ДІЕЛЕКТРИЧНІ, П'ЄЗОЕЛЕКТРИЧНІ, ПРУЖНІ Й ТЕПЛОВІ ВЛАСТИВОСТІ СЕҐНЕТОВОЇ СОЛІ $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$

Р. Р. Левицький[1], І. Р. Зачек[2], А. С. Вдович[1]
[1] *Інститут фізики конденсованих систем НАН України*
вул. Свєнціцького, 1, Львів, 79011, Україна
[2] *Національний університет "Львівська політехніка"*
вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна

(Отримано 20 лютого 2012 р.; в остаточному вигляді — 06 червня 2012 р.)

Запропоновано модифіковану чотирипідґраткову модель сеґнетової солі шляхом урахування п'єзоелектричного зв'язку зі зсувними деформаціями ε_4, ε_5 і ε_6. У наближенні молекулярного поля розраховано компоненти вектора поляризації та тензора статичної діелектричної проникності механічно затиснутого й вільного кристалів, їхні 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 сеґнетової солі.

Ключові слова: сеґнетоелектрики, сеґнетова сіль, діелектрична проникність, п'єзоелектричні модулі, пружні сталі.

PACS number(s): 77.84.−s, 64.60.Cn, 77.22.−d, 77.80.−e, 77.80.Bh, 77.65.Bn

I. ВСТУП

Проблема дослідження фізичних властивостей сеґнетоактивних 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 сеґнетоелектричних явищ ще далека до свого завершення.

У зв'язку з цим актуальною проблемою є розробка мікроскопічних теорій для кожного конкретного типу сеґнетоактивних сполук. З огляду на це особливий інтерес за останнє двадцятиріччя становлять сеґнетоактивні сполуки з двоямним асиметричним потенціалом, типовим представником яких є сеґнетова сіль (Rochelle salt — Rs). Хоча вивчення її властивостей триває понад триста років, деякі особливості структури та точний механізм сеґнетоелектричних 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. Сеґнетоелектрична фаза, що існує в інтервалі температур 255–297 K, 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 указують на сценарій типу лад-безлад [3]. Водночас наявність 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 йонами O(9) і O(10)), які відбуваються при переході до сеґнетофази [6]. Таку картину підтверджують і дані непружного розсіяння нейтронів [7]. Відповідні статичні зміщення породжують додаткові дипольні моменти елементів структури Rs при фазових переходах у сеґнетофазу. Такі зміщення можна трактувати і стосовно до заселеностей у межах подвійних позицій у невпорядкованій параелектричній структурі, які виявлені в працях [8,9], а великі значення анізотропних температурних факторів можна пов'язати з локальним безладом [10]. Існування подвійних позицій для атомів вивчали 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 дала змогу успішно пояснити існування двох точок Кюрі в Rs та описати поведінку ряду її фізичних характеристик. Пізніше в працях [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 працях [14, 15] було враховано й ефекти тунелювання структурних елементів, які впорядковуються в Rs. Релаксаційні явища в сеґнетоактивних сполуках, які описуються моделлю Міцуї, вивчались в роботах [13, 16]. У [13] на основі стохастичної моделі Глаубера [17], а в [16] у межах методу рівнянь Блоха [18] були розраховані часи релаксації для dRs (дейтерованої сеґнетової солі) та Rs відповідно. У праці [14] вказано на необхідність ґрунтовного дослідження можливих фазових переходів у моделі Міцуї й побудовано доволі наближену фазову діаграму без урахування тунелювання. Пізніше фазові діаграми для моделі Міцуї докладніше були вивчені в роботах [19, 20]. Однак лише в праці [21] побудовано повну фазову діаграму моделі Міцуї й вивчено її зміни під впливом тунелювання.

Слід відзначити, що кристали Rs є нецентросиметричними й мають п'єзоелектричні властивості в парафазах і сеґнетофазі, що суттєво впливає на їхні фізичні характеристики, особливо на діелектричний відгук. При описі діелектричних властивостей Rs на основі класичної моделі Міцуї обмежувалися статичною границею та високочастотною релаксацією. Якісно правильні теоретичні результати для високочастотних діелектричних характеристик можна отримати, лише враховуючи п'єзоелектричний зв'язок. Класична модель Міцуї не дає змоги описати ефекти, пов'язані з різницею в режимах вільного й затиснутого кристалів у статичній границі, і явище затискання кристала високочастотним полем. На її основі розраховано діелектричну проникність і часи релаксації лише вільного кристала [22–24]. Ці часи розбігаються в точках Кюрі, а експериментальні дані [3] свідчать про те, що вони є великими, але скінченними. Крім того, розрахована сприйнятливість має різкий мінімум у точках Кюрі при всіх частотах, що якісно відрізняється від експериментальної поведінки.

У працях [25, 26] запропоновано модифіковану модель Міцуї, що враховує п'єзоелектричний зв'язок із зсувною деформацією ε_4. Така модифікація дала змогу визначити поздовжні п'єзоелектричні та пружні характеристики Rs, а також отримати поздовжні статичні діелектричні проникності вільного й затиснутого кристалів і правильно описати температурну поведінку часів релаксації та поздовжньої динамічної проникності в околі точок Кюрі.

У праці [27] у межах модифікованої моделі Міцуї вивчено динамічний діелектричний відгук Rs з урахуванням динаміки п'єзоелектричної деформації. Явно описано явища затискання кристала високочастотним електричним полем, п'єзоелектричного резонансу і НВЧ дисперсії, що спостерігаються на експерименті. Обчислено також коефіцієнт поглинання ультразвуку та описано особливості його поведінки в околі точок фазових переходів. Передбачено наявність обрізної частоти в частотній залежності коефіцієнта поглинання звуку.

Пізніше в працях [28, 29] запропоновано модифіковану двопідґраткову модель Міцуї, у якій послідовно враховано діагональні компоненти тензора деформацій, що виникають під дією зовнішніх тисків чи внаслідок теплового розширення. Розраховано й досліджено пов'язані з цими деформаціями теплові, п'єзоелектричні та пружні характеристики моделі. Для Rs отримано [29] такий набір параметрів теорії, який забезпечив добре узгодження з експериментальними даними для залежностей температур Кюрі від гідростатичного та одновісних тисків, температурних залежностей теплових деформацій, лінійних коефіцієнтів теплового розширення, а також пружних сталих і п'єзоелектричних коефіцієнтів.

У працях [30, 31] у межах модифікованої моделі Міцуї вивчено вплив тунелювання структурних елементів, які впорядковуються, на термодинамічні, діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики Rs. Показано, що тунелювання слабо впливає на розраховані характеристики, але дещо поліпшує узгодження теорії з експериментом для спонтанної поляризації. Розрахунок динамічних характеристик Rs цієї моделі проведено в межах методу рівнянь Блоха [32]. Їх числовий аналіз здійснено з використанням параметрів праці [31]. Установлено, що діелектричний відгук в Rs у всьому температурному діапазоні складається із двох релаксаційних та двох резонансних мод. Виявилося, що домінуючим у мікрохвильовому діапазоні є внесок лише однієї з релаксаційних мод у поздовжню діелектричну проникність цього кристала. Отже, у цьому частотному діапазоні поздовжня діелектрична проникність Rs є релаксаційною дебаївського типу. Аналогічний результат отримано й раніше [19], але в межах моделі без поперечного поля. У субміліметровому же діапазоні ($5 \cdot 10^{12} - 10^{13}$ Гц) домінуючу роль відіграє одна з резонансних мод і поздовжня діелектрична проникність Rs набуває резонансного характеру. Слід відзначити, що в моделі Rs без поперечного поля не виявлено резонансного діелектричного відгуку. Неспроможність же розвиненої в [32] теорії належно описати спостережуваний в Rs у субміліметровому діапазоні резонансний діелектричний відгук свідчить про необхідність побудови послідовнішої теорії динамічних явищ у межах досліджуваної моделі в цьому кристалі.

Підсумовуючи, відзначимо, що модифікована модель Міцуї [25] дала змогу належно описати термодинамічні й поздовжні діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики Rs і вплив на їхню поведінку гідростатичного тиску [29] і зовнішнього електричного поля, спрямованого вздовж сеґнетоелектричної осі [33]. Однак ця модель спрощує дійсну структуру кристала, постулюючи напрямок сеґнетоелектричної осі серед трьох можливих кандитатів — осей другого порядку. У результаті підхід, на якому базуються попередні теоретичні роботи з Rs, стає суттєво "одновимірним" і не дозволяє повно описати діелектричні, п'єзоелектричні та пружні властивості цього кристала. Можливе узагальнення моделі Міцуї перетворенням її у "тривимірну" модель, яка враховує всі чотири трансляційно нееквівалентні групи атомів в елементарній комірці Rs, запропоновано у праці [34]. У межах 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 сеґнетоосі a) електричними полями. У цій же праці в межах 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 спостерігали на експерименті [35], 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 [34] модель може бути покладена в основу підходу, який дасть змогу належно розрахувати компоненти тензора статичної й динамічної діелектричних проникностей та обчислити поздовжні й поперечні п’єзоелектричні та пружні характеристики Rs, а також вивчити вплив на їхню поведінку поздовжнього та поперечного електричних полів.

Виходячи з цього, у цій статті запропоновано модифіковану чотирипідґраткову псевдоспінову модель Rs, де враховано п’єзоелектричний зв’язок зі зсувними деформаціями ε_4, ε_5 та ε_6. У межах цієї моделі в НМП буде розраховано термодинамічні й поздовжні й поперечні діелектричні, п’єзоелектричні та пружні характеристики Rs. На основі отриманих теоретичних результатів буде ґрунтовно проаналізовано наявні для розрахованих характеристик експериментальні дані. Слід відзначити, що у праці [36] на основі цієї моделі вивчено вплив поперечних електричних полів на температури фазових переходів та термодинамічні характеристики Rs.

II. ЧОТИРИПІДҐРАТКОВА МОДЕЛЬ: ГАМІЛЬТОНІАН

Для опису фазових переходів у сеґнетовій солі, її діелектричних, п’єзоелектричних та пружних характеристик використаймо “тривимірну” модель [34], взявши до уваги наявність чотирьох трансляційно нееквівалентних груп атомів (пов’язаних між собою операціями точкової групи кристала) в одиничній комірці [1,2]. Такі структурні одиниці є нецентросиметричними. Їм приписують [34] 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 сеґнетоелектричному стані. Вектори $\Delta\mathbf{d}_{qf}$ орієнтовані під певними кутами до кристалографічних осей і мають поздовжню й поперечну компоненти щодо a-осі (рис. 1).

Псевдоспінові змінні $\frac{\sigma_{q1}}{2},\dots,\frac{\sigma_{q4}}{2}$ описують зміни, пов’язані з перевпорядкуванням 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 зображені на рис. 1 (справа).

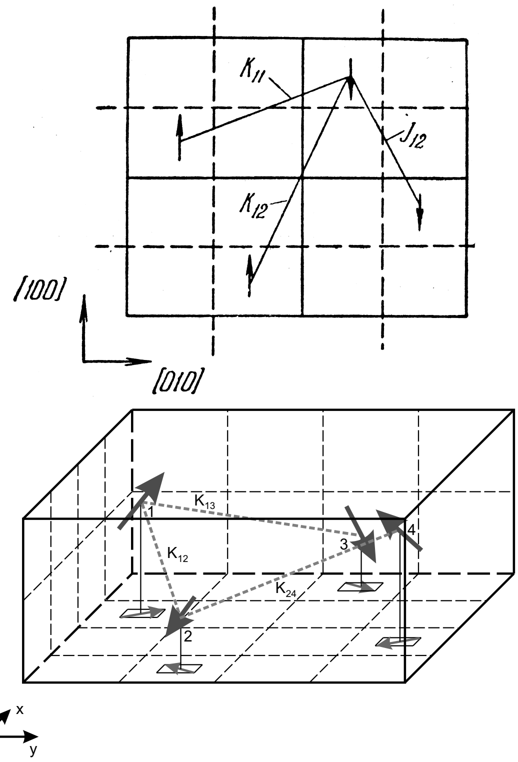


Рис. 1. Орієнтації дипольних моментів, які створюють остаточну поляризацію у примітивній комірці кристала Rs: класична модель Міцуї (зліва) та запропонована модель (справа), де в парафазі абсолютні значення псевдоспінів рівні в усіх підґратках.

Запишемо у псевдоспіновому представленні гамільтоніан моделі, який є узагальненням запропонованого в праці [34] гамільтоніана, урахувавши п’єзоелектричний зв’язок, що відповідає узагальненню гамільтоніана роботи [25] на “тривимірну” модель:

$$
\begin{aligned}
\hat{H} &= NH^{(0)} \\
&-\frac{1}{2}\sum_{qq'}\sum_{f=1}^{4} J_{ff}(qq')\frac{\sigma_{qf}}{2}\frac{\sigma_{q'f}}{2} \\
&-\frac{1}{2}\sum_{qq'}\sum_{f\neq f'} K_{ff'}(qq')\frac{\sigma_{qf}}{2}\frac{\sigma_{q'f'}}{2} \\
&-\Delta\sum_{q}\left(\frac{\sigma_{q1}}{2}+\frac{\sigma_{q2}}{2}-\frac{\sigma_{q3}}{2}-\frac{\sigma_{q4}}{2}\right) \\
&-(\mu_1E_1-2\psi_4\varepsilon_4)\sum_{q}\left(\frac{\sigma_{q1}}{2}+\frac{\sigma_{q2}}{2}+\frac{\sigma_{q3}}{2}+\frac{\sigma_{q4}}{2}\right) \\
&-(\mu_2E_2-2\psi_5\varepsilon_5)\sum_{q}\left(\frac{\sigma_{q1}}{2}-\frac{\sigma_{q2}}{2}-\frac{\sigma_{q3}}{2}+\frac{\sigma_{q4}}{2}\right) \\
&-(\mu_3E_3-2\psi_6\varepsilon_6)\sum_{q}\left(\frac{\sigma_{q1}}{2}-\frac{\sigma_{q2}}{2}+\frac{\sigma_{q3}}{2}-\frac{\sigma_{q4}}{2}\right).
\end{aligned}
\tag{2.1}
$$

У (2.1) $H^{(0)}$ відповідає затравочній частині гамільтоніана, яка не залежить від псевдоспінової підсистеми й відповідає ґратці:

$$H^{(0)} = \frac{1}{2}vc_{44}^{E0}\varepsilon_4^2 + \frac{1}{2}vc_{55}^{E0}\varepsilon_5^2 + \frac{1}{2}vc_{66}^{E0}\varepsilon_6^2 - ve_{14}^0\varepsilon_4 E_1 - ve_{25}^0\varepsilon_5 E_2 - v_{36}^0\varepsilon_6 E_3 - \frac{1}{2}v\chi_{11}^{\varepsilon 0}E_1^2 - \frac{1}{2}v\chi_{22}^{\varepsilon 0}E_2^2 - \frac{1}{2}v\chi_{33}^{\varepsilon 0}E_3^2. \quad (2.2)$$

“Затравочна” енерґія включає пружну, п'єзоелектричну й діелектричну частини, які виражаються через електричні поля E_i $(i = 1, 2, 3)$ та деформації ε_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 Δ відображає асиметрію орієнтаційних станів. Останні три доданки в (2.1) описують взаємодію псевдоспінової системи з компонентами E_i зовнішнього поля та лінійні за деформаціями ε_j молекулярні поля, індуковані п'єзоелектричним зв'язком, μ_i — ефективні дипольні моменти в розрахунку на один псевдоспін; ψ_j — деформаційні потенціали. У (2.1) σ_{qf} — псевдоспін, власне значення якого $\sigma_{qf} = \pm 1$ відповідає розташуванню йонної групи в тому чи іншому орієнтаційному стані у f-ій підґратці в комірці з вектором $\mathbf{R}_q$.

Здійснивши тотожне перетворення

$$\sigma_{qf} = \eta_f + (\sigma_{qf} - \eta_f), \quad \eta_f = \langle\sigma_{qf}\rangle, \quad (f = 1, \ldots, 4) \quad (2.3)$$

і нехтуючи квадратичними флуктуаціями та враховуючи симетрійні властивості констант взаємодії, отримуємо в наближенні молекулярного поля вихідний гамільтоніан (2.1). Розрахуймо на його основі середні значення псевдоспінів η_f і перейдімо до нових змінних

$$\begin{aligned}
\xi_1 &= \frac{1}{4}(\eta_1 + \eta_2 + \eta_3 + \eta_4) = \frac{1}{4}\left(\mathrm{th}\frac{\beta}{2}\mathcal{H}_1 + \mathrm{th}\frac{\beta}{2}\mathcal{H}_2 + \mathrm{th}\frac{\beta}{2}\mathcal{H}_3 + \mathrm{th}\frac{\beta}{2}\mathcal{H}_4\right),\\
\xi_2 &= \frac{1}{4}(\eta_1 - \eta_2 - \eta_3 + \eta_4) = \frac{1}{4}\left(\mathrm{th}\frac{\beta}{2}\mathcal{H}_1 - \mathrm{th}\frac{\beta}{2}\mathcal{H}_2 - \mathrm{th}\frac{\beta}{2}\mathcal{H}_3 + \mathrm{th}\frac{\beta}{2}\mathcal{H}_4\right),\\
\xi_3 &= \frac{1}{4}(\eta_1 - \eta_2 + \eta_3 - \eta_4) = \frac{1}{4}\left(\mathrm{th}\frac{\beta}{2}\mathcal{H}_1 - \mathrm{th}\frac{\beta}{2}\mathcal{H}_2 + \mathrm{th}\frac{\beta}{2}\mathcal{H}_3 - \mathrm{th}\frac{\beta}{2}\mathcal{H}_4\right), \quad (2.4)\\
\zeta &= \frac{1}{4}(\eta_1 + \eta_2 - \eta_3 - \eta_4) = \frac{1}{4}\left(\mathrm{th}\frac{\beta}{2}\mathcal{H}_1 + \mathrm{th}\frac{\beta}{2}\mathcal{H}_2 - \mathrm{th}\frac{\beta}{2}\mathcal{H}_3 - \mathrm{th}\frac{\beta}{2}\mathcal{H}_4\right),
\end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}
\gamma_1 &= \beta\left(\frac{J_1}{2}\xi_1 - 2\psi_4\varepsilon_4 + \mu_1 E_1\right),\\
\gamma_2 &= \beta\left(\frac{J_2}{2}\xi_2 - 2\psi_5\varepsilon_5 + \mu_2 E_2\right),\\
\gamma_3 &= \beta\left(\frac{J_3}{2}\xi_3 - 2\psi_6\varepsilon_6 + \mu_3 E_3\right),\\
\delta &= \beta\left(\frac{J_4}{2}\zeta + \Delta\right) \quad (2.5)
\end{aligned}$$

і

$$J_1 = J + K_{12} + K_{13} + K_{14}, J_2 = J - K_{12} - K_{13} + K_{14},$$
$$J_3 = J - K_{12} + K_{13} - K_{14}, J_4 = J + K_{12} - K_{13} - K_{14}.$$

Параметри ξ_1, ξ_2 і ξ_3 описують дипольні впорядкування вздовж a-, b- і c-осей відповідно, а параметр ζ відповідальний за антиполярне впорядкування псевдоспінів у параелектричній фазі.

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

$$\zeta_p = \mathrm{th}\frac{\beta}{2}\left(\frac{J_4}{2}\zeta_p + \Delta\right). \quad (2.6)$$

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

$$\begin{aligned}
\xi_{1s} &= \frac{1}{2}\left[\mathrm{th}\frac{\beta}{2}\left(\frac{J_1}{2}\xi_{1s} - 2\psi_4\varepsilon_4 + \frac{J_4}{2}\zeta_s + \Delta\right) + \mathrm{th}\frac{\beta}{2}\left(\frac{J_1}{2}\xi_{1s} - 2\psi_4\varepsilon_4 - \frac{J_4}{2}\zeta_s - \Delta\right)\right], \quad (2.7)\\
\zeta_s &= \frac{1}{2}\left[\mathrm{th}\frac{\beta}{2}\left(\frac{J_1}{2}\xi_{1s} - 2\psi_4\varepsilon_4 + \frac{J_4}{2}\zeta_s + \Delta\right) - \mathrm{th}\frac{\beta}{2}\left(\frac{J_1}{2}\xi_{1s} - 2\psi_4\varepsilon_4 - \frac{J_4}{2}\zeta_s - \Delta\right)\right].
\end{aligned}$$

III. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕҐНЕТОВОЇ СОЛІ

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

$$g = \frac{G}{N} = H^{(0)} - \frac{4}{\beta}\ln 2 + \frac{J_1}{2}\xi_1^2 + \frac{J_2}{2}\xi_2^2 + \frac{J_3}{2}\xi_3^2 + \frac{J_4}{2}\zeta^2 - \frac{1}{\beta}\sum_{f=1}^{4}\ln\mathrm{ch}\frac{\beta}{2}\mathcal{H}_f - v\sum_{j=4}^{6}\sigma_j\varepsilon_j. \tag{3.1}$$

З умов термодинамічної рівноваги

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

отримуємо, що

$$\sigma_j = c_{jj}^{E0}\varepsilon_j - e_{ij}^0 E_i + 4\frac{\psi_j}{v}\xi_i, \tag{3.2}$$

$$P_i = e_{ij}^0\varepsilon_j + \chi_{ii}^{\varepsilon 0}E_i + 2\frac{\mu_i}{v}\xi_i. \tag{3.3}$$

Зі співвідношення (3.3) електричні поля

$$E_i = -h_{ij}^0\varepsilon_j + k_{ii}^{\varepsilon 0}\left(P_i - 2\frac{\mu_i}{v}\xi_i\right), \tag{3.4}$$

де $h_{ij}^0 = \frac{e_{ij}^0}{\chi_{ii}^{\varepsilon 0}}$, $k_{ii}^{\varepsilon 0} = \frac{1}{\chi_{ii}^{\varepsilon 0}}$.

У сеґнетоелектричній фазі статичні діелектричні сприйнятливості Rs уздовж осей для механічно затиснутого кристала мають такий вигляд:

$$\chi_{iis}^{\varepsilon}(0) = \lim_{E_i\to 0}\left(\frac{\partial P_i}{\partial E_i}\right)_{\varepsilon_j} = \chi_{ii}^{\varepsilon 0} + \frac{\mu_i^2}{v}\beta F_{1is}(0). \tag{3.5}$$

Тут використано 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

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

У параелектричних фазах

$$\chi_{iip}^{\varepsilon}(0) = \chi_{ii}^{\varepsilon 0} + \frac{\mu_i^2}{v}\beta F_{1ip}(0), \quad (i = 1,2,3), \tag{3.6}$$

де

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

На основі співвідношень (2.4) і (3.3) отримуємо вирази для коефіцієнтів п’єзоелектричної напруги e_{ij} Rs:

$$e_{ijs} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial \varepsilon_j}\right)_{E_i} = e_{ij}^0 - \frac{\mu_i}{v}2\beta\psi_j F_{1is}(0) \ (i = 1,2,3),$$

$$e_{ijp} = e_{ij}^0 - \frac{\mu_i}{v}2\beta\psi_j F_{1ip}(0,\zeta_p) \ (i = 1,2,3). \tag{3.7}$$

Диференціюючи вирази (3.4) з деформації при сталій поляризації, одержуємо співвідношення для сталих п’єзоелектричної напруги

$$h_{ij} = -\left(\frac{\partial E_i}{\partial \varepsilon_j}\right)_{P_i} = \frac{e_{ij}}{\chi_{ii}^{\varepsilon}}. \tag{3.8}$$

Розрахуймо тепер внески у пружні сталі Rs, зумовлені псевдоспіновою системою. Із (2.4) і (3.2) отримуємо вирази для пружних сталих при сталому полю:

$$c_{jjs}^{E} = \left(\frac{\partial \sigma_j}{\partial \varepsilon_j}\right)_{E_i} = c_{jj}^{E0} - \frac{4\psi_j^2}{v}\beta F_{1is}(0) \quad (i = 1,2,3)$$

$$c_{jjp}^{E} = c_{jj}^{E0} - \frac{4\psi_j^2}{v}\beta F_{1ip}(0) \ (i = 1,2,3), \tag{3.9}$$

і при сталій поляризації

$$c_{jj}^{P} = c_{jj}^{E} + e_{ij}h_{ij} \quad (i = 1,2,3). \tag{3.10}$$

Знайдемо зі співвідношень (3.2) деформації ε_j:

$$\varepsilon_j = s_{jj}^{E0}\sigma_j + d_{ij}^0 E_i - 4\frac{\psi_j}{v}s_{jj}^{E0}\xi_i, \tag{3.11}$$

де $s_{jj}^{E0} = (c_{jj}^{E0})^{-1}$, $d_{ij}^0 = e_{ij}^0 s_{jj}^{E0}$. Підставляючи вирази (3.11) у (3.1), одержуємо функцію Гіббса:

$$\begin{aligned} g_{1E} = & -\frac{v}{2}s_{44}^{E0}\sigma_4^2 - \frac{v}{2}s_{55}^{E0}\sigma_5^2 - \frac{v}{2}s_{66}^{E0}\sigma_6^2 \\ & - vd_{14}^0\sigma_4E_1 - vd_{25}^0\sigma_5E_2 - vd_{36}^0\sigma_6E_3 \\ & - \frac{v}{2}\chi_{11}^{\sigma 0}E_1^2 - \frac{v}{2}\chi_{22}^{\sigma 0}E_2^2 - \frac{v}{2}\chi_{33}^{\sigma 0}E_3^2 - \frac{4}{\beta}\ln 2 \\ & + \tilde{J}_1\bar{\xi}_1^2 + \tilde{J}_2\bar{\xi}_2^2 + \tilde{J}_3\bar{\xi}_3^2 + \tilde{J}_4\bar{\zeta}^2 - \frac{1}{\beta}\sum_{f=1}^{4}\ln\mathrm{ch}\frac{\beta}{2}\bar{\mathcal{H}}_f, \end{aligned} \tag{3.12}$$

де

$$\chi_{ii}^{\sigma 0} = \chi_{ii}^{\varepsilon 0} + e_{ij}^0 d_{ij}^0,$$

$$\mathcal{H}_{\frac{1}{3}} = \frac{1}{\beta}(\bar{\gamma}_1 \pm \bar{\gamma}_2 + \bar{\gamma}_3 \pm \bar{\delta}),$$

$$\mathcal{H}_{\frac{2}{4}} = \frac{1}{\beta}(\bar{\gamma}_1 \mp \bar{\gamma}_2 - \bar{\gamma}_3 \pm \delta),$$

а вирази для $\bar{\gamma}_i$ отримуємо із (2.5) при $J_i = 16\frac{\psi_j^2}{v}s_{jj}^{E0}$ і $\bar{\mu}_i = \mu_i - 2\psi_j d_{ij}^0$.

З умов термодинамічної рівноваги

$$\frac{1}{v}\left(\frac{\partial g_{1E}}{\partial \sigma_j}\right)_{E_i} = -\varepsilon_j, \quad \frac{1}{v}\left(\frac{\partial g_{1E}}{\partial E_j}\right) = -P_i$$

отримуємо вирази (3.11) і

$$P_i = d_{ij}^0\sigma_j + \chi_{ii}^{\sigma 0}E_i + 2\frac{\bar{\mu}}{v}\bar{\xi}_i. \tag{3.13}$$

Звідси

$$E_i = -g_{ij}^0\sigma_j + k_{ii}^{\sigma 0}P_i + \left(4\frac{\psi_j}{v}g_{ij}^0 - 2k_{ii}^{\sigma 0}\frac{\mu_i}{v}\right)\bar{\xi}_i, \tag{3.14}$$

де $k_{ii}^{\sigma 0} = (\chi_{ii}^{\sigma 0})^{-1}$, $g_{ij}^0 = d_{ij}^0 k_{ii}^{\sigma 0}$.

Використовуючи вирази (3.13), можна одержати статичні діелектричні сприйнятливості механічно вільного кристала Rs:

$$\chi_{iis}^{\sigma}(0) = \chi_{ii}^{\sigma 0} + \frac{\bar{\mu}_i^2}{v}\beta F_{2is}(0) \quad (i = 1,2,3),$$

$$\chi_{iip}^{\sigma}(0) = \chi_{ii}^{\sigma 0} + \frac{\bar{\mu}_i^2}{v}\beta F_{2ip}(0) \quad (i = 1,2,3). \tag{3.15}$$

Тут використані такі позначення:

$$F_{21s}(0) = \frac{\bar\rho_{1s} - (\bar\rho_{1s}^2 - \bar\rho_{4s}^2)\frac{\beta J_4}{4}}{1-\bar\rho_{1s}\left(\frac{\beta J_1}{4} + 4\frac{\beta\psi_4^2}{v}s_{44}^{E0} + \frac{\beta J_4}{4}\right) + \left(\bar\rho_{1s}^2 - \bar\rho_{4s}^2\right)\left(\frac{\beta J_1}{4} + 4\frac{\beta\psi_4^2}{v}s_{44}^{E0}\right)\frac{\beta J_4}{4}},$$

$$F_{22s}(0) = \frac{\bar\rho_{1s} - (\bar\rho_{1s}^2 - \bar\rho_{4s}^2)\frac{\beta J_3}{4}}{1-\bar\rho_{1s}\left(\frac{\beta J_2}{4} + 4\frac{\beta\psi_5^2}{v}s_{55}^{E0} + \frac{\beta J_3}{4}\right) + \left(\bar\rho_{1s}^2 - \bar\rho_{4s}^2\right)\left(\frac{\beta J_2}{4} + 4\frac{\beta\psi_5^2}{v}s_{55}^{E0}\right)\frac{\beta J_3}{4}},$$

$$F_{23s}(0) = \frac{\bar\rho_{1s} - (\bar\rho_{1s}^2 - \bar\rho_{4s}^2)\frac{\beta J_2}{4}}{1-\bar\rho_{1s}\left(\frac{\beta J_3}{4} + 4\frac{\beta\psi_6^2}{v}s_{66}^{E0} + \frac{\beta J_2}{4}\right) + \left(\bar\rho_{1s}^2 - \bar\rho_{4s}^2\right)\left(\frac{\beta J_3}{4} + 4\frac{\beta\psi_6^2}{v}s_{66}^{E0}\right)\frac{\beta J_2}{4}},$$

де $\bar\rho_{1s} = 1 - \bar\xi_{1s}^2 - \bar\zeta_s^2$, $\bar\rho_{4s} = 2\bar\xi_{1s}^2\bar\zeta_s$, а вирази для $\bar\xi_{1s}$ і $\bar\zeta_s$ отримуємо із (2.7) при заміні $J_i \to J_i = 16\frac{\psi_j^2}{v}s_{jj}^{E0}$.

Продиференціювавши вирази (3.13) за напругою, отримаємо коефіцієнти п'єзоелектричної деформації Rs:

$$d_{ijs} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial\sigma_j}\right)_{\varepsilon_j} = d_{ij}^0 - \frac{\bar\mu_i}{v}2s_{jj}^{E0}\beta\psi_j F_{2is}(0) \quad (i=1,2,3),$$
$$d_{ijp} = d_{ij}^0 - \frac{\bar\mu_i}{v}2s_{jj}^{E0}\beta\psi_j F_{2ip}(0) \quad (i=1,2,3). \qquad (3.16)$$

На основі (3.14) отримаємо вирази для сталої п'єзоелектричної деформації:

$$g_{ij} = \left(\frac{\partial E_i}{\partial\sigma_j}\right)_{P_i} = \frac{d_{ij}}{\chi_{ii}^\sigma}. \qquad (3.17)$$

Диференціюючи вирази (3.11) за напругами, знаходимо співвідношення для податливостей Rs при сталому полю:

$$s_{jjs}^E = s_{jj}^{E0} + 4\frac{\psi_j^2}{v}(s_{jj}^{E0})^2\beta F_{2is}(0) \quad (i=1,2,3),$$
$$s_{jjp}^E = s_{jj}^{E0} + 4\frac{\psi_j^2}{v}(s_{jj}^{E0})^2\beta F_{2ip}(0) \quad (i=1,2,3). \qquad (3.18)$$

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

Молярна ентропія кристалів сеґнетової солі, що зумовлена псевдоспіновою підсистемою, має такий вигляд:

$$S = -R\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right) = R\big\{4\ln 2 + \sum_{f=1}^{4}\ln\mathrm{ch}\frac{\beta}{2}\mathcal{H}_f - 2\bar\gamma_1\bar\xi_1$$
$$-2\bar\gamma_2\bar\xi_2 - 2\bar\gamma_3\bar\xi_3 - 2\bar\delta\bar\varsigma\big\}, \quad (3.19)$$

де R-універсальна газова стала, а$\bar\gamma_1,\ldots,\bar\varsigma$ отримуємо із (2.4), (2.5) при $E_i = 0, \varepsilon_5 = \varepsilon_6 = 0$.

Молярну теплоємність при сталому тиску обчислюємо, диференціюючи ентропію (3.20):

$$\Delta C^\sigma = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\sigma. \qquad (3.20)$$

Щоб отримати відомі вже результати модифікованої моделі [25], потрібно перейти від чотири- до двопідґраткової моделі ($v = v/2$) і при $E_2 = E_3 = 0$ у всіх фазах $\xi_2(0) = 0$ і $\xi_3(0) = 0$. При цьому $J = J + K_{12}$ і $K = K_{13} + K_{14}$. Слід відзначити, що отримані результати для поздовжніх характеристик запропонованої моделі узагальнюють і обґрунтовують одержані раніше результати роботи [25].

IV. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Запропоновану теорію можна використати для опису фізичних характеристик, властиво, лише дейтерованої сеґнетової солі. Проте, як свідчить релаксаційний характер діелектричної дисперсії в Rs, тунельні ефекти в ній незначні. 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 й деформації.

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

Сталі ґратки сеґнетової солі з підвищенням температури збільшуються практично лінійно [37–39], а значить, і об'єм елементарної комірки є лінійною функцією температури. Коефіцієнт об'ємного розширення, який розрахований за даними праці [37], дорівнює 0.00703 cm^3/K, а за даними [38] і [39] – 0.00014 cm^3/K і 0.00013 cm^3/K відповідно. Використовуючи в наших розрахунках результати праці [39], 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 сеґнетової солі використано ті ж значення v.

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

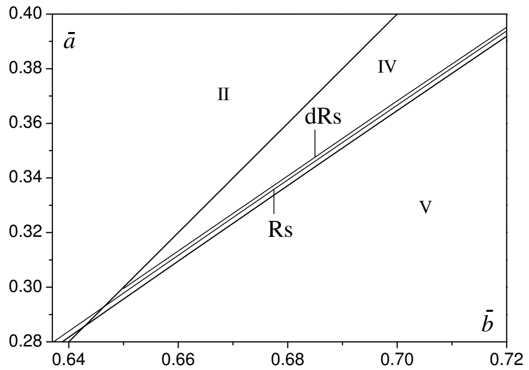


Рис. 2. Частина фазової діаграми моделі Міцуї. Показано лінії, уздовж яких $T_{c1}/T_{c2} \approx 0.86$ (Rs) і $T_{c1}/T_{c2} \approx 0.82$ (dRs).

Зі зменшенням $\bar{a}$ і $\bar{b}$ при русі по цій лінії зростає максимальне значення ξ_1. Ми вибрали крайню точку цієї лінії ($\bar{a}$=0.295, $\bar{b}$=0.648), тобто такі $\bar{a}$ і $\bar{b}$, при яких величина ξ_1 найбільша. Аналогічно для дейтерованої сеґнетової солі вибираємо крайню точку лінії, уздовж 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, Δ, якщо задати ψ_4 і c_{44}^{E0}.

Значення параметрів ψ_4 і c_{44}^{E0} обчислюємо з умови, щоб розрахована пружна стала c_{44}^{E} (2.28) дорівнювала виміряній c_{44}^{E} [40] при T = 305 K. Деформаційні параметри ψ_5 і ψ_6 визначаємо з умови, щоб найоптимальніше описати всі п’єзоелектричні коефіцієнти, які при T = 298 K наведені в праці [41]. Затравочні величини $\chi_{11}^{\varepsilon 0}$ і e_{14}^{0} вибираємо рівними високотемпературним при T>320K експериментальним значенням $\chi_{11}^{\varepsilon 0}$ і e_{14}^{0}.

Величину ефективного дипольного моменту μ_1 можна обчислити, прив’язуючи теоретичне значення спонтанної поляризації при певній температурі до експериментального [42]. Таку процедуру використано в праці [15], де отримано хороший опис спонтанної поляризації на основі теорії, яка не враховувала п’єзоелектричного ефекту, при J/k_{B} = 764.64 K, K/k_{B} = 1599.84 K, Δ/k_{B} = 815.90 K і $\mu_1 = 9.6 \cdot 10^{-18}$ esu. Однак розрахована з таким значенням μ_1 обернена статична діелектрична проникність вільного кристала сеґнетової солі у верхній парафазі (обернена стала Кюрі) значно менша за виміряну експериментально [42]. Аналогічно й у моделі, що враховує п’єзоефект, для запропонованих параметрів при задовільному описі поляризації отримуємо занижене значення оберненої статичної діелектричної сприйнятливості вільного кристала.

	J/k_{B} K	K_{12}/k_{B} K	K_{13}/k_{B} K	K_{14}/k_{B} K	Δ/k_{B} K	ψ_4/k_{B} K	ψ_5/k_{B} K	ψ_6/k_{B} K
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} K	J_2/k_{B} K	J_3/k_{B} K	J_4/k_{B} K
Rs	2266.19	366.19	−971.47	−671.47
dRs	2306.165	346.165	−1012.899	−692.899

	μ_{10} СГСEq·см	μ_{11} СГСEq·см/K	μ_{20} СГСEq·см	μ_{21} СГСEq·см/K	μ_{30} СГСEq·см	μ_{31} СГСEq·см/K
Rs	2.52	0.0066	6.5	0.0065	8.67	0.0115
dRs	2.1	0.0040				

	$\chi_{11}^{\varepsilon 0}$	$\chi_{22}^{\varepsilon 0}$	$\chi_{33}^{\varepsilon 0}$
Rs	0.363	0.05	0.05
dRs	0.363		

	$e_{14}^0, 10^4$ СГСEq/см^2	$e_{25}^0, 10^4$ СГСEq/см^2	$e_{36}^0, 10^4$ СГСEq/см^2	$c_{44}^0, 10^{10}$ дин/см^2	$c_{55}^0, 10^{10}$ дин/см^2	$c_{66}^0, 10^{10}$ дин/см^2
Rs	0.24	−0.2	0.2	12.8	3.6	10
dRs	0.15			10.5		

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

Маючи на меті описати п'єзоелектричні, пружні й релаксаційні властивості сеґнетової солі, визначимо μ_1, використовуючи значення статичної діелектричної проникності затиснутого кристала в точках переходу $\varepsilon_{11}^{\varepsilon}(T_{C1})$ і $\varepsilon_{11}^{\varepsilon}(T_{C2})$, які отримані в працях [3,43]. У межах цієї моделі значення $\mu_1(T_{C1})$ і $\mu_1(T_{C2})$ одержані близькими за величиною і рівними $\mu_1(T_{C1}) = 2.71 \cdot 10^{-18}$ СГСEq · см і $\mu_1(T_{C2}) = 2.46 \cdot 10^{-18}$ СГСEq · см. Тому в подальших розрахунках будемо вважати, що ефективний дипольний момент μ_1 з підвищенням температури незначно зменшується за законом $\mu_1 = [\mu_{10}+\mu_{11}(T_{c1}-T)]\cdot 10^{-18}$ СГСEq · см. Значення параметрів J, K_{12}, K_{13}, K_{14}, μ_2 і μ_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 у праці [44]. Ефективні дипольні моменти $\mu_2 = [\mu_{20} + \mu_{21}(T - 298)] \cdot 10^{-18}$ СГСEq · см, $\mu_3 = [\mu_{30} + \mu_{31}(T - 298)] \cdot 10^{-18}$ СГСEq · см. Аналогічно одержано параметри і для dRs. У табл. 1 наведені значення параметрів теорії, на основі яких розраховують фізичні характеристики Rs і dRs.

Перейдімо тепер до опису експериментальних даних на основі отриманих теоретичних результатів. Залежність спонтанної поляризації P_1 кристалів сеґнетової солі разом з експериментальними даними [42,45] для Rs і [42] для dRs, показано на рис. 3. 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 уже відзначалося, неможливо домогтися належного опису експериментальних даних для спонтанної поляризації(розраховане максимальне значення P_1 менше від експериментального на ~ 10 % для Rs і на ~ 30 % [42] для dRs).

Ліпшого узгодження результатів розрахунку поляризації й експериментальних даних можна досягти, напевно, враховуючи ефекти теплового розширення кристала та тунелювання [31].

На рис. 4 наведено розраховані температурні залежності спонтанної деформації ε_4 кристалів Rs і dRs. "Експериментальні" точки для ε_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 наявні при $\sigma_4 = 0$.

На рис. 5 показано 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 сеґнетової солі, а також значення $k_{11}^{\sigma}(T)$ і $k_{11}^{\varepsilon}(T)$, які перераховані з експериментальних даних для статичних [42,45,48–52] і динамічних $\varepsilon_{11}^{*}(\nu, T)$ [3,53] діелектричних проникностей.

Як видно з цього рисунка, експериментальні дані для k_{11}^{σ} і k_{11}^{ε}, які отримані в різних працях, добре узгоджуються між собою в низько- і високотемпературній параелектричних фазах. У сеґнетоелектричній області, натомість, є помітний розкид експериментальних точок: максимальні значення k_{11}^{σ} одержані в межах від 0.059 [49] до 0.082 [42] (відповідно, мінімальні значення проникності $\varepsilon_{11}^{\sigma}$ — в межах від 153 [42] до 213 [49]). Дещо більший розкид спостерігаємо для максимальної величини оберненої проникності затиснутого кристала k_{11}^{ε} — від 0.102 [53] до 0.159 [3] (відповідно, найменше значення $\varepsilon_{11}^{\varepsilon}$ — від 80 [3] до 123 [53]). У точках фазового переходу діелектрична проникність вільного кристала $\varepsilon_{11}^{\sigma}$ повинна розбігатися. На експерименті спостерігаємо лише дуже гострі й високі піки: ~ 4000 [42] і ~ 1500 [51], причому $\varepsilon_{11}^{\sigma}(T_{C1}) > \varepsilon_{11}^{\sigma}(T_{C2})$. Обернена діелектрична сприйнятливість затиснутого кристала k_{11}^{ε} при $T = T_{Cf}$ має скінченні значення, причому при $T = T_{C1}$ $k_{11}^{\varepsilon} = 0.042$ [3,51], а при $T = T_{C2}$ $k_{11}^{\varepsilon} \approx 0.051$ [3,51], а в [53] $k_{11}^{\varepsilon} = 0.042$.

Максимальне значення розрахованої оберненої діелектричної сприйнятливості вільного кристала в сеґнетоелектричній фазі дорівнює $k_{11}^{\sigma} = 0.084$, а затиснутого – $k_{11}^{\varepsilon} = 0.130$, що лежить між даними праць [42] і [49]. У точках фазового переходу величина $k_{11}^{\varepsilon}(T_{Cf})$ дорівнює значенням k_{11}^{ε}, наведеним у роботі [3], а величина $k_{11}^{\sigma}(T_{Cf}) = 0$.

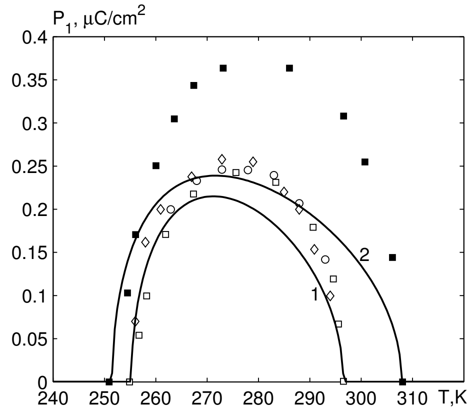


Рис. 3. Температурна залежність спонтанної поляризації Rs (1), □ [42], ◇ [45], ○ [46], і dRs (2), ■ [42].

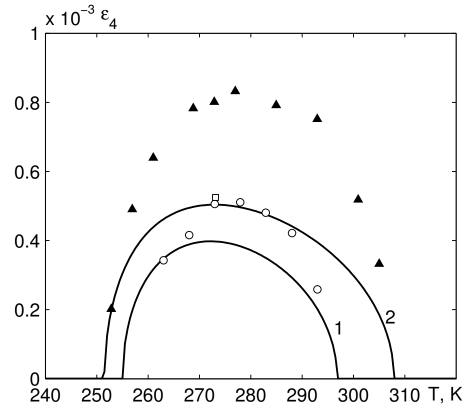


Рис. 4. Температурна залежність спонтанної деформації ε_4 при $\sigma_4 = 0$ Rs (1), □ — [37], ○— $P_1 d_{14}/\chi_{11}^{\sigma}$ [46], і dRs (2), ▲– $\varepsilon_4 = P_1(\chi_{11}^{\sigma} - \chi_{11}^{\varepsilon})/(\chi_{11}^{\sigma}\chi_{11}^{\varepsilon}h_{14})$, де дані для P_1 узято з [42], для χ_{11}^{σ} — із [42], χ_{11}^{ε} — із [43], h_{14} — із [47].

Отже, на основі розвиненої теорії отримано задовільний кількісний опис експериментальних даних для k_{11}^{σ} роботи [3], особливо в сеґнетоелектричній і високотемпературній параелектричній фазах, а також даних праці [50]. При цьому слід особливо відзначити узгодження з цими даними в низькотемпературній параелектричній фазі. Задовільно описуються теорією й дані праць [3, 51, 53] для оберненої сприйнятливості затиснутого кристала. Різниця між розрахованими значеннями обернених статичних сприйнятливостей затиснутого й вільного кристалів сеґнетової солі практично не залежить від температури й дорівнює $k_{11}^{\varepsilon} - k_{11}^{\sigma} \approx 0.05$. Однак для експериментальних значень у низькотемпературній фазі ця закономірність наявна лише в роботі [50].

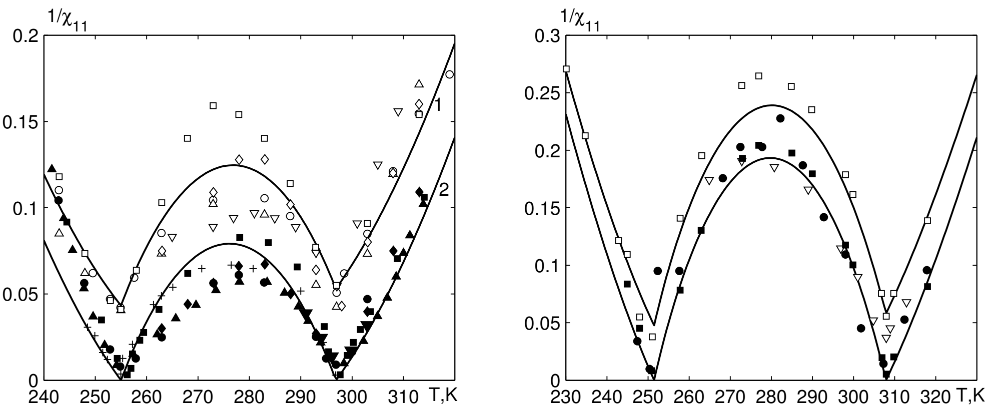


Рис. 5. Температурна залежність оберненої статичної діелектричної проникності вільного (2), ■ — [42], ▲ — [49], ◇ — [45], ● — [54], ▼ – [48], + — [50] і затиснутого (1), □ — [3], ○— [51], ◇ — [45], △ — [53], ▽ — [52] кристалів Rs (а). Температурна залежність оберненої статичної діелектричної проникності вільного (2), ■ — [42](900Hz), ● — [55] і затиснутого (1), □ — [43], ▽ — [47] кристалів dRs (б).

На рис. 5,б 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. Як видно, експериментальні дані для $k_{11}^{\sigma}(T)$ праць [47] і [43] не узгоджуються. Експериментальні дані для діелектричної проникності в нижній параелектричній фазі слід також перевірити, нижче 240K значення $\varepsilon_{11}^{\sigma}(T)$ [42] стає меншим, ніж $\varepsilon_{11}^{\varepsilon}(T)$, отримане з даних [43]. Маємо задовільний кількісний опис експериментальних даних для k_{11}^{σ} праці [42] і для k_{11}^{ε} роботи [43] в параелектричних фазах та в сеґнетоелектричній фазі, за винятком її середньої частини, де розраховані обернені сприйнятливості менші, ніж експериментальні значення.

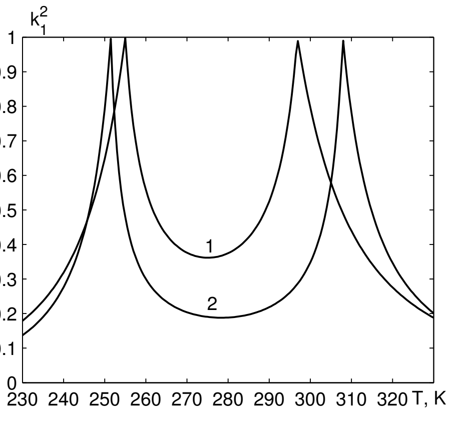


Рис. 6. Температурна залежність коефіцієнта електромеханічного зв'язку $k_1^2 = (\varepsilon_{11}^{\sigma} - \varepsilon_{11}^{\varepsilon})/\varepsilon_{11}^{\sigma}$ кристала Rs.

На рис. 6 наведено температурну залежність коефіцієнта електромеханічного зв'язку k_1^2 .

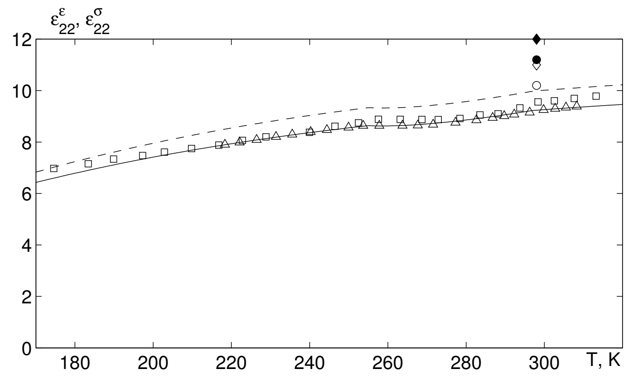


Рис. 7. Залежність від температури статичних діелектричних проникностей механічно затиснутого і вільного кристалів Rs: суцільна лінія — $\varepsilon_{22}^{\varepsilon}$; △ — [44], □ — [42], ○ — [41], ◇ — [56]; штрихова — $\varepsilon_{22}^{\sigma}$; ● — [41]; ◆ — [56].

На рис. 7 в широкому температурному діапазоні показано розраховані теоретично температурні залежності статичних діелектричних проникностей $\varepsilon_{22}^{\varepsilon}$ механічно затиснутого і $\varepsilon_{22}^{\sigma}$ вільного кристала Rs, а на рис. 8 — температурний хід проникностей $\varepsilon_{33}^{\varepsilon}$ і $\varepsilon_{33}^{\sigma}$. На цих рисунках зображені й експериментальні результати праць [41, 42, 44] та наведені в роботі [56] при $T = 298$ K значення $\varepsilon_{22}^{\varepsilon}$, $\varepsilon_{22}^{\sigma}$, $\varepsilon_{33}^{\varepsilon}$ і $\varepsilon_{33}^{\sigma}$. Видно, що значення проникностей ε_{22} і ε_{33} дещо відрізняються від даних праць [42, 44]. Відзначимо, що як показують результати роботи [44], у сеґнетоелектричній фазі спостерігаємо вгнутість у температурній залежності $\varepsilon_{22}^{\varepsilon}$, а в температурному ході $\varepsilon_{33}^{\varepsilon}$ — опуклість, які й відтворюють криві теоретичного розрахунку.

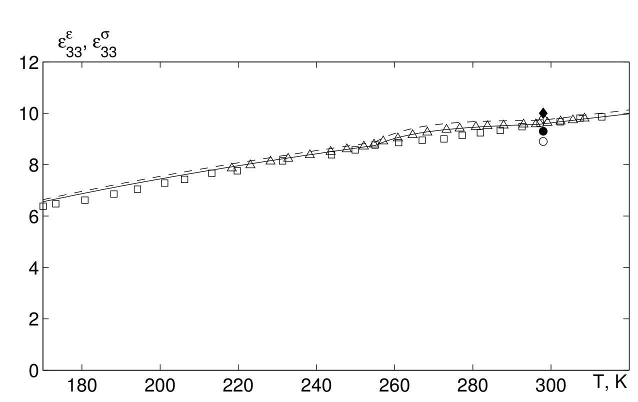


Рис. 8. Залежність від температури статичних діелектричних проникностей механічно затиснутого і вільного кристалів Rs: суцільна лінія — $\varepsilon_{33}^{\varepsilon}$; △ — [44], □ — [42], ○ — [41], ◇ — [56]; штрихова — $\varepsilon_{33}^{\sigma}$; ● — [41]; ♦ — [56].

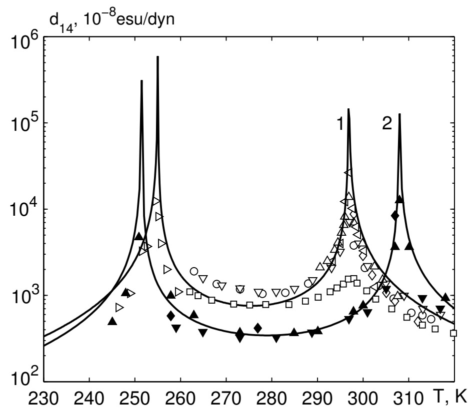


Рис. 9. Температурна залежність коефіцієнта п'єзоелектричної деформації d_{14} кристалів Rs (1), ◁ — [57], △ — [58], ▷ – [59], □ — [54], ○— [45], ▽ — [52], △ — [41], ◇ — $d_{14} = B/T - T_{C2}$ і кристалів dRs (2), ▼ — [47], ♦ — [46], ▲ — $d_{14} = (\chi_{11}^{\sigma} - \chi_{11}^{\varepsilon})/(\chi_{11}^{\varepsilon} h_{14})$, де дані для χ_{11}^{σ} узято з [42], χ_{11}^{ε} — із [43], h_{14} — із [47].

Температурна залежність коефіцієнта п'єзоелектричної деформації d_{14} сеґнетової солі наведена на рис. 9, а коефіцієнта п'єзоелектричної напруги e_{14} – на рис. 10.

Тут показані також значення d_{14}, отримані в працях [41, 45, 52, 54, 57–59] для Rs і розраховані на основі закону Кюрі–Вейсса $d_{14} = B/T - T_{C2}$, де $B = 8.67 \cdot 10^{-5}$ од. СГСЕq при $T < 307$ K і $B = 5.17 \cdot 10^{-5}$ од. СГСЕq при $T > 307$ K [46]. 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 [41, 57–59] і описувалась би законом Кюрі–Вейсса при сталих B дещо більших, ніж наведені в [46], а для dRs, якщо d_{14} розраховано на даних робіт [42, 43, 47].

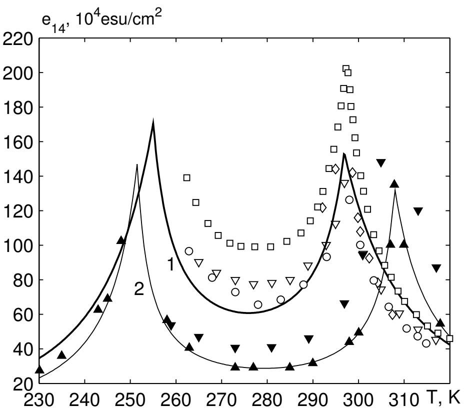


Рис. 10. Залежність від температури коефіцієнта п'єзоелектричної напруги e_{14} кристалів Rs (1), □ — [54], △ — [41], ▽ — [52], ○ — [45], ◇ — d_{14} [58] $\cdot c_{44}^{E}$ [40] і кристалів dRs (2), ▼ — [47], ♦ — [46], ▲ — $e_{14} = \chi_{11}^{\varepsilon} h_{14}$, де дані для χ_{11}^{ε} узято із [43], h_{14} — із [47].

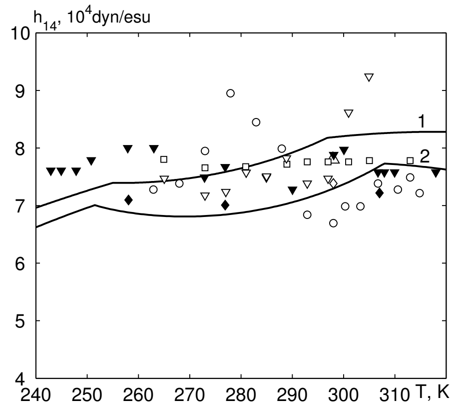


Рис. 11. Температурна залежність сталої п'єзоелектричної напруги h_{14} кристалів Rs (1), □ — [54], △ — [41], ○— [45], ▽ — $e_{14}/\chi_{11}^{\varepsilon}$ [52], ◇ — [46] і кристалів dRs (2), ▼ — [47], ♦ — [46].

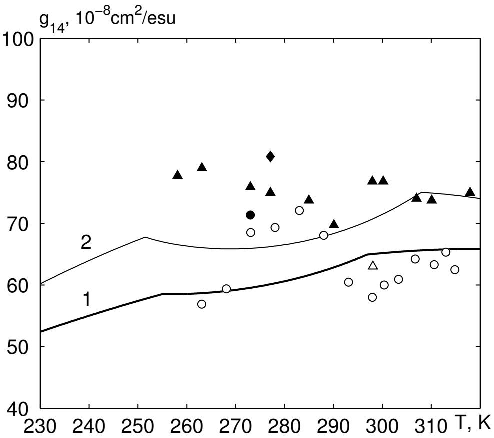


Рис. 12. Залежність від температури сталої п'єзоелектричної деформації g_{14} кристалів Rs (1), △ — [41], ◇ — [46], ○— [45], ▽ — $d_{14}/\chi_{11}^{\varepsilon} + e_{14} d_{14}$ [52], — $\frac{\varepsilon_4}{P_1}$ [37,42] і кристалів dRs (2), ♦ — [46], ▲ — $g_{14} = (\chi_{11}^{\sigma} - \chi_{11}^{\varepsilon})/(\chi_{11}^{\sigma} \chi_{11}^{\varepsilon} h_{14})$, де дані для χ_{11}^{σ} узято із [42], χ_{11}^{ε} — із [43], h_{14} — із [47].

Значення e_{14}, як правило, можна розрахувати на основі експериментальних даних для d_{14}, s_{44}^E або χ_{11}^{ε} і h_{14}. На рисунку показано також результати таких розрахунків на основі даних робіт [41, 45, 52, 54] і отримані значення $e_{14} = d_{14}$ [58] $\cdot c_{44}^E$ [40] для Rs і на основі даних праць [43, 47] — для dRs. Відзначимо, що e_{14} залежить від температури слабше ніж d_{14}. В точках фазового переходу e_{14} набуває скінченного максимального значення.

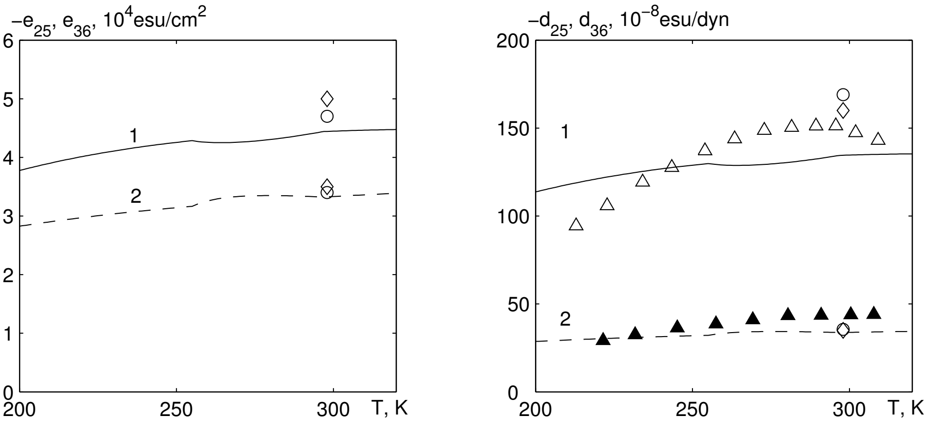


Рис. 13. Температурна залежність для Rs коефіцієнта п'єзоелектричної напруги (зліва): 1 — e_{25}; 2 — e_{36}; ○ — [41]; ◊ — [56] і п'єзоелектричної деформації (справа): 1 — d_{25}; 2 — d_{36}; ○ — [41]; ◊ — [56]; △, ▲ — [60].

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 працях [41,45,46,52,54], а також $h_{14} = e_{14}/\chi_{11}^{\varepsilon}$ [52], $g_{14} = d_{14}/\chi_{11}^{\varepsilon} + e_{14}g_{14}$ [52] і $g_{14} = \varepsilon_4/P_1$ [37,42] при $T = 273$ K.

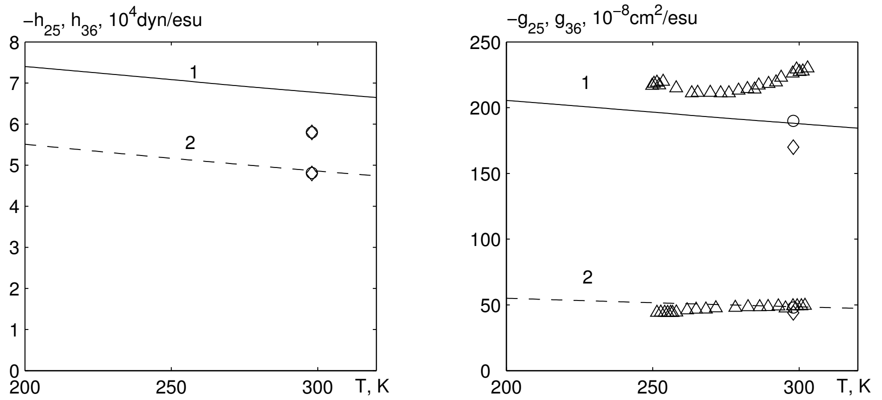


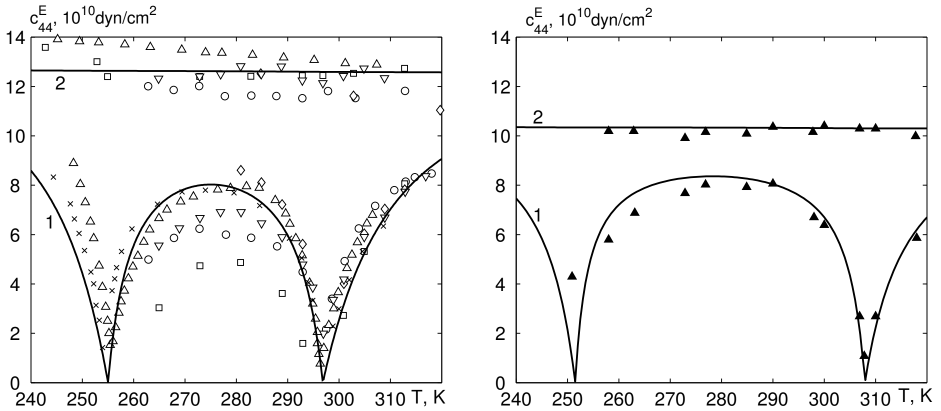
Рис. 14. Температурна залежність для Rs сталих п'єзоелектричної напруги (зліва): 1 — h_{25}; 2 — h_{36}; ○ — [41]; ◊ — [56] і п'єзоелектричної деформації (справа): 1 — g_{25}; 2 — g_{36}; ○ — [41]; ◊ — [56]; △ — [61].

Мезон [54], вимірюючи електричну напругу в розімкнутому полі для пластинки 45°X-зрізу при заданій деформації ε_2', отримав $h_{14} = 7.58 \cdot 10^4$ дн/СГСЕq, а, використовуючи результати вимірювань резонансної й антирезонансної частот, результати вимірювань пружної сталої c_{44}^P і діелектричної проникності вільного кристала, одержав значення, що дорівнює приблизно 7.8 $\cdot 10^4$ дин/СГСЕq. На основі $g_{14} = h_{14}/c_{44}^P$ він отримав, що $g_{14} = 6.3 \cdot 10^{-7}$ см^2/СГСЕq при $T = 298$ K.

На рис. 13, 14 наведено розраховані на основі запропонованої теорії температурні залежності п'єзоелектричних коефіцієнтів, а також експериментальні дані для d_{25}, d_{36} роботи [60], для g_{25}, g_{36} [61], наведені значення п'єзомодулів праць [41, 56] при T=298K. Як видно з цих рисунків, результати теоретичного розрахунку достатньо добре узгоджуються з даними експериментів.

На рис. 15 для сеґнетової солі разом з експериментальними даними наведені теоретичні результати розрахунку температурної залежності пружної сталої при сталому полі c_{44}^E (суцільна лінія) і пружної сталої при сталій поляризації c_{44}^P (пунктирна лінія).

Пружна стала c_{44}^E значно змінюється з температурою, прямуючи до нуля при наближенні до точок Кюрі з боку пара- і сеґнетоелектричної фаз. Відзначимо, що розраховані нами значення c_{44}^E зменшуються з однаковою швидкістю при наближенні до точок Кюрі в обох параелектричних фазах. Водночас експериментальні дані свідчать про те, що швидкість зменшення c_{44}^E при $T \to T_{\mathrm{C}f}$ в низькотемпературній парафазі дещо більша, ніж у високотемпературній. Обчислена пружна стала при сталій поляризації c_{44}^P майже не залежить від температури в усіх фазах.



a b

Рис. 15. Температурна залежність пружних сталих Rs (a) при сталому полі c_{44}^E: × — [40], △ — [62], ◇ — [63], ○— $1/s_{44}^E$ [45], ▽ — $1/s_{44}^E$ [52], □ — $c_{44}^P - e_{14}h_{14}$ [41, 54] і при постійній поляризації c_{44}^P: △ — [62], □ — [54], ◇ – [46], ∘ — $1/s_{44}^E + e_{14}h_{14}$ [45], ▽ — $1/s_{44}^E + e_{14}^2 k_{11}^\varepsilon$ [52]; Температурна залежність пружних сталих dRs (b) при сталому полі c_{44}^E (1), ▲– $c_{44}^E = ((\chi_{11}^\varepsilon h_{14})^2)/(\chi_{11}^\sigma - \chi_{11}^\varepsilon)$ і при сталій поляризації c_{44}^P (2), ▲ — $c_{44}^E = (\chi_{11}^\sigma \chi_{11}^\varepsilon h_{14}^2)/(\chi_{11}^\sigma - \chi_{11}^\varepsilon)$ кристала дейтерованої сеґнетової солі. Точки для χ_{11}^σ узято з [42], χ_{11}^ε — із [43], h_{14} — із [47].

Розрахована температурна залежність $(s_{44}^E - s_{44}^P)^{-1}$ і відповідні експериментальні дані наведені на рис. 16.

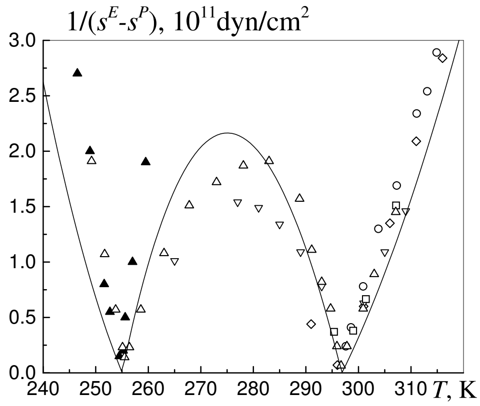


Рис. 16. Температурна залежність $(s_{44}^E - s_{44}^P)^{-1}$ Rs: ▲ — [59], △ — [59], ○— [40], ▽ — [52], □ — [41], ◇ – $(D/(T_c - T))^{-1}$.

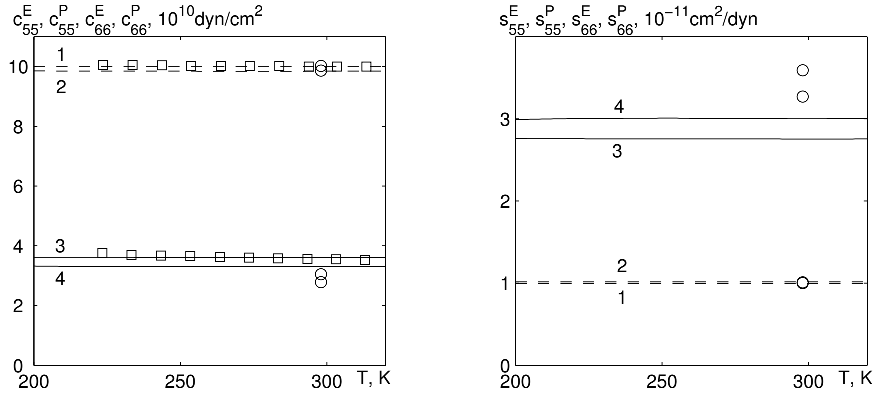


Рис. 17. Температурна залежність пружних сталих Rs (зліва): 1 — c_{66}^P; 2 — c_{66}^E; 3 — c_{55}^P; 4 – c_{55}^E; ∘ — [41], □ — [64] і податливостей (справа): 1 — s_{66}^P; 2 — s_{66}^E; 3 — s_{55}^P; 4 — s_{55}^E.

На рис. 17 зображені температурні залежності визначених теоретично пружних сталих c_{55}^E, c_{66}^E, c_{55}^P, c_{66}^P і податливостей s_{55}^E, s_{66}^E, s_{55}^P, s_{66}^P при сталому полі і сталій поляризації й експериментальні точки, які наведені в роботах [41, 56, 64]. Значення пружної сталої c_{55}^E, отриманої в роботах [41,56], при $T = 298$ K менші від експериментальних даних [64], наведених у широкому температурному діапазоні. Відзначимо, що основний внесок у пружні сталі зумовлений ґратковим складником.

На рис. 18 наведена залежність від температури внеску в теплоємність ΔC^σ, який зв'язаний з упорядкуванням псевдоспінів. Як видно з цього рисунка, в області обох точок Кюрі ΔC^σ, отримане на основі теоретичного розрахунку, має додатне значення. Цей результат також узгоджується і з результатами розрахунку роботи [65], де отримано аналогічний температурний хід ΔC^σ.

Моделюючи (ґраткову) реґулярну частину теплоємності як $C^\sigma = (1.290 + 0.0031T)\ \frac{\text{Дж}}{\text{г}\cdot\text{град}}$, яка знайдена в праці [66], і додаючи внесок ΔC^σ, отримуємо молярну теплоємність Rs, температурну залежність якої показано на рис. 19 разом із результатами праці [67].

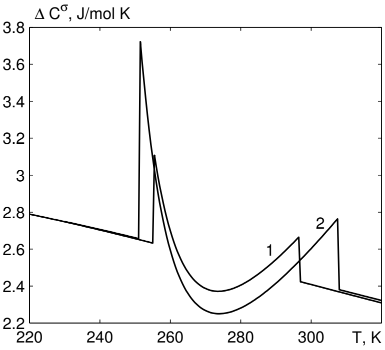


Рис. 18. Температурна залежність ΔC^σ.

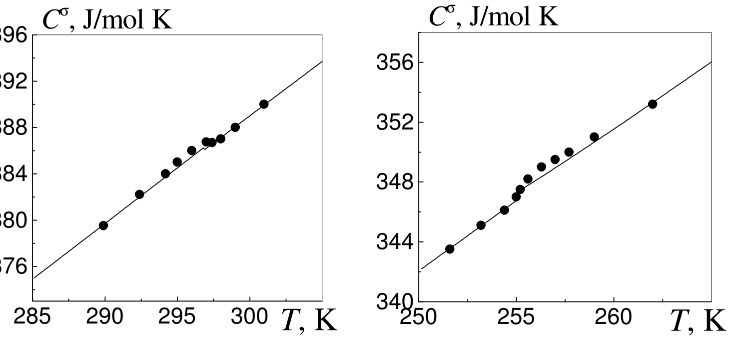


Рис. 19. Температурна залежність теплоємності Rs при сталій напрузі біля точки фазового переходу T_{C1} (зліва) і T_{C2} (справа), • — [67].

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

V. ЗАКЛЮЧНІ ЗАУВАЖЕННЯ

У цій статті в межах запропонованої модифікованої чотирипідґрадкової псевдоспінової моделі з урахуванням п'єзоелектричного зв'язку зі зсувними деформаціями ε_4, ε_5, ε_6 в наближенні молекулярного поля розраховано спонтанну поляризаацію, теплоємність, компоненти тензора статичної діелектричної проникності механічно затиснутого і механічнно вільного кристалів, їхні п'єзоелектричні характеристики та пружні сталі. Відзначимо, що отримані результати для поздовжніх характеристик запропонованої моделі узагальнюють й обґрунтовують одержані раніше результати для модифікованої звичайної моделі Міцуї [25]. Запропонована модель при належному виборі параметрів теорії дала змогу одержати задовільний кількісний опис наявних експериментальних даних. Відзначимо, що на відміну від поздовжніх характеристик, величини поперечних характеристик кристалів Rs і dRs суттєво менші і практично не змінюються в області фазових переходів.

[1] C. A. Beevers, P. W. Hughes, Proc. Roy. Soc. **177**, 251 (1941).
[2] B. C. Frazer, M. McKeown, R. Pepinsky, Phys. Rev. **94**, 1435 (1954).
[3] F. Sandy, R. V. Jones, Phys. Rev. **168**, 481 (1968).
[4] S. Kamba, G. Schaack, J. Petzelt, Phys. Rev. B **51**, 14998 (1995).
[5] А. А. Волков, Г. В. Козлов, Е. Б. Крюкова, Я. Петцелт, Журн. эксп. теор. физ. **90**, 192 (1986).
[6] Y. Shiozaki, K. Shimizu, E. Suzuki, R. Nozaki, J. Korean

Phys. Soc. **32**, S192 (1998).
[7] J. Hlinka, J. Kulda, S. Kamba, J. Petzelt, Phys. Rev. B **63**, 052102 (2001).
[8] Y. Shiozaki, K. Shimizu, R. Nozaki, Ferroelectrics **261**, 239 (2001).
[9] N. Noda, R. Nozaki, Y. Shiozaki, Phys. Rev. B **62**, 12040 (2000).
[10] E. Suzuki, A. Amano, R. Nozaki, Y. Shiozaki, Ferroelectrics **152**, 385 (1994).
[11] Y. Iwata, N. Koyano, I. Shibuya, Annu. Repts. Res. React. Inst. Kyoto Univ. **22**, 87 (1989).
[12] T. Mitsui, Phys. Rev. **111**, 1259 (1958).
[13] B. Zeks, G. G. Shukla, R. Blinc, Phys. Rev. B **3**, 2305 (1971).
[14] В. Г. Вакс, *Введение в микроскопическую теорию сеґнетоэлектриков* (Наука, Москва, 1973).
[15] J. Kalenik, Acta Phys. Pol. A **48**, 387 (1975).
[16] B. Zeks, G.G. Shukla, R. Blinc, J. Phys. C **33**, 67 (1972).
[17] J. Glauber, J. Math. Phys. **4**, 294 (1963).
[18] Р. Блинц, Б. Жекш, *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Динамика решетки* (Мир, Москва, 1975).
[19] Р. Р. Левицький, Т. М. Верхоляк, І. В. Кутний, І. Г. Гіль, препринт/ICMP-01-11U (Львів, 2001).
[20] R. R. Levitskii, T. M. Verkholyak, I. V. Kutny, I. G. Hil. preprint arXiv:cond-mat/0106351 (2001).
[21] Yu. I. Dublenych, Condens. Matter Phys. **14**, 23603 (2011).
[22] Р. Р. Левицкий, И. Р. Зачек, В. И. Вараницкий, Укр. физ. журн. **25**, 1766 (1980).
[23] Р. Р. Левицкий, Ю. Т. Антоняк, И. Р. Зачек, Укр. физ. журн. **26**, 1835 (1981).
[24] Ю. Т. Антоняк, А. А. Волков, И. Р. Зачек, Г. В. Козлов, С. П. Лебедев, Р. Р. Левицкий, препринт физ. ин-та АН СССР им. П. Н. Лебедева (Москва, 1982).
[25] R. R. Levitskii, I. R. Zachek, T. M. Verkholyak, A. P. Moina, Phys. Rev. B **67**, 174112 (2003).
[26] R. R. Levitskii, I. R. Zachek, T. M. Verkholyak, A. P. Moina, Condens. Matter Phys. **6**, 261 (2003).
[27] A. P. Moina, R. R. Levitskii, I. R. Zachek, Phys. Rev. B **71**, 134108 (2005).
[28] R. R. Levitskii, I. R. Zachek, A. P. Moina, Condens. Matter Phys. **8**, 881 (2005).
[29] A. P. Moina, R. R. Levitskii, I. R. Zachek, Condens. Matter Phys. **14**, 43602 (2011).
[30] Р. Р. Левицький, А. Я. Андрусик, І. Р. Зачек, препринт/ICMP-09-01U (Львів, 2007).
[31] R. R. Levitskii, I. R. Zachek, A. Ya. Andrusyk, J. Phys. Stud. **14**, 3701 (2010).
[32] R. R. Levitskii, A. Ya. Andrusyk, I. R. Zachek, Condens. Matter Phys. **13**, 13705 (2010).
[33] A. P. Moina, A. G. Slivka, V. M. Kedyulich, Phys. Status Solidi (b) **244**, 2641 (2007).
[34] I. V. Stasyuk, O. V. Velychko, Ferroelectrics **316**, 51 (2005).
[35] B. Fugiel, Physica B **325**, 256 (2003).
[36] R. R. Levitsky, I. R. Zachek, A. S. Vdovych, I. V. Stasyuk, Condens. Matter Phys. **12**, 295 (2009).
[37] A. R. Ubbelohde, I. Woodward, Proc. Roy. Soc. **185**, 448 (1946).
[38] J. Vigness, Phys. Rev. **48**, 198 (1935).
[39] W. J. Bronowska, J. Appl. Crystallogr. **14**, 203 (1981).
[40] О. Ю. Сердобольская, Sol. Stat. Phys. **38**, 1529 (1996).
[41] И. Мэзон, *Пьезоэлектрические кристаллы и их применение в ультраакустике* (Изд. "ИЛ", Москва, 1952).
[42] J. Hablützel, Helv. Phys. Acta **12**, 489 (1939).
[43] M. Horioka, R. Abe, Jap. J. Appl. Phys. **18**, 2065 (1979).
[44] K. Forsch, H. E. Muser, Z. Naturforsch. **23**, 1231 (1968).
[45] H. Mueller, Phys. Rev. **47**, 175 (1935).
[46] У. Кэди, *Пьезоэлектричество и его практические применения* (Изд. "ИЛ", Москва, 1949).
[47] A. N. Holden, W. P. Mason, Phys. Rev. **57**, 54 (1940).
[48] В. М. Петров, Кристаллография **7**, 403 (1962).
[49] W. Taylor, D. J. Lockwood, H. J. Labbe, J. Phys. C: Solid State Phys. **17**, 3685 (1984).
[50] В. А. Юрин, Изв. АН СССР, сер. физ. **29**, 2001 (1965).
[51] W. P. Mason, Phys. Rev. **72**, 854 (1947).
[52] Л. Гутин, Журн. эксп. теор. физ. **15**, 199 (1945).
[53] H. Akao, T. Sasaki, J. Chem. Phys. **23**, 2210 (1955).
[54] W. P. Mason, Phys. Rev. **55**, 775 (1939).
[55] G. G. Kessenikh, J. Strajblova, L. A. Shuvalov, J. Janta, Czech. J. Phys. B, **23**, 495 (1973).
[56] И. С. Желудев, *Физика кристаллических диэлектриков* (Наука, Москва, 1968), с. 463.
[57] И. М. Сильвестрова, В. А. Юрин, Л. А. Шувалов, А. В. Подлесская, Изв. АН СССР, сер. физ. **29**, 2005 (1965).
[58] H. Beige, A. Kuhnel, Phys. Stat. Sol.(a) **84**, 433 (1984).
[59] R. Lichtenstein, Phys. Rev. **72**, 492 (1947).
[60] J. Valasek, Phys. Rev. **19**, 478 (1922).
[61] H. Schmidt, Ferroelectrics **14**, 575 (1976).
[62] D. Berlincourt, D.R. Currar, H. Jaffe, in *Physical Acoustics. V. 1, Part A*, edited by P. W. Mason (Academic Press, New York, 1964), p. 162.
[63] W. J. Price, Phys. Rev. **75**, 946 (1949).
[64] F. Jona, Helv. Phys. Acta **23**, 795 (1950).
[65] R. Blinc, B. Žekš, Phys. Lett. A **39**, 167 (1972).
[66] A. J. C. Wilson, Phys. Rev. **54**, 1103 (1938).
[67] M. Tatsumi, T. Matsuo, H. Suga, S. Seki, J. Phys. Chem. Solids **39**, 427 (1978).

DIELECTRIC, PIEZOELECTRIC, ELASTIC AND THERMAL PROPERTIES OF ROCHELLE SALT $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$

R. R. Levitsky[1], I. R. Zachek[2], A. S. Vdovych[1]
[1] *Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine*
1 Svientsitskii St., Lviv, UA–79011, Ukraine
[2] *Lviv Polytechnic National University*
12 Bandery St., Lviv, UA–79013, Ukraine

Recently proposed four-sublattice model for Rochelle salt is enhanced by taking into account piezoelectric coupling with shear strains ε_4, ε_5 and ε_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.