

Р.Р. Левицький¹, І.Р. Зачек², А.С. Вдович¹

Статичні діелектричні, п'єзоелектричні і пружні властивості сегнетоелектриків KN_2PO_4 і $\text{K}(\text{H}_{0.12}\text{D}_{0.88})_2\text{PO}_4$

¹Інститут фізики конденсованих систем НАН України,
вул. Свєнціцького, 1, Львів, 79011, Україна, E-mail: vas@ph.icmp.lviv.ua

²Національний університет "Львівська політехніка" вул. С. Бандери 12, 79013, Львів, Україна

У рамках модифікованої моделі протонного впорядкування сегнетоактивних сполук сім'ї KN_2PO_4 з врахуванням лінійних за деформаціями ϵ_6 і ϵ_4 внесків в енергію протонної системи, але без врахування тунелювання в наближенні чотиричастинкового кластера розраховано і досліджено статичні діелектричні, п'єзоелектричні і пружні характеристики сегнетоелектриків типу KD_2PO_4 . При належному виборі мікропараметрів отримано в парафазі добрий кількісний опис відповідних експериментальних даних для $\text{K}(\text{H}_{0.12}\text{D}_{0.88})_2\text{PO}_4$ та KN_2PO_4 .

Ключові слова: сегнетоелектрики, кластерне наближення, діелектрична проникність, п'єзомодулі, пружна стала.

Стаття постуила до редакції 09.11.2010; прийнята до друку 15.15.2010.

I. Вступ

Сегнетоелектрики сім'ї KN_2PO_4 у параелектричній фазі кристалізуються в класі $\bar{4} \cdot m$ тетрагональної сингонії (просторова група $I\bar{4}2d$ з нецентросиметричною точковою групою D_{2d}) і тому вони володіють п'єзоелектричними властивостями. При прикладанні відповідних електричних полів і зсувних напруг певної симетрії є можливість вивчати роль п'єзоелектричних взаємодій у фазовому переході та їх вплив на фізичні характеристики цих кристалів. На жаль, цій проблемі тривалий час не приділялось належної уваги.

Фундаментальні результати для деформованих сегнетоелектриків типу KN_2PO_4 були отримані в роботах [1-13]. При цьому авторами робіт [1-2] вперше було модифіковано модель протонного впорядкування для цих кристалів шляхом врахування лінійного за деформацією ϵ_6 внеску в енергію протонної системи. Однак, в отриманому в цих роботах гамільтоніані було враховано лише розщеплення енергій бічних протонних конфігурацій. Пізніше в роботах [3-6] було враховано всі можливі розщеплення енергій протонних конфігурацій, які зумовлені деформацією ϵ_6 . У роботі [3,4] вперше досліджено фазовий перехід у деформованих кристалах $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ і розраховано його термодинамічні, поздовжні діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики.

При належному виборі мікропараметрів було отримано добрий кількісний опис наявних для цих кристалів експериментальних даних. Дослідження термодинамічних, поздовжніх та поперечних діелектричних, п'єзоелектричних та пружних характеристик сегнетоелектриків KN_2PO_4 та анти-сегнетоелектриків $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ із врахуванням тунелювання проведено в роботах [5-7] в парафазі. В роботах [8-11] було вивчено вплив поздовжнього електричного поля на фізичні характеристики сегнетоелектриків KN_2PO_4 і $\text{K}(\text{H}_{0.12}\text{D}_{0.88})_2\text{PO}_4$ та отримано задовільний кількісний опис наявних для них експериментальних даних. В роботах [11-13] досліджувались динамічні характеристики сегнетоелектриків типу KN_2PO_4 в широкій частотній області, включаючи й область п'єзоелектричного резонансу. Було явно описано ефекти п'єзоелектричного резонансу, релаксаційної дисперсії в затиснутих кристалах та поведінку коефіцієнтів поглинання та швидкості ультразвуку.

Дана робота присвячена дослідженню в рамках модифікованої протонної моделі поздовжніх та поперечних статичних діелектричних, п'єзоелектричних і пружних характеристик сегнетоелектриків KN_2PO_4 і $\text{K}(\text{H}_{0.12}\text{D}_{0.88})_2\text{PO}_4$ без врахування тунелювання, що пов'язані з деформаціями ϵ_6 і ϵ_4 .

II. Гамільтоніан сегнетоелектриків типу KD_2PO_4

Будемо розглядати систему дейтронів сегнетоелектриків типу KD_2PO_4 , які рухаються на О-Д О зв'язках у системі координат (x,y,z) . Ця система координат збігається з тетрагональною ($I42d$) кристалграфічною системою координат (a,b,c) . Примітивна комірка ґратки Браве цих кристалів складається з двох тетрадрів PO_4 разом із чотирьома водневими зв'язками, що відносяться до одного з них (тетраедра типу "А"); водневі зв'язки, які підходять до другого тетраедра (типу "В") належать чотирьом найближчим структурним елементам, які його оточують. Повний модельний гамільтоніан дейтронної системи KD_2PO_4 з врахуванням короткосяжних і далекосяжних взаємодій при прикладанні до кристалу механічних напруг $s_6 = s_{xy}$, $s_4 = s_{yz}$ та зовнішніх електричних полів E_3 , E_1 , які напрямлені вздовж кристалграфічних осей c і a , має такий вигляд:

$$\hat{H} = NU_{seed} + \hat{H}_{long} + \hat{H}_{short} - \sum_{qf} (m_{f1}E_1 + m_{f3}E_3) \frac{S_{qf}}{2}, \quad (2.1)$$

де N – кількість примітивних комірок, S_{qf} – оператор z -компоненти псевдоспіна, який описує стан дейтрона, що знаходиться в q -ій комірниці на f -ому зв'язку. Власні значення оператора $S_{qf} = \pm 1$ відповідають двом можливим рівноважним положенням дейтрона на зв'язку. m_1 , m_3 – ефективні дипольні моменти водневих зв'язків, які, як показано в [14], дорівнюють сумі дипольних моментів тетрадрів і водневих зв'язків, причому

$$m_{11} = -m_{31} = m_1 \cos g, \quad m_{21} = -m_{41} = m_2 \sin g,$$

$$m_{13} = m_{23} = m_{33} = m_{43} = m_3.$$

"Затравочна" енергія U_{seed} виражається через електричні поля E_1 і E_3 та деформації ϵ_4 і ϵ_6 . Вона складається із пружної, п'єзоелектричної та діелектричної частин:

$$U_{seed} = v \left(\frac{1}{2} c_{44}^{E0} \epsilon_4^2 + \frac{1}{2} c_{66}^{E0} \epsilon_6^2 - e_{14}^0 \epsilon_4 E_1 - e_{36}^0 \epsilon_6 E_3 - \frac{1}{2} c_{11}^{E0} E_1^2 - \frac{1}{2} c_{33}^{E0} E_3^2 \right), \quad (2.2)$$

де v – об'єм примітивної комірки, c_{44}^{E0} , c_{66}^{E0} , e_{14}^0 , e_{36}^0 , c_{11}^{E0} , c_{33}^{E0} – "затравочні" пружні сталі, коефіцієнти п'єзоелектричної напруги та діелектричні сприйнятливості. "Затравочні" характеристики визначають температурну залежність відповідних фізичних характеристик далеко від температури фазового переходу T_c .

Гамільтоніан \hat{H}_{long} включає враховану в наближенні молекулярного поля далекосяжну взаємодію між дейтронами і непрямую взаємодію дейтронів через

коливання ґратки та лінійне за деформаціями ϵ_4 і ϵ_6 середнє поле [1-3], індуковане п'єзоелектричною взаємодією. \hat{H}_{short} – гамільтоніан короткосяжних взаємодій.

Діелектричні, п'єзоелектричні і пружні характеристики KD_2PO_4 будемо вивчати на основі термодинамічного потенціалу. Враховуючи специфіку кристалічної структури KD_2PO_4 для розрахунку термодинамічного потенціалу використаємо наближення чотиричастинкового кластера [15]. У цьому наближенні термодинамічний потенціал KD_2PO_4 має такий вигляд:

$$G = NU_{seed} + \frac{1}{2} \sum_{qf, q'f'} J_{ff'}(qq') \frac{\langle S_{qf} \rangle \langle S_{q'f'} \rangle}{2} - \frac{1}{2} T \sum_{f=1}^4 \ln Z_{1f} - T \ln Z_4 - Nv(s_4 \epsilon_4 + s_6 \epsilon_6), \quad (2.3)$$

де $Z_{1f} = Spe^{-b \hat{H}_{qf}^{(1)}}$, $Z_4 = Spe^{-bH \hat{H}_q^{(4)}}$ – одночастинкова і чотиричастинкова статистичні суми. Одночастинкові $\hat{H}_{qf}^{(1)}$ і чотиричастинковий $\hat{H}_q^{(4)}$ гамільтоніани дейтронів деформованих KD_2PO_4 даються виразами:

$$\hat{H}_{qf}^{(1)}(j) = \frac{\bar{x}_{ff} S_{qf}}{b} \frac{1}{2}, \quad (2.4)$$

$$\begin{aligned} H_q^{(4)} = & (-d_{s6} \epsilon_6 - 2d_{16} \epsilon_6) \left\{ \frac{S_{q1} S_{q2} S_{q3}}{2} + \frac{S_{q1} S_{q2} S_{q4}}{2} + \frac{S_{q1} S_{q3} S_{q4}}{2} + \frac{S_{q2} S_{q3} S_{q4}}{2} \right\} + \\ & + 2(d_{a4} \epsilon_4 - d_{14} \epsilon_4) \left(\frac{S_{q1} S_{q2} S_{q4}}{2} - \frac{S_{q2} S_{q3} S_{q4}}{2} \right) + \\ & + (V + d_{a6} \epsilon_6) \left(\frac{S_{q1} S_{q2}}{2} + \frac{S_{q3} S_{q4}}{2} \right) + \\ & + (V - d_{a6} \epsilon_6) \left(\frac{S_{q2} S_{q3}}{2} + \frac{S_{q4} S_{q1}}{2} \right) + \\ & + U \left(\frac{S_{q1} S_{q3}}{2} + \frac{S_{q2} S_{q4}}{2} \right) + \Phi \frac{S_{q1} S_{q2} S_{q3} S_{q4}}{2} - \\ & - \frac{1}{4} (d_{s6} \epsilon_6 - 2d_{16} \epsilon_6) \sum_{f=1}^4 \frac{S_{qf}}{2} - \\ & - \frac{1}{2} (d_{a4} \epsilon_4 + d_{14} \epsilon_4) \left(\frac{S_{q1}}{2} - \frac{S_{q3}}{2} \right) - \sum_{f=1}^4 \frac{x_{ff} S_{qf}}{b}, \quad (2.5) \end{aligned}$$

В (2.4), (2.5) використані такі позначення:

$$\begin{aligned} x_{13j} = & b[-\Delta_j + 2n_1 h_1^{(1)}(j) + 2n_3 h_3^{(1)}(j) + \\ & + 2n_2 h_2^{(1)}(j) + 2n_4 h_4^{(1)}(j) + \\ & - 2y_6 \epsilon_6 \pm 2y_4 \epsilon_4 \pm m_1 \cos g E_1 + m_3 E_3], \quad (2.6) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} x_{24j} = & b[-\Delta_j + 2n_2 h_1^{(1)}(j) + 2n_4 h_3^{(1)}(j) + \\ & + 2n_1 h_2^{(1)}(j) + 2n_3 h_4^{(1)}(j) + \\ & - 2y_6 \epsilon_6 \pm m_1 \sin g E_1 + m_3 E_3], \quad j = 4, 6. \\ \bar{x}_{ff} = & -b\Delta + x_{ff}. \end{aligned}$$

Тут $h_f^{(1)}(j) = \langle s_{qf} \rangle$;

$$n_1 = \frac{J_{11}}{4}, \quad n_2 = \frac{J_{12}}{4}, \quad n_3 = \frac{J_{13}}{4},$$

а $J_{ff'} = \sum_{R_q - R_{q'}} J_{ff'}(qq')$ – фур'є-образ константи

далекосяжних взаємодій між дейтронами при $\mathbf{k}=\mathbf{0}$; ψ_4 , ψ_6 – т.зв. деформаційні потенціали;

$$V = -\frac{w_1}{2}, \quad U = \frac{w_1}{2} - e, \quad \Phi = 4e - 8w + 2w_1,$$

а $\mathbf{e} = \mathbf{e}_a - \mathbf{e}_s$, $\mathbf{w} = \mathbf{e}_1 - \mathbf{e}_s$, $w_1 = \mathbf{e}_0 - \mathbf{e}_s$ – т.зв. слетерівські енергії, Δ – ефективне поле, яке створене сусідніми поза межами кластера зв'язками.

Якщо до кристалу не прикладені зовнішні електричні поля і напруги, то для середнього значення псевдоспіна $h^{(1)}$ маємо наступне рівняння:

$$h^{(1)} = \frac{(2x + bd_{s6}e_6) + 2b(x - bd_{16}e_6)}{(2x + bd_{s6}e_6) + 4b(x - bd_{16}e_6) + 2a + d},$$

а

$$x = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + h^{(1)}}{1 - h^{(1)}} + bn_c h^{(1)} - by_6 e_6 = z_6,$$

$$n_c = n_1 + 2n_2 + n_3.$$

$$a = e^{-be}, \quad b = e^{-bw}, \quad d = e^{-bw_1}$$

III. Статичні діелектричні, п'єзоелектричні й пружні характеристики сегнетоелектриків типу KD_2PO_4

Розрахувавши власні значення чотири- і одно-частинкових гамільтоніанів, знаходимо термодинамічні потенціали на елементарну комірку у випадку прикладання окремо напруг σ_4 , σ_6 . Використовуючи діелектричне і пружне рівняння стану, із термодинамічних потенціалів отримаємо вирази для поляризацій P_1 , P_3 , і напруг σ_4 , σ_6 [4,16]. На основі цих виразів ми отримаємо такі термодинамічні характеристики кристалів типу KD_2PO_4 :

ізотермічна діелектрична сприйнятливість затиснутого кристалу:

$$c_{33}^e = c_{33}^0 + \bar{v} \frac{m^2}{v^2} \frac{1}{T} \frac{2k_6}{D_6 - 2k_6 j_6^h}, \quad (3.1)$$

$$c_{11}^e = c_{11}^{e0} + \frac{(m_1 \cos g + m_2 \sin g)^2}{v} \frac{b}{2} \frac{aa_6 + k^b}{D - 2(aa_6 + k^b)j_a^h} + \frac{(m_1 \cos g - m_2 \sin g)^2}{v} \frac{b}{2} \frac{\frac{a}{a_6} + k^b}{D - 2(\frac{a}{a_6} + k^b)j_a^h}. \quad (3.2)$$

де

$$k_6 = (2z_6 + bd_{s6}e_6) + b(z_6 - bd_{16}e_6) - h^{(1)}(6)m_6,$$

$$j_6^h = \frac{1}{1 - (h^{(1)}(6))^2} + bn_c; \quad k^b = b(x - bd_{16}e_6),$$

$$j_a^h = \frac{1}{1 - h^{(1)2}} + bn_a \quad n_a = n_1 - n_3.$$

ізотермічний коефіцієнт п'єзоелектричної напруги

$$e_{36} = e_{36}^0 + \frac{2m_3}{v} \frac{bq_6}{D_6 - 2j_6^h k_6}, \quad (3.3)$$

$$e_{14} = e_{14}^0 + \quad (3.4)$$

$$+ b \frac{m_1 \cos g + m_2 \sin g}{v} \frac{y_4(aa_6 + k^b) - d_{a4}aa_6 - d_{14}k^b}{D - 2(aa_6 + k^b)j_a^h} +$$

$$+ b \frac{m_1 \cos g - m_2 \sin g}{v} \frac{y_4(\frac{a}{a_6} + k^b) - d_{a4}\frac{a}{a_6} - d_{14}k^b}{D - 2(\frac{a}{a_6} + k^b)j_a^h},$$

де

$$q_6 = -2k_6^c y_6 + f_6,$$

$$f_6 = d_{s6}(2z_6 + bd_{s6}e_6) - 2bd_{16}(z_6 - bd_{16}e_6) + h^{(1)z}(6)(-d_{s6}M_{s6} + d_{a6}M_{a6} + d_{16}M_{16});$$

ізотермічна пружна стала при постійному полі

$$c_{66}^E = c_{66}^{E0} + \frac{8y_6}{v} \frac{b(-y_6 k_6^c + f_6)}{D_6 - 2j_6^h k_6} -$$

$$- \frac{4bj_6^h f_6^2}{vD_6(D_6 - 2j_6^h k_6)} -$$

$$- \frac{2b}{vD_6} [d_{s6}^2(2z_6 + bd_{s6}e_6) + d_{a6}^2 2abd_{a6}e_6 + \quad (3.5)$$

$$+ d_{16}^2 4b(z_6 - bd_{16}e_6)] +$$

$$+ \frac{2b}{vD_6^2} (-d_{s6}M_{s6} + d_{a6}M_{a6} + d_{16}M_{16})^2.$$

$$c_{44}^E = c_{44}^{E0} - \frac{2y_4}{v} b \left[\frac{y_4(aa_6 + k^b) - d_{a4}aa_6 - d_{14}k^b}{D - 2(aa_6 + k^b)j_a^h} + \right.$$

$$\left. + \frac{y_4(\frac{a}{a_6} + k^b) - d_{a4}\frac{a}{a_6} - d_{14}k^b}{D - 2(\frac{a}{a_6} + k^b)j_a^h} \right] + \quad (3.6)$$

$$+ \frac{4j_a^h}{vD} b(d_{a4}aa_6 + d_{14}k^b) \frac{y_4(aa_6 + k^b) - d_{a4}aa_6 - d_{14}k^b}{D - 2(aa_6 + k^b)j_a^h} +$$

$$+ \frac{4j_a^h}{vD} b(d_{a4}\frac{a}{a_6} + d_{14}k^b) \frac{y_4(\frac{a}{a_6} + k^b) - d_{a4}\frac{a}{a_6} - d_{14}k^b}{D - 2(\frac{a}{a_6} + k^b)j_a^h} +$$

$$+ \frac{2y_4}{vD} b(d_{a4}k_1^a + d_{14}k^b) - \frac{2}{vD} b(d_{a4}^2 k_1^a + d_{14}^2 k^b).$$

де

$$M_{a6} = 2abd_{a6}e_6, \quad M_{s6} = (2z_6 + bd_{s6}e_6),$$

$$M_{16} = 4b(z_6 - bd_{16}e_6), \quad k_1^a = aa_6 + \frac{a}{a_6}.$$

Таблиця 1

Оптимальні набори параметрів для кристалів $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$

x	T_c	$\frac{e}{k_B}$	$\frac{w}{k_B}$	$\frac{n_c}{k_B}$	$\frac{n_a}{k_B}$	$m_{3-}, 10^{-18}$	$m_{3+}, 10^{-18}$	$m_1^{(0)}, 10^{-18}$	$k_m, 10^{-21}$	C_{33}^0	C_{11}^0
	(К)	(К)	(К)	(К)	(К)	($esu \cdot cm$)	($esu \cdot cm$)	($esu \cdot cm$)	($\frac{esu \cdot cm}{K}$)		
0.00	122.5	56.00	422.0	17.91	7.00	1.46	1.71	4.27	5.7	0.73	0.80
0.88	211.0	88.60	815.0	34.90	17.00	1.79	2.05	5.52	4.2	0.39	0.65

x	$\frac{Y_6}{k_B}$	$\frac{d_{36}}{k_B}$	$\frac{d_{a6}}{k_B}$	$\frac{d_{16}}{k_B}$	$\frac{Y_4}{k_B}$	$\frac{d_{a4}}{k_B}$	$\frac{d_{14}}{k_B}$	$c_{66}^0 \cdot 10^{-10}$	$c_{44}^0 \cdot 10^{-10}$	e_{36}^0	e_{14}^0
	(К)	(К)	(К)	(К)	(К)	(К)	(К)	(dyn/cm^2)	(dyn/cm^2)	(esu/cm^2)	(esu/cm^2)
0.00	-150	82	-500	-400	124.0	92.0	80.0	7.10	13.00	1000	500
0.88	-140	50	-1000	-400	188	95	300	6.40	12.85	2000	500

Використовуючи відомі співвідношення між пружними, діелектричними і п'єзоелектричними характеристиками, знаходимо:

ізотермічну сталу п'єзоелектричної напруги:

$$h_{36} = \frac{e_{36}}{C_{33}^e}, \quad h_{14} = \frac{e_{14}}{C_{11}^e}; \quad (3.7)$$

ізотермічну пружну сталу при постійній поляризації:

$$c_{66}^P = c_{66}^E + e_{36}h_{36}; \quad c_{44}^P = c_{44}^E + e_{14}h_{14}; \quad (3.8)$$

ізотермічний коефіцієнт п'єзоелектричної деформації:

$$d_{36} = \frac{e_{36}}{C_{66}^E}; \quad d_{14} = \frac{e_{14}}{C_{44}^E}; \quad (3.9)$$

ізотермічну сталу п'єзоелектричної деформації:

$$g_{36} = \frac{h_{36}}{C_{66}^P}; \quad g_{14} = \frac{h_{14}}{C_{44}^P}; \quad (3.10)$$

ізотермічну діелектричну сприйнятливість при $S = const$:

$$c_{33}^S = c_{33}^e + e_{36}d_{36}; \quad c_{11}^S = c_{11}^e + e_{14}d_{14}. \quad (3.11)$$

IV. Порівняння результатів числових розрахунків з експериментальними даними. Обговорення отриманих результатів

Перейдемо тепер до аналізу результатів числових розрахунків діелектричних, п'єзоелектричних та пружних характеристик кристалів $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ і порівняємо їх з відповідними експериментальними даними для цих кристалів. Відзначимо, що розвинена в попередніх розділах теорія, строго кажучи, справедлива для кристалів типу KD_2PO_4 . Встановлений експериментальним шляхом релаксаційний характер дисперсії $\epsilon_{33}^*(n, T)$ [17-21] у цього типу кристалах, слідуючи [22-24], швидше за все пов'язаний з ефектом подавлення тунелювання короткосяжними взаємодіями. У зв'язку з цим ефектами тунелювання протонів на водневих зв'язках надалі будемо нехтувати.

Для числових розрахунків температурних характеристик кристалів $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$, отриманих в попередньому розділі, необхідно задати значення таких ефективних параметрів:

– енергій протонних і дейтронних конфігурацій $e(x)$, $w(x)$, $w_1(x)$;

– параметрів далекоюсяжних взаємодій $v_c(x)$, $v_a(x)$;

– ефективних дипольних моментів $\mu_3(x)$, $\mu_1(x)$;

– деформаційних потенціалів $\psi_6(x)$, $\psi_4(x)$, $\delta_{s6}(x)$, $\delta_{a6}(x)$, $\delta_{16}(x)$;

– “затравочних” діелектричних сприйнятливостей C_{33}^{e0} , C_{11}^{e0} ;

– “затравочних” коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги $e_{36}^0(x)$, $e_{14}^0(x)$;

– “затравочних” пружних сталей C_{66}^{E0} , C_{44}^{E0} .

Об'єм примітивної комірки кристалів $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$, яка складається з двох тетрадрів PO_4 , нами прийнято при $x=0$ рівним $v=0,1936 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$, а при $x=0,88$ – $v=0,1936 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$. Енергія $w_1(x)$, яка відповідає двом протонним конфігураціям – чотири біля кисневого тетраедра і жодного протона є значно більшою за енергії ϵ і w . І тому ми приймаємо $w_1 = \infty$ і $d=0$.

Для визначення оптимальних параметрів теорії використаємо температурні залежності фізичних характеристик кристалів $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$, які отримані експериментально. Отримані таким чином оптимальні набори параметрів наведені у табл.1.

$$x = \frac{1}{2} \ln \frac{1+h^{(1)}}{1-h^{(1)}} + bn_c h^{(1)} - by_6 e_6 = z_6, \quad n_c = n_1 + 2n_2 + n_3.$$

Для адекватного опису температурних залежностей діелектричної проникності ϵ_{11}^{Ts} [25] слід прийняти, що величина $\mu_1(x)$ слабо зростає з ростом температури, а саме: $\mu_1(x) = m_1^0(x) + k(T-T_c)$. Для опису температурного ходу поляризації і статичної діелектричної проникності в парафазі значення ефективного дипольного моменту μ_3 слід вибирати різними, причому $m_3^+ > m_3^-$. У роботі [26] відмінність

від одиниці відношення $\frac{m_3^+}{m_3^-}$ пояснено існуванням у кристалі недодемпфованої м'якої моди.

Тепер перейдемо до аналізу результатів числових розрахунків фізичних характеристик $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ на основі знайдених параметрів теорії і порівняння отриманих теоретичних результатів з відповідними експериментальними даними.

На рис. 1 представлені температурні залежності

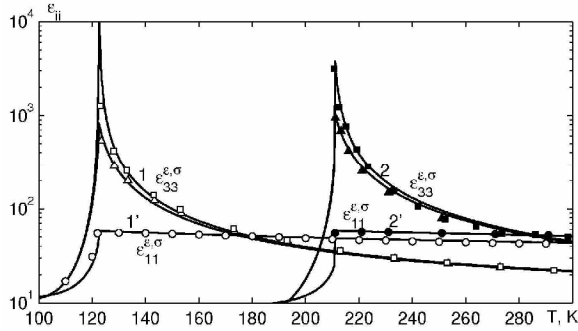


Рис. 1. Температурна залежність діелектричних проникностей затиснутого e_{ii}^e і вільного e_{ii}^s кристалів KH_2PO_4 (1) і $K(H_{0.12}D_{0.88})_2PO_4$ (2): \square, Δ [27], \blacksquare [28], \blacktriangle ($(e_{33}^s - 1)/4p$ [29] - $d_{36}^2 [29]/s_{66}^E 4p + 1$, \circ, \bullet [30].

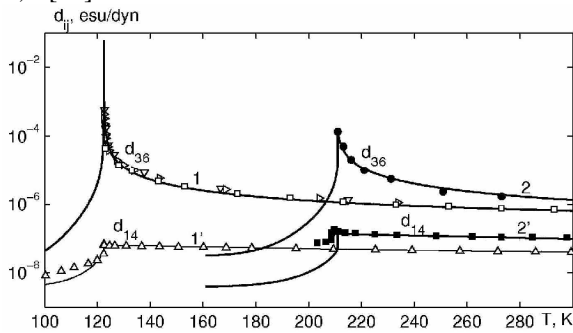


Рис. 2. Температурні залежності коефіцієнтів п'єзоелектричних деформацій d_{ij} KH_2PO_4 (1) і $K(H_{0.12}D_{0.88})_2PO_4$ (2): \square [27], ∇ [31], \triangleright [32], \bullet [28], Δ [33], \blacksquare [28].

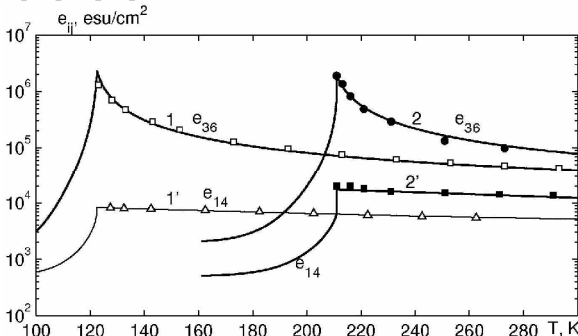


Рис. 3. Температурні залежності коефіцієнтів п'єзоелектричних напруг e_{ij} of KH_2PO_4 (1) і $K(H_{0.12}D_{0.88})_2PO_4$ (2): \square [27], \bullet $d_{36} [28]/s_{66}^E$ [34], Δ $d_{14} [33]/s_{44}^E$ [27], \blacksquare $d_{14} [28]/s_{44}^E$ [35].

розрахованих ізотермічних статичних діелектричних проникностей вільного e_{ii}^s ($i=1, 3$) і затиснутого e_{ii}^e кристалів $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ при $x=0.00$ і $x=0.88$; а

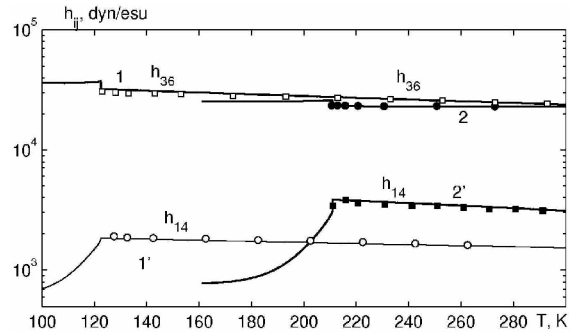


Рис. 4. Температурні залежності констант п'єзоелектричних напруг h_{ij} KH_2PO_4 (1) і $K(H_{0.12}D_{0.88})_2PO_4$ (2): \square [27], \bullet $d_{36} / (s_{66}^E c_{33}^S - d_{36}^2)$ [28], \circ $d_{14} [33]/(s_{44}^E [27] c_{11}^S [25] - d_{14}^2 [33])$, \blacksquare $d_{14} [28]/(s_{44}^E [34] c_{11}^S [28] - d_{14}^2 [28])$.

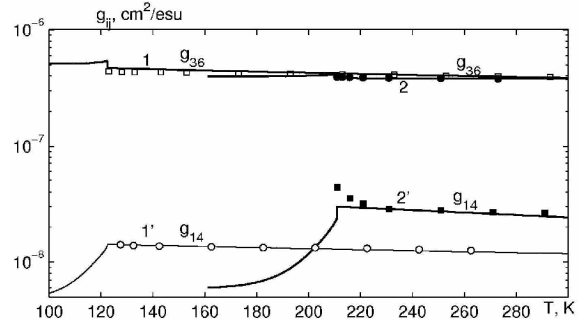


Рис. 5. Температурні залежності констант п'єзоелектричних деформацій g_{ij} KH_2PO_4 (1) і $K(H_{0.12}D_{0.88})_2PO_4$ (2): \square [27], \bullet d_{36}/c_{33}^S [28], \circ $d_{14} [33]/c_{11}^S [25]$, \blacksquare $d_{14} [28]/c_{11}^S [28]$.

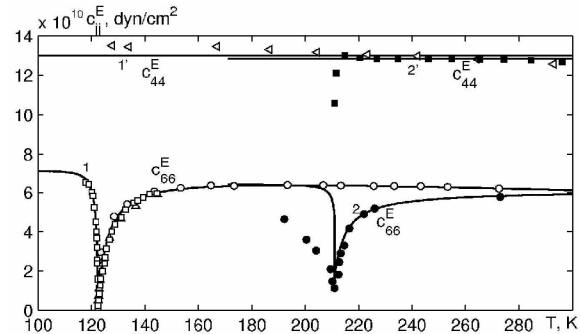


Рис. 6. Температурні залежності пружних сталей c_{ij}^E кристалів KH_2PO_4 (1) і $K(H_{0.12}D_{0.88})_2PO_4$ (2): \circ [27], \square [36], Δ [37], \bullet $1/s_{66}^E$ [34], \triangleleft [27], \blacksquare [34].

також результати експериментальних вимірювань, які добре узгоджуються з розрахованими значеннями $e_{ii}^{s,e}$. При наближенні в парелектричній фазі до температури переходу T_c величина e_{33}^s зростає за гіперболічним законом, досягаючи при $T = T_c$ дуже великих значень. При рості x величина $e_{33}^{s,max}$ зменшується. Нижче температури переходу e_{33}^s зменшується дуже швидко. Різниця між значеннями

e_{33}^s і e_{33}^e при збільшенні $\Delta T = T - T_c$ швидко зменшуються. Для температурного ходу $(e_{33}^s)^{-1}$ при $x=0.88$ виконується закон Кюри–Вейса в широкому температурному інтервалі. При $x=0,00$ область температур, в яких справедливий закон Кюри–Вейса, звужується і проявляється помітна нелінійність в температурній залежності $(e_{33}^s)^{-1}$. Розрахована без врахування п'єзоелектричної взаємодії діелектрична проникність ϵ_{33} кристалу KN_2PO_4 при $\Delta T < 50 \text{ K}$ співпадає зі значеннями e_{33}^s , а при більших ΔT крива $\epsilon_{33}(T)$ йде нижче, ніж $e_{33}^s(T)$.

Отримано добрий опис температурного ходу $e_{11}^{s,e}$ для кристалів $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ роботи [25], хоча теорія не описує куполоподібної поведінки проникності $e_{11}^{s,e}$ при малих значеннях ΔT . Має місце дуже слаба залежність значень e_{11}^s від концентрації x . В точці фазового переходу спостерігається стрибок e_{11}^s , який з ростом x збільшується. Розрахована різниця $e_{11}^s(+)$ - $e_{11}^s(-)$ при $x=0$ рівна 3.25, а для $x=0.88$ – 30.9, що узгоджується з 4.0 і 34.6 [25]. Для $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ значення поперечних проникностей механічно вільного і затиснутого кристалів практично співпадають.

Розраховані температурні залежності п'єзоелектричних деформацій d_{ij} і напруг e_{ij} зображені на рис. 2 і рис. 3, а залежності від температури констант п'єзоелектричних напруг h_{ij} і деформацій g_{ij} – на рис. 4 і рис. 5. На рис. 2 приведені і експериментально отримані значення d_{ij} при різних температурах. Використовуючи експериментальні дані для d_{ij} , e_{ii}^s і c_{jj}^E (s_{jj}^E), ми отримали значення e_{ij} , h_{ij} і g_{ij} , які і наведені на рис. 3, 4, 5. Експериментальні і перераховані п'єзомодулі кількісно добре описуються на основі мікротеорії. При $T \rightarrow T_c$ значення d_{36} і e_{36} зменшуються. З ростом температури ΔT в межах від 0 до 170 K для кристалу KN_2PO_4 значення d_{36} зменшуються в 88 раз, а e_{36} – в 44,5 рази.

Константи h_{36} і g_{36} слабо зменшуються з ростом температури, в тій області температур ΔT величина h_{36} зменшується в 1,4 раза, а g_{36} – в 1,2 раза. П'єзоелектричні модулі d_{14} , e_{14} , h_{14} , і g_{14} не мають аномальної температурної залежності. При збільшенні дейтерування x значення поздовжніх

п'єзомодулів зменшуються, а поперечних – збільшуються.

Температурні залежності ізотермічних пружних сталей c_{jj}^E кристалів $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$, які розраховані на основі мікротеорії, добре кількісно узгоджуються з експериментальними даними (рис.6). При температурі фазового переходу пружна стала c_{66}^E сегнетоелектрика KN_2PO_4 прямує до нуля, а для $\text{K}(\text{H}_{0.12}\text{D}_{0.88})_2\text{PO}_4$ має мінімальне значення. Температурний хід c_{44}^E не має аномалій при проходженні температури фазового переходу. При збільшенні x значення пружних сталей дещо зменшуються.

Заключні зауваження

У даній статті на основі модифікованої моделі протонного впорядкування без врахування тунелювання в наближенні чотиричастинкового кластера розвинена теорія поздовжніх і поперечних діелектричних, п'єзоелектричних та пружних властивостей сегнетоелектриків типу KD_2PO_4 . Проведено ґрунтовний числовий аналіз залежності розрахованих фізичних характеристик сегнетоелектриків типу KD_2PO_4 від параметрів теорії і деформаційних потенціалів. Знайдено оптимальні набори цих параметрів і "затравочних" характеристик для кристалів, що досліджуються, які дали можливість описати наявні для них відповідні експериментальні дані.

Встановлено, що врахування п'єзоелектричної взаємодії приводить до появи відмінності між діелектричними проникностями механічно затиснутого і механічно вільного кристалів, особливо для поздовжньої проникності. Крім того показано, що в рамках розвинутої теорії п'єзоелектрична взаємодія суттєво впливає на різницю температур фазових переходів та Кюри–Вейса вільних кристалів. Тунелювання практично не впливає на п'єзоелектричні та пружні характеристики кристалів, які досліджуються.

Левицький Р.Р. – доктор фізико-математичних наук, професор, провідний науковий співробітник;
Зачек І.Р. – кандидат фізико-математичних наук, доцент ;
Вдович А.С. – кандидат фізико-математичних наук, молодший науковий співробітник.

- [1] И.В. Стасюк, И.Н. Билецкий. Влияние всестороннего и одноосного давления на сегнетоэлектрический фазовый переход в кристаллах типа KN_2PO_4 // *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **47**, сс.705 (1983).
- [2] И.В. Стасюк, И.Н. Билецкий, О.Н. Стягар. Индуцированные внешним давлением фазовые переходы в кристаллах KD_2PO_4 . // *УФЖ*, **31**(4), сс. 567-571 (1986).
- [3] I.V. Stasyuk, R.R. Levitskii, I.R. Zachek, A.P. Moina. The KD_2PO_4 ferroelectrics in external fields conjugate to the order parameter: Shear stress S_6 . // *Phys. Rev. B*, **62**(10), pp. 6198-6207 (2000).
- [4] R.R. Levitskii, I.R. Zachek, A.S. Vdovych, A.P. Moina. Longitudinal dielectric, piezoelectric, elastic, and thermal characteristics of the KN_2PO_4 type ferroelectrics // *J. Phys. Stud.* **14**, N 1 1701(17 p.) (2010)

- [5] Р.Р. Левицький, Б.М. Лісний. Теорія п'єзоелектричних, пружних та діелектричних властивостей кристалів сім'ї KH_2PO_4 при деформації u_6 . Фазовий перехід та п'єзоэффект в кристалі KH_2PO_4 // *Журн. фіз. досл.*, **7**, с. 431 (2003).
- [6] R.R. Levitskii, B.M. Lisnii. Theory of related to shear strain u_6 physical properties of ferroelectrics and antiferroelectrics of the KH_2PO_4 family // *Phys. Status Solidi B*, **241**, p. 1350 (2004).
- [7] B.M. Lisnii, R.R. Levitskii. Theory of physical properties of ferro- and antiferro- electrics of the KH_2PO_4 family related to strains u_4 and u_5 // *Ukr. J. Phys.*, **49**, p. 701 (2004).
- [8] I.V. Stasyuk, R.R. Levitskii, A.P. Moïna, B.M. Lisnii. Longitudinal field influence on phase transition and physical properties of the KH_2PO_4 family ferroelectrics // *Ferroelectrics*, **254**, p. 213 (2001).
- [9] B.M. Lisnii, R.R. Levitskii, O.R. Baran. Influence of electric field E_3 and mechanical shear stress σ_6 on KH_2PO_4 crystal ferroelectric phase transition // *Phase Transitions*, **80**, p. 25 (2007).
- [10] I.B. Стасюк, Р.Р. Левицький, А.П. Моїна, О.В. Величко. Вплив зовнішнього електричного поля на сегнетоелектрики типу порядок-непорядок // *Укр. фіз. журн.: Огляди*, (1), 3 (2008).
- [11] I.B. Стасюк, Р.Р. Левицький, А.П. Моїна, О.Г. Сливка, О.В. Величко. *Польові та деформаційні ефекти у складних сегнетоактивних сполуках*. Гражда, Ужгород. 392с. (2009).
- [12] R.R. Levitsky, I.R. Zachek, A.P. Moïna, A.S. Vdovych. Longitudinal relaxation of mechanically free KH_2PO_4 type crystals. Piezoelectric resonance and sound attenuation // *Condens. Matter Phys.*, **11**(3), (55), pp. 555-570 (2008).
- [13] Р.Р. Левицький, І.Р. Зачек, А.С. Вдович. Поперечна релаксація в сегнетоелектриках з водневими зв'язками сім'ї KH_2PO_4 // *Фізика і хімія твердого тіла*, **10**(2), сс. 377-388 (2009).
- [14] Р.Р. Левицький, А.П. Моїна, Б.М. Лісний. Вплив поздовжнього електричного поля на фазовий перехід і фізичні властивості сегнетоелектриків сім'ї KH_2PO_4 // *Препринт НАН України. Ін-т фіз. конд. систем; ІСМР-00-12U*, Львів, 36 с. (2000).
- [15] Р.Р. Левицький, Н.А. Кориневский, И.В. Стасюк. Теория протонного упорядочения в сегнето- и антисегнетоэлектриках типа ортофосфатов // *Укр. физ. журн.*, **19**(8), сс.1289-1297 (1974).
- [16] Р.Р. Левицький, І.Р. Зачек, А.С. Вдович. Поперечні діелектричні, п'єзоелектричні, пружні та динамічні властивості сегнетоелектриків типу KH_2PO_4 // *Препринт НАН України. Ін-т фіз. конд. систем; ІСМР-07-24U*, Львів, 80 с. (2007).
- [17] А.А. Волков, Г.В. Козлов, С.П. Лебедев, И.А. Величко. Диэлектрические спектры смешанных кристаллов KDP-DKDP в субмиллиметровом диапазоне волн // *ФТТ*, **21**(11), сс. 3304-3309 (1979).
- [18] I.P. Kaminov. Microwave dielectric properties of $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, KH_2AsO_4 and partially deuterated KH_2PO_4 // *Phys. Rev.*, **138**, 5A, pp. 1539-1543 (1965).
- [19] R.M. Hill, S.K. Ichiki. High-frequency behaviour of hydrogen- bonded ferroelectrics: triglycine sulphate and KD_2PO_4 // *Phys. Rev.*, **132**(4), pp. 1603-1608 (1963).
- [20] Л.П. Переверзева, Ю.М. Поплавко, И.С. Рез, Л.И. Кузнецова. Высоочастотная динамика сегнетоэлектриков порядок-беспорядок (на примере кристалла KD_2PO_4 // *Кристаллография*, **21**(5), сс. 981-984 (1976).
- [21] A.A. Volkov, G.V. Kozlov, S.P. Lebedev, A.M. Prokhorov. Proton modes in the crystals of KH_2PO_4 family // *Ferroelectrics*, **25**(1-4), pp. 531-534 (1980).
- [22] I.V. Stasyuk, R.R. Levitskii, N.A. Korinevskii. Collective vibrations of protons in compounds of KH_2PO_4 -type. The cluster approximation // *Phys. Stat. Sol. (b)*, **91**(2), pp. 541-550 (1979).
- [23] [23] R.R. Levitskii, I.V. Stasyuk, N.A. Korinevskii. Dynamics of ferroactive crystals of orthophosphate type // *Ferroelectrics*, **21**, pp. 481-483 (1978).
- [24] Н.А. Кориневский, Р.Р. Левицкий. Динамическая теория ортофосфатов в кластерном приближении // *Теорет. и мат. Физика*, **42**(3), сс. 416-429 (1980).
- [25] Е.Н. Волкова Физические свойства сегнетоэлектрических твердых растворов $\text{K}(\text{D}_x\text{H}_{1-x})_2\text{PO}_4$ // *Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук*. Москва, с.152. (1991),
- [26] M. Tokunaga Two different mechanismus of the Curie-Weiss dielectric susceptibility in dispeasive-type ferroelectrics // *J. Phys. Soc. Jpn.*, **56**, pp. 1653-1656 (1987).
- [27] У. Мэзон. *Пьезоэлектрические кристаллы и их применение в уль траакустике*. ИЛ, М. 447 с. (1952).
- [28] Л.А. Шувалов, И.С. Желудев, А.В. Мнацаканян, Ц.Ж. Лупудов, И. Фиала. Сегнетоэлектрические аномалии диэлектрических и пьезоэлектрических свойств кристаллов RbH_2PO_4 и KD_2PO_4 // *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **31**(11), сс. 1919-1922 (1967).
- [29] Б.А. Струков, А. Баддур, И.А. Величко. О фазовом переходе пер вого рода в кристаллах KD_2PO_4 // *Физ. твердого тела*, **13**(8), сс. 2484-2485 (1971).
- [30] В. Кенциг. *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики*. ИЛ, М. 234 с. (1960).
- [31] W. Bantle, C. Cafilish. // *Helv. Phys. Acta*, **16**, p. 235 (1943).

- [32] Arx A. Von, W. Bantle. // *Helv. Phys. Acta*, **16**, p. 211 (1943).
[33] Ф. Иона, Д. Ширанэ. Сегнетоэлектрические кристаллы. - Мир, М. 555 с. (1965).
[34] L.A. Shuvalov, A.V. Mnatsakanyan. The elastic properties of KD_2PO_4 crystals over a wide temperature range. // *Sov. Phys. Crystall.*, **11**(2), pp. 210-212 (1966).
[35] Л.П. Переверзева. Особенности дисперсии ϵ в сегнетоэлектриках с фазовым переходом типа порядок-беспорядок // *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **35**(12), сс. 2613-2614 (1971).
[36] E.M. Brody, H.Z. Cummins. Brillouin-Scattering Study of the Ferroelectric Transition in KH_2PO_4 // *Phys. Rev. Lett.*, **21**, p. 1263 (1968).
[37] C.W. Garland, D.B. Novotny. Ultrasonic velocity and attenuation in KH_2PO_4 // *Phys.Rev.*, **177**(2), pp. 971-975 (1969).

R.R. Levitsky¹, I.R. Zachek², A.S. Vdovych¹

Static Dielectric, Piezoelectric and Elastic Properties of Ferroelectrics KH_2PO_4 and $\text{K}(\text{H}_{0.12}\text{D}_{0.88})_2\text{PO}_4$

¹*Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, 1 Svientsitskii Str., 79011, Lviv, Ukraine*

²*National University "Lvivska Politechnika" 12 S. Bandera Str., 79013, Lviv, Ukraine*

Within modified proton ordering model of KH_2PO_4 family ferroactive compounds with taking into account linear on strains ϵ_6 and ϵ_4 contributions into energy of proton system, but without taking into account tunneling, within the four-particle cluster approximation static dielectric, piezoelectric and elastic characteristics of KD_2PO_4 type ferroelectrics are studied and calculated. At the proper set of the parameters good quantitative description of the corresponding experimental data for $\text{K}(\text{H}_{0.12}\text{D}_{0.88})_2\text{PO}_4$ and KH_2PO_4 is obtained.

Key words: ferroelectrics, cluster approximation, dielectric permittivity, piezoelectric modules, elastic constant.