

ПОЗДОВЖНІ СТАТИЧНІ ДІЕЛЕКТРИЧНІ, П'ЄЗОЕЛЕКТРИЧНІ, ПРУЖНІ ТА ТЕПЛОВІ ВЛАСТИВОСТІ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ ТИПУ KN_2PO_4

Р.Р. Левицький^а, А.С. Вдович^а, І.Р. Зачек^б

^а Інститут фізики конденсованих систем НАН України,
79011, Україна, Львів, вул. Свенціцького 1.

^б Національний університет “Львівська політехніка”
(79013, Львів, вул. С.Бандери 12)

(Отримано 20 жовтня 2007 р.)

Для сегнетоелектриків сім'ї KN_2PO_4 у межах моделі протонного впорядкування з врахуванням взаємодії зі зсувною деформацією ϵ_6 в наближенні чотиричастинкового клас-тера розраховано статичну діелектричну проникність, п'єзоелектричні модулі, пружну ста-лу та молярну теплоємність. Порівняно розраховані характеристики цих кристалів з від-повідними експериментальними даними і отримано добре їх кількісне описання.

Ключові слова: кластер, діелектричні, пружні, п'єзоелектричні характеристики

PACS: 77.80.Ce, 77.84.Cs

УДК: 538.951, 538.953, 538.956, 537.2, 537.9

Вступ

Сегнетоелектрики з водневими зв'язками із за-гальною формулою $\text{M}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{XO}_4$, де $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{X} = \text{P}, \text{As}$ у параелектричній фазі кристалізуються в класі $4m$ тетрагональної сингонії, просторова група $\bar{1}42d$ і тому вони володіють п'єзоелектричними влас-тивостями.

Дослідження фазового переходу та п'єзоелектрич-ної взаємодії в сегнетоелектриках типу KN_2PO_4 за-початковано в роботі [1], в якій модифіковано теорію Слетера [2] за допомогою розщеплення найнижчого сегнетоелектричного рівня, зумовленого деформа-цією ϵ_6 . При тому досягнуто певного узгоджен-ня теорії з експериментом. У роботі [3] досліджу-вався механізм виникнення спонтанної деформації ϵ_6 у сегнетоелектриках типу KN_2PO_4 та вплив на неї взаємодії протонів з акустичними коливаннями гратки.

Фундаментальними є отримані в межах моделі де-формованого кристала типу KN_2PO_4 результати в роботах [4, 5], де вперше модифіковано гамільтоніан протонної моделі на випадок врахування деформа-ції ϵ_6 , який містить деформаційне молекулярне по-ле і враховує розщеплення енергій “бічних” конфі-гурацій. У роботах [6, 7], враховуючи усі можливі розщеплення конфігураційних енергій, а саме “верх-ніх/нижніх”, “бічних” та однократно іонізованих, які зумовлені деформацією ϵ_6 , досліджено фазовий пе-рехід та п'єзоелектричний ефект, вплив напруги σ_6 [6] та поля E_3 [7] на фізичні характеристики криста-ла $\text{K}(\text{H}_{0,12}\text{D}_{0,88})_2\text{PO}_4$ без врахування тунелювання протонів на водневих зв'язках. Отримано задовільне узгодження теоретичних результатів з відповідними експериментальними даними.

Дослідження фазових переходів з врахуван-ням п'єзоелектричної взаємодії та тунелювання для сегнетоелектриків типу KN_2PO_4 та антисегнето-електриків типу $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ проведено в роботі [8]. Результати числового розрахунку фізичних ха-рактеристик цих кристалів у межах запропонованої теорії задовільно описують відповідні експеримен-тальні дані.

Ця робота присвячена дослідженню в межах за-пропонованої в роботі [6] моделі діелектричних, п'є-зоелектричних, пружних та теплових характеристик кристалів $\text{M}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$. При тому порівняно з роботою [6] послідовніше отримані і проаналізовані співвідношення, які пов'язують діелектричні, п'єзо-електричні та пружні характеристики цих криста-лів. Крім того, запропонована послідовніша методи-ка отримання параметрів теорії, які використовую-ться в цій роботі під час розрахунків фізичних харак-теристик сегнетоелектриків, які досліджуються.

І. Гамільтоніан кристала

Розглядатимемо систему дейтронів, які рухаю-ться на $\text{O}-\text{D} \dots \text{O}$ зв'язках у дейтерованих сегнето-електриках типу MD_2XO_4 . Примітивна комірка Бра-ве цих кристалів складається з двох тетраєдрів PO_4 разом із чотирма водневими зв'язками, що належать до одного з них (тетраєдра типу “А”); водневі зв'яз-ки, які підходять до другого тетраєдра (типу “В”), належать чотирьом найближчим структурним еле-ментам, які його оточують (рис. 1).

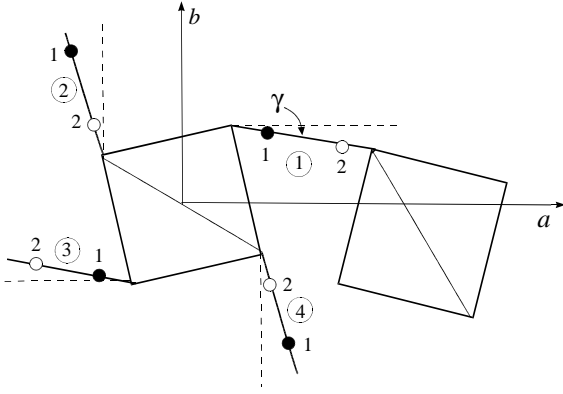


Рис. 1. Примітивна комірка Браве кристала типу MD_2XO_4 . Показано одну з числа можливих сегнетоелектричних протонних конфігурацій

Гамільтоніан дейтронної системи з врахуванням короткосяжних і далекосяжних взаємодій у разі прикладання до кристала механічної напруги $\sigma_6 = \sigma_{xy}$ та зовнішнього електричного поля E_3 , яке напрямлене вздовж кристалографічної осі c , і які незалежно індукують внески в поляризацію P_3 та деформацію ε_6 кристала, складається із “затравочної” та псевдоспінової частин [6]:

$$\hat{H} = NH^{(0)} + \hat{H}_s, \quad (2.1)$$

де N – загальна кількість примітивних комірок. “Затравочна” енергія примітивної комірки відповідає гратці важких іонів і явно не залежить від конфігурації дейтронної підсистеми. Вона виражається через деформацію ε_6 та електричне поле E_3 і об’єднує пружну, п’єзоелектричну і діелектричну складові:

$$H^{(0)} = \bar{v} \left(\frac{1}{2} c_{66}^{E_0} \varepsilon_6^2 - e_{36}^0 E_3 \varepsilon_6 - \frac{1}{2} \chi_{33}^{\varepsilon_0} E_3^2 \right), \quad (2.2)$$

де $\bar{v} = \frac{v}{k_B}$, v – об’єм примітивної комірки; $c_{66}^{E_0}$, e_{36}^0 , $\chi_{33}^{\varepsilon_0}$ – “затравочні” пружна стала, коефіцієнт п’єзоелектричної напруги, діелектрична сприйнятливість. Ці величини визначають температурну поведінку відповідних характеристик далеко від температури фазового переходу T_c .

Псевдоспінова частина гамільтоніану має такий вигляд:

$$\begin{aligned} \hat{H}_s &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{qf \\ q'f'}} J_{ff'}(qq') \frac{\langle \sigma_{qf} \rangle}{2} \frac{\langle \sigma_{q'f'} \rangle}{2} - \\ &- \sum_{qf} \left[\left(\sum_{q'f'} J_{ff'} \frac{\langle \sigma_{q'f'} \rangle}{2} \right) \frac{\sigma_{qf}}{2} - 2\psi_6 \varepsilon_6 \frac{\sigma_{qf}}{2} \right] + \\ &+ \hat{H}.(6) - \sum_{qf} \mu_{f3} E_3 \frac{\sigma_{qf}}{2} = \quad (2.3) \\ &= 2N\nu_c \left(\eta^{(1)}(6) \right)^2 - \sum_{qf} [2\nu_c \eta^{(1)}(6) - 2\psi_6 \varepsilon_6] \frac{\sigma_{qf}}{2} + \\ &+ \hat{H}.(6) - \sum_{qf} \mu_{f3} E_3 \frac{\sigma_{qf}}{2}. \end{aligned}$$

Перші два доданки у (2.3) – гамільтоніан середнього поля за далекосяжними диполь-дипольними взаємодіями, яка передбачає і непрямую взаємодію дейтронів через коливання гратки, а також лінійного за деформацією ε_6 середнього поля, яке індуковане п’єзоелектричною взаємодією [4]. У (2.3)

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

– власне значення матриці $J_{ff'} = \sum_{\mathbf{R}_q - \mathbf{R}_{q'}} J_{ff'}(qq')$, яка є Фур’є-образом матриці далекосяжної взаємодії між дейтронами;

$$\eta^{(1)}(6) = \langle \sigma_{q1} \rangle = \langle \sigma_{q2} \rangle = \langle \sigma_{q3} \rangle = \langle \sigma_{q4} \rangle$$

– параметр дейтронного впорядкування; σ_{qf} – оператор z -компоненти квазіспіна дейтрона, який знаходиться в q -й комірці на f -му зв’язку ($\sigma_{qf} = \pm 1$).

У (2.3) $\hat{H}.(6)$ – гамільтоніан короткосяжних взаємодій між дейтронами кристала, який лінійний за деформацією ε_6 . Гамільтоніан $\hat{H}.(6)$ отримано, враховуючи розщеплення енергії конфігурацій дейтронів поблизу кисневого тетраедра PO_4 ε_s , ε_0 , ε_a і ε_1 внаслідок наявності деформації ε_6 (табл. 1).

При тому кристал втрачає симетрію дзеркального повороту на кут $\pi/4$ навколо осі c . Цей поворот змінює знак п’єзоелектричнозв’язаних деформації ε_6 і поляризації P_3 . Зіставляючи кожній конфігурації оператор конфігурації $\hat{N}_i^A(\mathbf{q})$, отримуємо гамільтоніан конфігураційних взаємодій у наближенні чотиричастинкового кластера у такому вигляді:

$$\begin{aligned} \hat{H}.(6) &= \sum_q \left\{ \left(\frac{\delta_{s6}}{8} \varepsilon_6 + \frac{\delta_{16}}{4} \varepsilon_6 \right) (\sigma_{q1} + \sigma_{q2} + \sigma_{q3} + \sigma_{q4}) + \right. \\ &+ \left(\frac{\delta_{s6}}{8} \varepsilon_6 - \frac{\delta_{16}}{4} \varepsilon_6 \right) (\sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q3} + \sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q4} + \sigma_{q1} \sigma_{q3} \sigma_{q4} + \sigma_{q2} \sigma_{q3} \sigma_{q4}) + \\ &+ \frac{1}{4} (V + \delta_{a6}) (\sigma_{q1} \sigma_{q2} + \sigma_{q3} \sigma_{q4}) + \frac{1}{4} (V - \delta_{a6}) (\sigma_{q2} \sigma_{q3} + \sigma_{q4} \sigma_{q1}) + \\ &+ \frac{1}{4} U (\sigma_{q1} \sigma_{q3} + \sigma_{q2} \sigma_{q4}) + \frac{1}{16} \Phi \sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q3} \sigma_{q4} - \frac{1}{2} \Delta^c (\sigma_{q1} + \sigma_{q2} + \sigma_{q3} + \sigma_{q4}), \end{aligned} \quad (4)$$

де

$$V = -\frac{1}{2}w_1, \quad U = \frac{1}{2}w_1 - \varepsilon, \quad \Phi = 4\varepsilon - 8w + 2w_1,$$

а

$$\varepsilon = \varepsilon_a - \varepsilon_s, \quad w = \varepsilon_1 - \varepsilon_s, \quad w_1 = \varepsilon_0 - \varepsilon_s,$$

Δ^c – ефективне поле, створене сусідніми поза межами кластера дейтронними зв'язками.

Табл. 1. Енергії конфігурацій дейтронів поблизу тетраедра PO_4

i		E_{i6}	i		E_{i6}
1		$\varepsilon_s - \delta_{s6}\varepsilon_6$	9		$\varepsilon_1 - \delta_{16}\varepsilon_6$
2		$\varepsilon_s + \delta_{s6}\varepsilon_6$	10		$---$
3		ε_0	11		$---$
4		ε_0	12		$---$
5		$\varepsilon_a + \delta_{a6}\varepsilon_6$	13		$\varepsilon_1 + \delta_{16}\varepsilon_6$
6		$\varepsilon_a + \delta_{a6}\varepsilon_6$	14		$---$
7		$\varepsilon_a - \delta_{a6}\varepsilon_6$	15		$---$
8		$\varepsilon_a - \delta_{a6}\varepsilon_6$	16		$---$

Останній доданок у (2.3) ефективно описує взаємодію дейтронів із зовнішнім електронним полем E_3 . Тут μ_{f3} – ефективний дипольний момент f -го зв'язку, причому

$$\mu_{13} = \mu_{23} = \mu_{33} = \mu_{43} = \mu_3.$$

де

У результаті вихідний гамільтоніан (2.1) має такий вигляд:

$$\hat{H} = N[H^0 + 2\nu_c(\eta^{(1)}(6))^2] + \sum_q \hat{H}_{q6}^{(4)},$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_{q6}^{(4)} = & -\sum_{f=1}^4 \frac{z_6}{\beta} \frac{\sigma_{qf}}{2} + \frac{\varepsilon_6}{4} (-\delta_{s6} + 2\delta_{16}) \sum_{f=1}^4 \frac{\sigma_{qf}}{2} - \\ & -\varepsilon_6 (\delta_{s6} + 2\delta_{16}) \left(\frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} + \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} + \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) + \\ & + (V + \delta_{a6}\varepsilon_6) \left(\frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} + \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) + (V - \delta_{a6}\varepsilon_6) \left(\frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q4}}{2} \frac{\sigma_{q1}}{2} \right) + \\ & + U \left(\frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) + \Phi \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2}, \end{aligned} \quad (5)$$

де

$$z_6 = \beta(-\Delta^c + 2\nu_c \eta^{(1)}(6) - 2\psi_6 \varepsilon_6 + \mu_3 E_3), \quad (\beta = \frac{1}{k_B T}).$$

Ефективне поле Δ^c можна визначити, якщо використати умову, що середні значення $\langle \sigma_{qf} \rangle$, які розраховані в наближенні чотиричастинкового кластера й одночастинкового, тобто з гамільтоніаном (2.5) і з

$$\hat{H}_{qf}^{(1)} = -\frac{\bar{Z}_{f6}}{\beta} \frac{\sigma_{qf}}{2}, \quad (6)$$

де

$$\begin{aligned} m_6 &= \sinh(2z_6 + \beta\delta_{s6}\varepsilon_6) + 2b \sinh(z_6 - \beta\delta_{16}\varepsilon_6), \\ D_6 &= \cosh(2z_6 + \beta\delta_{s6}\varepsilon_6) + 4b \cosh(z_6 - \beta\delta_{16}\varepsilon_6) + 2a \cosh \beta\delta_{a6}\varepsilon_6 + d, \\ z_6 &= \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \eta^{(1)}(6)}{1 - \eta^{(1)}(6)} + \beta\nu_c \eta^{(1)}(6) - \beta\psi_6 \varepsilon_6 + \frac{\beta\mu_3}{2} E_3, \\ a &= e^{-\beta\varepsilon}, \quad b = e^{-\beta w}, \quad d = e^{-\beta w_1}. \end{aligned}$$

II. Поздовжні діелектричні, п'єзоелектричні і пружні характеристики кристалів MD_2XO_4

Для розрахунку цих характеристик використовуємо термодинамічний потенціал у розрахунку на один квазіспін, який у наближенні чотиричастинкового

відповідно, мають збігатися,

$$\bar{z}_{f6} = \beta[-2\Delta^c + 2\nu_c \eta^{(1)}(6) - 2\psi_6 \varepsilon_6 + \mu_3 E_3].$$

Отже,

$$\langle \sigma_{qf} \rangle = \frac{\text{Sp} \left\{ \sigma_{qf} e^{-\beta \hat{H}_{qf}^{(1)}} \right\}}{\text{Sp} e^{-\beta \hat{H}_{qf}^{(1)}}} = \frac{\text{Sp} \left\{ \sigma_{qf} e^{-\beta \bar{z}_{f6}} \right\}}{\text{Sp} e^{-\beta \bar{z}_{f6}}}. \quad (7)$$

У результаті отримуємо

$$\eta^{(1)}(6) = \frac{m_6}{D_6}, \quad (8)$$

кластера отримується у такому вигляді [6]:

$$\begin{aligned} g(6) &= \frac{\bar{v}}{2} c_{66}^E \varepsilon_6^2 - \bar{v} e_{36}^0 \varepsilon_6 E_3 - \frac{\bar{v}}{2} \chi_{33}^{\varepsilon_0} E_3^2 + 2T \ln 2 + \\ &+ 2\bar{v}_c [\eta^{(1)z}(6)]^2 - 2T \ln [1 - (\eta^{(1)z}(6))^2] - \\ &- 2T \ln D_6^z - \bar{v} \sigma_6 \varepsilon_6. \end{aligned} \quad (3.1)$$

З умов термодинамічної рівноваги

$$\frac{1}{\bar{v}} \left(\frac{\partial g(6)}{\partial \varepsilon_6} \right)_{E_3, \sigma_6} = 0, \quad \frac{1}{\bar{v}} \left(\frac{\partial g(6)}{\partial E_3} \right)_{\sigma_6} = -P_3$$

отримуємо результати

$$\sigma_6 = c_{66}^E \varepsilon_6 - e_{36}^0 E_3 + \frac{4\psi_6}{v} \frac{m^z(6)}{D_6^z} + \frac{2\delta_{a6}}{\bar{v} D_6^z} M_{a6} - \frac{2\delta_{s6}}{v D_6^z} M_{s6} + \frac{2\delta_{16}}{v D_6^z} M_{16}, \quad (2)$$

$$P_3 = e_{36}^0 \varepsilon_6 + \chi_{33}^{\varepsilon_0} E_3 + 2 \frac{\mu}{v} \frac{m^z(6)}{D_6^z}, \quad (3)$$

де

$$M_{a6} = a a_6 - \frac{a}{a_6}, \quad M_{s6} = \sinh(2z_6^z + \beta\delta_{s6}\varepsilon_6), \quad M_{16} = 4b \sinh(z_6^z - \beta\delta_{16}\varepsilon_6).$$

Дослідимо тепер вплив механічної напруги σ_6 на п'єзоелектричні, діелектричні і пружні властивості ДСОФ.

Використовуючи вираз для унарної функції розподілу, отримаємо

$$\left(\frac{\partial \eta^{(1)}(6)}{\partial \varepsilon_6} \right)_{E_3} = \frac{\beta \theta_6}{D_6 - 2\varphi_6^\eta \varkappa_6}, \quad (4)$$

де $\theta_6 = -2\varkappa_6^c \psi_6 + f_6$,

$$\begin{aligned} \varkappa_6 &= \cosh(2z_6 + \beta\delta_{s6}\varepsilon_6) + b \cosh(z_6 - \beta\delta_{16}\varepsilon_6) - \eta^{(1)}(6) m(6), \\ f_6 &= \delta_{s6} \cosh(2z_6 + \beta\delta_{s6}\varepsilon_6) - 2b \delta_{16} \cosh(z_6 - \beta\delta_{16}\varepsilon_6) + \\ &+ \eta^{(1)z}(6) [-\delta_{s6} M_{s6} + \delta_{a6} M_{a6} + \delta_{16} M_{16}], \\ \varphi_6^\eta &= \frac{1}{1 - (\eta^{(1)}(6))^2} + \beta\nu_c. \end{aligned}$$

Звідси ізотермічний коефіцієнт п'єзоелектричної напруги e_{36}^T отримується в такому вигляді:

$$e_{36}^T = - \left(\frac{\partial \sigma_6}{\partial E_3} \right)_{\varepsilon_6} = \left(\frac{\partial P_3}{\partial \varepsilon_6} \right)_{E_3} = e_{36}^0 + \frac{2\mu_3}{v} \frac{\beta \theta_6}{D_6 - 2\varphi_6^\eta \varkappa_6}. \quad (5)$$

Диференціюючи вираз для поляризації кристала (3) по полю за постійної деформації, отримуємо ізотермічну діелектричну сприйнятливості при $\varepsilon_6 = \text{const}$:

$$\chi_{33}^{T\varepsilon} = \left(\frac{\partial P_3}{\partial E_3} \right)_{\varepsilon_6} = \chi_{33}^0 + \bar{v} \frac{\mu^2}{v^2} \frac{1}{T} \frac{2\varkappa_6}{D_6 - 2\varkappa_6^a \varphi_6^{eta}}. \quad (6)$$

Оскільки

$$(D_6 - 2\varkappa_6 \varphi_6^\eta) \left(\frac{\partial \eta^{(1)}(6)}{\partial \varepsilon_6} \right)_{P_3} = \beta \theta_6 + \beta \mu_3 2\varkappa_6 \left(\frac{\partial E_3}{\partial \varepsilon_6} \right)_{P_3},$$

то ізотермічна стала п'єзоелектричної напруги має такий вигляд:

$$h_{36}^T = - \left(\frac{\partial E_3}{\partial \varepsilon_6} \right)_{P_3} = - \left(\frac{\partial \sigma_6}{\partial P_3} \right)_{\varepsilon_6} = \frac{e_{36}^T}{\chi_{33}^{T\varepsilon}}. \quad (7)$$

Ізотермічний коефіцієнт п'єзоелектричної деформації

$$d_{36}^T = \left(\frac{\partial P_3}{\partial \sigma_6} \right)_{E_3} = e_{36}^0 s_{66}^E + 2 \frac{\mu_3}{v} \left(\frac{\partial \eta^{(1)}(6)}{\partial \sigma_6} \right)_{E_3},$$

де $s_{66}^{TE} = \left(\frac{\partial \varepsilon_6}{\partial \sigma_6} \right)_{E_3}$ – ізотермічна податливість при постійному полю. Використовуючи вираз для унарної функції розподілу (2.8), отримуємо

$$(D_6 - 2\varkappa_6 \varphi_6^\eta) \left(\frac{\partial \eta^{(1)}(6)}{\partial \sigma_6} \right)_{E_3} = \beta \theta_6 \left(\frac{\partial \varepsilon_6}{\partial \sigma_6} \right)_{E_3}.$$

У результаті отримуємо таке співвідношення:

$$d_{36}^T = e_{36}^T s_{66}^{TE}. \quad (8)$$

Розрахуємо тепер внесок у пружну сталу, зумовлену впорядкуванням дейтронів. Із 2, використовуючи 4, отримуємо вираз для ізотермічної пружної сталої при постійному полю

$$\begin{aligned} c_{66}^{TE} &= c_{66}^{E0} + \frac{8\psi_6}{v} \cdot \frac{\beta(-\psi_6 \varkappa_6^c + f_6)}{D_6 - 2\varphi_6^\eta \varkappa_6^c} - \frac{4\beta \varphi_6^\eta f_6^2}{v D_6 (D_6 - 2\varphi_6^\eta \varkappa_6^c)} - \\ &- \frac{2\beta}{v D_6} [\delta_{s6}^2 \cosh(2z_6 + \beta \delta_{s6} \varepsilon_6) + \delta_{a6}^2 (aa_6 + \frac{a}{a_6}) + \\ &+ \delta_{16}^2 4b \cosh(z_6 - \beta \delta_{16} \varepsilon_6)] + \frac{2\beta}{v D_6^2} (-\delta_{s6} M_{s6} + \delta_{a6} M_{a6} + \delta_{16} M_{16})^2 \end{aligned} \quad (9)$$

і ізотермічну пружну сталу за постійної поляризації

$$c_{66}^{TP} = c_{66}^{TE} + e_{36}^T h_{36}^T. \quad (10)$$

У результаті співвідношення (2), а також вирази для E_3 , σ_6 мають вигляд

$$\begin{aligned} \sigma_6 &= c_{66}^{TE} \varepsilon_6 - e_{36}^T E_3, \quad \sigma_6 = c_{66}^{TP} \varepsilon_6 - h_{36}^T P_3, \\ P_3 &= e_{36}^T \varepsilon_6 + \chi_{33}^{T\varepsilon} E_3, \quad E_3 = -h_{36}^T \varepsilon_6 + k_{33}^{T\varepsilon} P_3, \end{aligned} \quad (11)$$

де $k_{33}^{T\varepsilon} = 1/\chi_{33}^{T\varepsilon}$ – обернена діелектрична сприйнятливості. Ці співвідношення можна отримати на основі феноменологічного підходу, однак, тут розкрито мікроскопічний зміст величин c_{66}^{TE} , e_{36}^T , $\chi_{33}^{T\varepsilon}$, h_{36}^T .

Із системи рівнянь (11) при $E_3 = \text{const}$ легко отримати

$$\begin{aligned} c_{66}^{TP} \left(\frac{\partial \varepsilon_6}{\partial \sigma_6} \right)_{E_3} - h_{36}^T \left(\frac{\partial P_3}{\partial \sigma_6} \right)_{E_3} &= 1, \\ -h_{36}^T \left(\frac{\partial \varepsilon_6}{\partial \sigma_6} \right)_{E_3} + k_{33}^{T\varepsilon} \left(\frac{\partial P_3}{\partial \sigma_6} \right)_{E_3} &= 0 \end{aligned} \quad (12)$$

Звідси знаходимо вирази для ізотермічного коефіцієнта п'єзоелектричної деформації

$$d_{36}^T = \left(\frac{\partial P_3}{\partial \sigma_6} \right)_{E_3} = \frac{h_{36}^T}{c_{66}^{TP} k_{33}^{T\varepsilon} - h_{36}^{T2}} = \frac{e_{36}^T}{c_{66}^{TP} - e_{36}^T h_{36}^T}, \quad (13)$$

і ізотермічної податливості за постійного поля:

$$\begin{aligned} s_{66}^{TE} &= \left(\frac{\partial \varepsilon_6}{\partial \sigma_6} \right)_{E_3} = \frac{k_{33}^{T\varepsilon}}{c_{66}^{TP} k_{33}^{T\varepsilon} - h_{36}^{T2}} = \\ &= \frac{1}{c_{66}^{TP} - e_{36}^T h_{36}^T} = \frac{1}{c_{66}^{TE}}. \end{aligned}$$

Із (11) при $P_3 = \text{const}$ отримуємо

$$c_{66}^{TE} \left(\frac{\partial \varepsilon_6}{\partial \sigma_6} \right)_{P_3} - e_{36}^T \left(\frac{\partial E_3}{\partial \sigma_6} \right)_{P_3} = 1,$$

$$e_{36}^T \left(\frac{\partial \varepsilon_6}{\partial \sigma_6} \right)_{P_3} + \chi_{33}^{T\varepsilon} \left(\frac{\partial E_3}{\partial \sigma_6} \right)_{P_3} = 0;$$

Звідси отримуються ізотермічна стала п'єзоелектричної деформації

$$\begin{aligned} g_{36}^T &= - \left(\frac{\partial E_3}{\partial \sigma_6} \right)_{P_3} = \frac{e_{36}^T}{\left(c_{66}^{TE} + \frac{\varepsilon_{36}^{T2}}{\chi_{33}^{T\varepsilon}} \right) \chi_{33}^{T\varepsilon}} = \\ &= \frac{h_{36}^T}{c_{66}^{TE} + e_{36}^T h_{36}^T} = \frac{h_{36}^T}{c_{66}^{TP}}, \end{aligned}$$

і ізотермічна податливість за постійної поляризації ляд:

$$s_{66}^{TP} = \left(\frac{\partial \varepsilon_6}{\partial \sigma_6} \right)_{P_3} = \frac{1}{c_{66}^{TE} + \frac{\varepsilon_{36}^2}{\chi_{33}^{T\varepsilon}}} = \frac{1}{c_{66}^{TP}}. \quad (14)$$

Взявши від системи рівнянь (11) похідну по полю E_3 при постійній напрузі, отримаємо

$$\begin{aligned} c_{66}^{TE} \left(\frac{\partial \varepsilon_6}{\partial E_3} \right)_{\sigma_6} - e_{36}^T &= 0, \\ -e_{36}^T \left(\frac{\partial \varepsilon_6}{\partial E_3} \right)_{\sigma_6} + \left(\frac{\partial P_3}{\partial E_3} \right)_{\sigma_6} &= \chi_{33}^{T\varepsilon}. \end{aligned}$$

Оскільки

$$d_{36}^T = \left(\frac{\partial \varepsilon_6}{\partial E_3} \right)_{\sigma_6},$$

то ізотермічну діелектричну сприйнятливність при $\sigma_6 = \text{const}$ можна записати у вигляді

$$\chi_{33}^{T\sigma} = \left(\frac{\partial P_3}{\partial E_3} \right)_{\sigma_6} = \chi_{33}^{T\varepsilon} + e_{36}^T d_{36}^T. \quad (15)$$

Отже, отримали мікроскопічні вирази для c_{66}^{TE} , e_{36}^T і $\chi_{33}^{T\varepsilon}$, а всі інші характеристики виражаються через них.

III. Теплові характеристики кристалів типу MD_2XO_4

Молярна ентропія кристалів типу MD_2XO_4 , що зумовлена дейтронною підсистемою, має такий ви-

$$\begin{aligned} S_6 &= -R \left(\frac{\partial g(6)}{\partial T} \right)_{P_3, \sigma_6} = \\ &= R \left\{ 2 \ln 2 + 2 \ln [1 - (\eta^{(1)}(6))^2] + 2 \ln D_6 + \right. \\ &\quad \left. + 4T \varphi_6^T \eta^{(1)}(6) + \frac{2M_6}{D_6} \right\}, \end{aligned} \quad (4.1)$$

де R – універсальна газова стала,

$$\begin{aligned} \varphi_6^T &= -\frac{1}{T^2} (\nu_c \eta^{(1)}(6) - \psi_6 \varepsilon_6), \\ M_6 &= 4b \frac{w}{T} \cosh z_6 + d \frac{w_1}{T} + \left(ac_6 + \frac{a}{c_6} \right) \frac{\varepsilon}{T} + \\ &\quad + \left(ac_6 - \frac{a}{c_6} \right) \frac{\delta_6 \varepsilon_6}{T}. \end{aligned} \quad (4.2)$$

Молярну теплоємність MD_2XO_4 , зумовлену дейтронною підсистемою при постійній напрузі, обчислюємо, безпосередньо диференціюючи ентропію (4.1):

$$\Delta C_6^\sigma = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_\sigma = \Delta C_6^\varepsilon + q_6^P \alpha_6, \quad (4.3)$$

де ΔC_6^ε – молярна теплоємність при постійній деформації

$$\Delta C_6^\varepsilon = q_6^{P,\varepsilon} + q_6^\varepsilon p_6^\sigma. \quad (4.4)$$

Використовуючи співвідношення (4.1), отримуємо

$$\begin{aligned} q_6^{P,\varepsilon} &= \left(\frac{\partial S_6}{\partial T} \right)_{P_3, \varepsilon_6} = \frac{2R}{D_6} \left\{ 2T \varphi_6^T (q_6 - \eta^{(1)}(6) M_6) + N_6 - \frac{M_6^2}{D_6} \right\}, \\ q_6^\varepsilon &= \left(\frac{\partial S_6}{\partial P_3} \right)_{\varepsilon_6, T} = \frac{v}{\mu_3} \frac{2RT}{D_6} \{ D_6 T \varphi_6^T + [q_6 - \eta^{(1)}(6) M_6] \varphi_6^\eta \} \end{aligned}$$

– теплота поляризації при заданій ε_6 ,

$$\begin{aligned} q_6^P &= \left(\frac{\partial S_6}{\partial \varepsilon_6} \right)_{P_3, T} = \frac{2R}{D_6} \left\{ 2T \varphi_6^T (-2\kappa_6 \psi_6 + r_6) - 2[q_6 - \eta^{(1)}(6) M_6] \psi_6 \right. \\ &\quad \left. - \lambda_6 + \frac{M_6}{D_6} (-\delta_{s6} M_{s6} + \delta_{a6} M_{a6} + \delta_{16} M_{16}) \right\}, \end{aligned}$$

теплота деформації при заданій P_3 .

Тут використані такі позначення:

$$\begin{aligned} N_6 &= \frac{1}{T^2} \left[(\varepsilon + \delta_{a6} \varepsilon_6)^2 a a_6 + (\varepsilon - \delta_{a6} \varepsilon_6)^2 \frac{a}{a_6} + 4b w^2 \cosh(z_6^z - \beta \delta_{16} \varepsilon_6) + \right. \\ &\quad \left. + w_1^2 d - (\delta_{s6} \varepsilon_6)^2 \cosh(2z_6 + \beta \delta_{as} \varepsilon_6) + \right. \\ &\quad \left. + (\delta_{16} \varepsilon_6)^2 4b \cosh(z_6 - \beta \delta_{16} \varepsilon_6) + (\delta_{16} \varepsilon_6 w) 8b \cosh(z_6 - \beta \delta_{16} \varepsilon_6) \right], \\ q_6 &= \frac{1}{T} [-\delta_{s6} \varepsilon_6 \cosh(2z_6 + \beta \delta_{as} \varepsilon_6) + \delta_{16} \varepsilon_6 2b \cosh(z_6 - \beta \delta_{16} \varepsilon_6) + \\ &\quad + 2b w \cosh(z_6 - \beta \delta_{16} \varepsilon_6)], \\ \lambda_6 &= \frac{1}{T} [-\delta_{s6}^2 \varepsilon_6 \sinh(2z_6 + \beta \delta_{as} \varepsilon_6) + \delta_{16}^2 \varepsilon_6 4b \cosh(z_6 - \beta \delta_{16} \varepsilon_6) + \\ &\quad + \delta_{a6} \left(a a_6 (\varepsilon + \delta_{a6} \varepsilon_6) - \frac{a}{a_6} (\varepsilon - \delta_{a6} \varepsilon_6) \right) + \delta_{16} w \varepsilon_6 4b \sinh(z_6 - \beta \delta_{16} \varepsilon_6)]. \end{aligned} \quad (5)$$

У (4.3) і (4.4) $p_6^\sigma = (\partial P_3 / \partial T)_{\sigma, E_3}$ – піроелектричний коефіцієнт, а $\alpha_6 = (\partial \varepsilon_6 / \partial T)_\sigma$ – коефіцієнт теплового розширення.

Зі співвідношень (11) отримуємо

$$p_6^\sigma = p_6^\varepsilon + e_{36} \alpha_6, \quad (6)$$

де

$$p_6^\varepsilon = \frac{\mu_3}{v} \frac{2}{T} \frac{2\kappa_6 T \varphi_6^T + [q_6 - \eta^{(1)}(6)M_6]}{D_6 - 2\kappa_6 \varphi_6^\eta}, \quad (7)$$

а коефіцієнт теплового розширення

$$\alpha_6 = \frac{-p_6 + h_{36} p_6^\varepsilon}{c_{66}^E}, \quad (8)$$

де $p_6 = \left(\frac{\partial \sigma_6}{\partial T}\right)_{p_3, \varepsilon_6} = q_6^p$.

IV. Порівняння числових розрахунків з експериментальними даними. Обговорення отриманих результатів

Проаналізуємо тепер результати числового розрахунку, отримані у межах запропонованої моделі, поздовжніх діелектричних, п'єзоелектричних, пружних та теплових характеристик кристалів $M(H_{1-x}D_x)_2XO_4$ ($M = K, Rb; X = P, As$) і порівняємо їх з відповідними експериментальними даними для цих кристалів. Відзначимо, що розвинута в попередніх параграфах теорія, строго кажучи, справедлива для кристалів типу MD_2XO_4 . Експериментальні же дані стосуються кристалів $M(H_{1-x}D_x)_2XO_4$ із концентраціями дейтерію x ($0 \leq x \leq 1$). Встановлений експериментально релаксаційний характер дисперсії $\varepsilon_{33}^*(\nu, T)$ [9, 10, 11, 12] у цього типу кристалах, слідуючи [13, 14, 15], скоріше всього пов'язаний з ефектом послаблення тунелювання короткосяжними взаємодіями. У зв'язку з цим ефектами тунелювання протонів на водневих зв'язках надалі будемо нехтувати. При тому вважаємо, що і для кристалів $M(H_{1-x}D_x)_2XO_4$ справедливою є запропонована теорія з усередненими ефективними мікропараметрами.

Принципово важливим є дослідження розрахованих на основі отриманих виразів залежностей статичних і динамічних поздовжніх діелектричних, п'єзоелектричних та теплових характеристик кристалів

$M(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ від параметрів теорії і визначення оптимальних параметрів, які дозволили б отримати добре кількісне узгодження теоретичних розрахунків з відповідними експериментальними даними.

Для кількісної оцінки температурних і частотних залежностей відповідних фізичних характеристик кристалів $M(H_{1-x}D_x)_2PO_4$, отриманих у межах запропонованої теорії, необхідно задати значення таких параметрів:

- енергій протонних і дейтронних конфігурацій $\varepsilon_H, w_H, w_{1H}$ і $\varepsilon_D, w_D, w_{1D}$, відповідно;
- параметрів далекосяжної взаємодії $\nu_c(x)$;
- ефективних дипольних моментів μ_{3H}, μ_{3D} ;
- деформаційних потенціалів $\psi_{6H}, \psi_{6,012H}, \delta_{s6H}, \delta_{s6,012H}, \delta_{a6H}, \delta_{a6,012H}, \delta_{16H}, \delta_{16,012H}$, де 0,12 відповідає концентрації $(1-x)$ у $M(H_{1-x}D_x)_2PO_4$;
- “затравочних” діелектричних сприйнятливостей $\chi_{33H}^{\varepsilon_0}, \chi_{33D}^{\varepsilon_0}$;
- “затравочних” пружних сталей $c_{66H}^{E0}, c_{66,012H}^{E0}$;
- “затравочних” коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги $e_{36H}^0, e_{36,012H}^0$.

Індекс H у параметрах теорії відповідає кристалу MH_2XO_4 , а індекс D – MD_2XO_4 . Вважатимемо, що кристалам $M(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ з різними значеннями x відповідають усереднені ефективні параметри

$$\varepsilon(x) = \varepsilon_H(1-x) + \varepsilon_D x, \quad w(x) = w_H(1-x) + w_D x$$

і так далі.

Для вибору оптимальних параметрів теорії необхідно використовувати залежність температури переходу T_c від концентрації дейтерію x .

В отримані теоретично вирази фізичних характеристик крім перерахованих параметрів теорії входить об'єм примітивної комірки кристалів $M(H_{1-x}D_x)_2XO_4$, що складається із двох тетраедрів PO_4 . Враховуючи, що для $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ $v(x) = [0,19359 + 0,00184x] \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$ [16], нами використані такі значення v для кристалів $M(H_{1-x}D_x)_2XO_4$ (табл. 2)

Табл. 2. Об'єм примітивної комірки кристалів $M(H_{1-x}D_x)_2XO_4$

	KH_2PO_4	KD_2PO_4	RbH_2PO_4	KH_2AsO_4	KD_2AsO_4
$v, 10^{-21} \text{ см}^3$	0.1936	0.1954	0.2090	0.2052	0.2065

Енергія w_{1H} , яка відповідає двом протонним конфігураціям – чотири біля кисневого тетраедра і жодного протона – є значно більшою за енергії ε_H і w_H . І тому надалі ми приймаємо $w_{1H} = \infty$ і $w_{1D} = \infty$ ($d = 0$).

Для визначення перерахованих нижче оптимальних мікропараметрів використаємо температурні залежності фізичних характеристик $\text{M}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$, які отримані експериментально. Зокрема, для $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ $T_c(x)$ [17, 18], $P_s(T)$ [19, 20], ε_6 [21, 22], $\Delta C_p(T)$ [23, 24, 25], $\varepsilon_{33}^s(0, T)$ [21, 22] [26, 19, 27, 28], d_{36} [28, 29, 30, 31], c_{66}^E [28, 32, 33, 34], а для $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ $T_c(x)$ [35], $P_s(T)$ [36], $\Delta C_p(T)$ [23], $\varepsilon_{33}^s(0, T)$ [31], d_{36} [31], c_{66}^E [34], а для $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{AsO}_4$ $T_c(x)$ [37], $P_s(T)$ [37], $\Delta C_p(T)$ [37], $\varepsilon_{33}^s(0, T)$ [27, 37], d_{36} [38], c_{66}^E [38].

Розглянемо тепер коротко методику знаходження параметрів теорії на прикладі кристала $\text{K}\text{H}_2\text{PO}_4$. Спочатку розглянемо випадок, коли п'єзоелектрична взаємодія відсутня і відповідні деформаційні потенціали дорівнюють нулю. У випадку сегнетоелектричної фази головною задачею є розв'язок рівняння для параметра порядку $\eta^{(1)}(6)$. Температурний хід спонтанної поляризації та інших характеристик $\text{K}\text{H}_2\text{PO}_4$ визначають ті розв'язки рівняння для $\eta^{(1)}(6)$, які задовольняють умову мінімуму термодинамічного потенціалу. Потрібно взяти до уваги, що фазовий перехід у кристалі $\text{K}\text{H}_2\text{PO}_4$ є переходом першого роду. Тому при заданих параметрах мікротеорії ε_H і w_H параметр далекоюсяжної взаємодії ν_c будемо знаходити за допомогою програми мінімізації термодинамічного потенціалу за умови, щоб розраховане значення температури фазового переходу T_c у випадку фазового переходу першого роду відповідало експериментально визначеному. Вибираючи різні набори мікропараметрів ε_H і w_H і знаходячи величини ν_c , знаходимо ті значення цих параметрів, які найкраще кількісно відтворюють температурний хід спонтанної поляризації $P_s(T)$ і протонної теплоємності ΔC_p . Значення ефективного дипольного моменту μ_{3H}^- у сегнетоелектричній фазі визначається узгодженням між теоретичним значенням параметра порядку $\eta^{(1)}(6)$ й експериментальною величиною поляризації

насичення.

Якщо ж взяти до уваги п'єзоелектричну взаємодію, то, враховуючи проведений вище аналіз, який показав, що внески спонтанної деформації ε_6 у температурні залежності спонтанної поляризації та протонної теплоємності є незначними, отримані раніше значення ε_H і w_H залишаються практично незмінними.

“Затравочні” величини χ_{33}^0 , e_{36}^0 , $c_{66}^{E0} = \frac{1}{s_{66}^{E0}}$ визначаються з умови найкращого узгодження теорії з відповідними експериментальними даними у температурних областях, які значно віддалені від температури переходу T_c .

Для вибору оптимального набору деформаційних параметрів ψ_{6H} , δ_{s6H} , δ_{a6H} і δ_{16H} проведено ґрунтовне дослідження їх впливу на температурну залежність розрахованих спонтанної деформації ε_6 , п'єзоелектричних характеристик d_{36} , e_{36} , h_{36} , g_{36} і пружної сталої c_{66}^E . Крім того, ці параметри і параметр далекоюсяжної взаємодії ν_{cH} входять в електричний термодинамічний потенціал $g_{2E}(6)$. В результаті отримано такий набір параметрів ν_{cH} , ψ_{6H} , δ_{s6H} , δ_{a6H} і δ_{16H} , за якого розрахована на основі потенціалу $g_{2E}(6)$ температура $T_c = 122,5$ К, а температурні залежності розрахованих ε_6 , d_{36} , e_{36} , h_{36} , g_{36} і c_{66}^E збігаються з експериментальними [39, 20, 28].

Для визначення параметра порядку $\eta^{(1)}(6)$ і спонтанної деформації ε_6 проведена мінімізація термодинамічного потенціалу $g_{2E}(6)$ при $E_3 = 0$ за параметром порядку $\eta^{(1)}(6)$ і знайдено деформацію ε_6 з рівняння (3.2) при $\sigma_6 = 0$. Поведінка $g_{2E}(6)$ є характерною для фазового переходу I роду: нижче точки переходу $g_{2E}(6)$ має три мінімуми – один при $\eta^{(1)}(6) = 0$ і два при $\pm\eta^{(1)}(6) \neq 0$. Останні два мають однакову глибину і є нижчими, ніж при $\eta^{(1)}(6) = 0$. При $T = T_c$ всі мінімуми є однакової глибини (умова на температуру фазового переходу), а при $T > T_c$ центральний мінімум є найглибшим. Аналогічно отримані мікропараметри для інших кристалів типу $\text{K}\text{H}_2\text{PO}_4$

Отриманий так оптимальний набір параметрів наведений у табл. 3 для кристалів $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$, у табл.4 – для $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ і в табл.5 – для $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{AsO}_4$.

Табл. 3. Набори параметрів для кристалів $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$.

x	T_c (K)	T_0 (K)	$\frac{\varepsilon}{k_B}$ (K)	$\frac{w}{k_B}$ (K)	$\frac{\nu_3(0)}{k_B}$ (K)	$\mu_{3-}, 10^{-18}$ (esu · cm)	$\mu_{3+}, 10^{-18}$ (esu · cm)	χ_{33}^0
0.00	122.5	122.5	56.00	422.0	17.91	1.46	1.71	0.73
0.88	211.0	210.0	88.60	815.0	34.90	1.79	2.05	0.39
1.00	220.1	219.0	93.05	868.6	35.76	1.84	2.10	0.34

x	$\frac{\psi_6}{k_B}$ (K)	$\frac{\delta_{s6}}{k_B}$ (K)	$\frac{\delta_{a6}}{k_B}$ (K)	$\frac{\delta_{16}}{k_B}$ (K)	$c_{66}^0 \cdot 10^{-10}$ (dyn/cm ²)	e_{36}^0 (esu/cm ²)
0.00	-150.00	82.00	-500.00	-400.00	7.10	1000.00
0.88	-140.00	50.00	-1000.00	-400.00	6.40	2000.00

Табл. 4. Набори параметрів для кристалів $Rb(H_{1-x}D_x)_2PO_4$.

x	T_c (K)	T_0 (K)	$\frac{\epsilon}{k_B}$ (K)	$\frac{w}{k_B}$ (K)	$\frac{\nu_3(0)}{k_B}$ (K)	$\mu_{3-}, 10^{-18}$ (esu · cm)	$\mu_{3+}, 10^{-18}$ (esu · cm)	χ_{33}^0
0.00	147.6	147.6	60.00	440.0	29.13	1.50	2.00	0.40
x	$\frac{\psi_6}{k_B}$ (K)	$\frac{\delta_{s6}}{k_B}$ (K)	$\frac{\delta_{a6}}{k_B}$ (K)	$\frac{\delta_{16}}{k_B}$ (K)	$c_{66}^0 \cdot 10^{-10}$ (dyn/cm ²)	e_{36}^0 (esu/cm ²)		
0.00	-130.00	50.00	-500.00	-300.00	5.90	3000.00		

Табл. 5. Набори параметрів для кристалів $K(H_{1-x}D_x)_2AsO_4$.

x	T_c (K)	T_0 (K)	$\frac{\epsilon}{k_B}$ (K)	$\frac{w}{k_B}$ (K)	$\frac{\nu_3(0)}{k_B}$ (K)	$\mu_{3-}, 10^{-18}$ (esu · cm)	$\mu_{3+}, 10^{-18}$ (esu · cm)	χ_{33}^0
0.00	97.0	95.8	35.50	385.0	17.43	1.61	1.65	0.70
1.00	162.0	158.7	56.00	690.0	31.72	2.20	2.20	0.50
x	$\frac{\psi_6}{k_B}$ (K)	$\frac{\delta_{s6}}{k_B}$ (K)	$\frac{\delta_{a6}}{k_B}$ (K)	$\frac{\delta_{16}}{k_B}$ (K)	$c_{66}^0 \cdot 10^{-10}$ (dyn/cm ²)	e_{36}^0 (esu/cm ²)		
0.00	-170.00	130.00	-500.00	-500.00	7.50	3000.00		
1.00	-160.00	120.00	-800.00	-500.00	6.95	3000.00		

На рис. 2 показано результати розрахунку $P_s(T)$ для $M(H_{1-x}D_x)_2XO_4$ разом із даними експериментів для KH_2PO_4 , KD_2PO_4 , RbH_2PO_4 , KH_2AsO_4 . Штриховими лініями зображено температурні залежності

$P_s(T)$, розраховані без врахування п'єзoeлектричної взаємодії. Запропонована теорія добре кількісно описує спостережувану температурну залежність спонтанної поляризації цих кристалів.

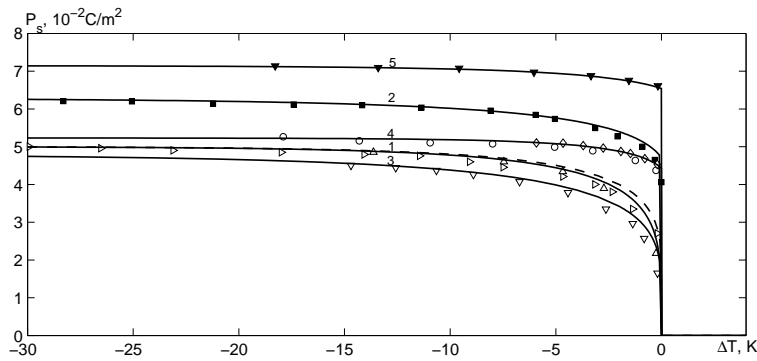


Рис. 2. Температурна залежність спонтанної поляризації для кристалів: KH_2PO_4 – 1, Δ [20], \triangleright [19]; KD_2PO_4 – 2, \blacksquare [19]; RbH_2PO_4 – 3, ∇ [36]; KH_2AsO_4 – 4, \circ [37], \diamond [27]; KD_2AsO_4 – 5, \blacktriangledown [37]. – – $i, i - i, i - i$ [50]

У випадку RbH_2PO_4 розраховане значення $\frac{P_{CH}}{P_{SH}} = 0,33$, а отримане на основі експерименту – $0,35$ [27], $0,30$ [37], для KH_2AsO_4 маємо $\frac{P_{CH}}{P_{SH}} = 0,84$, а експериментальне $0,86$ [27] і $0,84$ [37], і, насамкінець, для KD_2AsO_4 розраховане відношення $\frac{P_{CH}}{P_{SH}} = 0,91$, а експериментальне значення дорівнює $0,92$ [37]. Відзначимо, що у випадку ізоморфного заміщення $K \rightarrow Rb$ спонтанна поляризація менша в усьому температур-

ному діапазоні в середньому на 10%, а фазовий перехід залишається переходом першого роду, близьким до другого. При заміщенні $P \rightarrow As$ значення поляризації насичення зростає від $5,0 \cdot 10^{-2}$ C/m² до $5,2 \cdot 10^{-2}$ C/m², а температурна залежність $P_s(T)$ є дуже слабкою і при $T = T_c$ існує чітко виражений перехід першого роду. При дейтеруванні величина поляризації насичення зростає до $7,1 \cdot 10^{-2}$ C/m².

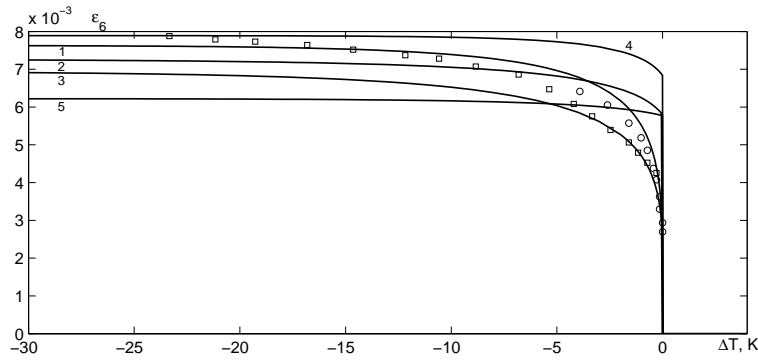


Рис. 3. Температурна залежність спонтанної деформації ε_6 для кристалів: KH_2PO_4 – 1, \square , [22], \circ , [21], KD_2PO_4 – 2, RbH_2PO_4 – 3, KH_2AsO_4 – 4, KD_2AsO_4 – 5. Суцільні лінії – результати теоретичного розрахунку

На рис. 3 зображено розраховану температурну залежність спонтанної деформації ε_6 кристалів KH_2PO_4 , KD_2PO_4 , RbH_2PO_4 , KH_2AsO_4 , KD_2AsO_4 і дані експерименту для $\varepsilon_6(T)$, які наведені в роботах [21, 22] для KH_2PO_4 . Як видно, розрахована крива $\varepsilon_6(T)$ задовільно узгоджується з результатами вимірювань, особливо роботи [22]. Температурний хід $\varepsilon_6(T)$ якісно повторює хід спонтанної поляризації

$P_s(T)$.

Для порівняння температурні залежності протонної молярної теплоємності кристалів KH_2PO_4 , KD_2PO_4 , RbH_2PO_4 , KH_2AsO_4 і KD_2AsO_4 зображені на рис.4. Найменші значення ΔC_p властиві арсенатам. При зменшенні x у кристалах $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ значення ΔC_p збільшуються. При заміщенні $\text{K} \rightarrow \text{Rb}$ величина протонної теплоємності зростає.

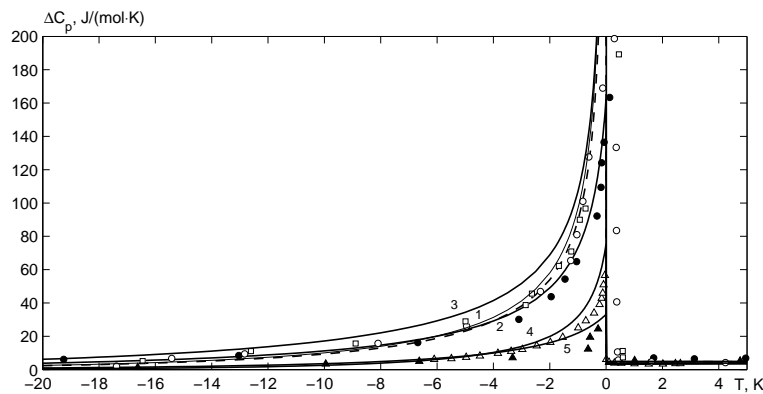


Рис. 4. Температурна залежність теплоємності для кристалів KH_2PO_4 – 1, \circ [24]; KD_2PO_4 – 2, \bullet [25]; RbH_2PO_4 – 3, \square [40]; KH_2AsO_4 – 4, \triangle [37]; KD_2AsO_4 – 5, \blacktriangle [37]. – i , ii – i

Штриховою лінією на рис. 4 зображено розраховану протонну молярну теплоємність KH_2PO_4 без врахування п'єзоелектричної взаємодії. Як видно, її вклад у ΔC_p є незначним.

Проаналізуємо результати розрахунку поздовжніх статичних діелектричних проникностей механічно вільних і механічно затиснутих кристалів $\text{M}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{XO}_4$.

На рис. 5 показано розраховані температурні за-

лежності поздовжніх статичних діелектричних проникностей вільного $\varepsilon_{33}^0(0)$ і затиснутого $\varepsilon_{33}^0(0)$ кристалів $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ при різних значеннях x і RbH_2PO_4 , KH_2AsO_4 , KD_2AsO_4 , які добре кількісно узгоджуються із результатами вимірювань. Лише у випадку кристала KD_2PO_4 розрахована крива $\varepsilon_{33}^0(0, T)$ йде дещо вище і від експериментальної кривої, яка наведена в [26]. За наближення в параелектричній фазі до температури T_c величина $\varepsilon_{33}^0(0)$ зро-

стає за гіперболічним законом, досягаючи при $T = T_c$ дуже великих значень. При зростанні x величина $\varepsilon_{33}^{\sigma \max}(0)$ зменшується. Зменшується ця величина і при ізоморфному заміщенні $P \rightarrow As$. Нижче темпе-

ратури переходу $\varepsilon_{33}^{\sigma}(0)$ спадає дуже швидко, але без стрибка.

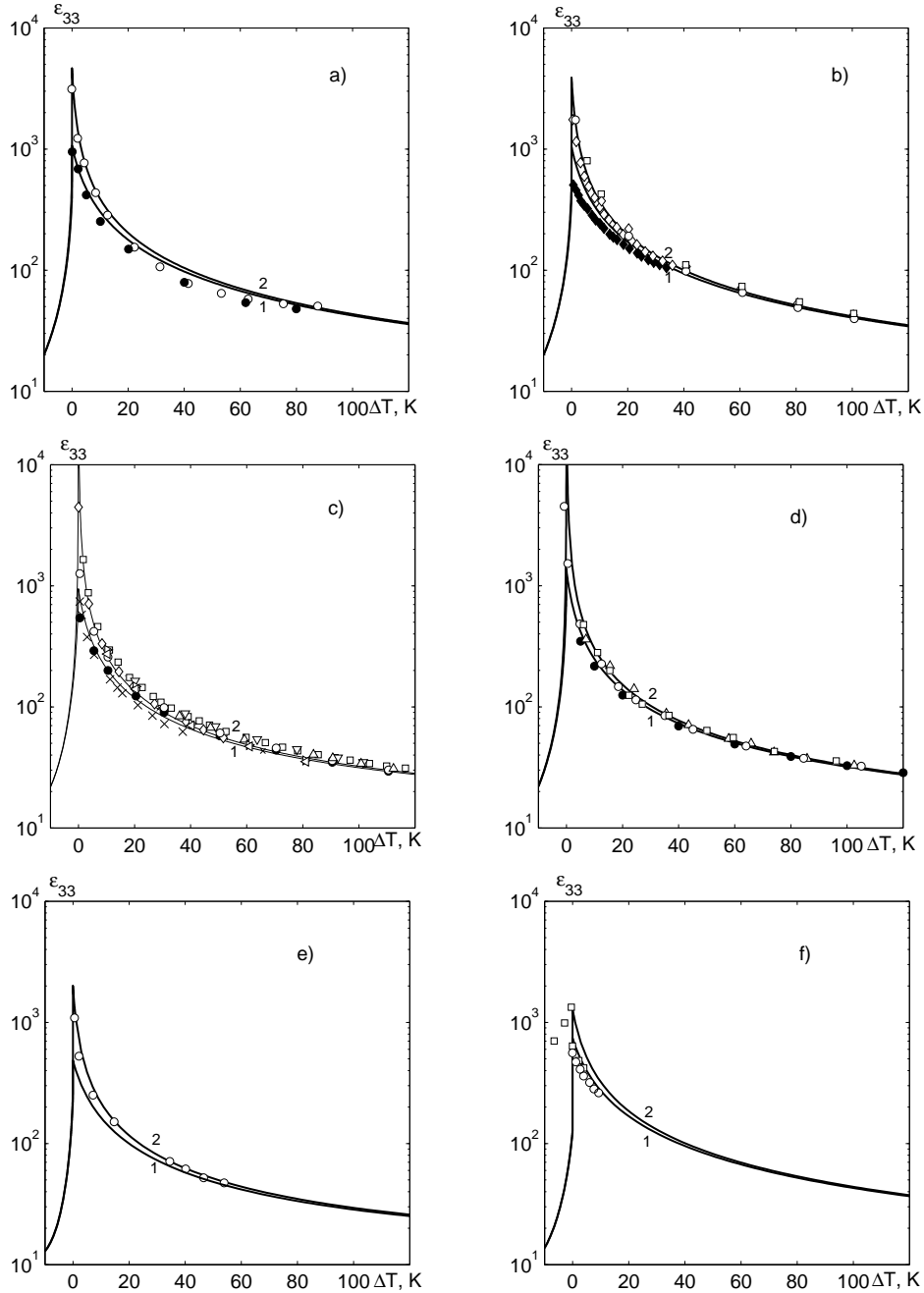


Рис. 5. Температурна залежність статичних діелектричних проникностей затиснутого $(\varepsilon_{33}^{\varepsilon})^{-1}$ (1) і вільного $(\varepsilon_{33}^{\sigma})^{-1}$ (2) кристалів $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$: $x=0.88$ – а), \circ [31], \bullet $(\varepsilon_{33}^{\sigma} - 1 \frac{d_{36}^2[49]}{4\pi[49] - \frac{d_{36}^2[49]}{s_{66}^E}})4\pi+1$; $x=1.0$ – б), \blacklozenge , \diamond [26], \circ [19], \square [42]; $x=0.0$ – в), \circ , \bullet [28], \square [51], \diamond [19], \triangleright [44], \triangleleft [27], ∇ [45], Δ [16], \times [22]; RbH_2PO_4 – д), \circ [31], \bullet $(\varepsilon_{34}^{\sigma} - 1 \frac{d_{36}^2[49]}{4\pi[49] - \frac{d_{36}^2[49]}{s_{66}^E}})4\pi+1$, \square [46], Δ [44]; KH_2AsO_4 – е), \circ [27]; KD_2AsO_4 – ф), \circ [37], \square [47]

На рис.6 зображено розраховані температурні залежності коефіцієнтів п'єзоелектричної деформації d_{36} і коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{36} кристалів KH_2PO_4 , $\text{K}(\text{H}_{0,12}\text{D}_{0,88})_2\text{PO}_4$, RbH_2PO_4 і KH_2AsO_4 , а також наявні відповідні експериментальні результати. Отримано задовільний кількісний опис на основі розвиненої теорії експериментальних

даних для d_{36} і перерахованих для e_{36} . При $T \rightarrow T_c$ значення коефіцієнтів d_{36} і e_{36} зростають. У сегнетофазі розраховані на основі мікротеорії значення коефіцієнтів d_{36} і e_{36} характеризуються різким зменшенням, значно швидшим, ніж у параелектричній фазі. При дейтеруванні максимальні значення d_{36} і e_{36} зменшуються.

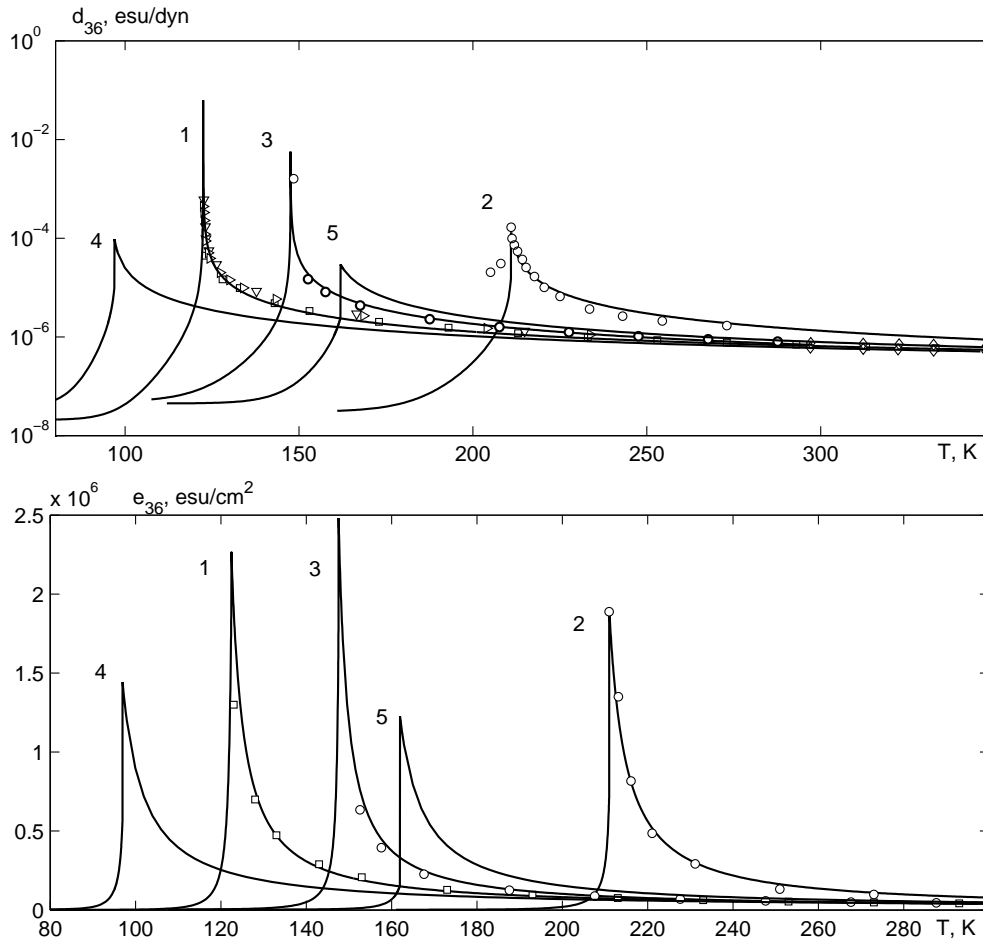


Рис. 6. Температурна залежність коефіцієнта п'єзоелектричної деформації d_{36} кристалів KH_2PO_4 – 1, \square [28], ∇ [29], \triangleright [30]; $\text{K}(\text{H}_{0,12}\text{D}_{0,88})_2\text{PO}_4$ – 2, \circ [46]; RbH_2PO_4 – 3, \circ [46]; KH_2AsO_4 – 4, \diamond [38]; KD_2AsO_4 – 5, \diamond [38], iii' e_{36} кристалів KH_2PO_4 – 1, \square [16]; $\text{K}(\text{H}_{0,12}\text{D}_{0,88})_2\text{PO}_4$ – 2, \circ – d_{36} [31] $\frac{E}{sE}$ [34]; RbH_2PO_4 – 3, \circ – d_{36} [31] $\frac{E}{sE}$ [34]; KH_2AsO_4 – 4, \diamond – d_{36} $\frac{E}{sE}$ [38]; KD_2AsO_4 – 5, \diamond – d_{36} $\frac{E}{sE}$ [38].

Температурні залежності констант п'єзоелектричної напруги h_{36}^T і п'єзоелектричної деформації g_{36}^T кристалів MH_2XO_4 і $\text{K}(\text{H}_{0,12}\text{D}_{0,88})_2\text{PO}_4$, дані роботи

[28] і перераховані значення h_{36}^T і g_{36}^T зображені на рис.7.

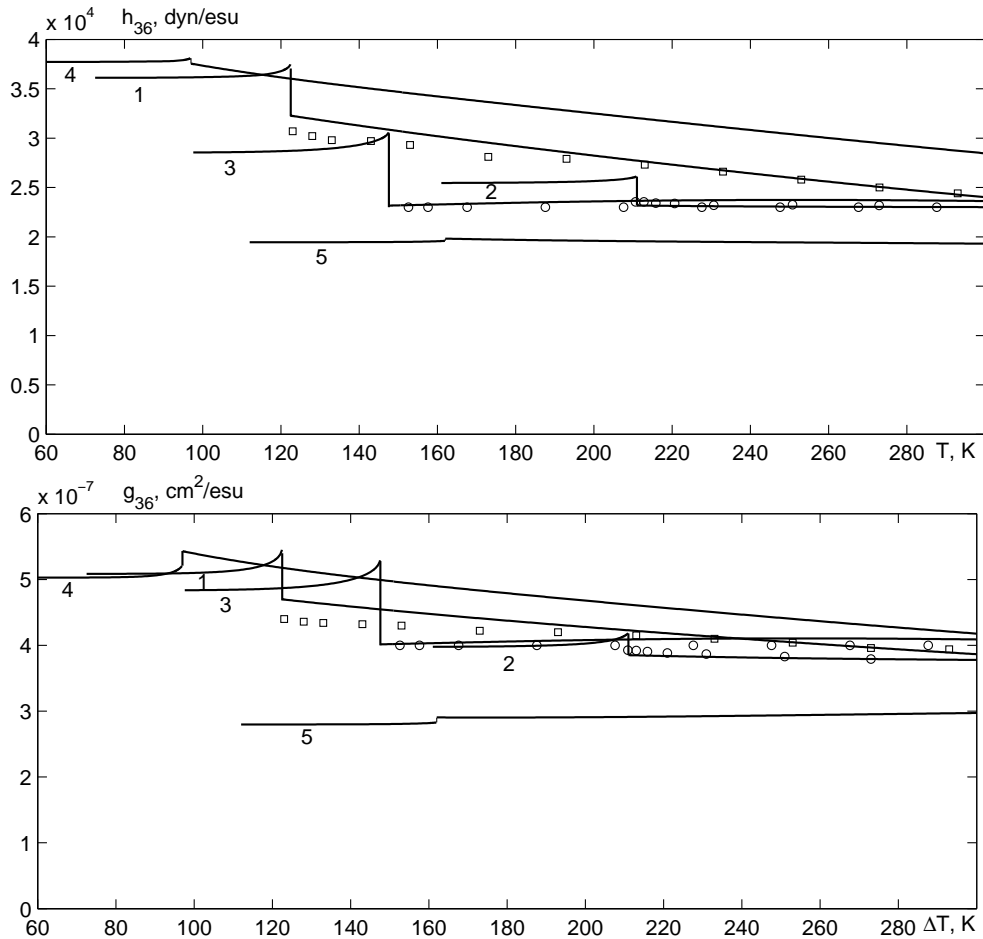


Рис. 7. Температурна залежність константи п'єзоелектричної напруги h_{36} кристалів KH_2PO_4 – 1, \square [16]; $\text{K}(\text{H}_{0.12}\text{D}_{0.88})_2\text{PO}_4$ – 2, \circ – $-d_{36} \frac{s_{66}^E \chi_{33}^\sigma - d_{36}^2}{\chi_{33}^\sigma}$ [31]; RbH_2PO_4 – 3, \circ [31]; KH_2AsO_4 – 4; KD_2AsO_4 – 5, і температурна залежність константи п'єзоелектричної деформації g_{36} кристалів KH_2PO_4 – 1, \square [28]; $\text{K}(\text{H}_{0.12}\text{D}_{0.88})_2\text{PO}_4$ – 2, \circ – $-d_{36} \frac{\sigma}{\chi_{33}^\sigma}$ [31]; RbH_2PO_4 – 3, \circ – [31]; KH_2AsO_4 – 4; KD_2AsO_4 – 5.

Розраховані температурні залежності h_{36}^T і g_{36}^T при $T > T_c$ добре узгоджуються з даними роботи [28] і перерахованими на основі даних експерименту роботи [31].

Розрахунок g_{36}^T на основі мікротеорії для KH_2PO_4 при $\Delta T < 20$ К дає значення $4,7 \cdot 10^{-7}$ од. CGSE, що узгоджується із наведеними $4,87 \cdot 10^{-7}$ в [41] і $4,35 \cdot 10^{-7}$ в [28].

У сегнетоелектричній фазі для механічно вільного кристала ($\sigma_6 = 0$) поляризація P_s і деформація ε_6 зв'язані так:

$$P_s = \frac{\chi_{33}^T \varepsilon}{d_{36}^T} \varepsilon_6 = \frac{\varepsilon_6}{g_{36}^T}.$$

І тому при $T < T_c$ розрахунок температурної залежності константи п'єзоелектричної деформації виконаний на основі співвідношення

$$g_{36}^T = \frac{\varepsilon_6}{P_s},$$

а константи п'єзоелектричної напруги – на основі

співвідношення

$$h_{36}^T = g_{36}^T c_{66}^{TP}.$$

Як видно з рис. 7, константи h_{36}^T і g_{36}^T незначно змінюються з зростанням температури, змінюючись стрибкоподібно при $T = T_c$. А оскільки вони не мають особливостей при сегнетоелектричному переході, то їх називають “істинними” п'єзоелектричними константами кристала.

Температурні залежності ізотермічних пружних сталей c_{66}^{TE} і c_{66}^{TP} , які розраховані на основі мікротеорії, для кристалів KH_2PO_4 , $\text{K}(\text{H}_{0.12}\text{D}_{0.88})_2\text{PO}_4$, RbH_2PO_4 і KH_2AsO_4 і KD_2AsO_4 добре кількісно узгоджуються з даними експериментів (рис.8). При температурі фазового переходу пружна стала c_{66}^{TE} кристалів KH_2PO_4 і RbH_2PO_4 прямує до нуля, а для інших кристалів набуває мінімального значення. Збільшення ступеня дейтерування x приводить до зростання мінімального значення c_{66}^{TE} при $T = T_c$. У парафазі із зростанням температури ΔT значення c_{66}^{TE} зростає значно повільніше, ніж у сегнетофазі.

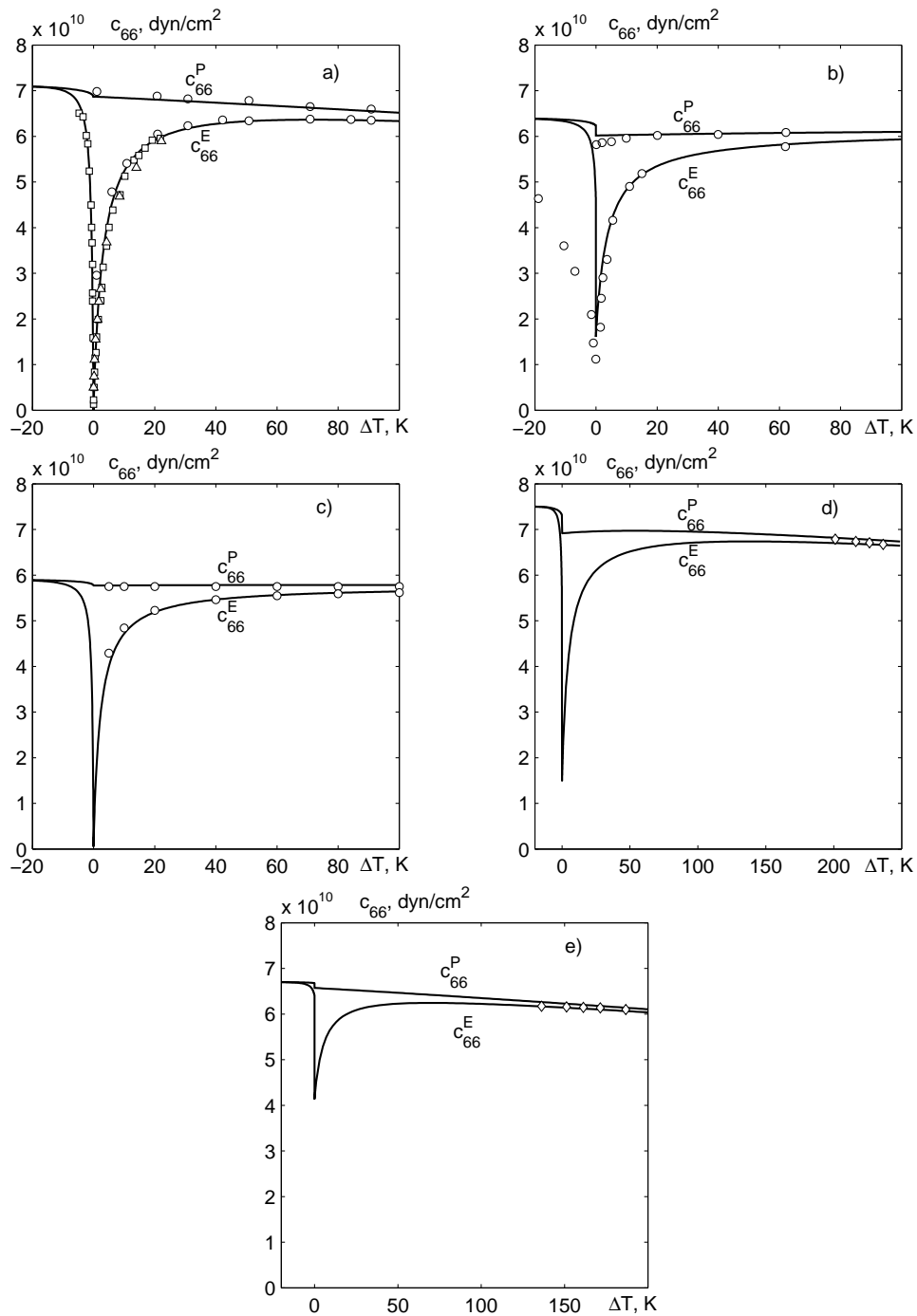


Рис. 8. Температурна залежність пружних сталей c_{66}^E і c_{66}^P кристалів KH_2PO_4 – а), \circ [28], \square [33], \triangle [32]; $K(\text{H}_{0.12}\text{D}_{0.88})_2\text{PO}_4$ – б), \circ – $-1/s_{66}^E$ [34]; RbH_2PO_4 – с), \circ – $-1/s_{66}^E$ [34]; KH_2AsO_4 – д), \diamond – $-1/s_{66}^E$ [38]; KD_2AsO_4 – е), \diamond – $-1/s_{66}^E$ [38]

Аналіз експериментальних даних для KH_2PO_4 показує, що закон Кюрі–Вейса справедливий і для таких величин:

$$\frac{1}{c_{66}^{TE}} - \frac{1}{c_{66}^{TP}} = s_{66}^{TE} - s_{66}^{TP} = \frac{D}{T - T_c},$$

де $D = 4,6 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2 \cdot \text{град}/\text{дин}$. У випадку RbH_2PO_4

$D = 15,6 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2 \cdot \text{град}/\text{дин}$ [48].

Пружна стала c_{66}^{TP} при температурах $T < T_c$ з зростанням температури не змінюється, при $T = T_c$ – стрибкоподібно зменшується; в парафазі збільшення температури приводить до незначного її зменшення за лінійним законом.

V. Висновки

У роботі на основі модифікованої моделі протонного впорядкування без врахування тунелювання протонів на водневих зв'язках у наближенні чотиричастинкового кластера для короткосяжних і молекулярного поля для далекосяжних взаємодій розраховані вирази для поляризації, діелектричних, пружних, п'єзоелектричних і теплових характеристик сегнетоелектричних кристалів $M(H_{1-x}D_x)_2PO_4$. Ця модель враховує лінійний за деформацією ε_6 внесок в енергію протонної підсистеми. Знайдено оптимальний набір значень параметрів теорії, деформаційних потенціалів і "затравочних" характеристик, який дає можливість на належному рівні описати відповідні експериментальні дані, навіть у випадку $x = 0$.

Вперше в роботі [52] з врахуванням п'єзоелекту розраховані дійсна $\varepsilon'_{33}(\omega)$ та уявна $\varepsilon''_{33}(\omega)$ частини діелектричної проникності механічно затиснутого кристала $M(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ і отримано задовільне узгодження даних розрахунку з експериментальними даними. Вивчено вплив дейтерування та ізоморфного

заміщення $K \rightarrow Rb$, $P \rightarrow As$ на значення цих характеристик і на частоту дисперсії. Отримані вирази для $\varepsilon'_{33}(\omega)$ і $\varepsilon''_{33}(\omega)$ механічно вільного кристала $M(H_{1-x}D_x)_2PO_4$. Значення цих характеристик збігаються на частотах, більших, ніж 10^9 Гц із відповідними величинами механічно затиснутого кристала, а при частотах 10^5 – 10^7 Гц спостерігається явище п'єзоелектричного резонансу.

Врахування п'єзоелектричної взаємодії мало впливає на величину спонтанної поляризації і молярної теплоємності, приводить до появи відмінності між діелектричними проникностями механічно затиснутого і вільного кристалів. У температурному ході $\varepsilon'_{33}(\omega, T)$ при $T = T_c$ і при дисперсійних частотах отримується значно вищий мінімум, ніж без врахування п'єзоелекту. У більш високочастотну область зміщується і частота дисперсії при наявності п'єзоелекту.

Отримано [52] і задовільне описання коефіцієнта поглинання ультразвуку в $M(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ та проаналізовано температурний і частотний хід швидкості v_{66} ультразвуку в цих сегнетоелектриках.

Література

- [1] Yomosa Sh., Nagamiya T. The phase transition and the piezoelectric effect of KH_2PO_4 . // Progr. Theor. Phys., 1949, v. 4, № 3, p. 263–274.
- [2] Slater J.C. Theory of the transition in KH_2PO_4 . // J. Chem. Phys., 1941, v. 9, № 1, p. 16–33.
- [3] Стасюк І.В., Камінська Н.М. Теорія спонтанної поляризації і деформації сегнетоелектриків типу KH_2PO_4 . // УФЖ, 1974, т. 19, в. 2. – С. 237–252.
- [4] Стасюк І.В., Билецкий І.Н. Фазовые переходы в одноосно-деформированных сегнетоэлектриках типа KD_2PO_4 . / Препринт ИТФ–83–93Р, Киев, 1983, 25 с.
- [5] Стасюк І.В., Билецкий І.Н., Стягар О.Н. Индуцированные внешним давлением фазовые переходы в кристаллах KD_2PO_4 . // УФЖ, 1986, т. 31, № 4. – С. 567–571.
- [6] 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.
- [7] Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Moyna A.P., Lisnii B.M. Longitudinal field influence on phase transition and physical properties of the KH_2PO_4 family ferroelectrics. // Ferroelectrics, 2001, v. 254, p. 213–227.
- [8] Levitskii R.R., Lisnii B.M. Theory of related to shear strain u_6 physical properties of ferroelectrics and anti-ferroelectrics of the KH_2PO_4 family // phys. stat. sol. (b). – 2004. – Vol.241, №6. – P.1350–1368.
- [9] Волков А.А., Козлов Г.В., Лебедев С.П., Величко И.А. Диэлектрические спектры смешанных кристаллов КДР-ДКДР в субмиллиметровом диапазоне волн // Физ. твердого тела, 1979. – Т.21, №11. – С. 3304–3309.
- [10] Kaminov I.P. Microwave dielectric properties of $NH_4H_2PO_4$, KH_2AsO_4 and partially deuterated KH_2PO_4 // Phys. Rev. – 1965, v. 138, №5A. – p. 1539–1543.
- [11] Hill R.M., Ichiki S.K. High-frequency behaviour of hydrogen-bonded ferroelectrics: triglycine sulphate and KD_2PO_4 // Phys. Rev. – 1963. – V.132, №4. – P. 1603–1608.
- [12] Переверзева Л.П., Поплавко Ю.М., Рез И.С., Кузнецова Л.И. - Высокочастотная динамика сегнетоэлектриков порядок-беспорядок (на примере кристалла KD_2PO_4) // Кристаллография. – 1976. – Т.21, №5. – С. 981–984.
- [13] Levitskii R.R., Stasyuk I.V., Korinevsky N.A. Dynamics of ferroactive crystals of orthophosphate type // Ferroelectrics. – 1978. – V. 21. – P. 481–483.
- [14] Кориневский Н.А., Левицкий Р.Р. Динамическая теория ортофосфатов в кластерном приближении // Теорет. и мат. физика. – 1980. – Т. 42, №3. – С. 416–429.
- [15] Blinc R., Schmidt V.H. Soft modes and proton tunneling in $PbHPO_4$, squaric acid and KH_2PO_4 type ferroelectrics // Ferroelectrics Letters. – 1984. – V. 1. – P. 119–129.
- [16] Волкова Е.Н. Физические свойства сегнетоэлектрических твердых растворов $K(D_xH_{1-x})_2PO_4$ // Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. – М., 1991г, с.152.
- [17] Крамаренко В.А., Волкова Е.Н., Цибилова М.Д. Температуры фазовых переходов в кристаллах $K(D_xH_{1-x})_2PO_4$ и $Rb(D_xH_{1-x})_2PO_4$ в связи с их реальной структурой // В сб.: XI Всесоюзная конф. по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докл. – К.: Изд.ИФ АН УССР, 1986. – Т.2. – С.28.

- [18] Волкова Е.Н., Крамаренко В.А., Цибилова М.Д. О температурном интервале стабильности кристаллов $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ // Письма в Журн. техн. физ. – 1988. – Т.14, №5. – С. 408–412.
- [19] Samara G.A. The effects of deuteration on the static ferroelectric properties of KH_2PO_4 (KDP) // *Ferroelectrics*. – 1973. – v.5. – P. 25–37.
- [20] Wiseman G.G. Electrocaloric effect on potassium dihydrogen phosphate // *Iee Transactions on Electron Devices*. – 1969. – V. ED-16, №6. – P. 588–593.
- [21] Bastie P., Bornarel J., Lajzerowicz J., Vallade M., Schneider J.R. γ -ray diffractometry: A new technique of measuring the spontaneous shear deformation in ferroelastics: Application to KH_2PO_4 . Comparison with recent measurements of the birefringence // *Phys.Rev.B*. – 1975. – V.12, №11. – P.5112–5115.
- [22] Kobayashi J., Uesu Y., Mizutani I., Enomoto Y. X-ray study on thermal expansion of ferroelectric KH_2PO_4 . // *Phys. stat. sol. (a)*, 1970, vol. 3, p. 63–69.
- [23] Струков Б.А., Баддур А., Зиненко В.Н., Мищенко А.В., Копчик В. Изотопический эффект в кристаллах RbH_2PO_4 // *Физ. твердого тела*. – 1973. – Т.15, №6. – С. 1388–1394.
- [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] Reese W., May L.P. Studies of phase transition in order-disorder ferroelectrics. II. Calorimetric investigations of KD_2PO_4 // *Phys.Rev.* – 1968. – V. 167, №2. – P. 504–510.
- [26] Hill R.M., Ichiki S.K. Paraelectric response of KD_2PO_4 // *Phys. Rev.* – 1963. – V. 130, №1. – P. 150–151.
- [27] Chabin M., Gilletta P. Polarization and dielectric constant of KDP-type crystals // *Ferroelectrics*. – 1977. – V.15, №3-4. – P. H9-154.
- [28] Мэзон У. Пьезоэлектрические кристаллы и их применение в ультразвуке. – М.: ИЛ, 1952. – 447 с.
- [29] Bantle W., Cafilish C. // *Helv. Phys. Acta*, 1943, vol. 16, p. 235.
- [30] Von Arx A., Bantle W. // *Helv. Phys. Acta*, 1943, vol. 16, p. 211.
- [31] 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.
- [32] Garland C.W., Novotny D.B. Ultrasonic velocity and attenuation in KH_2PO_4 // *Phys.Rev.* – 1969. – V.177, №2. – P. 971–975.
- [33] Brody E.M., Cummins H.Z. // *Phys. Rev. Lett.*, 1968, vol. 21, p. 1263.
- [34] 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.
- [35] Волкова Е.Н., Бережной Б.М., Израиленко А.Н., Мищенко А.В., Рашкович Л.Н. Электрооптические и оптические свойства частично дейтерированных кристаллов дигидрофосфата рубидия // *Изв. АН СССР, сер.физ.* – 1971. – Т.35, №9. – С.1858–1861.
- [36] Gilletta P., Chabin M. Longitudinal and transverse dielectric properties of KDP type crystals // *Phys. Stat. Sol. b*. – 1980. – V. 100. – P. K77–K82.
- [37] Fairall C.W., Reese W. Thermodynamic properties of KH_2AsO_4 and KD_2AsO_4 // *Phys.Rev.B*. – 1972. – V.6, №1. – P. 193–199.
- [38] Adhav.R.S. // *J.Appl.Phys.*, 1968, v.39, p.4095.
- [39] Kozlov G.V., Lebedev S.P., Prokhorov A.M., Volkov A.A. In vestigation of ferroelectric excitations in hydrogen-bond crystals using the method of submillimeter spectroscopy // *J.Phys.Soc.Japan*. – 1980. – V.49, Suppl. – P. 188–190.
- [40] Амин М., Струков Б.А. Теплоемкость монокристаллического RbH_2PO_4 // *Физ.твердого тела*. – 1968. – Т.10, №10. – С.3158 – 3160.
- [41] Иона Ф., Ширанэ Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. – М.: Мир, 1965. – 555 с.
- [42] Breziria B., Fouskova A., Smutny P. Regular behaviour of solid solutions of $\text{KH}_{2(1-n)}\text{D}_{2n}\text{PO}_4$ single crystals // *Phys.Stat. Sol. a*. – 1972. – V.11, №2. – P. K149–K152.
- [43] Deguchi K., Nakamura E., Okaue E., Aramaki N. Effect of deuteration on the dielectric properties of ferroelectric CsH_2PO_4 . II. Dynamic dielectric properties // *J.Phys.Soc.Japan*. – 1982. – V. 51, №11. – P. 3575–3582.
- [44] 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.
- [45] Mayer R.J., Bjorkstam J.L. Dielectric properties of KD_2PO_4 // *J. Phys. Chem. Solids*. – 1962. – V.23. – P. 619–620.
- [46] 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.
- [47] Blinc R., Burgar M., Levstik A. On the order of the phase transition in KDA type ferroelectric crystals // *Sol. Stat Commun*. – 1973. – Vol. 12, №6. – P. 573–576.
- [48] Кенциг В. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. – М.: ИЛ, 1960. – 234 с.
- [49] 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.
- [50] Левицький Р.Р., Лісний Б.М. Термодинаміка та діелектричні властивості сегнетоелектриків з водневими зв'язками типу KH_2PO_4 в кластерному наближенні // *Журн. фіз. досл.* – 2002. – Т. 6, №1. – С. 91–108.
- [51] Deguchi K., Nakamura E. Deviation from the Curie-Weias law in KH_2PO_4 // *J.Phys.Soc.Japan*. – 1980. – V.49, №5. – P. 1887–1891.
- [52] Левицький Р.Р., Зачек І.Р., Вдович А.С. Поздовжні діелектричні, п'єзоелектричні, пружні, динамічні та теплові властивості сегнетоелектриків типу KH_2PO_4 // *Препринт ІСМР-06-08U*. – Львів, 2006, 117 с.

LONGITUDINAL DIELECTRIC, PIEZOELECTRIC, ELASTIC, DYNAMIC AND THERMAL PROPERTIES OF KH_2PO_4 TYPE FERROELECTRICS

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

^a*Institute for Condensed Matter Physics of National Academy of Sciences of Ukraine,
1 Svientsitskii St., UA-290011 Lviv, Ukraine.*

^b*National University "Lvivska Politekhnik", 12 Bandera St, UA-79013 Lviv, Ukraine*

Calculations of static dielectric permittivity, piezoelectric modules, elastic constant and molar heat capacity for KH_2PO_4 type crystals are performed within the four particle cluster approximation for the proton ordering model with taking into account a coupling with the shear strain ε_6 . Comparison of calculated temperature characteristics of the crystals with experimental data are performed.

Keywords: cluster approximation, dielectric, elastic, piezoelectric characteristics

PACS: 77.80.Цe, 77.84.Цs

UDK: 538.951, 538.953, 538.956, 537.2, 537.9