

ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-01-10U

Р.Р.Левицький, Б.М.Лісний, О.Р.Баран

ТЕРМОДИНАМІКА ТА ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНИХ КРИСТАЛІВ KH_2PO_4 , RbH_2PO_4 ,
 KH_2AsO_4 , RbH_2AsO_4

УДК: 533, 536

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

Термодинаміка та діелектричні властивості сегнетоелектричних кристалів KH_2PO_4 , RbH_2PO_4 , KH_2AsO_4 , RbH_2AsO_4

Р.Р.Левицький, Б.М.Лісний, О.Р.Баран

Анотація. В межах моделі протонного впорядкування з врахуванням короткосяжних взаємодій та тунелювання протонів на водневих зв'язках в наближенні чотиричастинкового кластера і з врахуванням далекосяжних взаємодій в наближенні молекулярного поля досліджуються термодинамічні та статичні діелектричні властивості сегнетоелектриків типу KH_2PO_4 . Показано, що при належному виборі параметрів теорії адекватних кристалам KH_2PO_4 , RbH_2PO_4 , KH_2AsO_4 , RbH_2AsO_4 має місце добре кількісне узгодження результатів теоретичного розрахунку з відповідними експериментальними даними для температурних залежностей спонтанної поляризації, теплоємності, поздовжньої і поперечної статичних діелектричних проникностей, а також для температури та константи Кюрі-Вейса цих кристалів. Вивчено зміну характеру нефізичної поведінки кластерного наближення в залежності від величини тунелювання.

Thermodynamics and dielectric properties of ferroelectric crystals of KH_2PO_4 , RbH_2PO_4 , KH_2AsO_4 , RbH_2AsO_4

R.R.Levitskii, B.M.Lisnii, O.R.Baran

Abstract. Within the proton ordering model with taking into account the short-range interaction and proton tunneling in the cluster approximation, and long-range interactions in the mean field approximation, we study the thermodynamic and static dielectric properties of the KH_2PO_4 type ferroelectrics. We show that under the proper choice of the theory parameters for the crystals KH_2PO_4 , RbH_2PO_4 , KH_2AsO_4 , RbH_2AsO_4 a good quantitative agreement of the theoretical results with the corresponding experimental data for the temperature dependence of spontaneous polarization, specific heat, longitudinal and transverse static dielectric permittivities, as well for the Curie-Weiss temperature and constant takes place. We study a change of character of the nonphysical behavior of the cluster approximation depending on the tunneling value.

Подається в Condensed Matter Physics
Submitted to Condensed Matter Physics

Вступ

Пройшло багато часу з моменту відкриття явища сегнетоактивності кристала KN_2PO_4 (KDP) та ізоморфних йому кристалів. Проте і сьогодні сегнетоелектрики типу KDP привертають до себе увагу багатьох теоретиків та експериментаторів в основному за рахунок своєї порівняно простої структури та специфічних властивостей, пов'язаних з системою водневих зв'язків. Помітною особливістю у розвитку фізики цих кристалів є тісний взаємозв'язок між теорією та експериментом, який зробив можливим значний прогрес у розумінні їх мікроскопічних властивостей і в побудові теоретичних моделей.

Модель протонного впорядкування для теоретичного опису кристалів типу KDP започаткував Блінц [1]. Він розглянув модель, в основі якої лежить припущення про рух протонів на водневих зв'язках в потенціалах з подвійним мінімумом, де наявний тунельний ефект. Виходячи з цих міркувань де Жен [2] запропонував псевдоспінову модель, яка враховує квантовий рух протонів на зв'язках. Ця модель знайшла свій розвиток в цілому ряді робіт. Токунага і Матсубара [3] одержали базовий гамільтоніан протонної моделі кристалів типу KDP на основі достатньо загальних положень, а Кобаяші [4] запропонував адекватну модель для опису їх динамічних властивостей. В той же час, Блінц і Светіна в роботі [5], взявши до уваги протонне тунелювання і, частково, взаємодію протонів з ґраткою, розвинули кластерне наближення для вільної енергії по короткосяжних взаємодіях, врахувавши далекосяжну взаємодію в наближенні молекулярного поля. Вони звели задачу обчислення вільної енергії до розв'язку системи трансцендентних рівнянь, які досліджували чисельно. Дослідженням впливу тунелювання та інших параметрів моделі на поляризацію, теплоємність, ентропію переходу, а також на рід та температуру фазового переходу показали, що врахування тунелювання покращує узгодження теорії з експериментом для кристала KN_2PO_4 . Пізніше в роботі [6] було встановлено можливі типи впорядкування протонів, сформульовано умови їх реалізації, і показано вирішальну роль далекосяжної взаємодії у встановленні стану антиполяризації в антисегнетоелектриках типу $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$.

Вакс і Зіненко [7] розв'язали задачу розрахунку вільної енергії, отриманої в кластерному наближенні Блінцем і Светіною, обмежившись першим порядком розкладу власних значень гамільтоніана чотиричастинкового кластера по малому параметру і зробивши певні наближення при розв'язанні трансцендентних рівнянь кластерного самоузгодження. Проте такий спосіб дає велику неточність розра-

хунків (навіть поблизу температури фазового переходу вона склала 10% [9]). Це було однією з причин отриманого ними поганого узгодження результатів теоретичних розрахунків з експериментом для кристала KN_2PO_4 . Зауважимо, що важливим моментом роботи [7] є обговорення нефізичної поведінки протонної моделі при низьких температурах, виявленої в роботі [5]. Пізніше автори роботи [8] використовуючи теоретичні результати роботи [7] дослідили всі кристали типу KDP.

Особливо слід відзначити роботу [9], де в кластерному наближенні було здійснено числове дослідження залежності термодинамічних характеристик протонної моделі сегнетоелектриків сім'ї KDP від параметрів теорії. Хоч дана робота стала певним підсумком активного дослідження протонної моделі, розпочатого Блінцем і Светіною, але вона не дає повного уявлення про реальні можливості цієї моделі щодо опису експериментальних даних для кристалів типу KDP. Це стосується і роботи [10], де зроблено певні корегування параметрів роботи [9], щоб покращити узгодження теорії з експериментом для спонтанної поляризації сегнетоелектриків типу KDP.

Розширення псевдоспінової моделі для дослідження поперечних діелектричних властивостей кристалів типу KDP було запропоновано Хавліним з співавторами в роботах [11–14]. Зокрема, було показано, що наближення молекулярного поля не дає доброго узгодження теоретичної поперечної проникності з експериментальною при температурах нижчих за температуру фазового переходу [11], а кластерне наближення для класичного варіанту псевдоспінової моделі (без врахування тунелювання) дає добрий результат при описі діелектричних властивостей дейтерованих кристалів типу KD_2PO_4 [13], і не зовсім добрий для недейтерованих кристалів типу KN_2PO_4 [12], у яких потрібно враховувати тунелювання. Спроба врахувати тунелювання в кластерному наближенні була зроблена в роботі [14], де поперечну діелектричну проникність розраховували числовим способом з рівнянь самоузгодження. Однак авторам роботи [14] не вдалося на належному рівні описати відповідний експеримент для KN_2PO_4 .

Окремо слід згадати роботи [15–18], в яких було показано, що можна задовільно кількісно описати термодинамічні і динамічні властивості сегнетоелектричних кристалів KN_2PO_4 , RbH_2PO_4 (RDP), KN_2AsO_4 (KDA), RbH_2AsO_4 (RDA) в межах класичного варіанту протонної моделі, який відповідає дейтерованим кристалам типу KD_2PO_4 .

Отже, загальноновизнаюю є думка, що фазовий перехід в крис-

талах типу KDP тісно пов'язаний з впорядкуванням протонів на водневих зв'язках, ефективний потенціал яких є двомінімумним, і ще до середини 80-их років протонна модель вважалася базовою для опису фазових переходів в кристалах типу KDP. Сумніви в її справедливості викликали результати експериментів по раманівському розсіяню світла в цих кристалах, в яких не було виявлено м'якої моди, пов'язаної з протонним рухом (див. [19–21]). В зв'язку з цим Токунага [22] (1984 рік) запропонував нову модель фазових переходів в кристалах типу KDP, згідно з якою фазовий перехід в сегнетоелектричну фазу є переходом типу лад-безлад для диполів H_2PO_4 . Проте, ступінь розробки запропонованої Токунагою моделі є досить низький. Зокрема, залишається невідомим чи дозволяє вона кількісно описати особливості статичних та динамічних характеристик кристалів. З цього приводу варто зауважити, що при практичній реалізації такої моделі виникають труднощі, пов'язані з порушенням у впорядкованому стані "правила льоду" (див. роботу [23]). Також не підтверджується ідея про впорядкування груп H_2PO_4 даними роботи [24], які свідчать на користь впорядкування протонів. Тому іншої моделі ніж протонна, яка узгоджується з експериментами при дослідженні розсіяння світла, впливу тиску і з рядом інших фактів, на даний час не існує.

Метою нашої роботи є дослідження термодинамічних та діелектричних властивостей сегнетоелектриків RbH_2PO_4 , KH_2AsO_4 , RbH_2AsO_4 в межах протонної моделі з тунелюванням, використовуючи наближення чотиричастинкового кластера. Це буде робитись на основі теоретичних результатів нашої попередньої роботи [25], в якій вперше було отримано відповідні результати для тензора статичної діелектричної сприйнятливості і запропоновано послідовний підхід до вибору набору оптимальних значень модельних параметрів адекватних кристалу типу KH_2PO_4 , що забезпечує дуже добре кількісне узгодження теорії з експериментом для відповідних термодинамічних і діелектричних характеристик.

1. Гамільтоніан. Наближення чотиричастинкового кластера

Розглянемо систему протонів сегнетоелектриків типу KH_2PO_4 , які рухаються на О–Н...О-зв'язках, що з'єднують PO_4 -тетраедри. Примітивну комірку ґратки Браве в цих кристалах складають два сусідні тетраедри PO_4 з чотирма водневими зв'язками, які належать одному з них. Водневі зв'язки, які підходять до другого тетраедра,

належать чотирьом найближчим структурним елементам, які його оточують (див. рис. 1). Ефективний гамільтоніан протонної системи

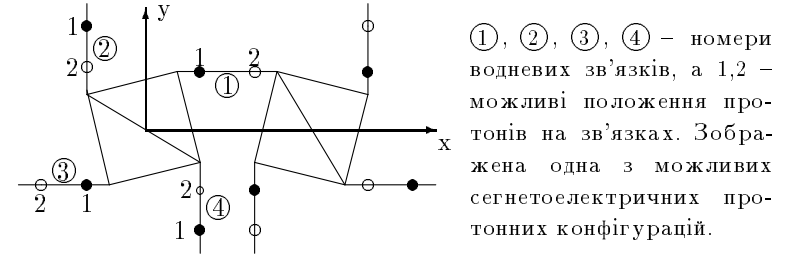


Рис. 1. Примітивна комірка кристала типу KDP.

сегнетоелектричних кристалів сім'ї KH_2PO_4 з врахуванням короткосяжних і далекосяжних взаємодій, та тунелювання протонів на водневих зв'язках має такий вигляд [3,5,6]:

$$\hat{H} = -2\Omega \sum_{n,f} \hat{S}_f^x(\mathbf{n}) - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}_1 \mathbf{n}_2} \sum_{f_1 f_2} J_{f_1 f_2}(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_1) \hat{S}_{f_1}^z(\mathbf{n}_1) \hat{S}_{f_2}^z(\mathbf{n}_2) + \quad (1.1)$$

$$+ \sum_{\substack{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2 \\ \mathbf{n}_3, \mathbf{n}_4}} \left\{ \frac{1}{2} \sum_{f_1, f_2} V_{f_1 f_2} \hat{S}_{f_1}^z(\mathbf{n}_1) \hat{S}_{f_2}^z(\mathbf{n}_2) + \Phi \hat{S}_1^z(\mathbf{n}_1) \hat{S}_2^z(\mathbf{n}_2) \hat{S}_3^z(\mathbf{n}_3) \hat{S}_4^z(\mathbf{n}_4) \right\} \times$$

$$\times \{ \delta_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2} \delta_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_3} \delta_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_4} + \delta_{\mathbf{n}_1 + \mathbf{r}_2, \mathbf{n}_2} \delta_{\mathbf{n}_1 + \mathbf{r}_3, \mathbf{n}_3} \delta_{\mathbf{n}_1 + \mathbf{r}_4, \mathbf{n}_4} \}.$$

Тут перший доданок описує тунелювання протонів на О–Н...О-зв'язках; другий доданок описує далекосяжну взаємодію протонів та ефективну їх взаємодію через коливання ґратки; третій доданок — короткосяжні конфігураційні кореляції протонів поблизу тетраедрів PO_4 ; $\hat{S}_f^\alpha(\mathbf{n})$ — α -компонента ($\alpha = x, z$) оператора псевдоспіна $\hat{S}_f(\mathbf{n})$, який характеризує стан протона на f -му водневому зв'язку ($f = 1, 2, 3, 4$) в \mathbf{n} -ій комірці: власні значення оператора $\hat{S}_f^z(\mathbf{n}) = \pm \frac{1}{2}$ відповідають двом можливим рівноважним його положенням на водневому зв'язку; \mathbf{r}_f — радіус-вектор відносного положення водневого зв'язку в примітивній комірці.

В наближенні чотиричастинкового кластера по короткосяжних і молекулярного поля по далекосяжних взаємодіях, вільна енергія протонної системи сегнетоелектриків типу KDP в розрахунку на

примітивну комірку має наступний вигляд [3,5,6,25]:

$$f = -2\beta^{-1} \left(\ln Z_4 - 2 \ln Z_1^f \right) + \frac{1}{2} \nu_z P^2, \quad (1.2)$$

де $\beta = (k_B T)^{-1}$, k_B — постійна Больцмана, T — абсолютна температура, $P = \langle 2\hat{S}_f^z(\mathbf{n}) \rangle$ — параметер протонного впорядкування; ν_z — константа далекосяжної взаємодії; $Z_4 = Sp e^{-\beta \hat{H}_4}$ — кластерна і $Z_1^f = Sp e^{-\beta \hat{H}_1^f}$ — одночастинкова статистичні суми. Гамільтоніан чотиричастинкового кластера \hat{H}_4 та одночастинковий гамільтоніан \hat{H}_1^f мають такий вигляд [25]:

$$\begin{aligned} \hat{H}_4 &= 2\Gamma \sum_{f=1}^4 \hat{S}_f^x + V (\hat{S}_1^z \hat{S}_2^z + \hat{S}_2^z \hat{S}_3^z + \hat{S}_3^z \hat{S}_4^z + \hat{S}_4^z \hat{S}_1^z) + \\ &+ U (\hat{S}_1^z \hat{S}_3^z + \hat{S}_2^z \hat{S}_4^z) + \Phi \hat{S}_1^z \hat{S}_2^z \hat{S}_3^z \hat{S}_4^z + C \sum_{f=1}^4 \hat{S}_f^z, \quad (1.3) \\ \hat{H}_1^f &= 2(2\Gamma + \Omega) \hat{S}_f^x + 2(C + \frac{1}{4} \nu_z P) \hat{S}_f^z, \quad f = \overline{1,4}. \end{aligned}$$

Тут враховано симетрію констант взаємодії та їх зв'язок з енергіями ε, w, w_1 розширеної моделі Слетера–Такагі [3,5,6]:

$$\begin{aligned} V &= V_{12} = V_{23} = V_{34} = V_{41} = -\frac{1}{2} w_1, \\ U &= V_{13} = V_{24} = -\varepsilon + \frac{1}{2} w_1, \quad \Phi = 4\varepsilon - 8w + 2w_1. \end{aligned}$$

Невідомі поля Γ і C мають наступний вигляд:

$$\Gamma = -\Omega + \frac{\eta}{4}, \quad C = \Delta - \frac{1}{2} \nu_z P.$$

Кластерні параметри η і Δ визначаються з умови мінімуму вільної енергії [5–7]:

$$\frac{\partial f}{\partial \eta} = \frac{\partial f}{\partial \Delta} = 0,$$

яка для першого порядку кластерного розвинення має вигляд умови самоузгодження [5–7,25] — середні значення компоненти псевдоспіна $\langle 2\hat{S}_f^x(\mathbf{n}) \rangle_{(4)}$, розраховане на основі чотиричастинкового кластерного гамільтоніана, рівне відповідному середньому значенню

$\langle 2\hat{S}_f^x(\mathbf{n}) \rangle_{(1)}$, розрахованому з одночастинковим гамільтоніаном:

$$\begin{aligned} \langle 2\hat{S}_f^x(\mathbf{n}) \rangle_{(4)} &= \langle 2\hat{S}_f^x(\mathbf{n}) \rangle_{(1)} \equiv X, \\ \langle 2\hat{S}_f^z(\mathbf{n}) \rangle_{(4)} &= \langle 2\hat{S}_f^z(\mathbf{n}) \rangle_{(1)} \equiv P. \end{aligned} \quad (1.4)$$

Для подальших розрахунків нам необхідно знайти власні значення гамільтоніанів (1.3). Власні значення одночастинкового гамільтоніана знаходяться шляхом застосування перетворення повороту для псевдоспінових операторів. Після нескладних розрахунків одержуємо одночастинкову статистичну суму:

$$Z_1 = 2ch(\beta\sqrt{K}), \quad K = (C + \frac{1}{4} \nu_z P)^2 + (2\Gamma + \Omega)^2. \quad (1.5)$$

Складнішою задачею є знаходження власних значень чотиричастинкового гамільтоніана \hat{H}_4 . Для її розв'язання робимо унітарне перетворення вихідної матриці гамільтоніана \hat{H}_4 , використовуючи те, що група його симетрії в сегнетоелектричній фазі ізоморфна точковій групі D_4 , а в параелектричній фазі — D_{4h} . Після реалізації відповідного перетворення та віднімання постійної величини (вона не впливає на подальші результати) одержуємо квазідіагональний вигляд матриці гамільтоніана \hat{H}_4 [25]:

$$\begin{aligned} H_4 &= B_1 \oplus B_2 \oplus B_2 \oplus B_3 \oplus B_4, \quad (1.6) \\ B_1 &= \begin{pmatrix} -2C & 0 & 0 & 2\Gamma & 0 & 0 \\ 0 & 2C & 0 & 0 & 2\Gamma & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon & 2\Gamma & 2\Gamma & 0 \\ 2\Gamma & 0 & 2\Gamma & w - C & 0 & \sqrt{2}\Gamma \\ 0 & 2\Gamma & 2\Gamma & 0 & w + C & \sqrt{2}\Gamma \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{2}\Gamma & \sqrt{2}\Gamma & w_1 \end{pmatrix}, \\ B_2 &= \begin{pmatrix} \varepsilon & \sqrt{2}\Gamma & \sqrt{2}\Gamma \\ \sqrt{2}\Gamma & w - C & 0 \\ \sqrt{2}\Gamma & 0 & w + C \end{pmatrix}, \quad B_3 = \varepsilon, \\ B_4 &= \begin{pmatrix} w - C & 0 & \sqrt{2}\Gamma \\ 0 & w + C & \sqrt{2}\Gamma \\ \sqrt{2}\Gamma & \sqrt{2}\Gamma & w_1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

у низькотемпературній фазі та

$$H_4^p = B_1^p \oplus B_2^p \oplus B_3^p \oplus B_4^p \oplus B_3^p \oplus B_4^p \oplus B_5^p \oplus B_6^p \oplus B_4^p, \quad (1.7)$$

$$B_1^p = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 2\Gamma & 0 \\ 0 & \varepsilon & 2\sqrt{2}\Gamma & 0 \\ 2\Gamma & 2\sqrt{2}\Gamma & w & 2\Gamma \\ 0 & 0 & 2\Gamma & w_1 \end{pmatrix},$$

$$B_2^p = \begin{pmatrix} 0 & 2\Gamma \\ 2\Gamma & w \end{pmatrix}, \quad B_3^p = \begin{pmatrix} \varepsilon & 2\Gamma \\ 2\Gamma & w \end{pmatrix},$$

$$B_4^p = w, \quad B_5^p = \varepsilon, \quad B_6^p = \begin{pmatrix} w_1 & 2\Gamma \\ 2\Gamma & w \end{pmatrix}$$

у високотемпературній фазі ($P = C = 0$). Матриці (1.6) співпадають з відповідними матрицями, наведеними в роботах [7,26], та еквівалентні до матриць роботи [5] (збігаються з ними при унітарному перетворенні). Розв'язуючи задачу на власні значення матриць H_4 і H_4^p , одержуємо наступні результати:

$$\begin{aligned} E_i, \quad i = \overline{1,6} & - \text{корені рівняння} \\ E^6 + E^5 k_5 + E^4 k_4 + E^3 k_3 + E^2 k_2 + E k_1 + k_0 & = 0; \\ E_i = E_{i+3}, \quad i = \overline{7,9} & - \text{корені рівняння} \\ E^3 + E^2 l_2 + E l_1 + l_0 & = 0; \\ E_{13} = \varepsilon; \quad E_i, \quad i = 14, 15, 16 & - \text{корені рівняння} \\ E^3 + E^2 m_2 + E m_1 + m_0 & = 0 \end{aligned} \quad (1.8)$$

у низькотемпературній фазі та

$$\begin{aligned} E_{pi}, \quad i = \overline{1,4} & - \text{корені рівняння} \\ E^4 + E^3(-\varepsilon - w - w_1) + E^2(\varepsilon w + \varepsilon w_1 + w w_1 - 16\Gamma^2) + \\ + E((8\varepsilon + 12w_1)\Gamma^2 - \varepsilon w w_1) - 4\varepsilon w_1 \Gamma^2 & = 0; \\ E_{p5,6} & = \frac{1}{2}(w \pm \sqrt{w^2 + 16\Gamma^2}), \\ E_{p7,8} & = \frac{1}{2}(w + \varepsilon \pm \sqrt{(w - \varepsilon)^2 + 16\Gamma^2}), \\ E_{p10,11} & = \frac{1}{2}(w + \varepsilon \pm \sqrt{(w - \varepsilon)^2 + 16\Gamma^2}), \\ E_{p9} = E_{p12} = E_{p16} = w, \quad E_{p13} = \varepsilon, \\ E_{p14,15} & = \frac{1}{2}(w + w_1 \pm \sqrt{(w - w_1)^2 + 16\Gamma^2}) \end{aligned} \quad (1.9)$$

у високотемпературній фазі. Тут використано позначення:

$$k_0 = -4C^2 \varepsilon w_1 w^2 + 4C^4 w_1 \varepsilon + 16\Gamma^4 w_1 \varepsilon + 16\Gamma^2 C^2 (w \varepsilon + 2w w_1 - \varepsilon w_1),$$

$$\begin{aligned} k_1 & = 4C^2 (w^2 (w_1 + \varepsilon) + 2w_1 w \varepsilon) - 16\Gamma^2 C^2 (3w + w_1) - 4C^4 (\varepsilon + w_1) - \\ & - 16\Gamma^4 (3w_1 + 2\varepsilon) + 8\Gamma^2 w_1 w \varepsilon, \\ k_2 & = w^2 w_1 \varepsilon - C^2 (8w (w_1 + \varepsilon) + 5w_1 \varepsilon + 4w^2) + 32\Gamma^2 C^2 + 4C^4 - \\ & - 4\Gamma^2 (2w_1 \varepsilon + 3w \varepsilon + 4w_1 w) + 64\Gamma^4, \\ k_3 & = -w^2 (w_1 + \varepsilon) - 2w_1 w \varepsilon + C^2 (8w + 5w_1 + 5\varepsilon) + \\ & + 4\Gamma^2 (3\varepsilon + 4w_1 + 5w), \\ k_4 & = 2w (w_1 + \varepsilon) + w^2 + w_1 \varepsilon - 5C^2 - 20\Gamma^2, \\ k_5 & = -2w - w_1 - \varepsilon, \\ l_0 & = -w^2 \varepsilon + C^2 \varepsilon + 4\Gamma^2 w, \quad l_1 = w^2 + 2w \varepsilon - C^2 - 4\Gamma^2, \\ l_2 & = -2w - \varepsilon, \quad m_0 = -w^2 w_1 + C^2 w_1 + 4\Gamma^2 w, \\ m_1 & = w^2 + 2w w_1 - C^2 - 4\Gamma^2, \quad m_2 = -w_1 - 2w. \end{aligned}$$

Отже, в даному розділі представлено гамільтоніан протонної системи сегнетоелектричних кристалів типу KN_2PO_4 та вільну енергію, одержану в першому порядку кластерного розвинення по короткосяжних і наближенні молекулярного поля по далекосяжних взаємодіях. Показано, що задача знаходження вільної енергії в цьому наближенні зводиться до знаходження власних значень квазидіагональних матриць (1.6) і (1.7), або до розв'язку алгебраїчних рівнянь (1.8) і (1.9).

2. Термодинамічні характеристики

Тепер зупинимось на деяких термодинамічних характеристиках сегнетоелектриків типу KDP. Вільну енергію протонної системи (1.2), враховуючи (1.5) та (1.8), запишемо у вигляді:

$$f = -2\beta^{-1} (\ln Z_4 - 2 \ln Z_1) + \frac{1}{2} \nu_z P^2, \quad Z_4 = \sum_{i=1}^{16} \exp(-\beta E_i). \quad (2.1)$$

Диференціюючи вільну енергію, одержуємо ентропію протонної системи:

$$S = -\frac{1}{T} f + \frac{1}{2T} \nu_z P^2 + \frac{2}{T} \frac{1}{Z_4} \sum_{i=1}^{16} \exp(-\beta E_i) E_i + \frac{4}{T} \sqrt{K} \text{th}(\beta \sqrt{K}). \quad (2.2)$$

Поля Γ і C , які входять у дані вирази та містять у собі кластерні параметри Δ і η , та параметер протонного впорядкування P , визначаємо з системи двох рівнянь для невідомих X і P , яка отримана з

умови самоузгодження і нескладним перетворенням [25] зведена до такого вигляду:

$$\begin{cases} P = \frac{1}{2Z_4} \sum_{i=1}^{16} \exp(-\beta E_i) E_{iC}, \\ X = \frac{1}{4Z_4} \sum_{i=1}^{16} \exp(-\beta E_i) E_{i\Gamma}, \end{cases} \quad (2.3)$$

причому

$$\begin{aligned} C &= \frac{P}{2\beta Q} \ln \frac{1-Q}{1+Q} - \frac{1}{4} \nu_z P, \\ \Gamma &= \frac{X}{4\beta Q} \ln \frac{1-Q}{1+Q} - \frac{\Omega}{2}, \\ Q &= \sqrt{P^2 + X^2}. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Тут вжито такі позначення:

$$\begin{aligned} E_{iC} &= -\frac{E_i^4 k_{4C} + E_i^3 k_{3C} + E_i^2 k_{2C} + E_i k_{1C} + k_{0C}}{6E_i^5 + 5E_i^4 k_5 + 4E_i^3 k_4 + 3E_i^2 k_3 + 2E_i k_2 + k_1}, \\ k_{0C} &= -8Cw^2 w_1 \varepsilon + 16C^3 w_1 \varepsilon + 32\Gamma^2 C(w\varepsilon + 2w_1 w - \varepsilon w_1), \\ k_{1C} &= 8C(w^2(w_1 + \varepsilon) + 2w_1 w \varepsilon) - 32\Gamma^2 C(3w + w_1) - 16C^3(w_1 + \varepsilon), \\ k_{2C} &= -2C(8w(w_1 + \varepsilon) + 5w_1 \varepsilon + 4w^2) + 64\Gamma^2 C + 16C^3, \\ k_{3C} &= 2C(8w + 5w_1 + 5\varepsilon), \quad k_{4C} = -10C, \quad i = \overline{1, 6}; \\ E_{iC} &= \frac{2C(E_i - \varepsilon)}{3E_i^2 + 2E_i l_2 + l_1}, \quad i = \overline{7, 12}; \quad E_{13C} = 0; \\ E_{iC} &= \frac{2C(E_i - w_1)}{3E_i^2 + 2E_i m_2 + m_1}, \quad i = 14, 15, 16; \\ E_{i\Gamma} &= -\frac{E_i^4 k_{4\Gamma} + E_i^3 k_{3\Gamma} + E_i^2 k_{2\Gamma} + E_i k_{1\Gamma} + k_{0\Gamma}}{6E_i^5 + 5E_i^4 k_5 + 4E_i^3 k_4 + 3E_i^2 k_3 + 2E_i k_2 + k_1}, \\ k_{0\Gamma} &= -64\Gamma^3 w_1 \varepsilon + 32\Gamma C^2(w\varepsilon + 2w_1 w - \varepsilon w_1), \\ k_{1\Gamma} &= -32\Gamma C^2(3w + w_1) - 64\Gamma^3(3w_1 + 2\varepsilon) + 16\Gamma w_1 w \varepsilon, \\ k_{2\Gamma} &= -8\Gamma(2w_1 \varepsilon + 3w\varepsilon + 4w_1 w) + 64\Gamma C^2 + 256\Gamma^3, \\ k_{3\Gamma} &= 8\Gamma(3\varepsilon + 4w_1 + 5w), \quad k_{4\Gamma} = -40\Gamma, \quad i = \overline{1, 6}; \\ E_{i\Gamma} &= \frac{8\Gamma(E_i - w)}{3E_i^2 + 2E_i l_2 + l_1}, \quad i = \overline{7, 12}; \quad E_{13\Gamma} = 0; \\ E_{i\Gamma} &= \frac{8\Gamma(E_i - w)}{3E_i^2 + 2E_i m_2 + m_1}, \quad i = 14, 15, 16. \end{aligned}$$

Виразу для теплоємності не наводимо, бо він дуже громіздкий. Тому при числових розрахунках її краще визначати числовим диференціюванням ентропії по температурі.

Відомо [27], що сегнетоелектрична поляризація \mathcal{P} кристала типу KN_2PO_4 зв'язана з параметром впорядкування протонів P таким співвідношенням:

$$\mathcal{P} = \sum_{f=1}^4 \frac{\mu_z}{v} \langle \hat{S}_f^z(\mathbf{n}) \rangle = 2 \frac{\mu_z}{v} P, \quad (2.5)$$

де v — об'єм примітивної комірки, а μ_z — її ефективний дипольний момент вздовж сегнетоелектричної осі z , що припадає на водневий зв'язок.

Умова неперервності вільної енергії при фазовому переході першого роду та система рівнянь (2.3) дають систему рівнянь для визначення температури T_c цього фазового переходу:

$$\begin{cases} f(P, X, T_c) = f(0, X, T_c), \\ P = \frac{1}{2Z_4} \sum_{i=1}^{16} \exp(-\beta E_i) E_{iC}, \\ X = \frac{1}{4Z_4} \sum_{i=1}^{16} \exp(-\beta E_i) E_{i\Gamma}. \end{cases} \quad (2.6)$$

де всі залежні від температури величини беруться при $T = T_c$.

Отже, в даному розділі наведено основні термодинамічні характеристики сегнетоелектричних кристалів типу KN_2PO_4 . Для їх розрахунку необхідно розв'язувати систему двох рівнянь з невідомими параметрами X і P та одночасним знаходженням власних значень чотиричастинкового кластерного гамільтоніана.

3. Статична діелектрична проникність сегнетоелектриків типу KN_2PO_4

В даному розділі ми зупинимось на статичних діелектричних властивостях протонної системи сегнетоелектричного кристала типу KN_2PO_4 . Детально ця задача була розглянута в роботі [25], а тут ми лише зупинимось на принципових моментах викладок і наведемо отримані при цьому результати. При прикладанні до кристала типу KDP слабого макроскопічного постійного електричного поля $\mathbf{E} = (E_x, E_y, E_z)$ гамільтоніан протонної системи має вигляд:

$$\hat{H}_{\mathbf{E}} = \hat{H} + \hat{V},$$

де \hat{H} вже відомий нам гамільтоніан (1.1), а \hat{V} описує взаємодію протонів з електричним полем \mathbf{E} :

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

Тут $\boldsymbol{\mu}_f = (\mu_f^x, \mu_f^y, \mu_f^z)$ — ефективний дипольний момент f -го зв'язка примітивної комірки. Його компоненти задовільняють таким співвідношенням:

$$-\mu_1^x = \mu_3^x = \mu_x, \quad -\mu_4^y = \mu_2^y = \mu_y, \\ \mu_1^y = \mu_3^y = \mu_2^x = \mu_4^x = 0, \quad \mu_1^z = \mu_2^z = \mu_3^z = \mu_4^z = \mu_z,$$

які є наслідком симетрії системи водневих зв'язків і характеру впорядкування на них протонів під дією електричного поля [11–14]. Враховуючи структуру середніх значень псевдоспінів при наявності макроскопічного електричного поля

$$\langle 2\hat{S}_f^z(\mathbf{n}) \rangle = P + P_f, \quad \langle 2\hat{S}_f^x(\mathbf{n}) \rangle = X + X_f, \\ P_f|_{\mathbf{E}=0} = 0, \quad X_f|_{\mathbf{E}=0} = 0, \quad f = \overline{1,4},$$

отримаємо кластерний і одночастинковий гамільтоніани в такому вигляді:

$$\hat{H}_{4E} = \hat{H}_4 + \sum_{f=1}^4 \eta_f \hat{S}_f^x + \sum_{f=1}^4 C_f \hat{S}_f^z, \\ \hat{H}_{1E}^{(f)} = 2(2\Gamma + \Omega + \eta_f) \hat{S}_f^x + 2(C + \frac{1}{4}\nu_z P + C_f + \frac{1}{4} \sum_{f_1} J_{ff_1}(0) P_{f_1} + \frac{1}{2} \boldsymbol{\mu}_f \mathbf{E}) \hat{S}_f^z,$$

де \hat{H}_4 вже відомий нам гамільтоніан (1.3),

$$C_f = \Delta_f - \frac{1}{2} \sum_{f_1} J_{ff_1} P_{f_1} - \boldsymbol{\mu}_f \mathbf{E},$$

а η_f і Δ_f — кластерні поля, залежні від електричного поля, так що

$$\eta_f = \Delta_f = 0 \quad \text{при} \quad \mathbf{E} = 0.$$

Вважаємо, що поляризація $\mathcal{P} = (\mathcal{P}_x, \mathcal{P}_y, \mathcal{P}_z)$ кристала пов'язана з середніми значеннями псевдоспінів таким чином [11–14,25]:

$$\mathcal{P}_x = \frac{\mu_x}{2v} (P_3 - P_1), \quad \mathcal{P}_y = \frac{\mu_y}{2v} (P_2 - P_4), \quad \mathcal{P}_z = \frac{\mu_z}{2v} (4P + \sum_{f=1}^4 P_f).$$

Звідси видно, що для розрахунку тензора статичної діелектричної сприйнятливості

$$\chi_{\alpha\beta} = \left. \frac{d\mathcal{P}_\alpha}{dE_\beta} \right|_{\mathbf{E}=0} \quad (\alpha, \beta = x, y, z)$$

потрібно знайти похідні $P_{f\alpha} = \left. \frac{dP_f}{dE_\alpha} \right|_{\mathbf{E}=0}$ ($f = \overline{1,4}$). Це робиться наступним чином [25]: з умови самоузгодження (1.4) одержується система рівнянь для визначення кластерних полів η_f і Δ_f , яка зводиться до вигляду (2.3), де поля вже явно виражені через невідомі X_f і P_f ; отримана система диференціюється по компонентах поля E_α і робиться граничний перехід: $\mathbf{E} \rightarrow 0$. В результаті одержується така лінійна система рівнянь для визначення потрібних нам похідних $P_{f\alpha}$:

$$\begin{cases} P_{f\alpha} = \sum_{f_1=1}^4 R_{ff_1} C_{f_1\alpha} + \sum_{f_1=1}^4 M_{ff_1} \eta_{f_1\alpha}, \\ X_{f\alpha} = \sum_{f_1=1}^4 M_{ff_1} C_{f_1\alpha} + \sum_{f_1=1}^4 N_{ff_1} \eta_{f_1\alpha}, \end{cases}$$

причому

$$C_{f\alpha} = A_1 P_{f\alpha} + A_{12} X_{f\alpha} - \frac{1}{4} \sum_{f_1=1}^4 J_{ff_1}(0) P_{f_1\alpha} - \frac{1}{2} \mu_1^\alpha, \\ \eta_{f\alpha} = A_{12} P_{f\alpha} + A_2 X_{f\alpha}, \quad f = \overline{1,4},$$

Тут використано позначення:

$$X_{f\alpha} = \left. \frac{dX_f}{dE_\alpha} \right|_{\mathbf{E}=0}, \quad C_{f\alpha} = \left. \frac{dC_f}{dE_\alpha} \right|_{\mathbf{E}=0}, \quad \eta_{f\alpha} = \left. \frac{d\eta_f}{dE_\alpha} \right|_{\mathbf{E}=0},$$

$$R_{ff_1} = -\frac{2}{\beta Z_4} \sum_{i=1}^{16} e^{-\beta E_i} \left(\beta^2 \frac{\partial E_i^{(1)}}{\partial C_f} \frac{\partial E_i^{(1)}}{\partial C_{f_1}} - \beta \frac{\partial^2 E_i^{(2)}}{\partial C_f \partial C_{f_1}} \right) + \frac{1}{2} \beta P^2,$$

$$M_{ff_1} = -\frac{2}{\beta Z_4} \sum_{i=1}^{16} e^{-\beta E_i} \left(\beta^2 \frac{\partial E_i^{(1)}}{\partial C_f} \frac{\partial E_i^{(1)}}{\partial \eta_{f_1}} - \beta \frac{\partial^2 E_i^{(2)}}{\partial C_f \partial \eta_{f_1}} \right) + \frac{1}{2} \beta P X,$$

$$N_{ff_1} = -\frac{2}{\beta Z_4} \sum_{i=1}^{16} e^{-\beta E_i} \left(\beta^2 \frac{\partial E_i^{(1)}}{\partial \eta_f} \frac{\partial E_i^{(1)}}{\partial \eta_{f_1}} - \beta \frac{\partial^2 E_i^{(2)}}{\partial \eta_f \partial \eta_{f_1}} \right) + \frac{1}{2} \beta X^2,$$

$$\begin{aligned}
A_1 &= \frac{X^2}{2\beta Q^3} \ln \frac{1-Q}{1+Q} - \frac{P^2}{\beta Q^2(1-Q^2)}, \\
A_2 &= \frac{P^2}{2\beta Q^3} \ln \frac{1-Q}{1+Q} - \frac{X^2}{\beta Q^2(1-Q^2)}, \\
A_{12} &= -\frac{PX}{2\beta Q^3} \ln \frac{1-Q}{1+Q} - \frac{PX}{\beta Q^2(1-Q^2)},
\end{aligned}$$

де $E_i^{(1)}$ і $E_i^{(2)}$ — поправки першого та другого порядків до власних значень E_i по полях η_f і C_f , розраховані за допомогою теорії збурень. Розв'язавши цю систему рівнянь, отримуємо тензор статичної діелектричної сприйнятливості [25]:

$$\chi_{\alpha\beta} = \frac{\mu_\alpha^2(1+\delta_{\alpha z})}{2v} \frac{\delta_{\alpha\beta}}{\frac{-(1-M_\alpha A_{12})^2 + N_\alpha A_2 + R_\alpha N_\alpha A_{12}}{R_\alpha(1-N_\alpha A_2) + M_\alpha^2 A_2} + A_1 - \frac{1}{4}\nu_\alpha} \quad (3.1)$$

де $\delta_{\alpha\beta}$ — символи Кронекера ($\alpha, \beta = x, y, z$) і запроваджено такі позначення:

$$\begin{aligned}
R_z &= R_{11} + 2R_{12} + R_{13}, & R_x &= R_y = R_{11} - R_{13}, \\
M_z &= M_{11} + 2M_{12} + M_{13}, & M_x &= M_y = M_{11} - M_{13}, \\
N_z &= N_{11} + 2N_{12} + N_{13}, & N_x &= N_y = N_{11} - N_{13}, \\
\nu_x &= \nu_y = J_{11}(0) - J_{13}(0), & \nu_z &= J_{11}(0) + 2J_{12}(0) + J_{13}(0), \\
J_{ff_1}(0) &= \sum_{\mathbf{n}-\mathbf{n}_1} J_{ff_1}(\mathbf{n}, \mathbf{n}_1).
\end{aligned}$$

У високотемпературній фазі тензор сприйнятливості має простіший вигляд [25]:

$$\bar{\chi}_{\alpha\beta} = \frac{\mu_\alpha^2(1+\delta_{\alpha z})}{2v} \frac{\delta_{\alpha\beta}}{-1/\bar{R}_\alpha + \bar{A}_1 - \frac{1}{4}\nu_\alpha}, \quad (3.2)$$

де

$$\begin{aligned}
\bar{R}_x \equiv \bar{R}_y &= \frac{1}{Z_{4p}} \left[\sum_{j=1}^4 e^{-\beta E_{pj}} \sum_{i=7}^8 \frac{(\sqrt{2}U_{2j}U_{7i} + U_{3j}U_{8i})^2}{E_{pj} - E_{pi}} + \sum_{j=7}^8 e^{-\beta E_{pj}} \times \right. \\
&\times \left. \left(\frac{U_{8j}^2}{E_{pj} - E_{p9}} + \frac{2U_{7j}^2}{E_{pj} - E_{p13}} + \sum_{i=1}^4 \frac{(\sqrt{2}U_{2i}U_{7j} + U_{3i}U_{8j})^2}{E_{pj} - E_{pi}} \right) + \right. \\
&+ \sum_{j=5}^6 \frac{e^{-\beta E_{pj}} U_{6j}^2}{E_{pj} - E_{p9}} + \sum_{i=7}^8 \frac{e^{-\beta E_{p13}} 2U_{7i}^2}{E_{p13} - E_{pi}} + \sum_{j=14}^{15} \frac{e^{-\beta E_{pj}} U_{15j}^2}{E_{pj} - E_{p9}} + \left. \right]
\end{aligned}$$

$$+ e^{-\beta E_{p9}} \left(\sum_{i=5}^6 \frac{U_{6i}^2}{E_{p9} - E_{pi}} + \sum_{i=7}^8 \frac{U_{8i}^2}{E_{p9} - E_{pi}} + \sum_{i=14}^{15} \frac{U_{15i}^2}{E_{p9} - E_{pi}} \right),$$

$$\begin{aligned}
\bar{R}_z &= \frac{1}{Z_{4p}} \left[\sum_{j=1}^4 e^{-\beta E_{pj}} \left(\sum_{i=5}^6 \frac{(2U_{1j}U_{5i} + U_{3j}U_{6i})^2}{E_{pj} - E_{pi}} \right) + \right. \\
&+ \sum_{j=5}^6 e^{-\beta E_{pj}} \left(\sum_{i=1}^4 \frac{(2U_{1i}U_{5j} + U_{3i}U_{6j})^2}{E_{pj} - E_{pi}} \right) + 2 \sum_{j=7}^8 \frac{e^{-\beta E_{pj}} U_{8j}^2}{E_{pj} - E_{p9}} + \\
&+ 2 \sum_{i=7}^8 \frac{e^{-\beta E_{p9}} U_{8i}^2}{E_{p9} - E_{pi}} + \sum_{j=14}^{15} \frac{e^{-\beta E_{pj}} U_{15j}^2}{E_{pj} - E_{p9}} + \sum_{i=14}^{15} \frac{e^{-\beta E_{p9}} U_{15i}^2}{E_{p9} - E_{pi}} \left. \right],
\end{aligned}$$

$$\bar{A}_1 = A_1|_{P=0} = \frac{1}{2\beta X} \ln \frac{1-X}{1+X}, \quad Z_{4p} = \sum_{i=1}^{16} e^{-\beta E_{pi}}.$$

В свою чергу U_{ij} — це компоненти власних векторів матриці H_4^P :

$$\begin{aligned}
U_{1i} &= \frac{2\Gamma(E_{pi} - \varepsilon)(E_{pi} - w_1)}{\Phi(E_{pi})}, & U_{2i} &= \frac{2\sqrt{2}\Gamma E_{pi}(E_{pi} - w_1)}{\Phi(E_{pi})}, \\
U_{3i} &= \frac{E_{pi}(E_{pi} - \varepsilon)(E_{pi} - w_1)}{\Phi(E_{pi})}, & U_{4i} &= \frac{2\Gamma E_{pi}(E_{pi} - \varepsilon)}{\Phi(E_{pi})}, \\
\Phi(E_{pi}) &= (4\Gamma^2(E_{pi} - \varepsilon)^2(E_{pi} - w_1)^2 + E_{pi}^2(8\Gamma^2(E_{pi} - w_1)^2 + \\
&+ (E_{pi} - \varepsilon)^2(E_{pi} - w_1)^2 + 4\Gamma^2(E_{pi} - \varepsilon)^2))^{1/2}, \quad i = \bar{1}, \bar{4}; \\
U_{5i} &= \frac{2\Gamma}{(4\Gamma^2 + E_{pi}^2)^{1/2}}, & U_{6i} &= \frac{E_{pi}}{(4\Gamma^2 + E_{pi}^2)^{1/2}}, \quad i = 5, 6; \\
U_{7i} &= \frac{2\Gamma}{(4\Gamma^2 + (E_{pi} - \varepsilon)^2)^{1/2}}, & U_{8i} &= \frac{E_{pi} - \varepsilon}{(4\Gamma^2 + (E_{pi} - \varepsilon)^2)^{1/2}}, \quad i = 7, 8; \\
U_{14i} &= \frac{2\Gamma}{(4\Gamma^2 + (E_{pi} - w_1)^2)^{1/2}}, & U_{15i} &= \frac{E_{pi} - w_1}{(4\Gamma^2 + (E_{pi} - w_1)^2)^{1/2}}, \\
&&& i = 14, 15.
\end{aligned}$$

Тепер легко отримати тензор статичної діелектричної проникності:

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \varepsilon_\alpha(\infty, T)\delta_{\alpha\beta} + 4\pi\chi_{\alpha\beta}, \quad \alpha, \beta = x, y, z. \quad (3.3)$$

Тут $\varepsilon_\alpha(\infty, T)$ — високочастотний вклад.

З (3.2) отримуємо рівняння для температури Кюрі–Вейса T_0 :

$$\frac{1}{-\bar{A}_1 + \frac{1}{4}\nu_z} + \bar{R}_z = 0. \quad (3.4)$$

Розклавши $(4\pi\bar{\chi}_{zz})^{-1}$ в ряд поблизу T_0 і обмежившись лінійним членом розкладу отримуємо константу Кюрі–Вейса C_{cw} в параелектричній фазі:

$$C_{cw} = 4\pi \frac{\mu_z^2}{v} \frac{1}{(\bar{A}_1 - \frac{1}{4}\nu_z)^2 \frac{d}{dT} \left(\frac{1}{-\bar{A}_1 + \frac{1}{4}\nu_z} + \bar{R}_z \right)} \Big|_{T=T_0}. \quad (3.5)$$

Аналітичні розрахунки та ґрунтовний аналіз проведений в роботі [25] показує, що результати для температури і константи Кюрі–Вейса є коректними. Природно, що вони не узгоджуються з результатами роботи [9], ймовірно, через допущені її авторами помилки у розрахунках, або через описки.

Одержані нами в роботі [25] і наведені в даній роботі результати для компонент тензора статичної діелектричної сприйнятливості в граничному випадку $\Omega \rightarrow 0$ дають відповідні результати для кристалів типу KD_2PO_4 :

$$\chi_{\alpha\beta}^D = \frac{(\mu_\alpha^D)^2 (1 + \delta_{\alpha z})}{2v_D} \frac{2\beta\mathcal{F}_\alpha \delta_{\alpha\beta}}{D - \left[\frac{1}{1-P^2} + \beta \frac{\nu_\alpha^D}{4} \right] 2\mathcal{F}_\alpha}, \quad (3.6)$$

де

$$D = 4e^{-\beta w} ch\beta C + 2e^{-\beta\varepsilon} + e^{-\beta w_1} + ch2\beta C,$$

$$\mathcal{F}_x = \mathcal{F}_y = e^{-\beta\varepsilon} + e^{-\beta w} ch\beta C, \quad \mathcal{F}_z = e^{-\beta w} ch\beta C + ch2\beta C - P^2 D.$$

Поздовжня компонента сприйнятливості χ_{zz}^D узгоджується з результатами робіт [14–16], а поперечні компоненти χ_{xx}^D , χ_{yy}^D в свою чергу узгоджуються з результатами роботи [17]. Крім того, поперечні компоненти узгоджуються при $T > T_c$ і не узгоджуються при $T < T_c$ з результатами роботи [28], тому що тут при їх отриманні не було враховано міжкластерних кореляцій. Знехтувавши ν_x і ν_y з (3.6) одержимо результати робіт [12–15] для поперечної сприйнятливості.

Отже, для розрахунку компонент тензора статичної діелектричної сприйнятливості необхідно розв'язати задачу на власні значення і власні функції матриці (1.6), знайти поправки $E_i^{(1)}$ і $E_i^{(2)}$, розрахувати коефіцієнти R_{ff1} , M_{ff1} , N_{ff1} , використовуючи результати розв'язку системи рівнянь для невідомих X і P .

4. Результати числового аналізу і їх порівняння з експериментальними даними

У даному розділі ми зупинимось на числовому аналізі теоретичних результатів для термодинамічних та статичних діелектричних характеристик сегнетоелектричних кристалів типу KDP, викладених у попередніх розділах. Нашим завданням було визначення оптимальних параметрів теорії для кристалів RbH_2PO_4 , KH_2AsO_4 ,

Табл. 1. Експериментальні дані для кристалів типу KDP.

	KH_2PO_4	RbH_2PO_4	KH_2AsO_4	RbH_2AsO_4
T_c , К	122.88 [29]	146.8 [30]	95.57 [31]	109.75[32]
	122.7 [33]	147 [34]	96.15 [35]	109.9 [31]
	122.25 [36]	147.1 [31]	96.2 [37]	110.0 [38]
	123 [39]	147.7 [40]	96.26 [41]	110.25 [41]
$T_c - T_0$, К	0.05 [42,33]	–	1.9 [35]	0.04[41]
	0.06 [43,44]	–	2.6 [41]	0.05 [38]
	0.07 [45]	–	–	0.2 [46]
	0.026 [47]	–	–	–
\mathcal{P}_c , 10^{-2} Кл/м ²	1.8 [44]	1.6 [48]	4.5 [38]	3.8 [38]
	1.87 [49]	–	–	3.7 [46]
\mathcal{P}_s , 10^{-2} Кл/м ²	5.0 [36]	–	5.25 [38]	5.4 [32]
	5.1 [50]	–	–	5.0 [38]
S_c , молек. ⁻¹	0.39 [33]	0.358 [30]	0.506 [35]	0.502 [32]
	0.40 [51]	0.488 [8]	0.509 [38]	0.468 [38]
	0.422 [52]	0.50 [9]	–	0.53 [9]
ΔS_c , молек. ⁻¹	0.0456 [51]	–	0.129 [35]	0.2702 [38]
	0.0469 [53]	–	0.377 [38]	–
C_{cw} , К	2856 [10]	2924 [40]	2350 [38]	2580 [41]
	2925 [36]	3020 [54]	2700 [41]	2732 [46]
	3000 [39]	3060 [34]	–	3100 [38]
	3200 [33]	3200 [55]	–	–
v , 10^{-30} м ³	189.635 [56]	208.674 [57]	–	–
\bar{v} , 10^{-30} м ³	191.127 [58]	208.724 [57]	205.249 [59]	223.592 [59]

RbH_2AsO_4 , які дозволили б досягнути доброї кількісної згоди теорії з експериментом для цих характеристик, як це було зроблено в роботі [25] для кристала KN_2PO_4 . Це ми реалізували на основі запропонованого в роботі [25] підходу для вибору значень параметрів теорії, адекватних кристалам типу KDP. При цьому використовувались експериментальні дані з табл. 1, а також вказані на наведених нижче рисунках. Для порівняння проведено також розрахунок відповідних фізичних характеристик даних кристалів на основі параметрів теорії інших авторів. Отримані нами теоретичні результати кількісного аналізу разом з параметрами інших авторів представлені в табл. 2 і на відповідних рисунках. Нагадаємо, що визначення набору параметрів Ω , ε , w , ν_z для кожного окремого кристала проводилось з умови найкращого узгодження теоретичних і експериментальних результатів для температур Кюрі T_c і Кюрі–Вейса T_0 , температурної залежності спонтанної поляризації $\mathcal{P}(T)$, а також її стрибка $\mathcal{P}_c = \mathcal{P}(T_c)$ і насичення $\mathcal{P}_s = \mathcal{P}(T_s)$. Остаточний відбір цих параметрів зроблено з умови найкращого узгодження теоретичних і експериментальних результатів для температурної залежності протонної теплоємності $\Delta C(T)$, беручи також до уваги узгодження теоретичних значень ентропії фазового переходу $S_c = S(T_c + 0)$ і стрибка ентропії в точці переходу $\Delta S_c = S(T_c + 0) - S(T_c - 0)$ з відповідними експериментальними даними. Теоретичні значення згаданих вище величин розраховувались з відповідних рівнянь (2.6), (3.4), (2.3), (2.5), (2.2). Теплоємність розраховувалась числовим диференціюванням ентропії (2.2) по температурі. Далі з отриманими таким чином параметрами вивчались статичні діелектричні властивості. Експериментальні температурні залежності об'ємів примітивних комірок даних кристалів апроксимувались при розрахунках наступним чином:

$$v(T) = v\theta(T_c - T) + \bar{v}\theta(T - T_c),$$

де $\theta(T)$ — тета-функція, а v і \bar{v} , об'єми в сегнетоелектричній та параелектричній фазах відповідно, дано в табл. 1. Для кристалів KN_2AsO_4 і RbH_2AsO_4 , через відсутність у нас необхідних експериментальних даних, взято $v = \bar{v}$. Така апроксимація залежності $v(T)$ є досить добра в зв'язку з малою температурною зміною відповідних постійних ґратки [57,59].

Слід згадати, що пошуки модельних параметрів для теоретичного опису кристалів типу KDP вже проводились в багатьох роботах, серед яких, на нашу думку, найбільшої уваги заслуговують дві роботи: [9] і [10]. В роботі [9] умовою вибору параметрів теорії

Табл. 2. Отримані нами набори модельних параметрів Ω , ε , w , ν_z , ν_x для кристалів типу KDP разом з результатами інших авторів для них та розрахованими нами на їх основі фізичними характеристиками.

N п/п	w , К	ε , К	Ω , К	ν_z , К	T_c , К	$T_c - T_0$, К	$\mathcal{P}_c / \mathcal{P}_s$
1_{KDP}	600	55	138	109.22	122.751	0.042	0.360
2 [9]	550	61	74	68	122.178	0.021	0.37
3 [9]	570	64	81	64	123.414	0	0
4 [14]	750	50	250	202.4	121.966	0.063	0.339
5 [14]	952	52	300	213.6	122.053	0.074	0.357
6 [10]	558	62	97	74.4	122.617	0	0
7_{RDP}	565	60.85	145	154.81	147.103	0.030	0.30
8 [9]	550	72	77	88	145.218	0	0.01
9 [10]	675	75	121	90	147.476	0	0
10_{KDA}	420	33	55	89.2	96.194	1.611	0.852
11 [9]	490	44	33	52	95.098	0.716	0.869
12 [10]	449	41	38	65.2	97.067	0.883	0.842
13_{RDA}	415	39.5	56	102.3	110.004	0.964	0.751
14 [9]	500	52	48	64	110.728	0.306	0.695

для кристалів типу KDP було узгодження результатів теоретичного розрахунку відповідних їм величин $\sqrt{\Delta S(\tau)/S_c}$ ($S_c = S(T_c + 0)$), $\Delta S(\tau) = S_c - S(\tau)$, $\tau = 1 - T/T_c$) з обчисленими на основі експериментальних даних для теплоємностей. При цьому найбільша увага приділялась температурному інтервалу поблизу T_c ($\tau \leq 0.005$), де похибка розрахованої на основі експериментальних даних для теплоємності величини $\sqrt{\Delta S(\tau)/S_c}$ є найменшою. Експериментальні дані для температурних залежностей інших фізичних характеристик кристалів типу KDP в цій роботі не вивчались. Справедливість такого підходу буде оцінено нами нижче, при кількісному порівнянні теоретичних результатів з експериментальними. Пізніше в роботі [10] зроблено деяке уточнення параметрів роботи [9] з метою покращення узгодження результатів теоретичного розрахунку з відповідними експериментальними даними для спонтанної поляризації.

Результати цієї роботи теж будуть ще аналізуватись в процесі обговорення.

Табл. 2. Продовження.

N п/п	S_c , молек. ⁻¹	ΔS_c , молек. ⁻¹	$\mathcal{P}_c \cdot 10^2$, Кл/м ²	$\mathcal{P}_s \cdot 10^2$, Кл/м ²	$\mu_z \cdot 10^{30}$, Кл·м	$\bar{\mu}_z \cdot 10^{30}$, Кл·м
1	0.4571	0.0576	1.824	5.069	5.017	5.856
2	0.4877	0.0634	1.876	5.069	4.853	–
3	0.4784	0	0	5.069	4.860	–
4	0.2726	0.0287	1.718	5.069	6.112	–
5	0.1883	0.0234	1.810	5.069	6.622	–
6	0.4844	0	0	4.902	4.734	–
7	0.5289	0.0438	1.510	5.015	5.481	6.449
8	0.5560	0	0.062	4.776	5.033	–
9	0.4821	0	0	4.808	5.117	–
10	0.5057	0.3474	4.463	5.238	5.422	5.979
11	0.4440	0.3257	4.479	5.155	5.301	–
12	0.4793	0.3243	4.369	5.189	5.343	–
13	0.5618	0.2890	3.868	5.15	5.809	6.509
14	0.4854	0.2219	3.528	5.076	5.702	–

Ефективність використаного нами підходу для вибору значень параметрів теорії видно з рис. 2, 3, 7, і табл. 1, 2. Тут можна побачити, що відповідний кристалу KN_2PO_4 набір параметрів роботи [25], даний під номером 1 в табл. 2, дає добре кількісне співпадіння з експериментальними даними, набагато краще за наявні набори інших робіт.

При виборі параметрів теорії, адекватних кристалу RbH_2PO_4 , нами було прийнято до уваги експериментальні дані з роботи [8], в якій дано: $\mathcal{P}_c/\mathcal{P}_s = 0.30$. Тому ми описали в RDP фазовий перехід першого роду, дуже близький до другого роду, керуючись експериментальними даними для спонтанної поляризації з роботи [15]. На жаль,

в нас немає експериментальних даних для величини $T_c - T_0$ цього кристалу, тому ми не можемо нічого сказати про міру узгодження отриманого теоретичного значення з експериментом. Результати розрахунків з вибраними параметрами теорії проілюстровано на рис. 2, 4 та в табл. 1, 2. Видно, що отриманий нами набір параметрів 7 добре кількісно описує експериментальні результати, загалом краще ніж набори 8 і 9, хоча набір 9 також дає непогане узгодження з експериментальною теплоємністю.

На рис. 5, 6 представлено отримані теоретичні результати разом з відповідними експериментальними даними для кристалів KN_2AsO_4 і RbH_2AsO_4 . Тут має місце неузгодження між собою експериментальних даних для спонтанної поляризації $\mathcal{P}(T)$ кристала RbH_2AsO_4 робіт [32] і [38], через дуже відмінні значення поляризації насичення \mathcal{P}_s (див. табл. 1). Оскільки поляризація насичення в кристалі RbH_2PO_4 менша ніж в KN_2PO_4 , ми взяли до уваги для \mathcal{P}_s кристала RbH_2AsO_4 результат роботи [38] і тим самим усунули неузгодження. Як і слід було сподіватись, для отриманих наборів параметрів теорії 10 і 13, адекватних кристалом KN_2AsO_4 і RbH_2AsO_4 відповідно, маємо добре узгодження теорії з експериментом. Слід відзначити, що теоретичні результати для наборів параметрів 11 і 12 дають набагато гірше узгодження з експериментом для теплоємності кристала KN_2AsO_4 ніж набір 10. Теоретичні результати для кристала RbH_2AsO_4 з набором 14 досить непогано узгоджуються з відповідним експериментом, але гірше за результати нашого 13-го набору. Хочемо зауважити, що параметри теорії для кристалів KN_2AsO_4 і RbH_2AsO_4 ми визначили на основі експериментальних даних для поляризації, отриманих в роботах [35,32,38] з наближеного співвідношення типу $\mathcal{P}(T)/\mathcal{P}_s = \sqrt{\Delta S(T)/S_c}$, яке відповідає розкладу Ландау для вільної енергії з врахуванням лише квадратичних членів по поляризації. Але, оскільки в кристалах KN_2AsO_4 і RbH_2AsO_4 мають місце яскраво виражені фазові переходи першого роду, то в нас виникає сумнів щодо високої надійності відповідних експериментальних даних. Тому в даному випадку для нас були б бажаними експериментальні дані для спонтанної поляризації, отримані з петель гістерезису чи електрокалоричних вимірювань.

При оцінці отриманих нами наборів модельних параметрів за критерієм їх вибору з роботи [9], отримуємо такі результати: відповідні кристалом KN_2PO_4 і RbH_2AsO_4 набори 1 і 13 саме в потрібній області (див. рис. 7, 8) дають краще співпадіння з експериментом за параметри 2, 3, 14 роботи [9]; параметри кристала RbH_2PO_4 трохи гірше задовільняють цей критерій — дають добре узгодження

в області $0.01 \leq \tau \leq 0.05$ (див. рис. 7); а вже параметри кристала KN_2AsO_4 кількісно взагалі йому не підлягають (див. рис. 8). Враховуючи це і наведені вище результати теоретичного дослідження, можна зробити висновок, що взятий нами спосіб вибору параметрів, базуючись на прямих експериментальних даних, є найефективнішим і послідовним підходом, який дозволяє вибрати оптимальний набір параметрів теорії адекватний кристалу типу KDP.

Тепер перейдемо до обговорення отриманих нами результатів для компонент тензора статичної діелектричної проникності сегнетоелектриків типу KN_2PO_4 , розрахованих на основі (3.3). При цьому, для температурної залежності високочастотного внеску $\varepsilon_\alpha(\infty, T)$ нами взято просту апроксимацію:

$$\varepsilon_\alpha(\infty, T) = \varepsilon_\alpha(\infty)\theta(T_c - T) + \bar{\varepsilon}_\alpha(\infty)\theta(T - T_c),$$

бо як свідчать результати робіт [16,17,61] він не зазнає значних температурних змін. Значення $\varepsilon_\alpha(\infty)$ і $\bar{\varepsilon}_\alpha(\infty)$ вибирались з умови найкращого узгодження теорії з експериментом. Спочатку зупинимось на результатах розрахунку оберненої поздовжньої статичної діелектричної проникності $\varepsilon_z^{-1}(0, T)$ кристалів і порівнянні отриманих результатів з відповідними експериментальними даними. Значення ефективного дипольного момента в парафазі $\bar{\mu}_z$ розраховувалось на основі формули (3.5) (значення похідної в (3.5) наближено розраховувалось через приріст функції, який відповідає температурному інтервалу $0 \text{ K} \leq T - T_c \leq 10 \text{ K}$). Взавши до уваги експериментальні значення для константи Кюрі–Вейса, які у різних роботах на жаль досить різні (див. табл. 1), ми для визначення $\bar{\mu}_z$ взяли такі її значення: в KN_2PO_4 — 2925 K (див. роботу [25]), в RbH_2PO_4 — 3010 K, в KN_2AsO_4 — 2550 K, в RbH_2AsO_4 — 2700 K. Константа високочастотного внеску $\bar{\varepsilon}_z(\infty)$ для кристала KN_2PO_4 визначалась виключно на основі даних роботи [62] (див. роботу [25]). Як видно з рис. 9, 10, маємо добре узгодження теоретичної і експериментальної проникностей кристалів KN_2PO_4 , RbH_2PO_4 , KN_2AsO_4 , RbH_2AsO_4 . Відомі нам експериментальні дані для $\varepsilon_z(0, T)$ при температурах $T \leq T_c$ мають аномальну поведінку, зумовлену скоріше за все доменними ефектами. Оскільки запропонована теорія не враховує доменних ефектів, тому не доцільно використовувати її для опису цих експериментальних результатів. В зв'язку з цим для низькотемпературної фази ($T - T_c \leq 0 \text{ K}$) ми представили на рис. 9, 10 лише теоретичні результати.

На рис. 11 і 12 представлено теоретичні та експериментальні результати для поперечної діелектричної проникності $\varepsilon_x(0, T)$. Відпо-

Табл. 2. Продовження.

N п/п	ν_x , К	$\mu_x \cdot 10^{30}$, Кл · м	$\varepsilon_x(\infty)$	$\bar{\varepsilon}_x(\infty)$	T_s , К
1	40	13.078	12.6	26.5	62.56
2	0	13.672	13	25	61.09
4	0	15.475	2.5	20.2	76.91
5	0	16.320	0	17.6	83.73
7	60	14.171	15.4	21.8	72.03
9	0	15.934	16.5	18.2	72.81
10	30	16.950	14.5	22	49.38
12	0	19.074	15	15	50.16

відні значення велич μ_x , $\varepsilon_x(\infty)$ і $\bar{\varepsilon}_x(\infty)$ (див. табл. 2) вибирались з умови найкращого узгодження теорії з експериментом. Крім того, тут є ще один параметр теорії ν_x , збільшення якого підвищує $\varepsilon_x(0, T_c + 0)$ (див. [25]). Це приймалось до уваги при виборі його значення. З рисунків видно, що вибрані нами набори параметрів забезпечують добрий теоретичний опис експериментальних залежностей $\varepsilon_x(0, T)$ кристалів з точністю 2 % за виключенням їх куполоподібної поведінки поблизу T_c , де відхилення теорії від експерименту складає 8 %. Зауважимо, що експериментальні дані роботи [63] для поперечної проникності кристала KN_2PO_4 при температурах вищих за температуру Кюрі лежать, чомусь, значно нижче за дані робіт [12,15,62], тому для доброго узгодження теорії з даними роботи [63] потрібно взяти інші значення μ_x , $\varepsilon_x(\infty)$ та $\bar{\varepsilon}_x(\infty)$. Також непогане узгодження з експериментом для поперечної проникності дають параметри робіт [9,10,14]. Це свідчить про непридатність діелектричних характеристик бути в якості критерія вибору модельних параметрів $\Omega, \varepsilon, w, \nu_z$. Для кристала RbH_2AsO_4 в нашому розпорядженні не було експериментальних результатів для поперечної проникності, тому не зроблено відповідного теоретичного дослідження.

Як вже було зазначено в роботах [5,7], кластерне наближення дає нефізичну поведінку поляризації та теплоємності протонної мо-

делі при низьких температурах. Характер низькотемпературної поведінки даних характеристик разом з діелектричними вивчався в роботі [25], де було зазначено, що із збільшенням тунелювання Ω нефізичний характер в їх поведінці починає появлятися при вищій температурі. Приймаючи це до уваги, ми взяли для вивчення нефізичної поведінки термодинамічних та діелектричних характеристик наступні набори модельних параметрів 1, 3, 5. З рис. 13, 14, 15 видно, що при зменшенні температури нефізична поведінка найшвидше з'являється у вільної енергії та ентропії, потім у поляризації, теплоємності та діелектричній проникності. При цьому, в ентропії при великому тунелюванні вона настає на 1–2 К вище температури зміни знаку ентропій на від'ємний. Крім того, сама нефізична поведінка може мати якісний характер фазового переходу, зокрема для набору 5 вона носить характер фазового переходу другого роду. Щодо нефізичної поведінки термодинамічних та діелектричних характеристик для решти наборів параметрів $\Omega, \varepsilon, w, \nu_z, \nu_x$, представлених в табл. 2, то для поляризації вона починає проявлятися нижче температури насичення поляризації T_s (див. табл. 2), а для вільної енергії та ентропії на 15–25 К вище. Тому можна впевнено твердити, що для знайдених наборів параметрів температурна область "фізичності" відповідних результатів нижче температури Кюрі не менша за 40 К.

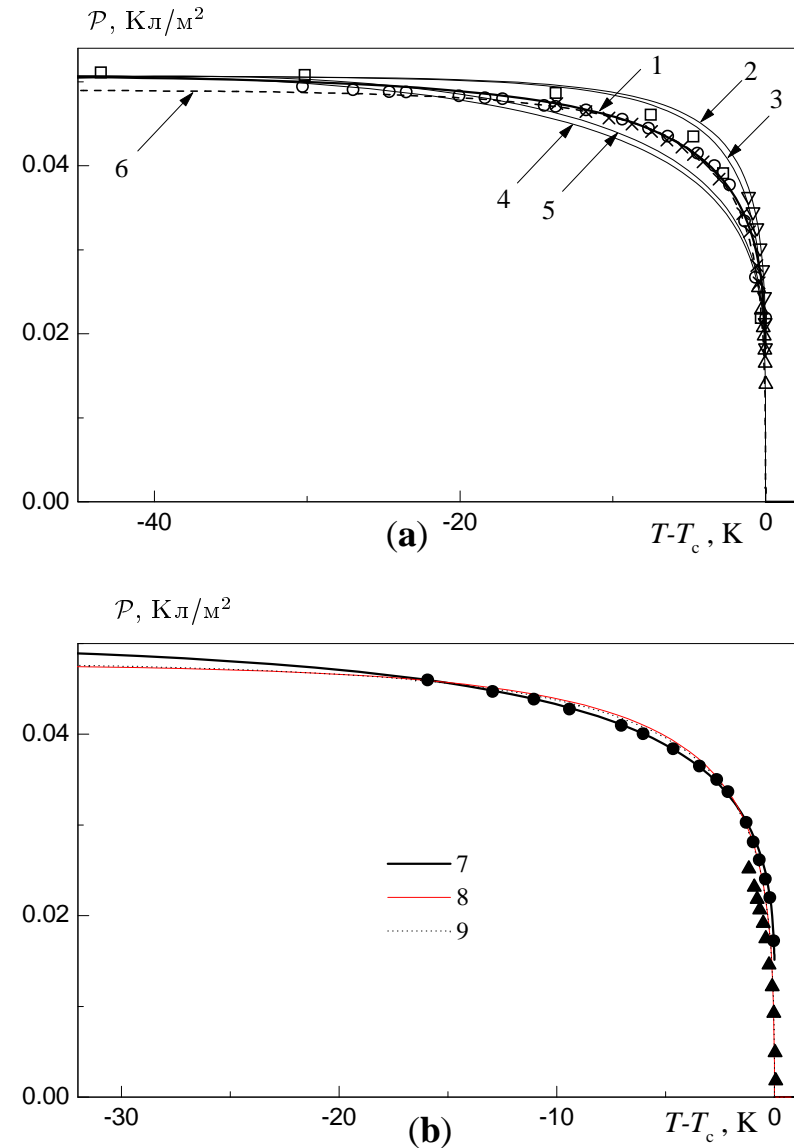


Рис. 2. Температурна залежність спонтанної поляризації кристалів KN_2PO_4 (а) і RbH_2PO_4 (б). Лінії — теоретичні результати для наборів параметрів 1–6 (а) і 7–9 (б) з табл. 2. Точки — експериментальні дані: \circ — [36], \square — [60], ∇ — [49], \triangle — [43], \times , \bullet — [15], \blacktriangle — [30].

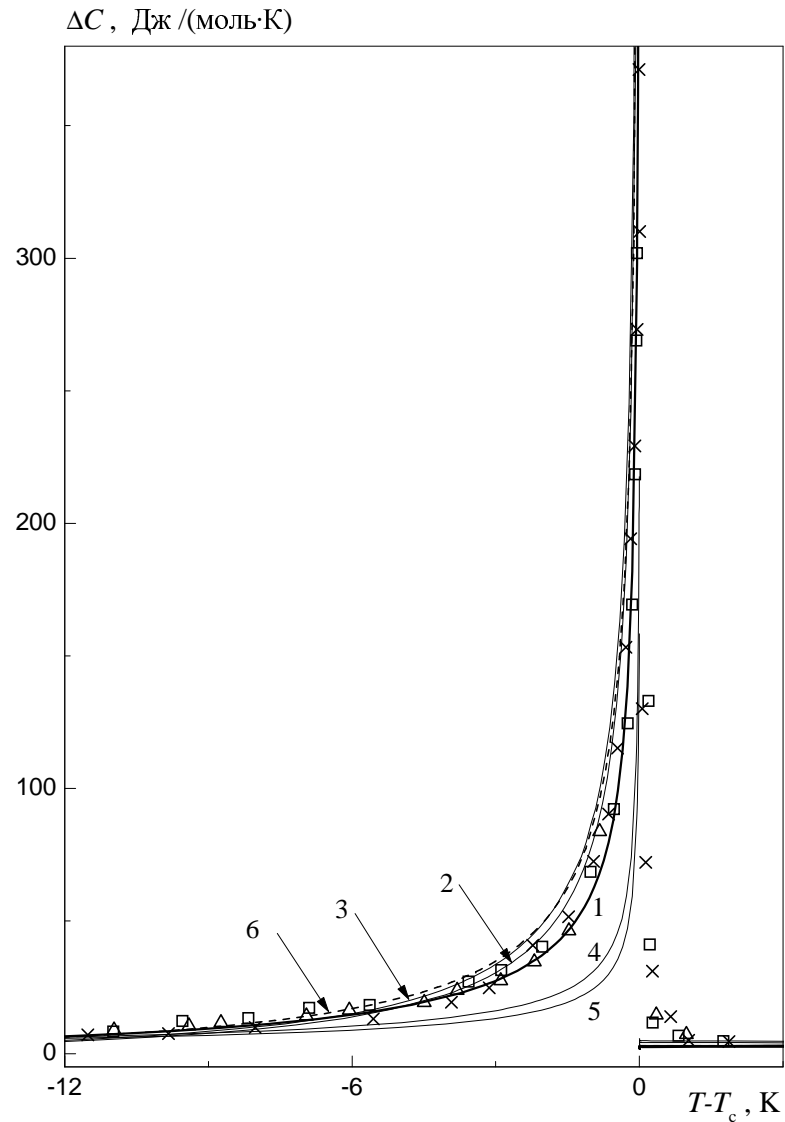


Рис. 3. Температурна залежність теплоємності протонної системи кристала $\text{KН}_2\text{PO}_4$. Лінії — це теоретичні результати для наборів параметрів 1–6 з табл. 2. Точки — експериментальні дані: \square — [29], \triangle — [33], \times — [52].

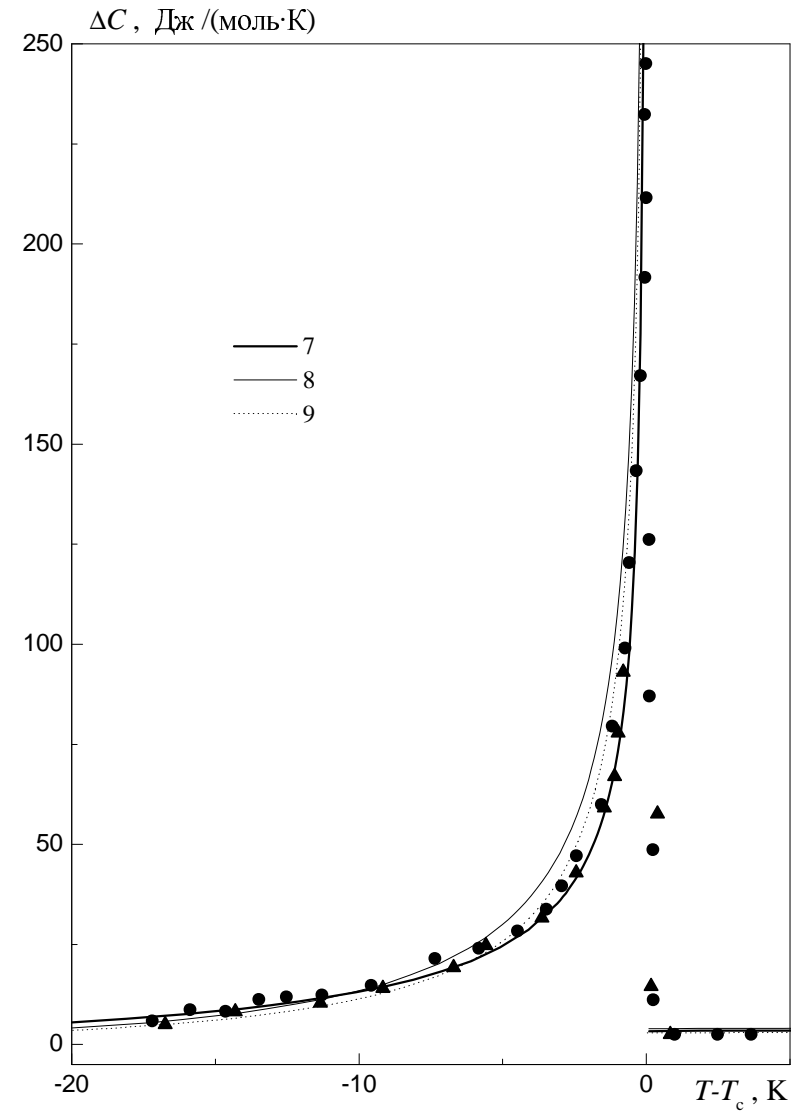


Рис. 4. Температурна залежність теплоємності протонної системи кристала $\text{RbН}_2\text{PO}_4$. Лінії — теоретичні результати для наборів параметрів 7–9 з табл. 2. Точки — експериментальні дані: \bullet — [40], \blacktriangle — [30].

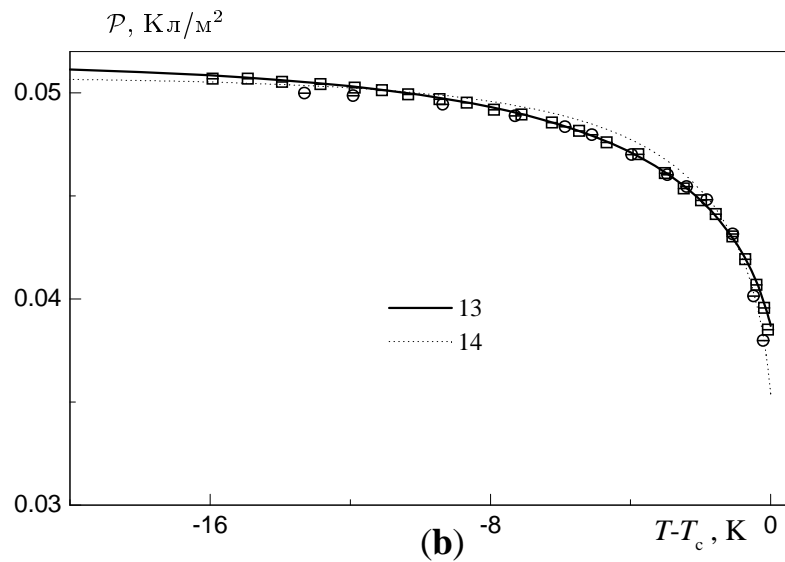
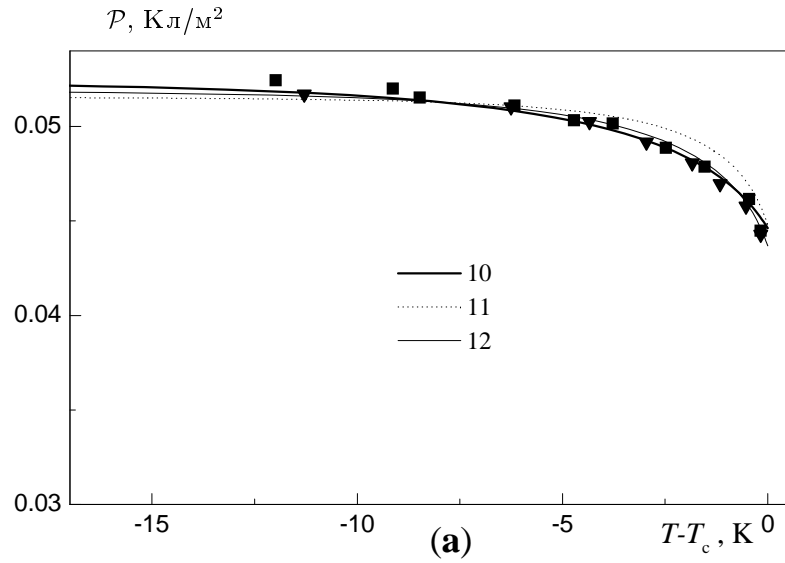


Рис. 5. Температурна залежність спонтанної поляризації кристалів KN_2AsO_4 (a) і RbH_2AsO_4 (b). Лінії — теоретичні результати для наборів параметрів 10–12 (a) і 13, 14 (b), представлених в табл. 2. Точки — експериментальні дані: \blacktriangledown — [15], \blacksquare — [35], \circ — [38], \square — [32].

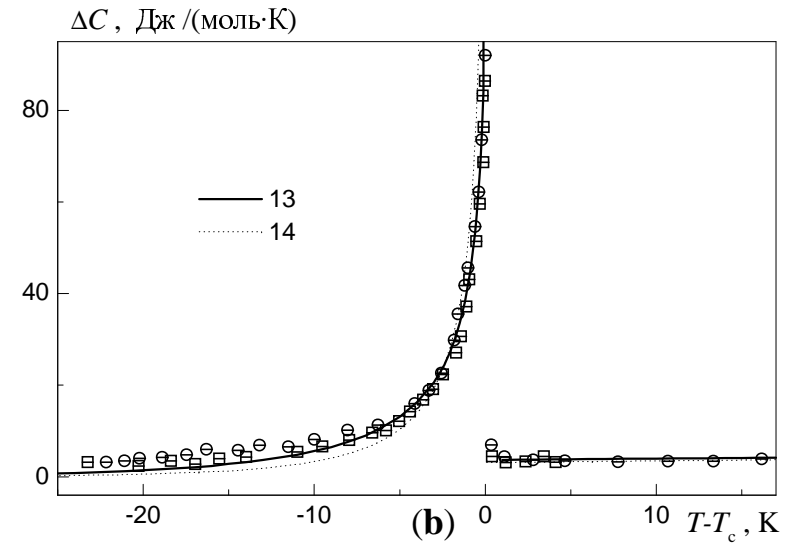
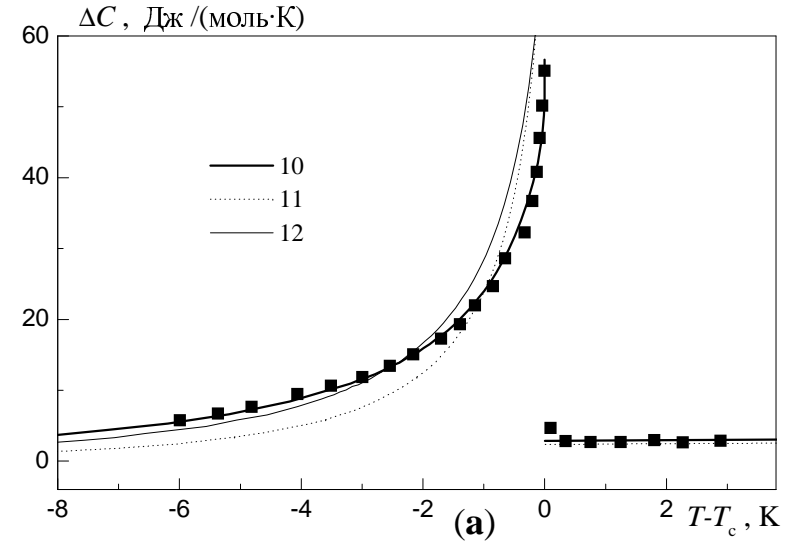


Рис. 6. Температурна залежність теплоємності протонної системи кристалів KN_2AsO_4 (a) і RbH_2AsO_4 (b). Лінії — теоретичні результати для наборів параметрів 10–12 (a) і 13, 14 (b) (див. табл. 2). Точки — експериментальні дані: \blacksquare — [35], \circ — [38], \square — [32].

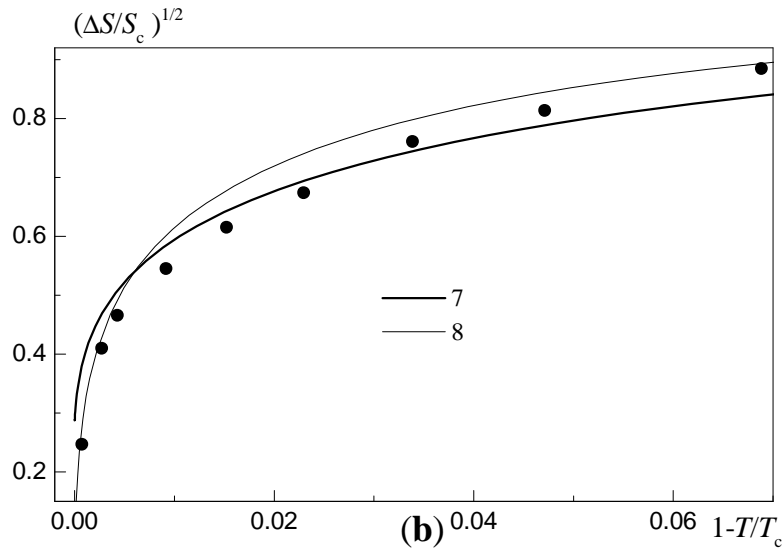
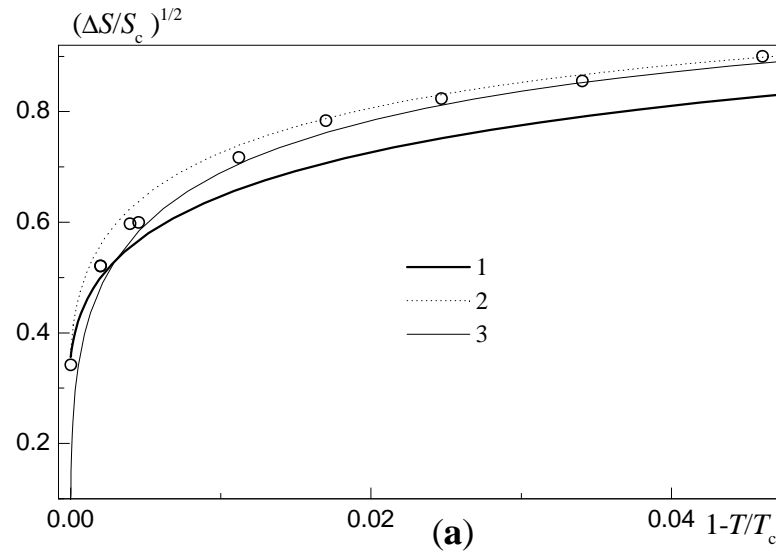


Рис. 7. Температурні залежності величин $(\Delta S/S_c)^{1/2}$ ($\Delta S = S(T) - S(T_c + 0)$, $S_c = S(T_c + 0)$) кристалів $\text{KН}_2\text{PO}_4$ (а) і RbH_2PO_4 (б). Лінії — теоретичні результати для наборів параметрів 1-3 (а) і 7, 8 (б) з табл. 2, ○, ● — дані роботи [9].

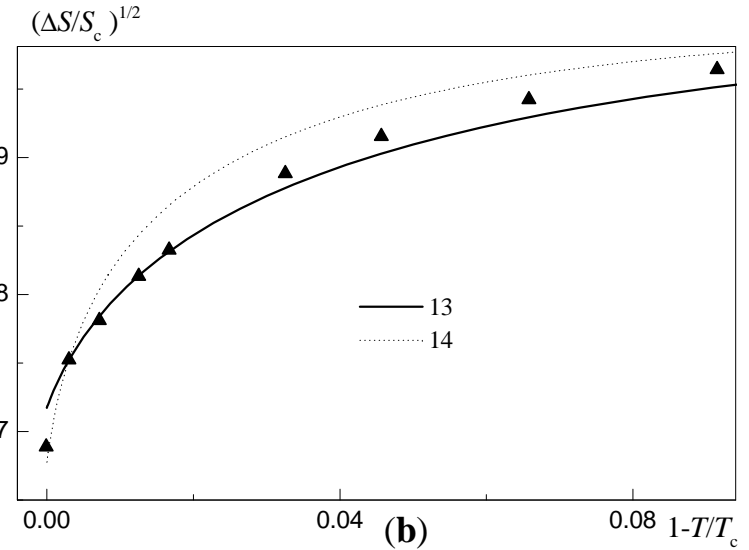
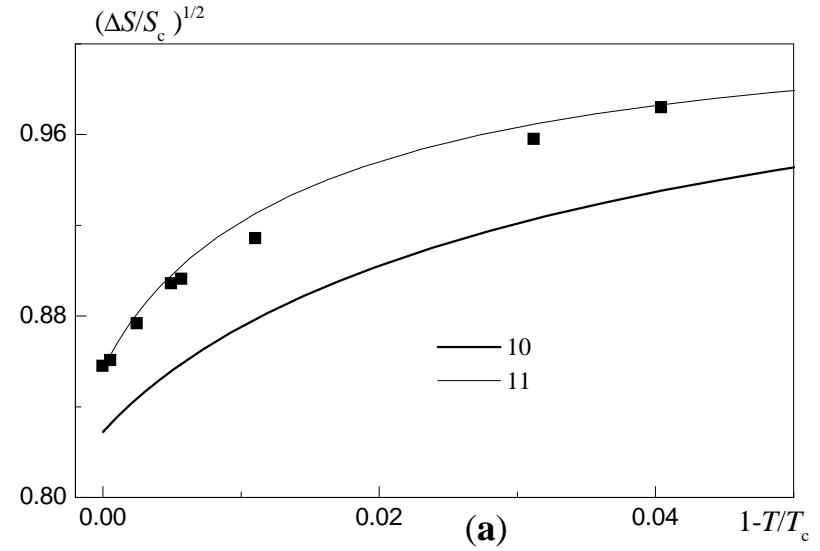


Рис. 8. Температурна залежність величини $(\Delta S/S_c)^{1/2}$ ($\Delta S = S(T) - S(T_c + 0)$, $S_c = S(T_c + 0)$) для кристалів $\text{KН}_2\text{AsO}_4$ (а) і RbH_2AsO_4 (б). Лінії — теоретичні результати для наборів параметрів 10, 11 (а) і 13, 14 (б) з табл. 2, ■, ▲ — дані роботи [9].

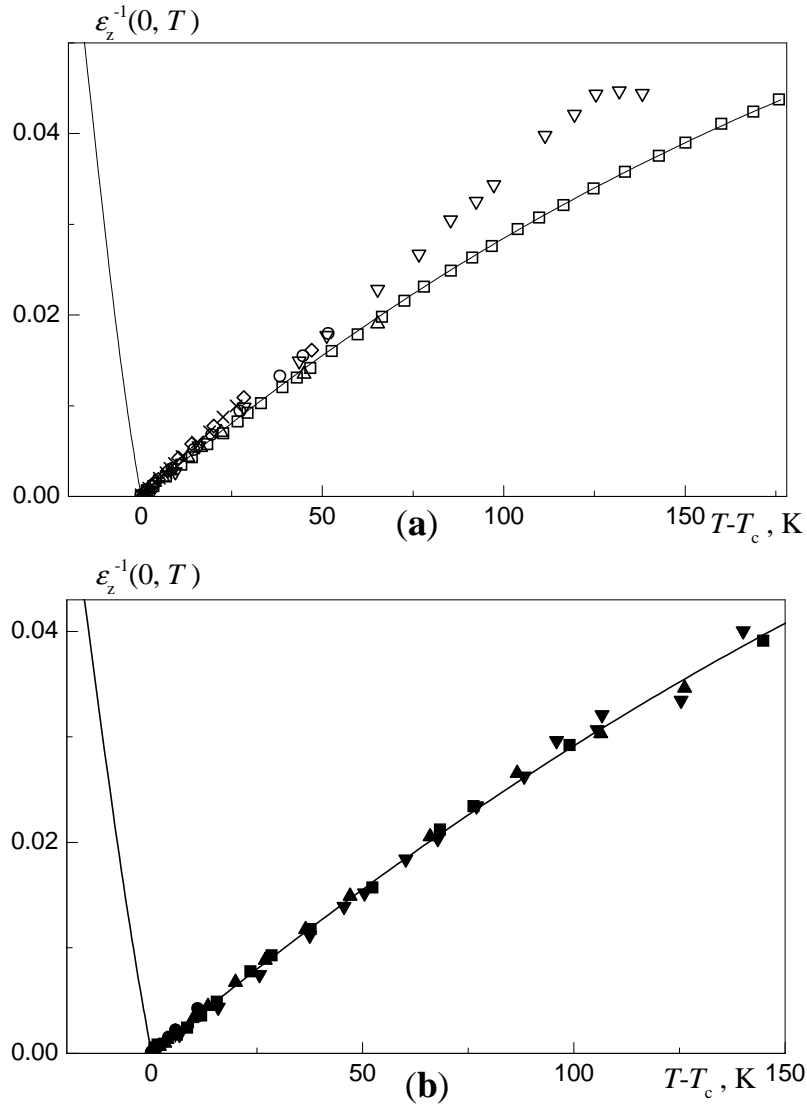


Рис. 9. Температурна залежність поздовжньої статичної діелектричної проникності кристалів $\text{KН}_2\text{PО}_4$ (а) і $\text{RbH}_2\text{PО}_4$ (б). Лінії — теоретичні результати для 1-го (а) і 7-го (б) наборів параметрів з табл. 2. Для 1-го набору параметрів $\epsilon_z(\infty) = 6.7$, $\bar{\epsilon}_z(\infty) = 9$, для 7-го $\epsilon_z(\infty) = \bar{\epsilon}_z(\infty) = 7$. Точки — експериментальні дані: \circ — [36], \square — [62], ∇ — [64], \triangle — [33], \times — [65], \diamond — [66]; \blacktriangle — [34], \blacktriangledown — [64], \blacksquare — [67], \bullet — [54], $+$ — [48].

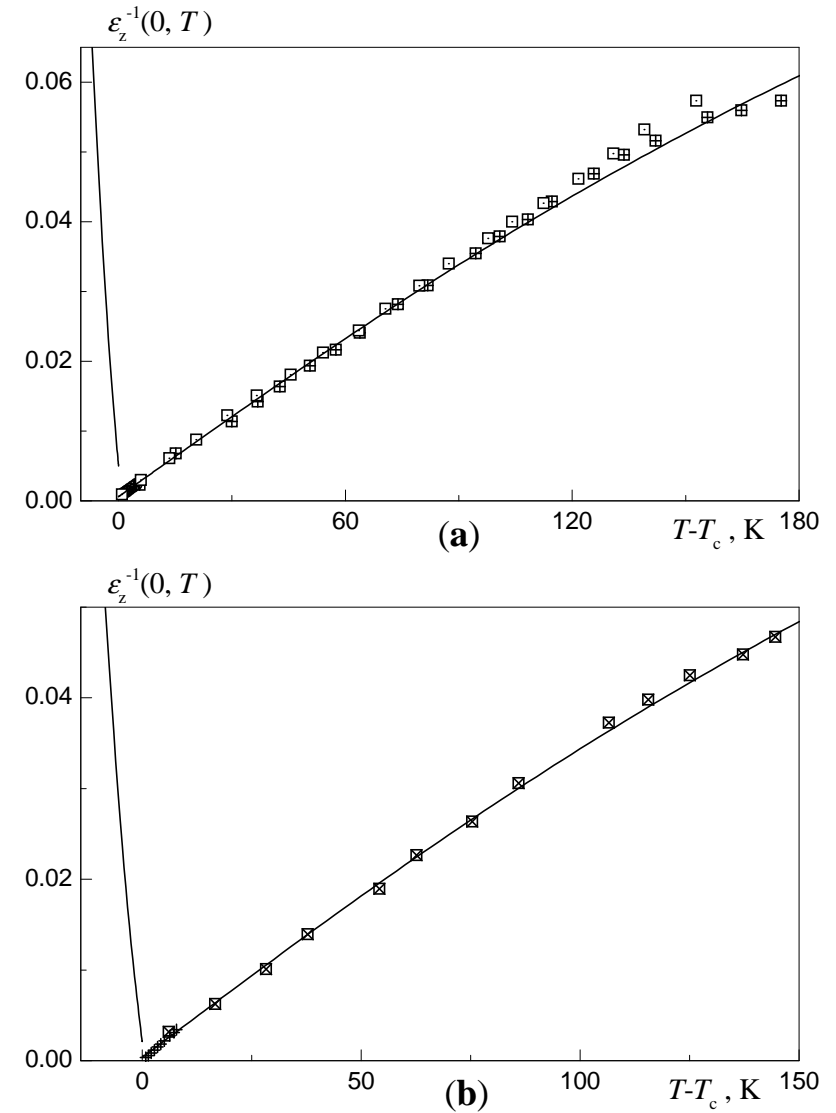


Рис. 10. Температурна залежність статичної поздовжньої діелектричної проникності кристалів $\text{KН}_2\text{AsO}_4$ (а) і RbH_2AsO_4 (б). Лінії — теоретичні результати для 10-го набору параметрів при $\epsilon_z(\infty) = \bar{\epsilon}_z(\infty) = 5$ (а) і 13-го при $\epsilon_z(\infty) = \bar{\epsilon}_z(\infty) = 5.6$ (б), представлених в табл. 2. Точки — експериментальні дані: \boxplus — [64], \square — [57], \oplus — [41]; $+$ — [41], \boxtimes — [64].

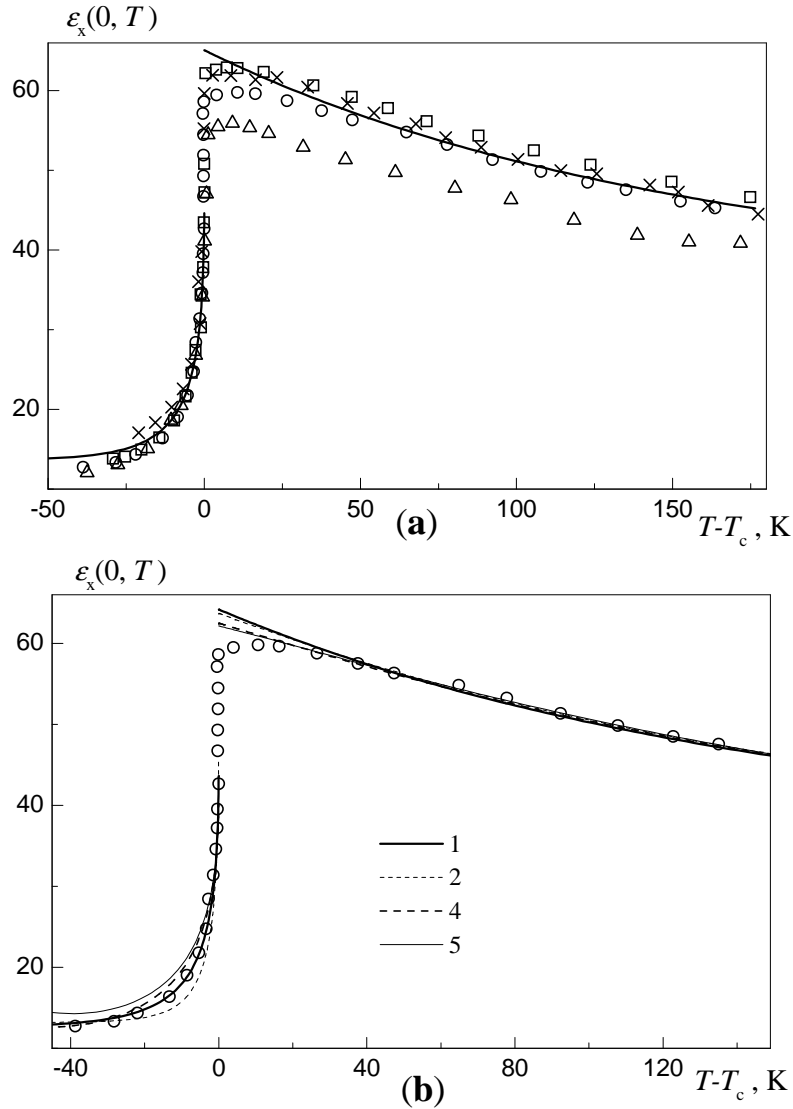


Рис. 11. Температурна залежність статичної поперечної діелектричної проникності KN_2PO_4 . Лінії — теоретичні результати: (a) — для 1-го набору параметрів з табл. 2, (b) — для наборів параметрів 1, 2, 4, 5 з табл. 2, причому для 1-го набору взято $\varepsilon_x(\infty) = 12.6$, $\varepsilon_x(\infty) = 26.5$ а не табличні. Точки — експериментальні дані: o — [12], □ — [62], × — [15].

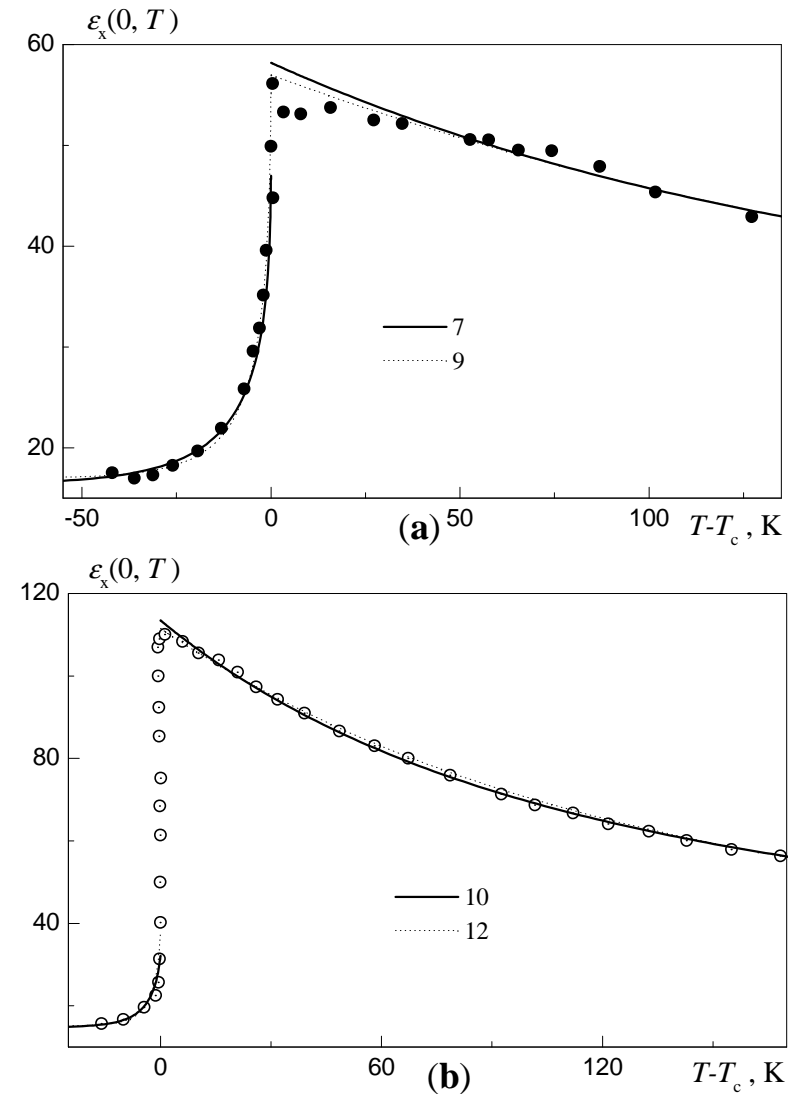


Рис. 12. Температурна залежність статичної поперечної діелектричної проникності кристалів RbH_2PO_4 (a) і KN_2AsO_4 (b). Лінії — теоретичні результати для наборів параметрів 7, 9 (a) і 10, 12 (b), наведених в табл. 2. Точки — експериментальні дані: •, o — [15].

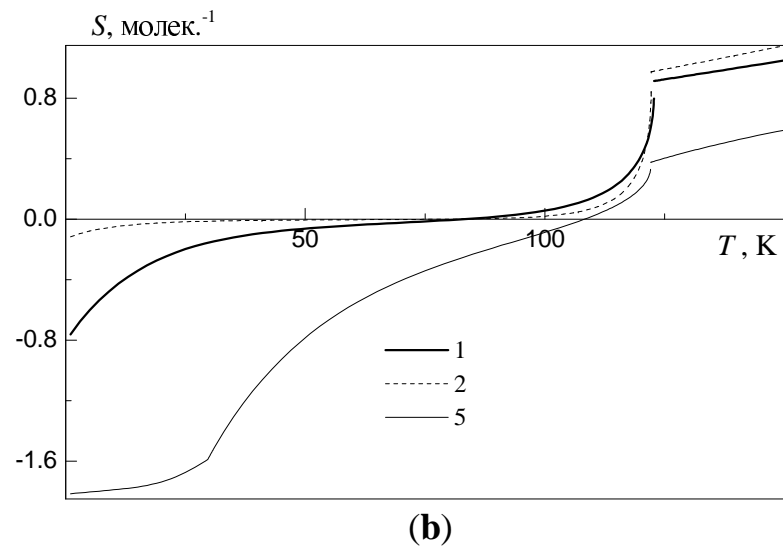
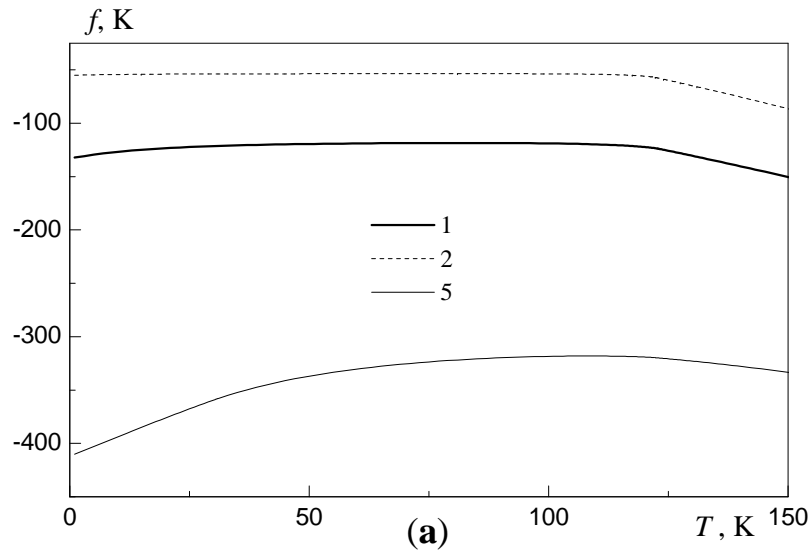


Рис. 13. Температурні залежності вільної енергії f (а) та ентропії S (б) протонної моделі, що припадають на примітивну комірку, для наборів параметрів 1, 2, 5 з табл. 2. Температури, нижче від яких має місце нефізична поведінка цих залежностей, наступні: $T_1 = 82$ К, $T_2 = 77$ К, $T_5 = 108$ К.

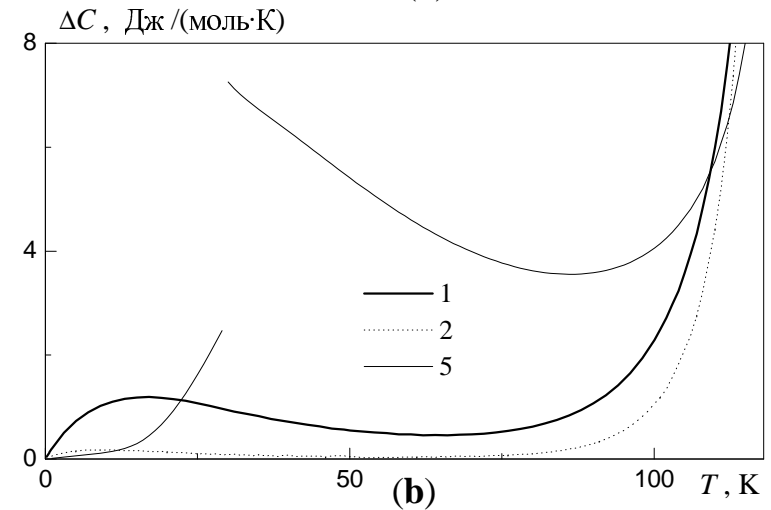
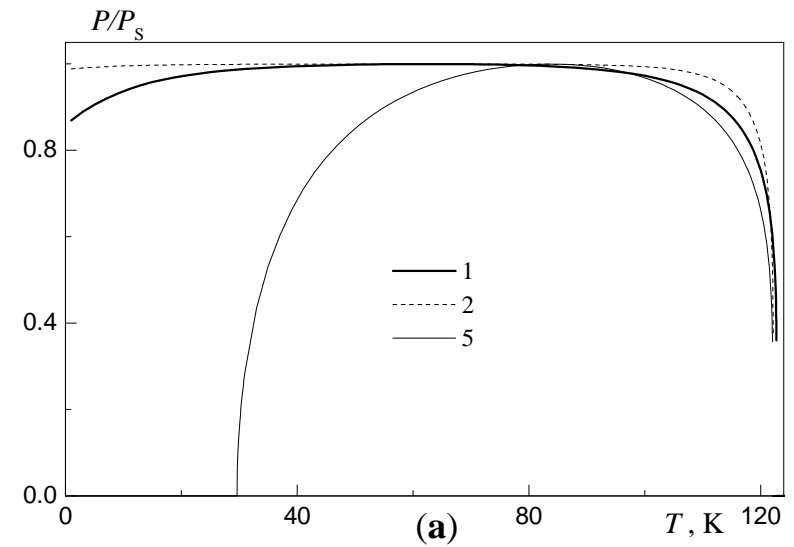


Рис. 14. Нефізична поведінка температурних залежностей нормованого параметра впорядкування P/P_s (а) і теплоємності ΔC (б) протонної моделі. Подано теоретичні результати для наборів параметрів 1, 2, 5 з табл. 2.

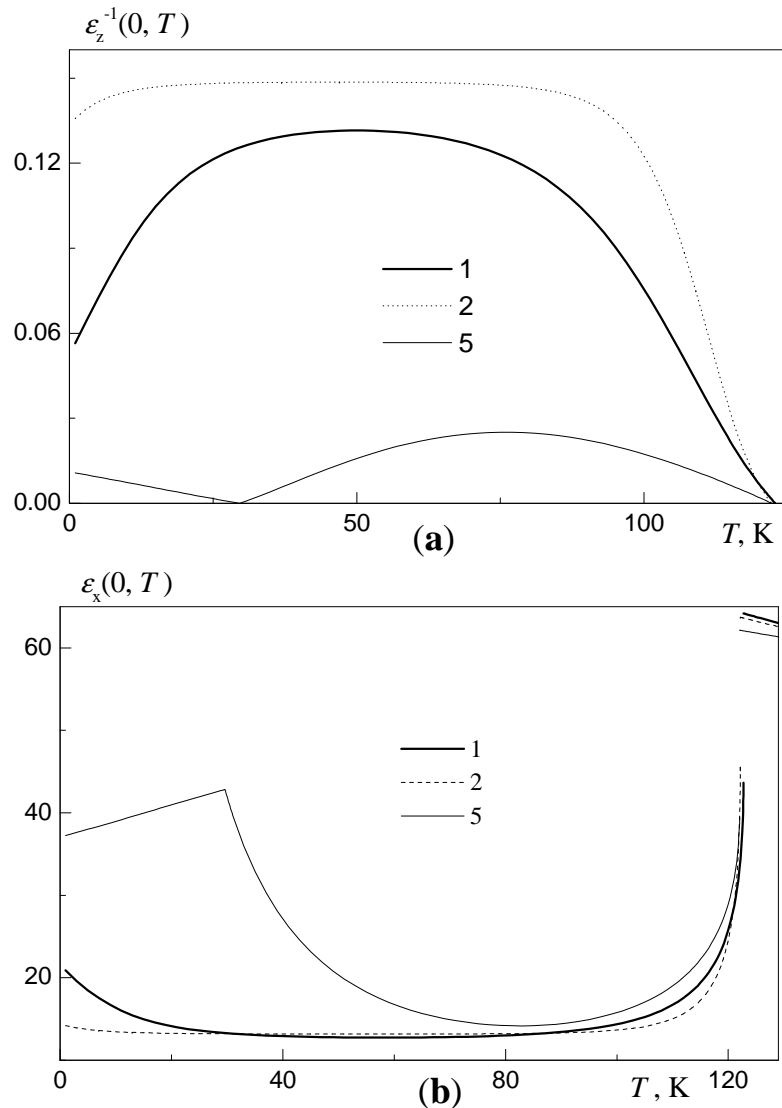


Рис. 15. Нефізична поведінка температурних залежностей оберненої статичної поздовжньої діелектричної проникності (а) та статичної поперечної діелектричної проникності (б) протонної моделі для наборів параметрів 1, 2, 5 з табл. 2.

Висновки

В даній роботі модель протонного впорядкування з тунелюванням застосовано до опису експериментальних термодинамічних та діелектричних характеристик сегнетоелектричних кристалів RbH_2PO_4 , KH_2AsO_4 , RbH_2AsO_4 в кластерному наближенні. Числовий підхід однозначного вибору оптимальних значень модельних параметрів Ω , ϵ , w , ν_z , який запропоновано в роботі [25], застосовано для теоретичного дослідження фізичних характеристик кристалів типу KDP. Знайдені на основі експериментальних даних для температурних залежностей спонтанної поляризації та теплоємності, значень температур Кюрі та Кюрі-Вейса, ентропії переходу і стрибка ентропії в точці переходу значення модельних параметрів дають добрий кількісний опис поздовжніх та поперечних компонент статичної діелектричної проникності. В результаті отримано, що для сегнетоелектриків типу KDP протонна модель з тунелюванням дає добру кількісну згоду теоретичних результатів з експериментальними даними. Тому можна зробити висновок, що роль стрикції, кореляцій та інших ефектів не є дуже суттєвою, як це зазначено в роботах [7,9]. Отримані результати свідчать, що ефекти тунелювання в кристалах KH_2PO_4 і RbH_2PO_4 є значно суттєвіші ніж в кристалах KH_2AsO_4 і RbH_2AsO_4 . Тому без врахування цього факту не можна добре кількісно описати експериментальні дані для кристалів KH_2PO_4 і RbH_2PO_4 (див. також роботи [10,15]).

Досліджено низькотемпературну нефізичну поведінку термодинамічних та статичних діелектричних характеристик протонної моделі, зумовлену кластерним наближенням. Показано, що для отриманих нами значень наборів модельних параметрів, адекватних кристалам типу KDP температурна область фізичної поведінки нижче температури Кюрі не менша за 40 К.

Безперечно, цікавим і необхідним є розширення моделі протонного впорядкування з тунелюванням для дослідження п'єзоелектричних та пружних властивостей сегнетоелектриків типу KH_2PO_4 , а також впливу на їх фізичні характеристики гідростатичного тиску та зовнішнього електричного поля, як це було зроблено в роботах [68–70] у випадку дейтерованих сегнетоелектриків типу DKDP. Це буде завданням наших наступних робіт.

Література

1. Blinc R. On the isotopic effects in the ferroelectric behaviour of

- crystals with short hydrogen bonds. // *J. Phys. Chem. Solids*, 1960, vol. 13, No. 3, p. 204–211.
2. De Gennes P.G. Collective motions of hydrogen bonds. // *Solid State Commun.*, 1963, vol. 1, No. 6, p. 132–137.
 3. Tokunaga M., Matsubara T. Theory of ferroelectric phase transition in KH_2PO_4 type crystals. // *Prog. Theor. Phys.*, 1966, vol. 35, No. 4, p. 581–599.
 4. Kobayashi K.K. Dynamical theory of the phase transitions in KH_2PO_4 -type ferroelectric crystals. // *J. Phys. Soc. Japan*, 1968, vol. 24, No. 3, p. 497–508.
 5. Blinc R., Svetina S. Cluster approximations for order-disorder-type hydrogen-bonded ferroelectrics. I. Small clusters. II. Application to KH_2PO_4 . // *Phys. Rev.*, 1966, vol. 147, p. 423–438.
 6. Левицкий Р.Р., Кориневский Н.А., Стасюк И.В. Теория протонного упорядочения в сегнето- и антисегнетоэлектриках типа ортофосфатов. // *Укр. Физ. Журн.*, 1974, т. 19, в. 8, с. 1289–1297.
 7. Вакс В.Г., Зиненко В.И. К теории сегнетоэлектриков типа KH_2PO_4 . // *ЖЭТФ*, 1973, т. 64, в. 2, с. 650–664.
 8. Fairall C.W., Reese W. Hydrogen-bond configuration parameters for ferroelectrics isomorphic to KH_2PO_4 . // *Phys. Rev. B*, 1975, vol. 11, No. 5, p. 2066–2068.
 9. Vaks V.G., Zein N.E., Strukov B.A. On the theory of ferroelectrics of KH_2PO_4 — KDP type. // *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1975, vol. 30, p. 801–819.
 10. Chabin M., Gilletta F. Polarization and dielectric constant of KDP-type crystals. // *Ferroelectrics*, 1977, vol. 15, p. 149–154.
 11. Havlin S., Litov E., Uehling E.A. Transverse susceptibility in KH_2PO_4 -type crystals. // *Phys. Rev. B*, 1974, vol. 9, No. 3, p. 1024–1028.
 12. Havlin S., Litov E., Sompolinsky H. The transverse dielectric properties of KH_2PO_4 . // *Phys. Lett.*, 1975, vol. 51A, No. 1, p. 33–35.
 13. Havlin S., Litov E., Sompolinsky H. Theoretical and experimental studies of the transverse dielectric properties of KD_2PO_4 . // *Phys. Rev. B*, 1976, vol. 13, No. 11, p. 4999–5006.
 14. Havlin S. Longitudinal and transverse dielectric constants of KDP-type ferro- and antiferroelectrics. // *Ferroelectrics*, 1987, vol. 71, p. 183–223.
 15. Gilletta F., Chabin M. Longitudinal and transverse dielectric properties of KDP type crystals. // *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1980, vol. 100, p. k77–k82.
 16. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Миц Е.В. Термодинамика и продоль-

- ная релаксация сегнетоэлектриков $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$. / Препринт ИТФ-87-114Р, Киев, 1987, 48 с.
17. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Миц Е.В. Поперечная релаксация в сегнетоэлектриках типа $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$. / Препринт ИТФ-87-115Р, Киев, 1987, 48 с.
 18. Зачек И.Р., Миц Е.В., Левицкий Р.Р. Релаксационная динамика и термодинамические свойства сегнетоэлектриков с водородными связями типа КДР-ДКДР. / Препринт ИТФ-89-7Р, Киев, 1989, 45 с.
 19. Tokunaga M., Tatsuzaki I. Light scattering spectra of polarization fluctuations and models of the phase transition in KDP type ferroelectrics. // *Phase Trans.*, 1984, vol. 4, p. 97–156.
 20. Tominaga Y. Study on ferroelectric phase transition of KH_2PO_4 by Raman scattering — objection to the proton tunneling model. // *Ferroelectrics*, 1983, vol. 52, p. 91–100.
 21. Tokunaga M., Matsubara T. Review on tunneling model for KDP. // *Ferroelectrics*, 1987, vol. 72, p. 175–191.
 22. Tokunaga M. Order-disorder model of PO_4 dipoles for KH_2PO_4 type ferroelectric phase transition. // *Prog. Theor. Phys. Suppl.*, 1984, vol. 80, p. 156–162.
 23. Стасюк И.В., Иванкив Я.Л. Комбинационное рассеяние света в кристаллах с упорядочивающимися элементами структуры. / Препринт ИТФ-87-57Р, Киев, 1987, 25 с.
 24. Blinc R. ^{17}O NQR and the mechanism of the phase transition in KH_2PO_4 type H-bonded system. // *Z. Naturforsch.*, 1986, vol. 41a, p. 249–259.
 25. Левицкий Р.Р., Лісний Б.М. Термодинаміка і діелектричні властивості сегнетоелектриків з водневими зв'язками типу KH_2PO_4 . Наближення чотиричастинкового кластера. / Препринт ICMP-01-09U, Львів, 2001, с. 51.
 26. Кориневский Н.А. О спектре кластерного гамильтониана модели KH_2PO_4 . / Препринт ИТФ-80-71Р, Киев, 1980, 22 с.
 27. Кориневский Н.А., Левицкий Р.Р. Динамическая теория ортофосфатов в кластерном приближении. // *Теор. Матем. Физ.*, 1980, т. 42, в. 3, с. 416–429.
 28. Levitsky R.R., Korinevsky N.A., Stasyuk I.V. Distribution function and thermodynamical properties of KD_2PO_4 and $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ type crystals. // *Phys. Stat. Sol.*, 1978, vol. 88, No. 1, p. 51–63.
 29. Strukov B.A., Amin M., Kopchik V.A. Comparative investigation of the specific heat of KH_2PO_4 (KDP) and KD_2PO_4 (DKDP) single crystals. // *Phys. Stat. Sol.*, 1968, vol. 27, p. 741–749.

30. Струков Б.А., Баддур А., Зиненко В.Н., Мищенко А.В., Копчик В.А. Изотопический эффект в кристаллах RbH_2PO_4 . // ФТТ, 1973, т. 15, в. 5, с. 1388–1394.
31. Stephenson C.C., Corbella J.M., Russell L.A. Transition temperatures in some dihydrogen and dideutero phosphates and arsenates and their solid solutions. // J. Chem. Phys., vol. 21, No. 6, p. 1110.
32. Fairall C.W., Reese W. Thermodynamic properties of RbH_2AsO_4 // Phys. Rev. B, 1974, vol. 10, No. 3, p. 882–885.
33. Струков Б.А., Баддур А., Копчик В.А., Величко И.А. Электрические и тепловые свойства смешанных сегнетоэлектрических кристаллов $\text{KH}_{2(1-x)}\text{D}_{2x}\text{PO}_4$. // ФТТ, 1972, т. 14, в. 4, с. 1034–1039.
34. Шувалов Л.А., Желудев И.С., Мнацаканян А.В., Лудупов Ц.Ж., Фиала И. Сегнетоэлектрические аномалии диэлектрических и пьезоэлектрических свойств кристаллов RbH_2PO_4 и KD_2PO_4 . // Изв. АН СССР, сер. физ., 1967, т. 31, в. 11, с. 1919–1922.
35. Fairall C.W., Reese W. Thermodynamic properties of KH_2AsO_4 and KD_2AsO_4 . // Phys. Rev. B, 1972, vol. 6, No. 1, p. 193–199.
36. Samara G.A. The effects of deuteration on the static ferroelectric properties of KH_2PO_4 (KDP). // Ferroelectrics, 1973, vol. 5, p. 25–37.
37. Fairall C.W., Reese W. Electrical conductivity of KH_2AsO_4 and KD_2AsO_4 . // Phys. Rev. B, 1973, vol. 8, No. 7, p. 3475–3478.
38. Золототрубов Ю.С., Струков Б.А., Тараскин С.А., Камышева Л.Н. Фазовый переход в кристалле RbH_2AsO_4 . // Изв. АН СССР, сер. физ., 1975, т. 39, в. 4, с. 782–786.
39. Мериакри В.В., Поплавко Ю.М., Ушаткин Е.Ф. Дисперсия диэлектрической проницаемости в кристаллах KH_2PO_4 на частотах, близких к частоте "мягкой" моды. // Журн. Техн. Физ., 1974, т. 44, в. 5, с. 1111–1113.
40. Амин М., Струков Б.А. Теплоемкость монокристаллического RbH_2PO_4 . // ФТТ, 1968, т. 10, в. 10, с. 3158–3160.
41. Blinc R., Burgar M., Levstik A. On the order of the phase transition in KDA type ferroelectric crystals. // Sol. Stat. Commun., 1973, vol. 12, No. 6, p. 573–576.
42. Nazario I., Gonzalo J.A. Ferroelectric behavior of KH_2PO_4 in the critical region. // Solid State Commun., 1969, vol. 7, No. 18, p. 1305–1308.
43. Струков Б.А., Коржув М.А., Баддур А., Копчик В.А. Спонтанная поляризация кристалла KH_2PO_4 вблизи точки Кюри. //

- ФТТ, 1971, т. 13, в. 7, с. 1872–1877.
44. Сидненко Е.В., Гладкий В.В. Некоторые особенности поляризации KH_2PO_4 в области фазового перехода. // Кристаллография, 1973, т. 18, в. 1, с. 138–142.
45. Sugie H., Okada K., Kanno K. Thermal hysteresis of the ferroelectric transition in KH_2PO_4 . // J. Phys. Soc. Japan, 1971, vol. 33, No. 4, p. 1727–1731.
46. Магатаев В.К., Гладкий В.В., Желудев И.С. Диэлектрическая нелинейность RbH_2AsO_4 в области фазового перехода. // Изв. АН СССР, сер. физ., 1975, т. 39, в. 4, с. 778–781.
47. Eberhard J.W., Horn P.M. Dielectric study of the ferroelectric phase transition of KH_2PO_4 . // Solid State Commun., 1975, vol. 16, No. 12, p. 1343–1345.
48. Гладкий В.В., Сидненко Е.В. Поляризация кристалла RDP в области фазового перехода. // ФТТ, 1971, т. 13, в. 6, с. 1642–1648.
49. Benepe J.W., Reese W. Electrocaloric studies of KH_2PO_4 . // Phys. Rev. B, 1971, vol. 3, No. 9, p. 3032–3039.
50. Azoulay J., Grinberg Y., Pelah I., Wiener E. Effect of deuteration on the spontaneous polarization of KH_2PO_4 crystals. // J. Phys. Chem. Solids, 1968, vol. 29, No. 5, p. 843–849.
51. Reese W. Studies of phase transitions in order–disorder ferroelectrics. III. The phase transition in KH_2PO_4 and a comparison with KD_2PO_4 . // Phys. Rev., 1969, vol. 181, No. 2, p. 905–919.
52. Reese W., May L.F. Critical phenomena in order–disorder ferroelectrics. I. Calorimetric studies of KH_2PO_4 . // Phys. Rev., 1967, vol. 162, No. 2, p. 510–518.
53. Гарбер С.Р., Смоленко Л.А. Поведение теплоемкости сегнетоэлектрической фазы KH_2PO_4 вблизи температуры перехода. // ЖЭТФ, 1973, т. 64, в. 1, с. 181–194.
54. Малек З., Шувалов Л.А., Фиала И., Штрайблова Я. Об аномальном поведении диэлектрической проницаемости кристаллов RbDP ниже точки Кюри. // Кристаллография, 1968, т. 13, в. 5, с. 825–830.
55. Крыжановская Н.А., и др. Процессы переполяризации в кристаллах $\text{RbD}_{2x}\text{H}_{2(1-x)}\text{PO}_4$. // Изв. АН СССР, сер. физ., 1975, т. 39, в. 5, с. 1031–1035.
56. Смоленский Г.А., и др. Физика сегнетоэлектрических явлений. — Л.: Наука, 1985. — 396 с.
57. Kennedy N.S.J., Nelmes R.J. Structural studies of RbH_2PO_4 in its paraelectric and ferroelectric phases. // J. Phys. C: Solid St. Phys.,

- 1980, vol. 13, No. 26, p. 4841–4853.
58. Nelmes R.J., Meyer G.M., Tibballs J.E. The crystal structure of tetragonal KH_2PO_4 and KD_2PO_4 as a function of temperature. // *J. Phys. C: Solid St. Phys.*, 1982, vol. 15, No. 1, p. 59–75.
 59. William R., Cook, Jr. Thermal expansion of crystals with KH_2PO_4 structure. // *J. Appl. Phys.*, 1967, vol. 38, No. 4, p. 1637–1642.
 60. Wiseman G.G. Electrocaloric effect on potassium dihydrogen phosphate. // *JEE Transactions on Electron Devices*, 1969, vol. ED-16, No. 6, p. 588–593.
 61. Motedi H., Kuramoto K., Nakamura E. Dielectric dispersion in KH_2PO_4 below 10 K. // *J. Phys. Soc. Japan*, 1983, vol. 52, No. 4, p. 1131–1133.
 62. Deguchi K., Nakamura E. Deviation from the Curie–Weiss law in KH_2PO_4 . // *J. Phys. Soc. Japan*, 1980, vol. 49, No. 5, p. 1887–1891.
 63. Волкова Е.Н. Физические свойства сегнетоэлектрических твердых растворов $\text{K}(\text{D}_x\text{H}_{1-x})_2\text{PO}_4$. / Диссертация на соискание ученой степени к. ф.-м. н., Москва, 1991.
 64. Василевская А.С., Сонин А.С. Связь диэлектрических и электрооптических свойств сегнетоэлектрических кристаллов группы KDP в параэлектрической фазе. // *ФТТ*, 1971, т. 13, в. 6, с. 1550–1556.
 65. Mayer R.J., Bjorkstam J.L. Dielectric properties of KD_2PO_4 . // *J. Phys. Chem. Solids*, 1962, vol. 23, p. 619–620.
 66. Переверзева Л.П., Поплавко Ю.М., Петров В.М., Макаревская Е.В., Рез И.С. Дисперсия диэлектрической проницаемости в кристаллах KH_2PO_4 . // *Кристаллография*, 1973, т. 18, в. 3, с. 645–646.
 67. Переверзева Л.П. Особенности дисперсии ϵ в сегнетоэлектриках с фазовым переходом типа порядок–беспорядок. // *Изв. АН СС-СР, сер. физ.*, 1971, т. 35, в. 12, с. 2613–2614.
 68. Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Moina A.P. External pressure influence on ferroelectrics and antiferroelectrics of the KH_2PO_4 family: A unified model. // *Phys. Rev. B*, 1999, vol. 59, No. 13, p. 8530–8540.
 69. Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Zachek I.R., Moina A.P. The KD_2PO_4 ferroelectrics in external fields conjugate to the order parameter: Shear stress σ_6 . // *Phys. Rev. B*, 2000, vol. 62, No. 10, p. 6198–6207.
 70. Левицький Р.Р., Моїна А.П., Лісний Б.М. Вплив поздовжнього електричного поля на фазовий перехід і фізичні властивості сегнетоелектриків сім'ї KH_2PO_4 . / Препринт ІФКС–00–12U, Львів, 2000, 36 с.

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

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Роман Романович Левицький
Богдан Михайлович Лісний
Остап Романович Баран

ТЕРМОДИНАМІКА ТА ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНИХ КРИСТАЛІВ KN_2PO_4 , RbH_2PO_4 ,
 KN_2AsO_4 , RbH_2AsO_4

Роботу отримано 12 липня 2001 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу теорії модельних
спінових систем

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені