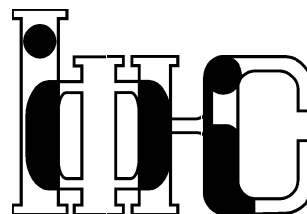


Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

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/>)

Національна академія наук України



ІНСТИТУТ  
ФІЗИКИ  
КОНДЕНСОВАНИХ  
СИСТЕМ

Андрій Степанович Вдович  
Роман Романович Левицький  
Ігор Романович Зачек

Вплив гідростатичного тиску на поздовжні  
термодинамічні властивості сегнетоелектриків  
 $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$

Роботу отримано 24 грудня 2012 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку відділом теорії модельних спінових систем

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені

ICMP-12-17U

А.С.Вдович, Р.Р.Левицький, І.Р.Зачек\*

ВПЛИВ ГІДРОСТАТИЧНОГО ТИСКУ  
НА ПОЗДОВЖНІ ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ  
СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ  $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$

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

ЛЬВІВ

УДК: 537.226.83/.86, 538.91

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

### Вплив гідростатичного тиску на поздовжні термодинамічні властивості сегнетоелектриків $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$

А.С.Вдович, Р.Р.Левицький, І.Р.Зачек

**Анотація.** У рамках модифікованої моделі протонного впорядкування сегнетоелектриків з водневими зв'язками типу  $KH_2PO_4$  з врахуванням лінійних за деформаціями  $\varepsilon_i$  і  $\varepsilon_6$  внесків в енергію протонної системи в наближенні чотиричастинкового кластера вивчається вплив гідростатичного тиску на фазовий перехід та фізичні характеристики сегнетоелектриків  $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ . 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 $KH_2PO_4$ type ferroelectrics

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

**Abstract.** Within modified proton ordering model for  $KH_2PO_4$  type ferroelectrics with hydrogen bonds with taking into account linear on strains  $\varepsilon_i$  and  $\varepsilon_6$  contributions into energy of proton system within the four-particle cluster approximation the effect of hydrostatic pressure on phase transition and physical characteristics of  $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$  ferroelectrics are studied. At the proper set of the parameters good quantitative description of the corresponding experimental data for those crystals is obtained.

Подається в Журнал фізичних досліджень

Submitted to Journal of Physical Studies, Physica Status Solidi

## 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 сегнетоактивних сполук з водневими зв'язками сім'ї  $KH_2PO_4$ , нараховує більше тридцяти років. За цей час було накопичено обширний експериментальний матеріал (див., напр. [1–5]). Було встановлено, що тиск суттєво впливає на фазові переходи в цих кристалах і помітно змінюються при цьому і їх фізичні характеристики. Основною причиною зміни під впливом зовнішнього тиску фізичних характеристик сегнетоактивних матеріалів є обумовлені стиском відносні переміщення іонів у кристалах (див. [2, 3]).

Мікроскопічна модель деформованого кристалу сім'ї  $KH_2PO_4$ , 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 протонів на водневих зв'язках. Щоб описати швидке спадання температури фазового переходу з одновісним тиском  $p = -\sigma_3$ , слід припустити, що віддаль між положеннями протонів з цим тиском зменшується, причому на-

багато швидше, ніж з гідростатичним [11].

В результаті, було отримано в [8–12] задовільний опис експериментальних даних для залежностей температур фазового переходу від значень гідростатичного та одновісного тисків, температурних залежностей спонтанної поляризації, поздовжніх і поперечних діелектричних проникностей при різних значеннях гідростатичного тиску для кристалів  $KD_2PO_4$  і  $K(H_{0.13}D_{0.87})_2PO_4$ .

Однак в усіх попередніх роботах не приймався до уваги важливий при описі термодинамічних властивостей сегнетоактивних сполук п'єзоелектричний зв'язок. І тому в даній роботі проведено вивчення впливу гідростатичного та одновісного тисків з врахуванням п'єзоелектричного зв'язку.

## 2. Модельний гамільтоніан кристала

Будемо розглядати систему дейтронів, які рухаються на  $O-D \dots O$  зв'язках у дейтерованих сегнетоелектриках типу  $KD_2PO_4$  у системі координат  $(x, y, z)$ , яку також позначатимемо індексно  $(1, 2, 3)$ . Ця система координат збігається з тетрагональною ( $I42d$ ) кристалграфічною системою координат  $(a, b, c)$ . Примітивна комірка ґратки Браве цих кристалів складається з двох тетраедрів  $PO_4$  разом із чотирма водневими зв'язками, що відносяться до одного з них (тетраедра типу “А”); водневі зв'язки, які підходять до другого тетраедра (типу “В”) належать чотирьом найближчим структурним елементам, які його оточують (рис.1).

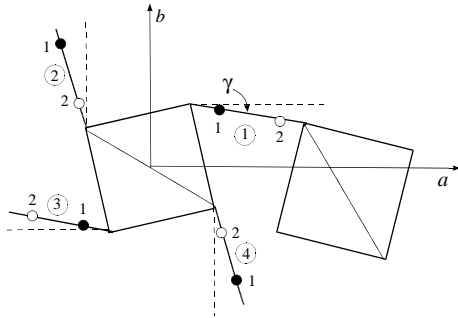


Рис. 1. Примітивна комірка Браве кристалу типу  $KD_2PO_4$ . Показано одну з числа можливих сегнетоелектричних протонних конфігурацій.

Повний модельний гамільтоніан дейтронної системи з врахуванням короткосяжних і далекосяжних взаємодій між протонами при прикладанні до кристалу механічної напруги  $\sigma_6 = \sigma_{xy}$  та зовнішнього електричного поля  $E_3$ , яке напрямлене вздовж кристалграфічної осі  $c$ , і які незалежно індукують внески в деформацію  $\varepsilon_6$  та поляризацію  $P_3$  кристала, а також враховуючи остаточні діагональні компоненти тензора деформацій  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ , складається з енергії його протонної підсистеми та енергії підсистеми важких іонів, що формує двомінімунні потенціали, в яких рухаються протони:

$$\hat{H} = H_{3s}^{(0)} + \hat{H}_s. \quad (2.1)$$

Тут

$$H_{3s}^{(0)} = NU_{3s} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{qq' \\ ff'}} J_{ff'}(qq') \frac{\langle \sigma_{qf} \rangle}{2} \frac{\langle \sigma_{q'f'} \rangle}{2}, \quad (2.2)$$

$$U_{3s} = v \left( \frac{1}{2} \sum_{ij} c_{ij}^{E0} \varepsilon_i \varepsilon_j + \frac{1}{2} c_{66}^{E0} \varepsilon_6^2 - \sum_{i=1}^3 e_{3i}^0 E_3 \varepsilon_i - e_{36}^0 E_3 \varepsilon_6 - \frac{1}{2} \chi_{33}^{\varepsilon_0} E_3^2 \right), \quad (2.3)$$

де  $N$  – загальна кількість примітивних комірок,  $v$  – об'єм примітивної комірки кристала. Перший і другий доданки в (2.3) відповідають тій частині пружної енергії, яка не залежить від розміщення протонів на зв'язках ( $c_{66}^{E0}, c_{ij}^{E0}$  – “затравочні” пружні сталі), третій і четвертий доданок – енергія взаємодії між поляризацією, що виникає за рахунок п'єзоелектричного зв'язку при деформаціях  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$  і  $\varepsilon_6$  без врахування водневих зв'язків, і полем  $E_3$  ( $e_{3i}^0, e_{36}^0$  – “затравочні” коефіцієнти п'єзоелектричної напруги), п'ятий – це енергія, обумовлена поляризацією, що індукована зовнішнім електричним полем незалежно від конфігурації водневих зв'язків ( $\chi_{33}^{\varepsilon_0}$  – “затравочна” діелектрична сприйнятливості). “Затравочні” величини визначають температурну поведінку відповідних характеристик кристалів, які досліджуються, далеко від температури фазового переходу  $T_c$ .

Псевдоспінова частина гамільтоніану має наступний вигляд:

$$\hat{H}_s = \hat{H}_{sh.s}(6) - \sum_{qf} [2\mu F(6) + \mu_{f3} E_3] \frac{\sigma_{qf}}{2}. \quad (2.4)$$

В гамільтоніані (2.4) доданок  $\hat{H}_{sh.s}(6)$  описує короткосяжні конфігураційні взаємодії дейтронів поблизу тетраедрів типу “А” і типу “В”;  $\sigma_{qf}$  – оператор  $z$ -компоненти псевдоспіна дейтрона, який знаходиться в  $q$ -ій комірці на  $f$ -ому зв'язку ( $\sigma_{qf} = \pm 1$ );  $F(6)$  – внутрішнє поле, що включає в себе як ефективну далекосяжну взаємодію

між дейтронами (враховану в наближенні молекулярного поля), що включає і непрямую взаємодію дейтронів через коливання ґратки, так і додаткове внутрішнє поле, яке зв'язане з деформацією  $\varepsilon_6$ :

$$2\mu F(6) = -2\nu_c \eta_s^{(1)z} - 2\psi_6 \varepsilon_6,$$

де  $\psi_6$  – параметр деформаційного молекулярного поля;

$$\eta_s^{(1)z} = \langle \sigma_{q1} \rangle = \langle \sigma_{q2} \rangle = \langle \sigma_{q3} \rangle = \langle \sigma_{q4} \rangle$$

– параметр дейтронного впорядкування;

$$\nu_c = \frac{1}{4} [J_{11}(0) + 2J_{12}(0) + J_{13}(0)] = \nu_c^0 + \sum_{i=1}^3 \psi_{ci} \varepsilon_i$$

– власне значення матриці  $J_{ff'} = \sum_{\mathbf{R}_q - \mathbf{R}_{q'}} J_{ff'}(qq')$ , яка є фур'є-образом матриці далекосяжної взаємодії між дейтронами, яка розкладена в ряд за деформаціями  $\varepsilon_i$ , обмежуючись лінійними доданками:

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

Енергія далекосяжних взаємодій змінюється при гідростатичному тиску внаслідок змін з тиском у дипольних моментах водневих зв'язків, які пропорційні до віддалі між рівноважними положеннями протона (дейтрона)на зв'язку  $\delta = \delta_0 + \delta_1 p$  [8, 12]:

$$J_{ff'}(qq') = J_{ff'}^0(qq') \left[ 1 + \frac{2\delta_1}{\delta_0} p \right] + \sum_i \psi_{ff'}^i(qq') \varepsilon_i.$$

Останній доданок у (2.4) ефективно описує взаємодію дейтронів із зовнішнім електричним полем  $E_3$ . Тут  $\mu_{f3}$  – ефективний дипольний момент  $f$ -го водневого зв'язку, причому

$$\mu_{13} = \mu_{23} = \mu_{33} = \mu_{43} = \mu_3 = \frac{1}{2} \mu_{3s} + \mu_3^{(d)},$$

де  $\mu_{3s}$  – дипольний момент верхніх/нижніх конфігурацій дейтронів, а  $\mu_3^{(d)}$  – проекція дипольного моменту дейтронного зв'язку.

При відсутності деформацій  $\varepsilon_i$ ,  $\varepsilon_6$  і поля  $E_3$  гамільтоніан короткосяжних взаємодій дейтронів у кристалі  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  отриманий в рамках моделі Слетера-Такагі [16, 17], в якій енергії верхніх/нижніх дейтронних конфігурацій  $\varepsilon_s$  двічі вироджені, бічні  $\varepsilon_a$  вироджені чотирікратно, однократно іонізовані  $\varepsilon_1$  8-кратно вироджені і двічі вироджені двократно іонізовані  $\varepsilon_0$ , причому  $\varepsilon_s < \varepsilon_a \ll \varepsilon_1 \ll \varepsilon_0$ .

При наявності деформацій  $\varepsilon_i$ ,  $\varepsilon_6$  та в електричному полі  $E_3$  внаслідок втрати системою симетрії дзеркального повороту на кут  $\pi/4$  навколо осі  $c$  відбувається розщеплення енергій верхніх і нижніх, бічних та однократно іонізованих конфігурацій (табл.1). Оскільки деформація  $\varepsilon_6$  і поляризація  $P_3$  перетворюються по одному незвідному представленню ( $B_2$  в парафазі та  $A_1$  в сегнетофазі), електричне поле  $E_3$  не розщеплює тих рівнів, які залишаються виродженими при наявності деформації  $\varepsilon_6$ .

Гамільтоніан короткосяжних взаємодій між дейтронами

$$\hat{H}_{sh.s}(6) = \sum_q [\hat{H}_6^A(q) + \hat{H}_6^B(q)],$$

який описує повну конфігураційну енергію дейтронів кристалу. Тут  $\hat{H}_6^{A,B}(q)$  – гамільтоніан конфігураційних взаємодій дейтронів біля тетраедрів  $\text{PO}_4$  типу “А” і типу “В”. При цьому

$$\hat{H}_6^A(q) = \sum_{i=1}^{16} \hat{N}_i^A(q) E_i(6),$$

де  $\hat{N}_i^A(q) = \prod_{f=1}^4 \frac{1}{2} (1 + s_f \frac{\hat{\sigma}_{qf}}{2})$  – оператор чотиричастинкової конфігурації [16, 17], в якому  $s_f$  означає знак власного значення оператора  $\hat{\sigma}_{qf}$  у конкретній конфігурації дейтронів “ $s_1 s_2 s_3 s_4$ ”:  $s_f = “+”$  або “ $-$ ”,  $E_i(6)$  – енергії конфігурацій дейтронів (табл.1). Внески в конфігураційну енергію примітивної комірки є однаковими для обох тетраедрів [17]. В результаті, гамільтоніан  $\hat{H}_{sh.s}(6)$  отримано в такому вигляді:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{sh.s}(6) = & \sum_q \left\{ \left( \frac{\delta_{s6}}{8} \varepsilon_6 + \frac{\delta_{16}}{4} \varepsilon_6 \right) (\sigma_{q1} + \sigma_{q2} + \sigma_{q3} + \sigma_{q4}) + \right. \\ & + \left( \frac{\delta_{s6}}{8} \varepsilon_6 - \frac{\delta_{16}}{4} \varepsilon_6 \right) (\sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q3} + \sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q4} + \sigma_{q1} \sigma_{q3} \sigma_{q4} + \sigma_{q2} \sigma_{q3} \sigma_{q4}) + \\ & + \frac{1}{4} (V_s + \delta_{a6} \varepsilon_6) (\sigma_{q1} \sigma_{q2} + \sigma_{q3} \sigma_{q4}) + \frac{1}{4} (V_s - \delta_{a6} \varepsilon_6) (\sigma_{q2} \sigma_{q3} + \sigma_{q4} \sigma_{q1}) + \\ & \left. + \frac{1}{4} U_s (\sigma_{q1} \sigma_{q3} + \sigma_{q2} \sigma_{q4}) + \frac{1}{16} \Phi_s \sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q3} \sigma_{q4}, \right. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Тут

$$V_s = -\frac{1}{2} w_1, \quad U_s = \frac{1}{2} w_1 - \varepsilon, \quad \Phi_s = 4\varepsilon - 8w + 2w_1,$$

Табл. 1. Енергії конфігурацій дейтронів поблизу тетраедра  $PO_4$ 

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

а

$$\varepsilon = \varepsilon_a - \varepsilon_s = \varepsilon^0 \left[ 1 + \frac{2\delta_1}{\delta_0} p \right] + \sum_i \delta_{1i} \varepsilon_i,$$

$$w = \varepsilon_1 - \varepsilon_s = w^0 \left[ 1 + \frac{2\delta_1}{\delta_0} p \right] + \sum_i \delta_{2i} \varepsilon_i,$$

$$w_1 = \varepsilon_0 - \varepsilon_s = w_1^0 \left[ 1 + \frac{2\delta_1}{\delta_0} p \right] + \sum_i \delta_{3i} \varepsilon_i,$$

де  $\varepsilon$ ,  $w$ ,  $w_1$  – сегнетоелектричні енергії розширеної моделі Слетера-Такагі [16, 17]. Тут враховано, що слейтерівські енергії з гідростатичним тиском змінюються в основному внаслідок відповідних змін у віддалі  $\delta = \delta_0 + \delta_1 p$  ( $\varepsilon \sim \delta^2$ ,  $w \sim \delta^2$ ,  $w_1 \sim \delta^2$ ) [8, 12].

Враховуючи специфіку кристалічної структури сегнетоелектриків типу  $KD_2PO_4$  для розрахунку термодинамічного потенціалу використовуємо наближення чотиричастинкового кластера за короткосяжними взаємодіями. При цьому далекосяжні взаємодії враховуються у наближенні молекулярного поля. У кластерному наближенні термодинамічний потенціал сегнетоелектриків типу  $KD_2PO_4$  має такий вигляд:

$$G_s^z = NH_{3s}^{(0)} + 2N\nu_c [\eta_s^{(1)z}]^2 + \frac{1}{2\beta} \sum_{f=1}^4 \ln Z_{fs}^{(1)} - \frac{1}{\beta} \ln Z_{6s}^{(4)} - N\nu(\sigma_6 \varepsilon_6 + \sum_{i=1}^3 \sigma_i \varepsilon_i), \quad (2.6)$$

де  $Z_{fs}^{(1)} = \text{Sp} e^{-\beta \hat{H}_{qfs}^{(1)}}$ ,  $Z_{6s}^{(4)} = \text{Sp} e^{-\beta \hat{H}_{qs}^{(4)(6)}}$  ( $\beta = \frac{1}{k_B T}$ ) – одночастинкова і чотиричастинкова статистичні суми. Одночастинковий  $\hat{H}_{qfs}^{(1)}$  і чотиричастинковий  $\hat{H}_{qs}^{(4)}$  гамільтоніани дейтронів даються виразами:

$$\hat{H}_{qfs}^{(1)(6)} = -\frac{\bar{z}_{sf} \sigma_{qf}}{\beta} \frac{\sigma_{qf}}{2}, \quad (2.7)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_{qs}^{(4)(6)} = & - \sum_{f=1}^4 \frac{\bar{z}_{s3} \sigma_{qf}}{\beta} \frac{\sigma_{qf}}{2} + \frac{\varepsilon_6}{4} (-\delta_{s6} + 2\delta_{16}) \sum_{f=1}^4 \frac{\sigma_{qf}}{2} - \\ & - \varepsilon_6 (\delta_{s6} + 2\delta_{16}) \left( \frac{\sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q4}}{2} + \frac{\sigma_{q1} \sigma_{q3} \sigma_{q4}}{2} + \frac{\sigma_{q2} \sigma_{q3} \sigma_{q4}}{2} \right) + \\ & + (V_s + \delta_{a6} \varepsilon_6) \left( \frac{\sigma_{q1} \sigma_{q2}}{2} + \frac{\sigma_{q3} \sigma_{q4}}{2} \right) + (V_s - \delta_{a6} \varepsilon_6) \left( \frac{\sigma_{q2} \sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q4} \sigma_{q1}}{2} \right) + \\ & + U_s \left( \frac{\sigma_{q1} \sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q2} \sigma_{q4}}{2} \right) + \Phi \frac{\sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q3} \sigma_{q4}}{2}, \end{aligned} \quad (2.8)$$

де

$$\begin{aligned} z_{s3} &= \beta[-\Delta_s^c + 2\nu_c \eta_s^{(1)z} - 2\psi_6 \varepsilon_6 + \mu_3 E_3], \\ \bar{z}_{sf} &= \beta[-2\Delta_s^c + 2\nu_c \eta_s^{(1)z} - 2\psi_6 \varepsilon_6 + \mu_3 E_3]. \end{aligned}$$

Ефективне поле  $\Delta_s^c$ , яке створюється сусідніми зв'язками поза межами кластера, можна визначити з умови самоузгодження: середнє значення псевдоспіна  $\langle \sigma_{qf} \rangle$  не повинно залежати від того, по якому розподілу Гіббса воно розраховане, тобто

$$\langle \sigma_{qf} \rangle = \frac{\text{Sp} \left\{ \sigma_{qf} e^{-\beta \hat{H}_{qs}^{(4)}(6)} \right\}}{\text{Sp} e^{-\beta \hat{H}_{qs}^{(4)}(6)}} = \frac{\text{Sp} \left\{ \sigma_{qf} e^{-\beta \hat{H}_{qfs}^{(1)}} \right\}}{\text{Sp} e^{-\beta \hat{H}_{qfs}^{(1)}}}. \quad (2.9)$$

В результаті, унарну функцію розподілу системи дейтронів можна отримати в наступному вигляді:

$$\eta_s^{(1)z} = \frac{\text{sh}(2z_{s3} + \beta \delta_{s6} \varepsilon_6) + 2b \text{sh}(z_{s3} - \beta \delta_{16} \varepsilon_6)}{\text{ch}(2z_{s3} + \beta \delta_{s6} \varepsilon_6) + 4b \text{ch}(z_{s3} - \beta \delta_{16} \varepsilon_6) + 2a \text{ch} \beta \delta_{a6} \varepsilon_6 + d} = \frac{m_{s3}}{D_{s3}}, \quad (2.10)$$

де

$$\begin{aligned} z_{s3} &= \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \eta_s^{(1)z}}{1 - \eta_s^{(1)z}} + \beta \nu_c \eta_s^{(1)z} - \beta \psi_6 \varepsilon_6 + \frac{\beta \mu_3}{2} E_3, \\ a &= e^{-\beta \varepsilon}, \quad b = e^{-\beta w}, \quad d = e^{-\beta w_1}. \end{aligned}$$

### 3. Поздовжні статичні діелектричні і п'єзоелектричні характеристики

Розрахувавши власні значення кластерного та одночастинкового гамільтоніанів, отримуємо одно- і чотиричастинкову статистичні суми і представимо термодинамічний потенціал (2.6) в розрахунок на одну примітивну комірку у наступному вигляді:

$$\begin{aligned} g_s^z &= \frac{v}{2} \sum_{ij} c_{ij}^{E0} \varepsilon_i \varepsilon_j + \frac{v}{2} c_{66}^{E0} \varepsilon_6^2 - v \sum_{i=1}^3 e_{3i}^0 E_3 \varepsilon_i - v e_{36}^0 \varepsilon_6 E_3 - \frac{v}{2} \chi_{33}^{\varepsilon 0} E_3^2 + \quad (3.1) \\ &+ \frac{2}{\beta} \ln 2 + 2\nu_c [\eta_s^{(1z)}]^2 - \frac{2}{\beta} \ln [1 - (\eta_s^{(1z)})^2] - \frac{2}{\beta} \ln D_{s3} - v \sigma_6 \varepsilon_6 - \sum_{i=1}^3 \sigma_i \varepsilon_i. \end{aligned}$$

Тепер перейдемо до розрахунку діелектричних і п'єзоелектричних характеристик сегнетоелектриків типу  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ . Використову-

ючи пружні і діелектричне рівняння стану

$$\frac{1}{v} \left( \frac{\partial g_s^z}{\partial \varepsilon_i} \right)_{T, E_3, \sigma_i} = 0, \quad \frac{1}{v} \left( \frac{\partial g_s^z}{\partial \varepsilon_6} \right)_{T, E_3, \sigma_6} = 0, \quad (3.2)$$

$$P_3 = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial g_s^z}{\partial E_3} \right)_{T, \sigma_6}. \quad (3.3)$$

з термодинамічного потенціалу (3.1) отримуємо рівняння для деформацій  $\varepsilon_i$ ,  $\varepsilon_6$ , вираз для поляризації  $P_3$ :

$$\sigma_i = c_{i1}^{E0} \varepsilon_1 + c_{i2}^{E0} \varepsilon_2 + c_{i3}^{E0} \varepsilon_3 - e_{3i}^0 E_3 - 2 \frac{\delta_{2i}}{v} - 2 \frac{\psi_{ci}}{v} (\eta_s^{(1z)})^2 + \frac{2}{v} \frac{M_i}{D_{s3}}, \quad (3.4)$$

$$\sigma_6 = c_{66}^{E0} \varepsilon_6 - e_{36}^0 E_3 + \frac{4\psi_6 m_{s3}}{v D_{s3}} + \frac{2\delta_{a6} M_{a6}}{v D_{s3}} - \frac{2\delta_{s6} M_{s6}}{v D_{s3}} + \frac{2\delta_{16} M_{16}}{v D_{s3}}, \quad (3.5)$$

$$P_3 = e_{36}^0 \varepsilon_6 + \chi_{33}^{\varepsilon 0} E_3 + 2 \frac{\mu m_{s3}}{v D_{s3}}. \quad (3.6)$$

У випадку гідростатичного тиску  $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = -p$ ,  $\sigma_6 = 0$ , а у випадку одновісного тиску  $\sigma_3 = -p$ ,  $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_6 = 0$ ; Тут використані наступні позначення:

$$\begin{aligned} M_i &= 4b \delta_{2i} \text{ch}(z_{s3} - \beta \delta_{16} \varepsilon_6) + 2a \delta_{1i} + d \delta_{3i}, \\ M_{a6} &= 2a \text{sh} \beta \delta_{a6} \varepsilon_6, \quad M_{s6} = \text{sh}(2z_{s3} + \beta \delta_{s6} \varepsilon_6), \\ M_{16} &= 4b \text{sh}(z_{s3} - \beta \delta_{16} \varepsilon_6). \end{aligned} \quad (3.7)$$

З рівнянь (3.4) - (3.6) знаходимо ізотермічну діелектричну сприйнятливність затиснутого кристалу ( $\varepsilon_6 = \text{const}$ ):

$$\chi_{33}^{T\varepsilon} = \left( \frac{\partial P_3}{\partial E_3} \right)_{T, \varepsilon_6} = \chi_{33}^0 + \frac{\mu^2}{v} \beta \frac{2\kappa_6}{D_s - 2\kappa_6 \varphi_6^\eta}. \quad (3.8)$$

де

$$\begin{aligned} \kappa_6 &= \text{ch}(2z_s + \beta \delta_{s6} \varepsilon_6) + b \text{ch}(z_s - \beta \delta_{16} \varepsilon_6) - \eta^{(1)}(6) m_s, \\ \varphi_6^\eta &= \frac{1}{1 - (\eta_s^{(1z)})^2} + \beta \nu_c; \end{aligned}$$

ізотермічні коефіцієнти п'єзоелектричної напруги  $e_{3i}^T$ ,  $e_{36}^T$ :

$$e_{3i}^T = \left( \frac{\partial P_3}{\partial \varepsilon_i} \right)_{T, E_3} = e_{3i}^0 + \frac{2\mu_3}{v} \beta \frac{[2\psi_{ci} \eta_s^{(1)} \kappa_6 + f_i]}{D_s - 2\varphi_6^\eta \kappa_6}. \quad (3.9)$$

$$e_{36}^T = \left( \frac{\partial P_3}{\partial \varepsilon_6} \right)_{T, E_3} = e_{36}^0 + \frac{2\mu_3}{v} \frac{\beta \theta_6}{D_s - 2\varphi_6^\eta \varkappa_6}. \quad (3.10)$$

де

$$\begin{aligned} f_i &= -2b\delta_{2i} \operatorname{sh}(z_{s3} - \beta\delta_{16}\varepsilon_6) + \eta_s^{(1)} M_i, \\ \theta_6 &= -2\varkappa_6^c \psi_6 + f_6, \quad f_6 = \delta_{s6} \operatorname{ch}(2z_s + \beta\delta_{s6}\varepsilon_6) - \\ &\quad - 2b\delta_{16} \operatorname{ch}(z_s - \beta\delta_{16}\varepsilon_6) + \eta_s^{(1z)} (-\delta_{s6} M_{s6} + \delta_{a6} M_{a6} + \delta_{16} M_{16}); \end{aligned}$$

ізотермічні пружні сталі при постійному полю:

$$\begin{aligned} c_{ij}^{TE} &= c_{ij}^{E0} - \frac{4\eta_s^{(1)}}{v} \frac{\beta(2\varphi_{ci}\varphi_{cj}\varkappa_6 + \varphi_{ci}f_j + \varphi_{cj}f_i)}{D_s - 2\varphi_6^\eta \varkappa_6} - \frac{4\beta\varphi_6^\eta f_i f_j}{vD_s(D_s - 2\varphi_6^\eta \varkappa_6)} - \\ &\quad - \frac{2\beta}{vD_s} [4b\delta_{2i}\delta_{2j} \operatorname{ch}(z_s - \beta\delta_{16}\varepsilon_6) + 2a\delta_{1i}\delta_{1j} \operatorname{ch} \beta\delta_{a6}\varepsilon_6 + d\delta_{3i}\delta_{3j}] + \frac{2\beta M_i M_j}{vD_s^2}, \\ c_{66}^{TE} &= c_{66}^{E0} + \frac{8\psi_6}{v} \cdot \frac{\beta(-\psi_6 \varkappa_6^c + f_6)}{D_s - 2\varphi_6^\eta \varkappa_6} - \frac{4\beta\varphi_6^\eta f_6^2}{vD_s(D_s - 2\varphi_6^\eta \varkappa_6)} - \\ &\quad - \frac{2\beta}{vD_s} [\delta_{s6}^2 \operatorname{ch}(2z_s + \beta\delta_{s6}\varepsilon_6) + \delta_{a6}^2 2a \operatorname{ch} \beta\delta_{a6}\varepsilon_6 + \\ &\quad + \delta_{16}^2 4b \operatorname{ch}(z_s - \beta\delta_{16}\varepsilon_6)] + \frac{2\beta}{vD_s^2} (-\delta_{s6} M_{s6} + \delta_{a6} M_{a6} + \delta_{16} M_{16})^2. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Інші ізотермічні діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики можна виразити через уже знайдені величини за допомогою загальновідомих співвідношень:

ізотермічна діелектрична сприйнятливість вільного кристалу ( $\sigma_6 = \text{const}$ )

$$\chi_{33}^{T\sigma} = \left( \frac{\partial P_3}{\partial E_3} \right)_{T, \sigma_6} = \chi_{33}^{T\varepsilon} + \sum_{i=1}^3 e_{3i}^T d_{3i}^T + e_{36}^T d_{36}^T, \quad (3.12)$$

ізотермічні коефіцієнти п'єзоелектричної деформації

$$d_{3i}^T = \left( \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial E_3} \right)_{T, \sigma_i} = \sum_{j=1}^3 e_{3i}^T s_{ij}^{TE}, \quad d_{36}^T = \left( \frac{\partial \varepsilon_6}{\partial E_3} \right)_{T, \sigma_6} = \frac{e_{36}^T}{c_{66}^{TE}}, \quad (3.13)$$

ізотермічні сталі п'єзоелектричної напруги

$$h_{3i}^T = - \left( \frac{\partial E_3}{\partial \varepsilon_i} \right)_{T, P_3} = \frac{e_{3i}^T}{\chi_{33}^{T\varepsilon}}, \quad h_{36}^T = - \left( \frac{\partial E_3}{\partial \varepsilon_6} \right)_{T, P_3} = \frac{e_{36}^T}{\chi_{33}^{T\varepsilon}}, \quad (3.14)$$

ізотермічні сталі п'єзоелектричної деформації

$$g_{3i}^T = \left( \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial P_3} \right)_{T, \sigma_i} = \sum_{j=1}^3 h_{3i}^T s_{ij}^P, \quad g_{36}^T = \left( \frac{\partial \varepsilon_6}{\partial P_3} \right)_{T, \sigma_6} = \frac{h_{36}^T}{c_{66}^{TP}}. \quad (3.15)$$

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

Перейдемо тепер до аналізу результатів числового розрахунку, отриманих у рамках запропонованої моделі, поздовжніх діелектричних, теплових, п'єзоелектричних та пружних характеристик кристалів  $K(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  при прикладанні гідростатичного тиску і дослідимо їх температурну залежність при різних значеннях тиску та баричну їх залежність, порівнюючи їх з відповідними експериментальними даними для цих кристалів.. При цьому вважатимемо, що для кристалів  $K(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  справедливою є запропонована теорія з усередненими ефективними мікропараметрами.

Для числового розрахунку температурних і баричних характеристик кристалів  $K(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ , які отримані в попередніх розділах, необхідно знайти значення ефективних параметрів. Величини енергій дейтронних конфігурацій  $\varepsilon(x)$ ,  $w(x)$ , енергії далекоюсяжної взаємодії  $\nu_c(x)$  і деформаційних потенціалів  $\psi_6(x)$ ,  $\delta_{s6}(x)$ ,  $\delta_{a6}(x)$  і  $\delta_{16}(x)$  вибираємо такими, як і при розгляді поздовжніх характеристик кристалів  $K(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  [18] при відсутності тиску.

При розрахунку характеристик при прикладанні гідростатичного тиску потрібно визначити ще такі ефективні параметри:

- деформаційних потенціалів  $\psi_{ci}$ ,  $\delta_{1i}$ ,  $\delta_{2i}$ ,  $\delta_{3i}$ ;
- “затравочних” пружних сталей  $c_{ij}^{E0}$ ;
- “затравочних” коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги  $e_{3i}^0$ ;
- величин  $k_p^- = \frac{\partial \mu_3^-}{\partial p}$  і  $k_p^+ = \frac{\partial \mu_3^+}{\partial p}$ .

Деформаційні потенціали  $\psi_{ci}$ ,  $\delta_{1i}$ ,  $\delta_{2i}$ ,  $\delta_{3i}$  кристала вибираємо так, щоб отримати найкраще узгодження з наявними експериментальними даними для залежності температури фазового переходу. Для однозначного вибору деформаційних потенціалів  $\psi_{ci}$  необхідно провести вимірювання коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги  $e_{3i}$ .

Значення ефективного дипольного моменту вважаємо залежним від величини гідростатичного тиску  $p$ , тобто  $\mu_3 = \mu_3^0(1 - k_p p)$ . Зокрема значення  $\mu_3^- = \mu_3^{0-}(1 - k_p^- p)$  у сегнетоелектричній фазі визначаємо шляхом узгодження теорії з експериментом для спонтанної поляризації насичення  $P_s(T, p)$ , а в парафазі  $\mu_3^+ = \mu_3^{0+}(1 - k_p^+ p)$  – шляхом узгодження теорії з експериментом для  $\varepsilon_{33}^s(0, T)$ . В даній роботі для кристала  $K(H_{0.02}D_{0.98})_2PO_4$   $\mu_3^{0-} = 1.84 \cdot 10^{-18} \text{esu} \cdot \text{cm}$ ;  $k_p^- = 0.13 \cdot 10^{-10} \frac{\text{cm}^2}{\text{dyn}}$ ,  $\mu_3^{0+} = 2.01 \cdot 10^{-18} \text{esu} \cdot \text{cm}$ ;  $k_p^+ = 0.20 \cdot 10^{-10} \frac{\text{cm}^2}{\text{dyn}}$ , а для кристала  $K(H_{0.16}D_{0.84})_2PO_4$   $\mu_3^{0-} = 1.35 \cdot 10^{-18} \text{esu} \cdot \text{cm}$ ;  $k_p^- = 0.01 \cdot 10^{-10} \frac{\text{cm}^2}{\text{dyn}}$ ,  $\mu_3^0 = 1.35 \cdot 10^{-18} \text{esu} \cdot \text{cm}$ ;  $k_p^+ = 0.01 \cdot 10^{-10} \frac{\text{cm}^2}{\text{dyn}}$ .

В якості затравочних пружних сталих  $c_{ij}^{E0}$  можна вибрати відповідні експериментальні значення сталих  $c_{ij}^E$  при певній температурі і при атмосферному тиску. Але для  $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$  значення  $c_{ij}^E$  відомі для концентрацій  $x = 0$  і  $x = 0,84$  в параелектричній фазі [13, 14]. Необхідні значення  $c_{ij}^{E0+}$  для кристалів з іншими концентраціями дейтерію отримуємо лінійною екстраполяцією даних для недейтерованого кристала  $KH_2PO_4$  і для кристала з  $x = 0,84$ . Оскільки експериментальні дані для пружних сталих  $c_{ij}^E$  кристалів  $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$  в сегнетоелектричній фазі нам не відомі, то ми провели розрахунки з  $c_{ij}^{E0-}$ , які близькі до  $c_{ij}^{E0+}$  і які забезпечують найкраще узгодження даних розрахунків з експериментом.

Значення “затравочних” пружних сталих  $c_{ij}^{E0\pm}$ , параметрів  $\psi_{ci}$ ,  $\delta_{1i}$ ,  $\delta_{2i}$ ,  $\delta_{3i}$  та  $\varepsilon_{3i}^0$  наведені в табл.2.

Табл. 2. Набори модельних параметрів для кристалів  $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$

$x$	$c_{11s}^{E0}$	$c_{12s}^{E0}$	$c_{13s}^{E0}$	$c_{22s}^{E0}$	$c_{23s}^{E0}$	$c_{33s}^{E0}$	$c_{11p}^{E0}$	$c_{12p}^{E0}$	$c_{13p}^{E0}$	$c_{33p}^{E0}$	
	$(10^{10} \text{dyn/cm}^2)$										
0.84	6.96	-0.77	1.25	6.96	1.25	5.46	6.96	-0.77	1.25	5.46	
0.98	7.00	-0.79	1.20	6.80	1.20	5.42	6.90	-0.79	1.20	5.42	
$x$	$\frac{\delta_{11}}{k_B}$	$\frac{\delta_{12}}{k_B}$	$\frac{\delta_{13}}{k_B}$	$\frac{\delta_{21}}{k_B}$	$\frac{\delta_{22}}{k_B}$	$\frac{\delta_{23}}{k_B}$	$\frac{\psi_{c1}}{k_B}$	$\frac{\psi_{c2}}{k_B}$	$\frac{\psi_{c3}}{k_B}$	$\frac{\delta_1}{\delta_0 p}$	$\frac{\delta_1}{\delta_0 \sigma_3}$
	(K)	(K)	(K)	(K)	(K)	(K)	(K)	(K)	(K)	$10^{-10} \frac{\text{cm}^2}{\text{dyn}}$	$10^{-10} \frac{\text{cm}^2}{\text{dyn}}$
0.84	-35	-35	-50	35	35	100				-9.3	-30.0
0.98	-45	-45	-50	45	45	100	-150	-185	50	-7.4	

На рис. 2 наведено залежність температури фазового переходу від гідростатичного тиску для кристалів  $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$  при різних ступенях дейтерування  $x$ . Розраховані на основі запропонова-

них параметрів теорії  $T_c(p)$  добре кількісно описують експериментальні дані робіт [1, 15]. При тисках до 0,8 ГПа при  $x = 0.98$  залежність  $T_c(p)$  є лінійною, яка характеризується величиною нахилу  $\partial T_c / \partial p = -20 \frac{K}{GPa}$ . Чим нижча концентрація дейтерію в кристалах  $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ , тим нижча в них температура переходу і тим швидше вона зменшується з тиском.

На рис. 3 зображено залежність температури переходу  $T_c$  з парафазі в сегнетофазу від одноосного ( $\sigma_3$ ) тиску для кристала  $K(H_{0.16}D_{0.84})_2PO_4$ . Експериментальні ж дані роботи [11] стосуються кристалу  $K(H_{0.13}D_{0.87})_2PO_4$ . Видно, що  $T_c$  спадає з  $p = -\sigma_3$  набагато швидше, ніж з гідростатичним тиском. Щоб описати таку залежність  $T_c(\sigma_3)$  треба було взяти значення параметра  $\frac{\delta_1}{\delta_0 \sigma_3}$  значно більшим за  $\frac{\delta_1}{\delta_0 p}$ .

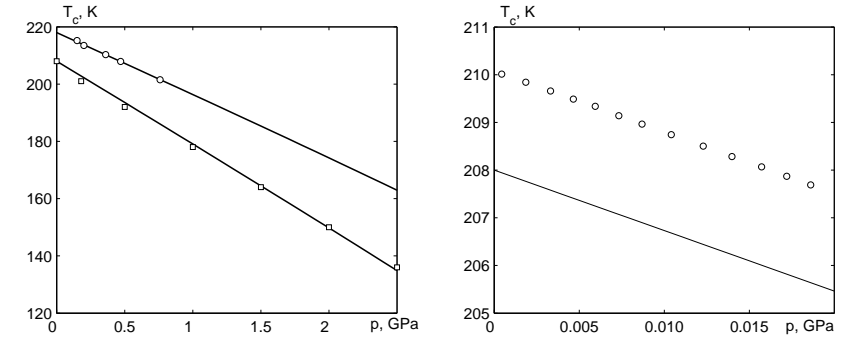


Рис. 2. Залежність від гідростатичного тиску температури переходу  $T_c$  з парафазі в сегнетофазу для кристалів  $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$  при різних  $x$ : 0.98 – 1,  $\circ$  [15]; 0.84 – 2,  $\square$  [1].

Рис. 3. Залежність від одноосного тиску температури переходу  $T_c$  з парафазі в сегнетофазу для кристала  $K(H_{0.16}D_{0.84})_2PO_4$  –  $\circ$  [11] ( $x=0.87$ ).

Температурна залежність деформацій  $\varepsilon_i$  кристала  $K(H_{0.02}D_{0.98})_2PO_4$  при різних значеннях гідростатичного тиску наведені на рис.4, а кристала  $K(H_{0.16}D_{0.84})_2PO_4$  при різних значеннях одноосного тиску – на рис.5. Відзначимо, що величини одноосного тиску, при яких проводяться розрахунки, беруться набагато меншими за гідростатичний тиск.



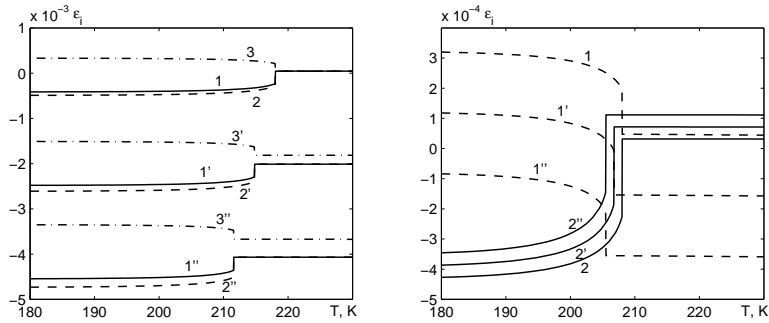


Рис. 4. Температурна залежність деформацій  $\varepsilon_i$ :  $\varepsilon_1 - 1$ ,  $\varepsilon_2 - 2$ ,  $\varepsilon_3 - 3$  кристала  $K(H_{0.02}D_{0.98})_2PO_4$  при різних значеннях гідростатичного тиску  $p$  (ГПа): 0 - і, 0.15 - і', 0.30 - і''.

Рис. 5. Температурна залежність деформацій  $\varepsilon_i$ :  $\varepsilon_1 - 1$ ,  $\varepsilon_2 - 2$ ,  $\varepsilon_3 - 3$  кристала  $K(H_{0.16}D_{0.84})_2PO_4$  при різних значеннях одноосного тиску  $p = \sigma_3$  (ГПа): 0 - і, 0.01 - і', 0.02 - і''.

На рис. 6 зображені залежності від гідростатичного тиску деформацій  $\varepsilon_i$ ,  $\varepsilon_6$  кристала  $K(H_{0.02}D_{0.98})_2PO_4$  при  $T = 190$  К, а на 7 - залежності від одноосного тиску деформацій  $\varepsilon_i$  кристала  $K(H_{0.16}D_{0.84})_2PO_4$  при  $T = 207$  К. Ці тиски призводять до лінійного зростання абсолютних значень деформацій  $\varepsilon_i$ , за винятком стрибків при температурі фазового переходу.

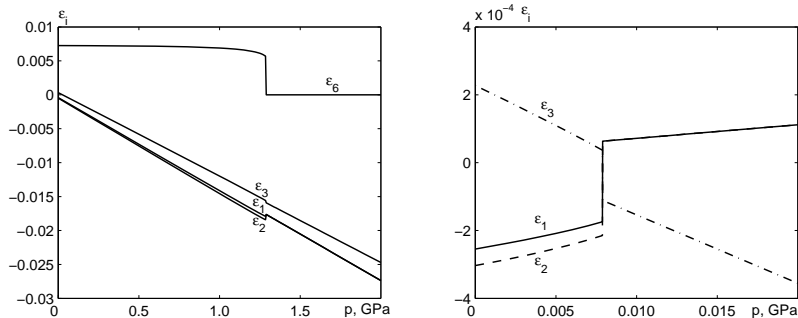


Рис. 6. Залежність від гідростатичного тиску  $p$  деформацій  $\varepsilon_i$  і  $\varepsilon_6$  при  $T=190$ К кристала  $K(H_{0.02}D_{0.98})_2PO_4$ .

Рис. 7. Залежність від одноосного тиску  $p = -\sigma_3$  деформацій  $\varepsilon_i$  при  $T=207$  К.

На рис. 8 разом з експериментальними даними [1] зображені температурні залежності спонтанної поляризації  $P_s$  кристала  $K(H_{0.02}D_{0.98})_2PO_4$  при різних наченнях гідростатичного тиску. Отримано хороше узгодження теоретичних результатів в експериментальних даних [1], хоча розрахунок проведено для концентрації дейтерію  $x = 0.98$ , а експеримент стосується  $x = 1.00$ . Збільшення цього тиску призводить до зменшення величини поляризації насичення. Величина стрибка поляризації у точці фазового переходу від тиску майже не залежить.

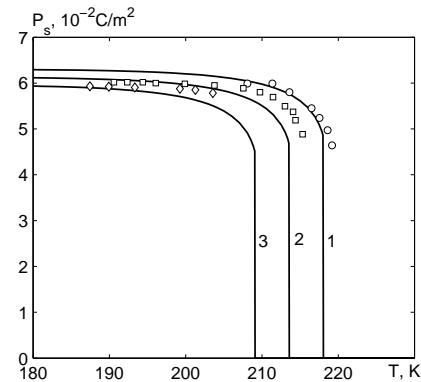


Рис. 8. Температурна залежність спонтанної поляризації  $-KD_2PO_4$  при різних значеннях гідростатичного тиску  $p$ , ГПа: 0.0 - і, 0; 0.207 - 2, □; 0.414 - 3 ◇ - [1].

Температурні залежності поздовжньої статичної діелектричної проникності кристалів  $K(H_{0.02}D_{0.98})_2PO_4$  і  $K(H_{0.16}D_{0.84})_2PO_4$  при різних значеннях гідростатичного тиску наведені на рис.9. Результати теоретичних розрахунків добре кількісно узгоджуються з експериментальними даними робіт [15] і [1], відповідно.. Збільшення тиску призводить до зменшення  $\varepsilon_{33}(0, T, p)$ . Пікові значення ізобар діелектричної проникності монотонно зменшуються при підвищенні тиску.

Температурні залежності поздовжньої статичної діелектричної проникності кристала  $K(H_{0.16}D_{0.84})_2PO_4$  при різних значеннях одноосного тиску  $p = -\sigma_3$  зображені на рис. 10. На рис. 11 зображено залежності поздовжньої статичної діелектричної проникності  $\varepsilon_{33}$  кристала  $K(H_{0.02}D_{0.98})_2PO_4$  від величини гідростатичного тиску при різних значеннях температури. В залежності від температурного діапазону характер залежності  $\varepsilon_{33}$  від тиску  $p$  є різним. В діапазоні температур  $T > T_c(p = 0)$  проникності  $\varepsilon_{33}$  з ростом тиску  $p$  зменшується майже лінійно. В діапазоні температур  $T < T_c(p_k)$  при збільшенні тиску проникність  $\varepsilon_{33}$  зростає, при тиску, який відповідає переходу із

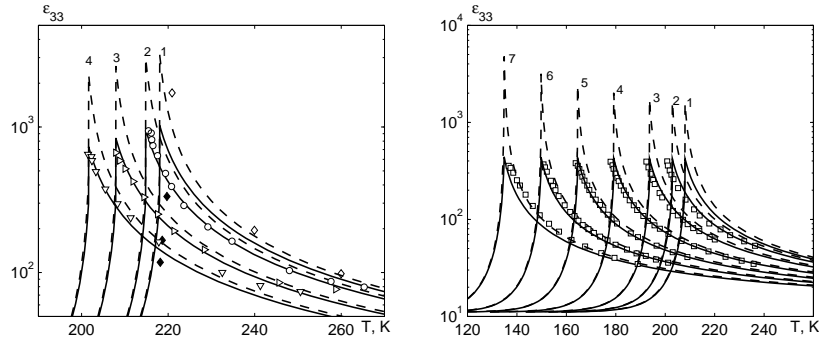


Рис. 9. Температурні залежності поздовжньої статичної діелектричної проникності кристала  $K(H_{0.02}D_{0.98})_2PO_4$  при різних значеннях гідростатичного тиску  $p$ , ГПа: 0.0 – 1,  $\diamond$ ,  $\blacklozenge$ ; 0.15 – 2,  $\circ$ ; 0.47 – 3,  $\triangleright$ ; 0.76 – 4,  $\nabla$ , [15] (зліва) і кристала  $K(H_{0.16}D_{0.84})_2PO_4$  при різних значеннях гідростатичного тиску  $p$ , ГПа: 0.0 – 1; 0.18 – 2; 0.50 – 3; 1.0 – 4; 1.5 – 5; 2.0 – 6; 2.5 – 7;  $\square$  – [1] (справа). Суцільні лінії – проникність затиснутого, а штрихові – вільного кристала.

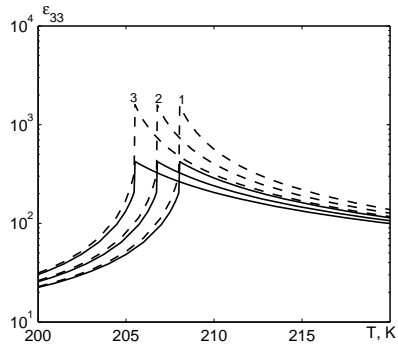


Рис. 10. Температурні залежності поздовжньої статичної діелектричної проникності кристала  $K(H_{0.16}D_{0.84})_2PO_4$  при різних значеннях одноосного тиску  $p = -\sigma_3$ , ГПа: 0.0 – 1; 0.01 – 2; 0.02 – 3. Суцільна лінія – проникність затиснутого, а штрихова – вільного кристала.

сегнетофази в парафазу крива  $\epsilon_{33}$  набуває максимальне значення, а наступний ріст тиску приводить до зменшення  $\epsilon_{33}$ .

На рис. 12 наведені температурні залежності коефіцієнта п'єзоелектричної напруги  $e_{36}$  і коефіцієнта п'єзоелектричної деформації  $d_{36}$  кристала  $KD_2PO_4$  при різних значеннях гідростатичного тиску  $p$ . При рості тиску  $p$  пікові значення незначно  $e_{36}$  зменшуються, а  $d_{36}$  – збільшуються.

Температурна залежність коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги

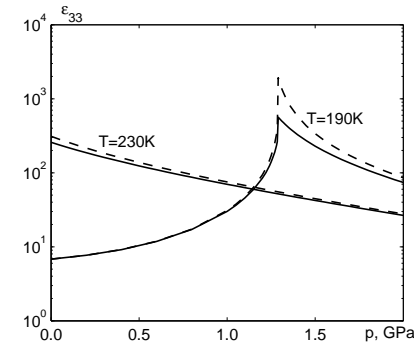


Рис. 11. Барична залежність діелектричної проникності  $KD_2PO_4$  при різних температурах  $T$ .

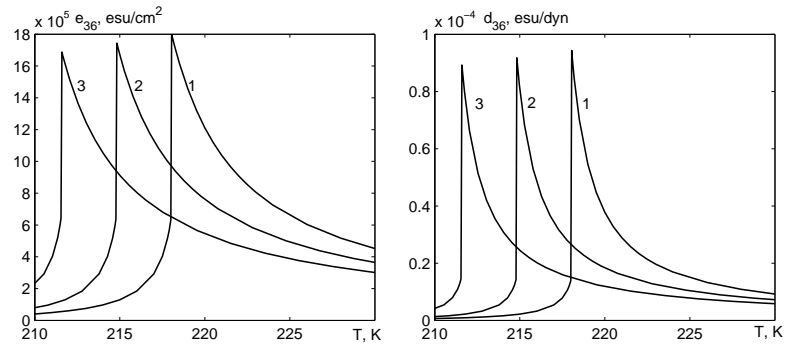


Рис. 12. Температурні залежності коефіцієнта п'єзоелектричної напруги  $e_{36}$  і коефіцієнта п'єзоелектричної деформації  $d_{36}$  кристала  $KD_2PO_4$  при різних значеннях гідростатичного тиску  $p$  (ГПа): 0 – 1, 0.15 – 2 і 0.30 – 3.

$e_{3i}$  і коефіцієнтів п'єзоелектричної деформації  $d_{3i}$  кристала  $KD_2PO_4$  при різних значеннях гідростатичного тиску  $p$  наведені на рис. 13.

На рис. 14 зображено температурна залежність констант п'єзоелектричної напруги  $h_{3i}$  кристала  $KD_2PO_4$  при різних значеннях гідростатичного тиску  $p$ .

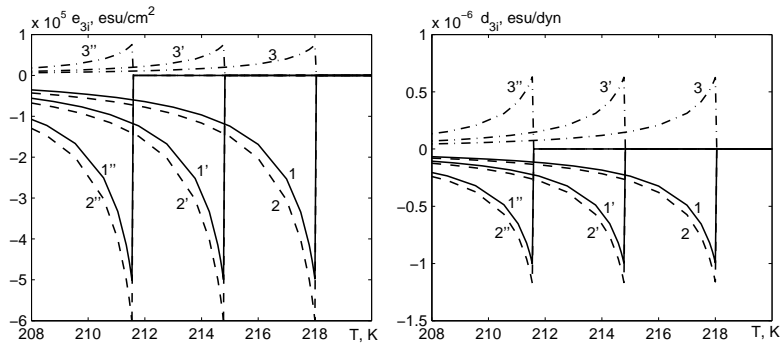


Рис. 13. Температурна залежність коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги  $e_{31}$  – 1,  $e_{32}$  – 2,  $e_{33}$  – 3 і коефіцієнтів п'єзоелектричної деформації  $d_{31}$  – 1,  $d_{32}$  – 2,  $d_{33}$  – 3 кристала  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  при різних значеннях гідростатичного тиску  $p$  (ГПа): 0 – і, 0.15 – і', 0.30 – і''.

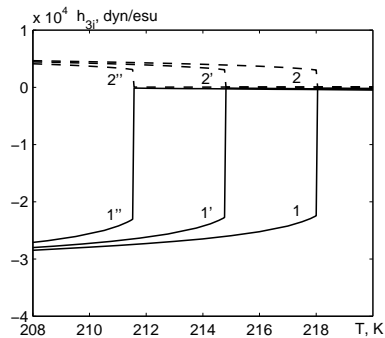


Рис. 14. Температурна залежність констант п'єзоелектричної напруги  $h_{3i}$  кристала  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  при різних значеннях гідростатичного тиску  $p$  (ГПа): 0 – 1, 0.15 – 2 і 0.30 – 3.

## 5. Заключні зауваження

В даній роботі в рамках модифікованої моделі протонного впорядкування сегнетоелектриків з водневими зв'язками типу  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  з врахуванням лінійних за деформаціями  $\varepsilon_i$  і  $\varepsilon_6$  внесків в енергію протонної системи в наближенні чотиричастинкового кластера вивчено вплив гідростатичного та одноосного тисків на фазовий перехід та фізичні характеристики сегнетоелектрика  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ . Встановлено, що при прикладанні цих тисків змінюються деформації  $\varepsilon_i$ ,  $\varepsilon_6$ , 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.

Врахування деформацій  $\varepsilon_i$  практично не змінює числових значень спонтанної поляризації, теплоємності та діелектричної проникності кристала, але дає можливість розрахувати коефіцієнти п'єзоелектричної напруги  $e_{3i}$ , пружні сталі  $c_{ij}$ , а також вивчити вплив гідростатичного тиску на фазовий перехід та фізичні характеристики сегнетоелектрика  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ .

## 6. Подяки

Робота виконана за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень, Проект “Фазові переходи та фізичні властивості систем  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  з конкуруючими сегнетоантисегнетоелектричними взаємодіями” № F40.2/099.

## 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  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  // *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  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  and isomorphs as a function of temperature and pressure // *Ferroelectrics*. – 1981. – Vol. 39. – P. 1041-1044.
4. Percy P.S. Measurement of the “soft” mode and coupled modes in the paraelectric and ferroelectric phases of  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  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  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  // *Phys. Rev. Lett.* – 1976. – P. 839-842.
6. Стасюк І.В., Билецкий І.Н. О влиянии всестороннего и одноосного напряжений на сегнетоэлектрические фазовые переходы в кристаллах типа  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  // *Изв. АН СССР, сер. физ.* – 1983. – 4, № 4. – С.705-709.
7. Стасюк І.В., Билецкий І.Н. Фазовые переходы в одноосного-деформированных сегнетоэлектриках типа  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ . - 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 proper-

- ties of  $KD_2PO_4$ -type ferroelectrics // *Condens. Matter Phys.* - 1996. - N 8. - P. 129-156.
9. Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Moyna 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., Moyna 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., Moyna 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 І.В., Левицький Р.Р., Моїна А.П., Сливка О.Г., Величко О.В. Польові та деформаційні ефекти у складних сегнетоактивних сполуках. - Ужгород: Гражда, 2009. - 392с.
  13. Fritz I.J. Anomalous acoustic behavior of  $KH_2PO_4$  type crystals at high pressure *Phys.Rev.* - 1976. - Vol.13, №2. - P. 705-712.
  14. Shuvalov L.A., Mnatsakanyan A.V. The elastic properties of  $KD_2PO_4$  crystals over a wide temperature range // *Sov.Phys.Crystall.*-1966. - Vol.11, №2. - P. 210-212.
  15. Жуков С.Г., Кульбачинский В.А. Смирнов П.С., Струков Б.А., Чудинов С.М. Влияние гидростатического давления на фазовые переходы в кристаллах  $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$  // *Изв. АН СССР, сер.физ.* - 1985. - Т.49, №2. - С. 255-258.
  16. Blinc R., Svetina S. Cluster approximation for order-disorder-type hydrogen-bounded ferroelectrics II. Application to  $KH_2PO_4$  // *Phys. Rev.* - 1966. - Vol. 147, №2. - P. 430-438.
  17. Левицький Р.Р., Кориневский Н.А., И.В. Стасюк И.В. Теория протонного упорядочения в сегнето- и антисегнетоэлектриках типа ортофосфатов // *Укр.физ.журн.* - 1974. - Т. 19, №8. - С. 1289-1297.
  18. Левицький Р.Р. Повздовжні діелектричні, п'єзоелектричні, пружні, динамічні та теплові властивості сегнетоелектриків типу  $KH_2PO_4$  / Левицький Р.Р., Зачек І.Р., Вдович А.С. - Львів: Ін-т фіз. конденс. систем НАН України, 2006. - 117 с. - (Препр. / НАН України. Ін-т фізики конденс. систем; ICMP-06-08U).

## CONDENSED MATTER PHYSICS

The journal **Condensed Matter Physics** is founded in 1993 and published by Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine.

**AIMS AND SCOPE:** The journal **Condensed Matter Physics** contains research and review articles in the field of statistical mechanics and condensed matter theory. The main attention is paid to physics of solid, liquid and amorphous systems, phase equilibria and phase transitions, thermal, structural, electric, magnetic and optical properties of condensed matter. *Condensed Matter Physics* is published quarterly.

---

### ABSTRACTED/INDEXED IN:

- Chemical Abstract Service, Current Contents/Physical, Chemical&Earth Sciences
- ISI Science Citation Index-Expanded, ISI Alerting Services
- INSPEC
- Elsevier Bibliographic Databases (EMBASE, EMNursing, Compendex, GEOBASE, Scopus)
- "Referativnyi Zhurnal"
- "Dzherelo"

---

### EDITOR IN CHIEF: Ihor Yuhnovskii

**EDITORIAL BOARD:** T. Arimitsu, *Tsukuba*; J.-P. Badiali, *Paris*; B. Berche, *Nancy*; T. Bryk, *Lviv*; J.-M. Caillol, *Orsay*; C. von Ferber, *Freiburg*; R. Folk, *Linz*; D. Henderson, *Provo*; F. Hirata, *Okazaki*; Yu. Holovatch, *Lviv*; M. Holovko, *Lviv*; O. Ivankiv, *Lviv*; W. Janke, *Leipzig*; M. Korynevskii, *Lviv*; Yu. Kozitsky, *Lublin*; M. Kozlovskii, *Lviv*; H. Krienke, *Regensburg*; R. Levitskii, *Lviv*; V. Morozov, *Moscow*; I. Mryglod, *Lviv*; O. Patsahan (Assistant Editor), *Lviv*; N. Plakida, *Dubna*; G. Röpke, *Rostock*; I. Stasyuk (Associate Editor), *Lviv*; M. Tokarchuk, *Lviv*; I. Vakarchuk, *Lviv*; M. Vavruk, *Lviv*; A. Zagorodny, *Kyiv*

### CONTACT INFORMATION:

Institute for Condensed Matter Physics  
of the National Academy of Sciences of Ukraine  
1 Svientsitskii Str., 79011 Lviv, Ukraine  
Tel: +38(032)2760908; Fax: +38(032)2761978  
E-mail: cmp@icmp.lviv.ua    <http://www.icmp.lviv.ua>

---