ВІСНИК НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
"ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"
"Фізико-математичні науки"
Вип.696 № 696, (2011) с. 116–126

JOURNAL OF NATIONAL UNIVERSITY
"LVIVSKA POLITECHNIKA"
"Physical & mathematical sciences"
Vol.696 No 696, (2011) 116–126

ПОПЕРЕЧНІ СТАТИЧНІ ДІЕЛЕКТРИЧНІ, П'ЄЗОЕЛЕКТРИЧНІ І ПРУЖНІ ВЛАСТИВОСТІ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ СІМ'Ї KH_2PO_4

Р.Р. Левицький[a], А.С. Вдович[a], І.Р. Зачек[b]

[a] *Інститут фізики конденсованих систем НАН України*
вул. Свенціцького 1, 790011, Львів, Україна
[b] *Національний університет "Львівська політехніка"*
вул. С. Бандери 12, 79013, Львів, Україна

(Отримано 4 березня 2011 р.)

У межах модифікованої моделі протонного впорядкування з врахуванням лінійних за деформаціями ε_6 і ε_4 внесків в енергію протонної системи в наближенні чотиричастинкового кластера отримано термодинамічний потенціал і на його основі розраховано поперечні статичні діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики сегнетоелектриків типу KD_2PO_4. Проведено грунтовний числовий аналіз отриманих результатів, знайдено оптимальні набори мікропараметрів, які забезпечують добрий кількісний опис відповідних експериментальних даних для сегнетоелектриків $M(H_{1-x}D_x)_2XO_4$ (M = K, Rb, X = P, As).

Ключові слова: сегнетоелектрики, діелектрична проникність, п'єзоелектричні константи.

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

УДК: 526.7

I. Вступ

Сегнетоелектрики MD_2XO_4 (M = K, Rb, X = P, As) у параелектричній фазі кристалізуються в класі $\bar{4} \cdot m$ тетрагональної сингонії (просторова група $I\bar{4}2d$ з нецентросиметричною точковою групою D_{2d}). Ці кристали в обох фазах мають п'єзоелектричні властивості, що істотно впливає на поведінку їхніх фізичних характеристик. Важливим є також і те, що в цих кристалах при сегнетоелектричному фазовому переході виникає спонтанна деформація $\varepsilon_6 = \varepsilon_{xy}$, яка приводить до зміни їхньої симетрії. На жаль, цій проблемі тривалий час не було приділено належної уваги. Описуючи діелектричні властивості сегнетоелектриків типу MD_2XO_4 на основі звичайної протонної моделі (див. [1–4]), обмежувалися статичною границею та високочастотною релаксацією. Питання про дослідження п'єзоелектричного резонансу в моделі, що не враховує п'єзоефекту, не мало змісту взагалі. Потрібно також відзначити, що якісно правильні результати для високочастотних діелектричних характеристик сполук типу MD_2XO_4 можна отримати лише з врахуванням п'єзоелектричної взаємодії. Класична же протонна модель не дозволяє описати ефекти, пов'язані з різницею у режимах вільного і затиснутого кристала і явище затискання кристала високочастотним полем. Це, зокрема, приводить до некоректного опису температурної поведінки розрахованого часу релаксації поляризації та динамічної діелектричної проникності сегнетоелектриків типу MD_2XO_4 в області фазового переходу.

У разі прикладання електричних полів і зсувних напруг певної симетрії є можливість вивчати значення п'єзоелектричних взаємодій у фазовому переході та їхній вплив на фізичні характеристики цих кристалів.

Дослідження впливу п'єзоелектричної взаємодії на фазовий перехід та деякі фізичні характеристики сегнетоелектриків типу KH_2PO_4 було започатковано в роботі [5], в якій модифіковано теорію Слетера [6], враховуючи розщеплення найнижчого сегнетоелектричного рівня протонної системи, яке зумовлене деформацією ε_6. Фундаментальні результати для деформованих сегнетоактивних сполук типу KH_2PO_4 були отримані в роботах [7–13]. До того ж автори робіт [7, 8] вперше модифікували модель протонного впорядкування для цих кристалів, враховуючи лінійний за деформацією ε_6 внесок в енергію протонної системи. Отриманий у цих роботах гамільтоніан містить деформаційне молекулярне поле і враховує лише розщеплення енергій бічних протонних конфігурацій. Пізніше в роботах [9–12] було враховано всі можливі розщеплення енергій протонних конфігурацій, які зумовлені деформацією ε_6. У роботах [9, 10] вперше досліджено фазовий перехід у деформованих кристалах MD_2XO_4 і розраховано їхні термодинамічні та поздовжні діелектричні, п'єзоелектричні і пружні характеристики і вивчено вплив на них напруги σ_6 в кристалі $K(H_{0,12}D_{0,88})_2PO_4$. Дослідження термодинамічних, поздовжніх та поперечних діелектричних, п'єзоелектричних та пружних характеристик сегнетоелектриків KH_2PO_4 із врахуванням тунелювання виконано в роботах [11, 12]. Отримано добрий кількісний опис за запропонованою теорією наявних експериментальних даних для сегнетоелектриків KH_2PO_4 та антисегнетоелектриків $NH_4H_2PO_4$ в парафазі. Варто відзначити також роботу [14], в якій досліджувався механізм виникнення спонтанної деформації ε_6 у сегнетоелектриках типу KH_2PO_4 і вплив на неї взаємодії протонів з акустичними коливаннями гратки.

Актуальними, враховуючи наявність експериментальних даних для поперечних діелектричних, п'єзоелектричних та пружних характеристик кристалів сім'ї MD_2XO_4, які необхідно описати теоретично, є і дослідження фізичних характеристик цих кристалів під час прикладання до них поперечних зовнішніх електричних полів E_1 або E_2 та зсувних напруг $\sigma_4 = \sigma_{yz}$ і $\sigma_5 = \sigma_{xz}$, які незалежно індукують відповідні внески в поляризації P_1 і P_2 та деформації ε_4 і ε_5 цих кристалів із врахуванням наявності в них спонтанної деформації ε_6. Відзначимо, що в переважній більшості робіт [15–22], присвячених дослідженню поперечних діелектричних характеристик кристалів $M(H_{1-x}D_x)_2XO_4$, п'єзоелектричні взаємодії не враховувались. У роботі [13] для сегнетоелектриків типу KH_2PO_4 запропоновано узагальнення протонної моделі з тунелюванням для дослідження п'єзоелектричних, діелектричних та пружних властивостей, що пов'язані із деформаціями ε_4 та ε_5. Отримано в наближенні чотиричастинкового кластера вирази для поперечних фізичних характеристик цих кристалів у параелектричній фазі. Досягнуто належним вибором параметрів теорії доброго узгодження теоретичних та експериментальних результатів для сегнетоелектрика KH_2PO_4 і антисегнетоелектрика $NH_4H_2PO_4$.

Зауважимо, що в роботах [9–13] не вивчались динамічні властивості сегнетоелектриків типу KH_2PO_4 із врахуванням п'єзоелектричної взаємодії. Однак такі дослідження є дуже важливими. У зв'язку із встановленим у роботі [23] ефектом пригнічення тунелювання в сегнетоелектриках типу KH_2PO_4 та принциповими труднощами, які виникають під час розрахунків динамічних характеристик цих кристалів із врахуванням тунелювання, цю задачу доцільно розв'язувати, нехтуючи тунелюванням. У роботах [24, 25] у межах модифікованих протонних моделей вивчались релаксаційні явища в кристалах MD_2XO_4 та було розраховано для них коефіцієнти поглинання та швидкості ультразвуку. Було явно описано явища затискання кристала високочастотним електричним полем, п'єзоелектричного резонансу і НВЧ дисперії, що спостерігається на експерименті.

Ця робота присвячена вивченню в межах модифікованої протонної моделі поперечних статичних діелектричних, п'єзоелектричних і пружних характеристик сегнетоелектриків $M(H_{1-x}D_x)_2XO_4$ без тунелювання в пара- і сегнетоелектричній фазах, що пов'язані з деформацією ε_4.

II. Гамільтоніан кристала

Розглянемо систему дейтронів, які рухаються на O-D...O зв'язках в дейтерованих сегнетоелектричних ортофосфатах (ДСОФ). Примітивна комірка гратки Браве ДСОФ складається з двох тетраедрів PO_4 разом з чотирма водневими зв'язками, що належать до одного з них (тетраедра типу "A"); водневі зв'язки, які підходять до другого тетраедра (типу "B"), належать чотирьом найближчим структурним елементам, які його оточують (рис.1). Тут ①, ②, ③ і ④ – водневі зв'язки, 1, 2 – положення дейтронів на цих зв'язках.

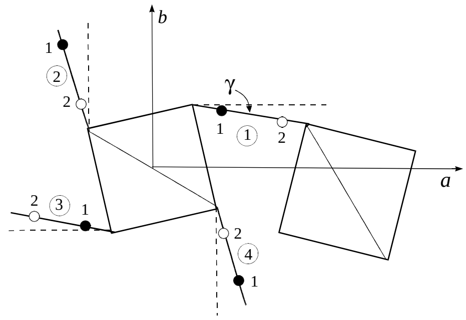


Рис. 1. Примітивна комірка Браве KDP. Цифри ①, ②, ③, ④ нумерують водневі зв'язки, а 1, 2 – можливі положення протонів на зв'язках. Показано одну з числа можливих протонних конфігурацій

Гамільтоніан дейтронної системи ДСОФ з врахуванням короткосяжних і далекосяжних взаємодій у разі прикладання до кристала механічної напруги $\sigma_4 = \sigma_{yz}$ та зовнішнього поля E_1, напрямленого вздовж кристалографічної осі a, складається із "затравочної" та псевдоспінової частин:

$$\hat{H} = NH^0 + \hat{H}_s. \tag{2.1}$$

де N – загальна кількість примітивних комірок. "Затравочна" частина енергії примітивної комірки, яка виражається через деформації ε_j $(j = 4, 6)$ і електричне поле E_1, включає в себе пружну, п'єзоелектричну та діелектричну складові:

$$H^0 = \frac{v}{2}(c_{44}^{E0}\varepsilon_4^2 + c_{66}^{E0}\varepsilon_6^2) - v e_{14}^0 \varepsilon_4 E_1 - \frac{v}{2}\chi_{11}^{\varepsilon 0} E_1^2 \tag{2.2}$$

Перші два доданки в правій частині (2.2) – пружна енергія, яка не залежить від розміщення дейтронів на водневих зв'язках (c_{66}^{E0}, c_{44}^{E0} – "затравочні" пружні сталі); третій – енергія взаємодії між поляризацією, що виникає за рахунок п'єзоелектричного ефекту під час деформації ε_4 без врахування водневих зв'язків і полем E_1 (e_{14}^0 – "затравочний" коефіцієнт п'єзоелектричної напруги); четвертий доданок відповідає енергії, яка обумовлена поляризацією, що індукована зовнішнім електричним полем незалежно від конфігурацій дейтронів на водневих зв'язках ($\chi_{11}^{\varepsilon 0}$ – "затравочна" діелектрична сприйнятливість), v – об'єм примітивної комірки.

Псевдоспінова частина гамільтоніану має вигляд

$$\hat{H}_s = \frac{1}{2}\sum_{\substack{qf\\q'f'}} J_{ff'}(qq')\frac{\langle\sigma_{qf}\rangle}{2}\frac{\langle\sigma_{q'f'}\rangle}{2} - \sum_{qf} 2\mu F_f \frac{\sigma_{qf}}{2} + $$
$$+\hat{H}_{sh}(4) - \sum_{qf}\mu_{f1}E_1\frac{\sigma_{qf}}{2}. \qquad (2.3)$$

Перші два доданки в (2.3) – гамільтоніан середнього поля за далекосяжними диполь-дипольними взаємодіями і непрямими через коливання гратки міждейтронними взаємодіями та середнього поля, індукованого п'єзоелектричною взаємодією, причому

$$\mu F_{\substack{1\\3}} = \nu_{\substack{1\\3}}\eta_1^{(1)} + \nu_{\substack{3\\1}}\eta_3^{(1)} + \nu_2\eta_2^{(1)} + \nu_2\eta_4^{(1)} - \psi_6\varepsilon_6 \pm \psi_4\varepsilon_4,$$
$$\mu F_{\substack{2\\4}} = \nu_2\eta_1^{(1)} + \nu_2\eta_3^{(1)} + \nu_{\substack{1\\3}}\eta_2^{(1)} + \nu_{\substack{3\\1}}\eta_4^{(1)} - \psi_6\varepsilon_6,$$

де $\eta_f^{(1)} = \langle\sigma_{qf}\rangle$ – середнє значення ізінгівського псевдоспіна $\sigma_{qf} = \pm 1$, два власні значення якого відповідають двом рівноважним положенням дейтрона в q-й комірці на f-му водневому зв'язку;

$$\nu_1 = \frac{J_{11}}{4}, \quad \nu_2 = \frac{J_{12}}{4}, \quad \nu_3 = \frac{J_{13}}{4},$$

а $J_{ff'} = \sum\limits_{R_q - R_{q'}} J_{ff'}(qq')$ – Фур'є-образ константи далекосяжних взаємодій між дейтронами; ψ_4, ψ_6 – т. зв. деформаційні потенціали. $\hat{H}_{sh}(4)$ – гамільтоніан короткосяжних конфігураційних взаємодій між дейтронами поблизу тетраедрів PO_4. Враховуючи значення енергій дейтронів, які оточують тетраедр PO_4, за наявності спонтанної деформації ε_6, і деформації ε_4 (табл.1) [13], можна записати гамільтоніан короткосяжних взаємодій у наближенні чотиричастинкового кластера в такому вигляді [2]:

$$\hat{H}_{sh}(4) = \sum_q [\hat{H}_4^A(q) + \hat{H}_4^B(q)].$$

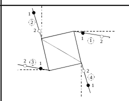
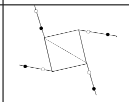
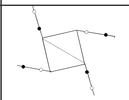
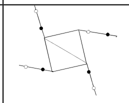
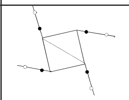
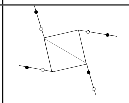
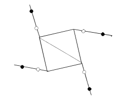
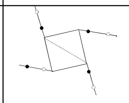
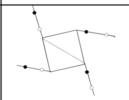
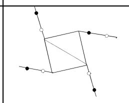
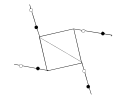
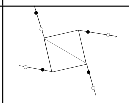
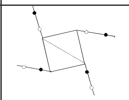
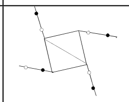
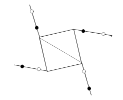
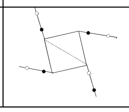
Тут $\hat{H}_4^{A,B}(q)$ – гамільтоніан конфігураційних взаємодій дейтронів біля тетраедрів PO_4 типу "A" і типу "B". До того ж

$$\hat{H}_4^A(q) = \sum_{i=1}^{16}\hat{N}_i^A(q)E_i(4),$$

де $\hat{N}_i(q) = \prod\limits_{f=1}^{4}\frac{1}{2}(1 + s_f\frac{\hat{\sigma}_{qf}}{2})$ – оператор чотиричастинкової конфігурації $s_1s_2s_3s_4$ [2, 28], в якому s_f відповідає власне значення оператора $\hat{\sigma}_{qf}$ у конкретній конфігурації дейтронів, $s_f = \pm 1$, $E_i(4)$ – енергії конфігурацій дейтронів (табл. 1).

Таблиця 1

Енергії конфігурацій дейтронів поблизу тетраедра PO_4

i		$\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4$	E_i	i		$\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4$	E_i
1		$++++$	$\varepsilon_s - \delta_{s6}\varepsilon_6$	9		$---+$	$\varepsilon_1 - \delta_{16}\varepsilon_6 - \delta_{15}\varepsilon_5$
2		$----$	$\varepsilon_s + \delta_{s6}\varepsilon_6$	10		$--+-$	$\varepsilon_1 - \delta_{16}\varepsilon_6 + \delta_{14}\varepsilon_4$
3		$+-+-$	ε_0	11		$-+--$	$\varepsilon_1 - \delta_{16}\varepsilon_6 + \delta_{15}\varepsilon_5$
4		$-+-+$		12		$+---$	$\varepsilon_1 - \delta_{16}\varepsilon_6 - \delta_{14}\varepsilon_4$
5		$++--$	$\varepsilon_a + \delta_{a6}\varepsilon_6 - \delta_{a4}\varepsilon_4 + \delta_{a5}\varepsilon_5$	13		$++-+$	$\varepsilon_1 + \delta_{16}\varepsilon_6 - \delta_{14}\varepsilon_4$
6		$--++$	$\varepsilon_a + \delta_{a6}\varepsilon_6 + \delta_{a4}\varepsilon_4 - \delta_{a5}\varepsilon_5$	14		$+++-$	$\varepsilon_1 + \delta_{16}\varepsilon_6 + \delta_{15}\varepsilon_5$
7		$-++-$	$\varepsilon_a - \delta_{a6}\varepsilon_6 + \delta_{a4}\varepsilon_4 + \delta_{a5}\varepsilon_5$	15		$-+++$	$\varepsilon_1 + \delta_{16}\varepsilon_6 + \delta_{14}\varepsilon_4$
8		$+--+$	$\varepsilon_a - \delta_{a6}\varepsilon_6 - \delta_{a4}\varepsilon_4 - \delta_{a5}\varepsilon_5$	16		$+-++$	$\varepsilon_1 + \delta_{16}\varepsilon_6 - \delta_{15}\varepsilon_5$

Внески в конфігураційну енергію примітивної комірки є однаковими для обох тетраедрів [2, 29]. У результаті, гамільтоніан $\hat{H}_{sh}(4)$ подамо в такому вигляді:

$$\begin{aligned}
&\hat{H}_{sh}(4) = \\
&= \sum_q \left\{ -\frac{1}{4}(\delta_{s6}\varepsilon_6 - 2\delta_{16}\varepsilon_6)\left(\frac{\sigma_{q1}}{2} + \frac{\sigma_{q2}}{2} + \frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q4}}{2}\right) + \right. \\
&- \frac{1}{2}(\delta_{a4}\varepsilon_4 + \delta_{14}\varepsilon_4)\left(\frac{\sigma_{q1}}{2} - \frac{\sigma_{q3}}{2}\right) - \\
&+ (-\delta_{s6}\varepsilon_6 - 2\delta_{16}\varepsilon_6)\left(\frac{\sigma_{q1}}{2}\frac{\sigma_{q2}}{2}\frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q1}}{2}\frac{\sigma_{q2}}{2}\frac{\sigma_{q4}}{2} + \right. \\
&+ \left. \frac{\sigma_{q1}}{2}\frac{\sigma_{q3}}{2}\frac{\sigma_{q4}}{2} + \frac{\sigma_{q2}}{2}\frac{\sigma_{q3}}{2}\frac{\sigma_{q4}}{2}\right) + \\
&+ 2(\delta_{a4}\varepsilon_4 - \delta_{14}\varepsilon_4)\left(\frac{\sigma_{q1}}{2}\frac{\sigma_{q2}}{2}\frac{\sigma_{q4}}{2} - \frac{\sigma_{q2}}{2}\frac{\sigma_{q3}}{2}\frac{\sigma_{q4}}{2}\right) + \qquad (4) \\
&+ (V + \delta_{a6}\varepsilon_6)\left(\frac{\sigma_{q1}}{2}\frac{\sigma_{q2}}{2} + \frac{\sigma_{q3}}{2}\frac{\sigma_{q4}}{2}\right) + \\
&+ (V - \delta_{a6}\varepsilon_6)\left(\frac{\sigma_{q2}}{2}\frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q4}}{2}\frac{\sigma_{q1}}{2}\right) + \\
&+ \left. U\left(\frac{\sigma_{q1}}{2}\frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q2}}{2}\frac{\sigma_{q4}}{2}\right) + \Phi\frac{\sigma_{q1}}{2}\frac{\sigma_{q2}}{2}\frac{\sigma_{q3}}{2}\frac{\sigma_{q4}}{2}\right\}.
\end{aligned}$$

Тут

$$V = -\frac{1}{2}w_1, \quad U = \frac{1}{2}w_1 - \varepsilon, \quad \Phi = 4\varepsilon - 8w + 2w_1,$$

а

$$\varepsilon = \varepsilon_a - \varepsilon_s, \quad w = \varepsilon_1 - \varepsilon_s, \quad w_1 = \varepsilon_0 - \varepsilon_s,$$

де ε_s, ε_a, ε_1, ε_0 – конфігураційні енергії дейтронів біля тетраедра PO_4, а ε w, w_1 – сегнетоелектричні енергії розширеної моделі Слетера-Такагі [2, 28].

Четвертий доданок у (2.3) ефективно описує взаємодію дейтронів із зовнішнім електричним полем E_1. Тут μ_{f1} – ефективний дипольний момент водневих зв'язків, які, як показано в [30], дорівнюють сумі дипольних моментів тетраедрів і водневих зв'язків, причому

$$\mu_{11} = -\mu_{31} = \mu_1 \cos\gamma, \qquad \mu_{21} = -\mu_{41} = \mu_2 \sin\gamma.$$

Враховуючи специфіку кристалічної структури сегнетоелектриків MD_2XO_4 для розрахунку термодинамічного потенціалу використаємо наближення чотиричастинкового кластера за короткосяжними взаємодіями [2, 28]. До того ж далекосяжні взаємодії враховуються у наближенні молекулярного поля. У кластерному наближенні термодинамічний потенціал сегнетоелектрика MD_2XO_4 має такий вигляд:

$$\begin{aligned}
G(4) = NH^{(0)} &+ \frac{1}{2}\sum_{\substack{qf\\q'f'}} J_{ff'}(qq')\frac{\langle\sigma_{qf}\rangle}{2}\frac{\langle\sigma_{q'f'}\rangle}{2} + \\
&+ \frac{1}{2}T\sum_q\sum_{f=1}^4 \ln Z^{(1)}_{qf4} - \sum_q T\ln Z^{(4)}_{q4} - Nv\sigma_4\varepsilon_4, \quad (5)
\end{aligned}$$

де $Z^{(1)}_{qf4} = Spe^{-\beta\hat{H}^{(1)}_{qf}(4)}$, $Z^{(4)}_{q4} = Spe^{-\beta\hat{H}^{(4)}_q(4)}$, $\beta = \frac{1}{k_BT}$ – одночастинкова і чотиричастинкова статистичні суми.

Одночастинкові та чотиричастинковий гамільтоніани дейтронів мають вигляд

$$\hat{H}^{(1)}_{qf} = \frac{\bar{x}_{fj}}{\beta}\frac{\sigma_{qf}}{2}, \qquad (6)$$

$$\begin{aligned}
\hat{H}^{(4)}_q(4) &= (-\delta_{s6}\varepsilon_6 - 2\delta_{16}\varepsilon_6)\left(\frac{\sigma_{q1}}{2}\frac{\sigma_{q2}}{2}\frac{\sigma_{q3}}{2} + \right. \\
&+ \left. \frac{\sigma_{q1}}{2}\frac{\sigma_{q2}}{2}\frac{\sigma_{q4}}{2} + \frac{\sigma_{q1}}{2}\frac{\sigma_{q3}}{2}\frac{\sigma_{q4}}{2} + \frac{\sigma_{q2}}{2}\frac{\sigma_{q3}}{2}\frac{\sigma_{q4}}{2}\right) + \\
&+ 2(\delta_{a4}\varepsilon_4 - \delta_{14}\varepsilon_4)\left(\frac{\sigma_{q1}}{2}\frac{\sigma_{q2}}{2}\frac{\sigma_{q4}}{2} - \frac{\sigma_{q2}}{2}\frac{\sigma_{q3}}{2}\frac{\sigma_{q4}}{2}\right) + \\
&+ (V + \delta_{a6}\varepsilon_6)\left(\frac{\sigma_{q1}}{2}\frac{\sigma_{q2}}{2} + \frac{\sigma_{q3}}{2}\frac{\sigma_{q4}}{2}\right) + \qquad (7) \\
&+ (V - \delta_{a6}\varepsilon_6)\left(\frac{\sigma_{q2}}{2}\frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q4}}{2}\frac{\sigma_{q1}}{2}\right) + \\
&+ U\left(\frac{\sigma_{q1}}{2}\frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q2}}{2}\frac{\sigma_{q4}}{2}\right) + \Phi\frac{\sigma_{q1}}{2}\frac{\sigma_{q2}}{2}\frac{\sigma_{q3}}{2}\frac{\sigma_{q4}}{2} - \\
&- \frac{1}{4}(\delta_{s6}\varepsilon_6 - 2\delta_{16}\varepsilon_6)\sum_{f=1}^4\frac{\sigma_{qf}}{2} + \\
&- \frac{1}{2}(\delta_{a4}\varepsilon_4 + \delta_{14}\varepsilon_4)\left(\frac{\sigma_{q1}}{2} - \frac{\sigma_{q3}}{2}\right) - \\
&- \sum_{f=1}^4\frac{x_{fj}}{\beta}\frac{\sigma_{qf}}{2},
\end{aligned}$$

У (2.6) і (2.7) використані такі позначення:

$$\begin{aligned}
x_{\substack{1\\3}} &= \beta[-\Delta_4 + 2\nu_{\substack{1\\3}}\eta^{(1)}_1 + 2\nu_{\substack{3\\1}}\eta^{(1)}_3 + 2\nu_2\eta^{(1)}_2 + 2\nu_2\eta^{(1)}_4 + \\
&\quad -2\psi_6\varepsilon_6 \pm 2\psi_4\varepsilon_4 \pm \mu_1\cos\gamma E_1], \\
x_{\substack{2\\4}} &= \beta[-\Delta_j + 2\nu_2\eta^{(1)}_1 + 2\nu_2\eta^{(1)}_3 + 2\nu_{\substack{1\\3}}\eta^{(1)}_2 + 2\nu_{\substack{3\\1}}\eta^{(1)}_4 + \\
&\quad -2\psi_6\varepsilon_6 \pm \mu_2\sin\gamma E_1]. \qquad (8) \\
\bar{x}_f &= -\beta\Delta_4 + x_f,
\end{aligned}$$

де Δ_4 – ефективне поле, яке створене сусідніми поза межами кластера зв'язками.

Унарні функції розподілу дейтронів на основі (2.6) і (2.7) отримуємо в такому вигляді:

$$\begin{aligned}
\eta^{(1)}_1 &= \mathrm{th}(\frac{\bar{x}_f}{2}), \\
\eta^{(1)}_{\substack{1\\3}} &= \frac{1}{D_4}(\mathrm{sh}\,A_1 + d\,\mathrm{sh}\,A_2 \pm aa_6\,\mathrm{sh}\,A_3 \pm \frac{a}{a_6}\,\mathrm{sh}\,A_4 \pm \\
&\pm b\,\mathrm{sh}\,A_5 \mp b\,\mathrm{sh}\,A_6 + b\,\mathrm{sh}\,A_7 + b\,\mathrm{sh}\,A_8) = \frac{m_{\substack{1\\3}(4)}}{D_4}, \qquad (9) \\
\eta^{(1)}_{\substack{2\\4}} &= \frac{1}{D_4}(\mathrm{sh}\,A_1 - d\,\mathrm{sh}\,A_2 \pm aa_6\,\mathrm{sh}\,A_3 \mp \frac{a}{a_6}\,\mathrm{sh}\,A_4 + \\
&+ b\,\mathrm{sh}\,A_5 + b\,\mathrm{sh}\,A_6 \pm b\,\mathrm{sh}\,A_7 \mp b\,\mathrm{sh}\,A_8) = \frac{m_{\substack{2\\4}(4)}}{D_4},
\end{aligned}$$

де

$$\begin{aligned}
D_4 = \mathrm{ch}\,A_1 + d\,\mathrm{ch}\,A_2 + aa_6\,\mathrm{ch}\,A_3 + \frac{a}{a_6}\,\mathrm{ch}\,A_4 + \\
+ b\,\mathrm{ch}\,A_5 + b\,\mathrm{ch}\,A_6 + b\,\mathrm{ch}\,A_7 + b\,\mathrm{ch}\,A_8,
\end{aligned}$$

Тут використані такі позначення:

$$a = e^{-\beta\varepsilon}, \quad b = e^{-\beta w}, \quad d = e^{-\beta w_1}, \quad a_6 = e^{-\beta\delta_{a6}\varepsilon_6},$$

$$A_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2}(x_1 \pm x_2 + x_3 \pm x_4) + \beta\delta_{s6}\varepsilon_6 \pm \beta\delta_{s6}\varepsilon_6,$$
$$A_{\frac{3}{4}} = \frac{1}{2}(x_1 \pm x_2 - x_3 \mp x_4) + \beta\delta_{a4}\varepsilon_4,$$
$$A_{\frac{5}{6}} = \frac{1}{2}(\pm x_1 + x_2 \mp x_3 + x_4) - \beta\delta_{16}\varepsilon_6 \pm \beta\delta_{14}\varepsilon_4,$$
$$A_{\frac{7}{8}} = \frac{1}{2}(x_1 \pm x_2 + x_3 \mp x_4) - \beta\delta_{16}\varepsilon_6.$$

У кластерному наближенні [2, 28] параметр Δ_4 визначається з умови самоузгодження: середнє значення квазіспіна $\eta_f^{(1)}(i)$ не повинно залежати від того, по якому розподілу Гіббса (з чотири- чи одночастинковим гамільтоніаном) воно розраховане.

Вилучаючи параметр Δ_4, використовуючи (2.9), отримаємо:

$$x_{\frac{1}{3}} = \frac{1}{2}\ln\frac{1+\eta^{(1)}_{\frac{1}{3}}}{1-\eta^{(1)}_{\frac{1}{3}}} + \beta\nu_{\frac{1}{3}}\eta_1^{(1)} + \beta\nu_{\frac{3}{1}}\eta_3^{(1)} +$$
$$+\beta\nu_2[\eta_2^{(1)} + \eta_4^{(1)}] - \beta\psi_6\varepsilon_6 \pm \beta\psi_4\varepsilon_4 \pm \frac{\beta\mu_1}{2}\cos\gamma E_1,$$
$$x_{\frac{2}{4}} = \frac{1}{2}\ln\frac{1+\eta^{(1)}_{\frac{2}{4}}}{1-\eta^{(1)}_{\frac{2}{4}}} + \beta\nu_2[\eta_1^{(1)} + \eta_3^{(1)}] + \beta\nu_{\frac{1}{3}}\eta_2^{(1)} + \quad (10)$$
$$+\beta\nu_{\frac{3}{1}}\eta_4^{(1)} - \beta\psi_6\varepsilon_6 \pm \frac{\beta\mu_2}{2}\sin\gamma E_1.$$

Якщо до кристала не прикладені зовнішні електричні поля і напруги, то

$$\eta^{(1)} = \eta_1^{(1)} = \eta_2^{(1)} = \eta_3^{(1)} = \eta_4^{(1)} = \frac{\operatorname{sh}(2x+\beta\delta_{s6}\varepsilon_6) + 2b\operatorname{sh}(x-\beta\delta_{16}\varepsilon_6)}{\operatorname{ch}(2x+\beta\delta_{s6}\varepsilon_6) + 4b\operatorname{ch}(x-\beta\delta_{16}\varepsilon_6) + 2a + d} = \frac{m}{D},$$

а

$$x = \frac{1}{2}\ln\frac{1+\eta^{(1)}}{1-\eta^{(1)}} + \beta\nu_c\eta^{(1)} - \beta\psi_6\varepsilon_6,$$
$$\nu_c = \nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3. \quad (11)$$

III. Поперечні діелектричні, п'єзоелектричні і пружні характеристики ДСОФ

Розрахувавши власні значення одно- і чотиричастинкового гамільтоніанів, отримуємо одно- і чотиричастинкові статистичні суми і знаходимо термодинамічний потенціал у розрахунку на примітивну комірку в такому вигляді:

$$\begin{aligned} g(4) &= \frac{\bar v}{2}(c_{66}^{E0}\varepsilon_6^2 + c_{44}^{E0}\varepsilon_4^2) - \bar v e_{14}^0\varepsilon_4 E_1 - \frac{\bar v}{2}\chi_{11}^{\varepsilon 0}E_1^2 + \\ &+2T\ln 2 + \frac{1}{2}\nu_1[\eta_1^{(1)2} + \eta_3^{(1)2} + \eta_2^{(1)2} + \eta_4^{(1)2}] + \\ &+\nu_3[\eta_1^{(1)}\eta_3^{(1)} + \eta_2^{(1)}\eta_4^{(1)}] + \\ &+\nu_2[\eta_1^{(1)}\eta_2^{(1)} + \eta_2^{(1)}\eta_3^{(1)} + \eta_3^{(1)}\eta_4^{(1)} + \eta_4^{(1)}\eta_1^{(1)}] - \\ &-\frac{1}{2}T\ln[1-\eta_1^{(1)2}] - \frac{1}{2}T\ln[1-\eta_2^{(1)2}] - \\ &-\frac{1}{2}T\ln[1-\eta_3^{(1)2}] - \frac{1}{2}T\ln[1-\eta_4^{(1)2}] - \\ &-2T\ln D_4 - \bar v\sigma_4\varepsilon_4, \end{aligned} \quad (3.1)$$

де $\bar v = \frac{v}{k_B}$, k_B – стала Больцмана,

З умов термодинамічної рівноваги

$$\frac{1}{\bar v}\left(\frac{\partial g(4)}{\partial\varepsilon_4}\right)_{E_1,\sigma_4} = 0,\ \frac{1}{\bar v}\left(\frac{\partial g(4)}{\partial\varepsilon_6}\right)_{E_1} = 0,$$
$$\frac{1}{\bar v}\left(\frac{\partial g(4)}{\partial E_1}\right)_{\sigma_4} = -P_1$$

отримуємо

$$\begin{aligned} \sigma_4 &= c_{44}^{E0}\varepsilon_4 - e_{14}^0 E_1 - \frac{2\psi_4}{v}\frac{1}{2}(\eta_1^{(1)} - \eta_3^{(1)}) - \\ &-\frac{2\delta_{a4}}{vD_4}\varkappa_{s1}^a - \frac{2\delta_{14}}{vD_4}\varkappa_{s2}^b, \end{aligned} \quad (3.2)$$
$$\begin{aligned} 0 &= c_{66}^{E0}\varepsilon_6 + \frac{2\psi_6}{vD_4}(2\varkappa_{s1} + \varkappa_{s1}^b + \varkappa_{s3}^b) + \\ &+\frac{2\delta_{a6}}{vD_4}\varkappa_{c2}^a - \frac{2\delta_{s6}}{vD_4}\varkappa_{s1} + \frac{2\delta_{16}}{vD_4}(\varkappa_{s1}^b + \varkappa_{s3}^b), \end{aligned}$$
$$\begin{aligned} P_1 &= e_{14}^0\varepsilon_4 + \chi_{11}^{\varepsilon 0}E_1 + \frac{2\mu_1\cos\gamma}{v}\frac{1}{2}(\eta_1^{(1)} - \eta_3^{(1)}) + \\ &+\frac{2\mu_2\sin\gamma}{v}\frac{1}{2}(\eta_2^{(1)} - \eta_4^{(1)}), \end{aligned} \quad (3.3)$$

де використані такі позначення:

$$\varkappa^a_{s\frac{1}{2}} = aa_6\operatorname{sh}A_3 \pm \frac{a}{a_6}\operatorname{sh}A_4,\quad \varkappa^b_{s\frac{1}{2}} = b(\operatorname{sh}A_5 \pm \operatorname{sh}A_6),$$
$$\varkappa^a_{c2} = aa_6\operatorname{ch}A_3 - \frac{a}{a_6}\operatorname{ch}A_4,\quad \varkappa^b_{s\frac{3}{4}} = b(\operatorname{sh}A_7 \pm \operatorname{sh}A_8),$$
$$\varkappa_{s1} = \operatorname{sh}A_1.$$

Використовуючи співвідношення (3.2) і (3.3), можна отримати вирази для поперечних п'єзоелектричних, статичних діелектричних і пружних характеристик ДСОФ.

Ізотермічний коефіцієнт п'єзоелектричної напруги недеформованого кристала отриманий у такому вигляді:

$$\begin{aligned} e_{14}^T &= -\left(\frac{\partial\sigma_4}{\partial E_1}\right)_{\varepsilon_4} = e_{14}^0 + \\ &+\beta\frac{\mu_1\cos\gamma + \mu_2\sin\gamma}{v}\frac{\psi_4(aa_6 + \varkappa^b) - \delta_{a4}aa_6 - \delta_{14}\varkappa^b}{D - 2(aa_6 + \varkappa^b)\varphi_a^\eta} + \\ &+\beta\frac{\mu_1\cos\gamma - \mu_2\sin\gamma}{v}\frac{\psi_4(\frac{a}{a_6} + \varkappa^b) - \delta_{a4}\frac{a}{a_6} - \delta_{14}\varkappa^b}{D - 2(\frac{a}{a_6} + \varkappa^b)\varphi_a^\eta}, \end{aligned} \quad (3.4)$$

де використані такі позначення:

$$\varkappa = \varkappa_1^a + 2\varkappa^b = aa_6 + \frac{a}{a_6} + 2b\operatorname{ch}(x - \beta\delta_{16}\varepsilon_6),$$
$$\varphi_a^\eta = \frac{1}{1-\eta^{(1)2}} + \beta\nu_a \quad \nu_a = \nu_1 - \nu_3.$$

Ізотермічні статичні поперечні діелектричні сприйнятливості недеформованого затиснутого кристала мають такий вигляд:

$$\begin{aligned} \chi_{11}^{\varepsilon T} &= -\left(\frac{\partial P_1}{\partial E_1}\right)_{\varepsilon_4} = \chi_{11}^{\varepsilon 0} + \\ &+\frac{(\mu_1\cos\gamma + \mu_2\sin\gamma)^2}{v}\frac{\beta}{2}\frac{aa_6 + \varkappa^b}{D - 2(aa_6 + \varkappa^b)\varphi_a^\eta} + \\ &+\frac{(\mu_1\cos\gamma - \mu_2\sin\gamma)^2}{v}\frac{\beta}{2}\frac{\frac{a}{a_6} + \varkappa^b}{D - 2(\frac{a}{a_6} + \varkappa^b)\varphi_a^\eta}. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Ізотермічна стала п'єзоелектричної напруги

$$h_{14}^T = -\left(\frac{\partial E_1}{\partial \varepsilon_4}\right)_{T,P_1} = \frac{e_{14}^T}{\chi_{11}^{\varepsilon T}}. \quad (3.6)$$

Розрахуємо тепер внесок у пружну сталу, зумовлений впорядкуванням дейтронів за наявності механічної напруги σ_4. З (3.2) отримуємо вираз для ізотермічної пружної сталої c_{44}^E:

$$\begin{aligned} c_{44}^{ET} &= \left(\frac{\partial \sigma_4}{\partial \varepsilon_4}\right)_E = c_{44}^{E0} - \\ &-\frac{2\psi_4}{v}\beta\Big[\frac{\psi_4(aa_6+\varkappa^b)-\delta_{a4}aa_6-\delta_{14}\varkappa^b}{D-2(aa_6+\varkappa^b)\varphi_a^\eta} + \\ &+\frac{\psi_4(\frac{a}{a_6}+\varkappa^b)-\delta_{a4}\frac{a}{a_6}-\delta_{14}\varkappa^b}{D-2(\frac{a}{a_6}+\varkappa^b)\varphi_a^\eta}\Big] + \\ &+\frac{4\varphi_a^\eta}{vD}\beta(\delta_{a4}aa_6+\delta_{14}\varkappa^b)\frac{\psi_4(aa_6+\varkappa^b)-\delta_{a4}aa_6-\delta_{14}\varkappa^b}{D-2(aa_6+\varkappa^b)\varphi_a^\eta} + \\ &+\frac{4\varphi_a^\eta}{vD}\beta(\delta_{a4}\frac{a}{a_6}+\delta_{14}\varkappa^b)\frac{\psi_4(\frac{a}{a_6}+\varkappa^b)-\delta_{a4}aa_6-\delta_{14}\varkappa^b}{D-2(\frac{a}{a_6}+\varkappa^b)\varphi_a^\eta} + \\ &+\frac{2\psi_4}{vD}\beta(\delta_{a4}\varkappa_1^a+\delta_{14}\varkappa^b)-\frac{2}{vD}\beta(\delta_{a4}^2\varkappa_1^a+\delta_{14}^2\varkappa^b). \end{aligned} \quad (3.7)$$

Підставляючи вираз для поля E_1, отриманий із рівняння для поляризації P_1, у співвідношення $\sigma_4(\varepsilon_4, E_1)$ (3.2), одержуємо вираз для напруги $\sigma_4(\varepsilon_4, P_1)$, на основі якої можна розрахувати пружну сталу при $P_1 = const$. В результаті,

$$c_{44}^{PT} = c_{44}^{ET} + e_{14}^T h_{14}^T. \quad (3.8)$$

Отже, вирази (3.2), (3.3) можна записати в такому вигляді:

$$\sigma_4 = c_{44}^{ET}\varepsilon_4 - e_{14}^T E_1, \quad P_1 = e_{14}^T\varepsilon_4 + \chi_{11}^{\varepsilon T} E_1, \quad (3.9)$$
$$\sigma_4 = c_{44}^{PT}\varepsilon_4 - h_{14}^T P_1, \quad E_1 = -h_{14}^T\varepsilon_4 + k_{11}^{\varepsilon T} P_1 \quad (3.10)$$

Отримані співвідношення є рівняннями п'єзоефекту і співпадають із рівняннями, які отримані феноменологічно [34]. Але коефіцієнти в (3.2), (3.3) отримані на основі мікроскопічної теорії.

На основі систем рівнянь (3.10) і (3.11) можна розрахувати: ізотермічний коефіцієнт п'єзоелектричної деформації

$$d_{14}^T = \left(\frac{\partial P_1}{\partial \sigma_4}\right)_{E_1} = \frac{e_{14}^T}{c_{44}^{ET}}; \quad (3.11)$$

ізотермічну сталу п'єзоелектричної деформації

$$g_{14}^T = -\left(\frac{\partial E_1}{\partial \sigma_4}\right)_{P_1} = \frac{e_{14}^T}{c_{44}^{ET}\chi_{11}^{\varepsilon T} - e_{14}^{T2}}; \quad (3.12)$$

ізотермічну статичну діелектричну сприйнятливість при $\sigma_4 = const$

$$\chi_{11}^{\sigma T} = \left(\frac{\partial P_1}{\partial E_1}\right)_{\sigma_4} = \chi_{11}^{\varepsilon T} + e_{14}^T d_{14}^T. \quad (3.13)$$

Отже, ми отримали мікроскопічні вирази для e_{14}^T, $\chi_{11}^{\varepsilon T}$ і c_{44}^{ET}, а всі інші характеристики виражаються через них.

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

Тепер проаналізуємо результати числових розрахунків, отриманих в межах запропонованої моделі поперечних діелектричних, п'єзоелектричних і пружних характеристик кристалів типу KD_2PO_4 і порівняємо їх з відповідними експериментальними даними для цих сполук. Вважатимемо [26, 27], що розвинена нами теорія справедлива і для $M(H_{1-x}D_x)_2XO_4$ з усередненими ефективними мікропараметрами. Підставою для цього є істотне пригнічення тунелювання короткосяжними кореляціями [23].

Для числових розрахунків температурних залежностей фізичних характеристик кристалів $M(H_{1-x}D_x)_2XO_4$, які отримані в попередніх розділах, необхідно знайти значення ефективних параметрів. 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 під час розгляду відповідних поздовжніх характеристик кристалів $M(H_{1-x}D_x)_2XO_4$ [26].

Під час розрахунку поперечних характеристик потрібно визначити ще такі ефективні параметри:
– енергію далекосяжної взаємодії ν_a,
– деформаційні потенціали ψ_4, δ_{a4}, δ_{14},
– ефективний дипольний момент μ_1,
– "затравочну" діелектричну сприйнятливість $\chi_{11}^{\varepsilon 0}$,
– "затравочну" пружну сталу c_{44}^{E0},
– "затравочний" коефіцієнт п'єзоелектричної напруги e_{14}^0.

Вважаємо [27], що кристалам $M(H_{1-x}D_x)_2XO_4$ з різними значеннями x відповідають усереднені ефективні параметри, наприклад,

$$\nu_a(x) = \nu_{aH}(1-x) + \nu_{aD}(x),$$

$$\mu_1(x) = \mu_{1H}(1-x) + \mu_{1D}(x).$$

Для визначення оптимальних параметрів теорії ми використали температурні залежності фізичних характеристик кристалів $M(H_{1-x}D_x)_2XO_4$, які отримані експериментально. Зокрема, для $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ ε_{11}^σ [31], d_{14H} [32], $d_{140,12H}$ [33], c_{44H}^E [34], $c_{440,12H}^E$ [33]; для RbH_2PO_4 ε_{11}^σ [33], d_{14H} [33], c_{44H}^E [33]; для KH_2AsO_4 ε_{11}^σ [35], d_{14} [36], c_{44}^E [36].

Параметри ν_a і μ_1 визначаються з умови найкращого узгодження теорії з експериментом для поперечної діелектричної проникності $\varepsilon_{11}^\sigma(0,T)$, причому потрібно прийняти, що величина $\mu_1(x)$ слабко збільшується зі зростанням температури:

$$\mu_1(x) = \mu_1^0(x) + k_\mu(T - T_c).$$

Параметри ψ_4, δ_{a4} і δ_{14} визначались мірою узгодження результатів теорії і експериментів для п'єзомодулів e_{14}, d_{14}, h_{14} і g_{14}, а також пружної сталої

c_{44}^E. ”Затравочні” величини $\chi_{11}^{\varepsilon 0}$, e_{14}^0, $c_{44}^{E0} = 1/s_{44}^{E0}$ визначаються з умови найкращого узгодження теорії з відповідними експериментальними даними у температурних областях, які значно віддалені від температури переходу T_c.

Отриманий набір оптимальних параметрів на основі “прив’язки” розрахованих поперечних характеристик кристалів $\mathrm{M(H_{1-x}D_x)_2XO_4}$ до відповідних експериментальних даних наведений у табл. 2.

Таблиця 2

Оптимальні набори параметрів для $\mathbf{KH_2PO_4}$ (KDP), $\mathbf{K(H_{0.12}D_{0.88})_2PO_4}$ (DKDP), $\mathbf{RbH_2PO_4}$ (RDP), $\mathbf{KH_2AsO_4}$ (KDA)

	KDP	DKDP	RDP	KDA
$\frac{\varepsilon}{k_B}$(K)	56	88,6	60	35,5
$\frac{w}{k_B}$(K)	422	815	440	385
$\frac{\nu_3(0)}{k_B}$(K)	17,91	34,90	29,13	17,43
$\frac{\psi_6}{k_B}$(K)	-150	-140	-130	-170
$\frac{\delta_{s6}}{k_B}$(K)	82	50	50	130
$\frac{\delta_{a6}}{k_B}$(K)	-500	-1000	-500	-500
$\frac{\delta_{16}}{k_B}$(K)	-400	-400	-300	-500
$\frac{\nu_a}{k_B}$(K)	7	17	28	20
μ_1^0 ($CGSEq\cdot$ см)	4,27	5,52	3,68	4,85
$k_\mu \cdot 10^{-3}$ ($CGSEq$·см/K)	5,7	4,2	5,7	6,4
χ_{11}^0	0,8	0,65	1,25	0,7
$\frac{\psi_4}{k_B}$,(K)	124	188	152	370
$\frac{\delta_{a4}}{k_B}$,(K)	92	95	80	70
$\frac{\delta_{14}}{k_B}$,(K)	80	300	5	30
$c_{44}^0 \cdot 10^{-10}$ (дин/см^2)	13	12,85	10,6	10,8
e_{14}^0 ($CGSEq$/см^2)	500	500	2000	2000

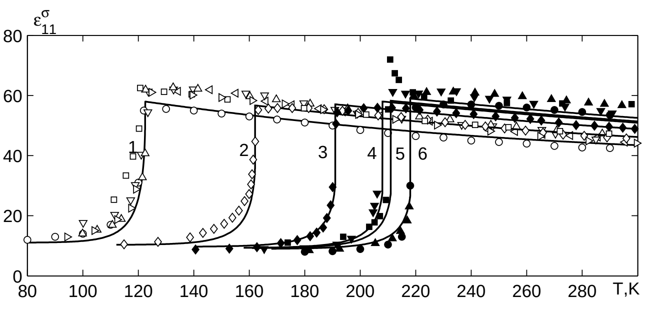


Рис. 2. Температурна залежність поперечної проникності $\mathrm{K(H_{1-x}D_x)_2PO_4}$ за різних x: 0.0 – 1, ◽ [37], ◃ [34], ▿ [18], △ [39], ▹ [40], ○ [31]; 0.35 – 2, ◇ [31]; 0.64 – 3, ◆ [31]; 0.84 – 4, ▼ [35]; 0.88 – 5, ■ [33]; 0.98 – 6, ● [31], ▲ [18]. Точки – експериментальні значення, лінії – криві, що розраховані теоретично

Розглянемо тепер отримані результати. На рис. 2 наведено температурні залежності розрахованих поперечних статичних діелектричних проникностей механічно вільних кристалів $\mathrm{K(H_{1-x}D_x)_2PO_4}$ і результати експериментальних вимірювань, які можна поділити на дві групи.

Перша – це роботи [33, 34, 37], в яких в околі T_c спостерігався λ-подібний характер ε_{11}^σ, друга – роботи [18, 31, 35, 38, 39, 40], в яких ε_{11}^σ має куполоподібну поведінку. У [31] виявлено, що поява λ-подібного піка, як проекції аномалії ε_{33}^σ, зумовлена неточністю орієнтації x-зрізів, які використовували. У цій роботі проведено детальні вимірювання температурної залежності ε_{11}^σ для кристалів $\mathrm{K(H_{1-x}D_x)_2PO_4}$ з різними ступенями дейтерування x. Виявлено дуже слабку залежність значень ε_{11}^σ від концентрації x. Величина $\varepsilon_{11}^{\sigma max}$ зростає від 56,4 за $x = 0,00$ до 57,4 при $x = 0,98$. У точці фазового переходу спостерігається стрибок ε_{11}^σ, який із зростанням x також зростає. Значення ε_{11}^σ [31] за різних x на 6–10% менші в параелектричній фазі від даних інших робіт.

Ефективні дипольні моменти μ_{1H}^0 і μ_{1D}^0 вибрані такими, щоб результати розрахунку ε_{11}^σ відповідали даним роботи [31]. Отримано добрий кількісний опис температурного ходу ε_{11}^σ для $\mathrm{KH_2PO_4}$ і $\mathrm{K(H_{0,02}D_{0,98})_2PO_4}$, які одержані в роботі [31], однак теорія не відтворює куполоподібної поведінки проникності ε_{11}^σ. Величина стрибка ε_{11}^σ при $T = T_c$ дорівнює 3,25 для $\mathrm{KH_2PO_4}$ і 32,8 для $\mathrm{K(H_{0,02}D_{0,98})_2PO_4}$, що задовільно узгоджуються із, відповідно, 4,0 і 37,1 [18] і 5,2 і 37,5 [31].

На рис. 3 зображено температурні залежності ε_{11}^σ кристалів $\mathrm{KH_2PO_4}$, $\mathrm{K(H_{0,12}D_{0,88})_2PO_4}$, $\mathrm{RbH_2PO_4}$ і $\mathrm{KH_2AsO_4}$.

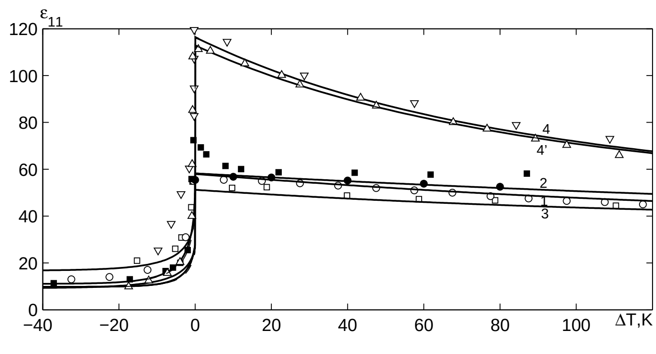
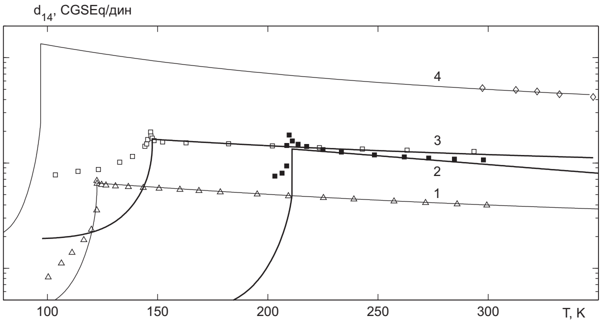


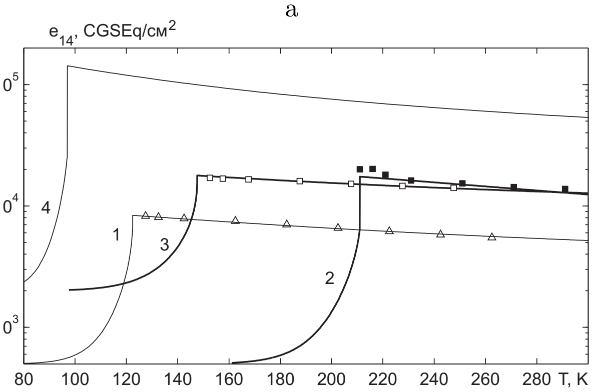
Рис. 3. Температурна залежність поперечної проникності сегнетоелектричних ортофосфатів: $\mathrm{KH_2PO_4}$ – 1, ○ [31]; $\mathrm{K(H_{0.12}D_{0.88})_2PO_4}$ – 2, ● [31], ■ [33]; $\mathrm{RbH_2PO_4}$ – 3, ◽ [33]; $\mathrm{KH_2AsO_4}$ – 4, △ [35]. Точки – експериментальні, лінії – криві, що розраховані теоретично

Як видно, розраховані в межах запропонованої теорії криві ε_{11}^σ добре описують дані експериментів, за винятком кристала $\mathrm{KH_2AsO_4}$ в сегнетофазі. Для кристалів $\mathrm{KH_2PO_4}$, $\mathrm{K(H_{0,12}D_{0,88})_2PO_4}$, $\mathrm{RbH_2PO_4}$ значення поперечних проникностей механічно вільного і затиснутого кристалів практично збігаються, оскільки значення п'єзомодулів e_{14} і d_{14} є малими. У випадку KH_2AsO_4 крива 4 відповідає $\varepsilon_{11}^{\sigma}$, а крива 4' – $\varepsilon_{11}^{\varepsilon}$. У разі ізоморфного заміщення K → Rb значення проникності $\varepsilon_{11}^{\sigma}$ незначно зменшується в параелектричній фазі і збільшується в сегнетофазі. За заміни P → As значно зростає величина $\varepsilon_{11}^{\sigma}$ у парафазі і незначно – в сегнетофазі.

Температурні залежності коефіцієнтів п'єзоелектричних деформації d_{14} і напруги e_{14} зображені на рис. 4.



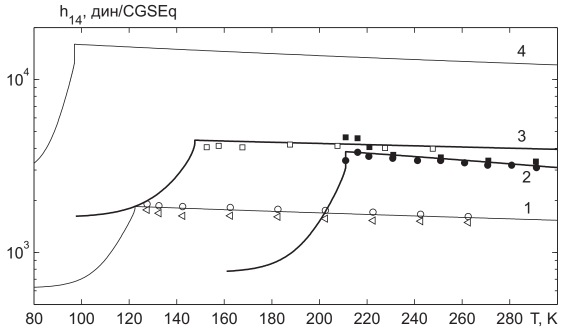
а



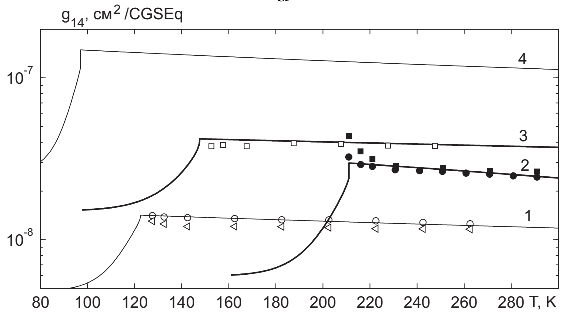
б

Рис. 4. Температурна залежність коефіцієнта п'єзоелектричної деформації d_{14} (а) кристалів KH_2PO_4 – 1, △ [32], $K(H_{0,12}D_{0,88})_2PO_4$ – 2, ■ [33], RbH_2PO_4 – 3, □ [33], KH_2AsO_4 – 4, ◇ [36] і температурна залежність коефіцієнта п'єзоелектричної напруги e_{14} (б) кристалів KH_2PO_4 – 1, △ – $d_{14}[32]/s_{44}^E[34]$, $K(H_{0,12}D_{0,88})_2PO_4$ – 2, ■ – $d_{14}[33]/s_{44}^E[41]$, RbH_2PO_4 – 3, □ – $d_{14}[33]/s_{44}^E[41]$, KH_2AsO_4 – 4. Лінії – криві, що розраховані теоретично

На рис. 5 наведені температурні залежності констант п'єзоелектричних напруги h_{14} і деформації g_{14}, які розраховані на основі отриманих співвідношень (3.7) і (3.14). На цих рисунках наведено й експериментально одержано значення d_{14} за різних температур. Використовуючи дані експериментів для d_{14}, $\varepsilon_{11}^{\sigma}$ і c_{44}^E (s_{44}^E), на основі наведених в роботі термодинамічних співвідношень отримуємо значення e_{14}, h_{14} і g_{14}, які і зображені на рис.4,5. Експериментальні і перераховані п'єзомодулі кількісно добре описуються на основі мікротеорії, за винятком d_{14} [33], в сегнетофазі для RbH_2PO_4. Але дані з роботи [33] не корелюють з результатами роботи [32]. П'єзоелектричні характеристики d_{14}, e_{14}, h_{14} і g_{14} не виявляють аномальної температурної залежності.



а



б

Рис. 5. Температурна залежність константи п'єзоелектричної напруги h_{14} (а) KH_2PO_4 – 1. ◁ – $d_{14}[32]/(s_{44}^E[34]\chi_{11}^{\sigma}[34]$ - $d_{14}^2[32])$, ○ – $d_{14}[32]/(s_{44}^E[34]\chi_{11}^{\sigma}[31]$ - $d_{14}^2[32])$; $K(H_{0,12}D_{0,88})_2PO_4$ – 2, ■ – $d_{14}[33]/(s_{44}^E[41]\chi_{11}^{\sigma}$ [33] - $d_{14}^2[33])$, ● – $d_{14}[33]/(s_{44}^E[41]\chi_{11}^{\sigma}[31]$ - $d_{14}^2[33])$; RbH_2PO_4 – 3, □ – $d_{14}[33]/(s_{44}^E[41]\chi_{11}^{\sigma}$ [33] - $d_{14}^2[33])$, KH_2AsO_4 – 4 і температурна залежність константи п'єзоелектричної деформації g_{36} (б) KH_2PO_4 – 1, ◁ – $d_{14}[32l/\chi_{11}^{\sigma}$ [34], ○ – $d_{14}[32]/\chi_{11}^{\sigma}$ [31], $K(H_{0,12}D_{0,88})_2PO_4$ – 2, ■ – $d_{14}[33]/\chi_{11}^{\sigma}$ [33], ● – $d_{14}[33]/\chi_{11}^{\sigma}$ [31], RbH_2PO_4 – 3, □ – $d_{14}[33]/\chi_{11}^{\sigma}$ [33], KH_2AsO_4 – 4. Лінії – криві, що розраховані теоретично

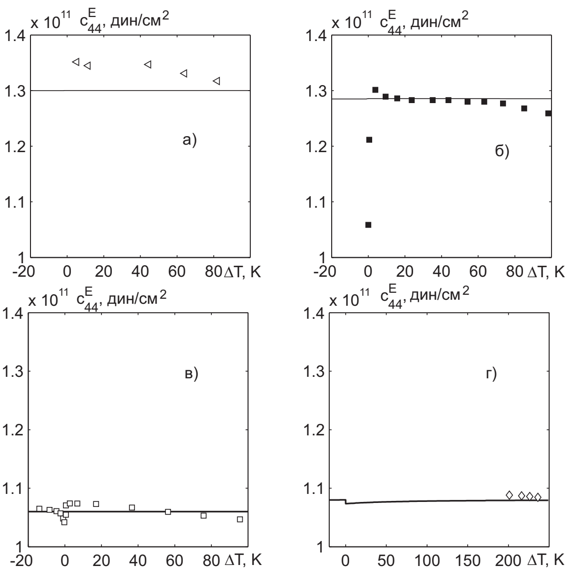


Рис. 6. Температурна залежність пружної сталої c_{44}^E кристалів KH_2PO_4 – а), ◁ – [34], $K(H_{0,12}D_{0,88})_2PO_4$ – б), ■ [41]; RbH_2PO_4 – в), □ – [41], KH_2AsO_4 – г), ◇ – [36]. Лінії – криві, що розраховані теоретично

Не виявлено аномальних температурних залежностей для розрахованих температурних залежностей пружних сталих c_{44}^E (рис. 6) для кристалів, які досліджуються. Результати розрахунків узгоджуються з даними експериментів. Внаслідок того, що п'єзомодулі e_{14} і h_{14} є малими, то $c_{44}^E = c_{44}^P$.

V. Висновки

У цій роботі розглянуто модифіковану протонну модель, у межах якої можна вивчати впливи механічної напруги σ_4 та електричного поля E_1 з врахуванням спонтанної деформації ε_6 на поперечні п'єзоелектричні, статичні діелектричні та пружні властивості сегнетоелектриків типу KD_2PO_4. У межах цієї моделі, використовуючи наближення чотиричастинкового кластера, отримані вирази для коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{14}, статичних поперечних діелектричних сприйнятливостей при сталій деформації χ_{11}^{ε}. У роботі розраховано пружні сталі за постійного поля c_{44}^E. Запропонована модель дала можливість за належного вибору параметрів теорії адекватно кількісно описати експериментальні дані для температурних залежностей діелектричних, п'єзоелектричних та пружних характеристик, які пов'язані з деформацєю ε_4 та полем E_1, сегнетоелектриків $M(H_{1-x}D_x)_2XO_4$. Порівняння отриманих нами результатів для діелектричних, п'єзоелектричних і пружних характеристик для KH_2PO_4 з результатами роботи [13] свідчить про те, що тунелювання практично не впливає на їхню поведінку.

Література

[1] Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. – М.: Наука, 1973. – 327 с.

[2] Левицкий Р.Р., Кориневский Н.А., Стасюк И.В. Теория протонного упорядочения в сегнето- и антисегнетоэлектриках типа ортофосфатов // Укр.физ.журн. – 1974. – Т.19, №8. – С.1289–1297.

[3] Блинц Р., Жекш Б. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Динамика решетки. – М.: Мир, 1975. – 398 с.

[4] Levitskii R.R., Zachek I.R., Vdovych A.S., Sorokov S.I. Thermodynamics and dynamical properties of the KH_2PO_4 type ferroelectric compounds. A unified model // Condens. Matter Phys. – 2009. – Vol. 12, No 1. – P. 75–119.

[5] Yomosa Sh., Nagamiya T. The phase transition and the piezoelectric effect of KH_2PO_4. // Progr. Theor. Phys. – 1949. – V. 4, № 3. – P. 263–274.

[6] Slater J.C. Theory of the transition in KH_2PO_4. // J. Chem. Phys. – 1941. – V. 9, № 1. – P. 16–33.

[7] Стасюк И.В., Билецкий И.Н. Влияние всестороннего и одноосного давления на сегнетоэлектрический фазовый переход в кристаллах типа KH_2PO_4 // Изв. АН СССР, сер. физ. – 1983. – Т. 47. – С. 705.

[8] Стасюк И.В., Билецкий И.Н., Стягар О.Н. Индуцированные внешним давлением фазовые переходы в кристаллах KD_2PO_4. // УФЖ. – 1986. – Т. 31, № 4. – С. 567–571.

[9] Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Zachek I.R., Moina A.P. The KD_2PO_4 ferroelectrics in external fields conjugate to the order parameter: Shear stress σ_6. // Phys. Rev. B. – 2000. – V. 62, №. 10. – P. 6198–6207.

[10] Levitsky R.R., Zachek I.R., Vdovych A.S., Moina A.P. Longitudinal dielectric, piezoelectric, elastic, and thermal characteristics of the KH_2PO_4 type ferroelectrics // J. Phys. Study. – 2010. – Vol. 14, No 1. – P. 1701(17 p.)

[11] Левицький Р.Р., Лісний Б.М., Теорія п'єзоелектричних, пружних та діелектричних властивостей кристалів сім'ї KH_2PO_4 при деформації u_6. Фазовий перехід та п'єзоефект у кристалі KH_2PO_4 // Журн. фіз. досліджень. – 2003, Т. 7, №4. – С. 431–445.

[12] Levitskii R.R., Lisnii B.M. Theory of related to shear strain u_6 physical properties of ferroelectrics and antiferroelectrics of the KH_2PO_4 family // phys. stat. sol. (b). – 2004. – Vol.241, №6. – P.1350–1368.

[13] Lisnii B.M., Levitskii R.R. Theory of physical properties of ferro- and antiferroelectrics of the KH_2PO_4 family related to strains u_4 and u_5 // Ukr. J. Phys. – 2004. – V. 49, №7. – P.701–709.

[14] Стасюк І.В., Камінська Н.М. Теорія спонтанної поляризації і деформації сегнетоелектриків типу KH_2PO_4. // УФЖ. – 1974. – Т. 19, Вип. 2. – С. 237–252.

[15] S. Havlin, E. Litov, E.A. Uehling. Transverse Susceptibility in KH_2PO_4-type crystals // Phys. Rev. B. – 1974. – V. 9, №3. – P. 1024–1028.

[16] Y. Takagi, T. Shigenavi. Transverse Susceptibility and E-Mode Raman Spenctra of a KH_2PO_4 Crystal // J. of Phys. Soc. Japan. – 1975. – V. 39, №2. – P. 440–447.

[17] Havlin S., Litov E., Sompolinsky H. The transverse dielectric properties of KH_2PO_4 // Phys. Lett. – 1975. – Vol. 51A, №1. – P. 33–35.

[18] Havlin S., Litov E., Sompolinsky H. Unified model for the transverse electric susceptibility in KH_2PO_4 and $NH_4H_2PO_4$ - type crystals // Phys. Rev. B. – 1976. – Vol. 14, №3. – P. 1297–1302.

[19] Halvin S. Longitudinal and transverse dielectric constant of KDP-type ferro- and antiferroelectrics // Ferroelectrics. – 1987. – Vol. 71. – P. 183–223.

[20] D.C. Rapport, S. Havlin. Longitudinal and transverse properties of KD_2PO_4 - A monte carlo study // Solid Stat. Comm. – 1979. – V. 29. – P. 611–614.

[21] Sompolinsky H., Havlin S. Effect of short-range interaction on the transverse dynamics of KD_2PO_4 // Phys. Rev. B. – 1977. – Vol.16, №7. – P. 3223–3229.

[22] Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Миц Е.В. Поперечная релаксация в сегнетоэлектриках типа $K(H_{1-x}D_x)PO_4$. – К., 1987. – 48 с. (Препр. / АН УССР. Ин-т теор. физ.; ИТФ-87-115Р).

[23] Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Korinevskii N.A. Collective vibrations of protons in compounds of KH_2PO_4-type. The cluster approximation // Phys. Stat. Sol. (b). – 1979. – Vol. 91, №2. – P. 541–550.

[24] Levitsky R.R., Zachek I.R., Moina A.P., Vdovych A.S. Longitudinal relaxation of mechanically free KH_2PO_4 type crystals. Piezoelectric resonance and sound attenuation // Condens. Matter Phys. – 2008. – Vol. 11, No 3(55). – P. 555–570.

[25] Левицький Р.Р., Зачек І.Р., Вдович А.С. Поперечна релаксація в сегнетоелектриках з водневими зв'язками сім'ї KH_2PO_4 // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т. 10, № 2. – С. 377–388.

[26] Левицький Р.Р., Зачек І.Р., Вдович А.С. Повздовжні діелектричні, п'єзоелектричні, пружні, динамічні та теплові властивості сегнетоелектриків типу KH_2PO_4 // Препринт ICMP-06-08U. – Львів, 2006. – 116 с.

[27] Левицький Р.Р., Зачек І.Р., Вдович А.С. Поперечні діелектричні, п'єзоелектричні, пружні та динамічні властивості сегнетоелектриків типу KH_2PO_4. – Львів, 2007. – 80 с. (Препр. / НАН України. Ін-т фіз. конденс. систем; ICMP-07-24U).

[28] Blinc R., Svetina S. Cluster approximation for order-disorder- type hydrogen-bounded ferroelectrics II. Application to KH_2PO_4 // Phys. Rev. – 1966. – Vol. 147, №2. – P. 430–438.

[29] Levitsky R.R., Korinevsky N.A., Stasjuk I.V. Distribution function and thermodynamical properties of KD_2PO_4, and $ND_4D_2PO_4$ type crystals // Phys. Stat. Sol. b. – 1978. – Vol. 88, №1. – P. 51–63.

[30] Левицький Р.Р., Моїна А.П., Лісний Б.М. Вплив поздовжнього електричного поля на фазовий перехід і фізичні властивості сегнетоелектриків сім'ї KH_2PO_4 // Препринт ICMP-00-12U. – Львів, 2000. – 36 с.

[31] Волкова Е.Н. Физические свойства сегнетоэлектрических твердых растворов $K(D_xH_{1-x})_2PO_4$ // Дисс. ... канд. физ.-матем. наук. – М., 1991. – С. 152.

[32] Иона Ф., Ширанэ Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. – М.: Мир, 1965. – 555 с.

[33] Шувалов Л.А., Желудев И.С, Мнацаканян А.В., Лупудов Ц.Ж., Фиала И. Сегнетоэлектрические аномалии диэлектрических и пьезоэлектрических свойств кристаллов RbH_2PO_4 и KD_2PO_4 // Изв. АН СССР, сер.физ. – 1967. – Т. 31, №11. – С.1919–1922.

[34] Мэзон У. Пьезоэлектрические кристаллы и их применение в ультраакустике. – М.: ИЛ, 1952. – 447 с.

[35] F. Gilletta, M. Chabin. Longitudinal and transverse dielectric properties of KDP Type Crystals // Phys. stat. sol. (b). – 1980. – V. 100. – P. K77-K82.

[36] Adhav.R.S. // J.Appl.Phys. – 1968. – V.39. – P.4095.

[37] Кенциг В. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. – М.: ИЛ, 1960. – 234 с.

[38] Струков Б.А., Баддур А., Копцик В.А., Величко И.А. Электрические и тепловые свойства смешанных сегнетоэлектрических кристаллов $KH_{2(1-x)}D_{2x}PO_4$ // Физ.твердого тела. – 1972. – Т. 14, №4. – С. 1034–1039.

[39] Deguchi K., Nakamura E. Deviation from the Curie-Weiss law in KH_2PO_4 // J.Phys.Soc.Japan. – 1980. – V.49, №5. – P. 1887–1891.

[40] Kaminov I.P. Microwave dielectric properties of $NH_4H_2PO_4$, KH_2AsO_4 and partially deuterated KH_2PO_4 // Phys. Rev. – 1965, Vol. 138, №5A. – P. 1539–1543.

[41] Shuvalov L.A., Mnatsakanyan A.V. The elastic properties of KD_2PO_4 crystals over a wide temperature range. // Sov. Phys. Crystall. – 1966. – Vol. 11, №2. – P. 210–212.

ПОПЕРЕЧНЫЕ СТАТИЧЕСКИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И УПРУГИЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ ТИПА KH_2PO_4

Р.Р. Левицкий[a], А.С. Вдович[a], И.Р. Зачек[b]

[a] *Институт физики конденсированных систем НАН Украины*
ул. Свенцицкого, 1, 79011, Львов, Украина
[b] *Национальный университет "Львівська політехника",*
ул. С. Бандеры, 12, Львов, 79013, Украина

В рамках модифицированной модели протонного упорядочения с учетом лиейных по деформациям ε_6 і ε_4 вкладов в энергию протонной системы в приближении четыречастичного кластера получен термодинамический потенциал и на его основе рассчитаны поперечные статические диэлектрические, пьезоэлектрические и упругие характеристики сегнетоэлектриков типа KD_2PO_4. Проведен тчательный численный анализ полученых результатов, найдены оптимальные наборы микропараметров, которые обеспечивают хорошее количественное описание соответствующих экспериментальных данных для сегнетоэлектриков $M(H_{1-x}D_x)_2XO_4$ (M = K, Rb, X = P, As).

Ключевые слова: сегнетоэлектрики, диэлектрическая проницаемость, пьезоэлектрические константы.

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

УДК: 526.7

TRANSVERSE STATIC DIELECTRIC, PIEZOELECTRIC AND ELASTIC PROPERTIES OF KH_2PO_4 TYPE FERROELECTRICS

R.R. Levitsky[a], A.S. Vdovych[a], I.R. Zachek[b]

[a] *National University "Lvivska Politechnika*
Institute of Applied Mathematics and Fundamental Sciences,
12 S. Bandery Str., Lviv, UA-79013, Ukraine
[b] *National University “Lvivska Politechnika”*
12 S. Bandera Str., 79013, Lviv, Ukraine

Within the modified proton ordering model with taking into account linear in strain ε_6 and ε_4 contributions to the energy of proton system within the four-particle cluster approximation we have obtained thermodynamic potential and on the basis of it the transverse dielectric, piezoelectric and elastic characteristics of the KD_2PO_4 type ferroelectrics are calculated. Numerical analysis of the obtained results is performed, and the set of the theory parameters providing the best fit to the available experimental data for $M(H_{1-x}D_x)_2XO_4$ (M = K, Rb, X = P, As) ferroelectrics is found.

Key words: ferroelectrics, dielectric permittivity, piezoelectric constants.

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

УДК: 526.7