

ВПЛИВ П'ЄЗОЕЛЕКТРИЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ НА ДЕФОРМАЦІЙНІ ЕФЕКТИ В СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКАХ $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$

Р. Р. Левицький¹, І. Р. Зачек², А. С. Вдович¹, І. В. Стасюк¹

¹Інститут фізики конденсованих систем НАН України
вул. Свенціцького, 1, Львів, 79011, Україна

²Національний університет "Львівська політехніка"
вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна

(Отримано 16 вересня 2013 р.; в остаточному вигляді — 04 листопада 2013 р.)

У межах модифікованої моделі протонного впорядкування сегнетоелектриків з водневими зв'язками типу KH_2PO_4 із урахуванням п'єзоелектричного зв'язку та лінійних за деформаціями ϵ_i внесків в енергію протонної (дейтронної) системи, але без урахування тунелювання в наближенні чотиричастинкового кластера розраховано й досліджено вплив гідростатичного та одновісного тисків на фазовий перехід та фізичні характеристики сегнетоелектриків $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$. За належного вибору мікропараметрів отримано добрий кількісний опис відповідних експериментальних даних.

Ключові слова: сегнетоелектрики, діелектрична проникність, п'єзомодулі, гідростатичний та одновісний тиски, п'єзоелектричний зв'язок.

PACS number(s): 77.84.-s, 77.22.-d, 77.80.-e, 77.80.Bh, 77.65.Bn

I. ВСТУП

Однією з актуальних проблем у фізиці сегнетоактивних матеріалів є вивчення ефектів, які виникають під дією зовнішніх тисків. Використання високих тисків в експериментальних дослідженнях дає змогу отримати додаткову цінну інформацію про особливості поведінки фізичних характеристик сегнетоактивних сполук, а також проводити пошук нових фізичних ефектів, які не спостерігаються при атмосферному тиску. Слід також відзначити, що вивчення поведінки сегнетоактивних матеріалів під дією зовнішніх тисків і напруг дає змогу глибше зрозуміти конкретні механізми фазових переходів у сегнетоактивних матеріалах.

Історія дослідження впливу гідростатичного тиску на фазовий перехід і фізичні характеристики сегнетоактивних матеріалів, у тому числі й сегнетоактивних сполук із водневими зв'язками сім'ї KH_2PO_4 , нараховує понад тридцять років. За цей час накопичено обширний експериментальний матеріал (див., напр. [1–5]). Установлено, що тиск суттєво впливає на фазові переходи в цих кристалах і помітно змінюються при цьому їхні фізичні характеристики. Основною причиною зміни фізичних характеристик сегнетоактивних матеріалів під впливом зовнішнього тиску є зумовлені стиском відносні переміщення йонів у кристалах (див. [2, 3]).

Мікроскопічна модель деформованого кристала сім'ї KH_2PO_4 , що перебуває під дією тиску, запропонована в роботах [6, 7]. Згідно з цією моделлю, прикладання зовнішнього тиску приводить до появи додаткового внутрішнього поля, лінійного за деформаціями та середніми значеннями псевдоспінів, що описують стан дейтронів на водневих зв'язках. Енергії протонних конфігурацій також вважаються лінійни-

ми функціями деформацій. Досліджено вплив тисків різних симетрій на ці енергії.

У працях [8–12] здійснено узгоджений опис впливу зовнішніх гідростатичного та одновісного $p = -\sigma_3$ тисків на фазовий перехід і фізичні властивості багатьох сегнетоактивних кристалів сім'ї KH_2PO_4 в межах моделі протонного впорядкування в наближенні чотиричастинкового кластера.

В основу модельних розрахунків впливу гідростатичного тиску в кристалах типу KH_2PO_4 покладено припущення, що слетерівські енергії змінюються з тиском, в основному, внаслідок відповідних змін у віддалі між рівноважними положеннями протонів на водневих зв'язках.

Щоб описати швидке зниження температури фазового переходу з одновісним тиском $p = -\sigma_3$, слід припустити, що віддаль між положеннями протонів із цим тиском зменшується, причому набагато швидше, ніж із гідростатичним [11]. У результаті, отримано в [8–12] задовільний опис експериментальних даних для залежностей температур фазового переходу від величини гідростатичного та одновісного тисків, температурних залежностей спонтанної поляризації, поздовжніх і поперечних діелектричних проникностей при різних значеннях гідростатичного тиску для кристала KD_2PO_4 і лише якісний для $K(H_{0.13}D_{0.87})_2PO_4$.

Однак у роботах [8–12] не брали до уваги п'єзоелектричного зв'язку, який важливий при описі термодинамічних і динамічних властивостей сегнетоактивних сполук. Крім того, у [8–12] значення деформаційних параметрів знаходили з умови, щоб діагональні деформації ϵ_i дорівнювали нулеві при температурі фазового переходу, тобто початок відліку деформацій вибирали при $T = T_c$. У цій роботі вивчено вплив гідростатичного та одновісного тисків на фізичні характеристики досліджуваних кристалів з

урахуванням п'єзоелектричного зв'язку. Як вихідний узятю стан кристалів при $T = 0\text{ К}$. При цьому розрахунки проведено для кристалів $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ за $x = 0.98, 0.84, 0.32$.

II. МОДЕЛЬНИЙ ГАМІЛЬТОНІАН КРИСТАЛА

Розглядатимемо систему дейтронів (протонів), які рухаються на $\text{O}-\text{D}\dots\text{O}$ зв'язках у дейтерованих сегнетоелектриках типу $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ в системі координат (x, y, z) , яку також позначатимемо індексно $(1, 2, 3)$. Ця система координат збігається з тетрагональною ($I42d$) кристалграфічною системою координат (a, b, c) . У примітивну комірку ґратки Браве цих кристалів, крім двох йонів $^+$, входять два тетраедри PO_4 разом із чотирма водневими зв'язками, що належать 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 (рис. 1).

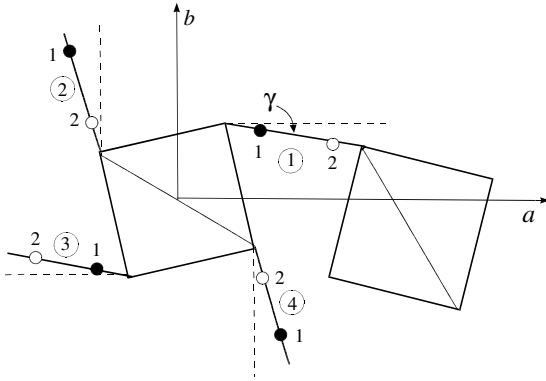


Рис. 1. Фрагмент примітивної комірки Браве кристала типу KD_2PO_4 . Показано одну з можливих сегнетоелектричних протонних конфігурацій. Квадратами зображено йонну групу PO_4 (див. [12]).

Запишімо повний модельний гамільтоніан дейтронної (протонної) системи з урахуванням короткосяжних і далекосяжних взаємодій між протонами з прикладанням до кристала механічної напруги $\sigma_6 = \sigma_{xy}$ та зовнішнього електричного поля E_3 , яке напрямлене вздовж кристалграфічної осі c . Напруга σ_6 і поле E_3 незалежно індукують внески в деформацію ε_6 та поляризацію P_3 кристала. Урахуємо також можливі одновісні деформації, що описуються компонентами тензора деформацій $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$. У результаті гамільтоніан моделі складається з енергії його дейтронної (протонної) підсистеми та енергії підсистеми важких йонів, що формує двомінімумні потенціали, у яких рухаються дейтрони (протони):

$$\hat{H} = H_{3s}^{(0)} + \hat{H}_s. \quad (2.1)$$

Тут

$$H_{3s}^{(0)} = NU_{3s} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{qq' \\ ff'}} J_{ff'}(qq') \frac{\langle \sigma_{qf} \rangle}{2} \frac{\langle \sigma_{q'f'} \rangle}{2}, \quad (2.2)$$

$$U_{3s} = v \left(\frac{1}{2} \sum_{ij} c_{ij}^{E0} \varepsilon_i \varepsilon_j + \frac{1}{2} c_{66}^{E0} \varepsilon_6^2 - \sum_{i=1}^3 e_{3i}^0 E_3 \varepsilon_i - e_{36}^0 E_3 \varepsilon_6 - \frac{1}{2} \chi_{33}^{\varepsilon_0} E_3^2 \right), \quad (2.3)$$

де N — загальна кількість примітивних комірок, v — об'єм примітивної комірки кристала, доданки $\sum_{\substack{qq' \\ ff'}} J_{ff'}(qq') \frac{\langle \sigma_{qf} \rangle}{2} \frac{\langle \sigma_{q'f'} \rangle}{2}$ виникають унаслідок застосування наближення молекулярного поля до далекої. Перший і другий доданки в (2.3) відповідають тій частині пружної енергії, яка не залежить від розміщення протонів на зв'язках (c_{66}^{E0}, c_{ij}^{E0} — затравні пружні сталі), третій і четвертий доданок — енергія взаємодії між поляризацією, що виникає за рахунок п'єзоелектричного зв'язку при деформаціях $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ і ε_6 без урахування водневих зв'язків, і полем E_3 (e_{3i}^0, e_{36}^0 — затравні коефіцієнти п'єзоелектричної напруги), п'ятий — це енергія, зумовлена поляризацією, що індуквана зовнішнім електричним полем незалежно від конфігурації водневих зв'язків ($\chi_{33}^{\varepsilon_0}$ — затравна діелектрична сприйнятливність). Затравні величини визначають температурну поведінку відповідних характеристик кристалів, які досліджуються, далеко від температури фазового переходу T_c .

Псевдоспінова частина гамільтоніана має такий вигляд:

$$\hat{H}_s = \hat{H}_{sh.s}(6) - \sum_{qf} [2\mu F(6) + \mu_{f3} E_3] \frac{\sigma_{qf}}{2}. \quad (2.4)$$

У гамільтоніані (2.4) доданок $\hat{H}_{sh.s}(6)$ описує короткосяжні конфігураційні взаємодії дейтронів (протонів) поблизу тетраедрів типу "А" і типу "В"; σ_{qf} — оператор z -компоненти псевдоспіну, який описує стан дейтрона (протона), що перебуває в q -ій комірці на f -ому зв'язку ($\sigma_{qf} = \pm 1$); $F(6)$ — внутрішнє поле, що включає ефективну далекосяжну взаємодію між дейтронами (протонами), враховану в наближенні молекулярного поля, разом з непрямою взаємодією дейтронів (протонів) через коливання ґратки, і додаткове внутрішнє поле, яке зв'язане з деформацією ε_6 , що не враховано у [8–12]:

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

де ψ_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 дейтронного впорядкування;

$$\nu_c = \frac{1}{4} [J_{11}(0) + 2J_{12}(0) + J_{13}(0)] = \nu_c^0 + \sum_{i=1}^3 \psi_{ci} \varepsilon_i$$

— власне значення матриці $J_{ff'} = \sum_{\mathbf{R}_q - \mathbf{R}_{q'}} J_{ff'}(qq')$,

яка є фур'є-образом матриці далекосяжної взаємодії між дейтронами (протонами), що розкладена в ряд за деформаціями ε_i з точністю до лінійних доданків:

$$J_{ff'}(qq') = J_{ff'}^0(qq') + \sum_i \psi_{ff'}^i(qq')\varepsilon_i.$$

Енергія далекосяжних взаємодій змінюється при гідростатичному тиску внаслідок змін із тиском у дипольних моментах водневих зв'язків, які пропорційні до віддалі між рівноважними положеннями дейтрона (протона) на зв'язку $\delta = \delta_0 + \delta_1 p$ [8, 12]:

$$J_{ff'}(qq') = J_{ff'}^0(qq') \left[1 + \frac{2\delta_1}{\delta_0} p \right] + \sum_i \psi_{ff'}^i(qq')\varepsilon_i.$$

Останній доданок у (2.4) ефективно описує взаємодію дейтронів (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 μ_{3s} — дипольний момент верхніх/нижніх конфігурацій дейтронів (протонів), а $\mu_3^{(d)}$ — проекція дипольного моменту дейтронного (протонного) зв'язку на вісь z .

$\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4$	$\tilde{\varepsilon}_i$	$\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4$	$\tilde{\varepsilon}_i$
$\pm\pm\pm\pm$	$\varepsilon_s \mp \delta_{s6}\varepsilon_6 + \sum_{i=1}^3 \bar{\delta}_{si}\varepsilon_i$	$\pm\mp\pm\mp$	$\varepsilon_0 + \sum_{i=1}^3 \bar{\delta}_{0i}\varepsilon_i$
$\pm\pm\mp\mp$	$\varepsilon_a + \delta_{a6}\varepsilon_6 + \sum_{i=1}^3 \bar{\delta}_{ai}\varepsilon_i$	$\mp\pm\pm\mp$	$\varepsilon_a - \delta_{a6}\varepsilon_6 + \sum_{i=1}^3 \bar{\delta}_{ai}\varepsilon_i$
$--\mp\pm$	$\varepsilon_1 - \delta_{16}\varepsilon_6 + \sum_{i=1}^3 \bar{\delta}_{1i}\varepsilon_i$	$\mp\pm--$	$\varepsilon_1 - \delta_{16}\varepsilon_6 + \sum_{i=1}^3 \bar{\delta}_{1i}\varepsilon_i$
$++\mp\pm$	$\varepsilon_1 + \delta_{16}\varepsilon_6 + \sum_{i=1}^3 \bar{\delta}_{1i}\varepsilon_i$	$\mp\pm++$	$\varepsilon_1 + \delta_{16}\varepsilon_6 + \sum_{i=1}^3 \bar{\delta}_{1i}\varepsilon_i$

Таблиця 1. Енергії $\tilde{\varepsilon}_i$ конфігурацій дейтронів (протонів) поблизу тетраедра PO_4 .

За відсутності деформацій ε_i , ε_6 і поля E_3 гамільтоніан короткосяжних взаємодій дейтронів (протонів) у кристалі KD_2PO_4 відповідає моделі Слетера–Такагі [16, 17], у якій енергії верхніх/нижніх дейтронних (протонних) конфігурацій ε_s двічі вироджені, бічні ε_a вироджені чотирикратно, однократно іонізовані ε_1 8-кратно вироджені та двічі вироджені двократно іонізовані ε_0 . Можливі 16 різних дейтронних (протонних) конфігурацій біля тетраедрів PO_4 . Кожній конфігурації відповідає певне розміщення дейтронів (протонів) у першій чи другій ямі на зв'язку. Якщо дейтрон (протон) перебуває в першій ямі, то відповідна проекція псевдоспіну дорівнює +1, а якщо у другій — -1.

За наявності деформацій ε_i , ε_6 та в електричному полі E_3 внаслідок втрати системою симетрії дзеркального повороту на кут $\pi/4$ навколо осі c відбувається розщеплення енергій верхніх і нижніх, бічних та однократно іонізованих конфігурацій. Оскільки деформація ε_6 і поляризація P_3 перетворюються за тим самим незвідним представленням (B_2 в парафазі та A_1 у сегнетофазі), електричне поле E_3 не розщеплює тих рівнів, які залишаються виродженими за наявності деформації ε_6 . Значення енергій дейтронних (протонних) конфігурацій наведені в табл. 1.

Гамільтоніан короткосяжних взаємодій між дейтронами (протонами) отримано в такому вигляді:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{sh.s}(6) = & \sum_q \left\{ \left(\frac{\delta_{s6}}{8}\varepsilon_6 + \frac{\delta_{16}}{4}\varepsilon_6 \right) (\sigma_{q1} + \sigma_{q2} + \sigma_{q3} + \sigma_{q4}) \right. \\ & + \left(\frac{\delta_{s6}}{8}\varepsilon_6 - \frac{\delta_{16}}{4}\varepsilon_6 \right) (\sigma_{q1}\sigma_{q2}\sigma_{q3} + \sigma_{q1}\sigma_{q2}\sigma_{q4} + \sigma_{q1}\sigma_{q3}\sigma_{q4} + \sigma_{q2}\sigma_{q3}\sigma_{q4}) \\ & \left. + \frac{1}{4}(V_s + \delta_{a6}\varepsilon_6)(\sigma_{q1}\sigma_{q2} + \sigma_{q3}\sigma_{q4}) + \frac{1}{4}(V_s - \delta_{a6}\varepsilon_6)(\sigma_{q2}\sigma_{q3} + \sigma_{q4}\sigma_{q1}) + \frac{1}{4}U_s(\sigma_{q1}\sigma_{q3} + \sigma_{q2}\sigma_{q4}) + \frac{1}{16}\Phi_s\sigma_{q1}\sigma_{q2}\sigma_{q3}\sigma_{q4} \right\}. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Тут

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

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon^0 \left[1 + \frac{2\delta_1}{\delta_0} p \right] + \sum_i \delta_{1i}\varepsilon_i, \\ w &= w^0 \left[1 + \frac{2\delta_1}{\delta_0} p \right] + \sum_i \delta_{2i}\varepsilon_i, \end{aligned}$$

a

$$w_1 = w_1^0 \left[1 + \frac{2\delta_1}{\delta_0} p \right] + \sum_i \delta_{3i} \varepsilon_i,$$

де ε , w , w_1 — конфігураційні енергії розширеної моделі Слетера–Такагі [16, 17]. Тут ураховано, що слейтерівські енергії з гідростатичним тиском змінюються, в основному внаслідок відповідних змін у віддалі $\delta = \delta_0 + \delta_1 p$ ($\varepsilon \sim \delta^2$, $w \sim \delta^2$, $w_1 \sim \delta^2$) [8, 12].

Беручи до уваги специфіку кристалічної структури сегнетоелектриків типу KD_2PO_4 , для розрахунку термодинамічного потенціалу використаємо наближення чотиричастинкового кластера за короткосяжними взаємодіями. При цьому далекосяжні взаємодії враховуємо в наближенні молекулярного поля. У кластерному наближенні термодинамічний потенціал сегнетоелектриків типу KD_2PO_4 має такий вигляд:

$$G_s^z = NH_{3s}^{(0)} + 2N\nu_c[\eta_s^{(1)z}]^2 + \frac{1}{2\beta} \sum_{f=1}^4 \ln Z_{fs}^{(1)} - \frac{1}{\beta} \ln Z_{6s}^{(4)} - Nv(\sigma_6\varepsilon_6 + \sum_{i=1}^3 \sigma_i\varepsilon_i), \quad (2.6)$$

де $Z_{fs}^{(1)} = \text{Sp}e^{-\beta\hat{H}_{qfs}^{(1)}}$, $Z_{6s}^{(4)} = \text{Sp}e^{-\beta\hat{H}_{qs}^{(4)}(6)}$ ($\beta = \frac{1}{k_B T}$) — одночастинкова й чотиричастинкова статистичні суми. Одночастинковий $\hat{H}_{qfs}^{(1)}$ і чотиричастинковий $\hat{H}_{q6}^{(4)}$ гамільтоніани дейтронів даються виразами:

$$\hat{H}_{qfs}^{(1)}(6) = -\frac{\bar{z}_{sf}}{\beta} \frac{\sigma_{qf}}{2}, \quad (2.7)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_{qs}^{(4)}(6) = & -\sum_{f=1}^4 \frac{z_{s3}}{\beta} \frac{\sigma_{qf}}{2} + \frac{\varepsilon_6}{4} (-\delta_{s6} + 2\delta_{16}) \sum_{f=1}^4 \frac{\sigma_{qf}}{2} \\ & -\varepsilon_6 (\delta_{s6} + 2\delta_{16}) \left(\frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} + \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} + \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) \\ & + (V_s + \delta_{a6}\varepsilon_6) \left(\frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} + \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) + (V_s - \delta_{a6}\varepsilon_6) \left(\frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q4}}{2} \frac{\sigma_{q1}}{2} \right) \\ & + U_s \left(\frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) + \Phi \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2}, \end{aligned} \quad (2.8)$$

де

$$z_{s3} = \beta[-\Delta_s^c + 2\nu_c\eta_s^{(1)z} - 2\psi_6\varepsilon_6 + \mu_3 E_3],$$

$$\bar{z}_{sf} = \beta[-2\Delta_s^c + 2\nu_c\eta_s^{(1)z} - 2\psi_6\varepsilon_6 + \mu_3 E_3].$$

Ефективне поле Δ_s^c , створене сусідніми зв'язками, що розташовані поза межами кластера, можна визначити з умови самоузгодження: середнє значення псевдоспіну $\langle \sigma_{qf} \rangle$ не повинно залежати від того, за яким розподілом Гіббса воно розраховане.

у результаті унарну функцію розподілу системи дейтронів можна отримати в такому вигляді:

$$\eta_s^{(1)z} = \frac{m_{s3}}{D_{s3}}, \quad (2.9)$$

де

$$m_6 = \text{sh}(2z_6 + \beta\delta_{s6}\varepsilon_6) + 2b \text{sh}(z_6 - \beta\delta_{16}\varepsilon_6),$$

$$D_6 = \text{ch}(2z_6 + \beta\delta_{s6}\varepsilon_6) + 4b \text{ch}(z_6 - \beta\delta_{16}\varepsilon_6)$$

$$+ 2a \text{ch} \beta\delta_{a6}\varepsilon_6 + d,$$

$$z_{s3} = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \eta_s^{(1)z}}{1 - \eta_s^{(1)z}} + \beta\nu_c\eta_s^{(1)z} - \beta\psi_6\varepsilon_6 + \frac{\beta\mu_3}{2} E_3,$$

$$a = e^{-\beta\varepsilon}, \quad b = e^{-\beta w}, \quad d = e^{-\beta w_1}.$$

III. ПОЗДОВЖНІ СТАТИЧНІ ДІЕЛЕКТРИЧНІ ТА П'ЄЗОЕЛЕКТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Розраховувавши власні значення кластерного та одночастинкового гамільтоніанів, отримуємо одно-

чотиричастинкову статистичні суми і представимо термодинамічний потенціал (2.6) в розрахунку на одну примітивну комірку так:

$$\begin{aligned} g_s^z = & \frac{v}{2} \sum_{ij} c_{ij}^{E0} \varepsilon_i \varepsilon_j + \frac{v}{2} c_{66}^{E0} \varepsilon_6^2 - v \sum_{i=1}^3 e_{3i}^0 E_3 \varepsilon_i \\ & - v e_{36}^0 \varepsilon_6 E_3 - \frac{v}{2} \chi_{33}^0 E_3^2 + \frac{2}{\beta} \ln 2 + 2\nu_c [\eta_s^{(1)z}]^2 \\ & - \frac{2}{\beta} \ln [1 - (\eta_s^{(1)z})^2] - \frac{2}{\beta} \ln D_{s3} - v\sigma_6\varepsilon_6 - \sum_{i=1}^3 \sigma_i \varepsilon_i. \end{aligned} \quad (3.1)$$

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

Використовуючи пружні та діелектричне рівняння стану

$$\begin{aligned} \frac{1}{v} \left(\frac{\partial g_s^z}{\partial \varepsilon_i} \right)_{T, E_3, \sigma_i} = 0, \quad \frac{1}{v} \left(\frac{\partial g_s^z}{\partial \varepsilon_6} \right)_{T, E_3, \sigma_6} = 0, \\ P_3 = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial g_s^z}{\partial E_3} \right)_{T, \sigma_6}, \end{aligned} \quad (3.2)$$

з термодинамічного потенціалу (3.1) одержуємо системи рівнянь для деформацій ε_i , ε_6 , вираз для поляризації P_3 :

$$\sigma_i = c_{i1}^{E0} \varepsilon_1 + c_{i2}^{E0} \varepsilon_2 + c_{i3}^{E0} \varepsilon_3 - e_{3i}^0 E_3 - 2 \frac{\delta_{2i}}{v} - 2 \frac{\psi_{ci}}{v} (\eta_s^{(1)z})^2 + \frac{2}{v} \frac{M_i}{D_{s3}}, \quad (3.3)$$

$$\sigma_6 = c_{66}^{E0} \varepsilon_6 - e_{36}^0 E_3 + \frac{4\psi_6}{v} \frac{m_{s3}}{D_{s3}} + \frac{2\delta_{a6}}{v} \frac{M_{a6}}{D_{s3}} - \frac{2\delta_{s6}}{v} \frac{M_{s6}}{D_{s3}} + \frac{2\delta_{16}}{v} \frac{M_{16}}{D_{s3}}, \quad (3.4)$$

$$P_3 = e_{36}^0 \varepsilon_6 + \chi_{33}^0 E_3 + 2 \frac{\mu}{v} \frac{m_{s3}}{D_{s3}}. \quad (3.5)$$

Слід відзначити, що навіть при нульових напругах розв'язками системи (3.3)–(3.5) є відмінні від нуля температурозалежні деформації і ці рівняння, принаймі частково, описують теплове розширення кристалів. І, природно, при $\sigma_6 = 0$ і $E_3 = 0$ будуть відмінними від нуля в сегнетоелектричній фазі спонтанні деформація ε_6 та поляризація P_3 . За прикладання гідростатичного тиску $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = -p$, $\sigma_6 = 0$, а одновісного тиску $-\sigma_3 = -p$, $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_6 = 0$;

У (3.3)–(3.5) використано такі позначення:

$$M_i = 4b\delta_{2i} \operatorname{ch}(z_{s3} - \beta\delta_{16}\varepsilon_6) + 2a\delta_{1i} + d\delta_{3i},$$

$$M_{a6} = -2a \operatorname{sh} \beta\delta_{a6}\varepsilon_6, M_{s6} = \operatorname{sh}(2z_{s3} + \beta\delta_{s6}\varepsilon_6),$$

$$M_{16} = 4b \operatorname{sh}(z_{s3} - \beta\delta_{16}\varepsilon_6).$$

Із рівнянь (3.3)–(3.5) стандартно знаходимо: ізотермічну діелектричну сприйнятливість застиснутого кристала ($\varepsilon_6 = \operatorname{const}$):

$$\chi_{33}^{T\varepsilon} = \left(\frac{\partial P_3}{\partial E_3} \right)_{T, \varepsilon_6} = \chi_{33}^0 + \frac{\mu^2}{v} \beta \frac{2\kappa_6}{D_s - 2\varphi_6^\eta \kappa_6}. \quad (3.6)$$

де

$$\kappa_6 = \operatorname{ch}(2z_s + \beta\delta_{s6}\varepsilon_6) + b \operatorname{ch}(z_s - \beta\delta_{16}\varepsilon_6) - \eta^{(1)}(6)m_s, \\ \varphi_6^\eta = \frac{1}{1 - (\eta_s^{(1z)})^2} + \beta\nu_c;$$

ізотермічні коефіцієнти п'єзоелектричної напруги e_{3i}^T , e_{36}^T :

$$e_{3i}^T = \left(\frac{\partial P_3}{\partial \varepsilon_i} \right)_{T, E_3} = e_{3i}^0 + \frac{2\mu_3}{v} \frac{\beta[2\psi_{ci}\eta_s^{(1)}\kappa_6 + f_i]}{D_s - 2\varphi_6^\eta \kappa_6}. \quad (3.7)$$

$$e_{36}^T = \left(\frac{\partial P_3}{\partial \varepsilon_6} \right)_{T, E_3} = e_{36}^0 + \frac{2\mu_3}{v} \frac{\beta\theta_6}{D_s - 2\varphi_6^\eta \kappa_6}. \quad (3.8)$$

де

$$f_i = -2b\delta_{2i} \operatorname{sh}(z_{s3} - \beta\delta_{16}\varepsilon_6) + \eta_s^{(1)} M_i,$$

$$\theta_6 = -2\kappa_6^c \psi_6 + f_6,$$

$$f_6 = \delta_{s6} \operatorname{ch}(2z_s + \beta\delta_{s6}\varepsilon_6) - 2b\delta_{16} \operatorname{ch}(z_s - \beta\delta_{16}\varepsilon_6) \\ + \eta_s^{(1z)}(-\delta_{s6}M_{s6} + \delta_{a6}M_{a6} + \delta_{16}M_{16});$$

ізотермічні пружні сталі за сталого поля:

$$c_{ij}^{TE} = c_{ij}^{E0} - \frac{4\eta_s^{(1)}}{v} \frac{\beta(2\varphi_{ci}\varphi_{cj}\kappa_6 + \varphi_{ci}f_j + \varphi_{cj}f_i)}{D_s - 2\varphi_6^\eta \kappa_6} - \frac{4\beta\varphi_6^\eta f_i f_j}{v D_s (D_s - 2\varphi_6^\eta \kappa_6)} \\ - \frac{2\beta}{v D_s} [4b\delta_{2i}\delta_{2j} \operatorname{ch}(z_s - \beta\delta_{16}\varepsilon_6) + 2a\delta_{1i}\delta_{1j} \operatorname{ch} \beta\delta_{a6}\varepsilon_6 + d\delta_{3i}\delta_{3j}] + \frac{2\beta}{v} \frac{M_i M_j}{D_s^2},$$

$$c_{66}^{TE} = c_{66}^{E0} + \frac{8\psi_6}{v} \cdot \frac{\beta(-\psi_6 \kappa_6^c + f_6)}{D_s - 2\varphi_6^\eta \kappa_6} - \frac{4\beta\varphi_6^\eta f_6^2}{v D_s (D_s - 2\varphi_6^\eta \kappa_6)} - \frac{2\beta}{v D_s} [\delta_{s6}^2 \operatorname{ch}(2z_s + \beta\delta_{s6}\varepsilon_6) \\ + \delta_{a6}^2 2a \operatorname{ch} \beta\delta_{a6}\varepsilon_6 + \delta_{16}^2 4b \operatorname{ch}(z_s - \beta\delta_{16}\varepsilon_6)] + \frac{2\beta}{v D_s^2} (-\delta_{s6}M_{s6} + \delta_{a6}M_{a6} + \delta_{16}M_{16})^2. \quad (3.9)$$

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

ізотермічна діелектрична сприйнятливість вільного кристала ($\sigma_6 = \operatorname{const}$)

$$\chi_{33}^{T\sigma} = \left(\frac{\partial P_3}{\partial E_3} \right)_{T, \sigma_6} = \chi_{33}^{T\varepsilon} + \sum_{i=1}^3 e_{3i}^T d_{3i}^T + e_{36}^T d_{36}^T, \quad (3.10)$$

ізотермічні коефіцієнти п'єзоелектричної деформації

$$d_{3i}^T = \left(\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial E_3} \right)_{T, \sigma_i} = \sum_{j=1}^3 e_{3i}^T s_{ij}^{TE}, \quad d_{36}^T = \left(\frac{\partial \varepsilon_6}{\partial E_3} \right)_{T, \sigma_6} = \frac{e_{36}^T}{c_{66}^{TE}}, \quad (3.11)$$

ізотермічні сталі п'єзоелектричної напруги

$$h_{3i}^T = - \left(\frac{\partial E_3}{\partial \varepsilon_i} \right)_{T, P_3} = \frac{e_{3i}^T}{\chi_{33}^T}, \quad h_{36}^T = - \left(\frac{\partial E_3}{\partial \varepsilon_6} \right)_{T, P_3} = \frac{e_{36}^T}{\chi_{33}^T}, \quad (3.12)$$

ізотермічні сталі п'єзоелектричної деформації

$$g_{3i}^T = \left(\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial P_3} \right)_{T, \sigma_i} = \sum_{j=1}^3 h_{3i}^T s_{ij}^P, \quad g_{36}^T = \left(\frac{\partial \varepsilon_6}{\partial P_3} \right)_{T, \sigma_6} = \frac{h_{36}^T}{c_{66}^T}. \quad (3.13)$$

IV. РЕЗУЛЬТАТИ ЧИСЛОВИХ РОЗРАХУНКІВ ТА ПОРІВНЯННЯ З ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИМИ ДАНИМИ.

Перейдімо тепер до аналізу результатів числового розрахунку отриманих у межах запропонованої моделі поздовжніх діелектричних та п'єзоелектричних характеристик кристалів $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ за прикладання гідростатичного та одновісного тисків і дослідимо їхню температурну залежність при різних значеннях тиску, а також баричну залежність, порівнюючи з відповідними експериментальними даними для цих кристалів. При цьому вважатимемо, що для кристалів $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ справедливою є запропонована теорія з усередненими ефективними мікропараметрами. Наприклад:

$$\varepsilon(x) = \varepsilon_H(1-x) + \varepsilon_{Dx}, \quad w(x) = w_H(1-x) + w_{Dx}.$$

Відзначимо, що при числовому розрахунку тут змінено значення концентрації дейтронів, наведених у роботі [1], з 0.87 на 0.84 і з 0.35 на 0.32, враховуючи залежність $T_c(x)$ (див. [12]).

Для обчислення температурних і баричних характеристик кристалів $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$, отриманих у попередніх розділах, необхідно знайти значення ефективних параметрів моделі. Величини енергій дейтронних конфігурацій $\varepsilon(x)$, $w(x)$, енергії далекосяжної взаємодії $\nu_c(x)$ і деформаційних потенціалів $\psi_6(x)$, $\delta_{s6}(x)$, $\delta_{a6}(x)$ і $\delta_{16}(x)$ вибираємо такими, як і при розгляді поздовжніх характеристик кристалів $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ [18] за відсутності тиску.

Розраховуючи характеристики при прикладанні гідростатичного тиску, потрібно визначити ще такі ефективні параметри:

- деформаційних потенціалів ψ_{ci} , δ_{1i} , δ_{2i} ;
- “затравочних” пружних сталих c_{ij}^{E0} ;
- “затравочних” коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{3i}^0 ;
- величин $k_p^- = \frac{\partial \mu_3^-}{\partial p}$ і $k_p^+ = \frac{\partial \mu_3^+}{\partial p}$.

На відміну від робіт [8–12], у яких значення параметрів δ_{2i} виражаються через δ_{1i} , використовуючи умову, щоб діагональні деформації ε_i дорівнювали нулеві при температурі фазового переходу, у цій роботі деформаційні потенціали ψ_{ci} , δ_{1i} , δ_{2i} кристала вибрано так, щоб у ролі вихідного був стан кристалів при $T = 0$ К і отримувалось найкраще узгодження з наявними експериментальними даними для залежності температури фазового переходу від тиску. Для однозначного вибору деформаційних потенціалів ψ_{ci} необхідно провести вимірювання температурної залежності коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{3i} .

Значення ефективного дипольного моменту вважаємо залежним від величини гідростатичного тиску p , тобто $\mu_3 = \mu_3^0(1 - k_p p)$. Зокрема значення $\mu_3^- = \mu_3^{0-}(1 - k_p^- p)$ у сегнетоелектричній фазі визначаємо узгодженням теорії з експериментом для спонтанної поляризації насичення $P_s(T, p)$, а в парафазі $\mu_3^+ = \mu_3^{0+}(1 - k_p^+ p)$ – узгодженням теорії з експериментами для $\varepsilon_{33}^s(0, T)$ [1, 15]. У цій роботі для кристала $K(H_{0.02}D_{0.98})_2PO_4$ $\mu_3^{0-} = 1.84 \cdot 10^{-18}$ esu · cm; $k_p^- = 0.13 \cdot 10^{-10} \frac{cm^2}{dyn}$, $\mu_3^{0+} = 2.01 \cdot 10^{-18}$ esu · cm; $k_p^+ = 0.20 \cdot 10^{-10} \frac{cm^2}{dyn}$, а для кристала $K(H_{0.16}D_{0.84})_2PO_4$ $\mu_3^{0-} = 1.35 \cdot 10^{-18}$ esu · cm; $k_p^- = 0.01 \cdot 10^{-10} \frac{cm^2}{dyn}$, $\mu_3^0 = 1.35 \cdot 10^{-18}$ · cm; $k_p^+ = 0.01 \cdot 10^{-10} \frac{cm^2}{dyn}$.

x	c_{11s}^{E0}	c_{12s}^{E0}	c_{13s}^{E0}	c_{22s}^{E0}	c_{23s}^{E0}	c_{33s}^{E0}	c_{11p}^{E0}	c_{12p}^{E0}	c_{13p}^{E0}	c_{33p}^{E0}
	$(10^{10} dyn/cm^2)$									
0.32	7.075	-0.65	1.40	7.075	1.40	5.57	7.075	-0.65	1.40	5.57
0.84	6.930	-0.78	1.22	6.93	1.22	5.45	6.93	-0.78	1.22	5.43
0.98	6.900	-0.79	1.20	6.80	1.20	5.42	7.00	-0.79	1.20	5.42

x	$\frac{\delta_{11}}{k_B}$	$\frac{\delta_{12}}{k_B}$	$\frac{\delta_{13}}{k_B}$	$\frac{\delta_{21}}{k_B}$	$\frac{\delta_{22}}{k_B}$	$\frac{\delta_{23}}{k_B}$	$\frac{\psi_{c1}}{k_B}$	$\frac{\psi_{c2}}{k_B}$	$\frac{\psi_{c3}}{k_B}$	$\frac{\delta_1}{\delta_0 p}$	$\frac{\delta_1}{\delta_0 \sigma_3}$
	(K)	(K)	(K)	(K)	(K)	(K)	(K)	(K)	(K)	$10^{-12} \frac{cm^2}{dyn}$	$10^{-12} \frac{cm^2}{dyn}$
0.32	-15	-15	-50	15	15	100	-110	-160	50	-12.0	
0.84	-35	-35	-50	35	35	100	-140	-180	50	-9.3	-30.0
0.98	-45	-45	-50	45	45	100	-150	-185	50	-7.4	

Таблиця 2. Набори модельних параметрів для кристалів $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$.

У ролі затравних пружних сталей c_{ij}^{E0} можна вибрати відповідні експериментальні значення сталей c_{ij}^E за певної температури й за атмосферного тиску. Але для $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ значення c_{ij}^E відомі для концентрацій $x = 0$ і $x = 0,84$ в параелектричній фазі [13, 14]. Необхідні значення c_{ij}^{E0+} для кристалів з іншими концентраціями дейтерію отримуємо лінійною екстраполяцією даних для недейтерованого кристала KH_2PO_4 і для кристала з $x = 0,84$. Оскільки експериментальні дані для пружних сталей c_{ij}^E кристалів $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ в сегнетоелектричній фазі нам не відомі, то ми провели розрахунки з c_{ij}^{E0-} , які близькі до c_{ij}^{E0+} і забезпечують найкраще узгодження даних розрахунків з експериментом. Водночас тут уточнено значення c_{ij}^{E0} для кристала KD_2PO_4 .

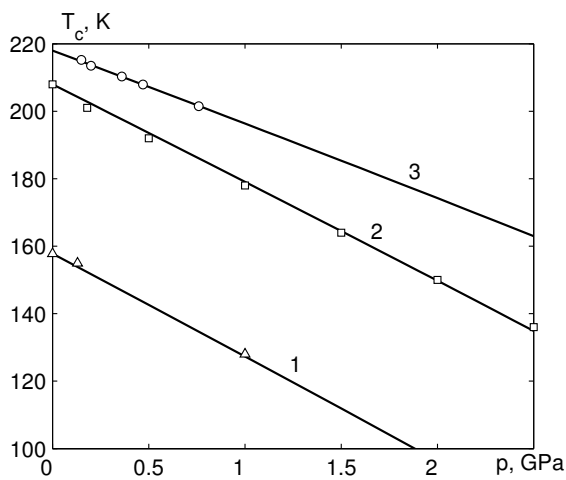


Рис. 2. Залежність від гідростатичного тиску температури переходу T_c з парафазу в сегнетофазу для кристалів $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ при різних x : 0.32 — 1, Δ [1]; 0.84 — 2, \square [1]; 0.98 — 3, \circ [15].

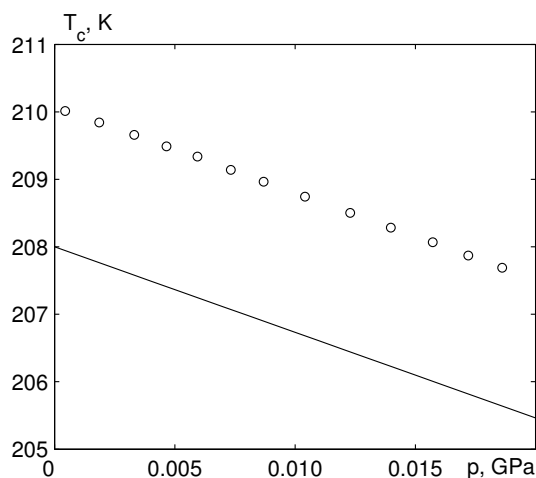


Рис. 3. Залежність температури переходу T_c з парафазу в сегнетофазу від одновісного тиску для кристала $K(H_{0.16}D_{0.84})_2PO_4$ (суцільна лінія), \circ [11] ($x = 0.87$).

Значення затравних пружних сталей $c_{ij}^{E0\pm}$, параметрів ψ_{ci} , δ_{1i} , δ_{2i} , δ_{3i} наведено в табл. 2.

Зміна процедури вибору модельних параметрів привела до їхніх помітних змін порівняно з [8] і в результаті отримано кращий опис температурних залежностей діелектричних проникностей кристалів $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ при різних ступенях дейтерування x і тисках.

На рис. 2 наведено залежність температури фазового переходу від гідростатичного тиску для кристалів $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ при різних ступенях дейтерування x .

Розраховані на основі запропонованих параметрів теорії $T_c(p)$ добре кількісно описують експериментальні дані робіт [1, 15]. При тисках до 0,8 ГПа при $x = 0.98$ залежність $T_c(p)$ є лінійною, яка характеризується величиною нахилу $\partial T_c / \partial p = -20 \frac{K}{GPa}$ [15]. Що нижча концентрація дейтерію в кристалах $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$, то нижча в них температура переходу і то швидше вона зменшується з тиском: для $x = 0.84$ $\partial T_c / \partial p = -30 \frac{K}{GPa}$, а для $x = 0.32$ $-\partial T_c / \partial p = -34.5 \frac{K}{GPa}$ [1]. Однак при $x = 0.36$ $\partial T_c / \partial p = -40 \frac{K}{GPa}$ [15].

На рис. 3 зображено залежність температури переходу T_c з парафазу в сегнетофазу від одновісного (σ_3) тиску для кристала $K(H_{0.16}D_{0.84})_2PO_4$. Експериментальні ж дані роботи [11] стосуються кристала $K(H_{0.13}D_{0.87})_2PO_4$. Видно, що T_c спадає з $p = -\sigma_3$ набагато швидше, ніж із гідростатичним тиском. Щоб описати таку залежність $T_c(\sigma_3)$, треба було взяти значення параметра $\frac{\delta_1}{\delta_0 \sigma_3}$ значно більшим за $\frac{\delta_1}{\delta_0 p}$. Розрахунок $T_c(\sigma_3)$ при $x = 0.87$ не проведено тому, що недостатньо експериментальних даних для обчислення деформаційних параметрів.

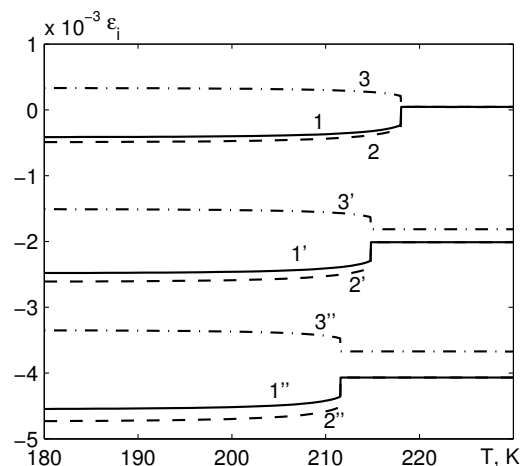


Рис. 4. Температурна залежність деформацій ϵ_i : ϵ_1 — 1, ϵ_2 — 2, ϵ_3 — 3 кристала $K(H_{0.02}D_{0.98})_2PO_4$ за різних значень гідростатичного тиску p (ГПа): 0 — i , 0.15 — i' , 0.30 — i'' .

Температурна залежність деформацій ϵ_i кристала $K(H_{0.02}D_{0.98})_2PO_4$ при різних значеннях гідростатичного тиску наведена на рис. 4, а кристала $K(H_{0.16}D_{0.84})_2PO_4$ за різних значень одновісного тиску — на рис. 5. Відзначимо, що величини одновісно-

го тиску, при яких проводяться розрахунки, беруться набагато меншими за гідростатичний тиск. Із підвищенням температури деформації ε_i незначно змінюються і в параелектричній фазі внаслідок тетрагональної симетрії кристала $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$.

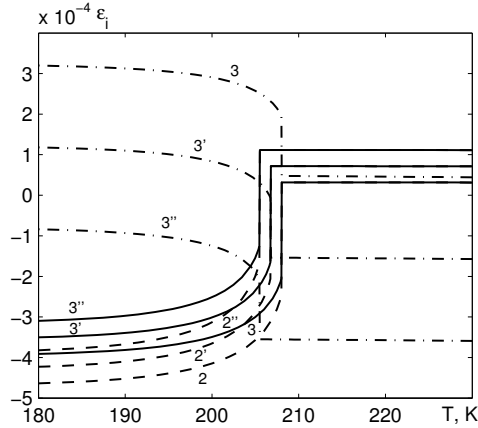


Рис. 5. Температурна залежність деформацій ε_i : $\varepsilon_1 - 1$, $\varepsilon_2 - 2$, $\varepsilon_3 - 3$ кристала $K(H_{0.16}D_{0.84})_2PO_4$ при різних значеннях одновісного тиску $p = -\sigma_3$ (ГПа): 0 — 1, 0.01 — 1', 0.02 — 1''.

На рис. 6 зображені залежності від гідростатичного тиску деформацій $\varepsilon_i, \varepsilon_6$ кристала $K(H_{0.02}D_{0.98})_2PO_4$ при $T = 190$ К, а на 7 — залежності від одновісного тиску деформацій ε_i кристала $K(H_{0.16}D_{0.84})_2PO_4$ при $T = 207$ К. Ці тиски приводять до лінійного зростання абсолютних значень деформацій ε_i , за винятком стрибків при температурі фазового переходу, оскільки в кристалах $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ відбувається фазовий перехід першого роду. Деформація ε_6 зі зростанням гідростатичного тиску не змінюється, за винятком характерного для неї стрибка при температурі фазового переходу. Зі збільшенням одновісного тиску деформації ε_1 і ε_2 зростають в обох фазах, стрибкоподібно збільшуючись при переході в параелектричну фазу, а деформація ε_3 зменшується в обох фазах.

На рис. 8 разом з експериментальними даними [1] зображені температурні залежності спонтанної поляризації P_s кристала $K(H_{0.02}D_{0.98})_2PO_4$ за різних значень гідростатичного тиску. Отримано добре узгодження теоретичних результатів в експериментальних даних [1], хоча розрахунок проведено для концентрації дейтерію $x = 0.98$, а експеримент стосується $x = 1.00$. Збільшення цього тиску приводить до зменшення величини поляризації насичення. Величина стрибка поляризації в точці фазового переходу від тиску майже не залежить.

Температурні залежності поздовжньої статичної діелектричної проникності кристалів $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ для $x = 0.98; 0.84; 0.32$ при різних значеннях гідростатичного тиску наведені на рис.9. Результати теоретичних розрахунків добре кількісно узгоджуються з експериментальними даними праць [15] і [1], відповідно. Збільшення тиску приводить до зменшення $\varepsilon_{33}(0, T, p)$. Пікові значення ізобар діелектричної проникності, які є великими, але не нескінченними,

оскільки для кристалів $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ є властивий фазовий перехід першого роду, монотонно зменшуються з підвищенням тиску.

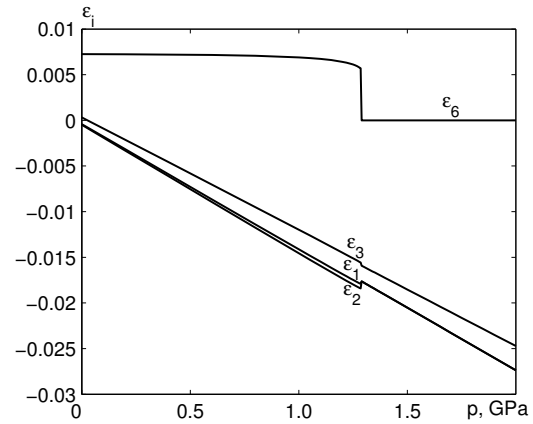


Рис. 6. Залежність деформацій ε_i і ε_6 від гідростатичного тиску p при $T = 190$ К кристала $K(H_{0.02}D_{0.98})_2PO_4$.

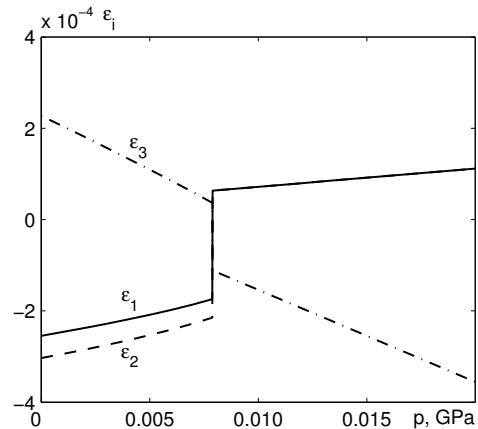


Рис. 7. Залежність деформацій ε_i кристала $K(H_{0.16}D_{0.84})_2PO_4$ від одновісного тиску $p = -\sigma_3$ при $T = 207$ К.

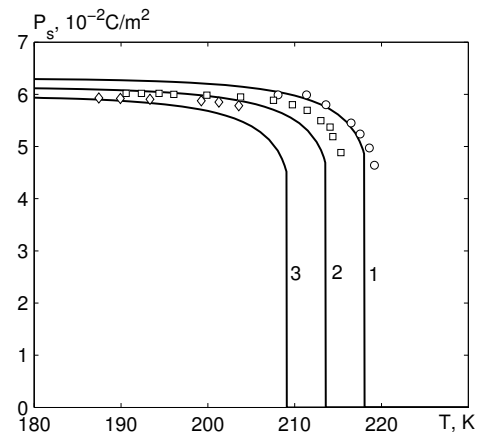


Рис. 8. Температурна залежність спонтанної поляризації KD_2PO_4 за різних значень гідростатичного тиску p , ГПа: 0.0 — 1, \circ ; 0.207 — 2, \square ; 0.414 — 3, \diamond — [1].

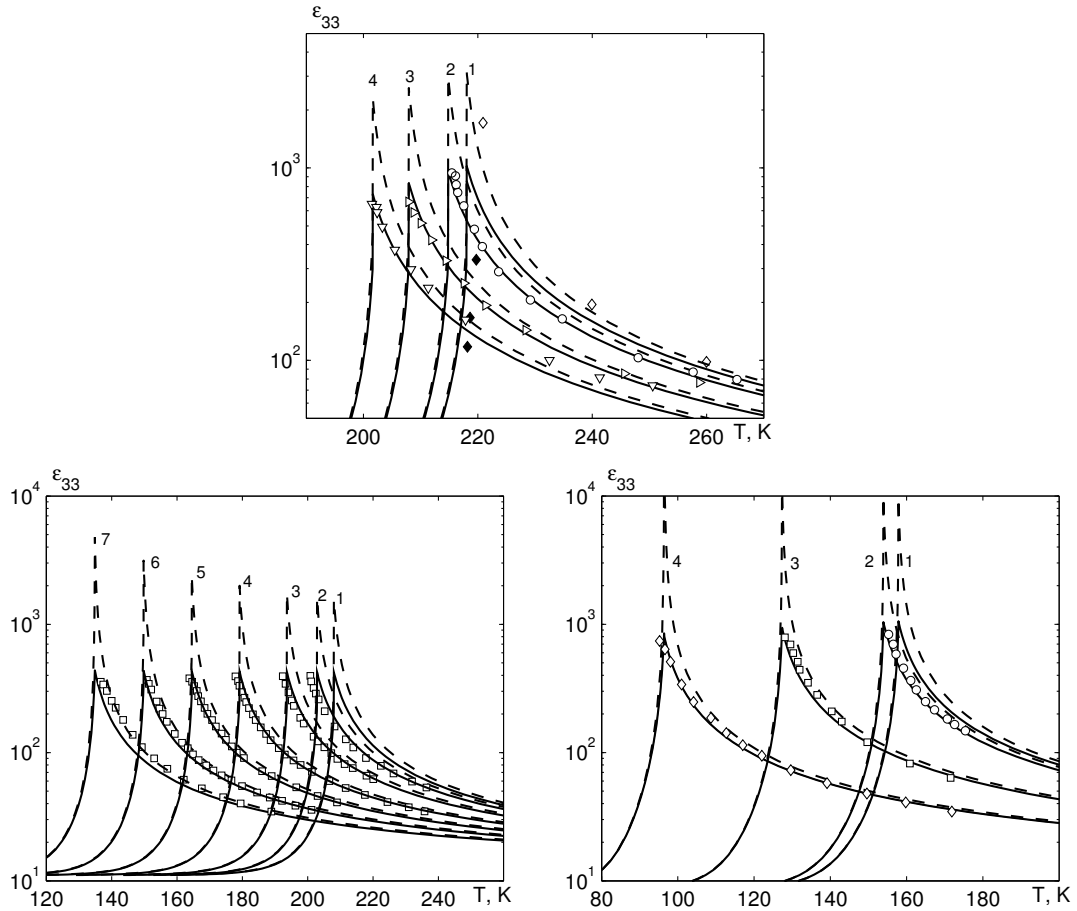


Рис. 9. Температурні залежності поздовжньої статичної діелектричної проникності кристала $K(H_{0.02}D_{0.98})_2PO_4$ при різних значеннях гідростатичного тиску p , ГПа: 0.0 — 1, \diamond , \blacklozenge ; 0.15 — 2, \circ ; 0.47 — 3, \triangleright ; 0.76 — 4, ∇ , [15] (вгорі), кристала $K(H_{0.16}D_{0.84})_2PO_4$ при різних значеннях гідростатичного тиску p , ГПа: 0.0 — 1; 0.18 — 2; 0.50 — 3; 1.0 — 4; 1.5 — 5; 2.0 — 6; 2.5 — 7; \square — [1] (зліва) і кристала $K(H_{0.68}D_{0.32})_2PO_4$ при різних значеннях гідростатичного тиску p , ГПа: 0.0 — 1; 0.13 — 2, \circ ; 1.00 — 3, \square ; 2.00 — 4, \diamond ; — [1] (справа). Суцільні лінії — проникність затиснутого, а штрихові — вільного кристала.

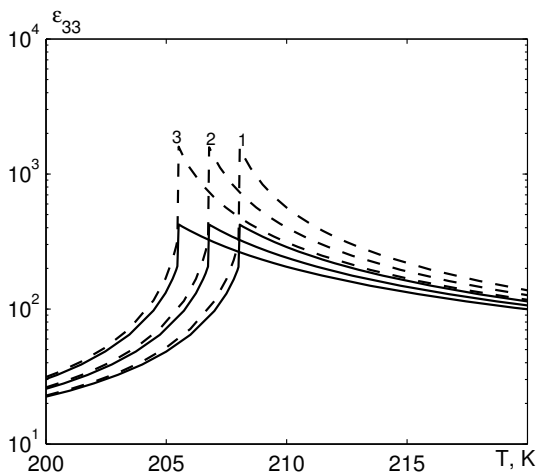


Рис. 10. Температурні залежності поздовжньої статичної діелектричної проникності кристала $K(H_{0.16}D_{0.84})_2PO_4$ за різних значень одновісного тиску $p = -\sigma_3$, ГПа: 0.0 — 1; 0.01 — 2; 0.02 — 3. Суцільна лінія — проникність затиснутого, а штрихова — вільного кристала.

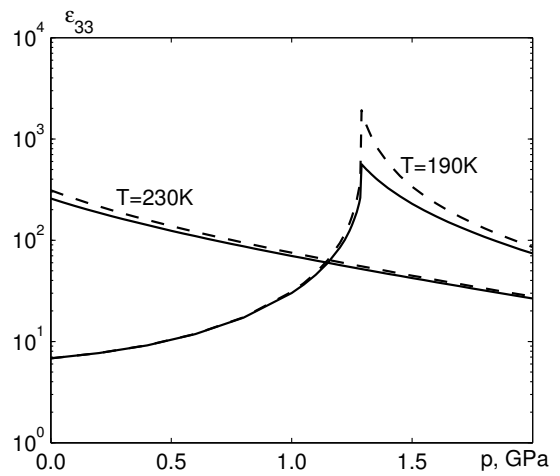


Рис. 11. Барична залежність діелектричної проникності KD_2PO_4 за різних температур T . Суцільна лінія — проникність затиснутого, а штрихова — вільного кристала.

Температурні залежності поздовжньої статичної діелектричної проникності кристала $K(H_{0.16}D_{0.84})_2PO_4$ за різних значень одновісного тиску $p = -\sigma_3$ зображені на рис. 10.

На рис. 11 зображено залежності поздовжньої статичної діелектричної проникності ϵ_{33} кристала $K(H_{0.02}D_{0.98})_2PO_4$ від величини гідростатичного тиску при різних температурах. Залежно від температурного діапазону характер залежності ϵ_{33} від тиску p є

різним. У діапазоні температур $T > T_c(p = 0)$ проникності ϵ_{33} зі збільшенням тиску p зменшується майже лінійно. У діапазоні температур $T < T_c(p_k)$ при збільшенні тиску проникність ϵ_{33} зростає, при тиску, який відповідає переходу із сегнетофази в парафазу, який є переходом першого роду, крива ϵ_{33} набуває максимальне значення, а наступне зростання тиску приводить до зменшення ϵ_{33} .

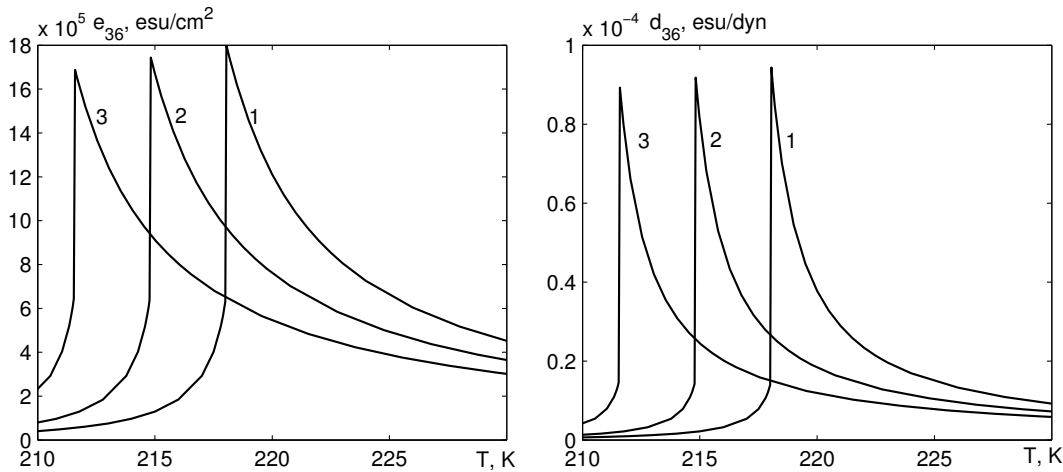


Рис. 12. Температурні залежності коефіцієнта п'єзоелектричної напруги e_{36} і коефіцієнта п'єзоелектричної деформації d_{36} кристала KD_2PO_4 при різних значеннях гідростатичного тиску p (ГПа): 0 — 1, 0.15 — 2 і 0.30 — 3.

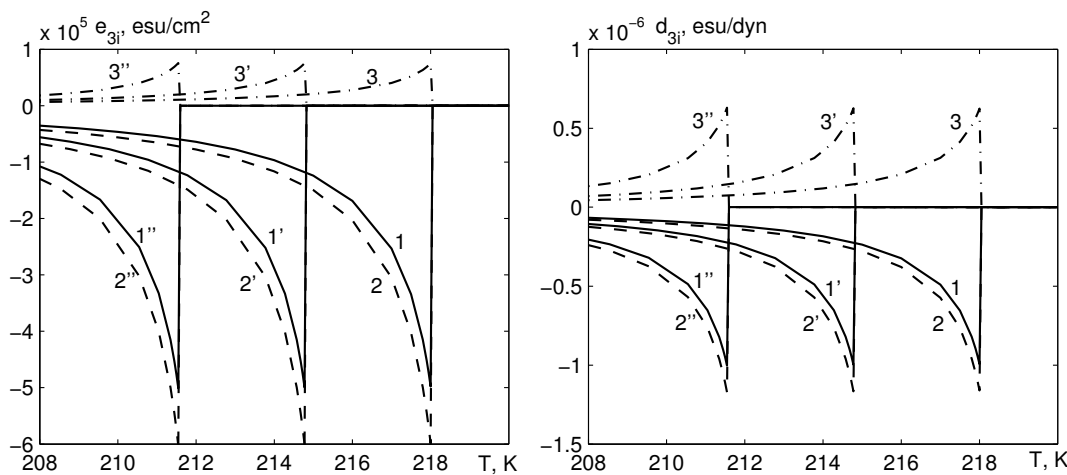


Рис. 13. Температурні залежності коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{31} — 1, e_{32} — 2, e_{33} — 3 і коефіцієнтів п'єзоелектричної деформації d_{31} — 1, d_{32} — 2, d_{33} — 3 кристала KD_2PO_4 при різних значеннях гідростатичного тиску p (ГПа): 0 — i , 0.15 — i' , 0.30 — i'' .

На рис. 12 наведені температурні залежності коефіцієнта п'єзоелектричної напруги e_{36} і коефіцієнта п'єзоелектричної деформації d_{36} кристала KD_2PO_4 за різних значень гідростатичного тиску p . Зі збільшенням тиску p пікові значення незначно e_{36} зменшуються, а d_{36} — збільшуються.

Температурна залежність коефіцієнтів п'єзоелект-

ричної напруги e_{3i} і коефіцієнтів п'єзоелектричної деформації d_{3i} кристала KD_2PO_4 за різних значень гідростатичного тиску p наведені на рис. 13.

На рис. 14 зображено температурну залежність сталих п'єзоелектричної напруги h_{3i} кристала KD_2PO_4 при різних значеннях гідростатичного тиску p .

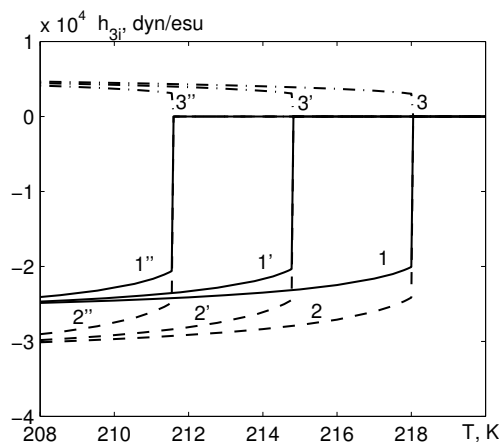


Рис. 14. Температурна залежність сталих п'єзоелектричної напруги h_{31} — 1, h_{32} — 2, h_{33} — 3 кристала $K(H_{0.02}D_{0.98})_2PO_4$ при різних значеннях гідростатичного тиску p (ГПа): 0 — i , 0.15 — i' , 0.30 — i'' .

V. ЗАКЛЮЧНІ ЗАУВАЖЕННЯ

У цій статті в межах модифікованої моделі протонного впорядкування сегнетоелектриків із водневими зв'язками типу KH_2PO_4 з урахуванням п'єзоелектричного зв'язку та лінійних за деформаціями ε_i внесків в енергію протонної системи в наближенні чотирічастинкового кластера вивчено вплив гідроста-

тичного та одновісного тисків на поздовжні фізичні характеристики сегнетоелектриків $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$.

Установлено, що з прикладанням цих тисків змінюються деформації ε_i , ε_6 , що приводить до залежності від тиску температури фазового переходу та всіх інших фізичних характеристик цих кристалів. Урахування п'єзоелектричного зв'язку дало змогу вперше розрахувати температурні залежності діелектричних проникностей механічно затиснутого та механічно вільного кристалів, коефіцієнта п'єзоелектричної напруги e_{36} та коефіцієнта п'єзоелектричної деформації d_{36} кристалів $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ за різних тисків. Відзначимо, що при нульовому гідростатичному тиску дані експерименту для проникності описуються кривою діелектричної проникності механічно вільного кристала, а при наявності тиску — кривими діелектричної проникності механічно затиснутого кристала. Показано, що за вибору в ролі вихідного стан кристала при $T = 0$ К отримано добрий кількісний опис відповідних експериментальних даних для кристалів $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ ($x = 0.98; 0.84$ та 0.32) за різних значень гідростатичного тиску.

Урахування деформацій ε_i практично не змінює числових значень спонтанної поляризації, теплоємності та діелектричної проникності кристала, але дає змогу розрахувати коефіцієнти п'єзоелектричної напруги e_{3i} , пружні сталі c_{ij} , а також вивчити вплив гідростатичного та одновісного тисків на фазовий перехід та фізичні характеристики сегнетоелектриків $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$.

-
- [1] G. A. Samara, *Ferroelectrics* **22**, 925 (1979).
 - [2] J. E. Tibbals, R. J. Nelmes, *J. Phys. C* **15**, L849 (1982).
 - [3] R. J. Nelmes, J. E. Tibbals, *Ferroelectrics* **39**, 1041 (1981).
 - [4] P. S. Peercy, *Phys. Rev. B* **12**, 2725 (1975).
 - [5] V. H. Schmidt, A. B. Western, A. G. Baker, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 839 (1976).
 - [6] И. В. Стасюк, И. Н. Билецкий, *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **4**, 705 (1983).
 - [7] И. В. Стасюк, И. Н. Билецкий, *препринт ИТФ-83-93Р* (Київ, 1983).
 - [8] I. V. Stasyuk, R. R. Levitskii, I. R. Zachek, A. P. Moina, A. S. Duda, *Condens. Matter Phys.* No 8, 129 (1996).
 - [9] I. V. Stasyuk, R. R. Levitskii, A. P. Moina, *Phys. Rev. B* **59**, 8530 (1999).
 - [10] I. V. Stasyuk, R. R. Levitskii, A. P. Moina, *Condens. Matter Phys.* **2**, 731 (1999).
 - [11] I. V. Stasyuk *et al.*, *J. Phys. Stud.* **3**, 502 (1999).
 - [12] I. В. Стасюк, Р. Р. Левицький, А. П. Моїна, О. Г. Сливка, О. В. Величко *Польові та деформаційні ефекти у складних сегнетоактивних сполуках* (Ужгород, Гражда, 2009).
 - [13] I. J. Fritz, *Phys. Rev.* **13**, 705 (1976).
 - [14] L. A. Shuvalov, A. V. Mnatsakanyan, *Sov. Phys. Cryst.* **11**, 210 (1966).
 - [15] С. Г. Жуков, В. А. Кульбачинский, П. С. Смирнов, Б. А. Струков, С. М. Чудинов, *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **49**, 255 (1985).
 - [16] R. Blinc, S. Svetina, *Phys. Rev.* **147**, 430 (1966).
 - [17] Р. Р. Левицький, Н. А. Кориневский, И. В. Стасюк, *Укр. физ. журн.* **19**, 1289 (1974).
 - [18] Р. Р. Левицький, І. Р. Зачек, А. С. Вдович, *препринт ІСМР-06-08U* (Львів, 2006).

**THE EFFECT OF PIEZOELECTRIC COUPLING ON THE DEFORMATION EFFECTS
IN $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ FERROELECTRICS**

R. R. Levitsky¹, I. R. Zachek², A. S. Vdovych¹, I. V. Stasyuk¹

¹*Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine
1, Svientsitskii St., Lviv, UA-79011, Ukraine*

²*Lviv Polytechnic National University, 12, Bandery St., Lviv, UA-79013, Ukraine*

Within the modified proton ordering model for the KH_2PO_4 type ferroelectrics with hydrogen bonds with taking into account the piezoelectric coupling linear on strains ε_i and ε_6 contributions into the energy of proton (deuteron) system but without taking into account the tunneling within the four-particle cluster approximation, the effect of hydrostatic and uniaxial pressure on phase transition and physical characteristics of the $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ ferroelectrics are studied. At the proper set of the parameters a good quantitative description of the corresponding experimental data is obtained.