ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 4, № 2 (2000) с. 190–201

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 4, No. 2 (2000) p. 190–201

ВПЛИВ НАПРУГИ ЗСУВУ σ_6 НА ФАЗОВИЙ ПЕРЕХІД І ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СЕҐНЕТОЕЛЕКТРИКІВ ТИПУ KD_2PO_4

І. В. Стасюк[1], Р. Р. Левицький[1], І. Р. Зачек[2], А. П. Моїна[1], А. С. Дуда[1]
[1] *Інститут фізики конденсованих систем НАН України,*
вул. Свєнціцького, 1, Львів, 79011, Україна
[2] *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 σ_6 на фазовий перехід, статичні діелектричні, пружні, п'єзоелектричні та теплові властивості дейтерованих сеґнетоелектриків типу KD_2PO_4. Наведено спрощений варіант моделі деформованого кристала, коли нехтується зумовленим деформацією ε_6 розщепленням енерґій верхніх і нижніх та однократно йонізованих дейтронних конфіґурацій. Розраховано термодинамічні потенціяли та фізичні характеристики кристалів при наявності напруги σ_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 відсутности зовнішньої напруги можливо кількісно описати і при нехтуванні розщепленням енерґій верхніх/нижніх дейтронних конфіґурацій, а передбачені у двох варіантах моделі ефекти, зумовлені напругою σ_6, є подібними.
Ключові слова: зсувна напруга, KDP, п'єзоефект, фазовий перехід.

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

I. ВСТУП

Минуло понад шістдесят років з часу відкриття сеґнетоелектричних властивостей кристалу KH_2PO_4. Найпомітнішою особливістю розвитку фізики сеґнетоактивних кристалів сім'ї KH_2PO_4 є тісна взаємодія теорії з експериментом, яка вважається важливим джерелом досягнутого в наш час проґресу 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 потенціяли 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 сеґнетоелектричного 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 діягональних компонент тензора напруги) середніми значеннями псевдоспінів. Вивчено вплив напруг різних симетрій на енерґії дейтронних конфіґурацій. У цих працях також досліджено вплив напруги $\sigma_{12} = \sigma_{xx} - \sigma_{yy}$ на температуру переходу в сеґнетоелектричну фазу, розглянуто зв'язок між прикладеною напругою $\sigma_{xx} - \sigma_{yy}$ і викликаною нею деформацією $\varepsilon_{12} = \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}$ з урахуванням перерозподілу дейтронів між мінімумами на водневих зв'язках. Показано, що напруга σ_{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 σ_{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 проникности та температури фазового переходу. На основі стохастичної моделі Ґлаубера [9] отримано вирази для дійсної і уявної частин поздовжньої діелектричної проникности 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 $\varepsilon_6 = \varepsilon_{xy}$, 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. Важливість цього дослідження зумовлена і тим, що виникнення спонтанної поляризації в KD_2PO_4 супроводжується спонтанним зсувом ε_6.

Уперше врахування ефектів, пов'язаних зі спонтанною деформацією, і спроба опису поведінки пружних і п'єзоелектричних характеристик KH_2PO_4 були здійснені в [10] у рамках моделі Слетера. У ній усі особливості температурних залежностей цих характеристик приписували розщепленню енерґії основного стану, а саме, енерґії верхніх і нижніх конфіґурацій.

У нашій попередній праці [11] здійснено послідовний мікроскопічний опис поведінки дейтерованих кристалів типу KD_2PO_4 під дією напруги σ_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 ε_6 (п'єзоелектричних сталих d_{36}, e_{36}, h_{36}, а також пружних сталих c_{66}^P, c_{66}^E і податливостей s_{66}^P, s_{66}^E, діелектричної проникності ε_{33}) з експериментальними даними [12–17]. Послідовне врахування зміни симетрії системи деформацією ε_6 виявило, що така деформація приводить до розщеплення енерґій дейтронних конфіґурацій, зокрема до розщеплення найнижчого рівня — верхніх та нижніх конфіґурацій, а також енерґій бічних та однократно йонізованих конфіґурацій. Розщеплення верхніх (нижніх) та йонізованих конфіґурацій викликає появу в гамільтоніяні 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 конфіґурацій δ_{s6}, оскільки при збереженні певного співвідношення між δ_{s6} та величиною п'єзоелектричного молекулярного внутрішнього поля ψ_6 [1–3] узгодження з експериментом отримується в досить широкому інтервалі значень δ_{s6}.

У цій праці ми наведемо спрощений варіянт моделі, що використовується для опису впливу напруги зсуву σ_6 на фазовий перехід і фізичні властивості дейтерованих сеґнетоелектричних кристалів сім'ї KH_2PO_4, у якому буде знехтовано розщепленням верхніх (нижніх) та йонізованих конфіґурацій. Ми покажемо, що належний опис експериментальних даних для температурної поведінки п'єзоелектричних сталих d_{36}, e_{36}, h_{36}, а також пружних сталих c_{66}^P, c_{66}^E і податливостей s_{66}^P, s_{66}^E, діелектричної проникности ε_{33} [12–17] отримується при врахуванні лише розщеплення бічних конфіґурацій та п'єзоелектричних внутрішніх полів.

II. ГАМІЛЬТОНІЯН КРИСТАЛА

Розгляньмо систему дейтронів, що рухаються на водневих зв'язках у дейтерованих сеґнетоелектриках типу KD_2PO_4. Примітивна комірка такого кристала складається з двох тетраедрів 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. Гамільтоніян системи з урахуванням короткосяжних і далекосяжних взаємодій за наявности напруги зсуву $\sigma_6 = \sigma_{xy}$ кристала в площині (a, b), коли виникає деформація $\varepsilon_6 = \varepsilon_{xy}$ і при прикладанні зовнішнього електричного поля E_3, напрямленого вздовж сеґнетоелектричної оси c, має такий вигляд:

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

Перші три доданки в правій частині (2.1) відповідають тій частині пружної, п'єзоелектричної та електричної енерґії, яка приписується ґратці важких йонів і не залежить від розміщення дейтронів на водневих зв'язках (c_{66}^{E0}, e_{36}^0, $\chi_{33}^{\varepsilon 0}$ — "затравочні" пружна стала, коефіцієнт п'єзоелектричної напруги і діелектрична сприйнятливість відповідно). $\bar{v} = v/k_Б$, v — об'єм елементарної комірки, $k_Б$ — стала Больцмана, μ_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 ε_6 [3]:

$$2\mu F = 2\nu_c \eta - 2\psi_6 \varepsilon_6, \tag{2.2}$$

де ψ_6 — т.зв. деформаційний потенціял, а

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

— середнє оператора z–компоненти квазіспіну σ_{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 далекосяжних взаємодій між дейтронами.

Останній доданок у правій частині (2.1) описує короткосяжні конфіґураційні взаємодії дейтронів поблизу тетраедрів типу "A" і типу "B" (перший і другий добутки δ–функцій відповідно); $\mathbf{r}_f$ — радіус-вектор відносного положення дейтронного зв'язку в комірці. Параметри цих взаємодій звичайно вибирають так, щоб вони відтворювали енерґетичні рівні моделі типу Слетера–Такаґі — енерґій дейтронних конфіґурацій [18].

Як уже зазначалося, деформація ε_6 приводить до розщеплення енерґій дейтронних конфіґурацій [11], зокрема до розщеплення найнижчого рівня — т. зв. верхніх та нижніх конфіґурацій, а також енерґій бічних та однократно йонізованих конфіґурацій. Розщеплення верхніх (нижніх) та йонізованих конфіґурацій викликає появу в гамільтоніяні короткосяжних взаємодій одно– та тричастинкових доданків. У цій праці ми врахуємо лише те, що під впливом деформацій ε_6 двочастинкові бічні конфіґурації розділяються на дві групи з енерґіями [1–3,11]

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

($\delta_6 \equiv \delta_{a6}$ згідно з позначеннями праці [11]), енерґії інших конфіґурацій уважаємо незмінними.

Фізичні властивості дейтерованих сеґнетоелектриків типу KD_2PO_4 будемо розглядати в наближенні чотиричастинкового кластера. При наявності механічної напруги σ_6 й електричного поля E_3 відповідний кластерний гамільтоніян має такий вигляд:

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

Тут використано такі позначення:

$$z_6 = \beta[-\Delta_6 + 2\mu F + \mu_3 E_3], \tag{2.4}$$

а також

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

де ε_s, ε_a, ε_1, ε_0 — енерґії дейтронних конфіґурацій.

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

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

гамільтоніянами, виключимо параметр Δ_6 і знайдемо середнє $\eta = \langle\sigma_{qf}\rangle$. Маємо

$$\eta = \frac{m}{D_6}, \tag{2.5}$$

де

$$m = \sinh 2z_6 + 2b\sinh z_6,$$
$$D_6 = \cosh 2z_6 + 4b\cosh z_6 + d + ac_6 + a/c_6,$$

а

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

III. ПРУЖНІ, П'ЄЗОЕЛЕКТРИЧНІ Й ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СЕҐНЕТОЕЛЕКТРИКІВ ТИПУ KD_2PO_4 ЗА НАЯВНОСТИ МЕХАНІЧНОЇ НАПРУГИ σ_6

Вплив механічної напруги σ_6 на властивості сеґнетоелектриків типу KD_2PO_4 будемо вивчати, використовуючи термодинамічний потенціял у розрахунку на одну примітивну комірку, який у наближенні чотиричастинкового кластера отримано в такому вигляді:

$$\begin{aligned}g_{1E} = &\frac{\bar{v}}{2}c_{66}^{E0}\varepsilon_6^2 - \bar{v}e_{36}^0\varepsilon_6 E_3 - \frac{\bar{v}}{2}\chi_{33}^{\varepsilon 0}E_3^2 + 2T\ln 2 \\ &+ 2\nu_c\eta^2 - 2T\ln[1-\eta^2] - 2T\ln D_6 - \bar{v}\sigma_6\varepsilon_6.\end{aligned} \tag{3.1}$$

Зауважимо, що з умови екстремуму g_{1E}

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

випливає рівняння (2.5).

З умов термодинамічної рівноваги

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

отримуємо

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

$$P_3=e_{36}^0\varepsilon_6+\chi_{33}^{\varepsilon 0}E_3+2\frac{\mu_3}{v}\frac{m}{D_6}.\tag{3.3}$$

З (3.3) знаходимо

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

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

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

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

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

де

$$f=g_{1E}-\bar vP_3E_3=\frac{\bar v}{2}c_{66}^{P0}\varepsilon_6^2-\bar vh_{36}^0\varepsilon_6P_3+\frac{\bar v}{2}k_{33}^0\left[P_3^2-\left(2\frac{\mu_3}{\bar v}\eta\right)^2\right]+2T\ln\frac{2}{[1-\eta^2]D_6}+2\nu_c\eta^2.\tag{3.6}$$

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

$$c_{66}^E=\left(\frac{\partial\sigma_6}{\partial\varepsilon_6}\right)_{E_3}=c_{66}^{E0}+\frac{8\eta\varkappa_6\psi_6\delta_6-8\varkappa_6^c\psi_6^2}{\bar vT(D_6-2\varkappa_6^c\varphi_6^c)}-\frac{2(ac_6+a/c_6)\delta_6^2}{\bar vTD_6}+\frac{2\varkappa_6^2\delta_6^2}{\bar vTD_6}\frac{D_6-2\varphi_6^c(\cosh 2z_6+b\cosh z_6)}{D_6(D_6-2\varkappa_6^c\varphi_6^c)}.$$

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 співвідношення між пружними, діелектричними й п'єзоелектричними характеристиками кристала, знаходимо:
коефіцієнт п'єзоелектричної напруги e_{36}:

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

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

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

константу п'єзоелектричної напруги h_{36}:

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

коефіцієнт п'єзоелектричної деформації

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

податливість при постійному полі:

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

константу п'єзоелектричної деформації:

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

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

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

та податливість при постійній поляризації

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

де

$$c_{66}^P=c_{66}^E+e_{36}h_{36}\tag{3.15}$$

— пружна стала при постійній поляризації.

IV. ВПЛИВ МЕХАНІЧНОЇ НАПРУГИ σ_6 НА ТЕПЛОВІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ ТИПУ KD_2PO_4

Молярна ентропія дейтронної підсистеми кристалів типу KD_2PO_4 при прикладанні механічної напруги σ_6 має такий вигляд:

$$S_6 = -\frac{R}{2}\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{P_3,\varepsilon_6} = R\left\{\ln\frac{2}{[1-\eta^2]D_6} + 2T\varphi_6^T\eta + \frac{M_6}{D_6}\right\}, \qquad (4.1)$$

де R — універсальна газова стала, а

$$\varphi_6^T = -\frac{1}{T^2}(\nu_c\eta - \psi_6\varepsilon_6),$$
$$M_6 = \frac{4bw\cosh z_6 + dw_1}{T} + \frac{ac_6}{T}(\varepsilon + \delta_6\varepsilon_6) + \frac{a}{c_6T}(\varepsilon - \delta_6\varepsilon_6).$$

Молярну теплоємність дейтронної підсистеми кристала типу KD_2PO_4 при постійній напрузі обчислимо, диференціюючи ентропію

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

де ΔC_6^ε — молярна теплоємність при постійній деформації

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

Використовуючи вираз для ентропії (4.1), отримуємо

$$q_6^\varepsilon = \left(\frac{\partial S_6}{\partial P_3}\right)_{\varepsilon_6,T} = \frac{v}{\mu_3}\frac{RT}{D_6}\varphi_6^c\{2\varkappa_6^c T\varphi_6^T + [q_6 - \eta M_6]\},$$

а також $q_6^{P,\varepsilon}$ – теплоту поляризації при заданому ε_6 і q_6^P — теплоту деформації при заданому P_3

$$q_6^{P,\varepsilon} = \left(\frac{\partial S_6}{\partial T}\right)_{P_3,\varepsilon_6} = \frac{R}{D_6}\left\{2T\varphi_6^T[2\varkappa_6^cT\varphi_6^T + 2(q_6 - \eta M_6)] + N_6 - \frac{M_6^2}{D_6}\right\},$$
$$q_6^P = \left(\frac{\partial S_6}{\partial \varepsilon_6}\right)_{P_3,T} = \frac{R}{D_6}\left\{2T\varphi_6^T(\eta\varkappa_6\delta_6 - 2\varkappa_6\psi_6) + \frac{\varkappa_6 M_6}{D_6}\delta_6 - 2[q_6 - \eta M_6]\psi_6 - \beta\delta_6\left[ac_6(\varepsilon + \delta_6\varepsilon_6) - \frac{a}{c_6}(\varepsilon - \delta_6\varepsilon_6)\right]\right\},$$

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

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

де

$$p_6^\varepsilon = \frac{\mu_3}{v}\frac{2}{T}\frac{2\varkappa_6^cT\varphi_6^T + [q_6 - \eta M_6]}{D_6 - 2\varkappa_6^c\varphi_6^c}, \qquad (4.5)$$

а коефіцієнт теплового розширення має такий вигляд:

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

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 KH_2PO_4. Водночас експериментальні дані стосуються, в основному, чистих кристалів KH_2PO_4 і частково дейтерованих кристалів типу $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ (див. [12–17]). Однак, як свідчить установлений на експерименті релаксаційний характер дисперсії компонент тензора діелектричної проникности 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, теплоємности, 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, $\varepsilon = 88.3$ К, $w = 788$ К, $w_1 = \infty$, $\mu_3 = 6.3$ μКл/см^2.

Для визначення деформаційних потенціялів і "затравочних" величин використаємо експериментальні дані праць [16,17], де наведені температурні залежності при $\sigma_6 = 0$ коефіцієнта п'єзоелектричної деформації d_{36}, діелектричної сприйнятливости χ_{33} і податливости s_{66}^E. Використовуючи співвідношення між діелектричними, пружними та п'єзоелектричними характеристиками кристала, за значеннями величин d_{36}, χ_{33}^σ і s_{66}^E можна розрахувати п'єзоелектричні сталі e_{36}, h_{36}, g_{36}, пружні характеристики c_{66}^P, c_{66}^E, s_{66}^P і діелектричну сприйнятливість χ_{33}^ε.

Оскільки коефіцієнт п'єзоелектричної напруги e_{36} при $T > T_{C0}$ і $\sigma_6 = 0$ визначається деформаційним потенціялом ψ_6 і взаємодією ν_c і ці ж величини входять у термодинамічний потенціял (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 e_{36}. У попередній праці [11] було показано, що задовільний опис e_{36}, а також s_{66}^E і χ_{33}^σ отримується, якщо між ψ_6 та параметром розщеплення енерґій верхніх та нижніх конфіґурацій δ_{s6} виконується таке співвідношення:

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

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 ν_c значно менше, ніж у теоріях, де не було враховано спонтанної деформації.

"Зародкові" пружна стала c_{66}^{E0} і деформаційний потенціял δ_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^2. "Зародкові" e_{36}^0 і $\chi_{33}^{\varepsilon 0}$ відповідають значенням e_{36} і χ_{33}^ε при високих температурах: $e_{36}^0 = 0.42 \cdot 10^4$ СГСЕ$_q$/см^2 і $\chi_{33}^{\varepsilon 0} = 0.4$. Зауважимо, що ці значення параметрів c_{66}^{E0}, δ_6, e_{36}^0 і $\chi_{33}^{\varepsilon 0}$ є такими ж, як і в моделі [11], де було враховано розщеплення енерґій верхніх і нижніх конфіґурацій.

Для визначення параметра порядку η і деформації ε_6 ми мінімізували термодинамічний потенціял g_1 при $E_3 = 0$ за параметром порядку η і знаходили деформацію ε_6 з рівняння (3.2).

Розглянемо спочатку випадок нульової напруги σ_6 та нульового поля E_3. На рис. 1 показано, як запропонована теорія описує температурну поведінку фізичних характеристик кристала, пов'язаних із деформацією ε_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 немонодоменізованістю 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 $T \to T_C$ 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 e_{36} та діелектричні проникності вільного (ε_{33}^σ) і затиснутого ($\varepsilon_{33}^\varepsilon$) кристала при $\sigma_6 = 0$ теж мають особливість. При $T \to T_C$ ці величини аномально зростають; у сеґнетоелектричній 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 сеґнетоелектричному 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 конфіґурацій можна отримати задовільний опис температурної поведінки всіх діелектричних, п'єзоелектричних і пружних характеристик KD_2PO_4, пов'язаних з деформацією ε_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 σ_6 на фазовий перехід у кристалі. Оскільки як σ_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 σ_6 та поля E_3, в цих кристалах будуть якісно однаковими.

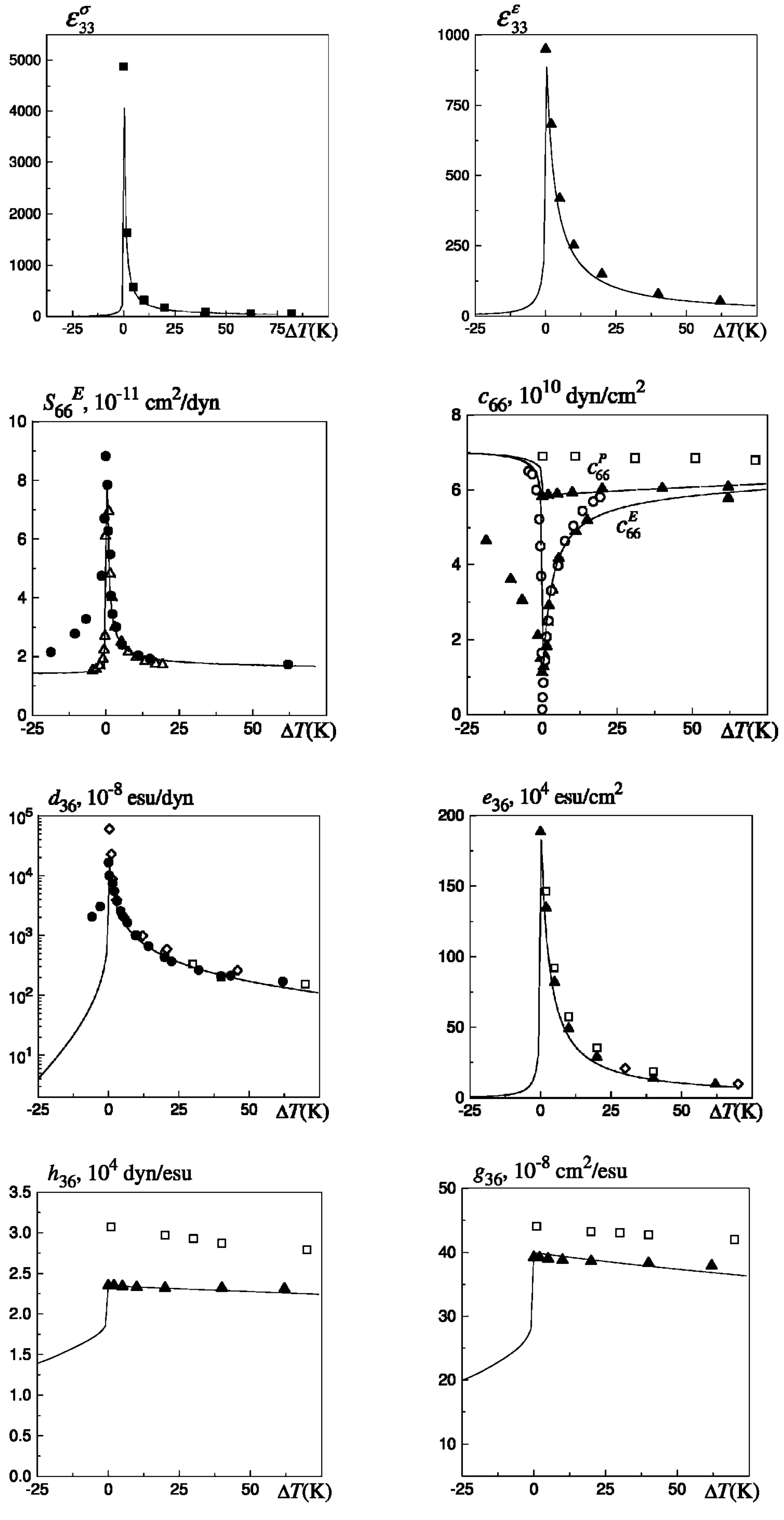

Рис. 1. Температурні залежності пов'язаних з деформацією ε_6 фізичних характеристик кристалів. Лінії та чорні значки відповідають дейтерованому KD_2PO_4; світлі значки, які відповідають чистому KH_2PO_4, наведені для порівняння. Експериментальні точки взято з праць □ — [12]; ◇ — [13,14]; ○ — [15]; ■ — [16]; ● — [17]; △ і ▲ перераховано на підставі рівнянь (3.7) — (3.13) з використанням експериментальних даних праць [12,15] і [16,17] відповідно.

Проаналізуймо спочатку вплив напруги σ_6 на термодинамічний потенціял g_{1E}. Поведінка g_{1E} при нульовій напрузі σ_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 наявности напруги σ_6 залежність $g_{1E}(\eta)$ стає асиметричною, менші значення термодинамічного потенціялу 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 залежности термодинамічного потенціялу g_{1E} від параметра порядку η визначається не наявністю розщеплення енерґій короткосяжних взаємодій, а асиметрією залежности $g_{1E}(\varepsilon_6)$ (і як наслідок $g_{1E}(\eta)$). Тому ці залежності в моделі праці [11] і в розглянутій моделі є аналогічними.

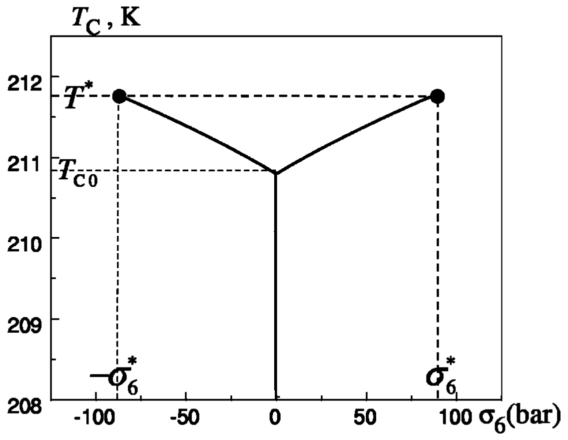

Рис. 2. $T_C - \sigma_6$ фазова діяграма кристала KD_2PO_4.

Температура фазового переходу першого роду, при якій перетинаються гілки термодинамічного потенціялу, зростає з ростом напруги σ_6, причому значення η 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 σ_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 залежности параметра порядку. Така поведінка характерна для фазового переходу першого роду в сеґнетоелектриках, що знаходяться в зовнішньому електричному полі, напрямок якого збігається з напрямком спонтанної поляризації [23], і є абсолютно аналогічною до наведеної в [11] для KD_2PO_4 в моделі з розщепленням енерґій верхніх/нижніх конфіґурацій.

Відповідна $T_C - \sigma_6$ фазова діяграма наведена на рис.2. Як видно, діяграма є симетричною щодо заміни $\sigma_6 \to -\sigma_6$. Зростання температури переходу в кристалі KD_2PO_4 з напругою σ_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 σ_6, необхідно прикладати зовнішню напругу до *параелектричного* кристала і охолоджувати його нижче від точки переходу. За відсутности 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 наявности напруги σ_6 мінімум термодинамічного потенціялу при η того ж знака, що і σ_6, є глибшим, ніж протилежний, знак деформації нижче від точки переходу буде збігатися зі знаком напруги (подібно, як напрямок 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 потенціялу, 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 нестійкости (точка, у якій зникає локальний мінімум, де знаходиться система), причому з ростом напруги σ_6 температура абсолютної нестійкости спадає.

На рис. 3 наведено температурну і баричну залежності деформації ε_6 та поляризації P_3 при різних значеннях напруги σ_6 і різних значеннях температури відповідно. Як видно, для цих величин характерна однакова поведінка зі зміною температури й напруги. Спонтанна деформація ε_6 і поляризація P_3 при $\sigma_6 = 0$ в сеґнетофазі з ростом температури незначно зменшуються, а при $T = T_C$ стрибкоподібно спадають до нуля. Напруга σ_6 індукує ненульові значення деформації ε_6 і поляризації P_3 в параелектричній фазі, причому стрибки цих величин при фазовому переході $\Delta\varepsilon_6$ і ΔP_3 зменшуються і обертаються на нуль при $\sigma_6 = \sigma_6^*$ і $T = T_C^*$. Зі зміною знака напруги знаки деформації ε_6 і поляризації P_3 змінюються на протилежні, а їхні абсолютні значення зберігаються.

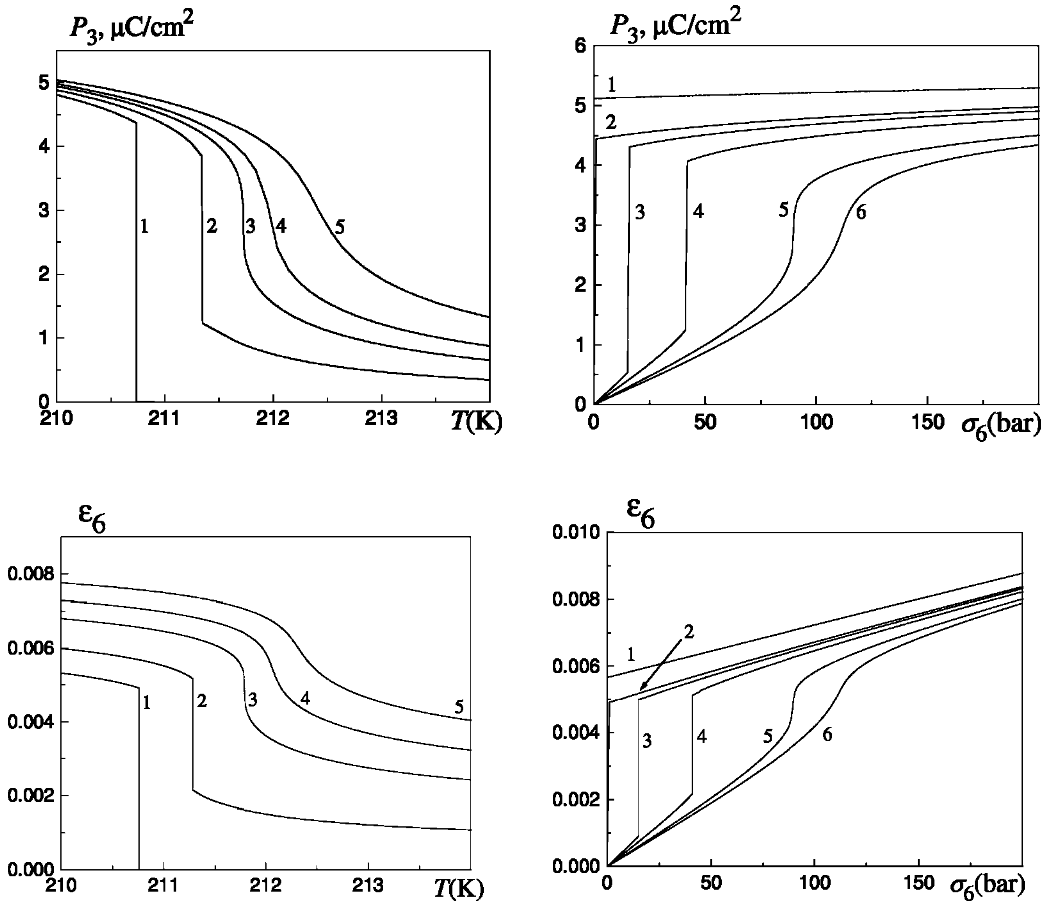

Рис. 3. Залежності поляризації P_3 і деформації ε_6 від температури при різних значеннях напруги σ_6 (бар) (угорі): 1 — 0; 2 — 40; 3 — $\sigma_6^* = 90$; 4 — 120; 5 — 150 і від напруги σ_6 при різних значеннях температури T(K) (унизу): 1 — 209.0; 2 — $T_{C0} = 210.8$; 3 — 211; 4 — 211.3; 5 — $T^* = 211.8$; 6 — 212.

Що стосується баричних залежностей поляризації й деформації, то при температурах, нижчих від T_C^*, значення ε_6 і P_3 з ростом напруги σ_6 спочатку збільшуються і при значеннях напруг, які відповідають кривій рівноваги фаз, стрибкоподібно збільшуються, причому величини стрибків $\Delta\varepsilon_6$ і ΔP_3 з ростом напруги зменшуються і обертаються на нуль при $\sigma_6 = \sigma_6^*$. Подальше підвищення напруги незначно збільшує деформацію ε_6 і поляризацію P_3. При температурах $T < T_C$ і $T - T_C > 3$ К значення ε_6 і P_3 з ростом напруги σ_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 σ_6 та електричним полем E_3, у кристалах цього типу є аналогічними.

Тепер обговоримо результати впливу механічної напруги σ_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 σ_6 і температури.

Температурна поведінка констант п'єзоелектричної напруги й п'єзоелектричної деформації g_{36} при різних значеннях напруги σ_6 якісно подібна до наведеної на рисунку 4 поведінки пружної сталої c_{66}^P та до відповідних змін у деформації ε_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 податливости s_{66}^E, коефіцієнтів п'єзоелектричної деформації d_{36} і напруги e_{36}, теплоємности ΔC_6^σ, піроелектричного коефіцієнта p_6^σ і коефіцієнта лінійного розширення α_6 та діелектричної проникности $\varepsilon_{33}^\varepsilon$ при різних значеннях напруги σ_6 також характеризуються однаковою закономірністю. Максимальні значення цих величин, які при $\sigma_6 < \sigma_6^*$ відповідають температурам 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 максимуми знижуються і зсуваються в область вищих температур.

З наведеної на рисунку 4 баричної залежности податливости s_{66}^E (аналогічними до якої є залежності коефіцієнтів п'єзоелектричної деформації d_{36}, п'єзоелектричної напруги e_{36}, діелектричної проникности $\varepsilon_{33}^\varepsilon$ та теплоємности) при різних значеннях температури видно, що при температурах, нижчих від T_C, ці характеристики з ростом напруги σ_6 зменшуються, і тим сильніше, чим температура ближча до T_C. Для температур $T_{\mathrm{C}0} < T < T_\mathrm{C}^*$ 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 $T > T_\mathrm{C}^*$ ці величини плавно зростають зі збільшенням напруги, досягають максимуму і далі зменшуються. При $\Delta T \geq 15$ К значення s_{66}^E, d_{36}, e_{36} і $\varepsilon_{33}^\varepsilon$ від напруги σ_6 не залежать.

Іншими є баричні залежності констант п'єзоелектричної напруги h_{36} і п'єзоелектричної деформації g_{36}. При температурах $T \leq T_\mathrm{C}$ значення h_{36} і g_{36} зменшуються зі збільшенням напруги σ_6. Якщо $T_\mathrm{C} < T < T_\mathrm{C}^*$, 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 $T > T_\mathrm{C}^*$ з ростом напруги σ_6 значення величин h_{36} і g_{36} плавно зменшуються.

Нехтування розщепленням енерґій верхніх і нижніх дейтронних конфіґурацій не змінює якісного характеру впливу зсувної напруги σ_6 на пружні, п'єзоелектричні, діелектричні й теплові властивості кристала $\mathrm{KD_2PO_4}$. 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.

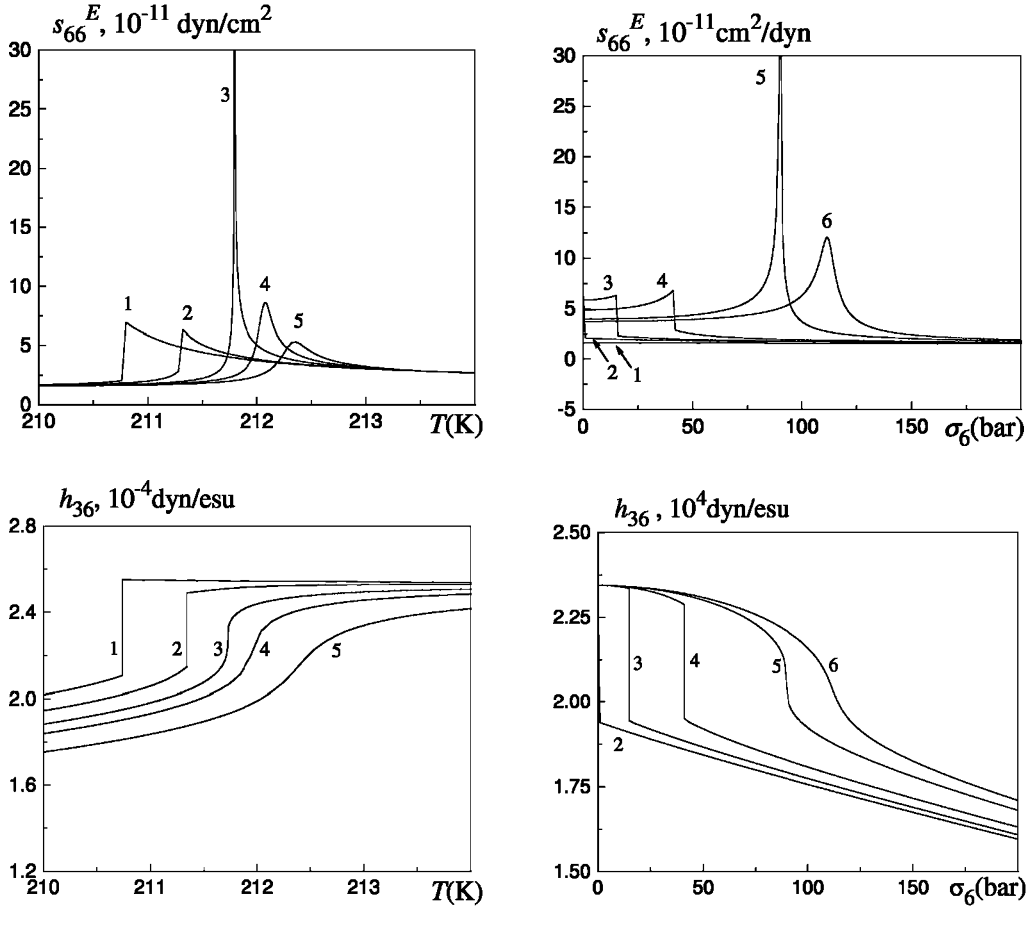

Рис. 4. Залежності пружної податливости s_{66}^E і константи п'єзоелектричної напруги h_{36} від температури при різних значеннях напруги σ_6 (бар) (зліва): 1 — 0; 2 — 40; 3 — $\sigma_6^* = 90$; 4 — 120; 5 — 150 і від напруги σ_6 при різних значеннях температури T(K) (унизу): 1 — 209.0; 2 — $T_{\mathrm{C}0} = 210.8$; 3 — 211; 4 — 211.3; 5 — $T^* = 211.8$; 6 — 212.

VI. ЗАКЛЮЧНІ ЗАУВАЖЕННЯ

У нашій праці наведено спрощений варіянт мікроскопічної моделі впливу напруги σ_6 на фазовий перехід, діелектричні, пружні, п'єзоелектричні та теплові властивості дейтерованих сеґнетоелектриків типу KD_2PO_4, у якому не враховано зумовлених деформацією ε_6 розщеплень енерґій верхніх/нижніх дейтронних конфіґурацій.

На відміну від гідростатичного та одновісного $p = -\sigma_3$ тисків, напруга σ_6 понижує симетрію високотемпературної фази до симетрії фази низькотемпературної. Подібно до електричного поля E_3, напруга σ_6 індукує в кристалах типу KD_2PO_4 деформацію ε_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 KH_2PO_4 від тисків, що не змінюють симетрії системи, відіграють відповідні баричні зміни геометрії водневих зв'язків і зокрема віддалі δ між положеннями рівноваги дейтрона на зв'язку. Напруга σ_6 на віддаль δ, мабуть, суттєво не впливає. Натомість вона змінює кут між водневими зв'язками, перпендикулярними в недеформованому параелектричному кристалі, та деформує групи PO_4, що приводить до розщеплення енерґій дейтронних конфіґурацій.

Згідно з цією моделлю, одним із основних механізмів впливу напруги σ_6 на фізичні властивості сеґнетоелектриків типу KD_2PO_4 поруч з розщепленням енерґій 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 сеґнетоелектричної оси.

Як показано в праці, температура фазового переходу підвищується з напругою σ_6. На побудованій фазовій діяграмі, яка має таку ж топологію, як і діяграма 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 відсутности зовнішньої напруги і навіть при нехтуванні розщепленням енерґій верхніх/нижніх дейтронних конфіґурацій.

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] И. В. Стасюк, И. Н. Билецкий, Изв. Акад. Наук СССР, сер. физ. **47**, 705 (1983).
[2] И. В. Стасюк, И. Н. Билецкий, О. Н. Стягар, Укр. физ. журн. **31**, 567 (1986).
[3] И. В. Стасюк, И. 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. Krokhmalski, 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 ультраакустике* (Иностранная литература, Москва, 1952).
[13] W. Bantle, C. Caflish, 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 antiferroelectrics* (Elseviers, 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 σ_6 ON PHASE TRANSITION AND PHYSICAL PROPERTIES OF THE KD_2PO_4 TYPE FERROELECTRICS

I. V. Stasyuk[1], R. R. Levitskii[1], I. R. Zachek[2], A. P. Moina[1], A. S. Duda[1]
[1] *Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, 1 Svientsitskii Str., Lviv, UA–79011, Ukraine*
[2] *State University "Lvivs'ka Politekhnika", 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 σ_6 on the phase transition, static dielectric, elastic and thermal properties of deuterated KD_2PO_4 type ferroelectrics. A simplified version of the model of strained KD_2PO_4 is presented where induced by the strain ε_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 σ_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 σ_6 are similar in both versions of the model.