ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 7, № 4 (2003) с. 431–448

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 7, No. 4 (2003) p. 431–448

ТЕОРІЯ П'ЄЗОЕЛЕКТРИЧНИХ, ПРУЖНИХ ТА ДІЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КРИСТАЛІВ СІМ'Ї KH_2PO_4 ПРИ ДЕФОРМАЦІЇ u_6. ФАЗОВИЙ ПЕРЕХІД ТА П'ЄЗОЕФЕКТ У КРИСТАЛІ KH_2PO_4

Р. Р. Левицький, Б. М. Лісний
Інститут фізики конденсованих систем НАН України
вул. Свєнціцького, 1, Львів, 79011, Україна
(Отримано 5 червня 2003 р.)

Розглянуто розширену протонну модель з тунелюванням, яка враховує зсувну деформацію u_6, для дослідження діелектричних, п'єзоелектричних та пружних властивостей сеґнетоелектриків й антисеґнетоелектриків сім'ї KH_2PO_4. У межах цієї моделі, використовуючи наближення чотиричастинкового кластера за короткосяжними та молекулярного поля за далекосяжними взаємодіями, розраховано поперечні компоненти тензора діелектричної сприйнятливости сеґнетоелектриків сім'ї KH_2PO_4. Досліджено фазовий перехід і п'єзоефект у сеґнетоелектрику KH_2PO_4. У параелектричній фазі вивчено діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики антисеґнетоелектрика $NH_4H_2PO_4$. Отримано добре узгодження теоретичних та експериментальних результатів для цих кристалів.

Ключові слова: KDP, ADP, сеґнетоелектрик, антисеґнетоелектрик, п'єзоефект, кластерне наближення, фазовий перехід.

PACS number(s): 77.84.Fa, 77.65.Bn, 77.80.Bh, 77.22.Ch

I. ВСТУП

Відомо, що сеґнетоелектрики типу KH_2PO_4 (KDP) та антисеґнетоелектрики типу $NH_4H_2PO_4$ (ADP) у високотемпературній, параелектричній фазі мають тетрагональну кристалічну структуру ($I\bar{4}2d$) з нецентросиметричною точковою групою D_{2d}. Тому вони мають п'єзоелектричні властивості. Сьогодні теоретичне вивчення цього фізичного явища на мікроскопічному рівні в цих кристалах ще остаточно не завершено. Зокрема, воно перебуває на стадії різних удосконалень моделі протонного впорядкування. Актуальність теоретичних досліджень у цьому напрямі зумовлена активністю п'єзоелектричної взаємодії при дії на ці кристали зовнішніх електричних полів та механічних напруг певної симетрії. Тому конче потрібне послідовне вивчення лінійних, діелектричного та п'єзоелектричного відгуків цих кристалів.

У праці вивчено фізичні властивості кристалів сім'ї KDP (сеґнетоелектриків типу KDP та антисеґнетоелектриків типу ADP), підданих деформації зсуву $u_6 = 2u_{ab}$ у тетрагональній системі координат. Це цікаво ще й тим, що при сеґнетоелектричному фазовому переході в кристалах із сім'ї KDP виникає спонтанна деформація u_6, яка приводить до зміни їхньої симетрії. Передумовою створення єдиної мікроскопічної теорії, яка враховує п'єзоелектричну взаємодію, для всіх кристалів сім'ї KDP служить структурна ізоморфність у параелектричній фазі її сеґнетоелектриків й антисеґнетоелектриків між собою.

Статистичне вивчення фазового переходу та п'єзоефекту в сеґнетоелектриках типу KH_2PO_4 започатковано в роботі [1]. У цій праці модифіковано теорію Слетера [2] шляхом розщеплення найнижчого сеґнетоелектричного рівня, яке зумовлене деформацією u_6, та досягнуто певного успіху в узгодженні теорії з експериментом. Сам механізм виникнення спонтанної деформації u_6 в сеґнетоелектриках типу KH_2PO_4 і вплив на неї взаємодії протонів з акустичними коливаннями ґратки досліджено в статті [3].

Фундаментальні результати для деформованих кристалів типу KD_2PO_4, а саме, появу лінійного за деформацією молекулярного поля та розщеплення конфіґураційних енерґій, отримано в працях [4, 5]. Зокрема, у них уперше модифіковано гамільтоніян протонної моделі на випадок деформації u_6, який враховує розщеплення енерґії "бічних" конфіґурацій та містить деформаційне молекулярне поле. Останнє лише частково відображає розщеплення енерґій "верхніх/нижніх" та одно- і тричастинкових конфіґурацій.

Отже, деформація зсуву u_6 в моделі протонного впорядкування приводить до появи деформаційного молекулярного поля [4, 5] та розщеплення конфіґураційних енерґій [1, 4]. Базуючись на цих фактах, у працях [6, 7], з урахуванням всіх можливих розщеплень конфіґураційних енерґій ("верхніх/нижніх", "бічних" та однократно йонізованих), зумовлених деформацією u_6, досліджено фазовий перехід та п'єзоефект, вплив напруги σ_6 [6] та поля вздовж c-осі [7] на фізичні властивості кристалів KD_2PO_4 і KH_2PO_4 без тунелювання. Отримано задовільне узгодження теорії з експериментальними даними.

Однак, виявляється, є щонайменше три суттєві моменти при введенні деформації u_6 в протонну модель, які в указаних вище роботах не висвітлено. По-перше, на основі загальних міркувань можна чітко вибрати знаки параметрів, що керують знаками розщеплень енерґій конфіґурацій з дипольним моментом уздовж c-осі. По-друге, як показує аналіз лінійної за деформацією u_6 псевдоспінової частини гамільтоніяна протонної моделі, у працях [6, 7] наявне переповнення підгінними параметрами деформаційного походження (є вільний параметр). Це вносить неоднозначність у відповідність між сукупністю значень цих параметрів та фізичними характеристиками: безліч наборів параметрів дають один результат для окремих фізичних характеристик. По-третє, в межах єдиного підходу можна охопити разом із сеґнетоелектричними кристалами також антисеґнетоелектричні. Про всі ці моменти коротко мова вже йшла в нашій попередній статті [8], у якій запропоновано розширення протонної моделі з тунелюванням для дослідження фізичних властивостей при деформації u_6 сеґнетоелектриків типу KDP і антисеґнетоелектриків типу ADP. Там же показано, що в параелектричній фазі, де є структурна ізоморфність сеґнетоелектриків типу KDP і антисеґнетоелектриків типу ADP, усі теоретичні результати для них є спільні. Також у ній отримано добре узгодження теорії та експерименту для низки фізичних характеристик кристалів KH_2PO_4 та $NH_4H_2PO_4$.

У нашій статті ми повніше, ніж у [8], проводимо теоретичні розрахунки фізичних характеристик кристалів сім'ї KDP в межах моделі праці [8]. Ми отримуємо нові теоретичні результати для поперечних компонент статичної діелектричної сприйнятливости сеґнетоелектриків сім'ї KDP, які адекватніші цим кристалам, ніж результати, отримані в межах теорії без урахування спонтанної деформації. Основну увагу приділено вивченню сеґнетоелектричного фазового переходу та п'єзоефекту у кристалі KH_2PO_4. У парафазі досліджено фізичні характеристики кристала $NH_4H_2PO_4$. Результати теорії порівнюються з відповідними експериментальними даними.

II. ГАМІЛЬТОНІЯН ПРОТОННОЇ МОДЕЛІ КРИСТАЛІВ СІМ'Ї KDP ПРИ ДЕФОРМАЦІЇ

Розглядаємо сеґнетоелектричний кристал типу KH_2PO_4 чи антисеґнетоелектричний кристал типу $NH_4H_2PO_4$ в системі координат (x, y, z), яку також позначатимемо індексно $(1, 2, 3)$. Ця система координат збігається з тетрагональною (I$\bar{4}$2d) кристалографічною системою координат (a, b, c). До кристала прикладено механічну напругу зсуву $\sigma_6 = \sigma_{xy}$ та електричне поле вздовж осі c — $\boldsymbol{E} = (0, 0, E_3)$. Вони незалежно індукують внески в поляризацію $\boldsymbol{\mathcal{P}} = (0, 0, \mathcal{P}_3)$ та деформацію u_6 кристала. Зауважимо, що деформація u_6 однаково впливає на обидві підґратки антисеґнетоелектрика типу ADP. Нехай квадратичні за деформацією та полем внески в гамільтоніян протонної підсистеми несуттєві.

Повний модельний гамільтоніян $\hat{H}$ сеґнетоелектриків типу KH_2PO_4 та антисеґнетоелектриків типу $NH_4H_2PO_4$ складається із "затравочної" та псевдоспінової частин. "Затравочна" частина відповідає ґратці важких йонів і явно не залежить від конфіґурації протонної підсистеми. Псевдоспінова частина враховує короткосяжні та далекосяжні взаємодії протонів поблизу кисневих тетраедрів PO_4, тунелювання протонів на водневих зв'язках, а також ефективну взаємодію з полем E_3. Згідно з роботою [8],

$$\hat{H} = N_{\mathrm{pc}} U_{\mathrm{seed}} + \hat{H}_{\mathrm{MF}} + \hat{H}_{\mathrm{short}} - 2\Omega \sum_{\boldsymbol{n}, f} \hat{S}^x_f(\boldsymbol{n}) - \sum_{\boldsymbol{n}, f} \mu_3 E_3 \hat{S}^z_f(\boldsymbol{n}). \tag{2.1}$$

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

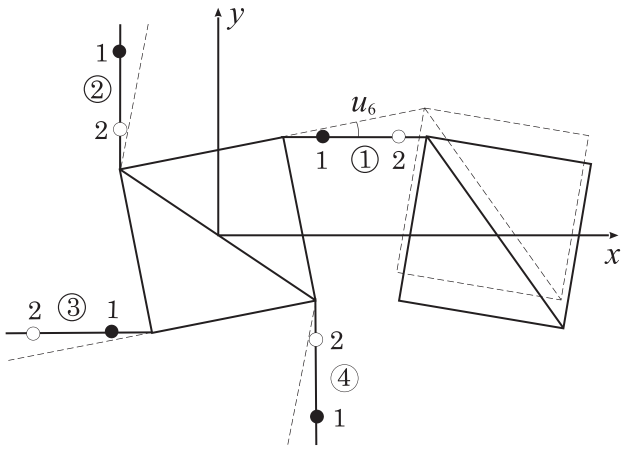

Рис. 1. Примітивна комірка кристала сім'ї KDP. Цифри в кружечках нумерують водневі зв'язки, а необведені цифри — можливі положення "∘" протона "•" на водневому зв'язку. Штрихованими лініями схематично показано її здеформований вигляд при зсувній деформації u_6.

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

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

$\mathcal{C}_{66}^{E0}(T)$, e_{36}^0 і χ_{33}^0 — так звані "затравочні" пружна стала, коефіцієнт п'єзоелектричної напруги та діелектрична сприйнятливість відповідно; T — абсолютна температура, v — об'єм примітивної комірки, ε_0 — електрична постійна. "Затравочні" фізичні характеристики визначають температурну поведінку сумарних характеристик у далекій від точки фазового переходу T_c високотемпературній ділянці. Тому, на основі аналізу результатів робіт [1, 9], "затравочну" пружну сталу $\mathcal{C}_{66}^{E0}(T)$ беремо лінійно спадною від температури в параелектричній фазі з коефіцієнтом $\mathcal{K}_{66}^{\text{para}} \geq 0$:

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

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

$\hat{H}_{\text{MF}}$ — гамільтоніян середнього поля за далекосяжними диполь–дипольними та непрямими (через коливання ґратки [10, 11]) міжпротонними взаємодіями і лінійного за деформацією зсуву u_6 середнього поля [4, 5], індукованого п'єзоелектричною взаємодією:

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\text{MF}} = &\frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{n}_1, f_1}\sum_{\boldsymbol{n}_2, f_2} J_{f_1 f_2}(\boldsymbol{n}_1, \boldsymbol{n}_2)\langle \hat{S}_{f_1}^z(\boldsymbol{n}_1)\rangle\langle \hat{S}_{f_2}^z(\boldsymbol{n}_2)\rangle \\ &- \sum_{\boldsymbol{n}_1, f_1}\sum_{\boldsymbol{n}_2, f_2} J_{f_1 f_2}(\boldsymbol{n}_1, \boldsymbol{n}_2)\langle \hat{S}_{f_2}^z(\boldsymbol{n}_2)\rangle \hat{S}_{f_1}^z(\boldsymbol{n}_1) \\ &- 2\psi_6 u_6 \sum_{\boldsymbol{n}, f} \hat{S}_f^z(\boldsymbol{n}). \end{aligned} \qquad (2.3)$$

$\hat{H}_{\text{short}}$ — лінійний за деформацією гамільтоніян короткосяжних взаємодій між протонами біля усіх кисневих тетраедрів кристала:

$$\hat{H}_{\text{short}} = 2\sum_{\boldsymbol{n}} \hat{H}_{\text{tetra}}(\boldsymbol{n}). \qquad (2.4)$$

Гамільтоніян конфіґураційних взаємодій протонів біля кисневого тетраедра $\hat{H}_{\text{tetra}}(\boldsymbol{n})$ отримано з урахуванням усіх можливих лінійних розщеплень, які зумовлені симетрією деформації u_6, конфіґураційних енерґій протонів біля тетраедра $\bar{\varepsilon}_s$, $\bar{\varepsilon}_a$, $\bar{\varepsilon}_1$, $\bar{\varepsilon}_0$ (див. таблицю 1). Фактично їхня поява є наслідком утрати симетрії дзеркального повороту навколо осі z при деформації u_6. Цей поворот змінює знак поляризації $\mathcal{P}_3$ та деформації u_6, які перетворюються за одним незвідним представленням. Гамільтоніян $\hat{H}_{\text{tetra}}(\boldsymbol{n})$ дорівнює повній конфіґураційній енерґії протонів біля кисневого тетраедра

Конфіґурація "$s_1 s_2 s_3 s_4$"	Хвильова функція	енерґія $\Lambda(s_1 s_2 s_3 s_4)$
"$++++$"	φ_1	$\bar{\varepsilon}_s - \delta_{s6} u_6$
"$----$"	φ_{16}	$\bar{\varepsilon}_s + \delta_{s6} u_6$
"$+--+$"	φ_7	$\bar{\varepsilon}_a + \delta_{a6} u_6$
"$-++-$"	φ_{10}	
"$--++$"	φ_4	$\bar{\varepsilon}_a - \delta_{a6} u_6$
"$++--$"	φ_{13}	
"$-+++$"	φ_2	$\bar{\varepsilon}_1 - \delta_{16} u_6$
"$+-++$"	φ_3	
"$++-+$"	φ_5	
"$+++-$"	φ_9	
"$---+$"	φ_8	$\bar{\varepsilon}_1 + \delta_{16} u_6$
"$--+-$"	φ_{12}	
"$-+--$"	φ_{14}	
"$+---$"	φ_{15}	
"$-+-+$"	φ_6	$\bar{\varepsilon}_0$
"$+-+-$"	φ_{11}	

Таблиця 1. Розщеплення конфіґураційних енерґій протонів біля тетраедра PO_4 кристала сім'ї KDP, які зумовлені зсувною деформацією u_6, згідно з роботою [8]. Коефіцієнти δ_{s6}, δ_{16} вибрано з такою умовою: δ_{s6}, $\delta_{16} \geq 0$.

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

мінус енерґія протонів у деформаційному молекулярному полі

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

яку ми враховуємо в $\hat{H}_{\text{MF}}$: $\psi_6 = \psi_{06} + (2\delta_{16} + \delta_{s6})/4$. ψ_{06} має зміст параметра деформаційного молекулярного поля, який фіґурує в працях [4–7]. Тут

$$\hat{N}_{s_1 s_2 s_3 s_4}(\boldsymbol{n}) = \prod_{f=1}^{4}\left(\frac{1}{2} + s_f \hat{S}_f^z(\boldsymbol{n})\right)$$

оператор чотиричастинкової конфіґурації [10, 12], в якому s_f означає знак власного значення оператора $\hat{S}_f^z(\boldsymbol{n})$ у конкретній конфіґурації "$s_1 s_2 s_3 s_4$": s_f="+","−". $\hat{H}_{\text{tetra}}(\boldsymbol{n})$ є однаковим для обох тетраедрів примітивної комірки і має такий вигляд [8]:

$$
\begin{aligned}
\hat{H}_{\rm tetra}(\boldsymbol{n})=&U\big[\hat{S}^z_1(\boldsymbol{n})\hat{S}^z_3(\boldsymbol{n})+\hat{S}^z_2(\boldsymbol{n})\hat{S}^z_4(\boldsymbol{n})\big]\\
&+(V-\delta_{a6}u_6)\big[\hat{S}^z_1(\boldsymbol{n})\hat{S}^z_2(\boldsymbol{n})+\hat{S}^z_3(\boldsymbol{n})\hat{S}^z_4(\boldsymbol{n})\big]\\
&+(V+\delta_{a6}u_6)\big[\hat{S}^z_1(\boldsymbol{n})\hat{S}^z_4(\boldsymbol{n})+\hat{S}^z_2(\boldsymbol{n})\hat{S}^z_3(\boldsymbol{n})\big] \quad (2.5)\\
&+4\delta_{1s6}u_6\big[\hat{S}^z_1(\boldsymbol{n})\hat{S}^z_2(\boldsymbol{n})\{\hat{S}^z_3(\boldsymbol{n})+\hat{S}^z_4(\boldsymbol{n})\}\\
&+\{\hat{S}^z_1(\boldsymbol{n})+\hat{S}^z_2(\boldsymbol{n})\}\hat{S}^z_3(\boldsymbol{n})\hat{S}^z_4(\boldsymbol{n})\big]+\Phi\prod_{f=1}^{4}\hat{S}^z_f(\boldsymbol{n}).
\end{aligned}
$$

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

Зрозуміло, що фізичні характеристики системи, яка описується гамільтоніяном $\hat{H}$ (2.1), однозначно залежать від сукупности значень трьох незалежних параметрів деформаційного походження ψ_6, δ_{a6} та δ_{1s6} при фіксації решти параметрів теорії. Коли в такому випадку, аналогічно до робіт [6,7] систему описувати сукупністю параметрів ψ_{06}, δ_{a6}, δ_{s6} та δ_{16}, то відбудеться переповнення параметрами. Це буде внаслідок того, що в гамільтоніян ці чотири параметри входять як три не залежні між собою лінійні комбінації. Тому в цьому розумінні самі параметри ψ_{06}, δ_{a6}, δ_{s6} та δ_{16} є між собою залежними. Очевидний наслідок такої залежности — це неоднозначна відповідність між набором параметрів ψ_{06}, δ_{a6}, δ_{s6} та δ_{16} і фізичними характеристиками: безліч наборів параметрів при певній закономірності їх визначення даватимуть один і той самий результат для окремих фізичних характеристик. Отже, визначальний фізичний зміст мають не самі параметри ψ_{06}, δ_{a6}, δ_{s6} та δ_{16}, а їхні лінійні комбінації ψ_6, δ_{a6}, δ_{1s6}.

Енерґії кореляцій протонів U, V, Φ зв'язані зі сеґнетоелектричними енерґіями ε, w, w_1 розширеної моделі Слетера–Такаґі [2,10,12]

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

які вводяться на основі конфіґураційних енерґій:

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

Для опису антисеґнетоелектричного впорядкування типу ADP у протонній моделі вводяться, відповідно, інші енерґії [12]:

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

Легко побачити зв'язок між сеґнетоелектричними й антисеґнетоелектричними енерґіями [8]:

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

за допомогою якого можна отримати вигляд енерґій U, V, Φ для антисеґнетоелектричного підходу. Щобільше, цей зв'язок дає змогу використовувати для сеґнетоелектричних та антисеґнетоелектричних кристалів сім'ї KDP у фазі їхньої структурної ізоморфности теоретичні результати одночасно сеґнетоелектричного й антисеґнетоелектричного підходів. Пізніше він буде використаний при отриманні числових теоретичних результатів для діелектричних, п'єзоелектричних та пружних характеристик кристала $NH_4H_2PO_4$. Далі теоретичний розгляд проводимо в межах сеґнетоелектричного підходу.

III. НАБЛИЖЕННЯ ЧОТИРИЧАСТИНКОВОГО КЛАСТЕРА ДЛЯ ЕЛЕКТРИЧНОГО ТЕРМОДИНАМІЧНОГО ПОТЕНЦІЯЛУ

Сильні короткосяжні кореляції у кристалах сім'ї KDP разом зі специфікою кристалічної структури роблять природним використання для розрахунків електричного термодинамічного потенціялу (електричної функції Ґіббса) наближення чотиричастинкового кластера за короткосяжними взаємодіями [10, 12]. При цьому далекосяжні взаємодії враховуємо в наближенні молекулярного поля. У цих наближеннях електричний термодинамічний потенціял сеґнетоелектрика типу KH_2PO_4 в розрахунку на примітивну комірку має такий вигляд [8]:

$$
\begin{aligned}
g_{2E}(T,u_6,E_3,\Delta,\eta,P)=U_{\rm seed}+\frac{\nu_3}{2}P^2-\frac{2}{\beta}\ln Z_4\\
+\frac{1}{\beta}\sum_{f=1}^{4}\ln Z_{1f}, \qquad (3.7)
\end{aligned}
$$

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

$$J_{f_1f_2}(0)=\sum_{\boldsymbol{n}_1-\boldsymbol{n}_2}J_{f_1f_2}(\boldsymbol{n}_1,\boldsymbol{n}_2),$$

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

$$\hat{H}_4=\hat{H}_{\rm tetra}+2\Gamma\sum_{f=1}^{4}\hat{S}^x_f+C\sum_{f=1}^{4}\hat{S}^z_f, \qquad (3.8)$$

$$\hat{H}_{1f}=2[2\Gamma+\Omega]\hat{S}^x_f+2\left[C+\frac{\nu_3}{4}P+\psi_6u_6+\frac{1}{2}\mu_3E_3\right]S^z_f.$$

Тут $\hat{H}_{\rm tetra}$ означає гамільтоніян (2.5) без залежности від $\boldsymbol{n}$. Запроваджені для зручности варіяційні поля C і Γ містять кластерні параметри Δ і η

$$C=\Delta-\frac{\nu_3}{2}P-2\psi_6u_6-\mu_3E_3,\quad \Gamma=-\Omega+\frac{\eta}{4}.$$

Зазначимо, що при отриманні електричного термодинамічного потенціялу (3.7) взято до уваги співвідношення

$$\langle\hat{S}_1^x(\boldsymbol{n})\rangle=\langle\hat{S}_2^x(\boldsymbol{n})\rangle=\langle\hat{S}_3^x(\boldsymbol{n})\rangle=\langle\hat{S}_4^x(\boldsymbol{n})\rangle\equiv\frac{1}{2}X,$$

$$\langle\hat{S}_1^z(\boldsymbol{n})\rangle=\langle\hat{S}_2^z(\boldsymbol{n})\rangle=\langle\hat{S}_3^z(\boldsymbol{n})\rangle=\langle\hat{S}_4^z(\boldsymbol{n})\rangle\equiv\frac{1}{2}P,\quad (3.9)$$

які реалізуються в однорідному сеґнетоелектричному випадку.

Кластерні параметри Δ і η (варіяційні поля C і Γ) та параметр протонного впорядкування P визначаються з умови мінімуму [10, 12] потенціялу $g_{2E}(T,u_6,E_3,\Delta,\eta,P)$:

$$\frac{\partial g_{2E}}{\partial\Delta}=\frac{\partial g_{2E}}{\partial P}=\frac{\partial g_{2E}}{\partial C}=0,\quad \frac{\partial g_{2E}}{\partial\eta}=\frac{\partial g_{2E}}{\partial\Gamma}=0,\quad (3.10)$$

яку для кластерного наближення можна записати як рівняння самоузгодження [10,12–14].

Для подальших розрахунків потрібно знайти власні значення кластерних гамільтоніянів. Установивши власні значення одночастинкового гамільтоніяна $\hat{H}_{1f}$ (наприклад, шляхом перетворення повороту для псевдоспінових операторів), легко отримуємо одночастинкову статистичну суму

$$Z_{1f}=2\cosh\left\{\beta\sqrt{\left(C+\frac{\nu_3}{4}P+\psi_6u_6+\frac{1}{2}\mu_3E_3\right)^2+\left(2\Gamma+\Omega\right)^2}\right\}.$$

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

$$\tilde{H}_4=B_1\oplus B_2(\varepsilon_+)\oplus B_2(\varepsilon_-)\oplus B_2(w_1),\quad (3.11)$$

$$B_1=\begin{pmatrix} C_s & 0 & 0 & 0 & 2\Gamma & 0 & 0\\ 0 & -C_s & 0 & 0 & 0 & 2\Gamma & 0\\ 0 & 0 & \varepsilon_+ & 0 & \sqrt{2}\Gamma & \sqrt{2}\Gamma & 0\\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon_- & \sqrt{2}\Gamma & \sqrt{2}\Gamma & 0\\ 2\Gamma & 0 & \sqrt{2}\Gamma & \sqrt{2}\Gamma & w+C_o & 0 & \sqrt{2}\Gamma\\ 0 & 2\Gamma & \sqrt{2}\Gamma & \sqrt{2}\Gamma & 0 & w-C_o & \sqrt{2}\Gamma\\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2}\Gamma & \sqrt{2}\Gamma & w_1 \end{pmatrix},\qquad B_2(\lambda)=\begin{pmatrix} \lambda & \sqrt{2}\Gamma & \sqrt{2}\Gamma\\ \sqrt{2}\Gamma & w+C_o & 0\\ \sqrt{2}\Gamma & 0 & w-C_o \end{pmatrix}.$$

Тут запроваджено позначення:

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

З матриці (3.11) одержуємо рівняння на власні значення

$$\begin{aligned}
&\mathcal{E}^7+\mathcal{E}^6\tilde{k}_6+\mathcal{E}^5\tilde{k}_5+\mathcal{E}^4\tilde{k}_4+\mathcal{E}^3\tilde{k}_3+\mathcal{E}^2\tilde{k}_2+\mathcal{E}\tilde{k}_1+\tilde{k}_0=0,\\
&\mathcal{E}^3+\mathcal{E}^2K_2(\varepsilon_+)+\mathcal{E}K_1(\varepsilon_+)+K_0(\varepsilon_+)=0,\\
&\mathcal{E}^3+\mathcal{E}^2K_2(\varepsilon_-)+\mathcal{E}K_1(\varepsilon_-)+K_0(\varepsilon_-)=0,\\
&\mathcal{E}^3+\mathcal{E}^2K_2(w_1)+\mathcal{E}K_1(w_1)+K_0(w_1)=0,
\end{aligned}\quad (3.12)$$

у яких такі коефіцієнти:

$$\tilde{k}_0 = \varepsilon_+\varepsilon_-\big(wC_s^2(ww_1 - 4\Gamma^2) - w_1(C_oC_s - 4\Gamma^2)^2\big) - 8\varepsilon ww_1C_s^2\Gamma^2,$$

$$\tilde{k}_1 = (\varepsilon_+\varepsilon_- + 2\varepsilon w_1)\big((C_oC_s - 4\Gamma^2)^2 - w^2C_s^2\big) + 32\varepsilon w_1\Gamma^4 + 8(\varepsilon w_1 + ww_2)C_s^2\Gamma^2 - 2\varepsilon_+\varepsilon_-(4\Gamma^2 + C_s^2)(ww_1 - 2\Gamma^2),$$

$$\tilde{k}_2 = \varepsilon_+\varepsilon_-\big((12w+8w_1)\Gamma^2 + (2w+w_1)C_s^2 + w_1(C_o^2 - w^2)\big) + 4\varepsilon ww_1(C_s^2 + 6\Gamma^2) - 4(3w + 2w_2)C_s^2\Gamma^2$$
$$+ w_2(w^2C_s^2 - (C_oC_s - 4\Gamma^2)^2 - 32\Gamma^4),$$

$$\tilde{k}_3 = (\varepsilon_+\varepsilon_- + 2\varepsilon w_1)(w^2 + 2ww_1 - C_o^2 - C_s^2 - 12\Gamma^2) - 4\varepsilon ww_1^2 + 48\Gamma^4 - 16ww_2\Gamma^2 + (C_oC_s - 4\Gamma^2)^2$$
$$- C_s^2(2ww_2 + w^2 - 12\Gamma^2),$$

$$\tilde{k}_4 = -\varepsilon_+\varepsilon_-(2w + w_1) + w_2(C_o^2 + C_s^2 - w^2) + (16w_2 + 20w)\Gamma^2 + 2wC_s^2 - 4\varepsilon ww_1,$$

$$\tilde{k}_5 = \varepsilon_+\varepsilon_- + w^2 + 2(ww_2 + \varepsilon w_1) - C_o^2 - C_s^2 - 20\Gamma^2, \quad \tilde{k}_6 = -2w - w_2, \quad w_2 = w_1 + 2\varepsilon,$$

$$K_0(\lambda) = (C_o^2 - w^2)\lambda + 4w\Gamma^2, \quad K_1(\lambda) = -C_o^2 + w^2 + 2w\lambda - 4\Gamma^2, \quad K_2(\lambda) = -2w - \lambda.$$

Чотиричастинкову статистичну суму запишемо так: $Z_4 = \sum\limits_{i=1}^{16} e^{-\beta\mathcal{E}_i}$, $\mathcal{E}_i$ — корені рівнянь (3.12).

З умови мінімуму (3.10) отримуємо систему двох трансцедентних рівнянь для невідомих P і X

$$\begin{cases} P = -\frac{1}{2\beta Z_4}\frac{\partial Z_4}{\partial C} = \frac{1}{2Z_4}\sum\limits_{i=1}^{16}\exp(-\beta\mathcal{E}_i)\mathcal{E}_{iC}, \\ X = -\frac{1}{4\beta Z_4}\frac{\partial Z_4}{\partial \Gamma} = \frac{1}{4Z_4}\sum\limits_{i=1}^{16}\exp(-\beta\mathcal{E}_i)\mathcal{E}_{i\Gamma}. \end{cases} \tag{3.13}$$

Похідні $\mathcal{E}_{iC} = \frac{\partial\mathcal{E}_i}{\partial C}$ та $\mathcal{E}_{i\Gamma} = \frac{\partial\mathcal{E}_i}{\partial\Gamma}$ наведено в додатку.

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

$$C = \frac{P}{2\beta Q}\ln\frac{1-Q}{1+Q} - \frac{1}{4}\nu_3P - \psi_6u_6 - \frac{1}{2}\mu_3E_3,$$
$$\Gamma = \frac{X}{4\beta Q}\ln\frac{1-Q}{1+Q} - \frac{\Omega}{2}, \qquad Q = \sqrt{P^2 + X^2}. \tag{3.14}$$

Для зручности зробимо в $g_{2E}(T, u_6, E_3, \Delta, \eta, P)$ заміну змінних, задану співвідношеннями $\Delta = \Delta(T, u_6, E_3, P, X)$, $\eta = \eta(T, P, X)$, які легко знаходимо з (3.14). Отримаємо електричний термодинамічний потенціал у новому вигляді:

$$g_{2E}(T, u_6, E_3, P, X) = U_{\text{seed}} + \frac{\nu_3}{2}P^2 - \frac{2}{\beta}\ln\frac{Z_4(1-Q^2)}{4}. \tag{3.15}$$

Невідомі $P = P(T, u_6, E_3)$ та $X = X(T, u_6, E_3)$, які визначаємо з рівнянь (3.13), також задовольняють умову мінімуму $g_{2E}(T, u_6, E_3, P, X)$:

$$\frac{\partial g_{2E}}{\partial P} = 0, \qquad \frac{\partial g_{2E}}{\partial X} = 0. \tag{3.16}$$

З виразу (3.15) легко одержати термодинамічні потенціали в інших термодинамічних змінних. Зокрема для визначення температури фазового переходу першого роду T_c нам потрібний термодинамічний потенціал (функція Ґіббса)

$$g_E(T, \sigma_6, E_3, P, X) = g_{2E}(T, u_6, E_3, P, X) - v\sigma_6u_6. \tag{3.17}$$

У параелектричній фазі за відсутности зовнішніх впливів електричний термодинамічний і термодинамічний потенціяли мають однаковий вигляд:

$$\bar{g}_{2E}(T,X) = \bar{g}_E(T,X) = -\frac{2}{\beta}\ln\frac{\bar{Z}_4(1-X^2)}{4}. \tag{3.18}$$

Чотиричастинкову статистичну суму в цьому випадку $\bar{Z}_4 = \sum\limits_{i=1}^{16} e^{-\beta\mathcal{E}_{pi}}$ обчислюємо через такі власні значення чотиричастинкового гамільтоніяна [13, 14]:

$$\begin{aligned}
&\mathcal{E}_{pi},\ i=\overline{1,4},\ \text{— корені рівняння}\\
&\mathcal{E}_p^4+\mathcal{E}_p^3(-w-w_1-\varepsilon)+\mathcal{E}_p^2(ww_1+w\varepsilon+w_1\varepsilon-16\Gamma^2)+\mathcal{E}_p(\Gamma^2(12w_1+8\varepsilon)-\varepsilon ww_1)-4\varepsilon w_1\Gamma^2=0,\\
&\mathcal{E}_{p5}=\mathcal{E}_{p+}(0),\ \mathcal{E}_{p6}=\mathcal{E}_{p-}(0),\ \mathcal{E}_{p7}=\mathcal{E}_{p10}=\mathcal{E}_{p+}(\varepsilon),\\
&\mathcal{E}_{p8}=\mathcal{E}_{p11}=\mathcal{E}_{p-}(\varepsilon),\ \mathcal{E}_{p9}=\mathcal{E}_{p12}=\mathcal{E}_{p16}=w,\ \mathcal{E}_{p13}=\varepsilon,\\
&\mathcal{E}_{p14}=\mathcal{E}_{p+}(w_1),\ \mathcal{E}_{p15}=\mathcal{E}_{p-}(w_1),\\
&\mathcal{E}_{p\pm}(\lambda)=\frac{1}{2}\Big(w+\lambda\pm\sqrt{(w-\lambda)^2+16\Gamma^2}\Big).
\end{aligned} \tag{3.19}$$

Парафазний варіяційний параметр

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

визначаємо на основі рівняння для невідомого X

$$X=\frac{1}{4\bar{Z}_4}\left[\sum_{i=1}^{4}e^{-\beta\mathcal{E}_{pi}}\mathcal{E}_{pi\Gamma}+\xi(0)+2\xi(\varepsilon)+\xi(w_1)\right], \tag{3.20}$$

в якому

$$\begin{aligned}
\mathcal{E}_{pi\Gamma} &= \Gamma\big[32\mathcal{E}_{pi}^2-(24w_1+16\varepsilon)\mathcal{E}_{pi}+8w_1\varepsilon\big]\big[4\mathcal{E}_{pi}^3-3(w_1+w+\varepsilon)\mathcal{E}_{pi}^2+2(w_1w+w_1\varepsilon+w\varepsilon-16\Gamma^2)\mathcal{E}_{pi}\\
&\quad+(12w_1+8\varepsilon)\Gamma^2-\varepsilon ww_1\big]^{-1},\\
\xi(\lambda) &= -\frac{16\Gamma}{\sqrt{(w-\lambda)^2+16\Gamma^2}}\sinh\left(\frac{\beta}{2}\sqrt{(w-\lambda)^2+16\Gamma^2}\right)\exp\left[-\frac{\beta}{2}(w+\lambda)\right].
\end{aligned}$$

Отже, ми отримали електричний термодинамічний потенціял сеґнетоелектриків типу KDP у вигляді (3.15). Далі на його основі буде розраховано повний набір їхніх фізичних характеристик.

IV. ТЕПЛОВІ, ДІЕЛЕКТРИЧНІ, П’ЄЗОЕЛЕКТРИЧНІ ТА ПРУЖНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Перейдімо до розрахунку теплових, діелектричних, п’єзоелектричних та пружних характеристик сеґнетоелектриків типу KDP. Розрахунок проводимо з рівнянь стану, спираючись на рівняння термодинамічної рівноваги (3.13).

Записуючи теплове, діелектричне та пружне рівняння стану з електричного термодинамічного потенціялу (3.15)

$$S_v=-\frac{1}{v}\left(\frac{\partial g_{2E}}{\partial T}\right)_{u_6,E_3},\quad \mathcal{P}_3=-\frac{1}{v}\left(\frac{\partial g_{2E}}{\partial E_3}\right)_{T,u_6},\quad \sigma_6=\frac{1}{v}\left(\frac{\partial g_{2E}}{\partial u_6}\right)_{T,E_3},$$

отримуємо ентропію на одиницю об’єму речовини та вирази для рівноважних поляризації $\mathcal{P}_3$ і напруги σ_6 (рівняння для деформації u_6) відповідно:

$$S_v = \mathcal{K}_{66}^{\text{para}}\theta(T-T_c)\frac{u_6^2}{2} + \frac{2k_{\text{B}}}{v}\left[\ln\frac{Z_4(1-Q^2)}{4} - Q\ln\frac{1-Q}{1+Q} + \frac{\beta}{Z_4}\sum_{i=1}^{16} e^{-\beta\mathcal{E}_i}\mathcal{E}_i\right], \tag{4.21}$$

$$\mathcal{P}_3 = e_{36}^0 u_6 + \varepsilon_0\chi_{33}^0 E_3 + 2\frac{\mu_3}{v}P, \tag{4.22}$$

$$\sigma_6 = \mathcal{C}_{66}^{E0}(T)u_6 - e_{36}^0 E_3 - \frac{4\psi_6}{v}P - \frac{2}{v\beta Z_4}\frac{\partial Z_4}{\partial u_6}. \tag{4.23}$$

Вигляд похідної $\frac{\partial Z_4}{\partial u_6}$ дано в додатку.

З ентропії (4.21) знаходимо протонну теплоємність одиниці об'єму при постійних напрузі та полі:

$$\begin{aligned}
\Delta c_v^{\sigma E} = T\left(\frac{\partial S_v}{\partial T}\right)_{\sigma_6,E_3} &= T\mathcal{K}_{66}^{\text{para}}\theta(T-T_c)u_6\left(\frac{\partial u_6}{\partial T}\right)_{\sigma_6,E_3} + \frac{2k_{\text{B}}}{v}\Bigg\{\frac{\beta^2}{Z_4^2}\sum_{i=1}^{16}e^{-\beta\mathcal{E}_i}\mathcal{E}_i\sum_{j=1}^{16}\Lambda_{ij}(\mathcal{E}_j-\mathcal{E}_{jT})\\
&- T\left[\frac{\beta^2}{Z_4^2}\sum_{i=1}^{16}e^{-\beta\mathcal{E}_i}\mathcal{E}_i\sum_{j=1}^{16}\Lambda_{ij}\mathcal{E}_{ju_6C}\right]\left(\frac{\partial u_6}{\partial T}\right)_{\sigma_6,E_3} - T\left[\frac{P}{Q}\ln\frac{1-Q}{1+Q} + \frac{\beta^2}{Z_4^2}\sum_{i=1}^{16}e^{-\beta\mathcal{E}_i}\mathcal{E}_i\sum_{j=1}^{16}\Lambda_{ij}\mathcal{E}_{jP}\right]\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\sigma_6,E_3}\\
&- T\left[\frac{X}{Q}\ln\frac{1-Q}{1+Q} + \frac{\beta^2}{Z_4^2}\sum_{i=1}^{16}e^{-\beta\mathcal{E}_i}\mathcal{E}_i\sum_{j=1}^{16}\Lambda_{ij}\mathcal{E}_{jX}\right]\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{\sigma_6,E_3}\Bigg\}.
\end{aligned} \tag{4.24}$$

Тут ужито такі позначення:

$$\begin{gathered}
\mathcal{E}_{jT} = \frac{1}{2\beta Q}\ln\frac{1-Q}{1+Q}\left(\mathcal{E}_{jC}P + \mathcal{E}_{j\Gamma}\frac{X}{2}\right), \quad \mathcal{E}_{ju_6C} = \mathcal{E}_{ju_6} - \psi_6\mathcal{E}_{jC}, \quad \mathcal{E}_{jP} = \mathcal{E}_{jC}A_{1\nu_3} + \mathcal{E}_{j\Gamma}\frac{A_{12}}{2},\\
\mathcal{E}_{jX} = \mathcal{E}_{jC}A_{12} + \mathcal{E}_{j\Gamma}\frac{A_2}{2}, \quad \Lambda_{ij} = Z_4\delta_{ij} - e^{-\beta\mathcal{E}_j}, \quad A_{1\nu_3} = A_1 - \frac{\nu_3}{4},\\
A_1 = \frac{X^2}{2\beta Q^3}\ln\frac{1-Q}{1+Q} - \frac{P^2}{\beta Q^2(1-Q^2)}, \; A_2 = \frac{P^2}{2\beta Q^3}\ln\frac{1-Q}{1+Q} - \frac{X^2}{\beta Q^2(1-Q^2)}, \; A_{12} = -\frac{PX}{2\beta Q^3}\ln\frac{1-Q}{1+Q} - \frac{PX}{\beta Q^2(1-Q^2)}.
\end{gathered} \tag{4.25}$$

Похідні $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\sigma_6,E_3}$, $\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{\sigma_6,E_3}$, $\left(\frac{\partial u_6}{\partial T}\right)_{\sigma_6,E_3}$ обчислюємо з рівнянь (3.13) та (4.23). Набагато зручніше розраховувати їх числовим диференціюванням, ніж аналітично.

Далі, з рівнянь (4.22) і (4.23) знаходимо ізотермічну діелектричну сприйнятливість вільного кристала ($\sigma_6 = \text{const}$)

$$\chi_{33}^{T\sigma} = \frac{1}{\varepsilon_0}\left(\frac{\partial\mathcal{P}_3}{\partial E_3}\right)_{T,\sigma_6} = \chi_{33}^{Tu} + \frac{(e_{36}^T)^2}{\varepsilon_0 c_{66}^{TE}}, \tag{4.26}$$

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

$$\chi_{33}^{Tu} = \frac{1}{\varepsilon_0}\left(\frac{\partial\mathcal{P}_3}{\partial E_3}\right)_{T,u_6} = \chi_{33}^0 + \frac{\mu_3^2}{\varepsilon_0 v}\frac{1}{\frac{(1-A_{12}M_3)^2 - A_2N_3 - A_{12}^2R_3N_3}{R_3(A_2N_3-1) - A_2(M_3)^2} + A_{1\nu_3}}, \tag{4.27}$$

ізотермічний коефіцієнт п'єзоелектричної напруги

$$e_{36}^T = -\left(\frac{\partial\sigma_6}{\partial E_3}\right)_{T,u_6} = \left(\frac{\partial\mathcal{P}_3}{\partial u_6}\right)_{T,E_3} = e_{36}^0 + \frac{2\mu_3}{v}\frac{D_{Pu_6}}{D}, \tag{4.28}$$

ізотермічну пружну сталу при постійному полі

$$c_{66}^{TE} = \left(\frac{\partial \sigma_6}{\partial u_6}\right)_{T,E_3} = c_{66}^{E0} - \mathcal{K}_{66}^{\mathrm{para}}(T-T_c)\theta(T-T_c) - \frac{2}{v\beta Z_4}\left(\frac{\partial^2 Z_4}{\partial {u_6}^2} - \frac{1}{Z_4}\left(\frac{\partial Z_4}{\partial u_6}\right)^2\right)$$
$$- \frac{4}{vD}\Big(\psi_6(D_{Pu_6} - DV_{Cu_6}) + V_{Cu_6}(A_{1\nu_3}D_{Pu_6} + A_{12}D_{Xu_6}) + V_{\Gamma u_6}\big(A_{12}D_{Pu_6} + A_2 D_{Xu_6}\big)\Big). \quad (4.29)$$

У виразах (4.27) — (4.29) використано позначення:

$$R_3 = -\frac{1}{2\beta Z_4}\frac{\partial^2 Z_4}{\partial C^2} + 2\beta P^2, \quad N_3 = -\frac{1}{8\beta Z_4}\frac{\partial^2 Z_4}{\partial \Gamma^2} + 2\beta X^2, \quad M_3 = -\frac{1}{4\beta Z_4}\frac{\partial^2 Z_4}{\partial C \partial \Gamma} + 2\beta PX,$$
$$V_{Cu_6} = \frac{-1}{2\beta Z_4}\frac{\partial^2 Z_4}{\partial C \partial u_6} + \frac{P}{Z_4}\frac{\partial Z_4}{\partial u_6}, \quad V_{\Gamma u_6} = \frac{-1}{4\beta Z_4}\frac{\partial^2 Z_4}{\partial \Gamma \partial u_6} + \frac{X}{Z_4}\frac{\partial Z_4}{\partial u_6}, \quad (4.30)$$

$$D = (1 - A_{12}M_3)^2 - A_2 N_3 - (A_{12})^2 R_3 N_3 - A_{1\nu_3}(R_3(1 - A_2 N_3) + A_2 (M_3)^2),$$
$$D_{Pu_6} = -V_{Cu_6}(1 - A_{12}M_3 - A_2 N_3) - V_{\Gamma u_6}(A_2 M_3 + A_{12}R_3) - \psi_6(R_3(1 - A_2 N_3) + A_2(M_3)^2),$$
$$D_{Xu_6} = -V_{Cu_6}(A_{1\nu_3}M_3 + A_{12}N_3) - V_{\Gamma u_6}(1 - A_{12}M_3 - A_{1\nu_3}R_3) - \psi_6(M_3(1 - A_{12}M_3) + A_{12}N_3 R_3).$$

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

$$d_{36}^T = \left(\frac{\partial u_6}{\partial E_3}\right)_{T,\sigma_6} = \left(\frac{\partial \mathcal{P}_3}{\partial \sigma_6}\right)_{T,E_3} = \frac{e_{36}^T}{c_{66}^{TE}}, \quad (4.31)$$

константа п’єзоелектричної напруги

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

константа п’єзоелектричної деформації

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

пружна стала $c_{66}^{T\mathcal{P}}$ при постійній поляризації

$$c_{66}^{T\mathcal{P}} = \left(\frac{\partial \sigma_6}{\partial u_6}\right)_{T,\mathcal{P}_3} = c_{66}^{TE} + \frac{(e_{36}^T)^2}{\varepsilon_0 \chi_{33}^{Tu}}, \quad (4.32)$$

податливости при постійному полі та поляризації

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

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

Отже, для основних теплових, діелектричних, п’єзоелектричних та пружних характеристик у параелектричній фазі маємо такі результати:
ентропія на одиницю об’єму речовини

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

ізотермічна діелектрична сприйнятливість затиснутого кристала

$$\bar{\chi}_{33}^{Tu} = \chi_{33}^0 + \frac{\mu_3^2}{\varepsilon_0 \bar{v}}\frac{\mathcal{R}_3(1,1)}{\mathcal{R}_3(1,1)\bar{A}_{1\nu_3} - 1}, \quad (4.33)$$

ізотермічний коефіцієнт п’єзоелектричної напруги

$$\bar{e}_{36}^T = e_{36}^0 + \frac{2\mu_3}{\bar{v}}\frac{\delta_{1s6}\mathcal{R}_3(-1,1) + \psi_6 \mathcal{R}_3(1,1)}{\mathcal{R}_3(1,1)\bar{A}_{1\nu_3} - 1}, \quad (4.34)$$

ізотермічна пружна стала при постійному полі

$$\bar{c}_{66}^{TE} = c_{66}^{E0} - \mathcal{K}_{66}^{\mathrm{para}}(T - T_c)\theta(T - T_c) + \frac{4}{\bar{v}}\Bigg(\delta_{a6}^2\mathcal{Z}_{46} + \delta_{1s6}^2\mathcal{R}_3(-1,-1)$$
$$- \frac{\psi_6^2\mathcal{R}_3(1,1) + 2\psi_6\delta_{1s6}\mathcal{R}_3(-1,1) + \delta_{1s6}^2\mathcal{R}_3^2(-1,1)\bar{A}_{1\nu_3}}{\mathcal{R}_3(1,1)\bar{A}_{1\nu_3} - 1}\Bigg). \tag{4.35}$$

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

$$\mathcal{R}_3(s_1,s_2) = \frac{1}{\bar{Z}_4}\Bigg\{2\sum_{i=7}^{8}\varkappa(\mathcal{E}_{pi},w)\mathcal{U}_6^2(\mathcal{E}_{pi}-\varepsilon) + \sum_{i=14}^{15}\varkappa(\mathcal{E}_{pi},w)\mathcal{U}_6^2(\mathcal{E}_{pi}-w_1)$$
$$+ \sum_{i=1}^{4}\sum_{j=5}^{6}\varkappa(\mathcal{E}_{pi},\mathcal{E}_{pj})\prod_{k=1}^{2}\Big(s_k 2\mathcal{U}_1(\mathcal{E}_{pi})\mathcal{U}_5(\mathcal{E}_{pj}) + \mathcal{U}_3(\mathcal{E}_{pi})\mathcal{U}_6(\mathcal{E}_{pj})\Big)\Bigg\},$$

$$\mathcal{Z}_{46} = \frac{1}{\bar{Z}_4}\Bigg\{\sum_{i=1}^{4}\varkappa(\mathcal{E}_{pi},\varepsilon)\mathcal{U}_2^2(\mathcal{E}_{pi}) + 2\varkappa(\mathcal{E}_{p7},\mathcal{E}_{p8})\mathcal{U}_5^2(\mathcal{E}_{p7}-\varepsilon)\mathcal{U}_5^2(\mathcal{E}_{p8}-\varepsilon) - \beta\sum_{i=7}^{8}e^{-\beta\mathcal{E}_{pi}}\mathcal{U}_5^4(\mathcal{E}_{pi}-\varepsilon)\Bigg\},$$

$$\bar{A}_{1\nu_3} = \frac{1}{2\beta X}\ln\frac{1-X}{1+X} - \frac{\nu_3}{4},\quad \varkappa(\lambda_1,\lambda_2) = \frac{e^{-\beta\lambda_1} - e^{-\beta\lambda_2}}{\lambda_1 - \lambda_2},\quad \mathcal{U}_5(\lambda) = \frac{2\Gamma}{\sqrt{4\Gamma^2+\lambda^2}},\quad \mathcal{U}_6(\lambda) = \frac{\lambda}{\sqrt{4\Gamma^2+\lambda^2}},$$

$$\mathcal{U}_1(\lambda) = \frac{2\Gamma(\lambda-\varepsilon)(\lambda-w_1)}{\Phi(\lambda)},\quad \mathcal{U}_2(\lambda) = \frac{2\sqrt{2}\Gamma\lambda(\lambda-w_1)}{\Phi(\lambda)},\quad \mathcal{U}_3(\lambda) = \frac{\lambda(\lambda-\varepsilon)(\lambda-w_1)}{\Phi(\lambda)},$$

$$\Phi(\lambda) = \left\{(\lambda-\varepsilon)^2(\lambda-w_1)^2(4\Gamma^2+\lambda^2) + 4\lambda^2\Gamma^2\left(2(\lambda-w_1)^2 + (\lambda-\varepsilon)^2\right)\right\}^{\frac{1}{2}}.$$

Отже, ми отримали всі фізичні характеристики, які описують фазовий перехід, теплові, діелектричні, п'єзоелектричні та пружні властивості сеґнетоелектриків типу KH_2PO_4 при дії напруги σ_6 та поля E_3. Крім того, ми автоматично одержали відповідні теплові, діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики антисеґнетоелектриків типу $NH_4H_2PO_4$ в параелектричній фазі. Зазначимо також, що результати для ентропії $\bar{S}_v$ та сприйнятливості $\bar{\chi}_{33}^{Tu}$ узгоджуються з відповідними результатами праць [13, 14].

V. ПОПЕРЕЧНІ КОМПОНЕНТИ ТЕНЗОРА СТАТИЧНОЇ ДІЕЛЕКТРИЧНОЇ СПРИЙНЯТЛИВОСТІ

У цьому розділі ми розрахуємо поперечні компоненти тензора статичної діелектричної сприйнятливості, які характеризують лінійний діелектричний відгук на слабке зовнішнє електричне поле $\boldsymbol{E}_\perp = (E_1, E_2, 0)$ відповідно затиснутого сеґнетоелектрика типу KH_2PO_4. Взаємодію з таким полем ураховуємо загальноприйнятим [13–16] доданком у гамільтоніяні

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

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

$$-\mu_1^1 = \mu_3^1 = \mu_1,\quad \mu_2^1 = \mu_4^1 = 0;\quad -\mu_4^2 = \mu_2^2 = \mu_2,\quad \mu_1^2 = \mu_3^2 = 0;\quad \mu_1^3 = \mu_2^3 = \mu_3^3 = \mu_4^3 = \mu_3.$$

Індуковані полем компоненти вектора поляризації кристала

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

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

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

Тому, щоб знайти поперечні компоненти тензора статичної діелектричної сприйнятливости, потрібно розрахувати похідні $\left.\frac{dP_{f\boldsymbol{E}_\perp}}{dE_\alpha}\right|_{\boldsymbol{E}_\perp=0}$, $\alpha = 1, 2$. Це робимо в наближенні чотиричастинкового кластера за короткосяжними і молекулярного поля за далекосяжними взаємодіями, використовуючи спосіб, описаний у статтях [13, 14].

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

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

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

$$D_\perp = \begin{vmatrix} a_{1\perp} - 1 & a_{2\perp} & a_{3\perp} & a_{4\perp} \\ a_{2\perp} & a_{1\perp} - 1 & a_{4\perp} & a_{3\perp} \\ b_{1\perp} & b_{2\perp} & b_{3\perp} - 1 & b_{4\perp} \\ b_{2\perp} & b_{1\perp} & b_{4\perp} & b_{3\perp} - 1 \end{vmatrix},$$

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

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

Водночас

$$a_{1\perp} = R_{1\perp}A_{1\nu_1} + M_{1\perp}A_{12}, \quad a_{3\perp} = R_{1\perp}A_{12} + M_{1\perp}A_2,$$

$$a_{2\perp} = R_{2\perp}A_{1\nu_1} + M_{2\perp}A_{12}, \quad a_{4\perp} = R_{2\perp}A_{12} + M_{2\perp}A_2,$$

$$b_{1\perp} = M_{1\perp}A_{1\nu_1} + N_{1\perp}A_{12}, \quad b_{3\perp} = M_{1\perp}A_{12} + N_{1\perp}A_2,$$

$$b_{2\perp} = M_{2\perp}A_{1\nu_1} + N_{2\perp}A_{12}, \quad b_{4\perp} = M_{2\perp}A_{12} + N_{2\perp}A_2;$$

$$R_{1\perp} = R_{11} - R_{13}, \quad R_{2\perp} = R_{14} - R_{12}, \quad M_{1\perp} = -M_{11} - M_{13}, \quad M_{2\perp} = -M_{12} - M_{14},$$

$$N_{1\perp} = N_{11} + N_{13}, \quad N_{2\perp} = N_{12} + N_{14}; \quad A_{1\nu_1} = A_1 - \frac{1}{4}\nu_1, \qquad \nu_1 = J_{11}(0) - J_{13}(0);$$

$$R_{f_1f_2} = \frac{2}{Z_4}\sum_{i=1}^{16}\left[\frac{\partial^2\mathcal{E}_i^{(2)}}{\partial C_{f_1\boldsymbol{E}_\perp}\partial C_{f_2\boldsymbol{E}_\perp}} - \beta\frac{\partial\mathcal{E}_i^{(1)}}{\partial C_{f_1\boldsymbol{E}_\perp}}\frac{\partial\mathcal{E}_i^{(1)}}{\partial C_{f_2\boldsymbol{E}_\perp}}\right]\exp(-\beta\mathcal{E}_i) + \frac{\beta}{2}P^2,$$

$$M_{f_1f_2} = \frac{2}{Z_4}\sum_{i=1}^{16}\left[\frac{\partial^2\mathcal{E}_i^{(2)}}{\partial C_{f_1\boldsymbol{E}_\perp}\partial \eta_{f_2\boldsymbol{E}_\perp}} - \beta\frac{\partial\mathcal{E}_i^{(1)}}{\partial C_{f_1\boldsymbol{E}_\perp}}\frac{\partial\mathcal{E}_i^{(1)}}{\partial \eta_{f_2\boldsymbol{E}_\perp}}\right]\exp(-\beta\mathcal{E}_i) + \frac{\beta}{2}PX,$$

$$N_{f_1f_2} = \frac{2}{Z_4}\sum_{i=1}^{16}\left[\frac{\partial^2\mathcal{E}_i^{(2)}}{\partial \eta_{f_1\boldsymbol{E}_\perp}\partial \eta_{f_2\boldsymbol{E}_\perp}} - \beta\frac{\partial\mathcal{E}_i^{(1)}}{\partial \eta_{f_1\boldsymbol{E}_\perp}}\frac{\partial\mathcal{E}_i^{(1)}}{\partial \eta_{f_2\boldsymbol{E}_\perp}}\right]\exp(-\beta\mathcal{E}_i) + \frac{\beta}{2}X^2.$$

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

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

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

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

Зіставляючи отриманий результат (5.1) з відповідним результатом наших попередніх праць [13, 14], виділимо два моменти. По-перше, врахування спонтанної п'єзоелектричної деформації u_6, яка виникає при сеґнетоелектричному фазовому переході в кристалах сім'ї KH_2PO_4, приводить у теорії до появи закономірної відмінности між компонентами χ_{11} і χ_{22}. По-друге, у високотемпературній фазі ми одержуємо після відповідного граничного переходу у виразі (5.1) ($D_{12} = 0$) результат, який збігається з результатом статей [13, 14].

VI. ЧИСЛОВИЙ АНАЛІЗ ТА ПОРІВНЯННЯ З ЕКСПЕРИМЕНТОМ. ОБГОВОРЕННЯ ОТРИМАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ

У цьому розділі висвітлено процедуру та результати числового аналізу отриманих теоретичних результатів. Проведено їх порівняння з відповідними експериментальними даними для сеґнетоелектрика KH_2PO_4 та антисеґнетоелектрика $NH_4H_2PO_4$ з метою тестування теорії на предмет рівня її адекватности кристалам сім'ї KDP. Розглянуто тільки випадок нульових поля й напруги: $E_3 = 0$, $\sigma_6 = 0$. Передусім досліджено фазовий перехід та п'єзоефект у сеґнетоелектрику KH_2PO_4. Потім розраховано діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики антисеґнетоелектрика $NH_4H_2PO_4$ вище від температури антисеґнетоелектричного фазового переходу ($T_c = 148$ К).

Оптимальні значення параметрів теорії Ω, ε, w для кристала KH_2PO_4 беремо з наших попередніх праць [13,14], оскільки, як буде підтверджено нижче, внески спонтанної деформації u_6 в температурні залежності спонтанної поляризації та протонної теплоємности є не достатньо суттєві для того, щоб змінити раніше отримані значення цих параметрів. Для кристала $NH_4H_2PO_4$ значення параметрів ε, w перераховано за допомогою співвідношень (2.6) з відповідних значень параметрів $\tilde{\varepsilon}$, $\tilde{w}$ статті [17], а значення параметра Ω взято з неї без змін. Аналогічно до робіт [13,14,17], параметр w_1 визначено співвідношенням $w_1 = 4w - 2\varepsilon$, що відповідає нульовому значенню константи чотиричастинкової взаємодії $\Phi = 0$. Це означає, що наявність чотиричастинкової взаємодії протонів поблизу тетраедра виключається. Такий вибір значення параметра w_1 справедливо відображає очевидний факт $w_1 \gg w$ і є не гіршим за інший традиційний вибір значення цього параметра $w_1 \to \infty$, який не виключає наявності чотиричастинкової взаємодії. Відзначимо, що взяті значення параметрів теорії Ω, ε, w забезпечують добрий опис теорією без п'єзоелектричної взаємодії фазового переходу, теплових та діелектричних характеристик кристалів KH_2PO_4 і $NH_4H_2PO_4$. Спосіб для обчислення решти параметрів теорії сформувався при аналізі їх впливу на фізичні характеристики цих кристалів. Значення параметрів теорії для кристалів KH_2PO_4 і $NH_4H_2PO_4$ показано в таблиці 2.

Параметр далекодії ν_3 для кристала KH_2PO_4 визначено з температури Кюрі–Вейса затиснутого кристала T_0^u, у якій відповідна сприйнятливість (4.33) має особливість. Для розрахунку взято $T_c - T_0^u = 4$ К [18], що також добре узгоджується з експериментальним результатом праці [9] — 3.5 К. Теоретичне значення T_c, що встановлено з умови неперервности термодинамічного потенціялу (3.17) при фазовому переході, взято для кристала KH_2PO_4 таким, як у статтях [13, 14]: $T_c = 122.751$ К. Отримане таким чином значення ν_3 на 7.706 К менше за значення ν_3 праць [13, 14]. На основі взятого значення T_c обчислено потенціял ψ_6. Параметр δ_{1s6} визначено з умови найкращого збігу, розрахованої з рівняння (4.23), температурної залежности спонтанної деформації u_6 з експериментальними результатами праць [29, 30]. Удалося досягнути відхилення, що не перевищує експериментальної похибки (рис. 2b). Легко побачити інваріянтність теорії щодо знака параметра δ_{a6}. Він взятий додатним і визначався на основі температури Кюрі–Вейса вільного кристала T_0^σ, яка розраховувалась з рівняння $\bar{c}_{66}^{TE} = 0$. Прив'язку теорії зроблено до експериментального значення $T_c - T_0^\sigma = 0.05$ К [19, 20], що також добре узгоджується з експериментальним результатом 0.06 К [21, 22].

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

Кристал	w, K	ε, K	Ω, K	ν_3, K	ψ_6, K	δ_{a6}, K	δ_{1s6}, K	c_{66}^{E0}, $10^9\,\frac{\mathrm{N}}{\mathrm{m}^2}$	$\mathcal{K}_{66}^{\mathrm{para}}$, $10^9\,\frac{\mathrm{N}}{\mathrm{m}^2\,\mathrm{K}}$	e_{36}^0, $\frac{\mathrm{C}}{\mathrm{m}^2}$	χ_{33}^0	μ_3, 10^{-30}C m	$\bar{\mu}_3$, 10^{-30}C m
KH_2PO_4	600	55	138	101.514	342.8	80	138	7.24	0.0057	0.01	8	5.02	5.6
$NH_4H_2PO_4$	530	-40	84	40	1161	210	144	8.58	0.0065	0.01	6.5	–	5.8

Таблиця 2. Значення параметрів теорії для кристалів KH_2PO_4 і $NH_4H_2PO_4$.

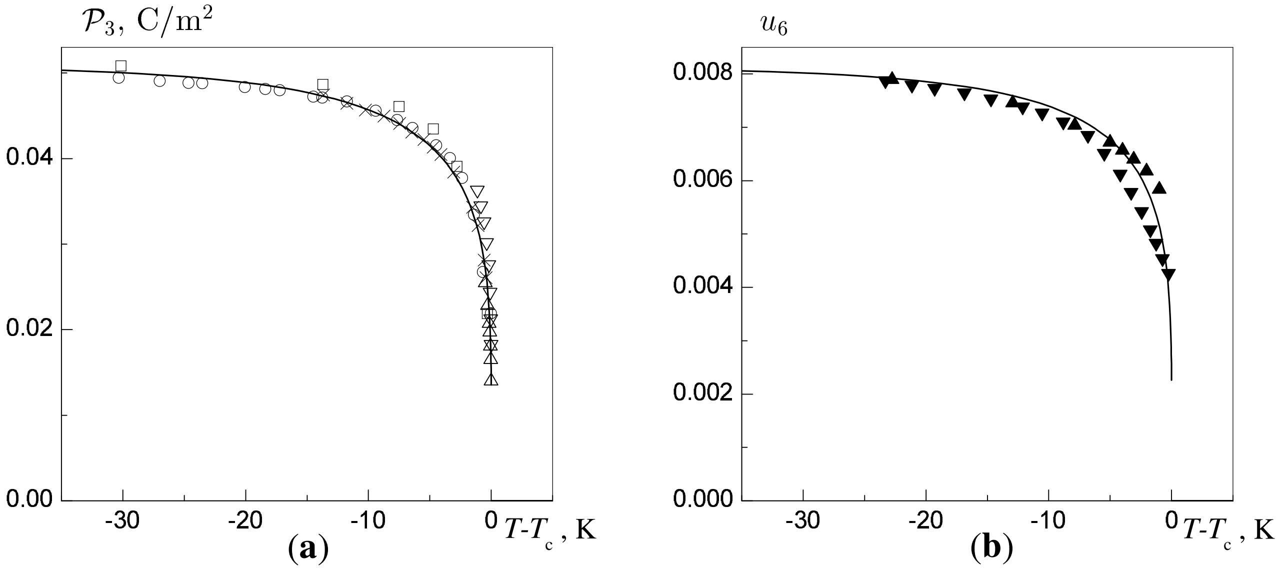

Рис. 2. Температурні залежності спонтанних поляризації та деформації кристала KH_2PO_4. Експериментальні результати: △ — [21], × — [25], ○ — [26], ▽ — [27], □ — [28]; ▲ — [29], ▼ — [30].

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

Температурні залежності "визначальних" п'єзоелектричної e_{36}^T, пружної c_{66}^{TE} та діелектричної ε_{33}^{Tu} характеристик кристала KH_2PO_4 разом з температурними залежностями деяких характеристик $c_{66}^{T\mathcal{P}}$, $\varepsilon_{33}^{T\sigma} = 1 + \chi_{33}^{T\sigma}$, d_{36}^T, розрахованих на їх основі, зображено на рис. 3. Загалом, маємо добре ужгодження теорії та експерименту.

Зауважимо, що показані на рисунках 2 і 3 теоретичні результати в ділянці низьких температур $T_c - T > 45$ K мають нефізичну поведінку (див. [10,13,14,39]), яка зумовлена неузгодженням кластерного наближення й некомутативности псевдоспінових операторів гамільтоніяна.

У нашому випадку, як і в працях [7, 13, 14], теж не збігаються значення ефективного дипольного моменту μ_3 нижче та вище від T_c. Нижче від T_c значення μ_3 отримано з узгодження теоретичної й експериментальної температурних залежностей спонтанної поляризації. Вище від T_c значення $\mu_3 = \bar{\mu}_3$ одержано з умови найліпшого узгодження теорії та експерименту для температурної залежности оберненої діелектричної проникности $1/\varepsilon_{33}^{Tu}$ в температурній ділянці $T - T_c \leq 50$ K. Найімовірнішою причиною такого неузгодження є те, що в сеґнетоелектриках сім'ї KDP відбувається фазовий перехід змішаного типу: наявне впорядкування протонів та зміщення важких йонів. Для послідовного опису діелектричних властивостей цих кристалів конче потрібно мікроскопічно враховувати фононні ступені вільности [7].

Урахування в теорії спонтанного п'єзоелектричного ефекту практично не позначилось на теоретичних результатах для протонної теплоємности $\Delta c_v^{\sigma E}$ та поперечних компонент діелектричної проникности $\varepsilon_{\alpha\alpha} = 1 + \chi_{\alpha\alpha}$, $\alpha = 1, 2$, кристала KH_2PO_4. Вони по суті ідентичні з відповідними результатами наших попередніх статей [13, 14]: відхилення менше від 0.01%. Розщеплення D_{12} сприйнятливости (5.1) не дає суттєвого кількісного внеску.

Зазначимо, що розрахунок діелектричних проникностей ε_{11} та ε_{22} проведено на основі взятих з праць [13,14] значень параметрів $\mu_\perp$, ν_1 та $\chi_{11}(\infty) = \chi_{22}(\infty)$.

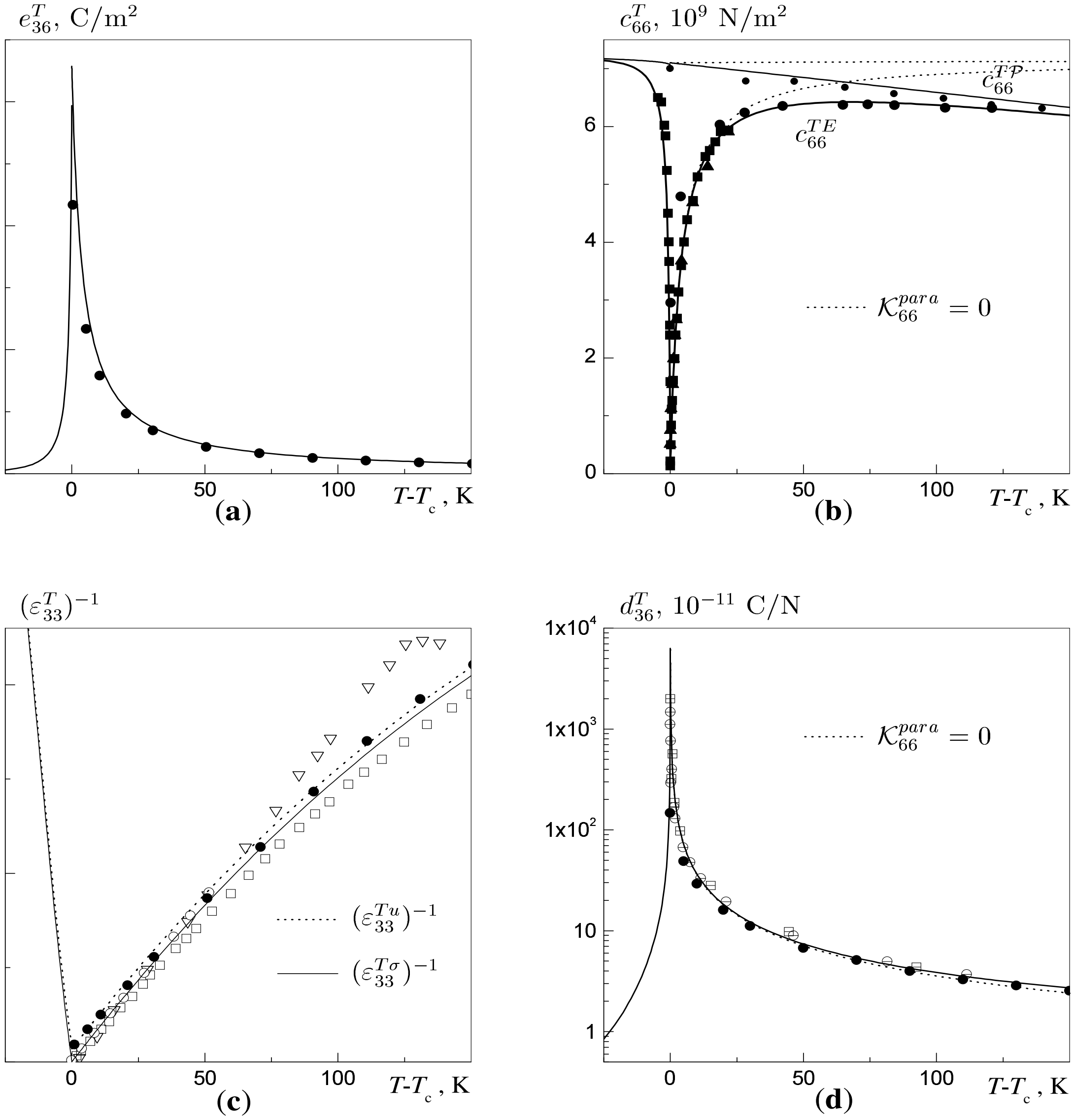

Рис. 3. Температурні залежності п'єзоелектричних, пружних та діелектричних фізичних характеристик кристала KH_2PO_4. Експериментальні результати: ● — [9], ○ — [26], ■ — [31], ▲ — [32], □ — [33], ▽ — [34], ⊟ — [35], ⊖ — [36].

Для кристала $NH_4H_2PO_4$ значення параметра ν_3 взято з праці [17]. Значення параметрів ψ_6, δ_{a6} і δ_{1s6} вибрано за умови найкращого узгодження теорії із зображеними на рис. 4 експериментальними результатами. При розрахунках для об'єму примітивної комірки кристала $NH_4H_2PO_4$ взято таке значення: $\bar{v} = 210.994 \cdot 10^{-30}$ m^3 [37]. Решта параметрів визначено взаємопогоджено з ними, подібно як для кристала KH_2PO_4. Зрозуміло, що це визначення параметрів теорії для кристала ADP дозволяє більші їхні варіяції, що незначно змінять узгодження теорії з експериментом, ніж це може бути у випадку кристала KDP.

На рис. 4 показано температурні залежності набору фізичних характеристик, який достатній для повного опису діелектричних, п'єзоелектричних та пружних властивостей кристала $NH_4H_2PO_4$, пов'язаних з деформацією u_6. Загалом, маємо добре узгодження теорії та експерименту: відхилення між ними лежить у межах експериментальної похибки.

Потрібно зазначити, що для кристалів KH_2PO_4 і $NH_4H_2PO_4$ у високотемпературній, далекій від T_c ділянці неможливо добре узгодити з експериментом теоретичну температурну залежність пружної сталої c_{66}^{TE} при $\mathcal{K}_{66}^{\rm para} = 0$, тому що тоді вона виходить на насичення ($c_{66}^{TE} \to c_{66}^{E0}$). Це свідчить про важливу роль у цих кристалах при цих температурах феноменологічно врахованого ґраткового ангармонізму. Насичення пружної сталої c_{66}^{TE} при $\mathcal{K}_{66}^{\rm para} = 0$ також неґативно позначається на узгодженні з експериментом у високотемпературній, далекій від T_c ділянці тих фізичних характеристик, які через неї визначаються (див. рис. 3, 4). Щодо температурного ходу "затравочної" пружної сталої $\mathcal{C}_{66}^{E0}(T)$, то вона проходить майже паралельно і дещо вище щодо пружної сталої $c_{66}^{T\mathcal{P}}$.

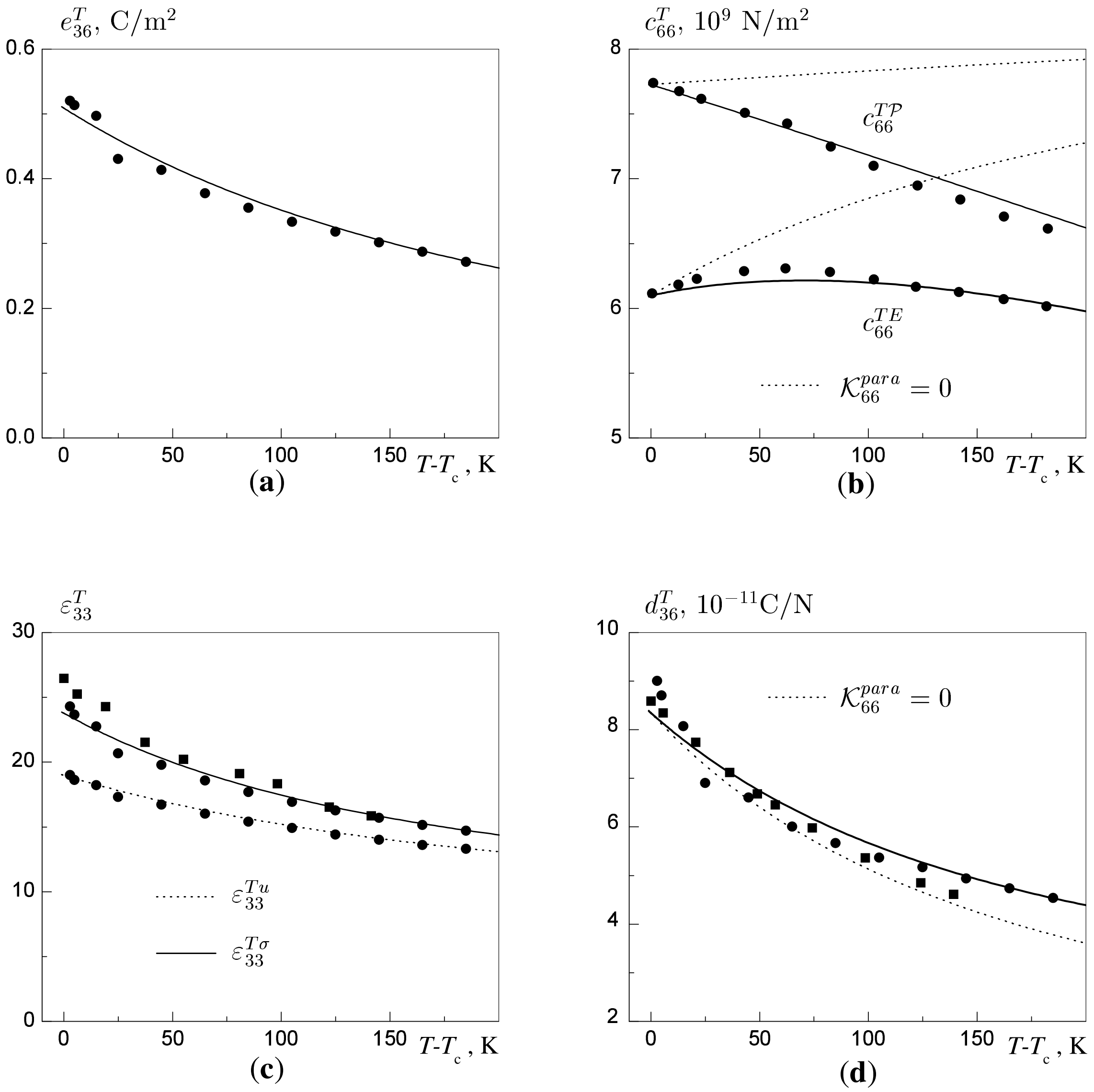

Рис. 4. Температурні залежності п'єзоелектричних, пружних та діелектричних фізичних характеристик кристала $NH_4H_2PO_4$ у параелектричній фазі. Експериментальні результати: • — [9], ■ — [38].

VII. ЗАВЕРШАЛЬНІ ЗАУВАЖЕННЯ

У нашій статті розглянуто розширену протонну модель з тунелюванням, у межах якої можна вивчати впливи механічної напруги σ_6 та електричного поля E_3 на фазовий перехід, теплові, діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики сеґнетоелектриків типу KDP і антисеґнетоелектриків типу ADP. Ця модель мікроскопічно враховує лінійний за деформацією u_6 внесок в гамільтоніян протонної підсистеми. Крім того, в параелектричній фазі феноменологічно враховано високотемпературний ангармонізм ґратки. Вивчення в межах розширеної протонної моделі з тунелюванням фазового переходу, діелектричних, п'єзоелектричних та пружних властивостей сеґнетоелектрика KH_2PO_4 дозволило не тільки вперше розрахувати низку фізичних характеристик, але й поліпшити деякі результати теорії без урахування п'єзоелектричної взаємодії. Варто виділити три основні моменти. По-перше, вдалося описати спонтанну деформацію u_6 та розрахувати відповідні діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики. По-друге, розрахована діелектрична сприйнятливість вільного кристала позбавила наявних труднощів узгодження теорії з експериментом для різниці $T_c - T_0^\sigma$ [13, 14]. По-третє, врахування спонтанної деформації u_6 привело в цій теорії до появи закономірної відмінности між двома поперечними діелектричними сприйнятливостями сеґнетоелектриків сім'ї KDP. Загалом, ця модель дала змогу при належному виборі параметрів теорії адекватно кількісно описати експериментальні дані для температурних залежностей повного набору діелектричних, п'єзоелектричних та пружних характеристик, які пов'язані з деформацією u_6, сеґнетоелектрика KH_2PO_4 й антисеґнетоелектрика $NH_4H_2PO_4$. Зв'язок (2.6) між сеґнетоелектричними ε, w, w_1 і антисеґнетоелектричними $\tilde{\varepsilon}$, $\tilde{w}$, $\tilde{w}_1$ енерґіями дає змогу для всіх кристалів сім'ї KDP у ділянці їх структурної ізоморфности отримувати теоретичні результати незалежно від підходів — сеґнетоелектричний чи антисеґнетоелектричний.

ДОДАТОК

Вигляд похідних $\mathcal{E}_{iC} = \frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial C}$ та $\mathcal{E}_{i\Gamma} = \frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial \Gamma}$, $i = \overline{1,16}$, які входять у рівняння (3.13):

$$\mathcal{E}_{iC} = -\frac{\mathcal{E}_i^5\tilde{k}_{5C} + \mathcal{E}_i^4\tilde{k}_{4C} + \mathcal{E}_i^3\tilde{k}_{3C} + \mathcal{E}_i^2\tilde{k}_{2C} + \mathcal{E}_i\tilde{k}_{1C} + \tilde{k}_{0C}}{7\mathcal{E}_i^6 + 6\mathcal{E}_i^5\tilde{k}_6 + 5\mathcal{E}_i^4\tilde{k}_5 + 4\mathcal{E}_i^3\tilde{k}_4 + 3\mathcal{E}_i^2\tilde{k}_3 + 2\mathcal{E}_i\tilde{k}_2 + \tilde{k}_1},$$

$$\tilde{k}_{0C} = 2\varepsilon_+\varepsilon_-\big(2wC_s(ww_1 - 4\Gamma^2) - w_1(C_s + 2C_o)(C_oC_s - 4\Gamma^2)\big) - 32\varepsilon ww_1C_s\Gamma^2,$$

$$\tilde{k}_{1C} = 2(\varepsilon_+\varepsilon_- + 2\varepsilon w_1)\big((C_s + 2C_o)(C_oC_s - 4\Gamma^2) + 2C_s(4\Gamma^2 - w^2)\big) + 8wC_s(4w_2\Gamma^2 - \varepsilon_+\varepsilon_-w_1),$$

$$\tilde{k}_{2C} = 2\varepsilon_+\varepsilon_-(w_1C_o + 2(2w + w_1)C_s) - 2w_2(C_s + 2C_o)(C_oC_s - 4\Gamma^2) + 4C_s(w_2w^2 + 4\varepsilon ww_1 - (12w + 8w_2)\Gamma^2),$$

$$\tilde{k}_{3C} = -2(\varepsilon_+\varepsilon_- + 2\varepsilon w_1)(C_o + 2C_s) + 2(C_s + 2C_o)(C_oC_s - 4\Gamma^2) - 4C_s(w^2 + 2ww_2 - 12\Gamma^2),$$

$$\tilde{k}_{4C} = 4(2w + w_2)C_s + 2w_2C_o, \quad \tilde{k}_{5C} = -2C_o - 4C_s, \quad i = \overline{1,7};$$

$$\mathcal{E}_{iC} = \frac{2C_o(\mathcal{E}_i - \varepsilon_+)}{3\mathcal{E}_i^2 + 2\mathcal{E}_iK_2(\varepsilon_+) + K_1(\varepsilon_+)}, \quad i = \overline{8,10}; \qquad \mathcal{E}_{iC} = \frac{2C_o(\mathcal{E}_i - \varepsilon_-)}{3\mathcal{E}_i^2 + 2\mathcal{E}_iK_2(\varepsilon_-) + K_1(\varepsilon_-)}, \quad i = \overline{11,13};$$

$$\mathcal{E}_{iC} = \frac{2C_o(\mathcal{E}_i - w_1)}{3\mathcal{E}_i^2 + 2\mathcal{E}_iK_2(w_1) + K_1(w_1)}, \quad i = \overline{14,16};$$

$$\mathcal{E}_{i\Gamma} = -\frac{\mathcal{E}_i^5\tilde{k}_{5\Gamma} + \mathcal{E}_i^4\tilde{k}_{4\Gamma} + \mathcal{E}_i^3\tilde{k}_{3\Gamma} + \mathcal{E}_i^2\tilde{k}_{2\Gamma} + \mathcal{E}_i\tilde{k}_{1\Gamma} + \tilde{k}_{0\Gamma}}{7\mathcal{E}_i^6 + 6\mathcal{E}_i^5\tilde{k}_6 + 5\mathcal{E}_i^4\tilde{k}_5 + 4\mathcal{E}_i^3\tilde{k}_4 + 3\mathcal{E}_i^2\tilde{k}_3 + 2\mathcal{E}_i\tilde{k}_2 + \tilde{k}_1},$$

$$\tilde{k}_{0\Gamma} = 16w_1\varepsilon_+\varepsilon_-(C_oC_s - 4\Gamma^2)\Gamma - 8w(\varepsilon_+\varepsilon_- + 2\varepsilon w_1)C_s^2\Gamma,$$

$$\tilde{k}_{1\Gamma} = 8(\varepsilon_+\varepsilon_- + 2\varepsilon w_1)(C_s^2 - 2C_oC_s + 16\Gamma^2)\Gamma + 16w(w_2C_s^2 - w_1\varepsilon_+\varepsilon_-)\Gamma,$$

$$\tilde{k}_{2\Gamma} = 24w(\varepsilon_+\varepsilon_- + 2\varepsilon w_1)\Gamma - (24w + 16w_2)C_s^2\Gamma + 16\big(w_1\varepsilon_+\varepsilon_- + w_2(C_oC_s - 12\Gamma^2)\big)\Gamma,$$

$$\tilde{k}_{3\Gamma} = 24(C_s^2 - \varepsilon_+\varepsilon_- - 2\varepsilon w_1)\Gamma - 16(2ww_2 + C_oC_s - 16\Gamma^2)\Gamma, \quad \tilde{k}_{4\Gamma} = (40w + 32w_2)\Gamma, \quad \tilde{k}_{5\Gamma} = -40\Gamma, \quad i = \overline{1,7};$$

$$\mathcal{E}_{i\Gamma} = \frac{8\Gamma(\mathcal{E}_i - w)}{3\mathcal{E}_i^2 + 2\mathcal{E}_iK_2(\varepsilon_+) + K_1(\varepsilon_+)}, \quad i = \overline{8,10}; \qquad \mathcal{E}_{i\Gamma} = \frac{8\Gamma(\mathcal{E}_i - w)}{3\mathcal{E}_i^2 + 2\mathcal{E}_iK_2(\varepsilon_-) + K_1(\varepsilon_-)}, \quad i = \overline{11,13};$$

$$\mathcal{E}_{i\Gamma} = \frac{8\Gamma(\mathcal{E}_i - w)}{3\mathcal{E}_i^2 + 2\mathcal{E}_iK_2(w_1) + K_1(w_1)}, \quad i = \overline{14,16}.$$

Похідна $\frac{\partial Z_4}{\partial u_6}$, яка входить у рівняння (4.23) та вираз (4.29), має такий вигляд: $\frac{\partial Z_4}{\partial u_6} = -\beta \sum\limits_{i=1}^{16} e^{-\beta\mathcal{E}_i}\mathcal{E}_{iu_6}$,

$$\mathcal{E}_{iu_6} = -\frac{\mathcal{E}_i^5\tilde{k}_{5u_6} + \mathcal{E}_i^4\tilde{k}_{4u_6} + \mathcal{E}_i^3\tilde{k}_{3u_6} + \mathcal{E}_i^2\tilde{k}_{2u_6} + \mathcal{E}_i\tilde{k}_{1u_6} + \tilde{k}_{0u_6}}{7\mathcal{E}_i^6 + 6\mathcal{E}_i^5\tilde{k}_6 + 5\mathcal{E}_i^4\tilde{k}_5 + 4\mathcal{E}_i^3\tilde{k}_4 + 3\mathcal{E}_i^2\tilde{k}_3 + 2\mathcal{E}_i\tilde{k}_2 + \tilde{k}_1},$$

$$\tilde{k}_{0u_6} = 2\varepsilon_+\varepsilon_-\delta_{1s6}\big(w_1(C_s - 2C_o)(C_oC_s - 4\Gamma^2) + 2wC_s(ww_1 - 4\Gamma^2)\big) - 32\varepsilon ww_1\delta_{1s6}C_s\Gamma^2$$
$$+ 2\delta_{a6}^2u_6(w_1(C_oC_s - 4\Gamma^2)^2 - w(ww_1 - 4\Gamma^2)C_s^2),$$

$$\tilde{k}_{1u_6} = 2w^2\delta_{a6}^2u_6C_s^2 - 2\delta_{1s6}(\varepsilon_+\varepsilon_- + 2\varepsilon w_1)(C_s - 2C_o)(C_oC_s - 4\Gamma^2) - 4\varepsilon_+\varepsilon_-(w^2 + 2ww_1 - 4\Gamma^2)\delta_{1s6}C_s$$

$$+ 4\delta_{a6}^2 u_6(ww_1 - 2\Gamma^2)(C_s^2 + 4\Gamma^2) - 8\delta_{1s6} C_s(\varepsilon w^2 w_1 - 4(\varepsilon w_1 + ww_2)\Gamma^2) - 2\delta_{a6}^2 u_6 (C_o C_s - 4\Gamma^2)^2,$$

$$\tilde{k}_{2u_6} = 2\varepsilon_+\varepsilon_-\delta_{1s6}(2(2w+w_1)C_s - w_1 C_o) - 2\delta_{a6}^2 u_6(w_1 C_o^2 - w^2 w_1 + (2w+w_1)C_s^2 + (12w + 8w_1)\Gamma^2)$$
$$+ 2w_2\delta_{1s6}\big((C_s - 2C_o)(C_o C_s - 4\Gamma^2) + 2w^2 C_s\big) + 16\varepsilon w w_1 \delta_{1s6} C_s - 16(3w + 2w_2)\delta_{1s6} C_s \Gamma^2,$$

$$\tilde{k}_{3u_6} = 2\varepsilon_+\varepsilon_-\delta_{1s6}(C_o - 2C_s) + 2\delta_{1s6}(2C_o - C_s)(C_o C_s - 4\Gamma^2) - 4\delta_{1s6} C_s(w^2 + 2\varepsilon w_1 + 2ww_2 - 12\Gamma^2)$$
$$+ 4\varepsilon w_1 \delta_{1s6} C_o + 2\delta_{a6}^2 u_6(C_o^2 + C_s^2 - w^2 - 2ww_1 + 12\Gamma^2),$$

$$\tilde{k}_{4u_6} = 4(2w + w_2)\delta_{1s6} C_s - 2w_2\delta_{1s6} C_o + 2(2w + w_1)\delta_{a6}^2 u_6, \quad \tilde{k}_{5u_6} = 2\delta_{1s6}(C_o - 2C_s) - 2\delta_{a6}^2 u_6, \qquad i = \overline{1,7};$$

$$\mathcal{E}_{iu_6} = -\delta_{1s6}\mathcal{E}_{iC} + \frac{(\mathcal{E}_i^2 - 2\mathcal{E}_i w - C_o^2 + w^2)\delta_{a6}}{3\mathcal{E}_i^2 + 2\mathcal{E}_i K_2(\varepsilon_+) + K_1(\varepsilon_+)}, \quad i = \overline{8,10};$$

$$\mathcal{E}_{iu_6} = -\delta_{1s6}\mathcal{E}_{iC} - \frac{(\mathcal{E}_i^2 - 2\mathcal{E}_i w - C_o^2 + w^2)\delta_{a6}}{3\mathcal{E}_i^2 + 2\mathcal{E}_i K_2(\varepsilon_-) + K_1(\varepsilon_-)}, \quad i = \overline{11,13}; \qquad \mathcal{E}_{iu_6} = -\delta_{1s6}\mathcal{E}_{iC}, \quad i = \overline{14,16}.$$

---

[1] Sh. Yomosa, T. Nagamiya, Progr. Theor. Phys. **4**, 263 (1949).
[2] J. C. Slater, J. Chem. Phys. **9**, 16 (1941).
[3] I. В. Стасюк, Н. М. Камінська, Укр. фіз. журн. **19**, 237 (1974).
[4] И. В. Стасюк, И. Н. Билецкий, препринт ИТФ–83–93Р (Киев, 1983).
[5] И. В. Стасюк, И. Н. Билецкий, О. Н. Стягар, Укр. физ. журн. **31**, 567 (1986).
[6] I. V. Stasyuk, R. R. Levitskii, I. R. Zachek, A. P. Moina, Phys. Rev. B **62**, 6198 (2000).
[7] I. V. Stasyuk, R. R. Levitskii, A. P. Moina, B. M. Lisnii, Ferroelectrics **254**, 213 (2001).
[8] R. R. Levitskii, B. M. Lisnii, submitted to Phys. Status Solidi B.
[9] W. P. Mason, Phys. Rev. **69**, 173 (1946).
[10] R. Blinc, S. Svetina, Phys. Rev. **147**, 423 (1966).
[11] I. V. Stasyuk, R. R. Levitsky, Phys. Status Solidi **39**, K35 (1970).
[12] Р. Р. Левицкий, Н. А. Кориневский, И. В. Стасюк, Укр. физ. журн. **19**, 1289 (1974).
[13] R. R. Levitskii, B. M. Lisnii, O. R. Baran, Condens. Matter Phys. **4**, 523 (2001).
[14] Р. Р. Левицький, Б. М. Лісний, Журн. фіз. досл. **6**, 91 (2002).
[15] S. Havlin, E. Litov, E. A. Uehling, Phys. Rev. B **9**, 1024 (1974).
[16] S. Havlin, Ferroelectrics **71**, 183 (1987).
[17] R. R. Levitskii, B. M. Lisnii, O. R. Baran, Condens. Matter Phys. **5**, 553 (2002).
[18] H. Baumgartner, Helv. Phys. Acta **24**, 326 (1951).
[19] I. Nazario, J. A. Gonzalo, Solid State Commun. **7**, 1305 (1969).
[20] Б. А. Струков, А. Баддур, В. А. Копцик, И. А. Величко, Физ. тверд. тела **14**, 1034 (1972).
[21] Б. А. Струков, М. А. Коржуев, А. Баддур, В. А. Копцик, Физ. тверд. тела **13**, 1872 (1971).
[22] Е. В. Сидненко, В. В. Гладкий, Кристаллография **18**, 138 (1973).
[23] B. C. Frazer, R. Pepinsky, Acta Cryst. **6**, 273 (1953).
[24] R. J. Nelmes, G. M. Meyer, J. E. Tibballs, J. Phys. C: Solid State Phys. **15**, 59 (1982).
[25] F. Gilletta, M. Chabin, Phys. Status Solidi (b) **100**, K77 (1980).
[26] G. A. Samara, Ferroelectrics **5**, 25 (1973).
[27] J. W. Benepe, W. Reese, Phys. Rev. B **3**, 3032 (1971).
[28] G. G. Wiseman, JEE Transactions on Electron Devices **ED-16**, 588 (1969).
[29] M. de Quervain, Helv. Phys. Acta **17**, 509 (1944).
[30] J. Kobayashi, Y. Uesu, I. Mizutani, Y. Enomoto, Phys. Status Solidi (a) **3**, 63 (1970).
[31] E. M. Brody, H. Z. Cummins, Phys. Rev. Lett. **21**, 1263 (1968).
[32] C. W. Carland, D. B. Novotny, Phys. Rev. **177**, 971 (1969).
[33] K. Deguchi, E. Nakamura, J. Phys. Soc. Jpn. **49**, 1887 (1980).
[34] А. С. Василевская, А. С. Сонин, Физ. тверд. тела **13**, 1550 (1971).
[35] W. Bantle, Ch. Caflisch, Helv. Phys. Acta **16**, 235 (1943).
[36] A. Arx, W. Bantle, Helv. Phys. Acta **16**, 211 (1943); Helv. Phys. Acta, **17**, 298 (1944).
[37] T. Fukami, J. Phys. Soc. Jpn. **57**, 1287 (1988).
[38] B. Matthias, W. Merz, P. Scherrer, Helv. Phys. Acta **20**, 273 (1947).
[39] N. A. Korynevskii, Condens. Matter Phys. **3**, 737 (2000).

Р. Р. ЛЕВИЦЬКИЙ, Б. М. ЛІСНИЙ

A THEORY OF PIEZOELECTRIC, ELASTIC, AND DIELECTRIC PROPERTIES OF THE KH_2PO_4 FAMILY CRYSTALS UNDER THE STRAIN u_6. PHASE TRANSITION AND THE PIEZOELECTRIC EFFECT IN THE KH_2PO_4 CRYSTAL

R. R. Levitskii, B. M. Lisnii
Institute for Condensed Matter Physics of the Ukrainian Natl. Acad. Sci.
1 Svientsitskii Str., Lviv, UA–79011, Ukraine

In order to study the dielectric, piezoelectric and elastic properties of ferroelectrics and antiferroelectrics of the KH_2PO_4 family, we consider an extended proton tunneling model that takes into account the shear strain u_6. In the four-particle cluster approximation for the short-range interactions and the mean field approximation for the long-range interaction we calculate the transverse components of the dielectric susceptibility tensor of the KH_2PO_4 family ferroelectrics. We explore the phase transition and piezoelectric effect in the KH_2PO_4 crystal. In the paraelectric phase the dielectric, piezoelectric, and elastic characteristics of the $NH_4H_2PO_4$ antiferroelectrics are calculated. A good agreement between theoretical and experimental results for these crystals is obtained.