

## ВПЛИВ НАПРУГИ ЗСУВУ $\sigma_6$ НА ФАЗОВИЙ ПЕРЕХІД І ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ ТИПУ $KD_2PO_4$

І. В. Стасюк<sup>1</sup>, Р. Р. Левицький<sup>1</sup>, І. Р. Зачек<sup>2</sup>, А. П. Моїна<sup>1</sup>, А. С. Дуда<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Інститут фізики конденсованих систем НАН України,  
вул. Свенціцького, 1, Львів, 79011, Україна

<sup>2</sup>Державний університет "Львівська політехніка",  
вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна

(Отримано 10 лютого 2000 р.)

У наближенні чотиричастинкового кластера в рамках моделі протонного впорядкування досліджено вплив зсувної напруги  $\sigma_6$  на фазовий перехід, статичні діелектричні, пружні, п'єзоелектричні та теплові властивості дейтерованих сегнетоелектриків типу  $KD_2PO_4$ . Наведено спрощений варіант моделі деформованого кристала, коли нехтується зумовленим деформацією  $\epsilon_6$  розщепленням енергій верхніх і нижніх та однократно йонізованих дейтронних конфігурацій. Розраховано термодинамічні потенціали та фізичні характеристики кристалів при наявності напруги  $\sigma_6$ , знайдено набір значень параметрів теорії, які забезпечують задовільний опис наявних експериментальних даних. Показано, що експериментальні дані для температурних залежностей ряду діелектричних, пружних, п'єзоелектричних і теплових характеристик кристалів за відсутності зовнішньої напруги можливо кількісно описати і при нехтуванні розщепленням енергій верхніх/нижніх дейтронних конфігурацій, а передбачені у двох варіантах моделі ефекти, зумовлені напругою  $\sigma_6$ , є подібними.

**Ключові слова:** зсувна напруга, KDP, п'єзоэффект, фазовий перехід.

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

### І. ВСТУП

Мишло понад шістдесят років з часу відкриття сегнетоелектричних властивостей кристалу  $KH_2PO_4$ . Найпомітнішою особливістю розвитку фізики сегнетоактивних кристалів сім'ї  $KH_2PO_4$  є тісна взаємодія теорії з експериментом, яка вважається важливим джерелом досягнутого в наш час прогресу в мікроскопічному розумінні їхніх властивостей. Вельми важливими з цієї точки зору є праці, присвячені дослідженню впливу зовнішніх гідростатичного та одновісних тисків на фізичні властивості цієї сім'ї кристалів. Прикладання тиску до кристала викликає зміни у внутрішній структурі системи, при цьому змінюються молекулярні потенціали кристала, а тим самим і його діелектричні та теплові властивості. Окрім того, механічні напруги приводять до прояву п'єзоелектричних властивостей кристала, що дає змогу вивчати у взаємному зв'язку електричні, механічні й теплові характеристики.

Мікроскопічна модель деформованого сегнетоелектричного кристала типу  $KH_2PO_4$ , що знаходиться під дією тиску довільної симетрії, була запропонована в працях [1–3]. Згідно з цією моделлю прикладання зовнішніх механічних напруг спричиняє появу додаткового внутрішнього поля, лінійного за деформаціями та (у випадку діагональних компонент тензора напруги) середніми значеннями псевдоспінів. Вивчено вплив напруг різних симетрій на енергії дейтронних конфігурацій. У цих працях також досліджено вплив напруги  $\sigma_{12} = \sigma_{xx} - \sigma_{yy}$  на температуру переходу в сегнетоелектричну фазу, розглянуто зв'язок між прикладеною напругою  $\sigma_{xx} - \sigma_{yy}$  і викликованою нею деформацією  $\epsilon_{12} = \epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}$  з урахуванням перерозподілу дейтронів між мінімумами на водневих зв'язках. Показано, що напруга  $\sigma_{12}$  може приводити до переходу кристала в моноклінну фазу.

У працях [4,5] на основі моделі, запропонованої в [1–3], у кластерному наближенні з урахуванням короткосяжних і далекосяжних взаємодій та напруги  $\sigma_{12}$  розраховано і досліджено діелектричні, п'єзоелектричні й теплові характеристики  $KD_2PO_4$ , проведено детальний числовий аналіз отриманих результатів.

Вплив гідростатичного і одновісного  $p = -\sigma_3$  тисків на фізичні властивості кристала  $KD_2PO_4$  вивчено в працях [6–8]. Показано, що при належному виборі параметрів теорії має місце задовільний опис експериментальних результатів для баричних залежностей спонтанної поляризації, поздовжньої діелектричної проникності та температури фазового переходу. На основі стохастичної моделі Глаубера [9] отримано вирази для дійсної і уявної частин поздовжньої діелектричної проникності кристала  $KD_2PO_4$  і проведено розрахунок їхньої температурної і частотної залежностей при різних значеннях гідростатичного тиску.

Важливим є розгляд впливу зсувної напруги в площині XY під кутом  $\pi/4$  до осей, які направлені вздовж водневих зв'язків. При цьому виникає деформація  $\epsilon_6 = \epsilon_{xy}$ , яка перетворюється за незвідним зображенням  $B_2$ . За цим же зображенням перетворюється поляризація  $P_3$  і, таким чином, зовнішня напруга  $\sigma_6 = \sigma_{xy}$  діє подібно до електричного поля  $E_3$ . Важ-

лівість цього дослідження зумовлена і тим, що виникнення спонтанної поляризації в  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  супроводжується спонтанним зсувом  $\varepsilon_6$ .

Уперше врахування ефектів, пов'язаних зі спонтанною деформацією, і спроба опису поведінки пружних і п'єзоелектричних характеристик  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  були здійснені в [10] у рамках моделі Слетера. У ній усі особливості температурних залежностей цих характеристик приписували розщепленню енергії основного стану, а саме, енергії верхніх і нижніх конфігурацій.

У нашій попередній праці [11] здійснено послідовний мікроскопічний опис поведінки дейтерованих кристалів типу  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  під дією напруги  $\sigma_6$  у рамках моделі протонного впорядкування з урахуванням далекосяжних та короткосяжних взаємодій. Отримано хороше узгодження теоретичних результатів для діелектричних, пружних і п'єзоелектричних характеристик кристалів, пов'язаних із деформацією  $\varepsilon_6$  (п'єзоелектричних сталей  $d_{36}$ ,  $e_{36}$ ,  $h_{36}$ , а також пружних сталей  $c_{66}^P$ ,  $c_{66}^E$  і податливостей  $s_{66}^P$ ,  $s_{66}^E$ , діелектричної проникності  $\varepsilon_{33}$ ) з експериментальними даними [12–17]. Послідовне врахування зміни симетрії системи деформацією  $\varepsilon_6$  виявило, що така деформація приводить до розщеплення енергій дейтронних конфігурацій, зокрема до розщеплення найнижчого рівня — верхніх та нижніх конфігурацій, а також енергій бічних та однократно йонізованих конфігурацій. Розщеплення верхніх (нижніх) та йонізованих конфігурацій викликає появу в гамільтоніані короткосяжних взаємодій одно- та тричастинкових доданків. Числові розрахунки фізичних характеристик показали, що, лише намагаючись отримати хороший опис експериментальних даних, неможливо встановити величину розщеплення верхніх та нижніх конфігурацій  $\delta_{s6}$ , оскільки при збереженні пев-

ного співвідношення між  $\delta_{s6}$  та величиною п'єзоелектричного молекулярного внутрішнього поля  $\psi_6$  [1–3] узгодження з експериментом отримується в досить широкому інтервалі значень  $\delta_{s6}$ .

У цій праці ми наведемо спрощений варіант моделі, що використовується для опису впливу напруги зсуву  $\sigma_6$  на фазовий перехід і фізичні властивості дейтерованих сегнетоелектричних кристалів сім'ї  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ , у якому буде знехтовано розщепленням верхніх (нижніх) та йонізованих конфігурацій. Ми покажемо, що належний опис експериментальних даних для температурної поведінки п'єзоелектричних сталей  $d_{36}$ ,  $e_{36}$ ,  $h_{36}$ , а також пружних сталей  $c_{66}^P$ ,  $c_{66}^E$  і податливостей  $s_{66}^P$ ,  $s_{66}^E$ , діелектричної проникності  $\varepsilon_{33}$  [12–17] отримується при врахуванні лише розщеплення бічних конфігурацій та п'єзоелектричних внутрішніх полів.

## II. ГАМІЛЬТОНІАН КРИСТАЛА

Розглянемо систему дейтронів, що рухаються на водневих зв'язках у дейтерованих сегнетоелектриках типу  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ . Примітивна комірка такого кристала складається з двох тетраедрів  $\text{PO}_4$  разом з чотирма водневими зв'язками, що належать до одного з них (тетраедра типу “А”); водневі зв'язки, які підходять до другого тетраедра (типу “В”), належать чотирьом найближчим структурним елементам, що його оточують. Гамільтоніан системи з урахуванням короткосяжних і далекосяжних взаємодій за наявності напруги зсуву  $\sigma_6 = \sigma_{xy}$  кристала в площині  $(a, b)$ , коли виникає деформація  $\varepsilon_6 = \varepsilon_{xy}$  і при накладанні зовнішнього електричного поля  $E_3$ , направленого вздовж сегнетоелектричної осі  $c$ , має такий вигляд:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \frac{\bar{v}N}{2} c_{66}^{E0} \varepsilon_6^2 - \bar{v}N c_{36}^0 E_3 \varepsilon_6 - \frac{\bar{v}N}{2} \chi_{33}^0 E_3^2 + \frac{1}{2} \sum_{q'f'qf} J_{ff'}(qq') \frac{\langle \sigma_{qf} \rangle}{2} \frac{\langle \sigma_{q'f'} \rangle}{2} - \sum_{qf} [2\mu F + \mu_3 E_3] \frac{\sigma_{qf}}{2} \\ & + \sum_{\substack{q_1 q_2 \\ q_3 q_4}} \left\{ \frac{1}{2} \sum_{ff'} V_{ff'} \frac{\sigma_{q_1 f}}{2} \frac{\sigma_{q_2 f'}}{2} + \Phi \frac{\sigma_{q_1 1}}{2} \frac{\sigma_{q_2 2}}{2} \frac{\sigma_{q_3 3}}{2} \frac{\sigma_{q_4 4}}{2} \right\} \\ & \times \{ \delta_{\mathbf{R}_{q_1}, \mathbf{R}_{q_2}} \delta_{\mathbf{R}_{q_1}, \mathbf{R}_{q_3}} \delta_{\mathbf{R}_{q_1}, \mathbf{R}_{q_4}} + \delta_{\mathbf{R}_{q_1} + \mathbf{r}_2, \mathbf{R}_{q_2}} \delta_{\mathbf{R}_{q_1} + \mathbf{r}_3, \mathbf{R}_{q_3}} \delta_{\mathbf{R}_{q_1} + \mathbf{r}_4, \mathbf{R}_{q_4}} \}. \end{aligned} \quad (2.1)$$

Перші три доданки в правій частині (2.1) відповідають тій частині пружної, п'єзоелектричної та електричної енергії, яка приписується ґратці важких йонів і не залежить від розміщення дейтронів на водневих зв'язках ( $c_{66}^{E0}$ ,  $c_{36}^0$ ,  $\chi_{33}^0$  — “затравочні” пружна стала, коефіцієнт п'єзоелектричної напруги і діелектрична сприйнятливості відповідно).  $\bar{v} = v/k_B$ ,  $v$  — об'єм елементарної комірки,  $k_B$  — стала Больцмана,  $\mu_3$  — поздовжній ефективний дипольний момент примітивної

комірки кристала.  $2\mu F_f$  — внутрішні поля, які включають у себе, по-перше, ефективну далекосяжну взаємодію між дейтронами (враховану в наближенні молекулярного поля), що охоплює і непряму взаємодію дейтронів через коливання ґратки, та, по-друге, додаткові внутрішні поля, пов'язані з деформацією  $\varepsilon_6$  [3]:

$$2\mu F = 2\nu_c \eta - 2\psi_6 \varepsilon_6, \quad (2.2)$$

де  $\psi_6$  — т.зв. деформаційний потенціал, а

$$\eta = \langle \sigma_{q1} \rangle = \langle \sigma_{q2} \rangle = \langle \sigma_{q3} \rangle = \langle \sigma_{q4} \rangle,$$

— середнє оператора  $z$ -компоненти квазіспіну  $\sigma_{qf}$  дейтрона, який знаходиться в  $q$ -ій комірці на  $f$ -ому зв'язку ( $\sigma_{qf} = \pm 1$ ),

$$\nu_c = \frac{J_{11} + 2J_{12} + J_{13}}{4},$$

а  $J_{ff'} = \sum_{\mathbf{R}_q - \mathbf{R}_{q'}} J_{ff'}(qq')$  — фур'є-образ константи далекоюсяжних взаємодій між дейтронами.

Останній доданок у правій частині (2.1) описує короткосяжні конфігураційні взаємодії дейтронів поблизу тетраєдрів типу "А" і типу "В" (перший і другий добутки  $\delta$ -функцій відповідно);  $\mathbf{r}_f$  — радіус-вектор відносного положення дейтронного зв'язку в комірці. Параметри цих взаємодій звичайно вибирають так, щоб вони відтворювали енергетичні рівні моделі типу Слетера-Такагі — енергій дейтронних конфігурацій [18].

Як уже зазначалося, деформація  $\varepsilon_6$  приводить до розщеплення енергій дейтронних конфігурацій [11], зокрема до розщеплення найнижчого рівня — т.зв. верхніх та нижніх конфігурацій, а також енергій бічних та однократно йонізованих конфігурацій. Розщеплення верхніх (нижніх) та йонізованих конфігурацій викликає появу в гамільтоніані короткосяжних взаємодій одно- та тричастинкових доданків. У цій праці ми врахуємо лише те, що під впливом деформацій  $\varepsilon_6$  двочастинкові бічні конфігурації розділяються на дві групи з енергіями [1-3,11]

$$\varepsilon_a^\pm = \varepsilon_a \pm \delta_6 \varepsilon_6$$

( $\delta_6 \equiv \delta_{a6}$  згідно з позначеннями праці [11]), енергії інших конфігурацій вважаємо незмінними.

Фізичні властивості дейтерованих сегнетоелектриків типу  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  будемо розглядати в наближенні чотиричастинкового кластера. При наявності механічної напруги  $\sigma_6$  й електричного поля  $E_3$  відповідний кластерний гамільтоніан має такий вигляд:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{q4} = & - \sum_f \frac{z_6 \sigma_{qf}}{\beta} \frac{\sigma_{qf}}{2} + (V + \delta_6 \varepsilon_6) \left[ \frac{\sigma_{q1} \sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} + \frac{\sigma_{q3} \sigma_{q4}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} \right] \\ & + (V - \delta_6 \varepsilon_6) \left[ \frac{\sigma_{q2} \sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q4} \sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q1}}{2} \right] \\ & + U \left[ \frac{\sigma_{q1} \sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q2} \sigma_{q4}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} \right] + \Phi \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2}. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Тут використано такі позначення:

$$z_6 = \beta[-\Delta_6 + 2\mu F + \mu_3 E_3], \quad (2.4)$$

а також

$$\begin{aligned} V = & -\frac{1}{2}w_1, \quad U = \frac{1}{2}w_1 - \varepsilon, \quad \Phi = 4\varepsilon + 2w_1 - 8w, \\ \varepsilon = & \varepsilon_a - \varepsilon_s, \quad w = \varepsilon_1 - \varepsilon_s, \quad w_1 = \varepsilon_0 - \varepsilon_s, \end{aligned}$$

де  $\varepsilon_s, \varepsilon_a, \varepsilon_1, \varepsilon_0$  — енергії дейтронних конфігурацій.

Виходячи з умови рівності середніх значень псевдоспінів, розрахованих із чотиричастинковим (2.3) та одночастинковими,

$$\hat{H}_{qf} = -\frac{\beta \Delta_6 + z_6 \sigma_{qf}}{\beta} \frac{\sigma_{qf}}{2},$$

гамільтоніянами, виключимо параметр  $\Delta_6$  і знайдемо середнє  $\eta = \langle \sigma_{qf} \rangle$ . Маємо

$$\eta = \frac{m}{D_6}, \quad (2.5)$$

де

$$\begin{aligned} m = & \sinh 2z_6 + 2b \sinh z_6, \\ D_6 = & \cosh 2z_6 + 4b \cosh z_6 + d + ac_6 + a/c_6, \end{aligned}$$

а

$$\begin{aligned} z_6 = & \frac{1}{2} \ln \frac{1+\eta}{1-\eta} + \beta \nu_c \eta - \beta \psi_6 \varepsilon_6 + \frac{\beta \mu_3 E_3}{2}, \\ a = & \exp(-\beta \varepsilon), \quad b = \exp(-\beta w), \\ d = & \exp(-\beta w_1), \quad c_6 = \exp(-\beta \delta_6 \varepsilon_6). \end{aligned}$$

### III. ПРУЖНІ, П'ЄЗОЕЛЕКТРИЧНІ Й ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ ТИПУ $\text{KD}_2\text{PO}_4$ ЗА НАЯВНОСТІ МЕХАНІЧНОЇ НАПРУГИ $\sigma_6$

Вплив механічної напруги  $\sigma_6$  на властивості сегнетоелектриків типу  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  будемо вивчати, використовуючи термодинамічний потенціал у розрахунку на одну примітивну комірку, який у наближенні чотиричастинкового кластера отримано в такому вигляді:

$$\begin{aligned} g_{1E} = & \frac{\bar{v}}{2} c_{66}^E \varepsilon_6^2 - \bar{v} \varepsilon_{36}^0 \varepsilon_6 E_3 - \frac{\bar{v}}{2} \chi_{33}^{\varepsilon_0} E_3^2 + 2T \ln 2 \\ & + 2\nu_c \eta^2 - 2T \ln[1 - \eta^2] - 2T \ln D_6 - \bar{v} \sigma_6 \varepsilon_6. \end{aligned} \quad (3.1)$$

Зауважимо, що з умови екстремуму  $g_{1E}$

$$\frac{\partial g_{1E}}{\partial \eta} = 0$$

випливає рівняння (2.5).

З умов термодинамічної рівноваги

$$\frac{1}{\bar{v}} \left( \frac{\partial g_{1E}}{\partial \varepsilon_6} \right)_{E_3, \sigma_6} = 0, \quad \frac{1}{\bar{v}} \left( \frac{\partial g_{1E}}{\partial E_3} \right)_{\sigma_6} = -P_3$$

отримуємо

$$\sigma_6 = c_{66}^{E0} \varepsilon_6 - \varepsilon_{36}^0 E_3 + \frac{4\psi_6}{\bar{v}} \frac{m}{D_6} + \frac{2\delta_6}{\bar{v}} \frac{ac_6 - a/c_6}{D_6}, \quad (3.2)$$

$$P_3 = \varepsilon_{36}^0 \varepsilon_6 + \chi_{33}^{\varepsilon 0} E_3 + 2 \frac{\mu_3}{v} \frac{m}{D_6}. \quad (3.3)$$

З (3.3) знаходимо

$$E_3 = -h_{36}^0 \varepsilon_6 + k_{33}^{\varepsilon 0} \left( P_3 - 2 \frac{\mu_3}{v} \frac{m}{D_6} \right), \quad (3.4)$$

де  $h_{36}^0 = \varepsilon_{36}^0 / \chi_{33}^{\varepsilon 0}$ ,  $k_{33}^{\varepsilon 0} = 1 / \chi_{33}^{\varepsilon 0}$ . Підставивши вираз (3.4) у (3.2), отримуємо

$$\begin{aligned} \sigma_6 = c_{66}^{P0} \varepsilon_6 - h_{36}^0 \left( P_3 - 2 \frac{\mu_3}{v} \frac{m}{D_6} \right) \\ + \frac{4\psi_6}{\bar{v}} \frac{m}{D_6} + \frac{2\delta_6}{\bar{v}} \frac{ac_6 - a/c_6}{D_6}, \end{aligned} \quad (3.5)$$

де  $c_{66}^{P0} = c_{66}^{E0} + \varepsilon_{36}^0 h_{36}^0$ . Вирази (3.4) і (3.5) можна одержати і використовуючи вільну енергію  $f$

$$\frac{1}{\bar{v}} \left( \frac{\partial f}{\partial \varepsilon_6} \right)_{P_3} = \sigma_6, \quad \frac{1}{\bar{v}} \left( \frac{\partial f}{\partial P_3} \right)_{\varepsilon_6} = E_3,$$

де

$$\begin{aligned} f = g_{1E} - \bar{v} P_3 E_3 = \frac{\bar{v}}{2} c_{66}^{P0} \varepsilon_6^2 - \bar{v} h_{36}^0 \varepsilon_6 P_3 \\ + \frac{\bar{v}}{2} k_{33}^{\varepsilon 0} \left[ P_3^2 - \left( 2 \frac{\mu_3}{v} \eta \right)^2 \right] + 2T \ln \frac{2}{[1 - \eta^2] D_6} + 2\nu_c \eta^2. \end{aligned} \quad (3.6)$$

З (3.2) отримуємо вираз для перенормованої пружної сталої при постійному полі

$$\begin{aligned} c_{66}^E = \left( \frac{\partial \sigma_6}{\partial \varepsilon_6} \right)_{E_3} = c_{66}^{E0} + \frac{8\eta \varkappa_6 \psi_6 \delta_6 - 8\varkappa_6^c \psi_6^2}{\bar{v} T (D_6 - 2\varkappa_6^c \varphi_6^c)} \\ - \frac{2(ac_6 + a/c_6) \delta_6^2}{\bar{v} T D_6} \\ + \frac{2\varkappa_6^2 \delta_6^2 D_6 - 2\varphi_6^c (\cosh 2z_6 + b \cosh z_6)}{\bar{v} T D_6 (D_6 - 2\varkappa_6^c \varphi_6^c)}. \end{aligned}$$

Тут уведено такі позначення:

$$\varkappa_6^c = \cosh 2z_6 + b \cosh z_6 - \eta m, \quad \varkappa_6 = ac_6 - \frac{a}{c_6},$$

$$\varphi_6^c = \frac{1}{1 - \eta^2} + \beta \nu_c,$$

Використовуючи рівняння (3.2)–(3.5) та відомі спів-

відношення між пружними, діелектричними й п'єзоелектричними характеристиками кристала, знаходимо:

коефіцієнт п'єзоелектричної напруги  $\varepsilon_{36}$ :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{36} = - \left( \frac{\partial \sigma_6}{\partial E_3} \right)_{\varepsilon_6} = \left( \frac{\partial P_3}{\partial \varepsilon_6} \right)_{E_3} \\ = \varepsilon_{36}^0 - \frac{\mu_3}{v} \frac{2}{T} \frac{2\varkappa_6^c \psi_6 - \eta \varkappa_6 \delta_6}{D_6 - 2\varkappa_6^c \varphi_6^c}, \end{aligned} \quad (3.7)$$

діелектричну сприйнятливість при  $\varepsilon = \text{const}$ :

$$\chi_{33}^{\varepsilon} = \left( \frac{\partial P_3}{\partial E_3} \right)_{\varepsilon_6} = \chi_{33}^{\varepsilon 0} + \bar{v} \frac{\mu^2}{v^2} \frac{1}{T} \frac{2\varkappa_6^c}{D_6 - 2\varkappa_6^c \varphi_6^c}, \quad (3.8)$$

константу п'єзоелектричної напруги  $h_{36}$ :

$$h_{36} = - \left( \frac{\partial E_3}{\partial \varepsilon_6} \right)_{P_3} = - \left( \frac{\partial \sigma_6}{\partial P_3} \right)_{\varepsilon_6} = \frac{\varepsilon_{36}}{\chi_{33}^{\varepsilon}}, \quad (3.9)$$

коефіцієнт п'єзоелектричної деформації

$$d_{36} = \left( \frac{\partial P_3}{\partial \sigma_6} \right)_{E_3} = \frac{h_{36}}{c_{66}^P k_{33}^{\varepsilon} - h_{36}^2} = \frac{\varepsilon_{36}}{c_{66}^P - \varepsilon_{36} h_{36}}, \quad (3.10)$$

податливість при постійному полі:

$$s_{66}^E = \left( \frac{\partial \varepsilon_6}{\partial \sigma_6} \right)_{E_3} = \frac{1}{c_{66}^P - \varepsilon_{36} h_{36}} = \frac{1}{c_{66}^E}, \quad (3.11)$$

константу п'єзоелектричної деформації:

$$g_{36} = - \left( \frac{\partial E_3}{\partial \sigma_6} \right)_{P_3} = \frac{h_{36}}{c_{66}^E + \varepsilon_{36} h_{36}} = \frac{h_{36}}{c_{66}^P}, \quad (3.12)$$

діелектричну сприйнятливість при  $\sigma_6 = \text{const}$

$$\chi_{33}^{\sigma} = \left( \frac{\partial P_3}{\partial E_3} \right)_{\sigma_6} = \chi_{33}^{\varepsilon} + \varepsilon_{36} d_{36} \quad (3.13)$$

та податливість при постійній поляризації

$$s_{66}^P = \left( \frac{\partial \varepsilon_6}{\partial \sigma_6} \right)_{P_3} = \frac{1}{c_{66}^P}, \quad (3.14)$$

де

$$c_{66}^P = c_{66}^E + \varepsilon_{36} h_{36} \quad (3.15)$$

— пружна стала при постійній поляризації.

**ІV. ВПЛИВ МЕХАНІЧНОЇ НАПРУГИ  $\sigma_6$  НА ТЕПЛОВІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ ТИПУ  $\text{KD}_2\text{PO}_4$**

Молярна ентропія дейтронної підсистеми кристалів типу  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  при прикладанні механічної напруги  $\sigma_6$  має такий вигляд:

$$S_6 = -\frac{R}{2} \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_{P_3, \varepsilon_6} \quad (4.1)$$

$$= R \left\{ \ln \frac{2}{[1 - \eta^2] D_6} + 2T \varphi_6^T \eta + \frac{M_6}{D_6} \right\},$$

де  $R$  — універсальна газова стала, а

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

$$M_6 = \frac{4bw \cosh z_6 + dw_1}{T} + \frac{ac_6}{T} (\varepsilon + \delta_6 \varepsilon_6) + \frac{a}{c_6 T} (\varepsilon - \delta_6 \varepsilon_6).$$

Молярну теплоємність дейтронної підсистеми кристала типу  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  при постійній нарузі обчислюємо, диференціюючи ентропію

$$\Delta C_6^\sigma = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_\sigma = \Delta C_6^\varepsilon + q_6^P \alpha_6, \quad (4.2)$$

де  $\Delta C_6^\varepsilon$  — молярна теплоємність при постійній деформації

$$\Delta C_6^\varepsilon = q_6^{P, \varepsilon} + q_6^\varepsilon p_6^\sigma. \quad (4.3)$$

Використовуючи вираз для ентропії (4.1), отримуємо

$$q_6^\varepsilon = \left( \frac{\partial S_6}{\partial P_3} \right)_{\varepsilon_6, T} = \frac{v}{\mu_3} \frac{RT}{D_6} \varphi_6^c \{ 2\kappa_6^c T \varphi_6^T + [q_6 - \eta M_6] \},$$

а також  $q_6^{P, \varepsilon}$  — теплоту поляризації при заданому  $\varepsilon_6$  і  $q_6^P$  — теплоту деформації при заданому  $P_3$

$$q_6^{P, \varepsilon} = \left( \frac{\partial S_6}{\partial T} \right)_{P_3, \varepsilon_6} = \frac{R}{D_6} \left\{ 2T \varphi_6^T [2\kappa_6^c T \varphi_6^T + 2(q_6 - \eta M_6)] + N_6 - \frac{M_6^2}{D_6} \right\},$$

$$q_6^P = \left( \frac{\partial S_6}{\partial \varepsilon_6} \right)_{P_3, T} = \frac{R}{D_6} \left\{ 2T \varphi_6^T (\eta \kappa_6 \delta_6 - 2\kappa_6 \psi_6) + \frac{\kappa_6 M_6}{D_6} \delta_6 - 2[q_6 - \eta M_6] \psi_6 - \beta \delta_6 \left[ ac_6 (\varepsilon + \delta_6 \varepsilon_6) - \frac{a}{c_6} (\varepsilon - \delta_6 \varepsilon_6) \right] \right\},$$

де введено такі позначення:

$$N_6 = \frac{4bw^2 \cosh z_6 + dw_1^2 + ac_6 (\varepsilon + \delta_6 \varepsilon_6)^2 + ac_6^{-1} (\varepsilon - \delta_6 \varepsilon_6)^2}{T^2},$$

$$q_6 = 2b \frac{w}{T} \sinh z_6.$$

У (4.2) і (4.3)  $p_6^\sigma = (\partial P_3 / \partial T)_{\sigma, E_3}$  — піроелектричний коефіцієнт,  $\alpha_6 = (\partial \varepsilon_6 / \partial T)_\sigma$  — коефіцієнт теплового розширення, причому

$$p_6^\sigma = p_6^\varepsilon + e_{36} \alpha_6, \quad (4.4)$$

де

$$p_6^\varepsilon = \frac{\mu_3}{v} \frac{2 \kappa_6^c T \varphi_6^T + [q_6 - \eta M_6]}{D_6 - 2\kappa_6^c \varphi_6^c}, \quad (4.5)$$

а коефіцієнт теплового розширення має такий вигляд:

$$\alpha_6 = \frac{-p_6 + h_{36} p_6^\varepsilon}{c_{66}^E}, \quad (4.6)$$

де  $p_6 = (\partial \sigma_6 / \partial T)_{P_3, \varepsilon_6} = q_6^P$  — термічний тиск.

**V. ПОРІВНЯННЯ З ЕКСПЕРИМЕНТОМ. ОБГОВОРЕННЯ ОТРИМАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ**

Перш ніж перейти до обговорення запропонованої в попередніх розділах теорії, відзначимо, що ця теорія, строго кажучи, справедлива лише для повністю дейтерованих кристалів сім'ї  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ . Водночас експериментальні дані стосуються, в основному, чистих кристалів  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  і частково дейтерованих кристалів типу  $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  (див. [12–17]). Однак, як свідчить установленний на експерименті релаксаційний характер дисперсії компонент тензора діелектричної проникності в кристалах цього типу, мабуть,

тут має місце суттєве приглушення ефектів тунелювання короткосяжними взаємодіями [19,20]. Надалі будемо вважати, що, принаймі у випадку високих ступенів дейтерування, запропонована в попередніх розділах теорія справедлива і для частково дейтерованих кристалів  $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ .

У працях [21,22] шляхом порівняння теоретичних результатів з експериментальними для недеформованих кристалів типу  $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$  було знайдено оптимальні набори параметрів для цих кристалів, які забезпечують добре узгодження теоретичних результатів з експериментальними для їх термодинамічних і динамічних характеристик, зокрема спонтанної поляризації, теплоємності, статичних і динамічних діелектричних проникностей при атмосферному тиску.

У нашій праці будемо розглядати випадок високодейтерованого кристала з  $x = 0.89$  і  $T_{C0} = 210.8$  К (надалі скорочено  $KD_2PO_4$ ). У ролі мікропараметрів вибрані ті, що були знайдені в [21,22]. Отже,  $\epsilon = 88.3$  К,  $w = 788$  К,  $w_1 = \infty$ ,  $\mu_3 = 6.3$   $\mu\text{Кл}/\text{см}^2$ .

Для визначення деформаційних потенціалів і “затравочних” величин використаємо експериментальні дані праць [16,17], де наведені температурні залежності при  $\sigma_6 = 0$  коефіцієнта п’єзоелектричної деформації  $d_{36}$ , діелектричної сприйнятливості  $\chi_{33}$  і податливості  $s_{66}^E$ . Використовуючи співвідношення між діелектричними, пружними та п’єзоелектричними характеристиками кристала, за значеннями величин  $d_{36}$ ,  $\chi_{33}^\sigma$  і  $s_{66}^E$  можна розрахувати п’єзоелектричні сталі  $\epsilon_{36}$ ,  $h_{36}$ ,  $g_{36}$ , пружні характеристики  $c_{66}^P$ ,  $c_{66}^E$ ,  $s_{66}^P$  і діелектричну сприйнятливості  $\chi_{33}^\epsilon$ .

Оскільки коефіцієнт п’єзоелектричної напруги  $\epsilon_{36}$  при  $T > T_{C0}$  і  $\sigma_6 = 0$  визначається деформаційним потенціалом  $\psi_6$  і взаємодією  $\nu_c$  і ці ж величини входять у термодинамічний потенціал (3.1) і визначають температуру фазового переходу  $T_C$ , то їх ми знаходили з умови, щоб температура переходу при атмосферному тиску дорівнювала  $T_C = 210.8$  К і щоб при цій температурі збігались експериментальні й теоретичні значення  $\epsilon_{36}$ . У попередній праці [11] було показано, що задовільний опис  $\epsilon_{36}$ , а також  $s_{66}^E$  і  $\chi_{33}^\sigma$  отримується, якщо між  $\psi_6$  та параметром розщеплення енергій верхніх та нижніх конфігурацій  $\delta_{s6}$  виконується таке співвідношення:

$$\delta_{s6} \approx 325 + 2\psi_6 \exp\left(-\frac{w}{T_{C0}}\right). \quad (5.7)$$

У нашому випадку  $\delta_{s6} = 0$ , і  $\psi_6 = -158$  К. Відповідно  $\nu_c = 35.776$  К. Відзначимо, що прийняте в цій праці значення параметра далекодії  $\nu_c$  значно менше, ніж у теоріях, де не було враховано спонтанної деформації.

“Зародкові” пружна стала  $c_{66}^{E0}$  і деформаційний потенціал  $\delta_6$  вибрано такими, щоб при  $\sigma_6 = 0$  були рівними експериментальне й теоретичне значення  $c_{66}^E$  при  $T = 293$  К і температурний хід кривої  $c_{66}^E$  відповідав експериментальному. Отримано, що  $\delta_6 = 1750$  К

і  $c_{66}^{E0} = 7.0 \cdot 10^{10}$  дн/см<sup>2</sup>. “Зародкові”  $\epsilon_{36}^0$  і  $\chi_{33}^{\epsilon 0}$  відповідають значенням  $\epsilon_{36}$  і  $\chi_{33}^\epsilon$  при високих температурах:  $\epsilon_{36}^0 = 0.42 \cdot 10^4$  СГСЕ<sub>q</sub>/см<sup>2</sup> і  $\chi_{33}^{\epsilon 0} = 0.4$ . Зауважимо, що ці значення параметрів  $c_{66}^{E0}$ ,  $\delta_6$ ,  $\epsilon_{36}^0$  і  $\chi_{33}^{\epsilon 0}$  є такими ж, як і в моделі [11], де було враховано розщеплення енергій верхніх і нижніх конфігурацій.

Для визначення параметра порядку  $\eta$  і деформації  $\epsilon_6$  ми мінімізували термодинамічний потенціал  $g_1$  при  $E_3 = 0$  за параметром порядку  $\eta$  і знаходили деформацію  $\epsilon_6$  з рівняння (3.2).

Розглянемо спочатку випадок нульової напруги  $\sigma_6$  та нульового поля  $E_3$ . На рис. 1 показано, як запропонована теорія описує температурну поведінку фізичних характеристик кристала, пов’язаних із деформацією  $\epsilon_6$  при атмосферному тиску. Як бачимо, у параелектричній фазі теоретичні результати добре узгоджуються з експериментальними даними. Неузгодження передбачень теорії з експериментом у впорядкованій фазі можна пов’язати з немонодомізованістю зразків в експерименті та ефектами, з цим пов’язаними — рухом доменних стінок тощо, тоді як теорія описує ідеальну однодоменну модель.

Податливість  $s_{66}^E$  при  $T \rightarrow T_C$  аномально зростає, а пружна стала  $c_{66}^E$  в точці Кюрі падає до нуля. Пружна стала  $c_{66}^P$  при  $T < T_C$  з ростом температури не змінюється, при  $T = T_C$  дещо зменшується і в парафазі незначно зростає. Це узгоджується з висновками праці [24], де показано, що фазовий перехід у  $KH_2PO_4$  не впливає на величину  $c_{66}^P$ .

Температурні залежності коефіцієнта п’єзоелектричної деформації  $d_{36}$  і коефіцієнта п’єзоелектричної напруги  $\epsilon_{36}$  та діелектричні проникності вільного ( $\epsilon_{33}^\sigma$ ) і затиснутого ( $\epsilon_{33}^\epsilon$ ) кристала при  $\sigma_6 = 0$  теж мають особливості. При  $T \rightarrow T_C$  ці величини аномально зростають; у сегнетоелектричній фазі теорія передбачає їх різке зменшення, значно швидше, ніж у парафазі.

Температурний хід константи п’єзоелектричної напруги  $h_{36}$  і константи п’єзоелектричної деформації  $g_{36}$  при  $\sigma_6 = 0$  не має значних особливостей при сегнетоелектричному переході (лише невеликі стрибки в точці переходу); тому ці величини називають “істинними” п’єзоелектричними константами кристала.

Як видно, навіть без урахування розщеплення верхніх/нижніх дейтронних конфігурацій можна отримати задовільний опис температурної поведінки всіх діелектричних, п’єзоелектричних і пружних характеристик  $KD_2PO_4$ , пов’язаних з деформацією  $\epsilon_6$ , за винятком  $h_{36}$  і  $g_{36}$ , температурний хід яких у цьому випадку описано дещо гірше, ніж у моделі [11].

Перейдемо тепер до розгляду впливу напруги  $\sigma_6$  на фазовий перехід у кристалі. Оскільки як  $\sigma_6$ , так і електричне поле  $E_3$  для кристалів типу  $KD_2PO_4$  є зовнішніми полями, спряженими до параметра порядку, очікується, що ефекти, викликані дією напруги  $\sigma_6$  та поля  $E_3$ , в цих кристалах будуть якісно однаковими.

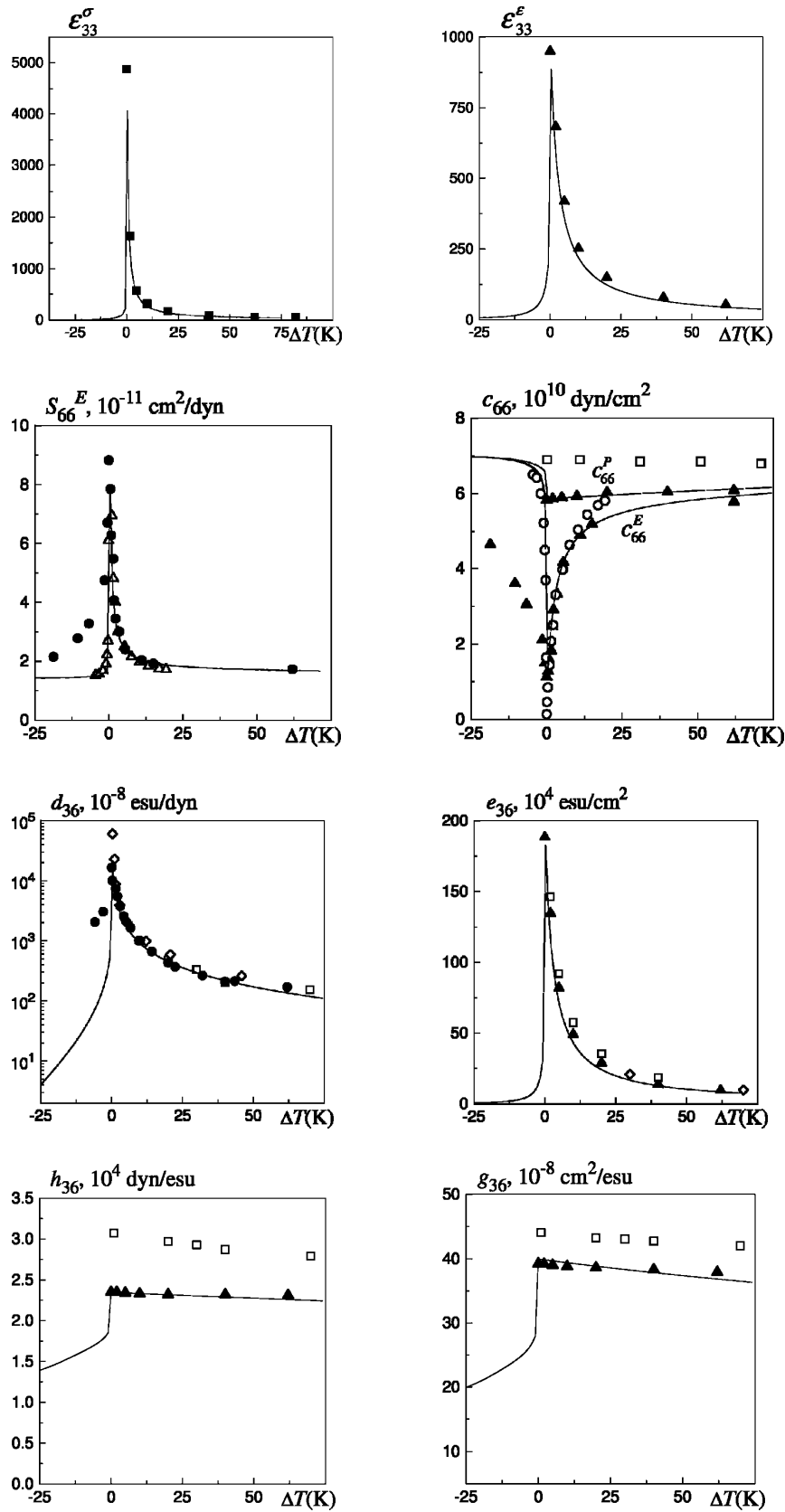


Рис. 1. Температурні залежності пов'язаних з деформацією  $\epsilon_6$  фізичних характеристик кристалів. Лінії та чорні значки відповідають дейтерованому  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ ; світлі значки, які відповідають чистому  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , наведені для порівняння. Експериментальні точки взято з праць  $\square$  — [12];  $\diamond$  — [13,14];  $\circ$  — [15];  $\blacksquare$  — [16];  $\bullet$  — [17];  $\triangle$  і  $\blacktriangle$  перераховано на підставі рівнянь (3.7) — (3.13) з використанням експериментальних даних праць [12,15] і [16,17] відповідно.

Проаналізуємо спочатку вплив напруги  $\sigma_6$  на термодинамічний потенціал  $g_{1E}$ . Поведінка  $g_{1E}$  при нульовій напрузі  $\sigma_6$  і нульовому полі  $E_3$  є характерною для фазового переходу I роду: нижче від точки переходу  $g_{1E}$  має три мінімуми — один при  $\eta = 0$  і два при  $\pm\eta \neq 0$ . Останні два мають однакову глибину і є нижчими, ніж при  $\eta = 0$ . При  $T = T_C$  усі мінімуми є однакової глибини (умова на температуру фазового переходу), а при  $T > T_C$  центральний мінімум стає найглибшим. При достатньо високих температурах мінімуми  $g_{1E}$  при  $\eta \neq 0$  зникають узагалі.

За наявності напруги  $\sigma_6$  залежність  $g_{1E}(\eta)$  стає асиметричною, менші значення термодинамічного потенціалу є при тих значеннях параметра порядку, знак яких збігається зі знаком напруги. Криві  $g_{1E}(\eta)$  при напругах протилежного знака і однакової абсолютної величини є дзеркально симетричними. Відзначимо, що характер залежності термодинамічного потенціалу  $g_{1E}$  від параметра порядку  $\eta$  визначається не наявністю розщеплення енергій короткосяжних взаємодій, а асиметрією залежності  $g_{1E}(\varepsilon_6)$  (і як наслідок  $g_{1E}(\eta)$ ). Тому ці залежності в моделі праці [11] і в розглянутій моделі є аналогічними.

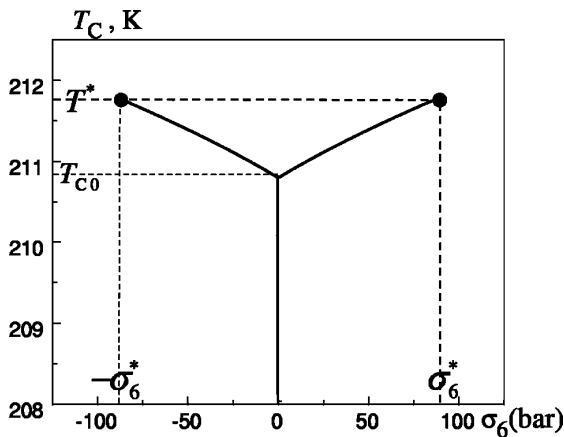


Рис. 2.  $T_C - \sigma_6$  фазова діаграма кристала  $KD_2PO_4$ .

Температура фазового переходу першого роду, при якій перетинаються гілки термодинамічного потенціалу, зростає з ростом напруги  $\sigma_6$ , причому значення  $\eta$  при  $T = T_C + 0$  зростає, а при  $T = T_C - 0$  зменшується, так що зменшується і величина стрибка параметра порядку  $\delta\eta$ . При деяких напрузі  $\sigma_6^*$  і температурі  $T^*$  стрибок  $\delta\eta$  обертається на нуль — має місце критична точка. Подальше підвищення напруги приводить до розмивання фазового переходу і плавної температурної залежності параметра порядку. Така поведінка характерна для фазового переходу першого роду в сегнетоелектриках, що знаходяться в зовнішньому електричному полі, напрямком якого збігається з напрямком спонтанної поляризації [23], і є абсолютно аналогічною до наведеної в [11] для  $KD_2PO_4$  в

моделі з розщепленням енергій верхніх/нижніх конфігурацій.

Відповідна  $T_C - \sigma_6$  фазова діаграма наведена на рис.2. Як видно, діаграма є симетричною щодо заміни  $\sigma_6 \rightarrow -\sigma_6$ . Зростання температури переходу в кристалі  $KD_2PO_4$  з напругою  $\sigma_6$  є практично лінійним зі швидкістю  $\partial T_C / \partial |\sigma_6| = 11.1$  К/кбар. Указано температури:  $T_{C0} = 210.8$  К — температура фазового переходу першого роду при  $\sigma_6 = 0$ ;  $T^* = 211.8$  К — температура критичної точки, що відповідає критичному тискові  $\sigma_6^* = 90$  бар.

Зауважимо, що для того, щоб експериментально спостерігати залежність температури фазового переходу від напруги  $\sigma_6$ , необхідно прикладати зовнішню напругу до *параелектричного* кристала і охолоджувати його нижче від точки переходу. За відсутності зовнішніх полів чи напруг у кристалі при його переході в упорядковану фазу з однаковою ймовірністю може виникнути додатна або від'ємна спонтанна деформація. Однак оскільки за наявності напруги  $\sigma_6$  мінімум термодинамічного потенціалу при  $\eta$  того ж знака, що і  $\sigma_6$ , є глибшим, ніж протилежний, знак деформації нижче від точки переходу буде збігатися зі знаком напруги (подібно, як напрямком поляризації в кристалі збігається з напрямком зовнішнього поля). Те ж саме буде і при прикладанні напруги до *спонтанно поляризованого й деформованого* кристала, якщо ця напруга індукує деформацію того ж знака, що і спонтанна деформація. Коли ж прикладати напругу до *спонтанно поляризованого й деформованого* кристала так, що знаки індукованої й спонтанної деформації є протилежними, то система при цьому опиняється не в абсолютному, а лише в локальному мінімумі потенціалу, тобто в метастабільному стані. Теоретично передбачити, коли відбудеться перехід системи в стабільний стан, що вимагає зміни знака деформації й напрямку поляризації, неможливо. Температура такого переходу буде суттєво залежати від умов проведення експерименту. Можна, однак, стверджувати, що вона не буде вищою від температури абсолютної нестійкості (точка, у якій зникає локальний мінімум, де знаходиться система), причому з ростом напруги  $\sigma_6$  температура абсолютної нестійкості спадає.

На рис. 3 наведено температурну і баричну залежності деформації  $\varepsilon_6$  та поляризації  $P_3$  при різних значеннях напруги  $\sigma_6$  і різних значеннях температури відповідно. Як видно, для цих величин характерна однакова поведінка зі зміною температури й напруги. Спонтанна деформація  $\varepsilon_6$  і поляризація  $P_3$  при  $\sigma_6 = 0$  в сегнетофазі з ростом температури незначно зменшуються, а при  $T = T_C$  стрибкоподібно спадають до нуля. Напруга  $\sigma_6$  індукує ненульові значення деформації  $\varepsilon_6$  і поляризації  $P_3$  в параелектричній фазі, причому стрибки цих величин при фазовому переході  $\Delta\varepsilon_6$  і  $\Delta P_3$  зменшуються і обертаються на нуль при  $\sigma_6 = \sigma_6^*$  і  $T = T^*$ . Зі зміною знака напруги знаки деформації  $\varepsilon_6$  і поляризації  $P_3$  змінюються на протилежні, а їхні абсолютні значення зберігаються.



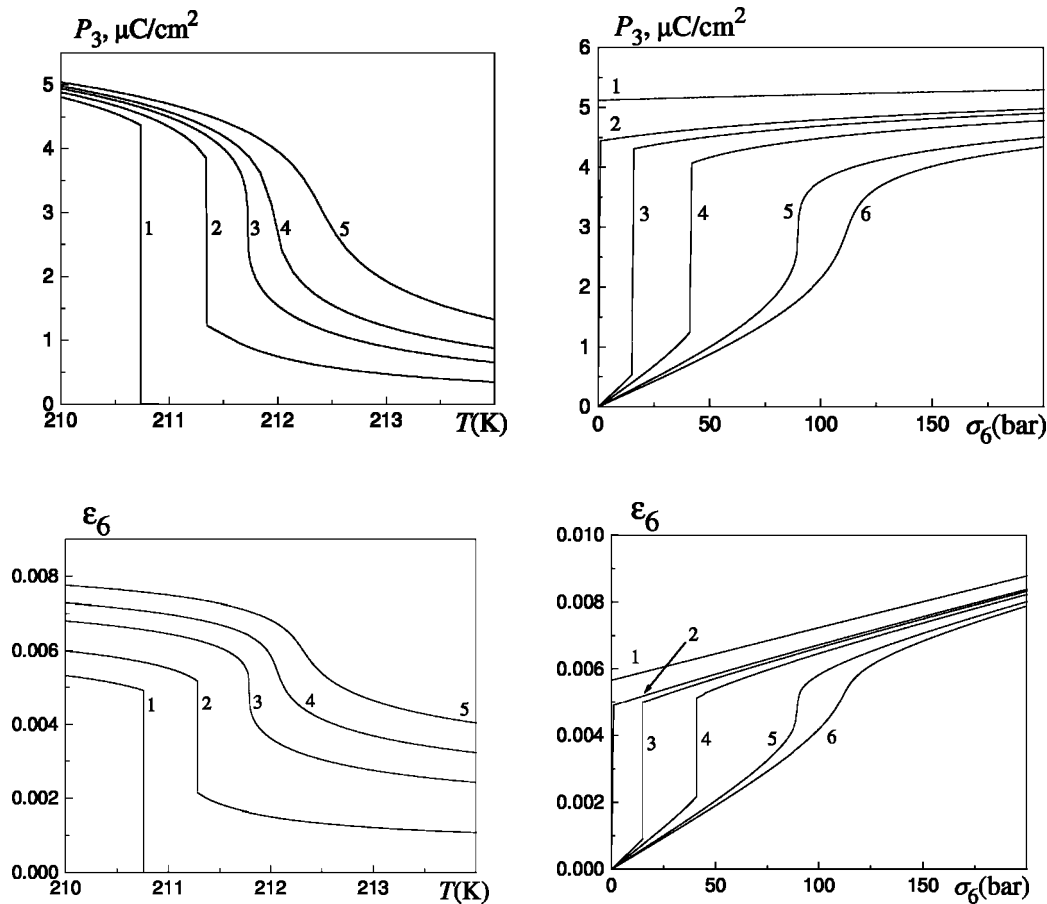


Рис. 3. Залежності поляризації  $P_3$  і деформації  $\varepsilon_6$  від температури при різних значеннях напруги  $\sigma_6$  (бар) (угорі): 1 — 0; 2 — 40; 3 —  $\sigma_6^* = 90$ ; 4 — 120; 5 — 150 і від напруги  $\sigma_6$  при різних значеннях температури  $T$  (К) (унизу): 1 — 209.0; 2 —  $T_{C0} = 210.8$ ; 3 — 211; 4 — 211.3; 5 —  $T^* = 211.8$ ; 6 — 212.

Що стосується баричних залежностей поляризації й деформації, то при температурах, нижчих від  $T_C^*$ , значення  $\varepsilon_6$  і  $P_3$  з ростом напруги  $\sigma_6$  спочатку збільшуються і при значеннях напруг, які відповідають кривій рівноваги фаз, стрибкоподібно збільшуються, причому величини стрибків  $\Delta\varepsilon_6$  і  $\Delta P_3$  з ростом напруги зменшуються і обертаються на нуль при  $\sigma_6 = \sigma_6^*$ . Подальше підвищення напруги незначно збільшує деформацію  $\varepsilon_6$  і поляризацію  $P_3$ . При температурах  $T < T_C$  і  $T - T_C > 3$  К значення  $\varepsilon_6$  і  $P_3$  з ростом напруги  $\sigma_6$  збільшуються практично лінійно.

Цілком аналогічні криві було експериментально одержано для температурних залежностей поляризації кристала  $KD_2PO_4$  при різних значеннях поздовжнього електричного поля та для польових залежностей поляризації при різних температурах [25]. Це ще раз підтверджує той факт, що ефекти, викликані напругою  $\sigma_6$  та електричним полем  $E_3$ , у кристалах цього типу є аналогічними.

Тепер обговоримо результати впливу механічної напруги  $\sigma_6$  на пружні, п'єзоелектричні, діелектричні й теплові властивості кристала  $KD_2PO_4$ .

На рис. 4 наведено дві характерні температурні

й баричні залежності фізичних характеристик кристала — “істинної” та такої, що має особливість у точці переходу, — при різних значеннях напруги  $\sigma_6$  і температури.

Температурна поведінка констант п'єзоелектричної напруги й п'єзоелектричної деформації  $g_{36}$  при різних значеннях напруги  $\sigma_6$  якісно подібна до наведеної на рисунку 4 поведінки пружної сталості  $c_{66}^P$  та до відповідних змін у деформації  $\varepsilon_6$  і поляризації  $P_3$ . Зі збільшенням напруги до критичної  $\sigma_6 < \sigma_6^*$  спостерігається зменшення стрибка значень цих величин, а при  $\sigma_6 = \sigma_6^*$  цей стрибок дорівнює нулеві. При  $\sigma_6 > \sigma_6^*$  має місце гладка температурна залежність цих характеристик, які при підвищенні температури асимптотично прямують до своїх значень при  $\sigma_6 = 0$ .

Температурні залежності наведеної на рисунку 4 податливості  $s_{66}^E$ , коефіцієнтів п'єзоелектричної деформації  $d_{36}$  і напруги  $e_{36}$ , теплоємності  $\Delta C_{66}^\sigma$ , піроелектричного коефіцієнта  $p_6^\sigma$  і коефіцієнта лінійного розширення  $\alpha_6$  та діелектричної проникності  $\varepsilon_{33}^\varepsilon$  при різних значеннях напруги  $\sigma_6$  також характеризуються однаковою закономірністю. Максимальні значення цих величин, які при  $\sigma_6 < \sigma_6^*$  відповідають тем-

пературам фазового переходу, з ростом напруги зміщуються в область вищих температур. При тисках, вищих від критичного, злам у температурній залежності цих величин заокруглюється внаслідок розмивання напругою фазового переходу. При збільшенні напруги максимума знижуються і зсуваються в область вищих температур.

З наведеної на рисунку 4 баричної залежності податливості  $s_{66}^E$  (аналогічними до якої є залежності коефіцієнтів п'єзоелектричної деформації  $d_{36}$ , п'єзоелектричної напруги  $e_{36}$ , діелектричної проникності  $\epsilon_{33}^E$  та теплоємності) при різних значеннях температури видно, що при температурах, нижчих від  $T_C$ , ці характеристики з ростом напруги  $\sigma_6$  зменшуються, і тим сильніше, чим температура ближча до  $T_C$ . Для температур  $T_{C0} < T < T_C^*$  барична поведінка названих характеристик подібна до температурної: при збільшенні напруги вони зростають, мають пік при напругах, що відповідають кривій рівноваги фаз, та спадають до деяких граничних значень при вищих напругах. При температурах  $T > T_C^*$  ці величини плавно зростають зі збільшенням напруги, досягають максимуму і далі зменшуються. При  $\Delta T \geq 15$  К зна-

чення  $s_{66}^E$ ,  $d_{36}$ ,  $e_{36}$  і  $\epsilon_{33}^E$  від напруги  $\sigma_6$  не залежать.

Іншими є баричні залежності констант п'єзоелектричної напруги  $h_{36}$  і п'єзоелектричної деформації  $g_{36}$ . При температурах  $T \leq T_C$  значення  $h_{36}$  і  $g_{36}$  зменшуються зі збільшенням напруги  $\sigma_6$ . Якщо  $T_C < T < T_C^*$ , то константи  $h_{36}$  і  $g_{36}$  з ростом напруги спочатку незначно зменшуються, при напругах, що відповідають кривій рівноваги фаз, зменшуються стрибкоподібно, причому при  $T = T^*$  величина стрибка дорівнює нулеві, а наступне зростання напруги приводить до зменшення значень  $h_{36}$  і  $g_{36}$  майже за лінійним законом. При температурах  $T > T_C^*$  з ростом напруги  $\sigma_6$  значення величин  $h_{36}$  і  $g_{36}$  плавно зменшуються.

Нехтування розщепленням енергій верхніх і нижніх дейтронних конфігурацій не змінює якісного характеру впливу зсувної напруги  $\sigma_6$  на пружні, п'єзоелектричні, діелектричні й теплові властивості кристала  $KD_2PO_4$ . Ефекти, зумовлені цією напругою, пов'язані, в основному, зі зміною характеру фазового переходу. Тому, по-перше, ці ефекти помітні лише у вузькій області температур поблизу точки переходу і, по-друге, є аналогічними в моделі праці [11] і в моделі, що розглядається тут.

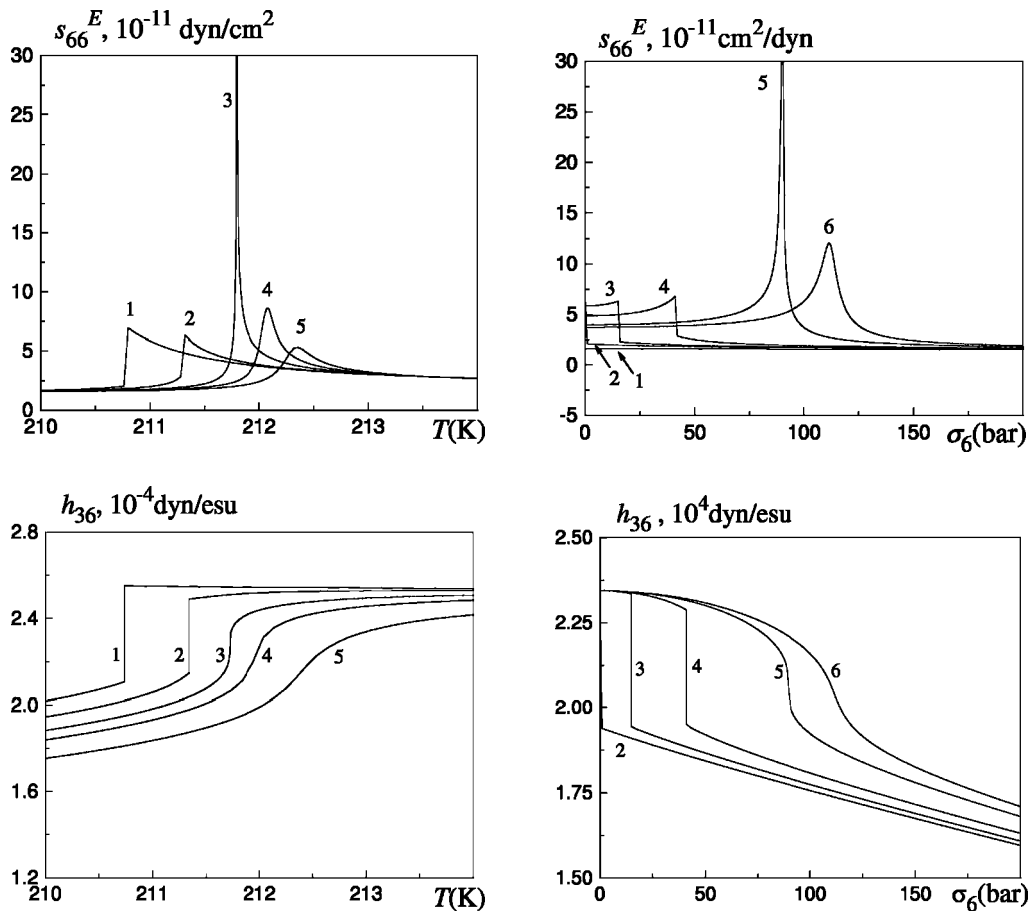


Рис. 4. Залежності пружної податливості  $s_{66}^E$  і константи п'єзоелектричної напруги  $h_{36}$  від температури при різних значеннях напруги  $\sigma_6$  (бар) (зліва): 1 — 0; 2 — 40; 3 —  $\sigma_6^* = 90$ ; 4 — 120; 5 — 150 і від напруги  $\sigma_6$  при різних значеннях температури  $T$  (К) (унизу): 1 — 209.0; 2 —  $T_{C0} = 210.8$ ; 3 — 211; 4 — 211.3; 5 —  $T^* = 211.8$ ; 6 — 212.

## VI. ЗАКЛЮЧНІ ЗАУВАЖЕННЯ

У нашій праці наведено спрощений варіант мікроскопічної моделі впливу напруги  $\sigma_6$  на фазовий перехід, діелектричні, пружні, п'єзоелектричні та теплові властивості дейтерованих сегнетоелектриків типу  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ , у якому не враховано зумовлених деформацією  $\varepsilon_6$  розщеплень енергій верхніх/нижніх дейтронних конфігурацій.

На відміну від гідростатичного та одновісного  $p = -\sigma_3$  тисків, напруга  $\sigma_6$  понижує симетрію високотемпературної фази до симетрії фази низькотемпературної. Подібно до електричного поля  $E_3$ , напруга  $\sigma_6$  індукує в кристалах типу  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  деформацію  $\varepsilon_6$  і, внаслідок п'єзоелектричного ефекту, поляризацію  $P_3$ .

У нашій попередній праці [11] було показано, що важливу роль у залежностях температури фазового переходу та діелектричних характеристик кристалів з водневими зв'язками сім'ї  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  від тисків, що не змінюють симетрії системи, відіграють відповідні баричні зміни геометрії водневих зв'язків і зокрема віддалі  $\delta$  між положеннями рівноваги дейтрона на зв'язку. Напруга  $\sigma_6$  на віддаль  $\delta$ , мабуть, суттєво не впливає. Натомість вона змінює кут між водневими зв'язками, перпендикулярними в недеформованому параелектричному кристалі, та деформує групи  $\text{PO}_4$ , що приводить до розщеплення енергій дейтронних конфігурацій.

Згідно з цією моделлю, одним із основних механізмів впливу напруги  $\sigma_6$  на фізичні властивості сег-

нетоелектриків типу  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  поруч з розщепленням енергій короткосяжних взаємодій є п'єзоелектрична взаємодія. Унаслідок цієї взаємодії в кристалі виникають ефективні поля, дія яких, з міркувань симетрії, аналогічна до дії зовнішнього електричного поля, прикладеного вздовж сегнетоелектричної осі.

Як показано в праці, температура фазового переходу підвищується з напругою  $\sigma_6$ . На побудованій фазовій діаграмі, яка має таку ж топологію, як і діаграма більш строгої моделі [11], мають місце дві симетричні критичні точки, у яких закінчуються лінії рівноваги фаз. Напруги, вищі від критичних, розмивають фазовий перехід і приводять до плавних температурних залежностей фізичних характеристик кристала.

Урахування п'єзоелектричного ефекту в розвиненій моделі дає змогу при належному виборі параметрів теорії кількісно описати експериментальні дані для температурних залежностей ряду діелектричних, пружних, п'єзоелектричних і теплових характеристик кристалів за відсутності зовнішньої напруги і навіть при нехтуванні розщепленням енергій верхніх/нижніх дейтронних конфігурацій.

Автори висловлюють свою подяку докторові фіз.-мат. наук М. А. Кориневському, професорові М. О. Романюкові та Б. М. Лісному за корисні дискусії та цінні зауваження.

Робота виконана за фінансової підтримки Фонду фундаментальних досліджень Міністерства України у справах науки, технології і промислової політики, проект N2.04/171.

- 
- [1] І. В. Стасюк, І. Н. Билецкий, Изв. Акад. Наук СССР, сер. физ. **47**, 705 (1983).
- [2] І. В. Стасюк, І. Н. Билецкий, О. Н. Стягар, Укр. физ. журн. **31**, 567 (1986).
- [3] І. В. Стасюк, І. Н. Билецкий, препринт ИТФ-83-93Р (Київ, 1983).
- [4] I. V. Stasyuk, I. R. Zachek, R. R. Levitskii, K. V. Kukushkin, preprint ICMP-93-11E (Kyiv, 1993).
- [5] I. V. Stasyuk, R. R. Levitskii, I. R. Zachek, T. Ye. Krokhmal'ski, A. S. Duda, Preprint ICMP-97-11E (Lviv, 1997).
- [6] I. V. Stasyuk, R. R. Levitskii, I. R. Zachek, A. P. Moina, A. S. Duda, Cond. Matt. Phys. (Lviv) iss. 8, 129 (1996).
- [7] I. V. Stasyuk, R. R. Levitskii, A. P. Moina, Phys. Rev. B **59**, 8530 (1999).
- [8] I. V. Stasyuk, R. R. Levitskii, A. P. Moina, I. R. Zachek, A. S. Duda, M. O. Romanyuk, V. J. Stadnyk, Ye. V. Shcherbina. J. Phys. Stud. **3**, 502 (1999).
- [9] R. J. Glauber, J. Math. Phys. **4**, 294 (1963).
- [10] S. Yomosa, T. Nagamija, Prog. Theor. Phys. **4**, 263 (1949).
- [11] I. V. Stasyuk, R. R. Levitskii, I. R. Zachek, A. P. Moina, A. S. Duda, preprint ICMP-99-25E (Lviv, 1999).
- [12] У. Мэзон, *Пьезоэлектрические кристаллы и их применение в ультразвукике* (Иностранная литература, Москва, 1952).
- [13] W. Bantle, C. Caffish, Helv. Phys. Acta **16**, 235 (1943).
- [14] A. Von Arx, W. Bantle, Helv. Phys. Acta **16**, 211 (1943).
- [15] E. M. Brody, H. Z. Cummins, Phys. Rev. Lett. **21**, 1263 (1968).
- [16] Л. А. Шувалов, И. С. Желудев, А. В. Мнацаканян, Ц. Ж. Лудупов, И. Фиала, Изв. Акад. Наук СССР, сер. физ. **31**, 1919 (1967).
- [17] Л. А. Шувалов, А. В. Мнацаканян, Кристаллография, **11**, 222 (1966).
- [18] R. Blinc, B. Žekš, *Soft modes in ferroelectrics and anti-ferroelectrics* (Elsevier, New York, 1974).
- [19] I. V. Stasyuk, R. R. Levytsky, N. A. Korinevskii, Phys. Status Solidi B **91**, 541 (1979).
- [20] R. R. Levitskii, I. V. Stasyuk, N. A. Korinevskii, Ferroelectrics **21**, 481 (1978).
- [21] Р. Р. Левицкий, И. Р. Зачек, И. Е. Миц, препринт ИТФ-87-114Р (Київ, 1987).
- [22] Р. Р. Левицкий, И. Р. Зачек, И. Е. Миц, препринт ИТФ-87-115Р (Київ, 1987).
- [23] A. F. Devonshire, Adv. Phys. **3**, 85 (1954).
- [24] H. Baumgartner, Helv. Phys. Acta **23**, 651 (1950).
- [25] V. V. Gladkii, E. V. Sidnenko, Sov. Phys. Solid State **17**, 861 (1973).

**THE INFLUENCE OF SHEAR STRESS  $\sigma_6$  ON PHASE TRANSITION AND PHYSICAL PROPERTIES OF THE  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  TYPE FERROELECTRICS**

I. V. Stasyuk<sup>1</sup>, R. R. Levitskii<sup>1</sup>, I. R. Zachek<sup>2</sup>, A. P. Moina<sup>1</sup>, A. S. Duda<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine,  
1 Svientsitskii Str., Lviv, UA-79011, Ukraine*

<sup>2</sup> *State University "Lviv'ska Politekhnik", 12 Bandera Str., Lviv, UA-79646, Ukraine*

Within the four-particle cluster approximation for the proton ordering model we study the influence of shear stress  $\sigma_6$  on the phase transition, static dielectric, elastic and thermal properties of deuterated  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  type ferroelectrics. A simplified version of the model of strained  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  is presented where induced by the strain  $\varepsilon_6$  splitting of up-down and single-ionized deuteron configurations is neglected. Thermodynamic potentials and physical characteristics of the crystals in the presence of stress  $\sigma_6$  are calculated. The set of the theory parameters providing the best fit to the available experimental data is found. We show that a fair description of the available experimental data for the physical characteristics of the crystal is possible even without taking into account the splitting of up-down deuteron configurations, and that predicted by the theory effects of stress  $\sigma_6$  are similar in both versions of the model.