

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/>)

Андрій Степанович Вдович
Роман Романович Левицький
Ігор Романович Зачек

Вплив гідростатичного та одновісних тисків на фазовий перехід та фізичні характеристики квазіодновимірних сегнетоелектриків типу CsH_2PO_4

Роботу отримано 28 грудня 2011р.

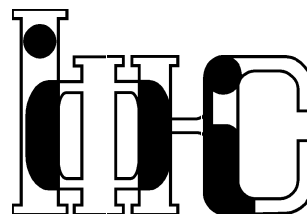
Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку відділом теорії модельних спінових систем

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені

Національна академія наук України



ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-11-18U

А.С.Вдович, Р.Р.Левицький, І.Р.Зачек*

ВПЛИВ ГІДРОСТАТИЧНОГО ТА ОДНОВІСНИХ ТИСКІВ
НА ФАЗОВИЙ ПЕРЕХІД ТА ФІЗИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ
КВАЗІОДНОВИМІРНИХ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ
ТИПУ CsH_2PO_4

*Національний університет "Львівська Політехніка", 79013 Львів,
вул. Бандери, 12

ЛЬВІВ

УДК: 537.226.83/.86, 538.91

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

Вплив гідростатичного та одновісних тисків на фазовий перехід та фізичні характеристики квазіодновимірних сегнетоелектриків типу CsH_2PO_4

А.С.Вдович, Р.Р.Левицький, І.Р.Зачек

Анотація. У рамках модифікованої моделі протонного впорядкування квазіодновимірних сегнетоелектриків з водневими зв'язками типу CsH_2PO_4 з врахуванням лінійних за деформаціями ε_i і ε_5 внесків в енергію протонної системи, але без врахування тунелювання в наближенні двочастинкового кластера розраховано і досліджено вплив гідростатичного та одновісних тисків на фазовий перехід та фізичні характеристики квазіодновимірних сегнетоелектриків $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$. При належному виборі мікропараметрів отримано добрий кількісний опис відповідних експериментальних даних для цих кристалів.

The effect of hydrostatic and uniaxial pressures on phase transition and physical characteristics of quasi-one-dimensional CsH_2PO_4 type ferroelectrics

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

Abstract. Within modified proton ordering model of quasi-one-dimensional CsH_2PO_4 type ferroelectrics with hydrogen bonds with taking into account linear on strains ε_i and ε_5 contributions into energy of proton system, but without taking into account tunneling, within the two-particle cluster approximation the effect of hydrostatic and uniaxial pressures on phase transition and physical characteristics of quasi-one-dimensional CsH_2PO_4 type ferroelectrics are studied and calculated. At the proper set of the parameters good quantitative description of the corresponding experimental data for those crystals is obtained.

Подається в Condensed Matter Physics
Submitted to Condensed Matter Physics

© Інститут фізики конденсованих систем 2011
Institute for Condensed Matter Physics 2011

1. Вступ

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

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

Мікроскопічна модель деформованого кристалу типу KH_2PO_4 , що знаходиться під дією тиску, була запропонована в роботах [6, 7]. Згідно з цією моделлю, прикладання зовнішнього тиску призводить до появи додаткового внутрішнього поля, лінійного за деформаціями та середніми значеннями псевдоспінів. Енергії протонних конфігурацій також вважаються лінійними функціями деформацій. Досліджено вплив тисків різних симетрій на ці енергії.

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

В основу модельних розрахунків впливу гідростатичного тиску в кристалах типу KH_2PO_4 було покладено припущення, що слетерівські енергії змінюються з тиском в основному внаслідок відповідних змін у віддалі між рівноважними положеннями протона на зв'язку. Щоб описати швидке спадання температури переходу з одновісним тиском $p = -\sigma_3$, слід припустити, що віддаль з цим тиском зменшується, причому набагато швидше, ніж з гідростатичним [11].

В результаті, отримано в [8–12] задовільний опис експериментальних даних для залежностей температур фазового переходу від значень гідростатичного та одновісних тисків, температурних залежностей спонтанних поляризацій, поздовжніх і поперечних діелектричних проникностей при різних значеннях гідростатичного тиску для кристалів KD_2PO_4 і $\text{K}(\text{H}_{0.13}\text{D}_{0.87})_2\text{PO}_4$.

Вплив гідростатичного тиску на температуру ФП в сегнетоелектриках $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ досліджувався в роботах [13–18].

Результати експериментальних вимірювань температурної залежності спонтанної поляризації кристалів $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ при різних значеннях гідростатичного тиску наведені в роботі [15], статичної поздовжньої діелектричної проникності $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ з $T_c = 153$ К при $p = 0.0$ ГПа і $x = 0$ і значеннях $p < p_k$ і $p > p_k$ – в роботі [15], для кристалу CsH_2PO_4 з $T_c = 154$ К і $p < p_k$ та $p > p_k$ – в роботі [16], для кристалу CsH_2PO_4 з $T_c = 156$ К і $p < p_k$ та $p > p_k$ – в роботі [17], для кристалів $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ з $T_c = 156$ К при $p = 0.0$ ГПа і $x = 0$ і $p < p_k$ – в роботі [18]. А оскільки швидкість зміни температури фазового переходу з тиском, яка наведена в роботах [14, 16–18] є різною, то максимальні значення діелектричної проникності при однакових значеннях гідростатичного тиску припадають на різні температури. А також максимальні значення проникності при різних тисках робіт [16–18] значно занижені порівняно з даними роботи [14].

На основі дослідження зміни форми Р-Е-гістерезисних кривих зі зменшенням температури при різних значеннях гідростатичного тиску було встановлено, що при $p = 0, 33$ ГПа і $T_c = 151$ К для CsH_2PO_4 і при $p = 0, 52$ ГПа і $T_c = 218$ К для $\text{Cs}(\text{H}_{0.08}\text{D}_{0.92})_2\text{PO}_4$ [14, 15] виникають подвійні гістерезисні петлі, тобто відбувається антисегнетоелектричний ФП. За допомогою дослідження дифракції нейтронів було показано, що в антисегнетофазі кристалу CsH_2PO_4 відбувається подвоєння елементарної комірки вздовж a -осі з параметрами ґратки $a = 15, 625$ Å, $b = 6, 254$ Å, $c = 4, 886$ Å, $\beta = 108, 08^\circ$. При цьому відбувається досить значне відносне зміщення (~ 1) Å іонів Cs^{-1} і груп PO_4^{-3} в (a, c) -площині і поворот тетраєдрів PO_4 на $36, 8^\circ$ в протилежних напрямках навколо b -осі, яка проходить через атом Р. Протони на водневих вздовж b -осі виявляються впорядкованими в сусідніх ланцюжках антипаралельним чином. Деформація, а значить, і некомпенсований дипольний момент груп PO_4^{-3} узгоджується з таким характером впорядкування. В результаті антифаза CsH_2PO_4 характеризується однакою і протилежно спрямованою підґратковою поляризацією вздовж b -осі.

Визначені в роботі [19] координати атомів дозволили її авторам ідентифікувати структуру антисегнетоелектричної фази як з групою P2_1 , так і з групою $\text{P2}_1/a$. За допомогою дослідження раманівських спектрів в CsH_2PO_4 при $p = 0, 8$ ГПа і $T = 83$ К в роботі [20] був зроблений висновок, що структура антисегнетофази цього кристалу повинна бути центросиметричною, і була запропонована для нього група $\text{P2}_1/a$.

Спроба теоретичного опису пара-сегнетоелектричного і пара-антисегнетоелектричного ФП в CsH_2PO_4 і CsD_2PO_4 і експериментальних даних для $\varepsilon_{22}(0, T, p)$ зроблена в роботі [21], де використовується псевдоспіновий формалізм і розрахунки проводяться в наближенні молекулярного поля. Але це наближення недостатнє для опису діелектричних властивостей кристалів, що розглядаються. В роботі [21] кристал описується псевдоспінами ізінгівських ланцюжків. Взаємодія всередині ланцюжків враховується точно, а диполь-дипольна взаємодія між ланцюжками – в наближенні молекулярного поля. Отримані вирази для приведеної спонтанної поляризації, рівняння для температур сегнето- і антисегнетоелектричного переходу, вирази для $\varepsilon_{22}^{-1}(0, T, p)$. Для опису експериментальної $T_c(p)$, вважалось, що взаємодія між ланцюжками змінює знак, коли тиск перевищує критичний, а взаємодія всередині ланцюжків зменшується $J_{11} = J_{11}(0) - kp$. Але в цій роботі не розглядалось питання опису запропонованою теорією експериментальних даних робіт [13–15].

В роботі [22] запропонована узагальнена модель CsH_2PO_4 , на основі якої в наближенні двочастинкового кластера з врахуванням короткосяжних конфігураційних взаємодій протонів у ланцюжках більш коротких водневих зв'язків і далекосяжних взаємодій між цими зв'язками розраховані термодинамічні і динамічні характеристики кристалу CsH_2PO_4 . Вплив гідростатичного тиску на характеристики сполук, що розглядаються, враховується, слідуючи [6, 23], шляхом передбачення про монотонну залежність їх мікропараметрів від тиску.

В роботі [24] запропонована модель деформованого кристалу CsH_2PO_4 , в якій взаємодія між псевдоспінами в ланцюжку враховується в наближенні двочастинкового кластера, а між ланцюжками – в наближенні молекулярного поля і враховані деформації ε_i , ε_5 , які є в кристалі, навіть при нульовому тиску [25]. В результаті розраховано в сегнетоелектричній фазі температури залежності статичної і динамічної діелектричної проникності механічно вільного кристалу та п'єзоелектричні характеристики і в обох фазах – пружні сталі.

В даній роботі на основі запропонованої в [24] моделі деформо-

ваного кристалів типу CsH_2PO_4 вивчається вплив гідростатичного і одновісних тисків на температуру фазового переходу, термодинамічні та поздовжні статичні діелектричні характеристики кристалів $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$.

2. Гамільтоніан кристалу CsH_2PO_4

Розглянемо систему протонів у CsH_2PO_4 , що рухаються на О-Н...О зв'язках, що утворюють зигзагоподібні ланцюжки вздовж b -осі кристалу. В ролі примітивної комірки ґратки Браве виберемо елементарну комірку, проекція атомів якої у площині $[001]$ наведена на рис.1, що відповідає антисегнетоелектричній фазі ($T < T_N$ і $p > p_k$) і є розширеною відносно природних комірок при $p < p_k$. Цю комірку утворю-

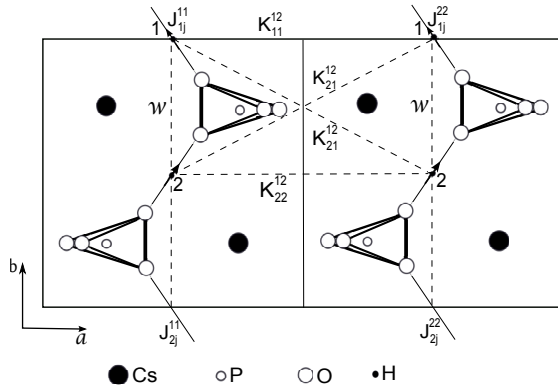


Рис. 1. Примітивна комірка кристалу CsH_2PO_4 .

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

Гамільтоніан протонної системи CsH_2PO_4 з врахуванням короткосяжних і далекосяжних взаємодій при прикладанні гідростатичного тиску $p = -\sigma_i$, одновісної напруги $\sigma_5 = \sigma_{xz}$ у площині (a,c) під кутом $\frac{\pi}{4}$ до осей і електричного поля E_2 вздовж кристалографічної осі b складаються із "затравочної" і псевдоспінової частин. "Затравочна" енергія U_{pseed} відповідає ґратці важких іонів і явно не зале-

жить від конфігурації протонної підсистеми. Псевдоспінова частина враховує короткосяжні \hat{H}_{short} і далекосяжні \hat{H}_{MF} взаємодії протонів поблизу кисневих тетраедрів PO_4 , а також ефективну взаємодію з електричним полем E_2 . Отже,

$$\hat{H} = Nv_2U_{2seed} + \hat{H}_{2short} + \hat{H}_{2MF} - \sum_q \mu_2 E_2 \left(\frac{\sigma_{q1}^{(1)}}{2} + \frac{\sigma_{q2}^{(1)}}{2} + \frac{\sigma_{q1}^{(2)}}{2} + \frac{\sigma_{q2}^{(2)}}{2} \right), \quad (2.1)$$

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

"Затравочна" енергія виражається через деформації $\varepsilon_i, \varepsilon_5$ і електричне поле E_2 та складається із пружної, п'єзоелектричної і діелектричної частин:

$$U_{2seed} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 c_{ij}^{E0} \varepsilon_i \varepsilon_j + \sum_{i=1}^3 c_{i5}^{E0} \varepsilon_i \varepsilon_5 + \frac{1}{2} c_{55}^{E0} \varepsilon_5^2 - \sum_{i=1}^3 e_{2i}^0 E_2 \varepsilon_i - e_{25}^0 E_2 \varepsilon_5 - \frac{1}{2} \chi_{22}^{\varepsilon 0} E_2^2, \quad (2.2)$$

де $c_{ij}^{E0}, c_{i5}^{E0}, c_{55}^{E0}, e_{2i}^0, e_{25}^0, \chi_{22}^{\varepsilon 0}$ – "затравочні" пружні сталі, коефіцієнти п'єзоелектричної напруги і діелектрична сприйнятливості механічно затиснутого кристалу.

Гамільтоніан короткосяжних взаємодій

$$\hat{H}_{2short} = -2w_2 \sum_{qq'} \left(\frac{\sigma_{q1}^{(1)}}{2} \frac{\sigma_{q2}^{(1)}}{2} + \frac{\sigma_{q1}^{(2)}}{2} \frac{\sigma_{q2}^{(2)}}{2} \right) (\delta_{\mathbf{R}_q \mathbf{R}_{q'}} + \delta_{\mathbf{R}_q + \mathbf{r}, \mathbf{R}_{q'}}). \quad (2.3)$$

Перший символ Кронекера відповідає взаємодії протонів взаємодії протонів у ланцюжках поблизу тетраедрів типу "А", а другий – поблизу тетраедрів типу "В", \mathbf{r} – радіус-вектор відносного положення протонного зв'язку в комірці. Величину w_2 , яка описує короткосяжні

взаємодії протонів у ланцюжках, розкладаємо в ряд за деформаціями $\varepsilon_i, \varepsilon_5$, обмежуючись лінійними доданками:

$$w_2 = w + \sum_{i=1}^3 \delta_{2i} \varepsilon_i + \delta_5 \varepsilon_5. \quad (2.4)$$

\hat{H}_{2MF} – гамільтоніан середнього поля за далекосяжними диполь-дипольними взаємодіями та непрямыми (через коливання ґратки) міжпротонними взаємодіями:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{2MF} = & \frac{1}{2} \sum_{\substack{qq' \\ ff'}} \sum_{l=1}^2 J_{ff'}^{ll'}(qq') \frac{\langle \sigma_{qf}^{(l)} \rangle \langle \sigma_{q'f'}^{(l)} \rangle}{2} - \sum_{\substack{qq' \\ ff'}} \sum_{l=1}^2 J_{ff'}^{ll'}(qq') \frac{\langle \sigma_{q'f'}^{(l)} \rangle \sigma_{qf}^{(l)}}{2} - \\ & - \frac{1}{2} \sum_{\substack{qq' \\ ff'}} \sum_{l'} K_{ff'}^{ll'}(qq') \frac{\langle \sigma_{qf}^{(l)} \rangle \langle \sigma_{q'f'}^{(l')} \rangle}{2} - \sum_{\substack{qq' \\ ff'}} \sum_{l'} K_{ff'}^{ll'}(qq') \frac{\langle \sigma_{q'f'}^{(l')} \rangle \sigma_{qf}^{(l)}}{2}, \end{aligned} \quad (2.5)$$

де перші два доданки описують ефективну далекосяжну взаємодію між протонами підґратки “a” або “b”, а два наступні – між протонами підґраток “a” і “b”.

Враховуючи, що унарні функції протонів

$$\langle \sigma_{q1}^{(1)} \rangle = \langle \sigma_{q2}^{(1)} \rangle = \langle \sigma^{(1)} \rangle, \quad \langle \sigma_{q1}^{(2)} \rangle = \langle \sigma_{q2}^{(2)} \rangle = \langle \sigma^{(2)} \rangle$$

і розкладаючи константи далекосяжних взаємодій між протонами в ряд за деформаціями $\varepsilon_i, \varepsilon_5$, обмежуючись лінійними доданками:

$$\begin{aligned} J_{ff'}^{ll} &= J + \sum_{i=1}^3 \psi_{1i} \varepsilon_i + \psi_{5s} \varepsilon_5, \\ K_{ff'}^{ll'} &= K_1 + \sum_{i=1}^3 \varphi_{1i} \varepsilon_i + \varphi_{15} \varepsilon_5, \quad K_{ff'}^{l'l'} = K_2 + \sum_{i=1}^3 \varphi_{2i} \varepsilon_i + \varphi_{25} \varepsilon_5, \end{aligned} \quad (2.6)$$

де $J_{ff'}^{ll} = \sum_{\mathbf{R}_q - \mathbf{R}_{q'}} J_{ff'}^{ll'}(qq')$, $K_{ff'}^{ll'} = \sum_{\mathbf{R}_q - \mathbf{R}_{q'}} K_{ff'}^{l'l'}(qq')$ – фур'є-образи

констант далекосяжних взаємодій, отримуємо гамільтоніан \hat{H}_{2MF} у наступному вигляді:

$$\hat{H}_{2MF} = NH_{2MF}^0 + \hat{H}_2,$$

де

$$\begin{aligned} H_{2MF}^0 = & \frac{1}{2} \left\{ \left(J + \sum_{i=1}^3 \psi_{1i} \varepsilon_i + \psi_{5s} \varepsilon_5 \right) \left(\langle \sigma^{(1)} \rangle^2 + \langle \sigma^{(2)} \rangle^2 \right) + \right. \\ & \left. + \left[K_1 + K_2 + \sum_i (\varphi_{1i} + \varphi_{2i}) \varepsilon_i + (\varphi_{15} + \varphi_{25}) \varepsilon_5 \right] \langle \sigma^{(1)} \rangle \langle \sigma^{(2)} \rangle \right\}, \end{aligned} \quad (2.7)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_2 = & - \left\{ \left(J + \sum_i \psi_{1i} \varepsilon_i + \psi_{5s} \varepsilon_5 \right) \langle \sigma^{(1)} \rangle + \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} \left[K_1 + K_2 + \sum_i (\varphi_{1i} + \varphi_{2i}) \varepsilon_i + (\varphi_{15} + \varphi_{25}) \varepsilon_5 \right] \langle \sigma^{(2)} \rangle \right\} \times \\ & \times \left(\frac{\sigma_1^{(1)}}{2} + \frac{\sigma_2^{(1)}}{2} \right) + \\ & + \frac{1}{2} \left[K_1 + K_2 + \sum_i (\varphi_{1i} + \varphi_{2i}) \varepsilon_i + (\varphi_{15} + \varphi_{25}) \varepsilon_5 \right] \langle \sigma^{(1)} \rangle + \\ & + \left(J + \sum_i \psi_{1i} \varepsilon_i + \psi_{5s} \varepsilon_5 \right) \langle \sigma^{(2)} \rangle \left(\frac{\sigma_1^{(2)}}{2} + \frac{\sigma_2^{(2)}}{2} \right). \end{aligned} \quad (2.8)$$

При розрахунку термодинамічних і динамічних характеристик сегнетоактивних сполук типу CsH_2PO_4 використовуємо наближення двочастинкового кластера (НДК). В цьому наближенні термодинамічний потенціал CsH_2PO_4 має такий вигляд:

$$\begin{aligned} G_2 = & NU_{2seed} + NH_{2MF}^0 - \\ & - k_B T \sum_q \left\{ \ln \text{Spe}^{-\beta \hat{H}_{qA2}^{(2)}} + \ln \text{Spe}^{-\beta \hat{H}_{qB2}^{(2)}} - \right. \\ & \left. - \frac{1}{2} \ln \text{Spe}^{-\beta \hat{H}_{q2}^{(1)1}} - \frac{1}{2} \ln \text{Spe}^{-\beta \hat{H}_{q2}^{(1)2}} \right\} - Nv_2 \sum_i \sigma_i \varepsilon_i - N\sigma_5 \varepsilon_5, \end{aligned} \quad (2.9)$$

де $\hat{H}_{qA2}^{(2)}$, $\hat{H}_{q2}^{(1)2}$ – двочастинкові і одночастинкові гамільтоніани, що задаються наступними виразами:

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

$$-\frac{y_1}{\beta} \left(\frac{\sigma_{q1}^{(1)}}{2} + \frac{\sigma_{q2}^{(1)}}{2} \right) - \frac{y_2}{\beta} \left(\frac{\sigma_{q1}^{(2)}}{2} + \frac{\sigma_{q2}^{(2)}}{2} \right), \quad (2.10)$$

$$\hat{H}_{q2}^{(1)1} = -\frac{\bar{y}_1}{\beta} \frac{\sigma_{qf}^{(1)}}{2}, \quad \hat{H}_{q2}^{(1)2} = -\frac{\bar{y}_2}{\beta} \frac{\sigma_{qf}^{(2)}}{2}, \quad (2.11)$$

де використані такі позначення:

$$\begin{aligned} y_1 &= \beta \left\{ -\Delta_1^b + \left(J + \sum_i \psi_{1i} \varepsilon_i + \psi_{5s} \varepsilon_5 \right) \langle \sigma^{(1)} \rangle + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \left[K_1 + K_2 + \sum_i (\varphi_{1i} + \varphi_{2i}) \varepsilon_i + (\varphi_{15} + \varphi_{25}) \varepsilon_5 \right] \langle \sigma^{(2)} \rangle + \mu_2 E_2 \right\}, \\ y_2 &= \beta \left\{ -\Delta_2^b + \left(J + \sum_i \psi_{1i} \varepsilon_i + \psi_{5s} \varepsilon_5 \right) \langle \sigma^{(2)} \rangle + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \left[K_1 + K_2 + \sum_i (\varphi_{1i} + \varphi_{2i}) \varepsilon_i + (\varphi_{15} + \varphi_{25}) \varepsilon_5 \right] \langle \sigma^{(1)} \rangle + \mu_2 E_2 \right\}, \end{aligned} \quad (2.12)$$

$$\bar{y}_1 = -\beta \Delta_1^b + y_1, \quad \bar{y}_2 = -\beta \Delta_2^b + y_2.$$

Тут Δ_1^b і Δ_2^b – ефективні поля, створені сусідніми зв'язками поза границями кластера. У кластерному наближенні поля Δ_1^b і Δ_2^b визначаються з умови самоузгодження: середнє значення псевдоспіна $\langle \sigma_{qf}^{(l)} \rangle$ не повинно залежати від того, за яким розподілом Гіббса (з двочастинковим або одностинковим гамільтоніаном) воно розраховано:

$$\frac{\text{Sp} \sigma_{qf}^{(l)} e^{-\beta \hat{H}_{qA2}^{(2)}}}{\text{Sp} e^{-\beta \hat{H}_{qA2}^{(2)}}} = \frac{\text{Sp} \sigma_{qf}^{(l)} e^{-\beta \hat{H}_{q2}^{(1)l}}}{\text{Sp} e^{-\beta \hat{H}_{q2}^{(1)l}}}. \quad (2.13)$$

Тоді на основі (2.13) з врахуванням (2.10) і (2.11), отримуємо, що

$$\begin{aligned} \langle \sigma^{(1)} \rangle &= \frac{1}{D} (\text{sh}(y_1 + y_2) + \text{sh}(y_1 - y_2) + 2a_2 \text{sh} y_1) = \text{th} \frac{\bar{y}_1}{2}, \\ \langle \sigma^{(2)} \rangle &= \frac{1}{D} (\text{sh}(y_1 + y_2) - \text{sh}(y_1 - y_2) + 2a_2 \text{sh} y_1) = \text{th} \frac{\bar{y}_2}{2}, \\ D &= \text{ch}(y_1 + y_2) + 2a_2 \text{ch} y_1 + 2a_2 \text{ch} y_2 + 2a_2^2 + \text{ch}(y_1 - y_2), \end{aligned} \quad (2.14)$$

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

Враховуючи вирази (2.12) і (2.14), можна виключити параметри Δ_l^b і отримати такі співвідношення:

$$\begin{aligned} y_1 &= \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \langle \sigma^{(1)} \rangle}{1 - \langle \sigma^{(1)} \rangle} + \frac{\beta}{2} \left(J + \sum_i \psi_{1i} \varepsilon_i + \psi_{5s} \varepsilon_5 \right) \langle \sigma^{(1)} \rangle + \\ &\quad + \frac{\beta}{4} \left[K_1 + K_2 + \sum_i (\varphi_{1i} + \varphi_{2i}) \varepsilon_i + (\varphi_{15} + \varphi_{25}) \varepsilon_5 \right] \langle \sigma^{(2)} \rangle + \frac{\beta \mu_2 E_2}{2}, \\ y_2 &= \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \langle \sigma^{(2)} \rangle}{1 - \langle \sigma^{(2)} \rangle} + \frac{\beta}{2} \left(J + \sum_i \psi_{1i} \varepsilon_i + \psi_{5s} \varepsilon_5 \right) \langle \sigma^{(2)} \rangle + \\ &\quad + \frac{\beta}{4} \left[K_1 + K_2 + \sum_i (\varphi_{1i} + \varphi_{2i}) \varepsilon_i + (\varphi_{15} + \varphi_{25}) \varepsilon_5 \right] \langle \sigma^{(1)} \rangle + \frac{\beta \mu_2 E_2}{2}. \end{aligned}$$

Нижче температури фазового переходу при гідростатичному тиску $p < p_k$ в CsH_2PO_4 має місце сегнетоелектричне впорядкування псевдоспінів у ланцюжках:

$$\langle \sigma^{(1)} \rangle = \langle \sigma^{(2)} \rangle = \eta_s^{(1)} = \frac{\text{sh} y_s}{a_2 + \text{ch} y_s} = \frac{\text{sh} y_s}{D_s}, \quad (2.15)$$

де

$$\begin{aligned} y_s &= \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \eta_s^{(1)}}{1 - \eta_s^{(1)}} + \beta \left(\nu_s + \sum_i \psi_{is} \varepsilon_i + \psi_{5s} \varepsilon_5 \right) \eta_s^{(1)} + \frac{\beta \mu_2 E_2}{2}, \\ \nu_s &= \frac{1}{4} (2J + K_1 + K_2), \quad \psi_{is} = \frac{1}{4} [2\psi_{1i} + (\varphi_{1i} + \varphi_{2i})], \\ \psi_{5s} &= \frac{1}{4} (2\varphi_5 + \varphi_{15} + \varphi_{25}). \end{aligned}$$

При тисках $p > p_k$ і $T < T_c$ у кристалі виникає антисегнетоелектричний стан з антипаралельним впорядкуванням псевдоспінів у сусідніх ланцюжках. При $E_2 = 0$:

$$\langle \sigma^{(1)} \rangle = -\langle \sigma^{(2)} \rangle = \tilde{\eta}_a^{(1)} = \frac{\text{sh} \tilde{y}_a}{a_2 + \text{ch} \tilde{y}_a} = \frac{\text{sh} \tilde{y}_a}{D_a}, \quad (2.16)$$

де

$$\begin{aligned} \tilde{y}_a &= \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \tilde{\eta}_a^{(1)}}{1 - \tilde{\eta}_a^{(1)}} + \beta \left(\nu_a + \sum_i \psi_{ia} \varepsilon_i + \psi_{5a} \varepsilon_5 \right) \tilde{\eta}_a^{(1)}, \\ \nu_a &= \frac{1}{4} [2J - (K_1 + K_2)], \quad \psi_{ia} = \frac{1}{4} [2\psi_{1i} - (\varphi_{1i} + \varphi_{2i})], \\ \psi_{5a} &= \frac{1}{4} [2\varphi_5 - (\varphi_{15} + \varphi_{25})]. \end{aligned}$$

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

Розрахувавши власні значення дво- і одночастинкових гамільтоніанів, представимо термодинамічний потенціал (2.9) у розрахунку на одну примітивну комірку в наступному вигляді:

$$\begin{aligned}
g_a &= \frac{G_2}{N} = v_2 U_{2seed} - 2k_B T \ln 2 - 2(w + \delta_1 \varepsilon_1 + \delta_2 \varepsilon_2 + \delta_3 \varepsilon_3 + \delta_5 \varepsilon_5) + \\
&+ \frac{1}{2} [J(\langle \sigma^{(1)} \rangle^2 + \langle \sigma^{(2)} \rangle^2) + (K_1 + K_2) \langle \sigma^{(1)} \rangle \langle \sigma^{(2)} \rangle] + \\
&+ \frac{1}{2} \sum_i \varepsilon_i [\psi_{1i} (\langle \sigma^{(1)} \rangle^2 + \langle \sigma^{(2)} \rangle^2) + (\varphi_{1i} + \varphi_{2i}) \langle \sigma^{(1)} \rangle \langle \sigma^{(2)} \rangle] - \\
&+ \frac{1}{2} \varepsilon_5 [\psi_{15} (\langle \sigma^{(1)} \rangle^2 + \langle \sigma^{(2)} \rangle^2) + (\varphi_{15} + \varphi_{25}) \langle \sigma^{(1)} \rangle \langle \sigma^{(2)} \rangle] - \\
&- k_B T \ln(1 - \langle \sigma^{(1)} \rangle^2) - k_B T \ln(1 - \langle \sigma^{(2)} \rangle^2) - 2k_B T \ln D - \\
&- v_2 (\sigma_1 \varepsilon_1 + \sigma_2 \varepsilon_2 + \sigma_3 \varepsilon_3 + \sigma_5 \varepsilon_5), \quad (3.1)
\end{aligned}$$

При $p < p_k$

$$\begin{aligned}
g_s &= \frac{G_2}{N} = v_2 U_{pseed} - 4k_B T \ln 2 - \\
&- 2(w + \delta_1 \varepsilon_1 + \delta_2 \varepsilon_2 + \delta_3 \varepsilon_3 + \delta_5 \varepsilon_5) + \\
&+ 2(\nu_s + \psi_{1s} \varepsilon_1 + \psi_{2s} \varepsilon_2 + \psi_{3s} \varepsilon_3 + \psi_{5s} \varepsilon_5) \eta_s^{(1)2} - \\
&- 2k_B T \ln(1 - \eta_s^{(1)2}) - 4k_B T \ln(a_2 + \text{ch} y_s) - \\
&- v_2 (\sigma_1 \varepsilon_1 + \sigma_2 \varepsilon_2 + \sigma_3 \varepsilon_3) - v_2 \sigma_5 \varepsilon_5. \quad (3.2)
\end{aligned}$$

Об'єм примітивної комірки при врахуванні деформацій $v_2 = v_0(1 + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3)$, де v_0 – “затравочний” об'єм.

У випадку $p > p_k$

$$\begin{aligned}
g_a &= \frac{G_2}{N} = v_2 U_{2seed} - 2k_B T \ln 2 - 2(w + \delta_1 \varepsilon_1 + \delta_2 \varepsilon_2 + \delta_3 \varepsilon_3 + \delta_5 \varepsilon_5) + \\
&+ 2(\nu_a + \psi_{1a} \varepsilon_1 + \psi_{2a} \varepsilon_2 + \psi_{3a} \varepsilon_3 + \psi_{5a} \varepsilon_5) \eta_a^{(1)2} - \\
&+ 2(\nu_s + \psi_{1s} \varepsilon_1 + \psi_{2s} \varepsilon_2 + \psi_{3s} \varepsilon_3 + \psi_{5s} \varepsilon_5) \eta_E^{(1)2} - \\
&- k_B T \ln(1 - (\eta_a + \eta_E)^2) - k_B T \ln(1 - (-\eta_a + \eta_E)^2) - 2k_B T \ln D - \\
&- v_2 (\sigma_1 \varepsilon_1 + \sigma_2 \varepsilon_2 + \sigma_3 \varepsilon_3 + \sigma_5 \varepsilon_5), \quad (3.3)
\end{aligned}$$

Використовуючи рівняння рівноваги

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

отримуємо рівняння для деформації ε_i , ε_5 та поляризації P_2 :

$$\begin{aligned}
p < p_k : \sigma_i &= c_{i1}^{E0} \varepsilon_1 + c_{i2}^{E0} \varepsilon_2 + c_{i3}^{E0} \varepsilon_3 + c_{i5}^{E0} \varepsilon_5 - e_{2i}^0 E_2 - \\
&- \frac{2\delta_i \text{ch} y_s - a_2}{v_2 a_2 + \text{ch} y_s} - \frac{2\psi_{is}}{v_2} \eta_s^{(1)2}, \\
\sigma_5 &= c_{15}^{E0} \varepsilon_1 + c_{25}^{E0} \varepsilon_2 + c_{35}^{E0} \varepsilon_3 + c_{55}^{E0} \varepsilon_5 - e_{25}^0 E_2 - \\
&- \frac{2\delta_5 \text{ch} y_s - a_2}{v_2 a_2 + \text{ch} y_s} - \frac{2\psi_{5s}}{v_2} \eta_s^{(1)2}, \quad (3.4) \\
p > p_k : \sigma_i &= c_{i1}^{E0} \varepsilon_1 + c_{i2}^{E0} \varepsilon_2 + c_{i3}^{E0} \varepsilon_3 + c_{i5}^{E0} \varepsilon_5 - e_{2i}^0 E_2 - \\
&- \frac{2\delta_i \text{ch} y_a - a_2}{v_2 a_2 + \text{ch} y_a} - \frac{2\psi_{ia}}{v_2} \eta_a^{(1)2}, \\
\sigma_5 &= c_{15}^{E0} \varepsilon_1 + c_{25}^{E0} \varepsilon_2 + c_{35}^{E0} \varepsilon_3 + c_{55}^{E0} \varepsilon_5 - e_{25}^0 E_2 - \\
&- \frac{2\delta_5 \text{ch} y_a - a_2}{v_2 a_2 + \text{ch} y_a} - \frac{2\psi_{5a}}{v_2} \eta_a^{(1)2},
\end{aligned}$$

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

$$p < p_k : P_2 = \chi_{22}^{\varepsilon 0} E_2 + e_{21}^0 \varepsilon_1 + e_{22}^0 \varepsilon_2 + e_{23}^0 \varepsilon_3 + e_{25}^0 \varepsilon_5 + 2 \frac{\mu_2}{v_2} \eta_s^{(1)}, \quad (3.5)$$

$$p > p_k : P_2 = \chi_{22}^{\varepsilon 0} E_2 + e_{21}^0 \varepsilon_1 + e_{22}^0 \varepsilon_2 + e_{23}^0 \varepsilon_3 + \frac{\mu_2}{v_2} (\langle \sigma^{(1)} \rangle + \langle \sigma^{(2)} \rangle).$$

На основі співвідношень (3.4) і (3.5) можна розрахувати термодинамічні характеристики кристалу CsH_2PO_4 .

Ізотермічну статичну сприйнятливість механічно затиснутого кристалу отримуємо у такому вигляді:

$$\begin{aligned}
p < p_k : \chi_{22s}^{\varepsilon T} &= \left(\frac{\partial P_2}{\partial E_2} \right)_{\varepsilon_i} = \chi_{22}^{\varepsilon 0} + \frac{\mu_2^2}{v_2} \frac{\beta \varkappa_s}{D_s - \varkappa_s \varphi_s^\eta}, \\
p > p_k : \chi_{22s}^{\varepsilon T} &= \chi_{22}^{\varepsilon 0} + \frac{\mu_2^2}{v_2} \frac{\beta \varkappa_a}{D_a^2 - \varkappa_a \varphi_a^\eta}, \quad (3.6)
\end{aligned}$$

де використані такі позначення:

$$\varkappa_s = \text{ch} \tilde{y}_s - \tilde{\eta}_s^{(1)} \text{sh} \tilde{y}_s, \quad \varkappa_a = 1 + a_2 \text{ch} \tilde{y}_a,$$

$$\varphi_s^\eta = \frac{1}{1 - \tilde{\eta}_s^{(1)2}} + \beta \left(\nu_s + \sum_i \psi_{is} \varepsilon_i + \psi_{5s} \varepsilon_5 \right).$$

$$\varphi_a^\eta = \frac{1}{1 - \tilde{\eta}_a^{(1)2}} + \beta \left(\nu_s + \sum_i \psi_{is} \varepsilon_i + \psi_{5s} \varepsilon_5 \right).$$

Ізотермічні коефіцієнти п'єзоелектричної напруги мають такий вигляд:

$$p < p_k : e_{2i}^T = \left(\frac{\partial P_2}{\partial \varepsilon_i} \right)_{E_2} = e_{2i}^0 + 2 \frac{\mu_2}{v_2} \frac{\beta(\psi_{is}\kappa_s + \delta_i a_2)}{D_s - \kappa_s \varphi_s^\eta} \tilde{\eta}_s^{(1)},$$

$$e_{25}^T = \left(\frac{\partial P_2}{\partial \varepsilon_5} \right)_{E_2} = e_{25}^0 + 2 \frac{\mu_2}{v_2} \frac{\beta(\psi_{5s}\kappa_s + \delta_5 a_2)}{D_s - \kappa_s \varphi_s^\eta} \tilde{\eta}_s^{(1)}; \quad (3.7)$$

$$p > p_k : e_{2i}^T = \left(\frac{\partial P_2}{\partial \varepsilon_i} \right)_{E_2} = 0, \quad e_{25}^T = 0. \quad (3.8)$$

Розрахунок ізотермічних пружних сталей при сталому полі дає такий результат:

$$p < p_k : c_{ij}^E = \left(\frac{\partial \sigma_i}{\partial \varepsilon_j} \right)_{E_2} = c_{ij}^{E0} - \frac{4}{v_2} \delta_i \delta_j \frac{\beta a_2 \text{ch} \tilde{y}_s}{D_s^2} -$$

$$- \frac{4}{v_2} \frac{\beta \tilde{\eta}_s^{(1)2}}{D - \kappa_s \varphi_s^\eta} \left\{ \delta_i \delta_j \frac{\varphi_s^2 a_2^2}{D_s} + \psi_{is} \psi_{js} \kappa_s + (\delta_i \psi_j + \delta_j \psi_i) a_2 \right\},$$

$$c_{i5}^E = c_{i5}^{E0} - \frac{4\beta \delta_1 \delta_5 \text{ch} \tilde{y}_s}{v_2 D_s^2} - \quad (3.9)$$

$$- \frac{4\beta \tilde{\eta}_s^{(1)2}}{v_2 (D_s - \kappa_s \varphi_s^\eta)} \left\{ \delta_i \delta_5 \frac{a_2^2 \varphi_s^\eta}{D} + \psi_{is} \psi_{5s} \kappa_s + (\delta_i \psi_{5s} + \psi_{is} \delta_5) a_2 \right\} +$$

$$c_{55}^{E0} = c_{55}^{E0} - \frac{4\beta \delta_5^2 \text{ch} \tilde{y}_s}{v_2 D_s^2} -$$

$$- \frac{4\beta \tilde{\eta}_s^{(1)2}}{v_2 (D_s - \kappa_s \varphi_s^\eta)} \left\{ \delta_5^2 \frac{a_2^2 \varphi_s^\eta}{D_s} + \psi_{5s}^2 \kappa_s + 2\delta_5 \psi_{5s} a_2 \right\}.$$

Інші діелектричні, п'єзоелектричні і пружні характеристики CsH_2PO_4 можна отримати, використовуючи розраховані вище співвідношення. Зокрема, матриця ізотермічних податливостей при сталому полі s_{ij}^E є оберненою до матриці пружних сталей c_{ij}^E :

$$\widehat{C}^E = \begin{pmatrix} c_{11}^E & c_{12}^E & c_{13}^E & c_{15}^E \\ c_{12}^E & c_{22}^E & c_{23}^E & c_{25}^E \\ c_{13}^E & c_{23}^E & c_{33}^E & c_{35}^E \\ c_{15}^E & c_{25}^E & c_{35}^E & c_{55}^E \end{pmatrix}, \quad \widehat{S}^E = (\widehat{C}^E)^{-1},$$

ізотермічні сталі п'єзоелектричної деформації

$$d_{2i}^T = \sum_j s_{ij}^E e_{2i}^T, \quad (i, j = 1, 2, 3, 5), \quad (3.10)$$

ізотермічна діелектрична сприйнятливість вільного кристалу

$$\chi_{22}^{\sigma T} = \chi_{22}^{\varepsilon T} + \sum_i e_{2i}^T d_{2i}^T. \quad (3.11)$$

У кристалі CsH_2PO_4 відбувається фазовий перехід другого роду із параелектричної фази в сегнетоелектричну при $p < p_k$ при температурах, що задовольняють рівняння

$$e^{-\frac{1}{k_B T_c} (w^0 + \sum_{i=1}^3 \delta_i \varepsilon_i + \delta_5 \varepsilon_5)} = \frac{1}{k_B T_c} \left(\nu_s^0 + \sum_{i=1}^3 \psi_{is} \varepsilon_i + \psi_{55} \varepsilon_5 \right), \quad (3.12)$$

а при $p > p_k$ – перехід із парафази в антисегнетоелектричну при температурах, які визначаються із рівняння

$$e^{-\frac{1}{k_B T_N} (w^0 + \sum_{i=1}^3 \delta_i \varepsilon_i + \delta_5 \varepsilon_5)} = \frac{1}{k_B T_N} \left(\nu_a^0 + \sum_{i=1}^3 \psi_{ia} \varepsilon_i + \psi_{55} \varepsilon_5 \right). \quad (3.13)$$

Розглянемо тепер теплові характеристики кристалу CsH_2PO_4 . Молярна ентропія кристалу, що обумовлена протонною підсистемою, отримана в такому вигляді:

$$S = -\frac{R}{4} \left(\frac{\partial g_{2s}}{\partial T} \right)_{P_2, \varepsilon_i} = \frac{R}{4} \left\{ 4 \ln 2 + 2 \ln(1 - \eta_s^{(1)}) + 4 \ln D_s + \right.$$

$$\left. + \frac{4}{T D_s} a_2 w + 4 T \varphi_2^T \eta_s^{(1)} \right\}, \quad \eta_s^{(1)} = \eta_s^{(1)}(E_2 = 0), \quad (3.14)$$

де R – універсальна газова стала,

$$\varphi_2^T = -\frac{1}{T^2} \left(\nu_s^0 + \sum_{i=1}^3 \psi_{is} \varepsilon_i + \psi_{55} \varepsilon_5 \right) \eta_s^{(1)}. \quad (3.15)$$

Молярну теплоємність CsH_2PO_4 , обумовлену протонною підсистемою при постійній напрузі, обчислюємо безпосередньо диференціюючи ентропію (3.19):

$$\Delta C^\sigma = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_\sigma = \Delta C^\varepsilon + \sum_i q_i^P d_i + q_5^P d_5, \quad (3.16)$$

де ΔC^ε – молярна теплоємність при сталій деформації:

$$\Delta C^\varepsilon = q^{P, \varepsilon} + q^\varepsilon p^\sigma. \quad (3.17)$$

Використовуючи співвідношення (3.19), знаходимо, що

$$\begin{aligned} q^{P,\varepsilon} &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P_2, \varepsilon_i} = \frac{R}{D_s} \left\{ -\varphi_2^T a_2 w_2 \eta_s^{(1)} + \frac{a_2 w_2^2}{T^2 D_s} \text{ch} y_s \right\}; \\ q_i^P &= T \left(\frac{\partial S}{\partial \varepsilon_i} \right)_{P_2, T} = -\frac{R}{D_s} \left\{ \delta_i a_2 + \frac{\delta_i a_2 w_2}{T D_s} + \frac{a_2 w_2}{T} \psi_{is} \eta_s^{(1)2} \right\}; \\ q_5^P &= T \left(\frac{\partial S}{\partial \varepsilon_5} \right)_{P_2, T} = -\frac{R}{D_s} \left\{ \delta_5 a_2 + \frac{\delta_5 a_2 w_2}{T D_s} + \frac{a_2 w_2}{T} \psi_{5s} \eta_s^{(1)2} \right\} \end{aligned}$$

– теплота деформації при заданому P_2 ;

$$q^\varepsilon = T \left(\frac{\partial S}{\partial P_2} \right)_{\varepsilon_i, T} = \frac{\nu_2}{\mu_2} \frac{RT}{D_s} \left[2D_s T \varphi_2^T - \frac{a_2 w_2 \varphi_s^\eta}{T} \eta_s^{(1)} \right]$$

– теплота поляризації при заданому ε_i .

У (3.20) і (3.21) $p^\sigma = \left(\frac{\partial P_2}{\partial T} \right)_{\sigma, E_2}$ – піроелектричний коефіцієнт,

$d_i = \left(\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial T} \right)_\sigma$ – коефіцієнт теплового розширення.

Із (3.6) і (3.7) отримуємо

$$p^\sigma = p^\varepsilon + \sum_{i=1}^3 e_{2i}^T d_i + e_{25}^T d_5, \quad (3.18)$$

де

$$p^\varepsilon = 2 \frac{\mu_2}{\nu_2} \frac{1}{T} \frac{T \varphi_2^T \varkappa_s - \frac{a_2 w_2}{T} \tilde{\eta}_s^{(1)}}{D_s - \varkappa_s \varphi_s^\eta}, \quad (3.19)$$

а коефіцієнт теплового розширення

$$d_i = \frac{-p_i + \sum_{i=1}^3 h_{2i}^T p_i^\varepsilon}{C_{ii}^E}, \quad d_5 = \frac{-p_5 + h_{25}^T p^\varepsilon}{C_{55}^E}, \quad (3.20)$$

де $p_i = \left(\frac{\partial \sigma_i}{\partial T} \right)_{P_2, \varepsilon_i} = q_i^P$, $p_5 = q_5^P$.

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

Перед тим, як перейти до обговорення на основі розвиненої теорії експериментальних даних, відзначимо, що ця теорія, строго кажучи,

справедлива для дейтерованих квазіодновимірних сегнетоелектриків. Термодинамічні і динамічні властивості сегнетоелектриків з водневими зв'язками з врахуванням тунелювання Ω суттєво визначаються ефектним параметром тунелювання $\bar{\Omega}$, який перенормований короткосяжними взаємодіями [26]. При цьому $\bar{\Omega} \ll \Omega$, тобто має місце суттєве пригнічення тунелювання короткосяжними взаємодіями. Надалі вважатимемо, що запропонована нами теорія справедлива і для кристалів $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ із усередненими ефективними мікропараметрами.

Для розрахунку температурних залежностей відповідних фізичних характеристик кристалів $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ при різних значеннях тиску, отриманих у рамках запропонованої теорії, необхідно задати значення таких параметрів:

- параметрів двочастинкового кластера w_H , w_D ;
- параметрів далекосяжної взаємодії ν_{sH} , ν_{sD} , ν_{aH} , ν_{aD} ;
- ефективних дипольних моментів μ_{2H} , μ_{2D} ;
- деформаційних потенціалів δ_i , δ_5 , ψ_{is} , ψ_{5s} ;
- “затравочних” діелектричних сприйнятливостей χ_{25}^0 ;
- “затравочних” коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{2i}^0 , e_{25}^0 ;
- “затравочних” пружних сталих c_{ij}^{E0} , c_{i5}^{E0} , c_{55}^{E0} ;

Індекс “H” у параметрах теорії відповідає кристалу CsH_2PO_4 , а індекс “D” – CsD_2PO_4 . Вважатимемо, що кристалам $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ з різними значеннями x відповідають усереднені ефективні параметри:

$$\begin{aligned} w(x) &= w_H(1-x) + w_D x, & \nu_s(x) &= \nu_{sH}(1-x) - \nu_{sD} x, \\ \mu_{2H} &= \mu_H(1-x) + \mu_D x, & \alpha(x) &= \alpha_H(1-x) + \alpha_D x. \end{aligned}$$

Для визначення перерахованих нижче мікропараметрів використаємо експериментальні дані для температурних залежностей фізичних характеристик $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$, які отримані експериментально, а саме $P_s(T)$ [15], $\varepsilon_i(T)$, $\varepsilon_5(T)$ [25], а також залежності значень $T_c(x, p)$ [13, 14] і $\varepsilon_{22}^0(0, p)$ [15] від величини гідростатичного тиску.

Зупинимось тепер на методиці знаходження параметрів теорії на прикладі кристалу CsH_2PO_4 . Спочатку розглянемо випадок, коли

п'єзоелектричний зв'язок відсутній і деформаційні потенціали дорівнюють нулю. У випадку сегнетоелектричної фази основним завданням є розв'язок рівняння для параметра порядку $\tilde{\eta}_s^{(1)}$. Фізичні характеристики CsH_2PO_4 визначають ті розв'язки рівняння для $\tilde{\eta}_s^{(1)}$, які задовольняють умову мінімуму термодинамічного потенціалу. Візьмемо до уваги, що фазовий перехід у кристалі CsH_2PO_4 є переходом другого роду. Тому при певному значенні параметра w_H величину параметра далекоюсяжної взаємодії ν_s визначаємо з умови, щоб температура, при якій виникає відмінне від нуля значення $\tilde{\eta}_s^{(1)}$, дорівнювала T_c . Вибираючи різні значення параметра w_H і знаходячи величини ν_s , знаходимо ті значення параметрів, які найкраще відтворюють температурний хід спонтанної поляризації $P_s(T)$ і протонної теплоємності ΔC_p .

При врахуванні п'єзоелектричного зв'язку величини $\eta_s^{(1)}$ і деформацій ε_i і ε_5 знаходимо з умови абсолютного мінімуму термодинамічного потенціалу при таких значеннях w_H і ν_s і деформаційних потенціалів ψ_{isH} , ψ_{5sH} , δ_{iH} , δ_{5H} , щоб температурний хід ε_i та ε_5 якісно відповідав даним роботи [25], відтворювались залежності $T_c(p)$ і $\varepsilon_{22}^0(p)$, які наведені в роботі [15]. Для цього, як виявляється, необхідно, щоб значення w_H в цьому випадку були дещо меншими, ніж без врахування п'єзоелектричного зв'язку, які використовувались раніше для опису статичних і динамічних характеристик кристалів $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ [27–29].

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

Об'єм примітивної комірки $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ взято рівним $v_2 = 0,467 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$, “затравочне” значення $v_0 = 0,469 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$, а $\rho = 3,22 \text{ г/см}^3$.

Отриманий таким чином набір оптимальних параметрів наведено в табл. 1, 2.

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

Значення ефективного дипольного моменту вважаємо залежним від величини гідростатичного тиску p , тобто $\mu_{2H} = \mu_{2H}^0 + k_p p$. Зокре-

Табл. 1. Набір параметрів теорії для кристалів $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ [15]

T_c (K)	x	$\frac{w}{k_B}$ (K)	$\frac{\nu_s}{k_B}$ (K)	$\mu_2^-, 10^{-18}$ (esu · cm)	$\mu_3^+, 10^{-18}$ (esu · cm)	χ_{22}^0
153	0,00	645	2.21	2.25	2.7	0.35
262	0,926	1198	2.69	2.47	4.12	0.35

x	$\frac{\delta_1}{k_B}$ (K)	$\frac{\delta_2}{k_B}$ (K)	$\frac{\delta_3}{k_B}$ (K)	$\frac{\delta_5}{k_B}$ (K)	$\frac{\psi_{1s}}{k_B}$ (K)	$\frac{\psi_{2s}}{k_B}$ (K)	$\frac{\psi_{3s}}{k_B}$ (K)	$\frac{\psi_{5s}}{k_B}$ (K)
0,00	108	-1450	350	-450	128.4	69.4	189	26
0,926	108	-1450	350	-450	125.5	69.4	189	26

x	$\frac{\nu_a}{k_B}$ (K)	$\frac{\psi_{1a}}{k_B}$ (K)	$\frac{\psi_{2a}}{k_B}$ (K)	$\frac{\psi_{3a}}{k_B}$ (K)	$\frac{\psi_{5a}}{k_B}$ (K)
0,00	-149.6	-80	100	150	100
0,926	-248.6	-30	100	150	100

Табл. 2. Набір параметрів теорії для кристалів $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ [18]

T_c (K)	x	$\frac{w}{k_B}$ (K)	$\frac{\nu_s}{k_B}$ (K)	$\mu_2^-, 10^{-18}$ (esu · cm)	$\mu_3^+, 10^{-18}$ (esu · cm)	χ_{22}^0
156	0,00	660	2.23	3.76	4.89	0.35
180	0,22	782	2.31	3.88	4.85	0.35
253	0,85	1152	2.64	4.27	4.73	0.35

x	$\frac{\delta_1}{k_B}$ (K)	$\frac{\delta_2}{k_B}$ (K)	$\frac{\delta_3}{k_B}$ (K)	$\frac{\delta_5}{k_B}$ (K)	$\frac{\psi_{1s}}{k_B}$ (K)	$\frac{\psi_{2s}}{k_B}$ (K)	$\frac{\psi_{3s}}{k_B}$ (K)	$\frac{\psi_{5s}}{k_B}$ (K)
0,00	108	-1450	350	-450	131.3	69.4	189.3	26
0,22	108	-1450	350	-450	130.1	69.4	189.3	26
0,85	108	-1450	350	-450	126.1	69.4	189.3	26

ма значення $\mu_{2H}^- = \mu_{2H}^{0-} + k_p^- p$ у сегнетоелектричній фазі визначаємо шляхом узгодження теорії з експериментом для спонтанної поляризації насичення $P_s(T, p)$, а в парафазі $\mu_{2H}^+ = \mu_{2H}^{0+} + k_p^+ p$ – шляхом узгодження теорії з експериментом для $\varepsilon_{22}^0(0, T)$. В даній роботі $k_p^- = 0.2 \cdot 10^{-18} \frac{\text{esu} \cdot \text{cm}^3}{\text{dyn}}$, $k_p^+ = 0.7 \cdot 10^{-18} \frac{\text{esu} \cdot \text{cm}^3}{\text{dyn}}$. При врахуванні впливу одновісного тиску $p = -\sigma_2$ і напруги $p = -\sigma_5$ на термодинамічні

характеристики будемо використовувати $\mu_{2H} = \mu_{2H}^0$ незалежне від тиску. Тепер зупинимось на отриманих результатах.

Проаналізуємо спочатку вплив гідростатичного $p = -\sigma_1 = -\sigma_2 = -\sigma_3$, одновісного $p = -\sigma_2$ тисків та зсувної напруги $p = -\sigma_5$ на термодинамічні характеристики частково дейтерованих кристалів $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$. Відзначимо, що нам невідомі експериментальні дані залежностей термодинамічних характеристик цих кристалів від тиску $p = -\sigma_2$ і напруги $p = \sigma_5$. Тому будемо вважати виконані в даній роботі розрахунки оціночними і після проведення експериментальних вимірювань баричних залежностей термодинамічних характеристик буде проведено уточнення параметрів теорії з метою опису отриманих в майбутньому експериментальних даних. Прикладання тисків і напруги $p = \sigma_5$ до кристалу призводить до зменшення температури переходу T_c . На рис.2 наведено залежність температури фазового переходу від гідростатичного тиску для кристалів $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ при різних ступенях дейтерування x , а на рис.3 – залежність T_c від величини гідростатичного і одновісного тисків та напруги σ_5 . Розраховані на основі запропонованих параметрів теорії

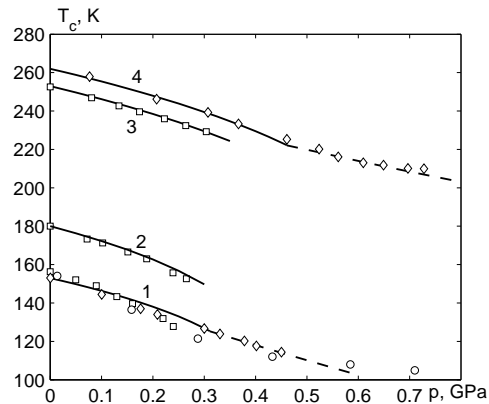


Рис. 2. Залежність від тиску температури переходу T_c з парафазу в сегнетофазу (суцільні лінії), і температури переходу T_N з парафазу в антисегнетофазу (штрихові лінії) для кристалів $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ при різних x : 0.0 – 1, \circ [16], \square [18], \diamond [14]; 0.22 – 2, \square [18]; 0.85 – 3, \square [18]; 0.93 – 2 \diamond [14].

рії $T_c(p)$ добре кількісно описують експериментальні дані роботи [14]

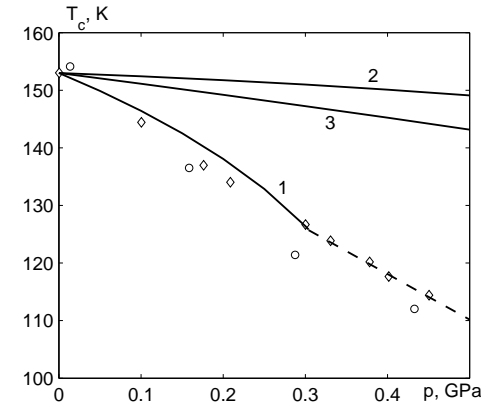


Рис. 3. Залежність температури переходу T_c з парафазу в сегнетофазу (суцільні лінії), і температури переходу T_N з парафазу в антисегнетофазу (штрихові лінії) для кристалу CsH_2PO_4 від гідростатичного тиску p – 1, \circ [16], \diamond – [15]; одновісного тиску $p = -\sigma_2$ – 2; зсувної напруги $p = \sigma_5$ – 3.

при $p < p_k$ і $p > p_k$, а також дані робіт [16, 18]. Температура фазового переходу в кристалі CsH_2PO_4 зменшується з тиском зі швидкістю $\frac{dT_c}{dp} = -56\text{K/ГПа}$ [13]; -85K/ГПа [14]; -110K/ГПа [16]; -68K/ГПа [18]; у випадку $x = 0,22$ – -67K/ГПа [18]; у випадку $x = 0,85$ – -67K/ГПа [18]; у випадку $x = 0,93$ – -85K/ГПа [14].

Розраховані для CsH_2PO_4 $\frac{dT_c}{dp}$ для напруг $p = -\sigma_2$ і $p = \sigma_5$ є набагато меншими, ніж у випадку прикладання гідростатичного тиску.

Відзначимо, що для $\text{K}(\text{H}_{0.16}\text{D}_{0.84})_2\text{PO}_4$ величина $\frac{dT_c}{dp} = -30\text{K/ГПа}$ у випадку гідростатичного тиску, а для одновісного тиску $p = -\sigma_3$ $\frac{dT_c}{dp} = -125\text{K/ГПа}$ [11]. А у кристалі сегнетової солі швидкість зміни температур T_{c1} , T_{c2} з гідростатичним тиском значно більша, ніж при одновісному тиску [12].

Температурна залежність деформацій ε_i і ε_5 при відсутності тисків наведена на рис. 4, а на рис. 5-7 – залежності цих деформацій при $T = 160\text{K}$ від гідростатичного, одновісного тисків та напруги σ_5 , які призводять до росту деформацій. При прикладанні до кристалу гідростатичного тиску деформації ε_3 і ε_5 є додатніми, а деформації ε_1 і ε_2 – від'ємними. У випадку одновісного тиску та тиску σ_5 деформації ε_1 і ε_5 є додатніми, а деформації ε_2 і ε_3 – від'ємними.

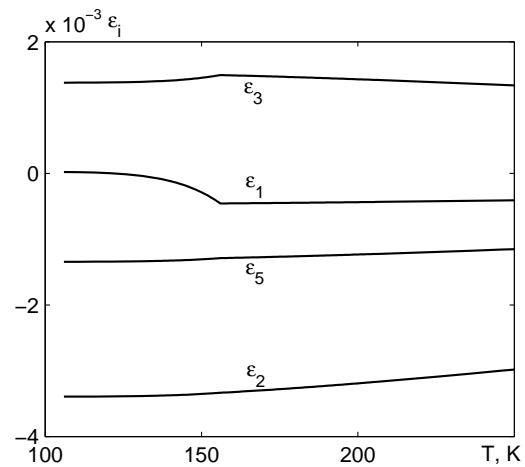


Рис. 4. Температурна залежність деформацій ε_i і ε_5 .

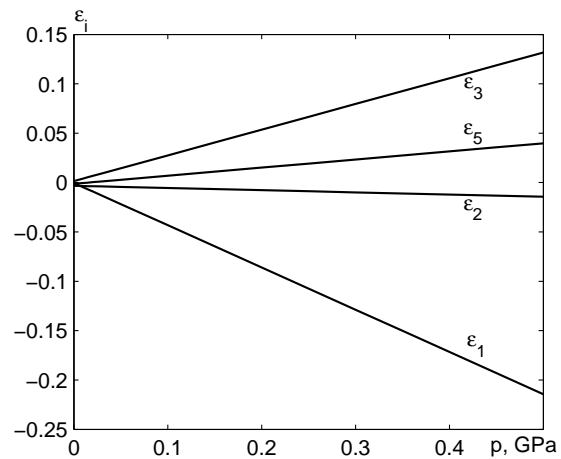


Рис. 5. Залежність від гідростатичного тиску p деформацій ε_i і ε_5 при $T=160\text{K}$.

При підвищенні температури величини ε_i і ε_5 незначно збільшуються. Знаки деформацій ε_i і ε_5 узгоджуються з наведеними в [25].

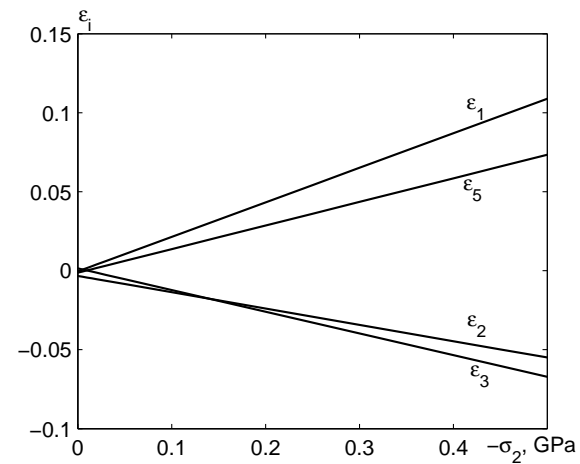


Рис. 6. Залежність від одновісного тиску σ_2 деформацій ε_i і ε_5 при $T=160\text{K}$.

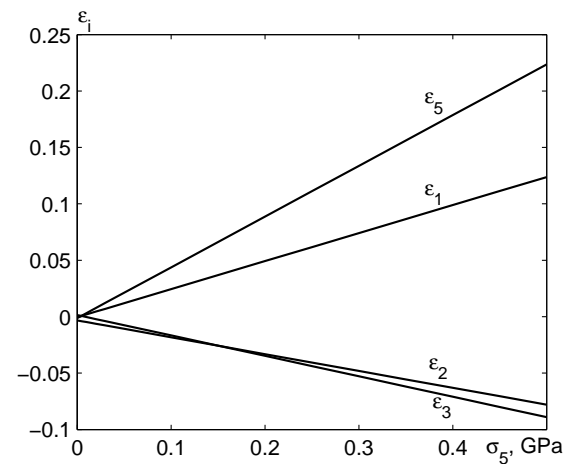


Рис. 7. Залежність від одновісного тиску σ_5 деформацій ε_i і ε_5 при $T=160\text{K}$.

Розрахунки показують, що температурний хід деформацій ε_i і ε_5 визначаються в основному значеннями “затравочних” пружних сталей $c_{ij}^{E_0}$ [30], а деформаційні потенціали δ_i , δ_5 , φ_i , φ_5 лише незначно впливають на значення деформацій ε_i і ε_5 .

На рис. 8 зображені температурні залежності спонтанної поляризації P_s кристалу CsH_2PO_4 при різних значеннях гідростатичного тиску, на рис. 9 – при різних значеннях одновісного тиску, на рис. 10 – при різних значеннях напруги σ_5 , а на рис. 11 – для порівняння температурні залежності P_s при відсутності тиску і при значенні 0.3ГПа гідростатичного, одновісного тисків та напруги σ_5 . Розрахо-

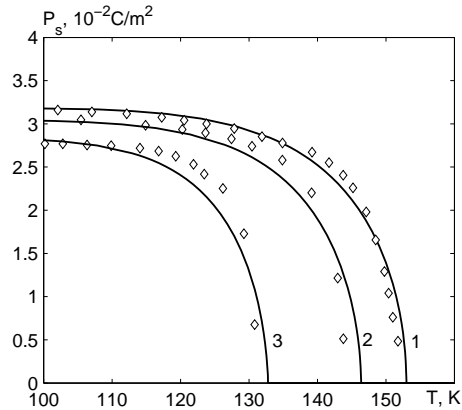


Рис. 8. Температурна залежність спонтанної поляризації CsH_2PO_4 при різних значеннях гідростатичного тиску p , ГПа: 0.0 – 1, 0.1 – 2, 0.25 – 3 \diamond – [15].

вана температурна залежність спонтанної поляризації P_s при різних значеннях гідростатичного тиску ($p < p_k$) добре описує експериментальні дані [15]. Збільшення цього тиску призводить до зменшення величини P_s у всьому температурному діапазоні, а прикладання одновісного тиску і напруги σ_5 – до збільшення поляризації насичення, причому $P_s(\sigma_5) > P_s(\sigma_2)$.

Температурна залежність коефіцієнтів п’єзоелектричної напруги e_{2i} і e_{25} кристалу CsH_2PO_4 при $p=0$ і $p=0.3$ ГПа наведені на рис. 12, при $\sigma_2=0$ і $\sigma_2=0.3$ ГПа – на рис. 13 і при $\sigma_5=0$ і $\sigma_5=0.3$ ГПа – на рис. 14.

На рис. 15 наведені температурна залежність протонних внесків в теплоємність кристалу CsH_2PO_4 при різних значеннях гідростати-

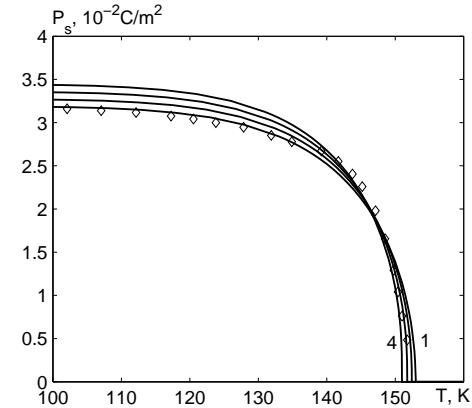


Рис. 9. Температурна залежність спонтанної поляризації CsH_2PO_4 при різних значеннях одновісного тиску σ_2 , ГПа: 0.0 – 1, 0.1 – 2, 0.2 – 3, 0.3 – 4.

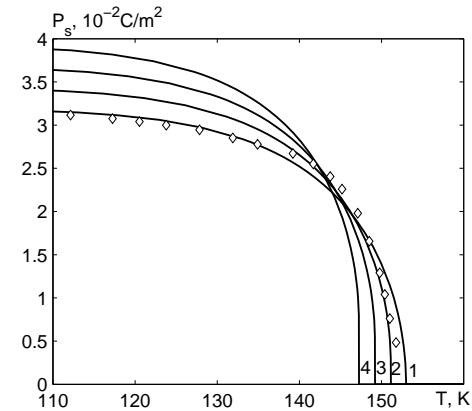


Рис. 10. Температурна залежність спонтанної поляризації CsH_2PO_4 при різних значеннях напруги σ_5 , ГПа: 0.0 – 1, 0.1 – 2, 0.2 – 3, 0.3 – 4.

чного тиску, на рис. 16 – при різних значеннях одновісного тиску, на рис. 17 – при різних значеннях напруги σ_5 , а на рис. 11 – при відсутності тиску і при значенні 0.3 ГПа гідростатичного, одновісно-

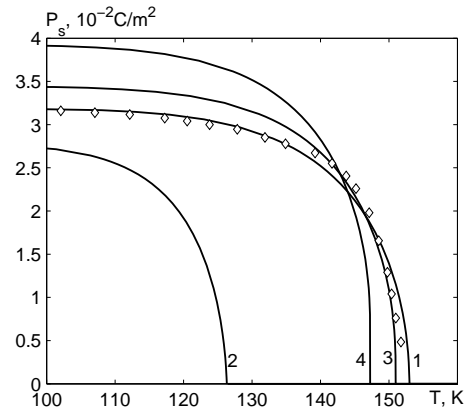


Рис. 11. Температурна залежність спонтанної поляризації CsH_2PO_4 при відсутності тиску – 1; при різних тисках величиною 0.3 ГПа: гідростатичний p – 2, σ_2 – 3, σ_5 – 4.

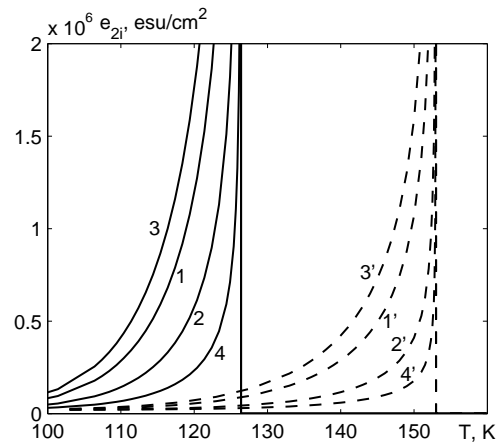


Рис. 12. Температурна залежність коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{21} –1, e_{22} –2, e_{23} –3, e_{25} –4 кристалу CsH_2PO_4 при гідростатичному тиску $p=0.3$ ГПа.

го тисків та напруги σ_5 . Збільшення тисків призводить до росту $\Delta C_p(T)$ в параелектричній фазі і зменшення скачка при $T = T_c$ і

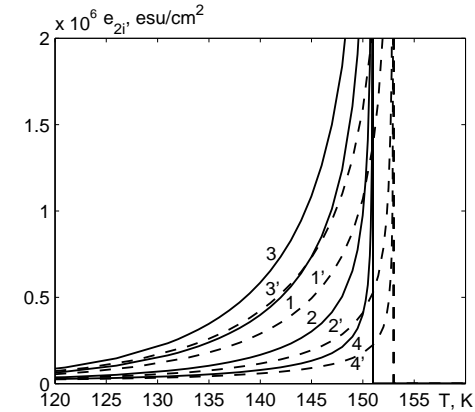


Рис. 13. Температурна залежність коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{21} –1, e_{22} –2, e_{23} –3, e_{25} –4 кристалу CsH_2PO_4 при одновісному тиску $\sigma_2=0.3$ ГПа.

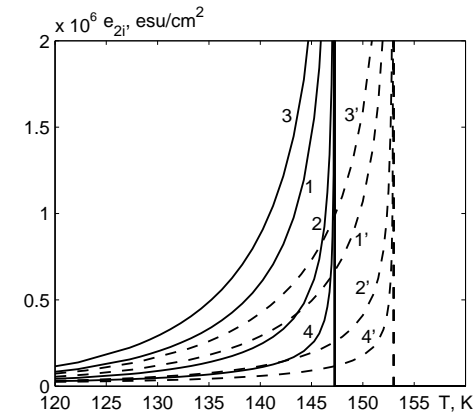


Рис. 14. Температурна залежність коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{21} –1, e_{22} –2, e_{23} –3, e_{25} –4 кристалу CsH_2PO_4 при одновісному тиску $\sigma_5=0.3$ ГПа.

зменшення $\Delta C_p(T)$ в сегнетоелектричній фазі.

Температурні залежності поздовжньої статичної діелектричної проникності кристалів CsH_2PO_4 і $\text{Cs}(\text{H}_{0.07}\text{D}_{0.93})_2\text{PO}_4$ при різних зна-

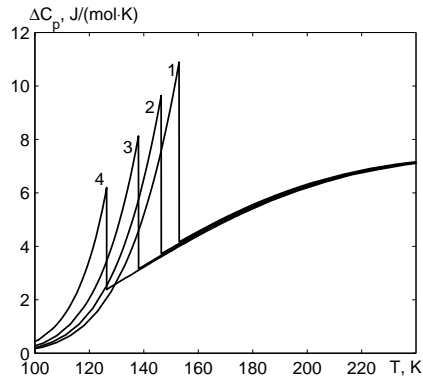


Рис. 15. Температурна залежність $\Delta C_p(T)$ кристалу CsH_2PO_4 при різних значеннях гідростатичного тиску p , ГПа: 0.0 – 1, 0.1 – 2, 0.2 – 3, 0.3 – 4.

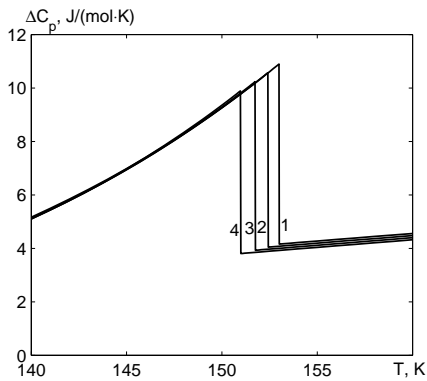


Рис. 16. Температурна залежність $\Delta C_p(T)$ кристалу CsH_2PO_4 при різних значеннях одновісного тиску σ_2 , ГПа: 0.0 – 1, 0.1 – 2, 0.2 – 3, 0.3 – 4.

ченнях гідростатичного тиску наведені на рис.19 і 20 відповідно. Результати теоретичного розрахунку добре кількісно узгоджуються з експериментальними даними роботи [14]. Збільшення тиску як в області $p < p_k$, так і при $p > p_k$ призводить до зменшення $\varepsilon_{22}(0, T, p)$. При тисках, менших від критичного, теоретично розрахо-

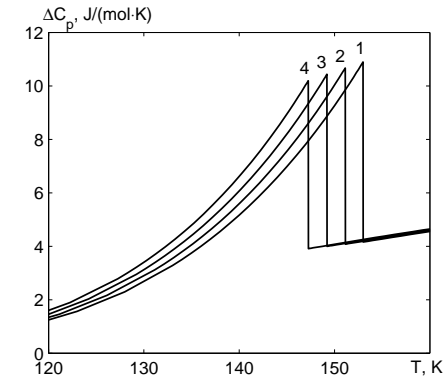


Рис. 17. Температурна залежність $\Delta C_p(T)$ кристалу CsH_2PO_4 при різних значеннях напруги σ_5 , ГПа: 0.0 – 1, 0.1 – 2, 0.2 – 3, 0.3 – 4.

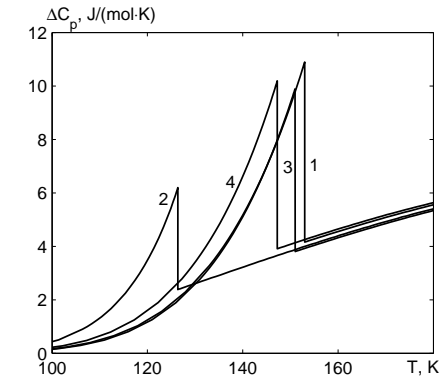


Рис. 18. Температурна залежність $\Delta C_p(T)$ кристалу CsH_2PO_4 при відсутності тиску – 1; при різних тисках величиною 0.3ГПа: гідростатичний p – 2, σ_2 – 3, σ_5 – 4.

вана $\varepsilon_{22}(0, T, p)$ при $T = T_c$ розбігається, а у випадку $p > p_k$ приймає $T = T_N$ скінченне значення, яке з ростом тиску зменшується.

На рис.21 зображені температурні залежності $\varepsilon_{22}(0, T, \sigma_2)$ кристалу CsH_2PO_4 при різних значеннях одновісного тиску, на рис.22 – при різних значеннях напруги σ_5 , а на рис.23 – при відсутності тиску і при значенні 0.3ГПа гідростатичного, одновісного тисків та

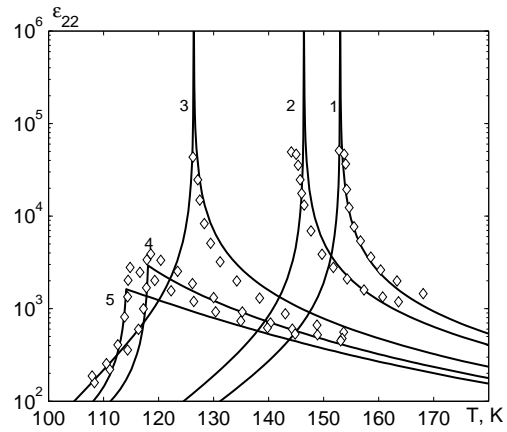


Рис. 19. Температурна залежність діелектричної проникності кристалів CsH_2PO_4 при різних значеннях гідростатичного тиску p , ГПа: 0.0 – 1, 0.1 – 2, 0.3 – 3, 0.4 – 4, 0.45 – 5; \diamond – [14].

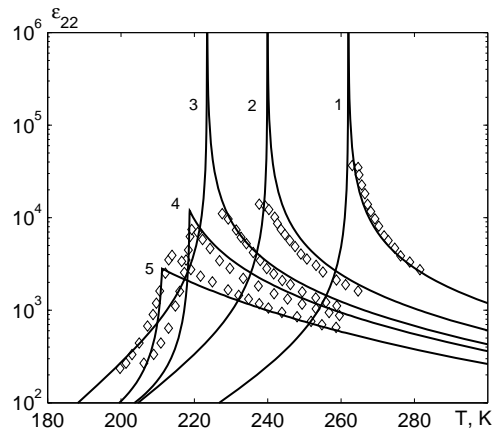


Рис. 20. Температурна залежність діелектричної проникності кристалів CsH_2PO_4 при різних значеннях гідростатичного тиску p , ГПа: 0.0 – 1, 0.1 – 2, 0.3 – 3, 0.4 – 4, 0.45 – 5; \diamond – [14].

напруги σ_5 .

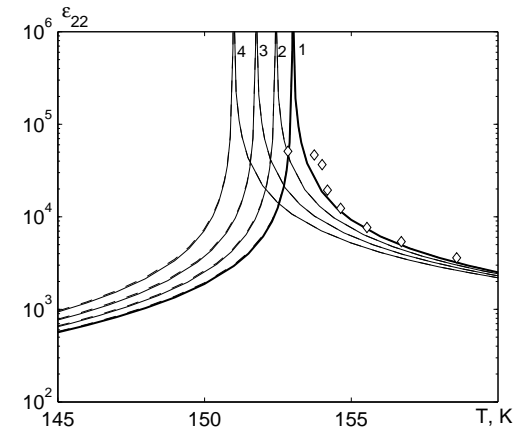


Рис. 21. Температурна залежність діелектричної проникності кристалів CsH_2PO_4 при різних значеннях одновісного тиску σ_2 , ГПа: 0.0 – 1, \diamond [14], 0.1 – 2, 0.2 – 3, 0.3 – 4.

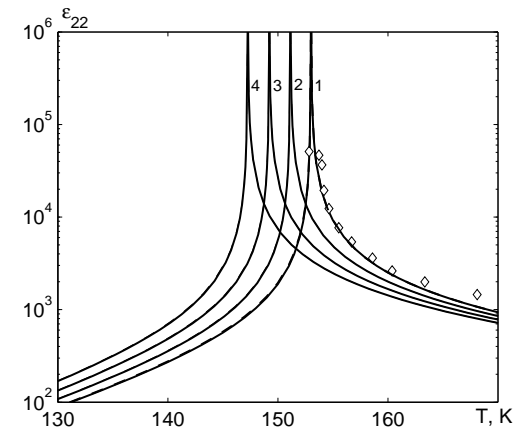


Рис. 22. Температурна залежність діелектричної проникності кристалів CsH_2PO_4 при різних значеннях одновісної напруги σ_5 , ГПа: 0.0 – 1, \diamond [14], 0.1 – 2, 0.2 – 3, 0.3 – 4.

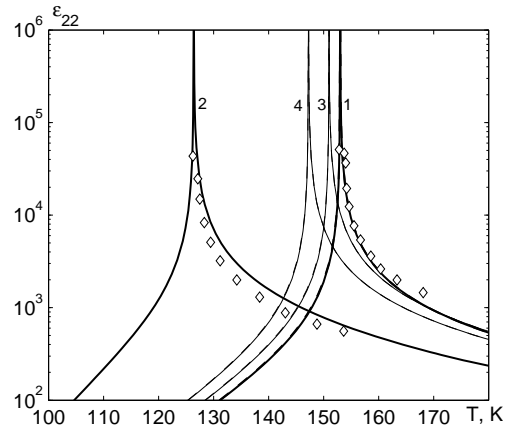


Рис. 23. Температурна залежність діелектричної проникності кристалів CsH_2PO_4 при відсутності тиску – 1, \diamond [14]; при різних тисках величиною 0.3ГПа: гідростатичний p – 2, \diamond [14], σ_2 – 3, σ_5 – 4.

5. Висновки

В даній роботі в рамках модифікованої моделі протонного впорядкування квазіодновимірних сегнетоелектриків з водневими зв'язками типу CsH_2PO_4 з врахуванням лінійних за деформаціями ε_i і ε_5 внесків в енергію протонної системи в наближенні двочастинкового кластера вивчено вплив гідростатичного та одноосісних тисків на фазовий перехід та фізичні характеристики квазіодновимірних сегнетоелектриків типу $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$. Встановлено, що при прикладанні гідростатичного тиску змінюються деформації ε_i , ε_5 , що призводить до залежності від тиску і температури переходу і всіх інших характеристик цих кристалів. Показано, що при належному виборі мікропараметрів отримано добрий кількісний опис відповідних експериментальних даних для цих кристалів.

Література

1. Samara G.A. Pressure dependence of the static dielectric properties of $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ and RbH_2PO_4 // *Ferroelectrics*. – 1979. – Vol. 22. – P. 925-936.

2. Tibbals J.E., Nelmes R.J. The p-T dependence of the crystal structure of KDP and DKDP above T_c // *J. Phys. C., Sol. Stat. Phys.* – 1982. – Vol. 15. – P. L849-L853.
3. Nelmes R.J., Tibbals J.E. Structural studies of KH_2PO_4 and isomorphs as a function of temperature and pressure // *Ferroelectrics*. – 1981. – Vol. 39. – P. 1041-1044.
4. Peercy P.S. Measurement of the “soft” mode and coupled modes in the paraelectric and ferroelectric phases of KH_2PO_4 at high pressure // *Phys. Rev. B*. – 1975. – Vol. 12, N 7. – P. 2725-2740.
5. Schmidt V.H., Western A.B., Baker A.G. Tricritical point in KH_2PO_4 // *Phys. Rev. Lett.* – 1976. – P. 839-842.
6. Стасюк И.В., Билецкий И.Н. О влиянии всестороннего и одноосного напряжений на сегнетоэлектрические фазовые переходы в кристаллах типа KH_2PO_4 // *Изв. АН СССР, сер. физ.* – 1983. – 4, № 4. – С.705-709.
7. Стасюк И.В., Билецкий И.Н. Фазовые переходы в одноосногодеформированных сегнетоэлектриках типа KD_2PO_4 . – Киев, 1983, 25 с. (Препринт АН УССР, Ин-т теор. физики, ИТФ-83-93Р).
8. Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Zachek I.R., Moina A.P., Duda A.S. Hydrostatic pressure influence on phase transition and physical properties of KD_2PO_4 -type ferroelectrics // *Condens. Matter Phys.* – 1996. – N 8. – P. 129-156.
9. Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Moina A.P. External pressure influence on ferroelectrics and antiferroelectrics of the KH_2PO_4 family: A unified model // *Phys. Rev. B*. – 1999. – Vol. 59, N 13. – P. 8530-8540.
10. Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Moina A.P. Pressure effect upon the dielectric response of KDP family crystals // *Condens. Matter Phys.* – 1999. – Vol. 2, N 4(20). – P. 731-744.
11. Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Moina A.P., Zachek I.R., Duda A.S., Romanyuk M.O., Stadnyk V.J., Shcherbina Ye.V. Uniaxial pressure influence on KH_2PO_4 -type ferroelectrics // *J. Phys. Stud.* – 1999. – Vol. 3, N 4. – P. 502-512.
12. Стасюк И.В., Левицкий Р.Р., Моїна А.П., Сливка О.Г., Величко О.В. Польові та деформаційні ефекти у складних сегнетоактивних сполуках. – Ужгород: Гражда, 2009. – 392с.
13. Gesi K., Ozawa K. Effect of hydrostatic pressure on the ferroelectric phase transitions in CsH_2PO_4 and CsH_2PO_4 // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1978. – Vol. 17, N 2. – p.435-436.
14. Yasuda N., Okamoto M., Shimizu H., Fujimoto S., Yoshino K., Inuishi Y. Pressure-induced antiferroelectricity in ferroelectric CsH_2PO_4 // *Phys. Rev. Lett.* – 1978. – Vol. 41, N 19. – P.1311-1313.

15. Yasuda N., Fujimoto S., Okamoto M., Shimizu H., Yoshino K., Inuishi Y. Pressure and temperature dependence of the dielectric properties of CsH_2PO_4 and CsH_2PO_4 // *Phys. Rev. B.* - 1979. - Vol. 20, No 7. - P.2755-2764.
16. Брандт Н.Б., Жуков С.Г., Кульбачинский В.А. Смирнов П.С., Струков Б.А. Влияние гидростатического давления на диэлектрические свойства CsH_2PO_4 // *ФТТ* - 1986. - Vol. 28, N 10. - С. 3159-3161.
17. Kobayashi Yu., Deguchi K., Azuma Sh., Suzuki E., Ming Li Ch., Endo Sh., Kikegawad T. Phase Transitions in CsH_2PO_4 Under High Pressure // *Ferroelectrics.* - 2003. - Vol. 285. - pp. 83-89.
18. E. Magome, S. Tomiaka, Y. Tao, M. Komukae. Pressure Effect on Phase Transition in Partially Deuterated $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ // *J. Phys. Soc Jpn.* - 2010. - Vol. 79, N 2. - P. 025002-1-025002-2.
19. Schuele P.J., Thomas R.A. A structural study of the high-pressure antiferroelectric phase of CsH_2PO_4 // *Jap. J. of Appl. Phys.* - 1985. - Vol. 24. - P.935-937.
20. Marchon D., Novak A. Antiferroelectric Fluctuations in CsH_2PO_4 and Raman Spectroscopy // *Ferroelectrics.* - 1984. - Vol. 55. - p.55-58.
21. Blinc R., SaBaretto F.C. Ferroelectric and antiferroelectric dynamics of pseudo-one-dimensional CsH_2PO_4 // *J. Chem. Phys.* - 1988. - **72**, No 11. - P.6031-6034.
22. Стасюк И.В., Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Щур Я.Й., Кутный И.В., Миц Е.В. Влияние всестороннего давления на фазовый переход, термодинамические и динамические свойства квазиодномерных сегнетоактивных соединений с водородными связями. - Львов, 1991. - 28 с. (Препр. / АН УССР, ИФКС; ИФКС-91-4Р).
23. Braeter H., Plakida N.M., Windseh W. On the pressure dependence of the phase transition temperature in hydrogen-bonded ferroelectrics // *Sol. St. Comm.* - 1989. - Vol. 69, N 3. - P.289-292.
24. Зачек И.Р., Левицкий Р.Р., Вдович А.С. Поздовжні статичні діелектричні, п'єзоелектричні, пружні, динамічні та теплові властивості квазіодновимірних сегнетоелектриків з водневими зв'язками типу CsH_2PO_4 . - Львів, 2011. - 41 с. (Препр. / НАН України. Ін-т фіз. конденс. систем; ICMP-11-17U).
25. K. Deguchi, E. Okaue, S. Ushio, E. Nakamura, K. Abe. Dilatometric Study of the Phase Transition of Quasi-One-Dimensional Ferroelectric CsH_2PO_4 // *J/ Phys. Soc. Japan.* - 1984. - Vol. 53, N 9. - P.3074-3080.
26. Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Korinevskii N.A. Collective vibrations

- of protons in compounds of KH_2PO_4 -type. The cluster approximation // *Phys. Stat. Sol. (b).* - 1979. - Vol. 91, N 2. - P. 541-550.
27. Levitsky R.R., Grigas J., Zachek I.R., Mits Ye.V., Paprotny W. Relaxational dynamics of quasi-one-dimensional CsH_2PO_4 -type ferroelectrics // *Ferroelectrics.* - 1986. - Vol. 67. - pp.109-124.
28. Григас И., Зачек И.Р., Зайцева Н., Левицкий Р.Р., Мизерис Р., Миц Е.В. Сегнетоэлектрическая дисперсия в CsD_2PO_4 // *Лит. физ.сб.* - 1988. - Т. 28(4). - сс. 486-498.
29. Grigas J., Levitsky R.R., Mits Ye.V., Paprotny W., Zachek I.R. Relaxational dynamics of quasi-one-dimensional CsD_2PO_4 - type ferroelectrics // *Ferroelectrics.* - 1985. - Vol. 64, N 1-3. - P. 33-35.
30. Praver S., Smith T.F., Finlaypon T.R. The Room Temperature Plastic Behaviour of CsH_2PO_4 // *Aust. J. Phys.* - 1985. - Vol. 38, p.63-83.