

ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-03-02U

Р.Р.Левицький, І.Р.Зачек, А.С.Вдович

ВПЛИВ НАПРУГИ ЗСУВУ σ_4 НА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ ТИПУ $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$

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

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

Вплив напруги зсуву σ_4 на фізичні властивості антисегнетоелектриків типу $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$

Р.Р.Левицький, І.Р.Зачек, А.С.Вдович

Анотація. В наближенні чотиричастинкового кластера в рамках моделі протонного впорядкування досліджується зсувної напруги σ_4 на фазовий перехід, статичні діелектричні, пружні, п'єзоелектричні та теплові властивості дейтерованих антисегнетоелектриків типу $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Розраховано термодинамічні потенціали при наявності напруги σ_4 . Проведено числовий аналіз отриманих результатів в параелектричній фазі, знайдено набір параметрів, які забезпечують хороший опис наявних експериментальних даних.

Influence of shear stress σ_4 on physical properties of $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ type antiferroelectrics

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

Abstract. Within the four-particle cluster approximation for the proton ordering model we study the influence of shear stress σ_4 on the phase transition, static dielectric, elastic and thermal properties of deuterated $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ type ferroelectrics. Thermodynamic potentials of the crystals in the presence of stress σ_4 are calculated. Numerical analysis of the obtained results in paraelectric phase is performed, and the set of the theory parameters providing the best fit to the available experimental data is found.

Подається в Condensed Matter Physics
Submitted to Condensed Matter Physics

1. Вступ

В роботах [1, 2] описані ефекти, викликані зовнішніми тисками (гідростатичним та одновісним σ_3), що не знижують симетрію кристалу DADP, а в [3] розраховані діелектричні, пружні та п'єзоелектричні характеристики, які зв'язані з прикладанням зовнішніх електричного поля E_3 і механічної напруги σ_6 . В даній роботі отримуються співвідношення поперечної діелектричної проникності, пружних і п'єзоелектричних характеристик кристалу DADP, зумовлені прикладанням зовнішніх електричного поля E_1 і механічної напруги σ_4 і проводиться порівняння отриманих результатів теорії з експериментальними даними роботи [4].

2. Гамільтоніан кристалу

Розглянемо систему дейтронів, що рухаються на O-D...O зв'язках у дейтерованих антисегнетоелектричних ортофосфатах (ДАСОФ). Елементарна комірка Браве ДАСОФ складається з двох тетраедрів PO_4 з чотирма водневими зв'язками, що відносяться до одного з тетраедрів, а водневі зв'язки, що підходять до другого тетраедра, належать чотирьом найближчим структурним елементам, які його оточують. На рис. 1 ①, ②, ③ і ④ – водневі зв'язки, 1, 2 – положення дейтронів на зв'язках. В основному стані, який реалізується в ДАСОФ у площині ab , має місце наступна конфігурація дейтронів (рис.1). Спонтанна поляризація в кристалі дорівнює нулю внаслідок антиполярного розміщення дипольних моментів зв'язків.

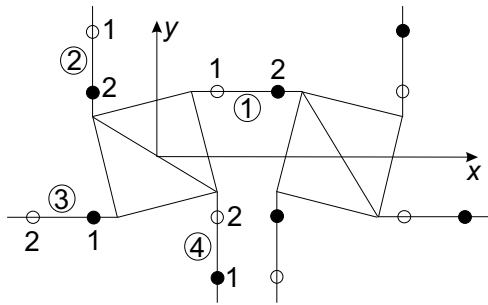


Рис. 1. ①, ②, ③, ④ нумерують водневі зв'язки, а 1, 2 – можливі положення протонів на зв'язках. Показано одну з числа можливих антисегнетоелектричних протонних конфігурацій.

Гамільтоніан дейтронної системи ДАСОФ з врахуванням короткосяжних і далекосяжних взаємодій і при прикладанні зовнішнього поля E_1 вздовж a -осі кристалу і напруги $\sigma_{yz} = \sigma_4$ має такий вигляд:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & N \frac{\bar{v}}{2} c_{11}^{E0} \varepsilon_1^2 + N \bar{v} c_{12}^{E0} \varepsilon_1 \varepsilon_2 + N \bar{v} c_{13}^{E0} \varepsilon_1 \varepsilon_3 + N \frac{\bar{v}}{2} c_{22}^{E0} \varepsilon_2^2 + N \bar{v} c_{23}^{E0} \varepsilon_2 \varepsilon_3 + \\ & + N \frac{\bar{v}}{2} c_{11}^{E0} \varepsilon_3^2 + N \frac{\bar{v}}{2} c_{44}^{E0} \varepsilon_4^2 - N \bar{v} e_{14}^0 E_1 \varepsilon_4 - N \frac{\bar{v}}{2} \chi_{11}^{\varepsilon 0} E_1^2 + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{qf q'f'} 2\mu F_{qf}(4) \frac{\langle \sigma_{q'f'} \rangle}{2} + \hat{H}_{\text{к.в.}}(4) - \sum_{qf} [2\mu F_{qf}(4) + \mu_{f1} E_1] \frac{\sigma_{qf}}{2}. \end{aligned} \quad (2.1)$$

В (2.1) c_{ij}^{E0} – “затравочні” пружні сталі при постійному полю, e_{14}^0 – “затравочний” коефіцієнт п'єзоелектричної напруги, $\chi_{11}^{\varepsilon 0}$ – “затравочна” діелектрична сприйнятливість. Симетрія “затравочних” коефіцієнтів відповідає орторомбічному класу і точковій групі 222, що властиві кристалу $NH_4H_2PO_4$ у низькотемпературній фазі.

В гамільтоніані (2.1) доданок $\hat{H}_{\text{к.в.}}$ описує короткосяжні конфігураційні взаємодії дейтронів поблизу тетраедрів типу “А” і типу “В”; σ_{qf} – оператор z -компоненти квазіспіна дейтрона, який знаходиться в q -ій комірці на f -ому зв'язку ($\sigma_{qf} = \pm 1$); F_{qf} – внутрішні поля, які включають в себе як ефективну далекосяжну взаємодію між дейтронами (враховану в наближенні молекулярного поля), що включає і непряму взаємодію дейтронів через коливання ґратки, так і додаткові внутрішні поля, які зв'язані з деформаціями ε_i і ε_4 :

$$\begin{aligned} 2\mu F_{q1}(4) = & 2 \sum_{q'} \left\{ \frac{1}{4} [J_{11}^0(qq') + \sum_i \psi_{1i}(qq') \varepsilon_i] \langle \sigma_{q'1} \rangle + \right. \\ & + \frac{1}{4} [J_{12}^0(qq') + \sum_i \psi_{2i}(qq') \varepsilon_i] \langle \sigma_{q'2} \rangle + \\ & + \frac{1}{4} [J_{13}^0(qq') + \sum_i \psi_{3i}(qq') \varepsilon_i] \langle \sigma_{q'3} \rangle + \\ & \left. + \frac{1}{4} [J_{12}^0(qq') + \sum_i \psi_{2i}(qq') \varepsilon_i] \langle \sigma_{q'4} \rangle \right\} - \\ & - 2\psi_4^0 \varepsilon_4 - 2 \sum_i \psi_{4i} \varepsilon_i \varepsilon_4, \end{aligned}$$

$$2\mu F_{q2}(4) = 2 \sum_{q'} \left\{ \frac{1}{4} [J_{12}^0(qq') + \sum_i \psi_{2i}(qq') \varepsilon_i] \langle \sigma_{q'1} \rangle + \right.$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{4} [J_{11}^0(qq') + \sum_i \psi_{1i}(qq') \varepsilon_i] \langle \sigma_{q'2} \rangle + \\
& + \frac{1}{4} [J_{12}^0(qq') + \sum_i \psi_{2i}(qq') \varepsilon_i] \langle \sigma_{q'3} \rangle + \\
& + \frac{1}{4} [J_{13}^0(qq') + \sum_i \psi_{3i}(qq') \varepsilon_i] \langle \sigma_{q'4} \rangle \Big\}, \\
2\mu F_{q3}(4) = & 2 \sum_{q'} \left\{ \frac{1}{4} [J_{13}^0(qq') + \sum_i \psi_{3i}(qq') \varepsilon_i] \langle \sigma_{q'1} \rangle + \right. \\
& + \frac{1}{4} [J_{12}^0(qq') + \sum_i \psi_{2i}(qq') \varepsilon_i] \langle \sigma_{q'2} \rangle + \\
& + \frac{1}{4} [J_{11}^0(qq') + \sum_i \psi_{1i}(qq') \varepsilon_i] \langle \sigma_{q'3} \rangle + \\
& + \left. \frac{1}{4} [J_{12}^0(qq') + \sum_i \psi_{2i}(qq') \varepsilon_i] \langle \sigma_{q'4} \rangle \right\} + \\
& + 2\psi_4^0 \varepsilon_4 + 2 \sum_i \psi_{4i} \varepsilon_i \varepsilon_4, \\
2\mu F_{q4}(4) = & 2 \sum_{q'} \left\{ \frac{1}{4} [J_{12}^0(qq') + \sum_i \psi_{2i}(qq') \varepsilon_i] \langle \sigma_{q'1} \rangle + \right. \\
& + \frac{1}{4} [J_{13}^0(qq') + \sum_i \psi_{3i}(qq') \varepsilon_i] \langle \sigma_{q'2} \rangle + \\
& + \frac{1}{4} [J_{12}^0(qq') + \sum_i \psi_{2i}(qq') \varepsilon_i] \langle \sigma_{q'3} \rangle + \\
& + \left. \frac{1}{4} [J_{11}^0(qq') + \sum_i \psi_{1i}(qq') \varepsilon_i] \langle \sigma_{q'4} \rangle \right\},
\end{aligned} \quad (2.2)$$

де $J_{ff'}(qq')$ – компоненти тензора далекодії, які розкладені за деформаціями ε_i , обмежуючись лінійними доданками, ψ_{ij} , ψ_4^0 , ψ_{4i} – деформаційні потенціали, $\mu = e\delta$ – дипольний момент дейтронного зв'язку, δ – відстань між двома можливими положеннями дейтрона на зв'язку. В (2.1) $\bar{v} = \frac{v}{k_B}$, де v – об'єм елементарної комірки.

Отримаємо тепер гамільтоніан $\hat{H}_{к.в.}$. При прикладанні механічної напруги σ_4 і при деформаціях ε_i енергії конфігурації дейтронів розщеплюються. В табл. 1 наведені всі можливі конфігурації дейтронів, які оточують тетраедр PO_4 , і їх енергії.

Табл. 1.

i	$\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4$	E_{i4}	i	$\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4$	E_{i4}
1	+++	$\varepsilon_s^0 + \bar{\delta}_{s1}\varepsilon_1 + \bar{\delta}_{s2}\varepsilon_2 + \bar{\delta}_{s3}\varepsilon_3$	9	++-+	$\varepsilon_1^0 + \bar{\delta}_{11}\varepsilon_1 + \bar{\delta}_{12}\varepsilon_2 + \bar{\delta}_{13}\varepsilon_3 + \bar{\delta}_{14}\varepsilon_4$
2	----		10	--+-	
3	+--+	$\varepsilon_0^0 + \bar{\delta}_{01}\varepsilon_1 + \bar{\delta}_{02}\varepsilon_2 + \bar{\delta}_{03}\varepsilon_3$	11	-+++	$\varepsilon_1^0 + \bar{\delta}_{11}\varepsilon_1 + \bar{\delta}_{12}\varepsilon_2 + \bar{\delta}_{13}\varepsilon_3 - \bar{\delta}_{14}\varepsilon_4$
4	-+-+		12	+---	
5	++--		13	----+	
6	--++	$\varepsilon_a^0 + \bar{\delta}_{a1}\varepsilon_1 + \bar{\delta}_{a2}\varepsilon_2 + \bar{\delta}_{a3}\varepsilon_3$	14	+++-	$\varepsilon_1^0 + \bar{\delta}_{11}\varepsilon_1 + \bar{\delta}_{12}\varepsilon_2 + \bar{\delta}_{13}\varepsilon_3$
7	-++-		15	-+--	
8	+--+		16	+--+	

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

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{к.в.}}(4) &= \sum_{q=1}^N \sum_{i=1}^{16} E_{i4} [\hat{N}_i^A(q) + \hat{N}_i^B(q)] = \\ &= \sum_q \left\{ (V_a + \delta_4 \varepsilon_4) \frac{\sigma_{q1} \sigma_{q2}}{2} + (V_a - \delta_4 \varepsilon_4) \frac{\sigma_{q2} \sigma_{q3}}{2} + \right. \\ &+ (V_a - \delta_4 \varepsilon_4) \frac{\sigma_{q3} \sigma_{q4}}{2} + (V_a + \delta_4 \varepsilon_4) \frac{\sigma_{q4} \sigma_{q1}}{2} + \\ &\left. + U_a \left(\frac{\sigma_{q1} \sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q2} \sigma_{q4}}{2} \right) + \Phi_a \frac{\sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q3} \sigma_{q4}}{2} \right\} + \sum_{q=1}^N \sum_{i=1}^{16} E_{i4} \hat{N}_i^B(q), \end{aligned} \quad (2.3)$$

де використані такі позначення:

$$\begin{aligned} V_a &= \frac{1}{2} \varepsilon'^0 - \frac{1}{2} w_1'^0 + \frac{1}{2} \sum_i \delta_{si} \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_i \delta_{0i} \varepsilon_i, \\ U_a &= \frac{1}{2} \varepsilon'^0 + \frac{1}{2} w_1'^0 + \frac{1}{2} \sum_i \delta_{si} \varepsilon_i + \frac{1}{2} \sum_i \delta_{0i} \varepsilon_i, \\ \Phi_a &= 2 \varepsilon'^0 - 8 w_1'^0 + 2 \sum_i \delta_{si} \varepsilon_i - 8 \sum_i \delta_{1i} \varepsilon_i + 2 \sum_i \delta_{0i} \varepsilon_i, \end{aligned} \quad (2.4)$$

а

$$\begin{aligned} \varepsilon'^0 &= \varepsilon_s^0 - \varepsilon_a^0, & \delta_{si} &= \bar{\delta}_{si} - \bar{\delta}_{ai}, \\ w_1'^0 &= \varepsilon_1^0 - \varepsilon_a^0, & \delta_{1i} &= \bar{\delta}_{1i} - \bar{\delta}_{ai}, \\ w_1'^0 &= \varepsilon_0^0 - \varepsilon_a^0, & \delta_{0i} &= \bar{\delta}_{0i} - \bar{\delta}_{ai}. \end{aligned}$$

Статичні і динамічні властивості ДАСОФ будемо розглядати, обмежуючись кластерним наближенням. Чотиричастинковий кластерний гамільтоніан дейтронів на зв'язках, що оточують тетраедри PO_4 , при врахуванні деформації ε_i і ε_4 та електричного поля E_1 має наступний вигляд:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{q(4)} &= (V_a + \delta_4 \varepsilon_4) \left(\frac{\sigma_{q1} \sigma_{q2}}{2} + \frac{\sigma_{q4} \sigma_{q1}}{2} \right) + \\ &+ (V_a - \delta_4 \varepsilon_4) \left(\frac{\sigma_{q2} \sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q3} \sigma_{q4}}{2} \right) + \\ &+ U_a \left(\frac{\sigma_{q1} \sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q2} \sigma_{q4}}{2} \right) + \Phi_a \frac{\sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q3} \sigma_{q4}}{2} - \\ &- \frac{1}{2\beta} (x_{q1} \sigma_{q1} + x_{q2} \sigma_{q2} + x_{q3} \sigma_{q3} + x_{q4} \sigma_{q4}), \end{aligned} \quad (2.5)$$

де ефективні поля x_{qf} мають такий вигляд:

$$\begin{aligned} x_{q1} &= \beta \{ -\Delta_1 e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}_q} + 2\mu F_{q1}(4) - \mu_1 E_1 \}, \\ x_{q2} &= \beta \{ -\Delta_2 e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}_q} + 2\mu F_{q2}(4) \}, \\ x_{q3} &= \beta \{ -\Delta_3 e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}_q} + 2\mu F_{q1}(4) + \mu_1 E_1 \} \\ x_{q4} &= \beta \{ -\Delta_4 e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}_q} + 2\mu F_{q4}(4) \}, \end{aligned} \quad (2.6)$$

а $\mathbf{k}^z = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$, де $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ – вектори оберненої ґратки, $e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}_q} = \pm 1$.

При отриманні (2.6) взято до уваги, що

$$-\mu_{11} = \mu_{31} = \mu_1, \quad -\mu_{21} = \mu_{41} = 0.$$

Одночастинкові гамільтоніани дейтронів мають такий вигляд:

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

де $\bar{x}_{qf} = -\beta \Delta_f e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}_q} + x_{qf}$, $f = 1, 2, 3, 4$.

У кластерному наближенні ефективні поля Δ_{qf} , створені сусідніми поза межами кластера зв'язками, визначаються з умови самоузгодження: середнє значення квазіспіна $\langle \sigma_{qf} \rangle$ не повинно залежати від того, по якому розподілу Гіббса (з чотиричастинковим або одночастинковим гамільтоніаном) воно розраховано. Таким чином

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

де

$$\rho_q^{(4)} = \frac{e^{-\beta \hat{H}_{q(4)}}}{Sp e^{-\beta \hat{H}_{q(4)}}}; \quad \rho_{qf} = \frac{e^{-\beta \hat{H}_{qf}}}{Sp e^{-\beta \hat{H}_{qf}}}. \quad (2.8)$$

В результаті середні значення квазіспінів $\langle \sigma_{qf} \rangle$ на основі одночастинкових гамільтоніанів мають такий вигляд:

$$\langle \sigma_{qf} \rangle = th \frac{1}{2} \bar{x}_{qf} \quad (2.9)$$

і звідси

$$\frac{1}{2} \bar{x}_{qf} = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \langle \sigma_{qf} \rangle}{1 - \langle \sigma_{qf} \rangle}. \quad (2.10)$$

Середні значення квазіспінів $\langle \sigma_{qf} \rangle$, використовуючи чотиричас-тинковий гамільтоніан $\hat{H}_{q(4)}$, отримуємо в наступному вигляді:

$$\begin{aligned} \langle \sigma_{q1} \rangle &= \frac{1}{D_4} \left\{ -\text{sh } A_{q1} - \text{sh } A_{q2} - bb_1 b_4 \text{sh } A_{q3} - \frac{bb_1}{b_4} \text{sh } A_{q4} - \right. \\ &\quad \left. - aa_s \text{sh } A_{q5} - dd_0 \text{sh } A_{q6} + bb_1 \text{sh } A_{q7} - bb_1 \text{sh } A_{q8} \right\}, \\ \langle \sigma_{q2} \rangle &= \frac{1}{D_4} \left\{ \text{sh } A_{q1} - \text{sh } A_{q2} + bb_1 \text{sh } A_{q3} + bb_1 \text{sh } A_{q8} - \right. \\ &\quad \left. - aa_s \text{sh } A_{q5} + dd_0 \text{sh } A_{q6} - bb_1 b_4 \text{sh } A_{q3} + \frac{bb_1}{b_4} \text{sh } A_{q4} \right\}, \quad (2.11) \\ \langle \sigma_{q3} \rangle &= \frac{1}{D_4} \left\{ \text{sh } A_{q1} + \text{sh } A_{q2} + bb_1 b_4 \text{sh } A_{q3} + \frac{bb_1}{b_4} \text{sh } A_{q4} - \right. \\ &\quad \left. - aa_s \text{sh } A_{q5} - dd_0 \text{sh } A_{q6} + bb_1 \text{sh } A_{q7} - bb_1 \text{sh } A_{q8} \right\}, \\ \langle \sigma_{q4} \rangle &= \frac{1}{D_4} \left\{ \text{sh } A_{q1} + \text{sh } A_{q2} - bb_1 \text{sh } A_{q7} - bb_1 \text{sh } A_{q8} - \right. \\ &\quad \left. - aa_s \text{sh } A_{q5} + dd_0 \text{sh } A_{q6} - bb_1 b_4 \text{sh } A_{q3} + \frac{bb_1}{b_4} \text{sh } A_{q4} \right\}, \end{aligned}$$

де

$$\begin{aligned} D_4 &= \text{ch } A_{q1} + \text{ch } A_{q2} + bb_1 b_4 \text{ch } A_{q3} + \frac{bb_1}{b_4} \text{sh } A_{q4} + \\ &\quad + aa_s \text{ch } A_{q5} + dd_0 \text{ch } A_{q6} + bb_1 \text{ch } A_{q7} + bb_1 \text{ch } A_{q8}, \end{aligned}$$

а

$$\begin{aligned} A_{q1} &= \frac{1}{2}(-x_{q1} + x_{q2} + x_{q3} - x_{q4}), \quad A_{q2} = \frac{1}{2}(-x_{q1} - x_{q2} + x_{q3} + x_{q4}), \\ A_{q3} &= \frac{1}{2}(-x_{q1} - x_{q2} + x_{q3} - x_{q4}), \quad A_{q4} = \frac{1}{2}(-x_{q1} + x_{q2} + x_{q3} + x_{q4}), \\ A_{q5} &= \frac{1}{2}(-x_{q1} - x_{q2} - x_{q3} - x_{q4}), \quad A_{q6} = \frac{1}{2}(-x_{q1} + x_{q2} - x_{q3} + x_{q4}), \\ A_{q7} &= \frac{1}{2}(-x_{q1} - x_{q2} - x_{q3} + x_{q4}), \quad A_{q8} = \frac{1}{2}(-x_{q1} + x_{q2} - x_{q3} - x_{q4}); \end{aligned} \quad (2.12)$$

$$a = e^{-\beta \varepsilon'^0}, \quad b = e^{-\beta w'^0}, \quad d = e^{-\beta w_1'^0},$$

$$a_1 = e^{-\beta \sum_i \delta_{si} \varepsilon_i}, \quad b_1 = e^{-\beta \sum_i \delta_{1i} \varepsilon_i}, \quad d_0 = e^{-\beta \sum_i \delta_{0i} \varepsilon_i}, \quad b_4 = e^{-\beta \delta_4 \varepsilon_4}.$$

Аналіз виразів (2.11) показує, що унарні функції розподілу дей-тронів при наявності механічної напруги σ_4 можна представити у

вигляді суми модульованих частин і однорідного доданка, зумовле-ного зовнішнім полем E_1 :

$$\begin{aligned} \langle \sigma_{q1} \rangle &= -\eta_{13}^{(1)} e^{i\mathbf{k}a_q} + \bar{\eta}_{13}^{(1)} e^{i\mathbf{k}a_q} - \eta_{13E_1}^{(1)} = -\eta_{q13}^{(1)} + \bar{\eta}_{q13}^{(1)} - \eta_{13E_1}^{(1)}, \\ \langle \sigma_{q2} \rangle &= \eta_{24}^{(1)} e^{i\mathbf{k}a_q} + \bar{\eta}_{24}^{(1)} e^{i\mathbf{k}a_q} + \eta_{24E_1}^{(1)} = \eta_{q24}^{(1)} + \bar{\eta}_{q24}^{(1)} + \eta_{24E_1}^{(1)}, \quad (2.13) \\ \langle \sigma_{q3} \rangle &= \eta_{13}^{(1)} e^{i\mathbf{k}a_q} + \bar{\eta}_{13}^{(1)} e^{i\mathbf{k}a_q} + \eta_{13E_1}^{(1)} = \eta_{q13}^{(1)} + \bar{\eta}_{q13}^{(1)} + \eta_{13E_1}^{(1)}, \\ \langle \sigma_{q4} \rangle &= -\eta_{24}^{(1)} e^{i\mathbf{k}a_q} + \bar{\eta}_{24}^{(1)} e^{i\mathbf{k}a_q} - \eta_{24E_1}^{(1)} = -\eta_{q24}^{(1)} + \bar{\eta}_{q24}^{(1)} - \eta_{24E_1}^{(1)}, \end{aligned}$$

де

$$\begin{aligned} \eta_{q13}^{(1)} + \eta_{q13E_1}^{(1)} &= \frac{1}{D_4} \left\{ \text{sh } A_{q1} + \text{sh } A_{q2} + bb_1 b_4 \text{sh } A_{q3} + \frac{bb_1}{b_4} \text{sh } A_{q4} \right\}, \\ \eta_{q24}^{(1)} + \eta_{q24E_1}^{(1)} &= \frac{1}{D_4} \left\{ \text{sh } A_{q1} - \text{sh } A_{q2} + bb_1 \text{sh } A_{q7} + bb_1 \text{sh } A_{q8} \right\}, \quad (2.14) \end{aligned}$$

$$\bar{\eta}_{q13}^{(1)} = \frac{1}{D_4} \left\{ -aa_s \text{sh } A_{q5} - dd_0 \text{sh } A_{q6} + bb_1 \text{sh } A_{q7} - bb_1 \text{sh } A_{q8} \right\}, \quad (2.15)$$

$$\bar{\eta}_{q24}^{(1)} = \frac{1}{D_4} \left\{ -aa_s \text{sh } A_{q5} + dd_0 \text{sh } A_{q6} - bb_1 b_4 \text{sh } A_{q3} + \frac{bb_1}{b_4} \text{sh } A_{q4} \right\}.$$

Виключаючи з (2.6) на основі (2.8) ефективні поля Δ_{qf} , вирази для A_{qi} (2.12) отримано в такому вигляді:

$$\begin{aligned} A_{q1} &= \frac{1}{4} \ln \frac{[(1 + \eta_{q13}^{(1)} + \eta_{13E_1}^{(1)})^2 - \bar{\eta}_{q13}^{(1)2}]}{[(1 - \eta_{q13}^{(1)} - \eta_{13E_1}^{(1)})^2 - \eta_{q13}^{(1)2}]} + \\ &\quad + \frac{1}{4} \ln \frac{[(1 + \eta_{q24}^{(1)} + \eta_{24E_1}^{(1)})^2 - \bar{\eta}_{q24}^{(1)2}]}{[(1 - \eta_{q24}^{(1)} - \eta_{24E_1}^{(1)})^2 - \bar{\eta}_{q24}^{(1)2}]} + \\ &\quad + \beta [\nu_a^0(\mathbf{k}^z) + \sum_i \psi_{ai}(\mathbf{k}^z) \varepsilon_i] (\eta_{q13}^{(1)} + \eta_{q24}^{(1)}) + \\ &\quad + \beta [\nu_a^0(0) + \sum_i \psi_{ai}(0) \varepsilon_i] (\eta_{13E_1}^{(1)} + \eta_{24E_1}^{(1)}) + \\ &\quad - \beta \psi_4^0 \varepsilon_4 - \beta \sum_i \psi_{4i} \varepsilon_4 \varepsilon_i + \frac{\beta \mu_1 E_1}{2}; \\ A_{q2} &= \frac{1}{4} \ln \frac{[(1 + \eta_{q13}^{(1)} + \eta_{13E_1}^{(1)})^2 - \bar{\eta}_{q13}^{(1)2}]}{[(1 - \eta_{q13}^{(1)} - \eta_{13E_1}^{(1)})^2 - \eta_{q13}^{(1)2}]} - \\ &\quad - \frac{1}{4} \ln \frac{[(1 + \eta_{q24}^{(1)} + \eta_{24E_1}^{(1)})^2 - \bar{\eta}_{q24}^{(1)2}]}{[(1 - \eta_{q24}^{(1)} - \eta_{24E_1}^{(1)})^2 - \bar{\eta}_{q24}^{(1)2}]} + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& +\beta[\nu_a^0(\mathbf{k}^z) + \sum_i \psi_{ai}(\mathbf{k}^z)\varepsilon_i](\eta_{q13}^{(1)} - \eta_{q24}^{(1)}) + \\
& +\beta[\nu_a^0(0) + \sum_i \psi_{ai}(0)\varepsilon_i](\eta_{13E1}^{(1)} - \eta_{24E1}^{(1)}) + \\
& -\beta\psi_4^0\varepsilon_4 - \beta \sum_i \psi_{4i}\varepsilon_i\varepsilon_4 + \frac{\beta\mu_1 E_1}{2}; \\
A_{q3} = & \frac{1}{4} \ln \frac{[(1 + \eta_{q13}^{(1)} + \eta_{13E1}^{(1)})^2 - \bar{\eta}_{q13}^{(1)2}]}{[(1 - \eta_{q13}^{(1)} - \eta_{13E1}^{(1)})^2 - \bar{\eta}_{q13}^{(1)2}]} - \\
& -\frac{1}{4} \ln \frac{[(1 + \bar{\eta}_{q24}^{(1)})^2 - (\eta_{q24}^{(1)} + \eta_{q24E1}^{(1)})^2]}{[(1 - \bar{\eta}_{q24}^{(1)})^2 - (\eta_{q24}^{(1)} + \eta_{24E1}^{(1)})^2]} + \\
& +\beta[\nu_a^0(\mathbf{k}^z) + \sum_i \psi_{ai}(\mathbf{k}^z)\varepsilon_i]\eta_{q13}^{(1)} + \beta[\nu_a^0(0) + \sum_i \psi_{ai}(0)\varepsilon_i]\eta_{13E1}^{(1)} + \\
& -\beta\psi_4^0\varepsilon_4 - \beta \sum_i \psi_{4i}\varepsilon_i\varepsilon_4 + \frac{\beta\mu_1 E_1}{2} - \\
& -2\beta\frac{1}{4}[J_{12}^0(\mathbf{k}^z) + \sum_i \psi_{2i}(\mathbf{k}^z)\varepsilon_i]\bar{\eta}_{q13}^{(1)} - \\
& -\beta\frac{1}{4}[J_{11}^0(\mathbf{k}^z) + J_{13}^0(\mathbf{k}^z) + \sum_i (\psi_{1i}(\mathbf{k}^z) + \psi_{3i}(\mathbf{k}^z)\varepsilon_i)\bar{\eta}_{q24}^{(1)}]; \quad (2.16) \\
A_{q4} = & \frac{1}{4} \ln \frac{[(1 + \eta_{q13}^{(1)} + \eta_{13E1}^{(1)})^2 - \bar{\eta}_{q13}^{(1)2}]}{[(1 - \eta_{q13}^{(1)} - \eta_{13E1}^{(1)})^2 - \bar{\eta}_{q13}^{(1)2}]} + \\
& +\frac{1}{4} \ln \frac{[(1 + \bar{\eta}_{q24}^{(1)})^2 - (\eta_{q24}^{(1)} + \eta_{q24E1}^{(1)})^2]}{[(1 - \bar{\eta}_{q24}^{(1)})^2 - (\eta_{q24}^{(1)} + \eta_{24E1}^{(1)})^2]} + \\
& +\beta[\nu_a^0(\mathbf{k}^z) + \sum_i \psi_{ai}(\mathbf{k}^z)\varepsilon_i]\eta_{q13}^{(1)} + \beta[\nu_a^0(0) + \sum_i \psi_{ai}(0)\varepsilon_i]\eta_{13E1}^{(1)} + \\
& -\beta\psi_4^0\varepsilon_4 - \beta \sum_i \psi_{4i}\varepsilon_i\varepsilon_4 + \frac{\beta\mu_1 E_1}{2} + \\
& +2\beta\frac{1}{4}[J_{12}^0(\mathbf{k}^z) + \sum_i \psi_{2i}(\mathbf{k}^z)\varepsilon_i]\bar{\eta}_{q13}^{(1)} + \\
& +\beta\frac{1}{4}[J_{11}^0(\mathbf{k}^z) + J_{13}^0(\mathbf{k}^z) + \sum_i (\psi_{1i}(\mathbf{k}^z) + \psi_{3i}(\mathbf{k}^z)\varepsilon_i)\bar{\eta}_{q24}^{(1)}]; \\
A_{q5} = & \frac{1}{4} \ln \frac{[(1 + \bar{\eta}_{q13}^{(1)})^2 - (\eta_{q13}^{(1)} + \eta_{13E1}^{(1)})^2]}{[(1 - \bar{\eta}_{q13}^{(1)})^2 - (\eta_{q13}^{(1)} + \eta_{13E1}^{(1)})^2]} +
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& +\frac{1}{4} \ln \frac{[(1 + \bar{\eta}_{q24}^{(1)})^2 - (\eta_{q24}^{(1)} + \eta_{24E1}^{(1)})^2]}{[(1 - \bar{\eta}_{q24}^{(1)})^2 - (\eta_{q24}^{(1)} + \eta_{24E1}^{(1)})^2]} + \\
& +\beta\frac{1}{4}[J_{11}^0(\mathbf{k}^z) + J_{13}^0(\mathbf{k}^z) + 2J_{12}^0(\mathbf{k}^z) + \\
& + \sum_i (\psi_{1i}(\mathbf{k}^z) + \psi_{3i}(\mathbf{k}^z) + 2\psi_{2i}(\mathbf{k}^z))\varepsilon_i](\eta_{q13}^{(1)} + \eta_{q24}^{(1)}); \\
A_{q6} = & \frac{1}{4} \ln \frac{[(1 + \bar{\eta}_{q13}^{(1)})^2 - (\eta_{q13}^{(1)} + \eta_{13E1}^{(1)})^2]}{[(1 - \bar{\eta}_{q13}^{(1)})^2 - (\eta_{q13}^{(1)} + \eta_{13E1}^{(1)})^2]} - \\
& -\frac{1}{4} \ln \frac{[(1 + \bar{\eta}_{q24}^{(1)})^2 - (\eta_{q24}^{(1)} + \eta_{24E1}^{(1)})^2]}{[(1 - \bar{\eta}_{q24}^{(1)})^2 - (\eta_{q24}^{(1)} + \eta_{24E1}^{(1)})^2]} + \\
& +\beta\frac{1}{4}[J_{11}^0(\mathbf{k}^z) + J_{13}^0(\mathbf{k}^z) - 2J_{12}^0(\mathbf{k}^z) + \\
& + \sum_i (\psi_{1i}(\mathbf{k}^z) + \psi_{3i}(\mathbf{k}^z) - 2\psi_{2i}(\mathbf{k}^z))\varepsilon_i](\eta_{q13}^{(1)} - \eta_{q24}^{(1)}); \\
A_{q7} = & \frac{1}{4} \ln \frac{[(1 + \bar{\eta}_{q13}^{(1)})^2 - (\eta_{q13}^{(1)} + \eta_{13E1}^{(1)})^2]}{[(1 - \bar{\eta}_{q13}^{(1)})^2 - (\eta_{q13}^{(1)} + \eta_{13E1}^{(1)})^2]} + \\
& +\frac{1}{4} \ln \frac{[(1 + \eta_{q24}^{(1)} + \eta_{24E1}^{(1)})^2 - \bar{\eta}_{q24}^{(1)2}]}{[(1 - \eta_{q24}^{(1)} - \eta_{24E1}^{(1)})^2 - \bar{\eta}_{q24}^{(1)2}]} + \\
& +\beta[\nu_a^0(\mathbf{k}^z) + \sum_i \psi_{ai}(\mathbf{k}^z)\varepsilon_i]\eta_{q24}^{(1)} + \beta[\nu_a^0(0) + \sum_i \psi_{ai}(0)\varepsilon_i]\eta_{24E1}^{(1)} + \\
& +2\beta\frac{1}{4}[J_{12}^0(\mathbf{k}^z) + \sum_i \psi_{2i}(\mathbf{k}^z)\varepsilon_i]\bar{\eta}_{q24}^{(1)} + \\
& +\beta\frac{1}{4}[J_{11}^0(\mathbf{k}^z) + J_{13}^0(\mathbf{k}^z) + \sum_i (\psi_{1i}(\mathbf{k}^z) + \psi_{3i}(\mathbf{k}^z)\varepsilon_i)\bar{\eta}_{q13}^{(1)}]; \\
A_{q8} = & -\frac{1}{4} \ln \frac{[(1 + \bar{\eta}_{q13}^{(1)})^2 - (\eta_{q13}^{(1)} + \eta_{13E1}^{(1)})^2]}{[(1 - \bar{\eta}_{q13}^{(1)})^2 - (\eta_{q13}^{(1)} + \eta_{13E1}^{(1)})^2]} + \\
& +\frac{1}{4} \ln \frac{[(1 + \eta_{q24}^{(1)} + \eta_{24E1}^{(1)})^2 - \bar{\eta}_{q24}^{(1)2}]}{[(1 - \eta_{q24}^{(1)} - \eta_{24E1}^{(1)})^2 - \bar{\eta}_{q24}^{(1)2}]} + \\
& +\beta[\nu_a^0(\mathbf{k}^z) + \sum_i \psi_{ai}(\mathbf{k}^z)\varepsilon_i]\eta_{q24}^{(1)} + \beta[\nu_a^0(0) + \sum_i \psi_{ai}(0)\varepsilon_i]\eta_{24E1}^{(1)} - \\
& -2\beta\frac{1}{4}[J_{12}^0(\mathbf{k}^z) + \sum_i \psi_{2i}(\mathbf{k}^z)\varepsilon_i]\bar{\eta}_{q24}^{(1)} -
\end{aligned}$$

$$-\beta \frac{1}{4} [J_{11}^0(\mathbf{k}^z) + J_{13}^0(\mathbf{k}^z) + \sum_i (\psi_{1i}(\mathbf{k}^z) + \psi_{3i}(\mathbf{k}^z) \varepsilon_i) \bar{\eta}_{q13}^{(1)}].$$

У співвідношеннях (2.16)

$$\nu_a^0(\mathbf{k}^z) = \frac{1}{4} [J_{11}^0(\mathbf{k}^z) - J_{13}^0(\mathbf{k}^z)], \quad \psi_{ai}^0(\mathbf{k}^z) = \frac{1}{4} [\psi_{1i}(\mathbf{k}^z) - \psi_{3i}(\mathbf{k}^z)],$$

а

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

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

Якщо до кристала не прикладено зовнішнього поля ($E_1 = 0$) і відсутні зовнішні напруги ($\sigma_4 = 0$), то

$$-\langle \sigma_1 \rangle = \langle \sigma_2 \rangle = \langle \sigma_3 \rangle = -\langle \sigma_4 \rangle = \eta^{(1)} = \frac{1}{D_0} (\text{sh } 2x + 2bb_1 \text{ sh } x), \quad (2.17)$$

де

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

$$x = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \eta^{(1)}}{1 - \eta^{(1)}} + \beta [\nu_a^0(\mathbf{k}^z) + \sum_i \tilde{\psi}_{ai}(\mathbf{k}^z) \varepsilon_i] \eta^{(1)}.$$

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

σ_4

Пружні, діелектричні і п'єзоелектричні властивості ДАСОФ, які зв'язані з електричним полем E_1 і напругою σ_4 , будемо розглядати, використовуючи термодинамічний потенціал в розрахунку на одну примітивну комірку, який у наближенні чотиричастинкового кластера отримано у такому вигляді:

$$g_{1E}(4) = \frac{\bar{v}}{2} c_{44}^{E0} \varepsilon_4^2 + \bar{v} \sum_{ij} c_{ij}^{E0} \varepsilon_i \varepsilon_j - \bar{v} e_{24}^0 \varepsilon_4 E_1 + \frac{\bar{v}}{2} \chi_{11}^{\varepsilon 0} E_1^2 +$$

$$+ 2T \ln 2 + (\tilde{\varepsilon}'^0 + \sum_i \tilde{\delta}_{si} \varepsilon_i) - 2(\tilde{w}'^0 + \sum_i \tilde{\delta}_{1i} \varepsilon_i) +$$

$$+ [\tilde{\nu}_a^0(\mathbf{k}^z) + \sum_i \tilde{\psi}_{ai}(\mathbf{k}^z) \varepsilon_i] [\eta_{q13}^{(1)2} + \eta_{q24}^{(1)2}] +$$

$$+ \frac{1}{4} [\tilde{J}_{11}^0(\mathbf{k}^z) + \tilde{J}_{13}^0(\mathbf{k}^z) + \sum_i (\tilde{\psi}_{1i}(\mathbf{k}^z) + \tilde{\psi}_{3i}(\mathbf{k}^z) \varepsilon_i) [\bar{\eta}_{q13}^{(1)2} + \bar{\eta}_{q24}^{(1)2}] +$$

$$+ [J_{12}^0(\mathbf{k}^z) + \sum_i \tilde{\psi}_{2i}(\mathbf{k}^z) \varepsilon_i] \bar{\eta}_{q13}^{(1)2} \bar{\eta}_{q24}^{(1)2} +$$

$$+ [\nu_a(0) + \sum_i \tilde{\psi}_{ai}(0) \varepsilon_i] (\eta_{13E_1}^{(1)2} + \eta_{24E_1}^{(1)2}) +$$

$$+ [\tilde{\nu}_a(\mathbf{k}^z) + \sum_i \tilde{\psi}_{ai}(\mathbf{k}^z) \varepsilon_i] (\eta_{q13}^{(1)} \eta_{13E_1}^{(1)} + \eta_{q24}^{(1)} \eta_{24E_1}^{(1)}) + \quad (3.1)$$

$$+ [\nu_a(0) + \sum_i \tilde{\psi}_{ai}(0) \varepsilon_i] (\eta_{q13}^{(1)} \eta_{13E_1}^{(1)} + \eta_{q24}^{(1)} \eta_{24E_1}^{(1)}) -$$

$$- \frac{1}{2} T \ln [1 - (-\eta_{q13}^{(1)} + \bar{\eta}_{q13}^{(1)} - \eta_{13E_1}^{(1)})^2] -$$

$$- \frac{1}{2} T \ln [1 - (-\eta_{q24}^{(1)} + \bar{\eta}_{q24}^{(1)} + \eta_{24E_1}^{(1)})^2] -$$

$$- \frac{1}{2} T \ln [1 - (\eta_{q13}^{(1)} + \bar{\eta}_{q13}^{(1)} + \eta_{13E_1}^{(1)})^2] -$$

$$- \frac{1}{2} T \ln [1 - (-\eta_{q24}^{(1)} + \bar{\eta}_{q24}^{(1)} - \eta_{24E_1}^{(1)})^2] -$$

$$- 2T \ln D_4 - \bar{v} \sigma_4 \varepsilon_4.$$

З умов термодинамічної рівноваги

$$\frac{1}{\bar{v}} \left(\frac{\partial g_{1E}(4)}{\partial \varepsilon_i} \right)_{\substack{E_1=0 \\ \sigma_4=0}} = 0, \quad \frac{1}{\bar{v}} \left(\frac{\partial g_{1E}(4)}{\partial \varepsilon_4} \right)_{E_1} = 0, \quad \frac{1}{\bar{v}} \left(\frac{\partial g_{1E}(4)}{\partial E_1} \right)_{\sigma_4} = -P_1 \quad (3.2)$$

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

$$0 = \sum_j c_{ij}^{E0} \varepsilon_j - \frac{2\tilde{\delta}_{1i}}{\bar{v}} \left(1 + \frac{4bb_1 \text{ ch } x}{D_0} \right) + \frac{\tilde{\delta}_{si}}{\bar{v}} \left(1 + \frac{2aa_s}{D_0} \right) - \frac{2}{\bar{v}} \tilde{\psi}_{ai}(\mathbf{k}^z) \eta^{(1)2}, \quad (3.3)$$

$$\sigma_4 = c_{44}^{E0} \varepsilon_4 - e_{14}^0 E_1 - \frac{2}{\bar{v}} \frac{\delta_4}{D_4} \left(bb_1 b_4 \text{ ch } A_{q3} - \frac{bb_1}{b_4} \text{ ch } A_{q6} \right) -$$

$$- \frac{2}{\bar{v}} (\psi_4^0 + \sum_i \psi_{4i} \varepsilon_i) (\eta_{q13}^{(1)} + \eta_{13E_1}^{(1)}), \quad (3.4)$$

$$P_1 = e_{14}^0 \varepsilon_4 + \chi_{11}^{\varepsilon 0} E_1 + \frac{\mu_1}{\bar{v}} (\eta_{q13}^{(1)} + \eta_{13E_1}^{(1)}). \quad (3.5)$$

В ролі початкового стану кристалу виберемо стан, який при температурі $T = T_N + 0$ відповідає нульовій деформації ($\varepsilon_i = 0, \varepsilon_4 = 0$)

при нульовому тиску і відсутності зовнішнього поля. Тоді з рівнянь (3.3) знаходимо зв'язок між параметрами $\tilde{\delta}_{si}$ і $\tilde{\delta}_{1i}$:

$$\tilde{\delta}_{1i}^+ = \tilde{\delta}_{si}^+ \frac{2 + 3e^{-\frac{\tilde{\varepsilon}'_0}{T_N}} + 4e^{-\frac{\tilde{w}'_0}{T_N}}}{4 + 2e^{-\frac{\tilde{\varepsilon}'_0}{T_N}}}. \quad (3.6)$$

При переході в антисегнетоелектричну фазу в напрямку осей a і b виникає деформація розтягу $\varepsilon_1(T_N) = 2,7 \cdot 10^{-3}$ і $\varepsilon_2(T_N) = 4 \cdot 10^{-3}$, а в напрямку осі c – деформація стиску $\varepsilon_3(T_N) = -8 \cdot 10^{-3}$ [5]. Тоді із системи рівнянь (3.3) отримуємо рівняння для визначення параметрів $\tilde{\delta}_{1i}$, $\tilde{\delta}_{si}$, $\tilde{\psi}_{ai}(\mathbf{k}^z)$ при $T < T_N$:

$$0 = c_{i1}^{E0} \varepsilon_1(T_N) + c_{i2}^{E0} \varepsilon_2(T_N) + c_{i3}^{E0} \varepsilon_3(T_N) - \frac{2}{\tilde{v}} \tilde{\psi}_{ai}(\mathbf{k}^z) \eta^{(1)2}(T_N) + \frac{1}{\tilde{v} [\text{ch } 2x(T_N) + 4e^{-\frac{1}{T_N}(\tilde{w}'_0 + \sum_i \tilde{\delta}_{1i} \varepsilon_i(T_N))} \text{ch } x(T_N) + e^{-\frac{1}{T_N}(\tilde{\varepsilon}'_0 + \sum_i \tilde{\delta}_{si} \varepsilon_i(T_N))}]} \times \left\{ \tilde{\delta}_{si} [\text{ch } 2x(T_N) + 4e^{-\frac{1}{T_N}(\tilde{w}'_0 + \sum_i \tilde{\delta}_{1i} \varepsilon_i(T_N))} + 3e^{-\frac{1}{T_N}(\tilde{\varepsilon}'_0 + \sum_i \tilde{\delta}_{si} \varepsilon_i(T_N))} + 1] - \tilde{\delta}_{1i} [\text{ch } 2x(T_N) + e^{-\frac{1}{T_N}(\tilde{\varepsilon}'_0 + \sum_i \tilde{\delta}_{si} \varepsilon_i(T_N))} + 1] \right\}. \quad (3.7)$$

При відсутності зовнішньої напруги σ_4 і при $E_1 = 0$ в кристалах ДАСОФ деформація ε_4 дорівнює нулю в пара- та антисегнетоелектричних фазах.

Зі співвідношення (3.4) знаходимо пружну сталу при постійному електричному полю c_{44}^E при $E_1 = 0$ і $\sigma_4 = 0$:

$$c_{44}^E = \left(\frac{\partial \sigma_4}{\partial \varepsilon_4} \right)_{E_1} = c_{44}^{E0} - \frac{2}{\tilde{v}} \frac{(\tilde{\psi}_4^0 + \sum_i \tilde{\psi}_{4i} \varepsilon_i)^2}{T} \left[\frac{2\chi_1}{D_0 - 2\varphi_a^\eta(\mathbf{k}^z)\chi_1} + \frac{2\chi_2}{D_0 - 2\varphi_a^\eta(\mathbf{k}^z)\chi_2} \right] + \frac{2}{\tilde{v}} \frac{\tilde{\delta}_4^2}{T} \frac{2bb_1}{D_0}. \quad (3.8)$$

Тут використані такі позначення:

$$\chi_1 = 1 + bb_1 \text{ch } x, \quad \chi_2 = \text{ch } 2x + bb_1 \text{ch } x - \eta^{(1)}(\text{sh } 2x + 4bb_1 \text{sh } x),$$

$$\varphi_a^\eta(\mathbf{k}^z) = \frac{1}{1 - \eta^{(1)2}} + \frac{1}{T} [\tilde{v}_a^0(\mathbf{k}^z) + \sum_i \tilde{\psi}_{ai}(\mathbf{k}^z) \varepsilon_i].$$

В параелектричній фазі

$$c_{44}^E = c_{44}^{E0} - \frac{2}{\tilde{v}} \frac{\tilde{\psi}_4^2}{T} \frac{2(1+b)}{a+2b-2(1+b)\frac{\tilde{v}_a^0(\mathbf{k}^z)}{T}} + \frac{2}{\tilde{v}} \frac{\tilde{\delta}_4^2}{T} \frac{2b}{2+a+4b}. \quad (3.9)$$

Використовуючи вираз (3.4) або (3.5), розрахуємо коефіцієнт п'єзоелектричної напруги e_{14} в антисегнетоелектричній фазі:

$$e_{14} = e_{14}^0 - \frac{\mu_1}{v} \frac{(\tilde{\psi}_4^0 + \sum_i \psi_{4i} \varepsilon_i)}{T} \left[\frac{2\chi_1}{D_0 - 2\varphi_a^\eta(0)\chi_1} + \frac{2\chi_2}{D_0 - 2\varphi_a^\eta(0)\chi_2} \right]. \quad (3.10)$$

В параелектричній фазі

$$e_{14} = e_{14}^0 - \frac{\mu_1}{v} \frac{\tilde{\psi}_4^0}{T} \frac{2(1+b)}{(a+2b) - 2(1+b)\frac{\tilde{v}_a^0(0)}{T}}. \quad (3.11)$$

Диференціюючи (3.5) за E_1 , визначаємо вираз для статичної сприйнятливості ДАСОФ уздовж a -осі у випадку механічно затиснутого кристалу при $E_1 = 0$ і $\varepsilon_4 = 0$:

$$\chi_{11}^\varepsilon = \chi_{11}^{\varepsilon 0} + \tilde{v} \frac{\mu_1^2}{v^2} \frac{1}{2T} \left[\frac{2\chi_1}{D_0 - 2\varphi_a^\eta(0)\chi_1} + \frac{2\chi_2}{D_0 - 2\varphi_a^\eta(0)\chi_2} \right]. \quad (3.12)$$

При $T > T_N$

$$\chi_{11}^\varepsilon = \chi_{11}^{\varepsilon 0} + \tilde{v} \frac{\mu_1^2}{v^2} \frac{1}{T} \frac{1+b}{a+2b-2(1+b)\frac{\tilde{v}_a^0(0)}{T}}. \quad (3.13)$$

Використовуючи вирази (3.8), (3.10) і (3.12) та відомі співвідношення між пружними, діелектричними і п'єзоелектричними характеристиками ДАСОФ, отримуємо

$$\text{сталу п'єзоелектричної напруги} - h_{14} = \frac{e_{14}}{\chi_{11}^\varepsilon};$$

$$\text{пружну сталу при сталій поляризації} - c_{44}^P = c_{44}^E + e_{14} h_{14};$$

$$\text{коефіцієнт п'єзоелектричної деформації} - d_{14} = \frac{e_{14}}{c_{44}^E} = e_{14} s_{44}^E;$$

$$\text{сталу п'єзоелектричної деформації} - g_{14} = \frac{h_{14}}{c_{44}^E};$$

$$\text{діелектричну сприйнятливість при сталому тиску} - \chi_{11}^\sigma = \chi_{11}^\varepsilon + e_{14} d_{14}.$$

4. Обговорення результатів. Порівняння з експериментом.

Для кількісної оцінки температурної залежності пружних, п'єзоелектричних і діелектричних характеристик кристалів ДАСОФ в пара-

електричній області, розрахованих на основі запропонованої теорії, необхідно задати значення таких параметрів:

- енергій дейтронних конфігурацій ε'^0 , ω'^0 , $\omega_1'^0$; параметрів далекоюсяжної взаємодії $\nu_a^0(\vec{k}^z)$, $\nu_a^0(0)$; об'єму елементарної комірки v кристалу і $\bar{v} = \frac{v}{k_B}$; ефективного дипольного моменту μ_1 ;
- деформаційних потенціалів ψ_4^0 , δ_4 ;
- “затравочних” статичної діелектричної сприйнятливості $\chi_{11}^{\varepsilon_0}$, коефіцієнта п'єзоелектричної напруги e_{14}^0 , пружної сталості при постійному полю c_{44}^{E0} .

Значення параметрів $\varepsilon'^0 = 80K$, $\tilde{\omega}'^0 = 720K$, $\tilde{\omega}_1'^0 = \infty$, $\tilde{\nu}_a^{\vec{k}^z}(0) = 86,88K$, були отримані в роботі [1] шляхом порівняння теоретичних результатів з експериментальними даними для недеформованого кристалу $ND_4D_2PO_4$, що забезпечували значення температури переходу $T_N = 240K$, добре узгодження даних теорії і експерименту для статичних і динамічних проникностей. Для розрахунку об'єму v елементарної комірки використаємо параметри ґратки кристалу $NH_4H_2PO_4$ [5]. В результаті $v = 0,426 \cdot 10^{-21} \text{cm}^3$ і $\bar{v} = 3,09 \cdot 10^{-6} \frac{K \cdot \text{cm}^2}{\text{дин}}$.

Порівнюючи теоретичні результати для χ_{11}^{ε} , e_{14} і c_{44}^E з експериментальними даними роботи [4] для χ_{11}^{ε} , $c_{44}^E = \frac{1}{s_{44}^E}$ і перерахованим значенням $e_{14} = \frac{d_{14}[4]}{s_{44}^E[4]}$, отримаємо величини всіх інших параметрів: $\mu_1 = 10,65 \cdot 10^{-18} \text{CGSE} \cdot \text{cm}$, $\tilde{\nu}_a^0(0) = -61,55K$, $\chi_{11}^{\varepsilon\infty} = 0,72$, $e_{14}^0 = 0,02 \cdot 10^4 \frac{\text{esu}}{\text{cm}^2}$, $c_{44}^{E0} = 9,32 \cdot 10^{10} \frac{\text{дин}}{\text{cm}^2}$, $\psi_4^0 = -200K$, $\delta_4 = 10K$.

В роботі [4], крім температурних залежностей χ_{11}^{ε} і c_{44}^E , наведено і значення d_{14} при різних температурах, більших T_N . Використовуючи ці дані, розрахуємо і інші характеристики кристалу $ND_4D_2PO_4$: коефіцієнт п'єзоелектричної напруги

$$e_{14} = \frac{d_{14}}{s_{44}^E},$$

сталу п'єзоелектричної напруги

$$h_{14} = \frac{d_{14}}{s_{44}^E \chi_{11}^{\varepsilon}};$$

сталу п'єзоелектричної деформації

$$g_{14} = \frac{d_{14}}{\chi_{11}^{\varepsilon} + \frac{d_{14}^2}{s_{44}^E \chi_{11}^{\varepsilon}}};$$

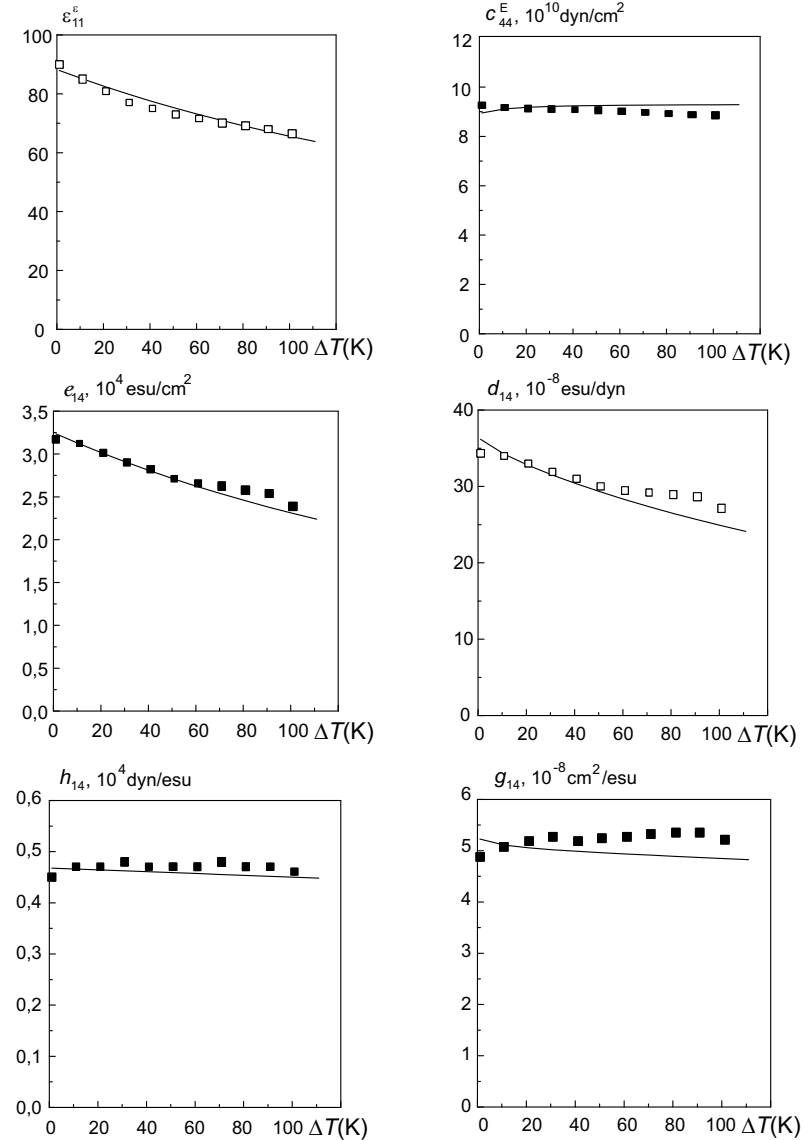


Рис. 2. Температурні залежності фізичних характеристик $ND_4D_2PO_4$: □ – [4], ■ – перераховано за відомими термодинамічними формулами.

пружну сталю при постійній поляризації

$$c_{44}^p = \frac{1}{s_{44}^E} + \frac{d_{14}^2}{(s_{44}^E)^2 \chi_{11}^\varepsilon};$$

статичну діелектричну проникність вільного кристалу

$$\varepsilon_{11}^\sigma = 1 + 4\pi(\chi_{11}^\varepsilon + \frac{d_{14}^2}{s_{44}^E \chi_{11}^\varepsilon}).$$

На рис.2 показано, як запропонована теорія описує температурну залежність фізичних характеристик кристалу $ND_4D_2PO_4$, які пов'язані з деформацією ε_4 при атмосферному тиску.

Як видно з наведених рисунків температурний хід діелектричних, пружних, п'єзоелектричних характеристик можна кількісно описати на основі запропонованої теорії. Внаслідок того, що коефіцієнти п'єзоелектричної напруги e_{14} мають порівняно з e_{36} малі значення, то статична діелектрична проникність ε_{11}^σ затиснутого кристала практично рівна проникності ε_{11}^σ вільного кристала, а також майже не відрізняються пружні сталі c_{44}^E і c_{66}^p .

Література

1. Левицький Р.Р., Зачек І.Р., Моїна А.П. Вплив зовнішнього тиску на фазовий перехід та фізичні властивості сегнетоелектриків типу DADP. // Журн. фіз. дослідж., 1997, 1, №4, с.577-588.
2. Левицький Р., Зачек І., Миц Є., Моїна А. Релаксаційні явища і термодинамічні властивості антисегнетоелектриків з водневими зв'язками типу ортофосфатів. // Фізич. збірн. НТШ, 1998, 3, 417-446.
3. Levitsky R.R., Korinevsky N.A., Stasyuk I.V. Distribution Function and Thermodynamical Properties of KD_2PO_4 and $ND_4D_2PO_4$ Type Crystals. // Phys. Stat. Sol. (G), 1978, 88, 51-63.
4. Mason W.P., Matthias B.T. The Piezoelectric, Dielectric, and Elastic Properties of $ND_4D_2PO_4$ (Deuterated ADP). // Phys. Rev., 88, №3 477-479.
5. Кенциг В. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики // Москва, 1960, с.234.

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

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

Роман Романович Левицький
Ігор Романович Зачек
Андрій Степанович Вдович

Вплив напруги зсуву σ_4 на фізичні властивості
АНТИСЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ ТИПУ $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$

Роботу отримано 4 лютого 2003 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу теорії модельних
спінових систем

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені