

Р.Р. Левицький¹, І.Р. Зачек², А.С. Вдович¹

Поздовжні статичні діелектричні, п'єзоелектричні, пружні та теплові властивості квазіодновимірних сегнетоелектриків типу CsH_2PO_4

¹Інститут фізики конденсованих систем НАН України,
вул. Свенціцького, 1, Львів, 79011, Україна, E-mail: vas@ph.icmp.lviv.ua
²Національний університет "Львівська політехніка"
вул. С. Бандери 12, 79013, Львів, Україна

У рамках модифікованої моделі протонного впорядкування квазіодновимірних сегнетоелектриків з водневими зв'язками типу CsH_2PO_4 з урахуванням лінійних за деформаціями ϵ_4 і ϵ_5 внесків в енергію протонної системи, але без врахування тунелювання в наближенні двочастинкового кластера розраховано і досліджено їх термодинамічні характеристики. При належному виборі мікропараметрів отримано добрий кількісний опис відповідних експериментальних даних для CsH_2PO_4 і $\text{Cs}(\text{H}_{0,86}\text{D}_{0,14})_2\text{PO}_4$.

Ключові слова: сегнетоелектрики, кластерне наближення, теплоємність, діелектрична проникність, п'єзомодулі, пружна стала.

Стаття постуила до редакції 16.08.2011; прийнята до друку 15.12.2011.

I. Вступ

Особливе місце в сім'ї кристалів KH_2PO_4 займають низькосиметричні представники цієї сім'ї - кристали $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$. Це моноклінні кристали просторової групи симетрії $P2_1/m$ в параелектричній фазі, які належать до призматичного класу $2:m$. Наявність центра симетрії в цих кристалах виключає п'єзоелектричні властивості у параелектричній модифікації. При температурах $T_c^{(H,D)}$ в CsH_2PO_4 і CsD_2PO_4 , відповідно, відбувається фазовий перехід другого роду. Дані робіт [1-10] дають для $T_c^{(H)}$ різні результати ($150\text{K} \leq T_c^{(H)} \leq 156\text{K}$). Для високодейтерованого кристалу $\text{Cs}(\text{H}_{0,02}\text{D}_{0,98})_2\text{PO}_4$ $T_c = 268,3\text{ K}$ [8, 9]. Виникнення спонтанної поляризації в напрямку b -осі в кристалах типу CsH_2PO_4 супроводжується електрострикційною деформацією. Кристали, залишаючись моноклінними, переходять в просторову групу симетрії $P2_1$ в дієдричний осьовий клас 2, п'єзовластивості якого описуються матрицею, що містить вісім незалежних коефіцієнтів. В елементарній комірці кристалів CsH_2PO_4 міститься дві формульні одиниці. У відповідності з принципом повертання кристалу після розбивання на домени до симетрії параелектричної модифікації полідоменний кристал не повинен володіти п'єзоелектричними

властивостями. В реальних умовах кристали є уніполлярними і володіють п'єзоелектричними властивостями. Об'єктивні характеристики кристалу будуть отримуватись лише на монодоменизованих зразках.

Характерною рисою кристалічної структури сегнетоелектриків типу CsH_2PO_4 є наявність двох типів водневих зв'язків [3 - 7], що з'єднують тетраедри PO_4 . Більш короткі зв'язки ($R_{0-0} = 2,48\text{ \AA}$) з'єднують групи PO_4 в нескінченні зигзагоподібні ланцюги, що тягнуться вздовж b -осі. Протони на цих зв'язках у параелектричній фазі розподілені статистично рівномірно по двох можливих положеннях рівноваги, в сегнетоелектричній фазі появляється спонтанна асиметрія заселеності. Це приводить до зміщення тяжких іонів кристалу і незначного обертання тетраедрів навколо P-O-зв'язку [6]. Протони на більш довгих водневих зв'язках ($R_{0...0} = 2,56\text{ \AA}$) впорядковані при довільних температурах. Про важливу роль колективної поведінки протонів у виникненні сегнетоелектричних властивостей у кристалах CsH_2PO_4 свідчить помітна зміна при дейтеруванні температури фазового переходу [1 - 10], діелектричних [1 - 10] і теплових [11] характеристик. Для сегнетоелектриків CsH_2PO_4 вважається добре встановленим [3, 5 - 7] квазіодновимірний характер впорядкування протонів.

Виходячи з концепції про вирішальну роль протонів у фазовому переході в сегнетоелектриках типу CsH_2PO_4 в роботах [12 - 15] запропоновано

єдиний підхід для опису спостережуваних на експерименті їх фізичних характеристик. В рамках цього підходу в наближенні двочастинкового кластера розраховано термодинамічні і динамічні характеристики сегнетоелектриків типу CsH_2PO_4 . При належному виборі параметрів теорії отримано добрий кількісний опис експериментальних даних для $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$.

У цій роботі, приймаючи до уваги [16 - 19], запропонована модель деформованих кристалів типу CsH_2PO_4 , в якій враховано лінійні за деформаціями ε_i , ε_5 внески в енергію протонної системи. На основі даної моделі в наближенні двочастинкового кластера розраховано теплові, діелектричні та пружні характеристики і в сегнетоелектричній фазі п'єзоелектричні коефіцієнти.

II. Модельний гамільтоніан кристалу CsH_2PO_4

Розглянемо систему протонів у CsH_2PO_4 , що рухаються на О-Н...О зв'язках, що утворюють зигзагоподібні ланцюжки вздовж b -осі кристалу. В ролі примітивної комірки ґратки Браве виберемо розширену примітивну комірку, проекція атомів якої у площині [001] наведена на рис. 1. Цю комірку утворюють два ланцюжки, кожний з яких містить два сусідніх тетраедри PO_4 разом з двома короткими водневими зв'язками, що відносяться до одного з них (тетраедра типу "А"). Водневі зв'язки, які підходять

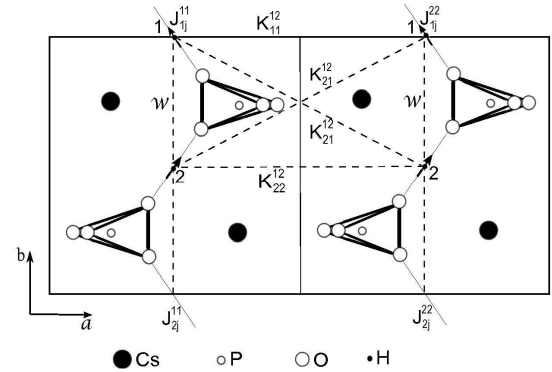


Рис. 1. Розширена примітивна комірка кристалу CsH_2PO_4 .

до другого тетраедра (типу "В"), належать двом найближчим структурним елементам, які його оточують.

Гамільтоніан протонної системи CsH_2PO_4 з врахуванням короткосяжних і далекосяжних взаємодій і електричного поля E_2 вздовж кристалографічної осі b , нехтуючи тунелюванням протонів на водневих зв'язках, складається із "затравочної" і псевдоспінової частин. "Затравочна" енергія U_{2seed} відповідає ґратці важких іонів і явно не залежить від конфігурації протонної підсистеми. Псевдоспінова частина враховує короткосяжні H_{2short} і далекосяжні H_{MF} взаємодії протонів поблизу кисневих тетраедрів PO_4 , а також ефективну взаємодію з електричним полем E_2 . Отже,

$$H = Nu_2 U_{2seed} + H_{2short} + H_{2MF} - \sum_q m_2 E_2 \left(\frac{s_{q1}^{(1)}}{2} + \frac{s_{q2}^{(1)}}{2} + \frac{s_{q1}^{(2)}}{2} + \frac{s_{q2}^{(2)}}{2} \right) \quad (2.1)$$

де v_2 – об'єм розширеної примітивної комірки, N – загальна кількість примітивних комірок ґратки Браве, $s_{qf}^{(l)}$ – оператор z -компоненти псевдоспіна протона, який знаходиться в q -ій комірці на f -ому зв'язку ($f = 1, 2$) l -го ланцюжка. Власні значення оператора $s_{qf}^{(l)} = \pm 1$ відповідають двом можливим положенням

протона на водневому зв'язку, μ_2 – проекція ефективного дипольного моменту на вісь b . Ланцюжки $l = 1$ утворюють підґратку "а", а ланцюжки $l = 2$ – підґратку "b".

"Затравочна" енергія виражається через деформації ε_i , ε_5 і електричне поле E_2 та складається із пружної, п'єзоелектричної і діелектричної частин:

$$U_{2seed} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 c_{ij}^{E0} e_i e_j + \frac{3}{2} c_{i5}^{E0} e_i e_5 + \frac{1}{2} c_{55}^{E0} e_5^2 - \sum_{i=1}^3 e_{2i}^0 E_2 e_i - e_{25}^0 E_2 e_5 - \frac{1}{2} c_{22}^{e0} E_2^2, \quad (2.2)$$

де c_{ij}^{E0} , c_{i5}^{E0} , c_{55}^{E0} , e_{2i}^0 , e_{25}^0 , c_{22}^{e0} – "затравочні" пружні сталі, коефіцієнти п'єзоелектричної напруги і діелектрична сприйнятливості механічно затиснутого кристалу.

Гамільтоніан короткосяжних взаємодій

$$H_{2short} = -2w_2 \sum_{qq'} \left(\frac{s_{q1}^{(1)} s_{q'1}^{(1)}}{2} + \frac{s_{q1}^{(2)} s_{q'1}^{(2)}}{2} \right) (d_{R_q R_{q'}} + d_{R_q + r, R_{q'}}). \quad (2.3)$$

Перший символ Кронекера відповідає взаємодії

протонів у ланцюжках поблизу тетраедрів типу "А", а другий – поблизу тетраедрів типу "В", r – радіус-вектор відносного положення протонного зв'язку в комірці. Величину w_2 , яка описує короткосяжні взаємодії протонів у ланцюжках, розкладаємо в ряд за деформаціями ε_i , ε_5 , обмежуючись лінійними доданками:

$$w_2 = w + \sum_{i=1}^3 d_{2i} e_i + d_5 e_5. \quad (2.4)$$

H_{2MF} – гамільтоніан середнього поля за далекосяжними диполь-дипольними взаємодіями та непрямими

(через коливання ґратки) міжпротонними взаємодіями:

$$H_{2MF} = \frac{1}{2} \sum_{qq'} \sum_{ff'} J_{ff'}^{ll} \frac{\langle s_{qf}^{(l)} \rangle \langle s_{qf'}^{(l)} \rangle}{2} - \sum_{qq'} \sum_{ff'} J_{ff'}^{ll} \frac{\langle s_{qf}^{(l)} \rangle s_{qf}^{(l)}}{2} - \frac{1}{2} \sum_{qq'} \sum_{ff'} K_{ff'}^{ll'} \frac{\langle s_{qf}^{(l)} \rangle \langle s_{qf'}^{(l')} \rangle}{2} - \sum_{qq'} \sum_{ff'} K_{ff'}^{ll'} \frac{\langle s_{qf}^{(l')} \rangle s_{qf}^{(l')}}{2}, \quad (2.5)$$

де перші два доданки описують ефективну далекосяжну взаємодію між протонами підґраток a або b , а два наступні – між протонами підґраток a і b .

Враховуючи симетрію унарних функцій розподілу протонів

$$h^{(1)} = \langle s_{q1}^{(1)} \rangle = \langle s_{q2}^{(1)} \rangle = \langle s_{q1}^{(2)} \rangle = \langle s_{q2}^{(2)} \rangle$$

і розкладаючи константи далекосяжних взаємодій між протонами в ряд за деформаціями ε_i , ε_5 , обмежуючись лінійними доданками:

$$J_{ff'}^{ll} = J + \sum_{i=1}^3 y_i e_i + y_5 e_5, \quad (2.6)$$

$$K_{ff'}^{ll'} = K_1 + \sum_{i=1}^3 j_{1i} e_i + j_{15} e_5, \quad K_{ff'}^{ll'} = K_2 + \sum_{i=1}^3 j_{2i} e_i + j_{25} e_5,$$

де

$$J_{ff'}^{ll} = R_q \sum_{R_q'} J_{ff'}^{ll}(qq'), \quad K_{ff'}^{ll'} = R_q \sum_{R_q'} K_{ff'}^{ll'}(qq') -$$

фур'є-образи констант далекосяжних взаємодій,

отримуємо гамільтоніан H_{2MF} у наступному вигляді:

$$H_{2MF} = 2Nu_2 (h^{(1)})^2 - 2u_2 h^{(1)} \left(\frac{s_1^{(1)}}{2} + \frac{s_2^{(1)}}{2} + \frac{s_1^{(2)}}{2} + \frac{s_2^{(2)}}{2} \right)$$

де

$$n_2 = n + \sum_i y_i e_i + y_5 e_5, \quad n = \frac{1}{4} (2J + K_1 + K_2),$$

$$y_i = \frac{1}{4} [2y_{1i} + (j_{1i} + j_{2i})], \quad y_5 = \frac{1}{4} (2y_{15} + j_{15} + j_{25}).$$

При розрахунках фізичних характеристик сегнетоактивних сполук типу CsH_2PO_4 використаємо наближення двочастинкового кластера. В цьому наближенні термодинамічний потенціал CsH_2PO_4 має такий вигляд:

$$G_2 = NU_{2seed} + 2Nu_2 (h^{(1)})^2 - k_B T \sum_q \left\{ \ln \text{Spe}^{-bH_{qA2}^{(2)}} + \ln \text{Spe}^{-bH_{qB2}^{(2)}} - \frac{1}{2} \ln \text{Spe}^{-bH_{q2}^{(1)1}} - \frac{1}{2} \ln \text{Spe}^{-bH_{q2}^{(1)2}} \right\} - Nu_2 \sum_i s_i e_i - Ns_5 e_5, \quad (2.7)$$

де $H_{qA2}^{(2)}$, $H_{qB2}^{(2)}$, $H_{q2}^{(1)2}$ – двочастинкові і одночастин-

кові гамільтоніани, що задаються такими виразами:

$$H_{qA2}^{(2)} = -2w_2 \left(\frac{s_{q1}^{(1)} s_{q2}^{(1)}}{2} + \frac{s_{q1}^{(2)} s_{q2}^{(2)}}{2} \right) - \frac{y}{b} \left(\frac{s_{q1}^{(1)}}{2} + \frac{s_{q2}^{(1)}}{2} + \frac{s_{q1}^{(2)}}{2} + \frac{s_{q2}^{(2)}}{2} \right) \quad (2.8)$$

$$H_{q2}^{(1)1} = -\frac{\bar{y}}{b} \frac{s_{qf}^{(1)}}{2}, \quad H_{q2}^{(1)2} = -\frac{\bar{y}}{b} \frac{s_{qf}^{(2)}}{2}, \quad (2.9)$$

Тут використані такі позначення:

$$y = b \left\{ -\Delta^b + 2n_2 h^{(1)} + m_2 E_2 \right\} \\ \bar{y} = -b\Delta^b + y, \quad b = 1/k_B T, \quad (2.10)$$

де Δ^b – ефективне поле, створене сусідніми зв'язками поза границями кластера. У кластерному наближенні поле Δ^b визначається з умови самоузгодження: середнє значення псевдоспіна $\langle s_{qf}^{(l)} \rangle$ не повинно залежати від того, за яким розподілом Гіббса (з двочастинковим чи одночастинковим гамільтоніаном) воно розраховано:

$$\frac{Sp s_{qf}^{(l)} e^{-bH_{qA2}^{(2)}}}{\text{Spe}^{-bH_{qA2}^{(2)}}} = \frac{Sp s_{qf}^{(l)} e^{-bH_{q2}^{(1)l}}}{\text{Spe}^{-bH_{q2}^{(1)l}}}. \quad (2.11)$$

Тоді на основі (2.11) з врахуванням (2.8) і (2.9), отримуємо рівняння для середнього значення псевдоспіна в такому вигляді:

де

$$y = \frac{1}{2} \ln \frac{1+h^{(1)}}{1-h^{(1)}} + bn_2 h^{(1)} + \frac{bm_2 E_2}{2}.$$

$$a_2 = e^{-\frac{1}{k_B T} \left(w + \sum_{i=1}^3 d_i e_i + d_5 e_5 \right)}.$$

III. Статичні поздовжні діелектричні, п'єзоелектричні, пружні та теплові характеристики CsH_2PO_4

Розрахувавши власні значення дво- і одночастинкових гамільтоніанів, представимо термодинамічний потенціал (2.7) у розрахунку на одну примітивну комірку в такому вигляді:

$$g_2 = \frac{G_2}{N} = u_2 U_{pseed} - 4k_B T \ln 2 - 2(w + d_1 e_1 + d_2 e_2 + d_3 e_3 + d_5 e_5) + 2(n_2 + y_1 e_1 + y_2 e_2 + y_3 e_3 + y_5 e_5) h^{(1)2} - 2k_B T \ln(1 - h^{(1)2}) - 4k_B T \ln(a_2 + chy) - u_2 (s_1 e_1 + s_2 e_2 + s_3 e_3) - u_2 s_5 e_5. \quad (3.1)$$

Використовуючи рівняння рівноваги

$$\frac{1}{u_2} \left(\frac{\partial g_2}{\partial e_i} \right)_{E_2} = 0, \quad \frac{1}{u_2} \left(\frac{\partial g_2}{\partial E_2} \right)_{e_i} = -P_2,$$

отримуємо рівняння для деформацій ε_i , ε_5 та

$$0 = c_{i1}^{E0} e_1 + c_{i2}^{E0} e_2 + c_{i3}^{E0} e_3 + c_{i5}^{E0} e_5 - e_{2i}^0 E_2 - \frac{2d_i chy - a_2}{u_2 a_2 + chy} - \frac{2y_i h^{(1)2}}{u_2}, \quad (3.2)$$

$$0 = c_{15}^{E0} e_1 + c_{25}^{E0} e_2 + c_{35}^{E0} e_3 + c_{55}^{E0} e_5 - e_{25}^0 E_2 - \frac{2d_5 chy - a_2}{u_2 a_2 + chy} - \frac{2y_5 h^{(1)2}}{u_2},$$

$$P_2 = c_{22}^{e0} E_2 + e_{21}^0 e_1 + e_{22}^0 e_2 + e_{23}^0 e_3 + e_{25}^0 e_5 + 2 \frac{m_2}{u_2} h^{(1)}. \quad (3.3)$$

На основі співвідношень (3.2) і (3.3) отримуємо такі термодинамічні характеристики кристалу CsH_2PO_4 : ізотермічну статичну сприйнятливості механічно затиснутого кристалу

$$c_{22}^{eT} = \left(\frac{\partial P_2}{\partial E_2} \right)_{e_i} = c_{22}^{e0} + \frac{m_2^2}{u_2} \frac{b \varepsilon \varepsilon}{D - \varepsilon j h}, \quad (3.4)$$

поляризації P_2 :

де використані такі позначення:

$$\varepsilon \varepsilon = chy - h^{(1)} s_{hy}, \quad j h = \frac{1}{1 - h^{(1)2}} + b n_2;$$

ізотермічні коефіцієнти п'єзоелектричної напруги

$$e_{2i}^T = \left(\frac{\partial P_2}{\partial e_i} \right)_{E_2} = e_{2i}^0 + 2 \frac{m_2}{u_2} \frac{b(y_i \varepsilon \varepsilon + d_i a_2)}{D - \varepsilon j h} h^{(1)}, \quad (3.5)$$

$$e_{25}^T = \left(\frac{\partial P_2}{\partial e_5} \right)_{E_2} = e_{25}^0 + 2 \frac{m_2}{u_2} \frac{b(y_5 \varepsilon \varepsilon + d_5 a_2)}{D - \varepsilon j h} h^{(1)};$$

ізотермічні пружні сталі при сталому полі

$$c_{ij}^E = \left(\frac{\partial s_i}{\partial e_j} \right)_{E_2} = c_{ij}^{E0} - \frac{4}{u_2} d_i d_j \frac{b a_2 chy}{D^2} - \frac{4}{u_2} \frac{b h^{(1)2}}{D - \varepsilon j h} \left\{ d_i d_j \frac{j h a_2^2}{D} + y_i y_j \varepsilon \varepsilon + (d_i y_j + d_j y_i) a_2 \right\} + c_{i5}^E = c_{i5}^{E0} - \frac{4 b d_1 d_5 chy}{u_2 D^2} - \frac{4 b h^{(1)2}}{u_2 (D - \varepsilon j h)} \left\{ d_1 d_5 \frac{a_2^2 h}{D} + y_1 y_5 \varepsilon \varepsilon + (d_1 y_5 + y_1 d_5) a_2 \right\} + c_{55}^E = c_{55}^{E0} - \frac{4 b d_5^2 chy}{u_2 D^2} - \frac{4 b h^{(1)2}}{u_2 (D - \varepsilon j h)} \left\{ d_5^2 \frac{a_2^2 h}{D} + y_5^2 \varepsilon \varepsilon + 2 d_5 y_5 a_2 \right\} \quad (3.6)$$

Інші діелектричні, п'єзоелектричні і пружні характеристики CsH_2PO_4 можна розрахувати, використовуючи отримані вище результати. Зокрема, матрицю ізотермічних податливостей при сталому полі s_{ij}^E , обернену до матриці пружних сталей c_{ij}^E :

$$c^E = \begin{pmatrix} c_{11}^E & c_{12}^E & c_{13}^E & c_{15}^E \\ c_{12}^E & c_{22}^E & c_{23}^E & c_{25}^E \\ c_{13}^E & c_{23}^E & c_{33}^E & c_{35}^E \\ c_{15}^E & c_{25}^E & c_{35}^E & c_{55}^E \end{pmatrix}, \quad s^E = (c^E)^{-1},$$

ізотермічні сталі п'єзоелектричної деформації

$$d_{2i}^T = \sum_j s_{ij}^E e_{2i}^T, \quad (i, j = 1, 2, 3, 5), \quad (3.7)$$

ізотермічну діелектричну сприйнятливості вільного кристалу

$$c_{22}^{sT} = c_{22}^{eT} + \sum_i d_{2i}^T d_{2i}^T. \quad (3.8)$$

У кристалі CsH_2PO_4 відбувається фазовий перехід другого роду із параелектричної фази в сегнетоелектричну при температурі, що задовільняє рівняння

$$\frac{1}{k_B T_c} w^2 = \frac{1}{k_B T_c} n_2. \quad (3.9)$$

Молярну ентропію кристалу, що обумовлена протонною підсистемою, отримуємо безпосереднім диференціюванням термодинамічного потенціалу.

$$S = -N_A \left(\frac{\partial g_2}{\partial T} \right)_{s_i}, \quad (3.10)$$

де N_A – стала Авогадро,

Молярну теплоємність CsH_2PO_4 , обчислюємо диференціюючи ентропію (3.10):

$$\Delta C^S = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{s_i}. \quad (3.11)$$

IV. Порівняння результатів числових розрахунків з експериментальними даними

Перед тим, як перейти до обговорення на основі розвиненої теорії експериментальних даних,

Таблиця 1

Набір параметрів теорії для кристалів Cs(H_{1-x}D_x)₂PO₄

T_c	x	$\frac{w}{k_B}$	$\frac{n_2}{k_B}$	$m_2^-, 10^{-18}$	$m_2^+, 10^{-18}$	c_{22}^{e0}		
(K)		(K)	(K)	(esu · cm)	(esu · cm)			
156	0,00	660	2.23	3.76	4.89	0.35		
172,0	0,14	741	2.29	3.84	4.87	0.35		
x	$\frac{d_1}{k_B}$	$\frac{d_2}{k_B}$	$\frac{d_3}{k_B}$	$\frac{d_5}{k_B}$	$\frac{Y_1}{k_B}$	$\frac{Y_2}{k_B}$	$\frac{Y_3}{k_B}$	$\frac{Y_5}{k_B}$
	(K)	(K)	(K)	(K)	(K)	(K)	(K)	(K)
0,00	108	-1450	350	-450	131.3	69.4	189.3	26
0,14	108	-1450	350	-450	130.5	69.4	189.3	26

відзначимо, що ця теорія, строго кажучи, справедлива для дейтерованих квазіодновимірних сегнетоелектриків. Термодинамічні і динамічні властивості сегнетоелектриків з водневими зв'язками з врахуванням тунелювання Ω суттєво визначаються ефективним параметром тунелювання $\bar{\Omega}$, який перенормований короткосяжними взаємодіями [20]. При цьому $\bar{\Omega} \ll \Omega$, тобто має місце суттєве пригнічення тунелювання короткосяжними взаємодіями. Далі вважатимемо, що запропонована нами теорія справедлива і для кристалів Cs(H_{1-x}D_x)₂PO₄ із усередненими ефективними мікропараметрами.

Для кількісної оцінки температурних залежностей відповідних фізичних характеристик кристалів Cs(H_{1-x}D_x)₂PO₄, отриманих у рамках запропонованої теорії, необхідно задати значення таких параметрів:

- 1) параметрів двочастинкового кластера w ;
- 2) параметрів далекосяжної взаємодії v ;
- 3) ефективних дипольних моментів m_2^- ;
- 4) деформаційних параметрів d_i, d_5, Y_i, Y_5 ;
- 5) "затравочних" діелектричних сприйнятливостей c_{22}^{e0} ;
- 6) "затравочних" коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{2i}^0, e_{25}^0 ;
- 7) "затравочних" пружних сталих $c_{ij}^{E0}, c_{i5}^{E0}, c_{55}^{E0}$.

Для визначення перерахованих нижче параметрів використаємо експериментальні результати для температурних залежностей фізичних характеристик Cs(H_{1-x}D_x)₂PO₄.

Зупинимось тепер на методиці знаходження параметрів теорії на прикладі кристалу CsH₂PO₄. Спочатку розглянемо випадок, коли п'єзоелектричний зв'язок відсутній і деформаційні потенціали дорівнюють нулю. У випадку сегнетоелектричної фази основним завданням є розв'язок рівняння для параметра порядку $h^{(1)}$. Фізичні характеристики CsH₂PO₄ визначають ті розв'язки рівняння для $h^{(1)}$, які задовільняють умову мінімуму термодинамічного потенціалу. Візьмемо до уваги, що фазовий перехід у кристалі CsH₂PO₄ є переходом другого роду. Тому при певному значенні параметра w величину параметра далекосяжної взаємодії v визначаємо з умови, щоб температура, при якій появляється

відмінне від нуля значення $h^{(1)}$, дорівнювала T_c . Вибираючи різні значення параметра w і знаходячи величини v , знаходимо ті значення параметрів, які найкраще відтворюють температурний хід спонтанної поляризації $P_s(T)$ і протонної теплоємності ΔC_p .

Значення ефективного дипольного моменту m_2^- у сегнетоелектричній фазі визначаємо шляхом узгодження теорії з експериментом для поляризації насичення, а в парафазі m_2^+ – шляхом узгодження теорії з експериментом для $e_{22}^s(T)$.

При врахуванні п'єзоелектричного зв'язку величини $h^{(1)}$ і деформацій ε_i і ε_5 знаходимо з умови абсолютного мінімуму термодинамічного потенціалу при таких значеннях w і v і деформаційних потенціалів y_i, y_5, d_i, d_5 , щоб температурний хід ε_i та ε_5 якісно відповідав даним роботи [9]. Для цього, як виявляється, необхідно, щоб значення w в цьому випадку були дещо меншими, ніж без врахування п'єзоелектричного зв'язку і які використовувались раніше для опису статичних і динамічних характеристик кристалів Cs(H_{1-x}D_x)₂PO₄ [12 - 15].

"Затравочні" величини $c_{22}^{e0}, e_{2i}^0, e_{25}^0, c_{ij}^{E0}, c_{i5}^{E0}, c_{55}^{E0}$ визначаються з умови найкращого узгодження теорії з відповідними експериментальними даними у температурних областях, які значно віддалені від температури переходу T_c .

Об'єм примітивної комірки CsH₂PO₄ взято рівним $u_2 = 0,467 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$.

Отриманий таким чином набір оптимальних параметрів наведено в табл. 1.

$$\begin{aligned}
 \text{"Затравочні"} \quad e_{21}^0 = e_{22}^0 = e_{23}^0 = e_{25}^0 = 2 \cdot 10^4 \frac{\text{esu}}{\text{cm}^2}, \\
 c_{11}^{0E} = 28,83 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}, \quad c_{12}^{E0} = 11,4 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}, \\
 c_{13}^{E0} = 42,87 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}, \quad c_{22}^{E0} = 26,67 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}, \\
 c_{23}^{E0} = 14,5 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}, \quad c_{33}^{E0} = 65,45 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2},
 \end{aligned}$$

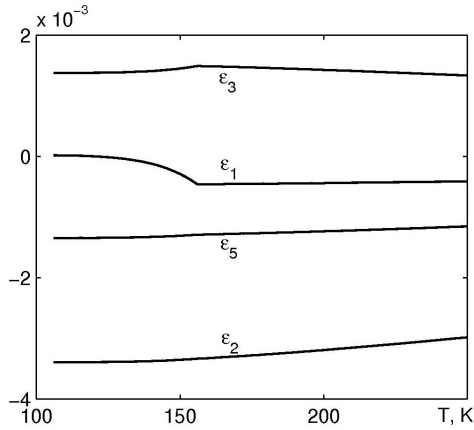


Рис. 2. Температурна залежність деформацій ε_i і ε_s .

$$c_{15}^{E0} = 5,13 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}, \quad c_{25}^{E0} = 8,4 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2},$$

$$c_{35}^{E0} = 7,50 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}, \quad c_{55}^{E0} = 5,20 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2} \quad [21].$$

Тепер зупинимось на отриманих результатах. На рис. 2 наведені температурні залежності деформацій ε_i і ε_s . При збільшенні температури величини ε_i і ε_s незначно збільшуються. Знаки деформацій ε_i і ε_s

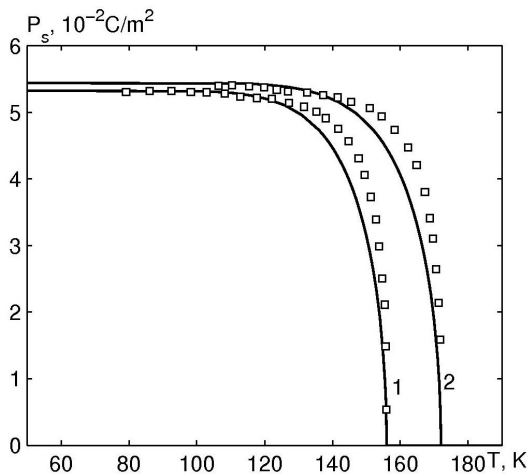


Рис. 3. Температурна залежність спонтанної поляризації $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ при різних x : 0.0 – 1, \square [8]; 0.14 – 2, \circ [8].

узгоджуються даними роботи [9].

Температурна залежність спонтанної поляризації P_s при різних степенях дейтерування x і даними експерименту [8] зображені на рис. 3. Отримано хороший опис спостережуваної поляризації насичення і дещо гірше узгодження із формою кривої $P_s(T)$ при $0 < T_c - T \leq 40$ К.

Температурна залежність коефіцієнтів п'єзоелектричної деформації d_{2i} і d_{25} та коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{2i} і e_{25} наведені на рис. 4 і 5. В парафазі ці коефіцієнти рівні нулю, а в сегнетофазі при збільшенні температури до T_c значення e_{2i} , e_{25} , d_{21} зростають і досягають максимуму при $T = T_c$, а d_{22} , d_{23} і d_{25} при $T = T_c$ набувають мінімального значення.

На рис. 6 зображено температурну залежність

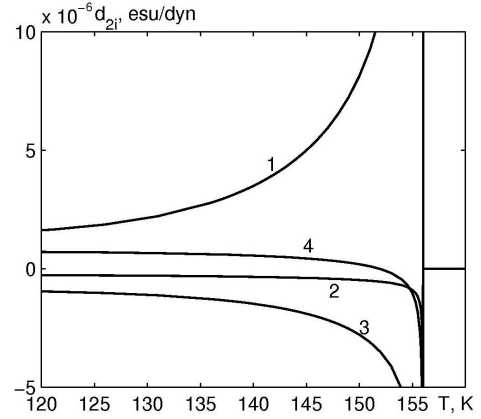


Рис. 4. Температурна залежність коефіцієнтів п'єзоелектричної деформації d_{21} –1, d_{22} –2, d_{23} –3, d_{25} –4 кристалу CsH_2PO_4 .

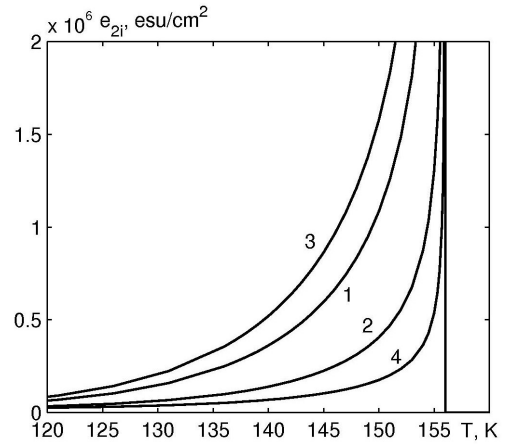


Рис. 5. Температурна залежність коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{21} – 1, e_{22} – 2, e_{23} – 3, e_{25} – 4 кристалу CsH_2PO_4 .

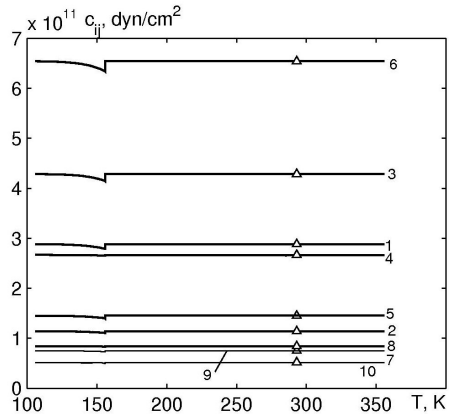


Рис. 6. Температурна залежність пружних сталей c_{ij}^E кристалу CsH_2PO_4 : 1– c_{11}^E , 2– c_{12}^E , 3– c_{13}^E , 4– c_{22}^E , 5– c_{23}^E , 6– c_{33}^E , 7– c_{15}^E , 8– c_{25}^E , 9– c_{35}^E , 10– c_{55}^E ; Δ – [21].

пружних сталей c_{ij}^E . В сегнетофазі при наближенні до температури переходу c_{ij}^E зменшуються, досягаючи мінімуму при $T = T_c$. При цій температурі

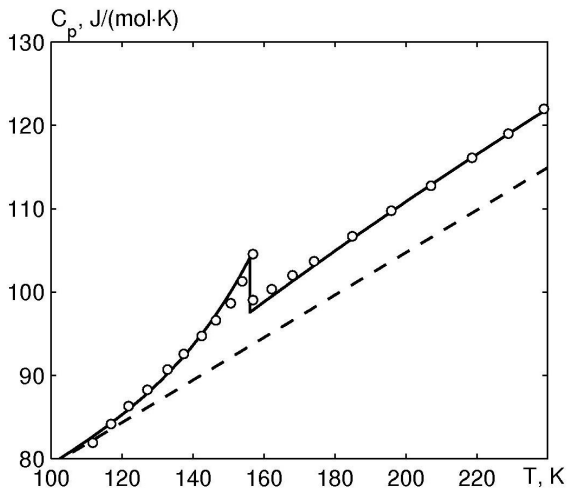


Рис. 7. Температурна залежність теплоємності кристалу CsH_2PO_4 , \circ – [11].

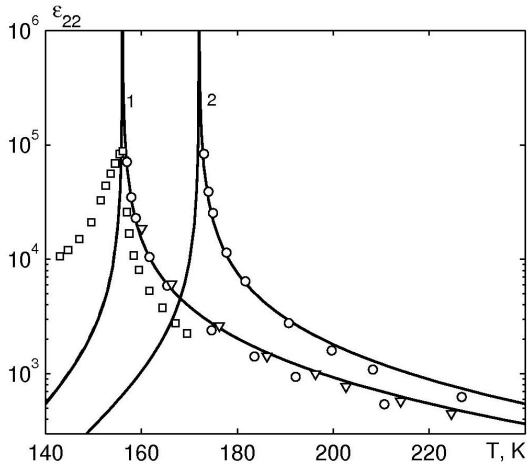


Рис. 8. Температурна залежність діелектричної проникності кристалів $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ при різних x : 0.0 – 1, \circ [8], \square [10], ∇ [13]; 0.14 – 1, \circ [8].

стрибокподібно значення c_{ij}^E зростає і при наступному рості температури c_{ij}^E слабо зменшується.

Температурна залежність теплоємності кристалу CsH_2PO_4 разом з експериментальними даними роботи [11] наведені на рис. 7. Штриховою лінією показаний ефективний ґратковий внесок C_0 в теплоємність, який оцінений нами як середнє різниці $C(T) - \Delta C(T)$. Досягнуто кількісно хороший опис теорією даних роботи [11].

На рис. 8 наведені температурні залежності розрахованих статичних діелектричних проникностей механічно затиснутого $e_{22}^e(0, T)$ і механічно вільного $e_{22}^s(0, T)$ кристалів $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$, значення яких є дуже близькі між собою, та експериментальні дані.

Як видно з рис.8, результати теоретичного розрахунку $e_{22}^s(0, T)$ добре кількісно узгоджуються з експериментальними даними. Для температурного

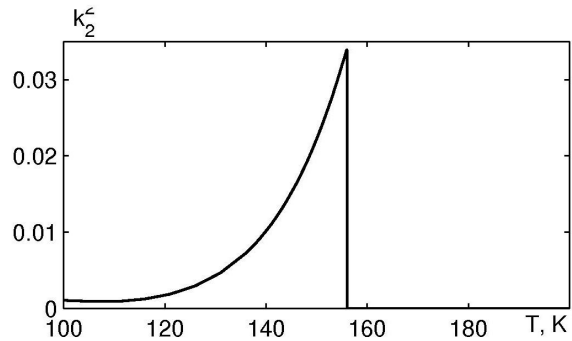


Рис. 9. Температурна залежність коефіцієнта електромеханічного зв'язку $k_2^e = (e_{22}^s - e_{22}^e)/e_{22}^s$ CsH_2PO_4 .

ходу $(e_{22}^s(0, T))^{-1}$ характерна типова для квазіодновимірних сегнетоелектриків нелінійність, яка добре описується запропонованою моделлю. При температурі $T=T_c$ проникність $e_{22}^s(0, T)$ набуває дуже великих значень, що характерно для кристалів з фазовим переходом другого роду.

На рис. 9 наведено температурну залежність коефіцієнта електромеханічного зв'язку k_2^e

Незначна величина k_2^e пов'язана з тим, що незважаючи на великі абсолютні значення п'єзомодулів e_{2i} , d_{2i} , внесок добутків цих величин у e_{22}^s є малим, оскільки п'єзомодуль d_{21} є додатнім, а d_{22} , d_{23} , d_{25} – від'ємними.

Висновки

У даній статті на основі модифікованої моделі протонного впорядкування без врахування тунелювання протонів на водневих зв'язках у наближенні двочастинкового кластера розвинена теорія термодинамічних та поздовжніх діелектричних п'єзоелектричних та пружних властивостей квазіодновимірних сегнетоелектриків типу CsH_2PO_4 . Проведено ґрунтовний числовий аналіз залежності розрахованих характеристик від параметрів теорії і деформаційних параметрів. Знайдено оптимальні набори цих параметрів і “затравочних” характеристик для кристалів CsH_2PO_4 і $\text{Cs}(\text{H}_{0.86}\text{D}_{0.14})_2\text{PO}_4$, які дали можливість описати наявні для них відповідні експериментальні дані.

Встановлено, що модифікація моделі сегнетоелектриків типу CsH_2PO_4 практично не впливає на їх спонтанну поляризацію, теплоємність та поздовжню статичну проникність, а приводить до появи п'єзоелектричних і пружних характеристик цих кристалів.

Левицький Р.Р. - доктор фізико-математичних наук, професор, провідний науковий співробітник;
Зачек І.Р. - кандидат фізико-математичних наук, доцент;
Вдович А.С. - кандидат фізико-математичних наук, молодший науковий співробітник.

- [1] A. Levstik, R. Blinc, P. Kadaba, S. Cizikov, I. Levstik, C. Filipic. Dielectric Properties of CsH₂PO₄ and CsD₂PO₄ // *Solid State Commun.*, **16**, pp. 1339-1341 (1975).
- [2] R. Blinc, B. Zeks, A. Levstik, C. Filipic, S. Slak, M. Burgar, I. Zupencic, L.A. Shuvalov, A.I. Baranov. Pseudo-One-Dimensional Ferroelectric Ordering and Critical Properties of CsH₂PO₄ and CsD₂PO₄ // *Phys. Rev. Lett.*, **43**(3), pp. 231-234 (1979).
- [3] B.C. Fraser, D. Semmingsen, W.D. Ellenson, D. Shirane. One-Dimensional Ordering in Ferroelectric CsH₂PO₄ and CsD₂PO₄ as Studies with Neutron Scattering // *Phys. Rev. B*, **20**(7), pp. 2745-2754 (1979).
- [4] Y. Uesu, J. Kobayashi. Crystal Structure and Ferroelectricity of Cesium Dihydrogen Phosphate CsH₂PO₄ // *Phys. Stat. Sol. (a)*, **34**, pp. 475-481 (1976).
- [5] R.J. Nelmes, R.N.P. Choudhary. Structural Studies of the Monoclinic Dihydrogen Phosphates: A Neutron-Diffraction Study of Paraelectric CsH₂PO₄ // *Sol. State Commun.*, **26**(11), pp. 823-826 (1978).
- [6] Y. Iwata, N. Koyano, I. Shibuya. A Neutron Diffraction Study of the Ferroelectric Transition of CsH₂PO₄ // *J. Phys. Soc. Jpn.*, **49**(1), pp. 304-307 (1980).
- [7] K. Itoh, T. Hagiwara, E. Nakamura. Order-Disorder Type Phase Transition in Ferroelectric CsH₂PO₄ Studied by X-Ray Structure Analysis // *J. Phys. Soc. Jpn.*, **52**(8), pp. 2626-2629 (1983).
- [8] K. Deguchi, E. Okaue, E. Nakamura. Effect of Deuteration on the Dielectric Properties of Ferroelectric CsH₂PO₄. I. Static Dielectric Properties // *J. Phys. Soc. Jpn.*, **51**(11), pp. 3569-3574 (1982).
- [9] K. Deguchi, E. Okaue, S. Ushio, E. Nakamura, K. Abe. Dilatometric Study of the Phase Transition of Quasi-One-Dimensional Ferroelectric CsH₂PO₄ // *J. Phys. Soc. Japan*, **53**(9). - pp. 3074-3080 (1984).
E. Magome, S. Tomioka, Y. Tao, M. Komukae. Pressure Effect on Phase Transition in Partially Deuterated Cs (H_{1-x}D_x)₂PO₄ // *J. Phys. Soc. Jap.* **79**(2), p. 025002 (2010).
- [10] E. Kanda, M. Yoshizawa, T. Yamakami, T. Fujimura. Specific Study of Ferroelectric CsH₂PO₄ and CsD₂PO₄ // *J. Phys. C.: Solid State Phys.*, **15**, pp.6823-6831 (1982).
- [11] J. Grigas, R.R. Levitsky, Ye.V. Mits, W.Paprotny, I.R. Zachek. Relaxational dynamics of quasi-one-dimensional CsD₂PO₄ -type ferroelectrics // *Ferroelectrics*, **64**(1-3), pp. 33-35 (1985).
- [12] R.R. Levitsky, J. Grigas, I.R. Zachek, Ye.V. Mits, W. Paprotny. Relaxational dynamics of quasi-one-dimensional CsH₂PO₄-type ferroelectrics // *Ferroelectrics*, **67**, pp.109-124 (1986).
- [13] И. Григас, И.Р. Зачек, Н. Зайцева, Р.Р. Левицкий, Р. Мизерис, Е.В. Миц. Сегнетоэлектрическая дисперсия в CsH₂PO₄ // *Лит. физ. сб.*, **28**(4), сс. 486-498 (1988).
- [14] R. Mizeris, J. Grigas, R.R. Levitsky, I.R. Zachek, S.I. Sorokov. Relaxational dynamics of hydrogen-bonded ferroelectrics // *Ferroelectrics*, **108**, pp. 261-266 (1990).
- [15] I.V. Stasyuk, R.R. Levitskii, I.R. Zachek, A.P. Moina. The KD₂PO₄ ferroelectrics in external fields conjugate to the order parameter: Shear stress s_G // *Phys. Rev. B*, **62**(10), pp. 6198-6207 (2000).
- [16] R.R. Levitskii, I.R. Zachek, A.S. Vdovych, A.P. Moina. Longitudinal dielectric, piezoelectric, elastic, and thermal characteristics of the KH₂PO₄ type ferroelectrics // *J. Phys. Stud.* **14**(1) p.1701(17 p.) (2010).
- [17] Р.Р. Левицкий, И.Р. Зачек, А.С. Вдович. Статичні діелектричні, п'єзоелектричні і пружні властивості антисегнетоелектриків NH₄H₂PO₄ і ND₄D₂PO₄ // *Фізика і хімія твердого тіла*, **13**(2), сс. 635-646 (2009).
- [18] І.В. Стасюк, Р.Р. Левицький, А.П. Моїна, О.Г. Сливка, О.В. Величко. *Польові та деформаційні ефекти у складних сегнетоактивних сполуках*. Ужгород: Гражда, 392с. (2009).
- [19] I.V. Stasyuk, R.R. Levitskii, N.A. Korinevskii. Collective vibrations of protons in compounds of KH₂PO₄-type. The cluster approximation // *Phys. Stat. Sol. (b)*, **91**(2), pp. 541-550 (1979).
- [20] S. Praver, T.F. Smith, T.R. Finlayson. The Room Temperature Plastic Behaviour of CsH₂PO₄ // *Aust. J. Phys.*, **38**, pp.63-83 (1985).

R.R. Levitskii¹, I.R. Zachek², A.S.Vdovych¹

Longitudinal Static Dielectric, Piezoelectric Elastic And Thermal Properties of Quasi-One-Dimensional CsH₂PO₄ Type Ferroelectrics

¹*Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine
1 Svientsitskii Street, 79011, Lviv, Ukraine*

²*Lviv Polytechnic National University, 12 Bandery Street, 79013, Lviv, Ukraine*

Within modified proton ordering model of quasi-one-dimensional CsH₂PO₄ type ferroelectrics with hydrogen bonds with taking into account linear on strains ϵ_i and ϵ_5 contributions into energy of proton system, but without taking into account tunneling, within the two-particle cluster approximation their thermodynamic characteristics are studied and calculated. At the proper set of the parameters good quantitative description of the corresponding experimental data for CsH₂PO₄ and Cs(H_{0,86}D_{0,14})₂PO₄ is obtained.

Key words: ferroelectrics, cluster approximation, heat capacity, dielectric permittivity, piezoelectric modules, elastic constant.