А.С. ВДОВИЧ,[1] І.Р. ЗАЧЕК,[2] Р.Р. ЛЕВИЦЬКИЙ[1]

[1] Інститут фізики конденсованих систем НАН України
(Вул. Свєнціцького, 1, Львів 79011)

[2] Національний університет "Львівська політехніка"
(Вул. Бандери, 12, Львів 79013; e-mail: zachek_i@ukr.net)

УДК 539

ВПЛИВ НАПРУГ σ_5, σ_6 І ЕЛЕКТРИЧНОГО ПОЛЯ E_1 НА ТЕРМОДИНАМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕГНЕТОАКТИВНИХ МАТЕРІАЛІВ GPI

Для дослідження ефектів, що виникають під дією зовнішніх зсувних напруг σ_5, σ_6 і електричного поля E_1, використано модифіковану модель кристала GPI шляхом врахування п'єзоелектричного зв'язку структурних елементів, які впорядковуються, з деформаціями ε_j. В наближенні двочастинкового кластера розраховано вектори поляризації та компоненти тензора статичної діелектричної проникності механічно затиснутого кристала, їх п'єзоелектричні та теплові характеристики. Досліджено одночасну дію напруги σ_5 і поля E_1, а також напруги σ_6 і поля E_1 на фазовий перехід та фізичні характеристики кристала.

Ключові слова: сегнетоелектрики, фазовий перехід, діелектрична проникність, п'єзомодулі, зсувна напруга.

1. Вступ

Вивчення ефектів, які виникають при дії механічних напруг і зовнішнього електричного поля, є однією з актуальних проблем фізики сегнетоактивних сполук, зокрема для кристала фосфіту гліцину (glicinium phosphite – GPI), що належить до сегнетоактивних матеріалів з водневими зв'язками [1].

Експериментальне дослідження впливу поперечного електричного поля E_1 на діелектричну проникність ε_{33} кристала GPI виконане авторами робіт [2, 3]. Було показано, що під впливом поля E_1 має місце пониження температури сегнетоелектричного фазового переходу.

Модель деформованого кристала GPI на основі протонної моделі [3] було створено в роботі [5], яка враховує п'єзоелектричний зв'язок протонної і ґраткової підсистем. На основі цієї моделі в роботі [6] було досліджено вплив поперечних електричних полів E_1 і E_3 на діелектричні і п'єзоелектричні властивості GPI. Було кількісно правильно описано згадані вище експериментальні дані [3] для температурної залежності ε_{33} за наявності поля E_3. Було виявлено, що вплив поля E_1 якісно подібний до впливу поля E_3, але на порядок слабший.

В роботі [7] модифіковано модель GPI [5] на випадок прикладання зсувних напруг σ_4, σ_5 і σ_6 до кристала GPI при відсутності електричного поля. Було отримано, що під впливом зсувних напруг σ_4 або σ_6 в сегнетофазі виникають компоненти спонтанної поляризації вздовж осей OX і OZ, а поперечні проникності ε_{11} і ε_{33} прямують до безмежності в точці T_c. При цьому вплив напруги σ_4 якісно подібний до впливу σ_6.

В даній роботі на основі запропонованої моделі деформованого кристала GPI, яка є модифікацією моделі [4], досліджено спільну дію електричного поля E_1 і напруг σ_5 і σ_6 на фазовий перехід, термодинамічні та статичні діелектричні характеристики цього типу кристалів.

2. Гамільтоніан моделі

Розглянемо систему протонів у GPI, що рухаються на O–H ... O зв'язках, що утворюють зигзагоподібні ланцюги вздовж c-осі кристала. Припишемо протонам на зв'язках дипольні моменти $\mathbf{d}_{qf}(f = 1, ..., 4)$. У сегнетоелектричній фазі дипольні моменти взаємно компенсуються ($\mathbf{d}_{q1}$ з $\mathbf{d}_{q3}$, $\mathbf{d}_{q2}$ з $\mathbf{d}_{q4}$) у напрямках Z та X, і одночасно додаються у напрямку Y, породжуючи спонтанну поляризацію. Вектори $\mathbf{d}_{qf}$ орієнтовані під певними кутами до кристалографічних осей і мають поздовжню

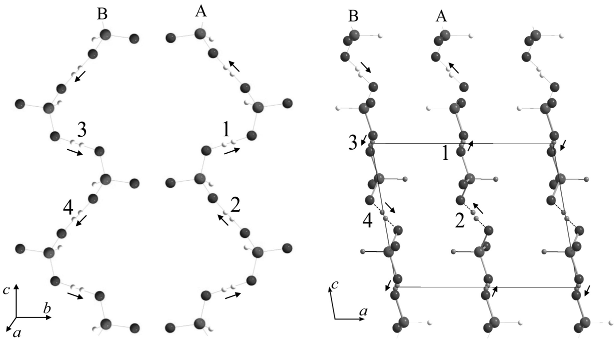

Рис. 1. Орієнтації векторів $\mathbf{d}_{qf}$ у примітивній комірці R_s у сегнетоелектричній фазі

і поперечну компоненти по відношенню до b-осі (рис. 1).

Гамільтоніан протонної системи GPI складається із "затравної" і псевдоспінової частин. "Затравна" енергія $U_{\rm seed}$ відповідає ґратці важких іонів і явно не залежить від конфігурації протонної підсистеми. Псевдоспінова частина враховує короткосяжні $\hat{H}_{\rm short}$ і далекосяжні $\hat{H}_{\rm MF}$ взаємодії протонів поблизу тетраедрів HPO_3, а також ефективну взаємодію з електричними полями E_1, E_2 і E_3. Отже,

$$\hat{H} = NU_{\rm seed} + \hat{H}_{\rm short} + \hat{H}_{\rm MF} + \hat{H}_E, \qquad (1)$$

де N – загальна кількість примітивних комірок ґратки Браве.

$U_{\rm seed}$ – 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 ε_j $(j = 1, 2, 3, 4, 5, 6)$. Параметри $c_{jj}^{E0}(T)$, e_{ij}^0, $\chi_{ij}^{\varepsilon 0}$ – т.зв. затравні пружні сталі коефіцієнти п'єзоелектричної напруги та діелектричні сприйнятливості, v – об'єм примітивної комірки:

$$U_{\rm seed} = v\Bigg(\frac{1}{2}\sum_{i,i'=1}^{3} c_{ii'}^{E0}(T)\varepsilon_i\varepsilon_{i'} + \sum_{i=1}^{3} c_{i5}^{E0}(T)\varepsilon_i\varepsilon_5 + \\ + \frac{1}{2}c_{44}^{E0}(T)\varepsilon_4^2 + \frac{1}{2}c_{66}^{E0}(T)\varepsilon_6^2 + c_{46}^{E0}(T)\varepsilon_4\varepsilon_6 - \\ - \sum_{i=1}^{3} e_{2i}^0\varepsilon_i E_2 - e_{25}^0\varepsilon_5 E_2 - e_{14}^0\varepsilon_4 E_1 - \\ - e_{16}^0\varepsilon_6 E_1 - e_{34}^0\varepsilon_4 E_3 - e_{36}^0\varepsilon_6 E_3 - \\ - \frac{1}{2}\chi_{11}^{\varepsilon 0}E_1^2 - \frac{1}{2}\chi_{22}^{\varepsilon 0}E_2^2 - \frac{1}{2}\chi_{33}^{\varepsilon 0}E_3^2 - \chi_{31}^{\varepsilon 0}E_3E_1\Bigg). \qquad (2)$$

$$\hat{H}_{\rm short} = -2\sum_{qq'}\left(w_1\frac{\sigma_{q1}}{2}\frac{\sigma_{q2}}{2} + w_2\frac{\sigma_{q3}}{2}\frac{\sigma_{q4}}{2}\right) \times \\ \times \left(\delta_{\mathbf{R}_q\mathbf{R}_{q'}} + \delta_{\mathbf{R}_q+\mathbf{R_c},\mathbf{R}_{q'}}\right). \qquad (3)$$

У (3) σ_{qf} – z-компонента оператора псевдоспіна, який знаходиться в q-й комірці на f-му зв'язку $(f = 1, 2, 3, 4)$. Перший символ Кронекера відповідає взаємодії протонів у ланцюжках поблизу тетраедрів HPO_3 типу "I", а другий – поблизу тетраедрів типу "II", $\mathbf{R_c}$ – радіус-вектор ґратки вздовж c-осі. Внески у конфігураційну енергію від взаємодії між протонами навколо тетраедрів різних типів, як і середні значення псевдоспінів $\langle\sigma_{qf}\rangle$, що відносяться до тетраедрів різних типів, є однаковими. Величини w_1, w_2, які описують короткосяжні взаємодії протонів у ланцюжках, розкладаємо в ряд за деформаціями ε_j, обмежуючись лінійними доданками:

$$w_{1,2} = w^0 + \sum_l \delta_l\varepsilon_l \pm \delta_4\varepsilon_4 \pm \delta_6\varepsilon_6 \quad (l = 1, 2, 3, 5). \quad (4)$$

Гамільтоніан середнього поля $\hat{H}_{\rm MF}$ за далекосяжними диполь-дипольними взаємодіями та непрямими (через коливання ґратки) міжпротонними взаємодіями $\hat{H}_{\rm MF}$, враховуючи розклад фур'є-образів констант взаємодій $J_{ff'} = \sum_{q'} J_{ff'}(qq')$ при $\mathbf{q} = 0$, у ряд за деформаціями ε_j, обмежуючись лінійними членами розкладу:

$$J_{\frac{11}{33}} = J_{11}^0 + \sum_l \psi_{11l}\varepsilon_l \pm \psi_{114}\varepsilon_4 \pm \psi_{116}\varepsilon_6,$$

$$J_{\frac{13}{24}} = J_{\frac{13}{24}}^0 + \sum_l \psi_{\frac{13l}{24l}}\varepsilon_l + \psi_{\frac{134}{244}}\varepsilon_4 + \psi_{\frac{136}{246}}\varepsilon_6,$$

$$J_{\frac{12}{34}} = J_{12}^0 + \sum_l \psi_{12l}\varepsilon_l \pm \psi_{124}\varepsilon_4 \pm \psi_{126}\varepsilon_6,$$

$$J_{\frac{14}{23}} = J_{14}^0 + \sum_l \psi_{14l}\varepsilon_l \pm \psi_{144}\varepsilon_4 \pm \psi_{146}\varepsilon_6,$$

$$J_{\frac{22}{44}} = J_{22}^0 + \sum_l \psi_{22l}\varepsilon_l \pm \psi_{224}\varepsilon_4 \pm \psi_{226}\varepsilon_6,$$

отримуємо у такому вигляді:

$$\hat{H}_{\rm MF} = NH^0 + \hat{H}_s, \qquad (5)$$

де

$$H^0 = \frac{1}{8}J_{11}(\eta_1^2 + \eta_3^2) + \frac{1}{8}J_{22}(\eta_2^2 + \eta_4^2) +$$

$$+\frac{1}{4}J_{13}\eta_1\eta + J_{24}\eta_2\eta_4 + \frac{1}{4}J_{12}(\eta_1\eta_2+\eta_3\eta_4) +$$

$$+\frac{1}{4}J_{14}(\eta_1\eta_4+\eta_2\eta_3) \tag{6}$$

$$\hat{H}_s = -\sum_q \left(\mathcal{H}_1\frac{\sigma_{q1}}{2} + \mathcal{H}_2\frac{\sigma_{q2}}{2} + \mathcal{H}_3\frac{\sigma_{q3}}{2} + \mathcal{H}_4\frac{\sigma_{q4}}{2}\right). \tag{7}$$

У (7) використані такі позначення:

$$\mathcal{H}_f = \sum_{f'=1}^{4}\frac{1}{2}J_{ff'}\eta_{f'} \quad (f = 1\text{–}4).$$

Четвертий доданок в (1) $\hat{H}_E$ описує взаємодію псевдоспінів з електричними полями:

$$\hat{H}_E = \sum_{f=1}^{4} H_{Ef}\frac{\sigma_{qf}}{2}, \tag{8}$$

$$H_{E1,3} = \pm\mu_{13}^x E_1 + \mu_{13}^y E_2 \pm \mu_{13}^z E_3,$$

$$H_{E2,4} = \mp\mu_{24}^x E_1 - \mu_{24}^y E_2 \pm \mu_{24}^z E_3,$$

де $\mu_{13}^{x,y,z} = \mu_1^{x,y,z} = \mu_3^{x,y,z}$, $\mu_{24}^{x,y,z} = \mu_2^{x,y,z} = \mu_4^{x,y,z}$ – ефективні дипольні моменти в розрахунку на один псевдоспін.

При розрахунку термодинамічних і динамічних характеристик сегнетоактивних сполук типу GPI використаємо наближення двочастинкового кластера (НДК). В цьому наближенні термодинамічний потенціал GPI при прикладанні зсувних напруг $\sigma_{5,6}$ має такий вигляд:

$$G = NU_{\text{seed}} + NH^0 - Nv\sum_{j=5}^{6}\sigma_j\varepsilon_j -$$

$$- k_{\mathrm{B}}T\sum_q \left[2\ln \mathrm{Sp}\, e^{-\beta\hat{H}_q^{(2)}} - \sum_{f=1}^{4}\ln \mathrm{Sp}\, e^{-\beta\hat{H}_{qf}^{(1)}}\right], \tag{9}$$

де $\hat{H}_q^{(2)}$, $\hat{H}_{qf}^{(1)}$ – двочастинкові і одночастинкові гамільтоніани, що задаються такими виразами:

$$\hat{H}_q^{(2)} = -2\left(w_1\frac{\sigma_{q1}}{2}\frac{\sigma_{q2}}{2} + w_2\frac{\sigma_{q3}}{2}\frac{\sigma_{q4}}{2}\right) - \sum_{f=1}^{4}\frac{y_f}{\beta}\frac{\sigma_{qf}}{2}, \tag{10}$$

$$\hat{H}_{qf}^{(1)} = -\frac{\bar{y}_f}{\beta}\frac{\sigma_{qf}}{2}, \tag{11}$$

де використані такі позначення:

$$y_f = \beta(\Delta_1 + \mathcal{H}_f + H_{Ef}), \quad \bar{y}_f = \beta\Delta_f + y_f.$$

Тут Δ_f – ефективні поля, створені сусідніми зв'язками поза границями кластера. У кластерному наближенні поля Δ_f визначаються з умови самоузгодження:

$$\frac{\mathrm{Sp}\,\sigma_{qf}e^{-\beta\hat{H}_q^{(2)}}}{\mathrm{Sp}\, e^{-\beta\hat{H}_q^{(2)}}} = \frac{\mathrm{Sp}\,\sigma_{qf}e^{-\beta\hat{H}_{qf}^{(1)}}}{\mathrm{Sp}\, e^{-\beta\hat{H}_{qf}^{(1)}}}. \tag{12}$$

Тоді на основі (12) отримуємо вирази для середніх значень псевдоспіна $\langle\sigma_{qf}\rangle$ з двочастинковим або одночастинковим гамільтоніаном. Виключаючи параметри Δ_f, знаходимо такі співвідношення:

$$\eta_{\frac{1}{3}} = \frac{1}{D}\Big[\sinh n_1 \pm \sinh n_2 + a^2\sinh n_3 \pm$$

$$\pm a^2\sinh n_4 + aa_{46}\sinh n_5 + \frac{a}{a_{46}}\sinh n_6 \mp$$

$$\mp aa_{46}\sinh n_7 \pm \frac{a}{a_{46}}\sinh n_8\Big],$$

$$\eta_{\frac{2}{4}} = \frac{1}{D}\Big[\sinh n_1 \pm \sinh n_2 - a^2\sinh n_3 \mp$$

$$\mp a^2\sinh n_4 \mp aa_{46}\sinh n_5 \pm \frac{a}{a_{46}}\sinh n_6 +$$

$$+ aa_{46}\sinh n_7 + \frac{a}{a_{46}}\sinh n_8\Big],$$

$$D = \cosh n_1 + \cosh n_2 + a^2\cosh n_3 +$$

$$+ a^2\cosh n_4 + aa_{46}\cosh n_5 + \frac{a}{a_{46}}\cosh n_6 +$$

$$+ aa_{46}\cosh n_7 + \frac{a}{a_{46}}\cosh n_8,$$

де

$$a = \exp\left[-\beta\left(w^0 + \sum_{l=1}^{3}\delta_i\varepsilon_i\right)\right],$$

$$a_{46} = \exp\left[-\beta\left(\delta_4\varepsilon_4 + \delta_6\varepsilon_6\right)\right],$$

$$n_1 = \frac{1}{2}(y_1 + y_2 + y_3 + y_4),$$

$$n_2 = \frac{1}{2}(y_1 + y_2 - y_3 - y_4),$$

$$n_3 = \frac{1}{2}(y_1 - y_2 + y_3 - y_4),$$

$$n_4 = \frac{1}{2}(y_1 - y_2 - y_3 + y_4),$$

$$n_5 = \frac{1}{2}(y_1 - y_2 + y_3 + y_4),$$

$$n_6 = \frac{1}{2}(y_1 + y_2 + y_3 - y_4),$$

$$n_7 = \frac{1}{2}(-y_1 + y_2 + y_3 + y_4),$$

$$n_8 = \frac{1}{2}(y_1 + y_2 - y_3 + y_4),$$

$$y_f = \frac{1}{2}\ln\frac{1+\eta_f}{1-\eta_f} + \frac{\beta}{2}H_f + \frac{\beta}{2}\boldsymbol{\mu}_f\mathbf{E}.$$

3. Термодинамічні характеристики GPI

Для отримання діелектричних, п'єзоелектричних і пружних характеристик GPI знайдемо на основі (9) термодинамічний потенціал у розрахунку на одну комірку:

$$g = \frac{G}{N} = U_{\text{seed}} + H^0 - 2\left(w^0 + \sum_l \delta_l\varepsilon_l\right) +$$
$$+ 2k_\text{B}T\ln 2 - N\upsilon\sum_{j=5}^{6}\sigma_j\varepsilon_j - \frac{1}{2}k_\text{B}T\sum_{f=1}^{4}\ln\left(1-\eta_f^2\right) -$$
$$- 2k_\text{B}T\ln D, \quad l = 1,2,3,5. \tag{13}$$

Упохіднюючи термодинамічний потенціал за полями E_i, отримуємо вирази для поляризацій P_i

$$P_1 = e^0_{14}\varepsilon_4 + e^0_{16}\varepsilon_6 + \chi^{\varepsilon0}_{11}E_1 +$$
$$+ \frac{1}{2\upsilon}[\mu^x_{13}(\eta_1 - \eta_3) - \mu^x_{24}(\eta_2 - \eta_4)], \tag{14}$$

$$P_2 = e^0_{21}\varepsilon_1 + e^0_{22}\varepsilon_2 + e^0_{23}\varepsilon_3 + e^0_{25}\varepsilon_5 + \chi^{\varepsilon0}_{22}E_2 +$$
$$+ \frac{1}{2\upsilon}[\mu^y_{13}(\eta_1 + \eta_3) - \mu^y_{24}(\eta_2 + \eta_4)], \tag{15}$$

$$P_3 = e^0_{34}\varepsilon_4 + e^0_{66}\varepsilon_6 + \chi^{\varepsilon0}_{33}E_3 +$$
$$+ \frac{1}{2\upsilon}[\mu^z_{13}(\eta_1 - \eta_3) + \mu^z_{24}(\eta_2 - \eta_4)]. \tag{16}$$

Статичні ізотермічні діелектричні сприйнятливості GPI вздовж осей для механічно затиснутого кристала мають такий вигляд:

$$\chi^\varepsilon_{11} = \chi^{\varepsilon0}_{11} +$$
$$+ \frac{1}{2\upsilon}\left[\mu^x_{13}(\dot\eta_{1E_1} - \dot\eta_{3E_1}) - \mu^x_{24}(\dot\eta_{2E_1} - \dot\eta_{4E_1})\right], \tag{17}$$

$$\chi^\varepsilon_{22} = \chi^{\varepsilon0}_{22} +$$
$$+ \frac{1}{2\upsilon}\left[\mu^y_{13}(\dot\eta_{1E_2} + \dot\eta_{3E_2}) - \mu^y_{24}(\dot\eta_{2E_2} + \dot\eta_{4E_2})\right], \tag{18}$$

$$\chi^\varepsilon_{33} = \chi^{\varepsilon0}_{33} +$$
$$+ \frac{1}{2\upsilon}\left[\mu^z_{13}(\dot\eta_{1E_3} - \dot\eta_{3E_3}) + \mu^z_{24}(\dot\eta_{2E_3} - \dot\eta_{4E_3})\right]. \tag{19}$$

А $\dot\eta_{1E}$, $\dot\eta_{3E}$, $\dot\eta_{2E}$,$\dot\eta_{4E}$ є розв'язками такої системи рівнянь:

$$\begin{pmatrix} 2D - \varkappa_{11} & -\varkappa_{12} & -\varkappa_{13} & -\varkappa_{14} \\ -\varkappa_{21} & 2D - \varkappa_{22} & -\varkappa_{23} & -\varkappa_{24} \\ -\varkappa_{31} & -\varkappa_{32} & 2D - \varkappa_{33} & -\varkappa_{34} \\ -\varkappa_{41} & -\varkappa_{42} & -\varkappa_{43} & 2D - \varkappa_{44} \end{pmatrix} \times$$
$$\times \begin{pmatrix} \dot\eta_{1E_\alpha} \\ \dot\eta_{2E_\alpha} \\ \dot\eta_{3E_\alpha} \\ \dot\eta_{4E_\alpha} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varkappa_1^{\chi\alpha} \\ \varkappa_2^{\chi\alpha} \\ \varkappa_3^{\chi\alpha} \\ \varkappa_4^{\chi\alpha} \end{pmatrix}. \tag{20}$$

Тут використані такі позначення:

$$\varkappa_{f1} = \varkappa_{f11}(\varphi_1^+ + \beta\bar\nu_1^+) + \varkappa_{f12}(\beta\nu_2^+ + \beta\bar\nu_2^+) +$$
$$+ \varkappa_{f13}(\varphi_1^- + \beta\bar\nu_1^-) + \varkappa_{f14}\beta(\nu_2^- + \beta\bar\nu_2^-);$$
$$\varkappa_{f2} = \varkappa_{f12}(\varphi_2^+ + \beta\bar\nu_3^+) + \varkappa_{f11}(\beta\nu_2^+ + \beta\bar\nu_2^-) +$$
$$+ \varkappa_{f14}(\varphi_2^- + \beta\bar\nu_3^-) + \varkappa_{f13}(\beta\nu_2^- + \beta\bar\nu_2^+),$$
$$\varkappa_{f3} = \varkappa_{f11}(\varphi_3^+ - \beta\bar\nu_1^-) + \varkappa_{f12}(\beta\nu_2^+ - \beta\bar\nu_2^+) -$$
$$- \varkappa_{f13}(\varphi_3^- - \beta\bar\nu_1^+) - \varkappa_{f14}(\beta\nu_2^- - \beta\bar\nu_2^-),$$
$$\varkappa_{f4} = \varkappa_{f12}(\varphi_4^+ - \beta\bar\nu_3^-) + \varkappa_{f11}(\beta\nu_2^+ - \beta\bar\nu_2^-) -$$
$$- \varkappa_{f14}(\varphi_4^- - \beta\bar\nu_3^+) - \varkappa_{f13}(\beta\nu_2^- - \beta\bar\nu_2^+),$$
$$\varkappa_f^{\chi x} = \varkappa_{f13}\beta\mu^x_{13} + \varkappa_{f15}\beta\mu^x_{24}, \varkappa_f^{\chi y} =$$
$$= \varkappa_{f11}\beta\mu^y_{13} + \varkappa_{f12}\beta\mu^y_{24}, \varkappa_f^{\chi z} =$$
$$= \varkappa_{f13}\beta\mu^z_{13} + \varkappa_{f14}\beta\mu^z_{24},$$
$$\varphi^\pm_{1,3} = \frac{1}{1-\eta^2_{1,3}} + \beta\nu_1^\pm,$$

$$\varphi^{\pm}_{2,4} = \frac{1}{1-\eta^2_{2,4}} + \beta\nu^{\pm}_3,$$
$$\varphi^{\pm}_{1,3} = \frac{1}{1-\eta^2_{1,3}} + \beta\nu^{\pm}_1,$$
$$\varphi^{\pm}_{2,4} = \frac{1}{1-\eta^2_{2,4}} + \beta\nu^{\pm}_3,$$
$$\nu^{\pm}_l = \nu^{0\pm}_l + \sum_{i=1}^{3}\psi^{\pm}_{li}\varepsilon_i + \psi^{\pm}_{l5}\varepsilon_5,$$
$$\bar{\nu_l}^{\pm} = \psi^{\pm}_{l4}\varepsilon_4 + \psi^{\pm}_{l6}\varepsilon_6,$$
$$\nu^{0\pm}_1 = \frac{1}{4}(J^0_{11} \pm J^0_{13}), \quad \psi^{\pm}_{1i} = \frac{1}{4}(\psi_{11i} \pm \psi_{13i}),$$
$$\nu^{0\pm}_2 = \frac{1}{4}(J^0_{12} \pm J^0_{14}), \quad \psi^{\pm}_{2i} = \frac{1}{4}(\psi_{12i} \pm \psi_{14i}),$$
$$\nu^{0\pm}_3 = \frac{1}{4}(J^0_{22} \pm J^0_{24}), \quad \psi^{\pm}_{3i} = \frac{1}{4}(\psi_{22i} \pm \psi_{24i}),$$
$$\varkappa_{\frac{1}{3}11} = (l^c_{1+3} + l^c_{5+6}) - \eta_{\frac{1}{3}}(l^s_{1+3} + l^s_{5+6}),$$
$$\varkappa_{\frac{1}{3}12} = (l^c_{1-3} \mp l^c_{7-8}) - \eta_{\frac{1}{3}}(l^s_{1-3} + l^s_{7+8}),$$
$$\varkappa_{\frac{1}{3}13} = \pm(l^c_{2+4} + l^c_{7+8}) - \eta_{\frac{1}{3}}(l^s_{2+4} - l^s_{7-8}),$$
$$\varkappa_{\frac{1}{3}14} = (\pm l^c_{2-4} - l^c_{5-6}) - \eta_{\frac{1}{3}}(l^s_{2-4} - l^s_{5-6}),$$
$$\varkappa_{\frac{2}{4}11} = (l^c_{1-3} \mp l^c_{5-6}) - \eta_{\frac{2}{4}}(l^s_{1+3} + l^s_{5+6}),$$
$$\varkappa_{\frac{2}{4}12} = (l^c_{1+3} + l^c_{7+8}) - \eta_{\frac{2}{4}}(l^s_{1-3} + l^s_{7+8}),$$
$$\varkappa_{\frac{2}{4}13} = (\pm l^c_{2-4} - l^c_{7-8}) - \eta_{\frac{2}{4}}(l^s_{2+4} - l^s_{7-8}),$$
$$\varkappa_{\frac{2}{4}14} = (\pm l^c_{2+4} \pm l^c_{5+6}) - \eta_{\frac{2}{4}}(l^s_{2-4} - l^s_{5-6}),$$
$$\varkappa_{\frac{1}{3}15} = (\mp l^c_{2-4} + l^c_{5-6}) - \eta_{\frac{1}{3}}(-l^s_{2-4} + l^s_{5-6}),$$
$$\varkappa_{\frac{2}{4}15} = \mp(l^c_{2+4} + l^c_{5+6}) + \eta_{\frac{2}{4}}(-l^s_{2-4} + l^s_{5-6}),$$
$$l^c_{1\pm3} = \mathrm{ch}n_1 \pm a^2\mathrm{ch}n_3;\ l^c_{2\pm4} = \mathrm{ch}n_2 \pm a^2\mathrm{ch}n_4;$$
$$l^c_{5\pm6} = aa_{46}\mathrm{ch}n_5 \pm \frac{a}{a_{46}}\mathrm{ch}n_6;\ l^c_{7\pm8} = aa_{46}\mathrm{ch}n_7 \pm \frac{a}{a_{46}}\mathrm{ch}n_8;$$
$$l^s_{1\pm3} = \mathrm{sh}n_1 \pm a^2\mathrm{sh}n_3;\ l^s_{2\pm4} = \mathrm{sh}n_2 \pm a^2\mathrm{sh}n_4;$$
$$l^s_{5\pm6} = aa_{46}\mathrm{sh}n_5 \pm \frac{a}{a_{46}}\mathrm{sh}n_6;\ l^s_{7\pm8} = aa_{46}\mathrm{sh}n_7 \pm \frac{a}{a_{46}}\mathrm{sh}n_8.$$

На основі співвідношень (14)–(16) отримуємо вирази для ізотермічних коефіцієнтів п'єзоелектричних напруг e_{1j}, e_{2l}, e_{3j} GPI:

$$e_{1j} = \left(\frac{\partial P_1}{\partial \varepsilon_l}\right)_{E_1} =$$
$$= e^0_{2j} + \frac{1}{2\upsilon}[\mu^x_{13}(\dot{\eta}_{1\varepsilon_j} - \dot{\eta}_{3\varepsilon_j}) - \mu^x_{24}(\dot{\eta}_{2\varepsilon_j} - \dot{\eta}_{4\varepsilon_j})],$$
$$(j = 4, 6), \tag{21}$$
$$e_{2l} = \left(\frac{\partial P_2}{\partial \varepsilon_l}\right)_{E_2} =$$
$$= e^0_{2l} + \frac{1}{2\upsilon}[\mu^y_{13}(\dot{\eta}_{1\varepsilon_l} + \dot{\eta}_{3\varepsilon_l}) - \mu^y_{24}(\dot{\eta}_{2\varepsilon_l} + \dot{\eta}_{4\varepsilon_l})], \tag{22}$$
$$e_{3j} = \left(\frac{\partial P_3}{\partial \varepsilon_j}\right)_{E_3} =$$
$$= e^0_{3j} + \frac{1}{2\upsilon}[\mu^z_{13}(\dot{\eta}_{1\varepsilon_j} - \dot{\eta}_{3\varepsilon_j}) + \mu^z_{24}(\dot{\eta}_{2\varepsilon_j} - \dot{\eta}_{4\varepsilon_j})],$$
$$(j = 4, 6). \tag{23}$$

$\dot{\eta}_{1\varepsilon_l}$, $\dot{\eta}_{2\varepsilon_l}$, $\dot{\eta}_{3\varepsilon_l}$, $\dot{\eta}_{4\varepsilon_l}$ є розв'язками такої системи рівнянь:

$$\begin{pmatrix} 2D-\varkappa_{11} & -\varkappa_{12} & -\varkappa_{13} & -\varkappa_{14} \\ -\varkappa_{21} & 2D-\varkappa_{22} & -\varkappa_{23} & -\varkappa_{24} \\ -\varkappa_{31} & -\varkappa_{32} & 2D-\varkappa_{33} & -\varkappa_{34} \\ -\varkappa_{41} & -\varkappa_{42} & -\varkappa_{43} & 2D-\varkappa_{44} \end{pmatrix} \times$$
$$\times \begin{pmatrix} \dot{\eta}_{1\varepsilon_l} \\ \dot{\eta}_{2\varepsilon_l} \\ \dot{\eta}_{3\varepsilon_l} \\ \dot{\eta}_{4\varepsilon_l} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varkappa^{e_l}_1 \\ \varkappa^{e_l}_2 \\ \varkappa^{e_l}_3 \\ \varkappa^{e_l}_4 \end{pmatrix}. \tag{24}$$

Тут використані такі позначення:

$$\varkappa^{e_l}_f = \beta(\psi^+_{1l}\varkappa_{f11} + \psi^+_{2l}\varkappa_{f12})(\eta_1 + \eta_3) +$$
$$+ \beta(\psi^+_{2l}\varkappa_{f11} + \psi^+_{3l}\varkappa_{f12})(\eta_2 + \eta_4) +$$
$$+ \beta(\psi^-_{1l}\varkappa_{f13} + \psi^-_{2l}\varkappa_{f14})(\eta_1 - \eta_3) +$$
$$+ \beta(\psi^-_{2l}\varkappa_{f13} + \psi^-_{3l}\varkappa_{f14})(\eta_2 - \eta_4) +$$
$$+ 2\beta\delta_l(\rho_{f1} + \rho_{f2}),$$
$$\psi^{\pm}_{1l} = \frac{1}{4}(\psi_{11l} \pm \psi_{13l}), \quad \psi^{\pm}_{2l} = \frac{1}{4}(\psi_{12l} \pm \psi_{14l}),$$
$$\psi^{\pm}_{3l} = \frac{1}{4}(\psi_{22l} \pm \psi_{24l}),$$
$$\rho_{\frac{1}{3}1} = -2(l^s_{3\pm4} - \eta_{\frac{1}{3}} l^c_{3+4}),$$
$$\rho_{\frac{1}{3}2} = -l^s_{5+6} \pm l^s_{7-8} + \eta_{\frac{1}{3}}(l^c_{5+6} + l^c_{7+8}),$$
$$\rho_{\frac{2}{4}1} = 2(l^s_{3\pm4} + \eta_{\frac{1}{3}} l^c_{3+4}),$$
$$\rho_{\frac{2}{4}2} = \pm l^s_{5-6} - l^s_{7+8} + \eta_{\frac{1}{3}}(l^c_{5+6} + l^c_{7+8}),$$

$$\rho_{\frac{1}{3}j} = l^s_{5+6} \pm l^s_{7-8} + \eta_{\frac{1}{3}}(l^c_{5+6} - l^c_{7+8}),$$

$$\rho_{\frac{2}{4}j} = \mp l^s_{5-6} + l^s_{7+8} + \eta_{\frac{2}{4}}(l^c_{5+6} - l^c_{7+8}),$$

$$l^s_{3\pm4} = a^2 \sinh n_3 \pm a^2 \sinh n_4,$$

$$l^c_{3+4} = a^2 \cosh n_3 + a^2 \cosh n_4.$$

Молярна ентропія протонної підсистеми (тут R – універсальна газова стала):

$$\begin{aligned} S = \frac{R}{4}\Bigg\{ & -2\ln 2 + \sum_{f=1}^{4} \ln(1-\eta_f) + 2\ln D - \\ & - 2\big\{\beta\nu_1^+(\eta_1+\eta_3)^2 + \beta\bar{\nu}_1^+[\eta_1(\eta_1+\eta_3) + \\ & + \eta_3(\eta_1-\eta_3)\big] + 2\beta\nu_2^+(\eta_1+\eta_3)(\eta_2+\eta_4) + \\ & + 2\beta\bar{\nu}_2^+(\eta_1-\eta_3)(\eta_2+\eta_4) + \beta\nu_3^+(\eta_2+\eta_4)^2 + \\ & + \beta\bar{\nu}_3^+[\eta_2(\eta_2+\eta_4) + \eta_4(\eta_2-\eta_4)] + \\ & + \beta\nu_1^-(\eta_1-\eta_3)^2 + \\ & + \beta\bar{\nu}_1^-[\eta_1(\eta_1-\eta_3) + \eta_3(\eta_1+\eta_3)] + \\ & + 2\beta\nu_2^-(\eta_1-\eta_3)(\eta_2-\eta_4) + \\ & + 2\beta\bar{\nu}_2^-(\eta_1+\eta_3)(\eta_2-\eta_4) + \beta\nu_3^-(\eta_2-\eta_4)^2 + \\ & + \beta\bar{\nu}_3^-[\eta_2(\eta_2-\eta_4) - \eta_4(\eta_2+\eta_4)]\big\} + \frac{4w}{TD}M\Bigg\}. \end{aligned} \qquad (25)$$

Молярну теплоємність при сталому тиску протонної підсистеми кристала GPI знаходимо диференціюючи етропію (25).

4. Порівняння результатів числових розрахунків з експериментальними даними

Для проведення числових розрахунків залежностей від температури діелектричних та п'єзоелектричних характеристик GPI, які розраховані нижче теоретично, необхідні значення таких мікропараметрів: параметрів короткосяжних взаємодій w^0; параметрів далекосяжних взаємодій $\nu_f^{0\pm}$ ($f = 1,2,3$); деформаційних потенціалів δ_i, $\psi_{fi}^{\pm}$ ($i = 1,...,6$); ефективних дипольних моментів μ_{13}^a; μ_{24}^a; μ_{13}^b; μ_{24}^b; μ_{13}^c; μ_{24}^c; "затравних" діелектричних сприйнятливостей $\chi_{ij}^{\varepsilon 0}$; "затравних" коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{ij}^0; та пружних сталих c_{ij}^{E0}.

Для визначення перерахованих нижче мікропараметрів використаємо температурні залежності експериментальних фізичних характеристик GPI, а саме $P_s(T)$ [8], $C_p(T)$ [9], $\varepsilon_{11}^{\sigma}$, $\varepsilon_{33}^{\sigma}$ [1], d_{21}, d_{23} [10].

Об'єм примітивної комірки GPI взято рівним $\upsilon_{0,0} = 0{,}601 \cdot 10^{-21}$ см^3.

Отримані оптимальні значення параметрів далекосяжних взаємодій є рівними: $\tilde{\nu}_1^{0+} = \tilde{\nu}_2^{0+} = \tilde{\nu}_3^{0+} = 3{,}065$ K, $\tilde{\nu}_1^{0-} = \tilde{\nu}_2^{0-} = \tilde{\nu}_3^{0-} = 0{,}05$ K, де $\tilde{\nu}_f^{0\pm} = \nu_f^{0\pm}/k_{\text{B}}$.

Знайдений параметр короткосяжних взаємодій w_0 кристала GPI рівний $w_0/k_{\text{B}} = 800$ K. Оптимальні деформаційні потенціали δ_i: $\tilde{\delta}_1 = 500$ K, $\tilde{\delta}_2 = 600$ K, $\tilde{\delta}_3 = 500$ K, $\tilde{\delta}_4 = 150$ K, $\tilde{\delta}_5 = 100$ K, $\tilde{\delta}_6 = 150$ K; $\tilde{\delta}_i = \delta_i/k_{\text{B}}$ і оптимальні значення $\psi_{fi}^{\pm}$ є такими: $\tilde{\psi}_{f1}^{+} = 93{,}6$ K, $\tilde{\psi}_{f2}^{+} = 252{,}5$ K, $\tilde{\psi}_{f3}^{+} = 110{,}7$ K, $\tilde{\psi}_{f5}^{+} = 22{,}7$ K, $\tilde{\psi}_{f4}^{+} = \tilde{\psi}_{f6}^{+} = \tilde{\psi}_{f4}^{-} = \tilde{\psi}_{f6}^{-} = 79{,}5$ K, $\tilde{\psi}_{f1}^{-} = \tilde{\psi}_{f2}^{-} = \tilde{\psi}_{f3}^{-} = \tilde{\psi}_{f5}^{-} = 0$ K, де $\tilde{\psi}_{fi}^{\pm} = \psi_{fi}^{\pm}/k_{\text{B}}$.

Ефективні дипольні моменти в парафазі дорівнюють $\boldsymbol{\mu}_{13} = (0{,}4,\ 4{,}02,\ 4{,}3) \cdot 10^{-18}$ esu·см, $\boldsymbol{\mu}_{24} = (-2{,}3, -3{,}0, 2{,}2) \cdot 10^{-18}$ esu·см. В сегнетофазі y-компонента першого дипольного моменту $\mu_{13\text{ferro}}^y = 3{,}82 \cdot 10^{-18}$ esu·см.

"Затравні" коефіцієнти п'єзоелектричної напруги e_{ij}^0, "затравні" діелектричні сприйнятливості $\chi_{ij}^{\varepsilon 0}$ і "затравні" пружні константи c_{ij}^{E0} отримані в наступному вигляді: $e_{ij}^0 = 0{,}0\ \frac{\text{esu}}{\text{см}^2}$; $\chi_{11}^{\varepsilon 0} = 0{,}1$, $\chi_{22}^{\varepsilon 0} = 0{,}403$, $\chi_{33}^{\varepsilon 0} = 0{,}5$, $\chi_{31}^{\varepsilon 0} = 0{,}0$; $c_{11}^{0E} = 269{,}1$ кбар, $c_{12}^{E0} = 145$ кбар, $c_{13}^{E0} = 116{,}4$ кбар, $c_{15}^{E0} = 39{,}1$ кбар, $c_{22}^{E0} = (649{,}9 - 0{,}4(T - T_c))$ кбар, $c_{23}^{E0} = 203{,}8$ кбар, $c_{25}^{E0} = 56{,}4$ кбар, $c_{33}^{E0} = 244{,}1$ кбар, $c_{35}^{E0} = -28{,}4$ кбар, $c_{55}^{E0} = 85{,}4$ кбар, $c_{44}^{E0} = 153{,}1$ кбар, $c_{46}^{E0} = -11$ кбар, $c_{66}^{E0} = 118{,}8$ кбар.

Розглянемо тепер як змінюються термодинамічні характеристики кристала GPI при одночасному прикладанні зсувних напруг σ_5, σ_6 і електричного поля E_1.

Основний механізм впливу зсувних напруг σ_5 і σ_6 на термодинамічні характеристики кристала GPI зв'язаний із особливістю температурної поведінки параметрів порядку η_f при різних напругах. Напруга σ_5 в площині кристала XZ не змінює симетрії параметрів, які зміщуються лише по температурній осі. Дія напруги σ_6 в площині XY кристала приводить до того, що $\eta_1 = \eta_2$ і $\eta_3 = \eta_4$ і вони не рівні між собою. Крім того, параметри порядку розмиваються, що свідчить про зникнення фазового переходу із сегнето – в параелектричну фазу. У випадку прикладання зсувної напруги σ_6 при відсутності електричного поля (криві 6_0^2 на всіх рисунках) симетрія кристала понижується, а дві підґратки (ланцюжок A і ланцюжок B) стають нееквівалентними (див. [7]). Як наслідок, в ланцюжку А взаємодії між псевдоспінами посилюються, а в ланцюжку В – послаблюються. Посилення взаємодій в одній з підґраток при певній величині напруги σ_6 ініціює фазовий перехід в сегнетофазу та підвищує температуру T_c. На рисунках, які наведені нижче, номер ліній відповідає прикладеній механічній напрузі: *5* – σ_5, *6* – σ_6. Верхній індекс вказує значення напруги (кбар), а нижній – величину напруженості поля (МВ/м).

Температурні залежності поляризацій P_2 кристала GPI при різних значеннях напруг σ_5, σ_6 і електричного поля E_1 наведені на рис. 2.

Сумісна дія $\{\sigma_5, E_1\}$ приводить лише до зміщення кривої $P_2(T)$ по температурній осі. Крива поляризації при напруженості поля 4 МВ/м і нульовій напрузі σ_5 (5_4^0) є крайньою з боку низьких температур, а крива 5_0^2 – з сторони високих. Збільшення величини напруженості поля E_1 зміщує криві $P_2(T)$ вліво від кривої 5_0^0, а ріст напруги σ_5 – вправо.

При прикладанні $\{\sigma_6, E_1\}$ фазовий перехід розмивається (рис. 2). Криві поляризації $P_2(T)$, коли діють або лише поле (5_4^0), або прикладена лише напруга (5_0^2), при температурі ФП зануляються, а спільна дія поля і напруги приводить до зникнення температури ФП і його розмивання.

При прикладанні до кристала $\{\sigma_6, E_1\}$ індукуються поляризації P_1 і P_3 (рис. 3), які при наявності лише наруги σ_6 зануляються при температурі ФП, а при дії лише поля E_1, чи спільній дії напруги і поля є розмитими.

При дії $\{\sigma_6, E_1\}$ криві $P_1(T)$ є додатними і зростають з ростом температури, досягаючи максимуму, а потім зменшуються. Поляризації P_3 при прикладанні $\{\sigma_6, E_1\}$ є від'ємними, спочатку зменшуються до мінімуму і при дальшому рості температури зростають. Збільшення і поля і напруги приводять до росту абсолютних значень поляризації. Індукована поляризація P_3 при тих самих величинах σ_6 і E_3 є набагато більшою, ніж P_1.

Виникнення індукованих поляризацій пов'язано з тим, що дві підґратки під дією напруги σ_6 стають нееквівалентні. А тому дипольні моменти двох підґраток в площинах, відповідно, *XZ* і *XY* не компенсуються.

На рис. 4 зображені температурні залежності обернених діелектричних проникностей ε_{22}^{-1} кристала GPI при $\{\sigma_5, E_1\}$. Сумісна дія $\{\sigma_5, E_1\}$ при-

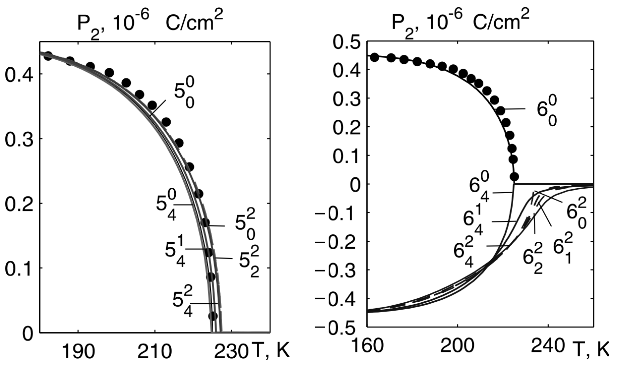

Рис. 2. Температурні залежності поляризації P_2 кристала GPI при різних напругах σ_j і електричних полях E_1

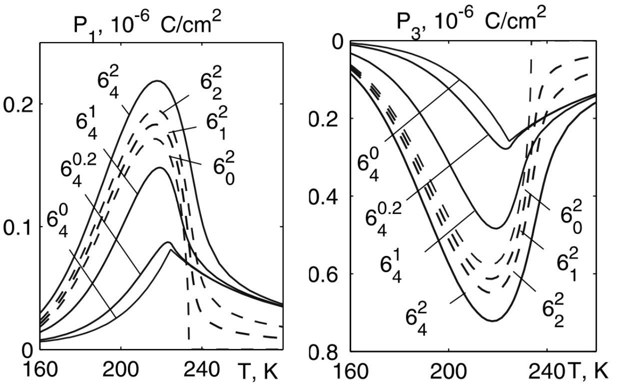

Рис. 3. Температурні залежності поляризацій P_1 і P_3 кристала GPI при різних напругах σ_6 і електричному полю E_1

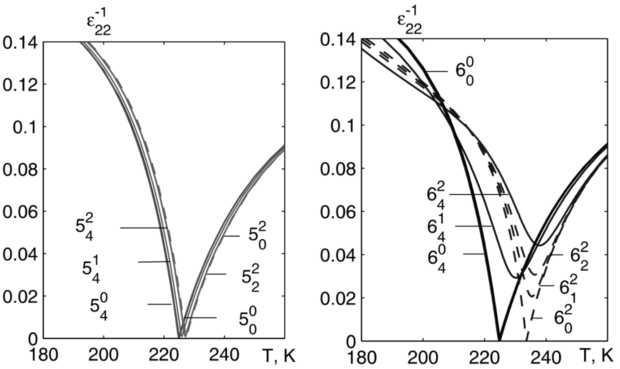

Рис. 4. Температурні залежності обернених діелектричних проникностей ε_{22} кристала GPI при різних напругах σ_j і електричному полю E_1

водить лише до зміщення кривих ε_{22}^{-1} по температурній шкалі. Збільшення величини напруженості поля E_1 зміщує криві ε_{22}^{-1} вліво від кривої 5_0^0, а ріст напруги σ_5 – вправо. При відсутності поля та напруг поздовжна проникність розбігається в то-

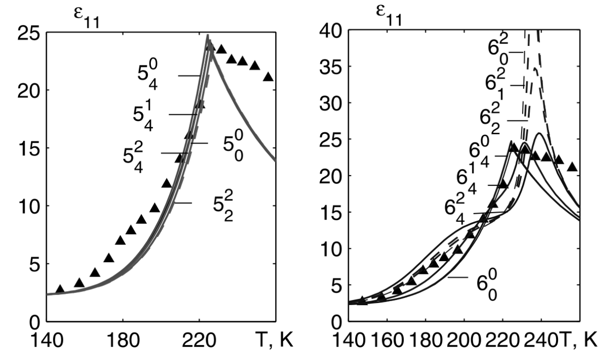

Рис. 5. Температурні залежності діелектричних проникностей ε_{11} кристала GPI при різних напругах σ_j і електричних полях E_1

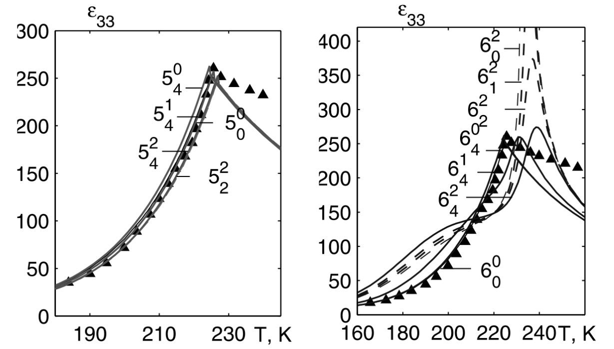

Рис. 6. Температурні залежності діелектричних проникностей ε_{33} кристала GPI при різних напругах σ_j і електричному полю E_1

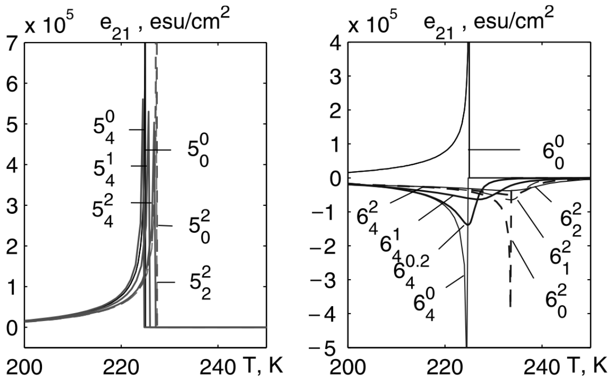

Рис. 7. Температурні залежності коефіцієнта п'єзоелектричної напруги e_{21} кристала GPI при різних напругах σ_j і електричному полю E_1

чці T_c, а при їх прикладанні максимуми ε_{22} стають скінченими.

Якщо до кристала прикладено дію $\{\sigma_6, E_1\}$ (рис. 4), то криві обернених проникностей 6_0^0, 6_2^0,

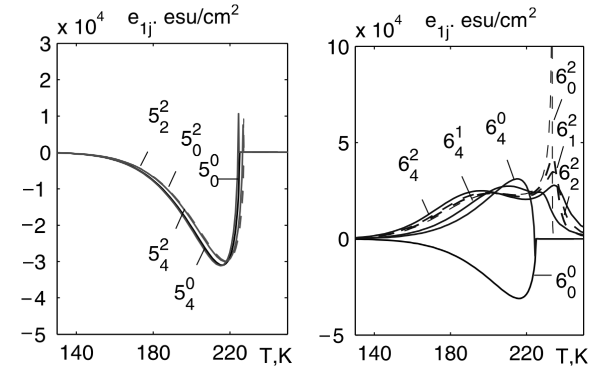

Рис. 8. Температурні залежності коефіцієнта п'єзоелектричної напруги e_{1j} кристала GPI при різних напругах σ_j і електричному полю E_1

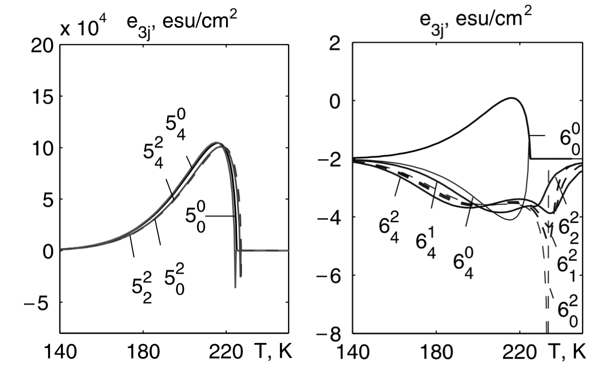

Рис. 9. Температурні залежності коефіцієнта п'єзоелектричної напруги e_{3j} кристала GPI при різних напругах σ_j і електричному полю E_1

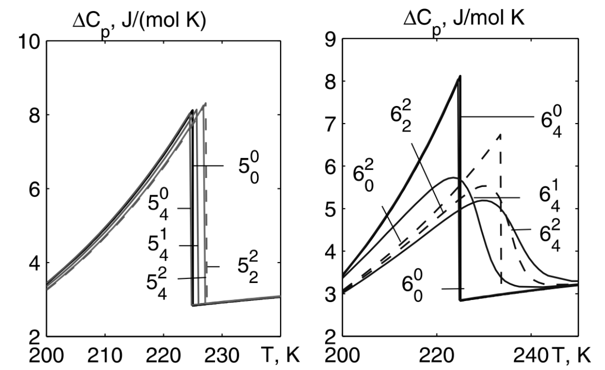

Рис. 10. Температурні залежності ΔC_p кристала GPI при різних напругах σ_j і електричних полях E_1

6_0^4 зануляються при $T = T_c$, а при спільній дії напруги σ_6 і поля E_1 індукуються проникності ε_{22}, причому при рості напруги при сталому полі та при збільшенні поля при сталій напрузі проникності ε_{22} зменшуються.

При прикладанні до кристала $\{\sigma_5, E_1\}$ при температурах ФП виникає стрибок проникностей ε_{11}, ε_{33}, який при збільшенні напруги σ_5 зміщуються в область більших температур і зменшується за величиною (рис. 5, 6). В [6] встановлено, що це пониження T_c і збільшення ε_{33} в сегнетофазі пов'язано з частковим розупорядкуванням протонів у ланцюжку типу "B" на рис. 1 під дією поля E_1.

Якщо прикладено лише поле E_1, то виникає стрибок проникностей ε_{11}, ε_{33}, максимуми яких з ростом напруги σ_6 заокруглюється і понижається (рис. 5, 6). При напругах більше 1 кбар криві ε_{11}, ε_{33} розмиваються і виникають два максимуми в температурному ході. Якщо прикладено до кристала лише напругу σ_6, то криві проникностей ε_{11}, ε_{33} поводять себе, як поздовжня проникність. Спільна дія $\{\sigma_6, E_1\}$ веде до того, що проникності ε_{11}, ε_{33} стають скінченими і її величина зменшується з ростом поля.

Температурні залежності коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{21} кристала GPI при дії $\{\sigma_5, E_1\}$ наведені на рис. 7. При прикладанні до кристала лише поля E_1 крива e_{21} зміщується в область менших температур і стає скінченою. При сумісній дії $\{\sigma_5, E_1\}$ і рості напруги σ_5 криві e_{21} зміщуються в сторону вищих температур і від'ємні максимуми e_{21} дещо змешуються.

Подібними є температурні поведінки при дії $\{\sigma_5, E_1\}$ п'єзомодулів e_{1j} (рис. 8); e_{3j} (рис. 9).

При температурах, близьких до температури ФП, сумісна дія напруги σ_5 і поля E_1 приводить до різкого зростання від'ємних значень e_{1j} і додатних значень e_{3j}. При сумісній дії напруги σ_6 і поля E_1 криві п'єзомодулів e_{1j} та e_{3j} розмиваються і індукуються їх значення в парафазі. Ще одна особливість – зміна знака поперечних п'єзоелектричних коефіцієнтів e_{1j}, e_{3j} поблизу T_c пов'язана з майже повним розупорядкуванням протонів у ланцюжку типу "B" поблизу T_c. Як видно з рис. 8 і рис. 9 (криві 6_0^2), температурні залежності $e_{1j}(T)$, $e_{3j}(T)$ розбігаються в точці T_c. Це пов'язано з тим, що при ненульовій напрузі σ_6 маленькі зміни деформацій $d\varepsilon_4$, $d\varepsilon_6$ супроводжуються зміною температури dT_c і зсувом кривих $P_1(T)$ і $P_3(T)$ до вищих температур. А оскільки поблизу температури фазового переходу $dP_i/dT \to \infty$, то $dP_i/d\varepsilon_4 \to \infty$, $dP_i/d\varepsilon_6 \to \infty$.

Температурні залежності ΔC_p кристала GPI при$\{\sigma_5, E_1\}$ зображені на рис. 10. При прикладанні до кристала $\{\sigma_5, E_1\}$ криві ΔC_p зміщуються в область менших температур і зменшується їх максимум. Зменшення поля E_1 приводить до зростання максимуму $\triangle\ C_p$.

Якщо діє $\{\sigma_6, E_3\}$, то скачок ΔC_p розмивається при рості напруги σ_6 (рис. 10).

5. Висновки

В даній роботі в рамках модифікованої моделі протонного впорядкування квазіодновимірних сегнетоелектриків з водневими зв'язками типу GPI з врахуванням в сегнетоелектричній фазі п'єзоелектричного зв'язку з деформаціями ε_j в наближенні двочастинкового кластера вивчено вплив спільної дії напруг σ_5, σ_5 і електричного поля E_1 на фазовий перехід та фізичні характеристики квазіодновимірного сегнетоелектрика GPI.

Встановлено, що при прикладанні зсувної напруги σ_5 суттєво зростає деформація ε_5 і незначно ε_3, а напруга σ_6 збільшує лише деформацію ε_6. Виявлено, що зміна термодинамічних характеристик кристала внаслідок дії напруг σ_5, σ_6 і поля E_1 зумовлена зміною температурної поведінки параметрів порядку.

В результаті числових розрахунків встановлено, як при сумісній дії зсувних напруг σ_j і електричного поля E_1 зміна температурних залежностей термодинамічних характеристик залежить від знаків напруг σ_j та поля E_1.

Термодинамічні характеристики при прикладанні до кристала напруги σ_5 та поля E_1 зміщуються вздовж температурної осі в сторону менших температур.

Спільна дія напруги σ_6 і поля E_1 зумовлюють ряд цікавих ефектів, зокрема розмивання поляризації P_2 і зникнення фазового переходу, виникнення поперечних поляризацій P_1 і P_3 в сегнето – і парафазах, діелектричної проникності ε_{22} і коефіцієнта п'єзоелектричної напруги e_{21}, розмивання сталої п'єзоелектричної напруги h_{21}.

Для проведення числових розрахунків термодинамічних характеристик з врахуванням зсувних напруг і поля E_1 не використовуються додаткові параметри порівняно з рахунками без зовнішнів впливів. Тому отримані в даній роботі температурні залежності термодинамічних характеристик кристала GPI мають характер передбачень.

1. S. Dacko, Z. Czapla, J. Baran, M. Drozd. Ferroelectricity in Gly·H_3PO_3 crystal. *Phys. Lett. A* **223**, 217 (1996).
2. I. Stasyuk, Z. Czapla, S. Dacko, O. Velychko. Proton ordering model of phase transitions in hydrogen bonded ferrielectric type systems: the GPI crystal. *Condens. Matter Phys.* **6**, 483 (2003).
3. I. Stasyuk, Z. Czapla, S. Dacko, O. Velychko. Dielectric anomalies and phase transition in glycinium phosphite crystal under the influence of a transverse electric field. *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 1963 (2004).
4. I. Stasyuk, O. Velychko. Theory of electric field influence on phase transition in glycine phosphite. *Ferroelectrics* **300**, 121 (2004).
5. I.R. Zachek, Ya. Shchur, R.R. Levitskii, A.S. Vdovych. Thermodynamic properties of ferroelectric $NH_3CH_2COOH \cdot H_2PO_3$ crystal. *Physica B* **520**, 164 (2017).
6. I.R. Zachek, R.R. Levitskii, A.S. Vdovych, I.V. Stasyuk. Influence of electric fields on dielectric properties of GPI ferroelectric. *Condens. Matter Phys.* **20**, 23706 (2017).
7. I.R. Zachek, R.R. Levitskii, A.S. Vdovych. Deformation effects in glycinium phosphite ferroelectric. *Condens. Matter Phys.* **21**, 33702 (2018).
8. J. Nayeem, T. Kikuta, N. Nakatani, F. Matsui, S.-N. Takeda, K. Hattori, H. Daimon. Ferroelectric phase transition character of glycine phosphite. *Ferroelectrics* **332**, 13 (2006).
9. F. Shikanai, J. Hatori, M. Komukae, Z. Czapla, T. Osaka. Heat capacity and thermal expansion of $NH_3CH_2COOH \cdot H_2PO_3$. *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 1812 (2004).
10. M. Wiesner. Piezoelectric properties of GPI crystals. *Phys. Status Solidi B* **238**, 68 (2003).

Одержано 10.01.20

A.S. Vdovych, I.R. Zachek, R.R. Levitskii

INFLUENCE OF THE STRESSES σ_5 AND σ_6 AND THE ELECTRIC FIELD E_1 ON THE THERMODYNAMIC PARAMETERS OF GPI FERROELECTRIC MATERIALS

Effects arising in glycine phosphite (GPI) ferroelectrics under the action of the shear stresses σ_5 and σ_6 and the electric field E_1 have been studied in the framework of a modified model that accounts for the piezoelectric coupling between the ordered structural elements and the strains ε_j. The components of the polarization vectors and the tensor of static dielectric permittivity are calculated in the two-particle cluster approximation for mechanically clamped crystals. The corresponding piezoelectric and thermal parameters are also determined. The influence of the simultaneous action of the stress σ_5 and the field E_1, as well as the stress σ_6 and the field E_1, on the physical parameters of the GPI ferroelectric crystals and the phase transition in them is analyzed.

Key words: ferroelectrics, phase transition, dielectric permittivity, piezoelectric moduli, shear stress.*Keywords:*ferroelectrics, phase transition, dielectric permittivity, piezoelectric moduli, shear stress.