

ДІЕЛЕКТРИЧНІ СТАТИЧНІ І ДИНАМІЧНІ, П'ЄЗОЕЛЕКТРИЧНІ,  
ПРУЖНІ ТА ТЕПЛОВІ ВЛАСТИВОСТІ  
СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  І  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  .  
НАБЛИЖЕННЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛЯІ.Р. Зачек<sup>a</sup>, Р.Р. Левицький<sup>b</sup>, А.С. Вдович<sup>b</sup><sup>a</sup> Національний університет “Львівська політехніка”  
вул. С. Бандери 12, 79013, Львів, Україна<sup>b</sup> Інститут фізики конденсованих систем НАН України  
вул. Свенціцького, 1, Львів, 79011, Україна

(Отримано 17 червня 2010 р.)

У межах модифікованої моделі протонного впорядкування з врахуванням тунелювання протонів на водневих зв'язках та лінійних за деформаціями  $\varepsilon_6$ ,  $\varepsilon_4$  і  $\varepsilon_5$  внесків в енергію протонної системи в наближенні молекулярного поля розраховано термодинамічні, діелектричні, п'єзоелектричні, пружні, а в межах методу Блоха і динамічні характеристики сегнетоелектриків типу  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ . Показано, що запропонована теорія дозволяє досягнути доброго узгодження теоретичних результатів з експериментальними даними для  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  і  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  лише в парафазі.

**Ключові слова:** кластерне наближення, поперечна динамічна проникність, часи релаксації.

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

**УДК:** 511.2, 517.946

## I. Вступ

Сегнетоелектрики типу  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  у парафазі кристалізуються в класі  $4 \cdot t$  тетрагональної сингонії (просторова група  $I42d$  з нецентросиметричною точковою групою  $D_{2d}$ ) і тому вони мають п'єзоелектричні властивості. У разі прикладання відповідних електричних полів і зсувних напруг певної симетрії є можливість вивчати значення п'єзоелектричних взаємодій у фазовому переході та їхній вплив на фізичні характеристики цих кристалів.

Фундаментальні результати для деформованих сегнетоактивних сполук типу  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  були отримані в роботах [1]–[9]. У цих роботах вперше було модифіковано модель протонного впорядкування для цих кристалів, враховуючи лінійні за деформацією  $\varepsilon_6$ ,  $\varepsilon_4$  і  $\varepsilon_5$  внески в енергію протонної системи. У межах цієї моделі в наближенні чотиричастинкового кластера за короткосяжними і середнього поля за далекосяжними взаємодіями розраховано поздовжні і поперечні діелектричні, п'єзоелектричні і пружні характеристики сегнетоелектриків типу  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ . Динаміка протонної підсистеми врахована в межах глауберівського підходу і пов'язана з ньютонівською динамікою зсувних деформацій. Отримані вирази для компонент тензора динамічної діелектричної проникності, модуля пружності, п'єзоелектричних модулів, а також швидкостей і коефіцієнтів поглинання звуку досліджуваних кристалів. Прове-

дено ґрунтовний числовий аналіз отриманих результатів, знайдено оптимальні набори параметрів теорії, які забезпечують в наближенні середнього кристала добрий кількісний опис відповідних експериментальних даних для сегнетоелектриків  $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  навіть без явного врахування тунелювання протонів на водневих зв'язках.

З іншого боку, у деяких роботах [10]–[14], використовуючи прості моделі з врахуванням тунелювання протонів на водневих зв'язках у межах методу рівнянь Блоха в наближенні молекулярного поля (НМП) вивчалися динамічні властивості сегнетоелектриків типу  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ . Пізніше [15] на основі методу Блоха динамічні характеристики цих кристалів були розраховані з явним врахуванням їх реальної структури. Варто відзначити, що в згаданих вище роботах не була врахована п'єзоелектрична взаємодія, що ставить під сумнів можливості опису на належному рівні на основі отриманих в [10]–[15] результатів експериментальних даних для сегнетоелектриків типу  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ . У зв'язку з цим у цій роботі на основі запропонованої модифікованої моделі протонного впорядкування з врахуванням тунелювання протонів на водневих зв'язках і їх реальної структури в НМП розраховано термодинамічні, а в межах методу Блоха і динамічні характеристики сегнетоелектриків типу  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ . Встановлено, що запропонована теорія дає змогу досягнути доброго узгодження теорії з експериментом лише для парафазі.

## II. Постановка задачі. Наближення молекулярного поля

Розглядатимемо систему протонів у сегнетоелектриках типу  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ , які рухаються на  $O - H \dots O$  зв'язках. Примітивну комірку гратки Браве в цих кристалах утворюють два сусідні тетраедри  $\text{PO}_4$  з чотирма водневими зв'язками ( $f = 1, 2, 3, 4$ ), які належать до одного з них (тетраедра типу "А"). Водневі зв'язки, що підходять до другого тетраедра (типу "В"), належать чотирьом найближчим структурним елементам, які його оточують.

Гамільтоніан протонної системи  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  з врахуванням зсувних напруг  $\sigma_j$  ( $j = 4, 5, 6$ ), які спричиняють деформації  $\varepsilon_j$  і у разі прикладення зовнішніх електричних полів  $E_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ), які напрямлені вздовж кристалографічних осей  $a, b, c$ , має такий вигляд:

$$\hat{H} = Nk_B H^{(0)} + \hat{H}_{S1}, \quad (2.1)$$

де

$$\begin{aligned} \hat{H}^{(0)} = & \frac{v}{2} c_{44}^E \varepsilon_4^2 + \frac{v}{2} c_{55}^E \varepsilon_5^2 + \frac{v}{2} c_{66}^E \varepsilon_6^2 - v e_{14}^0 \varepsilon_4 E_1 - \\ & - v e_{25}^0 \varepsilon_5 E_2 - v e_{36}^0 \varepsilon_6 E_3 - \\ & - \frac{v}{2} \chi_{11}^{\varepsilon 0} E_1^2 - \frac{v}{2} \chi_{22}^{\varepsilon 0} E_2^2 - \frac{v}{2} v \chi_{33}^{\varepsilon 0} E_3^2, \end{aligned} \quad (2.2)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_{S1} = & -2\hbar\Omega \sum_{qf} \frac{\sigma_{qf}^x}{2} - \frac{1}{2} \sum_{\substack{qf \\ q'f'}} J_{ff'}(qq') \frac{\sigma_{qf}^z}{2} \frac{\sigma_{q'f'}^z}{2} - \\ & - \sum_{qf} \sum_{i=1}^3 (2\psi_{fi+3} \varepsilon_{i+3} + \mu_{fi} E_i) \frac{\sigma_{qf}^z}{2}. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Доданки в (2.2) відповідають "затравочній" частині гамільтоніана, яка не залежить від псевдоспінової системи і відповідає гратці. "Затравочна" енергія містить пружну, п'єзоелектричну і діелектричну частини, які виражаються через деформації  $\varepsilon_j$  та електричні поля  $E_i$ , а  $c_{jj}^E$ ,  $e_{ij}^0$ ,  $\chi_{ii}^{\varepsilon 0}$  – так звані "затравочні" пружні сталі, коефіцієнти п'єзоелектричної напруги та діелектричної сприйнятливості,  $N$  – кількість примітивних комірок,  $v = \bar{v}k_B$  – об'єм примітивної комірки,  $k_B$  – стала Больцмана. Перші два доданки в (2.3) описують ефекти тунелювання протонів на  $O - H \dots O$  зв'язках та протон-протонні взаємодії.  $\hbar\Omega$  – енергія тунелювання протонів, яка не залежить від деформації зсуву  $\varepsilon_j$ ;  $\sigma_{qf}^x$ ,  $\sigma_{qf}^z$  – оператори псевдоспіна протона, які відповідають протону, що перебуває в  $q$ -ій комірці на  $f$ -му зв'язку. Наступні доданки описують п'єзоелектричний ефект і взаємодії псевдоспінів із зовнішніми електричними полями;  $\psi_{fi+3}$  – параметри деформаційного поля, причому

$$\begin{aligned} \psi_{14} = -\psi_{34} = \psi_4, \quad \psi_{24} = \psi_{44} = 0, \quad -\psi_{25} = \psi_{45} = \psi_5, \\ \psi_{15} = \psi_{35} = 0, \quad \psi_{16} = \psi_{26} = \psi_{36} = \psi_{46} = -\psi_6. \end{aligned}$$

У (2.3)  $\mu_{fi}$  – ефективний дипольний момент водневого зв'язку, його компоненти задовольняють та-

кі співвідношення:

$$\begin{aligned} \mu_{11} = -\mu_{31} = \mu_1 \cos \gamma, \quad \mu_{21} = -\mu_{41} = \mu_2 \sin \gamma, \\ -\mu_{12} = \mu_{32} = \mu_2 \sin \gamma, \quad -\mu_{22} = \mu_{42} = \mu_2 \cos \gamma, \\ \mu_{13} = \mu_{23} = \mu_{33} = \mu_{43} = \mu_3. \end{aligned}$$

Надалі під час розрахунків фізичних характеристик сегнетоелектриків типу  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  обмежимося наближенням молекулярного поля. Здійснивши тожне перетворення,

$$\sigma_{qf}^z = \eta_f^z + (\sigma_{qf}^z - \eta_f^z), \quad \eta_f^z = \langle \sigma_{qf}^z \rangle,$$

нехтуючи квадратичними флуктуаціями і враховуючи симетрійні властивості взаємодії  $J_{ff'}$ , представимо вихідний гамільтоніан (2.1) у вигляді

$$\hat{H} = Nk_B U + \hat{H}_S, \quad (2.4)$$

де

$$\begin{aligned} U = & H^{(0)} - \frac{N}{2} \tilde{\nu}_1 \left[ (\eta_1^z)^2 + (\eta_2^z)^2 + (\eta_3^z)^2 + (\eta_4^z)^2 \right] + \\ & + N \tilde{\nu}_3 [\eta_1^z \eta_3^z + \eta_2^z \eta_4^z] + N \tilde{\nu}_2 [\eta_1^z \eta_2^z + \eta_2^z \eta_3^z + \eta_3^z \eta_4^z + \eta_4^z \eta_1^z], \\ \hat{H}_S = & - \sum_q \left[ \left( H^x \frac{\sigma_{q1}^x}{2} + H_1^z \frac{\sigma_{q1}^z}{2} \right) + \left( H^x \frac{\sigma_{q2}^x}{2} + H_2^z \frac{\sigma_{q2}^z}{2} \right) + \right. \\ & \left. + \left( H^x \frac{\sigma_{q3}^x}{2} + H_3^z \frac{\sigma_{q3}^z}{2} \right) + \left( H^x \frac{\sigma_{q4}^x}{2} + H_4^z \frac{\sigma_{q4}^z}{2} \right) \right] = - \sum_{qf} \vec{H}_f \frac{\vec{\sigma}_{qf}}{2}. \end{aligned} \quad (2.5)$$

В (2.5)

$$\nu_1 = \frac{J_{11}}{4}, \quad \nu_2 = \frac{J_{12}}{4}, \quad \nu_3 = \frac{J_{13}}{4}, \quad \tilde{\nu}_i = \frac{\nu_i}{k_B},$$

а  $J_{ff'} = \sum_{R_a - R'_a} J_{ff'}(qq')$  – Фур'є-образ константи взаємодії між протонами при  $\vec{k} = 0$ ;

$$\begin{aligned} H^x = & 2\hbar\Omega = 2\bar{\Omega}, \\ H_1^z = & 2\nu_1 \eta_1^z + 2\nu_2 \eta_2^z + 2\nu_3 \eta_3^z + 2\nu_4 \eta_4^z - \\ & - 2\psi_6 \varepsilon_6 + 2\psi_4 \varepsilon_4 + \mu_3 E_3 + \mu_1 \cos \gamma E_1 - \mu_1 \sin \gamma E_2, \\ H_2^z = & 2\nu_2 \eta_1^z + 2\nu_1 \eta_2^z + 2\nu_2 \eta_3^z + 2\nu_3 \eta_4^z - \\ & - 2\psi_6 \varepsilon_6 - 2\psi_5 \varepsilon_5 + \mu_3 E_3 + \mu_2 \sin \gamma E_1 - \mu_2 \cos \gamma E_2, \\ H_3^z = & 2\nu_3 \eta_1^z + 2\nu_2 \eta_2^z + 2\nu_1 \eta_3^z + 2\nu_2 \eta_4^z - \\ & - 2\psi_6 \varepsilon_6 - 2\psi_4 \varepsilon_4 + \mu_3 E_3 - \mu_1 \cos \gamma E_1 + \mu_1 \sin \gamma E_2, \\ H_4^z = & 2\nu_2 \eta_1^z + 2\nu_3 \eta_2^z + 2\nu_2 \eta_3^z + 2\nu_1 \eta_4^z - \\ & - 2\psi_6 \varepsilon_6 + 2\psi_5 \varepsilon_5 + \mu_3 E_3 - \mu_2 \sin \gamma E_4 + \mu_2 \cos \gamma E_2. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Тепер розрахуємо в наближенні молекулярного поля середні значення псевдоспінів:

$$\eta_f^x = \frac{2\bar{\Omega}}{H_f} \text{th} \beta H_f, \quad \eta_f^y = 0, \quad \eta_f^z = \frac{H_f^z}{H_f} \text{th} \frac{\beta}{2} H_f, \quad (2.7)$$

де

$$H_f = \left\{ (2\bar{\Omega})^2 + (\mathcal{H}_f^z)^2 \right\}^{\frac{1}{2}}.$$

Відзначимо, що при  $E_i = 0$  і  $\sigma_j = 0$

$$\begin{aligned} \eta_s^x = \eta_1^x = \eta_2^x = \eta_3^x = \eta_4^x = & \frac{2\bar{\Omega}}{H_0} \text{th} \frac{\beta}{2} H_0, \\ \eta_s^z = \eta_1^z = \eta_2^z = \eta_3^z = \eta_4^z = & \frac{H_0^z}{H_0} \text{th} \frac{\beta}{2} H_0, \end{aligned} \quad (2.8)$$

де

$$H_0 = \{ H^x + H_0^z \}^{\frac{1}{2}} = \left\{ (2\bar{\Omega})^2 + [2\nu_c \eta_s^z - 2\psi_6 \varepsilon_6]^2 \right\}^{\frac{1}{2}},$$

$$\nu_c = \nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3.$$

Така сама симетрія середніх значень псевдоспінів і у разі прикладання поля  $E_3$  і напруги  $\sigma_6$ :

$$\eta^x(3) = \frac{2\bar{\Omega}}{H(3)} th \frac{\beta}{2} H(3), \quad \eta^z(3) = \frac{H^z(3)}{H(3)} th \frac{\beta}{2} H(3), \quad (2.9)$$

$$H(3) = \left\{ (2\bar{\Omega})^2 + [2\nu_c \eta^z(3) - 2\psi_6 \varepsilon_6 + \mu_3 E_3]^2 \right\}^{\frac{1}{2}}.$$

Аналогічні вирази для середніх значень псевдоспінів без врахування п'єзоелектричної взаємодії отримані в роботі [11] при  $2\bar{\Omega} = \Omega_B$  і  $\mu_3 = 2\mu_B$ , а в роботах [16, 17] дещо інші вирази. У разі прикладання до кристала поля  $E_1$  і механічної напруги  $\sigma_4$  отримано такі результати:

$$\eta_1^x = \eta_3^x = \eta_{13}^x(1) = \frac{2\bar{\Omega}}{H_{13}(1)} th \frac{\beta}{2} H_{13}(1), \quad (2.10)$$

$$\eta_2^x = \eta_4^x = \eta_{24}^x(1) = \frac{2\bar{\Omega}}{H_{24}(1)} th \frac{\beta}{2} H_{24}(1),$$

$$\eta_1^z = -\eta_3^z = \eta_{13}^z(1) = \frac{H_{13}^z(1)}{H_{13}(1)} th \frac{\beta}{2} H_{13}(1),$$

$$\eta_2^z = -\eta_4^z = \eta_{24}^z(1) = \frac{H_{24}^z(1)}{H_{24}(1)} th \frac{\beta}{2} H_{24}(1),$$

де

$$H_1(1) = H_3(1) = H_{13}(1) =$$

$$= \left\{ (2\bar{\Omega})^2 + [2\nu_a \eta_{13}^z(1) + 2\psi_4 \varepsilon_4 + \mu_1 E_1]^2 \right\}^{\frac{1}{2}},$$

$$H_2(1) = H_4(1) = H_{24}(1) = \left\{ (2\bar{\Omega})^2 + [2\nu_a \eta_{24}^z(1)]^2 \right\}^{\frac{1}{2}},$$

$$\nu_a = \nu_1 - \nu_3.$$

Якщо до кристала прикладено електричне поле  $E_2$  або механічна напруга  $\sigma_5$ , то

$$\eta_1^x = \eta_3^x = \eta_{13}^x(2) = \frac{2\bar{\Omega}}{H_{13}(2)} th \frac{\beta}{2} H_{13}(2),$$

$$\eta_2^x = \eta_4^x = \eta_{24}^x(2) = \frac{2\bar{\Omega}}{H_{24}(2)} th \frac{\beta}{2} H_{24}(2), \quad (2.11)$$

$$-\eta_1^z = \eta_3^z = \eta_{13}^z(2) = \frac{H_{13}^z(2)}{H_{13}(2)} th \frac{\beta}{2} H_{13}(2),$$

$$-\eta_2^z = \eta_4^z = \eta_{24}^z(2) = \frac{H_{24}^z(2)}{H_{24}(2)} th \frac{\beta}{2} H_{24}(2),$$

де

$$H_1(2) = H_3(2) = H_{13}(2) = \left\{ (2\bar{\Omega})^2 + [2\nu_a \eta_{13}^z(2)]^2 \right\}^{\frac{1}{2}},$$

$$H_2(2) = H_4(2) = H_{24}(2) =$$

$$= \left\{ (2\bar{\Omega})^2 + [2\nu_a \eta_{24}^z(2) + 2\psi_5 \varepsilon_5 + \mu_2 E_2]^2 \right\}^{\frac{1}{2}}.$$

### III. Термодинамічні характеристики

Для розрахунку діелектричних, п'єзоелектричних та пружних характеристик кристалів типу  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  використаємо термодинамічний потенціал Гіббса в розрахунку на одну комірку, отриманий в наближенні молекулярного поля:

$$g = \frac{G}{Nk_B} = U - 4T \ln 2 - T \sum_{f=1}^4 \ln \cosh \frac{\beta}{2} H_f - \bar{v} \sum_{j=4}^6 \sigma_j \varepsilon_j. \quad (3.1)$$

Записуючи діелектричне і пружне рівняння стану

$$\frac{1}{\bar{v}} \left( \frac{\partial g}{\partial E_i} \right)_{T, \varepsilon_j} = -P_i, \quad \frac{1}{\bar{v}} \left( \frac{\partial g}{\partial \varepsilon_j} \right)_{T, E_i, \sigma_j} = 0,$$

з термодинамічного потенціалу (3.1) отримуємо напруги  $\sigma_j$  (рівняння для деформацій  $\varepsilon_j$ )

$$\begin{aligned} \sigma_4 &= c_{44}^E \varepsilon_4 - e_{14}^0 E_1 - \frac{\psi_4}{v} (\eta_1^z - \eta_3^z), \\ \sigma_5 &= c_{55}^E \varepsilon_5 - e_{25}^0 E_2 - \frac{\psi_5}{v} (-\eta_2^z + \eta_4^z), \\ \sigma_6 &= c_{66}^E \varepsilon_6 - e_{36}^0 E_3 + \frac{\psi_6}{v} (\eta_1^z + \eta_2^z + \eta_3^z + \eta_4^z), \end{aligned} \quad (3.2)$$

а також вирази для поляризацій  $P_i$ :

$$\begin{aligned} P_1 &= e_{14}^0 \varepsilon_4 + \chi_{11}^E E_1 + \\ &+ \frac{1}{2} \left[ \frac{\mu_1}{v} \cos \gamma (\eta_1^z - \eta_3^z) + \frac{\mu_2}{v} \sin \gamma (\eta_2^z - \eta_4^z) \right], \end{aligned} \quad (3.3)$$

$$\begin{aligned} P_2 &= e_{25}^0 \varepsilon_5 + \chi_{22}^E E_2 + \\ &+ \frac{1}{2} \left[ \frac{\mu_1}{v} \sin \gamma (-\eta_1^z + \eta_3^z) + \frac{\mu_2}{v} \cos \gamma (-\eta_2^z + \eta_4^z) \right], \end{aligned}$$

$$P_3 = e_{36}^0 \varepsilon_6 + \chi_{33}^E E_3 + \frac{1}{2} \frac{\mu_3}{v} (\eta_1^z + \eta_2^z + \eta_3^z + \eta_4^z).$$

Враховуючи вирази (2.7) і (3.4), розраховуємо компоненти ізотермічної статистичної діелектричної сприйнятливості СОАФ у разі механічно затиснутого кристала. У сегнетоелектричній фазі отримано такі результати:

$$\begin{aligned} \chi_{11S}^{\varepsilon T}(0) &= \chi_{11}^E + \frac{\bar{v}}{v^2} \frac{1}{2} (\mu_1^2 \cos^2 \gamma + \mu_2^2 \sin^2 \gamma) f_{11S}^{T\varepsilon}(0), \\ \chi_{22S}^{\varepsilon T}(0) &= \chi_{22}^E + \frac{\bar{v}}{v^2} \frac{1}{2} (\mu_1^2 \sin^2 \gamma + \mu_2^2 \cos^2 \gamma) f_{22S}^{T\varepsilon}(0), \end{aligned} \quad (3.4)$$

$$\chi_{33S}^{\varepsilon T}(0) = \chi_{33}^E + 2\bar{v} \frac{\mu_3^2}{v^2} f_{33S}^{T\varepsilon}(0).$$

Тут використано такі позначення:

$$f_{11S}^{T\varepsilon}(0) = f_{22S}^{T\varepsilon}(0) = \frac{1}{T} \frac{2\alpha_0^\varepsilon}{1 - \beta 2\nu_a \alpha_0^\varepsilon},$$

$$f_{33S}^{T\varepsilon}(0) = \frac{1}{T} \frac{2\alpha_0^\varepsilon}{1 - \beta 2\nu_c \alpha_0^\varepsilon},$$

а

$$\begin{aligned} \alpha_0^\varepsilon &= \rho_0 \sin^2 \vartheta_0 + \lambda_0 \cos^2 \vartheta_0, \\ \rho_0 &= \frac{th \frac{\beta}{2} H_0}{\beta H_0}, \quad \lambda_0 = \frac{1}{2} \left[ 1 - th^2 \frac{\beta}{2} H_0 \right], \end{aligned}$$

$$\sin \vartheta_0 = \frac{2\bar{\Omega}}{H_0}, \quad \cos \vartheta_0 = \frac{H_0^z}{H_0}.$$

У параелектричній фазі маємо:

$$\chi_{11p}^{T\varepsilon}(0) = \chi_{22p}^{T\varepsilon}(0) = \chi_{11}^{\varepsilon 0} + \bar{v} \frac{\mu_1^2}{v^2} \frac{1}{T} \frac{2th\beta\bar{\Omega}}{\beta 2\bar{\Omega} - \beta 2\nu_a th\beta\bar{\Omega}}, \quad (3.5)$$

$$\chi_{33p}^{T\varepsilon}(0) = \chi_{33}^{\varepsilon} + \bar{v} \frac{\mu_3^2}{v^2} \frac{1}{T} \frac{2th\beta\bar{\Omega}}{\beta 2\bar{\Omega} - \beta 2\nu_c th\beta\bar{\Omega}}.$$

Вираз для  $\chi_{33p}^{T\varepsilon}(0)$  узгоджується з отриманим співвідношенням для поздовжньої статичної сприйнятливості у роботі [11]. Структурно співпадають співвідношення (3.4) і (3.5) із результатами робіт [16, 17], але в цих роботах вираз  $H_0$  дещо інший.

На основі (2.7) і (3.4) знаходимо вирази для ізотермічних коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги в сегнетоелектричній фазі:

$$e_{14s}^T = e_{14}^0 + \frac{\mu_1 \cos \gamma}{v} \tilde{\psi}_4 f_{11s}^{T\varepsilon}(0), \quad (3.6)$$

$$e_{25s}^T = e_{25}^0 + \frac{\mu_2 \cos \gamma}{v} \tilde{\psi}_5 f_{22s}^{T\varepsilon}(0),$$

$$e_{36s}^T = e_{36}^0 - \frac{\mu_3}{v} 2\tilde{\psi}_6 f_{33s}^{T\varepsilon}(0), \quad \tilde{\psi}_j = \frac{\psi_j}{k_B}.$$

У параелектричній фазі отримані такі результати:

$$e_{14p}^T = e_{14}^0 + \frac{\mu_1}{v} \tilde{\psi}_4 \frac{1}{T} \frac{th\beta\bar{\Omega}}{\beta 2\bar{\Omega} - \beta 2\nu_a th\beta\bar{\Omega}},$$

$$e_{25p}^T = e_{25}^0 + \frac{\mu_2}{v} \tilde{\psi}_5 \frac{1}{T} \frac{th\beta\bar{\Omega}}{\beta 2\bar{\Omega} - \beta 2\nu_a th\beta\bar{\Omega}},$$

$$e_{36p}^T = e_{36}^0 - 2\frac{\mu_3}{v} \tilde{\psi}_6 \frac{1}{T} \frac{th\beta\bar{\Omega}}{\beta 2\bar{\Omega} - \beta 2\nu_c th\beta\bar{\Omega}}.$$

Диференціюючи співвідношення (3.4) за деформацією  $\varepsilon_j$  за сталої поляризації, отримаємо вирази для

ізотермічних сталих п'єзоелектричної напруги

$$h_{14}^T = \frac{e_{14}^T}{\chi_{11}^{\varepsilon T}}, \quad h_{25}^T = \frac{e_{25}^T}{\chi_{22}^{\varepsilon T}}, \quad h_{36}^T = \frac{e_{36}^T}{\chi_{33}^{\varepsilon T}}. \quad (3.7)$$

Розрахуємо внесок протонної системи в ізотермічну пружну сталу. Зі співвідношення (3.2) знаходимо, що в сегнетоелектричній фазі

$$c_{44S}^{ET} = c_{44}^{E0} + \frac{2\tilde{\psi}_4^2}{\bar{v}} f_{11S}^{T\varepsilon}(0),$$

$$c_{55S}^{ET} = c_{55}^{E0} + \frac{2\tilde{\psi}_5^2}{\bar{v}} f_{22S}^{T\varepsilon}(0),$$

$$c_{66S}^{ET} = c_{66}^{E0} - \frac{4\tilde{\psi}_6^2}{\bar{v}} f_{33S}^{T\varepsilon}(0), \quad (3.8)$$

а в параелектричній

$$c_{44P}^{ET} = c_{44}^{E0} + \frac{2\tilde{\psi}_4^2}{\bar{v}} \frac{1}{T} \frac{th\beta\bar{\Omega}}{\beta 2\bar{\Omega} - \beta 2\nu_a th\beta\bar{\Omega}},$$

$$c_{55P}^{ET} = c_{55}^{E0} + \frac{2\tilde{\psi}_5^2}{\bar{v}} \frac{1}{T} \frac{th\beta\bar{\Omega}}{\beta 2\bar{\Omega} - \beta 2\nu_a th\beta\bar{\Omega}},$$

$$c_{66P}^{ET} = c_{66}^{E0} - \frac{4\tilde{\psi}_6^2}{\bar{v}} \frac{1}{T} \frac{th\beta\bar{\Omega}}{\beta 2\bar{\Omega} - \beta 2\nu_c th\beta\bar{\Omega}}.$$

Пружні ізотермічні сталі у разі сталої поляризації

$$c_{jj}^{PT} = c_{jj}^{ET} + e_{ij}^T h_{ij}^T. \quad (3.9)$$

Визначаючи із виразів (3.2) деформації  $\varepsilon_j$  і підставляючи їх у (3.1), отримуємо електричну функцію Гіббса. Використовуючи отримані на її основі рівняння стану, можна розрахувати такі характеристики кристала:

компоненти ізотермічної статичної діелектричної сприйнятливості механічно вільного кристала

$$\begin{aligned} \chi_{11S}^{\sigma T}(0) &= \chi_{11}^{\sigma 0} + \frac{\bar{v}}{4v^2} \left[ (\mu_1 \cos \gamma + 2\psi_4 d_{14}^0)^2 + \mu_2^2 \sin^2 \gamma \right] f_{11S}^{T\sigma}(0), \\ \chi_{22S}^{\sigma T}(0) &= \chi_{22}^{\sigma 0} + \frac{\bar{v}}{4v^2} \left[ \mu_1^2 \sin^2 \gamma + (\mu_2 \cos \gamma + 2\psi_5 d_{25}^0)^2 \right] f_{22S}^{T\sigma}(0), \\ \chi_{33S}^{\sigma T}(0) &= \chi_{33}^{\sigma 0} + \frac{\bar{v}}{v^2} (\mu_3 - 2\psi_6 d_{36}^0)^2 f_{33S}^{T\sigma}(0), \end{aligned} \quad (3.10)$$

де використані такі позначення:

$$f_{11S}^{T\sigma}(0) = \frac{1}{T} \frac{\varkappa_0^\sigma}{1 - \beta 2\bar{\nu}_{a4} \varkappa_0^\sigma}, \quad f_{22S}^{T\sigma}(0) = \frac{1}{T} \frac{\varkappa_0^\sigma}{1 - \beta 2\bar{\nu}_{a5} \varkappa_0^\sigma}, \quad f_{33S}^{T\sigma}(0) = \frac{1}{T} \frac{2\varkappa_0^\sigma}{1 - \beta 2\bar{\nu}_c \varkappa_0^\sigma},$$

$$\bar{\nu}_{a4} = 2\nu_a + 4\frac{\psi_4^2}{v} s_{44}^{E0}, \quad \bar{\nu}_{a5} = 2\nu_a + 4\frac{\psi_5^2}{v} s_{55}^{E0}, \quad 2\bar{\nu}_c = 2\nu_c + 8\frac{\psi_6^2}{v} s_{66}^{E0}, \quad \varkappa_0^\sigma = \bar{\rho}_0 \sin^2 \bar{\vartheta}_0 + \bar{\lambda}_0 \cos^2 \bar{\vartheta}_0,$$

$$\bar{\rho}_0 = \frac{th\frac{\beta}{2}\bar{H}_0}{\beta\bar{H}_0}, \quad \bar{\lambda}_0 = \frac{1}{2} \left[ 1 - th^2\frac{\beta}{2}\bar{H}_0 \right], \quad \sin \bar{\vartheta}_0 = \frac{2\bar{\Omega}}{H_0}, \quad \cos \bar{\vartheta}_0 = \frac{\bar{H}_0^z}{H_0}. \quad \bar{H}_0 = \sqrt{(2\bar{\Omega})^2 + \left\{ \left( 2\nu_c + 8\frac{\psi_c^2}{v} s_{66}^{E0} \right) \eta_s^{(z)} \right\}^2},$$

$$\chi_{11p}^{\sigma T}(0) = \chi_{11}^{\sigma 0} + \frac{\bar{v}}{4v^2} (\mu_1 + 2\psi_4 d_{14}^0)^2 \frac{1}{T} \frac{th\beta\bar{\Omega}}{\beta 2\bar{\Omega} - \beta \left( 2\nu_a + 4\frac{\psi_4^2}{v} s_{44}^{E0} \right) th\beta\bar{\Omega}},$$

$$\chi_{22p}^{\sigma T}(0) = \chi_{22}^{\sigma 0} + \frac{\bar{v}}{4v^2} (\mu_2 + 2\psi_5 d_{25}^0)^2 \frac{1}{T} \frac{th\beta\bar{\Omega}}{\beta 2\bar{\Omega} - \beta \left( 2\nu_a + 4\frac{\psi_5^2}{v} s_{55}^{E0} \right) th\beta\bar{\Omega}}, \quad (3.11)$$

$$\chi_{33p}^{\sigma T}(0) = \chi_{33}^{\sigma 0} + \frac{\bar{v}}{v^2} (\mu_3 - 2\psi_6 d_{36}^0)^2 \frac{1}{T} \frac{th\beta\bar{\Omega}}{\beta 2\bar{\Omega} - \beta(2\nu_c + 8\frac{\tilde{\psi}_6^2}{v} s_{66}^{E0})th\beta\bar{\Omega}};$$

ізотермічні коефіцієнти п'єзоелектричної деформації  $d_{ij}^T$

$$\begin{aligned} d_{14S}^T &= d_{14}^0 + (\mu_1 \cos \gamma + 2\psi_4 d_{14}^0) \tilde{\psi}_4 s_{44}^{E0} f_{11S}^{T\sigma}(0), \\ d_{25S}^T &= d_{25}^0 + (\mu_2 \cos \gamma + 2\psi_5 d_{25}^0) \tilde{\psi}_5 s_{55}^{E0} f_{22S}^{T\sigma}(0), \\ d_{36S}^T &= d_{36}^0 - 2(\mu_3 - 2\psi_6 d_{36}^0) \tilde{\psi}_6 s_{66}^{E0} f_{33s}^{T\sigma}(0); \end{aligned} \quad (3.12)$$

ізотермічні сталі п'єзоелектричної деформації  $g_{ij}^T$

$$g_{ij}^T = \frac{d_{ij}^T}{\chi_{ii}^{\sigma T}}; \quad (3.13)$$

ізотермічні податливості

$$s_{44S}^{ET} = s_{44}^{E0} + 2\frac{\tilde{\psi}_4^2}{v} (s_{44}^{E0})^2 f_{11S}^{T\sigma}(0), \quad (3.14)$$

$$s_{55S}^{ET} = s_{55}^{E0} + 2\frac{\tilde{\psi}_5^2}{v} (s_{55}^{E0})^2 f_{22S}^{T\sigma}(0),$$

$$s_{66S}^{ET} = s_{66}^{E0} + 4\frac{\tilde{\psi}_6^2}{v} (s_{66}^{E0})^2 f_{33s}^{T\sigma}(0),$$

$$\begin{aligned} s_{44p}^{ET} &= s_{44}^{E0} + 2\frac{\tilde{\psi}_4^2}{v} (s_{44}^{E0})^2 \frac{1}{T} \frac{th\beta\bar{\Omega}}{\beta 2\bar{\Omega} - \beta 2\bar{\nu}_{a4} th\beta\bar{\Omega}}, \\ s_{55S}^{ET} &= s_{55}^{E0} + 2\frac{\tilde{\psi}_5^2}{v} (s_{55}^{E0})^2 \frac{1}{T} \frac{th\beta\bar{\Omega}}{\beta 2\bar{\Omega} - \beta 2\bar{\nu}_{a5} th\beta\bar{\Omega}}, \\ s_{66S}^{ET} &= s_{66}^{E0} + 4\frac{\tilde{\psi}_6^2}{v} (s_{66}^{E0})^2 \frac{1}{T} \frac{th\beta\bar{\Omega}}{\beta 2\bar{\Omega} - \beta 2\bar{\nu}_c th\beta\bar{\Omega}}. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Молярна ентропія кристалів типу  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ , що зумовлена протонною системою, має вигляд

$$\begin{aligned} S_\mu &= -R \left( \frac{\partial g}{\partial T} \right)_{E_i, \sigma_i} = \\ &= 2R \left\{ \ln 2 + \ln ch \frac{\beta}{2} H_0 - \frac{\beta}{2} H_0 th \frac{\beta}{2} H_0 \right\}, \end{aligned} \quad (3.16)$$

Молекулярну теплоємність кристала, яка зумовлена його протонною системою, за сталої напруги обчислюємо, безпосередньо диференціюючи ентропію.

При температурі  $T = T_c$  обернена діелектрична сприйнятливість вільного кристала  $(\chi_{33p}^{\sigma T}(0))^{-1} = 0$ , і тоді рівняння для температури фазового  $T_c$  має такий вигляд:

$$\frac{2\bar{\Omega}}{2\bar{\nu}_c + 8\frac{\tilde{\psi}_6^2}{v} s_{66}^{E0}} = th \frac{\bar{\Omega}}{T_c}, \quad \left( \bar{\Omega} = \frac{\bar{\Omega}}{k_B} \right). \quad (3.17)$$

Якщо не враховувати п'єзоелектричну взаємодію ( $\tilde{\psi}_6 = 0$ ), то вираз для  $T_c$  (3.17) узгоджується із виразом, отриманим в роботі [11], і не співпадає із наведеним рівнянням в роботах [16, 17].

#### IV. Динаміка псевдоспінів механічно затиснутого кристала $\text{KN}_2\text{PO}_4$

Розглядатимемо рух псевдоспінів щодо молекулярного поля в наближенні хаотичних фаз (НХФ), коли ефективним загасанням можна знехтувати. Необхідно відзначити, що НХФ є узагальненням НМП на випадок задач із часовою залежністю. Надалі під час розгляду динаміки  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  використовуватимемо методику, яка розвинута в [11].

Розглянемо відгук псевдоспінової системи на мале зовнішнє електричне поле  $E_{iqt} = E_{iq} e^{i\omega t}$ , яке залежить від часу і просторових координат. Тоді гамільтоніан  $\hat{H}_S$  також залежить від часу, і будуть часозалежними середні значення псевдоспінових операторів.

Гейзенберівське рівняння руху для середніх значень псевдоспінових операторів мають такий вигляд:

$$\hbar \frac{d\langle \vec{\sigma}_{qf} \rangle}{dt} = -i \left[ \langle \vec{\sigma}_{qf}, \hat{H}_S \rangle \right], \quad \hat{H}_S = - \sum_{qf} \vec{H}_{qf} \frac{\vec{\sigma}_{qf}}{2}. \quad (4.1)$$

Тут використано такі позначення:

$$\begin{aligned} H_{q1}^z &= \frac{1}{2} \sum_{q'f'} J_{ff'}(qq') \langle \sigma_{q'f'}^z \rangle - 2\psi_6 \varepsilon_6 + 2\psi_4 \varepsilon_4 + \mu_3 E_{3q} + \mu_1 \cos \gamma E_{1q} - \mu_1 \sin \gamma E_{2q}, \\ H_{q2}^z &= \frac{1}{2} \sum_{q'f'} J_{ff'}(qq') \langle \sigma_{q'f'}^z \rangle - 2\psi_6 \varepsilon_6 - 2\psi_5 \varepsilon_5 + \mu_3 E_{3q} + \mu_2 \sin \gamma E_{1q} - \mu_2 \cos \gamma E_{2q}, \\ H_{q3}^z &= \frac{1}{2} \sum_{q'f'} J_{ff'}(qq') \langle \sigma_{q'f'}^z \rangle - 2\psi_6 \varepsilon_6 - 2\psi_4 \varepsilon_4 + \mu_3 E_{3q} - \mu_1 \cos \gamma E_{1q} + \mu_1 \sin \gamma E_{2q}, \\ H_{q4}^z &= \frac{1}{2} \sum_{q'f'} J_{ff'}(qq') \langle \sigma_{q'f'}^z \rangle - 2\psi_6 \varepsilon_6 + 2\psi_5 \varepsilon_5 + \mu_3 E_{3q} - \mu_2 \sin \gamma E_{1q} + \mu_2 \cos \gamma E_{2q}. \end{aligned}$$

Із врахуванням (4.2) рівняння руху (4.1) набуває такого вигляду:

$$\hbar \frac{d\langle \vec{\sigma}_{qf} \rangle}{dt} = \langle \vec{\sigma}_{qf} \rangle \times \vec{H}_{qf}. \quad (4.2)$$

Подано  $\langle \vec{\sigma}_{qf} \rangle$  у вигляді суми двох доданків: сталого члена  $\vec{\eta}_f$ , що дорівнює середньому значенню псев-

де

$$\begin{aligned} \vec{H}_{q_3^+ t} &= \{0, 0, \frac{1}{2} \sum_{q'f'} J_{ff'}(qq') \langle \sigma_{q'f'}^z \rangle_t + \mu_3 E_{3qt} \pm \mu_1 \cos \gamma E_{1qt} \mp \mu_1 \sin \gamma E_{2qt}\}, \\ \vec{H}_{q_3^+ t} &= \{0, 0, \frac{1}{2} \sum_{q'f'} J_{ff'}(qq') \langle \sigma_{q'f'}^z \rangle_t + \mu_3 E_{3qt} \pm \mu_2 \sin \gamma E_{1qt} \mp \mu_2 \cos \gamma E_{2qt}\}. \end{aligned}$$

Рівняння руху (4.2) з врахуванням виразів (4.3) і (4.2) можуть бути лінеаризовані, якщо залишити лише члени, які лінійні за відхиленнями  $\langle \vec{\sigma}_{qf} \rangle_t$  і  $\vec{H}_{qft}$ :

$$\hbar \frac{d}{dt} \langle \vec{\sigma}_{qf} \rangle_t = \langle \vec{\sigma}_{qf} \rangle_t \times \vec{H}_f + \vec{\eta}_f \times \vec{H}_{qft}. \quad (4.5)$$

Доданок  $\vec{\eta}_f \times \vec{H}_{qft}$  тотожно дорівнює нулю, оскільки середнє значення псевдоспіна орієнтоване вздовж напрямку молекулярного поля.

У результаті, враховуючи вирази  $\vec{H}_f$  і  $\vec{H}_{qft}$ , отримуємо таку систему рівнянь:

$$\begin{aligned} \hbar \frac{d}{dt} \langle \sigma_{qf}^x \rangle_t &= H_f^z \langle \sigma_{qf}^y \rangle_t, \\ \hbar \frac{d}{dt} \langle \sigma_{qf}^y \rangle_t &= -H_f^z \langle \sigma_{qf}^x \rangle_t + 2\bar{\Omega} \langle \sigma_{qf}^z \rangle_t - \eta_f^x H_{qft}^z, \\ \hbar \frac{d}{dt} \langle \sigma_{qf}^z \rangle_t &= -2\bar{\Omega} \langle \sigma_{qf}^y \rangle_t. \end{aligned} \quad (4.6)$$

Отже, ми отримали систему  $12N$  лінійних рівнянь, які зв'язують амплітуди флуктуацій псевдоспінів щодо молекулярного поля з амплітудами зовнішніх електричних полів, які залежать від часу. Ця система може бути зведена до  $N$  систем 12 рівнянь для заданого хвильового вектора  $\vec{k}$  за допомогою перетворення Фур'є:

$$\begin{aligned} \langle \vec{\sigma}_f(\vec{k}) \rangle_t &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q \langle \vec{\sigma}_{qf} \rangle_t e^{-i\vec{k}\vec{R}_q}, \\ E_{it}(\vec{k}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q E_{iqt} e^{-i\vec{k}\vec{R}_q}, \\ J_{ff'}(\vec{k}) &= \sum_q J_{ff'}(q - q') e^{-i\vec{k}(\vec{R}_q - \vec{R}'_q)}. \end{aligned} \quad (4.7)$$

Із системи рівнянь (4.6) з врахуванням (4.7) знаходимо для  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  при  $\vec{k} = 0$  у разі прикладання поздовжнього електричного поля  $E_3(0)$  систему рівнянь

$$\begin{aligned} \hbar \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \langle \sigma_{33}^x(0) \rangle_t \\ \langle \sigma_{33}^y(0) \rangle_t \\ \langle \sigma_{33}^z(0) \rangle_t \end{pmatrix} &= \\ = \begin{pmatrix} 0 & c_{12} & 0 \\ c_{21} & 0 & c_{23} \\ 0 & c_{32} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \langle \sigma_{33}^x(0) \rangle_t \\ \langle \sigma_{33}^y(0) \rangle_t \\ \langle \sigma_{33}^z(0) \rangle_t \end{pmatrix} - \mu_3 E_{3t}(0) \begin{pmatrix} 0 \\ c_2 \\ 0 \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (4.8)$$

доспіна в НМП, і залежного від часу малого відхилення від згаданого результату НМП, тобто

$$\langle \vec{\sigma}_{qf} \rangle = \vec{\eta}_f + \langle \vec{\sigma}_{qf} \rangle_t. \quad (4.3)$$

Аналогічно

$$\vec{H}_{qf} = \vec{H}_f + \vec{H}_{qft}, \quad (4.4)$$

де використані такі позначення:

$$\begin{aligned} c_{12} &= 2\nu_c(0)\eta_s^z - 2\psi_6\epsilon_6, \\ c_{21} &= -[2\nu_c(0)\eta_s^z - 2\psi_6\epsilon_6], \\ c_{23} &= 2\bar{\Omega} - 2\nu_c(0)\eta_s^x, \quad c_2 = \eta_s^x, \\ c_{32} &= -2\bar{\Omega}. \end{aligned}$$

У сегнетоелектриках типу лад-безлад, а отже і в  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ , важливим є ефект загасання і рух псевдоспіна в напрямку молекулярного поля, які не враховані в НХФ. Ці фактори беремо до уваги, додаючи феноменологічні релаксаційні члени в рівняннях руху в НХФ [11]. Ця методика аналогічна використанню рівняння Блоха в теорії магнітного резонансу.

Допустимо існування двох різних часів релаксації  $T_1$  і  $T_2$ , які описують релаксацію компонент паралельних ( $\langle \vec{\sigma}_{qf} \rangle''$ ) і перпендикулярних ( $\langle \vec{\sigma}_{qf} \rangle^\perp$ ) до напрямку миттєвого молекулярного поля

$$\vec{s}_{qf} = \frac{\vec{H}_{qf}}{H_{qf}}. \quad (4.9)$$

Рівняння руху "блехівського" типу мають такий вигляд:

$$\begin{aligned} \hbar \frac{d}{dt} \langle \vec{\sigma}_{qf} \rangle &= \langle \vec{\sigma}_{qf} \rangle \times \vec{H}_{qf} - \frac{1}{T_1} [\langle \vec{\sigma}_{qf} \rangle'' - \langle \vec{\sigma}_{qf} \rangle'] - \\ &\quad - \frac{1}{T_2} [\langle \vec{\sigma}_{qf} \rangle^\perp - \langle \vec{\sigma}_{qf} \rangle^\perp], \end{aligned} \quad (4.10)$$

а компоненти паралельних та перпендикулярних псевдоспінів визначені рівняннями:

$$\begin{aligned} \langle \vec{\sigma}_{qf} \rangle'' &= \vec{P}_q'' \langle \vec{\sigma}_{qf} \rangle = \vec{s}_{qf} \left\{ \vec{s}_{qf} \langle \vec{\sigma}_{qf} \rangle \right\} = \\ &= \vec{i} \left\{ \frac{(H^x)^2}{H_{qf}} \langle \sigma_{qf}^x \rangle + \frac{H^x H_{qf}^z}{H_{qf}} \langle \sigma_{qf}^z \rangle \right\} + \dots + \\ &+ \vec{k} \left\{ \frac{H^x H_{qf}^z}{H_{qf}} \langle \sigma_{qf}^x \rangle + \frac{(H_{qf}^z)^2}{H_{qf}} \langle \sigma_{qf}^z \rangle \right\}, \\ \langle \vec{\sigma}_{qf} \rangle^\perp &= \vec{P}_q^\perp \langle \vec{\sigma}_{qf} \rangle = \langle \vec{\sigma}_{qf} \rangle - \langle \vec{\sigma}_{qf} \rangle'', \end{aligned} \quad (4.11)$$

де  $H^x = 2\bar{\Omega}$ ,  $H_{qf}^z = H_f^z + H_{qft}^z$ , а  $\vec{P}_q''$  і  $\vec{P}_q^\perp$  – оператори проекції, паралельної і перпендикулярної до напрямку миттєвого молекулярного поля.

Вважатимемо, що псевдоспіни релаксують до залежної від часу квазірівноваги, що визначається миттєвим значенням молекулярного поля. Квазірівноважне середнє  $\langle \vec{\sigma}_{qf} \rangle$  при цьому подаємо виразом

$$\langle \vec{\sigma}_{qf} \rangle = \frac{\vec{H}_{qf}}{H_{qf}} th \frac{\beta}{2} H_{qf}. \quad (4.12)$$

Рівняння (4.10) описує прецесію псевдоспінів навколо миттєвого молекулярного поля і релаксацію взовж цього поля.

Розкладемо вираз (4.12) на статичну частину, яка визначається температурним середнім, і флюктуаційну частину:

$$\begin{aligned} \langle \vec{\sigma}_{qf} \rangle'' &= \vec{\eta}_f + \langle \vec{\sigma}_{qf} \rangle_t'', \\ \langle \vec{\sigma}_{qf} \rangle_t^\perp &= \vec{\eta}_f + \langle \vec{\sigma}_{qf} \rangle_t^\perp, \\ \langle \vec{\sigma}_{qf} \rangle &= \vec{\eta}_f + \langle \vec{\sigma}_{qf} \rangle_t. \end{aligned} \quad (4.13)$$

Підставляючи вираз (4.3), (4.4) і (4.13) в (4.10) і обмежуючись лінійними за відхиленнями доданками, отримуємо, що:

$$\begin{aligned} \hbar \frac{d}{dt} \langle \vec{\sigma}_{qf} \rangle_t &= \langle \vec{\sigma}_{qf} \rangle_t \times \vec{H}_{qf} + \vec{\eta}_f \vec{H}_{qf} t - \\ &- \frac{1}{T_1} [\langle \vec{\sigma}_{qf} \rangle_t'' - \langle \vec{\sigma}_{qf} \rangle_t''] - \frac{1}{T_2} [\langle \vec{\sigma}_{qf} \rangle_t^\perp - \langle \vec{\sigma}_{qf} \rangle_t^\perp]. \end{aligned} \quad (4.14)$$

Флюктуаційні частини псевдоспінів в (4.14) мають такий вигляд:

$$\begin{aligned} \langle \sigma_{qf}^x \rangle_t'' - \langle \overline{\sigma}_{qf}^x \rangle_t'' &= \sin^2 \vartheta_f \xi_{qft}^x + \sin \vartheta_f \cos \vartheta_f \xi_{qft}^z, \\ \langle \sigma_{qf}^y \rangle_t'' - \langle \overline{\sigma}_{qf}^y \rangle_t'' &= 0, \\ \langle \sigma_{qf}^z \rangle_t'' - \langle \overline{\sigma}_{qf}^z \rangle_t'' &= \sin \vartheta_f \cos \vartheta_f \xi_{qft}^x + \cos^2 \vartheta_f \xi_{qft}^z, \end{aligned} \quad (4.15)$$

$$\begin{aligned} \langle \sigma_{qf}^x \rangle_t^\perp - \langle \overline{\sigma}_{qf}^x \rangle_t^\perp &= \cos^2 \vartheta_f \xi_{qft}^x - \sin \vartheta_f \cos \vartheta_f \xi_{qft}^z, \\ \langle \sigma_{qf}^y \rangle_t^\perp - \langle \overline{\sigma}_{qf}^y \rangle_t^\perp &= 0, \\ \langle \sigma_{qf}^z \rangle_t^\perp - \langle \overline{\sigma}_{qf}^z \rangle_t^\perp &= -\sin \vartheta_f \cos \vartheta_f \xi_{qft}^x + \sin^2 \vartheta_f \xi_{qft}^z, \end{aligned} \quad (4.16)$$

де

$$\begin{aligned} \xi_{qft}^\alpha &= \langle \sigma_{qf}^\alpha \rangle_t - \langle \overline{\sigma}_{qf}^\alpha \rangle_t, \quad \alpha = x, z, \\ \langle \overline{\sigma}_{qf}^x \rangle_t &= \beta \sin \vartheta_f \cos \vartheta_f (\lambda_f - \rho_f) H_{qft}^z, \\ \langle \overline{\sigma}_{qf}^z \rangle_t &= \beta (\rho_f \sin^2 \vartheta_f + \lambda_f \cos^2 \vartheta_f) H_{qft}^z. \end{aligned}$$

Підставляючи вирази (4.15) і (4.16) в рівняння Блоха (4.14) і проводячи перетворення Фур'є (4.7), отримуємо при  $\vec{k} = 0$  для часозалежних функцій  $\langle \vec{\sigma}_{33}(0) \rangle_t$  таку систему рівнянь у разі прикладення до кристала сталого поздовжнього електричного поля:

$$\hbar \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \langle \sigma_{33}^x(0) \rangle_t \\ \langle \sigma_{33}^y(0) \rangle_t \\ \langle \sigma_{33}^z(0) \rangle_t \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \langle \sigma_{33}^x(0) \rangle_t \\ \langle \sigma_{33}^y(0) \rangle_t \\ \langle \sigma_{33}^z(0) \rangle_t \end{pmatrix} - \beta \mu_3 E_{3t}(0) \begin{pmatrix} c_1 \\ \bar{c}_2 \\ c_3 \end{pmatrix}, \quad (4.17)$$

де коефіцієнти  $c_{ij}$  мають такий вигляд:

$$\begin{aligned} c_{11} &= -\frac{1}{T_1} \sin^2 \vartheta_0 - \frac{1}{T_2} \cos^2 \vartheta_0, \\ c_{13} &= -\frac{1}{T_1} [1 - \beta 2\nu_c(0)\lambda_0] \sin \vartheta_0 \cos \vartheta_0 + \frac{1}{T_2} [1 - \beta 2\nu_c(0)\rho_3] \sin \vartheta_0 \cos \vartheta_0, \\ c_1 &= -\frac{1}{T_1} \lambda_0 \sin \vartheta_0 \cos \vartheta_0 + \frac{1}{T_2} \rho_0 \sin \vartheta_0 \cos \vartheta_0, \quad c_{22} = -\frac{1}{T_2}, \quad \bar{c}_2 = \frac{1}{\beta} c_2, \\ c_{31} &= -\frac{1}{T_1} \sin \vartheta_0 \cos \vartheta_0 + \frac{1}{T_2} \sin \vartheta_0 \cos \vartheta_0, \\ c_{33} &= -\frac{1}{T_1} [1 - \beta 2\nu_c(0)\lambda_0] \cos^2 \vartheta_0 - \frac{1}{T_2} [1 - \beta 2\nu_c(0)\rho_0] \sin^2 \vartheta_0, \\ c_3 &= -\frac{1}{T_1} \lambda_0 \cos^2 \vartheta_0 - \frac{1}{T_2} \rho_0 \sin^2 \vartheta_0. \end{aligned}$$

Систему рівнянь (4.17) зведемо до диференціального рівняння зі сталими коефіцієнтами  $\langle \sigma_{33}^z(0) \rangle_t$ :

$$\begin{aligned} \hbar^3 \frac{d^3}{dt^3} \langle \sigma_{33}^z(0) \rangle_t + m_2^\varepsilon \hbar^2 \frac{d^2}{dt^2} \langle \sigma_{33}^z(0) \rangle_t + m_1^\varepsilon \hbar \frac{d}{dt} \langle \sigma_{33}^z(0) \rangle_t + m_0^\varepsilon \langle \sigma_{33}^z(0) \rangle_t &= \\ = \beta \mu_3 E_{3t}(0) \left[ (i\bar{\omega})^2 m^{(2)} + (i\bar{\omega}) m^{(1)} + m^{(0)} \right], \end{aligned} \quad (4.18)$$

де використані позначення

$$m_2^\varepsilon = -[c_{11} + c_{22} + c_{33}],$$

$$m_1^\varepsilon = \begin{vmatrix} c_{33} & c_{32} \\ c_{23} & c_{22} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} c_{33} & c_{31} \\ c_{13} & c_{11} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} c_{22} & c_{21} \\ c_{12} & c_{11} \end{vmatrix}, \quad m_0^\varepsilon = - \begin{vmatrix} c_{33} & c_{32} & c_{31} \\ c_{23} & c_{22} & c_{21} \\ c_{13} & c_{12} & c_{11} \end{vmatrix}, \quad (4.19)$$

$$m^{(2)} = -c_3, \quad m^{(1)} = - \left( \begin{vmatrix} c_{32} & c_3 \\ c_{22} & \bar{c}_2 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} c_{31} & c_3 \\ c_{11} & c_1 \end{vmatrix} \right), \quad m^{(0)} = - \begin{vmatrix} c_{32} & c_{31} & c_3 \\ c_{22} & c_{21} & \bar{c}_2 \\ c_{12} & c_{11} & c_1 \end{vmatrix}.$$

Розв'язок рівняння (4.18) має такий вигляд:

$$\langle \sigma_{33}^z(0) \rangle_t = \sum_{i=1}^3 C_i e^{-\frac{t}{\tau_{i3}^\varepsilon}} + \beta \mu_3 E_{3t}(0) f_{33s}^\varepsilon(\bar{\omega}), \quad (4.20)$$

де  $\tau_{i3}^\varepsilon = -\frac{1}{q_{i3}^\varepsilon}$  – часи релаксації, а  $q_{i3}^\varepsilon$  – корені характеристичного рівняння

$$(q_3^\varepsilon)^3 + m_2^\varepsilon (q_3^\varepsilon)^2 + m_1^\varepsilon (q_3^\varepsilon) + m_0^\varepsilon = 0. \quad (4.21)$$

У (4.19)

$$f_{33s}^\varepsilon(\bar{\omega}) = \frac{1}{T} \frac{(i\bar{\omega})^2 m^{(2)} + (i\bar{\omega}) m^{(1)} + m^{(0)}}{(i\bar{\omega})^3 + (i\bar{\omega})^2 m_2^\varepsilon + (i\bar{\omega}) m_1^\varepsilon + m_0^\varepsilon}.$$

У результаті, динамічну діелектричну сприйнятливість механічно затиснутого кристала  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  знаходимо в такому вигляді:

$$\chi_{33s}^\varepsilon(\bar{\omega}) = \chi_{33}^{\varepsilon_0} + \bar{v} \frac{\mu_3^2}{v^2} \frac{1}{T} f_{33s}^\varepsilon(\bar{\omega}) =$$

$$= \chi_{33}^{\varepsilon_0} + \frac{\chi_{133}^\varepsilon}{1 + i\bar{\omega}\tau_{13}^\varepsilon} + \frac{\chi_{233}^\varepsilon}{1 + i\bar{\omega}\tau_{23}^\varepsilon} + \frac{\chi_{333}^\varepsilon}{(1 + i\bar{\omega}\tau_{23}^\varepsilon)^2}, \quad (4.22)$$

оскільки числовий аналіз рівняння (4.21) показує, що воно має такі розв'язки:  $\tau_1, \tau_2 = \tau_3$ .

Вирази для  $\chi_{i33}^\varepsilon$  знаходимо із системи рівнянь

$$\begin{pmatrix} (\tau_{23}^\varepsilon)^2 & \tau_{13}^\varepsilon \tau_{23}^\varepsilon & 0 \\ 2\tau_{23}^\varepsilon & \tau_{13}^\varepsilon + \tau_{23}^\varepsilon & \tau_{13}^\varepsilon \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_{133}^\varepsilon \\ \chi_{233}^\varepsilon \\ \chi_{333}^\varepsilon \end{pmatrix} =$$

$$= \bar{v} \frac{\mu_3^2}{v^2} \frac{\tau_{13}^\varepsilon (\tau_{23}^\varepsilon)^2}{T} \begin{pmatrix} m^{(2)} \\ m^{(1)} \\ m^{(0)} \end{pmatrix}.$$

А комплексна діелектрична проникність механічно затиснутого кристала  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  має такий вигляд:

$$\varepsilon_{33s}^{\prime\varepsilon}(\bar{\omega}) = \varepsilon_{33}^{\varepsilon_0} + \frac{4\pi\chi_{133}^\varepsilon}{1 + (\bar{\omega}\tau_{13}^\varepsilon)^2} + \frac{4\pi\chi_{233}^\varepsilon}{1 + (\bar{\omega}\tau_{23}^\varepsilon)^2} +$$

$$+ \frac{4\pi[1 - (\bar{\omega}\tau_{13}^\varepsilon)^2]\chi_{333}^\varepsilon}{1 + 3(\bar{\omega}\tau_{23}^\varepsilon)^2},$$

$$\varepsilon_{33s}^{\prime\prime\varepsilon}(\bar{\omega}) = \frac{4\pi\chi_{133}^\varepsilon\omega\tau_{13}^\varepsilon}{1 + (\bar{\omega}\tau_{13}^\varepsilon)^2} + \frac{4\pi\chi_{233}^\varepsilon\omega\tau_{23}^\varepsilon}{1 + (\bar{\omega}\tau_{23}^\varepsilon)^2} -$$

$$- \frac{4\pi\chi_{333}^\varepsilon 2\omega\tau_{23}^\varepsilon}{1 + 3(\bar{\omega}\tau_{23}^\varepsilon)^2}.$$

## V. Динамічні характеристики механічно вільного кристала $\text{KN}_2\text{PO}_4$

Розглянемо випадок коливань тонкої квадратної пластинки кристала  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ , яка вирізана в площині (001), зі сторонами  $l$  під дією зовнішнього змінного електричного поля  $E_{q3t} = E_{q3} e^{i\omega t}$ . У сегнетоелектричній фазі такий зовнішній вплив індукватиме, крім зсувної деформації  $\varepsilon_6$ , ще і діагональні компоненти тензора деформації  $\varepsilon_i$ , якими для простоти картини нехтуватимемо.

Використаємо класичне рівняння руху елементарного об'єму кристала

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \sum_j \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j}, \quad (5.1)$$

де  $\rho$  – густина кристала,  $u_i$  – зміщення елементарного об'єму вздовж осі  $x_i$ , а  $\sigma_{ij}$  – механічна напруга. У випадку, який розглядаємо, відмінна від нуля зсувна напруга  $\sigma_{12} = \sigma_6$ , яка індукує зсувну деформацію

$$\varepsilon_6 = \frac{\partial u_1}{\partial y} + \frac{\partial u_2}{\partial x}. \quad (5.2)$$

Тому розглянемо на основі (5.1) динаміку зміщень  $u_1$  і  $u_2$ . Вирази (5.1) з врахуванням співвідношення (3.2) мають такий вигляд:

$$\rho \frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} = c_{66}^{E_0} \frac{\partial \varepsilon_6}{\partial y} + \frac{4\psi_6}{v} \frac{\partial \langle \sigma_{qs}^z \rangle}{\partial y},$$

$$\rho \frac{\partial^2 u_2}{\partial t^2} = c_{66}^{E_0} \frac{\partial \varepsilon_6}{\partial x} + \frac{4\psi_6}{v} \frac{\partial \langle \sigma_{qs}^z \rangle}{\partial x}. \quad (5.3)$$

Використовуючи вираз (5.1) і нехтуючи діагональними компонентами тензора деформації  $\varepsilon_2$  і  $\varepsilon_3$ , отримуємо хвильові рівняння для  $u_1$  і  $u_2$ :

$$\rho \frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} = c_{66}^{E_0} \frac{\partial^2 u_1}{\partial y^2} + \frac{4\psi_6}{v} \frac{\partial \langle \sigma_{qs}^z \rangle}{\partial y},$$

$$\rho \frac{\partial^2 u_2}{\partial t^2} = c_{66}^{E_0} \frac{\partial^2 u_2}{\partial x^2} + \frac{4\psi_6}{v} \frac{\partial \langle \sigma_{qs}^z \rangle}{\partial x}. \quad (5.4)$$

Як і вище, виділимо при малих відхиленнях від стану рівноваги в рівняннях (5.2) і (5.4) статичну і часозалежну частини, враховуючи (5.4):

$$\varepsilon_6 = \varepsilon_{60} + \varepsilon_{6t} = \varepsilon_{60} + \frac{\partial u_{1t}}{\partial y} + \frac{\partial u_{2t}}{\partial x}. \quad (5.5)$$



Тепер

$$\vec{H}_{q0} = \vec{H}_0 + \vec{H}_{q0t},$$

де

$$\vec{H}_{q0} = \left\{ \Omega, 0, \sum_{q'} 2\nu_c(qq')\eta_s^z - 2\psi_6\varepsilon_{60} \right\},$$

$$\vec{H}_{q0t} = \left\{ 0, 0, \sum_{q'} 2\nu_c(qq') \langle \sigma_{qs}^z \rangle_t - 2\psi_6\varepsilon_{6t} + \beta\mu_3 E_{3qt} \right\}.$$

У результаті для часозалежних частин отримуємо в сегнетоелектричній фазі таку систему рівнянь:

$$\hbar \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \langle \sigma_{33}^x(0) \rangle_t \\ \langle \sigma_{33}^y(0) \rangle_t \\ \langle \sigma_{33}^z(0) \rangle_t \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \langle \sigma_{33}^x(0) \rangle_t \\ \langle \sigma_{33}^y(0) \rangle_t \\ \langle \sigma_{33}^z(0) \rangle_t \end{pmatrix} +$$

$$+ \beta 2\psi_6\varepsilon_6 \begin{pmatrix} c_1 \\ \frac{1}{\beta}c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} - \beta\mu_3 E_{3t}(0) \begin{pmatrix} c_1 \\ \bar{c}_2 \\ c_3 \end{pmatrix}, \quad (5.6)$$

$$\rho \frac{\partial^2 u_{1t}}{\partial t^2} = c_{66}^E \frac{\partial^2 u_{1t}}{\partial y^2} + \frac{4\psi_6}{\vartheta} \frac{\partial \langle \sigma_{33}^z(0) \rangle_t}{\partial y},$$

$$\rho \frac{\partial^2 u_{2t}}{\partial t^2} = c_{66}^E \frac{\partial^2 u_{2t}}{\partial x^2} + \frac{4\psi_6}{\vartheta} \frac{\partial \langle \sigma_{33}^z(0) \rangle_t}{\partial x}. \quad (5.7)$$

Розв'язуючи системи рівнянь (5.6) і (5.7), знаходимо вираз для динамічної сприйнятливості механічно вільного кристала

$$\chi_{33}^\sigma(\bar{\omega}) = \frac{R(\omega) - 1}{R(\bar{\omega})} \left[ \chi_{33}^{\varepsilon_0} + \bar{\nu} \frac{\mu_3^2}{v^2} \frac{1}{T} f_{33s}^\varepsilon(\bar{\omega}) \right] +$$

$$+ \frac{1}{R(\bar{\omega})} \left[ \chi_{33}^{\sigma_0} + \bar{\nu} \frac{\mu_3^2}{v^2} \frac{1}{T} f_{33s}^\sigma(\bar{\omega}) \right]. \quad (5.8)$$

Тут використані такі позначення

$$\chi_{33}^{\sigma_0} = \chi_{33}^{\varepsilon_0} + e_{36}^0 d_{36}^0, \quad \bar{\mu}_3 = \mu_3 - 2\psi_6 d_{36}^0,$$

$$f_{33s}^\sigma(\bar{\omega}, 0) = \frac{(i\bar{\omega})^2 m^{(2)} + (i\bar{\omega}) m^{(1)} + m^{(0)}}{(i\bar{\omega})^3 + (i\bar{\omega})^2 m_2^\sigma + (i\bar{\omega}) m_1^\sigma + m_0^\sigma},$$

$$m_2^\sigma = m_2^\varepsilon - 4 \frac{\tilde{\psi}_6^2}{\bar{\nu}} \frac{s_{66}^{E0}}{T} m^{(2)}, \quad m_1^\sigma = m_1^\varepsilon - 4 \frac{\tilde{\psi}_6^2}{\bar{\nu}} \frac{s_{66}^{E0}}{T} m^{(1)},$$

$$m_0^\sigma = m_0^\varepsilon - 4 \frac{\tilde{\psi}_6^2}{\bar{\nu}} \frac{s_{66}^{E0}}{T} m^{(0)},$$

$$\frac{1}{R(\bar{\omega})} = \frac{2}{kl} tg \frac{kl}{2}, \quad k = \frac{\omega \sqrt{\rho}}{\sqrt{c_{66}^E(\omega)}},$$

$$c_{66}^E(\omega) = c_{66}^{E0} - \frac{4\tilde{\psi}_6^2}{\bar{\nu}T} f_{33}^\varepsilon(\bar{\omega}).$$

Час релаксації вільного кристала  $\tau_{i0}^\sigma = -\frac{1}{q_{i0}^\sigma}$ , де  $q_{i0}^\sigma$  – корені такого рівняння:

$$(q_{i0}^\sigma)^3 + m_2^\sigma (q_{i0}^\sigma)^2 + m_1^\sigma (q_{i0}^\sigma) + m_0^\sigma = 0. \quad (5.9)$$

Проаналізуємо отриманий результат (5.8). При частотах  $\omega \rightarrow \infty$  вираз  $R(\omega) \rightarrow \infty$  і із (5.8) отримаємо динамічну сприйнятливості механічно затиснутого кристала. У випадках  $\omega \rightarrow 0$  співвідношення

$R(\bar{\omega}) \rightarrow 1$  і отримуємо при  $\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{12}}$  статичну сприйнятливості  $\chi_{33}^\sigma(0)$ .

У проміжній області в частотній залежності співвідношень  $\chi_{33}^\sigma(\omega)$  спостерігається дисперсія резонансного вигляду з численними піками цих характеристик на частотах, для яких  $Re\left(\frac{kl}{2}\right) = \frac{\pi}{2}(2n+1)$ . Враховуючи співвідношення для хвильового числа  $k$ , отримуємо рівняння для резонансних частот

$$\omega_n = \frac{\pi(2n+1)}{l} \sqrt{\frac{E_{66}^E(\omega_n)}{\rho}}. \quad (5.10)$$

В області частот п'єзоелектричного резонансу, а саме  $10^4$ - $10^5$  Гц, залежно від температури і розмірів зразка кристала, частотною залежністю  $c_{66}^E(\omega)$  можна знехтувати, оскільки помітна залежність  $c_{66}^E(\omega)$  від частоти спостерігається лише при частотах  $\omega > 10^8$  Гц. Отже,

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

Динамічна проникність механічно вільного кристала  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  із (5.8) має такий вигляд:

$$\varepsilon_{33s}^{\prime\sigma}(\bar{\omega}, c) = \frac{ReR(\bar{\omega}) - 1}{ReR(\omega)} \left[ \varepsilon_{33}^{\varepsilon_0} + \sum_{i=1}^3 \frac{4\pi\chi_{i38}^\varepsilon}{1 + (\bar{\omega}\tau_{i6}^\varepsilon)^2} \right] +$$

$$+ \frac{1}{ReR(\omega)} \left[ \varepsilon_{33}^{\sigma_0} + \sum_{i=1}^3 \frac{4\pi\chi_{i3s}^\sigma}{1 + (\bar{\omega}\tau_{i8}^\sigma)^2} \right], \quad (5.11)$$

$$\varepsilon_{33s}^{\prime\prime\sigma}(\bar{\omega}, c) = \frac{ImR(\bar{\omega}) - 1}{ImR(\bar{\omega})} \sum_{i=1}^3 \frac{4\pi\chi_{i30}^\varepsilon \bar{\omega}\tau_{is}^\varepsilon}{1 + (\bar{\omega}\tau_{i6}^\varepsilon)^2} +$$

$$+ \frac{1}{ImR(\bar{\omega})} \sum_{i=1}^3 \frac{4\pi\chi_{i38}^\sigma \bar{\omega}\tau_{i8}^\sigma}{1 + (\bar{\omega}\tau_{i6}^\sigma)^2}.$$

## VI. Обговорення отриманих результатів. Порівняння числових розрахунків з експериментальними даними

Проаналізуємо тепер результати числових розрахунків, отриманих у межах запропонованої моделі діелектричних, теплових, п'єзоелектричних, пружних і динамічних діелектричних характеристик кристалів  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  і  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  та порівняємо їх з відповідними експериментальними даними для цих сполук. Наведемо також для порівняння результати розрахунку температурних і частотних залежностей перерахованих нижче характеристик кристалів  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  і  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$ , отриманих у межах модифікованої моделі протонного впорядкування в НЧК [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9].

Для числових розрахунків температурних і частотних характеристик кристалів  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  і  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$ , які отримані в попередніх розділах, необхідні такі ефективні параметри:

– енергія тунелювання протонів на водневих зв'язках  $\bar{\Omega} = \hbar\Omega$ ;

- енергії взаємодії між протонами  $\nu_c$  і  $\nu_a$ ;
- ефективні дипольні моменти  $\mu_3$  і  $\mu_1$ ;
- деформаційні потенціали  $\psi_6$  і  $\psi_4$ ;
- "затравочні" діелектричні сприйнятливості  $\chi_{33}^{\varepsilon 0}$ ,  $\chi_{11}^{\varepsilon 0}$ ;
- "затравочні" пружні сталі  $c_{66}^{E0}$ ,  $c_{44}^{E0}$ ;
- "затравочні" коефіцієнти п'єзоелектричної напруги  $e_{36}^0$ ,  $e_{14}^0$ ;
- параметри  $T_{12}^{(3)}$ ,  $T_{12}^{(1)}$ , які визначають часову шкалу динамічних процесів.

Об'єм  $v$  примітивної комірки, в яку входять два тетраедри  $\text{PO}_4$ , для кристала  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  взято  $0,1936 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$ , а для  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  –  $0,2090 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$ .

Для визначення оптимальних параметрів мікροтеорії ми використали температурні залежності фізичних характеристик кристалів  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  і  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$ , які отримані експериментально.

"Затравочні" величини  $\chi_{33}^{\varepsilon 0}$ ,  $\chi_{11}^{\varepsilon 0}$ ,  $e_{36}^0$ ,  $e_{14}^0$ ,  $c_{66}^{E0}$ ,  $c_{44}^{E0}$  визначають з умови найкращого узгодження теорії з відповідними експериментальними даними у температурних областях, які значно віддалені від температури фазового переходу  $T_c$ .

Задаючи значення параметра тунелювання  $\bar{\Omega}$ , величини параметрів  $\nu_c$ ,  $\mu_3$  і  $\psi_6$  знаходимо, використовуючи рівняння для температури переходу, вирази для статичної проникності механічно затиснутого кристала  $\varepsilon_{33}^{\varepsilon}(0)$  і коефіцієнта п'єзоелектричної напруги  $e_{36}$ , а також відповідні експериментальні дані для цих характеристик. Аналогічно знаходимо і значення параметрів  $\nu_a$ ,  $\mu_1$ ,  $\psi_4$ .

Отримані набори оптимальних параметрів на основі "прив'язки" розрахованих характеристик кристалів  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  і  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  до даних експериментів наведені в таблиці. Для порівняння в таблиці наведені набори параметрів теорії, які отримані в роботах [3, 4, 5, 6], в яких фізичні характеристики цих кристалів розраховані в наближенні чотиричастинкового кластера.

### Оптимальні набори параметрів для кристалів $\text{KN}_2\text{PO}_4$ і $\text{RbH}_2\text{PO}_4$

	KDP	KDP [5, 6]	KDP [3, 4]	RDP	RDP [5, 6]	RDP
$T_c$ , К	122.5	122.5	122.5	147.6	147.6	147.6
$\frac{\bar{\Omega}}{k_B}$ , К	70		138	83.4		10
$\frac{\varepsilon}{k_B}$ , К		56	55		60	
$\frac{w}{k_B}$ , К		422	600		440	
$\frac{\nu_c}{k_B}$ , К	132.42	17.91	25.38	160.85	29.13	145.60
$\frac{\nu_a}{k_B}$ , К	7	7	10	5	28	5
$\frac{\psi_6}{k_B}$ , К	-280	-150	368.25	-210	-130	-220
$\frac{\psi_4}{k_B}$ , К	39	124	30	110	152	100
$\mu_{3-}$ , $10^{-18}$ , СГСЕ $\cdot$ см	1.71	1.46	1.51	1.74	1.50	1.5
$\mu_{3+}$ , $10^{-18}$ , СГСЕ $\cdot$ см	2.2	1.71	1.68	2.5	2.00	2.5
$\mu_1^0$ , $10^{-18}$ , СГСЕ $\cdot$ см	5.3	4.27	3.92	5.1	3.68	4.95
$k_\mu$ , $10^{-18}$ , $\frac{g}{K}$	0.0080	0.0057		0.0070	0.0057	0.0080
$\chi_{33}^0$	0.65	0.73	0.63	0.40	0.40	0.40
$\chi_{11}^0$	0.60	0.80	2.04	1.10	1.25	1.1
$e_{36}^0$ , $10^4$ , $\frac{g}{\text{Å}}$	0.12	1.0	0.3	0.35	0.3	0.3
$e_{14}^0$ , $10^4$ , $\frac{g}{\text{Å}}$	0.02	0.05	0.195	0.1	0.2	0.2
$c_{66}^0$ , $10^{10}$ , $\frac{\text{дін}}{\text{см}^2}$	7.1	7.1	7.2	5.75	5.9	5.75
$c_{44}^0$ , $10^{10}$ , $\frac{\text{дін}}{\text{см}^2}$	13.00	13.00	13.51	10.60	10.60	10.6
$T_{1,2-}$ , $10^{-14}$ , с	7.0			6.5		6.0
$T_{1,2+}$ , $10^{-14}$ , с	9.5			10.7		12
$T_{1,2}$ , $10^{-14}$ , с	8.0			7.5		7.5

Перейдемо тепер до аналізу отриманих результатів числових розрахунків фізичних характеристик кристалів  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  і  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  на основі отриманих параметрів теорії і порівняємо їх з відповідними експериментальними даними.

На рис. 1 наведено температурну залежність унарної функції розподілу  $\eta^{(1)}$ .

Крива  $\eta^{(1)}(T)$ , розрахована в НМП, відповідає фазовому переходу другого роду. До того ж отримана в НЧК крива  $\eta^{(1)}(T)$  у точці переходу має стрибок, що відповідає фазовому переходу першого роду. Значно відрізняється крива  $\eta^{(1)}(T)$  в НМП і за формою і числовими значеннями від отриманої в НЧК. Це призводить до того, що температурні залежності всіх характеристик кристалів  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  і  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  в НМП в сегнетоелектричній фазі істотно відрізняються від експериментальних даних і результатів, отриманих в НЧК.

Так, значення спонтанної поляризації кристалів  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  і  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  (рис.2) і теплоємності  $\Delta C_p$  (рис.3), розраховані в НМП, істотно відрізняються від отриманих експериментально і розрахованих в НЧК. Відзначимо, що зміна параметра тунелювання  $\Omega$  слабо впливає на величини розрахованих характеристик.

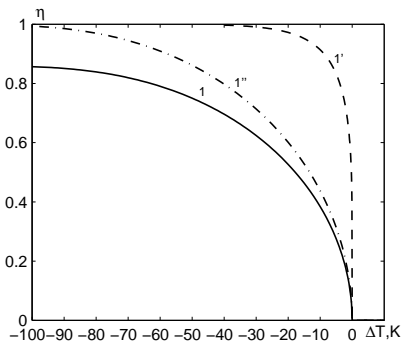


Рис. 1. Температурна залежність параметра порядку  $\eta_s^z(T)$  для кристала  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  – 1 (НМП), 1' (НЧК), 1'' (НМП при  $\Omega = 10\text{K}$ )

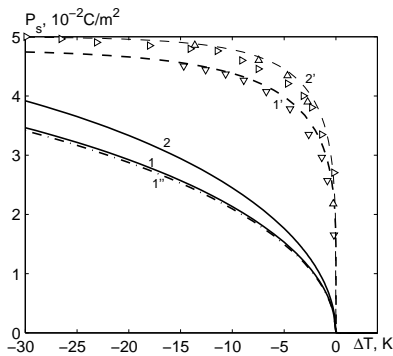


Рис. 2. Температурна залежність спонтанної поляризації для кристалів:  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  – 1 (НМП), 1' (НЧК), 1'' (НМП при  $\Omega = 10\text{K}$ ), do0.eps[18];  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  – 2 (НМП), 2' (НЧК), up0.eps[19], ri0.eps[20]; Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення

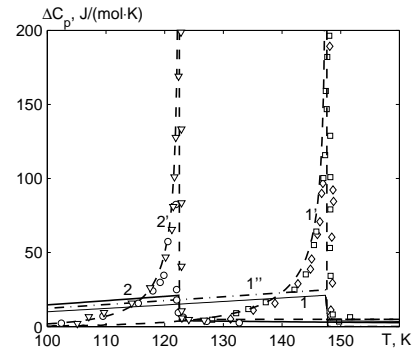


Рис. 3. Температурна залежність теплоємності  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  – 1 (НМП), 1' (НЧК), 1'' (НМП при  $\Omega = 10\text{K}$ ), d0.eps[21], s0.eps[22];  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  – 2 (НМП), 2' (НЧК), o0.eps[23], do1.eps[24]. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення

На рис. 4 наведені температурні залежності обернених статичних діелектричних проникностей затиснутого  $(\epsilon_{33}^\epsilon)^{-1}$  і вільного  $(\epsilon_{33}^\sigma)^{-1}$  кристалів  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  і  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ , а на рис. 5 – поперечних проникностей  $\epsilon_{11}$  для цих кристалів. Відзначимо, що  $\epsilon_{11}^\sigma \approx \epsilon_{11}^\epsilon$ .

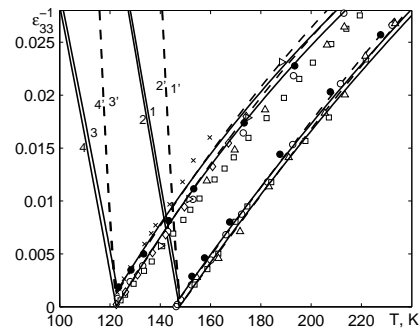


Рис. 4. Температурна залежність обернених статичних діелектричних проникностей затиснутого  $(\epsilon_{33}^\epsilon)^{-1}$  (1,3(НМП), 1',3'(НЧК)) і вільного  $(\epsilon_{33}^\sigma)^{-1}$  (2,4(НМП), 2',4'(НЧК)) кристалів  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  – 1, 1', 2, 2', o0.eps[25], o1.eps  $((\epsilon_{33}^\sigma - 1)/4\pi[26] - d_{36}^2[26]/s_{66}^E)4\pi + 1$ , s0.eps[27], up0.eps[28];  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  – 3, 3', 4, 4', o0.eps, o1.eps[29], s0.eps[30], d0.eps[20], ri0.eps[28], le0.eps[31], do0.eps[32], up0.eps[33], x[34]. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення

З цих рисунків видно, що в НМП отримано хороший кількісний опис температурних залежностей  $(\epsilon_{33}^\epsilon, \sigma)^{-1}$  і  $\epsilon_{11}^\epsilon, \sigma$  кристалів  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  і  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  (за винятком  $\Delta T < 10\text{K}$ ) в параелектричній фазі, як у випадку НЧК, так і в НМП. Аналогічний температурний хід  $\epsilon_{11}$  в НМП для  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  в сегнетоелектричній фазі отримали і автори роботи [17].

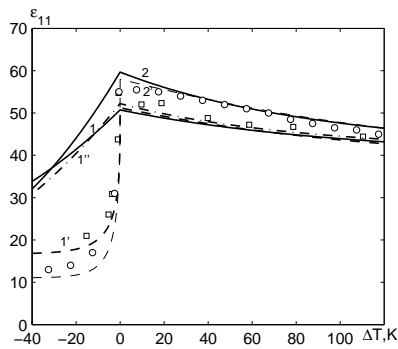


Рис. 5. Температурна залежність поперечної проникності  $\epsilon_{11}^{\epsilon}$  кристалів:  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  – 1 (НМП), 1' (НЧК), 1'' (НМП при  $\Omega = 10\text{K}$ ), s0.eps[25];  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  – 2 (НМП), 2' (НЧК), o0.eps[33]. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення

У разі наближення в параелектричній фазі до температури переходу  $T_c$  величина  $\epsilon_{33}^{\sigma}$  зростає за гіперболічним законом, досягаючи при  $T = T_c$  дуже великих значень. Різниця між значеннями  $\epsilon_{33}^{\sigma}$  і  $\epsilon_{33}^{\epsilon}$  при збільшенні  $\Delta T = T - T_c$  швидко зменшується. Для кристалів  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  і  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  область температур, в якій справедливий закон Кюри-Вейса і проявляється помітна нелінійність у температурній залежності  $(\epsilon_{33}^{\sigma})^{-1}$ ,  $\epsilon \Delta T \sim 30\text{K}$ . Розрахована без врахування п'єзоелектричної взаємодії діелектрична проникність  $\epsilon_{33}$  при  $\Delta T < 50\text{K}$  збігається із значеннями  $\epsilon_{33}^{\sigma}$ , а при більших  $\Delta T$  крива  $\epsilon_{33}(T)$  є нижче, ніж  $\epsilon_{33}^{\sigma}(T)$ .

Температурні залежності коефіцієнтів п'єзоелектричної деформації  $d_{36}$  і п'єзоелектричної напруги  $e_{36}$  кристалів  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  і  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  наведено на рис. 6,

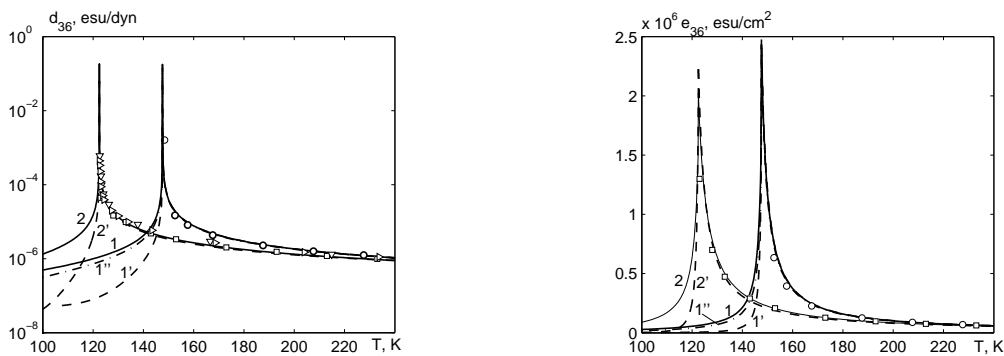


Рис. 6. Температурна залежність коефіцієнта п'єзоелектричної деформації  $d_{36}$  кристалів  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  – 1 (НМП), 1' (НЧК), 1'' (НМП при  $\Omega = 10\text{K}$ ), o0.eps[25];  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  – 2 (НМП), 2' (НЧК), s0.eps[29], do0.eps[35], ri0.eps[36]; і температурна залежність коефіцієнта п'єзоелектричної напруги  $e_{36}$  кристалів  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  – 1 (НМП), 1' (НЧК), 1'' (НМП при  $\Omega = 10\text{K}$ ), o0.eps –  $d_{36}[25]/s_{66}^E[37]$ ;  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  – 2 (НМП), 2' (НЧК), s0.eps[29]. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення

а коефіцієнтів  $d_{14}$  і  $e_{14}$  – на рис.7.

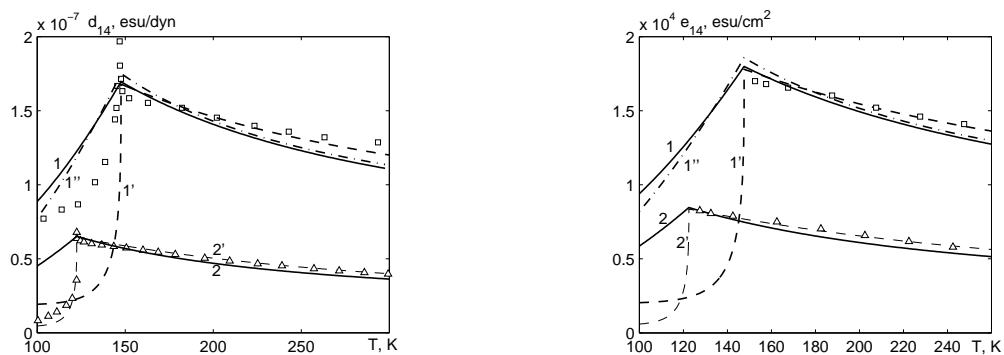


Рис. 7. Температурна залежність коефіцієнта п'єзоелектричної деформації  $d_{14}$  кристалів  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  – 1 (НМП), 1' (НЧК), 1'' (НМП при  $\Omega = 10\text{K}$ ), s0.eps [25];  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  – 2, 2', up0.eps [38] і температурна залежність коефіцієнта п'єзоелектричної напруги  $e_{14}$  кристалів  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  – 1 (НМП), 1' (НЧК), 1'' (НМП при  $\Omega = 10\text{K}$ ), s0.eps –  $d_{14}[25]/s_{44}^E[27]$ ;  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  – 2 (НМП), 2' (НЧК), up0.eps –  $d_{14}[38]/s_{44}^E[29]$ . Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення

На рис. 6 і 7 наведено експериментальні значення  $d_{36}$ ,  $d_{14}$  при різних температурах. Використовуючи дані експериментів для  $d_{ij}$ ,  $\epsilon_{ii}^{\sigma}$  і  $c_{jj}^E$ , отримано значення  $e_{ij}$ , які і наведені на рис. 6–7. Експериментальні і перераховані п'єзомодулі в парафазі кількісно добре описуються як в НЧК, так і в НМП з врахуванням тунелювання протонів на зв'язках. При  $T \rightarrow T_c$  значення  $d_{36}$  і  $e_{36}$  зростають. З ростом  $\Delta T$  в парафазі від 0 до 170 К для  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  значення  $d_{36}$  зменшується у 88 разів, а  $e_{36}$  – у 44,5 раза. П'єзомодулі  $d_{14}$  і  $e_{14}$  не мають аномальної температурної залежності.

Температурні залежності пружних сталей  $c_{66}^E$  кристалів  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  і  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  наведені на рис.8, а  $c_{44}^E$  – на рис.9. Отримано добрий кількісний опис відповідних експериментальних даних у параелектричній фазі для кристалів  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  і  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  в НЧК [5, 6], і на основі моделі, запропонованої в цій роботі.

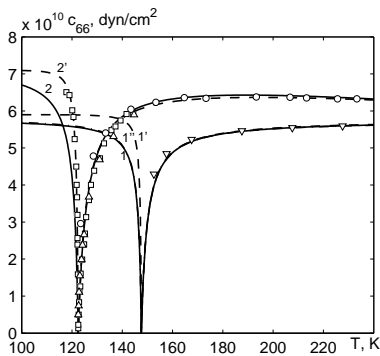


Рис. 8. Температурна залежність пружних сталей  $c_{66}^E$  кристалів  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  – 1 (НМП), 1' (НЧК), 1'' (НМП при  $\Omega = 10\text{K}$ ),  $\text{o}0.\text{eps} - 1/s_{66}^E$ [37];  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  – 2 (НМП), 2' (НЧК),  $\text{o}0.\text{eps}$ [29],  $\text{s}0.\text{eps}$ [39],  $\text{u}0.\text{eps}$ [40]. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення

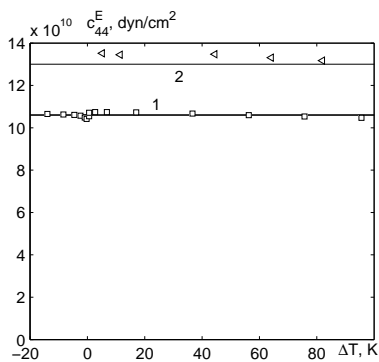


Рис. 9. Температурна залежність пружної сталої  $c_{44}^E$  кристалів  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  – 1,  $\text{s}0.\text{eps}$  – [37];  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  – 2,  $\text{l}e0.\text{eps}$  – [29]. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення

Проаналізуємо результати дослідження релаксаційних явищ у сегнетоелектрику  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ . У роботі [5] динамічні явища розглядали на основі моделі, в якій враховано як далекосяжні, так і короткосяжні

взаємодії між протонами, але без врахування тунелювання протонів на водневих зв'язках. У цій роботі використовується модель, в якій взаємодії протонів враховано лише в НМП, а динаміка псевдоспінів досліджується на основі методу Блоха. Відзначимо відразу, що в сегнетоелектричній фазі адекватний опис таких експериментів отримується лише на базі першого методу, як це мало місце і під час розгляду статичних характеристик.

На рис. 10 наведено температурні залежності проникностей  $\epsilon'_{33}(\omega, T)$  і  $\epsilon''_{33}(\omega, T)$  при різних частотах зовнішнього електричного поля для кристала  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ . Починаючи з частоти  $\nu_k$ , замість низькочастотного максимуму  $\epsilon'_{33}(\omega, T)$  виникає гострий провал – мінімум при  $\Delta T = 0\text{K}$ , який у разі збільшення частоти розширюється і поглиблюється, досягаючи при  $\nu \sim 10^{12}$  Гц величини  $\epsilon'_{33}$ . Збільшення частоти призводить до зменшення значень  $\epsilon'_{33}(\omega)$  при зміні  $\Delta T$ . При рості  $\Delta T$  у параелектричній фазі значення  $\epsilon'_{33}(\omega)$  зменшується. У разі збільшення частоти зменшується величина максимуму проникності  $\epsilon''_{33}(\omega, T)$  та її швидкість зміни з ростом  $\Delta T$ . При врахуванні п'єзоелектричної взаємодії при  $\Delta T = 0$  мінімальні значення  $\epsilon'_{33}(\omega)$  на різних частотах є більшими, ніж у разі нехтування п'єзо ефектом. Як видно з рисунків, отримано хороший кількісний опис цих експериментів на основі обох методів у парафазі.

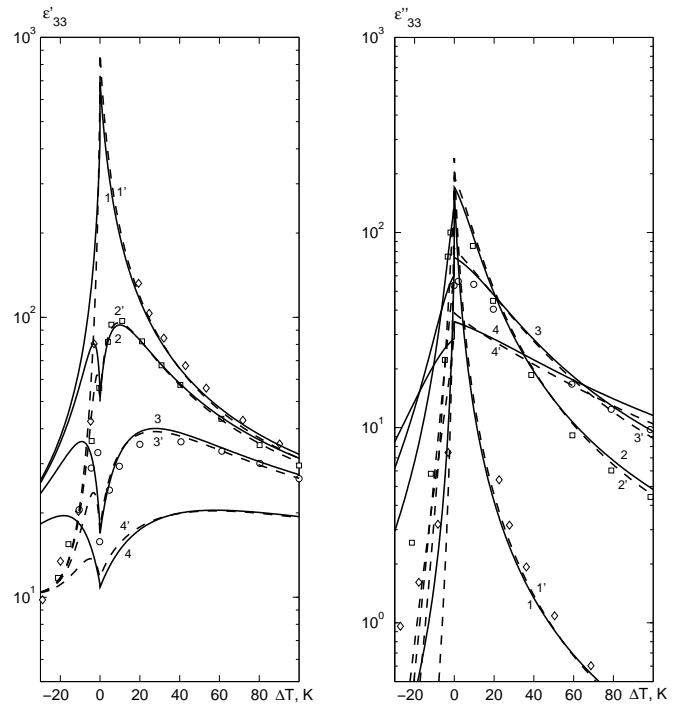


Рис. 10. Температурна залежність  $\epsilon'_{33}$  і  $\epsilon''_{33}$   $\text{KN}_2\text{PO}_4$  при різних частотах  $\nu$  (ГГц): 9.2 – 1, 1',  $\text{d}0.\text{eps}$ [41]; 154.2 – 2, 2',  $\text{s}0.\text{eps}$ [42]; 372 – 3, 3',  $\text{o}0.\text{eps}$ [42]; 800 – 4, 4'. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення; 1, 2, 3, 4 – НМП, 1', 2', 3', 4' – НЧК [5]

Розраховані частотні залежності  $\epsilon'_{33}(\omega)$ ,  $\epsilon''_{33}(\omega)$  при різних значеннях  $\Delta T$  для  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ , а також експериментальні дані наведені на рис. 11. При низьких частотах ( $\nu < 10^7$  Гц)  $\epsilon'_{33}(\omega) = \epsilon'_{33}(0)$ , а при високих ( $\nu > 10^{13}$  Гц) –  $\epsilon'_{33}(\omega) = \epsilon'_{33}^\infty$ . У разі збільшення  $\Delta T$  в області дисперсії значення  $\epsilon'_{33}(\omega)$  зменшується, а

також зменшується швидкість зміни  $\epsilon'_{33}(\omega)$  з ростом частоти. Величина  $\epsilon''_{33}(\omega) = 0$ , як при низьких частотах ( $\omega \rightarrow 0$ ), так і при високих ( $\omega \rightarrow \infty$ ). В області дисперсії  $\epsilon''_{33}(\omega)$  досягає максимального значення, яке при збільшенні частоти зменшується.

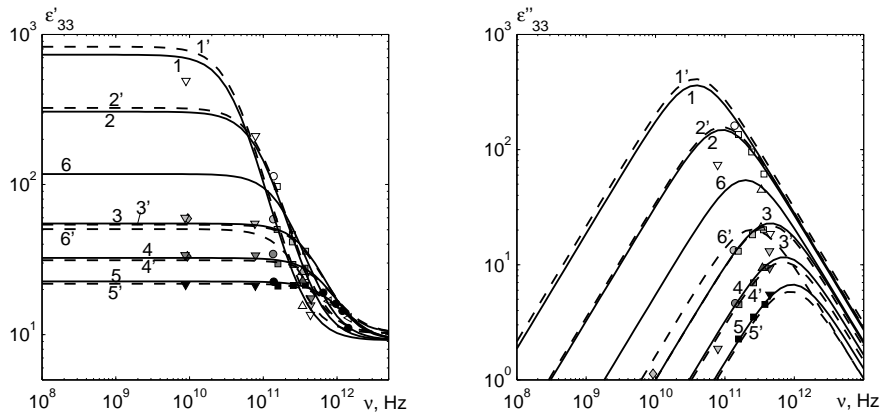


Рис. 11. Частотна залежність  $\epsilon'_{33}$  і  $\epsilon''_{33}$   $\text{KN}_2\text{PO}_4$  при різних температурах  $\Delta T$ (К): 0 – 1, 1'; 50 – 2, 2', o0.eps[43], s0.eps[42], d0.eps[41], up0.eps[44], do0.eps[45]; 100 – 3, 3', o03.eps[43], s03.eps[42], d03.eps[41], up03.eps[44], do03.eps[45]; 173 – 4, 4', o07.eps[43], s07.eps[42], d07.eps[41], up07.eps[44], do07.eps[45]; 173 – 5, 5', s1.eps[42], d1.eps[41], up1.eps[44], do1.eps[45]; -5 – 6, 6'. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення; 1-6 – НМП, 1'-6' – НЧК [5]

Задовільним є опис експериментальних даних для  $\epsilon'_{33}(\omega)$  і  $\epsilon''_{33}(\omega)$ , які для  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  отримані в роботах [42, 41, 43].

Розглянемо розраховані динамічні характеристики механічно вільних кристалів  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ , які вирізані у вигляді квадратної пластинки зі сторонами  $l = 1$  мм у площині (001). Відзначимо, що ми не можемо кількісно порівняти теоретично отримані і частотні динамічні характеристики механічно вільно-

го кристала в області п'єзоелектричного резонансу з експериментальними даними, оскільки нам не відомі такі вимірювання.

Частотні залежності дійсної та уявної частин динамічної діелектричної проникності кристала  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  при температурі  $\Delta T = 50$  К наведено на рис. 12. В області частот  $3 \cdot 10^5 - 3 \cdot 10^8$  Гц спостерігається дисперсія резонансного типу.

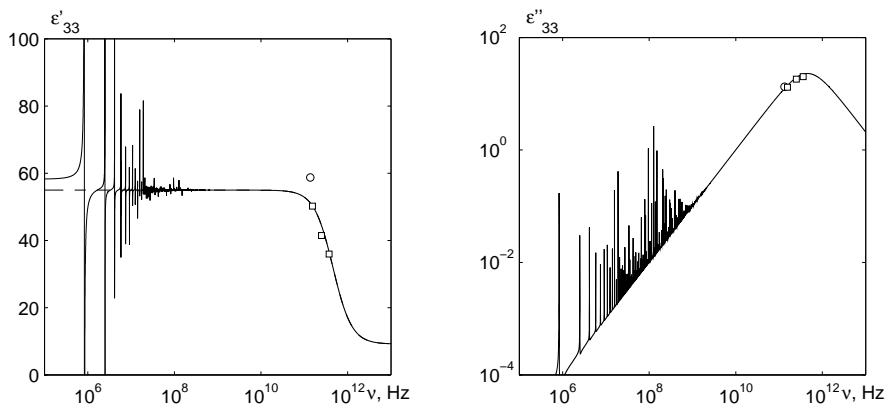


Рис. 12. Частотні залежності дійсної та уявної частин діелектричної сприйнятливості вільного і затиснутого кристала  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  при  $\Delta T=50$ К.

При  $\omega \rightarrow 0$  отримуємо статичну діелектричну проникність вільного кристала. Штрихова лінія на рис. 12 відповідає низькочастотному ходу проникності затиснутого кристала. Вище від резонансної частоти спостерігається затискання кристала високочастотним полем і для проникності затиснутого кристала вище від частоти  $10^9$  Гц спостерігається дисперсія релаксаційного типу. Криві частотних залежностей  $\varepsilon_{33}^*(\omega)$ , які розраховані на основі запропонованої теорії, добре узгоджуються з даними експериментів.

## VII. Висновки

У цій роботі вперше показано, що на основі запропонованої модифікованої моделі протонного впорядкування з врахуванням тунелювання протонів на водневих зв'язках в НМП досягнуто доброї кількісної згоди отриманих теоретичних результатів з наявними експериментальними даними лише в парафазі. Розраховані фізичні характеристики запропонованої моделі практично не залежать від тунелювання. В той же час, як і в наближенні чотиричастинкового кластера [5]–[9], нехтуючи тунелюванням, досягнуто доброї кількісної згоди теоретичних результатів з експериментальними даними в сегнетоелектричній та параелектричній фазах.

## Література

- [1] Стасюк І.В., Билецкий І.Н., Стягар О.Н. Индуцированные внешним давлением фазовые переходы в кристаллах  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ . // УФЖ, 1986, т. 31, № 4. – С. 567–571.
- [2] Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Zachek I.R., Moina A.P. The  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  ferroelectrics in external fields conjugate to the order parameter: Shear stress  $\sigma_6$ . // Phys. Rev. B, 2000, v. 62, №. 10, p. 6198–6207.
- [3] Levitskii R.R., Lisnii B.M. Theory of related to shear strain  $u_6$  physical properties of ferroelectrics and antiferroelectrics of the  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  family // phys. stat. sol. (b). – 2004. – Vol.241, №6.-P.1350-1368.
- [4] Левицький Р.Р., Лісний Б.М., Теорія п'єзоелектричних, пружних та діелектричних властивостей кристалів сім'ї  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  при деформації  $u_6$ . Фазовий перехід та п'єзоэффект у кристалі  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  // Журн. фіз. досліджень, 2003, т. 7, №4, С. 431–445.
- [5] Левицький Р.Р., Зачек І.Р., Вдович А.С. Повздовжні діелектричні, п'єзоелектричні, пружні, динамічні та теплові властивості сегнетоелектриків типу  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  // Препринт ІСМР-06-08U, Львів, 2006, 116 с.
- [6] Левицький Р.Р., Зачек І.Р., Вдович А.С. Поперечні діелектричні, п'єзоелектричні, пружні та динамічні властивості сегнетоелектриків типу  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ . – Львів, 2007. – 80 с. (Препр. / НАН України. Ін-т фіз. конденс. систем; ІСМР-07-24U).
- [7] Levitsky R.R., Zachek I.R., Moina A.P., Vdovych A.S. Longitudinal relaxation of mechanically free  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  type crystals. Piezoelectric resonance and sound attenuation // Condens. Matter Phys. – 2008. – Vol. 11, No 3(55). – P. 555–570.
- [8] Левицький Р.Р., Зачек І.Р., Вдович А.С. Поперечна релаксація в сегнетоелектриках з водневими зв'язками сім'ї  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т. 10, № 2. – С. 377–388.
- [9] 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.
- [10] Y. Takagi, T. Shigenavi. Transverse Susceptibility and E-Mode Raman Spectra of a  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  Crystal // J. of Phys. Soc. Japan, 1975, v. 39, №2, p. 440–447.
- [11] Блинц Р., Жекш Б. Сегнетоелектрики и антисегнетоелектрики // Москва, "Мир" 1975, 398 с.
- [12] S. Halvin, E. Litov, H. Sompolinsky. The anomalous temperature dependence of the protonic E-mode in KDP-type crystals // Phys. Letters, 1975, v. 53A, №1, p. 41–42.
- [13] S. Halvin, H. Sompolinsky. Coupling Between Protonic E-Mode and Lattice Vibrations in KDP-Type Crystals // Ferroelectrics, 1976, v. 14, p. 617–618.
- [14] S. Halvin, H. Sompolinsky. Central E-Mode and Transverse Dynamical Properties of KDP-Type Crystals // Phys. Letters, 1976, v. 57A, №2, p. 171–172.
- [15] Левицький Р.Р., Зачек І.Р. Релаксаційні явлення в ортофосфатах. Метод урavnень Блоха // Препринт ІТФ-80-106Р, Київ, 1980, 33 с.
- [16] S. Halvin, E. Litov, E.A. Uehling. Transverse Susceptibility in  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ -type crystals // Phys. Rev. B, 1974, v. 9, №3, p. 1024–1028.
- [17] S. Halvin. Longitudinal and transverse dielectric constants of KDP-type ferro- and antiferroelectrics // Ferroelectrics, 1987, v. 71, p. 183–223.
- [18] F. Gilletta, M. Chabin. Longitudinal and transverse dielectric properties of KDP Type Crystals // Phys. stat. sol. (b), 1980, v. 100, p. K77–K82.
- [19] Wiseman G.G. Electrocaloric effect on potassium dihydrogen phosphate // Iee Transactions on Electron Devices. - 1969 - V. ED-16, №6. - P. 588–593.

- [20] Samara G.A. The effects of deuteration on the static ferroelectric properties of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP) // *Ferroelectrics*. – 1973. – v.5. – P. 25–37.
- [21] Струков Б.А., Баддур А., Зиненко В.Н., Мищенко А.В., Кошчик В. Изотопический эффект в кристаллах  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  // *Физ. твердого тела*. – 1973. – Т.15, №6. – С. 1388–1394.
- [22] Амин М., Струков Б.А. Теплоемкость монокристаллического  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  // *Физ. твердого тела*. – 1968. – Т.10, №10. – С.3158–3160.
- [23] Струков Б.А., Баддур А., Кошчик В.А., Величко И.А. Электрические и тепловые свойства смешанных сегнетоэлектрических кристаллов  $\text{KH}_{2(1-x)}\text{D}_{2x}\text{PO}_4$  // *Физ. твердого тела*. – 1972. – Т.14, №4. – С. 1034–1039.
- [24] Strukov B.A., Amin M., Kopsik V.A. The specific heat of some KDP - type crystals // *J. Phys. Soc. Japan*. – 1970. – V.28, Suppl. – P. 207–209.
- [25] Шувалов Л.А., Желудев И.С., Мнацакян А.В., Лупудов Ц.Ж., Фиала И. Сегнетоэлектрические аномалии диэлектрических и пьезоэлектрических свойств кристаллов  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  // *Изв. АН СССР, сер. физ.* – 1967. – Т.31, №11. – С.1919–1922.
- [26] Струков Б.А., Баддур А., Величко И.А. О фазовом переходе первого рода в кристаллах  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  // *Физ. твердого тела*. – 1971. – Т.13, №8. – С. 2484–2485.
- [27] Переверзева Л.П. Особенности дисперсии  $\epsilon$  в сегнетоэлектриках с фазовым переходом типа порядок-беспорядок // *Изв. АН СССР, сер. физ.* – 1971. – Т.35, №12. – С. 2613–2614.
- [28] 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.
- [29] Мэзон У. Пьезоэлектрические кристаллы и их применение в ультразвуке. – М.: ИЛ, 1952. – 447 с.
- [30] Deguchi K., Nakamura E. Deviation from the Curie-Weiss law in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  // *J. Phys. Soc. Japan*. – 1980. – V.49, №5. – P.1887–1891.
- [31] Chabin M., Gilletta P. Polarization and dielectric constant of KDP - type crystals // *Ferroelectrics*. – 1977. – V.15, №3–4 – P.119–154.
- [32] Mayer R.J., Bjorkstam J.L. Dielectric properties of  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  // *J. Phys. Chem. Solids*. – 1962. – V.23. – P. 619–620.
- [33] Волкова Е.Н. Физические свойства сегнетоэлектрических твердых растворов  $\text{K}(\text{D}_x\text{H}_{1-x})_2\text{PO}_4$  // Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Москва, 1991, с. 152.
- [34] Kobayashi J., Uesu Y., Mizutani I., Enomoto Y. X-ray study on thermal expansion of ferroelectric  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . // *Phys. stat. sol. (a)*, 1970, vol. 3, p. 63–69.
- [35] Bantle W., Caffish C. // *Helv. Phys. Acta*, 1943, vol. 16, p. 235.
- [36] Von Arx A., Bantle W. // *Helv. Phys. Acta*, 1943, vol. 16, p. 211.
- [37] Shuvalov L.A., Mnatsakanyan A.V. The elastic properties of  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  crystals over a wide temperature range. // *Sov. Phys. Crystall.*, 1966, vol. 11, №2, p. 210–212.
- [38] Иона Ф., Ширанэ Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. – М.: Мир, 1965. – 555 с.
- [39] Brody E.M., Cummins H.Z. // *Phys. Rev. Lett.*, 1968, vol. 21, p. 1263.
- [40] Garland C.W., Novotny D.B. Ultrasonic velocity and attenuation in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  // *Phys. Rev.* – 1969. – V.177, №2. – P. 971–975.
- [41] Kaminov I.P. Microwave dielectric properties of  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  and partially deuterated  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  // *Phys. Rev.* – 1965, v. 138, №5A. – p. 1539–1543.
- [42] Волков А.А., Козлов Г.В., Лебедев С.П., Величко И.А. Диэлектрические спектры смешанных кристаллов KDP-DKDP в субмиллиметровом диапазоне волн // *ФТТ*, 1979, т. 21, №11, с. 3304–3309.
- [43] Gauss K.E., Happ H., Rother G. Millimeter wave and far-infrared investigation on KDP with assymetric interferometers // *Phys. Stat. Sol. B*. – 1975. – V.72, №2. – P. 623–630.
- [44] 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.
- [45] Мериакри В.В., Поплавко Ю.М., Ушаткин Е.Ф. Дисперсия диэлектрической проницаемости в кристаллах  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  на частотах, близких к частоте мягкой моды // *Журн. техн. физ.* – 1974. – Т.44, №5. – С.1111–1113.



## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СТАТИЧЕСКИЕ И ДИНАМИЧЕСКИЕ, ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, УПРУГИЕ И ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ $\text{KH}_2\text{PO}_4$ И $\text{RbH}_2\text{PO}_4$ . ПРИБЛИЖЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛЯ

І.Р. Зачек<sup>a</sup>, Р.Р. Левицкий<sup>b</sup>, А.С. Вдович<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Национальный университет “Львівська політехніка”,  
ул. С. Бандеры, 12, Львов, 79013, Украина*

<sup>b</sup> *Институт физики конденсированных систем НАН Украины  
ул. Свенцицкого, 1, Львов, 79011, Украина*

В рамках модифицированной модели протонного упорядочения с учетом туннелирования протонов на водородных связях и линейных по деформациям  $\varepsilon_6$ ,  $\varepsilon_4$  и  $\varepsilon_5$  вкладов в энергию протонной системы в приближении молекулярного поля рассчитаны термодинамические, диэлектрические, пьезоэлектрические, упругие, а в рамках метода Блоха и динамические характеристики сегнетоэлектриков типа  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Показано, что предложенная теория позволяет достигнуть хорошего согласия теоретических результатов с экспериментальными данными для  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  только в парафазе.

**Ключевые слова:** кластерное приближение, поперечная динамическая проницаемость, времена релаксации.

**PACS number(s):** 77.84.-s, 77.22.-d, 77.80.-e, 77.80.Bh, 77.65.Bn

## DIELECTRIC STATIC AND DYNAMIC, PIEZOELECTRIC ELASTIC AND THERMAL PROPERTIES OF $\text{KH}_2\text{PO}_4$ AND $\text{RbH}_2\text{PO}_4$ FERROELECTRICS. MEAN FIELD APPROXIMATION

I.R. Zachek<sup>a</sup>, R.R. Levitsky<sup>b</sup>, A.S. Vdovych<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *National University “Lvivska Politechnika”  
12 S. Bandera Str., 79013, Lviv, Ukraine*

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

Within modified proton ordering model with taking into account tunneling of protons on hydrogen bonds and linear on strains  $\varepsilon_6$ ,  $\varepsilon_4$  and  $\varepsilon_5$  contributions into energy of proton system, within mean field approximation we calculated dielectric, piezoelectric, elastic, and within Bloch method also dynamic characteristics of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  type ferroelectrics. It is shown, that proposed theory let us to obtain good agreement of theoretical results with experimental data for  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  and  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  only in paraelectric phase.

**Keywords:** cluster approximation, transverse dynamic permittivity, relaxation times.

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

**УДК:** 511.2, 517.946