

## ВПЛИВ ОДНОВІСНИХ ТИСКІВ НА ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКА GPI

І. Р. Зачек<sup>1</sup>, Р. Р. Левицький<sup>2</sup>, А. С. Вдович<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Національний університет "Львівська політехніка"  
вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна

<sup>2</sup>Інститут фізики конденсованих систем НАН України  
вул. Свенціцького, 1, 79011, Львів, Україна

(Отримано 05 травня 2017 р.; в остаточному вигляді — 22 червня 2017 р.)

Для дослідження ефектів, що виникають під дією одновісних тисків, використано модифіковану модель GPI шляхом врахування п'єзоелектричного зв'язку структурних елементів, які впорядковуються, з деформаціями  $\varepsilon_i$ ,  $\varepsilon_j$ . В наближенні двочастинкового кластера розраховано вектори поляризації та компоненти тензора статичної діелектричної проникності механічно затиснутого і вільного кристалів, їх п'єзоелектричні характеристики. Досліджено вплив одновісних тисків на фазовий перехід та фізичні характеристики  $GPI_{1-x}DGPI_x$ . Отримано добрий кількісний опис відповідних експериментальних даних для цих кристалів.

**Ключові слова:** сегнетоелектрики, фазовий перехід, діелектрична проникність, п'єзомодулі, одновісні тиски.

PACS number(s): 77.22.-d, 77.22.Ch, 77.22.Ej, 77.65.-j, 77.80.Bh

### I. ВСТУП

Дослідження ефектів, що виникають під дією зовнішніх тисків, є одним з актуальних завдань фізики сегнетоактивних матеріалів. Зовнішні тиски можуть бути потужним засобом цілеспрямованого впливу на їх фізичні характеристики й використовуватись у технологічних процесах. Вивчення поведінки сегнетоелектриків під дією зовнішніх тисків дає змогу глибше зрозуміти механізми фазових переходів (ФП) в цих матеріалах.

Слід зазначити, що узгоджений опис впливу зовнішніх одновісних тисків на фазовий перехід і фізичні характеристики багатьох сегнетоактивних кристалів сім'ї  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  зроблено в працях [1], квазіодновимірних сегнетоелектриків типу  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  — у праці [2], а також кристала  $\text{RbH}_2\text{SO}_4$  — у [3].

У роботі [4] експериментально досліджено вплив одновісних тисків на фізичні характеристики кристалів типу GPI.

У цій статті на основі запропонованої моделі деформованого кристала GPI, яка є модифікацією моделі [1, 5], досліджено вплив одновісних тисків на фазовий перехід, термодинамічні та статичні діелектричні характеристики цього типу кристалів.

### II. ГАМІЛЬТОНІАН МОДЕЛІ

Розглянемо систему протонів у GPI, що рухаються на О-Н...О-зв'язках, що утворюють зигзагоподібні ланцюги вздовж  $c$ -осі кристала. Припишімо протонам на зв'язках дипольні моменти  $\mathbf{d}_{qf}$ ,  $f = 1, \dots, 4$ ,  $q$  — номер примітивної комірки. У сегнетоелектричній фазі дипольні моменти взаємно компенсуються ( $\mathbf{d}_{q1}$  з  $\mathbf{d}_{q3}$ ,  $\mathbf{d}_{q2}$  з  $\mathbf{d}_{q4}$ ) у напрямках  $Z$  та  $X$  і одночасно додаються в напрямку  $Y$ , породжуючи спонтанну поляризацію. Вектори  $\mathbf{d}_{qf}$  орієнтовані під певними кутами до кристалографічних осей і мають поздовжню і поперечну компоненти стосовно до  $Y$ -осі (рис.1).

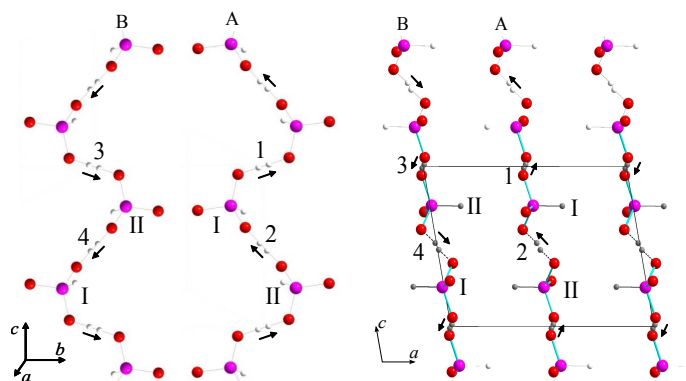


Рис. 1. Орієнтації векторів  $\mathbf{d}_{qf}$  у примітивній комірці GPI у сегнетоелектричній фазі.

Надалі для компонент векторів і тензорів для зручності будемо часто використовувати позначення 1, 2, 3 замість  $x, y, z$ . Гамільтоніан протонної системи GPI з урахуванням короткосяжних і далекосяжних взаємодій за прикладання одновісних тисків  $p_i = -\sigma_i$  і електричних полів  $E_1, E_2$  і  $E_3$  вздовж додатних напрямків осей  $X, Y$  і  $Z$  складається із “затравної” і псевдоспінової частин. “Затравна” енергія  $U_{seed}$  відповідає ґратці важких йонів і явно не залежить від конфігурації протонної підсистеми. Псевдоспінова частина враховує короткосяжні  $\hat{H}_{short}$  і далекосяжні  $\hat{H}_{MF}$  взаємодії протонів поблизу тетраедрів  $\text{HPO}_3$ , а також ефективну взаємодію з електричними полями  $E_1, E_2$  і  $E_3$ . Отже,

$$\hat{H} = NU_{seed} + \hat{H}_{short} + \hat{H}_{MF}, \quad (2.1)$$

де  $N$  – загальна кількість примітивних комірок ґратки Браве. У (2.1)  $\mu_{13}^{x,y,z}, \mu_{24}^{x,y,z}$  – ефективні дипольні моменти в розрахунку на один псевдоспін;  $\sigma_{qf}$  –  $z$ -компонента оператора псевдоспіну, що описує стан  $f$ -ого водневого зв’язку ( $f = 1, 2, 3, 4$ ), який перебуває в  $q$ -ій комірці.

$U_{seed}$  – “затравна” енергія, яка включає пружну, п’єзоелектричну й діелектричну частини, що виражаються через електричні поля  $E_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) та деформації  $\varepsilon_i$  та  $\varepsilon_j$  ( $j = i + 3$ ).  $c_{ii'}^{E0}, c_{jj}^{E0}, c_{i5}^{E0}, c_{46}^{E0}, e_{2i}^0, e_{ij}^0, \chi_{ii}^{\varepsilon 0}, \chi_{31}^{\varepsilon 0}$  – т. зв. “затравні” пружні сталі, коефіцієнти п’єзоелектричної напруги та діелектричні сприйнятливості,  $v$  – об’єм примітивної комірки:

$$\begin{aligned} U_{seed} = & v \left( \frac{1}{2} \sum_{i,i'=1}^3 c_{ii'}^{E0}(T) \varepsilon_i \varepsilon_{i'} + \frac{1}{2} \sum_{j=4}^6 c_{jj}^{E0}(T) \varepsilon_j^2 \right. \\ & + \sum_{i=1}^3 c_{i5}^{E0}(T) \varepsilon_i \varepsilon_5 + c_{46}^{E0}(T) \varepsilon_4 \varepsilon_6 \\ & - \sum_{i=1}^3 e_{2i}^0 \varepsilon_i E_2 - e_{25}^0 \varepsilon_5 E_2 \\ & - e_{14}^0 \varepsilon_4 E_1 - e_{16}^0 \varepsilon_6 E_1 - e_{34}^0 \varepsilon_4 E_3 - e_{36}^0 \varepsilon_6 E_3 \\ & \left. - \frac{1}{2} \chi_{11}^{\varepsilon 0} E_1^2 - \frac{1}{2} \chi_{22}^{\varepsilon 0} E_2^2 - \frac{1}{2} \chi_{33}^{\varepsilon 0} E_3^2 - \chi_{31}^{\varepsilon 0} E_3 E_1 \right). \end{aligned} \quad (2.2)$$

Гамільтоніан короткосяжних взаємодій

$$\begin{aligned} \hat{H}_{short} = & -2w \sum_{qq'} \left( \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} + \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) \\ & \times (\delta_{\mathbf{R}_q \mathbf{R}_{q'}} + \delta_{\mathbf{R}_q + \mathbf{R}_z, \mathbf{R}_{q'}}). \end{aligned} \quad (2.3)$$

Перший символ Кронекера відповідає взаємодії протонів у ланцюжках поблизу тетраедрів  $\text{HPO}_3$  типу “Г”, а другий – поблизу тетраедрів типу “П”,  $\mathbf{R}_z$  – радіус-вектор ґратки вздовж  $z$ -осі. Внески в конфігураційну енергію від взаємодії між протонами навколо тетраедрів різних типів, як і середні значення псевдоспінів  $\langle \sigma_{qf} \rangle$ , що належать до тетраедрів різних типів, є однаковими. Величину  $w$ , яка описує короткосяжні взаємодії протонів у ланцюжках, розкладаємо в ряд за деформаціями  $\varepsilon_i, \varepsilon_j$ , обмежуючись лінійними доданками:

$$w = w^0 + \sum_{i=1}^3 \delta_i \varepsilon_i + \sum_{j=4}^6 \delta_j \varepsilon_j. \quad (2.4)$$

Гамільтоніан середнього поля за далекосяжними диполь-дипольними взаємодіями та непрямими (через коливання ґратки) міжпротонними взаємодіями  $\hat{H}_{MF}$  і з урахуванням розкладу фур’є-образів констант взаємодій  $J_{ff'} = \sum_{qq'} J_{ff'}(qq')$  у ряд за деформаціями  $\varepsilon_i, \varepsilon_j$  отримуємо у такому вигляді:

$$\hat{H}_{MF} = NH^0 + \hat{H}_s, \quad (2.5)$$

де

$$\begin{aligned} H^0 = & \frac{1}{8} J_{11} (\eta_1^2 + \eta_3^2) + \frac{1}{8} J_{22} (\eta_2^2 + \eta_4^2) + \frac{1}{4} J_{13} \eta_1 \eta_3 \\ & + \frac{1}{4} J_{24} \eta_2 \eta_4 + \frac{1}{4} J_{12} (\eta_1 \eta_2 + \eta_3 \eta_4) + \frac{1}{4} J_{14} (\eta_1 \eta_4 + \eta_2 \eta_3), \\ \hat{H}_s = & - \sum_q \left( \mathcal{H}_1 \frac{\sigma_{q1}}{2} + \mathcal{H}_2 \frac{\sigma_{q2}}{2} + \mathcal{H}_3 \frac{\sigma_{q3}}{2} + \mathcal{H}_4 \frac{\sigma_{q4}}{2} \right). \end{aligned} \quad (2.6)$$

У (2.7) використано такі позначення:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_1 = & \frac{1}{2} J_{11} \eta_1 + \frac{1}{2} J_{12} \eta_2 + \frac{1}{2} J_{13} \eta_3 + \frac{1}{2} J_{14} \eta_4 + \mu_{13}^x E_1 + \mu_{13}^y E_2 + \mu_{13}^z E_3, \\ \mathcal{H}_2 = & \frac{1}{2} J_{22} \eta_2 + \frac{1}{2} J_{12} \eta_1 + \frac{1}{2} J_{24} \eta_4 + \frac{1}{2} J_{14} \eta_3 - \mu_{24}^x E_1 - \mu_{24}^y E_2 + \mu_{24}^z E_3, \end{aligned} \quad (2.8)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_3 = & \frac{1}{2} J_{11} \eta_3 + \frac{1}{2} J_{12} \eta_4 + \frac{1}{2} J_{13} \eta_1 + \frac{1}{2} J_{14} \eta_2 - \mu_{13}^x E_1 + \mu_{13}^y E_2 - \mu_{13}^z E_3, \\ \mathcal{H}_4 = & \frac{1}{2} J_{22} \eta_4 + \frac{1}{2} J_{12} \eta_3 + \frac{1}{2} J_{24} \eta_2 + \frac{1}{2} J_{14} \eta_1 + \mu_{24}^x E_1 - \mu_{24}^y E_2 - \mu_{24}^z E_3, \end{aligned} \quad (2.9)$$

а  $\eta_f = \langle \sigma_{qf} \rangle$ . Розраховуючи термодинамічні й динамічні характеристики сегнетоактивних сполук типу GPI, використовуємо наближення двочастинкового

кластера (НДК). У цьому наближенні термодинамічний потенціал GPI має такий вигляд:

$$G = NU_{\text{seed}} + NH^0 - Nv \sum_{i=1}^3 \sigma_i \varepsilon_i - Nv \sum_{j=4}^6 \sigma_j \varepsilon_j - k_B T \sum_q \left\{ 2 \ln \text{Sp} e^{-\beta \hat{H}_q^{(2)}} - \sum_{f=1}^4 \ln \text{Sp} e^{-\beta \hat{H}_{qf}^{(1)}} \right\}, \quad (2.10)$$

де  $\hat{H}_q^{(2)}$ ,  $\hat{H}_{qf}^{(1)}$  — двочастинкові й одночастинкові гамільтоніани, що задаються такими виразами:

$$\hat{H}_q^{(2)} = -2w \left( \frac{\sigma_{q1} \sigma_{q2}}{2} + \frac{\sigma_{q3} \sigma_{q4}}{2} \right) - \frac{y_1 \sigma_{q1}}{\beta} - \frac{y_2 \sigma_{q2}}{\beta} - \frac{y_3 \sigma_{q3}}{\beta} - \frac{y_4 \sigma_{q4}}{\beta}, \quad (2.11)$$

$$\hat{H}_{qf}^{(1)} = -\frac{\bar{y}_f \sigma_{qf}}{\beta}, \quad (2.12)$$

де використано такі позначення:

$$y_f = \beta(\Delta_1 + \mathcal{H}_f), \quad \bar{y}_f = \beta\Delta_f + y_f. \quad (2.13)$$

Тут  $\Delta_f$  — ефективні поля, створені сусідніми зв'язками поза границями кластера. У кластерному наближенні поля  $\Delta_f$  визначаються з умови самоузгодження: середні значення псевдоспіну  $\langle \sigma_{qf} \rangle$  не повинно залежати від того, за яким розподілом Гіббса (з двочастинковим або одночастинковим гамільтоніаном) воно розраховано:

$$\frac{\text{Sp} \sigma_{qf} e^{-\beta \hat{H}_q^{(2)}}}{\text{Sp} e^{-\beta \hat{H}_q^{(2)}}} = \frac{\text{Sp} \sigma_{qf} e^{-\beta \hat{H}_{qf}^{(1)}}}{\text{Sp} e^{-\beta \hat{H}_{qf}^{(1)}}}. \quad (2.14)$$

Тоді на основі (2.14) з урахуванням (2.11) і (2.12) отримуємо, що

$$\begin{aligned} \eta_{1,3} &= \frac{1}{D} [\text{sh } n_1 \pm \text{sh } n_2 + a^2 \text{sh } n_3 \pm a^2 \text{sh } n_4 \\ &\quad + a \text{sh } n_5 + a \text{sh } n_6 \mp a \text{sh } n_7 \pm a \text{sh } n_8] = \text{th} \frac{\bar{y}_{1,3}}{2}, \\ \eta_{2,4} &= \frac{1}{D} [\text{sh } n_1 \pm \text{sh } n_2 - a^2 \text{sh } n_3 \mp a^2 \text{sh } n_4 \\ &\quad \mp a \text{sh } n_5 \pm a \text{sh } n_6 + a \text{sh } n_7 + a \text{sh } n_8] = \text{th} \frac{\bar{y}_{2,4}}{2}, \\ D &= \text{ch } n_1 + \text{ch } n_2 + a^2 \text{ch } n_3 + a^2 \text{ch } n_4 \\ &\quad + a \text{ch } n_5 + a \text{ch } n_6 + a \text{ch } n_7 + a \text{ch } n_8, \end{aligned} \quad (2.15)$$

$$\text{де } a = e^{-\frac{1}{\kappa_B T} \left( w^0 + \sum_{i=1}^3 \delta_i \varepsilon_i + \sum_{j=4}^6 \delta_j \varepsilon_j \right)},$$

$$\begin{aligned} n_1 &= \frac{1}{2}(y_1 + y_2 + y_3 + y_4), & n_2 &= \frac{1}{2}(y_1 + y_2 - y_3 - y_4), \\ n_3 &= \frac{1}{2}(y_1 - y_2 + y_3 - y_4), & n_4 &= \frac{1}{2}(y_1 - y_2 - y_3 + y_4), \\ n_5 &= \frac{1}{2}(y_1 - y_2 + y_3 + y_4), & n_6 &= \frac{1}{2}(y_1 + y_2 + y_3 - y_4), \\ n_7 &= \frac{1}{2}(-y_1 + y_2 + y_3 + y_4), & n_8 &= \frac{1}{2}(y_1 + y_2 - y_3 + y_4). \end{aligned}$$

Врахувавши вирази (2.13) і (2.15), можна виключити параметри  $\Delta_f$  й отримати такі співвідношення:

$$\begin{aligned} y_1 &= \frac{1}{2} \ln \frac{1+\eta_1}{1-\eta_1} + \beta \nu_{11} \eta_1 + \beta \nu_{12} \eta_2 + \beta \nu_{13} \eta_3 + \beta \nu_{14} \eta_4 + \frac{\beta}{2} (\mu_{13}^x E_1 + \mu_{13}^y E_2 + \mu_{13}^z E_3), \\ y_2 &= \beta \nu_{12} \eta_1 + \frac{1}{2} \ln \frac{1+\eta_2}{1-\eta_2} + \beta \nu_{22} \eta_2 + \beta \nu_{14} \eta_3 + \beta \nu_{24} \eta_4 + \frac{\beta}{2} (-\mu_{24}^x E_1 - \mu_{24}^y E_2 + \mu_{24}^z E_3), \\ y_3 &= \beta \nu_{13} \eta_1 + \beta \nu_{14} \eta_2 + \frac{1}{2} \ln \frac{1+\eta_3}{1-\eta_3} + \beta \nu_{11} \eta_3 + \beta \nu_{12} \eta_4 + \frac{\beta}{2} (-\mu_{13}^x E_1 + \mu_{13}^y E_2 - \mu_{13}^z E_3), \\ y_4 &= \beta \nu_{14} \eta_1 + \beta \nu_{24} \eta_2 + \beta \nu_{12} \eta_3 + \frac{1}{2} \ln \frac{1+\eta_4}{1-\eta_4} + \beta \nu_{22} \eta_4 + \frac{\beta}{2} (\mu_{24}^x E_1 - \mu_{24}^y E_2 - \mu_{24}^z E_3), \end{aligned} \quad (2.16)$$

де  $\nu_{ff'} = \frac{J_{ff'}}{4}$ .

У параелектричній фазі за відсутності зовнішніх електричних полів та механічних напруг середні значення псевдоспінів  $\eta_1 = \eta_2 = \eta_3 = \eta_4 = 0$ .

У сегнетоелектричній фазі за нульових полів  $E_i = 0$  та напруг  $\sigma_j = 0$   $\eta_1 = \eta_3 = \eta_{13}$ ,  $\eta_2 = \eta_4 = \eta_{24}$ . У результаті

$$\begin{aligned} \eta_{13} &= \frac{1}{D} [\text{sh}(y_{13} + y_{24}) + a^2 \text{sh}(y_{13} - y_{24}) + 2a \text{sh } y_{13}], \\ \eta_{24} &= \frac{1}{D} [\text{sh}(y_{13} + y_{24}) - a^2 \text{sh}(y_{13} - y_{24}) + 2a \text{sh } y_{24}] \end{aligned} \quad (2.17)$$

$$\tilde{D} = \text{ch}(y_{13} + y_{24}) + a^2 \text{ch}(y_{13} - y_{24}) + 2a \text{ch } y_{13} + 2a \text{ch } y_{24} + a^2 + 1,$$

де використано такі позначення:

$$y_{13} = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \eta_{13}}{1 - \eta_{13}} + \beta \nu_1^+ \eta_{13} + \beta \nu_2^+ \eta_{24},$$

$$y_{24} = \beta \nu_2^+ \eta_{13} + \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \eta_{24}}{1 - \eta_{24}} + \beta \nu_3^+ \eta_{24}.$$

### III. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ GPI

Для отримання діелектричних, п'єзоелектричних і пружних характеристик GPI використаймо термодинамічний потенціал у розрахунок на одну комірку, отриманий у наближенні двочастинкового кластера:

$$g = \frac{G}{N} = U_{\text{seed}} + H^0 - 2 \left( w^0 + \sum_{i=1}^3 \delta_i \varepsilon_i + \sum_{j=4}^6 \delta_j \varepsilon_j \right) - \frac{1}{2} k_B T \sum_{f=1}^4 \ln(1 - \eta_f^2) - 2 k_B T \ln D - v \left( \sum_{i=1}^3 \sigma_i \varepsilon_i + v \sum_{j=4}^6 \sigma_j \varepsilon_j \right) + 2 k_B T \ln 2. \quad (3.1)$$

У разі прикладання одновісного тиску вздовж  $X$ -осі  $\sigma_1 = -p_1, \sigma_2 = \sigma_3 = \sigma_j = 0$ , вздовж  $Y$ -осі  $\sigma_2 = -p_2, \sigma_1 = \sigma_3 = \sigma_j = 0$ , вздовж  $Z$ -осі  $\sigma_3 = -p_3, \sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_j = 0$ .

З умов термодинамічної рівноваги одержуємо рівняння для деформацій  $\varepsilon_i, \varepsilon_j$ :

$$-p_l = c_{l1}^{E0} \varepsilon_1 + c_{l2}^{E0} \varepsilon_2 + c_{l3}^{E0} \varepsilon_3 + c_{l5}^{E0} \varepsilon_5 - e_{2l}^0 E_2 - \frac{2\delta_l}{v} + \frac{2\delta_l}{vD} M_\varepsilon - \frac{\psi_{11l}}{8v} (\eta_1^2 + \eta_3^2) - \frac{\psi_{13l}}{4v} \eta_1 \eta_3 - \frac{\psi_{22l}}{8v} (\eta_2^2 + \eta_4^2) - \frac{\psi_{24l}}{4v} \eta_2 \eta_4 - \frac{\psi_{12l}}{4v} (\eta_1 \eta_2 + \eta_3 \eta_4) - \frac{\psi_{14l}}{4v} (\eta_1 \eta_4 + \eta_2 \eta_3), \quad (l = 1, 2, 3, 5)$$

$$0 = c_{44}^{E0} \varepsilon_4 + c_{46}^{E0} \varepsilon_6 - e_{14}^0 E_1 - e_{34}^0 E_3 - \frac{2\delta_4}{v} + \frac{2\delta_4}{vD} M_\varepsilon - \frac{\psi_{114}}{8v} (\eta_1^2 + \eta_3^2) - \frac{\psi_{134}}{4v} \eta_1 \eta_3 - \frac{\psi_{224}}{8v} (\eta_2^2 + \eta_4^2) - \frac{\psi_{244}}{4v} \eta_2 \eta_4 - \frac{\psi_{124}}{4v} (\eta_1 \eta_2 + \eta_3 \eta_4) - \frac{\psi_{144}}{4v} (\eta_1 \eta_4 + \eta_2 \eta_3),$$

$$0 = c_{46}^{E0} \varepsilon_4 + c_{66}^{E0} \varepsilon_6 - e_{16}^0 E_1 - e_{36}^0 E_3 - \frac{2\delta_6}{v} + \frac{2\delta_6}{vD} M_\varepsilon - \frac{\psi_{116}}{8v} (\eta_1^2 + \eta_3^2) - \frac{\psi_{136}}{4v} \eta_1 \eta_3 - \frac{\psi_{226}}{8v} (\eta_2^2 + \eta_4^2) - \frac{\psi_{246}}{4v} \eta_2 \eta_4 - \frac{\psi_{126}}{4v} (\eta_1 \eta_2 + \eta_3 \eta_4) - \frac{\psi_{146}}{4v} (\eta_1 \eta_4 + \eta_2 \eta_3),$$

Тут використано таке позначення:

$$M_\varepsilon = 2a^2 \operatorname{ch} \frac{1}{2} (y_1 - y_2 + y_3 - y_4) + 2a^2 \operatorname{ch} \frac{1}{2} (y_1 - y_2 - y_3 + y_4) + a \operatorname{ch} \frac{1}{2} (y_1 - y_2 + y_3 + y_4) + a \operatorname{ch} \frac{1}{2} (y_1 + y_2 + y_3 - y_4) + a \operatorname{ch} \frac{1}{2} (-y_1 + y_2 + y_3 + y_4) + a \operatorname{ch} \frac{1}{2} (y_1 + y_2 - y_3 + y_4).$$

Диференціюючи (3.1) за полями  $E_i$ , отримаємо вирази для поляризацій  $P_i$ .

$$P_1 = e_{14}^0 \varepsilon_4 + e_{16}^0 \varepsilon_6 + \chi_{11}^{\varepsilon 0} E_1 + \chi_{31}^{\varepsilon 0} E_3 + \frac{1}{2v} [\mu_{13}^x (\eta_1 - \eta_3) - \mu_{24}^x (\eta_2 - \eta_4)],$$

$$P_2 = e_{21}^0 \varepsilon_1 + e_{22}^0 \varepsilon_2 + e_{23}^0 \varepsilon_3 + e_{25}^0 \varepsilon_5 + \chi_{22}^{\varepsilon 0} E_2 + \frac{1}{2v} [\mu_{13}^y (\eta_1 + \eta_3) - \mu_{24}^y (\eta_2 + \eta_4)], \quad (3.2)$$

$$P_3 = e_{34}^0 \varepsilon_4 + e_{66}^0 \varepsilon_6 + \chi_{33}^{\varepsilon 0} E_3 + \chi_{31}^{\varepsilon 0} E_1 + \frac{1}{2v} [\mu_{13}^z (\eta_1 - \eta_3) + \mu_{24}^z (\eta_2 - \eta_4)].$$

Статичні ізотермічні діелектричні сприйнятливості GPI вздовж осей для механічно затиснутого кристала мають такий вигляд:

$$\chi_{11,33}^\varepsilon = \chi_{11,33}^{\varepsilon 0} + \frac{\beta}{2v\Delta_{1,3}} \{ (\mu_{13}^{x,z})^2 [\tilde{D}\lambda_{24} - (\lambda_{13}\lambda_{24} - \lambda^2)\varphi_{24}^-] + (\mu_{24}^{x,z})^2 [\tilde{D}\lambda_{13} - (\lambda_{13}\lambda_{24} - \lambda^2)\varphi_{13}^-] \mp 2\mu_{13}^{x,z}\mu_{24}^{x,z} [\tilde{D}\lambda + (\lambda_{13}\lambda_{24} - \lambda^2)\beta\nu_2^-] \},$$

$$\Delta_{1,3} = \tilde{D}^2 - \tilde{D}(\lambda_{24}\varphi_{13}^- + \lambda_{13}\varphi_{24}^- + 2\lambda\beta\nu_2^-) + (\lambda_{13}\lambda_{24} - \lambda^2)[\varphi_{13}^-\varphi_{24}^- - (\beta\nu_2^-)^2], \quad (3.3)$$

$$\begin{aligned}
 \chi_{22}^{\varepsilon} &= \chi_{22}^{\varepsilon 0} + \frac{\beta}{2\nu\Delta_2} \{(\mu_{13}^y)^2 [\tilde{D}\varkappa_{13} - (\varkappa_{13}\varkappa_{24} - \varkappa^2)\varphi_{24}^+] \\
 &\quad + (\mu_{24}^y)^2 [\tilde{D}\varkappa_{24} - (\varkappa_{13}\varkappa_{24} - \varkappa^2)\varphi_{13}^+] - 2\mu_{13}^y\mu_{24}^y [\tilde{D}\varkappa + (\varkappa_{13}\varkappa_{24} - \varkappa^2)\beta\nu_2^+]\} \\
 \Delta_2 &= \tilde{D}^2 - \tilde{D}(\varkappa_{13}\varphi_{13}^+ + \varkappa_{24}\varphi_{24}^+ + 2\varkappa\beta\nu_2^+) + (\varkappa_{13}\varkappa_{24} - \varkappa^2)[\varphi_{13}^+\varphi_{24}^+ - (\beta\nu_2^+)^2].
 \end{aligned} \tag{3.4}$$

Тут використано такі позначення:

$$\begin{aligned}
 \varphi_{13}^{\pm} &= \frac{1}{1 - \eta_{13}^2} + \beta\nu_1^{\pm}, \quad \varphi_{24}^{\pm} = \frac{1}{1 - \eta_{24}^2} + \beta\nu_3^{\pm} \\
 \nu_l^{\pm} &= \nu_l^{0\pm} + \left( \sum_{i=1}^3 \psi_{li}^{\pm} \varepsilon_i \pm \sum_{j=4}^6 \psi_{lj}^{\pm} \varepsilon_j \right), \quad (l = 1, 2, 3) \\
 \nu_1^{0\pm} &= \frac{1}{4}(J_{11}^0 \pm J_{13}^0); \quad \psi_{1i}^{\pm} = \frac{1}{4}(\psi_{11i} \pm \psi_{13i}), \\
 \nu_2^{0\pm} &= \frac{1}{4}(J_{12}^0 \pm J_{14}^0); \quad \psi_{2i}^{\pm} = \frac{1}{4}(\psi_{12i} \pm \psi_{14i}), \\
 \nu_3^{0\pm} &= \frac{1}{4}(J_{22}^0 \pm J_{24}^0); \quad \psi_{3i}^{\pm} = \frac{1}{4}(\psi_{22i} \pm \psi_{24i}). \\
 \lambda &= 1 - a^2, \\
 \lambda_{13} &= 1 + a^2 + 2a \operatorname{ch} y_{13}, \quad \lambda_{24} = 1 + a^2 + 2a \operatorname{ch} y_{24}, \\
 \varkappa_{13} &= \operatorname{ch}(y_{13} + y_{24}) + a^2 \operatorname{ch}(y_{13} - y_{24}) + 2a \operatorname{ch} y_{13} - \eta_{13}^2 \tilde{D}, \\
 \varkappa_{24} &= \operatorname{ch}(y_{13} + y_{24}) + a^2 \operatorname{ch}(y_{13} - y_{24}) + 2a \operatorname{ch} y_{24} - \eta_{24}^2 \tilde{D}, \\
 \varkappa &= \operatorname{ch}(y_{13} + y_{24}) - a^2 \operatorname{ch}(y_{13} - y_{24}) - \eta_{13}\eta_{24}\tilde{D}.
 \end{aligned}$$

На основі співвідношень (3.2) маємо вирази для ізотермічних коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги  $e_{2l}$  GPI:

$$\begin{aligned}
 e_{2l} &= \left( \frac{\partial P_2}{\partial \varepsilon_l} \right)_{E_2} = e_{2l}^0 + \frac{\mu_{13}^y}{v} \frac{\beta}{\Delta_2} [(\psi_{1l}\eta_{13} + \psi_{2l}\eta_{24})\tau_1^{\psi} + (\psi_{2l}\eta_{13} + \psi_{3l}\eta_{24})\tau_2^{\psi} - 2\delta_l\tau_1^{\delta}] - \\
 &\quad - \frac{\mu_{24}^y}{v} \frac{\beta}{\Delta_2} [(\psi_{1l}\eta_{13} + \psi_{2l}\eta_{24})\tau_2^{\psi} + (\psi_{2l}\eta_{13} + \psi_{3l}\eta_{24})\tau_3^{\psi} - 2\delta_l\tau_2^{\delta}],
 \end{aligned} \tag{3.5}$$

де використано такі позначення

$$\begin{aligned}
 \tau_1^{\psi} &= \tilde{D}\varkappa_{13} - (\varkappa_{13}\varkappa_{24} - \varkappa^2)\varphi_{24}^+, \quad \tau_2^{\psi} = \tilde{D}\varkappa + (\varkappa_{13}\varkappa_{24} - \varkappa^2)\beta\nu_2^+, \\
 \tau_3^{\psi} &= \tilde{D}\varkappa_{24} - (\varkappa_{13}\varkappa_{24} - \varkappa^2)\varphi_{13}^+, \\
 \tau_1^{\delta} &= [\tilde{D} - (\varkappa_{24}\varphi_{24}^+ + \varkappa\beta\nu_2^+)]\rho_{13} + (\varkappa\varphi_{24}^+ + \varkappa_{13}\beta\nu_2^+)\rho_{24}, \\
 \tau_2^{\delta} &= [\tilde{D} - (\varkappa_{13}\varphi_{13}^+ + \varkappa\beta\nu_2^+)]\rho_{24} + (\varkappa\varphi_{13}^+ + \varkappa_{24}\beta\nu_2^+)\rho_{24}, \\
 \rho_{13} &= [a^2 \operatorname{sh}(y_{13} - y_{24}) + a \operatorname{sh} y_{13}] - \eta_{13}M, \\
 \rho_{24} &= [-a^2 \operatorname{sh}(y_{13} - y_{24}) + a \operatorname{sh} y_{24}] - \eta_{24}M, \\
 M &= a^2 \operatorname{ch}(y_{13} - y_{24}) + a \operatorname{ch} y_{13} + a \operatorname{ch} y_{24} + a^2.
 \end{aligned}$$

Диференціюючи вирази (3.2) по деформації, за сталої поляризації отримуємо співвідношення для сталих п'єзоелектричної напруги

$$h_{2l} = \frac{e_{2l}}{\chi_{22}^e}. \quad (3.6)$$

#### IV. ПОРІВНЯННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ЧИСЛОВИХ РОЗРАХУНКІВ З ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИМИ ДАНИМИ

Для проведення числових розрахунків залежностей від температури діелектричних та п'єзоелектричних характеристик GPI, які розраховані нижче теоретично, необхідні значення таких мікропараметрів:

- параметрів короткосяжних взаємодій  $w^0$ ;
- параметрів далекосяжних взаємодій  $\nu_f^{0\pm}$  ( $f=1,2,3$ );
- деформаційних потенціалів  $\delta_i$ ,  $\psi_{fi}^{\pm}$  ( $f=1,2,3$ ;  $i=1,\dots,6$ );
- ефективних дипольних моментів  $\mu_{13}^x$ ;  $\mu_{24}^x$ ;  $\mu_{13}^y$ ;  $\mu_{24}^y$ ;  $\mu_{13}^z$ ;  $\mu_{24}^z$ ;
- “затравних” діелектричних сприйнятливостей  $\chi_{ij}^{\varepsilon 0}$ ;
- “затравних” коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги  $e_{ij}^0$ ;
- пружних сталей  $c_{ij}^{E0}$ .

Для визначення перерахованих нижче мікропараметрів використаємо температурні залежності експериментальних фізичних характеристик GPI, а саме  $P_s(T)$  [6],  $\varepsilon_{11}^{\sigma}$ ,  $\varepsilon_{33}^{\sigma}$  [7], а також залежності значень температури переходу  $T_c(p)$  [9, 10] від величини гідростатичного тиску.

Концентраційну залежність  $T_c$  [11] можна апроксимувати залежністю  $T_c(x) = 225(1 + 0.382x + 0.193x^2)K$ , яка є теоретичною кривою  $T_c(x)$ . Оскільки в роботах [6, 11] отримані концентраційні залежності спонтанної поляризації і діелектричної проникності  $GPI_{1-x}DGPI_x$ , то ми будемо використовувати залежність температури фазового переходу  $T_c$  цих кристалів від концентрації дейтерію  $x$  згідно з даними праці [11]. Зокрема,  $T_c = 314 K$  при  $x = 0.75$ .

Значення далекосяжних взаємодій  $\tilde{\nu}_1^{0+} = \tilde{\nu}_2^{0+} = \tilde{\nu}_3^{0+} = 2.643 K$ ,  $\tilde{\nu}_1^{0-} = \tilde{\nu}_2^{0-} = \tilde{\nu}_3^{0-} = 0.2 K$ , де  $\tilde{\nu}_f^{0\pm} = \nu_f^{0\pm}/k_B$  і не залежать від дейтерування.

Параметри короткосяжних взаємодій  $w^0$  кристалів  $GPI_{1-x}DGPI_x$  вибираємо з умови, щоб при заданих інших параметрах відтворити згадану вище залежність  $T_c(x)$ . Отримані значення  $w^0/k_B = 820.0 K$  при  $x = 0.0$  і  $1277.3 K$  при  $x = 0.75$ .

Оптимальні деформаційні потенціали  $\tilde{\delta}_i$  при  $x=0.0$ :  $\tilde{\delta}_1 = 500 K$ ,  $\tilde{\delta}_2 = 600 K$ ,  $\tilde{\delta}_3 = 500 K$ ,  $\tilde{\delta}_4 = 150 K$ ,

$\tilde{\delta}_5 = 100 K$ ,  $\tilde{\delta}_6 = 150 K$ ;  $\tilde{\delta}_i = \delta_i/k_B$ . При  $x=0.75$  коефіцієнти  $\tilde{\delta}_i(0.75) = 0.385\tilde{\delta}_i(0)$ .

Деформаційні потенціали  $\tilde{\psi}_{fi}^{\pm}$  при  $x = 0.0$ :  $\tilde{\psi}_{f1}^+ = 87.9 K$ ,  $\tilde{\psi}_{f2}^+ = 237.0 K$ ,  $\tilde{\psi}_{f3}^+ = 103.8 K$ ,  $\tilde{\psi}_{f4}^+ = 149.1 K$ ,  $\tilde{\psi}_{f5}^+ = 21.3 K$ ,  $\tilde{\psi}_{f6}^+ = 143.8 K$ ,  $\tilde{\psi}_{fi}^- = 0 K$ , де  $\tilde{\psi}_{fi}^{\pm} = \psi_{fi}^{\pm}/k_B$ . При  $x = 0.75$  параметри  $\tilde{\psi}_{fi}^{\pm}(0.75) = 0.385\tilde{\psi}_{fi}^{\pm}(0)$ .

Ефективні дипольні моменти в парафазі не залежать від дейтерування і дорівнюють  $\mu_{13} = (0.4, 4.02, 4.3) \cdot 10^{-18} \text{ esu}\cdot\text{cm}$ ,  $\mu_{24} = (-2.3, -3.0, 2.2) \cdot 10^{-18} \text{ esu}\cdot\text{cm}$ . У сегнетофазі проекція дипольного моменту  $\mu_{13}^y$  при дейтеруванні зростає за лінійним законом  $\mu_{13\text{ferro}}^y(x) = 3.82(1 + 0.062x) \cdot 10^{-18} \text{ esu}\cdot\text{cm}$ , і при  $x = 0.75$  рівна  $\mu_{13\text{ferro}}^y(x = 0.75) = 4.00 \cdot 10^{-18} \text{ esu}\cdot\text{cm}$ .

“Затравні” коефіцієнти п'єзоелектричної напруги, діелектричні сприйнятливості і пружні сталі:

$$\begin{aligned} e_{ij}^0 &= 0.0 \frac{\text{esu}}{\text{cm}^2}; \quad \chi_{11}^{\varepsilon 0} = 0.1, \quad \chi_{22}^{\varepsilon 0} = 0.403, \quad \chi_{33}^{\varepsilon 0} = 0.5, \\ \chi_{31}^{\varepsilon 0} &= 0.0; \\ c_{11}^{0E} &= 26.91 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}, \quad c_{12}^{E0} = 14.5 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}, \\ c_{13}^{E0} &= 11.64 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}, \quad c_{15}^{E0} = 3.91 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}, \\ c_{22}^{E0} &= (64.99 - 0.04(T - T_c)) \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}, \\ c_{23}^{E0} &= 20.38 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}, \quad c_{25}^{E0} = 5.64 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}, \\ c_{33}^{E0} &= 24.41 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}, \quad c_{35}^{E0} = -2.84 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}, \\ c_{55}^{E0} &= 8.54 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}, \\ c_{44}^{E0} &= 15.31 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}, \quad c_{46}^{E0} = -1.1 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}, \\ c_{66}^{E0} &= 11.88 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}. \end{aligned}$$

Об'єм примітивної комірки GPI взято рівним  $\nu_{0.0} = 0.601 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3$ ,  $\nu_{0.75} = 0.6107 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3$ .

Тепер зупинімося на отриманих результатах.

Проаналізуємо спочатку вплив одновісних тисків  $p_1$ ,  $p_2$ ,  $p_3$  на фазовий перехід та термодинамічні характеристики  $GPI_{1-x}DGPI_x$ .

На рис. 2 наведено залежності температур переходу  $T_c$  кристалів  $GPI_{1-x}DGPI_x$  із сегнетофазу в парафазу від одновісних тисків  $p_i$  для випадків  $x = 0.0$  (а) та  $x = 0.75$  (б). Прикладання тиску до кристала призводить до пониження температури переходу  $T_c$ . Швидкість зміни розрахованих температур переходу  $T_c$  з тиском при  $x = 0.0$  дорівнює  $dT_c/dp_1 = -1.95 K/(G\text{dyn}/\text{cm}^2)$ ,  $dT_c/dp_2 = -5.00 K/(G\text{dyn}/\text{cm}^2)$ ,  $dT_c/dp_3 = -2.75 K/(G\text{dyn}/\text{cm}^2)$ , а у випадку  $x = 0.75$  розраховані  $dT_c/dp_2$  і  $dT_c/dp_3$  збігаються з даними експерименту [4] і рівні, відповідно  $-2.57 K/(G\text{dyn}/\text{cm}^2)$  і  $-1.33 K/(G\text{dyn}/\text{cm}^2)$ . Експериментальне значення  $dT_c/dp_1 = -0.07 K/(G\text{dyn}/\text{cm}^2)$ , а розраховане значення більше і дорівнює  $-1.00 K/(G\text{dyn}/\text{cm}^2)$ .

Температурна залежність деформацій  $\varepsilon_i$  і  $\varepsilon_j$  кристала GPI за відсутності тисків наведена на рис. 3,а) та зміни їх величин за прикладання одновісних тисків  $p_1 - 3,б)$ ,  $p_2 - 3,с)$ ,  $p_3 - 3,д)$ , що мають величину  $0.8 \cdot G\text{dyn}/\text{cm}^2$ . Одновісні тиски  $p_1$ ,  $p_2$ ,  $p_3$  зумовлюють появу від'ємних деформацій  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ ,  $\varepsilon_3$  відповідно. Деформації  $\varepsilon_4$ ,  $\varepsilon_6$  під час прикладання  $p_i$  не змінюються.

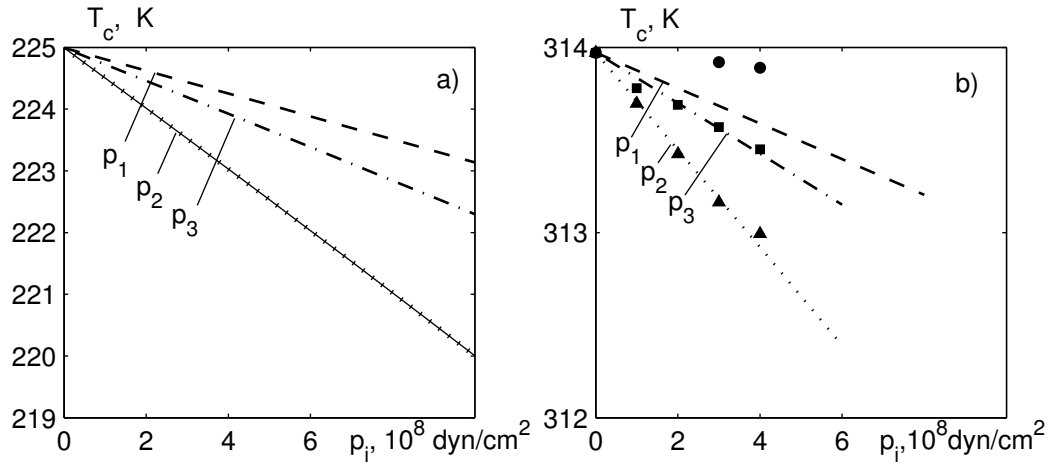


Рис. 2. Залежності температур переходу  $T_c$  кристала  $GPI_{1-x}DGPI_x$  із сегнетофази в парафазу від одновісних тисків  $p_i$ ;  $x = 0.0$  – а);  $x = 0.75$  – б); ●, ■, ▲ [4].

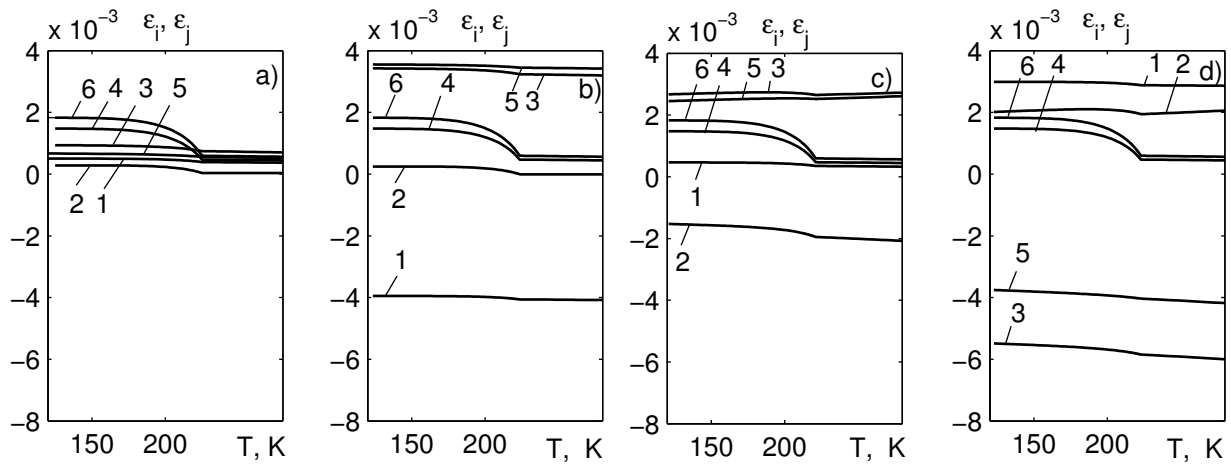


Рис. 3. Температурні залежності деформацій кристала GPI  $\epsilon_1 - 1, \epsilon_2 - 2, \epsilon_3 - 3, \epsilon_4 - 4, \epsilon_5 - 5$  і  $\epsilon_6 - 6$  за  $p_i = 0$  – а) та за різних одновісних тисків ( $10^9 \text{ dyn/cm}^2$ ):  $p_1$  – б),  $0.8, p_2$  – с),  $0.8, p_3$  – д),  $0.8$ .

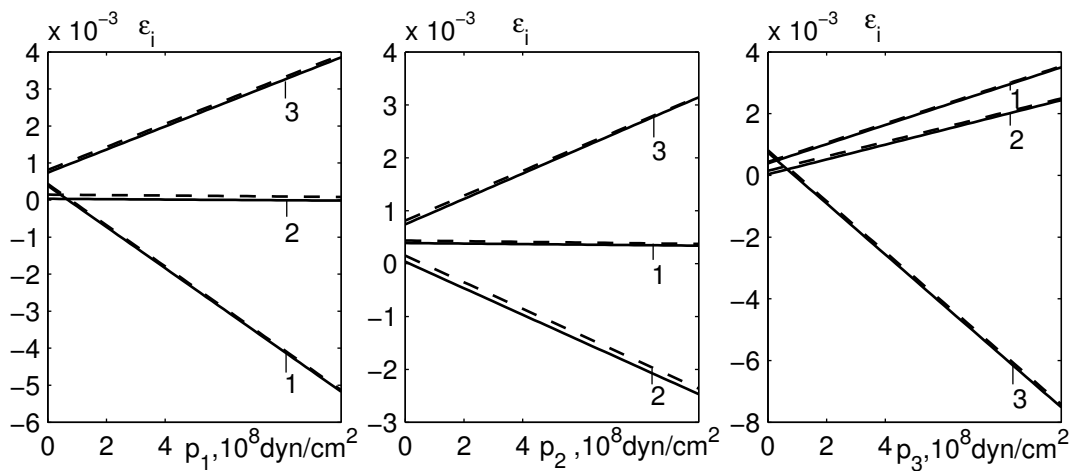


Рис. 4. Залежності деформацій  $\epsilon_1 - 1; \epsilon_2 - 2; \epsilon_3 - 3$  кристала GPI від одновісних тисків  $p_i$  за  $T = 215 \text{ K}$  (штрихові криві) і  $T = 230 \text{ K}$  (суцільні криві).

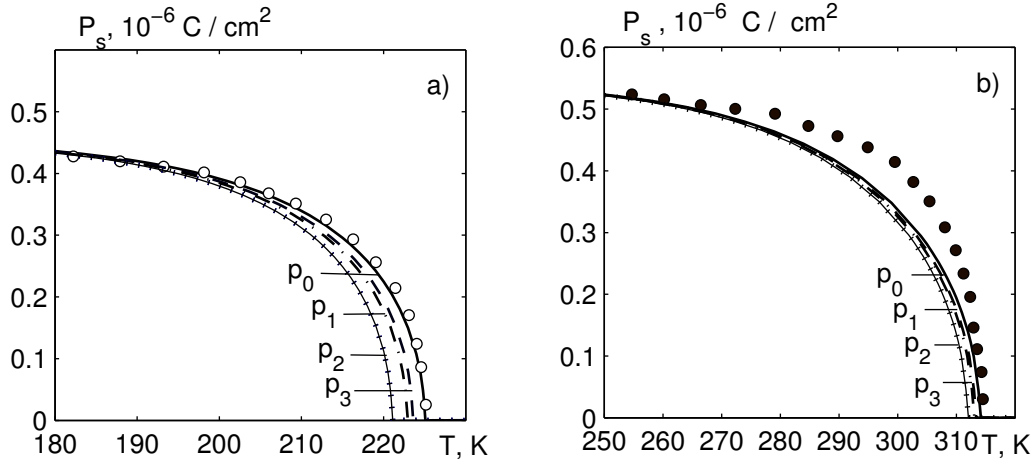


Рис. 5. Температурні залежності спонтанної поляризації кристалу GPI (а) та GPI<sub>0.25</sub>DGPI<sub>0.75</sub> (б) за різних значень одновісних тисків  $p_i$ , ( $10^9 \text{ dyn/cm}^2$ ): 0 —  $\circ$ ,  $\bullet$  [6]; 0.8.

На рис. 4 наведені залежності деформацій  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$  кристала GPI від одновісних тисків  $p_i$  за температури  $T = 215 \text{ K}$  і  $T = 230 \text{ K}$ . Збільшення тиску  $p_1$  приводить до зростання від'ємного значення деформації  $\varepsilon_1$ , додатного значення деформації  $\varepsilon_3$ . Величина деформації  $\varepsilon_2$  не змінюється. За прикладання одновісного тиску  $p_2$  зростає величина від'ємного значення деформації  $\varepsilon_2$ , додатне значення деформації  $\varepsilon_3$ . Величина деформації  $\varepsilon_1$  не змінюється. За наявності тиску  $p_3$  зростає величина від'ємного значення деформації  $\varepsilon_3$  і додатні значення деформацій  $\varepsilon_1$  і  $\varepsilon_2$ .

На рис. 5 зображені температурні залежності спонтанної поляризації  $P_s$  кристалів GPI (а) та GPI<sub>0.25</sub>DGPI<sub>0.75</sub> (б) за відсутності тисків і при значенні  $0.8 \text{ Gdyn/cm}^2$  одновісних тисків  $p_i$ , а на рис. 6 залежності спонтанної поляризації кристалів GPI (а) та GPI<sub>0.25</sub>DGPI<sub>0.75</sub> (б) від одновісних тисків  $p_i$  за температури  $T = 215 \text{ K}$ .

Збільшення одновісних тисків  $p_1, p_2, p_3$  призводить до зменшення величини  $P_s$  у всьому температурному діапазоні. Найсильніше на величину спонтанної поляризації впливає тиск  $p_2$ , далі — тиск  $p_3$  і найменше — тиск  $p_1$ . Для кристала GPI<sub>0.25</sub>DGPI<sub>0.75</sub> дія одновісних тисків практично незначна.

На рис. 7 наведені температурні залежності діелектричної проникності  $\varepsilon_{22}$ , а на рис. 8 — діелектричних проникностей  $\varepsilon_{11}$  та  $\varepsilon_{33}$  кристала GPI ( $\varepsilon_{ii} = 1 + 4\pi\chi_{ii}^e$ ) за відсутності тисків і при значенні  $0.8 \text{ Gdyn/cm}^2$  одновісних тисків  $p_i$ . Найсуттєвіше впливає на діелектричні проникності  $\varepsilon_{ii}$  одновісний тиск  $p_2$ . Зі зростанням тисків  $p_i$  діелектрична проникність  $\varepsilon_{22}$  в параелектричній фазі зменшується, а в сегнетофазі — збільшується. Значення діелектричних проникностей  $\varepsilon_{11}$  та  $\varepsilon_{33}$  зі збільшенням тисків  $p_i$  в парафазі практично не змінюються, а в сегнетоелектричній фазі збільшуються.

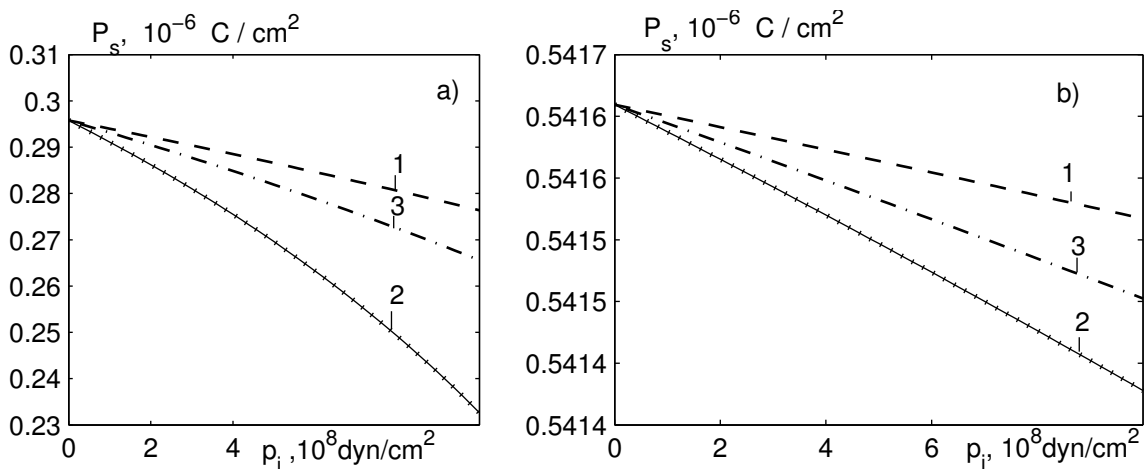


Рис. 6. Залежності спонтанної поляризації кристала GPI (а) та GPI<sub>0.25</sub>DGPI<sub>0.75</sub> (б) від одновісних тисків  $p_1$  — 1;  $p_2$  — 2;  $p_3$  — 3 за температури  $T = 215 \text{ K}$ .



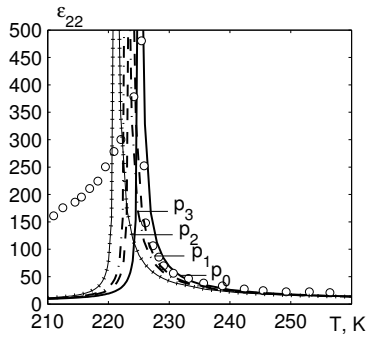


Рис. 7. Температурні залежності діелектричної проникності  $\epsilon_{22}$  кристала GPI за різних значень одновісних тисків  $p_i$  ( $10^9 \text{ dyn/cm}^2$ ): 0.0 —  $\circ$  [9]; 0.8.

Температурні залежності оберненого протонного внеску в діелектричну проникність  $(\epsilon_{22} - \epsilon_{22}^0)^{-1}$  кристала GPI ( $\epsilon_{22}^0 = 1 + 4\pi\chi_{22}^0$ ) за відсутності тисків і різних значень одновісних тисків  $p_1$  — a);  $p_2$  — b);  $p_3$  — c) та за відсутності тисків і при значенні  $0.8 \text{ Gdyn/cm}^2$  одновісних тисків  $p_i$  (d) зображені на рис. 9, а кристала  $\text{GPI}_{0.25}\text{DGPI}_{0.75}$  разом з даними експерименту [4] — на рис. 10. Отримано добрий кількісний опис спостережуваних температурних залежностей діелектричних проникностей  $(\epsilon_{22} - \epsilon_{22}^0)^{-1}$  за різних значень одновісних тисків для кристала  $\text{GPI}_{25}\text{DGPI}_{75}$  у паралелепедальній фазі і дещо гірший у сегнетофазі за прикладання одновісного тиску  $p_1$ . Відхилення результатів розрахунку від даних експерименту  $\sim 35\%$ .

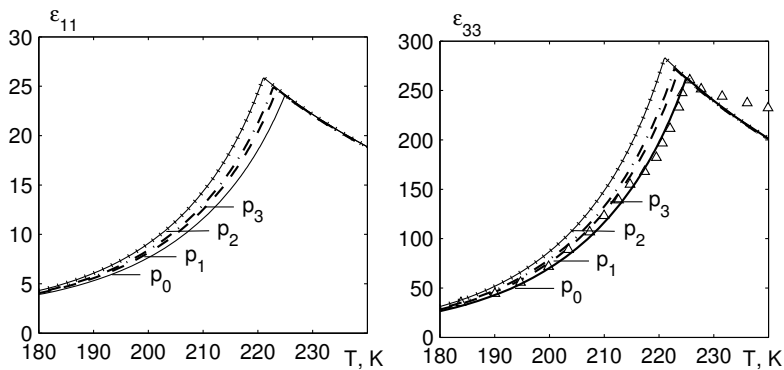


Рис. 8. Температурні залежності діелектричних проникностей  $\epsilon_{11}$  та  $\epsilon_{33}$  кристала GPI за різних значень одновісних тисків  $p_i$ , ( $10^9 \text{ dyn/cm}^2$ ): 0,  $\Delta$  [7]; 0.8.

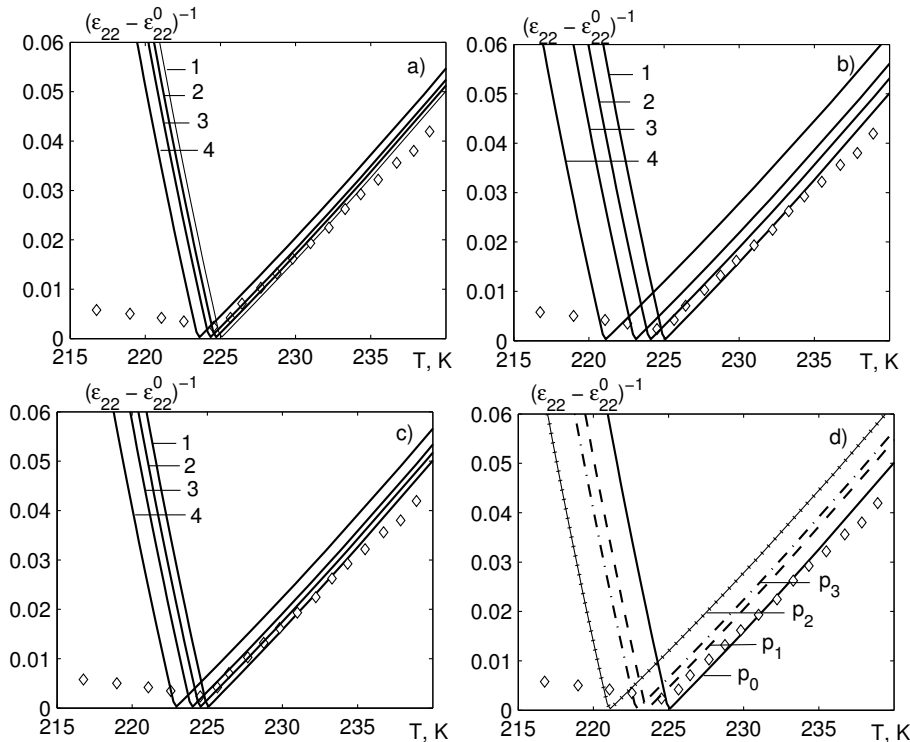


Рис. 9. Температурні залежності оберненої діелектричної проникності  $(\epsilon_{22} - \epsilon_{22}^0)^{-1}$  кристала GPI за різних значень одновісних тисків  $p_1$  — a);  $p_2$  — b);  $p_3$  — c), ( $10^9 \text{ dyn/cm}^2$ ): 0.0 — 1,  $\diamond$  [9]; 0.2 — 2; 0.4 — 3; 0.8 — 4 і за різних значень одновісних тисків  $p_i$ (d), ( $10^9 \text{ dyn/cm}^2$ ): 0.0 —  $\diamond$  [9]; 0.8.

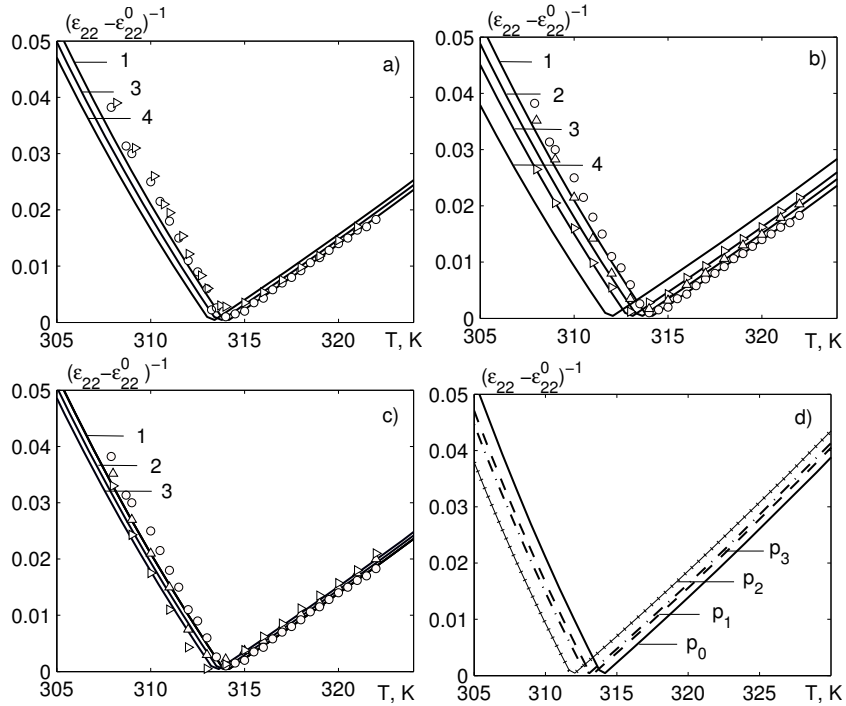


Рис. 10. Температурні залежності оберненої діелектричної проникності  $(\epsilon_{22} - \epsilon_{22}^0)^{-1}$  кристала  $GPI_{0.25}DGPI_{0.75}$  за різних значень одновісних тисків  $p_1$  — а);  $p_2$  — б);  $p_3$  — в), ( $10^9$  dyn/cm<sup>2</sup>): 0.0 — 1,  $\circ$  [4]; 0.2 — 2,  $\Delta$  [4]; 0.4 — 3,  $\triangleright$  [4]; 0.76 — 4 і за різних значень одновісних тисків  $p_i$ (d), ( $10^9$  dyn/cm<sup>2</sup>): 0.0; 0.76.

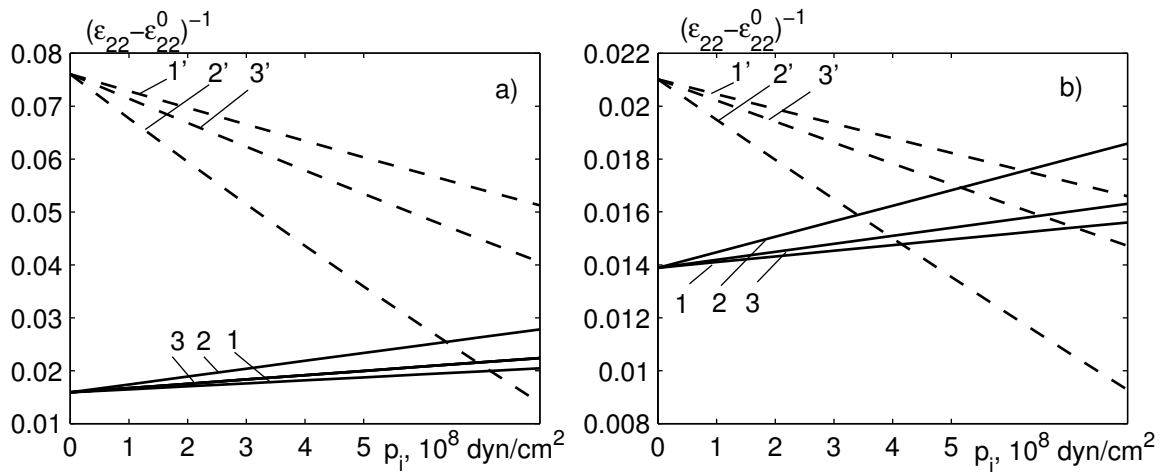


Рис. 11. Залежності обернених діелектричних проникностей  $(\epsilon_{22} - \epsilon_{22}^0)^{-1}$  від одновісних тисків  $p_1$  — 1;  $p_2$  — 2;  $p_3$  — 3 кристала GPI (а) за температур  $T = 220$  К (1', 2', 3) та  $T = 230$  К (1, 2, 3) і  $GPI_{0.25}DGPI_{0.75}$  (б) за температур  $T = 310$  К (1', 2', 3') та  $T = 320$  К (1, 2, 3).

Наочно демонструє вплив одновісних тисків  $p_i$  на обернені діелектричні проникності  $(\epsilon_{22} - \epsilon_{22}^0)^{-1}$  кристалів GPI та  $GPI_{0.25}DGPI_{0.75}$  рис. 11, на якому наведено залежності обернених діелектричних проникностей  $(\epsilon_{22} - \epsilon_{22}^0)^{-1}$  від одновісних тисків  $p_i$  за температур  $T = 220$  К та  $T = 230$  К. Зі збільшенням одновісних тисків  $p_i$  обернені діелектричні проникності  $(\epsilon_{22} - \epsilon_{22}^0)^{-1}$  в парафазі зростають, а в сегнетоелектричній фазі зменшуються. Вплив цих тисків на обернену проникність кристала  $GPI_{0.25}DGPI_{0.75}$  значно менший, ніж кристала GPI.

Баричні залежності коефіцієнта  $e_{2i}$  і константи п'єзоелектричної напруги  $h_{2i}$  кристала GPI за різних одновісних тисків  $p_i$  і за температури  $T = 220$  зображено на рис. 12. Зі збільшенням значення одновісних тисків  $p_i$  величини коефіцієнта п'єзоелектричної напруги  $e_{2i}$  зростають, а константи п'єзоелектричної напруги  $h_{2i}$  зменшуються. Найсильніше впливають тиски  $p_i$  на значення п'єзомодулів  $e_{22}$  та  $h_{22}$ , а п'єзомодулі  $e_{25}$  та  $h_{25}$  практично не змінюються зі зростанням тисків  $p_i$ .

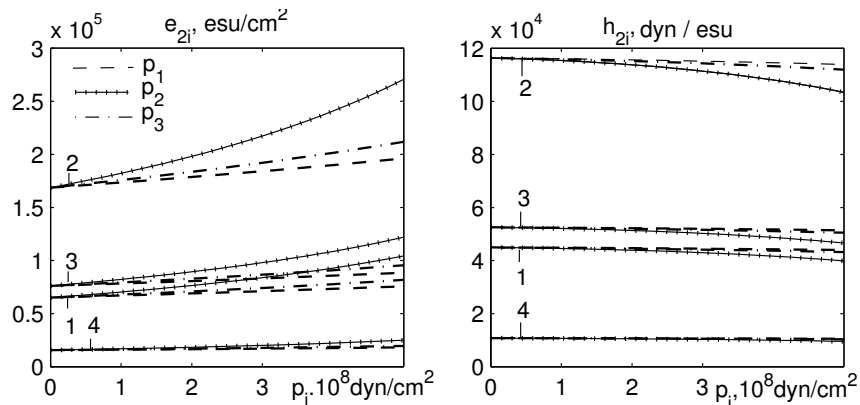


Рис. 12. Баричні залежності коефіцієнта  $e_{2i}$  і константи п'єзоелектричної напруги  $h_{2i}$ :  $e_{21}$ ,  $h_{21}$  — 1,  $e_{22}$ ,  $h_{22}$  — 2,  $e_{23}$ ,  $h_{23}$  — 3,  $e_{25}$ ,  $h_{25}$  — 4 кристала GPI за різних одновісних тисків  $p_i$  за температури  $T = 220$ .

### V. ВИСНОВКИ

У цій роботі в межах запропонованої модифікованої моделі протонного впорядкування квазіодновимірних сегнетоелектриків з водневими зв'язками типу GPI з урахуванням у сегнетоелектричній фазі п'єзоелектричного зв'язку з деформаціями  $\varepsilon_i$ ,  $\varepsilon_j$  в наближенні двочастинкового кластера вивчено вплив одновісних тисків на фазовий перехід та фізичні характеристики квазіодновимірних сегнетоелектриків типу  $GPI_{1-x}DGPI_x$ .

Установлено, що за прикладання одновісних тисків

змінюються деформації  $\varepsilon_i$ ,  $\varepsilon_j$ , що приводить до залежності від тиску температури переходу і всіх інших характеристик цих кристалів. Найбільше впливає на термодинамічні характеристики кристала GPI одновісний тиск  $p_2$ , потім — тиск  $p_3$  і найменше — тиск  $p_1$ . При дейтеруванні кристала GPI вплив одновісних тисків  $p_i$  на термодинамічні характеристики суттєво зменшується. Показано, що за належного вибору мікропараметрів отримано добрий кількісний опис спостережуваних температурних залежностей діелектричних проникностей кристала  $GPI_{25}DGPI_{75}$  за різних значень одновісних тисків.

[1] 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).  
 [2] Р. Р. Левицький, І. Р. Зачек, А. С. Вдович, Вісн. Нац. ун-ту "Львівська політехніка", сер. "Фіз.-мат. науки" **740**, 91 (2012).  
 [3] І. Р. Зачек, Р. Р. Левицький, А. С. Вдович, М. С. Каркульовська, Фіз. хім. тверд. тіла **16**, 276 (2015).  
 [4] Т. Kikuta, Y. Takemoto, T. Yamazaki, N. Nakatani, *Ferroelectrics* **302**, 99 (2004).  
 [5] I. Stasyuk, O. Velychko, *Ferroelectrics* **300**, 121 (2004).  
 [6] J. Nayeem *et al.*, *Ferroelectrics* **332**, 13 (2006).  
 [7] S. Dacko, Z. Czaplа, J. Baran, M. Drozd, *Phys. Lett. A* **221**, 217 (1996).  
 [8] M. Wiesner, *Phys. Stat. Solidi B* **238**, 68 (2003).  
 [9] N. Yasuda, T. Sakurai, Z. Czaplа, *J. Phys.: Cond. Matt* **9**, L347 (1997).  
 [10] N. Yasuda, A. Kaneda, Z. Czaplа, *J. Phys.: Cond. Matt* **9**, L447 (1997).  
 [11] J. Nayeem, H. Wakabayashi, T. Kikuta, T. Yamazaki, N. Nakatani, *Ferroelectrics* **269**, 153 (2002).

### THE INFLUENCE OF UNIAXIAL PRESSURES ON THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE GPI FERROELECTRIC

I. R. Zachek<sup>1</sup>, R. R. Levitskii<sup>2</sup>, A. S. Vdovych<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Lviv Polytechnic National University  
 12, Bandery St., Lviv, UA-79013, Ukraine

<sup>2</sup>Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine  
 1, Svientsitskii St., Lviv, UA-79011, Ukraine

An attempt to ascertain the mechanism of phase transition in GPI type crystals is the main motivation for our investigations, including for the present study. The main task of the present work is elaboration a pseudo-spin model for this type crystal capable of describing temperature, field and pressure dependences of thermodynamic and dynamic properties of such crystals observed experimentally.

We use the model of the GPI crystal modified by taking into account the piezoelectric coupling between ordering structure elements and the strains  $\varepsilon_i$ ,  $\varepsilon_j$  for the investigation of the effects, that appear under uniaxial

pressures. Thermodynamic potential is calculated within two particle cluster approximation for short-range interactions and mean field approximation for long-range interactions. We obtained the system of equations for order parameters and strains using thermodynamic equilibrium equations. The components of the polarization vector and static dielectric permittivity tensor of mechanically clamped crystal, expressions for isothermal coefficients of piezoelectric stress and relations for constants of piezoelectric stress of GPI type crystals are calculated on basis of these equations. The temperature and pressure dependences of the obtained physical properties of such crystals are calculated and investigated in detail at the proper choice of the model parameters.

Character of influence of uniaxial pressures on the strains, polarization and inverse static dielectric permittivity and piezoelectric characteristics of the GPI type crystals is analyzed. It is shown that the most important influence on the thermodynamic characteristics of the GPI crystal is in the case of uniaxial pressure  $p_2$ , some weaker effect is in the case of  $p_3$ , and the least effect is for  $p_1$ . The influence of uniaxial pressures  $p_i$  on the thermodynamic characteristics significantly decreases with deuteration of the GPI crystal.