



ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-00-12U

Р.Р.Левицький, А.П.Моїна, Б.М.Лісний

ВПЛИВ ПОЗДОВЖНЬОГО ЕЛЕКТРИЧНОГО ПОЛЯ НА
ФАЗОВИЙ ПЕРЕХІД І ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ СІМ'І KN_2PO_4 .

УДК: 533, 536

PACS: 77.80.Bh, 77.84.Fa

Вплив поздовжнього електричного поля на фазовий перехід і фізичні властивості сегнетоелектриків сім'ї KN_2PO_4

Р.Р.Левицький, А.П.Моїна, Б.М.Лісний

Анотація. В наближенні чотиричастинкового кластера в рамках моделі протонного впорядкування досліджується вплив поздовжнього електричного поля на фазовий перехід, статичні діелектричні, пружні, п'єзоелектричні та теплові властивості сегнетоелектриків сім'ї KN_2PO_4 . Перевіряється, чи в змозі розроблена раніше модель, в якій враховано зсуву деформацію ε_6 , описати вплив поздовжнього електричного поля E_3 . Побудовані $T_C - E_3$ фазові діаграми і розраховані польові залежності поляризації, проникності, пружних сталих дейтерованого KD_2PO_4 і чистого KN_2PO_4 добре узгоджуються з наявними експериментальними даними. Для послідовного опису усіх діелектричних і п'єзоелектричних характеристик кристалів, слід враховувати фононні ступені вільності та ангармонізми.

Influence of longitudinal electric field on phase transition and physical properties of KN_2PO_4 family ferroelectrics

R.R.Levitskii, A.P.Moina, B.M.Lisnii

Abstract. We verify whether the previously developed model of deuterated KD_2PO_4 type crystals, with the shear strain ε_6 taken into account, is able to describe the longitudinal electric field E_3 influence on the KN_2PO_4 family ferroelectrics. Major effects of the strain ε_6 are splitting of the Slater energies of the short-range correlations and the effective field created by piezoelectric coupling. Calculated $T_C - E_3$ phase diagrams, field dependences of polarization, susceptibility, and elastic constant of deuterated KD_2PO_4 and pure KN_2PO_4 well accord with the available experimental data. For a consistent description of all dielectric and piezoelectric characteristics of the crystals, phonon degrees of freedom must be taken into account.

Подається в *Ferroelectrics*
Submitted to *Ferroelectrics*

1. Вступ

Дослідження поведінки фізичних характеристик сегнетоактивних кристалів під впливом зовнішніх факторів, таких, як тиск чи електричне поле, надає важливу інформацію про механізм фазового переходу в цих кристалах, та їх діелектричного і п'єзоелектричного відгуків. Так, вивчення залежності температури фазового переходу від геометрії водневого зв'язка виявили універсальну пряму залежність між віддаллю між рівноважними положеннями протона (дейтрона) на зв'язку та температурою переходу в багатьох кристалах сім'ї KN_2PO_4 [1,2].

Цікавими є дослідження впливу на фазовий перехід і фізичні властивості сегнетоелектриків сім'ї KN_2PO_4 зсувної напруги σ_6 в площині ab під кутом $\pi/4$ до осей, які направлені вздовж водневих зв'язків. При цьому виникає деформація $\varepsilon_6 = \varepsilon_{xy}$, яка перетворюється по незвідному представленню B_2 . По цьому ж представленню перетворюється поляризація P_3 . Таким чином, напруга σ_6 , як і поле E_3 , є зовнішнім полем, спряженим до параметра порядку.

В нашій попередній роботі [3] здійснено послідовний мікроскопічний опис поведінки дейтерованих кристалів типу KD_2PO_4 під дією напруги σ_6 в рамках моделі протонного впорядкування з врахуванням далекоюсяжних та короткосяжних взаємодій. Отримано задовільне узгодження теоретичних результатів для діелектричних, пружних і п'єзоелектричних характеристик кристалів, пов'язаних з деформацією ε_6 (п'єзоелектричних сталих d_{36} , e_{36} , h_{36} , g_{36} , пружних сталих c_{66}^P , c_{66}^E і податливостей s_{66}^P , s_{66}^E , а також діелектричної проникності ε_{33} [28,32,33]) з відповідними експериментальними даними. Послідовне врахування зміни симетрії системи деформацією ε_6 виявило, що така деформація приводить до розщеплення енергій дейтронних конфігурацій, зокрема до розщеплення найнижчого рівня – верхніх та нижніх конфігурацій, а також енергій бічних та однократно іонізованих конфігурацій. Розщеплення верхніх (нижніх) та іонізованих конфігурацій приводить до появи в гамільтоніані короткосяжних взаємодій одно- та тричастинкових доданків. Числові розрахунки фізичних характеристик показали, що лише намагаючись отримати належний опис експериментальних даних, неможливо встановити величину розщеплення верхніх та нижніх конфігурацій δ_{s6} , оскільки при збереженні певного співвідношення між δ_{s6} та величиною п'єзоелектричного молекулярного внутрішнього поля ψ_6 [4], узгодження з експериментом отримується в досить широкому інтервалі значень δ_{s6} . Опис експериментальних даних для темпера-

турної поведінки п'єзоелектричних сталих d_{36} , e_{36} , h_{36} , g_{36} , а також пружних сталих c_{66}^P , c_{66}^E і податливостей s_{66}^P , s_{66}^E , діелектричної проникності ε_{33} [28,32,33] отримується і в спрощеному варіанті моделі [5], в якому знехтовано розщепленням верхніх (нижніх) та іонізованих конфігурацій, а враховано лише розщеплення бічних конфігурацій та п'єзоелектричних внутрішніх полів.

В [3] показано, що температура фазового переходу підвищується з напругою σ_6 , а стрибки поляризації і деформації в точці переходу зменшуються. На побудованій фазовій діаграмі мають місце дві симетричні критичні точки, в яких закінчуються лінії рівноваги фаз. Напруги, вище критичних розмивають фазовий перехід і приводять до плавних температурних залежностей поляризації та деформації. Відповідно, підвищення напруги σ_6 повинно приводити до збільшення пікових значень тих фізичних характеристик кристалу, які мають особливості в точці переходу (поздовжньої діелектричної проникності, податливості s_{66}^E , п'єзомодулів d_{36} і e_{36} та теплоємності). Найбільшими є ці значення при критичних напругах, а вищі напруги згладжують температурні залежності згаданих характеристик. Така поведінка є характерною для сегнетоелектриків з фазовим переходом першого роду в зовнішньому полі, спряженому до параметра порядку.

Дослідження впливу напруги σ_6 на кристали сім'ї KN_2PO_4 , якими б цікавими вони не були, залишаються доволі абстрактними, оскільки їх експериментальна перевірка видається вкрай ускладненою. Більш доступною для вимірювань експериментальною методикою є вимірювання у зовнішніх електричних полях, зокрема у поздовжньому полі E_3 , чий вплив на фізику фазового переходу та відповідних характеристик кристалів типу KN_2PO_4 є аналогічним до впливу зсувної напруги σ_6 та достатньо дослідженим експериментально [6–13].

В цій роботі ми покажемо, що розвинена теорія здатна без введення нових параметрів описати поведінку фазового переходу, поляризації, та інших характеристик дейтерованого кристалу KD_2PO_4 також і у зовнішньому електричному полі E_3 , і спробуємо застосувати цю теорію до опису відповідних характеристик недейтерованого кристалу KN_2PO_4 , нехтуючи тунелюванням.

2. Феноменологічний аналіз

Взагалі кажучи, строго коректним для кристалів типу KN_2PO_4 є розклад термодинамічного потенціалу G за поляризацією P_3 та де-

формацією ε_6 , який має вигляд

$$G = G_0 + \frac{1}{2} (a_1 P_3^2 + a_2 P_3 \varepsilon_6 + a_3 \varepsilon_6^2) + \frac{1}{4} (b_1 P_3^4 + b_2 P_3^3 \varepsilon_6 + b_3 P_3^2 \varepsilon_6^2) + \frac{1}{6} (c_1 P_3^6 + c_2 P_3^5 \varepsilon_6 + c_3 P_3^4 \varepsilon_6^2) - \frac{2\mu}{v} E P_3 - \bar{v} \sigma_6 \varepsilon_6, \quad (2.1)$$

Це дозволяє зробити відповідний аналіз для випадку обидвох полів, спряжених до параметра порядку, – електричного поля E_3 і зсувної напруги σ_6 . Тоді істинним (“relevant”) параметром порядку, за яким відбувається фазовий перехід є деяка лінійна комбінація P_3 і ε_6 . Щоб її визначити, здійснюють лінійне перетворення $(P_3, \varepsilon_6) \rightarrow (\xi, \zeta)$, яке діагоналізує квадратичну форму за (P_3, ε_6) у розкладі (2.1). Серед ξ і ζ істинним параметром порядку є той, коефіцієнт при квадраті якого обертається в нуль в точці Кюрі.

Однак, в практичних розрахунках для єдиного експериментально легко доступного поля, спряженого до параметра порядку, – електричного поля E_3 , як правило користуються розкладом за степенями поляризації P_3

$$G = G_0 + \frac{a'(T - T_0)}{2} P^2 + \frac{b}{4} P^4 + \frac{c}{6} P^6 - EP, \quad (2.2)$$

Для простоти, в цьому розділі індекси біля поляризації P_3 і поля E_3 будемо опускати.

В околі температури фазового переходу при $E = 0$, термодинамічний потенціал $G(P)$ має три мінімуми $P_{1,3}^2 = (-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac})/2c$ і $P_2 = 0$, глибини яких зрівнюються в точці переходу. Отже, температура фазового переходу першого роду T_{C0} при $E = 0$ визначається з умов

$$\frac{\partial G}{\partial P} = 0, \quad G(P_{1,3}) = G(0),$$

що еквівалентно

$$3b^2 = 16ac, \quad T_{C0} = T_0 + \frac{3b^2}{16ca'}.$$

Точки екстремуму термодинамічного потенціала $G(P)$ при $E \neq 0$ визначаються рівнянням

$$E = aP + bP^3 + cP^5. \quad (2.3)$$

З п'яти розв'язків цього рівняння, два відповідають максимумам, а три – $P_1 < 0$, $P_2 \simeq 0$, і $P_3 > 0$ – мінімумам $G(P)$. З умови

$$G(P_2) = G(P_3)$$

в лінійному по E наближенні знаходимо залежність температури фазового переходу першого роду від поля E (криву рівноваги фаз)

$$T_C = T_{C0} - E \frac{12c}{7a'b} \sqrt{\frac{4c}{-3b}}.$$

2.1. Критична точка. Експериментальні вимірювання

Криві рівноваги фаз (лінії фазових переходів першого роду) закінчуються в двох критичних точках, координати $(\pm E^*, T^*)$ яких впливають з термодинамічних умов – рівняння стану і умови рівноваги

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_E = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial P} = 0, \quad \frac{\partial^2 E}{\partial P^2} = 0.$$

В цих точках зникає різниця між істинно сегнетоелектричною і “параелектричною” з ненульовими поляризацією P_3 та деформацією ε_6 фазами, так що перехід з однієї в іншу відбувається плавно без стрибків термодинамічних величин.

Експериментально координати критичної точки звичайно визначають з феноменологічної теорії, вимірюючи тим чи іншим способом коефіцієнти розкладу Ландау. При цьому для визначення критичного поля E^* та температури T^* використовують формули [6]

$$E^* = a^* P^* + b(P^*)^3 + c(P^*)^5 + d(P^*)^7;$$

$$T^* = T_0 + \frac{a^*}{a_0} = T_0 - \frac{3b(P^*)^2 + 5c(P^*)^4 + 7d(P^*)^6}{a_0},$$

враховуючи і вищі члени розкладу. Величина P^* залежить від кількості врахованих членів розкладу [6]

$$P^* = \frac{5c}{2d} \left[\sqrt{1 - \frac{63bd}{25c^2}} - 1 \right] \quad c \neq 0, d \neq 0;$$

$$P^* = \sqrt{\frac{-b}{7d}} \quad c = 0, d \neq 0;$$

$$P^* = -\frac{3b}{10c} \quad c \neq 0, d = 0.$$

Найпростіше є визначити коефіцієнт a' , який є нічим іншим, як оберненою сталою Кюрі кристалу. Коефіцієнти ж при вищих степенях у розкладі Ландау знаходять, аналізуючи польові і температурні залежності поляризації кристалу.

Найпростішим і найпоширенішим є аналіз т. зв. Г-графіків (Г-plots). Якщо обмежитись у розкладі Ландау доданком з P^6 , то з рівняння для поля (2.3) слідує [10], що залежність величини

$$\Gamma(P^2) = \frac{E - aP}{P^3} = b + cP^2$$

від P^2 повинна бути лінійною і незалежною від величини прикладеного поля. Точка перетину цієї прямої з віссю ординат (P^2) дає значення коефіцієнта b , а кут нахилу до осі абсцис – коефіцієнт c . Отже, аналізуючи експериментально виміряну залежність функції $\Gamma(P^2)$, можна визначити відразу два коефіцієнти розкладу Ландау.

У випадку, коли залежність $\Gamma(P^2)$ виявляється ближчою до квадратичної, ніж до лінійної, у розкладі Ландау слід знехтувати членом cP^5 , а натомість врахувати доданок dP^7 . Тоді лінійною повинна бути залежність

$$\Gamma(P^4) = \frac{E - aP}{P^3} = b + dP^4.$$

Інший, дещо складніший метод визначення коефіцієнтів Ландау наведено в роботі Schmidt [6]. Запропоновано замість Г-графіків аналізувати т. зв. ізополи – прямі постійної поляризації в площині (E, T) . З (2.3) видно, що

$$T = \frac{E}{a'P} + T_0 - \frac{bP^2 + cP^4}{a'},$$

тобто залежність $T(E)$ при сталій поляризації є лінійною. Апроксимуючи експериментальні парафазні ізополи, можна знайти коефіцієнт a' з виразу

$$a' = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P.$$

Слід зауважити, що при фазовому переході першого роду ізополи перетинаються, а при переході другого роду – ні. Тому такий аналіз дає можливість визначити рід фазового переходу, а також оцінити координати трикритичної точки (точки зміни роду фазового переходу).

На жаль, метод визначення координат критичної точки за коефіцієнтами розкладу Ландау не дає можливості знайти більш менш достовірні значення критичних величин. В Таблиці 1 наведено виміряні в різних роботах коефіцієнти Ландау та розраховані за ними критичні координати для KN_2PO_4 (таблицю взято з роботи [6]). Усі

наведені результати узгоджуються, що до того, що критичне поле в цьому кристалі має бути порядку 100-300 V/cm. Ми не подавали тут даних, отриманих шляхом дилатометричних рентгенівських досліджень [11], які дають критичне поле в KN_2PO_4 близько 8500V/cm.

Табл. 1. Коефіцієнти Ландау та розраховані за ними критичні координати для KN_2PO_4 (таблицю взято з роботи [6]).

Ref.	a (10^{-3} esu)	b (10^{-11} esu)	c (10^{-19} esu)	d (10^{-27} esu)	E^* (V/cm)	$T^* - T_0$ (K)	метод
[12]	3.9	-1.9	6.3	0	120	0.07	
[13]	4.2 ± 0.1	-1.9 ± 0.1	5.4 ± 0.4	0	160	0.07	Г-plot
[14]	4.3 ± 0.2	-2.35 ± 0.4	5.91 ± 1.5	0	232 ± 70	0.10 ± 0.03	Isopols
[15]	4.0 ± 0.2	-1.48 ± 0.2	3.1 ± 0.4	0	186 ± 60	0.08 ± 0.03	Isopols
[6]	3.91 ± 0.04	-1.26 ± 0.05	3.2 ± 0.1	0	123 ± 18	0.057 ± 0.007	Isopols
[16]	3.8 ± 0.1	-3.0 ± 0.8	6.5 ± 1.1	0	370	0.16	Г-plot
	3.8 ± 0.1	-0.5 ± 0.3	0	3.8 ± 0.4	87	0.036	Г-plot
[17]	3.9	-0.54 ± 0.05	0	2.85 ± 0.10	124	0.046	
	3.9	-1.85 ± 0.25	3.3 ± 0.5	0.87 ± 0.5	280	0.11	

Як видно, має місце значна розбіжність у значеннях коефіцієнтів Ландау, а координати критичної точки є надзвичайно чутливими до них. Так, наприклад зміна коефіцієнта b в 1.5 рази збільшує критичне поле в 3 рази, а величину $T^* - T_0$ – в 2 рази. Основні джерела похибки у визначенні критичних координат через коефіцієнти Ландау є такими:

1. Неадекватність розкладу Ландау як такого. Відомо, що цей розклад є більш менш достовірним лише для фазових переходів другого роду. Для кристалів, в яких має місце фазовий перехід першого роду, в розкладі слід враховувати велику кількість доданків (принаймі для KD_2PO_4), але і тоді він буде справедливим лише у дуже вузькій області поблизу точки переходу. Навіть для KN_2PO_4 , де стрибок поляризації в точці переходу є не таким значним, розклад Ландау не є вповні адекватним.
2. Неоднозначність самого розкладу Ландау. При інтерпретації одних і тих же експериментальних даних різними формами розкладу [16] (з $c = 0, d \neq 0$ або $c \neq 0, d = 0$) критичне поле може змінюватись більше як у 4 рази. Розклад з $c = 0, d \neq 0$

дає значно менші значення критичного поля і температури, ніж розклад з $c \neq 0$, $d = 0$.

3. Значна теоретична похибка у розрахунку коефіцієнтів розкладу при вибраній формі розкладу. Так, при визначенні коефіцієнта b за допомогою Γ -графіків, похибка виникає внаслідок розкиду даних для $\Gamma(P^2)$ при малих значеннях поляризації.
4. Зміна коефіцієнтів Ландау від зразка до зразка. По перше, досить великий розкид даних (як для визначення координат критичної точки) має обернена стала Кюрі (коефіцієнт a) [16]. Так само відрізняються і значення коефіцієнта b для різних зразків кристалу, отримані одним і тим же методом, причому розкид даних перевищує похибку визначення b [6,14,15]. Очевидно, що ці величини, а тим самим і координати критичної точки, суттєво залежать від якості зразка, його історії, наявності в ньому внутрішніх дефектів, тощо.
5. Різні експериментальні методики (піроелектричні, дилатометричні, гістерезисні петлі) дають значення коефіцієнтів b , які можуть відрізнятися на порядки.

Порівняння з експериментальними даними розрахованих за коефіцієнтами розкладу Ландау інших величин (наприклад температурної і польової залежностей поляризації) не дає можливості уточнити ці коефіцієнти, оскільки ці макроскопічні характеристики не є такими чутливими до значень коефіцієнтів розкладу, як координати критичної точки.

Отже, внаслідок великих похибок у визначенні коефіцієнтів розкладу та неоднозначність самого розкладу, метод розрахунку критичних полів і температур за феноменологічною теорією дає можливість лише оцінити координати критичної точки (порядок величин).

3. Мікроскопічна модель

Розглядаємо кристал типу KD_2PO_4 , до якого прикладено зовнішнє електричне поле E_3 , яке індукує в кристалі поляризацію P_3 і деформацію ε_6 .

Повний гамільтоніан моделі складається з затравочної частини, яка не залежить від конфігурації протонної підсистеми і відповідає ґратці важких іонів, та псевдоспінових гамільтоніанів короткосяжних і далекосяжних міжпротонних взаємодій, тунелюванням нехту-

ємо

$$H = N\bar{v} \left(\frac{c_{66}^{E0}}{2} \varepsilon_6^2 - e_{36}^0 E_3 \varepsilon_6 - \frac{\chi_{33}^0}{2} E_3^2 \right) + H_{\text{long}} + H_{\text{short}}. \quad (3.4)$$

“Затравочна” енергія, виражена через електричне поле E_3 і деформацію ε_6 включає в себе пружну, п’єзоелектричну і електричну частини. c_{66}^{E0} , e_{36}^0 і χ_{33}^0 – т. зв. “затравочні” пружна стала, коефіцієнт п’єзоелектричної напруги і діелектрична сприйнятливність, відповідно; $\bar{v} = v/k_B$, v – об’єм примітивної комірки; k_B – стала Больцмана; N – кількість примітивних комірок.

H_{long} – гамільтоніан середнього поля за далекосяжними диполь-дипольними і непрямими (через коливання ґратки [18]) взаємодіями між дейтронами плюс лінійне за деформацією ε_6 молекулярне поле [3,4], індуковане п’єзоелектричною взаємодією

$$\begin{aligned} H_{\text{long}} &= \frac{1}{2} \sum_{q'f'qf} J_{ff'}(qq') \frac{\langle \sigma_{qf} \rangle}{2} \frac{\langle \sigma_{q'f'} \rangle}{2} \\ &- \sum_{qf} \left[\left(\sum_{q'f'} J_{ff'}(qq') \frac{\langle \sigma_{q'f'} \rangle}{2} \right) \frac{\sigma_{qf}}{2} - 2\psi_6 \varepsilon_6 \frac{\sigma_{qf}}{2} \right] \\ &= 2N\nu\eta^2 - \sum_{qf} (2\nu\eta - 2\psi_6 \varepsilon_6) \frac{\sigma_{qf}}{2}, \end{aligned} \quad (3.5)$$

де

$$4\nu = J_{11} + 2J_{12} + J_{13}$$

власне значення фур’є-образу матриці далекосяжних взаємодій $J_{ff'} = \sum_{\mathbf{R}_q - \mathbf{R}_{q'}} J_{ff'}(qq')$;

$$\eta = \langle \sigma_{q1} \rangle = \langle \sigma_{q2} \rangle = \langle \sigma_{q3} \rangle = \langle \sigma_{q4} \rangle$$

– середнє значення зінгівського псевдоспіна $\sigma_{qf} = \pm 1$, чий два власні значення відповідають двом рівноважним положенням протона (дейтрона) на f -ому зв’язку в q -ій комірці.

Гамільтоніан короткосяжних конфігураційних взаємодій між протонами звичайно вибирають так, щоб відтворити енергетичні рівні моделі типу Слетера для KDP (див., наприклад, [19]) – енергії верхніх/нижніх ε_s (двічі вироджені при $\varepsilon_6 = 0$ і $E_3 = 0$), бічних ε_a (4-кратно вироджені), однократно-іонізованих ε_1 (8-кратно-вироджені), і двократно-іонізованих ε_0 (двічі вироджені) протонних конфігурацій ($\varepsilon_s < \varepsilon_a \ll \varepsilon_1 \ll \varepsilon_0$).

Внаслідок втрати системою симетрії відносно дзеркального повороту S_4 навколо осі c (ця перація змінює знак поляризації і деформації), при наявності деформації ε_6 та в електричному полі E_3 відбувається розщеплення енергій верхніх і нижніх, бічних та однократно іонізованих конфігурацій (див. Табл. 2). Оскільки деформація ε_6 та поляризація P_3 перетворюються по одному незвідному представленню (B_2 в парафазі і A_1 в сегнетофазі), електричне поле E_3 не розщеплює тих рівнів, які залишаються виродженими при наявності деформації ε_6 .

Ту частину розщеплення, фізичною причиною якої є деформація груп PO_4 та зміна кута між перпендикулярними в парафазі водневими зв'язками, описуємо лінійними функціями деформації ε_6 . Розщеплення енергій кластерних конфігурацій зовнішнім полем покладемо рівним розщепленню енергетичних рівнів диполя в електричному полі – груп D_nPO_4 з дейтронами у різних конфігураціях μ_i (див. Табл. 2,4). Звичайно покладають абсолютні значення проекції на вісь c дипольних моментів верхніх/нижніх конфігурацій μ_3 удвічі більшими, ніж відповідні проекції однократно-іонізованих конфігурацій; проекції ж дипольних моментів бічних та двократно іонізованих груп дорівнюють нулю.

Остаточню, записаний в псевдоспіновому представленні за стандартними правилами [19] гамільтоніан короткосяжних взаємодій, в наближенні чотиричастинкового кластера, яке є найбільш адекватним для цих кристалів, має вигляд

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{short}} = & \sum_q \left\{ U \left[\frac{\sigma_{q1} \sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q2} \sigma_{q4}}{2} \right] + \Phi \frac{\sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q3} \sigma_{q4}}{2} + \right. \\ & - \varepsilon_6 (\delta_{s6} + 2\delta_{16}) \left[\frac{\sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q4}}{2} + \frac{\sigma_{q1} \sigma_{q3} \sigma_{q4}}{2} + \frac{\sigma_{q2} \sigma_{q3} \sigma_{q4}}{2} \right] \\ & \left. + (V + \delta_{a6} \varepsilon_6) \left[\frac{\sigma_{q1} \sigma_{q2}}{2} + \frac{\sigma_{q3} \sigma_{q4}}{2} \right] + (V - \delta_{a6} \varepsilon_6) \left[\frac{\sigma_{q2} \sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q4} \sigma_{q1}}{2} \right] \right\} \\ & - \left[\Delta + \mu_3 E_3 - \frac{2\delta_{16} - \delta_{s6}}{4} \varepsilon_6 \right] \sum_q \sum_{f=1}^4 \frac{\sigma_{qf}}{2}. \end{aligned} \quad (3.6)$$

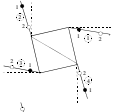
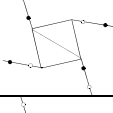
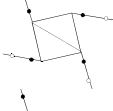
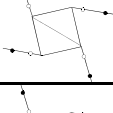
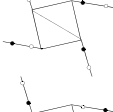
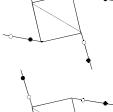
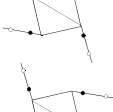
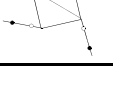
В (3.6) використано такі позначення

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

де

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

Табл. 2. Розщеплення протонних конфігурацій

	$\sigma_1 \sigma_2 \sigma_3 \sigma_4$	E_i
	++++	$\varepsilon_s - \delta_{s6} \varepsilon_6 - \mu_3 E_3$
	----	$\varepsilon_s + \delta_{s6} \varepsilon_6 + \mu_3 E_3$
	+ - + -	ε_0
	- + - +	ε_0
	+ + - -	$\varepsilon_a + \delta_{a6} \varepsilon_6$
	- - + +	$\varepsilon_a + \delta_{a6} \varepsilon_6$
	- + + -	$\varepsilon_a - \delta_{a6} \varepsilon_6$
	+ - - +	$\varepsilon_a - \delta_{a6} \varepsilon_6$

	$\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4$	E_i
	---+	$\varepsilon_1 - \delta_{16}\varepsilon_6 - \mu_3 E_3/2$
	--+-	
	-+--	
	+---	
	++-+	$\varepsilon_1 + \delta_{16}\varepsilon_6 + \mu_3 E_3/2$
	++++	
	-+++	
	+-+-	

– т. зв. слетерівські енергії. Окрім розщеплення рівнів внаслідок пониження симетрії системи, ми не враховуємо ніяких інших можливих змін у енергіях корокосяжних дейтронних конфігурацій, тому ε , w , w_1 від деформації ε_6 чи поля E_3 не залежать.

З умови рівності середніх значень псевдоспінів $\eta = \langle \sigma_{qf} \rangle$, розрахованих з чотиричастинковим і одночастинковим протонними гамільтоніанами (див. [3]), можна виключити параметр самоузгодження Δ . Параметр порядку η та деформацію ε_6 можна знайти, мінімізуючи термодинамічний потенціал (Gibbs' function) $g_{1E}(T, \sigma_6, E_3, \eta)$

$$g_{1E}(T, \sigma_6, E_3, \eta) = \frac{\bar{v}}{2} c_{66}^E \varepsilon_6^2 - \bar{v} e_{36}^0 \varepsilon_6 E_3 - \frac{\bar{v}}{2} \chi_{33}^{\varepsilon_0} E_3^2 \quad (3.7)$$

$$+ 2T \ln 2 + 2\nu \eta^2 - 2T \ln(1 - \eta^2) - 2T \ln D - \bar{v} \sigma_6 \varepsilon_6,$$

де

$$D = \text{ch}(2z + \beta \delta_{s6} \varepsilon_6) + 4b \text{ch}(z - \beta \delta_{16} \varepsilon_6) + a a_6 + \frac{a}{a_6} + d,$$

$$z = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \eta}{1 - \eta} + \beta \nu \eta - \beta \psi_6 \varepsilon_6 + \frac{\beta \mu_3 E_3}{2},$$

$$a = \exp(-\beta \varepsilon), \quad b = \exp(-\beta w), \quad a_6 = \exp(-\beta \delta_{a6} \varepsilon_6), \quad d = \exp(-\beta w_1).$$

Спряжену до деформації ε_6 напругу σ_6 введено для зручності; в числових розрахунках покладено $\sigma_6 = 0$).

Використовуючи систему рівнянь

$$\sigma_6 = c_{66}^E \varepsilon_6 - e_{36}^0 E_3 + \frac{4\psi_6 m}{\bar{v}} \frac{m}{D} + \frac{2M_6}{\bar{v} D}, \quad (3.8)$$

$$P_3 = e_{36}^0 \varepsilon_6 + \chi_{33}^0 E_3 + 2 \frac{\mu_3 m}{v D},$$

яка впливає з умов термодинамічної рівноваги

$$\frac{1}{\bar{v}} \left(\frac{\partial g_{1E}}{\partial \varepsilon_6} \right)_{T, E_3, \sigma_6} = 0, \quad \frac{1}{\bar{v}} \left(\frac{\partial g_{1E}}{\partial E_3} \right)_{T, \sigma_6} = -P_3$$

знаходимо ізотермічну діелектричну сприйнятливість вільного кристалу (при $\sigma_6 = \text{const}$)

$$\chi_{33}^{T\sigma} = \left(\frac{\partial P_3}{\partial E_3} \right)_{T, \sigma_6} = \chi_{33}^{T, \varepsilon} + \frac{(\varepsilon_{36}^T)^2}{c_{66}^{TE}}, \quad (3.9)$$

яка виражається через ізотермічну діелектричну сприйнятливість затиснутого кристалу (при $\varepsilon_6 = \text{const}$)

$$\chi_{33}^{T\varepsilon} = \left(\frac{\partial P_3}{\partial E_3} \right)_{T, \varepsilon_6} = \chi_{33}^0 + \frac{\mu_3^2}{v} \frac{2\beta \kappa}{D - 2\kappa \varphi}, \quad (3.10)$$

ізотермічний коефіцієнт п'єзоелектричної напруги

$$e_{36}^T = \left(\frac{\partial P_3}{\partial \varepsilon_6} \right)_{T, E_3} = e_{36}^0 + \frac{2\mu_3}{v} \frac{\beta\theta}{D - 2\kappa\varphi}, \quad (3.11)$$

ізотермічну пружну сталу при постійному полі

$$\begin{aligned} c_{66}^{TE} &= \left(\frac{\partial \sigma_6}{\partial \varepsilon_6} \right)_{T, E_3} = c_{66}^{E0} + \frac{8\beta\psi_6 - \kappa\psi_6 + r}{\bar{v}} \frac{D - 2\kappa\varphi}{D - 2\kappa\varphi} + \frac{2\beta}{\bar{v}D} M_6^2 \\ &- \frac{2\beta}{\bar{v}D} \left[\delta_{s6}^2 \operatorname{ch}(2z + \beta\delta_{s6}\varepsilon_6) + \delta_{a6}^2 (aa_6 + \frac{a}{a_6}) + \right. \\ &\left. + 4b\delta_{16}^2 \operatorname{ch}(z - \beta\delta_{16}\varepsilon_6) \right] - \frac{4\varphi r^2}{\bar{v}TD(D - 2\kappa\varphi)}. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Інші ізотермічні діелектричні і п'єзоелектричні характеристики можуть бути перераховані через вже знайдені за допомогою відомих формул:

константа п'єзоелектричної напруги h_{36}

$$h_{36} = - \left(\frac{\partial E_3}{\partial \varepsilon_6} \right)_{TP_3} = - \left(\frac{\partial \sigma_6}{\partial P_3} \right)_{T\varepsilon_6} = \frac{e_{36}^T}{\chi_{33}^{T\varepsilon}} \quad (3.13)$$

пружна стала c_{66}^P при постійній поляризації

$$c_{66}^P = \left(\frac{\partial \sigma_6}{\partial \varepsilon_6} \right)_{TP_3} = c_{66}^{TE} + e_{36}^T h_{36}. \quad (3.14)$$

податливість при постійному полі

$$s_{66}^{TE} = \left(\frac{\partial \varepsilon_6}{\partial \sigma_6} \right)_{TE_3} = \frac{1}{c_{66}^{TE}}, \quad (3.15)$$

коефіцієнт п'єзоелектричної деформації

$$d_{36}^T = \left(\frac{\partial P_3}{\partial \sigma_6} \right)_{TE_3} = e_{36}^T s_{66}^{TE}, \quad (3.16)$$

константа п'єзоелектричної деформації

$$g_{36} = - \left(\frac{\partial E_3}{\partial \sigma_6} \right)_{TP_3} = \frac{h_{36}}{c_{66}^{TP}}. \quad (3.17)$$

У виразах (3.8)-(3.17) використано такі позначення.

$$\begin{aligned} M_6 &= -\delta_{s6} \operatorname{sh}(2z + \beta\delta_{s6}\varepsilon_6) + \delta_{a6} \left(aa_6 - \frac{a}{a_6} \right) + 4b\delta_{16} \operatorname{sh}(z - \beta\delta_{16}\varepsilon_6), \\ \kappa &= \operatorname{ch}(2z + \beta\delta_{s6}\varepsilon_6) + b \operatorname{ch}(z - \beta\delta_{16}\varepsilon_6) - \eta m, \\ r &= \delta_{s6} \operatorname{ch}(2z + \beta\delta_{s6}\varepsilon_6) - 2b\delta_{16} \operatorname{ch}(z - \beta\delta_{16}\varepsilon_6) + \eta M_6, \\ \theta &= -2\kappa\psi_6 + r, \\ \varphi &= \frac{1}{1 - \eta^2} + \beta\nu. \end{aligned}$$

При використанні динамічних методів вимірювань (коли частота вимірювань перевищує частоту теплової релаксації [23]), експериментально визначають не ізотермічні, а адіабатичні характеристики. В парафазі при відсутності зовнішнього електричного поля адіабатичні та ізотермічні величини співпадають, однак при наявності останнього, вони можуть суттєво відрізнитися. Адіабатичні величини можуть бути перераховані через відповідні ізотермічні за допомогою таких співвідношень [20]

$$\begin{aligned} \frac{1}{\chi_{33}^{S\sigma}} &= \frac{1}{\chi_{33}^{T\sigma}} \left[1 + \frac{1}{\chi_{33}^{T\sigma}} \frac{(\partial P_3 / \partial T)_{E_3}^2}{(\partial S / \partial T)_{P_3}} \right] = \frac{1}{\chi_{33}^{T\sigma}} \left[1 + \frac{T}{\chi_{33}^{T\sigma}} \frac{p_\sigma^2}{c_{P_3}} \right], \\ d_{36}^S &= d_{36}^T \frac{\chi_{33}^{S\sigma}}{\chi_{33}^{T\sigma}}, \\ s_{66}^{SE} &= s_{66}^{TE} - \left(1 - \frac{\chi_{33}^{S\sigma}}{\chi_{33}^{T\sigma}} \right) \frac{(d_{36}^T)^2}{\chi_{33}^{T\sigma}}, \end{aligned} \quad (3.18)$$

де

$$S = R \left(-2 \ln 2 + 2 \ln[1 - \eta^2] + 2 \ln D + 4T\varphi^T \eta + \frac{2\bar{M}_6}{D} \right)$$

– ентропія протонної підсистеми кристалу, p_σ – піроелектричний коефіцієнт, c_{P_3} – питома теплоємність при сталій поляризації. З (3.18) видно, що найпомітнішою різниця між адіабатичними і ізотермічними величинами є в області швидкої температурної зміни поляризації (де велике $(\partial P_3 / \partial T)_{E_3}^2$) – в околі точки переходу або максимуму проникності.

Використовуючи (3.18) та співвідношення (3.9)-(3.17) можна показати, що адіабатичні і ізотермічні “істинні” сталі кристалу – пружна стала при постійній поляризації c_{66}^P та п'єзомодулі h_{36} і g_{36} співпадають.

Піроелектричний коефіцієнт та внесок дейтронної підсистеми в питому теплоємність при постійних тиску і поляризації, задаються

такими виразами

$$p_\sigma = p_\varepsilon + e_{36}\alpha_6, \quad (3.19)$$

і

$$\Delta c_{P_3} = \frac{T}{v} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_\sigma = \Delta c_{P_3, \varepsilon} + q_6^P \alpha_6, \quad (3.20)$$

де

$$p_\varepsilon = \frac{\mu_3}{v} \frac{2}{T} \frac{2\kappa T \varphi^T + \tilde{q}_6}{D - 2\kappa \varphi}, \quad (3.21)$$

$\Delta c_{P_3, \varepsilon}$ – питома теплоємність при постійних поляризації і деформації

$$\Delta c_{P_3, \varepsilon} = \frac{T}{v} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P_3, \varepsilon_6} = \frac{2R}{D} \left\{ 4T\varphi^T [\kappa T \varphi^T + \tilde{q}_6] + N_6 - \frac{\bar{M}_6^2}{D} \right\},$$

q_6^P – теплота деформації при заданому P_3 ,

$$q_6^P = \left(\frac{\partial S}{\partial \varepsilon_6} \right)_{P_3, T} = \frac{4R}{D} \left\{ T\varphi^T (r - 2\kappa_6 \psi_6) - \tilde{q}_6 \psi_6 \lambda_6 + \frac{\bar{M}_6 M_6}{2D} \right\},$$

α_6 – “коефіцієнт теплового розширення” – фактор, пов’язаний з температурною залежністю зсувної деформації ε_6 . Істинні коефіцієнти теплового розширення, пов’язані з діагональними компонентами тензора деформації, тут не розглядаються.

$$\alpha_6 = \left(\frac{\partial \varepsilon_6}{\partial T} \right)_\sigma = \frac{-q_6^P + h_{36} p_6^\varepsilon}{c_{66}^E},$$

де використано такі позначення

$$\begin{aligned} N_6 &= \frac{1}{T^2} \left[(\varepsilon + \delta_{a6} \varepsilon_6)^2 a a_6 + (\varepsilon - \delta_{a6} \varepsilon_6)^2 \frac{a}{a_6} + 4b w \delta_{16} \varepsilon_6 \operatorname{sh}(z - \beta \delta_{16} \varepsilon_6) + \right. \\ &\quad \left. + 4b [w^2 + \delta_{16}^2 \varepsilon_6^2] \operatorname{ch}(z - \beta \delta_{16} \varepsilon_6) + w_1^2 d - (\delta_{s6} \varepsilon_6)^2 \operatorname{ch}(2z + \beta \delta_{a6} \varepsilon_6) \right]; \\ \tilde{q}_6 &= \frac{1}{T} [-\delta_{s6} \varepsilon_6 \operatorname{ch}(2z + \beta \delta_{as} \varepsilon_6) + 2b \delta_{16} \varepsilon_6 \operatorname{ch}(z - \beta \delta_{16} \varepsilon_6) + \\ &\quad + 2b w \operatorname{sh}(z - \beta \delta_{16} \varepsilon_6)] - \eta \bar{M}_6, \\ \lambda_6 &= \frac{1}{T} [-\delta_{s6}^2 \varepsilon_6 \operatorname{sh}(2z + \beta \delta_{a6} \varepsilon_6) + 4b \delta_{16}^2 \varepsilon_6 \operatorname{ch}(z_6 - \beta \delta_{16} \varepsilon_6) + \\ &\quad + \delta_{a6} \left(a a_6 (\varepsilon + \delta_{a6} \varepsilon_6) - \frac{a}{a_6} (\varepsilon - \delta_{a6} \varepsilon_6) \right) + 4b \delta_{16} w \varepsilon_6 \operatorname{sh}(z - \beta \delta_{16} \varepsilon_6)]. \\ \varphi^T &= -\frac{1}{T^2} (\nu \eta - \psi_6 \varepsilon_6), \\ \bar{M}_6 &= \beta (4b w \operatorname{ch} z + d w_1 + a \varepsilon a_6 + a \varepsilon a_6^{-1} + M_6 \varepsilon_6). \end{aligned}$$

R – універсальна газова стала.

Маючи піроелектричний коефіцієнт та питому теплоємність кристалу, можна легко знайти повну молярну теплоємність при сталому тиску σ_6

$$\Delta c_6^\sigma = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_\sigma = \Delta c_6^{P\sigma} + q_6^\varepsilon p_6^\sigma. \quad (3.22)$$

$$q_6^\varepsilon = \left(\frac{\partial S}{\partial P_3} \right)_{\varepsilon_6, T} = \frac{v}{\mu_3} \frac{2RT}{D} \varphi \{ 2\kappa T \varphi^T + \tilde{q}_6 \}$$

– теплота поляризації при заданому ε_6 ,

4. Обговорення

4.1. Підбір параметрів теорії

Ми будемо використовувати представлені в попередньому розділі теоретичні результати до опису поведінки фізичних характеристик високодейтерованого кристалу KD_2PO_4 , а також перевіримо, чи в змозі запропонована теорія описати поведінку розрахованих фізичних характеристик недейтерованого KN_2PO_4 без врахування тунельних ефектів.

Для високодейтерованого кристалу $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ з температурою переходу в нульовому полі $T_{C0} = 211.73$ К (номінальний рівень дейтерування $x = 0.89$, надалі скорочено KD_2PO_4) будемо використовувати значення параметрів теорії, знайдені в роботі [3], які забезпечують задовільний кількісний опис температурної поведінки ряду пов’язаних з деформацією ε_6 діелектричних, п’єзоелектричних і пружних характеристик цього кристалу при атмосферному тиску, а саме, діелектричних проникностей вільного та затиснутого кристалу, пружних сталей c_{66}^E і c_{66}^P ізольованого та закороченого кристалу, а також п’єзомодулів e_{36} , d_{36} , g_{36} і h_{36} .

Для недейтерованого кристалу KN_2PO_4 параметри теорії вибираємо так, щоб описати температурну поведінку пружних сталей c_{66}^E і c_{66}^P , п’єзомодулів e_{36} , d_{36} , g_{36} і h_{36} , а також поздовжньої статичної діелектричної проникності затиснутого кристалу $\varepsilon_{33}^\varepsilon$. Слід відзначити, що тільки дані робіт [21,22] для температурних залежностей коефіцієнта п’єзоелектричної деформації d_{36} , робіт [23–26] для діелектричної проникності ε_{33}^σ , і [27] для пружної податливості s_{66}^E отримані безпосередніми вимірюваннями. Використовуючи рівняння (3.9) – (3.17) і маючи значення d_{36} , ε_{33}^σ і c_{66}^E , ми можемо знайти

“експериментальні” точки для п’єзоелектричних сталей e_{36} , h_{36} , g_{36} , пружних характеристик c_{66}^P , s_{66}^E , s_{66}^P та діелектричної проникності затиснутого кристалу χ_{33}^E . Перераховані в такий спосіб значення п’єзоконстант $g_{36} \sim 53 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{esu}$ і $h_{36} \sim 3.8 \cdot 10^4 \text{ dyn/esu}$ вище точки переходу а вищі, ніж, відповідно, $44 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{esu}$ і $3.0 \cdot 10^4 \text{ dyn/esu}$, наведені в роботі Мезона [28], але ближчі до даних deQuervain’a ($50 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{esu}$ для h_{36}).

За допомогою цього набору параметрів теорії для KN_2PO_4 спробуємо також описати польові залежності поляризації P_3 роботи [8], температурні і польові залежності поздовжньої статичної діелектричної сприйнятливості $\chi_{33}^{S\sigma}$ і пружної сталої c_{66}^{SE} , отримані в роботі [7]. Слід відзначити, що в роботі [7] безпосередньо вимірювали лише пружну сталу. Діелектричну сприйнятливості було перераховано за допомогою відомих термодинамічних формул, використовуючи експериментальні дані [29] для п’єзомодулів.

Схема вибору параметрів теорії була такою. Для заданих ϵ і w , близьких до тих, що використовують в теоріях, які не враховують п’єзоэффекту і ефектів тунелювання [30], і, задаючи температуру Кюрі затиснутого кристалу [28] $T_0^{\text{clamp}} = 118.65 \text{ K}$, знаходили величину параметра далекодії ν . Задаючи значення деформаційних потенціалів ψ_6 , δ_{a6} , δ_{16} , знаходили значення δ_{s6} , прив’язуючись до експериментальної величини п’єзомодуля e_{36} при деякій температурі. Параметри ϵ , w , ψ_6 , δ_{a6} , δ_{16} , c_{66}^{E0} , μ_3/v задавали так, щоб отримати правильні числові значення температури переходу T_{C0} і температури Кюрі вільного кристалу T_{C0} [8], величини відношення стрибка поляризації в точці переходу до поляризації насичення (стрибка параметра порядку), правильний температурний хід пружної сталої c_{66}^E [27] і c_{66}^P [28], п’єзомодулів d_{36} , g_{36} і h_{36} [28], поздовжніх статичних діелектричних проникностей вільного ϵ_{33}^{σ} [25,37,23,24,36] і затиснутого ϵ_{33}^{σ} [28] кристалів, а також теплоємності. Належним чином вибрані параметри e_{36}^0 , $\chi_{33}^{(0)}$ дають правильні значення п’єзомодулів d_{36} , e_{36} , g_{36} і h_{36} у високотемпературній границі.

Другий набір параметрів отримали з першого, змінивши затраточну пружну сталу c_{66}^{E0} так, щоб отримати узгодження з експериментальною температурною поведінкою пружної сталої роботи [7], та зсунувши задані значення температур Кюрі і температури переходу. Відповідно, дещо змінилися і перераховані параметр далекодії ν_c і деформаційний потенціал δ_{s6} . Розраховані значення п’єзомодуля g_{36} при цьому перестали узгоджуватися з даними [28], однак стали ближчими до використаних в [7] даних [29].

В Таблиці 3 наведено значення параметрів теорії для кристалів

KD_2PO_4 і KN_2PO_4 (два набори), а також проілюстровано різницю між величинами, розрахованими за двома наборами для KN_2PO_4 .

Табл. 3. Параметри теорії для двох кристалів.

	ϵ	w	ν	ψ_6 (K)	δ_{s6}	δ_{a6}	δ_{16}
KD_2PO_4	91.3	781	34.615	-500	-692.5	1350	50
KN_2PO_4	52.5	383	20.58	-380	-257	300	40

	$c_{66}^{E0} \cdot 10^{-10}$ (dyn/cm ²)	μ_3/v ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	e_{36}^0 (esu/cm ²)	$\chi_{33}^{(0)}$
KD_2PO_4	6.7	6.9	$0.42 \cdot 10^4$	0.4
KN_2PO_4	7.3	6.4	$0.3 \cdot 10^4$	

4.2. Ефективний дипольний момент

В наших розрахунках, та також в роботах інших авторів (див. напр. [8]), значення ефективного дипольного момента в сегнетофазі (які входять у вираз для спонтанної поляризації) та в парафазі (які визначають сталу Кюрі) слід покладати різними, причому $\mu^+ > \mu^-$. В KN_2PO_4 і KD_2PO_4 відношення μ^+/μ^- складає близько 1.2. Значення параметра μ_3^-/v в сегнетофазі задається співвідношенням між експериментальною величиною поляризації насичення та теоретичним значенням параметра порядку $\eta_{\text{sat}} \equiv \langle \sigma_z \rangle$ при насиченні. Тому, оскільки внесок в поляризацію від доданка $e_{36}^0 \epsilon_6$ є незначним,

$$2 \frac{\mu_3^-}{v} = \frac{P_3^{\text{sat}}}{\eta_{\text{sat}}} = 6.2 \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2} \quad \text{для DKDP,}$$

$$2 \frac{\mu_3^-}{v} = 5.0 \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2} \quad \text{для KDP,}$$

Парафазне значення μ_3^+/v задається співвідношенням між експериментальним і теоретичним значеннями сталої Кюрі для поздовжньої статичної діелектричної проникності. В даній теорії ця величина повинна також забезпечувати узгодження з експериментом для п’єзомодулів

$$e_{36} \sim \frac{\mu_3}{v}, \quad d_{36} \sim \frac{\mu_3}{v}, \quad h_{36} \sim \frac{1}{\mu_3}, \quad g_{36} \sim \frac{1}{\mu_3}$$

в парафазі. Ані в моделі, що враховує п'єзоэффект, ані для простіших версій моделі, для кристалів KD_2PO_4 і KN_2PO_4 не вдається вибрати параметр далекодії ν та деформаційні потенціали так, щоб описати поведінку проникності та п'єзomodулів за допомогою сегнетофазного значення параметра μ_3^-/v .

Необхідність використовувати при числових розрахунках два різні значення μ для пара- і сегнетофази не є проблемою до того часу, поки не розглядається вплив на систему зовнішніх полів, спряжених до параметра порядку. Такі поля розмивають фазовий перехід, тому у випадку, коли різниця між фазами стає не якісною, а лише кількісною (у полях, вищих від критичного), говорити про пара- і сегнетофазу та властиві їм μ^+ і μ^- немає змісту.

В роботах Tokunaga [31] відмінність відношення μ^+/μ^- від одиниці пов'язують з існуванням в кристалі недодемпфованої м'якої моди; в сегнетоелектриках типу зміщення $\mu^+/\mu^- \gg 1$, в той час як в сегнетоелектриках типу лад-безлад $\mu^+/\mu^- \sim 1$. Неможливість описати в рамках моделі типу лад-безлад як поляризацію, так і діелектричну проникність без введення двох значень μ для різних фаз показує граїці застосовності даної моделі. Оскільки в кристалах сім'ї KN_2PO_4 відбуваються фазові переходи змішаного типу – впорядкування та зміщення (вважається, шр впорядкування протонів приводить до зміщення важких іонів), для послідовного опису діелектричних властивостей цих кристалів, необхідно вийти за межі звичайної моделі протонного впорядкування та включити в розгляд фононні ступені вільності та ангармонізми. Слід також вийти за межі моделі Кобаяші (зв'язана протон-фононна модель, яка враховує лише одну оптичну моду), яка є лише перенормовує параметри звичайної моделі протонного впорядкування.

4.3. Випадок нульового поля

На рисунках 1 і 2 показано, як запропонована теорія описує експериментальні дані для фізичних характеристики кристалів KD_2PO_4 і KN_2PO_4 при відсутності зовнішнього електричного поля. Для недейтерованого кристалу використано перший набір параметрів теорії. Поляризацію недейтерованого KN_2PO_4 P_3 розраховано з $2\mu_3^-/v = 5.0 \mu\text{C}/\text{cm}$. Для того, щоб отримати повну теплоємність, до розрахованої за (3.22) теплоємності протонної підсистеми додали стали величину $60\text{J}/\text{mol K}$, яка відповідає фоновій теплоємності ґратки.

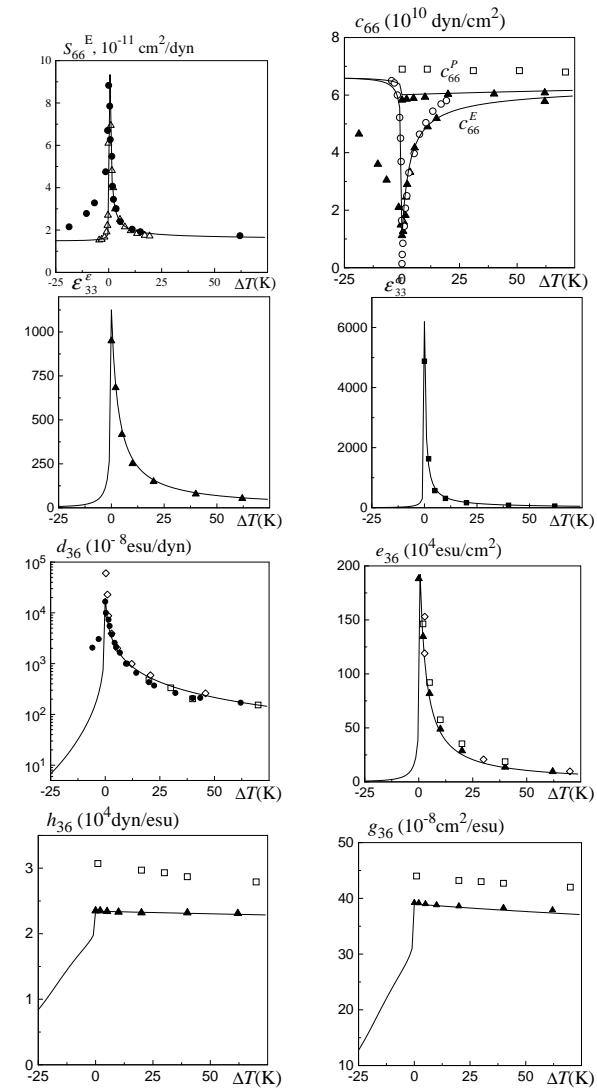


Рис. 1. Температурні залежності фізичних характеристик кристалів, пов'язаних з деформацією ϵ_6 . Лінії і чорні значки відповідають дейтерованому KD_2PO_4 ; білі значки, які відповідають чистому KN_2PO_4 наведено для порівняння. \square – [28]; \circ – [27]; \diamond – [21,22]; \blacksquare – [32]; \bullet – [33]; \triangle і \blacktriangle перераховано з (3.9) – (3.17), використовуючи дані [28,27] і Refs. [32,33], відповідно.

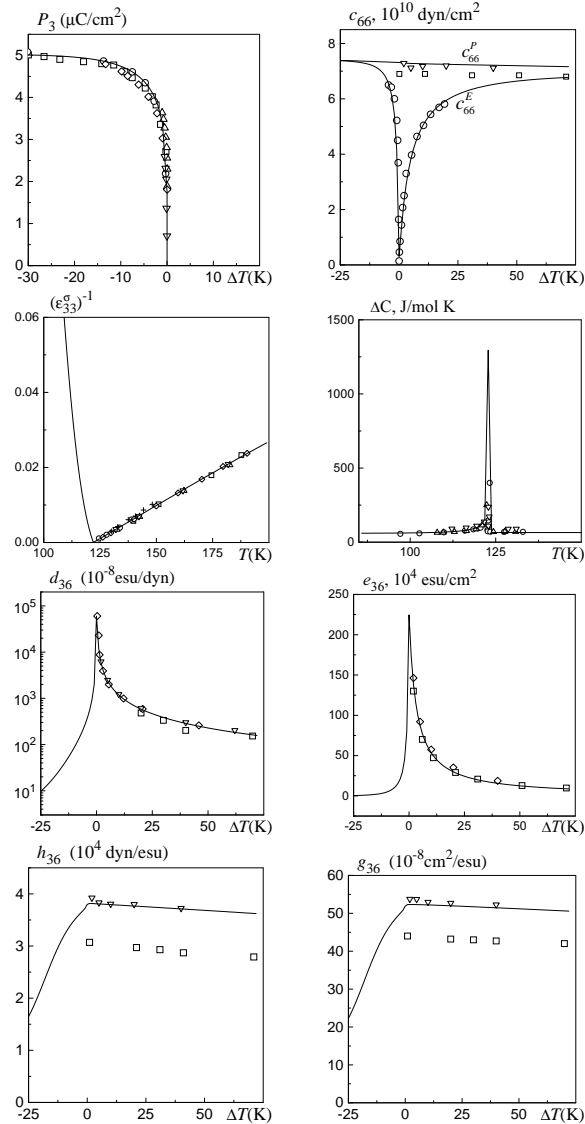


Рис. 2. Температурні залежності фізичних характеристик кристалу $\text{KН}_2\text{PO}_4$. Експериментальні точки: для поляризації: \square – [23]; \circ – [34]; \triangle – [35]; ∇ – [12]; для проникності: \square – [25]; \circ – [37]; \triangle – [23]; ∇ – [24]; \diamond – [36]; для теплоємності: \square – [38]; \circ – [39]; \diamond – [26]; для всіх інших: \square – [28]; \circ – [27]; ∇ перераховано з (3.9) – (3.17), використовуючи дані [21,22,27,25].

4.4. Випадок ненульового поля

На рисунку 3 зображено $T_C - E_3$ фазові діаграми кристалів KD_2PO_4 і $\text{KН}_2\text{PO}_4$. Точки фазового переходу, а також критичні поле і температуру визначали за поведінкою максимуму ізотермічної діелектричної проникності вільного кристалу. Точка піку проникності відповідає температурі фазового переходу. Критичним вважали те поле, при якому максимум ізотермічної діелектричної проникності починав зменшуватися.

Ці діаграми мають ту ж топологію, що і діаграма $T_C - \sigma_6$ кристалу KD_2PO_4 [3]. Оскільки рід фазового переходу в недейтерованому кристалі близький до другого, а в дейтерованому KD_2PO_4 має місце значний стрибок поляризації в точці переходу, критичне поле в $\text{KН}_2\text{PO}_4$ на порядок менше, ніж в KD_2PO_4 .

Як бачимо, для дейтерованого кристалу навіть без введення у теорію нових параметрів отримується задовільне узгодження з експериментальними даними для зростання температури фазового переходу з полем E_3 (теоретичне значення $\partial T_C / \partial E_3 = 0.13 \text{ K cm/kV}$ і експериментальне $0.125 \pm 0.05 \text{ K cm/kV}$ [9]) та критичного поля E_3^* , при якому зникає фазовий перехід в системі (теоретичне 7.0 kV/cm і експериментальне [9], оцінене за допомогою феноменологічних формул, $7.1 \pm 0.6 \text{ kV/cm}$). Критична температура $T^* = 212.6 \text{ K}$ близька до критичної температури з діаграми $T_C - \sigma_6$ [3].

Для недейтерованого кристалу, теорія дає такі параметри фазової діаграми

$$E^* = 105 \text{ V/cm}, \quad T^* - T_0 = 0.05 \text{ K}, \quad \partial T_C / \partial E_3 = 0.23 \text{ K/kVcm}.$$

Розраховане критичне поле в $\text{KН}_2\text{PO}_4$ узгоджується з оцінками $80 \div 370 \text{ V/cm}$ [6], отриманими через експериментально знайдені коефіцієнти розкладів Ландау. Однак, теоретичні значення E^* , отримані з достатньо малим температурним кроком, суттєво залежать від величини стрибка параметра порядку в точці переходу при нульовому полі (від ступеня першорідності фазового переходу). Так при $\Delta\eta = 0.31$ маємо $E^* = 105 \text{ V/cm}$, а при $\Delta\eta = 0.347$ вже $E^* = 170 \text{ V/cm}$. Дейтерування, яке збільшує стрибок параметра порядку лише вдвічі, збільшує критичне поле в $70000/105 \approx 65$ разів! Величина $\Delta\eta$ задається співвідношеннями між параметрами теорії, причому для зміни $\Delta\eta$ від 0.3 до 0.35 в $\text{KН}_2\text{PO}_4$ достатньо навіть невеликих змін у параметрах, так що розраховані макроскопічні характеристики, які більш-менш достовірно вимірюються експериментально, при цьому практично не змінюються. Сильно міняються лише пікові значення характеристик, як мають особливості в точці переходу, але вони не є величинами, які вимірюються точно. Оскільки

точно визначити експериментальну величину відношення стрибка поляризації до поляризації насичення (стрибка параметра порядку) неможливо (розкид значень від 0.3 до 0.35), мікроскопічна теорія також дає лише оціночні значення координат критичної точки – від 105 V/cm до 170 V/cm. Ці значення узгоджуються з отриманими за феноменологією і точніші від останніх. (феноменологічний аналіз експериментальних даних передбачає значення критичного поля від 80 V/cm до 370 V/cm).

Крім того, у полях, близьких до критичних, піки діелектричної проникності чи інших характеристик, як мають особливість в точці переходу, є дуже гострими. Тому навіть незначні зміни температури ($\sim 10^{-3}$ K) можуть в декілька разів змінити значення проникності. Максимальний крок по температурі, який дає більш-менш достовірне значення максимуму проникності становить $\sim 10^{-4}$ K.

Як вже було відзначено, ми не можемо описати поведінку поляризації недейтерованого кристалу, не вводячи для цього іншого значення ефективного дипольного моменту μ_3^- . Тим не менше, ми можемо отримати деяку інформацію про польову поведінку поляризації і для цього кристалу з польової залежності параметра порядку, якщо співставити її з експериментальними даними для P_3/P_s . $P_s = 5.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ і $6.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ для KN_2PO_4 і KD_2PO_4 , відповідно, – експериментальні значення поляризації насичення, які не залежить від зовнішнього поля [8]. Таке співставлення є виправданим, оскільки внески в поляризацію від доданків $\chi_{33}^0 E_3$ і $\epsilon_{36}^0 \epsilon_6$ є незначними.

Як видно з рис. 4, де наведені температурні криві P_3/P_s кристалів KN_2PO_4 і KD_2PO_4 при різних значеннях поля E_3 , запропонована теорія також задовільно описує польові залежності поляризації P_3 дейтерованого кристалу. Збільшення поляризації з полем та зникнення її стрибка в точці переходу запропонованою теорією задовільно відтворюються.

На рисунку 5 наведено температурні залежності двох характеристик – ізотермічної статичної діелектричної проникності вільного кристалу $\chi_{33}^{T\sigma}$ та п'єзомодуля h_{36} дейтерованого кристалу при різних значеннях зовнішнього електричного поля. Якісно подібними до $\chi_{33}^{T\sigma}$ є також температурні криві інших характеристик кристалів, які мають особливість в точці переходу – податливості s_{66}^E і п'єзомодулів d_{36} і e_{36} . Аналогічною до h_{36} є температурна і польова поведінка п'єзомодуля g_{36} .

Максимальне значення та подібних величин з ростом поля зміщується в область вищих температур. При наближенні поля до критичного, їх пікові значення в точках переходу зростають і є макси-

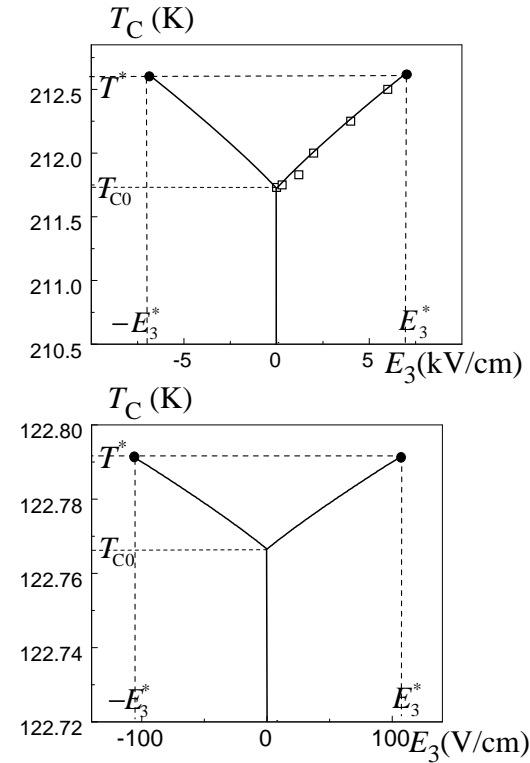


Рис. 3. $T_C - E_3$ фазові діаграми кристалів KD_2PO_4 і KN_2PO_4 . Експериментальні точки взято з [9].

мальними при критичному полі. Вищі поля розмивають фазовий перехід, згладжують та понижують піки цих величин. Вплив поля на п'єзомодулі h_{36} і g_{36} є подібним до його впливу на поляризацію. При підвищенні поля стрибок цих величин в точці переходу зменшується і обертається в нуль в критичному полі. При вищих полях для цих величин характерні гладкі температурні залежності. Відповідні криві для недейтерованого кристалу є якісно подібними, хоча через близькість роду фазового переходу в ньому до другого, температурний інтервал, в якому відбуваються зазначені зміни є значно вужчим.

Цікаво відзначити, що польові залежності адіабатичних величин

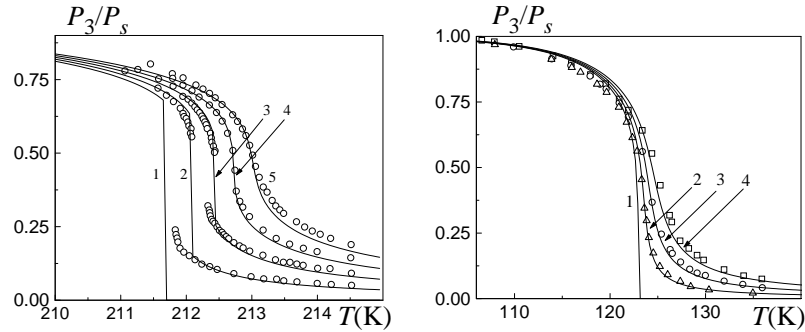


Рис. 4. Відношення поляризації P_3 до поляризації насичення дейтерованого KD_2PO_4 (зліва) і недейтерованого KNH_2PO_4 (справа) як функції температури при різних значеннях електричного поля E_3 (кВ/см): (зліва) 1 – 0; 2 – 2.82; 3 – 5.64; 4 – 8.46; 5 – 11.28 і (справа) 1 – 0; 2 – 5.813; 3 – 12.5 4 – 20.31. Експериментальні точки взято з [10] (KD_2PO_4) і [8] (KNH_2PO_4).

є значно сильнішими, ніж ізотермічних. Так, як видно з рис. 5, де наведені температурні криві адіабатичного і ізотермічного п'єзомодуля d_{36}^S недейтерованого KNH_2PO_4 , в полях, вищих від критичного, його пікові значення (і, відповідно, пікові значення s_{66}^{SE} , e_{36}^S , χ_{33}^S) спадають з зовнішнім полем значно сильніше, ніж пікові значення ізотермічного d_{36}^T (чи відповідних ізотермічних величин), а максимуми адіабатичних величин зміщуються при прикладанні поля до вищих температур значно помітніше, ніж ізотермічних.

Як видно з рис. 6, запропонована теорія (II набір параметрів) дає задовільне узгодження з експериментом для польових залежностей адіабатичних поздовжньої статичної діелектричної сприйнятливості вільного кристалу та пружної сталості c_{66}^{SE} в недейтерованому KNH_2PO_4 [7].

5. Заключні зауваження

В цій роботі представлено мікроскопічну теорію, яка дозволяє описати ефекти, викликані зовнішніми полями, спряженими до параметра порядку – електричним полем E_3 і зсувною напругою σ_6 в сегнетоелектриках сім'ї KNH_2PO_4 . Розрахунки проведено в наближенні чотиричастинкового кластера в рамках моделі протонного впоряд-

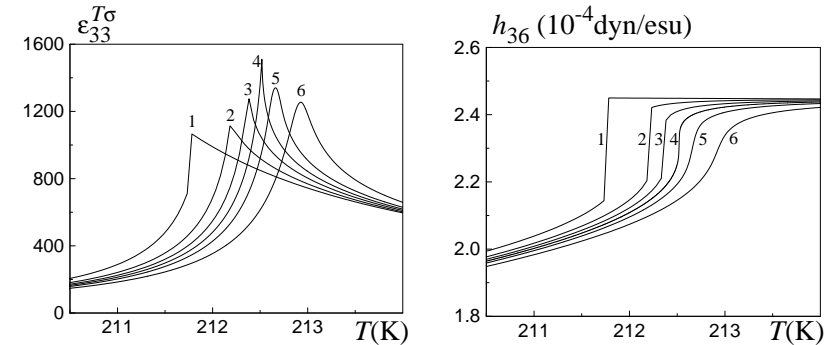


Рис. 5. Ізотермічна статична діелектрична проникність вільного кристалу $\chi_{33}^{T\sigma}$ та п'єзомодуль h_{36} дейтерованого KD_2PO_4 як функції температури при різних значеннях електричного поля E_3 (кВ/см): 1 – 0; 2 – 3.82; 3 – 5.64; 4 – $E^* = 7.0$; 5 – 8.46; 6 – 11.28.

кування. Розвинена модель враховує наявність в кристалах зсувної деформації ε_6 , яка є спонтанною у впорядкованій фазі та індукується напругою σ_6 і електричним полем E_3 (внаслідок п'єзоелекту) в параелектричній фазі. Враховані також пов'язані з цією деформацією ефекти – розщеплення енергій короткосяжних протонних кореляцій та виникнення молекулярних полів, створених п'єзоелектричною взаємодією.

Представлена теорія забезпечує задовільне узгодження з експериментальними даними для температурної поведінки (при нульовому полі) діелектричних, п'єзоелектричних, пружних і теплових характеристик – других похідних термодинамічних потенціалів (діелектричної проникності, п'єзомодулів, пружних сталей, теплоємності) кристалів. Таке узгодження має місце як дейтерованого кристалу KD_2PO_4 , так і недейтерованого KNH_2PO_4 без врахування тунельних ефектів.

Теорія задовільно відтворює параметри експериментальних фазових $T_C - E_3$ діаграм кристалів KD_2PO_4 і KNH_2PO_4 . Температура переходу при збільшенні поля зростає; це супроводжується зростанням поляризації у високотемпературній фазі та зменшенням її стрибка в точці переходу. Криві фазової рівноваги закінчуються в критичних точках, де стрибок поляризації (параметра порядку) обертається в нуль. При вищих полях температурні залежності поляризації (деформації ε_6) є гладкими. Така поведінка є типовою

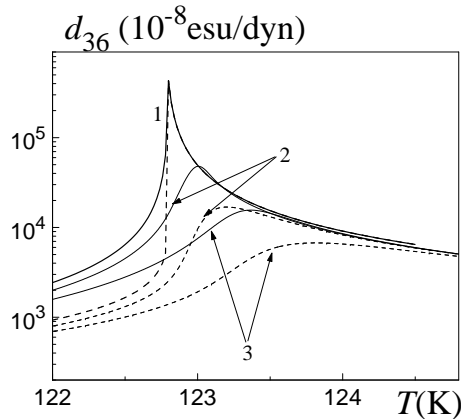


Рис. 6. Ізотермічний та адіабатичний п'єзомодуль d_{36} недейтерованого KN_2PO_4 як функція температури при різних значеннях електричного поля E_3 (kV/cm): 1 – 0; 2 – 1; 3 – 2.

для систем з фазовим переходом першого роду у зовнішньому полі, спряженому до параметра порядку.

Величина критичного поля істотно залежить від ступеня першорідності фазового переходу. Так, в KN_2PO_4 де має місце фазовий перехід першого роду, близький до трикритичної точки, критичне поле на порядок менше, ніж в KD_2PO_4 , де має місце чітко виражений фазовий перехід першого роду. Експериментальна методика визначення координат критичної точки на основі феноменологічного аналізу дає можливість лише оцінити величину критичного поля. Розраховане за мікроскопічною теорією значення критичного поля визначається величиною стрибка параметра порядку в точці переходу. Оскільки при зміні цієї величини (при належній і незначній зміні співвідношень між параметрами теорії) в межах експериментальних оцінок від 0.30 до 0.35 в KN_2PO_4 , розраховане критичне поле змінюється в 1.5 рази – від 110 V/cm до 170 V/cm, мікроскопічний підхід також дозволяє лише оцінити координати критичної точки, хоча і точніше, ніж феноменологія.

При наближенні поля до критичного, зростають пікові значення термодинамічних величин, які мають особливості в точці переходу (поздовжна діелектрична проникність ϵ_{33} , п'єзомодулі d_{36} і e_{36} , та пружна податливість s_{66}^E), та зменшуються стрибки т. зв. істинних ха-

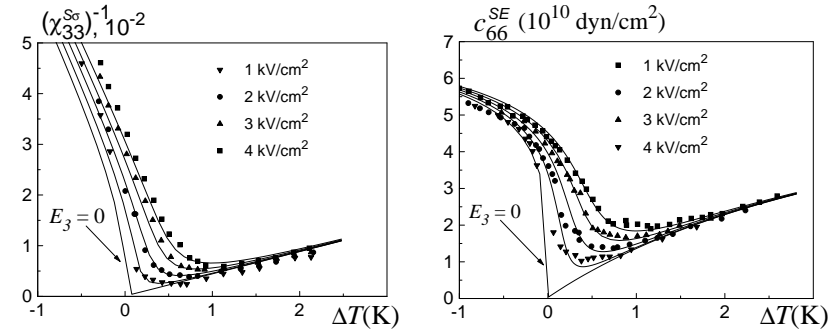


Рис. 7. Адіабатичні пружна стала c_{66}^{SE} та поздовжня статична діелектрична сприйнятливост $\chi_{33}^{S\sigma}$ недейтерованого KN_2PO_4 як функції температури при різних значеннях електричного поля E_3 (kV/cm). Експериментальні точки взято з [7].

рактеристик кристалів (п'єзомодулі g_{36} і h_{36} , пружної сталої c_{66}^P). В критичній точці пікові значення перших є максимальними, а стрибки других обертаються в нуль. В полях, вищих від критичного, температурні залежності усіх термодинамічних величин є гладкими, а максимальні значення тих характеристик, що мають особливість в точці переходу, зменшуються.

При наявності зовнішнього поля, виникає різниця між ізотермічними і адіабатичними характеристиками (при використанні динамічних методів вимірюються останні), які мають особливість в точці переходу. Польові залежності адіабатичних величин є значно сильнішими, ніж ізотермічних. Так, в полях, вищих від критичного, пікові значення адіабатичних величин спадають з зовнішнім полем значно сильніше, ніж пікові значення ізотермічних, а максимумами адіабатичних величин зміщуються при прикладанні поля до вищих температур значно помітніше, ніж ізотермічних. В рамках запропонованої моделі отримується задовільний опис експериментальних даних для польових залежностей адіабатичної діелектричної сприйнятливості та пружної сталої кристалу KN_2PO_4 .

Автори дякують учасникам Першої Українсько-французької зустрічі по фізиці сегнетоелектриків (Київ, травень 2000р.) за проявлений інтерес до результатів роботи. Робота виконана за фінансової підтримки Фонду фундаментальних досліджень Міністерства Ук-

раїни у справах науки, технології і промислової політики, проект N2.04/171.

Література

1. R.O. Piltz, M.I. McMahon, and R.J. Nelmes, *Ferroelectrics* **108**, 271 (1990).
2. I.V.Stasyuk, R.R.Levitskii, A.P.Moina. // *Phys. Rev. B.*, 1999, vol. 59, p. 8530-8540.
3. I.V.Stasyuk, R.R.Levitskii, I.R.Zachek, A.P.Moina. // To be published in *Phys. Rev. B*
4. I.V. Stasyuk and I.N. Biletskii, *Bull. Acad. Sci. USSR. Phys. Ser.* **4**, 79 (1983).
5. I.V.Stasyuk, R.R.Levitskii, I.R.Zachek, A.P.Moina, A.S.Duda. To appear in *Journ. of Phys. Studies*.
6. A. Western, A.G. Baker, C.P. Bacon, V.H. Schmidt. *Phys. Rev. B* **17**, 4461 (1978).
7. E.Litov, C.W.Garland. // *Phys. Rev. B.*, 1970, vol.2, p. 4597-4602.
8. M. Chabin, F.Giletta. // *Ferroelectrics*, 1977, vol. 15, p. 149-154.
9. V.V. Gladkii and E.V. Sidnenko. *Sov. Phys. Solid State* **13**, 2592 (1972).
10. E.V. Sidnenko and V.V. Gladkii. *Sov. Phys. Crystallogr.* **17**, 861 (1973).
11. J. Kobayashi, Y. Uesu, Y. Enomoto. // *Phys. Status. Solidi B*, 1971, vol. 45, p.293.
12. B.A.Strukov, M.Korzhev, A. Baddur, V.A.Koptsik. // *Sov. Phys. Solid State*, 1971, vol. 13, p. 1872-1877.
13. K. Okada, H. Sugie. // *Ferroelectrics*, 1977, vol. 17, p. 325-327.
14. A.B.Western, A.G. Baker, R.J. Pollina, V.H.Schmidt. // *Ferroelectrics*, 1977, vol. 17, p. 333.
15. V.H.Schmidt, A.B.Western, A.G. Baker. // *Phys. Rev. Lett.*, 1976, vol. 37. p. 839-841.
16. E.V. Sidnenko and V.V. Gladkii. // *Sov. Phys. Crystallogr.*, 1973, vol. 18, p. 138-142.
17. M. Vallade. // *Phys. Rev. B.*, 1975, vol. 12, p. 3755.
18. R. Blinc and S. Svetina, *Phys. Rev.* **147**, 430 (1966).
19. R. Blinc and B. Žekš, *Soft modes in ferroelectrics and antiferroelectrics* (Elseviers, New York, 1974).
20. W. Kanzig, *Ferroelectrics and antiferroelectrics* (Academic Press, New York, 1957).
21. Bantle W., Caffish C. *Helv. Phys. Acta*, 1943, vol. 16, p. 235.

22. Von Arx A., Bantle W. *Helv. Phys. Acta*, 1943, vol. 16, p. 211.
23. M. Lines, A. Glass. *Ferroelectrics and related materials*.
24. F. Giletta, M. Chabin. // *Phys. Stat. Solidi B.*, 1980, vol. 100, p. K77-K82.
25. A.S.Vasilevskaya, A.S.Sonin. // *Sov. Phys. Solid State*, 1971, vol. 13, p. 1550-1556.
26. B.A.Strukov, A. Baddur, V.A.Koptsik, I.A.Velichko. // *Sov. Phys. Solid State*, 1972, vol. 14, p. 1034-1039.
27. Brody E.M., Cummins H.Z. *Phys. Rev. Lett.*, 1968, vol. 21, p. 1263.
28. W.P.Mason, *Phys. Rev.*, 1946, vol. 69, p. 173
29. M. deQuervain, *Helv. Phys. Acta* **17** 509 (1944).
30. R.R. Levitskii, I.R. Zachek, and Ye.V. Mits (unpublished).
31. M. Tokunaga. // *J. Phys. Soc. Jap.*, 1987, vol. 56, p. 1653-1656.
32. L.A. Shuvalov, I.S. Zheludev et al. *Bull. Acad. Sci. USSR. Phys. Ser.* **31**, 1919 (1967).
33. L.A. Shuvalov and A.V. Mnatsakanyan, *Sov. Phys. - Crystallogr.* **11**, 210 (1966).
34. Wiseman G.G. // *Iee Transactions on electron devices*, 1969, v.ed. 16, No6, p.588-593.
35. Benepe J.W., W. Reese. // *Phys. Rev. B.*, 1971, vol.3, p. 3032-3039.
36. R.J.Mayer, J.L.Bjorkstam. // *J. Phys. Chem. Solids*, 1962, vol. 23, p. 619-620.
37. J. Bornarel. // *Ferroelectrics*, 1984, vol. 54, p. 245-248.
38. W. Reese, L.F.May. // *Phys. Rec.* 1967, vol. 162, p 510-518.
39. B.A. Strukov, M Amin, V.A. Koptsik. // *J. Phys. Soc. Japan*, 1970, vol. 28, suppl. p. 207-209.
40. Левицкий Р.Р., Кориневский Н.А., Стасюк И.В. // *Укр. физ. журн.*, 1974, т. 19, с. 1289-1297.
41. Havlin S., Litov E., Uehling E.A. // *Phys. Rev. B*, 1974, vol. 9, p. 1024.
42. Havlin S., Litov E., Sompolinsky H. // *Phys. Rev. B*, 1976, vol. 13, p. 4999.
43. Havlin S. // *Ferroelectrics*, 1987, vol. 71, p. 183-223.

Додаток

Покажемо, що в псевдоспіновому представленні, гамільтоніан короткосяжних взаємодій між протонами в кристалі типу KN_2PO_4 , якщо розщеплення рівнів в зовнішньому поздовжньому електричному полі має вигляд, наведений в Таблиці 2, можна записати у формі (3.6).

Нехай до кристалу прикладено зовнішнє електричне поле, напрямлене вздовж однієї з кристалографічних осей $\mathbf{E}(E_x, E_y, E_z)$. Відомо, що кристалічна ґратка таких кристалів складається з тетраедрів PO_4 , з'єднаних сіткою водневих зв'язків. На рис.8 наведено проекцію на площину ab примітивної комірки такого кристалу, до якого прикладено електричне поле вздовж осі c . Показано зміну кутів між водневими зв'язками, зумовлену зсувною деформацією ϵ_6 .

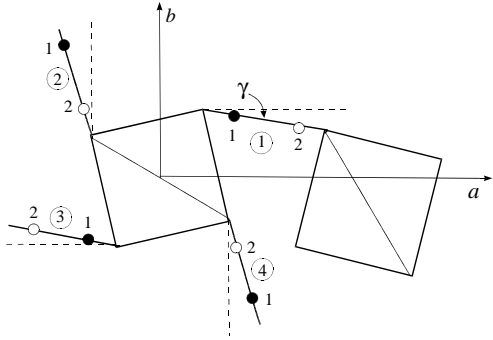


Рис. 8. Примітивна комірка кристалу типу KD_2PO_4 . Штрихованими лініями показано напрямки водневих зв'язків в недеформованому кристалі в парафазі. a, b – осі недеформованої комірки $I42d$; γ – кут між водневими зв'язками в деформованому і недеформованому кристалах.

Запишемо гамільтоніан взаємодії кристалу з зовнішнім полем у вигляді

$$\hat{V} = \hat{V}_t + \hat{V}_p, \quad (\text{Д.1})$$

де \hat{V}_t і \hat{V}_p – гамільтоніани взаємодії з полем \mathbf{E} , відповідно, тетраедрів і водневих зв'язків.

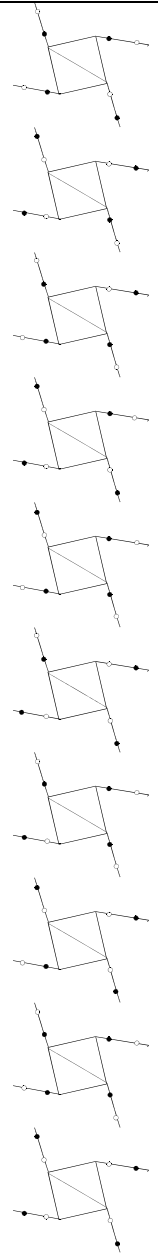
Спочатку знайдемо вигляд \hat{V}_t . Для цього розглянемо 16 можливих конфігурацій протонів біля тетраедра і кожній конфігурації співставимо оператор конфігурації $N_i(\mathbf{q})$ (i – номер конфігурації, \mathbf{q} – радіус-вектор тетраедра), власне значення якого, що відповідає i -тій конфігурації, дорівнює 1, а решта дорівнюють 0 (див. [40]).

Можливі конфігурації, їхні оператори і дипольні моменти наведено в Табл. 4 Оператори $\hat{N}_i(\mathbf{q})$ виражаються через псевдоспінові оператори \hat{S}_{qf}^z як [40]:

$$\hat{N}_1(\mathbf{q}) = \left(\frac{1}{2} - S_{q1}\right) \left(\frac{1}{2} - S_{q2}\right) \left(\frac{1}{2} - S_{q3}\right) \left(\frac{1}{2} - S_{q4}\right),$$

Табл. 4. Дипольні моменти протонних конфігурацій

i		Дипольний момент μ_i		
		μ_i^z	μ_i^x	μ_i^y
1		$-\mu_s^z$	0	0
2		$+\mu_s^z$	0	0
3		0	0	$-\mu_a^y$
4		0	μ_a^y	0
5		0	0	μ_a^y
6		0	$-\mu_a^y$	0

i		Дипольний момент μ_i		
		μ_i^z	μ_i^x	μ_i^y
7		$-\mu_1^z$	$+\mu_1^x$	$-\mu_1^y$
8		$+\mu_1^z$	$-\mu_1^x$	$+\mu_1^y$
9		$+\mu_1^z$	$+\mu_1^x$	$+\mu_1^y$
10		$-\mu_1^z$	$-\mu_1^x$	$-\mu_1^y$
11		$-\mu_1^z$	$-\mu_1^x$	$+\mu_1^y$
12		$+\mu_1^z$	$+\mu_1^x$	$-\mu_1^y$
13		$+\mu_1^z$	$-\mu_1^x$	$-\mu_1^y$
14		$-\mu_1^z$	$+\mu_1^x$	$+\mu_1^y$
15		0	0	0
16		0	0	0

$$\begin{aligned}
\hat{N}_2(\mathbf{q}) &= \left(\frac{1}{2} + S_{q1}\right) \left(\frac{1}{2} + S_{q2}\right) \left(\frac{1}{2} + S_{q3}\right) \left(\frac{1}{2} + S_{q4}\right), \\
\hat{N}_3(\mathbf{q}) &= \left(\frac{1}{2} - S_{q1}\right) \left(\frac{1}{2} + S_{q2}\right) \left(\frac{1}{2} + S_{q3}\right) \left(\frac{1}{2} - S_{q4}\right), \\
\hat{N}_4(\mathbf{q}) &= \left(\frac{1}{2} + S_{q1}\right) \left(\frac{1}{2} + S_{q2}\right) \left(\frac{1}{2} - S_{q3}\right) \left(\frac{1}{2} - S_{q4}\right), \\
\hat{N}_5(\mathbf{q}) &= \left(\frac{1}{2} + S_{q1}\right) \left(\frac{1}{2} - S_{q2}\right) \left(\frac{1}{2} - S_{q3}\right) \left(\frac{1}{2} + S_{q4}\right), \\
\hat{N}_6(\mathbf{q}) &= \left(\frac{1}{2} - S_{q1}\right) \left(\frac{1}{2} - S_{q2}\right) \left(\frac{1}{2} + S_{q3}\right) \left(\frac{1}{2} + S_{q4}\right), \\
\hat{N}_7(\mathbf{q}) &= \left(\frac{1}{2} - S_{q1}\right) \left(\frac{1}{2} + S_{q2}\right) \left(\frac{1}{2} - S_{q3}\right) \left(\frac{1}{2} - S_{q4}\right), \\
\hat{N}_8(\mathbf{q}) &= \left(\frac{1}{2} + S_{q1}\right) \left(\frac{1}{2} - S_{q2}\right) \left(\frac{1}{2} + S_{q3}\right) \left(\frac{1}{2} + S_{q4}\right), \\
\hat{N}_9(\mathbf{q}) &= \left(\frac{1}{2} + S_{q1}\right) \left(\frac{1}{2} + S_{q2}\right) \left(\frac{1}{2} - S_{q3}\right) \left(\frac{1}{2} + S_{q4}\right), \\
\hat{N}_{10}(\mathbf{q}) &= \left(\frac{1}{2} - S_{q1}\right) \left(\frac{1}{2} - S_{q2}\right) \left(\frac{1}{2} + S_{q3}\right) \left(\frac{1}{2} - S_{q4}\right), \\
\hat{N}_{11}(\mathbf{q}) &= \left(\frac{1}{2} - S_{q1}\right) \left(\frac{1}{2} - S_{q2}\right) \left(\frac{1}{2} + S_{q3}\right) \left(\frac{1}{2} - S_{q4}\right), \\
\hat{N}_{12}(\mathbf{q}) &= \left(\frac{1}{2} + S_{q1}\right) \left(\frac{1}{2} + S_{q2}\right) \left(\frac{1}{2} + S_{q3}\right) \left(\frac{1}{2} - S_{q4}\right), \\
\hat{N}_{13}(\mathbf{q}) &= \left(\frac{1}{2} - S_{q1}\right) \left(\frac{1}{2} + S_{q2}\right) \left(\frac{1}{2} + S_{q3}\right) \left(\frac{1}{2} + S_{q4}\right), \\
\hat{N}_{14}(\mathbf{q}) &= \left(\frac{1}{2} + S_{q1}\right) \left(\frac{1}{2} - S_{q2}\right) \left(\frac{1}{2} - S_{q3}\right) \left(\frac{1}{2} - S_{q4}\right), \\
\hat{N}_{15}(\mathbf{q}) &= \left(\frac{1}{2} - S_{q1}\right) \left(\frac{1}{2} + S_{q2}\right) \left(\frac{1}{2} - S_{q3}\right) \left(\frac{1}{2} + S_{q4}\right), \\
\hat{N}_{16}(\mathbf{q}) &= \left(\frac{1}{2} + S_{q1}\right) \left(\frac{1}{2} - S_{q2}\right) \left(\frac{1}{2} + S_{q3}\right) \left(\frac{1}{2} - S_{q4}\right),
\end{aligned} \tag{Д.2}$$

Тут S_{qf} – z -компонента оператора квазіспіна, який характеризує стан протона на f -ому водневому зв'язку в q -тому тетраедрі; власні значення оператора $S_{qf} = \pm \frac{1}{2}$ відповідають двом можливим положенням протона на водневому зв'язку: “-” \rightarrow “1”, “+” \rightarrow “2”. (Для зручності в Додатку використовуємо оператор $S_{qf} = \sigma_{qf}/2$).

Отже, на основі вищезгаданого можемо записати гамільтоніан $\hat{V}_t(\mathbf{q})$ \mathbf{q} -того тетраедра:

$$\hat{V}_t(\mathbf{q}) = -\left\{ 2\mu_s^z E_z (-\hat{N}_1(\mathbf{q}) + \hat{N}_2(\mathbf{q})) + \right. \tag{Д.3}$$

$$\begin{aligned}
& +\mu_1^z E_z (N_7 + N_8 + N_9 - N_{10} - N_{11} + N_{12} + N_{13} - N_{14}) + \\
& +\mu_a^x E_x (N_4 - N_6) + \mu_1^x E_x (N_7 - N_8 + N_9 - N_{10} - N_{11} + N_{12} - N_{13} + N_{14}) + \\
& -\mu_a^y E_y (-N_3 + N_5) + \mu_1^y E_y (-N_7 + N_8 + N_9 - N_{10} + N_{11} - N_{12} - N_{13} + N_{14}) \}.
\end{aligned}$$

Врахувавши (Д.2), після нескладних перетворень одержимо

$$\begin{aligned}
\hat{V}_t(\mathbf{q}) = & -\left(\frac{1}{4}\mu_s^z E_z + \frac{1}{2}\mu_1^z E_z\right)(S_{q1} + S_{q2} + S_{q3} + S_{q4}) - \\
& -(\mu_s^z E_z - 2\mu_1^z E_z)(S_{q1}S_{q3}S_{q4} + S_{q2}S_{q3}S_{q4} + S_{q1}S_{q2}S_{q3} + S_{q1}S_{q2}S_{q4}) - \\
& -\left(\frac{1}{4}\mu_a^x E_x + \frac{1}{2}\mu_1^x E_x\right)(S_{q1} + S_{q2} - S_{q3} - S_{q4}) - \\
& -(\mu_a^x E_x - 2\mu_1^x E_x)(S_{q1}S_{q3}S_{q4} + S_{q2}S_{q3}S_{q4} - S_{q1}S_{q2}S_{q3} - S_{q1}S_{q2}S_{q4}) - \\
& -\left(\frac{1}{4}\mu_a^y E_y + \frac{1}{2}\mu_1^y E_y\right)(S_{q1} - S_{q2} - S_{q3} + S_{q4}) - \\
& -(\mu_a^y E_y - 2\mu_1^y E_y)(-S_{q1}S_{q3}S_{q4} + S_{q2}S_{q3}S_{q4} + S_{q1}S_{q2}S_{q3} - S_{q1}S_{q2}S_{q4}).
\end{aligned}$$

Гамільтоніан взаємодії усіх тетраедрів кристала з електричним полем має вигляд:

$$V_t = \sum_{\mathbf{q}} V_t(\mathbf{q}).$$

Якщо ми використаємо стандартне припущення про такі співвідношення між дипольними моментами верхніх/нижніх та іонізованих конфігурацій

$$\mu_1^z = \frac{1}{2}\mu_s^z, \quad \mu_1^x = \frac{1}{2}\mu_a^x, \quad \mu_1^y = \frac{1}{2}\mu_a^y,$$

то з (Д.3) отримаємо $V_t(\mathbf{q})$ у простішій формі:

$$\begin{aligned}
\hat{V}_t(\mathbf{q}) = & -\frac{1}{2}\mu_s^z E_z (S_{q1} + S_{q2} + S_{q3} + S_{q4}) - \\
& -\frac{1}{2}\mu_a^x E_x (S_{q1} + S_{q2} - S_{q3} - S_{q4}) - \\
& -\frac{1}{2}\mu_a^y E_y (S_{q1} - S_{q2} - S_{q3} + S_{q4}).
\end{aligned} \tag{Д.4}$$

Тепер гамільтоніан взаємодії V_t набуває вигляду

$$\begin{aligned}
\hat{V}_t = & \sum_{\mathbf{q}} \left\{ -\frac{1}{2}\mu_s^z E_z (S_{q1} + S_{q2} + S_{q3} + S_{q4}) - \right. \\
& \left. -\frac{1}{2}\mu_a^x E_x (S_{q1} - S_{q3}) - \frac{1}{2}\mu_a^y E_y (-S_{q2} + S_{q4}) \right\}.
\end{aligned}$$

Тут враховано, що при сумуванні по кристалу деякі квазіспіни в доданках гамільтоніана $\hat{V}_t(\mathbf{q})$ зникають, тому й вигляд \hat{V}_t дещо інший, ніж можна очікувати з вигляду $\hat{V}_t(\mathbf{q})$ (Д.4). Зауважимо, що сумування відбувається по *тетраедрах*, тому кожний спін в (Д.5) враховано двічі (оскільки кожний водневий зв'язок відходить до двох сусідніх тетраедрів).

Тепер перейдемо до взаємодії з електричним полем самих водневих зв'язків – доданок \hat{V}_p – гамільтоніана \hat{V} . Тут при прикладанні поздовжнього E_z і поперечних E_x , E_y полів упорядкування протонів має свої особливості, які розглядалися у [30,41–43]. Тому ми відразу, використовуючи їх результати, запишемо гамільтоніан \hat{V}_p [30,41–43]:

$$\begin{aligned}
\hat{V}_p = & \sum_{\mathbf{q}} \left\{ -\mu_z^{(p)} E_z (S_{q1} + S_{q2} + S_{q3} + S_{q4}) - \right. \\
& \left. -\mu_x^{(p)} E_x (S_{q1} - S_{q3}) - \mu_y^{(p)} E_y (-S_{q2} + S_{q4}) \right\},
\end{aligned}$$

$\mu_z^{(p)}$, $\mu_x^{(p)}$, $\mu_y^{(p)}$ – z , x і y проекції дипольних моментів водневих зв'язків.

Остаточно, враховуючи (Д.5) і (Д.6), одержуємо:

$$\begin{aligned}
\hat{V} = & \sum_{\mathbf{q}} \left\{ -\mu_z E_z (S_{q1} + S_{q2} + S_{q3} + S_{q4}) - \right. \\
& \left. -\mu_x E_x (S_{q1} - S_{q3}) - \mu_y E_y (-S_{q2} + S_{q4}) \right\},
\end{aligned}$$

де

$$\mu_z = \frac{1}{2}\mu_s^z + \mu_z^{(p)}, \quad \mu_x = \frac{1}{2}\mu_a^x + \mu_x^{(p)}, \quad \mu_y = \frac{1}{2}\mu_a^y + \mu_y^{(p)}$$

– ефективні дипольні моменти водневих зв'язків.

Отже, звідси видно, що гамільтоніан взаємодії кристалів типу KDP з електричним полем при певному припущенні має такий же вигляд, як і у випадку, коли розглядається лише взаємодія самих водневих зв'язків, проте дипольні моменти, які входять в гамільтоніан, набувають якісно нового змісту.

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Роман Романович Левицький
Алла Пилипівна Моїна
Богдан Михайлович Лісний

ВПЛИВ ПОЗДОВЖНОГО ЕЛЕКТРИЧНОГО ПОЛЯ НА ФАЗОВИЙ
ПЕРЕХІД І ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ СІМ'І
КН₂РО₄

Роботу отримано 26 жовтня 2000 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу теорії модельних
спінових систем

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені