

ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-03-11U

Р.Р.Левицький, Б.М.Лісний

ТЕОРІЯ П'ЄЗОЕЛЕКТРИЧНИХ, ПРУЖНИХ ТА
ДІЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КРИСТАЛІВ СІМ'Ї
KDP, ПОВ'ЯЗАНИХ З ДЕФОРМАЦІЄЮ u_6 . ФАЗОВИЙ
ПЕРЕХІД ТА П'ЄЗОЕФЕКТ В КРИСТАЛІ KN_2PO_4

ЛЬВІВ

УДК: 536, 538.95

PACS: 77.84.Fa, 77.65.Bn, 77.80.Bh, 77.22.Ch

Теорія п'єзоелектричних, пружних та діелектричних властивостей кристалів сім'ї KDP, пов'язаних з деформацією u_6 . Фазовий перехід та п'єзоэффект в кристалі KN_2PO_4

Р.Р.Левицький, Б.М.Лісний

Анотація. Запропоновано розширення протонної моделі з тунелюванням для дослідження діелектричних, п'єзоелектричних та пружних властивостей кристалів сім'ї KDP, пов'язаних із зсувною деформацією u_6 . В наближенні чотиричастинкового кластера за короткосяжними та молекулярного поля за далекосяжними взаємодіями проведено дослідження фазового переходу та п'єзоэффекту в сегнетоелектрику KN_2PO_4 . В параелектричній фазі розраховано діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики антисегнетоелектрика $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Належним вибором значень параметрів теорії досягнуто доброго узгодження теоретичних та експериментальних результатів для цих кристалів.

Theory of related to the shear strain u_6 piezoelectric, elastic and dielectric properties of the KDP family crystals. Phase transition and piezoelectric effect in the KN_2PO_4 crystal

R.R.Levitskii, B.M.Lisnii

Abstract. We propose an extension of the proton tunneling model in order to study dielectric, piezoelectric, and elastic properties of the KDP family crystals related to the shear strain u_6 . In the four-particle cluster approximation for the short-range interactions and the mean field approximation for the long-range interaction we explore the phase transition and piezoelectric effect in the KN_2PO_4 ferroelectrics. In the paraelectric phase the dielectric, piezoelectric, and elastic characteristics of the $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ antiferroelectrics are calculated. At the proper choice of the theory parameters a good agreement between theoretical and experimental results is obtained.

**Подається в Journal of Physical Studies
Submitted to Journal of Physical Studies**

© Інститут фізики конденсованих систем 2003
Institute for Condensed Matter Physics 2003

1. Вступ

Відомо, що сегнетоелектрики типу KN_2PO_4 (KDP) та антисегнетоелектрики типу $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP) у високотемпературній, параелектричній фазі мають тетрагональну кристалічну структуру ($\bar{1}42d$) з нецентросиметричною точковою групою D_{2d} . Тому вони володіють п'єзоелектричними властивостями. На даний час теоретичне дослідження цього фізичного явища на мікроскопічному рівні в цих кристалах не є ще остаточно завершеним. Зокрема, воно перебуває на стадії різних удосконалень моделі протонного впорядкування. Актуальність теоретичних досліджень в цьому напрямі зумовлена активністю п'єзоелектричної взаємодії при дії на дані кристали зовнішніх електричних полів та механічних напруг певної симетрії. Тому необхідне послідовне вивчення лінійних, діелектричного та п'єзоелектричного, відгуків цих кристалів.

В роботі вивчаються фізичні властивості кристалів сім'ї KDP (сегнетоелектриків типу KDP та антисегнетоелектриків типу ADP), підданих деформації зсуву $u_6 = u_{ab}$ у тетрагональній системі координат. Це цікаво ще й тим, що при сегнетоелектричному фазовому переході в кристалах з сім'ї KDP виникає спонтанна деформація u_6 , яка призводить до зміни їхньої симетрії. Передумовою створення єдиної мікроскопічної теорії, яка враховує п'єзоелектричну взаємодію, для всіх кристалів сім'ї KDP служить структурна ізоморфність у параелектричній фазі її сегнетоелектриків і антисегнетоелектриків між собою.

Статистичне вивчення фазового переходу та п'єзоэффекту в сегнетоелектриках типу KN_2PO_4 започатковано в роботі [1]. В цій праці модифіковано теорію Слетера [2] шляхом розщеплення найнижчого сегнетоелектричного рівня, яке зумовлене деформацією u_6 , та досягнуто певного успіху при узгодженні теорії з експериментом. Сам механізм виникнення спонтанної деформації u_6 в сегнетоелектриках типу KN_2PO_4 та вплив на неї взаємодії протонів з акустичними коливаннями ґратки досліджувався в роботі [3].

Фундаментальні результати для деформованих кристалів типу KD_2PO_4 , а саме, появу лінійного за деформацією молекулярного поля та розщеплення конфігураційних енергій, отримано в роботах [4,5]. Зокрема, у них вперше модифіковано гамільтоніан протонної моделі на випадок деформації u_6 , який враховує розщеплення енергії "бічних" конфігурацій та містить деформаційне молекулярне поле. Останнє лише частково відображає розщеплення енергій "верхніх/нижніх" та однократно іонізованих конфігурацій.

Отже, деформація зсуву u_6 в моделі протонного впорядкування призводить до появи деформаційного молекулярного поля [4,5] та розщеплення конфігураційних енергій [1,4]. Базуючись на цих фактах, в роботах [6,7], при врахуванні усіх можливих розщеплень конфігураційних енергій ("верхніх/нижніх", "бічних" та однократно іонізованих), зумовлених деформацією u_6 , досліджено фазовий перехід та п'єзоэффект, вплив напруги σ_6 [6] та поля вздовж c -осі [7] на фізичні властивості кристалів KD_2PO_4 і KN_2PO_4 без тунелювання. Отримано задовільне узгодження теорії з експериментальними даними.

Однак, виявляється, є щонайменше три суттєві моменти при введенні деформації u_6 в протонну модель, які раніше не було висвітлено. По-перше, на основі загальних міркувань можна чітко вказати знаки параметрів, що керують знаками розщеплень енергій конфігурацій з дипольним моментом вздовж c -осі. По-друге, як показує аналіз лінійної по деформації u_6 псевдоспінової частини гамільтоніана протонної моделі, в роботах [6,7] має місце переповнення підгоночними параметрами деформаційного походження (є вільний параметер). Це вносить неоднозначність у відповідність між сукупністю значень цих параметрів та фізичними характеристиками: безліч наборів параметрів дають один результат для окремих фізичних характеристик. По-третє, в рамках єдиного підходу можна охопити разом з сегнетоелектричними кристалами також антисегнетоелектричні кристали. Детальніше про це мова піде далі.

Отже, наша робота присвячена розширенню протонної моделі з тунелюванням для дослідження фізичних властивостей при деформації u_6 сегнетоелектриків типу KDP і антисегнетоелектриків типу ADP. Основна увага приділяється дослідженню сегнетоелектричного фазового переходу та п'єзоэффекту в кристалі KN_2PO_4 . Ми покажемо, що в параелектричній фазі, де має місце структурна ізоморфність антисегнетоелектриків типу ADP та сегнетоелектриків типу KDP, усі теоретичні результати для них є спільними. Даний факт використовується для того, щоб в цій фазі отримати числові теоретичні результати для фізичних характеристик кристала $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Результати запропонованої теорії порівнюються з відповідними експериментальними даними.

2. Гамільтоніан протонної моделі кристалів сім'ї KN_2PO_4 при деформації u_6

Розглядаємо сегнетоелектричний кристал типу KN_2PO_4 чи антисегнетоелектричний кристал типу $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ в системі координат (x, y, z) , яку також позначатимемо індексно $(1, 2, 3)$, що співпадає з тетрагональною ($I42d$) кристалографічною системою координат (a, b, c) . До кристала прикладено механічну напругу зсуву $\sigma_6 = \sigma_{xy}$ та електричне поле вздовж осі c — $\mathbf{E} = (0, 0, E_3)$. Вони незалежно індукують внески в поляризацію $\mathbf{P} = (0, 0, P_3)$ та деформацію u_6 кристала. Зауважимо, що деформація u_6 чинить однаковий вплив на обидві підґратки антисегнетоелектрика типу ADP. Нехай напруга та поле такі малі по величині, що квадратичні по деформації та полі внески в енергію протонної підсистеми несуттєві.

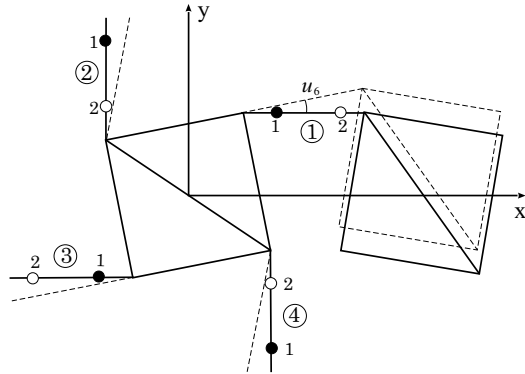


Рис. 1. Примітивна комірка кристала сім'ї KDP. Цифри в кружечках нумерують водневі зв'язки, а необведені цифри нумерують можливі положення "o" протона "•" на зв'язку. Штрихованими лініями схематично показано її zdeформований вигляд при зсувній деформації u_6 .

Повний модельний гамільтоніан сегнетоелектриків типу KN_2PO_4 та антисегнетоелектриків типу $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ складається із "затравочної" та псевдоспінової частин. "Затравочна" частина відповідає ґратці важких іонів і явно не залежить від конфігурації протонної підсистеми. Псевдоспінова частина враховує короткосяжні та далекосяжні взаємодії протонів поблизу тетраєдрів PO_4 , що тунелюють на водне-

вих зв'язках, а також ефективну взаємодію з полем E_3 .

$$\hat{H} = N_{p.c} U_{seed} + \hat{H}_{MF} + \hat{H}_{short} - 2\Omega \sum_{\mathbf{n}, f} \hat{S}_f^x(\mathbf{n}) - \sum_{\mathbf{n}, f} \mu_3 E_3 \hat{S}_f^z(\mathbf{n}). \quad (2.1)$$

$N_{p.c}$ — загальна кількість примітивних комірок. Примітивну комірку складають два сусідні тетраедри PO_4 з чотирма водневими зв'язками, які підходять до одного з них (рис. 1). 2Ω — енергія тунелювання протонів на водневих зв'язках. Вона взята незалежною від деформації зсуву u_6 , при якій водневі зв'язки повертаються без суттєвої зміни своїх геометричних розмірів. Крім того, з симетрійних міркувань можна показати, що її залежність від деформації u_6 може бути тільки парною. μ_3 — ефективний дипольний момент примітивної комірки вздовж осі z в розрахунку на водневий зв'язок. $\hat{S}_f^\alpha(\mathbf{n})$ — α -компонента оператора псевдоспіна $\hat{S}_f(\mathbf{n})$, $\alpha = x, z$, $f = \overline{1, 4}$, який описує стан протона на f -му водневому зв'язку в \mathbf{n} -ій примітивній комірці. Власні значення оператора $\hat{S}_f^z(\mathbf{n}) = \mp \frac{1}{2}$ відповідають двом можливим рівноважним положенням протона на зв'язку — положення "1" і "2" на рис. 1.

U_{seed} — "затравочна" енергія примітивної комірки кристала, виражена через електричне поле E_3 і деформацію u_6 [1, 3–7]. Вона включає в себе пружну, п'єзоелектричну і електричну частини

$$U_{seed} = v \left(c_{66}^{E0}(T) \frac{u_6^2}{2} - e_{36}^0 E_3 u_6 - \varepsilon_0 \chi_{33}^0 \frac{E_3^2}{2} \right). \quad (2.2)$$

$c_{66}^{E0}(T)$, e_{36}^0 і χ_{33}^0 — так звані "затравочні" пружна стала, коефіцієнт п'єзоелектричної напруги та діелектрична сприйнятливості, відповідно; T — абсолютна температура, v — об'єм примітивної комірки, ε_0 — електрична постійна. "Затравочні" фізичні характеристики визначають температурну поведінку сумарних характеристик у далекій від точки фазового переходу T_c високотемпературній області. Тому, на основі аналізу результатів робіт [1, 8], "затравочну" пружну сталу $c_{66}^{E0}(T)$ беремо лінійно спадною від температури у параелектричній фазі з коефіцієнтом $\mathcal{K}_{66}^{para} \geq 0$:

$$c_{66}^{E0}(T) = c_{66}^{E0} - \mathcal{K}_{66}^{para} (T - T_c) \theta(T - T_c),$$

$\theta(T - T_c)$ — тета-функція. Про коефіцієнт \mathcal{K}_{66}^{para} можна сказати, що він феноменологічно враховує високотемпературний ангармонізм ґратки. Константу c_{66}^{E0} зручно тлумачити як значення "затравочної" пружної сталої в точці фазового переходу.

\hat{H}_{MF} — гамільтоніан середнього поля за далекосяжними диполь-дипольними і непрямими (через коливання ґратки [9, 10]) міжпротонними взаємодіями та лінійного за деформацією u_6 середнього поля [4, 5], індукованого п'єзоелектричною взаємодією:

$$\hat{H}_{MF} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}_1, f_1} \sum_{\mathbf{n}_2, f_2} J_{f_1 f_2}(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2) \langle \hat{S}_{f_1}^z(\mathbf{n}_1) \rangle \langle \hat{S}_{f_2}^z(\mathbf{n}_2) \rangle - \sum_{\mathbf{n}_1, f_1} \left[\sum_{\mathbf{n}_2, f_2} J_{f_1 f_2}(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2) \langle \hat{S}_{f_2}^z(\mathbf{n}_2) \rangle + 2\psi_6 u_6 \right] \hat{S}_{f_1}^z(\mathbf{n}_1). \quad (2.3)$$

\hat{H}_{short} — лінійний по деформації гамільтоніан короткосяжних взаємодій між протонами біля тетраедрів PO_4 :

$$\hat{H}_{short} = 2 \sum_{\mathbf{n}} \hat{H}_{tetra}(\mathbf{n}). \quad (2.4)$$

Гамільтоніан конфігураційних взаємодій протонів біля тетраедра $\hat{H}_{tetra}(\mathbf{n})$ отримано з врахуванням обумовлених симетрією деформації u_6 , можливих лінійних розщеплень конфігураційних енергій протонів біля тетраедра PO_4 — $\bar{\varepsilon}_s, \bar{\varepsilon}_a, \bar{\varepsilon}_1, \bar{\varepsilon}_0$ (див. табл. 1). Фактично, їхня поява є наслідком втрати симетрії дзеркального повороту навколо осі z при деформації u_6 . Цей поворот змінює знак поляризації \mathcal{P}_3 та деформації u_6 , які перетворюються по одному незвідному представленню. Гамільтоніан $\hat{H}_{tetra}(\mathbf{n})$ рівний повній конфігураційній енергії протонів біля тетраедра

$$\sum_{s_1 s_2 s_3 s_4} \hat{N}_{s_1 s_2 s_3 s_4}(\mathbf{n}) \Lambda(s_1 s_2 s_3 s_4)$$

мінус енергія протонів в деформаційному молекулярному полі

$$-\frac{\delta_{s6} + 2\delta_{16}}{4} u_6 \sum_{f=1}^4 \hat{S}_f^z(\mathbf{n}),$$

яку ми враховуємо в \hat{H}_{MF} : $\psi_6 = \psi_{06} + (2\delta_{16} + \delta_{s6})/4$. ψ_{06} має зміст параметра деформаційного молекулярного поля, який фігурує в роботах [4–7]. $\hat{N}_{s_1 s_2 s_3 s_4}(\mathbf{n}) = \prod_{f=1}^4 (\frac{1}{2} + s_f \hat{S}_f^z(\mathbf{n}))$ — оператор чотиричастинкової конфігурації " $s_1 s_2 s_3 s_4$ " [9, 11], в якому s_f означає знак власного значення оператора $\hat{S}_f^z(\mathbf{n})$ у конкретній конфігурації: $s_f = "+", "-"$.

$\hat{H}_{tetra}(\mathbf{n})$ є однаковим для обох тетраедрів примітивної комірки і має такий вигляд:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{tetra}(\mathbf{n}) = & U [\hat{S}_1^z(\mathbf{n}) \hat{S}_3^z(\mathbf{n}) + \hat{S}_2^z(\mathbf{n}) \hat{S}_4^z(\mathbf{n})] + \\ & + (V - \delta_{a6} u_6) [\hat{S}_1^z(\mathbf{n}) \hat{S}_2^z(\mathbf{n}) + \hat{S}_3^z(\mathbf{n}) \hat{S}_4^z(\mathbf{n})] + \\ & + (V + \delta_{a6} u_6) [\hat{S}_1^z(\mathbf{n}) \hat{S}_4^z(\mathbf{n}) + \hat{S}_2^z(\mathbf{n}) \hat{S}_3^z(\mathbf{n})] + \\ & + 4\delta_{1s6} u_6 [\hat{S}_1^z(\mathbf{n}) \hat{S}_2^z(\mathbf{n}) \hat{S}_3^z(\mathbf{n}) + \hat{S}_1^z(\mathbf{n}) \hat{S}_2^z(\mathbf{n}) \hat{S}_4^z(\mathbf{n}) + \\ & + \hat{S}_1^z(\mathbf{n}) \hat{S}_3^z(\mathbf{n}) \hat{S}_4^z(\mathbf{n}) + \hat{S}_2^z(\mathbf{n}) \hat{S}_3^z(\mathbf{n}) \hat{S}_4^z(\mathbf{n})] + \Phi \prod_{f=1}^4 \hat{S}_f^z(\mathbf{n}). \end{aligned} \quad (2.5)$$

Підкреслимо, що для фізично-послідовного відтворення явища п'єзоэффекту в рамках цих модельних міркувань повинна дотримуватись нерівність $\psi_6 \geq |\delta_{1s6}|$. Решта параметри δ_{a6} та $\delta_{1s6} = (2\delta_{16} - \delta_{s6})/4$ можуть приймати довільні скінченні значення. При $\delta_{1s6} = 0$ гамільтоніан \hat{H}_{short} збігається з відповідним гамільтоніаном роботи [4].

Зрозуміло, що фізичні характеристики системи, яка описується гамільтоніаном \hat{H} (2.1), однозначно залежать від сукупності значень трьох незалежних параметрів деформаційного походження ψ_6, δ_{a6} та δ_{1s6} при фіксації решти параметрів теорії. Коли, в такому випадку, аналогічно до робіт [6, 7] систему описувати сукупністю параметрів $\psi_{06}, \delta_{a6}, \delta_{s6}$ та δ_{16} , то матиме місце переповнення параметрами. Це буде внаслідок того, що в гамільтоніан ці чотири параметри входять у вигляді трьох не залежних між собою лінійних комбінацій. Тому, в цьому розумінні, самі параметри $\psi_{06}, \delta_{a6}, \delta_{s6}$ та δ_{16} є між собою залежні. Очевидний наслідок такої залежності — це неоднозначна відповідність між набором параметрів $\psi_{06}, \delta_{a6}, \delta_{s6}$ та δ_{16} і фізичними характеристиками: безліч наборів параметрів, при певній закономірності їх визначення, даватимуть один і той самий результат для окремих фізичних характеристик. Таким чином, визначальний фізичний зміст несуть не самі параметри $\psi_{06}, \delta_{a6}, \delta_{s6}$ та δ_{16} , а їхні лінійні комбінації $\psi_6, \delta_{a6}, \delta_{1s6}$.

Енергії кореляцій протонів U, V, Φ зв'язані зі сегнетоелектричними енергіями ε, w, w_1 розширеної моделі Слетера–Такаґі [2, 9, 11]

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

які вводяться на основі конфігураційних енергій:

$$\varepsilon = \bar{\varepsilon}_a - \bar{\varepsilon}_s, \quad w = \bar{\varepsilon}_1 - \bar{\varepsilon}_s, \quad w_1 = \bar{\varepsilon}_0 - \bar{\varepsilon}_s.$$

Для опису антисегнетоелектричного впорядкування типу ADP в протонній моделі вводяться, відповідно, інші енергії [11]:

$$\tilde{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}_s - \bar{\varepsilon}_a, \quad \tilde{w} = \bar{\varepsilon}_1 - \bar{\varepsilon}_a, \quad \tilde{w}_1 = \bar{\varepsilon}_0 - \bar{\varepsilon}_a.$$

Табл. 1. Розщеплення конфігураційних енергій протонів біля тетраедра PO₄ кристала сім'ї KDP, зумовлене зсувною деформацією u_6 . Коефіцієнти δ_{s6} , δ_{16} вибрано з такою умовою: $\delta_{s6}, \delta_{16} \geq 0$.

Хвильова функція конфігурації	Конфігурація "s ₁ s ₂ s ₃ s ₄ "	Енергія конфігурації $\Lambda(s_1s_2s_3s_4)$
φ_1	"++++"	$\bar{\varepsilon}_s - \delta_{s6}u_6$
φ_{16}	"----"	$\bar{\varepsilon}_s + \delta_{s6}u_6$
φ_7	"+- - +"	$\bar{\varepsilon}_a + \delta_{a6}u_6$
φ_{10}	"- + + -"	
φ_4	"- - + +"	$\bar{\varepsilon}_a - \delta_{a6}u_6$
φ_{13}	"+ + - -"	
φ_2	"- + + +"	$\bar{\varepsilon}_1 - \delta_{16}u_6$
φ_3	"+ - + +"	
φ_5	"+ + - +"	
φ_9	"+ + + -"	
φ_8	"- - - +"	$\bar{\varepsilon}_1 + \delta_{16}u_6$
φ_{12}	"- - + -"	
φ_{14}	"- + - -"	
φ_{15}	"+ - - -"	
φ_6	"- + - +"	$\bar{\varepsilon}_0$
φ_{11}	"+ - + -"	

Легко побачити зв'язок між сегнетоелектричними і антисегнетоелектричними енергіями:

$$\varepsilon = -\tilde{\varepsilon}, \quad w = \tilde{w} - \tilde{\varepsilon}, \quad w_1 = \tilde{w}_1 - \tilde{\varepsilon}, \quad (2.6)$$

за допомогою якого можна отримати вигляд енергій U , V , Φ для антисегнетоелектричного підходу. Більше того, цей зв'язок дає можливість використовувати для сегнетоелектричних та антисегнетоелектричних кристалів сім'ї KDP в фазі їх структурної ізоморфності

теоретичні результати одночасно сегнетоелектричного і антисегнетоелектричного підходів. Далі теоретичний розгляд проводиться в рамках сегнетоелектричного підходу.

3. Наближення чотиричастинкового кластера для електричного термодинамічного потенціала

Сильні короткосяжні кореляції в кристалах сім'ї KDP разом з специфікою кристалічної структури, роблять природним використання для розрахунків електричного термодинамічного потенціала (електричної функції Гібса) наближення чотиричастинкового кластера за короткосяжними взаємодіями [9, 11]. При цьому далекосяжні взаємодії враховуються в наближенні молекулярного поля. У цих наближеннях електричний термодинамічний потенціал сегнетоелектричного кристала типу KN₂PO₄ в розрахунку на примітивну комірку має наступний вигляд

$$g_{2E}(T, u_6, E_3, \Delta, \eta, P) = U_{seed} + \frac{\nu_3}{2} P^2 - \frac{2}{\beta} \ln Z_4 + \frac{1}{\beta} \sum_{f=1}^4 \ln Z_{1f}, \quad (3.1)$$

де $\beta = (k_B T)^{-1}$, k_B – постійна Больцмана, $\nu_3 = J_{11}(0) + 2J_{12}(0) + J_{13}(0)$ – власне значення фур'є-образу матриці далекосяжних взаємодій

$$J_{f_1 f_2}(0) = \sum_{\mathbf{n}_1 - \mathbf{n}_2} J_{f_1 f_2}(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2),$$

$Z_4 = \text{Sp}[e^{-\beta \hat{H}_4}]$ і $Z_{1f} = \text{Sp}[e^{-\beta \hat{H}_{1f}}]$ – чотиричастинкова і одночастинкова статистичні суми. Чотиричастинковий \hat{H}_4 та одночастинковий \hat{H}_{1f} гамільтоніани протонів даються виразами:

$$\hat{H}_4 = \hat{H}_{tetra} + 2\Gamma \sum_{f=1}^4 \hat{S}_f^x + C \sum_{f=1}^4 \hat{S}_f^z, \quad (3.2)$$

$$\hat{H}_{1f} = 2(2\Gamma + \Omega) \hat{S}_f^x + 2\left(C + \frac{\nu_3}{4} P + \psi_6 u_6 + \frac{1}{2} \mu_3 E_3\right) S_f^z.$$

Тут \hat{H}_{tetra} означає гамільтоніан (2.5) без залежності від \mathbf{n} . Запроваджені для зручності, варіаційні поля C і Γ містять кластерні параметри Δ і η

$$C = \Delta - \frac{\nu_3}{2} P - 2\psi_6 u_6 - \mu_3 E_3, \quad \Gamma = -\Omega + \frac{\eta}{4}.$$

Зазначимо, що при отриманні електричного термодинамічного потенціала (3.1) було взято до уваги співвідношення

$$\begin{aligned}\langle \hat{S}_1^x(\mathbf{n}) \rangle &= \langle \hat{S}_2^x(\mathbf{n}) \rangle = \langle \hat{S}_3^x(\mathbf{n}) \rangle = \langle \hat{S}_4^x(\mathbf{n}) \rangle \equiv \frac{1}{2}X, \\ \langle \hat{S}_1^z(\mathbf{n}) \rangle &= \langle \hat{S}_2^z(\mathbf{n}) \rangle = \langle \hat{S}_3^z(\mathbf{n}) \rangle = \langle \hat{S}_4^z(\mathbf{n}) \rangle \equiv \frac{1}{2}P,\end{aligned}\quad (3.3)$$

які реалізуються в однорідному сегнетоелектричному випадку.

Кластерні параметри Δ і η (варіаційні поля C і Γ) та параметр протонного впорядкування P визначаються з умови мінімуму [9, 11] потенціала $g_{2E}(T, u_6, E_3, \Delta, \eta, P)$:

$$\frac{\partial g_{2E}}{\partial \Delta} = \frac{\partial g_{2E}}{\partial P} = \frac{\partial g_{2E}}{\partial C} = 0, \quad \frac{\partial g_{2E}}{\partial \eta} = \frac{\partial g_{2E}}{\partial \Gamma} = 0, \quad (3.4)$$

яку для кластерного наближення можна записати у вигляді рівнянь самоузгодження [9, 11–13].

Для подальших розрахунків необхідно знайти власні значення кластерних гамільтоніанів. Знайшовши власні значення одночастинкового гамільтоніана \hat{H}_{1f} (наприклад, шляхом перетворення повороту для псевдоспінових операторів), легко отримуємо одночастинкову статистичну суму

$$Z_{1f} = 2 \cosh \left\{ \beta \sqrt{\left(C + \frac{\nu_3}{4}P + \psi_6 u_6 + \frac{1}{2}\mu_3 E_3 \right)^2 + (2\Gamma + \Omega)^2} \right\}. \quad (3.5)$$

Власні значення чотиричастинкового гамільтоніана знаходимо використовуючи спершу той факт, що група його симетрії ізоморфна точковій групі D_2 . За початковий базис вибираємо ортонормовану сукупність із 16-ти хвильових функцій φ_i табл. 1, які є добутками псевдоспінових одночастинкових хвильових функцій. Далі робимо відповідне симетрії D_2 унітарне перетворення початкової матриці, попередньо знехтувавши незначущою її константою $(-\frac{1}{2}w - \frac{1}{4}\varepsilon + \frac{1}{8}w_1)\delta_{ij}$, δ_{ij} — δ -символи Кронекера. Отримуємо матрицю гамільтоніана \hat{H}_4 у квазидіагональному вигляді:

$$\hat{H}_4 = B_1 \oplus B_2(\varepsilon_+) \oplus B_2(\varepsilon_-) \oplus B_2(w_1), \quad (3.6)$$

$$B_1 = \begin{pmatrix} C_s & 0 & 0 & 0 & 2\Gamma & 0 & 0 \\ 0 & -C_s & 0 & 0 & 0 & 2\Gamma & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_+ & 0 & \sqrt{2}\Gamma & \sqrt{2}\Gamma & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon_- & \sqrt{2}\Gamma & \sqrt{2}\Gamma & 0 \\ 2\Gamma & 0 & \sqrt{2}\Gamma & \sqrt{2}\Gamma & w + C_o & 0 & \sqrt{2}\Gamma \\ 0 & 2\Gamma & \sqrt{2}\Gamma & \sqrt{2}\Gamma & 0 & w - C_o & \sqrt{2}\Gamma \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2}\Gamma & \sqrt{2}\Gamma & w_1 \end{pmatrix},$$

$$B_2(\lambda) = \begin{pmatrix} \lambda & \sqrt{2}\Gamma & \sqrt{2}\Gamma \\ \sqrt{2}\Gamma & w + C_o & 0 \\ \sqrt{2}\Gamma & 0 & w - C_o \end{pmatrix}.$$

Тут запроваджено позначення:

$$\varepsilon_+ = \varepsilon + \delta_{a6}u_6, \quad \varepsilon_- = \varepsilon - \delta_{a6}u_6, \quad C_s = 2C + 2\delta_{1s6}u_6, \quad C_o = C - \delta_{1s6}u_6.$$

З матриці (3.6) отримуємо рівняння на власні значення

$$\begin{aligned}\mathcal{E}^7 + \mathcal{E}^6 \tilde{k}_6 + \mathcal{E}^5 \tilde{k}_5 + \mathcal{E}^4 \tilde{k}_4 + \mathcal{E}^3 \tilde{k}_3 + \mathcal{E}^2 \tilde{k}_2 + \mathcal{E} \tilde{k}_1 + \tilde{k}_0 &= 0, \\ \mathcal{E}^3 + \mathcal{E}^2 K_2(\varepsilon_+) + \mathcal{E} K_1(\varepsilon_+) + K_0(\varepsilon_+) &= 0, \\ \mathcal{E}^3 + \mathcal{E}^2 K_2(\varepsilon_-) + \mathcal{E} K_1(\varepsilon_-) + K_0(\varepsilon_-) &= 0, \\ \mathcal{E}^3 + \mathcal{E}^2 K_2(w_1) + \mathcal{E} K_1(w_1) + K_0(w_1) &= 0,\end{aligned}\quad (3.7)$$

в яких такі коефіцієнти:

$$\begin{aligned}\tilde{k}_0 &= \varepsilon_+ \varepsilon_- (w C_s^2 (w w_1 - 4\Gamma^2) - w_1 (C_o C_s - 4\Gamma^2)^2) - 8\varepsilon w w_1 C_s^2 \Gamma^2, \\ \tilde{k}_1 &= (\varepsilon_+ \varepsilon_- + 2\varepsilon w_1) ((C_o C_s - 4\Gamma^2)^2 - w^2 C_s^2) + 8(\varepsilon w_1 + w w_2) C_s^2 \Gamma^2 + \\ &\quad + 32\varepsilon w_1 \Gamma^4 - 2\varepsilon_+ \varepsilon_- (4\Gamma^2 + C_s^2) (w w_1 - 2\Gamma^2), \\ \tilde{k}_2 &= \varepsilon_+ \varepsilon_- ((12w + 8w_1)\Gamma^2 + (2w + w_1)C_s^2 + w_1(C_o^2 - w^2)) + \\ &\quad + w_2(w^2 C_s^2 - (C_o C_s - 4\Gamma^2)^2 - 32\Gamma^4) + 4\varepsilon w w_1 (C_s^2 + 6\Gamma^2) - \\ &\quad - 4(3w + 2w_2)C_s^2 \Gamma^2, \\ \tilde{k}_3 &= (\varepsilon_+ \varepsilon_- + 2\varepsilon w_1)(w^2 + 2w w_1 - C_o^2 - C_s^2 - 12\Gamma^2) - 4\varepsilon w w_1^2 + \\ &\quad + 48\Gamma^4 - 16w w_2 \Gamma^2 + (C_o C_s - 4\Gamma^2)^2 - C_s^2(2w w_2 + w^2 - 12\Gamma^2), \\ \tilde{k}_4 &= -\varepsilon_+ \varepsilon_- (2w + w_1) + w_2(C_o^2 + C_s^2 - w^2) + (16w_2 + 20w)\Gamma^2 + \\ &\quad + 2w C_s^2 - 4\varepsilon w w_1, \\ \tilde{k}_5 &= \varepsilon_+ \varepsilon_- + w^2 + 2(w w_2 + \varepsilon w_1) - C_o^2 - C_s^2 - 20\Gamma^2, \\ \tilde{k}_6 &= -2w - w_2, \quad w_2 = w_1 + 2\varepsilon, \quad K_0(\lambda) = (C_o^2 - w^2)\lambda + 4w\Gamma^2, \\ K_1(\lambda) &= -C_o^2 + w^2 + 2w\lambda - 4\Gamma^2, \quad K_2(\lambda) = -2w - \lambda.\end{aligned}$$

Чотиричастинкову статистичну суму неявно запишемо так:

$$Z_4(T, u_6, C, \Gamma) = \sum_{i=1}^{16} e^{-\beta \mathcal{E}_i}, \quad \mathcal{E}_i \text{ — корені рівнянь (3.7).}$$

З умови мінімуму (3.4) отримуємо систему двох трансцендентних рівнянь для невідомих P і X

$$\begin{cases} P = -\frac{1}{2\beta Z_4} \frac{\partial Z_4}{\partial C} = \frac{1}{2Z_4} \sum_{i=1}^{16} \exp(-\beta \mathcal{E}_i) \mathcal{E}_{iC}, \\ X = -\frac{1}{4\beta Z_4} \frac{\partial Z_4}{\partial \Gamma} = \frac{1}{4Z_4} \sum_{i=1}^{16} \exp(-\beta \mathcal{E}_i) \mathcal{E}_{i\Gamma}, \end{cases} \quad (3.8)$$

яку записано з такими позначеннями:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{iC} &= -\frac{\mathcal{E}_i^5 \tilde{k}_{5C} + \mathcal{E}_i^4 \tilde{k}_{4C} + \mathcal{E}_i^3 \tilde{k}_{3C} + \mathcal{E}_i^2 \tilde{k}_{2C} + \mathcal{E}_i \tilde{k}_{1C} + \tilde{k}_{0C}}{7\mathcal{E}_i^6 + 6\mathcal{E}_i^5 \tilde{k}_6 + 5\mathcal{E}_i^4 \tilde{k}_5 + 4\mathcal{E}_i^3 \tilde{k}_4 + 3\mathcal{E}_i^2 \tilde{k}_3 + 2\mathcal{E}_i \tilde{k}_2 + \tilde{k}_1}, \\ \tilde{k}_{0C} &= 2\varepsilon_+ \varepsilon_- (2wC_s(ww_1 - 4\Gamma^2) - w_1(C_s + 2C_o)(C_o C_s - 4\Gamma^2)) - \\ &\quad - 32\varepsilon w w_1 C_s \Gamma^2, \\ \tilde{k}_{1C} &= 2(\varepsilon_+ \varepsilon_- + 2\varepsilon w_1)((C_s + 2C_o)(C_o C_s - 4\Gamma^2) + 2C_s(4\Gamma^2 - w^2)) + \\ &\quad + 8wC_s(4w_2\Gamma^2 - \varepsilon_+ \varepsilon_- w_1), \\ \tilde{k}_{2C} &= 2\varepsilon_+ \varepsilon_- (w_1 C_o + 2(2w + w_1)C_s) - 2w_2(C_s + 2C_o)(C_o C_s - 4\Gamma^2) + \\ &\quad + 4C_s(w_2 w^2 + 4\varepsilon w w_1 - (12w + 8w_2)\Gamma^2), \\ \tilde{k}_{3C} &= -2(\varepsilon_+ \varepsilon_- + 2\varepsilon w_1)(C_o + 2C_s) + 2(C_s + 2C_o)(C_o C_s - 4\Gamma^2) - \\ &\quad - 4C_s(w^2 + 2w w_2 - 12\Gamma^2), \\ \tilde{k}_{4C} &= 4(2w + w_2)C_s + 2w_2 C_o, \quad \tilde{k}_{5C} = -2C_o - 4C_s, \quad i = \overline{1, 7}; \\ \mathcal{E}_{iC} &= \frac{2C_o(\mathcal{E}_i - \varepsilon_+)}{3\mathcal{E}_i^2 + 2\mathcal{E}_i K_2(\varepsilon_+) + K_1(\varepsilon_+)}, \quad i = \overline{8, 10}; \\ \mathcal{E}_{iC} &= \frac{2C_o(\mathcal{E}_i - \varepsilon_-)}{3\mathcal{E}_i^2 + 2\mathcal{E}_i K_2(\varepsilon_-) + K_1(\varepsilon_-)}, \quad i = \overline{11, 13}; \\ \mathcal{E}_{iC} &= \frac{2C_o(\mathcal{E}_i - w_1)}{3\mathcal{E}_i^2 + 2\mathcal{E}_i K_2(w_1) + K_1(w_1)}, \quad i = \overline{14, 16}; \\ \mathcal{E}_{i\Gamma} &= -\frac{\mathcal{E}_i^5 \tilde{k}_{5\Gamma} + \mathcal{E}_i^4 \tilde{k}_{4\Gamma} + \mathcal{E}_i^3 \tilde{k}_{3\Gamma} + \mathcal{E}_i^2 \tilde{k}_{2\Gamma} + \mathcal{E}_i \tilde{k}_{1\Gamma} + \tilde{k}_{0\Gamma}}{7\mathcal{E}_i^6 + 6\mathcal{E}_i^5 \tilde{k}_6 + 5\mathcal{E}_i^4 \tilde{k}_5 + 4\mathcal{E}_i^3 \tilde{k}_4 + 3\mathcal{E}_i^2 \tilde{k}_3 + 2\mathcal{E}_i \tilde{k}_2 + \tilde{k}_1}, \\ \tilde{k}_{0\Gamma} &= 16w_1 \varepsilon_+ \varepsilon_- (C_o C_s - 4\Gamma^2)\Gamma - 8w(\varepsilon_+ \varepsilon_- + 2\varepsilon w_1)C_s^2 \Gamma, \\ \tilde{k}_{1\Gamma} &= 8(\varepsilon_+ \varepsilon_- + 2\varepsilon w_1)(C_s^2 - 2C_o C_s + 16\Gamma^2)\Gamma + 16w(w_2 C_s^2 - w_1 \varepsilon_+ \varepsilon_-)\Gamma, \\ \tilde{k}_{2\Gamma} &= 24w(\varepsilon_+ \varepsilon_- + 2\varepsilon w_1)\Gamma - (24w + 16w_2)C_s^2 \Gamma + \\ &\quad + 16(w_1 \varepsilon_+ \varepsilon_- + w_2(C_o C_s - 12\Gamma^2))\Gamma, \\ \tilde{k}_{3\Gamma} &= 24(C_s^2 - \varepsilon_+ \varepsilon_- - 2\varepsilon w_1)\Gamma - 16(2w w_2 + C_o C_s - 16\Gamma^2)\Gamma, \\ \tilde{k}_{4\Gamma} &= (40w + 32w_2)\Gamma, \quad \tilde{k}_{5\Gamma} = -40\Gamma, \quad i = \overline{1, 7}; \\ \mathcal{E}_{i\Gamma} &= \frac{8\Gamma(\mathcal{E}_i - w)}{3\mathcal{E}_i^2 + 2\mathcal{E}_i K_2(\varepsilon_+) + K_1(\varepsilon_+)}, \quad i = \overline{8, 10}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{i\Gamma} &= \frac{8\Gamma(\mathcal{E}_i - w)}{3\mathcal{E}_i^2 + 2\mathcal{E}_i K_2(\varepsilon_-) + K_1(\varepsilon_-)}, \quad i = \overline{11, 13}; \\ \mathcal{E}_{i\Gamma} &= \frac{8\Gamma(\mathcal{E}_i - w)}{3\mathcal{E}_i^2 + 2\mathcal{E}_i K_2(w_1) + K_1(w_1)}, \quad i = \overline{14, 16}. \end{aligned}$$

Поля C і Γ знаходимо розв'язавши рівняння для одночастинкових середніх значень псевдоспінів P та X :

$$\begin{aligned} C &= \frac{P}{2\beta Q} \ln \frac{1-Q}{1+Q} - \frac{1}{4} \nu_3 P - \psi_6 u_6 - \frac{1}{2} \mu_3 E_3, \\ \Gamma &= \frac{X}{4\beta Q} \ln \frac{1-Q}{1+Q} - \frac{\Omega}{2}, \\ Q &= \sqrt{P^2 + X^2}. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Для зручності зробимо в $g_{2E}(T, u_6, E_3, \Delta, \eta, P)$ заміну змінних, задану співвідношеннями $\Delta = \Delta(T, u_6, E_3, P, X)$, $\eta = \eta(T, P, X)$, які легко знаходяться з (3.9). Отримаємо електричний термодинамічний потенціал у новому вигляді:

$$g_{2E}(T, u_6, E_3, P, X) = U_{seed} + \frac{\nu_3}{2} P^2 - \frac{2}{\beta} \ln \frac{Z_4(1-Q^2)}{4}. \quad (3.10)$$

Невідомі величини $P = P(T, u_6, E_3)$ та $X = X(T, u_6, E_3)$, які визначаються з рівнянь (3.8), також задовольняють умову мінімуму $g_{2E}(T, u_6, E_3, P, X)$:

$$\frac{\partial g_{2E}}{\partial P} = 0, \quad \frac{\partial g_{2E}}{\partial X} = 0.$$

З виразу (3.10) легко отримати термодинамічні потенціали в інших термодинамічних змінних. Зокрема, для визначення температури фазового переходу першого роду T_c нам потрібний термодинамічний потенціал (функція Гібса)

$$g_E(T, \sigma_6, E_3, P, X) = g_{2E}(T, u_6, E_3, P, X) - \nu \sigma_6 u_6. \quad (3.11)$$

У параелектричній фазі при відсутності зовнішніх впливів електричний термодинамічний і термодинамічний потенціали мають однаковий вигляд:

$$\bar{g}_{2E}(T, X) = \bar{g}_E(T, X) = -\frac{2}{\beta} \ln \frac{\bar{Z}_4(1-X^2)}{4}. \quad (3.12)$$

Чотиричастинкова статистична сума у цьому випадку $\bar{Z}_4 = \sum_{i=1}^{16} e^{-\beta \mathcal{E}_{pi}}$ визначається через такі власні значення [12, 13]:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{pi}, i = \overline{1, 4}, & \text{ — корені рівняння} \\ \mathcal{E}_p^4 + \mathcal{E}_p^3(-w - w_1 - \varepsilon) + \mathcal{E}_p^2(w w_1 + w \varepsilon + w_1 \varepsilon - 16\Gamma^2) + \\ & + \mathcal{E}_p(\Gamma^2(12w_1 + 8\varepsilon) - \varepsilon w w_1) - 4\varepsilon w_1 \Gamma^2 = 0, \\ \mathcal{E}_{p5} = \mathcal{E}_{p+}(0), \mathcal{E}_{p6} = \mathcal{E}_{p-}(0), \mathcal{E}_{p7} = \mathcal{E}_{p10} = \mathcal{E}_{p+}(\varepsilon), \mathcal{E}_{p8} = \mathcal{E}_{p11} = \mathcal{E}_{p-}(\varepsilon), \\ \mathcal{E}_{p9} = \mathcal{E}_{p12} = \mathcal{E}_{p16} = w, \mathcal{E}_{p13} = \varepsilon, \mathcal{E}_{p14} = \mathcal{E}_{p+}(w_1), \mathcal{E}_{p15} = \mathcal{E}_{p-}(w_1), \\ \mathcal{E}_{p\pm}(\lambda) = \frac{1}{2} \left(w + \lambda \pm \sqrt{(w - \lambda)^2 + 16\Gamma^2} \right). \end{aligned} \quad (3.13)$$

Парафазний варіаційний параметр

$$\Gamma = \frac{1}{4\beta} \ln \frac{1 - X}{1 + X} - \frac{\Omega}{2}$$

визначається на основі рівняння для невідомого X

$$X = \frac{1}{4\bar{Z}_4} \left\{ \sum_{i=1}^4 e^{-\beta \mathcal{E}_{pi}} \mathcal{E}_{pi\Gamma} + \xi(0) + 2\xi(\varepsilon) + \xi(w_1) \right\}, \quad (3.14)$$

в якому

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{pi\Gamma} = \Gamma [32\mathcal{E}_{pi}^2 - (24w_1 + 16\varepsilon)\mathcal{E}_{pi} + 8w_1\varepsilon] [4\mathcal{E}_{pi}^3 - 3(w_1 + w + \varepsilon)\mathcal{E}_{pi}^2 + \\ + 2(w_1 w + w_1 \varepsilon + w \varepsilon - 16\Gamma^2)\mathcal{E}_{pi} + (12w_1 + 8\varepsilon)\Gamma^2 - \varepsilon w w_1]^{-1}, \\ \xi(\lambda) = -\frac{16\Gamma}{\sqrt{(w - \lambda)^2 + 16\Gamma^2}} \sinh \left(\frac{\beta}{2} \sqrt{(w - \lambda)^2 + 16\Gamma^2} \right) e^{-\frac{\beta}{2}(w + \lambda)}. \end{aligned}$$

Отже, ми отримали електричний термодинамічний потенціал сегнетоелектриків типу KDP у неявному вигляді. Далі на його основі буде розраховано цілий ряд фізичних характеристик.

4. Теплові, діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики

Перейдемо до розрахунку теплових, діелектричних, п'єзоелектричних та пружних характеристик сегнетоелектриків типу KDP, який проводиться з рівнянь стану, спираючись на рівняння термодинамічної рівноваги (3.8).

Записуючи теплове, діелектричне та пружне рівняння стану з електричного термодинамічного потенціала (3.10)

$$S_v = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial g_{2E}}{\partial T} \right)_{u_6, E_3}, \quad P_3 = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial g_{2E}}{\partial E_3} \right)_{T, u_6}, \quad \sigma_6 = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial g_{2E}}{\partial u_6} \right)_{T, E_3},$$

отримуємо ентропію на одиницю об'єму речовини

$$\begin{aligned} S_v = \frac{2k_B}{v} \left[\ln \frac{Z_4(1 - Q^2)}{4} - Q \ln \frac{1 - Q}{1 + Q} + \frac{\beta}{Z_4} \sum_{i=1}^{16} e^{-\beta \mathcal{E}_i} \mathcal{E}_i \right] + \\ + \mathcal{K}_{66}^{para} \theta(T - T_c) \frac{u_6^2}{2}, \end{aligned} \quad (4.1)$$

та вирази для рівноважних поляризації P_3 і напруги σ_6 (рівняння для деформації u_6), відповідно:

$$P_3 = \varepsilon_{36}^0 u_6 + \varepsilon_0 \chi_{33}^0 E_3 + 2 \frac{\mu_3}{v} P, \quad (4.2)$$

$$\sigma_6 = C_{66}^{E0}(T) u_6 - \varepsilon_{36}^0 E_3 - \frac{4\psi_6}{v} P - \frac{2}{v\beta Z_4} \frac{\partial Z_4}{\partial u_6}. \quad (4.3)$$

Похідна $\frac{\partial Z_4}{\partial u_6}$ має такий вигляд:

$$\frac{\partial Z_4}{\partial u_6} = -\beta \sum_{i=1}^{16} e^{-\beta \mathcal{E}_i} \mathcal{E}_{iu_6},$$

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{iu_6} = -\frac{\mathcal{E}_i^5 \tilde{k}_{5u_6} + \mathcal{E}_i^4 \tilde{k}_{4u_6} + \mathcal{E}_i^3 \tilde{k}_{3u_6} + \mathcal{E}_i^2 \tilde{k}_{2u_6} + \mathcal{E}_i \tilde{k}_{1u_6} + \tilde{k}_{0u_6}}{7\mathcal{E}_i^6 + 6\mathcal{E}_i^5 \tilde{k}_6 + 5\mathcal{E}_i^4 \tilde{k}_5 + 4\mathcal{E}_i^3 \tilde{k}_4 + 3\mathcal{E}_i^2 \tilde{k}_3 + 2\mathcal{E}_i \tilde{k}_2 + \tilde{k}_1}, \\ \tilde{k}_{0u_6} = 2\varepsilon_+ \varepsilon_- \delta_{1s6} (w_1 (C_s - 2C_o)(C_o C_s - 4\Gamma^2) + 2w C_s (w w_1 - 4\Gamma^2)) - \\ - 32\varepsilon w w_1 \delta_{1s6} C_s \Gamma^2 + 2\delta_{a6}^2 u_6 (w_1 (C_o C_s - 4\Gamma^2)^2 - w (w w_1 - 4\Gamma^2) C_s^2), \\ \tilde{k}_{1u_6} = 2w^2 \delta_{a6}^2 u_6 C_s^2 - 2\delta_{1s6} (\varepsilon_+ \varepsilon_- + 2\varepsilon w_1) (C_s - 2C_o) (C_o C_s - 4\Gamma^2) - \\ - 4\varepsilon_+ \varepsilon_- (w^2 + 2w w_1 - 4\Gamma^2) \delta_{1s6} C_s + 4\delta_{a6}^2 u_6 (w w_1 - 2\Gamma^2) (C_s^2 + 4\Gamma^2) - \\ - 8\delta_{1s6} C_s (\varepsilon w^2 w_1 - 4(\varepsilon w_1 + w w_2) \Gamma^2) - 2\delta_{a6}^2 u_6 (C_o C_s - 4\Gamma^2)^2, \\ \tilde{k}_{2u_6} = 2\varepsilon_+ \varepsilon_- \delta_{1s6} (2(2w + w_1) C_s - w_1 C_o) - 16(3w + 2w_2) \delta_{1s6} C_s \Gamma^2 - \\ - 2\delta_{a6}^2 u_6 (w_1 C_o^2 - w^2 w_1 + (2w + w_1) C_s^2 + (12w + 8w_1) \Gamma^2) + \\ + 2w_2 \delta_{1s6} ((C_s - 2C_o) (C_o C_s - 4\Gamma^2) + 2w^2 C_s) + 16\varepsilon w w_1 \delta_{1s6} C_s, \\ \tilde{k}_{3u_6} = 2\varepsilon_+ \varepsilon_- \delta_{1s6} (C_o - 2C_s) + 2\delta_{1s6} (2C_o - C_s) (C_o C_s - 4\Gamma^2) + \\ + 4\varepsilon w_1 \delta_{1s6} C_o + 2\delta_{a6}^2 u_6 (C_o^2 + C_s^2 - w^2 - 2w w_1 + 12\Gamma^2) - \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -4\delta_{1s6}C_s(w^2 + 2\varepsilon w_1 + 2ww_2 - 12\Gamma^2), \\
\tilde{k}_{4u_6} &= 4(2w + w_2)\delta_{1s6}C_s - 2w_2\delta_{1s6}C_o + 2(2w + w_1)\delta_{a6}^2 u_6, \\
\tilde{k}_{5u_6} &= 2\delta_{1s6}(C_o - 2C_s) - 2\delta_{a6}^2 u_6, \quad i = \overline{1, 7}; \\
\mathcal{E}_{iu_6} &= -\delta_{1s6}\mathcal{E}_iC + \frac{(\mathcal{E}_i^2 - 2\mathcal{E}_i w - C_o^2 + w^2)\delta_{a6}}{3\mathcal{E}_i^2 + 2\mathcal{E}_i K_2(\varepsilon_+) + K_1(\varepsilon_+)}, \quad i = \overline{8, 10}; \\
\mathcal{E}_{iu_6} &= -\delta_{1s6}\mathcal{E}_iC - \frac{(\mathcal{E}_i^2 - 2\mathcal{E}_i w - C_o^2 + w^2)\delta_{a6}}{3\mathcal{E}_i^2 + 2\mathcal{E}_i K_2(\varepsilon_-) + K_1(\varepsilon_-)}, \quad i = \overline{11, 13}; \\
\mathcal{E}_{iu_6} &= -\delta_{1s6}\mathcal{E}_iC, \quad i = \overline{14, 16}.
\end{aligned}$$

З ентропії (4.1) знаходимо протонну теплоємність одиниці об'єму при постійних напрузі та полі

$$\begin{aligned}
\Delta c_v^{\sigma E} &= T \left(\frac{\partial S_v}{\partial T} \right)_{\sigma_6, E_3} = T \mathcal{K}_{66}^{para} \theta(T - T_c) u_6 \left(\frac{\partial u_6}{\partial T} \right)_{\sigma_6, E_3} + \\
&+ \frac{2k_B}{v} \left\{ \frac{\beta^2}{Z_4^2} \sum_{i=1}^{16} e^{-\beta \mathcal{E}_i} \mathcal{E}_i \sum_{j=1}^{16} \Lambda_{ij} (\mathcal{E}_j - \mathcal{E}_{jT}) - \right. \\
&- T \left[\frac{P}{Q} \ln \frac{1-Q}{1+Q} + \frac{\beta^2}{Z_4^2} \sum_{i=1}^{16} e^{-\beta \mathcal{E}_i} \mathcal{E}_i \sum_{j=1}^{16} \Lambda_{ij} \mathcal{E}_{jP} \right] \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\sigma_6, E_3} - \\
&- T \left[\frac{X}{Q} \ln \frac{1-Q}{1+Q} + \frac{\beta^2}{Z_4^2} \sum_{i=1}^{16} e^{-\beta \mathcal{E}_i} \mathcal{E}_i \sum_{j=1}^{16} \Lambda_{ij} \mathcal{E}_{jX} \right] \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{\sigma_6, E_3} - \\
&\left. - T \left[\frac{\beta^2}{Z_4^2} \sum_{i=1}^{16} e^{-\beta \mathcal{E}_i} \mathcal{E}_i \sum_{j=1}^{16} \Lambda_{ij} \mathcal{E}_{ju_6} C \right] \left(\frac{\partial u_6}{\partial T} \right)_{\sigma_6, E_3} \right\}. \quad (4.4)
\end{aligned}$$

Тут вжито такі позначення:

$$\begin{aligned}
\mathcal{E}_{jT} &= \frac{1}{2\beta Q} \ln \frac{1-Q}{1+Q} \left(\mathcal{E}_{jC} P + \mathcal{E}_{j\Gamma} \frac{X}{2} \right), \quad \mathcal{E}_{ju_6} C = \mathcal{E}_{ju_6} - \psi_6 \mathcal{E}_{jC}, \\
\mathcal{E}_{jP} &= \mathcal{E}_{jC} A_{1\nu_3} + \mathcal{E}_{j\Gamma} \frac{A_{12}}{2}, \quad \mathcal{E}_{jX} = \mathcal{E}_{jC} A_{12} + \mathcal{E}_{j\Gamma} \frac{A_2}{2}, \\
\Lambda_{ij} &= Z_4 \delta_{ij} - e^{-\beta \mathcal{E}_j}, \quad A_{1\nu_3} = A_1 - \frac{\nu_3}{4}, \\
A_1 &= \frac{X^2}{2\beta Q^3} \ln \frac{1-Q}{1+Q} - \frac{P^2}{\beta Q^2(1-Q^2)}, \\
A_2 &= \frac{P^2}{2\beta Q^3} \ln \frac{1-Q}{1+Q} - \frac{X^2}{\beta Q^2(1-Q^2)}, \\
A_{12} &= -\frac{PX}{2\beta Q^3} \ln \frac{1-Q}{1+Q} - \frac{PX}{\beta Q^2(1-Q^2)}.
\end{aligned} \quad (4.5)$$

Похідні $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\sigma_6, E_3}$, $\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{\sigma_6, E_3}$, $\left(\frac{\partial u_6}{\partial T}\right)_{\sigma_6, E_3}$ розраховуються з рівнянь (3.8) та (4.3). Набагато зручніше розраховувати їх числовим диференціюванням ніж аналітично.

Далі, з рівнянь (4.2) і (4.3) знаходимо ізотермічну діелектричну сприйнятливість вільного кристала ($\sigma_6 = \text{const}$)

$$\chi_{33}^{T\sigma} = \frac{1}{\varepsilon_0} \left(\frac{\partial \mathcal{P}_3}{\partial E_3} \right)_{T, \sigma_6} = \chi_{33}^{Tu} + \frac{(e_{36}^T)^2}{\varepsilon_0 c_{66}^{TE}}, \quad (4.6)$$

яка виражається через ізотермічну діелектричну сприйнятливість затиснутого кристала ($u_6 = \text{const}$)

$$\chi_{33}^{Tu} = \frac{1}{\varepsilon_0} \left(\frac{\partial \mathcal{P}_3}{\partial E_3} \right)_{T, u_6} = \chi_{33}^0 + \frac{\mu_3^2}{\varepsilon_0 v} \frac{1}{\frac{(1-A_{12}M_3)^2 - A_2 N_3 - A_{12}^2 R_3 N_3}{R_3(A_2 N_3 - 1) - A_2(M_3)^2} + A_{1\nu_3}}, \quad (4.7)$$

ізотермічний коефіцієнт п'єзоелектричної напруги

$$e_{36}^T = - \left(\frac{\partial \sigma_6}{\partial E_3} \right)_{T, u_6} = \left(\frac{\partial \mathcal{P}_3}{\partial u_6} \right)_{T, E_3} = e_{36}^0 + \frac{2\mu_3}{v} \frac{D_{Pu_6}}{D}, \quad (4.8)$$

ізотермічну пружну сталу при постійному полі

$$\begin{aligned}
c_{66}^{TE} &= \left(\frac{\partial \sigma_6}{\partial u_6} \right)_{T, E_3} = \\
&= c_{66}^{E0} - \mathcal{K}_{66}^{para} (T - T_c) \theta(T - T_c) - \frac{2}{v\beta Z_4} \left(\frac{\partial^2 Z_4}{\partial u_6^2} - \frac{1}{Z_4} \left(\frac{\partial Z_4}{\partial u_6} \right)^2 \right) - \\
&- \frac{4}{vD} \left(\psi_6 (D_{Pu_6} - DV_{Cu_6}) + V_{Cu_6} (A_{1\nu_3} D_{Pu_6} + A_{12} D_{Xu_6}) + \right. \\
&\left. + V_{\Gamma u_6} (A_{12} D_{Pu_6} + A_2 D_{Xu_6}) \right). \quad (4.9)
\end{aligned}$$

У виразах (4.7) – (4.9) використано позначення:

$$\begin{aligned}
R_3 &= -\frac{1}{2\beta Z_4} \frac{\partial^2 Z_4}{\partial C^2} + 2\beta P^2, \quad N_3 = -\frac{1}{8\beta Z_4} \frac{\partial^2 Z_4}{\partial \Gamma^2} + 2\beta X^2, \\
M_3 &= -\frac{1}{4\beta Z_4} \frac{\partial^2 Z_4}{\partial C \partial \Gamma} + 2\beta PX, \\
V_{Cu_6} &= \frac{-1}{2\beta Z_4} \frac{\partial^2 Z_4}{\partial C \partial u_6} + \frac{P}{Z_4} \frac{\partial Z_4}{\partial u_6}, \quad V_{\Gamma u_6} = \frac{-1}{4\beta Z_4} \frac{\partial^2 Z_4}{\partial \Gamma \partial u_6} + \frac{X}{Z_4} \frac{\partial Z_4}{\partial u_6},
\end{aligned} \quad (4.10)$$

$$D = (1 - A_{12}M_3)^2 - A_2 N_3 - (A_{12})^2 R_3 N_3 - A_{1\nu_3} (R_3(1 - A_2 N_3) + A_2(M_3)^2),$$

$$\begin{aligned}
D_{Pu_6} &= -V_{Cu_6}(1 - A_{12}M_3 - A_2N_3) - V_{\Gamma u_6}(A_2M_3 + A_{12}R_3) - \\
&\quad - \psi_6(R_3(1 - A_2N_3) + A_2(M_3)^2), \\
D_{Xu_6} &= -V_{Cu_6}(A_{1\nu_3}M_3 + A_{12}N_3) - V_{\Gamma u_6}(1 - A_{12}M_3 - A_{1\nu_3}R_3) - \\
&\quad - \psi_6(M_3(1 - A_{12}M_3) + A_{12}N_3R_3).
\end{aligned}$$

Решта ізотермічні п'єзоелектричні та пружні характеристики, що відповідають даному випадку, можна виразити через вже знайдені величини за допомогою загальновідомих формул: коефіцієнт п'єзоелектричної деформації

$$d_{36}^T = \left(\frac{\partial u_6}{\partial E_3} \right)_{T, \sigma_6} = \left(\frac{\partial \mathcal{P}_3}{\partial \sigma_6} \right)_{T, E_3} = \frac{e_{36}^T}{c_{66}^T}, \quad (4.11)$$

константа п'єзоелектричної напруги

$$h_{36}^T = - \left(\frac{\partial E_3}{\partial u_6} \right)_{T, \mathcal{P}_3} = - \left(\frac{\partial \sigma_6}{\partial \mathcal{P}_3} \right)_{T, u_6} = \frac{e_{36}^T}{\varepsilon_0 \chi_{33}^{Tu}}, \quad (4.12)$$

константа п'єзоелектричної деформації

$$g_{36}^T = \left(\frac{\partial u_6}{\partial \mathcal{P}_3} \right)_{T, \sigma_6} = - \left(\frac{\partial E_3}{\partial \sigma_6} \right)_{T, \mathcal{P}_3} = \frac{h_{36}^T}{c_{66}^T} = \frac{e_{36}^T}{\varepsilon_0 \chi_{33}^{T\sigma} c_{66}^{TE}}, \quad (4.13)$$

пружна стала c_{66}^{TP} при постійній поляризації

$$c_{66}^{TP} = \left(\frac{\partial \sigma_6}{\partial u_6} \right)_{T, \mathcal{P}_3} = c_{66}^{TE} + \frac{(e_{36}^T)^2}{\varepsilon_0 \chi_{33}^{Tu}}, \quad (4.14)$$

податливості при постійному полі та поляризації

$$s_{66}^{TE} = \left(\frac{\partial u_6}{\partial \sigma_6} \right)_{T, E_3} = \frac{1}{c_{66}^{TE}}, \quad s_{66}^{TP} = \left(\frac{\partial u_6}{\partial \sigma_6} \right)_{T, \mathcal{P}_3} = \frac{1}{c_{66}^{TP}}. \quad (4.15)$$

Розраховані вище фізичні характеристики мають значно простіший вигляд у параелектричній фазі за відсутності зовнішніх впливів: $\sigma_6 = E_3 = 0$, $\mathcal{P}_3 = P = u_6 = 0$. Далі ми представимо їхній вигляд у цьому випадку не тільки через простоту. Ми зробимо це головним чином тому, що в парафазі ці характеристики відповідають також антисегнетоелектрикам типу ADP. Крім того, п'єзомодулі та пружні константи в парафазі мають прозорий та безпосередній фізичний зміст, тому що ми працюємо в парафазній системі координат.

Отже, для основних теплових, діелектричних, п'єзоелектричних та пружних характеристик у параелектричній фазі маємо такі результати:

ентропія на одиницю об'єму речовини

$$\bar{S}_v = \frac{2k_B}{\bar{v}} \left[\ln \frac{\bar{Z}_4(1 - X^2)}{4} - X \ln \frac{1 - X}{1 + X} + \frac{\beta}{\bar{Z}_4} \sum_{i=1}^{16} e^{-\beta \mathcal{E}_{pi}} \mathcal{E}_{pi} \right], \quad (4.16)$$

ізотермічна діелектрична сприйнятливість затиснутого кристала

$$\bar{\chi}_{33}^{Tu} = \chi_{33}^0 + \frac{\mu_3^2}{\varepsilon_0 \bar{v}} \frac{\mathcal{R}_3(1, 1)}{\mathcal{R}_3(1, 1) \bar{A}_{1\nu_3} - 1}, \quad (4.17)$$

ізотермічний коефіцієнт п'єзоелектричної напруги

$$\bar{e}_{36}^T = e_{36}^0 + \frac{2\mu_3}{\bar{v}} \frac{\delta_{1s6} \mathcal{R}_3(-1, 1) + \psi_6 \mathcal{R}_3(1, 1)}{\mathcal{R}_3(1, 1) \bar{A}_{1\nu_3} - 1}, \quad (4.18)$$

ізотермічна пружна стала при постійному полі

$$\begin{aligned}
\bar{c}_{66}^{TE} &= c_{66}^{E0} - \mathcal{K}_{66}^{para}(T - T_c) \theta(T - T_c) - \frac{4}{\bar{v}} \left(\delta_{a6}^2 \mathcal{Z}_{46} + \delta_{1s6}^2 \mathcal{R}_3(-1, -1) - \right. \\
&\quad \left. - \frac{\psi_6^2 \mathcal{R}_3(1, 1) + 2\psi_6 \delta_{1s6} \mathcal{R}_3(-1, 1) + \delta_{1s6}^2 \mathcal{R}_3^2(-1, 1) \bar{A}_{1\nu_3}}{\mathcal{R}_3(1, 1) \bar{A}_{1\nu_3} - 1} \right). \quad (4.19)
\end{aligned}$$

Тут \bar{v} — об'єм примітивної комірки для парафази,

$$\begin{aligned}
\mathcal{R}_3(s_1, s_2) &= \frac{1}{\bar{Z}_4} \left\{ 2 \sum_{i=7}^8 \kappa(\mathcal{E}_{pi}, w) \mathcal{U}_6^2(\mathcal{E}_{pi} - \varepsilon) + \sum_{i=14}^{15} \kappa(\mathcal{E}_{pi}, w) \mathcal{U}_6^2(\mathcal{E}_{pi} - w_1) + \right. \\
&\quad \left. + \sum_{i=1}^4 \sum_{j=5}^6 \kappa(\mathcal{E}_{pi}, \mathcal{E}_{pj}) \prod_{k=1}^2 (s_k 2\mathcal{U}_1(\mathcal{E}_{pi}) \mathcal{U}_5(\mathcal{E}_{pj}) + \mathcal{U}_3(\mathcal{E}_{pi}) \mathcal{U}_6(\mathcal{E}_{pj})) \right\}, \\
\mathcal{Z}_{46} &= \frac{1}{\bar{Z}_4} \left\{ \sum_{i=1}^4 \kappa(\mathcal{E}_{pi}, \varepsilon) \mathcal{U}_2^2(\mathcal{E}_{pi}) + 2\kappa(\mathcal{E}_{p7}, \mathcal{E}_{p8}) \mathcal{U}_5^2(\mathcal{E}_{p7}) \mathcal{U}_5^2(\mathcal{E}_{p8}) \right\}, \\
\kappa(\lambda_1, \lambda_2) &= \frac{e^{-\beta \lambda_1} - e^{-\beta \lambda_2}}{\lambda_1 - \lambda_2}, \quad \bar{A}_{1\nu_3} = \frac{1}{2\beta X} \ln \frac{1 - X}{1 + X} - \frac{\nu_3}{4}, \\
\mathcal{U}_1(\lambda) &= \frac{2\Gamma(\lambda - \varepsilon)(\lambda - w_1)}{\Phi(\lambda)}, \quad \mathcal{U}_2(\lambda) = \frac{2\sqrt{2}\Gamma\lambda(\lambda - w_1)}{\Phi(\lambda)}, \\
\mathcal{U}_3(\lambda) &= \frac{\lambda(\lambda - \varepsilon)(\lambda - w_1)}{\Phi(\lambda)}, \quad \mathcal{U}_5(\lambda) = \frac{2\Gamma}{\sqrt{4\Gamma^2 + \lambda^2}}, \quad \mathcal{U}_6(\lambda) = \frac{\lambda}{\sqrt{4\Gamma^2 + \lambda^2}}, \\
\Phi(\lambda) &= \left\{ (\lambda - \varepsilon)^2 (\lambda - w_1)^2 (4\Gamma^2 + \lambda^2) + 4\lambda^2 \Gamma^2 (2(\lambda - w_1)^2 + (\lambda - \varepsilon)^2) \right\}^{\frac{1}{2}}.
\end{aligned}$$

Таким чином, ми отримали всі фізичні характеристики, які описують фазовий перехід, теплові, діелектричні, п'єзоелектричні та пружні властивості сегнетоелектриків типу KN_2PO_4 при дії напруги σ_6 та поля E_3 . Крім того, ми автоматично дістали відповідні діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики антисегнетоелектриків типу $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ в параелектричній фазі. Вирази для ентропії (4.16) та сприйнятливості (4.17) збігаються з відповідними результатами робіт [12, 13].

5. Поперечні компоненти тензора статичної діелектричної сприйнятливості

У цьому розділі ми розрахуємо поперечні компоненти тензора статичної діелектричної сприйнятливості, які характеризують лінійний діелектричний відгук затиснутого кристала KN_2PO_4 на слабе зовнішнє електричне поле $\mathbf{E}_\perp = (E_1, E_2, 0)$. Взаємодію з таким полем враховуємо загальноприйнятим [12–15] доданком в гамільтоніані

$$\hat{V}_{\mathbf{E}_\perp} = - \sum_{\mathbf{n}, f} \boldsymbol{\mu}_f \mathbf{E}_\perp \hat{S}_f^z(\mathbf{n}),$$

де $\boldsymbol{\mu}_f = (\mu_f^1, \mu_f^2, \mu_f^3)$ — ефективний дипольний момент примітивної комірки в розрахунку на водневий зв'язок. Його компоненти задовольняють співвідношення:

$$\begin{aligned} \mu_1^1 &= -\mu_3^1 = \mu_1, & \mu_2^1 &= \mu_4^1 = 0; \\ \mu_4^2 &= -\mu_2^2 = \mu_2, & \mu_1^2 &= \mu_3^2 = 0; \\ \mu_1^3 &= \mu_2^3 = \mu_3^3 = \mu_4^3 = \mu_3. \end{aligned}$$

Індуковані полем компоненти вектора поляризації кристала

$$\mathcal{P}_1 = \frac{\mu_1}{2v} (P_{1\mathbf{E}_\perp} - P_{3\mathbf{E}_\perp}), \quad \mathcal{P}_2 = \frac{\mu_2}{2v} (P_{4\mathbf{E}_\perp} - P_{2\mathbf{E}_\perp})$$

визначаються через індуковані полем зміни середніх значень псевдоспінів $\hat{S}_f^z(\mathbf{n})$

$$\langle 2\hat{S}_f^z(\mathbf{n}) \rangle = P + P_{f\mathbf{E}_\perp}, \quad P_{f\mathbf{E}_\perp}|_{\mathbf{E}_\perp=0} = 0, \quad f = \overline{1, 4}.$$

Тому, щоб знайти поперечні статичні діелектричної сприйнятливості, потрібно розрахувати похідні $\left. \frac{dP_{f\mathbf{E}_\perp}}{dE_\alpha} \right|_{\mathbf{E}_\perp=0}$, $\alpha = 1, 2$. Це робиться в

наближенні чотиричастинкового кластера по короткосяжних і молекулярного поля по далекосяжних взаємодіях використовуючи спосіб, описаний в роботах [12, 13].

У системі координат, яка повернута на $\pi/4$ відносно вказаної на рис. 1 і співпадає з кристалографічною системою координат групи Fdd2, отримуємо такий вигляд шуканих компонент тензора статичної діелектричної сприйнятливості

$$\chi_{\alpha\beta} = \chi_{\alpha\alpha}(\infty)\delta_{\alpha\beta} + \frac{\mu_\perp^2}{2v\varepsilon_0} \frac{D_{11} + (-1)^{\alpha+1}D_{12}}{D_\perp} \delta_{\alpha\beta}, \quad \alpha, \beta = 1, 2. \quad (5.1)$$

Тут $\mu_\perp = \mu_1 = \mu_2$, $\chi_{\alpha\alpha}(\infty)$ — високочастотний внесок,

$$\begin{aligned} D_\perp &= \begin{vmatrix} a_{1\perp} - 1 & a_{2\perp} & a_{3\perp} & a_{4\perp} \\ a_{2\perp} & a_{1\perp} - 1 & a_{4\perp} & a_{3\perp} \\ b_{1\perp} & b_{2\perp} & b_{3\perp} - 1 & b_{4\perp} \\ b_{2\perp} & b_{1\perp} & b_{4\perp} & b_{3\perp} - 1 \end{vmatrix}, \\ D_{11} &= \begin{vmatrix} R_{1\perp} & a_{2\perp} & a_{3\perp} & a_{4\perp} \\ R_{2\perp} & a_{1\perp} - 1 & a_{4\perp} & a_{3\perp} \\ M_{1\perp} & b_{2\perp} & b_{3\perp} - 1 & b_{4\perp} \\ M_{2\perp} & b_{1\perp} & b_{4\perp} & b_{3\perp} - 1 \end{vmatrix}, \\ D_{12} &= \begin{vmatrix} a_{1\perp} - 1 & R_{1\perp} & a_{3\perp} & a_{4\perp} \\ a_{2\perp} & R_{2\perp} & a_{4\perp} & a_{3\perp} \\ b_{1\perp} & M_{1\perp} & b_{3\perp} - 1 & b_{4\perp} \\ b_{2\perp} & M_{2\perp} & b_{4\perp} & b_{3\perp} - 1 \end{vmatrix}. \end{aligned}$$

Водночас,

$$\begin{aligned} a_{1\perp} &= R_{1\perp}A_{1\nu_1} + M_{1\perp}A_{12}, & a_{3\perp} &= R_{1\perp}A_{12} + M_{1\perp}A_2, \\ a_{2\perp} &= R_{2\perp}A_{1\nu_1} + M_{2\perp}A_{12}, & a_{4\perp} &= R_{2\perp}A_{12} + M_{2\perp}A_2, \\ b_{1\perp} &= M_{1\perp}A_{1\nu_1} + N_{1\perp}A_{12}, & b_{3\perp} &= M_{1\perp}A_{12} + N_{1\perp}A_2, \\ b_{2\perp} &= M_{2\perp}A_{1\nu_1} + N_{2\perp}A_{12}, & b_{4\perp} &= M_{2\perp}A_{12} + N_{2\perp}A_2; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} R_{1\perp} &= R_{11} - R_{13}, & M_{1\perp} &= -M_{11} - M_{13}, & N_{1\perp} &= N_{11} + N_{13}, \\ R_{2\perp} &= R_{14} - R_{12}, & M_{2\perp} &= -M_{12} - M_{14}, & N_{2\perp} &= N_{12} + N_{14}; \\ A_{1\nu_1} &= A_1 - \frac{1}{4}\nu_1, & \nu_1 &= J_{11}(0) - J_{13}(0); \end{aligned}$$

$$R_{f_1 f_2} = \frac{2}{Z_4} \sum_{i=1}^{16} e^{-\beta\varepsilon_i} \left(\frac{\partial^2 \mathcal{E}_i^{(2)}}{\partial C_{f_1 \mathbf{E}_\perp} \partial C_{f_2 \mathbf{E}_\perp}} - \beta \frac{\partial \mathcal{E}_i^{(1)}}{\partial C_{f_1 \mathbf{E}_\perp}} \frac{\partial \mathcal{E}_i^{(1)}}{\partial C_{f_2 \mathbf{E}_\perp}} \right) + \frac{\beta}{2} P^2,$$

$$M_{f_1 f_2} = \frac{2}{Z_4} \sum_{i=1}^{16} e^{-\beta \mathcal{E}_i} \left(\frac{\partial^2 \mathcal{E}_i^{(2)}}{\partial C_{f_1 \mathbf{E}_\perp} \partial \eta_{f_2 \mathbf{E}_\perp}} - \beta \frac{\partial \mathcal{E}_i^{(1)}}{\partial C_{f_1 \mathbf{E}_\perp}} \frac{\partial \mathcal{E}_i^{(1)}}{\partial \eta_{f_2 \mathbf{E}_\perp}} \right) + \frac{\beta}{2} P X,$$

$$N_{f_1 f_2} = \frac{2}{Z_4} \sum_{i=1}^{16} e^{-\beta \mathcal{E}_i} \left(\frac{\partial^2 \mathcal{E}_i^{(2)}}{\partial \eta_{f_1 \mathbf{E}_\perp} \partial \eta_{f_2 \mathbf{E}_\perp}} - \beta \frac{\partial \mathcal{E}_i^{(1)}}{\partial \eta_{f_1 \mathbf{E}_\perp}} \frac{\partial \mathcal{E}_i^{(1)}}{\partial \eta_{f_2 \mathbf{E}_\perp}} \right) + \frac{\beta}{2} X^2.$$

Тут фігурують поправки першого $\mathcal{E}_i^{(1)}$ та другого $\mathcal{E}_i^{(2)}$ порядків до власних значень чотиричастинкового гамільтоніана

$$\hat{H}_{4\mathbf{E}_\perp} = \hat{H}_4 + \sum_{f=1}^4 (\eta_{f\mathbf{E}_\perp} \hat{S}_f^x + C_{f\mathbf{E}_\perp} \hat{S}_f^z)$$

по малих полях $\eta_{f\mathbf{E}_\perp}$ і $C_{f\mathbf{E}_\perp}$. $\eta_{f\mathbf{E}_\perp}$ — кластерне поле, індуковане електричним полем \mathbf{E}_\perp . $C_{f\mathbf{E}_\perp}$ містить крім індукованих полем \mathbf{E}_\perp кластерного і молекулярного полів, ще й саме поле \mathbf{E}_\perp :

$$\eta_{f\mathbf{E}_\perp} = C_{f\mathbf{E}_\perp} = 0 \quad \text{при} \quad \mathbf{E}_\perp = 0.$$

Співставляючи отриманий результат (5.1) з відповідним результатом наших попередніх робіт [12, 13], виділимо два моменти. По-перше, врахування п'єзоелектричної деформації u_6 , що спонтанно проявляється при сегнетоелектричному фазовому переході в кристалах типу KN_2PO_4 , призводить в теорії до появи відмінності між компонентами χ_{11} і χ_{22} . По-друге, для високотемпературної фази ми приходимо після граничного переходу в (5.1) до результатів, отриманих нами раніше в роботах [12, 13].

6. Числовий аналіз та порівняння з експериментом. Обговорення отриманих результатів.

У даному розділі висвітлюється процедура та результати числового аналізу отриманих теоретичних результатів. Проводиться їх порівняння з відповідними експериментальними даними для сегнетоелектрика KN_2PO_4 та антисегнетоелектрика $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ з метою тестування теорії на предмет рівня її адекватності кристалам сім'ї KDP. Розглядається тільки випадок нульових поля і напруги: $E_3 = \sigma_6 = 0$. В першу чергу, досліджується фазовий перехід та п'єзоэффект у сегнетоелектрику KN_2PO_4 . Потім проводиться розрахунок діелектричних, п'єзоелектричних та пружних характеристик антисегнетоелектрика $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ вище температури антисегнетоелектричного фазового переходу ($T_c = 148$ К).

Оптимальні значення параметрів теорії Ω , ε , w для кристала KN_2PO_4 беремо з наших попередніх робіт [12, 13], оскільки, як буде підтверджено нижче, внески спонтанної деформації u_6 в температурні залежності спонтанної поляризації та протонної теплоємності є не достатньо суттєві для того, щоб змінити раніше отримані значення цих параметрів. Для кристала $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ значення параметрів ε , w перераховано за допомогою співвідношень (2.6) з відповідних значень параметрів $\tilde{\varepsilon}$, \tilde{w} роботи [16], а значення параметра Ω взято з неї без змін. Аналогічно до робіт [12, 13, 16] параметр w_1 визначався співвідношенням $w_1 = 4w - 2\varepsilon$, що відповідає нульовому значенню константи чотиричастинкової взаємодії $\Phi = 0$. Це означає, що наявність чотиричастинкової взаємодії протонів поблизу тетраедра виключається. Такий вибір значення параметра w_1 справедливо відображає очевидний факт $w_1 \gg w$ і є не гіршим за інший традиційний вибір значення цього параметра $w_1 \rightarrow \infty$, який не виключає наявності чотиричастинкової взаємодії. Відзначимо, що взяті значення параметрів теорії Ω , ε , w забезпечують добрий опис теорією без п'єзоелектричної взаємодії фазового переходу, теплових та діелектричних характеристик кристалів KN_2PO_4 і $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Спосіб для визначення решти параметрів теорії сформувався при аналізі їх впливу на фізичні характеристики даних кристалів. Значення параметрів теорії для кристалів KN_2PO_4 і $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ представлено в табл. 2.

Табл. 2. Значення параметрів теорії для KN_2PO_4 та $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

Кристал	w ,	ε ,	Ω ,	ν_3 ,	ψ_6 ,	δ_{a6} ,	δ_{1s6} ,
	К	К	К	К	К	К	К
KN_2PO_4	600	55	138	101.514	368.25	340	168
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	530	-40	84	40	1161	310	144

Кристал	c_{66}^{E0} ,	\mathcal{K}_{66}^{para} ,	e_{36}^0 ,	χ_{33}^0 ,	μ_3 ,	$\bar{\mu}_3$,
	$10^9 \frac{N}{m^2}$	$10^9 \frac{N}{m^2 K}$	$\frac{C}{m^2}$		$10^{-30} C m$	$10^{-30} C m$
KN_2PO_4	7.2	0.0053	0.01	8	5.02	5.6
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	8.58	0.0065	0.01	6.5	–	5.8

Параметр далекодії ν_3 для кристала KN_2PO_4 визначався з тем-

ператури Кюрі–Вейса затиснутого кристала T_0^u , в якій відповідна сприйнятливість (4.17) має особливість. Для розрахунку взято $T_c - T_0^u = 4$ К [17], що також добре узгоджується з експериментальним результатом роботи [8] — 3.5 К. Теоретичне значення T_c , що визначалось з умови неперервності термодинамічного потенціала (3.11) при фазовому переході, взято для кристала KN_2PO_4 таким, як в роботах [12, 13]: $T_c = 122.751$ К. Отримане таким чином значення ν_3 на 7.706 К менше за значення ν_3 робіт [12, 13]. На основі взятого значення T_c визначався потенціал ψ_6 . Параметр δ_{1s6} визначався з умови найкращого співпадіння, розрахованої з рівняння (4.3), температурної залежності спонтанної деформації u_6 з експериментальними результатами робіт [29, 30]. Вдалося досягнути відхилення, що не перевищує експериментальної похибки (рис. 2b). Легко побачити інваріантність теорії відносно знаку параметра δ_{a6} . Він взятий додатним і визначався на основі температури Кюрі–Вейса вільного кристала T_0^σ , яка розраховувалась з рівняння $\bar{c}_{66}^{TE} = 0$. Прив'язку теорії зроблено до експериментального значення $T_c - T_0^\sigma = 0.06$ К [18, 19], що також добре узгоджується з експериментальними результатами інших робіт: 0.05 К [20, 21], 0.07 К [22].

Параметри c_{66}^{E0} та \mathcal{K}_{66}^{para} визначались взаємопов'язано з попередніми. Константа c_{66}^{E0} визначалась з умови найточнішого узгодження теорії з експериментом для температурної залежності пружної сталої c_{66}^{TE} поблизу T_c ($|T - T_c| \leq 50$ К). Коефіцієнт \mathcal{K}_{66}^{para} , навпаки, визначався з умови найточнішого узгодження теорії з експериментом для температурної залежності пружної сталої c_{66}^{TE} далеко від T_c ($T - T_c > 50$ К). Також ми орієнтувались на температурний хід експериментальної пружної сталої c_{66}^{TP} . "Затравочні" константи ϵ_{36}^0 та χ_{33}^0 визначались з температурної поведінки експериментальних результатів відповідно для п'єзокоефіцієнта ϵ_{36}^T та діелектричної проникності $\epsilon_{33}^{Tu} = 1 + \chi_{33}^{Tu}$ далеко вище від T_c . При розрахунках об'єм примітивної комірки кристала KDP визначався так: в області $T \leq T_c - v = 189.635 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$ [23], а в області $T \geq T_c - \bar{v} = 191.127 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$ [24].

На рис. 2а представлено теоретичні та експериментальні результати для температурної залежності спонтанної поляризації \mathcal{P}_3 . Отриманий результат добре узгоджується з експериментом. Відзначимо, що внесок у спонтанну поляризацію від спонтанної деформації u_6 на три порядки менший за сумарне значення.

Температурні залежності "визначальних" п'єзоелектричної ϵ_{36}^T , пружної c_{66}^{TE} та діелектричної ϵ_{33}^{Tu} характеристик кристала KN_2PO_4 разом з температурними залежностями деяких характеристик c_{66}^{TP} ,

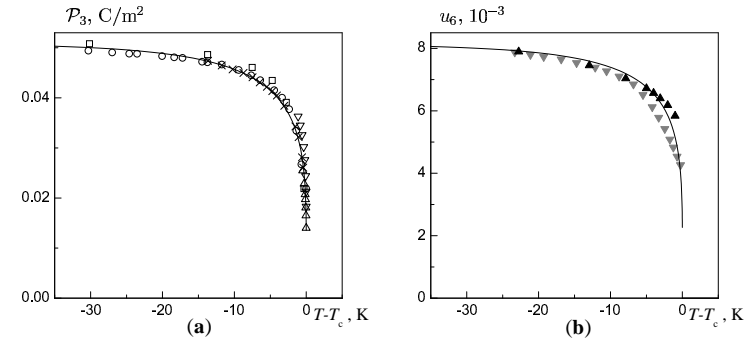


Рис. 2. Температурні залежності спонтанних поляризації та деформації кристала KN_2PO_4 . Експериментальні результати: \triangle — [18], \times — [25], \circ — [26], \diamond — [27], \square — [28]; \blacktriangle — [29], \blacktriangledown — [30].

$\epsilon_{33}^{T\sigma} = 1 + \chi_{33}^{T\sigma}$, d_{36}^T , розрахованих на їх основі, представлено на рис. 3. Загалом, маємо добре співпадіння теорії та експерименту.

Відзначимо, що представлені на рисунках 2 і 3 теоретичні результати в області низьких температур $T_c - T < 45$ К мають нефізичну поведінку (див. [9, 12, 13]), яка зумовлена некоректним узгодженням кластерного наближення і некомутативності псевдоспінових операторів гамільтоніана.

У нашому випадку, як і в роботах [7, 12, 13], теж має місце неспівпадіння значень ефективного дипольного моменту μ_3 нижче та вище T_c . Нижче T_c значення μ_3 отримано з узгодження теоретичної і експериментальної температурних залежностей спонтанної поляризації. Вище T_c значення $\mu_3 = \bar{\mu}_3$ отримано з умови найкращого узгодження теорії та експерименту для температурної залежності оберненої діелектричної проникності $1/\epsilon_{33}^{Tu}$ в температурній області $T - T_c \leq 50$ К. Найімовірнішою причиною такого неспівпадіння є те, що в сегнетоелектриках типу KDP відбувається фазовий перехід змішаного типу: має місце одночасне впорядкування протонів та зміщення важких іонів. Для послідовного опису діелектричних властивостей цих кристалів необхідно мікроскопічно враховувати фононні ступені вільності [7].

Врахування в теорії спонтанного п'єзоелектричного ефекту практично не позначилось на теоретичних результатах для протонної теплоємності Δc_v^E та поперечних компонент діелектричної проникності $\epsilon_{\alpha\alpha} = 1 + \chi_{\alpha\alpha}$, $\alpha = 1, 2$, кристала KN_2PO_4 . Вони практично ідентичні з відповідними результатами наших попередніх робіт [12, 13]: відхилення менше 0.01 %. Розщеплення D_{12} сприйнятливості (5.1) не дає

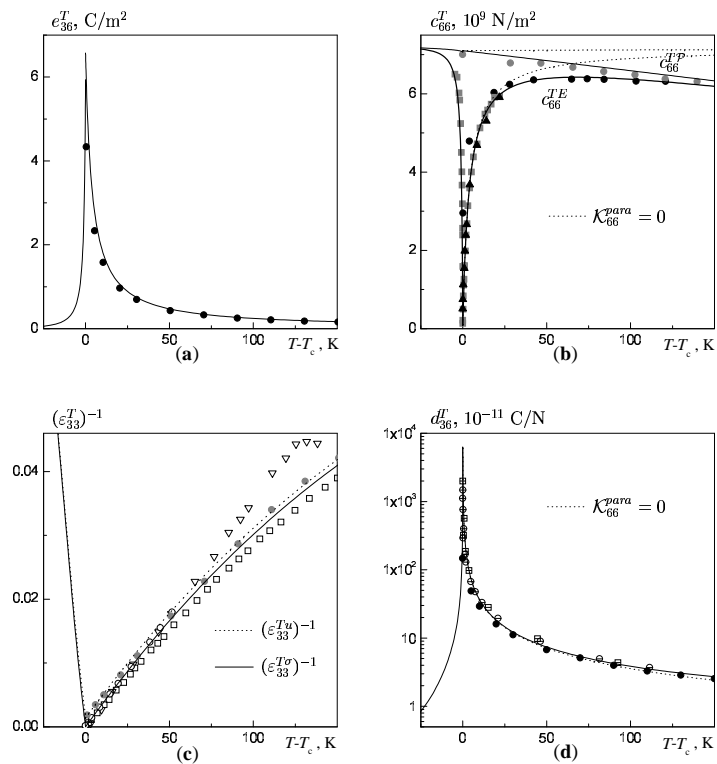


Рис. 3. Температурні залежності п'єзоелектричних, пружних та діелектричних фізичних характеристик кристала КН₂РО₄. Експериментальні результати: ● — [8], ○ — [26], ■ — [31], ▲ — [32], □ — [33], ▽ — [34], ⊞ — [35], ⊖ — [36].

суттєвого кількісного внеску. Стосовно діелектричних проникностей ϵ_{11} та ϵ_{22} необхідно ще сказати, що вони розраховувались на основі значень параметрів μ_{\perp} , ν_1 та $\chi_{11}(\infty) = \chi_{22}(\infty)$, взятих з робіт [12, 13].

Для кристала NH₄H₂PO₄ значення параметра ν_3 взято з роботи [16]. Значення параметрів ψ_6 , δ_{a6} і δ_{1s6} вибирались за умови найкращого узгодження теорії з представленими на рис. 4 експериментальними результатами. При розрахунках для об'єму примітивної комірки кристала NH₄H₂PO₄ взято таке значення: $\bar{v} = 210.994 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ [37]. Решта параметрів визначались взаємопогоджено з ними, подібно як для кристала КН₂РО₄. Зрозуміло, що дане визначення параметрів теорії для кристала ADP дозволяє більші їхні варіації, що

не значно змінять співпадіння теорії з експериментом, ніж це може бути у випадку кристала KDP.

На рис. 4 представлено температурні залежності набору фізичних характеристик, який достатній для повного опису діелектричних, п'єзоелектричних та пружних властивостей кристала NH₄H₂PO₄, пов'язаних з деформацією u_6 . Загалом, маємо добре узгодження теорії та експерименту: відхилення між ними лежить в межах експериментальної похибки.

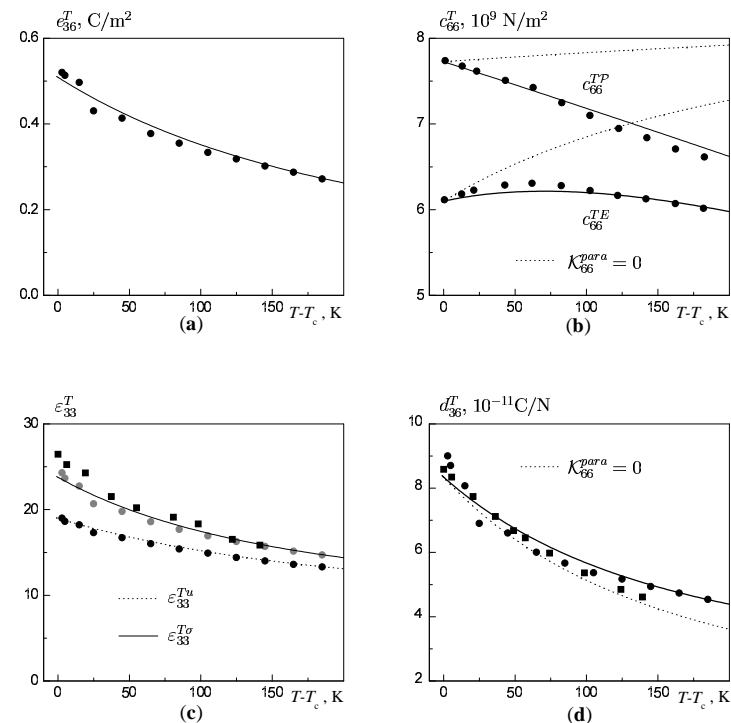


Рис. 4. Температурні залежності п'єзоелектричних, пружних та діелектричних фізичних характеристик кристала NH₄H₂PO₄ у параелектричній фазі. Експериментальні результати: ● — [8], ■ — [38].

Варто відзначити, що для кристалів КН₂РО₄ та NH₄H₂РО₄ у високотемпературній далекій від T_c області неможливо добре узгодити з експериментом теоретичну температурну залежність пружної сталі c_{66}^{TE} при $\mathcal{K}_{66}^{para} = 0$, тому що вона виходить на насичення ($c_{66}^{TE} \rightarrow c_{66}^{E0}$). Це свідчить про важливу роль в даних кристалах при цих температурах феноменологічно врахованого ґраткового ангар-

монізму. Насичення пружної сталої c_{66}^{TE} при $\mathcal{K}_{66}^{para} = 0$ також негативно позначається на узгодженні з експериментом у високотемпературній далекій від T_c області тих фізичних характеристик, які через неї визначаються (див. рис. 3, 4). Щодо температурного ходу "затраченої" пружної сталої $C_{66}^{E0}(T)$, то вона проходить майже паралельно і дещо вище відносно пружної сталої c_{66}^{TP} .

7. Завершальні зауваження

У даній роботі нами запропоновано розширення моделі протонного впорядкування з тунелюванням для вивчення впливів напруги σ_6 та електричного поля E_3 на фазовий перехід, теплові, діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики сегнетоелектриків типу KDP та антисегнетоелектриків типу ADP. Дана модель мікроскопічно враховує лінійний по деформації u_6 внесок в енергію протонної підсистеми. Крім того, в параелектричній фазі феноменологічно враховано високотемпературний ангармонізм ґратки.

Вивчення фазового переходу, діелектричних, п'єзоелектричних та пружних властивостей сегнетоелектрика KN_2PO_4 в рамках запропонованого розширення протонної моделі дозволило не тільки вперше отримати ряд фізичних характеристик, але й покращити для вільного від дії зовнішнього впливу кристала деякі результати теорії без врахування п'єзоелектричної взаємодії. Варто виділити три основні моменти. По-перше, вдалося описати спонтанну деформацію u_6 та відповідні діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики. По-друге, діелектрична сприйнятливість вільного кристала позбавила існуючих труднощів узгодження теорії з експериментом для різниці $T_c - T_0^\sigma$ [12, 13]. По-третє, врахування спонтанної деформації u_6 призвело в теорії до появи закономірної відмінності між двома поперечними діелектричними сприйнятливостями сегнетоелектрика типу KDP.

Загалом, дана модель дозволила при належному виборі параметрів теорії адекватно кількісно описати експериментальні дані для температурних залежностей ряду діелектричних, п'єзоелектричних та пружних характеристик, пов'язаних з деформацією u_6 , вільних від впливу зовнішніх факторів сегнетоелектрика KN_2PO_4 та антисегнетоелектрика $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

Зв'язок (2.6) між сегнетоелектричними ε , w , w_1 і антисегнетоелектричними $\tilde{\varepsilon}$, \tilde{w} , \tilde{w}_1 енергіями дозволяє отримувати теоретичні результати для всіх кристалів сім'ї KDP в області їх структурної ізоморфності без різниці в якому з двох підходів — сегнетоелектрич-

ному чи антисегнетоелектричному.

Література

1. Yomosa Sh., Nagamiya T. The phase transition and the piezoelectric effect of KN_2PO_4 . // *Progr. Theor. Phys.*, 1949, vol. 4, No. 3, p. 263–274.
2. Slater J.C. Theory of the transition in KN_2PO_4 . // *J. Chem. Phys.*, 1941, vol. 9, No. 1, p. 16–33.
3. Стасюк І.В., Камінська Н.М. Теорія спонтанної поляризації і деформації сегнетоелектриків типу KN_2PO_4 . // *УФЖ*, 1974, т. 19, в. 2, с. 237–252.
4. Стасюк І.В., Билецкий І.Н. Фазовые переходы в одноосногодеформированных 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, н. 4, с. 567–571.
6. Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Zachek I.R., Moina A.P. The KD_2PO_4 ferroelectrics in external fields conjugate to the order parameter: Shear stress σ_6 . // *Phys. Rev. B*, 2000, vol. 62, No. 10, p. 6198–6207.
7. Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Moina A.P., Lisnii B.M. Longitudinal field influence on phase transition and physical properties of the KN_2PO_4 family ferroelectrics. // *Ferroelectrics*, 2001, vol. 254, p. 213–227.
8. Mason W.P. The elastic, piezoelectric, and dielectric constants of potassium dihydrogen phosphate and ammonium dihydrogen phosphate. // *Phys. Rev.*, 1946, vol. 69, No. 5-6, p. 173–194.
9. Blinc R., Svetina S. Cluster approximations for order-disorder-type hydrogen-bounded ferroelectrics. I. Small clusters. II. Application to KN_2PO_4 . // *Phys. Rev.*, 1966, vol. 147, p. 423–438.
10. Stasyuk I.V., Levitsky R.R. The role of proton-phonon interaction in the phase transition of ferroelectrics with hydrogen bonds. // *Phys. Stat. Sol.*, 1970, vol. 39, p. K35–K38.
11. Левицкий Р.Р., Кориневский Н.А., Стасюк И.В. Теория протонного упорядочения в сегнето- и антисегнетоэлектриках типа ортофосфатов. // *УФЖ*, 1974, т. 19, в. 8, с. 1289–1297.
12. Levitskii R.R., Lisnii B.M., Baran O.R. Thermodynamics and dielectric properties of KN_2PO_4 , RbH_2PO_4 , KN_2AsO_4 , RbH_2AsO_4 ferroelectrics. // *Condens. Matter Phys.*, 2001, vol. 4, No. 3, p. 523–552.

13. Левицький Р.Р., Лісний Б.М. Термодинаміка та діелектричні властивості сегнетоелектриків з водневими зв'язками типу KH_2PO_4 в кластерному наближенні. // ЖФД, 2002, т. 6, н. 1, с. 91–108.
14. Havlin S., Litov E., Uehling E.A. Transverse susceptibility in KH_2PO_4 -type crystals. // Phys. Rev. B, 1974, vol. 9, No. 3, p. 1024–1028.
15. Havlin S. Longitudinal and transverse dielectric constants of KDP-type ferro- and antiferroelectrics. // Ferroelectrics, 1987, vol. 71, p. 183–223.
16. Levitskii R.R., Lisnii B.M., Baran O.R. Thermodynamics and dielectric properties of the $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ type antiferroelectrics. // Condens. Matter Phys., 2002, vol. 5, No. 3, p. 553–577.
17. Baumgartner H. Unterschied der Dielektrizitätskonstanten zwischen einem geklemmten KH_2PO_4 – Kristall. // Helv. Phys. Acta, 1951, vol. 24, p. 326–329.
18. Струков Б.А., Коржуев М.А., Баддур А., Копцик В.А. Спонтанная поляризация кристалла KH_2PO_4 вблизи точки Кюри. // ФТТ, 1971, т. 13, в. 7, с. 1872–1877.
19. Сидненко Е.В., Гладкий В.В. Некоторые особенности поляризации KH_2PO_4 в области фазового перехода. // Кристаллография, 1973, т. 18, в. 1, с. 138–142.
20. Nazario I., Gonzalo J.A. Ferroelectric behavior of KH_2PO_4 in the critical region. // Solid State Commun., 1969, vol. 7, No. 18, p. 1305–1308.
21. Струков Б.А., Баддур А., Копцик В.А., Величко И.А. Электрические и тепловые свойства смешанных сегнетоэлектрических кристаллов $\text{KH}_{2(1-x)}\text{D}_{2x}\text{PO}_4$. // ФТТ, 1972, т. 14, в. 4, с. 1034–1039.
22. Sugie H., Okada K., Kanno K. Thermal hysteresis of the ferroelectric transition in KH_2PO_4 . // J. Phys. Soc. Japan, 1971, vol. 33, No. 4, p. 1727–1731.
23. Frazer B.C., Pepinsky R. X-ray analysis of the ferroelectric transition in KH_2PO_4 . // Acta Cryst., 1953, vol. 6, p. 273–285.
24. Nelmes R.J., Meyer G.M., Tibballs J.E. The crystal structure of tetragonal KH_2PO_4 and KD_2PO_4 as a function of temperature. // J. Phys. C: Solid St. Phys., 1982, vol. 15, No. 1, p. 59–75.
25. Gilletta F., Chabin M. Longitudinal and transverse dielectric properties of KDP type crystals. // Phys. stat. sol. (b), 1980, vol. 100, p. k77–k82.
26. Samara G.A. The effects of deuteration on the static ferroelectric

- properties of KH_2PO_4 (KDP). // Ferroelectrics, 1973, vol. 5, p. 25–37.
27. Benepe J.W., Reese W. Electrocaloric studies of KH_2PO_4 . // Phys. Rev. B, 1971, vol. 3, No. 9, p. 3032–3039.
28. Wiseman G.G. Electrocaloric effect on potassium dihydrogen phosphate. // JEE Transactions on Electron Devices, 1969, vol. ED-16, No. 6, p. 588–593.
29. De Quervain M. // Helv. Phys. Acta, 1944, vol. 17, p. 509.
30. 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.
31. Brody E.M., Cummins H.Z. Brillouin-scattering study of the ferroelectric transition in KH_2PO_4 . // Phys. Rev. Lett., 1968, vol. 21, p. 1263–1266.
32. Carland C.W., Novotny D.B. Ultrasonic velocity and attenuation in KH_2PO_4 . // Phys. Rev., 1969, vol. 177, No. 2, p. 971–975.
33. Deguchi K., Nakamura E. Deviation from the Curie-Weiss law in KH_2PO_4 . // J. Phys. Soc. Japan, 1980, vol. 49, No. 5, p. 1887–1891.
34. Василевская А.С., Сонин А.С. Связь диэлектрических и электрооптических свойств сегнетоэлектрических кристаллов группы KDP в параэлектрической фазе. // ФТТ, 1971, т. 13, в. 6, с. 1550–1556.
35. Bantle W., Cafilisch Ch. // Helv. Phys. Acta, 1943, vol. 16, p. 235.
36. Arx A., Bantle W. // Helv. Phys. Acta, 1943, vol. 16, p. 211; Helv. Phys. Acta, 1944, vol. 17, p. 298.
37. Fukami T. X-ray Study of crystal structure of $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ in the antiferroelectric phase. // J. Phys. Soc. Japan, 1988, vol. 57, No. 4, p. 1287–1290.
38. Matthias B., Merz W., Scherrer P. Das seignettelektrische Gitter vom KH_2PO_4 – Typus und das Verhalten der NH_4 – Rotationsumwandlung bei $(\text{NH}_4, \text{Tl})\text{H}_2\text{PO}_4$ – Mischkristallen. // Helv. Phys. Acta, 1947, vol. 20, p. 273–306.

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Роман Романович Левицький
Богдан Михайлович Лісний

ТЕОРІЯ П'ЄЗОЕЛЕКТРИЧНИХ, ПРУЖНИХ ТА ДІЕЛЕКТРИЧНИХ
ВЛАСТИВОСТЕЙ КРИСТАЛІВ СІМ'І KDP, ПОВ'ЯЗАНИХ З
ДЕФОРМАЦІЄЮ u_6 . ФАЗОВИЙ ПЕРЕХІД ТА П'ЄЗОЕФЕКТ В КРИСТАЛІ
KН₂РО₄

Роботу отримано 28 травня 1999 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу теорії модельних
спінових систем

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені