

ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-20-11U

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

ВПЛИВ ГІДРОСТАТИЧНОГО, ОДНОВІСНИХ ТИСКІВ ТА
ПОЗДОВЖНЬОГО ЕЛЕКТРИЧНОГО ПОЛЯ НА ФАЗОВІ
ПЕРЕХОДИ ТА ТЕРМОДИНАМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ
КВАЗІОДНОВИМІРНОГО СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКА CsH_2PO_4

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

УДК: 536.96, 537.226.4, 537.226.82, 537.226.83

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

Вплив гідростатичного, одновісних тисків та поздовжнього електричного поля на фазові переходи та термодинамічні характеристики квазіодновимірної сегнетоелектрика CsH_2PO_4

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

Анотація. На основі деформованої двопідграткової моделі протонного впорядкування квазіодновимірної сегнетоелектрика з водневими зв'язками CsH_2PO_4 в наближенні двочастинкового кластера за короткосяжними і середнього поля за далекосяжними взаємодіями розраховано поведінку спонтанної поляризації, поздовжньої діелектричної проникності, п'єзоелектричних, пружних характеристик і молярної теплоємності під дією гідростатичного, одновісних тисків. Досліджено характер розмивання фазового переходу парафаза-сегнетофаза під дією поздовжнього електричного поля.

Influence of hydrostatic, uniaxial pressures and longitudinal electric field on phase transitions and thermodynamic characteristics of quasioe-dimensional CsH_2PO_4 ferroelectric

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

Abstract. Within a deformed two-sublattice proton ordering model for the quasioe-dimensional CsH_2PO_4 ferroelectric with hydrogen bonds, in two-particle cluster approximation on short-range interactions and in mean field approximation on long-range interactions it is calculated behaviour of spontaneous polarization, longitudinal dielectric permittivity, piezoelectric, elastic characteristics and molar heat capacity under influence of hydrostatic pressure. Character of smearing of the phase transition from paraelectric to ferroelectric phase under influence of the longitudinal electric field is investigated.

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

Вплив гідростатичного, одновісних тисків та поздовжнього електричного поля на фазові переходи та термодинамічні характеристики квазіодновимірного сегнетоелектрика CsH_2PO_4

Роботу отримано 24 грудня 2020 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку відділом квантової статистики

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені

1. Вступ

Дослідження впливу зовнішніх тисків і полів на фізичні характеристики сегнетоелектриків є актуальними, так як вони дають можливість глибше зрозуміти механізми фазових переходів у цих матеріалах, а також проводити пошук нових фізичних ефектів, які не спостерігаються при атмосферному тиску і при відсутності зовнішнього поля.

Сегнетоелектрик з водневими зв'язками CsH_2PO_4 (CDP) є прикладом кристала, де ефекти тиску і поля є суттєві. В цьому кристалі є два структурно нееквівалентні типи водневих зв'язків різної довжини (рис.1, б). Довші зв'язки мають одне положення рівноваги для протонів, а коротші зв'язки мають два рівноважні положення. Вони з'єднують групи PO_4 в ланцюжки вздовж b -осі (рис.1, а); тому кристал є квазіодновимірним. При кімнатній температурі при відсутності тиску кристал перебуває в параелектричній фазі і має моноклінну симетрію (просторова група $P2_1/m$) [1,2]. При цьому протони на коротких зв'язках знаходяться в двох рівноважних положеннях з однаковою імовірністю. Нижче $T_c = 153$ К кристал переходить у сегнетоелектричну фазу (просторова група $P2_1$) [3,4] із спонтанною поляризацією вздовж кристалографічної b -осі, а протони з більшою імовірністю займають верхнє положення (рис.1, а).

На основі діелектричних досліджень [5,6] було встановлено, що при тисках $p = p_c = 0,33$ ГПа і $T_c^{cr} = 124,6$ К виникають подвійні гістерезисні петлі, тобто відбувається перехід в антисегнетоелектричну фазу. За допомогою дослідження дифракції нейтронів [7] було встановлено, що в антисегнетофазі елементарна комірка кристалу CDP подвоюється вздовж a -осі, так як виникають дві підгратки у формі площин bc , які поляризовані антипаралельно вздовж b -осі і чергуються вздовж a -осі. Симетрія залишається моноклінною (просторова група $P2_1$), а параметри подвоєної ґратки $a = 15,625$ Å, $b = 6,254$ Å, $c = 4,886$ Å, $\beta = 108,08^\circ$. При цьому в антисегнетофазі відбувається досить значне відносне зміщення атомів Cs і груп PO_4 в (a, c) -площині і поворот груп PO_4 на $36,8^\circ$ в протилежних напрямках навколо b -осі, яка проходить через атом P. Протони на водневих зв'язках виявляються впорядкованими в сусідніх підгратках антипаралельним чином. При дуже великих тисках виникає антисегнетофаза другого типу (AF2), в якій дві підгратки мають форму ланцюжків вздовж b -осі, які поляризовані антипаралельно вздовж b -осі і чергуються в шаховому порядку. Фаза AF2 була передбачена на основі досліджень ЯМР [8] і підтверджена в [9] на основі вимірю-

вань дифракції X-променів і діелектричних вимірювань.

Результати вимірювань діелектричної проникності при різних значеннях гідростатичного тиску, які наведені в роботах [6, 9–11], не узгоджуються між собою. Зокрема, вони мають різну швидкість зміни температури фазового переходу з тиском, а також різні максимальні значення проникності. Це свідчить про високу чутливість діелектричних властивостей до якості вирощених зразків.

Крім експериментальних досліджень, в роботах [12, 13] проводилося дослідження динаміки ґратки для кристалів CsH_2PO_4 і CsD_2PO_4 . Було розраховано фононний спектр цих кристалів, на основі якого розраховано молярну теплоємність. Отримана температурна залежність теплоємності якісно узгоджується з експериментальними даними, за винятком області температур поблизу фазового переходу.

Пізніше на основі першопринципних розрахунів показано важливу роль тунелювання протонів на зв'язках [14], а також розраховано п'єзоелектричні коефіцієнти, пружні сталі і молярну теплоємність CsH_2PO_4 [15, 16].

Спроба теоретичного опису пара-сегнетоелектричного і парантисегнетоелектричного ФП в CsH_2PO_4 і CsD_2PO_4 і експериментальних даних для діелектричної проникності зроблена в роботі [17], в якій кристал описується псевдоспінами ізінгівських ланцюжків. Взаємодія всередині ланцюжків враховується точно, а диполь-дипольна взаємодія між ланцюжками – в наближенні молекулярного поля. Отримано вирази для спонтанної поляризації, рівняння для температур сегнето- і антисегнетоелектричного переходу, вирази для діелектричної проникності. Вважалось, що взаємодії лінійно зменшуються з тиском, причому взаємодія між ланцюжками змінює знак, коли тиск перевищує критичний. Але в цій роботі не розглядалось питання опису запропонованою теорією експериментальних даних для діелектричної проникності.

Пізніше в роботі [18] використовуючи псевдоспінову модель [17] і наближення двочастинкового кластера для короткосяжних конфігураційних взаємодій розраховані термодинамічні і динамічні характеристики кристалів типу CsH_2PO_4 при різних значеннях гідростатичного тиску. Було отримано добре узгодження теорії з експериментальними даними для діелектричної проникності і для баричної залежності температури переходу пара-сегнетофаза і парантисегнетофаза. Проте в моделі [17, 18] неможливо отримати п'єзоелектричні і пружні характеристики кристала, а критичний тиск не залежить від температури.

В роботі [19] виміряно температурні залежності деформацій ґратки $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_5$. Там також запропоновано квазіодновимірну модель Ізінга для кристала CsH_2PO_4 , в якій параметри взаємодій є лінійними функціями від цих деформацій. На основі цієї моделі було пояснено температурну поведінку $\varepsilon_j(T)$. Проте ця модель не розглядає кристал як дві підґратки і не дозволяє описати перехід сегнетоантисегнетоелектрик при сильних тисках.

В роботі [20] запропонована двопідґраткова псевдоспінова модель деформованого кристалу CsH_2PO_4 , в якій взаємодії між найближчими псевдоспінами в ланцюжку враховуються в наближенні двочастинкового кластера, а далекосяжні (в тому числі міжланцюжкові) – в наближенні молекулярного поля. При цьому параметри взаємодій є лінійними функціями від деформацій ε_j . В результаті розраховано температурні залежності спонтанної поляризації, діелектричної проникності, п'єзоелектричні коефіцієнти і пружні сталі.

В роботі [21] на основі запропонованої в [20] моделі деформованого кристала типу CsH_2PO_4 вивчено вплив гідростатичного тиску на температуру фазового переходу, поздовжні статичні діелектричні характеристики кристалів $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$.

Як відомо, при наявності поздовжнього поля E_y фазовий перехід другого роду розмивається, а температурна залежність поздовжньої проникності $\varepsilon_{yy}(T)$ має заокруглений максимум. В той же час, в роботах [20, 21] для опису поздовжньої діелектричної проникності ε_{yy} використано ефективні дипольні моменти, які мають різні значення у пара- і сегнетофазі. Це призводить до виникнення стрибка на кривій $\varepsilon_{yy}(T)$ замість заокругленого максимуму при наявності зовнішнього поля E_y . Тому в роботі [22], щоб описати розмиття фазового переходу ми модифікували модель [20], припускаючи, що ефективний дипольний момент на водневому зв'язку залежить від параметра впорядкування на цьому зв'язку, оскільки цей параметр поблизу точки фазового переходу міняється з температурою неперервно. В роботі [22] досліджено поведінку спонтанної поляризації, поздовжньої діелектричної проникності і молярної теплоємності під дією гідростатичного тисків та поздовжнього електричного поля.

В даній роботі досліджено поведінку спонтанної поляризації, поздовжньої діелектричної проникності, п'єзоелектричних, пружних характеристик і молярної теплоємності кристалу CsH_2PO_4 під дією одновісних та гідростатичного тисків і поздовжнього електричного поля, та при одночасній дії тисків і електричного поля.

2. Модель кристала CsH₂PO₄

Будемо розглядати систему протонів у CsH₂PO₄, що рухаються на коротких О-Н...О зв'язках між групами НРО₄, які утворюють зигзагоподібні ланцюги вздовж *b*-осі кристалу (див. рис.1). Цій комірниці

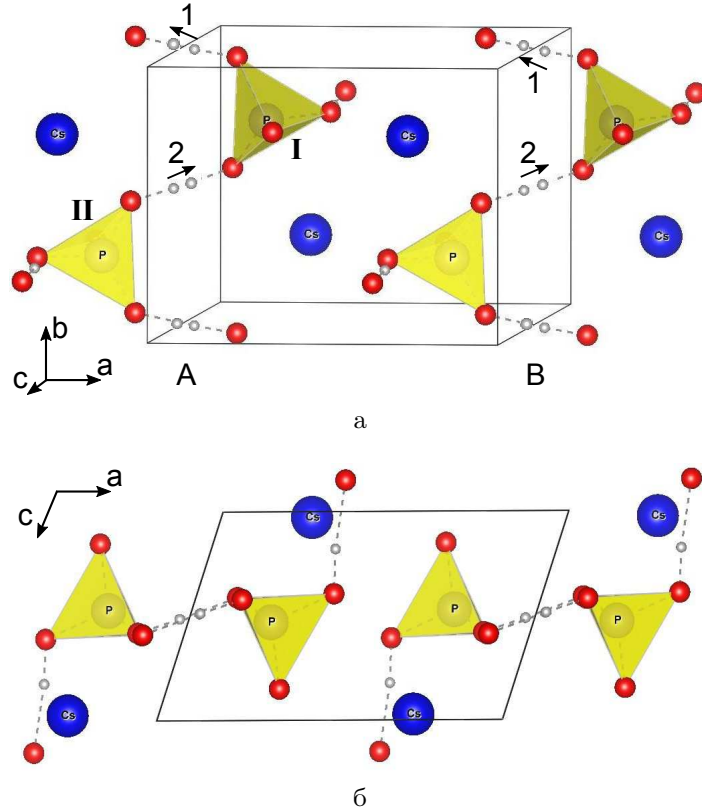


Рис. 1. Примітивна комірка кристалу CsH₂PO₄ в сегнетоелектричній фазі.

належить один ланцюжок, позначений на рис.1 як "А". Щоб описати перехід в антисегнетофазу при високих тисках ми будемо розглядати розширену примітивну комірку, яку утворюють два ланцюжки ("А" і "В"). Всі ланцюжки "А" формують підгратку "А", а всі ланцюжки "В" – підгратку "В". Кожний ланцюжок в примітивній комірниці містить два сусідніх тетраедри PO₄ (типу "I" і "II") разом з двома короткими

водневими зв'язками (відповідно, "1" і "2").

Припишемо протонам на зв'язках дипольні моменти \vec{d}_{q1}^A , \vec{d}_{q2}^A , \vec{d}_{q1}^B , \vec{d}_{q2}^B . Псевдоспінові змінні $\frac{\sigma_{q1}^A}{2}$, $\frac{\sigma_{q2}^A}{2}$, $\frac{\sigma_{q1}^B}{2}$, $\frac{\sigma_{q2}^B}{2}$ описують зміни, пов'язані з перепорядкуванням відповідних дипольних моментів структурних одиниць: $\vec{d}_{q1,2}^{A,B} = \vec{\mu} \frac{\sigma_{q1,2}^{A,B}}{2}$. 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 .

Гамільтоніан протонної системи CsH₂PO₄ враховує короткосяжні і далекосяжні взаємодії. При прикладанні напруг, які не змінюють симетрію кристалу $\sigma_1 = \sigma_{xx}$, $\sigma_2 = \sigma_{yy}$, $\sigma_3 = \sigma_{zz}$, $\sigma_5 = \sigma_{xz}$ ($X \perp (b,c)$, $Y \parallel b$, $Z \parallel c$), а також електричного поля $E_2 = E_y$ його можна записати таким чином:

$$\hat{H} = N U_{seed} + \hat{H}_{short} + \hat{H}_{long} + \hat{H}_E + \hat{H}'_E, \quad (2.1)$$

де N – загальна кількість розширених примітивних комірок ґратки Браве.

Перший доданок в (2.1) – 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 електричне поле E_2 та деформації, які не змінюють симетрію системи, $\varepsilon_1 = \varepsilon_{xx}$, $\varepsilon_2 = \varepsilon_{yy}$, $\varepsilon_3 = \varepsilon_{zz}$, $\varepsilon_5 = 2\varepsilon_{xz}$:

$$U_{seed} = v \left\{ \frac{1}{2} \sum_{j,j'} c_{jj'}^{E0} \varepsilon_j \varepsilon_{j'} - \sum_j e_{2j}^0 E_2 \varepsilon_j - \frac{1}{2} \chi_{22}^{\varepsilon 0} E_2^2 \right\}, j, j' = 1, 2, 3, 5, \quad (2.2)$$

де $c_{jj'}^{E0}$, e_{2j}^0 , $\chi_{22}^{\varepsilon 0}$ – "затравочні" пружні сталі, коефіцієнти п'єзоелектричної напруги і діелектрична сприйнятливність механічно затиснутого кристалу. v – об'єм розширеної примітивної комірки. In the paraelectric phase all coefficients $e_{2j}^0 \equiv 0$.

Інші доданки в (2.1) описують псевдоспінову частину гамільтоніана. Зокрема, другий доданок в (2.1) – гамільтоніан короткосяжних взаємодій

$$\hat{H}_{short} = -2w \sum_{qq'} \left(\frac{\sigma_{q1}^A}{2} \frac{\sigma_{q'2}^A}{2} + \frac{\sigma_{q1}^B}{2} \frac{\sigma_{q'2}^B}{2} \right) (\delta_{\mathbf{R}_q \mathbf{R}_{q'}} + \delta_{\mathbf{R}_q + \mathbf{R}_b, \mathbf{R}_{q'}}). \quad (2.3)$$

In (2.3) $\sigma_{q1,2}^{A,B}$ are the z-components of pseudospin operator, that describe the state of the bond "1" or "2" of the chain "A" or "B", in the q -th cell, \mathbf{R}_b is the lattice vector along OY-axis. Перший символ Кронекера

відповідає взаємодії протонів у ланцюжках поблизу тетраедрів PO₄ типу “Г”, а другий – поблизу тетраедрів PO₄ типу “П”. Contributions into the energy of interactions between pseudospins near tetrahedra of different type are identical.

Величину w , яка описує короткосяжні взаємодії протонів у ланцюжках, розкладаємо в ряд за деформаціями ε_j , обмежуючись лінійними доданками:

$$w = w^0 + \sum_j \delta_{2j} \varepsilon_j, \quad (j = 1, 2, 3, 5). \quad (2.4)$$

Доданок \hat{H}_{long} в (2.1) враховує далекосяжні диполь-дипольні взаємодії та непрямі (через коливання ґратки) міжпротонні взаємодії в наближенні середнього поля:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{long} = & \frac{1}{2} \sum_{\substack{qq' \\ ff'}} J_{ff'}(qq') \frac{\langle \sigma_{qf}^A \rangle \langle \sigma_{q'f'}^A \rangle}{2} - \sum_{\substack{qq' \\ ff'}} J_{ff'}(qq') \frac{\langle \sigma_{q'f'}^A \rangle \sigma_{qf}^A}{2} + \quad (2.5) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\substack{qq' \\ ff'}} J_{ff'}(qq') \frac{\langle \sigma_{qf}^B \rangle \langle \sigma_{q'f'}^B \rangle}{2} - \sum_{\substack{qq' \\ ff'}} J_{ff'}(qq') \frac{\langle \sigma_{q'f'}^B \rangle \sigma_{qf}^B}{2} + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\substack{qq' \\ ff'}} K_{ff'}(qq') \frac{\langle \sigma_{qf}^A \rangle \langle \sigma_{q'f'}^B \rangle}{2} - \sum_{\substack{qq' \\ ff'}} K_{ff'}(qq') \frac{\langle \sigma_{q'f'}^B \rangle \sigma_{qf}^A}{2} + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\substack{qq' \\ ff'}} K_{ff'}(qq') \frac{\langle \sigma_{qf}^B \rangle \langle \sigma_{q'f'}^A \rangle}{2} - \sum_{\substack{qq' \\ ff'}} K_{ff'}(qq') \frac{\langle \sigma_{q'f'}^A \rangle \sigma_{qf}^B}{2}, \end{aligned}$$

де перші два доданки описують ефективну далекосяжну взаємодію між псевдоспінами всередині підґратки “A” або “B”, а два наступні – між псевдоспінами різних підґраток “A” і “B”. Враховуючи, що $\langle \sigma_{qf}^{A,B} \rangle$ не залежить від номера комірки q , запишемо (2.5) в такому вигляді:

$$\hat{H}_{long} = NH^0 + \hat{H}_2, \quad (2.6)$$

де

$$\begin{aligned} H^0 = & \frac{1}{8} [J_{11}(\langle \sigma_1^A \rangle^2 + \langle \sigma_1^B \rangle^2) + J_{22}(\langle \sigma_2^A \rangle^2 + \langle \sigma_2^B \rangle^2) + \quad (2.7) \\ & + 2J_{12}(\langle \sigma_1^A \rangle \langle \sigma_2^A \rangle + \langle \sigma_1^B \rangle \langle \sigma_2^B \rangle)] + \\ & + \frac{1}{4} [K_{11} \langle \sigma_1^A \rangle \langle \sigma_1^B \rangle + K_{22} \langle \sigma_2^A \rangle \langle \sigma_2^B \rangle + K_{12}(\langle \sigma_1^A \rangle \langle \sigma_2^B \rangle + \langle \sigma_1^B \rangle \langle \sigma_2^A \rangle)], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_2 = & - \sum_q \{ (J_{11} \langle \sigma_1^A \rangle + J_{12} \langle \sigma_2^A \rangle + K_{11} \langle \sigma_1^B \rangle + K_{12} \langle \sigma_2^B \rangle) \frac{\sigma_{q1}^A}{4} + \quad (2.8) \\ & + (J_{12} \langle \sigma_1^A \rangle + J_{22} \langle \sigma_2^A \rangle + K_{12} \langle \sigma_1^B \rangle + K_{22} \langle \sigma_2^B \rangle) \frac{\sigma_{q2}^A}{4} + \\ & + (J_{11} \langle \sigma_1^B \rangle + J_{12} \langle \sigma_2^B \rangle + K_{11} \langle \sigma_1^A \rangle + K_{12} \langle \sigma_2^A \rangle) \frac{\sigma_{q1}^B}{4} + \\ & + (J_{12} \langle \sigma_1^B \rangle + J_{22} \langle \sigma_2^B \rangle + K_{12} \langle \sigma_1^A \rangle + K_{22} \langle \sigma_2^A \rangle) \frac{\sigma_{q2}^B}{4} \}. \end{aligned}$$

Тут параметри $J_{ff'} = \sum_{\mathbf{R}_q - \mathbf{R}_{q'}} J_{ff'}(qq')$ і $K_{ff'} = \sum_{\mathbf{R}_q - \mathbf{R}_{q'}} K_{ff'}(qq')$ – фур’є-образи констант далекосяжних взаємодій між протонами при $\mathbf{k} = 0$. Розкладемо параметри $J_{ff'}$ і $K_{ff'}$ в ряд за деформаціями ε_j обмежуючись лінійними доданками:

$$\begin{aligned} J_{11} = J_{22} = J_1 + \sum_j \bar{\varphi}_{1j} \varepsilon_j, \quad J_{12} = J_{21} = J_2 + \sum_j \bar{\varphi}_{2j} \varepsilon_j, \quad (2.9) \\ K_{11} = K_{22} = K_1 + \sum_j \varphi_{1j} \varepsilon_j, \quad K_{12} = K_{21} = K_2 + \sum_j \varphi_{2j} \varepsilon_j, \end{aligned}$$

Враховуючи наступну в СДР симетрію псевдоспінів у ланцюжках

$$\langle \sigma_{q1}^A \rangle = \langle \sigma_{q2}^A \rangle = \eta_1, \quad \langle \sigma_{q1}^B \rangle = \langle \sigma_{q2}^B \rangle = \eta_2 \quad (2.10)$$

отримуємо вирази (2.7), (2.8) у такому вигляді:

$$\hat{H}^0 = \nu_1(\eta_1^2 + \eta_2^2) + 2\nu_2\eta_1\eta_2, \quad (2.11)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_2 = & \sum_q \{ -(2\nu_1\eta_1 + 2\nu_2\eta_2) \left(\frac{\sigma_{q1}^A}{2} + \frac{\sigma_{q2}^A}{2} \right) - \\ & - (2\nu_2\eta_1 + 2\nu_1\eta_2) \left(\frac{\sigma_{q1}^B}{2} + \frac{\sigma_{q2}^B}{2} \right) \}. \quad (2.12) \end{aligned}$$

Тут використані такі позначення

$$\begin{aligned} \nu_1 = & \frac{1}{8} (J_{11} + J_{22} + 2J_{12}) = \nu_1^0 + \sum_j \psi_{j1} \varepsilon_j, \\ \nu_1^0 = & \frac{1}{4} (J_1 + J_2), \quad \psi_{j1} = \frac{1}{4} (\bar{\varphi}_{1j} + \varphi_{1j}), \quad (2.13) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \nu_2 = & \frac{1}{8} (K_{11} + K_{22} + 2K_{12}) = \nu_2^0 + \sum_j \psi_{j2} \varepsilon_j, \\ \nu_2^0 = & \frac{1}{4} (K_1 + K_2), \quad \psi_{j2} = \frac{1}{4} (\bar{\varphi}_{2j} + \varphi_{2j}). \quad (2.14) \end{aligned}$$

Четвертий доданок в (2.1) описує взаємодію псевдоспінів з електричним полем:

$$\hat{H}_E = - \sum_q \mu_y E_2 \left(\frac{\sigma_{q1}^A}{2} + \frac{\sigma_{q2}^A}{2} + \frac{\sigma_{q1}^B}{2} + \frac{\sigma_{q2}^B}{2} \right), \quad (2.15)$$

де μ_y – проекція ефективного дипольного моменту псевдоспіна на координатну вісь y .

Доданок \hat{H}'_E у гамільтоніані (2.1) враховує згадану вище залежність ефективних дипольних моментів від середнього значення оператора псевдоспіна s_f :

$$\hat{H}'_E = - \sum_{qf} s_f^2 \mu' E_2 \frac{\sigma_{qf}}{2} = - \sum_{qf} \left(\frac{1}{N} \sum_{q'} \sigma_{q'f} \right)^2 \mu' E_2 \frac{\sigma_{qf}}{2}. \quad (2.16)$$

де σ_{qf} ($f=1, 2, 3, 4$) є скорочене позначення псевдоспінів $\sigma_{q1}^A, \sigma_{q2}^A, \sigma_{q1}^B, \sigma_{q2}^B$, відповідно. Тут вибрані поправки до дипольних моментів $s_f^2 \mu'$ замість $s_f \mu'$ з міркувань симетрії, енергія не повинна змінитись при зміні поля і всіх псевдоспінів на протилежні.

Доданок \hat{H}'_E , як і далекосяжні взаємодії, враховується в наближенні середнього поля:

$$\begin{aligned} \hat{H}'_E &= - \sum_{qf} \left(\frac{1}{N} \sum_{q'} \sigma_{q'f} \right)^2 \mu' E_2 \frac{\sigma_{qf}}{2} = \\ &= - \frac{1}{N^2} \sum_{qf} \sum_{q'} \sum_{q''} \sigma_{qf} \sigma_{q'f} \sigma_{q''f} \frac{\mu' E_2}{2} \approx \\ &= - \frac{1}{N^2} \sum_{qf} \sum_{q'} \sum_{q''} ((\sigma_{qf} + \sigma_{q'f} + \sigma_{q''f}) \eta_f^2 - 2\eta_f^3) \frac{\mu' E_2}{2} = \\ &= -3 \sum_q \sum_{f=1}^4 \frac{\sigma_{qf}}{2} \eta_f^2 \mu' E_2 + N \sum_{f=1}^4 \eta_f^3 \mu' E_2. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Враховуючи (2.10), вираз (2.17) можна записати так:

$$\hat{H}'_E = -3 \left\{ \sum_q \left(\frac{\eta_1^2 \sigma_{q1}^A}{2} + \frac{\eta_1^2 \sigma_{q2}^A}{2} + \frac{\eta_2^2 \sigma_{q1}^B}{2} + \frac{\eta_2^2 \sigma_{q2}^B}{2} \right) + 2N(\eta_1^3 + \eta_2^3) \right\} \mu' E_2. \quad (2.18)$$

При розрахунках термодинамічних характеристик CDP використовуємо наближення двочастинкового кластера для короткосяжних

взаємодій. В цьому наближенні термодинамічний потенціал має такий вигляд:

$$\begin{aligned} G &= NU_{seed} + NH^0 + 2N(\eta_1^3 + \eta_2^3) \mu' E_2 - Nv \sum_j \sigma_j \varepsilon_j - \\ &= -k_B T \sum_q \left\{ 2 \ln \text{Sp} e^{-\beta \hat{H}_q^{(2)}} - \ln \text{Sp} e^{-\beta \hat{H}_q^{(1)A}} - \ln \text{Sp} e^{-\beta \hat{H}_q^{(1)B}} \right\}, \end{aligned} \quad (2.19)$$

де $\beta = \frac{1}{k_B T}$, k_B is Boltzmann constant, $\hat{H}_q^{(2)}$, $\hat{H}_q^{(1)A}$, $\hat{H}_q^{(1)B}$ – двочастинкові і одночастинкові гамільтоніани, що задаються наступними виразами:

$$\hat{H}_q^{(2)} = -2w \left(\frac{\sigma_{q1}^A}{2} \frac{\sigma_{q2}^A}{2} + \frac{\sigma_{q1}^B}{2} \frac{\sigma_{q2}^B}{2} \right) - \frac{y_1}{\beta} \left(\frac{\sigma_{q1}^A}{2} + \frac{\sigma_{q2}^A}{2} \right) - \frac{y_2}{\beta} \left(\frac{\sigma_{q1}^B}{2} + \frac{\sigma_{q2}^B}{2} \right), \quad (2.20)$$

$$\hat{H}_q^{(1)A} = -\frac{\bar{y}_1}{\beta} \left(\frac{\sigma_{q1}^A}{2} + \frac{\sigma_{q2}^A}{2} \right), \quad \hat{H}_q^{(1)B} = -\frac{\bar{y}_2}{\beta} \left(\frac{\sigma_{q1}^B}{2} + \frac{\sigma_{q2}^B}{2} \right), \quad (2.21)$$

де використані такі позначення:

$$y_1 = \beta \Delta_1 + 2\beta \nu_1 \eta_1 + 2\beta \nu_2 \eta_2 + \beta(\mu_y E_2 + 3\eta_1^2 \mu' E_2), \quad (2.22)$$

$$y_2 = \beta \Delta_2 + 2\beta \nu_2 \eta_1 + 2\beta \nu_1 \eta_2 + \beta(\mu_y E_2 + 3\eta_2^2 \mu' E_2), \quad (2.23)$$

$$\bar{y}_1 = \beta \Delta_1 + y_1, \quad \bar{y}_2 = \beta \Delta_2 + y_2.$$

Тут Δ_l – ефективні поля, створені сусідніми зв'язками поза границями кластера. У кластерному наближенні ці поля визначаються з умови мінімуму термодинамічного потенціалу $\partial G / \partial \Delta_l = 0$, з якої виникає умова самоузгодження: середнє значення псевдоспіна $\langle \sigma_{qf}^{A,B} \rangle$ не повинно залежати від того, за яким розподілом Гіббса (з двочастинковим або одночастинковим гамільтоніаном) воно розраховано:

$$\begin{aligned} \eta_1 &= \frac{\text{Sp} \sigma_{qf}^A e^{-\beta \hat{H}_q^{(2)}}}{\text{Sp} e^{-\beta \hat{H}_q^{(2)}}} = \frac{\text{Sp} \sigma_{qf}^A e^{-\beta \hat{H}_q^{(1)A}}}{\text{Sp} e^{-\beta \hat{H}_q^{(1)A}}}, \\ \eta_2 &= \frac{\text{Sp} \sigma_{qf}^B e^{-\beta \hat{H}_q^{(2)}}}{\text{Sp} e^{-\beta \hat{H}_q^{(2)}}} = \frac{\text{Sp} \sigma_{qf}^B e^{-\beta \hat{H}_q^{(1)B}}}{\text{Sp} e^{-\beta \hat{H}_q^{(1)B}}}. \end{aligned} \quad (2.24)$$

Тоді на основі (2.24) з врахуванням (2.10), (2.20) і (2.21) отримемо вирази для параметрів впорядкування:

$$\begin{aligned} \eta_1 &= \frac{1}{D} [\text{sh}(y_1 + y_2) + \text{sh}(y_1 - y_2) + 2ashy_1] = \text{th} \frac{\bar{y}_1}{2}, \\ \eta_2 &= \frac{1}{D} [\text{sh}(y_1 + y_2) - \text{sh}(y_1 - y_2) + 2ashy_2] = \text{th} \frac{\bar{y}_2}{2}, \end{aligned} \quad (2.25)$$

Тут використані такі позначення:

$$D = \text{ch}(y_1 + y_2) + \text{ch}(y_1 - y_2) + 2achy_1 + 2achy_2 + 2a^2,$$

$$a = e^{-\frac{w}{\kappa_B T}}.$$

Виключаючи кластерні поля Δ_l з виразу $\eta_l = \text{th}(\bar{y}_l/2)$ (див.(2.25)), отримаємо (2.22), (2.23) в такому вигляді:

$$y_1 = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \eta_1}{1 - \eta_1} + \beta\nu_1\eta_1 + \beta\nu_2\eta_2 + \frac{1}{2}\beta(\mu_y E_2 + 3\eta_1^2\mu' E_2),$$

$$y_2 = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \eta_2}{1 - \eta_2} + \beta\nu_2\eta_1 + \beta\nu_1\eta_2 + \frac{1}{2}\beta(\mu_y E_2 + 3\eta_2^2\mu' E_2),$$

3. Статичні поздовжні діелектричні, п'єзоелектричні, пружні та теплові характеристики CDP

Використовуючи (2.19) запишемо термодинамічний потенціал в розрахунку на одну розширену примітивну комірку в такому вигляді:

$$g = U_{seed} + H^0 + 2(\eta_1^3 + \eta_2^3)\mu' E_2 + 2k_B T \ln 2 - 2w - v \sum_j \sigma_j \varepsilon_j - (3.1)$$

$$- k_B T \ln(1 - \eta_1^2) - k_B T \ln(1 - \eta_2^2) - 2k_B T \ln D.$$

Використовуючи рівняння рівноваги

$$\left(\frac{\partial g}{\partial \varepsilon_j} \right)_{E_2} = 0,$$

отримуємо систему рівнянь для деформацій ε_j :

$$\sigma_j = c_{j1}^{E0} \varepsilon_1 + c_{j2}^{E0} \varepsilon_2 + c_{j3}^{E0} \varepsilon_3 + c_{j5}^{E0} \varepsilon_5 - e_{2j}^0 E_2 - \frac{2\delta_j}{v} + \frac{4\delta_j}{vD} M - (3.2)$$

$$- \frac{1}{v} \psi_{j1}(\eta_1^2 + \eta_2^2) - \frac{2}{v} \psi_{j2} \eta_1 \eta_2,$$

де

$$M = [achy_1 + achy_2 + 2a^2].$$

При прикладанні гідростатичного тиску напруги у виразі (3.2) рівні $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = -p_h$, $\sigma_5 = 0$ і, таким чином, отримано систему рівнянь (2.25), (3.2) для визначення параметрів порядку η_f і деформацій $\varepsilon_i, \varepsilon_5$. При наявності одновісного тиску вздовж a-осі $\sigma_1 = -p_1$, $\sigma_2 = \sigma_3 = \sigma_5 = 0$, вздовж b-осі $\sigma_2 = -p_2$, $\sigma_1 = \sigma_3 = \sigma_5 = 0$ і

вздовж c-осі $\sigma_3 = -p_3$, $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_5 = 0$. І звідси, маємо систему рівнянь (2.25), (3.2) для визначення параметрів порядку η_f і деформацій $\varepsilon_i, \varepsilon_5$.

На основі термодинамічного потенціалу (3.1) легко отримати вирази для різних термодинамічних характеристик. Зокрема, поздовжня поляризація P_2 має вигляд:

$$P_2 = - \left(\frac{\partial g}{\partial E_2} \right)_{\sigma_i} = \sum_j e_{2j}^0 \varepsilon_j + \chi_{22}^{\varepsilon_0} E_2 + \frac{\mu_y}{v_2} (\eta_1 + \eta_2) + \frac{\mu'}{v_2} (\eta_1^3 + \eta_2^3). (3.3)$$

Ізотермічна статична сприйнятливості механічно затиснутого кристалу має вигляд:

$$\chi_{22}^{\varepsilon} = \left(\frac{\partial P_2}{\partial E_2} \right)_{\varepsilon_i} = \chi_{22}^{\varepsilon_0} + \frac{\beta \tilde{\mu}_{1y}^2}{2v_2 \Delta} \{ D(\varkappa_{11} + \varkappa_{12}(\tilde{\varphi}_2 - \beta\nu_2)(\varkappa_{11}\varkappa_{22} - \varkappa_{12}^2)) \} +$$

$$+ \frac{\beta \tilde{\mu}_{2y}^2}{2v_2 \Delta} \{ D(\varkappa_{12} + \varkappa_{22}) - (\tilde{\varphi}_1 - \beta\nu_2)(\varkappa_{11}\varkappa_{22} - \varkappa_{12}^2) \}, (3.4)$$

де використані такі позначення:

$$\Delta = D^2 - D[\tilde{\varphi}_1 \varkappa_{11} + \tilde{\varphi}_2 \varkappa_{22} + 2\beta\nu_2 \varkappa_{12}] + [\tilde{\varphi}_1 \tilde{\varphi}_2 - (\beta\nu_2)^2](\varkappa_{11}\varkappa_{22} - \varkappa_{12}^2),$$

$$\tilde{\varphi}_1 = \varphi_1 + 3\eta_1 \beta \mu' E_2, \quad \tilde{\varphi}_2 = \varphi_2 + 3\eta_2 \beta \mu' E_2,$$

$$\varphi_1 = \frac{1}{1 - \eta_1^2} + \beta\nu_1, \quad \varphi_2 = \frac{1}{1 - \eta_2^2} + \beta\nu_1,$$

$$\tilde{\mu}_{1y} = \mu_y + 3\mu' \eta_1^2, \quad \tilde{\mu}_{2y} = \mu_y + 3\mu' \eta_2^2,$$

$$\varkappa_{11} = \text{ch}(y_1 + y_2) + \text{ch}(y_1 - y_2) + 2achy_1 - \eta_1^2 D,$$

$$\varkappa_{12} = \text{ch}(y_1 + y_2) - \text{ch}(y_1 - y_2) - \eta_1 \eta_2 D,$$

$$\varkappa_{22} = \text{ch}(y_1 + y_2) + \text{ch}(y_1 - y_2) + 2achy_2 - \eta_2^2 D.$$

Ізотермічні коефіцієнти п'єзоелектричної напруги:

$$e_{2l} = \left(\frac{\partial P_2}{\partial \varepsilon_l} \right)_{E_2} = e_{2l}^0 + \frac{1}{v_2} (\tilde{\mu}_{1y} \eta_1^{(l)} + \tilde{\mu}_{2y} \eta_2^{(l)}), \quad (l = 1, 2, 3, 5),$$

де використані такі позначення:

$$\eta_1^{(l)} = \frac{\beta}{\Delta} \{ (\psi_{11} \eta_1 + \psi_{12} \eta_2) [D(\varkappa_{11} + \varkappa_{12}) - (\tilde{\varphi}_2 - \beta\nu_2)(\varkappa_{11}\varkappa_{22} - \varkappa_{12}^2)] -$$

$$- \delta_l [D\rho_1 - \rho_1(\beta\nu_2 \varkappa_{12} + \tilde{\varphi}_2 \varkappa_{22}) + \rho_2(\beta\nu_2 \varkappa_{11} + \tilde{\varphi}_2 \varkappa_{12})] \},$$

$$\eta_2^{(l)} = \frac{\beta}{\Delta} \{ (\psi_{12} \eta_1 + \psi_{11} \eta_2) [D(\varkappa_{22} + \varkappa_{12}) - (\tilde{\varphi}_1 - \beta\nu_2)(\varkappa_{11}\varkappa_{22} - \varkappa_{12}^2)] -$$

$$- \delta_l [D\rho_2 + \rho_1(\beta\nu_2 \varkappa_{22} + \tilde{\varphi}_1 \varkappa_{12}) - \rho_2(\beta\nu_2 \varkappa_{12} + \tilde{\varphi}_1 \varkappa_{11})] \},$$

$$\rho_1 = 2ashy_1 - \eta_1 [2achy_1 + 2achy_2 + 4a^2],$$

$$\rho_2 = 2ashy_2 - \eta_2 [2achy_1 + 2achy_2 + 4a^2].$$

Сталі п'єзоелектричної напруги отримано шляхом диференціювання електричного поля за деформаціями при постійній поляризації:

$$h_{2i} = - \left(\frac{\partial E_2}{\partial \varepsilon_i} \right)_{P_2} = \frac{e_{2i}}{\chi_{22}^E}. \quad (3.5)$$

Ізотермічні пружні сталі при сталому полі (лише у випадку сегнетоелектричного впорядкування):

$$\begin{aligned} c_{il}^E = \left(\frac{\partial \sigma_i}{\partial \varepsilon_i} \right)_{E_2} &= c_{ij}^{E0} - \frac{2}{v_2} (\psi_{i1} \eta_1 + \psi_{i2} \eta_2 + \frac{\delta_i}{D} \varkappa_1^c \tilde{\varphi}_1 + \frac{\delta_i}{D} \varkappa_2^c \beta \nu_2) \eta_1^{(l)} - \\ &- \frac{2}{v_2} (\psi_{i1} \eta_2 + \psi_{i2} \eta_1 + \frac{\delta_i}{D} \varkappa_1^c \beta \nu_2 + \frac{\delta_i}{D} \varkappa_2^c \tilde{\varphi}_2) \eta_2^{(l)} - \\ &- \frac{2\beta \delta_i}{v_2 D} [\psi_{l1} (\varkappa_1^c \eta_1 + \varkappa_2^c \eta_2) + \psi_{l2} (\varkappa_2^c \eta_1 + \varkappa_1^c \eta_1)] - \frac{4\beta \delta_i \delta_l}{D} \rho^c, \end{aligned} \quad (3.6)$$

де використані такі позначення:

$$\begin{aligned} \varkappa_1^c &= \text{sh}(y_1 + y_2) + \text{sh}(y_1 - y_2) - \eta_1 [\text{ch}(y_1 + y_2) + \text{ch}(y_1 - y_2) - 2a^2], \\ \varkappa_2^c &= \text{sh}(y_1 + y_2) - \text{sh}(y_1 - y_2) - \eta_2 [\text{ch}(y_1 + y_2) + \text{ch}(y_1 - y_2) - 2a^2], \\ \rho^c &= 2a^2 + \frac{[\text{ch}(y_1 + y_2) + \text{ch}(y_1 - y_2) - 2a^2]}{D} [\text{ach}y_1 + \text{ach}y_2 + 2a^2]. \end{aligned}$$

Інші діелектричні, п'єзоелектричні і пружні характеристики CsH_2PO_4 можна отримати, використовуючи розраховані вище співвідношення. Ізотермічні сталі п'єзоелектричної деформації

$$d_{2i} = \sum_j s_{ij}^E e_{2j}, \quad (i, j = 1, 2, 3, 5). \quad (3.7)$$

Матриця ізотермічних податливостей при сталому полі s_{ij}^E є оберненою до матриці пружних сталей c_{ij}^E :

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

ізотермічні коефіцієнти п'єзоелектричної деформації

$$g_{2i} = \sum_j s_{ij}^E h_{2j}. \quad (3.8)$$

Молярну теплоємність CDP, обумовлену протонною підсистемою при постійній напрузі, обчислюємо диференціюючи чисельно термодинамічний потенціал:

$$\Delta C_p = - \frac{N_A T}{4} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right)_{\sigma_j}. \quad (3.9)$$

де N_A – стала Авогадро.

4. Порівняння теоретичних результатів з експериментальними даними. Обговорення отриманих результатів

Параметри теорії визначено з умови узгодження розрахованих характеристик з експериментальними даними для температурних залежностей спонтанної поляризації P_2 і діелектричної проникності ε_{22} при різних величинах гідростатичного тиску [6], спонтанних деформацій ε_j [19], молярної теплоємності [23] і пружних сталей [24]; а також з результатами першопринципних розрахунків для ґраткового вкладу в теплоємність [15] і в діелектричну проникність [16].

Параметри короткосяжних w_0 і далекосяжних ν_1^0 ("внутріланцюжкових"), ν_2^0 ("міжланцюжкових") взаємодій головним чином визначають температуру переходу з парафази в сегнетофазу при відсутності зовнішнього тиску і поля, рід фазового переходу, а також форму кривої спонтанної поляризації. Їх оптимальні значення: $w_0/k_B=650\text{K}$, $\nu_1^0/k_B=1.50\text{K}$, $\nu_2^0/k_B=0.23\text{K}$.

Для визначення деформаційних потенціалів δ_j (див.(2.4)) і ψ_{j1} (2.13), ψ_{j2} (2.13) необхідні експериментальні дані для зміни температури фазового переходу під дією гідростатичного та одновісних тисків, а також для температурних залежностей спонтанних деформацій ε_j , п'єзоелектричних коефіцієнтів і пружних сталей. На жаль наявні тільки дані для спонтанних деформацій і для впливу гідростатичного тиску на діелектричні характеристики. Як наслідок, експериментальні дані для деформацій і діелектричних характеристик можна описати за допомогою безлічі комбінацій параметрів ψ_{j1} , ψ_{j2} . Тому для простоти виберемо ψ_{j2} пропорційними до ψ_{j1} . Оптимальні значення деформаційних потенціалів такі: $\delta_1/k_B=1214\text{K}$, $\delta_2/k_B=454\text{K}$, $\delta_3/k_B=1728\text{K}$, $\delta_5/k_B=1214\text{K}$, $\delta_5/k_B=-13\text{K}$; $\psi_{11}/k_B = 92.2\text{K}$, $\psi_{21}/k_B = 23.2\text{K}$, $\psi_{31}/k_B = 139.7\text{K}$, $\psi_{51}/k_B = 5.5\text{K}$; $\psi_{j2} = \frac{1}{3}\psi_{j1}$.

Ефективний дипольний момент у параелектричній фазі визначаємо шляхом узгодження теорії з експериментом для $\varepsilon_{22}(T)$. Він

вважається залежним від величини гідростатичного тиску p , тобто $\mu_y = \mu_y^0(1 - k_p p)$, де $\mu_y^0 = 2.63 \cdot 10^{-18} \text{esu} \cdot \text{cm}$, $k_p = 0.4 \cdot 10^{-10} \text{cm}^2/\text{dyn}$. Поправку до ефективного дипольного моменту $\mu' = -0.43 \cdot 10^{-18} \text{esu} \cdot \text{cm}$ знайдено з умови узгодження спонтанної поляризації насичення з експериментальними даними.

“Затравочні” діелектрична сприйнятливості $\chi_{22}^{\varepsilon_0}$, коефіцієнти п’єзоелектричної напруги e_{2j}^0 і пружні сталі c_{ij}^{E0} визначаються з умови найкращого узгодження теорії з відповідними експериментальними даними у температурних областях, далеких від температури фазового переходу T_c . Їх значення такі: $\chi_{22}^{\varepsilon_0} = 0.443$ [16]; $e_{2j}^0 = 0 \frac{\text{esu}}{\text{cm}^2}$; $c_{11}^{0E} = 28,83 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$, $c_{12}^{E0} = 11,4 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$, $c_{13}^{E0} = 42,87 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$, $c_{22}^{E0} = 26,67 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$, $c_{23}^{E0} = 14,5 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$, $c_{33}^{E0} = 65,45 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$, $c_{15}^{E0} = 5,13 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$, $c_{25}^{E0} = 8,4 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$, $c_{35}^{E0} = 7,50 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$, $c_{55}^{E0} = 5,20 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$.

Об’єм розширеної примітивної комірки $v = 0.467 \cdot 10^{-21} \text{cm}^3$ [7].

Тепер зупинимось на отриманих результатах.

Вплив одновісних і гідростатичного тиску залежить головним чином від поведінки деформацій ґратки ε_j під дією тиску. Температурна залежність цих деформацій при відсутності тисків і при одновісних тисках зображена на рис.2, а температурна залежність ε_j при гідростатичних тисках наведена на рис.3. Збільшення тиску p_1 при-

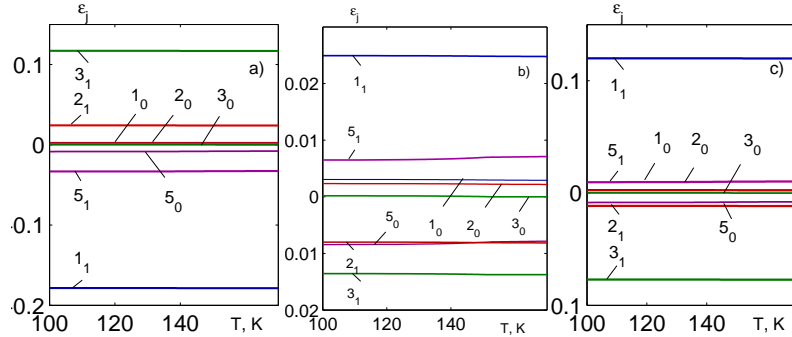


Рис. 2. Температурні залежності деформацій $\varepsilon_1 - 1$, $\varepsilon_2 - 2$, $\varepsilon_3 - 3$, $\varepsilon_5 - 5$ кристала CDP при різних одновісних тисках: $p_1 - a)$, $p_2 - b)$, $p_3 - c)$. Індекс внизу вказує на величину тиску в кбар.

водить до зростання від’ємного значення деформації ε_1 , додатних значень ε_3 . Величини деформацій ε_2 , ε_5 змінюється незначно. При прикладанні одновісного тиску p_2 зростають від’ємні значення де-

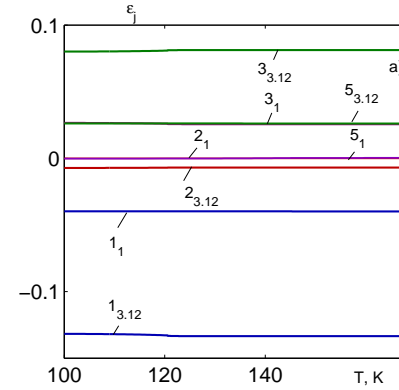


Рис. 3. Температурні залежності деформацій $\varepsilon_1 - 1$, $\varepsilon_2 - 2$, $\varepsilon_3 - 3$, $\varepsilon_5 - 5$ кристала CDP при різних гідростатичних тисках p_h . Індекс внизу вказує на величину тиску в кбар.

формацій ε_3 і ε_2 , зростають додатні значення деформацій ε_1 та ε_5 . При наявності тиску p_3 зростають від’ємні значення ε_3 , ε_5 і додатні значення ε_1 і ε_5 . Величина деформації ε_2 змінюється незначно. Тиск p_h призводить до значного зростання абсолютних значень деформацій ε_1 і ε_3 та малого збільшення значення деформації ε_5 , деформація ε_2 є додатною і з ростом p_h змінюються достатньо слабо. Деформації ґратки ε_j практично лінійно залежать від тиску за законом Гука.

Прикладання тисків призводить до послаблення взаємодій між псевдоспінами. Параметри взаємодій w , ν_1 , ν_2 лінійно зменшуються з ростом тисків. Як наслідок, температура фазового переходу T_c знижується (Рис.4). Оскільки температури фазового переходу T_c при наявності тисків зменшуються, то це приводить до зсуву в сторону нижчих температур температурних залежностей спонтанної поляризації Ps (рис.5,6), поздовжньої діелектричної проникності ε_{22} (рис.8,9), п’єзомодулів e_{21} , h_{21} (рис.11-14), пружної сталі c_{11} (рис.16,17) та внеску від псевдоспінової системи у теплоємність ΔC (рис.18,19).

На рис.5 наведені температурні залежності спонтанної поляризації Ps кристала CDP при різних значеннях одновісних тисків ($p_1; p_2; p_3$), гідростатичного тиску p_h і електричного поля E_2 ; температурна залежність спонтанної поляризації Ps при різних значеннях гідростатичних тисків (p_h) і електричного поля E_2 зображена на рис.6, а залежності Ps від електричного поля E_2 при різних значеннях одновісних тисків і гідростатичних тисків - на рис.7. При слабких тисках спонтанна поляризація з підвищенням температури монотонно і неперервно спадає і зануляється при температурі T_c . При цьому фазовий перехід в точці T_c залишається переходом другого роду.

Прикладання електричного поля E_2 приводить до того, що кри-

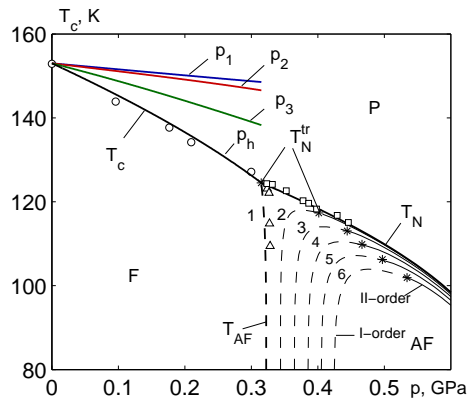


Рис. 4. Залежності температур переходу T_c кристала CDP від одновісних p_1 ; p_2 ; p_3 та від гідростатичного тисків з парафазу в сегнетофазу T_c , з парафазу в антисегнетофазу T_N , з сегнетофазу в антисегнетофазу T_{AF} при різних значеннях електричного поля E_2 (MV/m): 0.0–1, 0.1–2, 0.2–3, 0.3–4, 0.4–5, 0.5–6. Символи – експериментальні дані [5]. Трикритичні точки T_c^{tr} (позначені як *) розділяють криві фазових переходів першого роду (штрихові лінії) і другого роду (суцільні лінії).

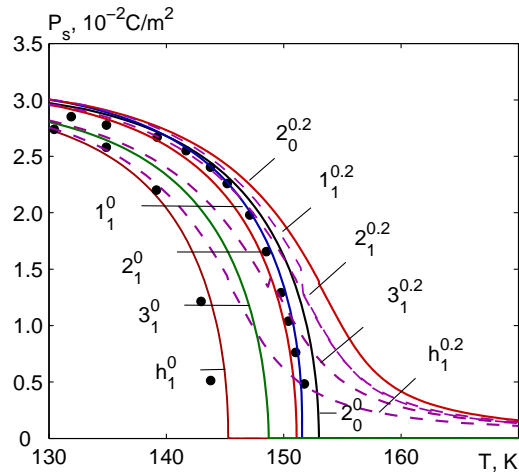


Рис. 5. Температурна залежність спонтанної поляризації P_s кристала CDP при різних значеннях одновісних тисків ($p_1 - 1$; $p_2 - 2$; $p_3 - 3$) і гідростатичного тиску p_h і електричного поля E_2 . Верхній індекс відповідає величині поля (MV/m), нижній - тиску (кбар). ● – експериментальні дані [5].

ві поляризації розмиваються і фазовий перехід в кристалі CDP як такий відсутній.

При прикладанні електричного поля E_2 спонтанна поляризація P_s зменшується в порівнянні з випадком $E_2 = 0$. Найбільше пониження P_s спостерігається при спільній дії гідростатичного тиску і електричного поля.

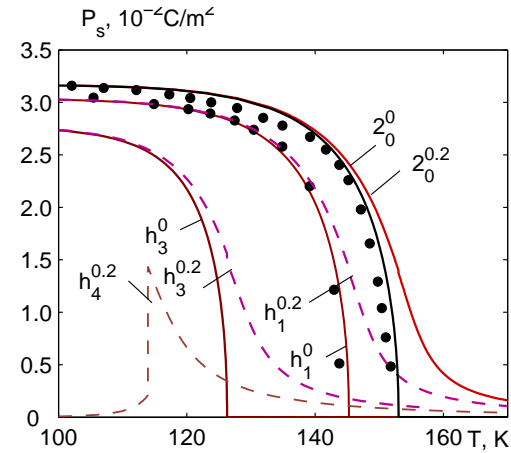


Рис. 6. Температурна залежність спонтанної поляризації P_s кристала CDP при різних значеннях гідростатичних тисків p_h і електричного поля E_2 . Верхній індекс відповідає величині поля (MV/m), нижній - тиску (кбар). ● – експериментальні дані [5].

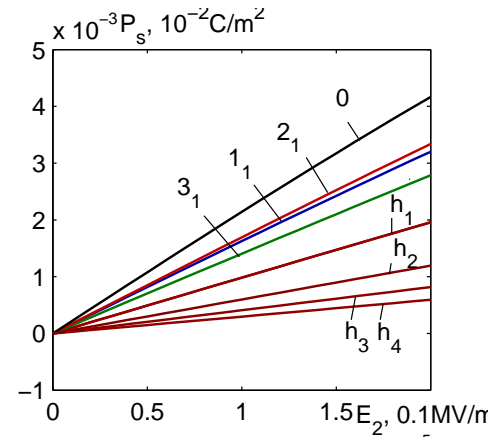


Рис. 7. Залежності спонтанної поляризації CDP від електричного поля E_2 при різних значеннях одновісних тисків ($p_1 - 1$; $p_2 - 2$; $p_3 - 3$) і гідростатичних тисків (h_1, h_2, h_3, h_4). Нижній індекс відповідає величині тиску (кбар).

Поздовжня діелектрична проникність ϵ_{22} прямує до безмежності в точці T_c (рис.8,9) В присутності електричного поля E_2 проникність ϵ_{22} має стрибок в точці T_N замість зламу (рис.9).

Прикладання електричного поля E_2 приводить до скінчених значень проникності ϵ_{22} , максимуми яких зменшуються при збільшенні напруженості поля і зміщуються в сторону вищих температур.

Результати теоретичного розрахунку добре кількісно узгоджуються з експериментальними даними робіт [5] для випадку прикладання гідростатичного тиску p_h . Відзначимо, що теорія стосується монодоменого кристала і не враховує переорієнтацію доменних стінок, яка дає суттєвий вклад в експериментально виміряну проникність.

Тому проникність ϵ_{22} в сегнетофазі не узгоджується з експериментальними даними.

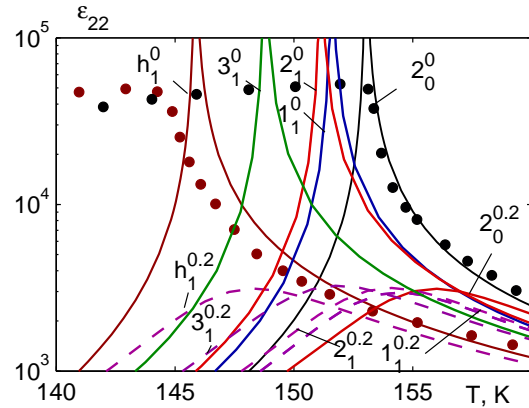


Рис. 8. Температурна залежність діелектричної проникності ϵ_{22} кристала CDP при різних значеннях одинісних тисків ($p_1 - 1; p_2 - 2; p_3 - 3$) і гідростатичних тисків p_h і електричного поля E_2 . Верхній індекс відповідає величині поля (MV/m), нижній - тиску (кбар). • - експериментальні дані [5].

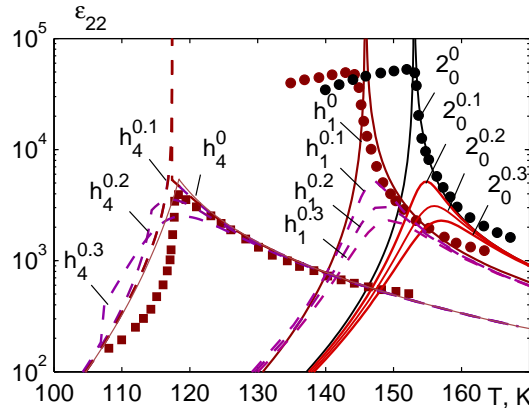


Рис. 9. Температурна залежність поздовжньої діелектричної проникності кристала CDP Ps при різних значеннях гідростатичних тисків (p_h) і електричного поля E_2 . Верхній індекс відповідає величині поля (MV/m), нижній - тиску (кбар). • - експериментальні дані [5].

П'єзоелектричні коефіцієнти e_{2l} і d_{2l} зростають з температурою і прямують до безмежності в точці T_c (рис.10), тоді як коефіцієнти h_{2l} і g_{2l} мають в сегнетофазі заокруглений максимум і прямують до нуля в точці T_c .

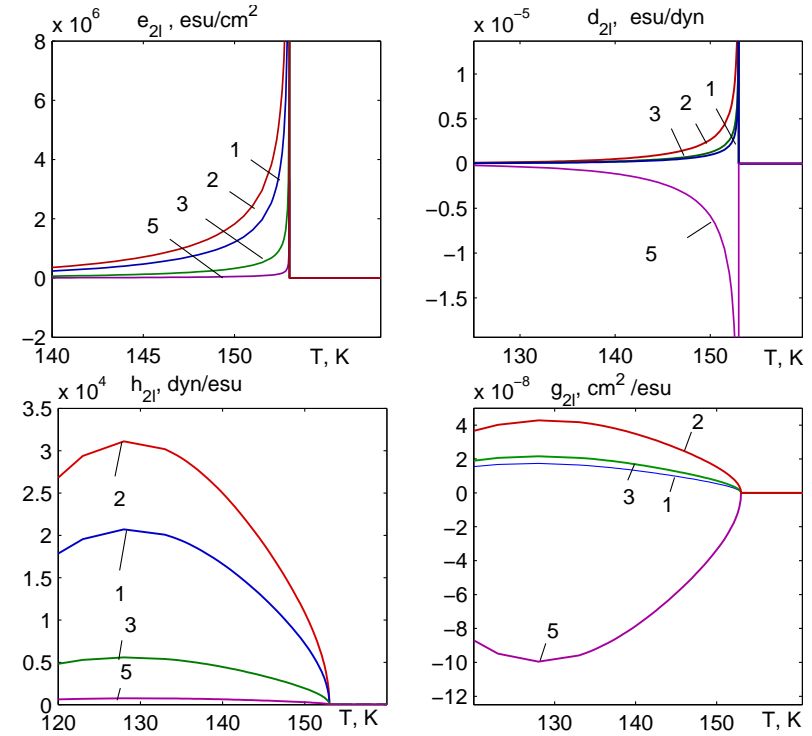


Рис. 10. Температурні залежності коефіцієнтів п'єзоелектричних напруг e_{21-1} , e_{22-2} , e_{23-3} , e_{25-4} , коефіцієнтів п'єзоелектричної деформації d_{21-1} , d_{22-2} , d_{23-3} , d_{25-4} , сталих п'єзоелектричної напруги h_{21-1} , h_{22-2} , h_{23-3} , h_{25-4} і сталих п'єзоелектричної деформації g_{21-1} , g_{22-2} , g_{23-3} , g_{25-4} кристала CDP.

На рис.11, 12 наведені температурні залежності коефіцієнта п'єзоелектричної напруги e_{21} і сталі п'єзоелектричної напруги h_{21} кристала CDP при різних значеннях одинісних тисків ($p_1; p_2; p_3$), гідростатичного тиску p_h і електричного поля E_2 , температурні залежності цих пезомодулів при різних значеннях гідростатичних тисків (p_h) і електричного поля E_2 зображена на рис.13,14. При збільшенні гі-

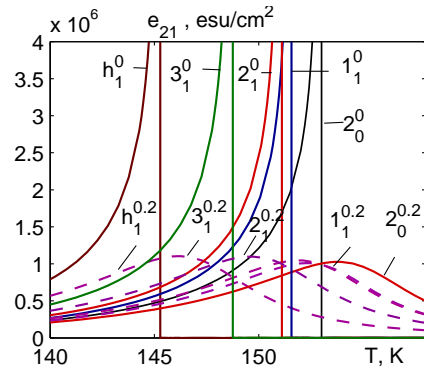


Рис. 11. Температурні залежності коефіцієнта п'єзоелектричної напруги e_{21} при різних значеннях одиниціальних тисків ($p_1 - 1; p_2 - 2; p_3 - 3$) і гідростатичних тисків (p_h) і електричного поля E_2 (а). Верхній індекс відповідає величині поля (MV/m), нижній - тиску (кбар).

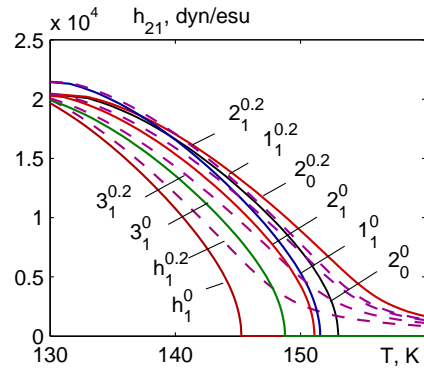


Рис. 12. Температурні залежності сталої п'єзоелектричної напруги h_{21} при різних значеннях одиниціальних тисків ($p_1 - 1; p_2 - 2; p_3 - 3$) і гідростатичних тисків (p_h) і електричного поля E_2 (а). Верхній індекс відповідає величині поля (MV/m), нижній - тиску (кбар).

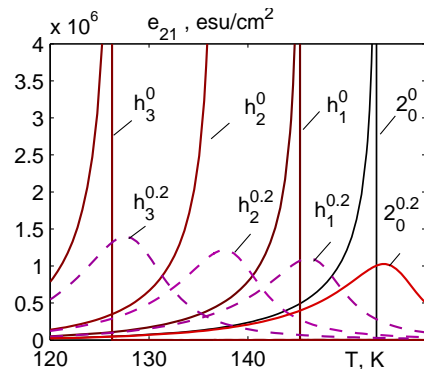


Рис. 13. Температурні залежності коефіцієнта п'єзоелектричної напруги e_{21} при різних значеннях гідростатичних тисків (p_h) і електричного поля E_2 . Верхній індекс відповідає величині поля (MV/m), нижній - тиску (кбар).

дростатичного тиску p_h максимальне значення сталої п'єзоелектричної напруги h_{21} зростає і при наступному зменшенні температури вплив поля E_2 є незначним. Прикладання електричного поля E_2 при-

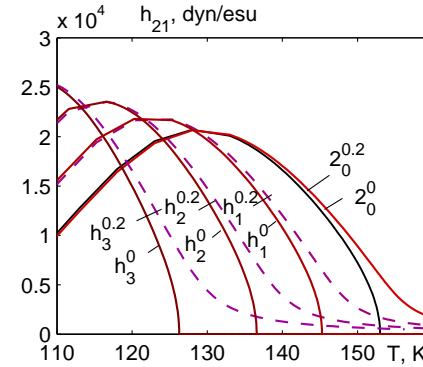


Рис. 14. Температурні залежності сталої п'єзоелектричної напруги h_{21} при різних значеннях гідростатичних тисків (p_h) і електричного поля E_2 . Верхній індекс відповідає величині поля (MV/m), нижній - тиску (кбар).

водить до того, що криві сталої п'єзоелектричної напруги h_{21} після проходження максимуму розмиваються.

Зростання напруженості поля E_2 , яке прикладене до кристалу CDP, приводить до зменшення максимальних значень коефіцієнта п'єзоелектричної напруги e_{21} і зміщення їх в сторону вищих температур.

Пружні сталі c_{ij} кристала CDP дуже слабо залежать від температури і мають невеликі стрибки в точці T_c (рис.15).

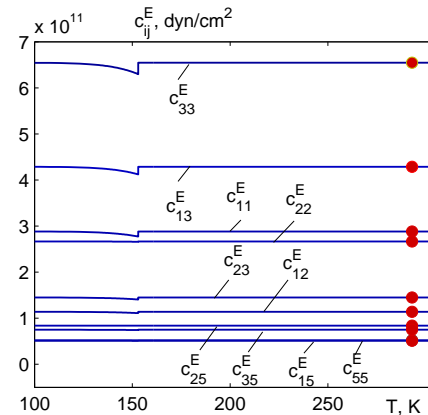


Рис. 15. Температурні залежності пружних сталей c_{11} кристала CDP. Символи \bullet - експериментальні дані [24].

На рис.16 наведені температурні залежності пружної сталої c_{11} кристала CDP при різних значеннях одиниціальних тисків ($p_1; p_2; p_3$), гідростатичного тиску p_h і електричного поля E_2 , температурна залежність пружної сталої c_{11} при різних значеннях гідростатичних тисків (p_h) і електричного поля E_2 зображена на рис.17. При при-

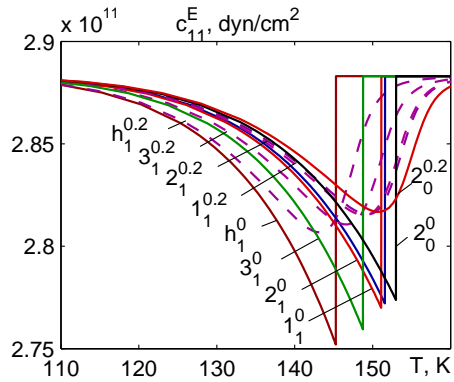


Рис. 16. Температурні залежності пружної сталості c_{11} при різних значеннях одновісних тисків ($p_1 - 1; p_2 - 2; p_3 - 3$) і гідростатичних тисків p_h і електричного поля E_2 . Верхній індекс відповідає величині поля (MV/m), нижній - тиску (кбар).

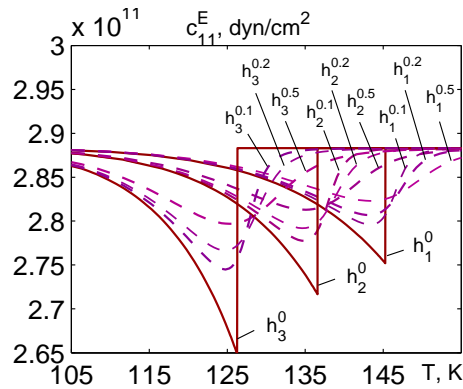


Рис. 17. Температурні залежності пружної сталості c_{11} при різних значеннях гідростатичних тисків (p_h) і електричного поля E_2 . Верхній індекс відповідає величині поля (MV/m), нижній - тиску (кбар).

кладанні тисків скачок пружної сталості c_{11} поглиблюється. З одновісних тисків найсильнішу дію чинить тиск p_3 , а також збільшення гідростатичного тиску p_h призводить до пониження c_{11} . Прикладання додатково поля E_2 розмиває криві пружної сталості, мінімуми яких при збільшенні тисків збільшуються. В температурній області за межами околу температури фазового переходу вплив поля E_2 на пружні сталі c_{ij}^E не проявляється.

Температурні залежності внеску від псевдоспінової системи у теплоємність ΔC_p кристала CDP при одновісних тисках p_i характеризуються стрибком при температурі фазового переходу і зміщенням кривих в сторону нижчих температур (рис.18). Величина стрибка незначно зменшується при прикладанні тиску p_i .

Якісно не міняються при посиленні і гідростатичного тиску температурні залежності внесків ΔC_p (рис.19). Лише положення максимуму теплоємності зсувається до нижчих температур. При збільшен-

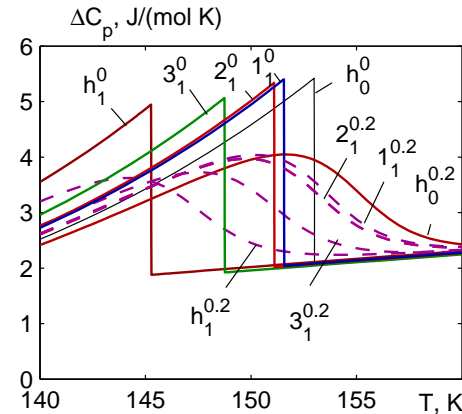


Рис. 18. Температурні залежності протонного вкладу в молярну теплоємність при різних значеннях одновісних тисків ($p_1 - 1; p_2 - 2; p_3 - 3$) і гідростатичних тисків (p_h і електричного поля E_2). Верхній індекс відповідає величині поля (MV/m), нижній - тиску (кбар).

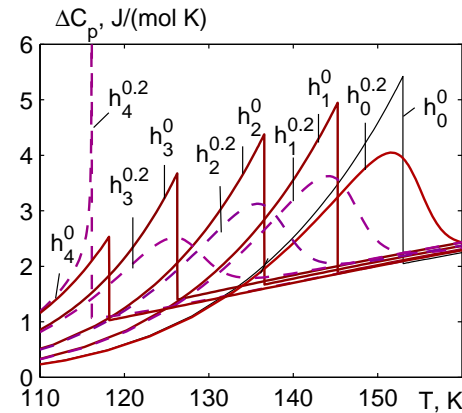


Рис. 19. Температурні залежності протонного вкладу в молярну теплоємність при різних значеннях гідростатичних тисків (p_h) і електричного поля E_2 . Верхній індекс відповідає величині поля (MV/m), нижній - тиску (кбар)

ні гідростатичного тиску p_h значення ΔC_{p_h} зменшується.

На рис.18, 19 наведені і температурні залежності внеску від псевдоспінової системи у теплоємність ΔC кристала CDP прикладанні електричного поля E_2 і сумісна дія тисків і поля E_2 . При навантості поля E_2 скачок ΔC розмивається і його максимальне значення зменшується. Молярна теплоємність також зростає в антисегнетофазі порівняно з випадком $E_2 = 0$.

5. Висновки

В даній роботі в рамках модифікованої моделі протонного впорядкування квазіодновимірних сегнетоелектриків з водневими зв'язка-

ми типу CsH_2PO_4 з врахуванням лінійних за деформаціями ε_i і ε_5 внесків в енергію протонної системи в наближенні двочастинкового кластера вивчено вплив гідростатичного та одновісних тисків та позовжнього поля E_2 на фазовий перехід та фізичні характеристики квазіодновимірного сегнетоелектрика типу CsH_2PO_4 . Встановлено, що при прикладанні одновісних та гідростатичного тисків змінюються деформації ε_i , ε_5 , що призводить до залежності від тиску температури переходу і всіх інших характеристик цих кристалів.

Оскільки температури фазового переходу T_c при наявності тисків зменшуються, то це приводить до зсуву в сторону нижчих температур температурних залежностей спонтанної поляризації P_s , позовжньої діелектричної проникності ε_{22} , п'єзомодулів e_{21} , d_{21} , h_{21} , g_{21} , пружної сталі c_{11} та внеску від псевдоспінової системи у теплоємність ΔC .

При гідростатичних тисках $p < p_c$ зовнішнє поле розмиває фазовий перехід, При гідростатичних тисках $p > p_c$ поле E_2 понижує температуру T_N і стрибкоподібно збільшує проникність ε_{22} та теплоємність ΔC антисегнетофазі.

Література

1. H. Matsunaga, K. Itoh, E. Nakamura. X-Ray Structural Study of Ferroelectric Cesium Dihydrogen Phosphate at Room Temperature // J. Phys. Soc. Jpn. 48 (1980) 2011.
2. Itoh K., Hagiwara T., Nakamura E. Order-Disorder Type Phase Transition in Ferroelectric CsH_2PO_4 Studied by X-Ray Structure Analysis // J. Phys. Soc. Jpn. – 1983. – Vol. 52, N 8. – p.2626-2629.
3. Iwata Y., Koyano N., Shibuya I. A Neutron Diffraction Study of the Ferroelectric Transition of CsH_2PO_4 // J. Phys. Soc. Jpn. – 1980. – Vol. 49, N 1. – p.304-307.
4. Y. Iwata, K. Deguchi, S. Mitani, I. Shibuya, Y. Onodera, E. Nakamura. A Neutron Diffraction Study on the Deuteration Effect in CsH_2PO_4 Crystal // J. Phys. Soc. Jpn. – 1994. – Vol.63, N 11. – 4044.
5. Yasuda N., Okamoto M., Shimizu H., Fujimoto S., Yoshino K., Inuishi Y. Pressure-induced antiferroelectricity in ferroelectric CsH_2PO_4 // Phys. Rev. Lett. - 1978. - Vol. 41, N 19. - P.1311-1313.
6. Yasuda N., Fujimoto S., Okamoto M., Shimizu H., Yoshino K., Inuishi Y. Pressure and temperature dependence of the dielectric

- properties of CsH_2PO_4 and CsH_2PO_4 // Phys. Rev. B. - 1979. - Vol. 20, No 7. - P.2755-2764.
7. Schuele P.J., Thomas R.A. A structural study of the high-pressure antiferroelectric phase of CsH_2PO_4 // Jap. J. of Appl. Phys. – 1985. – Vol. 24. – P.935-937..
 8. P.J. Schuele, V.H. Schmidt, ^{133}Cs nuclear magnetic resonance study of one-dimensional fluctuations in CsH_2PO_4 and its ferroelectric and antiferroelectric transitions at high pressure // Phys. Rev. B – 1989. – Vol. 39. – P.2549.
 9. Kobayashi Yu., Deguchi K., Azuma Sh., Suzuki E., Ming Li Ch., Endo Sh., Kikegawad T. Phase Transitions in CsH_2PO_4 Under High Pressure // Ferroelectrics. – 2003. – Vol. 285. – pp. 83–89.
 10. Брандт Н.Б., Жуков С.Г., Кульбачинский В.А. Смирнов П.С., Струков Б.А. Влияние гидростатического давления на диэлектрические свойства CsH_2PO_4 // ФТТ – 1986. – Vol. 28, N 10. – С. 3159-3161.
 11. E. Magome, S. Tomiaka, Y. Tao, M. Komukae. Pressure Effect on Phase Transition in Partially Deuterated $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ // J. Phys. Soc Jpn. – 2010. – Vol. 79, N 2. – P. 025002-1-025002-2.
 12. Ya. Shchur, Lattice dynamics study and specific heat of CsH_2PO_4 and CsD_2PO_4 // Phys. Rev. B. – 2006. – Vol. 74. – P.054301.
 13. Ya. Shchur, On the vibrational properties of CsD_2PO_4 crystal. // Phys. stat. sol. (b). – 2007. – Vol.244, No. 2. – pp.569–577.
 14. Lasave J., Abufager P., and Koval S. Ab initio study of the one-dimensional H-bonded ferroelectric CsH_2PO_4 // Phys. Rev. B. – 2016. – Vol.93, No. 13. – P.134112 (11 pages).
 15. Ya. Shchur, T. Bryk, I. Klevets, A.V. Kityk, Ab initio study of lattice dynamics of CsH_2PO_4 and CsD_2PO_4 crystals // Computational Materials Science. – 2016. – Vol.111. – P.301–309.
 16. B. Van Troeye, M. Jan van Setten, M. Giantomassi, M. Torrent, G.-M. Rignanese, X. Gonze, First-principles study of paraelectric and ferroelectric CsH_2PO_4 including dispersion forces: Stability and related vibrational, dielectric, and elastic properties // Phys. Rev. B. – 2017. – Vol.95. – P.024112.
 17. Blinc R., SaBaretto F.C. Ferroelectric and antiferroelectric dynamics of pseudo-one-dimensional CsH_2PO_4 // J. Chem. Phys. - 1988. - Vol.72, No 11. - P.6031-6034.
 18. Стасюк И.В., Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Щур Я.Й., Кутный И.В., Миц Е.В. Влияние всестороннего давления на фазовый переход, термодинамические и динамические свойства квазиодномерных сегнетоактивных соединений с водородными связями. -

- Львов, 1991. - 28 с. (Препр. / АН УССР, ИФКС; ИФКС-91-4Р).
19. Deguchi K., Okaue E., Ushio S., Nakamura E., Abe K. Dilatometric Study of the Phase Transition of Quasi-One-Dimensional Ferroelectric CsH_2PO_4 // J/ Phys. Soc. Japan. – 1984. – Vol. 53, N 9. – P.3074-3080.
 20. Левицький Р.Р., Зачек І.Р., Вдович А.С. Повздовжні статичні діелектричні п'єзоелементи, пружні та теплові властивості квазіодновимірних сегнетоелектриків типу CsH_2PO_4 // ФХТТ. - 2012.- т.13.- №1, т. 13.- С. 40-47.
 21. Левицький Р.Р., Зачек І.Р., Вдович А.С. Вплив гідростатичного тиску на фазові переходи та термодинамічні характеристики квазіодновимірних сегнетоелектриків типу CsH_2PO_4 // Журн. фіз. досл. – 2012. – Т. 16, № 4. – 4702 (11с.).
 22. Vdovych A.S., Zachek I.R., Levitskii R.R. Effect of hydrostatic pressure and longitudinal electric field on phase transitions and thermodynamic characteristics of quasioe-dimensional CsH_2PO_4 ferroelectric. // Condensed Matter Physics, - 2020.- Vol. 23.- No 3. - 33702: 1-16
 23. Imai K. Anomalous Behavior in the Heat Capacities of Pseudo-One-Dimensional Ferroelectrics CsH_2PO_4 and CsH_2PO_4 // J. Phys. Soc. Japan. – 1983. – Vol. 52, N 11. – p.3960-3965.
 24. Praver S., Smith T.F., Finlayson T.R. The Room Temperature Plastic Behaviour of CsH_2PO_4 // Aust. J. Phys. – 1985. – Vol. 38, p.63-83.
 25. Uesu Y., Kobayashi J. Crystal Structure and Ferroelectricity of Cesium Dihydrogen Phosphate CsH_2PO_4 // Phys. Stat. Sol. (a). – 1976. – Vol. 34. – p.475-481.
 26. Nelmess R.J. Choudhary R.N.P. Structural Studies of the Monoclinic Dihydrogen Phosphates: A Neutron-Diffraction Study of Paraelectric CsH_2PO_4 // Sol. State Commun. – 1978. – Vol. 26, N 11. – p.823-826.
 27. Fraser B.C., Semmingsen D., Ellenson W.D., Shirane D. One-Dimensional Ordering in Ferroelectric CsH_2PO_4 and CsH_2PO_4 as Studied with Neutron Scattering // Phys. Rev. B. – 1979. – Vol. 20, N 7. – p.2745-2754.
-

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; "Referatyvnyj 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>