

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

## Поздовжні статичні діелектричні, п'єзоелектричні, пружні та теплові властивості квазіодновимірних сегнетоелектриків типу $\text{CsH}_2\text{PO}_4$

<sup>1</sup>Інститут фізики конденсованих систем НАН України,  
вул. Свенціцького, 1, Львів, 79011, Україна, E-mail: [vas@ph.icmp.lviv.ua](mailto:vas@ph.icmp.lviv.ua)  
<sup>2</sup>Національний університет "Львівська політехніка"  
вул. С. Бандери 12, 79013, Львів, Україна

У рамках модифікованої моделі протонного впорядкування квазіодновимірних сегнетоелектриків з водневими зв'язками типу  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  з урахуванням лінійних за деформаціями  $\epsilon_4$  і  $\epsilon_5$  внесків в енергію протонної системи, але без врахування тунелювання в наближенні двочастинкового кластера розраховано і досліджено їх термодинамічні характеристики. При належному виборі мікропараметрів отримано добрий кількісний опис відповідних експериментальних даних для  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  і  $\text{Cs}(\text{H}_{0,86}\text{D}_{0,14})_2\text{PO}_4$ .

**Ключові слова:** сегнетоелектрики, кластерне наближення, теплоємність, діелектрична проникність, п'єзо модулі, пружна стала.

*Стаття постуила до редакції 16.08.2011; прийнята до друку 15.12.2011.*

### I. Вступ

Особливе місце в сім'ї кристалів  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  займають низькосиметричні представники цієї сім'ї - кристали  $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ . Це моноклінні кристали просторової групи симетрії  $P2_1/m$  в параелектричній фазі, які належать до призматичного класу  $2:m$ . Наявність центра симетрії в цих кристалах виключає п'єзоелектричні властивості у параелектричній модифікації. При температурах  $T_c^{(H,D)}$  в  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  і  $\text{CsD}_2\text{PO}_4$ , відповідно, відбувається фазовий перехід другого роду. Дані робіт [1-10] дають для  $T_c^{(H)}$  різні результати ( $150\text{K} \leq T_c^{(H)} \leq 156\text{K}$ ). Для високодейтерованого кристалу  $\text{Cs}(\text{H}_{0,02}\text{D}_{0,98})_2\text{PO}_4$   $T_c = 268,3\text{ K}$  [8, 9]. Виникнення спонтанної поляризації в напрямку  $b$ -осі в кристалах типу  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  супроводжується електрострикційною деформацією. Кристали, залишаючись моноклінними, переходять в просторову групу симетрії  $P2_1$  в дієдричний осьовий клас 2, п'єзовластивості якого описуються матрицею, що містить вісім незалежних коефіцієнтів. В елементарній комірці кристалів  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  міститься дві формульні одиниці. У відповідності з принципом повертання кристалу після розбивання на домени до симетрії параелектричної модифікації полідоменний кристал не повинен володіти п'єзоелектричними

властивостями. В реальних умовах кристали є уніполлярними і володіють п'єзоелектричними властивостями. Об'єктивні характеристики кристалу будуть отримуватись лише на монодоменизованих зразках.

Характерною рисою кристалічної структури сегнетоелектриків типу  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  є наявність двох типів водневих зв'язків [3 - 7], що з'єднують тетраедри  $\text{PO}_4$ . Більш короткі зв'язки ( $R_{0-0} = 2,48\text{ \AA}$ ) з'єднують групи  $\text{PO}_4$  в нескінченні зигзагоподібні ланцюги, що тягнуться вздовж  $b$ -осі. Протони на цих зв'язках у параелектричній фазі розподілені статистично рівномірно по двох можливих положеннях рівноваги, в сегнетоелектричній фазі появляється спонтанна асиметрія заселеності. Це приводить до зміщення тяжких іонів кристалу і незначного обертання тетраедрів навколо P-O-зв'язку [6]. Протони на більш довгих водневих зв'язках ( $R_{0...0} = 2,56\text{ \AA}$ ) впорядковані при довільних температурах. Про важливу роль колективної поведінки протонів у виникненні сегнетоелектричних властивостей у кристалах  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  свідчить помітна зміна при дейтеруванні температури фазового переходу [1 - 10], діелектричних [1 - 10] і теплових [11] характеристик. Для сегнетоелектриків  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  вважається добре встановленим [3, 5 - 7] квазіодновимірний характер впорядкування протонів.

Виходячи з концепції про вирішальну роль протонів у фазовому переході в сегнетоелектриках типу  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  в роботах [12 - 15] запропоновано

єдиний підхід для опису спостережуваних на експерименті їх фізичних характеристик. В рамках цього підходу в наближенні двочастинкового кластера розраховано термодинамічні і динамічні характеристики сегнетоелектриків типу  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ . При належному виборі параметрів теорії отримано добрий кількісний опис експериментальних даних для  $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ .

У цій роботі, приймаючи до уваги [16 - 19], запропонована модель деформованих кристалів типу  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ , в якій враховано лінійні за деформаціями  $\varepsilon_i$ ,  $\varepsilon_5$  внески в енергію протонної системи. На основі даної моделі в наближенні двочастинкового кластера розраховано теплові, діелектричні та пружні характеристики і в сегнетоелектричній фазі п'єзоелектричні коефіцієнти.

## II. Модельний гамільтоніан кристалу $\text{CsH}_2\text{PO}_4$

Розглянемо систему протонів у  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ , що рухаються на О-Н...О зв'язках, що утворюють зигзагоподібні ланцюжки вздовж  $b$ -осі кристалу. В ролі примітивної комірки ґратки Браве виберемо розширену примітивну комірку, проекція атомів якої у площині [001] наведена на рис. 1. Цю комірку утворюють два ланцюжки, кожний з яких містить два сусідніх тетраедри  $\text{PO}_4$  разом з двома короткими водневими зв'язками, що відносяться до одного з них (тетраедра типу "А"). Водневі зв'язки, які підходять

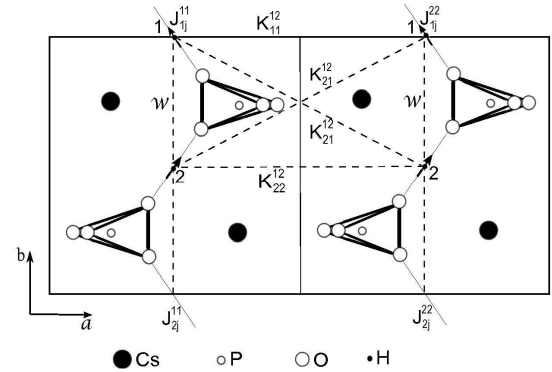


Рис. 1. Розширена примітивна комірка кристалу  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ .

до другого тетраедра (типу "В"), належать двом найближчим структурним елементам, які його оточують.

Гамільтоніан протонної системи  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  з врахуванням короткосяжних і далекосяжних взаємодій і електричного поля  $E_2$  вздовж кристалографічної осі  $b$ , нехтуючи тунелюванням протонів на водневих зв'язках, складається із "затравочної" і псевдоспінової частин. "Затравочна" енергія  $U_{2seed}$  відповідає ґратці важких іонів і явно не залежить від конфігурації протонної підсистеми. Псевдоспінова частина враховує короткосяжні  $H_{2short}$  і далекосяжні  $H_{MF}$  взаємодії протонів поблизу кисневих тетраедрів  $\text{PO}_4$ , а також ефективну взаємодію з електричним полем  $E_2$ . Отже,

$$H = Nu_2 U_{2seed} + H_{2short} + H_{2MF} - \sum_q m_2 E_2 \left( \frac{s_{q1}^{(1)}}{2} + \frac{s_{q2}^{(1)}}{2} + \frac{s_{q1}^{(2)}}{2} + \frac{s_{q2}^{(2)}}{2} \right) \quad (2.1)$$

де  $v_2$  – об'єм розширеної примітивної комірки,  $N$  – загальна кількість примітивних комірок ґратки Браве,  $s_{qf}^{(l)}$  – оператор  $z$ -компоненти псевдоспіна протона, який знаходиться в  $q$ -ій комірниці на  $f$ -ому зв'язку ( $f = 1, 2$ )  $l$ -го ланцюжка. Власні значення оператора  $s_{qf}^{(l)} = \pm 1$  відповідають двом можливим положенням

протона на водневому зв'язку,  $\mu_2$  – проекція ефективного дипольного моменту на вісь  $b$ . Ланцюжки  $l = 1$  утворюють підґратку "а", а ланцюжки  $l = 2$  – підґратку "b".

"Затравочна" енергія виражається через деформації  $\varepsilon_i$ ,  $\varepsilon_5$  і електричне поле  $E_2$  та складається із пружної, п'єзоелектричної і діелектричної частин:

$$U_{2seed} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 c_{ij}^{E0} e_i e_j + \frac{3}{2} c_{i5}^{E0} e_i e_5 + \frac{1}{2} c_{55}^{E0} e_5^2 - \sum_{i=1}^3 e_{2i}^0 E_2 e_i - e_{25}^0 E_2 e_5 - \frac{1}{2} c_{22}^{e0} E_2^2, \quad (2.2)$$

де  $c_{ij}^{E0}$ ,  $c_{i5}^{E0}$ ,  $c_{55}^{E0}$ ,  $e_{2i}^0$ ,  $e_{25}^0$ ,  $c_{22}^{e0}$  – "затравочні" пружні сталі, коефіцієнти п'єзоелектричної напруги і діелектрична сприйнятливості механічно затиснутого кристалу.

Гамільтоніан короткосяжних взаємодій

$$H_{2short} = -2w_2 \sum_{qq'} \left( \frac{s_{q1}^{(1)} s_{q'1}^{(1)}}{2} + \frac{s_{q1}^{(2)} s_{q'1}^{(2)}}{2} \right) (d_{R_q R_{q'}} + d_{R_q + r, R_{q'}}). \quad (2.3)$$

Перший символ Кронекера відповідає взаємодії

протонів у ланцюжках поблизу тетраедрів типу "А", а другий – поблизу тетраедрів типу "В",  $r$  – радіус-вектор відносного положення протонного зв'язку в комірниці. Величину  $w_2$ , яка описує короткосяжні взаємодії протонів у ланцюжках, розкладаємо в ряд за деформаціями  $\varepsilon_i$ ,  $\varepsilon_5$ , обмежуючись лінійними доданками:

$$w_2 = w + \sum_{i=1}^3 d_{2i} e_i + d_5 e_5. \quad (2.4)$$

$H_{2MF}$  – гамільтоніан середнього поля за далекосяжними диполь-дипольними взаємодіями та непрямими

(через коливання ґратки) міжпротонними взаємодіями:

$$H_{2MF} = \frac{1}{2} \sum_{qq'} \sum_{ff'} J_{ff'}^{ll} \frac{\langle s_{qf}^{(l)} \rangle \langle s_{qf'}^{(l)} \rangle}{2} - \sum_{qq'} \sum_{ff'} J_{ff'}^{ll} \frac{\langle s_{qf}^{(l)} \rangle s_{qf}^{(l)}}{2} - \frac{1}{2} \sum_{qq'} \sum_{ff'} K_{ff'}^{ll'} \frac{\langle s_{qf}^{(l)} \rangle \langle s_{qf'}^{(l')} \rangle}{2} - \sum_{qq'} \sum_{ff'} K_{ff'}^{ll'} \frac{\langle s_{qf}^{(l')} \rangle s_{qf}^{(l')}}{2}, \quad (2.5)$$

де перші два доданки описують ефективну далекосяжну взаємодію між протонами підґраток  $a$  або  $b$ , а два наступні – між протонами підґраток  $a$  і  $b$ .

Враховуючи симетрію унарних функцій розподілу протонів

$$h^{(1)} = \langle s_{q1}^{(1)} \rangle = \langle s_{q2}^{(1)} \rangle = \langle s_{q1}^{(2)} \rangle = \langle s_{q2}^{(2)} \rangle$$

і розкладаючи константи далекосяжних взаємодій між протонами в ряд за деформаціями  $\varepsilon_i$ ,  $\varepsilon_5$ , обмежуючись лінійними доданками:

$$J_{ff'}^{ll} = J + \sum_{i=1}^3 y_i e_i + y_5 e_5, \quad (2.6)$$

$$K_{ff'}^{ll'} = K_1 + \sum_{i=1}^3 j_{1i} e_i + j_{15} e_5, \quad K_{ff'}^{ll'} = K_2 + \sum_{i=1}^3 j_{2i} e_i + j_{25} e_5,$$

де

$$J_{ff'}^{ll} = R_q \sum_{R_q'} J_{ff'}^{ll}(qq'), \quad K_{ff'}^{ll'} = R_q \sum_{R_q'} K_{ff'}^{ll'}(qq') -$$

фур'є-образи констант далекосяжних взаємодій,

отримуємо гамільтоніан  $H_{2MF}$  у наступному вигляді:

$$H_{2MF} = 2Nu_2 (h^{(1)})^2 - 2u_2 h^{(1)} \left( \frac{s_1^{(1)}}{2} + \frac{s_2^{(1)}}{2} + \frac{s_1^{(2)}}{2} + \frac{s_2^{(2)}}{2} \right)$$

де

$$n_2 = n + \sum_i y_i e_i + y_5 e_5, \quad n = \frac{1}{4} (2J + K_1 + K_2),$$

$$y_i = \frac{1}{4} [2y_{1i} + (j_{1i} + j_{2i})], \quad y_5 = \frac{1}{4} (2y_{15} + j_{15} + j_{25}).$$

При розрахунках фізичних характеристик сегнетоактивних сполук типу  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  використаємо наближення двочастинкового кластера. В цьому наближенні термодинамічний потенціал  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  має такий вигляд:

$$G_2 = Nu_{2seed} + 2Nu_2 (h^{(1)})^2 - k_B T \sum_q \left\{ \ln \text{Spe}^{-bH_{qA2}^{(2)}} + \ln \text{Spe}^{-bH_{qB2}^{(2)}} - \frac{1}{2} \ln \text{Spe}^{-bH_{q2}^{(1)1}} - \frac{1}{2} \ln \text{Spe}^{-bH_{q2}^{(1)2}} \right\} - Nu_2 \sum_i s_i e_i - Ns_5 e_5, \quad (2.7)$$

де  $H_{qA2}^{(2)}$ ,  $H_{qB2}^{(2)}$ ,  $H_{q2}^{(1)2}$  – двочастинкові і одночастин-

кові гамільтоніани, що задаються такими виразами:

$$H_{qA2}^{(2)} = -2w_2 \left( \frac{s_{q1}^{(1)} s_{q2}^{(1)}}{2} + \frac{s_{q1}^{(2)} s_{q2}^{(2)}}{2} \right) - \frac{y}{b} \left( \frac{s_{q1}^{(1)}}{2} + \frac{s_{q2}^{(1)}}{2} + \frac{s_{q1}^{(2)}}{2} + \frac{s_{q2}^{(2)}}{2} \right) \quad (2.8)$$

$$H_{q2}^{(1)1} = -\frac{\bar{y}}{b} \frac{s_{qf}^{(1)}}{2}, \quad H_{q2}^{(1)2} = -\frac{\bar{y}}{b} \frac{s_{qf}^{(2)}}{2}, \quad (2.9)$$

Тут використані такі позначення:

$$y = b \left\{ -\Delta^b + 2n_2 h^{(1)} + m_2 E_2 \right\} \\ \bar{y} = -b\Delta^b + y, \quad b = 1/k_B T, \quad (2.10)$$

де  $\Delta^b$  – ефективне поле, створене сусідніми зв'язками поза границями кластера. У кластерному наближенні поле  $\Delta^b$  визначається з умови самоузгодження: середнє значення псевдоспіна  $\langle s_{qf}^{(l)} \rangle$  не повинно залежати від того, за яким розподілом Гіббса (з двочастинковим чи одночастинковим гамільтоніаном) воно розраховано:

$$\frac{Sp s_{qf}^{(l)} e^{-bH_{qA2}^{(2)}}}{\text{Spe}^{-bH_{qA2}^{(2)}}} = \frac{Sp s_{qf}^{(l)} e^{-bH_{q2}^{(1)l}}}{\text{Spe}^{-bH_{q2}^{(1)l}}}. \quad (2.11)$$

Тоді на основі (2.11) з врахуванням (2.8) і (2.9), отримуємо рівняння для середнього значення псевдоспіна в такому вигляді:

$$h^{(1)} = \frac{shy}{a_2 + chy} = \frac{shy}{D}, \quad (2.12)$$

де

$$y = \frac{1}{2} \ln \frac{1+h^{(1)}}{1-h^{(1)}} + bn_2 h^{(1)} + \frac{bm_2 E_2}{2} \\ a_2 = e^{-\frac{1}{k_B T} \left( w + \sum_{i=1}^3 d_i e_i + d_5 e_5 \right)}.$$

### III. Статичні поздовжні діелектричні, п'єзоелектричні, пружні та теплові характеристики $\text{CsH}_2\text{PO}_4$

Розрахувавши власні значення дво- і одночастинкових гамільтоніанів, представимо термодинамічний потенціал (2.7) у розрахунку на одну примітивну комірку в такому вигляді:

$$g_2 = \frac{G_2}{N} = u_2 U_{pseed} - 4k_B T \ln 2 - 2(w + d_1 e_1 + d_2 e_2 + d_3 e_3 + d_5 e_5) + 2(a_2 + y_1 e_1 + y_2 e_2 + y_3 e_3 + y_5 e_5) h^{(1)2} - 2k_B T \ln(1 - h^{(1)2}) - 4k_B T \ln(a_2 + chy) - u_2 (s_1 e_1 + s_2 e_2 + s_3 e_3) - u_2 s_5 e_5. \quad (3.1)$$

Використовуючи рівняння рівноваги

$$\frac{1}{u_2} \left( \frac{\partial g_2}{\partial e_i} \right)_{E_2} = 0, \quad \frac{1}{u_2} \left( \frac{\partial g_2}{\partial E_2} \right)_{e_i} = -P_2,$$

отримуємо рівняння для деформацій  $\varepsilon_i$ ,  $\varepsilon_5$  та

$$0 = c_{i1}^{E0} e_1 + c_{i2}^{E0} e_2 + c_{i3}^{E0} e_3 + c_{i5}^{E0} e_5 - e_{2i}^0 E_2 - \frac{2d_i chy - a_2}{u_2 a_2 + chy} - \frac{2y_i}{u_2} h^{(1)2}, \quad (3.2)$$

$$0 = c_{15}^{E0} e_1 + c_{25}^{E0} e_2 + c_{35}^{E0} e_3 + c_{55}^{E0} e_5 - e_{25}^0 E_2 - \frac{2d_5 chy - a_2}{u_2 a_2 + chy} - \frac{2y_5}{u_2} h^{(1)2},$$

$$P_2 = c_{22}^{e0} E_2 + e_{21}^0 e_1 + e_{22}^0 e_2 + e_{23}^0 e_3 + e_{25}^0 e_5 + 2 \frac{m_2}{u_2} h^{(1)}. \quad (3.3)$$

На основі співвідношень (3.2) і (3.3) отримуємо такі термодинамічні характеристики кристалу  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ : ізотермічну статичну сприйнятливість механічно затиснутого кристалу

$$c_{22}^{eT} = \left( \frac{\partial P_2}{\partial E_2} \right)_{e_i} = c_{22}^{e0} + \frac{m_2^2}{u_2} \frac{b\alpha\varepsilon}{D - \alpha\varepsilon h}, \quad (3.4)$$

поляризації  $P_2$ :

де використані такі позначення:

$$\alpha\varepsilon = chy - h^{(1)} s_{hy}, \quad j^h = \frac{1}{1 - h^{(1)2}} + b n_2;$$

ізотермічні коефіцієнти п'єзоелектричної напруги

$$e_{2i}^T = \left( \frac{\partial P_2}{\partial e_i} \right)_{E_2} = e_{2i}^0 + 2 \frac{m_2}{u_2} \frac{b(y_i \alpha\varepsilon + d_i a_2)}{D - \alpha\varepsilon h} h^{(1)}, \quad (3.5)$$

$$e_{25}^T = \left( \frac{\partial P_2}{\partial e_5} \right)_{E_2} = e_{25}^0 + 2 \frac{m_2}{u_2} \frac{b(y_5 \alpha\varepsilon + d_5 a_2)}{D - \alpha\varepsilon h} h^{(1)};$$

ізотермічні пружні сталі при сталому полі

$$c_{ij}^E = \left( \frac{\partial s_i}{\partial e_j} \right)_{E_2} = c_{ij}^{E0} - \frac{4}{u_2} d_i d_j \frac{b a_2 chy}{D^2} - \frac{4}{u_2} \frac{bh^{(1)2}}{D - \alpha\varepsilon h} \left\{ d_i d_j \frac{j^h a_2^2}{D} + y_i y_j \alpha\varepsilon + (d_i y_j + d_j y_i) a_2 \right\} + c_{i5}^E = c_{i5}^{E0} - \frac{4bd_1 d_5 chy}{u_2 D^2} - \frac{4bh^{(1)2}}{u_2 (D - \alpha\varepsilon h)} \left\{ d_1 d_5 \frac{a_2^2 h}{D} + y_1 y_5 \alpha\varepsilon + (d_1 y_5 + y_1 d_5) a_2 \right\} + c_{55}^E = c_{55}^{E0} - \frac{4bd_5^2 chy}{u_2 D^2} - \frac{4bh^{(1)2}}{u_2 (D - \alpha\varepsilon h)} \left\{ d_5^2 \frac{a_2^2 h}{D} + y_5^2 \alpha\varepsilon + 2d_5 y_5 a_2 \right\} \quad (3.6)$$

Інші діелектричні, п'єзоелектричні і пружні характеристики  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  можна розрахувати, використовуючи отримані вище результати. Зокрема, матрицю ізотермічних податливостей при сталому полі  $s_{ij}^E$ , обернену до матриці пружних сталей  $c_{ij}^E$ :

$$c^E = \begin{pmatrix} c_{11}^E & c_{12}^E & c_{13}^E & c_{15}^E \\ c_{12}^E & c_{22}^E & c_{23}^E & c_{25}^E \\ c_{13}^E & c_{23}^E & c_{33}^E & c_{35}^E \\ c_{15}^E & c_{25}^E & c_{35}^E & c_{55}^E \end{pmatrix}, \quad s^E = (c^E)^{-1},$$

ізотермічні сталі п'єзоелектричної деформації

$$d_{2i}^T = \sum_j s_{ij}^E e_{2j}^T, \quad (i, j = 1, 2, 3, 5), \quad (3.7)$$

ізотермічну діелектричну сприйнятливість вільного кристалу

$$c_{22}^{sT} = c_{22}^{eT} + \sum_i d_{2i}^T d_{2i}^T. \quad (3.8)$$

У кристалі  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  відбувається фазовий перехід другого роду із параелектричної фази в сегнетоелектричну при температурі, що задовільняє рівняння

$$\frac{1}{k_B T_c} w^2 = \frac{1}{k_B T_c} n_2. \quad (3.9)$$

Молярну ентропію кристалу, що обумовлена протонною підсистемою, отримуємо безпосереднім диференціюванням термодинамічного потенціалу.

$$S = -N_A \left( \frac{\partial g_2}{\partial T} \right)_{s_i}, \quad (3.10)$$

де  $N_A$  – стала Авогадро,

Молярну теплоємність  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ , обчислюємо диференціюючи ентропію (3.10):

$$\Delta C^S = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{s_i}. \quad (3.11)$$

#### IV. Порівняння результатів числових розрахунків з експериментальними даними

Перед тим, як перейти до обговорення на основі розвиненої теорії експериментальних даних,

Таблиця 1

Набір параметрів теорії для кристалів Cs(H<sub>1-x</sub>D<sub>x</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>

$T_c$	$x$	$\frac{w}{k_B}$	$\frac{n_2}{k_B}$	$m_2^-, 10^{-18}$	$m_2^+, 10^{-18}$	$c_{22}^{e0}$		
(K)		(K)	(K)	(esu · cm)	(esu · cm)			
156	0,00	660	2.23	3.76	4.89	0.35		
172,0	0,14	741	2.29	3.84	4.87	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	131.3	69.4	189.3	26
0,14	108	-1450	350	-450	130.5	69.4	189.3	26

відзначимо, що ця теорія, строго кажучи, справедлива для дейтерованих квазіодновимірних сегнетоелектриків. Термодинамічні і динамічні властивості сегнетоелектриків з водневими зв'язками з врахуванням тунелювання  $\Omega$  суттєво визначаються ефективним параметром тунелювання  $\bar{\Omega}$ , який перенормований короткосяжними взаємодіями [20]. При цьому  $\bar{\Omega} \ll \Omega$ , тобто має місце суттєве пригнічення тунелювання короткосяжними взаємодіями. Далі вважатимемо, що запропонована нами теорія справедлива і для кристалів Cs(H<sub>1-x</sub>D<sub>x</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> із усередненими ефективними мікропараметрами.

Для кількісної оцінки температурних залежностей відповідних фізичних характеристик кристалів Cs(H<sub>1-x</sub>D<sub>x</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, отриманих у рамках запропонованої теорії, необхідно задати значення таких параметрів:

- 1) параметрів двочастинкового кластера  $w$ ;
- 2) параметрів далекосяжної взаємодії  $v$ ;
- 3) ефективних дипольних моментів  $m_2^-$ ;
- 4) деформаційних параметрів  $d_i, d_5, Y_i, Y_5$ ;
- 5) "затравочних" діелектричних сприйнятливостей  $c_{22}^{e0}$ ;
- 6) "затравочних" коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги  $e_{2i}^0, e_{25}^0$ ;
- 7) "затравочних" пружних сталих  $c_{ij}^{E0}, c_{i5}^{E0}, c_{55}^{E0}$ .

Для визначення перерахованих нижче параметрів використаємо експериментальні результати для температурних залежностей фізичних характеристик Cs(H<sub>1-x</sub>D<sub>x</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.

Зупинимось тепер на методиці знаходження параметрів теорії на прикладі кристалу CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Спочатку розглянемо випадок, коли п'єзоелектричний зв'язок відсутній і деформаційні потенціали дорівнюють нулю. У випадку сегнетоелектричної фази основним завданням є розв'язок рівняння для параметра порядку  $h^{(1)}$ . Фізичні характеристики CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> визначають ті розв'язки рівняння для  $h^{(1)}$ , які задовільняють умову мінімуму термодинамічного потенціалу. Візьмемо до уваги, що фазовий перехід у кристалі CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> є переходом другого роду. Тому при певному значенні параметра  $w$  величину параметра далекосяжної взаємодії  $v$  визначаємо з умови, щоб температура, при якій появляється

відмінне від нуля значення  $h^{(1)}$ , дорівнювала  $T_c$ . Вибираючи різні значення параметра  $w$  і знаходячи величини  $v$ , знаходимо ті значення параметрів, які найкраще відтворюють температурний хід спонтанної поляризації  $P_s(T)$  і протонної теплоємності  $\Delta C_p$ .

Значення ефективного дипольного моменту  $m_2^-$  у сегнетоелектричній фазі визначаємо шляхом узгодження теорії з експериментом для поляризації насичення, а в парафазі  $m_2^+$  – шляхом узгодження теорії з експериментом для  $e_{22}^s(T)$ .

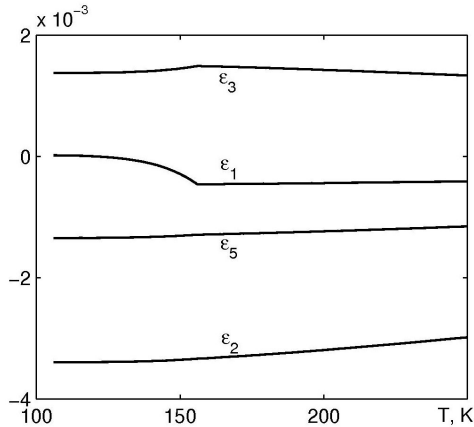
При врахуванні п'єзоелектричного зв'язку величини  $h^{(1)}$  і деформацій  $\varepsilon_i$  і  $\varepsilon_5$  знаходимо з умови абсолютного мінімуму термодинамічного потенціалу при таких значеннях  $w$  і  $v$  і деформаційних потенціалів  $y_i, y_5, d_i, d_5$ , щоб температурний хід  $\varepsilon_i$  та  $\varepsilon_5$  якісно відповідав даним роботи [9]. Для цього, як виявляється, необхідно, щоб значення  $w$  в цьому випадку були дещо меншими, ніж без врахування п'єзоелектричного зв'язку і які використовувались раніше для опису статичних і динамічних характеристик кристалів Cs(H<sub>1-x</sub>D<sub>x</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> [12 - 15].

"Затравочні" величини  $c_{22}^{e0}, e_{2i}^0, e_{25}^0, c_{ij}^{E0}, c_{i5}^{E0}, c_{55}^{E0}$  визначаються з умови найкращого узгодження теорії з відповідними експериментальними даними у температурних областях, які значно віддалені від температури переходу  $T_c$ .

Об'єм примітивної комірки CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> взято рівним  $u_2 = 0,467 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$ .

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

$$\begin{aligned}
 \text{"Затравочні"} \quad e_{21}^0 = e_{22}^0 = e_{23}^0 = e_{25}^0 = 2 \cdot 10^4 \frac{\text{esu}}{\text{cm}^2}, \\
 c_{11}^{0E} = 28,83 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}, \quad c_{12}^{E0} = 11,4 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}, \\
 c_{13}^{E0} = 42,87 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}, \quad c_{22}^{E0} = 26,67 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}, \\
 c_{23}^{E0} = 14,5 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}, \quad c_{33}^{E0} = 65,45 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2},
 \end{aligned}$$

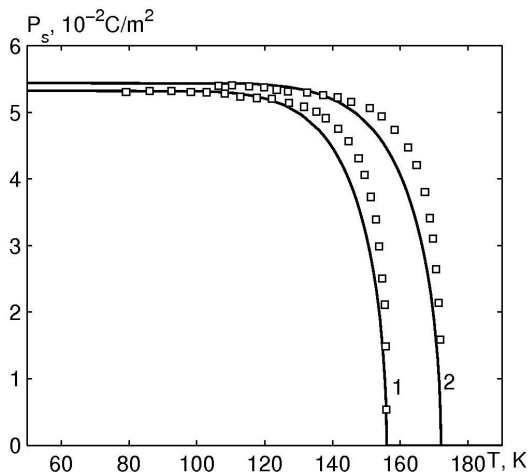


**Рис. 2.** Температурна залежність деформацій  $\varepsilon_i$  і  $\varepsilon_5$ .

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

$$c_{35}^{E0} = 7,50 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}, \quad c_{55}^{E0} = 5,20 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2} \quad [21].$$

Тепер зупинимось на отриманих результатах. На рис. 2 наведені температурні залежності деформацій  $\varepsilon_i$  і  $\varepsilon_5$ . При збільшенні температури величини  $\varepsilon_i$  і  $\varepsilon_5$  незначно збільшуються. Знаки деформацій  $\varepsilon_i$  і  $\varepsilon_5$



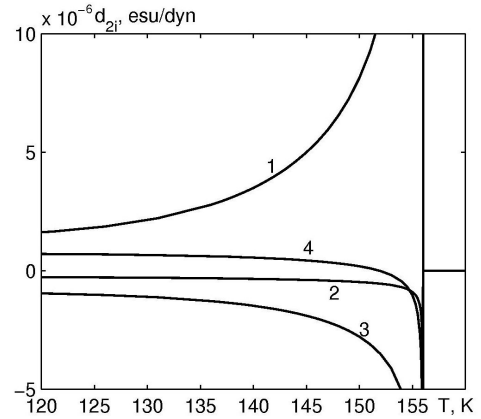
**Рис. 3.** Температурна залежність спонтанної поляризації  $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  при різних  $x$ : 0.0 – 1,  $\square$  [8]; 0.14 – 2,  $\circ$  [8].

узгоджуються даними роботи [9].

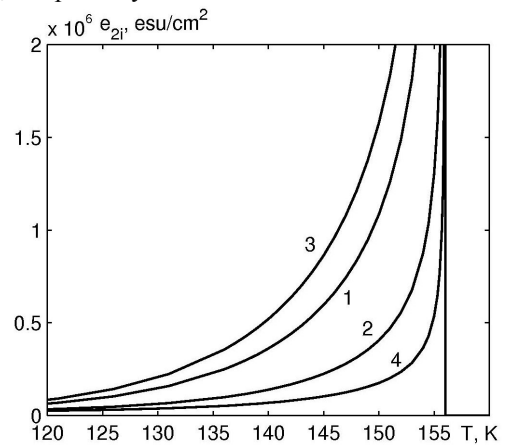
Температурна залежність спонтанної поляризації  $P_s$  при різних степенях дейтерування  $x$  і даними експерименту [8] зображені на рис. 3. Отримано хороший опис спостережуваної поляризації насичення і дещо гірше узгодження із формою кривої  $P_s(T)$  при  $0 < T_c - T \leq 40$  К.

Температурна залежність коефіцієнтів п'єзоелектричної деформації  $d_{2i}$  і  $d_{25}$  та коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги  $e_{2i}$  і  $e_{25}$  наведені на рис. 4 і 5. В парафазі ці коефіцієнти рівні нулю, а в сегнетофазі при збільшенні температури до  $T_c$  значення  $e_{2i}$ ,  $e_{25}$ ,  $d_{21}$  зростають і досягають максимуму при  $T = T_c$ , а  $d_{22}$ ,  $d_{23}$  і  $d_{25}$  при  $T = T_c$  набувають мінімального значення.

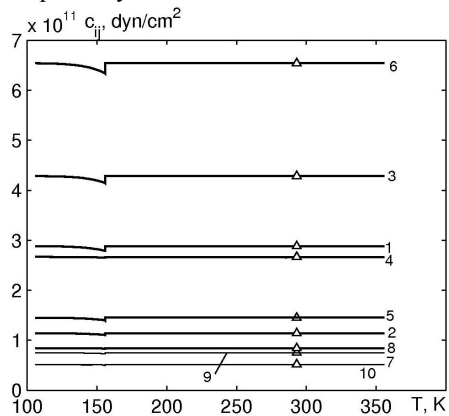
На рис. 6 зображено температурну залежність



**Рис. 4.** Температурна залежність коефіцієнтів п'єзоелектричної деформації  $d_{21}$ –1,  $d_{22}$ –2,  $d_{23}$ –3,  $d_{25}$ –4 кристалу  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ .

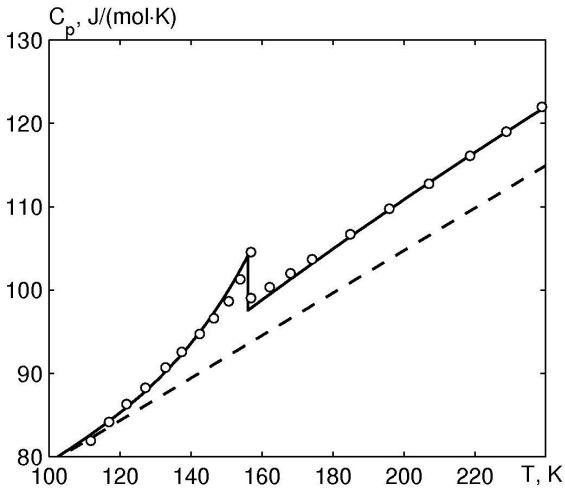


**Рис. 5.** Температурна залежність коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги  $e_{21}$  – 1,  $e_{22}$  – 2,  $e_{23}$  – 3,  $e_{25}$  – 4 кристалу  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ .

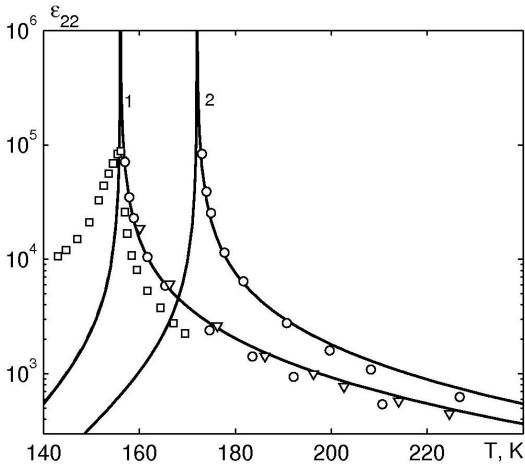


**Рис. 6.** Температурна залежність пружних сталей  $c_{ij}^E$  кристалу  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ : 1– $c_{11}^E$ , 2– $c_{12}^E$ , 3– $c_{13}^E$ , 4– $c_{22}^E$ , 5– $c_{23}^E$ , 6– $c_{33}^E$ , 7– $c_{15}^E$ , 8– $c_{25}^E$ , 9– $c_{35}^E$ , 10– $c_{55}^E$ ;  $\Delta$  – [21].

пружних сталей  $c_{ij}^E$ . В сегнетофазі при наближенні до температури переходу  $c_{ij}^E$  зменшуються, досягаючи мінімуму при  $T = T_c$ . При цій температурі



**Рис. 7.** Температурна залежність теплоємності кристалу  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ ,  $\circ$ – [11].



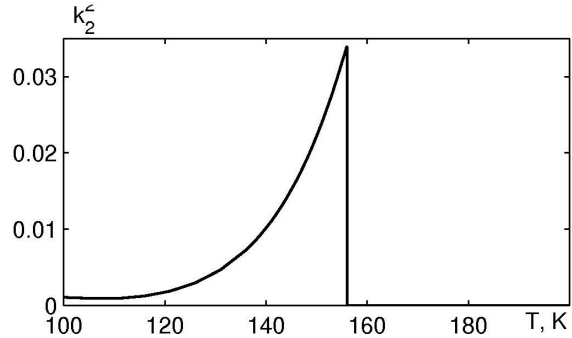
**Рис. 8.** Температурна залежність діелектричної проникності кристалів  $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  при різних  $x$ : 0.0 – 1,  $\circ$  [8],  $\square$  [10],  $\nabla$  [13]; 0.14 – 1,  $\circ$  [8].

стрибокподібно значення  $c_{ij}^E$  зростає і при наступному рості температури  $c_{ij}^E$  слабо зменшується.

Температурна залежність теплоємності кристалу  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  разом з експериментальними даними роботи [11] наведені на рис. 7. Штриховою лінією показаний ефективний ґратковий внесок  $C_0$  в теплоємність, який оцінений нами як середнє різниці  $C(T) - \Delta C(T)$ . Досягнуто кількісно хороший опис теорією даних роботи [11].

На рис. 8 наведені температурні залежності розрахованих статичних діелектричних проникностей механічно затиснутого  $e_{22}^e(0, T)$  і механічно вільного  $e_{22}^s(0, T)$  кристалів  $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ , значення яких є дуже близькі між собою, та експериментальні дані.

Як видно з рис.8, результати теоретичного розрахунку  $e_{22}^s(0, T)$  добре кількісно узгоджуються з експериментальними даними. Для температурного



**Рис. 9.** Температурна залежність коефіцієнта електромеханічного зв'язку  $k_2^e = (e_{22}^s - e_{22}^e)/e_{22}^s$   $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ .

ходу  $(e_{22}^s(0, T))^{-1}$  характерна типова для квазіодновимірних сегнетоелектриків нелінійність, яка добре описується запропонованою моделлю. При температурі  $T=T_c$  проникність  $e_{22}^s(0, T)$  набуває дуже великих значень, що характерно для кристалів з фазовим переходом другого роду.

На рис. 9 наведено температурну залежність коефіцієнта електромеханічного зв'язку  $k_2^e$

Незначна величина  $k_2^e$  пов'язана з тим, що незважаючи на великі абсолютні значення п'єзомодулів  $e_{2i}$ ,  $d_{2i}$ , внесок добутків цих величин у  $e_{22}^s$  є малим, оскільки п'єзомодуль  $d_{21}$  є додатнім, а  $d_{22}$ ,  $d_{23}$ ,  $d_{25}$  – від'ємними.

## 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  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ . Проведено ґрунтовний числовий аналіз залежності розрахованих характеристик від параметрів теорії і деформаційних параметрів. Знайдено оптимальні набори цих параметрів і “затравочних” характеристик для кристалів  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  і  $\text{Cs}(\text{H}_{0.86}\text{D}_{0.14})_2\text{PO}_4$ , які дали можливість описати наявні для них відповідні експериментальні дані.

Встановлено, що модифікація моделі сегнетоелектриків типу  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  практично не впливає на їх спонтанну поляризацію, теплоємність та поздовжню статичну проникність, а приводить до появи п'єзоелектричних і пружних характеристик цих кристалів.

**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] A. Levstik, R. Blinc, P. Kadaba, S. Cizikov, I. Levstik, C. Filipic. *Solid State Commun.* 16, 1339 (1975).
- [2] R. Blinc, B. Zeks, A. Levstik, C. Filipic, S. Slak, M. Burgar, I. Zupencic, L.A. Shuvalov, A.I. Baranov. *Phys. Rev. Lett.* 43(3), 231 (1979).
- [3] B.C. Fraser, D. Semmingsen, W.D. Ellenson, D. Shirane. *Phys. Rev. B* 20(7), 2745 (1979).
- [4] Y. Uesu, J. Kobayashi. *Phys. Stat. Sol. (a)* 34, 475 (1976).
- [5] R.J. Nelmess, R.N.P. Choudhary. *Sol. State Commun.* 26(11), 823 (1978).
- [6] Y. Iwata, N. Koyano, I. Shibuya. *J. Phys. Soc. Jpn.* 49(1), 304 (1980).
- [7] K. Itoh, T. Hagiwara, E. Nakamura. *J. Phys. Soc. Jpn.* 52(8), 2626 (1983).
- [8] K. Deguchi, E. Okaue, E. Nakamura. *J. Phys. Soc. Jpn.* 51(11), 3569 (1982).
- [9] K. Deguchi, E. Okaue, S. Ushio, E. Nakamura, K. Abe. *J. Phys. Soc. Japan* 53(9), 3074 (1984).
- [10] E. Magome, S. Tomioka, Y. Tao, M. Komukae. *J. Phys. Soc. Jap.* 79(2), 025002 (2010).
- [11] E. Kanda, M. Yoshizawa, T. Yamakami, T. Fujimura. *J. Phys. C.: Solid State Phys.* 15, 6823 (1982).
- [12] J. Grigas, R.R. Levitsky, Ye.V. Mits, W.Paprotny, I.R. Zachek. *Ferroelectrics* 64(1-3), 33 (1985).
- [13] R.R. Levitsky, J. Grigas, I.R. Zachek, Ye.V. Mits, W. Paprotny. *Ferroelectrics* 67, 109 (1986).
- [14] I. Grigas, I.R. Zachek, N. Zajceva, P.P. Levickij, R. Mizeris, E.V. Mic. *Lit. fiz.sb.* 28(4), 486 (1988).
- [15] R. Mizeris, J. Grigas, R.R. Levitsky, I.R. Zachek, S.I. Sorokov. *Ferroelectrics* 108, 261 (1990).
- [16] I.V. Stasyuk, R.R. Levitskii, I.R. Zachek, A.P. Moina. *Phys. Rev. B* 62(10), 6198 (2000).
- [17] R.R. Levitskii, I.R. Zachek, A.S. Vdovych, A.P. Moina. *J. Phys. Stud.* 14(1), 1701 (2010).
- [18] R.R. Levic'kij, I.R. Zachek, A.S. Vdovich. *Fizika i himija tverdogo tila* 13(2), 635 (2009).
- [19] 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).*
- [20] I.V. Stasyuk, R.R. Levitskii, N.A. Korinevskii. *Phys. Stat. Sol. (b)* 91(2), 541 (1979).
- [21] S. Praver, T.F. Smith, T.R. Finlayson. *Aust. J. Phys.* 38, 63 (1985).

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

## Longitudinal Static Dielectric, Piezoelectric Elastic And Thermal Properties of Quasi-One-Dimensional CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> Type Ferroelectrics

<sup>1</sup>*Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine  
1 Svientsitskii Street, 79011, Lviv, Ukraine*

<sup>2</sup>*Lviv Polytechnic National University, 12 Bandery Street, 79013, Lviv, Ukraine*

Within modified proton ordering model of quasi-one-dimensional CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> type ferroelectrics with hydrogen bonds with taking into account linear on strains  $\varepsilon_i$  and  $\varepsilon_5$  contributions into energy of proton system, but without taking into account tunneling, within the two-particle cluster approximation their thermodynamic characteristics are studied and calculated. At the proper set of the parameters good quantitative description of the corresponding experimental data for CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> and Cs(H<sub>0,86</sub>D<sub>0,14</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> is obtained.

**Keywords:** ferroelectrics, cluster approximation, heat capacity, dielectric permittivity, piezoelectric modules, elastic constant.