

## МІКРОСКОПІЧНА ТЕОРІЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ І ДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СЕГНЕТОАКТИВНИХ СПЛУК СІМ'Ї $\text{KN}_2\text{PO}_4$ . ВРАХУВАННЯ П'ЄЗОЕЛЕКТРИЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ

*Ігор СТАСЮК*<sup>1</sup>, *Роман ЛЕВИЦЬКИЙ*<sup>1</sup>,  
*Ігор ЗАЧЕК*<sup>2</sup>, *Андрій ВДОВИЧ*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Інститут фізики конденсованих систем НАН України,  
вул. Свенціцького 1, Львів 79011

<sup>2</sup> Національний університет "Львівська політехніка",  
вул. С. Бандери 12, Львів 79013

Редакція отримала статтю 30 вересня 2010 р.

У рамках модифікованої моделі протонного впорядкування, доповненої врахуванням п'єзоелектричного зв'язку, в наближенні чотиричастинкового кластера отримано термодинамічні потенціали і на їх основі розраховано статичні і динамічні діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики сегнетоактивних сплук сім'ї  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ . Проведено ґрунтовний числовий аналіз отриманих результатів, знайдено оптимальні набори мікропараметрів, які забезпечують добрий кількісний опис відповідних експериментальних даних для цих кристалів.

### 1. ВСТУП

У сучасній статистичній теорії конденсованих систем велика увага приділяється дослідженню матеріалів, які описуються псевдоспіновими моделями (див. [1–26]). Серед численого арсеналу методів статистичної фізики, які широко використовуються при дослідженні псевдоспінових систем, провідна роль належить методу двочасових температурних функцій Гріна (ФГ) та діаграмним методам теорії

збурень. Для теоретичного дослідження в широкому температурному діапазоні псевдоспінових систем з далекосяжними взаємодіями, а також з короткосяжними кореляціями при наявності великого числа близьких сусідів ( $z \geq 6$ ) у кристалах часто використовується розклад за оберненим радіусом взаємодії [2, 3, 7, 9]. Для ізінгівських моделей розрахунки проводились також з урахуванням сумування діаграм вищих порядків за  $1/z$  [10–17]. Слід відзначити, що в усіх запропонованих різними авторами варіантах теорії збурень незбурений гамільтоніан був гамільтоніаном унарного типу. При цьому основна увага в згаданих вище роботах приділялась динамічним аспектам теорії псевдоспінових систем.

Для псевдоспінових моделей з короткосяжними взаємодіями (особливо для низькорозмірних систем) досить ефективним є кластерний метод (див. [19–26]), який використовувався в основному для розрахунку їх термодинамічних характеристик і був розвинений коректно для гамільтоніанів з комутуючими між собою їх унарною частиною та частиною, яка описує взаємодію. Для кількох низькорозмірних псевдоспінових моделей з короткосяжними взаємодіями відомі і точні результати. Проте мало уваги було приділено проблемі розрахунку динамічних характеристик згаданих моделей.

Разом з тим, відомий широкий клас матеріалів, які описуються псевдоспіновими моделями, для яких суттєвими є коротко- і далекосяжні взаємодії між псевдоспінами. Серед них особливо слід виділити сегнетоактивні сполуки з водневими зв'язками (див. [18–21]) та низькорозмірні магнетики [3, 5]. Для згаданого типу матеріалів характерними є суттєві низькорозмірні короткосяжні кореляції поряд з тривимірними далекосяжними (в основному дипольними) взаємодіями. Природно, що на основі згаданих нами вище підходів не може бути на належному рівні здійснено теоретичний опис матеріалів, для яких важливими є короткосяжні та далекосяжні взаємодії. Для адекватного опису таких об'єктів необхідний теоретичний підхід, який дозволив би використовувати різні математичні методи при врахуванні коротко- та далекосяжних взаємодій. Слід відзначити, що така проблема є типовою для статистичної теорії багаточастинкових систем. Вона успішно розв'язувалась при вивченні рівноважних властивостей класичних систем [27–32] і металів [33–35] на основі підходу, запропонованого в [27–33]. Далекосаяжні взаємодії в цьому підході описуються в фазовому просторі колективних змінних, а короткосяжні – в фазовому просторі індивідуальних координат. При цьому систему з короткосяжними взаємодіями звичайно називають базисною системою відліку (БСВ).

Актуальною проблемою було створення відповідного методу, що ґрунтується на базисному врахуванні короткосяжних кореляцій, для псевдоспінових систем. Для розв'язання поставленої задачі в [36–40] було запропоновано підхід, який ґрунтується на розрахунках функціоналу вільної енергії (ФВЕ) з базисним врахуванням короткосяжних взаємодій. БСВ в запропонованому підході включає короткосяжні кореляції і середнє поле по далекодії. Далекосаяжні флуктуації

враховуються за допомогою зручного представлення ФВЕ системи, яка досліджується через базисний. Температурні кумулянтні функції Гріна (КФГ) визначаються методом функціонального диференціювання ФВЕ по неоднорідних полях. Досліджено розклади ФВЕ і функціоналів температурних КФГ по далекосяжній взаємодії, проаналізовані і просумовані різні класи діаграм для них. Для квантових псевдоспінових систем з довільним псевдоспіновим базисом вперше проведено повне сумування звідних по блоку діаграм в ФВЕ і некомпактних діаграм у функціоналах температурних КФГ; отримані відповідні вирази для вільної енергії і температурних КФГ. Запропоновано узгоджену методику розрахунку термодинамічних і динамічних характеристик псевдоспінових систем з суттєвими короткосяжними і далекосяжними взаємодіями, яка ґрунтується на базисному врахуванні короткосяжних кореляцій.

Велика увага була приділена дослідженню БСВ [41, 42]. Було розраховано і досліджено в кластерному наближенні ФВЕ БСВ та отримано на його основі базисні КФГ. Для квантових базисних псевдоспінових систем вперше запропоновано послідовне формулювання методу кластерних розвинень. Вперше запропоновано метод, який дозволяє в кластерному наближенні отримати для базисних КФГ довільного порядку рівняння типу рівнянь Орнштейна-Церніке. Розраховано парну КФГ БСВ у наближенні двочастинкового кластера (НДК). Встановлено, що НДК [41, 42] для моделі Ізінга дає точні результати для всіх характеристик моделі на ґратках типу двочастинкових дерев. Встановлено, що запропонований кластерний метод розрахунку кореляторів БСВ дає для одновимірної моделі Ізінга відомі точні результати для парної і тернарної кореляційних функцій [43–45].

Сегнетоактивні сполуки типу  $MD_2XO_4$  ( $M = K, Rb, ND_4$ ;  $X = P, As$ ) у параелектричній фазі кристалізуються в класі  $4 \cdot m$  тетрагональної сингонії (просторова група  $I42d$  з нецентросиметричною точковою групою  $D_{2d}$ ). Ці кристали в обох фазах (пара- та сегнето- або антисегнетоелектричній) мають п'єзоелектричні властивості, що суттєво впливає на поведінку їх фізичних характеристик. Однак цій проблемі тривалий час не було приділено належної уваги. При описі діелектричних властивостей сегнетоелектриків типу  $MD_2XO_4$  на основі звичайної протонної моделі (див. [18, 20–25]) обмежувалися статичною границею та високочастотною релаксацією. Питання про дослідження п'єзоелектричного резонансу в моделі, що не враховує п'єзо ефекту, не має змісту взагалі. Слід також відзначити, що якісно правильні результати для високочастотних діелектричних характеристик сполук типу  $MD_2XO_4$  можна отримати лише з урахуванням п'єзоелектричного зв'язку. Класична ж протонна модель не дає змоги описати ефекти, пов'язані з різницею у режимах вільного та затиснутого кристалу і явище затискання кристалу високочастотним полем. Це, зокрема, призводить до некоректного опису температурної поведінки розрахованого часу релаксації для поляризації та динамічної діелектричної проникності сегнетоелектриків типу  $MD_2XO_4$  в об-

ласті фазового переходу.

При прикладанні електричних полів і зсувних напруг певної симетрії є можливість вивчати роль п'єзоелектричного зв'язку у фазовому переході та їх вплив на фізичні характеристики цих кристалів.

Дослідження впливу п'єзоелектричного зв'язку на фазовий перехід та деякі фізичні характеристики сегнетоелектриків типу  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  було започатковано в роботі [46], в якій модифіковано теорію Слетера [47] шляхом врахування розщеплення найнижчого сегнетоелектричного рівня протонної системи, яке зумовлене деформацією  $\varepsilon_6$ . Більш повні результати для деформованих сегнетоактивних сполук типу  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  були отримані в роботах [48–57]. При цьому авторами робіт [48, 49] вперше було здійснено послідовне мікроскопічне обґрунтування методики включення деформацій різної симетрії до моделі протонного впорядкування. В [48, 49] модель деформованого кристала застосовано до опису ефектів, зумовлених дією симетризованої напруги  $\sigma_1 - \sigma_2$  на кристали  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ . Ця модель ураховує розщеплення енергій бічних протонних конфігурацій. Пізніше в роботах [50–53] було враховано всі можливі розщеплення енергій протонних конфігурацій, які зумовлені деформацією  $\varepsilon_6$ . У роботі [50] вперше досліджено фазовий перехід у деформованому кристалі  $\text{K}(\text{H}_{0,12}\text{D}_{0,88})_2\text{PO}_4$  і розраховано його термодинамічні, поздовжні діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики і вивчено вплив на них напруги  $\sigma_6$ . Ґрунтовне дослідження термодинамічних та поздовжніх діелектричних, п'єзоелектричних та пружних характеристик сегнетоелектриків  $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  проведено в [51]. Дослідження термодинамічних та поздовжніх фізичних характеристик сегнетоелектриків  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  із врахуванням тунелювання здійснено в [52, 53]. Отримано добрий кількісний опис запропонованою теорією наявних експериментальних даних для сегнетоелектриків  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  та антисегнетоелектриків  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  в парафазі. В [55–57] було вивчено вплив поздовжнього електричного поля на фізичні характеристики сегнетоелектриків  $\text{K}(\text{H}_{0,12}\text{D}_{0,88})_2\text{PO}_4$  і  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  та отримано задовільний кількісний опис наявних для них експериментальних даних.

Слід відзначити також роботу [58], в якій досліджувався механізм виникнення спонтанної деформації  $\varepsilon_6$  у сегнетоелектриках типу  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  і вплив на неї взаємодії протонів з акустичними коливаннями ґратки.

У роботі [54] для сегнетоелектриків типу  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  запропоновано узагальнення протонної моделі з тунелюванням для дослідження п'єзоелектричних, діелектричних та пружних властивостей, що пов'язані із деформаціями  $\varepsilon_4$  та  $\varepsilon_5$ . Отримано та досліджено в наближенні чотиричастинкового кластера вирази для поперечних фізичних характеристик цих кристалів у параелектричній фазі. Досягнуто належним вибором параметрів теорії доброго узгодження теоретичних та експериментальних результатів для сегнетоелектрика  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  і антисегнетоелектрика  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . Ґрунтовне

дослідження поперечних і поздовжніх фізичних характеристик антисегнетоелектриків  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  і  $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$  проведено в [59].

Слід зауважити, що в [50–54, 59] не вивчалися динамічні властивості сегнетоелектриків типу  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  із врахуванням п'єзоелектричного зв'язку. Однак такі дослідження є дуже важливими. У зв'язку із встановленим у роботі [60–62] ефектом пригнічення тунелювання в сегнетоелектриках типу  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  та принциповими труднощами, які виникають при розрахунках динамічних характеристик цих кристалів із врахуванням тунелювання, цю задачу доцільно розв'язувати, нехтуючи тунелюванням. Релаксаційні явища в рамках модифікованих протонних моделей сегнетоелектриках типу  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  вивчалися в [63, 64], а в антисегнетоелектриках  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  – в [65], і було розраховано для них коефіцієнти поглинання та швидкості ультразвуку. Було явно описано явища затискання кристалу височастотним електричним полем, п'єзоелектричного резонансу і НВЧ дисперії, що спостерігаються на експерименті.

У цій публікації представлено огляд отриманих авторами результатів дослідження в рамках модифікованої протонної моделі (БСВ) поздовжніх та поперечних статичних діелектричних, п'єзоелектричних і пружних та динамічних характеристик кристалів  $\text{M}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{XO}_4$  без тунелювання в пара- і сегнетоелектричній фазах, що пов'язані з деформаціями  $\varepsilon_6$  і  $\varepsilon_4$ .

## 2. МОДИФІКОВАНА ПРОТОННА МОДЕЛЬ КРИСТАЛІВ ТИПУ $\text{KD}_2\text{PO}_4$

Будемо розглядати систему дейтронів сегнетоелектриків типу  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ , які рухаються на  $\text{O-D}\dots\text{O}$  зв'язках у системі координат  $(x,y,z)$ . Ця система координат збігається з тетрагональною ( $I42d$ ) кристалграфічною системою координат  $(a,b,c)$ . Примітивна комірка ґратки Браве цих кристалів складається з двох тетраедрів  $\text{PO}_4$  разом із чотирма водневими зв'язками, що відносяться до одного з них (тетраедра типу “А”); водневі зв'язки, які підходять до другого тетраедра (типу “В”) належать чотирьом найближчим структурним елементам, які його оточують (рис.1).

Повний модельний гамільтоніан дейтронної системи сегнетоелектриків типу  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  з урахуванням короткосяжних і далекосяжних взаємодій при прикладанні до кристалу механічних напруг  $\sigma_6 = \sigma_{xy}$ ,  $\sigma_4 = \sigma_{yz}$  та зовнішніх електричних полів  $E_3$ ,  $E_1$ , які спрямовані вздовж кристалграфічних осей  $c$  і  $a$ , має такий вигляд:

$$\hat{H} = NU_{seed} + \hat{H}_{long} + \hat{H}_{short} - \sum_{qf} (\mu_{f1}E_1 + \mu_{f3}E_3) \frac{\sigma_{qf}}{2}, \quad (2.1)$$

де  $N$  – кількість примітивних комірок,  $\sigma_{qf}$  – оператор  $z$ -компоненти псевдоспіна, який описує стан дейтрона, що перебуває в  $q$ -ій комірці

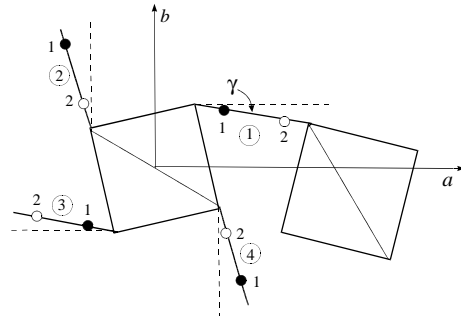


Рис. 1: Примітивна комірка Браве  $KD_2PO_4$ . Показано одну з можливих сегнетоелектричних протонних конфігурацій.

на  $f$ -ому зв'язку. Власні значення оператора  $\sigma_{qf} = \pm 1$  відповідають двом можливим рівноважним станам дейтрона на зв'язку.  $\mu_1, \mu_3$  – ефективні дипольні моменти водневих зв'язків, які, як показано в [66], дорівнюють сумі дипольних моментів тетраедрів і водневих зв'язків, причому

$$\mu_{11} = -\mu_{31} = \mu_1 \cos \gamma, \quad \mu_{21} = -\mu_{41} = \mu_2 \sin \gamma, \quad \mu_{13} = \mu_{23} = \mu_{33} = \mu_{43} = \mu_3.$$

“Затравочна” енергія  $U_{seed}$  виражається через електричні поля  $E_1$  і  $E_3$  та деформації  $\varepsilon_4$  і  $\varepsilon_6$ . Вона складається із пружної, п'єзоелектричної та діелектричної частин:

$$U_{seed} = v \left( \frac{1}{2} c_{44}^{E0} \varepsilon_4^2 + \frac{1}{2} c_{66}^{E0} \varepsilon_6^2 - e_{14}^0 \varepsilon_4 E_1 - e_{36}^0 \varepsilon_6 E_3 - \frac{1}{2} \chi_{11}^{\varepsilon_0} E_1^2 - \frac{1}{2} \chi_{33}^{\varepsilon_0} E_3^2 \right), \quad (2.2)$$

де  $v$  – об'єм примітивної комірки,  $c_{44}^{E0}, c_{66}^{E0}, e_{14}^0, e_{36}^0, \chi_{11}^{\varepsilon_0}, \chi_{33}^{\varepsilon_0}$  – “затравочні” пружні сталі, коефіцієнти п'єзоелектричної напруги та діелектричні сприйнятливості. “Затравочні” характеристики визначають температурну залежність відповідних фізичних характеристик далеко від температури фазового переходу  $T_c$ .

Гамільтоніан  $\hat{H}_{long}$  включає враховану в наближенні молекулярного поля далекосяжну взаємодію між дейтронами і непряму взаємодію дейтронів через коливання ґратки та лінійне за деформаціями  $\varepsilon_4$  і  $\varepsilon_6$  середнє поле [48, 49], індуковане п'єзоелектричним зв'язком.  $\hat{H}_{short}$  – гамільтоніан, що описує короткосяжні кореляції між дейтронами на водневих зв'язках.

Діелектричні, п'єзоелектричні й пружні характеристики  $KD_2PO_4$  будемо вивчати на основі термодинамічного потенціалу. Враховуючи специфіку кристалічної структури  $KD_2PO_4$ , для розрахунку термодинамічного потенціалу використаємо наближення чотиричастинкового кластера [20]. У цьому наближенні

термодинамічний потенціал  $KD_2PO_4$  має такий вигляд:

$$G = NU_{seed} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{qq' \\ ff'}} J_{ff'}(qq') \frac{\langle \sigma_{qf} \rangle}{2} \frac{\langle \sigma_{q'f'} \rangle}{2} - \quad (2.3)$$

$$- \frac{1}{2} T \sum_q \sum_{f=1}^4 \ln Z_{1f} - T \sum_q \ln Z_4 - Nv(\sigma_4 \varepsilon_4 + \sigma_6 \varepsilon_6),$$

де  $Z_{1f} = Spe^{-\beta \hat{H}_{qf}^{(1)}}$ ,  $Z_4 = Spe^{-\beta \hat{H}_q^{(4)}}$  – одночастинкова і чотиричастинкова статистичні суми. Одночастинкові  $\hat{H}_{qf}^{(1)}$  і чотиричастинковий  $\hat{H}_q^{(4)}$  гамільтоніани дейтронів деформованих  $KD_2PO_4$  даються виразами:

$$\hat{H}_{qf}^{(1)}(j) = \frac{\bar{x}_{fj} \sigma_{qf}}{\beta \cdot 2}, \quad (2.4)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_q^{(4)} = & (-\delta_{s6} \varepsilon_6 - 2\delta_{16} \varepsilon_6) \times \quad (2.5) \\ & \times \left( \frac{\sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q3}}{2 \cdot 2 \cdot 2} + \frac{\sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q4}}{2 \cdot 2 \cdot 2} + \frac{\sigma_{q1} \sigma_{q3} \sigma_{q4}}{2 \cdot 2 \cdot 2} + \frac{\sigma_{q2} \sigma_{q3} \sigma_{q4}}{2 \cdot 2 \cdot 2} \right) + \\ & + 2(\delta_{a4} \varepsilon_4 - \delta_{14} \varepsilon_4) \left( \frac{\sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q4}}{2 \cdot 2 \cdot 2} - \frac{\sigma_{q2} \sigma_{q3} \sigma_{q4}}{2 \cdot 2 \cdot 2} \right) + \\ & + (V_s + \delta_{a6} \varepsilon_6) \left( \frac{\sigma_{q1} \sigma_{q2}}{2 \cdot 2} + \frac{\sigma_{q3} \sigma_{q4}}{2 \cdot 2} \right) + (V_s - \delta_{a6} \varepsilon_6) \left( \frac{\sigma_{q2} \sigma_{q3}}{2 \cdot 2} + \frac{\sigma_{q4} \sigma_{q1}}{2 \cdot 2} \right) + \\ & + U_s \left( \frac{\sigma_{q1} \sigma_{q3}}{2 \cdot 2} + \frac{\sigma_{q2} \sigma_{q4}}{2 \cdot 2} \right) + \Phi_s \frac{\sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q3} \sigma_{q4}}{2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 2} - \\ & - \frac{1}{4} (\delta_{s6} \varepsilon_6 - 2\delta_{16} \varepsilon_6) \sum_{f=1}^4 \frac{\sigma_{qf}}{2} - \frac{1}{2} (\delta_{a4} \varepsilon_4 + \delta_{14} \varepsilon_4) \left( \frac{\sigma_{q1}}{2} - \frac{\sigma_{q3}}{2} \right) - \sum_{f=1}^4 \frac{x_{fj} \sigma_{qf}}{\beta \cdot 2}. \end{aligned}$$

В (2.4), (2.5) використані такі позначення:

$$\begin{aligned} x_{3j} = & \beta [-\Delta_j + 2\nu_3 \eta_1^{(1)}(j) + 2\nu_3 \eta_3^{(1)}(j) + 2\nu_2 \eta_2^{(1)}(j) + 2\nu_2 \eta_4^{(1)}(j) + \quad (2.6) \\ & - 2\psi_6 \varepsilon_6 \pm 2\psi_4 \varepsilon_4 \pm \mu_1 \cos \gamma E_1 + \mu_3 E_3], \\ x_{4j} = & \beta [-\Delta_j + 2\nu_2 \eta_1^{(1)}(j) + 2\nu_2 \eta_3^{(1)}(j) + 2\nu_1 \eta_2^{(1)}(j) + 2\nu_1 \eta_4^{(1)}(j) + \\ & - 2\psi_6 \varepsilon_6 \pm \mu_1 \sin \gamma E_1 + \mu_3 E_3], \quad j = 4, 6. \\ \bar{x}_{fj} = & -\beta \Delta + x_{fj}. \end{aligned}$$

Тут  $\eta_f^{(1)}(j) = \langle \sigma_{qf} \rangle$ ;

$$\nu_1 = \frac{J_{11}}{4}, \quad \nu_2 = \frac{J_{12}}{4}, \quad \nu_3 = \frac{J_{13}}{4},$$

а  $J_{ff'} = \sum_{R_q - R_{q'}} J_{ff'}(qq')$  – фур'є-образ константи далекоюсяжних взаємодій між дейтронами;  $\psi_4, \psi_6$  – т. зв. деформаційні потенціали;

$$V_s = -\frac{w_1}{2}, \quad U_s = \frac{w_1}{2} - \varepsilon, \quad \Phi_s = 4\varepsilon - 8w + 2w_1,$$

а  $\varepsilon = \varepsilon_a - \varepsilon_s$ ,  $w = \varepsilon_1 - \varepsilon_s$ ,  $w_1 = \varepsilon_0 - \varepsilon_s$  – т. зв. слетерівські енергії,  $\Delta$  – ефективне поле, яке створене сусідніми поза межами кластера зв'язками.

Якщо до кристалу не прикладені зовнішні електричні поля і напруги, то для середнього значення псевдоспіна  $\eta^{(1)}$  маємо таке рівняння:

$$\eta^{(1)} = \frac{\text{sh}(2x + \beta\delta_{s6}\varepsilon_6) + 2b \text{sh}(x - \beta\delta_{16}\varepsilon_6)}{\text{ch}(2x + \beta\delta_{s6}\varepsilon_6) + 4b \text{ch}(x - \beta\delta_{16}\varepsilon_6) + 2a + d},$$

при тому, що

$$x = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \eta^{(1)}}{1 - \eta^{(1)}} + \beta\nu_c \eta^{(1)} - \beta\psi_6 \varepsilon_6 = z_6, \quad \nu_c = \nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3,$$

$$a = \exp^{-\beta\varepsilon}, \quad b = \exp^{-\beta w}, \quad d = \exp^{-\beta w_1}, \quad \beta = 1/k_B T.$$

### 3. ДІЕЛЕКТРИЧНІ, П'ЄЗОЕЛЕКТРИЧНІ І ПРУЖНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ $\text{MD}_2\text{XO}_4$

Зупинимось спочатку на методиці отримання динамічних характеристик кристалів  $\text{MD}_2\text{XO}_4$ , а саме частотозалежних діелектричних сприйнятливостей механічно вільного і механічно затиснутого кристалів, а потім при  $\omega \rightarrow 0$  подамо вирази для статичних діелектричних, п'єзоелектричних і пружних характеристик.

#### 3.1. Поздовжня динамічна діелектрична сприйнятливість

Динамічні властивості  $\text{MD}_2\text{XO}_4$  за наявності напруги  $\sigma_6$  будемо досліджувати на основі динамічної моделі дейтерованих сегнетоактивних ортофосфатів, яка ґрунтується на ідеях стохастичної моделі Глаубера. На основі методики, яка розвинута в [63, 64], отримуємо таку систему рівнянь для залежних від часу функцій розподілу дейтронів:

$$-\alpha \frac{d}{dt} \langle \prod_f \sigma_{qf} \rangle = \sum_{f'} \left\{ \langle \prod_f \sigma_{qf} \left[ 1 - \sigma_{qf'} \tanh \frac{1}{2} \beta \varepsilon_{qf'}^z(t) \right] \rangle \right\}, \quad (3.1)$$



де  $\varepsilon_{qf'}^z(t)$  – локальне поле, що діє на  $f'$ -ий дейтрон у  $q$ -ій комірці, яке визначаємо з гамільтоніану (2.5). Розкладаючи  $\tanh \frac{1}{2}\beta\varepsilon_{qf'}^z(t)$  у ряд за псевдоспіновими операторами, що входять в кластерний гамільтоніан, з врахуванням того, що  $\sigma_{qf}^2 = 1$ , та беручи до уваги таку симетрію функцій розподілу дейтронів у кристалах типу  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  при наявності електричного поля  $E_3$

$$\begin{aligned} \eta^{(1)z}(6) &= \langle \sigma_{q1} \rangle = \langle \sigma_{q2} \rangle = \langle \sigma_{q3} \rangle = \langle \sigma_{q4} \rangle, & (3.2) \\ \eta^{(3)z}(6) &= \langle \sigma_{q1}\sigma_{q2}\sigma_{q3} \rangle = \langle \sigma_{q1}\sigma_{q3}\sigma_{q4} \rangle = \langle \sigma_{q1}\sigma_{q2}\sigma_{q4} \rangle = \langle \sigma_{q2}\sigma_{q3}\sigma_{q4} \rangle, \\ \eta_1^{(2)z}(6) &= \langle \sigma_{q2}\sigma_{q3} \rangle = \langle \sigma_{q1}\sigma_{q4} \rangle, \quad \eta_2^{(2)z}(6) = \langle \sigma_{q1}\sigma_{q2} \rangle = \langle \sigma_{q3}\sigma_{q4} \rangle, \\ \eta_3^{(2)z}(6) &= \langle \sigma_{q1}\sigma_{q3} \rangle = \langle \sigma_{q2}\sigma_{q4} \rangle, \end{aligned}$$

отримуємо замкнену систему рівнянь для часозалежних унарної, тернарної та парних функцій розподілу дейтронів.

Розглянемо коливання тонкої квадратної пластинки кристалу  $\text{MD}_2\text{XO}_4$ , вирізаної у площині (001), зі сторонами завдовжки  $l$ , під дією зовнішнього змінного електричного поля  $E_{3t} = E_3 e^{i\omega t}$ . Динаміку деформаційних процесів у  $\text{MD}_2\text{XO}_4$  будемо описувати мовою класичних рівнянь руху елементарного об'єму кристалу, які мають вигляд

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \sum_k \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k}, \quad (3.3)$$

де  $\rho$  – густина кристалу,  $u_i$  – зміщення елементарного об'єму вздовж осі  $x_i$ ,  $\sigma_{ik}$  – механічна напруга. Зсувну деформацію  $\varepsilon_6$  визначають зміщення  $u_x = u_1$  і  $u_y = u_2$ , тобто

$$\varepsilon_6 = \varepsilon_{xy} = \frac{\partial u_1}{\partial y} + \frac{\partial u_2}{\partial x}.$$

Будемо вивчати на основі отриманих систем рівнянь динамічні властивості  $\text{MD}_2\text{XO}_4$  у випадку малих відхилень від стану рівноваги. Виділимо в цих системах рівнянь статичну і динамічну частини. Для цього представимо функції розподілу, ефективні поля зміщення  $u_1$ ,  $u_2$  і деформацію  $\varepsilon_6$  у вигляді двох доданків – рівноважних функцій та їх відхилень від стану рівноваги:

$$\begin{aligned} \eta^{(1)}(6) &= \tilde{\eta}^{(1)}(6) + \eta_t^{(1)}(6), \quad \eta^{(3)}(6) = \tilde{\eta}^{(3)}(6) + \eta_t^{(3)}(6), & (3.4) \\ \eta_i^{(2)}(6) &= \tilde{\eta}_i^{(2)}(6) + \eta_t^{(2)}(6), \quad (i = 1, 2, 3), \\ \varepsilon_6 &= \tilde{\varepsilon}_6 + \varepsilon_{6t}, \quad u_{1,2} = \tilde{u}_{1,2} + u_{1,2t}, \\ z_6^z &= \tilde{z}_6 + z_{6t} = -\beta\tilde{\Delta} + 2\beta\nu_c\tilde{\eta}^{(1)}(6) - 2\beta\psi_6\tilde{\varepsilon}_6 - \\ &- \beta\tilde{\Delta}_t + 2\beta\nu_c\tilde{\eta}_t^{(1)}(6) - 2\beta\psi_6\tilde{\varepsilon}_{6t} + \beta\mu_3 E_{3t}. \end{aligned}$$

У результаті для часозалежних частин функцій розподілу отримуємо таку систему рівнянь:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \eta_t^{(1)}(6) \\ \eta_t^{(3)}(6) \\ \eta_{1t}^{(2)}(6) \\ \eta_{2t}^{(2)}(6) \\ \eta_{3t}^{(2)}(6) \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34} & c_{35} \\ c_{41} & c_{42} & c_{43} & c_{44} & c_{45} \\ c_{51} & c_{52} & c_{53} & c_{54} & c_{55} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \eta_t^{(1)}(6) \\ \eta_t^{(3)}(6) \\ \eta_{1t}^{(2)}(6) \\ \eta_{2t}^{(2)}(6) \\ \eta_{3t}^{(2)}(6) \end{pmatrix} - \frac{1}{2} \beta \mu_3 E_{3t} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \\ c_5 \end{pmatrix} + \\ &+ \beta \psi_6 \varepsilon_{6t} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \\ c_5 \end{pmatrix} - \beta \delta_{s6} \varepsilon_{6t} \begin{pmatrix} c_{1s} \\ c_{3s} \\ c_{2s} \\ c_{2s} \\ c_{2s} \end{pmatrix} + \beta \delta_{a6} \varepsilon_{6t} \begin{pmatrix} c_{1a} \\ -c_{1a} \\ c_{2a} \\ -c_{2a} \\ c_{3a} \end{pmatrix} - \beta \delta_{16} \varepsilon_{6t} \begin{pmatrix} \tilde{c}_{11} \\ \tilde{c}_{21} \\ \tilde{c}_{31} \\ \tilde{c}_{41} \\ \tilde{c}_{51} \end{pmatrix}. \quad (3.5) \end{aligned}$$

Коефіцієнти  $c_{11}, \dots, \tilde{c}_{51}$  подані в [67].

Рівняння для зміщень  $u_{1t}, u_{2t}$  запишемо в такому вигляді:

$$\rho \frac{\partial^2 u_{1t}}{\partial t^2} = c_{16} \frac{\partial \varepsilon_{6t}}{\partial y} + c_{26} \frac{\partial \eta_t^{(1)}(6)}{\partial y}, \quad \rho \frac{\partial^2 u_{2t}}{\partial t^2} = c_{16} \frac{\partial \varepsilon_{6t}}{\partial x} + c_{26} \frac{\partial \eta_t^{(1)}(6)}{\partial x}, \quad (3.6)$$

а вирази для коефіцієнтів  $c_{16}, c_{26}$  записані в [67].

Розв'язуючи системи рівнянь (3.5), (3.6), у підсумку отримаємо такий вираз для поздовжньої динамічної сприйнятливості механічно вільного кристалу типу  $KD_2PO_4$  [63]:

$$\chi_{33}^\sigma(\omega) = \chi_{33}^\varepsilon(\omega) + \frac{1}{R_6(\omega)} \frac{e_{36}^2(\omega)}{c_{66}^E(\omega)}, \quad (3.7)$$

де

$$\frac{1}{R_6(\omega)} = \frac{2}{k_6 l} \tan \frac{k_6 l}{2}, \quad k_6 = \frac{\omega \sqrt{\rho}}{\sqrt{c_{66}^E(\omega)}}. \quad (3.8)$$

В (3.7) поздовжня динамічна сприйнятливість механічно затиснутого кристалу

$$\chi_{33}^\varepsilon(\omega) = \chi_{33}^{\varepsilon 0} + \frac{\beta \mu_3^2}{2v} F^{(1)}(\omega), \quad (3.9)$$

$$e_{36}(\omega) = \quad (3.10)$$

$$= e_{36}^0 + \frac{\beta \mu_3}{v} \left[ -\psi_6 F^{(1)}(\omega) + \delta_{s6} F_s^{(1)}(\omega) + \delta_{16} F_1^{(1)}(\omega) - \delta_{a6} F_a^{(1)}(\omega) \right],$$

$$c_{66}^E(\omega) = c_{66}^{E0} + \frac{4\beta \psi_6}{v D_6} f_6 + \frac{2\beta}{v D_6^2} (-\delta_{s6} M_{s6} + \delta_{16} M_{16} + \delta_{a6} M_{a6})^2 + \quad (3.11)$$

$$+ \frac{4\beta \psi_6}{v} \left[ -\psi_6 F^{(1)}(\omega) + \delta_{s6} F_s^{(1)}(\omega) + \delta_{16} F_1^{(1)}(\omega) - \delta_{a6} F_a^{(1)}(\omega) \right] -$$

$$-\frac{4\varphi_3 f_6}{v D_6} \beta \left[ -\psi_6 F^{(1)}(\omega) + \delta_{s6} F_s^{(1)}(\omega) + \delta_{16} F_1^{(1)}(\omega) - \delta_{a6} F_a^{(1)}(\omega) \right] - \frac{2\beta}{v D_6} \left[ \delta_{s6}^2 \cosh(2\tilde{z} + \beta \delta_{s6} \tilde{\varepsilon}_6) + 4b \delta_{16}^2 \cosh(\tilde{z} - \beta \delta_{16} \tilde{\varepsilon}_6) + \delta_{a6}^2 2a \cosh \beta \delta_{a6} \tilde{\varepsilon}_6^2 \right],$$

де використано такі позначення

$$F^{(1)}(\omega) = \frac{p^{(4)}(i\omega)^4 + p^{(3)}(i\omega)^3 + p^{(2)}(i\omega)^2 + p^{(1)}(i\omega) + p^{(0)}}{(i\omega)^5 + p_4(i\omega)^4 + p_3(i\omega)^3 + p_2(i\omega)^2 + p_1(i\omega) + p_0}, \quad (3.12)$$

$$F_s^{(1)}(\omega) = \frac{p_s^{(4)}(i\omega)^4 + p_s^{(3)}(i\omega)^3 + p_s^{(2)}(i\omega)^2 + p_s^{(1)}(i\omega) + p_s^{(0)}}{(i\omega)^5 + p_4(i\omega)^4 + p_3(i\omega)^3 + p_2(i\omega)^2 + p_1(i\omega) + p_0},$$

$$F_a^{(1)}(\omega) = \frac{p_a^{(4)}(i\omega)^4 + p_a^{(3)}(i\omega)^3 + p_a^{(2)}(i\omega)^2 + p_a^{(1)}(i\omega) + p_a^{(0)}}{(i\omega)^5 + p_4(i\omega)^4 + p_3(i\omega)^3 + p_2(i\omega)^2 + p_1(i\omega) + p_0},$$

$$F_1^{(1)}(\omega) = \frac{p_1^{(4)}(i\omega)^4 + p_1^{(3)}(i\omega)^3 + p_1^{(2)}(i\omega)^2 + p_1^{(1)}(i\omega) + p_1^{(0)}}{(i\omega)^5 + p_4(i\omega)^4 + p_3(i\omega)^3 + p_2(i\omega)^2 + p_1(i\omega) + p_0}.$$

Вирази для  $p_4, \dots, p_0$ ,  $p^{(4)}, \dots, p^{(0)}$ ,  $p_s^{(4)}, \dots, p_s^{(0)}$ ,  $p_a^{(4)}, \dots, p_a^{(0)}$ ,  $p_1^{(4)}, \dots, p_1^{(0)}$  у (3.12) наведено в [67].

### 3.2. Поперечна динамічна діелектрична сприйнятливість

Проводячи аналогічні обчислення у випадку прикладання до кристалу типу  $KD_2PO_4$  поперечного електричного поля  $E_1$ , поперечну діелектричну сприйнятливість механічно вільного кристалу отримаємо у вигляді [64]

$$\chi_{11}^\sigma(\omega) = \chi_{11}^\varepsilon(\omega) + \frac{1}{R_4(\omega)} \frac{e_{14}^2(\omega)}{c_{44}^E(\omega)}, \quad (3.13)$$

де

$$\frac{1}{R_4(\omega)} = \frac{2}{k_4 l} \tanh \frac{k_4 l}{2}, \quad k_4 = \frac{\omega \sqrt{\rho}}{\sqrt{c_{44}^E(\omega)}}.$$

В (3.13) поперечна динамічна сприйнятливість механічно затиснутого кристалу

$$\chi_{11}^\varepsilon(\omega) = \chi_{11}^{\varepsilon 0} + \bar{v} \frac{(\mu_1 \cos \gamma + \mu_2 \sin \gamma)^2}{v^2} \frac{1}{4T} F_+^{(1)}(\omega) + \bar{v} \frac{(\mu_1 \cos \gamma - \mu_2 \sin \gamma)^2}{v^2} \frac{1}{4T} F_-^{(1)}(\omega). \quad (3.14)$$

$$e_{14}(\omega) = e_{14}^0 + \quad (3.15)$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{\mu_1 \cos \gamma + \mu_2 \sin \gamma}{v} \frac{1}{4T} \left[ \tilde{\psi}_4 F_{4+}^{(1)}(\omega) + \tilde{\delta}_{a4} F_{a4+}^{(1)}(\omega) + \tilde{\delta}_{14} F_{14+}^{(1)}(\omega) \right] + \\
& + \frac{\mu_1 \cos \gamma - \mu_2 \sin \gamma}{v} \frac{1}{4T} \left[ \tilde{\psi}_4 F_{4-}^{(1)}(\omega) + \tilde{\delta}_{a4} F_{a4-}^{(1)}(\omega) + \tilde{\delta}_{14} F_{14-}^{(1)}(\omega) \right], \\
c_{44}^4(\omega) = & c_{44}^{E0} + \frac{2\tilde{\psi}_4}{\bar{v}DT} (\tilde{\delta}_{a4}\varkappa_1^a + \tilde{\delta}_{14}2\varkappa^b) - \frac{2}{\bar{v}DT} (\tilde{\delta}_{a4}^2\varkappa_1^a + \tilde{\delta}_{14}^22\varkappa^b) - \quad (3.16) \\
& - \frac{2\tilde{\psi}_4}{\bar{v}} \frac{1}{4T} \left\{ \tilde{\psi}_4 \left[ F_{4+}^{(1)}(\omega) + F_{4-}^{(1)}(\omega) \right] + \right. \\
& \quad \left. + \tilde{\delta}_{14} \left[ F_{14+}^{(1)}(\omega) + F_{14-}^{(1)}(\omega) \right] + \tilde{\delta}_{a4} \left[ F_{a4+}^{(1)}(\omega) + F_{a4-}^{(1)}(\omega) \right] \right\} + \\
& + \frac{4\varphi_a^\eta}{\bar{v}DT} (\tilde{\delta}_{a4}aa_6 + \tilde{\delta}_{14}\varkappa^b) \left\{ \tilde{\psi}_4 F_{4+}^{(1)}(\omega) + \tilde{\delta}_{a4} F_{a4+}^{(1)}(\omega) + \tilde{\delta}_{14} F_{14+}^{(1)}(\omega) \right\} + \\
& + \frac{4\varphi_a^\eta}{\bar{v}DT} (\tilde{\delta}_{a4}\frac{a}{a_6} + \tilde{\delta}_{14}\varkappa^b) \left\{ \tilde{\psi}_4 F_{4-}^{(1)}(\omega) + \tilde{\delta}_{a4} F_{a4-}^{(1)}(\omega) + \tilde{\delta}_{14} F_{14-}^{(1)}(\omega) \right\}.
\end{aligned}$$

де використані наступні позначення:

$$\begin{aligned}
F_{\pm}^{(1)}(\omega) &= \frac{(i\omega)^2 m_{\pm}^{(2)} + (i\omega) m_{\pm}^{(1)} + m_{\pm}^{(0)}}{(i\omega)^3 + (i\omega)^2 m_{2\pm} + (i\omega) m_{1\pm} + m_{0\pm}}, \quad (3.17) \\
F_{4\pm}^{(1)}(\omega) &= \frac{(i\omega)^2 m_{4\pm}^{(2)} + (i\omega) m_{4\pm}^{(1)} + m_{4\pm}^{(0)}}{(i\omega)^3 + (i\omega)^2 m_{2\pm} + (i\omega) m_{1\pm} + m_{0\pm}}, \\
F_{14\pm}^{(1)}(\omega) &= \frac{(i\omega)^2 m_{14\pm}^{(2)} + (i\omega) m_{14\pm}^{(1)} + m_{14\pm}^{(0)}}{(i\omega)^3 + (i\omega)^2 m_{2\pm} + (i\omega) m_{1\pm} + m_{0\pm}}, \\
F_{a4\pm}^{(1)}(\omega) &= \frac{(i\omega)^2 m_{a4\pm}^{(2)} + (i\omega) m_{a4\pm}^{(1)} + m_{a4\pm}^{(0)}}{(i\omega)^3 + (i\omega)^2 m_{2\pm} + (i\omega) m_{1\pm} + m_{0\pm}}.
\end{aligned}$$

Вирази для коефіцієнтів  $m_{\pm}^{(2)}$ , ...,  $m_{a4\pm}^{(0)}$  подано в [68].

### 3.3. Статичні діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики

У статичній границі  $\omega \rightarrow 0$  із (3.9)-(3.11), (3.14)-(3.16), отримаємо: ізотермічні статичні діелектричні сприйнятливості затиснутого кристалу:

$$\chi_{33}^\varepsilon = \chi_{33}^0 + \bar{v} \frac{\mu^2}{v^2} \frac{1}{T} \frac{2\varkappa_6}{D_6 - 2\varkappa_6\varphi_6^\eta}, \quad (3.18)$$

$$\chi_{11}^\varepsilon = \chi_{11}^{\varepsilon 0} + \frac{(\mu_1 \cos \gamma + \mu_2 \sin \gamma)^2 \beta}{v} \frac{aa_6 + \varkappa^b}{2D - 2(aa_6 + \varkappa^b)\varphi_a^\eta} + \quad (3.19)$$

$$+ \frac{(\mu_1 \cos \gamma - \mu_2 \sin \gamma)^2 \beta}{v} \frac{\frac{a}{a_6} + \varkappa^b}{2D - 2(\frac{a}{a_6} + \varkappa^b)\varphi_a^\eta},$$

де

$$\begin{aligned} \varkappa_6 &= \text{ch}(2z_6 + \beta\delta_{s6}\varepsilon_6) + b \text{ch}(z_6 - \beta\delta_{16}\varepsilon_6) - \eta^{(1)}(6)m_6, \\ \varphi_6^\eta &= \frac{1}{1 - (\eta^{(1)}(6))^2} + \beta\nu_c; \\ \varkappa^b &= b \text{ch}(x - \beta\delta_{16}\varepsilon_6), \quad \varphi_a^\eta = \frac{1}{1 - \eta^{(1)2}} + \beta\nu_a \quad \nu_a = \nu_1 - \nu_3; \end{aligned}$$

ізотермічні коефіцієнти п'єзоелектричної напруги

$$e_{36} = e_{36}^0 + \frac{2\mu_3}{v} \frac{\beta\theta_6}{D_6 - 2\varphi_6^\eta \varkappa_6}, \quad (3.20)$$

$$\begin{aligned} e_{14} &= e_{14}^0 + \beta \frac{\mu_1 \cos \gamma + \mu_2 \sin \gamma}{v} \frac{\psi_4(aa_6 + \varkappa^b) - \delta_{a4}aa_6 - \delta_{14}\varkappa^b}{D - 2(aa_6 + \varkappa^b)\varphi_a^\eta} + \quad (3.21) \\ &+ \beta \frac{\mu_1 \cos \gamma - \mu_2 \sin \gamma}{v} \frac{\psi_4(\frac{a}{a_6} + \varkappa^b) - \delta_{a4}\frac{a}{a_6} - \delta_{14}\varkappa^b}{D - 2(\frac{a}{a_6} + \varkappa^b)\varphi_a^\eta}, \end{aligned}$$

де

$$\begin{aligned} \theta_6 &= -2\varkappa_6^c \psi_6 + f_6, \quad f_6 = \delta_{s6} \text{ch}(2z_6 + \beta\delta_{s6}\varepsilon_6) - \\ &- 2b\delta_{16} \text{ch}(z_6 - \beta\delta_{16}\varepsilon_6) + \eta^{(1)z}(6)(-\delta_{s6}M_{s6} + \delta_{a6}M_{a6} + \delta_{16}M_{16}); \end{aligned}$$

ізотермічні пружні сталі при постійному полі

$$\begin{aligned} c_{66}^E &= c_{66}^{E0} + \frac{8\psi_6}{v} \cdot \frac{\beta(-\psi_6 \varkappa_6^c + f_6)}{D_6 - 2\varphi_6^\eta \varkappa_6} - \frac{4\beta\varphi_6^\eta f_6^2}{vD_6(D_6 - 2\varphi_6^\eta \varkappa_6)} - \quad (3.22) \\ &- \frac{2\beta}{vD_6} [\delta_{s6}^2 \text{ch}(2z_6 + \beta\delta_{s6}\varepsilon_6) + \delta_{a6}^2 2a \text{ch} \beta\delta_{a6}\varepsilon_6 + \\ &+ \delta_{16}^2 4b \text{ch}(z_6 - \beta\delta_{16}\varepsilon_6)] + \frac{2\beta}{vD_6^2} (-\delta_{s6}M_{s6} + \delta_{a6}M_{a6} + \delta_{16}M_{16})^2; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c_{44}^E &= c_{44}^{E0} - \frac{2\psi_4}{v} \beta \left[ \frac{\psi_4(aa_6 + \varkappa^b) - \delta_{a4}aa_6 - \delta_{14}\varkappa^b}{D - 2(aa_6 + \varkappa^b)\varphi_a^\eta} + \quad (3.23) \right. \\ &+ \left. \frac{\psi_4(\frac{a}{a_6} + \varkappa^b) - \delta_{a4}\frac{a}{a_6} - \delta_{14}\varkappa^b}{D - 2(\frac{a}{a_6} + \varkappa^b)\varphi_a^\eta} \right] + \\ &+ \frac{4\varphi_a^\eta}{vD} \beta (\delta_{a4}aa_6 + \delta_{14}\varkappa^b) \frac{\psi_4(aa_6 + \varkappa^b) - \delta_{a4}aa_6 - \delta_{14}\varkappa^b}{D - 2(aa_6 + \varkappa^b)\varphi_a^\eta} + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{4\varphi_a^\eta}{vD} \beta (\delta_{a4} \frac{a}{a_6} + \delta_{14} \varkappa^b) \frac{\psi_4(\frac{a}{a_6} + \varkappa^b) - \delta_{a4} a a_6 - \delta_{14} \varkappa^b}{D - 2(\frac{a}{a_6} + \varkappa^b) \varphi_a^\eta} + \\
& + \frac{2\psi_4}{vD} \beta (\delta_{a4} \varkappa_1^a + \delta_{14} \varkappa^b) - \frac{2}{vD} \beta (\delta_{a4}^2 \varkappa_1^a + \delta_{14}^2 \varkappa^b).
\end{aligned}$$

де

$$\begin{aligned}
M_{a6} &= 2a \operatorname{sh} \beta \delta_{a6} \varepsilon_6, \quad M_{s6} = \operatorname{sh}(2z_6 + \beta \delta_{s6} \varepsilon_6), \\
M_{16} &= 4b \operatorname{sh}(z_6 - \beta \delta_{16} \varepsilon_6), \quad \varkappa_1^a = a a_6 + \frac{a}{a_6}.
\end{aligned}$$

Використовуючи відомі співвідношення між пружними, діелектричними і п'єзоелектричними характеристиками знаходимо ізотермічні сталі п'єзоелектричної напруги:

$$h_{36} = \frac{e_{36}}{\chi_{33}^\varepsilon}, \quad h_{14} = \frac{e_{14}}{\chi_{11}^\varepsilon}; \quad (3.24)$$

ізотермічні пружні сталі при постійній поляризації:

$$c_{66}^P = c_{66}^E + e_{36} h_{36}; \quad c_{44}^P = c_{44}^E + e_{14} h_{14}; \quad (3.25)$$

ізотермічні коефіцієнти п'єзоелектричної деформації:

$$d_{36} = \frac{e_{36}}{c_{66}^E}; \quad d_{14} = \frac{e_{14}}{c_{44}^E}; \quad (3.26)$$

ізотермічні сталі п'єзоелектричної деформації:

$$g_{36} = \frac{h_{36}}{c_{66}^P}; \quad g_{14} = \frac{h_{14}}{c_{44}^P}; \quad (3.27)$$

ізотермічні діелектричні сприйнятливості при  $\sigma = const$ :

$$\chi_{33}^\sigma = \chi_{33}^\varepsilon + e_{36} d_{36}; \quad \chi_{11}^\sigma = \chi_{11}^\varepsilon + e_{14} d_{14}. \quad (3.28)$$

#### 4. ПОРІВНЯННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ЧИСЕЛЬНИХ РОЗРАХУНКІВ З ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИМИ ДАНИМИ. ОБГОВОРЕННЯ ОТРИМАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ

Перейдемо тепер до аналізу результатів числових обчислень діелектричних, п'єзоелектричних та пружних характеристик кристалів типу  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  і порівняємо їх з відповідними експериментальними даними для цих кристалів. Зазначимо, що розвинена в попередніх розділах теорія, строго кажучи, справджується для кристалів  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ . Експериментальні ж дані стосуються кристалів типу  $\text{K}(\text{N}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  із різними концентраціями дейтерію  $x$ .

Для числових оцінок температурних залежностей фізичних характеристик кристалів типу  $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ , отриманих в попередньому розділі, необхідно задати значення таких ефективних параметрів:

- енергій протонних і дейтронних конфігурацій  $\varepsilon(x)$ ,  $w(x)$ ,  $w_1(x)$ ;
- параметрів далекоюсяжних взаємодій  $\nu_c(x)$ ,  $\nu_a(x)$ ;
- ефективних дипольних моментів  $\mu_3(x)$ ,  $\mu_1(x)$ ;
- деформаційних потенціалів  $\psi_6(x)$ ,  $\psi_4(x)$ ,  $\delta_{s6}(x)$ ,  $\delta_{a6}(x)$ ,  $\delta_{16}(x)$ ,  $\delta_{a4}(x)$ ,  $\delta_{14}(x)$ ;
- “затравочних” діелектричних сприйнятливостей  $\chi_{33}^{\varepsilon 0}$ ,  $\chi_{11}^{\varepsilon 0}$ ;
- “затравочних” коефіцієнтів п’єзоелектричної напруги  $e_{36}^0(x)$ ,  $e_{14}^0(x)$ ;
- “затравочних” пружних сталих  $c_{66}^{E0}$ ,  $c_{44}^{E0}$ .
- параметра  $\alpha$ , що визначає часову шкалу релаксаційних процесів.

Енергія  $w_1(x)$ , яка відповідає двом протонним конфігураціям – чотири біля кисневого тетраедра і жодного протона, є значно більшою за енергії  $\varepsilon$  і  $w$ . Тому надалі ми приймаємо  $w_1 = \infty$  і  $d = 0$ .

Методика визначення параметрів теорії детально обговорена в [25, 51, 67, 68]. Зокрема, на першому етапі з умови найкращого відтворення спостережуваних результатів для температурних залежностей спонтанної поляризації та теплоємності визначаються [25] параметри  $\varepsilon$ ,  $w$ , а з умови узгодження розрахованої температури фазового переходу з визначеною експериментально знаходимо параметр  $\nu_c$ . Значення  $\mu_{3-}$  визначаються з умови узгодження результатів теоретичних розрахунків з експериментальними даними для спонтанної поляризації в області насичення, а  $\mu_{3+}$  – з умови узгодження з даними для  $\varepsilon_{33}(\omega)$ . На другому етапі, приймаючи до уваги п’єзоелектричний зв’язок, коректуються оптимальні параметри  $\varepsilon$ ,  $w$ ,  $\mu_{3+}$ ,  $\mu_{3-}$ , а деформаційні потенціали  $\psi_6$ ,  $\psi_4$ ,  $\delta_{s6}$ ,  $\delta_{a6}$ ,  $\delta_{16}$ ,  $\delta_{a4}$ ,  $\delta_{14}$  і параметр  $\nu_a$  визначаються з умови, щоб температурні залежності поляризації, теплоємності, поздовжньої та поперечної статичних проникностей механічно вільного кристалу, динамічних поздовжньої і поперечної проникностей затиснутого кристалу, коефіцієнтів п’єзоелектричної деформації і напруги та пружних сталих максимально збігались з експериментальними даними. Зазначимо, що врахування п’єзоелектричного зв’язку призводить до незначного збільшення оптимальних параметрів  $w$  і  $\nu_c$  порівняно з параметрами роботи [25], де не береться до уваги п’єзоелектричний зв’язок. Отримані таким

Табл. 1: Набори оптимальних модельних параметрів для кристалів типу  $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ .

$x$	$T_c$ (K)	$\frac{\varepsilon}{k_B}$ (K)	$\frac{w}{k_B}$ (K)	$\frac{\nu_c}{k_B}$ (K)	$\frac{\nu_a}{k_B}$ (K)
0.00	122.5	56.00	422.0	17.91	7.00
0.88	211.0	88.60	815.0	34.90	17.00
RDP	147.6	60.00	440.0	29.13	28.00
KDA	97.0	35.50	385.0	17.43	20.00

$x$	$\mu_{3-}, 10^{-18}$ (esu · cm)	$\mu_{3+}, 10^{-18}$ (esu · cm)	$\mu_1^{(0)}, 10^{-18}$ (esu · cm)	$k_\mu, 10^{-21}$ ( $\frac{esu \cdot cm}{K}$ )	$\chi_{33}^0$	$\chi_{11}^0$
0.00	1.46	1.71	4.27	5.7	0.73	0.80
0.88	1.79	2.05	5.52	4.2	0.39	0.65
RDP	1.50	2.00	3.68	5.7	0.40	1.25
KDA	1.61	1.65	4.85	6.4	0.70	0.70

$x$	$\frac{\psi_6}{k_B}$ (K)	$\frac{\delta_{s6}}{k_B}$ (K)	$\frac{\delta_{a6}}{k_B}$ (K)	$\frac{\delta_{16}}{k_B}$ (K)	$\frac{\psi_4}{k_B}$ (K)	$\frac{\delta_{a4}}{k_B}$ (K)	$\frac{\delta_{14}}{k_B}$ (K)
0.00	-150	82	-500	-400	124.0	92.0	80.0
0.88	-140	50	-1000	-400	188	95	300
RDP	-130	50	-500	-300	152.0	80.0	5.0
KDA	-170	130	-500	-500	370.0	70.0	30.0

$x$	$c_{66}^0 \cdot 10^{-10}$ (dyn/cm <sup>2</sup> )	$c_{44}^0 \cdot 10^{-10}$ (dyn/cm <sup>2</sup> )	$e_{36}^0$ (esu/cm <sup>2</sup> )	$e_{14}^0$ (esu/cm <sup>2</sup> )
0.00	7.10	13.00	1000	500
0.88	6.40	12.85	2000	500
RDP	5.90	10.60	3000	2000
KDA	7.50	10.80	3000	2000

$x$	$P_-$ (s)	$R_-$ ( $\frac{s}{K}$ )	$P_+$ (s)	$R_+$ ( $\frac{s}{K}$ )	$P$ (s)	$R$ ( $\frac{s}{K}$ )
0.00	0.35	0.0100	0.43	0.0160	0.46	0.0130
RDP	0.55	0.0080	0.93	0.0140	0.56	0.0107
KDA	0.47	0.0160	0.61	0.0190	3.20	0.0140

чином оптимальні набори параметрів для цих кристалів подано у табл.1.

Для адекватного опису температурних залежностей діелектричної проникності  $\varepsilon_{11}^{T\sigma}$  [74] слід прийняти, що величина  $\mu_1(x)$  слабо зростає з ростом температури, а саме:  $\mu_1(x) = \mu_1^0(x) + k_\mu(T - T_c)$ . Для опису температурного ходу поляризації і статичної діелектричної проникності в парафазі значення ефективного дипольного моменту  $\mu_3$  слід вибирати різними, причому  $\mu_3^+ > \mu_3^-$ . У роботі [75]



відмінність від одиниці відношення  $\frac{\mu_3^+}{\mu_3^-}$  пояснено існуванням у кристалі недодемпфованої м'якої моди.

Параметр  $\alpha_H$  визначали з такої умови, щоб отримані теоретично криві частотних залежностей  $\varepsilon_{33}(\omega)$  узгоджувались із кривими, які отримано експериментально. При цьому передбачалось, що параметр  $\alpha$  незначно змінюється з температурою:

$$\alpha = [P + R|\Delta T|] \cdot 10^{-14}, \quad \Delta T = T - T_c.$$

Об'єм примітивної комірки кристалів  $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ , яка складається з двох тетраедрів  $PO_4$ , нами прийнято при  $x = 0$  рівним  $v = 0,1936 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$ , а при  $x = 0,88 - v = 0,1954 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$ , для  $RbH_2PO_4 - v = 0,2090 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$ , для  $KH_2AsO_4 - v = 0,2052 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$ , для  $KD_2AsO_4 - v = 0,2065 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$ .

Тепер перейдемо до аналізу результатів числових розрахунків фізичних характеристик кристалів типу  $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$  на основі знайдених параметрів теорії і порівняння отриманих теоретичних результатів з відповідними експериментальними даними.

#### 4.1. Статичні діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики

На рис. 2 представлені температурні залежності розрахованих ізотермічних статичних діелектричних проникностей вільного  $\varepsilon_{ii}^\sigma$  ( $i=1,$

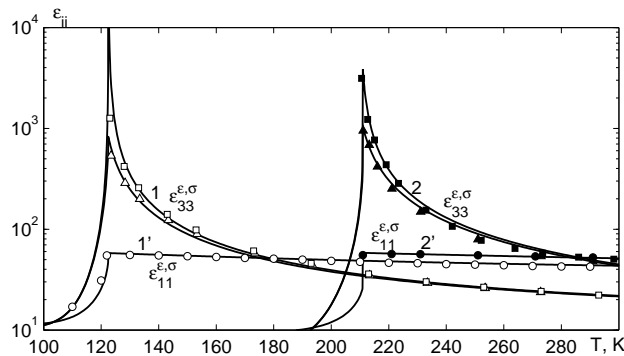


Рис. 2: Температурна залежність діелектричних проникностей затиснутого ( $\varepsilon_{ii}^\varepsilon$ ) і вільного  $\varepsilon_{ii}^\sigma$  кристалів  $KH_2PO_4$  (1) і  $K(H_{0,12}D_{0,88})_2PO_4$  (2):  $\square, \triangle$  [76],  $\blacksquare$  [77],  $\blacktriangle$  ( $(\varepsilon_{33}^\sigma - 1)/4\pi$  [78]-  $d_{36}^2$  [78] /  $s_{66}^E 4\pi + 1$ ,  $\circ, \bullet$  [79].

3) і затиснутого  $\varepsilon_{ii}^\varepsilon$  кристалів  $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$  при  $x = 0,00$  і  $x = 0,88$ ; а також результати експериментальних вимірювань. При

наближенні в параелектричній фазі до температури переходу  $T_c$  величина  $\varepsilon_{33}^\sigma$  зростає за гіперболічним законом, досягаючи при  $T = T_c$  дуже великих значень. При рості  $x$  величина  $\varepsilon_{33}^{\sigma \max}$  зменшується. Нижче температури переходу  $\varepsilon_{33}^\sigma$  зменшується дуже швидко. Для температурного ходу  $(\varepsilon_{33}^\sigma)^{-1}$  при  $x = 0,88$  виконується закон Кюрі–Вейса в широкому температурному інтервалі. При  $x = 0,00$  область температур, в яких справедливий закон Кюрі–Вейса, звужується і проявляється помітна нелінійність в температурній залежності  $(\varepsilon_{33}^\sigma)^{-1}$ . Обчислена без врахування п'єзоелектричної взаємодії діелектрична проникність  $\varepsilon_{33}$  кристалу  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  при  $\Delta T < 50$  К збігається із значеннями  $\varepsilon_{33}^\sigma$ , а при більших  $\Delta T$  крива  $\varepsilon_{33}(T)$  йде нижче, ніж  $\varepsilon_{33}^\sigma(T)$ . Має місце дуже мала залежність значень  $\varepsilon_{11}^\sigma$  від концентрації  $x$ . У точці фазового переходу спостерігається стрибок  $\varepsilon_{11}^\sigma$ , який з ростом  $x$  збільшується. Обчислена різниця  $\varepsilon_{11}^\sigma(+)$  –  $\varepsilon_{11}^\sigma(-)$  при  $x = 0$  рівна 3,25, а для  $x = 0,88$ –30,9, що узгоджується з 4,0 і 34,6 [74].

Результати обчислень температурних залежностей ізотермічних обернених статичних діелектричних проникностей вільного  $\varepsilon_{33}^\sigma(0, T)$  і затиснутого  $\varepsilon_{33}^\varepsilon(0, T)$  кристалів  $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  при різних значеннях  $x$  і кристалів  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{KN}_2\text{AsO}_4$  і  $\text{KD}_2\text{AsO}_4$  разом з даними експериментів подано на рис. 3. У випадку ізоморфного за-

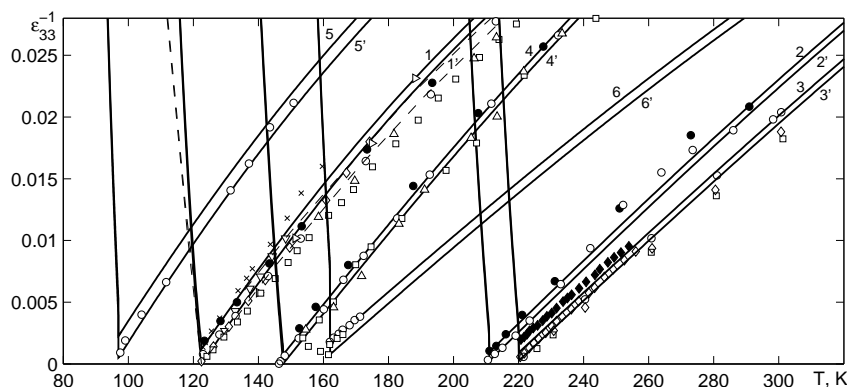


Рис. 3: Температурна залежність обернених статичних діелектричних проникностей затиснутого  $(\varepsilon_{33}^\varepsilon)^{-1}$  (1) і вільного  $(\varepsilon_{33}^\sigma)^{-1}$  (2) кристалів  $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ :  $x=0.0$  – 1, 1',  $\circ$ ,  $\bullet$  [76],  $\square$  [80],  $\diamond$  [81],  $\triangleright$  [82],  $\triangleleft$  [83],  $\nabla$  [84],  $\triangle$  [74],  $\times$  [85];  $x=0.88$  – 2, 2',  $\circ$  [77],  $\bullet$   $((\varepsilon_{33}^\sigma - 1)/4\pi$  [78]–  $d_{36}^2$  [78]/ $s_{66}^E$ ) $4\pi + 1$ ;  $x=1.0$  – 3, 3',  $\blacklozenge$ ,  $\diamond$  [86],  $\circ$  [81],  $\square$  [87];  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  – 4, 4'  $\circ$  [77],  $\bullet$   $((\varepsilon_{33}^\sigma - 1)/4\pi$  [78]–  $d_{36}^2$  [78]/ $s_{66}^E$ ) $4\pi + 1$ ,  $\square$  [88],  $\triangle$  [82];  $\text{KN}_2\text{AsO}_4$  – 5, 5'  $\circ$  [83];  $\text{KD}_2\text{AsO}_4$  – 6, 6'  $\circ$  [89],  $\square$  [90]. Лінії – теоретичні результати, штрихові – теоретичні результати [23] для  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ .

міщення  $K \rightarrow Rb$  величина поздовжньої статичної проникності стає більшою в усьому температурному інтервалі, а при  $P \rightarrow As$  – меншою.

На рис. 4 зображено температурні залежності  $\varepsilon_{11}^{\sigma}(0)$  кристалів  $KH_2PO_4$ ,  $K(H_{0,12}D_{0,88})_2PO_4$ ,  $RbH_2PO_4$  і  $KH_2AsO_4$ . Для криста-

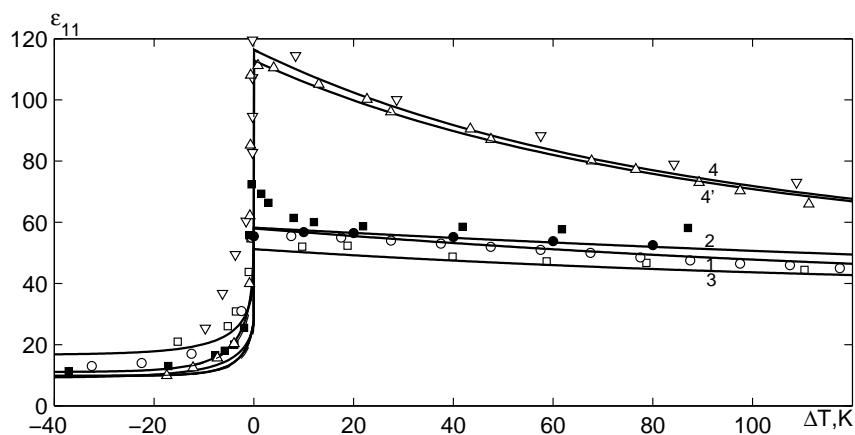


Рис. 4: Температурна залежність поперечної проникності сегнетоелектричних ортофосфатів:  $KH_2PO_4$  – 1,  $\circ$  [74];  $K(H_{0,12}D_{0,88})_2PO_4$  – 2,  $\bullet$  [74],  $\blacksquare$  [77];  $RbH_2PO_4$  – 3,  $\square$  [77];  $KH_2AsO_4$  – 4,  $\triangle$  [91]. Точки – експериментальні, суцільні лінії – теоретичні значення.

лів  $KH_2PO_4$ ,  $K(H_{0,12}D_{0,88})_2PO_4$ ,  $RbH_2PO_4$  значення поперечних проникностей механічно вільного й затиснутого кристалів практично збігаються. У випадку  $KH_2AsO_4$  крива 4 відповідає  $\varepsilon_{11}^{\sigma}(0)$ , а крива 4' –  $\varepsilon_{11}^{\varepsilon}(0)$ .

На рис.5 і 6 подано обчислені температурні залежності коефіцієнтів п'єзоелектричної деформації  $d_{36}$  і коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги  $e_{36}$  кристалів  $KH_2PO_4$ ,  $K(H_{0,12}D_{0,88})_2PO_4$ ,  $RbH_2PO_4$  і  $KH_2AsO_4$ . Використовуючи експериментальні дані для  $d_{36}$ ,  $\varepsilon_{33}^{\sigma}$  і  $c_{66}^E$  ( $s_{66}^E$ ), ми отримали значення  $e_{36}$ , що й наведені на рис. 6.

Температурні залежності коефіцієнтів п'єзоелектричних деформації  $d_{14}$  і напруги  $e_{14}$  зображені на рис. 7 і 8, які обчислені на основі отриманих співвідношень для  $MH_2XO_4$  і  $K(H_{0,12}D_{0,88})_2PO_4$ . На цих рисунках наведено й експериментально отримані значення  $d_{14}$  при різних температурах. Слід відзначити, що п'єзоелектричні характеристики  $d_{14}$ ,  $e_{14}$  не виявляють аномальної температурної залежності. При  $T \rightarrow T_c$  значення  $d_{36}$  і  $e_{36}$  збільшуються. З ростом різниці температур  $\Delta T$  в межах від 0 до 170 К для кристалу  $KH_2PO_4$  значення  $d_{36}$  зменшується в 88 раз, а  $e_{36}$  – в 44,5 рази.

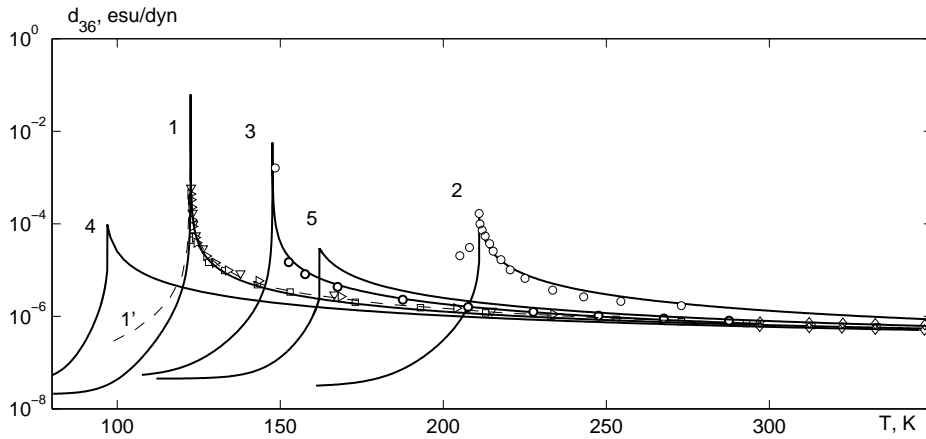


Рис. 5: Температурна залежність коефіцієнта п'єзоелектричної деформації  $d_{36}$  кристалів  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  – 1,  $\square$  [76],  $\nabla$  [92],  $\triangleright$  [93];  $\text{K}(\text{H}_{0.12}\text{D}_{0.88})_2\text{PO}_4$  – 2,  $\circ$  [77];  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  – 3,  $\circ$  [77];  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  – 4,  $\diamond$  [96];  $\text{KD}_2\text{AsO}_4$  – 5,  $\blacklozenge$  [96]. Лінії – теоретичні результати, штрихові – теоретичні результати [23] для  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .

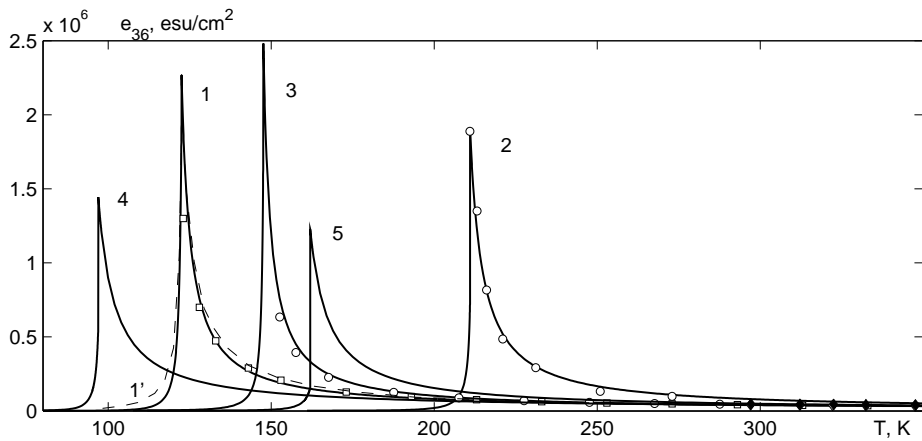


Рис. 6: Температурна залежність коефіцієнта п'єзоелектричної напруги  $e_{36}$  кристалів  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  – 1,  $\square$  [76];  $\text{K}(\text{H}_{0.12}\text{D}_{0.88})_2\text{PO}_4$  – 2,  $\circ$  –  $d_{36}$  [77]/ $s_{66}^E$  [95];  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  – 3,  $\circ$  –  $d_{36}$  [77]/ $s_{66}^E$  [95];  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  – 4,  $\diamond$  –  $d_{36}/s_{66}^E$  [96];  $\text{KD}_2\text{AsO}_4$  – 5,  $\blacklozenge$  –  $d_{36}/s_{66}^E$  [96]. Лінії – теоретичні результати, штрихові – теоретичні результати [23] для  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .

При збільшенні дейтерування  $x$  значення поздовжніх п'єзомодулів зменшуються, а поперечних – збільшуються.

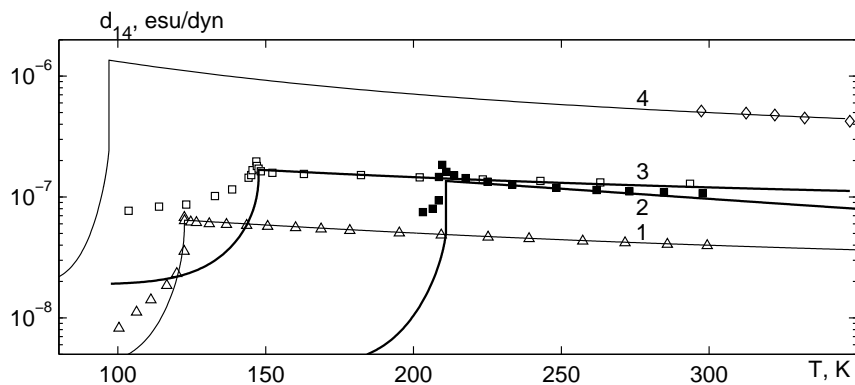


Рис. 7: Температурна залежність коефіцієнта п'єзоелектричної деформації  $d_{14}$  кристалів  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  – 1,  $\Delta$  [94],  $\text{K}(\text{H}_{0,12}\text{D}_{0,88})_2\text{PO}_4$  – 2,  $\blacksquare$  [77],  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  – 3,  $\square$  [77],  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  – 4,  $\diamond$  [96].

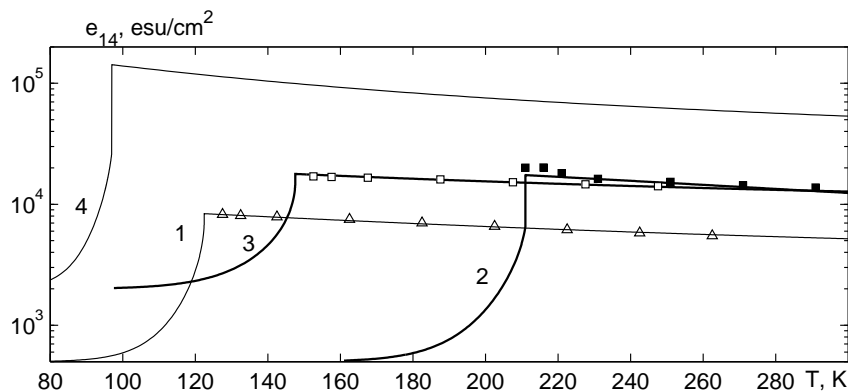


Рис. 8: Температурна залежність коефіцієнта п'єзоелектричної напруги  $e_{14}$  кристалів  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  – 1,  $\Delta$  –  $d_{14}$  [94]/ $s_{44}^E$  [76],  $\text{K}(\text{H}_{0,12}\text{D}_{0,88})_2\text{PO}_4$  – 2,  $\blacksquare$  –  $d_{14}$  [77]/ $s_{44}^E$  [88],  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  – 3,  $\square$  –  $d_{14}$  [77]/ $s_{44}^E$  [88],  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  – 4,  $\diamond$  –  $d_{14}/s_{44}^E$  [96].

Обчислені температурні залежності констант п'єзоелектричної напруги  $h_{36}$  і деформації  $g_{36}$  кристалів  $\text{M}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{XO}_4$  наведені в [51], а констант  $h_{14}$  і  $g_{14}$  – в [68].

Температурні залежності ізотермічних пружних сталей  $c_{jj}^E$ , які обчислені на основі мікротеорії, і дані експериментів для кристалів  $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  наведені на рис. 9, а на рис. 10 – температурні залежності  $c_{66}^E$  і  $c_{66}^P$  для кристалів  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{K}(\text{H}_{0,12}\text{D}_{0,88})_2\text{PO}_4$ ,  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  і  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  і  $\text{KD}_2\text{AsO}_4$ . При температурі фазового пе-

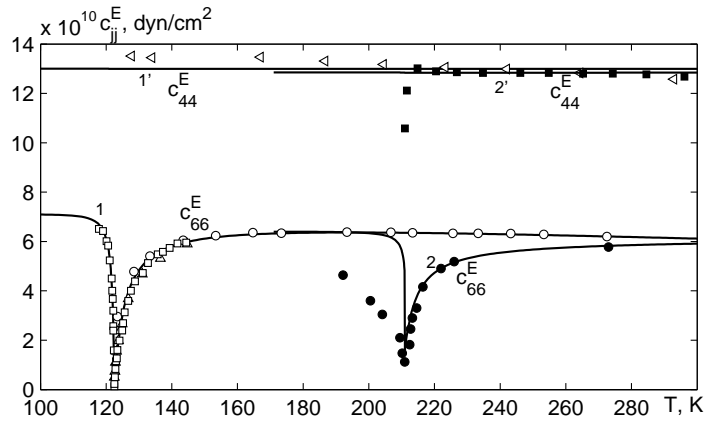


Рис. 9: Температурні залежності пружних сталей  $c_{ij}^E$  кристалів  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (1) and  $\text{K}(\text{H}_{0.12}\text{D}_{0.88})_2\text{PO}_4$  (2):  $\circ$  [76],  $\square$  [97],  $\triangle$  [98],  $\bullet$   $1/s_{66}^E$  [95],  $\blacktriangleleft$  [76],  $\blacksquare$  [95].

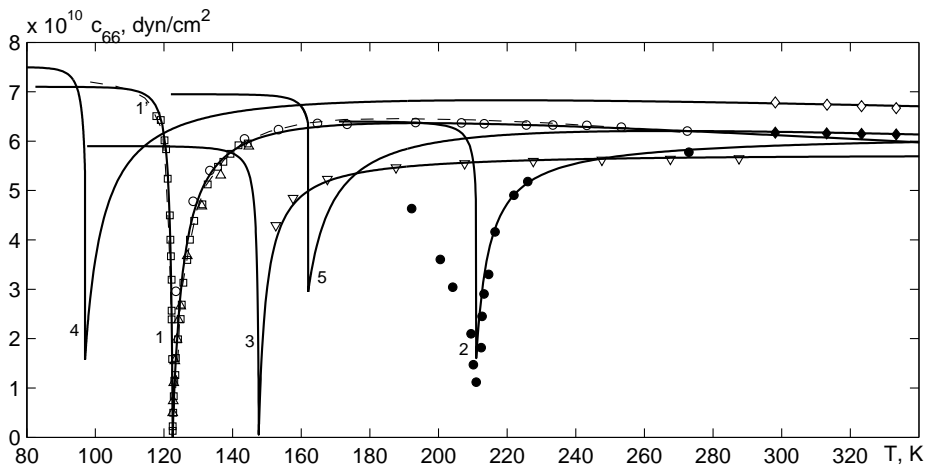


Рис. 10: Температурна залежність пружних сталей  $c_{66}^E$  кристалів  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  – 1,  $\circ$  [76],  $\square$  [97],  $\triangle$  [98];  $\text{K}(\text{H}_{0.12}\text{D}_{0.88})_2\text{PO}_4$  – 2,  $\circ$  –  $1/s_{66}^E$  [95];  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  – 3,  $\circ$  –  $1/s_{66}^E$  [95];  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  – 4,  $\diamond$  –  $1/s_{66}^E$  [96];  $\text{KD}_2\text{AsO}_4$  – 5,  $\diamond$  –  $1/s_{66}^E$  [96]. Лінії – теоретичні результати, штрихова – теоретичні результати [23] для  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .

реходу пружна стала  $c_{66}^E$  сегнетоелектрика  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  і  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  прямує до нуля, а для інших кристалів набуває мінімального значення. Температурна залежність  $c_{44}^E$  не має аномалій при проходженні

температури фазового переходу. При збільшенні  $x$  значення пружних сталей дещо зменшуються. При температурі фазового переходу пружна стала  $c_{66}^E$  кристалів  $\text{KN}_2\text{PO}_4$

Отже, запропонована теорія, як видно із рис. 2-10, адекватно описує експериментальні дані для статичних діелектричних, п'єзоелектричних та пружних характеристик кристалів типу  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ .

#### 4.2. Динамічні поздовжня і поперечна діелектричні проникності

Обчислимо поздовжні динамічні характеристики механічно вільних кристалів типу  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ , вирізані у вигляді квадратних пластинок розміром  $l \times l$  ( $l = 1$  мм) в площині  $[0,0,1]$ .

На рис. 11 зображено частотні залежності дійсної та уявної частин динамічної діелектричної проникності механічно вільних кристалів  $\text{Mn}_2\text{XO}_4$  у парафазі при  $\Delta T = 5\text{K}$ . В області частот  $3 \cdot 10^5 - 3 \cdot 10^8$  Гц для кристалів  $\text{Mn}_2\text{XO}_4$  має місце дисперсія резонансного типу, з численними піками проникності на частотах, для яких  $\text{Re}(R_6(\omega)) = 0$  або  $\text{Re}(k_6 l/2) = \pi/2(2n + 1)$ . Враховуючи закон дисперсії (3.8), знаходимо рівняння для резонансних частот

$$\omega_n = \frac{\pi(2n + 1)}{l} \sqrt{\frac{c_{66}^E}{\rho}},$$

де взято до уваги, що в області частот  $5 \cdot 10^5 - 5 \cdot 10^8$  Гц  $c_{66}^E(\omega)$  від частоти практично не залежить. Резонансні частоти обернено пропорційні до розмірів зразка. Штрихові лінії на рис. 11 відповідають низькочастотному ходу проникності затиснутого кристалу. При збільшенні частоти і температури  $\Delta T$  амплітуди резонансних піків зменшуються. При збільшенні температури  $\Delta T$  останній резонансний пік зміщується в область вищих частот. Аналогічна багатопікова резонансна дисперсія спостерігається і в сегнетоелектричній фазі. Вище від резонансної частоти спостерігається затискання кристалу високочастотним полем і для проникності затиснутого кристалу вище частоти  $10^9$  Гц має місце дисперсія релаксаційного типу. При  $\omega \rightarrow 0$  отримуємо статичну діелектричну проникність вільного кристалу.

Проаналізуємо тепер результати обчислення поперечних температурних і частотних залежностей динамічних характеристик механічно вільних кристалів  $\text{M}(\text{N}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{XO}_4$ , які вирізані у вигляді квадратної пластинки зі сторонами  $l = 1$  мм у площині  $[1, 0, 0]$ .

Частотні залежності дійсної та уявної частин діелектричної проникності  $\varepsilon_{11}^r$  кристалів  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{RbN}_2\text{PO}_4$  та  $\text{KN}_2\text{AsO}_4$  при температурі  $\Delta T = 5$  К подано на рис. 12. В області частот  $10^6 - 10^8$  Гц має місце дисперсія резонансного типу. При  $\omega \rightarrow 0$  отримуємо статичну діелектричну проникність вільного кристалу. Штрихова лінія

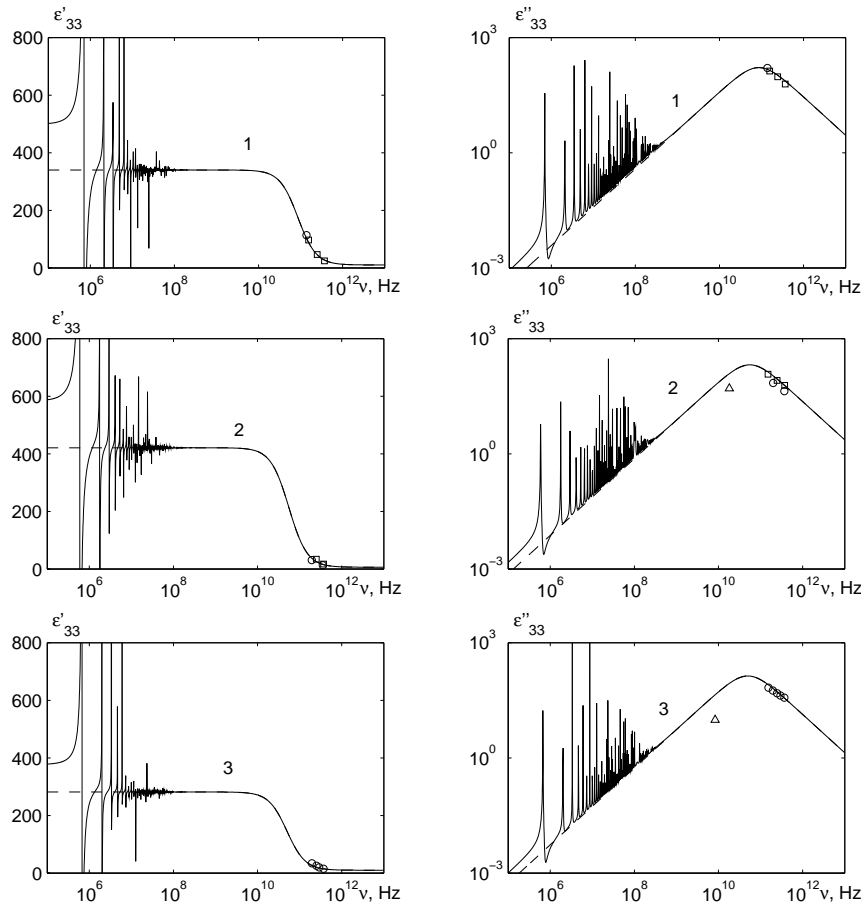


Рис. 11: Частотні залежності дійсної та уявної частини діелектричної сприйнятливості вільного і затиснутих кристалів  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  (1),  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  (2),  $\text{KN}_2\text{AsO}_4$  (3) при  $\Delta T = 5\text{K}$ .

відповідає низькочастотному ходу проникності затиснутого кристалу. Вище від резонансних частот спостерігається затискання кристалу високочастотним полем і для проникності затиснутого кристалу вище частот  $10^9$  Гц має місце дисперсія релаксаційного типу. Невеликі значення резонансних піків для  $\epsilon'_{11}$  зумовлені тим, що вони не відповідають точно резонансним частотам.

З рівняння для резонансних частот

$$\nu_n = \frac{2n+1}{2l} \sqrt{\frac{c_{44}^E}{\rho}}$$



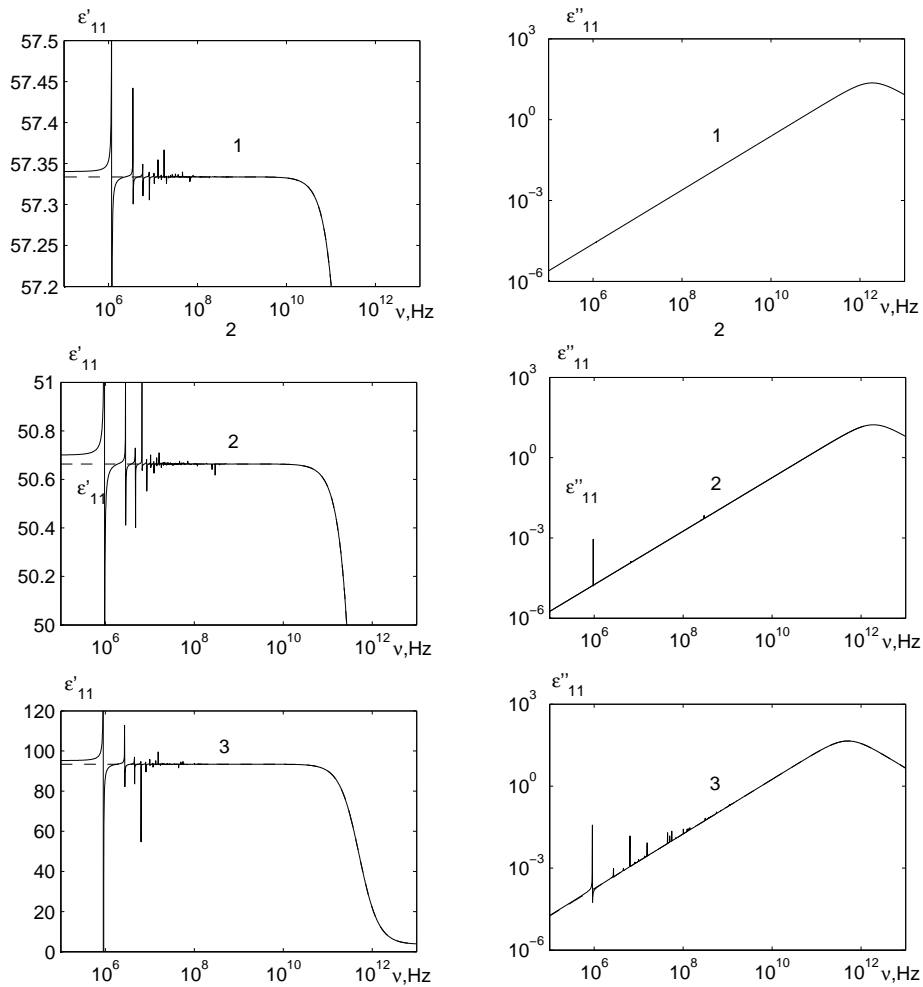


Рис. 12: Частотні залежності дійсної та уявної частини діелектричної проникності вільних кристалів  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  (1),  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  (2),  $\text{KN}_2\text{AsO}_4$  (3) при температурі  $\Delta T = 5\text{K}$ .

для кристалів типу  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  резонансні лінії спостерігаються в дуже вузькій частотній області шириною  $\sim 10^{-3}$  Гц. Величина ж  $\varepsilon'_{11}(\nu_1)$  досягає значення  $10^7$ .

На рис. 13 штриховими лініями наведено результати розрахунку температурних залежностей  $\varepsilon'_{33}(\omega, T)$  і  $\varepsilon''_{33}(\omega, T)$  на основі мікротеорії без врахування п'єзоелектричної взаємодії, а суцільними – з її врахуванням. Слід зазначити, що при врахуванні п'єзоелектричного зв'язку при  $\Delta T = 0$  мінімальні значення  $\varepsilon'_{33}(\omega)$  на різних частотах є більшими, ніж при нехтуванні цим зв'язком, що узгоджується з

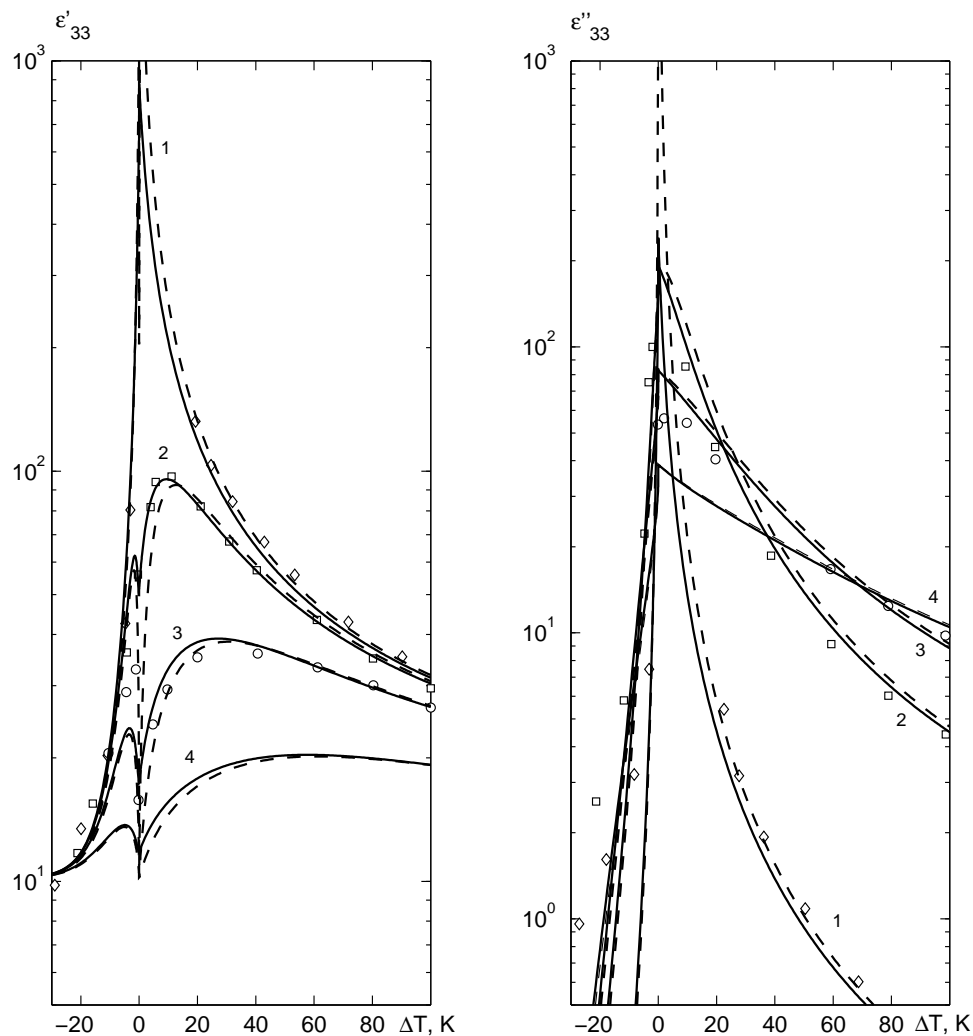


Рис. 13: Температурна залежність  $\varepsilon'_{33}$  і  $\varepsilon''_{33}$   $\text{KН}_2\text{PO}_4$  при різних частотах  $\nu$  (ГГц): 9.2 – 1,  $\diamond$  [70]; 154.2 – 2,  $\square$  [69]; 372 – 3,  $\circ$  [69]; 800 – 4. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

експериментом.

Найбільш повним відтворенням характеру дисперсії дійсної та уявної частин поздовжньої діелектричної проникності  $\varepsilon_{33}(\omega, T)$  кристалів  $\text{MН}_2\text{XO}_4$  є їх частотно-температурні залежності, обчислені в широкому температурному і частотному діапазонах. На рис. 14 разом із даними експериментів наведено результати обчислення цих характеристик для  $\text{KН}_2\text{PO}_4$ , а для  $\text{RbН}_2\text{PO}_4$  і  $\text{KН}_2\text{AsO}_4$  – в роботі [67].

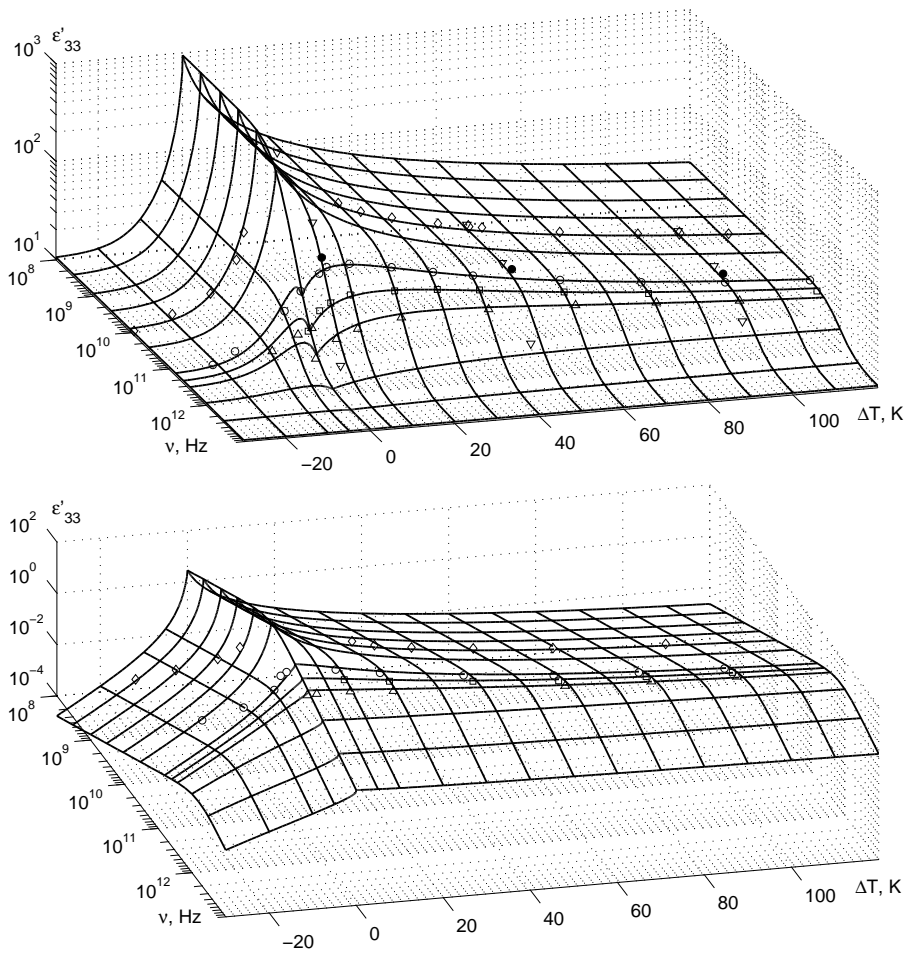


Рис. 14: Частотно-температурна залежність  $\varepsilon'_{33}$  і  $\varepsilon''_{33}$   $\text{KН}_2\text{PO}_4$ .  $\diamond$  – [70];  $\circ$ ,  $\square$ ,  $\triangle$  – [69];  $\bullet$  – [99];  $\blacktriangledown$  – [100]. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

На рис. 15 наведено температурно-частотні залежності  $\varepsilon'_{11}(\omega)$  і  $\varepsilon''_{11}(\omega)$  для  $\text{KН}_2\text{PO}_4$ , а для  $\text{RbН}_2\text{PO}_4$  і  $\text{KН}_2\text{AsO}_4$  – в [64]. Обчислення для них проведені в широкому температурному і частотному діапазонах.

Таким чином, обчислені на основі мікротеорії температурні й частотні залежності для дійсної і уявної частин  $\varepsilon_{33}(\omega)$  і  $\varepsilon_{11}(\omega)$  добре узгоджуються з експериментальними даними.

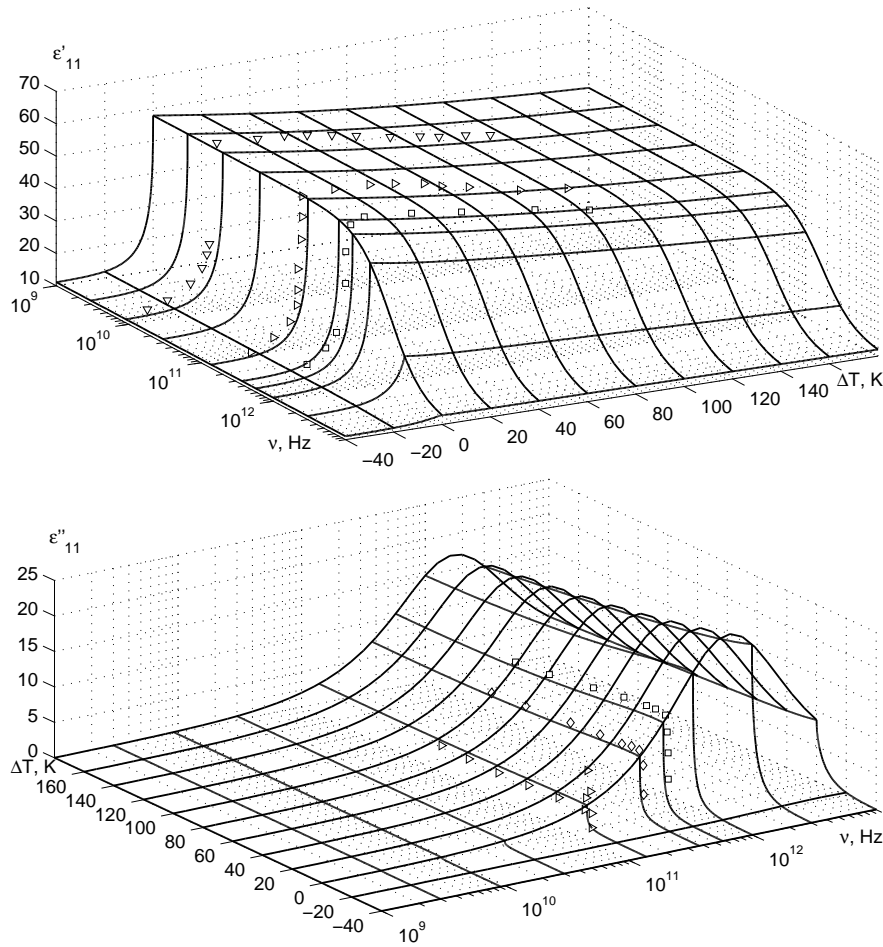


Рис. 15: Температурно-частотні залежності  $\varepsilon'_{11}$  і  $\varepsilon''_{11}$   $\text{KН}_2\text{PO}_4$ .  $\nabla$  – [70],  $\triangleright$ ,  $\square$  – [69]. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

## 5. МОДИФІКОВАНА ПРОТОННА МОДЕЛЬ КРИСТАЛІВ ТИПУ $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$

Будемо розглядати систему дейтронів, які рухаються на O-D...O зв'язках у антисегнетоелектриках  $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ . Примітивна комірка ґратки Браве цих кристалів складається з двох тетраедрів  $\text{PO}_4$  разом з чотирма водневими зв'язками, що належать до одного з них (тетраедра типу "А"); водневі зв'язки, які підходять до другого тетраедра (типу "В") належать чотирьом найближчим структурним елементам, які його оточують. В основному стані, який реалізується в

$\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$  у площині  $ab$ , має місце наступна конфігурація дейтронів (рис. 16). Спонтанна поляризація у цих кристалах внаслідок антиполярного розміщення дипольних моментів водневих зв'язків дорівнює нулеві. Якщо зовнішнє електричне поле прикладено вздовж осей  $a, b$  і  $c$ , то виникають відмінні від нуля результуючі індуковані поляризації.

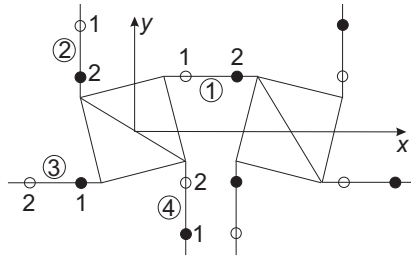


Рис. 16: Примітивна комірка ґратки Браве  $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ : ①, ②, ③, ④ нумерують водневі зв'язки, а 1, 2 – можливі положення дейтронів на зв'язках. Показано одну з числа можливих антисегнетоелектричних дейтронних конфігурацій.

Модельний гамільтоніан дейтронної системи  $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$  з урахуванням короткосяжних і далекосяжних взаємодій при прикладанні до кристалу 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 “затравочної” та псевдоспінової частин. “Затравочна” енергія відповідає ґратці важких йонів і явно не залежить від конфігурації дейтронної підсистеми. Псевдоспінова частина враховує далекосяжні ( $\hat{H}_{long}$ ) і короткосяжні ( $\hat{H}_{short}$ ) взаємодії дейтронів поблизу тетраєдрів  $\text{PO}_4$  та взаємодію з електричними полями  $E_1$  і  $E_3$ . Отже:

$$\hat{H} = NU_{seed} + \hat{H}_{long} + \hat{H}_{short} - \sum_{qf} (\mu_{f1}E_1 + \mu_{f3}E_3) \frac{\sigma_{qf}}{2}, \quad (5.1)$$

де  $N$  – кількість примітивних комірок,  $\sigma_{qf}$  – оператор  $z$ -компоненти псевдоспіна, який описує стан дейтрона, що перебуває в  $q$ -ій комірці на  $f$ -ому зв'язку. Власні значення оператора  $\sigma_{qf} = \pm 1$  відповідають двом можливим рівноважним розташуванням дейтрона на зв'язку. Ефективні дипольні моменти примітивної комірки вздовж осей в розрахунку на дейтронний зв'язок мають таку симетрію:

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

“Затравочна” енергія  $U_{seed}$  виражається через електричні поля  $E_1$  і  $E_3$  та деформації  $\varepsilon_i$ ,  $\varepsilon_4$  і  $\varepsilon_6$ . Вона складається із пружної,

п'єзоелектричної та діелектричної частин:

$$U_{secd} = v \left( \frac{1}{2} c_{44}^{E0} \varepsilon_4^2 + \frac{1}{2} c_{66}^{E0} \varepsilon_6^2 - e_{14}^0 \varepsilon_4 E_1 - e_{36}^0 \varepsilon_6 E_3 - \frac{1}{2} \chi_{11}^{\varepsilon_0} E_1^2 - \frac{1}{2} \chi_{33}^{\varepsilon_0} E_3^2 \right), \quad (5.2)$$

де  $v$  – об'єм примітивної комірки,  $c_{ij}^{E0}$ ,  $c_{44}^{E0}$ ,  $c_{66}^{E0}$ ,  $e_{14}^0$ ,  $e_{36}^0$ ,  $\chi_{11}^{\varepsilon_0}$ ,  $\chi_{33}^{\varepsilon_0}$  – “затравочні” пружні сталі, коефіцієнти п'єзоелектричної напруги та діелектричні сприйнятливості. “Затравочні” характеристики визначають температурну залежність відповідних фізичних характеристик далеко від температури фазового переходу  $T_N$ .

Діелектричні, п'єзоелектричні і пружні характеристики кристалів типу  $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$  будемо вивчати на основі термодинамічного потенціалу. Враховуючи специфіку їх кристалічної структури  $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$  для обчислення термодинамічного потенціалу використаємо наближення чотиричастинкового кластера [20]. У цьому наближенні термодинамічний потенціал  $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$  має вигляд:

$$G = NU_{secd} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{qq' \\ ff'}} J_{ff'}(qq') \frac{\langle \sigma_{qf} \rangle}{2} \frac{\langle \sigma_{q'f'} \rangle}{2} - \quad (5.3)$$

$$- \frac{1}{2} T \sum_q \sum_{f=1}^4 \ln Z_{1f} - T \sum_q \ln Z_4 - N\bar{v}(\sigma_4 \varepsilon_4 + \sigma_6 \varepsilon_6),$$

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. Одночастинкові  $\hat{H}_{qf}^{(1)}$  і чотиричастинковий  $\hat{H}_q^{(4)}$  гамільтоніани дейтронів деформованих  $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$  даються виразами:

$$\hat{H}_{q_3}^{(1)} = \mp \frac{1}{\beta} \bar{x}_q \frac{\sigma_{q_3^1}}{2} \mp \frac{1}{\beta} \bar{x}_{13} \frac{\sigma_{q_3^1}}{2} + \frac{1}{\beta} \bar{z} \frac{\sigma_{q_3^1}}{2}, \quad (5.4)$$

$$\hat{H}_{q_4}^{(1)} = \pm \frac{1}{\beta} \bar{x}_q \frac{\sigma_{q_4^2}}{2} \pm \frac{1}{\beta} \bar{x}_{24} \frac{\sigma_{q_4^2}}{2} + \frac{1}{\beta} \bar{z} \frac{\sigma_{q_4^2}}{2},$$

$$\hat{H}_q^{(4)} = \left( \frac{\delta_{a4}}{2} + \frac{\delta_{14}}{2} \right) \varepsilon_4 \left( -\frac{\sigma_{q1}}{2} + \frac{\sigma_{q3}}{2} \right) + \quad (5.5)$$

$$+ \left( -\frac{\delta_{s6}}{4} + \frac{\delta_{16}}{2} \right) \varepsilon_6 \left( \frac{\sigma_{q1}}{2} + \frac{\sigma_{q2}}{2} + \frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) +$$

$$+ 2(\delta_{a4} - \delta_{14}) \varepsilon_4 \left( \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} - \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) +$$

$$+ (-\delta_{s6} - 2\delta_{16}) \varepsilon_6 \left( \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} + \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} + \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) +$$

$$\begin{aligned}
& + (V_a + \delta_{a6}\varepsilon_6) \left( \frac{\sigma_{q1}\sigma_{q2}}{2} + \frac{\sigma_{q3}\sigma_{q4}}{2} \right) + (V_a - \delta_{a6}\varepsilon_6) \left( \frac{\sigma_{q2}\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q4}\sigma_{q1}}{2} \right) + \\
& + U_a \left( \frac{\sigma_{q1}\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q2}\sigma_{q4}}{2} \right) + \Phi_a \frac{\sigma_{q1}\sigma_{q2}\sigma_{q3}\sigma_{q4}}{2} - \\
& - \frac{1}{\beta} x_q \left( -\frac{\sigma_{q1}}{2} + \frac{\sigma_{q2}}{2} + \frac{\sigma_{q3}}{2} - \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) - \frac{1}{\beta} x_{13} \left( -\frac{\sigma_{q1}}{2} + \frac{\sigma_{q3}}{2} \right) - \frac{1}{\beta} x_{24} \left( \frac{\sigma_{q2}}{2} - \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) - \\
& - \frac{1}{\beta} z \left( \frac{\sigma_{q1}}{2} + \frac{\sigma_{q2}}{2} + \frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q4}}{2} \right).
\end{aligned}$$

Тут використані такі позначення:

$$\begin{aligned}
V_a &= \frac{1}{2}\varepsilon' - \frac{1}{2}w'_1, & U_a &= \frac{1}{2}\varepsilon' + \frac{1}{2}w'_1, & \Phi_a &= 2\varepsilon' - 8w' + 2w'_1, \\
\varepsilon' &= \varepsilon_s - \varepsilon_a, & w' &= \varepsilon_1 - \varepsilon_a, & w'_1 &= \varepsilon_0 - \varepsilon_a,
\end{aligned}$$

де  $\varepsilon_s, \varepsilon_a, \varepsilon_1, \varepsilon_0$  – конфігураційні енергії дейтронів біля тетраедра  $PO_4$ , а  $\varepsilon', w', w'_1$  – антисегнетоелектричні енергії розширеної моделі Слетера-Такагі [20];

$$\begin{aligned}
x_q &= \beta(-\Delta_a e^{i\mathbf{k}^z \mathbf{a}_q} + 2\nu_a(\mathbf{k}^z)\eta^{(1)} e^{i\mathbf{k}^z \mathbf{a}_q}), \\
x_{13} &= \beta(-\Delta_{13} + 2\nu_a(0)\eta_{13}^{(1)x} + 2\psi_4\varepsilon_4 + \mu_1 E_1), \\
x_{24} &= \beta(-\Delta_{24} + 2\nu_a(0)\eta_{24}^{(1)x}), & z &= \beta(-\Delta_c + 2\nu_c(0)\eta^{(1)z} - 2\psi_6\varepsilon_6 + \mu_3 E_3), \\
\bar{x}_q &= -\beta\Delta_a e^{i\mathbf{k}^z \mathbf{a}_q} + x_q, & \bar{x}_{13} &= -\beta\Delta_{13} + \bar{x}_{13}, & \bar{z} &= -\beta\Delta_c + z,
\end{aligned}$$

де

$$\begin{aligned}
4\nu_a^0(\mathbf{k}^z) &= J_{11}(\mathbf{k}^z) - J_{13}(\mathbf{k}^z), & J_{ff'}(\mathbf{k}^z) &= \sum_{\mathbf{a}_q - \mathbf{a}_{q'}} J_{ff'}(qq') e^{-i\mathbf{k}^z(\mathbf{a}_q - \mathbf{a}_{q'})}, \\
4\nu_a^0(0) &= J_{11}(0) - J_{13}(0), & 4\nu_c^0(0) &= J_{11}(0) + 2J_{12}(0) + J_{13}(0),
\end{aligned}$$

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,  $\Delta_a, \Delta_{13}, \Delta_{24}$  і  $\Delta_c$  – ефективні поля, які створені сусідніми поза межами кластера зв'язками.

Якщо до кристала не прикладені зовнішні поля й відсутні зовнішні напруги, то

$$\eta^{(1)} = -\langle \sigma_1 \rangle = \langle \sigma_2 \rangle = \langle \sigma_3 \rangle = -\langle \sigma_4 \rangle = \frac{1}{D} (\text{sh } 2x + 2b \text{sh } x), \quad (5.6)$$

де

$$\begin{aligned}
D &= a + \text{ch } 2x + d + 4b \text{ch } x + 1, & x &= \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \eta^{(1)}}{1 - \eta^{(1)}} + \beta\nu_a(\mathbf{k}^z)\eta^{(1)}. \\
a &= e^{-\beta\varepsilon'}, & b &= e^{-\beta w'}, & d &= e^{-\beta w'_1}.
\end{aligned}$$

На відміну від сегнетоелектричних кристалів  $KD_2PO_4$ , у яких найнижчою конфігураційною енергією дейтронів біля тетраедра  $PO_4$  є енергія верхніх/нижніх конфігурацій  $\varepsilon_s$ , у кристалах  $ND_4D_2PO_4$  найнижчою конфігураційною енергією є енергія бічних конфігурацій  $\varepsilon_a$ . Крім того, у цих кристалах іншими є характер впорядкування дейтронів та симетрія їх функцій розподілу.

## 6. ДІЕЛЕКТРИЧНІ, П'ЄЗОЕЛЕКТРИЧНІ І ПРУЖНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ АНТИСГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ ТИПУ $ND_4D_2PO_4$

### 6.1. Поздовжня динамічна діелектрична сприйнятливість

Методика розрахунку динамічних характеристик кристалів типу  $ND_4D_2PO_4$  є аналогічною до наведеної вище процедури для кристалів типу  $KD_2PO_4$  [63, 64]. Тому зупинимось тут лише на отриманих результатах.

Вираз для поздовжньої динамічної сприйнятливості механічно вільного кристалу типу  $ND_4D_2PO_4$  має вигляд [65]:

$$\chi_{33}^{\sigma}(\omega) = \chi_{33}^{\varepsilon}(\omega) + \frac{1}{R(\omega)} \frac{e_{36}^2(\omega)}{c_{66}^E(\omega)}. \quad (6.1)$$

де

$$\frac{1}{R(\omega)} = \frac{2}{k_6 l} \tan \frac{k_6 l}{2}, \quad k_6 = \frac{\omega \sqrt{\rho}}{\sqrt{c_{66}^E(\omega)}},$$

В (6.1) поздовжня динамічна сприйнятливість механічно затиснутого кристалу

$$\chi_{33}^{\varepsilon}(\omega) = \chi_{33}^{\varepsilon 0} + \frac{\beta \mu_3^2}{v} F^{(1)}(\omega), \quad (6.2)$$

$$e_{36}(\omega) = e_{36}^0 + \quad (6.3)$$

$$+ \frac{\beta \mu_3}{v} \left[ -2\psi_6 F^{(1)}(\omega) + \delta_{s6} F_s^{(1)}(\omega) - \delta_{a6} F_a^{(1)}(\omega) + \delta_{16} F_1^{(1)}(\omega) \right],$$

$$c_{66}^E(\omega) = c_{66}^{E0} + \quad (6.4)$$

$$\begin{aligned} & + \frac{4\beta\psi_6}{vD} \left[ -2\psi_6 F^{(1)}(\omega) + \delta_{s6} F_s^{(1)}(\omega) + \delta_{16} F_1^{(1)}(\omega) - \delta_{a6} F_a^{(1)}(\omega) \right] - \\ & - \frac{4\varphi_c^{\eta} f_6}{vD} \beta \left[ -2\psi_6 F^{(1)}(\omega) + \delta_{s6} F_s^{(1)}(\omega) + \delta_{16} F_1^{(1)}(\omega) - \delta_{a6} F_a^{(1)}(\omega) \right] + \\ & + \frac{4\beta\psi_6}{vD} f_6 - \frac{2\beta}{vD} \left[ \delta_{s6}^2 a + \delta_{16}^2 4b + \delta_{a6}^2 (1 + \cosh 2x) \right], \end{aligned}$$



де використано позначення

$$\begin{aligned}
 F^{(1)}(\omega) &= \frac{(i\omega)^2 r^{(2)} + (i\omega)r^{(1)} + r^{(0)}}{(i\omega)^3 + (i\omega)^2 r_2 + (i\omega)r_1 + r_0}, & (6.5) \\
 F_s^{(1)}(\omega) &= \frac{(i\omega)^2 r_s^{(2)} + (i\omega)r_s^{(1)} + r_s^{(0)}}{(i\omega)^3 + (i\omega)^2 r_2 + (i\omega)r_1 + r_0}, \\
 F_a^{(1)}(\omega) &= \frac{(i\omega)^2 r_a^{(2)} + (i\omega)r_a^{(1)} + r_a^{(0)}}{(i\omega)^3 + (i\omega)^2 r_2 + (i\omega)r_1 + r_0}, \\
 F_1^{(1)}(\omega) &= \frac{(i\omega)^2 r_1^{(2)} + (i\omega)r_1^{(1)} + r_1^{(0)}}{(i\omega)^3 + (i\omega)^2 r_2 + (i\omega)r_1 + r_0},
 \end{aligned}$$

а вирази для  $r_2, \dots, r_1^{(0)}$  наведені в [101].

### 6.2. Поперечна динамічна діелектрична сприйнятливість

А поперечна динамічна сприйнятливість механічно вільного кристалу  $ND_4D_2PO_4$  має вигляд [102]:

$$\chi_{11}^\sigma(\omega) = \chi_{11}^\varepsilon(\omega) + \frac{1}{R_4(\omega)} \frac{e_{14}^2(\omega)}{c_{44}^E(\omega)}, \quad (6.6)$$

де

$$\frac{1}{R_4(\omega)} = \frac{2}{k_4 l} \tanh \frac{k_4 l}{2}, \quad k_4 = \frac{\omega \sqrt{\rho}}{\sqrt{c_{44}^E(\omega)}},$$

В (6.6) поперечна динамічна сприйнятливість механічно затиснутого кристалу

$$\chi_{11}^\varepsilon(\omega) = \chi_{11}^{\varepsilon 0} + \bar{v} \frac{\mu_1}{v^2} \frac{1}{4T} [F_+^{(1)}(\omega) + F_-^{(1)}(\omega)]. \quad (6.7)$$

$$\begin{aligned}
 e_{14}(\omega) &= e_{14}^0 + \frac{\mu_1}{v} \frac{1}{2T} \left\{ \tilde{\psi}_4 [F_+^{(1)}(\omega) + F_-^{(1)}(\omega)] + \right. & (6.8) \\
 &\quad \left. + \tilde{\delta}_{14} [F_{14+}^{(1)}(\omega) + F_{14-}^{(1)}(\omega)] + \tilde{\delta}_{a4} [F_{a4+}^{(1)}(\omega) + F_{a4-}^{(1)}(\omega)] \right\},
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 c_{44}^E(\omega) &= c_{44}^{E0} + \frac{2\tilde{\psi}_4}{\bar{v}DT} [\tilde{\delta}_{a4}(\varkappa + 1) + \tilde{\delta}_{14}(\varkappa_2^b + \varkappa^b)] + & (6.9) \\
 &\quad + \left\{ -\frac{2\tilde{\psi}_4}{\bar{v}T} + \frac{2\varphi_a^\eta(0)}{\bar{v}DT} [\tilde{\delta}_{14}(\varkappa_2^b + \varkappa^b) + \tilde{\delta}_{a4}(\varkappa + 1)] \right\} \times \\
 &\quad \times \frac{1}{2T} \left\{ \tilde{\psi}_4 [F_+^{(1)}(\omega) + F_-^{(1)}(\omega)] + \right.
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \tilde{\delta}_{14} \left[ F_{14+}^{(1)}(\omega) + F_{14-}^{(1)}(\omega) \right] + \tilde{\delta}_{a4} \left[ F_{a4+}^{(1)}(\omega) + F_{a4-}^{(1)}(\omega) \right] \Big\} + \\
& + \frac{2\varphi_a^\eta(0)}{\bar{v}D} \left[ \tilde{\delta}_{a4}(\varkappa - 1) + \tilde{\delta}_{14}(\varkappa_2^b - \varkappa^b) \right] \times \\
& \times \frac{1}{2T} \left\{ \tilde{\psi}_4 \left[ F_+^{(1)}(\omega) - F_-^{(1)}(\omega) \right] + \right. \\
& + \tilde{\delta}_{14} \left[ F_{14+}^{(1)}(\omega) - F_{14-}^{(1)}(\omega) \right] + \tilde{\delta}_{a4} \left[ F_{a4+}^{(1)}(\omega) - F_{a4-}^{(1)}(\omega) \right] \Big\} + \\
& + \frac{2}{\bar{v}D^2T} \left( \tilde{\delta}_{a4} \sinh 2x + \tilde{\delta}_{14} 2b \sinh x \right)^2 - \\
& - \frac{2}{\bar{v}DT} \left[ \tilde{\delta}_{a4}^2 (\cosh 2x + 1) + \tilde{\delta}_{14}^2 2b \cosh x \right].
\end{aligned}$$

Тут використані такі позначення:

$$\begin{aligned}
F_+^{(1)}(\omega) &= \frac{(i\omega)^4 n^{(4)} + (i\omega)^3 n^{(3)} + (i\omega)^2 n^{(2)} + (i\omega) n^{(1)} + n^{(0)}}{(i\omega)^5 + (i\omega)^4 n_4 + (i\omega)^3 n_3 + (i\omega)^2 n_2 + (i\omega) n_1 + n_0}, \quad (6.10) \\
F_-^{(1)}(\omega) &= \frac{(i\omega)^2 m^{(2)} + (i\omega) m^{(1)} + m^{(0)}}{(i\omega)^3 + (i\omega)^2 m_2 + (i\omega) m_1 + m_0}, \\
F_{14+}^{(1)}(\omega) &= \frac{(i\omega)^4 n_{14}^{(4)} + (i\omega)^3 n_{14}^{(3)} + (i\omega)^2 n_{14}^{(2)} + (i\omega) n_{14}^{(1)} + n_{14}^{(1)}}{(i\omega)^5 + (i\omega)^4 n_4 + (i\omega)^3 n_3 + (i\omega)^2 n_2 + (i\omega) n_1 + n_0}, \\
F_{14-}^{(1)}(\omega) &= \frac{(i\omega)^2 m_{14}^{(2)} + (i\omega) m_{14}^{(1)} + m_{14}^{(0)}}{(i\omega)^3 + (i\omega)^2 m_2 + (i\omega) m_1 + m_0}, \\
F_{a4+}^{(1)}(\omega) &= \frac{(i\omega)^4 n_{a4}^{(4)} + (i\omega)^3 n_{a4}^{(3)} + (i\omega)^2 n_{a4}^{(2)} + (i\omega) n_{a4}^{(1)} + n_{a4}^{(1)}}{(i\omega)^5 + (i\omega)^4 n_4 + (i\omega)^3 n_3 + (i\omega)^2 n_2 + (i\omega) n_1 + n_0}, \\
F_{a4-}^{(1)}(\omega) &= \frac{(i\omega)^2 m_{a4}^{(2)} + (i\omega) m_{a4}^{(1)} + m_{a4}^{(0)}}{(i\omega)^3 + (i\omega)^2 m_2 + (i\omega) m_1 + m_0},
\end{aligned}$$

а вирази для  $n^{(4)}$ , ...,  $m_0$  наведені в [102].

### 6.3. Статичні діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики

Здійснивши статичний перехід  $\omega \rightarrow 0$  у виразах (6.2)–(6.4), (6.7)–(6.9), отримуємо ізотермічні статичну діелектричну сприйнятливість механічно затиснутого кристалу, коефіцієнт п'єзоелектричної напруги та пружну сталу при сталому полі в такому вигляді:

$$\chi_{33}^\varepsilon = \chi_{33}^{\varepsilon 0} + \frac{\mu_3^2}{v} \beta \frac{2\chi_6}{D - 2\chi_6 \varphi_c^\eta}, \quad (6.11)$$

$$\chi_{11}^\varepsilon = \chi_{11}^{\varepsilon 0} + \bar{v} \frac{\mu_1^2}{v^2} \frac{1}{2T} \left[ \frac{\varkappa_1^b}{D - 2\varkappa_1^b \varphi_a^\eta(0)} + \frac{\varkappa_2}{D - 2\varkappa_2 \varphi_a^\eta(0)} \right], \quad (6.12)$$

$$e_{36} = e_{36}^0 + 2 \frac{\mu_3}{v} \beta \frac{-2\varkappa_6 + f_6}{D - 2\varkappa_6 \varphi_c^\eta}, \quad (6.13)$$

$$e_{14} = e_{14}^0 + \frac{\mu_1}{v} \frac{1}{T} \left[ \frac{\tilde{\psi}_4 \varkappa_1^b - \tilde{\delta}_{a4} - \tilde{\delta}_{14} \varkappa^b}{D - 2\varkappa_1^b \varphi_a^\eta(0)} + \frac{\tilde{\psi}_4 \varkappa_2 - \tilde{\delta}_{a4} \varkappa - \tilde{\delta}_{14} \varkappa_2^b}{D - 2\varkappa_2 \varphi_a^\eta(0)} \right], \quad (6.14)$$

$$c_{66}^E = c_{66}^{E0} + \frac{8\psi_6}{v} \beta \frac{(-\psi_6 \varkappa_6 + f_6)}{D - 2\varkappa_6 \varphi_c^\eta} - \frac{4\beta \varphi_c^\eta f_6^2}{vD(D - 2\varkappa_6 \varphi_c^\eta)} - \frac{2\beta}{vD} (\delta_{16}^2 4b \operatorname{ch} x + \delta_{s6}^2 a + \delta_{a6}^2 2 \operatorname{ch}^2 x). \quad (6.15)$$

$$c_{44}^E = c_{44}^{E0} - \frac{2\tilde{\psi}_4 \tilde{\psi}_4 \varkappa_1^b - (\tilde{\delta}_{a4} + \tilde{\delta}_{14} \varkappa^b)}{\bar{v}T} \frac{1}{D - 2\varkappa_1^b \varphi_a^\eta(0)} - \frac{4\varphi_a^\eta(0) (\tilde{\delta}_{a4} + \tilde{\delta}_{14} \varkappa^b) (\tilde{\delta}_{a4} \varkappa + \tilde{\delta}_{14} \varkappa_2^b)}{\bar{v}T} \frac{1}{D[D - 2\varkappa_1^b \varphi_a^\eta(0)]} - \frac{2\tilde{\psi}_4 \tilde{\psi}_4 \varkappa_2 - (\tilde{\delta}_{a4} \varkappa + \tilde{\delta}_{14} \varkappa_2^b)}{\bar{v}T} \frac{1}{D - 2\varkappa_2 \varphi_a^\eta(0)} - \frac{4\varphi_a^\eta(0) (\tilde{\delta}_{a4} + \tilde{\delta}_{14} \varkappa^b) (\tilde{\delta}_{a4} \varkappa + \tilde{\delta}_{14} \varkappa_2^b)}{\bar{v}T} \frac{1}{D[D - 2\varkappa_2 \varphi_a^\eta(0)]} - \frac{2}{\bar{v}DT} \left[ \tilde{\delta}_{a4}^2 (\operatorname{ch} 2x + 1) + \tilde{\delta}_{14}^2 2bb_1 \operatorname{ch} x \right] + \frac{2}{\bar{v}D^2T} (\tilde{\delta}_{a4} \operatorname{sh} 2x + \tilde{\delta}_{14} 2bb_1 \operatorname{sh} x)^2, \quad (6.16)$$

$$\begin{aligned} \varkappa_6 &= a + b \operatorname{ch} x, \quad \varkappa_1^b = 1 + b \operatorname{ch} x, \quad \varkappa^b = b \operatorname{ch} x, \quad f_6 = \delta_{s6} a - \delta_{16} 2b \operatorname{ch} x; \\ \varkappa_2 &= \varkappa + \varkappa_2^b = \operatorname{ch} 2x - \eta^{(1)} \operatorname{sh} 2x + b \operatorname{ch} x - \eta^{(1)} 2b \operatorname{sh} x, \\ \varphi_a^\eta(0) &= \frac{1}{1 - \eta^{(1)2}} + \beta \nu_a(0), \quad \varphi_c^\eta = \frac{1}{1 - \eta^{(1)2}} + \beta \nu_c(0). \end{aligned}$$

Використовуюючи відомі співвідношення між пружними, діелектричними і п'єзоелектричними характеристиками кристалу  $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ , знаходимо, як і для  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ , також інші термодинамічні величини:  $\chi_{33}^\sigma$ ,  $\chi_{11}^\sigma$ ,  $h_{36}$ ,  $h_{14}$ ,  $d_{36}$ ,  $d_{14}$ ,  $g_{36}$ ,  $g_{14}$ ,  $c_{66}^P$ ,  $c_{44}^P$ .

## 7. ПОРІВНЯННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ЧИСЛОВИХ РОЗРАХУНКІВ З ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИМИ ДАНИМИ

Перейдемо тепер до аналізу результатів числових обчислень діелектричних, п'єзоелектричних та пружних характеристик кристалів  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (ADP) та  $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$  (DADP) і порівняємо їх з відповідними експериментальними даними. Зазначимо, що розвинена в попередніх розділах теорія, строго кажучи, справедлива для кристалів DADP. Беручи до уваги ефект пригнічення тунелювання

короткосяжними кореляціями, будемо вважати, що запропонована в попередніх двох розділах теорія справедлива і для ADP.

Для обчислення в параелектричній фазі температурних залежностей фізичних характеристик кристалів ADP і DADP, отриманих в рамках розвиненої теорії, необхідно задати значення таких параметрів:

- енергій протонних і дейтронних конфігурацій  $\varepsilon_H^0$ ,  $w_H^0$ ,  $\varepsilon_D^0$ ,  $w_D^0$ ;
- параметрів далекоюсяжної взаємодії  $\nu_{cH}^0(0)$ ,  $\nu_{cD}^0(0)$ ,  $\nu_{aH}^0(0)$  і  $\nu_{aD}^0(0)$ ;
- деформаційних потенціалів  $\psi_6$ ,  $\delta_{s6}$ ,  $\delta_{16}$ ,  $\delta_{a6}$ ,  $\delta_{1i}$ ;  $\psi_4$ ,  $\delta_{a4}$ ,  $\delta_{14}$ ;
- ефективних дипольних моментів  $\mu_{3H}$ ,  $\mu_{3D}$ ,  $\mu_{1H}$  і  $\mu_{1D}$ ;
- “затравочних” статичної діелектричної сприйнятливості  $\chi_{33}^{\varepsilon 0}$ ,  $\chi_{11}^{\varepsilon 0}$ , коефіцієнтів п’єзоелектричної напруги  $e_{36}^0$ ,  $e_{14}^0$ , пружних сталей  $c_{66}^{E0}$ ,  $c_{44}^{E0}$ .

Для визначення перерахованих вище параметрів було використано [101, 102] експериментальні дані для температурних залежностей розрахованих фізичних характеристик кристалів ADP і DADP. При цьому методика визначення параметрів аналогічна, як і у випадку кристалів  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ . Оптимальний набір параметрів, який використано для розрахунку фізичних характеристик досліджуваних кристалів, наведено в табл. 2.

Табл. 2: Набори оптимальних модельних параметрів для ADP і DADP

	$T_N$ (K)	$\frac{\varepsilon^0}{k_B}$ (K)	$\frac{w^0}{k_B}$ (K)	$\frac{\nu_a^0(0)}{k_B}$ (K)	$\frac{\nu_c^0}{k_B}$ (K)	$\mu_1, 10^{-18}$ (esu·cm)	$\mu_3, 10^{-18}$ (esn·cm)	$\chi_{11}^{0\varepsilon}$	$\chi_{33}^{0\varepsilon}$
ADP	148	20	490,0	-40,00	-10,00	6,45	2,10	0,70	0,23
DADP	240	78,8	715,4	-54,70	-17,35	7,29	2,75	0,58	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			
DADP		225	100	100	3000	9.0			
		$\frac{\psi_6}{k_B}$ (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		
DADP		-200	2000	200	-100	28000	7.6		
		$P_{long}$ (s)	$R_{long}$ (s/k)	$P_{transv}$ (s)	$R_{transv}$ (s/k)				
ADP		0,38	0,0090	0,95	0,0110				
DADP		6,72	0,0090	5,90	0,0032				

При обчисленнях об'єм примітивної комірки  $v$  кристалу ADP взято рівним  $0,2110 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$  [79], а DADP –  $v = 0,213 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$  [103].

Оскільки більшість експериментальних даних для обчислених нами фізичних характеристик антисегнетоелектриків типу DADP наявні лише у випадку параелектричної фази, то й числові розрахунки цих характеристик наведемо лише для температур  $T > T_N$ .

### 7.1. Статичні діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики

Перейдемо тепер до обговорення результатів обчислення фізичних характеристик кристалів ADP і DADP у рамках запропонованої теорії і порівняємо отримані результати з відповідними експериментальними даними. На рис. 17 поряд із наявними експериментальними даними представлені обчислені температурні залежності поперечних і поздовжніх статичних діелектричних проникностей антисегнетоелектриків ADP (а) і DADP (б). Як бачимо, результати розрахунку

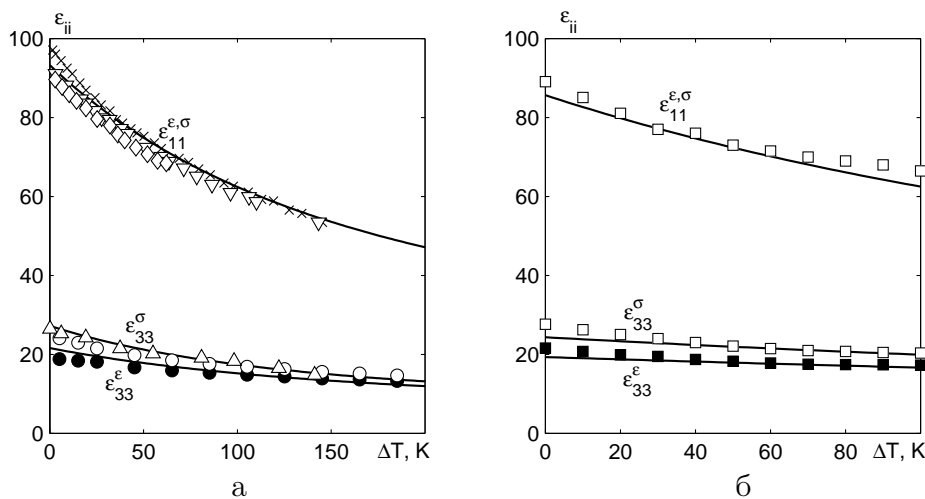


Рис. 17: Температурна залежність статичних діелектричних проникностей ADP (а) і DADP (б):  $\times$  – [104];  $\diamond$  – [105];  $\nabla$  – [106];  $\Delta$  – [107];  $\circ$ ,  $\bullet$  – [76];  $\square$ ,  $\blacksquare$ , – [108].

ку  $\epsilon_{11}^{\sigma}$  і  $\epsilon_{11}^{\epsilon}$  практично збігаються (різниця між ними не більша ніж 0.02%), що узгоджується з експериментальними даними. Водночас  $\epsilon_{33}^{\sigma}$  на  $\sim 18\%$  більша за  $\epsilon_{33}^{\epsilon}$  і різниця між ними практично не змінюється з ростом температури.

На рис. 18 поряд із наявними експериментальними даними наведені температурні залежності коефіцієнтів і сталих п'єзоелектричної деформації і напруги кристалів ADP і DADP. При температу-

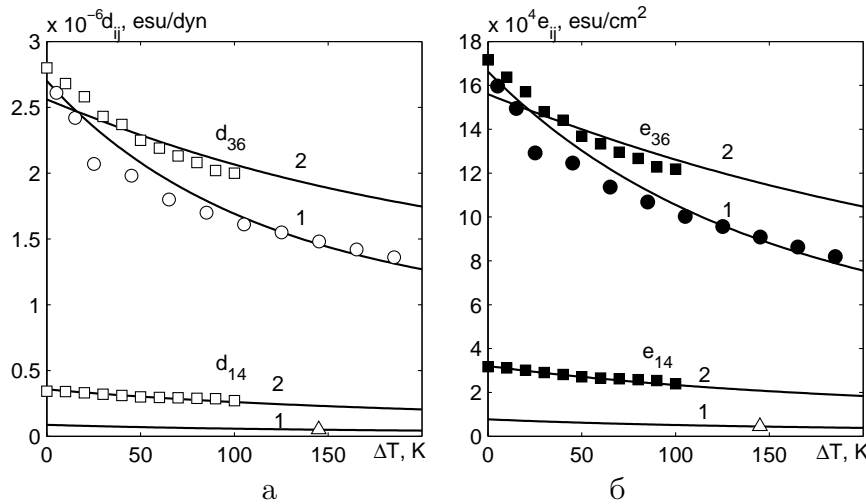


Рис. 18: Температурна залежність коефіцієнта п'єзоелектричної деформації (а) і коефіцієнта п'єзоелектричної напруги (б) кристалів ADP (1) і DADP (2):  $\square$ ,  $\blacksquare$  – [108];  $\circ$ ,  $\bullet$  – [76];  $\triangle$  – [109].

рі  $T = T_N$  коефіцієнти  $d_{36}$  і  $e_{36}$  набувають скінчених значень, а при збільшенні температури зменшуються. Слід зазначити, що з ростом температури  $\Delta T$  у межах від 0 до 170К для антисегнетоелектрика ADP  $d_{36}$  зменшується в 2.1 рази, а  $e_{36}$  – в 2.0 рази. Значення п'єзомодулів  $d_{14}$ ,  $e_{14}$  кристалів  $N(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_4(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  є того ж порядку, що й значення цих же характеристик кристалів  $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ .

Обчислені температурні залежності пружних сталей  $c_{44}^{E,P}$  і  $c_{66}^{E,P}$  кристалів ADP (а) і DADP (б), разом з наявними експериментальними даними, наведено на рис. 19.

Як впливає із рис. 17–19, на основі запропонованої теорії отримано добре узгодження теоретичних результатів з експериментальними даними для термодинамічних характеристик кристалів ADP і DADP.

## 7.2. Динамічні поздовжня і поперечна діелектричні проникності

Проаналізуємо тепер температурні та частотні залежності обчислених динамічних характеристик механічно вільних кристалів ADP і DADP, які вирізані у вигляді тонкої квадратної пластинки зі сторонами  $l = 1$  мм у площині  $[0,0,1]$ . Ми не можемо провести кількісного порівняння теоретично отриманих температурних і частотних динамічних характеристик механічно вільного кристалу в області п'єзоелектричного резонансу із експериментальними даними, оскільки та-

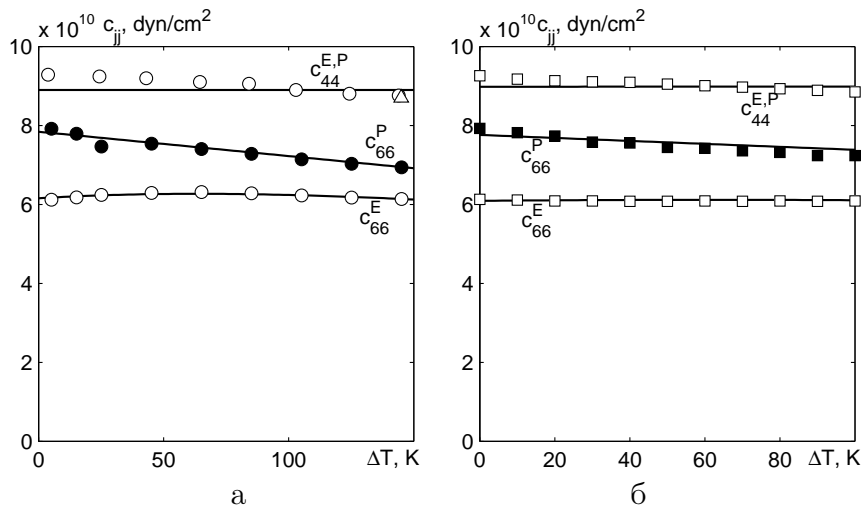


Рис. 19: Температурна залежність пружних сталей ADP (а) і DADP (б):  $\square, \blacksquare$  – [108];  $\circ, \bullet$  – [76];  $\triangle$  – [109].

кі дослідження нам не відомі. Залежно від співвідношення між частотою  $\nu$  в області п'єзоелектричного резонансу й температурою  $\Delta T$  в температурному ході дійсної та уявної частин діелектричної проникності механічно вільних кристалів ADP і DADP спостерігається один, два та більше резонансних піків.

На рис. 20 для ADP при  $\Delta T = 28$  К і на рис. 21 для DADP при  $\Delta T = 64$  К подано обчислені частотні залежності дійсної та уяв-

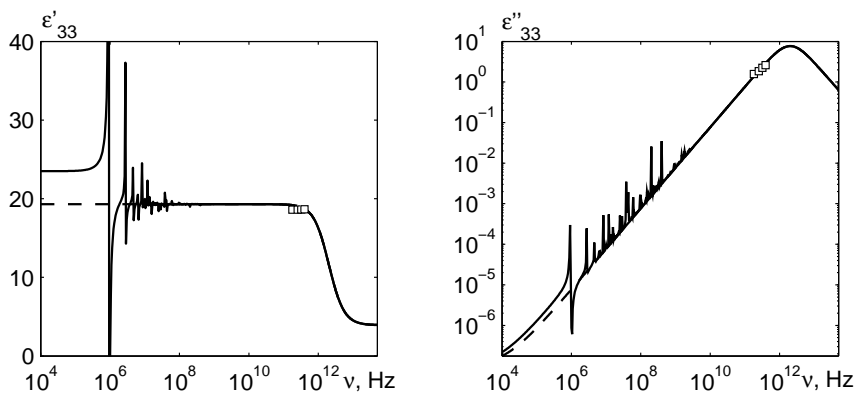


Рис. 20: Частотні залежності дійсної та уявної частини діелектричної проникності вільного й затиснутого кристалу (штрихова лінія) ADP при  $\Delta T = 28$  К,  $\square$  – [110].

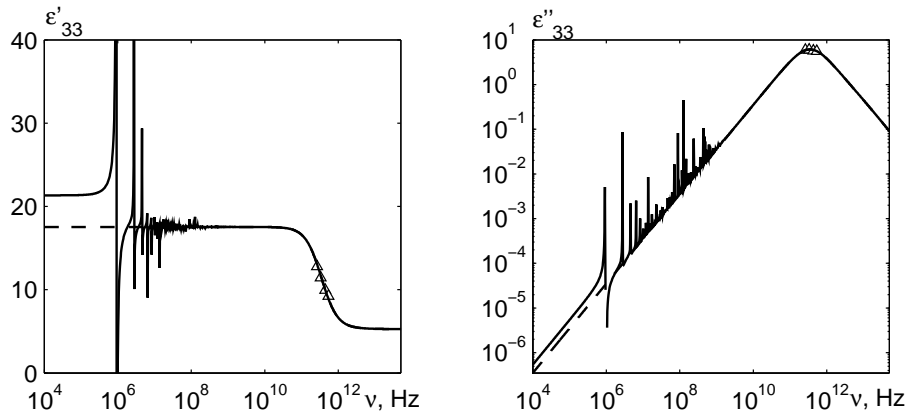


Рис. 21: Частотні залежності дійсної та уявної частини діелектричної проникності вільного й затиснутого кристалу (штрихова лінія) DADP при  $\Delta T = 64$  К,  $\Delta - [110, 111]$ .

ної частин діелектричної проникності  $\varepsilon_{33}(\omega, T)$  й експериментальні дані роботи [110]. В області частот  $10^6 - 10^8$  Гц має місце дисперсія резонансного типу. При  $\omega \rightarrow 0$  отримуємо статичну діелектричну проникність вільного кристалу. Штрихова лінія відповідає низькочастотному ходу проникності затиснутого кристалу. Вище від резонансних частот проникність вільного кристалу відповідає проникності кристалу, затиснутого високочастотним полем, і вона має релаксаційний характер.

Проаналізуємо тепер температурні і частотні залежності обчислених динамічних характеристик механічно вільних кристалів ADP і DADP, які вирізані у вигляді квадратної пластинки зі сторонами  $l = 1$  мм у площині  $[1, 0, 0]$ .

На рис. 22 і 23 наведені частотні залежності дійсної та уявної частин динамічної діелектричної проникності  $\varepsilon_{11}$  кристалів ADP при температурі  $\Delta T = 35$  К і DADP при  $\Delta T = 62$  К. В області частот  $10^6 - 10^8$  Гц спостерігається дисперсія резонансного типу. При  $\omega \rightarrow 0$  отримуємо статичну діелектричну проникність вільного кристалу. Штрихова лінія відповідає низькочастотному ходу проникності затиснутого кристалу. Резонансні піки для  $\varepsilon_{11}^\sigma$  є також дуже малими. Вище від резонансних частот спостерігається затискання кристалу високочастотним полем і для діелектричної проникності затиснутого кристалу вище частот  $10^9$  Гц має місце дисперсія релаксаційного типу.

Теоретичні результати та експериментальні дані для температурних залежностей дійсних та уявних частин комплексних діелектричних проникностей  $\varepsilon_{33}(\omega, T)$  при частотах, де спостерігається ефект затискання кристалу високочастотним полем, наведені для кристалу ADP на рис. 24, а для кристалу DADP – на рис. 25. При температурі фазового переходу дійсна та уявна частини проникності  $\varepsilon_{33}(\omega, T)$



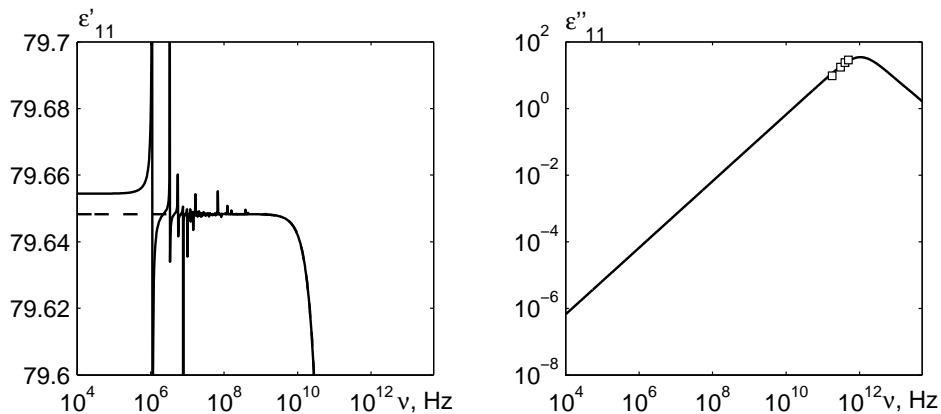


Рис. 22: Частотні залежності дійсної та уявної частин динамічної діелектричної проникності  $\varepsilon_{11}$  вільного й затиснутого кристалу (штрихова лінія) ADP при температурі  $\Delta T = 35$  K,  $\square$  [110].

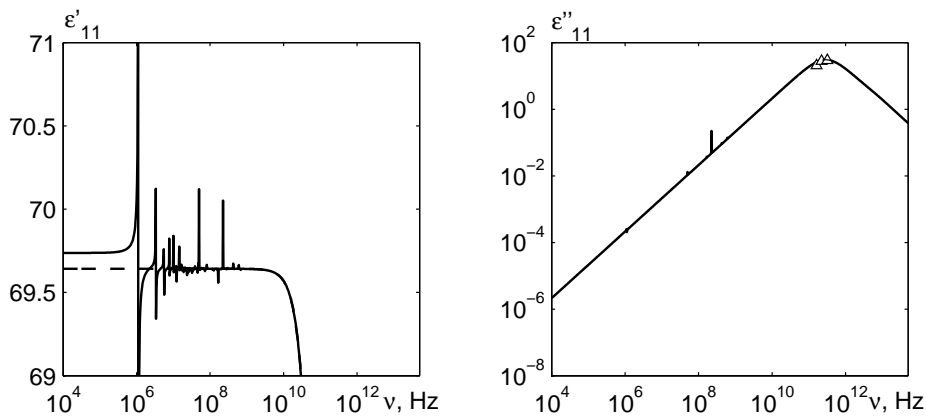


Рис. 23: Частотні залежності дійсної та уявної частин динамічної діелектричної проникності  $\varepsilon_{11}$  вільного й затиснутого кристалу (штрихова лінія) DADP при  $\Delta T = 62$  K,  $\triangle$  [110, 111].

кристалу ADP набувають максимального, але скінченного значення при всіх частотах. При збільшенні  $\Delta T$  величини  $\varepsilon'_{33}(\omega, T)$  і  $\varepsilon''_{33}(\omega, T)$  незначно зменшуються в усьому інтервалі частот. У температурному ході  $\varepsilon'_{33}(\omega, T)$  і  $\varepsilon''_{33}(\omega, T)$  кристалу DADP при частотах менших дисперсійних при  $T = T_N$  спостерігається максимум, а при більших – неглибокий мінімум. При збільшенні  $\Delta T$  на дисперсійних частотах значення  $\varepsilon'_{33}(\omega, T)$  і  $\varepsilon''_{33}(\omega, T)$  зростають, досягаючи максимуму, який переміщається в область більших  $\Delta T$  з ростом частоти.

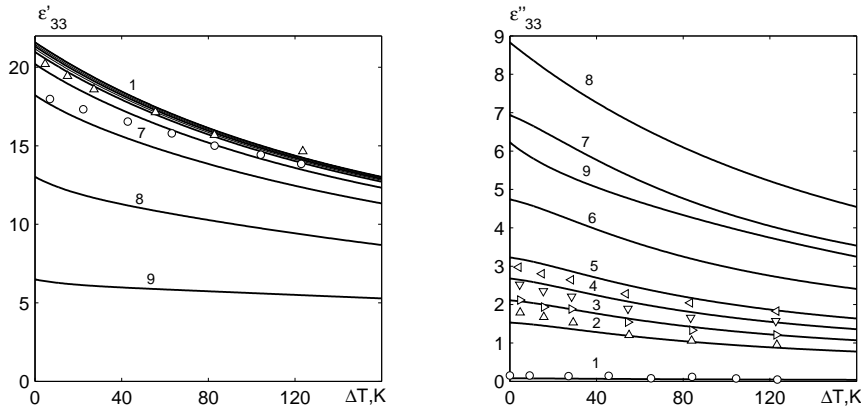


Рис. 24: Температурна залежність  $\varepsilon'_{33}$  і  $\varepsilon''_{33}$  ADP при різних частотах  $\nu$  (ГГц): 9.2 – 1,  $\circ$  [70]; 180.0 – 2,  $\Delta$  [110]; 249.9 – 3,  $\triangleright$  [110]; 320.1 – 4,  $\nabla$  [110]; 390.0 – 5,  $\triangleleft$  [110]; 600.0 – 6; 1000.0 – 7; 2000.0 – 8; 5000.0 – 9. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

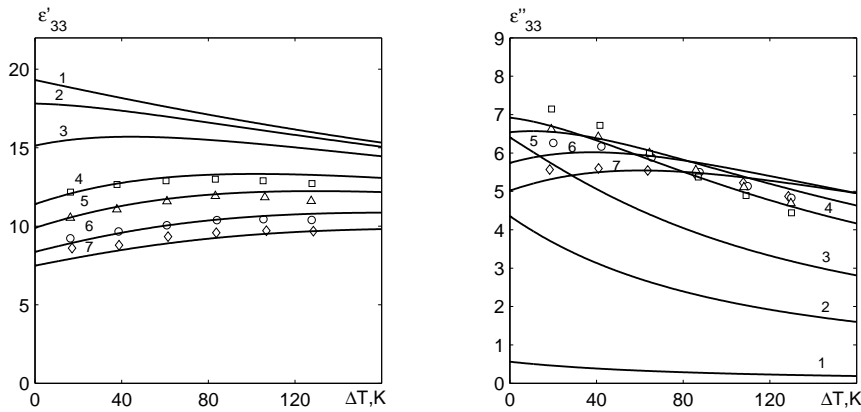


Рис. 25: Температурна залежність  $\varepsilon'_{33}$  і  $\varepsilon''_{33}$  DADP при різних частотах  $\nu$  (ГГц): 9.2 – 1; 80.0 – 2; 150.0 – 3; 262.0 – 4,  $\square$  [110, 111]; 330.0 – 5  $\Delta$  [110, 111]; 437.0 – 6  $\circ$  [110, 111]; 540.0 – 7  $\diamond$  [110, 111]. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

На рис. 26, 27 наведено розраховані та експериментально отримані температурні залежності дійсних і уявних частин поперечної динамічної діелектричної проникності  $\varepsilon_{11}(\omega, T)$  кристалів ADP і DADP. Експериментальні дані робіт [70, 112] не корелюють із даними, отриманими в [110, 111]. Зокрема, значення  $\varepsilon'_{11}(\omega, T)$  [70] при  $\nu = 9, 2$  ГГц є більшими від статичної діелектричної проникності  $\varepsilon_{11}(0, T)$  [104]

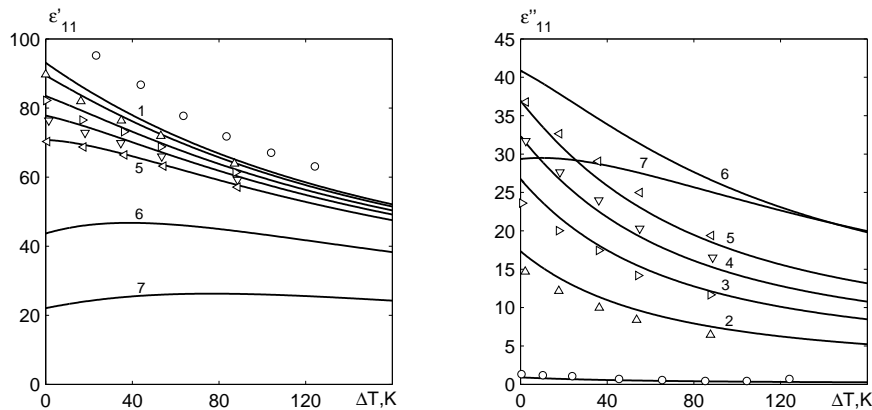


Рис. 26: Температурна залежність  $\epsilon'_{11}$  і  $\epsilon''_{11}$  ADP при різних частотах  $\nu$  (ГГц): 9.2 – 1,  $\circ$  [70]; 180.0 – 2,  $\triangle$  [110]; 300.0 – 3,  $\triangleright$  [110]; 393.0 – 4,  $\nabla$  [110]; 501.0 – 5,  $\triangleleft$  [110]; 1000.0 – 6; 2000.0 – 7. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

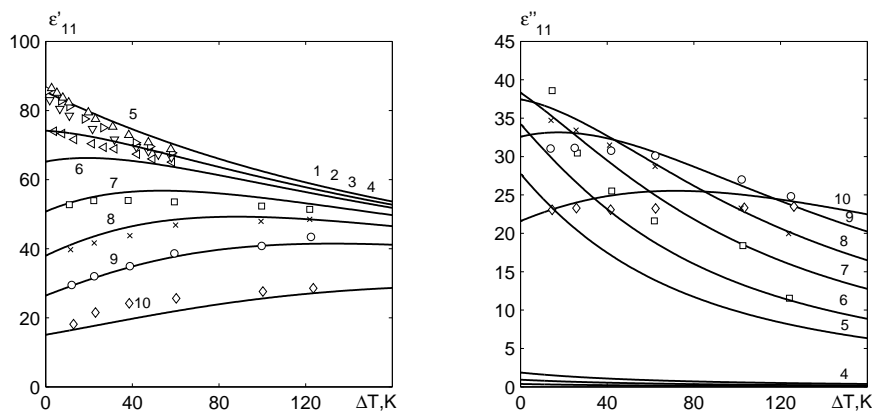


Рис. 27: Температурна залежність  $\epsilon'_{11}$  і  $\epsilon''_{11}$  DADP при різних частотах  $\nu$  (ГГц): 0.1 – 1,  $\triangle$  [112]; 0.8 – 2,  $\triangleright$  [112]; 2.0 – 3,  $\nabla$  [112]; 4.0 – 4,  $\triangleleft$  [112]; 70.0 – 5; 100.0 – 6; 150.0 – 7,  $\square$  [110,111]; 210.0 – 8,  $\times$  [110,111]; 300.0 – 9,  $\circ$  [110,111]; 540.0 – 10,  $\diamond$  [110,111]. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

кристалу ADP. Дисперсія ж  $\epsilon_{11}(\omega, T)$  кристалу DADP в [112] отримується на частотах  $\sim 10^{10}$  Гц, а в [110,111] – на частотах  $\sim 10^{11}$  Гц.

Частотні залежності  $\epsilon_{33}(\omega, T)$ , які отримані на основі мікротеорії, а також дані експерименту наведено для ADP на рис. 28, а для DADP – на рис. 29. Зазначимо, що експериментально отримані час-

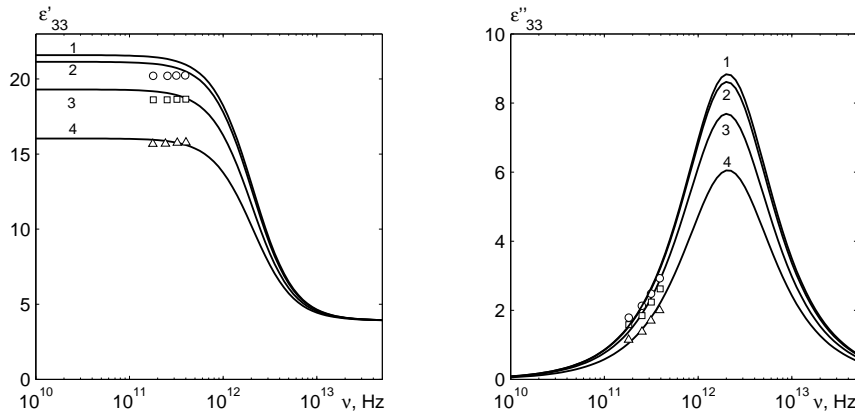


Рис. 28: Частотна залежність  $\varepsilon'_{33}$  і  $\varepsilon''_{33}$  ADP при різних температурах  $\Delta T$ (K) [110]: 0.0 – 1; 5.0 – 2,  $\circ$ ; 28.0 – 3,  $\square$ ; 82.0 – 4,  $\triangle$ . Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

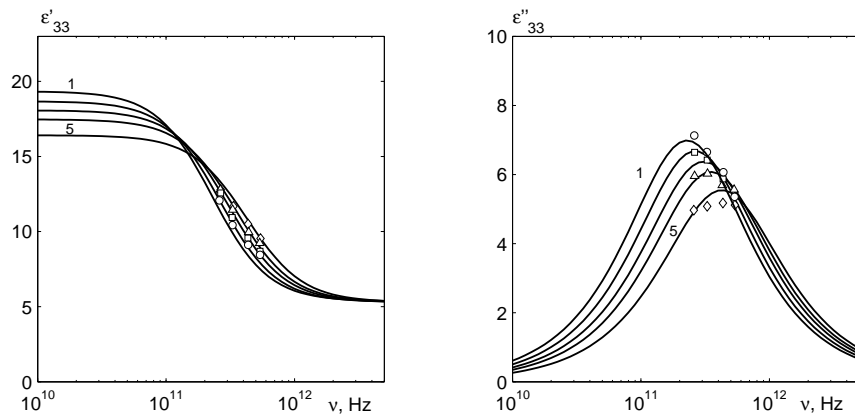


Рис. 29: Частотна залежність  $\varepsilon'_{33}$  і  $\varepsilon''_{33}$  DADP при різних температурах  $\Delta T$ (K) [110, 111]: 0.0 – 1; 19.0 – 2,  $\circ$ ; 41.0 – 3,  $\square$ ; 64.0 – 4,  $\triangle$ ; 108.0 – 5,  $\diamond$ . Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

тотні залежності  $\varepsilon_{33}(\omega, T)$  для DADP відповідають області дисперсії, а для ADP – додисперсійній області. При  $\Delta T = 0$  К дисперсійна частота проникності для ADP дорівнює 2062 ГГц, а для DADP – 228,5 ГГц. При збільшенні температури  $\Delta T$  частота дисперсії  $\varepsilon_{33}(\omega, T)$  кристалу DADP незначно зростає, а для ADP – не змінюється.

Частотні залежності  $\varepsilon_{11}(\omega, T)$ , які отримані на основі запропонованої мікротеорії, а також в результаті експерименту, для кристалу ADP наведені на рис. 30, а для DADP – на рис. 31. Отрима-

но добрий кількісний опис експериментальних даних із [110, 111].

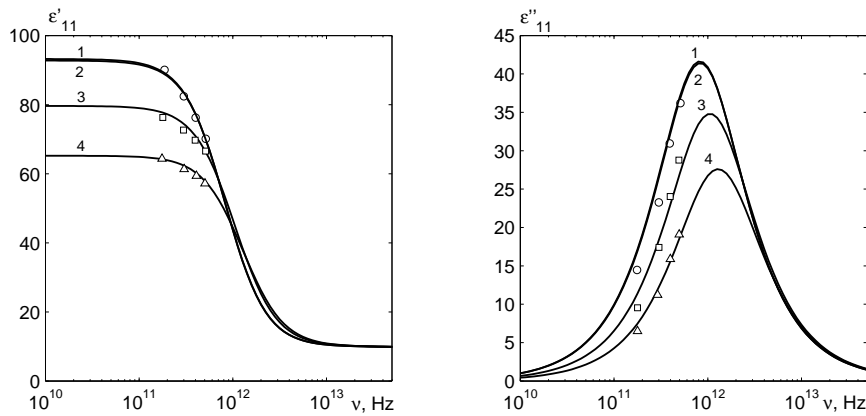


Рис. 30: Частотна залежність  $\varepsilon'_{11}$  і  $\varepsilon''_{11}$  ADP при різних температурах  $\Delta T$ (K) [110]: 0.0 – 1; 1.0 – 2,  $\circ$ ; 35.0 – 3,  $\square$ ; 87.0 – 4,  $\triangle$ . Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

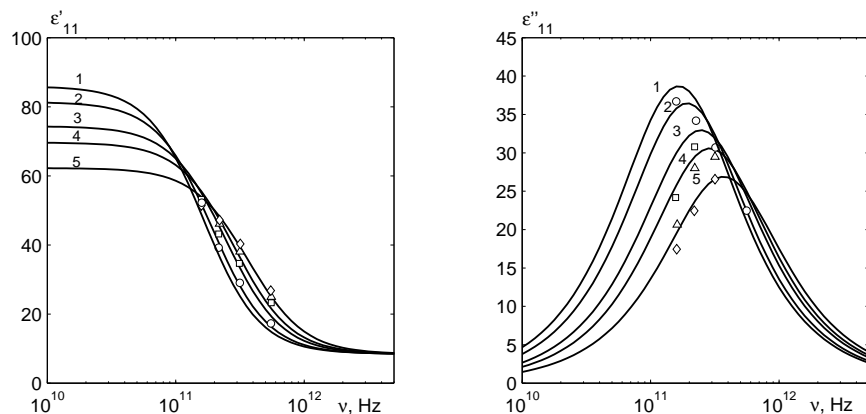


Рис. 31: Частотна залежність  $\varepsilon'_{11}$  і  $\varepsilon''_{11}$  DADP при різних температурах  $\Delta T$ (K) [110, 111]: 0.0 – 1; 14.0 – 2,  $\circ$ ; 41.0 – 3,  $\square$ ; 62.0 – 4,  $\triangle$ ; 101.0 – 5,  $\diamond$ . Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

При  $\Delta T = 0$  К дисперсійна частота для ADP поперечної динамічної проникності дорівнює 824,8 ГГц. При дейтеруванні частота дисперсії зменшується і для DADP дорівнює 165,4 ГГц. При збільшенні температури  $\Delta T$  максимальні значення  $\varepsilon''_{11}(\omega, T)$  зменшуються і переміщуються в область більших  $\Delta T$ .

У температурному ході  $\varepsilon'_{11}(\omega, T)$  і  $\varepsilon''_{11}(\omega, T)$  обох кристалів при частотах менших від дисперсійних при  $T = T_N$  спостерігається максимум, а при більших – неглибокий мінімум. При збільшенні температури в області дисперсії значення  $\varepsilon'_{11}(\omega, T)$  і  $\varepsilon''_{11}(\omega, T)$  зростають, досягаючи максимуму, який при збільшенні частоти зменшується і зміщується в область більших  $\Delta T$ .

Отже, для кристалів ADP і DADP отримано добрий кількісний опис експериментальних даних для дійсної і уявної частин  $\varepsilon_{33}(\omega)$  і  $\varepsilon_{11}(\omega)$ .

## 8. ВИСНОВКИ

У цій статті на основі запропонованої модифікованої моделі протонного впорядкування з врахуванням лінійних за деформаціями  $\varepsilon_6$  і  $\varepsilon_4$  внесків в енергію протонної системи, але без врахування тунелювання, в наближенні чотиричастинкового кластера обчислено діелектричні, п'єзоелектричні, пружні та динамічні характеристики сегнетоелектриків типу  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  та антисегнетоелектриків типу  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . Проведено ґрунтовний числовий аналіз залежності отриманих фізичних характеристик для цих кристалів від параметрів теорії. Знайдено оптимальні набори цих параметрів та затравочних характеристик для кристалів, що досліджуються, що дало змогу на належному рівні описати наявні для них експериментальні дані. Обчислення фізичних характеристик відповідних частково дейтерованих кристалів проведено в наближенні середнього кристалу.

Врахування п'єзоелектричного зв'язку дало змогу вперше отримати вирази для сприйнятливостей механічно вільних і механічно затиснутих кристалів, коефіцієнтів п'єзоелектричних деформацій і напруг та констант п'єзоелектричних деформацій і напруг, пружних сталей. Обчислення температурних залежностей цих характеристик підтвердили отриману експериментально значну відмінність у значеннях  $\varepsilon'_{33}$  і  $\varepsilon''_{33}$  для кристалів типу  $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  та малу відмінність цих величин для ADP і DADP. Тоді як значення  $\varepsilon'_{11}$  і  $\varepsilon''_{11}$  для сегнетоактивних сполук сім'ї  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  практично збігаються.

Показано, що при врахуванні п'єзоелектричного зв'язку мінімальне значення  $\varepsilon'_{33}(\omega)$  при різних частотах є більшим, ніж при його нехтуванні, що узгоджується з експериментом. Із ростом  $\varepsilon_6$  зростає і частота дисперсії  $\varepsilon_{33}(\omega)$  сегнетоактивних сполук сім'ї  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ . Вперше описано явища затискання та п'єзоелектричного резонансу в кристалах, що досліджуються.

Встановлено [51–53, 113], що врахування п'єзоелектричного зв'язку слабо впливає на спонтанну поляризацію та молярну теплоємність частково дейтерованих сегнетоелектриків типу  $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ . Зазначимо, що тунелювання практично не впливає на діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики кристалів, які досліджуються. Водночас цей зв'язок суттєво впливає на різницю температур Кюри і Кюри-Вейса вільного кристалу.

Автори вважають високою честю для себе подати цю статтю у збірку, присвячену Ігореві Рафаїловичу Юхновському з нагоди його 85-річчя, і тим самим долучитися до щирих вітань його численних і вдячних учнів. Дана стаття присвячена дослідженню п'єзоелектричних сегнетоактивних сполук в рамках базисного підходу, над розвитком якого успішно працював академік І.Р. Юхновський.

## Література

- [1] *Тябликов С.В.* Методы квантовой теории магнетизма. – Москва, Наука, 1975, 527 с.
- [2] *Изымов Ю.А., Кассан-оглы Ф.А., Скрыбин Ю.Н.* Полевые методы в теории ферромагнетизма. – Москва, Наука, 1974, 224 с.
- [3] *Изымов Ю.А., Скрыбин Ю.Н.* Статистическая механика магнитоупорядоченных систем. – Москва, Наука, 1987, 264 с.
- [4] *Барьяхтар В.Г., Криворучко В.Н., Яблонский Д.А.* Функции Грина в теории магнетизма. – Киев, Наукова думка, 1984, 336 с.
- [5] *Steiner M., Villain J., Windzor C.G.* Adv.Phys. 1976. **25**, №2. 87–209.
- [6] *Стасюк И.В., Левуцкий Р.Р.* Укр.физ.журн. 1969. **14**, №7. 1097–1105.
- [7] *Левуцкий Р.Р., Стасюк И.В.* Укр. физ. журн. 1974. **19**, №8. 1331–1338.
- [8] *Vujicic Q.M., Aksenov V.L., Plakida N.M., Stamenkovic S.* Phys.Lett.A. 1979. **73**, №5. 439–441.
- [9] *Вакс В.Г., Ларкин А.И., Пижин С.А.* Журн.экспер. и теор.физики. 1967. **53**, вып. 3(9). 1089–1106.
- [10] *Horwitz G., Callen H.B.* Phys. Rev. 1961. **124**, №6. 1757–1785.
- [11] *Englert P.* Phys. Rev. 1963. **129**, №2. 567–577.
- [12] *Garanin D.A., Lutovinov V.S.* Sol.St.Comm. 1984. **49**, №11. 1049–1054.
- [13] *Garanin D.A., Lutovinov V.S.* Sol.St.Comm. 1984. **50**, №3. 219–272.
- [14] *Гаранин Д.А., Лутовинов В.С.* Теорет. и мат. физика. 1985. 62, №2. 263–271.

- [15] *Onuszkiewicz Z.* Phys.Lett. 1976. **57A**, №5. 480–482.
- [16] *Стасюк И.В.* Физика металлов и металловедение. 1971. **31**, №4. 669–704.
- [17] *Церковников Ю.А.* Теорет. и мат. физика. 1972. **11**, №1. 385–402.
- [18] *Вакс В.Г.* Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. – Москва, Наука, 1973, 327 с.
- [19] *Вакс В.Г., Зиненко В.И., Шнейдер В.Е.* Усп. физ. наук. 1983. **141**, вып.4(10). 629–673.
- [20] *Левицкий Р.Р., Кориневский Н.А., Стасюк И.В.* Укр. физ. журн. 1974. **19**. №8. 1289–1297.
- [21] *Блинц Р., Жекиш Б.* Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Динамика решетки. – Москва, Мир, 1975, 398 с.
- [22] *Levitskii R.R., Lisnii V.M., Baran O.R.* Condens. Matter Phys. 2001. **4**, №3. 523–552.
- [23] *Левицький Р.Р., Лісний В.М.* Журн. фіз. досл. 2002. **6**. №1. 91–108.
- [24] *Levitskii R.R., Lisnii V.M., Baran O.R.* Condens. Matter Phys. 2002. **5**. №3. 553–577.
- [25] *Levitskii R.R., Zachek I.R., Vdovych A.S., Sorokov S.I.* Condens. Matter Phys. 2009. **12**. №1. 75–119.
- [26] *Смарт Дж.* Эффективное поле в теории магнетизма. – Москва, Наука, 1968. – 271 с.
- [27] *Юхновский И.Р.* Журн. эксперим. и теорет. физики. 1958. **34**, вып.2. 379–389.
- [28] *Юхновский И.Р.* Киев. 1979. 34 с. (Препринт/АН УССР. Ин-т теор. физ.; ИТФ-79-133Р).
- [29] *Юхновский И.Р., Головкин М.Ф.* Статистическая теория классических равновесных систем. – Киев, Наукова думка, 1980, 372 с.
- [30] *Юхновский И.Р.* Теорет. и мат. физика. 1989. **79**. №2. 282–296.
- [31] *Пацаган О.В., Юхновский И.Р.* Теорет. и мат. физика. 1990. **83**. №1. 72–82.
- [32] *Yukhnovsky I.R., Patsahan O.V.* J. Stat. Phys. 1995. **81**. №3-4. 647–672.



- [33] Юхновский И.Р. Киев. 1971. 82 с. – (Препринт/АН УССР. Ин-т теор. физ.; ИТФ- 71-26Р).
- [34] Ваврух М.В. Теорет. и мат. физика. 1987. **50**, №3. 438–449.
- [35] Ваврух М.В., Крохмальський Т.Е. Теорет. и мат. физика. 1982. **51**, №3. 130–141.
- [36] Юхновский И.Р., Левицкий Р.Р., Сороков С.И. Киев. 1986. 48с. (Препринт/АН УССР. Ин-т теор. физ.; ИТФ-86-132Р).
- [37] Юхновский И.Р., Сороков С.И., Левицкий Р.Р. Киев. 1986. 48 с. (Препринт/АН УССР. Ин-т теор. физ.; ИТФ-86-154Р).
- [38] Юхновский И.Р., Левицкий Р.Р., Сороков С.И. Всесоюзная конференция "Современные проблемы статистической физики" Гр. Всесоюз. конф., 1. Наук. думка. Киев, 1989. **1**. 392–398.
- [39] Юхновский И.Р., Левицкий Р.Р., Сороков С.И., Держко О.В. Изв. АН СССР, сер. физ. 1991. **55**, №3. 481–490.
- [40] Юхновський І.Р., Левицький Р.Р., Сороков С.І. Фізика конденсованих систем: Міжвідомчий зб. наук, праць.– Київ, 1993. Вип. 1. 43–62.
- [41] Юхновский И.Р., Левицкий Р.Р., Сороков С.И. Киев. 1986. 33 с. (Препр. / АН УССР, Ин-т теор. физ.; ИТФ-86-142Р).
- [42] Levitskii R.R., Sorokov S.I. Condens. Matter Phys. 1994. №3. 79–115.
- [43] Кессель А.Р., Верим Г.О. Магнитный резонанс изинговских магнетиков. – Москва, Наука, 1982, 147 с.
- [44] Желифонов М.П. Теорет. и мат. физика. 1971. **8**, №3. 401–411.
- [45] Sorokov S.I. Condensed Matter Physics. 2002. **5**, №4(32). 617–623.
- [46] Yomosa Sh., Nagamiya T. Progr. Theor. Phys. 1949. **4**. №3. 263–274.
- [47] Slater J.C. J. Chem. Phys. 1941. **9**. №1. 16–33.
- [48] Стасюк І.В., Билецкий І.Н. Изв. АН СССР, сер. физ. 1983. **47**. 705.
- [49] Стасюк І.В., Билецкий І.Н., Стягар О.Н. // УФЖ, 1986. **31**. №4. 567–571.

- [50] *Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Zachek I.R., Moina A.P.* Phys. Rev. B. 2000. **62**. №10. 6198–6207.
- [51] *Levitskii R.R., Zachek I.R., Vdovych A.S., Moina A.P.* J. Phys. Stud. 2010. **14**, №1 1701 (17p.)
- [52] *Левицький Р.Р., Лісний Б.М.* Журн. фіз. досл. 2003. **7**. №4. 431–445.
- [53] *Levitskii R.R., Lisnii B.M.* phys. stat. sol. (b). 2004. **241**. №6. 1350–1368.
- [54] *Lisnii B.M., Levitskii R.R.* Ukr. J. Phys. 2004. **49**. №7. 701–709.
- [55] *Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Moina A.P., Lisnii B.M.* Ferroelectrics. 2001. **254**. 213–227.
- [56] *Lisnii B.M., Levitskii R.R., Baran O.R.* Phase Transitions. 2007. **80**. №1–2. 25–30.
- [57] *Стасюк І.В., Левицький Р.Р., Моїна А.П., Величко О.В.* Укр. фіз. журн.: Огляди. 2008. №1. 3–6.
- [58] *Стасюк І.В., Камінська Н.М.* УФЖ. 1974. **19**. №2. 237–252.
- [59] *Левицький Р.Р., Зачек І.Р., Вдович А.С.* Фізика і хімія твердого тіла. 2009. **13**. №2. 635–646.
- [60] *Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Korinevskii N.A.* Phys. Stat. Sol. (b). 1979. **91**. №2. 541–550.
- [61] *Levitskii R.R., Stasyuk I.V., Korinevsky H.A.* Ferroelectrics. 1978. **21**. 481–483.
- [62] *Кориневский Н.А., Левицкий Р.Р.* Теорет. и мат. физика. 1980. **42**. №3. 416–429.
- [63] *Levitsky R.R., Zachek I.R., Moina A.P., Vdovych A.S.* Condens. Matter Phys. 2008. **11**. №3 (55). 555–570.
- [64] *Левицький Р.Р., Зачек І.Р., Вдович А.С.* Фізика і хімія твердого тіла. 2009. **10**. №2. 377–388.
- [65] *Levitsky R.R., Zachek I.R., Moina A.P., Vdovych A.S.* Condens. Matter Phys. 2009. **12**. №2. 275–294.
- [66] *Левицький Р.Р., Моїна А.П., Лісний Б.М.* Львів. 2000. 36 с. (Препр. / НАН України. Ін-т фіз. конденс. систем; ICMP-00-12U).

- [67] *Р.Р.Левицький, І.Р.Зачек, А.С.Вдович.* Львів. 2006. 117 с. (Препр. / НАН України. Ін-т фіз. конденс. систем; ISMP-06-08U).
- [68] *Левицький Р.Р., Зачек І.Р., Вдович А.С.* Львів, 2007. 80 с. (Препр. / НАН України. Ін-т фіз. конденс. систем; ISMP-07-24U).
- [69] *Волков А.А., Козлов Г.В., Лебедев С.П., Величко И.А.* ФТТ. 1979. **21**. №11. 3304–3309.
- [70] *Katınov I.P.* Phys. Rev. 1965. **138**. №5A. 1539–1543.
- [71] *Hill R.M., Ichiki S.K.* Phys. Rev. 1963. **132**. №4. 1603–1608.
- [72] *Переверзева Л.П., Поплавко Ю.М., Рез И.С.* Кристаллография. 1976. **21**. №5. 981–984.
- [73] *Volkov A.A., Kozlov G.V., Lebedev S.P., Prokhorov A.M.* Ferroelectrics. 1980. **25**. №1-4. 531–534.
- [74] *Волкова Е.Н.* Физические свойства сегнетоэлектрических твердых растворов  $K(D_x H_{1-x})_2 PO_4$ . Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Москва, 1991г, с.152.
- [75] *Токинага М.* J. Phys. Soc. Jpn. 1987. **56**. 1653–1656.
- [76] *Мэзон У.* Пьезоэлектрические кристаллы и их применение в ультразвуке. – М., ИЛ, 1952, 447 с.
- [77] *Шувалов Л.А., Желудев И.С, Мнацаканян А.В., Лупудов Ц.Ж., Фиала И.* Изв. АН СССР, сер.физ. 1967. **31**. №11. 1919–1922.
- [78] *Струков Б.А., Баддур А., Величко И.А.* Физ. твердого тела. 1971. **13**. №8. 2484–2485.
- [79] *Кенциг В.* Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. – М., ИЛ, 1960, 234 с.
- [80] *Deguchi K., Nakamura E.* J.Phys.Soc.Japan. 1980. **49**. №5. 1887–1891.
- [81] *Samara G.A.* Ferroelectrics. 1973. **5**. 25–37.
- [82] *Василевская А.С., Сонин А.С.* Физ.твердого тела. 1971. **13**. №6. 1550–1556.
- [83] *Chabin M., Gilletta P.* Ferroelectrics. 1977. **15**. №3–4. 149–154.

- [84] *Mayer R.J., Bjorkstam J.L.* J.Phys.Chem.Solids. 1962. **23**. 619–620.
- [85] *Kobayashi J., Uesu Y., Mizutani I., Enomoto Y.* Phys. stat. sol. (a). 1970. **3**. 63–69.
- [86] *Hill R.M., Ichiki S.K.* Phys. Rev. 1963. **130**. №1. 150–151.
- [87] *Breziria B., Fouskova A., Smutny P.* Phys.Stat. Sol. a. 1972. **11**. №2. K149–K152.
- [88] *Переверзева Л.П.* Изв. АН СССР, сер. физ. 1971. **35**. №12. 2613–2614.
- [89] *Fairall C.W., Reese W.* Phys.Rev.B. 1972. **6**. N 1. 193–199.
- [90] *Blinc R., Burgar M., Levstik A.* Sol. Stat Commun. 1973. **12**. №6. 573–576.
- [91] *Gilletta P., Chabin M.* Phys. Stat. Sol. b. 1980. **100**. K77–K82.
- [92] *Bantle W., Caflish C.* Helv. Phys. Acta. 1943. **16**. 235.
- [93] *Von Arx A., Bantle W.* Helv. Phys. Acta. 1943. **16**. 211.
- [94] *Иона Ф., Шуранэ Д.* Сегнетоэлектрические кристаллы. – М., Мир, 1965, 555 с.
- [95] *Shvalov L.A., Mnatsakanyan A.V.* Sov. Phys. Crystall. 1966. **11**. №2. 210–212.
- [96] *Adhav.R.S.* J.Appl.Phys. 1968. **39**. 4095.
- [97] *Brody E.M., Cummins H.Z.* Phys. Rev. Lett. 1968. **21**. 1263.
- [98] *Garland C.W., Novotny D.B.* Phys.Rev. 1969. **177**. №2. 971–975.
- [99] *Gauss K.E., Happ H., Rother G.* Phys. Stat. Sol. B. 1975. **72**. №2. 623–630.
- [100] *Мериакри В.В., Поплавко Ю.М., Ушаткин Е.Ф.* Журн. техн. физ. 1974. **44**. №5. 1111–1113.
- [101] *Левцицький Р.Р., Зачек І.Р., Вдович А.С.* Львів, 2008. 61с. (Препр. / НАН України. Ін-т фіз. конденс. систем; ICMP-08-19U).
- [102] *Левцицький Р.Р., Зачек І.Р., Вдович А.С.* Львів, 2008. 46с. (Препр. / НАН України. Ін-т фіз. конденс. систем; ICMP-08-20U).

- [103] *Fukami T.* J. Phys. Soc. Jpn. 1988. **57**. №4. 1287–1290.
- [104] *Волкова Е.Н., Израиленко А.Н.* Кристаллография. 1983. **28**. №6. 1217–1219.
- [105] *Оно У., Hikita T., Ikeda T.* J. Phys. Soc. Jpn. 1987. **56**. No 2. 577–588.
- [106] *Lee K.S., Kim K.T., Kim J.J.* Jpn. J. Appl. Phys. 1985. **24**. Suppl. 24–2. 969–971.
- [107] *Matthias B., Merz W., Scherrer P.* Helv. Phys. Acta. 1947. **20**. 273–306.
- [108] *Mason W.P., Mattias B.T.* Phys. Rev. 1952. **88**. №3. 477–479.
- [109] *Желудев И.С.* Физика кристаллических диэлектриков. – М., Наука, 1968, 463 с.
- [110] *Kozlov G.V., Lebedev S.P., Prokhorov A.M., Volkov A.A.* J.Phys.Soc.Japan. 1980. **49**. Suppl. 188–190.
- [111] *Левицький Р.Р., Зачек И.Р., Миц Е.В., Волков А.А., Козлов Г.В., Лебедев С.П.* Киев, 1982. 30 с. (Препр. / АН УССР. Ін-т теор.фіз.; ИТФ-82-2Р).
- [112] *Jakubas R., Narewski E., Sobczyk L.* Sol.St.Comm. 1983. **45**. №8. 729–732.
- [113] *Стасюк І.В., Левицький Р.Р., Мойна А.П., Сливка О.Г., Величко О.В.* Польові та деформаційні ефекти у складних сегнетоактивних сполуках. – Ужгород, Гражда, 2009, 392с.

**MICROSCOPIC THEORY OF THERMODYNAMIC AND  
DYNAMIC PROPERTIES OF  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  FAMILY  
FERROELECTRICS. TAKING INTO ACCOUNT  
PIEZOELECTRIC COUPLING**

*Ihor STASYUK<sup>1</sup>, Roman LEVITSKII<sup>1</sup>,  
Ihor ZACHEK<sup>2</sup>, Andriy VDOVYCH<sup>1</sup>*

<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*

In the modified proton ordering model, taking into account linear in strain  $\varepsilon_6$  and  $\varepsilon_4$  contributions to the energy of proton system within the four-particle cluster approximation, we have obtained thermodynamic potentials and calculated on this basis the static dielectric, piezoelectric and elastic characteristics of the  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  family ferroelectric compounds. Numerical analysis of the obtained results is performed, and a set of the theory parameters providing the best fit to the available experimental data for those crystals is found.