ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 1, № 4 (1997) с. 577–588

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 1, No 4 (1997) p. 577–588

ВПЛИВ ЗОВНІШНЬОГО ТИСКУ НА ФАЗОВИЙ ПЕРЕХІД ТА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АНТИСЕҐНЕТОЕЛЕКТРИКІВ ТИПУ DADP

Р. Р. Левицький, І. Р. Зачек, А. П. Моїна
Інститут фізики конденсованих систем НАН України
Україна, UA–290011, Львів, вул. Свєнціцького, 1
(Отримано 24 вересня 1996)

Антисеґнетоелектричний варіант моделі деформованого кристала типу DKDP застосовано для опису ефектів, викликаних зовнішніми тисками, що не знижують симетрії системи (гідростатичним та одновісним σ_3), у кристалі DADP. У наближенні чотиричастинкового кластера розраховано вільну енергію, виведено рівняння для температури фазового переходу та явні вирази для поперечної і поздовжньої діелектричної проникности й теплоємности системи як функцій тиску. Визначено набір параметрів теорії, що забезпечує задовільний опис наявних експериментальних даних. Передбачається, що одновісний тиск повинен впливати на фізичні характеристики кристала, який розглядають, набагато сильніше, ніж гідростатичний. Показано, що вплив тиску на антисеґнетоелектричні кристали типу DADP та сеґнетоелектричні типу DKDP можна описати в рамках єдиної моделі.

Ключові слова: DADP, гідростатичний тиск, одновісний тиск, деформації, фазовий перехід, діелектрична проникність.

PACS number(s): 77.22.Gh, 77.80.Bh, 77.84.Fa

I. ВСТУП

Серед сполук, які отримують унаслідок ізоморфного заміщення важких йонів у кристалі KH_2PO_4 (KDP), особливе місце посідає дигідрофосфат амонію ($NH_4H_2PO_4$), оскільки у ньому впорядкування в низькотемпературній фазі стає антисеґнетоелектричним.

У параелектричній фазі кристал $NH_4H_2PO_4$ (ADP) ізоморфний до KDP (просторова ґрупа $I\bar{4}2d$ з чотирма молекулами в елементарній комірці [1, 2]). Тетраедри PO_4 з'єднані між собою та з амонійними ґрупами NH_4 тривимірною ґраткою водневих зв'язків. Зв'язки O-H...O коротші, ніж N-H...O, стійкіші та менше змінюються зі зміною температури. Перехід у низькотемпературну фазу супроводжується деформацією елементарної комірки (просторова ґрупа $P2_12_12_1$) — атоми азоту та фосфору зміщуються перпендикулярно до c-осі, тетраедри NH_4 та PO_4 поляризуються, причому сусідні вздовж c-осі ґрупи NH_4 та PO_4 поляризуються в протилежних напрямках. Простежується чітко виражений фазовий перехід першого роду, який супроводжується стрибкоподібними змінами обидвох діелектричних сприйнятливостей та теплоємности. Поперечна сприйнятливість значно більша від поздовжньої та сильніше залежить від температури. Температура переходу T_{N} суттєво змінюється з дейтеруванням — від 148 в ADP до 245 K у повністю дейтерованому DADP. У випадку прикладання гідростатичного тиску T_{N} в ADP, DADP, як і в KDP, знижується спочатку лінійно з $\partial T_{\mathrm{N}}/\partial p$=-3.4 K/кбар в ADP і -1.4 K/кбар в DADP [3], при вищих тисках це зниження стає нелінійним і при p=33 кбар T_{N} в ADP дорівнює нулю (зникає впорядкована фаза). Поперечна сприйнятливість спадає з тиском у параелектричній фазі і збільшується в антисеґнетоелектричній [4].

Вплив гідростатичного тиску на пружні властивості параелектричного ADP досліджено в праці [5]. Виявилося, що як і в KDP та DKDP, сталі c_{11} та c_{33} збільшуються з тиском лінійно, тоді як c_{44} і c_{66} мають суттєво нелінійну (приблизно параболічну) поведінку.

Майже не вивченим є вплив тиску на кристалічну структуру ADP. Відомо, однак, що температура фазового переходу, як і в KDP, є лінійною функцією відстані δ між можливими положеннями протона на водневому зв'язку O-H...O та дорівнює нулю при $\delta_c = 0.2$ Å [6–8]. Крім того, при однакових з точністю до 0.01 Å δ температури переходів в KDP, DKDP, ADP і DADP збігаються.

Звичайно антисеґнетоелектричний характер упорядкування в ADP пояснюють, припускаючи, що більш вигідними є не верхні чи нижні, а бічні протонні конфіґурації, в яких один протон розміщений біля верхнього, а один біля нижнього киснів [9] (параметру ε моделі Слетера приписують від'ємне значення). Треба, однак, зазначити, що в системі, у якій враховано лише короткосяжні кореляції, наявні декілька протонних конфіґурацій з однією енергією, причому лише одна з них є антисеґнетоелектричною [10]. Описати фазовий перехід можна лише в тому випадку, якщо взяти до уваги також диполь–дипольні взаємодії між протонами.

Без сумніву, такий характер протонної конфіґурації в ADP зумовлений наявністю йонів NH_4 та можливістю утворення додаткових водневих зв'язків N–H...O. Якісно його можна пояснити таким чином [11]. Кожний атом кисню пов'язаний водневими зв'язками з іншим атомом кисню сусідньої ґрупи PO_4 та атомом азоту сусідньої амонійної ґрупи NH_4. У низькотемпературній фазі йон NH_4 зміщується від центрального положення так, що два водневі зв'язки, які пов'язують атом N цієї ґрупи з киснями, стають довшими, ніж два інші [2]. Якщо атом O зв'язаний з N довгим зв'язком, то протон на O−H…O зв'язку є поблизу атома кисню, і навпаки, при короткому N−H…O зв'язку протон на зв'язку O−H…O більш віддалений. Отже, наявність додаткових водневих зв'язків приводить до зміни протонної конфіґурації. Мікроскопічна теорія цих ефектів була запропонована в [11]; показано, що їх можна звести до ефективної антисеґнетоелектричної взаємодії між протонами, що перебувають на O−H…O зв'язках — бічні конфіґурації стають більш енергетично вигідними.

Наявніть в ADP бічних протонних конфіґурацій у низькотемпературній фазі вважається експериментально підтвердженою [12–14]. Що ж стосується параелектричної фази, то в [13–14] стверджується, що при $T > T_{\mathrm{N}}$ ґрупи $\mathrm{H_2PO_4^-}$ ($\mathrm{D_2PO_4^-}$) мають симетрію $\mathrm{C_2}$, тобто протони є не в бічних ($\mathrm{C_1}$), а у верхніх чи нижніх конфіґураціях. Такий висновок зроблено на тій підставі, що під час розсіяння не виявлено мод, дозволених при симетрії $\mathrm{C_1}$, але заборонених при $\mathrm{C_2}$, а також виявлено моду, заборонену при S_4.

Той факт, що кристал ADP у парафазі ізоморфний до KDP, а також якісна подібність температурних та баричних залежностей багатьох фізичних характеристик у KDP і ADP, свідчать про потребу пошуку єдиної теорії фазового переходу в цих кристалах.

Сьогодні є два різні підходи до цієї проблеми. Згідно з одним з них [10, 15], фазовий перехід відбувається внаслідок упорядкування диполів $\mathrm{H_2PO_4}$, протони розміщені в бічних конфіґураціях. Суттєву роль у цьому випадку відіграють далекосяжні взаємодії між диполями.

Другий підхід [16-19] ґрунтується на моделі протонного впорядкування, в рамках якої в працях [18-19] була вперше запропонована послідовна статистична теорія сеґнето- і антисеґнетоелектриків цього типу, де в наближенні чотиричастинкового кластера розрахована вільна енергія протонної підсистеми та визначені можливі типи протонного впорядкування. Чітко показано, що перехід в антисеґнетоелектричний стан можливий тільки з урахуванням далекодії.

На відміну від [10], індукована зовнішнім електричним полем поляризація вздовж антисеґнетоелектричних осей a чи b створюється дипольними моментами зв'язків (два зв'язки, що підходять до кожної ґрупи $\mathrm{PO_4}$, створюють поляризацію вздовж осі a, а два інші — вздовж осі b) та зміщеннями важких йонів у площині ab, що супроводжують протонне впорядкування, тоді як згідно з [10] поляризацію створюють диполі $\mathrm{H_2PO_4}$, кожний з яких може поляризуватися лише вздовж однієї з осей a чи b. У результаті цього відрізняються вирази для поперечної діелектричної сприйнятливости, визначені в [16] та [10], хоча в обох випадках, якщо належно вибрати підгінні параметри, то можна отримати задовільний опис експериментальних даних.

Не вивчені, однак, явища, що відбуваються під час прикладання до ADP зовнішнього тиску. Такі дослідження допомогли б додатково з'ясувати природу фазового переходу в цих кристалах.

Модель деформованого кристала типу $\mathrm{KD_2PO_4}$ була запропонована в [24, 25]. Її практично реалізовано для випадку тисків, що не змінюють симетрії системи, в [20–23]. Визначено набір параметрів теорії, що забезпечує задовільний кількісний опис баричних залежностей температури фазового переходу, спонтанної поляризації та поздовжньої діелектричної проникности кристала при різних концентраціях дейтерію.

Наша мета — застосувати цю теорію до деформованого кристала DADP та перевірити, чи можливо описати ефекти, зумовлені зовнішнім тиском у сеґнетоелектричних та антисеґнетоелектричних кристалах типу KDP в межах єдиного підходу.

II. КЛАСТЕРНИЙ ПІДХІД

Розглянемо систему дейтронів, які рухаються на водневих O-D…O зв'язках у кристалі типу $\mathrm{ND_4D_2PO_4}$. Примітивну комірку кристала утворюють два сусідні тетраедри $\mathrm{PO_4}$ разом з чотирма водневими зв'язками, що належать до одного з них (тетраедра типу "A"). Водневі зв'язки, які підходять до другого тетраедра (типу "B"), належать чотирьом найближчим структурним елементам, що його оточують (див. рис. 1). Вважаємо, що до кристала прикладено зовнішнє напруження σ_l, ($l = h, 3$), яке не знижує його симетрії:

$$\sigma_{\mathrm{h}} = (-p, -p, -p), \quad \sigma_3 = (0, 0, -p). \tag{2.1}$$

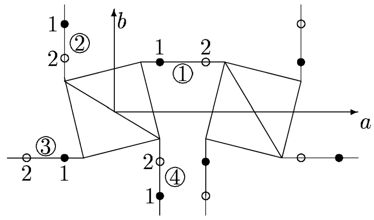

Рис. 1. Примітивна комірка кристала DADP.

①,②,③,④ — водневі зв'язки; 1, 2 — можливі положення дейтронів на зв'язках.

Гамільтоніян дейтронної підсистеми, якщо наявна зовнішня напруга σ_l та електричні поля E_i ($i = 1, 2, 3$), напрямлені вздовж кристалографічних осей a, b, c, має такий вигляд [24]:

$$
\hat{H}_i = \frac{\bar{v}N}{2}\sum_{ij} c_{ij}^{(0)}\varepsilon_i\varepsilon_j + \frac{1}{2}\sum_{qf} 2\mu F_f^i \frac{\langle\sigma_{qf}\rangle}{2} - \sum_{qf}\left[2\mu F_f^i\frac{\sigma_{qf}}{2} + \mu_{fi}E_i\frac{\sigma_{qf}}{2}\right]
$$

$$
+\sum_{\substack{q_1,q_2\\ q_3,q_4}}\left\{\delta_{\mathbf{R}_{q_1},\mathbf{R}_{q_2}}\delta_{\mathbf{R}_{q_1},\mathbf{R}_{q_3}}\delta_{\mathbf{R}_{q_1},\mathbf{R}_{q_4}} + \delta_{\mathbf{R}_{q_1}+\mathbf{r}_2,\mathbf{R}_{q_2}}\delta_{\mathbf{R}_{q_1}+\mathbf{r}_3,\mathbf{R}_{q_3}}\delta_{\mathbf{R}_{q_1}+\mathbf{r}_4,\mathbf{R}_{q_4}}\right\}
$$

$$
\times\left\{\frac{1}{2}\sum_{ff'}V_{ff'}\frac{\sigma_{q_f f}}{2}\frac{\sigma_{q_{f'} f'}}{2} + \Phi\frac{\sigma_{q_1 1}}{2}\frac{\sigma_{q_2 2}}{2}\frac{\sigma_{q_3 3}}{2}\frac{\sigma_{q_4 4}}{2}\right\}. \tag{2.2}
$$

Гамільтоніян (2.2) описує короткосяжні конфіґураційні взаємодії дейтронів поблизу тетраедрів типу “A” і типу “B” (перший та другий добутки δ-функцій відповідно); $\mathbf{r}_f$ — радіус–вектор відносного положення дейтронного зв'язку в комірці; σ_{qf} — оператор z-компоненти квазіспіну дейтрона, який перебуває на f-му зв'язку в q-й комірці, ($\sigma_{qf} = \pm 1$); $c_{ij}^{(0)}$ — “затравочні” пружні сталі; ε_i — компоненти тензора деформацій; $\bar{v} = v/k_{\mathrm{B}}$; v — об'єм елементарної комірки; k_{B} — стала Больцмана.

Величина F_f^i — внутрішні поля, створені, по–перше, ефективною далекосяжною взаємодією між дейтронами (врахованою в наближенні молекулярного поля), яка охоплює і непряму взаємодію дейтронів через коливання ґратки, та, по–друге, зовнішнім тиском p. Їхній вигляд у випадку DKDP описаний в [24, 25] — далекосяжна взаємодія, врахована в наближенні молекулярного поля, перенормовується доданками, пропорційними до середніх значень квазіспінів $\eta_{qf}^{(1)} = \langle\sigma_{qf}\rangle$ та деформацій ε_i. Доданки такого типу виникають, якщо взяти до уваги деформації кристалічної ґратки, але знехтувати змінами з тиском дипольного моменту зв'язку $\mu = e\delta$ (δ — відстань між можливими положеннями дейтрона на зв'язку O-H...O). Як бачимо, аналогічний результат можна отримати, якщо формально розкласти компоненти тензора далекодії $J_{ff'}(qq')$ за деформаціями, обмежуючись лінійними доданками:

$$
J_{ff'}(qq') = \tilde{J}_{ff'}^{(0)}(qq') + \sum_j \psi_{ff'}^j(qq')\varepsilon_j;
$$

$$
2\mu F_{qf}^i = \sum_{q'f'}[\tilde{J}_{ff'}^{(0)}(qq') + \sum_j \psi_{ff'}^j(qq')\varepsilon_j]\frac{\eta_{q'f'}^{(1)i}}{2}.
$$

Залежність μ від тиску враховуємо таким чином. Згідно з [27, 28] δ в KDP та DKDP є лінійною функцією гідростатичного тиску. Припускаючи, що характер цієї залежности в DADP від гідростатичного та одновісного тисків σ_3 є таким самим, та маючи на увазі (2.1), можемо записати

$$
\delta = \delta_0 + \delta_1 p.
$$

Оскільки $J_{ff'}$ пропорційне до μ^2, то, розкладаючи його в ряд за тиском, отримуємо

$$
\tilde{J}_{ff'}^{(0)}(qq') = J_{ff'}^{(0)}(qq')[1 + 2\frac{\delta_1}{\delta_0}p],
$$

$$
2\mu F_{qf}^i = \sum_{q'f'}\left[J_{ff'}^{(0)}(qq')[1 + 2\frac{\delta_1}{\delta_0}p] + \sum_j \psi_{ff'}^j(qq')\varepsilon_j\right]\frac{\eta_{q'f'}^{(1)i}}{2}. \tag{2.3}
$$

Статичні й динамічні властивості DADP будемо розглядати, обмежуючись наближенням чотиричастинкового кластера. Кластерний гамільтоніян H_{q4}^{iA}, якщо наявний зовнішній тиск і електричне поле E_i, має такий вигляд:

$$
\hat{H}_{q4}^{iA} = V\left[\frac{\sigma_{q1}}{2}\frac{\sigma_{q2}}{2} + \frac{\sigma_{q2}}{2}\frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q3}}{2}\frac{\sigma_{q4}}{2} + \frac{\sigma_{q4}}{2}\frac{\sigma_{q1}}{2}\right]
$$

$$
+ U\left[\frac{\sigma_{q1}}{2}\frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q2}}{2}\frac{\sigma_{q4}}{2}\right] + \Phi\frac{\sigma_{q1}}{2}\frac{\sigma_{q2}}{2}\frac{\sigma_{q3}}{2}\frac{\sigma_{q4}}{2} - \sum_f \frac{z_{qf}^i}{\beta}\frac{\sigma_{qf}}{2}. \tag{2.4}
$$

Тут $V = (\varepsilon - w_1)/2,\ U = (\varepsilon + w_1)/2,\ \Phi = 2\varepsilon - 8w + 2w_1$; $\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_a$, $w = \varepsilon_1 - \varepsilon_a$, $w_1 = \varepsilon_0 - \varepsilon_a$; ε_a, ε_s, ε_1 і ε_0 — енергії бічних, верхніх чи нижніх, одно- і дворазово йонізованих конфіґурацій відповідно. Вважаємо енергії ε, w і w_1 лінійними функціями деформацій ε_i:

$$
\begin{array}{cc}
T < T_{\mathrm{N}} & T > T_{\mathrm{N}} \\
\varepsilon = \varepsilon^0 + \delta_{11}^{-}\varepsilon_1 + \delta_{12}^{-}\varepsilon_2 + \delta_{13}^{-}\varepsilon_3, & \varepsilon = \varepsilon^0 + \delta_{11}^{+}(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) + \delta_{13}^{+}\varepsilon_3, \\
w = w^0 + \delta_{21}^{-}\varepsilon_1 + \delta_{22}^{-}\varepsilon_2 + \delta_{23}^{-}\varepsilon_3, & w = w^0 + \delta_{21}^{+}(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) + \delta_{23}^{+}\varepsilon_3, \\
w_1 = w_1^0 + \delta_{31}^{-}\varepsilon_1 + \delta_{32}^{-}\varepsilon_2 + \delta_{33}^{-}\varepsilon_3, & w_1 = w_1^0 + \delta_{31}^{+}(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) + \delta_{33}^{+}\varepsilon_3.
\end{array} \tag{2.5}
$$

Безпосередньо обчислюючи середні

$$
\langle \sigma_{qf} \rangle = \frac{\mathrm{Sp}\left\{\sigma_{qf} \exp\left(-\beta \hat{H}_{q4}^{iA}\right)\right\}}{\mathrm{Sp}\exp\left(-\beta \hat{H}_{q4}^{iA}\right)},
$$

отримуємо

$$
\begin{aligned}
\eta_{q13}^{(1)x,y} &= \frac{2\sinh z_{q13}^{x,y}\cosh z_{q24}^{x,y} + 2b\sinh z_{q13}^{x,y}}{D^{x,y}}, \\
\eta_{q24}^{(1)x,y} &= \frac{2\sinh z_{q24}^{x,y}\cosh z_{q13}^{x,y} + 2b\sinh z_{q24}^{x,y}}{D^{x,y}}, \\
\eta_{q14}^{(1)z} &= \frac{a\sinh(z_{q14}^{z} + z_{q23}^{z}) + \sinh(z_{q14}^{z} - z_{q23}^{z}) + 2b\sinh z_{q14}^{z}}{D^{z}}, \\
\eta_{q23}^{(1)z} &= \frac{a\sinh(z_{q14}^{z} + z_{q23}^{z}) - \sinh(z_{q14}^{z} - z_{q23}^{z}) + 2b\sinh z_{q23}^{z}}{D^{z}}.
\end{aligned} \tag{2.6}
$$

де

$$
D^{x,y} = 2\cosh z_{q13}^{x,y}\cosh z_{q24}^{x,y} + 2b(\cosh z_{q13}^{x,y} + \cosh z_{q24}^{x,y}) + a + d, \tag{2.7}
$$

$$
\begin{aligned}
D^{z} &= a\cosh(z_{q14}^{z} + z_{q23}^{z}) + \cosh(z_{q14}^{z} - z_{q23}^{z}) \\
&\quad + 2b(\cosh z_{q14}^{z} + \cosh z_{q23}^{z}) + d + 1, \\
a &= \exp(-\beta\varepsilon), \quad b = \exp(-\beta w), \quad d = \exp(-\beta w_1).
\end{aligned}
$$

Ефективні поля z_{qf}^{i} мають такий вигляд:

$$
\begin{aligned}
z_{q13}^{x} &= \beta[-\Delta_{q13}^{x} + 2\nu_a(\mathbf{k}_Z)\eta^{(1)}\mathrm{e}^{i\mathbf{k}_Z\mathbf{R}_q} + 2\nu_a(0)\eta_{q13E_1}^{(1)} + \mu_1 E_1], \\
z_{q24}^{x} &= \beta[-\Delta_{q24}^{x} + 2\nu_a(\mathbf{k}_Z)\eta^{(1)}\mathrm{e}^{i\mathbf{k}_Z\mathbf{R}_q} + 2\nu_a(0)\eta_{q24E_1}^{(1)}], \\
z_{q13}^{y} &= \beta[-\Delta_{q13}^{y} + 2\nu_a(\mathbf{k}_Z)\eta^{(1)}\mathrm{e}^{i\mathbf{k}_Z\mathbf{R}_q} + 2\nu_a(0)\eta_{q13E_2}^{(1)}], \\
z_{q24}^{y} &= \beta[-\Delta_{q24}^{y} + 2\nu_a(\mathbf{k}_Z)\eta^{(1)}\mathrm{e}^{i\mathbf{k}_Z\mathbf{R}_q} + 2\nu_a(0)\eta_{q24E_2}^{(1)} + \mu_2 E_2], \\
z_{q14}^{z} &= \beta[-\Delta_{q14}^{z} - 2\nu_a(\mathbf{k}_Z)\eta^{(1)}\mathrm{e}^{i\mathbf{k}_Z\mathbf{R}_q} + 2\nu_c(0)\eta_{q14E_3}^{(1)} + \mu_3 E_3], \\
z_{q23}^{z} &= \beta[-\Delta_{q23}^{z} + 2\nu_a(\mathbf{k}_Z)\eta^{(1)}\mathrm{e}^{i\mathbf{k}_Z\mathbf{R}_q} + 2\nu_c(0)\eta_{q23E_3}^{(1)} + \mu_3 E_3].
\end{aligned} \tag{2.8}
$$

Ми врахували симетрію функцій розподілу $\eta_{f}^{(1)i}$ та дипольних моментів зв'язків

$$
\begin{aligned}
&\eta_{q13}^{(1)x,y} = -\eta_{q1}^{(1)x,y} = \eta_{q3}^{(1)x,y}, \quad \eta_{q24}^{(1)x,y} = \eta_{q2}^{(1)x,y} = -\eta_{q4}^{(1)x,y}, \\
&\eta_{q14}^{(1)z} = \eta_{q1}^{(1)z} = \eta_{q4}^{(1)x,y}, \quad \eta_{q23}^{(1)z} = \eta_{q2}^{(1)x,y} = \eta_{q3}^{(1)x,y}, \\
&\mu_1 = \mu_{31} = -\mu_{11}, \quad \mu_{21} = \mu_{41} = 0,
\end{aligned}
$$

$$\mu_2 = \mu_{22} = -\mu_{42}, \quad \mu_{12} = \mu_{32} = 0,$$
$$\mu_3 = \mu_{13} = \mu_{23} = \mu_{33} = \mu_{43} \tag{2.9}$$

та виділили в $\eta_{qf}^{(1)i}$ внески, зумовлені електричним полем:

$$\eta_{qf}^{(1)i} = \eta_f^{(1)} \mathrm{e}^{i\mathbf{k}_Z\mathbf{R}_q} + \eta_{fE_i}^{(1)},$$
$$\eta^{(1)} = -\eta_1^{(1)} = \eta_2^{(1)} = \eta_3^{(1)} = -\eta_4^{(1)};$$
$$\eta_{3E_1}^{(1)} = -\eta_{1E_1}^{(1)}, \quad \eta_{2E_1}^{(1)} = -\eta_{4E_1}^{(1)}; \quad \eta_{3E_2}^{(1)} = -\eta_{1E_2}^{(1)}, \quad \eta_{2E_2}^{(1)} = -\eta_{4E_2}^{(1)};$$
$$\eta_{1E_3}^{(1)} = \eta_{2E_3}^{(1)} = \eta_{3E_3}^{(1)} = \eta_{4E_3}^{(1)}.$$

Тут $\mathbf{k}_Z = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$, $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$, $\mathbf{b}_3$ — вектори оберненої ґратки, $\mathrm{e}^{i\mathbf{k}_Z\mathbf{R}_q} = \pm 1$.

Згідно з (2.3) параметри далекодії є функціями тиску та деформацій:

$$\nu_a(\mathbf{k}_Z) = \nu_a^0(\mathbf{k})[1 + 2\frac{\delta_1}{\delta_0}p] + \sum_i \psi_{ai}(\mathbf{k})\varepsilon_i,$$
$$\nu_c(0) = \nu_c^0(0)[1 + 2\frac{\delta_1}{\delta_0}p] + \sum_i \psi_{ci}(0)\varepsilon_i$$
$$\nu_a^0(\mathbf{k}) = \frac{1}{4}[J_{11}^{(0)}(\mathbf{k}) - J_{13}^{(0)}(\mathbf{k})]; \quad \nu_c^0(0) = \frac{1}{4}[J_{11}^{(0)}(0) + 2J_{12}^{(0)}(0) + J_{13}^{(0)}(0)],$$
$$\psi_{ai}(\mathbf{k}) = \frac{1}{4}[\psi_{11}^i(\mathbf{k}) - \psi_{13}^i(\mathbf{k})]; \quad \psi_{ci}(0) = \frac{1}{4}[\psi_{11}^i(0) + 2\psi_{12}^i(0) + \psi_{13}^i(0)],$$

де $\mathbf{k} = \mathbf{k}_Z, 0$.

У (2.8) Δ_{qf}^i — ефективні поля, створені сусідніми поза межами кластера зв'язками. Визначити ці поля можна, якщо скористатися тією умовою, що середні значення $\langle\sigma_{qf}\rangle$, розраховані в наближеннях чотири- і одночастинкового кластера, тобто з гамільтоніяном (2.4) і з

$$\hat{H}_{qf}^i = -\frac{\bar{z}_{qf}^i}{\beta}\frac{\sigma_{qf}}{2} \tag{2.10}$$

відповідно, повинні збігатися. Вирази для $\bar{z}_{qf}^i$ отримуємо з (2.8) шляхом заміни Δ_{qf}^i на $2\Delta_{qf}^i$. Очевидно, що їхня симетрія збігається з симетрією z_{qf}^i. Після того, як Δ_{qf}^i вилучено з (2.8), величини z_{qf}^i набувають вигляду

$$z_{q13}^x = \frac{1}{2}\ln\frac{1+\eta_{q13}^{(1)x}}{1-\eta_{q13}^{(1)x}} + \beta[\nu_a(\mathbf{k}_Z)\eta^{(1)}\mathrm{e}^{i\mathbf{k}_Z\mathbf{R}_q} + \nu_a(0)\eta_{13E_1}^{(1)} + \frac{\mu_1 E_1}{2}],$$
$$z_{q24}^x = \frac{1}{2}\ln\frac{1+\eta_{q24}^{(1)x}}{1-\eta_{q24}^{(1)x}} + \beta[\nu_a(\mathbf{k}_Z)\eta^{(1)}\mathrm{e}^{i\mathbf{k}_Z\mathbf{R}_q} + \nu_a(0)\eta_{24E_1}^{(1)}],$$
$$z_{q13}^y = \frac{1}{2}\ln\frac{1+\eta_{q13}^{(1)y}}{1-\eta_{q13}^{(1)y}} + \beta[\nu_a(\mathbf{k}_Z)\eta^{(1)}\mathrm{e}^{i\mathbf{k}_Z\mathbf{R}_q} + \nu_a(0)\eta_{13E_2}^{(1)}], \tag{2.11}$$
$$z_{q24}^y = \frac{1}{2}\ln\frac{1+\eta_{q24}^{(1)y}}{1-\eta_{q24}^{(1)y}} + \beta[\nu_a(\mathbf{k}_Z)\eta^{(1)}\mathrm{e}^{i\mathbf{k}_Z\mathbf{R}_q} + \nu_a(0)\eta_{24E_2}^{(1)} + \frac{\mu_2 E_2}{2}],$$

$$z^z_{q14} = \frac{1}{2}\ln\frac{1+\eta^{(1)z}_{q14}}{1-\eta^{(1)z}_{q14}} + \beta[-\nu_a(\mathbf{k}_Z)\eta^{(1)}\mathrm{e}^{i\mathbf{k}_Z\mathbf{R}_q} + \nu_a(0)\eta^{(1)}_{14E_3} + \frac{\mu_3 E_3}{2}],$$

$$z^z_{q23} = \frac{1}{2}\ln\frac{1+\eta^{(1)z}_{q23}}{1-\eta^{(1)z}_{q23}} + \beta[\nu_a(\mathbf{k}_Z)\eta^{(1)}\mathrm{e}^{i\mathbf{k}_Z\mathbf{R}_q} + \nu_a(0)\eta^{(1)}_{23E_3} + \frac{\mu_3 E_3}{2}].$$

Деформації ε_i і параметр порядку $\eta^{(1)}$ визначають з умови термодинамічної рівноваги:

$$\frac{1}{\bar v}\frac{\partial f}{\partial \eta^{(1)}} = 0;\;\; \frac{1}{\bar v}\frac{\partial f}{\partial \varepsilon_i} = -p_i(l) \tag{2.12}$$

з $p_i(h) = (p,p,p)$, $p_i(3) = (0,0,p)$; f — вільна енергія кристала, якщо нема зовнішнього поля:

$$f = \frac{F}{N} = \frac{\bar v}{2}\sum_{ij} c^{0-}_{ij}\varepsilon_i\varepsilon_j - [2w-\varepsilon] + 2\nu_a(\mathbf{k}_Z)[\eta^{(1)}]^2$$

$$+2T\ln\frac{2}{\left(1-[\eta^{(1)}]^2\right)D}, \tag{2.13}$$

де $D = 1 + a + d + \cosh 2z + 4b\cosh z$, $z = \frac{1}{2}\ln\frac{1+\eta^{(1)}}{1-\eta^{(1)}}$ $+ \beta\nu_a(\mathbf{k}_Z)\eta^{(1)}$.

Термодинамічний потенціял

$$g(\eta^{(1)}, T, p) = f + \bar v\sum_i \varepsilon_i p_i(l).$$

Система рівнянь для $\eta^{(1)}$ і ε_i має такий вигляд:

$$\eta^{(1)} = \frac{1}{D}(\sinh 2z + 2b\sinh z), \tag{2.14}$$

$$-p_i = \sum_j c^{0-}_{ij}\varepsilon_j - \frac{2\delta^-_{2i} - \delta^-_{1i}}{\bar v} - \frac{2\psi_{ai}(\mathbf{k}_Z)}{\bar v}[\eta^{(1)}]^2 + \frac{2}{\bar v}\frac{M^-_i}{D},$$

де $M^-_i = 4b\delta^-_{2i}\cosh z + a\delta^-_{1i} + d\delta^-_{3i}$. Як видно з рівнянь (2.14), деформації ε_i можуть дорівнювати нулю при нульовому тиску тільки в тому випадку, якщо припустити, що параметри δ_{2i} є залежними від температури:

$$\delta^+_{2i} = \delta^+_{1i}\frac{4b+3a+2}{2a+4}$$

$$= \delta^+_{1i}\frac{4\exp(-\beta w^0) + 3\exp(-\beta\varepsilon^0) + 2}{2\exp(-\beta\varepsilon^0) + 4} \tag{2.15}$$

(в границі $w_1 \to \infty$) в параелектричній фазі. В антисеґнетоелектричній фазі повинно було б задовольнятися складніше співвідношення. Для простоти ми припустили, що (2.15) виконується тільки тоді, коли $T = T_{\mathrm{N}}$, тобто

$$\delta^+_{2i} = \delta^+_{1i}\frac{4\exp(-\beta_{\mathrm{N}} w^0) + 3\exp(-\beta_{\mathrm{N}}\varepsilon^0) + 2}{2\exp(-\beta_{\mathrm{N}}\varepsilon^0) + 4}, \tag{2.16}$$

($\beta_{\mathrm{N}} = 1/T_{\mathrm{N}}$); це означає, що при всіх температурах, за винятком точки переходу, при тиску 0.001 кбар у кристалі наявні малі ($\sim 10^{-6}$) остаточні деформації.

Температура фазового переходу першого роду визначається з умови, що

$$g(\eta^{(1)}, T_{\mathrm{N}}, p) = g(0, T_{\mathrm{N}}, p), \tag{2.17}$$

параметр порядку і деформації задовольняють систему рівнянь (2.14).

III. ПРУЖНІ Й ТЕПЛОВІ ВЛАСТИВОСТІ

Матриці пружних сталих та п'єзомодулів кристала DADP мають такий вигляд:

$$c^{p-}_{ij} = \begin{pmatrix} c^{p-}_{11} & c^{p-}_{12} & c^{p-}_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c^{p-}_{12} & c^{p-}_{22} & c^{p-}_{23} & 0 & 0 & 0 \\ c^{p-}_{13} & c^{p-}_{23} & c^{p-}_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c^{p-}_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c^{p-}_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c^{p-}_{66} \end{pmatrix}, \quad c^{p+}_{ij} = \begin{pmatrix} c^{p+}_{11} & c^{p+}_{12} & c^{p+}_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c^{p+}_{12} & c^{p+}_{11} & c^{p+}_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c^{p+}_{13} & c^{p+}_{13} & c^{p+}_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c^{p+}_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c^{p+}_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c^{p+}_{66} \end{pmatrix}$$

та

$$d_{ij}^{p-} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14}^{p-} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{25}^{p-} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36}^{p-} \end{pmatrix}, \quad d_{ij}^{p+} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14}^{p+} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14}^{p+} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36}^{p+} \end{pmatrix}$$

відповідно в антисеґнетоелектричній (ґрупа $P2_12_12_1$) та параелектричній (ґрупа $I\bar{4}2d$) фазах. У нашому підході з ненульових елементів цих матриць ми можемо обчислити лише c_{11}, c_{12}, c_{13}, c_{22}, c_{23} та c_{33}. Для розрахунку ж c_{44}, c_{55}, c_{66}, d_{14}, d_{25} та d_{36} слід розглядати тиски, які зумовлюють появу деформацій ε_4, ε_5 чи ε_6.

Диференціюючи вільну енергію (2.13), визначаємо вирази для пружних сталих, зумовлених дейтронною підсистемою кристала $(i,j=1,2,3)$:

$$\Delta c_{ij}^{p-} = c_{ij}^{p-} - c_{ij}^{0-} = -\frac{2}{\bar{v}DT}[4b\delta_{2i}^{-}\delta_{2j}^{-}\cosh z + a\delta_{1i}^{-}\delta_{1j}^{-} + d\delta_{3i}^{-}\delta_{3j}^{-}] + \frac{2}{\bar{v}D^2T}M_i^{-}M_j^{-}$$
$$-\frac{4\eta^{(1)}}{\bar{v}DT}[2\psi_{ai}(\mathbf{k}_Z)\psi_{aj}(\mathbf{k}_Z)\eta^{(1)}æ + \psi_{ai}(\mathbf{k}_Z)t_j + \psi_{aj}(\mathbf{k}_Z)t_i], \tag{3.1}$$

де ми використали такі позначення:

$$æ = [\cosh 2z + b\cosh z] - \eta^{(1)}[\sinh 2z + 2b\sinh z];$$

$$t_i = -2b\delta_{2i}^{-}\sinh z + \eta^{(1)}M_i^{-}.$$

Дослідимо тепер теплові властивості кристалів DADP, які зумовлені дейтронною підсистемою, якщо наявна напруга $\sigma(l)$.

Ентропія на моль речовини має вигляд

$$S = R\left(2\ln[1-(\eta^{(1)})^2] + 2\ln\frac{D}{2}\right.$$
$$\left.+4T\varphi^T\eta^{(1)} + 2\frac{\bar{M}}{D}\right), \tag{3.2}$$

де R — універсальна газова стала,

$$\bar{M} = \beta(4wb\cosh z + \varepsilon a + w_1 d),$$

$$\varphi^T = -\frac{1}{T^2}\nu_a(\mathbf{k}_Z)\eta^{(1)}.$$

Молярну теплоємність кристала при постійному тиску, зумовлену його дейтронною підсистемою, обчислимо, безпосередньо диференціюючи ентропію (3.2):

$$\Delta C^p = RT\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \Delta C^\varepsilon - RT\sum_i q_i^P\alpha_i, \tag{3.3}$$

де ΔC^ε — молярна теплоємність при постійних деформаціях, причому

$$\Delta C^\varepsilon = RT(-q^{P\varepsilon} - q^\varepsilon p^P), \tag{3.4}$$

$$q_i^P = \frac{2}{\bar{v}DT}\left\{-2T\varphi^T\theta_i - 2\psi_{ci}\eta^{(1)}[q-\eta^{(1)}\bar{M}] + \lambda_i - \frac{\bar{M}M_i}{D}\right\},$$

$$q^\varepsilon = -\frac{v}{\mu_3}\frac{2}{D}\varphi^\eta\left[2æT\varphi^T + (q-\eta^{(1)}\bar{M})\right], \quad p^P = \frac{\mu_3}{v}\frac{2}{T}\frac{2æT\varphi^T + (q-\eta^{(1)}\bar{M})}{D-2æ\varphi^\eta},$$

$$q^{P,\varepsilon} = -\frac{2}{DT}\left\{2T\varphi^\eta\left[2æT\varphi^T + 2(q-\eta^{(1)}\bar{M})\right] + N - \frac{\bar{M}^2}{D}\right\},$$

α_i – коефіцієнти теплового розширення, і

$$N = 4\left(\frac{w}{T}\right)^2 b\cosh z + \left(\frac{\varepsilon}{T}\right)^2 a + \left(\frac{w_1}{T}\right)^2 d,$$

$$q = 2\frac{w}{T}b\sinh z, \quad \lambda_i = \frac{1}{T}\left(4wb\delta_{2i}^{-}\cosh z + \varepsilon a\delta_{1i}^{-} + w_1 d\delta_{3i}^{-}\right),$$

$$\varphi^{\eta} = \frac{1}{1-[\eta^{(1)}]^2} + \beta\nu_a(\mathbf{k}_Z), \quad \theta_i = 2\psi_{ai}(\mathbf{k}_Z)\eta^{(1)}æ + t_i.$$

IV. ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Відмінна від нуля поляризація антисеґнетоелектричного кристала виникає тільки в тому випадку, якщо до нього прикладене зовнішнє електричне поле:

$$P_1 = \frac{\mu_1}{v}\eta^{(1)}_{13E_1}, \quad P_2 = \frac{\mu_2}{v}\eta^{(1)}_{24E_2},$$
$$P_3 = \frac{\mu_3}{v}(\eta^{(1)}_{14E_3} + \eta^{(1)}_{23E_3}). \tag{4.1}$$

Ефективні дипольні моменти μ_i та об'єм елементарної комірки є лінійними функціями тиску:

$$\mu_i = \mu_i^{(0)} + k_{\mu_i}p, \quad v = v^{(0)} + k_v p\cdot$$

Диференціюючи (4.1) за E_i, визначаємо вирази для відповідних статичних сприйнятливостей затиснутого кристала:

$$\chi_{1,2}(0,T,p) = \left(\frac{\partial P_{1,2}}{\partial E_{1,2}}\right) = \frac{\beta\mu_{1,2}^2}{2v}\left[\frac{2æ_1}{D-2æ_1\varphi_1^{\eta}} + \frac{2æ_2}{D-2æ_2\varphi_1^{\eta}}\right],$$
$$\chi_3(0,T,p) = \left(\frac{\partial P_3}{\partial E_3}\right) = \frac{\beta\mu_3^2}{v}\frac{2æ_3}{D-2æ_3\varphi_3^{\eta}}, \tag{4.2}$$

де введено такі позначення:

$$æ_1 = 1 + b\cosh z;\ æ_2 = \cosh 2z + b\cosh z - [\eta^{(1)}]^2 D,$$

$$æ_3 = a + b\cosh z,$$

та

$$\varphi_1^{\eta} = \frac{1}{1-[\eta^{(1)}]^2} + \beta\nu_a(0),$$

$$\varphi_3^{\eta} = \frac{1}{1-[\eta^{(1)}]^2} + \beta\nu_c(0),$$

а відтак і статичні діелектричні проникності вільного кристала:

$$\varepsilon_1^F(0,T,p) = \varepsilon_{1\infty} + 4\pi\chi_1^{\varepsilon}(0,T,p) + 4\pi\frac{d_{14}^2}{s_{44}^E},$$
$$\varepsilon_2^F(0,T,p) = \varepsilon_{2\infty} + 4\pi\chi_2^{\varepsilon}(0,T,p) + 4\pi\frac{d_{25}^2}{s_{55}^E}, \tag{4.3}$$
$$\varepsilon_3^F(0,T,p) = \varepsilon_{3\infty} + 4\pi\chi_3^{\varepsilon}(0,T,p) + 4\pi\frac{d_{36}^2}{s_{66}^E},$$

де d_{ij} – п'єзомодулі; s^E – константи пружної податливості закороченого кристала [29].

Зазначимо, що в параелектричній фазі при атмосферному тиску в границі $w, w_1 \to \infty$ (4.2) збігається з відповідними виразами [16-17] та [19].

V. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Значення параметрів ε^0, w^0, $\nu_a^0(\mathbf{k}_Z)$, $\nu_a^0(0)$, $\nu_c^0(0)$, що забезпечують задовільне кількісне узгодження з експериментальними даними для температурних залежностей статичних і динамічних проникностей кристала, а також температури фазового переходу при атмосферному тиску, визначені раніше [19]. Оцінити значення деформаційних потенціялів δ_{1i} і $\psi_{ai}(\mathbf{k}_Z)$ можна, якщо використати значення відповідних величин для кристала DKDP, отримані в [20–23], і припустити, що

$$\frac{\varepsilon^0(\mathrm{DKDP})}{\varepsilon^0(\mathrm{DADP})} = \frac{\delta_{1i}(\mathrm{DKDP})}{\delta_{1i}(\mathrm{DADP})},$$
$$\frac{\nu_c^0(0)(\mathrm{DKDP})}{\nu_a^0(\mathbf{k}_Z)(\mathrm{DADP})} = \frac{\psi_{ci}(\mathrm{DKDP})}{\psi_{ai}(\mathbf{k}_Z)(\mathrm{DADP})}. \tag{5.1}$$

Параметри δ_{2i} визначали з рівняння (2.16). Виявилося, що δ_{1i}(DADP) і $\psi_{ai}(\mathbf{k}_Z)$(DADP), відкоректовані так, щоб отримати правильний кут $\partial T_{\mathrm{N}}/\partial p$, практично не відрізняються від обчислених за (5.1).

Значення деформаційних потенціялів для кристалів DKDP [20–23] і DADP, для яких отримують найліпше узгодження з експериментальними даними, наведені в табл. 1 і 2. Подальші експериментальні дослідження впливу тиску на діелектричні, пружні і теплові властивості цих кристалів дадуть змогу обчислити більш точні значення деформаційних потенціялів.

	T_c	ε^0	w^0	δ_{11}^-	δ_{12}^-	δ_{13}^-	δ_{11}^+	δ_{13}^+
DKDP	218	92.0	830	-45	-55	885	-50	800
DADP	235	77	709	-38	-46	741	-42	665

Табл. 1. Параметри теорії для двох кристалів, К.

$\nu_a^0(\mathbf{k}_Z)$	$\nu_a^0(0)$	$\nu_c(0)$	$\psi_{a1}^-(\mathbf{k}_Z)$	$\psi_{a2}^-(\mathbf{k}_Z)$	$\psi_{a3}^-(\mathbf{k}_Z)$	$\psi_{a1}^+(\mathbf{k}_Z)$	$\psi_{a3}^+(\mathbf{k}_Z)$
85.5	-54	-17	-180	-252	112	-239	109

Табл. 2. Параметри далекодії для кристала DADP, К.

Експериментальні значення коефіцієнтів пружної податливості s_{ij} параелектричного DADP наведені в [29]. Елементи оберненої до s_{ij} матриці були взяті як затравочні пружні сталі c_{ij}^{0+}. Оскільки жодних експериментальних даних для пружних сталих антисеґнетоелектричного DADP у нашому розпорядженні не було, ми розрахували T_N, ε_i та інші характеристики при різних тисках і при різних близьких до c_{ij}^{0+} пробних значеннях c_{ij}^{0-}. Набір c_{ij}^0, який забезпечує найліпше узгодження з експериментальними даними, наведений у табл. 3.

c_{11}^{0+}	c_{12}^{0+}	c_{13}^{0+}	c_{33}^{0+}	c_{11}^{0-}	c_{12}^{0-}	c_{13}^{0-}	c_{22}^{0-}	c_{23}^{0-}	c_{23}^{0-}
6.59	0.53	1.92	3.28	6.24	0.4	1.66	6.4	1.5	3.48

Табл. 3. Затравочні пружні сталі c_{ij}^0 кристала DADP, 10^{11}дин/см^2.

Крім того, нам необхідно було задати параметр δ_1/δ_0, який відповідає швидкості зміни з тиском відстани між можливими положеннями рівноваги дейтрона на водневому зв'язку. У випадку гідростатичного тиску визначити його можна з таких міркувань. Нам відомі експериментальні залежності T_N від тиску та $\delta(p)$:

$$T_\mathrm{N} = T_\mathrm{N0} + k_T p; \quad T_\mathrm{N} = k_\delta(\delta - \delta_0),$$

де $T_\mathrm{N0} = 235$ K — температура фазового переходу при атмосферному тиску; $k_T = \partial T_\mathrm{N}/\partial p = -1.4$ K/кбар [3]; $k_\delta = T_\mathrm{N0}/(\delta_0 - \delta_c)$; $\delta_0 = 0.45$ Å; δ_c — відстані між можливими положеннями рівноваги дейтрона при атмосферному тиску і тиску, при якому зникає впорядкована фаза. Згідно з [6–8] $\delta_c = 0.2$ Åв KDP, DKDP, ADP та DADP. Вилучаючи з цих співвідношень T_N, визначаємо

$$\frac{\delta_1}{\delta_0} = \frac{k_T}{T_\mathrm{N0}}(\frac{\delta_c}{\delta_0} - 1).$$

У випадку ж одновісного тиску σ_3 ми можемо використати той факт, що $T_\mathrm{N} \sim \delta_1/\delta_0$, і припустити, що

$$\frac{\delta_1/\delta_0(\sigma_\mathrm{h}, \mathrm{DADP})}{\delta_1/\delta_0(\sigma_3, \mathrm{DADP})} = \frac{\delta_1/\delta_0(\sigma_\mathrm{h}, \mathrm{DKDP})}{\delta_1/\delta_0(\sigma_3, \mathrm{DKDP})}$$

$$= \frac{k_T(\sigma_\mathrm{h}, \mathrm{DKDP})}{k_T(\sigma_3, \mathrm{DKDP})}.$$

Величини $k_T(\sigma_3, \mathrm{DKDP}) = -13.9$ K/кбар і $k_T(\sigma_\mathrm{h}, \mathrm{DKDP}) = -2.67$ K/кбар були визначені в [20, 23] і [26]. Розраховані таким чином значення параметра

$$\delta_1/\delta_0(\sigma_\mathrm{h}) = -3.35 \cdot 10^{-6} \text{ бар}^{-1},$$

$$\delta_1/\delta_0(\sigma_3) = -1.75 \cdot 10^{-5} \text{ бар}^{-1}.$$

У нас виникли деякі труднощі під час обчислень, коли ми намагалися розв'язати систему рівнянь (2.14) методом Ньютона–Рафсона безпосередньо. Тому доводилося спочатку мінімізувати термодинамічний потенціял $g(\eta^{(1)z}, T, p)$ за параметром порядку $\eta^{(1)z}$ і визначити деформації ε_i з трьох останніх рівнянь (2.14). Температуру фазового переходу визначали з умови (2.17). Результати числових розрахунків показані на рис. 2–6. Суцільні і штрихові лінії відповідають характеристикам, розрахованим при напругах σ_h та σ_3 відповідно.

На рис. 2, a зображено залежність температури фазового переходу в кристалі DADP від гідростатичного тиску разом з експериментальними даними [3]. Отримано лінійне зниження T_N з тиском з $k_T = \partial T_\mathrm{N}/\partial p = -1.4$ K/кбар. На рис. 2, *b* показані залежності T_N від гідростатичного σ_h та одновісного σ_3 тисків. Видно, що T_N знижується з σ_3 значно швидше, ніж з σ_h ($k_T = -9.0$ K/кбар). Аналогічний ефект спостерігали експериментально в кристалах KDP, DKDP та ADP [20–23].

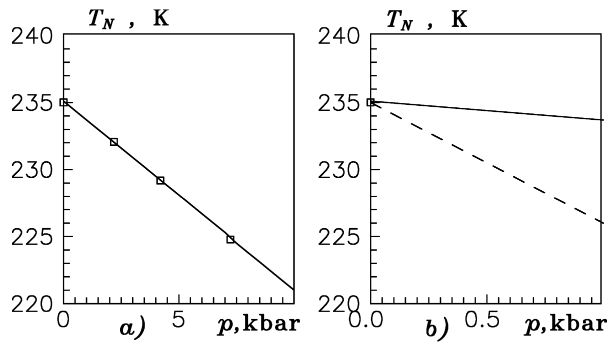

Рис. 2. Температура фазового переходу в кристалі DADP як функція тиску. Експериментальні дані взяті з [3].

Рис. 3 ілюструє зміну деформацій $\varepsilon_i(l)$ кристала DADP з тиском. Абсолютні значення ε_i збільшуються з тиском лінійно. Розрахунки не передбачають помітних змін в ε_i з температурою, за винятком різких стрибків у точці переходу. Одновісний тиск деформує кристал сильніше, ніж гідростатичний: $\varepsilon_3(3)/\varepsilon_3(h) = 2.2$, $|\varepsilon_{12}(3)/\varepsilon_{12}(h)| = 1.4$. Об'єм елементарної комірки зменшується з тиском лінійно як $v = v^{(0)} + k_v p$, $k_v = v^{(0)}(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3)/p$.

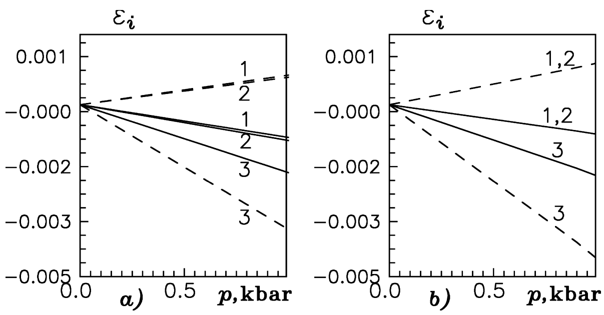

Рис. 3. Деформації кристала DADP як функції тиску при $T < T_{\rm N}$ (a) і $T > T_{\rm N}$ (b): 1 — $\varepsilon_1(l)$; 2 — $\varepsilon_2(l)$; 3 — $\varepsilon_3(l)$.

На рис. 4 зображено температурну залежність теплоємности дейтронної підсистеми кристала DADP при різних гідростатичному (a) та одновісному σ_3 (b) тисках. Видно, що крім зсуву кривих $\Delta C^p(T)$ в область нижчих температур унаслідок зменшення $T_{\rm N}$, прикладання тиску приводить до суттєвого зниження пікових значень теплоємности в точках переходу. Цей ефект у випадку одновісного тиску сильніший. У параелектричній фазі ΔC^p від температури чи тиску практично не залежить.

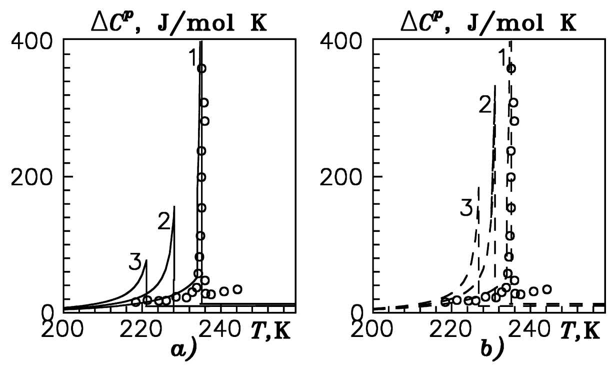

Рис. 4. Теплоємність дейтронної підсистеми DADP як функція температури при різних тисках, p(kbar): a — 1, $\circ$ [30] — 0.001; 2 — 5; 3 — 10; b — 1, $\circ$ [30] — 0.001; 2 — 0.5; 3 — 1.

На рис. 5 та 6 показано температурні криві поперечної $\varepsilon_1(0,T,p)$ та поздовжньої $\varepsilon_3(0,T,p)$ діелектричних проникностей кристала DADP при різних гідростатичному та одновісному тисках разом з експериментальними точками для атмосферного тиску. Нам, на жаль, не було відомо про жодні експериментальні праці, в яких досліджували вплив тиску на $\varepsilon_1(0,T,p)$ чи $\varepsilon_3(0,T,p)$ саме в DADP. Тому наведені графіки є лише якісними і мають на меті проілюструвати можливі зміни цих величин з тиском. Як видно, в параелектричній фазі $\varepsilon_1(0,T,p)$ і $\varepsilon_3(0,T,p)$ зменшуються, а в антисеґнетоелектричній — збільшуються з тиском, причому залежність від тиску при $T > T_{\rm N}$ набагато сильніша. Це якісно узгоджується з аналогічними результатами для недейтерованого ADP [4]. Проте, якщо зобразити залежності $\varepsilon_1(0,T,p)$ і $\varepsilon_3(0,T,p)$ від $\Delta T = T - T_{\rm N}$, то можна бачити, що при однакових ΔT $\varepsilon_1(0,T,p)$ зменшується з тиском як у пара-, так і в антисеґнетофазі, а $\varepsilon_3(0,T,p)$ зменшується в антисеґнетоелектричній і збільшується в параелектричній фазі.

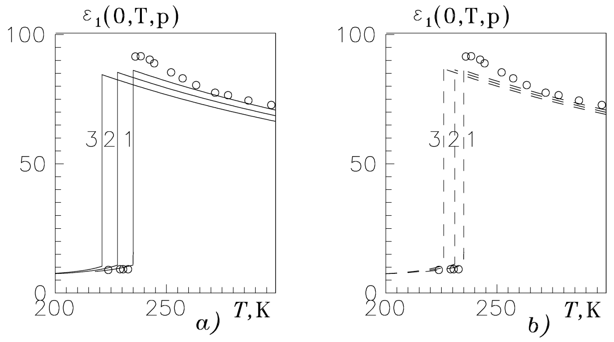

Рис. 5. Поперечна діелектрична сприйнятливість кристала DADP як функція температури при різних тисках, p(kbar): a — 1, $\circ$ [29] — 0.001; 2 — 5; 3 — 10; b — 1, $\circ$ [29] — 0.001; 2 — 0.5; 3 — 1.

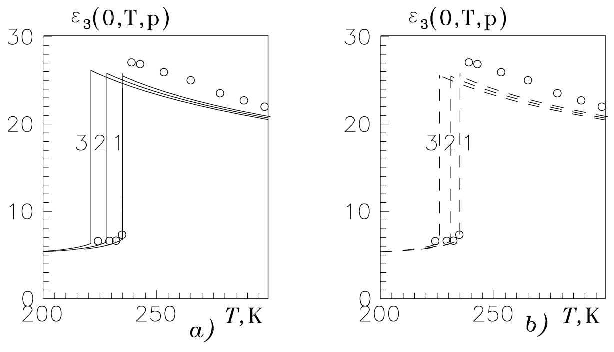

Рис. 6. Поздовжня діелектрична сприйнятливість кристала DADP як функція температури при різних тисках, p(kbar): a — 1, $\circ$ [29] — 0.001; 2 — 5; 3 — 10; b — 1, $\circ$ [29] — 0.001; 2 — 0.5; 3 — 1.

Розрахунки проводили при

$$f_1^{\pm} \equiv \mu_1^2/v = f_1^{(0\pm)} + k_{f1}^{\pm}p, \quad f_3^{\pm} \equiv \mu_3^2/v = f_3^{(0\pm)} + k_{f3}^{\pm}p,$$

$$\varepsilon_{1\infty}^{-} = 7.0, \quad \varepsilon_{1\infty}^{+} = 14.0, \quad \varepsilon_{3\infty}^{-} = 5.2, \quad \varepsilon_{3\infty}^{+} = 5.2;$$

$$f_1^{(0-)} = 103.5, \quad f_1^{(0+)} = 854.0, \quad f_3^{(0-)} = 256.0, \quad f_3^{(0+)} = 256.0.$$

Ці значення $f_i^{0\pm}$ та ε_∞ забезпечують задовільний кількісний опис експериментальних даних при 0.001 кбар. Зазначимо, що $f_1^{(0+)}$ і $f_1^{(0-)}$ відрізняються в декілька разів, тоді як $f_3^{(0+)}$ і $f_3^{(0-)}$ збігаються.

Залежності f_i від тиску оцінювали з таких міркувань. Відомо, що дипольний момент μ_1 чи μ_3 пропорційний до відстані між можливими положеннями дейтрона на зв'язку δ. Момент μ_3 створюється зміщеннями важких йонів фосфору та амонійної ґрупи (чи калію в KDP) вздовж c-осі. Поляризація вздовж осі a створюється зміщеннями важких йонів у площині ab та впорядкуванням дейтронів на зв'язках, орієнтованих уздовж цієї осі. Розумно припустити, що $\mu_3 \sim c$ і $\mu_1 \sim a$. Це припущення узгоджується з експериментальними вимірюваннями [31] діелектричних флюктуацій у KDP і DKDP — зміщення калію стосовно фосфору Δz уздовж c-осі під час переходу в сеґнетофазу при атмосферному тиску: $\Delta z(\mathrm{KDP})/\Delta z(\mathrm{DKDP}) = 0.76$, тоді як $c\delta(\mathrm{KDP})/c\delta(\mathrm{DKDP}) = 0.78$. Отже, якщо $\mu_3 \sim \delta c$ і $\mu_1 \sim \delta a$, то

$$\frac{1}{\mu_1}\frac{\partial\mu_1}{\partial p} = \frac{1}{\delta}\frac{\partial\delta}{\partial p} + \frac{1}{a}\frac{\partial a}{\partial p},$$
$$\frac{1}{\mu_3}\frac{\partial\mu_3}{\partial p} = \frac{1}{\delta}\frac{\partial\delta}{\partial p} + \frac{1}{c}\frac{\partial c}{\partial p}. \tag{5.2}$$

Деформації ε є практично лінійними функціями тиску, тому

$$\frac{1}{c}\frac{\partial c}{\partial p} = \frac{\varepsilon_3}{p}, \quad \frac{1}{a}\frac{\partial a}{\partial p} = \frac{\varepsilon_1}{p}.$$

Правильну залежність поляризації кристала DKDP від гідростатичного тиску отримують при [20, 21]

$$\frac{1}{\mu_3}\frac{\partial\mu_3}{\partial p} = -1.07\%/\text{кбар},$$

Згідно з [27] та [20, 21]

$$\frac{1}{\delta}\frac{\partial\delta}{\partial p} = -0.89\%/\text{кбар} \quad \text{при}\, 250\ \text{K},$$

$$\frac{\varepsilon_3}{p} = -0.12\%/\text{кбар},$$

тобто (5.2) виконується майже точно. Припускаючи, що це співвідношення правильне і для DADP, отримуємо

$$k_{f1} = f_1^{(0)}[2\frac{\delta_1}{\delta_0} + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3}{p}],$$

$$k_{f3} = f_3^{(0)}[2\frac{\delta_1}{\delta_0} + \frac{\varepsilon_3 - \varepsilon_1 - \varepsilon_2}{p}].$$

При обчисленнях також слід було б задати значення деформаційних потенціялів $\psi_{ai}(0)$ та $\psi_{ci}(0)$. Однак, як було зауважено ще в [16, 17], $\varepsilon_1(0,T,P)$ та $\varepsilon_3(0,T,P)$ нечутливі до малих змін у $\nu_a(0)$ чи $\nu_c(0)$, тому навіть при великих тисках розрахунки виконували для випадку $\psi_{ai}(0) = \psi_{ci}(0) = 0$.

VI. ЗАВЕРШАЛЬНІ ЗАУВАЖЕННЯ

У цій роботі ми застосували антисеґнетоелектричний варіянт моделі деформованого кристала типу DKDP [24, 25] для опису ефектів, зумовлених зовнішніми тисками, що не знижують симетрії системи (гідростатичним та одновісним σ_3) у дейтерованому кристалі DADP. Теоретичні результати порівняно з наявними експериментальними даними. Визначений набір параметрів теорії забезпечує задовільний кількісний опис баричної залежности температури фазового переходу та температурних залежностей діелектричних та теплових властивостей кристала при атмосферному тиску.

Нашою метою було вказати на можливі зміни характеристик кристала DADP у випадку прикладання гідростатичного та одновісного тисків. Передбачається, що вплив одновісного тиску повинен бути значно суттєвішим, ніж гідростатичного. Подальші експериментальні дослідження дадуть змогу перевірити наші передбачення та уточнити значення параметрів теорії.

Показано, що вплив тиску на антисеґнетоелектричні кристали типу DADP та сеґнетоелектричні типу DKDP можна описати в рамках єдиної моделі.

[1] R. Ueda, J. Phys. Soc. Jpn. **3**, 328 (1948).
[2] R. O. Keeling Jr., R. Pepinsky, Z. Kristallogr. **106**, 36 (1955).
[3] J. Skalyo, Jr., B.C. Frazer, G. Shirane, W.B. Daniels, J. Phys. Chem. Solids **30**, 2045 (1969).
[4] G. A. Samara, Phys. Rev. Lett. **27**, 103 (1971).
[5] I. J. Fritz, Phys. Rev. B **13**, 705 (1976).
[6] R. O. Piltz, M. I. McMahon, R. J. Nelmes, Ferroelectrics **108**, 271 (1990).
[7] M. I. McMahon, R. O. Piltz, R. J. Nelmes, Ferroelectrics **108**, 277 (1990).
[8] R. J. Nelmes, M. I. McMahon, R. O. Piltz, N.G. Wright, Ferroelectrics **124**, 355 (1991).
[9] T. Nagamiya, Progr. Theor. Phys. **7**, 275 (1952).
[10] Y. Ishibashi, S. Ohya, Y. Takagi, J. Phys. Soc. Jpn. **33**, 1545 (1972).
[11] E. Matsushita, T. Matsubara, J. Phys. Soc. Jpn. **56**, 200 (1987).
[12] A. W. Hewat, Nature **246**, 90 (1973).
[13] M. Kasahara, I. Tatsuzaki, Jpn. J. Appl. Phys. **24**, Suppl. 24–2, 920 (1985).
[14] M. Kasahara, M. Tokunaga, I. Tatsuzaki, J. Phys. Soc. Jpn. **55**, 367 (1986).
[15] M. Tokunaga, Jpn. J. Appl. Phys. **24**, Suppl. 24–2, 908 (1985).
[16] S. Havlin, E. Litov, H. Sompolinsky, Phys. Rev. B **14**, 1297 (1976).
[17] S. Havlin, Ferroelectrics **71**, 183 (1987).
[18] R. R Levitskii, N. A. Korinevskii, I. V. Stasyuk, Phys. Status Solidi B **88**, 51 (1978).
[19] Р. Р. Левицкий, Е. В. Миц, И. Р. Зачек, Препринт Ин-та теор. физ. АН УССР, № ИТФ–81–137Р, Киев, 1987.
[20] I. V. Stasyuk, R. R. Levitskii, I. R Zachek, A. P. Moina, Submitted to Mol. Phys. Rep.
[21] I. V. Stasyuk, R. R. Levitskii, I. R. Zachek, A. P. Moina, A. S. Duda, Cond. Matt. Phys. (Lviv) **8**, 129 (1996).
[22] I. V. Stasyuk, R. R. Levitskii, I. R. Zachek, A. P. Moina, A. S. Duda, Preprint ICMP–96–12E, Lviv, 1996.
[23] I. V. Stasyuk, R. R. Levitskii, I. R. Zachek, A. S. Duda, A. P. Moina, N. O. Romanyuk, V. J. Stadnyk, R. G. Chervony, Ye. V. Shcherbina, Preprint ICMP–96E–18E, Lviv, 1996.
[24] I. V. Stasyuk, I. N. Biletskii, Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser. **4**, 79 (1983).
[25] И. В. Стасюк, И. Н. Билецкий, О. Н. Стягар, Укр. фіз. журн. **31**, 567 (1986).
[26] G. A. Samara, Ferroelectrics **22**, 925 (1979).
[27] R. J. Nelmes, Ferroelectrics **71**, 87 (1987).
[28] J. E. Tibbals, R. J. Nelmes, G. J. McIntyre, J. Phys. C **15**, 37 (1982).
[29] W. P. Mason, B. T. Matthias, Phys. Rev. **88**, 477 (1952).
[30] М. Амин, Б. А. Струков, Физ. твёрд. тела **12**, 2035 (1970).
[31] R. J. Nelmes, W. F. Kuhs, C. J. Howard, J. E. Tibbals, T. W. Ryan, J. Phys. C **18**, L711 (1985).

EXTERNAL PRESSURE INFLUENCE ON PHASE TRANSITION AND PHYSICAL PROPERTIES OF DADP–TYPE ANTIFERROELECTRICS

R. R. Levitskii, I. R. Zachek, A. P. Moina
Institute for Condensed Matter Physics of the Ukrainian Nat. Acad. Sci.
1 Svientsitskii Str., Lviv, UA–290011, Ukraine

Within the antiferroelectric version of the earlier proposed model for a DKDP–type strained crystal we analyze the effects of external pressures on a DADP crystal. In the four–particle cluster approximation we calculate free energy and find the equation for the transition temperature and the explicit expressions for transverse and longitudinal dielectric permittivities and specific heat as functions of pressure. A set of theory parameters providing the best fit to the available experimental data is found. It is predicted that the uniaxial σ_3 stress must influence the physical properties of the considered crystal much stronger than the hydrostatic ones. We show that it is possible to describe the pressure effects on the antiferroelectric DADP and ferroelectric DKDP crystals within the same model.