа температурного поведения полносимметричного колебания ν_1 тетраэдра PO_4 [6], а также с результатами анализа температурного поведения либрационного колебания иона аммония (результаты будут опубликованы). Сопоставление всех результатов позволяет предположить, что аномальный рост константы затухания «мягкой» моды связан с фиксацией (замораживанием) ионов аммония в местах замещения калия в решетке KH_2PO_4. При этом место фиксации ионов аммония в одной из четырех позиций, определяемых четырехъямным потенциалом смещения, зависит от многих факторов (скорость охлаждения, локальное окружение, концентрация ионов NH_4 и т.д.) и, по-видимому, играет существенную роль при статическом замерзании в состояние стекла.

На температурных зависимостях частот в рамках данного модельного расчета также наблюдаются характерные аномалии (рис. 3,*б–г*) для всех концентраций аммония. При этом температуры, при которых наблюдается излом на частотной зависимости , хорошо согласуются с величинами, полученными по данным измерений диэлектрической проницаемости (отклонение ε от закона Кюри—Вейса) [4,5]. Эти значения температур для кристаллов с промежуточной концентрацией, по-видимому, связаны с упорядочением протонной подсистемы.

Вкратце коснемся вопроса о том, происходит ли полная конденсация «мягкой» моды B_2 при понижении температуры. Этот вопрос очень важен, так как именно конденсация отражает состояние протонной подсистемы, а тем самым и природу состояния стекла. В работе [3] проведен анализ температурного поведения «мягкой» моды B_2 для кристаллов RADP (x = 0,35; 0,66). Он показал, что полная конденсация «мягкой» моды не наблюдается даже при гелиевых температурах. Это означает, что полная фиксация протонной подсистемы не происходит и все релаксационные процессы связаны именно с этим обстоятельством [4,5,13]. Однако вопрос о полном упорядочении протонной подсистемы достаточно сложен и требует более глубокого изучения. На рис. 4 в качестве примера представлены спектры «мягкой» передемпфированной моды B_2-симметрии для кристалла $K_{0,68}A_{0,32}DP$ для различных геометрий рассеяния при температурах 4,2 и 296 К. Обращает на себя внимание тот факт, что достаточно высокая подставка при температуре 4,2 К наблюдается только в геометрии рассеяния, где проявляются чисто поперечные колебания, т.е. колебания в плоскости XY (геометрия $X(YX)Y$, рис. 4,*а*). Именно в этой плоскости происходит фиксация ионов аммония. Следует также отметить, что в твердых растворах в промежуточном диапазоне концентраций наблюдается двухмодовое поведение внешних решеточных колебаний, при этом полуширины этих колебаний при комнатной температуре в середине концентрационного диапазона возрастают прак-

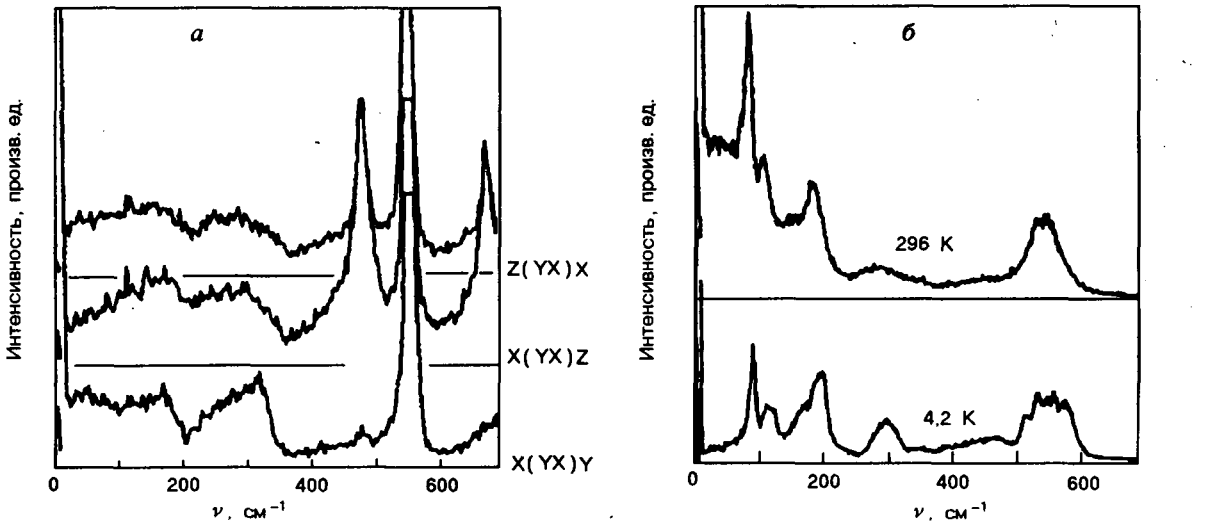

Рис. 4. Низкочастотный спектр комбинационного рассеяния света кристалла $K_{0,68}(NH_4)_{0,32}H_2PO_4$ в различных геометриях рассеяния при $T = 4{,}2$ K (*а*) и при различных температурах в геометрии $X(ZY)Z$ (*б*).

тически в три раза относительно этих же колебаний в чистых ингредиентах. Также следует обратить внимание на температурное поведение низкочастотного диапазона E-симметрии (рис. 4,*б*). В спектрах КРС в этой геометрии наблюдается достаточно мощное крыло, подобное моде B_2-симметрии. Хотя природа данного колебания до конца не понята, оно также связано с протонной подсистемой, и для чистых кристаллов KDP его температурное поведение подобно температурному поведению моды B_2 [17]. В смешанных кристаллах KADP при низких температурах такое крыло отсутствует, что также подтверждает факт упорядочения протонной подсистемы. При этом упорядочение, как нам представляется, происходит в небольшом температурном диапазоне и обусловлено быстрыми временными процессами. Дальнейшие долговременные релаксационные процессы в смешанных кристаллах при низких температурах связаны, главным образом, с ионами аммония, замороженными в случайных позициях, определяемых четырехъямным потенциалом смещения. При этом данное положение может оказаться энергетически невыгодным после упорядочения протонной подсистемы.

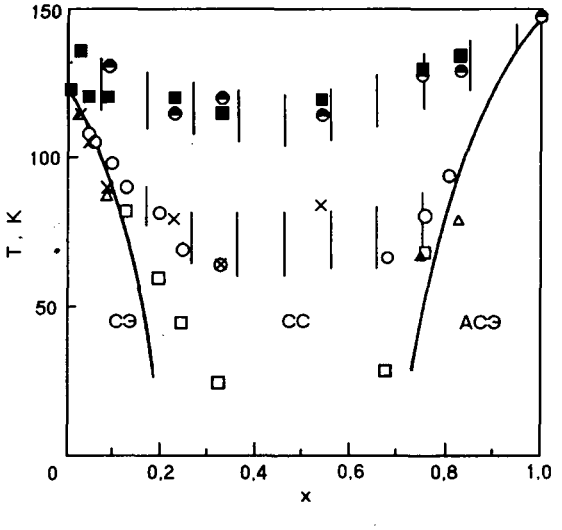

Рис. 5. Фазовая диаграмма кристаллов системы $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ по данным настоящей работы (✕ , ◓); [4,5] (□ , ○); [6] (■ , △); СЭ — сегнетоэлектрическая фаза; АСЭ — антисегнетоэлектрическая фаза; СС — фаза структурного стекла.

Заключение

В работе представлены результаты анализа температурного поведения спектров КРС «мягкого» передемпфированного колебания B_2-симметрии смешанных кристаллов $K_{1-x}A_xDP$ ($x = 0$; 0,02; 0,04; 0,08; 0,22; 0,32; 0,53; 0,74; 0,82). Подгонка спектров проводилась в рамках моделей затухающего гармонического осциллятора и релаксатора дебаевского типа. На рис. 5 представлена фазовая диаграмма смешанных кристаллов KADP, на которой отмечены значения T_m и T_g, полученные с помощью различных экспериментальных методов. На основании проведенного анализа предложена следующая динамическая модель замерзания системы. Для разбавленных кристаллов при понижении температуры происходит фиксация ионов аммония в местах замещения ионов калия в одном из четырех возможных положений, определяемых

четырехъямным потенциалом смещения. Причем место фиксации определяется случайным образом и зависит от многих факторов (скорость охлаждения, концентрация аммония, локальное окружение и т.д.). При этом возникающие локальные искажения кристаллической структуры приводят к различным аномалиям как в спектре комбинационного рассеяния света, так и ряда других физических свойств. Температуры T_m, при которых происходит фиксация ионов аммония, соответствуют началу области формирования фазы структурного стекла. При дальнейшем понижении температуры для кристаллов с концентрацией $0{,}2 \geq x$ и $x \geq 0{,}72$ [5] происходит упорядочение протонной подсистемы, и по конденсации «мягкой» моды определены температуры сегнето- (T_c) и антисегнетоэлектрического (T_N) упорядочения. Для кристаллов с промежуточной концентрацией аммония $0{,}2 \leq x \leq 0{,}72$ также наблюдается конденсация «мягкой» моды, что свидетельствует об образовании упорядоченной фазы структурного стекла, а температуры упорядочения протонной подсистемы T_g примерно на 50 К ниже T_m. Конечно, такая точка зрения требует дополнительных подтверждений, в частности анализа поведения колебаний, непосредственно связанных с ионами аммония, — либрационной моды и внутренних колебаний тетраэдра NH_4.

Авторы приносят искреннюю благодарность Р. М. Федосюк и Л. А. Шувалову за любезное предоставление монокристаллов и полезные дискуссии.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Американского физического общества.

1. E. Courtens, *Ferroelectrics* **72**, 229 (1987).
2. V. H. Schmidt, *Ferroelectrics* **72**, 157 (1987).
3. E. Courtens and H. Vogt, *J. Chim. Phis. (Paris)* **82**, 317 (1986).
4. Y. Ono, T. Hikita, and T. Ikeda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **56**, 577 (1987).
5. S. A. Gridnev, L. N. Korotkov, S. P. Rogova, L. A. Shuvalov, and R. M. Fedosuyk, *Ferroelectrics* **126**, 167 (1992).
6. Ю. А. Попков, А. В. Ванькевич, Л. А. Шувалов, Р. М. Федосюк, *ФНТ* **19**, 195 (1993).
7. А. Брус, Р. Каули, *Структурные фазовые переходы*, Мир, Москва (1984).
8. Y. Tominaga, M. Urabe, and M. Tokunaga, *Solid State Commun.* **48**, 265 (1983).
9. J. F. Scott, *Rev. Mod. Phys.* **46**, 83 (1974).
10. Y. Takagi and T. Shigenari, *J. Phys. Soc. Jpn.* **47**, 576 (1979).
11. Y. Takagi, *Ferroelectrics* **72**, 67 (1987).
12. A. Sakai and T. Yagi, *Ferroelectrics* **72**, 51 (1987).
13. E. Courtens and H. Vogt, *Z. Phys.* **B62**, 143 (1986).
14. E. Courtens, R. Vacher, and Y. Dagorn, *Phys. Rev.* **B33**, 7625 (1986).
15. А. В. Ванькевич, Ю. А. Попков, Р. М. Федосюк, Л. А. Шувалов, *Кристаллография* **34**, 377 (1989).
16. Г. А. Смоленский и др., *Физика сегнетоэлектрических явлений*, Наука, Ленинград (1985).
17. C. M. Wilson and H. Z. Cummins, in: *Light Scattering in Solids*, Paris (1971), p. 420.

Phase states in mixed crystals $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$. Analysis of the temperatures behaviour of «soft» overdamped mode of B_2 symmetry

Yu. A. Popkov and A. V. Van'kevich

Raman light scattering spectra of the «soft» overdamped mode of B_2 symmetry have been investigated in mixed crystals of $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$. Processing of the spectra was performed by models of damping harmonic oscillator (DHO) and the Debye relaxator. Analysis of data obtained enables the authors to confirm, that the proton subsystem is ordered both when the system undergoes transition into the ordered (ferroelectric- and antiferroelectric) state at $x \leq 0.20$ and $x \geq 0.72$, and when it undergoes transition into the disordered structure — glass state at $0.20 \leq x \leq 0.72$. The temperature of proton subsystem ordering have been determined, for the glass state these temperatures coincide with T_g, according to dielectric investigations data. Anomalous growth of the decay constant has been detected at the temperatures of glass formation onset T_m (that is approximately 50 K higher than T_g) in terms of damping harmonic oscillator model. It is suggested that the temperature T_m is associated with fixation of ammonium ions at the places of substitution of potassium ions.