PACS: 77.22.CH, 77.22.GM, 77.80.-E

ISSN 1729-4428

І.Р. Зачек[1], Р.Р. Левицький[2], А.С. Вдович[2]

Поздовжня релаксація квазіодновимірних сегнетоелектриків типу CsH_2PO_4

[1]*Національний університет "Львівська політехніка" вул. С. Бандери 12, 79013, Львів, Україна*
[2]*Інститут фізики конденсованих систем НАН України, вул. Свєнціцького, 1, Львів, 79011, Україна, e-mail: vas@ph.icmp.lviv.ua*

Запропонована динамічна модель деформованих дейтерованих квазіодновимірних сегнетоелектриків з водневими зв'язками. На основі цієї моделі в наближенні двочастинкового кластера з врахуванням короткосяжних і далекосяжних взаємодій та деформацій ε_i і ε_5 в рамках методу Глаубера з врахуванням динаміки деформаційних процесів розраховано динамічні проникності механічно вільного і механічно затиснутого кристалу. Показано, що при належному виборі параметрів теорії має місце добрий кількісний опис запропонованою теорією експериментальних даних для ряду частково дейтерованих сегнетоелектриків $Cs(H_{1-x}D_x)_2PO_4$.

Ключові слова: сегнетоелектрики, кластерне наближення, динамічна діелектрична проникність, п'єзоелектричний резонанс.

Стаття поступила до редакції 27.02.2012; прийнята до друку 15.06.2012.

Вступ

Сегнетоелектрики з водневими зв'язками типу CsH_2PO_4 - це моноклінні кристали просторової групи симетрії $P2_1/m$, які в параелектричній фазі належать до призматичного класу 2:m [1 - 4]. Кристали цього типу, залишаючись моноклінними, при фазовому переході переходять в просторову групу симетрії $P2_1$ в діедричний осьовий клас 2, п'єзоелектричні характеристики якого описуються матрицею, що містить вісім незалежних коефіцієнтів.

Для сегнетоелектриків CsH_2PO_4 вважається добре встановленим [1 - 5] квазіодновимірний характер впорядкування протонів на коротких водневих зв'язках, які з'єднують групи PO_4 в нескінченні зигзагоподібні ланцюги, що тягнуться вздовж *b*-осі. Виходячи із концепції про вирішальну роль протонів у фазовому переході в цих кристалах в роботах [6 - 9] запропоновано єдиний підхід для опису спостережуваних на експерименті їх термодинамічних і динамічних характеристик. При описі діелектричних властивостей сегнетоелектриків типу CsH_2PO_4 на основі звичайної протонної моделі в роботах [6 - 9], їх автори обмежувалися статичною границею та високочастотною релаксацією. Слід відзначити, що якісно вірні результати для високочастотних діелектричних характеристик цих сегнетоелектриків можна отримати лише з врахуванням п'єзоелектричного зв'язку.

Недавно в [10], приймаючи до уваги [7, 8, 11, 12], була запропонована модифікована модель протонного впорядкування сегнетоелектриків типу CsH_2PO_4 з врахуванням лінійних за деформаціями ε_i і ε_5 внесків в енергію протонної системи. На основі даної моделі в наближенні двочастинкового кластера було розраховано їх теплові, діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики. При належному виборі параметрів теорії отримано добрий кількісний опис наявних експериментальних даних для CsH_2PO_4 і $Cs(H_{0.86}D_{0.14})_2PO_4$.

У цій роботі на основі запропонованої в [10] моделі в рамках методу Глаубера [13] з врахуванням динаміки деформації ε_5 розраховано і досліджено динамічні проникності механічно затиснутого і механічно вільного кристалу типу CsH_2PO_4. Проведено порівняння отриманих теоретично результатів з наявними експериментальними даними для ряду кристалів $Cs(H_{1-x}D_x)_2PO_4$.

I. Поздовжня релаксація механічно затиснутого кристалу типу CsH2PO4

Динамічні властивості механічно затиснутого кристалу CsH_2PO_4 при наявності електричного поля E_2 будемо досліджувати на основі динамічної моделі дейтерованих сегнетоактивних ортофосфатів, яка грунтується на ідеях стохастичної моделі Глаубера [13]. На основі методики, розвиненої в роботах [14, 15], отримуємо наступну систему рівнянь для залежних від часу функцій розподілу протонів

$$-a\frac{d}{dt}\langle\prod_f s_{qf}\rangle = \sum_{f'}\left\{\langle\prod_f s_{qf}\left[1-s_{qf'}\tanh\frac{1}{2}\beta e^{z}_{qf'}(t)\right]\rangle\right\}, \quad (1)$$

де $e^{z}_{qf'}(t)$ - локальне поле, що діє на f'-ий протон у q - ій комірці, яке отримуємо із гамільтоніанів [10]:

$$\hat{H}^{(2)}_{qA2} = -2w_2\left(\frac{s^{(1)}_{q1}}{2}\frac{s^{(1)}_{q2}}{2}+\frac{s^{(2)}_{q1}}{2}\frac{s^{(2)}_{q2}}{2}\right)-\frac{y}{\beta}\left(\frac{s^{(1)}_{q1}}{2}+\frac{s^{(1)}_{q2}}{2}+\frac{s^{(2)}_{q1}}{2}+\frac{s^{(2)}_{q2}}{2}\right), \quad (2)$$

$$H^{(1)1}_{q2} = -\frac{\bar{y}}{\beta}\frac{s^{(1)}_{qf}}{2}, \quad H^{(1)2}_{q2} = -\frac{\bar{y}}{\beta}\frac{s^{(2)}_{qf}}{2}, \quad (3)$$

де використані такі позначення:

$$y = \beta\left\{-\Delta^{\beta}+2\nu_2 h^{(1)}+\mu_2 E_2\right\}, \qquad \bar{y} = -\beta\Delta^{\beta}+y, \quad \beta = 1/k_B T. \quad (4)$$

Тут Δ^{β} - ефективне поле, створене сусідніми зв'язками поза границями кластера.

На основі (2) і (3) отримуємо в наближенні двочастинкового кластера таке рівняння для залежної від часу унарної функції розподілу:

$$\alpha\frac{d}{dt}h^{(1)} = -(1-P_2)h^{(1)}+L_2, \quad (5)$$

де використані такі позначення:

$$P_2 = \frac{1}{2}\left[th\left(\frac{\beta w_2}{2}+\frac{y}{2}\right)-th\left(-\frac{\beta w_2}{2}+\frac{y}{2}\right)\right], \; L_2 = \frac{1}{2}\left[th\left(\frac{\beta w_2}{2}+\frac{y}{2}\right)+th\left(-\frac{\beta w_2}{2}+\frac{y}{2}\right)\right]. \quad (6)$$

$$w_2 = w+\sum_{i=1}^{3}\delta_{2i}\varepsilon_i+\delta_5\varepsilon_5. \quad (7)$$

Аналогічно можна отримати відповідне рівняння і в одночастинковому наближенні:

$$\alpha\frac{d}{dt}h^{(1)} = -h^{(1)}+th\frac{\bar{y}}{2}, \quad (8)$$

Обмежимося при розв'язку рівнянь (5) і (8) випадком малих відхилень від стану рівноваги. Для цього представимо $h^{(1)}$ і ефективні поля у вигляді суми двох доданків - рівноважних значень і їх відхилень від стану рівноваги:

$$h^{(1)} = \tilde{h}^{(1)}+h^{(1)}_t, \; y = \tilde{y}+y_t = \tilde{y}-\beta\Delta^{\beta}_t+2\beta\nu_2 h^{(1)}_t+\beta\mu_2 E_{2t}, \quad (9)$$

$$E_{2t} = E_2 e^{i\omega t}, \; \bar{y} = \tilde{\bar{y}}_2-2\beta\Delta^{\beta}_t+2\beta\nu_2 h^{(1)}_t+\beta\mu_2 E_{2t}. \quad (10)$$

Розкладемо коефіцієнти P_2 і L_2 (4.20) в ряд по $\frac{y_t}{2}$, обмежуючись лінійними доданками:

$$P_2 = P^{(0)}_2+\frac{y_t}{2}P^{(1)}_2, \; L_2 = L^{(0)}_2+\frac{y_t}{2}L^{(1)}_2, \quad (11)$$

де використані такі позначення:

$$P^{(0)}_2 = \frac{1-a_2^2}{1+a_2^2+2a_2\mathrm{ch}\tilde{y}}, \; L^{(0)}_2 = \frac{2a_2\mathrm{sh}\tilde{y}}{1+a_2^2+2a_2\mathrm{ch}\tilde{y}}, \quad (12)$$

$$P^{(1)}_2 = -\frac{4a_2(1-a_2^2)\mathrm{sh}\tilde{y}}{[1+a_2^2+2a_2\mathrm{ch}\tilde{y}]^2}, \; L^{(1)}_2 = \frac{4a_2[2a_2+(1+a_2^2)\mathrm{ch}\tilde{y}]}{[1+a_2^2+2a_2\mathrm{ch}\tilde{y}]^2},$$

$$\tilde{y} = \frac{1}{2}\ln\frac{1+\tilde{h}^{(1)}}{1-\tilde{h}^{(1)}}+\beta\nu_2\tilde{h}^{(1)}, \quad \tilde{h}^{(1)} = \frac{\mathrm{sh}\tilde{y}}{a_2+\mathrm{ch}\tilde{y}} = \frac{\mathrm{sh}\tilde{y}}{D_2}, \quad a_2 = e^{-\frac{1}{k_B T}\left(w+\sum_{i=1}^{3}\delta_i\varepsilon_i+\delta_5\varepsilon_5\right)}$$

Підставляючи розклади (9) і (11) в рівняння (5) і

(8) та виключаючи параметр Δ_t^b, отримуємо наступне диференціальне рівняння для залежної від часу унарної функції розподілу протонів CsH_2PO_4:

$$\dot{h}_{2t}^{(1)} - m_{02} h_t^{(1)} = \frac{b m_2 E_{2t}}{2} m_2^{(0)}, \qquad (13)$$

де

$$m_{02} = \frac{1}{a}\left\{-(1-P_2^{(0)}) + bn_2 y + K_2[P_2^{(0)} + bn_2(y - j_2)]\right\},$$

$$m_2^{(0)} = \frac{1}{a} K_2 j_2,$$

а

$$y = P_2^{(1)}\tilde{h}^{(1)} + L_2^{(1)}, \quad K_2 = \frac{y}{2j_2 - y},$$

$$j_2 = sech^2(\tilde{y} - bn_2\tilde{h}^{(1)}) = 1 - (\tilde{h}^{(1)})^2.$$

$$n_2 = n + \sum_i y_i e_i + y_5 e_5,$$

Динамічну сприйнятливість затиснутого кристалу $Cs(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ визначимо таким чином:

$$c_{22}^e(w) = c_{22}^{e0} + \lim_{E_2 \to 0} 2\frac{m_2}{v_2}\frac{dh_t^{(1)}}{dE_{2t}} = c_{22}^{e0} + \frac{c_2^e}{1+iwt_2}, \qquad (14)$$

де

$$c_2^e = \bar{v}_2 \frac{m_2^2}{v_2^2}\frac{1}{T} t_2 m_2^{(0)}, \quad t_2 = -\frac{1}{m_{02}}, \quad v_2 = v_0(1+e_1+e_2+e_3).$$

II. Поздовжня релаксація механічно вільного кристалу типу CsH_2PO_4

Розглянемо коливання тонкої квадратної пластинки кристалу CsH_2PO_4, яка вирізана в площині (010) зі сторонами завдовжки $l = 1$ мм, під дією зовнішніх змінних електричного поля $E_{2t} = E_2 e^{iwt}$ або зсувної напруги $s_{5t} = s_5 e^{iwt}$. Такі зовнішні поля, окрім зсувної деформації ε_5, індукують у кристалі і діагональні компоненти тензора деформації ε_i. Однак для простоти розгляду динамічних характеристик будемо нехтувати часовими залежностями діагональних деформацій.

Динаміку деформаційних процесів у кристалі будемо описувати мовою класичних рівнянь руху елементарного об'єму кристалу, які мають такий вигляд:

$$r\frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \sum_k \frac{\partial s_{ik}}{\partial x_k}, \qquad (1)$$

де r - густина кристалу, u_i - зміщення елементарного об'єму вздовж осі x_k, s_{ik} - механічна напруга. Зсувну деформацію e_5 визначають зміщення u_1 і u_3:

$$e_5 = \frac{\partial u_1}{\partial z} + \frac{\partial u_3}{\partial x}. \qquad (2)$$

У цьому випадку відмінною від нуля є напруга s_5 [10].

Отже,

$$r\frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} = c_{55}^{E0}\frac{\partial e_5}{\partial z} - \frac{2}{v^2}\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{2d_5 \mathrm{ch} y}{a_2 + \mathrm{ch} y} + y_5 h^{(1)2}\right),$$

$$r\frac{\partial^2 u_3}{\partial t^2} = c_{55}^{E0}\frac{\partial e_5}{\partial x} - \frac{2}{v^2}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{2d_5 \mathrm{ch} y}{a_2 + \mathrm{ch} y} + y_5 h^{(1)2}\right). \qquad (3)$$

При малих відхиленнях від стану рівноваги виділимо в рівняннях (5), (3) статичну і часозалежну частини, представивши функцію розподілу, ефективні зміщення u_1, u_3 та деформацію ε_5 у вигляді двох доданків -- рівноважних функцій та їх відхилень від стану рівноваги:

$$h^{(1)} = \tilde{h}^{(1)} + h_t^{(1)},$$

$$e_5 = e_{05} + e_{5t}, u_1 = \tilde{u}_1 + u_{1t}, u_3 = \tilde{u}_3 + u_{3t}, \qquad (4)$$

$$y = \tilde{y} + y_t = -b\tilde{\Delta}^b + 2b(n_2 + \sum_i y_i e_i + y_5 e_{05})\tilde{h}^{(1)} - b\Delta_t^b + 2bn_2 h_t^{(1)} + 2by_5\tilde{h}^{(1)}e_{5t} + bm_2 E_{2t}.$$

Розкладемо коефіцієнти P_2, L_2 в ряд за часозалежними доданками:

$$P_2 = P_2^{(0)} + \left(-\frac{b\Delta_t^b}{2} + \frac{bm_2 E_{2t}}{2}\right)P_2^{(1)} + bn_2 P_2^{(1)} h_t^{(1)} + + by_5\tilde{h}^{(1)}P_2^{(1)}e_{5t} + \frac{bd_5}{2}L_2^{(1)}e_{5t}, \qquad (5)$$

$$L_2 = L_2^{(0)} + \left(-\frac{b\Delta_t^b}{2} + \frac{bm_2 E_{2t}}{2} \right) L_2^{(1)} + bn_2 L_2^{(1)} h_t^{(1)} + b y_5 \tilde{h}^{(1)} L_2^{(1)} e_{5t} + \frac{bd_5}{2} P_2^{(1)} e_{5t}.$$

Підставивши розклади (4) і (5) в рівняння (5) і (8) і виключаючи параметр Δ_t^b, знаходимо, що

$$\dot{h}_t^{(1)} - m_{02} h_t^{(1)} = \frac{bm_2 E_{2t}}{2} m_2^{(0)} + by_5 h^{(1)} m_2^{(0)} e_{5t} + bd_s m_5^{(0)} e_{5t}, \tag{6}$$

де

$$m_5^{(0)} = \frac{1}{2a} \frac{L_2^{(1)} \tilde{h}^{(1)} + P_2^{(1)}}{P_2^{(1)} \tilde{h}^{(1)} + L_2^{(1)}} k_2 j_2.$$

Враховуючи вирази (4), співвідношення (3) отримуємо в такому вигляді:

$$r \frac{\partial^2 u_{1t}}{\partial t^2} = c_{15} \frac{\partial e_{5t}}{\partial z} + c_{25} \frac{\partial \tilde{h}_t^{(1)}}{\partial z},$$

$$r \frac{\partial^2 u_{3t}}{\partial t^2} = c_{15} \frac{\partial e_{5t}}{\partial x} + c_{25} \frac{\partial \tilde{h}_t^{(1)}}{\partial x}, \tag{7}$$

де

$$c_{15} = c_{55}^{E0} - \frac{4bd_5^2 a_2 \mathrm{ch} y}{v_2 D_2^2} - \frac{4bd_5 y_5 a_2 h^{(1)}}{v_2 D_2},$$

$$c_{25} = -\frac{4}{v_2} y_5 h^{(1)} - \frac{4}{v_2} \frac{d_5 a_2 j_2^h}{D_2} h^{(1)}.$$

Розв'язуючи рівняння (6) і (7) отримуємо діелектричну сприйнятливість вільного кристалу CsH_2PO_4:

$$c_{22}^s(w) = c_{22}^e(w) + \frac{1}{R_5(w)} \frac{e_{25}^2(w)}{c_{55}^E(w)}. \tag{8}$$

Тут використані такі позначення:

$$\frac{1}{R_5(w)} = \frac{2}{k_5 l} \mathrm{th} \frac{k_5 l}{2}, \quad k_5 = \frac{w\sqrt{r}}{\sqrt{c_{55}^E(w)}}. \tag{9}$$

$$e_{25}(w) = e_{25}^0 + \frac{bm_2}{v_2} [y_5 h^{(1)} F_y(w) + d_5 F_d(w)]. \tag{10}$$

$$c_{55}^E(w) = c_{55}^{E0} - \frac{4bd_5^2 a_2 \mathrm{ch} y}{v_2 D_2^2} - \frac{4bd_5 y_5 a_2 h^{(1)2}}{v_2 D_2} - \frac{4b}{v_2} \left(y_5 + \frac{d_5 a_2 j_2^h}{D_2} \right) h^{(1)} [y_5 h^{(1)} F_y(w) + d_5 F_d(w)]. \tag{11}$$

$$F_E(w) = \frac{m_2^{(0)}}{iw - m_{05}}, \quad F_y(w) = \frac{m_2^{(0)}}{iw - m_{05}}, \quad F_d(w) = \frac{m_5^{(0)}}{iw - m_{05}}.$$

В границі високих частот $w >> w_0 (R_5 \to \infty)$ отримаємо динамічну сприйнятливість для механічно затиснутого кристалу.

У проміжній області в частотній залежності сприйнятливості спостерігатиметься дисперсія резонансного типу з численними піками на частотах, для яких $\mathrm{Re}[R_5(w)] = 0$ або $\mathrm{Re}\left[\frac{k_5 l}{2}\right] = \frac{p}{2}(2n+1)$. Враховуючи вираз (9), знаходимо рівняння для резонансних частот

$$w_n = \frac{p(2n+1)}{l} \sqrt{\frac{c_{55}^E(w)}{r}} \tag{12}$$

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

Перед тим, як перейти до обговорення на основі розвинутої теорії експериментальних даних, відзначимо, що ця теорія, строго кажучи, справедлива для дейтерованих квазіодновимірних сегнетоелектриків. Термодинамічні і динамічні властивості сегнетоелектриків з водневими зв'язками з врахуванням тунелювання Ω суттєво визначаються ефектним параметром тунелювання $\bar{\Omega}$, який перенормований короткодіючими взаємодіями [16]. При цьому $\bar{\Omega} = \Omega$, тобто має місце суттєве пригнічення тунелювання короткодіючими взаємодіями. Далі передбачатимемо, що запропонована нами теорія справедлива і для кристалів $Cs(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ із усередненими ефективними мікропараметрами.

Для кількісної оцінки температурних і частотних залежностей відповідних фізичних характеристик кристалів $Cs(H_{1-x}D_x)_2PO_4$, отриманих у рамках запропонованої теорії, необхідно задати значення таких параметрів:

1. параметрів двочастинкового кластера w_H, w_D;

2. параметрів далекосяжної взаємодії n_H, n_D;

Таблиця 1

Набір параметрів теорії для кристалів $Cs(H_{1-x}D_x)_2PO_4$

T_c	x	$\frac{w}{k_B}$	$\frac{n_{2s}}{k_B}$	m_2^-, 10^{-18}	m_3^+, 10^{-18}	c_{22}^{e0}
(K)		(K)	(K)	$(esu\cdot cm)$	$(esu\cdot cm)$	
156	0,00	660	2,19	3,77	4,8	0,35
268,3	0,98	1230	2,70	4,35	4,7	0,35

x	$\frac{d_1}{k_B}$	$\frac{d_2}{k_B}$	$\frac{d_3}{k_B}$	$\frac{d_5}{k_B}$	$\frac{y_1}{k_B}$	$\frac{y_2}{k_B}$	$\frac{y_3}{k_B}$	$\frac{y_5}{k_B}$
	(K)	(K)	(K)	(K)	(K)	(K)	(K)	(K)
0,00	108	-1450	350	-450	129,6	69,4	189	26
0,98	108	-1450	350	-450	125,5	69,4	189	26

x	P_-	R_-	P_+	R_+
	(S)	(S/K)	(S)	(S/K)
0,00	1,73	0,1	2,23	0,0
0,98	3,00	0,1	3,30	0,0

3. ефективних дипольних моментів m_{2H}, m_{2D};

4. деформаційних потенціалів d_{iH}, d_{5H}, d_{iD}, d_{5D}, y_{isH}, y_{5sH}, y_{isD}, y_{5sD};

5. ``затравочних'' діелектричних сприйнятливостей c_{22H}^{e0}, c_{22D}^{e0};

6. ``затравочних'' коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{2i}^0, e_{25}^0;

7. ``затравочних'' пружних сталих c_{ij}^{E0}, c_{i5}^{E0}, c_{55}^{E0};

8. параметрів a_H, a_D, що визначають часову шкалу релаксаційних процесів.

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:

$$w(x) = w_H(1-x) + w_D x, \quad n_{2s}(x) = n_{2H}(1-x) - n_{2D}x,$$

$$m_{2H} = m_H(1-x) + m_D x, \quad a(x) = a_H(1-x) + a_D x.$$

Значення наведених параметрів теорії ми визначили при вивченні статичних властивостей $Cs(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ [10].

Параметр a_H визначаємо з умови, щоб теоретично розраховані криві частотних залежностей $e_{22}(w)$ узгоджувались з кривими, які отримано експериментально. При цьому передбачалось, що параметр a_H незначно змінюється з температурою:

$$a_H = [P_H + R_H(\Delta T)]\cdot 10^{-14}, \quad \Delta T = T - T_c.$$

Об'єм примітивної комірки CsH_2PO_4 взято рівним $v_2 = 0{,}467\cdot 10^{-21}$ см^3, ``затравочне'' значення $v_0 = 0{,}469\cdot 10^{-21}$ см^3, а $r = 3.22$ г/см^3.

Отриманий таким чином набір оптимальних параметрів наведено в табл. 1.

``Затравочні'' $e_{21}^0 = e_{22}^0 = e_{23}^0 = e_{25}^0 = 2\cdot 10^4 \ \frac{esu}{cm^2}$,

$$c_{11}^{0E} = 28{,}83\cdot 10^{10}\ \frac{dyn}{cm^2},\ c_{12}^{E0} = 11{,}4\cdot 10^{10}\ \frac{dyn}{cm^2},$$

$$c_{13}^{E0} = 42{,}87\cdot 10^{10}\ \frac{dyn}{cm^2},\ c_{22}^{E0} = 26{,}67\cdot 10^{10}\ \frac{dyn}{cm^2},$$

$$c_{23}^{E0} = 14{,}5\cdot 10^{10}\ \frac{dyn}{cm^2},\ c_{33}^{E0} = 65{,}45\cdot 10^{10}\ \frac{dyn}{cm^2},$$

$$c_{15}^{E0} = 5{,}13\cdot 10^{10}\ \frac{dyn}{cm^2},\ c_{25}^{E0} = 8{,}4\cdot 10^{10}\ \frac{dyn}{cm^2},$$

$$c_{35}^{E0} = 7{,}50\cdot 10^{10}\ \frac{dyn}{cm^2},\ c_{55}^{E0} = 5{,}20\cdot 10^{10}\ \frac{dyn}{cm^2}.$$

На рис. 1 - 3 наведені температурні залежності дійсної $e_{22}^{e'}(n,T)$ і уявної $e_{22}^{e''}(n,T)$ частин динамічної діелектричної проникності при різних частотах кристалів $Cs(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ при $x = 0{,}0$; 0,94; 0,98, а також дані експериментів робіт [8, 17].

Як видно із цих рисунків, кластерна модель в широкій температурній області при різних частотах добре якісно описує експериментальні дані для кристалів $Cs(H_{1-x}D_x)_2PO_4$. При всіх частотах при $\Delta T = 0$ K замість максимуму $e_{22}^{'e}(n,T)$ виникає гострий провал - мінімум, рівний e_{22}^{0e}, який при збільшенні частоти розширюється. Максимум у

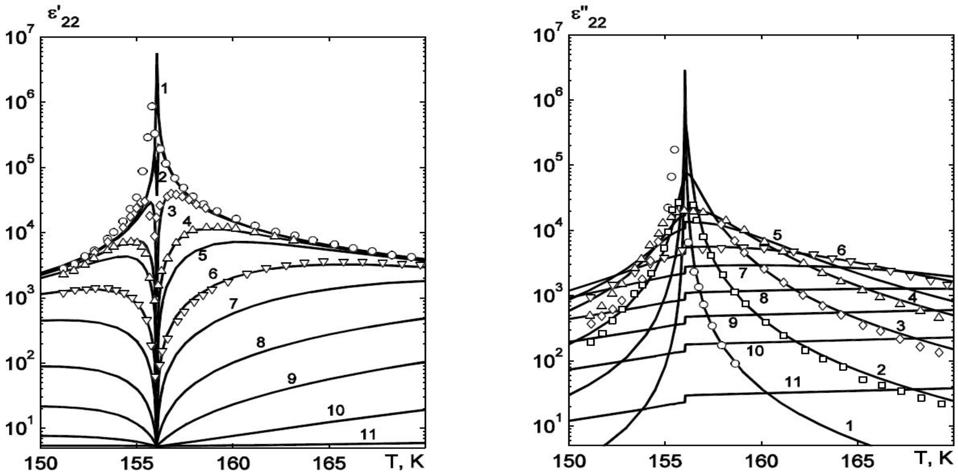

Рис. 1. Температурні залежності дійсної e'_{22} і уявної e''_{22} частин діелектричної проникності CsH_2PO_4 при різних частотах ν (ГГц): 0.001 - 1, ○[17]; 0.012 - 2, □[17]; 0.0724 - 3, ◊ [17]; 0.2512 - 4, Δ [17]; 0.413 -5; 1.0 - 6, ∇ [17]; 2.0 - 7 ; 5.0 -8; 11.5 - 9; 30.73 - 10; 189.0 – 11.

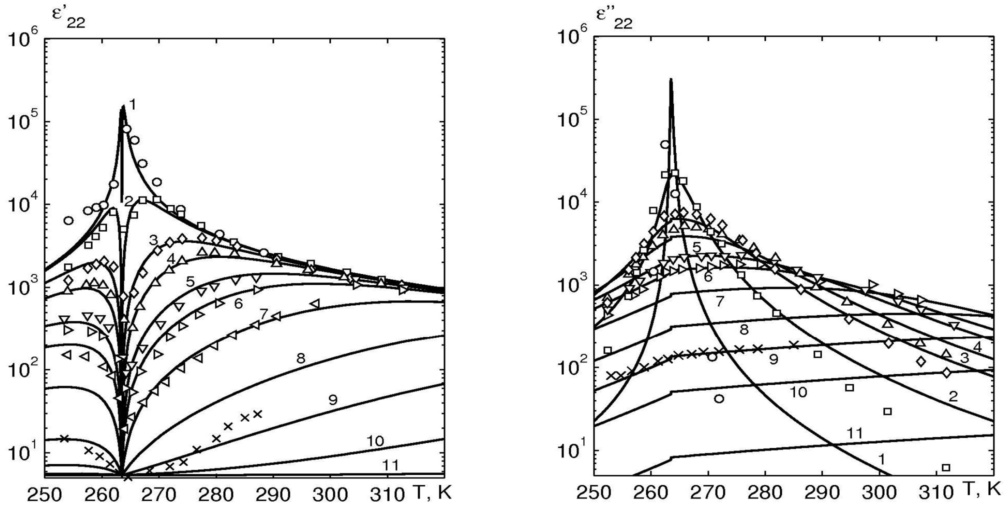

Рис. 2. Температурні залежності дійсної e'_{22} і уявної e''_{22} частин діелектричної проникності $Cs(H_{0.06}D_{0.94})_2PO_4$ при різних частотах ν (ГГц): 0.0051 -- 1, ○ [8]; 0.0724 -- 2, □ [8]; 0.251 -- 3, ◊ [8]; 0.413 -- 4, Δ [8]; 0.73 -- 5, ∇ [8]; 1.044 -- 6, > [8]; 2.0 -- 7, < [8]; 5.0 -- 8; 11.5 -- 9, × [8]; 30.73 -- 10; 189.0 – 11.

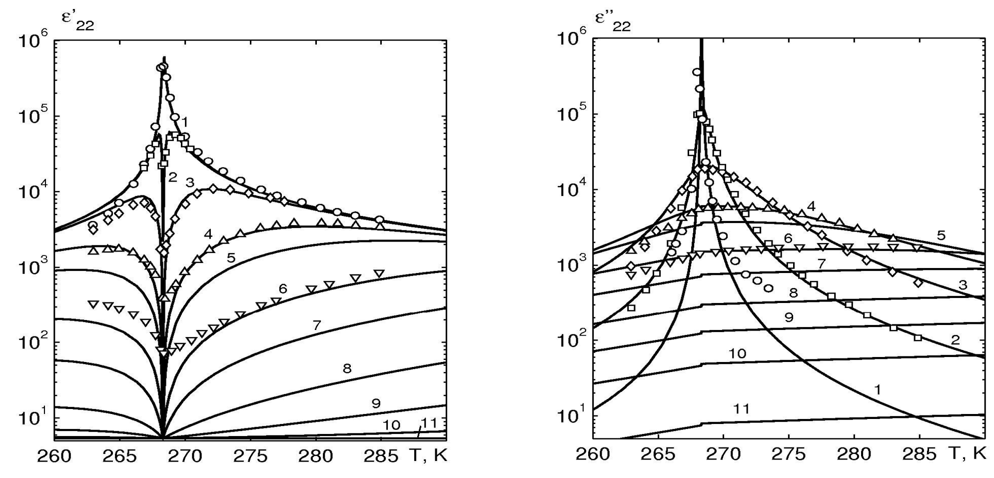

Рис. 3. Температурні залежності дійсної e'_{22} і уявної e''_{22} частин діелектричної проникності $Cs(H_{0.02}D_{0.98})_2PO_4$ при різних частотах ν (ГГц): 0.001 -- 1, ○ [17]; 0.012 -- 2, □ [17]; 0.0724 -- 3, ◊ [17]; 0.2512 -- 4, Δ [17]; 0.413 -- 5; 1.0 -- 6, ∇ [17]; 2.0 -- 7 ; 5.0 -- 8; 11.5 -- 9; 30.73 -- 10; 189.0 – 11.

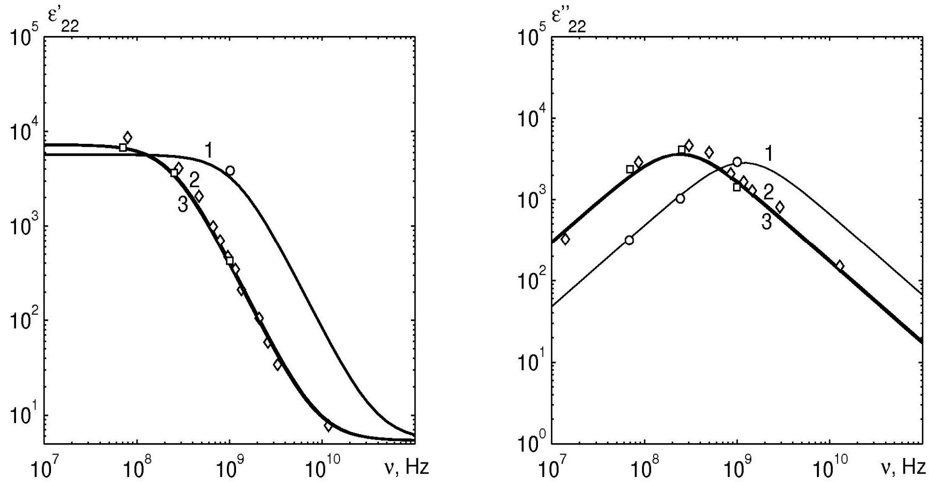

Рис. 4. Частотні залежності дійсної e'_{22} і уявної e''_{22} частин діелектричної проникності $Cs(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ при ΔT =10K і різних *x*: 0.0 -- 1, ○[17]; 0.94 -- 2, ◊[8]; 0.98 -- 3, □[17].

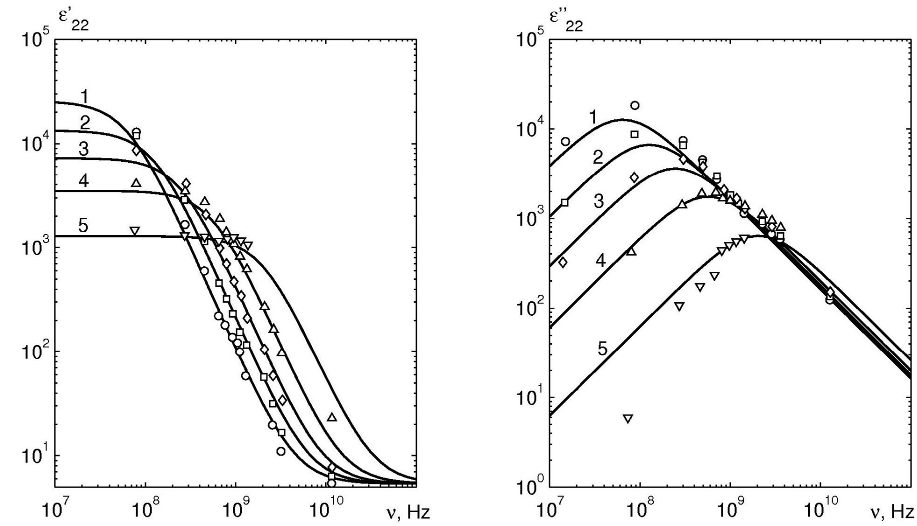

Рис. 5. Частотні залежності дійсної e'_{22} і уявної e''_{22} частин діелектричної проникності $Cs(H_{0.06}D_{0.94})_2PO_4$ при різних ΔT (K): 3.0 -- 1, ○ [8]; 5.6 -- 2, □ [8]; 10.0 -- 3, ◊ [8]; 19.4 -- 4, Δ [8]; 44.9 -- 5, ∇ [8].

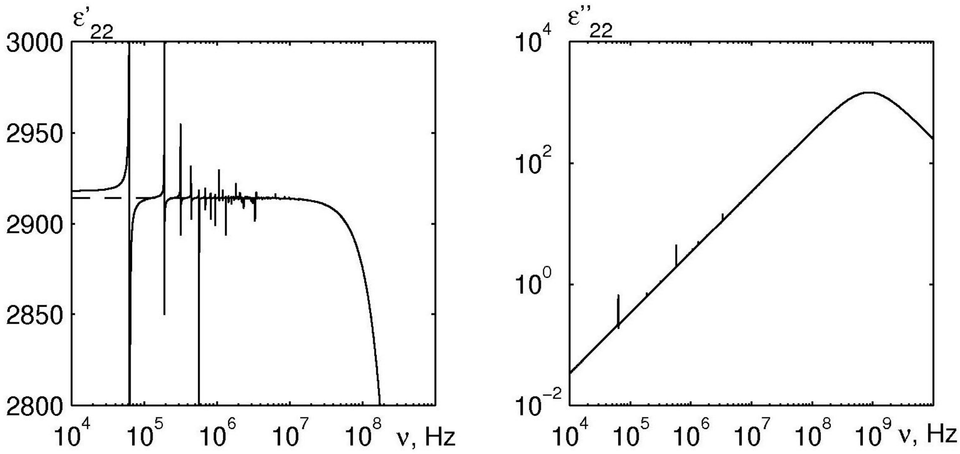

Рис. 6. Частотні залежності дійсної e'_{22} і уявної e''_{22} частин діелектричної проникності механічно вільного (суцільна лінія) і затиснутого (штрихова лінія) кристалу CsH_2PO_4

температурному ході $e^{'e}_{22}(n,T)$ з ростом частоти зменшується, розмивається і зміщується в область вищих температур. Дисперсія дійсної частини проникності у сегнетофазі спостерігається у вужчому температурному діапазоні, ніж у парафазі.

Дослідження частотних залежностей дійсної та уявної частин діелектричної проникності є одним із важливих методів дослідження властивостей сегнетоелектриків. На рис. 4, наведено результати розрахунку частотних залежностей $e'_{22}(w)$ і $e''_{22}(w)$ для $Cs(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ при ΔT = 10 K і різних значеннях x, а на рис. 5 - при x = 0,94 і різних значеннях ΔT, а також експериментальні дані.

Як видно з рисунків, теорія добре описує експериментальні дані. З ростом концентрації дейтерію в кристалах $Cs(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ дисперсія $e^{e}_{22}(n,T)$ зміщується в бік менших частот, а з ростом ΔT - в бік більших частот. Частотний інтервал дисперсії в кристалах $Cs(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ на порядок менший, ніж в кристалах $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$.

В області частот $3\cdot10^4$-$3\cdot10^7$ Гц для CsH_2PO_4 має місце дисперсія резонансного типу. При $w \to 0$ отримуємо статичну діелектричну проникність вільного кристалу. Резонансні частоти обернено пропорційні до розмірів зразка. Штрихова лінія на рис. 6 відповідає низькочастотному ходу проникності затиснутого кристалу. Вище від області резонансу спостерігається затискання кристалу високочастотним полем і для проникності затиснутого кристалу вище частоти 10^7 Гц має місце дисперсія релаксаційного типу.

Висновки

У даній статті на основі модифікованої моделі протонного впорядкування без врахування тунелювання протонів на водневих зв'язках у наближенні двочастинкового кластера розвинена теорія термодинамічних та поздовжніх діелектричних п'єзоелектричних та пружних властивостей квазіодновимірних сегнетоелектриків типу CsH_2PO_4. Проведено грунтовний числовий аналіз залежності розрахованих характеристик від параметрів теорії і деформаційних параметрів. Знайдено оптимальні набори цих параметрів і ``затравочних'' характеристик для кристалів CsH_2PO_4 і $Cs(H_{0,86}D_{0,14})_2PO_4$, які дали можливість описати наявні для них відповідні експериментальні дані.

Встановлено, що модифікація моделі сегнетоелектриків типу CsH_2PO_4 практично не впливає на їх спонтанну поляризацію, теплоємність та поздовжню статичну проникність, а приводить до появи п'єзоелектричних і пружних характеристик цих кристалів.

Зачек І.Р. - кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики національного університету ”Львівська політехніка”.
Левицький Р.Р. - доктор фізико-математичних наук, професор, провідний науковий співробітник інституту фізики конденсованих систем НАН України.
Вдович А.С. - кандидат фізико-математичних наук, молодший науковий співробітник інституту фізики конденсованих систем НАН України.

[1] Y. Uesu, J. Kobayashi. Phys. Stat. Sol. (a) 34, 475 (1976).
[2] R.J. Nelmess, R.N.P. Choudhary. Sol. State Commun. 26(11), 823 (1978).
[3] Y. Iwata, N. Koyano, I. Shibuya. J. Phys. Soc. Jpn. 49(1), 304 (1980).
[4] K. Itoh, T. Hagiwara, E. Nakamura. J. Phys. Soc. Jpn. 52(8), 2626 (1983).
[5] B.C. Fraser, D. Semmingsen, W.D. Ellenson, D. Shirane. Phys. Rev. B 20(7), 2745 (1979).
[6] J. Grigas, R.R. Levitsky, Ye.V. Mits, W.Paprotny, I.R. Zachek. Ferroelectrics 64(1-3), 33 (1985).
[7] R.R. Levitsky, J. Grigas, I.R. Zachek, Ye.V. Mits, W. Paprotny. Ferroelectrics 67, 109 (1986).
[8] I. Grigas, I.R. Zachek, N. Zajceva, P.P. Levickij, R. Mizeris, E.V. Mic. Lit. fiz.sb. 28(4), 486 (1988).
[9] R. Mizeris, J. Grigas, R.R. Levitsky, I.R. Zachek, S.I. Sorokov. Ferroelectrics 108, 261 (1990).
[10] R.R. Levic'kij, I.R. Zachek, A.S. Vdovich. Fizika i himija tverdogo tila 13(1), (2012).
[11] I.V. Stasyuk, R.R. Levitskii, I.R. Zachek, A.P. Moina. Phys. Rev. 62(10), 6198 (2000).
[12] I.V. Stasjuk, R.R. Levic'kij, A.P. Moïna, O.G. Slivka, O.V. Velichko. Pol'ovi ta deformacijni efekti u skladnih segnetoaktivnih spolukah (Grazhda, Uzhgorod, 2009).
[13] J. Glauber. J. Math. Phys. 4(2), 294 (1963).
[14] A.P. Moina, R.R. Levitskii, I.R. Zachek. Phys. Rev. B 71, 134108 (2005).
[15] R.R. Levitsky, I.R. Zachek, A.P. Moina, A.S. Vdovych. Condens. Matter Phys. 11(3(55), 555 (2008).
[16] I.V. Stasyuk, R.R. Levitskii, N.A. Korinevskii. Phys. Stat. Sol. (b) 91(2), 541 (1979).
[17] K. Deguchi, E. Nakamura, E. Okaue, N. Aramaki. J. Phys. Soc. Jpn. 51(11), 3575 (1982).

I.R. Zachek[1], R.R. Levitskii[2], A.S. Vdovych[2]

Longitudinal Relaxation of Quasi-One-Dimensional CsH_2PO_4 Type Ferroelectrics

[1]Lviv Polytechnic National University , 12 Bandery Street, 79013, Lviv, Ukraine
[2]Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine
1,Svientsitskii Street, 79011, Lviv, Ukraine

Dynamic model of deformed quasi-one-dimensional ferroelectrics with hydrogen bonds is proposed. On the basis this model within the two-particle cluster approximation with taking into account short-range and long-range interactions and strains e_i and e_5 in the frames of Glauber method with taking into account dynamics of strains via Newtonian equations of motion a dynamic dielectric permittivity for both mechanically clamped and free crystals are derived. It is shown, that at proper set of the model parameters it is proper description of experimental data for the set of partially deuterated $Cs(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ ferroelectrics by proposed theory.

Keywords: ferroelectrics, cluster approximation, dynamic dielectric permittivity, piezoelectric resonance.