

## СТАТИЧНІ ДІЕЛЕКТРИЧНІ, П'ЄЗОЕЛЕКТРИЧНІ ТА ПРУЖНІ ВЛАСТИВОСТІ АНТИСЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ І $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$

І. Р. Зачек<sup>1</sup>, Р. Р. Левицький<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, Львів, 79011, Україна

(Отримано 27 червня 2014 р.)

У межах модифікованої моделі протонного впорядкування сегнетоактивних сполук сім'ї  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  з урахуванням лінійних за деформаціями  $\varepsilon_6$  і  $\varepsilon_4$  внесків в енергію протонної системи, але без врахування тунелювання в наближенні чотиричастинкового кластера розраховано й досліджено статичні діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики антисегнетоелектриків  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  та  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ . За належного вибору мікропараметрів отримано в параграфі добрий кількісний опис відповідних експериментальних даних для цих кристалів.

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

PACS number(s): 77.22.Ch, 77.65.Bn, 77.84.Fa, 77.80.-e

### I. ВСТУП

Серед представників сім'ї  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  особливе місце займають антисегнетоелектричні кристали дигідрофосфату амонію  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (ADP) та дигідроарсенату амонію  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$  (ADA).

Вони в параелектричній фазі кристалізуються у класі 4-*m* тетрагональної сингонії (просторова група  $I42d$  з нецентросиметричною точковою групою  $D_{2d}$ ) і тому мають п'єзоелектричні властивості. Прикладаючи електричні поля та зсувні напруги певної симетрії, маємо змогу вивчати вплив п'єзоелектричного зв'язку на фазовий перехід та фізичні характеристики цих кристалів. Досліджено вплив п'єзоелектричного зв'язку на фазовий перехід та деякі фізичні характеристики антисегнетоелектрика ADP у праці [1].

У цій роботі в межах модифікованої протонної моделі з урахуванням лінійних за деформаціями  $\varepsilon_6$  і  $\varepsilon_4$  внесків в енергію протонної системи, але без врахування тунелювання протонів на водневих зв'язках у наближенні чотиричастинкового кластера розраховано поздовжні й поперечні діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики антисегнетоелектриків  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  і  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ . Детально

проаналізовано вплив ізоморфного заміщення P → As на термодинамічні характеристики цих кристалів.

### II. ГАМІЛЬТОНІАН ПРОТОННОЇ МОДЕЛІ

Будемо розглядати систему протонів, які рухаються на O–H...O зв'язках в антисегнетоелектриках типу ADP. Примітивна комірка ґратки Браве цих кристалів складається з двох тетраєдрів  $\text{PO}_4$  ( $\text{AsO}_4$ ) разом з чотирма водневими зв'язками, що належать до одного з них (тетраєдра типу "А"); водневі зв'язки, які підходять до другого тетраєдра (типу "В"), належать чотирьом найближчим структурним елементам, які його оточують. Спонтанна поляризація в цьому кристалі внаслідок антиполярного розміщення дипольних моментів водневих зв'язків дорівнює нулеві. Якщо зовнішнє електричне поле прикладено вздовж осей *a* і *c*, то в результаті виникають відмінні від нуля індуковані поляризації.

Моделльний гамільтоніан протонної системи ADP (ADA) з урахуванням короткосяжних і далекосяжних взаємодій при прикладанні до кристала механічних напруг  $\sigma_6 = \sigma_{xy}$  і  $\sigma_4 = \sigma_{yz}$  та зовнішніх електричних полів  $E_3$  і  $E_1$ , які напрямлені вздовж кристалографічних осей *c* і *a*, складається із затравної та псевдоспінової частин:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & Nv \left( \frac{1}{2} c_{44}^{E0} \varepsilon_4^2 + \frac{1}{2} c_{66}^{E0} \varepsilon_6^2 - e_{14}^0 \varepsilon_4 E_1 - e_{36}^0 \varepsilon_6 E_3 - \frac{1}{2} \chi_{11}^{\varepsilon_0} E_1^2 - \frac{1}{2} \chi_{33}^{\varepsilon_0} E_3^2 \right) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\substack{qq' \\ ff'}} J_{ff'}(qq') \frac{\langle \sigma_{qf} \rangle}{2} \frac{\langle \sigma_{q'f'} \rangle}{2} - \sum_{qf} 2\mu F_{qf} \frac{\sigma_{qf}}{2} \\ & + \sum_q \left\{ \left( \frac{\delta_{a4}}{2} + \frac{\delta_{14}}{2} \right) \varepsilon_4 \left( -\frac{\sigma_{q1}}{2} + \frac{\sigma_{q3}}{2} \right) + \left( -\frac{\delta_{s6}}{4} + \frac{\delta_{16}}{2} \right) \varepsilon_6 \left( \frac{\sigma_{q1}}{2} + \frac{\sigma_{q2}}{2} + \frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + 2(\delta_{a4} - \delta_{14})\varepsilon_4 \left( \frac{\sigma_{q1}\sigma_{q2}\sigma_{q4}}{2} - \frac{\sigma_{q1}\sigma_{q3}\sigma_{q4}}{2} \right) \\
 & + (-\delta_{s6} - 2\delta_{16})\varepsilon_6 \left( \frac{\sigma_{q1}\sigma_{q2}\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q1}\sigma_{q2}\sigma_{q4}}{2} + \frac{\sigma_{q1}\sigma_{q3}\sigma_{q4}}{2} + \frac{\sigma_{q2}\sigma_{q3}\sigma_{q4}}{2} \right) \\
 & + (V_a + \delta_{a6}\varepsilon_6) \left( \frac{\sigma_{q1}\sigma_{q2}}{2} + \frac{\sigma_{q3}\sigma_{q4}}{2} \right) + (V_a - \delta_{a6}\varepsilon_6) \left( \frac{\sigma_{q2}\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q4}\sigma_{q1}}{2} \right) \\
 & + U_a \left( \frac{\sigma_{q1}\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q2}\sigma_{q4}}{2} \right) + \Phi_a \left. \frac{\sigma_{q1}\sigma_{q2}\sigma_{q3}\sigma_{q4}}{2} \right\} - \sum_{qf} (\mu_{f1}E_1 + \mu_{f3}E_3) \frac{\sigma_{qf}}{2}, \quad (2.1)
 \end{aligned}$$

де  $N$  — кількість примітивних комірок,  $v$  — об'єм примітивної комірки,  $c_{ij}^{E0}$ ,  $c_{44}^{E0}$ ,  $c_{66}^{E0}$ ,  $e_{14}^0$ ,  $e_{36}^0$ ,  $\chi_{11}^{\varepsilon_0}$ ,  $\chi_{33}^{\varepsilon_0}$  — затравні пружні сталі, коефіцієнти п'єзоелектричної напруги та діелектричні сприйнятливості,  $\sigma_{qf}$  — оператор  $z$ -компоненти псевдоспіну, який описує стан протона, що перебуває в  $q$ -ій комірці на  $f$ -ому зв'язку. Власні значення оператора  $\sigma_{qf} = \pm 1$  відповідають

двом можливим рівноважним положенням протона на водневому зв'язку.

Сьомий і восьмий доданки — враховані в наближенні молекулярного поля далекою взаємодія між протонами і непряма взаємодія протонів через коливання ґратки та лінійне за деформаціями  $\varepsilon_4$  і  $\varepsilon_6$  середнє поле [2], індуковане п'єзоелектричним зв'язком:

$$\begin{aligned}
 2\mu F_{q_3^1} &= \mp 2\nu_a(\mathbf{k}^z)\eta^{(1)}e^{i\mathbf{k}^z\mathbf{a}_q} \mp 2\nu_a(0)\eta_{13}^{(1)x} + 2\nu_c(0)\eta^{(1)z} \mp 2\psi_4\varepsilon_4 - 2\psi_6\varepsilon_6, \\
 2\mu F_{q_4^2} &= \pm 2\nu_a(\mathbf{k}^z)\eta^{(1)}e^{i\mathbf{k}^z\mathbf{a}_q} \pm 2\nu_a(0)\eta_{24}^{(1)x} + 2\nu_c(0)\eta^{(1)z} - 2\psi_6\varepsilon_6, \\
 4\nu_a(\mathbf{k}^z) &= J_{11}(\mathbf{k}^z) - J_{13}(\mathbf{k}^z), \quad J_{ff'}(\mathbf{k}^z) = \sum_{\mathbf{a}_q - \mathbf{a}_{q'}} J_{ff'}(qq')e^{-i\mathbf{k}^z(\mathbf{a}_q - \mathbf{a}_{q'})} \\
 4\nu_a(0) &= J_{11}(0) - J_{13}(0), \quad 4\nu_c(0) = J_{11}(0) + 2J_{12}(0) + J_{13}(0), \quad (2.2)
 \end{aligned}$$

а  $\mathbf{k}^z = 1/2(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$ ,  $\mathbf{b}_1$ ,  $\mathbf{b}_2$ ,  $\mathbf{b}_3$  — вектори оберненої ґратки,  $e^{i\mathbf{k}^z\mathbf{a}_q} = \pm 1$ ,  $\psi_4$ ,  $\psi_6$  — деформаційні потенціали.

Дев'ятий–шістнадцятий доданки в (2.1) — гамільтоніан короткосяжних взаємодій, а

$$\begin{aligned}
 V_a &= \frac{1}{2}\varepsilon' - \frac{1}{2}w'_1, & U_a &= \frac{1}{2}\varepsilon' + \frac{1}{2}w'_1, \\
 \Phi_a &= 2\varepsilon' - 8w' + 2w'_1,
 \end{aligned}$$

де  $\varepsilon_s$ ,  $\varepsilon_a$ ,  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_0$  — конфігураційні енергії дейтронів біля тетраедра  $\text{PO}_4$ , а  $\varepsilon'$ ,  $w'$ ,  $w'_1$  — антисегнетоелектричні енергії розширеної моделі Слетера–Такаґі.

Останній доданок описує взаємодію ґратки із зовнішніми електричними полями. Ефективні дипольні моменти примітивної комірки вздовж осей в розрахунку на дейтронний зв'язок мають таку симетрію:

$$\begin{aligned}
 \mu_3 &= \mu_{13} = \mu_{23} = \mu_{33} = \mu_{43}, \\
 \mu_1 &= -\mu_{11} = \mu_{31}, \quad \mu_{21} = \mu_{41} = 0.
 \end{aligned}$$

Діелектричні, п'єзоелектричні і пружні характеристики кристалу ADP будемо вивчати на основі термодинамічного потенціалу. Враховуючи специфіку кристалічної структури ADP (ADA) для розрахунку термодинамічного потенціалу використаємо наближення чотиричастинкового кластера [3]. У цьому

наближенні термодинамічний потенціал ADP в розрахунку на примітивну комірку має такий вигляд:

$$\begin{aligned}
 g &= \frac{1}{2}c_{44}^{E0}\varepsilon_4^2 + \frac{1}{2}c_{66}^{E0}\varepsilon_6^2 - e_{14}^0\varepsilon_4E_1 - e_{36}^0\varepsilon_6E_3 \\
 &- \frac{1}{2}\chi_{11}^{\varepsilon_0}E_1^2 - \frac{1}{2}\chi_{33}^{\varepsilon_0}E_3^2 + \frac{1}{2}\sum_{\substack{qq' \\ ff'}} J_{ff'}(qq') \frac{\langle \sigma_{qf} \rangle}{2} \frac{\langle \sigma_{q'f'} \rangle}{2} \\
 &- \frac{1}{2}T \sum_{f=1}^4 \ln Z_{1f} - T \ln Z_4 - v(\sigma_4\varepsilon_4 + \sigma_6\varepsilon_6), \quad (2.3)
 \end{aligned}$$

де  $Z_{1f} = \text{Sp} e^{-\beta \hat{H}_{qf}^{(1)}}$ ,  $Z_4 = \text{Sp} e^{-\beta \hat{H}_q^{(4)}}$  — одночастинкова і чотиричастинкова статистичні суми.

### III. СТАТИЧНІ ДІЕЛЕКТРИЧНІ, П'ЄЗОЕЛЕКТРИЧНІ І ПРУЖНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ АНТИСЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ ТИПУ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

Розрахувавши власні значення чотиричастинкового та одночастинкових гамільтоніанів, знаходимо чотиричастинкову та одночастинкові статистичні суми і вираз термодинамічного потенціалу.

З умов термодинамічної рівноваги отримуємо рівняння для деформацій  $\varepsilon_4$  і  $\varepsilon_6$  та поляризацій  $P_i$  і  $P_3$ .

Використовуючи ці системи рівнянь, знаходимо вирази для поперечних і поздовжніх діелектричних, п'є-

зоелектричних і пружних характеристик ADP і ADA, а саме:

ізотермічні статичні діелектричні сприйнятливості механічно затиснутого недеформованого кристала

$$\begin{aligned}\chi_{11}^\varepsilon &= \chi_{11}^{\varepsilon 0} + v \frac{\mu_1^2 \beta}{v} \left[ \frac{\varkappa_1^b}{D - 2\varkappa_1^b \varphi_a^\eta(0)} + \frac{\varkappa_2}{D - 2\varkappa_2 \varphi_a^\eta(0)} \right], \\ \chi_{33}^\varepsilon &= \chi_{33}^{\varepsilon 0} + \frac{\mu_3^2 \beta}{v} \frac{2\varkappa_6}{D - 2\varkappa_6 \varphi_c^\eta},\end{aligned}\quad (3.4)$$

де

$$\begin{aligned}\varkappa_1^b &= 1 + bb_1 \operatorname{ch} x, \\ \varkappa_2 &= \varkappa + \varkappa_2^b = \operatorname{ch} 2x - \eta^{(1)} \operatorname{sh} 2x + bb_1 \operatorname{ch} x - \eta^{(1)} 2bb_1 \operatorname{sh} x, \\ \varphi_a^\eta(0) &= \frac{1}{1 - \eta^{(1)2}} + \beta \nu_a(0), \quad \varphi_c^\eta = \frac{1}{1 - \eta^{(1)2}} + \beta \nu_c(0), \quad \varkappa_6 = bb_1 \operatorname{ch} x + aa_s;\end{aligned}$$

ізотермічні коефіцієнти п'єзоелектричної напруги

$$\begin{aligned}e_{14} &= e_{14}^0 + \frac{\mu_1}{v} \beta \left[ \frac{\psi_4 \varkappa_1^b - \delta_{a4} - \delta_{14} \varkappa^b}{D - 2\varkappa_1^b \varphi_a^\eta(0)} + \frac{\psi_4 \varkappa_2 - \delta_{a4} \varkappa - \delta_{14} \varkappa_2^b}{D - 2\varkappa_2 \varphi_a^\eta(0)} \right], \\ e_{36} &= e_{36}^0 + 2 \frac{\mu_3}{v} \frac{1 - 2\varkappa_6 + f_6}{D - 2\varkappa_6 \varphi_c^\eta},\end{aligned}\quad (3.5)$$

де

$$\varkappa^b = bb_1 \operatorname{ch} x, \quad f_6 = \delta_{s6} aa_s - \delta_{16} 2bb_1 \operatorname{ch} x;$$

ізотермічні пружні сталі при сталому полі недеформованого кристала в антисегнетоелектричній фазі в такому вигляді:

$$\begin{aligned}c_{44}^E &= c_{44}^{E0} - \frac{2\psi_4}{v} \beta \frac{\psi_4 \varkappa_1^b - (\delta_{a4} + \delta_{14} \varkappa^b)}{D - 2\varkappa_1^b \varphi_a^\eta(0)} - \frac{4\varphi_a^\eta(0)}{v} \beta \frac{(\delta_{a4} + \delta_{14} \varkappa^b)(\delta_{a4} \varkappa + \delta_{14} \varkappa_2^b)}{D[D - 2\varkappa_1^b \varphi_a^\eta(0)]} \\ &\quad - \frac{2\psi_4}{v} \beta \frac{\psi_4 \varkappa_2 - (\delta_{a4} \varkappa + \delta_{14} \varkappa_2^b)}{D - 2\varkappa_2 \varphi_a^\eta(0)} - \frac{4\varphi_a^\eta(0)}{v} \beta \frac{(\delta_{a4} + \delta_{14} \varkappa^b)(\delta_{a4} \varkappa + \delta_{14} \varkappa_2^b)}{D[D - 2\varkappa_2 \varphi_a^\eta(0)]} \\ &\quad - \frac{2\beta}{vD} \left[ \delta_{a4}^2 (\operatorname{ch} 2x + 1) + \delta_{14}^2 2bb_1 \operatorname{ch} x \right] + \frac{2\beta}{vD^2} (\delta_{a4} \operatorname{sh} 2x + \delta_{14} 2bb_1 \operatorname{sh} x)^2, \\ c_{66}^E &= c_{66}^{E0} + \frac{8\psi_6}{v} \beta \frac{(-\psi_6 \varkappa_6 + f_6)}{D - 2\varkappa_6 \varphi_c^\eta} - \frac{4\beta \varphi_c^\eta f_6^2}{vD(D - 2\varkappa_6 \varphi_c^\eta)} - \frac{2\beta}{vD} (\delta_{16}^2 4bb_1 \operatorname{ch} x + \delta_{s6}^2 aa_s + \delta_{a6}^2 2 \operatorname{ch}^2 x);\end{aligned}\quad (3.6)$$

ізотермічні сталі п'єзоелектричної напруги

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

ізотермічні пружні сталі при сталій поляризації

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

ізотермічні коефіцієнти п'єзоелектричної деформації

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

ізотермічні сталі п'єзоелектричної деформації

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

ізотермічні статичні діелектричні сприйнятливості вільного кристала

$$\chi_{11}^\sigma = \chi_{11}^\varepsilon + e_{14} d_{14}, \quad \chi_{33}^\sigma = \chi_{33}^\varepsilon + e_{36} d_{36}. \quad (3.11)$$

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

Перейдімо тепер до аналізу результатів числових розрахунків діелектричних, п'єзоелектричних та пружних характеристик кристала ADA та порівняймо їх з відповідними експериментальними даними.

Зазначимо, що розвинена в попередніх розділах теорія, строго кажучи, справедлива для кристала типу  $\text{ND}_4\text{D}_2\text{AsO}_4$ . Беручи до уваги встановлений у працях [4,5] ефект пригнічення тунелювання в сегнетоактивних сполуках сім'ї  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ , будемо вважати, що запропонована в цій роботі теорія справедлива і для  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ . Оскільки більшість експериментальних даних для розрахованих нами фізичних характеристик антисегнетоелектрика ADA наявні лише у паралеетричній фазі, то й числові розрахунки цих характеристик проведемо лише для температур  $T > T_N$ .

Для обчислення в паралеетричній фазі температурних залежностей фізичних характеристик кристала ADA, отриманих у межах розвиненої теорії, необхідно задати значення таких параметрів: енергії протонних конфігурацій  $\varepsilon'$ ,  $w'$ ; параметрів далекоюсяжної взаємодії  $\nu_c(0)$ ,  $\nu_a(0)$ ; деформаційних потенціалів

$\psi_6$ ,  $\delta_{s6}$ ,  $\delta_{16}$ ,  $\delta_{a6}$ ;  $\psi_4$ ,  $\delta_{a4}$ ,  $\delta_{14}$ ; ефективних дипольних моментів  $\mu_3$ ,  $\mu_1$ ; затравних статичної діелектричної сприйнятливості  $\chi_{33}^{\varepsilon 0}$ ,  $\chi_{11}^{\varepsilon 0}$ , коефіцієнтів пієзоелектричної напруги  $e_{36}^0$ ,  $e_{14}^0$ , пружних сталей  $c_{66}^{E0}$ ,  $c_{44}^{E0}$ .

Розраховуючи значення об'єму примітивної комірки  $v$  кристала, ADP взято рівним  $0.2110 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$  [13], ADA —  $0.2275 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$  [14].

Затравні характеристики визначають температурну залежність відповідних фізичних характеристик далеко від температури фазового переходу  $T_c$ .

Для визначення перерахованих вище параметрів ми використали експериментальні дані для температурних залежностей розрахованих фізичних характеристик кристалів ADA. Оптимальний набір параметрів, який використано для розрахунку фізичних характеристик досліджуваних кристалів, наведено в таблиці.

	$T_N$ (K)	$\frac{\varepsilon'}{k_B}$ (K)	$\frac{w'}{k_B}$ (K)	$\frac{\nu_a(0)}{k_B}$ (K)	$\frac{\nu_c}{k_B}$ , (K)	$\mu_1, 10^{-18}$ (esu-cm)	$\mu_3, 10^{-18}$ , (esu-cm)	$\chi_{11}^{0\varepsilon}$	$\chi_{33}^{0\varepsilon}$
ADP	148	20	490	-40.0	-10.0	6.45	2.10	0.70	0.23
ADA	216	120	570	-40.0	-4.0	6.6	2.64	0.70	0.34

	$\frac{\psi_4}{k_B}$ (K)	$\frac{\delta_{a4}}{k_B}$ (K)	$\frac{\delta_{14}}{k_B}$ (K)	$e_{14}^0, 10^4$ (esu-cm <sup>2</sup> )	$c_{44}^{E0} \cdot 10^{-10}$ (dyn/cm <sup>2</sup> )
ADP	120	94	82	250	8.9
ADA	360	44	-43	10000	6.9

	$\frac{\psi_6}{k_B}$ , (K)	$\frac{\delta_{s6}}{k_B}$ , (K)	$\frac{\delta_{a6}}{k_B}$ , (K)	$\frac{\delta_{16}}{k_B}$ , (K)	$e_{36}^0$ (esu/cm <sup>2</sup> )	$c_{66}^0 \cdot 10^{-10}$ (dyn/cm <sup>2</sup> )
ADP	-160	1400	100	-300	10000	7.9
ADA	-10	1400	100	-300	10000	7.22

Таблиця. Набори оптимальних модельних параметрів для кристалів ADP і ADA.

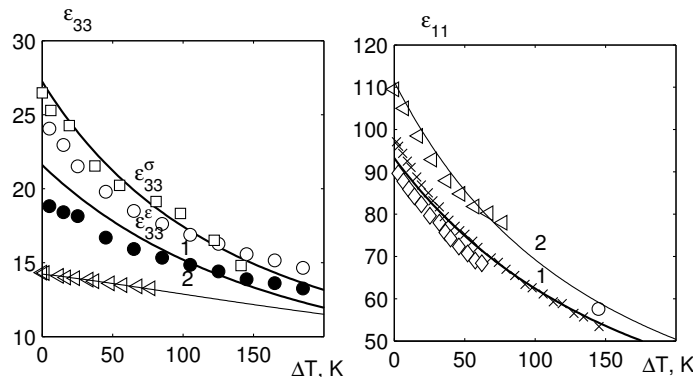


Рис. 1. Температурні залежності поздовжніх статичних діелектричних проникностей ADP (1) :  $\circ, \bullet$  — [6];  $\square$  — [7] та ADA (2):  $\triangleleft$  — [8] і поперечних статичних діелектричних проникностей ADP (1) —  $\diamond$  [10],  $\times$  — [9] і ADA (2) —  $\triangleleft$  — [8].

Перейдімо тепер до обговорення результатів розрахунку фізичних характеристик кристалів ADP та ADA в межах запропонованої теорії та порівняймо отримані результати з відповідними експериментальними даними. На рис. 1 разом із наявними експеримен-

тальними даними представлені розраховані температурні залежності поздовжніх та поперечних статичних діелектричних проникностей антисегнетоелектриків ADP і ADA. Результати розрахунку  $\varepsilon_{33}^{\varepsilon}$  і  $\varepsilon_{33}^{\varepsilon}$  та  $\varepsilon_{11}$  добре узгоджуються з експериментальними даними.

Коефіцієнт електромеханічного зв'язку  $\kappa_3^2 = (\varepsilon_{33}^\sigma - \varepsilon_{33}^\varepsilon) / \varepsilon_{33}^\sigma$  кристала ADP за температури переходу досягає максимального значення 0.45 і повільно зменшується, набуваючи при  $\Delta T = 150$  К величини 0.10. У

випадку ADA  $\kappa_3 = 0.04$  за температури  $\Delta T = 150$  К різниця між  $\varepsilon_{33}^\sigma$  та  $\varepsilon_{33}^\varepsilon$  є мало помітною. Ізоморфне заміщення  $P \rightarrow As$  приводить до зменшення поздовжньої проникності і збільшення поперечної.

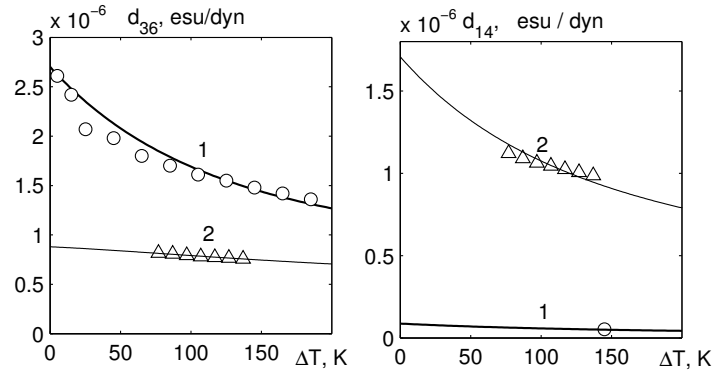


Рис. 2. Температурні залежності коефіцієнта п'єзоелектричної деформації  $d_{36}$  кристалів ADP (1) :  $\circ$  — [6] і ADA (2):  $\Delta$  — [12] та коефіцієнта  $d_{14}$  кристалів ADP (1) :  $\circ$  — [11] і ADA (2):  $\Delta$  — [12].

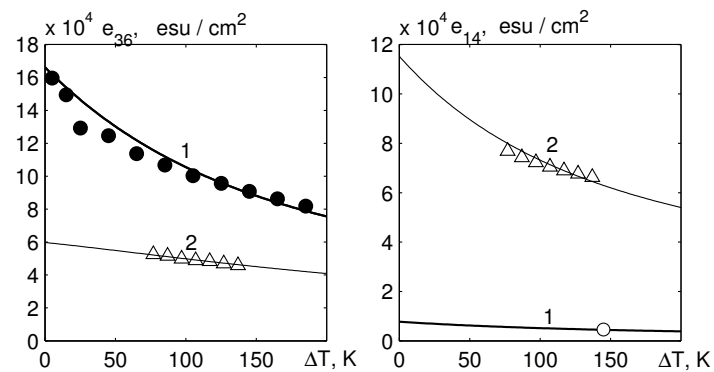


Рис. 3. Температурні залежності коефіцієнта п'єзоелектричної напруги  $e_{36}$  кристалів ADP (1) :  $\circ$  — [6] і ADA (2):  $\Delta$  —  $d_{36}/s_{66}^E$  [12] та коефіцієнта  $e_{14}$  кристалів ADP (1) :  $\circ$  — [11] і ADA (2):  $\Delta$  —  $d_{14}/s_{44}^E$  [12].

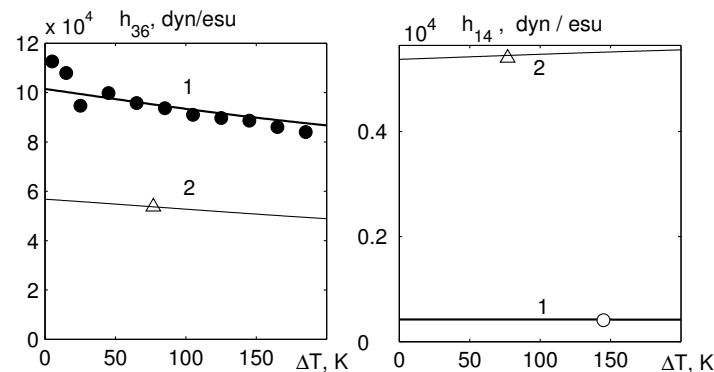


Рис. 4. Температурні залежності сталих п'єзоелектричної напруги  $h_{36}$  кристалів ADP (1) :  $\circ$  — [6] і ADA (2):  $\Delta$  — [12] та сталі  $h_{14}$  кристалів ADP (1) :  $\circ$  — [11] і ADA (2):  $\Delta$  — [12].

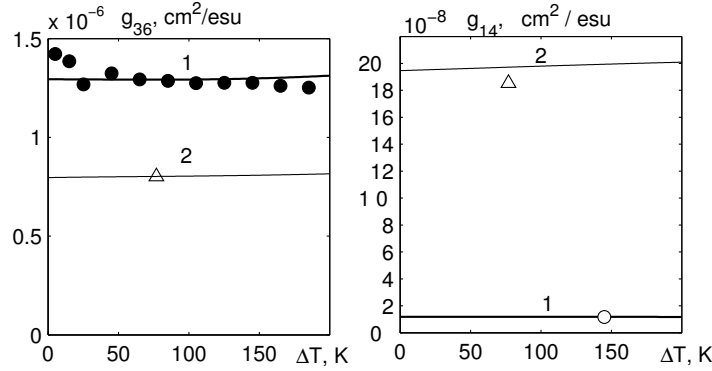


Рис. 5. Температурні залежності сталих п'єзоелектричної деформації  $g_{36}$  кристалів ADP (1) :  $\circ$  — [6] і ADA (2):  $\Delta$  — [12] та сталої  $g_{14}$  кристалів ADP (1) :  $\circ$  — [11] і ADA (2):  $\Delta$  — [12].

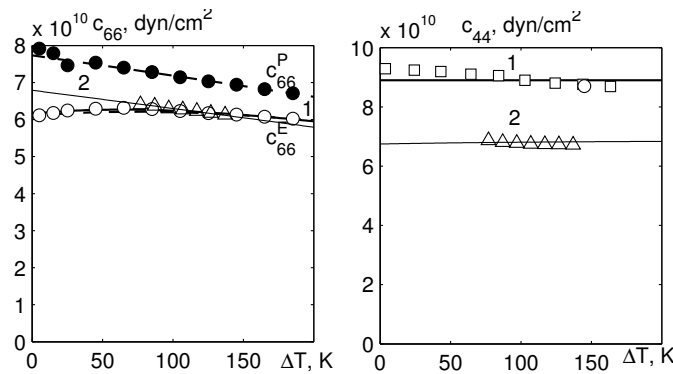


Рис. 6. Температурні залежності пружних сталей  $c_{66}$  кристалів ADP (1) :  $\circ$  — [6] і ADA (2):  $\Delta$  —  $1/s_{66}^E$  [12] та сталої  $c_{44}$  кристалів ADP (1) :  $\circ$  — [11] і ADA (2):  $\Delta$  —  $1/s_{44}^E$  [12].

Значення різниці теоретичних температурних залежностей діелектричних проникностей механічно вільного  $\epsilon_{11}^{\sigma}(0, T)$  і механічно затиснутого  $\epsilon_{11}^{\epsilon}(0, T)$  кристалів ADP і ADA є дуже малими, вони становлять не більше 0.02%. Експериментально ця різниця не відчутна і не спостерігається.

На рис. 2–5 разом із наявними експериментальними даними наведені температурні залежності коефіцієнтів і сталей п'єзоелектричної деформації й напруги кристалів ADP і ADA. Видно добру кількісну узгодженість теоретичних результатів з експериментальними даними.

За температури  $T = T_N$  коефіцієнти  $d_{36}$  і  $e_{36}$  набувають скінченних значень, а з підвищенням температури зменшуються. Зазначимо, що з підвищенням температури  $\Delta T$  для антисегнетоелектрика ADP ці коефіцієнти зменшуються значно швидше, ніж для ADA. Усі поздовжні п'єзоелектричні коефіцієнти ADP є більшими, ніж їх значення для ADA, а поперечні п'єзомодулі ADA є більшими, ніж кристалала ADP.

Розраховані температурні залежності пружних сталей  $c_{66}^{E,P}$  і  $c_{44}^E$  кристалів ADP і ADA разом з наявними експериментальними даними наведено на рис. 6. Бачимо добре кількісне узгодження теоретичних результатів з експериментальними даними. Пружні сталі  $c_{66}^E$  та  $c_{44}^E$  кристалів ADP і ADA при  $T = T_N$  приймають

скінченні значення і слабо залежать від температури. Внаслідок малих значень п'єзоелектричних коефіцієнта  $e_{14}$  і константи  $h_{14}$  майже не відрізняються значення пружних сталей  $c_{44}^E$  і  $c_{44}^P$ . Пружні сталі  $c_{66}^E$  кристалів ADP і ADA практично однакові, а значення  $c_{44}^E$  для кристалів ADA приблизно в 1.3 разу менші від величини  $c_{44}^E$  кристалів ADP.

## V. ПРИКІНЦЕВІ ЗАУВАЖЕННЯ

У статті в межах модифікованої моделі протонного впорядкування з урахуванням лінійних за деформаціями  $\epsilon_6$  і  $\epsilon_4$  внесків в енергію протонної системи, але без урахування тунелювання в наближенні чотиричастинкового кластера розраховано відповідні термодинамічні потенціали. Використовуючи відповідні рівняння стану, обчислено поздовжню й поперечну діелектричні проникності механічно затиснутого та механічно вільного кристалів, їх поперечні й поздовжні п'єзоелектричні характеристики та пружні сталі. Отримано оптимальні набори параметрів теорії і затравних характеристик для антисегнетоелектриків ADP і ADA, які дали змогу одержати добрий кількісний опис наявних для цих кристалів відповідних експериментальних даних.

- 
- [1] Р. Р. Левицкий, И. Р. Зачек, А. С. Вдович, Фіз. хім. тверд. тіла **10**, 635 (2009).
- [2] И. В. Стасюк, И. Н. Билецкий, Изв. АН СССР. Сер. физ. **47**, 705 (1983).
- [3] Р. Р. Левицкий, Н. А. Кориневский, И. В. Стасюк. Укр. физ. журн. **19**, 1289 (1974).
- [4] I. V. Stasyuk, R. R. Levitskii, N. A. Korinevskii, Phys. Status Solidi B **91**, 541 (1979).
- [5] Н. А. Кориневский, Р. Р. Левицкий, Теор. мат. физ. **42**, 416 (1980).
- [6] У. Мэзон, *Пьезоэлектрические кристаллы и их применение в ультразвуке* (Иностранная литература, Москва, 1952).
- [7] B. Matthias, W. Merz, P. Scherrer, Helv. Phys. Acta **20**, 273 (1947).
- [8] J. Berdowski, A. Opinski, J. Crystal Growth **43**, 381 (1978).
- [9] Е. Н. Волкова, А. Н. Израиленко, Кристаллография **28**, 1217 (1983).
- [10] Y. Ono, T. Hikita, T. Ikeda, J. Phys. Soc. Jpn **56**, 577 (1987).
- [11] И. С. Желудев, *Физика кристаллических диэлектриков* (Наука, Москва, 1968).
- [12] R. S. Adhav, J. Acoust. Soc. Am. **43**, 835 (1968).
- [13] T. Fukami. J. Phys. Soc. Jpn **57**, 1287 (1988).
- [14] R. Willam, Jk. Cook, J. Appl. Phys. **38**, 1637 (1967).

**STATIC DIELECTRIC, PIEZOELECTRIC AND ELASTIC PROPERTIES OF  
ANTIFERROELECTRICS  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  AND  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$**

I. R. Zachek<sup>1</sup>, R. R. Levitskii<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*

Within a modified proton ordering model of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  family ferroactive compounds with taking into account linear on strains  $\varepsilon_6$  and  $\varepsilon_4$  contributions to energy of proton system, but without taking into account tunneling, within the four-particle cluster approximation static dielectric, piezoelectric and elastic characteristics of  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  type antiferroelectrics are studied and calculated. At the proper set of the parameters in paraelectric phase a good quantitative description of the corresponding experimental data for  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  and  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$  is obtained.