

ПРО ЗНАЧЕННЯ П'ЄЗОЕЛЕКТРИЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ У ПОВЕДІНЦІ ПОЗДОВЖНІХ ФІЗИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК СПОЛУК СІМ'Ї KN_2PO_4

Р.Р. Левицький^a, А.С. Вдович^a, І.Р. Зачек^b

^a Інститут фізики конденсованих систем НАН України
вул. Свенціцького 1, 790011, Львів, Україна

^b Національний університет “Львівська політехніка”
вул. С. Бандери 12, 79013, Львів, Україна

(Отримано 4 березня 2011 р.)

У межах модифікованої моделі протонного впорядкування, доповненої врахуванням п'єзоелектричного зв'язку, в наближенні чотиричастинкового кластера розраховано поздовжні діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики, а також коефіцієнти електромеханічного зв'язку в кристалах RbH_2PO_4 і $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Обґрунтована можливість виявлення п'єзоактивності сполук $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$.

Ключові слова: сегнетоелектрики, антисегнетоелектрики, протонне скло, діелектрична проникність, п'єзоелектричний резонанс.

PACS: 77.84.-s, 77.22.-d, 77.80.-e, 77.80.Bh, 77.65.Bn

УДК: 526.7

I. Вступ

Сегнетоактивні сполуки сім'ї KN_2PO_4 у параелектричній фазі кристалізуються в класі $\bar{4} \cdot m$ тетрагональної сингонії (просторова група $I\bar{4}2d$ з нецентросиметричною точковою групою D_{2d}). Регулярні кристали цієї сім'ї сполук в обох фазах мають п'єзоелектричні властивості, що істотно впливає на поведінку їхніх фізичних характеристик. Однак цій проблемі тривалий час не було приділено належної уваги. Описуючи діелектричні властивості сегнетоактивних сполук сім'ї KN_2PO_4 на основі звичайної протонної моделі (див. [1–4]) обмежувалися статичною границею та високочастотною релаксацією. Питання про дослідження п'єзоелектричного резонансу в моделі, що не враховує п'єзоелектричного зв'язку, не має змісту взагалі. Потрібно також відзначити, що якісно правильні результати для високочастотних діелектричних характеристик сполук сім'ї KN_2PO_4 можна отримати лише з врахуванням п'єзоелектричного зв'язку. Класична ж протонна модель не дає змоги описати ефекти, пов'язані з різницею у режимах вільного і затиснутого кристала і явище затискання кристала високочастотним полем. Це, зокрема, приводить до некоректного опису динамічної діелектричної проникності сегнетоактивних сполук сім'ї KN_2PO_4 в області фазового переходу.

У роботах [5–10] у межах модифікованої моделі протонного впорядкування, доповненої врахуванням п'єзоелектричного зв'язку, в наближенні чотиричастинкового кластера розраховано статичні і динамічні діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики сегнетоактивних сполук сім'ї KN_2PO_4 . Проведено ґрунтовний числовий аналіз отриманих результатів, знайдено оптимальні набори мікропараме-

трів, які забезпечують добрий кількісний опис відповідних експериментальних даних для цих кристалів.

У роботах [11–16] запропоновано кластерну теорію термодинамічних та динамічних властивостей матеріалів типу $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$. Було показано, що запропонована в цих роботах теорія за належного вибору параметрів теорії дає задовільний кількісний опис експериментальних даних для цих матеріалів. До того ж була виявлена неузгодженість експериментальних результатів різних авторів.

Автори роботи [17] вказують на можливий п'єзоелектричний зв'язок у матеріалах типу $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$. На жаль, цей зв'язок у цих матеріалах у роботах [11–16] не було взято до уваги. У цій роботі коротко розглянемо отримані в [5–9] результати для сегнетоелектриків RbH_2PO_4 і антисегнетоелектриків $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, наведемо результати розрахунку коефіцієнтів електромеханічного зв'язку цих кристалів і обговоримо можливості експериментального виявлення п'єзоелектричного зв'язку в матеріалах типу $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$.

II. Модельний гамільтоніан кристалів RbH_2PO_4 і $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

Розглядатимемо систему протонів, які рухаються на О-Н...О зв'язках у сегнетоактивних кристалах RbH_2PO_4 (RDP) і $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP). Примітивна комірка Браве цих кристалів складається з двох тетрадрів 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 (рис. 1).

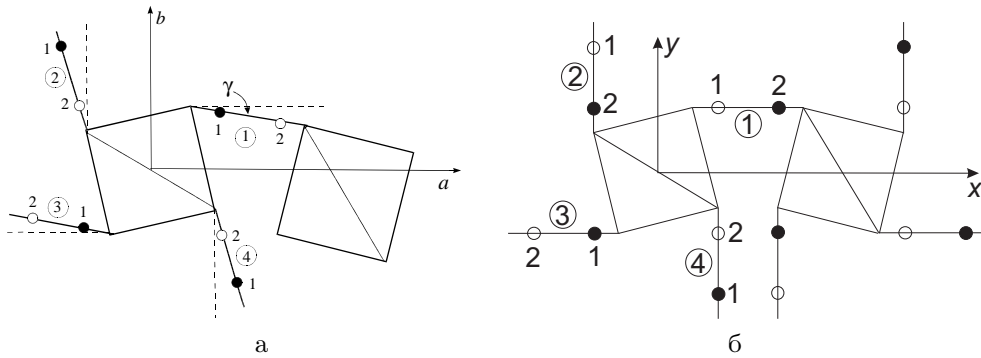


Рис. 1. Примітивна комірка Браве RDP (а) і ADP (б). Цифри ①, ②, ③, ④ нумерують водневі зв'язки, а 1, 2 – можливі положення протонів на зв'язках. Показано одну з числа можливих протонних конфігурацій (сегнетоелектрична (а) і антисегнетоелектрична (б))

Розрахунки фізичних характеристик кристалів RDP і ADP проведемо в наближенні чотиричастинкового кластера за короткосяжними, та наближенні молекулярного поля за далекосяжними взаємодіями. Повний модельний гамільтоніан протонної системи з врахуванням короткосяжних і далекосяжних взаємодій у разі прикладання до кристала механічної напруги $\sigma_6 = \sigma_{xy}$, і зовнішнього електричного поля E_3 , яке напрямлене вздовж кристалографічної осі, нехтуючи тунелюванням, має такий вигляд:

$$\hat{H} = NH^0 + \frac{1}{2} \sum_{qq'} J_{ff'}(qq') \frac{\langle \sigma_{qf} \rangle}{2} \frac{\langle \sigma_{q'f'} \rangle}{2} + \sum_q \hat{H}_{q,s,a}^{(4)} \quad (2.1)$$

где N – загальна кількість примітивних комірок, σ_{qf} – оператор z-компоненти псевдоспіна, який описує стан протона, що перебуває в q-й комірці на f-му зв'язку. Власні значення оператора $\sigma_{qf} = \pm 1$ відповідають двом можливим рівноважним положенням

протона на зв'язку. "Затравочна" енергія примітивної комірки відповідає гратці важких іонів і явно не залежить від конфігурації протонної підсистеми. Вона містить пружну, п'єзоелектричну і діелектричну складові:

$$H^0 = \frac{v}{2} c_{66}^{E0} \varepsilon_6^2 - v e_{36}^0 \varepsilon_6 E_3 - \frac{v}{2} \chi_{33}^{E0} E_3^2. \quad (2.2)$$

де v – об'єм примітивної комірки; c_{66}^{E0} , e_{36}^0 , χ_{33}^{E0} – "затравочні" пружні сталі, коефіцієнт п'єзоелектричної напруги і діелектрична сприйнятливості. Ці величини визначають температурну поведінку відповідних характеристик кристалів далеко від температури фазового переходу T_c .

Чотиричастинкові гамільтоніани протонів $H_{q,s,a}^{(4)}$ мають такий вигляд:

$$\hat{H}_{q,s}^{(4)} = \hat{H}_q^{(4)s} - \sum_{f=1}^4 \frac{z_6}{\beta} \frac{\sigma_{qf}}{2}, \quad (2.3)$$

$$\hat{H}_{q,a}^{(4)} = \hat{H}_q^{(4)a} - \frac{1}{\beta} x_q \left(-\frac{\sigma_{q1}}{2} + \frac{\sigma_{q2}}{2} + \frac{\sigma_{q3}}{2} - \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) - \sum_{f=1}^4 \frac{z}{\beta} \frac{\sigma_{qf}}{2}, \quad (2.4)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_q^{(4)s,a} = & (-\delta_{s6}\varepsilon_6 - 2\delta_{16}\varepsilon_6) \left(\frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} + \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} + \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) + \\ & + 2(\delta_{a4}\varepsilon_4 - \delta_{14}\varepsilon_4) \left(\frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} - \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) + \\ & + (V_{s,a} + \delta_{a6}\varepsilon_6) \left(\frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} + \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) + (V_{s,a} - \delta_{a6}\varepsilon_6) \left(\frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q4}}{2} \frac{\sigma_{q1}}{2} \right) + \\ & + U_{s,a} \left(\frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) + \Phi_{s,a} \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2}, \end{aligned} \quad (2.5)$$

$$\begin{aligned} x_q &= \beta(-\Delta_a e^{i\mathbf{k}^z \mathbf{a}_q} + 2\nu_a(\mathbf{k}^z)\eta^{(1)} e^{i\mathbf{k}^z \mathbf{a}_q}), \\ z_6 &= \beta(-\Delta_c + 2\nu_c(0)\eta^{(1)} - 2\psi_6\varepsilon_6 + \mu_3 E_3), \\ z_6 &= \beta(-\Delta_c + 2\nu_c(0)\eta^{(1)z} - 2\psi_6\varepsilon_6 + \mu_3 E_3), \end{aligned}$$

де

$$4\nu_c(0) = J_{11}(0) + 2J_{12}(0) + J_{13}(0),$$

$$4\nu_a^0(\mathbf{k}^z) = J_{11}(\mathbf{k}^z) - J_{13}(\mathbf{k}^z), \quad J_{ff'}(\mathbf{k}^z) = \sum_{\mathbf{a}_q - \mathbf{a}_{q'}} J_{ff'}(qq') e^{-i\mathbf{k}^z \cdot (\mathbf{a}_q - \mathbf{a}_{q'})},$$

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, $e^{i\mathbf{k}^z \cdot \mathbf{a}_q} = \pm 1$, ψ_6 – деформаційний потенціал, Δ_a і Δ_c – ефективні поля, які створені сусідніми поза межами кластера зв'язками. μ_3 – ефективний дипольний момент водневих зв'язків

У виразі (2.5)

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

$$V_a = \frac{1}{2}\varepsilon' - \frac{1}{2}w'_1, \quad U_a = \frac{1}{2}\varepsilon' + \frac{1}{2}w'_1, \quad \Phi_a = 2\varepsilon' - 8w' + 2w'_1,$$

а $\varepsilon = \varepsilon_a - \varepsilon_s$, $w = \varepsilon_1 - \varepsilon_s$, $w_1 = \varepsilon_0 - \varepsilon_s$, $\varepsilon' = \varepsilon_s - \varepsilon_a$, $w' = \varepsilon_1 - \varepsilon_a$, $w'_1 = \varepsilon_0 - \varepsilon_a$, де $\varepsilon_s, \varepsilon_a, \varepsilon_1, \varepsilon_0$ – конфігураційні енергії протонів біля тетраедра PO_4 .

Якщо до кристала не прикладені зовнішні електричне поле і напруга, то для середнього значення псевдоспіна $\eta^{(1)}$ маємо таке рівняння:

$$\eta_s^{(1)} = \langle \sigma_{q1} \rangle = \langle \sigma_{q2} \rangle = \langle \sigma_{q3} \rangle = \langle \sigma_{q4} \rangle = \quad (2.6)$$

$$= \frac{1}{D_s} (\sinh(2z_6 + \beta\delta_{s6}\varepsilon_6) + 2b \sinh(z_6 - \beta\delta_{16}\varepsilon_6)),$$

$$D_s = \cosh(2z_6 + \beta\delta_{s6}\varepsilon_6) + 4b \cosh(z_6 - \beta\delta_{16}\varepsilon_6) + 2a \cosh \beta\delta_{a6}\varepsilon_6 + d,$$

$$z_6 = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \eta_s^{(1)}}{1 - \eta_s^{(1)}} + \beta\nu_c \eta_s^{(1)} - \beta\psi_6 \varepsilon_6, \quad a = e^{-\beta\varepsilon},$$

$$b = e^{-\beta w}, \quad d = e^{-\beta w_1};$$

і

$$\eta_a^{(1)} = -\langle \sigma_{q1} \rangle = \langle \sigma_{q2} \rangle = \langle \sigma_{q3} \rangle = -\langle \sigma_{q4} \rangle = \quad (2.7)$$

$$= \frac{1}{D_a} (\text{sh } 2x + 2b' \text{ sh } x),$$

$$D_a = a' + \text{ch } 2x + d' + 4b' \text{ ch } x + 1,$$

$$x = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \eta_a^{(1)}}{1 - \eta_a^{(1)}} + \beta\nu_a(\mathbf{k}^z) \eta_a^{(1)}.$$

$$a' = e^{-\beta\varepsilon'}, \quad b' = e^{-\beta w'}, \quad d' = e^{-\beta w'_1}.$$

III. Діелектричні, п'єзоелектричні і пружні характеристики

Динамічні властивості RDP і ADP за наявності п'єзоелектричного зв'язку з деформацією ε_6 досліджуватимемо на основі динамічної моделі сегнетоактивних ортофосфатів, яка ґрунтується на ідеях стохастичної моделі Глаубера, з врахуванням динаміки деформаційних процесів у цих кристалах на основі класичних рівнянь руху [8, 9]. Використовуючи методику, яка розвинута в цих роботах, отримаємо для поздовжньої динамічної сприйнятливості механічно вільного кристалів RDP і ADP такий вираз:

$$\chi_{33}^\sigma(\omega) = \chi_{33}^\varepsilon(\omega) + \frac{1}{R_6(\omega)} \frac{e_{36}^2(\omega)}{c_{66}^E(\omega)}, \quad (3.1)$$

де

$$\frac{1}{R_6(\omega)} = \frac{2}{k_6 l} \tan \frac{k_6 l}{2}, \quad k_6 = \frac{\omega \sqrt{\rho}}{\sqrt{c_{66}^E(\omega)}}. \quad (3.2)$$

У (3.1) поздовжня динамічна сприйнятливість механічно затиснутого кристала RDP

$$\chi_{33}^\varepsilon(\omega) = \chi_{33}^{\varepsilon_0} + \frac{\beta\mu_3^2}{2v} F^{(1)}(\omega), \quad (3.3)$$

$$e_{36}(\omega) = e_{36}^0 + \frac{\beta\mu_3}{v} \left[-\psi_6 F^{(1)}(\omega) + \delta_{s6} F_s^{(1)}(\omega) + \delta_{16} F_1^{(1)}(\omega) - \delta_{a6} F_a^{(1)}(\omega) \right], \quad (3.4)$$

$$c_{66}^E(\omega) = c_{66}^{E_0} + \frac{4\beta\psi_6}{v D_s} f_s + \frac{2\beta}{v D_s^2} (-\delta_{s6} M_{s6} + \delta_{16} M_{16} + \delta_{a6} M_{a6})^2 + \quad (3.5)$$

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

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

$$- \frac{2\beta}{v D_s} \left[\delta_{s6}^2 \cosh(2\tilde{z} + \beta\delta_{s6}\tilde{\varepsilon}_6) + 4b\delta_{16}^2 \cosh(\tilde{z} - \beta\delta_{16}\tilde{\varepsilon}_6) + \delta_{a6}^2 2a \cosh \beta\delta_{a6}\tilde{\varepsilon}_6^2 \right],$$

Вирази для $F^{(1)}(\omega)$, $F_s^{(1)}(\omega)$, $F_a^{(1)}(\omega)$, $F_1^{(1)}(\omega)$, наведено в [18].

А для ADP поздовжня динамічна сприйнятливність механічно затиснутого кристала

$$\chi_{33}^\varepsilon(\omega) = \chi_{33}^{\varepsilon 0} + \frac{\beta\mu_3^2}{v} F^{(1)}(\omega), \quad (3.6)$$

$$e_{36}(\omega) = e_{36}^0 + \frac{\beta\mu_3}{v} \left[-2\psi_6 F^{(1)}(\omega) + \delta_{s6} F_s^{(1)}(\omega) - \delta_{a6} F_a^{(1)}(\omega) + \delta_{16} F_1^{(1)}(\omega) \right], \quad (3.7)$$

$$\begin{aligned} c_{66}^E(\omega) = & c_{66}^{E0} + \\ & + \frac{4\beta\psi_6}{vD_a} \left[-2\psi_6 F^{(1)}(\omega) + \delta_{s6} F_s^{(1)}(\omega) + \delta_{16} F_1^{(1)}(\omega) - \delta_{a6} F_a^{(1)}(\omega) \right] - \\ & - \frac{4\varphi_a^\eta f_a}{vD_a} \beta \left[-2\psi_6 F^{(1)}(\omega) + \delta_{s6} F_s^{(1)}(\omega) + \delta_{16} F_1^{(1)}(\omega) - \delta_{a6} F_a^{(1)}(\omega) \right] + \\ & + \frac{4\beta\psi_6}{vD_a} f_a - \frac{2\beta}{vD_a} \left[\delta_{s6}^2 a + \delta_{16}^2 4b + \delta_{a6}^2 (1 + \cosh 2x) \right], \end{aligned} \quad (3.8)$$

Вирази для $F^{(1)}(\omega)$, $F_s^{(1)}(\omega)$, $F_a^{(1)}(\omega)$, $F_1^{(1)}(\omega)$, наведено в [19].

У статичній границі $\omega \rightarrow 0$ із (3.3)–(3.8), отримаємо: ізотермічні статичні діелектричні сприйнятливості затиснутого кристала:

$$\chi_{33s,a}^\varepsilon = \chi_{33s,a}^0 + \bar{v} \frac{\mu^2}{v^2} \frac{1}{T} \frac{2\chi_{s,a}}{D_{s,a} - 2\chi_{s,a}\varphi_{s,a}^\eta}, \quad (3.9)$$

де

$$\begin{aligned} \chi_s &= \text{ch}(2z_6 + \beta\delta_{s6}\varepsilon_6) + b \text{ch}(z_6 - \beta\delta_{16}\varepsilon_6) - (\eta_s^{(1)})^2 D_s, \\ \chi_a &= a + b \text{ch } x, \\ \varphi_s^\eta &= \frac{1}{1 - (\eta_s^{(1)})^2} + \beta\nu_c, \quad \varphi_c^\eta = \frac{1}{1 - \eta_a^{(1)2}} + \beta\nu_c(0). \end{aligned}$$

ізотермічні коефіцієнти п'єзоелектричної напруги

$$e_{36s} = e_{36s}^0 + \frac{2\mu_3}{v} \frac{\beta\theta_s}{D_s - 2\varphi_s^\eta \chi_s}, \quad (3.10)$$

$$e_{36a} = e_{36a}^0 + 2 \frac{\mu_3}{v} \beta \frac{-2\chi_a + f_a}{D_a - 2\chi_a \varphi_a^\eta}, \quad (3.11)$$

де

$$\begin{aligned} \theta_s &= -2\chi_s^c \psi_6 + f_s, \quad f_s = \delta_{s6} \text{ch}(2z_6 + \beta\delta_{s6}\varepsilon_6) - \\ & - 2b\delta_{16} \text{ch}(z_6 - \beta\delta_{16}\varepsilon_6) + \eta^{(1)2}(6)(-\delta_{s6}M_{s6} + \\ & + \delta_{a6}M_{a6} + \delta_{16}M_{16}); \\ M_{a6} &= 2a \text{sh } \beta\delta_{a6}\varepsilon_6, \quad M_{s6} = \text{sh}(2z_6 + \beta\delta_{s6}\varepsilon_6), \\ M_{16} &= 4b \text{sh}(z_6 - \beta\delta_{16}\varepsilon_6). \\ f_a &= \delta_{s6}a - \delta_{16}2b \text{ch } x; \end{aligned}$$

ізотермічні пружні сталі у разі постійного поля

$$\begin{aligned} c_{66s}^E = & c_{66s}^{E0} + \frac{8\psi_6}{v} \frac{\beta(-\psi_s \chi_s^c + f_s)}{D_s - 2\varphi_s^\eta \chi_s} - \\ & - \frac{4\beta\varphi_s^\eta f_s^2}{vD_s(D_s - 2\varphi_s^\eta \chi_s)} - \frac{2\beta}{vD_s} \left[\delta_{s6}^2 \text{ch}(2z_6 + \right. \\ & + \beta\delta_{s6}\varepsilon_6) + \delta_{a6}^2 2a \text{ch } \beta\delta_{a6}\varepsilon_6 + \delta_{16}^2 4b \text{ch}(z_6 - \\ & \left. - \beta\delta_{16}\varepsilon_6) \right] + \frac{2\beta}{vD_s^2} (-\delta_{s6}M_{s6} + \delta_{a6}M_{a6} + \delta_{16}M_{16})^2. \end{aligned} \quad (3.12)$$

$$\begin{aligned} c_{66a}^E = & c_{66a}^{E0} + \frac{8\psi_6}{v} \frac{\beta(-\psi_6 \chi_a + f_a)}{D_a - 2\chi_a \varphi_a^\eta} - \\ & - \frac{4\beta\varphi_a^\eta f_a^2}{vD_a(D_a - 2\chi_a \varphi_a^\eta)} - \\ & - \frac{2\beta}{vD_a} (\delta_{16}^2 4b' \text{ch } x + \delta_{s6}^2 a' + \delta_{a6}^2 2 \text{ch}^2 x). \end{aligned} \quad (3.13)$$

Використовуючи відомі співвідношення між пружними, діелектричними і п'єзоелектричними характеристиками знаходимо ізотермічні пружні сталі за постійної поляризації $c_{66}^P = c_{66}^E + e_{36}^2/\chi_{33}^\varepsilon$; ізотермічні коефіцієнти п'єзоелектричної деформації $d_{36} = \frac{e_{36}}{c_{66}^E}$; ізотермічні діелектричні сприйнятливості при $\sigma = \text{const}$ $\chi_{33}^\sigma = \chi_{33}^\varepsilon + e_{36}d_{36}$.

IV. Порівняння результатів числових розрахунків з експериментальними даними

Проаналізуємо результати числових розрахунків діелектричних, п'єзоелектричних та пружних характеристик кристалів RDP та ADP та порівняємо їх з відповідними експериментальними даними. Відзначимо, що наведені вище теоретичні результати, строго кажучи, справедливі для кристалів DRDP і DADP. Беручи до уваги ефект пригнічення тунелювання короткосяжними кореляціями [20–22], вважатимемо, що наведені в цих розділах результати справедливі і для RDP та ADP.

Для розрахунку температурних залежностей фізичних характеристик кристалів RDP і ADP, отриманих у межах розвиненої теорії, необхідно задати значення параметрів теорії, для визначення яких [18, 19] було використано експериментальні дані для температурних залежностей розрахованих фізичних характеристик кристалів RDP і ADP. Оптимальний набір параметрів, який використано для розрахунку фізичних характеристик досліджуваних кристалів, наведено в табл. 1, 2.

Набори оптимальних модельних параметрів для кристала RDP

T_c (K)	T_0 (K)	$\frac{\varepsilon}{k_B}$ (K)	$\frac{w}{k_B}$ (K)	$\frac{\nu_3(0)}{k_B}$ (K)	$\mu_{3-}, 10^{-18}$ (CGSEQ·CM)	$\mu_{3+}, 10^{-18}$ (CGSEQ·CM)	χ_{33}^0
147.6	147.6	60.00	440.0	29.13	1.50	2.00	0.40

$\frac{\psi_6}{k_B}$ (K)	$\frac{\delta_{s6}}{k_B}$ (K)	$\frac{\delta_{a6}}{k_B}$ (K)	$\frac{\delta_{16}}{k_B}$ (K)	$c_{66}^0 \cdot 10^{-10}$ (ДИН/CM ²)	e_{36}^0 (CGSEQ/CM)
-130.00	50.00	-500.00	-300.00	5.90	3000.00

Таблиця 2

Набори оптимальних модельних параметрів для кристалів ADP

T_N (K)	$\frac{\varepsilon'}{k_B}$ (K)	$\frac{w'}{k_B}$ (K)	$\frac{\nu_c^0}{k_B}$ (K)	$\mu_3, 10^{-18}$ (CGSEQ·CM)	$\chi_{33}^{0\varepsilon}$
148	20	490,0	-10,00	2,10	0,23

$\frac{\psi_6}{k_B}$ (K)	$\frac{\delta_{s6}}{k_B}$ (K)	$\frac{\delta_{a6}}{k_B}$ (K)	$\frac{\delta_{16}}{k_B}$ (K)	$c_{66}^0 \cdot 10^{-10}$ (ДИН/CM ²)	e_{36}^0 (CGSEQ/CM)
-160	1400	100	-300	7.9	10000

Енергії w_1 , яка відповідає двом протонним конфігураціям – чотири біля кисневого тетраедра і жодного протона є значно більшою за енергії ε і w . І тому ми надалі приймаємо $w_1 = \infty$ і $d = 0$; відповідно і $w'_1 = \infty$ і $d' = 0$.

Об'єм примітивної комірки кристала RDP, яка складається з двох тетраєдрів PO_4 , прийнято таким, що дорівнює $v = 0,2090 \cdot 10^{-21}$ см³, а для ADP – $v = 0,2110 \cdot 10^{-21}$ см³.

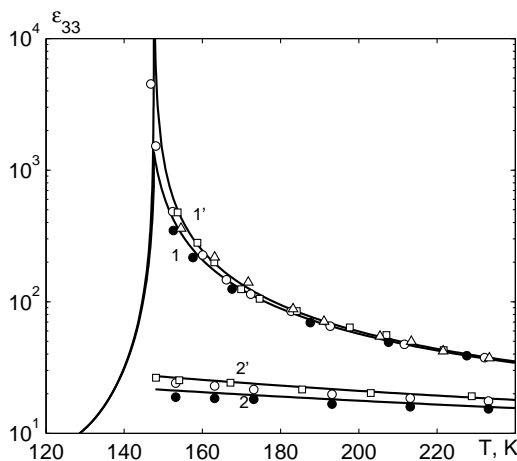


Рис. 2. Температурна залежність діелектричної проникності затиснутого (ε_{33}) (1) і вільного ε_{33} (1') кристалів RDP: \circ [23], \bullet $(\varepsilon_{33}^{\sigma}-1)/4\pi$ [24]- $d_{36}^2[24]/s_{66}^E$ $4\pi+1$, \square [25], Δ [26]; затиснутого (2) і вільного (2') кристалів ADP: \bullet [27], \circ [27], \square [28]

На рис. 2 наведені температурні залежності розрахованих ізотермічних статичних діелектричних проникностей вільного $\varepsilon_{33}^{\sigma}$ і затиснутого ε_{33} кристалів RDP і ADP; а також результати експериментальних вимірювань. У разі наближення в параелектричній фазі до температури переходу T_c величина $\varepsilon_{33}^{\sigma}$ зростає за гіперболічним законом, досягаючи при $T = T_c$ дуже великих значень. Нижче температури переходу $\varepsilon_{33}^{\sigma}$ зменшується дуже швидко. Для температурного ходу $(\varepsilon_{33}^{\sigma})^{-1}$ виконується закон Кюрі-Вейса в температурному інтервалі $\Delta T < 50$ К і проявляється помітна нелінійність в температурній залежності $(\varepsilon_{33}^{\sigma})^{-1}$. Розрахована без врахування п'єзоелектричної взаємодії діелектрична проникність ε_{33} кристала RDP при $\Delta T < 50$ К співпадає зі значеннями $\varepsilon_{33}^{\sigma}$, а при більших ΔT крива $\varepsilon_{33}(T)$ йде нижче, ніж $\varepsilon_{33}^{\sigma}(T)$. Проникність $\varepsilon_{33}^{\sigma}$ для ADP на $\sim 18\%$ більша за ε_{33} і різниця між ними практично не змінюється зі збільшенням температури.

На рис. 3 і 4 наведено розраховані температурні залежності коефіцієнтів п'єзоелектричної деформації d_{36} і коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{36} кристалів RDP і ADP. Використовуючи експериментальні дані для d_{36} , $\varepsilon_{33}^{\sigma}$ і c_{66}^E (s_{66}^E), отримали значення e_{36} , які і наведені на рис.4.

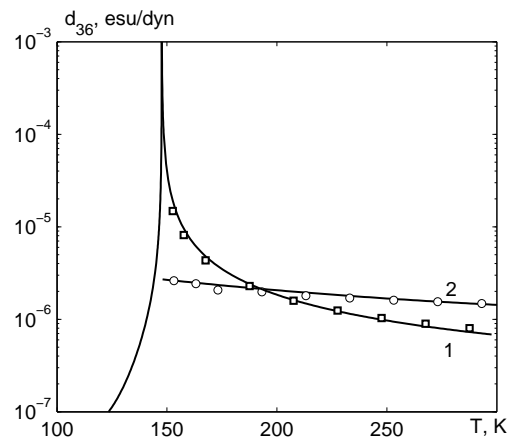


Рис. 3. Температурна залежність коефіцієнта п'єзоелектричної деформації d_{36} кристалів RDP – 1, \square [23]; ADP – 2, \circ , [27]. Лінії – теоретичні результати

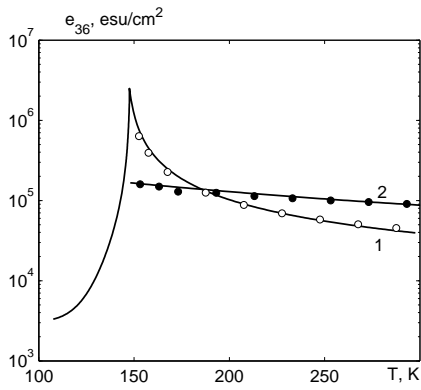


Рис. 4. Температурна залежність коефіцієнта п'єзоелектричної напруги ϵ_{36} кристалів RDP – 1, \circ – $d_{36}[23]/s_{66}^E[29]$; ADP – 2, \bullet , [27]. Лінії – теоретичні результати

Температурні залежності c_{66}^E і c_{66}^P для кристалів RDP і ADP наведені на рис. 5.

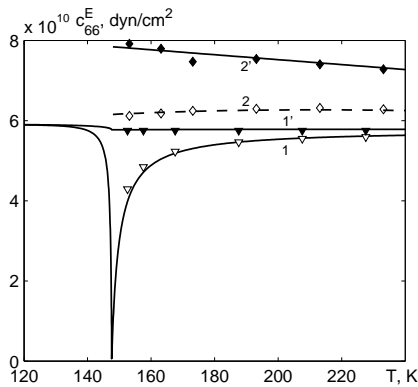


Рис. 5. Температурні залежності пружних сталей c_{66}^E і c_{66}^P кристалів RDP (1, 1' відповідно): ∇ – $1/s_{66}^E[29]$; і ADP (2, 2'): \diamond , [27]

За температури фазового переходу пружна стала c_{66}^E сегнетоелектрика RDP прямує до нуля. Температурна залежність c_{66}^P не має аномалій у разі проходження температури фазового переходу.

Пружні сталі c_{66}^E кристалів ADP на відміну від RDP при $T = T_N$ приймають скінченні значення і є слабо залежними від температури.

Отже, запропонована теорія, як видно із рис. 2–5, адекватно описує експериментальні дані для статичних діелектричних, п'єзоелектричних та пружних характеристик кристалів типу RDP.

Тепер розглянемо результати розрахунку поздовжніх динамічних характеристик механічно вільних кристалів RDP і ADP, вирізаних у вигляді квадратних пластинок розміром $l \times l$ ($l = 1$ мм) в площині $[0,0,1]$.

На рис. 6 і 7 зображено частотні залежності дійсної та уявної частин динамічної діелектричної проникності механічно вільних кристалів RDP при $\Delta T = 5$ K і ADP при $\Delta T = 28$ K. В області частот $3 \cdot 10^5$ –

$3 \cdot 10^8$ Гц для цих кристалів спостерігається дисперсія резонансного типу, з численними піками проникності. Резонансні частоти обернено пропорційні до розмірів зразка. Штрихові лінії на рис. 6, 7 відповідають низькочастотному ходу проникності затиснутого кристала. У разі збільшення частоти і температури ΔT амплітуди резонансних піків зменшуються. За збільшення температури ΔT останній резонансний пік зміщується в область вищих частот. Аналогічна багатопікова резонансна дисперсія спостерігається і в сегнетоелектричній фазі. Вище від резонансної частоти спостерігається затискання кристала високочастотним полем і для проникності затиснутого кристала вище від частоти 10^9 Гц спостерігається дисперсія релаксаційного типу. При $\omega \rightarrow 0$ отримуємо статичну діелектричну проникність вільного кристала.

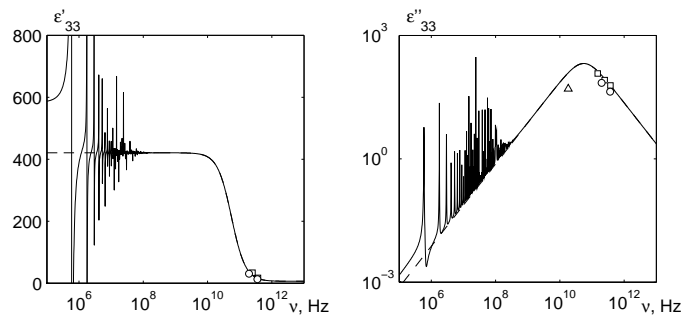


Рис. 6. Частотні залежності дійсної та уявної частин діелектричної сприйнятливості вільного і затиснутого кристалів RDP при $\Delta T = 5$ K, \circ – [30], \square – [31], Δ – [25]

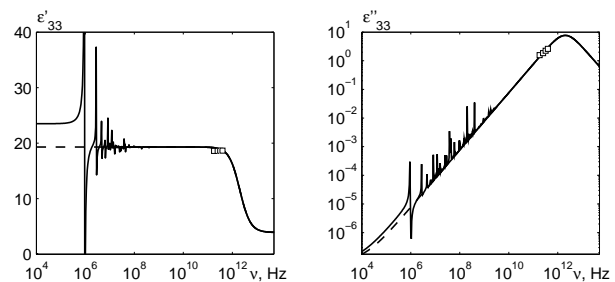


Рис. 7. Частотні залежності дійсної та уявної частин діелектричної проникності вільного і затиснутого кристалів (штрихова лінія) ADP при $\Delta T = 28$ K, \square – [32]

На рис. 8 наведено температурну залежність коефіцієнта електромеханічного зв'язку $k_3^2 = (\epsilon_{33}^\sigma - \epsilon_{33}^\epsilon)/\epsilon_{33}^\sigma$. За температури переходу величина k_3^2 для RDP досягає максимуму і різко зменшується у разі віддалення від T_c , особливо в сегнетофазі. Для ADP k_3^2 при $T = T_N$ приймає максимальне значення ≈ 0.35 і повільно зменшується із зростанням температури. Причому, починаючи з $\Delta T \approx 10$ K величина k_3^2 для ADP істотно більша, ніж для RDP.

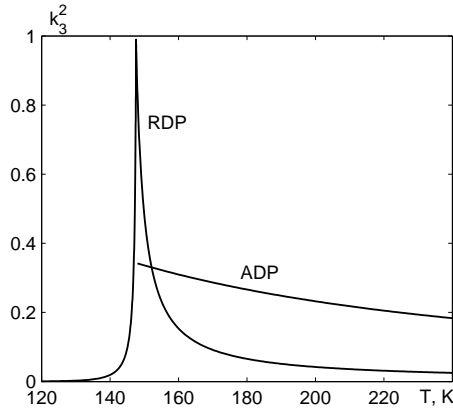


Рис. 8. Температурна залежність коефіцієнта електро-механічного зв'язку $k_3^2 = (\epsilon_{33}^\sigma - \epsilon_{33}^\epsilon)/\epsilon_{33}^\sigma$ кристалів RDP і ADP

Частотна залежність дійсної частини коефіцієнта електро-механічного зв'язку $k_3^2(\nu) = (\epsilon_{33}^\sigma(\nu) - \epsilon_{33}^\epsilon(\nu))/\epsilon_{33}^\sigma(\nu)$ для RDP при $\Delta T=5K$ наведена на рис. 9.

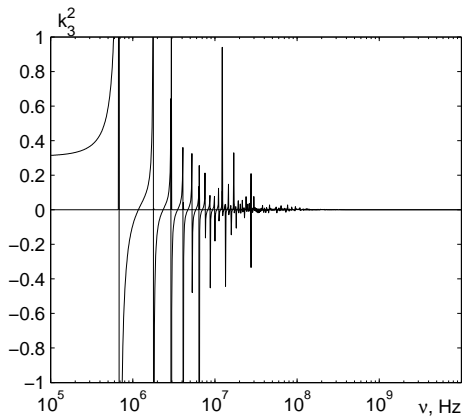


Рис. 9. Частотна залежність дійсної частини коефіцієнта електро-механічного зв'язку $k_3^2(\nu) = (\epsilon_{33}^\sigma(\nu) - \epsilon_{33}^\epsilon(\nu))/\epsilon_{33}^\sigma(\nu)$ кристалів RDP при $\Delta T=5K$

На частотах, менших від частоти п'єзоелектричного резонансу, де вимірюється проникність вільного кристала, $k_3^2(\nu) \approx 0.4$, а при частотах, більших, де вимірюється проникність затиснутого кристала, $k_3^2(\nu) \approx 0$.

Для оцінювання величин п'єзоелектричних коефіцієнтів і пружних сталей RDP і ADP розрахована і наведена на рис.10 температурна залежність різниці $\epsilon_{33}^\sigma - \epsilon_{33}^\epsilon = 4\pi e_{36}d_{36} = 4\pi e_{36}^2/c_{66}^E = 4\pi d_{36}^2/c_{66}^E$ для кристалів RDP і ADP.

Наведені результати свідчать про те, що наявність п'єзоелектричного зв'язку в кристалах сім'ї KN_2PO_4 приводить до різниці між діелектричними проникностями механічно вільного і затиснутого кристалів, наявності в цих кристалах п'єзоелектричних модулів та п'єзоелектричного резонан-

су. На жаль, аналогічні теоретичні та експериментальні дослідження для нерегулярних сполук типу $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ не проводились. Принципово важливо для з'ясування наявності п'єзоелектричного зв'язку в цих сполуках є дослідження в широкій температурній і частотній областях $\epsilon_{33}^\sigma(\nu T)$ і $\epsilon_{33}^\epsilon(\nu T)$, оцінювання коефіцієнта електро-механічного зв'язку та різниці проникностей вільного і затиснутого кристала, яка свідчитиме про наявність у цих сполуках відмінних від нуля п'єзомодулів. Цікавим є детальне дослідження згаданих вище характеристик від концентрації іонних груп NH_4 в цих сполуках.

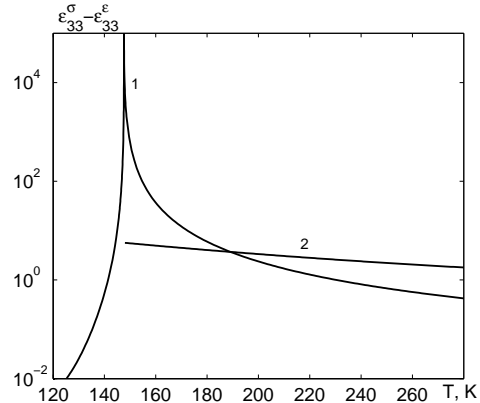


Рис. 10. Температурна залежність різниці $\epsilon_{33}^\sigma - \epsilon_{33}^\epsilon$ кристалів KDP (1) і ADP (2)

V. Висновки

На підставі запропонованої модифікованої моделі протонного впорядкування з врахуванням лінійного за деформацією ϵ_6 внеску в енергію протонної системи, але без врахування тунелювання, в наближенні чотиричастинкового кластера розраховано діелектричні, п'єзоелектричні, пружні та динамічні характеристики кристалів RDP і ADP. Знайдено оптимальні набори цих параметрів та затравочних характеристик для кристалів, що досліджуються, які дали можливість на належному рівні описати наявні для них експериментальні дані. Вперше описано явища затискання та п'єзоелектричного резонансу в кристалах, що досліджуються.

Врахування п'єзоелектричного зв'язку дало можливість одержати вирази для проникностей механічно вільних і механічно затиснутих кристалів, коефіцієнтів п'єзоелектричних деформацій і напруг, пружних сталей. Розрахунок температурних залежностей цих характеристик підтвердив отриману експериментально помітну відмінність у значеннях ϵ_{33}^σ і ϵ_{33}^ϵ для RDP та малу відмінність цих величин для ADP.

Вказано на можливість виявити експериментально наявність п'єзоелектричного зв'язку в нерегулярних сполуках типу $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$.

Література

- [1] Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. – М.: Наука, 1973. – 327 с.
- [2] Левицький Р.Р., Кориневский Н.А., Стасюк И.В. Теория протонного упорядочения в сегнето- и антисегнетоэлектриках типа ортофосфатов // Укр. физ. журн. – 1974. – Т. 19, №8. – С.1289–1297.
- [3] Блинц Р., Жекш Б. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Динамика решетки. – М.: Мир, 1975. – 398 с.
- [4] Levitskii R.R., Zachek I.R., Vdovych A.S., Sorokov S.I. Thermodynamics and dynamical properties of the KN_2PO_4 type ferroelectric compounds. A unified model // *Condens. Matter Phys.* – 2009. – Vol. 12, No 1, pp. 75–119.
- [5] Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Zachek I.R., Moyna A.P. The KD_2PO_4 ferroelectrics in external fields conjugate to the order parameter: Shear stress σ_6 . // *Phys. Rev. B.* – 2000. – V. 62, №. 10. – P. 6198–6207.
- [6] Levitsky R.R., Zachek I.R., Vdovych A.S., Moyna A.P. Longitudinal dielectric, piezoelectric, elastic, and thermal characteristics of the KN_2PO_4 type ferroelectrics // *J. Phys. Study.* – 2010. – Vol. 14, No 1. – P. 1701(17p).
- [7] Левицький Р.Р., Зачек І.Р., Вдович А.С. Статичні діелектричні, п'єзоелектричні і пружні властивості антисегнетоелектриків $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ і $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т. 13, № 2. – С. 635–646.
- [8] Levitsky R.R., Zachek I.R., Moyna A.P., Vdovych A.S. Longitudinal relaxation of mechanically free KN_2PO_4 type crystals. Piezoelectric resonance and sound attenuation // *Condens. Matter Phys.* – 2008. – Vol. 11, No 3(55). – P. 555–570.
- [9] Levitsky R.R., Zachek I.R., Moyna A.P., Vdovych A.S. Longitudinal relaxation of $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ type antiferroelectrics. Piezoelectric resonance and sound attenuation // *Condens. Matter Phys.* – 2009. – Vol. 12, No 2. – P. 275–294.
- [10] Стасюк І.В., Левицький Р.Р., Моїна А.П., Сливка О.Г., Величко О.В. Польові та деформаційні ефекти у складних сегнетоактивних сполуках. – Ужгород: Гражда, 2009. – 392 с.
- [11] Levitskii R.R., Sorokov S.I., Stankowski J., Trybula Z., Vdovych A.S. Thermodynamics and complex dielectric permittivity of mixed crystals of the $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ type. // *Condens. Matter Phys.* – 2008. – Vol. 11, No. 3(55). – P. 523–542.
- [12] Sorokov S.I., Levitsky R.R., Vdovych A.S. Thermodynamics, dielectric permittivity and phase diagrams of the $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ type proton glasses // *Condens. Matter Phys.* – 2010. – Vol. 13, No 1. – P. 13706: 1–26.
- [13] Сороков С.І., Левицький Р.Р., Вдович А.С., Трибула З. Термодинаміка та діелектричні властивості протонних стеклол типу $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$. – Львів, 2009. – 62 с. (Препр. / НАН України. Ін-т фіз. конденс. систем; ICMP-09-08U).
- [14] Sorokov S.I., Levitskii R.R., Vdovych A.S. Microscopic Theory of $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ Type Compounds // *Ferroelectrics.* – 2009. – Vol. 379, Issue 1. – P. 101–106.
- [15] Sorokov S. I., Levitsky R.R., Vdovych A.S., Korotkov L.N. Thermodynamic and Dielectric Properties of $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ Mixed Crystal // *Ferroelectrics.* – 2010. – Vol. 397, Issue 1. – P. 43–53.
- [16] Сороков С.І. Термодинаміка і діелектричні властивості смешанных кристаллов $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ // Изв. РАН, сер. физ. – 2010. – Т. 74, № 9. – С.1268–1272.
- [17] C. S. Tu, V. H. Schmidt, A. A. Saleh Dielectric relaxation and piezoelectric coupling in the mixed proton-glass crystall $\text{K}_{0.61}(\text{NH}_4)_{0.39}\text{H}_2\text{PO}_4$ // *Phys. Rev. B.* – 1993. – Vol. 48, no. 17. – P. 12483–12487.
- [18] Левицький Р.Р., Зачек І.Р., Вдович А.С. Поздовжні діелектричні, п'єзоелектричні, пружні, динамічні та теплові властивості сегнетоелектриків типу KN_2PO_4 . – Львів, 2006. – 116 с. (Препр. / НАН України. Ін-т фіз. конденс. систем; ICMP-06-08U)
- [19] Левицький Р.Р., Зачек І.Р., Вдович А.С. Поздовжні статичні діелектричні, п'єзоелектричні, пружні, електрострикційні та динамічні діелектричні властивості антисегнетоелектриків типу $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$. – Львів, 2008. – 61 с. (Препр. / НАН України. Ін-т фіз. конденс. систем; ICMP-08-19U).
- [20] Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Korinevskii N.A. Collective vibrations of protons in compounds of KN_2PO_4 -type. The cluster approximation // *Phys. Stat. Sol. (b).* – 1979. – Vol. 91. – №2. – P. 541–550.
- [21] Levitskii R.R., Stasyuk I.V., Korinevsky N.A. Dynamics of ferroactive crystals of orthophosphate type // *Ferroelectrics.* – 1978. – Vol. 21. – P. 481–483.
- [22] Кориневский Н.А., Левицький Р.Р. Динамическая теория ортофосфатов в кластерном приближении // Теорет. и мат. физика. – 1980. – Т. 42, №3. – С. 416–429.
- [23] Шувалов Л.А., Желудев И.С, Мнацаканян А.В., Лупудов Ц.Ж., Фиала И. Сегнетоэлектрические аномалии диэлектрических и пьезоэлектрических свойств кристаллов RbH_2PO_4 и KD_2PO_4 // Изв. АН СССР, сер. физ. – 1967. – Т.31, №11. – С.1919–1922.
- [24] Струков Б.А., Баддур А., Величко И.А. О фазовом переходе первого рода в кристаллах KD_2PO_4 // Физ. твердого тела. – 1971. – Т.13, №8. – С. 2484–2485.
- [25] Переверзева Л.П. Особенности дисперсии ϵ в сегнетоэлектриках с фазовым переходом типа порядок-беспорядок // Изв. АН СССР, сер. физ. – 1971. – Т. 35, №12. – С. 2613–2614.
- [26] Василевская А.С., Сонин А.С. Связь диэлектрических и электрооптических свойств сегнетоэлектрических кристаллов группы KDP в параэлектрической фазе // Физ. твердого тела. – 1971. – Т.13, №6. – С. 1550–1556.
- [27] Мэзон У. Пьезоэлектрические кристаллы и их применение в ультразвукике. – М.: ИЛ, 1952. – 447 с.
- [28] Matthias B., Merz W., Scherrer P. Das seignetteelektrische Gitter vom KN_2PO_4 -Typus und das Verhalten der NH_4 -Rotationsumwandlung bei $(\text{NH}_4, \text{Tl})\text{H}_2\text{PO}_4$ -Mischkristallen // *Helv. Phys. Acta.* – 1947. – Vol. 20. – P. 273–306.

- [29] Shuvalov L.A., Mnatsakanyan A.V. The elastic properties of KD_2PO_4 crystals over a wide temperature range. // *Sov. Phys. Crystall.* – 1966. – Vol. 11, №2. – P. 210–212.
- [30] Мериакри В.В., Ушаткин Е.Ф. Исследование неорганических материалов методами субмиллиметровой спектроскопии // В сб.: *Физические методы исследования неорганических материалов.* – М.: Наука, 1981. – С. 195–205.
- [31] Volkov A.A., Kozlov G.V., Lebedev S.P., Prokhorov A.M. Proton modes in the crystals of KH_2PO_4 family // *Ferroelectrics.* – 1980. – V. 25, №1–4. – P. 531–534.
- [32] Kozlov G.V., Lebedev S.P., Prokhorov A.M., Volkov A.A. Investigation of ferroelectric excitations in hydrogen-bond crystals using the method of submillimeter spectroscopy // *J.Phys.Soc.Japan.* – 1980. – Vol. 49, Suppl. – P. 188–190.

О РОЛИ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В ПОВЕДЕНИИ ПРОДОЛЬНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СОЕДИНЕНИЙ СЕМЬИ KH_2PO_4

Р.Р. Левицкий^a, А.С. Вдович^a, И.Р. Зачек^b

^a *Институт физики конденсированных систем НАН Украины
ул. Свенцицкого, 1, 79011, Львов, Украина*

^b *Национальный университет “Львівська політехніка”,
ул. С. Бандеры, 12, Львов, 79013, Украина*

В рамках модифицированной модели протонного упорядочения, дополненной учетом пьезоэлектрической связи в приближении четырехчастичного кластера рассчитаны продольные диэлектрические, пьезоэлектрические и упругие характеристики, а также коэффициенты электромеханической связи в кристаллах RbH_2PO_4 и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Обоснована возможность выявления пьезоактивности соединений $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$.

Ключевые слова: сегнетоэлектрики, антисегнетоэлектрики, протонное стекло, диэлектрическая проницаемость, пьезоэлектрический резонанс.

PACS: 77.84.-s, 77.22.-d, 77.80.-e, 77.80.Bh, 77.65.Bn

УДК: 526.7

ABOUT ROLE OF PIEZOELECTRIC COUPLING IN BEHAVIOUR OF LONGITUDINAL PHYSICAL CHARACTERISTICS OF KH_2PO_4 TYPE COMPOUNDS

R.R. Levitsky^a, A.S. Vdovych^a, I.R. Zachek^b

^a *National University "Lvivska Politechnika
Institute of Applied Mathematics and Fundamental Sciences,
12 S. Bandery Str., Lviv, UA-79013, Ukraine*

^b *National University "Lvivska Politechnika"
12 S. Bandera Str., 79013, Lviv, Ukraine*

Within modified proton ordering model with taking into account piezoelectric coupling, within the four-particle cluster approximation we calculated dielectric, piezoelectric and elastic characteristics, and also coefficients of electromechanical coupling in RbH_2PO_4 i $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ crystals. Grounded the possibility of detecting of piezoactivity $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ compounds.

Key words: ferroelectrics, antiferroelectrics, proton glass, dielectric permittivity, piezoelectric resonance.

PACS: 77.84.-s, 77.22.-d, 77.80.-e, 77.80.Bh, 77.65.Bn

УДК: 526.7