

ВПЛИВ ОДНОВІСНИХ ТА ГІДРОСТАТИЧНОГО ТИСКІВ
НА ТЕРМОДИНАМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ
КВАЗІОДНОВИМІРНИХ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ ТИПУ CsH_2PO_4 Р.Р. Левицький^a, І.Р. Зачек^b, А.С. Вдович^b^a Інститут фізики конденсованих систем НАН України
вул. Свєнцицького 1, 790011, Львів, Україна^b Національний університет “Львівська політехніка”
вул. С. Бандери 12, 79013, Львів, Україна

(Отримано 5 червня 2012 р.)

У межах модифікованої моделі протонного впорядкування квазіодновимірних сегнетоелектриків з водневими зв'язками типу CsH_2PO_4 з врахуванням лінійних за деформаціями ε_i і ε_5 внесків в енергію протонної системи в наближенні двочастинкового кластера розраховано і досліджено вплив гідростатичного та одновісних тисків на термодинамічні характеристики квазіодновимірних цих сегнетоелектриків. При належному виборі мікропараметрів отримано добрий кількісний опис відповідних експериментальних даних для цих кристалів.

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

PACS: 77.84.-s, 64.60.Cn, 77.22.-d, 77.80.-e, 77.80.Bh, 77.65.Bn

УДК: 526.7

I. Вступ

Однією із актуальних проблем у фізиці сегнетоактивних матеріалів є вивчення ефектів, які виникають під дією зовнішніх тисків. Використання високих тисків у експериментальних дослідженнях дає змогу отримати додаткову цінну інформацію про особливості поведінки фізичних характеристик сегнетоактивних сполук, а також дає можливість 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 можливість глибше зрозуміти конкретні механізми фазових переходів в сегнетоактивних матеріалах.

Історія дослідження впливу гідростатичного тиску на фазовий перехід і фізичні характеристики сегнетоактивних матеріалів, зокрема і в сегнетоактивних сполуках з водневими зв'язками типу KH_2PO_4 , нараховує більше тридцяти років. За цей час було накопичено обширний експериментальний матеріал (див., наприклад [1, 2, 3, 4, 5]). Було встановлено, що тиск істотно впливає на фазові переходи в цих кристалах і помітно змінюються при цьому їх фізичні характеристики. Основною причиною зміни під впливом зовнішнього тиску фізичних характеристик сегнетоактивних матеріалів є обумовлені стиском відносні переміщення іонів у кристалах (див. [2, 3]).

Мікроскопічна модель деформованого кристала типу KH_2PO_4 , що знаходиться під дією тиску, була запропонована в роботах [6, 7]. Згідно з цією мо-

деллю, прикладання зовнішнього тиску призводить до появи додаткового внутрішнього поля, лінійного за деформаціями та середніми значеннями псевдоспінів. Енергії протонних конфігурацій також вважаються лінійними функціями деформацій. Досліджено вплив тисків різних симетрій на ці енергії.

Уроботах [8, 9, 10, 11, 12] узгоджено описано вплив зовнішніх гідростатичний та одновісний $p = -\sigma_3$ тиски 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 було покладено припущення, що слетерівські енергії змінюються з тиском в основному внаслідок відповідних змін у віддалі між рівноважними положеннями протона на зв'язку. Щоб описати швидке спадання температури переходу з одновісним тиском $p = -\sigma_3$, слід було припустити, що віддаль з цим тиском зменшується, причому набагато швидше ніж з гідростатичним [11].

У результаті в [8–12] було отримано задовільний опис експериментальних даних для залежностей температур фазового переходу від значень гідростатичного та одновісного $p = -\sigma_2$ тисків, температурних залежностей спонтанних поляризацій, поздовжніх і поперечних діелектричних проникностей при різних значеннях гідростатичного тиску для кристалів KD_2PO_4 і $K(H_{0.13}D_{0.87})_2PO_4$. Аналогічні теорети-

чні та експериментальні дослідження впливу гідростатичного та одновісного тисків на температуру ФП та деякі фізичні характеристики сегнетової солі були проведені в роботах [12, 13].

Вплив гідростатичного тиску на температуру ФП та деякі фізичні характеристики сегнетоелектриків $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ досліджувався в роботах [14–19].

У роботі [20] запропонована узагальнена модель CsH_2PO_4 , на основі якої в наближенні двочастинкового кластера з врахуванням короткосяжних конфігураційних взаємодій протонів у ланцюжках більш коротких водневих зв'язків і далекосяжних взаємодій між цими зв'язками розраховані термодинамічні і динамічні характеристики кристала CsH_2PO_4 . Вплив гідростатичного тиску на характеристики сполук, що розглядаються, враховується, слідуючи [6, 21], шляхом передбачення про монотонну залежність їх мікропараметрів від тиску.

У роботах [22, 23] запропонована модель деформованого кристала CsH_2PO_4 , в якій взаємодія між псевдоспінами в ланцюжку враховується в наближенні двочастинкового кластера, а між ланцюжками – в наближенні молекулярного поля і враховані деформації $\varepsilon_4, \varepsilon_5$, які є в кристалі, навіть при нульовому тиску [25]. У результаті розраховано в сегнетоелектричній фазі температури залежності статичної і динамічної діелектричної проникності механічно вільного кристала та п'єзоелектричні характеристики і в обох фазах – пружні сталі.

У роботі на основі запропонованої в [22, 23] моделі деформованого кристала типу CsH_2PO_4 вивчається вплив одновісних і гідростатичного тисків на температуру фазового переходу, термодинамічні та позовжні статичні діелектричні характеристики кристалів CsH_2PO_4 .

II. Модельний гамільтоніан кристала CsH_2PO_4

Розглянемо систему протонів у CsH_2PO_4 , що рухаються на О-Н...О зв'язках, які утворюють зигзагоподібні ланцюги вздовж b -осі кристала. В ролі примітивної комірки ґратки Браве виберемо розширену примітивну комірку, проекція атомів якої у площині [001] наведена на рис. 1.

Цю комірку утворюють два ланцюжки, кожний з яких містить два сусідні тетраедри PO_4 разом з двома короткими водневими зв'язками, що відносяться до одного з них (тетраедра типу "А"). Водневі зв'язки, які підходять до другого тетраедра (типу "В"), належать двом найближчим структурним

елементам, які його оточують. Гамільтоніан протонної системи CsH_2PO_4 з врахуванням короткосяжних і далекосяжних взаємодій при прикладанні гідростатичного тиску $p = -\sigma_i$, одновісної напруги $\sigma_5 = \sigma_{xz}$ у площині (a, c) під кутом $\frac{\pi}{4}$ до осей і електричного поля E_2 вздовж кристалографічної осі b складаються із "заправочної" і псевдоспінової частин. "Заправочна" енергія U_{pseed} відповідає ґратці важких іонів і явно не залежить від конфігурації протонної підсистеми. Псевдоспінова частина враховує короткосяжні \hat{H}_{short} і далекосяжні \hat{H}_{MF} взаємодії протонів поблизу кисневих тетраедрів PO_4 , а також ефективну взаємодію з електричним полем E_2 . Отже,

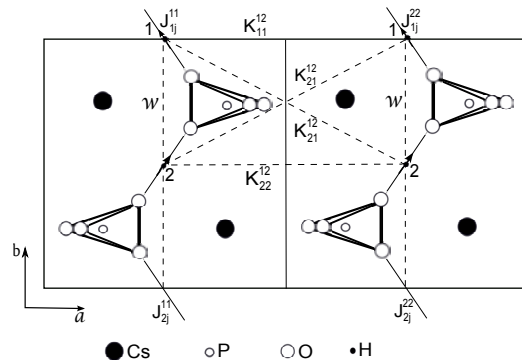


Рис. 1. Примітивна комірка кристала CsH_2PO_4

$$\hat{H} = H^{(0)} + \hat{H}_{2sh} + \hat{H}_{2long} - \sum_q \mu_2 E_2 \left(\frac{\sigma_{q1}^{(1)}}{2} + \frac{\sigma_{q2}^{(1)}}{2} + \frac{\sigma_{q1}^{(2)}}{2} + \frac{\sigma_{q2}^{(2)}}{2} \right), \quad (2.1)$$

де v_2 – об'єм розширеної примітивної комірки, N – загальна кількість примітивних комірок ґратки Браве, $\sigma_{qf}^{(l)}$ – z -компонента оператора псевдоспіна, що відповідає протону, який знаходиться в q -й комірці на f -му зв'язку ($f = 1, 2$) l -го ланцюжка. Власні значення оператора $\sigma_{qf}^{(l)} = \pm 1$ відповідають двом можливим положенням протона на водневому зв'язку, μ_2 – проекція ефективного дипольного моменту на вісь b . Ланцюжки $l = 1$ утворюють підґратку a , а ланцюжки $l = 2$ – підґратку b .

Для розрахунку фізичних характеристик сегнетоактивних сполук типу CsH_2PO_4 використаємо наближення двочастинкового кластера (НДК). В цьому наближенні термодинамічний потенціал CsH_2PO_4 має такий вигляд [24] :

$$G_2 = NH^{(0)} + 2N\nu_2(\eta^{(1)y})^2 - \frac{1}{\beta} \sum_q \left\{ \ln \text{Spe}^{-\beta \hat{H}_{qA2}^{(2)}} - \frac{1}{2} \ln \text{Spe}^{-\beta \hat{H}_{q2}^{(1)1}} - \frac{1}{2} \ln \text{Spe}^{-\beta \hat{H}_{q2}^{(1)2}} \right\}, \quad \beta = 1/k_B T, \quad (2.2)$$

$$\text{де } \nu_2 = \nu + \sum_i \psi_i \varepsilon_i + \psi_5 \varepsilon_5, \quad \nu = \frac{1}{4}(2J + K_1 + K_2), \quad \psi_i = \frac{1}{4}[2\psi_{1i} + (\varphi_{1i} + \varphi_{2i})], \quad \psi_5 = \frac{1}{4}(2\psi_{15} + \varphi_{15} + \varphi_{25}),$$

а $\hat{H}_{qA2}^{(2)}$, $\hat{H}_{q2}^{(1)2}$ – двочастинкові і одностинкові гамільтоніани, що задаються такими виразами:

$$\hat{H}_{qA2}^{(2)} = -2w_2 \left(\frac{\sigma_{q1}^{(1)} \sigma_{q2}^{(1)}}{2} + \frac{\sigma_{q1}^{(2)} \sigma_{q2}^{(2)}}{2} \right) - \frac{y_2}{\beta} \left(\frac{\sigma_{q1}^{(1)}}{2} + \frac{\sigma_{q2}^{(1)}}{2} + \frac{\sigma_{q1}^{(2)}}{2} + \frac{\sigma_{q2}^{(2)}}{2} \right) \quad (2.3)$$

$$\hat{H}_{q2}^{(1)1} = -\frac{\bar{y}_2 \sigma_{qf}^{(1)}}{\beta \frac{2}{2}}, \quad \hat{H}_{q2}^{(1)2} = -\frac{\bar{y}_2 \sigma_{qf}^{(2)}}{\beta \frac{2}{2}}. \quad (2.4)$$

Тут використані такі позначення:

$$y_2 = \beta \left\{ -\Delta^b + 2\nu_2 \eta^{(1)} + \mu_2 E_2 \right\}, \quad (2.5)$$

$$\bar{y}_2 = -\beta \Delta^b + y_2,$$

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

Рівняння для середнього значення псевдоспіна отримуємо в такому вигляді:

$$\eta^{(1)y} = \frac{\text{sh}y_2}{a_2 + \text{ch}y_2} = \frac{\text{sh}y_2}{D_2}, \quad (2.6)$$

де

$$y_2 = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \eta^{(1)y}}{1 - \eta^{(1)y}} + \beta \nu_2 \eta^{(1)y} + \frac{\beta \mu_2 E_2}{2},$$

$$a_2 = e^{-\beta \left(w + \sum_{i=1}^3 \delta_i \varepsilon_i + \delta_5 \varepsilon_5 \right)}.$$

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

Розрахувавши власні значення дво- і одностинкових гамільтоніанів, представимо термодинамічний потенціал CsH_2PO_4 (2.2) у розрахунку на одну примітивну комірку в такому вигляді:

$$g_2 = \frac{G_2}{N} = v_2 U_{pseed} - \frac{4}{\beta} \ln 2 - 2(w + \delta_1 \varepsilon_1 + \delta_2 \varepsilon_2 + \delta_3 \varepsilon_3 + \delta_5 \varepsilon_5) - 2(\nu_2 + \psi_1 \varepsilon_1 + \psi_2 \varepsilon_2 + \psi_3 \varepsilon_3 + \psi_5 \varepsilon_5) (\eta^{(1)y})^2 - \frac{2}{\beta} \ln(1 - (\eta^{(1)y})^2) - \frac{4}{\beta} \ln(a_2 + \text{ch}y_2) - v_2(\sigma_1 \varepsilon_1 + \sigma_2 \varepsilon_2 + \sigma_3 \varepsilon_3) - v_2 \sigma_5 \varepsilon_5. \quad (3.1)$$

Використовуючи рівняння рівноваги

$$\frac{1}{v_2} \left(\frac{\partial g_2}{\partial \varepsilon_i} \right)_{E_2} = 0, \quad \frac{1}{v_2} \left(\frac{\partial g_2}{\partial E_2} \right)_{\varepsilon_i} = -P_2,$$

отримуємо рівняння для деформацій ε_i , ε_5 та поляризації P_2 для CsH_2PO_4 :

$$\sigma_i = c_{i1}^{E0} \varepsilon_1 + c_{i2}^{E0} \varepsilon_2 + c_{i3}^{E0} \varepsilon_3 + c_{i5}^{E0} \varepsilon_5 - e_{2i}^0 E_2 - \frac{2\delta_i \text{ch}y_2 - a_2}{v_2 a_2 + \text{ch}y_2} - \frac{2\psi_i}{v_2} (\eta^{(1)y})^2, \quad (3.2)$$

$$\sigma_5 = c_{15}^{E0} \varepsilon_1 + c_{25}^{E0} \varepsilon_2 + c_{35}^{E0} \varepsilon_3 + c_{55}^{E0} \varepsilon_5 - e_{25}^0 E_2 - \frac{2\delta_5 \text{ch}y_2 - a_2}{v_2 a_2 + \text{ch}y_2} - \frac{2\psi_5}{v_2} (\eta^{(1)y})^2, \quad (3.3)$$

$$P_2 = \chi_{22}^{\varepsilon_0} E_2 + e_{21}^0 \varepsilon_1 + e_{22}^0 \varepsilon_2 + e_{23}^0 \varepsilon_3 + e_{25}^0 \varepsilon_5 + 2 \frac{\mu_2}{v_2} \eta^{(1)y} \quad (3.4)$$

У разі прикладання гідростатичного тиску $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = -p$, $\sigma_5 = 0$; одновісного тиску $\sigma_2 = -p$, $\sigma_1 = \sigma_3 = \sigma_5 = 0$; напруги зсуву $\sigma_5 = p$, $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = 0$.

На основі співвідношень (3.3) і (3.4) отримуємо такі термодинамічні характеристики кристала CsH_2PO_4 :

ізотермічну статичну сприйнятливості механічно затиснутого кристала

$$\chi_{22}^{\varepsilon T} = \left(\frac{\partial P_2}{\partial E_2} \right)_{\varepsilon_i} = \chi_{22}^{\varepsilon_0} + \frac{\mu_2^2}{v_2} \frac{\beta \varkappa}{D - \varkappa \varphi^\eta}, \quad (3.5)$$

де використані такі позначення:

$$\varkappa = \text{ch}y - \eta^{(1)} \text{sh}y, \quad \varphi^\eta = \frac{1}{1 - (\eta^{(1)})^2} + \beta \nu_2;$$

ізотермічні коефіцієнти п'єзоелектричної напруги

$$e_{2i}^T = \left(\frac{\partial P_2}{\partial \varepsilon_i} \right)_{E_2} = e_{2i}^0 + 2 \frac{\mu_2}{v_2} \frac{\beta (\psi_i \varkappa + \delta_i a_2)}{D - \varkappa \varphi^\eta} \eta^{(1)}, \quad (3.6)$$

$$e_{25}^T = \left(\frac{\partial P_2}{\partial \varepsilon_5} \right)_{E_2} = e_{25}^0 + 2 \frac{\mu_2}{v_2} \frac{\beta (\psi_5 \varkappa + \delta_5 a_2)}{D - \varkappa \varphi^\eta} \eta^{(1)};$$

ізотермічні пружні сталі при сталому полі

$$c_{ij}^{TE} = \left(\frac{\partial \sigma_i}{\partial \varepsilon_j} \right)_{E_2} = c_{ij}^{E0} - \frac{4}{v_2} \delta_i \delta_j \frac{\beta a_2 \text{ch}y}{D^2} - \frac{4}{v_2} \frac{\beta \eta^{(1)2}}{D - \varkappa \varphi^\eta} \left\{ \delta_i \delta_j \frac{\varphi^\eta a_2^2}{D} + \psi_i \psi_j \varkappa + (\delta_i \psi_j + \delta_j \psi_i) a_2 \right\},$$

$$c_{i5}^{TE} = c_{i5}^{E0} - \frac{4\beta \delta_i \delta_5 \text{ch}y}{v_2 D^2} - \frac{4\beta \eta^{(1)2}}{v_2 (D - \varkappa \varphi^\eta)} \left\{ \delta_i \delta_5 \frac{a_2^2 \varphi^\eta}{D} + \psi_i \psi_5 \varkappa + (\delta_i \psi_5 + \psi_i \delta_5) a_2 \right\},$$

$$c_{55}^{TE} = c_{55}^{E0} - \frac{4\beta \delta_5^2 \text{ch}y}{v_2 D^2} - \frac{4\beta \eta^{(1)2}}{v_2 (D - \varkappa \varphi^\eta)} \left\{ \delta_5^2 \frac{a_2^2 \varphi^\eta}{D} + \psi_5^2 \varkappa + 2\delta_5 \psi_5 a_2 \right\}.$$

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

$$e^{-\frac{1}{k_B T_c} w_2} = \frac{1}{k_B T_c} \nu_2. \quad (3.7)$$

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

$$S = -N_A \left(\frac{\partial g_2}{\partial T} \right)_{\sigma_i}, \quad (3.8)$$

де N_A – стала Авогадро.

Молярну теплоємність CsH_2PO_4 , розраховуємо чисельно, диференціюючи ентропію (3.8):

$$\Delta C^\sigma = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\sigma_i}. \quad (3.9)$$

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

Для розрахунку температурних залежностей відповідних фізичних характеристик кристалів CsH_2PO_4 при різних значеннях тиску, отриманих у межах запропонованої теорії, необхідно задати значення таких параметрів:

- параметра двочастинкового кластера w ;
- параметра далекосяжної взаємодії ν ;
- ефективного дипольного моменту μ_2 ;
- деформаційних потенціалів $\delta_i, \delta_5, \psi_i, \psi_5$;
- “затравочних” діелектричних сприйнятливостей χ_{22}^0 ;
- “затравочних” коефіцієнтів п’єзоелектричної напруги e_{2i}^0, e_{25}^0 ;
- “затравочних” пружних сталей $c_{ij}^{E0}, c_{i5}^{E0}, c_{55}^{E0}$;

Для визначення перерахованих вище мікропараметрів використані експериментальні дані для температурних залежностей фізичних характеристик CsH_2PO_4 , а саме $P_s(T)$ [16], $\varepsilon_i(T)$, $\varepsilon_5(T)$ [25], а також залежності значень $T_c(x, p)$ [14, 15] і $\varepsilon_{22}^\sigma(0, p)$ [16] від величини гідростатичного тиску.

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

Об’єм примітивної комірки CsH_2PO_4 взято $\nu_2 = 0,467 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$, “затравочне” значення $\nu_0 = 0,469 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$.

Отриманий таким чином набір оптимальних параметрів наведено в таблиці.

Набір параметрів теорії для кристалів $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ [16]

T_c (K)	x	$\frac{w}{k_B}$ (K)	$\frac{\nu_s}{k_B}$ (K)	$\mu_2^-, 10^{-18}$ (esu · cm)	$\mu_3^+, 10^{-18}$ (esu · cm)	χ_{22}^0
153	0,00	645	2.21	2.25	2.7	0.35

x	$\frac{\delta_1}{k_B}$ (K)	$\frac{\delta_2}{k_B}$ (K)	$\frac{\delta_3}{k_B}$ (K)	$\frac{\delta_5}{k_B}$ (K)	$\frac{\psi_{1s}}{k_B}$ (K)	$\frac{\psi_{2s}}{k_B}$ (K)	$\frac{\psi_{3s}}{k_B}$ (K)	$\frac{\psi_{5s}}{k_B}$ (K)
0,00	108	-1450	350	-450	128.4	69.4	189	26

“Затравочні” параметри є такими: $e_{21}^0 = e_{22}^0 = e_{23}^0 = e_{25}^0 = 2 \cdot 10^4 \frac{\text{esu}}{\text{cm}^2}$, $c_{11}^{0E} = 28,83 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$, $c_{12}^{E0} = 11,4 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$, $c_{13}^{E0} = 42,87 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$, $c_{22}^{E0} = 26,67 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$, $c_{23}^{E0} = 14,5 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$, $c_{33}^{E0} = 65,45 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$, $c_{15}^{E0} = 5,13 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$, $c_{25}^{E0} = 8,4 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$, $c_{35}^{E0} = 7,50 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$, $c_{55}^{E0} = 5,20 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$.

Значення ефективного дипольного моменту вважаємо залежним від величини гідростатичного тиску p , тобто $\mu_{2H} = \mu_{2H}^0 + k_p p$. Зокрема значення $\mu_{2H}^- = \mu_{2H}^0 + k_p^- p$ у сегнетоелектричній фазі визначаємо шляхом узгодження теорії з експериментом для спонтанної поляризації насичення $P_s(T, p)$,

а в парафазі $\mu_{2H}^+ = \mu_{2H}^0 + k_p^+ p$ – шляхом узгодження теорії з експериментом для $\varepsilon_{22}^\sigma(0, T)$. У роботі $k_p^- = 0.2 \cdot 10^{-18} \frac{\text{esu} \cdot \text{cm}^3}{\text{dyn}}$, $k_p^+ = 0.7 \cdot 10^{-18} \frac{\text{esu} \cdot \text{cm}^3}{\text{dyn}}$. Через відсутність експериментальних даних для залежностей термодинамічних характеристик CsH_2PO_4 від одновісного тиску $p = -\sigma_2$ і напруги $p = -\sigma_5$ для оцінки їх впливу на ці характеристики будемо використовувати $\mu_{2H} = \mu_{2H}^0$ незалежне від тиску. Тепер розглянемо отримані результати.

Проаналізуємо спочатку вплив гідростатичного $p = -\sigma_1 = -\sigma_2 = -\sigma_3$, одновісного $p = -\sigma_2$ тисків та зсувної напруги $p = -\sigma_5$ на термодинамічні характеристики CsH_2PO_4 .

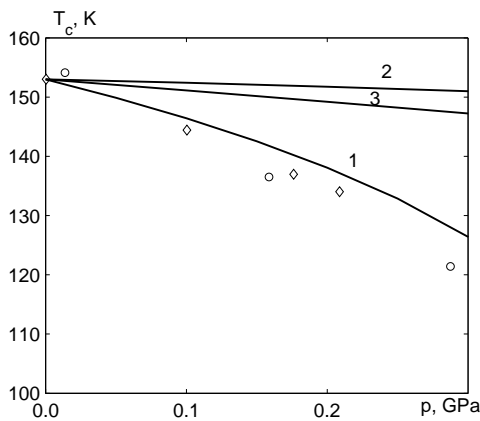


Рис. 2. Залежність температури переходу T_c з парафазу в сегнетофазу (суцільні лінії), і температури переходу T_N з парафазу в антисегнетофазу (штрихові лінії) для кристала CsH_2PO_4 від гідростатичного тиску $p - 1$, \circ [17], \diamond - [16]; одновісного тиску $p = -\sigma_2 - 2$; зсувної напруги $p = \sigma_5 - 3$

Прикладання тисків і напруги $p = \sigma_5$ до кристала призводить до зменшення температури переходу T_c . На рис. 2 наведено залежність T_c від величини гідростатичного і одновісного тисків та напруги σ_5 .

Розраховані на основі запропонованих параметрів теорії $T_c(p)$ добре кількісно описують експериментальні дані роботи [15] при $p < p_k$ і $p > p_k$, а також дані робіт [17, 19]. Температура фазового переходу в кристалі CsH_2PO_4 зменшується з тиском зі швидкістю $\frac{dT_c}{dp} = -56K/ГПа$ [14]; $-85K/ГПа$ [15]; $-110K/ГПа$ [17]; $-68K/ГПа$ [19].

Розраховані для CsH_2PO_4 $\frac{dT_c}{dp}$ для напруг $p = -\sigma_2$ і $p = \sigma_5$ є набагато меншими, ніж у разі прикладання гідростатичного тиску. Відзначимо, що для $K(H_{0.16}D_{0.84})_2PO_4$ величина $\frac{dT_c}{dp} = -30K/ГПа$ у випадку гідростатичного тиску, а для одновісного тиску $p = -\sigma_3$ $\frac{dT_c}{dp} = -125K/ГПа$ [11]. А у кристалі сегнетової солі швидкість зміни температур T_{c1}, T_{c2} з гідростатичним тиском значно більша, ніж при одновісному тиску [12].

На рис. 3 наведені залежності деформацій ϵ_i і ϵ_5 при $T = 160K$ від гідростатичного, одновісного тисків та напруги σ_5 .

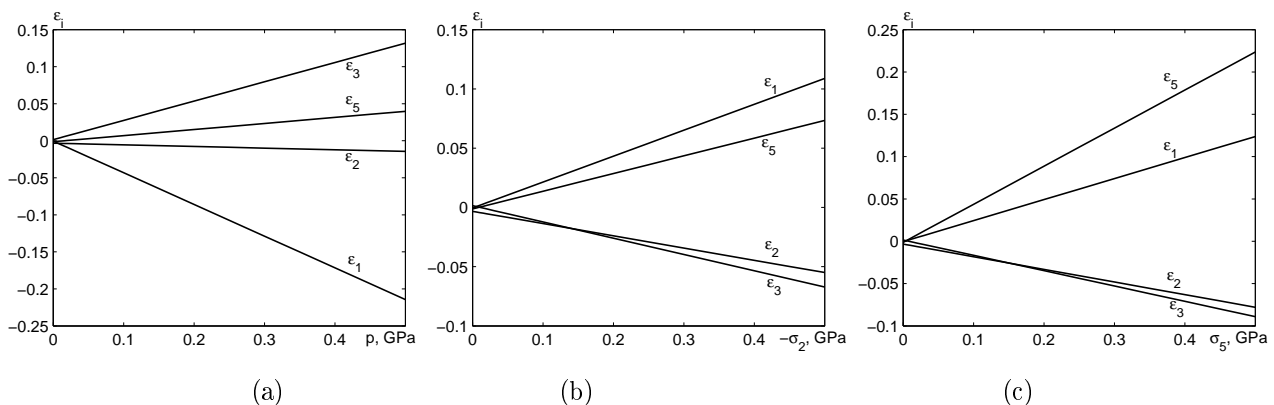


Рис. 3. Залежність деформацій ϵ_i і ϵ_5 при $T = 160K$ від гідростатичного тиску $p - a$, від одновісного тиску $\sigma_2 - b$, від одновісного тиску $\sigma_5 - c$

При прикладанні до кристала гідростатичного тиску деформації ϵ_3 і ϵ_5 є додатними, а деформації ϵ_1 і ϵ_2 – від’ємними. У випадку одновісного тиску та тиску σ_5 деформації ϵ_1 і ϵ_5 є додатними, а деформації ϵ_2 і ϵ_3 – від’ємними.

На рис. 4 зображені температурні залежності спонтанної поляризації P_s кристала CsH_2PO_4 за різних значень гідростатичного тиску, на рис. 5 – за різних значень одновісного тиску, на рис. 6 – за різних значень напруги σ_5 , а на рис. 7 – для порівняння температурні залежності P_s за відсутності тиску і при значенні $0.3ГПа$ гідростатичного, одновісного тисків та напруги σ_5 .

Розрахована температурна залежність спонтанної поляризації P_s при різних значеннях гідростатичного тиску ($p < p_k$) добре описує експерименталь-

ні дані [16]. Збільшення цього тиску призводить до зменшення величини P_s у всьому температурному діапазоні, а прикладання одновісного тиску і напруги σ_5 – до збільшення поляризації насичення, причому $P_s(\sigma_5) > P_s(\sigma_2)$.

Температурна залежність коефіцієнтів п’єзоелектричної напруги e_{2i} і e_{25} кристала CsH_2PO_4 при $p = 0$ і $p = 0.3ГПа$ наведені на рис. 8a, при $\sigma_2 = 0$ і $\sigma_2 = 0.3ГПа$ – на рис. 8b і при $\sigma_5 = 0$ і $\sigma_5 = 0.3ГПа$ – на рис. 8c.

На рис. 9 наведені температурна залежність протонних внесків у теплоємність кристала CsH_2PO_4 за різних значень одновісного тиску, на рис. 10 – за різних значень напруги σ_5 , а на рис. 11 – за відсутності тиску і значення $0.3 ГПа$ гідростатичного, одновісного тисків та напруги σ_5 .

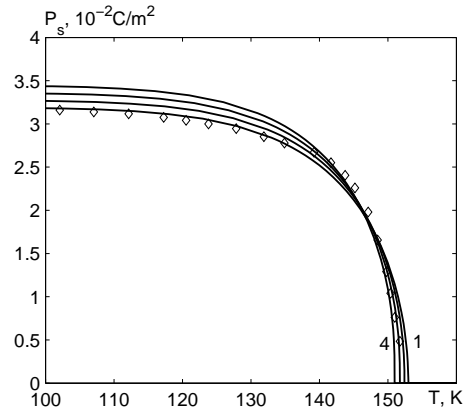
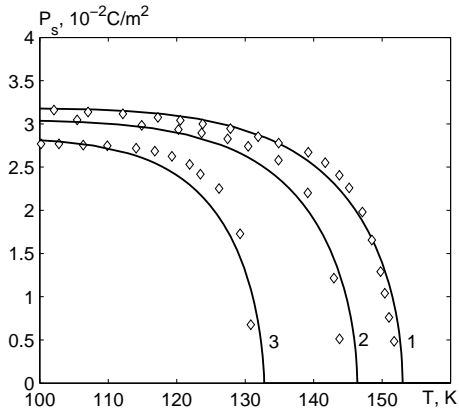


Рис. 4. Температурна залежність спонтанної поляризації CsH_2PO_4 за різних значень гідростатичного тиску p , ГПа: 0.0 – 1, 0.1 – 2, 0.25 – 3 \diamond – [16].

Рис. 5. Температурна залежність спонтанної поляризації CsH_2PO_4 за різних значень одновісного тиску σ_2 , ГПа: 0.0 – 1, 0.1 – 2, 0.2 – 3, 0.3 – 4.

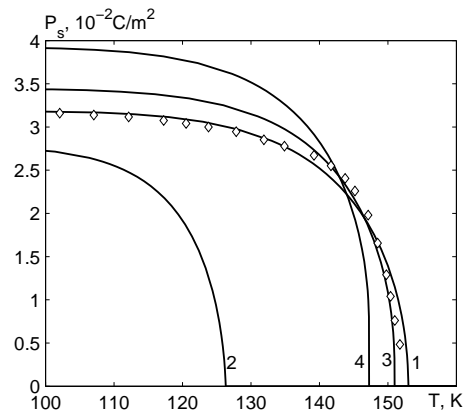
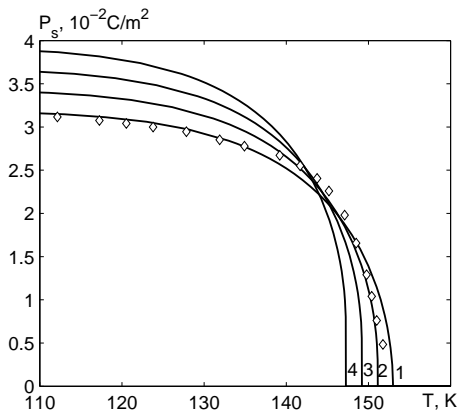


Рис. 6. Температурна залежність спонтанної поляризації CsH_2PO_4 за різних значень напруги σ_5 , ГПа: 0.0 – 1, 0.1 – 2, 0.2 – 3, 0.3 – 4.

Рис. 7. Температурна залежність спонтанної поляризації CsH_2PO_4 за відсутності тиску – 1; за різних тисків величиною 0.3 ГПа: гідростатичний p – 2, σ_2 – 3, σ_5 – 4.

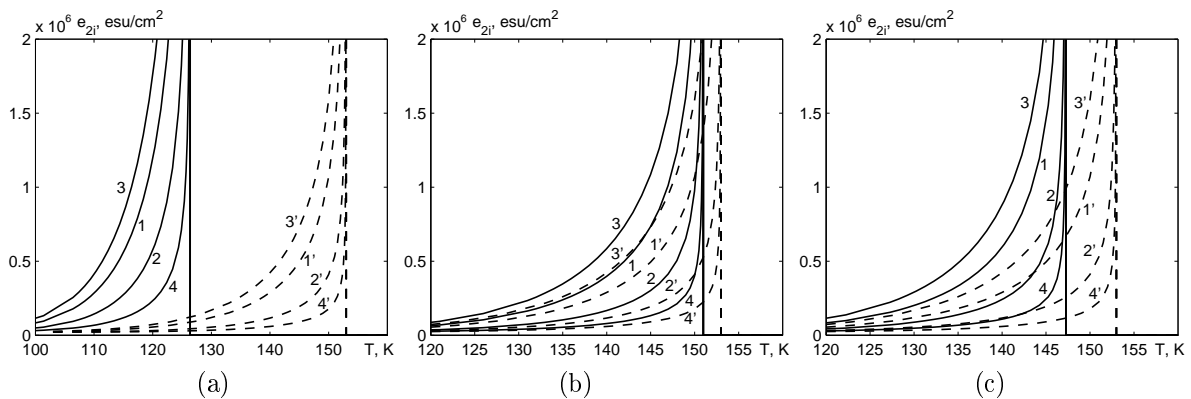


Рис. 8. Температурна залежність коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{21} –1, e_{22} –2, e_{23} –3, e_{25} –4 кристала CsH_2PO_4 за гідростатичного тиску $p=0.3$ ГПа–а, за одновісного тиску $\sigma_2=0.3$ ГПа–б, за одновісного тиску $\sigma_5=0.3$ ГПа – с.

Збільшення тисків призводить до росту $\Delta C_p(T)$ в параелектричній фазі і зменшення стрибка при $T = T_c$ і зменшення $\Delta C_p(T)$ в сегнетоелектричній фазі. На рис.12 зображені температурні залежності $\varepsilon_{22}(0, T, \sigma_2)$ кристала CsH_2PO_4 при різних значеннях

одновісного тиску, на рис.13 – при різних значеннях напруги σ_5 , а на рис.14 – за відсутності тиску і значення 0.3 ГПа гідростатичного, одновісного тисків та напруги σ_5 .

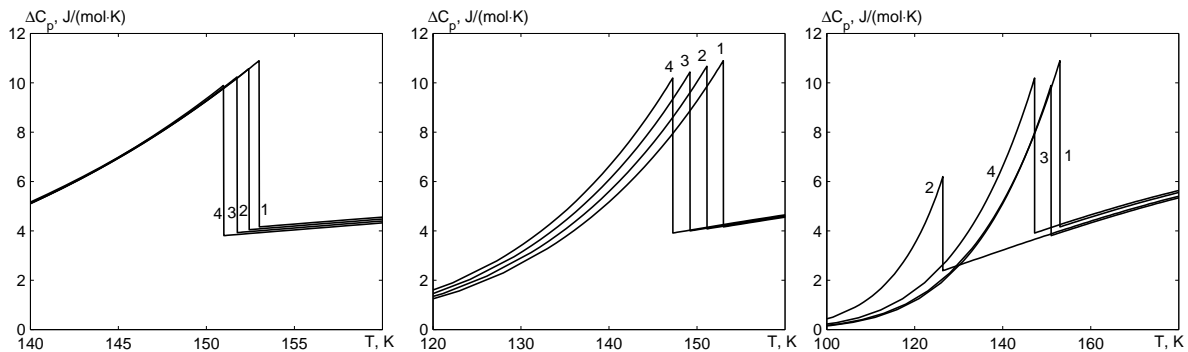


Рис. 9. Температурна залежність $\Delta C_p(T)$ кристала CsH_2PO_4 за різних значень одновісного тиску σ_2 –а, ГПа: 0,0 – 1, 0,1 – 2, 0,2 – 3, 0,3 – 4.

Рис. 10. Температурна залежність $\Delta C_p(T)$ кристала CsH_2PO_4 за різних значень напруги σ_5 , ГПа: 0,0 – 1, 0,1 – 2, 0,2 – 3, 0,3 – 4.

Рис. 11. Температурна залежність $\Delta C_p(T)$ кристала CsH_2PO_4 за відсутності тиску – 1; при різних тисках величиною 0,3ГПа: гідростатичний p – 2, σ_2 – 3, σ_5 – 4

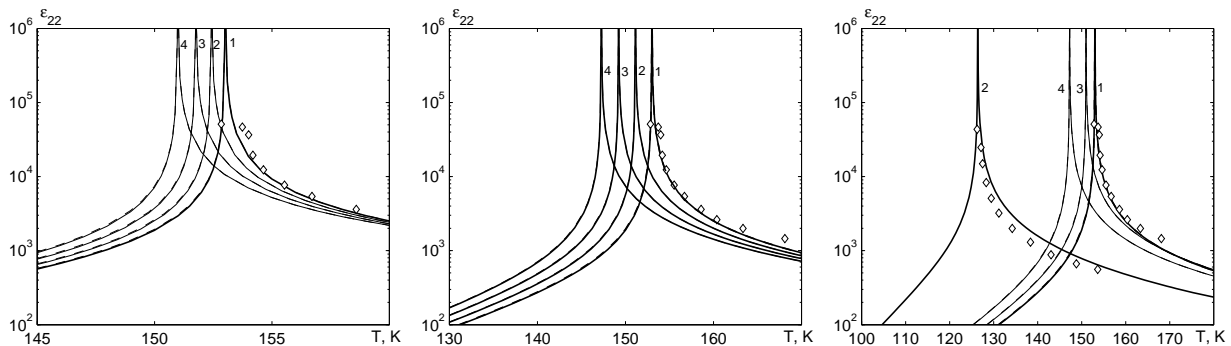


Рис. 12. Температурна залежність діелектричної проникності кристалів CsH_2PO_4 за різних значень одновісного тиску σ_2 , ГПа: 0,0 – 1, \diamond [15], 0,1 – 2, 0,2 – 3, 0,3 – 4.

Рис. 13. Температурна залежність діелектричної проникності кристалів CsH_2PO_4 за різних значень одновісної напруги σ_5 , ГПа: 0,0 – 1, \diamond [15], 0,1 – 2, 0,2 – 3, 0,3 – 4.

Рис. 14. Температурна залежність діелектричної проникності кристалів CsH_2PO_4 за відсутності тиску – 1, \diamond [15]; за різних тисків величиною 0,3ГПа: гідростатичний p – 2, \diamond [15], σ_2 – 3, σ_5 – 4

V. Висновки

У роботі в межах модифікованої моделі протонного впорядкування квазіодновимірних сегнетоелектриків з водневими зв'язками типу CsH_2PO_4 з вра-

хуванням лінійних за деформаціями ε_i і ε_5 внесків в енергію протонної системи в наближенні двочастинкового кластера вивчено вплив гідростатичного та одновісних тисків на фазовий перехід та фізичні характеристики квазіодновимірних сегнетоелектриків

типу $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$. Встановлено, що у разі прикладання гідростатичного тиску змінюються деформації ε_i , ε_5 , що призводить до залежності від тиску і температури переходу і всіх інших характеристик цих кристалів. Показано, що при належному виборі мікропараметрів отримано добрий кількісний опис відповідних експериментальних даних для цих кристалів. Проведена нами оцінка показує, що однові-

сний тиск і напруга σ_5 слабше впливають на термодинамічні характеристики порівняно з гідростатичним тиском. Слід відзначити, що після проведення експериментальних вимірювань баричних залежностей термодинамічних характеристик буде проведено уточнення параметрів теорії з метою опису отриманих експериментальних результатів.

Література

- [1] *Samara G.A.* Pressure dependence of the static dielectric properties of $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ and RbH_2PO_4 // *Ferroelectrics*. – 1979. – Vol. 22. – P. 925–936.
- [2] *Tibbals J.E., Nelmes R.J.* The p-T dependence of the crystal structure of KDP and DKDP above T_c // *J. Phys. C., Sol. Stat. Phys.* – 1982. – Vol. 15. – P. L849–L853.
- [3] *Nelmes R.J., Tibbals J.E.* Structural studies of KH_2PO_4 and isomorphs as a function of temperature and pressure // *Ferroelectrics*. – 1981. – Vol. 39. – P. 1041–1044.
- [4] *Peercy P.S.* Measurement of the “soft” mode and coupled modes in the paraelectric and ferroelectric phases of KH_2PO_4 at high pressure // *Phys. Rev. B*. – 1975. – Vol. 12, N 7. – P. 2725–2740.
- [5] *Schmidt V.H., Western A.B., Baker A.G.* Tricritical point in KH_2PO_4 // *Phys. Rev. Lett.* – 1976. – P. 839–842.
- [6] *Стасюк І.В., Билецкий І.Н.* О влиянии всестороннего и одноосного напряжений на сегнетоэлектрические фазовые переходы в кристаллах типа KH_2PO_4 // *Изв. АН СССР, сер. физ.* – 1983. – 4, № 4. – С.705–709.
- [7] *Стасюк І.В., Билецкий І.Н.* Фазовые переходы в одноосного-деформированных сегнетоэлектриках типа KD_2PO_4 . – Киев, 1983, 25 с. (Препринт АН УССР, Ин-т теор. физики, ИТФ-83-93Р).
- [8] *Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Zachek I.R., Moina A.P., Duda A.S.* Hydrostatic pressure influence on phase transition and physical properties of KD_2PO_4 -type ferroelectrics // *Condens. Matter Phys.* – 1996. – № 8. – P. 129–156.
- [9] *Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Moina A.P.* External pressure influence on ferroelectrics and antiferroelectrics of the KH_2PO_4 family: A unified model // *Phys. Rev. B*. – 1999. – Vol. 59, № 13. – P. 8530–8540.
- [10] *Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Moina A.P.* Pressure effect upon the dielectric response of KDP family crystals // *Condens. Matter Phys.* – 1999. – Vol. 2, № 4(20). – P. 731–744.
- [11] *Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Moina A.P., Zachek I.R., Duda A.S., Romanyuk M.O., Stadnyk V.J., Shcherbina Ye.V.* Uniaxial pressure influence on KH_2PO_4 -type ferroelectrics // *J. Phys. Stud.* – 1999. – Vol. 3, № 4. – P. 502–512.
- [12] *Стасюк І.В., Левицький Р.Р., Моїна А.П., Сливка О.Г., Величко О.В.* Польові та деформаційні ефекти у складних сегнетоактивних сполуках. – Ужгород: Гражда, 2009. – 392 с.
- [13] *Moina A.P., Levitskii R.R., Zachek I.R.* Mitsui model with diagonal strains: A unified description of pressure effect and thermal expansion of Rochelle salt $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // *Condens. Matter Phys.* – 2011. – Vol. 14, № 4. – P.43602:1-18.
- [14] *Gesi K., Ozawa K.* Effect of hydrostatic pressure on the ferroelectric phase transitions in CsH_2PO_4 and CsH_2PO_4 // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1978. – Vol. 17, № 2. – P.435–436.
- [15] *Yasuda N., Okamoto M., Shimizu H., Fujimoto S., Yoshino K., Inuishi Y.* Pressure-induced antiferroelectricity in ferroelectric CsH_2PO_4 // *Phys. Rev. Lett.* – 1978. – Vol. 41, № 19. – P.1311–1313.
- [16] *Yasuda N., Fujimoto S., Okamoto M., Shimizu H., Yoshino K., Inuishi Y.* Pressure and temperature dependence of the dielectric properties of CsH_2PO_4 and CsH_2PO_4 // *Phys. Rev. B*. – 1979. – Vol. 20, № 7. – P.2755–2764.
- [17] *Брандт Н.Б., Жуков С.Г., Кульбачинский В.А., Смирнов П.С., Струков Б.А.* Влияние гидростатического давления на диэлектрические свойства CsH_2PO_4 // *ФТТ* – 1986. – Vol. 28, № 10. – С.3159–3161.
- [18] *Kobayashi Yu., Deguchi K., Azuma Sh., Suzuki E., Ming Li Ch., Endo Sh., Kikegawad T.* Phase Transitions in CsH_2PO_4 Under High Pressure // *Ferroelectrics*. – 2003. – Vol. 285. – P.83–89.
- [19] *Magome E., Tomiaka S., Tao Y., Komukae M.* Pressure Effect on Phase Transition in Partially Deuterated $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ // *J. Phys. Soc Jpn.* – 2010. – Vol. 79, № 2. – P. 025002-1-025002-2.
- [20] *Стасюк І.В., Левицький Р.Р., Зачек І.Р., Щур Я.Й., Кутный І.В., Муц Е.В.* Влияние всестороннего давления на фазовый переход, термодинамические и динамические свойства квазиодномерных сегнетоактивных соединений с водородными связями. – Львов, 1991. – 28 с. (Препр. / АН УССР, ИФКС; ИФКС-91-4Р).

- [21] Braeter H., Plakida N.M., Windsch W. On the pressure dependence of the phase transition temperature in hydrogen-bonded ferroelectrics // Sol. St. Comm. – 1989. – Vol. 69, № 3. – P.289–292.
- [22] Зачек І.Р., Левицький Р.Р., Вдович А.С. Поздовжні статичні діелектричні, п'єзоелектричні, пружні, динамічні та теплові властивості квазіодновимірних сегнетоелектриків з водневими зв'язками типу CsH_2PO_4 . – Львів, 2011. – 41 с. (Препр. / НАН України. Ін-т фіз. конденс. систем; ICMP-11-17U).
- [23] Левицький Р.Р., Зачек І.Р., Вдович А.С. Поздовжні статичні діелектричні, п'єзоелектричні, пружні та теплові властивості квазіодновимірних сегнетоелектриків типу CsH_2PO_4 ФХТТ. – 2012. № 1, т. 13. – С.40–47.
- [24] Вдович А.С. Левицький Р.Р., Зачек І.Р. Вплив гідростатичного та одноосних тисків на фазовий перехід та фізичні характеристики квазіодновимірних сегнетоелектриків типу CsH_2PO_4 . – Львів, 2011. – 33 с. (Препр. / НАН України. Ін-т фіз. конденс. систем; ICMP-11-18U).
- [25] Deguchi K., Okaue E., Ushio S., Nakamura E., Abe K. Dilatometric Study of the Phase Transition of Quasi-One-Dimensional Ferroelectric CsH_2PO_4 // J/ Phys. Soc. Japan. – 1984. – Vol. 53, № 9. – P.3074–3080.

ВЛИЯНИЕ ОДНООСНЫХ И ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЙ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КВАЗИОДНОМЕРНЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ ТИПА CsH_2PO_4

Р.Р.Левицкий^а, И.Р.Зачек^б, А.С. Вдович^а

^а *Институт физики конденсированных систем НАН Украины
ул. Свенцицкого, 1, 79011, Львов, Украина*

^б *Национальный университет “Львівська політехніка”,
ул. С. Бандеры, 12, Львов, 79013, Украина*

В рамках модифицированной модели протонного упорядочения квазиодномерных сегнетоэлектриков с водородными связями типа CsH_2PO_4 с учетом линейных за деформациями ε_i и ε_5 вносом в энергию протонной системы в приближении двочастикового кластера рассчитано и исследовано влияние гидростатического и одноосного давлений на термодинамические характеристики квазиодномерных этих сегнетоэлектриков. При надлежащем выборе микропараметров получено хорошее количественное описание соответствующих экспериментальных данных для этих кристаллов.

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

THE EFFECT OF HYDROSTATIC AND UNIAXIAL PRESSURES ON PHASE TRANSITION AND PHYSICAL CHARACTERISTICS OF QUASI-ONE-DIMENSIONAL CsH_2PO_4 TYPE FERROELECTRICS

R.R. Levitsky^а, I.R. Zachek^б, A.C. Vdovych^б

^а *National University “Lvivska Politechnika
Institute of Applied Mathematics and Fundamental Sciences,
12 S. Bandery Str., Lviv, UA-79013, Ukraine*

^б *National University “Lvivska Politechnika”
12 S. Bandera Str., 79013, Lviv, Ukraine*

Within modified proton ordering model of quasi-one-dimensional CsH_2PO_4 type ferroelectrics with hydrogen bonds with taking into account linear on strains ε_i and ε_5 contributions into energy of proton system within the two-particle cluster approximation the effect of hydrostatic and uniaxial pressures on thermodynamical characteristics of these crystals are studied and calculated. At the proper set of the parameters good quantitative description of the corresponding experimental data for those crystals is obtained.

Key words: ferroelectrics, dielectric permittivity, piezoelectric constants.

PACS: 77.84.-s, 64.60.Cn, 77.22.-d, 77.80.-e, 77.80.Bh, 77.65.Bn

УДК: 526.7