

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

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

Роман Романович Левицький
Ігор Романович Зачек
Андрій Степанович Вдович

До ТЕОРІЇ ПОЗДОВЖНИХ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ
ВЛАСТИВОСТЕЙ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКА KD_2PO_4

Роботу отримано 20 грудня 2012 р.

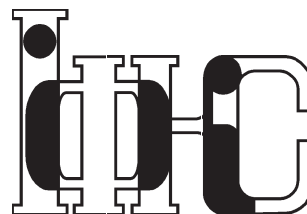
Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку відділом теорії модельних спінових систем

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені

Національна академія наук України



ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-12-15U

І.Р.Зачек*, Р.Р.Левицький, А.С.Вдович

До ТЕОРІЇ ПОЗДОВЖНИХ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ
ВЛАСТИВОСТЕЙ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКА KD_2PO_4

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

ЛЬВІВ

УДК: 537.226.83/.86, 538.91

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

До теорії поздовжніх термодинамічних властивостей сегнетоелектрика KD_2PO_4

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

Анотація. У рамках модифікованої моделі протонного впорядкування сегнетоелектриків з водневими зв'язками типу KH_2PO_4 з врахуванням лінійних за деформаціями ε_i і ε_6 внесків в енергію протонної системи в наближенні чотиричастинкового кластера розраховано і досліджено термодинамічні характеристики сегнетоелектрика KD_2PO_4 .

To the theory of longitudinal thermodynamic properties of KH_2PO_4 type ferroelectrics

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

Abstract. Within modified proton ordering model of KH_2PO_4 type ferroelectrics with hydrogen bonds with taking into account linear on strains ε_i and ε_6 contributions into energy of proton system, but without taking into account tunneling, within the two-particle cluster approximation their thermodynamic and dynamic characteristics are studied and calculated.

Подається в Physical Review, Condensed Matter Physics
Submitted to Physical Review, Condensed Matter Physics

1. Вступ

Сегнетоелектрики із загальною формулою $\text{M}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{XO}_4$, де $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$, $\text{X} = \text{P}, \text{As}$ у параелектричній фазі кристалізуються в класі $\bar{4} \cdot m$ тетрагональної сингонії, просторова група $\text{I}\bar{4}2d$ і тому вони володіють п'єзоелектричними властивостями.

Найбільш повне вивчення температурних залежностей спонтанної поляризації, молярної теплоємності, поздовжніх та поперечних статичних і динамічних діелектричних проникностей кристалів типу $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ проведене в роботах [1, 2]. Однак, в усіх згаданих нище теоретичних роботах, в яких досліджувались термодинамічні і динамічні характеристики кристалів типу $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$, не було взято до уваги той факт, що ці кристали є п'єзоелектриками як в сегнето-, так і в параелектричній фазах. Але класична протонна модель сегнетоелектриків типу KD_2PO_4 не дає змоги описати ефекти, пов'язані з різницею в режимах вільного і затиснутого кристалів у статичній границі і явище затискання кристала високочастотним полем. В моделі, яка не враховує п'єзоелектричної взаємодії, питання про дослідження п'єзоелектричного резонансу не має взагалі змісту, неможливим є розрахунок таких термодинамічних характеристик, як коефіцієнтів і констант п'єзоелектричної деформації та напруги, а також пружних сталей.

Дослідження впливу п'єзоелектричного зв'язку на фазовий перехід та деякі фізичні характеристики сегнетоелектриків типу KH_2PO_4 було започатковано в роботі [3], в якій модифіковано теорію Слетера [4] шляхом врахування розщеплення найнижчого сегнетоелектричного рівня протонної системи, яке зумовлене деформацією ε_6 .

Слід відзначити також роботу [5], в якій досліджувався механізм виникнення спонтанної деформації ε_6 у сегнетоелектриках типу KH_2PO_4 і вплив на неї взаємодії протонів з акустичними коливаннями ґратки.

Вперше послідовне мікроскопічне обґрунтування методики включення деформацій різної симетрії до моделі протонного впорядкування здійснено в роботах [6, 7]. Для отримання ефективної моделі деформованого кристала типу KH_2PO_4 розглядався мікроскопічний гамільтоніан протонної та іонної підсистем з врахуванням п'єзоелектричних і електрострикційних взаємодій між псевдоспіновими змінними та акустичними і оптичними фононами, а також кубічного ангармонізму. Шляхом виділення однорідної деформації ґратки в наближенні молекулярного поля показано, що вплив цієї деформації зводиться до виникнення внутрішніх полів, які, в залежності

від її симетрії, можуть містити внески, що пов'язані як з внутрішнім п'єзоэффектом, так і з псевдоспін-псевдоспіновою взаємодією, яка перенормована електрострикційними внесками.

У роботах [8, 9], враховуючи усі можливі розщеплення конфігураційних енергій, а саме “верхніх/нижніх”, “бічних” та однократно іонізованих, які зумовлені деформацією ε_6 , досліджено фазовий перехід та п'єзоелектричний ефект, вплив напруги σ_6 [8] та поля E_3 [9] на фізичні характеристики кристалів $K(H_{0,12}D_{0,88})_2PO_4$ без тунелювання. Отримано задовільне узгодження теоретичних результатів і даних експериментів.

В роботах [10,11] у рамках модифікованої моделі протонного впорядкування сегнетоелектриків типу KH_2PO_4 з врахуванням лінійного за деформацією ε_6 внеску в енергію протонної системи, але без врахування тунелювання в наближенні чотиричастинкового кластера отримано термодинамічний потенціал кристалу. Використовуючи відповідні рівняння стану, розраховано спонтанну поляризацію, молярну теплоємність. Врахування п'єзоелектричного зв'язку дало можливість отримати вирази для поздовжньої діелектричної проникності механічно затиснутого і механічно вільного кристалів, п'єзоелектричних характеристик, пружних сталих. Статистичний опис термодинамічних властивостей кристалу здійснено із залученням мікроскопічних параметрів. При їх належному виборі отримано добрий кількісний опис наявних експериментальних даних для термодинамічних характеристик сегнетоелектриків типу $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$.

В даній роботі у рамках модифікованої моделі протонного впорядкування сегнетоелектриків з водневими зв'язками типу KH_2PO_4 з врахуванням лінійних за деформаціями ε_i і ε_6 внесків в енергію протонної системи в наближенні чотиричастинкового кластера розраховано п'єзомодулі d_{3i} , e_{3i} , h_{3i} та пружні сталі c_{ij}^E сегнетоелектрика KD_2PO_4 .

2. Модельний гамільтоніан кристала

Будемо розглядати систему дейтронів, які рухаються на $O-D \dots O$ зв'язках у дейтерованому сегнетоелектрику KD_2PO_4 у системі координат (x, y, z) , яку також позначатимемо індексно $(1, 2, 3)$. Ця система координат збігається з тетрагональною ($I\bar{4}2d$) кристаллографічною системою координат (a, b, c) . Примітивна комірка гратки Браве цих кристалів складається з двох тетраедрів PO_4 разом із чотирма водневими зв'язками, що відносяться до одного з них (тетраедра типу

“А”); водневі зв'язки, які підходять до другого тетраедра (типу “В”) належать чотирьом найближчим структурним елементам, які його оточують (рис.1).

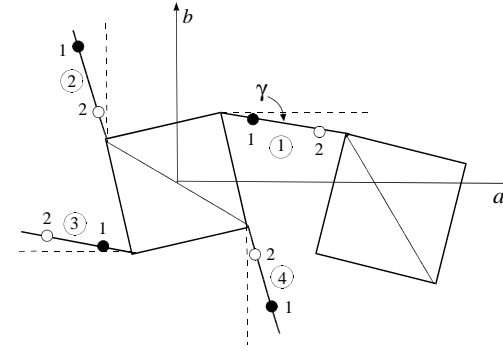


Рис. 1. Примітивна комірка Браве кристала типу KD_2PO_4 . Показано одну з числа можливих сегнетоелектричних протонних конфігурацій.

Повний модельний гамільтоніан дейтронної системи з врахуванням короткосяжних і далекосяжних взаємодій між протонами при прикладанні до кристала механічної напруги $\sigma_6 = \sigma_{xy}$ та зовнішнього електричного поля E_3 , яке напрямлене вздовж кристаллографічної осі c , і які незалежно індукують внески в деформацію ε_6 та поляризацію P_3 кристала, а також враховуючи остаточні діагональні компоненти тензора деформацій $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$, складається з енергії його протонної підсистеми та енергії підсистеми важких іонів, що формує двомінімунні потенціали, в яких рухаються протони:

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

Тут

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

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

де N – загальна кількість примітивних комірок, v – об’єм примітивної комірки кристала. Перший і другий доданки в (2.3) відповідають тій частині пружної енергії, яка не залежить від розміщення протонів на зв’язках (c_{66}^{E0} , c_{ij}^{E0} – “затравочні” пружні сталі), третій і четвертий доданок – енергія взаємодії між поляризацією, що виникає за рахунок п’єзоелектричного зв’язку при деформаціях $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ і ε_6 без врахування водневих зв’язків, і полем E_3 (e_{3i}^0, e_{36}^0 – “затравочні” коефіцієнти п’єзоелектричної напруги), п’ятий – це енергія, обумовлена поляризацією, що індукована зовнішнім електричним полем незалежно від конфігурації водневих зв’язків ($\chi_{33}^{\varepsilon_0}$ – “затравочна” діелектрична сприйнятливність). “Затравочні” величини визначають температурну поведінку відповідних характеристик кристалів, які досліджуються, далеко від температури фазового переходу T_c .

Псевдоспінова частина гамільтоніану має наступний вигляд:

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

В гамільтоніані (2.4) доданок $\hat{H}_{sh.s}(6)$ описує короткосяжні конфігураційні взаємодії дейтронів поблизу тетраєдрів типу “А” і типу “В”; σ_{qf} – оператор z-компоненти псевдоспіна дейтрона, який знаходиться в q-ій комірці на f-ому зв’язку ($\sigma_{qf} = \pm 1$); $F(6)$ – внутрішнє поле, що включає в себе як ефективну далекосяжну взаємодію між дейтронами (враховану в наближенні молекулярного поля), що включає і непряму взаємодію дейтронів через коливання ґратки, так і додаткове внутрішнє поле, яке зв’язане з деформацією ε_6 :

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

де ψ_6 – параметр деформаційного молекулярного поля;

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

– параметр дейтронного впорядкування;

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

– власне значення матриці $J_{ff'} = \sum_{\mathbf{R}_q - \mathbf{R}_{q'}} J_{ff'}(qq')$, яка є фур’є-

образом матриці далекосяжної взаємодії між дейтронами, яка розкладена в ряд за деформаціями ε_i , обмежуючись лінійними доданками:

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

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

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

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

При відсутності деформацій ε_i , ε_6 і поля E_3 гамільтоніан короткосяжних взаємодій дейтронів у кристалі KD_2PO_4 отриманий в рамках моделі Слетера-Такаґі, в якій енергії верхніх/нижніх дейтронних конфігурацій ε_s двічі вироджені, бічні ε_a вироджені чотирикратно, однократно іонізовані ε_1 8-кратно вироджені і двічі вироджені двократно іонізовані ε_0 , причому $\varepsilon_s < \varepsilon_a \ll \varepsilon_1 \ll \varepsilon_0$.

При наявності деформацій ε_i , ε_6 та в електричному полі E_3 внаслідок втрати системою симетрії дзеркального повороту на кут $\pi/4$ навколо осі c відбувається розщеплення енергій верхніх і нижніх, бічних та однократно іонізованих конфігурацій (табл.2.1). Оскільки деформація ε_6 і поляризація P_3 перетворюються по одному незвідному представленню (B_2 в парафазі та A_1 в сегнетофазі), електричне поле E_3 не розщеплює тих рівнів, які залишаються виродженими при наявності деформації ε_6 . Гамільтоніан короткосяжних взаємодій між дейтронами

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

який описує повну конфігураційну енергію дейтронів кристала. Тут $\hat{H}_6^{A,B}(q)$ – гамільтоніан конфігураційних взаємодій дейтронів біля тетраєдрів PO_4 типу “А” і типу “В”. При цьому

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

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

Табл. 1. Енергії конфігурацій дейтронів поблизу тетраедра PO₄

i		$\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4$	E_{i6}	i		$\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4$	E_{i6}
1		+++	$\varepsilon_s - \delta_{s6}\varepsilon_6 + \sum_{i=1}^3 \bar{\delta}_{si}\varepsilon_i$	9		---+	
2		----	$\varepsilon_s + \delta_{s6}\varepsilon_6 + \sum_{i=1}^3 \bar{\delta}_{si}\varepsilon_i$	10		--+-	$\varepsilon_1 - \delta_{16}\varepsilon_6 + \sum_{i=1}^3 \bar{\delta}_{1i}\varepsilon_i$
3		+--+	$\varepsilon_0 + \sum_{i=1}^3 \bar{\delta}_{0i}\varepsilon_i$	11		-+--	
4		-++-		12		+---	
5		+- --	$\varepsilon_a - \delta_{a6}\varepsilon_6 + \sum_{i=1}^3 \bar{\delta}_{ai}\varepsilon_i$	13		++-+	
6		--++		14		+++-	$\varepsilon_1 + \delta_{16}\varepsilon_6 + \sum_{i=1}^3 \bar{\delta}_{1i}\varepsilon_i$
7		-++-	$\varepsilon_a + \delta_{a6}\varepsilon_6 + \sum_{i=1}^3 \bar{\delta}_{ai}\varepsilon_i$	15		-+++	
8		+--+		16		+--+	

результаті, гамільтоніан $\hat{H}_{sh.s}(6)$ отримано в такому вигляді:

$$\hat{H}_{sh.s}(6) = \sum_q \left\{ \left(\frac{\delta_{s6}}{8} \varepsilon_6 + \frac{\delta_{16}}{4} \varepsilon_6 \right) (\sigma_{q1} + \sigma_{q2} + \sigma_{q3} + \sigma_{q4}) + \left(\frac{\delta_{s6}}{8} \varepsilon_6 - \frac{\delta_{16}}{4} \varepsilon_6 \right) (\sigma_{q1}\sigma_{q2}\sigma_{q3} + \sigma_{q1}\sigma_{q2}\sigma_{q4} + \sigma_{q1}\sigma_{q3}\sigma_{q4} + \sigma_{q2}\sigma_{q3}\sigma_{q4}) + \right.$$

$$+ \frac{1}{4}(V_s + \delta_{a6}\varepsilon_6)(\sigma_{q1}\sigma_{q2} + \sigma_{q3}\sigma_{q4}) + \frac{1}{4}(V_s - \delta_{a6}\varepsilon_6)(\sigma_{q2}\sigma_{q3} + \sigma_{q4}\sigma_{q1}) + \frac{1}{4}U_s(\sigma_{q1}\sigma_{q3} + \sigma_{q2}\sigma_{q4}) + \frac{1}{16}\Phi_s\sigma_{q1}\sigma_{q2}\sigma_{q3}\sigma_{q4}, \quad (2.5)$$

Тут

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

а

$$\varepsilon = \varepsilon_a - \varepsilon_s = \varepsilon^0 + \sum_i \delta_{1i}\varepsilon_i, \quad w = \varepsilon_1 - \varepsilon_s = w^0 + \sum_i \delta_{2i}\varepsilon_i,$$

$$w_1 = \varepsilon_0 - \varepsilon_s = w_1^0 + \sum_i \delta_{3i}\varepsilon_i,$$

де ε , w , w_1 – сегнетоелектричні енергії розширеної моделі Слетера-Такагі.

Враховуючи специфіку кристалічної структури сегнетоелектриків MD₂XO₄ для розрахунку термодинамічного потенціалу використаємо наближення чотиричастинкового кластера за короткосяжними взаємодіями. При цьому далекосяжні взаємодії враховуються у наближенні молекулярного поля. У кластерному наближенні термодинамічний потенціал сегнетоелектрика KD₂PO₄ має такий вигляд:

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

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

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

$$\hat{H}_{qs}^{(4)}(6) = -\sum_{f=1}^4 \frac{z_{s3}}{\beta} \frac{\sigma_{qf}}{2} + \frac{\varepsilon_6}{4}(-\delta_{s6} + 2\delta_{16}) \sum_{f=1}^4 \frac{\sigma_{qf}}{2} - \varepsilon_6(\delta_{s6} + 2\delta_{16}) \left(\frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} + \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} + \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) + \quad (2.8)$$

$$+(V_s + \delta_{a6}\varepsilon_6) \left(\frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} + \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) + (V_s - \delta_{a6}\varepsilon_6) \left(\frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q4}}{2} \frac{\sigma_{q1}}{2} \right) + U_s \left(\frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) + \Phi \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2},$$

де

$$z_{s3} = \beta[-\Delta_s^c + 2\nu_c \eta_s^{(1)z} - 2\psi_6\varepsilon_6 + \mu_3 E_3],$$

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

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

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

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

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

де

$$z_{s3} = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \eta_s^{(1)z}}{1 - \eta_s^{(1)z}} + \beta\nu_c \eta_s^{(1)z} - \beta\psi_6\varepsilon_6 + \frac{\beta\mu_3}{2} E_3,$$

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

3. Поздовжні статичні діелектричні, п'єзоелектричні, пружні і теплові характеристики

Розраховавши власні значення кластерного та одночастинкового гамільтоніанів, отримуємо одно- і чотиричастинкову статистичні суми і представимо термодинамічний потенціал (2.5) в розрахунку на одну примітивну комірку у наступному вигляді:

$$g_s^z = \frac{v}{2} \sum_{ij} c_{ij}^{E0} \varepsilon_i \varepsilon_j + \frac{v}{2} c_{66}^{E0} \varepsilon_6^2 - v \sum_{i=1}^3 e_{3i}^0 E_3 \varepsilon_i - v e_{36}^0 \varepsilon_6 E_3 - \frac{v}{2} \chi_{33}^{\varepsilon 0} E_3^2 + (3.1)$$

$$+ \frac{2}{\beta} \ln 2 + 2\nu_c [\eta_s^{(1z)}]^2 - \frac{2}{\beta} \ln [1 - (\eta_s^{(1z)})^2] - \frac{2}{\beta} \ln D_{s3} - v\sigma_6\varepsilon_6 - v \sum_{i=1}^3 \sigma_i \varepsilon_i.$$

Тепер перейдемо до розрахунку діелектричних, п'єзоелектричних, пружних та теплових характеристик сегнетоелектриків KD_2PO_4 .

Використовуючи пружні, діелектричне та теплове рівняння стану

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

$$P_3 = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial g_s^z}{\partial E_3} \right)_{T, \sigma_6}, \quad S_6 = -R \left(\frac{\partial g_s^z}{\partial T} \right)_{E_3, \sigma_6} \quad (3.3)$$

з термодинамічного потенціалу (3.1) отримуємо рівняння для деформацій ε_i , ε_6 , вираз для поляризації P_3 та молярну ентропію, що обумовлена протонною підсистемою (R – універсальна газова стала):

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

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

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

$$S_s = R \left\{ 2 \ln 2 + 2 \ln [1 - (\eta_s^{(1)})^2] + 2 \ln D_s + 4T \varphi_6^T \eta_s^{(1)} + \frac{2M_6}{D_s} \right\}. \quad (3.7)$$

Тут використані наступні позначення:

$$M_i = 4b\delta_{2i} \text{ch}(z_{s3} - \beta\delta_{16}\varepsilon_6) + 2a\delta_{1i} + d\delta_{3i},$$

$$M_{a6} = 2a \text{sh} \beta\delta_{a6}\varepsilon_6, \quad M_{s6} = \text{sh}(2z_{s3} + \beta\delta_{s6}\varepsilon_6), \quad (3.8)$$

$$M_{16} = 4b \text{sh}(z_{s3} - \beta\delta_{16}\varepsilon_6),$$

$$\varphi_6^T = -\frac{1}{T^2} (\nu_c \eta_s^{(1)} - \psi_6 \varepsilon_6),$$

$$M_6 = \beta w_4 b \text{ch}(z_{s3} - \beta\delta_{16}\varepsilon_6) + \beta w_1 d + \beta \varepsilon_2 a \text{ch} \beta\delta_{a6}\varepsilon_6 + \beta \varepsilon_6 r_6,$$

а $r_6 = -\delta_{s6} M_{s6} - \delta_{a6} M_{a6} + \delta_{16} M_{16}$.

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

$$\chi_{33}^{T\varepsilon} = \left(\frac{\partial P_3}{\partial E_3} \right)_{T, \varepsilon_6} = \chi_{33}^0 + \frac{\mu^2}{v} \beta \frac{2\kappa_6}{D_s - 2\kappa_6 \varphi_6^\eta}. \quad (3.9)$$

де

$$\kappa_6 = \text{ch}(2z_s + \beta\delta_{s6}\varepsilon_6) + b \text{ch}(z_s - \beta\delta_{16}\varepsilon_6) - \eta^{(1)}(6) m_s,$$

$$\varphi_6^\eta = \frac{1}{1 - (\eta_s^{(1z)})^2} + \beta\nu_c;$$

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

$$e_{3i}^T = \left(\frac{\partial P_3}{\partial \varepsilon_i} \right)_{T, E_3} = e_{3i}^0 + \frac{2\mu_3 \beta [2\psi_{ci}\eta_s^{(1)} \varkappa_6 + f_i]}{v D_s - 2\varphi_6^\eta \varkappa_6}. \quad (3.10)$$

$$e_{36}^T = \left(\frac{\partial P_3}{\partial \varepsilon_6} \right)_{T, E_3} = e_{36}^0 + \frac{2\mu_3 \beta \theta_6}{v D_s - 2\varphi_6^\eta \varkappa_6}. \quad (3.11)$$

де

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

ізотермічні пружні сталі при постійному полі:

$$\begin{aligned} c_{ij}^{TE} &= c_{ij}^{E0} - \frac{4\eta_s^{(1)} \beta (2\varphi_{ci}\varphi_{cj}\varkappa_6 + \varphi_{ci}f_j + \varphi_{cj}f_i)}{v D_s - 2\varphi_6^\eta \varkappa_6} - \frac{4\beta\varphi_6^\eta f_i f_j}{v D_s (D_s - 2\varphi_6^\eta \varkappa_6)} - \\ &- \frac{2\beta}{v D_s} [4b\delta_{2i}\delta_{2j} \operatorname{ch}(z_s - \beta\delta_{16}\varepsilon_6) + 2a\delta_{1i}\delta_{1j} \operatorname{ch} \beta\delta_{a6}\varepsilon_6 + d\delta_{3i}\delta_{3j}] + \frac{2\beta M_i M_j}{v D_s^2}, \\ c_{66}^{TE} &= c_{66}^{E0} + \frac{8\psi_6}{v} \cdot \frac{\beta(-\psi_6 \varkappa_6^c + f_6)}{D_s - 2\varphi_6^\eta \varkappa_6} - \frac{4\beta\varphi_6^\eta f_6^2}{v D_s (D_s - 2\varphi_6^\eta \varkappa_6)} - \\ &- \frac{2\beta}{v D_s} [\delta_{s6}^2 \operatorname{ch}(2z_s + \beta\delta_{s6}\varepsilon_6) + \delta_{a6}^2 2a \operatorname{ch} \beta\delta_{a6}\varepsilon_6 + \\ &+ \delta_{16}^2 4b \operatorname{ch}(z_s - \beta\delta_{16}\varepsilon_6)] + \frac{2\beta}{v D_s^2} (-\delta_{s6} M_{s6} + \delta_{a6} M_{a6} + \delta_{16} M_{16})^2. \end{aligned} \quad (3.12)$$

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

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

$$\chi_{33}^{T\sigma} = \left(\frac{\partial P_3}{\partial E_3} \right)_{T, \sigma_6} = \chi_{33}^{T\varepsilon} + \sum_{i=1}^3 e_{3i}^T d_{3i}^T + e_{36}^T d_{36}^T, \quad (3.13)$$

ізотермічні коефіцієнти п'єзоелектричної деформації

$$d_{3i}^T = \left(\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial E_3} \right)_{T, \sigma_i} = \sum_{j=1}^3 e_{3i}^T s_{ij}^{TE}, \quad d_{36}^T = \left(\frac{\partial \varepsilon_6}{\partial E_3} \right)_{T, \sigma_6} = \frac{e_{36}^T}{c_{66}^{TE}}, \quad (3.14)$$

ізотермічні сталі п'єзоелектричної напруги

$$h_{3i}^T = - \left(\frac{\partial E_3}{\partial \varepsilon_i} \right)_{T, P_3} = \frac{e_{3i}^T}{\chi_{33}^{T\varepsilon}}, \quad h_{36}^T = - \left(\frac{\partial E_3}{\partial \varepsilon_6} \right)_{T, P_3} = \frac{e_{36}^T}{\chi_{33}^{T\varepsilon}}, \quad (3.15)$$

ізотермічні сталі п'єзоелектричної деформації

$$g_{3i}^T = \left(\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial P_3} \right)_{T, \sigma_i} = \sum_{j=1}^3 h_{3i}^T s_{ij}^T, \quad g_{36}^T = \left(\frac{\partial \varepsilon_6}{\partial P_3} \right)_{T, \sigma_6} = \frac{h_{36}^T}{c_{66}^{TP}}, \quad (3.16)$$

ізотермічна пружна стала при постійній поляризації

$$c_{66}^{TP} = \left(\frac{\partial \sigma_6}{\partial \varepsilon_6} \right)_{T, P_3} = c_{66}^{TE} + e_{36}^T h_{36}^T = c_{66}^{TE} + \frac{(e_{36}^T)^2}{\chi_{33}^{T\varepsilon}}, \quad (3.17)$$

ізотермічні податливості при постійному полі:

$$s_{66}^{TE} = \left(\frac{\partial \varepsilon_6}{\partial \sigma_6} \right)_{T, E_3} = \frac{1}{c_{66}^{TE}}, \quad s_{66}^{TP} = \left(\frac{\partial \varepsilon_6}{\partial \sigma_6} \right)_{T, P_3} = \frac{1}{c_{66}^{TP}}. \quad (3.18)$$

$$\widehat{\{s_{ij}^E\}} = \widehat{\{c_{ij}^E\}}^{-1}, \quad i, j = 1, 2, 3. \quad (3.19)$$

Молярну теплоємність дейтронної підсистеми KD_2PO_4 при постійній напрузі обчислимо безпосередньо диференціюючи ентропію:

$$\Delta C_s^\sigma = T \left(\frac{\partial S_s}{\partial T} \right)_\sigma. \quad (3.20)$$

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

Перейдемо тепер до аналізу результатів числового розрахунку, отриманих у рамках запропонованої моделі, поздовжніх діелектричних, теплових, п'єзоелектричних та пружних характеристик кристала KD_2PO_4 .

Для числового розрахунку температурних характеристик цього кристала, які отримані в попередніх розділах, необхідно знайти значення ефективних параметрів. Величини енергій дейтронних конфігурацій ε , w , енергії далекосяжної взаємодії ν_c і деформаційних потенціалів ψ_6 , δ_{s6} , δ_{a6} і δ_{16} вибираємо такими, як і при розгляді поздовжніх характеристик кристала KD_2PO_4 в роботі [10, 11].

При розрахунку характеристик при врахуванні деформацій ε_i потрібно визначити ще такі ефективні параметри:

- деформаційних потенціалів ψ_{ci} , δ_{1i} , δ_{2i} , δ_{3i} ;
- “затравочних” пружних сталей c_{ij}^{E0} ;
- “затравочних” коефіцієнтів п’єзоелектричної напруги e_{3i}^0 .

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

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

Значення “затравочних” пружних сталей $c_{ij}^{E0\pm}$, параметрів ψ_{ci} , δ_{1i} , δ_{2i} , δ_{3i} та e_{3i}^0 наведені в табл.2.

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

x	c_{11s}^{E0}	c_{12s}^{E0}	c_{13s}^{E0}	c_{22s}^{E0} (10^{10} dyn/cm^2)	c_{23s}^{E0}	c_{33s}^{E0}	c_{11p}^{E0}	c_{12p}^{E0}	c_{13p}^{E0}	c_{33p}^{E0}
0.98	7.00	-0.79	1.20	6.80	1.20	5.42	6.90	-0.79	1.20	5.42
x	$\frac{\delta_{11}}{k_B}$	$\frac{\delta_{12}}{k_B}$	$\frac{\delta_{13}}{k_B}$	$\frac{\delta_{21}}{k_B}$	$\frac{\delta_{22}}{k_B}$	$\frac{\delta_{23}}{k_B}$	$\frac{\psi_{c1}}{k_B}$	$\frac{\psi_{c2}}{k_B}$	$\frac{\psi_{c3}}{k_B}$	
	(K)	(K)	(K)	(K)	(K)	(K)	(K)	(K)	(K)	
0.98	-45	-45	-50	45	45	100	-150	-185	50	

Температурні залежності деформацій ε_i і ε_6 наведені на рис. 2. Розрахунки показують, що температурний хід деформацій ε_i визначаються в основному значеннями “затравочних” пружних сталей

c_{ij}^{E0} , а деформаційні потенціали δ_{ii} , ψ_{ci} лише незначно впливають на значення деформацій ε_i .

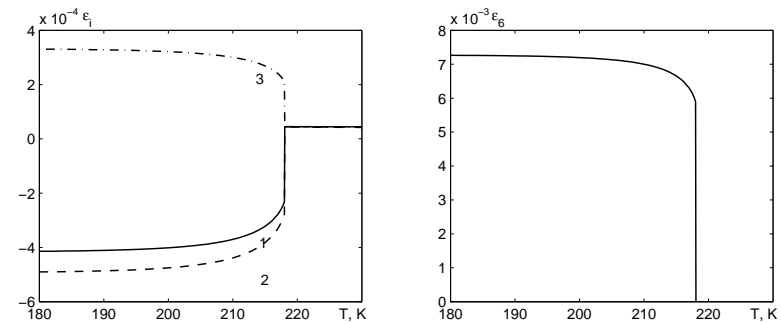


Рис. 2. Температурні залежності деформацій ε_i і ε_6 кристала KD_2PO_4 .

Температурні залежності коефіцієнтів п’єзоелектричної деформації d_{3i} і коефіцієнтів п’єзоелектричної напруги e_{3i} кристала KD_2PO_4 наведені на рис. 3.

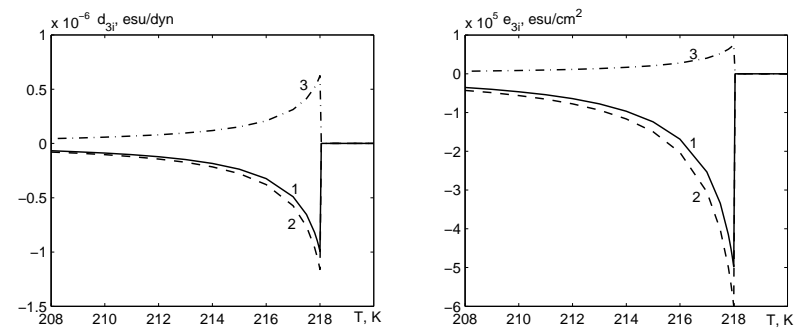


Рис. 3. Температурна залежність коефіцієнтів п’єзоелектричної деформації $d_{31} - 1$, $d_{32} - 2$, $d_{33} - 3$ і коефіцієнтів п’єзоелектричної напруги $e_{31} - 1$, $e_{32} - 2$, $e_{33} - 3$ кристала KD_2PO_4 .

В парафазі ці коефіцієнти дорівнюють нулю, а в сегнетофазі при збільшенні температури до T_c абсолютні значення їх зростають і досягають максимуму при $T = T_c$.

Температурні залежності констант п'єзоелектричної напруги h_{3i} KD_2PO_4 наведені на рис. 4. В точці переходу значення h_{3i} скачкоподібно зменшуються до нуля.

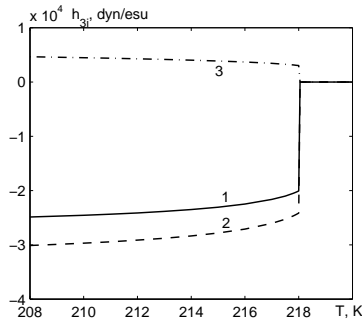


Рис. 4. Температурна залежність констант п'єзоелектричної напруги h_{31} – 1, h_{32} – 2, h_{33} – 3 кристала KD_2PO_4 .

На рис.5 наведені температурні залежності пружних сталей c_{ij} кристала KD_2PO_4 , які не зв'язані з поляризацією по напрямку сегнетоелектричної осі. В сегнетофазі спостерігається відносно незначна їх зміна.

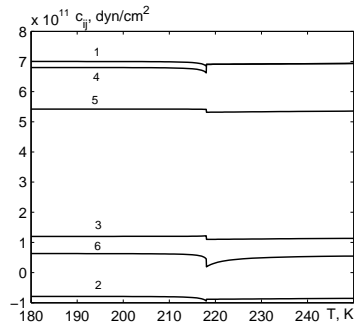


Рис. 5. Температурні залежності пружних сталей c_{11} – 1, c_{12} – 2, c_{13} – 3, c_{22} – 4, c_{33} – 5, c_{66} – 6 кристала KD_2PO_4 .

5. Заключні зауваження

В даній роботі в рамках модифікованої моделі протонного впорядкування сегнетоелектриків з водневими зв'язками типу KN_2PO_4 з врахуванням лінійних за деформаціями ε_i і ε_6 внесків в енергію протонної системи в наближенні чотиричастинкового кластера розраховано термодинамічні характеристики сегнетоелектрика KD_2PO_4 і проведено розрахунок їх температурних залежностей.

Встановлено, що запропонована модифікація моделі сегнетоелектриків типу KD_2PO_4 практично не впливає на їх спонтанну поляризацію, теплоємність та поздовжню статичну діелектричну проникність, а приводить до появи п'єзоелектричних і пружних характеристик цих кристалів.

6. Подяки

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

Література

1. Левицький Р.Р., Зачек І.Р., Вдович А.С. Термодинаміка та динамічні властивості сегнетоактивних сполук сім'ї KN_2PO_4 . Уніфікована модель. - Львів, 2008, 150 с. (Препринт НАН України. Ін-т фіз. конденс. систем; ICMP-08-04U).
2. Levitskii R.R., Zachek I.R., Vdovych A.S., Sorokov S.I. Thermodynamics and dynamical properties of the KN_2PO_4 type ferroelectric compounds. A unified model // Condens. Matter Phys. – 2009. – Vol. 12, No 1, pp. 75-119.
3. Yomosa Sh., Nagamiya T. The phase transition and the piezoelectric effect of KN_2PO_4 . // Progr. Theor. Phys., 1949, v. 4, № 3, p. 263–274.
4. Slater J.C. Theory of the transition in KN_2PO_4 // J. Chem. Phys. - 1941. - Vol. 9, №1. - P. 16-33.
5. Стасюк І.В., Камінська Н.М. Теорія спонтанної поляризації і деформації сегнетоелектриків типу KN_2PO_4 . // УФЖ. – 1974. – Т. 19, в. 2. – с. 237–252.
6. Стасюк І.В., Билецкий І.Н. Фазовые переходы в одноосногодеформированных сегнетоэлектриках типа KD_2PO_4 . - Киев, 1983, 25 с. (Препринт АН УССР, Ин-т теор. физики, ИТФ-83-93Р).
7. Стасюк І.В., Билецкий І.Н., Стягар О.Н. Индуцированные внешним давлением фазовые переходы в кристаллах KD_2PO_4 . // УФЖ. – 1986. – т. 31, № 4. – с. 567–571.
8. Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Zachek I.R., Moina A.P. The KD_2PO_4 ferroelectrics in external fields conjugate to the order parameter: Shear stress σ_6 // Phys. Rev. B. -2000. - Vol. 62, №10. - P. 6198-6207.

9. Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Moina A.P., Lisnii B.M. Longitudinal field influence on phase transition and physical properties of the KH_2PO_4 family ferroelectrics // *Ferroelectrics*. - 2001. - Vol. 254. - P. 213-227.
10. Левицький Р.Р., Зачек І.Р., Вдович А.С. Повздовжні діелектричні, п'єзоелектричні, пружні, динамічні та теплові властивості сегнетоелектриків типу KH_2PO_4 . - Львів, 2006, 116 с. (Препринт НАН України. Ін-т фіз. конденс. систем; ICMP-06-08U).
11. Levitskii R.R. Longitudinal dielectric, piezoelectric, elastic and thermal characteristics of the KH_2PO_4 type ferroelectrics / R.R. Levitsky, I.R. Zachek, A.S. Vdovych, A.P. Moina // *Журн. фіз. досліджень*. - 2010. - Т. 14, № 1. - 1701 (17 с.).

CONDENSED MATTER PHYSICS

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

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

ABSTRACTED/INDEXED IN:

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

EDITOR IN CHIEF: Ihor Yukhnovskii

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

CONTACT INFORMATION:

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