

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

## Вплив тисків різної симетрії на фазові переходи та термодинамічні характеристики сегнетоелектрика RbHSO<sub>4</sub>

<sup>1</sup>Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери 12, 79013, Львів, Україна  
<sup>2</sup>Інститут фізики конденсованих систем НАН України, вул. Свенціцького, 1, Львів, 79011, Україна

В рамках модифікованої чотиріпідграткової моделі RbHSO<sub>4</sub> з врахуванням п'єзоелектричного зв'язку в сегнетоелектричній фазі з деформаціями  $e_i$ ,  $e_j$  в наближенні молекулярного поля розраховано компоненти вектора поляризації та тензора статичної діелектричної проникності механічно затиснутого і вільного кристалів, їх п'єзоелектричні характеристики. Досліджено вплив гідростатичного тиску  $p_h$  і одноісних тисків  $p_i$  на фазовий перехід та фізичні характеристики кристалу. Отримано добрий кількісний опис відповідних експериментальних даних для цих кристалів.

**Ключові слова:** сегнетоелектрики, температура переходу, діелектрична проникність, п'єзомодулі, гідростатичний тиск, одноісний тиск.

Стаття постуила до редакції 09.02.2015; прийнята до друку 15.03.2015.

### Вступ

Дослідження ефектів, які виникають під дією зовнішніх тисків, є однією із актуальних задач фізики сегнетоактивних матеріалів. Вивчення поведінки сегнетоелектриків під дією зовнішніх тисків дає можливість глибше зрозуміти механізми фазових переходів (ФП) в цих матеріалах.

Узгоджений опис впливу зовнішнього гідростатичного та одноісних тисків на фазовий перехід і фізичні характеристики багатьох сегнетоактивних кристалів сім'ї KN<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> проведено в роботах [1-3], квазіодновимірного кристалу CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> - в роботі [4], а моноклінного RbD<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> - в [5].

На сьогоднішній день запропонована як феноменологічна теорія [6], так і статистичні [7-9] моделі фазового переходу в кристалах RbHSO<sub>4</sub> (RHS), аналогічні моделі Міцці, яка побудована для

сегнетової солі, які в наближенні молекулярного поля добре описують діелектричні характеристики [10-12].

В даній роботі на основі запропонованої моделі деформованого кристала RHS вивчається вплив гідростатичного та одноісних тисків на температуру фазового переходу, термодинамічні та статичні діелектричні характеристики кристалу RHS.

### I. 4-підграткова модель: гамільтоніан

Запишемо у псевдоспіновому представленні гамільтоніан моделі, який є узагальненням запропонованого в роботах [13, 14] гамільтоніану на предмет врахування п'єзоелектричного зв'язку і затравної частини, яка відповідає гратці, а також узагальненням гамільтоніану роботи [9] на "три-вимірну" модель:

$$H = NU_{seed} - \frac{1}{2} \sum_{qq'} \sum_{f=1}^4 J_{ff'}(qq') \frac{S_{qf}}{2} \frac{S_{q'f'}}{2} - \frac{1}{2} \sum_{qq'} \sum_{f \neq f'} K_{ff'}(qq') \frac{S_{qf}}{2} \frac{S_{q'f'}}{2} -$$

$$\begin{aligned}
 & -\Delta \sum_q \left( -\frac{s_{q1}}{2} - \frac{s_{q2}}{2} + \frac{s_{q3}}{2} + \frac{s_{q4}}{2} \right) - m_1 E_1 \sum_q \left( \frac{s_{q1}}{2} - \frac{s_{q2}}{2} + \frac{s_{q3}}{2} - \frac{s_{q4}}{2} \right) - \\
 & - m_2 E_2 \sum_q \left( -\frac{s_{q1}}{2} + \frac{s_{q2}}{2} + \frac{s_{q3}}{2} - \frac{s_{q4}}{2} \right) - m_3 E_3 \sum_q \left( \frac{s_{q1}}{2} + \frac{s_{q2}}{2} + \frac{s_{q3}}{2} + \frac{s_{q4}}{2} \right)
 \end{aligned} \quad (1.1)$$

де  $N$  – кількість примітивних комірок. У (1.1)  $J_{ff'}(qq')$  і  $K_{ff'}(qq')$  – потенціали взаємодії в однакових і різних ланцюжках, відповідно;  $\Delta$  – параметр асиметрії потенціалу, в якому рухається псевдоспін;  $m_i$  – ефективні дипольні моменти в розрахунку на один псевдоспін;  $s_{qf}$  – z-компонента оператора псевдоспіна, який знаходиться в  $q$ -ій

комірці на  $f$ -ому зв'язку ( $f=1, 2, 3, 4$ );  $U_{1seed}$  – затравна енергія, яка включає в себе пружну, п'єзоелектричну і діелектричну частини, що виражаються через електричні поля  $E_i$  ( $i=1, 2, 3$ ) та деформації  $e_i$  та  $e_j$  ( $j=i+3$ );  $c_{jj}^{E0}(T)$ ,  $e_{ij}^0$ ,  $c_{ii}^{e0}$  – т.зв. затравні пружні сталі коефіцієнти п'єзоелектричної напруги та діелектричні сприйнятливості:

$$U_{seed} = u \left( \frac{1}{2} \sum_{i,i'=1}^3 c_{ii'}^{E0}(T) e_i e_{i'} + \frac{1}{2} \sum_{j=4}^6 c_{jj}^{E0}(T) e_j^2 - \sum_{i=1}^3 e_{3i}^0 e_i E_3 - e_{35}^0 e_5 E_3 - \frac{1}{2} c_{11}^{e0} E_1^2 - \frac{1}{2} c_{22}^{e0} E_2^2 - \frac{1}{2} c_{33}^{e0} E_3^2 \right), \quad (1.2)$$

де  $u$  – об'єм примітивної комірки.

Здійснимо тогочасне перетворення

$$s_{qf} = h_f + (s_{qf} - h_f), \quad (f=1,2,3,4), \quad (1.3)$$

і знехтуємо квадратичними флуктуаціями. Розкладемо фур'є-образи констант взаємодій при  $q=0$   $J = \sum_q J_{ff'}(qq')$ ,  $K_{ff'} = \sum_q K_{ff'}(qq')$  та  $\Delta$  у ряд

за деформаціями  $e_i, e_j$ , обмежуючись лінійними членами розкладу:

$$J = J^0 + \frac{\partial J}{\partial e_i} e_i = J^0 + \sum_{i=1}^3 y_{1i} e_i + \sum_{j=4}^6 y_{1j} e_j,$$

$$K_{12} = K_{12}^0 + \sum_{i=1}^3 y_{2i} e_i + \sum_{j=4}^6 y_{2j} e_j,$$

$$K_{13} = K_{13}^0 + \sum_{i=1}^3 y_{3i} e_i + \sum_{j=4}^6 y_{3j} e_j,$$

$$K_{14} = K_{14}^0 + \sum_{i=1}^3 y_{4i} e_i + \sum_{j=4}^6 y_{4j} e_j,$$

$$\Delta = \Delta^0 + \sum_{i=1}^3 y_{5i} e_i + \sum_{j=4}^6 y_{5j} e_j. \quad (1.4)$$

В результаті, в наближенні молекулярного поля вихідний гамільтоніан (2.1) має вигляд:

$$H = NH^{(0)} + H_s, \quad (1.5)$$

де

$$\begin{aligned}
 H^{(0)} = & u U_{seed} + \frac{1}{8} J^0 (h_1^2 + h_2^2 + h_3^2 + h_4^2) + \frac{1}{4} K_{12}^0 (h_1 h_2 + h_3 h_4) + \\
 & + \frac{1}{4} K_{13}^0 (h_1 h_3 + h_2 h_4) + \frac{1}{4} K_{14}^0 (h_1 h_4 + h_2 h_3) + \frac{1}{8} \left( \sum_{i=1}^3 y_{1i} e_i + \sum_{j=4}^6 y_{1j} e_j \right) (h_1^2 + h_2^2 + h_3^2 + h_4^2) + \\
 & + \frac{1}{4} \left( \sum_{i=1}^3 y_{2i} e_i + \sum_{j=4}^6 y_{2j} e_j \right) (h_1 h_2 + h_3 h_4) + \frac{1}{4} \left( \sum_{i=1}^3 y_{3i} e_i + \sum_{j=4}^6 y_{3j} e_j \right) (h_1 h_3 + h_2 h_4) + \\
 & + \frac{1}{4} \left( \sum_{i=1}^3 y_{4i} e_i + \sum_{j=4}^6 y_{4j} e_j \right) (h_1 h_4 + h_2 h_3),
 \end{aligned}$$

$$H_s = -\sum_q \left( H_1 \frac{s_{q1}}{2} + H_2 \frac{s_{q2}}{2} + H_3 \frac{s_{q3}}{2} + H_4 \frac{s_{q4}}{2} \right) \quad (1.7)$$

Звідси отримуємо середні значення псевдоспінів в такому вигляді:

$$h_f = th \frac{b}{2} H_f \quad (1.8)$$

Перейдемо тепер до нових змінних

$$\begin{aligned} x_1 &= \frac{1}{4} \left( -\operatorname{th} \frac{b}{2} H_1 - \operatorname{th} \frac{b}{2} H_2 + \operatorname{th} \frac{b}{2} H_3 + \operatorname{th} \frac{b}{2} H_4 \right) \\ x_2 &= \frac{1}{4} \left( -\operatorname{th} \frac{b}{2} H_1 + \operatorname{th} \frac{b}{2} H_2 + \operatorname{th} \frac{b}{2} H_3 - \operatorname{th} \frac{b}{2} H_4 \right) \\ x_3 &= \frac{1}{4} \left( \operatorname{th} \frac{b}{2} H_1 + \operatorname{th} \frac{b}{2} H_2 + \operatorname{th} \frac{b}{2} H_3 + \operatorname{th} \frac{b}{2} H_4 \right) \\ z &= \frac{1}{4} \left( \operatorname{th} \frac{b}{2} H_1 - \operatorname{th} \frac{b}{2} H_2 + \operatorname{th} \frac{b}{2} H_3 - \operatorname{th} \frac{b}{2} H_4 \right) \end{aligned}$$

де самоузгоджені поля  $H_f$  даються виразами:

$$\begin{aligned} H_1 &= (-g_1 - g_2 + g_3 + d), & H_2 &= (-g_1 + g_2 + g_3 - d), \\ H_3 &= (g_1 + g_2 + g_3 + d), & H_4 &= (g_1 - g_2 + g_3 - d), \end{aligned} \quad (1.9)$$

$$g_1 = \left( \frac{J_1}{2} x_1 + m_1 E_1 \right), \quad g_2 = \left( \frac{J_2}{2} x_2 + m_2 E_2 \right),$$

$$g_3 = \left( \frac{J_3}{2} x_3 + m_3 E_3 \right), \quad d = \left( \frac{J_4}{2} z + \Delta \right).$$

Враховуючи розклади (1.4), отримуємо:

$$\begin{aligned} J_{1,2} &= J_{1,2}^0 + \sum_{i=1}^3 \bar{y}_{1,2i} e_i + \sum_{j=4}^6 \bar{y}_{1,2j} e_j, \\ J_{3,4} &= J_{3,4}^0 + \sum_{i=1}^3 \bar{y}_{3,4i} e_i + \sum_{j=4}^6 \bar{y}_{3,4j} e_j, \\ \Delta &= \Delta^0 + \sum_{i=1}^3 y_{5i} e_i + \sum_{j=4}^6 y_{5j} e_j, \end{aligned} \quad (1.10)$$

де  $J_{1,2}^0 = \mathbf{m} J^0 - K_{12}^0 \pm K_{13}^0 + K_{14}^0$ ,

$$J_{3,4}^0 = J^0 \pm K_{12}^0 + K_{13}^0 \pm K_{14}^0,$$

$$\bar{y}_{1,2i,j} = \mathbf{m} y_{1i,j} - y_{2i,j} \pm y_{3i,j} + y_{4i,j},$$

$$\bar{y}_{3,4i,j} = y_{1i,j} \pm y_{2i,j} + y_{3i,j} \pm y_{4i,j},$$

$$\bar{y}_{45} = y_{15} - y_{25} + y_{35} - y_{45}.$$

$$g = \frac{G}{N} = u U_{seed} + u p \sum_{i=1}^3 e_i - 4 \frac{1}{b} \ln 2 - \frac{1}{b} \sum_{f=1}^4 \operatorname{Incosh} \frac{b}{2} H_f + \frac{1}{2} J_1 x_1^2 + \frac{1}{2} J_2 x_2^2 + \frac{1}{2} J_3 x_3^2 + \frac{1}{2} J_4 z^2 \quad (2.1)$$

З умов термодинамічної рівноваги отримуємо, що

$$-p = c_{1i}^{E0} (T) e_1 + c_{i2}^{E0} (T) e_2 + c_{i3}^{E0} (T) e_3 - e_{3i}^0 E_3 - \frac{\bar{y}_{1i}}{2u} x_1^2 - \frac{\bar{y}_{2i}}{2u} x_2^2 - \frac{\bar{y}_{3i}}{2u} x_3^2 - \frac{\bar{y}_{4i}}{2u} z^2 - \frac{2y_{5i}}{u} z,$$

$$P_1 = c_{11}^{e0} E_1 + \frac{2m_1}{u} x_1, \quad P_2 = c_{22}^{e0} E_2 + \frac{2m_2}{u} x_2, \quad (2.2)$$

$$P_3 = e_{31}^0 e_1 + e_{32}^0 e_2 + e_{33}^0 e_3 + e_{35}^0 e_5 + c_{33}^{e0} E_3 + \frac{2m_3}{u} x_3$$

Компоненти статичної ізотермічної діелектричної сприйнятливості RHS для механічно затиснутого кристалу мають такий вигляд:

$$c_{ii}^{Te} (0) = \lim_{E_i \rightarrow 0} \left( \frac{\partial P_i}{\partial E_i} \right)_{e_j} = c_{ii}^{e0} + \frac{m_i^2}{u} b F_{1is} (0) \quad (2.3)$$

Параметри  $x_1$ ,  $x_2$  і  $x_3$  описують дипольне впорядкування псевдоспінів вздовж  $a$ ,  $b$  і  $c$ -осей, відповідно, а параметр  $z$  відповідальний за впорядкування псевдоспінів у параелектричній фазі.

У параелектричній фазі при відсутності зовнішніх електричних полів та механічних напруг середні значення псевдоспінів  $h_1 = -h_2 = h_3 = -h_4 = h$  і  $x_{1p} = x_{2p} = x_{3p} = 0$ , а

$$z_p = \operatorname{th} \frac{b}{2} \left( \frac{J_4}{2} z_p + \Delta \right), \quad (1.11)$$

У сегнетоелектричній фазі при нульових полях  $E_i = 0$  та напругах  $s_j = 0$   $h_1 = h_3 = h_{13}$ ,  $h_2 = h_4 = h_{24}$ . В результаті  $x_{1s} = 0$ ,  $x_{2s} = 0$  і

$$\begin{aligned} x_{3s} &= \frac{1}{2} \left[ \operatorname{th} \frac{b}{2} \left( \frac{J_3}{2} x_{1s} + \frac{J_4}{2} z_s + \Delta \right) + \operatorname{th} \frac{b}{2} \left( \frac{J_3}{2} x_{1s} - \frac{J_4}{2} z_s - \Delta \right) \right], \\ z_s &= \frac{1}{2} \left[ \operatorname{th} \frac{b}{2} \left( \frac{J_3}{2} x_{1s} + \frac{J_4}{2} z_s + \Delta \right) - \operatorname{th} \frac{b}{2} \left( \frac{J_3}{2} x_{1s} - \frac{J_4}{2} z_s - \Delta \right) \right]. \end{aligned}$$

## II. Термодинамічні характеристики RHS

Для отримання діелектричних, п'єзоелектричних і пружних характеристик RHS використаємо електричний термодинамічний потенціал у розрахунку на одну комірку, отриманий у наближенні молекулярного поля:

Тут використані такі позначення:

$$\begin{aligned} F_{11} (0) &= \frac{r_{31} - (r_{31}^2 - r_{32}^2) \frac{bJ_2}{4}}{1 - r_{31} \left( \frac{bJ_1}{4} + \frac{bJ_2}{4} \right) + (r_{31}^2 - r_{32}^2) \frac{bJ_1}{4} \frac{bJ_2}{4}}, \\ F_{12} (0) &= \frac{r_{31} - (r_{31}^2 - r_{32}^2) \frac{bJ_1}{4}}{1 - r_{31} \left( \frac{bJ_1}{4} + \frac{bJ_2}{4} \right) + (r_{31}^2 - r_{32}^2) \frac{bJ_1}{4} \frac{bJ_2}{4}}, \end{aligned}$$

$$F_{13}(0) = \frac{r_{31} - (r_{31}^2 - r_{32}^2) \frac{bJ_4}{4}}{1 - r_{31} \left( \frac{bJ_3}{4} + \frac{bJ_4}{4} \right) + (r_{31}^2 - r_{32}^2) \frac{bJ_3}{4} \frac{bJ_4}{4}}$$

а  $r_{31} = 1 - x_3^2 - z_s^2$ ,  $r_{32} = 2x_3z_s$ .

На основі співвідношень (2.2) отримуємо вирази для ізотермічних коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги  $e_{ij}$  RHS:

$$e_{3i}^T = e_{3i}^0 + \frac{m_3}{v} \frac{b}{2} [\bar{y}_{3i} x_3 F_{13}(0) - (\bar{y}_{4i} z + 2y_{5i}) \bar{F}_{13}(0)],$$

$$e_{35}^T = e_{35}^0 + \frac{m_3}{v} \frac{b}{2} [\bar{y}_{35} x_3 F_{13s}(0) - (\bar{y}_{45} z + 2y_{55}) \bar{F}_{13}(0)],$$

де

$$\bar{F}_{13s}(0) = \frac{r_{32}}{1 - r_{31} \left( \frac{bJ_3}{4} + \frac{bJ_4}{4} \right) + (r_{31}^2 - r_{32}^2) \frac{bJ_3}{4} \frac{bJ_4}{4}}$$

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

Для числового розрахунку залежностей від температури і тисків діелектричних, п'єзоелектричних, пружних і теплових характеристик RHS, які розраховані вище теоретично, необхідні значення наступних параметрів: потенціалів взаємодії  $J^0$ ,  $K_{12}^0$ ,  $K_{13}^0$ ,  $K_{14}^0$  і, відповідно,  $J_1$ ,  $J_2$ ,  $J_3$ ,  $J_4$ ; величини  $\Delta$ ; деформаційних потенціалів  $y_{ij}$ ; ефективних дипольних моментів  $m_i$ ; "затравних" діелектричних сприйнятливостей  $C_{ii}^{e0}$ , коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги  $e_{ij}^0$ , пружних сталей  $C_{ii'}^{E0}$  і  $C_{jj}^{E0}$ .

Для вибору оптимальних параметрів теорії

необхідно використовувати залежність температури переходу  $T_c$  від величини гідростатичного тиску. На жаль, різні автори наводять різні значення для  $T_c$  від 258 К до 265.1 К. Надалі ми будемо "прив'язуватись" до  $T_c(0) = 265$  К [15].

Для визначення перерахованих нижче мікропараметрів використаємо температурні залежності фізичних характеристик RHS, які отримані експериментально, а саме  $P_s(T)$  [10],  $e_{11}^S(0)$ ,  $e_{22}^S(0)$  [16],  $e_{33}^S(0)$  [17], а також залежності значень  $T_c(p)$  [18] від величини гідростатичного тиску.

Об'єм примітивної комірки RHS  $u = 0,842 \cdot 10^{-21}$  см<sup>3</sup>.

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

"Затравні"  $e_{31}^0 = e_{32}^0 = e_{33}^0 = e_{35}^0 = -1 \cdot 10^4 \frac{esu}{cm^2}$ ,

$$c_{11}^{E0} = 32,0 \cdot 10^{10} \frac{dyn}{cm^2}, \quad c_{12}^{E0} = 17,0 \cdot 10^{10} \frac{dyn}{cm^2},$$

$$c_{13}^{E0} = 8,7 \cdot 10^{10} \frac{dyn}{cm^2}, \quad c_{22}^{E0} = 38 \cdot 10^{10} \frac{dyn}{cm^2},$$

$$c_{23}^{E0} = 6,5 \cdot 10^{10} \frac{dyn}{cm^2}, \quad c_{33}^{E0} = 37,4 \cdot 10^{10} \frac{dyn}{cm^2},$$

$$c_{44}^{E0} = 4,9 \cdot 10^{10} \frac{dyn}{cm^2}, \quad c_{55}^{E0} = 5,3 \cdot 10^{10} \frac{dyn}{cm^2},$$

$$c_{66}^{E0} = 12,8 \cdot 10^{10} \frac{dyn}{cm^2}.$$

Тепер зупинимось на отриманих результатах. Проаналізуємо вплив гідростатичного  $p_h = -s_1 = -s_2 = -s_3$ , одновісних  $p_1 = -s_1$ ,  $p_2 = -s_2$  і  $p_3 = -s_3$  тисків на термодинамічні характеристики RHS. Відзначимо, що нам невідомі експериментальні дані залежностей термодинамічних

Таблиця 1

Набір оптимальних параметрів теорії для кристалу RHS

$J^0/k_B$	$K_{12}^0/k_B$	$K_{13}^0/k_B$	$K_{14}^0/k_B$	$\Delta/k_B$	$m_1, 10^{-18}$	$m_2, 10^{-18}$	$m_3, 10^{-18}$	$C_{11}^{e0}$	$C_{22}^{e0}$	$C_{33}^{e0}$
К	К	К	К	К	esu · cm	esu · cm	esu · cm			
394	190	372	433.7	244	3.18	3.65	0.81	0.02	0.02	0.159

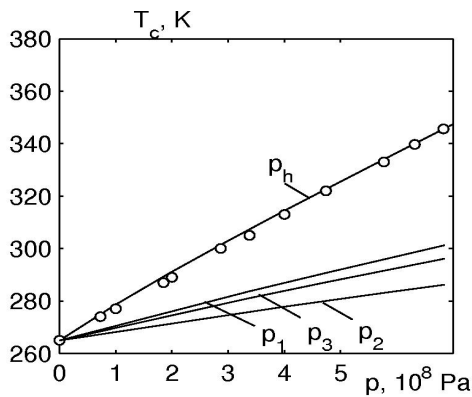
$\bar{Y}_{11}/k_B$	$\bar{Y}_{12}/k_B$	$\bar{Y}_{13}/k_B$	$\bar{Y}_{14}/k_B$	$\bar{Y}_{15}/k_B$	$\bar{Y}_{16}/k_B$	$\bar{Y}_{21}/k_B$	$\bar{Y}_{22}/k_B$	$\bar{Y}_{23}/k_B$	$\bar{Y}_{24}/k_B$	$\bar{Y}_{25}/k_B$	$\bar{Y}_{26}/k_B$
900	900	900	900	900	900	900	900	900	900	900	900

$\bar{Y}_{31}/k_B$	$\bar{Y}_{32}/k_B$	$\bar{Y}_{33}/k_B$	$\bar{Y}_{35}/k_B$	$\bar{Y}_{41}/k_B$	$\bar{Y}_{42}/k_B$	$\bar{Y}_{43}/k_B$	$\bar{Y}_{45}/k_B$	$\bar{Y}_{51}/k_B$	$\bar{Y}_{52}/k_B$	$\bar{Y}_{53}/k_B$	$\bar{Y}_{55}/k_B$
-4950	-4500	-4500	-4500	1080	900	900	900	200	200	200	200

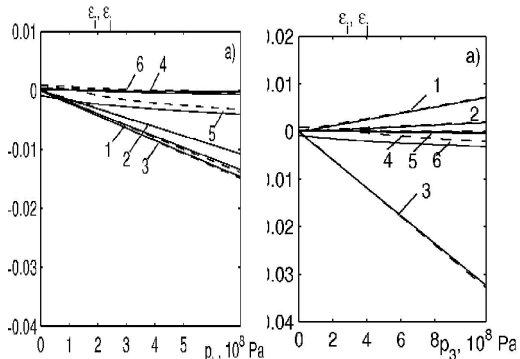
характеристик цих кристалів від тисків  $p_i$ . Тому будемо вважати виконані в даній роботі розрахунки оціночними і після проведення експериментальних вимірювань баричних залежностей термодинамічних характеристик буде проведено уточнення параметрів теорії з метою опису отриманих в майбутньому експериментальних даних.

На рис. 1 наведено залежність температури фазового переходу для кристалу RHS від гідростатичного тиску  $p_h$  і від одновісних тисків  $p_i$ .

Розраховані на основі запропонованих параметрів теорії  $T_c(p)$  добре кількісно описують експериментальні дані роботи [18]. Температура фазового переходу в кристалі RHS збільшується з тиском  $p_h$  зі швидкістю  $\frac{dT_c}{dp} = 120 \text{ К/ГПа}$  [18]; у випадку тиску  $p_1 - 12 \text{ К/ГПа}$ ; у випадку  $p_2 -$



**Рис. 1.** Залежність температури переходу  $T_c$  кристала RHS з сегнетофазу в парафазу від гідростатичного тиску  $p_h$ ,  $\bullet$  [18] і одновісних тисків  $p_1, p_2, p_3$ .



**Рис. 2.** Залежність від гідростатичного тиску  $p_h$  і тиску  $p_3$  деформацій  $e_1 - 1$ ;  $e_2 - 2$ ;  $e_3 - 3$ ;  $e_4 - 4$ ;  $e_5 - 5$ ;  $e_6 - 6$  при  $T=255\text{K}$  (суцільні криві) і  $T=275\text{K}$  (штрихові криві).

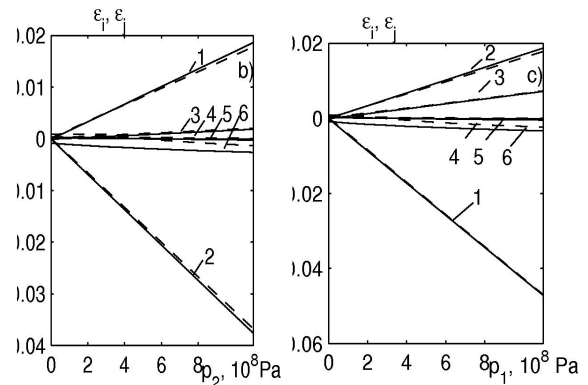
$5,5 \text{ К/ГПа}$ ; у випадку  $p_3 - 3,6 \text{ К/ГПа}$ . Розраховані для RHS  $T_c(p)$  для тисків  $p_i$  є набагато меншими, ніж у випадку прикладання гідростатичного тиску.

Відзначимо, що для  $\text{K}(\text{H}_{0,16}\text{D}_{0,84}\text{PO}_4)$  величина  $\frac{dT_c}{dp} = -30 \text{ К/ГПа}$  у випадку гідростатичного тиску, а

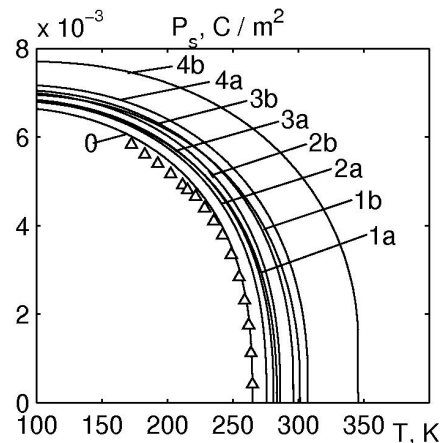
для одновісного тиску  $p = -s_3 \frac{dT_c}{dp} = -125 \text{ К/ГПа}$

[3]. А у кристалі сегнетової солі швидкість зміни температур  $T_{c1}, T_{c2}$  з гідростатичним тиском значно більша, ніж при одновісному тиску [1].

На рис. 2, 3 наведені залежності деформацій  $e_i$  і  $e_j$  при  $T = 255 \text{ К}$  та  $T = 275 \text{ К}$  від гідростатичного  $p_h$  і одновісних  $p_3$  тисків, які призводять до



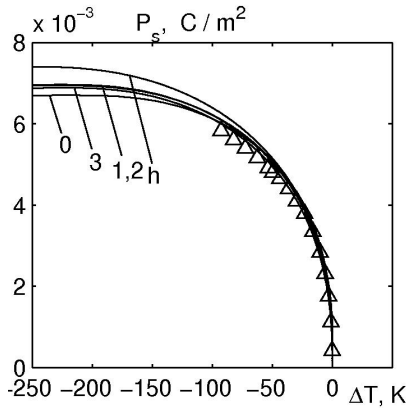
**Рис. 3.** Залежність від тиску  $p_2$  і тиску  $p_1$  деформацій  $e_1 - 1$ ;  $e_2 - 2$ ;  $e_3 - 3$ ;  $e_4 - 4$ ;  $e_5 - 5$ ;  $e_6 - 6$  при  $T=255\text{K}$  (суцільні криві) і  $T=275\text{K}$  (штрихові криві). тисків  $p_1, p_2, p_3$ .



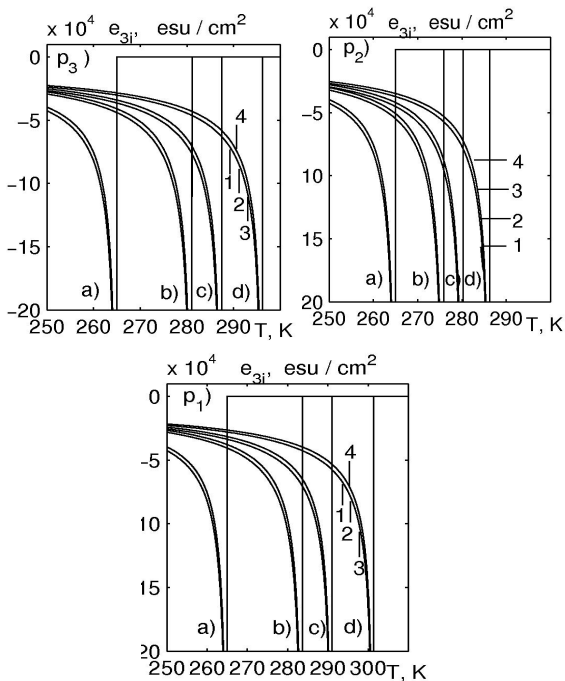
**Рис. 4.** Температурні залежності спонтанної поляризації кристала RHS при відсутності тиску - 0,  $\Delta$  [10]; при різних тисках величиною  $0,336 \text{ ГПа}$  - а) та  $0,479 \text{ ГПа}$  - б):  $p_1 - 1, p_2 - 2, p_3 - 3$  і  $p_h - 4$ .

незначної зміни деформацій  $e_j$ .

При прикладанні до кристалу гідростатичного тиску деформації  $e_i$  є від'ємними і зростають за абсолютним значенням. У випадку одновісного тиску  $p_3$  деформація  $e_3$  є від'ємною, а деформації  $e_1$  і  $e_2$  – додатніми. При прикладанні до кристалу тиску  $p_2$  деформація  $e_2$  є від'ємною і зростає за абсолютним значенням, а деформації  $e_1$  і  $e_3$  –



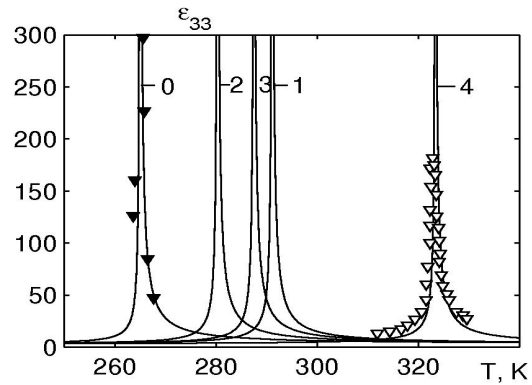
**Рис. 5.** Залежності спонтанної поляризації кристала RHS від  $\Delta T = T - T_c$  при відсутності тиску – 0,  $\Delta$  [10]; при різних тисках величиною 0.336 ГПа:  $p_1$  – 1,  $p_2$  – 2,  $p_3$  – 3 і  $p_h$  – 4.



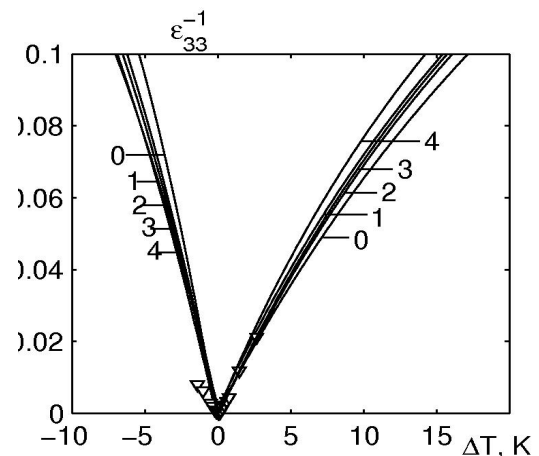
**Рис. 6.** Температурні залежності коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги  $e_{31}$ –1,  $e_{32}$ –2,  $e_{33}$ –3,  $e_{35}$ –4 кристала RHS при одновісних тисках  $p_i$ , ГПа: 0 – а), 0.336 – б); 0.479 – в); 0.685 – д).

додатніми. У випадку одновісного тиску  $p_1$  деформація  $e_1$  є від'ємною, а деформації  $e_2$  і  $e_3$  – додатніми.

На рис. 4 зображені температурні залежності спонтанної поляризації  $P_s$  кристала RHS при відсутності тиску, при різних значеннях гідростатичного і одновісних тисків, а на рис. 5 – для порівняння залежності спонтанної поляризації від  $\Delta T = T - T_c$  при відсутності тиску і при значенні 0,3 ГПа гідростатичного та одновісних тисків. Збільшення  $p_h$  та  $p_i$  призводить до збільшення величини  $P_s$  у всьому температурному діапазоні, причому у випадку прикладання  $p_h$  цей ефект



**Рис. 7.** Температурні залежності діелектричної проникності  $\epsilon_{33}$  кристала RHS при відсутності тиску – 0,  $\nabla$  [17]; при різних тисках величиною 0.336 ГПа:  $p_1$  – 1,  $p_2$  – 2,  $p_3$  – 3 і  $p_h$  – 4,  $\nabla$  [18].



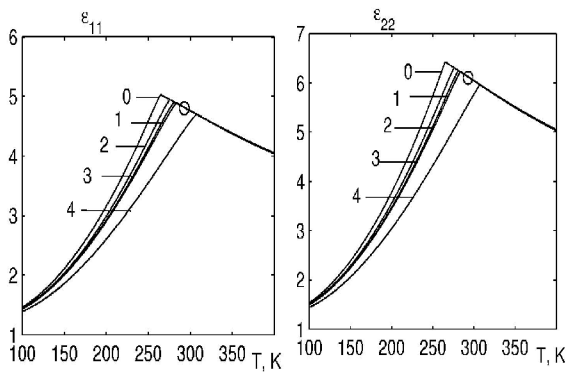
**Рис. 8.** Залежності оберненої діелектричної проникності  $\epsilon_{33}$  кристала RHS від  $\Delta T = T - T_c$  при відсутності тиску – 0; при різних тисках величиною 0.336 ГПа:  $p_1$  – 1,  $p_2$  – 2,  $p_3$  – 3 і  $p_h$  – 4,  $\nabla$  [18].

значно суттєвіший. Зростання  $p_h$  та  $p_i$  веде до зміни характеру фазового переходу. Якщо при відсутності тиску кристала RHS властивий перехід другого роду, то наявності  $p_h$  та  $p_i$  перехід стає переходом першого роду, а при їх рості першорідність посилюється.

Температурні залежності коефіцієнтів п'єзоелектричних напруг  $e_{3i}$  і  $e_{35}$  кристала RHS при  $p = 0$  і різних значеннях одновісних тисків  $p_i$  наведені на рис. 6.

Температурні залежності поздовжньої статичної діелектричної проникності кристала RHS при тисках  $p_1, p_2, p_3$  і  $p_h$  величиною 0,336 ГПа наведені на рис. 7, а на 8 – залежності оберненої діелектричної проникності  $\epsilon_{33}^{-1}$  від  $\Delta T = T - T_c$  при відсутності тиску та при прикладанні гідростатичного тиску  $p_h$  і одновісних тисків  $p_i$ . При збільшенні тисків в сегнетоелектричній фазі діелектричні проникності  $\epsilon_{33}$  збільшуються, а в парафазі - зменшуються, причому вплив гідростатичного тиску  $p_h$  сильніший, ніж тисків  $p_i$ .

На рис. 9 зображені температурні залежності  $\epsilon_{11}(0, T, p)$  та  $\epsilon_{22}(0, T, p)$  кристала RHS при тисках  $p_1, p_2, p_3$  і  $p_h$  величиною 0,336 ГПа. Збільшення



**Рис. 9.** Температурні залежності діелектричних проникностей  $\epsilon_{11}$  і  $\epsilon_{22}$  кристала RHS при відсутності тиску – 0,  $\bullet$  [16]; при різних тисках величиною 0,336 ГПа:  $p_1$  – 1,  $p_2$  – 2,  $p_3$  – 3 і  $p_h$  – 4.

тисків призводить до зменшення значень  $\epsilon_{22}(0, T, p)$  та  $\epsilon_{22}(0, T, p)$ .

## Висновки

В даній роботі в рамках модифікованої чотирипідграткової моделі  $\text{RbHSO}_4$  з врахування в сегнетоелектричній фазі п'єзоелектричного зв'язку з деформаціями  $e_i, e_j$  в наближенні молекулярного поля розраховано поляризацію, компоненти статичної діелектричної проникності механічно затиснутого і вільного кристалів, п'єзоелектричні характеристики. Досліджено вплив гідростатичного тиску  $p_h$  та одновісних тисків  $p_i$  на фазовий перехід та ці фізичні характеристики кристала.

Встановлено, що при прикладанні тиску  $p_h$  та одновісних тисків  $p_i$  змінюються деформації  $e_i, e_j$ , що призводить до зростання температури переходу і всіх інших характеристик кристала RHS, причому вплив тиску  $p_h$  значно помітніший. Виявлено, що при збільшенні  $p_h$  та  $p_i$  змінюється характер фазового переходу. Якщо при відсутності тиску кристала RHS властивий перехід другого роду, то наявності  $p_h$  та  $p_i$  перехід стає переходом першого роду, а при їх рості першорідність посилюється. Показано, що при належному виборі мікропараметрів отримано добрий кількісний опис відповідних експериментальних даних кристала RHS.

**Зачек І.Р.** - доктор 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, науковий співробітник інституту фізики конденсованих систем НАН України.

**Каркульовська М.С.** - кандидат фізико-математичних наук, асистент кафедри фізики Національного університету "Львівська політехніка.

- [1] І.В. Стасюк, Р.Р. Левицький, А.П. Моїна, О.Г. Сливка, О.Г. Величко, Польові та деформаційні ефекти у складних сегнетоактивних сполуках (Ужгород, Гражда, 2009).
- [2] Р.Р. Левицький, І.Р. Зачек, А.С. Вдович, І.В. Стасюк, ЖФД 17(4), 4703 (2013).
- [3] I.V. Stasyuk, R.R. Levitskii, A.P. Moyna, A.S. Duda, M.O. Romanyuk, V.J. Stadnyk, Y.V. Shcherbina, J. Phys. Stud. 3(4), 502 (1999).
- [4] Р.Р. Левицький, І.Р. Зачек, А.С. Вдович, ЖФД 16(4), 4702 (2012).
- [5] I. Zachek, R. Levitskii, A. Vdovych, Ferroelectrics 444, 67 (2013).
- [6] E. Nakamura, H. Kajikawa J. Phys. Soc. Jap. 44, 519 (1978).

- [7] Д.Х. Блат, В.И. Зиненко, ФТТ 18, 3599 (1976).
- [8] Р.Р. Левицький, И.Р. Зачек, В.И. Вараницкий, ФТТ 22, 2750 (1980).
- [9] W. Paprotny, J. Grigas, R.R. Levitsky, I.V. Kutny, V.S. Krasikov, Ferroelectrics 61, 19 (1984).
- [10] Н. Kajikawa, Т. Ozaki, Е. Nakamura, J. Phys. Soc. Jap. 43, 937 (1977).
- [11] Е. Nakamura, Н. Kajikawa, Т. Ozaki, J. Phys. Soc. Jap. 42, 1427 (1977).
- [12] Н. Флеров, И.М. Искорнев, ФТТ 18, 3666 (1976).
- [13] I. Stasyuk, O. Velychko, Ferroelectrics, 316, 51 (2005).
- [14] Р.Р. Левицький, И.Р. Зачек, А.С. Вдович, ЖФД 16(1.2), 1704 (2012).
- [15] Й. Григас, И.Р. Зачек, В.С. Красиков, И.В. Кутный, Р.Р. Левицкий, В. Папротный, Литов. физич. сбор. 24, 33 (1984).
- [16] М.П. Зайцева, Л.А. Шабанова, Л.И. Жеребцова, ФТТ 21, 2308 (1979).
- [17] R. Pepinsky, K. Vedam, Phys. Rev. 117, 1502 (1960).
- [18] K. Gesi, K. Ozawa, J. Phys. Soc. Jap. 38, 457 (1975).

I.R. Zachek<sup>1</sup>, R.R. Levitsky<sup>2</sup>, A.S. Vdovych<sup>2</sup>, M.C. Karkuljevska<sup>1</sup>

## **Influence of External Pressures of Different Symmetry on the Phase Transitions and Thermodynamic of the RbHSO<sub>4</sub> Ferroelectrics**

<sup>1</sup>*Lviv Polytechnic National University 12 Bandery Street, 79013, Lviv, Ukraine*

<sup>2</sup>*Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine,  
1 Svientsitskii Street, 79011, Lviv, Ukraine*

We use the four-sublattice model of the RbHSO<sub>4</sub> crystal modified by taking into account the piezoelectric coupling to the strains  $e_i$ ,  $e_j$ . Within the mean field approximation we calculate the components of the polarization vector and static dielectric permittivity tensor of mechanically clamped and free crystals, as well as their piezoelectric characteristics. We study the influence of hydrostatic pressure  $p_h$  and uniaxial stresses  $p_i$  on the phase transition and physical characteristics of the crystal. A good quantitative description of the experimental data is obtained.

**Keywords:** ferroelectrics, transition temperature, dielectric permittivity, piezomodule, hydrostatic pressure, uniaxial stress.