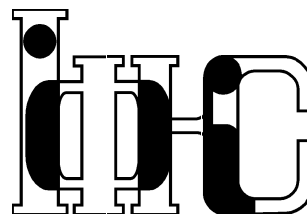


Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

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/>)

Національна академія наук України



ІНСТИТУТ  
ФІЗИКИ  
КОНДЕНСОВАНИХ  
СИСТЕМ

Ігор Романович Зачек  
Роман Романович Левицький

ДИЕЛЕКТРИЧНІ, П'ЄЗОЕЛЕКТРИЧНІ, ПРУЖНІ І ТЕПЛОВІ  
ВЛАСТИВОСТІ СЕГНЕТОВОЇ СОЛІ  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Роботу отримано 16 липня 2012 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку відділом теорії модельних спінових систем

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені

ICMP-12-04U

І.Р.Зачек, Р.Р.Левицький

ДИЕЛЕКТРИЧНІ, П'ЄЗОЕЛЕКТРИЧНІ, ПРУЖНІ І ТЕПЛОВІ  
ВЛАСТИВОСТІ СЕГНЕТОВОЇ СОЛІ  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

ЛЬВІВ

УДК: 537.226.83/.86, 538.91

PACS: 77.84.-s, 64.60.Cn, 77.22.-d, 77.80.-e, 77.80.Bh, 77.65.Bn

## Діелектричні, п'єзоелектричні, пружні і теплові властивості сегнетової солі $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

I.P.Зачек, Р.Р.Левицький

**Анотація.** Запропоновано модифіковану чотирипідграткову модель сегнетової солі шляхом врахування п'єзоелектричного зв'язку зі зсувними деформаціями  $\varepsilon_4$ ,  $\varepsilon_5$  і  $\varepsilon_6$ . В наближенні молекулярного поля розраховано компоненти вектора поляризації та тензора статичної діелектричної проникності механічно затиснутого і вільного кристалів, їх п'єзоелектричні характеристики і пружні сталі. При належному виборі параметрів теорії отримано для цих характеристик задовільний кількісний опис наявних експериментальних даних для звичайної та дейтерованої сегнетової солі.

## Dielectric, piezoelectric, elastic and thermal properties of rochelle salt $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

I.R.Zachek, R.R.Levitskii

**Abstract.** Recently proposed four-sublattice model for Rochelle salt is enhanced by taking into account piezoelectric coupling with shear strains  $\varepsilon_4$ ,  $\varepsilon_5$  and  $\varepsilon_6$ . Components of polarization vector and of static dielectric permittivity tensor for both mechanically clamped and free crystals, their piezoelectric characteristics and elastic moduli are derived in the mean field approximation. A proper choice of model parameters provides a good quantitative description of the available experimental data for ordinary and deuterated Rochelle salt for these characteristics.

Подається в Journal of Physical Studies

Submitted to Журнал фізичних досліджень

© Інститут фізики конденсованих систем 2012  
Institute for Condensed Matter Physics 2012

## 1. Вступ

Проблема дослідження фізичних властивостей сегнетоактивних матеріалів за своєю широтою, актуальністю та практичним значенням займає одне з центральних місць у фізиці конденсованого стану. Незважаючи на певні успіхи, досягнуті в останні тридцять років, загальна мікроскопічна теорія сегнетоелектричних явищ ще далека до свого завершення.

У зв'язку з цим актуальною проблемою є розробка мікроскопічних теорій для кожного конкретного типу сегнетоактивних сполук. З огляду на це особливий інтерес за останні двадцятиріччя представляють сегнетоактивні сполуки із двоамним асиметричним потенціалом, типовим представником яких є сегнетова сіль (Rochelle salt – Rs). Хоча вивчення її властивостей триває понад триста років, деякі особливості структури та точний механізм сегнетоелектричних фазових переходів у цьому кристалі все ще не з'ясовані. Найбільш характерною особливістю Rs є наявність у неї двох точок Кюрі. Фазові переходи в Rs є переходами другого роду. Сегнетоелектрична фаза, що існує в інтервалі температур 255–297 К, є моноклінною і належить до просторової групи  $C_2^2-P2_1$ . Спонтанна поляризація в Rs напрямлена вздовж  $a$ -осі. У низько- та високотемпературній параелектричних фазах Rs описується ромбічною просторовою групою  $D_2^3-P2_12_12_1$ . Елементарна комірка містить чотири формульні одиниці.

Дослідження структури [1,2] не дають чіткої відповіді на питання про мікроскопічну природу фазових переходів в Rs. Діелектрична релаксація в мікрохвильовому діапазоні частот та критичне сповільнення в околі точок фазових переходів вказують на сценарій типу лад-безлад [3]. Водночас присутність в Rs м'якої моди, що спостерігається в інфрачервоному спектрі відбивання і методом комбінаційного розсіяння в низькотемпературній парафазі [4] та виявлена мікрохвильовими діелектричними вимірюваннями [5], є ознакою фазових переходів типу зміщення. М'яка мода в парафазі пов'язана зі змінами структури (зокрема, зміщенням кисню O(8) вздовж осі  $a$  та поворотом сильно зв'язаних молекул води з іонами O(9) і O(10)), які відбуваються при переході до сегнетофази [6]. Така картина підтверджується і даними непружного розсіяння нейтронів [7]. Відповідні статичні зміщення породжують додаткові дипольні моменти елементів структури Rs при фазових переходах у сегнетофазу. Такі зміщення можна трактувати і як зміни у відношенні заселеностей у межах подвійних позицій у неупорядкованій параелектричній структурі, які

виявлені в роботах [8,9], а великі значення анізотропних температурних факторів можна пов'язати з локальним безладом [10]. Існування подвійних позицій для атомів вивчалось у так званій моделі розщеплених атомів для Rs [11].

Сценарій типу лад-безлад для фазових переходів у Rs лежить в основі напівмікроскопічної моделі Міцуї [12], яка враховує два ключових ефекти: асиметрію заселеності двох локальних позицій атомів і компенсацію індукованих електричних дипольних моментів у парафазі. Незважаючи на спрощений підхід (лише дві підґратки), навіть у наближенні молекулярного поля (НМП) при належному виборі параметрів теорії модель Міцуї дозволила успішно пояснити існування двох точок Кюрі в Rs та описати поведінку ряду її фізичних характеристик. Пізніше в роботах [3, 13] модель Міцуї була сформульована в термінах псевдоспінових операторів. У роботах [13–15] в НМП були розраховані деякі термодинамічні характеристики моделі Міцуї. При цьому в роботах [14, 15] було враховано й ефекти тунелювання структурних елементів, які впорядковуються в Rs. Релаксаційні явища в сегнетоактивних сполуках, які описуються моделлю Міцуї, вивчались в роботах [13,16]. У [13] на основі стохастичної моделі Глаубера [17], а в [16] у рамках методу рівнянь Блоха [18] були розраховані часи релаксації для dRs (дейтерованої сегнетової солі) та Rs, відповідно. Слід відзначити, що у згаданих вище роботах основна увага була зосереджена лише на з'ясуванні можливості опису моделлю Міцуї експериментальних даних для вибраних фізичних характеристик Rs і dRs. При цьому з параметрами, які забезпечують добре узгодження теоретичних результатів з відповідними експериментальними даними для цих характеристик, інші фізичні характеристики Rs і dRs розраховані не були. Це не дало змоги впевнено відповісти на запитання щодо адекватності моделі Міцуї кристалам Rs і dRs. Слід також відзначити, що в роботі [14] вказано на необхідність ґрунтовного дослідження можливих фазових переходів у моделі Міцуї і побудовано доволі наближена фазова діаграма без врахування тунелювання. Пізніше фазові діаграми для моделі Міцуї, в тому числі і з врахуванням тунелювання більш детально були вивчені в роботах [19, 20]. Однак, лише в роботі [21] побудовано повну фазову діаграму моделі Міцуї і вивчено її зміни під впливом тунелювання. В роботах [22–24] розраховано термодинамічні і (на основі стохастичної моделі Глаубера [17]) динамічні характеристики Rs і dRs та отримано параметри теорії для Rs і dRs, які дали змогу отримати задовільний опис наявних експериментальних даних для ряду фізичних характеристик цих кристалів.

Слід відзначити, що кристали Rs є нецентросиметричними і володіють п'єзоелектричними властивостями в парафазах і сегнетофазі, що суттєво впливає на їх фізичні характеристики, особливо на діелектричний відгук. Досі при описі діелектричних властивостей Rs на основі класичної моделі Міцуї обмежувались статичною границею та високочастотною релаксацією. Якісно вірні теоретичні результати для високочастотних діелектричних характеристик можна отримати лише при врахуванні п'єзоелектричного зв'язку. Класична модель Міцуї не дає змоги описати ефекти, пов'язані з різницею у режимах вільного і затиснутого кристалів у статичній границі і явище затискання кристалу високочастотним полем. На її основі було розраховано діелектричну проникність і часи релаксації лише вільного кристалу [22–24]. Ці часи розбігаються в точках Кюрі, а експериментальні дані [3] свідчать про те, що вони є великими, але скінченними. Крім того, розрахована сприйнятливості має різкий мінімум у точках Кюрі при всіх частотах, що якісно відрізняється від експериментальної поведінки.

У роботах [25, 26] запропоновано модифіковану модель Міцуї, що враховує п'єзоелектричний зв'язок із зсувною деформацією  $\varepsilon_4$ . Така модифікація дала змогу розрахувати поздовжні п'єзоелектричні і пружні характеристики Rs, а також отримати поздовжні статичні діелектричні проникності вільного і затиснутого кристалів та правильно описати температурну поведінку часів релаксації та поздовжньої динамічної проникності в околі точок Кюрі. Слід також згадати модифікацію феноменологічної теорії Ландау [27], пристосовану до системи з подвійною критичною точкою, яка описує властивості Rs в широкій області температури, тиску і концентрації при заміщенні калію амонієм. В роботі [28] розраховано термодинамічні, поздовжні, п'єзоелектричні, пружні та діелектричні характеристики невпорядкованої модифікованої моделі Міцуї. Проведено ґрунтовний аналіз отриманих результатів, обговорюються можливі зміни фізичних характеристик Rs при її дейтеруванні.

У роботі [29] у рамках модифікованої моделі Міцуї вивчено динамічний діелектричний відгук Rs з врахуванням динаміки п'єзоелектричної деформації. Явно описано явища затискання кристалу високочастотним електричним полем, п'єзоелектричного резонансу і НВЧ дисперсії, що спостерігаються на експерименті. Розраховано також коефіцієнт поглинання ультразвуку та описано особливості його поведінки в околі точок фазових переходів. Передбачено наявність обрізаючої частоти в частотній залежності коефіцієнта поглинання звуку.

На основі запропонованої в [25] моделі було вивчено вплив одно-вісного напруження  $\sigma_4$  [30], поздовжнього електричного поля [31] та гідростатичного тиску [32] на фізичні характеристики Rs. Слід відзначити, що для розрахованих польових залежностей статичної діелектричної проникності поблизу нижньої точки Кюрі отримано задовільне узгодження з експериментальними даними. Поблизу ж верхньої точки Кюрі для досягнення узгодження теоретичних результатів з експериментальними при розрахунках слід використовувати ефективні поля. Обговорюється можлива роль накопичення просторового заряду в екрануванні зовнішнього поля при високих температурах. Вивчено вплив поздовжнього електричного поля на поздовжні динамічні діелектричні, пружні, п'єзоелектричні характеристики та коефіцієнт поглинання звуку в Rs. Показано, що температурна залежність діелектричної проникності в резонансній області може якісно змінюватися під дією поля, через збільшення під дією поля резонансних частот кристалу. Встановлено також, що зовнішнє поле помітно збільшує обр'язуючу частоту для пропускання звуку в Rs, що пов'язано зі зменшенням часу релаксації.

У роботі [32] на основі модифікованої моделі деформованого кристалу вивчено вплив гідростатичного тиску на фізичні характеристики Rs. Проведено ґрунтовний аналіз наявних експериментальних даних для баричних залежностей фізичних характеристик Rs та проведено детальне дослідження температурних і баричних залежностей цих характеристик від параметрів теорії. Порівнюючи отримані результати з експериментальними даними, отримано оптимальний набір параметрів теорії для Rs, який дозволив розрахувати температурні залежності діелектричних пружних, п'єзоелектричних та теплових характеристик Rs при різних значеннях гідростатичного тиску.

Пізніше в роботах [33, 34] було запропоновано модифіковану дво-підґраткову модель Міцуї, в якій послідовно було враховано діагональні компоненти тензора деформацій, що виникають під дією зовнішніх тисків чи внаслідок теплового розширення. Розраховано і досліджено пов'язані з цими деформаціями теплові, п'єзоелектричні та пружні характеристики моделі. Для Rs отримано [34] такий набір параметрів теорії, який забезпечив добре узгодження з експериментальними даними для залежностей температур Кюрі від гідростатичного та одновісних тисків, а також температурних залежностей теплових деформацій, лінійних коефіцієнтів теплового розширення, а також пружних сталей і п'єзоелектричних коефіцієнтів.

У роботах [35, 36] в рамках модифікованої моделі Міцуї вивчено

вплив тунелювання структурних елементів, які впорядковуються, на термодинамічні, діелектричні, п'єзоелектричні і пружні характеристики Rs. Показано, що тунелювання слабо впливає на розраховані характеристики, але дещо покращує узгодження теорії з експериментом для спонтанної поляризації.

Підсумовуючи, відзначимо, що модифікована модель Міцуї [25] дозволила на належному рівні описати термодинамічні і поздовжні діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики Rs та вплив на їх поведінку зовнішнього електричного поля, спрямованого вздовж сегнетоелектричної осі, та гідростатичного тиску. Однак ця модель спрощує дійсну структуру кристалу, постулюючи напрямки сегнетоелектричної осі серед трьох можливих кандидатів – осей другого порядку. В результаті підхід, на якому базуються попередні теоретичні роботи по Rs, стає суттєво “одновимірним” і не дозволяє здійснити повний опис діелектричних, п'єзоелектричних та пружних властивостей цього кристалу. Можливе узагальнення моделі Міцуї шляхом перетворення її у “тривимірну” модель, яка враховує всі чотири трансляційно нееквівалентні групи атомів в елементарній комірці Rs, запропоновано у роботі [37]. В рамках сценарію “лад-безлад” подвійні рівноважні позиції нееквівалентних груп атомів в Rs відтворено ефективною чотирипідґратковою псевдоспіновою моделлю, яка дає змогу розрахувати фізичні характеристики в довільному напрямку, а також вивчити ефекти, які породжені поперечними (прикладеними перпендикулярно до сегнетоосі  $a$ ) електричними полями. У цій же роботі у рамках НМП показано, що прикладання поперечного електричного поля  $E_y$  веде до часткового придушення спонтанної поляризації і звуження області її існування, що приблизно відповідає ефекту, який спостерігався на експерименті [38], та появи стрибків її поперечної діелектричної проникності в точках фазових переходів, величина яких зростає пропорційно  $E_y^2$ .

Слід відзначити, що при відповідному узагальненні запропонована в роботі [37] модель може бути покладена в основу підходу, який дозволить на належному рівні розрахувати компоненти тензора статичної і динамічної діелектричних проникностей та обчислити поздовжні і поперечні п'єзоелектричні та пружні характеристики Rs, а також вивчити вплив на їх поведінку поздовжнього та поперечного електричного електричних полів.

Виходячи з цього, у представленій роботі запропоновано модифіковану чотирипідґраткову псевдоспінову модель Rs, де враховано п'єзоелектричний зв'язок зі зсувними деформаціями  $\epsilon_4$ ,  $\epsilon_5$  та  $\epsilon_6$ . В рамках цієї моделі в НМП буде розраховано термодинамічні і по-

здовжні та поперечні діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики Rs. На основі отриманих теоретичних результатів буде проведено ґрунтовний аналіз наявних для розрахованих характеристик експериментальних даних. Слід відзначити, що у роботі [39] на основі цієї моделі вивчено вплив поперечних електричних полів на температури фазових переходів та термодинамічні характеристики Rs.

## 2. Чотирипідґраткова модель: гамільтоніан

Для опису фазових переходів у сегнетовій солі, її діелектричних, п'єзоелектричних та пружних характеристик використаємо “тривимірну” модель [37], взявши до уваги наявність чотирьох трансляційно нееквівалентних груп атомів (пов'язаних між собою операціями точкової групи кристалу) в одиничній комірці [1, 2]. Такі структурні одиниці є нецентросиметричними. Їм приписують [37] дипольні моменти  $\mathbf{d}_{qf}$  ( $f = 1, \dots, 4$ ). У парафазі сума цих моментів дорівнює нулеві. Зміни  $\Delta \mathbf{d}_{qf}$  у таких дипольних моментах породжують спонтанну поляризацію в сегнетоелектричному стані. Вектори  $\Delta \mathbf{d}_{qf}$  орієнтовані під певними кутами до кристалографічних осей і мають поздовжню і поперечну компоненти по відношенню до  $a$ -осі (рис. 1).

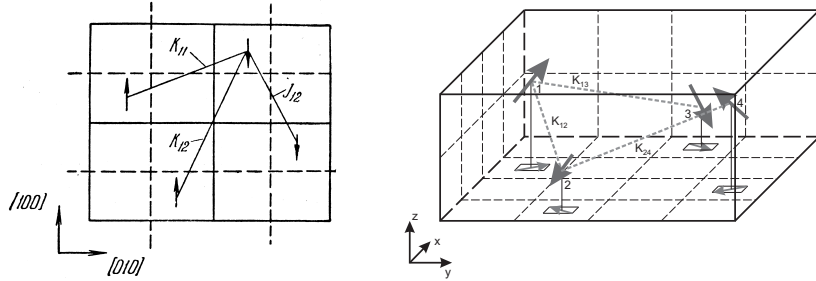


Рис. 1. Орієнтації дипольних моментів, які створюють результуючу поляризацію у примітивній комірці кристалу Rs: класична модель Міцуї (зліва) та запропонована модель (справа), де в парафазі абсолютні значення псевдоспінів рівні у всіх підґратках.

Псевдоспінові змінні  $\frac{\sigma_{q1}}{2}, \dots, \frac{\sigma_{q4}}{2}$  описують зміни, пов'язані з перепорядкуванням дипольних моментів структурних одиниць:

$\Delta \mathbf{d}_{qf} = \mu_f \frac{\sigma_{qf}}{2}$ . Середні значення  $\langle \frac{\sigma}{2} \rangle$  пов'язані з переорієнтацією векторів  $\Delta \mathbf{d}_{qf}$ , розташування яких у параелектричній фазі представлені на рис. 1 (справа).

Запишемо у псевдоспіновому представленні гамільтоніан моделі, який є узагальненням запропонованого в роботі [37] гамільтоніану шляхом врахування п'єзоелектричного зв'язку, що відповідає узагальненню гамільтоніану роботи [25] на “тривимірну” модель:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & Nv \left( \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^4 c_{ij}^{E0} \varepsilon_i \varepsilon_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j=5}^6 c_{ij}^{E0} \varepsilon_5 \varepsilon_6 - \right. \\ & - \sum_{i=1}^4 e_{i4}^0 \varepsilon_4 E_1 - e_{25}^0 \varepsilon_5 E_2 - e_{36}^0 \varepsilon_6 E_3 - \frac{1}{2} \chi_{11}^{\varepsilon 0} E_1^2 - \frac{1}{2} \chi_{22}^{\varepsilon 0} E_2^2 - \frac{1}{2} \chi_{33}^{\varepsilon 0} E_3^2 \left. \right) - \\ & - \frac{1}{2} \sum_{qq'}^4 \sum_{ff'=1}^4 J_{ff'}(qq') \frac{\sigma_{qf}}{2} \frac{\sigma_{q'f'}}{2} - \frac{1}{2} \sum_{qq'} \sum_{ff' \neq f'} K_{ff'}(qq') \frac{\sigma_{qf}}{2} \frac{\sigma_{q'f'}}{2} - \\ & - \Delta \sum_q \left( \frac{\sigma_{q1}}{2} + \frac{\sigma_{q2}}{2} - \frac{\sigma_{q3}}{2} - \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) - \\ & - (\mu_1 E_1 - 2\psi_4 \varepsilon_4) \sum_q \left( \frac{\sigma_{q1}}{2} + \frac{\sigma_{q2}}{2} + \frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) - \\ & - (\mu_2 E_2 - 2\psi_5 \varepsilon_5) \sum_q \left( \frac{\sigma_{q1}}{2} - \frac{\sigma_{q2}}{2} - \frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) - \\ & - (\mu_3 E_3 - 2\psi_6 \varepsilon_6) \sum_q \left( \frac{\sigma_{q1}}{2} - \frac{\sigma_{q2}}{2} + \frac{\sigma_{q3}}{2} - \frac{\sigma_{q4}}{2} \right). \end{aligned} \quad (2.1)$$

Перші вісім доданків у (2.1) відповідають затравочній частині гамільтоніана, яка не залежить від псевдоспінової підсистеми і відповідає ґратці. “Затравочна” енергія включає в себе пружну, п'єзоелектричну і діелектричну частини, які виражаються через електричні поля  $E_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) та деформації  $\varepsilon_i$  та  $\varepsilon_j$  ( $j = i + 3$ ).  $c_{jj}^{E0}$ ,  $e_{ij}^0$ ,  $\chi_{ii}^{\varepsilon 0}$  – т.зв. “затравочні” пружні сталі коефіцієнти п'єзоелектричної напруги та діелектричні сприйнятливості,  $N$  – кількість примітивних комірок,  $v$  – об'єм примітивної комірки. У (2.1)  $J_{ff'}(qq')$  і  $K_{ff'}(qq')$  – потенціали взаємодії в однакових і різних підґратках, відповідно. Внутрішнє поле  $\Delta$  відображає асиметрію орієнтаційних станів. Останні три доданки в (2.1) описують взаємодію псевдоспінової системи з компонентами  $E_i$  зовнішнього поля і лінійні за деформаціями  $\varepsilon_j$  молекулярні поля, індуковані п'єзоелектричним зв'язком,  $\mu_i$  – ефективні дипольні моменти в розрахунку на один псевдоспін;  $\psi_j$  – деформаційні потенціали. В (2.1)  $\sigma_{qf}$  –  $z$ -компонента оператора псев-

доспіна, власне значення якого  $\sigma_{qf} = \pm 1$  відповідає розташуванню іонної групи в тому чи іншому орієнтаційному стані у  $f$ -ій підґратці в комірці з вектором  $\mathbf{R}_q$ .

Здійснимо тотожне перетворення

$$\sigma_{qf} = \eta_f + (\sigma_{qf} - \eta_f) \quad (f = 1, \dots, 4), \quad \eta_f = \langle \sigma_{qf} \rangle, \quad (2.2)$$

і знехтуємо квадратичними флуктуаціями. Розкладемо фур'є-образи констант взаємодій при  $\mathbf{q} = 0$   $J = J_{ff} = \sum_{q'} J_{ff}(qq')$ ,  $K_{ff'} = \sum_{q'} K_{ff'}(qq')$  та  $\Delta$  у ряд за деформаціями  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$  і  $\varepsilon_3$ , обмежуючись лінійними членами розкладу:

$$J = J^0 + \frac{\partial J}{\partial \varepsilon_i} \varepsilon_i = J^0 + \sum_{i=1}^3 \psi_{1i} \varepsilon_i, \quad K_{12} = K_{12}^0 + \sum_{i=1}^3 \psi_{2i} \varepsilon_i, \quad (2.3)$$

$$K_{13} = K_{13}^0 + \sum_{i=1}^3 \psi_{3i} \varepsilon_i, \quad K_{14} = K_{14}^0 + \sum_{i=1}^3 \psi_{4i} \varepsilon_i, \quad \Delta = \Delta^0 + \sum_{i=1}^3 \psi_{5i} \varepsilon_i.$$

В результаті, в наближенні молекулярного поля вихідний гамільтоніан (2.1) має вигляд:

$$\hat{H} = NH^{(0)} + \hat{H}_s, \quad (2.4)$$

де

$$\begin{aligned} H^{(0)} = & v \left( \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^4 c_{ij}^{E0} \varepsilon_i \varepsilon_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j=5}^6 c_{ij}^{E0} \varepsilon_5 \varepsilon_6 - \right. \\ & \left. - \sum_{i=1}^4 e_{14}^0 \varepsilon_4 E_1 - e_{25}^0 \varepsilon_5 E_2 - e_{36}^0 \varepsilon_6 E_3 - \frac{1}{2} \chi_{11}^{\varepsilon_0} E_1^2 - \frac{1}{2} \chi_{22}^{\varepsilon_0} E_2^2 - \frac{1}{2} \chi_{33}^{\varepsilon_0} E_3^2 \right) + \\ & + \frac{1}{8} J^0 (\eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2 + \eta_4^2) + \frac{1}{4} K_{12}^0 (\eta_1 \eta_2 + \eta_3 \eta_4) + \\ & + \frac{1}{4} K_{13}^0 (\eta_1 \eta_3 + \eta_2 \eta_4) + \frac{1}{4} K_{14}^0 (\eta_1 \eta_4 + \eta_2 \eta_3) + \\ & + \frac{1}{8} \sum_{i=1}^3 \psi_{1i} \varepsilon_i (\eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2 + \eta_4^2) + \frac{1}{4} \sum_{i=1}^3 \psi_{2i} \varepsilon_i (\eta_1 \eta_2 + \eta_3 \eta_4) + \quad (2.5) \\ & + \frac{1}{4} \sum_{i=1}^3 \psi_{3i} \varepsilon_i (\eta_1 \eta_3 + \eta_2 \eta_4) + \frac{1}{4} \sum_{i=1}^3 \psi_{4i} \varepsilon_i (\eta_1 \eta_4 + \eta_2 \eta_3), \\ & \hat{H}_s = - \sum_q \left( \mathcal{H}_1 \frac{\sigma_{q1}}{2} + \mathcal{H}_2 \frac{\sigma_{q2}}{2} + \mathcal{H}_3 \frac{\sigma_{q3}}{2} + \mathcal{H}_4 \frac{\sigma_{q4}}{2} \right). \quad (2.6) \end{aligned}$$

У (2.6) використані наступні позначення:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_1 = & \frac{1}{2} J^0 \eta_1 + \frac{1}{2} K_{12}^0 \eta_2 + \frac{1}{2} K_{13}^0 \eta_3 + \frac{1}{2} K_{14}^0 \eta_4 + \Delta^0 - \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \psi_{1i} \varepsilon_i \eta_1 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \psi_{2i} \varepsilon_i \eta_2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \psi_{3i} \varepsilon_i \eta_3 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \psi_{4i} \varepsilon_i \eta_4 + \sum_{i=1}^3 \psi_{5i} \varepsilon_i \\ & - 2\psi_4 \varepsilon_4 - 2\psi_5 \varepsilon_5 - 2\psi_6 \varepsilon_6 + \mu_1 E_1 + \mu_2 E_2 + \mu_3 E_3, \\ \mathcal{H}_2 = & \frac{1}{2} J^0 \eta_2 + \frac{1}{2} K_{12}^0 \eta_1 + \frac{1}{2} K_{13}^0 \eta_4 + \frac{1}{2} K_{14}^0 \eta_3 + \Delta^0 - \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \psi_{1i} \varepsilon_i \eta_2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \psi_{2i} \varepsilon_i \eta_1 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \psi_{3i} \varepsilon_i \eta_4 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \psi_{4i} \varepsilon_i \eta_3 + \sum_{i=1}^3 \psi_{5i} \varepsilon_i \\ & - 2\psi_4 \varepsilon_4 + 2\psi_5 \varepsilon_5 + 2\psi_6 \varepsilon_6 + \mu_1 E_1 - \mu_2 E_2 - \mu_3 E_3, \quad (2.7) \\ \mathcal{H}_3 = & \frac{1}{2} J^0 \eta_3 + \frac{1}{2} K_{12}^0 \eta_4 + \frac{1}{2} K_{13}^0 \eta_1 + \frac{1}{2} K_{14}^0 \eta_2 + \Delta^0 - \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \psi_{1i} \varepsilon_i \eta_3 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \psi_{2i} \varepsilon_i \eta_4 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \psi_{3i} \varepsilon_i \eta_1 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \psi_{4i} \varepsilon_i \eta_2 + \sum_{i=1}^3 \psi_{5i} \varepsilon_i \\ & - 2\psi_4 \varepsilon_4 + 2\psi_5 \varepsilon_5 - 2\psi_6 \varepsilon_6 - \mu_1 E_1 - \mu_2 E_2 + \mu_3 E_3, \\ \mathcal{H}_4 = & \frac{1}{2} J^0 \eta_4 + \frac{1}{2} K_{12}^0 \eta_3 + \frac{1}{2} K_{13}^0 \eta_2 + \frac{1}{2} K_{14}^0 \eta_1 + \Delta^0 - \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \psi_{1i} \varepsilon_i \eta_4 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \psi_{2i} \varepsilon_i \eta_3 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \psi_{3i} \varepsilon_i \eta_2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \psi_{4i} \varepsilon_i \eta_1 + \sum_{i=1}^3 \psi_{5i} \varepsilon_i \\ & - 2\psi_4 \varepsilon_4 - 2\psi_5 \varepsilon_5 + 2\psi_6 \varepsilon_6 + \mu_1 E_1 + \mu_2 E_2 - \mu_3 E_3. \end{aligned}$$

Звідси отримуємо середні значення псевдоспінів в такому вигляді:

$$\eta_f = \text{th} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_f. \quad (2.8)$$

Перейдемо тепер до нових змінних

$$\begin{aligned} \xi_1 = & \frac{1}{4} (\eta_1 + \eta_2 + \eta_3 + \eta_4) = \frac{1}{4} \left( \text{th} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_1 + \text{th} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_2 + \text{th} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_3 + \text{th} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_4 \right), \\ \xi_2 = & \frac{1}{4} (\eta_1 - \eta_2 - \eta_3 + \eta_4) = \frac{1}{4} \left( \text{th} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_1 - \text{th} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_2 - \text{th} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_3 + \text{th} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_4 \right), \\ \xi_3 = & \frac{1}{4} (\eta_1 - \eta_2 + \eta_3 - \eta_4) = \frac{1}{4} \left( \text{th} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_1 - \text{th} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_2 + \text{th} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_3 - \text{th} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_4 \right), \\ \zeta = & \frac{1}{4} (\eta_1 + \eta_2 - \eta_3 - \eta_4) = \frac{1}{4} \left( \text{th} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_1 + \text{th} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_2 - \text{th} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_3 - \text{th} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_4 \right), \end{aligned}$$

де самоузгоджені поля  $\mathcal{H}_f$  даються виразами:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_1 &= \frac{1}{\beta}(\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 + \delta), & \mathcal{H}_2 &= \frac{1}{\beta}(\gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_3 + \delta), \\ \mathcal{H}_3 &= \frac{1}{\beta}(\gamma_1 - \gamma_2 + \gamma_3 - \delta), & \mathcal{H}_4 &= \frac{1}{\beta}(\gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_3 - \delta), \end{aligned}$$

а

$$\begin{aligned} \gamma_1 &= \beta(2J_1\xi_1 - 2\psi_4\varepsilon_4 + \mu_1 E_1), & \gamma_2 &= \beta(2J_2\xi_2 - 2\psi_5\varepsilon_5 + \mu_2 E_2), \\ \gamma_3 &= \beta(2J_3\xi_3 - 2\psi_6\varepsilon_6 + \mu_3 E_3), & \delta &= \beta(2J_4\sigma + \Delta) \end{aligned} \quad (2.9)$$

Враховуючи розклади (2.3), отримуємо:

$$J_f = J_f^0 + \sum_{i=1}^3 \bar{\psi}_{fi}\varepsilon_i, \quad \Delta = \Delta^0 + \sum_{i=1}^3 \psi_{5i}\varepsilon_i,$$

де

$$\begin{aligned} J_1^0 &= J^0 + K_{12}^0 + K_{13}^0 + K_{14}^0, & J_2^0 &= J^0 - K_{12}^0 - K_{13}^0 + K_{14}^0, \\ J_3^0 &= J^0 - K_{12}^0 + K_{13}^0 - K_{14}^0, & J_4^0 &= J^0 + K_{12}^0 - K_{13}^0 - K_{14}^0, \end{aligned} \quad (2.10)$$

$$\begin{aligned} \bar{\psi}_{1i} &= \psi_{1i} + \psi_{2i} + \psi_{3i} + \psi_{4i}, & \bar{\psi}_{2i} &= \psi_{1i} - \psi_{2i} - \psi_{3i} + \psi_{4i}, \\ \bar{\psi}_{3i} &= \psi_{1i} - \psi_{2i} + \psi_{3i} - \psi_{4i}, & \bar{\psi}_{4i} &= \psi_{1i} + \psi_{2i} - \psi_{3i} - \psi_{4i}. \end{aligned}$$

Параметри  $\xi_1, \xi_2$  і  $\xi_3$  описують дипольні впорядкування вздовж  $a$ -,  $b$ - і  $c$ -осей, відповідно, а параметр  $\zeta$  відповідальний за антиполярне впорядкування псевдоспінів у параелектричній фазі.

У параелектричних фазах при відсутності зовнішніх електричних полів та механічних напруг середні значення псевдоспінів  $\eta_1 = \eta_2 = -\eta_3 = -\eta_4 = \eta$  і, відповідно,  $\xi_{1p} = \xi_{2p} = \xi_{3p} = 0$ , а

$$\zeta_p = \text{th} \frac{\beta}{2} \left( \frac{J_4}{2} \zeta_p + \Delta \right). \quad (2.11)$$

У сегнетоелектричній фазі при нульових полях  $E_i = 0$  та напругах  $\sigma_j = 0$   $\eta_1 = \eta_2 = \eta_{12}$ ,  $\eta_3 = \eta_4 = \eta_{34}$ . В результаті  $\xi_{2s} = 0$ ,  $\xi_{3s} = 0$

$$\begin{aligned} \xi_{1s} &= \frac{1}{2} \left[ \text{th} \frac{\beta}{2} \left( \frac{J_1}{2} \xi_{1s} - 2\psi_4\varepsilon_4 + \frac{J_4}{2} \zeta_s + \Delta \right) + \text{th} \frac{\beta}{2} \left( \frac{J_1}{2} \xi_{1s} - 2\psi_4\varepsilon_4 - \frac{J_4}{2} \zeta_s - \Delta \right) \right], \\ \zeta_s &= \frac{1}{2} \left[ \text{th} \frac{\beta}{2} \left( \frac{J_1}{2} \xi_{1s} - 2\psi_4\varepsilon_4 + \frac{J_4}{2} \zeta_s + \Delta \right) - \text{th} \frac{\beta}{2} \left( \frac{J_1}{2} \xi_{1s} - 2\psi_4\varepsilon_4 - \frac{J_4}{2} \zeta_s - \Delta \right) \right]. \end{aligned}$$

### 3. Термодинамічні характеристики сегнетової солі

Для отримання діелектричних, п'єзоелектричних і пружних характеристик Rs використаємо термодинамічний потенціал у розрахунку на одну комірку, отриманий у наближенні молекулярного поля:

$$\begin{aligned} g &= \frac{G}{N} = H^{(0)} - 4 \frac{1}{\beta} \ln 2 + vp \sum_{i=1}^3 \varepsilon_i - v \sum_{j=4}^6 \sigma_j \varepsilon_j + \\ &+ \frac{1}{2} \left( J_1^0 + \sum_{i=1}^3 \bar{\psi}_{1i}\varepsilon_i \right) \xi_1^2 + \frac{1}{2} \left( J_2^0 + \sum_{i=1}^3 \bar{\psi}_{2i}\varepsilon_i \right) \xi_2^2 + \\ &+ \frac{1}{2} \left( J_3^0 + \sum_{i=1}^3 \bar{\psi}_{3i}\varepsilon_i \right) \xi_3^2 + \frac{1}{2} \left( J_4^0 + \sum_{i=1}^3 \bar{\psi}_{4i}\varepsilon_i \right) \sigma^2 - \frac{1}{\beta} \sum_{f=1}^4 \ln \cosh \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_f. \end{aligned} \quad (3.12)$$

З умов термодинамічної рівноваги

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

отримуємо, що

$$\begin{aligned} \sigma_i &= -p = c_{1i}^{E0} \varepsilon_1 + c_{2i}^{E0} \varepsilon_2 + c_{3i}^{E0} \varepsilon_3 + c_{4i}^{E0} \varepsilon_4 - e_{1i}^0 E_1 + \\ &- \frac{\psi_{1i}}{2v} \xi_1^2 - \frac{\psi_{2i}}{2v} \xi_2^2 - \frac{\psi_{3i}}{2v} \xi_3^2 - \frac{\psi_{4i}}{2v} \sigma^2 - \frac{2\psi_{5i}}{v} \sigma, \\ \sigma_4 &= c_{14}^{E0} \varepsilon_1 + c_{24}^{E0} \varepsilon_2 + c_{34}^{E0} \varepsilon_3 + c_{44}^{E0} \varepsilon_4 - e_{14}^0 E_1 + \frac{4\psi_4}{v} \xi_1, \end{aligned} \quad (3.13)$$

$$\sigma_5 = c_{55}^{E0} \varepsilon_5 + c_{56}^{E0} \varepsilon_6 - e_{25}^0 E_2 - e_{35}^0 E_3 + \frac{4\psi_5}{v} \xi_2,$$

$$\sigma_6 = c_{66}^{E0} \varepsilon_6 + c_{56}^{E0} \varepsilon_5 - e_{26}^0 E_2 - e_{36}^0 E_3 + \frac{4\psi_6}{v} \xi_3,$$

$$P_1 = e_{11}^0 \varepsilon_1 + e_{12}^0 \varepsilon_2 + e_{13}^0 \varepsilon_3 + e_{14}^0 \varepsilon_4 + \chi_{11}^{\varepsilon 0} E_1 + \frac{2\mu_1}{v} \xi_1,$$

$$P_2 = e_{25}^0 \varepsilon_5 + e_{26}^0 \varepsilon_6 + \chi_{22}^{\varepsilon 0} E_2 + \frac{2\mu_2}{v} \xi_2, \quad (3.14)$$

$$P_3 = e_{35}^0 \varepsilon_5 + e_{36}^0 \varepsilon_6 + \chi_{33}^{\varepsilon 0} E_3 + \frac{2\mu_3}{v} \xi_3.$$

В сегнетоелектричній фазі статичні ізотермічні діелектричні сприйнятливості Rs вздовж осей для механічно затиснутого кристалу мають такий вигляд:

$$\chi_{iis}^{T\varepsilon}(0) = \lim_{E_i \rightarrow 0} \left( \frac{\partial P_i}{\partial E_i} \right)_{\varepsilon_j} = \chi_{ii}^{\varepsilon 0} + \frac{\mu_i^2}{v} \beta F_{1is}(0). \quad (3.15)$$

Тут використані такі позначення:

$$F_{11s}(0) = \frac{\rho_{1s} - (\rho_{1s}^2 - \rho_{4s}^2) \frac{\beta J_4}{4}}{1 - \rho_{1s} \left( \frac{\beta J_1}{4} + \frac{\beta J_4}{4} \right) + (\rho_{1s}^2 - \rho_{4s}^2) \frac{\beta J_1}{4} \frac{\beta J_4}{4}},$$

$$F_{12s}(0) = \frac{\rho_{1s} - (\rho_{1s}^2 - \rho_{4s}^2) \frac{\beta J_3}{4}}{1 - \rho_{1s} \left( \frac{\beta J_2}{4} + \frac{\beta J_3}{4} \right) + (\rho_{1s}^2 - \rho_{4s}^2) \frac{\beta J_2}{4} \frac{\beta J_3}{4}},$$

$$F_{13s}(0) = \frac{\rho_{1s} - (\rho_{1s}^2 - \rho_{4s}^2) \frac{\beta J_2}{4}}{1 - \rho_{1s} \left( \frac{\beta J_2}{4} + \frac{\beta J_3}{4} \right) + (\rho_{1s}^2 - \rho_{4s}^2) \frac{\beta J_2}{4} \frac{\beta J_3}{4}},$$

а

$$\rho_{1s} = 1 - \xi_{1s}^2 - \zeta_s^2, \quad \rho_{4s} = 2\xi_{1s}\zeta_s.$$

В параелектричних фазах

$$\chi_{iip}^{T\varepsilon}(0) = \chi_{ii}^{\varepsilon 0} + \frac{\mu_i^2}{v} \beta F_{1ip}(0), \quad (i = 1, 2, 3) \quad (3.16)$$

де

$$F_{1ip}(0) = \frac{1 - \zeta_p^2}{1 - (1 - \zeta_p^2) \frac{\beta J_i}{4}}.$$

У сегнетоелектричній фазі відмінний від нуля і наступний компонент тензора статичної діелектричної сприйнятливості  $\chi_{23}^{\varepsilon}(0)$ . В результаті

$$\chi_{23s}^{T\varepsilon}(0) = \left( \frac{\partial P_2}{\partial E_3} \right)_{\varepsilon} = \left( \frac{\partial P_3}{\partial E_2} \right)_{\varepsilon} = \chi_{23}^{\varepsilon 0} - \frac{\mu_2 \mu_3}{v} \beta \bar{F}_{12s}(0),$$

де

$$\bar{F}_{12s}(0) = \frac{\rho_{4s}}{1 - \rho_{1s} \left( \frac{\beta J_2}{4} + \frac{\beta J_3}{4} \right) + (\rho_{1s}^2 - \rho_{4s}^2) \frac{\beta J_2}{4} \frac{\beta J_3}{4}}.$$

На основі співвідношень (3.3) отримуємо вирази для ізотермічних коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги  $e_{ij}$  Rs:

$$e_{ijs}^T = \left( \frac{\partial P_i}{\partial \varepsilon_j} \right)_{E_i} = e_{ij}^0 - \frac{\mu_i}{v} 2\beta \psi_j F_{1is}(0), \quad e_{ijp}^T = e_{ij}^0 - \frac{\mu_i}{v} 2\beta \psi_j F_{1ip}(0), \quad (3.17)$$

$$e_{1is}^T = \left( \frac{\partial P_1}{\partial \varepsilon_i} \right)_{E_i} = e_{1i}^0 + \frac{\mu_1}{v} 2\beta [\bar{\psi}_{1i} \xi_{1s} F_{11s}(0) - \left( \bar{\psi}_{4i} \sigma_s + \frac{\psi_{5i}}{2} \right) \bar{F}_{11s}(0)],$$

де

$$\bar{F}_{11s}(0) = \frac{\rho_{4s}}{1 - \rho_{1s} \left( \frac{\beta J_1}{4} + \frac{\beta J_4}{4} \right) + (\rho_{1s}^2 - \rho_{4s}^2) \frac{\beta J_1}{4} \frac{\beta J_4}{4}};$$

$$e_{26s}^T = e_{26}^0 + \frac{\mu_2}{v} 2\psi_6 \beta F_{12s}(0),$$

$$e_{35s}^T = e_{35}^0 + \frac{\mu_3}{v} 2\psi_5 \beta F_{12s}(0).$$

Диференціюючи вирази (3.3) по деформації при сталій поляризації отримуємо співвідношення для сталих п'єзоелектричної напруги

$$h_{ij}^T = - \left( \frac{\partial E_i}{\partial \varepsilon_j} \right)_{P_i} = \frac{e_{ij}}{\chi_{ii}^{\varepsilon}}, \quad h_{1is}^T = \frac{e_{1is}}{\chi_{11s}^{\varepsilon}}. \quad (3.18)$$

Розрахуємо тепер внески у пружні сталі Rs, обумовлені псевдо-спіновою системою. Із (3.2) отримуємо вирази для пружних сталих при постійному полю:

$$c_{jjs}^{TE} = \left( \frac{\partial \sigma_j}{\partial \varepsilon_j} \right)_{E_i} = c_{jj}^{E0} - \frac{4\beta \psi_j^2}{v} F_{1is}(0), \quad c_{jip}^{TE} = c_{jj}^{E0} - \frac{4\beta \psi_j^2}{v} F_{1ip}(0) \quad (3.19)$$

$$c_{iis}^{TE} = \quad (3.20)$$

$$= c_{i11}^{E0} - \frac{4\beta}{v} \left\{ \varphi_{1i} \varphi_{1i'} \xi_{1s}^2 F_{11s}(0) + \left( \varphi_{4i} \sigma_s + \frac{1}{2} \varphi_{5i} \right) \left( \varphi_{4i'} \sigma_s + \frac{1}{2} \varphi_{5i'} \right) F_{14s}(0) - \left[ \varphi_{1i} \xi_{1s} \left( \varphi_{4i'} \sigma_s + \frac{1}{2} \varphi_{5i'} \right) + \varphi_{1i'} \xi_{1s} \left( \varphi_{4i} \sigma_s + \frac{1}{2} \varphi_{5i} \right) \right] \bar{F}_{11s}(0) \right\},$$

$$c_{iip}^{TE} = c_{ii'}^{E0} - \frac{4\beta}{v} \left( \varphi_{4i} \sigma_p + \frac{1}{2} \varphi_{5i} \right) \left( \varphi_{4i'} \sigma_p + \frac{1}{2} \varphi_{5i'} \right) F_{14p}(0) \quad (3.21)$$

$$F_{14s}(0) = \frac{\rho_{1s} - (\rho_{1s}^2 - \rho_{4s}^2) \frac{\beta J_1}{4}}{1 - \rho_{1s} \left( \frac{\beta J_1}{4} + \frac{\beta J_4}{4} \right) + (\rho_{1s}^2 - \rho_{4s}^2) \frac{\beta J_1}{4} \frac{\beta J_4}{4}}, \quad (3.22)$$

$$F_{14p}(0) = \frac{1 - \sigma_p^2}{1 - (1 - \sigma_p^2) \frac{\beta J_4}{4}};$$

$$c_{i4s}^{TE} = c_{14}^{E0} + \frac{4\beta}{v} \psi_4 [\varphi_{1i} \xi_{1s} F_{11s}(0) - \varphi_{4i} \sigma_s \bar{F}_{11s}(0) - \frac{\varphi_{5i}}{2} \bar{F}_{11s}(0)], \quad c_{i4p}^{TE} = 0,$$



$$c_{56s}^{TE} = c_{56}^{E0} + \frac{4\beta}{v} \psi_5 \psi_6 \bar{F}_{12s}(0), \quad c_{56p}^{TE} = 0.$$

Пружні сталі при сталій поляризації мають наступний вигляд:

$$\begin{aligned} c_{ii}^{TP} &= c_{ii}^{TE} + e_{1i}^T h_{1i}^T, & c_{12}^{TP} &= c_{12}^{TE} + e_{11}^T h_{12}^T, & c_{13}^{TP} &= c_{13}^{TE} + e_{11}^T h_{13}^T, \\ c_{23}^{TP} &= c_{23}^{TE} + e_{12}^T h_{13}^T, & c_{14}^{TP} &= c_{14}^{TE} + e_{11}^T h_{14}^T, & c_{24}^{TP} &= c_{24}^{TE} + e_{12}^T h_{14}^T, \\ c_{34}^{TP} &= c_{34}^{TE} + e_{13}^T h_{14}^T, & c_{44}^{TP} &= c_{44}^{TE} + e_{14}^T h_{14}^T, & & \\ c_{55}^{TP} &= c_{55}^{TE} + e_{25}^T h_{25}^T + e_{35}^T h_{35}^T, & c_{66}^{TP} &= c_{66}^{TE} + e_{26}^T h_{26}^T + e_{36}^T h_{36}^T, \\ c_{56}^{TP} &= c_{56}^{TE} + e_{25}^T h_{26}^T + e_{35}^T h_{36}^T. \end{aligned} \quad (3.23)$$

На основі виразу (3.3) отримуємо ізотермічні коефіцієнти п'єзоелектричної напруги  $d_{1i} = \left( \frac{\partial P_i}{\partial \sigma_i} \right)_{E_1}$ ,  $d_{ij} = \left( \frac{\partial P_i}{\partial \sigma_j} \right)_{E_i}$  в наступному вигляді:

$$\begin{aligned} d_{1i}^E &= \sum_{k=1}^3 s_{ik}^{TE} e_{1k}^T + s_{i4}^{TE} e_{14}^T, & d_{14}^T &= s_{14}^{TE} e_{11}^T + s_{24}^{TE} e_{12}^T + s_{34}^{TE} e_{13}^T + s_{44}^{TE} e_{14}^T, \\ d_{25}^T &= s_{55}^{TE} e_{25}^T + s_{56}^{TE} e_{26}^T, & d_{26}^T &= s_{56}^{TE} e_{25}^T + s_{66}^{TE} e_{26}^T, \\ d_{35}^T &= s_{55}^{TE} e_{35}^T + s_{56}^{TE} e_{36}^T, & d_{36}^T &= s_{56}^{TE} e_{35}^T + s_{66}^{TE} e_{36}^T, \end{aligned}$$

де  $s_{ik}^E = \left( \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial \sigma_k} \right)_{E_1}$ ,  $s_{jj}^E = \left( \frac{\partial \varepsilon_j}{\partial \sigma_j} \right)_{E_i}$  – податливості при сталому полі, які визначаються наступним чином:

$$\begin{aligned} s_{11}^E &= \frac{1}{\Delta_{14}} \begin{vmatrix} c_{22}^E & c_{23}^E & c_{24}^E \\ c_{23}^E & c_{33}^E & c_{34}^E \\ c_{24}^E & c_{34}^E & c_{44}^E \end{vmatrix}, & s_{12}^E &= -\frac{1}{\Delta_{14}} \begin{vmatrix} c_{12}^E & c_{23}^E & c_{24}^E \\ c_{13}^E & c_{33}^E & c_{34}^E \\ c_{14}^E & c_{34}^E & c_{44}^E \end{vmatrix}, \\ s_{13}^E &= \frac{1}{\Delta_{14}} \begin{vmatrix} c_{12}^E & c_{13}^E & c_{14}^E \\ c_{22}^E & c_{23}^E & c_{24}^E \\ c_{24}^E & c_{34}^E & c_{44}^E \end{vmatrix}, & s_{14}^E &= -\frac{1}{\Delta_{14}} \begin{vmatrix} c_{12}^E & c_{22}^E & c_{23}^E \\ c_{13}^E & c_{23}^E & c_{33}^E \\ c_{14}^E & c_{24}^E & c_{34}^E \end{vmatrix}, \\ s_{22}^E &= \frac{1}{\Delta_{14}} \begin{vmatrix} c_{11}^E & c_{13}^E & c_{14}^E \\ c_{13}^E & c_{33}^E & c_{34}^E \\ c_{14}^E & c_{34}^E & c_{44}^E \end{vmatrix}, & s_{23}^E &= -\frac{1}{\Delta_{14}} \begin{vmatrix} c_{11}^E & c_{13}^E & c_{14}^E \\ c_{12}^E & c_{23}^E & c_{24}^E \\ c_{14}^E & c_{34}^E & c_{44}^E \end{vmatrix}, \\ s_{24}^E &= \frac{1}{\Delta_{14}} \begin{vmatrix} c_{11}^E & c_{12}^E & c_{13}^E \\ c_{13}^E & c_{23}^E & c_{33}^E \\ c_{14}^E & c_{24}^E & c_{34}^E \end{vmatrix}, & s_{33}^E &= \frac{1}{\Delta_{14}} \begin{vmatrix} c_{11}^E & c_{12}^E & c_{14}^E \\ c_{12}^E & c_{22}^E & c_{24}^E \\ c_{14}^E & c_{24}^E & c_{44}^E \end{vmatrix}, \\ s_{34}^E &= -\frac{1}{\Delta_{14}} \begin{vmatrix} c_{11}^E & c_{12}^E & c_{13}^E \\ c_{12}^E & c_{22}^E & c_{23}^E \\ c_{14}^E & c_{24}^E & c_{34}^E \end{vmatrix}, & s_{44}^E &= \frac{1}{\Delta_{14}} \begin{vmatrix} c_{11}^E & c_{12}^E & c_{13}^E \\ c_{12}^E & c_{22}^E & c_{23}^E \\ c_{13}^E & c_{23}^E & c_{24}^E \end{vmatrix}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_{14}^E &= \frac{1}{\Delta_{14}} \begin{vmatrix} c_{11}^E & c_{12}^E & c_{13}^E & c_{14}^E \\ c_{12}^E & c_{22}^E & c_{23}^E & c_{24}^E \\ c_{13}^E & c_{23}^E & c_{33}^E & c_{34}^E \\ c_{14}^E & c_{24}^E & c_{34}^E & c_{44}^E \end{vmatrix}, & (3.24) \\ s_{55}^E &= \frac{c_{66}^E}{c_{55}^E c_{66}^E - c_{56}^{E2}}, & s_{56}^E &= -\frac{c_{56}^E}{c_{55}^E c_{66}^E - c_{56}^{E2}}, & s_{66}^E &= \frac{c_{55}^E}{c_{55}^E c_{66}^E - c_{56}^{E2}}. \end{aligned}$$

Використовуючи співвідношення (3.3), можна отримати вирази для компонент статичної діелектричної сприйнятливості вільного кристалу сегнетової солі:

$$\begin{aligned} \chi_{11}^{T\sigma} &= \left( \frac{\partial P_1}{\partial E_1} \right)_{\sigma_4} = \chi_{11}^{T\varepsilon} + e_{11}^T d_{11}^T + e_{12}^T d_{12}^T + e_{13}^T d_{13}^T + e_{14}^T d_{14}^T, \\ \chi_{22}^{T\sigma} &= \left( \frac{\partial P_2}{\partial E_2} \right)_{\sigma_5} = \chi_{22}^{T\varepsilon} + e_{25}^T d_{25}^T + e_{26}^T d_{26}^T, & (3.25) \\ \chi_{23}^{T\sigma} &= \left( \frac{\partial P_2}{\partial E_3} \right)_{\sigma_5} = \chi_{23}^{T\varepsilon} + e_{25}^T d_{35}^T + e_{26}^T d_{36}^T, \\ \chi_{33}^{T\sigma} &= \left( \frac{\partial P_3}{\partial E_3} \right)_{\sigma_6} = \chi_{23}^{T\varepsilon} + e_{35}^T d_{35}^T + e_{36}^T d_{36}^T. \end{aligned}$$

А сталі п'єзоелектричної деформації

$$g_{1i}^T = \frac{d_{1i}^T}{\chi_{11}^{T\sigma}}, g_{14}^T = \frac{d_{14}^T}{\chi_{11}^{T\sigma}}, g_{25}^T = \frac{d_{25}^T}{\chi_{22}^{T\sigma}}, g_{26}^T = \frac{d_{26}^T}{\chi_{22}^{T\sigma}}, g_{35}^T = \frac{d_{35}^T}{\chi_{33}^{T\sigma}}, g_{36}^T = \frac{d_{36}^T}{\chi_{33}^{T\sigma}}. \quad (3.26)$$

Податливості при сталій поляризації отримані в наступному вигляді:

$$\begin{aligned} s_{ii'}^{TP} &= s_{ii'}^{TE} - g_{1i}^T d_{1i'}^T, & s_{44}^{TP} &= s_{44}^{TE} - g_{14}^T d_{14}^T, & s_{55}^{TP} &= s_{55}^{TE} - d_{25}^T g_{25}^T - d_{35}^T g_{35}^T, \\ s_{56}^{TP} &= s_{56}^{TE} - d_{25}^T g_{26}^T - d_{35}^T g_{36}^T, & s_{66}^{TP} &= s_{66}^{TE} - d_{26}^T g_{26}^T - d_{36}^T g_{36}^T. & (3.27) \end{aligned}$$

Температури фазових переходів  $T_{c1}$  і  $T_{c2}$  визначаються з умови, що обернена статична діелектрична сприйнятливість вільного кристалу  $\chi_{11}^{\sigma}(0)$  при  $T \rightarrow T_{c1}$  і  $T \rightarrow T_{c2}$  прямує до нуля.

Молярна ентропія кристалів сегнетової солі, що обумовлена псевдоспіновою підсистемою, має такий вигляд:

$$S = -R \left( \frac{\partial g}{\partial T} \right) = R \left\{ 4 \ln 2 + \sum_{f=1}^4 \ln \operatorname{ch} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_f - 2\gamma_1 \xi_1 - 2\gamma_2 \xi_2 - 2\gamma_3 \xi_3 - 2\delta \zeta \right\}, \quad (3.28)$$

де R-універсальна газова стала.

Молярну теплоємність при сталому тиску, обчислюємо диференціюючи ентропію (3.28):

$$\Delta C^\sigma = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_\sigma. \quad (3.29)$$

Для отримання відомих вже результатів модифікованої моделі [25] потрібно перейти від чотири- до двопідграткової моделі ( $v_m = v/2$ ) і при  $E_2 = E_3 = 0$  у всіх фазах  $\xi_2(0) = 0$  і  $\xi_3(0) = 0$ . При цьому  $J_m = J + K_{12}$  і  $K_m = K_{13} + K_{14}$ , а при нехтуванні п'єзоелектричним зв'язком отримуємо результати робіт [22, 23]. Слід відзначити, що отримані нами результати для поздовжніх характеристик запропонованої моделі узагальнюють і обґрунтовують отримані раніше результати роботи [25].

#### 4. Порівняння результатів числових розрахунків з експериментальними даними

Запропонована теорія може бути використана для опису фізичних характеристик, строго кажучи, лише дейтерованої сегнетової солі. Тим не менше, як свідчить релаксаційний характер діелектричної дисперсії в Rs, тунельні ефекти в ній є незначними. Тому для Rs надалі вважаємо  $\Omega = 0$ . Ізотопічні ефекти при переході від dRs до Rs вважаємо пов'язаними, в основному, зі зміною ефективних констант взаємодії і деформації.

Для числових розрахунків залежностей від температури діелектричних, п'єзоелектричних, пружних і теплових характеристик Rs необхідні значення наступних параметрів: потенціалів взаємодії  $J$ ,  $K_{12}$ ,  $K_{13}$ ,  $K_{14}$  і, відповідно,  $J_1$ ,  $J_2$ ,  $J_3$ ,  $J_4$ ; величини  $\Delta$ ; деформаційних потенціалів  $\psi_j$ ,  $\psi_{ij}$ ; ефективних дипольних моментів  $\mu_i$ ; “затравочних” діелектричних сприйнятливостей  $\chi_{ii}^{\varepsilon 0}$ , коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги  $e_{ij}^0$ , пружних сталих  $c_{ij}^{E0}$  і  $c_{ij}^{E0}$ .

Сталі ґратки сегнетової солі з ростом температури збільшуються практично лінійно [40–42], а, значить, і об'єм елементарної комірки є лінійною функцією температури. Коефіцієнт об'ємного розширення, який розрахований за даними роботи [40], дорівнює  $0.00703 \text{ cm}^3/\text{K}$ , а за даними [41] і [42] –  $0.00014 \text{ cm}^3/\text{K}$  і  $0.00013 \text{ cm}^3/\text{K}$ , відповідно. Використовуючи в наших розрахунках результати роботи [42], знаходимо температурну залежність об'єму, що припадає на два квазіспіни (половина об'єму елементарної комірки):

$$v = 1.0438[1 + 0.00013(T - 190)] \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3.$$

Для дейтерованої Rs використано те ж значення об'єму  $v$ .

Для визначення параметрів  $J$ ,  $K$ ,  $\Delta$  на фазовій діаграмі (рис.2) в координатах  $(\bar{a}, \bar{b})$ , де  $\bar{a} = \frac{(K_{13}+K_{14})-(J+K_{12})}{(K_{13}+K_{14})+(J+K_{12})+\frac{8}{9}\psi_4^2 s_{44}^{E0}}$ ,  $\bar{b} = \frac{8\Delta}{(K_{13}+K_{14})+(J+K_{12})+\frac{8}{9}\psi_4^2 s_{44}^{E0}}$  була знайдена лінія, для точок якої мають місце два фазові переходи другого роду при температурах  $T_{c1}=255.02\text{K}$  і  $T_{c2}=296.86\text{K}$ .

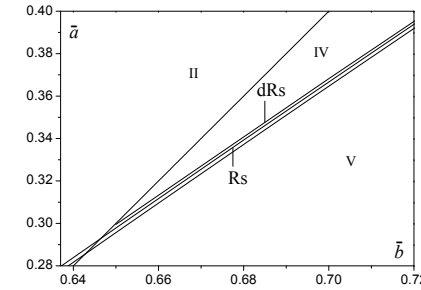


Рис. 2. Частина фазової діаграми моделі Міцурі. Показано лінії, вздовж яких  $T_{c1}/T_{c2} \approx 0.86$  (Rs) і  $T_{c1}/T_{c2} \approx 0.82$  (dRs).

При зменшенні  $\bar{a}$  і  $\bar{b}$  при русі по цій лінії зростає максимальне значення  $\xi_1$ . Нами вибрано крайню точку цієї лінії ( $\bar{a}=0.295$ ,  $\bar{b}=0.648$ ), тобто такі  $\bar{a}$  і  $\bar{b}$ , при яких величина  $\xi_1$  найбільша. Аналогічно для дейтерованої сегнетової солі вибираємо крайню точку лінії, вздовж якої  $T_{c1}/T_{c2} \approx 0.82$ , а саме  $\bar{a}=0.29952$  і  $\bar{b}=0.650$ . Отже, маючи  $\bar{a}$  і  $\bar{b}$ , можна визначити  $J$ ,  $K$ ,  $\Delta$ , якщо задати  $\psi_4$  і  $c_{44}^{E0}$ .

Значення параметрів  $\psi_4$  і  $c_{44}^{E0}$  визначаємо з умови, щоб розрахована пружна стала  $c_{44}^E$  дорівнювала б виміряній  $c_{44}^E$  [43] при  $T = 305 \text{ K}$ . Деформаційні параметри  $\psi_5$  і  $\psi_6$  визначаємо з умови, щоб найоптимальніше описати всі п'єзоелектричні коефіцієнти, які при  $T=298\text{K}$  приведені в роботі [44]. Затравочні величини  $\chi_{11}^{\varepsilon 0}$  і  $e_{14}^0$  вибираємо рівними високотемпературним при  $T > 320\text{K}$  експериментальним значенням  $\chi_{11}^{\varepsilon 0}$  і  $e_{14}^0$ .

Маючи на меті описати п'єзоелектричні, пружні і релаксаційні властивості сегнетової солі, визначимо  $\mu_1$ , використовуючи значення статичної діелектричної проникності затиснутого кристалу в точках переходу  $\varepsilon_{11}^{\varepsilon}(T_{c1})$  і  $\varepsilon_{11}^{\varepsilon}(T_{c2})$ , які отримані в роботах [3, 47]. В рамках даної моделі значення  $\mu_1(T_{c1})$  і  $\mu_1(T_{c2})$  отримані близькими за величиною і рівними  $\mu_1(T_{c1}) = 2.71 \cdot 10^{-18} \text{ CGSEq} \cdot \text{cm}$  і  $\mu_1(T_{c2}) = 2.46 \cdot 10^{-18} \text{ CGSEq} \cdot \text{cm}$ . Тому в подальших розрахунках будемо вва-

жати, що ефективний дипольний момент  $\mu_1$  з ростом температури незначно зменшується за законом  $\mu_1 = [\mu_{10} + \mu_{11}(T_{c1} - T)] \cdot 10^{-18}$  СГСЕ $\cdot$  см. Значення параметрів  $J$ ,  $K_{12}$ ,  $K_{13}$ ,  $K_{14}$ ,  $\mu_2$  і  $\mu_3$  ми знаходимо з умови опису на основі отриманих теоретично виразів для  $\varepsilon_{22}^{\varepsilon}$  і  $\varepsilon_{33}^{\varepsilon}$  експериментальних даних для цих величин, наведених в роботі [48]. Ефективні дипольні моменти  $\mu_2 = [\mu_{20} + \mu_{21}(T - 298)] \cdot 10^{-18}$  СГСЕ $\cdot$  см,  $\mu_3 = [\mu_{30} + \mu_{31}(T - 298)] \cdot 10^{-18}$  СГСЕ $\cdot$  см. Аналогічно були отримані параметри і для dRs. В табл.1 приведені значення параметрів теорії, на основі яких проводяться розрахунки фізичних характеристик Rs і dRs.

Табл. 1. Набір оптимальних параметрів теорії для кристалів Rs і dRs.

	$J/k_B$ К	$K_{12}/k_B$ К	$K_{13}/k_B$ К	$K_{14}/k_B$ К	$\Delta/k_B$ К	$\psi_4/k_B$ К	$\psi_5/k_B$ К	$\psi_6/k_B$ К
Rs	247.36	550	400	1068.83	737.33	-760	1650	-1550
dRs	236.633	570	410	1089.53	751.861	-600		
	$J_1/k_B$ К	$J_2/k_B$ К	$J_3/k_B$ К	$J_4/k_B$ К	$\chi_{11}^0$	$\chi_{22}^0$	$\chi_{33}^0$	
Rs	2266.19	366.19	-971.47	-671.47	0.363	0.05	0.05	
dRs	2306.165	346.165	-1012.899	-692.899	0.363			
	$\psi_{11}/k_B$ К	$\psi_{21}/k_B$ К	$\psi_{31}/k_B$ К	$\psi_{41}/k_B$ К	$\psi_{12}/k_B$ К	$\psi_{22}/k_B$ К		
Rs	-8052	-17714	-336	-898	9704	21349		
	$\psi_{32}/k_B$ К	$\psi_{42}/k_B$ К	$\psi_{13}/k_B$ К	$\psi_{23}/k_B$ К	$\psi_{33}/k_B$ К	$\psi_{43}/k_B$ К		
Rs	-5207	-13916	6841	15049	-2693	-7197		
	$\mu_{10}$	$\mu_{11}$	$\mu_{20}$ СГСЕ $\cdot$ см	$\mu_{21}$ СГСЕ $\cdot$ см/К	$\mu_{30}$	$\mu_{31}$		
Rs	2.52	0.0066	6.5	0.0065	8.67	0.0115		
dRs	2.1	0.0040						
	$e_{14}^0, 10^4$	$e_{25}^0, 10^4$ СГСЕ $\cdot$ см $^2$	$e_{36}^0, 10^4$	$c_{44}^{0E}, 10^{10}$ дин/см $^2$	$c_{55}^{0E}, 10^{10}$ дин/см $^2$	$c_{66}^{0E}, 10^{10}$ дин/см $^2$		
Rs	0.24	-0.2	0.2	12.8	3.6	10		
dRs	0.15			10.5				
	$c_{11}^{0E}, 10^{10}$ дин/см $^2$	$c_{12}^{0E}, 10^{10}$ дин/см $^2$	$c_{13}^{0E}, 10^{10}$ дин/см $^2$	$c_{22}^0, 10^{10}$ дин/см $^2$	$c_{23}^0, 10^{10}$ дин/см $^2$	$c_{33}^0, 10^{10}$ дин/см $^2$		
Rs	2.80	1.74	1.49	4.14	1.97	3.94		

Перейдемо тепер до опису експериментальних даних на основі отриманих теоретичних результатів. Залежність спонтанної поляризації  $P_1$  кристалів сегнетової солі разом з експериментальними даними [45, 49] для Rs і [45] для dRs, наведені на рис.3.

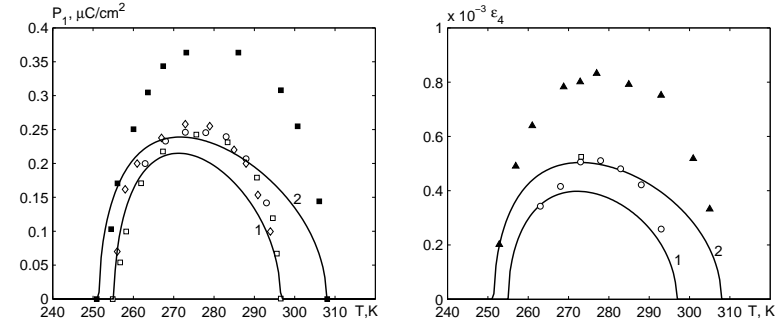
Рис. 3. Температурна залежність спонтанної поляризації Rs (1),  $\square$  [45],  $\diamond$  [49],  $\circ$  [50], і dRs (2),  $\blacksquare$  [45].

Рис. 4. Температурна залежність спонтанної деформації  $\varepsilon_4$  при  $\sigma_4 = 0$  Rs (1),  $\square$  – [40],  $\circ$ –  $P_1 d_{14}/\chi_{11}^\sigma$  [50], і dRs (2),  $\blacktriangle$ –  $\varepsilon_4 = P_1(\chi_{11}^\sigma - \chi_{11}^\varepsilon)/(\chi_{11}^\sigma \chi_{11}^\varepsilon h_{14})$ , де дані для  $P_1$  взято із [45], для  $\chi_{11}^\sigma$  із [45],  $\chi_{11}^\varepsilon$  із [47],  $h_{14}$  із [51].

Спонтанна поляризація поблизу точок Кюрі зростає досить круто, але без скачка, оскільки переходи є переходами другого роду. Теоретична крива для  $P_1(T)$  має дещо асиметричний вигляд. Як вже відзначалося, неможливо добитися належного опису експериментальних даних для спонтанної поляризації (розраховане максимальне значення  $P_1$  менше від експериментального на  $\sim 10\%$  для Rs і на  $\sim 30\%$  [45] для dRs).

Кращого узгодження результатів розрахунку поляризації і експериментальних даних можна досягти, напевно, враховуючи ефекти теплового розширення кристалу [46] та тунелювання [36].

Розраховані температурні залежності спонтанної деформації  $\varepsilon_4$  кристалів Rs і dRs наведено на рис.4. “Експериментальні” точки для  $\varepsilon_4$  розраховано за формулою  $\varepsilon_4 = P_1 d_{14}/\chi_{11}^\sigma$  для Rs і  $\varepsilon_4 = P_1(\chi_{11}^\sigma - \chi_{11}^\varepsilon)/(\chi_{11}^\sigma \chi_{11}^\varepsilon h_{14})$  для dRs, які мають місце при  $\sigma_4 = 0$ .

На рис. 5 наведені розраховані температурні залежності обернених статичних діелектричних сприйнятливостей  $k_{11}^\sigma = (\chi_{11}^\sigma)^{-1}$  вільного (суцільна лінія) і  $k_{11}^\varepsilon = (\chi_{11}^\varepsilon)^{-1}$  затиснутого кристалів сегне-

тової солі, а також значення  $k_{11}^{\sigma}(T)$  і  $k_{11}^{\varepsilon}(T)$ , які перераховані із експериментальних даних для статичних [45, 49, 52–56] і динамічних  $\varepsilon_{11}^*(\nu, T)$  [3, 57] діелектричних проникностей.

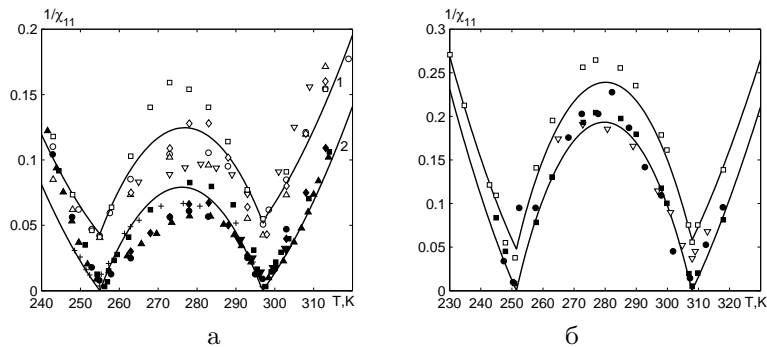


Рис. 5. Температурна залежність оберненої статичної діелектричної проникності вільного (2),  $\blacksquare$  – [45],  $\blacktriangle$  – [53],  $\diamond$  – [49],  $\bullet$  – [58],  $\blacktriangledown$  – [52],  $+$  – [54] і затиснутого (1),  $\square$  – [3],  $\circ$  – [55],  $\diamond$  – [49],  $\triangle$  – [57],  $\nabla$  – [56] кристалу Rs (а). Температурна залежність оберненої статичної діелектричної проникності вільного (2),  $\blacksquare$  – [45](900Hz),  $\bullet$  – [59], і затиснутого (1),  $\square$  – [47],  $\nabla$  – [51] кристалу dRs (б).

Як видно з цього рисунка, експериментальні дані для  $k_{11}^{\sigma}$  і  $k_{11}^{\varepsilon}$ , які отримані в різних роботах, добре узгоджуються між собою в низько- і високотемпературній параелектричних фазах. У сегнетоелектричній області, натомість, має місце помітний розкид експериментальних точок. Максимальне значення розрахованої оберненої діелектричної сприйнятливості вільного кристалу в сегнетоелектричній фазі дорівнює  $k_{11}^{\sigma} = 0.084$ , а затиснутого –  $k_{11}^{\varepsilon} = 0.130$ , що лежить між даними робіт [45] і [53]. В точках фазового переходу величина  $k_{11}^{\varepsilon}(T_{Cf})$  дорівнює значенням  $k_{11}^{\varepsilon}$ , наведеним у роботі [3], а величина  $k_{11}^{\sigma}(T_{Cf}) = 0$ .

Отже, на основі розвинутої теорії отримано задовільний кількісний опис експериментальних даних для  $k_{11}^{\sigma}$  роботи [3], особливо в сегнетоелектричній і високотемпературній параелектричній фазах, а також даних роботи [54]. При цьому слід особливо відзначити узгодження з цими даними в низькотемпературній параелектричній фазі. Задовільно описуються теорією і дані робіт [3, 55, 57] для оберненої сприйнятливості затиснутого кристалу. Різниця між розрахованими значеннями обернених статичних сприйнятливостей затисну-

того і вільного кристалів сегнетової солі практично не залежить від температури і дорівнює  $k_{11}^{\varepsilon} - k_{11}^{\sigma} \approx 0.05$ . Однак, для експериментальних значень в низькотемпературній фазі ця закономірність має місце лише в роботі [54].

На рис. 5б показано температурні залежності оберненої статичної діелектричної проникності вільного  $k_{11}^{\sigma} = (\varepsilon_{11}^{\sigma})^{-1}$  і затиснутого  $k_{11}^{\varepsilon} = (\varepsilon_{11}^{\varepsilon})^{-1}$  кристалів dRs. Має місце задовільний кількісний опис експериментальних даних для  $k_{11}^{\sigma}$  роботи [45] і для  $k_{11}^{\varepsilon}$  роботи [47] в параелектричних фазах та в сегнетоелектричній фазі за винятком її середньої частини, де розраховані обернені сприйнятливості є менші, ніж експериментальні значення.

На рис. 6 в широкому температурному діапазоні наведено розраховані теоретично температурні залежності статичних діелектричних проникностей  $\varepsilon_{22}^{\varepsilon}$  механічно затиснутого і  $\varepsilon_{22}^{\sigma}$  вільного кристалу

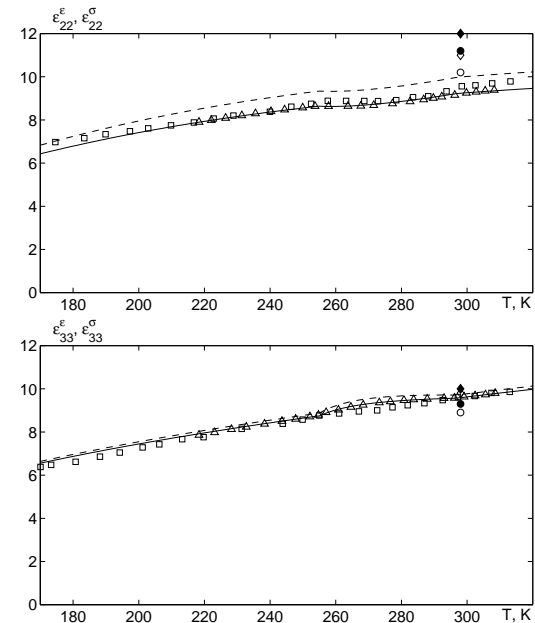


Рис. 6. Залежність від температури статичних діелектричних проникностей механічно затиснутого і вільного кристалів Rs: суцільна лінія –  $\varepsilon_{22}^{\varepsilon}$ ,  $\varepsilon_{33}^{\varepsilon}$ ;  $\Delta$  – [48],  $\square$  – [45],  $\circ$  – [44],  $\diamond$  – [60]; штрихова –  $\varepsilon_{22}^{\sigma}$ ,  $\varepsilon_{33}^{\sigma}$ ;  $\bullet$  – [44];  $\blacklozenge$  – [60].

Rs і температурний хід проникностей  $\varepsilon_{33}^s$ ,  $\varepsilon_{33}^o$ . На цих рисунках представлені і експериментальні результати робіт [44, 45, 48] та наведені в роботі [60] при  $T=298\text{K}$  значення  $\varepsilon_{22}^s$ ,  $\varepsilon_{22}^o$ ,  $\varepsilon_{33}^s$  і  $\varepsilon_{33}^o$ . Видно, що значення проникностей  $\varepsilon_{22}$  і  $\varepsilon_{33}$  дещо відрізняються від даних робіт [45, 48]. Відзначимо, що як показують результати роботи [48], в сегнетоелектричній фазі спостерігається вгнутість в температурній залежності  $\varepsilon_{22}^s$ , а в температурному ході  $\varepsilon_{33}^s$  – опуклість, які і відтворюють криві теоретичного розрахунку.

Температурна залежність коефіцієнта п'єзоелектричної деформації  $d_{14}$  сегнетової солі наведена на рис. 7, а коефіцієнта п'єзоелектричної напруги  $e_{14}$  – на рис. 8.

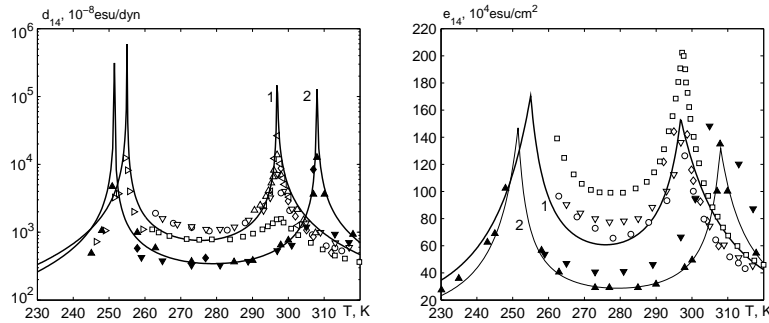


Рис. 7. Температурна залежність коефіцієнта п'єзоелектричної деформації  $d_{14}$  кристалів Rs (1),  $\triangleleft$  – [61],  $\triangle$  – [62],  $\triangleright$  – [63],  $\square$  – [58],  $\circ$  – [49],  $\nabla$  – [56],  $\Delta$  – [44],  $\diamond$  –  $d_{14} = B/T - T_{C2}$ , і кристалів dRs (2),  $\blacktriangledown$  – [51],  $\blacklozenge$  – [50],  $\blacktriangle$  –  $d_{14} = (\chi_{11}^o - \chi_{11}^s)/(\chi_{11}^s h_{14})$ , де дані для  $\chi_{11}^o$  взято із [45],  $\chi_{11}^s$  із [47],  $h_{14}$  із [51].

Рис. 8. Залежність від температури коефіцієнта п'єзоелектричної напруги  $e_{14}$  кристалів Rs (1),  $\square$  – [58],  $\triangle$  – [44],  $\nabla$  – [56],  $\circ$  – [49],  $\diamond$  –  $d_{14}$  [62]  $\cdot c_{44}^E$  [43], і кристалів dRs (2),  $\blacktriangledown$  – [51],  $\blacklozenge$  – [50],  $\blacktriangle$  –  $e_{14} = \chi_{11}^s h_{14}$ , де дані для  $\chi_{11}^s$  взято із [47],  $h_{14}$  із [51].

Тут представлені також значення  $d_{14}$ , отримані в роботах [44, 49, 56, 58, 61–63] для Rs і розраховані на основі закону Кюрі-Вейсса  $d_{14} = B/T - T_{C2}$ , де  $B = 8.67 \cdot 10^{-5}$  од. СГСЕ<sub>q</sub> при  $T < 307$  К і  $B = 5.17 \cdot 10^{-5}$  од. СГСЕ<sub>q</sub> при  $T > 307$  К [50]. Як видно з цього рисунка, значення коефіцієнта деформації  $d_{14}$ , яке отримано на основі запропонованої теорії, при наближенні до температур фазових переходів різко зростає і при  $T = T_{Cf}$   $d_{14}$  має особливість. Отримана

крива  $d_{14}(T)$  для Rs добре узгоджується з даними робіт [44, 61–63] і описувалась би законом Кюрі-Вейсса при сталих  $B$  дещо більших, ніж наведені в [50], а для dRs, якщо  $d_{14}$  розраховано на даних робіт [45, 47, 51].

Значення  $e_{14}$  як правило можна розрахувати на основі експериментальних даних для  $d_{14}$ ,  $s_{44}^E$  або  $\chi_{11}^s$  і  $h_{14}$ . На рисунку представлено також результати таких розрахунків на основі даних робіт [44, 49, 56, 58], і отримані значення  $e_{14} = d_{14}$  [62]  $\cdot c_{44}^E$  [43] для Rs і на основі даних робіт [47, 51] – для dRs. Відзначимо, що  $e_{14}$  залежить від температури слабше ніж  $d_{14}$ . В точках фазового переходу  $e_{14}$  набуває скінченного максимального значення.

Температурні залежності коефіцієнтів п'єзоелектричної деформації  $d_{1i}$  сегнетової солі і коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги  $e_{1i}$  наведені на рис.9, а коефіцієнтів  $e_{25}$  і  $e_{36}$  та  $d_{25}$ ,  $d_{36}$  – на рис.10. Як видно з цих рисунків, результати теоретичного розрахунку достатньо добре узгоджуються з даними експериментів.

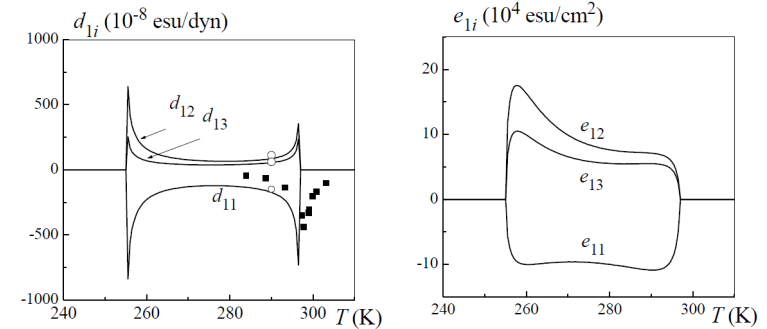


Рис. 9. Температурна залежність коефіцієнтів п'єзоелектричної деформації  $d_{1i}$   $\blacksquare$  – [64],  $\circ$  – [65] і коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги  $e_{1i}$  кристала Rs.

На рис. 11 і 12 для Rs і dRs разом з експериментальними даними наведені розраховані температурні залежності сталих п'єзоелектричної напруги  $h_{14}$  і п'єзоелектричної деформації  $g_{14}$ , відповідно. На цих рисунках зображені і значення  $h_{14}$  і  $g_{14}$ , які отримані в роботах [44, 49, 50, 56, 58], а також  $h_{14} = e_{14}/\chi_{11}^s$  [56],  $g_{14} = d_{14}/\chi_{11}^s + e_{14}g_{14}$  [56] і  $g_{14} = \varepsilon_4/P_1$  [40, 45] при  $T = 273$  К. Розраховані на основі запропонованої теорії температурні залежності сталих п'єзоелектричних напруг і деформацій, а також експериментальні дані робіт [68], [44, 60]

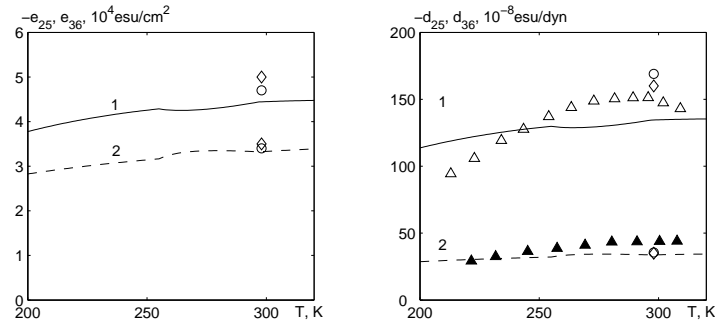


Рис. 10. Температурна залежність для Rs коефіцієнта п'єзоелектричної напруги (зліва): 1 –  $e_{25}$ ; 2 –  $e_{36}$ ;  $\circ$  – [44];  $\diamond$  – [60] і п'єзоелектричної деформації (справа): 1 –  $d_{25}$ ; 2 –  $d_{36}$ ;  $\circ$  – [44];  $\diamond$  – [60];  $\triangle$ ,  $\blacktriangle$  – [67].

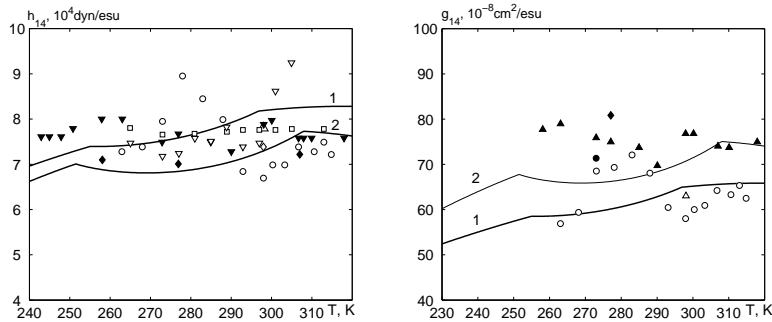


Рис. 11. Температурна залежність сталої п'єзоелектричної напруги  $h_{14}$  кристалів Rs (1),  $\square$  – [58],  $\triangle$  – [44],  $\circ$  – [49],  $\nabla$  –  $e_{14}/\chi_{11}^e$  [56],  $\diamond$  – [50], і кристалів dRs (2),  $\blacktriangledown$  – [51],  $\blacklozenge$  – [50].

Рис. 12. Залежність від температури сталої п'єзоелектричної деформації  $g_{14}$  кристалів Rs (1),  $\triangle$  – [44],  $\diamond$  – [50],  $\circ$  – [49],  $\nabla$  –  $d_{14}/\chi_{11}^e + e_{14}d_{14}$  [56],  $-\frac{\epsilon_{14}}{P_1}$  [40, 45], і кристалів dRs (2),  $\blacklozenge$  – [50],  $\blacktriangle$  –  $g_{14} = (\chi_{11}^\sigma - \chi_{11}^\epsilon)/(\chi_{11}^\sigma \chi_{11}^\epsilon h_{14})$ , де дані для  $\chi_{11}^\sigma$  взято із [45],  $\chi_{11}^\epsilon$  із [47],  $h_{14}$  із [51].

при  $T=298\text{K}$  наведені на рис. 13. Як видно з цих рисунків, результати теоретичного розрахунку достатньо добре узгоджуються з даними експериментів.

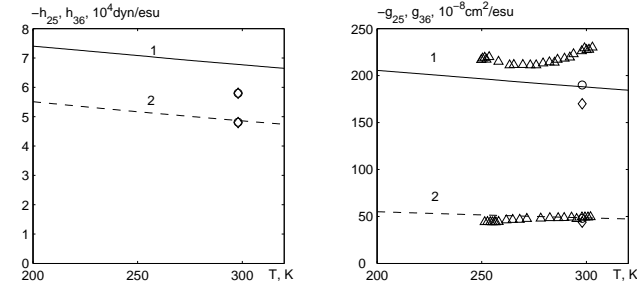


Рис. 13. Температурна залежність для Rs сталей п'єзоелектричної напруги (зліва): 1 –  $h_{25}$ ; 2 –  $h_{36}$ ;  $\circ$  – [44];  $\diamond$  – [60] і п'єзоелектричної деформації (справа): 1 –  $g_{25}$ ; 2 –  $g_{36}$ ;  $\circ$  – [44];  $\diamond$  – [60];  $\triangle$  – [68].

На рис.14 для сегнетової солі разом з експериментальними даними наведені теоретичні розрахунки температурної залежності пружної сталої при постійному полі  $c_{44}^E$  (суцільна лінія) і пружної сталої при постійній поляризації  $c_{44}^P$  (пунктирна лінія). Пружна стала  $c_{44}^E$

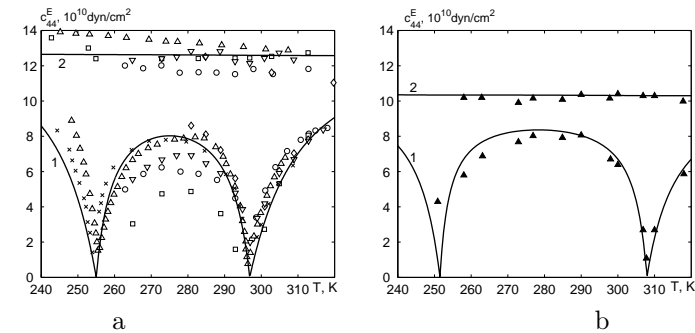


Рис. 14. Температурна залежність пружних сталей Rs (а) при постійному полі  $c_{44}^E$ :  $\times$  – [43],  $\triangle$  – [69],  $\diamond$  – [71],  $\circ$  –  $1/s_{44}^E$  [49],  $\nabla$  –  $1/s_{44}^E$  [56],  $\square$  –  $c_{44}^P - e_{14}h_{14}$  [44, 58] і при постійній поляризації  $c_{44}^P$ :  $\triangle$  – [69],  $\square$  – [58],  $\diamond$  – [50],  $\circ$  –  $1/s_{44}^E + e_{14}h_{14}$  [49],  $\nabla$  –  $1/s_{44}^E + c_{14}^2 k_{11}^\epsilon$  [56]; Температурна залежність пружних сталей dRs (b) при постійному полі  $c_{44}^E$  (1),  $\blacktriangle$  –  $c_{44}^E = ((\chi_{11}^\epsilon h_{14})^2)/(\chi_{11}^\sigma - \chi_{11}^\epsilon)$ , і при постійній поляризації  $c_{44}^P$  (2),  $\blacktriangle$  –  $c_{44}^E = (\chi_{11}^\sigma \chi_{11}^\epsilon h_{14}^2)/(\chi_{11}^\sigma - \chi_{11}^\epsilon)$  кристалу дейтерованої сегнетової солі. Точки для  $\chi_{11}^\sigma$  взято із [45],  $\chi_{11}^\epsilon$  із [47],  $h_{14}$  із [51].

значно змінюється з температурою, прямуючи до нуля при наближенні до точок Кюрі з боку пара- і сегнетоелектричної фаз. Відзначимо, що розраховані нами значення  $c_{44}^E$  зменшуються з однаковою швидкістю при наближенні до точок Кюрі в обох параелектричних фазах. У той же час експериментальні дані свідчать про те, що швидкість зменшення  $c_{44}^E$  при  $T \rightarrow T_{Cf}$  в низькотемпературній парафазі дещо більша, ніж у високотемпературній. Розрахована пружна стала при постійній поляризації  $c_{44}^P$  майже не залежить від температури в усіх фазах.

Температурні залежності пружних сталей  $c_{i4}^E$  і  $c_{24} + c_{34}$  зображені на рис.15. Отримано хороший опис експериментальних даних [66] для  $c_{24} + c_{34}$ .

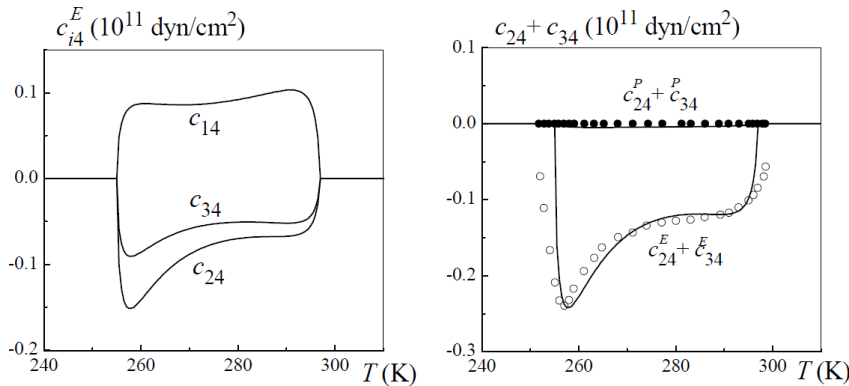


Рис. 15. Температурна залежність пружних сталей Rs при постійному полі  $c_{i4}^E$  і температурна залежність пружних сталей  $c_{24} + c_{34}$ : ●, ○ – [66].

На рис. 16 зображені температурні залежності розрахованих теоретично пружних сталей  $c_{ij}$  та  $c_{55}^E$ ,  $c_{66}^E$ ,  $c_{55}^P$ ,  $c_{66}^P$  при сталому полі і сталій поляризації і експериментальні точки, які наведені в роботах [44, 60, 66, 70]. Значення пружної сталої  $c_{55}^E$ , отриманої в роботах [44, 60] при  $T=298\text{K}$  менші від експериментальних даних [70], наведених в широкому температурному діапазоні. Відзначимо, що основний внесок у пружні сталі зумовлений ґратковою складовою.

На рис. 17 наведена залежність від температури вклад в теплоємність, який зв'язаний з впорядкуванням псевдоспінів. Як видно з цього рисунка, в області обох точок Кюрі  $\Delta C^\sigma$ , отримане на основі

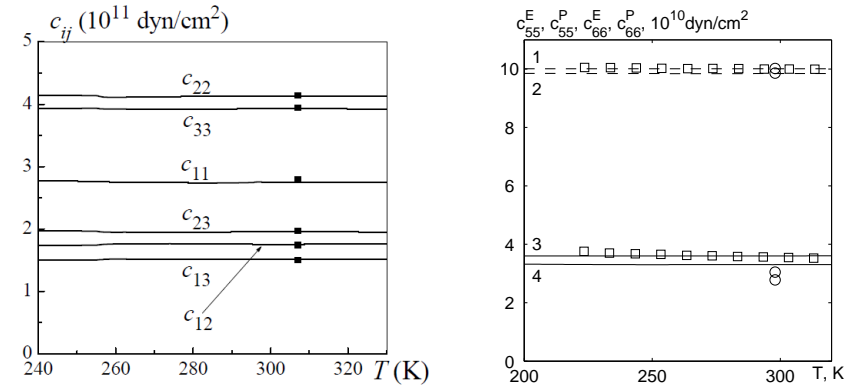


Рис. 16. Температурна залежність пружних сталей  $c_{ij}$  Rs (зліва): ■ – [66] і пружних сталей  $c_{jj}$ : 1 –  $c_{66}^P$ ; 2 –  $c_{66}^E$ ; 3 –  $c_{55}^P$ ; 4 –  $c_{55}^E$ ; ○ – [44], □ – [70].

теоретичного розрахунку, має додатне значення. Цей результат також узгоджується і з результатами розрахунку роботи [72], де отримано аналогічний температурний хід  $\Delta C^\sigma$ .

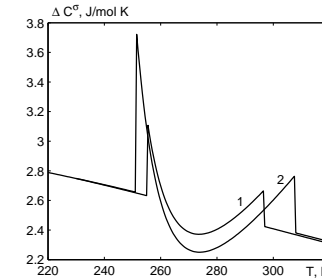


Рис. 17. Температурна залежність  $\Delta C^\sigma$ .

Моделюючи (ґраткову) регулярну частину теплоємності як  $C^\sigma = (1.290 + 0.0031T)$  Дж/г·град, яка знайдена в роботі [73], і додаючи внесок  $\Delta C^\sigma$ , отримуємо молярну теплоємність Rs, температурну залежність якої наведено на рис. 18 разом з результатами роботи [74].

Як видно, для кристалів сегнетової солі характерним є дуже малий скачок теплоємності в точках фазового переходу.

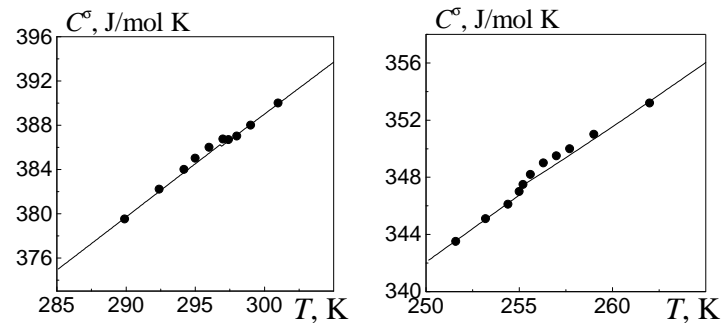


Рис. 18. Температурна залежність теплоємності  $R_s$  при постійній напрузі біля точки фазового переходу  $T_{C1}$  (зліва) і  $T_{C2}$  (справа),  $\bullet$  – [74].

## 5. Висновки

Чотирипідградкову модель для сегнетової солі розширено шляхом врахування п'єзоелектричних взаємодій з деформаціями  $\varepsilon_4$ ,  $\varepsilon_5$  і  $\varepsilon_6$ . В наближенні молекулярного поля отримано вирази для спонтанної поляризації, компонент тензора статичної діелектричної проникності механічно затиснутого і вільного кристалів, п'єзоелектричних коефіцієнтів і напруг та пружних сталих. При запропонованому наборі модельних параметрів отримано кількісно добрий опис наявних експериментальних даних.

## Література

1. Beevers C.A., Hughes P.W. The crystal structure of Rochelle salt (sodium potassium tartrate tetrahydrate  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) // Proc Roy Soc. – 1941. – Vol. 177. – P. 251-259.
2. Frazer B.C., McKeown M., Pepinsky R. Neutron diffraction studies of Rochelle salt single crystals // Phys. Rev. – 1954. – Vol. 94. – P. 1435-1439.
3. Sandy F., Jones R.V. Dielectric relaxation of Rochelle salt // Phys. Rev. – 1968. – Vol. 168, no. 2. – P. 481-493.
4. Kamba S., Schaack G., Petzelt J. Vibrational spectroscopy and soft-mode behavior in Rochelle salt // Phys. Rev. B. – 1995. – Vol. 51, no. 21. – P. 14998-15007.
5. Волков А.А., Козлов Г.В., Крюкова Е.Б., Петцелт Я. Низкотемпературные превращения релаксационных мягких

- мод в кристаллах семейства сегнетовой соли // ЖЭТФ. – 1986. – Т. 90, No. 1. – С. 192-200.
6. Shiozaki Y., Shimizu K., Suzuki E., Nozaki R. Structural change in the paraelectric phase of rochelle salt // J. Korean Phys. Soc. – 1998. – Vol. 32, no. 91. – P. S192-S194.
  7. Hlinka J., Kulda J., Kamba S., Petzelt J. Resonant soft mode in Rochelle salt by inelastic neutron scattering // Phys. Rev. B. – 2001. – Vol. 63, no. 5. – P. 052102-4.
  8. Shiozaki Y., Shimizu K., Nozaki R. Disordered feature in Rochelle salt // Ferroelectrics. – 2001. – Vol. 261. – P. 239-244.
  9. Noda N., Nozaki R., Shiozaki Y. Calorimetric measurements of the phase transition in Rochelle salt – ammonium Rochelle salt mixed crystals // Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 62, no. 18. – P. 12040-12044. 217.
  10. Suzuki E., Amano A., Nozaki R., Shiozaki Y. A structural study of the ferroelectric phase of Rochelle salt // Ferroelectrics. – 1994. – Vol. 152. – P. 385-390.
  11. Iwata Y., Koyano N., Shibuya I. An X-ray diffraction study of paraelectric Rochelle salt structure // Annu. Repts. Res. React. Inst. Kyoto Univ. – 1989. – Vol. 22. – P. 87-91.
  12. Mitsui T. Theory of the ferroelectric effect in Rochelle salt // Phys. Rev. – 1958. – Vol. 111, no. 5. – P. 1259-1267.
  13. Zeks B., Shukla G.G., Blinc R., Dynamics of ferroelectric Rochelle salt. // Phys. Rev. B. – 1971. – Vol. 3. – P. 2305-2311.
  14. Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М.: Наука, 1973. – 328с.
  15. Kalenik J. Pseudospin model for the ferroelectric Rochelle salt in the molecular field approximation. // Acta Phys. Pol. – 1975. – Vol. A48, N3. – P. 387-395.
  16. Zeks B., Shukla G.G., Blinc R., Dynamics of ferroelectric Rochelle salt. // J.Phys. C. – 1972. – Vol. 33. – P. 67-68.
  17. Glauber R.J. Time-dependent statistics of the Ising model. // J. Math. Phys. – 1963. – Vol. 4, N2. – P. 294-307.
  18. Блинц Р., Жекш Б. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Динамика решетки. - М.: Мир, 1975. - 398 с.
  19. Левицький Р.Р., Верхоляк Т.М., Кутний І.В., Гіль І.Г. Дослідження сегнетоактивних сполук типу лад-безлад з асиметричним одночастинковим потенціалом з двома мінімумами. // Львів, 2001, 46с. (Препринт/ICMP-01-11U).
  20. Levitskii R.R., Verkholiyak T.M., Kutny I.V., Hil I.G. Investigation of ferroelectric order-disorder type compounds with asymmetric



- double-well potential. // Preprint cond-mat/0106351.
21. Дубленич Ю.І. Фазові переходи в моделі Міцуйі. // Львів, 2002, 37с. (Препринт/ICMP-02-15U).
  22. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Вараницкий В.И. Релаксационная динамика сегнетоактивных соединений типа порядок-беспорядок с асимметричным одночастичным потенциалом с двумя минимумами. // УФЖ. – 1980, 25, No. 11. – С. 1766–1774.
  23. Левицкий Р.Р., Антоняк Ю.Т., Зачек И.Р. Релаксационные явления в дейтерированной сегнетовой соли. // УФЖ. – 1981. – Vol. 26, No. 11. – С. 1835–1838.
  24. Антоняк Ю.Т., Волков А.А., Зачек И.Р., Козлов Г.В., Лебедев С.П., Левицкий Р.Р. Фундаментальная диэлектрическая дисперсия в дейтерированной и обычной сегнетовой соли // Москва, 1982, 19с. (Препринт физического института АН СССР им. П.Н. Лебедева No. 59.)
  25. Levitskii R.R., Zachek I.R., Verkholyak T.M., Moina A.P. Dielectric, piezoelectric, and elastic properties of the Rochelle salt  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : A theory. // Phys. Rev. B. – 2003. – Vol. 67, No. 17. – P. 174112 (12).
  26. Levitskii R.R., Zachek I.R., Verkholyak T.M., Moina A.P. Role of piezoelectricity in dielectric response of Rochelle salt type crystals. // Condens. Matter Phys. – 2003. – Vol. 6, No. 2(34). – P. 261–270.
  27. Козлов Г.В., Крюкова Е.Б., Лебедев С.П., Собянин А.А. Статические и динамические свойства сегнетовой соли как системы, близкой к двойной критической точке // ЖЭТФ. - 1988. - Т. 94, No. 8. - С. 304–318.
  28. Levitskii R.R., Zachek I.R., Moina A.P., Andrusyk A.Ya. Isotopic effects in partially deuterated piezoelectric crystals of Rochelle salt. // Condensed Matter Physics, 2004. – Vol. 7, N1(37). – P. 111–139.
  29. Moina A.P., Levitskii R.R., Zachek I.R. Piezoelectric resonance and sound attenuation in the Rochelle salt  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  // Phys. Rev. B. - 2005. - Vol. 71. – P. 134108 (8).
  30. R.R. Levitskii, I.R. Zachek, A.P. Moina, T.M. Verkholyak. Influence of the shear stress  $\sigma_4$  on the physical properties of Rochelle salt // J. Phys. Study.– 2003.– v.7.–P. 106-113.
  31. A.P. Moina, A.G. Slivka, V.M. Kedyulich. Longitudinal-electric-field influence on Rochelle salt crystals // Phys. stat. sol. (b).– 2007.– v.244.– P. 2641.
  32. R.R. Levitskii, A.P. Moina, A.Ya. Andrusyk, A.G. Slivka, V.M. Kedyulich. The study of the hydrostatic pressure effect on the thermodynamic properties of the rochelle salt  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  // J.

- Phys. Study.– 2008.– v.12.– 2603.
33. R.R. Levitskii, I.R. Zachek, A.P. Moina. Monoclinic elastic and piezoelectric properties of Rochelle salt. Description within the modified Mitsui model // Condens. Matter Phys.– 2005.– v.8.– P. 881-890.
  34. A.P. Moina, R.R. Levitskii, I.R. Zachek. Mitsui model with diagonal strains: A unified description of external pressure effect and thermal expansion of Rochelle salt  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  // Condens. Matter Phys.– 2011.– v.14. – 43602: 1-18.
  35. Р.Р. Левицкий, А.Я. Андрусик, І.Р. Зачек. Дослідження термодинамічних та динамічних властивостей кристалу сегнетової солі в рамках моделі Міцуйі із п'єзоелектричною взаємодією та поперечним полем // Львів, 2007.– 80 с. (Препр. / НАН України. Ін-т фіз. конденс. систем; ICMP-09-01U).
  36. Levitskii R.R., Zachek I.R., Andrusyk A.Ya. The thermodynamics of the Rochelle salt  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  crystal studied within the Mitsui model extended by piezoelectric interaction and transverse field // J. Phys. Stud. - 2010. - Vol. 14, №3. - P. 3701.
  37. I. Stasyuk, O. Velychko Theory of Rochelle salt: beyond the Mitsui model // Ferroelectrics. – 2005. – Vol. 316– P.51–58.
  38. Fugiel B. Transverse electric field effect in ferroelectrics with hydrogen bonds // Physica B: Condensed Matter. – 2003.– Vol. 325.– P. 256–258.
  39. Levitsky R.R., Zachek I.R., Vdovych A.S., Stasyuk I.V. The effect of transverse electric fields on dielectric, piezoelectric, elastic and thermal properties of the Rochelle salt  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  // Condens. Matter Phys.– 2009. – Vol. 12, No 2.– P. 295-317.
  40. Ubbelohde A.R., Woodward I. Структурные и тепловые свойства кристаллов. Роль водородных связей в сегнетовой соли.// Proc. Roy. Soc. – 1946.– Vol. 185.– P. 448–452.
  41. Vigness J. Расширение сегнетовой соли.// Phys. Rev.– 1935 – Vol. 48.– P. 198-202.
  42. Bronowska W.J. Thermal expansion and phase transitions of sodium potassium tartrate tetrahydrate ( $R_s$ ).// J. Appl. Crystallogr.– 1981.– Vol. 14. – P. 203-207.
  43. Сердобольская О.Ю. Упругие свойства сегнетовой соли – системы с двойной критической точкой.// Sol. Stat. Phys.– 1996.– Т. 38, N 5.– С. 1529–1535.
  44. Мэзон И. Пьезоэлектрические кристаллы и их применение в ультразвуке // Изд. "ИЛ Москва– 1952.– с.447.
  45. J. Hablutzel. Диэлектрические исследования сегнетовой соли на

- тяжелой воде. // *Helv. phys. acta* –1939.– v.12.– 489.
46. Moina A.P. Major physical characteristics of Rochelle salt: the role of thermal strains// *Condens. Matter Phys.*– 2012.– Vol. 15, No 1– P.1-10.
  47. Horioka M., Abe R. Dielectric relaxation of deuterated Rochelle salt // *Jap. J. Appl. Phys.*– 1979.– vol. 18, No 11.– p. 2065-2071.
  48. Forsch K., Muser H.E. // *Z. Naturforsch.*– 1968.– Vol. a.23 – P. 1231.
  49. Mueller H. Свойства сегнетовой соли // *Phys. Rev.*– 1935.– V. 47.– P. 175-191.
  50. Кэди У. Пьезоэлектричество и его практические применения. Изд. Ин. л-ры, Москва.– 1949.– с.718.
  51. Holden A.N., Mason W.P. // *Phys. Rev.*– 1940. – vol. 57.– p. 54.
  52. Петров В.М. Диэлектрические и нелинейные свойства сегнетовой соли на сверхвысоких частотах.// *Кристаллография.*–1962.– в.7.– с.403–407.
  53. Taylor W., Lockwood D.J., Labbe H.J. Raman spectroscopy and dielectric constants of ferroelectric Rochelle salt and calcium tartrate. // *J. Phys. C.: Solid State Phys.* – 1984.– 17.– p.3685–3699.
  54. Юрин В.А. Стабилизация фаз в  $\gamma$ -облученных сегнетоэлектриках.// *Изв. АН СССР, сер. физ.*– 1965. 29, N 11.– с.2001-2004.
  55. Mason W.P. Theory of the ferroelectric effect and clamped dielectric constant of Rochelle salt.// *Phys. Rev.*– 1947.– v.72, №9.– P. 854-865.
  56. Гутин Л. О постоянных сегнетовой соли.// *ЖЭТФ.*– 1945.– 15, в.4-5.– с.199–207.
  57. Акао Н., Sasaki T. Dielectric dispersion of Rochelle salt in the microwave region.// *J. Chem. Phys.*– 1955.– 23.– P.2210–2214.
  58. Mason W.P. Динамические измерения упругих, электрических и пьезоэлектрических постоянных сегнетовой соли.// *Phys. Rev.*– 1939.– 55.– P.775–789.
  59. Kessenikh G.G., Strajblova J., Shuvalov L.A., Janta J. // *Czechosl. J. Phys. B.*– 1973.– vol. 23, No 4. – P. 495-498.
  60. И.С. Желудев, Физика кристаллических диэлектриков. Изд. "Наука". Москва. – 1968.– с.463.
  61. Сильвестрова И.М., Юрин В.А., Шувалов Л.А., Подлеская А.В. Пьезоэффект и внутреннее трение в  $\gamma$ -облученных кристаллах сегнетовой соли.// *Изв. АН СССР, сер. физ.*– 1965.– 29, N 11.– с.2005–2008.
  62. Beige H., Kuhnle A. Electromechanical Coefficients at Ferroelectric Phase Transitions, Rochelle Salt and  $\text{RbHSO}_4$ .// *Phys. Stat. Sol.(a).*– 1984/– 84.– P.433–437.

63. Lichtenstein R. Electromechanical Properties of Rochelle Salt at the Lower Curie Point.// *Phys. Rev.*– 1947.– 72, 6.– P.492–501.
64. Фотченков А.А. Зависимость моноклинных пьезомодулей сегнетовой соли от степени ее униполярности при различных температурах. // *Кристаллография.*– 1960.– т.5,вып.3.– с.415-419.
65. Schmidt G. Die Piezoelektrizität und Elektrostriktion des Seignettesalzes.// *Zeitsch.Physik.* – 1961.– H.161.– p.579-603.
66. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, edited by K.-H. Hellwege, A.M. Hellwege. Landolt-Bornstein. New Series. Group 111: Crystal and Solid State Physics, vol. 16. Pt. b Springer-Verlag. Berlin. 1982.
67. Valasek J. Пьезоэлектрична активність сегнетової соли при різних умовах.// *Phys. Rev.*– 1922. – v.19.– 478.
68. Schmidt H.,// *Ferroelectrics.*– 1976.– v.14.– 575.
69. Berlincourt D., Currar D.R., Jaffe H. Article on p.162 of Mason P.W. (Editor): *Physical Acoustics*, v.1, Part A, New York. Academic Press, 1964.
70. Jona F. Elastizität von piezoelektrischen und seignetelektrischen kristallen // *Helv. phys. acta.*– 1950.– v. 23.– P.795-844.
71. Price W.J. Ultrasonic Measurements on Rochelle Salt Crystals.// *Phys. Rev.*– 1949.– 75, N 6.– P.946–952.
72. Blinc R., Zeks B. On the specific heat anomaly in ferroelectric Rochelle Salt.// *Phys. Lett.*– 1972.– A39.– 167.
73. Wilson A.J.C. Specific heat of Rochelle salt between  $-30^\circ$  and  $+30^\circ$ . // *Phys. Rev.*– 1938.– 54.– P. 1103–1109.
74. Tatsumi M., Matsuo T., Suga H., Seki S. Phase transitions of Rochelle Salt as studied by high-resolution heat capacity measurements.// *J. Phys. Chem. Solids.* – 1978.– 39.– P.427–434.