



ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-99-26U

І.В.Стасюк, Р.Р.Левицький, І.Р.Зачек*, А.П.Моїна, А.С.Дуда

ВПЛИВ НАПРУГИ ЗСУВУ σ_6 НА ФАЗОВИЙ ПЕРЕХІД І
ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ ТИПУ
 KD_2PO_4 . II

*Державний університет "Львівська політехніка"

УДК: 533, 536

PACS: 77.80.Bh, 77.84.Fa

Вплив напруги зсуву σ_6 на фазовий перехід і фізичні властивості сегнетоелектриків типу KD_2PO_4 . II.

І.В.Стасюк, Р.Р.Левицький, І.Р.Зачек, А.П. Моїна, А.С.Дуда

Анотація. В наближенні чотиричастинкового кластера в рамках моделі протонного впорядкування досліджується вплив зсувної напруги σ_6 на фазовий перехід, статичні діелектричні, пружні, п'єзоелектричні та теплові властивості дейтерованих сегнетоелектриків типу KD_2PO_4 . Наведено спрощений варіант моделі деформованого кристалу, коли нехтується зумовленим деформацією ε_6 розщепленням енергій верхніх і нижніх та однократно іонізованих дейтронних конфігурацій. Розраховано термодинамічні потенціали та фізичні характеристики кристалів при наявності напруги σ_6 , знайдено набір значень параметрів теорії, які забезпечують задовільний опис наявних експериментальних даних. Показано, що експериментальні дані для температурних залежностей ряду діелектричних, пружних, п'єзоелектричних і теплових характеристик кристалів при відсутності зовнішньої напруги, можливо кількісно описати і при нехтуванні розщепленням енергій верхніх/нижніх дейтронних конфігурацій, а передбачені теорією ефекти, зумовлені напругою σ_6 , є ідентичними в обох варіантах моделі.

Influence of shear stress σ_6 on the phase transition and physical properties of KD_2PO_4 type ferroelectrics. II.

I.V.Stasyuk, R.R.Levitskii, I.R.Zachek, A.P.Moina, A.S.Duda

Abstract. Within the four-particle cluster approximation for the proton ordering model we study the influence of shear stress σ_6 on the phase transition, static dielectric, elastic and thermal properties of deuterated KD_2PO_4 type ferroelectrics. A simplified version of the model of strained KD_2PO_4 is presented, where induced by strain ε_6 splitting of up-down and single-ionized deuterong configurations is neglected. Thermodynamic potentials and physical characteristics of the crystals in the presence of stress σ_6 are calculated. The set of the theory parameters providing the best fit to the available experimental data is found. We show that a fair description of the available experimental data for the physical characteristics of the crystal is possible even without taking into account the splitting of up-down deuteron configurations, and that predicted by the theory effects induced stress σ_6 are identical in both versions of the model.

**Подається в Journal of Physics Studies
Submitted to Journal of Physics Studies**

© Інститут фізики конденсованих систем 1999
Institute for Condensed Matter Physics 1999

1. Вступ

Минуло більше шестидесяти років з часу відкриття сегнетоелектричних властивостей кристалу KN_2PO_4 . Протягом цього часу дослідженню фазового переходу в кристалах сім'ї KN_2PO_4 та їх фізичних властивостей була присвячена величезна кількість робіт, в тому числі і ряд монографій. Найбільш помітною особливістю розвитку фізики сегнетоактивних кристалів сім'ї KN_2PO_4 є тісна взаємодія теорії з експериментом, яка вважається важливим джерелом досягнутого в даний час прогресу в мікроскопічному розумінні їх властивостей. Дуже важливими з цієї точки зору є роботи, присвячені дослідженню впливу зовнішніх гідростатичного та одновісних тисків на фізичні властивості цієї сім'ї кристалів. Прикладання тиску до кристалу приводить до змін у внутрішній структурі системи, при цьому змінюються молекулярні потенціали кристалу, а тим самим і його діелектричні і теплові властивості. Крім того механічні напруги приводять до прояву п'єзоелектричних властивостей характеристик кристалу, що дає змогу вивчати у взаємному зв'язку електричні, механічні і теплові характеристики.

Мікроскопічна модель деформованого сегнетоелектричного кристалу типу KN_2PO_4 , що знаходиться під дією тиску довільної симетрії, була запропонована в роботах [1–3]. Згідно з цією моделлю прикладання зовнішніх механічних напруг приводить до появи додаткового внутрішнього поля, лінійного за деформаціями та (у випадку діагональних компонент тензора напруги) середніми значеннями псевдоспінів. Досліджено вплив напруг різних симетрій на енергії дейтронних конфігурацій. У цих роботах також досліджено вплив напруги $\sigma_{12} = \sigma_{xx} - \sigma_{yy}$ на температуру переходу в сегнетоелектричну фазу, досліджено зв'язок між прикладеною напругою $\sigma_{xx} - \sigma_{yy}$ і викликаною деформацією $\varepsilon_{12} = \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}$ з врахуванням перерозподілу дейтронів між мінімумами на водневих зв'язках. Показано, що напруга σ_{12} може приводити до переходу кристалу KN_2PO_4 в моноклінну фазу.

У роботах [4,5] на основі моделі, запропонованої в [1–3], в кластерному наближенні з врахуванням короткосяжних і далекосяжних взаємодій та напруги σ_{12} розраховано і досліджено діелектричні, п'єзоелектричні і теплові характеристики KD_2PO_4 , проведено детальний числовий аналіз отриманих результатів.

Вплив гідростатичного і одновісного $-p = \sigma_z$ тисків на фізичні властивості кристалу KD_2PO_4 досліджено в роботах [6–8]. Показано, що при належному виборі параметрів теорії має місце задовіль-

ний опис експериментальних результатів для баричних залежностей спонтанної поляризації, поздовжньої діелектричної проникності та температури фазового переходу. В роботі [9] на основі стохастичної моделі Глаубера отримано вирази для дійсної і уявної частини поздовжньої діелектричної проникності кристалу KD_2PO_4 і проведено розрахунок їх температурної і частотної залежності при різних значеннях гідростатичного тиску.

Важливим є дослідження впливу зсувної напруги в площині XY під кутом $\pi/4$ до осей, які направлені вздовж водневих зв'язків. При цьому виникає деформація $\varepsilon_6 = \varepsilon_{xy}$, яка перетворюється по незвідному представленню B_2 . По цьому ж представленню перетворюється поляризація P_3 і, таким чином, зовнішня напруга $\sigma_6 = \sigma_{xy}$ діє подібно електричному полю E_3 . Важливість цього дослідження зумовлено і тим, що виникнення спонтанної поляризації в KD_2PO_4 супроводжується спонтанним зсувом ε_6 .

Вперше врахування спонтанної деформації і спроба опису поведінки пружних і п'єзоелектричних характеристик KN_2PO_4 були здійснені в [10] в рамках моделі Слетера. В ній усі особливості температурних залежностей цих характеристик приписували розщепленню енергії основного стану, а саме енергії верхніх і нижніх конфігурацій.

В нашій попередній роботі [11] здійснено послідовний мікроскопічний опис поведінки дейтерованих кристалів типу KD_2PO_4 під дією напруги σ_6 в рамках моделі протонного впорядкування з врахуванням далекосяжних та короткосяжних взаємодій. Отримано хороше узгодження теоретичних результатів для діелектричних, пружних і п'єзоелектричних характеристик кристалів, пов'язаних з деформацією ε_6 (п'єзоелектричних сталих d_{36} , e_{36} , h_{36} , а також пружних сталих c_{66}^P , c_{66}^E і податливостей s_{66}^P , s_{66}^E , діелектричної проникності ε_{33} [12,16,17]) з експериментальними даними. Послідовне врахування зміни симетрії системи деформацією ε_6 виявило, що така деформація приводить до розщеплення енергій дейтронних конфігурацій, зокрема до розщеплення найнижчого рівня – верхніх та нижніх конфігурацій, а також енергій бічних та однократно іонізованих конфігурацій. Розщеплення верхніх (нижніх) та іонізованих конфігурацій приводить до появи в гамільтоніані короткосяжних взаємодій одно- та тричастинкових доданків. Числові розрахунки фізичних характеристик показали, що лише намагаючись отримати хороший опис експериментальних даних, неможливо встановити величину розщеплення верхніх та нижніх конфігурацій δ_{s6} , оскільки при збереженні певного співвідношення між δ_{s6} та величиною

п'єзоелектричного молекулярного внутрішнього поля ψ_6 [1–3], узгодження з експериментом отримується в досить широкому інтервалі значень δ_{s6} .

В цій роботі ми наведемо спрощений варіант моделі, що використовується для опису впливу напруги зсуву σ_{xy} на фазовий перехід і фізичні властивості дейтерованих сегнетоелектричних кристалів сім'ї KN_2PO_4 , в якому буде знехтовано розщепленням верхніх (нижніх) та іонізованих конфігурацій. Ми покажемо, що опис експериментальних даних для температурної поведінки п'єзоелектричних сталей d_{36} , e_{36} , h_{36} , а також пружних сталей c_{66}^P , c_{66}^E і податливостей s_{66}^P , s_{66}^E , діелектричної проникності ε_{33} [12,16,17] отримується при врахуванні лише розщеплення бічних конфігурацій та п'єзоелектричних внутрішніх полів.

2. Гамільтоніан кристалу.

Розглянемо систему дейтронів, що рухаються на водневих зв'язках в дейтерованих сегнетоелектриках типу KD_2PO_4 . Примітивна комірка такого кристалу складається з двох тетраедрів PO_4 разом з 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)

Гамільтоніан дейтронної системи кристалу типу KD_2PO_4 з врахуванням короткосяжних і далекосяжних взаємодій, при наявності напруги зсуву $\sigma_6 = \sigma_{xy}$ кристалу в площині (a, b) , коли виникає деформація $\varepsilon_6 = \varepsilon_{xy}$ і при прикладанні зовнішніх електричних полів E_i ($i = 1, 2, 3$), напрямлених вздовж однієї з кристалографічних осей (a, b, c) має наступний вигляд:

$$\begin{aligned} \hat{H}_i = & \frac{\bar{v}N}{2} c_{66}^{E0} \varepsilon_6^2 - \bar{v}N e_{36}^0 E_3 \varepsilon_6 - \frac{\bar{v}N}{2} \chi_{ii}^0 E_i^2 + \\ & + \sum_{q'f'qf} J_{ff'}(qq') \frac{\langle \sigma_{qf} \rangle}{2} \frac{\langle \sigma_{q'f'} \rangle}{2} - \sum_{qf} [2\mu F_f^z(6) + \mu_{fi} E_i] \frac{\sigma_{qf}}{2} + \\ & + \sum_{\substack{q_1 q_2 \\ q_3 q_4}} \left\{ \frac{1}{2} \sum_{ff'} V_{ff'} \frac{\sigma_{q_1 f}}{2} \frac{\sigma_{q_2 f'}}{2} + \Phi \frac{\sigma_{q_1 1}}{2} \frac{\sigma_{q_2 2}}{2} \frac{\sigma_{q_3 3}}{2} \frac{\sigma_{q_4 4}}{2} \right\} \times \\ & \times \{ \delta_{\mathbf{R}_{q_1}, \mathbf{R}_{q_2}} \delta_{\mathbf{R}_{q_1}, \mathbf{R}_{q_3}} \delta_{\mathbf{R}_{q_1}, \mathbf{R}_{q_4}} + \delta_{\mathbf{R}_{q_1} + \mathbf{r}_2, \mathbf{R}_{q_2}} \delta_{\mathbf{R}_{q_1} + \mathbf{r}_3, \mathbf{R}_{q_3}} \delta_{\mathbf{R}_{q_1} + \mathbf{r}_4, \mathbf{R}_{q_4}} \}, \end{aligned} \quad (2.1)$$

Перший доданок в правій частині (2.1) відповідає тій частині пруж-

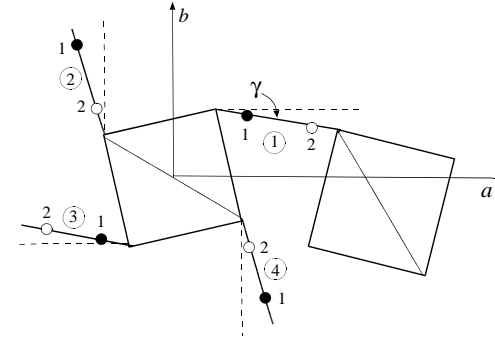


Рис. 1. Примітивна комірка кристалу типу KD_2PO_4 . Цифри в кружечках нумерують водневі зв'язки; 1,2 – положення рівноваги дейтронів. Штриховими лініями показані напрямки водневих зв'язків в недеформованому кристалі в параелектричній фазі. a, b – осі недеформованої $I42d$ комірки; γ – кут між напрямками водневих зв'язків у недеформованому і деформованому кристалах.

ної енергії, яка не залежить від розміщення дейтронів на водневих зв'язках (c_{66}^{E0} – затравочна пружна стала); другий доданок в (2.1) – енергія взаємодії між поляризацією, що виникає за рахунок п'єзоелектричного ефекту при деформації ε_6 без врахування водневих зв'язків і полем E_3 (e_{36}^0 – затравочний коефіцієнт п'єзоелектричної напруги); третій доданок – це енергія, обумовлена поляризацією, що індуквана зовнішнім полем незалежно від конфігурації водневих зв'язків (χ_{33}^0 – затравочна діелектрична сприйнятливості). П'ятий і шостий доданки в правій частині (2.1) описують короткосяжні конфігураційні взаємодії дейтронів поблизу тетраедрів типу "А" і типу "В" (перший і другий добуток δ - функцій, відповідно); \mathbf{r}_f – радіус-вектор відносного положення дейтронного зв'язку в комірниці; σ_{qf} – оператор z - компоненти квазіспіна дейтрона, який знаходиться в q -ій комірниці на f -ому зв'язку ($\sigma_{qf} = \pm 1$). $\bar{v} = v/k_B$, v – об'єм елементарної комірки, k_B – стала Больцмана. F_f^i – внутрішні поля, які включають в себе, по-перше, ефективну далекосяжну взаємодію між дейтронами (враховану в наближенні молекулярного поля), що включає і непряму взаємодію дейтронів через коливання ґратки та, по-друге, додаткові внутрішні поля, пов'язані з деформацією ε_6 [3]:

$$2\mu F^z(6) = 2\mu F_1^z(6) = -2\mu F_2^z(6) = -2\mu F_3^z(6) = 2\mu F_4^z(6) =$$

$$\begin{aligned}
&= 2\nu_c \eta^{(1)z}(6) - 2\psi_6 \varepsilon_6, \\
2\mu F_1^{xy}(6) &= 2\nu_1 \eta_1^{(1)x,y}(6) + 2\nu_3 \eta_3^{(1)x,y}(6) + \\
&\quad + 2\nu_2 [\eta_2^{(1)x,y}(6) + \eta_4^{(1)x,y}(6)] - 2\psi_6 \varepsilon_6, \\
2\mu F_2^{xy}(6) &= 2\nu_2 [\eta_1^{(1)x,y}(6) + \eta_3^{(1)x,y}(6)] + \\
&\quad + 2\nu_1 \eta_2^{(1)x,y}(6) + 2\nu_3 \eta_4^{(1)x,y}(6) - 2\psi_6 \varepsilon_6, \\
2\mu F_1^{xy}(6) &= 2\nu_3 \eta_1^{(1)x,y}(6) + 2\nu_1 \eta_3^{(1)x,y}(6) + \\
&\quad + 2\nu_2 [\eta_2^{(1)x,y}(6) + \eta_4^{(1)x,y}(6)] - 2\psi_6 \varepsilon_6, \\
2\mu F_4^{xy}(6) &= 2\nu_2 [\eta_1^{(1)x,y}(6) + \eta_3^{(1)x,y}(6)] + \\
&\quad + 2\nu_3 \eta_2^{(1)x,y}(6) + 2\nu_1 \eta_4^{(1)x,y}(6) - 2\psi_6 \varepsilon_6,
\end{aligned} \tag{2.2}$$

де ψ_6 – т.зв. деформаційний потенціал, а

$$\begin{aligned}
\eta^{(1)z}(6) &= \langle \sigma_{q1} \rangle = \langle \sigma_{q2} \rangle = \langle \sigma_{q3} \rangle = \langle \sigma_{q4} \rangle, \\
\eta_f^{(1)x}(6) &= \langle \sigma_{qf} \rangle^x, \quad \eta_f^{(1)y}(6) = \langle \sigma_{qf} \rangle^y; \\
\nu_c &= \nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3; \quad \nu_1 = \frac{J_{11}}{4}, \nu_2 = \frac{J_{12}}{4}, \nu_3 = \frac{J_{13}}{4},
\end{aligned}$$

а $J_{ff'} = \sum_{\mathbf{R}_q - \mathbf{R}_{q'}} J_{ff'}(qq')$ — фур'є-образ константи далекоюсяжних взаємодій між дейтронами.

Статичні і динамічні властивості дейтерованих сегнетоелектриків типу KD_2PO_4 будемо розглядати в наближенні чотиричастинкового кластера. При наявності механічної напруги σ_6 і електричного поля E_i , гамільтоніан чотиричастинкового кластера має наступний вигляд:

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{q4}^{iA}(6) &= (V + \delta_6 \varepsilon_6) \left[\frac{\sigma_{q1} \sigma_{q2}}{2} + \frac{\sigma_{q3} \sigma_{q4}}{2} \right] + \\
&\quad + (V - \delta_6 \varepsilon_6) \left[\frac{\sigma_{q2} \sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q4} \sigma_{q1}}{2} \right] + \\
&\quad + U \left[\frac{\sigma_{q1} \sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q2} \sigma_{q4}}{2} \right] + \Phi \frac{\sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q3} \sigma_{q4}}{2} - \sum_f \frac{\bar{z}_{f6}^i \sigma_{qf}}{\beta}.
\end{aligned} \tag{2.3}$$

Тут використані наступні позначення

$$\begin{aligned}
V &= -\frac{1}{2}w_1, \quad U = \frac{1}{2}w_1 - \varepsilon, \quad \Phi = 4\varepsilon + 2w_1 - 8w, \\
\varepsilon &= \varepsilon_a - \varepsilon_s, \quad w = \varepsilon_1 - \varepsilon_s, \quad w_1 = \varepsilon_0 - \varepsilon_s,
\end{aligned}$$

де $\varepsilon_s, \varepsilon_a, \varepsilon_1, \varepsilon_0$ — енергії дейтронних конфігурацій біля тетраєдрів PO_4 . Під впливом деформацій ε_6 двочастинкові конфігурації ε розділяються на дві групи з енергіями $\varepsilon^\pm = \varepsilon \pm \delta_6 \varepsilon_6$ [1-3,11]; енергії

інших конфігурацій вважаємо незмінними.

$$\begin{aligned}
z_6^z &= z_{16}^z = z_{26}^z = z_{36}^z = z_{46}^z = \beta[-\Delta_6^z + 2\mu F^z(6) + \mu_3 E_3]; \\
z_{16}^x &= \beta[-\Delta_6^x + 2\mu F_1^x(6) + \mu_\perp \cos \gamma E_1], \\
z_{26}^x &= \beta[-\Delta_6^x + 2\mu F_2^x(6) - \mu_\perp \sin \gamma E_1], \\
z_{36}^x &= \beta[-\Delta_6^x + 2\mu F_3^x(6) - \mu_\perp \cos \gamma E_1], \\
z_{46}^x &= \beta[-\Delta_6^x + 2\mu F_4^x(6) + \mu_\perp \sin \gamma E_1]; \\
z_{16}^y &= \beta[-\Delta_6^y + 2\mu F_1^y(6) + \mu_\perp \sin \gamma E_2], \\
z_{26}^y &= \beta[-\Delta_6^y + 2\mu F_2^y(6) - \mu_\perp \cos \gamma E_2], \\
z_{36}^y &= \beta[-\Delta_6^y + 2\mu F_3^y(6) - \mu_\perp \sin \gamma E_2], \\
z_{46}^y &= \beta[-\Delta_6^y + 2\mu F_4^y(6) + \mu_\perp \cos \gamma E_2];
\end{aligned} \tag{2.4}$$

μ_3 і μ_\perp — поздовжній і поперечний ефективний дипольні моменти примітивної комірки кристалу, створені зміщеннями важких іонів. Ми взяли до уваги, що при напрузі σ_6 і полях E_i мають місце наступні співвідношення:

$$\begin{aligned}
\mu_{13} &= \mu_{23} = \mu_{33} = \mu_{43} = \mu_3, \\
\mu_{11} &= \mu_1 \cos \gamma, \quad \mu_{21} = -\mu_\perp \sin \gamma, \quad -\mu_{22} = \mu_\perp \cos \gamma; \\
\mu_{31} &= -\mu_\perp \cos \gamma, \quad \mu_{41} = \mu_\perp \sin \gamma, \quad \mu_{32} = -\mu_\perp \sin \gamma, \quad \mu_{42} = \mu_\perp \cos \gamma.
\end{aligned} \tag{2.5}$$

Виходячи з умови

$$\langle \sigma_{qf} \rangle^i = \frac{\text{Sp}\{\sigma_{qf} e^{-\beta \hat{H}_{q4}^{iA}(6)}\}}{\text{Sp}\{e^{-\beta \hat{H}_{q4}^{iA}(6)}\}} = \frac{\text{Sp}\{\sigma_{qf} e^{-\beta \hat{H}_{qf}^i(6)}\}}{\text{Sp}\{e^{-\beta \hat{H}_{qf}^i(6)}\}}, \tag{2.6}$$

де одночастинкові гамільтоніани дейтронів мають вигляд

$$\hat{H}_{qf}^i(6) = -\frac{\bar{z}_{f6}^i \sigma_{qf}}{\beta}, \quad \bar{z}_{f6}^i = -\beta \Delta_6^i + z_{f6}^i, \tag{2.7}$$

розрахуємо унарні функції розподілу дейтронів і виключимо параметр Δ_6^i . В результаті при наявності деформації ε_6 маємо:

$$\eta^{(1)z}(6) = \frac{m^z(6)}{D_6^z}, \tag{2.8}$$

де

$$\begin{aligned}
m^z(6) &= \text{sh } 2z_6^z + 2b \text{sh } z_6^z, \\
D_6^z &= \text{ch } 2z_6^z + 4b \text{ch } z_6^z + d + ac_6 + a/c_6,
\end{aligned} \tag{2.9}$$

а

$$z_6^z = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \eta^{(1)z}(6)}{1 - \eta^{(1)z}(6)} + \beta \nu_c(6) \eta^{(1)z}(6) - \beta \psi_6 \varepsilon_6 + \frac{\beta \mu_3 E_3}{2}, \quad (2.10)$$

$$a = \exp(-\beta \varepsilon), \quad b = \exp(-\beta w), \quad d = \exp(-\beta w_1), \quad c_6 = \exp(-\beta \delta_6 \varepsilon_6),$$

а також

$$\eta_f^{(1)\alpha}(6) = \frac{m_f^\alpha(6)}{D^\alpha(6)}, \quad (\alpha = x, y), \quad (2.11)$$

причому

$$\begin{aligned} m_3^\alpha(6) &= \text{sh} \frac{A_1^\alpha(6)}{2} + d \text{sh} \frac{A_2^\alpha(6)}{2} \pm ac_6 \text{sh} \frac{A_3^\alpha(6)}{2} \pm \frac{a}{c_6} \text{sh} \frac{A_4^\alpha(6)}{2} + \\ &+ b \left[\pm \text{sh} \frac{A_5^\alpha(6)}{2} \mp \text{sh} \frac{A_6^\alpha(6)}{2} + \text{sh} \frac{A_7^\alpha(6)}{2} + \text{sh} \frac{A_8^\alpha(6)}{2} \right], \\ m_4^\alpha(6) &= \text{sh} \frac{A_1^\alpha(6)}{2} - d \text{sh} \frac{A_2^\alpha(6)}{2} \pm ac_6 \text{sh} \frac{A_3^\alpha(6)}{2} \mp \frac{a}{c_6} \text{sh} \frac{A_4^\alpha(6)}{2} + \\ &+ b \left[\text{sh} \frac{A_5^\alpha(6)}{2} + \text{sh} \frac{A_6^\alpha(6)}{2} \pm \text{sh} \frac{A_7^\alpha(6)}{2} \mp \text{sh} \frac{A_8^\alpha(6)}{2} \right] \quad (2.12) \\ D^\alpha(6) &= \text{ch} \frac{A_1^\alpha(6)}{2} + d \text{sh} \frac{A_2^\alpha(6)}{2} + ac_6 \text{ch} \frac{A_3^\alpha(6)}{2} + \frac{a}{c_6} \text{ch} \frac{A_4^\alpha(6)}{2} + \\ &+ b \left[\text{ch} \frac{A_5^\alpha(6)}{2} + \text{ch} \frac{A_6^\alpha(6)}{2} + \text{ch} \frac{A_7^\alpha(6)}{2} + \text{ch} \frac{A_8^\alpha(6)}{2} \right] \end{aligned}$$

Тут використані наступні позначення:

$$\begin{aligned} A_2^\alpha(6) &= z_1^\alpha(6) \pm z_2^\alpha(6) + z_3^\alpha(6) \pm z_4^\alpha(6); \\ A_3^\alpha(6) &= z_1^\alpha(6) \pm z_2^\alpha(6) - z_3^\alpha(6) \mp z_4^\alpha(6); \\ A_5^\alpha(6) &= \pm z_1^\alpha(6) + z_2^\alpha(6) \mp z_3^\alpha(6) + z_4^\alpha(6); \\ A_8^\alpha(6) &= z_1^\alpha(6) \pm z_2^\alpha(6) + z_3^\alpha(6) \mp z_4^\alpha(6); \end{aligned}$$

де

$$\begin{aligned} z_{16}^x &= \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \eta_1^{(1)x}(6)}{1 - \eta_1^{(1)x}(6)} + \beta \nu_1 \eta_1^{(1)x}(6) + \beta \nu_3 \eta_3^{(1)x}(6) + \\ &+ \beta \nu_2 \eta_2^{(1)x}(6) + \beta \nu_4 \eta_4^{(1)x}(6) - \beta \psi_6 \varepsilon_6 + \frac{\beta \mu_\perp \cos \gamma E_1}{2}, \\ z_{36}^x &= \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \eta_3^{(1)x}(6)}{1 - \eta_3^{(1)x}(6)} + \beta \nu_3 \eta_1^{(1)x}(6) + \beta \nu_1 \eta_3^{(1)x}(6) + \end{aligned}$$

$$+ \beta \nu_2 \eta_2^{(1)x}(6) + \beta \nu_4 \eta_4^{(1)x}(6) - \beta \psi_6 \varepsilon_6 - \frac{\beta \mu_\perp \cos \gamma E_1}{2}, \quad (2.13)$$

$$\begin{aligned} z_{26}^x &= \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \eta_2^{(1)x}(6)}{1 - \eta_2^{(1)x}(6)} + \beta \nu_2 \eta_1^{(1)x}(6) + \beta \nu_2 \eta_3^{(1)x}(6) + \\ &+ \beta \nu_1 \eta_2^{(1)x}(6) + \beta \nu_3 \eta_4^{(1)x}(6) - \beta \psi_6 \varepsilon_6 - \frac{\beta \mu_\perp \sin \gamma E_1}{2}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} z_{46}^x &= \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \eta_4^{(1)x}(6)}{1 - \eta_4^{(1)x}(6)} + \beta \nu_2 \eta_1^{(1)x}(6) + \beta \nu_2 \eta_3^{(1)x}(6) + \\ &+ \beta \nu_3 \eta_2^{(1)x}(6) + \beta \nu_1 \eta_4^{(1)x}(6) - \beta \psi_6 \varepsilon_6 + \frac{\beta \mu_\perp \sin \gamma E_1}{2}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} z_{16}^y &= \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \eta_1^{(1)y}(6)}{1 - \eta_1^{(1)y}(6)} + \beta \nu_1 \eta_1^{(1)y}(6) + \beta \nu_3 \eta_3^{(1)y}(6) + \\ &+ \beta \nu_2 \eta_2^{(1)y}(6) + \beta \nu_4 \eta_4^{(1)y}(6) - \beta \psi_6 \varepsilon_6 - \frac{\beta \mu_\perp \sin \gamma E_2}{2}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} z_{36}^y &= \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \eta_3^{(1)y}(6)}{1 - \eta_3^{(1)y}(6)} + \beta \nu_3 \eta_1^{(1)y}(6) + \beta \nu_1 \eta_3^{(1)y}(6) + \\ &+ \beta \nu_2 \eta_2^{(1)y}(6) + \beta \nu_4 \eta_4^{(1)y}(6) - \beta \psi_6 \varepsilon_6 + \frac{\beta \mu_\perp \sin \gamma E_2}{2}, \quad (2.14) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} z_{26}^y &= \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \eta_2^{(1)y}(6)}{1 - \eta_2^{(1)y}(6)} + \beta \nu_2 \eta_1^{(1)y}(6) + \beta \nu_2 \eta_3^{(1)y}(6) + \\ &+ \beta \nu_1 \eta_2^{(1)y}(6) + \beta \nu_3 \eta_4^{(1)y}(6) - \beta \psi_6 \varepsilon_6 - \frac{\beta \mu_\perp \cos \gamma E_2}{2}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} z_{46}^y &= \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \eta_4^{(1)y}(6)}{1 - \eta_4^{(1)y}(6)} + \beta \nu_2 \eta_1^{(1)y}(6) + \beta \nu_2 \eta_3^{(1)y}(6) + \\ &+ \beta \nu_3 \eta_2^{(1)y}(6) + \beta \nu_1 \eta_4^{(1)y}(6) - \beta \psi_6 \varepsilon_6 + \frac{\beta \mu_\perp \cos \gamma E_2}{2}. \end{aligned}$$

3. Пружні, п'єзоелектричні і діелектричні властивості сегнетоелектриків типу KD_2PO_4 при прикладанні механічної напруги σ_6

Вплив механічної напруги σ_6 на властивості сегнетоелектриків типу KD_2PO_4 будемо розглядати, використовуючи термодинамічний потенціал в розрахунку на одну примітивну комірку, який в наближенні чотиричастинкового кластера отримано в наступному вигляді

ді:

$$g_{1E}(6) = \frac{\bar{v}}{2} c_{66}^{E0} \varepsilon_6^2 - \bar{v} e_{36}^0 \varepsilon_6 E_3 - \frac{\bar{v}}{2} \chi_{33}^{\varepsilon_0} E_3^2 + 2T \ln 2 + \quad (3.1)$$

$$+ 2\nu_c [\eta^{(1)z}(6)]^2 - 2T \ln[1 - (\eta^{(1)z}(6))^2] - 2T \ln D_6^z - \bar{v} \sigma_6 \varepsilon_6.$$

Зауважимо, що умова екстремуму g_{1E}

$$\frac{\partial g_{1E}}{\partial \eta^{(1)}} = 0,$$

співпадає з рівнянням (2.8).

З умов термодинамічної рівноваги

$$\frac{1}{\bar{v}} \left(\frac{\partial g_{1E}(6)}{\partial \varepsilon_6} \right)_{E_3, \sigma_6} = 0, \quad \frac{1}{\bar{v}} \left(\frac{\partial g_{1E}(6)}{\partial E_3} \right)_{\sigma_6} = -P_3$$

отримуємо

$$\sigma_6 = c_{66}^{E0} \varepsilon_6 - e_{36}^0 E_3 + \frac{4\psi_6}{\bar{v}} \frac{m^z(6)}{D_6^z} + \frac{2\delta_6}{\bar{v}} \frac{ac_6 - a/c_6}{D_6^z}, \quad (3.2)$$

$$P_3 = e_{36}^0 \varepsilon_6 + \chi_{33}^{\varepsilon_0} E_3 + 2 \frac{\mu}{v} \frac{m^z(6)}{D_6^z}. \quad (3.3)$$

З (3.3) знаходимо електричне поле

$$E_3 = -h_{36}^0 \varepsilon_6 + k_{33}^{\varepsilon_0} \left(P_3 - 2 \frac{\mu}{v} \frac{m^z(6)}{D_6^z} \right), \quad (3.4)$$

де $h_{36}^0 = e_{36}^0 / \chi_{33}^{\varepsilon_0}$, $k_{33}^{\varepsilon_0} = 1 / \chi_{33}^{\varepsilon_0}$. Підставивши вираз (3.4) у (3.2), отримуємо

$$\sigma_6 = c_{66}^{P0} \varepsilon_6 - h_{36}^0 \left(P_3 - 2 \frac{\mu}{v} \frac{m^z(6)}{D_6^z} \right) + \frac{4\psi_6}{\bar{v}} \frac{m^z(6)}{D_6^z} + \frac{2\delta_6}{\bar{v}} \frac{ac_6 - a/c_6}{D_6^z}, \quad (3.5)$$

де $c_{66}^{P0} = c_{66}^{E0} + e_{36}^0 h_{36}^0$. Вирази (3.4) і (3.5) можна отримати і з умов

$$\frac{1}{\bar{v}} \left(\frac{\partial f(6)}{\partial \varepsilon_6} \right)_{P_3} = \sigma_6, \quad \frac{1}{\bar{v}} \left(\frac{\partial f(6)}{\partial P_3} \right)_{\varepsilon_6} = E_3,$$

де вільна енергія має вигляд

$$f(6) = g_{1E}(6) - \bar{v} P_3 E_3 =$$

$$= \frac{\bar{v}}{2} c_{66}^{P0} \varepsilon_6^2 - \bar{v} h_{36}^0 \varepsilon_6 P_3 + \frac{\bar{v}}{2} k_{33}^0 P_3^2 - \frac{\bar{v}}{2} k_{33}^0 \left(2 \frac{\mu}{v} \eta^{(1)z}(6) \right)^2 + \quad (3.6)$$

$$+ 2T \ln 2 + 2\nu_c [\eta^{(1)z}(6)]^2 - 2T \ln[1 - (\eta^{(1)z}(6))^2] - 2T \ln D_6^z.$$

З (3.2) і (3.5) отримуємо вирази для перенормованих пружних сталей при постійному полі і постійній поляризації:

$$c_{66}^E = \left(\frac{\partial \sigma_6}{\partial \varepsilon_6} \right)_{E_3} = C_{66}^{E0} - \frac{8\chi_6^c \psi_6^2}{\bar{v} T (D_6 - 2\chi_6^c \varphi_6^c)} + \frac{8\eta^{(1)}(6) \chi_6 \psi_6 \delta_6}{\bar{v} T (D_6 - 2\chi_6^c \varphi_6^c)} -$$

$$- \frac{2(ac_6 + a/c_6) \delta_6^2}{\bar{v} T D_6} + \frac{2\chi_6^2 \delta_6^2}{\bar{v} T D_6} \frac{D_6 - 2\varphi_6^c (\text{ch } 2z_6 + b \text{ ch } z_6)}{D_6 (D_6 - 2\chi_6^c \varphi_6^c)}, \quad (3.7)$$

$$c_{66}^P = c_{66}^E + e_{36} h_{36}. \quad (3.8)$$

Тут використані наступні позначення:

$$\chi_6^c = \text{ch } 2z_6 + b \text{ ch } z_6 - \eta^{(1)}(6) m(6), \quad \chi_6 = ac_6 - \frac{a}{c_6},$$

$$\varphi_6^c = \frac{1}{1 - (\eta^{(1)}(6))^2} + \beta \nu_c,$$

$$e_{36} = - \left(\frac{\partial \sigma_6}{\partial E_3} \right)_{\varepsilon_6}, \quad h_{36} = - \left(\frac{\partial E_3}{\partial \varepsilon_6} \right)_{P_3}.$$

У параелектричній фазі кристалу при відсутності зовнішньої напруги чи електричного поля, коли $\eta^{(1)} = 0$, перенормована пружна стала для недеформованого кристалу ($\varepsilon_6 = 0$) рівна:

$$c_{66}^E = c_{66}^{E0} - \frac{8(1+b)\psi_6^2}{\bar{v} T [-1 + 2b + 2a - 2\beta \nu_c (1+b)]} - \frac{2a\delta_6^2}{\bar{v} T (1 + 4b + 2a)}. \quad (3.9)$$

Використовуючи вирази (3.2) – (3.5) та відомі співвідношення між пружними, діелектричними і п'єзоелектричними характеристиками кристалу, отримуємо:

коефіцієнт п'єзоелектричної напруги e_{36} :

$$e_{36} = - \left(\frac{\partial \sigma_6}{\partial E_3} \right)_{\varepsilon_6} = \left(\frac{\partial P_3}{\partial \varepsilon_6} \right)_{E_3} = e_{36}^0 - \frac{\mu_3}{v} \frac{2}{T} \frac{2\chi_6^c \psi_6 - \eta^{(1)}(6) \chi_6 \delta_6}{D_6 - 2\chi_6^c \varphi_6^c}, \quad (3.10)$$

діелектричну сприйнятливість при $\varepsilon = \text{const}$:

$$\chi_{33}^\varepsilon = \left(\frac{\partial P_3}{\partial E_3} \right)_{\varepsilon_6} = \chi_{33}^0 + \bar{v} \frac{\mu^2}{v^2} \frac{1}{T} \frac{2\chi_6^c}{D_6 - 2\chi_6^c \varphi_6^c}, \quad (3.11)$$

константу п'єзоелектричної напруги h_{36} :

$$h_{36} = - \left(\frac{\partial E_3}{\partial \varepsilon_6} \right)_{P_3} = - \left(\frac{\partial \sigma_6}{\partial P_3} \right)_{\varepsilon_6} = \frac{e_{36}}{\chi_{33}^\varepsilon}. \quad (3.12)$$

коефіцієнт п'єзоелектричної деформації

$$d_{36} = \left(\frac{\partial P_3}{\partial \sigma_6} \right)_{E_3} = \frac{h_{36}}{c_{66}^P k_{33}^\varepsilon - h_{36}^2} = \frac{e_{36}}{c_{66}^P - e_{36} h_{36}} \quad (3.13)$$

податливість при постійному полі:

$$s_{66}^E = \left(\frac{\partial \varepsilon_6}{\partial \sigma_6} \right)_{E_3} = \frac{k_{33}^\varepsilon}{c_{66}^P k_{33}^\varepsilon - h_{36}^2} = \frac{1}{c_{66}^P - e_{36} h_{36}} = \frac{1}{c_{66}^E}, \quad (3.14)$$

константу п'єзоелектричної деформації

$$g_{36} = - \left(\frac{\partial E_3}{\partial \sigma_6} \right)_{P_3} = \frac{e_{36}}{\left(c_{66}^E + \frac{e_{36}^2}{\chi_{33}^\varepsilon} \right) \chi_{33}^\varepsilon} = \frac{h_{36}}{c_{66}^E + e_{36} h_{36}} = \frac{h_{36}}{c_{66}^P}, \quad (3.15)$$

податливість при постійній поляризації

$$s_{66}^P = \left(\frac{\partial \varepsilon_6}{\partial \sigma_6} \right)_{P_3} = \frac{1}{c_{66}^E + \frac{e_{36}^2}{\chi_{33}^\varepsilon}} = \frac{1}{c_{66}^P}. \quad (3.16)$$

діелектричну сприйнятливість при $\sigma_6 = \text{const}$

$$\chi_{33}^\sigma = \left(\frac{\partial P_3}{\partial E_3} \right)_{\sigma_6} = \chi_{33}^\varepsilon + e_{36} d_{36}. \quad (3.17)$$

Розрахуємо тепер при наявності механічної напруги σ_6 поперечну діелектричну сприйнятливість типу KD_2PO_4 , яку визначимо наступним чином:

$$\begin{aligned} \chi_{11}^{\varepsilon_6} &= \frac{\mu_\perp \cos \gamma}{v} \left(\frac{\partial \eta_1^{(1)x}(6)}{\partial E_1} - \frac{\partial \eta_3^{(1)x}(6)}{\partial E_1} \right) + \\ &+ \frac{\mu_\perp \sin \gamma}{v} \left(-\frac{\partial \eta_2^{(1)x}(6)}{\partial E_1} + \frac{\partial \eta_4^{(1)x}(6)}{\partial E_1} \right). \end{aligned} \quad (3.18)$$

На основі співвідношень (2.11)–(2.14) отримуємо наступну систему рівнянь

$$\begin{aligned} \beta \mu_\perp \cos \gamma \varkappa_6^a + \beta \mu_\perp \sin \gamma \varkappa_6 &= -\varkappa_6 \varphi_6^a \left(-\frac{\partial \eta_2^{(1)x}(6)}{\partial E_1} + \frac{\partial \eta_4^{(1)x}(6)}{\partial E_1} \right) + \\ &+ (D_6 - \varkappa_6^a \varphi_6^a) \left(\frac{\partial \eta_1^{(1)x}(6)}{\partial E_1} - \frac{\partial \eta_3^{(1)x}(6)}{\partial E_1} \right), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \beta \mu_\perp \cos \gamma \varkappa_6 + \beta \mu_\perp \sin \gamma \varkappa_6^a &= -\varkappa_6 \varphi_6^a \left(\frac{\partial \eta_1^{(1)x}(6)}{\partial E_1} - \frac{\partial \eta_3^{(1)x}(6)}{\partial E_1} \right) + \\ &+ (D_6 - \varkappa_6^a \varphi_6^a) \left(-\frac{\partial \eta_2^{(1)x}(6)}{\partial E_1} + \frac{\partial \eta_4^{(1)x}(6)}{\partial E_1} \right), \end{aligned}$$

де використані наступні позначення:

$$\varkappa_6^a = ac_6 + \frac{a}{c_6} + 2b \operatorname{ch} z_6, \quad \varphi_6^a = \frac{1}{1 - (\eta^{(1)}(6))^2} + \beta(\nu_1 - \nu_3). \quad (3.19)$$

В результаті

$$\begin{aligned} \chi_{11}^{\varepsilon_6} &= \bar{v} \frac{\mu_\perp^2}{v^2} \frac{1}{T} \frac{(D_6 - \varphi_6^a \varkappa_6^a) \varkappa_6^a - \varphi_6^a \varkappa_6^2}{(D_6 - \varphi_6^a \varkappa_6^a)^2 - (\varphi_6^a \varkappa_6)^2} + \\ &- \bar{v} \frac{\mu_\perp^2}{v^2} \frac{1}{T} \frac{D \varkappa_6}{(D_6 - \varphi_6^a \varkappa_6^a)^2 - (\varphi_6^a \varkappa_6)^2} \sin 2\gamma. \end{aligned} \quad (3.20)$$

4. Вплив механічної напруги σ_6 на теплові властивості кристалів типу KD_2PO_4

Молярна ентропія кристалів типу типу KD_2PO_4 , що обумовлена дейтронною підсистемою при прикладанні механічної напруги σ_6 , має наступний вигляд

$$\begin{aligned} S_6 = -R \left(\frac{\partial f_6}{\partial T} \right)_{P_3, \varepsilon_6} &= R \left\{ 2 \ln 2 + 2 \ln [1 - (\eta^{(1)}(6))^2] + 2 \ln D_6 + \right. \\ &\left. + 4T \varphi_6^T \eta^{(1)}(6) + \frac{2M_6}{D_6} \right\}, \end{aligned} \quad (4.1)$$

де R – універсальна газова постійна,

$$\varphi_6^T = -\frac{1}{T^2} (\bar{\nu}_c \eta^{(1)}(6) - \psi_6 \varepsilon_6), \quad (4.2)$$

$$M_6 = 4b \frac{w}{T} \operatorname{ch} z_6 + d \frac{w_1}{T} + \left(ac_6 + \frac{a}{c_6} \right) \frac{\varepsilon}{T} + \left(ac_6 - \frac{a}{c_6} \right) \frac{\delta_6 \varepsilon_6}{T}.$$

Молярну теплоємність кристалу типу KD_2PO_4 , обумовлену його дейтронною підсистемою, при постійній напрузі обчислимо безпосередньо диференціюючи ентропію

$$\Delta C_6^\sigma = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_\sigma = \Delta C_6^\varepsilon + q_6^P \alpha_6, \quad (4.3)$$

де ΔC_6^ε – молярна теплоємність при постійній деформації

$$\Delta C_6^\varepsilon = q_6^{P,\varepsilon} + q_6^\varepsilon p_6^\sigma. \quad (4.4)$$

Використовуючи співвідношення (4.1), отримуємо

$$\begin{aligned} q_6^{P,\varepsilon} &= \left(\frac{\partial S_6}{\partial T} \right)_{P_3, \varepsilon_6} = \\ &= \frac{2R}{D_6} \left\{ 2T\varphi_6^T [2\kappa_6^c T \varphi_6^T + 2(q_6 - \eta^{(1)}(6)M_6)] + N_6 - \frac{M_6^2}{D_6} \right\}, \\ q_6^\varepsilon &= \left(\frac{\partial S_6}{\partial P_3} \right)_{\varepsilon_6, T} = \frac{v}{\mu_3} \frac{2RT}{D_6} \varphi_6^c \{ 2\kappa_6^c T \varphi_6^T + [q_6 - \eta^{(1)}(6)M_6] \} \end{aligned} \quad (4.5)$$

– теплота поляризації при заданому ε_6 ,

$$\begin{aligned} q_6^P &= \left(\frac{\partial S_6}{\partial \varepsilon_6} \right)_{P_3, T} = \frac{2R}{D_6} \left\{ 2T\varphi_6^T (-2\kappa_6\psi_6 + \eta^{(1)}(6)\kappa_6\delta_6) + \frac{\kappa_6 M_6}{D_6} \delta_6 - \right. \\ &\quad \left. - 2[q_6 - \eta^{(1)}(6)M_6]\psi_6 - \beta\delta_6 \left[ac_6(\varepsilon + \delta_6\varepsilon_6) - \frac{a}{c_6}(\varepsilon - \delta_6\varepsilon_6) \right] \right\} \end{aligned}$$

– теплота деформації при заданому P_3 , де

$$\begin{aligned} N_6 &= \frac{1}{T^2} \left(4bw^2 \operatorname{ch} z_6 + dw_1^2 + ac_6(\varepsilon + \delta_6\varepsilon_6)^2 + \frac{a}{c_6}(\varepsilon - \delta_6\varepsilon_6)^2 \right), \\ q_6 &= \frac{1}{T} 2bw \operatorname{sh} z_6. \end{aligned}$$

В (4.3) і (4.4) $p_6^\sigma = (\partial P_3 / \partial T)_{\sigma, E_3}$ – піроелектричний коефіцієнт, а $\alpha_6 = (\partial \varepsilon_6 / \partial T)_\sigma$ – коефіцієнт теплового розширення, а

$$p_6^\sigma = p_6^\varepsilon + e_{36}\alpha_6, \quad (4.6)$$

де

$$p_6^\varepsilon = \frac{\mu_3}{v} \frac{2}{T} \frac{2\kappa_6^c T \varphi_6^T + [q_6 - \eta^{(1)}(6)M_6]}{D_6 - 2\kappa_6^c \varphi_6^c}, \quad (4.7)$$

а коефіцієнт теплового розширення має наступний вигляд

$$\alpha_6 = \frac{-p_6 + h_{36}p_6^\varepsilon}{c_{66}^E}, \quad (4.8)$$

де $p_6 = \left(\frac{\partial \sigma_6}{\partial T} \right)_{P_3, \varepsilon_6} = q_6^P$ – термічний тиск.

5. Порівняння з експериментом. Обговорення отриманих результатів

Перш, ніж перейти до обговорення на основі запропонованої в попередніх розділах теорії експериментальних даних, відзначимо, що ця теорія, строго кажучи, справедлива лише для дейтерованих кристалів сім'ї KN_2PO_4 . В той же час експериментальні дані стосуються в основному чистих кристалів KN_2PO_4 і частково дейтерованих кристалів типу $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ (див. [12–17]). Встановлений на експерименті релаксаційний характер дисперсії компонент тензора діелектричної проникності в цього типу кристалах пов'язаний скоріше всього з суттєвим подавленням тунелювання короткосяжними взаємодіями [18,19]. Надалі будемо вважати, що принаймі у випадку високих ступенів дейтерування x запропонована в попередніх розділах теорія з ефективними параметрами $\varepsilon(x)$, $\omega(x)$, $\nu_c(x)$, $\mu_3(x)$, $\psi_6(x)$, $\delta_6(x)$, $c_{66}^{E_0}(x)$, $\varepsilon_{36}^0(x)$ і $\chi_{33}^{\varepsilon_0}(x)$ справедлива і для кристалів $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$. Будемо далі припускати, що для $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ відповідають параметри [20,21]

$$\varepsilon(x) = \varepsilon_H(1-x) + \varepsilon_D x, \quad w(x) = w_H(1-x) + w_D x. \quad (5.1)$$

Тут параметри ε_H , w_H і ε_D , w_D – параметри теорії для кристалів типу KN_2PO_4 і KD_2PO_4 , відповідно. В роботах [20,21] шляхом порівняння теоретичних результатів з експериментальними для недеформованих кристалів типу $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ було знайдено оптимальні набори параметрів для цих кристалів, які забезпечують добру згоду теоретичних результатів з експериментальними для їх термодинамічних і динамічних характеристик.

В якості мікропараметрів у випадку $x = 0.89$ вибрані ті, що при $\sigma_6 = 0$ були знайдені в [20,21], і які забезпечують задовільне узгодження з експериментальними даними розрахованих значень спонтанної поляризації, теплоємності, статичних і динамічних діелектричних проникностей при атмосферному тиску. Отже, $\varepsilon = 88.3$ К, $w = 788$ К, $w_1 = \infty$, $\mu_3 = 3.5 \cdot 10^{-18}$ CGSEq·см.

Для визначення деформаційних потенціалів і “затравочних” величин використаємо експериментальні дані робіт [16,17], де наведені температурні залежності при $\sigma_6 = 0$ коефіцієнта п'єзоелектричної деформації d_{36} , діелектричної сприйнятливості χ_{33} і податливості s_{66}^E . Використовуючи співвідношення між діелектричними, пружними та п'єзоелектричними характеристиками кристалу, за значеннями величин d_{36} , χ_{33}^σ і s_{66}^E можна розрахувати п'єзоелектричні сталі e_{36} , h_{36} , g_{36} , пружні характеристики c_{66}^P , c_{66}^E , s_{66}^P і діелектричну

сприйнятливості χ_{33}^{ε} . Аналогічні розрахунки проведені і для випадку $x = 0$ на основі даних робіт [13–15]. Відмітимо, що експериментальні значення d_{36} і c_{66}^E цих робіт не корелюють з результатами роботи [12].

Оскільки величина коефіцієнта п'єзоелектричної напруги e_{36} при $T > T_C$ і $\sigma_6 = 0$ визначається деформаційним потенціалом ψ_6 і взаємодією ν_c , і ці ж величини входять у пружну функцію Гіббса (3.1), то їх ми визначали з умови, щоб температура переходу була рівна $T_C = 210.8$ К і щоб при цій температурі співпадали експериментальні і теоретичні значення e_{36} . В попередній роботі [11] було показано, що задовільний опис e_{36} , s_{66}^E і χ_{33}^{σ} отримується, якщо між ψ_6 та параметром розщеплення енергій верхніх та нижніх конфігурацій δ_{s6} виконується таке співвідношення

$$\delta_{s6} = 325 + 2\psi_6 \exp\left(-\frac{w}{T_{C0}}\right) \quad (5.2)$$

В нашому випадку $\delta_{s6} = 06$ тому $\psi_6 = -162.5$ К і, відповідно, $\nu_c = 35.976$ К. Візначимо, що прийняте в цій роботі значення ν_c значно менше, ніж в теоріях, де не було враховано спонтанної деформації.

“Затравочна” пружна стала c_{66}^{0E} і деформаційний потенціал δ_6 вибирались такими, щоб при $\sigma_6 = 0$ були рівними експериментальне і теоретичне значення c_{66}^E при $T = 293$ К і температурний хід кривої c_{66}^E відповідав би експериментальному. Отримано, що $\delta_6 = 1750$ К і $c_{66}^{0E} = 7.0 \cdot 10^{10}$ дн/см². “Затравочні” e_{36}^0 і $\chi_{33}^{\varepsilon 0}$ відповідають значенням e_{36} і χ_{33}^{ε} при високих температурах: $e_{36}^0 = 0.42 \cdot 10^4$ СГСЕ_q/см² і $\chi_{33}^{\varepsilon 0} = 0.4$.

Для визначення параметра порядку $\eta^{(1)}$ і деформацій ε_6 ми мінімізували термодинамічний потенціал $g_1(6)$ при $E_3 = 0$ за параметром порядку $\eta^{(1)}$ і знаходили деформацію ε_6 з рівняння (3.2).

Відзначимо, що характер залежності термодинамічного потенціалу g_{1E} від параметра порядку $\eta^{(1)}$, проілюстрований на рис. 2, визначається не наявністю розщеплення енергій короткосяжних взаємодій, а асиметрією залежності $g_{1E}(\varepsilon_6)$ (і, як наслідок, $g_{1E}(\eta^{(1)})$). Тому, ці залежності в моделі роботи [11] і в даній моделі є ідентичними. Поведінка g_{1E} при нульовій напрузі σ_6 є характерною для фазового переходу I роду: нижче точки переходу g_{1E} має три мінімуми – один при $\eta^{(1)} = 0$ і два при $\pm\eta^{(1)} \neq 0$. Останні два мають однакову глибину і є нижчими, ніж при $\eta^{(1)} = 0$. При $T = T_C$ всі мінімуми є однакової глибини (умова на температуру фазового переходу), а при $T > T_C$ центральний мінімум стає найглибшим. При достатньо високих температурах мінімуми g_{1E} при $\eta^{(1)} \neq 0$ зникають взагалі.

При наявності напруги σ_6 залежність $g_{1E}(\eta^{(1)})$ стає асиметричною, менші значення термодинамічного потенціалу є при тих значеннях параметра порядку, знак яких співпадає із знаком напруги. Криві $g_{1E}(\eta^{(1)})$ при напругах протилежного знаку і однакової абсолютної величини є дзеркально симетричними.

Температура фазового переходу першого роду, при якій перетинаються гілки термодинамічного потенціалу, зростає з ростом напруги σ_6 , причому значення $\eta^{(1)}$ при $T = T_C + 0$ зростає, а при $T = T_C - 0$ зменшується. Зменшення величини стрибка параметра порядку $\delta\eta^{(1)}$ означає послаблення першорідності фазового переходу і наближення його до другого роду. При деякій напрузі σ_6^* $\delta\eta^{(1)}$ обертається в нуль – має місце фазовий перехід другого роду (при температурі T^*). Подальше підвищення напруги приводить до розмивання фазового переходу і плавної температурної залежності параметра порядку. Така поведінка характерна для фазового переходу першого роду в сегнетоелектриках, які знаходяться у зовнішньому електричному полі, напрямком якого співпадає з напрямком спонтанної поляризації [22] і є абсолютно аналогічною до наведеної в [11] для KD_2PO_4 в моделі з розщепленням енергій верхніх/нижніх конфігурацій.

Відповідна $T_C - \sigma_6$ фазова діаграма наведена на рис.3. Як видно, діаграма є симетричною відносно заміни $\sigma_6 \rightarrow -\sigma_6$. Зростання температури переходу в кристалі KD_2PO_4 з напругою σ_6 є практично лінійним зі швидкістю $\partial T_C / \partial |\sigma_6| = 13.6$ К/кбар. Вказано температури: $T_{C0} = 210.84$ К – температура фазового переходу першого роду при $\sigma_6 = 0$; $T^* = 212.6$ К – температура фазового переходу другого роду при критичному тиску $\sigma_6^* = .5$ бар; $T_0 = 210.5$ К – температура Кюрі вільного кристалу $\sigma_6 = 0$, при якій розбігаються податливість s_{66}^E і поздовжна статична діелектрична проникність $\varepsilon_{33}^{\sigma}$. Відзначимо, що параметри фазової діаграми, наведеної в попередній роботі [11] дуже слабо залежать від розщеплення енергій короткосяжних взаємодій і тому практично співпадають з параметрами діаграми рис.3.

Для порівняння, проаналізуємо фазову діаграму $T_C - \sigma_6$, використовуючи розклади Ландау. Розклад термодинамічного потенціалу G за параметром порядку $\eta = \langle \sigma_{qf} \rangle$ і деформацією ε_6 має вигляд

$$G = G_0 + \frac{1}{2} (a_1 \eta^2 + a_2 \eta \varepsilon_6 + a_3 \varepsilon_6^2) + \frac{1}{4} (b_1 \eta^4 + b_2 \eta^3 \varepsilon_6 + b_3 \eta^2 \varepsilon_6^2) + \frac{1}{6} (c_1 \eta^6 + c_2 \eta^5 \varepsilon_6 + c_3 \eta^4 \varepsilon_6^2) - \frac{2\mu}{v} E \eta - \bar{v} \sigma_6 \varepsilon_6, \quad (5.3)$$

де, наприклад, якщо використати вираз для термодинамічного по-

тенціалу, отриманий в розділі II в наближенні чотиричастинкового кластера для моделі, що розглядається

$$a_1 = 4T\varphi_6^c \left(1 - \frac{2\kappa_6\varphi_6^c}{D_6^z}\right), \quad a_2 = \frac{8\kappa_6\psi_6}{D_6^z}, \quad a_3 = \bar{v}c_{66}^{E_0} - \frac{8(1+b)\psi_6^2 + 2a\delta_6^2}{D_6^z T}$$

(всі величини тут взято при $\eta = \varepsilon_6 = 0$).

Істинним (“relevant”) параметром порядку, за яким відбувається фазовий перехід є деяка лінійна комбінація η і ε_6 . Щоб її визначити, здійснимо лінійне перетворення $(\eta, \varepsilon_6) \rightarrow (\xi, \zeta)$

$$\eta = \xi \cos \phi + \zeta \sin \phi, \quad \varepsilon_6 = -\xi \sin \phi + \zeta \cos \phi, \quad \phi = \arctg \frac{a_2}{a_1 + a_3}, \quad (5.4)$$

яке діагоналізує квадратичну форму за (η, ε_6) у розкладі (5.3):

$$a_1\eta^2 + a_2\eta\varepsilon_6 + a_3\varepsilon_6^2 = \xi^2 \left(\frac{a_1 + a_3}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{(a_1 - a_3)^2 + a_2^2} \right) + \zeta^2 \left(\frac{a_1 + a_3}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{(a_1 - a_3)^2 + a_2^2} \right). \quad (5.5)$$

Серед ξ і ζ істинним параметром порядку є той, коефіцієнт при квадраті якого обертається в нуль в точці Кюрі. Оскільки $a_3 \gg |a_1| > 0$, то таким параметром є ξ . Подальший аналіз будемо проводити на основі тієї частини розкладу (5.3), що містить лише степені ξ :

$$G = G_0 + \frac{\tilde{a}}{2}\xi^2 + \frac{\tilde{b}}{4}\xi^4 + \frac{\tilde{c}}{6}\xi^6 - \tilde{E}\xi + G'(\xi, \zeta), \quad (5.6)$$

де

$$\begin{aligned} \tilde{a} &= \frac{a_1 + a_2}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{(a_1 - a_2)^2 + a_2^2}, \\ \tilde{b} &= \frac{b_1}{4} \left(1 - \frac{a_1 - a_3}{\sqrt{(a_1 - a_2)^2 + a_2^2}} \right)^2 + \frac{3b_3}{2} \frac{a_2^2}{(a_1 - a_2)^2 + a_2^2} - \\ &\quad - 2b_2 \left(1 - \frac{a_1 - a_3}{\sqrt{(a_1 - a_2)^2 + a_2^2}} \right) \frac{a_2}{\sqrt{(a_1 - a_2)^2 + a_2^2}}, \\ \tilde{c} &= \frac{1}{4} \left(1 - \frac{a_1 - a_3}{\sqrt{(a_1 - a_2)^2 + a_2^2}} \right)^2 \left[\frac{c_1}{2} \left(1 - \frac{a_1 - a_3}{\sqrt{(a_1 - a_2)^2 + a_2^2}} \right) + \right. \\ &\quad \left. + 3c_2 \frac{a_2}{\sqrt{(a_1 - a_2)^2 + a_2^2}} + \frac{15c_3}{2} \left(1 + \frac{a_1 - a_3}{\sqrt{(a_1 - a_2)^2 + a_2^2}} \right) \right], \\ \tilde{E} &= -\frac{E}{\sqrt{2}} \sqrt{1 - \frac{a_1 - a_3}{\sqrt{(a_1 - a_2)^2 + a_2^2}}} + \bar{v} \frac{\sigma_6}{\sqrt{2}} \sqrt{1 + \frac{a_1 - a_3}{\sqrt{(a_1 - a_2)^2 + a_2^2}}}. \end{aligned}$$

З умови $\tilde{a} = 0$ при $\tilde{E} = 0$ визначаємо температуру Кюрі вільного кристалу

$$4a_1(T_0)a_3(T_0) = a_2^2(T_0).$$

Можна показати, що розраховане за цим рівнянням T_0 співпадає з точним значення температури, при якій обертається в нуль пружна стала c_{66}^E , знайдена за (3.9).

В околі температури фазового переходу при $\tilde{E} = 0$, термодинамічний потенціал $G(\xi)$ має три мінімуми $\xi_{1,3}^2 = (-\tilde{b} - \sqrt{\tilde{b}^2 - 4\tilde{a}\tilde{c}})/2\tilde{c}$ і $\xi_2 = 0$, глибини яких зрівнюються в точці переходу. Отже, температура фазового переходу першого роду T_{C_0} при $\tilde{E} = 0$ визначається з умов

$$\frac{\partial G}{\partial \xi} = 0, \quad G(\xi_{1,3}) = G(0),$$

що еквівалентно

$$3\tilde{b}^2 = 16\tilde{a}\tilde{c},$$

а, оскільки температурна залежність \tilde{a} є практично лінійною

$$\tilde{a} = \tilde{a}'(T - T_0),$$

то

$$T_{C_0} = T_0 + \frac{3\tilde{b}^2}{16\tilde{c}\tilde{a}'}$$

Точки екстремуму термодинамічного потенціала $G(\xi)$ при $\tilde{E} \neq 0$ визначаються рівнянням

$$\tilde{E} = \tilde{a}\xi + \tilde{b}\xi^3 + \tilde{c}\xi^5.$$

З п'яти розв'язків цього рівняння, два відповідають максимумам, а три – $\xi_1 < 0$, $\xi_2 \simeq 0$, і $\xi_3 > 0$ – мінімумам $G(\xi)$. З умови

$$G(\xi_2) = G(\xi_3)$$

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

$$\tilde{E} = -\frac{7\tilde{a}'\tilde{b}}{12\tilde{c}} \frac{1}{\eta_0} (T_C - T_{C_0})$$

(де $\eta_0 = \pm \sqrt{\frac{4\tilde{c}}{-3\tilde{b}}}$, знаки η_0 і поля E співпадають) або, якщо $E_3 = 0$

$$T_C = T_{C_0} + \frac{\sigma_6}{\bar{v}} \left[\frac{12\tilde{c}}{-7\tilde{a}'\tilde{b}} \sqrt{\frac{-3\tilde{b}}{4\tilde{c}} \frac{2}{1 + \frac{a_1 - a_3}{\sqrt{(a_1 - a_2)^2 + a_2^2}}}} \right].$$

Використовуючи термодинамічні умови для критичної точки – рівняння стану і умови рівноваги

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{\tilde{E}} = 0, \quad \frac{\partial \tilde{E}}{\partial \xi} = 0, \quad \frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial \xi^2} = 0,$$

отримуємо значення поля \tilde{E} в критичній точці

$$\tilde{E}^* = \frac{8}{15} \tilde{a} \sqrt{\frac{-3\tilde{b}}{10\tilde{c}}}$$

і рівняння для критичної температури

$$9\tilde{b}^2 = 20\tilde{a}\tilde{c},$$

з якого при $\tilde{a} = \tilde{a}'(T - T_0)$ випливає, що

$$T^* = T_{C0} + \frac{7}{5} \frac{3\tilde{b}^2}{16\tilde{c}\tilde{a}'}, \quad T^* - T_{C0} = \frac{7}{5}(T_{C0} - T_0).$$

Зауважимо, що для того, щоб експериментально спостерігати залежність температури фазового переходу від напруги σ_6 , необхідно прикладати зовнішню напругу до *параелектричного* кристалу і охолоджувати його нижче точки переходу. За відсутності зовнішніх полів чи напруг, в кристалі при його переході у впорядковану фазу з рівною ймовірністю може виникнути додатня або від'ємна спонтанна деформація. Однак, оскільки при наявності напруги σ_6 мінімум термодинамічного потенціалу при $\eta^{(1)}$ того ж знаку, що і σ_6 , є глибшим, ніж протилежний, знак деформації нижче точки переходу буде співпадати зі знаком напруги (подібно, як напрямком поляризації в кристалі співпадає з напрямком зовнішнього поля). Теж саме буде мати місце і при прикладанні напруги до *спонтанно поляризованого і деформованого* кристалу, якщо ця напруга індукує деформацію того ж знаку, що і спонтанна деформація. Якщо ж прикладати напругу до *спонтанно поляризованого і деформованого* кристалу так, що знаки індукованої і спонтанної деформації є протилежними, то система при цьому опиняється не в абсолютному, а лише в локальному мінімумі потенціалу (наприклад, при $\sigma_6 > 0$ $g_{1E}(\eta_1^{(1)}) > g_{1E}(\eta_3^{(1)})$), тобто в метастабільному стані. Теоретично передбачити, коли відбудеться перехід системи в стабільний стан, що вимагає зміни знаку деформації і напрямку поляризації, неможливо. Температура такого переходу буде суттєво залежати від умов проведення експерименту. Можна, однак, стверджувати, що вона не

буде вищою від температури абсолютної нестійкості (точка, в якій зникає локальний мінімум, в якому знаходиться система), причому з ростом напруги σ_6 температура абсолютної нестійкості спадає.

На рис. 4 наведено температурну і баричну залежності деформацій ε_6 кристалу $K(H_{0.11}D_{0.89})_2PO_4$ при різних значеннях напруги σ_6 і різних значеннях температури, а на рис. 5 – аналогічні залежності поляризації P_3 . Як видно, для цих величин характерна однакова поведінка зі зміною температури і напруги. Спонтанна деформація ε_6 і поляризація P_3 при $\sigma_6 = 0$ в сегнетофазі з ростом температури незначно зменшуються, а при $T = T_C$ стрибкоподібно падають до нуля, причому $\Delta P_3 = 4.8 \text{ мкКл/см}^2$. При прикладанні напруги σ_6 величини деформацій ε_6 і поляризації P_3 зростають, а значення $\Delta\varepsilon_6$ і ΔP_3 зменшуються і при $\sigma_6 = \sigma_6^*$ і $T = T_C^*$ $\Delta\varepsilon_6 = 0$ і $\Delta P_3 = 0$. При $\sigma_6 \neq 0$ величини ε_6 і P_3 після фазового переходу не є рівними нулю, а з ростом температури незначно зменшуються. При температурах $T_C < T < T_C^*$ значення ε_6 і P_3 з ростом напруги σ_6 спочатку збільшуються і при значеннях напруг на лінії фазової діаграми стрибкоподібно збільшуються, причому величини $\Delta\varepsilon_6$ і ΔP_3 з ростом напруги зменшуються і стають рівними нулю при $\sigma_6 = \sigma_6^*$. Наступне збільшення напруги приводить до незначного збільшення деформації ε_6 і поляризації P_3 . При температурах $T < T_C$ і $T - T_C > 3 \text{ К}$ значення ε_6 і P_3 збільшуються майже лінійно з ростом напруги σ_6 .

При заміні напруги σ_6 на $-\sigma_6$ абсолютні величини деформації ε_6 і поляризації P_3 не змінюються, але стають від'ємними. Дія механічної напруги σ_6 подібна до прикладання до кристалу зовнішнього електричного поля E_3 , на що вказувалось і в [22].

На рис. 6 наведена залежність податливості s_{66}^E і пружних сталей c_{66}^E і c_{66}^P кристалу $K(H_{0.11}D_{0.89})_2PO_4$ від $\Delta T = T - T_C$ при $\sigma_6 = 0$. На цих же рисунках наведені експериментальні дані для $x = 0.89$ [17] і $x = 0.00$ [12,15]. Як видно, результати теоретичного розрахунку кількісно добре описують експериментальні дані роботи [17] в парафазі. Податливість s_{66}^E при $T \rightarrow T_C$ аномально зростає, а пружна стала c_{66}^E в точці Кюрі падає до нуля. Пружна стала c_{66}^P при $T < T_C$ з ростом температури не змінюється, при $T = T_C$ зменшується приблизно на 6% і в парафазі незначно зростає. Це узгоджується з висновками роботи [24], де показано, що фазовий перехід в KH_2PO_4 не впливає на величину c_{66}^P .

Температурна залежність коефіцієнта п'єзоелектричної деформації d_{36} і коефіцієнта п'єзоелектричної напруги e_{36} кристалу $K(H_{0.11}D_{0.89})_2PO_4$ при $\sigma_6 = 0$ показана на рис. 7. Отримано задовільний кількісний опис на основі розвиненої теорії експерименталь-

них даних роботи [16] для d_{36} і одержаних на основі розрахунку даних для $e_{36} = d_{36}[16]/s_{66}^E[17]$. При $T \rightarrow T_C$ коефіцієнти d_{36} і e_{36} аномально зростають. В сегнетоелектричній фазі розраховані на основі теорії значення коефіцієнтів d_{36} і e_{36} характеризуються різким зменшенням, значно швидшим, ніж в парафазі.

Температурна залежність розрахованих на основі розвиненої теорії константи п'єзоелектричної напруги h_{36} і константи п'єзоелектричної деформації g_{36} при $\sigma_6 = 0$ наведена на рис. 8, де наведені також і отримані на основі експериментальних даних робіт [15,16] значення h_{36} і g_{36} для $x = 0.89$ і дані роботи [12] ($x = 0.00$). П'єзоелектричні сталі h_{36} і g_{36} не мають особливостей при сегнетоелектричному переході і тому їх називають "істинними" п'єзоелектричними константами кристалу.

На рис. 9 показані залежності діелектричних проникностей вільного (ϵ_{33}^o) і затиснутого (ϵ_{33}^s) кристалу $K(H_{0.11}D_{0.89})_2PO_4$ від температури при $\sigma_6 = 0$ і експериментальні дані роботи [16] для ϵ_{33}^s . "Експериментальні" значення діелектричної проникності ϵ_{33}^s розраховані зі співвідношення $\epsilon_{33}^s = \epsilon_{33}^o - 4\pi e_{36}d_{36}$. Отримано задовільний кількісний опис експериментальних даних.

Як видно, навіть без врахування розщеплення верхніх/нижніх дейтронних конфігурацій, можна отримати задовільний опис температурної поведінки усіх діелектричних, п'єзоелектричних і пружних характеристик KD_2PO_4 , пов'язаних з деформацією ϵ_6 , за винятком h_{36} і g_{36} , температурний хід яких в цьому випадку описано дещо гірше, ніж в моделі [11].

Тепер проведемо обговорення результатів впливу механічної напруги σ_6 на пружні, п'єзоелектричні, діелектричні і теплові властивості кристалу $K(H_{0.11}D_{0.89})_2PO_4$.

На рис. 10 наведено температурну і баричну залежності пружної сталі c_{66}^P при різних значеннях напруги σ_6 і температури. Як видно, значення пружної сталі c_{66}^P змінюються з ростом температури і напруги так, як і деформація ϵ_6 і поляризація P_3 .

Температурні залежності податливості s_{66}^E (рис. 11), коефіцієнта п'єзоелектричної деформації d_{36} і напруги e_{36} (рис. 12), а також діелектричної проникності ϵ_{33}^s (рис. 13) при різних значеннях напруги σ_6 характеризуються однаковою закономірністю. Максимальне значення цих величин з ростом напруги зміщується в область вищих температур. При $\sigma_6 < \sigma_6^*$ ці характеристики досягають максимальних значень при температурах, при яких відбувається перехід із сегнето- у "параелектричну" фазу. При $\sigma_6 = \sigma_6^*$ і $T = T_C^*$ має місце фазовий перехід II роду і тому значення цих величин різко

збільшуються.

Подібним є температурний хід констант п'єзоелектричної напруги і п'єзоелектричної деформації g_{36} (рис. 14) при різних значеннях напруги σ_6 . При $\sigma_6 < \sigma_6^*$ спостерігається незначний скачок значень h_{36} і g_{36} , який при $\sigma_6 = \sigma_6^*$ рівний нулю. При $\sigma_6 > \sigma_6^*$ із ростом температури h_{36} і g_{36} збільшуються, асимптотично прямуючи до значень h_{36} , g_{36} при $\sigma_6 = 0$.

Залежності податливості s_{66}^E , коефіцієнтів п'єзоелектричної деформації d_{36} , п'єзоелектричної напруги e_{36} , діелектричної проникності ϵ_{33}^s від напруги σ_6 при різних значеннях температури наведені на рис. 15, 16, 17. При температурах менших від T_C ці характеристики з ростом напруги σ_6 зменшуються і тим сильніше, чим температура ближча до T_C . Для температур $T < T_C^*$ при збільшенні напруги σ_6 названі характеристики спочатку зростають, а при напругах, що відповідають кривій рівноваги фаз, стрибкоподібно зменшуються, причому величина стрибка при $T = T_C^*$ і $\sigma_6 = \sigma_6^*$ дорівнює нулю, наступне збільшення напруги приводить до зменшення значень s_{66}^E , d_{36} , e_{36} і ϵ_{33}^s . При температурах $T > T_C^*$ ці величини плавно зростають при збільшенні напруги, досягаючи максимуму і далі зменшуються при збільшенні напруги. При збільшенні температури значення максимумів знижуються і зсуваються в область більших напруг. При $\Delta T \geq 15$ К значення s_{66}^E , d_{36} , e_{36} і ϵ_{33}^s від напруги σ_6 не залежать.

На рис.18 показані залежності констант п'єзоелектричної напруги h_{36} і п'єзоелектричної деформації g_{36} від напруги σ_6 при різних значеннях температури. При температурах $T \leq T_C$ значення h_{36} і g_{36} зменшуються при збільшенні напруги σ_6 . Якщо $T_C < T < T_C^*$, то константи h_{36} і g_{36} з ростом напруги спочатку незначно зменшуються, при напругах, що відповідають кривій рівноваги фаз зменшуються стрибкоподібно, причому при $\sigma_6 = \sigma_6^*$ величина стрибка рівна нулю і наступне зростання напруги приводить до зменшення значень h_{36} і g_{36} майже за лінійним законом. При температурах $T > T_C^*$ з ростом напруги σ_6 значення величин h_{36} і g_{36} плавно зменшуються.

Розглянемо тепер температурну і баричну залежність поперечної діелектричної проникності кристалу ϵ_{11} . Розрахунки проведено при $\nu_1 - \nu_3 = 10$ К, $\mu_{\perp} = 5.58 \cdot 10^{-18}$ СГСЕ_q · см, $\epsilon_{\infty} = 10$. На рис.19 наведено залежність ϵ_{11} від температури при різних значеннях напруги σ_6 і від напруги при різних значеннях температури. При збільшенні температури величина ϵ_{11} плавно зростає в сегнетофазі; стрибкоподібно збільшується при температурах переходу, причому величина стрибка дорівнює нулю при $\sigma_6 = \sigma_6^*$. При $\sigma_6 = 0$ значення ϵ_{11} з рос-

том температури в парафазі незначно зменшується, а при $\sigma_6 \neq 0$ діелектрична проникність незначно зростає, а потім асимптотично прямує до ε_{11} при $\sigma_6 = 0$. При $\sigma_6 = \sigma_6^*$ величина ε_{11} з ростом температури зростає плавно.

При температурах $T < T_C$ значення ε_{11} зменшується при збільшенні напруги σ_6 . Якщо $T_C < T < T_C^*$, то проникність ε_{11} з ростом напруги спочатку незначно зменшується, при напругах, що відповідають фазовій діаграмі, зменшується стрибкоподібно, а величина стрибка $\Delta\varepsilon_{11}$ при $\sigma_6 = \sigma_6^*$ рівна нулю. При подальшому збільшенні напруги σ_6 величина ε_{11} зменшується майже по лінійному закону. При $T > T_C^*$ проникність ε_{11} зменшується плавно з ростом напруги σ_6 .

На рис.20 наведено залежність теплоємності дейтронної підсистеми кристалу $K(H_{0.11}D_{0.89})_2PO_4$ від температури при різних значеннях напруги σ_6 і залежність ΔC_6^g від напруги σ_6 при різних значеннях температури. В сегнетоелектричній фазі при $\sigma_6 = 0$ величина ΔC_6^g зростає при наближенні температури до T_C і стрибкоподібно спадає в точці переходу, а в парафазі ΔC_6^g з ростом температури практично не змінюється. При збільшенні напруги σ_6 до σ_6^* максимум ΔC_6^g зростає, досягаючи найбільшого значення при $\sigma_6 = \sigma_6^*$, а наступне збільшення напруги приводиться до зменшення максимального значення ΔC_6^g і зсуву його в область вищих температур.

При температурах менших T_C величина ΔC_6^g незначно збільшується при зростанні напруги σ_6 . Для температур $T < T_C^*$ при збільшенні напруги σ_6 значення ΔC_6^g спочатку незначно збільшується, а при напругах кривої фазової діаграми різко зростають, досягаючи максимуму, причому при $T = T_C^*$ і $\sigma_6 = \sigma_6^*$ ΔC_6^g розбігається. Наступне збільшення напруги приводить до плавного зменшення ΔC_6^g . При температурах $T > T_C^*$ теплоємність ΔC_6^g плавно зростає при збільшенні напруги, досягає максимуму і плавно зменшується з ростом σ_6 .

Температурна і барична залежності піроелектричного коефіцієнта p_6^g і коефіцієнта лінійного розширення α_6 аналогічна поведінці теплоємності ΔC_6^g .

Таким чином, нехтування розщепленням енергій верхніх і нижніх дейтронних конфігурацій не змінює якісного характеру впливу зсувної напруги σ_6 на пружні, п'єзоелектричні, діелектричні і теплові властивості кристалу $K(H_{0.11}D_{0.89})_2PO_4$. Ефекти, зумовлені цією напругою, пов'язані, в основному, зі зміною характеру фазового переходу, а саме наближенням роду фазового переходу до другого та його подальше розмиванням. Тому, по перше, ці ефекти помітні ли-

ше у вузькій області температур поблизу точки переходу і, по друге, є ідентичними в моделі роботи [11] і в моделі, що розглядається тут.

6. Заключні зауваження

В даній роботі наведено спрощений варіант мікроскопічної моделі впливу напруги σ_6 на фазовий перехід, діелектричні, пружні, п'єзоелектричні та теплові властивості дейтерованих сегнетоелектриків типу KD_2PO_4 , в якому не враховано зумовлені деформацією ε_6 розщеплення енергій верхніх/нижніх дейтронних конфігурацій.

На відміну від гідростатичного та одновісного $p = -\sigma_3$ тисків, напруга σ_6 понижає симетрію високотемпературної фази до симетрії фази низькотемпературної. Подібно до електричного поля E_3 , напруга σ_6 індукуює в кристалах типу KD_2PO_4 деформацію ε_6 і, внаслідок п'єзоелектричного ефекту, поляризацію P_3 .

В наших попередніх роботах було показано, що важливу роль у залежностях температури фазового переходу та діелектричних характеристик кристалів з водневими зв'язками сім'ї KN_2PO_4 від тисків, що не змінюють симетрії системи, відіграють відповідні баричні зміни гететрії водневих зв'язків, і, зокрема, віддалі δ між положеннями рівноваги дейтрона на зв'язку. Напруга σ_6 на віддалі δ , скоріш за все, суттєво не впливає. Натомість вона змінює кут між водневими зв'язками, перпендикулярними у недеформованому парелектричному кристалі, та деформує групи PO_4 , що приводить до розщеплення енергій дейтронних конфігурацій.

Згідно даної моделі, основним механізмом впливу напруги σ_6 на фізичні властивості сегнетоелектриків типу KD_2PO_4 є п'єзоелектрична взаємодія, внаслідок якої в кристалі виникають ефективні поля, дія яких, з міркувань симетрії, аналогічна до дії зовнішнього електричного поля, прикладеного вздовж сегнетоелектричної осі.

Як показано в роботі, температура фазового переходу підвищується з напругою σ_6 , а рід переходу наближається до другого. На побудованій фазовій діаграмі, яка має таку ж топологію, як і діаграма більш строгої моделі [11] та передбачена у феноменологічному підході $T_C - E_3$ діаграма, мають місце дві симетричні критичні точки, в яких відбуваються фазові переходи другого роду та закінчуються лінії рівноваги фаз. Напруги, вище критичних розмивають фазовий перехід і приводять до плавних температурних залежностей поляризації та деформації. Відповідно, підвищення напруги σ_6 повинно приводити до збільшення пікових значень тих фізичних характеристик кристалу, які мають особливості в точці переходу (поздовжної

діелектричної проникності, податливості s_{66}^E , п'єзомодулів d_{36} і e_{36} та теплоємності). Найбільшими є ці значення при критичних напругах, а вищі напруги згладжують температурні залежності згаданих характеристик.

Врахування п'єзоелектричного ефекту в розвиненій моделі дає можливість при належному виборі параметрів теорії кількісно описати експериментальні дані для температурних залежностей ряду діелектричних, пружних, п'єзоелектричних і теплових характеристик кристалів при відсутності зовнішньої напруги, навіть при нехтуванні розщепленням енергій верхніх/нижніх дейтронних конфігурацій. Необхідні подальші експериментальні дослідження для уточнення значень параметрів теорії та перевірки її передбачень щодо вигляду $T_C - \sigma_6$ фазової діаграми та можливого впливу напруги σ_6 на фізичні характеристики кристалів.

Література

1. Стасюк І.В., Билецкий І.Н. Влияние всестороннего и одноосного давления на сегнетоэлектрический фазовый переход в кристаллах типа KH_2PO_4 . // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1983, т.47, №4, с. 705-709.
2. Стасюк І.В., Билецкий І.Н., Стягар О.Н. Индуцированные внешним давлением фазовые переходы в кристаллах KD_2PO_4 . // Укр. физ. журн., 1986, т.31, №4, с. 567-571.
3. Стасюк І.В., Билецкий І.Н. Фазовые переходы в однооснодеформированных сегнетоэлектриках типа KD_2PO_4 . // Препр. ИТФ-83-93Р, Киев, 1983, с. 24.
4. Stasyuk I.V., Zachek I.R., Levitskii R.R., Kukushkin K.V. Influence of the Uniaxial Stress $\sigma_{xx} - \sigma_{yy}$ on the Phase Transition and Thermodynamic Properties of the KD_2PO_4 -Type Hydrogen Bonded Ferroelectrics. // Preprint, ICMP-93-11E, Kyiv, 1993, 37 p.
5. Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Zachek I.R., Krokhamalski T.Ye., Duda A.S. Uniaxial pressure $\sigma_1 - \sigma_2$ influence on phase transition and physical properties of the KD_2PO_4 -type hydrogen bonded ferroelectrics. // Preprint, ICMP-97-11E, Lviv, 1997, 22 p.
6. 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. // Cond. Matt. Phys., 1996, No 8, p. 129-156.
7. 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. // Preprint, ICMP-96-12E, Lviv, 1996, 42 p.
8. Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Zachek I.R., Duda A.S., Moina A.P., Romanyuk N.O., Stadnyk V.I., Chervony R.G., Shcherbina Ye.V. Uniaxial pressure influence on phase transition and physical properties of highly deuterated $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ -type ferroelectrics. // Preprint, ICMP-96-18E, Lviv, 1996, 36 p.
9. Glauber R.J. Time-dependent statistics of the Ising model. // J. Math. Phys., 1963, v. 4, N 2, p. 294-307.
10. Yomosa S., Nagamija T. The Phase Transition and the Piezoelectric Effect of KH_2PO_4 . // Progr. Ther. Phys., 1949, vol. 4, p. 263-274.
11. Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Zachek I.R., Moina A.P., Duda A.S. Influence of shear stress σ_6 on the phase transition and physical properties of KD_2PO_4 type ferroelectrics. I. // Preprint ICMP-99-E, Lviv, 1999, 40 p.
12. Мэзон У. Пьезоэлектрические кристаллы и их применение в ультразвуке. // ИЛ, 1952.
13. Bantle W., Caffish C. Helv. Phys. Acta, 1943, vol. 16, p. 235.
14. Von Arx A., Bantle W. Helv. Phys. Acta, 1943, vol. 16, p. 211.
15. Brody E.M., Cummins H.Z. Phys. Rev. Lett., 1968, vol. 21, p. 1263.
16. Шувалов Л.А., Желудев И.С., Мнацаканян А.В., Лудупов Ц.-Ж., Фиала И. Сегнетоэлектрические аномалии диэлектрических и пьезоэлектрических свойств кристаллов RbH_2PO_4 и KD_2PO_4 . // Изв. АН СССР, сер. физ., 1967, т. 31, N 11, с. 1919-1922.
17. Шувалов Л.А., Мнацаканян А.В. Упругие свойства кристаллов дидейтерофосфата калия (KD_2PO_4) в широком диапазоне температур. // Кристаллография, 1966, т. 11, №2, с. 222-226.
18. I.V.Stasyuk, R.R.Levytsky, N.A.Korinevskii. Collective vibrations of protons in compounds of KH_2PO_4 -type. The cluster approximation. // phys. stat. sol. (b), 1979, vol.91, No 2, p. 541-550.
19. Levitskii R.R., Stasyuk I.V., Korinevskii N.A. Dynamics of ferroactive crystals of orthophosphate type. // Ferroelectrics, 1978, vol. 21, p.481-483.
20. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Миц И.Е. Термодинамика и продольная релаксация в сегнетоэлектриках типа $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$. // Препр. ИТФ-87-114Р, Киев, 1987. с. 48.
21. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Миц И.Е. Поперечная релаксация в сегнетоэлектриках типа $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$. // Препр. ИТФ-87-115Р, Киев, 1987. с. 48.
22. Devonshire A.F. Theory of ferroelectrics. // Adv. Phys., 1954, vol. 3, No 10, p. 85-130.

23. Merz W.J. Double hysteresis loop of BaTiO₃ at the Curie point. // Phys. Rev., 1953, vol. 91, No 3, p. 513-517.
 24. Baumgartner H. // Helv. Phys. Acta, 1950, vol. 23, p. 651.

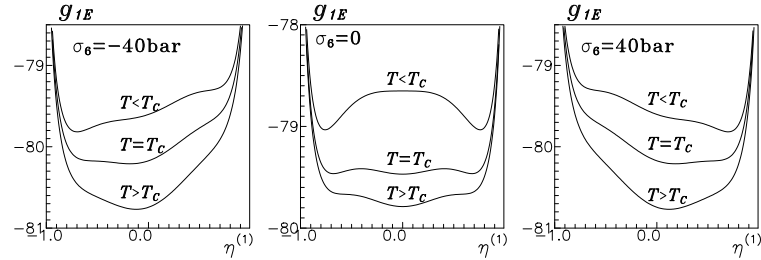


Рис. 2. Залежність термодинамічного потенціалу g_{1E} від параметра порядку $\eta^{(1)}$ при різних значеннях напруги σ_6 .

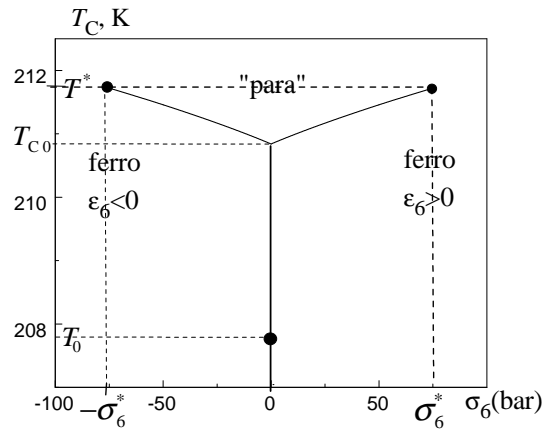


Рис. 3. $T_C - \sigma_6$ фазова діаграма кристалу KD₂PO₄.

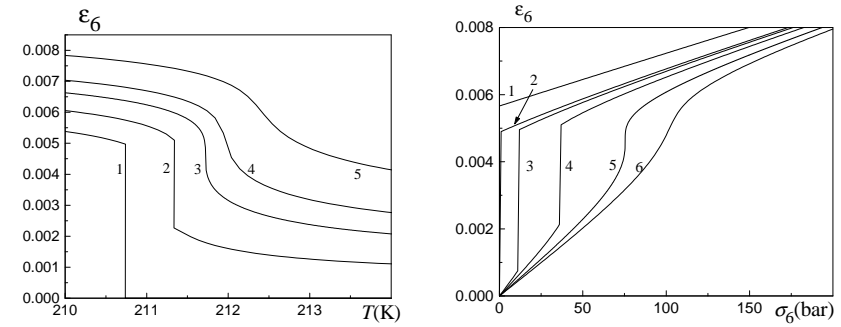


Рис. 4. Залежності деформацій ε_6 від температури при різних значеннях напруги σ_6 (bar) (зліва): 1 – 0; 2 – 10; 3 – 30; 4 – 59.5; 5 – 100 і від напруги σ_6 при різних значеннях температури T (K) (справа): 1 – 210.0; 2 – 211.34; 3 – 211.6; 4 – 212.0; 5 – 212.4; 6 – 212.63; 7 – 213.0; 8 – 213.5; 9 – 214.0.

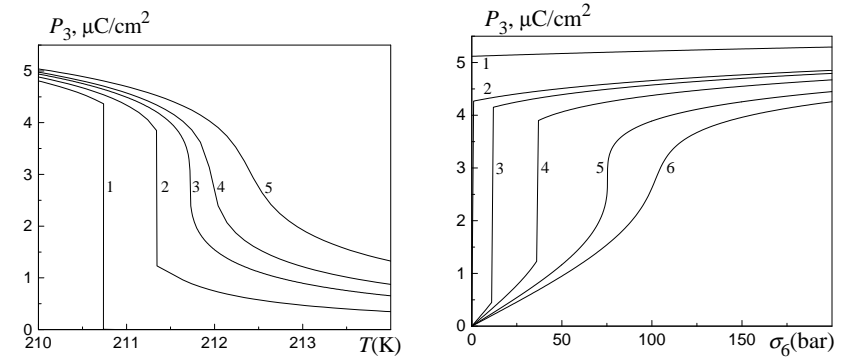


Рис. 5. Залежності поляризації P_3 від температури при різних значеннях напруги σ_6 (bar) (зліва): 1 – 0; 2 – 10; 3 – 30; 4 – 59.5; 5 – 100 і від напруги σ_6 при різних значеннях температури T (K) (справа): 1 – 210.0; 2 – 211.34; 3 – 211.6; 4 – 212.0; 5 – 212.4; 6 – 212.63; 7 – 213.0; 8 – 213.5; 9 – 214.0.

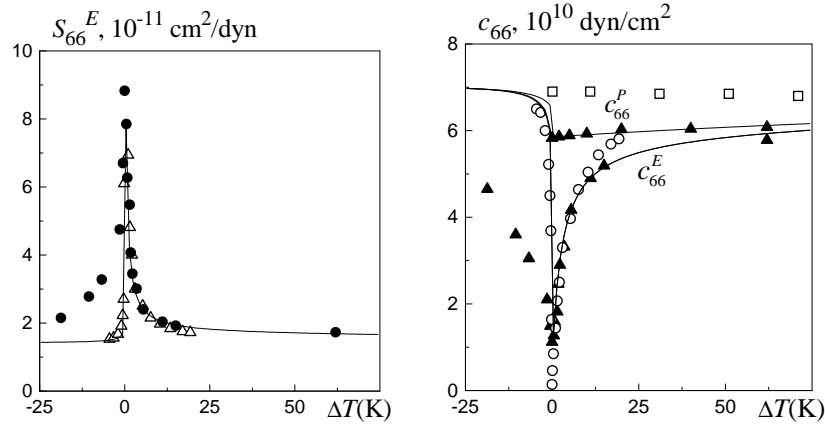


Рис. 6. Температурна залежність податливості s_{66}^E : \bullet - [17], Δ - $s_{66}^E = 1/c_{66}^E$ [15] та пружних сталей c_{66}^P і c_{66}^E : \blacktriangle - $c_{66}^E = 1/s_{66}^E$ [17], $c_{66}^P = \frac{1}{S_{66}^E} + \frac{d_{36}^2}{S_{66}^E \chi_{33}^E}$ [16,17]; \circ - [15]; \square - [12].

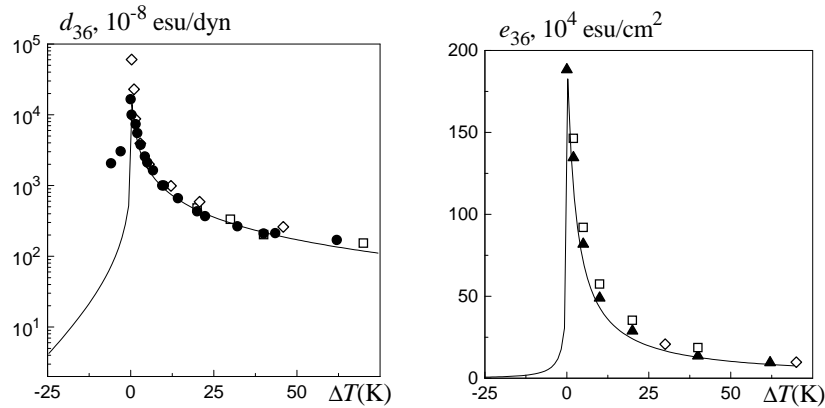


Рис. 7. Температурна залежність коефіцієнта п'єзоелектричної деформації d_{36} (зліва, експериментальні точки взяті з робіт [16] - \bullet ($x = 0.89$), [13,14] - \diamond ($x = 0.00$), [12] - \square ($x = 0.00$)) і коефіцієнта п'єзоелектричної напруги e_{36} (справа, \blacktriangle - $e_{36} = \frac{d_{36}[16]}{S_{66}^E[17]}$; \diamond - [13,14], \square - [12]).

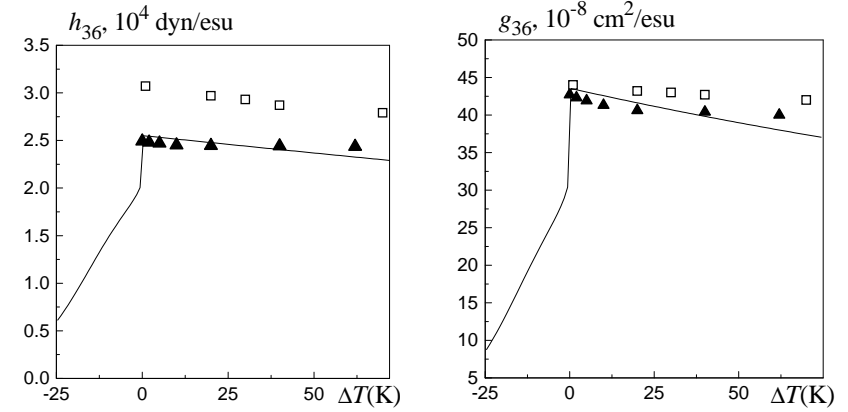


Рис. 8. Температурна залежність константи п'єзоелектричної напруги h_{36} (зліва, \blacktriangle - $h_{36} = \frac{d_{36}[16]}{S_{66}^E \chi_{33}^E}$ [17], \square - [12]) і константи п'єзоелектричної деформації g_{36} (справа, \blacktriangle - $g_{36} = \frac{d_{36}}{\chi_{33}^E}$ [5], \square - [12]).

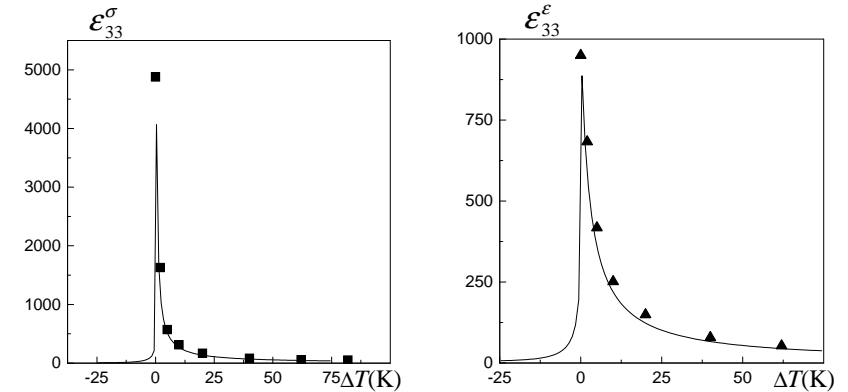


Рис. 9. Температурна залежність діелектричної проникності вільного кристалу ϵ_{33}^σ (зліва, \blacksquare - [16]) і діелектричної проникності затиснутого кристалу ϵ_{33}^ϵ (справа, \blacktriangle - $\epsilon_{33}^\epsilon = \epsilon_{33}^\sigma - \frac{d_{36}^2}{S_{66}^E}$ [16,17]).

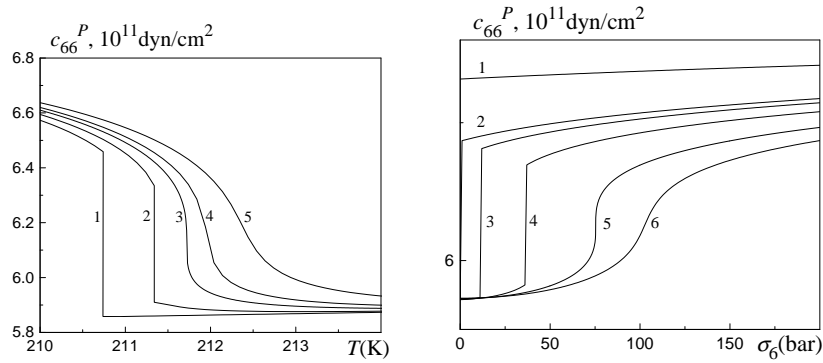


Рис. 10. Залежності пружної сталі c_{66}^P від температури при різних значеннях напруги σ_6 (bar) (зліва): 1 – 0; 2 – 10; 3 – 30; 4 – 59.5; 5 – 100 і від напруги σ_6 при різних значеннях температури T (K) (справа): 1 – 210.0; 2 – 211.34; 3 – 211.6; 4 – 212.0; 5 – 212.4; 6 – 212.63; 7 – 213.0; 8 – 213.5; 9 – 214.0.

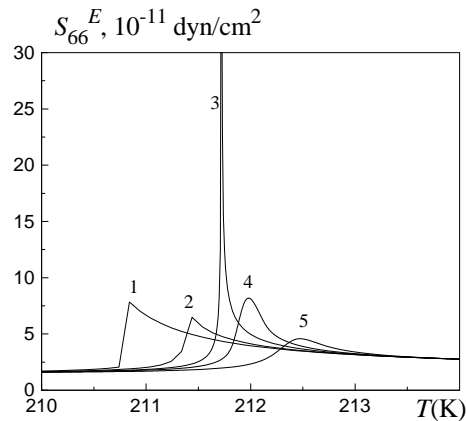


Рис. 11. Температурна залежність податливості s_{66}^E при різних значеннях напруги σ_6 (bar): 1 – 0; 2 – 10; 3 – 30; 4 – 59.5; 5 – 100. Експериментальні точки взяті з [17] ($x = 0.89$).

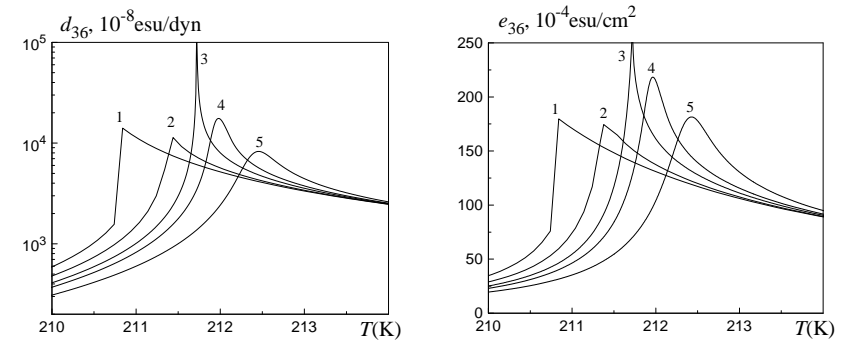


Рис. 12. Температурні залежності коефіцієнта п'єзоелектричної деформації d_{36} і коефіцієнта п'єзоелектричної напруги e_{36} при різних напругах σ_6 (bar): 1 – 0; 2 – 10; 3 – 30; 4 – 59.5; 5 – 100. Експериментальні точки для d_{36} взяті з роботи [16]; \blacktriangle – $e_{36} = \frac{d_{36}^{[16]}}{S_{66}^E [17]}$.

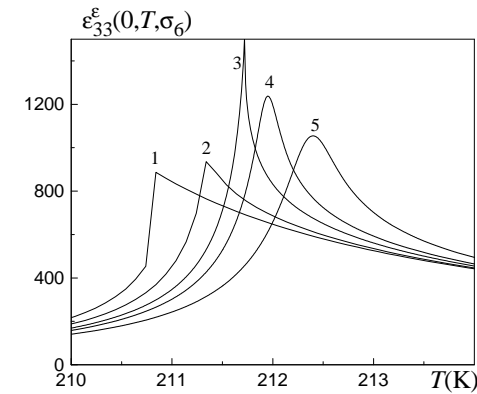


Рис. 13. Залежність діелектричної проникності ϵ_{33}^E від температури при різних напругах σ_6 (bar): 1 – 0; 2 – 10; 3 – 30; 4 – 59.5; 5 – 100. \blacktriangle – $\epsilon_{33}^E = \epsilon_{33}^\sigma - \frac{d_{36}^2}{S_{66}^E}$ [16,17].

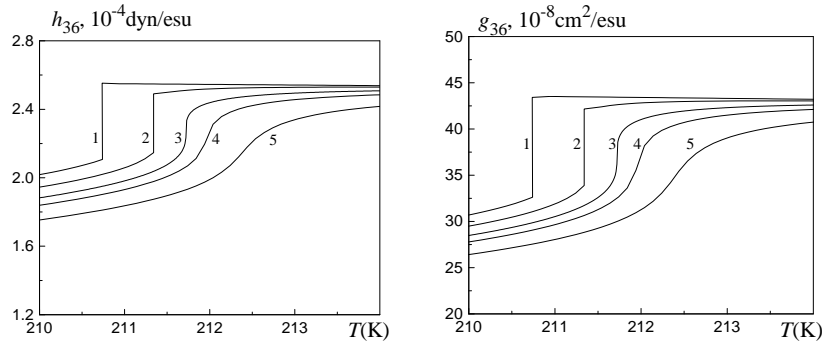


Рис. 14. Температурні залежності константи п'єзоелектричної напруги h_{36} і константи п'єзоелектричної деформації g_{36} при різних значеннях напруги σ_6 (bar): 1 – 0; 2 – 10; 3 – 30; 4 – 59.5; 5 – 100. \blacktriangle – $h_{36} = \frac{d_{36}}{S_{66}^E \chi_{66}^E}$ [16,17]; \blacktriangle – $g_{36} = \frac{d_{36}}{\chi_{66}^E}$ [16].

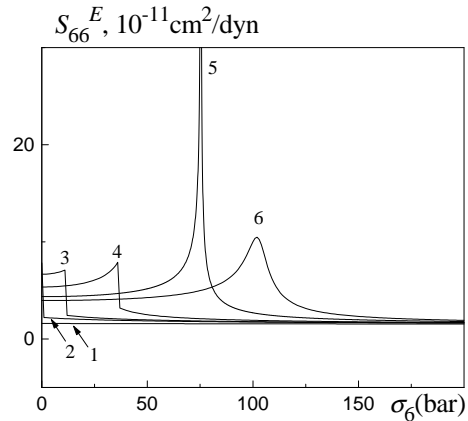


Рис. 15. Залежність податливості s_{66}^E від напруги σ_6 при різних значеннях температури T (K): 1 – 210.0; 2 – 211.34; 3 – 211.6; 4 – 212.0; 5 – 212.4; 6 – 212.63; 7 – 213.0; 8 – 213.5; 9 – 214.0.

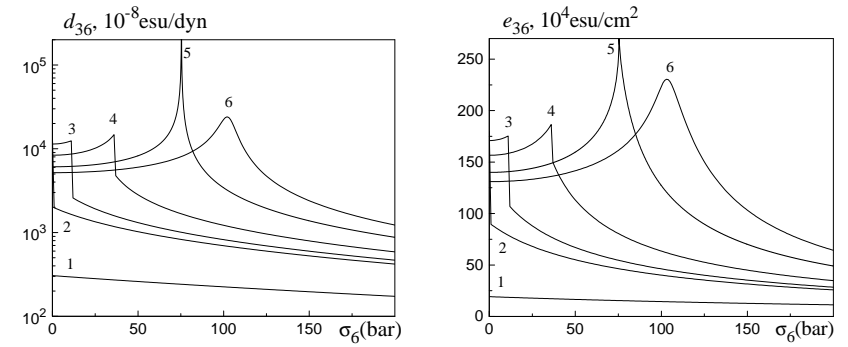


Рис. 16. Залежність коефіцієнта п'єзоелектричної деформації d_{36} і коефіцієнта п'єзоелектричної напруги e_{36} від напруги σ_6 при різних температурах T (K): 1 – 210.0; 2 – 211.34; 3 – 211.6; 4 – 212.0; 5 – 212.4; 6 – 212.63; 7 – 213.0; 8 – 213.5; 9 – 214.0.

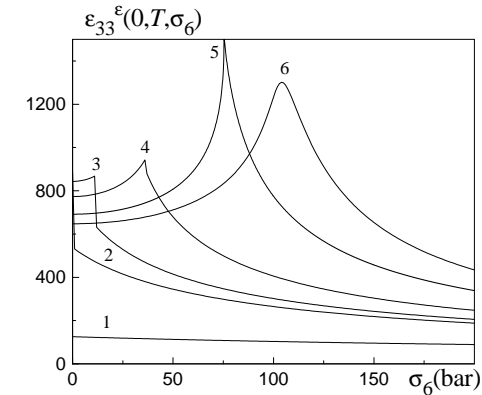


Рис. 17. Залежність діелектричної проникності ϵ_{33}^{ϵ} від напруги σ_6 при різних значеннях температури T (K): 1 – 210.0; 2 – 211.34; 3 – 211.6; 4 – 212.0; 5 – 212.4; 6 – 212.63; 7 – 213.0; 8 – 213.5; 9 – 214.0.

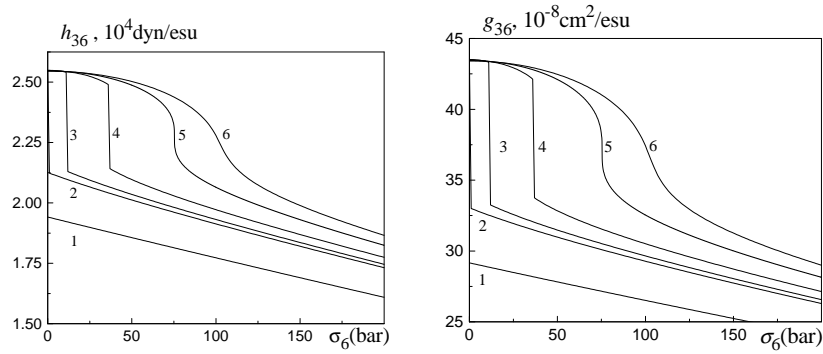


Рис. 18. Залежність константи п'єзоелектричної напруги h_{36} і константи п'єзоелектричної деформації g_{36} від напруги σ_6 при різних значеннях температури T (К): 1 – 210.0; 2 – 211.34; 3 – 211.6; 4 – 212.0; 5 – 212.4; 6 – 212.63; 7 – 213.0; 8 – 213.5; 9 – 214.0.

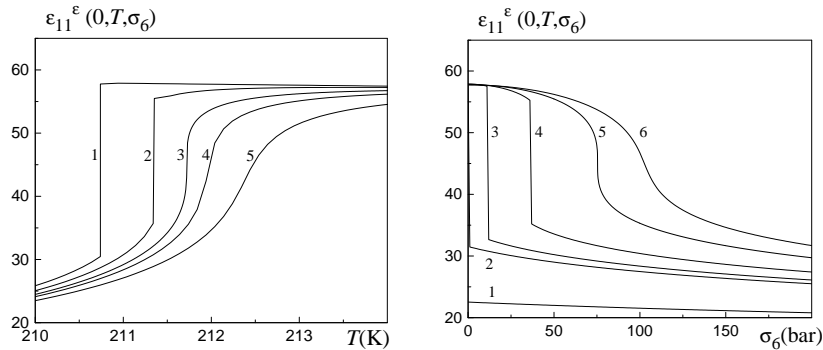


Рис. 19. Залежності діелектричної проникності ϵ_{11}^{ϵ} від температури при різних значеннях напруги σ_6 (бар) (зліва): 1 – 0; 2 – 10; 3 – 30; 4 – 59.5; 5 – 100 і від напруги σ_6 при різних значеннях температури T (К) (справа): 1 – 210.0; 2 – 211.34; 3 – 211.6; 4 – 212.0; 5 – 212.4; 6 – 212.63; 7 – 213.0; 8 – 213.5; 9 – 214.0.

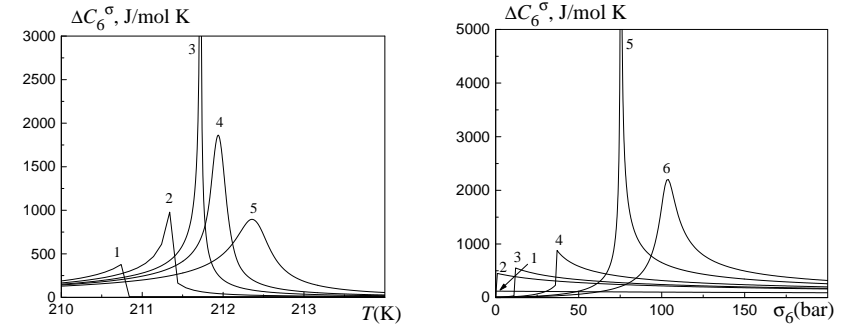


Рис. 20. Залежності теплоємності ΔC_6^{σ} від температури при різних значеннях напруги σ_6 (бар) (зліва): 1 – 0; 2 – 10; 3 – 30; 4 – 59.5; 5 – 100 і від напруги σ_6 при різних значеннях температури T (К) (справа): 1 – 210.0; 2 – 211.34; 3 – 211.6; 4 – 212.0; 5 – 212.4; 6 – 212.63; 7 – 213.0; 8 – 213.5; 9 – 214.0.

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/>)

Ігор Васильович Стасюк
Роман Романович Левицький
Ігор Романович Зачек
Алла Пилипівна Моїна
Андрій Степанович Дуда

ВПЛИВ НАПРУГИ ЗСУВУ σ_6 НА ФАЗОВИЙ ПЕРЕХІД І ФІЗИЧНІ
ВЛАСТИВОСТІ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ ТИПУ KD_2PO_4 . II.

Роботу отримано 17 грудня 1999 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу теорії модельних
спінових систем

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені