

І.Р. Зачек¹, Р.Р. Левицький², О.Б. Біленька¹

Поздовжні діелектричні, п'єзоелектричні, пружні та теплові властивості сегнетоелектрика CsH₂AsO₄

¹Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери 12, 79013, Львів, Україна
²Інститут фізики конденсованих систем НАН України, вул. Свенціцького, 1, Львів, 79011, Україна

У рамках модифікованої моделі протонного впорядкування сегнетоелектрика CsH₂AsO₄ з врахуванням лінійного за деформацією ϵ_6 внеску в енергію протонної системи, але без врахування тунелювання в наближенні чотиричастинкового кластера отримано відповідні термодинамічні потенціали. Використовуючи відповідні рівняння стану, розраховано спонтанну поляризацію, поздовжню діелектричну проникність механічно затиснутого і механічно вільного кристалів, їх п'єзоелектричні характеристики, пружні сталі та молярну теплоємність. При належному виборі мікропараметрів отримано добрий кількісний опис наявних експериментальних даних для CsH₂AsO₄.

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

Стаття постуила до редакції 23.06.2014 ; прийнята до друку 15.09.2014.

Вступ

Сегнетоелектрик CsH₂AsO₄ належить до кристалів типу MH₂XO₄ (M = K, Rb; X = P, As), які кристалізуються у параелектричній фазі в класі $\bar{4} \cdot m$ тетрагональної сингонії (просторова група $I\bar{4}2d$ з нецентросиметричною точковою групою D_{2d}) і тому вони володіють п'єзоелектричними властивостями. В цих кристалах при сегнетоелектричному фазовому переході виникає спонтанна деформація $e_6 = e_{xy}$, яка приводить до зміни їх симетрії.

В роботі [1] вперше з врахуванням п'єзоелектричного зв'язку при прикладанні електричного поля E₃ і зсувної напруги s_6 було досліджено фазовий перехід і розраховано термодинамічні і поздовжні статичні діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики кристалів типу MH₂XO₄. Описано вплив ізотопного заміщення на фізичні характеристики цих кристалів.

З цієї точки зору цікавим є теоретичний опис наявних експериментально отриманих характеристик і кристалу CsH₂AsO₄.

У цій роботі в рамках модифікованої моделі з врахуванням лінійного за деформацією e_6 внеску в енергію протонної системи, але без врахування тунелювання протонів на водневих зв'язках у наближенні чотиричастинкового кластера будуть

розраховані термодинамічні і поздовжні п'єзоелектричні, пружні та діелектричні характеристики сегнетоелектрика CsH₂AsO₄. Буде проведено на основі отриманих теоретичних результатів аналіз наявних для цих сполук експериментальних даних.

I. Гамільтоніан кристалу

Будемо розглядати систему протонів, які рухаються на O-H...O зв'язках у сегнетоелектрику CsH₂AsO₄ у системі координат (x, y, z), яку також позначатимемо індексно (1, 2, 3). Ця система координат збігається з тетрагональною кристалографічною системою координат (a, b, c). Примітивна комірка ґратки Браве цих кристалів складається з двох тетраедрів AsO₄ разом із чотирма водневими зв'язками, що відносяться до одного з них (тетраедра типу "А"); водневі зв'язки, які підходять до другого тетраедра (типу "В") належать чотирьом найближчим структурним елементам, які його оточують.

Запишемо повний модельний гамільтоніан протонної системи з врахуванням короткосяжних і далекосяжних взаємодій між протонами при прикладанні до кристалу механічної напруги $\sigma_6 = \sigma_{xy}$ та зовнішнього електричного

поля E_3 , яке направлене вздовж кристалографічної осі c . В результаті гамільтоніан моделі складається з енергії його

протонної підсистеми та енергії підсистеми важких іонів, що формує двомінімунні потенціали, в яких рухаються протони [1]:

$$\begin{aligned} \hat{H} = Nv & \left(\frac{1}{2} c_{66}^0 \varepsilon_6^2 - e_{36}^0 E_3 \varepsilon_6 - \frac{1}{2} \chi_{33}^0 E_3^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{qq'} J_{ff'}(qq') \frac{\langle \sigma_{qf} \rangle \langle \sigma_{q'f'} \rangle}{2} + \\ & + \sum_q \left\{ \left(\frac{\delta_{s6}}{8} \varepsilon_6 + \frac{\delta_{16}}{4} \varepsilon_6 \right) (\sigma_{q1} + \sigma_{q2} + \sigma_{q3} + \sigma_{q4}) + \left(\frac{\delta_{s6}}{8} \varepsilon_6 - \frac{\delta_{16}}{4} \varepsilon_6 \right) (\sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q3} + \sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q4} + \right. \\ & \left. \sigma_{q1} \sigma_{q3} \sigma_{q4} + \sigma_{q2} \sigma_{q3} \sigma_{q4}) + \frac{1}{4} (V_s + \delta_{a6} \varepsilon_6) (\sigma_{q1} \sigma_{q2} + \sigma_{q3} \sigma_{q4}) + \frac{1}{4} (V_s - \delta_{a6} \varepsilon_6) (\sigma_{q2} \sigma_{q3} + \sigma_{q4} \sigma_{q1}) + \right. \\ & \left. + \frac{1}{4} U_s (\sigma_{q1} \sigma_{q3} + \sigma_{q2} \sigma_{q4}) + \frac{1}{16} \Phi_s \sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q3} \sigma_{q4} \right\} - \sum_{qf} [2\mu F(6) + \mu_{f3} E_3] \frac{\sigma_{qf}}{2}, \end{aligned} \quad (2.1)$$

де N - загальна кількість примітивних комірок, u - об'єм примітивної комірки. В перших трьох доданках c_{66}^0 - затравна пружна стала, e_{36}^0 - затравний коефіцієнт п'єзоелектричної напруги, c_{33}^0 - затравна діелектрична сприйнятливість.

Доданки $\sum_{ff'} J_{ff'}(qq') \frac{\langle \sigma_{qf} \rangle \langle \sigma_{q'f'} \rangle}{2}$ виникають внаслідок застосування наближення молекулярного поля до далекодії.

В гамільтоніані (2.1) п'ятий - десятый доданки описують короткосяжні конфігураційні взаємодії протонів поблизу тетраєдрів типу "А" і типу "В"; S_{qf} - оператор z-компоненти псевдоспіна, який описує стан протона, що перебуває в q-ій комірці на f-ому зв'язку ($\sigma_{qf} = \pm 1$); Тут

$$V_s = -\frac{1}{2} w_1, U_s = \frac{1}{2} w_1 - \varepsilon, \Phi_s = 4\varepsilon - 8w + 2w_1,$$

де e , w , w_1 - конфігураційні енергії розширеної моделі Слетера-Такагі. $F(6)$ - внутрішнє поле, що включає в себе ефективну далекосяжну взаємодію між протонами, яка врахована в наближенні молекулярного поля, разом з непрямою взаємодією дейтронів (протонів) через коливання ґратки, так і додаткове внутрішнє поле, яке зв'язане з деформацією e_6 :

$$2\mu F(6) = 2v_{\tilde{n}} \eta_s^{(1)z} - 2\psi_6 \varepsilon_6,$$

де u_6 - параметр деформаційного молекулярного поля;

$\eta_s^{(1)z} = \langle \sigma_{q1} \rangle = \langle \sigma_{q2} \rangle = \langle \sigma_{q3} \rangle = \langle \sigma_{q4} \rangle$ - параметр протонного впорядкування;

$v_c = \frac{1}{4} [J_{11}(0) + 2J_{12}(0) + J_{13}(0)]$ - власне значення матриці $J_{ff'} = \sum_{R_q - R_{q'}} J_{ff'}(qq')$, яка є фур'є-образом

матриці далекосяжної взаємодії між протонами.

Останній доданок у (2.1) ефективно описує взаємодію протонів із зовнішнім електричним полем E_3 . Тут μ_{f3} -- ефективний дипольний момент f-го водневого зв'язку, причому

$$\mu_{13} = \mu_{23} = \mu_{33} = \mu_{43} = \mu_3 = \frac{1}{2} \mu_{3s} + \mu_3^{(d)},$$

де m_{3s} - дипольний момент верхніх/нижніх конфігурацій протонів, а $m_3^{(d)}$ - проекція дипольного моменту протонного зв'язку на вісь z.

Враховуючи специфіку кристалічної структури сегнетоелектриків типу CsH_2AsO_4 для розрахунку термодинамічного потенціалу використаємо наближення чотиричастинкового кластера за короткосяжними взаємодіями. При цьому далекосяжні взаємодії враховуються у наближенні молекулярного поля. У кластерному наближенні термодинамічний потенціал сегнетоелектриків типу CsH_2AsO_4 має такий вигляд:

$$G_s^Z = N \left(\frac{1}{2} c_{66}^0 \epsilon_6^2 - e_{36}^0 E_3 \epsilon_6 - \frac{1}{2} \chi_{33}^0 E_3^2 \right) + 2N v_c [\eta_s^{(1)z}]^2 + \frac{1}{2\beta} \sum_{f=1}^4 \ln Z_{fs}^{(1)} - \frac{1}{\beta} \ln Z_{6s}^{(4)} - N v \sigma_6 \epsilon_6, \quad (2.2)$$

де $Z_{fs}^{(1)} = \text{Spe}^{-\beta \hat{H}_{qfs}^{(1)}}$, $Z_{6s}^{(4)} = \text{Spe}^{-\beta \hat{H}_{qs}^{(4)(6)}}$ - одночастинкова і чотиричастинкова статистичні суми, а $\hat{H}_{qfs}^{(1)}$, $\hat{H}_{qs}^{(4)}$ - одночастинковий та чотиричастинковий гамільтоніани протонів, відповідно.

II. Поздовжні статичні діелектричні і п'єзоелектричні характеристики

Розраховувавши власні значення чотиричастинкового та одночастинкового гамільтоніанів, отримуємо термодинамічний потенціал (2.2) в розрахунку на одну примітивну комірку у наступному вигляді:

$$g_s^z = \frac{v}{2} c_{66}^0 \epsilon_6^2 - v e_{36}^0 E_3 \epsilon_6 - \frac{v}{2} \chi_{33}^0 E_3^2 + \frac{2}{\beta} \ln 2 + 2v_c [\eta_s^{(1)z}]^2 - \frac{2}{\beta} \ln [1 - (\eta_s^{(1)z})^2] - \frac{2}{\beta} \ln D_{s3} - v \sigma_6 \epsilon_6 \quad (3.1)$$

де

$$\eta_s^{(1)z} = \frac{m_s}{D_{s3}} = \frac{(2z_{s3} + \beta \delta_{s6} \epsilon_6) + 2b(z_{s3} - \beta \delta_{16} \epsilon_6)}{(2z_{s3} + \beta \delta_{s6} \epsilon_6) + 4b(z_{s3} - \beta \delta_{16} \epsilon_6) + 2a\beta \delta_{a6} \epsilon_6 + d},$$

$$z_{s3} = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \eta_s^{(1)z}}{1 - \eta_s^{(1)z}} + \beta v_c \eta_s^{(1)z} - \beta \psi_6 \epsilon_6 + \frac{\beta \mu_3}{2} E_3, \quad a = e^{-\beta \epsilon}, \quad b = e^{-\beta w}, \quad d = e^{-\beta w_1}.$$

Тепер перейдемо до розрахунку діелектричних і п'єзоелектричних характеристик сегнетоелектриків типу KD_2PO_4 .

Використовуючи пружне і діелектричне рівняння стану, із термодинамічного потенціалу (3.1) отримуємо систему рівнянь для деформації ϵ_6 та поляризації P_3 . З цих рівнянь стандартним чином знаходимо:

ізотермічну діелектричну сприйнятливість затиснутого кристалу ($\epsilon_6 = \text{const}$):

$$\chi_{33}^T = \chi_{33}^0 + \frac{\mu^2}{v} \beta \frac{2\kappa_6}{D_s - 2\kappa_6 \phi_\eta} \quad (3.2)$$

де $\kappa_6 = (2z_s + \beta \delta_{s6} \epsilon_6) + b(z_s - \beta \delta_{16} \epsilon_6) - \eta_s^{(1)(6)} m_s$, $\phi_\eta = \frac{1}{1 - (\eta_s^{(1)z})^2} + \beta v_c$: ізотермічну пружну сталу при сталому полю:

$$c_{66}^T = c_{66}^0 + \frac{8\psi_6}{v} \cdot \frac{\beta(-\psi_6 \kappa_6^c + f_6)}{D_s - 2\phi_\eta \kappa_6} - \frac{4\beta \phi_\eta^2}{v D_s (D_s - 2\phi_\eta \kappa_6)} - \frac{2\beta}{v D_s} [\delta_{s6}^2 (2z_s + \beta \delta_{s6} \epsilon_6) + \delta_{a6}^2 2a\beta \delta_{a6} \epsilon_6 + \delta_{16}^2 4b(z_s - \beta \delta_{16} \epsilon_6)] + \frac{2\beta}{v D_s^2} (-\delta_{s6} M_{s6} + \delta_{a6} M_{a6} + \delta_{16} M_{16})^2 \quad (3.3)$$

$$\text{ізотермічний коефіцієнт п'єзоелектричної напруги: } e_{36}^T = e_{36}^0 + \frac{2\mu_3}{v} \frac{\beta \theta_6}{D_s - 2\phi_\eta \kappa_6}, \quad (3.4)$$

$$\text{де } \theta_6 = -2\kappa_6 \psi_6 + f_6, \quad f_6 = \delta_{s6} (2z_s + \beta \delta_{s6} \epsilon_6) - 2b\delta_{16} (z_s - \beta \delta_{16} \epsilon_6) + \eta_s^{(1)} (-\delta_{s6} M_{s6} + \delta_{a6} M_{a6} + \delta_{16} M_{16}).$$

Інші ізотермічні діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики можна виразити через уже знайдені величини за допомогою загальновідомих співвідношень:

а) ізотермічна діелектрична сприйнятливість вільного кристалу ($S_6 = \text{const}$):

$$\chi_{33}^{\sigma} = \chi_{33}^{\epsilon} + e_{36}^T d_{36}^T, \quad (3.5)$$

б) ізотермічний коефіцієнт п'єзоелектричної деформації

$$d_{36}^T = \frac{e_{36}^T}{c_{66}^E}, \quad (3.6)$$

Молярну теплоємність дейтронної підсистеми CsH₂AsO₄ при постійній напрузі обчислимо безпосередньо диференціюючи ентропію:

$$\Delta C_6^{\sigma} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\sigma} = \left(\frac{\partial S_6}{\partial T} \right)_{P_3, \epsilon_6} + \left(\frac{\partial S_6}{\partial P_3} \right)_{\epsilon_6, T} \left(\frac{\partial P_3}{\partial T} \right)_{\sigma, E_3} + \left(\frac{\partial S_6}{\partial \epsilon_6} \right)_{P_3, T} \left(\frac{\partial \epsilon_6}{\partial T} \right)_{\sigma}, \quad (3.7)$$

III. Порівняння результатів числових розрахунків з експериментальними даними. Обговорення отриманих результатів

Перейдемо тепер до аналізу результатів числових розрахунків поздовжніх діелектричних, теплових, п'єзоелектричних та пружних характеристик кристалу CsH₂AsO₄ і порівняємо їх з відповідними експериментальними даними для цього кристалу. Відзначимо, що розвинена в попередніх розділах теорія, строго кажучи, справедлива для кристалів типу CsD₂AsO₄. У цього типу кристалах, слідуючи [2, 3], має місце ефект подавлення тунелювання короткосяжними взаємодіями. У зв'язку з цим ефектами тунелювання протонів на водневих зв'язках будемо нехтувати.

Для кількісної оцінки температурних і частотних залежностей відповідних фізичних характеристик кристалу CsH₂AsO₄, отриманих в рамках запропонованої теорії, необхідно задати значення таких параметрів: енергій протонних

конфігурацій e, w, w_1 ; параметра далекосяжної взаємодії n_c ; ефективного дипольного моменту m_3 ; деформаційних потенціалів $y_6, d_{s6}, d_{a6}, d_{16}$; затравної діелектричної сприйнятливості c_{33}^{e0} ; затравної пружної сталості c_{66}^{E0} ; затравного коефіцієнта п'єзоелектричної напруги e_{36}^0 .

Енергія w_1 , яка відповідає двом протонним конфігураціям - чотири біля кисневого тетраедра і жодного протона є значно більшою за енергії e і w . І тому ми приймаємо $w_1 = \infty$.

Для визначення перерахованих нижче оптимальних мікропараметрів використаємо температурні залежності фізичних характеристик CsH₂AsO₄, які отримані експериментально.

Для вибору оптимальних мікропараметрів e, w, n_c , та деформаційних параметрів y_6, d_{s6}, d_{a6} і d_{16} було проведено ґрунтовне дослідження залежності від них температурного ходу $P_s(T), \Delta C_p, e_{33}^e(0, T), e_{33}^s(0, T), d_{36}, e_{36}$ та c_{66}^E . В результаті було отримано такий набір параметрів $e, w, n_c, y_6, d_{s6}, d_{a6}$ і d_{16} , при якому розрахована на основі потенціалу g_s^z температура $T_c = 146,8$ К, а температурні залежності розрахованих $P_s(T), \Delta C_p, \epsilon_{33}^E(0, T), \epsilon_{33}^{\sigma}(0, T), d_{36}, e_{36}$, і c_{66}^E співпадають з відповідними експериментальними даними.

Значення ефективного дипольного моменту m_{3-} у сегнетоелектричній фазі визначається шляхом узгодження теорії з експериментом для поляризації насичення. В парафазі m_{3+}

Таблиця 1

Набори оптимальних модельних параметрів для кристалу CsH₂AsO₄

T_c	T_0	$\frac{e}{k_B}$	$\frac{w}{k_B}$	$\frac{n_c}{k_B}$	$\mu_{3-}, 10^{-18}$	$\mu_{3+}, 10^{-18}$	c_{33}^0
(K)	(K)	(K)	(K)	(K)	(esu · cm)	(esu · cm)	
146,8	146,15	41,5	430	27,19	1,52	2,05	0,73

$\frac{y_6}{k_B}$	$\frac{d_{s6}}{k_B}$	$\frac{d_{a6}}{k_B}$	$\frac{d_{16}}{k_B}$	$c_{66}^0 \cdot 10^{-10}$	e_{36}^0
(K)	(K)	(K)	(K)	(dyn/cm ²)	(esu/cm ²)
280,00	112,00	-500,00	-400,00	2,30	2000,00

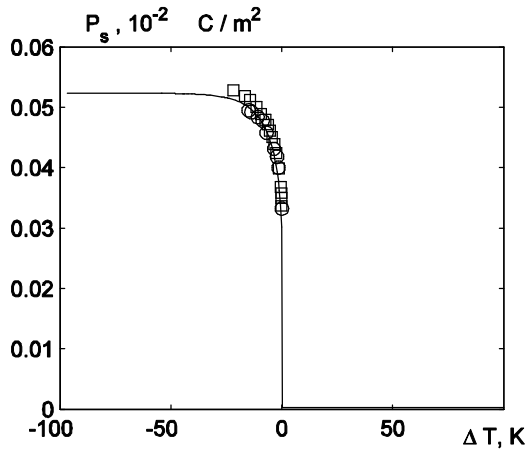


Рис. 2. Температурна залежність спонтанної поляризації кристалу CsH_2AsO_4 . \bullet [4, 5], \square [6] - експериментальні дані, лінія - теоретичний результат.

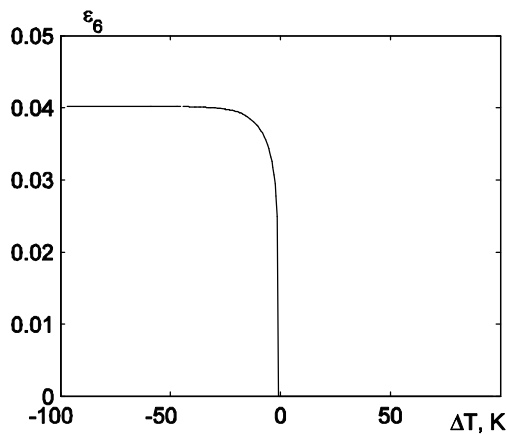


Рис. 3. Температурна залежність спонтанної деформації e_6 кристалу CsH_2AsO_4 .

визначаємо шляхом узгодження теорії з експериментом для $\epsilon_{33}^s(T)$.

Затравні величини визначають температурну поведінку відповідних характеристик кристалів, які досліджуються, далеко від температури фазового переходу T_c .

Отримані таким чином оптимальні набори параметрів наведені у табл. 1.

Тепер зупинимось на отриманих результатах.

На рис. 2 разом із наявними експериментальними даними наведено результати розрахунку $P_s(T)$ для кристалу CsH_2AsO_4 .

Запропонована теорія добре кількісно описує отримані експериментально температурні залежності спонтанної поляризації кристалу CsH_2AsO_4 . Зміна поляризації P_{sc} при $T = T_c$ CsH_2AsO_4 дорівнює $3,32 \cdot 10^{-2} \text{ Кл/м}^2$, що

узгоджується з даними роботи [4,5]. У випадку KH_2AsO_4 ця величина зростає до $4,42 \cdot 10^{-2} \text{ Кл/м}^2$ [5], а для кристалів KH_2PO_4 та RbH_2PO_4 зменшується до $1,80 \cdot 10^{-2} \text{ Кл/м}^2$ і $1,70 \cdot 10^{-2} \text{ Кл/м}^2$ [5], відповідно.

На рис. 3 представлено розраховану температурну залежність спонтанної деформації e_6 кристалу CsH_2AsO_4 . Температурний хід e_6

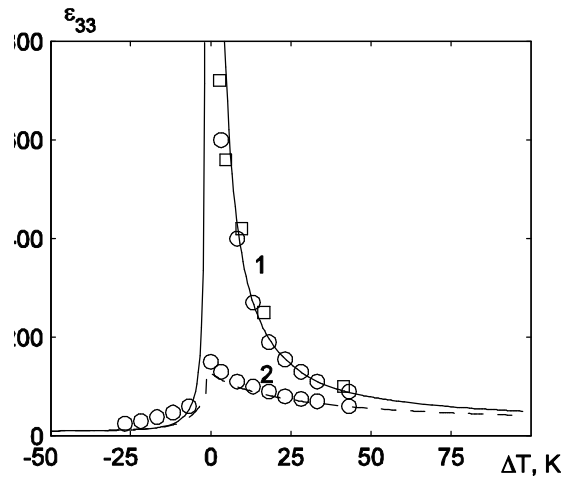


Рис. 4. Температурна залежність статичних діелектричних проникностей вільного (ϵ_{33}^s) (1) і затиснутого (ϵ_{33}^e) (2) кристалу CsH_2AsO_4 . Лінії - теоретичні результати, точки - дані експериментів [7] - \bullet та [6] - \square .

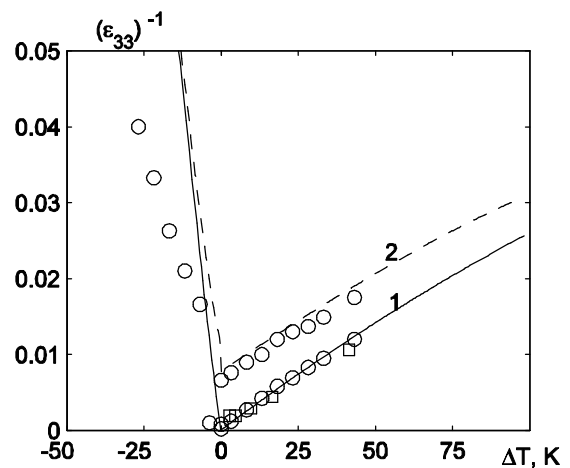


Рис. 5. Температурна залежність обернених статичних діелектричних проникностей вільного $(\epsilon_{33}^s)^{-1}$ (1) і затиснутого $(\epsilon_{33}^e)^{-1}$ (2) кристалу CsH_2AsO_4 . Лінії -- теоретичні результати, точки - дані експериментів [7] - \bullet та [6] - \square .

якісно повторює хід спонтанної поляризації $P_s(T)$. Максимальне значення деформації e_6 кристау CsH_2AsO_4 виявляється найменшим порівняно з даною величиною інших кристалів

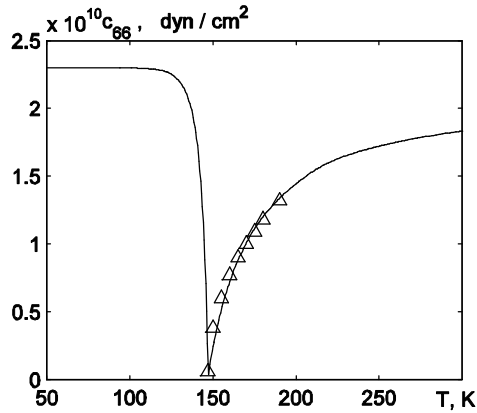


Рис. 6. Температурна залежність пружної сталі c_{66}^E кристау CsH_2AsO_4 . Лінія – теоретичний результат, Δ - дані експерименту [11].

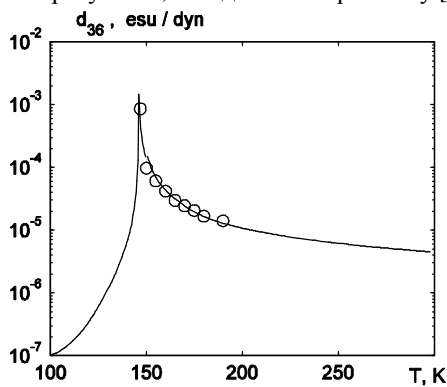


Рис. 7. Температурна залежність коефіцієнта п'єзоелектричної деформації d_{36} кристау CsH_2AsO_4 . Лінія -- теоретичний результат, \circ - дані експерименту [7].

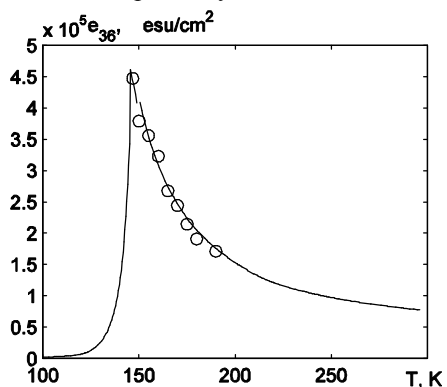


Рис. 8. Температурна залежність коефіцієнта п'єзоелектричної напруги e_{36} кристау CsH_2AsO_4 . Лінія -- теоретичний результат, \circ - дані експерименту [7].

типу KH_2PO_4 [1].

Результати розрахунку температурних залежностей ізотермічних прямих та обернених статичних діелектричних проникностей вільного $e_{33}^s(0,T)$ і затиснутого $e_{33}^e(0,T)$ кристау CsH_2AsO_4 разом з експериментальними даними робіт [6] і [7] наведені на рис.4 і 5, відповідно. Відзначимо, що в [7] наведено температурну залежність проникності при частоті 10^4 Гц і яку ми вважаємо проникністю механічно вільного кристау. А проникність, виміряна на частотах $10^8 - 10^9$ Гц, тобто більших від частоти п'єзоелектричного резонансу - проникністю механічно затиснутого кристау [8].

Вище точки переходу T_c при $\Delta T = T - T_c < 50^\circ$ для температурної залежності діелектричної проникності механічно вільного кристау виконується закон Кюри--Вейса [8]:

$$e_{33}^s(0) \approx e^{(0)} + \frac{C_{CW}}{T - T_0} \quad (C_{CW} - \text{стала Кюри-Вейса, } T_0 - \text{температура Кюри-Вейса}).$$

Отримане значення $C_{CW}^{meop} = 3200$ К, що узгоджується з даними робіт [6] і [9]. Деякі інші значення сталої Кюри--Вейса наведені в [5] - 2933 К, а в [10] - 3300 К. Діелектрична проникність $e_{33}^e(0,T)$ затиснутого кристау також описується законом Кюри--Вейса, причому стала C_{CW} у межах похибок вимірювань має таку ж величину, як і для вільного кристау, що свідчить про те, що різниця обернених проникностей затиснутого і вільного кристалів фактично не залежить від температури [8].

Порівняно з іншими кристалами типу KH_2PO_4 [1], велика різниця між проникностями $e_{33}^s(0,T)$ і $e_{33}^e(0,T)$ свідчить про значно більший в CsH_2AsO_4 , ніж в інших кристалах, коефіцієнт п'єзоелектричного зв'язку.

Отримана температура Кюри-Вейса затиснутого кристау CsH_2AsO_4 на 20K менша, ніж у вільного. В KH_2PO_4 ця різниця рівна 4K [8].

Температурна залежність ізотермічної пружної сталі c_{66}^{TE} , яка розрахована на основі мікротеорії, кристау CsH_2AsO_4 добре кількісно узгоджуються з даними експерименту (рис.6). При температурі фазового переходу пружна стала c_{66}^{TE} прямує до нуля. У парафазі із ростом температури T значення c_{66}^{TE} зростає значно повільніше ніж у сегнетофазі. Максимальне значення пружної сталі c_{66}^{TE} кристау CsH_2AsO_4

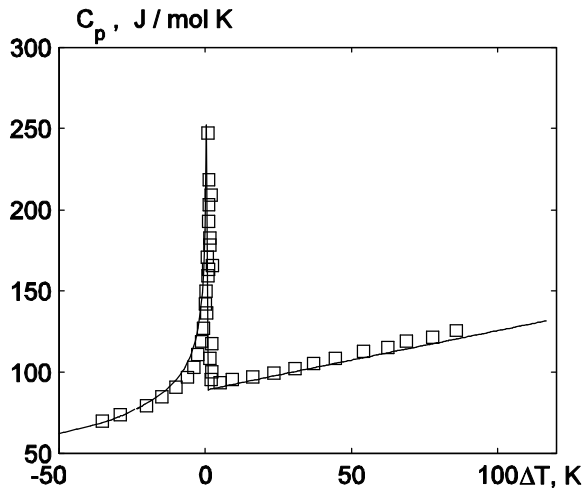


Рис. 9. Температурна залежність молярної теплоємності кристалу CsH_2AsO_4 . Лінія – теоретичний результат, \square - дані експерименту [6].

виявляється найменшим порівняно з даною величиною інших кристалів типу KH_2PO_4 [1], в яких в параелектричній фазі пружні сталі порядку $(6-7) \cdot 10^{10} \text{ дин/см}^2$.

Для отримання даних для d_{36} і e_{36} , які будемо вважати експериментальними, використаємо термодинамічні співвідношення, що зв'язують ці величини із знайденими експериментально, а саме:

$$d_{36} = \sqrt{\frac{\epsilon_{33}^{\sigma} - \epsilon_{33}^{\epsilon}}{4\pi c_{66}^E}}, \quad e_{36} = \sqrt{c_{66}^E \left(\frac{\epsilon_{33}^{\sigma} - \epsilon_{33}^{\epsilon}}{4\pi} \right)}$$

На рис. 7 і 8 разом з експериментальними даними представлено розраховані температурні залежності коефіцієнтів п'єзоелектричної деформації d_{36} і коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{36} кристалу CsH_2AsO_4 , відповідно.

Отримано добрий кількісний опис на основі

розвинутої теорії експериментальних даних для d_{36} і e_{36} . При $T \rightarrow T_c$ значення коефіцієнтів d_{36} і e_{36} зростають. У сегнетофазі розраховані на основі мікротеорії значення коефіцієнтів d_{36} і e_{36} характеризуються різким зменшенням, значно швидшим, ніж у параелектричній фазі.

Запропонована нами теорія добре кількісно описує, як видно з рис.9, температурну залежність молярної теплоємності C_p при сталому тиску кристалу CsH_2AsO_4 , наведеної в роботі [

IV. Заключні зауваження

У даній статті на основі модифікованої моделі протонного впорядкування без врахування тунелювання в наближенні чотиричастинкового кластера розвинена теорія термодинамічних і поздовжніх діелектричних, п'єзоелектричних та пружних властивостей сегнетоелектрика CsH_2AsO_4 . Знайдено оптимальні набори параметрів і затравних характеристик для кристала, що досліджується, які дали можливість описати наявні для нього відповідні експериментальні дані.

Порівняно з іншими кристалами типу KH_2PO_4 , велика різниця між проникностями $e_{33}^s(0, T)$ і $e_{33}^e(0, T)$ свідчить про значно більший в CsH_2AsO_4 , ніж в інших кристалах, коефіцієнт п'єзоелектричного зв'язку.

Зачек І.Р. - доктор фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики;
Левицький Р.Р. - доктор фізико-математичних наук, професор, провідний науковий співробітник;
Біленька О.Б. - кандидат фізико-математичних наук, старший викладач кафедри фізики.

- [1] R.R. Levitskii, I.R. Zachek, A.S. Vdovych, A.P. Moina, Zhurn. fiz. dosl. 14(1), 1701 (2010).
- [2] R.R. Levitskii, I.V. Stasyuk, H.A. Korinevsky Ferroelectrics, Vol. 21, 481 (1978).
- [3] N.A. Korinevskij, P.P. Levickij, Teoret. i mat. fizika 42(3), 416 (1980).
- [4] P. Gilletta, M. Chabin, Phys. Stat. Sol. b. 100, K77 (1980).
- [5] M. Chabin, F. Gilletta, Ferroelectrics 15, 149 (1977).
- [6] B.A. Strukov, A. Baddur, V.I. Zinenko, V.K. Mihajlov, V.A. Kopcik, FTT 15, 2018 (1973).
- [7] Y. Hayachi, K. Deguchi, E. Nakamura, J. Phys. Sos.Japan 57, 3594 (1988).
- [8] V. Kencig, Segnetojelektriki i antisegetojelektriki (IL, Moskva, 1960).
- [9] Ju.S. Zolototrubov, B.A. Strukov, S.A. Taraskin, L.N. Kamysheva, Izvest.AN SSSR, ser. fiz. 39(4), 782 (1975).
- [10] A.C. Vasilevskaja, A.S. Sonin, Fiz.tverdogo tela 13(6), 1550 (1971).
- [11] R.J. Pollina, C.W. Garland, Phys. Rev B 12, 362 (1975).

I.R. Zachek¹, R.R. Levitsky², O.B. Bilenka¹

Longitudinal Dielectric, Piezoelectric, Elastic and Thermal Properties of CsH₂AsO₄ Type Ferroelectrics

¹National University "Lvivska Politechnika" 12 S. Bandera Str., 79013, Lviv, Ukraine,

²Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, 1 Svientsitskii Str., 79011, Lviv, Ukraine

Within the framework of modified model of proton ordering of CsH₂AsO₄ type ferroelectrics with taking into account linear on strain ϵ_6 contribution into the energy of proton system, but without taking into account tunneling within the four particle cluster approximation corresponding thermodynamic potentials are calculated. Using the corresponding equations of state spontaneous polarization are calculated longitudinal dielectric permittivity of a mechanically clamped and mechanically free crystals, their piezoelectric characteristics, elastic constants and molar capacity. At the proper set of parameters good quantitative description of the available experimental data for the CsH₂AsO₄ type ferroelectrics is obtained.

Key words: ferroelectrics, cluster approximation, dielectric permittivity, piezoelectric modulus, elastic constant.