

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ КОНДЕНСОВАНИХ СИСТЕМ

На правах рукопису

ЛІСНИЙ Богдан Михайлович

УДК 537.226.4, 538.95-405

**ТЕРМОДИНАМІКА ПРОТОННОЇ МОДЕЛІ КРИСТАЛІВ СІМ'Ї KH_2PO_4
З ТУНЕЛЮВАННЯМ І П'ЄЗОЕЛЕКТРИЧНОЮ ВЗАЄМОДІЄЮ**

01.04.02 — теоретична фізика

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

ЛЬВІВ — 2004

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано в Інституті фізики конденсованих систем Національної академії наук України.

- Науковий керівник — доктор фізико-математичних наук, професор **Левицький Роман Романович**, Інститут фізики конденсованих систем НАН України, провідний науковий співробітник.
- Офіційні опоненти — доктор фізико-математичних наук **Золотарюк Олександр Васильович**, Інститут теоретичної фізики ім. М.М. Боголюбова НАН України, провідний науковий співробітник;
— кандидат фізико-математичних наук **Стеців Роман Ярославович**, Інститут фізики конденсованих систем НАН України, старший науковий співробітник.
- Провідна організація — Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, кафедра теоретичної фізики, Міністерство освіти і науки, м. Чернівці.

Захист відбудеться “ 23 ” _____ лютого _____ 2005 року о “ 15³⁰ ” на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.156.01 при Інституті фізики конденсованих систем Національної академії наук України за адресою: 79011, м. Львів, вул. Свенціцького, 1.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Інституту фізики конденсованих систем НАН України за адресою: 79026 м. Львів, вул. Козельницька, 4.

Автореферат розіслано “ 21 ” _____ січня _____ 2005 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 35.156.01,
кандидат фіз.-мат. наук

Т.Є. Крохмальський

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. На даний час існує декілька конкуруючих моделей фазового переходу в сегнетоактивних кристалах сім'ї KN_2PO_4 (KDP), кожна з яких базується на одних експериментальних фактах і в той же час не може чітко пояснити інші. Але серед існуючих моделей найбільшою кількістю аргументів підтверджується протонна модель, яка передбачає квантовий рух на водневих зв'язках, що, як відомо, є інтенсивним у недейтерованих сегнетоелектриках сім'ї KDP і може бути суттєвим і в недейтерованих антисегнетоелектриках цієї сім'ї. Порівняно з іншими моделями, протонна модель досить добре і різнобічно вивчена, демонструє загалом краще за них кількісне і якісне узгодження з експериментом. Видається перспективним і актуальним як усунути наявні ще деякі прогалини у вивченні протонної моделі, так і займатись її модифікацією для опису ще ширшого кола фізичних явищ в недейтерованих кристалах сім'ї KDP.

На сьогодні не можна знайти такої роботи по дослідженню протонної моделі з короткосяжними і далекосяжною взаємодіями та тунелюванням у рамках наближення чотиричастинкового кластера (НЧК) за короткосяжними і наближення молекулярного поля (НМП) за далекосяжною взаємодіями, в якій було б зроблено обґрунтований висновок про певну граничну межу в реалізації кількісного опису цією теорією відповідних експериментальних результатів для термодинамічних характеристик недейтерованих сегнетоелектриків типу KDP. Для цього, у першу чергу, необхідно здійснювати порівняння з експериментом усіх фізичних характеристик, які можна отримати в рамках моделі. Але в цій теорії через складність відповідних теоретичних розрахунків досі ще не було отримано аналітичних виразів для всіх компонент тензора статичної діелектричної сприйнятливості сегнетоелектрика типу KDP. З іншого боку в рамках протонної моделі з короткосяжними і далекосяжною взаємодіями та тунелюванням при використанні НЧК за короткосяжними і НМП за далекосяжною взаємодіями не було розроблено запропоновану раніше статистичну теорію для опису термодинаміки антисегнетоелектричного фазового переходу в недейтерованому антисегнетоелектрику типу $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP).

Відомо, що сегнетоелектрики і антисегнетоелектрики сім'ї KDP володіють п'єзоелектричними властивостями. Зокрема, парафазний п'єзоэффект, в якому проявляється лише п'єзоелектрична взаємодія, викликає зсувні деформації $u_4 = u_{bc} + u_{cb}$, $u_5 = u_{ac} + u_{ca}$ і $u_6 = u_{ab} + u_{ba}$, де $u_{\alpha\beta}$ — компоненти тензора деформацій в кристалографічній системі координат (a, b, c) цієї тетрагональної фази. Важливість теоретичних досліджень цих фізичних властивостей зумовлена активністю п'єзоелектричної взаємодії при дії на дані кристали зовнішніх електричних полів та механічних напруг певних симетрій. Вони цікаві ще й тому, що при сегнетоелектричному фазовому переході в кристалах сім'ї KDP виникає спонтанна п'єзоелектрична деформація u_6 , яка призводить до зміни їхньої

тетрагональної симетрії. На сьогодні статистична теорія цього кола фізичних явищ в даних кристалах перебуває на стадії розробки адекватного удосконалення протонної моделі. У випадку дейтерованих кристалів досягнуто вже певних результатів. Але ще не проводилось дослідження, в якому для недейтерованих кристалів сім'ї KDP п'єзоелектрична взаємодія розглядається в протонній моделі з короткосяжними і далекосяжною взаємодіями при наявності тунелювання. Тому створення на базі цієї моделі єдиної статистичної теорії для кристалів сім'ї KDP, яка враховує п'єзоелектричну взаємодію, має важливе значення. Передумова для реалізації цього задуму — це структурна ізоморфність у парафазі між сегнетоелектриками і антисегнетоелектриками цієї сім'ї.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами. Дисертаційна робота виконана в Інституті фізики конденсованих систем НАН України згідно з планами робіт за темами: № 0199U000667 “Дослідження впливу зовнішніх полів і безладу на фазовий перехід і фізичні властивості псевдоспінових систем з суттєвими короткосяжними і далекосяжними взаємодіями”, № 0102V000219 “Дослідження регулярних і неупорядкованих сегнетоактивних матеріалів у базисному підході”; а також за часткової підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень: проект № 02.07/00310 “Ефекти, зумовлені зовнішніми полями та безладом, в сегнетоактивних кристалах типу лад-безлад”.

Мета і задачі дослідження. *Об'єкт дослідження* — це сегнетоелектричний і антисегнетоелектричний фазові переходи і п'єзоэффект в недейтерованих кристалах сім'ї KDP. *Предмет дослідження* складають тунелювання і п'єзоелектрична взаємодія в термодинаміці протонної моделі недейтерованих сегнетоелектриків і антисегнетоелектриків сім'ї KDP з короткосяжними і далекосяжною взаємодіями. Мета даної дисертації — це розробка на основі протонної моделі з короткосяжними і далекосяжною взаємодіями та тунелюванням статистичної теорії для опису сегнето- і антисегнетоелектричного фазових переходів і термодинамічних властивостей недейтерованих кристалів сім'ї KDP з врахуванням у ній притаманної даним кристалом п'єзоелектричної взаємодії, аналіз узгодження теорії з експериментом, з'ясування ролі п'єзоелектричної взаємодії. Задачі дослідження в дисертаційній роботі такі:

- розрахунок термодинамічних характеристик протонної моделі з короткосяжними і далекосяжною взаємодіями та тунелюванням для недейтерованих сегнетоелектрика і антисегнетоелектрика сім'ї KDP;
- числовий аналіз результатів цієї теорії та опис нею термодинаміки сегнето- і антисегнетоелектричного фазових переходів у недейтерованих кристалах сім'ї KDP з ґрунтовним порівнянням теорії та експерименту для з'ясування оптимального рівня їх кількісного узгодження;
- удосконалення протонної моделі недейтерованих сегнето- і антисегнетоелектриків сім'ї KDP з короткосяжними і далекосяжною взаємодіями та тунелюванням шляхом врахування притаман-

ної цим кристалам п'єзоелектричної взаємодії та розрахунок відповідних термодинамічних характеристик для цих кристалів;

- дослідження в рамках удосконаленої моделі сегнетоелектричного фазового переходу і термодинамічних характеристик кристалів KDP і ADP, порівняння результатів теорії і експерименту.

Методи дослідження: усі теоретичні розрахунки проводяться в НЧК за короткосяжними і НМП за далекосяжною взаємодіями.

Наукова новизна одержаних результатів. Запропоновано схему для аналітичного розрахунку в НЧК за короткосяжними і НМП за далекосяжною взаємодіями компонент тензора статичної діелектричної сприйнятливості протонної моделі з тунелюванням для недейтерованого кристала сім'ї KDP. У цій теорії для сегнетоелектрика типу KDP вперше одержано аналітичні результати для поперечних компонент цього тензора

Встановлено загальні закономірності у зміні термодинамічних характеристик протонної моделі сегнетоелектрика типу KDP з короткосяжними і далекосяжною взаємодіями та тунелюванням у залежності від значень модельних параметрів і на їх основі запропоновано спосіб для досягнення оптимального кількісного опису цієї теорією відповідних експериментальних термодинамічних характеристик такого сегнетоелектрика.

У згаданих вище наближеннях вперше розраховано термодинамічні характеристики протонної моделі з короткосяжними і далекосяжною взаємодіями та тунелюванням для антисегнетоелектрика типу ADP. Показано, що для кристалів ADP і ADA (хімічна формула $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$) ця теорія добре кількісно описує відповідний експеримент і тунелювання в ній дає суттєвий внесок.

На основі протонної моделі дейтерованого сегнетоелектрика сім'ї KDP з короткосяжними і далекосяжною взаємодіями та п'єзоелектричною взаємодією з деформацією u_6 створено єдину модель недейтерованих сегнето- і антисегнетоелектриків цієї сім'ї, яка враховує перелічені вище взаємодії і тунелювання. У рамках цієї моделі розроблено статистичну теорію теплових, діелектричних, п'єзоелектричних і пружних властивостей сегнетоелектрика типу KDP і, у парафазі, антисегнетоелектрика типу ADP. Показано, що розщеплення спонтанною деформацією u_6 енергії двочастинкових "бічних" конфігурацій дає визначальний внесок у відмінність між поперечними статичними діелектричними сприйнятливостями сегнетоелектрика типу KDP у сегнетофазі. Також показано, що п'єзоелектрична взаємодія значно покращує узгодження даної теорії з експериментом для різниці температур Кюрі й Кюрі-Вейса вільного кристала KDP.

Вперше встановлено, що при порушенні тетрагональної симетрії кристалів сім'ї KDP деформаціями u_4 і u_5 має місце розщеплення енергій "бічних" і три- та одностинкових конфігурацій біля кисневого тетраедра і на цій основі запропоновано єдине для сегнето- і антисегнетоелектриків цієї сім'ї розширення протонної моделі з короткосяжними і далекосяжною взаємодіями та

тунелюванням для врахування п'єзоелектричної взаємодії з цими деформаціями. Розраховано діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики цієї моделі у парафазі та добре відтворено температурний хід відповідних експериментальних результатів для кристалів KDP і ADP.

Практичне значення одержаних результатів. Отримані в дисертації формули для термодинамічних характеристик протонної моделі сегнетоелектрика типу KDP з короткосяжними і далекосяжною взаємодіями та тунелюванням, підхід для обчислення значень параметрів цієї моделі і значення модельних параметрів для кристалів KDP і RDP (хімічна формула RbH_2PO_4) використовувались для уточнення параметрів цієї моделі без тунелювання для дейтерованого сегнетоелектрика DKDP і наближеного опису термодинамічних характеристик частково дейтерованих кристалів $\text{K}(\text{H}_x\text{D}_{1-x})_2\text{PO}_4$ і $\text{Rb}(\text{H}_x\text{D}_{1-x})_2\text{PO}_4$ (Levitskii R.R., Lisnii B.M., Andrusyk A.Ya. // VI Ukrainian-Polish and II East-European Meeting on Ferroelectrics Physics (UPEMFP' 2002): Program and abstract book, Uzhgorod, 2002, p. 92; Levitskii R.R., Andrusyk A.Ya., Lisnii B.M. // Ferroelectrics, 2004, vol. 298, p. 1). Також результати дисертації можуть бути використані для аналогічного дослідження інших дейтерованих і частково дейтерованих кристалів сім'ї KDP.

Обчислені значення параметрів протонної моделі з короткосяжними і далекосяжною взаємодіями та тунелюванням для недейтерованих кристалів сім'ї KDP можуть бути використані для дослідження фазового переходу і термодинамічних характеристик цих кристалів у різних удосконаленнях цієї моделі, що має місце в даній дисертації для кристалів KDP і ADP.

Протонна модель з короткосяжними і далекосяжною взаємодіями, тунелюванням та п'єзоелектричною взаємодією, отримані в її рамках аналітичні результати для термодинамічних характеристик кристалів сім'ї KDP і проведений опис сегнетоелектричного фазового переходу і термодинамічних характеристик кристалів KDP і ADP сприяють розумінню ролі п'єзоелектричної взаємодії в статистичній теорії термодинамічних властивостей кристалів цієї сім'ї. Цю теорію можна використовувати для опису фазового переходу і термодинамічних характеристик інших кристалів сім'ї KDP. Також ця теорія і обчислені значення її параметрів для кристала KDP можуть бути використані для дослідження лінійних впливів постійних електричного поля по c -осі та спряженої з ним зсувної механічної напруги на фазовий перехід і термодинамічні властивості недейтерованих сегнетоелектриків цієї сім'ї.

Особистий внесок здобувача. У рамках протонної моделі з короткосяжними і далекосяжною взаємодіями та тунелюванням здобувач проводив розрахунок компонент тензора статичної діелектричної сприйнятливості сегнетоелектрика типу KDP і антисегнетоелектрика типу ADP, брав безпосередню участь в розрахунку решти термодинамічних характеристик кристалів цих типів. Числовий аналіз результатів цієї теорії для недейтерованих кристалів сім'ї KDP і кількісне узгодження їх з експериментом здобувач проводив при допомозі співавторів публікацій. Ним вста-

новлено загальні закономірності зміни термодинамічних характеристик у залежності від значень модельних параметрів і запропоновано підхід до їх визначення для сегнетоелектрика типу KDP.

Здобувачем узагальнено протонну модель дейтерованого сегнетоелектрика сім'ї KDP з короткосяжними і далекосяжною взаємодіями та п'єзоелектричною взаємодією з деформацією u_6 для створення єдиної моделі недейтерованих сегнето- і антисегнетоелектриків цієї сім'ї з врахуванням перелічених вище взаємодій і тунелювання та у її рамках розроблено статистичну теорію теплових, діелектричних, п'єзоелектричних і пружних властивостей сегнетоелектрика типу KDP і, у парафазі, антисегнетоелектрика типу ADP. Ним запропоновано розширення протонної моделі кристалів сім'ї KDP з короткосяжними і далекосяжною взаємодіями та тунелюванням для врахування п'єзоелектричної взаємодії з деформаціями u_4 і u_5 та розраховано відповідні діелектричні, п'єзоелектричні і пружні характеристики цих кристалів у парафазі. Здобувачем проведено числовий аналіз цих теоретичних результатів і опис відповідних характеристик для кристалів KDP і ADP.

Обговорення отриманих результатів проводилось разом із співавторами публікацій.

Апробація роботи. Результати дисертації були представлені на таких конференціях: Перша Українська школа-семінар з фізики сегнетоелектриків та споріднених матеріалів (Львів, 1999 р.); Передова робоча нарада НАТО з сучасних аспектів сегнетоелектриків і відкрита українсько-французька зустріч з сегнетоелектриків (Київ, 2000 р.); Нарада з сучасних проблем теорії рідин (Львів, 2000 р.); VI українсько-польська і II східно-європейська зустріч з фізики сегнетоелектриків "UREMFP' 2002" (Ужгород-Синяк, 2002 р.). Вони також доповідались і обговорювались на семінарі Інституту фізики конденсованих систем НАН України і на семінарах відділу теорії модельних спінових систем цього інституту.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 6 журнальних статей, 2 препринти та 4 тези конференцій. Перелік публікацій подано в кінці автореферату.

Структура та об'єм дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, п'яти розділів, висновків та списку використаних літературних джерел. Повний обсяг дисертації складає 154 сторінки. Ілюстрації займають 13 сторінок, таблиці — 5 сторінок. Список літературних джерел містить 144 найменувань і займає 14 сторінок.

ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** дано загальну характеристику дисертації. Зокрема, висвітлено актуальність теми дослідження, сформульовано мету роботи, відзначено її наукову новизну.

У **першому розділі** зроблено огляд робіт, присвячених мікроскопічному дослідженню фазового переходу і фізичних, переважно термодинамічних, властивостей сегнетоактивних кристалів сім'ї KDP. Висвітлено важливе значення експериментальних досліджень для розвитку модельних уявлень в теорії цих кристалів. Представлено протонну модель з короткосяжними і далекосяжною взаємодіями та тунелюванням і адекватне цим взаємодіям та структурі кристалів сім'ї KDP наближення для теоретичного розрахунку їх термодинамічних характеристик. Розглянуто успіхи і деякі нерозв'язані задачі в побудові статистичної теорії фазового переходу і термодинамічних властивостей кристалів сім'ї KDP.

Другий розділ називається “Протонна модель з тунелюванням і термодинамічні властивості сегнетоелектриків типу KN_2PO_4 ”. У цьому розділі в НЧК за короткосяжними і НМП за далекосяжною взаємодіями розраховуються термодинамічні характеристики протонної моделі (див. Левицкий Р.Р., Кориневский Н.А., Стасюк И.В. // Укр. физ. журн. - 1974. - Т. 19. - С. 1289; Navlin S. // Ferroelectrics. - 1987. - Vol. 71. - P. 183) сегнетоелектрика типу KDP з короткосяжними і далекосяжною взаємодіями та тунелюванням. Розглядається однорідний сегнетоелектрик, для якого в моделі мають місце такі співвідношення:

$$\langle 2\mathfrak{S}_f^z(\mathbf{n}) \rangle \equiv P, \quad \langle 2\mathfrak{S}_f^x(\mathbf{n}) \rangle \equiv X, \quad f = 1, 2, 3, 4,$$

де $\mathfrak{S}_f^\alpha(\mathbf{n})$ — α -компонента оператора псевдоспіна $\mathfrak{S}_f(\mathbf{n})$, який характеризує стан протона на f -му водневому зв'язку в \mathbf{n} -ій примітивній комірниці (рис. 1): власні значення оператора $\mathfrak{S}_f^z(\mathbf{n}) = \pm \frac{1}{2}$ відповідають двом можливим положенням протона на водневому зв'язку.

Рис. 1. Модельний примітивний базис тетрагональної об'ємноцентрованої ґратки Браве кристалів сім'ї KDP: проекція на площину xu в тетрагональній кристалографічній системі координат. Цифри в кружечках нумерують водневі зв'язки, а необведені цифри нумерують можливі положення протона на водневому зв'язку. Зображена одна з можливих протонних конфігурацій.

Розрахунок вільної енергії зведено до розв'язку системи двох трансцендентних рівнянь для обчислення варіаційних параметрів P і X в сукупності з обчисленням власних значень чотиричастинкового гамільтоніана з сегнето- і парафазної квазидіагональних матриць, або з відповідних їм алгебраїчних рівнянь. Розраховано протонну ентропію, з якої отримано формулу для протонної теплоємності, що містить невідомі похідні від параметрів P і X по температурі. Тому, через зручність, при числовому аналізі протонна теплоємність обчислюється числовим диференціюванням

ентропії по температурі. Також отримано вирази для цих характеристик у парафазі. Записано рівняння для визначення температури Кюрі T_C .

У рамках моделі розглянуто лінійний діелектричний відгук сегнетоелектрика типу KDP на вплив постійного електричного поля. Використовуючи теорію збурень запропоновано схему аналітичного розрахунку компонент тензора статичної діелектричної сприйнятливості цього кристала з рівнянь кластерного самоузгодження. Знайдено вигляд компонент цього тензора у сегнето- і парафазі. З парафазної поздовжньої сприйнятливості отримано рівняння і формулу відповідно для температури Кюрі-Вейса T_0 і константи Кюрі-Вейса.

Встановлено загальні закономірності зміни модельних термодинамічних характеристик у залежності від значень модельних параметрів. На основі цих закономірностей запропоновано підхід до обчислення модельних параметрів сегнетоелектрика типу KDP, в якому розглядається порівняння всіх його модельних термодинамічних характеристик з експериментальними. Цей підхід дозволяє оцінювати точність визначення параметра тунелювання, енергій Слетера-Такагі, параметра далекодії і ефективного дипольного моменту вздовж осі c . У цьому підході можна реалізувати оптимальне кількісне узгодження теорії і експерименту. За допомогою цього підходу визначено модельні параметри для всіх недейтерованих сегнетоелектриків сім'ї KDP і описано їх сегнетоелектричний фазовий перехід і термодинамічні характеристики. При цьому, вказано температурну область застосовності отриманих результатів теорії у зв'язку з їх низькотемпературною нефізичною поведінкою, яка зумовлена особливостями використаного НЧК, що проявляються при низьких температурах. Також обговорюється відмінність запропонованого підходу від способів визначення параметрів цієї теорії іншими дослідниками.

Показано, що на фоні доброго кількісного співпадіння теорії і експерименту для температури Кюрі, спонтанної поляризації $\bar{P} \sim P$, протонної теплоємності та статичних діелектричних проникностей це співпадіння для різниці температур T_C і T_0 потребує певного покращення, але значно меншого ніж це відзначалося іншими дослідниками.

Аналізуються отримані для недейтерованих сегнетоелектриків сім'ї KDP зміни їхніх енергій тунелювання, енергій Слетера-Такагі і константи далекоюсяжної взаємодії внаслідок ізоморфних заміщень важких іонів. Ці зміни зіставляються з наявними результатами структурних досліджень і аналізується якісне узгодження між ними.

Третій розділ називається "Протонна модель з тунелюванням і термодинамічні властивості антисегнетоелектриків типу $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ". У цьому розділі в НЧК за короткоюсяжними і НМП за далекокоюсяжною взаємодіями у рамках протонної моделі з короткоюсяжними і далекокоюсяжною взаємодіями та тунелюванням (Левицкий Р.Р., Кориневский Н.А., Стасюк И.В. // Укр. физ. журн. - 1974. -

Т. 19. - С. 1289) розробляється статистична теорія для опису термодинаміки фазового переходу в антисегнетоелектрику типу ADP.

Розглядається однорідний антисегнетоелектрик, для якого в моделі мають місце співвідношення (Левицкий Р.Р., Кориневский Н.А., Стасюк И.В. // Укр. физ. журн. - 1974. - Т. 19. - С. 1289):

$$-\langle 2\mathcal{E}_1^z(\mathbf{n}) \rangle = \langle 2\mathcal{E}_2^z(\mathbf{n}) \rangle = \langle 2\mathcal{E}_3^z(\mathbf{n}) \rangle = -\langle 2\mathcal{E}_4^z(\mathbf{n}) \rangle \equiv P \exp(i\mathbf{k}_z \mathbf{n}), \quad \langle 2\mathcal{E}_f^x(\mathbf{n}) \rangle \equiv X,$$

де $P = \pm \left| \langle 2\mathcal{E}_f^z(\mathbf{n}) \rangle \right|$, \mathbf{k}_z — вектор Z-точки зони Бріллюена оберненої ґратки, яка відповідає об'ємно-центрованої тетрагональній ґратці.

Розрахунок вільної енергії зведено до розв'язку системи двох трансцедентних рівнянь для обчислення варіаційних параметрів P і X в сукупності з обчисленням власних значень чотиричастинкового гамільтоніана з антисегнето- і парафазної квазідіагональних матриць, або з відповідних їм алгебраїчних рівнянь. Отримано формули для протонних ентропії і теплоємності. Формула для теплоємності містить невідомі похідні від параметрів P і X по температурі, тому вона обчислюється числовим диференціюванням ентропії по температурі. Використовуючи запропоновану у другому розділі схему для аналітичного розрахунку модельного тензора статичної діелектричної сприйнятливості сегнетоелектрика типу KDP розраховано всі компоненти тензора статичної діелектричної сприйнятливості антисегнетоелектрика типу ADP. Для всіх цих характеристик отримано вирази у парафазі. Записано рівняння для визначення температури Кюрі.

Запропонований у другому розділі підхід для визначення параметрів теорії сегнетоелектрика типу KDP модифікується для визначення параметрів теорії антисегнетоелектрика типу ADP. У кристалах ADP і ADA описано фазовий перехід і термодинамічні характеристики. При цьому, для кристала ADA не враховуються експериментальні результати для підґраткової спонтанної поляризації $\bar{P} \sim P$ (спонтанна поляризація підґраток рівна $\pm \bar{P}$) через їх відсутність. Отримано добре узгодження теорії з наявними експериментальними результатами. Для кристала ADA знайдено два набори значень модельних параметрів — з від'ємною і додатньою енергією Слетера, які забезпечують майже однаковий кількісний опис теорією його експериментальних термодинамічних характеристик. Але з висновками експериментального дослідження електронного парамагнітного резонансу узгоджується тільки набір з додатньою енергією Слетера. У проведеному дослідженні отримано суттєві значення для енергії тунелювання в цих кристалах. Оскільки при низьких температурах отримані теоретичні результати мають нефізичну температурну поведінку, то вказано відповідні їм температурні області застосування.

Четвертий розділ називається “Протонна модель з тунелюванням при зсувній деформації u_6 кристалів сім'ї KN_2PO_4 ”. У цьому розділі протонну модель дейтерованого сегнетоелектрика сім'ї KDP з короткосяжними і далекосяжною взаємодіями та п'єзоелектричною взаємодією з де-

формацією u_6 (Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Zachek I.R., Moyna A.P. // Phys. Rev. B. - 2000. - Vol. 62. - P. 6198) узагальнено для створення єдиної моделі недейтерованих сегнето- і антисегнетоелектрика сім'ї KDP з врахуванням перелічених вище взаємодій і тунелювання.

Розглядається кристал, на який діють невеликі постійні електричне поле E_3 і механічна напруга σ_6 . Модельний гамільтоніан складається із “затравочної” і псевдоспінової частин. “Затравочна” частина відповідає ґратці важких іонів і описується макроскопічно. Вона включає пружну, п'єзоелектричну і електричну енергії у змінних E_3 і u_6 . “Затравочна” пружна стала у парафазі взята лінійно спадною з ростом температури. Псевдоспінова частина відповідає протонам і отримується мікроскопічно. У ній враховуються лише лінійні за деформацією u_6 внески. Оскільки згідно симетрії задачі енергія тунелювання є парною функцією від цієї деформації, то вона береться незалежною від неї. Отже, псевдоспінова частина складається із гамільтоніана протонної моделі з тунелюванням та лінійних за деформацією молекулярного поля, яке для примітивного базису має такий вигляд:

$$-\psi_6 u_6 (\mathfrak{F}_1^z(\mathbf{n}) + \mathfrak{F}_2^z(\mathbf{n}) + \mathfrak{F}_3^z(\mathbf{n}) + \mathfrak{F}_4^z(\mathbf{n})),$$

і внеску в короткосяжні взаємодії, який для кисневого тетраедра виглядає так:

$$\begin{aligned} & \delta_{a_6} u_6 \left(-\mathfrak{F}_1^z(\mathbf{n})\mathfrak{F}_2^z(\mathbf{n}) + \mathfrak{F}_2^z(\mathbf{n})\mathfrak{F}_3^z(\mathbf{n}) - \mathfrak{F}_3^z(\mathbf{n})\mathfrak{F}_4^z(\mathbf{n}) + \mathfrak{F}_4^z(\mathbf{n})\mathfrak{F}_1^z(\mathbf{n}) \right) + \\ & + 4\delta_{1s_6} u_6 \left(\mathfrak{F}_1^z(\mathbf{n})\mathfrak{F}_2^z(\mathbf{n})[\mathfrak{F}_3^z(\mathbf{n}) + \mathfrak{F}_4^z(\mathbf{n})] + [\mathfrak{F}_1^z(\mathbf{n}) + \mathfrak{F}_2^z(\mathbf{n})]\mathfrak{F}_3^z(\mathbf{n})\mathfrak{F}_4^z(\mathbf{n}) \right), \end{aligned}$$

де $\psi_6 = \psi_{06} + (2\delta_{16} + \delta_{s_6})/4$, $\delta_{1s_6} = (2\delta_{16} - \delta_{s_6})/4$, в яких ψ_{06} — параметр деформаційного молекулярного поля, що враховано згідно до моделі дейтерованого сегнетоелектрика сім'ї KDP (Stasyuk I.V., et al. // Phys. Rev. B. - 2000. - Vol. 62. - P. 6198), а δ_{a_6} , δ_{s_6} і δ_{16} — параметри розщеплення енергій протонних конфігурацій $s_1s_2s_3s_4$ (s_f — знак власного значення оператора $\mathfrak{F}_f^z(\mathbf{n})$), які реалізуються біля кисневого тетраедра кристала (табл. 1). Справедлива нерівність $\psi_6 \geq |\delta_{1s_6}|$.

У НЧК за короткосяжними і НМП за далекосяжною взаємодіями розраховано електричний термодинамічний потенціал $g_{2E}(T, E_3, u_6, P, X)$, що припадає на примітивний базис однорідного сегнетоелектрика типу KDP. Отримано рівняння для варіаційних параметрів P і X . З рівнянь стану знайдено вирази для ентропії одиниці об'єму S_v і поляризації \bar{P}_3 та рівняння для деформації u_6 . А з них розраховані протонна теплоємність $\Delta C_v^{\sigma E}$ при постійних E_3 і σ_6 , ізотермічна діелектрична сприйнятливості затиснутого кристала χ_{33}^{Tu} , ізотермічний коефіцієнт п'єзоелектричної напруги e_{36}^T та ізотермічна пружна стала при постійному полі c_{66}^{TE} :

$$\Delta C_v^{\sigma E} = T \left(\frac{\partial S_v}{\partial T} \right)_{\sigma_6, E_3}, \quad \chi_{33}^{Tu} = \frac{1}{\varepsilon_0} \left(\frac{\partial \bar{P}_3}{\partial E_3} \right)_{T, u_3}, \quad e_{36}^T = \left(\frac{\partial \bar{P}_3}{\partial u_6} \right)_{T, E_3}, \quad c_{66}^{TE} = \left(\frac{\partial \sigma_6}{\partial u_6} \right)_{T, E_3},$$

де T — абсолютна температура, ε_0 — електрична постійна. Решта ізотермічні діелектричні, п'єзоелектричні і пружні характеристики кристала для цього випадку обчислюються через розраховані характеристики за допомогою загальновідомих термодинамічних формул.

Таблиця 1. Енергії протонних конфігурацій біля кисневого тетраедра в кристалі сім'ї KDP і їх розщеплення деформаціями u_4 , u_5 , u_6 . Коефіцієнти δ_{s6} і δ_{16} та коефіцієнти $\delta_{a4}=\delta_{a5}$ і $\delta_{14}=\delta_{15}$ — додатні. Розщеплення деформацією u_6 енергії $\bar{\varepsilon}_a$ еквівалентне відповідному розщепленню в моделі дейтерованого сегнетоелектрика (Stasyuk I.V., et al. // Phys. Rev. B. - 2000. - Vol. 62. - P. 6198), а розщеплення цієї деформацією енергій $\bar{\varepsilon}_s$ і $\bar{\varepsilon}_1$ відрізняється від нього умовою на коефіцієнти δ_{s6} і δ_{16} .

Протонна конфігурація $s_1 s_2 s_3 s_4$	Енергія протонної конфігурації при $u_4 = u_5 = u_6 = 0$	Внесок в енергію протонної конфігурації від деформації u_6	Внесок в енергію протонної конфігурації від деформацій u_4 і u_5	
++++	$\bar{\varepsilon}_s$	$-\delta_{s6} u_6$	0	
----		$\delta_{s6} u_6$		
+--+	$\bar{\varepsilon}_a$	$\delta_{a6} u_6$	$\delta_{a4} u_4 - \delta_{a5} u_5$	
-+-+			$-\delta_{a4} u_4 + \delta_{a5} u_5$	
--++		$-\delta_{a6} u_6$	$-\delta_{a4} u_4 - \delta_{a5} u_5$	
++--			$\delta_{a4} u_4 + \delta_{a5} u_5$	
-+++	$\bar{\varepsilon}_1$	$-\delta_{16} u_6$	$-\delta_{14} u_4$	
+--+			$-\delta_{15} u_5$	
++-+			$\delta_{14} u_4$	
+++-			$\delta_{15} u_5$	
----+		$\delta_{16} u_6$	$-\delta_{15} u_5$	
---+-			$-\delta_{14} u_4$	
-+--			$\delta_{15} u_5$	
+----			$\delta_{14} u_4$	
-+-+			0	0
+--+				

Статичні поперечні діелектричні сприйнятливості сегнетоелектрика типу KDP розраховуються при такому врахуванні взаємодії з поперечним електричним полем, як це прийнято у протонній моделі. Отримується, що взаємодія спонтанної деформації u_6 з двочастинковими короткосяжними кореляціями дає внесок у відмінність між цими сприйнятливостями в сегнетофазі.

Описується фазовий перехід і п'єзоефект в кристалі KDP (рис. 2 і рис. 3). Належним визначенням параметрів удосконаленої теорії, при якому для ряду параметрів зберігаються значення з вихідної теорії, забезпечується добре її узгодження з експериментом. При цьому, в удосконаленій теорії значення різниці температур Кюрі і Кюрі-Вейса вільного кристала отримано на 19 % більшим за відповідне граничне значення вихідної теорії. Спонтанна поляризація за виключенням значення її стрибка, яке суттєво зменшилося, і протонна теплоємність практично ідентичні відповідним результатам вихідної теорії. Також це спосується статичної поперечної діелектричної проникності, внесок у яку від взаємодії спонтанної деформації u_6 з двочастинковими короткосяжними кореляціями отримано кількісно несуттєвим.

Рис. 2. Температурні залежності спонтанних поляризації \bar{P}_3 і деформації u_6 кристала KDP. Експериментальні результати: — Струков Б.А. и др. // Физ. Тверд. Тела. - 1971. - Т. 13. - С. 1872; × — Gilletta F., Chabin M. // phys. stat. sol. (b). - 1980. - Vol. 100. - P. K77; — Samara G.A. // Ferroelectrics. - 1973. - Vol. - 5. - P. 25; — Wiseman G.G. // JEEE Transactions on Electron Devices. 1969. - Vol. ED-16. - P. 588; + — Kobayashi J., et al. // phys. stat. sol. (a). - 1970. - Vol. 3. - P. 63; — Bastie P. et al. // Phys. Rev. B. - 1975. - Vol. 12. - P. 5112.

Рис. 3. Температурні залежності п'єзоелектричної, пружних і діелектричних характеристик кристала KDP. Експериментальні результати: — Mason W.P. // Phys. Rev. - 1946. - Vol. 69. - P. 173; — Brody E.M., Cummins H.Z. // Phys. Rev. Lett. - 1968. - Vol. 21. - P. 1263; — Carland C.W., Novotny D.B. // Phys. Rev. - 1969. - Vol. 177. - P. 971; — Samara G.A. // Ferroelectrics. - 1973. - Vol. - 5. - P. 25; — Deguchi K., Nakamura E. // J. Phys. Soc. Jpn. - 1980. - Vol. 49. - P. 1887.

Використовуючи зв'язок

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

між сегнетоелектричними (ε , w , w_1) і антисегнетоелектричними ($\tilde{\varepsilon}$, \tilde{w} , \tilde{w}_1) енергіями протонних конфігурацій біля кисневого тетраедра для перетворення їх значень при зміні енергії відліку із сегнетоелектричної на антисегнетоелектричну і навпаки та парафазну структурну ізоморфність між всіма кристалами сім'ї KDP отриманими аналітичними результатами описано діелектричні, п'єзоелектричні і пружні характеристики кристала ADP в парафазі. Досягнуто доброго кількісного співпадіння результатів теорії і експерименту (рис. 4).

Рис. 4. Температурні залежності п'єзоелектричної, пружних і діелектричних характеристик кристала ADP. Експериментальні дані: — Mason W.P. // Phys. Rev. - 1946. - Vol. 69. - P. 173; — Matthias B., Merz W., and Scherrer P. // Helv. Phys. Acta. - 1947. - Vol. 20. - P. 273.

П'ятий розділ називається “Протонна модель з тунелюванням при зсувних деформаціях u_4 і u_5 кристалів сім'ї KH_2PO_4 ”. У цьому розділі запропоновано єдине для сегнето- і антисегнетоелектриків сім'ї KDP удосконалення протонної моделі з короткосяжними і далекосяжною взаємодіями та тунелюванням для врахування наявної в цих кристалах п'єзоелектричної взаємодії, яка відповідає деформаціям u_4 і u_5 .

Розглядається кристал, на який діють невеликі постійні електричні поля E_1 і E_2 у парі з механічними напругами σ_4 і σ_5 відповідно. Модельний гамільтоніан складається із макроскопічної “затравочної” і мікроскопічної псевдоспінової частин. “Затравочна” частина відповідає гратці важких іонів і включає їх пружну, п'єзоелектричну і електричну енергії у змінних E_1 , u_4 , E_2 , u_5 . “Затравочні” пружні сталі в парафазі взято лінійно спадними з ростом температури. У псевдоспіновій частині, що відповідає протонам, враховуються лише лінійні за деформаціями u_4 і u_5 внески. Згідно до симетрії даної задачі енергія тунелювання може бути тільки парною функцією від цих деформацій, тому вона береться незалежною від них. Таким чином, псевдоспінова частина являє собою гамільтоніан протонної моделі з тунелюванням при дії електричних полів E_1 і E_2 , який моди-

фікується лінійними за деформаціями u_4 і u_5 молекулярним полем, яке для примітивного базису має такий вигляд:

$$-2\psi_4 u_4 (\mathfrak{E}_3^z(\mathbf{n}) - \mathfrak{E}_1^z(\mathbf{n})) - 2\psi_5 u_5 (\mathfrak{E}_4^z(\mathbf{n}) - \mathfrak{E}_2^z(\mathbf{n})),$$

і внеском у короткосяжні взаємодії, який для кисневого тетраедра виглядає так:

$$-4\delta_{1a4} u_4 \mathfrak{E}_2^z(\mathbf{n}) \mathfrak{E}_4^z(\mathbf{n}) (\mathfrak{E}_3^z(\mathbf{n}) - \mathfrak{E}_1^z(\mathbf{n})) - 4\delta_{1a5} u_5 \mathfrak{E}_1^z(\mathbf{n}) \mathfrak{E}_3^z(\mathbf{n}) (\mathfrak{E}_4^z(\mathbf{n}) - \mathfrak{E}_2^z(\mathbf{n})),$$

де $\psi_i = \psi_{0i} + (\delta_{li} + \delta_{ai})/2$, $\delta_{1ai} = (\delta_{li} - \delta_{ai})/2$ ($i = 4, 5$), в яких ψ_{0i} — параметри деформаційних молекулярних полів, що враховані згідно до моделі деформованого дейтерованого сегнетоелектрика сім'ї KDP (Стасюк И.В., Билецкий И.Н.: Препр. / АН України. Ин-т теор. физ.; ИТФ-83-93Р. - К.: 1983. - 25 с.), а δ_{ai} і δ_{li} — параметри запропонованого в даному розділі розщеплення енергій протонних конфігурацій (див. табл. 1). Справедливі нерівності $\psi_i \geq |\delta_{1ai}|$.

У НЧК за короткосяжними і НМП за далекосяжною взаємодіями розраховано електричний термодинамічний потенціал $g_{2E}(T, E_{i-3}, u_i, X_{P_{in.f}}, X_{in.f})$ у розрахунку на примітивний базис однорідного кристала сім'ї KDP у парафазі, коли справедливі співвідношення:

$$\langle 2\mathfrak{E}_f^z(\mathbf{n}) \rangle \equiv P_{in.f}, \quad \langle 2\mathfrak{E}_f^x(\mathbf{n}) \rangle \equiv X + X_{in.f}, \quad f = 1, 2, 3, 4,$$

де $P_{in.f} = X_{in.f} = 0$ при $E_{i-3} = u_i = 0$, $i = 4, 5$. Отримано рівняння для варіаційних параметрів $P_{in.f}$ і $X_{in.f}$ та рівняння стану. З цих рівнянь для кристала сім'ї KDP у парафазі аналітично розраховано ізотермічні діелектричні сприйнятливості затиснутого кристала χ_{11}^{Tu} і χ_{22}^{Tu} , коефіцієнти п'єзоелектричної напруги e_{14}^T і e_{25}^T , та пружні сталі c_{44}^{TE} і c_{55}^{TE} , яких достатньо для повного опису діелектричних, п'єзоелектричних і пружних властивостей кристала в цьому випадку.

У рамках цієї теорії здійснено кількісний опис ряду термодинамічних характеристик кристалів KDP і ADP, результати якого добре співпадають з наявними експериментальними даними (рис. 5). При цьому, для кристала KDP проведено вичерпне порівняння теорії і експерименту, в якому порівнювались їх результати для статичної діелектричної проникності вільного кристала $\varepsilon_{11}^{T\sigma}$ ($\varepsilon_{11}^{T\sigma} = 1 + \chi_{11}^{Tu} + (e_{14}^T)^2 / (\varepsilon_0 c_{44}^{TE})$), коефіцієнта п'єзоелектричної деформації $d_{14}^T = e_{14}^T / c_{44}^{TE}$ і пружної сталої c_{44}^{TE} . А для кристала ADP це зробити не вдалося через відсутність експериментальних даних для температурної залежності його п'єзокоефіцієнтів у цьому випадку, внаслідок чого теоретичний результат для його п'єзокоефіцієнтів e_{14}^T і d_{14}^T дається як припущення. Відзначається, що для кожного з кристалів KDP і ADP обчислені значення різниці теоретичних діелектричних проникностей $\varepsilon_{11}^{T\sigma}$ і ε_{11}^{Tu} та різниці теоретичних пружних сталей c_{44}^{TE} і $c_{44}^{T\bar{P}}$ є дуже малі — вони складають не більше 0.02 % від значень відповідних характеристик.

Рис. 5. Температурні залежності п'єзоелектричної, пружної та діелектричної характеристик кристалів KDP і ADP. Експериментальні результати: — Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. - М.: Мир, 1965; — Mason W.P. // Phys. Rev. - 1946. - Vol. 69. - P. 173; — Havlin S., et al. // Phys. Lett. - 1975. - Vol. 51A. - P. 33; × — Gilletta F., Chabin M. // phys. stat. sol. (b). - 1980. - Vol. 100. - P. K77; — Волкова Е.Н., Израиленко А.Н. // Кристаллография. - 1983. - Т. 28. - С. 1217; + — Kwang-Sei Lee, et al. // Jpn. J. Appl. Phys. - 1985. - Vol. 24, Suppl. 24-2. - P. 969.

Основні результати та висновки.

1. Використовуючи теорію збурень для розрахунку внеску від електричного поля у власні значення чотиричастинкового кластерного гамільтоніана запропоновано схему для аналітичного розрахунку компонент тензора статичної діелектричної сприйнятливості кристалів сім'ї KDP у рамках протонної моделі з короткосяжними і далекосяжною взаємодіями та тунелюванням при НЧК за короткосяжними та НМП за далекосяжною взаємодіями. У цій теорії для сегнетоелектрика типу KDP вперше отримано аналітичні результати для поперечних статичних діелектричних сприйнятливостей.
2. Встановлено загальні закономірності зміни термодинамічних характеристик протонної моделі сегнетоелектрика типу KDP з короткосяжними і далекосяжною взаємодіями та тунелюванням у залежності від значень модельних параметрів. На основі цих закономірностей запропоновано такий підхід до визначення модельних параметрів цього сегнетоелектрика, який дозволяє реалізувати оптимальне кількісне співпадіння всіх його модельних термодинамічних характеристик з експериментальними, і визначено модельні параметри для всіх недейтерованих сегнетоелектриків сім'ї KDP. Показано, що тунелювання, енергії Слетера-Такагі й далекодія суттєво визначаються лише температурою Кюрі-Вейса і температурними залежностями спонтанної поляризації та протонної теплоємності в сукупності.
3. У рамках протонної моделі з короткосяжними і далекосяжною взаємодіями та тунелюванням використовуючи НЧК за короткосяжними і НМП за далекосяжною взаємодіями розроблено

статистичну теорію термодинаміки антисегнетоелектричного фазового переходу в кристалі типу ADP, у якій вперше розраховано вільну енергію, ентропію, теплоємність та всі компоненти тензора статичної діелектричної сприйнятливості. Для кристалів ADP і ADA теоретично описано температурний хід підграткової спонтанної поляризації, протонної теплоємності та діелектричних проникностей, для яких отримано добре узгодження з експериментом, і виявлено, що енергія тунелювання в цих кристалах є більшою за різницю енергій, що відповідають “верхнім”/“нижнім” і “бічним” двочастинковим конфігураціям біля кисневого тетраедра.

4. Протонну модель дейтерованого сегнетоелектрика сім’ї KDP з короткосяжними і далекосяжною взаємодіями та п’єзоелектричною взаємодією з деформацією u_6 узагальнено для створення єдиної моделі недейтерованих сегнето- і антисегнетоелектриків цієї сім’ї з врахуванням перелічених вище взаємодій і тунелювання. У рамках узагальненої моделі використовуючи вищезазначені наближення розроблено теорію теплових, діелектричних, п’єзоелектричних і пружних властивостей сегнетоелектрика типу KDP і, у парафазі, антисегнетоелектрика типу ADP. Показано, що розщеплення спонтанною деформацією u_6 енергії “бічних” конфігурацій біля кисневого тетраедра дає визначальний внесок у відмінність між поперечними статичними діелектричними сприйнятливостями сегнетоелектрика типу KDP у сегнетофазі.
5. У рамках цієї теорії описано температурні залежності спонтанних поляризації і п’єзоелектричної деформації, протонної теплоємності, діелектричних проникностей, п’єзоелектричних коефіцієнтів і пружних сталих сегнетоелектрика KDP, а також температурні залежності діелектричних, п’єзоелектричних і пружних характеристик антисегнетоелектрика ADP у парафазі. Виявлено, що в кристалі KDP деформаційне молекулярне поле є значно слабшим ніж в кристалі ADP. Показано, що в цій теорії п’єзоелектрична взаємодія суттєво впливає на різницю температур Кюрі й Кюрі-Вейса вільного кристала KDP.
6. Вперше встановлено, що пониження деформаціями u_4 і u_5 тетрагональної симетрії кристалів сім’ї KDP приводить до розщеплення енергій “бічних” і три- та одночастинкових конфігурацій біля кисневого тетраедра і на цій основі запропоновано єдине для сегнето- і антисегнетоелектриків цієї сім’ї розширення протонної моделі з короткосяжними і далекосяжною взаємодіями та тунелюванням для врахування відповідної цим деформаціям п’єзоелектричної взаємодії. У цій моделі використовуючи вже згадані наближення вперше розраховано пов’язані з цими деформаціями діелектричні, п’єзоелектричні та пружні характеристики недейтерованих кристалів сім’ї KDP у парафазі, а також добре відтворено температурний хід відповідних експериментальних результатів для кристалів KDP і ADP.

Результати дисертації опубліковано в таких роботах:

1. Levitskii R.R., Lisnii V.M., Baran O.R. Thermodynamics and dielectric properties of KH_2PO_4 , RbH_2PO_4 , KH_2AsO_4 , RbH_2AsO_4 ferroelectrics // *Condens. Matter Phys.* - 2001. - Vol. 4, № 3. - P. 523-552.
2. Левицький Р.Р., Лісний Б.М. Термодинаміка та діелектричні властивості сегнетоелектриків з водневими зв'язками типу KH_2PO_4 в кластерному наближенні // *Журн. фіз. досл.* - 2002. - Т. 6, № 1. - С. 91-108.
3. Levitskii R.R., Lisnii V.M., Baran O.R. Thermodynamics and dielectric properties of the $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ type antiferroelectrics // *Condens. Matter Phys.* - 2002. - Vol. 5, № 3. - P. 553-577.
4. Левицький Р.Р., Лісний Б.М. Теорія п'єзоелектричних, пружних та діелектричних властивостей кристалів сім'ї KH_2PO_4 при деформації u_6 . Фазовий перехід та п'єзоэффект в кристалі KH_2PO_4 // *Журн. фіз. досл.* - 2003. - Т. 7, № 4. - С. 431-448.
5. Levitskii R.R., Lisnii V.M. Theory of related to shear strain u_6 physical properties of ferroelectrics and antiferroelectrics of the KH_2PO_4 family // *phys. stat. sol. (b).* - 2004. - Vol. 241, № 6. - P. 1350-1368.
6. Lisnii V.M., Levitskii R.R. Theory of physical properties of ferro- and antiferroelectrics of the KH_2PO_4 family related to strains u_4 and u_5 // *Ukr. J. Phys.* - 2004. - Vol. 49, № 7. - P. 701-709.
7. Левицький Р.Р., Лісний Б.М., Баран О.Р. Термодинаміка та діелектричні властивості сегнетоелектричних кристалів KH_2PO_4 , RbH_2PO_4 , KH_2AsO_4 , RbH_2AsO_4 : Препр. / НАН України. Ін-т фіз. конд. систем; ICMP-01-10U. - Львів: 2001. - 43 с.
8. Левицький Р.Р., Лісний Б.М., Баран О.Р. Термодинаміка і діелектричні властивості антисегнетоелектриків з водневими зв'язками типу $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Наближення чотиричастинкового кластера: Препр. / НАН України. Ін-т фіз. конд. систем; ICMP-01-38U. - Львів: 2001. - 37 с.
9. Левицький Р., Баран О., Лісний Б. Термодинаміка і діелектричні властивості сегнетоелектриків з водневими зв'язками типу KH_2PO_4 і CsH_2PO_4 // Перша українська школа-семінар з фізики сегнетоелектриків та споріднених матеріалів, Львів (Україна), 26-28 серпня 1999: Програма & тези доповідей. - Львів. - 1999. - С. 48.
10. Levitskii R.R., Lisnii V.M., Baran O.R., Moina A.P. Thermodynamics and dynamics of hydrogen bonded ferroelectrics // *NATO Advanced Research Workshop on Modern Aspects of Ferroelectricity and Open Ukrainian-French Meeting on Ferroelectricity, Kiev (Ukraine), May 6-11, 2000: [Abstracts].* - Kiev. - 2000.
11. Levitskii R.R., Moina A.P., Lisnii V.M. Thermodynamics and dielectric properties of the KH_2PO_4 family ferroelectrics // *Workshop on Modern Problems of Soft Matter Theory, Lviv (Ukraine), August 27-31, 2000: Book of abstracts.* - Lviv. - 2000. - P. 145.

12. Levitskii R.R., Trybula Z., Schmidt V.H., Moyna A.P., and Lisnii B.M. Investigation of ferroelectric compounds of KH_2PO_4 family // VI Ukrainian-Polish and II East-European Meeting on Ferroelectrics Physics (UPEMFP' 2002), Uzhgorod-Synjak (Ukraine), September 6-10, 2002: Program and abstract book. - Uzhgorod. - 2002. - P. 33.

Лісний Б.М. Термодинаміка протонної моделі кристалів сім'ї KH_2PO_4 з тунелюванням і п'єзоелектричною взаємодією. — Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.02 — теоретична фізика. Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України, Львів, 2004.

Дисертаційна робота присвячена розробці статистичної теорії фазового переходу і термодинамічних властивостей сегнетоактивних недейтерованих кристалів сім'ї KH_2PO_4 у рамках протонної моделі з короткосяжними і далекосяжною взаємодіями та тунелюванням і удосконаленню цієї моделі для врахування наявної в цих кристалах п'єзоелектричної взаємодії. У наближенні чотиричастинкового кластера за короткосяжними і наближенні молекулярного поля за далекосяжною взаємодіями розраховано термодинамічні характеристики вихідної і удосконаленої моделей для сегнетоелектрика і антисегнетоелектрика цієї сім'ї. Запропоновано підхід до визначення параметрів вихідної моделі для сегнетоелектрика типу KH_2PO_4 , який дозволяє досягнути оптимального співпадіння його модельних термодинамічних характеристик з експериментальними, і визначено ці параметри для всіх недейтерованих кристалів сім'ї KH_2PO_4 . У рамках удосконаленої моделі описано температурні залежності спонтанних поляризації і п'єзоелектричної деформації, протонної теплоємності, діелектричних проникностей, п'єзоелектричних коефіцієнтів і пружних сталих кристала KH_2PO_4 , а також температурні залежності діелектричних, п'єзоелектричних і пружних характеристик кристала $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ у парафазі.

Ключові слова: протонна модель, тунелювання, фазовий перехід, сегнетоелектрик, антисегнетоелектрик, п'єзоелектрична взаємодія, кластерне наближення.

Лисний Б.М. Термодинаміка протонної моделі кристалів сім'ї KH_2PO_4 з тунелюванням і п'єзоелектричною взаємодією. — Рукопис.

Дисертація на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.02 — теоретическая физика. Институт физики конденсированных систем Национальной академии наук Украины, Львов, 2004.

Диссертационная работа посвящена разработке статистической теории фазового перехода и термодинамических свойств сегнетоактивных недеитерированных кристаллов семьи KH_2PO_4 в рамках протонной модели с короткодействующими и дальнедействующим взаимодействиями и тунелированием, а также усовершенствованию этой модели для учета пьезоэлектрического взаимодействия, которое имеет место в этих кристаллах. В приближении четырехчастичного кластера по короткодействующим и приближении молекулярного поля по дальнедействующему взаимодействиям рассчитаны термодинамические характеристики начальной и усовершенствованной моделей для сегнетоэлектрика и антисегнетоэлектрика этой семьи. Предложен подход к определению параметров начальной модели для сегнетоэлектрика типа KH_2PO_4 , который позволяет достичь оптимального совпадения его модельных термодинамических характеристик с экспериментальными, и определены эти параметры для всех недеитерированных кристаллов семьи KH_2PO_4 . В рамках усовершенствованной модели описано температурные зависимости спонтанной поляризации и пьезоэлектрической деформации, протонной теплоемкости, диэлектрических проницаемостей, пьезоэлектрических коэффициентов и упругих модулей кристалла KH_2PO_4 , а также температурные зависимости диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих характеристик кристалла $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ в парафазе.

Ключевые слова: *протонная модель, тунелирование, фазовый переход, сегнетоэлектрик, антисегнетоэлектрик, пьезоэлектрическое взаимодействие, кластерное приближение.*

Lisnii B.M. Thermodynamics of proton ordering model for the KH_2PO_4 family crystals with tunneling and piezoelectric coupling. — Manuscript.

Thesis for the defending of the scientific degree of candidate of physical and mathematical sciences, speciality 01.04.02 — theoretical physics. Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, 2004

The present thesis is devoted to development of the statistical theory of the phase transition and thermodynamic properties of non-deuterated ferroelectrics and antiferroelectrics of the KH_2PO_4 (KDP) family within the framework of proton ordering model with short-range and long-range interactions, as well as with tunneling and piezoelectric coupling, existing in these crystals.

Within the proton ordering model with tunneling, using the four-particle cluster approximation (FPCA) for the short-range interactions and mean field approximation (MFA) for the long-range interactions, the free energy, entropy and specific heat have been calculated for the KDP type ferroelectrics. Using the perturbation theory for calculation of the four-particle partition function in presence of electric field, a scheme for analytical determination of the static dielectric susceptibility tensor from the cluster self-con-

sistency equations is proposed. In the present theory, the analytical expressions for transverse static dielectric susceptibilities of the KDP type ferroelectrics are obtained for the first time. By numerical analysis the general rules for dependence of the model thermodynamical characteristics on the model parameters are established. Using these rules, the approach for determination of the model parameters for the KDP crystal is proposed, which provides an optimal quantitative agreement of all model thermodynamic characteristics with the experimental ones, and the model parameters for all non-deuterated ferroelectrics of the KDP family are determined. It is shown that tunneling, Slater-Takagi energy, and the long-range interactions are essentially determined by only the set of characteristics, including the Curie-Weiss temperature and temperature dependences of spontaneous polarization and proton contribution to the specific heat. Due to a certain drawback of the cluster approximation, showing itself at low temperatures, it is underlined that the applicability range of the obtained results is not smaller than 40 K below the Curie temperature.

Within the framework of the proton ordering model with short-range and long-range interactions as well as tunneling, using the FPCA for the short-range interactions and MFA for the long-range interactions, a statistical theory of the phase transition thermodynamics in the $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP) type antiferroelectrics has been developed, where the free energy, entropy, specific heat, and all components of the static dielectric susceptibility tensor are calculated for the first time. For the $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ crystals, the temperature curves of sublattice spontaneous polarization, proton contribution to the specific heat, and dielectric permittivities are described theoretically; a good agreement with experiment is obtained. It is revealed that the tunneling energy in these crystals is larger than the difference between the energies, corresponding to the “up/down” and “lateral” two-particle proton configurations around an oxygen tetrahedron.

The proton ordering model for a deuterated KDP family ferroelectrics with short-range and long-range interactions as well as with the piezoelectric interaction with the shear strain u_6 has been generalized, in order to develop a unified model of non-deuterated ferro- and antiferroelectrics of this family with taking into account the abovementioned interactions and tunneling. Within the framework of the generalized model, using the mentioned approximations, the electric thermodynamic potential of the KDP type ferroelectrics is calculated. Equations of state are written down, from which the thermal, dielectric, piezoelectric, and elastic characteristics of the KDP ferroelectric and of ADP antiferroelectrics in the paraelectric phase are calculated. From the cluster self-consistency equations, the transverse static dielectric susceptibilities of the type KDP crystals are calculated; it is shown that the splitting of the energy of the “lateral” two-particle proton configurations by the spontaneous strain u_6 makes a decisive contribution to the difference between those two transverse susceptibilities in the ferroelectric phase. Within the presented theory, the temperature dependences of spontaneous polarization and piezoelectric

strain, proton contribution to the specific heat, dielectric permittivities, piezoelectric coefficients, and elastic constants for the KDP ferroelectrics, as well as the temperature dependences of these dielectric, piezoelectric, and elastic characteristics for the ADP antiferroelectrics are described. It is revealed that in the KDP crystal the deformational mean field is much weaker than in the ADP crystal. It is shown that taking into account of the piezoelectric coupling essentially improves the agreement between theory and experiment for the difference between the Curie and Curie-Weiss temperatures of mechanically free KDP crystals.

For the first time it is established that in the KDP family crystals, the strains u_4 and u_5 lead to splitting of the energies of “lateral” as well as of three-particle and single-particle proton configurations around an oxygen tetrahedron. On this basis a unified (for ferroelectrics and antiferroelectrics of this family) extension of the proton ordering model with short-range and long-range interactions and tunneling is proposed, in order to take into account the corresponding to these strains piezoelectric interactions. In the abovementioned approximations, the dielectric, piezoelectric, and elastic characteristics of this model for the non-deuterated crystals of the KDP family in the paraelectric phase are calculated; the temperature curves of the corresponding experimental curves for the KDP and ADP crystals are well reproduced.

Key words: *proton ordering model, tunneling, phase transition, ferroelectrics, antiferroelectrics, piezoelectric coupling, cluster approximation.*