

ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-03-03U

Р.Р.Левицький, І.Р.Зачек, А.С.Вдович

ВПЛИВ НАПРУГИ ЗСУВУ σ_6 НА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ ТИПУ $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$

ЛЬВІВ

УДК: 532; 533; 533.9:530.182; 536.75; 536-12.01.

PACS: 05.60.+w, 05.70.Ln, 05.20.Dd, 52.25.Dg, 52.25.Fi

Вплив напруги зсуву σ_6 на фізичні властивості антисегнетоелектриків типу $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$

Р.Р.Левицький, І.Р.Зачек, А.С.Вдович

Анотація. В наближенні чотиричастинкового кластера в рамках моделі протонного впорядкування досліджується зсувної напруги σ_6 на фазовий перехід, статичні діелектричні, пружні, п'єзоелектричні та теплові властивості дейтерованих антисегнетоелектриків типу $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Розраховано термодинамічні потенціали при наявності напруги σ_6 . Проведено числовий аналіз отриманих результатів в параелектричній фазі, знайдено набір параметрів, які забезпечують хороший опис наявних експериментальних даних.

Influence of shear stress σ_6 on physical properties of $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ type antiferroelectrics

R.R.Levitsky, I.R.Zachek, A.S.Vdovych

Abstract. Within the four-particle cluster approximation for the proton ordering model we study the influence of shear stress σ_6 on the phase transition, static dielectric, elastic and thermal properties of deuterated $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ type ferroelectrics. Thermodynamic potentials of the crystals in the presence of stress σ_6 are calculated. Numerical analysis of the obtained results in paraelectric phase is performed, and the set of the theory parameters providing the best fit to the available experimental data is found.

Подається в Condensed Matter Physics
Submitted to Condensed Matter Physics

© Інститут фізики конденсованих систем 2003
Institute for Condensed Matter Physics 2003

1. Вступ

Серед представників багаточисельного сімейства ортофосфатів особливе місце займають антисегнетоелектричні ортофосфати (АСОФ), які отримуються шляхом заміщення атома калія в сегнетоелектриках KN_2PO_4 на амонійну групу. В результаті впорядкування в АСОФ у низькотемпературній фазі стає антисегнетоелектричним. Типовим представником АСОФ є кристал $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP).

В роботах [1, 2, 3] вперше була запропонована послідовна статистична теорія сегнето- і антисегнетоелектриків з водневими зв'язками сімейства KDP.

Теоретичне дослідження термодинаміки і динамічних DADP і визначення параметрів теорії на основі порівняння результатів теорії з даними експериментів [4, 5] виконано в роботах [5, 6, 7].

Актуальними є вивчення в DADP явищ, зв'язаних не лише з прикладанням до кристалу зовнішніх електричних полів E_i , але і зовнішніх напруг. Дослідження впливу гідростатичного тиску, напруг $\sigma_1 - \sigma_2$, σ_6 на фізичні властивості сегнетоелектриків типу KD_2PO_4 на основі моделі деформованого кристалу [8, 9] проведено в роботах [10, 11, 12, 13, 14].

Антисегнетоелектричний варіант моделі деформованого кристалу DKDP застосовано в роботах [15, 16] для опису ефектів, викликаних гідростатичним тиском та одноісним σ_3 , у кристалах DADP. У наближенні чотиричастинкового кластера з урахуванням короткосяжних і далекосяжних взаємодій між дейтронами отримані вирази для поперечної і поздовжньої діелектричної проникності, теплоємності і динамічних характеристик кристалу DADP як функцій тиску. Визначено набір параметрів теорії, що забезпечує задовільний опис наявних експериментальних даних.

Мета даної роботи – розрахувати поздовжню діелектричну проникність, пружні і п'єзоелектричні характеристики кристалу DADP, зв'язані з прикладанням зовнішнього електричного поля E_3 і механічної напруги σ_6 і порівняти отримані результати з експериментальними даними роботи [4].

2. Гамільтоніан кристалу

Розглянемо систему дейтронів, які рухаються на O-D...O зв'язках у дейтерованих антисегнетоелектричних ортофосфатах (ДАСОФ). Елементарна комірка Браве ДАСОФ складається з двох тетраєдрів PO_4 разом з чотирма водневими зв'язками, що відносяться до одного

з них (тетраєдра типу "А"), водневі зв'язки, які підходять до другого тетраєдра (типу "А") належать чотирьом найближчим структурним елементам, які його оточують. На рис. 1 ①, ②, ③ і ④ – водневі зв'язки, 1,2 – положення дейтронів. В основному стані, який реалізується в ДАСОФ у площині ab має наступна конфігурація дейтронів (рис.1). Спонтанна поляризація у кристалі внаслідок антиполярного розміщення дипольних моментів зв'язків дорівнює нулю. Якщо зовнішнє електричне поле прикладено вздовж осей a, b і c , то виникає відмінна від нуля результуюча індукована поляризація.

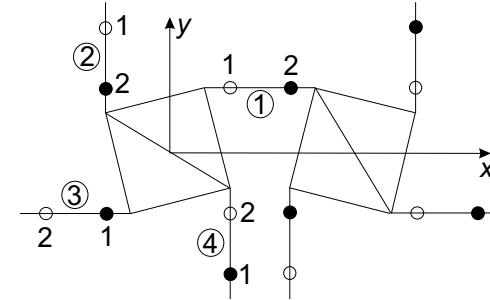


Рис. 1. ①, ②, ③, ④ нумерують водневі зв'язки, а 1, 2 – можливі положення протонів на зв'язках. Показано одну з числа можливих антисегнетоелектричних протонних конфігурацій.

Гамільтоніан дейтронної системи ДАСОФ з врахуванням короткосяжних і далекосяжних взаємодій при наявності одноосного стиску $\sigma_6 = \sigma_{xy}$ і при прикладанні зовнішнього електричного поля E_3 , яке направлене вздовж кристалографічної осі c , має такий вигляд:

$$\hat{H} = N \frac{\bar{v}}{2} c_{66}^{E0} \varepsilon_6^2 + N \bar{v} \sum_{ij} c_{ij}^{E0} \varepsilon_i \varepsilon_j - N \bar{v} e_{36}^0 \varepsilon_6 E_3 - N \frac{\bar{v}}{2} \chi_{33}^{\varepsilon_0} E_3^2 + \quad (2.1)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{qf q' f'} 2\mu F_{qf}(6) \frac{\langle \sigma_{q' f'} \rangle}{2} + \hat{H}_{\text{к.в.}}(6) - \sum_{qf} [2\mu F_{qf}(6) + \mu_{f3} E_3] \frac{\sigma_{qf}}{2}.$$

Перший і другий доданки в (2.1) відповідають тій частині пружної енергії, яка залежить від розміщення водневих зв'язків (c_{66}^{E0} , c_{ij}^{E0} – "затравочні" пружні сталі), третій доданок – енергія взаємодії між поляризацією, що виникає за рахунок п'єзоелектричного ефекту при деформації ε_6 без врахування водневих зв'язків, і полем E_3 (e_{36}^0 – "затравочний" коефіцієнт п'єзоелектричної напруги), четвертий – це

енергія, обумовлена поляризацією, що індукована зовнішнім електричним полем незалежно від конфігурації водневих зв'язків ($\chi_{33}^{\varepsilon_0}$ – “затравочна” діелектрична сприйнятливність). В гамільтоніані (2.1) доданок $\hat{H}_{\text{к.в.}}$ описує короткосяжні конфігураційні взаємодії дейтронів поблизу тетрадрів типу “А” і типу “В”; σ_{qf} – оператор z-компоненти квазіспіна дейтрона, який знаходиться в q-ій комірці на f-ому зв'язку ($\sigma_{qf} = \pm 1$); F_{qf} – внутрішні поля, що включають в себе як ефективну далекосяжну взаємодію між дейтронами (враховану в наближенні молекулярного поля), що включає і непряму взаємодію дейтронів через коливання ґратки, так і додаткові внутрішні поля, які зв'язані з деформаціями ε_i і ε_6 :

$$\begin{aligned} 2\mu F_{q1}(6) &= -2\nu_a(\mathbf{k}^z)\eta^{(1)}e^{i\mathbf{k}^z\mathbf{a}_q} + 2\nu_c(0)\eta_{E_3}^{(1)} - 2\psi_6^0\varepsilon_6 - 2\sum_i\psi_{6i}\varepsilon_i\varepsilon_6, \\ 2\mu F_{q2}(6) &= 2\nu_a(\mathbf{k}^z)\eta^{(1)}e^{i\mathbf{k}^z\mathbf{a}_q} + 2\nu_c(0)\eta_{E_3}^{(1)} - 2\psi_6^0\varepsilon_6 - 2\sum_i\psi_{6i}\varepsilon_i\varepsilon_6, \quad (2.2) \\ 2\mu F_{q3}(6) &= 2\nu_a(\mathbf{k}^z)\eta^{(1)}e^{i\mathbf{k}^z\mathbf{a}_q} + 2\nu_c(0)\eta_{E_3}^{(1)} - 2\psi_6^0\varepsilon_6 - 2\sum_i\psi_{6i}\varepsilon_i\varepsilon_6, \\ 2\mu F_{q4}(6) &= -2\nu_a(\mathbf{k}^z)\eta^{(1)}e^{i\mathbf{k}^z\mathbf{a}_q} + 2\nu_c(0)\eta_{E_3}^{(1)} - 2\psi_6^0\varepsilon_6 - 2\sum_i\psi_{6i}\varepsilon_i\varepsilon_6, \end{aligned}$$

де враховано, що унарні функції розподілу дейтронів можна представити у вигляді суми модульованої частини та однорідних доданків, що зумовлені зовнішнім полем:

$$\begin{aligned} \langle\sigma_{q1}\rangle &= -\eta^{(1)}e^{i\mathbf{k}^z\mathbf{a}_q} + \eta_{E_3}^{(1)}, & \langle\sigma_{q2}\rangle &= \eta^{(1)}e^{i\mathbf{k}^z\mathbf{a}_q} + \eta_{E_3}^{(1)}, \\ \langle\sigma_{q3}\rangle &= \eta^{(1)}e^{i\mathbf{k}^z\mathbf{a}_q} + \eta_{E_3}^{(1)}, & \langle\sigma_{q4}\rangle &= -\eta^{(1)}e^{i\mathbf{k}^z\mathbf{a}_q} + \eta_{E_3}^{(1)}. \quad (2.3) \end{aligned}$$

У (2.2) використані такі позначення:

$$\begin{aligned} \nu_a(\mathbf{k}^z) &= \nu_a^0(\mathbf{k}^z) + \sum_i\psi_{ai}(\mathbf{k}^z)\varepsilon_i, \\ \nu_c(0) &= \nu_c^0(0) + \sum_i\psi_{ci}(0)\varepsilon_i, \end{aligned}$$

а

$$\begin{aligned} \nu_a^0(\mathbf{k}^z) &= \frac{1}{4}[J_{11}(\mathbf{k}^z) - J_{13}(\mathbf{k}^z)], & \nu_c^0(0) &= \frac{1}{4}[J_{11}(0) + 2J_{12}(0) + J_{13}(0)], \\ \psi_{ai}(\mathbf{k}^z) &= \frac{1}{4}[\psi_{11}(\mathbf{k}^z) - \psi_{13}(\mathbf{k}^z)], & \psi_{ci}(0) &= \frac{1}{4}[\psi_{11}(0) + 2\psi_{12}(0) + \psi_{13}(0)], \\ J_{ff'}(\mathbf{k}^z) &= \sum_{\mathbf{a}_q-\mathbf{a}_{q'}}J_{ff'}(qq')e^{-i\mathbf{k}^z(\mathbf{a}_q-\mathbf{a}_{q'})}, \quad (2.4) \end{aligned}$$

$$\psi_{ff'}(\mathbf{k}^z) = \sum_{\mathbf{a}_q-\mathbf{a}_{q'}}\psi_{ff'}(qq')e^{-i\mathbf{k}^z(\mathbf{a}_q-\mathbf{a}_{q'})},$$

$\mathbf{k}^z = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$, $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ – вектори оберненої ґратки, $e^{i\mathbf{k}^z\mathbf{a}_q} = \pm 1$, ψ_6 – деформаційний потенціал, $\mu = e\delta$ – дипольний момент дейтронного зв'язку, δ – відстань між двома можливими положеннями дейтрона на зв'язку. В (2.1) $\bar{v} = \frac{v}{k_B}$, де v – об'єм елементарної комірки. В (2.2) тензори далекодії $J_{ff'}(qq')$ розкладені в ряд за деформаціями ε_i , обмежуючись лінійними доданками:

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

Отримаємо тепер гамільтоніан $\hat{H}_{\text{к.в.}}(6)$. При прикладанні механічної напруги σ_6 і при деформаціях ε_i розщеплюються енергії конфігурацій дейтронів. У табл. 1 наведені всі можливі конфігурації дейтронів, що оточують тетрадр PO_4 , та їх енергії.

Співставляючи кожній конфігурації оператор конфігурації $\hat{N}_i^A(\mathbf{q})$, отримуємо гамільтоніан конфігураційних взаємодій у такому вигляді:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{к.в.}}(6) &= \sum_{q=1}^N \sum_{i=1}^{16} E_{i6}[\hat{N}_i^A(q) + \hat{N}_i^B(q)] = \quad (2.5) \\ &= \sum_q \left\{ \left(-\frac{1}{8}\delta_{s6}\varepsilon_6 + \frac{1}{4}\delta_{16}\varepsilon_6 \right) (\sigma_{q1} + \sigma_{q2} + \sigma_{q3} + \sigma_{q4}) + \right. \\ &+ \left(-\frac{1}{8}\delta_{s6}\varepsilon_6 - \frac{1}{4}\delta_{16}\varepsilon_6 \right) (\sigma_{q1}\sigma_{q2}\sigma_{q3} + \sigma_{q1}\sigma_{q2}\sigma_{q4} + \\ &+ \sigma_{q1}\sigma_{q3}\sigma_{q4} + \sigma_{q2}\sigma_{q3}\sigma_{q4}) + (V_a + \delta_{a6}\varepsilon_6) \left(\frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} + \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) + \\ &\quad \left. + (V_a - \delta_{a6}\varepsilon_6) \left(\frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q4}}{2} \frac{\sigma_{q1}}{2} \right) + \right. \\ &+ U_a \left(\frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) + \Phi_a \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} \left. \right\} + \sum_{q=1}^N \sum_{i=1}^{16} E_{i6} \hat{N}_i^B(\mathbf{q}), \end{aligned}$$

де використані такі позначення:

$$V_a = \frac{1}{2}\varepsilon' - \frac{1}{2}w'_1, \quad U_a = \frac{1}{2}\varepsilon' + \frac{1}{2}w'_1, \quad \Phi_a = 2\varepsilon' - 8w' + 2w'_1,$$

а

$$\varepsilon' = \varepsilon_s - \varepsilon_a = \varepsilon'^0 + \sum_i\delta_{si}\varepsilon_i, \quad \delta_{si} = \bar{\delta}_{si} - \bar{\delta}_{ai};$$

Табл. 1.

i	$\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4$	E_{i6}	i	$\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4$	E_{i6}
1	+++	$\varepsilon_s^0 + \bar{\delta}_{s1}\varepsilon_1 + \bar{\delta}_{s2}\varepsilon_2 + \bar{\delta}_{s3}\varepsilon_3 - \delta_{s6}\varepsilon_6$	9	---+	
2	----	$\varepsilon_s^0 + \bar{\delta}_{s1}\varepsilon_1 + \bar{\delta}_{s2}\varepsilon_2 + \bar{\delta}_{s3}\varepsilon_3 + \delta_{s6}\varepsilon_6$	10	---+	$\varepsilon_1^0 + \bar{\delta}_{11}\varepsilon_1 + \bar{\delta}_{12}\varepsilon_2 + \bar{\delta}_{13}\varepsilon_3 - \delta_{16}\varepsilon_6$
3	+--+	$\varepsilon_0^0 + \bar{\delta}_{01}\varepsilon_1 + \bar{\delta}_{02}\varepsilon_2 + \bar{\delta}_{03}\varepsilon_3$	11	-+--	
4	-+--		12	+---	
5	++--	$\varepsilon_a^0 + \bar{\delta}_{a1}\varepsilon_1 + \bar{\delta}_{a2}\varepsilon_2 + \bar{\delta}_{a3}\varepsilon_3 - \delta_{a6}\varepsilon_6$	13	++--	
6	--++		14	+++-	$\varepsilon_1^0 + \bar{\delta}_{11}\varepsilon_1 + \bar{\delta}_{12}\varepsilon_2 + \bar{\delta}_{13}\varepsilon_3 + \delta_{16}\varepsilon_6$
7	-++-	$\varepsilon_a^0 + \bar{\delta}_{a1}\varepsilon_1 + \bar{\delta}_{a2}\varepsilon_2 + \bar{\delta}_{a3}\varepsilon_3 + \delta_{a6}\varepsilon_6$	15	-+++	
8	----		16	+--+	

$$w' = \varepsilon_1 - \varepsilon_a = w'^0 + \sum_i \delta_{1i}\varepsilon_i, \quad \delta_{1i} = \bar{\delta}_{1i} - \bar{\delta}_{ai};$$

$$w'_1 = \varepsilon_0 - \varepsilon_a = w'_1{}^0 + \sum_i \delta_{0i}\varepsilon_i, \quad \delta_{0i} = \bar{\delta}_{0i} - \bar{\delta}_{ai}.$$

Статистичні і динамічні властивості ДАСОФ будемо розглядати, обмежуючись кластерним наближенням. Чотиричастинковий кластерний гамільтоніан дейтронів на зв'язках, що оточують тетраедри PO_4 , при врахуванні деформацій ε_i , ε_6 та електричного поля E_3 має такий вигляд:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{q(4)} = & \left(-\frac{1}{8}\delta_{s6}\varepsilon_6 + \frac{1}{4}\delta_{16}\varepsilon_6 \right) (\sigma_{q1} + \sigma_{q2} + \sigma_{q3} + \sigma_{q4}) + \\ & + \left(-\frac{1}{8}\delta_{s6}\varepsilon_6 - \frac{1}{4}\delta_{16}\varepsilon_6 \right) (\sigma_{q1}\sigma_{q2}\sigma_{q3} + \sigma_{q1}\sigma_{q2}\sigma_{q4} + \\ & + \sigma_{q1}\sigma_{q3}\sigma_{q4} + \sigma_{q2}\sigma_{q3}\sigma_{q4}) + (V_a + \delta_{a6}\varepsilon_6) \left(\frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} + \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) + \\ & + (V_a - \delta_{a6}\varepsilon_6) \left(\frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q4}}{2} \frac{\sigma_{q1}}{2} \right) + \\ & + U_a \left(\frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) + \Phi_a \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} - \\ & - \frac{1}{2\beta} x_q (-\sigma_{q1} + \sigma_{q2} + \sigma_{q3} - \sigma_{q4}) - \frac{1}{2\beta} z (\sigma_{q1} + \sigma_{q2} + \sigma_{q3} + \sigma_{q4}), \end{aligned} \quad (2.6)$$

де

$$x_q = \beta \left[-\Delta_a e^{ik^z \mathbf{a}_q} + 2\nu_a(\mathbf{k}^z) \eta^{(1)} e^{ik^z \mathbf{a}_q} \right],$$

$$z = \beta \left[-\Delta_c + 2\nu_c(0) \eta_{E_3}^{(1)} - 2\psi_6 \varepsilon_6 + \mu_3 E_3 \right],$$

а $\mu_3 = \mu_{13} = \mu_{23} = \mu_{33} = \mu_{43}$.

Одночастинкові гамільтоніани дейтронів мають такий вигляд:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{q1}(6) = \frac{\bar{x}_q}{2\beta} \sigma_{q1} + \frac{\bar{z}}{2\beta} \sigma_{q1}, \quad \hat{H}_{q2}(6) = \frac{\bar{x}_q}{2\beta} \sigma_{q2} + \frac{\bar{z}}{2\beta} \sigma_{q2}, \\ \hat{H}_{q3}(6) = \frac{\bar{x}_q}{2\beta} \sigma_{q3} + \frac{\bar{z}}{2\beta} \sigma_{q3}, \quad \hat{H}_{q4}(6) = \frac{\bar{x}_q}{2\beta} \sigma_{q4} + \frac{\bar{z}}{2\beta} \sigma_{q4}, \end{aligned} \quad (2.7)$$

де $\bar{x}_q = -\beta \Delta_a e^{ik^z \mathbf{a}_q} + \bar{x}_q$, $\bar{z} = -\Delta_c + z$.

У кластерному наближенні параметри Δ_q і Δ_c визначаються з умови самоузгодження: середнє значення квазіспіна $\langle \sigma_{qf} \rangle$ не повинно залежати від того, за яким розподілом Гіббса (з чотиричастинковим або одночастинковим гамільтоніаном) воно розраховано. Отже,

$$Sp\{\sigma_{qf} \rho_q^{(4)}\} = Sp\{\sigma_{qf} \rho_{qf}\}, \quad (2.8)$$

де

$$\rho_q^{(4)} = \frac{e^{-\beta \hat{H}_{q4}(6)}}{Spe^{-\beta \hat{H}_{q4}(6)}}, \quad \rho_{qf} = \frac{e^{-\beta \hat{H}_{qf}(6)}}{Spe^{-\beta \hat{H}_{qf}(6)}}$$

Розрахуємо на основі (2.8) унарні функції розподілу дейтронів і виключимо параметри Δ_a і Δ_c :

$$\begin{aligned} \langle \sigma_{q1} \rangle &= \frac{1}{D_6} \left\{ aa_s \operatorname{sh}(2z + \beta \delta_{s6} \varepsilon_6) - \frac{1}{a_6} \operatorname{sh} 2x_q - 2bb_1 \operatorname{sh}(x_q - z + \beta \delta_{16} \varepsilon_6) \right\}, \\ \langle \sigma_{q2} \rangle &= \frac{1}{D_6} \left\{ aa_s \operatorname{sh}(2z + \beta \delta_{s6} \varepsilon_6) + \frac{1}{a_6} \operatorname{sh} 2x_q + 2bb_1 \operatorname{sh}(x_q + z - \beta \delta_{16} \varepsilon_6) \right\}, \\ \langle \sigma_{q3} \rangle &= \frac{1}{D_6} \left\{ aa_s \operatorname{sh}(2z + \beta \delta_{s6} \varepsilon_6) + \frac{1}{a_6} \operatorname{sh} 2x_q + 2bb_1 \operatorname{sh}(x_q + z - \beta \delta_{16} \varepsilon_6) \right\}, \\ \langle \sigma_{q4} \rangle &= \frac{1}{D_6} \left\{ aa_s \operatorname{sh}(2z + \beta \delta_{s6} \varepsilon_6) - \frac{1}{a_6} \operatorname{sh} 2x_q - 2bb_1 \operatorname{sh}(x_q - z + \beta \delta_{16} \varepsilon_6) \right\}, \\ D_6 &= aa_s \operatorname{ch}(2z + \beta \delta_{s6} \varepsilon_6) + \frac{1}{a_6} \operatorname{sh} 2x_q + a_6 + dd_0 + \\ &\quad + 2bb_1 [\operatorname{ch}(x_q + z - \beta \delta_{16} \varepsilon_6) + \operatorname{ch}(x_q - z + \beta \delta_{16} \varepsilon_6)], \end{aligned} \quad (2.9)$$

де використані такі позначення:

$$\begin{aligned} a &= e^{-\beta \varepsilon'^0}, \quad a_s = e^{-\beta \sum_i \delta_{si} \varepsilon_i}, \quad b = e^{-\beta w'^0}, \quad b_1 = e^{-\beta \sum_i \delta_{1i} \varepsilon_i}, \\ d &= e^{-\beta w_1'^0}, \quad d_0 = e^{-\beta \sum_i \delta_{0i} \varepsilon_i}, \quad a_6 = e^{-\beta \delta_{a6} \varepsilon_6}, \\ z &= \frac{1}{4} \ln \frac{(1 + \eta_{E_3}^{(1)})^2 - \eta^{(1)2}}{(1 - \eta_{E_3}^{(1)})^2 - \eta^{(1)2}} + \beta [\nu_c^0(0) + \sum_i \psi_{ci}(0) \varepsilon_i] \eta_{E_3}^{(1)} - \\ &\quad - \beta \psi_6^0 \varepsilon_6 - \beta \sum_i \psi_{6i} \varepsilon_i \varepsilon_6 + \frac{\beta \mu_3}{2} E_3, \\ x_q &= \frac{1}{4} \ln \frac{(1 + \eta^{(1)} e^{i\mathbf{k}^z \mathbf{a}_q})^2 - \eta_{E_3}^{(1)2}}{(1 - \eta^{(1)} e^{i\mathbf{k}^z \mathbf{a}_q})^2 - \eta_{E_3}^{(1)2}} + \beta [\nu_a^0(\mathbf{k}^z) + \sum_i \psi_{ai}(\mathbf{k}^z) \varepsilon_i] \eta^{(1)} e^{i\mathbf{k}^z \mathbf{a}_q}. \end{aligned}$$

Якщо до кристала не прикладено зовнішніх полів ($E_3 = 0$) і відсутні зовнішні напруги, то

$$\eta^{(1)} = -\langle \sigma_1 \rangle = \langle \sigma_2 \rangle = \langle \sigma_3 \rangle = -\langle \sigma_4 \rangle = \frac{1}{D_0} (\operatorname{sh} 2x + 2bb_1 \operatorname{sh} x), \quad (2.10)$$

де

$$D_0 = aa_s + \operatorname{ch} 2x + dd_0 + 4bb_1 \operatorname{ch} x + 1,$$

$$x = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \eta^{(1)}}{1 - \eta^{(1)}} + \beta \nu_a(\mathbf{k}^z) \eta^{(1)}.$$

Враховуючи співвідношення (2.3), з виразів (2.9) отримуємо унарні функції дейтронів, що зв'язані з електричним полем E_3 :

$$\eta_{E_3}^{(1)} = \frac{1}{D_6} \{ aa_s \operatorname{sh}(2z + \beta \delta_{s6} \varepsilon_6) + 2bb_1 \operatorname{sh}(z - \beta \delta_{16} \varepsilon_6) \operatorname{ch} x \} = \frac{m_6}{D_6},$$

а

$$\eta^{(1)} e^{i\mathbf{k}^z \mathbf{a}_q} = \frac{1}{D_6} \left\{ \frac{1}{a_6} \operatorname{sh} 2x_q + 2bb_1 \operatorname{sh} x_q \operatorname{ch}(z - \beta \delta_{16} \varepsilon_6) \right\}.$$

3. Пружні, п'єзоелектричні й діелектричні властивості ДАСОФ за наявності механічної напруги σ_6

П'єзоелектричні, діелектричні і пружні властивості ДАСОФ, що зв'язані з електричним полем E_3 і деформацією ε_6 , будемо розглядати, використовуючи термодинамічний потенціал в розрахунок на одну примітивну комірку, який у наближенні чотиричастинкового кластера отримано в такому вигляді:

$$\begin{aligned} g_{1E}(6) &= \frac{\bar{v}}{2} c_{66}^{E0} \varepsilon_6^2 + \bar{v} \sum_{ij} c_{ij}^{E0} \varepsilon_i \varepsilon_j - \bar{v} e_{36}^0 \varepsilon_6 E_3 + \frac{\bar{v}}{2} \chi_{33}^{E0} E_3^2 + 2T \ln 2 - \\ &\quad - 2(\bar{w}'^0 + \sum_i \tilde{\delta}_{1i} \varepsilon_i) + (\bar{\varepsilon}'^0 + \sum_i \tilde{\delta}_{si} \varepsilon_i) + 2\nu_a(\mathbf{k}^z) \eta^{(1)2} + 2\nu_c(0) \eta_{E_3}^{(1)2} - \\ &\quad - T \ln [1 - (\eta^{(1)2} - 2\eta^{(1)} e^{i\mathbf{k}^z \mathbf{a}_q} \eta_{E_3}^{(1)} + \eta_{E_3}^{(1)2})] - \\ &\quad - T \ln [1 - (\eta^{(1)2} + 2\eta^{(1)} e^{i\mathbf{k}^z \mathbf{a}_q} \eta_{E_3}^{(1)2} + \eta_{E_3}^{(1)2})] - 2T \ln D_6 - \bar{v} \sigma_6 \varepsilon_6. \end{aligned} \quad (3.1)$$

З умов термодинамічної рівноваги

$$\frac{1}{\bar{v}} \left(\frac{\partial g_{1E_3}}{\partial \varepsilon_i} \right)_{E_3, P} = 0, \quad \frac{1}{\bar{v}} \left(\frac{\partial g_{1E_3}}{\partial \varepsilon_6} \right)_{E_3} = 0, \quad \frac{1}{\bar{v}} \left(\frac{\partial g_{1E_3}}{\partial E_3} \right)_{\sigma_6} = -P_3 \quad (3.2)$$

отримуємо (в границі $w'_1 \rightarrow \infty$):

$$\begin{aligned} 0 &= c_{11}^{E0} \varepsilon_1 + c_{12}^{E0} \varepsilon_2 + c_{13}^{E0} \varepsilon_3 + \frac{\tilde{\delta}_{s1}}{\bar{v}} \left(1 + \frac{2N_s}{D_6} \right) - \frac{2\tilde{\delta}_{11}}{\bar{v}} \left(1 - \frac{2N_1 \operatorname{ch} x_q}{D_6} \right) - \\ &\quad - \frac{2}{\bar{v}} \tilde{\psi}_{a1}(\mathbf{k}^z) \eta^{(1)2} - \frac{2}{\bar{v}} \tilde{\psi}_{c1}(0) \eta_{E_3}^{(1)2} + \frac{4}{\bar{v}} \frac{\tilde{\psi}_{61}}{D_6} \varepsilon_6 \eta_{E_3}^{(1)}; \end{aligned} \quad (3.3)$$

$$\begin{aligned}
0 &= c_{12}^{E0} \varepsilon_1 + c_{22}^{E0} \varepsilon_2 + c_{23}^{E0} \varepsilon_3 + \frac{\tilde{\delta}_{s2}}{\bar{v}} \left(1 + \frac{2N_s}{D_6} \right) - \frac{2\tilde{\delta}_{12}}{\bar{v}} \left(1 - \frac{2N_1 \operatorname{ch} x_q}{D_6} \right) - \\
&\quad - \frac{2}{\bar{v}} \tilde{\psi}_{a2}(\mathbf{k}^z) \eta^{(1)2} - \frac{2}{\bar{v}} \tilde{\psi}_{c2}(0) \eta_{E_3}^{(1)2} + \frac{4}{\bar{v}} \frac{\tilde{\psi}_{62}}{D_6} \varepsilon_6 \eta_{E_3}^{(1)}, \\
0 &= c_{13}^{E0} \varepsilon_1 + c_{23}^{E0} \varepsilon_2 + c_{33}^{E0} \varepsilon_3 + \frac{\tilde{\delta}_{s3}}{\bar{v}} \left(1 + \frac{2N_s}{D_6} \right) - \frac{2\tilde{\delta}_{13}}{\bar{v}} \left(1 - \frac{2N_1 \operatorname{ch} x_q}{D_6} \right) - \\
&\quad - \frac{2}{\bar{v}} \tilde{\psi}_{a3}(\mathbf{k}^z) \eta^{(1)2} - \frac{2}{\bar{v}} \tilde{\psi}_{c3}(0) \eta_{E_3}^{(1)2} + \frac{4}{\bar{v}} \frac{\tilde{\psi}_{63}}{D_6} \varepsilon_6 \eta_{E_3}^{(1)}, \\
\sigma_6 &= c_{66}^{E0} \varepsilon_6 - e_{36}^0 E_3 - \frac{2}{\bar{v}} \tilde{\delta}_{s6} \frac{N_{s6}}{D_6} + \frac{2}{\bar{v}} \tilde{\delta}_{16} \frac{4N_{16} \operatorname{ch} x_q}{D_6} + \frac{2}{\bar{v}} \tilde{\delta}_{a6} \frac{N_{a6}}{D_6} + \\
&\quad + \frac{4}{\bar{v}} (\tilde{\psi}_6^0 + \sum_i \psi_{6i} \varepsilon_i) \eta_{E_3}^{(1)}, \\
P_3 &= e_{36}^0 \varepsilon_6 + \chi_{33}^0 E_3 + 2 \frac{\mu_3}{v} \frac{m_6}{D_6}. \tag{3.4}
\end{aligned}$$

Тут використані такі позначення:

$$N_s = a a_s \operatorname{ch}(2z + \beta \delta_{s6} \varepsilon_6), \quad N_1 = b b_1 \operatorname{ch}(z - \beta \delta_{16} \varepsilon_6),$$

$$N_{s6} = a a_s \operatorname{sh}(2z + \beta \delta_{s6} \varepsilon_6), \quad N_{16} = b b_1 \operatorname{sh}(z - \beta \delta_{16} \varepsilon_6), \quad N_{a6} = a_6 - \frac{\operatorname{ch} 2x_q}{a_6}.$$

В ролі початкового стану кристалу виберемо стан, що при температурі $T = T_N + 0$ відповідає нульовій деформації ($\varepsilon_i = 0, \varepsilon_6 = 0$) при нульовому тиску і відсутності зовнішнього поля. Тоді з рівнянь (3.8) знаходимо зв'язок між параметрами $\tilde{\delta}_{si}$ і $\tilde{\delta}_{1i}$

$$\tilde{\delta}_{1i}^+ = \tilde{\delta}_{si}^+ \frac{2 + 3e^{-\frac{\varepsilon_i^0}{T_N}} + 4e^{-\frac{\psi_i^0}{T_N}}}{4 + 2e^{-\frac{\varepsilon_i^0}{T_N}}}. \tag{3.5}$$

При переході в антисегнетоелектричну фазу в напрямі осі c виникає деформація стиску, що дорівнює $\varepsilon_3^{T_N} = -8 \cdot 10^{-3}$, а в напрямі осей a і b деформації розтягу $\varepsilon_1^{T_N} = 2,7 \cdot 10^{-3}$ і $\varepsilon_2^{T_N} = 4 \cdot 10^{-3}$ [17]. Тому із системи (3.3) при $T = T_N - 0$, відсутності зовнішнього поля E_3 отримуємо наступні рівняння:

$$\begin{aligned}
0 &= c_{i1}^{E0} \varepsilon_1^{T_N} + c_{i2}^{E0} \varepsilon_2^{T_N} + c_{i3}^{E0} \varepsilon_3^{T_N} - \frac{2}{\bar{v}} \tilde{\psi}_{ci}(\mathbf{k}^z) (\eta_{T_N}^{(1)})^z + \\
&\quad + \frac{1}{\bar{v} [\operatorname{ch} 2x_{T_N} + 4e^{-\frac{1}{T_N}(\tilde{w}'_0 + \sum_i \tilde{\delta}_{1i} \varepsilon_i^{T_N})} \operatorname{ch} x_{T_N} + e^{-\frac{1}{T_N}(\varepsilon_i^0 + \sum_i \tilde{\delta}_{si} \varepsilon_i^{T_N})} + 1]} \times
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&\times \left\{ \tilde{\delta}_{si} [\operatorname{ch} 2x_{T_N} + 4e^{-\frac{1}{T_N}(\tilde{w}'_0 + \sum_i \tilde{\delta}_{1i} \varepsilon_i^{T_N})} \operatorname{ch} x_{T_N} + 3e^{-\frac{1}{T_N}(\varepsilon_i^0 + \sum_i \tilde{\delta}_{si} \varepsilon_i^{T_N})} + \right. \\
&\quad \left. + 1] - \tilde{\delta}_{1i} \left[\operatorname{ch} 2x_{T_N} + e^{-\frac{1}{T_N}(\varepsilon_i^0 + \sum_i \tilde{\delta}_{si} \varepsilon_i^{T_N})} + 1 \right] \right\}. \tag{3.6}
\end{aligned}$$

Дослідимо тепер пружні властивості ДАСОФ, що зв'язані з дейтронним впорядкуванням. Матриця сталих пружності для антисегнетоелектричної фази має такий вигляд:

$$\begin{pmatrix} c_{11}^E & c_{12}^E & c_{13}^E & 0 & 0 & 0 \\ c_{12}^E & c_{22}^E & c_{23}^E & 0 & 0 & 0 \\ c_{13}^E & c_{23}^E & c_{33}^E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44}^E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{55}^E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66}^E \end{pmatrix}.$$

Зі співвідношень (3.3) отримуємо вирази для пружних сталих при постійному електричному полі при $E_3 = 0$ і $\sigma_6 = 0$:

$$\begin{aligned}
c_{ij}^E &= c_{ij}^{E0} - \\
&\quad - \frac{4}{\bar{v} [D - 2(\varkappa_1 + \varkappa_2) \varphi_a^\eta] T} \left\{ \psi_{ai}(\mathbf{k}^z) \psi_{aj}(\mathbf{k}^z) 2(\varkappa_1 + \varkappa_2) \eta^{(1)2} + \right. \\
&\quad \left. + \psi_{ai}(\mathbf{k}^z) (-2\delta_{1j} r_1 + \delta_{sj} r_s) \eta^{(1)} + \psi_{aj}(\mathbf{k}^z) (-2\delta_{1i} r_1 + \delta_{si} r_s) \eta^{(1)} \right\} - \\
&\quad - \frac{4\varphi_a^\eta}{\bar{v} D [D - 2(\varkappa_1 + \varkappa_2) \varphi_a^\eta] T} (-2\delta_{1i} r_1 + \delta_{si} r_s) (-2\delta_{1j} r_1 + \delta_{sj} r_s) - \\
&\quad - \frac{2}{\bar{v} D^2 T} (\tilde{\delta}_{1i} 4bb_1 \operatorname{ch} x + \tilde{\delta}_{si} aa_s) (\tilde{\delta}_{1j} 4bb_1 \operatorname{ch} x + \tilde{\delta}_{sj} aa_s) + \\
&\quad + \frac{2}{\bar{v} DT} (\tilde{\delta}_{1i} \tilde{\delta}_{1j} 4bb_1 \operatorname{ch} x + \tilde{\delta}_{si} \tilde{\delta}_{sj} aa_s), \tag{3.7}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
c_{66}^E &= c_{66}^{E0} - \\
&\quad - \frac{8}{\bar{v} [D - 2\varkappa_6 \varphi_c^\eta] T} \left[(\tilde{\psi}_6^0 + \sum_i \tilde{\psi}_{6i} \varepsilon_i)^2 \varkappa_6 + \right. \\
&\quad \left. + (\psi_6^0 + \sum_i \psi_{6i} \varepsilon_i) (2\tilde{\delta}_{16} bb_1 \operatorname{ch} x - \tilde{\delta}_{s6} aa_s) \right] - \\
&\quad - \frac{4\varphi_c^\eta}{\bar{v} D [D - 2\varkappa_6 \varphi_c^\eta] T} (2\tilde{\delta}_{16} bb_1 \operatorname{ch} x - \tilde{\delta}_{s6} aa_s)^2 -
\end{aligned} \tag{3.8}$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{2}{\bar{v}DT}(\tilde{\delta}_{16}^2 4bb_1 \operatorname{ch} x + \tilde{\delta}_{s6}^2 aa_s + \tilde{\delta}_{a6}^2 2 \operatorname{ch}^2 x) - \\
& -\frac{2}{\bar{v}D^2T}\tilde{\delta}_{a6}^2(2 \operatorname{sh}^2 x)^2 - \\
& -\frac{4\varphi_a^\eta}{\bar{v}D[D-2(\varkappa_1 + \varkappa_2)\varphi_a^\eta]T}\tilde{\delta}_{a6}^2[2 \operatorname{sh}^2 x(\operatorname{ch} x - \eta^{(1)} \operatorname{sh} x)]^2.
\end{aligned}$$

Тут використані такі позначення:

$$\begin{aligned}
\varphi_a^\eta &= \frac{1}{1-\eta^{(1)2}} + \beta[\nu_a^0(\mathbf{k}^z) + \sum_i \psi_{ai}(\mathbf{k}^z)\varepsilon_i], \\
\varphi_c^\eta &= \frac{1}{1-\eta^{(1)2}} + \beta[\nu_c^0(0) + \sum_i \psi_{ci}(0)\varepsilon_i], \\
\varkappa_1 &= bb_1(\operatorname{ch} x - 2\eta^{(1)} \operatorname{sh} x), \quad \varkappa_2 = \operatorname{ch} 2x - \eta^{(1)} \operatorname{sh} 2x, \\
r_1 &= bb_1(\operatorname{sh} x - 2\eta^{(1)} \operatorname{ch} x), \quad r_s = \eta^{(1)} aa_s, \\
\varkappa_6 &= bb_1 \operatorname{ch} x + aa_s.
\end{aligned} \tag{3.9}$$

У параелектричній фазі

$$\begin{aligned}
c_{ij}^E &= c_{ij}^{E0} - \\
& -\frac{2}{\bar{v}D_+^2T}\{2(\tilde{\delta}_{1i}\tilde{\delta}_{1j}4bb_1 + \tilde{\delta}_{si}\tilde{\delta}_{sj}aa_s) + (\tilde{\delta}_{1i} - \tilde{\delta}_{si})(\tilde{\delta}_{1j} - \tilde{\delta}_{sj})4bb_1aa_s\},
\end{aligned} \tag{3.10}$$

$$\begin{aligned}
c_{66}^E &= c_{66}^{E0} - \\
& \frac{8}{\bar{v}} \frac{(\tilde{\psi}_6^0 + \sum_i \tilde{\psi}_{6i}\varepsilon_i)^2(bb_1 + aa_s) + (\tilde{\psi}_6^0 + \sum_i \tilde{\psi}_{6i}\varepsilon_i)(2\tilde{\delta}_{16}bb_1 - \tilde{\delta}_{s6}aa_s)}{(2 - aa_s + 2bb_1)T - 2(aa_s + bb_1)\bar{\nu}_c(0)} - \\
& \frac{4}{\bar{v}} \frac{(2\tilde{\delta}_{16}bb_1 - \tilde{\delta}_{s6}aa_s)^2[1 + \frac{1}{T}\bar{\nu}_c(0)]}{(2 + aa_s + 4bb_1)[(2 - aa_s + 2bb_1)T - 2(aa_s + bb_1)\bar{\nu}_c(0)]} - \\
& -\frac{2}{\bar{v}D_+T}(\tilde{\delta}_{16}^2 4bb_1 + \tilde{\delta}_{s6}^2 aa_s + 2\tilde{\delta}_{a6}^2),
\end{aligned} \tag{3.11}$$

$$D_+ = 2 + aa_s + 4bb_1.$$

Дейтерований дигідрофосфат амонію в параелектричній фазі належить до тетрагонально-скаленодричного класу $\bar{4} \cdot m$ тетрагональної системи і володіє п'єзоелектричними властивостями. Матриця коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги цього класу має вигляд

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & e_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e_{36} \end{pmatrix}.$$

Симетрія сукупності доменів одної осі антиполяризації в цьому кристалі $2 : 2$, а всього кристалу, що розбитий на домени, знову $4 \cdot m$.

В рамках запропонованої моделі можна розрахувати коефіцієнт п'єзоелектричної напруги e_{36} . В антисегнетоелектричній фазі п'єзо-модуль e_{36} при $E_3 = 0$ і $\sigma_6 = 0$ має такий вигляд:

$$\begin{aligned}
e_{36} &= e_{36}^0 + \\
& + 2\frac{\mu_3}{v} \frac{1}{T} \frac{-2(\psi_6^0 + \sum_i \tilde{\psi}_{6i}\varepsilon_i)(aa_s + bb_1 \operatorname{ch} x) + \tilde{\delta}_{s6}aa_s - 2\tilde{\delta}_{16}bb_1 \operatorname{ch} x}{D - 2\varphi_c^\eta(aa_s + bb_1 \operatorname{ch} x)}.
\end{aligned} \tag{3.12}$$

В параелектричній фазі це співвідношення набуває такого вигляду:

$$e_{36} = e_{36}^0 + 2\frac{\mu_3}{v} \frac{1}{T} \frac{-2\psi_6^0(a+b) + \tilde{\delta}_{s6}a - 2\tilde{\delta}_{16}b}{-a+1+2b-2\beta\nu_c^0(0)(a+b)}. \tag{3.13}$$

Розрахуємо тепер статичну діелектричну сприйнятливість ДАСОФ уздовж c -осі у випадку механічно затиснутого кристалу при $E_3 = 0$ і $\sigma_6 = 0$:

$$\chi_{33}^\varepsilon = \chi_{33}^{\varepsilon 0} + \bar{v} \frac{\mu_3^2}{v^2} \frac{1}{T} \frac{2(aa_s + bb_1 \operatorname{ch} x)}{D_6 - 2\varphi_c^\eta(aa_s + bb_1 \operatorname{ch} x)}, \tag{3.14}$$

а при $T > T_N$

$$\chi_{33}^\varepsilon = \chi_{33}^{\varepsilon 0} + \bar{v} \frac{\mu_3^2}{v^2} \frac{1}{T} \frac{2(a+b)}{2-a+2b-2(a+b)\frac{\nu_c(0)}{T}}.$$

Обмежуючись у співвідношеннях (3.4) лінійними членами, можна отримати такі системи рівнянь:

$$\begin{aligned}
c_{11}^E s_{11}^E + c_{12}^E s_{12}^E + c_{13}^E s_{13}^E &= 1, & c_{11}^E s_{12}^E + c_{12}^E s_{22}^E + c_{13}^E s_{23}^E &= 0, \\
c_{12}^E s_{11}^E + c_{22}^E s_{12}^E + c_{23}^E s_{13}^E &= 0, & c_{12}^E s_{12}^E + c_{22}^E s_{22}^E + c_{23}^E s_{23}^E &= 1, \\
c_{13}^E s_{11}^E + c_{23}^E s_{12}^E + c_{33}^E s_{13}^E &= 0, & c_{13}^E s_{12}^E + c_{23}^E s_{22}^E + c_{33}^E s_{23}^E &= 0, \\
c_{11}^E s_{13}^E + c_{12}^E s_{23}^E + c_{13}^E s_{33}^E &= 0, & s_{66}^E &= \frac{1}{c_{66}^E}, \\
c_{12}^E s_{13}^E + c_{22}^E s_{23}^E + c_{23}^E s_{33}^E &= 0, & & \\
c_{13}^E s_{13}^E + c_{23}^E s_{23}^E + c_{33}^E s_{33}^E &= 1. & &
\end{aligned} \tag{3.15}$$

Звідси отримуємо податливості при постійному полю:

$$s_{11}^E = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} c_{22}^E & c_{23}^E \\ c_{23}^E & c_{33}^E \end{vmatrix}, \quad s_{12}^E = -\frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} c_{12}^E & c_{13}^E \\ c_{23}^E & c_{33}^E \end{vmatrix}, \quad s_{13}^E = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} c_{12}^E & c_{13}^E \\ c_{22}^E & c_{23}^E \end{vmatrix},$$

$$s_{22}^E = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} c_{11}^E & c_{13}^E \\ c_{13}^E & c_{33}^E \end{vmatrix}, \quad s_{23}^E = -\frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} c_{11}^E & c_{13}^E \\ c_{12}^E & c_{23}^E \end{vmatrix}, \quad s_{33}^E = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} c_{11}^E & c_{12}^E \\ c_{12}^E & c_{22}^E \end{vmatrix},$$

$$\Delta = \begin{vmatrix} c_{11}^E & c_{12}^E & c_{13}^E \\ c_{12}^E & c_{22}^E & c_{23}^E \\ c_{13}^E & c_{23}^E & c_{33}^E \end{vmatrix}. \quad (3.16)$$

Використовуючи вирази (3.4) і (3.5) та відомі співвідношення між пружними, діелектричними і п'єзоелектричними характеристиками ДАСОФ, отримуємо сталу п'єзоелектричної напруги h_{36} :

$$h_{36} = \frac{e_{36}}{\chi_{33}^\varepsilon};$$

пружну сталу при сталій поляризації c_{66}^P :

$$c_{66}^P = c_{66}^E + e_{36}h_{36};$$

коефіцієнт п'єзоелектричної деформації d_{36} :

$$d_{36} = \frac{e_{36}}{c_{66}^E};$$

сталу п'єзоелектричної деформації g_{36} :

$$g_{36} = \frac{h_{36}}{c_{66}^P};$$

діелектричну сприйнятливість при $\sigma = const$:

$$\chi_{33}^\sigma = \chi_{33}^\varepsilon + e_{36}d_{36}.$$

4. Обговорення результатів

Отримавши співвідношення, що визначають діелектричні, пружні, п'єзоелектричні характеристики кристалів ДАСОФ, розглянемо порівняння теоретичних результатів з експериментальними в параелектричній фазі. В роботі [4] наведені температурні залежності статичної діелектричної проникності $\varepsilon_{33}^\varepsilon$ затиснутого кристалу, податливості при постійному полю s_{66}^E і коефіцієнт п'єзоелектричної деформації d_{36} . Ці експериментальні дані на рисунках нижче наведені у вигляді \square . Крім того, використовуючи формули, що зв'язують діелектричні, п'єзоелектричні і пружні характеристики ДАСОФ, в роботі розраховані на основі даних роботи [4] температурні залежності статичної

діелектричної сприйнятливості χ_{33}^ε ; пружної сталі при постійному полю

$$c_{66}^E = \frac{1}{s_{66}^E[4]};$$

коефіцієнта п'єзоелектричної напруги

$$e_{36} = \frac{d_{36}[4]}{s_{66}^E[4]};$$

сталі п'єзоелектричної напруги

$$h_{36} = \frac{d_{36}[4]}{s_{66}^E[4]\chi_{33}^\varepsilon[4]};$$

сталі п'єзоелектричної деформації

$$g_{36} = \frac{d_{36}[4]}{\chi_{33}^\varepsilon[4] + \frac{d_{36}^2[4]}{s_{66}^E[4]\chi_{33}^\varepsilon[4]}};$$

пружної сталі при постійній поляризації

$$c_{66}^P = \frac{1}{s_{66}^E} + \frac{d_{36}^2[4]}{(s_{66}^E)^2[4]\chi_{33}^\varepsilon[4]};$$

статичної діелектричної сприйнятливості вільного кристалу

$$\chi_{33}^\sigma = \chi_{33}^\varepsilon + \frac{d_{36}^2[4]}{s_{66}^E[4]\chi_{33}^\varepsilon[4]};$$

статичної діелектричної проникності вільного кристалу

$$\varepsilon_{33}^\sigma = 1 + 4\pi\chi_{33}^\sigma.$$

Отримані значення цих величин на рисунках нижче наведені у вигляді \blacksquare .

Для кількісної оцінки в параелектричній фазі температурних залежностей цих фізичних характеристик ДАСОФ, розрахованих на основі запропонованої теорії, необхідно задати значення таких параметрів:

- енергій дейтронних конфігурацій ε'^0 , ω'^0 , $\omega_1'^0$; параметра далекоюсяжної взаємодії $\nu_c^0(0)$; об'єму елементарної комірки ν кристалу і $\bar{\nu} = \frac{\nu}{k_B}$; ефективного дипольного моменту μ_3 ;
- деформаційних потенціалів ψ_6^0 , δ_{s6} , δ_{16} , δ_{a6} ;

- “затравочних” статичної діелектричної сприйнятливості $\chi_{33}^{\varepsilon_0}$, коефіцієнта п’єзоелектричної напруги e_{36}^0 , пружної сталості при постійному полю c_{66}^{E0} .

В роботі [16] були визначені значення параметрів ε'^0 , ω'^0 і $\omega_1'^0$, що забезпечують задовільно кількісне узгодження з експериментальними даними для температурних залежностей статичних і динамічних проникностей ДАСОФ, а також значення температури фазового переходу T_N . Величини цих параметрів використаємо і в цій роботі. Отже при $T_N = 240K$, $\varepsilon'^0 = 80K$, $\tilde{\omega}'^0 = 720K$, $\tilde{\omega}_1'^0 = \infty$.

Для розрахунку об’єму v елементарної комірки використаємо параметри ґратки ADP [17]. В результаті $v = 0,426 \cdot 10^{-21} \text{см}^3$ і $\bar{v} = 3,09 \cdot 10^{-6} \frac{K \cdot \text{см}^2}{\text{дин}}$.

Порівнюючи теоретичні результати для χ_{33}^{ε} , e_{36} і c_{66}^E з експериментальними даними для χ_{33}^{ε} , c_{66}^E і отриманими значеннями e_{36} , знайдемо що $\mu_3 = 3,08 \cdot 10^{-18} \text{СГСЕ} \cdot \text{см}$, $\tilde{v}_c^0(0) = 121,4K$, $\chi_{33}^{\varepsilon_0} = 0,4$, $e_{36}^0 = 3 \cdot 10^4 \frac{\text{esu}}{\text{см}^2}$, $c_{66}^{E0} = 6,6 \cdot 10^{10} \frac{\text{дин}}{\text{см}^2}$, $\tilde{\psi}_6^0 = -160K$, $\tilde{\delta}_{s6} = 1600K$, $\tilde{\delta}_{16} = -380K$, $\tilde{\delta}_{a6} = 100K$.

На рис.2 показано, як запропонована теорія описує температурну залежність фізичних характеристик кристалу ДАСОФ, які пов’язані з деформацією ε_6 при атмосферному тиску.

Як видно з рисунків, у параелектричній фазі теоретичні результати добре узгоджуються з експериментальними даними.

Статична діелектрична проникність затиснутого і вільного кристалу в точці переходу приймає скінченне значення і є спадною функцією температури. За рахунок великих значень коефіцієнтів п’єзоелектричної напруги e_{36} і деформацій d_{36} проникність $\varepsilon_{33}^{\varepsilon}$ вільного кристалу на $\sim 20\%$ більша за проникність $\varepsilon_{33}^{\varepsilon}$ затиснутого кристалу.

Пружна стала c_{66}^E при постійному полю кристалу $ND_4D_2PO_4$, на відміну від KD_2PO_4 , при $T = T_N$ приймає скінченне значення і незначно зростає при збільшенні температури. Пружна стала c_{66}^P з ростом температури не змінюється.

При температурі $T = T_N$ коефіцієнти п’єзоелектричної напруги e_{36} і деформацій d_{36} теж приймають скінченні значення і при збільшенні температури зменшуються.

Константи п’єзоелектричної напруги h_{36} і деформацій g_{36} при збільшенні температури залишаються майже незмінними.

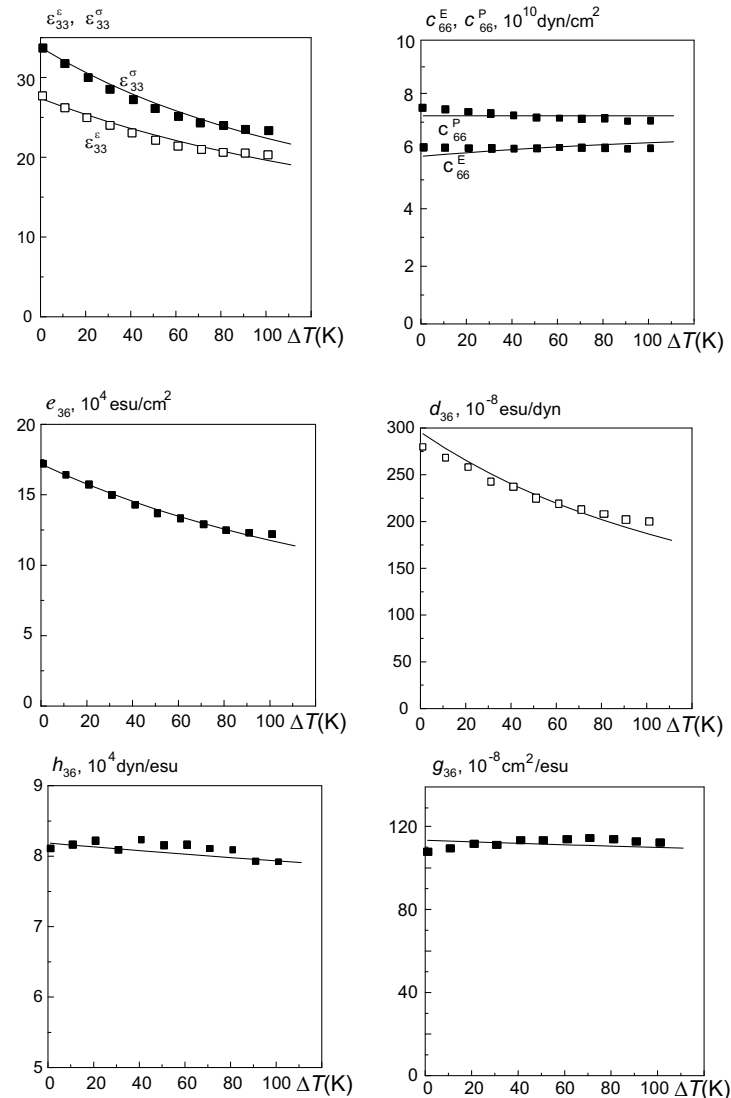


Рис. 2. Температурні залежності пов’язаних з деформацією ε_6 фізичних характеристик кристалу $ND_4D_2PO_4$.

Література

1. Стасюк И.В., Левицкий Р.Р. Динамическая теория антисегнетоэлектриков с водородными связями типа $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. // Изв. АН СССР, сер. физ., 1971, 35, с.1775-1778.
2. Левицкий Р.Р., Кориневский Н.А., Стасюк И.В. Теория протонного упорядочения в сегнето- и антисегнетоэлектриках типа ортофосфатов. // УФЖ, 1974, 19, №8, с.1289-1297.
3. Levitsky R.R., Korinevsky N.A., Stasyuk I.V. Distribution Function and Thermodynamical Properties of KD_2PO_4 and $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ Type Crystals. // Phys. Stat. Sol. (G), 1978, 88, 51-63.
4. Mason W.P., Matthias B.T. The Piezoelectric, Dielectric, and Elastic Properties of $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ (Deuterated ADP). // Phys. Rev., 88, №3 477-479.
5. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Миц Е.В., Волков А.А., Козлов Т.В., Лебедев С.П. Продольная и поперечная релаксация в $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$. // Препринт ИТФ-82-2Р, январь 1982, с.40.
6. Левицкий Р.Р., Миц Е.В., Зачек И.Р. Динамика и некоторые термодинамические свойства антисегнетоэлектриков типа $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ // Препринт ИТФ-81-137Р, январь 1982, с.30.
7. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Миц Е.В. К теории релаксационных явлений в дейтерированных антисегнетоэлектрических ортофосфатах // Препринт ИТФ-83-138Р, ноябрь 1983, с.24.
8. Стасюк И.В., Билецкий И.Н. Влияние всестороннего и одноосного давления на сегнетоэлектрический фазовый переход в кристаллах типа KH_2PO_4 . // Изв. АН СССР, сер. физ., 1983, 47, №4, с.705-709.
9. Стасюк И.В., Билецкий И.Н., Стягар О.Н. Индуцированные внешним давлением фазовые переходы в кристаллах KD_2PO_4 . // Укр. физ. журн., 1986, 31, №4, с.567-571.
10. Stasyuk I.V., Levitsky R.R., Zachek I.R., Moina A.P., Duda A.S. Hydrostatic pressure influence on phase transition and physical properties of KH_2PO_4 -type ferroelectrics. // Cond. Matt. Phys., 1996, №8, p.129-156.
11. Stasyuk I.V., Levitsky R.R., Zachek I.R., Moina A.P., Duda A.S., Romanyuk M.O., Stadnyk V.J., Shcherbina Ye.V. Uniaxial pressure influence on KH_2PO_4 -type ferroelectrics. // Journ. Phys. Studies, 1999, 3, №4, p.502-512.
12. Stasyuk I.V., Levitsky R.R., Zachek I.R., Duda A.S. Influence of $\sigma_1 - \sigma_2$ on phase transition and physical properties of KD_2PO_4 -type ferroelectrics. // Cond. Matt. Phys., 2001, 4, №3(27), p.553-578.
13. Стасюк И.В., Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Моїна А.П., Дуда А.С. Вплив напруги зсуву σ_6 на фазовий перехід і фізичні властивості сегнетоелектриків типу KD_2PO_4 . // Журн. фіз. дослідж., 2000, 4, №2, с.190-201.
14. Stasyuk I.V., Levitsky R.R., Zachek I.R., Moina A.P. The KD_2PO_4 ferroelectrics in external field conjugate to the order parameter: Shear stress σ_6 . // Phys. Rev. (b), 2000, 62, №10, p.6198-6207.
15. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Моїна А.П. Вплив зовнішнього тиску на фазовий перехід та фізичні властивості сегнетоелектриків типу DADP. // Журн. фіз. дослідж., 1997, 1, №4, с.577-588.
16. Левицкий Р., Зачек И., Миц Е., Моїна А. Релаксационные явления и термодинамические свойства антисегнетоэлектриков с водневими зв'язками типу ортофосфатів. // Фізич. збірн. НТШ, 1998, 3, 417-446.
17. Кенциг В. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики // Москва, 1960, с.234.

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
Ігор Романович Зачек
Андрій Степанович Вдович

Вплив напруги зсуву σ_6 на фізичні властивості
АНТИСЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ ТИПУ $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$

Роботу отримано 4 лютого 2003 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