ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 16, № 4 (2012) 4702(11 с.)

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 16, No. 4 (2012) 4702(11 p.)

ВПЛИВ ГІДРОСТАТИЧНОГО ТИСКУ НА ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ ТА ТЕРМОДИНАМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КВАЗІОДНОВИМІРНИХ СЕҐНЕТОЕЛЕКТРИКІВ ТИПУ CsH_2PO_4

Р. Р. Левицький[1], І. Р. Зачек[2], А. С. Вдович[1]
[1]*Інститут фізики конденсованих систем НАН України*
вул. Свєнціцького, 1, Львів, 79011, Україна
[2]*Національний університет "Львівська політехніка"*
вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна

(Отримано 5 червня 2012 р.; в остаточному вигляді — 21 грудня 2012 р.)

У межах модифікованої моделі протонного впорядкування квазіодновимірних сеґнетоелектриків з водневими зв'язками типу CsH_2PO_4 з урахуванням лінійних за деформаціями ε_i і ε_5 внесків в енергію протонної системи, але без урахування тунелювання в наближенні двочастинкового кластера досліджено вплив гідростатичного тиску на фазовий перехід та фізичні характеристики квазіодновимірних сеґнетоелектриків $Cs(H_{1-x}D_x)_2PO_4$. За належного вибору мікропараметрів отримано добрий кількісний опис відповідних експериментальних даних для цих кристалів.

Ключові слова: сеґнетоелектрики, діелектрична проникність, п'єзомодулі, гідростатичний тиск.

PACS number(s): 77.84.−s, 64.60.Cn, 77.22.−d, 77.80.−e, 77.80.Bh, 77.65.Bn

I. ВСТУП

Однією з актуальних проблем фізики сеґнетоактивних матеріалів є вивчення ефектів, які виникають під дією зовнішніх тисків. Використання високих тисків в експериментальних дослідженнях дає змогу отримати додаткову цінну інформацію про особливості поведінки фізичних характеристик сеґнетоактивних сполук, а також можливість проводити пошук нових фізичних ефектів, які не спостерігаються при атмосферному тиску. Варто також відзначити, що вивчення поведінки сеґнетоактивних матеріалів під дією зовнішніх тисків дає можливість глибше зрозуміти механізми фазових переходів (ФП) в конкретних сеґнетоактивних матеріалах.

Історія дослідження впливу гідростатичного тиску на фазовий перехід та фізичні характеристики сеґнетоактивних матеріалів, у тому числі й у сеґнетоактивних сполуках з водневими зв'язками типу KH_2PO_4, нараховує понад тридцять років. За цей час було накопичено обширний експериментальний матеріал (див., наприклад, [1–5]). Установлено, що гідростатичний тиск суттєво впливає на ФП в цих кристалах і помітно змінюються при цьому їх фізичні характеристики. Основною причиною зміни під впливом зовнішнього тиску фізичних характеристик сеґнетоактивних матеріалів є зумовлені тиском відносні переміщення йонів у кристалах (див. [2, 3]).

Мікроскопічна модель деформованих кристалів типу KH_2PO_4, що перебуває під дією тиску, була запропонована в роботах [6, 7]. Згідно з цією моделлю, прикладання зовнішнього тиску приводить до появи додаткового внутрішнього поля, лінійного за деформаціями та параметрами впорядкування. Енерґії протонних конфіґурацій також вважаються лінійними функціями деформацій. Досліджено вплив тисків різних симетрій на ці енерґії.

У працях [8–13] описано вплив зовнішніх — гідростатичного та одновісного $p = -\sigma_3$ — тисків на ФП і фізичні властивості ряду сеґнетоактивних кристалів сім'ї KH_2PO_4 в межах модифікованої моделі протонного впорядкування в наближенні чотиричастинкового кластера. В основу модельних розрахунків при дослідженні впливу гідростатичного тиску на фізичні властивості в кристалах типу KH_2PO_4 покладено припущення, що слетерівські енерґії змінюються з тиском в основному внаслідок відповідних змін у віддалі між рівноважними положеннями протона на зв'язку. Щоб описати швидке зниження температури переходу з одновісним тиском $p = -\sigma_3$, треба припустити, що згадана віддаль із цим тиском зменшується, причому набагато швидше, ніж із гідростатичним [11].

У результаті в [8–13] отримано задовільний опис експериментальних даних для залежностей температур ФП від значень гідростатичного та одновісних тисків, температурних залежностей спонтанних поляризацій, поздовжніх і поперечних діелектричних проникностей при різних значеннях гідростатичного тиску для ряду кристалів сеґнетоактивних сполук сім'ї KH_2PO_4.

На основі дослідження зміни форми P-E-гістерезисних кривих зі зниженням температури при різних значеннях гідростатичного тиску встановлено, що при тисках $p = p_k = 0.33$ ГПа і $T_{ck} = 151$ K для CsH_2PO_4 і при $p = p_k = 0.52$ ГПа і $T_{ck} = 218$ K для $Cs(H_{0.08}D_{0.92})_2PO_4$ [14, 15] виникають подвійні гістерезисні петлі, тобто відбувається антисеґнетоелектричний ФП. За допомогою дослідження дифракції нейтронів виявлено, що в антисеґнетофазі кристала

CsH_2PO_4 відбувається подвоєння елементарної комірки вздовж a-осі з параметрами ґратки $a = 15.625$ Å, $b = 6.254$ Å, $c = 4.886$ Å, $\beta = 108.08°$. При цьому відбувається досить значне відносне зміщення йонів Cs^{+1} і груп PO_4^{-3} в (a, c)-площині та поворот тетраедрів PO_4 на $36.8°$ в протилежних напрямках навколо b-осі, яка проходить через атом P. Протони на водневих зв'язках уздовж b-осі виявляються антипаралельно впорядкованими в сусідніх ланцюжках. Деформація, а значить, і нескомпенсований дипольний момент груп PO_4^{-3} узгоджується з таким характером упорядкування. У результаті антифаза CsH_2PO_4 характеризується однаковою і протилежно спрямованою підґратковою поляризацією вздовж b-осі.

Визначені в роботі [16] координати атомів дали змогу її авторам ідентифікувати структуру антисеґнетоелектричної фази як з групою $P2_1$, так і з групою $P2_1/a$. За допомогою дослідження раманівських спектрів в CsH_2PO_4 при $p = 0.8$ ГПа і $T = 83$ К в роботі [17] зроблено висновок, що структура антисеґнетофази цього кристала повинна бути центросиметричною, і запропоновано для нього групу $P2_1/a$.

Вплив гідростатичного тиску на температуру ФП в сеґнетоелектриках $Cs(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ вивчено в працях [14, 15, 18–21].

Результати експериментальних досліджень температурної залежності спонтанної поляризації кристала CsH_2PO_4 при різних значеннях гідростатичного тиску наведено в статті [15], статичної поздовжньої діелектричної проникності — у працях [15, 18–20]. А оскільки швидкість зміни температури фазового переходу з тиском, яка наведена в працях [14, 18–21], є різною, то максимальні значення діелектричної проникності при однакових значеннях гідростатичного тиску припадають на різні температури. А також максимальні значення проникності при різних тисках робіт [18–20] значно занижені порівняно з даними праці [14].

Спроба теоретичного опису парасеґнетоелектричного і параантисеґнетоелектричного ФП в CsH_2PO_4 і CsD_2PO_4 й експериментальних даних для $\varepsilon_{22}(0, T, p)$ зроблена в праці [22], де кристал описано псевдоспінами ізінгівських ланцюжків. Взаємодію всередині ланцюжків враховано точно, а диполь–дипольна взаємодія між ланцюжками — у наближенні молекулярного поля. Отримано вирази для наведеної спонтанної поляризації, рівняння для температур сеґнето- і антисеґнетоелектричного переходу, вирази для $\varepsilon_{22}^{-1}(0, T, p)$. Для опису експериментальної $T_c(p)$ вважали, що взаємодія між ланцюжками змінює знак, коли тиск перевищує критичний, а взаємодія всередині ланцюжків зменшується $J_{11} = J_{11}(0) - kp$. Але в цій статті не розглянуто питання опису запропонованою теорією експериментальних даних праць [14, 15, 21].

У праці [23] запропоновано узагальнену модель CsH_2PO_4, на основі якої в наближенні двочастинкового кластера з урахуванням короткосяжних конфіґураційних взаємодій протонів у ланцюжках коротших водневих зв'язків і далекосяжних взаємодій між цими зв'язками розраховано термодинамічні й динамічні характеристики кристалів типу CsH_2PO_4. Вплив гідростатичного тиску на характеристики розглядaних сполук вивчено за [6, 24], шляхом передбачення монотонної залежності їхніх мікропараметрів від тиску.

У роботі [25, 26] запропоновано модель деформованого кристала CsH_2PO_4, де взаємодія між псевдоспінами в ланцюжку врахована в наближенні двочастинкового кластера, а між ланцюжками — в наближенні молекулярного поля, а також ураховано деформації ε_i, ε_5, які є в кристалі, навіть при нульовому тиску [27]. У результаті розраховано в сеґнетоелектричній фазі температурні залежності статичної й динамічної діелектричної проникності механічно вільного кристала та п'єзоелектричні характеристики і в обох фазах — пружні сталі.

У цій статті на основі запропонованої в [25, 26] моделі деформованих кристалів типу CsH_2PO_4 вивчено вплив гідростатичного тиску на температуру фазового переходу, термодинамічні та поздовжні статичні діелектричні характеристики кристалів $Cs(H_{1-x}D_x)_2PO_4$.

II. ГАМІЛЬТОНІАН КРИСТАЛУ CsH_2PO_4

Розглядатимемо систему протонів у CsH_2PO_4, що рухаються на коротких O–H...O зв'язках, які утворюють зигзагоподібні ланцюги вздовж b-осі кристала. У ролі примітивної комірки ґратки Браве виберемо елементарну комірку, проекцію атомів якої у площині [001] зображено на рис. 1, що відповідає антисеґнетоелектричній фазі ($T < T_N$ і $p > p_k$) і є розширеною щодо природних комірок при $p < p_k$.

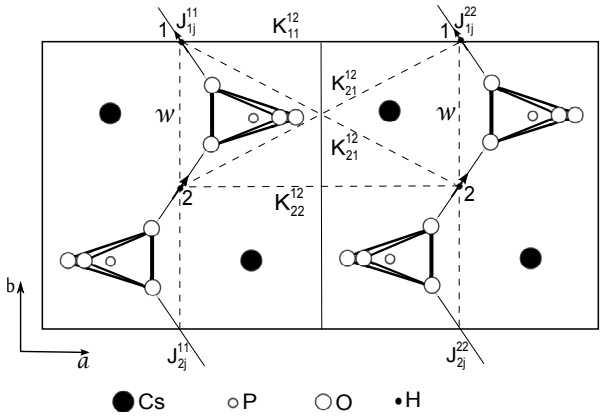

Рис. 1. Примітивна комірка кристала CsH_2PO_4.

Цю комірку утворюють два ланцюжки, кожний з яких містить два сусідні тетраедри PO_4 разом з двома короткими водневими зв'язками, що належать до одного з них (тетраедра типу "A"). Водневі зв'язки, які підходять до другого тетраедра (типу "B"), належать двом найближчим структурним елементам, які його оточують.

Гамільтоніан протонної системи CsH_2PO_4 з урахуванням короткосяжних і далекосяжних взаємодій при

прикладанні гідростатичного тиску $p = -\sigma_i$ складається із "затравочної" і псевдоспінової частин. "Затравочна" енерґія $U_{\rm pseed}$ відповідає ґратці важких йонів і явно не залежить від конфіґурації протонної підсистеми. Псевдоспінова частина враховує короткосяжні $\hat{H}_{\rm short}$ і далекосяжні $\hat{H}_{\rm MF}$ взаємодії протонів поблизу кисневих тетраедрів PO_4, а також ефективну взаємодію з електричним полем E_2. Отже,

$$\hat{H} = Nv_2U_{2\,\rm seed} + \hat{H}_{\rm 2short} + \hat{H}_{\rm 2MF} - \sum_q \mu_2 E_2 \left(\frac{\sigma_{q1}^{(1)}}{2} + \frac{\sigma_{q2}^{(1)}}{2} + \frac{\sigma_{q1}^{(2)}}{2} + \frac{\sigma_{q2}^{(2)}}{2} \right), \quad (1)$$

де v_2 — об'єм розширеної примітивної комірки, N — загальна кількість примітивних комірок ґратки Браве, $\sigma_{qf}^{(l)}$ — оператор z-компоненти псевдоспіну протона, який є в q-ій комірці на f-ому зв'язку ($f = 1, 2$) l-го ланцюжка. Власні значення оператора $\sigma_{qf}^{(l)} = \pm 1$ відповідають двом можливим положенням протона на водневому зв'язку, μ_2 – проекція ефективного дипольного моменту підґратки на вісь b. Ланцюжки $l = 1$ утворюють підґратку "a", а ланцюжки $l = 2$ — підґратку "b".

"Затравочна" енерґія виражається через деформації ε_i, ε_5 і електричне поле E_2 та складається із пружної, п'єзоелектричної та діелектричної частин:

$$U_{2\,\rm seed} = \frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{3} c_{ij}^{E0}\varepsilon_i\varepsilon_j + \sum_{i=1}^{3} c_{i5}^{E0}\varepsilon_i\varepsilon_5 + \frac{1}{2}c_{55}^{E0}\varepsilon_5^2 - \sum_{i=1}^{3} e_{2i}^0 E_2\varepsilon_i - e_{25}^0 E_2\varepsilon_5 - \frac{1}{2}\chi_{22}^{\varepsilon 0}E_2^2, \quad (2)$$

де c_{ij}^{E0}, c_{i5}^{E0}, c_{55}^{E0}, e_{2i}^0, e_{25}^0, $\chi_{22}^{\varepsilon 0}$ — "затравочні" пружні сталі, коефіцієнти п'єзоелектричної напруги і діелектрична сприйнятливість механічно затиснутого кристала.

Гамільтоніан короткосяжних взаємодій

$$\hat{H}_{2\,\rm short} = -2w_2 \sum_{qq'} \left(\frac{\sigma_{q1}^{(1)}}{2}\frac{\sigma_{q2}^{(1)}}{2} + \frac{\sigma_{q1}^{(2)}}{2}\frac{\sigma_{q2}^{(2)}}{2} \right) \times \left(\delta_{\mathbf{R}_q,\mathbf{R}_{q'}} + \delta_{\mathbf{R}_q+\mathbf{r},\mathbf{R}_{q'}} \right). \quad (3)$$

Перший символ Кронекера відповідає взаємодії протонів у ланцюжках поблизу тетраедрів типу "A", а другий – поблизу тетраедрів типу "B", $\mathbf{r}$ — радіус-вектор відносного положення протонного зв'язку в комірці. Величину w_2, що описує короткосяжні взаємодії протонів у ланцюжках, розкладаємо в ряд за деформаціями ε_i, ε_5, обмежуючись лінійними доданками:

$$w_2 = w + \sum_{i=1}^{3} \delta_{2i}\varepsilon_i + \delta_5\varepsilon_5. \quad (4)$$

$\hat{H}_{\rm 2MF}$ — гамільтоніан середнього поля за далекосяжними диполь-дипольними взаємодіями та непрямими (через коливання ґратки) міжпротонними взаємодіями:

$$\hat{H}_{2\,\rm MF} = \frac{1}{2}\sum_{\substack{qq'\\ ff'}}\sum_{l=1}^{2} J_{ff'}^{ll}(qq')\frac{\langle\sigma_{qf}^{(l)}\rangle}{2}\frac{\langle\sigma_{q'f'}^{(l)}\rangle}{2} - \sum_{\substack{qq'\\ ff'}}\sum_{l=1}^{2} J_{ff'}^{ll}(qq')\frac{\langle\sigma_{q'f'}^{(l)}\rangle}{2}\frac{\sigma_{qf}^{(l)}}{2} - \frac{1}{2}\sum_{\substack{qq'\\ ff'}}\sum_{ll'} K_{ff'}^{ll'}(qq')\frac{\langle\sigma_{qf}^{(l)}\rangle}{2}\frac{\langle\sigma_{q'f'}^{(l')}\rangle}{2} - \sum_{\substack{qq'\\ ff'}}\sum_{ll'} K_{ff'}^{ll'}(qq')\frac{\langle\sigma_{q'f'}^{(l')}\rangle}{2}\frac{\sigma_{qf}^{(l)}}{2}, \quad (5)$$

де перші два доданки описують ефективну далекосяжну взаємодію між протонами підґратки "a" або "b", а два наступні — між протонами підґраток "a" і "b".

Ураховуючи симетрійні властивості унарних функцій протонів

$$\langle\sigma_{q1}^{(1)}\rangle = \langle\sigma_{q2}^{(1)}\rangle = \langle\sigma^{(1)}\rangle, \quad \langle\sigma_{q1}^{(2)}\rangle = \langle\sigma_{q2}^{(2)}\rangle = \langle\sigma^{(2)}\rangle$$

і розкладаючи константи далекосяжних взаємодій між протонами в ряди за деформаціями ε_i, ε_5, обмежуючись лінійними доданками:

$$J_{ff'}^{ll} = J + \sum_{i=1}^{3}\psi_{1i}\varepsilon_i + \psi_{5s}\varepsilon_5,$$
$$K_{ff}^{ll'} = K_1 + \sum_{i=1}^{3}\varphi_{1i}\varepsilon_i + \varphi_{15}\varepsilon_5, \quad (6)$$
$$K_{ff'}^{ll'} = K_2 + \sum_{i=1}^{3}\varphi_{2i}\varepsilon_i + \varphi_{25}\varepsilon_5,$$

де $J_{ff'}^{ll} = \sum_{\mathbf{R}_q-\mathbf{R}_{q'}} J_{ff'}^{ll}(qq')$, $K_{ff'}^{ll'} = \sum_{\mathbf{R}_q-\mathbf{R}_{q'}} K_{ff'}^{ll'}(qq')$ — фур'є-образи констант далекосяжних взаємодій, отримуємо гамільтоніан $\hat{H}_{2\,\rm MF}$ у такому вигляді:

$$\hat{H}_{2\,\rm MF} = NH_{2\,\rm MF}^0 + \hat{H}_2,$$

де

$$H^0_{2\,\mathrm{MF}} = \frac{1}{2}\Bigg\{ \left(J + \sum_{i=1}^{3} \psi_{1i}\varepsilon_i + \psi_5\varepsilon_5 \right) \left(\langle\sigma^{(1)}\rangle^2 + \langle\sigma^{(2)}\rangle^2 \right) + \left[K_1 + K_2 + \sum_i (\varphi_{1i} + \varphi_{2i})\varepsilon_i + (\varphi_{15} + \varphi_{25})\varepsilon_5 \right] \langle\sigma^{(1)}\rangle\langle\sigma^{(2)}\rangle \Bigg\}, \tag{7}$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_2 = &-\Bigg\{ \left(J + \sum_i \psi_{1i}\varepsilon_i + \psi_{5s}\varepsilon_5 \right) \langle\sigma^{(1)}\rangle + \frac{1}{2}\left[K_1 + K_2 + \sum_i (\varphi_{1i} + \varphi_{2i})\varepsilon_i + (\varphi_{15} + \varphi_{25})\varepsilon_5 \right] \langle\sigma^{(2)}\rangle \Bigg\} \\ &\times \left(\frac{\sigma_1^{(1)}}{2} + \frac{\sigma_2^{(1)}}{2} \right) + \frac{1}{2}\left[K_1 + K_2 + \sum_i (\varphi_{1i} + \varphi_{2i})\varepsilon_i + (\varphi_{15} + \varphi_{25})\varepsilon_5 \right] \langle\sigma^{(1)}\rangle \\ &+ \left(J + \sum_i \psi_{1i}\varepsilon_i + \psi_{5s}\varepsilon_5 \right) \langle\sigma^{(2)}\rangle \Bigg\} \left(\frac{\sigma_1^{(2)}}{2} + \frac{\sigma_2^{(2)}}{2} \right). \end{aligned} \tag{8}$$

Розраховуючи термодинамічні й динамічні характеристики сеґнетоактивних сполук типу CsH_2PO_4, використаємо наближення двочастинкового кластера (НДК). У цьому наближенні термодинамічний потенціал CsH_2PO_4 є таким:

$$\begin{aligned} G_2 = &\, NU_{2\mathrm{seed}} + NH^0_{2\,\mathrm{MF}} - k_\mathrm{B}T \sum_q \left\{ \ln \mathrm{Sp}\, e^{-\beta\hat{H}^{(2)}_{qA2}} + \ln \mathrm{Sp}\, e^{-\beta\hat{H}^{(2)}_{qB2}} - \frac{1}{2}\ln \mathrm{Sp}\, e^{-\beta\hat{H}^{(1)1}_{q2}} - \frac{1}{2}\ln \mathrm{Sp}\, e^{-\beta\hat{H}^{(1)2}_{q2}} \right\} \\ &- Nv_2 \sum_i \sigma_i\varepsilon_i - N\sigma_5\varepsilon_5, \end{aligned} \tag{9}$$

де $\hat{H}^{(2)}_{qA2}$, $\hat{H}^{(2)}_{qB2}$, $\hat{H}^{(1)1}_{q2}$, $\hat{H}^{(1)2}_{q2}$ — двочастинкові й одночастинкові гамільтоніани, що задаються виразами:

$$\hat{H}^{(2)}_{qA2} = -2w_2 \left(\frac{\sigma^{(1)}_{q1}}{2}\frac{\sigma^{(1)}_{q2}}{2} + \frac{\sigma^{(2)}_{q1}}{2}\frac{\sigma^{(2)}_{q2}}{2} \right) - \frac{y_1}{\beta}\left(\frac{\sigma^{(1)}_{q1}}{2} + \frac{\sigma^{(1)}_{q2}}{2} \right) - \frac{y_2}{\beta}\left(\frac{\sigma^{(2)}_{q1}}{2} + \frac{\sigma^{(2)}_{q2}}{2} \right), \tag{10}$$

$$\hat{H}^{(1)1}_{q2} = -\frac{\bar{y}_1}{\beta}\frac{\sigma^{(1)}_{qf}}{2}, \quad \hat{H}^{(1)2}_{q2} = -\frac{\bar{y}_2}{\beta}\frac{\sigma^{(2)}_{qf}}{2}, \tag{11}$$

де використані такі позначення:

$$\begin{aligned} y_1 = \beta\Bigg\{ &-\Delta^b_1 + \left(J + \sum_i \psi_{1i}\varepsilon_i + \psi_{5s}\varepsilon_5 \right) \langle\sigma^{(1)}\rangle \\ &+ \frac{1}{2}\left[K_1 + K_2 + \sum_i (\varphi_{1i} + \varphi_{2i})\varepsilon_i + (\varphi_{15} + \varphi_{25})\varepsilon_5 \right] \langle\sigma^{(2)}\rangle + \mu_2 E_2 \Bigg\}, \\ y_2 = \beta\Bigg\{ &-\Delta^b_2 + \left(J + \sum_i \psi_{1i}\varepsilon_i + \psi_{5s}\varepsilon_5 \right) \langle\sigma^{(2)}\rangle \\ &+ \frac{1}{2}\left[K_1 + K_2 + \sum_i (\varphi_{1i} + \varphi_{2i})\varepsilon_i + (\varphi_{15} + \varphi_{25})\varepsilon_5 \right] \langle\sigma^{(1)}\rangle + \mu_2 E_2 \Bigg\}, \end{aligned} \tag{12}$$

$\bar{y}_1 = -\beta\Delta^b_1 + y_1$, $\bar{y}_2 = -\beta\Delta^b_2 + y_2$.

Тут Δ^b_1 і Δ^b_2 — ефективні поля, створені сусідніми зв'язками поза границями кластера. У кластерному наближенні поля Δ^b_1 і Δ^b_2 визначаються з умови самоузгодження: середнє значення псевдоспіну $\langle\sigma^{(l)}_{qf}\rangle$ не повинно залежати від того, за яким розподілом Ґіббса (з двочастинковим або одночастинковим гамільтоніаном) воно розраховано:

$$\frac{\mathrm{Sp}\,\sigma^{(l)}_{qf} e^{-\beta\hat{H}^{(2)}_{qA2}}}{\mathrm{Sp}\, e^{-\beta\hat{H}^{(2)}_{qA2}}} = \frac{\mathrm{Sp}\,\sigma^{(l)}_{qf} e^{-\beta\hat{H}^{(1)l}_{q2}}}{\mathrm{Sp}\, e^{-\beta\hat{H}^{(1)l}_{q2}}}. \tag{13}$$

Тоді на основі (2.13) з урахуванням (2.10) і (2.11) отримуємо, що

$$\langle\sigma^{(1)}\rangle = \frac{1}{D}(\mathrm{sh}\,(y_1+y_2)+\mathrm{sh}\,(y_1-y_2)+2a_2\mathrm{sh}y_1) = \mathrm{th}\frac{\bar{y}_1}{2},$$

$$\langle\sigma^{(2)}\rangle = \frac{1}{D}(\mathrm{sh}\,(y_1+y_2)-\mathrm{sh}\,(y_1-y_2)+2a_2\mathrm{sh}\,y_1) = \mathrm{th}\frac{\bar{y}_2}{2},$$

$$D = \mathrm{ch}\,(y_1+y_2)+2a_2\mathrm{ch}\,y_1+2a_2\mathrm{ch}\,y_2+2a_2^2+\mathrm{ch}\,(y_1-y_2), \tag{14}$$

де $a_2 = e^{-\frac{1}{k_\mathrm{B}T}\left(w+\sum\limits_{i=1}^{3}\delta_i\varepsilon_i+\delta_5\varepsilon_5\right)}$.

Ураховуючи вирази (2.12) і (2.14), можна виключити параметри Δ_l^b й отримати такі співвідношення:

$$y_1 = \frac{1}{2}\ln\frac{1+\langle\sigma^{(1)}\rangle}{1-\langle\sigma^{(1)}\rangle}+\frac{\beta}{2}\left(J+\sum_i\psi_{1i}\varepsilon_i+\psi_{5s}\varepsilon_5\right)\langle\sigma^{(1)}\rangle$$
$$+\frac{\beta}{4}\left[K_1+K_2+\sum_i(\varphi_{1i}+\varphi_{2i})\varepsilon_i+(\varphi_{15}+\varphi_{25})\varepsilon_5\right]\langle\sigma^{(2)}\rangle+\frac{\beta\mu_2E_2}{2},$$

$$y_2 = \frac{1}{2}\ln\frac{1+\langle\sigma^{(2)}\rangle}{1-\langle\sigma^{(2)}\rangle}+\frac{\beta}{2}\left(J+\sum_i\psi_{1i}\varepsilon_i+\psi_{5s}\varepsilon_5\right)\langle\sigma^{(2)}\rangle$$
$$+\frac{\beta}{4}\left[K_1+K_2+\sum_i(\varphi_{1i}+\varphi_{2i})\varepsilon_i+(\varphi_{15}+\varphi_{25})\varepsilon_5\right]\langle\sigma^{(1)}\rangle+\frac{\beta\mu_2E_2}{2}.$$

Нижче від температури фазового переходу при гідростатичному тиску $p < p_k$ в CsH_2PO_4 наявне сеґнетоелектричне впорядкування псевдоспінів у ланцюжках:

$$\langle\sigma^{(1)}\rangle = \langle\sigma^{(2)}\rangle = \eta_s^{(1)} = \frac{\mathrm{sh}\,y_s}{a_2+\mathrm{ch}\,y_s} = \frac{\mathrm{sh}\,y_s}{D_s}, \tag{15}$$

де

$$y_s = \frac{1}{2}\ln\frac{1+\eta_s^{(1)}}{1-\eta_s^{(1)}}+\beta\left(\nu_s+\sum_i\psi_{is}\varepsilon_i+\psi_{5s}\varepsilon_5\right)\eta_s^{(1)}$$
$$+\frac{\beta\mu_2E_2}{2},$$
$$\nu_s = \frac{1}{4}(2J+K_1+K_2),\quad \psi_{is} = \frac{1}{4}[2\psi_{1i}+(\varphi_{1i}+\varphi_{2i})],$$
$$\psi_{5s} = \frac{1}{4}(2\varphi_5+\varphi_{15}+\varphi_{25}).$$

При тисках $p > p_k$ і $T < T_c$ у кристалі виникає антисеґнетоелектричний стан з антипаралельним упорядкуванням псевдоспінів у сусідніх ланцюжках. При $E_2 = 0$:

$$\langle\sigma^{(1)}\rangle = -\langle\sigma^{(2)}\rangle = \tilde{\eta}_a^{(1)} = \frac{\mathrm{sh}\,\tilde{y}_a}{a_2+\mathrm{ch}\,\tilde{y}_a} = \frac{\mathrm{sh}\,\tilde{y}_a}{D_a}, \tag{16}$$

де

$$\tilde{y}_a = \frac{1}{2}\ln\frac{1+\tilde{\eta}_a^{(1)}}{1-\tilde{\eta}_a^{(1)}}+\beta\left(\nu_a+\sum_i\psi_{ia}\varepsilon_i+\psi_{5a}\varepsilon_5\right)\tilde{\eta}_a^{(1)},$$
$$\nu_a = \frac{1}{4}[2J-(K_1+K_2)],\quad \psi_{ia} = \frac{1}{4}[2\psi_{1i}-(\varphi_{1i}+\varphi_{2i})],$$
$$\psi_{5a} = \frac{1}{4}[2\varphi_5-(\varphi_{15}+\varphi_{25})].$$

III. СТАТИЧНІ ПОЗДОВЖНІ ДІЕЛЕКТРИЧНІ, П'ЄЗОЕЛЕКТРИЧНІ, ПРУЖНІ ТА ТЕПЛОВІ ХАРАКТЕРИСТИКИ CsH_2PO_4

Розрахувавши власні значення дво- і одночастинкових гамільтоніанів, запишімо термодинамічний потенціал (2.9) у розрахунку на одну примітивну комірку так:

$$g_a = \frac{G_2}{N} = v_2U_{2\mathrm{seed}}-2k_\mathrm{B}T\ln 2-2(w+\delta_1\varepsilon_1+\delta_2\varepsilon_2+\delta_3\varepsilon_3+\delta_5\varepsilon_5)$$
$$+\frac{1}{2}\big[J\big(\langle\sigma^{(1)}\rangle^2+\langle\sigma^{(2)}\rangle^2\big)+(K_1+K_2)\langle\sigma^{(1)}\rangle\langle\sigma^{(2)}\rangle\big]+\frac{1}{2}\sum_i\varepsilon_i\big[\psi_{1i}\big(\langle\sigma^1\rangle^2+\langle\sigma^2\rangle^2\big)+\big(\varphi_{1i}+\varphi_{2i}\big)\langle\sigma^{(1)}\rangle\langle\sigma^{(2)}\rangle\big]$$
$$+\frac{1}{2}\varepsilon_5\big[\psi_{15}\big(\langle\sigma^1\rangle^2+\langle\sigma^2\rangle^2\big)+\big(\varphi_{15}+\varphi_{25}\big)\langle\sigma^{(1)}\rangle\langle\sigma^{(2)}\rangle\big]-k_\mathrm{B}T\ln\big(1-\langle\sigma^{(1)}\rangle^2\big)-k_\mathrm{B}T\ln\big(1-\langle\sigma^{(2)}\rangle^2\big)-2k_\mathrm{B}T\ln D$$
$$-v_2(\sigma_1\varepsilon_1+\sigma_2\varepsilon_2+\sigma_3\varepsilon_3+\sigma_5\varepsilon_5), \tag{17}$$

При $p < p_k$

$$g_s = \frac{G_2}{N} = v_2 U_{p\,\mathrm{seed}} - 4k_\mathrm{B}T\ln 2 - 2(w + \delta_1\varepsilon_1 + \delta_2\varepsilon_2 + \delta_3\varepsilon_3 + \delta_5\varepsilon_5) + 2\big(\nu_s + \psi_{1s}\varepsilon_1 + \psi_{2s}\varepsilon_2 + \psi_{3s}\varepsilon_3 + \psi_{5s}\varepsilon_5\big)\eta_s^{(1)2}$$
$$- 2k_\mathrm{B}T\ln\big(1 - \eta_s^{(1)2}\big) - 4k_\mathrm{B}T\ln(a_2 + \mathrm{ch}y_s) - v_2(\sigma_1\varepsilon_1 + \sigma_2\varepsilon_2 + \sigma_3\varepsilon_3) - v_2\sigma_5\varepsilon_5. \tag{18}$$

Об'єм примітивної комірки при врахуванні деформацій $v_2 = v_0(1+\varepsilon_1+\varepsilon_2+\varepsilon_3)$, де v_0 — "затравочний" об'єм. У випадку $p > p_k$

$$g_a = \frac{G_2}{N} = v_2 U_{2\mathrm{seed}} - 2k_\mathrm{B}T\ln 2 - 2(w + \delta_1\varepsilon_1 + \delta_2\varepsilon_2 + \delta_3\varepsilon_3 + \delta_5\varepsilon_5)$$
$$+ 2\big(\nu_a + \psi_{1a}\varepsilon_1 + \psi_{2a}\varepsilon_2 + \psi_{3a}\varepsilon_3 + \psi_{5a}\varepsilon_5\big)\eta_a^{(1)2} + 2\big(\nu_s + \psi_{1s}\varepsilon_1 + \psi_{2s}\varepsilon_2 + \psi_{3s}\varepsilon_3 + \psi_{5s}\varepsilon_5\big)\eta_E^{(1)2} \tag{19}$$
$$- k_\mathrm{B}T\ln\big(1 - (\eta_a + \eta_E)^2\big) - k_\mathrm{B}T\ln\big(1 - (-\eta_a + \eta_E)^2\big) - 2k_\mathrm{B}T\ln D - v_2(\sigma_1\varepsilon_1 + \sigma_2\varepsilon_2 + \sigma_3\varepsilon_3 + \sigma_5\varepsilon_5),$$

Використовуючи рівняння рівноваги

$$\left(\frac{\partial g_{\substack{s\\a}}}{\partial\varepsilon_i}\right)_{E_2} = 0, \quad \frac{1}{v_2}\left(\frac{\partial g_{\substack{s\\a}}}{\partial E_2}\right)_{\varepsilon_i} = -P_2,$$

отримуємо рівняння для деформації ε_i, ε_5 та поляризації P_2:

$$\begin{aligned}
&p < p_k: \quad -p = c_{i1}^{E0}\varepsilon_1 + c_{i2}^{E0}\varepsilon_2 + c_{i3}^{E0}\varepsilon_3 + c_{i5}^{E0}\varepsilon_5 - e_{2i}^0 E_2 - \frac{2\delta_i}{v_2}\frac{\mathrm{ch}y_s - a_2}{a_2 + \mathrm{ch}y_s} - \frac{2\psi_{is}}{v_2}\eta_s^{(1)2},\\
&0 = c_{15}^{E0}\varepsilon_1 + c_{25}^{E0}\varepsilon_2 + c_{35}^{E0}\varepsilon_3 + c_{55}^{E0}\varepsilon_5 - e_{25}^0 E_2 - \frac{2\delta_5}{v_2}\frac{\mathrm{ch}y_s - a_2}{a_2 + \mathrm{ch}y_s} - \frac{2\psi_{5s}}{v_2}\eta_s^{(1)2},\\
&p > p_k: \quad -p = c_{i1}^{E0}\varepsilon_1 + c_{i2}^{E0}\varepsilon_2 + c_{i3}^{E0}\varepsilon_3 + c_{i5}^{E0}\varepsilon_5 - e_{2i}^0 E_2 - \frac{2\delta_i}{v_2}\frac{\mathrm{ch}y_a - a_2}{a_2 + \mathrm{ch}y_a} - \frac{2\psi_{ia}}{v_2}\eta_a^{(1)2},\\
&0 = c_{15}^{E0}\varepsilon_1 + c_{25}^{E0}\varepsilon_2 + c_{35}^{E0}\varepsilon_3 + c_{55}^{E0}\varepsilon_5 - e_{25}^0 E_2 - \frac{2\delta_5}{v_2}\frac{\mathrm{ch}y_a - a_2}{a_2 + \mathrm{ch}y_a} - \frac{2\psi_{5a}}{v_2}\eta_a^{(1)2},
\end{aligned} \tag{20}$$

$$\begin{aligned}
&p < p_k: \quad P_2 = \chi_{22}^{\varepsilon 0}E_2 + e_{21}^0\varepsilon_1 + e_{22}^0\varepsilon_2 + e_{23}^0\varepsilon_3 + e_{25}^0\varepsilon_5 + 2\frac{\mu_2}{v_2}\eta_s^{(1)},\\
&p > p_k: \quad P_2 = \chi_{22}^{\varepsilon 0}E_2 + e_{21}^0\varepsilon_1 + e_{22}^0\varepsilon_2 + e_{23}^0\varepsilon_3 + \frac{\mu_2}{v_2}(\langle\sigma^{(1)}\rangle + \langle\sigma^{(2)}\rangle).
\end{aligned} \tag{21}$$

На основі одержаних співвідношень (20) і (21) можна розрахувати термодинамічні характеристики кристала CsH_2PO_4.

Ізотермічну статичну сприйнятливість механічно затиснутого кристала отримуємо у вигляді:

$$\begin{aligned}
&p < p_k: \quad \chi_{22s}^{\varepsilon T} = \left(\frac{\partial P_2}{\partial E_2}\right)_{\varepsilon_i} = \chi_{22}^{\varepsilon 0} + \frac{\mu_2^2}{v_2}\frac{\beta\varkappa_s}{D_s - \varkappa_s\varphi_s^\eta},\\
&p > p_k: \quad \chi_{22s}^{\varepsilon T} = \chi_{22}^{\varepsilon 0} + \frac{\mu_2^2}{v_2}\frac{\beta\varkappa_a}{D_a^2 - \varkappa_a\varphi^\eta},
\end{aligned} \tag{22}$$

де використані такі позначення:

$$\varkappa_s = \mathrm{ch}\,\tilde{y}_s - \tilde{\eta}_s^{(1)}\mathrm{sh}\,\tilde{y}_s, \qquad \varkappa_a = 1 + a_2\mathrm{ch}\,\tilde{y}_a,$$

$$\varphi_s^\eta = \frac{1}{1 - \tilde{\eta}_s^{(1)2}} + \beta\left(\nu_s + \sum_i \psi_{is}\varepsilon_i + \psi_{5s}\varepsilon_5\right).$$

$$\varphi^\eta = \frac{1}{1 - \tilde{\eta}_a^{(1)2}} + \beta\left(\nu_s + \sum_i \psi_{is}\varepsilon_i + \psi_{5s}\varepsilon_5\right).$$

Ізотермічні коефіцієнти п'єзоелектричної напруги мають вигляд:

$$\begin{aligned}
p < p_k: \quad e_{2i}^T &= \left(\frac{\partial P_2}{\partial\varepsilon_i}\right)_{E_2}\\
&= e_{2i}^0 + 2\frac{\mu_2}{v_2}\frac{\beta(\psi_{is}\varkappa_s + \delta_i a_2)}{D_s - \varkappa_s\varphi_s^\eta}\tilde{\eta}_s^{(1)},\\
e_{25}^T &= \left(\frac{\partial P_2}{\partial\varepsilon_5}\right)_{E_2}\\
&= e_{25}^0 + 2\frac{\mu_2}{v_2}\frac{\beta(\psi_{5s}\varkappa_s + \delta_5 a_2)}{D_s - \varkappa_s\varphi_s^\eta}\tilde{\eta}_s^{(1)};
\end{aligned} \tag{23}$$

$$p > p_k: \quad e_{2i}^T = \left(\frac{\partial P_2}{\partial\varepsilon_i}\right)_{E_2} = 0, \qquad e_{25}^T = 0. \tag{24}$$

Розрахунок ізотермічних пружних сталих при сталому полі дає такий результат:

$$p < p_k : c_{ij}^E = \left(\frac{\partial \sigma_i}{\partial \varepsilon_i}\right)_{E_2} = c_{ij}^{E0} - \frac{4}{v_2}\delta_i\delta_j\frac{\beta a_2 \mathrm{ch}\tilde{y}_s}{D_s^2} - \frac{4}{v_2}\frac{\beta\tilde{\eta}_s^{(1)2}}{D - \varkappa_s\varphi_s^\eta}\left\{\delta_i\delta_j\frac{\varphi_s^\eta a_2^2}{D_s} + \psi_{is}\psi_{js}\varkappa_s + \big(\delta_i\psi_j + \delta_j\psi_i\big)a_2\right\},$$

$$c_{i5}^E = c_{i5}^{E0} - \frac{4\beta a_2\delta_1\delta_5\mathrm{ch}\tilde{y}_s}{v_2 D_s^2} - \frac{4\beta\tilde{\eta}_s^{(1)2}}{v_2\big(D_s - \varkappa_s\varphi_s^\eta\big)}\left\{\delta_i\delta_5\frac{a_2^2\varphi_s^\eta}{D} + \psi_{is}\psi_{5s}\varkappa_s + \big(\delta_i\psi_{5s} + \psi_{is}\delta_5\big)a_2\right\},$$

$$c_{55}^{E0} = c_{55}^{E0} - \frac{4\beta a_2\delta_5^2\mathrm{ch}\tilde{y}_s}{v_2 D_s^2} - \frac{4\beta\tilde{\eta}^{(1)2}}{v_2\big(D_s - \varkappa_s\varphi_s^\eta\big)}\left\{\delta_5^2\frac{a_2^2\varphi_s^\eta}{D_s} + \psi_{5s}^2\varkappa_s + 2\delta_5\psi_{5s}a_2\right\}.$$

У кристалі CsH_2PO_4 відбувається фазовий перехід другого роду з параелектричної фази в сеґнетоелектричну при $p < p_k$ за температур, що задовольняють рівняння

$$e^{-\frac{1}{k_\mathrm{B}T_c}\left(w^0 + \sum\limits_{i=1}^{3}\delta_i\varepsilon_i + \delta_5\varepsilon_5\right)} = \frac{1}{k_\mathrm{B}T_c} \times \left(\nu_s^0 + \sum_{i=1}^{3}\psi_{is}\varepsilon_i + \psi_{55}\varepsilon_5\right). \quad (25)$$

Розгляньмо тепер теплові характеристики кристала CsH_2PO_4. Молярну ентропію кристала, зумовлену протонною підсистемою, отримаємо в такому вигляді:

$$S = -\frac{R}{4}\left(\frac{\partial g_{2s}}{\partial T}\right)_{P_2,\varepsilon_i} = \frac{R}{4}\left\{4\ln 2 + 2\ln\big(1 - \eta_s^{(1)}\big) + 4\ln D_s + \frac{4}{TD_s}a_2 w + 4T\varphi_2^T\eta_s^{(1)}\right\}, \quad (26)$$

$$\eta_s^{(1)} = \eta_s^{(1)}(E_2 = 0),$$

де R — універсальна газова стала,

$$\varphi_2^T = -\frac{1}{T^2}\left(\nu_s^0 + \sum_{i=1}^{3}\psi_{is}\varepsilon_i + \psi_{55}\varepsilon_5\right)\eta_s^{(1)}.$$

Молярну теплоємність CsH_2PO_4, зумовлену протонною підсистемою за сталої напруги, обчислюємо безпосередньо, диференціюючи ентропію.

IV. ПОРІВНЯННЯ ЧИСЛОВИХ РОЗРАХУНКІВ З ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИМИ ДАНИМИ. ОБГОВОРЕННЯ ОТРИМАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ

Перед тим, як перейти до обговорення на основі розвиненої теорії експериментальних даних, відзначимо, що ця теорія, строго кажучи, справедлива для дейтерованих квазіодновимірних сеґнетоелектриків. Термодинамічні й динамічні властивості сеґнетоелектриків із водневими зв'язками з урахуванням тунелювання Ω суттєво визначаються ефективним параметром тунелювання $\bar{\Omega}$, який перенормований короткосяжними взаємодіями [28]. При цьому $\bar{\Omega} \ll \Omega$, тобто відбувається суттєве пригнічення тунелювання короткосяжними взаємодіями. Надалі вважатимемо, що запропонована теорія справедлива і для кристалів $Cs(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ з усередненими ефективними мікропараметрами.

Для розрахунку температурних залежностей відповідних фізичних характеристик кристалів $Cs(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ при різних значеннях тиску, отриманих у межах запропонованої теорії, необхідно задати значення таких параметрів:

— параметрів двочастинкового кластера w_H, w_D;

— параметрів далекосяжної взаємодії $\nu_{s\mathrm{H}}, \nu_{s\mathrm{D}}, \nu_{a\mathrm{H}}, \nu_{a\mathrm{D}}$;

— ефективних дипольних моментів $\mu_{2\mathrm{H}}$, $\mu_{2\mathrm{D}}$;

— деформаційних потенціалів δ_i, δ_5, ψ_{is}, ψ_{5s};

— "затравочних" діелектричних сприйнятливостей $\chi_{22}^{\varepsilon 0}$;

— "затравочних" коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{2i}^0, e_{25}^0;

— "затравочних" пружних сталих c_{ij}^{E0}, c_{i5}^{E0}, c_{55}^{E0}.

Індекс "H" у параметрах теорії відповідає кристалу CsH_2PO_4, а індекс "D" – CsD_2PO_4. Вважатимемо, що кристалам $Cs(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ з різними значеннями x відповідають усереднені ефективні параметри:

$$w(x) = w_\mathrm{H}(1-x) + w_\mathrm{D}x, \quad \nu_s(x) = \nu_{s\mathrm{H}}(1-x) - \nu_{s\mathrm{D}}x,$$
$$\mu_{2\mathrm{H}} = \mu_\mathrm{H}(1-x) + \mu_\mathrm{D}x, \quad \alpha(x) = \alpha_\mathrm{H}(1-x) + \alpha_\mathrm{D}x.$$

Для визначення перерахованих нижче мікропараметрів використаймо експериментальні дані для температурних залежностей фізичних характеристик $Cs(H_{1-x}D_x)_2PO_4$, які отримані експериментально, а саме $P_s(T)$ [15], $\varepsilon_i(T)$, $\varepsilon_5(T)$ [27], а також залежності значень $T_c(x,p)$ [14,21] і $\varepsilon_{22}^\sigma(0,p)$ [15] від величини гідростатичного тиску.

Зупинімося тепер на методиці обчислення параметрів теорії на прикладі кристала CsH_2PO_4. Спершу розгляньмо випадок, коли п'єзоелектричний зв'язок відсутній і деформаційні потенціали дорівнюють нулеві. У випадку сеґнетоелектричної фази основним завданням є розв'язати рівняння для параметра порядку $\tilde{\eta}_s^{(1)}$. Фізичні характеристики CsH_2PO_4 визначають ті розв'язки рівняння для $\tilde{\eta}_s^{(1)}$, які задовольняють умову мінімуму термодинамічного потенціалу. Візьмімо до уваги, що ФП у кристалі CsH_2PO_4 при $p < p_k$ є переходом другого роду. Тому за певного значення параметра w_H величину параметра далекосяжної взаємодії ν_s визначаємо з умови, щоб температура, при якій виникає відмінне від нуля значення

$\tilde{\eta}_s^{(1)}$, дорівнювала T_c. Вибираючи різні значення параметра $w_{\rm H}$ і знаходячи величини ν_s, отримуємо ті значення параметрів, які найліпше відтворюють температурний хід спонтанної поляризації $P_s(T)$ і протонної теплоємності ΔC_p.

T_c (K)	x	$\frac{w}{k_{\rm B}}$ (K)	$\frac{\nu_s}{k_{\rm B}}$ (K)	μ_2^-, 10^{-18} (esu·cm)	μ_3^+, 10^{-18} (esu·cm)	$\chi_{22}^{\varepsilon 0}$
153	0.00	645	2.21	2.25	2.7	0.35
262	0.926	1198	2.69	2.47	4.12	0.35

x	$\frac{\delta_1}{k_{\rm B}}$ (K)	$\frac{\delta_2}{k_{\rm B}}$ (K)	$\frac{\delta_3}{k_{\rm B}}$ (K)	$\frac{\delta_5}{k_{\rm B}}$ (K)	$\frac{\psi_{1s}}{k_{\rm B}}$ (K)	$\frac{\psi_{2s}}{k_{\rm B}}$ (K)	$\frac{\psi_{3s}}{k_{\rm B}}$ (K)	$\frac{\psi_{5s}}{k_{\rm B}}$ (K)
0.00	108	−1450	350	−450	128.4	69.4	189	26
0.926	108	−1450	350	−450	125.5	69.4	189	26

x	$\frac{\nu_a}{k_{\rm B}}$ (K)	$\frac{\psi_{1a}}{k_{\rm B}}$ (K)	$\frac{\psi_{2a}}{k_{\rm B}}$ (K)	$\frac{\psi_{3a}}{k_{\rm B}}$ (K)	$\frac{\psi_{5a}}{k_{\rm B}}$ (K)
0.00	−149.6	−80	100	150	100
0.926	−248.6	−30	100	150	100

Таблиця 1. Набір параметрів теорії для кристалів $Cs(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ [15].

T_c (K)	x	$\frac{w}{k_{\rm B}}$ (K)	$\frac{\nu_s}{k_{\rm B}}$ (K)	μ_2^-, 10^{-18} (esu·cm)	μ_3^+, 10^{-18} (esu·cm)	$\chi_{22}^{\varepsilon 0}$
156	0.00	660	2.23	3.76	4.89	0.35
180	0.22	782	2.31	3.88	4.85	0.35
253	0.85	1152	2.64	4.27	4.73	0.35

x	$\frac{\delta_1}{k_{\rm B}}$ (K)	$\frac{\delta_2}{k_{\rm B}}$ (K)	$\frac{\delta_3}{k_{\rm B}}$ (K)	$\frac{\delta_5}{k_{\rm B}}$ (K)	$\frac{\psi_{1s}}{k_{\rm B}}$ (K)	$\frac{\psi_{2s}}{k_{\rm B}}$ (K)	$\frac{\psi_{3s}}{k_{\rm B}}$ (K)	$\frac{\psi_{5s}}{k_{\rm B}}$ (K)
0.00	108	−1450	350	−450	131.3	69.4	189.3	26
0.22	108	−1450	350	−450	130.1	69.4	189.3	26
0.85	108	−1450	350	−450	126.1	69.4	189.3	26

Таблиця 2. Набір параметрів теорії для кристалів $Cs(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ [20].

Ураховуючи п'єзоелектричний зв'язок величини $\eta_s^{(1)}$ і деформацій ε_i та ε_5 знаходимо з умови абсолютного мінімуму термодинамічного потенціалу при таких значеннях $w_{\rm H}$ і ν_s і деформаційних потенціалів $\psi_{is{\rm H}}$, $\psi_{5s{\rm H}}$, $\delta_{i{\rm H}}$, $\delta_{5{\rm H}}$, щоб температурні залежності ε_i та ε_5 якісно відтворювали дані роботи [27], описували залежності $T_c(p)$ і $\varepsilon_{22}^{\sigma}(p)$, наведені в роботі [15]. Для цього, як виявляється, необхідно, щоб значення $w_{\rm H}$ в цьому випадку були дещо меншими, ніж без урахування п'єзоелектричного зв'язку, що використовувалися раніше для опису статичних і динамічних характеристик кристалів $Cs(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ [29–31].

"Затравочні" величини $\chi_{22}^{\varepsilon 0}$, e_{2i}^0, e_{25}^0, c_{ij}^{E0}, c_{i5}^{E0}, c_{55}^{E0} визначаємо з умови найкращого узгодження теорії з відповідними експериментальними даними в температурних областях, значно віддалених від температури фазового переходу T_c.

Об'єм примітивної комірки $Cs(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ взято рівним $v_2 = 0.467 \cdot 10^{-21}$ см^3, "затравочне" значення $v_0 = 0.469 \cdot 10^{-21}$ см^3.

Отримані таким чином набори оптимальних параметрів наведено в таблицях 1, 2.

"Затравочні" параметри є такими: $e_{21}^0 = e_{22}^0 = e_{23}^0 = e_{25}^0 = 2 \cdot 10^4\ \frac{\rm esu}{\rm cm^2}$, $c_{11}^{0E} = 28.83 \cdot 10^{10}\ \frac{\rm dyn}{\rm cm^2}$, $c_{12}^{E0} = 11.4 \cdot 10^{10}\ \frac{\rm dyn}{\rm cm^2}$, $c_{13}^{E0} = 42.87 \cdot 10^{10}\ \frac{\rm dyn}{\rm cm^2}$, $c_{22}^{E0} = 26.67 \cdot 10^{10}\ \frac{\rm dyn}{\rm cm^2}$, $c_{23}^{E0} = 14.5 \cdot 10^{10}\ \frac{\rm dyn}{\rm cm^2}$, $c_{33}^{E0} = 65.45 \cdot 10^{10}\ \frac{\rm dyn}{\rm cm^2}$, $c_{15}^{E0} = 5.13 \cdot 10^{10}\ \frac{\rm dyn}{\rm cm^2}$, $c_{25}^{E0} = 8.4 \cdot 10^{10}\ \frac{\rm dyn}{\rm cm^2}$, $c_{35}^{E0} = 7.50 \cdot 10^{10}\ \frac{\rm dyn}{\rm cm^2}$, $c_{55}^{E0} = 5.20 \cdot 10^{10}\ \frac{\rm dyn}{\rm cm^2}$.

Значення ефективного дипольного моменту вважаємо залежним від величини гідростатичного тиску p, тобто $\mu_{2{\rm H}} = \mu_{2{\rm H}}^0 + k_p p$. Зокрема значення $\mu_{2{\rm H}}^- = \mu_{2{\rm H}}^{0-} + k_p^- p$ у сеґнетоелектричній фазі визначаємо узгодженням теорії з експериментом для спонтанної поляризації насичення $P_s(T,p)$, а в парафазі $\mu_{2{\rm H}}^+ = \mu_{2{\rm H}}^{0+} + k_p^+ p$ — узгодженням теорії з експериментом для $\varepsilon_{22}^{\sigma}(0,T)$. У цій роботі $k_p^- = 0.2 \cdot 10^{-18} \frac{\rm esu \cdot cm^3}{\rm dyn}$, $k_p^+ = 0.7 \cdot 10^{-18} \frac{\rm esu \cdot cm^3}{\rm dyn}$.

Тепер зупинимось на отриманих результатах.

Проаналізуємо вплив гідростатичного $p = -\sigma_1 = -\sigma_2 = -\sigma_3$ тиску на термодинамічні характеристики частково дейтерованих кристалів $Cs(H_{1-x}D_x)_2PO_4$. Прикладання тиску до кристала знижує температуру переходу T_c. На рис.2 наведено залежність температури фазового переходу від гідростатичного тиску для кристалів $Cs(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ при різних ступенях дейтерування x.

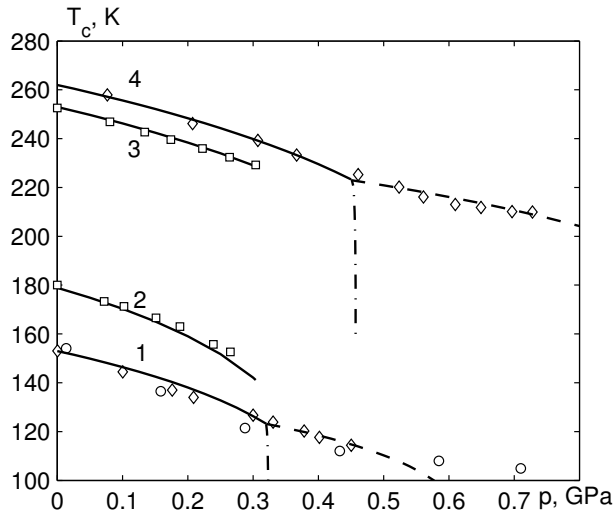

Рис. 2. Залежність від тиску температури переходу T_c з парафази в сеґнетофазу (суцільні лінії), температури переходу T_N з парафази в антисеґнетофазу (штрихові лінії), зі сеґнетофази в антисеґнетофазу (штрихпунктирні лінії) для кристалів $Cs(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ при різних x: 0.0 — 1, ∘ [18], □ [20], ◊ [14]; 0.22 — 2, □ [20]; 0.85 — 3, □ [20]; 0.93 — 2 ◊ [14].

Розраховані на основі запропонованих параметрів теорії $T_c(p)$ добре кількісно описують експериментальні дані праці [14] при $p < p_k$ і $p > p_k$, а також дані робіт [18, 20]. Температура фазового переходу в кристалі CsH_2PO_4 зменшується з тиском зі швидкістю $\frac{dT_c}{\mathrm{dp}} = -56\,\mathrm{K/ГПа}$ [21]; $-85\,\mathrm{K/ГПа}$ [14]; $-110\,\mathrm{K/ГПа}$ [18]; $-68\,\mathrm{K/ГПа}$ [20]; у випадку $x = 0.22$ — $-67\,\mathrm{K/ГПа}$ [20]; у випадку $x = 0.85$ — $-67\,\mathrm{K/ГПа}$ [20]; у випадку $x = 0.93$ — $-85\,\mathrm{K/ГПа}$ [14].

Відзначимо, що для $K(H_{0.16}D_{0.84})_2PO_4$ у випадку гідростатичного тиску величина $\frac{dT_c}{\mathrm{dp}} = -30\,\mathrm{K/ГПа}$.

Залежність деформацій від гідростатичного тиску ε_i і ε_5 показана на рис. 3 при $T = 160\,\mathrm{K}$.

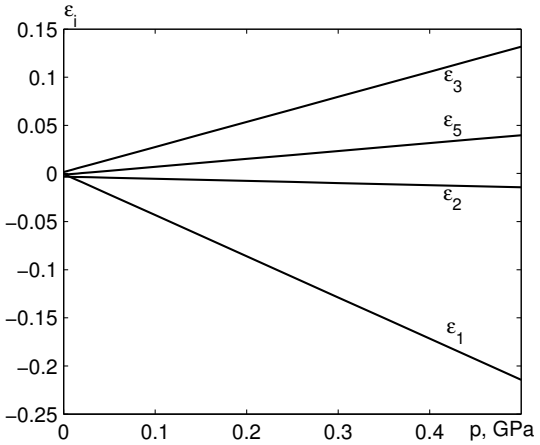

Рис. 3. Залежність від гідростатичного тиску p деформацій ε_i і ε_5 при $T = 160\,\mathrm{K}$.

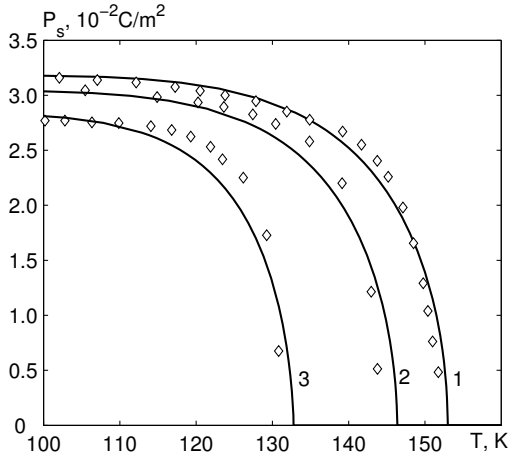

Рис. 4. Температурна залежність спонтанної поляризації CsH_2PO_4 за різних значень гідростатичного тиску p, ГПа: 0.0 — 1, 0.1 — 2, 0.25 — 3, ◇ — [15].

За прикладання до кристалу гідростатичного тиску деформації ε_3 і ε_5 є додатними, а деформації ε_1 і ε_2 — від'ємними. Знаки деформацій ε_i і ε_5 узгоджуються з наведеними у [27]. Розрахунки показують, що температурний хід деформацій ε_i і ε_5 визначається в основному значеннями "затравочних" пружних сталих c_{ij}^{E0} [32], а деформаційні потенціали δ_i, δ_5, φ_i, φ_5 лише незначно впливають на значення деформацій ε_i і ε_5.

На рис. 4 зображено температурні залежності спонтанної поляризації P_s кристала CsH_2PO_4 за різних значень гідростатичного тиску, а барична залежність спонтанної поляризації — при різних температурах T — на рис. 5.

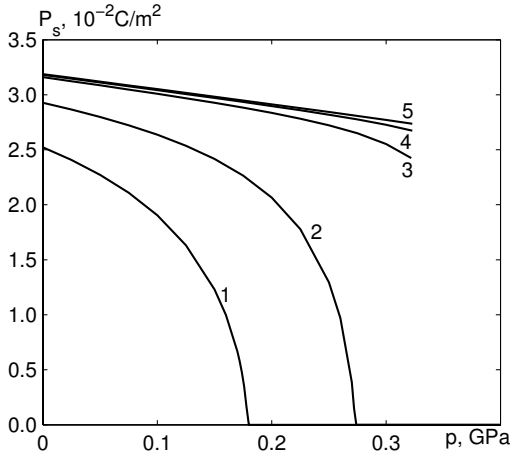

Рис. 5. Барична залежність спонтанної поляризації CsH_2PO_4 за різних температур T, K: 140 — 1, 130 — 2, 110 — 3, 100 — 4, 90 — 5.

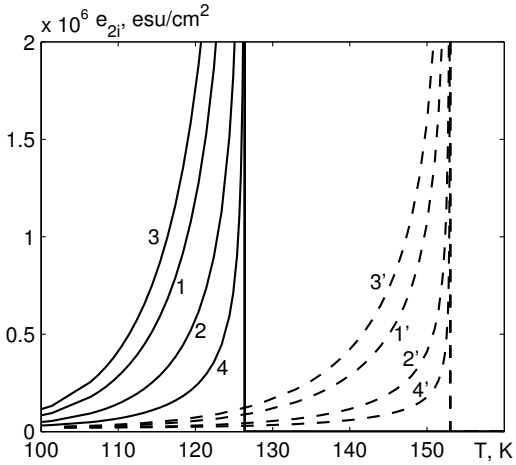

Рис. 6. Температурна залежність коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{21} — 1, e_{22} — 2, e_{23} — 3, e_{25} — 4 кристала CsH_2PO_4 при гідростатичному тиску $p = 0.3$ ГПа.

Розрахована температурна залежність спонтанної поляризації P_s за різних значень гідростатичного тиску ($p < p_k$) добре описує експериментальні дані [15]. Збільшення цього тиску зменшує величини P_s у всьому температурному діапазоні.

Температурну залежність коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{2i} і e_{25} кристала CsH_2PO_4 при $p = 0$ і $p = 0.3\,\mathrm{ГПа}$ показано на рис. 6.

На рис. 7 наведено температурну залежність протонних внесків у теплоємність кристала CsH_2PO_4 за різних значень гідростатичного тиску.

Збільшення тисків приводить до зростання $\Delta C_p(T)$ в параелектричній фазі та зменшення скачка при $T = T_c$ і зменшення $\Delta C_p(T)$ в сеґнетоелектричній фазі.

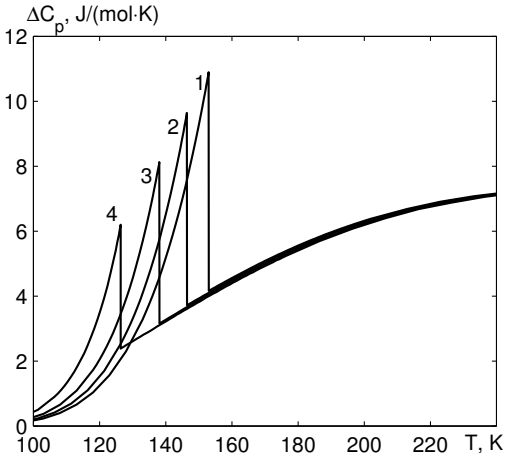

Рис. 7. Температурна залежність $\Delta C_p(T)$ кристала CsH_2PO_4 за різних значень гідростатичного тиску p, ГПа: 0.0 — 1, 0.1 — 2, 0.2 — 3, 0.3 — 4.

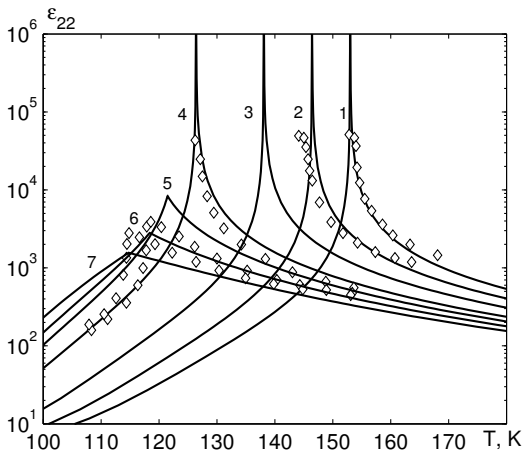

Рис. 8. Температурна залежність діелектричної проникності кристалів CsH_2PO_4 за різних значень гідростатичного тиску p, ГПа: 0.0 — 1, 0.1 — 2, 0.2 — 3, 0.3 — 4, 0.35 — 5, 0.4 — 6, 0.45 — 7, 0.6 — 8, 0.85 — 9; ⋄ — [14].

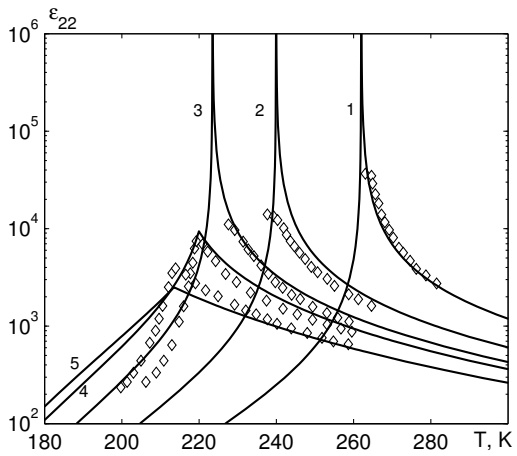

Рис. 9. Температурна залежність діелектричної проникності кристалів $Cs(H_{0.07}D_{0.93})_2PO_4$ за різних значень гідростатичного тиску p, ГПа: 0.0 — 1, 0.1 — 2, 0.3 — 3, 0.4 — 4, 0.45 — 5; ⋄ — [14].

Температурні залежності поздовжньої статичної діелектричної проникності кристалів CsH_2PO_4 і $Cs(H_{0.07}D_{0.93})_2PO_4$ за різних значень гідростатичного тиску зображено на рис. 8 і 9 відповідно.

Результати теоретичного розрахунку добре кількісно узгоджуються з експериментальними даними роботи [14]. Збільшення тиску як в області $p < p_k$, так і при $p > p_k$ приводить до зменшення $\varepsilon_{22}(T,p)$. За тисків, менших від критичного, теоретично розрахована $\varepsilon_{22}(T,p)$ при $T = T_c$ розбігається, а у випадку $p > p_k$ приймає при $T = T_N$ скінченне значення, яке зі збільшенням тиску зменшується.

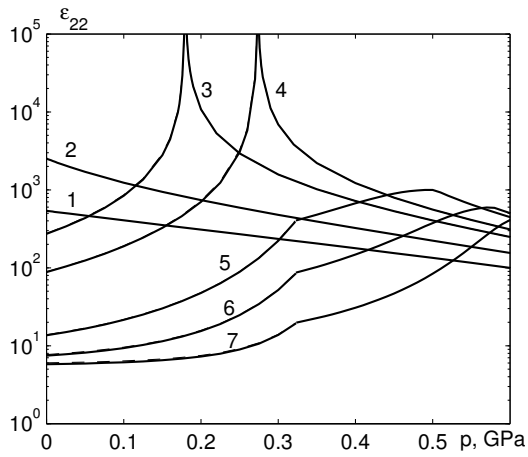

Рис. 10. Барична залежність діелектричної проникності CsH_2PO_4 за різних температур T, K: 180 — 1, 160 — 2, 140 — 3, 130 — 4, 110 — 5, 100 — 5, 90 — 5.

На рис. 10 зображено залежності поздовжньої статичної діелектричної проникності ε_{22} від величини гідростатичного тиску за різних значень температури. Залежно від температурного діапазону характер залежності ε_{22} від тиску p є різним. У діапазоні температур $T > T_c(p = 0)$ проникності ε_{22} з підвищенням тиску p зменшується нелінійно при $p < p_k$ і майже лінійно при $p > p_k$. За температур $T_c(p = 0) > T > T_c(p_k)$ величина ε_{22} збільшується, досягаючи максимуму при тисках, за яких відбувається перехід із сеґнетофази в парафазу, а при наступному підвищенні тиску проникність зменшується. У діапазоні температур $T < T_c(p_k)$ зі збільшенням тиску проникність ε_{22} зростає при $p < p_k$ і при $p > p_k$, а при p_k спостерігається скачок проникності ε_{22}. При тисках $p > p_k$, за яких відбувається перехід із антисеґнетофази в парафазу, крива ε_{22} має злам у баричній залежності.

V. ВИСНОВКИ

В цій праці в межах модифікованої моделі протонного впорядкування квазіодновимірних сеґнетоелектриків із водневими зв'язками типу CsH_2PO_4 з урахуванням лінійних за деформаціями ε_i і ε_5 внесків в енерґію протонної системи в наближенні двочастинкового кластера вивчено вплив гідростатичного та одновісних тисків на фазовий перехід та фізичні харак-

теристики квазіодновимірних сеґнетоелектриків типу $Cs(H_{1-x}D_x)_2PO_4$. Установлено, що під час прикладання гідростатичного тиску змінюються деформації ε_i, ε_5, що приводить до залежності від тиску і температури переходу й усіх інших характеристик цих кристалів. Показано, що за належного вибору мікропараметрів отримано добрий кількісний опис відповідних експериментальних даних для цих кристалів.

[1] G. A. Samara, Ferroelectrics **22**, 925 (1979).
[2] J. E. Tibbals, R. J. Nelmes, J. Phys. C **15**, L849 (1982).
[3] R. J. Nelmes, J. E. Tibbals, Ferroelectrics **39**, 1041 (1981).
[4] P. S. Peercy, Phys. Rev. B **12**, 2725 (1975).
[5] V. H. Schmidt, A. B. Western, A. G. Baker, Phys. Rev. Lett. **37**, 839 (1976).
[6] И. В. Стасюк, И. Н. Билецкий, Изв. АН СССР, сер. физ. **4**, 705 (1983).
[7] И. В. Стасюк, И. Н. Билецкий, препринт ИТФ-83-93Р (Киев, 1983).
[8] I. V. Stasyuk, R. R. Levitskii, I. R. Zachek, A. P. Moina, A. S. Duda, Condens. Matter Phys. **8**, 129 (1996).
[9] I. V. Stasyuk, R. R. Levitskii, A. P. Moina, Phys. Rev. B **59**, 8530 (1999).
[10] I. V. Stasyuk, R. R. Levitskii, A. P. Moina, Condens. Matter Phys. **2**, 731 (1999).
[11] I. V. Stasyuk *et al.*, J. Phys. Stud. **3**, 502 (1999).
[12] І. В. Стасюк, Р. Р. Левицький, А. П. Моїна, О. В. Величко, Укр. фіз. журн. **1**, 3 (2008).
[13] І. В. Стасюк, Р. Р. Левицький, А. П. Моїна, О. Г. Сливка, О. В. Величко, *Польові та деформаційні ефекти у складних сегнетоактивних сполуках* (Ужгород, Гражда, 2009).
[14] N. Yasuda *et al.*, Phys. Rev. Lett. **1**, 1311 (1978).
[15] N. Yasuda, S. Fujimoto, M. Okamoto, H. Shimizu, K. Yoshino,Y. Inuishi, Phys. Rev. B **20**, 2755 (1979).
[16] P. J. Schueler, R. A. Thoma, Jpn. J. Appl. Phys. **24**, 935 (1985).
[17] D. Marchon, A. Novak, Ferroelectrics **55**, 55 (1984).
[18] Н. Б. Брандт, С. Г. Жуков, В. А. Кульбачинский, П. С. Смирнов, Б. А. Струков, Физ. тверд. тела **28**, 3159 (1986).
[19] Yu. Kobayashi *et al.*, Ferroelectrics **285**, 83 (2003).
[20] E. Magome, S. Tomiaka, Y. Tao, M. Komukae, J. Phys. Soc. Jpn **79**, 025002-1 (2010).
[21] K. Gesi, K. Ozawa, Jpn J. Appl. Phys. **17**, 435 (1978).
[22] R. Blinc, F. C. SaBaretto, J. Chem. Phys. **11**, 6031 (1988).
[23] И. В. Стасюк *и др.*, препринт ИФКС-91-4Р (Львов, 1991).
[24] H. Braeter, N. M. Plakida, W. Windseh, Solid State Commun. **69**, 289 (1989).
[25] Р. Р. Левицький, І. Р. Зачек, А. С. Вдович, препрінт ICMP-11-17U (Львів, 2011).
[26] Р. Р. Левицький, І. Р. Зачек, А. С. Вдович, Фіз. хім. тверд. тіла **13**, 40 (2012).
[27] K. Deguchi, E. Okaue, S. Ushio, E. Nakamura, K. Abe, J. Phys. Soc. Jpn. **53**, 3074 (1984).
[28] I. R. Yukhnovskii, R. R. Levitskii, S. I. Sorokov, O. V. Derzhko , Izv. AN SSSR, ser. fiz. **55**, 481, (1991).
[29] R. R. Levitsky, J. Grigas, I. R. Zachek, Ye. V. Mits, W. Paprotny, Ferroelectrics **67**, 109 (1986).
[30] И. Григас, И. Р. Зачек, Н. Зайцева, Р. Р. Левицкий, Р. Мизерис, Е. В. Миц, Лит. физ. сб. **28(4)**, 486 (1988).
[31] J. Grigas, R. R. Levitsky, Ye. V. Mits, W. Paprotny, I. R. Zachek, Ferroelectrics **64**, 33 (1985).
[32] S. Praver, T. F. Smith, T. R. Finlaypon, Aust. J. Phys. **38** , 63 (1985).

THE EFFECT OF HYDROSTATIC AND UNIAXIAL PRESSURES ON PHASE TRANSITION AND PHYSICAL CHARACTERISTICS OF QUASI-ONE-DIMENSIONAL CsH_2PO_4 TYPE FERROELECTRICS

R. R. Levitsky[1], I. R. Zachek[2], A. S. Vdovych[1]
[1]*Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine*
1, Svientsitskii St., Lviv, UA–79011, Ukraine
[2]*Lviv Polytechnic National University*
12 Bandery St., Lviv, UA–79013, Ukraine

Within a modified proton ordering model of quasi-one-dimensional CsH_2PO_4 type ferroelectrics with hydrogen bonds with taking into account linear on strains ε_i and ε_5 contributions into the energy of a proton system, but without taking into account the tunneling within the two-particle cluster approximation the effect of hydrostatic and uniaxial pressures on phase transition and physical characteristics of quasi-one-dimensional CsH_2PO_4 type ferroelectrics are studied. At the proper set of parameters a good quantitative description of the corresponding experimental data for those crystals is obtained.