

ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-20-05U

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

ДЕФОРМАЦІЙНІ І ПОЛЬОВІ ЕФЕКТИ В
СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКУ ФОСФІТ ГЛІЦИНУ

*Національний університет «Львівська політехніка», 79013 Львів,
вул. С. Бандери 12

УДК: 536.96, 537.226.4, 537.226.82, 537.226.83, 537.226.86

PACS: 77.80.-e, 77.80.Bh, 77.22.Ch, 77.84.-s, 77.65.-j, 77.70.+a

Деформаційні і польові ефекти в сегнетоелектрику фосфіт гліцину

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

Анотація. Для дослідження ефектів, що виникають під дією механічних напруг та електричних полів, використано модифіковану модель сегнетоелектрика фосфіт гліцину шляхом врахування п'єзоелектричного зв'язку структурних елементів, які впорядковуються в цих кристалах, з деформаціями ґратки. В наближенні двочастинкового кластера розраховано компоненти вектора поляризації та тензора діелектричної проникності кристала, а також його п'єзоелектричні, пружні та теплові характеристики. Досліджено вплив зсувних напруг, гідростатичного та одновісних тисків, а також поздовжнього і поперечного полів на фазовий перехід та фізичні характеристики кристалу. Розраховано поздовжній і поперечний електрокалоричний ефект в кристалі.

Deformational and field effects in glycinium phosphite ferroelectric

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

Abstract. For investigation of effects appearing under influence of mechanical stresses and electric fields we use a model of glycinium phosphite ferroelectric modified by taking into account of piezoelectric coupling of structure elements, which order in this crystal, with lattice strain. Within two-particle cluster approximation the components of polarization vector and dielectric permittivity tensor of the crystal, as well as its piezoelectric, elastic and thermal characteristics are calculated. The influence of shear stresses, hydrostatic and uniaxial pressures, as well as longitudinal and transverse electric fields on the phase transition and physical characteristics of the crystal is studied. Longitudinal and transverse electrocaloric effects in the crystal are calculated.

Подається в Condensed Matter Physics
Submitted to Condensed Matter Physics

© Інститут фізики конденсованих систем 2020
Institute for Condensed Matter Physics 2020

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

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

Андрій Степанович Вдович
Роман Романович Левицький
Ігор Романович Зачек

ДЕФОРМАЦІЙНІ І ПОЛЬОВІ ЕФЕКТИ В СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКУ ФОСФІТ
ГЛІЦИНУ

Роботу отримано 23 жовтня 2020 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку відділом квантової статистики

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені

Зміст

ВСТУП	3
1 ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛА GPI	7
1.1. Модель кристала GPI	7
1.2. Термодинамічні характеристики GPI. Аналітичні вирази	12
1.3. Параметри моделі	16
1.4. Термодинамічні характеристики при відсутності механічних напруг. Числові розрахунки	19
1.5. Деформаційні ефекти в сегнетоелектрику GPI	26
1.5.1. Вплив гідростатичного тиску на фазові переходи та термодинамічні характеристики сегнетоактивних матеріалів типу GPI	33
1.5.2. Вплив одновісних тисків на фазові переходи та термодинамічні характеристики сегнетоактивних матеріалів типу GPI	41
1.5.3. Вплив зсувних напруг на фазові переходи та термодинамічні характеристики сегнетоелектрика GPI	51
1.6. Висновки	60
2 ДИНАМІЧНІ ДІЕЛЕКТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛА GPI	61
2.1. Динамічні діелектричні властивості механічно зати-сненого кристала GPI. Аналітичні результати	61
2.2. Динамічні діелектричні характеристики кристала GPI у відсутності механічних напруг	65
2.3. Вплив гідростатичного тиску на динамічні діелектричні характеристики кристала GPI	72

2.4. Вплив одновісних тисків на динамічні діелектричні характеристики кристала GPI	80
2.5. Висновки	90
3 ПОЛЬОВІ ТА ДЕФОРМАЦІЙНО-ПОЛЬОВІ ЕФЕКТИ В КРИСТАЛІ GPI	91
3.1. Вплив поперечних полів E_1 і E_3 на фазові переходи та термодинамічні характеристики сегнетоактивних матеріалів GPI	91
3.2. Одночасний вплив зсувних напруг і поперечних полів на фазові переходи та термодинамічні характеристики сегнетоактивних матеріалів GPI	103
3.3. Польові ефекти з врахуванням залежності ефективних дипольних моментів від параметрів впорядкування . .	111
3.3.1. Модель кристала GPI з врахуванням залежності ефективних дипольних моментів від параметрів впорядкування	111
3.3.2. Числовий аналіз отриманих результатів. Електрокалоричний ефект в кристалі GPI	116
3.4. Висновки	127
ВИСНОВКИ	129
ДОДАТКИ	131
ЛІТЕРАТУРА	143

ВСТУП

Кристал фосфіт гліцину, $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}\cdot\text{H}_2\text{PO}_3$ (GPI), є дуже цікавою сполукою завдяки комбінації структурних елементів, типових для різних класів кристалів. З одного боку, він містить ковалентно зв'язані групи фосфіту HPO_3 , які з'єднані водневими $\text{O} - \text{H} \cdots \text{O}$ зв'язками, таким чином формуючи ланцюжки вздовж c -осі (рис.1). Такі структурні компоненти є звичайними для неорганічних сегне-

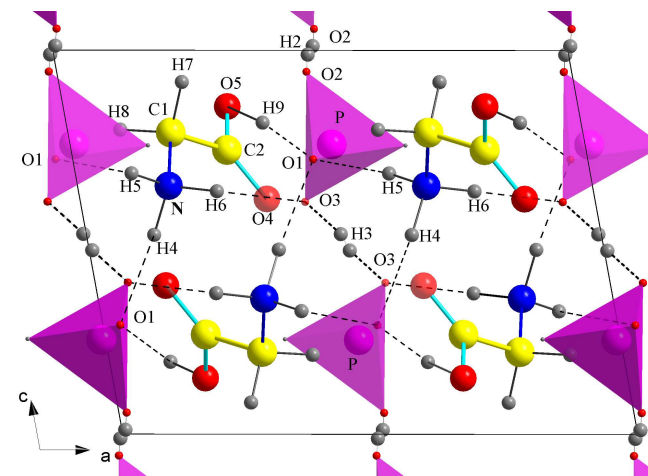


Рис. 1. Структура кристала GPI в параелектричній фазі.

тоактивних матеріалів, зокрема для кристалів сім'ї KNH_2PO_4 . Якраз воднево зв'язані групи PO_4 відіграють основну роль в механізмі сегнетоелектричного фазового переходу в кристалах типу KNH_2PO_4 . З іншого боку, в елементарній комірці GPI є чотири органічні групи гліцину $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, які з'єднані чотирьома додатковими водневими зв'язками з групами фосфіту HPO_3 , що належать різним фо-

сфiтним ланцюжкам (див. рис.1). Така структурна складнiсть може проявитися у великій рiзноманiтностi фiзичних властивостей цього матерiалу. Як наслiдок, кристал GPI iнтенсивно дослiджувався дiелектричними [1,2], акустичними [3–5], калориметричними [6], оптичними [7] i спектроскопiчними [8,9] методами.

При кiмнатнiй температурi GPI кристалiзується в моноклiнну просторову групу $P2_1/a$, яка переходить в симетрiю $P2_1$ [10–12] нижче вiд температури структурного фазового переходу приблизно $T_c = 224$ К. Високотемпературна фаза є неполярною паралелектричною фазою, тодi як низькотемпературна демонструє сегнетоелектричнi властивостi. Навiть при кiмнатнiй температурi є два структурно нееквiвалентнi типи водневих зв'язкiв рiзної довжини, $O_2 - H_2 \cdots O_2$ ($R = 2.48 \text{ \AA}$) i $O_3 - H_3 \cdots O_3$ ($R = 2.51 \text{ \AA}$), що з'єднують фосфiтнi групи HPO_3 в ланцюжки вздовж c -осi [11]. Вище T_c протони розташованi невпорядковано на двох можливих положеннях на водневих зв'язках, тодi як нижче T_c вони впорядковуються в одному з цих положень. Це протонне впорядкування в низькосиметричнiй фазi є звичайною властивiстю багатьох сегнетоелектрикiв з водневими зв'язками. Проте, є характерна особливiсть, що вiдрiзняє водневі зв'язки GPI серед iнших сегнетоелектрикiв типу лад-безлад. Як видно на рис.1, кожен атом O_2 включений тiльки в один водневий зв'язок $O_2 - H_2 \cdots O_2$, тодi як кожен атом O_3 вiдноситься до двох рiзних водневих зв'язкiв, тобто, $O_3 - H_3 \cdots O_3$ i $O_3 - H_6 \cdots N$. Цей додатковий водневий зв'язок може ускладнити механiзм фазового переходу. На основi моделювання динамiки ґратки GPI в обох структурних фазах [13] було встановлено, що середньоквадратичнi вiдхилення атомiв O_2 в низькочастотному дiапазонi $0\text{--}500 \text{ cm}^{-1}$ є на порядок величини бiльшi, нiж атомiв O_3 . Проте, протони H_2 i H_3 мають майже близькi тепловi амплiтуди коливань вище частотного дiапазону $0\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$.

Проведений авторами робiт [14,15] експеримент виявив унiкальну чутливiсть GPI до поперечного електричного поля E_3 . Як було встановлено, таке поле, прикладене до кристала у сегнетофазi (при $T < T_c^0$, де T_c^0 – температура фазового переходу при вiдсутностi поля), здатне реорiєнтувати локальнi дипольнi моменти, пов'язанi з протонами на водневих зв'язках та прилеглими iонними групами глiцину. В результатi, при певному критичному полi E_3^c вiдбувається фазовий перехiд, при якому зникає спонтанна поляризацiя вздовж осi ОУ i залишається лише складова P_3 . Такий ефект нагадує вiдомий спiн-фlop перехiд у антиферромагнетиках пiд впливом зовнiшнього магнiтного поля. Було отримано, що пiд впливом поля E_3 має

мiсце пониження критичної температури сегнетоелектричного фазового переходу, пропорцiйне до E_3^2 . Було виявлено також iснування значних (i наростаючих з полем) аномалiй поперечної дiелектричної проникностi ϵ_{33} в областi переходу при $E_3 \neq 0$. Пояснення виявлених ефектiв дано в [14–16] на основi феноменологiчної теорiї та в рамках мiкроскопiчного пiдходу, використовуючи запропоновану протонну модель GPI. Повного ж кiлькiсного опису даних [14,15] разом з тим не було отримано.

Пiзнiше на основi протонної моделi [15] було запропоновано модель деформованого кристала GPI [17], яка враховує п'єзоелектричний зв'язок протонної i ґраткової пiдсистем. Тому головною мотивацiєю для даного дослiдження була спроба пролити свiтло на механiзм фазового переходу в GPI. В цiй моделi враховано основну структурну особливiсть, що виникає при фазовому переходi в даному кристалi, а саме, впорядкування протонiв на водневих зв'язках $O_2 - H_2 \cdots O_2$ i $O_3 - H_3 \cdots O_3$. Всi iншi структурнi змiни розглядаються нами через ефективнi модельнi параметри. Ця модель дозволила належним чином описати поляризацiю та компоненти тензора дiелектричної проникностi механiчно вiльного i затиснутого кристала, його п'єзоелектричнi, пружнi характеристики та теплоємнiсть GPI, вплив гiдростатичного [18] та однiвiсних тискiв [19] на цi характеристики, а також релаксацiйнi явища [20–22]. Крiм того, на основi моделi деформованого кристала GPI в роботi [23] було дослiджено вплив поперечних електричних полiв E_1 i E_3 на дiелектричнi i п'єзоелектричнi властивостi GPI у граничному випадку – при вiдсутностi механiчних напруг. Було кiлькiсно правильно описано згаданi вище експериментальнi данi [15] для температурної залежностi ϵ_{33} при наявностi поля E_3 . В [23] також було встановлено, що вплив поля E_1 якiсно подiбний до впливу поля E_3 , але на порядок слабший. Оскiльки результати розрахункiв адекватно корелюють з експериментом, то вони свiдчать про механiзм типу лад-безлад для сегнетоелектричного фазового переходу в GPI.

Як показують експериментальнi данi [1], при наявностi поздовжнього поля E_2 фазовий перехiд розмивається, а температурна залежнiсть поздовжньої проникностi $\epsilon_{22}(T)$ має заокруглений максимум. В той же час у запропонованiй в [17] моделi для опису поздовжньої дiелектричної проникностi ϵ_{22} використано ефективнi дипольнi моменти, в яких поздовжнi компоненти мають рiзнi значення у пара- i сегнетофазi. Це призводить до виникнення стрибка на кривiй $\epsilon_{22}(T)$ замисть заокругленого максимуму в областi фазового переходу при наявностi зовнiшнього поля E_2 . Тому в роботi [24] для опису роз-

миття фазового переходу модифіковано модель [17], припускаючи, що ефективний дипольний момент на водневому зв'язку залежать від параметра впорядкування на цьому зв'язку, оскільки цей параметр поблизу точки фазового переходу міняється з температурою неперервно. Це дозволило кількісно правильно описати вплив позовжнього електричного поля E_2 на фазовий перехід та фізичні характеристики GPI.

В роботі [25] модифіковано модель GPI [17], врахувавши розщеплення параметрів взаємодії між псевдоспінами при наявності зсувних деформацій ε_4 і ε_6 . Було досліджено вплив механічних напруг різної симетрії на фазовий перехід, діелектричні та п'єзоелектричні характеристики цього кристала при відсутності електричного поля. Встановлено, що під впливом зсувних напруг σ_4 або σ_6 в сегнетофазі виникають компоненти спонтанної поляризації вздовж осей OX і OZ, а поперечні проникності ε_{11} і ε_{33} прямують до безмежності при температурі T_c . При цьому вплив напруг σ_4 якісно подібний до впливу σ_6 . В [26] на основі модифікованої моделі [25] розраховано температурні залежності поперечних п'єзоелектричних коефіцієнтів та вивчено вплив на них механічних напруг або поперечних полів E_1 і E_3 .

В роботах [27, 28] на основі моделі [25] досліджувався загальний випадок – спільна дія поперечного електричного поля E_3 і зсувної напруги σ_4 або σ_6 на фазовий перехід, діелектричні та п'єзоелектричні характеристики GPI. Було встановлено, що спільна дія поперечного поля і зсувної напруги σ_4 або σ_6 призводить до розмиття фазового переходу. В роботі [28] також показано, що в рамках узагальненої моделі роботи [25] практично відтворюються раніше отримані в [17] результати.

В даній роботі результати проведених нами досліджень кристала GPI [17–28] представлені в єдиній структурованій публікації, яку також доповнено результатами додаткових числових розрахунків його фізичних характеристик.

Розділ 1

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛА GPI

1.1. Модель кристала GPI

Розглянемо систему протонів у GPI, що рухаються на О-Н...О зв'язках між фосфітними групами HPO_3 , що утворюють зигзагоподібні ланцюги вздовж кристалографічної c -осі кристала (рис.1.1). Для

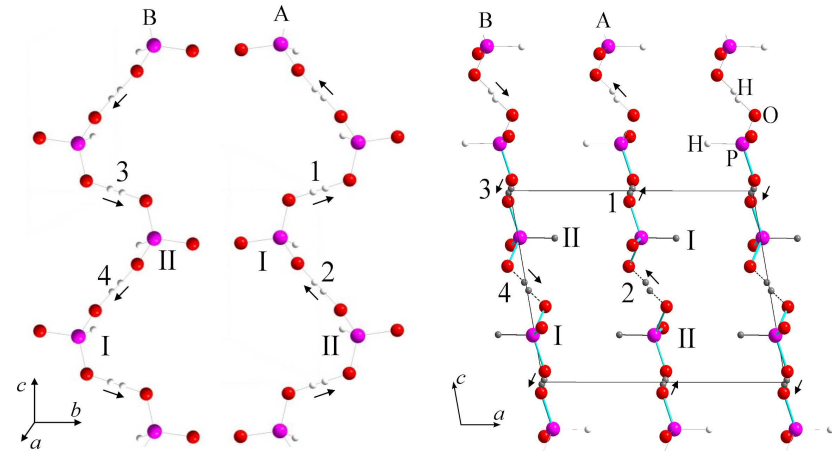


Рис. 1.1. Орієнтації векторів $\vec{d}_{qf}$ у примітивній комірці у сегнетоелектричній фазі [17].

кращого розуміння моделі на цьому рисунку показані тільки фосфітні групи. Припишемо протонам на водневих зв'язках дипольні

моменти $\vec{d}_{qf}$ ($f = 1, \dots, 4$). У сегнетоелектричній фазі дипольні моменти взаємно компенсуються ($\vec{d}_{q1}$ з $\vec{d}_{q3}$, $\vec{d}_{q2}$ з $\vec{d}_{q4}$) у напрямках Z та X ($X \perp (b, c)$, $Y \parallel b$, $Z \parallel c$), і одночасно додаються у напрямку Y , породжуючи спонтанну поляризацію.

Псевдоспінові змінні $\frac{\sigma_{q1}}{2}, \dots, \frac{\sigma_{q4}}{2}$ описують зміни, пов'язані з перепорядкуванням дипольних моментів структурних одиниць: $\vec{d}_{qf} = \vec{\mu}_f \frac{\sigma_{qf}}{2}$. Середні значення $\langle \frac{\sigma}{2} \rangle = \frac{1}{2}(n_a - n_b)$ пов'язані з різницями заселеностей двох можливих положень протонів на водневих зв'язках n_a і n_b .

Надалі для компонент векторів і тензорів для зручності будемо використовувати позначення 1, 2, 3 замість x, y, z , відповідно. Гамільтоніан протонної системи GPI з врахуванням короткосяжних і далекосяжних взаємодій і при наявності електричних полів E_1, E_2 і E_3 вздовж додатних напрямків декартових осей X, Y і Z має вигляд:

$$\hat{H} = NU_{seed} + \hat{H}_{short} + \hat{H}_{long} + \hat{H}_E, \quad (1.1)$$

де N – загальна кількість примітивних комірок ґратки Браве. Доданок U_{seed} в (1.1) – затравна енергія, яка відповідає ґратці важких іонів і явно не залежить від конфігурації протонної підсистеми. Вона включає в себе пружну, п'єзоелектричну і діелектричну частини, що виражаються через електричні поля E_i ($i = 1, 2, 3$) та деформації ε_j ($j = 1, \dots, 6$):

$$U_{seed} = v \left(\frac{1}{2} \sum_{j,j'=1}^6 c_{jj'}^{E0}(T) \varepsilon_j \varepsilon_{j'} - \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^6 e_{ij}^0 \varepsilon_j E_i - \sum_{i,i'=1}^3 \frac{1}{2} \chi_{ii'}^{\varepsilon 0} E_i E_{i'} \right). \quad (1.2)$$

Параметри $c_{jj'}^{E0}(T)$, e_{ij}^0 , $\chi_{ii'}^{\varepsilon 0}$ – т.зв. затравні пружні сталі, коефіцієнти п'єзоелектричної напруги та діелектричні сприйнятливості, v – об'єм примітивної комірки. Матриці $c_{jj'}^{E0}$, e_{ij}^0 , $\chi_{ii'}^{\varepsilon 0}$ мають такий вигляд [29]:

$$\begin{aligned} \hat{c}_{jj'}^{E0} &= \begin{pmatrix} c_{11}^{E0} & c_{12}^{E0} & c_{13}^{E0} & 0 & c_{15}^{E0} & 0 \\ c_{12}^{E0} & c_{22}^{E0} & c_{23}^{E0} & 0 & c_{25}^{E0} & 0 \\ c_{13}^{E0} & c_{23}^{E0} & c_{33}^{E0} & 0 & c_{35}^{E0} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44}^{E0} & 0 & c_{46}^{E0} \\ c_{15}^{E0} & c_{25}^{E0} & c_{35}^{E0} & 0 & c_{55}^{E0} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{46}^{E0} & 0 & c_{66}^{E0} \end{pmatrix}, \\ \hat{e}_{ij}^0 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & e_{14}^0 & 0 & e_{16}^0 \\ e_{21}^0 & e_{22}^0 & e_{23}^0 & 0 & e_{25}^0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{34}^0 & 0 & e_{36}^0 \end{pmatrix}, \\ \hat{\chi}_{ii'}^{\varepsilon 0} &= \begin{pmatrix} \chi_{11}^{\varepsilon 0} & 0 & \chi_{13}^{\varepsilon 0} \\ 0 & \chi_{22}^{\varepsilon 0} & 0 \\ \chi_{13}^{\varepsilon 0} & 0 & \chi_{33}^{\varepsilon 0} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (1.3)$$

В парафазі всі коефіцієнти $e_{ij}^0 \equiv 0$ у зв'язку з наявністю центра симетрії.

Інші доданки в (1.1) описують псевдоспінову частину гамільтоніана. Зокрема, другий доданок в (1.1) – гамільтоніан короткосяжних взаємодій

$$\hat{H}_{short} = -2 \sum_{qq'} \left(w_1 \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} + w_2 \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) (\delta_{\mathbf{R}_q \mathbf{R}_{q'}} + \delta_{\mathbf{R}_q + \mathbf{R}_c, \mathbf{R}_{q'}}). \quad (1.4)$$

У (1.4) σ_{qf} – z -компонента оператора псевдоспіна, що описує стан f -го водневого зв'язку ($f = 1, 2, 3, 4$), який знаходиться в q -ій комірниці. Перший символ Кронекера відповідає взаємодії між протонами у ланцюжках поблизу тетраедрів НРО₃ типу “Т”, а другий – поблизу тетраедрів типу “ІІ”, $\mathbf{R}_c$ – радіус-вектор ґратки вздовж c -осі. Внески у конфігураційну енергію від взаємодії між протонами навколо тетраедрів різних типів, як і середні значення псевдоспінів $\eta_f = \langle \sigma_{qf} \rangle$, що відносяться до тетраедрів різних типів, є однаковими. Величини w_1, w_2 , які описують короткосяжні взаємодії протонів у ланцюжках, розкладаємо в ряди за деформаціями ε_j , обмежуючись лінійними доданками:

$$\begin{aligned} w_1 &= w^0 + \sum_l \delta_l \varepsilon_l + \delta_4 \varepsilon_4 + \delta_6 \varepsilon_6, \quad (l = 1, 2, 3, 5) \\ w_2 &= w^0 + \sum_l \delta_l \varepsilon_l - \delta_4 \varepsilon_4 - \delta_6 \varepsilon_6, \end{aligned} \quad (1.5)$$

Третій доданок у (1.1) описує далекосяжні диполь-дипольні і непрямі (через коливання ґратки) взаємодії між протонами, які враховано в наближенні середнього поля:

$$\hat{H}_{long} = \frac{1}{2} \sum_{qq'} J_{ff'}(qq') \frac{\langle \sigma_{qf} \rangle}{2} \frac{\langle \sigma_{q'f'} \rangle}{2} - \sum_{qq'} J_{ff'}(qq') \frac{\langle \sigma_{q'f'} \rangle}{2} \frac{\sigma_{qf}}{2}. \quad (1.6)$$

Фур'є-образи констант взаємодії $J_{ff'} = \sum_{q'} J_{ff'}(qq')$ при $\mathbf{k} = 0$ лінійно розкладаємо за деформаціями ε_j :

$$\begin{aligned} J_{11} &= J_{11}^0 + \sum_l \psi_{11l} \varepsilon_l \pm \psi_{114} \varepsilon_4 \pm \psi_{116} \varepsilon_6, \\ J_{13} &= J_{13}^0 + \sum_l \psi_{13l} \varepsilon_l + \psi_{134} \varepsilon_4 + \psi_{136} \varepsilon_6, \\ J_{12} &= J_{12}^0 + \sum_l \psi_{12l} \varepsilon_l \pm \psi_{124} \varepsilon_4 \pm \psi_{126} \varepsilon_6, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
J_{23}^{14} &= J_{14}^0 + \sum_l \psi_{14l} \varepsilon_l \pm \psi_{144} \varepsilon_4 \pm \psi_{146} \varepsilon_6, \\
J_{44}^{22} &= J_{22}^0 + \sum_l \psi_{22l} \varepsilon_l \pm \psi_{224} \varepsilon_4 \pm \psi_{226} \varepsilon_6, \\
J_{24} &= J_{24}^0 + \sum_l \psi_{24l} \varepsilon_l + \psi_{244} \varepsilon_4 + \psi_{246} \varepsilon_6,
\end{aligned}$$

В результаті, (1.6) можна записати так:

$$\hat{H}_{long} = NH^0 - \sum_q \sum_{f=1}^4 \mathcal{H}_f \frac{\sigma_{qf}}{2}, \quad (1.7)$$

де

$$H^0 = \sum_{f,f'=1}^4 \frac{1}{8} J_{ff'} \eta_f \eta_{f'}, \quad \mathcal{H}_f = \sum_{f'=1}^4 \frac{1}{2} J_{ff'} \eta_{f'}, \quad \eta_f = \langle \sigma_{qf} \rangle. \quad (1.8)$$

Четвертий доданок в (1.1) описує взаємодію псевдоспінів з зовнішнім електричним полем:

$$\hat{H}_E = - \sum_{qf} \vec{\mu}_f \vec{E} \frac{\sigma_{qf}}{2}. \quad (1.9)$$

Тут $\vec{\mu}_1 = (\mu_{13}^x, \mu_{13}^y, \mu_{13}^z)$, $\vec{\mu}_3 = (-\mu_{13}^x, \mu_{13}^y, -\mu_{13}^z)$, $\vec{\mu}_2 = (-\mu_{24}^x, -\mu_{24}^y, \mu_{24}^z)$, $\vec{\mu}_4 = (\mu_{24}^x, -\mu_{24}^y, -\mu_{24}^z)$ – ефективні дипольні моменти в розрахунку на один псевдоспін.

При розрахунку термодинамічних і динамічних характеристик сегнетоактивних сполук типу GPl використаємо наближення двочастинкового кластера (НДК). В цьому наближенні термодинамічний потенціал GPl при прикладанні до кристала напруг σ_j має вигляд:

$$\begin{aligned}
G &= NU_{seed} + NH^0 - Nv \sum_{j=1}^6 \sigma_j \varepsilon_j - \\
&- k_B T \sum_q \{ 2 \ln \text{Spe}^{-\beta \hat{H}_q^{(2)}} - \sum_{f=1}^4 \ln \text{Spe}^{-\beta \hat{H}_{qf}^{(1)}} \}, \quad (1.10)
\end{aligned}$$

де $\beta = \frac{1}{k_B T}$, k_B – стала Больцмана, $\hat{H}_q^{(2)}$, $\hat{H}_{qf}^{(1)}$ – двочастинкові і одночастинкові гамільтоніани, що задаються наступними виразами:

$$\hat{H}_q^{(2)} = -2 \left(w_1 \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} + w_2 \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) - \sum_{f=1}^4 \frac{y_f}{\beta} \frac{\sigma_{qf}}{2}, \quad (1.11)$$

$$\hat{H}_{qf}^{(1)} = - \frac{\bar{y}_f}{\beta} \frac{\sigma_{qf}}{2}, \quad (1.12)$$

де використані такі позначення:

$$y_f = \beta(\Delta_f + \mathcal{H}_f + \vec{\mu}_f \vec{E}), \quad \bar{y}_f = \beta \Delta_f + y_f. \quad (1.13)$$

Тут Δ_f – ефективні поля, створені сусідніми зв'язками поза границями кластера. У кластерному наближенні поля Δ_f визначаються з умови мінімуму термодинамічного потенціалу $\partial G / \partial \Delta_f = 0$, з якої виникає умова самоузгодження: середнє значення псевдоспіна $\langle \sigma_{qf} \rangle = \eta_f$ не повинно залежати від того, з якою функцією розподілу Гіббса (з двочастинковою або одночастинковою) воно розраховано:

$$\eta_f = \frac{\text{Sp} \sigma_{qf} e^{-\beta \hat{H}_q^{(2)}}}{\text{Sp} e^{-\beta \hat{H}_q^{(2)}}} = \frac{\text{Sp} \sigma_{qf} e^{-\beta \hat{H}_{qf}^{(1)}}}{\text{Sp} e^{-\beta \hat{H}_{qf}^{(1)}}}. \quad (1.14)$$

Використовуючи (1.14) з одночастинковою функцією розподілу ($\eta_f = \text{th}(\bar{y}_f/2)$) виражаємо Δ_f через параметри порядку η_f .

$$\Delta_f = \frac{1}{2\beta} \ln \frac{1 + \eta_f}{1 - \eta_f} - \frac{1}{2} \mathcal{H}_f - \frac{1}{2} \vec{\mu}_f \vec{E},$$

Тоді вираз для y_f має вигляд:

$$y_f = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \eta_f}{1 - \eta_f} + \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_f + \frac{\beta}{2} \vec{\mu}_f \vec{E},$$

а з першої рівності (1.14) отримаємо систему рівнянь для параметрів порядку η_f :

$$\begin{aligned}
\eta_3 &= \frac{1}{D} [\sinh n_1 \pm \sinh n_2 + a^2 \sinh n_3 \pm a^2 \sinh n_4 + \\
&+ aa_{46} \sinh n_5 + \frac{a}{a_{46}} \sinh n_6 \mp aa_{46} \sinh n_7 \pm \frac{a}{a_{46}} \sinh n_8], \quad (1.15) \\
\eta_4 &= \frac{1}{D} [\sinh n_1 \pm \sinh n_2 - a^2 \sinh n_3 \mp a^2 \sinh n_4 \mp \\
&\mp aa_{46} \sinh n_5 \pm \frac{a}{a_{46}} \sinh n_6 + aa_{46} \sinh n_7 + \frac{a}{a_{46}} \sinh n_8],
\end{aligned}$$

де

$$\begin{aligned}
D &= \cosh n_1 + \cosh n_2 + a^2 \cosh n_3 + a^2 \cosh n_4 + \\
&+ aa_{46} \cosh n_5 + \frac{a}{a_{46}} \cosh n_6 + aa_{46} \cosh n_7 + \frac{a}{a_{46}} \cosh n_8, \\
a &= e^{-\beta(w^0 + \sum_i \delta_i \varepsilon_i)}, \quad a_{46} = e^{-\beta(\delta_4 \varepsilon_4 + \delta_6 \varepsilon_6)},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
n_1 &= \frac{1}{2}(y_1 + y_2 + y_3 + y_4), & n_2 &= \frac{1}{2}(y_1 + y_2 - y_3 - y_4), \\
n_3 &= \frac{1}{2}(y_1 - y_2 + y_3 - y_4), & n_4 &= \frac{1}{2}(y_1 - y_2 - y_3 + y_4), \\
n_5 &= \frac{1}{2}(y_1 - y_2 + y_3 + y_4), & n_6 &= \frac{1}{2}(y_1 + y_2 + y_3 - y_4), \\
n_7 &= \frac{1}{2}(-y_1 + y_2 + y_3 + y_4), & n_8 &= \frac{1}{2}(y_1 + y_2 - y_3 + y_4).
\end{aligned}$$

1.2. Термодинамічні характеристики GPI. Аналітичні вирази

Для отримання діелектричних, п'єзоелектричних і пружних характеристик GPI знайдемо на основі (1.10) термодинамічний потенціал у розрахунку на одну комірку:

$$\begin{aligned}
g = \frac{G}{N} &= U_{secd} + H^0 - 2(w^0 + \sum_l \delta_l \varepsilon_l) + 2k_B T \ln 2 - Nv \sum_{j=1}^6 \sigma_j \varepsilon_j - \\
&- \frac{1}{2} k_B T \sum_{f=1}^4 \ln(1 - \eta_f^2) - 2k_B T \ln D.
\end{aligned} \quad (1.16)$$

В (1.16) параметри впорядкування η_f і деформації ε_j є варіаційними параметрами. З умови мінімуму термодинамічного потенціалу

$$\left(\frac{\partial g}{\partial \eta_f} \right)_{\varepsilon_j, \sigma_j, E_i, T} = 0, \quad \frac{1}{v} \left(\frac{\partial g}{\partial \varepsilon_j} \right)_{\eta_f, E_i, \sigma_j, T} = 0 \quad (1.17)$$

отримуємо системи рівнянь для η_f (1.15) і для ε_j :

$$\begin{aligned}
\sigma_l &= c_{l1}^{E0} \varepsilon_1 + c_{l2}^{E0} \varepsilon_2 + c_{l3}^{E0} \varepsilon_3 + c_{l5}^{E0} \varepsilon_5 - e_{2l}^0 E_2 - \frac{2\delta_l}{v} + \frac{2\delta_l}{vD} M_\varepsilon - \\
&- \frac{\psi_{11l}}{8v} (\eta_1^2 + \eta_3^2) - \frac{\psi_{13l}}{4v} \eta_1 \eta_3 - \frac{\psi_{22l}}{8v} (\eta_2^2 + \eta_4^2) - \frac{\psi_{24l}}{4v} \eta_2 \eta_4 - \\
&- \frac{\psi_{12l}}{4v} (\eta_1 \eta_2 + \eta_3 \eta_4) - \frac{\psi_{14l}}{4v} (\eta_1 \eta_4 + \eta_2 \eta_3), \quad (l = 1, 2, 3, 5) \\
\sigma_4 &= c_{44}^{E0} \varepsilon_4 + c_{46}^{E0} \varepsilon_6 - e_{14}^0 E_1 - e_{34}^0 E_3 + \frac{2\delta_4}{vD} M_{46} - \\
&- \frac{\psi_{114}}{8v} (\eta_1^2 - \eta_3^2) - \frac{\psi_{134}}{4v} \eta_1 \eta_3 - \frac{\psi_{224}}{8v} (\eta_2^2 - \eta_4^2) - \frac{\psi_{244}}{4v} \eta_2 \eta_4 - \\
&- \frac{\psi_{124}}{4v} (\eta_1 \eta_2 - \eta_3 \eta_4) - \frac{\psi_{144}}{4v} (\eta_1 \eta_4 - \eta_2 \eta_3),
\end{aligned} \quad (1.18)$$

$$\begin{aligned}
\sigma_6 &= c_{46}^{E0} \varepsilon_4 + c_{66}^{E0} \varepsilon_6 - e_{16}^0 E_1 - e_{36}^0 E_3 + \frac{2\delta_6}{vD} M_{46} - \\
&- \frac{\psi_{116}}{8v} (\eta_1^2 - \eta_3^2) - \frac{\psi_{136}}{4v} \eta_1 \eta_3 - \frac{\psi_{226}}{8v} (\eta_2^2 - \eta_4^2) - \frac{\psi_{246}}{4v} \eta_2 \eta_4 - \\
&- \frac{\psi_{126}}{4v} (\eta_1 \eta_2 - \eta_3 \eta_4) - \frac{\psi_{146}}{4v} (\eta_1 \eta_4 - \eta_2 \eta_3),
\end{aligned}$$

Тут використано такі позначення

$$\begin{aligned}
M_\varepsilon &= 2a^2 \cosh n_3 + 2a^2 \cosh n_4 + aa_{46} \cosh n_5 + \frac{a}{a_{46}} \cosh n_6 + \\
&+ aa_{46} \cosh n_7 + \frac{a}{a_{46}} \cosh n_8, \\
M_{46} &= aa_{46} \cosh n_5 - \frac{a}{a_{46}} \cosh n_6 + aa_{46} \cosh n_7 - \frac{a}{a_{46}} \cosh n_8.
\end{aligned}$$

Для числових розрахунків фізичних характеристик GPI необхідно розв'язати систему рівнянь (1.15) і (1.18). При цьому виникають ряд конкретних задач, пов'язаних з різними комбінаціями зовнішніх полів та напруг. У випадку прикладання до кристала гідростатичного тиску: $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = -p_h \neq 0$, $\sigma_4 = \sigma_5 = \sigma_6 = 0$; при наявності одновісного тиску вздовж осі ОХ: $\sigma_1 = -p_1 \neq 0$, інші $\sigma_j = 0$; вздовж осі ОУ: $\sigma_2 = -p_2 \neq 0$, інші $\sigma_j = 0$; вздовж осі ОZ: $\sigma_3 = -p_3 \neq 0$, інші $\sigma_j = 0$; а при зсувних напругах: $\sigma_j \neq 0$ ($j=4, 5$ або 6), інші $\sigma_j = 0$.

Упохіднюючи термодинамічний потенціал за полями E_i отримуємо вирази для компонент вектора поляризації P_i :

$$\begin{aligned}
P_1 &= e_{14}^0 \varepsilon_4 + e_{16}^0 \varepsilon_6 + \chi_{11}^{\varepsilon 0} E_1 + \frac{1}{2v} [\mu_{13}^x (\eta_1 - \eta_3) - \mu_{24}^x (\eta_2 - \eta_4)], \\
P_2 &= e_{21}^0 \varepsilon_1 + e_{22}^0 \varepsilon_2 + e_{23}^0 \varepsilon_3 + e_{25}^0 \varepsilon_5 + \chi_{22}^{\varepsilon 0} E_2 + \\
&+ \frac{1}{2v} [\mu_{13}^y (\eta_1 + \eta_3) - \mu_{24}^y (\eta_2 + \eta_4)], \\
P_3 &= e_{34}^0 \varepsilon_4 + e_{36}^0 \varepsilon_6 + \chi_{33}^{\varepsilon 0} E_3 + \frac{1}{2v} [\mu_{13}^z (\eta_1 - \eta_3) + \mu_{24}^z (\eta_2 - \eta_4)].
\end{aligned} \quad (1.19)$$

Статичні ізотермічні діелектричні сприйнятливості GPI вздовж осей для механічно затиснутого кристала мають такий вигляд:

$$\chi_{11}^\varepsilon = \left(\frac{\partial P_1}{\partial E_1} \right)_{\varepsilon_j} = \chi_{11}^{\varepsilon 0} + \frac{1}{2v\Delta} [\mu_{13}^x (\Delta_1^{\chi a} - \Delta_3^{\chi x}) - \mu_{24}^x (\Delta_2^{\chi x} - \Delta_4^{\chi x})], \quad (1.20)$$

$$\chi_{22}^\varepsilon = \left(\frac{\partial P_2}{\partial E_2} \right)_{\varepsilon_j} = \chi_{22}^{\varepsilon 0} + \frac{1}{2v\Delta} [\mu_{13}^y (\Delta_1^{\chi y} + \Delta_3^{\chi y}) - \mu_{24}^y (\Delta_2^{\chi y} + \Delta_4^{\chi y})], \quad (1.21)$$

$$\chi_{33}^\varepsilon = \left(\frac{\partial P_3}{\partial E_3} \right)_{\varepsilon_j} = \chi_{33}^{\varepsilon 0} + \frac{1}{2v\Delta} [\mu_{13}^z (\Delta_1^{\chi z} - \Delta_3^{\chi z}) + \mu_{24}^z (\Delta_2^{\chi z} - \Delta_4^{\chi z})]. \quad (1.22)$$

Тут відношення

$$\frac{\Delta^{\chi\alpha}_f}{\Delta} = \left(\frac{\partial \eta_f}{\partial E_\alpha} \right)_{\varepsilon_l}$$

має зміст локальної псевдоспінової сприйнятливості, яка описує реакцію f -го параметра порядку на зовнішнє електричне поле E_α при постійних деформаціях. Явні вирази для введених тут величин наведено в додатку А (формули (А.1)). На основі співвідношень (1.19) отримуємо вирази для ізотермічних коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{2l} кристала GPI:

$$e_{1j} = \left(\frac{\partial P_1}{\partial \varepsilon_l} \right)_{E_1} = e_{2j}^0 + \frac{\mu_{13}^a}{2v\Delta} (\Delta_{1j}^e - \Delta_{3j}^e) - \frac{\mu_{24}^a}{2v\Delta} (\Delta_{2j}^e - \Delta_{4j}^e), (j=4, 6), (1.23)$$

$$e_{2l} = \left(\frac{\partial P_2}{\partial \varepsilon_l} \right)_{E_2} = e_{2l}^0 + \frac{\mu_{13}^b}{2v\Delta} (\Delta_{1l}^e + \Delta_{3l}^e) - \frac{\mu_{24}^b}{2v\Delta} (\Delta_{2l}^e + \Delta_{4l}^e), (l=1, 2, 3, 5), (1.24)$$

$$e_{3j} = \left(\frac{\partial P_3}{\partial \varepsilon_j} \right)_{E_3} = e_{3j}^0 + \frac{\mu_{13}^c}{2v\Delta} (\Delta_{1j}^e - \Delta_{3j}^e) + \frac{\mu_{24}^c}{2v\Delta} (\Delta_{2j}^e - \Delta_{4j}^e), (j=4, 6). (1.25)$$

Тут відношення

$$\frac{\Delta_{fl}^e}{\Delta} = \left(\frac{\partial \eta_f}{\partial \varepsilon_l} \right)_{E_2}, \quad \frac{\Delta_{fj}^e}{\Delta} = \left(\frac{\partial \eta_f}{\partial \varepsilon_j} \right)_{E_2}$$

описують реакцію f -го параметра порядку на деформації $\varepsilon_l, \varepsilon_j$ при постійних зовнішніх полях (див. додаток, формула (А.2)).

Сталі п'єзоелектричної напруги отримано шляхом диференціювання електричного поля, знайденого з (1.18), за деформаціями при постійній поляризації:

$$h_{ij} = - \left(\frac{\partial E_i}{\partial \varepsilon_j} \right)_{P_i} = \frac{e_{ij}}{\chi_{ii}^e}. \quad (1.26)$$

Пружні сталі GPI знаходимо, чисельно диференціюючи напруги (1.18) за деформаціями при постійному полі:

$$c_{jj'}^E = \left(\frac{\partial \sigma_j}{\partial \varepsilon_{j'}} \right)_{E_i}. \quad (1.27)$$

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

$$\hat{s}^E = (\hat{c}^E)^{-1},$$

ізотермічні коефіцієнти п'єзоелектричної деформації

$$d_{ij} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial \sigma_j} \right)_{E_i} = \sum_{j'} e_{ij'} s_{j'j}^E, \quad (1.28)$$

ізотермічну діелектричну сприйнятливості вільного кристала

$$\chi_{ii}^\sigma = \left(\frac{\partial P_i}{\partial E_i} \right)_{\sigma_j} = \chi_{ii}^\varepsilon + \sum_j e_{ij} d_{ij}, \quad (1.29)$$

ізотермічні сталі п'єзоелектричної деформації

$$g_{ij} = - \left(\frac{\partial E_i}{\partial \sigma_j} \right)_{P_i} = \frac{d_{ij}}{\chi_{ii}^\sigma}. \quad (1.30)$$

Молярну ентропію і теплоємність кристала, що обумовлені протонною підсистемою, знаходимо диференціюючи чисельно термодинамічний потенціал за температурою:

$$S = -N_A \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_\sigma, \quad (1.31)$$

$$\Delta C^\sigma = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_\sigma. \quad (1.32)$$

В частковому випадку, коли відсутні поперечні компоненти поля E_1 і E_3 та зсувні напруги σ_4, σ_6 , зсувні деформації $\varepsilon_4 = 0, \varepsilon_6 = 0$. Тоді для згаданих вище термодинамічних характеристик отримуються дещо простіші вирази, вони наведені в додатку Б.

В роботах [17–23] не враховувалося розщеплення параметрів взаємодій w_1 і w_2 , J_{11} і J_{33} , J_{12} і J_{34} , J_{14} і J_{23} , J_{22} і J_{44} при наявності зсувних деформацій $\varepsilon_4, \varepsilon_6$, тобто

$$w_1 = w_2 = w^0 + \sum_{j=1}^6 \delta_j \varepsilon_j, \quad (1.33)$$

$$J_{11} = J_{33} = J_{11}^0 + \sum_{j=1}^6 \psi_{11j} \varepsilon_j, \quad J_{13} = J_{13}^0 + \sum_{j=1}^6 \psi_{13j} \varepsilon_j,$$

$$J_{12} = J_{34} = J_{12}^0 + \sum_{j=1}^6 \psi_{12j} \varepsilon_j, \quad J_{14} = J_{23} = J_{14}^0 + \sum_{j=1}^6 \psi_{14j} \varepsilon_j,$$

$$J_{22} = J_{44} = J_{22}^0 + \sum_{j=1}^6 \psi_{22j} \varepsilon_j, \quad J_{24} = J_{24}^0 + \sum_{j=1}^6 \psi_{24j} \varepsilon_j,$$

В результаті, отримано вирази для термодинамічних характеристик, які за структурою подібні, як у випадку відсутності зсувних деформацій. Вони наведені в додатку В.

Конкретні результати для фізичних характеристик дослідженої нами моделі будуть представлені в даному та наступних двох розділах даної роботи.

1.3. Параметри моделі

Для проведення числових розрахунків діелектричних та п'єзоелектричних характеристик GPI, які отримані в попередньому розділі, необхідні значення наступних параметрів:

- параметрів короткосяжних w^0 та далекосяжних взаємодій $\nu_f^{0\pm}$ ($f=1,2,3$);
- деформаційних потенціалів δ_i , $\psi_{fi}^{\pm}$ ($f=1,2,3$; $i=1,\dots,6$);
- ефективних дипольних моментів μ_{13}^a ; μ_{24}^a ; μ_{13}^b ; μ_{24}^b ; μ_{13}^c ; μ_{24}^c ;
- “затравних” діелектричних сприйнятливостей $\chi_{ij}^{\varepsilon 0}$;
- “затравних” коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{ij}^0 ;
- “затравних” та пружних сталих c_{ij}^{E0} .

Для отримання перерахованих нижче параметрів використаємо температурні залежності наявних експериментальних даних для фізичних характеристик GPI, а саме $P_s(T)$ [30], $C_p(T)$ [6], $\varepsilon_{11}^{\sigma}$, $\varepsilon_{33}^{\sigma}$ [31], d_{21} , d_{23} [32], а також залежності значень температури переходу $T_c(p)$ [33, 34] від величини гідростатичного тиску.

Статичну діелектричну проникність розрахуємо і дослідимо для ряду частково дейтерованих кристалів $\text{GPI}_{1-x}\text{DGPI}_x$ з різною концентрацією дейтерію. Повністю дейтерований аналог GPI має формулу $\text{ND}_3\text{CH}_2\text{COOD}\cdot\text{D}_2\text{PO}_3$. Це означає, що атоми водню є частково заміщені дейтерієм на $\text{O}_2 - \text{D}_2 \cdots \text{O}_2$ і $\text{O}_3 - \text{D}_3 \cdots \text{O}_3$ водневих зв'язках, які грають ключову роль в сегнетоелектричному фазовому переході. Залежність температури переходу T_c кристала $\text{GPI}_{1-x}\text{DGPI}_x$ від концентрації дейтерію x опублікована в двох статтях [35] і [36]. Узгодження між цими даними є досить погане, особливо для великих концентрацій дейтерію, $x \geq 0.3$ (рис.1.2). Оскільки в статтях [30, 35] представлено концентраційні залежності спонтанної поляризації і діелектричної проникності змішаних сполук

$\text{GPI}_{1-x}\text{DGPI}_x$, в подальшому аналізі будемо використовувати залежність T_c від концентрації x з роботи [35]. Як видно з рис.1.2, експериментальні дані [35] можна добре апроксимувати такою залежністю $T_c(x) = 225(1 + 0.382x + 0.193x^2)K$ (синя лінія). Надалі ця залежність приймається як концентраційна залежність T_c в $\text{GPI}_{1-x}\text{DGPI}_x$. Об'єм примітивної комірки для змішаної сполуки вважатимемо лінійно залежним від концентрації x , тобто, $v(x) = v_H(1-x) + v_Dx$, де $v_H = 0.601 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3$ [11], $v_D = 0.6139 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3$ [36] – об'єми примітивної комірки повністю протонованої і дейтерованої сполуки, відповідно.

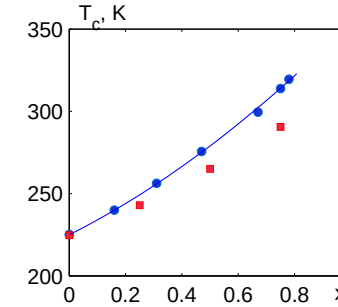


Рис. 1.2. Залежність температури фазового переходу T_c концентрації дейтерію x у $\text{GPI}_{1-x}\text{DGPI}_x$: • [35]; ■ [36]

Числовий аналіз показує, що термодинамічні характеристики залежать від двох лінійних комбінацій далекосяжних взаємодій $\nu^{0+} = \nu_1^{0+} + 2\nu_2^{0+} + \nu_3^{0+}$ і $\nu^{0-} = \nu_1^{0-} + 2\nu_2^{0-} + \nu_3^{0-}$ і практично не залежать (відхилення $< 0.1\%$) від шести конкретних значень $\nu_f^{0\pm}$ при заданих ν^{0+} і ν^{0-} . Отримані оптимальні значення цих комбінацій $\nu^{0+}/k_B = 12.26K$, $\nu^{0-}/k_B = 0.2K$; а для конкретних $\nu_f^{0\pm}$ виберемо $\tilde{\nu}_1^{0+} = \tilde{\nu}_2^{0+} = \tilde{\nu}_3^{0+} = 3.065K$, $\tilde{\nu}_1^{0-} = \tilde{\nu}_2^{0-} = \tilde{\nu}_3^{0-} = 0.05K$, де $\tilde{\nu}_f^{0\pm} = \nu_f^{0\pm}/k_B$. Ці параметри не залежать від концентрації дейтерію x . Крім лінійних комбінацій $\nu_f^{0\pm}$ запишемо також вихідні параметри далекосяжних взаємодій: $\tilde{J}_{11}^0 = \tilde{J}_{12}^0 = \tilde{J}_{22}^0 = 6.23K$, $\tilde{J}_{13}^0 = \tilde{J}_{14}^0 = \tilde{J}_{24}^0 = 6.03K$, де $\tilde{J}_{ff'}^0 = J_{ff'}^0/k_B$;

Для параметрів $\psi_{fi}^{\pm}$, аналогічно, як і для параметрів $\nu_f^{0\pm}$, важливими є шість лінійних комбінацій $\psi_i^+ = \psi_{1i}^+ + 2\psi_{2i}^+ + \psi_{3i}^+$ і шість комбінацій $\psi_i^- = \psi_{1i}^- + 2\psi_{2i}^- + \psi_{3i}^-$, а від конкретних 36 значень $\psi_{fi}^{\pm}$ при заданих ψ_i^+ і ψ_i^- термодинамічні характеристики практично не залежать (відхилення $< 0.1\%$). Оптимальні значення $\psi_{fi}^{\pm}$

є наступними: $\tilde{\psi}_{f1}^+ = 93.6\text{K}$, $\tilde{\psi}_{f2}^+ = 252.5\text{K}$, $\tilde{\psi}_{f3}^+ = 110.7\text{K}$, $\tilde{\psi}_{f4}^+ = \tilde{\psi}_{f6}^+ = \tilde{\psi}_{f5}^- = 79.5\text{K}$, $\tilde{\psi}_{f5}^+ = 22.7\text{K}$, $\tilde{\psi}_{f1}^- = \tilde{\psi}_{f2}^- = \tilde{\psi}_{f3}^- = \tilde{\psi}_{f5}^- = 0\text{K}$, де $\tilde{\psi}_{fi}^\pm = \psi_{fi}^\pm/k_B$. При дейтеруванні коефіцієнти $\psi_{fi}^\pm$ лінійно спадають за законом $\psi_{fi}^\pm(x) = \psi_{fi}^\pm(0)(1 - 0.8x)$. Крім лінійних комбінацій $\psi_{fi}^\pm$ запишемо також вихідні параметри далекоюсяжних взаємодій $\psi_{ii'j}$: $\tilde{\psi}_{ff'1} = 187.3\text{K}$, $\tilde{\psi}_{ff'2} = 505.1\text{K}$, $\tilde{\psi}_{ff'3} = 221.3\text{K}$, $\tilde{\psi}_{ff'5} = 45.4\text{K}$, $\tilde{\psi}_{114} = \tilde{\psi}_{124} = \tilde{\psi}_{224} = \tilde{\psi}_{116} = \tilde{\psi}_{126} = \tilde{\psi}_{226} = 317.8\text{K}$, $\tilde{\psi}_{134} = \tilde{\psi}_{144} = \tilde{\psi}_{244} = \tilde{\psi}_{136} = \tilde{\psi}_{146} = \tilde{\psi}_{246} = 0.0\text{K}$, де $\tilde{\psi}_{ff'j} = \psi_{ff'j}/k_B$.

Параметр короткосяжних взаємодій w^0 кристала GPI вибирався з умови, щоб температура фазового переходу T_c задовільняла згаданий вище квадратичний залежності. Розраховані параметри короткосяжних взаємодій $w_0(x)$ кристалів $\text{GPI}_{1-x}\text{DGPI}_x$ з точністю $<0.1\%$ описуються параболічною залежністю $w_0(x)/k_B = 800(1 + 0.506x + 0.2885x^2)\text{K}$.

Оптимальні деформаційні потенціали δ_j , які є коефіцієнтами розкладу параметра w_0 за деформаціями ε_j (див.(1.5)) при відсутності дейтерування: $\tilde{\delta}_1=500\text{K}$, $\tilde{\delta}_2=600\text{K}$, $\tilde{\delta}_3=500\text{K}$, $\tilde{\delta}_4=150\text{K}$, $\tilde{\delta}_5=100\text{K}$, $\tilde{\delta}_6=150\text{K}$; $\tilde{\delta}_i = \delta_i/k_B$. При дейтеруванні коефіцієнти δ_i лінійно спадають за законом $\tilde{\delta}_i(x) = \tilde{\delta}_i(0)(1 - 0.8x)$.

Ефективні дипольні моменти в парафазі при відсутності дейтерування дорівнюють $\mu_{13}^x = 0.4 \cdot 10^{-18}\text{esu}\cdot\text{cm}$; $\mu_{13}^y = 4.05 \cdot 10^{-18}\text{esu}\cdot\text{cm}$; $\mu_{13}^z = 4.2 \cdot 10^{-18}\text{esu}\cdot\text{cm}$; $\mu_{24}^x = 2.3 \cdot 10^{-18}\text{esu}\cdot\text{cm}$; $\mu_{24}^y = 3.0 \cdot 10^{-18}\text{esu}\cdot\text{cm}$; $\mu_{24}^z = 2.2 \cdot 10^{-18}\text{esu}\cdot\text{cm}$. В сегнетофазі y -компонента першого дипольного моменту $\mu_{13}^y = 3.82 \cdot 10^{-18}\text{esu}\cdot\text{cm}$. Більший дипольний момент μ_{13}^y порівняно з μ_{24}^y , а також відмінність μ_{13}^y в пара- і сегнетофазі узгоджується із результатами моделювання динаміки ґратки [13], де виявлено значно сильніші коливання атомів кисню, зв'язаних з протоном 1 (в наших позначеннях), ніж зв'язаних з протоном 2. При дейтеруванні коефіцієнти μ_{13}^y і μ_{13}^y лінійно зростають за законом $\mu_{13}^y(x) = \mu_{13}^y(0)(1 + 0.008x)$ і $\mu_{13}^y(x) = \mu_{13}^y(0)(1 + 0.062x)$.

“Затравні” діелектричні сприйнятливості, коефіцієнти п’єзоелектричної напруги і пружні сталі:

$$\begin{aligned} e_{ij}^0 &= 0.0 \frac{\text{esu}}{\text{cm}^2}; \chi_{11}^0 = 0.1, \chi_{22}^0 = 0.403, \chi_{33}^0 = 0.5, \chi_{13}^0 = 0.0; \\ c_{11}^{E0} &= 26.91 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}, c_{12}^{E0} = 14.5 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}, c_{13}^{E0} = 11.64 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}, \\ c_{15}^{E0} &= 3.91 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}, c_{22}^{E0} = (64.99 - 0.04(T - T_c)) \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}, \\ c_{23}^{E0} &= 20.38 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}, c_{25}^{E0} = 5.64 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}, c_{33}^{E0} = 24.41 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}, \\ c_{35}^{E0} &= -2.84 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}, c_{55}^{E0} = 8.54 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}, \\ c_{44}^{E0} &= 15.31 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}, c_{46}^{E0} = -1.1 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}, c_{66}^{E0} = 11.88 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}. \end{aligned}$$

Вони не залежать від дейтерування.

Оскільки “затравні” п’єзоелектричні коефіцієнти e_{ij}^0 рівні нулеві, то п’єзоелектричні коефіцієнти практично повністю визначаються протонною підсистемою. Для точнішого визначення параметрів e_{ij}^0 необхідні експериментальні дані для п’єзоелектричних коефіцієнтів при низьких температурах.

В роботі [15] температура фазового переходу кристала GPI була $T_c=222\text{K}$. Для пояснення експериментальних даних [15] ми припускаємо, що в цьому кристалі всі величини взаємодій є пропорційними до взаємодій в кристалі з $T_c=225\text{K}$. Тобто $w^0(222\text{K}) = kw^0(225\text{K})$, $\nu_f^{0\pm}(222\text{K}) = k\nu_f^{0\pm}(225\text{K})$, $\delta_i(222\text{K}) = k\delta_i(225\text{K})$, $\psi_{fi}^\pm(222\text{K}) = k\psi_{fi}^\pm(225\text{K})$, де $k = 0.987 \approx 222/225$. Крім того y -компоненти дипольного моменту в сегнето- і парафазі однакові, тобто $\mu_{13}^y = \mu_{13}^y = 3.82 \cdot 10^{-18}\text{esu}\cdot\text{cm}$; а z -компонента $\mu_{13}^z = 4.2 \cdot 10^{-18}\text{esu}\cdot\text{cm}$. Всі інші параметри є такими, як для кристала із $T_c=225\text{K}$.

1.4. Термодинамічні характеристики при відсутності механічних напруг. Числові розрахунки

Фазовий перехід в кристалі GPI є переходом другого роду. Як наслідок, розрахована спонтанна поляризація $P_s = P_2$ протонного GPI (рис.1.3а), а також частково дейтерованого $\text{GPI}_{1-x}\text{DGPI}_x$ (рис.1.3б)

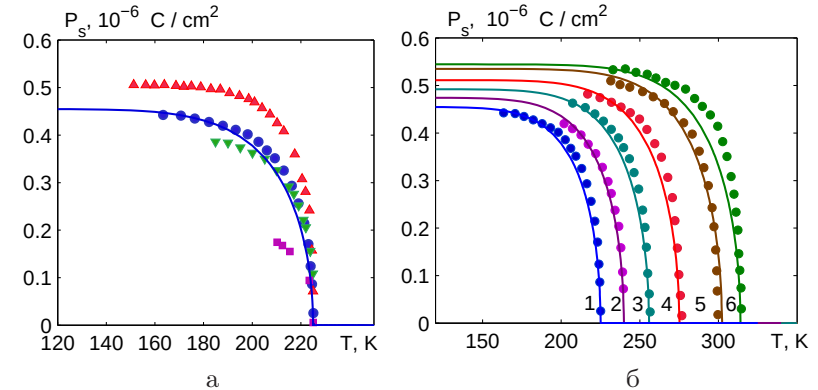


Рис. 1.3. Температурна залежність спонтанної поляризації P_s GPI (а) – • [30], ▲ [31], ■ [32], ▼ [1], а також $\text{GPI}_{1-x}\text{DGPI}_x$ (б)– 1 - $x=0.00$, • [30], 2 - 0.16, • [30], 3 - 0.31, • [30], 4 - 0.47, • [30], 5 - 0.67, • [30], 6 - 0.75, • [30]. Лінії – результати розрахунків.

з різним ступенем дейтерування x , монотонно і неперервно зменшує-

ться при підвищенні температури, і зануляється при температурі фазового переходу $T = T_c$. Як видно з рис.1.3а, експериментальні дані різних робіт [1, 30–32] не узгоджуються між собою. При збільшенні ступеня дейтерування x поляризація насичення зростає за лінійним законом.

На рис.1.4а показано розраховану температурну залежність статичної поздовжньої діелектричної проникності механічно затиснутого $\varepsilon_{22}^e(T)$ і вільного $\varepsilon_{22}^o(T)$ кристала GPI разом з експериментальними даними [1, 31–33, 35], а на рис.1.4б продемонстровано відповідні теоретичні розрахунки і експериментальні дані [35] для кристалів $\text{GPI}_{1-x}\text{DGPI}_x$. При $T = T_c$ поздовжня діелектрична проникність

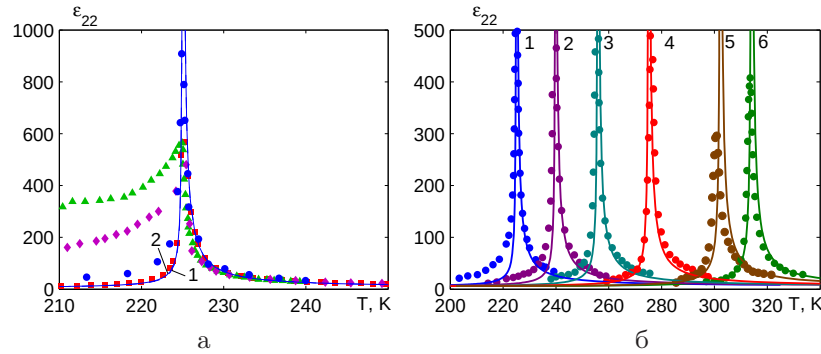


Рис. 1.4. Температурна залежність статичної діелектричної проникності GPI (а): $\blacktriangle$ - 1 kHz [31], $\bullet$ - 10 kHz [35], $\blacklozenge$ - 10 kHz [33], $\blacksquare$ - 1 MHz [32], 1 - $\varepsilon_{22}^o(T)$, 2 - $\varepsilon_{22}^e(T)$; а також $\text{GPI}_{1-x}\text{DGPI}_x$ (б): 1 - $x=0.00$, $\bullet$ [35], 2 - 0.16, $\bullet$ [35], 3 - 0.31, $\bullet$ [35], 4 - 0.47, $\bullet$ [35], 5 - 0.67, $\bullet$ [35], 6 - 0.75, $\bullet$ [35]. Лінії – результати розрахунків.

прямує до безмежності. Як видно з рис.1.4, в параелектричній фазі результати розрахунків ($\varepsilon_{22}^e(T) = 1 + 4\pi\chi_{22}^e$) добре кількісно узгоджуються з експериментальними даними для різних концентрацій дейтерію x . Проте, в сегнетоелектричній фазі експериментальні дані мають значно вищі значення ніж розраховані. Це пов'язано з істотним вкладом руху доменних стінок в діелектричні властивості при низьких частотах зовнішнього електричного поля. Вклад від руху доменних стінок в ε_{22} зростає зі зменшення частоти електричного поля. Проте, низькочастотна динаміка доменних стінок виходить за межі даного дослідження.

Поперечні компоненти діелектричної проникності ε_{11} , ε_{33} , ε_{31} є скінченні в усьому температурному діапазоні (рис.1.5).

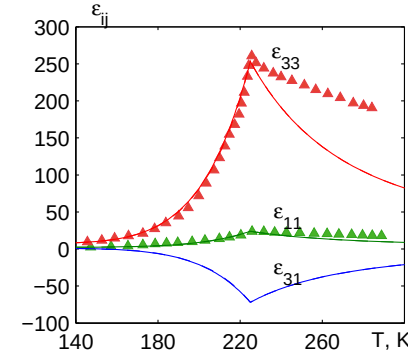


Рис. 1.5. Температурні залежності поперечних компонент діелектричної проникності ε_{11} , ε_{33} і ε_{31} кристала GPI; $\blacktriangle$ [31], $\blacktriangle$ [31]. Лінії – результати розрахунків.

На відміну від поздовжньої проникності, розраховані температурні залежності ε_{11} , ε_{33} добре кількісно узгоджуються з експериментальними даними тільки в сегнетофазі, а в парафазі існує значне відхилення від експериментальних даних. Причиною цього може бути занадто просте наближення для міжланцюжкових взаємодій (наближення середнього поля), а також можлива температурна залежність поляризованості іонних комплексів. Для компоненти ε_{31} відсутні експериментальні дані.

На рисунку 1.6а показано температурну залежність оберненої діелектричної проникності механічно затиснутого $(\varepsilon_{22}^e(0, T) - \varepsilon_{22}^o)^{-1}$ і вільного $(\varepsilon_{22}^o(0, T) - \varepsilon_{22}^o)^{-1}$ протонного кристала GPI, на рис.1.6б – $(\varepsilon_{22}^e(0, T) - \varepsilon_{22}^o)^{-1}$ дейтерованих кристалів $\text{GPI}_{1-x}\text{DGPI}_x$. З рис.1.6 видно, що обернена проникність залежить від температури практично за законом Кюри-Вейса.

На рисунку 1.7 для порівняння приведено температурні залежності різних компонент оберненої діелектричної проникності механічно вільного кристала GPI в широкому температурному діапазоні. З цього рисунка, а також з попередніх рисунків видно, що практично при всіх температурах, крім вузького околу поблизу точки T_c , найбільшою є поперечна компонента діелектричної проникності ε_{33} . Це пов'язано з квазіодновимірною структурою кристала GPI (рис.1.1). Сусідні протони “1” і “2” у фосфітному ланцюжку сильно зв'язані короткосяжною взаємодією w_1 (див. (1.5)). Тобто вони практично синхронно зміщуються в верхнє або нижнє положення рівноваги. При цьому, зміщення протонів “1” і “2” вздовж осей X і Y є протилежні за знаком, а вздовж осі Z – однакові. Як наслідок, взаємодія псевдоспінів з полем E_1 або E_2 конкурує з сильною короткосяжною взаємодією w_1 і не може її подолати. Взаємодія з полем E_3 не конкурує

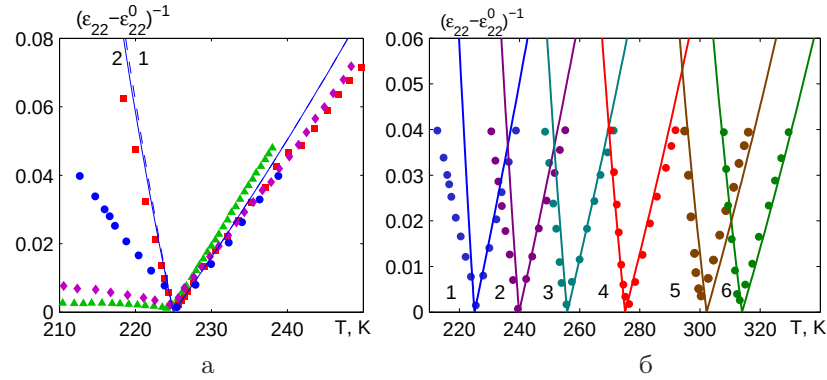


Рис. 1.6. Температурна залежність оберненої діелектричної проникності $(\epsilon_{22} - \epsilon_{22}^0)^{-1}$ (крива 1) і $(\epsilon_{22}^\sigma - \epsilon_{22}^0)^{-1}$ (крива 2) кристала GPI (а): $\bullet$ [35], $\blacksquare$ [32], $\blacktriangle$ [31], $\blacklozenge$ [33], а також $(\epsilon_{22}^\sigma - \epsilon_{22}^0)^{-1}$ $((\epsilon_{22}^\sigma - \epsilon_{22}^0)^{-1})$ дейтерованих GPI_{1-x}DGPI_x (б): 1 - x=0.00, $\bullet$ [35], 2 - 0.31, $\bullet$ [35], 3 - 0.47, $\bullet$ [35], 4 - 0.67, $\bullet$ [35], 5 - 0.75, $\bullet$ [35], 6 - 0.75, $\bullet$ [35]. Лінії – результати розрахунків.

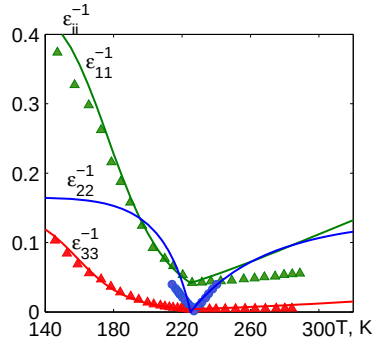


Рис. 1.7. Температурні залежності компонент оберненої діелектричної проникності ϵ_{11}^{-1} , ϵ_{22}^{-1} і ϵ_{33}^{-1} кристала GPI; $\blacktriangle$ [31], $\blacktriangle$ [31], $\bullet$ [35]. Лінії – результати розрахунків.

з короткосяжною взаємодією, зате конкурує зі слабкою міжланцюжковою взаємодією і легко її перемагає. В результаті, діелектрична сприйнятливість вздовж осі Z є найбільша.

П'єзоелектричні коефіцієнти e_{2l} і d_{2l} зростають з температурою і прямують до безмежності в точці T_c (рис.1.8), тоді як коефіцієнти h_{2l} і g_{2l} мають в сегнетофазі заокруглений максимум і прямують до нуля в точці T_c (рис.1.9). В параелектричній фазі ці коефіцієнти рівні нулеві, завдяки наявності центра симетрії вище T_c . Як видно з рис.1.8, експериментальні дані для температурних залежностей d_{21}

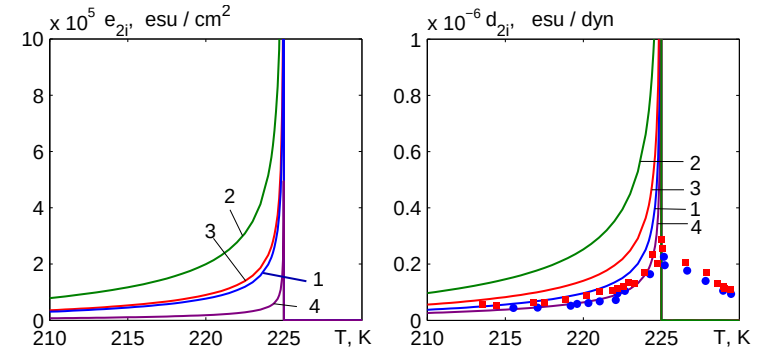


Рис. 1.8. Температурні залежності коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{21} –1, e_{22} –2, e_{23} –3, e_{25} –4 і коефіцієнтів п'єзоелектричної деформації d_{21} –1, d_{22} –2, d_{23} –3, d_{25} –4 кристала GPI.

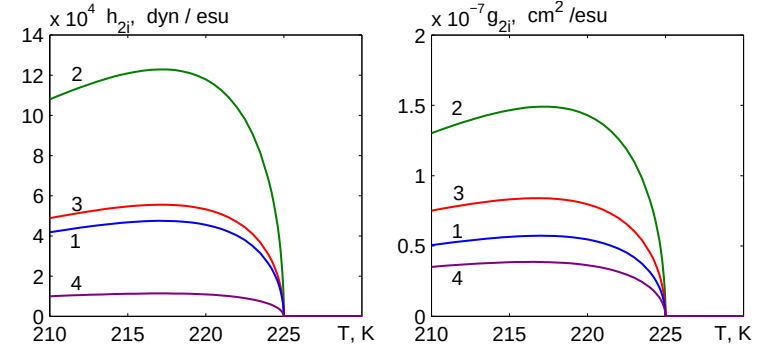


Рис. 1.9. Температурні залежності сталих п'єзоелектричної напруги h_{21} –1, h_{22} –2, h_{23} –3, h_{25} –4 і сталих п'єзоелектричної деформації g_{21} –1, g_{22} –2, g_{23} –3, g_{25} –4 кристала GPI.

і d_{23} [32] мають широкий заокруглений максимум поблизу температури Кюрі і відмінними від нуля вище точки T_c . В цій же роботі [32] спонтанна поляризація відмінна від нуля вище T_c , що пов'язано з особливостями зразка чи способу вимірювання в [32].

Температурні залежності коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{1j} і e_{3j} і сталих п'єзоелектричної напруги h_{1j} та h_{3j} наведені на рис.1.10. В парафазі ці коефіцієнти дорівнюють нулеві, оскільки

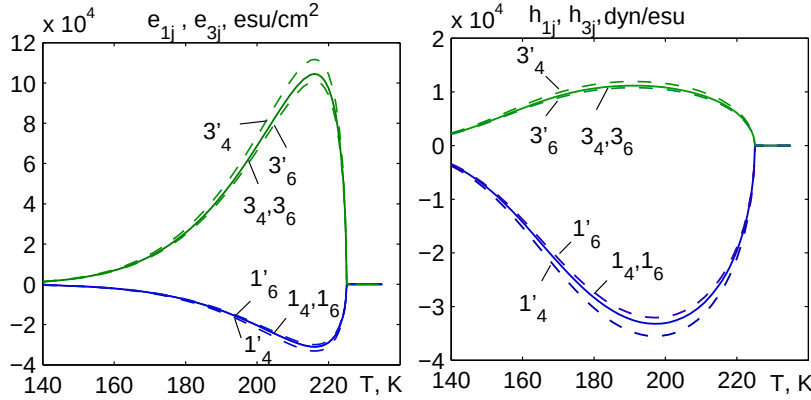


Рис. 1.10. Температурні залежності коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{1j} і e_{3j} і сталих п'єзоелектричної напруги h_{1j} і h_{3j} кристалла GPI: $e_{1j} - 1_j$; $e_{3j} - 3_j$; $h_{1j} - 1_j$; $h_{3j} - 3_j$ при $\psi_{f4}^+ = \psi_{f6}^+ = 140K$ та $e_{1j} - 1'_j$; $e_{3j} - 3'_j$; $h_{1j} - 1'_j$; $h_{3j} - 3'_j$ при $\psi_{f4}^+ = 150K, \psi_{f6}^+ = 130K$.

існує центр інверсії. В сегнетофазі коефіцієнти e_{1j} і e_{3j} , на відміну від e_{2l} , не мають особливостей при $T \rightarrow T_c$; вони разом з коефіцієнтами h_{1j} , h_{3j} незначно змінюються, досягаючи нуля в точці T_c . При низьких температурах вони також прямують до нуля, тому що параметри порядку $\eta_f \rightarrow 1$ і слабо реагують на деформації ґратки. Як видно з формул (1.23) і (1.25), вклади від псевдоспінів 1 і 2 у коефіцієнт e_{1j} частково компенсуються, тоді як у випадку e_{3j} вони додаються. Як наслідок, коефіцієнт e_{3j} є більший за модулем від e_{1j} . Крім того, коефіцієнт e_{1j} від'ємний, оскільки ефективний дипольний момент другого псевдоспіна μ_{24}^x є більший ніж першого μ_{13}^x . Проте, коефіцієнт h_{3j} є менший за модулем від h_{1j} , тому що поперечна діелектрична проникність χ_{33}^e , яка входить у (1.26), на порядок більша від χ_{11}^e (див. [25]). Значення коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{1j} і сталих п'єзоелектричної напруги h_{1j} залежать від параметрів ψ_{f4}^+ , а коефіцієнтів e_{3j} і h_{3j} – від параметрів ψ_{f6}^+ . Якщо ці параметри рівні, то і $e_{14} = e_{16}$, $e_{34} = e_{36}$, $h_{14} = h_{16}$, $h_{34} = h_{36}$. У випадку відмінності значень ψ_{f4}^+ і ψ_{f6}^+ , величини відповідних п'єзомодулів різні (штрихові криві на рис.1.10). Остаточний вибір значень ψ_{f4}^+ і ψ_{f6}^+ можливий після проведення експериментальних вимірювань температурних залежностей e_{1j} , e_{3j} та h_{1j} , h_{3j} .

Пружні сталі c_{ij} (рис.1.11a) і пружні податливості s_{ij} (дрис.1.11б) кристалла GPI дуже слабо залежать від температури і мають невеликі стрибки в точці T_c при $i, j=1,2,3,5$; а при $i, j=4, 6$ вони залежать від температури неперервно і мають злам в точці T_c . Зауважимо, що

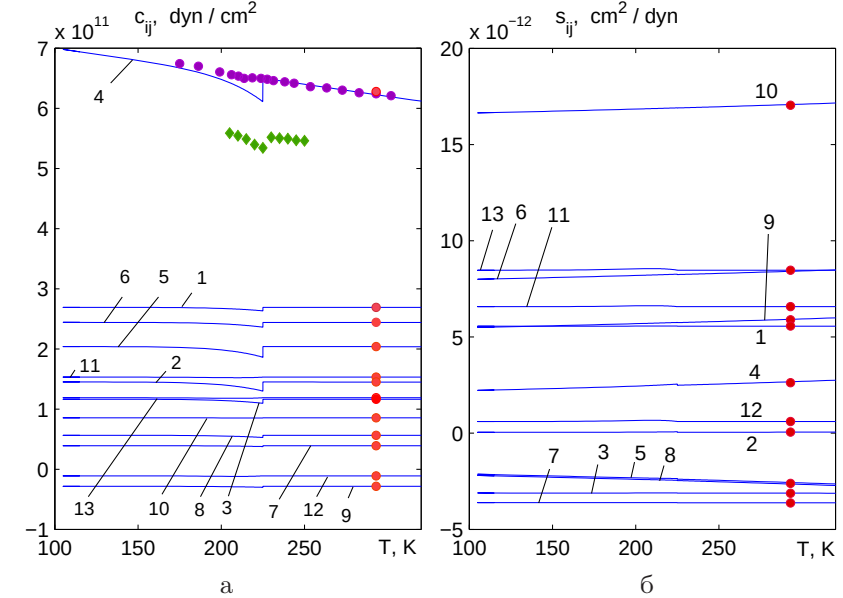


Рис. 1.11. (а) Температурні залежності пружних сталей кристалла GPI: $c_{11} - 1$, $c_{12} - 2$, $c_{13} - 3$, $c_{22} - 4$, $c_{23} - 5$, $c_{33} - 6$, $c_{15} - 7$, $c_{25} - 8$, $c_{35} - 9$, $c_{55} - 10$, $c_{44} - 11$, $c_{46} - 12$, $c_{66} - 13$; ● – експериментальні дані [5]; ● – $c_{22} = \rho v_2^2$, [4]; ◆ – $c_{22} = \rho v_2^2$ [3]; (б) температурні залежності пружних податливостей GPI: $s_{11} - 1$, $s_{12} - 2$, $s_{13} - 3$, $s_{22} - 4$, $s_{23} - 5$, $s_{33} - 6$, $s_{15} - 7$, $s_{25} - 8$, $s_{35} - 9$, $s_{55} - 10$, $s_{44} - 11$, $s_{46} - 12$, $s_{66} - 13$.

в [17], де не враховувалося розщеплення параметрів взаємодії при зсувних деформаціях, c_{ij} і s_{ij} при $i, j=4, 6$ також мали невеликі стрибки в точці T_c . На рисунку (рис.1.11) також представлено експериментальні дані [5] при кімнатній температурі, а також температурні залежності c_{22} , перераховані на основі вимірювань в [3,4] швидкостей ультразвуку v_2 , використовуючи співвідношення $c_{22} = \rho v_2^2$, де густина кристалла $\rho = 1,722g/cm^3$ [5]. Псевдоспіновий (протонний) вклад в пружні сталі є на порядок менший ніж “затравочні” пружні сталі c_{jj}^0 , (ґратковий вклад).

На рис.1.12 представлено температурну залежність молярної теплоємності GPI разом з експериментальними даними [6]. Вона має

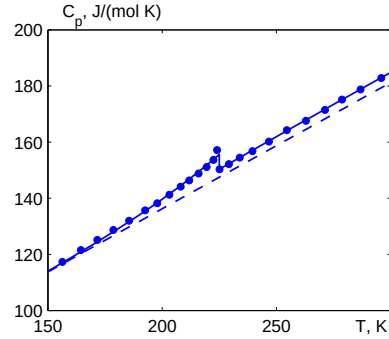


Рис. 1.12. Температурна залежність молярної теплоємності GPI; • – експериментальні дані [6]. Суцільна лінія – повна теплоємність, штрихова лінія – гратковий вклад.

скінченний стрибок в точці фазового переходу. Штриховою лінією зображено гратковий $C_{lattice}$ вклад в C_p , який є різницею $C_p(T) - \Delta C_p(T)$ поблизу точки фазового переходу, де $\Delta C_p(T)$ – псевдоспіновий вклад в теплоємність. Гратковий вклад $C_{lattice}$ поблизу T_c апроксимується прямою лінією $C_{lattice} = C_0 + C_1(T - T_c)$, де $C_0 = 147.5 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$, $C_1 = 0.45 \text{ J/(mol} \cdot \text{K}^2)$ (див.(3.18)). Як видно з рисунка, псевдоспіновий вклад в теплоємність також на порядок менший ніж гратковий вклад.

1.5. Деформаційні ефекти в сегнетоелектрику GPI

Вплив гідростатичного p_h , одинісних тисків p_1, p_2, p_3 та механічних зсувних напруг $\sigma_4, \sigma_5, \sigma_6$ приводить в першу чергу до зміни деформацій ε_j кристала. На рис.1.13 зображені залежності дефор-

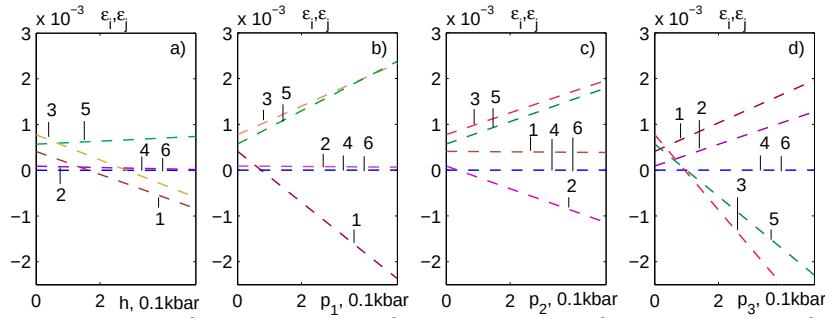


Рис. 1.13. Залежності деформацій ε_1 (криві 1), ε_2 (2), ε_3 (3), ε_4 (4), ε_5 (5), ε_6 (6) від гідростатичного тиску p_h (рисунок а) і одинісних тисків p_1 (b), p_2 (c), p_3 (d) при $\Delta T = -5\text{K}$.

мацій ε_j кристала GPI від гідростатичного p_h і одинісних тисків p_i , а на рис.1.14 - від зсувних напруг σ_j при різниці температур $\Delta T = T - T_c = -5\text{K}$. Гідростатичний p_h і одинісні тиски p_1, p_2, p_3 та

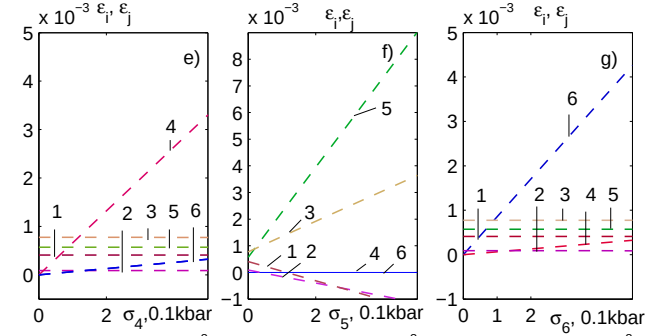


Рис. 1.14. Залежності деформацій ε_1 (криві 1), ε_2 (2), ε_3 (3), ε_4 (4), ε_5 (5), ε_6 (6) від зсувних напруг σ_4 (e), σ_5 (f); σ_6 (g) при $\Delta T = -5\text{K}$.

зсувна напруга σ_5 не змінюють симетрії кристала. В результаті, деформації $\varepsilon_4 = 0$ і $\varepsilon_6 = 0$. Інші деформації майже лінійно змінюються з тиском. Дія зсувних напруг σ_4 і σ_6 приводить до росту деформацій ε_4 і ε_6 , а інші деформації практично не змінюються.

Зміна деформацій призводить до змін параметрів короткосяжних взаємодій w_1, w_2 і далекосяжних взаємодій $\nu_{1,2,3}^+$ (рис.1.15), що приводить до змін середніх значеннях псевдоспінів η_f і всіх термодинамічних характеристик. Зменшення величини $w_{1,2}$ та $\nu_{1,2,3}^+$ при збіль-

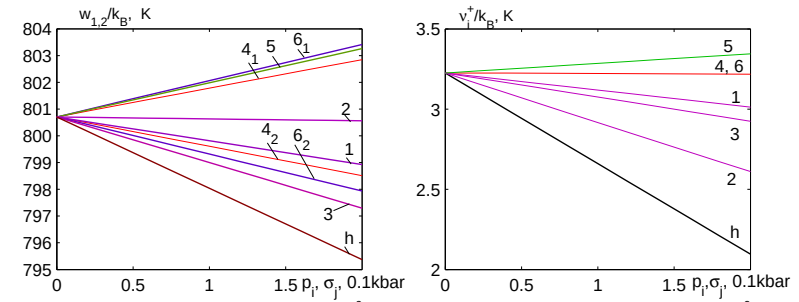


Рис. 1.15. Залежності параметрів короткосяжних взаємодій $w_{1,2}$ і далекосяжних взаємодій $\nu_{1,2,3}^+$ кристала GPI від гідростатичного тиску (крива h), одинісних тисків p_1 (1), p_2 (2), p_3 (3) і зсувних напруг σ_4 (4), σ_5 (5), σ_6 (6) при $\Delta T = -5\text{K}$.

шенні гідростатичного p_h і одновісних тисків p_i призводить до зменшення температур фазових переходів T_c кристала GPI з сегнетофази в парафазу (рис.1.16), та до зсуву до нижчих температур кривих h , 1,

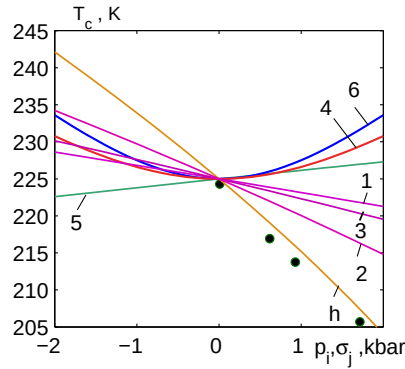


Рис. 1.16. Залежності температур переходу T_c кристала GPI при гідростатичному тиску (крива h), одновісних тисках p_1 (1), p_2 (2), p_3 (3) і різних зсувних напругах σ_4 (4), σ_5 (5), σ_6 (6). • - експериментальні дані [33].

2, 3 на температурних залежностях спонтанної поляризації P_2 , компонент діелектричної проникності ε_{22} , ε_{11} , ε_{33} , молярної теплоємності ΔC_p (рис.1.17), п'єзoeлектричних коефіцієнтів e_{ij} , h_{ij} (рис.1.18).

Числовий аналіз показує, що перераховані щойно характеристики, крім теплоємності, при $\Delta T = \text{const}$ зростають за модулем зі збільшенням співвідношення $w_{1,2}/\nu_{1,2,3}$. З ростом тисків p_h , p_i далекосяжні взаємодії $\nu_{1,2,3}$ спадають швидше, ніж короткосяжні w_1 і w_2 ; тобто, зростає співвідношення $w_{1,2}/\nu_{1,2,3}$. Це призводить до зростання з тиском цих характеристик, крім теплоємності, при $\Delta T = \text{const}$ (криві h , 1, 2, 3 а також h' , 1', 2', 3' на баричних залежностях на рис.1.19 та рис.1.20). Напруга σ_5 , навпаки, приводить до незначного зростання $w_{1,2}$, $\nu_{1,2,3}$ та зменшення співвідношення $w_{1,2}/\nu_{1,2,3}$. В результаті температура T_c зростає, а термодинамічні характеристики при $\Delta T = \text{const}$ слабо зменшуються (криві 5, 5' на баричних залежностях на рис.1.19).

Зсувні додатні напруги σ_4 , σ_6 діють на ланцюжок А (рис.1.1) так само, як $-\sigma_4$, $-\sigma_6$ на ланцюжок В. Тому температура T_c і термодинамічні характеристики не залежать від знаку цих напруг (криві 4, 6 на баричних залежностях симетричні відносно 0). Прикладання

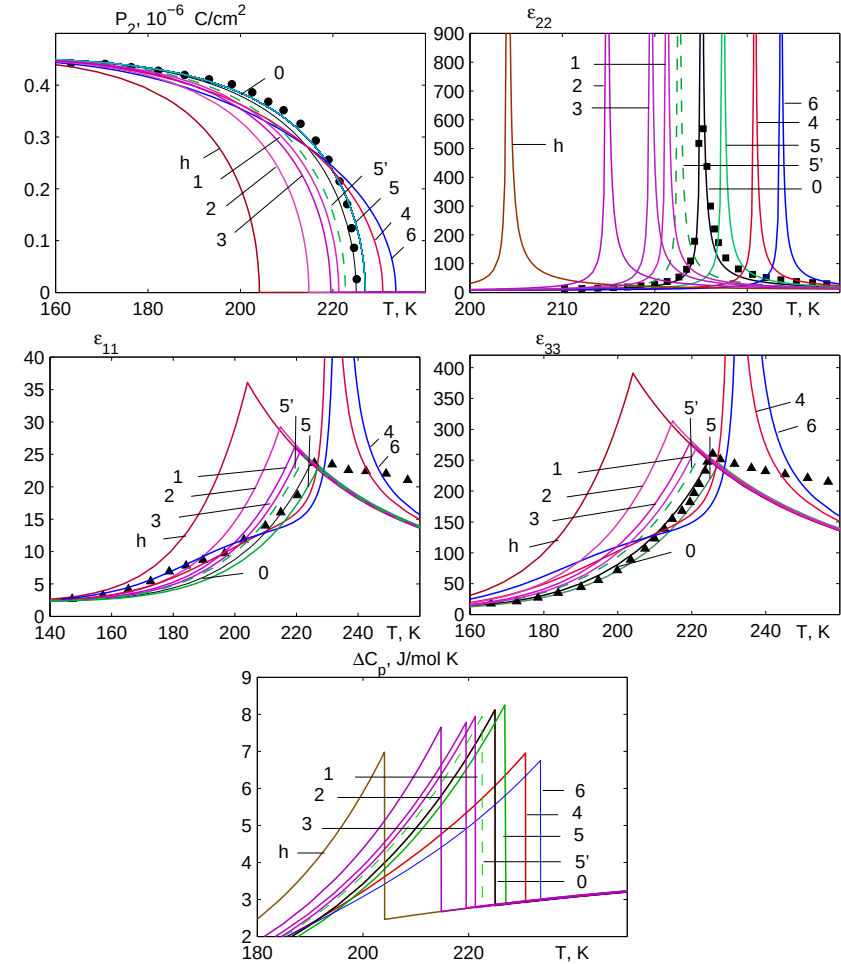


Рис. 1.17. Температурні залежності поляризації P_2 , компонент діелектричної проникності ε_{22} , ε_{11} , ε_{33} , протонного вкладу в теплоємність ΔC_p кристала GPI при відсутності тисків та напруг (0), при гідростатичному тиску (крива h), одновісних тисках p_1 (1), p_2 (2), p_3 (3) і різних зсувних напругах σ_4 (4), σ_5 (5), σ_6 (6). Величина тисків і напруг - 2 кбар. Символи - експериментальні дані [30](•), [32](■), - [31](▲).

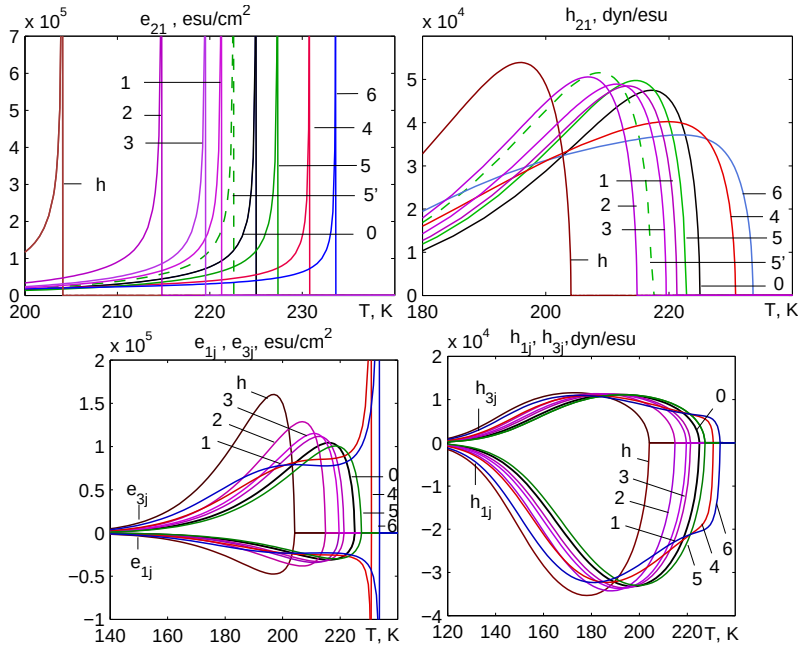


Рис. 1.18. Температурні залежності п'єзоелектричних коефіцієнтів e_{ij} , h_{ij} кристала GPI при відсутності тисків та напруг (0), при гідростатичному тиску (крива h), одновісних тисках p_1 (1), p_2 (2), p_3 (3) і різних зсувних напругах σ_4 (4), σ_5 (5), σ_6 (6). Величина тисків і напруг - 2 кбар.

до кристала зсувних напруг σ_4 , σ_6 призводить до порушення симетрії кристала, а дві підґратки (ланцюжок А і ланцюжок В) стають нееквівалентними. Як наслідок, параметри w_1 і w_2 розщеплюються (криві 4₁ і 4₂ замість одної кривої 4 на рис.1.15, а також 6₁ і 6₂ замість 6): в ланцюжку А взаємодії між псевдоспінами посилюються, а в ланцюжку В – послаблюються. Посилення взаємодій в одній з підґраток ініціює фазовий перехід в кристалі та підвищує температуру T_c (рис.1.16, криві 4, 6), причому ця залежність $T_c(\sigma_{4,6})$ є косинус гіперболічною. В результаті, температурні залежності $P_2(T)$, $\varepsilon_{22}(T)$, $e_{21}(T)$, $h_{21}(T)$, $\Delta C_p(T)$ зсуваються до вищих температур (рис.1.17).

Якісно інший вплив зсувних напруг σ_4 і σ_6 в площині XZ. Оскільки під впливом цих напруг ланцюжки А і В стають нееквівалентними, то дипольні моменти двох підґраток в площині XZ не компен-

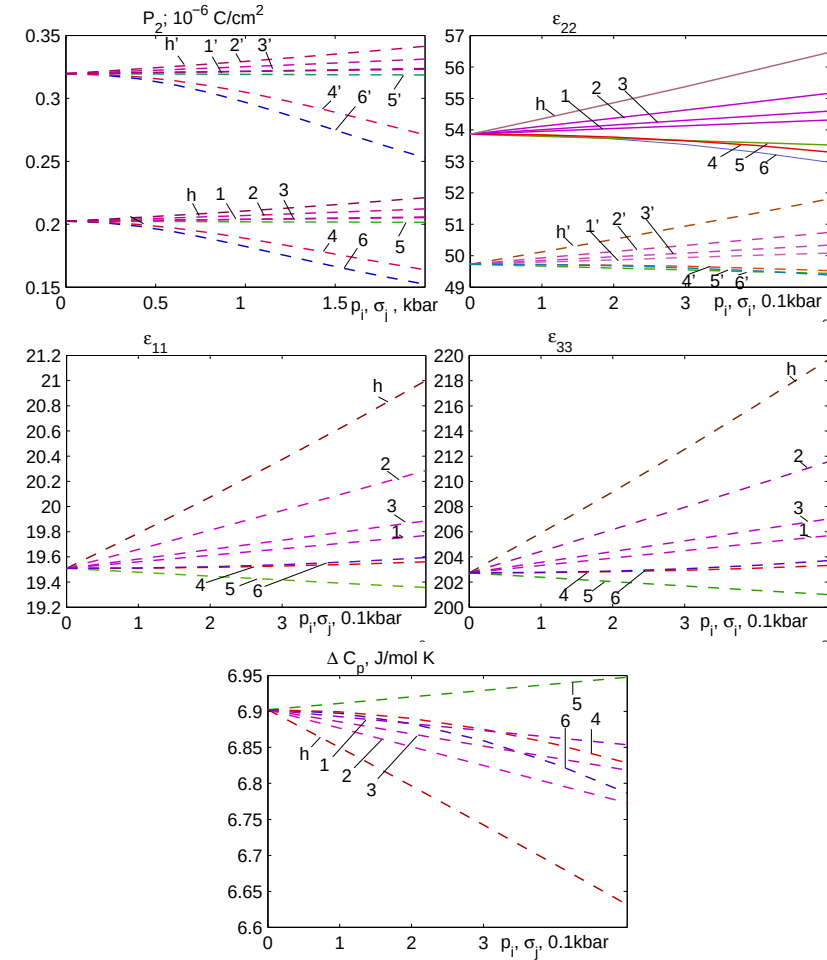


Рис. 1.19. Залежності термодинамічних характеристик кристала GPI від гідростатичного тиску (h), одновісних тисків (p_1 - 1, p_2 - 2, p_3 - 3) і різних зсувних напруг (σ_4 - 4, σ_5 - 5, σ_6 - 6) при різних температурах ΔT : поляризації P_2 при $\Delta T = -5K$ - $h, 1, 2, 3, 4, 5, 6$; $-15K$ - $h', 1', 2', 3', 4', 5', 6'$; ε_{22} при $\Delta T = 6.5K$ - $h, 1, 2, 3, 4, 5, 6$; $-2.0K$ - $h', 1', 2', 3', 4', 5', 6'$; ε_{11} і ε_{33} при $\Delta T = -5K$; e_{21} і e_{21} при $\Delta T = -4K$, ΔC_p при $\Delta T = -5K$.

p_h для випадків $x = 0.0$ та $x = 0.808$. Розраховані на основі запро-

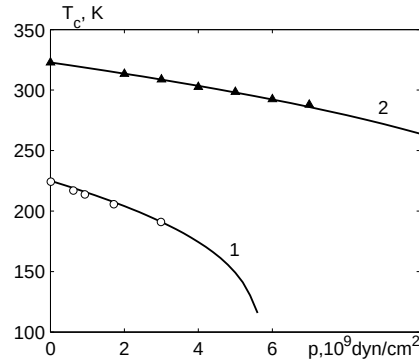


Рис. 1.22. Залежності температур переходу T_c кристала $\text{GPI}_{1-x}\text{DGPI}_x$ з сегнетофази в парафазу від гідростатичного тиску p_h при різних x : 0.00 - 1; 0.808 - 2; [34].

понованих параметрів теорії $T_c(p)$ добре кількісно описують експериментальні дані робіт [33, 34]. Як видно з рис.1.22, прикладання тиску до цих кристалів призводить до зменшення їх температур переходів $T_c(p)$. При цьому швидкість зміни температури переходу T_c з тиском для $x = 0.00$ рівна $dT_c/dp_h = -11^\circ\text{C/кбар}$ [33] до температури $T_c = 180\text{K}$ і тиску $p_h = 3.5$ кбар, а далі температура T_c зменшується нелінійно, а при $x = 0.808$ швидкість зміни температури $dT_c/dp_h = -5.0^\circ\text{C/кбар}$ [34].

На рис.1.23 зображені температурні залежності деформацій $\varepsilon_i, \varepsilon_j$ кристала GPI при різних значеннях гідростатичного тиску p_h . Тиск

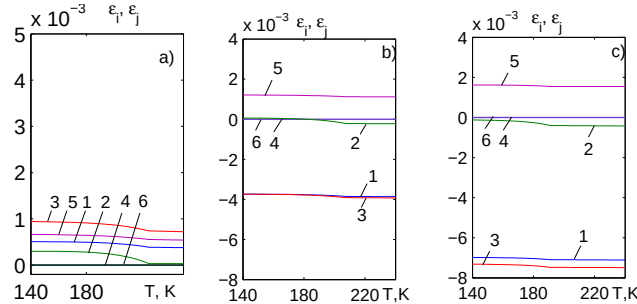


Рис. 1.23. Температурні залежності деформацій кристала GPI: $\varepsilon_1 - 1, \varepsilon_2 - 2, \varepsilon_3 - 3, \varepsilon_4 - 4, \varepsilon_5 - 5$ і $\varepsilon_6 - 6$ при різних значеннях тиску p_h (кбар): 0.0 - а); 1.7 - б); 3.0 - в).

p_h призводить до значного зростання абсолютних значень деформацій ε_1 і ε_3 та малого збільшення абсолютного значення деформації

ε_2 , деформація ε_5 є додатною і з ростом p_h змінюються достатньо слабо, а деформації ε_4 і ε_6 з ростом p_h не змінюються, залишаючись нульовими (рис.1.24).

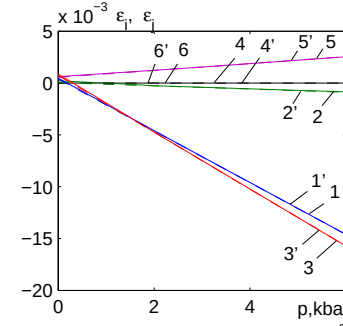


Рис. 1.24. Баричні залежності деформацій кристала GPI при температурі $T = 205\text{K}$ (суцільні лінії): $\varepsilon_1 - 1, \varepsilon_2 - 2, \varepsilon_3 - 3, \varepsilon_4 - 4, \varepsilon_5 - 5$ і $\varepsilon_6 - 6$ і при температурі $T = 245\text{K}$ (суцільні лінії): $\varepsilon_1 - 1', \varepsilon_2 - 2', \varepsilon_3 - 3', \varepsilon_4 - 4', \varepsilon_5 - 5'$ і $\varepsilon_6 - 6'$.

На рис.1.25а зображені температурні залежності спонтанної поляризації кристала GPI, на рис.1.25б - кристала $\text{GPI}_{0.192}\text{DGPI}_{0.808}$ при різних значеннях гідростатичного тиску p_h , а на рис.1.26 - температурно - барична залежність спонтанної поляризації GPI. Поля-

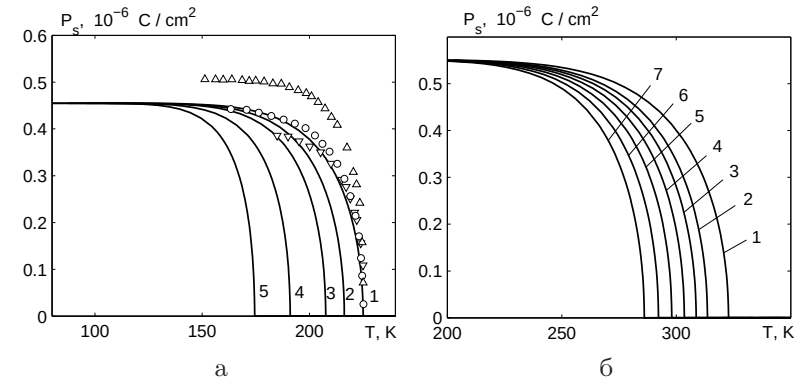


Рис. 1.25. Температурні залежності спонтанної поляризації кристала GPI (а) при різних значеннях гідростатичного тиску p_h , (кбар): 0.0 - 1, 0 [30], Δ [31], $\square$ [32], ∇ [1]; 0.9 - 2; 1.7 - 3; 3.0 - 4; 4.0 - 5 та $\text{GPI}_{0.192}\text{DGPI}_{0.808}$ (б) при різних значеннях гідростатичного тиску p_h , (кбар): 0.0 - 1; 2.0 - 2; 3.0 - 3; 4.0 - 4; 5.0 - 5; 6.0 - 6.

ризація з ростом температури неперервно спадає до нуля поблизу температури T_c при всіх значеннях тиску p_h , а фазовий перехід залишається переходом другого роду. При цьому швидкість спадання

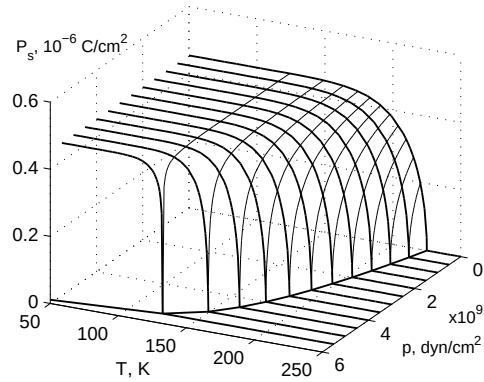


Рис. 1.26. Температурно - баричні залежності спонтанної поляризації кристала GPI.

dP_s/dT зростає за модулем при збільшенні тиску, а поляризація насичення не міняється. Відзначимо, що в роботі [18], де не враховано розщеплення параметрів взаємодії при наявності зсувних деформацій, фазовий перехід при тисках, вищих за деякий критичний, ставав переходом першого роду.

Залежність температури T_c від тиску проявляється у зсуві максимумів проникності $\varepsilon_{22}^{\varepsilon}(T)$ в бік менших температур при збільшенні тиску (рис.1.27), а також у зсуві максимумів проникності $\varepsilon_{22}^{\varepsilon}(p)$ в

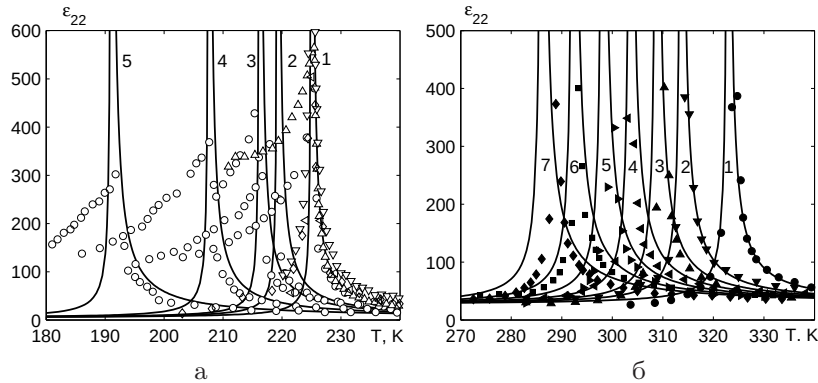


Рис. 1.27. Температурні залежності діелектричної проникності $\varepsilon_{22}^{\varepsilon}$ кристала GPI (а) при різних значеннях гідростатичного тиску p_h , (кбар): 0.0 – 1, $\diamond$ [35], ∇ [1], $\triangle$ [31], $\square$ [32], $\circ$ [33]; 0.6 – 2, $\circ$ [33]; 0.9 – 3, $\circ$ [33]; 1.7 – 4, $\circ$ [33]; 3.0 – 5, $\circ$ [33] та $\text{GPI}_{0.192}\text{DGPI}_{0.808}$ (б) при різних значеннях гідростатичного тиску p_h , (кбар): 0.0 – 1, $\bullet$ [34]; 2.0 – 2, $\blacktriangledown$ [34]; 3.0 – 3, $\blacktriangle$ [34]; 4.0 – 4, $\blacktriangleleft$ [34]; 5.0 – 5, $\blacktriangleright$ [34]; 6.0 – 6, $\blacksquare$ [34]; 8.0 – 7, 10.0 – 8.

бік менших тисків при підвищенні температури (рис.1.28). При цьо-

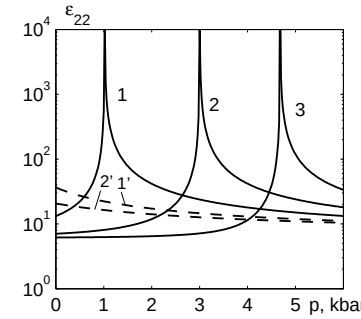


Рис. 1.28. Баричні залежності діелектричних проникностей ε_{22} кристала GPI при різних значеннях температур T, K : 245 – 2'; 235 – 1'; 215 – 1; 191 – 2; 159 – 3.

му проникність ε_{22} в точці T_c при всіх тисках прямує до безмежності, що відповідає фазовому переходу другого роду.

З температурної залежності оберненої діелектричної проникності $(\varepsilon_{22}^{\varepsilon})^{-1}$ кристала GPI та $\text{GPI}_{0.192}\text{DGPI}_{0.808}$ при різних значеннях гідростатичного тиску p_h (рис.1.29) видно, що поздовжня проникність поблизу точки T_c залежить від температури приблизно за законом Кюрі-Вейса. Результати розрахунків поздовжньої компоненти про-

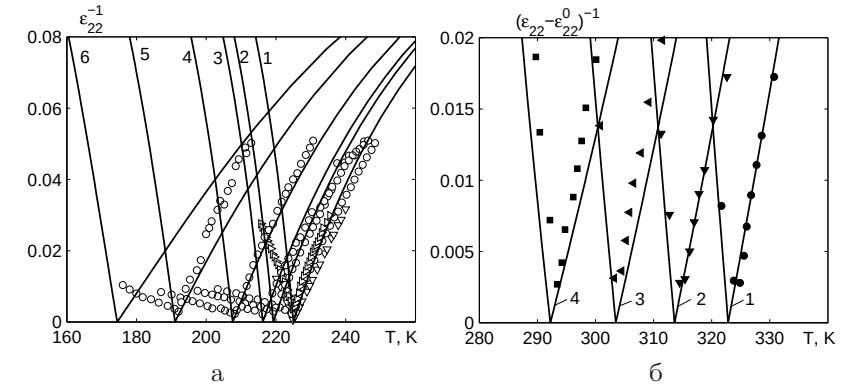


Рис. 1.29. Температурні залежності оберненої діелектричної проникності $(\varepsilon_{22}^{\varepsilon})^{-1}$ кристала GPI (а) при різних значеннях гідростатичного тиску p_h , (кбар): 0.0 – 1, ∇ [1], $\triangleright$ [2], $\circ$ [33]; 0.6 – 2, $\circ$ [33]; 0.9 – 3, $\circ$ [33]; 1.7 – 4, $\circ$ [33]; 3.0 – 5, $\circ$ [33]; 4.0 – 6 та $\text{GPI}_{0.192}\text{DGPI}_{0.808}$ (б) при різних значеннях гідростатичного тиску p_h , (кбар): 0.0 – 1, 2.0 – 2, 4.0 – 3, 6.0 – 4, 8.0 – 5 $\bullet$ [34].

никності добре кількісно узгоджуються з експериментальними даними робіт [33, 34] при слабких тисках p_h . Неузгодження в сегнетофазі пов'язане зі згаданим вище неврахуванням в розрахунках ефектів переорієнтації доменних стінок.

Температурні залежності поперечних компонент статичної діелектричної проникності ϵ_{11} і ϵ_{33} кристала GPI при різних значеннях гідростатичного тиску наведені на рис.1.30, а баричні залежності при різних температурах – на рис.1.31. При збільшенні тиску при постій-

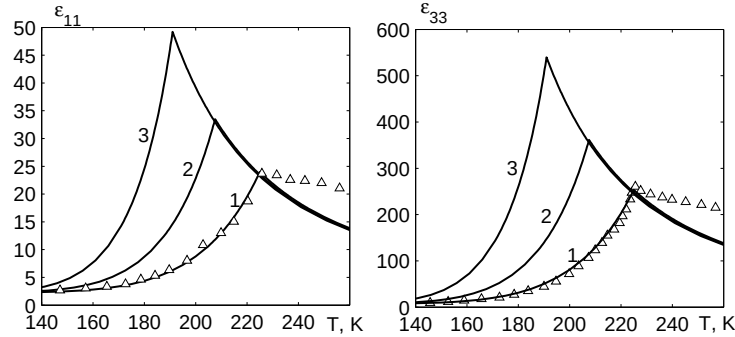


Рис. 1.30. Температурні залежності діелектричних проникностей ϵ_{11} та ϵ_{33} кристала GPI при різних значеннях гідростатичного тиску p_h , (кбар): 0.0 – 1, Δ [31]; 1.7 – 2; 3.0 – 3.

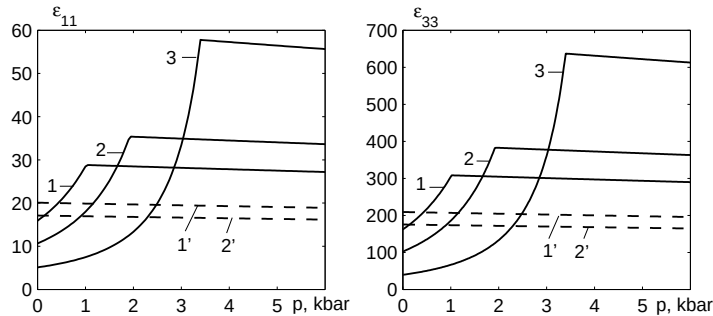


Рис. 1.31. Баричні залежності діелектричних проникностей ϵ_{11} та ϵ_{33} кристала GPI при різних значеннях температур T, K: 245 – 2'; 235 – 1'; 215 – 1; 205 – 2; 185 – 3.

ній різниці ΔT компоненти ϵ_{11} і ϵ_{33} збільшуються внаслідок збільшення співвідношення короткосяжних до далекосяжних взаємодій.

Температурні залежності коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{2i} і констант п'єзоелектричної напруги h_{2i} кристала GPI при $p_h=0$ і різних значеннях тиску p_h наведені на рис.1.32. Ці тиски не впли-

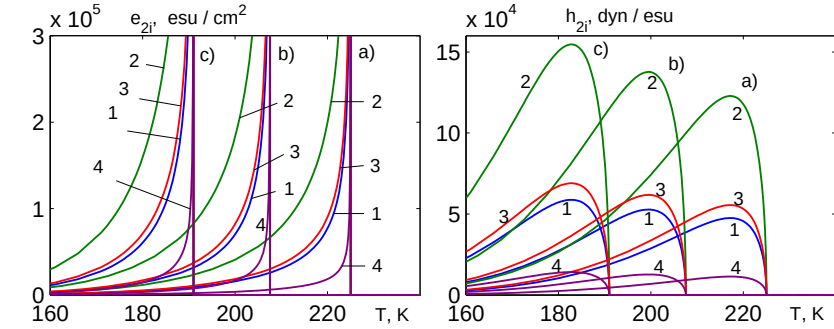


Рис. 1.32. Температурні залежності коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{2i} , e_{25} і констант п'єзоелектричної напруги h_{2i} , h_{25} : 1 – e_{21} , h_{21} , 2 – e_{22} , h_{22} , 3 – e_{23} , h_{23} , 4 – e_{25} , h_{25} кристала GPI при різних значеннях гідростатичного тиску p_h (кбар): 0.0 – а); 1.7 – б); 3.0 – в).

вають практично на величини ϵ_{3i} і ϵ_{35} , а зміщують їх максимуми по температурній шкалі. Збільшення тиску p_h приводить до зростання значень констант п'єзоелектричної напруги h_{2i} , h_{25} .

Температурні залежності п'єзоелектричних коефіцієнтів e_{1j} , ϵ_{3j} , h_{1j} , h_{3j} кристала GPI при різних значеннях тиску p_h наведені на рис.1.33, а на рис.1.34 – залежності цих характеристик від тиску p_h

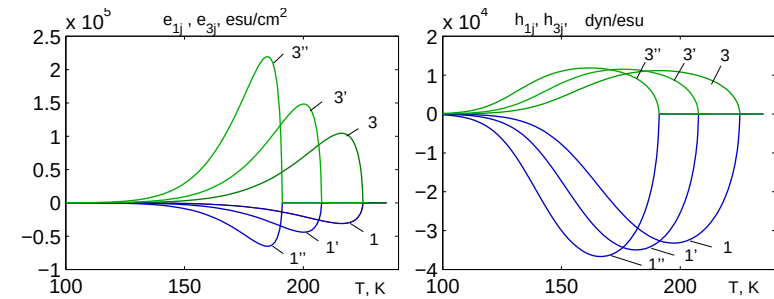


Рис. 1.33. Температурні залежності коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{1j} – 1, 1', 1'', ϵ_{3j} – 3, 3', 3'' і констант п'єзоелектричної напруги h_{1j} – 1, 1', 1'', h_{3j} – 3, 3', 3'' кристала GPI при різних значеннях гідростатичного тиску p_h , (кбар): 0.0 – 1, 3; 1.7 – 1', 3'; 3.0 – 1'', 3''.

при різних значеннях ΔT . При збільшенні тиску криві п'єзомодулів

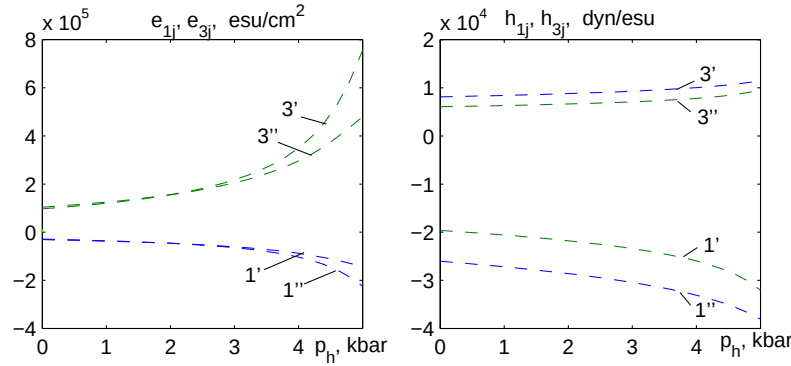


Рис. 1.34. Баричні залежності коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги $e_{1j} - 1', 1'', e_{3j} - 3', 3''$ і констант п'єзоелектричної напруги $h_{1j} - 1', 1'', h_{3j} - 3', 3''$ кристала GPI при різних значеннях температур ΔT , K: -5 - $1', 3'$; -10 - $1'', 3''$.

зміщуються в бік менших температур, а їх величини зростають при малих тисках (до 2 кбар) лінійно, а при більших тисках - нелінійно.

Температурні залежності внесків в теплоємність від псевдоспінової системи ΔC_p якісно не міняються при посиленні тиску, лише положення максимума теплоємності зсувається до нижчих температур (рис.1.35).

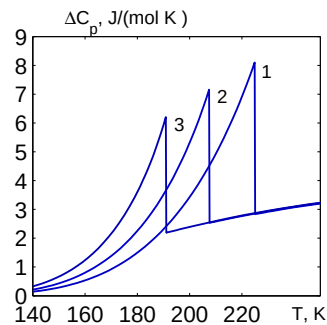


Рис. 1.35. Температурні залежності ΔC_p при різних значеннях гідростатичного тиску p_r , (кбар): 0.0 - 1; 1.7 - 2; 3.0 - 3.

1.5.2. Вплив одновісних тисків на фазові переходи та термодинамічні характеристики сегнетоактивних матеріалів типу GPI

Температура фазового переходу лінійно знижується при прикладанні одновісних тисків p_i (рис.1.36). Швидкість зміни розрахо-

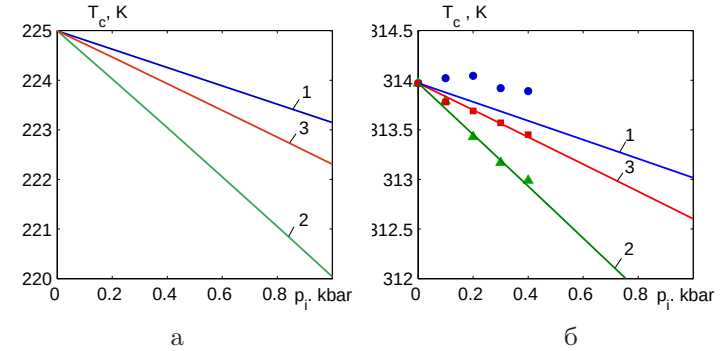


Рис. 1.36. Залежності температур переходу T_c кристала $GPI_{1-x}DGPI_x$ з сегнетофази в парафазу від одновісних тисків p_i (кбар): $p_1 - 1$; $p_2 - 2$; $p_3 - 3$; $x=0.0$ - а); $x = 0.75$ - б); $\bullet$, $\blacksquare$, $\blacktriangle$ [37].

ваних температур переходу T_c з тиском при $x = 0.0$ рівна $dT_c/dp_1 = -1.95 K/(кбар)$, $dT_c/dp_2 = -5.00 K/(кбар)$, $dT_c/dp_3 = -2.75 K/(кбар)$, а у випадку $x = 0.75$ розраховані dT_c/dp_2 і dT_c/dp_3 співпадають із даними експерименту [37] і рівні, відповідно $-2.57 K/(кбар)$ і $-1.33 K/(кбар)$. Експериментальне значення $dT_c/dp_1 = -0.07 K/(кбар)$, а розраховане значно більше і рівне $-1.00 K/(кбар)$.

Температурна залежність деформацій ε_j кристала GPI при різних одновісних тисках наведена на рис.1.37. Одновісні тиски p_1 , p_2 , p_3 зумовлюють появу від'ємних деформацій ε_1 , ε_2 , ε_3 , відповідно. Деформації ε_4 , ε_6 при прикладанні p_i не змінюються і рівні нулеві.

На рис.1.38 наведені залежності деформацій ε_i і ε_j кристала GPI від одновісних тисків p_i при різних температурах. Збільшення тиску p_1 приводить до зростання від'ємного значення деформації ε_1 , додатних значень деформацій ε_3 та ε_5 . Величина деформації ε_2 не змінюється. При прикладанні одновісного тиску p_2 зростає від'ємне значення деформації ε_2 , додатне значення деформацій ε_3 та ε_5 . Величина деформації ε_1 не змінюється. У випадку наявності тиску p_3 зростають від'ємні значення деформацій ε_3 , ε_5 і додатні значення деформацій ε_1 і ε_2 .

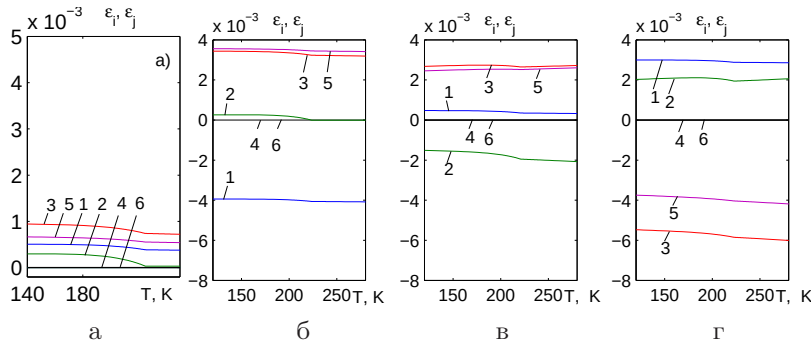


Рис. 1.37. Температурні залежності деформацій кристала GPI: ε_1 - 1, ε_2 - 2, ε_3 - 3, ε_4 - 4, ε_5 - 5 і ε_6 - 6 при $p_i = 0$ - рисунок а, та при різних одновісних тисках, величиною 0.8 кбар: p_1 - б, p_2 - в, p_3 - г.

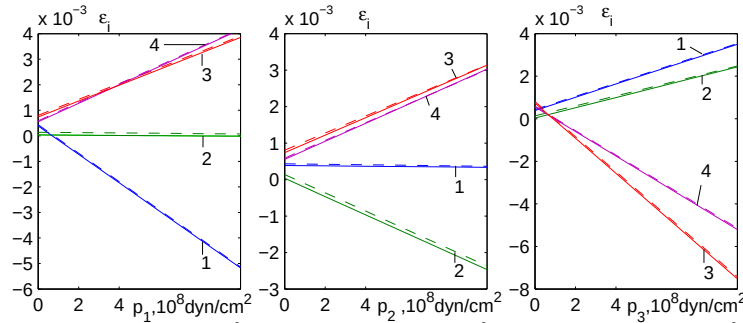


Рис. 1.38. Залежності деформацій ε_1 - 1; ε_2 - 2; ε_3 - 3; ε_5 - 4 кристала GPI від одновісних тисків p_i при $T=215\text{K}$ (штрихові криві) і $T=230\text{K}$ (суцільні криві).

На рис.1.39 зображені температурні залежності спонтанної поляризації P_s кристалів типу GPI при різних одновісних тисках p_i , а на рис.1.40 залежності P_s від одновісних тисків p_i при $T=\text{const}$. Збільшення одновісних тисків p_1 , p_2 , p_3 призводить до збільшення величини P_s , причому сильніше при менших ΔT . Найсильніше на величину спонтанної поляризації впливає тиск p_2 , далі тиск p_3 і найменше - тиск p_1 . У випадку кристала GPI_{0.25}DGPI_{0.75} дія одновісних тисків дуже незначна.

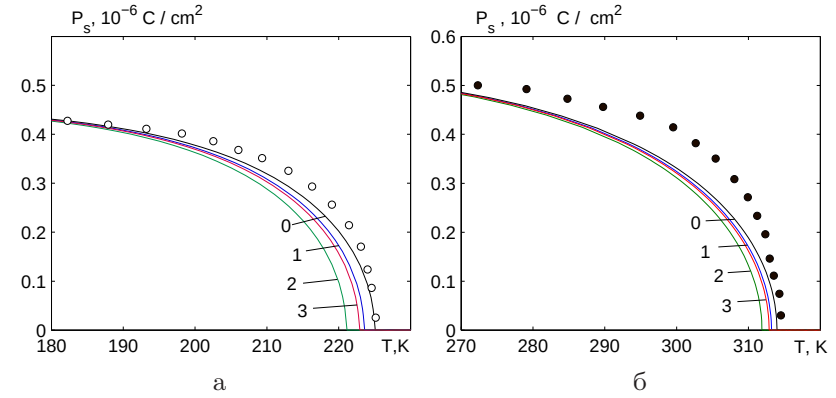


Рис. 1.39. Температурні залежності спонтанної поляризації кристала GPI (а) та GPI_{0.25}DGPI_{0.75} (б) при відсутності тисків (крива 0; ○, ● [30]) і при одновісних тисках $p_i = 0.8\text{ кбар}$: p_1 - 1; p_2 - 2; p_3 - 3.

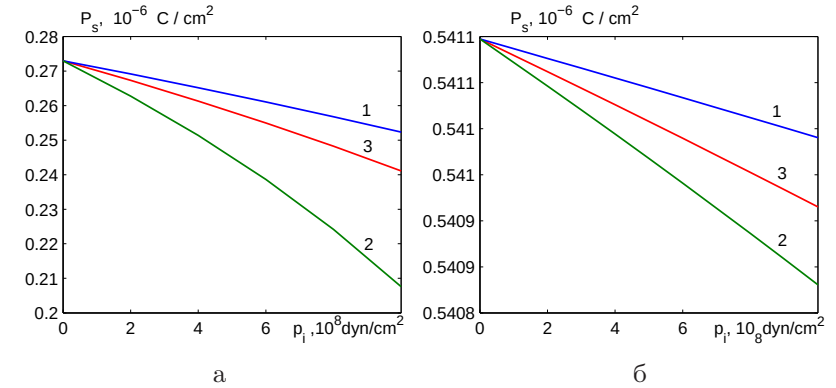


Рис. 1.40. Залежності спонтанної поляризації GPI (а) та GPI_{0.25}DGPI_{0.75} (б) від тисків p_1 - 1; p_2 - 2; p_3 - 3 при $T=215\text{K}$.

Температурні залежності діелектричної проникності ε_{22} під дією одновісних тисків якісно не міняються, лише максимуми на кривих $\varepsilon_{22}(T)$ зсуваються до нижчих температур (рис.1.41,1.42). Найсуттєвіше впливає на діелектричні проникності ε_{22} одновісний тиск p_2 . При зростанні тисків p_i діелектрична проникність ε_{22} в параелектричній і сегнетофазі фазах при $\Delta T = \text{const}$ лінійно збільшується (рис.1.43).

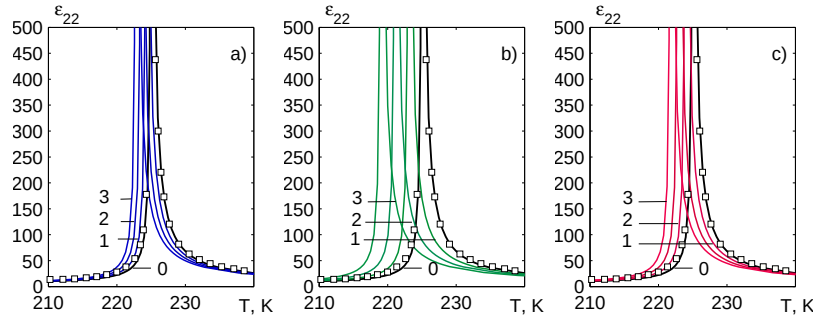


Рис. 1.41. Температурні залежності діелектричної проникності ε_{22} кристала GPI при різних одновісних тисках p_i (кбар): $p_1 - a$); $p_2 - b$); $p_3 - c$); і при таких їх величинах: 0.0 - 0; $\square$ [32]; 0.4 - 1; 0.8 - 2; 1.2 - 3.

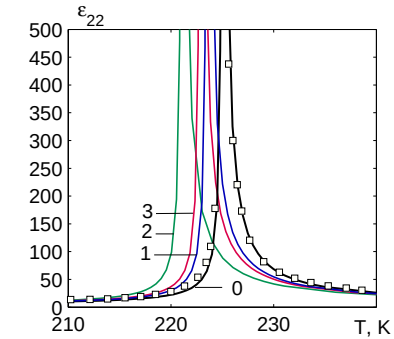


Рис. 1.42. Температурні залежності діелектричної проникності ε_{22} кристала GPI при відсутності тисків (крива 0; $\circ$ [35]) і при різних одновісних тисках $p_i = 0.8$ кбар : $p_1 - 1$; $p_2 - 2$; $p_3 - 3$.

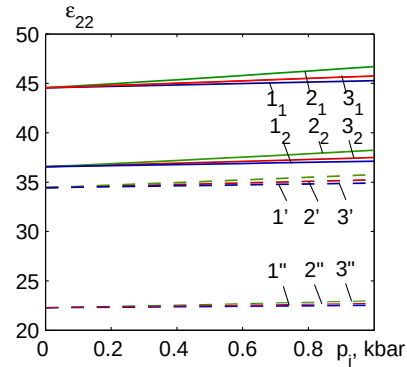


Рис. 1.43. Залежності діелектричної проникності ε_{22} кристала GPI від одновісних тисків (кбар): $p_1 - 1$; $p_2 - 2$; $p_3 - 3$ при різних температурах $\Delta T, K$: -5 - 1'', 2'', 3''; -3 - 1', 2', 3'; 8 - 1₁, 2₁, 3₁; 10 - 1₂, 2₂, 3₂.

На температурних залежностях діелектричної проникності ε_{11} та ε_{33} кристала GPI при різних значеннях одновісних тисків p_i (рис.1.44, 1.45, 1.46), а також на залежностях ε_{11} і ε_{33} від одновісних тисків при $\Delta T = \text{const}$ (рис.1.47) видно, що під дією тисків значення ε_{11} та ε_{33} при $\Delta T = \text{const}$ збільшується. Це пов'язано з тим, що да-

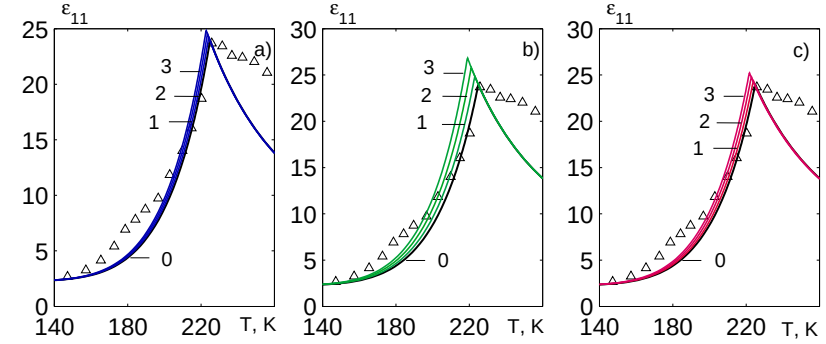


Рис. 1.44. Температурні залежності діелектричних проникностей ε_{11} та ε_{33} кристала GPI при різних одновісних тисках p_i (кбар): $p_1 - a$); $p_2 - b$); $p_3 - c$); і при таких їх величинах: 0.0 - 0; $\triangle$ [31]; 0.4 - 1; 0.8 - 2; 1.2 - 3.

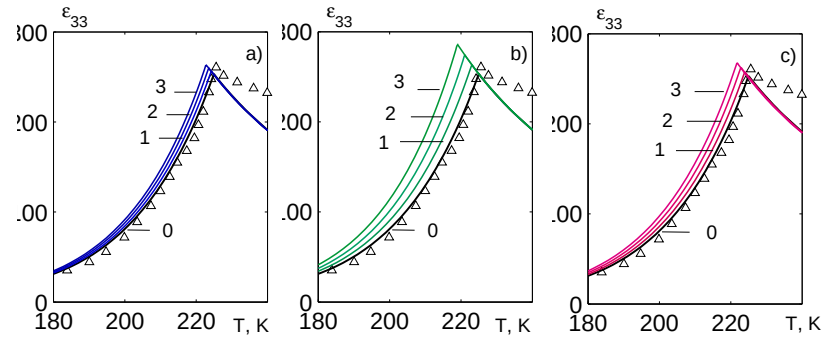


Рис. 1.45. Температурні залежності діелектричних проникностей ε_{11} та ε_{33} кристала GPI при різних одновісних тисках p_i (кбар): $p_1 - a$); $p_2 - b$); $p_3 - c$); і при таких їх величинах: 0.0 - 0; $\triangle$ [31]; 0.4 - 1; 0.8 - 2; 1.2 - 3.

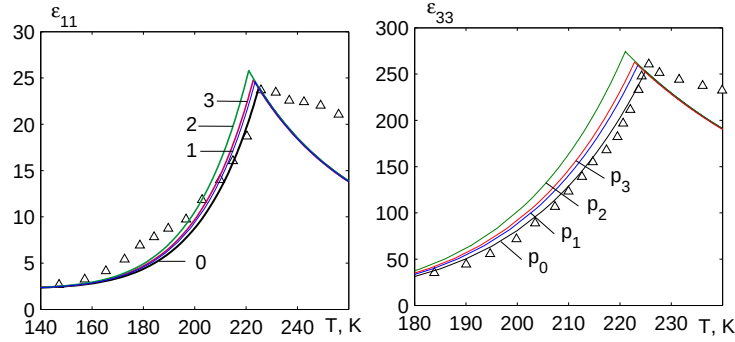


Рис. 1.46. Температурні залежності діелектричних проникностей ϵ_{11} та ϵ_{33} кристала GPI при відсутності тисків (крива 0; Δ [31]) і при різних одновісних тисках $p_i = 0.8$ кбар : $p_1 - 1$; $p_2 - 2$; $p_3 - 3$.

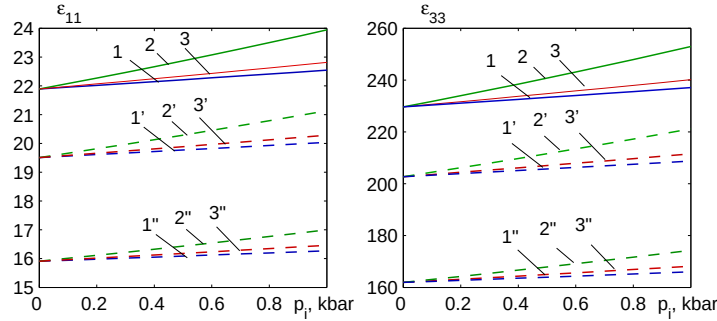


Рис. 1.47. Залежності діелектричних проникностей ϵ_{11} та ϵ_{33} кристала GPI від одновісних тисків (кбар): $p_1 - 1$; $p_2 - 2$; $p_3 - 3$ при різних температурах $\Delta T, K$: -10 - 1'', 2'', 3''; -5 - 1', 2', 3'; 5 - 1, 2, 3.

лекосяжні взаємодії в нашій моделі з тиском зменшуються швидше, ніж короткосяжні.

Температурні залежності оберненої проникності $(\epsilon_{22} - \epsilon_{22}^0)^{-1}$ кристала GPI при різних одновісних тисках зображені на рис.1.48, а кристала $GPI_{0.25}DGPI_{0.75}$ разом з даними експерименту [37] - на рис.1.49. Отримано добрий кількісний опис спостережуваних температурних залежностей діелектричних проникностей $(\epsilon_{22} - \epsilon_{22}^0)^{-1}$ при різних значеннях одновісних тисків кристала $GPI_{25}DGPI_{75}$.

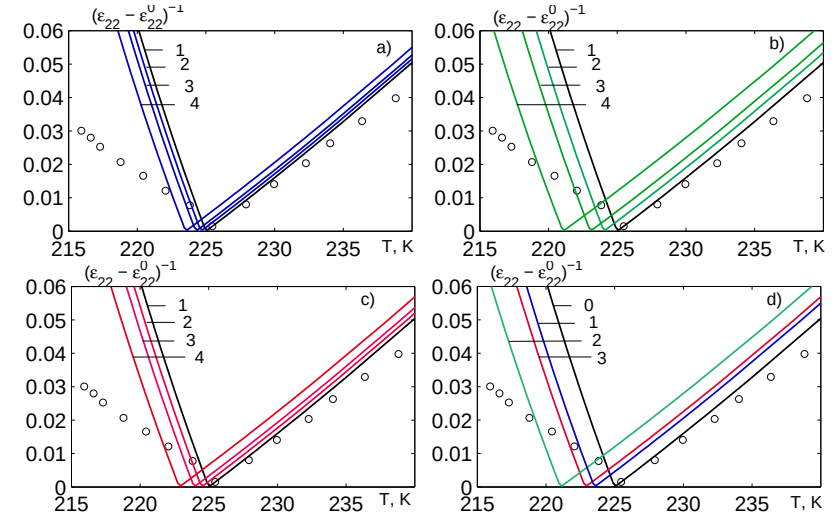


Рис. 1.48. Температурні залежності оберненої діелектричної проникності $(\epsilon_{22} - \epsilon_{22}^0)^{-1}$ кристала GPI при різних значеннях одновісних тисків p_1 - а); p_2 - б); p_3 - в), (кбар): 0.0 - 1, $\circ$ [35]; 0.2 - 2; 0.4 - 3; 0.8 - 4 і при різних одновісних тисках $p_i = 0.8$ кбар - д): $p_1 - 1$; $p_2 - 2$; $p_3 - 3$.

Наочно демонструють вплив одновісних тисків p_i на обернені діелектричні проникності $(\epsilon_{22} - \epsilon_{22}^0)^{-1}$ кристалів GPI та $GPI_{0.25}DGPI_{0.75}$ залежності обернених діелектричних проникностей $(\epsilon_{22} - \epsilon_{22}^0)^{-1}$ від одновісних тисків p_i при постійних температурах (рис.1.50) та постійних різницях температур ΔT (рис.1.51). При збільшенні одновісних тисків p_i обернені діелектричні проникності $(\epsilon_{22} - \epsilon_{22}^0)^{-1}$ в парафазі зростають, а в сегнетоелектричній фазі зменшуються. Вплив цих тисків на обернену проникність кристала $GPI_{0.25}DGPI_{0.75}$ значно менший, ніж кристала GPI.

Залежності п'єзоелектричних коефіцієнтів e_{2i} і h_{2i} кристала GPI від різних одновісних тисків p_i при температурі $T = 220K$ зображені на рис.1.52. При збільшенні величини одновісних тисків p_i величини п'єзоелектричних коефіцієнтів e_{2i} і h_{2i} зростають. Найсильніше впливають тиски p_i на значення п'єзомодулів e_{22} та h_{22} , а п'єзомодулі e_{25} та h_{25} практично не змінюються при рості тисків p_i .

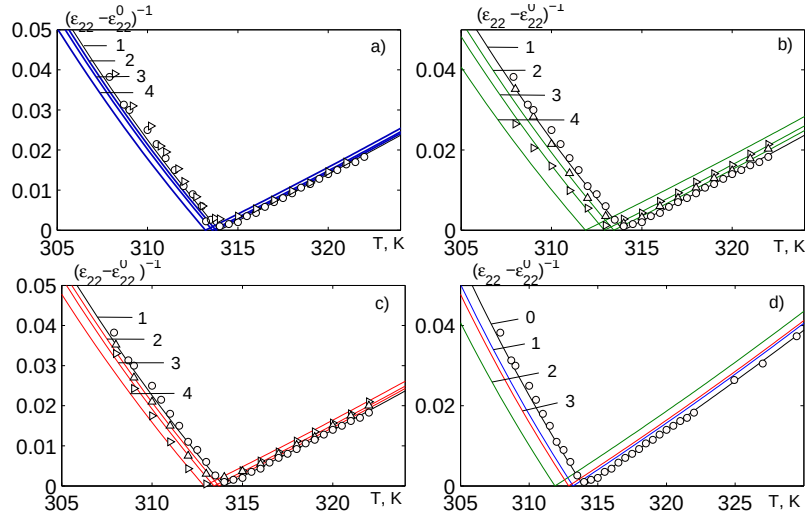


Рис. 1.49. Температурні залежності оберненої діелектричної проникності $(\epsilon_{22} - \epsilon_{22}^0)^{-1}$ кристала $\text{GPI}_{0.25}\text{DGPI}_{0.75}$ при різних значеннях одновісних тисків p_1 - а); p_2 - б); p_3 - в), (кбар): 0.0 - 1, $\circ$ [37]; 0.2 - 2, Δ [37]; 0.4 - 3, $\triangleright$ [37]; 0.8 - 4 і при різних напрямках одновісних тисків p_i (д), (кбар): 0.0 - 0 $\circ$ [37]; 0.8 - 1, 2, 3.

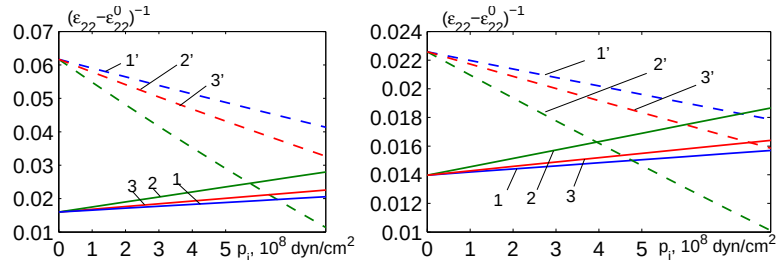


Рис. 1.50. Залежності обернених діелектричних проникностей $(\epsilon_{22} - \epsilon_{22}^0)^{-1}$ від одновісних тисків p_1 - 1; p_2 - 2; p_3 - 3 кристала GPI (а) при температурах $T=220\text{K}$ (1', 2', 3') та $T=230\text{K}$ (1, 2, 3) і $\text{GPI}_{0.25}\text{DGPI}_{0.75}$ (б) при температурах $T=310\text{K}$ (1', 2', 3') та $T=320\text{K}$ (1, 2, 3).

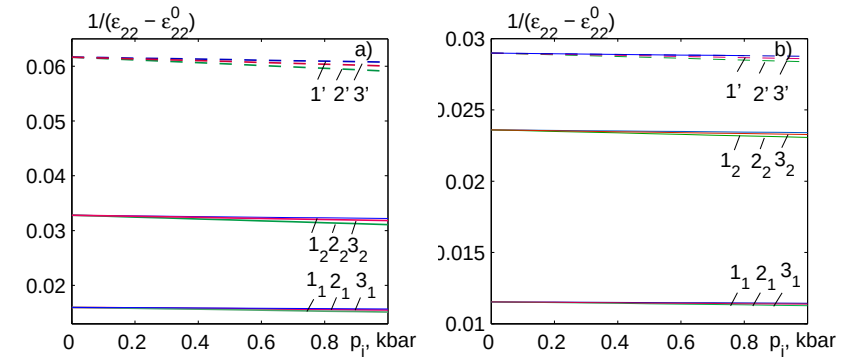


Рис. 1.51. Залежності обернених діелектричних проникностей $(\epsilon_{22} - \epsilon_{22}^0)^{-1}$ від одновісних тисків p_1 - 1; p_2 - 2; p_3 - 3 кристала GPI (а) і $\text{GPI}_{0.25}\text{DGPI}_{0.75}$ (б) при температурах $\Delta T=5\text{K}$ (1', 2', 3'), $\Delta T=5\text{K}$ (1₁, 2₁, 3₁) і $\Delta T=10\text{K}$ (1₂, 2₂, 3₂).

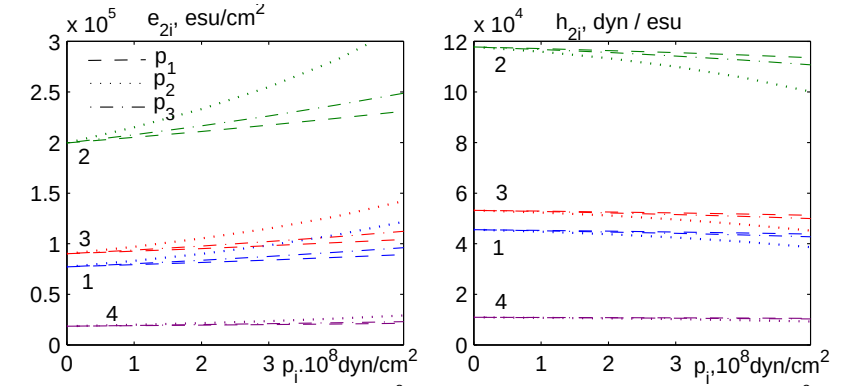


Рис. 1.52. Баричні залежності коефіцієнта e_{2i} і константи п'єзоелектричної напруги h_{2i} : e_{21} , h_{21} - 1, e_{22} , h_{22} - 2, e_{23} , h_{23} - 3, e_{25} , h_{25} - 4 кристала GPI при різних одновісних тисках p_i при температурі $T = 220\text{K}$.

Поперечні п'єзоелектричні коефіцієнти також також слабо зростають за модулем при зростанні одновісних тисків (рис.1.53–1.55). Протонний вклад в молярну теплоємність при постійному ΔT зменшується з тиском (рис.1.56).

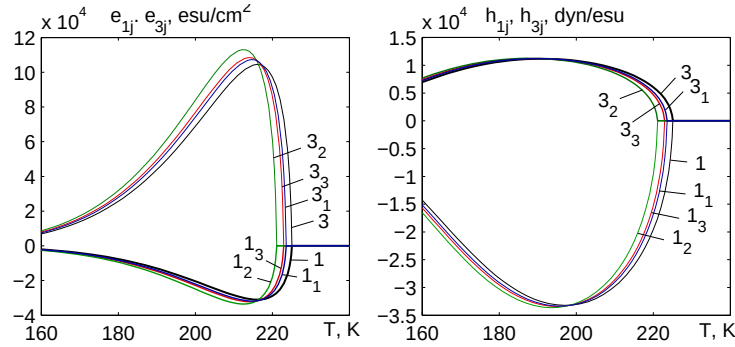


Рис. 1.53. Температурні залежності коефіцієнтів e_{1j} - 1 і e_{3j} - 3 і констант п'єзоелектричної напруги h_{1j} - 1 і h_{3j} - 3 кристала GPI від одновісних тисків p_1 - 1, p_2 - 2, p_3 - 3; величиною (кбар): - 0.0 - 1, 3; 0.8 - 1_i, 3_i.

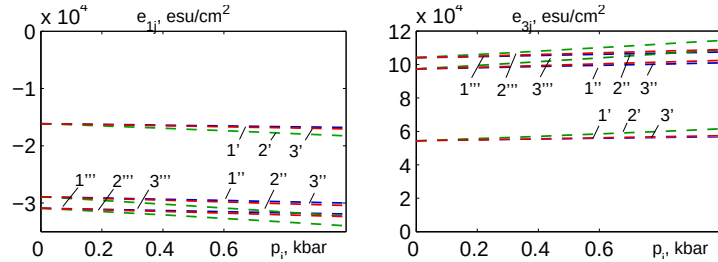


Рис. 1.54. Баричні залежності коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{1j} і e_{3j} кристала GPI від одновісних тисків p_1 - 1; p_2 - 2; p_3 - 3 при таких температурах ΔT (K): -1 - 1', 2', 3'; - 5 - 1'', 2'', 3''; -10 - 1''', 2''', 3'''.

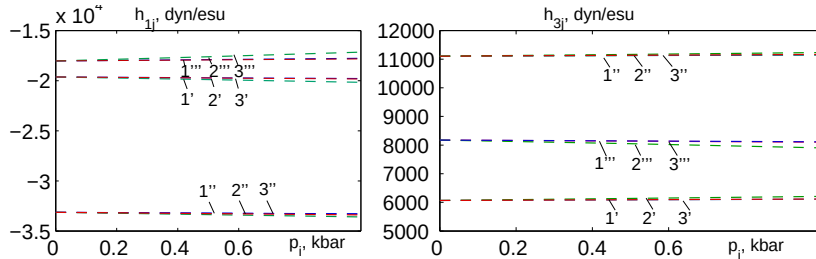


Рис. 1.55. Баричні залежності констант п'єзоелектричної напруги h_{1j} і h_{3j} кристала GPI від одновісних тисків p_1 - 1; p_2 - 2; p_3 - 3 при таких температурах ΔT (K): - 5 - 1', 2', 3'; - 30 - 1'', 2'', 3''; - 60 - 1''', 2''', 3'''.

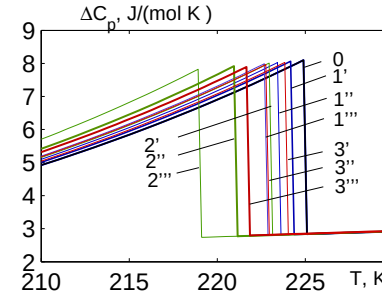


Рис. 1.56. Температурні залежності ΔC_p кристала GPI при відсутності тисків (0), при одновісних тисках (p_1 - 1, p_2 - 2, p_3 - 3), величиною (кбар): - 0.4 - 1', 2', 3'; 0.8 - 1'', 2'', 3''; 1.2 - 1''', 2''', 3'''.

1.5.3. Вплив зсувних напруг на фазові переходи та термодинамічні характеристики сегнетоелектрика GPI

Вплив механічних зсувних напруг σ_4 , σ_5 , σ_6 приводить в першу чергу до зміни деформацій ε_j кристала. На рис.1.57 зображені температурні залежності деформацій ε_j кристала GPI при різних зсувних напругах σ_j .

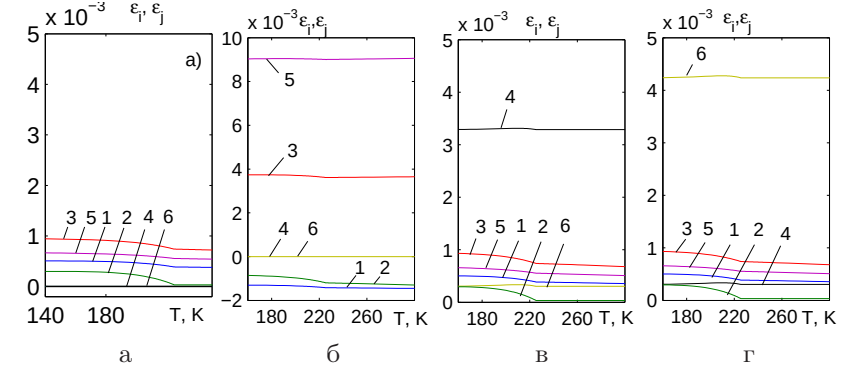


Рис. 1.57. Температурні залежності деформацій кристала GPI при різних напругах σ_j : а) - 0; б) - σ_5 ; в) - σ_4 ; г) - σ_6 ; ε_1 - 1; ε_2 - 2; ε_3 - 3; ε_4 - 4; ε_5 - 5; ε_6 - 6.

Як вже було сказано, зміна деформацій призводить до змін параметрів короткосяжних взаємодій w_1 , w_2 і далекосяжних взаємодій $\nu_{1,2,3}^+$, $\bar{\nu}_{1,2,3}^+$, що приводить до змін середніх значень псевдоспінів η_f і всіх термодинамічних характеристик. Напруга σ_5 приводить до незначного зростання $w_{1,2}$, $\nu_{1,2,3}$ та зменшення співвідношення $w_{1,2}/\nu_{1,2,3}$. В результаті температура T_c зростає (рис.1.16, крива 5).

На рис.1.58 і 1.59 зображені температурні залежності поляризації P_2 кристала GPI при напругах σ_j , а на рис.1.60 - залежності поляризації P_2 від σ_j при температурах $\Delta T = -5\text{K}, -15\text{K}$. При прикладанні

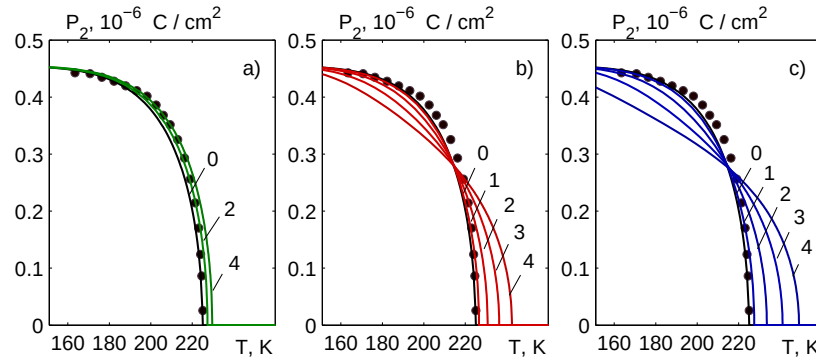


Рис. 1.58. Температурні залежності поляризації P_2 кристала GPI при відсутності напруг (0 - $\bullet$; [30]) і різних зсувних напругах: σ_5 - а), σ_4 - б), σ_6 - в). Величина напруг (кбар): 1- 1; 2 - 2; 3 - 3; 4 - 4. $\bullet$ - [30].

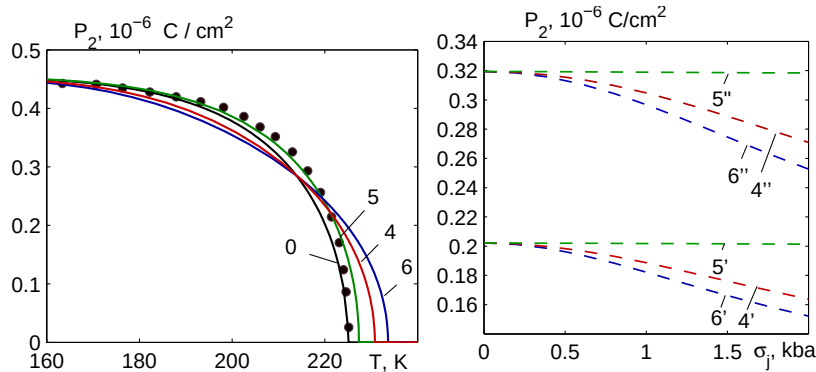


Рис. 1.59. Температурні залежності поляризації P_2 кристала GPI при відсутності напруг (0 - $\bullet$ - [30]) і різних зсувних напругах (σ_4 - 4, σ_5 - 5, σ_6 - 6). Величина напруг - 2 кбар. $\bullet$ - [30].

Рис. 1.60. Залежності поляризації P_2 кристала GPI від різних зсувних напруг (σ_4 - 4, σ_5 - 5, σ_6 - 6) при різних температурах ΔT : -5K - 4', 5', 6'; -15K - 4'', 5'', 6''.

до кристала напруги σ_5 , поляризація P_2 не змінюючи величини, змі-

щується в бік більших чи менших температур в залежності від знаку напруги. А напруги $\sigma_{4,6}$ зсувають криві P_2 в бік вищих температур і приводять до нелінійного зменшення поляризації.

Внаслідок того, що при дії напруг σ_4, σ_6 індукуються деформації ε_4 і ε_6 і середні значення псевдоспінів η_1, η_2 та η_3, η_4 стають різними, то прикладання цих напруг до кристала приводить до появи компонент поляризацій P_1, P_3 (рис.1.21 і 1.61).

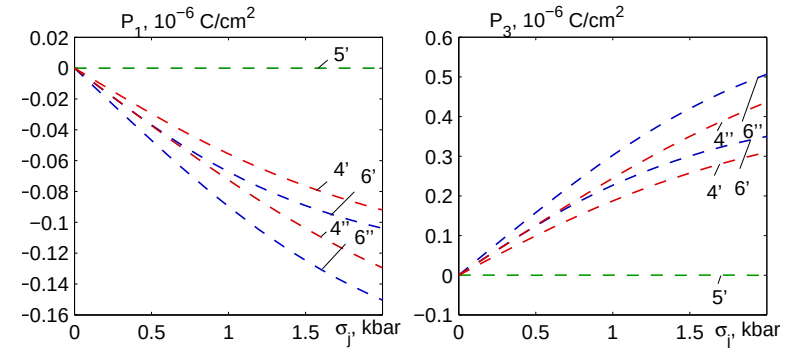


Рис. 1.61. Залежності поляризацій P_1 і P_3 кристала GPI від різних зсувних напруг (σ_4 - 4, σ_5 - 5, σ_6 - 6) при різних температурах $\Delta T, \text{K}$: -3 - 4', 5', 6'; -8 - 4'', 5'', 6''.

Температурні залежності діелектричних проникностей ε_{22} кристала GPI при напругах σ_j наведені на рис.1.62, 1.63, а на рис.1.64 - залежності ε_{22} від σ_j при температурах $\Delta T = -2\text{K}, 6.5\text{K}$. При при-

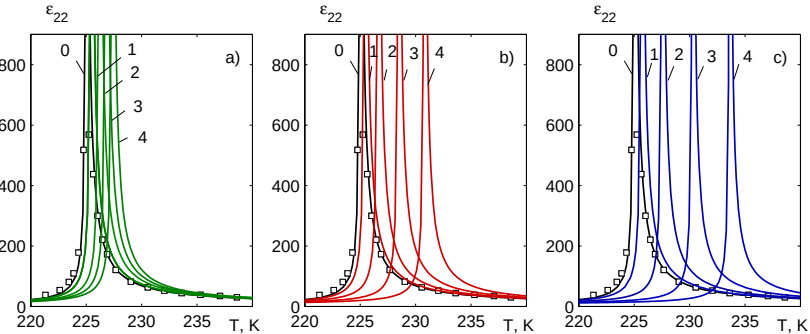


Рис. 1.62. Температурні залежності діелектричної проникності ε_{22} кристала GPI при різних зсувних напругах: σ_4 - а), σ_5 - б), σ_6 - в). Величина напруг (кбар): 0 - 0; $\square$ [32]; 1 - 0.5; 2 - 1.0; 3 - 1.5; 4 - 2.0.

кладанні до кристала напруги σ_5 , проникність ε_{22} зміщується до вищих чи нижчих температур залежно від знаку напруги і зменшується при рості напруги. А напруги $\sigma_{4,6}$ зсувають криві ε_{22} в бік вищих температур і приводять до нелінійного зменшення проникностей.

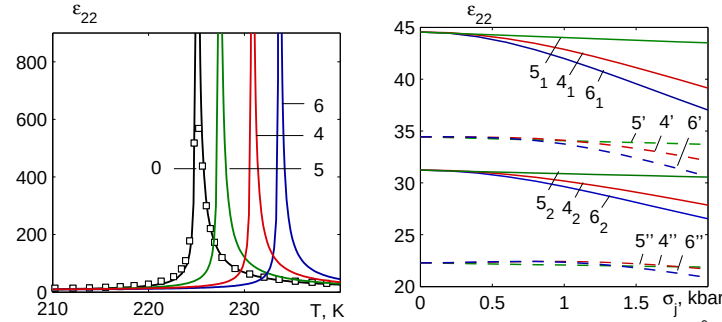


Рис. 1.63. Температурні залежності діелектричної проникності ε_{22} кристала GPI при відсутності напруг (0 - $\square$ - [32]) і різних зсувних напругах (σ_4 - 4, σ_5 - 5, σ_6 - 6). Величина напруг - 2 кбар.

Рис. 1.64. Залежності діелектричної проникності ε_{22} кристала GPI від зсувних напруг : σ_4 - 4, σ_5 - 5, σ_6 - 6 при різних температурах $\Delta T, K$: -5 - 4'', 5'', 6''; -3 - 4', 5', 6'; 8 - 4₁, 5₁, 6₁; 12 - 4₂, 5₂, 6₂.

Температурні залежності поперечних статичних діелектричних проникностей кристала GPI при напругах σ_j наведені на рис.1.65, 1.66, 1.67, а баричні залежності діелектричних проникностей ε_{11} та

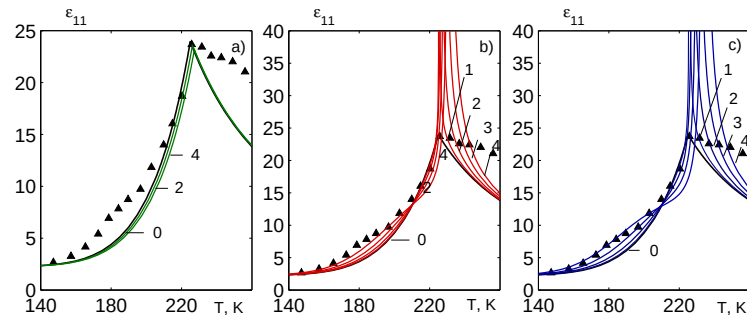


Рис. 1.65. Температурні залежності діелектричної проникності ε_{11} кристала GPI при відсутності напруг (0- $\blacktriangle$ - [31]) і різних зсувних напругах (σ_5 - а), σ_4 - б), σ_6 - в)). Величина напруг (кбар): 0.5 - 1; 1.0 - 2; 1.5 - 3; 2.0 - 4.

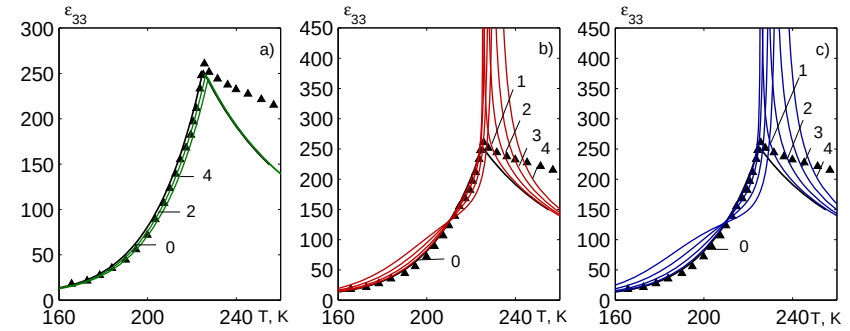


Рис. 1.66. Температурні залежності діелектричної проникності ε_{33} кристала GPI при відсутності напруг (0- $\blacktriangle$ - [31]) і різних зсувних напругах (σ_5 - а), σ_4 - б), σ_6 - в)). Величина напруг (кбар): 0.5 - 1; 1.0 - 2; 1.5 - 3; 2.0 - 4.

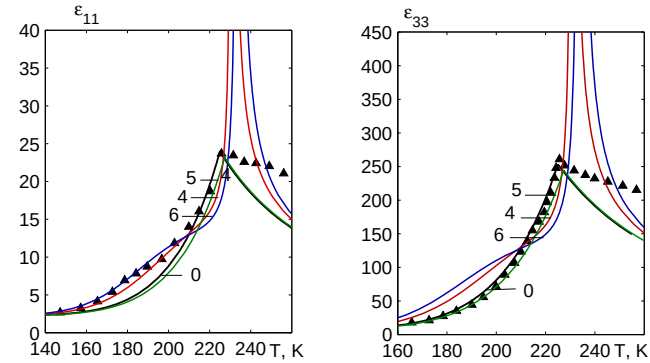


Рис. 1.67. Температурні залежності діелектричних проникностей ε_{11} і ε_{33} кристала GPI при відсутності тисків та напруг (0) і різних зсувних напругах (σ_4 - 4, σ_5 - 5, σ_6 - 6). Величина напруг - 2 кбар. $\blacktriangle$ - [31].

ε_{33} при температурі $\Delta T = -5K$ - на рис.1.68. Дія напруги σ_5 приводить до збільшення температури ФП і зменшення проникностей ε_{11} та ε_{33} . Суттєво змінюється при дії напруг σ_4, σ_6 температурний хід поперечних проникностей ε_{11} і ε_{33} . При наближенні до температур ФП значення проникностей ε_{11} і ε_{33} різко зростає.

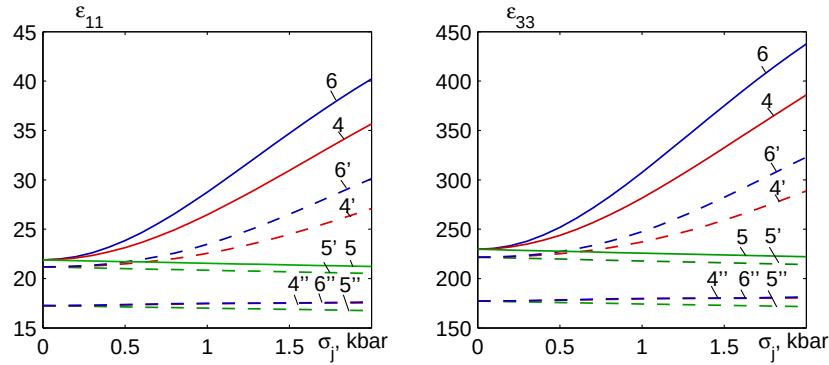


Рис. 1.68. Залежності діелектричної проникності ϵ_{33} кристала GPI від зсувних напруг (σ_4 - 4, σ_5 - 5, σ_6 - 6) при таких температурах $\Delta T(K)$: -3 - 4', 5', 6'; -8 - 4'', 5'', 6''; 5 - 4, 5, 6.

Під дією зсувних напруг σ_j криві $e_{21}(T)$ і $h_{21}(T)$ зсуваються в бік вищих температур (рис.1.69 і 1.70) і зменшуються за величиною при $\Delta T = \text{const}$ (рис.1.71 і 1.72).

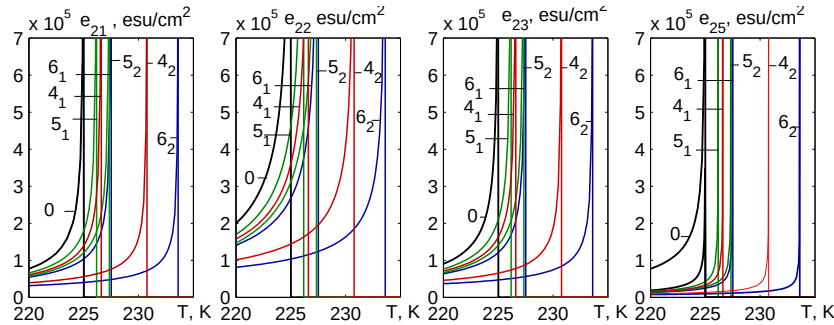


Рис. 1.69. Температурні залежності коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{2l} кристала GPI при різних зсувних напругах (σ_4 - 4, σ_5 - 5, σ_6 - 6). Величини напруг (кбар): 0.0 - 0; 1.0 - 4₁, 5₁, 6₁; 2.0 - 4₂, 5₂, 6₂.

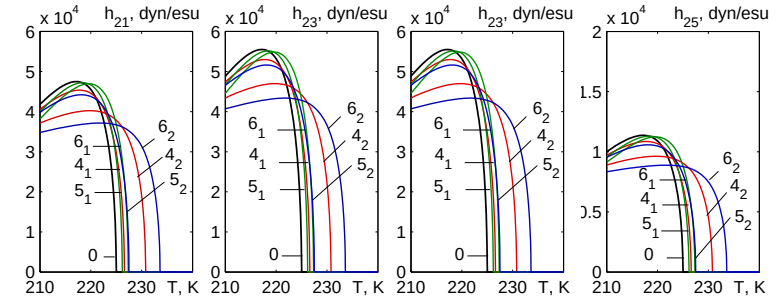


Рис. 1.70. Температурні залежності сталих п'єзоелектричної напруги h_{21} кристала GPI при різних зсувних напругах (σ_4 - 4, σ_5 - 5, σ_6 - 6). Величини напруг (кбар): 0.0 - 0; 1.0 - 4₁, 5₁, 6₁; 2.0 - 4₂, 5₂, 6₂.

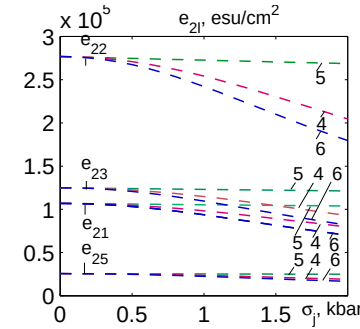


Рис. 1.71. Залежності коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{2l} кристала GPI від зсувних напруг (σ_4 - 4, σ_5 - 5, σ_6 - 6) при температурі $\Delta T = -3K$.

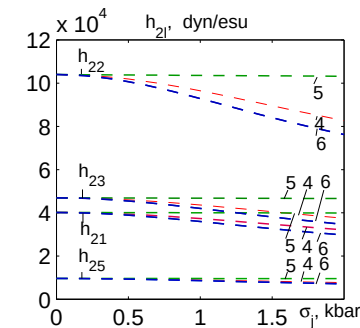


Рис. 1.72. Залежності сталих п'єзоелектричної напруги h_{2l} кристала GPI від зсувних напруг (σ_4 - 4, σ_5 - 5, σ_6 - 6) при температурі $\Delta T = -3K$.

Зсувна напруга σ_5 призводить до зсуву кривих $e_{1j}(T)$, $e_{3j}(T)$, $h_{1j}(T)$ і $h_{3j}(T)$ до вищих температур (рис.1.73, крива 5) Крім того, при постійній різниці температур $\Delta T = T - T_c = -3K$ п'єзоелектри-

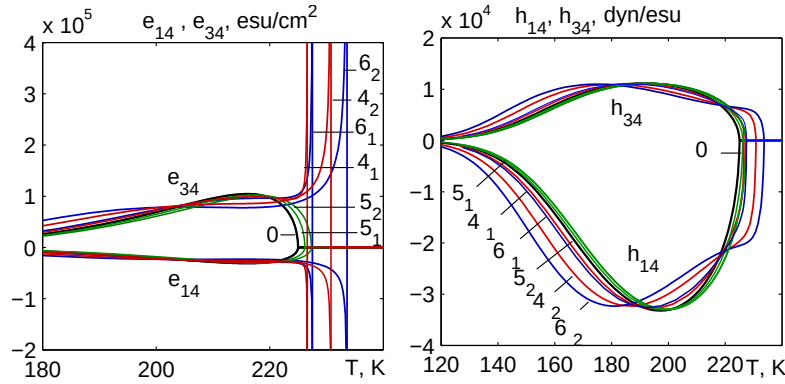


Рис. 1.73. Температурні залежності коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{1j} і e_{3j} та сталих п'єзоелектричної напруги h_{1j} і h_{3j} кристала GPI при різних зсувних напругах (σ_4 - 4, σ_5 - 5, σ_6 - 6). Величини напруг (кбар): 0.0 - 0; 1.0 - 4₁, 5₁, 6₁; 2.0 - 4₂, 5₂, 6₂.

чні коефіцієнти $e_{1j}(T)$, $e_{3j}(T)$, $h_{1j}(T)$, $h_{3j}(T)$ лінійно зростають під дією тисків і лінійно спадають під дією напруги σ_5 (рис.1.74, 1.75, крива 5''). Це зумовлено швидшим посиленням далекосяжних взає-

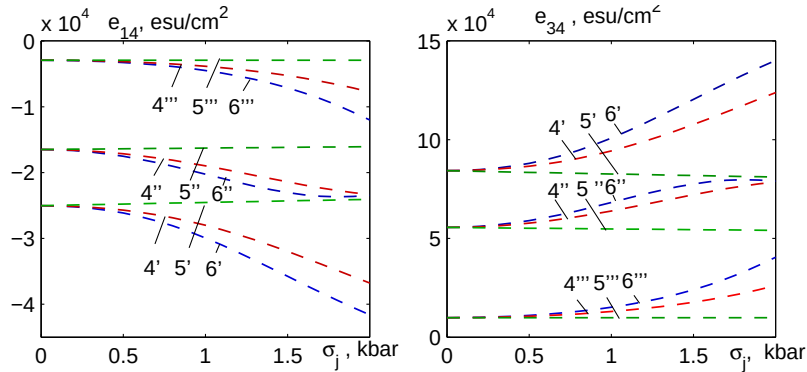


Рис. 1.74. Залежності коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{1j} і e_{3j} кристала GPI від зсувних напруг (σ_4 - 4, σ_5 - 5, σ_6 - 6) при таких температурах $\Delta T(K)$: -3 - 4', 5', 6'; -30 - 4'', 5'', 6''; -60 - 4''', 5''', 6'''.

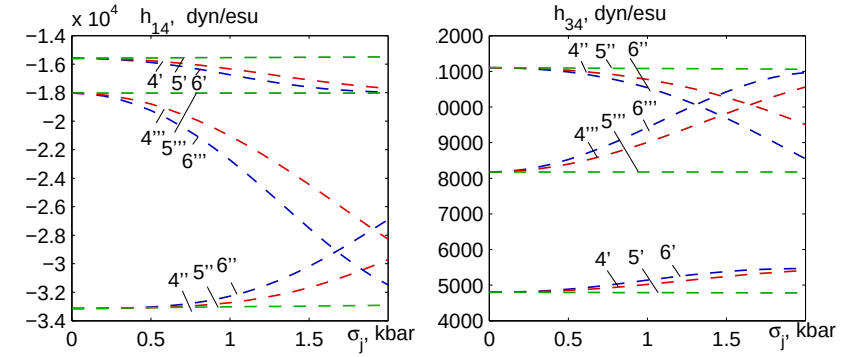


Рис. 1.75. Залежності сталих п'єзоелектричної напруги h_{1j} і h_{3j} кристала GPI від зсувних напруг (σ_4 - 4, σ_5 - 5, σ_6 - 6) при таких температурах $\Delta T(K)$: -3 - 4', 5', 6'; -30 - 4'', 5'', 6''; -60 - 4''', 5''', 6'''.

модій порівняно з короткосяжними під дією напруги σ_5 .

В [25] встановлено, що зсувні додатні напруги σ_4 , σ_6 індукують поперечні компоненти спонтанної поляризації P_1 і P_3 (рис.1.21); а залежність $T_c(\sigma_{4,6})$ є косинус гіперболічною (рис.1.16, криві 4, 6). При ненульових напругах σ_4 , σ_6 маленькі зміни деформацій $d\varepsilon_4$, $d\varepsilon_6$ супроводжуються зміною температури dT_c і зсувом кривих $P_1(T)$ і $P_3(T)$ до вищих температур. А оскільки поблизу температури фазового переходу $dP_i/dT \rightarrow \infty$, то $dP_i/d\varepsilon_4 \rightarrow \infty$, $dP_i/d\varepsilon_6 \rightarrow \infty$. Як наслідок, температурні залежності $e_{1j}(T)$, $e_{3j}(T)$ розбігаються в точці T_c (рис.1.73, криві 4', 4'', 6', 6''), а при постійній $\Delta T = -3K$ залежність $e_{1j}(T)$, $e_{3j}(T)$ від напруг σ_4 , σ_6 є нелінійно зростаюча за модулем (рис.1.74, 1.75, криві 4', 4'', 4''', 6', 6'', 6'''). П'єзоелектричні коефіцієнти h_{1j} , h_{3j} є скінченні, оскільки, як показано в [25], поперечні компоненти сприйнятливості χ_{11}^ε і χ_{33}^ε , які входять у вираз (1.26) також розбігаються в точці T_c .

На рис.1.76 наведені температурні залежності внесків в теплоємність від псевдоспінової системи ΔC_p при дії напруг σ_j . При дії додатньої напруги σ_5 максимум ΔC_p зміщується в бік вищих температур. Прикладання зсувних напруг σ_4 і σ_6 приводить до зсуву кривої $\Delta C_p(T)$ в область вищих температур.

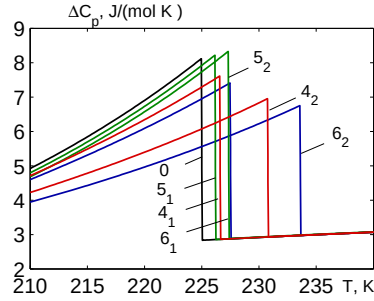


Рис. 1.76. Температурні залежності ΔC_p кристала GPI при різних зсувних напругах ($\sigma_4 - 4$, $\sigma_5 - 5$, $\sigma_6 - 6$). Величини напруг (кбар): 0.0 - 0; 1.0 - $4_1, 5_1, 6_1$; 2.0 - $4_2, 5_2, 6_2$.

1.6. Висновки

В даному розділі в рамках модифікованої моделі протонного впорядкування сегнетоелектрика з водневими зв'язками м GPI з врахуванням в сегнетоелектричній фазі п'єзоелектричного зв'язку з деформаціями ε_j в наближенні двочастинкового кластера вивчено вплив гідростатичного p_h і одновісних тисків p_1, p_2, p_3 та механічних зсувних напруг $\sigma_4, \sigma_5, \sigma_6$ на фазовий перехід та фізичні характеристики цього кристала. Встановлено закономірності зміни деформацій ε_j при дії тисків p_h і p_i та напруг σ_j . Виявлено, що гідростатичний p_h і одновісні p_1 тиски послаблюють короткосяжні і далекосяжні взаємодії в кристалі GPI, причому далекосяжні послаблюються помітніше. Як наслідок, температура T_c майже лінійно знижується, а термодинамічні характеристики при $\Delta T = \text{const}$ зростають. При напрузі σ_5 навпаки, температура T_c зростає, а термодинамічні характеристики при $\Delta T = \text{const}$ зменшуються за величиною.

Напруги σ_4 і σ_6 , незалежно від знаку, призводять до нелінійного підвищення температури T_c . Вони впливають на поздовжні характеристики подібно до напруги σ_5 . А в площині XZ внаслідок пониження симетрії і неповної компенсації дипольних моментів двох підгруп виникають поперечні компоненти поляризації P_1 і P_3 , а поперечні проникності ε_{11} і ε_{33} стають подібними по характеру поведінки до поздовжніх ε_{22} .

Для проведення числових розрахунків термодинамічних характеристик з врахуванням гідростатичного p_h і одновісних тисків p_i та механічних зсувних напруг σ_j не використовуються додаткові параметри порівняно з рахунками без зовнішніх впливів. Тому отримані в даній роботі температурні та баричні залежності термодинамічних характеристик кристала GPI мають характер передбачень.

Розділ 2

ДИНАМІЧНІ ДІЕЛЕКТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛА GPI

2.1. Динамічні діелектричні властивості механічно затиснутого кристала GPI. Аналітичні результати

Динамічні діелектричні властивості вивчаються у випадку відсутності електричного поля і зсувних напруг. В цьому випадку зсувні деформації ε_4 і ε_6 рівні нулеві. Тоді, як видно з (1.5), параметри короткосяжних взаємодій в обох ланцюжках ("А" і "В") однакові, тобто $w_1 = w_2 = w$. Для дослідження динамічних властивостей кристала GPI використовується підхід, який ґрунтується на ідеях стохастичної моделі Глаубера [38]. На основі цього підходу отримано систему рівнянь Глаубера для залежних від часу середніх значень псевдоспінів [20]:

$$-\alpha \frac{d}{dt} \langle \prod_f \sigma_{qf} \rangle = \sum_{f'} \langle \prod_f \sigma_{qf} [1 - \sigma_{qf'} \tanh \frac{1}{2} \beta \varepsilon_{qf'}(t)] \rangle, \quad (2.1)$$

де параметр α визначає часову шкалу динамічних процесів, $\varepsilon_{qf'}(t)$ – локальне поле, що діє на f' -ий псевдоспін у q -ій комірі. Щоб отримати замкнуту систему рівнянь, використаємо наближення двочастинкового кластера. В цьому наближенні локальні поля $\varepsilon_{qf}(t)$ є коефіцієнтами при $\sigma_{qf}/2$ у двочастинкових і одностинкових гамільтоніанах (1.11), (1.12). Вони мають такий вигляд в двочастинковому наближенні:

$$\varepsilon_{q1} = w\sigma_{q2} + \frac{y_1}{\beta}, \quad \varepsilon_{q2} = w\sigma_{q1} + \frac{y_2}{\beta},$$

$$\varepsilon_{q3} = w\sigma_{q4} + \frac{y_3}{\beta}, \quad \varepsilon_{q4} = w\sigma_{q3} + \frac{y_4}{\beta}, \quad (2.2)$$

і наступний вигляд в одночастинковому наближенні:

$$\varepsilon_{qf} = \frac{\bar{y}_f}{\beta}. \quad (2.3)$$

Тут ефективні поля y_f , $\bar{y}_f$ задані виразами (1.13).

В результаті із (2.1) отримуємо систему рівнянь для середніх значень псевдоспінів $\langle \sigma_{qf} \rangle = \eta_f$ в двочастинковому наближенні

$$\alpha \frac{d}{dt} \eta_1 = -\eta_1 + P_1 \eta_2 + L_1, \quad \alpha \frac{d}{dt} \eta_3 = -\eta_3 + P_3 \eta_4 + L_3, \quad (2.4)$$

$$\alpha \frac{d}{dt} \eta_2 = P_2 \eta_1 - \eta_2 + L_2, \quad \alpha \frac{d}{dt} \eta_4 = P_4 \eta_3 - \eta_4 + L_4$$

і наступний вигляд в одночастинковому наближенні

$$\alpha \frac{d}{dt} \eta_f = -\eta_f + \tanh \frac{\bar{y}_f}{2}, \quad (2.5)$$

де використані такі позначення:

$$P_f = \frac{1}{2} \left[\tanh \left(\frac{\beta w}{2} + \frac{y_f}{2} \right) - \tanh \left(-\frac{\beta w}{2} + \frac{y_f}{2} \right) \right],$$

$$L_f = \frac{1}{2} \left[\tanh \left(\frac{\beta w}{2} + \frac{y_f}{2} \right) + \tanh \left(-\frac{\beta w}{2} + \frac{y_f}{2} \right) \right].$$

Обмежимося при розв'язку рівнянь (2.4) і (2.5) випадком малих відхилень від стану рівноваги. Для цього представимо η_f і ефективні поля y_f , $\bar{y}_f$ у вигляді суми двох доданків – рівноважних значень і їх відхилень від стану рівноваги (механічно затиснутий кристал):

$$\eta_{1,3} = \tilde{\eta}_{13} + \eta_{1,3t}, \quad \eta_{2,4} = \tilde{\eta}_{24} + \eta_{2,4t}, \quad (2.6)$$

$$y_1 = \tilde{y}_{13} + y_{1t} = \beta[\Delta_{13} + 2\nu_1^+ \tilde{\eta}_{13} + 2\nu_2^+ \tilde{\eta}_{24} + \Delta_{1t} +$$

$$+ \nu_1^+(\eta_{1t} + \eta_{3t}) + \nu_2^+(\eta_{2t} + \eta_{4t}) + \nu_1^-(\eta_{1t} - \eta_{3t}) + \nu_2^-(\eta_{2t} - \eta_{4t}) +$$

$$+ \mu_{13}^x E_{1t} + \mu_{13}^y E_{2t} + \mu_{13}^z E_{3t}], \quad E_{it} = E_i e^{i\omega t},$$

$$y_3 = \tilde{y}_{13} + y_{3t} = \beta[\Delta_{13} + 2\nu_1^+ \tilde{\eta}_{13} + 2\nu_2^+ \tilde{\eta}_{24} + \Delta_{1t} +$$

$$+ \nu_1^+(\eta_{1t} + \eta_{3t}) + \nu_2^+(\eta_{2t} + \eta_{4t}) - \nu_1^-(\eta_{1t} - \eta_{3t}) - \nu_2^-(\eta_{2t} - \eta_{4t}) +$$

$$- \mu_{13}^x E_{1t} + \mu_{13}^y E_{2t} - \mu_{13}^z E_{3t}],$$

$$y_2 = \tilde{y}_{24} + y_{2t} = \beta[\Delta_{24} + 2\beta\nu_2^+ \tilde{\eta}_{13} + 2\beta\nu_3^+ \tilde{\eta}_{24} + \Delta_{2t} +$$

$$+ \nu_2^+(\eta_{1t} + \eta_{3t}) + \nu_3^+(\eta_{2t} + \eta_{4t}) + \nu_2^-(\eta_{1t} - \eta_{3t}) + \nu_3^-(\eta_{2t} - \eta_{4t}) +$$

$$- \mu_{24}^x E_{1t} - \mu_{24}^y E_{2t} + \mu_{24}^z E_{3t}],$$

$$y_4 = \tilde{y}_{24} + y_{4t} = \beta[\Delta_{24} + 2\beta\nu_2^+ \tilde{\eta}_{13} + 2\beta\nu_3^+ \tilde{\eta}_{24} + \Delta_{4t} +$$

$$+ \nu_2^+(\eta_{1t} + \eta_{3t}) + \nu_3^+(\eta_{2t} + \eta_{4t}) - \nu_2^-(\eta_{1t} - \eta_{3t}) - \nu_3^-(\eta_{2t} - \eta_{4t}) +$$

$$+ \mu_{24}^x E_{1t} - \mu_{24}^y E_{2t} - \mu_{24}^z E_{3t}],$$

$$\bar{y}_f = \beta\Delta_f + \tilde{y}_f + \beta\Delta_{ft} + y_{ft}, \quad \tilde{y}_1 = \tilde{y}_3 = \tilde{y}_{13}, \quad \tilde{y}_2 = \tilde{y}_4 = \tilde{y}_{24}.$$

Тут $\Delta_{13} = \Delta_1 = \Delta_3$, $\Delta_{24} = \Delta_2 = \Delta_4$ – ефективні кластерні поля, а Δ_{ft} – відхилення від їх рівноважних значень, $\nu_i^\pm$ – параметри далекоюсяжних взаємодій.

Розкладемо коефіцієнти P_f і L_f в ряд за $\frac{y_{ft}}{2}$ обмежуючись лінійними доданками:

$$P_{1,3} = P_{13}^{(0)} + \frac{y_{1,3t}}{2} P_{13}^{(1)}, \quad L_{1,3} = L_{13}^{(0)} + \frac{y_{1,3t}}{2} L_{13}^{(1)}, \quad (2.7)$$

$$P_{2,4} = P_{24}^{(0)} + \frac{y_{2,4t}}{2} P_{24}^{(1)}, \quad L_{2,4} = L_{24}^{(0)} + \frac{y_{2,4t}}{2} L_{24}^{(1)},$$

де використані такі позначення:

$$P_{13}^{(0)} = \frac{1 - a^2}{Z_{13}}, \quad P_{13}^{(1)} = \frac{-4a(1 - a^2) \sinh \tilde{y}_{13}}{Z_{13}^2},$$

$$L_{13}^{(0)} = \frac{2a \sinh \tilde{y}_{13}}{Z_{13}}, \quad L_{13}^{(1)} = \frac{4a[2a + (1 + a^2) \cosh \tilde{y}_{13}]}{Z_{13}^2},$$

$$P_{24}^{(0)} = \frac{1 - a^2}{Z_{24}}, \quad P_{24}^{(1)} = \frac{-4a(1 - a^2) \sinh \tilde{y}_{24}}{Z_{24}^2},$$

$$L_{24}^{(0)} = \frac{2a \sinh \tilde{y}_{24}}{Z_{24}}, \quad L_{24}^{(1)} = \frac{4a[2a + (1 + a^2) \cosh \tilde{y}_{24}]}{Z_{24}^2},$$

$$Z_{13} = 1 + a^2 + 2a \cosh \tilde{y}_{13}; \quad Z_{24} = 1 + a^2 + 2a \cosh \tilde{y}_{24},$$

$$a = e^{-\frac{w}{\kappa_B T}}, \quad w = w^0 + \sum_j \delta_j \varepsilon_j, \quad j = 1, 2, 3, 5.$$

Підставляючи (2.6), (2.7) в (2.4), (2.5) і виключаючи параметр Δ_{ft} , отримуємо таку систему диференціальних рівнянь для сум і різниць унарних функцій розподілу:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} (\eta_{1t} - \eta_{3t})_1 \\ (\eta_{2t} - \eta_{4t})_1 \end{pmatrix} = \quad (2.8)$$

$$= \begin{pmatrix} m_{11}^- & -m_{12}^- \\ -m_{21}^- & m_{22}^- \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (\eta_{1t} - \eta_{3t})_1 \\ (\eta_{2t} - \eta_{4t})_1 \end{pmatrix} - \beta E_{1t} \begin{pmatrix} m_1 \mu_{13}^x \\ -m_2 \mu_{24}^x \end{pmatrix},$$

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} (\eta_{1t} + \eta_{3t})_2 \\ (\eta_{2t} + \eta_{4t})_2 \end{pmatrix} = \quad (2.9)$$

$$\begin{aligned}
&= \begin{pmatrix} m_{11}^+ & -m_{12}^+ \\ -m_{21}^+ & m_{22}^+ \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (\eta_{1t} + \eta_{3t})_2 \\ (\eta_{2t} + \eta_{4t})_2 \end{pmatrix} - \beta E_{2t} \begin{pmatrix} m_1 \mu_{13}^y \\ -m_2 \mu_{24}^y \end{pmatrix}, \\
\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} (\eta_{1t} - \eta_{3t})_3 \\ (\eta_{2t} - \eta_{4t})_3 \end{pmatrix} &= \\
&= \begin{pmatrix} m_{11}^- & -m_{12}^- \\ -m_{21}^- & m_{22}^- \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (\eta_{1t} - \eta_{3t})_3 \\ (\eta_{2t} - \eta_{4t})_3 \end{pmatrix} - \beta E_{3t} \begin{pmatrix} m_1 \mu_{13}^z \\ m_2 \mu_{24}^z \end{pmatrix},
\end{aligned} \quad (2.10)$$

де

$$\begin{aligned}
m_{11}^\pm &= \frac{1}{\alpha} (1 - \beta \nu_1^\pm r_{13} K_{13}), \quad m_{12}^\pm = \frac{1}{\alpha} [(1 + K_{13}) P_{13}^{(0)} + \beta \nu_2^\pm r_{13} K_{13}], \\
m_{21}^\pm &= \frac{1}{\alpha} [(1 + K_{24}) P_{24}^{(0)} + \beta \nu_2^\pm r_{24} K_{24}], \quad m_{22}^\pm = \frac{1}{\alpha} (1 - \beta \nu_3^\pm r_{24} K_{24}), \\
m_1 &= \frac{1}{\alpha} K_{13} r_{13}, \quad m_2 = \frac{1}{\alpha} K_{24} r_{24}, \\
K_{13} &= \frac{P_{13}^{(1)} \tilde{\eta}_{13} + L_{13}^{(1)}}{2r_{13} - (P_{13}^{(1)} \tilde{\eta}_{13} + L_{13}^{(1)})}, \quad r_{13} = 1 - (\tilde{\eta}_{13})^2, \\
K_{24} &= \frac{P_{24}^{(1)} \tilde{\eta}_{24} + L_{24}^{(1)}}{2r_{24} - (P_{24}^{(1)} \tilde{\eta}_{24} + L_{24}^{(1)})}, \quad r_{24} = 1 - (\tilde{\eta}_{24})^2.
\end{aligned}$$

Розв'язуючи рівняння (2.9)-(2.11), отримуємо часозалежні середні значення псевдоспінів. Компоненти динамічної сприйнятливості затиснутого кристала GPI визначаємо таким чином:

$$\begin{aligned}
\chi_{11}(\omega) &= \chi_{11}^0 + \lim_{E_{1t} \rightarrow 0} \frac{1}{v} [\mu_{13}^x \frac{d(\eta_{1t} - \eta_{3t})_1}{dE_{1t}} - \mu_{24}^x \frac{d(\eta_{2t} - \eta_{4t})_1}{dE_{1t}}], \\
\chi_{22}(\omega) &= \chi_{22}^0 + \lim_{E_{2t} \rightarrow 0} \frac{1}{v} (\mu_{13}^y \frac{d(\eta_{1t} + \eta_{3t})_2}{dE_{2t}} - \mu_{24}^y \frac{d(\eta_{2t} + \eta_{4t})_2}{dE_{2t}}), \\
\chi_{33}(\omega) &= \chi_{33}^0 + \lim_{E_{3t} \rightarrow 0} \frac{1}{v} (\mu_{13}^z \frac{d(\eta_{1t} - \eta_{3t})_3}{dE_{3t}} + \mu_{24}^z \frac{d(\eta_{2t} - \eta_{4t})_3}{dE_{3t}}),
\end{aligned}$$

Отримані компоненти сприйнятливості складаються з “затравочної” частини і двох релаксацийних мод:

$$\chi_{ii}(\omega) = \chi_{ii}^0 + \sum_{l=1}^2 \frac{\chi_l^i}{1 + i\omega\tau_l^i}, \quad i = 1, 2, 3 \rightarrow x, y, z \quad (2.11)$$

де

$$\begin{aligned}
\chi_l^i &= \frac{\beta}{2v} \frac{\tau_1^i \tau_2^i}{\tau_2^i - \tau_1^i} \{ (-1)^{l-1} [(\mu_{13}^i)^2 m_1 + (\mu_{24}^i)^2 m_2] + \\
&\quad (-1)^l \tau_l^i [(\mu_{13}^i)^2 m_1 m_{22}^\gamma + (\mu_{24}^i)^2 m_2 m_{11}^\gamma - \mu_{13}^i \mu_{24}^i (m_1 m_{21}^\gamma + m_2 m_{12}^\gamma)] \},
\end{aligned} \quad (2.12)$$

$\tau_{1,2}^i$ – часи релаксації:

$$(\tau_{1,2}^i)^{-1} = \frac{1}{2} \{ (m_{11}^\gamma + m_{22}^\gamma) \pm \sqrt{(m_{11}^\gamma + m_{22}^\gamma)^2 - 4(m_{11}^\gamma m_{22}^\gamma - m_{12}^\alpha m_{21}^\gamma)} \}. \quad (2.13)$$

В виразах (2.13), (2.13) $\gamma=“+”$ для $i = y$ і $\gamma=“-”$ для $i = x, z$.

Компоненти динамічної діелектричної проникності протонної підсистеми GPI мають вигляд:

$$\varepsilon_{ii}(\omega) = 1 + 4\pi\chi_{ii}(\omega). \quad (2.14)$$

2.2. Динамічні діелектричні характеристики кристала GPI у відсутності механічних напруг

Для розрахунків використано параметри теорії, визначені в попередньому розділі. Крім того, частина експериментальних даних, з якими тут порівнюються результати розрахунків, взята з роботи [39]. В тій роботі температура фазового переходу була $T_c = 223.6K$. Для пояснення експериментальних даних [39], в тому числі і T_c , ми припускаємо, що в цьому кристалі всі величини взаємодій є пропорційними до взаємодій в кристалі з $T_c=225K$. Тобто $w^0(223.6K) = kw^0(225K)$, $\nu_f^{0\pm}(223.6K) = k\nu_f^{0\pm}(225K)$, $\delta_i(223.6K) = k\delta_i(225K)$, $\psi_{fi}^\pm(223.6K) = k\psi_{fi}^\pm(225K)$, $\bar{\mu}_f(223.6K) = k\bar{\mu}_f(225K)$, де $k = 0.994 \approx 223.6/225$. Всі інші параметри є такими, як для кристала із $T_c=225K$.

З виразу (2.11) видно що мають місце два вклади в компоненти тензора діелектричної проникності GPI. Числовий аналіз показує, що визначальним є лише один вклад в ці проникності ($\chi_2^i \gg \chi_1^i$).

Розглянемо спочатку поздовжню динамічну діелектричну сприйнятливість. Вона визначається поведінкою статичних вкладів у діелектричну сприйнятливість χ_1^y, χ_2^y і часів релаксації τ_1^y, τ_2^y в системі. З часом релаксації τ_2^y пов'язана характерна для даного кристала частота релаксації (soft relaxation mode) $\nu_s = (2\pi\tau_2^y)^{-1}$, яка умовно відділяє область низькочастотної і високочастотної дисперсії. На рис.2.1 зображені температурні залежності релаксацийних частот ν_s^y , наведених в роботах [2, 39, 40] і розраховані температурні залежності поздовжніх часів релаксації $\tau_2^y = (2\pi\nu_s^y)^{-1}$ [2, 39]. Релаксацийна частота, наведена в роботі [40], значно відрізняється від частот робіт [2, 39]. З цих рисунків видно, що теоретичні результати задовільно узгоджуються з експериментальними даними робіт [2, 39], крім області фазового переходу. Релаксацийна частота ν_s^y зменшується при наближенні до температури фазового переходу і прямує до нуля при температурі $T = T_c$. Розрахований час релаксації τ_2^y має

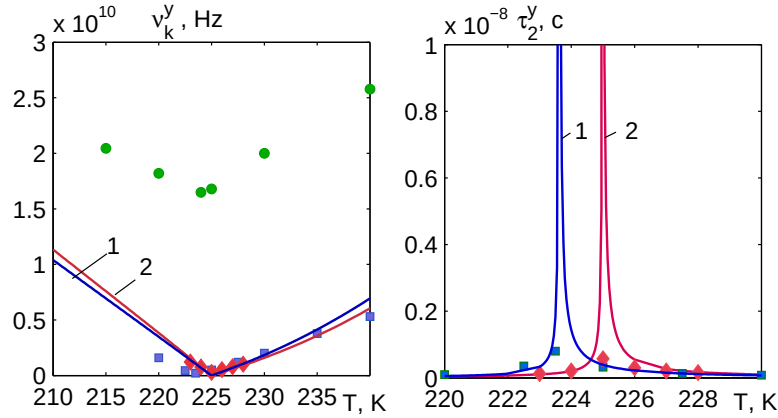


Рис. 2.1. Температурна залежність релаксаційної частоти ν_k^y : 1, ■ - [39]; 2, ♦ - [2]; ● - [40] and relaxation time τ_2^y : 1, ■ - [39]; 2, ♦ - [2].

особливість при $T = T_c$, а експериментальні значення τ_2^y при цій температурі - скінченні.

При частотах $\nu \ll \nu_s^y$ дійсна частина динамічної діелектричної проникності ϵ'_{22} поводить себе як статична, а уявна частина ϵ''_{22} близька до нуля при всіх температурах, крім вузької області поблизу T_c . Це видно на частотних залежностях $\epsilon_{22}(\nu)$ при різних $\Delta T = T - T_c$ в частотному діапазоні $\nu < 10^7$ Гц (рис.2.2), а також на температурних залежностях $\epsilon_{22}(T)$ при низьких частотах (10^4 Hz, 10^5 Hz, 10^6 Hz) (рис.2.3).

При частотах $\nu \approx \nu_s$ спостерігається релаксаційна дисперсія, яка проявляється в швидкому зменшенні дійсної частини діелектричної проникності ϵ'_{22} з ростом частоти і в великих значеннях уявної частини ϵ''_{22} ; причому пік ϵ''_{22} відповідає частоті ν_s . Це видно на частотних залежностях $\epsilon_{22}(\nu)$ при різних $\Delta T = T - T_c$ в частотному діапазоні $10^7 < \nu < 10^{10}$ Гц (рис.2.2), а також на температурних залежностях $\epsilon_{22}(T)$ при частотах 1 MHz - 27000 MHz (рис.2.4).

При частотах $\nu \gg \nu_s$ діелектрична проникність поводить себе як чисто ґратковий вклад. Це відповідає частотному діапазону $\nu > 10^{10}$ Гц на частотних залежностях $\epsilon_{22}(\nu)$ на рис.2.2.

Зростання часу релаксації τ_2^y та зменшення релаксаційної частоти ν_s^y при наближенні до температури $T = T_c$ проявляється в зсуві області дисперсії до нижчих частот в частотній залежності $\epsilon_{22}(\nu)$ (рис.2.2) при наближенні до температури $T = T_c$ та в наявності про-

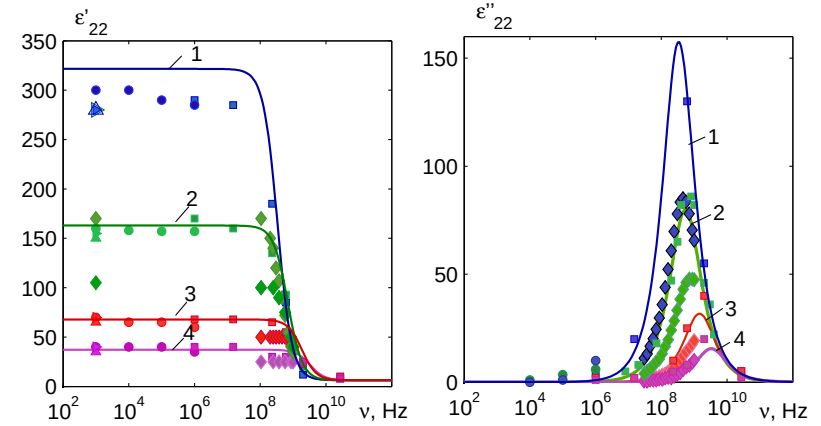


Рис. 2.2. Частотні залежності дійсної ϵ'_{22} і уявної ϵ''_{22} частин діелектричної проникності GPI при різних ΔT (K): 1.0 - 1; 2.0 - 2; 5.0 - 3; 10.0 - 4; ● [32]; ■ [39]; ♦ [2]; ► [35]; ▲ [31].

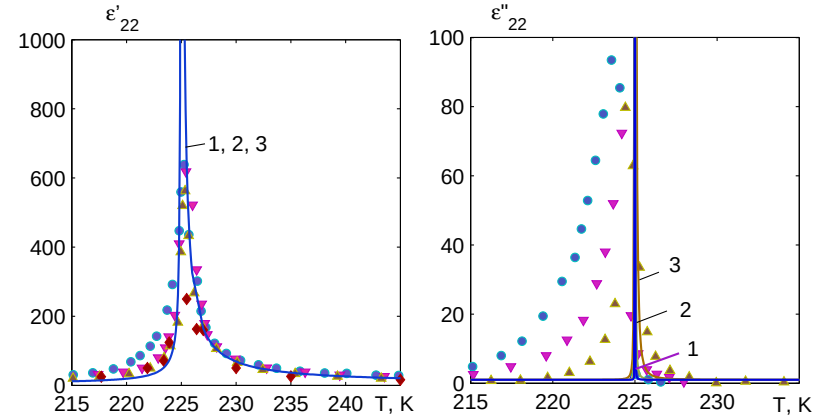


Рис. 2.3. Температурні залежності ϵ'_{22} і ϵ''_{22} GPI при різних частотах ν (МГц): 0.01 - 1, ● [32]; 0.1 - 2, ▼ [32]; 1.0 - 3, ▲ [32].

валу біля $T = T_c$ на температурній залежності $\epsilon'_{22}(T)$, а також гострого піка на кривій $\epsilon''_{22}(T)$ (рис.2.3, 2.4). Оскільки $\nu_s^y \rightarrow 0$ при $T = T_c$, то цей провал (а також пік $\epsilon''_{22}(T)$) існує при всіх частотах;

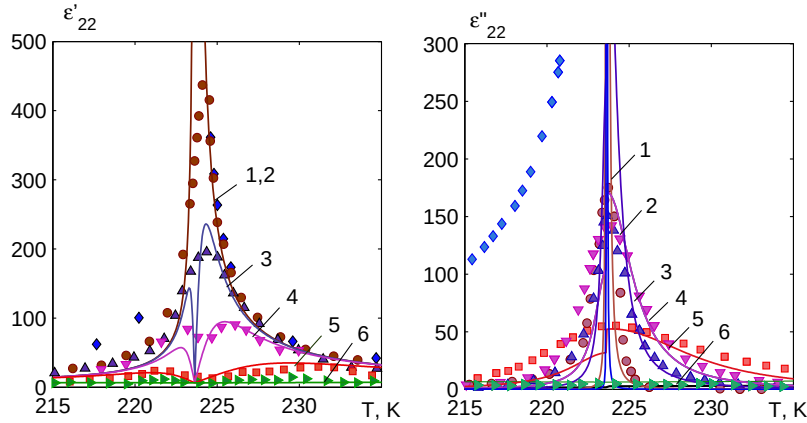


Рис. 2.4. Температурні залежності ε'_{22} і ε''_{22} кристала GPI при різних частотах ν (МГц): 1.0 – 1, $\blacklozenge$ [39]; 15.0 – 2, $\bullet$ [39]; 230.0 – 3, $\blacktriangle$ [39]; 610 – 4, $\blacktriangledown$ [39]; 2000 – 5, $\blacksquare$ [39]; 27000 – 6, $\blacktriangleright$ [39].

він дуже вузький при низьких частотах і розширюється при підвищенні частоти. Значення проникності в точці мінімуму (при $T = T_c$) рівне ґратковому вкладу ε_{22}^0 . Оскільки експериментальне значення $\nu_s^y \neq 0$ при $T = T_c$, то в експериментальній температурній залежності $\varepsilon'_{22}(\nu, T)$ на низьких частотах спостерігається низькочастотний максимум. Починаючи з частоти $\nu_s \approx 10^7$ замість максимуму $\varepsilon'_{22}(\nu, T)$ виникає провал – мінімум, який понижується з ростом частоти.

З рисунків 2.2-2.4 видно, що запропонована теоретична модель задовільно описує експериментальні дані для частотних і температурних залежностей $\varepsilon'_{22}(\nu, T)$ і $\varepsilon''_{22}(\nu, T)$ кристала GPI в параелектричній фазі, за винятком роботи [2], і дещо гірше в сегнетофазі. Неузгодження теоретичних кривих з експериментальними даними в області низьких частот в сегнетофазі пов'язане з суттєвою роллю доменних процесів в цій області [41], які не враховано в запропонованій теорії.

Тепер зупинимось на поперечних динамічних характеристиках. Поперечні релаксаційні частоти $\nu_s^{x,z}$ та поперечні часи релаксації τ_2^x і τ_2^z розраховані при тих же α , що і поздовжні ν_s^y і τ_2^y . Частоти $\nu_s^{x,z}$ є більшими, ніж ν_s^y і також зменшуються при наближенні до температури фазового переходу (рис.2.5), приймаючи ненульове значення при $T = T_c$. Поперечні часи релаксації $\tau_2^{x,z}$ на відміну від τ_2^y є скінченими при $T = T_c$.

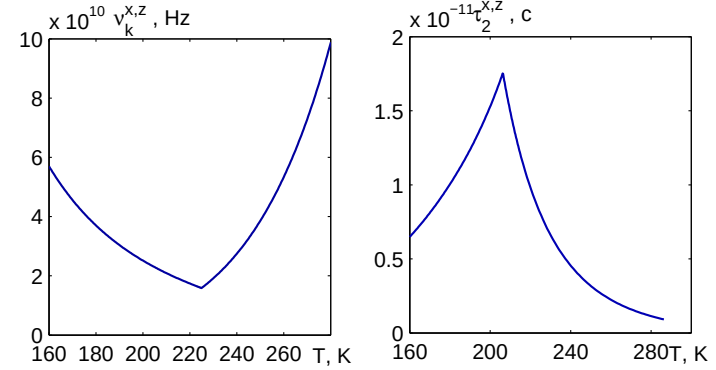


Рис. 2.5. Температурні залежності релаксаційної частоти $\nu_s^{x,z}$ і часу релаксації $\tau_2^{x,z}$.

Це призводить до того, що частотні залежності діелектричної проникності $\varepsilon_{11}(\nu)$ (рис.2.6) і $\varepsilon_{33}(\nu)$ (рис.2.7) при різних ΔT які-

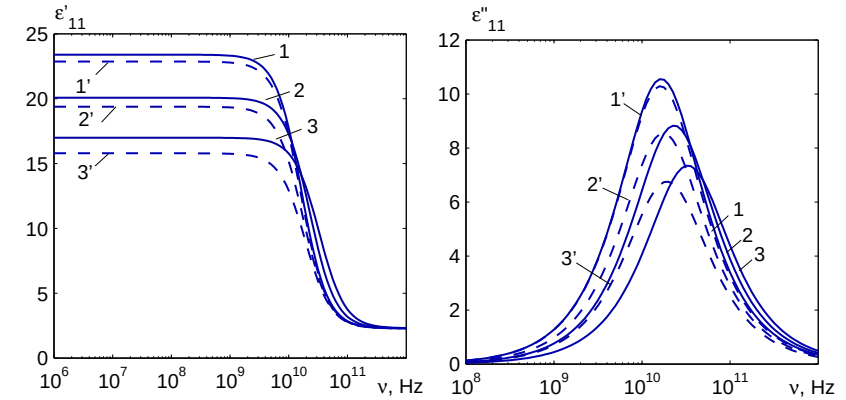


Рис. 2.6. Дисперсія дійсної ε'_{11} і уявної ε''_{11} частин діелектричної проникності GPI при різних ΔT (K): 1 – 1; 10 – 2; 20 – 3; -1 – 1'; -5 – 2'; -10 – 3'.

сно подібні до частотних залежностей $\varepsilon_{22}(\nu)$, але область дисперсії існує при вищих частотах і слабше міняється з температурою.

В температурних же залежностях ε'_{11} і ε'_{33} замість провалу по-

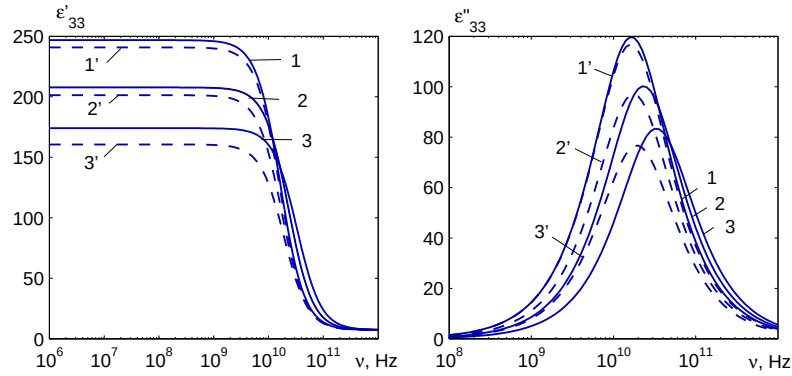


Рис. 2.7. Дисперсія дійсної ϵ'_{33} і уявної ϵ''_{33} частин діелектричної проникності GPI при різних $\Delta T(K)$: 1 - 1; 10 - 2; 20 - 3; -5 - 2'; -10 - 3'.

близу температури фазового переходу змінюється крутизна зламу в точці T_c (рис.2.8,2.9). При збільшенні частоти максимальне значен-

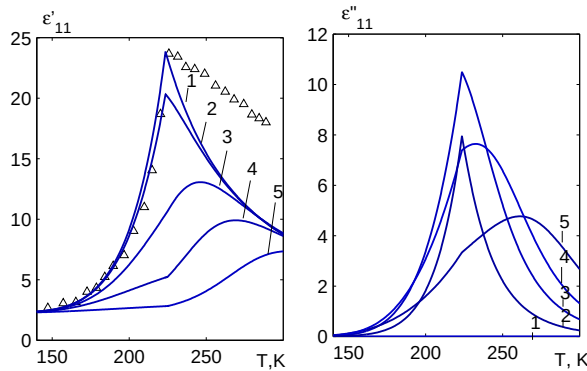


Рис. 2.8. Температурні залежності ϵ'_{11} і ϵ''_{11} кристала GPI при різних частотах ν (ГГц): 0.0 - 1, Δ [31]; 7 - 2; 20 - 3; 40 - 4; 100 - 5.

ня $\epsilon'_{11,33}(T, \nu)$ при $T = T_c$ зменшується. вищих температур. Величина $\epsilon''_{11,33}(T, \nu)$ збільшується при $T = T_c$ з ростом частоти до $1.5 \cdot 10^{10} \text{ Hz}$. При вищих частотах максимальне значення $\epsilon''_{11,33}(T, \nu)$ зменшується і зміщується в область вищих температур.

Результати розрахунку кривих Коул - Коула (рис.2.10) свідчать про монодисперсність діелектричних вкладів у досліджуваних кри-

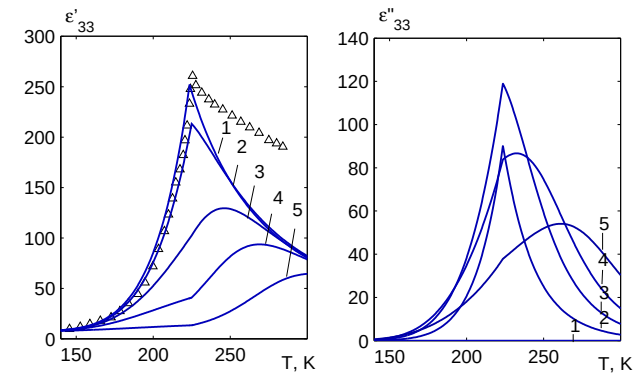


Рис. 2.9. Температурні залежності ϵ'_{33} and ϵ''_{33} кристала GPI при різних частотах ν (ГГц): 0.0 - 1, Δ [31]; 7 - 2; 20 - 3; 40 - 4; 100 - 5.

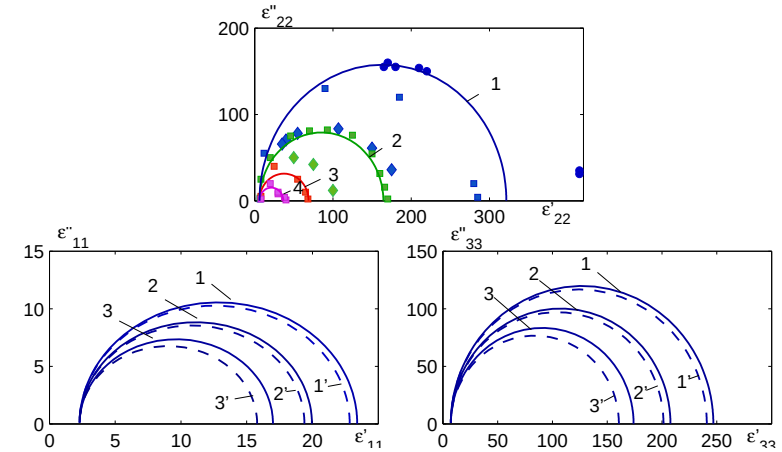


Рис. 2.10. Криві Коул - Коула (22) кристала GPI при різних $\Delta T(K)$: 1 - 1, $\blacksquare$ [39]; $\blacklozenge$ [2]; $\bullet$ [40]; 2 - 2, $\blacksquare$ [39]; $\blacklozenge$ [2]; 5 - 3, $\blacksquare$ [39]; 10 - 4, $\blacksquare$ [39]; а також криві Коул - Коула (11) і (33) при різних $\Delta T(K)$: 1 - 1; 10 - 2; 20 - 3; -1 - 1'; -10 - 2'; -20 - 3'.

сталах. Результати вимірювань кривих Коул - Коула для поздовжніх проникностей, наведені в роботах [39], [2] і [40], відрізняються між собою. Розраховані криві добре узгоджуються з результатами роботи [39] для поздовжньої проникності.

2.3. Вплив гідростатичного тиску на динамічні діелектричні характеристики кристала GPI

З виразу (2.11) видно, що динамічні діелектричні характеристики визначаються поведінкою статичних діелектричних характеристик χ_1^i, χ_2^i і відповідних часів релаксації τ_1^i, τ_2^i в системі. Числовий аналіз показує, що визначальним є лише один вклад в ці проникності ($\chi_2^i \gg \chi_1^i$).

Розглянемо спочатку поздовжні динамічні діелектричні характеристики. Як було встановлено в розділі 1, гідростатичний тиск понижує температуру фазового переходу T_c і дещо збільшує величину статичної проникності при фіксованій різниці температур $\Delta T = T - T_c$. А вплив гідростатичного тиску на час релаксації проілюстровано на рис.2.11 на температурних залежностях $(\tau_2^y)^{-1}$ при різних значеннях тиску p_h . Величина $(\tau_2^y)^{-1}$ зменшується при на-

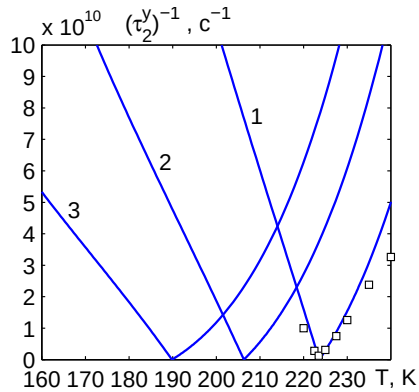


Рис. 2.11. Температурні залежності оберненого часу релаксації τ_2^{-1} при різних значеннях гідростатичного тиску p_h , (10^9 dyn/cm^2): 0 - а); 1.7 - б); 3 - в).

ближенні до температури фазового переходу і прямує до нуля при температурі $T = T_c$. Як видно з рис.2.11, гідростатичний тиск p_h понижує температуру фазового переходу T_c і зменшує величину $(\tau_2^y)^{-1}$ при фіксованому ΔT (криві 2, 3) порівняно з $(\tau_2^y)^{-1}$ без тиску (крива 1). З часом релаксації τ_2^y пов'язана характерна для даного кристала частота релаксації (soft relaxation mode) $\nu_s^y = (2\pi\tau_2^y)^{-1}$, яка умовно відділяє область низькочастотної і високочастотної динаміки.

Вплив гідростатичного тиску на динамічну проникність найкраще видно на частотних залежностях дійсної ϵ'_{22} і уявної ϵ''_{22} частин діелектричної проникності при різних відхиленнях від температури фазового переходу ΔT і при різних значеннях гідростатичного тиску p_h (рис.2.12). Залежності $\epsilon'_{22}(\nu)$ і $\epsilon''_{22}(\nu)$ при наявності тиску (криві

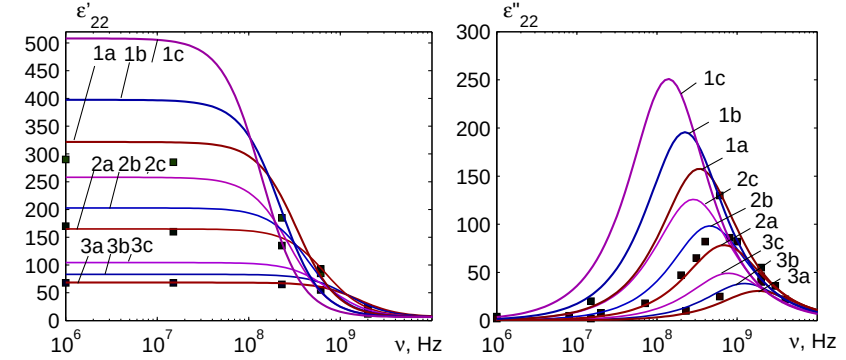


Рис. 2.12. Частотні залежності дійсної ϵ'_{22} і уявної ϵ''_{22} частин діелектричної проникності GPI при різних ΔT (K): 1 - 1, ■ [39] ; 2 - 2, ■ [39]; 5 - 3, ■ [39] і при різних значеннях гідростатичного тиску p_h , (кбар): 0 - а); 1.7 - б); 3 - в).

1b, 2b, 3b, 1c, 2c, 3c,) йдуть вище, ніж при відсутності тиску (криві 1a, 2a, 3a), внаслідок зростання статичної проникності з тиском. При зменшенні ΔT область дисперсії зсувається в бік нижчих частот внаслідок збільшення часу релаксації при наближенні до T_c . Крім того, криві $\epsilon'_{22}(\nu)$ і $\epsilon''_{22}(\nu)$ при наявності тиску (криві 1b, 2b) мають додатковий зсув у бік нижчих частот, пов'язаний зі збільшенням часу релаксації під дією тиску.

Гідростатичний тиск також проявляється на температурних залежностях динамічної проникності, головним чином у зсуві кривих $\epsilon'_{22}(T)$ і $\epsilon''_{22}(T)$ до нижчих температур внаслідок пониження з тиском температури T_c (рис.2.13). Крім того, при температурах, далеких від T_c завдяки малому часу релаксації криві $\epsilon'_{22}(T)$ близькі до статичних (криві 1a, 1b, а також 2a, 2b при великих ΔT), і тому при дії тиску мають дещо більші значення, ніж без тиску; а уявні частини $\epsilon''_{22}(T)$ близькі до нуля. Така поведінка більше помітна на температурних залежностях різниці проникності під тиском і без тиску $\epsilon_{22}(p_h) - \epsilon_{22}(0)$ (рис.2.14), де ця різниця є додатня при великих ΔT . При малих ΔT

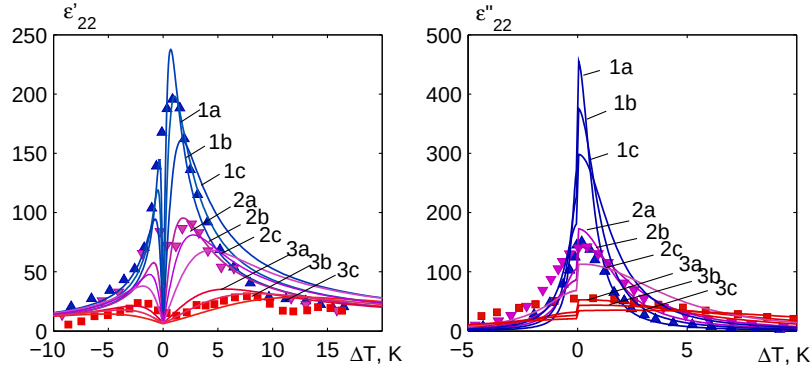


Рис. 2.13. Температурні залежності дійсної ε'_{22} і уявної ε''_{22} частин діелектричної проникності GPI при різних частотах ν (ГГц): 0.015 – 1, $\circ$ [39]; 0.23 – 2, Δ [39]; 0.61 – 3, ∇ [39]; 2 – 4, $\square$ [39] і при різних значеннях гідростатичного тиску p_h , (кбар): 0 – а); 1.7 – б); 3 – с).

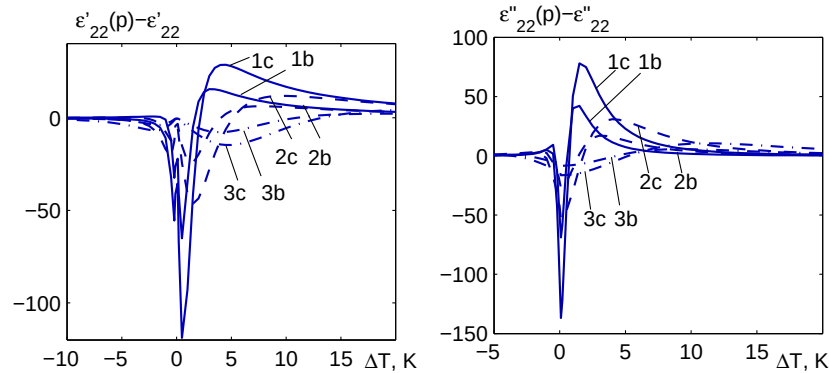


Рис. 2.14. The temperature dependences of difference $\varepsilon'_{22}(p_h) - \varepsilon'_{22}(0)$ and $\varepsilon''_{22}(p_h) - \varepsilon''_{22}(0)$ at different frequencies ν (GHz): 0.015 – 1; 0.23 – 2; 0.61 – 3 and at different values of pressures p_h , кбар: 1.7 – б); 3.0 – с).

внаслідок великого часу релаксації криві $\varepsilon'_{22}(T)$ йдуть нижче від статичних, аж до провалу поблизу T_c ; а в уявній частині $\varepsilon''_{22}(T)$ виникає пік поблизу T_c . Оскільки час релаксації з тиском збільшується, то криві $\varepsilon'_{22}(T)$ при наявності тиску йдуть нижче, ніж без тиску; а різниця $\varepsilon'_{22}(p_h) - \varepsilon'_{22}(0)$ стає від'ємною (рис.2.14).

Вплив гідростатичного тиску проявляється на баричних залежностях $\varepsilon'_{22}(p)$ і $\varepsilon''_{22}(p)$ (рис.2.15) у зростанні проникності з тиском при малих частотах (криві 1а, 2а, 3а, 2б, 3б, а також 1б для $\varepsilon''_{22}(p)$), а також у спаданні при великих частотах внаслідок збільшення з тиском часу релаксації.

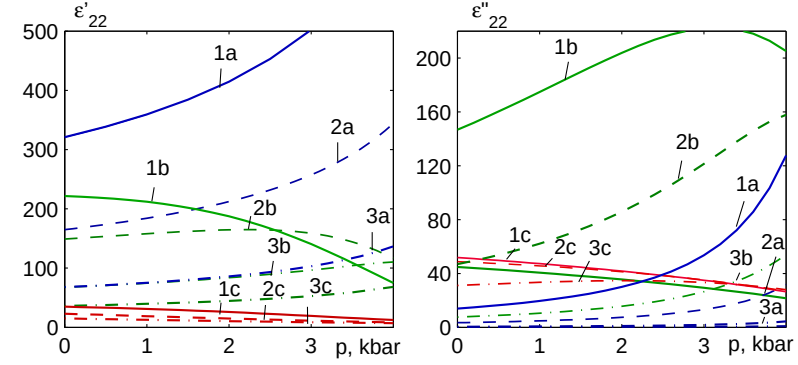


Рис. 2.15. Баричні залежності дійсної ε'_{22} і уявної ε''_{22} частин діелектричної проникності GPI при різних значеннях ΔT (K): 1.0 – 1; 2.0 – 2; 5.0 – 3 і при різних частотах ν (ГГц): 0.015 – а, 0.23 – б, 2 – с.

Тепер зупинимось на поперечних динамічних характеристиках. В роботі [19] встановлено, що гідростатичний тиск дещо збільшує величину поперечної статичної проникності при фіксованій різниці температур $\Delta T = T - T_c$. А вплив гідростатичного тиску на поперечні часи релаксації представлено на рис.2.16. Поперечні часи релаксації

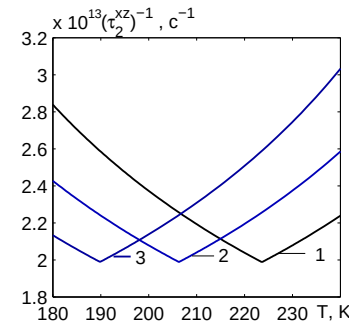


Рис. 2.16. Температурні залежності оберненого часу релаксації τ_1^{-1} при різних значеннях гідростатичного тиску p_h , (10^9 dyn/cm^2): 0 – а); 1.7 – б); 3 – с).

τ_2^x і τ_2^z розраховані при тих же α , що і поздовжні τ_2^y . Вони є менші ніж поздовжні і також збільшуються при наближенні до темпера-

тури фазового переходу. Поперечні часи релаксації $\tau_2^{x,z}$ на відміну від τ_2^y є скінченими при $T = T_c$. Як видно з рисунка, $\tau_2^{x,z}$ також збільшуються під дією гідростатичного тиску.

Частотні залежності дійсних і уявних частин поперечних діелектричних проникностей $\epsilon_{11}(\nu)$ (рис.2.17) і $\epsilon_{33}(\nu)$ (рис.2.18) при різних ΔT якісно подібні до частотних залежностей $\epsilon_{22}(\nu)$, але

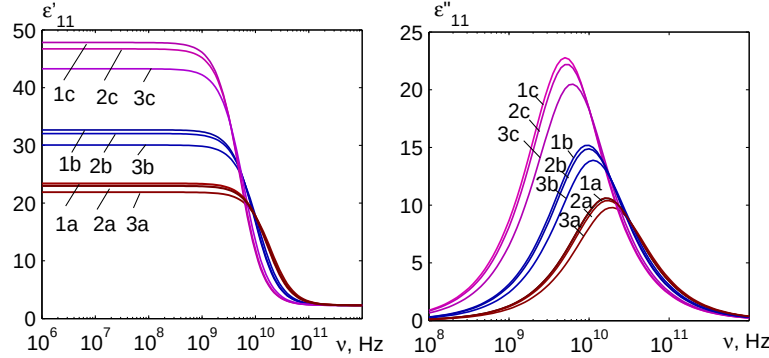


Рис. 2.17. Частотні залежності дійсної ϵ'_{11} і уявної ϵ''_{11} частин діелектричної проникності GPI при різних ΔT (K): 1 - 1; 5 - 2; 10 - 3 і при різних значеннях тиску p_h , (кбар): 0 - а); 1.7 - б); 3 - с).

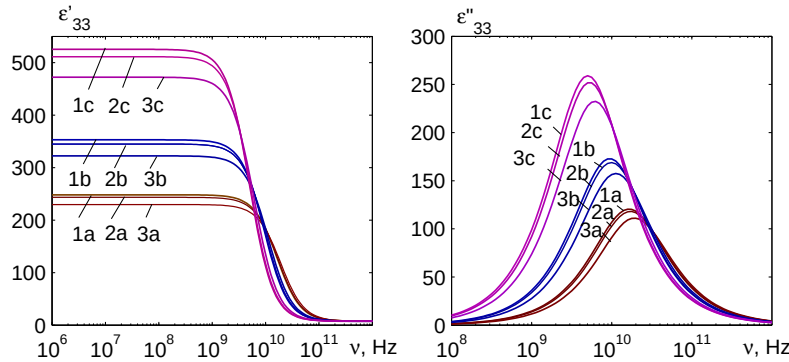


Рис. 2.18. Частотні залежності дійсної ϵ'_{33} і уявної ϵ''_{33} частин діелектричної проникності GPI при різних ΔT (K): 1 - 1; 5 - 2; 10 - 3 і при різних значеннях тиску p_h , (кбар): 0 - а); 1.7 - б); 3 - с).

область дисперсії існує при вищих частотах і слабше міняється з температурою. А вплив гідростатичного тиску на частотні залежності

$\epsilon_{11}(\nu)$ і $\epsilon_{33}(\nu)$ є подібним до впливу цього тиску на поздовжні проникності $\epsilon_{22}(\nu)$. Тобто криві $\epsilon_{11}(\nu)$ і $\epsilon_{33}(\nu)$ під дією тиску йдуть вище від кривих без тиску і зсуваються в бік нижчих частот внаслідок збільшення часу релаксації з тиском.

Вплив гідростатичного тиску на температурні залежності $\epsilon_{11}(T)$ (рис.2.19) і $\epsilon_{33}(T)$, (рис.2.20) також є подібним до впливу цього ти-

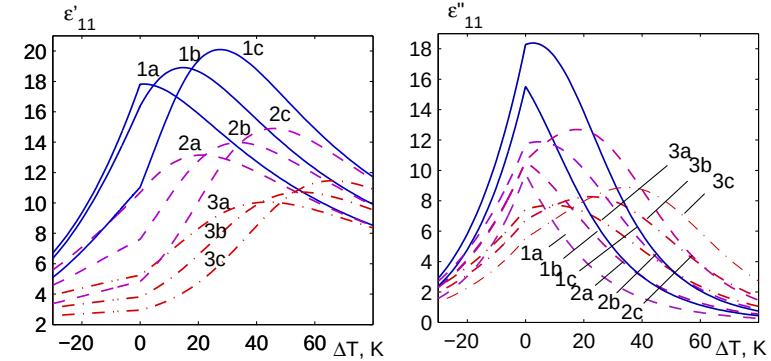


Рис. 2.19. Температурні залежності дійсної ϵ'_{11} і уявної ϵ''_{11} частин діелектричної проникності GPI при різних частотах ν (МГц): 10000 - 1; 20000 - 2; 40000 - 3 і при різних значеннях гідростатичного тиску p_h , (кбар): 0 - а); 1.7 - б); 3 - с).

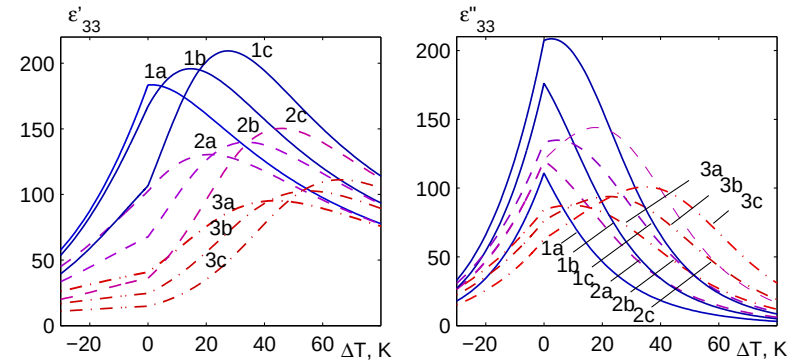


Рис. 2.20. Температурні залежності дійсної ϵ'_{33} і уявної ϵ''_{33} частин діелектричної проникності GPI при різних частотах ν (МГц): 10000 - 1; 20000 - 2; 40000 - 3 і при різних значеннях гідростатичного тиску p_h , (кбар): 0 - а); 1.7 - б); 3 - с).

ску на поздовжні проникності $\varepsilon_{22}(T)$. Тобто при малих частотах і при температурах, далеких від T_c завдяки малому часу релаксації криві $\varepsilon'_{11}(T)$ і $\varepsilon'_{33}(T)$ близькі до статичних (криві 1a, 1b, 1c, а також 2a, 2b, 2c при великих ΔT), і тому при дії тиску мають дещо більші значення, ніж без тиску. Це також видно на температурних залежностях різниці $\varepsilon_{11}(p_h) - \varepsilon_{11}(0)$ (рис.2.21). Ця різниця є додатня при великих ΔT . При наближенні до температури T_c час релаксації

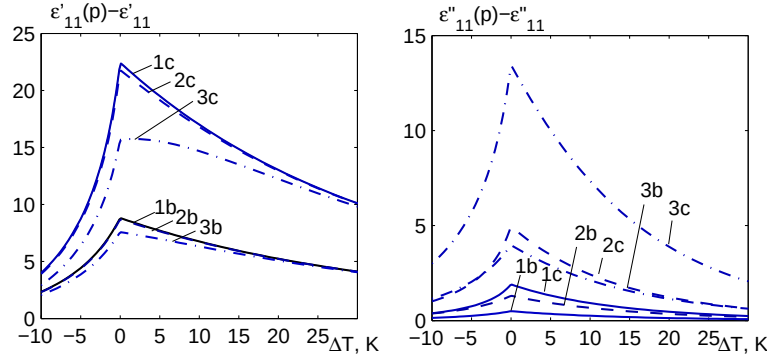


Рис. 2.21. The temperature dependences of difference $\varepsilon'_{11}(p_h) - \varepsilon'_{11}(0)$ and $\varepsilon''_{11}(p_h) - \varepsilon''_{11}(0)$ at different frequencies ν (GHz): 1 – 1; 2 – 2; 4 – 3 and at different values of pressures p_h , кбар: 1.7 – b; 3.0 – c.

зростає, в результаті чого криві $\varepsilon'_{11}(T)$ і $\varepsilon'_{33}(T)$ все більше відхиляються донизу; а уявні частини $\varepsilon''_{11}(T)$ і $\varepsilon''_{33}(T)$ зростають. Оскільки час релаксації з тиском збільшується, то криві $\varepsilon'_{11}(T)$ і $\varepsilon'_{33}(T)$ при наявності тиску йдуть нижче, ніж без тиску.

Баричні залежності дійсної ε'_{11} і уявної ε''_{11} частин діелектричної проникності GPI при різних ΔT і при різних значеннях частот ν наведені на рис.2.22. Характер залежності дійсної ε'_{33} і уявної ε''_{33} частин діелектричної проникності GPI від гідростатичного тиску є аналогічним до закономірностей впливу цього тиску на ε'_{11} і ε''_{11} , однак числові значення ε_{33} в ~ 10 разів більші, ніж ε_{11} (рис.2.23).

При великих значеннях ΔT і дорелакційних частотах збільшення гідростатичного тиску приводить до лінійного зростання проникностей ε'_{11} і ε'_{33} . В області же релаксацийних частот при збільшенні гідростатичного тиску проникності практично не змінюються. При частотах більших за релаксацийні частоти збільшення тиску зумовлює незначне зменшення проникностей.

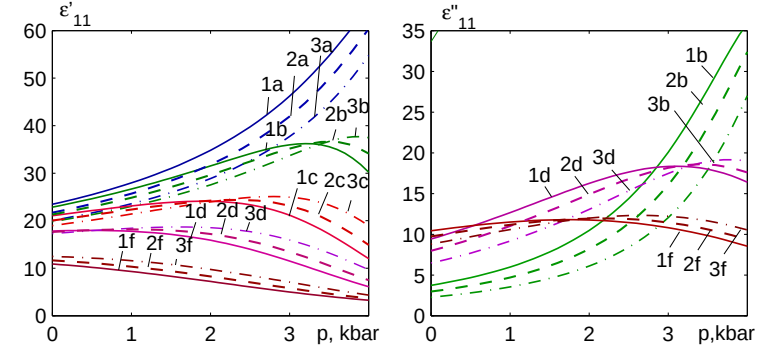


Рис. 2.22. Баричні залежності дійсної ε'_{11} і уявної ε''_{11} частин діелектричної проникності GPI при різних значеннях $\Delta T(K)$: 1.0 – 1; 5.0 – 2; 10.0 – 3 і при різних частотах ν (ГГц): 1.0 – а, 3.0 – b, 6.0 – c; 10 – d; 20 – f.

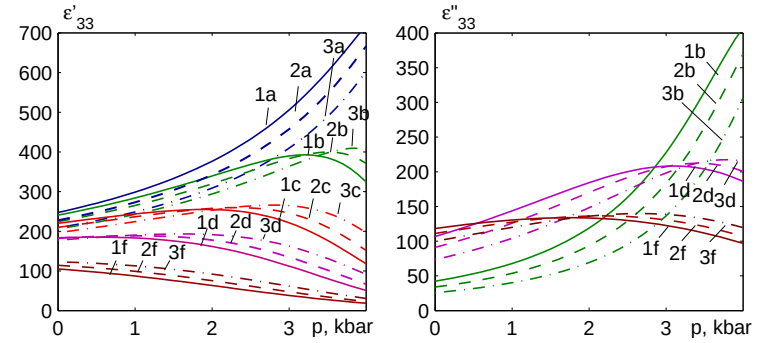


Рис. 2.23. Баричні залежності дійсної ε'_{33} і уявної ε''_{33} частин діелектричної проникності GPI при різних значеннях $\Delta T(K)$: 1.0 – 1; 5.0 – 2; 10.0 – 3 і при різних частотах ν (ГГц): 1.0 – а, 3.0 – b, 6.0 – c; 10 – d; 20 – f.

Результати розрахунку кривих Коул - Коула при різних ΔT при відсутності тиску і при різних значеннях гідростатичного тиску p_h (рис.2.24) свідчать про монодисперсність діелектричних проникностей GPI. Для всіх випадків радіуси півкіл Коул - Коула збільшуються при наближенні до температури T_c і при збільшенні тиску.

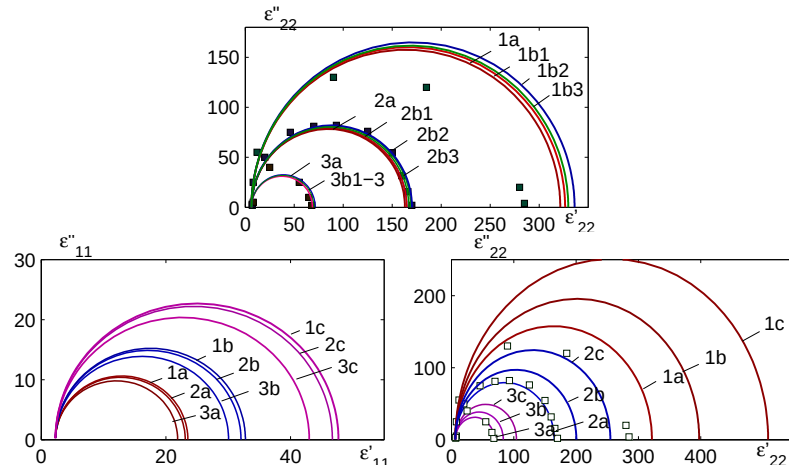


Рис. 2.24. Криві Коул - Коула при різних ΔT (K): 1 - 1, $\square$ [39] ; 2 - 2, $\square$ [39]; 5 - 3, $\square$ [39] і при різних значеннях гідростатичного тиску p_h , (кбар): 0 - а); 1.7 - б); 3 - с).

2.4. Вплив одновісних тисків на динамічні діелектричні характеристики кристала GPI

З виразу (2.11) видно, що динамічні діелектричні характеристики визначаються поведінкою статичних діелектричних характеристик χ_1^i, χ_2^i і відповідних часів релаксації τ_1^i, τ_2^i в системі. Числовий аналіз показує, що визначальним є лише один вклад в ці проникності ($\chi_2^i \gg \chi_1^i$).

Розглянемо спочатку поздовжні динамічні діелектричні характеристики. В роботі [19] встановлено, що одновісні тиски понижують температуру фазового переходу T_c і дещо збільшують величину статичної проникності при фіксованій різниці температур $\Delta T = T - T_c$.

А вплив одновісних тисків на час релаксації проілюстровано на рис.2.25 на температурних залежностях $(\tau_2^y)^{-1}$ при різних значеннях тисків p_i .

Величина $(\tau_1^y)^{-1}$ зменшується при наближенні до температури фазового переходу і прямує до нуля при температурі $T = T_c$. Як видно з рис.2.25, одновісні тиски p_i понижують температуру фазового

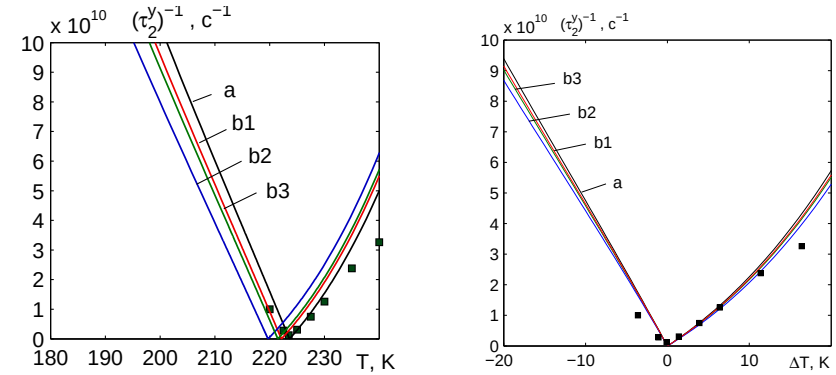


Рис. 2.25. Температурна залежність оберненого часу релаксації $(\tau_2^y)^{-1}$ при різних значеннях одновісних тисків p_i , (10^9 dyn/cm^2): 0.0 - а, $\blacksquare$ [39]; 0.8 - b1, b2, b3.

переходу T_c і зменшують величину $(\tau_1^y)^{-1}$ при фіксованому ΔT (криві b1, b2, b3) порівняно з $(\tau_1^y)^{-1}$ без тиску (крива а). Відзначимо, що на цьому рисунку і на всіх рисунках нижче чорний колір кривих відповідає нульовому тиску, червоний - тиску p_1 , синій - p_2 , зелений - p_3 . З часом релаксації τ_2^y пов'язана характерна для даного кристала частота релаксації (soft relaxation mode) $\nu_s^y = (2\pi\tau_2^y)^{-1}$, яка умовно відділяє область низькочастотної і високочастотної динаміки.

Вплив одновісних тисків на динамічну проникність найкраще видно на частотних залежностях дійсної ϵ'_{22} і уявної ϵ''_{22} частин діелектричної проникності при різних відхиленнях від температури фазового переходу ΔT і при різних одновісних тисках p_i зображені на рис.2.26. Залежності $\epsilon'_{22}(\nu)$ і $\epsilon''_{22}(\nu)$ при наявності тисків (криві 1bi, 2bi) йдуть вище, ніж при відсутності тиску (криві 1a, 2a), внаслідок зростання статичної проникності з тиском. При зменшенні ΔT область дисперсії зсувається в бік нижчих частот внаслідок збільшення часу релаксації при наближенні до T_c . Крім того, криві $\epsilon'_{22}(\nu)$ і $\epsilon''_{22}(\nu)$ при наявності тисків (криві 1bi, 2bi) мають додатковий зсув у бік нижчих частот, пов'язаний зі збільшенням часу релаксації під дією тисків.

Одновісні тиски також проявляються на температурних залежностях динамічної проникності, головним чином у зсуві кривих $\epsilon'_{22}(T)$ і $\epsilon''_{22}(T)$ до нижчих температур внаслідок пониження з тиском температури T_c (рис.2.27). Крім того, при температурах, далеких від T_c

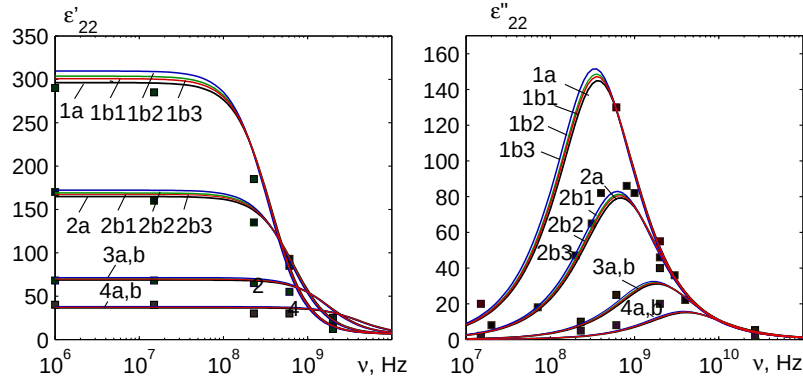


Рис. 2.26. Частотні залежності дійсної ϵ'_{22} і уявної ϵ''_{22} частин діелектричної проникності GPI при різних $\Delta T, K$: 1.1 – 1; 2.0 – 2; 5.0 – 3; 10.0 – 4 і при різних одновісних тисках p_i ($i=1,2,3$)($10^9 \frac{\text{дин}}{\text{см}^2}$) при значеннях 0.0 - а, ■ [39] і 0.8 - b1, b2, b3.

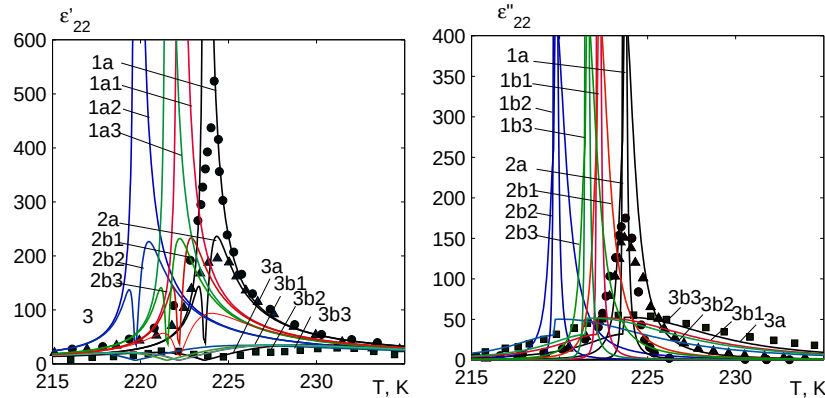


Рис. 2.27. Температурні залежності дійсної ϵ'_{22} і уявної ϵ''_{22} частин діелектричної проникності GPI при різних частотах ν (ГГц): 0.015 – 1; 0.230 – 2; 20.0 – 3 і різних одновісних тисках p_i ($i=1,2,3$)($10^9 \frac{\text{дин}}{\text{см}^2}$) при значеннях 0.0 - а, ●, ▲, ■ [39] і 0.8 - b1.

завдяки малому часу релаксації криві $\epsilon'_{22}(T)$ близькі до статичних (криві 1a, 1b1, а також 2a, 2b1 при великих ΔT), і тому при дії тисків

мають дещо більші значення, ніж без тиску; а уявні частини $\epsilon''_{22}(T)$ близькі до нуля. Така поведінка більше помітна на температурних залежностях різниці проникності під тиском і без тиску $\epsilon_{22}(p_i) - \epsilon_{22}(0)$ (рис.2.28, 2.29), де ця різниця є додатня при великих ΔT .

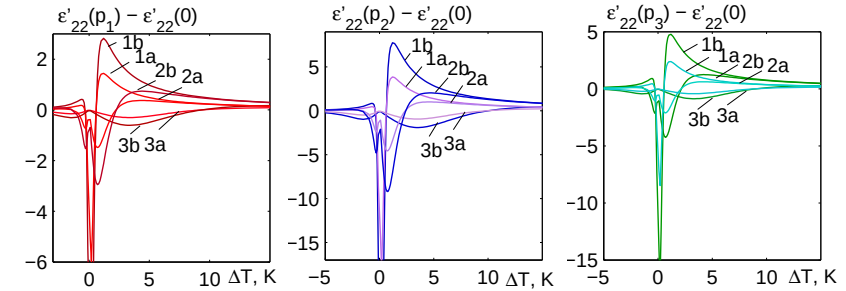


Рис. 2.28. Температурні залежності різниці $\epsilon'_{22}(p_i) - \epsilon'_{22}(0)$ проникностей GPI при різних частотах ν (ГГц): 0.1 – 1; 0.4 – 2; 2.0 – 3 і при значеннях одновісних тисків p_i , $10^9 \frac{\text{дин}}{\text{см}^2}$: 0.4 - а; 0.8 - b.

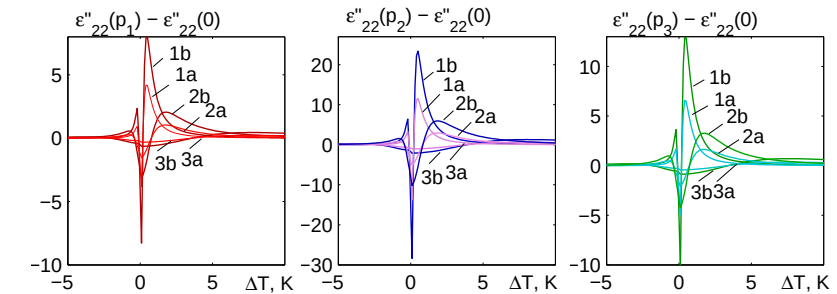


Рис. 2.29. Температурні залежності різниці $\epsilon''_{22}(p_i) - \epsilon''_{22}(0)$ проникностей GPI при різних частотах ν (ГГц): 0.1 – 1; 0.4 – 2; 2.0 – 3 і при значеннях одновісних тисків p_i , $10^9 \frac{\text{дин}}{\text{см}^2}$: 0.4 - а; 0.8 - b.

При малих ΔT внаслідок великого часу релаксації криві $\epsilon'_{22}(T)$ йдуть нижче від статичних, аж до провалу поблизу T_c ; а в уявній частині $\epsilon''_{22}(T)$ виникає пік поблизу T_c . Оскільки час релаксації з тиском збільшується, то криві $\epsilon'_{22}(T)$ при наявності тисків йдуть нижче, ніж без тиску; а різниця $\epsilon'_{22}(p_i) - \epsilon'_{22}(0)$ стає від'ємною (рис.2.28).

Вплив одновісних тисків проявляється на баричних залежностях $\varepsilon'_{22}(p)$ і $\varepsilon''_{22}(p)$ (рис.2.30) у зростанні проникності з тиском при малих частотах (криві 1aі, 2aі, 3aі, 2bі, 3bі, а також 1bі для $\varepsilon''_{22}(p)$), а також у спаданні при великих частотах внаслідок збільшення з тиском часу релаксації.

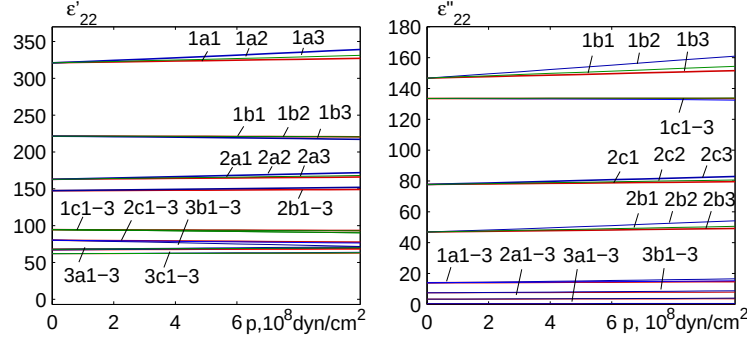


Рис. 2.30. Баричні залежності дійсної ε'_{22} і уявної ε''_{22} частин діелектричної проникності GPI при різних $\Delta T, K$: 1.0 – 1; 2.0 – 2; 5.0 – 3, при різних частотах $\nu(10^9 \text{ Гц})$: 0.015 – а; 0.230 – б; 0.610 – с; 20.0 – д і при різних одновісних тисках $p_i, (i=1,2,3)$.

Слід відзначити, що найпомітніший вплив на розраховані фізичні характеристики GPI спричиняє одновісний тиск p_2 , а найменший вплив – тиск p_1 .

Тепер зупинимось на поперечних динамічних характеристиках. В роботі [19] встановлено, що одновісні тиски дещо збільшують величину поперечної статичної проникності при фіксованій різниці температур $\Delta T = T - T_c$. А вплив одновісних тисків на поперечні часи релаксації представлено на рис.2.31. Поперечні часи релаксації τ_2^x і τ_2^z розраховані при тих же α , що і поздовжні τ_2^y . Вони є менші ніж поздовжні і також збільшуються при наближенні до температури фазового переходу. Поперечні часи релаксації $\tau_2^{x,z}$ на відміну від τ_2^y є скінченими при $T = T_c$. Як видно з рисунка, $\tau_2^{x,z}$ також збільшуються під дією одновісних тисків.

Частотні залежності дійсних і уявних частин поперечних діелектричних проникностей $\varepsilon_{11}(\nu)$ (рис.2.32) і $\varepsilon_{33}(\nu)$ (рис.2.33) при різних ΔT якісно подібні до частотних залежностей $\varepsilon_{22}(\nu)$, але область дисперсії існує при вищих частотах і слабше міняється з температурою. А вплив одновісних тисків на частотні залежності $\varepsilon_{11}(\nu)$ і $\varepsilon_{33}(\nu)$

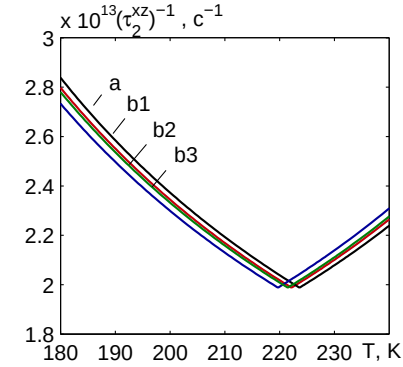


Рис. 2.31. Температурна залежність оберненого часу релаксації $(\tau_2^{xz})^{-1}$ при різних значеннях одновісних тисків $p_i, (10^9 \text{ dyn/cm}^2)$: 0.0 – а; 0.8 – b1, b2, b3.

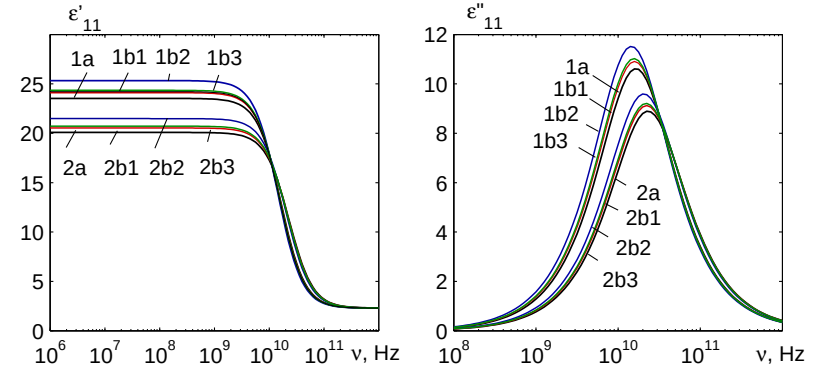


Рис. 2.32. Частотні залежності дійсної ε'_{11} і уявної ε''_{11} частин діелектричної проникності GPI при різних $\Delta T, K$: 1 – 1; 10 – 2 і при різних одновісних тисках p_i ($i=1,2,3$) ($10^9 \frac{\text{дин}}{\text{см}^2}$) при значеннях 0.0 – а і 0.8 – bі.

є подібним до впливу цих тисків на поздовжні проникності $\varepsilon_{22}(\nu)$. Тобто криві $\varepsilon_{11}(\nu)$ і $\varepsilon_{33}(\nu)$ під дією тисків йдуть вище від кривих без тиску і зсуваються в бік нижчих частот внаслідок збільшення часу релаксації з тиском.

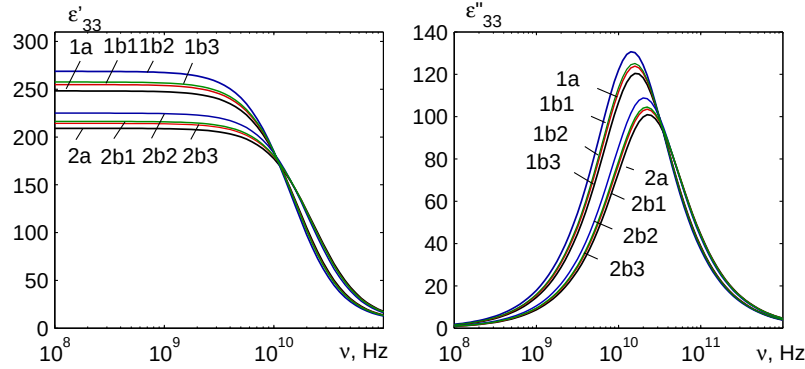


Рис. 2.33. Частотні залежності дійсної ϵ'_{33} і уявної ϵ''_{33} частин діелектричної проникності GPI при різних $\Delta T, K$: 1 – 1; 10 – 2 і при різних одновісних тисках p_i ($i=1,2,3$) ($10^9 \frac{\text{дин}}{\text{см}^2}$) при значеннях 0.0 - а і 0.8 - бі.

Вплив одновісних тисків на температурні залежності $\epsilon_{11}(T)$ (рис.2.34) і $\epsilon_{33}(T)$, (рис.2.35) також є подібним до впливу цих тисків на поздовжні проникності $\epsilon_{22}(T)$. Тобто при малих частотах і при

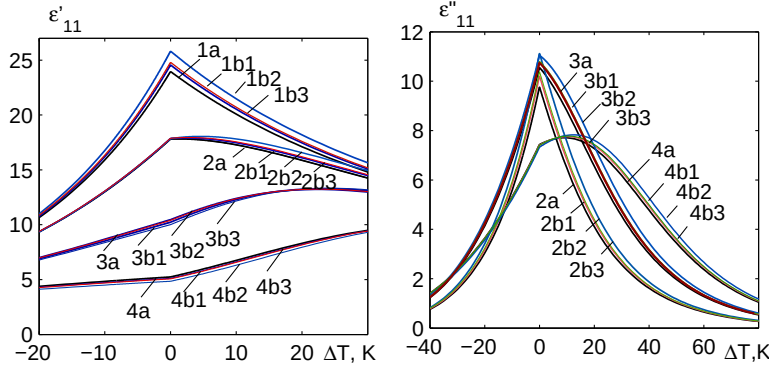


Рис. 2.34. Температурні залежності дійсної ϵ'_{11} і уявної ϵ''_{11} частин діелектричної проникності GPI при різних частотах ν (Гц): 0 - 1; 10 - 2; 20 - 3; 40 - 4 і різних одновісних тисках p_i ($i=1,2,3$) ($10^9 \frac{\text{дин}}{\text{см}^2}$) при значеннях 0.0 - а і 0.8 - бі.

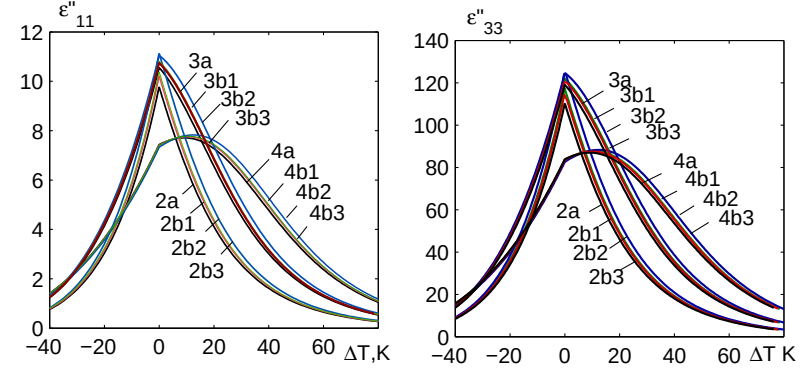


Рис. 2.35. Температурні залежності дійсної ϵ'_{33} і уявної ϵ''_{33} частин діелектричної проникності GPI при різних частотах ν (Гц): 0 - 1; 10 - 2; 20 - 3; 40 - 4 і різних одновісних тисках p_i ($i=1,2,3$) ($10^9 \frac{\text{дин}}{\text{см}^2}$) при значеннях 0.0 - а і 0.8 - бі.

температурах, далеких від T_c завдяки малому часу релаксації криві $\epsilon'_{11}(T)$ і $\epsilon'_{33}(T)$ близькі до статичних (криві 1а, 1бі, а також 2а, 2бі при великих ΔT), і тому при дії тисків мають дещо більші значення, ніж без тиску. Це також видно на температурних залежностях різниці $\epsilon_{11}(p_i) - \epsilon_{11}(0)$ (рис.2.36, 2.37). Ця різниця є додатня при великих ΔT . При наближенні до температури T_c час релаксації зростає, в ре-

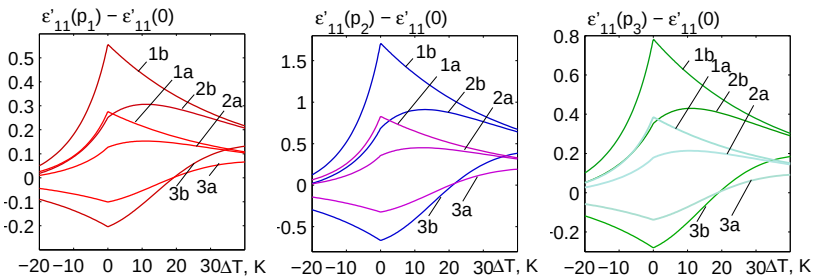


Рис. 2.36. Температурні залежності різниці $\epsilon'_{11}(p_i) - \epsilon'_{11}(0)$ проникностей GPI при різних частотах ν (Гц): 1.0 - 1; 6.0 - 2; 20.0 - 3 і при значеннях одновісних тисків p_i , $10^9 \frac{\text{дин}}{\text{см}^2}$: 0.4 - а; 0.8 - б.

зультаті чого криві $\epsilon'_{11}(T)$ і $\epsilon'_{33}(T)$ все більше відхиляються донизу;

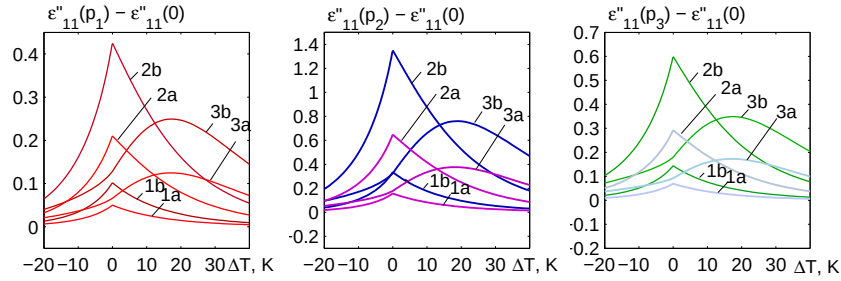


Рис. 2.37. Температурні залежності різниці $\varepsilon''_{11}(p_i) - \varepsilon''_{11}(0)$ проникностей GPI при різних частотах ν (ГГц): 1.0 - 1; 6.0 - 2; 20.0 - 3 і при значеннях одинісних тисків p_i , $10^9 \frac{\text{дин}}{\text{см}^2}$: 0.4 - а; 0.8 - б.

а уявні частини $\varepsilon''_{11}(T)$ і $\varepsilon''_{33}(T)$ зростають. Оскільки час релаксації з тиском збільшується, то криві $\varepsilon'_{11}(T)$ і $\varepsilon'_{33}(T)$ при наявності тисків йдуть нижче, ніж без тиску.

Баричні залежності дійсної ε'_{11} і уявної ε''_{11} частин діелектричної проникності GPI при різних ΔT і при різних значеннях частот ν наведені на рис.2.38. Характер залежності дійсної ε'_{33} і уявної ε''_{33}

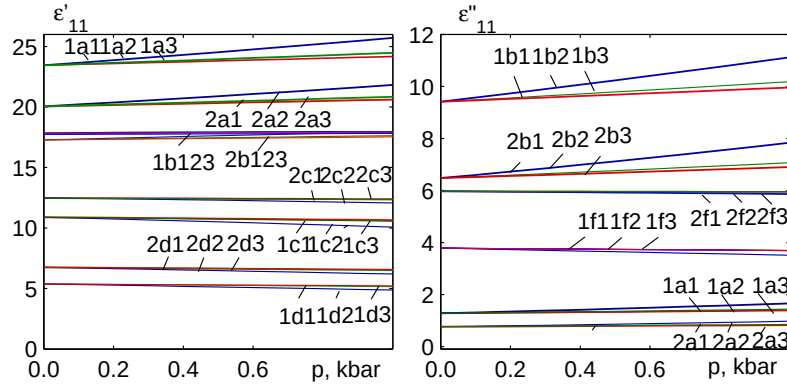


Рис. 2.38. Баричні залежності дійсної ε'_{11} і уявної ε''_{11} частин діелектричної проникності GPI при різних $\Delta T, K$: 1 - 1; 10 - 2, при різних частотах ν (10^9 ГГц): 1,0 - а; 10,0 - б; 20,0 - с; 40,0 - д; 60,0 - ф і при різних одинісних тисках p_i , ($i=1,2,3$).

частин діелектричної проникності GPI від одинісних тисків є аналогічним до закономірностей впливу цього тиску на ε'_{11} і ε''_{11} , однак числові значення ε_{33} в ~ 10 разів більші, ніж ε_{11} . При великих значеннях ΔT і дорелакційних частотах збільшення одинісних тисків приводить до лінійного зростання проникностей ε'_{11} і ε'_{33} . В області же релаксаційних частот при збільшенні одинісних тисків проникності практично не змінюються. При частотах більших за релаксаційні частоти збільшення тиску зумовлює незначне зменшення проникностей.

Результати розрахунку кривих Коул - Коула при різних ΔT при відсутності тисків і при одинісних тисках (рис.2.39) свідчать про монодисперсність діелектричних проникностей GPI. Для всіх випадків

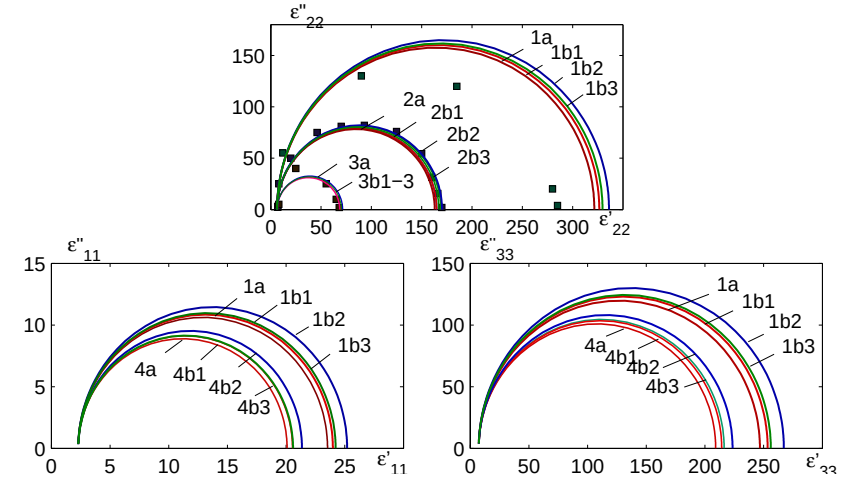


Рис. 2.39. Криві Коул - Коула при різних $\Delta T(K)$: 1 - 1, ■ [39]; 2 - 2, ■ [39]; 5 - 3, ■ [39]; 10 - 4 і при різних значеннях одинісних тисків p_i , (10^9dyn/cm^2): 0.0 - а; 0.8 - б.

радіуси півкіл Коул - Коула збільшуються при наближенні до температури T_c і при збільшенні тисків.

2.5. Висновки

Встановлено, що динамічна діелектрична проникність при низьких частотах поводить ся як статична; при частотах, співмірних з оберненим часом релаксації спостерігається релаксаційна дисперсія; а при високих частотах проявляється лише гратковий вклад в проникність. Область поздовжньої дисперсії в GPI при наближенні температури до точки фазового переходу зсувається до низьких частот, що пов'язано зі значним зростанням часу релаксації при наближенні до температури T_c . Область поперечної дисперсії лежить при вищих частотах і слабо залежить від температури.

Отримано задовільну згоду теоретичних результатів з експериментальними даними для поздовжньої проникності за винятком низькочастотної області у впорядкованій фазі, оскільки запропонована теорія не приймає до уваги доменні процеси, які в згаданій частотній області можуть давати вклад.

Вплив гідростатичного та одновісних тисків на діелектричні властивості проявляється у пониженні температури фазового переходу, збільшенні статичних діелектричних проникностей та збільшенні часу релаксації. Це призводить до збільшення динамічної проникності на дорелаксаційних частотах та зменшення проникності на частотах області дисперсії. При цьому динамічні проникності мають монодисперсний характер. Гідростатичний тиск помітніше, ніж одновісні, впливає на розраховані характеристики. Серед одновісних же найсильніше впливає тиск p_2 , а найслабше – тиск p_1 . Отримані результати мають характер передбачень і можуть служити стимулом для подальших експериментальних досліджень.

Розділ 3

ПОЛЬОВІ ТА ДЕФОРМАЦІЙНО-ПОЛЬОВІ ЕФЕКТИ В КРИСТАЛІ GPI

3.1. Вплив поперечних полів E_1 і E_3 на фазові переходи та термодинамічні характеристики сегнетоактивних матеріалів GPI

В даному параграфі ми детально зупинимось на результатах дослідження польових і деформаційних ефектів у GPI на основі представлених в першому розділі теоретичних результатів.

Температурні залежності параметрів впорядкування при різних значеннях полів E_1 або E_3 зображено на рис. 3.1 і 3.2. При відсутно-

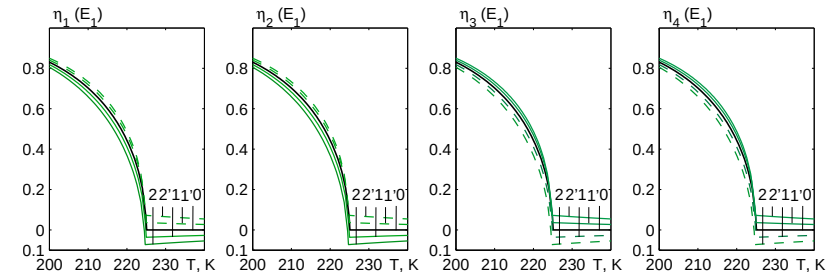


Рис. 3.1. Залежність від електричного поля E_1 параметрів порядку η_f кристала GPI при різних значеннях електричного поля E_1 (MV/m): 0 - 0; 2 - 1; -2 - 1'; 4 - 2; -4 - 2'.

сті електричних полів середні значення псевдоспінів $\eta_1 = \eta_3$, $\eta_2 = \eta_4$ в сегнетоелектричній фазі, і $\eta_1 = \eta_2 = \eta_3 = \eta_4 = 0$ в парафазі.

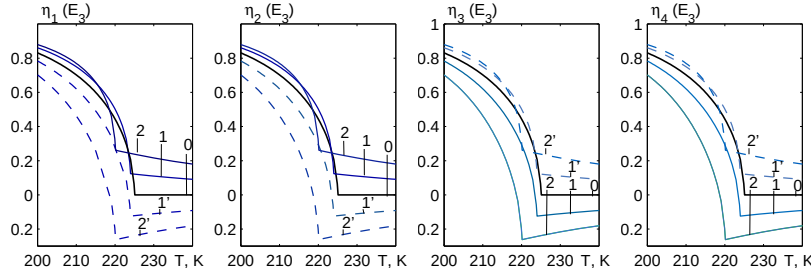


Рис. 3.2. Залежність від електричного поля E_3 параметрів порядку η_f кристала GPI при різних значеннях електричного поля E_1 (MV/m): 0 - 0; 2 - 1; -2 - 1'; 4 - 2; -4 - 2'.

Електричне поле $E_1 > 0$ незначно розщеплює середні значення псевдоспінів в сегнетофазі, і значно помітніше в парафазі. В парафазі $\eta_1 = \eta_2 < 0$, $\eta_3 = \eta_4 > 0$. Збільшення поля E_1 приводить до зменшення параметрів η_1, η_2 та зростання η_3, η_4 . У випадку $E_1 < 0$, в параелектричній фазі $\eta_1 = \eta_2 > 0$, $\eta_3 = \eta_4 < 0$.

Прикладання електричного поля E_3 теж приводить до розщеплення значень псевдоспінів, але значно помітніше, ніж поле E_1 . При цьому в параелектричній фазі $\eta_1 = \eta_2 > 0$, $\eta_3 = \eta_4 < 0$. Збільшення поля E_3 в сегнетофазі призводить до зростання параметрів η_1, η_2 та зменшення η_3, η_4 . При $E_3 < 0$, у параелектричній фазі $\eta_1 = \eta_2 < 0$, $\eta_3 = \eta_4 > 0$.

В результаті розщеплення параметрів η_1 і η_3 під дією поперечних полів симетрія кристала понижується з моноклінної C_{2h} до триклінної C_{1h} , тобто зникає вісь другого порядку, паралельна напрямку спонтанної поляризації. В результаті виникають зсувні деформації ε_4 і ε_6 (рис.3.3).

Залежності температури переходу T_c від напруженостей полів E_1 і E_3 і від квадратів цих полів приведені на рис. 3.4 і 3.5, відповідно. Із ростом полів E_1 і E_3 температури фазового переходу T_c понижаються, особливо помітно при полі E_3 . Як видно, залежність $T_c(E_{1,3})$ має характер близький до квадратичного (див. [15]) і при полях до 4 МВ/м їх можна представити наступним чином:

$$T_c(E_1) = T_c - k_1^T E_1^2, \quad T_c(E_3) = T_c - k_3^T E_3^2,$$

де $k_1^T = 0.025 \text{ К} \cdot \text{м}^2 / \text{МВ}^2$, $k_3^T = 0.3325 \text{ К} \cdot \text{м}^2 / \text{МВ}^2$.

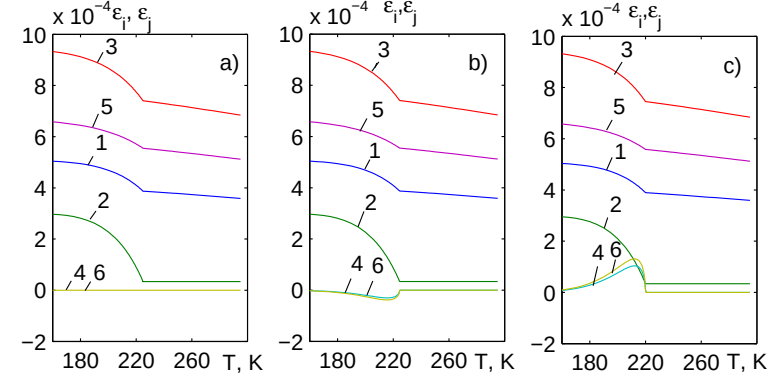


Рис. 3.3. Температурні залежності деформацій кристала GPI при різних електричних полях $E_i = 4 \text{ МВ/м}$: а) - 0; б) - E_1 ; в) - E_3 ; $\varepsilon_1 - 1$; $\varepsilon_2 - 2$; $\varepsilon_3 - 3$; $\varepsilon_4 - 4$; $\varepsilon_5 - 5$; $\varepsilon_6 - 6$.

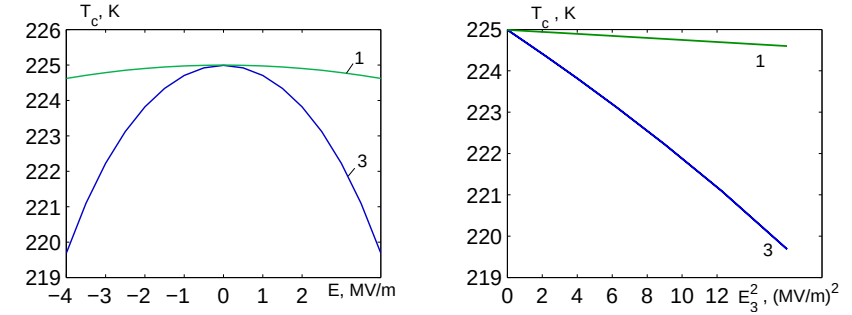


Рис. 3.4. Залежність температури переходу T_c кристала GPI від електричних полів E_1 (крива 1) і E_3 (крива 3).

Рис. 3.5. Залежність температури переходу T_c від квадратів полів E_1 і E_3 .

На рис. 3.6 зображено температурні залежності компонент поляризації P_i при різних значеннях поля E_1 , а на рис. 3.7 - при різних значеннях поля E_3 . З ростом напруженості поля E_1 спонтанна поляризація P_2 незначно зменшується і збільшується індукована полем поляризація P_1 . Індукована полем E_1 поляризація P_3 є від'ємною і за

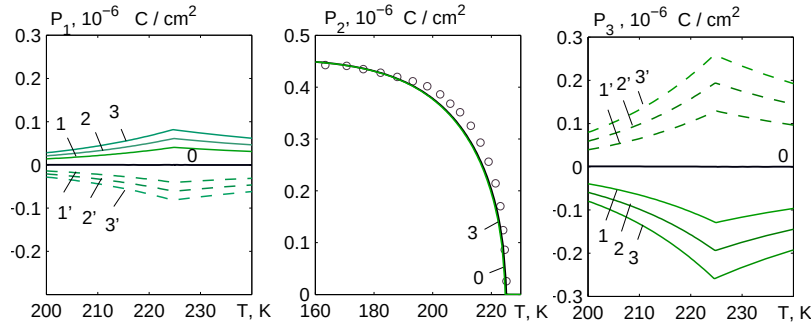


Рис. 3.6. Температурні залежності компонент поляризації P_1 , P_2 , P_3 кристала GPI при різних значеннях поля E_1 (МВ/м): 0.0 – 1; 1.0 – 2; 2.0 – 3; 3.0 – 4; 4.0 – 5; -2.0 – 3'; -3.0 – 4'; -4.0 – 5'; $\circ$ – експериментальні дані [30].

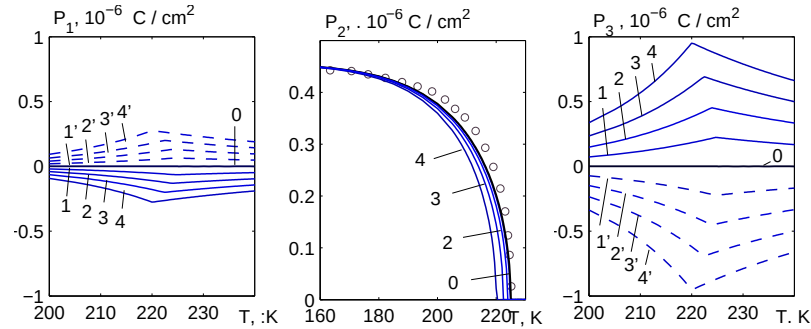


Рис. 3.7. Температурні залежності компонент поляризації P_1 , P_2 , P_3 кристала GPI при різних значеннях поля E_3 (МВ/м): 0.0 – 1; 1.0 – 2; 2.0 – 3; 3.0 – 4; 4.0 – 5; -1.0 – 2'; -2.0 – 3'; -3.0 – 4'; -4.0 – 5'; $\circ$ – експериментальні дані [30].

абсолютною величиною в три рази більша за P_1 . При полях $E_1 < 0$, компоненти P_1 і P_3 міняють знак на протилежний, а також зменшується величина P_2 . Збільшення ж поля E_3 приводить до зменшення спонтанної поляризації P_2 і до зростання індукованої полем поляризації P_3 , причому $P_3(E_3)$ зростає значно сильніше, ніж $P_1(E_1)$. Температурний хід індукованої полем E_3 від'ємної поляризації $P_1(E_3)$ аналогічний до $P_3(E_1)$ і величина $P_1(E_3)$ майже рівна $P_3(E_1)$. Варто

відзначити, що вплив поля $E_3 < 0$ на компоненти поляризації якісно подібний до впливу на них поля $E_1 > 0$.

Компоненти поляризації P_1 , P_2 , P_3 кристала GPI практично лінійно залежать від напруженості поперечних електричних полів E_1 і E_3 при різних значеннях температури T (рис.3.8).

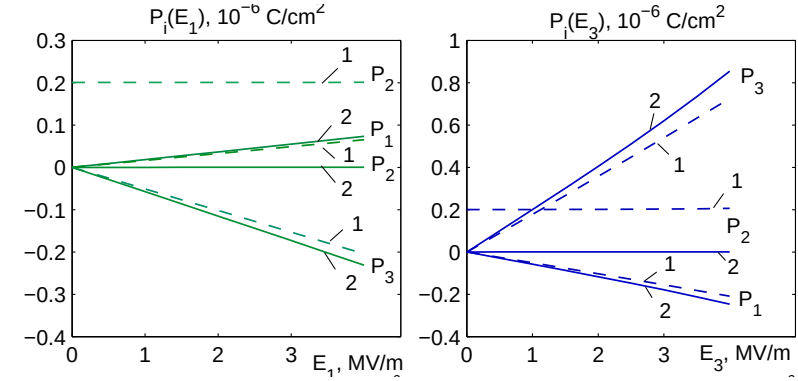


Рис. 3.8. Залежності компонент поляризації P_1 , P_2 , P_3 кристала GPI від полів E_1 і E_3 при різних температурах T , К: 215 – 1; 230 – 2.

Зміни в температурному ході компонент статичних діелектричних проникностей $\varepsilon_{ii} = 1 + 4\pi\chi_{ii}$ механічно затиснутого кристала GPI під дію поперечних електричних полів E_1 і E_3 наведені на рис. 3.9–3.10. Значення поперечних проникностей $\varepsilon_{11}(E_1)$, $\varepsilon_{33}(E_1)$ при збільшенні напруженості поля в сегнетофазі незначно зростають, а в парафазі слабо зменшуються. Вплив поля E_3 проявляється значно помітніше. В температурному ході проникностей $\varepsilon_{11}(E_3)$ і $\varepsilon_{33}(E_3)$ при температурах фазових переходів спостерігаються різкі максимуми в сегнетофазі поблизу температури T_c , які збільшуються із ростом напруженості поля E_3 і зміщуються в бік нижчих температур. Поздовжня проникність ε_{22} при наявності поля E_1 чи E_3 стає скінченною в точці T_c , проте, залишається дуже великою.

Температурні залежності п'єзоелектричних коефіцієнтів e_{ij} і h_{ij} при різних значеннях напруженості електричних полів E_3 і E_1 зображені на рис. 3.11 і 3.12, відповідно.

Розглянемо спочатку вплив поля E_3 . Під дію цього поля в парафазі зникає центр інверсії, але зберігається площина відбивання ac , і поздовжня компонента поляризації P_2 відсутня. Деформації ε_1 , ε_2 , ε_3 , ε_5 не змінюють симетрію кристала і не індукують компоненту P_2 .

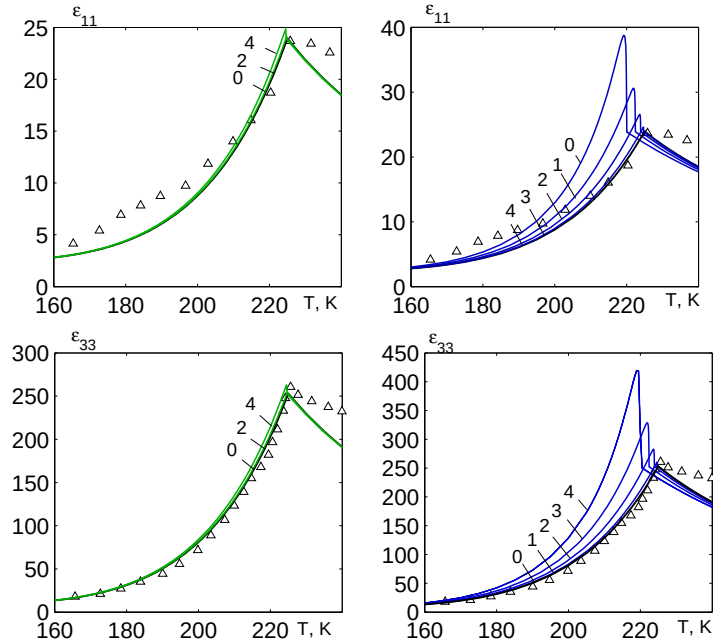


Рис. 3.9. Температурні залежності статичних проникностей кристала ϵ_{11} і ϵ_{33} при різних значеннях напруженостей електричних полів E_1 (зліва) і E_3 (справа) (MV/m): 0 - 0; 1 - 1; 2 - 2; 3 - 3; 4 - 4; Δ - [31].

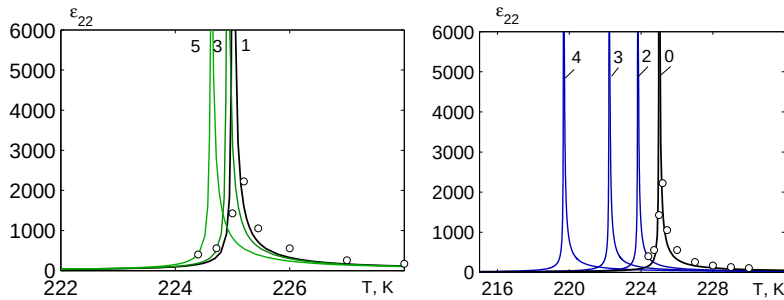


Рис. 3.10. Температурні залежності статичних проникностей кристала ϵ_{22} при різних значеннях напруженостей електричних полів E_1 (зліва) і E_3 (справа) (MV/m): 0 - 0; 2 - 2; 3 - 3; 4 - 4; $\circ$ - [35].

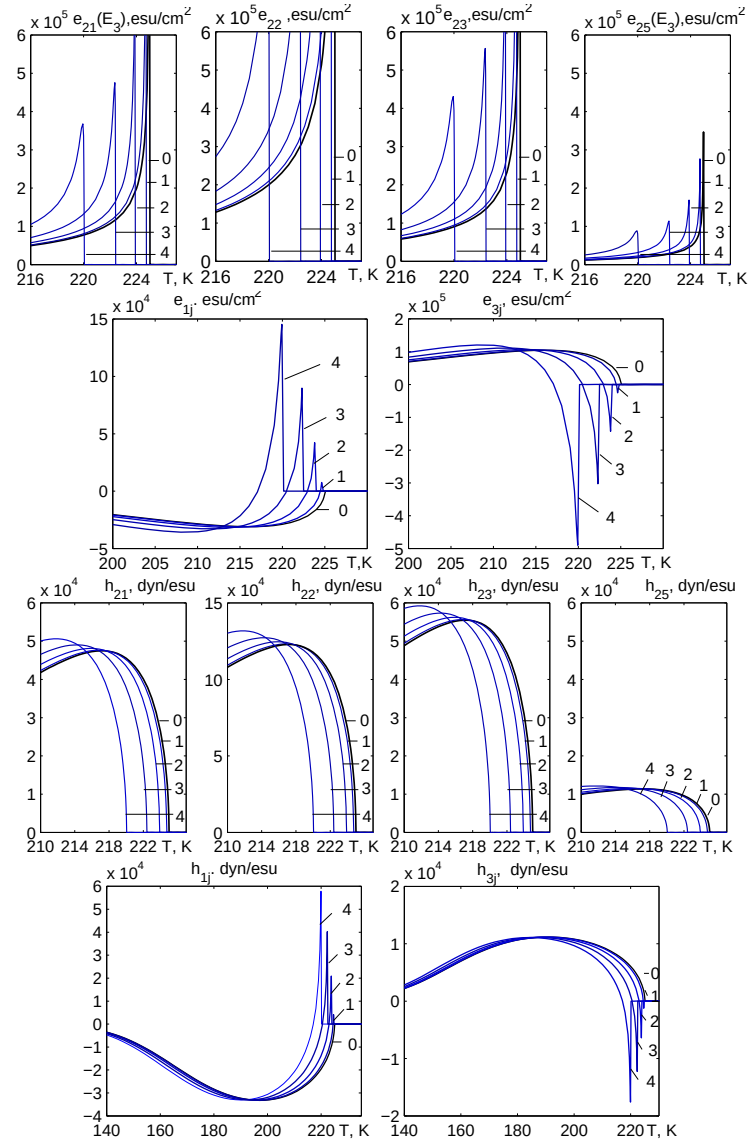


Рис. 3.11. Температурні залежності п'єзоелектричних коефіцієнтів e_{ij} і h_{ij} кристала GPI при різних значеннях електричного поля E_3 (MV/m): 0 - 0; 1 - 1; 2 - 2; 3 - 3; 4 - 4.

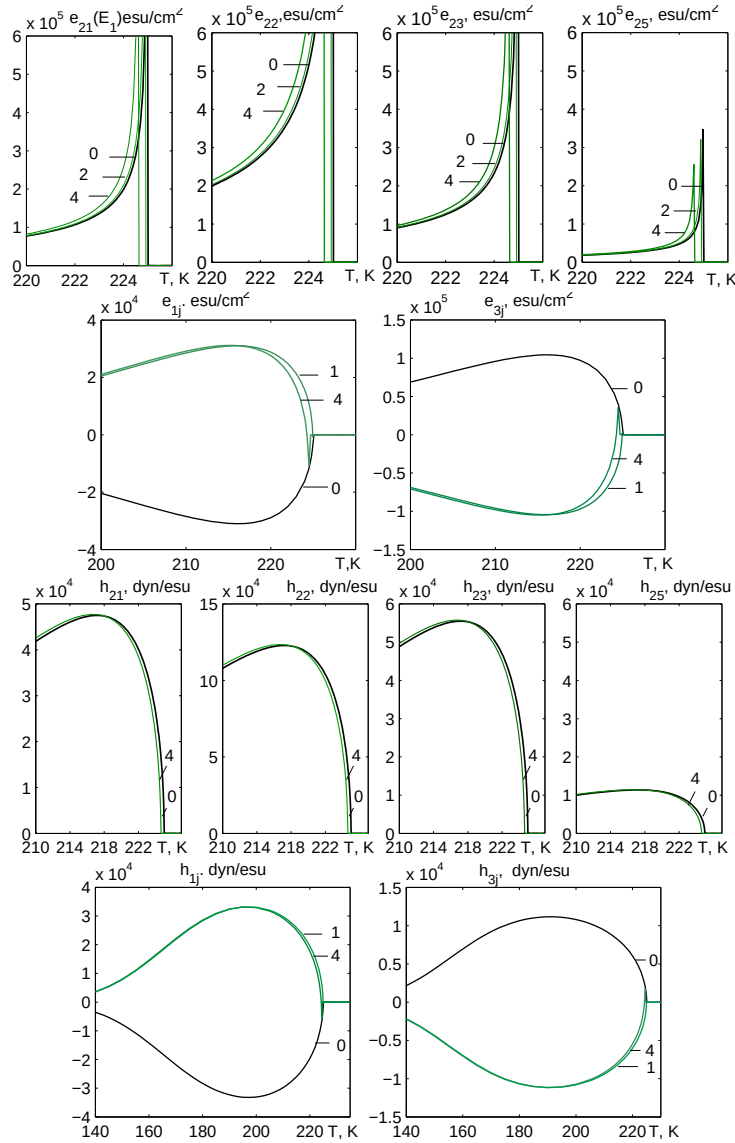


Рис. 3.12. Температурні залежності п'єзоелектричних коефіцієнтів e_{ij} і h_{ij} кристала GPI при різних значеннях електричного поля E_1 (MV/m): 0 - 0; 2 - 2; 4 - 4.

Тому коефіцієнти e_{2j} , h_{2j} залишаються рівними нулеві. В сегнетофазі під дією поля E_3 п'єзоелектричні коефіцієнти e_{2j} стають скінченними в точці T_c , а криві h_{2j} просто зсуваються в бік нижчих температур і якісно не міняються.

П'єзоелектричні коефіцієнти e_{1j} , e_{3j} , h_{1j} і h_{3j} залежать від поля дещо складніше. В парафазі під дією поля E_3 поляризації обох підґраток (ланцюжки "А" і "В" на рис.1.1) в площині ac однакові за напрямом і за модулем. При малій зсувній деформації ε_4 або ε_6 ланцюжки "А" і "В" стають симетрично нееквівалентними; взаємодії між псевдоспінами в ланцюжку "А" трохи посилюються, а в ланцюжку "В" – послаблюються. Зміни поляризацій обох підґраток, які при цьому виникають, взаємно компенсуються, а сумарна поляризація в площині ac не міняється. Тому в парафазі коефіцієнти e_{1j} , e_{3j} , h_{1j} і h_{3j} також залишаються рівні нулеві. В сегнетофазі ланцюжки "А" і "В" впорядковані в протилежних напрямках. Тому послаблення взаємодій в ланцюжку "В" при наявності деформації ε_4 або ε_6 призводить до того, що прирости поляризацій підґраток мають однаковий знак. Як наслідок, п'єзоелектричні коефіцієнти відмінні від нуля. Як показано в [23], при збільшенні напруженості поля E_3 параметри порядку η_3 , η_4 зменшуються помітніше, ніж збільшуються η_1 , η_2 (рис.3.2). В результаті, ланцюжок "В" стає чутливішим до деформацій і зовнішніх полів порівняно з ланцюжком "А" і порівняно з випадком відсутності поля.

При низьких температурах, при яких параметри порядку близькі до насичення, деформації ε_4 або ε_6 додатково послаблюють взаємодії в ланцюжку "В". Тоді вирази Δ_{3j}^e , Δ_{4j}^e , що входять у (1.24), стають від'ємними і більшими за модулем ніж при відсутності поля. Тому з ростом поля E_3 п'єзоелектричні коефіцієнти e_{1j} , e_{3j} , h_{1j} і h_{3j} зростають за модулем при температурах, далеких від T_c ($T \lesssim 210\text{K}$ для e_{1j} , e_{3j} і $T \lesssim 180\text{K}$ для h_{1j} , h_{3j} , на рис.3.11).

При температурах, близьких до T_c , при наявності поля E_3 протони в ланцюжку "В" майже повністю розупорядковані. При наявності зсувних деформацій зростає впорядкування в ланцюжку "А". Міжланцюжкові взаємодії призводять до збільшення антипаралельного впорядкування в ланцюжку "В". Як наслідок, виникає приріст поляризації ланцюжка "В", протилежний за напрямом до приросту поляризації ланцюжка "А", і більший за модулем. В результаті, п'єзоелектричні коефіцієнти e_{1j} , e_{3j} , h_{1j} і h_{3j} зменшуються з ростом поля аж до появи від'ємного провалу поблизу T_c ($T \simeq T_c$ на рис.3.11). Цей провал є скінченний за величиною.

Вплив поля E_1 на п'єзоелектричні коефіцієнти подібний до впливу поля E_3 , але на порядок слабший. Крім того, при наявності додатного поля E_1 і додатних зсувних деформацій рівноважні значення параметрів порядку міняють знак на протилежний. Як наслідок, коефіцієнти e_{1j} , e_{3j} , h_{1j} і h_{3j} при наявності поля E_1 міняють знак на протилежний.

Характер змін п'єзоелектричних коефіцієнтів e_{1j} , e_{3j} , h_{1j} і h_{3j} при збільшенні полів E_3 і E_1 при температурі $\Delta T = -3\text{K}$ і -10K проілюстрований на рис.3.13.

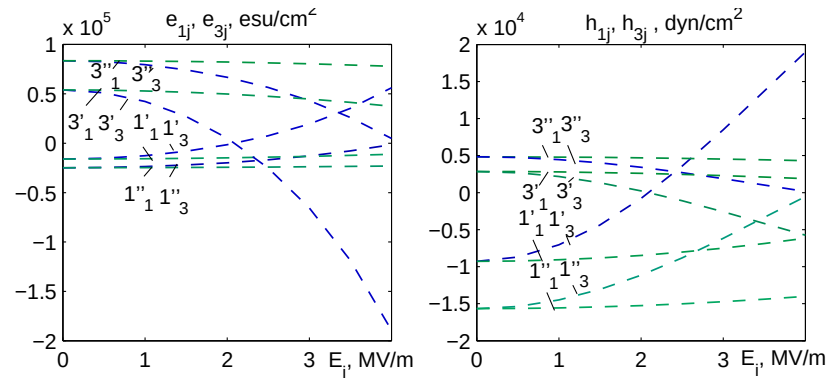


Рис. 3.13. Залежності п'єзоелектричних коефіцієнтів e_{1j} , e_{3j} , h_{1j} і h_{3j} кристала GPI від електричних полів E_1 і E_3 при двох температурах. В позначеннях кривих головні цифри 1 або 3 означають коефіцієнти e_{1j} , h_{1j} або e_{3j} , h_{3j} , відповідно; нижні індекси 1 або 3 означають наявність зовнішнього поля E_1 або E_3 , відповідно; штрих і подвійний штрих означають температури $\Delta T = -3\text{K}$ і -10K , відповідно.

В роботах [14, 15] наведені результати експериментального дослідження статичної діелектричної проникності ϵ_{33} кристала GPI при різних значеннях поля E_3 . Температура фазового переходу для досліджуваного кристала була 222K , причому польова залежність T_c аналогічна, як і для кристала з $T_c = 225\text{K}$. Тому зробивши згадані вище зміни параметрів теорії на випадок $T_c = 222\text{K}$, розглянемо можливість опису експериментальних даних робіт [14, 15]. На рис. 3.14 зображені температурні залежності статичних прямої ϵ_{33} і оберненої ϵ_{33}^{-1} проникностей механічно затиснутого кристала GPI при різних значеннях електричного поля E_3 разом з експериментальними даними [15]. Видно, що поблизу температури фазового переходу теоре-

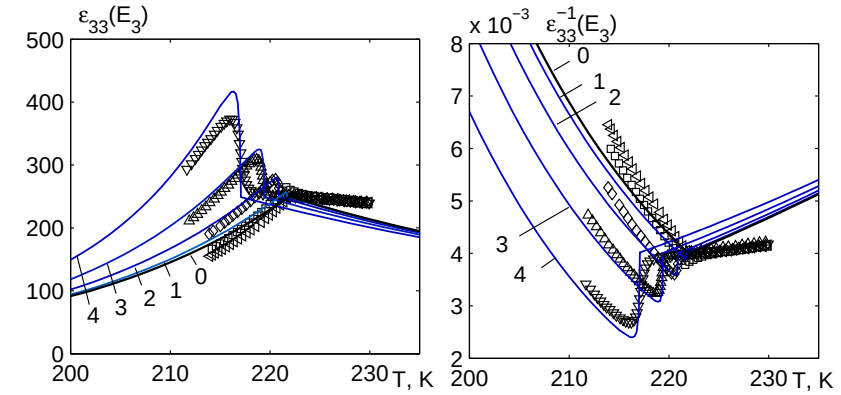


Рис. 3.14. Температурні залежності діелектричної проникності ϵ_{33} і оберненої ϵ_{33}^{-1} при різних значеннях напруженості електричного поля E_3 (MV/m): 0 - 0; 1 - 1; 2 - 2; 3 - 3; 4 - 4; ∇ , Δ , $\diamond$, $\square$, $\triangleleft$ - [15].

тичні криві $\epsilon_{33}(T)$ мають досить гострий максимум, а в самій точці T_c мають злам. А експериментальні криві $\epsilon_{33}(T)$ є згладжені, тобто фазовий перехід є розмитий.

Щоб вияснити причину такої поведінки проникності ϵ_{33} , нами проведено розрахунок цієї компоненти у припущенні, що поряд із прикладеним полем E_3 виникає ще й внутрішнє поле E_2 . Як виявилося, можна досягнути задовільного опису температурної залежності ϵ_{33} , якщо покласти $E_2 \sim 0.05E_3$ (рис. 3.15). Така складова поля E_2 могла б виникати внаслідок неповної реорієнтаційної релаксації груп гліцину (що проявлялося під час вимірювань у гістерезисній поведінці ϵ_{33}); не можна також виключити, що у процесі експерименту існувала можливість певного відхилення прикладеного поперечного поля від осі OZ (приблизно 2.86°). Якщо ж все таки, ефект пов'язаний з характером і особливостями внутрішніх полів у кристалі GPI, проблема потребує додаткового вивчення.

Зокрема, роль груп гліцину при фазовому переході в GPI та при дії зовнішніх полів. Їх деформації і переорієнтації при переході до сегнетофази є важливою і проявляється, наприклад, в експериментах з раманівського розсіяння [42] чи при моделюванні динаміки ґратки [13]. Хоча прийнято вважати, що сам механізм фазового переходу пов'язаний з впорядкуванням протонів на водневих зв'язках.

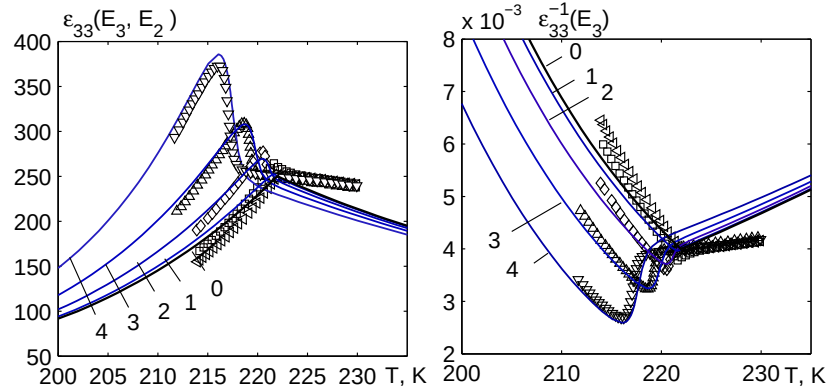


Рис. 3.15. Температурні залежності діелектричної проникності ϵ_{33} і оберненої ϵ_{33}^{-1} при різних значеннях напруженості електричного поля E_3 (MV/m): 0 - 0; 1 - 1; 2 - 2; 3 - 3; 4 - 4 і при полі $E_2 = E_3/20$; ∇ , Δ , $\diamond$, $\square$, $\triangleleft$ - [15].

Варто згадати, що спроба описати поведінку оберненої поперечної діелектричної проникності при різних полях була зроблена також в роботах [43, 44] в рамках феноменологічного підходу за допомогою розкладів Ландау. Автори пояснюють розширений мінімум оберненої проникності нижче від температури переходу тим, що фазовий перехід може бути першого роду, близький до трикритичної точки. Якісно їх результат відтворює експериментальні дані [14], але кількісно лише при малих полях. Таке припущення базується на експериментальних даних для GPI [43], які істотно відрізняються від даних більшості інших експериментів. Це може бути пов'язано з властивістю кристалів, вирощених в різних умовах [44].

Температурна залежність молярної теплоємності якісно не міняється під дією поперечних компонент поля E_1 і E_3 (рис.3.16).

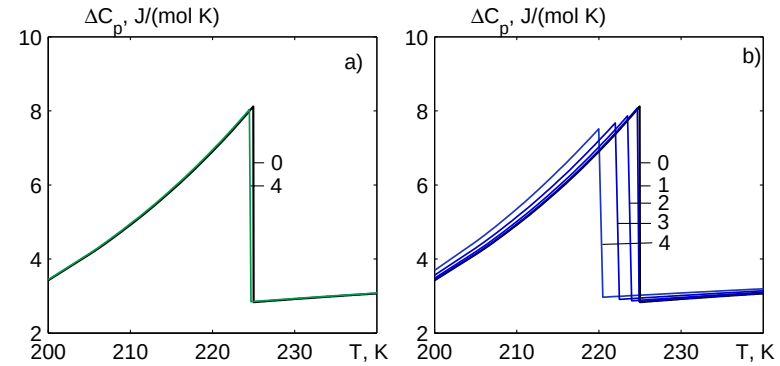


Рис. 3.16. Температурна залежність протонного внеску у молярну теплоємність ΔC кристала GPI при різних значеннях напруженостей електричного поля E_1 (MV/m)- а); E_3 (MV/m)- б): 0 - 0; 1 - 1; 2 - 2; 3 - 3; 4 - 4.

3.2. Одночасний вплив зсувних напруг і поперечних полів на фазові переходи та термодинамічні характеристики сегнетоактивних матеріалів GPI

Цікаві ефекти в кристалі GPI можуть виникнути при одночасній дії зсувних напруг σ_j і поперечних електричних полів $E_{1,3}$ на термодинамічні характеристики GPI. Слід зауважити, що експериментальні дані для ϵ_{22} різних авторів не узгоджуються між собою (див. [17]). Можливо, це пов'язано з різною якістю зразків. Тому, для простоти, надалі ми розглянемо простіший випадок – зразок GPI із однаковими ефективними дипольними моментами в сегнето- і парафазі $\mu_{13}^{y_{ferro}} = \mu_{13}^{y_{para}} = 3.82 \cdot 10^{-18}$ esu·cm. Також відзначимо, що на всіх подальших рисунках у позначеннях кривих головне число 4, 5 або 6 означає напрям прикладеної напруги (σ_4 , σ_5 або σ_6 , відповідно), верхній індекс вказує величину напруги (кбар), а нижній – величину напруженості поля (MV/m). Наприклад, позначення кривої 5_4^{-2} означає, що прикладено одночасно зсувну напругу $\sigma_5 = -2$ кбар і електричне поле $E_3 = 4$ MV/m (або $E_1 = 4$ MV/m, про це буде сказано).

На рис.3.17 зображені залежності температур фазового переходу T_c в кристалі GPI від електричного поля E_3 при різних значеннях зсувної напруги σ_5 . При зміні прикладених напруг σ_4 , σ_6 і дії

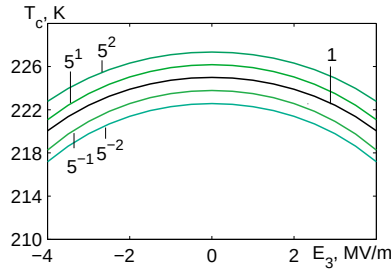


Рис. 3.17. Залежності температур фазового переходу T_c в кристалі GPI від електричного поля E_3 при різних значеннях зсувної напруги σ_5 . Номер 1 відповідає випадку $\sigma_j = 0$, а номери ліній 5 - прикладеним механічним напругам $\sigma_5 = \pm 1, \pm 2$ кбар.

полів E_1 або E_3 зникає фазовий перехід кристала з сегнетофази в парафазу. Як було вже відзначено раніше, при відсутності напруги температура фазового переходу T_c залежить від поля E_3 за законом $T_c(E_3) \sim -E_3^2$ (крива 1 на рис.3.17). Температура T_c залежить від поля E_1 також за квадратичним законом $T_c(E_1) \sim -E_1^2$. Проте, вплив поля E_1 на T_c на порядок слабший.

З іншого боку, при відсутності поля температура T_c лінійно зростає з напругою σ_5 (див. [25]). Оскільки напруга σ_5 не змінює симетрію кристала, крива $T_c(E_3)$ якісно не міняється під дією цієї напруги, тільки зміщується по температурі (рис.3.17, криві $5^{\pm 1}, 5^{\pm 2}$ при $\sigma_5 = \pm 1, \pm 2$ кбар, відповідно).

Нижче представлені температурні залежності досліджуваних термодинамічних характеристик при різних значеннях напруг σ_5 (зелені криві), σ_4 (червоні криві), σ_6 (сині криві) і електричного поля E_3 . А саме, зображено температурні залежності спонтанної поляризації P_2 (рис.3.18), поперечних компонент поляризації P_1 (рис.3.19), P_3 (рис.3.20), оберненої поздовжньої діелектричної проникності ε_{22}^{-1} (рис.3.21), поперечних проникностей ε_{11} (рис.3.22) та ε_{33} (рис.3.23), протонного вкладу в молярну теплоємність ΔC_p (рис.3.30), поздовжніх п'єзоелектричних коефіцієнтів e_{21} (рис.3.24), h_{21} (рис.3.27), поперечних п'єзоелектричних коефіцієнтів $e_{1j} = e_{14} = e_{16}$ (рис.3.25), $e_{3j} = e_{34} = e_{36}$ (рис.3.26), $h_{1j} = h_{14} = h_{16}$ (рис.3.28), $h_{3j} = h_{34} = h_{36}$ (рис.3.29). Вплив поля E_1 якісно подібний до впливу поля E_3 , але на порядок слабший.

Криві $4_0^0, 5_0^0, 6_0^0$ на цих рисунках відповідають випадку відсутно-

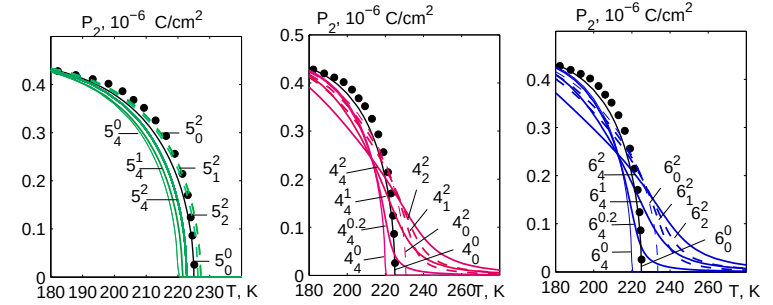


Рис. 3.18. Температурні залежності поляризації P_2 кристала GPI при різних значеннях напруг σ_j і електричного поля E_3 .

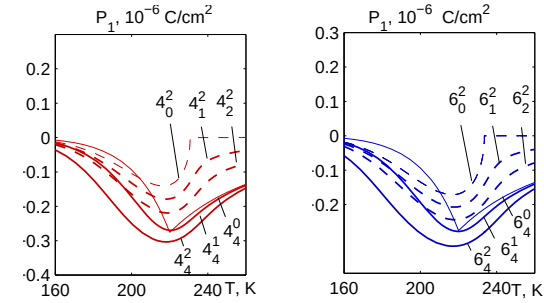


Рис. 3.19. Температурні залежності поляризації P_1 кристала GPI при різних значеннях напруг σ_4, σ_6 і електричного поля E_3 .

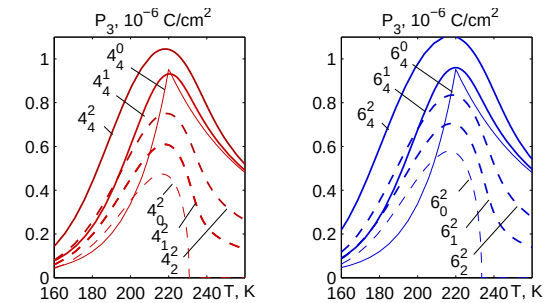


Рис. 3.20. Температурні залежності поляризації P_3 кристала GPI при різних значеннях напруг σ_4, σ_6 і поля E_3 .

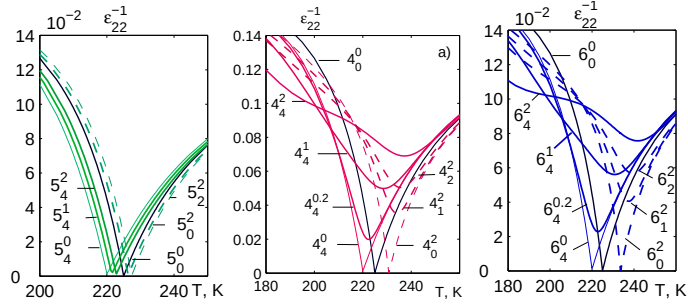


Рис. 3.21. Температурні залежності обернених проникностей ε_{22} кристала GPI при різних значеннях напруг σ_j і поля E_3 .

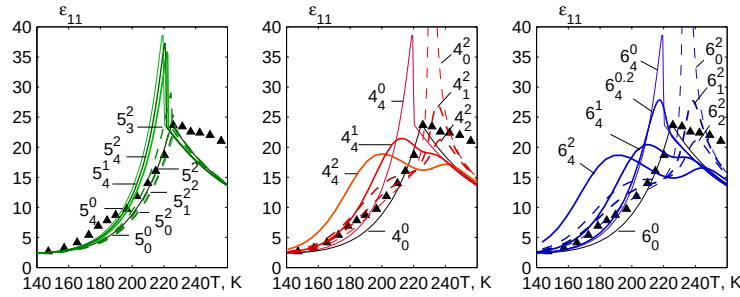


Рис. 3.22. Температурні залежності діелектричних проникностей ε_{11} кристала GPI при різних значеннях напруг σ_j і поля E_3 .

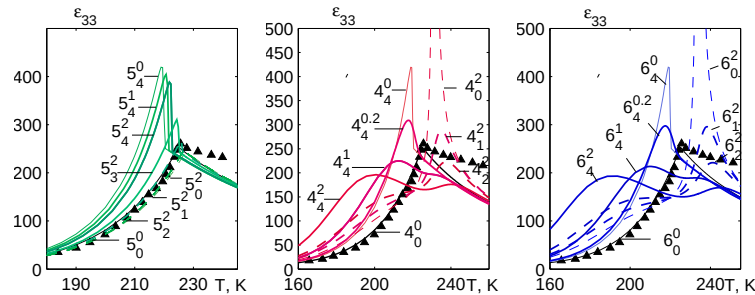


Рис. 3.23. Температурні залежності діелектричних проникностей ε_{33} кристала GPI при різних значеннях напруг σ_j і поля E_3 .

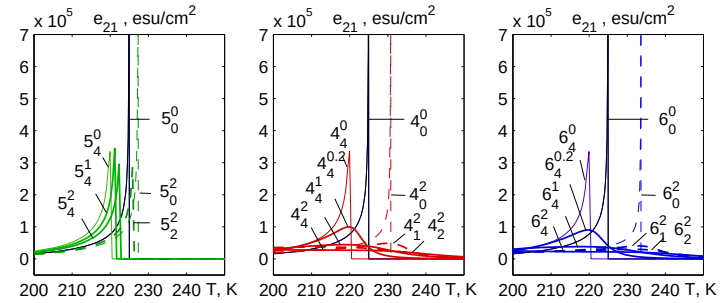


Рис. 3.24. Температурні залежності коефіцієнта п'єзоелектричної напруги e_{21} кристала GPI при різних значеннях напруг σ_j і поля E_3 .

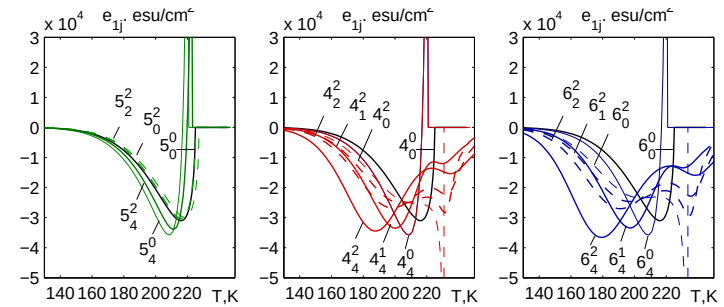


Рис. 3.25. Температурні залежності коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{1j} і e_{16} кристала GPI при різних значеннях напруг σ_j і поля E_3 .

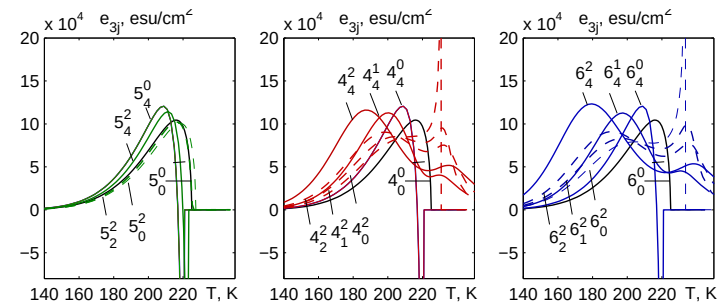


Рис. 3.26. Температурні залежності коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{34} і e_{36} кристала GPI при різних значеннях напруг σ_j і поля E_3 .

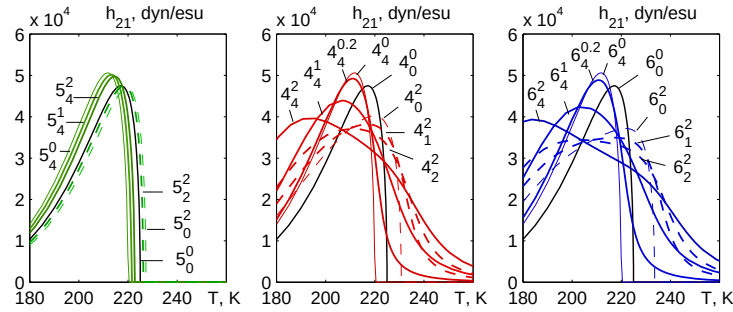


Рис. 3.27. Температурні залежності сталої п'єзоелектричної напруги h_{21} кристала GPI при різних значеннях напруг σ_j і поля E_3 .

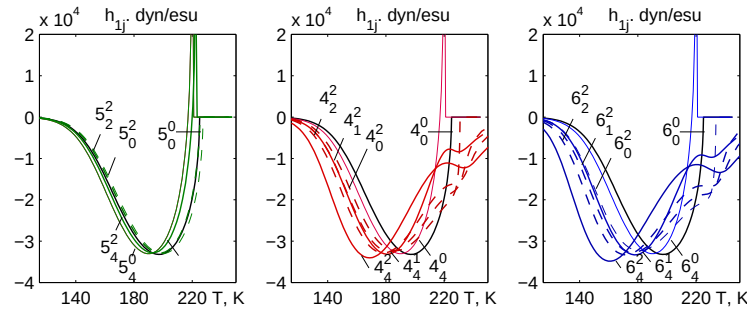


Рис. 3.28. Температурні залежності сталих п'єзоелектричної напруги h_{14} і h_{16} кристала GPI при різних значеннях напруг σ_j і поля E_3 .

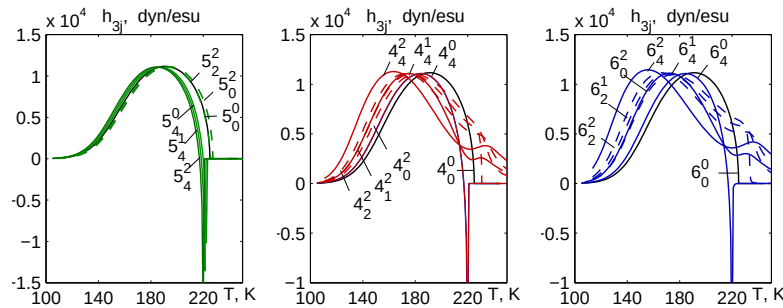


Рис. 3.29. Температурні залежності сталих п'єзоелектричної напруги h_{34} і h_{36} кристала GPI при різних значеннях напруг σ_j і поля E_3 .

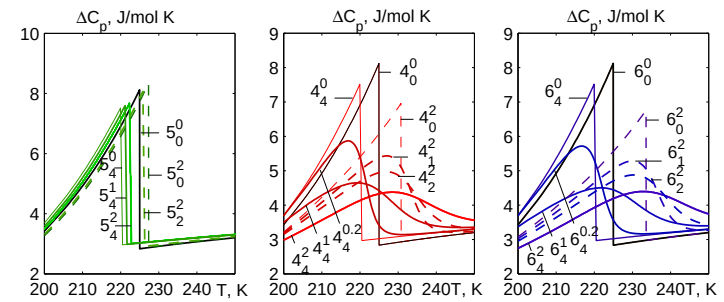


Рис. 3.30. Температурні залежності ΔC_p кристала GPI при різних значеннях напруг σ_j і поля E_3 .

сті напруги і поля. Криві 4_4^0 , 5_4^0 , 6_4^0 відповідають частковому випадку відсутності напруги ($\sigma_j=0$ кбар) але наявності поля $E_3=4$ МВ/м або $E_1=4$ МВ/м. Їх поведінка пояснена в параграфі 3.1. Ці криві виглядають зсунутими до нижчих температур відносно кривих без поля, оскільки температура T_c понижується під дією поля. При цьому поле індукує компоненти поляризації в площині XZ: P_1 (рис.3.19, криві 4_4^0 і 6_4^0) і P_3 (рис.3.20). А на кривих $\varepsilon_{11}(T)$ і $\varepsilon_{33}(T)$ крім зсуву по температурі спостерігається ще й значне зростання проникності в сегнетофазі (рис.3.22, 3.23, криві 4_4^0 , 6_4^0). Поздовжня проникність $\varepsilon_{22}(T)$ і п'єзоелектричні коефіцієнти e_{2i} під дією полів E_1 або E_3 залишаються великими, проте стають скінченними в точці T_c (рис.3.21, 3.24, криві 4_4^0 , 6_4^0).

З іншого боку, при відсутності поля температура T_c лінійно зростає з напругою σ_5 внаслідок посилення взаємодій між псевдоспінами під дією цієї напруги (див. [25]). Оскільки напруга σ_5 не змінює симетрії кристала, то під дією цієї напруги польова залежність $T_c(E_3)$ якісно не міняється, а лише зсувається по температурі (криві 5_1^1 , 5_2^2 при $\sigma_5 > 0$ і 5_1^{-1} , 5_2^{-2} при $\sigma_5 < 0$). В результаті, напруга σ_5 при сталому полі E_3 призводить до зсуву температурних залежностей згаданих вище термодинамічних характеристик до вищих температур. Тобто, криві 5_0^2 зсунуті до вищих температур відносно кривих 5_0^0 ; криві 5_4^2 зсунуті відносно 5_4^0 і так далі.

Як вже було описано вище, зсувні напруги σ_4 , σ_6 при відсутності електричного поля підвищують температуру T_c за квадратичним законом. Тому температурні залежності $P_2(T)$, $\varepsilon_{22}(T)$, $e_{21}(T)$, $h_{21}(T)$, $\Delta C_p(T)$ зсуваються до вищих температур (криві 4_0^2 і 6_0^2 на всіх рисун-

ках). Крім того, виникають компоненти спонтанної поляризації P_1 і P_3 в площині XZ (рис.3.19, 3.20, криві 4_0^2 , 6_0^2), а криві $\varepsilon_{11}(T)$, $\varepsilon_{33}(T)$ поводять себе, як поздовжня компонента діелектричної проникності (рис.3.22, 3.23, криві 4_0^2 , 6_0^2).

Зауважимо, що під дією напруг σ_4 , σ_6 і при відсутності поля компоненти $P_1 \neq 0$ і $P_3 \neq 0$ лише у сегнетофазі (криві 6_0^2), тоді як в іншому граничному випадку $\sigma_6 = 0$, $E_3 \neq 0$ компоненти $P_1 \neq 0$ і $P_3 \neq 0$ при всіх температурах (криві 6_4^0).

Оскільки в присутності зсувної напруги σ_4 або σ_6 в сегнетофазі всі компоненти $P_\alpha \neq 0$, то прикладене додатково до напруги σ_4 або σ_6 ще й поле E_3 або E_1 містить складову, паралельну до сумарної поляризації (поздовжню складову $\vec{E}_3^* || \vec{P}$ або $\vec{E}_1^* || \vec{P}$). А поздовжня складова поля призводить до розмивання фазового переходу (криві криві 4_1^2 , 4_2^2 , $4_4^{0,2}$, 4_4^1 , 4_4^2 , а також криві 6_1^2 , 6_2^2 , 6_4^1 , 6_4^2 , $6_4^{0,2}$ на всіх рисунках).

Ефекти, що мають місце при одночасному прикладанні електричного поля і механічної напруги, можна описати, виходячи також із симетрійних міркувань. Зокрема, під впливом зсувної напруги σ_4 точкова симетрія кристала GFI, що перебуває у парафазі, знижується з C_{2h} до C_i . Залишається при цьому перетворення інверсії (I) і тим самим зберігається фазовий перехід з пара- до сегнетофазі (його температура T_c , як показано в [25], при слабких напругах зростає пропорційно до σ_4^2). З другого боку, прикладання поперечного поля E_z знижує вихідну симетрію до C_{1h} . Збереження при цьому площини відбивання, перпендикулярної до сегнетоелектричної осі також не усуває фазового переходу до сегнетофазі, однак T_c під дією поля E_3 зменшується ($\Delta T_c \sim E_3^2$, див. [15, 23]).

Сумісна дія поля і напруги змінює ситуацію. При накладанні поля E_3 і напруги σ_4 вихідна симетрія C_{2h} знижується до C_2 . Це стан, у якому з'являється при такій дії внутрішнє поле і індукується поляризація вздовж полярної осі OY; все це вже відбувається у початковій парафазі. Індуковане поле E_y усуває фазовий перехід другого роду до сегнетофазі, а температурні залежності P_2 чи χ_{22} (ε_{22}) стають розмитими. Це й спостерігається на описаних рисунках, де подані результати наших модельних розрахунків.

У вищесказаному можна переконатись, виходячи з правил перетворення компонент E_α і напруги $\sigma_{\alpha\beta}$ при дії операцій групи симетрії C_{2h} . Таким самим способом можна переконатись, що подібний до описаного ефект матиме місце при сумісній дії полів і напруг (E_3 , σ_6), (E_1 , σ_4), (E_1 , σ_6).

3.3. Польові ефекти з врахуванням залежності ефективних дипольних моментів від параметрів впорядкування

3.3.1. Модель кристала GFI з врахуванням залежності ефективних дипольних моментів від параметрів впорядкування

Як вже було відзначено вище, для узгодження ефективних дипольних моментів μ_{13}^y псевдоспінів у пара- і сегнетофазі можна припустити, що ефективний дипольні моменти на водневих зв'язках залежать від параметра порядку на цих зв'язках. Тоді гамільтоніан кристала матиме вигляд:

$$\hat{H} = NU_{seed} + \hat{H}_{short} + \hat{H}_{long} + \hat{H}_E + \hat{H}'_E, \quad (3.1)$$

де перші чотири доданки ті самі, що і в (1.1). Крім того, виникає доданок $\hat{H}'_E$, який враховує залежність поздовжніх компонент дипольних моментів від середніх значень псевдоспінів s_f :

$$\hat{H}'_E = - \sum_{qf} s_f^2 \mu'_f E_2 \frac{\sigma_{qf}}{2} = - \sum_{qf} \left(\frac{1}{N} \sum_{q'} \sigma_{q'f} \right)^2 \mu'_f E_2 \frac{\sigma_{qf}}{2}. \quad (3.2)$$

Тут використовуються поправки до дипольних моментів $s_f^2 \mu'_f$ замість $s_f \mu'_f$ з симетрійних міркувань, енергія не має змінитися при зміні знака поля і всіх псевдоспінів на протилежний.

Доданок $\hat{H}'_E$, як і далекоюсяжні взаємодії, враховано в наближенні середнього поля:

$$\begin{aligned} \hat{H}'_E &= - \sum_{qf} \left(\frac{1}{N} \sum_{q'} \sigma_{q'f} \right)^2 \mu'_f E_2 \frac{\sigma_{qf}}{2} = \\ &= - \frac{1}{N^2} \sum_{qf} \sum_{q'} \sum_{q''} \sigma_{qf} \sigma_{q'f} \sigma_{q''f} \frac{\mu'_f E_2}{2} \approx \\ &= - \frac{1}{N^2} \sum_{qf} \sum_{q'} \sum_{q''} ((\sigma_{qf} + \sigma_{q'f} + \sigma_{q''f}) \eta_f^2 - 2\eta_f^3) \frac{\mu'_f E_2}{2} = \\ &= - \sum_q \sum_{f=1}^4 (3\sigma_{qf} \eta_f^2 - 2\eta_f^3) \frac{\mu'_f E_2}{2} = \end{aligned}$$

$$-3 \sum_q \sum_{f=1}^4 \frac{\sigma_{qf}}{2} \eta_f^2 \mu'_f E_2 + N \sum_{f=1}^4 \eta_f^3 \mu'_f E_2. \quad (3.3)$$

При розрахунку польових ефектів у GPI використовуємо наближення двочастинкового кластера для короткосяжних взаємодій. В цьому наближенні термодинамічний потенціал GPI при прикладанні напруг σ_j має такий вигляд:

$$G = NU_{seed} + NH^0 + N \sum_{f=1}^4 \eta_f^3 \mu'_f E_2 - Nv \sum_{j=1}^6 \sigma_j \varepsilon_j - k_B T \sum_q \{2 \ln \text{Sp} e^{-\beta \hat{H}_q^{(2)}} - \sum_{f=1}^4 \ln \text{Sp} e^{-\beta \hat{H}_{qf}^{(1)}}\}, \quad (3.4)$$

де використані такі позначення:

$$\text{Sp}\{\dots\} = \sum_{\sigma_{q1}=\pm 1} \sum_{\sigma_{q2}=\pm 1} \sum_{\sigma_{q3}=\pm 1} \sum_{\sigma_{q4}=\pm 1} \{\dots\},$$

де $\beta = \frac{1}{k_B T}$, k_B – стала Больцмана, $\hat{H}_q^{(2)}$, $\hat{H}_{qf}^{(1)}$ – ефективні двочастинкові і одночастинкові гамільтоніани, що задаються наступними виразами:

$$\hat{H}_q^{(2)} = H_{sh} - \sum_{f=1}^4 \frac{y_f}{\beta} \frac{\sigma_{qf}}{2}, \quad (3.5)$$

$$\hat{H}_{qf}^{(1)} = -\frac{\bar{y}_f}{\beta} \frac{\sigma_{qf}}{2}, \quad (3.6)$$

$$H_{sh} = -2 \left(w_1 \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} + w_2 \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} \right), \quad (3.7)$$

$$y_f = \beta(\Delta_1 + \mathcal{H}_f + \vec{\mu}_f \vec{E} + 3\eta_f^2 \mu'_f E_2), \quad \bar{y}_f = \beta\Delta_f + y_f. \quad (3.8)$$

Тут Δ_f – ефективні поля, створені сусідніми зв'язками поза границями кластера. У кластерному наближенні поля Δ_f визначаються з умови мінімуму термодинамічного потенціалу $\partial G / \partial \Delta_f = 0$, з якої виникає умова самоузгодження: середнє значення псевдоспіна $\langle \sigma_{qf} \rangle = \eta_f$ не повинно залежати від того, з якою функцією розподілу Гіббса (з двочастинковою або одночастинковою) воно розраховано:

$$\eta_f = \frac{\text{Sp} \sigma_{qf} e^{-\beta \hat{H}_q^{(2)}}}{\text{Sp} e^{-\beta \hat{H}_q^{(2)}}} = \frac{\text{Sp} \sigma_{qf} e^{-\beta \hat{H}_{qf}^{(1)}}}{\text{Sp} e^{-\beta \hat{H}_{qf}^{(1)}}}. \quad (3.9)$$

Використовуючи (3.9) з одночастинковою функцією розподілу ($\eta_f = \text{th}(\bar{y}_f/2)$) виражаємо Δ_f через параметри порядку η_f .

$$\Delta_f = \frac{1}{2\beta} \ln \frac{1 + \eta_f}{1 - \eta_f} - \frac{1}{2} \mathcal{H}_f - \frac{1}{2} (\vec{\mu}_f \vec{E} + 3\eta_f^2 \mu'_f E_2),$$

Тоді вираз для y_f має вигляд:

$$y_f = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \eta_f}{1 - \eta_f} + \beta \sum_{f'=1}^4 \frac{J_{ff'}}{4} \eta_{f'} + \frac{\beta}{2} (\vec{\mu}_f \vec{E} + 3\eta_f^2 \mu'_f E_2),$$

а з першої рівності (3.9) отримаємо систему рівнянь для параметрів порядку η_f :

$$\eta_f = \frac{1}{Z} \text{Sp} \{ \sigma_{qf} e^{-\beta H_{sh} + \sum_{l=1}^4 y_l \frac{\sigma_{ql}}{2}} \}, \quad (3.10)$$

де Z – двочастинкова статистична сума.

$$Z = \text{Sp} e^{2\beta(w_1 \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} + w_2 \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2}) + \sum_{l=1}^4 y_l \frac{\sigma_{ql}}{2}}. \quad (3.11)$$

Запишемо термодинамічний потенціал у розрахунку на одну комірку в такому вигляді:

$$g = \frac{G}{N} = U_{seed} + H^0 + \sum_{f=1}^4 \eta_f^3 \mu'_f E_2 - v \sum_{j=1}^6 \sigma_j \varepsilon_j + 4k_B T \ln 2 - \frac{1}{2} k_B T \sum_{f=1}^4 \ln(1 - \eta_f^2) - 2k_B T \ln Z. \quad (3.12)$$

З умови мінімуму термодинамічного потенціалу

$$\left(\frac{\partial g}{\partial \varepsilon_j} \right)_{E_i, \sigma_j} = 0,$$

враховуючи (3.10), отримуємо системи рівнянь для деформацій ε_j

$$\sigma_j = \sum_{j'=1}^6 c_{jj'}^{E0}(T) \varepsilon_{j'} - \sum_{i=1}^3 e_{ij}^0 E_i - \frac{2M_l}{vZ} - \sum_{f,f'=1}^4 \frac{\psi_{ff'l}}{8v} \eta_f \eta_{f'}. \quad (3.13)$$

Тут використано такі позначення

$$M_l = \text{Sp} \{ 2 \left(\delta_{1l} \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} + \delta_{2l} \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) e^{-\beta H_{sh} + \sum_{f=1}^4 y_f \frac{\sigma_{qf}}{2}} \},$$

Упохіднюючи термодинамічний потенціал за полями E_i отримуємо вирази для компонент поляризації P_i

$$\begin{aligned} P_1 &= e_{14}^0 \varepsilon_4 + e_{16}^0 \varepsilon_6 + \chi_{11}^{\varepsilon 0} E_1 + \frac{1}{2v} [\mu_{13}^x (\eta_1 - \eta_3) - \mu_{24}^x (\eta_2 - \eta_4)], \\ P_2 &= e_{21}^0 \varepsilon_1 + e_{22}^0 \varepsilon_2 + e_{23}^0 \varepsilon_3 + e_{25}^0 \varepsilon_5 + \chi_{22}^{\varepsilon 0} E_2 + \\ &+ \frac{1}{2v} [\mu_{13}^y (\eta_1 + \eta_3) - \mu_{24}^y (\eta_2 + \eta_4)] + \frac{1}{2v} \sum_{f=1}^4 \eta_f^3 \mu'_f, \\ P_3 &= e_{34}^0 \varepsilon_4 + e_{66}^0 \varepsilon_6 + \chi_{33}^{\varepsilon 0} E_3 + \frac{1}{2v} [\mu_{13}^z (\eta_1 - \eta_3) + \mu_{24}^z (\eta_2 - \eta_4)]. \end{aligned} \quad (3.14)$$

Компоненти тензора ізотермічної діелектричної сприйнятливості механічно затиснутого чи вільного кристала GPI знаходимо чисельним диференціюванням компонент вектора поляризації за компонентами поля при постійній деформації чи механічній напрузі, відповідно:

$$\chi_{ii'}^{\varepsilon} = \lim_{E_{i'} \rightarrow 0} \left(\frac{\partial P_i}{\partial E_{i'}} \right)_{\varepsilon_j}, \quad \chi_{ii'}^{\sigma} = \lim_{E_{i'} \rightarrow 0} \left(\frac{\partial P_i}{\partial E_{i'}} \right)_{\sigma_j},$$

Молярна ентропія протонної підсистеми (де R – універсальна газова стала):

$$\begin{aligned} S &= -\frac{N_A}{4} \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_{\eta, \varepsilon_i} = \frac{R}{4} \{ -4 \ln 2 + \frac{1}{2} \sum_{f=1}^4 \ln(1 - \eta_f) + 2 \ln Z - \\ &- \frac{2\beta}{Z} \text{Sp} \{ H_{2\beta} e^{-\beta H_{sh} + \sum_{f=1}^4 y_f \frac{\sigma_{qf}}{2}} \}, \end{aligned} \quad (3.15)$$

де

$$H_{2\beta} = -H_{sh} + \sum_{f=1}^4 \left(\sum_{f'=1}^4 \frac{J_{ff'}}{4} \eta_{f'} + \frac{1}{2} (\vec{\mu}_f \vec{E} + 3\eta_f^2 \mu'_f E_2) \right) \frac{\sigma_{qf}}{2}.$$

Зауважимо, що в роботі [24] також враховано залежність $\mu(\eta)$, проте не враховувалося розщеплення параметрів взаємодій при наявності зсувних деформацій $\varepsilon_4, \varepsilon_6$; тобто, параметри взаємодій залежать від деформацій так, як записано в (1.33). В результаті, в [24] отримано вирази для термодинамічних характеристик, які наведені в додатку Г.

Молярна теплоємність протонної підсистеми кристала GPI знаходиться чисельним диференціюванням ентропії (3.15):

$$\Delta C^{\sigma} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\sigma}. \quad (3.16)$$

Повну теплоємність вважаємо сумою протонної і ґраткової складової:

$$C = \Delta C^{\sigma} + C_{lattice} \quad (3.17)$$

Теплоємність ґраткової підсистеми поблизу T_c апроксимуємо прямою

$$C_{lattice} = C_0 + C_1(T - T_c) \quad (3.18)$$

Ентропія ґраткової підсистеми поблизу T_c :

$$S_{lattice} = \int \frac{C_{lattice}}{T} dT = (C_0 - C_1 T_c) \ln(T) + C_1 T + const \quad (3.19)$$

Повна ентропія, як функція температури і компоненти поля E_i :

$$S_{total}(T, E_i) = S + S_{lattice} \quad (3.20)$$

Розв'язавши (3.19) відносно температури при $S_{total}(T, E_i) = const$ і двох величинах поля, можна розрахувати електрокалоричну зміну температури (як показано на рис.3.44):

$$\Delta T = T(S_{total}, E_i(2)) - T(S_{total}, E_i(1)). \quad (3.21)$$

Зміну температури при адіабатичній зміні поля E_2 чи E_3 також можна розраховувати за відомою формулою

$$\Delta T = - \int_0^{E_i} \frac{TV}{C} \left(\frac{\partial P_i}{\partial T} \right)_{E_i} dE_i, \quad (3.22)$$

де $V = vN_A/4$ – молярний об'єм.

3.3.2. Числовий аналіз отриманих результатів. Електрокалоричний ефект в кристалі GPI

Параметри теорії залишаються такими ж як наведено в розділі 2. Лише в сегнетофазі замість y -компоненти дипольного моменту $\mu_{13ferro}^y = 3.82 \cdot 10^{-18} \text{esu}\cdot\text{cm}$ використовуються поправки до ефективних дипольних моментів $\mu'_1 = \mu'_3 = -0.25 \cdot 10^{-18} \text{esu}\cdot\text{cm}$ та $\mu'_2 = \mu'_4 = 0 \text{esu}\cdot\text{cm}$.

Розглянемо спочатку, як об'єднана теорія описує діелектричні властивості GPI. При відсутності поля спонтанна поляризація P_2 з підвищенням температури монотонно і неперервно спадає і зануляється при температурі T_c (рис.3.31, крива 0). Для порівняння також

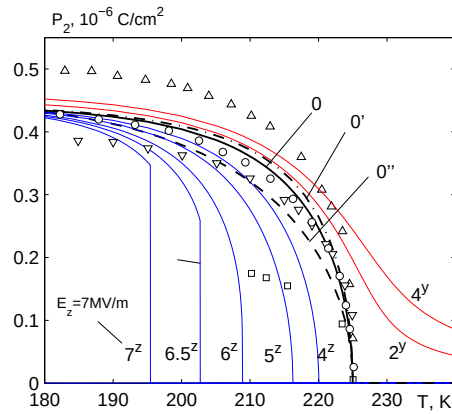


Рис. 3.31. Температурні залежності поляризації P_2 кристала GPI при різних значеннях поля E_2 і E_3 . Криві 0 (теперішній результат), 0' [24], 0'' [25], а також символи $\circ$ [30], Δ [31], $\square$ [32], ∇ [1] відповідають нульовому полю.

приведено розраховані в [24] температурні залежності $P_2(T)$ (крива 0'), де враховано $\mu(\eta)$, але не враховано розщеплення параметрів w і $J_{ff'}$ при зсувних деформаціях. Крім того, приведено розраховані в [25] температурні залежності $P_2(T)$ (крива 0''), де враховано розщеплення параметрів w і $J_{ff'}$, але не враховано $\mu(\eta)$.

Вплив поздовжнього електричного поля зводиться до розмиття фазового переходу. В результаті, крива $P_2(T)$ стає згладжена (рис.3.31, криві 2^y, 4^y). В позначеннях кривих “a^y, a^z,” на цих і наступних рисунках число a означає величину поля в МВ/м, а індекси y, z – напрям поля (E_y , E_z).

З ростом напруженості поля E_2 поляризація P_2 зростає в усьому температурному діапазоні. Характер такого зростання добре видно на польовій залежності поляризації $P_2(E)$ при різних температурах (рис. 3.32). При прикладанні поля $-E_2$ поляризація стає від'ємною

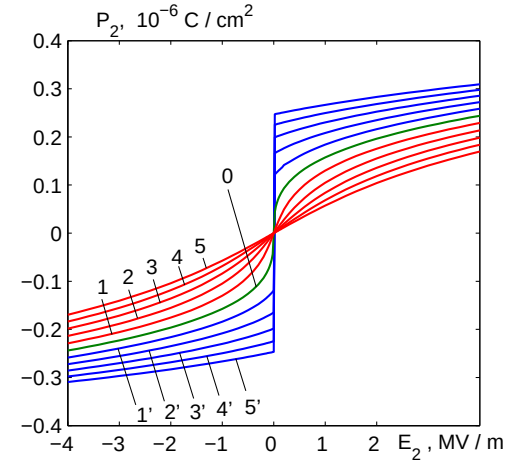


Рис. 3.32. (а) Залежності поляризації P_2 від поля E_2 при різних температурах T (К) в парафазі: 226 - 1; 227 - 2; 228 - 3; 229 - 4; 230 - 5; і в сегнетофазі: 224 - 1'; 223 - 2'; 222 - 3'; 221 - 4'; 220 - 5'.

і крива йде симетрично до кривої поляризації при полі $+E_2$, а при $E_2 = 0$ крива $P_2(E)$ має стрибок.

Поперечне поле E_3 індукуює компоненту поляризації P_3 (рис.3.33) і понижує температуру T_c , як показано на рис.3.34,

При слабких полях фазовий перехід залишається переходом другого роду. При цьому температурна залежність $P_2(T)$ якісно подібна, як і у випадку $E_3 = 0 \text{MV/m}$ (рис.3.31, криві 4^z, 5^z), а крива $P_3(T)$ має злам в точці T_c (рис.3.33, криві 2^z, 4^z, 5^z). При полях, сильніших ніж деяке критичне $E^{tr} \approx 5.9 \text{MV/m}$ (трикритична точка), фазовий перехід стає першого роду (штрихова крива на рис.3.34). Як наслідок, компоненти $P_2(T)$ і $P_3(T)$ мають стрибок в точці T_c (криві 6^z, 6.5^z, 7^z на рис.3.31 і 3.33).

При відсутності поля поздовжня діелектричні проникності вільного ϵ_{22}^o і затиснутого ϵ_{22}^s кристалів прямують до безмежності в точці T_c (рис.3.35, суцільна крива 1 і штрихова крива 1', відповідно; а також рис.3.36, криві 0, суцільна і штрихова, відповідно). В параеле-

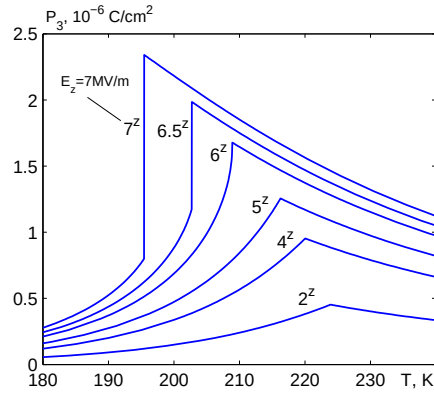


Рис. 3.33. Температурні залежності поляризації P_3 кристала GPI при різних значеннях поля E_3 .

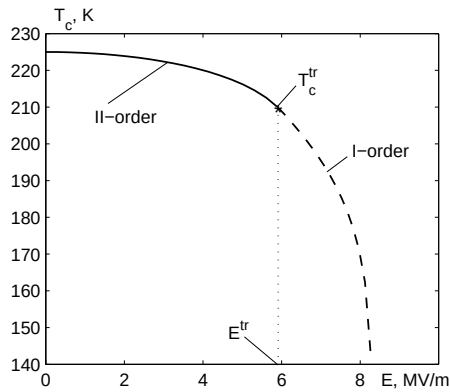


Рис. 3.34. Залежність температури переходу T_c кристала GPI від поперечного поля E_3 .

тричній фазі проникності ϵ_{22}^σ і ϵ_{22}^ϵ співпадають. Для порівняння тут також приведено розраховані в [24] температурні залежності $\epsilon_{22}^{\sigma,\epsilon}(T)$ (рис.3.35, криві 2 і 2'), де враховано $\mu(\eta)$, але не враховано розщеплення параметрів w і $J_{ff'}$ при зсувних деформаціях. Крім того, приведено розраховані в [25] температурні залежності $\epsilon_{22}^{\sigma,\epsilon}(T)$ (рис.3.35, криві 3 і 3'), де враховано розщеплення параметрів w і $J_{ff'}$, але не враховано $\mu(\eta)$.

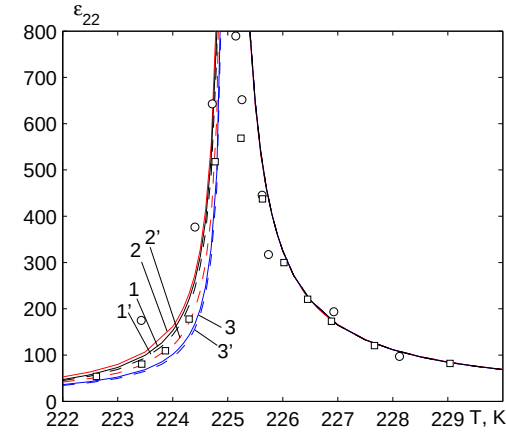


Рис. 3.35. Температурні залежності діелектричної проникності механічно вільного ϵ_{22}^σ (суцільні криві) і затиснутого ϵ_{22}^ϵ (штрихові криві) кристала GPI при відсутності поля; символи – експериментальні дані [35](○), [32] (□). Криві 1, 1' отримані в даній роботі, 2, 2' – в роботі [24], 3, 3' – в роботі [25].

В поздовжньому електричному полі криві $\epsilon_{22}^{\sigma,\epsilon}(T)$ згладжені (рис.3.36, криві 1^y, 2^y, 4^y, а також рис. 3.37). На рис.3.37 чорними лініями зображено теперішні результати, а червоними – розраховані в [24] без врахування розщеплення параметрів w і $J_{ff'}$ при зсувних деформаціях. Слід відзначити, що криві $\epsilon_{22}^\sigma(T)$, розраховані при напруженостях поля $E_2=20, 30, 40, 70, 120, 170, 220$ кВ/м, досить добре узгоджується з експериментальними даними [1], які вимірювались при напруженостях поля $E_2=0, 10, 20, 50, 100, 150, 200$ кВ/м. Це вказує на існування в кристалі з роботи [1] внутрішнього поздовжнього поля $E_{2in}=20$ кВ/м. Про наявність внутрішнього поля свідчать також польові залежності $\epsilon_{22}^\sigma(E)$ при різних температурах в парафазі (рис.3.38); вони мають згладжені максимуми, зміщені на величину ≈ 20 кВ/м. Експериментальні дані [1] для $\epsilon_{22}^\sigma(T)$ при відсутності поля є в півтора рази завищені, порівняно із рядом інших робіт. Тому для теоретичного опису даних [1] ми припускаємо, що в цьому зразку GPI параметри $\mu_{13}^y=4.32 \cdot 10^{-18}$ esu·cm, а всі інші параметри такі, як отримано в [25].

В поперечному полі $E_3 < E^{tr}$ поздовжня діелектрична проникність вільного ϵ_{22}^σ кристала прямує до безмежності в точці T_c (рис.3.36, суцільні криві 4^z, 5^z), тоді як ϵ_{22}^ϵ є скінченна (рис.3.36,

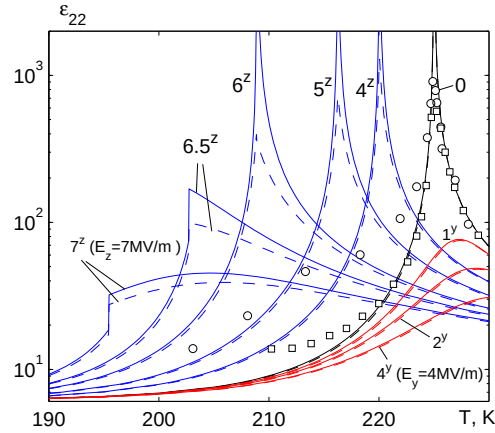


Рис. 3.36. Температурні залежності діелектричної проникності механічно вільного ε_{22}^σ (суцільні криві) і затиснутого $\varepsilon_{22}^\varepsilon$ (штрихові криві) кристала GPI при різних значеннях напруженості електричного поля E_2 і E_3 ; символи – експериментальні дані [35]($\circ$), [32] ($\square$) при відсутності поля.

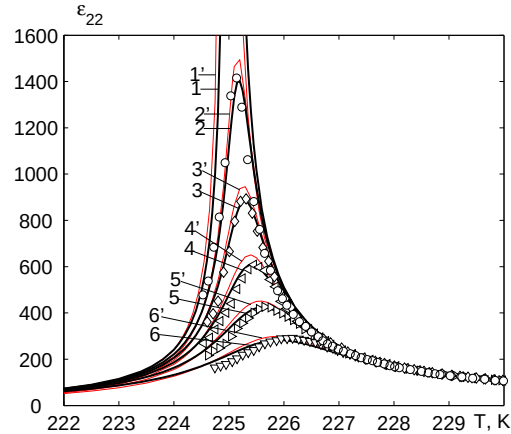


Рис. 3.37. Температурна залежність статичної проникності ε_{22}^σ кристала GPI при різних значеннях напруженості електричного поля E_2 (MV/m): 0.0 – 1,1'; 0.02 – 2,2'о; 0.04 – 3,3'◇; 0.07 – 4,4'△; 0.12 – 5,5'▽; 0.22 – 6,6'▽. Символи – експериментальні дані [1].

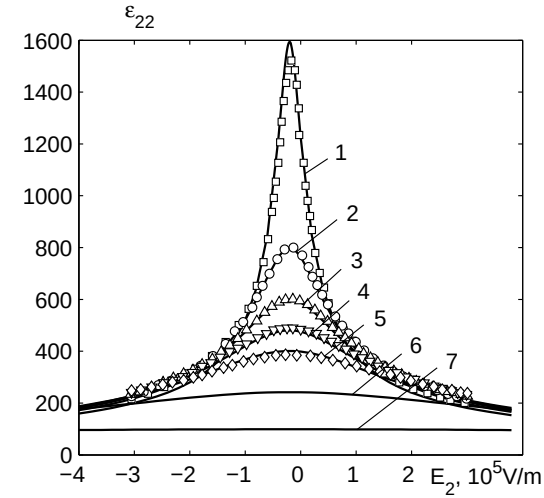


Рис. 3.38. Залежність проникності ε_{22}^σ від поля E_2 при різних температурах T (K): 225.3 – 1; $\square$; 225.6 – 2; $\circ$; 225.8 – 3; $\triangle$; 226.0 – 4; ∇ ; 226.2 – 5◇; 227.0 – 6; 230.0 – 7. Символи – експериментальні дані [1].

штрихові криві 4^z , 5^z). В ненульовому полі криві $\varepsilon_{22}^\sigma(T)$ і $\varepsilon_{22}^\varepsilon(T)$ не співпадають навіть в парафазі. При полях $E_3 > E^{tr}$ через фазовий перехід першого роду проникності $\varepsilon_{22}^{\sigma,\varepsilon}$ стають скінченні і спадають з ростом поля (рис.3.36, криві 6^z , 6.5^z , 7^z).

Поперечні діелектричні проникності вільного ε_{33}^σ і затиснутого $\varepsilon_{33}^\varepsilon$ кристалів при відсутності поля є скінченні і мають злам в точці T_c (рис.3.39, суцільна крива 0 і дуже близька до неї штрихова крива 0, відповідно). В параелектричній фазі проникності ε_{33}^σ і $\varepsilon_{33}^\varepsilon$ співпадають. Для порівняння також приведено розраховані в [24] температурні залежності $\varepsilon_{33}^\sigma(T)$ (рис.3.39, крива 0') де враховано $\mu(\eta)$, але не враховано розщеплення параметрів w і $J_{ff'}$ при зсувних деформаціях.

В поздовжньому полі криві $\varepsilon_{33}^\sigma(T)$ стають згладженими (рис.3.39, крива 4^y). У випадку же поперечного поля $E_3 < E^{tr}$ поперечні діелектричні проникності $\varepsilon_{33}^{\sigma,\varepsilon}$ в сегнетофазі значно зростають порівняно з випадком $E_3 = 0$, а на кривих $\varepsilon_{33}^\sigma(T)$ в точці T_c виникає розрив (рис.3.39, криві 4^z , 5^z). Як показано в [27], таке зростання $\varepsilon_{33}^{\sigma,\varepsilon}$ пов'язане розупорядкуванням псевдоспінів у ланцюжку "В" (див рис.1.1) під дією поля E_3 . Максимальне значення $\varepsilon_{33}^{\sigma,\varepsilon}$ прямує до безмежності

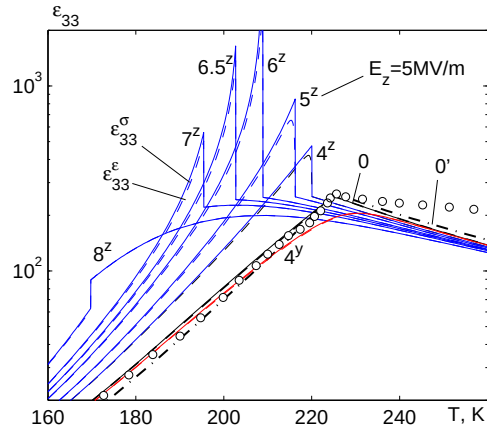


Рис. 3.39. Температурні залежності діелектричної проникності механічно вільного ϵ_{33}^{σ} (суцільні криві) і затиснутого ϵ_{33}^{ϵ} (штрихові криві) кристала GPI при різних значеннях напруженості електричних полів E_2 і E_3 ; символи $\circ$ – експериментальні дані [31] при відсутності поля.

при $E_3 \rightarrow E^{tr}$. При полях $E_3 > E^{tr}$ фазовий перехід стає першого роду, а проникності $\epsilon_{33}^{\sigma, \epsilon}$ знову спадають з ростом поля (рис.3.39, криві 6^z , 6.5^z , 7^z , 8^z).

Експериментальні криві $\epsilon_{33}^{\sigma}(T)$ при наявності поля E_3 є згладжені поблизу T_c і не мають стрибків (рис.3.40). Щоб пояснити причину такої поведінки проникності ϵ_{33}^{σ} , нами проведено розрахунок цієї компоненти у припущенні, що поряд із прикладеним полем E_3 виникає ще й внутрішнє поле E_2 . Як виявилось, можна досягнути задовільного опису температурної залежності ϵ_{33}^{σ} , якщо покласти $E_2 \sim 0.07E_3$ (рис. 3.40, суцільні чорні криві). На цьому рисунку також приведено розраховану в [27] проникність затиснутого кристала ϵ_{33}^{ϵ} при різних значеннях поля E_3 і одночасному прикладанні поздовжнього поля $E_2 \sim 0.05E_3$ (штрихові червоні криві). При цьому в [27] у-компоненти дипольного моменту в сегнето- і парафазі вважалися однаковими. Зауважимо, що температура фазового переходу для зразка [15] була 222 К. Для пояснення експериментальних даних [15] ми припускаємо, що в цьому кристалі всі величини взаємодій є пропорційними до взаємодій в кристалі з $T_c=225$ К. Тобто $w^0(222K) = kw^0(225K)$, $\nu_f^{0\pm}(222K) = k\nu_f^{0\pm}(225K)$, $\delta_i(222K) = k\delta_i(225K)$, $\psi_{fi}^{\pm}(222K) = k\psi_{fi}^{\pm}(225K)$, $\bar{\mu}_f(222K) = k\bar{\mu}_f(225K)$, де

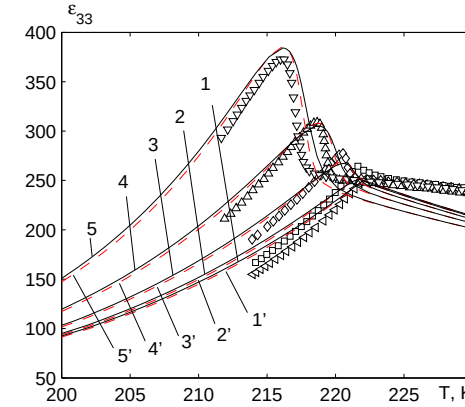


Рис. 3.40. Температурні залежності діелектричної проникності ϵ_{33}^{σ} при різних значеннях напруженості електричного поля E_3 (MV/m): 0.0 – 1 $\circ$; 1.0 – 2 $\square$; 2.0 – 3 $\diamond$; 3.0 – 4 $\triangle$; 4.0 – 5 ∇ [15] і при прикладеному одночасно полі $E_2 = 0.07E_3$. Червоні штрихові криві 1'–5' – розрахована в [27] проникність ϵ_{33}^{ϵ} при тих же значеннях E_3 при одночасному прикладанні поздовжнього поля $E_2 \sim 0.05E_3$.

$k = 0.987 \approx 222/225$. Всі інші параметри є такими, як для кристала із $T_c=225$ К.

З температурних залежностей п'єзоелектричних коефіцієнтів d_{2i} (рис. 3.41) видно, що при відсутності поля врахування залежності

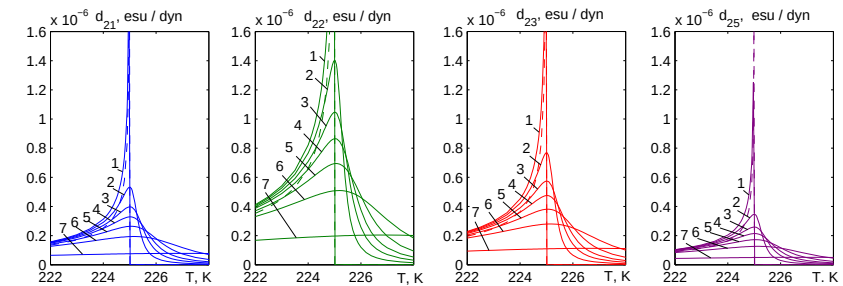


Рис. 3.41. Температурні залежності п'єзоелектричних коефіцієнтів d_{2i} кристала GPI при різних величинах поля E_2 (MV/m): 0.0 – 1; 0.03 – 2; 0.07 – 3; 0.12 – 4; 0.22 – 5; 0.5 – 6; 4.0 – 7. Штрихові лінії – результати, отримані в [17] при нульовому полі.

$\mu(\eta)$ (суцільні лінії) збільшує коефіцієнти d_{2i} , порівняно з розрахованими в [17] без врахування залежності $\mu(\eta)$ (штрихові лінії). Поздовжнє поле призводить до появи ненульових їх значень в парафазі, а максимуми на кривих $d_{2i}(T)$ згладжуються, знижуються і зміщуються в бік вищих температур. В роботі [32] отримано експериментальні дані для коефіцієнтів п'єзоелектричної деформації $d_{21}(T)$ і $d_{23}(T)$, які мають ненульові значення в парафазі. Їх можна якісно пояснити, припустивши існування в кристалі внутрішнього поздовжнього поля $\approx 1.2\text{MV/m}$ (рис.3.42).

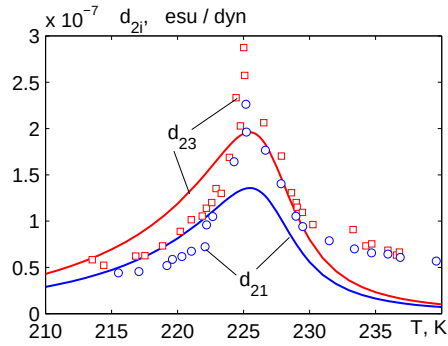


Рис. 3.42. Температурні залежності коефіцієнтів п'єзоелектричної деформації d_{21} і d_{23} кристала GPI при напруженості електричного поля 1.2MV/m . Символи $\circ, \square$ – експериментальні дані [32].

Вплив поля E_2 на пружні сталі зводиться до згладжування кривих $c_{ij}^E(T)$ (рис.3.43).

Поздовжнє поле E_2 понижує ентропію кристала в усій температурній області (рис.3.44а, крива 50^y), оскільки воно впорядковує псевдоспіни в обох підґратках, А і В (рис.1.1). Ентропія також зменшується під дією поперечного поля E_3 в парафазі. В сегнетофазі при слабких полях $E_3 < E^{tr}$ ентропія зростає через розупорядкування псевдоспінів у підґратці "В" під дією поля E_3 (рис.3.44а, крива 4^z). Сильне поле $E_3 > E^{tr}$ перекидає псевдоспіни у підґратці "В" і впорядковує їх в напрямку поля. Як наслідок, ентропія знову понижується (рис.3.44а, крива 50^z).

Вплив полів E_2 і E_3 на молярну теплоємність в основному подібний до впливу на діелектричні характеристики: поле E_2 згладжує криву $C(T)$ поблизу температури T_c (рис.3.44б, крива 4^y), а поле E_3 понижує T_c (рис.3.44б, криві $4^z, 5^z, 6^z, 6.5^z, 7^z$).

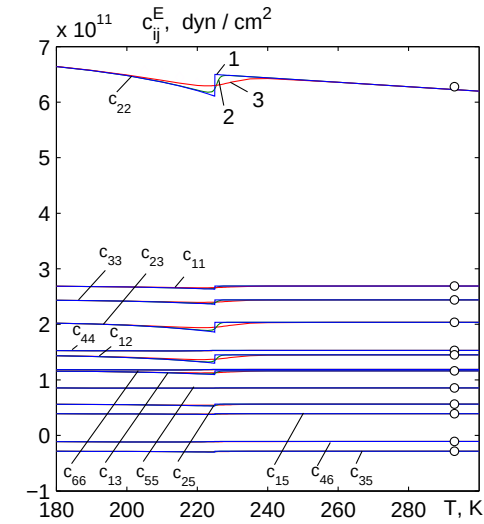


Рис. 3.43. Temperature dependence of elastic constants c_{ij}^E GPI crystal: $c_{11}^E - 1$, $c_{12}^E - 2$, $c_{13}^E - 3$, $c_{22}^E - 4$, $c_{23}^E - 5$, $c_{33}^E - 6$, $c_{15}^E - 7$, $c_{25}^E - 8$, $c_{35}^E - 9$, $c_{55}^E - 10$, $c_{44}^E - 11$, $c_{46}^E - 12$, $c_{66}^E - 13$ при різних значеннях напруженості електричного поля $E_2(\text{MV/m})$: 0.0 – 1; 0.22 – 2; 4.00 – 3. Символи $\circ$ – експериментальні дані [5].

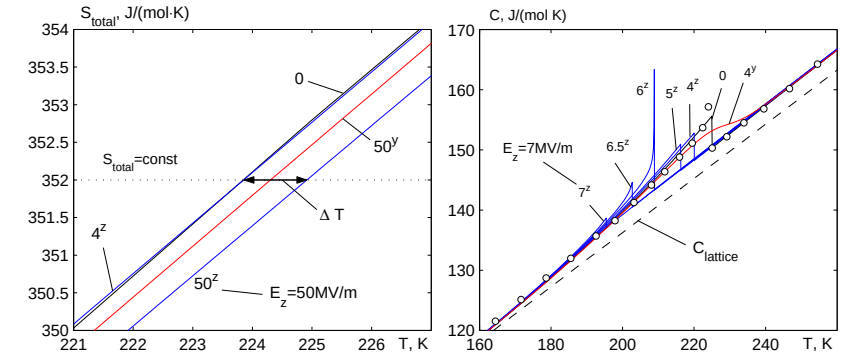


Рис. 3.44. Температурні залежності молярної ентропії і теплоємності GPI при різних значеннях поля E_2 і E_3 . Символи $\circ$ – експериментальні дані [6]. Штрихова лінія – гратковий вклад в теплоємність.

Як видно з попередніх графіків, теперішня модель, яка враховує $\mu(\eta)$ і розщеплення параметрів w і J_{ff} при зсувних деформаціях, приблизно відтворює результати попередніх розрахунків [24] і [25], а також задовільно описує експериментальні дані для діелектричних характеристик та вплив електричного поля на діелектричну проникність. Тому ця модель може бути використана для дослідження електрокалоричного (ЕК) ефекту в GPI, тобто, зміни температури кристала при адіабатично прикладеному електричному полі.

Спочатку розглянемо поздовжній ЕК ефект. На рис.3.45 представлено ЕК зміну температури ΔT при різних значеннях адіабатично прикладеного поздовжнього поля E_2 , а також польову залежність ΔT при різних значеннях початкової температури (до прикладання поля). При слабких полях ($E_2 < 1\text{MV}/\text{м}$) при початковій тем-

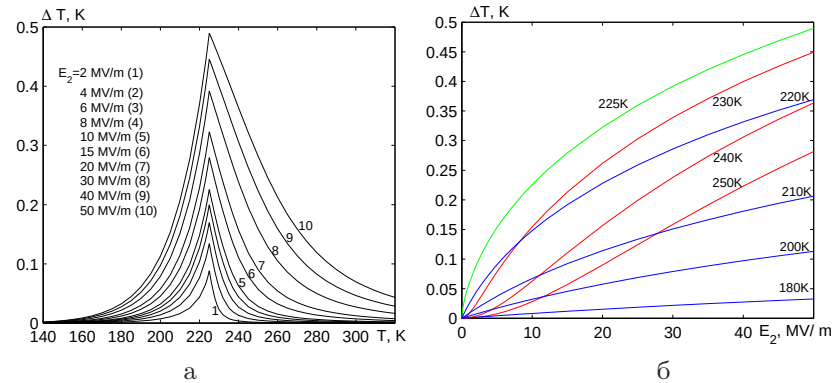


Рис. 3.45. Температурна залежність ЕК зміни температури GPI при різних величинах поля E_2 (а); польова залежність ЕК зміни температури GPI при різних початкових температурах (б).

пературі $T=T_c=225\text{K}$ $\Delta T \sim E_2^{3/2}$ (зелена крива на рис.3.45б); при $T < T_c$ $\Delta T \sim E_2$ (сині криві на рис.3.45б); при $T > T_c$ $\Delta T \sim E_2^2$ (червоні криві на рис.3.45б). При полях $E_2 > 1\text{MV}/\text{м}$ залежності $\Delta T(E_2)$ відхиляються від згаданих законів, а при $E_2 \gg 50\text{MV}/\text{м}$ досягають насичення. Поздовжній ЕК ефект є додатний у всьому температурному діапазоні.

У випадку адіабатичного прикладання поперечного поля E_3 ЕК зміна температури ΔT може бути як додатня, так і від'ємна (рис.3.46). При температурах $T \geq T_c$ поперечний ЕК ефект якісно

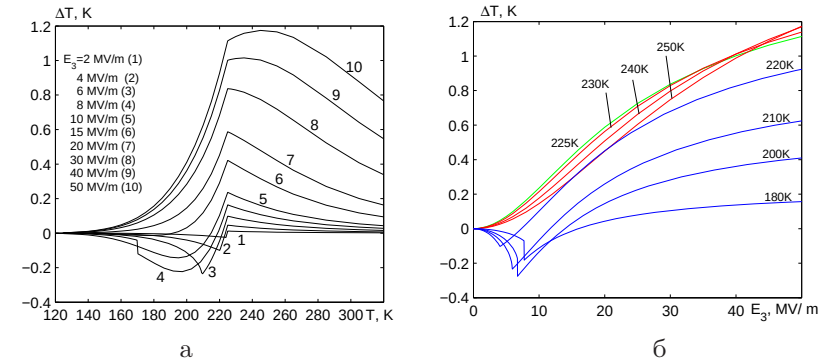


Рис. 3.46. Температурна залежність ЕК зміни температури GPI при різних величинах поля E_3 (а); польова залежність ЕК зміни температури GPI при різних температурах (б).

подібний до поздовжнього: при слабких полях $\Delta T \sim E_3^2$ (зелена і червоні криві на рис.3.46б), при сильних полях залежності $\Delta T(E_3)$ відхиляються від квадратичного закону, а при $E_3 \gg 50\text{MV}/\text{м}$ досягають насичення. При початкових температурах $T < T_c$ при слабких полях $E_3 < E^{tr}$ температура кристала нелінійно знижується з полем (сині криві на рис.3.46б). ЕК зміна температури від'ємна. Це пов'язано зі згаданим вище розупорядкуванням псевдоспінів у підґратці "В" під дією поля E_3 , що призводить до збільшення ентропії при постійній температурі (рис.3.44а, крива 4^з) та адіабатичного (при постійній ентропії) пониження температури. Крім того, з рис.3.33 видно, що в сегнетофазі компонента поляризації P_3 зростає з температурою, тобто $\partial P_3 / \partial E_3 > 0$. Тоді, відповідно до (3.22), $\Delta T < 0$. При подальшому посиленні поля ($E_3 > E^{tr}$), як вже було сказано вище, псевдоспіни у підґратці "В" перекидаються і впорядковуються в напрямку поля, що призводить до зменшення ентропії при постійній температурі (рис.3.44а, крива 50^з) та ізоентропного підвищення температури.

3.4. Висновки

Прикладання лише поперечного електричного поля E_1 або E_3 при відсутності механічних напруг в сегнетофазі трохи збільшує впорядкування псевдоспінів у ланцюжку "А", і значно помітніше зменшує впорядкування в ланцюжку "В". В результаті температура T_c по-

нижується за квадратичним законом, значно зростають поперечні компоненти проникності ε_{11} і ε_{33} в сегнетофазі, а також індукуються компоненти поляризації в площині XZ P_1 і P_3 у всьому температурному діапазоні.

Оскільки в присутності напруги σ_4 в сегнетофазі всі компоненти $P_\alpha \neq 0$, то прикладене додатково до напруги σ_4 ще й поле E_α (зокрема E_3) містить складову, паралельну до сумарної поляризації (поздовжню складову $\vec{E}_\alpha^* \parallel \vec{P}$). А поздовжня складова поля призводить до розмивання фазового переходу. Оскільки вплив поля E_1 якісно подібний до впливу E_3 , а вплив напруги σ_6 подібний до впливу σ_4 , то одночасна дія полів і напруг (E_z, σ_6) , (E_x, σ_4) , (E_x, σ_6) якісно подібна до дії (E_z, σ_4) .

Враховано залежність поздовжньої складової ефективних дипольних моментів від параметрів впорядкування $\mu(\eta)$, що дозволило узгодити поляризацію вище і нижче температури фазового переходу T_c . Таке врахування призводить до невеликого збільшення поляризації в сегнетофазі поблизу T_c , збільшення поздовжньої проникності в сегнетофазі та п'єзоелектричних коефіцієнтів e_{2i} і d_{2i} , але не впливає на поперечну проникність, поздовжню проникність в парафазі, пружні сталі та теплоємність.

Проведений числовий розрахунок температурних і польових залежностей термодинамічних характеристик показує, що збільшення поля E_2 приводить до розмивання фазового переходу, зменшення значень діелектричних проникностей ε_{ii} , зменшення величини п'єзоелектричних коефіцієнтів у сегнетофазі та появи їх при всіх температурах.

При слабому поздовжньому полі E_2 електрокалорична зміна температури ΔT лінійно зростає з полем в сегнетофазі, квадратично – в парафазі і за законом $\Delta T \sim E_2^{3/2}$ при початковій температурі $T=T_c$. В сильному полі залежності $\Delta T(E_2)$ відхиляються від згаданих законів, а при $E_2 \gg 50 \text{ MB/м}$ досягають насичення.

В поперечному полі E_3 ЕК ефект в парафазі якісно подібний до поздовжнього ЕК, тоді як в сегнетофазі він може бути від'ємний. Це пов'язано з антисегнетоелектричним впорядкуванням в площині (a, c) нижче точки T_c .

ВИСНОВКИ

Діелектричні властивості кристала GPI якісно відрізняються залежно від способу прикладання механічних напруг і полів. Зокрема, при відсутності поля і механічних напруг існує спонтанна поляризація P_2 , при температурі фазового переходу T_c поздовжня діелектрична проникність ε_{22} і п'єзоелектричні коефіцієнти e_{2j} розбігаються, а поперечна ε_{33} має злам на температурній залежності. При цьому в площині XZ існує антисегнетоелектричне впорядкування.

Прикладання лише поперечного електричного поля E_1 або E_3 при відсутності механічних напруг в сегнетофазі трохи збільшує впорядкування псевдоспінів у ланцюжку "А", і значно помітніше зменшує впорядкування в ланцюжку "В". В результаті температура T_c понижується за квадратичним законом, значно зростають поперечні компоненти проникності ε_{11} і ε_{33} в сегнетофазі, а також індукуються компоненти поляризації в площині XZ P_1 і P_3 у всьому температурному діапазоні.

Гідростатичний і одновісні тиски, а також зсувна напруга σ_5 не змінюють симетрію кристала, і вони якісно не змінюють термодинамічні характеристики кристала GPI. Лише знижується температура фазового переходу T_c . Крім того, з тиском зростає діелектрична проникність при фіксованому значенні $T - T_c$. Вплив гідростатичного та одновісних тисків на динамічні властивості проявляється у збільшенні часу релаксації. Це призводить до збільшення динамічної проникності на дорелаксаційних частотах та зменшення проникності на частотах області дисперсії. При цьому компоненти тензора динамічної проникності мають монодисперсний характер. Найпомітніше впливає на розраховані характеристики гідростатичний тиск, а серед одновісних – тиск p_2 , найслабше – тиск p_1 .

З іншого боку, прикладання до кристала лише зсувної напруги σ_4 або σ_6 при відсутності електричного поля понижує симетрію кристала, а ланцюжки "А" і "В" стають нееквівалентними. Як наслідок, поляризації двох підґраток в площині XZ не компенсуються, анало-

гічно як у феримагнетиках. В результаті, в сегнетофазі крім компоненти P_2 виникають також компоненти поляризації P_1 і P_3 в площині XZ, а криві $\varepsilon_{11}(T)$ і $\varepsilon_{33}(T)$ поведуть себе, як поздовжня компонента діелектричної проникності (розбігаються при температурі T_c).

Оскільки в присутності напруги σ_4 в сегнетофазі всі компоненти $P_\alpha \neq 0$, то прикладене додатково до напруги σ_4 ще й поле E_α (зокрема E_3) містить складову, паралельну до сумарної поляризації (поздовжню складову $\vec{E}_\alpha^* \parallel \vec{P}$). А поздовжня складова поля призводить до розмивання фазового переходу. Оскільки вплив поля E_1 якісно подібний до впливу E_3 , а вплив напруги σ_6 подібний до впливу σ_4 , то одночасна дія полів і напруг (E_z, σ_6), (E_x, σ_4), (E_x, σ_6) якісно подібна до дії (E_z, σ_4).

Враховано залежність поздовжньої складової ефективних дипольних моментів від параметрів впорядкування $\mu(\eta)$, що дозволило узгодити поляризацію вище і нижче температури фазового переходу T_c . Таке врахування призводить до невеликого збільшення поляризації в сегнетофазі поблизу T_c , збільшення поздовжньої проникності в сегнетофазі та п'єзоелектричних коефіцієнтів e_{2i} і d_{2i} , але не впливає на поперечну проникність, поздовжню проникність в парафазі, пружні сталі та теплоємність.

Проведений числовий розрахунок температурних і польових залежностей термодинамічних характеристик показує, що збільшення поля E_2 приводить до розмивання фазового переходу, зменшення значень діелектричних проникностей ε_{ii} , зменшення величини п'єзоелектричних коефіцієнтів у сегнетофазі та появи їх при всіх температурах.

При слабому поздовжньому полі E_2 електрокалорична зміна температури ΔT лінійно зростає з полем в сегнетофазі, квадратично – в парафазі і за законом $\Delta T \sim E_2^{3/2}$ при початковій температурі $T = T_c$. В сильному полі залежності $\Delta T(E_2)$ відхиляються від згаданих законів, а при $E_2 \gg 50 \text{ MB/м}$ досягають насичення.

В поперечному полі E_3 ЕК ефект в парафазі якісно подібний до поздовжнього ЕК, тоді як в сегнетофазі він може бути від'ємний. Це пов'язано з антисегнетоелектричним впорядкуванням в площині (a, c) нижче точки T_c .

ДОДАТКИ

А. Параметри, що визначають локальні псевдоспінові сприйнятливості по відношенню до електричних полів і напруг

Позначення, введені в виразах (1.20)–(1.22), мають вигляд:

$$\begin{aligned} \Delta &= \begin{vmatrix} 2D - \kappa_{11} & -\kappa_{12} & -\kappa_{13} & -\kappa_{14} \\ -\kappa_{21} & 2D - \kappa_{22} & -\kappa_{23} & -\kappa_{24} \\ -\kappa_{31} & -\kappa_{32} & 2D - \kappa_{33} & -\kappa_{34} \\ -\kappa_{41} & -\kappa_{42} & -\kappa_{43} & 2D - \kappa_{44} \end{vmatrix}, \\ \Delta_1^{\chi\alpha} &= \begin{vmatrix} \kappa_1^{\chi\alpha} & -\kappa_{12} & -\kappa_{13} & -\kappa_{14} \\ \kappa_2^{\chi\alpha} & 2D - \kappa_{22} & -\kappa_{23} & -\kappa_{24} \\ \kappa_3^{\chi\alpha} & -\kappa_{32} & 2D - \kappa_{33} & -\kappa_{34} \\ \kappa_4^{\chi\alpha} & -\kappa_{42} & -\kappa_{43} & 2D - \kappa_{44} \end{vmatrix}, \\ \Delta_3^{\chi\alpha} &= \begin{vmatrix} 2D - \kappa_{11} & -\kappa_{12} & \kappa_1^{\chi\alpha} & -\kappa_{14} \\ -\kappa_{21} & 2D - \kappa_{22} & \kappa_2^{\chi\alpha} & -\kappa_{24} \\ -\kappa_{31} & -\kappa_{32} & \kappa_3^{\chi\alpha} & -\kappa_{34} \\ -\kappa_{41} & -\kappa_{42} & \kappa_4^{\chi\alpha} & 2D - \kappa_{44} \end{vmatrix}, \\ \Delta_2^{\chi\alpha} &= \begin{vmatrix} 2D - \kappa_{11} & \kappa_1^{\chi\alpha} & -\kappa_{13} & -\kappa_{14} \\ -\kappa_{21} & \kappa_2^{\chi\alpha} & -\kappa_{23} & -\kappa_{24} \\ -\kappa_{31} & \kappa_3^{\chi\alpha} & 2D - \kappa_{33} & -\kappa_{34} \\ -\kappa_{41} & \kappa_4^{\chi\alpha} & -\kappa_{43} & 2D - \kappa_{44} \end{vmatrix}, \\ \Delta_4^{\chi\alpha} &= \begin{vmatrix} 2D - \kappa_{11} & -\kappa_{12} & -\kappa_{13} & \kappa_1^{\chi\alpha} \\ -\kappa_{21} & 2D - \kappa_{22} & -\kappa_{23} & \kappa_2^{\chi\alpha} \\ -\kappa_{31} & -\kappa_{32} & 2D - \kappa_{33} & \kappa_3^{\chi\alpha} \\ -\kappa_{41} & -\kappa_{42} & -\kappa_{43} & \kappa_4^{\chi\alpha} \end{vmatrix}, \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

де

$$\begin{aligned} \kappa_{f1} &= \kappa_{f11}(\varphi_1^+ + \beta\bar{\nu}_1^+) + \kappa_{f12}(\beta\nu_2^+ + \beta\bar{\nu}_2^+) + \\ &+ \kappa_{f13}(\varphi_1^- + \beta\bar{\nu}_1^-) + \kappa_{f14}(\nu_2^- + \beta\bar{\nu}_2^-); \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\kappa_{f2} &= \kappa_{f12}(\varphi_2^+ + \beta\bar{\nu}_3^+) + \kappa_{f11}(\beta\nu_2^+ + \beta\bar{\nu}_2^-) + \\
&\quad + \kappa_{f14}(\varphi_2^- + \beta\bar{\nu}_3^-) + \kappa_{f13}(\beta\nu_2^- + \beta\bar{\nu}_2^+), \\
\kappa_{f3} &= \kappa_{f11}(\varphi_3^+ - \beta\bar{\nu}_1^-) + \kappa_{f12}(\beta\nu_2^+ - \beta\bar{\nu}_2^-) - \\
&\quad - \kappa_{f13}(\varphi_3^- - \beta\bar{\nu}_1^+) - \kappa_{f14}(\beta\nu_2^- - \beta\bar{\nu}_2^+), \\
\kappa_{f4} &= \kappa_{f12}(\varphi_4^+ - \beta\bar{\nu}_3^-) + \kappa_{f11}(\beta\nu_2^+ - \beta\bar{\nu}_2^-) - \\
&\quad - \kappa_{f14}(\varphi_4^- - \beta\bar{\nu}_3^+) - \kappa_{f13}(\beta\nu_2^- - \beta\bar{\nu}_2^+), \\
\kappa_f^{\chi^x} &= \kappa_{f13}\beta\mu_{13}^x + \kappa_{f15}\beta\mu_{24}^x, \quad \kappa_f^{\chi^y} = \kappa_{f11}\beta\mu_{13}^y + \kappa_{f12}\beta\mu_{24}^y, \\
\kappa_f^{\chi^z} &= \kappa_{f13}\beta\mu_{13}^z + \kappa_{f14}\beta\mu_{24}^z,
\end{aligned}$$

$$\varphi_{1,3}^\pm = \frac{1}{1 - \eta_{1,3}^2} + \beta\nu_1^\pm, \quad \varphi_{2,4}^\pm = \frac{1}{1 - \eta_{2,4}^2} + \beta\nu_3^\pm, \quad (f = 1, 2, 3, 4)$$

$$\nu_l^\pm = \nu_l^{0\pm} + \left(\sum_{i=1}^3 \psi_{li}^\pm \varepsilon_i + \psi_{l5}^\pm \varepsilon_5\right), \quad \bar{\nu}_l^\pm = \psi_{l4}^\pm \varepsilon_4 + \psi_{l6}^\pm \varepsilon_6,$$

$$\nu_1^{0\pm} = \frac{1}{4}(J_{11}^0 \pm J_{13}^0); \quad \psi_{1i}^\pm = \frac{1}{4}(\psi_{11i} \pm \psi_{13i}),$$

$$\nu_2^{0\pm} = \frac{1}{4}(J_{12}^0 \pm J_{14}^0); \quad \psi_{2i}^\pm = \frac{1}{4}(\psi_{12i} \pm \psi_{14i}),$$

$$\nu_3^{0\pm} = \frac{1}{4}(J_{22}^0 \pm J_{24}^0); \quad \psi_{3i}^\pm = \frac{1}{4}(\psi_{22i} \pm \psi_{24i}),$$

$$\kappa_{\frac{1}{3}11} = (l_{1+3}^c + l_{5+6}^c) - \eta_{\frac{1}{3}}(l_{1+3}^s + l_{5+6}^s),$$

$$\kappa_{\frac{1}{3}12} = (l_{1-3}^c \mp l_{7-8}^c) - \eta_{\frac{1}{3}}(l_{1-3}^s + l_{7+8}^s),$$

$$\kappa_{\frac{1}{3}13} = \pm(l_{2+4}^c + l_{7+8}^c) - \eta_{\frac{1}{3}}(l_{2+4}^s - l_{7-8}^s),$$

$$\kappa_{\frac{1}{3}14} = (\pm l_{2-4}^c - l_{5-6}^c) - \eta_{\frac{1}{3}}(l_{2-4}^s - l_{5-6}^s),$$

$$\kappa_{\frac{2}{4}11} = (l_{1-3}^c \mp l_{5-6}^c) - \eta_{\frac{2}{4}}(l_{1+3}^s + l_{5+6}^s),$$

$$\kappa_{\frac{2}{4}12} = (l_{1+3}^c + l_{7+8}^c) - \eta_{\frac{2}{4}}(l_{1-3}^s + l_{7+8}^s),$$

$$\kappa_{\frac{2}{4}13} = (\pm l_{2-4}^c - l_{7-8}^c) - \eta_{\frac{2}{4}}(l_{2+4}^s - l_{7-8}^s),$$

$$\kappa_{\frac{2}{4}14} = (\pm l_{2+4}^c \pm l_{5+6}^c) - \eta_{\frac{2}{4}}(l_{2-4}^s - l_{5-6}^s),$$

$$\kappa_{\frac{1}{3}15} = (\mp l_{2-4}^c + l_{5-6}^c) - \eta_{\frac{1}{3}}(-l_{2-4}^s + l_{5-6}^s),$$

$$\kappa_{\frac{2}{4}15} = (\mp l_{2+4}^c + l_{5+6}^c) + \eta_{\frac{2}{4}}(-l_{2-4}^s + l_{5-6}^s),$$

$$l_{1\pm 3}^c = \cosh n_1 \pm a^2 \cosh n_3; \quad l_{2\pm 4}^c = \cosh n_2 \pm a^2 \cosh n_4;$$

$$l_{5\pm 6}^c = aa_{46} \cosh n_5 \pm \frac{a}{a_{46}} \cosh n_6; \quad l_{7\pm 8}^c = aa_{46} \cosh n_7 \pm \frac{a}{a_{46}} \cosh n_8;$$

$$l_{1\pm 3}^s = \sinh n_1 \pm a^2 \sinh n_3; \quad l_{2\pm 4}^s = \sinh n_2 \pm a^2 \sinh n_4;$$

$$l_{5\pm 6}^s = aa_{46} \sinh n_5 \pm \frac{a}{a_{46}} \sinh n_6; \quad l_{7\pm 8}^s = aa_{46} \sinh n_7 \pm \frac{a}{a_{46}} \sinh n_8.$$

Позначення, введені в виразах (1.23)–(1.25), мають вигляд:

$$\Delta_{1l,j}^e = \begin{vmatrix} \kappa_{1l,j}^e & -\kappa_{12} & -\kappa_{13} & -\kappa_{14} \\ \kappa_{2l,j}^e & 2D - \kappa_{22} & -\kappa_{23} & -\kappa_{24} \\ \kappa_{3l,j}^e & -\kappa_{32} & 2D - \kappa_{33} & -\kappa_{34} \\ \kappa_{4l,j}^e & -\kappa_{42} & -\kappa_{43} & 2D - \kappa_{44} \end{vmatrix}, \quad (\text{A.2})$$

$$\Delta_{3l,j}^e = \begin{vmatrix} 2D - \kappa_{11} & -\kappa_{12} & \kappa_{1l,j}^e & -\kappa_{14} \\ -\kappa_{21} & 2D - \kappa_{22} & \kappa_{2l,j}^e & -\kappa_{24} \\ -\kappa_{31} & -\kappa_{32} & \kappa_{3l,j}^e & -\kappa_{34} \\ -\kappa_{41} & -\kappa_{42} & \kappa_{4l,j}^e & 2D - \kappa_{44} \end{vmatrix},$$

$$\Delta_{2l,j}^e = \begin{vmatrix} 2D - \kappa_{11} & \kappa_{1l,j}^e & -\kappa_{13} & -\kappa_{14} \\ -\kappa_{21} & \kappa_{2l,j}^e & -\kappa_{23} & -\kappa_{24} \\ -\kappa_{31} & \kappa_{3l,j}^e & 2D - \kappa_{33} & -\kappa_{34} \\ -\kappa_{41} & \kappa_{4l,j}^e & -\kappa_{43} & 2D - \kappa_{44} \end{vmatrix},$$

$$\Delta_{4l,j}^e = \begin{vmatrix} 2D - \kappa_{11} & -\kappa_{12} & -\kappa_{13} & \kappa_{1l,j}^e \\ -\kappa_{21} & 2D - \kappa_{22} & -\kappa_{23} & \kappa_{2l,j}^e \\ -\kappa_{31} & -\kappa_{32} & 2D - \kappa_{33} & \kappa_{3l,j}^e \\ -\kappa_{41} & -\kappa_{42} & -\kappa_{43} & \kappa_{4l,j}^e \end{vmatrix},$$

$$\begin{aligned}
\kappa_{fl}^e &= \beta(\psi_{1l}^+ \kappa_{f11} + \psi_{2l}^+ \kappa_{f12})(\eta_1 + \eta_3) + \\
&\quad + \beta(\psi_{2l}^+ \kappa_{f11} + \psi_{3l}^+ \kappa_{f12})(\eta_2 + \eta_4) + \\
&\quad + \beta(\psi_{1l}^- \kappa_{f13} + \psi_{2l}^- \kappa_{f14})(\eta_1 - \eta_3) + \\
&\quad + \beta(\psi_{2l}^- \kappa_{f13} + \psi_{3l}^- \kappa_{f14})(\eta_2 - \eta_4) + \\
&\quad + 2\beta\delta_l(\rho_{f1} + \rho_{f2}),
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\kappa_{fj}^e &= \beta\psi_{1j}^+(\kappa_{f11}\eta_1 + \kappa_{f13}\eta_3) + \beta\psi_{1j}^-(\kappa_{f13}\eta_1 - \kappa_{f11}\eta_3) + \\
&\quad + \beta\psi_{2j}^+[\kappa_{f12}(\eta_1 - \eta_3) + \kappa_{f13}(\eta_2 + \eta_4)] + \\
&\quad + \beta\psi_{2j}^-[\kappa_{f14}(\eta_1 + \eta_3) + \kappa_{f11}(\eta_2 - \eta_4)] + \\
&\quad + \beta\psi_{3j}^+(\kappa_{f12}\eta_2 + \kappa_{f14}\eta_4) + \beta\psi_{3j}^-(\kappa_{f14}\eta_2 - \kappa_{f12}\eta_4) + \\
&\quad + 2\beta\delta_j\rho_{fj},
\end{aligned}$$

$$\psi_{1l}^\pm = \frac{1}{4}(\psi_{11l} \pm \psi_{13l}), \quad \psi_{2l}^\pm = \frac{1}{4}(\psi_{12l} \pm \psi_{14l}), \quad \psi_{3l}^\pm = \frac{1}{4}(\psi_{22l} \pm \psi_{24l}),$$

$$\rho_{\frac{1}{3}1} = -2(l_{3\pm 4}^s - \eta_{\frac{1}{3}}l_{3+4}^c), \quad \rho_{\frac{1}{3}2} = -l_{5+6}^s \pm l_{7-8}^s + \eta_{\frac{1}{3}}(l_{5+6}^c + l_{7+8}^c),$$

$$\rho_{\frac{2}{4}1} = 2(l_{3\pm 4}^s + \eta_{\frac{1}{3}}l_{3+4}^c), \quad \rho_{\frac{2}{4}2} = \pm l_{5-6}^s - l_{7+8}^s + \eta_{\frac{1}{3}}(l_{5+6}^c + l_{7+8}^c),$$

$$\rho_{\frac{1}{3}j} = -[l_{5-6}^s \mp l_{7+8}^s - \eta_{\frac{1}{3}}(l_{5-6}^c + l_{7-8}^c)],$$

$$\rho_{\frac{2}{4}j} = -[\mp l_{5+6}^s + l_{7-8}^s - \eta_{\frac{2}{4}}(l_{5-6}^c + l_{7-8}^c)],$$

$$l_{3\pm 4}^s = a^2 \text{sh} n_3 \pm a^2 \text{sh} n_4, l_{3+4}^c = a^2 \text{ch} n_3 + a^2 \text{ch} n_4.$$

Б. Вирази для термодинамічних характеристик при відсутності зсувних деформацій

Компоненти ізотермічної статичної діелектричної проникності механічно затиснутого кристала GPI:

$$\begin{aligned} \chi_{11,33}^\varepsilon &= \chi_{11,33}^{\varepsilon 0} + \frac{\beta}{2v\Delta_{1,3}} \{ (\mu_{13}^{x,z})^2 [\tilde{D}\lambda_{24} - (\lambda_{13}\lambda_{24} - \lambda^2)\varphi_{24}^-] + \\ &\quad + (\mu_{24}^{x,z})^2 [\tilde{D}\lambda_{13} - (\lambda_{13}\lambda_{24} - \lambda^2)\varphi_{13}^-] \mp \\ &\quad \mp 2\mu_{13}^{x,z}\mu_{24}^{x,z} [\tilde{D}\lambda + (\lambda_{13}\lambda_{24} - \lambda^2)\beta\nu_2^-] \}, \\ \chi_{22}^\varepsilon &= \chi_{22}^{\varepsilon 0} + \frac{\beta}{2v\Delta_2} \{ (\mu_{13}^y)^2 [\tilde{D}\kappa_{13} - (\kappa_{13}\kappa_{24} - \kappa^2)\varphi_{24}^+] + \\ &\quad + (\mu_{24}^y)^2 [\tilde{D}\kappa_{24} - (\kappa_{13}\kappa_{24} - \kappa^2)\varphi_{13}^+] - \\ &\quad - 2\mu_{13}^y\mu_{24}^y [\tilde{D}\kappa + (\kappa_{13}\kappa_{24} - \kappa^2)\beta\nu_2^+] \} \end{aligned} \quad (\text{Б.1})$$

Де використано такі позначення:

$$\begin{aligned} \Delta_{1,3} &= \tilde{D}^2 - \tilde{D}(\lambda_{24}\varphi_{13}^- + \lambda_{13}\varphi_{24}^- + 2\lambda\beta\nu_2^-) + \\ &\quad + (\lambda_{13}\lambda_{24} - \lambda^2)[\varphi_{13}^-\varphi_{24}^- - (\beta\nu_2^-)^2], \\ \Delta_2 &= \tilde{D}^2 - \tilde{D}(\kappa_{13}\varphi_{13}^+ + \kappa_{24}\varphi_{24}^+ + 2\kappa\beta\nu_2^+) + \\ &\quad + (\kappa_{13}\kappa_{24} - \kappa^2)[\varphi_{13}^+\varphi_{24}^+ - (\beta\nu_2^+)^2], \\ \tilde{D} &= \cosh(y_{13} + y_{24}) + a^2 \cosh(y_{13} - y_{24}) + \\ &\quad + 2a \cosh y_{13} + 2a \cosh y_{24} + a^2 + 1, \\ \varphi_{13}^\pm &= \frac{1}{1 - \eta_{13}^2} + \beta\nu_1^\pm, \quad \varphi_{24}^\pm = \frac{1}{1 - \eta_{24}^2} + \beta\nu_3^\pm; \\ \nu_l^\pm &= \nu_l^{0\pm} + \sum_{j=1,2,3,5} \psi_{lj}^\pm \varepsilon_j, \quad (l = 1, 2, 3), \\ \nu_1^{0\pm} &= \frac{1}{4}(J_{11}^0 \pm J_{13}^0); \quad \psi_{1i}^\pm = \frac{1}{4}(\psi_{11i} \pm \psi_{13i}), \\ \nu_2^{0\pm} &= \frac{1}{4}(J_{12}^0 \pm J_{14}^0); \quad \psi_{2i}^\pm = \frac{1}{4}(\psi_{12i} \pm \psi_{14i}); \\ \nu_3^{0\pm} &= \frac{1}{4}(J_{22}^0 \pm J_{24}^0); \quad \psi_{3i}^\pm = \frac{1}{4}(\psi_{22i} \pm \psi_{24i}), \\ \lambda_{13} &= 1 + a^2 + 2a \cosh y_{13}, \quad \lambda_{24} = 1 + a^2 + 2a \cosh y_{24}, \quad \lambda = 1 - a^2, \\ \kappa_{13} &= \cosh(y_{13} + y_{24}) + a^2 \cosh(y_{13} - y_{24}) + 2a \cosh y_{13} - \eta_{13}^2 \tilde{D}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \kappa_{24} &= \cosh(y_{13} + y_{24}) + a^2 \cosh(y_{13} - y_{24}) + 2a \cosh y_{24} - \eta_{24}^2 \tilde{D}, \\ \kappa &= \cosh(y_{13} + y_{24}) - a^2 \cosh(y_{13} - y_{24}) - \eta_{13}\eta_{24} \tilde{D}, \\ y_{13} &= y_1 = y_3, \quad y_{24} = y_2 = y_4, \quad \eta_{13} = \eta_1 = \eta_3, \quad \eta_{24} = \eta_2 = \eta_4, \end{aligned}$$

Ізотермічні коефіцієнти п'єзоелектричної напруги e_{2l} ($l=1,2,3,5$) GPI:

$$\begin{aligned} e_{2l} &= \left(\frac{\partial P_2}{\partial \varepsilon_l} \right)_{E_2} = e_{2l}^0 + \\ &\quad + \frac{\mu_{13}^y}{v} \frac{\beta}{\Delta_2} [(\psi_{1l}\eta_{13} + \psi_{2l}\eta_{24})\tau_1^\psi + (\psi_{2l}\eta_{13} + \psi_{3l}\eta_{24})\tau_2^\psi - 2\delta_l\tau_1^\delta] - \\ &\quad - \frac{\mu_{24}^y}{v} \frac{\beta}{\Delta_2} [(\psi_{1l}\eta_{13} + \psi_{2l}\eta_{24})\tau_2^\psi + (\psi_{2l}\eta_{13} + \psi_{3l}\eta_{24})\tau_3^\psi - 2\delta_l\tau_2^\delta], \end{aligned} \quad (\text{Б.2})$$

де

$$\begin{aligned} \tau_1^\psi &= \tilde{D}\kappa_{13} - (\kappa_{13}\kappa_{24} - \kappa^2)\varphi_{24}^+, \quad \tau_2^\psi = \tilde{D}\kappa + (\kappa_{13}\kappa_{24} - \kappa^2)\beta\nu_2^+, \\ \tau_3^\psi &= \tilde{D}\kappa_{24} - (\kappa_{13}\kappa_{24} - \kappa^2)\varphi_{13}^+, \\ \tau_1^\delta &= [\tilde{D} - (\kappa_{24}\varphi_{24}^+ + \kappa\beta\nu_2^+)]\rho_{13} + (\kappa\varphi_{24}^+ + \kappa_{13}\beta\nu_2^+)\rho_{24}, \\ \tau_2^\delta &= [\tilde{D} - (\kappa_{13}\varphi_{13}^+ + \kappa\beta\nu_2^+)]\rho_{24} + (\kappa\varphi_{13}^+ + \kappa_{24}\beta\nu_2^+)\rho_{24}, \\ \rho_{13} &= [a^2 \sinh(y_{13} - y_{24}) + a \sinh y_{13}] - \eta_{13}M, \\ \rho_{24} &= [-a^2 \sinh(y_{13} - y_{24}) + a \sinh y_{24}] - \eta_{24}M, \\ M &= a^2 \cosh(y_{13} - y_{24}) + a \cosh y_{13} + a \cosh y_{24} + a^2. \end{aligned}$$

Пружні сталі GPI при постійному полі:

$$\begin{aligned} c_{ij}^E &= \left(\frac{\partial \sigma_i}{\partial \varepsilon_j} \right)_{E_2} = c_{ij}^{E0} - \frac{2\beta}{v\Delta_2} \{ (\psi_{1i}\eta_{13} + \psi_{2i}\eta_{24})(\psi_{1j}\eta_{13} + \psi_{2j}\eta_{24})\tau_1^\psi + \\ &\quad + [(\psi_{1i}\eta_{13} + \psi_{2i}\eta_{24})(\psi_{2j}\eta_{13} + \psi_{3j}\eta_{24}) + \\ &\quad + (\psi_{2i}\eta_{13} + \psi_{3i}\eta_{24})(\psi_{1j}\eta_{13} + \psi_{2j}\eta_{24})]\tau_2^\psi + \\ &\quad + (\psi_{2i}\eta_{13} + \psi_{3i}\eta_{24})(\psi_{2j}\eta_{13} + \psi_{3j}\eta_{24})\tau_3^\psi \} + \\ &\quad + \frac{4\beta\delta_i}{v\Delta_2} [(\psi_{1j}\eta_{13} + \psi_{2j}\eta_{24})\tau_1^\delta + (\psi_{2j}\eta_{13} + \psi_{3j}\eta_{24})\tau_2^\delta] + \\ &\quad + \frac{4\beta\delta_j}{v\Delta_2} [(\psi_{1i}\eta_{13} + \psi_{2i}\eta_{24})\tau_1^\delta + (\psi_{2i}\eta_{13} + \psi_{3i}\eta_{24})\tau_2^\delta] - \\ &\quad - \frac{8\beta\delta_i\delta_j}{v\tilde{D}\Delta_2} \{ (\rho_{13}\varphi_{13}^+ + \rho_{24}\beta\nu_2^+)\tau_1^\delta + (\rho_{24}\varphi_{24}^+ + \rho_{13}\beta\nu_2^+)\tau_2^\delta \} - \\ &\quad - \frac{4\beta\delta_i\delta_j}{v\tilde{D}^2} \{ [2a^2 \cosh(y_{13} - y_{24}) + a \cosh y_{13} + a \cosh y_{24} + 2a^2]\tilde{D} - 2M^2 \}. \end{aligned} \quad (\text{Б.3})$$

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

$$\widehat{C^E} = \begin{pmatrix} c_{11}^E & c_{12}^E & c_{13}^E & c_{15}^E \\ c_{12}^E & c_{22}^E & c_{23}^E & c_{25}^E \\ c_{13}^E & c_{23}^E & c_{33}^E & c_{35}^E \\ c_{15}^E & c_{25}^E & c_{35}^E & c_{55}^E \end{pmatrix}, \quad \widehat{S^E} = (\widehat{C^E})^{-1}, \quad (\text{Б.4})$$

сталі п'єзоелектричної напруги:

$$h_{2j} = - \left(\frac{\partial E_2}{\partial \varepsilon_j} \right)_{P_i} = \frac{e_{2j}}{\chi_{22}^E}, \quad (j = 1, 2, 3, 5), \quad (\text{Б.5})$$

ізотермічні коефіцієнти п'єзоелектричної деформації

$$d_{2j} = \left(\frac{\partial P_2}{\partial \sigma_j} \right)_{E_i} = \sum_{j'} e_{2j'} s_{j'j}^E, \quad (j, j' = 1, 2, 3, 5), \quad (\text{Б.6})$$

ізотермічна діелектрична сприйнятливість вільного кристала

$$\chi_{22}^\sigma = \left(\frac{\partial P_2}{\partial E_2} \right)_{\sigma_j} = \chi_{22}^E + \sum_j e_{ij} d_{ij}, \quad (j = 1, 2, 3, 5), \quad (\text{Б.7})$$

ізотермічні сталі п'єзоелектричної деформації

$$g_{2j} = - \left(\frac{\partial E_2}{\partial \sigma_j} \right)_{P_2} = \frac{d_{2j}}{\chi_{22}^\sigma}, \quad (j = 1, 2, 3, 5). \quad (\text{Б.8})$$

Молярна ентропія кристала, що обумовлена протонною підсистемою:

$$S = \frac{R}{4} \left\{ -2 \ln 2 + \ln(1 - \eta_{13}) + \ln(1 - \eta_{24}) + 2 \ln \tilde{D} - \right. \\ \left. - 2(\beta \nu_1^+ \eta_{13} + \beta \nu_2^+ \eta_{24}) \eta_{13} - 2(\beta \nu_2^+ \eta_{13} + \beta \nu_3^+ \eta_{24}) \eta_{24} + \frac{4w}{T\tilde{D}} M \right\}. \quad (\text{Б.9})$$

В. Вирази для термодинамічних характеристик без врахування розщеплення параметрів взаємодії при зсувних деформаціях

Компоненти ізотермічної статичної діелектричної проникності механічно затиснутого кристала GPI:

$$\chi_{11,33}^E = \chi_{11,33}^0 + \frac{\beta}{2v\Delta_{1,3}} \{ (\mu_{13}^{x,z})^2 [\tilde{D}\lambda_{24} - (\lambda_{13}\lambda_{24} - \lambda^2)\varphi_{24}^-] + \quad (\text{Б.1})$$

$$+ (\mu_{24}^{x,z})^2 [\tilde{D}\lambda_{13} - (\lambda_{13}\lambda_{24} - \lambda^2)\varphi_{13}^-] \mp \\ \mp 2\mu_{13}^{x,z} \mu_{24}^{x,z} [\tilde{D}\lambda + (\lambda_{13}\lambda_{24} - \lambda^2)\beta \nu_2^-] \}, \\ \Delta_{1,3} = \tilde{D}^2 - \tilde{D}(\lambda_{24}\varphi_{13}^- + \lambda_{13}\varphi_{24}^- + 2\lambda\beta \nu_2^-) + \\ + (\lambda_{13}\lambda_{24} - \lambda^2)[\varphi_{13}^-\varphi_{24}^- - (\beta \nu_2^-)^2], \\ \chi_{22}^E = \chi_{22}^0 + \frac{\beta}{2v\Delta_2} \{ (\mu_{13}^y)^2 [\tilde{D}\kappa_{13} - (\kappa_{13}\kappa_{24} - \kappa^2)\varphi_{24}^+] + \\ + (\mu_{24}^y)^2 [\tilde{D}\kappa_{24} - (\kappa_{13}\kappa_{24} - \kappa^2)\varphi_{13}^+] - \\ - 2\mu_{13}^y \mu_{24}^y [\tilde{D}\kappa + (\kappa_{13}\kappa_{24} - \kappa^2)\beta \nu_2^+] \} \\ \Delta_2 = \tilde{D}^2 - \tilde{D}(\kappa_{13}\varphi_{13}^+ + \kappa_{24}\varphi_{24}^+ + 2\kappa\beta \nu_2^+) + \\ + (\kappa_{13}\kappa_{24} - \kappa^2)[\varphi_{13}^+\varphi_{24}^+ - (\beta \nu_2^+)^2]. \quad (\text{Б.2})$$

Де використано такі позначення:

$$\tilde{D} = \cosh(y_{13} + y_{24}) + a^2 \cosh(y_{13} - y_{24}) + \\ + 2a \cosh y_{13} + 2a \cosh y_{24} + a^2 + 1, \\ \varphi_{13}^\pm = \frac{1}{1 - \eta_{13}^2} + \beta \nu_1^\pm, \quad \varphi_{24}^\pm = \frac{1}{1 - \eta_{24}^2} + \beta \nu_3^\pm; \\ \nu_l^\pm = \nu_l^{0\pm} + \sum_{j=1}^6 \psi_{lj}^\pm \varepsilon_j, \quad (l = 1, 2, 3), \\ \nu_1^{0\pm} = \frac{1}{4}(J_{11}^0 \pm J_{13}^0); \quad \psi_{1i}^\pm = \frac{1}{4}(\psi_{11i} \pm \psi_{13i}), \\ \nu_2^{0\pm} = \frac{1}{4}(J_{12}^0 \pm J_{14}^0); \quad \psi_{2i}^\pm = \frac{1}{4}(\psi_{12i} \pm \psi_{14i}); \\ \nu_3^{0\pm} = \frac{1}{4}(J_{22}^0 \pm J_{24}^0); \quad \psi_{3i}^\pm = \frac{1}{4}(\psi_{22i} \pm \psi_{24i}), \\ \lambda_{13} = 1 + a^2 + 2a \cosh y_{13}, \quad \lambda_{24} = 1 + a^2 + 2a \cosh y_{24}, \quad \lambda = 1 - a^2, \\ \kappa_{13} = \cosh(y_{13} + y_{24}) + a^2 \cosh(y_{13} - y_{24}) + 2a \cosh y_{13} - \eta_{13}^2 \tilde{D}, \\ \kappa_{24} = \cosh(y_{13} + y_{24}) + a^2 \cosh(y_{13} - y_{24}) + 2a \cosh y_{24} - \eta_{24}^2 \tilde{D}, \\ \kappa = \cosh(y_{13} + y_{24}) - a^2 \cosh(y_{13} - y_{24}) - \eta_{13}\eta_{24} \tilde{D}, \\ y_{13} = y_1 = y_3, \quad y_{24} = y_2 = y_4, \quad \eta_{13} = \eta_1 = \eta_3, \quad \eta_{24} = \eta_2 = \eta_4,$$

Ізотермічні коефіцієнти п'єзоелектричної напруги e_{2l} ($l=1,2,3,5$) GPI:

$$e_{2l} = \left(\frac{\partial P_2}{\partial \varepsilon_l} \right)_{E_2} = e_{2l}^0 + \quad (\text{Б.3})$$

$$+ \frac{\mu_{13}^y}{v} \frac{\beta}{\Delta_2} [(\psi_{1l}\eta_{13} + \psi_{2l}\eta_{24})\tau_1^\psi + (\psi_{2l}\eta_{13} + \psi_{3l}\eta_{24})\tau_2^\psi - 2\delta_l\tau_1^\delta] -$$

$$- \frac{\mu_{24}^y}{v} \frac{\beta}{\Delta_2} [(\psi_{1l}\eta_{13} + \psi_{2l}\eta_{24})\tau_2^\psi + (\psi_{2l}\eta_{13} + \psi_{3l}\eta_{24})\tau_3^\psi - 2\delta_l\tau_2^\delta],$$

де

$$\tau_1^\psi = \tilde{D}\kappa_{13} - (\kappa_{13}\kappa_{24} - \kappa^2)\varphi_{24}^+, \quad \tau_2^\psi = \tilde{D}\kappa + (\kappa_{13}\kappa_{24} - \kappa^2)\beta\nu_2^+,$$

$$\tau_3^\psi = \tilde{D}\kappa_{24} - (\kappa_{13}\kappa_{24} - \kappa^2)\varphi_{13}^+,$$

$$\tau_1^\delta = [\tilde{D} - (\kappa_{24}\varphi_{24}^+ + \kappa\beta\nu_2^+)]\rho_{13} + (\kappa\varphi_{24}^+ + \kappa_{13}\beta\nu_2^+)\rho_{24},$$

$$\tau_2^\delta = [\tilde{D} - (\kappa_{13}\varphi_{13}^+ + \kappa\beta\nu_2^+)]\rho_{24} + (\kappa\varphi_{13}^+ + \kappa_{24}\beta\nu_2^+)\rho_{24},$$

$$\rho_{13} = [a^2 \sinh(y_{13} - y_{24}) + a \sinh y_{13}] - \eta_{13}M,$$

$$\rho_{24} = [-a^2 \sinh(y_{13} - y_{24}) + a \sinh y_{24}] - \eta_{24}M,$$

$$M = a^2 \cosh(y_{13} - y_{24}) + a \cosh y_{13} + a \cosh y_{24} + a^2.$$

Пружні сталі GPI при постійному полі:

$$c_{ij}^E = \left(\frac{\partial \sigma_i}{\partial \varepsilon_j} \right)_{E_2} = c_{ij}^{E0} - \frac{2\beta}{v\Delta_2} \{ (\psi_{1i}\eta_{13} + \psi_{2i}\eta_{24})(\psi_{1j}\eta_{13} + \psi_{2j}\eta_{24})\tau_1^\psi +$$

$$+ [(\psi_{1i}\eta_{13} + \psi_{2i}\eta_{24})(\psi_{2j}\eta_{13} + \psi_{3j}\eta_{24}) +$$

$$+ (\psi_{2i}\eta_{13} + \psi_{3i}\eta_{24})(\psi_{1j}\eta_{13} + \psi_{2j}\eta_{24})]\tau_2^\psi +$$

$$+ (\psi_{2i}\eta_{13} + \psi_{3i}\eta_{24})(\psi_{2j}\eta_{13} + \psi_{3j}\eta_{24})\tau_3^\psi \} +$$

$$+ \frac{4\beta\delta_i}{v\Delta_2} [(\psi_{1j}\eta_{13} + \psi_{2j}\eta_{24})\tau_1^\delta + (\psi_{2j}\eta_{13} + \psi_{3j}\eta_{24})\tau_2^\delta] +$$

$$+ \frac{4\beta\delta_j}{v\Delta_2} [(\psi_{1i}\eta_{13} + \psi_{2i}\eta_{24})\tau_1^\delta + (\psi_{2i}\eta_{13} + \psi_{3i}\eta_{24})\tau_2^\delta] -$$

$$- \frac{8\beta\delta_i\delta_j}{v\tilde{D}\Delta_2} \{ (\rho_{13}\varphi_{13}^+ + \rho_{24}\beta\nu_2^+)\tau_1^\delta + (\rho_{24}\varphi_{24}^+ + \rho_{13}\beta\nu_2^+)\tau_2^\delta \} -$$

$$- \frac{4\beta\delta_i\delta_j}{v\tilde{D}^2} \{ [2a^2 \cosh(y_{13} - y_{24}) + a \cosh y_{13} + a \cosh y_{24} + 2a^2]\tilde{D} - 2M^2 \}.$$

сталі п'єзoeлектричної напруги:

$$h_{2j} = - \left(\frac{\partial E_2}{\partial \varepsilon_j} \right)_{P_i} = \frac{e_{2j}}{\chi_{22}^\varepsilon}, \quad (j = 1, 2, 3, 5), \quad (\text{B.5})$$

ізотермічні коефіцієнти п'єзoeлектричної деформації

$$d_{2j} = \left(\frac{\partial P_2}{\partial \sigma_j} \right)_{E_i} = \sum_{j'} e_{2j'} s_{j'j}^E, \quad (j, j' = 1, 2, 3, 5), \quad (\text{B.6})$$

ізотермічну діелектричну сприйнятливість вільного кристала

$$\chi_{22}^\sigma = \left(\frac{\partial P_2}{\partial E_2} \right)_{\sigma_j} = \chi_{22}^\varepsilon + \sum_j e_{ij} d_{ij}, \quad (j = 1, 2, 3, 5), \quad (\text{B.7})$$

ізотермічні сталі п'єзoeлектричної деформації

$$g_{2j} = - \left(\frac{\partial E_2}{\partial \sigma_j} \right)_{P_2} = \frac{d_{2j}}{\chi_{22}^\sigma}, \quad (j = 1, 2, 3, 5). \quad (\text{B.8})$$

Молярна ентропія кристала, що обумовлена протонною підсистемою:

$$S = \frac{R}{4} \left\{ -2 \ln 2 + \ln(1 - \eta_{13}) + \ln(1 - \eta_{24}) + 2 \ln \tilde{D} - \right.$$

$$\left. - 2(\beta\nu_1^+ \eta_{13} + \beta\nu_2^+ \eta_{24})\eta_{13} - 2(\beta\nu_2^+ \eta_{13} + \beta\nu_3^+ \eta_{24})\eta_{24} + \frac{4w}{T\tilde{D}} M \right\}. \quad (\text{B.9})$$

Г. Вирази для термодинамічних характеристик GPI без врахування розщеплення параметрів взаємодії при зсувних деформаціях

Компоненти вектора поляризації:

$$P_1 = e_{14}^0 \varepsilon_4 + e_{16}^0 \varepsilon_6 + \chi_{11}^{\varepsilon 0} E_1 +$$

$$+ \frac{1}{2v} [\mu_{13}^x (\eta_1 - \eta_3) - \mu_{24}^x (\eta_2 - \eta_4)], \quad (\text{Г.1})$$

$$P_2 = e_{21}^0 \varepsilon_1 + e_{22}^0 \varepsilon_2 + e_{23}^0 \varepsilon_3 + e_{25}^0 \varepsilon_5 + \chi_{22}^{\varepsilon 0} E_2 +$$

$$+ \frac{1}{2v} [\mu_{13}^y (\eta_1 + \eta_3) - \mu_{24}^y (\eta_2 + \eta_4)] + \frac{1}{2v} \sum_{f=1}^4 \eta_f^3 \mu_f',$$

$$P_3 = e_{34}^0 \varepsilon_4 + e_{66}^0 \varepsilon_6 + \chi_{33}^{\varepsilon 0} E_3 +$$

$$+ \frac{1}{2v} [\mu_{13}^z (\eta_1 - \eta_3) + \mu_{24}^z (\eta_2 - \eta_4)].$$

Статичні ізотермічні діелектричні проникності механічно зати-сненого кристала:

$$\chi_{11}^\varepsilon = \lim_{E_1 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial P_1}{\partial E_1} \right)_{\varepsilon_j} = \chi_{11}^{\varepsilon 0} +$$

$$+ \frac{\beta}{2v\Delta_{1,3}} \{ (\mu_{13}^x)^2 [\tilde{D}\lambda_{24} - (\lambda_{13}\lambda_{24} - \lambda^2)\tilde{\varphi}_{24}^-] +$$

$$\begin{aligned}
& +(\mu_{24}^x)^2[\tilde{D}\lambda_{13} - (\lambda_{13}\lambda_{24} - \lambda^2)\tilde{\varphi}_{13}^-] - \\
& -2\mu_{13}^x\mu_{24}^x[\tilde{D}\lambda + (\lambda_{13}\lambda_{24} - \lambda^2)\beta\nu_2^-]\}, \\
\chi_{22}^\varepsilon = \lim_{E_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial P_2}{\partial E_2} \right)_{\varepsilon_j} &= \chi_{22}^{\varepsilon_0} +
\end{aligned} \tag{Г.3}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{\beta}{2v\Delta_2} \{(\tilde{\mu}_{13}^y)^2[\tilde{D}\kappa_{13} - (\kappa_{13}\kappa_{24} - \kappa^2)\tilde{\varphi}_{24}^+] + \\
& + (\tilde{\mu}_{24}^y)^2[\tilde{D}\kappa_{24} - (\kappa_{13}\kappa_{24} - \kappa^2)\tilde{\varphi}_{13}^+] - \\
& - 2\tilde{\mu}_{13}^y\tilde{\mu}_{24}^y[\tilde{D}\kappa + (\kappa_{13}\kappa_{24} - \kappa^2)\beta\nu_2^+]\}, \\
\chi_{33}^\varepsilon = \lim_{E_3 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial P_3}{\partial E_3} \right)_{\varepsilon_j} &= \chi_{33}^{\varepsilon_0} + \\
& + \frac{\beta}{2v\Delta_{1,3}} \{(\mu_{13}^z)^2[\tilde{D}\lambda_{24} - (\lambda_{13}\lambda_{24} - \lambda^2)\tilde{\varphi}_{24}^-] + \\
& + (\mu_{24}^z)^2[\tilde{D}\lambda_{13} - (\lambda_{13}\lambda_{24} - \lambda^2)\tilde{\varphi}_{13}^-] + \\
& + 2\mu_{13}^z\mu_{24}^z[\tilde{D}\lambda + (\lambda_{13}\lambda_{24} - \lambda^2)\beta\nu_2^-]\},
\end{aligned} \tag{Г.4}$$

де введено позначення:

$$\begin{aligned}
\tilde{D} &= \text{ch}(y_{13} + y_{24}) + a^2 \text{ch}(y_{13} - y_{24}) + 2achy_{13} + 2achy_{24} + a^2 + 1, \\
y_{13} &= \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \eta_{13}}{1 - \eta_{13}} + \beta\nu_1^+ \eta_{13} + \beta\nu_2^+ \eta_{24} + \frac{\beta}{2}(\mu_{13}^y E_2 + 3\eta_1^2 \mu_{13}' E_2), \\
y_{24} &= \beta\nu_2^+ \eta_{13} + \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \eta_{24}}{1 - \eta_{24}} + \beta\nu_3^+ \eta_{24} - \frac{\beta}{2}(\mu_{24}^y E_2 - 3\eta_2^2 \mu_{24}' E_2), \\
a &= e^{-\frac{1}{k_B T}(w^0 + \sum_{j=1}^6 \delta_j \varepsilon_j)}, \quad \eta_1 = \eta_3 = \eta_{13}, \quad \eta_2 = \eta_4 = \eta_{24} \\
\nu_1^{0+} &= \frac{1}{4}(J_{11}^0 + J_{13}^0); \quad \psi_{1i}^+ = \frac{1}{4}(\psi_{11i} + \psi_{13i}), \quad \nu_l^+ = \nu_l^{0+} + \sum_{i=1}^6 \psi_{li}^+ \varepsilon_i, \\
\nu_2^{0+} &= \frac{1}{4}(J_{12}^0 + J_{14}^0); \quad \psi_{2i}^+ = \frac{1}{4}(\psi_{12i} + \psi_{14i}), \\
\nu_3^{0+} &= \frac{1}{4}(J_{22}^0 + J_{24}^0); \quad \psi_{3i}^+ = \frac{1}{4}(\psi_{22i} + \psi_{24i}). \\
\Delta_{1,3} &= \tilde{D}^2 - \tilde{D}[\lambda_{24}\tilde{\varphi}_{13}^- + \lambda_{13}\tilde{\varphi}_{24}^- + 2\lambda\beta\nu_2^-] + \\
& + (\lambda_{13}\lambda_{24} - \lambda^2)[\tilde{\varphi}_{13}^-\tilde{\varphi}_{24}^- - (\beta\nu_2^-)^2], \\
\Delta_2 &= \tilde{D}^2 - \tilde{D}[\kappa_{13}\tilde{\varphi}_{13}^+ + \kappa_{24}\tilde{\varphi}_{24}^+ + 2\kappa\beta\nu_2^+] + \\
& + (\kappa_{13}\kappa_{24} - \kappa^2)[\tilde{\varphi}_{13}^+\tilde{\varphi}_{24}^+ - (\beta\nu_2^+)^2], \\
\varphi_{13}^\pm &= \frac{1}{1 - \eta_{13}^2} + \beta\nu_1^\pm, \quad \varphi_{24}^\pm = \frac{1}{1 - \eta_{24}^2} + \beta\nu_3^\pm,
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\tilde{\varphi}_{13}^\pm &= \varphi_{13}^\pm + 3\beta\mu_{13}'\eta_{13}E_2, \quad \tilde{\varphi}_{24}^\pm = \varphi_{24}^\pm + 3\beta\mu_{24}'\eta_{24}E_2, \\
\tilde{\mu}_{13}^y &= \mu_{13}^y + 3\mu_{13}'\eta_{13}^2, \quad \tilde{\mu}_{24}^y = \mu_{24}^y - 3\mu_{24}'\eta_{24}^2,
\end{aligned}$$

$$\nu_l^- = \nu_l^{0-} + \sum_{i=1}^6 \psi_{li}^- \varepsilon_i,$$

$$\nu_1^{0-} = \frac{1}{4}(J_{11}^0 - J_{13}^0); \quad \psi_{1i}^- = \frac{1}{4}(\psi_{11i} - \psi_{13i}),$$

$$\nu_2^{0-} = \frac{1}{4}(J_{12}^0 - J_{14}^0); \quad \psi_{2i}^- = \frac{1}{4}(\psi_{12i} - \psi_{14i}),$$

$$\nu_3^{0-} = \frac{1}{4}(J_{22}^0 - J_{24}^0); \quad \psi_{3i}^- = \frac{1}{4}(\psi_{22i} - \psi_{24i}),$$

$$\lambda_{13} = 1 + a^2 + 2achy_{13}, \quad \lambda_{24} = 1 + a^2 + 2achy_{24}, \quad \lambda = 1 - a^2,$$

$$\kappa_{13} = \text{ch}(y_{13} + y_{24}) + a^2 \text{ch}(y_{13} - y_{24}) + 2achy_{13} - \eta_{13}^2 \tilde{D},$$

$$\kappa_{24} = \text{ch}(y_{13} + y_{24}) + a^2 \text{ch}(y_{13} - y_{24}) + 2achy_{24} - \eta_{24}^2 \tilde{D},$$

$$\kappa = \text{ch}(y_{13} + y_{24}) - a^2 \text{ch}(y_{13} - y_{24}) - \eta_{13}\eta_{24} \tilde{D}.$$

Ізотермічні коефіцієнти п'єзоелектричної напруги e_{2i} ($i=1, 2, 3, 5$):

$$e_{2i} = \left(\frac{\partial P_2}{\partial \varepsilon_i} \right)_{E_2} = e_{2i}^0 + \frac{\tilde{\mu}_{13}^y}{v} \gamma_{13i} - \frac{\tilde{\mu}_{24}^y}{v} \gamma_{24i}, \tag{Г.5}$$

де використано позначення:

$$\gamma_{13i} = \frac{\beta}{\Delta_2} [(\psi_{1i}\eta_{13} + \psi_{2i}\eta_{24})\tau_1^\psi + (\psi_{2i}\eta_{13} + \psi_{3i}\eta_{24})\tau_2^\psi - 2\delta_i\tau_1^\delta],$$

$$\gamma_{24i} = \frac{\beta}{\Delta_2} [(\psi_{1i}\eta_{13} + \psi_{2i}\eta_{24})\tau_2^\psi + (\psi_{2i}\eta_{13} + \psi_{3i}\eta_{24})\tau_3^\psi - 2\delta_i\tau_2^\delta],$$

$$\tau_1^\psi = \tilde{D}\kappa_{13} - (\kappa_{13}\kappa_{24} - \kappa^2)\tilde{\varphi}_{24}^+,$$

$$\tau_2^\psi = \tilde{D}\kappa + (\kappa_{13}\kappa_{24} - \kappa^2)\beta\nu_2^+,$$

$$\tau_3^\psi = \tilde{D}\kappa_{24} - (\kappa_{13}\kappa_{24} - \kappa^2)\tilde{\varphi}_{13}^+,$$

$$\tau_1^\delta = \tilde{D}\rho_{13} - (\kappa_{24}\rho_{13} - \kappa\rho_{24})\tilde{\varphi}_{24}^+ + (\kappa_{13}\rho_{24} - \kappa\rho_{13})\beta\nu_2^+,$$

$$\tau_2^\delta = [\tilde{D}\rho_{24} - (\kappa_{13}\rho_{24} - \kappa\rho_{13})\tilde{\varphi}_{13}^+ + (\kappa_{24}\rho_{13} - \kappa\rho_{24})\beta\nu_2^+],$$

$$\rho_{13} = [a^2 \text{sh}(y_{13} - y_{24}) + a \text{sh}y_{13}] - \eta_{13}M,$$

$$\rho_{24} = [-a^2 \text{sh}(y_{13} - y_{24}) + a \text{sh}y_{24}] - \eta_{24}M,$$

$$M = a^2 \text{ch}(y_{13} - y_{24}) + achy_{13} + achy_{24} + a^2.$$

Пружні сталі:

$$c_{ij}^E = \left(\frac{\partial \sigma_i}{\partial \varepsilon_j} \right)_{E_2} = c_{ij}^{E0} - \frac{2\beta}{v\Delta_2} \{(\psi_{1i}\eta_{13} + \psi_{2i}\eta_{24})(\psi_{1j}\eta_{13} + \psi_{2j}\eta_{24})\tau_1^\psi +$$

$$\begin{aligned}
& +(\psi_{2i}\eta_{13} + \psi_{3i}\eta_{24})(\psi_{2j}\eta_{13} + \psi_{3j}\eta_{24})\tau_3^\psi + \\
& +[(\psi_{1i}\eta_{13} + \psi_{2i}\eta_{24})(\psi_{2j}\eta_{13} + \psi_{3j}\eta_{24}) + \\
& +(\psi_{2i}\eta_{13} + \psi_{3i}\eta_{24})(\psi_{1j}\eta_{13} + \psi_{2j}\eta_{24})]\tau_2^\psi + \\
& +\frac{4\beta\delta_i}{v\Delta_2}[(\psi_{1j}\eta_{13} + \psi_{2j}\eta_{24})\tau_1^\delta + (\psi_{2j}\eta_{13} + \psi_{3j}\eta_{24})\tau_2^\delta] + \\
& +\frac{4\beta\delta_j}{v\Delta_2}[(\psi_{1i}\eta_{13} + \psi_{2i}\eta_{24})\tau_1^\delta + (\psi_{2i}\eta_{13} + \psi_{3i}\eta_{24})\tau_2^\delta] - \\
& -\frac{8\beta\delta_i\delta_j}{v\tilde{D}\Delta_2}\{[\rho_{13}\tilde{\varphi}_{13}^+ + \rho_{24}\beta\nu_2^+]\tau_1^\delta + [\rho_{24}\tilde{\varphi}_{24}^+ + \rho_{13}\beta\nu_2^+]\tau_2^\delta\} - \\
& -\frac{4\beta\delta_i\delta_j}{v\tilde{D}^2}\{[2a^2\text{ch}(y_{13} - y_{24}) + a\text{ch}y_{13} + a\text{ch}y_{24} + 2a^2]\tilde{D} - 2M^2\}.
\end{aligned} \tag{Г.6}$$

Інші діелектричні, п'єзоелектричні і пружні характеристики GPI можна знайти, використовуючи вище записані вирази. Зокрема, матриця пружних податливостей при постійному полі s_{ij}^E , яка є оберненою до матриці пружних сталей c_{ij}^E :

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

ізотермічні коефіцієнти п'єзоелектричної деформації

$$d_{2i} = \sum_j s_{ij}^E e_{2j}, \quad (i, j = 1, 2, 3, 5), \tag{Г.7}$$

ізотермічна діелектрична проникність механічно вільного кристала:

$$\chi_{22}^\sigma = \chi_{22}^\varepsilon + \sum_i e_{2i} d_{2i}, \tag{Г.8}$$

Молярна ентропія протонної підсистеми:

$$\begin{aligned}
S = -\frac{R}{4} \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_{\eta, \varepsilon_i} &= \frac{R}{4} \left\{ -2 \ln 2 + \ln(1 - \eta_{13}) + \right. \\
&+ \ln(1 - \eta_{24}) + 2 \ln \tilde{D} - 2(\beta\nu_1^+ \eta_{13} + \beta\nu_2^+ \eta_{24})\eta_{13} - \\
&\left. - 2(\beta\nu_2^+ \eta_{13} + \beta\nu_3^+ \eta_{24})\eta_{24} + \frac{4w}{TD} M \right\}, \tag{Г.9}
\end{aligned}$$

де R – універсальна газова стала.

Література

1. R. Tchukvinskyi, R. Cach, Z. Czapla, S. Dacko. Characterization of Ferroelectric Phase Transition in GPI Crystal. *Phys.stat. sol (a)* **165**, 309 (1998) [DOI: 10.1002/(SICI)1521-396X(199801)165:1<309::AID-PSSA309>3.0.CO;2-U].
2. J. Baran, G. Bator, R. Jakubas, M. Sledz. Dielectric dispersion and vibrational studies of a new ferroelectric, glycine phosphite crystal. *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 10647 (1996) [DOI: 10.1088/0953-8984/8/49/049].
3. J. Furtak, Z. Czapla, and A.V. Kityk. Ultrasonic Studies of Ferroelectric Phase Transition in Gly-H3PO3 Crystals. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 1997, **52**, No.11, 778.
4. K. Lapsa, M. Drozdowski, P. Ziobrowski L. Szczepanska. Temperature study of the elastic properties of glycine phosphite and deuterated glycine phosphite crystals by brillouin scattering. *Ferroelectrics*, 2000, **239**, 87.
5. A. Deepthy, H.L. Bhat, A.V. Alex, J. Philip. Ultrasonic investigation of elastic properties and a phase transition in ferroelectric glycine phosphite NH3CH2COOH3PO3 single crystals. *Phys. Rev. B*, 2000, **62**, 8752.
6. F. Shikanai, J. Hatori, M. Komukae, Z. Czapla, T. Osaka. Heat Capacity and Thermal Expansion of NH3CH2COOH·H2PO3. *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 1812 (2004).
7. G. Bhoopathi, V. Jayaramakrishnan, K. Ravikumar, T. Prasanyaa, and S. Karthikeyan. The birefringence spectroscopic studies on ferroelectric glycine phosphite (GPI) single crystals. *Materials Science-Poland*, 2013, **31**, 1.
8. T. Runka, M. Kozelski, M. Drozdowski, and L. Szczepanska. Raman scattering study of the ferroelectric phase transition in GPI and DGPI single crystals. *Ferroelectrics*, 2000, **239**, 125-131.
9. M. Sledz and J. Baran. Structural investigations of the ferroelectric glycine hydrogenphosphite (GPI) crystal and its deuterated analogue (DGPI). II: Polarised vibrational studies at room temperature. *J. Molecul. Struct.* 2004, **706**, No.1-3 15-48.
10. F. Shikanai, M. Komukae, Z. Czapla, T. Osaka. Crystal Structure of NH3CH2COOH·H2PO3 in the Ferroelectric Phase. *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 498 (2002) [DOI: 10.1143/JPSJ.71.498].
11. H. Taniguchi, M. Machida, N. Koyano. Neutron Diffraction Study of Crystal Structures of Glycine Phosphite NH3CH2COOH·H2PO3 in Paraelectric and Ferroelectric Phases *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 1111

- (2003) [DOI: 10.1143/JPSJ.72.1111].
12. E. Magome, M. Machida, Y. Tamura, M. Komukae. Isotope Effect of Glycinium Phosphite $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}\cdot\text{H}_2\text{PO}_3$ Studied by Neutron Diffraction. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2007, **76**, No. 12, 124601. [DOI: 10.1143/JPSJ.72.1111].
 13. Y. Shchur, A. Kityk. Piezoelectric properties of GPI crystals. *Phys. Status Solidi B*, **252**, 476-483 (2015) [DOI: 10.1002/pssb.201451382].
 14. I. Stasyuk, Z. Czapla, S. Dacko, O. Velychko. Proton ordering model of phase transitions in hydrogen bonded ferroelectric type systems: the GPI crystal. *Condens. Matter Phys.* **6**, 483 (2003) [DOI: 10.5488/CMP.6.3.483].
 15. I. Stasyuk, Z. Czapla, S. Dacko, O. Velychko. Dielectric anomalies and phase transition in glycinium phosphite crystal under the influence of a transverse electric field. *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 1963 (2004) [DOI: 10.1088/0953-8984/16/12/006].
 16. I. Stasyuk, O. Velychko. Theory of Electric Field Influence on Phase Transition in Glycine Phosphite. *Ferroelectrics* **300**, 121 (2004) [DOI: 10.1080/00150190490443622].
 17. I.R. Zachek, Ya. Shchur, R.R. Levitskii, A.S. Vdovych. Thermodynamic properties of ferroelectric $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}\cdot\text{H}_2\text{PO}_3$ crystal. *Physica B* **520**, 164 (2017) [DOI: 10.1016/j.physb.2017.06.013].
 18. I.R. Zachek, R.R. Levitskii, A.S. Vdovych. Influence of hydrostatic pressure on thermodynamic characteristics of $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}\cdot\text{H}_2\text{PO}_3$ type ferroelectric materials. *Condens. Matter Phys.*, **20**, 43707 (2017) [DOI: 10.5488/CMP.20.43707].
 19. I.R. Zachek, R.R. Levitskii, A.S. Vdovych. The influence of uniaxial pressures on thermodynamic properties of the GPI ferroelectric. *J. Phys. Study* **21**, 1704 (2017) [DOI: 10.30970/jps.21.1704].
 20. I.R. Zachek, R.R. Levitskii, A.S. Vdovych, O.B. Bilenka. Dynamic properties of $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}\cdot\text{H}_2\text{PO}_3$ ferroelectric. *Condens. Matter Phys.* **21**, 13704: 1–13 (2018) [DOI: 10.5488/CMP.21.13704].
 21. І.Р.Зачек, Р.Р.Левицький, А.С. Вдович. Вплив гідростатичного тиску на релаксацію квазіодновимірного сегнетоелектрика GPI // Фізика і хімія твердого тіла. – 2017. – Т. 18, №2. – С. 236-242. [DOI: 10.15330/pcss.18.2.236-242].
 22. I.R. Zachek, R.R. Levitskii, A.S. Vdovych. Influence of uniaxial pressures on dynamic properties of $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}\cdot\text{H}_2\text{PO}_3$ ferroelectric // Journ. Phys. Study. – 2018. – Vol.22, N2. P.2702 (12p.). [DOI: 10.30970/jps.22.2702].
 23. I.R. Zachek, R.R. Levitskii, A.S. Vdovych, I.V. Stasyuk. Influence of

- electric fields on dielectric properties of GPI ferroelectric. *Condens. Matter Phys.* **20**, 23706 (2017) [DOI: 10.5488/CMP.20.23706].
24. A.S. Vdovych, I.R. Zachek, R.R. Levitskii. Influence of longitudinal electric field on thermodynamic properties of $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}\cdot\text{H}_2\text{PO}_3$ ferroelectric. *Ukr. J. Phys.* **63**, 350 (2018) [DOI: 10.15407/ujpe63.4.350].
 25. I.R. Zachek, R.R. Levitskii, A.S. Vdovych. Deformation effects in glycinium phosphite ferroelectric. *Condens. Matter Phys.* **21**, 33702 (2018) [DOI: 10.5488/CMP.21.33702].
 26. A.S. Vdovych, I.R. Zachek, R.R. Levitskii. Calculation of transverse piezoelectric characteristics of quasi-one-dimensional glycine phosphite ferroelectric *Math. Model. Comput.* 2018, **5**, 242. [DOI: 10.23939/mmc2018.02.242].
 27. A.S. Vdovych, I.R. Zachek, R.R. Levitskii, I.V. Stasyuk. Field-deformational effects in GPI ferroelectric materials. *Phase Transitions* **92**, 430 (2019) [DOI: 10.1080/01411594.2019.1590831].
 28. A.S. Vdovych, R.R. Levitskii, I.R. Zachek. Effect of stresses σ_5 , σ_6 and electric field E_3 on thermodynamic characteristics of GPI ferroelectric // Journ. Phys. Study. – 2019. – Vol.23, N3. P.3702 (8p.). [DOI: 10.30970/jps.23.3702].
 29. У. Мэзон, Пьезоэлектрические кристаллы и их применение в ультразвуку (ИЛ, Москва, 1952).
 30. J. Nayeem, T. Kikuta, N. Nakatani, F. Matsui, S.-N. Takeda, K. Hattori, H. Daimon. Ferroelectric Phase Transition Character of Glycine Phosphite. *Ferroelectrics*, **332**, 13 (2006) [DOI: 10.1080/00150190500309064].
 31. S. Dacko, Z. Czapla, J. Baran, M. Drozd. Ferroelectricity in $\text{Gly}\cdot\text{H}_3\text{PO}_3$ crystal. *Physics Letters A* **223**, 217 (1996) [DOI: 10.1016/S0375-9601(96)00698-6].
 32. M. Wiesner. Piezoelectric properties of GPI crystals. *Phys.stat. sol (b)* **238**, 68 (2003) [DOI: 10.1002/pssb.200301750].
 33. N. Yasuda, T. Sakurai, Z. Czapla. Effects of hydrostatic pressure on the paraelectric–ferroelectric phase transition in glycine phosphite ($\text{Gly}\cdot\text{H}_3\text{PO}_3$). *J. Phys.: Condens Matter* **9**, L347 (1997) [DOI: 10.1088/0953-8984/9/23/003].
 34. N. Yasuda, A. Kaneda, Z. Czapla, Effects of hydrostatic pressure on the paraelectric–ferroelectric phase transition in deuterated glycinium phosphite crystals. *J. Phys.: Condens Matter* **9**, L447 (1997) [DOI: 10.1088/0953-8984/9/33/002].
 35. J. Nayeem, H. Wakabayashi, T. Kikuta, T. Yamazaki, N. Nakatani. Ferroelectric Properties of Deuterated Glycine Phosphite.

- Ferroelectrics*, **269**, 153 (2002) [DOI: 10.1080/713716051].
36. F. Shikanai, M. Yamasaki, M. Komukae, T. Osaka. Structural Study of Partially Deuterated Glycinium Phosphite in the Paraelectric Phase. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2003, **72**, 325–329. [DOI: 10.1143/JPSJ.72.325].
 37. T. Kikuta, Y. Takemoto, T. Yamazaki, N. Nakatani. Influence of Uniaxial Pressure on the Phase Transition of Partially Deuterated Glycinium Phosphite. *Ferroelectrics* **302**, 99 (2004) [DOI: 10.1080/00150190490456673].
 38. J. Glauber. Time-Dependent Statistics of the Ising Model. *J. Math. Phys.* 1963, **4**, 294-307.
 39. R. Tchukvinskyi, Z. Czapla, R. Sobiestianskas, A. Brilingas, J. Grigas, J. Baran. Dielectric Dispersion in Ferroelectric Glycine Phosphite. *Acta Phys. Polonica A*, 1997, **92**, 1191-1196. [DOI: 10.12693/APhysPolA.92.1191].
 40. R. Sobiestianskas, A. Brilingas, Z. Czapla. Microwave Dielectric Dispersion in Glycine Phosphite. *J. Korean Phys. Soc.*, 1998, **32**, S377-S379.
 41. R. Czukwinski, Z. Czapla, R. Styrkowiec. Dielectric Investigation of Glycine Phosphite Crystal. *Acta Physica Polonica*, 2001, **100**, 897. [DOI: 10.12693/APHYSPOLA.100.897].
 42. J.A. Moreira, A. Almeida, L.G. Vieira, J.L. Ribeiro, M.R. Chaves, M.L. Santos, A. Kloppepieper. Coupling between proton pseudospins and normal modes in ferroelectric glycinium phosphite. *Phys. Rev. B*, 2005, **72**, 094111; [DOI: 10.1103/PhysRevB.72.094111].
 43. E.V. Balashova, V.V. Lemanov, G.A. Pankova. Electric Field Effect on Dielectric Constant of Glycine Phosphite. *Ferroelectrics Letters*, 2002, **29**, Issue 1-2, 5; [DOI: 10.1080/07315170210697].
 44. Е.В. Балашова, В.В. Леманов, Г.А. Панкова. Диэлектрические свойства кристаллов глицин фосфита в модели фазового перехода с учетом инвариантов высокого порядка. *Физика твердого тела*, 2007, том 49, вып. 2, 331-337.
-

CONDENSED MATTER PHYSICS

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

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

ABSTRACTED/INDEXED IN: Chemical Abstract Service, Current Contents/Physical, Chemical&Earth Sciences; ISI Science Citation Index-Expanded, ISI Alerting Services; INSPEC; "Referativnyi Zhurnal"; "Dzherelo".

EDITOR IN CHIEF: Ihor Yukhnovskii.

EDITORIAL BOARD: T. Arimitsu, *Tsukuba*; J.-P. Badiali, *Paris*; B. Berche, *Nancy*; T. Bryk (Associate Editor), *Lviv*; J.-M. Caillol, *Orsay*; C. von Ferber, *Coventry*; R. Folk, *Linz*; L.E. Gonzalez, *Valladolid*; D. Henderson, *Provo*; F. Hirata, *Okazaki*; Yu. Holovatch (Associate Editor), *Lviv*; M. Holovko (Associate Editor), *Lviv*; O. Ivankiv (Managing Editor), *Lviv*; Ja. Ilnytskyi (Assistant Editor), *Lviv*; N. Jakse, *Grenoble*; W. Janke, *Leipzig*; J. Jedrzejewski, *Wroclaw*; Yu. Kalyuzhnyi, *Lviv*; R. Kenna, *Coventry*; M. Korynevskii, *Lviv*; Yu. Kozitsky, *Lublin*; M. Kozlovskii, *Lviv*; O. Lavrentovich, *Kent*; M. Lebovka, *Kyiv*; R. Lemanski, *Wroclaw*; R. Levitskii, *Lviv*; V. Loktev, *Kyiv*; E. Lomba, *Madrid*; O. Makhanets, *Chernivtsi*; V. Morozov, *Moscow*; I. Mryglod (Associate Editor), *Lviv*; O. Patsahan (Assistant Editor), *Lviv*; O. Pizio, *Mexico*; N. Plakida, *Dubna*; G. Ruocco, *Rome*; A. Seitsonen, *Zürich*; S. Sharapov, *Kyiv*; Ya. Shchur, *Lviv*; A. Shvaika (Associate Editor), *Lviv*; S. Sokołowski, *Lublin*; I. Stasyuk (Associate Editor), *Lviv*; J. Strečka, *Košice*; S. Thurner, *Vienna*; M. Tokarchuk, *Lviv*; I. Vakarchuk, *Lviv*; V. Vlachy, *Ljubljana*; A. Zagorodny, *Kyiv*

CONTACT INFORMATION:

Institute for Condensed Matter Physics
of the National Academy of Sciences of Ukraine
1 Svientsitskii Str., 79011 Lviv, Ukraine
Tel: +38(032)2761978; Fax: +38(032)2761158
E-mail: cmp@icmp.lviv.ua <http://www.icmp.lviv.ua>