

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/>)

Андрій Ярославович Андрусик  
Роман Романович Левицький  
Богдан Михайлович Лісний

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЧАСТКОВО  
ДЕЙТЕРОВАНИХ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$

Роботу отримано 15 листопада 2006 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

Національна академія наук України



ІНСТИТУТ  
ФІЗИКИ  
КОНДЕНСОВАНИХ  
СИСТЕМ

ICMP-06-22U

А.Я.Андрусик, Р.Р.Левицький, Б.М.Лісний

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ  
ЧАСТКОВО ДЕЙТЕРОВАНИХ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ  
 $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$

ЛЬВІВ

УДК: 533, 536

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

### Дослідження термодинамічних властивостей частково дейтерованих сегнетоелектриків $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$

А.Я. Андрусик, Р.Р. Левицький, Б.М. Лісний

**Анотація.** Проведено дослідження термодинамічних характеристик частково дейтерованих кристалів  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  в рамках протонної моделі з тунелюванням і кластерного наближення. Для кристала  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  визначено параметри цієї моделі із умови належного опису експериментальних даних для його термодинамічних характеристик. На основі запропонованої процедури визначення модельних параметрів для частково дейтерованих кристалів  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  розраховано їх термодинамічні характеристики і проведено порівняння отриманих результатів з відповідними експериментальними даними. Обговорюється питання про застосовність наближення середнього кристалу до опису фізичних характеристик частково дейтерованих кристалів типу  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ .

### Investigation of the thermodynamic properties of the partially deuterated $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ ferroelectrics

A.Ya. Andrusyk, R.R. Levitskii, B.M. Lisnii

**Abstract.** The research of the physical properties of  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  crystals was performed in the framework of proton ordering model with tunneling in cluster approximation. The  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$ 's model parameters were derived under condition of acceptable description of the experimental data for crystal's thermodynamic characteristics. On the basis of the introduced procedure deriving parameters for  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  crystals, the thermodynamic properties of these crystals was calculated and the results were compared to the experimental ones. The adequacy of the models with and without tunneling to the description of  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  crystals was compared. The problem of applying the mean crystal approximation to analysis of physical characteristics  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  crystals was discussed.

### Вступ

Для ґрунтовнішого теоретичного пояснення термодинамічних та динамічних властивостей, особливостей фазових переходів та ізотопічного ефекту в сегнетоелектричних кристалах типу лад-безлад дослідження частково дейтерованих кристалів  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  поряд із дослідженням кристалів  $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  представляє значний інтерес. Цікавим також є порівняння поведінки фізичних характеристик частково дейтерованих кристалів  $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  та  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ .

Дана робота, в якій ми досліджуватимемо частково дейтеровані сегнетоелектричні кристали  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  є логічним продовженням наших теоретичних досліджень термодинамічних властивостей частково дейтерованих кристалів  $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  і має на меті зосередитися на питанні адекватності протонної моделі, а також застосовності наближення середнього кристалу до опису кристалів  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ .

Теоретичне дослідження частково дейтерованих кристалів типу  $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  здійснювалося в роботах [1–8]. Теоретичне дослідження кристалів типу  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  через брак експериментальних даних проводилося менш інтенсивно. Нам відомо лише три роботи, в яких проводилися такі дослідження: [5, 9, 10].

В роботі [5], на основі результатів попередніх досліджень [11–13], була здійснена спроба побудови строгої, в рамках наближення чотиричастинкового кластера, теорії частково дейтерованих кристалів типу KDP. Всі розрахунки в цій роботі велися із врахуванням твердження про пропорційність констант взаємодії добуток дипольних моментів зв'язків, що дозволило зменшити кількість підгоночних параметрів. В результаті було одержано рівняння для знаходження всіх термодинамічних величин, пов'язаних із сегнетоелектричним фазовим переходом, на основі яких були теоретично розраховані термодинамічні характеристики частково дейтерованих сегнетоелектричних кристалів  $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{AsO}_4$ .

Для концентраційної залежності температури Кюрі-Вейса  $T_0(x)$  і константи Кюрі-Вейса  $C(x)$  кристалів  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  в роботі [5] приведено результати чисельних розрахунків. На жаль, через відсутність надійних експериментальних даних для кристалів  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  порівняння цих характеристик з експериментом не проведено. Для кристалу  $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  теоретично розрахована крива  $C(x)$  має значно крутіший хід ніж експериментальна, що наводить сумнів щодо справедливості зроблених в роботі [5] припущень

і адекватності запропонованого підходу.

Авторами роботи [9] було проведено теоретичне дослідження власних експериментальних результатів. Дослідження проводилося на основі підходу, запропонованого Ваксом і Зіненко [12] для опису частково дейтерованих кристалів. Вибором модельних параметрів авторами було одержано хорошу згоду між теорією та експериментом, зокрема для кристалів  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  було одержано фазовий перехід другого роду. Також було одержано хороше співпадіння для поляризації в області фазового переходу, та для теплоємності в широкому температурному інтервалі. Оскільки, на нашу думку, експериментальні результати цієї роботи для поляризації, та твердження, що фазовий перехід в кристалах  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  є другого роду — хибні, то теоретичне дослідження, проведене в роботі [9] також не можна вважати задовільним.

Дослідження частково дейтерованих кристалів  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  в роботі [10] було проведено по аналогії з тим, яке було зроблено в роботах [7, 8] для частково дейтерованих кристалів  $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ . В цій роботі розгляд вівся на основі протонної моделі, всі розрахунки було проведено в кластерному наближенні. Виходячи з твердження про подавлення тунелювання короткодією авторами було обрано варіант моделі без тунелювання, що, звичайно, приводить до певних неточностей при розгляді, особливо, слабо дейтерованих кристалів  $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ .

В даній роботі здійснено дослідження частково дейтерованих сегнетоелектриків  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  за тією ж схемою, за якою було виконано дослідження частково дейтерованих сегнетоелектриків  $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  в роботі [14]. А саме: на основі моделі з тунелюванням із використанням підходу, запропонованого в роботі [15], а також на основі моделі без тунелювання із використанням підходу, запропонованого в роботі [14] здійснено дослідження частково дейтерованих сегнетоелектриків типу  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ . Одержано оптимальні значення модельних параметрів теорії, на їхній основі розраховано термодинамічні характеристики і порівняно їх з експериментальними. Здійснено дослідження можливих залежностей між параметрами теорії і ступенем дейтерування. Зроблено порівняння теоретичних результатів, одержаних на основі моделі з тунелюванням і на основі моделі без тунелювання, а також вивчено питання про застосовність наближення середнього кристалу до дослідження частково дейтерованих кристалів  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  в рамках моделі протонного впорядкування.

## 1. Питання про рід фазового переходу

Особливе місце в дослідженні частково дейтерованих сегнетоелектриків типу  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  займає питання про рід фазового переходу. Результати різних експериментальних робіт суперечать одні одним, тому це питання потребує окремого висвітлення.

В роботі [16] із експерименту для температурної залежності поляризації впливає, що кристал  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  зазнає фазового переходу першого роду із відношенням стрибка поляризації в точці фазового переходу до поляризації насичення  $\mathcal{P}_c/\mathcal{P}_s \approx 0.38$ . Це єдина відома нам робота, в якій температурну залежність поляризації кристалу  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  виміряно в широкому температурному інтервалі. В експериментальних роботах [17, 18] були проведені вимірювання поздовжньої діелектричної проникності для кристалу  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$ . В обидвох роботах було чітко одержано дуже високий максимум для  $\varepsilon_z(T)$  при  $T = T_c$ , що привело авторів до висновку про наявність фазового переходу першого роду в цій точці, дуже близького до другого.

Згідно експериментальних даних для  $\varepsilon_z^{-1}(T)$  роботи [19] кристал  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  зазнає фазовий перехід першого роду. В роботі [21] стверджується, що кристал  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  зазнає фазового переходу першого роду, але крім того відзначається неможливість прямого спостереження деяких явних ознак переходу першого роду: стрибкоподібних змін в температурних залежностях поляризації і подвійних петель діелектричного гістерезису, з причини близькості точки переходу до критичної точки.

Автори роботи [22] стверджують, що фазовий перехід кристалу  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  другого роду. В цій роботі найточніше виміряно обернену поздовжню діелектричну проникність. Автори роботи [23] вважають, що кристал  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  зазнає фазового переходу другого роду, оскільки температуру фазового переходу вони шукають по екстраполяції залежності  $\varepsilon_z^{-1}(T)$  до  $\varepsilon_z^{-1}(T_c) = 0$ .

В теоретичній роботі [24] розрахунок на основі одержаних авторами модельних параметрів приводить до наявності скінченого стрибка поляризації в точці фазового переходу:  $\mathcal{P}(T_c)/\mathcal{P}(0) = 0.3$ , що свідчить про фазовий перехід першого роду. Слід звернути увагу, що модельні параметри вибиралися із узгодження розрахунків із даними роботи [20], в якій також стверджується, що фазовий перехід в кристалі  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  є першого роду.

В єдиній роботі, в якій виміряно температурні залежності поляризації, теплоємності і оберненої поздовжньої діелектричної проникності для частково дейтерованих кристалів  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  (рабо-

та [9]) стверджується, що фазовий перехід в цих кристалах є другого роду. Виходячи з даних роботи [25] по оберненій статичній діелектричній проникності, можна зробити висновок, що фазовий перехід в чистому  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  є або другого роду, або першого роду, дуже близьким до другого. Фазовий перехід в кристалах  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  є, згідно результатів роботи [25], першого роду. На нашу думку дані цієї роботи є найнадійнішими.

Приведені результати експериментальних робіт свідчать, що на питання про рід фазового переходу в кристалі  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  до цього часу не дано остаточної відповіді.

В роботі [26] одержано кластерні модельні параметри для кристалу  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$ , які забезпечують дуже добре співпадіння теоретично розрахованих термодинамічних характеристик з експериментальними даними. Одержаний для кристалу  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  набір параметрів дає фазовий перехід першого роду із  $\mathcal{P}(T_c)/\mathcal{P}(0) = 0.3$ . Цей результат разом із відомим фактом, що для кристалів  $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  дейтерування приводить до посилення "першорідності" фазового переходу — зростання величин  $\mathcal{P}(T_c)/\mathcal{P}(0)$  і  $T_c - T_0$  із зростанням ступеня дейтерування — (див. [14, 27]) дає нам певні підстави прийняти, що частково дейтеровані сегнетоелектричні кристали  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  зазнають фазового переходу першого роду.

## 2. Числовий аналіз і порівняння з експериментом. Обговорення отриманих результатів

Вирази для всіх термодинамічних характеристик, а також методи, згідно яких проводилися числові розрахунки, приведено в нашій попередній роботі [14]. Тут лише нагадаємо, що поляризація одержувалася на основі параметра порядку, теплоємність у випадку моделі з тунелюванням обчислювалася чисельним диференціюванням ентропії, а у випадку моделі без тунелювання теплоємність обчислювалася на основі виразу, одержаного аналітичним диференціюванням ентропії.

Перед тим, як перейти до обчислень, необхідно привести результати експериментальних робіт, в яких було виміряно температуру фазового переходу частково дейтерованих сегнетоелектриків типу  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ . Тут слід виділити роботи [23, 25, 28].

В роботі [28] по даних експерименту робиться висновок про лінійну залежність температури фазового переходу від ступеня дейтерування і пропонується наступний емпіричний вираз для цієї залежності:  $T_c(x) = (147 + 90.7 \cdot x)\text{K}$ .

В роботі [23] виміри були проведені для значно більшої кількості зразків із різними ступенями дейтерування і значно вищою точністю. В цій роботі на підставі того, що середньо-квадратичне відхилення лінійної апроксимації даних експерименту  $T_c(x) = (147 + 107.3 \cdot x)\text{K}$  перевищує похибку однократного вимірювання робиться висновок, що припущення про лінійну залежність слід відкинути. Натомість дається квадратична апроксимація:

$$T_c(x) = (146.6 + 115.5 \cdot x - 11.9 \cdot x^2)\text{K}. \quad (1)$$

В роботі [25] дослідження залежності температури фазового переходу для кристалів типу  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  від ступеня дейтерування проведено найретельніше і підтверджено квадратичну апроксимацію (1). Лінійна апроксимація залежності  $T_c(x)$  згідно роботи [25] має наступний вигляд:

$$T_c(x) = (146.6 + 108 \cdot x)\text{K}. \quad (2)$$

Для подальших обчислень ми будемо використовувати результати саме цієї роботи: залежності (1) і (2). Результати робіт [23, 25, 28] для залежності температури Кюрі від ступеня дейтерування представлено на рис. 1.

При дослідженні в рамках моделі протонного впорядкування частково дейтерованих кристалів  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  в наближенні чотирічастинкового кластера дуже важливою є коректність процедури вибору модельних параметрів. На початку розглянемо процедуру вибору модельних параметрів у випадку моделі без тунелювання.

В нашій попередній роботі [14] показано, що базуючись на моделі без тунелювання підбір модельних параметрів  $\varepsilon$ ,  $w$ ,  $\nu_z$  зручно модифікувати таким чином, щоб однозначно визначати їх безпосередньо із фізичних характеристик кристалу:  $T_c$ ,  $T_0$ ,  $P_c$ . Де  $T_c$  — температура фазового переходу,  $T_0$  — температура Кюрі-Вейса,  $P_c$  — стрибок параметра порядку в точці фазового переходу.

У випадку кристалу  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  вибір величин  $T_c$ ,  $T_0$  і  $P_c$  здійснювався з наступних міркувань. Величина  $T_c$  вибиралася рівною відповідній до неї експериментальній величині. На жаль, надійних експериментальних даних для  $T_0$  і  $P_c$  немає, тому величини  $T_0$  і  $P_c$  вибираються із умови найкращого узгодження теоретично розрахованих і експериментальних температурних залежностей поляризації кристалу, і протонної теплоємності кристалу  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$ . Протонна теплоємність так само, як і у випадку частково дейтерованих сполук протон-дейтронна теплоємність, визначалася шляхом віднімання від повної теплоємності ґраткового вкладу.

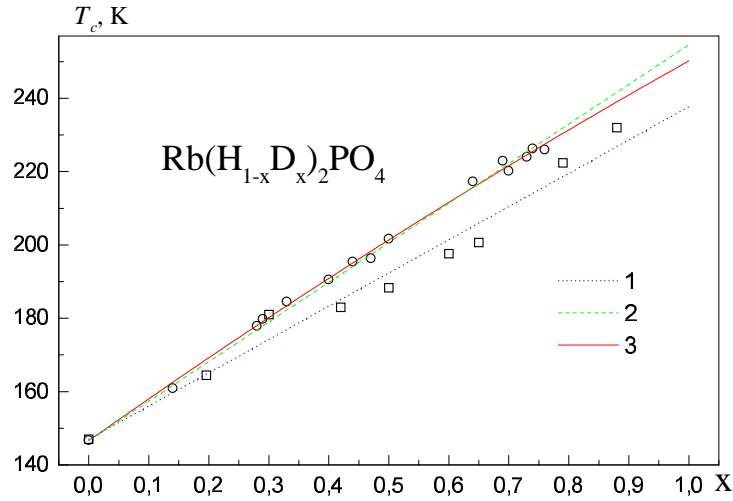


Рис. 1. Залежність температури фазового переходу сегнетоелектриків типу  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  від ступеня дейтерування. Точки — експериментальні дані:  $\square$  — [28],  $\circ$  — [23]. Лінії — результати апроксимації експериментальних даних: **1** —  $T_c(x) = 147 + 90.7 \cdot x$  [28], **2** —  $T_c^{(1)}(x) = 146.6 + 108 \cdot x$  [25], **3** —  $T_c^{(2)}(x) = 146.6 + 115.5 \cdot x - 11.9 \cdot x^2$  [23, 25].

Для кристалу  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  із максимальним ступенем дейтерування величина  $T_c$  також вибиралася рівною відповідній до неї експериментальній величині. Величини  $T_0$  і  $P_c$  вибиралася із умови найкращого узгодження теоретично розрахованої і експериментальної температурної залежності протон-дейтронної теплоємності кристалу  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ . Ми не беремо до уваги залежності поляризації від температури, оскільки вимірювання в єдиній наявній експериментальній роботі залежностей  $\mathcal{P}_s(T)$  для кристалів  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  здійснено у вузькому температурному інтервалі, що не дозволяє надійно підібрати  $T_0$  і  $P_c$ , а отже і визначити модельні параметри теорії.

Температурна залежність теплоємності частково дейтерованого кристалу  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  при різних ступенях дейтерування  $x$  виміряна в роботі [9]. Ступені дейтерування досліджуваних в цій роботі зразків перенормувалися згідно формули (1): по даній для цих кристалів температурі фазового переходу на основі (1) визначався ступінь дейтерування  $x$ . Справедливість такого перенормування обґрунтовано в роботі [25]. Після такого перенормування було одержано, що досліджувані в роботі [9] кристали мали ступені дейтерування  $x = 0, 0.43, 0.71$ .

При  $x = 0.43$ , а також при всіх інших ступенях дейтерування модельні параметри теорії  $\varepsilon$  і  $w$  визначалися із припущення їх лінійної залежності від ступеня дейтерування:

$$\begin{aligned} \varepsilon^{(1)}(x) &= x \cdot (\varepsilon_{0.71}^{(1)} - 0.29 \cdot \varepsilon_H^{(1)}) / 0.71 + (1 - x) \cdot \varepsilon_H^{(1)} \\ w^{(1)}(x) &= x \cdot (w_{0.71}^{(1)} - 0.29 \cdot w_H^{(1)}) / 0.71 + (1 - x) \cdot w_H^{(1)}, \end{aligned} \quad (3)$$

індекс (1) зверху біля параметрів означає, що ці параметри беруться для моделі без тунелювання. Параметр  $\nu_z$  визначався із умови співпадіння теоретично розрахованої температури фазового переходу із експериментальною.

У випадку моделі з тунелюванням модельні параметри теорії для кристалу  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  були одержані в роботі [26]. В нашій роботі значення параметра далекодіючої взаємодії змінено:  $\nu_z = 153.748\text{K}$ ; це зроблено з метою узгодити експериментальне значення температури фазового переходу кристалу  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$   $T_c = 146.6\text{K}$  [23, 25] із розрахованим теоретично. Запропоноване в роботі [26] значення  $\nu_z = 154.81\text{K}$  приводить до  $T_c = 147.103\text{K}$ . Відповідно до цієї зміни параметра змінилися і деякі фізичні характеристики, що відображено в таблиці 2. Температурні залежності поляризації, теплоємності, та діелектричних констант при цьому змін практично не зазнали.

Для кристалу  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  із  $x = 0.71$  модельні параметри визначалися наступним чином. Параметр  $\Omega$  визначався із припущення, що для повністю дейтерованого кристалу при  $x = 1$  він рівний нулю, а також з припущення його лінійної залежності від ступеня дейтерування:

$$\Omega_{0.71} = (1 - 0.71) \cdot \Omega_H.$$

Параметри  $\varepsilon$ ,  $w$  визначалися із умови найкращого співпадіння для теоретично розрахованої на основі моделі із тунелюванням температурної залежності протон-дейтронної теплоємності із експериментальною. З тієї ж причини, що і у випадку моделі без тунелювання, у випадку моделі з тунелюванням температурна залежність поляризації у процедурі вибору модельних параметрів не розглядалася. Параметр  $\nu_z$  визначався із умови співпадіння теоретично розрахованої температури фазового переходу із експериментальною.

При  $x = 0.43$  а також при всіх інших ступенях дейтерування у випадку моделі з тунелюванням модельні параметри теорії  $\Omega$ ,  $\varepsilon$ ,  $w$  визначалися із припущення їх лінійної залежності від ступеня дей-

терування  $x$ :

$$\begin{aligned}\Omega(x) &= (1-x) \cdot \Omega_H \\ \varepsilon^{(2)}(x) &= x \cdot (\varepsilon_{0.71}^{(2)} - 0.29 \cdot \varepsilon_H^{(2)})/0.71 + (1-x) \cdot \varepsilon_H^{(2)} \\ w^{(2)}(x) &= x \cdot (w_{0.71}^{(2)} - 0.29 \cdot w_H^{(2)})/0.71 + (1-x) \cdot w_H^{(2)},\end{aligned}\quad (4)$$

індекс (2) зверху біля параметрів означає, що ці параметри беруться для моделі з тунелюванням. Параметр  $\nu_z$  визначався із умови співпадіння теоретично розрахованої температури фазового переходу із експериментальною.

Одержані на основі описаних вище підходів параметри теорії, а також розраховані із цими параметрами фізичні характеристики кристалів  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  із  $x = 0.00, 0.43, 0.71$  у випадку моделі без тунелювання приведено в таблиці 1, а у випадку моделі з тунелюванням приведено в таблиці 2.

На рис. 2 приведено експериментальні і теоретично розраховані температурні залежності протон-дейтронної теплоємності для кристалу  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$ . Як видно з рисунка, у випадку моделі з тунелюванням досягається значно краще узгодження теорії з експериментом ніж у випадку моделі без тунелювання.

На рис. 3 приведено експериментальні і теоретично розраховані температурні залежності протон-дейтронної теплоємності для кристалу  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  при  $x = 0.43$ . Як видно з рисунка, у випадку моделі з тунелюванням узгодження теорії з експериментом є дещо кращим.

При  $x = 0.71$  аналогічні результати приведено на рис. 4. Як видно з рисунка, узгодження теорії з експериментом в обидвох випадках є однаково добрим (ми не беремо до уваги відхилення теорії від експерименту у вузькій температурній області поблизу точки фазового переходу, де вимірювання є ненадійними).

На рис. 5 для ілюстрації ізотопічного ефекту приведено протон-дейтронні теплоємності при різних ступенях дейтерування  $x$ , розраховані згідно моделі з тунелюванням. З приведенного рисунка можна зробити висновок, що при однакових  $T - T_c$  дейтерування приводить до пониження теплоємності.

Перед тим, як перейти до розгляду поляризації та діелектричних властивостей на основі одержаних вище модельних параметрів, згадаємо про об'єм примітивної комірки для кристалів типу  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ .

Обчислення поляризації та діелектричних властивостей вимагає знання об'єму примітивної комірки кристалів  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ .

Табл. 1. Набори параметрів, а також розраховані на їх основі фізичні характеристики для кристала  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  при різних ступенях дейтерування  $x$ . Модель без тунелювання.

	x=0.00	x=0.43	x=0.71
$\varepsilon$ , К	50.0909	71.05236	84.7016
$w$ , К	362.6707	748.43043	999.6228
$\Omega$ , К	0	0	0
$\nu_z$ , К	159.3259	157.1040	164.4344
$T_c$ , К	146.6	193.7	223
$T_0$ , К	146.55	191.18	219
$P_c$	0.34	0.85	0.92
$P_s$	1	1	1
$\mathcal{P}_s \cdot 10^2$ , Кл/м <sup>2</sup>	4.9159	—	—
$\mu_z \cdot 10^{30}$ , Кл·м	5.1291	—	—
$\bar{\mu}_z \cdot 10^{30}$ , Кл·м	7.144	6.215	6.852
$\varepsilon_z(\infty)$	5.7	—	—
$\bar{\varepsilon}_z(\infty)$	5.7	5.7	5.7
$\nu_x$ , К	120	—	—
$\mu_x \cdot 10^{30}$ , Кл·м	15.154	—	—
$\varepsilon_x(\infty)$	16.5	—	—
$\bar{\varepsilon}_x(\infty)$	21.7	—	—
$C_{cw}$ , К	3010	2935	3800
$\Delta S$ , молек <sup>-1</sup>	0.074	0.363	0.394
$S_c$ , молек <sup>-1</sup>	0.800	0.548	0.487

Табл. 2. Набори параметрів, а також розраховані на їх основі фізичні характеристики для кристала  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  при різних ступенях дейтерування  $x$ . Модель з тунелуванням.

	$x=0.00$	$x=0.43$	$x=0.71$
$\varepsilon$ , К	60.850	72.448	80.000
$w$ , К	565.00	828.45	1000.00
$\Omega$ , К	145.00	82.650	42.050
$\nu_z$ , К	153.748	158.308	177.604
$T_c$ , К	146.60	193.70	223.00
$T_0$ , К	145.57	191.19	218.28
$P_c$	0.281	0.841	0.924
$P_s$	0.9545	0.9952	0.9992
$\mathcal{P}_s \cdot 10^2$ , Кл/м <sup>2</sup>	5.015	—	—
$\mu_z \cdot 10^{30}$ , Кл·м	5.481	—	—
$\bar{\mu}_z \cdot 10^{30}$ , Кл·м	6.449	6.120	6.874
$\varepsilon_z(\infty)$	7	—	—
$\bar{\varepsilon}_z(\infty)$	7	7	7
$\nu_x$ , К	60	—	—
$\mu_x \cdot 10^{30}$ , Кл·м	14.171	—	—
$\varepsilon_x(\infty)$	15.4	—	—
$\bar{\varepsilon}_x(\infty)$	26.5	—	—
$C_{cw}$ , К	3010	2935	3800
$\Delta S$ , молек <sup>-1</sup>	0.042	0.343	0.400
$S_c$ , молек <sup>-1</sup>	0.527	0.510	0.489

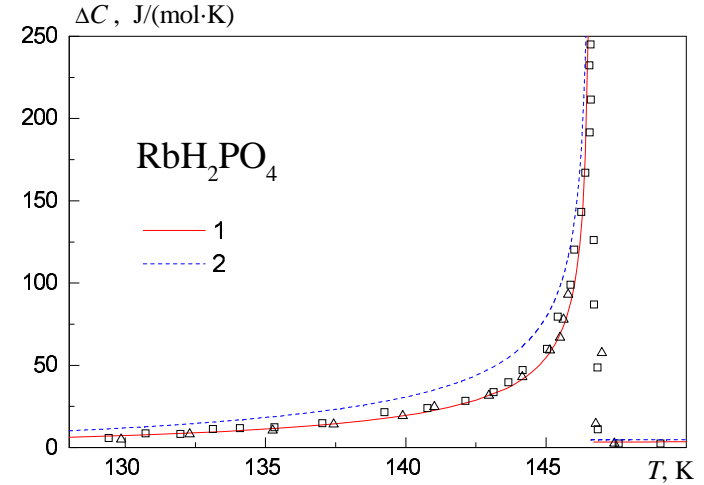


Рис. 2. Температурна залежність теплоємності протонної системи кристала  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$ . Лінії — теоретичні результати. **1** — модель з тунелуванням, **2** — модель без тунелування. Точки — експериментальні дані:  $\triangle$  — [9],  $\square$  — [20].

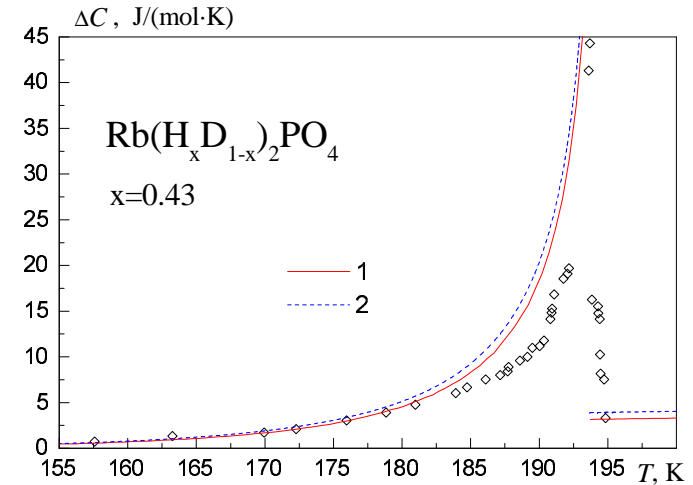


Рис. 3. Температурна залежність теплоємності протонної системи кристала  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ ,  $x = 0.43$ . Лінії — теоретичні результати. **1** — модель з тунелуванням, **2** — модель без тунелування. Точки — експериментальні дані:  $\diamond$  — [9].

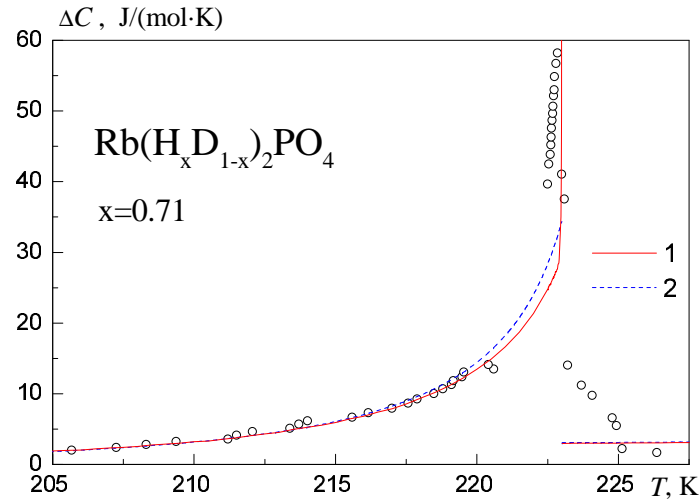


Рис. 4. Температурна залежність теплоємності протонної системи кристала  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ ,  $x = 0.71$ . Лінії — теоретичні результати. **1** — модель з тунелюванням, **2** — модель без тунелювання. Точки — експериментальні дані:  $\circ$  — [9].

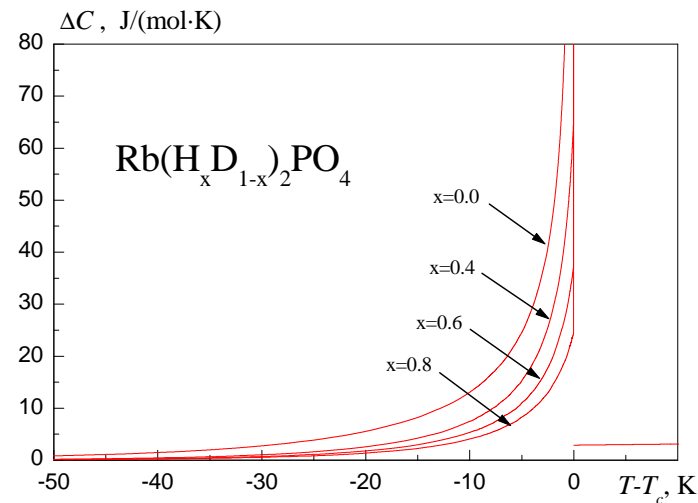


Рис. 5. Температурна залежність теплоємності протонної системи кристала  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  при  $x = 0.00$ ,  $x = 0.40$ ,  $x = 0.60$ ,  $x = 1.00$ . Модель з тунелюванням.

Ми вважатимемо, що для всіх ступенів дейтерування  $x$  об'єм рівний:  $v = 208.724 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$  ( $T > T_c$ ),  $v = 208.674 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$  ( $T < T_c$ ) [29] (результати одержано для кристалу  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$ ). Дане допущення є правомірним, оскільки, як це видно на прикладі кристалу  $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  [30, 31], об'єм примітивної комірки дуже слабо змінюється зі зміною ступеня дейтерування і зі зміною температури.

На рис. 6 приведено як експериментальні так і теоретично розраховані температурні залежності спонтанної поляризації кристалу  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$ . Для обидвох варіантів протонної моделі, з тунелюванням і без, досягнуто практично ідеальне співпадіння теорії з експериментом. Ми не приймаємо до уваги суттєву відмінність між нашими розрахунками, і експериментальними результатами роботи [9], оскільки вважаємо результати по вимірюванню поляризації в цій роботі ненадійними. Значення поляризації насичення, а також ефективного дипольного моменту, одержані з порівняння експерименту та теорії для температурної залежності поляризації для обидвох моделей приведено в таблицях 1 і 2.

На рис. 7 показано теоретично розраховану температурну залежність параметра протонного впорядкування  $P$  для кристалу  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  при різних ступенях дейтерування  $x$ . Як видно з рисунка, дейтерування призводить до зростання стрибка параметра протонного впорядкування в точці фазового переходу. Цей результат аналогічний одержаному для кристалів  $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  [14, 27]. При високих ступенях дейтерування, як видно з рисунка, результати, одержані на основі моделей з тунелюванням і без практично не відрізняються.

На рис. 8 і 9 представлено теоретично розраховані залежності параметра далекодійчої взаємодії  $\nu_z$  для моделі без тунелювання і для моделі з тунелюванням від ступеня дейтерування  $x$ . Штриховою лінією позначено результати, одержані на основі лінійної апроксимації для температури фазового переходу (2), суцільною лінією — результати, одержані на основі квадратичної апроксимації для температури фазового переходу (1). Як видно з рисунків, для обидвох моделей одержується немонотонна залежність від ступеня дейтерування; у випадку моделі з тунелюванням одержується більш лінійна залежність, ніж у випадку моделі без тунелювання. Крім того перехід від лінійної апроксимації для температури фазового переходу до квадратичної також приводить до спрямлення залежності  $\nu_z(x)$ . Як для моделі з тунелюванням, так і для моделі без тунелювання зберігається тенденція до зростання константи далекодійчої взаємодії із зростанням концентрації дейтерію. Хоча модель з тунелюванням



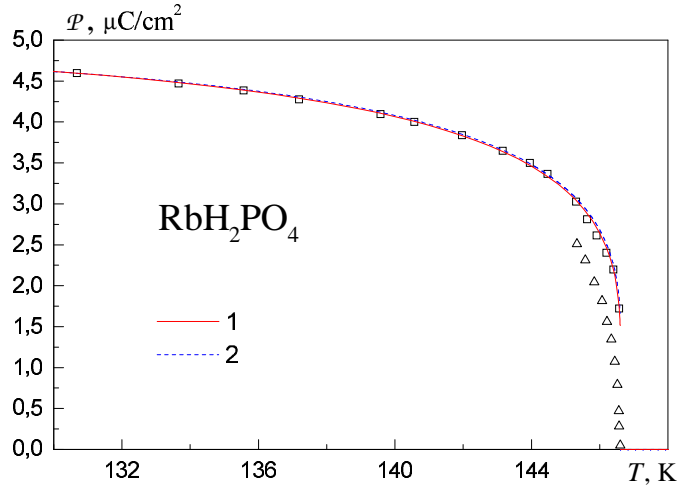


Рис. 6. Залежність спонтанної поляризації кристала  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  від температури. Лінії — теоретичні результати. **1** — модель з тунелюванням, **2** — модель без тунелювання. Точки — експериментальні дані:  $\triangle$  — [9],  $\square$  — [16].

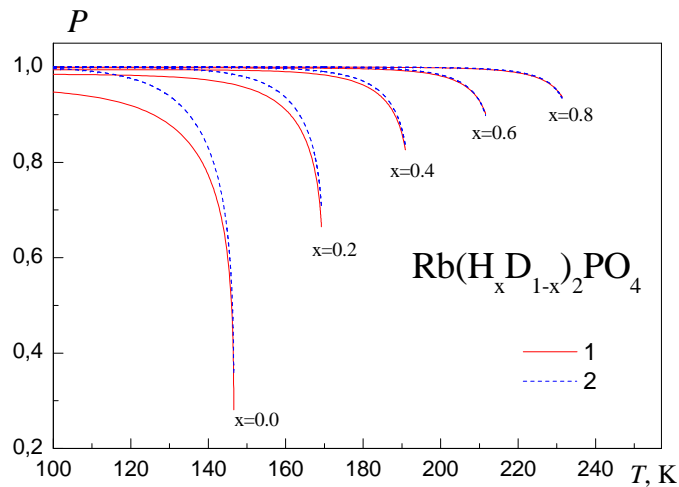


Рис. 7. Залежність параметра порядку кристала  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  при концентраціях дейтерія, рівних 0.00, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 1.00 від температури. **1** — модель з тунелюванням, **2** — модель без тунелювання.

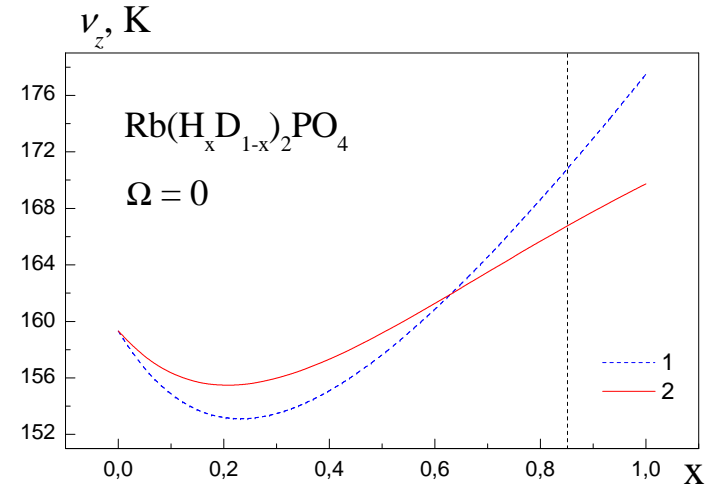


Рис. 8. Залежність параметра далекодійної взаємодії від ступеня дейтерування:  $\nu_z(x)$ . Модель без тунелювання. **1** — результат, одержаний на основі лінійної апроксимації (2). **2** — результат, одержаний на основі квадратичної апроксимації (1). Вертикальна штрихова лінія показує граничну концентрацію дейтерію, вище якої кристал не існує.

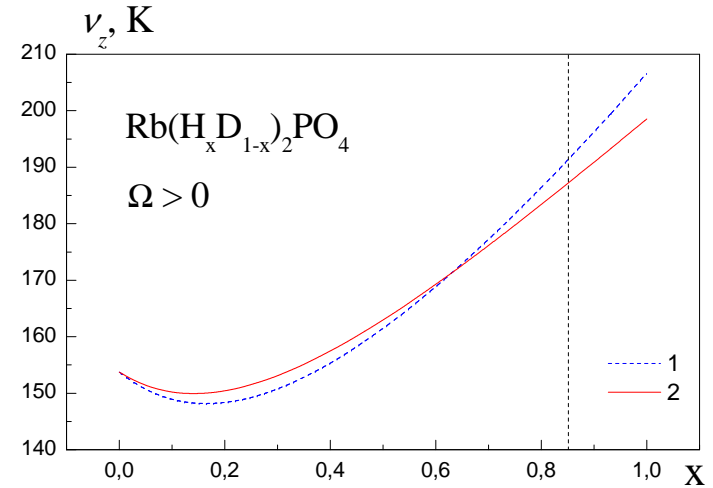


Рис. 9. Залежність параметра далекодійної взаємодії від ступеня дейтерування:  $\nu_z(x)$ . Модель з тунелюванням. **1** — результат, одержаний на основі лінійної апроксимації (2). **2** — результат, одержаний на основі квадратичної апроксимації (1). Вертикальна штрихова лінія показує граничну концентрацію дейтерію, вище якої кристал не існує.

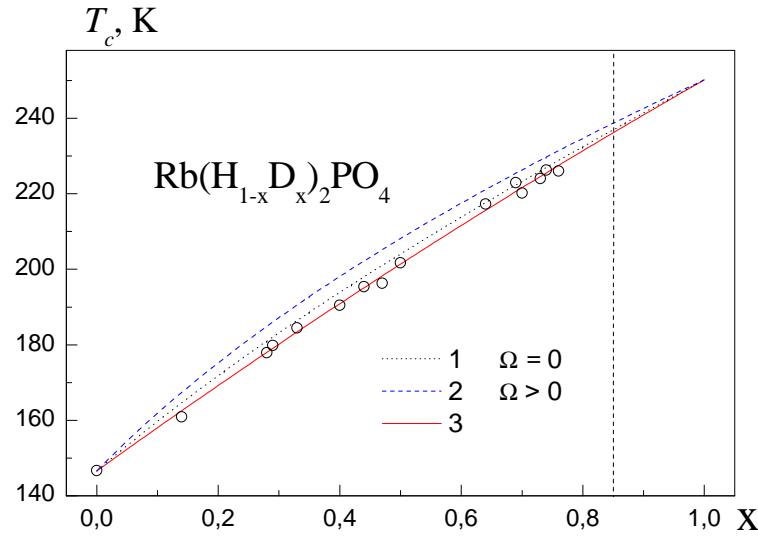


Рис. 10. Залежність  $T_c(x)$  для сегнетоелектриків  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ .  $\circ$  — експериментальні дані роботи [23]. Лінії: **1** — результат, одержаний на основі моделі без тунелювання; **2** — результат, одержаний на основі моделі з тунелюванням (розрахунки проведено в наближенні середнього кристалу); **3** — квадратична апроксимація (1). Вертикальна штрихова лінія показує граничну концентрацію дейтерію, вище якої кристал не існує.

люванням забезпечує більш лінійну залежність від  $x$  для параметра  $\nu_z$ , але цього не достатньо, щоб вважати справедливим для сегнетоелектриків  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  наближення середнього кристалу (припущення про лінійну залежність від концентрації дейтерію всіх модельних параметрів теорії). На нашу думку причина недостатньої лінійності параметра  $\nu_z$  полягає у відсутності надійних експериментальних даних для  $\mathcal{P}_s(T)$  при високих ступенях дейтерування, що спричинило неточність у визначенні модельних параметрів теорії при  $x \sim 1$ . На нашу думку у випадку моделі з тунелюванням для кристалу  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ , так само, як це має місце для кристалу  $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  повинна бути справедливою лінійна залежність параметра далекодії від ступеня дейтерування.

З іншого боку можна цікавитися на скільки будуть відрізнятися від експериментальних даних для  $T_c(x)$  залежності, розраховані у наближенні середнього кристалу. Результати таких розрахунків для моделей з тунелювання і без разом із квадратичною апроксимацією (1) приведено на рис. 10. Як видно з рисунка, у випадку моделі

без тунелювання одержується краще узгодження теорії із експериментом ніж для моделі з тунелюванням: цей результат є протилежним результату роботи [14] для кристалу  $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ .

На рис. 11, 12 показано залежності стрибка параметра протонного впорядкування в точці фазового переходу та різниці температур Кюрі і Кюрі-Вейса у випадку моделей з тунелюванням і без тунелювання для частково дейтерованих кристалів типу  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  від ступеня дейтерування. Розрахунки велися із параметрами, одержаними на основі квадратичної апроксимації для температури фазового переходу (1). Як видно з рисунка, дейтерування приводить до дуже значного посилення "першорідності" фазового переходу:  $P_c$  зростає від  $\approx 0.3$  при  $x = 0$  до  $\approx 0.9$  при  $x = 0.8$ ,  $T_c(x) - T_0(x)$  зростає від кількох сотих до 6.5K у випадку моделі з тунелюванням і до 5K у випадку моделі без тунелювання; перехід від моделі без тунелювання до моделі з тунелюванням мало змінює залежність  $P_c(x)$ . Слід зауважити, що результати для  $P_c(x)$ , одержані в наближенні середнього кристалу, практично не відрізняються від результатів, одержаних із квадратичної апроксимації (1). Результати для  $T_c(x) - T_0(x)$ , одержані із квадратичної апроксимації (1) та із наближення середнього кристалу, дещо відрізняються чисельно, проте якісно на поведінці  $T_c(x) - T_0(x)$  ця відмінність не позначається.

Тепер перейдемо до розгляду статичних діелектричних властивостей. Експериментальні дані для оберненої позовдовжньої діелектричної проникності взято з роботи [9]; дані для константи Кюрі-Вейса взято з робіт [9] та [25].

На рис. 13 представлено експериментальні та теоретичні результати для температурної залежності оберненої позовдовжньої статичної діелектричної проникності кристалу  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$ . На основі моделі з тунелюванням обчислення для  $\varepsilon_z(0, T)^{-1}$  проведено в роботі [26], а на основі моделі без тунелюванням обчислення проведено в даній роботі. Як видно з рисунка, зміною параметрів  $\bar{\varepsilon}_z(\infty)$  і  $\bar{\mu}_z$  ( $T > T_c$ ) досягається практично ідеальне співпадіння у парафазі теоретичних результатів з експериментом у випадку моделі з тунелюванням і у випадку моделі без тунелювання. Числові значення параметрів  $\bar{\varepsilon}_z(\infty)$  і  $\bar{\mu}_z$  у випадку моделі без тунелювання приведено в таблиці 1, а у випадку моделі з тунелюванням в таблиці 2. Для обидвох моделей теоретичне значення константи Кюрі-Вейса співпадає з експериментальним:  $C = 3010\text{K}$  [9, 32]. На рисунку приведено також обернену діелектричну проникність, розраховану по закону Кюрі-Вейса:  $\varepsilon_z(0, T)^{-1} = C/(T - T_0)^{-1}$ , де  $C = 3010\text{K}$ ,  $T_0 = T_c - 0.03 = 146.57\text{K}$ .

При розрахунках оберненої статичної діелектричної проникності

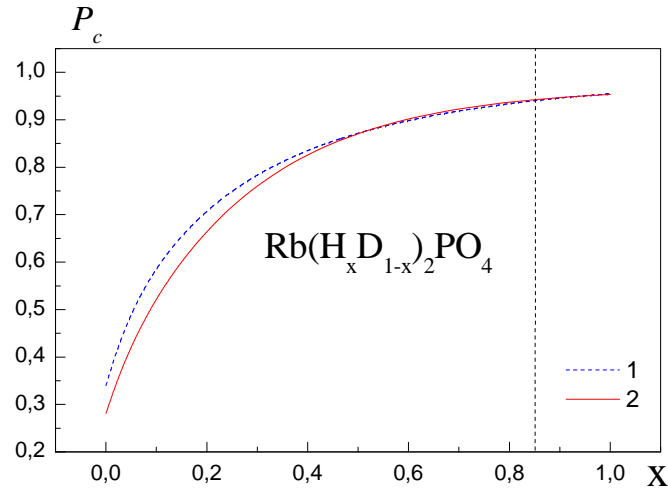


Рис. 11. Концентраційна залежність стрибка параметра порядку  $P_c(x)$  кристала  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ . **1** — модель без тунелювання, **2** — модель з тунелюванням. Вертикальна штрихова лінія показує граничну концентрацію дейтерію, вище якої кристал не існує.

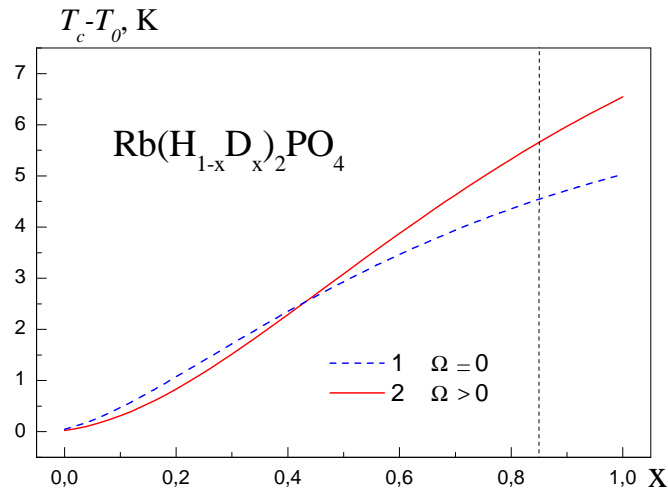


Рис. 12. Залежність різниці температур Кюрі та Кюрі-Вейса від ступеня дейтерування для кристала  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ . **1** — модель без тунелювання, **2** — модель з тунелюванням. Вертикальна штрихова лінія показує граничну концентрацію дейтерію, вище якої кристал не існує.

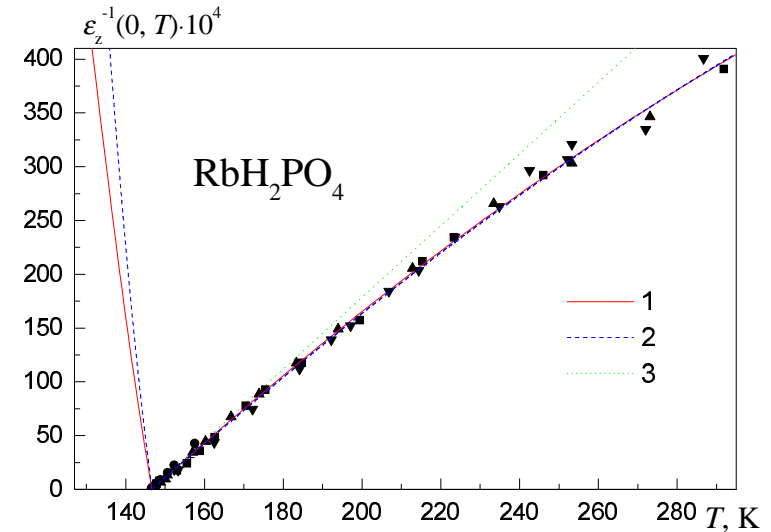


Рис. 13. Температурна залежність оберненої статичної поздовжньої діелектричної проникності кристала  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$ . Лінії — теоретичні результати. **1** — модель з тунелюванням, **2** — модель без тунелювання, **3** — закон Кюрі-Вейса:  $\epsilon_z^{-1}(T) = C/(T - T_0)$ . Точки — експериментальні дані:  $\blacktriangledown$  — [19],  $+$  — [21],  $\bullet$  — [32],  $\blacktriangle$  — [33],  $\blacksquare$  — [34].

у сегнетофазі значення ефективного дипольного моменту взято те, яке було одержано на основі результатів для температурної залежності поляризації. На жаль нам невідомі експериментальні дані для монодомінованого зразка у сегнетофазі, тому приведені теоретичні результати мають лише ілюстративний характер.

На рис. 14 представлено експериментальні та теоретичні результати для температурної залежності поздовжньої статичної діелектричної проникності кристалу  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  при  $x = 0.43$ . Зміною параметрів  $\bar{\epsilon}_z(\infty)$  і  $\bar{\mu}_z$  неможливо досягнути будь-якого узгодження теоретичних та експериментальних результатів. Це пов'язано з тим, що єдина експериментальна робота [9], в якій виміряно статичні діелектричні характеристики для частково дейтерованих сегнетоелектриків типу  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ , свідчить про те, що фазовий перехід в цих кристалах є другого роду, а отже стверджує, що  $T_c = T_0$ . Цей результат суперечить прийнятому нами на самому початку положенню, що фазовий перехід для кристалу  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  є першого роду (хоча і дуже близький до другого) і тому факту, що у випадку кристалів типу  $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  дейтерування приводить до по-

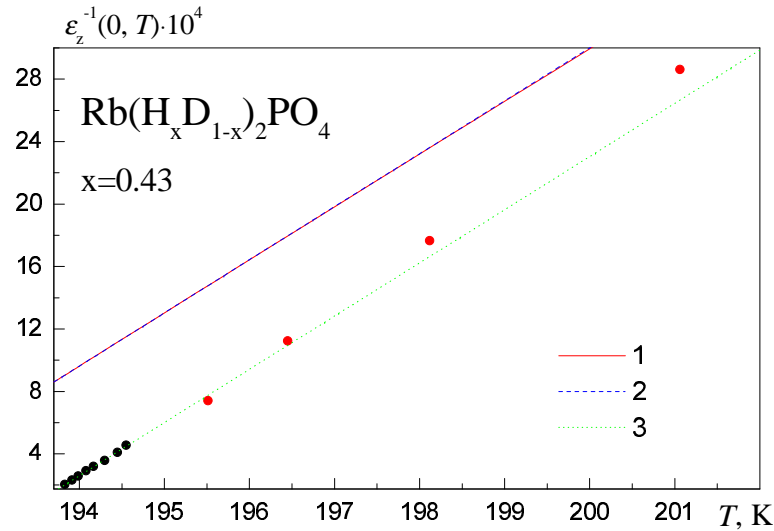


Рис. 14. Температурна залежність оберненої статичної поздовжньої діелектричної проникності кристала  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ ,  $x = 0.43$ . Лінії — теоретичні результати. **1** — модель з тунелюванням, **2** — модель без тунелювання, **3** — закон Кюрі-Вейса:  $\varepsilon_z^{-1}(T) = C(x)/(T - T_0(x))$ . Точки — експериментальні дані: • — [9].

силення "першорідності" переходу: зростання стрибка поляризації в точці фазового переходу і збільшення різниці між температурами Кюрі та Кюрі-Вейса.

В нашій роботі при виборі модельних параметрів за відсутності надійних експериментальних даних для температурної залежності поляризації ми орієнтувалися на узгодження теоретичних і експериментальних результатів для протон-дейтронної теплоємності. Одержані таким чином параметри дають дуже значне посилення "першорідності", а отже і дуже суттєву різницю між  $T_c$  і  $T_0$  із дейтеруванням. Тому лише зміною параметрів  $\bar{\varepsilon}_z(\infty)$  і  $\bar{\mu}_z$  узгодити теоретичні і експериментальні (які дають  $T_c = T_0$ ) результати для поздовжньої статичної діелектричної проникності кристалу  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  при  $x = 0.43$  неможливо. На цій підставі ми дозволили собі взяти параметр  $\bar{\varepsilon}_z(\infty)$  при  $x = 0.43$  у випадку моделі з тунелюванням рівним відповідному (одержаному на основі моделі з тунелюванням) параметру при  $x = 0.00$ :  $\bar{\varepsilon}_z(\infty) = 7$ ; так само у випадку моделі без тунелювання рівним відповідному (одержаному на основі моделі без тунелювання) параметру при  $x = 0.00$ :  $\bar{\varepsilon}_z(\infty) = 5.7$ . Параметр  $\bar{\mu}_z$  ви-

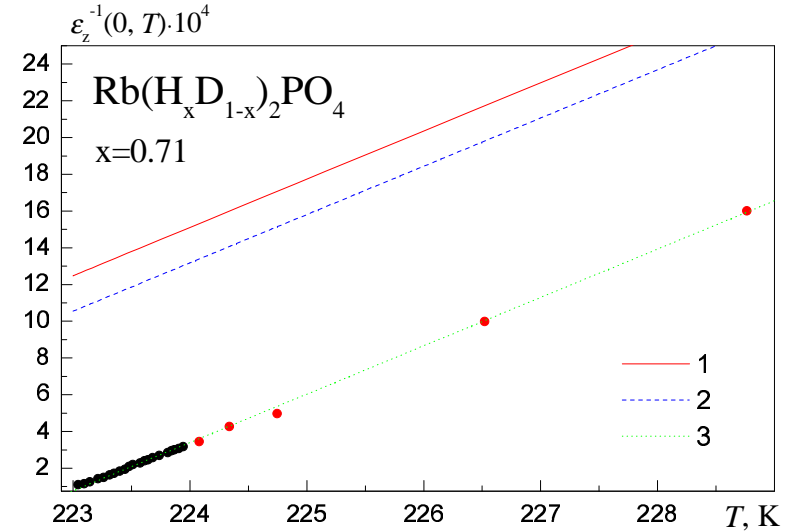


Рис. 15. Температурна залежність оберненої статичної поздовжньої діелектричної проникності кристала  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ ,  $x = 0.71$ . Лінії — теоретичні результати. **1** — модель з тунелюванням, **2** — модель без тунелювання, **3** — закон Кюрі-Вейса:  $\varepsilon_z^{-1}(T) = C(x)/(T - T_0(x))$ . Точки — експериментальні дані: • — [9].

брався з умови співпадіння експериментального і теоретично розрахованого значення константи Кюрі-Вейса:  $C = 2935\text{K}$  при  $x = 0.43$ . У випадку моделі з тунелюванням одержано:  $\bar{\mu}_z = 6.120 \cdot 10^{-30}$  Кл·м. У випадку моделі без тунелювання:  $\bar{\mu}_z = 6.215 \cdot 10^{-30}$  Кл·м.

Результати, одержані на основі моделі з тунелюванням і на основі моделі без тунелювання практично співпадають. На рисунку приведено також обернену діелектричну проникність, розраховану по закону Кюрі-Вейса:  $\varepsilon_z(0, T)^{-1} = C/(T - T_0)^{-1}$ , де  $C = 2935\text{K}$ ,  $T_0 = T_c = 193.7\text{K}$ . На рисунку не приведено оберненої діелектричної проникності в сегнетофазі, оскільки для її розрахунку необхідно знати значення сегнетофазного ефективного дипольного моменту вздовж осі  $z$  при  $x = 0.43$ , яке, як було згадано вище, на основі наявних експериментальних даних для температурної залежності поляризації визначити неможливо.

На рис. 15 представлено експериментальні та теоретичні результати для температурної залежності поздовжньої статичної діелектричної проникності кристалу  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  при  $x = 0.71$ . Аналогічно, як і у випадку  $x = 0.43$ , зміною параметрів  $\bar{\varepsilon}_z(\infty)$  і  $\bar{\mu}_z$

неможливо досягнути будь-якого узгодження теоретичних та експериментальних результатів. Пояснення цього факту таке ж. При  $x = 0.71$  для моделі з тунелюванням  $\bar{\epsilon}_z(\infty) = 7$ , для моделі без тунелювання  $\bar{\epsilon}_z(\infty) = 5.7$ . Параметр  $\bar{\mu}_z$  вибирався з умови співпадіння експериментального [9] і теоретично розрахованого значення константи Кюрі-Вейса:  $C = 3800\text{K}$ . У випадку моделі з тунелюванням одержано  $\bar{\mu}_z = 6.874 \cdot 10^{-30}\text{Кл} \cdot \text{м}$ . У випадку моделі без тунелювання  $\bar{\mu}_z = 8.852 \cdot 10^{-30}\text{Кл} \cdot \text{м}$ . На рисунку приведено також обернену діелектричну проникність, розраховану по закону Кюрі-Вейса:  $\epsilon_z(0, T)^{-1} = C/(T - T_0)^{-1}$ , де  $C = 3800\text{K}$ ,  $T_0 = 223\text{K}$ .

На рис. 16 представлено експериментальне значення константи Кюрі-Вейса в параелектричній фазі при різних ступенях дейтерування  $x$ . З рисунка видно, що експериментальні дані для  $C(x)$  роботи [9] є не лише нелінійними, а, навіть, суттєво немонотонними. На нашу думку це пов'язано з неточністю вимірювань даної роботи. Також на цьому рисунку представлено лінійну апроксимацію експериментальних даних роботи [9]:

$$C(x) = (2866.6 + 1004.5 \cdot x)\text{K}.$$

Як видно з рисунка, лінійна апроксимація добре узгоджується із даними роботи [25].

На рис. 17 представлено одержані вище значення ефективного дипольного моменту примітивної комірки у параелектричній фазі для моделей з тунелюванням і без тунелювання при різних ступенях дейтерування  $x$ . Як видно з рисунка, у обидвох випадках залежність не є монотонною. Крім того у випадку моделі без тунелювання дипольний момент має тенденцію до спадання, а у випадку моделі з тунелюванням до зростання із зростанням  $x$ . Одержана відмінність також пов'язується нами із неточністю наявних експериментальних даних. Також на цьому рисунку представлено лінійну апроксимацію одержаних результатів. Модель без тунелювання (штрихова лінія):

$$\bar{\mu}_z(x) = (6.949 - 0.558 \cdot x) \cdot 10^{-30}\text{Кл} \cdot \text{м}.$$

Модель з тунелюванням (суцільна лінія):

$$\bar{\mu}_z(x) = (6.297 + 0.484 \cdot x) \cdot 10^{-30}\text{Кл} \cdot \text{м}.$$

Результат, одержаний на основі моделі з тунелюванням для кристалів типу  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  узгоджується із результатом, одержаним для кристалів типу  $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  [14], для яких ефективний

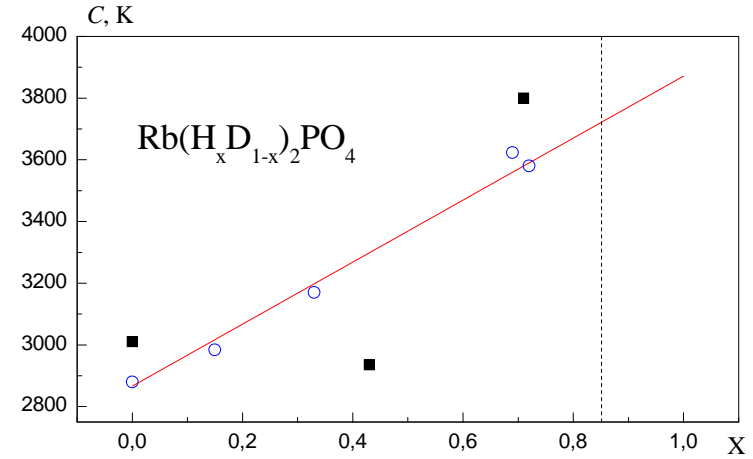


Рис. 16. Залежність константи Кюрі-Вейса від ступеня дейтерування  $C(x)$ . Точки — експериментальні дані: ■ — [9], ○ — [25]. Лінія — лінійна апроксимація експериментальних даних роботи [9]. Вертикальна штрихова лінія показує граничну концентрацію дейтерію, вище якої кристал не існує.

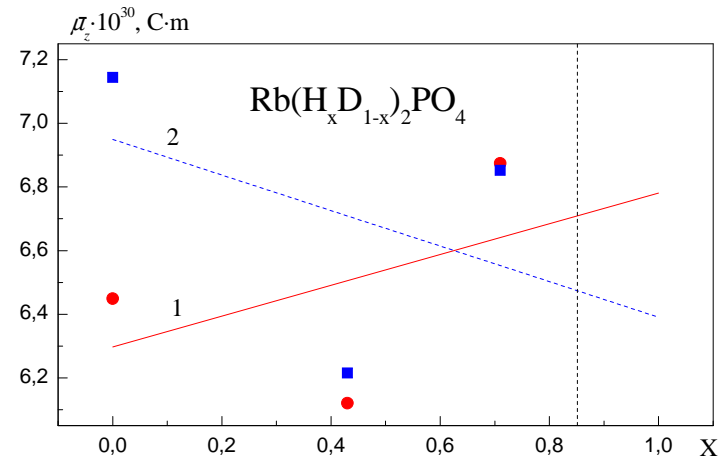


Рис. 17. Ефективний дипольний момент примітивної комірки у парафазі при різних ступенях дейтерування  $\bar{\mu}_z(x)$ . Точки: ● — результат, одержаний на основі моделі з тунелюванням. ■ — результат, одержаний на основі моделі без тунелюванням. Лінії — лінійна апроксимація результатів: **1** — одержаних на основі моделі з тунелюванням, **2** — одержаних на основі моделі без тунелювання. Вертикальна штрихова лінія показує граничну концентрацію дейтерію, вище якої кристал не існує.

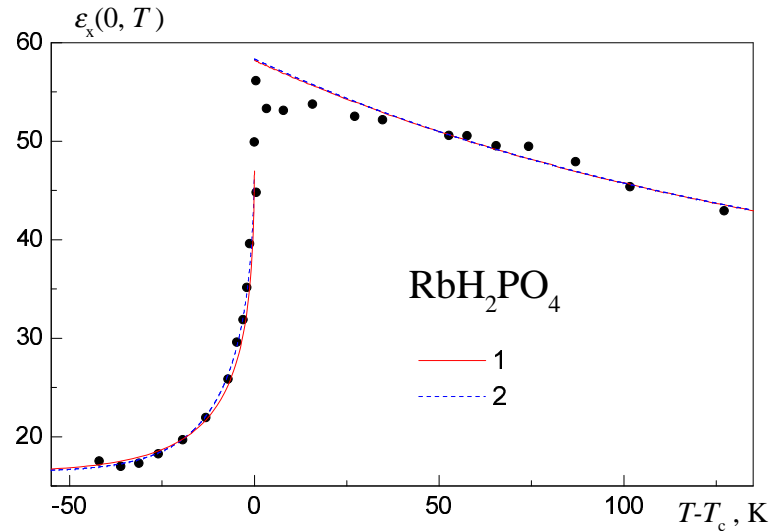


Рис. 18. Температурна залежність статичної поперечної діелектричної проникності кристалу  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$ . Лінії — теоретичні результати. **1** — модель з тунелюванням, **2** — модель без тунелювання. Точки — експериментальні дані роботи [16].

дипольний момент у парафазі теж зростає (лінійно) із зростанням ступеня дейтерування  $x$ .

На жаль нам невідомі експериментальні роботи, в яких були б виміряні поперечні діелектричні характеристики частково дейтерованих сегнетоелектриків  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ . Тому в даній роботі ми приводимо результат розрахунку поперечної компоненти тензора діелектричної проникності лише для кристалу  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$ . На рис. 18 представлено теоретичні, розраховані на основі моделей з тунелюванням і без тунелювання та експериментальні дані для поперечної статичної діелектричної проникності кристалу  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$ . Розрахунок на основі моделі з тунелюванням виконано в роботі [26]. Як видно з рисунка, вибором параметрів  $\nu_x$ ,  $\mu_x$ ,  $\varepsilon_x(\infty)$  ( $T < T_c$ ),  $\bar{\varepsilon}_x(\infty)$  ( $T > T_c$ ) можна досягнути дуже хороше узгодження між теорією та експериментом. У випадку моделі з тунелюванням найкраще узгодження досягається із наступними параметрами:  $\nu_x = 60\text{K}$ ;  $\varepsilon_x(\infty) = 15.4$ ,  $\mu_x = 14.171 \cdot 10^{-30}\text{Кл} \cdot \text{м}$  ( $T < T_c$ );  $\bar{\varepsilon}_x(\infty) = 21.8$ ,  $\bar{\mu}_x = \mu_x$  ( $T > T_c$ ). У випадку моделі без тунелювання:  $\nu_x = 120\text{K}$ ;  $\varepsilon_x(\infty) = 16.5$ ,  $\mu_x = 15.154 \cdot 10^{-30}\text{Кл} \cdot \text{м}$  ( $T < T_c$ );  $\bar{\varepsilon}_x(\infty) = 21.7$ ,  $\bar{\mu}_x = \mu_x$  ( $T > T_c$ ).

Слід звернути увагу, що як і у випадку кристалу  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  по-

перечний дипольний момент тут одержується значно більший ніж поздовжній. У випадку моделі без тунелювання можна досягнути хорошого узгодження теоретичних і експериментальних даних і з іншими параметрами, що суттєво відрізняються від приведених вище. Наприклад, хорошої згоди теорії та експерименту можна досягти із параметрами  $\nu_x = 10\text{K}$ ;  $\varepsilon_x(\infty) = 17$ ,  $\mu_x = 13.834 \cdot 10^{-30}\text{Кл} \cdot \text{м}$  ( $T < T_c$ );  $\bar{\varepsilon}_x(\infty) = 24$ ,  $\bar{\mu}_x = \mu_x$  ( $T > T_c$ ). З цієї причини, запропоновані нами параметри у випадку моделі без тунелювання для опису кристалу  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  не можна вважати однозначно визначеними.

## Висновки

В даній роботі здійснено опис термодинамічних характеристик частково дейтерованих сегнетоелектричних кристалів  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  на основі моделі протонного впорядкування у чотиричастинковому кластерному наближенні. Розглянуто обидва варіанти моделі: з тунелюванням і без нього. У випадку моделі з тунелюванням для однозначного вибору модельних параметрів  $\Omega$ ,  $\varepsilon$ ,  $w$ ,  $\nu_z$  використано підхід, запропонований в роботі [15]. У випадку моделі без тунелювання вибір модельних параметрів  $\varepsilon$ ,  $w$ ,  $\nu_z$  здійснювався на основі підходу, запропонованого в нашій попередній роботі [14]. В даній роботі він був модифікований з огляду на те, що відсутні достовірні дані для температурних залежностей поляризації частково дейтерованих кристалів  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ .

Розраховані на основі протонної моделі температурні залежності теплоємності у випадку моделі з тунелюванням краще узгоджуються із відповідними експериментальними даними ніж результати, одержані на основі моделі без тунелювання. Це підтверджує важливість врахування процесів тунелювання при розгляді кристалів  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  особливо при малих ступенях дейтерування  $x$ . Температурні залежності поляризації для кристалів  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  одержувалися у єдиній відомій нам експериментальній роботі [9]. Обидві моделі не забезпечують задовільного опису цих експериментальних даних. На нашу думку це пов'язано із неточністю самого експерименту. Це підтверджує і результат згадуваної роботи для концентраційної залежності константи Кюри-Вейса. Як видно з рис. 16, в роботі [9] одержано суттєво немонотонний характер залежності константи Кюри-Вейса від концентрації дейтерію, що суперечить результатам роботи [25]. Цей результат також не узгоджується з даними робіт [25, 27, 35, 36] для залежностей  $C(x)$  кристалів  $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ .

Розраховані для частково дейтерованих сполук в рамках протонної моделі температурні залежності оберненої поздовжньої статичної діелектричної проникності також не узгоджуються із відомими нам (робота [9]) експериментальними даними. Для узгодження поздовжніх статичних діелектричних характеристик, як було показано, важливу роль грає узгодження експериментальних і теоретично розрахованих температур Кюрі-Вейса. Розходження між результатами для температур Кюрі-Вейса даної роботи і результатами роботи [9] принципове: [9] — фазовий перехід другого роду,  $T_c = T_0$ ; дана робота — фазовий перехід першого роду,  $T_c - T_0 > 0$  (див. табл. 1, 2). З огляду на це неможливість узгодження теорії і експерименту для поздовжньої статичної діелектричної проникності виглядає цілком закономірною.

Для поперечної статичної діелектричної проникності кристалу  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  досягається дуже хороше узгодження між теорією і експериментом як у випадку моделі з тунелюванням, так і у випадку моделі без тунелювання.

Одержані в даній роботі результати виявляють значну розбіжність між теорією і експериментом. На нашу думку така розбіжність є наслідком відсутності надійних експериментальних даних а також наслідком неточності вибору модельних параметрів, процедура вибору яких опирається на дані експерименту. Одержані результати свідчать про важливість поляризації у процедурі вибору модельних параметрів, неврахування якої разом із неясністю у роді фазового переходу для  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  а також відсутністю надійних даних для температури Кюрі-Вейса призвели до неможливості досягнути узгодження для температурних залежностей поздовжньої статичної діелектричної проникності. Неврахування температурної залежності поляризації у процедурі вибору модельних параметрів призводить також до якісної відмінності результатів для концентраційних залежностей парафазного поздовжнього дипольного моменту у випадку моделей з тунелюванням і без тунелювання.

Важливим наслідком неточності вибору модельних параметрів є одержана на їх основі суттєво нелінійна залежність  $\nu_z(x)$ . Ця нелінійність позбавляє можливості застосувати наближення середнього кристалу із одержаними модельними параметрами для кристалів  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  і  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$   $x = 0.71$  при дослідженні частково дейтерованих сегнетоелектричних кристалів  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ .

На нашу думку приведені вище факти не можуть бути підставою для заперечення протонної моделі а також наближення середнього кристалу у поясненні сегнетоелектричного фазового переходу, тер-

модинамічних, та діелектричних властивостей частково дейтерованих кристалів  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ . Причиною всіх наведених вище незгодженостей є відсутність надійних експериментальних даних, що з одного боку є причиною неточності одержаних модельних параметрів теорії, а з другого позбавляє нас можливості зробити впевнені висновки щодо згоди теорії та експерименту. Відсутність даних є також виправданням використання нами в якості експериментальних температурних залежностей теплоємності кристалів  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  результат роботи [9], в той час як всі інші результати цієї роботи (рід фазового переходу, температурні залежності поляризації, статичні діелектричні характеристики) ми вважаємо хибними.

Все сказане вище приводить до висновку, що для адекватного теоретичного опису фізичних властивостей сегнетоелектричних кристалів  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  слід мати в наявності більшу кількість експериментальних даних, особливо важливим було б дати вичерпну відповідь на питання про рід фазового переходу частково дейтерованих кристалів  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ . Висновки про придатність чи непридатність наближення середнього кристалу до опису  $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  можна буде зробити лише після розгляду значно повнішого набору даних експерименту.

## Література

1. Tokunaga M., Matsubara T. Theory of ferroelectric phase transition in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  type crystals // Prog. Theor. Phys., 1966, vol. 35, No. 4, p. 581–599.
2. Kopsky V. Molecular field study of the isotopic effect in  $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  mixed crystals // Czech. J. Phys. (B), 1971, vol. 21, No. 9, p. 896–916.
3. Holakovský J. A study of the order-disorder phase transition in mixed crystals // Czech. J. Phys. (B), 1972, vol. 22, No. 6, p. 651–673.
4. Ваврек А.Ф., Епифанов А.С., Шаповал Е.А. ЖЭТФ, 1971, т. 61, с. 801.
5. Вакс В.Г., Зейн Н.Е. Сегнетоэлектрические свойства твёрдых растворов типа  $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  // ФТТ, 1975, т. 17, в. 6, с. 1617–1626.
6. Lage E.J.S., Stinchcombe R.B. Pressure and deuteration dependence of static and dynamic properties of KDP-DKDP mixed crystals // J. Phys. C: Solid St. Phys., 1976, vol. 9, No. 11, p. 3681–3689.
7. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Миц Е.В. Термодинамика и продоль-

- ная релаксация сегнетоэлектриков  $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$  / Препринт ИТФ–87–114Р, Киев, 1987, 48 с.
8. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Миц Е.В. Поперечная релаксация в сегнетоэлектриках типа  $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$  / Препринт ИТФ–87–115Р, Киев, 1987, 48 с.
  9. Струков Б.А., Баддур А., Зиненко В.Н., Мищенко А.В., Кошчик В.А. Изотопический эффект в кристаллах  $RbH_2PO_4$  // ФТТ, 1973, т. 15, в. 5, с. 1388–1394.
  10. Зачек И.Р., Миц Е.В., Левицкий Р.Р. Релаксационная динамика и термодинамические свойства сегнетоэлектриков с водородными связями типа КДП–ДКДП / Препринт ИТФ–89–7Р, Киев, 1989, 45 с.
  11. Вакс В.Г., Зейн Н.Е. // ЖЭТФ, 1974, т. 67, р. 1082.
  12. Вакс В.Г., Зиненко В.И. К теории сегнетоэлектриков типа  $KH_2PO_4$  // ЖЭТФ, 1973, т. 64, в. 2, с. 650–664.
  13. Vaks V.G., Zein N.E., Strukov B.A. On the theory of ferroelectrics of  $KH_2PO_4$  – KDP type
  14. Левицкий Р.Р., Лісний Б.М., Андрусик А.Я. Дослідження термодинамічних властивостей частково дейтерованих кристалів  $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$  / Препринт ICMP–06–21U, Львів, 2004, с. 52.
  15. Левицкий 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.
  16. Gilletta F., Chabin M. Longitudinal and transverse dielectric properties of KDP type crystals // Phys. Stat. Sol. (b), 1980, vol. 100, p. K77–K82.
  17. Шувалов Л.А., Жёлудев И.С., Мнацаканян А.В., Лудупов 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, в. 11, с. 1919–1922.
  18. Крыжановская Н.А., Довченко Г.В., Дудник Е.Ф., Мищенко А.В. Процессы переполаризации в кристаллах  $Rb(H_{1-x}D_x)_2PO_4$  // Изв. АН СССР, сер. физ., 1975, т. 39, в. 5, с. 1031–1035.
  19. 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.
  20. Амин М., Струков Б.А. Теплоёмкость монокристаллического  $RbH_2PO_4$  // ФТТ, 1968, т. 10, в. 10, с. 3158–3160
  21. Гладкий В.В., Сидненко Е.В. Поляризация кристалла RDP в об-

- ласти фазового перехода // ФТТ, 1971, т. 13, в. 6, с. 1642–1648.
22. José L. Martínez, Julio A. Gonzalo. Dielectric-constant logarithmic correction in  $RbH_2PO_4$  above the Curie point // Phys. Rev. B, 1985, vol. 32, No. 1, p. 400–402.
  23. Волкова Е.Н., Подшивалов Ю.С., Рашкович Л.Н., Струков Б.А. Влияние концентрации дейтерия на температуру Кюри некоторых кристаллов группы KDP // Изв. АН СССР, сер. физ., 1975, т. 39, в. 4, с. 787–790.
  24. Fairall C.W., Reese W. Hydrogen-bond configuration parameters for ferroelectrics isomorphic to  $KH_2PO_4$  // Phys. Rev. B, 1975, vol. 11, No. 5, p. 2066–2068.
  25. Волкова Е.Н. Физические свойства сегнетоэлектрических твердых растворов  $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$  / Диссертация на соискание ученой степени к. ф.-м. н., Москва, 1991.
  26. Levitskii R.R., Lisnii B.M., Baran O.R. Thermodynamics and dielectric properties of  $KH_2PO_4$ ,  $RbH_2PO_4$ ,  $KH_2AsO_4$ ,  $RbH_2AsO_4$  ferroelectrics // Condensed Matter Physics, 2001, vol. 4, No. 3, pp.523–552.
  27. Samara G.A. The effects of deuteration on the static ferroelectric properties of  $KH_2PO_4$  (KDP) // Ferroelectrics, 1973, vol. 5, p. 25–37.
  28. Волкова Е.Н., Бережной Б.М., Израйленко 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, в. 9, с. 1858–1861.
  29. Kennedy N.S.J., Nelmes R.J. Structural studies of  $RbH_2PO_4$  in its paraelectric and ferroelectric phases // J. Phys. C: Solid St. Phys., 1980, vol. 13, No. 26, p. 4841–4853.
  30. Nelmes R.J., Tun Z. A compilation of accurate structural parameters for KDP and DKDP and users guide to their crystal structures // Ferroelectrics, 1987, vol. 71, p. 125–141.
  31. Nelmes R.J., Meyer G.M., Tibbals 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.
  32. Малек З., Шувалов Л.А., Фиала И., Штрайблова Я. Об аномальном поведении диэлектрической проницаемости кристаллов  $RbH_2PO_4$  ниже точки Кюри // Кристаллография, 1968, т. 13, в. 5, с. 825–830.
  33. Шувалов Л.А., Жёлудев И.С., Мнацаканян А.В., Лудупов 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, в. 11, с. 1919–1922.
34. Переверзева Л.П. Особенности дисперсии  $\varepsilon$  в сегнетоэлектриках с фазовым переходом типа порядок-беспорядок // Изв. АН СССР, сер. физ., 1971, т. 35, в. 12, с. 2613–2614.
35. Струков Б.А., Баддур А., Кощик В.А., Величко И.А. Электрические и тепловые свойства смешанных сегнетоэлектрических кристаллов  $\text{KN}_{2(1-x)}\text{D}_{2x}\text{PO}_4$  // ФТТ, 1972, т. 14, в. 4, с. 1034–1039.
36. Březina B., Fousková A., Smutný F. Regular behaviour of solid Solutions of  $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  single crystals // Phys. Stat. Sol. (a), 1972, vol. 11, p. K149–K152.
-

# CONDENSED MATTER PHYSICS

The journal **Condensed Matter Physics** is founded in 1993 and published by Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine.

**AIMS AND SCOPE:** The journal **Condensed Matter Physics** contains research and review articles in the field of statistical mechanics and condensed matter theory. The main attention is paid to physics of solid, liquid and amorphous systems, phase equilibria and phase transitions, thermal, structural, electric, magnetic and optical properties of condensed matter. Condensed Matter Physics is published quarterly.

---

**ABSTRACTED/INDEXED IN:**

- Chemical Abstract Service, Current Contents/Physical, Chemical&Earth Sciences
- ISI Science Citation Index-Expanded, ISI Alerting Services
- INSPEC
- Elsevier Bibliographic Databases (EMBASE, EMNursing, Compendex, GEOBASE, Scopus)
- “Referativnyi Zhurnal”
- “Dzherelo”

---

**EDITOR IN CHIEF:** Ihor Yukhnovskii

**EDITORIAL BOARD:** T. Arimitsu, *Tsukuba*; J.-P. Badiali, *Paris*; B. Berche, *Nancy*; J.-M. Caillol, *Orsay*; C. von Ferber, *Freiburg*; R. Folk, *Linz*; D. Henderson, *Provo*; Yu. Holovatch, *Lviv*; M. Holovko, *Lviv*; O. Ivankiv, *Lviv*; M. Korynevskii, *Lviv*; Yu. Kozitsky, *Lublin*; M. Kozlovskii, *Lviv*; H. Krienke, *Regensburg*; R. Levitskii, *Lviv*; V. Morozov, *Moscow*; I. Mryglod, *Lviv*; O. Patsahan (Assistant Editor), *Lviv*; N. Plakida, *Dubna*; G. Röpke, *Rostock*; Yu. Rudavskii, *Lviv*; I. Stasyuk (Associate Editor), *Lviv*; M. Tokarchuk, *Lviv*; I. Vakarchuk, *Lviv*; M. Vavrukh, *Lviv*; A. Zagorodny, *Kyiv*.

**CONTACT INFORMATION:**

Institute for Condensed Matter Physics  
of the National Academy of Sciences of Ukraine  
1 Svientsitskii Str., 79011 Lviv, Ukraine  
Tel: +380(322)760908; Fax: +380(322)761158  
E-mail: cmp@icmp.lviv.ua    <http://www.icmp.lviv.ua>