

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
Андрій Ярославович Андрусик

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЧАСТКОВО
ДЕЙТЕРОВАНИХ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$

Роботу отримано 15 листопада 2006 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

Національна академія наук України



ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-06-21U

Р.Р.Левицький, Б.М.Лісний, А.Я.Андрусик

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ
ЧАСТКОВО ДЕЙТЕРОВАНИХ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ
 $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$

ЛЬВІВ

УДК: 538.9

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

Дослідження термодинамічних властивостей частково дейтерованих сегнетоелектриків $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$

Р.Р. Левицький, Б.М. Лісний, А.Я. Андрусик

Анотація. Проведено дослідження термодинамічних характеристик частково дейтерованих кристалів $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ в рамках протонної моделі з тунелюванням і кластерного наближення. Для кристала KD_2PO_4 визначено параметри цієї моделі із умови належного опису експериментальних даних для його термодинамічних характеристик. На основі запропонованої процедури визначення модельних параметрів для частково дейтерованих кристалів $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ розраховано їх термодинамічні характеристики і проведено порівняння отриманих результатів з відповідними експериментальними даними. Обговорюється питання про застосовність наближення середнього кристалу до опису фізичних характеристик частково дейтерованих кристалів типу $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$.

Investigation of the thermodynamic properties of the partially deuterated $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ ferroelectrics

R.R. Levitskii, B.M. Lisnii, A.Ya. Andrusyk

Abstract. The research of the physical properties of $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ crystals was performed in the framework of proton ordering model with tunneling in cluster approximation. The KD_2PO_4 's model parameters were derived under condition of acceptable description of the experimental data for crystal's thermodynamic characteristics. On the basis of the introduced procedure deriving parameters for $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ crystals, the thermodynamic properties of these crystals was calculated and the results were compared to the experimental ones. The adequacy of the models with and without tunneling to the description of $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ crystals was compared. The problem of applying the mean crystal approximation to analysis of physical characteristics $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ crystals was discussed.

Подається в Condensed Matter Physics

Submitted to Condensed Matter Physics

© Інститут фізики конденсованих систем 2006
Institute for Condensed Matter Physics 2006

Вступ

Дослідження частково дейтерованих сегнетоелектричних кристалів типу $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ є перспективним для пояснення термодинамічних та динамічних властивостей, особливостей фазових переходів, та ізотопічного ефекту в неупорядкованих сегнетоелектричних кристалах типу лад-безлад. Порівняно проста структура сегнетоелектриків сім'ї KH_2PO_4 а також особливості будови, пов'язані із системою водневих зв'язків, дозволяють застосовувати такі методи та наближення, які забезпечують високу точність результатів теоретичних розрахунків. Помітною особливістю у розвитку фізики цих кристалів є тісний взаємозв'язок між теорією та експериментом, який зробив можливим значний прогрес в розробці адекватних для них теоретичних моделей і в досягненні розуміння їх фізичних властивостей.

Теоретичне дослідження кристалів $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ здійснювалося в наступних роботах: [1–12]. Всі дослідження частково дейтерованих сегнетоелектриків $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ здійснювалися в рамках однієї з модифікацій моделі протонного впорядкування або в рамках протон-фононної моделі. Перша з них була започаткована Слетером [13] і розвинута та доповнена в роботах Блінца [14, 15], де Жена [16], Вакса [17, 18] та інших дослідників. Другу модель запропонував Кобаяші [19], а свій розвиток вона знайшла в роботі [10].

Перша спроба дослідження частково дейтерованих сегнетоелектричних кристалів типу $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ була здійснена Токунагою і Матсубарою [1]. Для їх опису було використано модель протонного впорядкування, яка розглядалася в кластерному наближенні. В цій роботі було зроблено припущення, що в кристалах KDP і DKDP всі взаємодії однакові, а відмінності в сегнетоелектричних властивостях пов'язані з наявністю в KDP тунелювання ($\Omega \neq 0$). Припускалося також, що концентраційну залежність $T_c(x)$ в $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ можна одержати із виразу для $T_c(\Omega)$ чистого KDP шляхом звичайної заміни $\Omega \rightarrow x \cdot \Omega$. Однак цими авторами не було досягнуто належної згоди між теорією і експериментом для залежності $T_c(x)$.

Після цієї роботи з'явилося ще декілька модельних теорій, пов'язаних з дослідженням залежностей температури сегнетоелектричного фазового переходу і константи Кюрі-Вейса від ізотопічного складу кристалів $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$: роботи [2, 3, 8, 9]. В роботі [20] було критично оцінено підходи і методи теоретичного дослідження, запропоновані в [2, 3]. Було відзначено, що наближення молекулярного поля, використане авторами [2, 3] може дати дуже неточну картину явищ, особливо це може стосуватися таких кристалів, як сегнетоелектри-

ки типу $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ і інших матеріалів, для яких наближення молекулярного поля є неточним і в бездомішковому стані, а задовільний опис досягається тільки при використанні більш послідовного кластерного наближення.

В роботі [8] обговорювався вплив часткового дейтерування на фазовий перехід для звичайної моделі Слетера [13], тобто без врахування вкладів заряджених конфігурацій, далекосяжної взаємодії та тунелювання.

Термодинамічні властивості частково дейтерованих кристалів $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$, $Rb(H_{1-x}D_x)_2PO_4$, $Cs(H_{1-x}D_x)_2AsO_4$ в роботі [9] досліджувалися на основі моделі і наближень, розвинутих в роботах [17, 18, 20]. Для опису частково дейтерованих сегнетоелектриків в цій роботі було розроблено оригінальний підхід, одним з положень якого було припущення про пропорційність констант взаємодії добутку дипольних моментів зв'язків. В цій роботі в кластерному наближенні було одержано рівняння для знаходження термодинамічних величин, пов'язаних із сегнетоелектричним фазовим переходом. Детально розглянуто концентраційну залежність температури Кюрі-Вейса $T_0(x)$ і константи Кюрі-Вейса $C(x)$, для яких було приведено результати чисельних розрахунків і порівняння з експериментом.

На жаль в цій роботі не приведено розрахунків поляризації та теплоємності частково дейтерованих кристалів $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$, для яких існують надійні експериментальні дані. Теоретично розрахована в цій роботі крива $C(x)$ має значно крутіший хід ніж експериментальна, тому застосовність запропонованого підходу до опису частково дейтерованих сегнетоелектриків типу $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ вимагає більш детальної перевірки.

Слід відзначити, що знехтувавши зарядженими конфігураціями, далекодією, та тунелюванням автори відтворили результат роботи [8].

В роботі [10] розгляд частково дейтерованих сегнетоелектричних кристалів $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ здійснювався на основі протон-іонної моделі. На відміну від моделі Ізінга з поперечним полем, де врахування взаємодії руху протонів із коливаннями ґратки здійснюється за рахунок перенормування констант взаємодії псевдоспінів, в цій моделі, вперше запропонованій Кобаяші [19], таке врахування здійснюється більш природно, шляхом введення в гамільтоніан доданків, що описують коливання ґратки і доданка, що відповідає за взаємодію коливань ґратки із псевдоспінами.

В роботі [10] були зроблені наступні припущення: 1) власні частоти ω_q коливань іонів при відсутності зв'язку з псевдоспіновою сист-

темою однакові у KDP і DKDP; 2) константи взаємодії спінів J_{ij} і псевдоспін-фононної взаємодії пропорційні ефективним дипольним моментам псевдоспінів; 3) $\Omega_D = 0$. Задача була розв'язана в наближенні середнього поля. Було показано, що в такій системі має місце фазовий перехід другого роду, а діелектрична проникність задовільняє закон Кюрі-Вейса. Було отримано рівняння для визначення температури фазового переходу та вираз для константи Кюрі-Вейса. В результаті було одержано, що $\partial^2 T_c(x)/\partial x^2 < 0$ і $\partial^2 C(x)/\partial x^2 > 0$.

Порівнюючи теоретичні результати цієї роботи із експериментальними даними, необхідно відзначити, що згода для $T_c(x)$ одержується хорошою, а знак величини $\partial^2 C(x)/\partial x^2 > 0$ узгоджується із експериментальними даними роботи [21]. Однак, величина нелінійності константи Кюрі-Вейса, передбачувана цією теорією, лежить за межами похибки експерименту. Наближення молекулярного поля, використане в цій роботі, як вже було відзначено вище, може дати значні відхилення по відношенню до точних результатів. Тому треба вважати, що дана модель лише якісно описує деякі експериментальні дані.

Слід також згадати про роботи [11, 12], в яких дослідження частково дейтерованих сегнетоелектриків типу $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ здійснювалося в рамках протонної моделі без тунелювання у кластерному наближенні, виходячи із припущення лінійної залежності кластерних параметрів ε і w від концентрації дейтерію. Параметр далекодії ν_z визначався із умови співпадіння теоретично розрахованих і експериментальних результатів для температури фазового переходу T_c . В роботі [11] було досліджено термодинамічні властивості та позовжню діелектричну проникність; в роботі [12] — поперечну діелектричну проникність. В цілому було отримано задовільне узгодження температурних залежностей поляризації і протонної теплоємності, позовжньої та поперечної статичних діелектричних проникностей із експериментальними даними. Але оскільки в цих роботах не було враховано тунелювання, особливо важливого при малих ступенях дейтерування, то відповідні результати не можна вважати вичерпними для дослідження частково дейтерованих сегнетоелектриків типу $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ у наближенні чотиричастинкового кластера.

У даній роботі в рамках протонної моделі з тунелюванням і кластерного наближення, використовуючи одержані в роботі [22] результати дослідження термодинамічних характеристик кристала KH_2PO_4 та в рамках протонної моделі без тунелювання на основі наближення середнього кристалу здійснено дослідження термодинамічних властивостей частково дейтерованих сегнетоелектриків

$K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$. Отримані для їх термодинамічних характеристик результати порівнюються з відповідними експериментальними даними. Вивчено залежності параметрів теорії від ступеня дейтерування. Вивчено питання застосовності наближення середнього кристалу для опису цих частково дейтерованих сегнетоелектриків а також дано оцінку щодо адекватності використання протонної моделі з тунелюванням і без тунелюванням до опису даних кристалів.

1. Термодинамічні характеристики сегнетоелектриків типу KH_2PO_4 та KD_2PO_4

В даному розділі ми коротко зупинимося на теоретичних результатах для термодинамічних характеристик сегнетоелектричних кристалів типу KH_2PO_4 і KD_2PO_4 , одержаних в рамках моделі протонного впорядкування в наближенні чотиричастинкового кластера. Детальний розгляд моделі з тунелюванням, адекватній для опису кристалів типу KH_2PO_4 , можна знайти в роботі [22], а моделі без тунелювання, адекватній для опису дейтерованих кристалів типу KD_2PO_4 , в роботах [11, 12].

Спочатку приведемо результати для деяких термодинамічних характеристик протонної моделі з тунелюванням. Молярна вільна енергія протонної системи має такий вигляд [15, 17, 18, 22]:

$$f = RT(-\ln Z_4 + 2 \ln Z_1 + \frac{\beta}{4}\nu_z P^2), \quad (1)$$

де R — універсальна газова постійна, T — температура, β — обернена температура, ν_z — параметр далекоюсяжної взаємодії,

$$Z_4 = \sum_{i=1}^{16} e^{-\beta E_i}, \quad Z_1 = 2 \cosh(\beta\sqrt{K}), \quad K = (C + \frac{\nu_z P}{4})^2 + (2\Gamma + \Omega)^2.$$

E_i — власні значення матриці чотиричастинкового гамільтоніана H_4 :

$$H_4 = B_1 \oplus B_2 \oplus B_2 \oplus B_3 \oplus B_4, \quad (2)$$

де

$$B_1 = \begin{pmatrix} -2C & 0 & 0 & 2\Gamma & 0 & 0 \\ 0 & 2C & 0 & 0 & 2\Gamma & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon & 2\Gamma & 2\Gamma & 0 \\ 2\Gamma & 0 & 2\Gamma & w - C & 0 & \sqrt{2}\Gamma \\ 0 & 2\Gamma & 2\Gamma & 0 & w + C & \sqrt{2}\Gamma \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{2}\Gamma & \sqrt{2}\Gamma & w_1 \end{pmatrix}, \quad B_3 = \varepsilon,$$

$$B_2 = \begin{pmatrix} \varepsilon & \sqrt{2}\Gamma & \sqrt{2}\Gamma \\ \sqrt{2}\Gamma & w - C & 0 \\ \sqrt{2}\Gamma & 0 & w + C \end{pmatrix}, \quad B_4 = \begin{pmatrix} w - C & 0 & \sqrt{2}\Gamma \\ 0 & w + C & \sqrt{2}\Gamma \\ \sqrt{2}\Gamma & \sqrt{2}\Gamma & w_1 \end{pmatrix}.$$

Тут ε , w , w_1 — модельні кластерні параметри теорії, Ω — параметр тунелювання. Поля Γ і C , які входять у дані вирази, виражаються через параметр протонного впорядкування $P = 2\langle \hat{S}^z \rangle$ та параметр $X = 2\langle \hat{S}^x \rangle$:

$$C = \frac{P}{2\beta Q} \ln \frac{1-Q}{1+Q} - \frac{1}{4}\nu_z P, \\ \Gamma = \frac{X}{4\beta Q} \ln \frac{1-Q}{1+Q} - \frac{\Omega}{2}, \\ Q = \sqrt{P^2 + X^2}.$$

Параметри P і X визначаються із умови мінімуму вільної енергії (1).

Диференціюючи вільну енергію (1) за температурою одержуємо молярну ентропію [22]:

$$S = -\frac{1}{T}f + R\beta \left(\frac{1}{4}\nu_z P^2 + \frac{1}{Z_4} \sum_{i=1}^{16} \exp(-\beta E_i) E_i + 2\sqrt{K} \tanh(\beta\sqrt{K}) \right). \quad (3)$$

Аналітичний вираз для теплоємності є дуже громіздкий. Її зручно розраховувати числовим диференціюванням ентропії по температурі.

Формули для компонент тензора статичної діелектричної сприйнятливості даної моделі а також рівняння для визначення температури Кюрі-Вейса T_0 можна знайти в роботі [22].

Поляризація примітивної комірки кристалу пропорційна параметру протонного впорядкування:

$$\mathcal{P}(T) = \frac{2\mu_z}{v} P(T), \quad (4)$$

де $\mathcal{P}(T)$ — поляризація примітивної комірки в залежності від температури, μ_z — ефективний дипольний момент примітивної комірки в розрахунку на водневий зв'язок, v — об'єм примітивної комірки, $P(T)$ — залежний від температури параметр протонного впорядкування.

Слід звернути увагу, що тут, на відміну від протонної моделі без тунелювання, насичення поляризації досягається при деякій відмінній від нуля температурі. При цьому відповідне значення параметра

протонного впорядкування менше за одиницю. Поляризація насичення записується у наступному вигляді:

$$\mathcal{P}_{sat} = \frac{2\mu_z}{v} P_{sat}, \quad (5)$$

де \mathcal{P}_{sat} — поляризація насичення, P_{sat} — значення параметра P в точці насичення. На основі (4) і (5) можна записати:

$$\mathcal{P}(T) = \frac{\mathcal{P}_{sat}}{P_{sat}} P(T). \quad (6)$$

Тепер приведемо вирази для термодинамічних характеристик сегнетоелектричних кристалів типу KD_2PO_4 , які одержуються в рамках протонної моделі без тунелювання.

Вільна енергія [11, 12]:

$$f = RT \left(\frac{\beta}{4} \nu_z P^2 - \ln \frac{(1 - P^2)\mathcal{D}}{2} \right), \quad (7)$$

де

$$\begin{aligned} \mathcal{D} &= \cosh 2C_d + 4b \cosh C_d + 2a + d, \\ C_d &= \frac{1}{2} \ln \frac{1 + P}{1 - P} + \frac{\beta \nu_z}{4} P, \\ a &= \exp(-\beta \varepsilon), \quad b = \exp(-\beta w), \quad d = \exp(-\beta w_1), \end{aligned} \quad (8)$$

а параметр протонного впорядкування P визначається із умови мінімуму вільної енергії.

Поляризація примітивної комірки кристалу:

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(T) &= \mathcal{P}_{sat} \cdot P(T) = \frac{2\mu_z}{v} P(T), \\ \mathcal{P}_{sat} &= \frac{2\mu_z}{v}, \quad P_{sat} = P(T \rightarrow 0) = 1. \end{aligned} \quad (9)$$

Ентропія отримується диференціюванням вільної енергії по температурі:

$$S = R \left(\ln \frac{(1 - P^2)\mathcal{D}}{2} + \frac{M}{\mathcal{D}} - \frac{\beta \nu_z}{2} P^2 \right), \quad (10)$$

де

$$M = \beta(4bw \cosh C_d + 2a\varepsilon + dw_1). \quad (11)$$

Диференціюючи ентропію по температурі, отримується вираз для теплоємності:

$$\Delta C = R \cdot (Y + U \cdot V), \quad (12)$$

де використано наступні позначення:

$$\begin{aligned} Y &= (4T\varphi_1(T\kappa\varphi_1 + Q) + N - M^2/\mathcal{D})/\mathcal{D} \\ U &= 2T/\mathcal{D}\varphi_2(2T\kappa\varphi_1 + Q) \\ V &= \beta(2T\kappa\varphi_1 + Q)/(\mathcal{D} - 2\varphi_2\kappa) \\ \varphi_1 &= -\frac{\beta^2\nu_z}{4}P \\ \varphi_2 &= \frac{1}{1 - P^2} + \frac{\beta\nu_z}{4} \\ N &= \beta^2(2a\varepsilon^2 + dw_1^2 + 4bw^2 \cosh C_d) \\ Q &= 2\beta bw \sinh C_d - M \cdot P \\ \kappa &= \cosh 2C_d + b \cosh C_d - P^2\mathcal{D}, \end{aligned} \quad (13)$$

величина M визначається по формулі (11), а вирази для \mathcal{D} , C_d , a , b , d приведено в (8).

Компоненти тензора статичної діелектричної сприйнятливості для моделі без тунелювання мають наступний вигляд [22]:

$$\chi_{\alpha\beta} = \frac{\mu_\alpha^2(1 + \delta_{\alpha z})}{2v} \frac{2\beta\mathcal{F}_\alpha\delta_{\alpha\beta}}{\mathcal{D} - \left[\frac{1}{1 - P^2} + \beta\frac{\nu_\alpha}{4} \right] 2\mathcal{F}_\alpha}, \quad (14)$$

де μ_α — компоненти ефективного дипольного момента примітивної комірки в розрахунку на водневий зв'язок, v — її об'єм,

$$\mathcal{F}_x = \mathcal{F}_y = a + b \cosh C_d, \quad \mathcal{F}_z = b \cosh C_d + \cosh 2C_d - P^2\mathcal{D}.$$

А тензор статичної діелектричної проникності виглядає так:

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \varepsilon_\alpha(\infty, T)\delta_{\alpha\beta} + 4\pi\chi_{\alpha\beta}, \quad \alpha, \beta = x, y, z. \quad (15)$$

Тут $\varepsilon_\alpha(\infty, T)$ — високочастотний внесок в діелектричну проникність.

Прирівнюючи у виразі для поздовжньої сприйнятливості χ_{zz} (14) знаменник до нуля при $P = 0$, а також враховуючи що величини a , b , d визначаються співвідношеннями (8), отримаємо рівняння для температури Кюри-Вейса T_0 :

$$2(a + b) + d = 1 + (b + 1)\frac{\beta\nu_z}{2}. \quad (16)$$

Для протонної моделі без тунелювання параметри теорії ε , w , ν_z можна визначати задаючи температуру фазового переходу T_c , температуру Кюрі-Вейса T_0 , стрибок параметра протонного впорядкування в точці фазового переходу P_c .

При $T = T_c$ для вільної енергії має місце наступна рівність:

$$f(\varepsilon, w, \nu_z, P_c, T_c) = f(\varepsilon, w, \nu_z, 0, T_c)$$

З неї враховуючи (7) одержуємо:

$$a = \frac{\cosh 2C_d + 4b \cosh C_d - (1 + 4b)L + d(1 - L)}{2(L - 1)}, \quad (17)$$

де

$$L = e^{\frac{\nu_c P_c^2}{4T_c}} \frac{1}{1 - P_c^2}. \quad (18)$$

Тут величини C_d , b , d визначаються рівностями (8) при $T = T_c$, $P = P_c$.

Якщо врахувати, що в точці фазового переходу параметр P реалізовує мінімум вільної енергії (є розв'язком рівняння $(\partial f / \partial P)_T = 0$) і врахувати співвідношення (17), то при $T = T_c$ одержуємо:

$$b = \frac{(L - 1) \sinh 2C_d - P_c L \cosh 2C_d + P_c L}{4P_c L \cosh C_d - 4P_c L - 2(L - 1) \sinh C_d}. \quad (19)$$

Тут величина C_d визначається рівністю (8) при $T = T_c$, $P = P_c$.

Параметр далекодії ν_z визначається з рівняння (16) задаючи температуру Кюрі-Вейса T_0 . Виражаючи величини a , b , d , які беруться в рівнянні (16) при температурі T_0 , через a , b , d , які беруться при температурі T_c , перепишемо рівняння (16) у наступному вигляді:

$$\frac{\nu_z}{2T_0} = \frac{2 \exp\left(\frac{T_c}{T_0} \ln a\right) + 2 \exp\left(\frac{T_c}{T_0} \ln b\right) - 1 + \exp\left(\frac{T_c}{T_0} \ln d\right)}{1 + \exp\left(\frac{T_c}{T_0} \ln b\right)}, \quad (20)$$

де величини a і b визначаються через T_c , P_c , ν_z рівностями (17), (19).

При розв'язку рівняння (20) зручно додати, що містить d опустити, а в рівності (17) покласти $d = 0$. Це правомірно з огляду на те, що $\varepsilon \ll w \ll w_1$, тому величина d є малою у порівнянні з a та b , і нею можна знехтувати.

Отже, для того, щоб задаючи величини T_c , P_c , T_0 одержати значення величин a , b , ν_z , необхідно чисельно розв'язати рівняння (20) із врахуванням рівностей (17), (18), (19). Модельні параметри ε і w визначатимуться із співвідношень (8):

$$\varepsilon = -T_c \ln a, \quad w = -T_c \ln b. \quad (21)$$

2. Числовий аналіз і порівняння теорії з експериментом. Обговорення отриманих результатів

У даному розділі ми зупинимось на числовому аналізі теоретичних результатів для термодинамічних характеристик сегнетоелектричних кристалів $\text{K}(\text{N}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$. Успішність цього дослідження в значній мірі базується на коректності процедури вибору модельних параметрів для чистих кристалів KN_2PO_4 і KD_2PO_4 . Тому на початку зробимо огляд робіт по дослідженню цих кристалів в рамках моделі протонного впорядкування в кластерному наближенні, зосередивши увагу на принципах, згідно яких вибиралися модельні параметри теорії.

Найповніше дослідження термодинамічних властивостей кристалу KN_2PO_4 було виконане в роботі [22]. Авторами даної роботи вперше було показано, що для найкращого узгодження теоретичної і експериментальної залежностей поляризації та протонної теплоємності від температури для кристалу KN_2PO_4 існує єдиний набір параметрів Ω , ε , w , ν_z . В роботі також було запропоновано процедуру одержання цього набору модельних параметрів для кристалів типу KN_2PO_4 . Крім того було виконано розрахунок всієї можливої сукупності фізичних характеристик на основі отриманих параметрів, і було проведено детальне порівняння одержаних теоретичних результатів із експериментальними. Цю роботу можна вважати завершальною в тривалому дослідженні кристалу KDP в рамках моделі протонного впорядкування у кластерному наближенні. Крім того в цій роботі також було зроблено детальний огляд праць, в яких досліджувалися кристали типу KN_2PO_4 , тому в даному огляді ми зосередимо свою увагу лише на працях, в яких досліджувався повністю дейтерований кристал KD_2PO_4 . Найбільш повно дослідження кристалу KD_2PO_4 було проведено в роботах [12, 15, 18, 23].

В роботі [15] вперше, в рамках кластерного наближення, проведено дослідження термодинамічних характеристик кристалу KD_2PO_4 від модельних параметрів ε , w , ν_z . В ній на основі інтуїтивно підібраних параметрів отримано якісне узгодження з експериментом результатів теоретичного розрахунку температурної залежності спонтанної поляризації та ентропії переходу для KD_2PO_4 . Ця робота, проілюструвавши спроможність пояснити спостережувані термодинамічні характеристики кристалу KD_2PO_4 , зіграла важливу роль у подальшому розвитку теорії.

В роботі [23] обмежуючись малими значення тунелювання протонів, було зроблено оцінку параметрів для більшості кристалів типу

Табл. 1. Експериментальні дані для кристала KN_2PO_4 .

T_c , К	122.88 [24], 122.7 [25], 122.5 [26], 122.9 [21], 123 [27].
$T_c - T_0$, К	0.05 [25, 28], 0.06 [29, 30], 0.07 [31], 0.026 [32], 0.1 [21].
\mathcal{P}_c , 10^{-2} Кл/м ²	1.5 [29], 1.87 [33], 1.8 [30].
\mathcal{P}_{sat} , 10^{-2} Кл/м ²	5.0 [26], 5.1 [34].
S_c , молек. ⁻¹	0.35 [24], 0.40 [35], 0.422 [36], 0.39 [25].
ΔS_c , молек. ⁻¹	0.0456 [35], 0.0469 [37].
C_{cw} , К	2700 [38], 2856 [39], 2910, 2940 [26], 3000 [27], 3200 [25], 1870 [21], 3220 [40].
v , 10^{-30} м ³	189.635 ($T = 116$ К) [41], 191.133 ($T = T_c - 20$ К) [42].
\bar{v} , 10^{-30} м ³	191.127 ($T = T_c + 5$ К) [42, 43].

KDP. Процедура вибору параметрів полягала в тому, щоб розраховані на їх основі фізичні характеристики задовольняли наступним умовам: 1) розрахована температура фазового переходу повинна бути рівною експериментальній; 2) стрибок параметра порядку в точці фазового переходу повинен співпадати з експериментальним значенням; 3) розрахована ентропія переходу повинна дорівнювати експериментальній. На жаль, в цій роботі не було порівняно результатів розрахунку для температурних залежностей поляризації та теплоємності із експериментальними даними.

Наступне ґрунтовне теоретичне дослідження кристалу KD_2PO_4 було здійснене в роботі [18]. Автори цієї роботи в значній мірі вивчили і систематизували наявні експериментальні дані для кристалів типу KN_2PO_4 і KD_2PO_4 , провели дослідження впливу зміни модельних параметрів на температурний хід параметра протонного впорядкування $P(T)$, ентропії, $S(T_c + 0)$ та на рід фазового переходу. Отримані теоретичні результати порівнювалися з відповідними експериментальними даними для кристалів типу KN_2PO_4 і KD_2PO_4 . Значення параметрів теорії авторами роботи [18] вибиралися з умови уз-

годження результатів теоретичного розрахунку 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 відповідними результатами, обчисленими на основі експериментальних даних для теплоємностей кристалів. Відзначимо, що такі обчислення крім похибки вимірювань теплоємностей містять ще й похибку, яка виникає при виділенні вкладу протонної системи в теплоємність кристала та при числовому інтегруванні виділеного вкладу.

Для кристала KD_2PO_4 в роботі [18] було отримано два набори модельних параметрів (набори 2 і 3 в табл. 3), але в якості експериментального значення температури фазового переходу було вибрано значення 228К [50], яке, як показано в роботі [21], є помилковим.

В роботі [11] було одержано інший набір модельних параметрів (набір 1 в табл. 3) для кристалу KD_2PO_4 , який дає правильну температуру фазового переходу $T_c = 219.7$ К, і задовільно описує експериментальні залежності поляризації і протонної теплоємності від температури. В роботі [12] на основі модельних параметрів, одержаних в роботі [11], було досліджено поперечні діелектричні властивості кристалу KD_2PO_4 і також було одержано узгодження теорії з експериментом, але питання, чи можна в межах запропонованої моделі досягнути кращого кількісного узгодження для кристалу KD_2PO_4 залишалось відкритим. Нижче в нашій роботі пропонується відповідь на це питання.

Перед тим, як перейти до обчислень, необхідно визначити об'єм примітивної комірки кристалів $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$, який входить у вирази для поляризації (4), (9) та для статичної діелектричної сприйнятливості (14). В даній роботі об'єм примітивної комірки апроксимується наступним чином:

$$\begin{aligned} v_x(T) &= v_x \theta(T_c(x) - T) + \bar{v}_x \theta(T - T_c(x)), \\ v_x &= (1 - x) v_H + x v_D, \\ \bar{v}_x &= (1 - x) \bar{v}_H + x \bar{v}_D, \end{aligned} \quad (22)$$

де $\theta(T)$ — тета-функція ($\theta(T \geq 0) = 1$; $\theta(T < 0) = 0$), а v_x і \bar{v}_x — об'єми примітивної комірки кристалу $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ в сегнетоелектричній та параелектричній фазах відповідно, v_H , v_D , \bar{v}_H , \bar{v}_D , — об'єми примітивних комірок кристалів KN_2PO_4 і KD_2PO_4 в сегнетоелектричній та параелектричній фазах, відповідно (див. табл. 1, 2). $T_c(x)$ — температура фазового переходу кристалу $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$. При обчисленнях термодинамічних характеристик кристалу KN_2PO_4 для об'єму примітивної комірки у сегнетофазі береться те саме значення, що і в роботі [22]: $189.635 \cdot 10^{-30} \text{м}^3$ [41].

Такий вираз для v_x і \bar{v}_x можна вважати справедливим внаслідок

Табл. 2. Експериментальні дані для кристала KD_2PO_4 .

T_c , К	219.8 [26], 220.424 [44], 222 [45], 221.1 [21].
T_0 , К	218.2 [46], 218.3 [26], 219.5 [40], 205 [47], 220.4 [21].
$\mathcal{P}_c/\mathcal{P}_{sat}$	0.78 [44], 0.46 [26], 0.70 [48].
\mathcal{P}_{sat} , 10^{-2} Кл/м ²	6.21 [26], 5.95 [49], 6.15 [34].
S_c , молек. ⁻¹	—
ΔS_c , молек. ⁻¹	—
C_{cw} , К	4435 [40], 4020 [26], 2860 [47], 3000 [27], 3200 [25], 3930 [21].
v , 10^{-30} м ³	193.5555 ($T = T_c - 10\text{K}$) [42].
\bar{v} , 10^{-30} м ³	193.532 ($T = T_c + 5\text{K}$) [42].

малої залежності постійних ґратки від ступеня дейтерування, як це можна бачити з порівняння даних для KN_2PO_4 ($x = 0$) і KD_2PO_4 ($x = 1$). Залежність $v_x(T)$ у вигляді (22) є досить доброю апроксимацією реальної температурної залежності у зв'язку з малою температурною зміною постійних ґратки [43].

Опишемо процедуру однозначного вибору модельних параметрів теорії для дейтерованого кристалу KD_2PO_4 .

У вирази для термодинамічних характеристик сегнетоелектриків типу KD_2PO_4 , які описуються моделлю без тунелювання, входять три незалежні параметри теорії ε , w , ν_z . При виборі їх оптимальних значень зручно скористатись розв'язанням нелінійного рівняння (20), яке дозволяє однозначно визначати параметри теорії ε , w , ν_z , виходячи з експериментальних даних для T_c , T_0 і $P_c = \mathcal{P}_c/\mathcal{P}_{sat}$. Тут $\mathcal{P}_c = \mathcal{P}(T_c)$ — величина стрибка спонтанної поляризації в точці фазового переходу, $\mathcal{P}_{sat} = \mathcal{P}(T \rightarrow 0)$ — величина насичення спонтанної поляризації, $P_c = P(T_c)$ — величина стрибка параметра порядку в точці фазового переходу. Отже задача вибору параметрів теорії ε , w , ν_z зводиться до вибору фізичних характеристик T_c , T_0 і P_c .

Вибір величин T_c , T_0 і P_c здійснювався з наступних міркувань. Величина T_c , як одна з найважливіших характеристик фазового переходу, вибиралася рівною відповідній їй експериментальній величи-

Табл. 3. Набори параметрів, а також розраховані на їх основі фізичні характеристики для кристала KD_2PO_4 . Набір 1 — [11], набори 2, 3 — [18], набір 4 — результати даної роботи.

N	1	2	3	4
ε , К	93.0	112	109	89.686
w , К	840	1000	980	843.868
Ω , К	0	0	0	0
ν_z , К	149.76	112	120	157.409
T_c , К	219.695	228.572	228.607	219.8
T_0 , К	218.609	228.005	227.903	218.3
P_c/P_s	0.743	0.722	0.737	0.780
P_s	1	1	1	1
$\mathcal{P}_{sat} \cdot 10^2$, Кл/м ²	6.21	6.21	6.21	6.21
$\mu_x \cdot 10^{30}$, Кл·м	6.01	6.01	6.01	6.01
$\bar{\mu}_z \cdot 10^{30}$, Кл·м	7.109	—	—	7.004
$\varepsilon_z(\infty)$	$f(T)$	—	—	2.5
$\bar{\varepsilon}_z(\infty)$	$f(T)$	—	—	2.5
ν_x , К	21	—	—	-100
$\mu_x \cdot 10^{30}$, Кл·м	13.350	—	—	19.789
$\varepsilon_x(\infty)$	$f(T)$	—	—	7.73
$\bar{\varepsilon}_x(\infty)$	$f(T)$	—	—	21.3
C_{cw} , К	4286	—	—	4020
ΔS , молек ⁻¹	0.2768	0.2386	0.2525	0.3055
S_c , молек ⁻¹	0.5518	0.4897	0.4987	0.55028

Табл. 4. Набори параметрів, а також розраховані на їх основі фізичні характеристики для кристала KN_2PO_4 . Набір 5 – [11], набори 6, 8 – результати даної роботи, набір 7 – [22].

N	5	6	7	8
ε , K	56.0	41.8727	55	80.6256
w , K	400	303.244	600	544.247
Ω , K	0	0	138	0
ν_z , K	80.832	133.685	109.22	14.735
T_c , K	122.5	122.751	122.751	122.751
T_0 , K	122.497	122.709	122.709	122.751
P_c/P_s	0.215	0.34	0.36	0
P_s	1	1	0.9580	1
$\mathcal{P}_{sat} \cdot 10^2$, Кл/м ²	5.069	5.069	5.069	5.069
$\mu_z \cdot 10^{30}$, Кл·м	4.806	4.806	5.017	4.806
$\bar{\mu}_z \cdot 10^{30}$, Кл·м	—	6.724	5.856	—
$\varepsilon_z(\infty)$	$f(T)$	7.7	6.7	—
$\bar{\varepsilon}_z(\infty)$	$f(T)$	7.7	9	—
ν_x , K	8.75	-36	40	—
$\mu_x \cdot 10^{30}$, Кл·м	—	12.89	13.078	—
$\varepsilon_x(\infty)$	$f(T)$	13.82	12.6	—
$\bar{\varepsilon}_x(\infty)$	$f(T)$	28.98	26.5	—
C_{cw} , K	—	3040	2994	—
ΔS , молек ⁻¹	0.02525	0.07362	0.0576	0
S_c , молек ⁻¹	0.6356	0.8006	0.4571	0.4691

ні. В якості експериментального значення величини T_c для кристалу KD_2PO_4 взято результат роботи [26], а саме $T_c = 219.8\text{K}$. На нашу думку найбільш доцільно використати саме це значення температури фазового переходу кристалу KD_2PO_4 з двох причин.

По-перше, величина 219.8K дуже близька до значення $T_c = (220.6 - 221.0)\text{K}$, одержаного в роботі [21], результати якої ми вважаємо найнадійнішими, а також близька до максимального (дейтерування приводить до збільшення температури фазового переходу) значення T_c , спостережуваного на експерименті: $T_c = 222\text{K}$ [45]. Це дає підстави вважати кристал, використаний для зняття експериментальних характеристик у роботі [26] повністю дейтерованим (в роботі [26] зазначається, що ступінь дейтерування рівний $x = 0.98$). Ми не беремо до уваги результат роботи [50] для температури фазового переходу $T_c = 228\text{K}$, оскільки ретельно проведені експериментальні дослідження термодинамічних властивостей частково дейтерованих сегнетоелектриків типу $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ в роботі [21] заперечують результат роботи [50].

По-друге, робота [26] є єдина, в якій однією експериментальною апаратурою і технікою вимірюю температури фазових переходів, та залежності поляризації від температури при різних ступенях дейтерування: $x = 0$, $x = 0.33$, $x = 0.8$, $x = 0.98$, включаючи повністю дейтерований кристал KD_2PO_4 ($x = 0.98$). З огляду на особливе значення поляризації при виборі модельних параметрів теорії ми вважали за найприйнятніше взяти для температури фазового переходу результат саме цієї роботи.

Експериментальні значення величин T_0 і P_c є менш надійними, тому їх необхідно вибирати із умови узгодження теоретично розрахованих та експериментальних величин, дані для яких є достатньо надійними. Для кристалу DKDP (KDP, а також для частково дейтерованих кристалів) такими величинами є температурні залежності спонтанної поляризації $\mathcal{P}(T)$, та дейтронної (протонної, протон-дейтронної) теплоємності $\Delta C(T)$. Вибираючи із цієї умови T_0 і P_c необхідно контролювати, щоб і самі вони були порівняні із експериментальними.

Експериментальні дані для дейтронної (як і для протон-дейтронної, чи протонної) теплоємності одержувалися шляхом віднімання вкладу ґраткової підсистеми в теплоємність від повної теплоємності, вимірюної на експерименті. При цьому ґраткова теплоємність одержувалася із припущення, що при температурах далеких від точки фазового переходу T_c вона повинна співпадати із повною теплоємністю. Вважалось також, що ґраткова теплоємність лінійно залежить

від температури T , і не має особливості в точці фазового переходу.

Описана вище процедура виділення внеску дейтронної підсистеми в теплоємність із експериментальних даних для повної теплоємності може вносити деяку похибку, тому узгодженню теорії із експериментом для $\mathcal{P}(T)$ надавалося більшого значення, ніж узгодженню $\Delta C(T)$. В якості експериментальної залежності теплоємності від температури для кристалу KD_2PO_4 було взято результат роботи [49] і відкинуто результати робіт [24, 25, 51] на підставі того, що одержане в цих роботах значення температури фазового переходу ($T_c = 202.99\text{K}$ [24], $T_c = 214.95\text{K}$ [25], $T_c = 203\text{K}$ [51]) значно відрізняється від значення $T_c = 219.8\text{K}$ роботи [26], яке ми приймаємо за достовірне.

При різних значеннях температури Кюрі-Вейса T_0 параметр P_c вибирався з умови найкращого узгодження теоретичної і експериментальної залежностей поляризації від температури $\mathcal{P}(T)$. За виключенням стрибка поляризації всі такі набори T_0 і P_c описують залежність $\mathcal{P}(T)$ однаково добре. При цьому порівнювалися теоретичні залежності дейтронної теплоємності від температури із експериментальними, і було помічено, що така одночасна зміна величин T_0 і P_c практично не призводить до покращення згоди між теорією та експериментом для $\Delta C(T)$.

Отже в якості T_0 , або в якості P_c можна взяти експериментальне значення. Точність вимірювання T_0 значно вища, ніж $P_c = \mathcal{P}_c/\mathcal{P}_{sat}$ — значення величини $P_c = \mathcal{P}_c/\mathcal{P}_{sat}$ в різних роботах дуже сильно відрізняються між собою (див. табл. 2). На підставі цього експериментальне значення присвоювалося величині T_0 , яке рівне 218.3K [26]. Найкраще згоду теорії з експериментом $\mathcal{P}(T)$ при $T_c = 219.8\text{K}$ і $T_0 = 218.3\text{K}$ забезпечує значення параметра дейтронного впорядкування в точці фазового переходу $P_c = 0.78$. Для порівняння, в експериментальних роботах одержано: $\mathcal{P}_c/\mathcal{P}_{sat} = 0.46$ [26], $\mathcal{P}_c/\mathcal{P}_{sat} = 0.78$ [44], $\mathcal{P}_c/\mathcal{P}_{sat} = 0.70$ [48]. Остаточні значення кластерних параметрів і відповідних їм розрахованих фізичних характеристик приведено в табл. 3, набір 4.

На нашу думку така процедура вибору параметрів теорії є найоптимальнішою, бо будь-яка інша процедура якщо і приведе до покращення згоди між теорією та експериментом для одних фізичних характеристик, неодмінно погіршить згоду для інших. До того ж запропонована нами процедура узгоджує найважливіші фізичні характеристики, ті, для котрих експериментальні дані є найнадійнішими.

На рис. 1 для кристалу KD_2PO_4 приведено експериментальну і розраховані теоретично залежності $\mathcal{P}(T)$. При розрахунках для по-

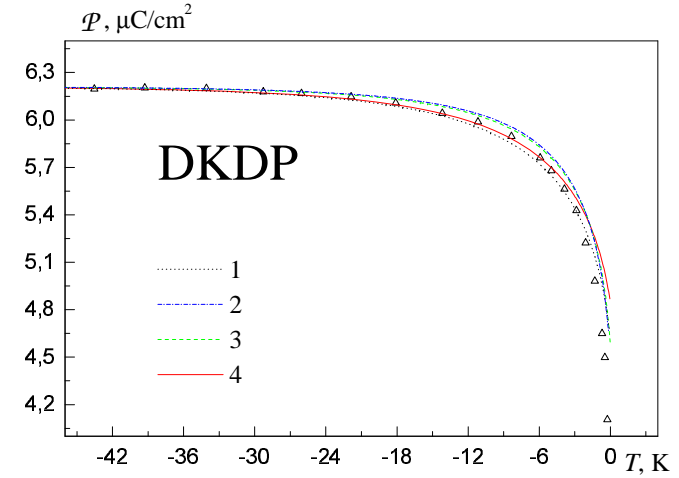


Рис. 1. Залежність спонтанної поляризації кристала KD_2PO_4 від температури. Лінії — теоретичні результати для наборів параметрів 1, 2, 3, 4, поданих в табл. 3. Точки — експериментальні дані: \triangle — [26].

ляризації насичення взято значення $\mathcal{P}_{sat} = 6.21\text{мкК/см}^2$ [26]. На рис. 2 для кристалу KD_2PO_4 приведено експериментальну і розраховані теоретично залежності $\Delta C(T)$. Для поляризації та теплоємності розрахунки проводились із одержаним в даній роботі набором параметрів: набір 4 в табл. 3, а також з наборами, одержаними в інших роботах: в табл. 3 набір 1 [11], набори 2, 3 [18].

З цих рисунків видно, що набір 1 забезпечує загалом добре узгодження результатів розрахунку із експериментальними даними для $\mathcal{P}(T)$. Набір 4 дає дуже добре узгодження для $\mathcal{P}(T)$ при $T - T_c < -5\text{K}$, і дещо гірше в області фазового переходу. Набори 2 і 3 приводять до гіршого ніж набори 1,4 узгодження теорії та експерименту для залежності $\mathcal{P}(T)$. Для дейтронної теплоємності $\Delta C(T)$ набір 4 забезпечує краще узгодження теоретичних результатів з експериментальними ніж набір 1. Набори 2 і 3 забезпечують краще узгодження із експериментом ніж набори 1, 4 в області $T - T_c < -5\text{K}$, але значно гірше узгоджують теорію та експеримент для $\Delta C(T)$ в області фазового переходу. Приведені на рисунках результати обчислень свідчать, найкращої згоди теорії з експериментом сукупно для температурних залежностей поляризації, та дейтронної теплоємності досягається із набором параметрів, одержаним в даній роботі: набір 4 в табл. 3.

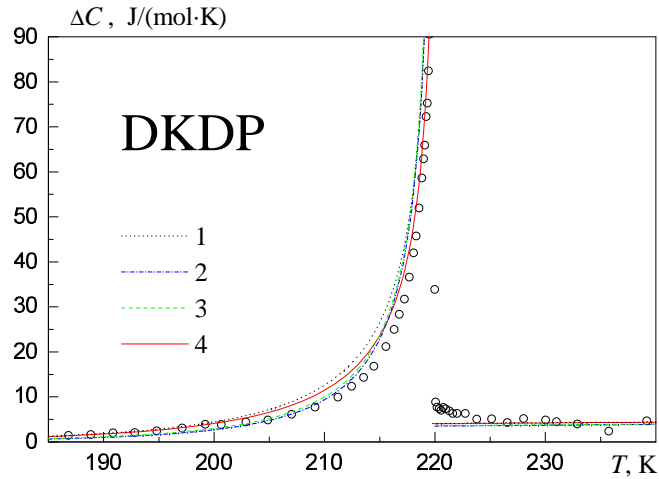


Рис. 2. Температурна залежність теплоємності дейтронної системи кристала KD_2PO_4 . Лінії — теоретичні результати для наборів параметрів 1, 2, 3, 4 поданих в табл. 3. Точки — експериментальні дані: \circ — [49].

Слід зауважити, що змінюючи T_c і T_0 так, щоб величина $\Delta T = T_c - T_0$ залишалась постійною, і залишаючи постійним стрибок параметра дейтронного впорядкування P_c , залежності $\mathcal{P}(T - T_c)$ і $\Delta C(T - T_c)$ практично не змінюються.

В табл. 3 приведено також розраховані на основі одержаного нами а також на основі одержаних в роботах [11, 18] наборів параметрів значення величин $S_c = S(T_c + 0)$, $\Delta S_c = S(T_c + 0) - S(T_c - 0)$ і $\Delta Q = \Delta S \cdot T_c$.

Аналогічне дослідження на основі моделі без тунелювання термодинамічних характеристик було проведено і для кристалу KN_2PO_4 . Хоча зрозуміло, що для адекватного опису кристалу KN_2PO_4 необхідно враховувати тунелювання протонів на зв'язках. В роботі [22] показано, що саме врахування тунелювання дозволяє узгоджено описати всі термодинамічні характеристики кристалу KN_2PO_4 ; дослідження же термодинаміки KN_2PO_4 без врахування ефектів тунелювання представляє інтерес у зв'язку із значним спрощенням моделі. Крім того важливо з'ясувати наскільки придатною є модель без тунелювання для опису термодинамічних та діелектричних властивостей частково дейтерованих кристалів $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$. Слід зауважити, що всі особливості поведінки розрахованих характеристик при зміні параметрів, одержані для кристалу KD_2PO_4 , мають місце

і при дослідженні кристалу KN_2PO_4 .

В якості T_c і T_0 для кристалу KN_2PO_4 було вибрано ті значення T_c і T_0 , які було одержано в роботі [22]; в межах похибки експерименту вони співпадають з експериментальними. Стрибок параметра протонного впорядкування вибирався з умови найкращого узгодження теоретичної і експериментальної кривих $\mathcal{P}(T)$. В результаті для KN_2PO_4 було одержано набір параметрів 6, представлений в табл. 4. Розраховані із цим набором фізичні характеристики також представлено в табл. 4.

На рис. 3 представлено розраховані залежності поляризації від температури $\mathcal{P}(T)$ для кристалу KN_2PO_4 з набором параметрів 6, одержаним в даній роботі, а також із наборами 5, 7 робіт [11], [22], відповідно. При розрахунках для поляризації насичення взято значення $\mathcal{P}_{sat} = 5.069 \text{ мкК/см}^2$ [22]. Одержана на основі параметрів нашої роботи залежність $\mathcal{P}(T)$ дуже добре узгоджується із експериментальними даними робіт [26, 48], і, за виключенням стрибка поляризації в точці фазового переходу, практично співпадає із кривою $\mathcal{P}(T)$, отриманою в роботі [22].

В роботі [11] базовими експериментальними даними для розрахунку поляризації від температури вважався результат, одержаний в роботі [52]. Узгодження між даними роботи [52] і результатами розрахунку роботи [11] є вповні добрим. Але оскільки експериментальні дані для $\mathcal{P}(T)$, одержані в роботі [52], суттєво відрізняються від даних робіт [26, 48], які ми вважаємо надійнішими, то відповідно і результати розрахунку $\mathcal{P}(T)$ в роботі [11] суттєво відрізняються від експериментальних даних робіт [26, 48].

На рис. 4 представлено залежності протонної теплоємності від температури $\Delta C(T)$ для кристалу KN_2PO_4 , розраховані на основі наших параметрів (набір 6 в табл. 4) та параметрів робіт [11, 22] (набори 5, 7 в табл. 4), а також відповідні експериментальні дані. Узгодження результатів, одержаних на основі параметрів роботи [11] є дещо гіршим, і найгіршим є узгодження результатів з експериментом для $\Delta C(T)$ одержаних на основі параметрів даної роботи. Але слід нагадати, що результати роботи [11] значно гірше узгоджуються з експериментом для $\mathcal{P}(T)$ ніж результат даної роботи. Крім того слід зауважити, що в області фазового переходу наш набір параметрів краще описує залежність $\Delta C(T)$ ніж набір роботи [11]. Але найкраще узгодження теорії з експериментом для $\Delta C(T)$ досягається із набором параметрів роботи [22] (в роботі враховано ефекти тунелювання).

На основі порівняння результатів теоретичних розрахунків з экс-

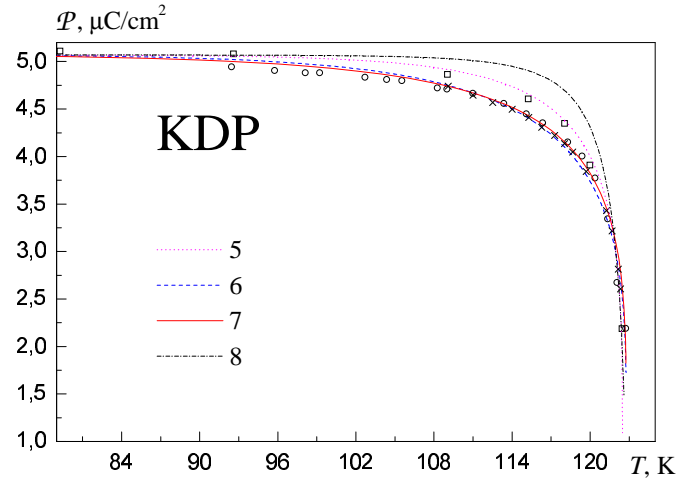


Рис. 3. Залежність спонтанної поляризації кристала KN_2PO_4 від температури. Лінії — теоретичні результати для наборів параметрів 5, 6, 7, 8, поданих в табл. 4. Точки — експериментальні дані: \square — [52], \times — [48], \circ — [26].

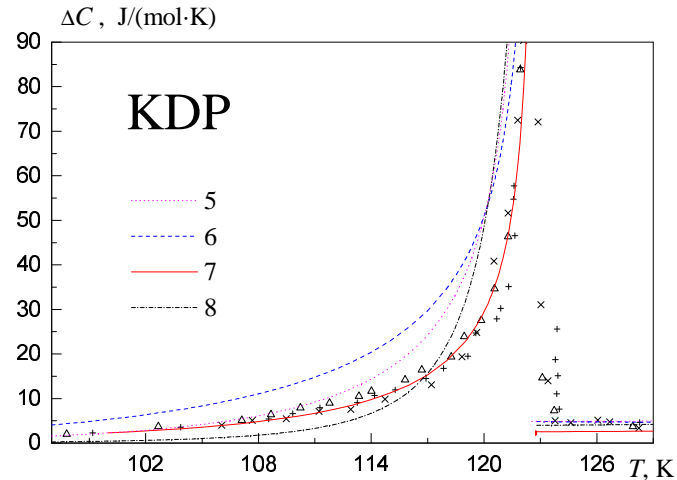


Рис. 4. Температурна залежність теплоємності протонної системи кристала KN_2PO_4 . Лінії — теоретичні результати для наборів параметрів 5, 6, 7, 8 поданих в табл. 4. Точки — експериментальні дані: \triangle — [25], \times — [36], $+$ — [24].

периментальними даними для $\mathcal{P}(T)$ і $\Delta C(T)$ можна зробити висновок, що в рамках моделі, яка не враховує ефектів тунелювання, неможливо одним набором параметрів однаково добре описати температурний хід поляризації $\mathcal{P}(T)$ і протонної теплоємності $\Delta C(T)$. Тому врахування тунелювання є необхідним для опису термодинамічних характеристик кристалу KN_2PO_4 .

В табл. 4 приведено також розраховані на основі нашого, а також одержаних в роботах [11, 22] наборах параметрів значення величин S_c , ΔS_c і ΔQ .

Тепер перейдемо до обговорення отриманих нами результатів на основі моделі без тунелювання для компонент тензора статичної діелектричної проникності сегнетоелектриків KN_2PO_4 і KD_2PO_4 . В якості модельних параметрів ε , w , ν_z для кристалів KN_2PO_4 і KD_2PO_4 використовувалися одержані вище значення (DKDP: набір 4 в табл. 3; KDP: набір 6 в табл. 4). При цьому температурна залежність високочастотного внеску в діелектричну проникливість $\varepsilon_\alpha(\infty, T)$ апроксимувалася нами наступним чином:

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

Спочатку зупинимось на результатах розрахунку оберненої позовдгнної статичної діелектричної проникності $\varepsilon_z^{-1}(0, T)$ для кристала KD_2PO_4 і порівнянні отриманих результатів з відповідними експериментальними даними. Значення в параелектричній фазі ефективного дипольного моменту $\bar{\mu}_z$, так само як і високочастотного внеску $\bar{\varepsilon}_z(\infty)$ в діелектричну проникність $\varepsilon_z(0, T)$ вибиралися із умови найкращої згоди теоретично розрахованої кривої $\varepsilon_z^{-1}(0, T)$ з експериментальними даними. Значення ефективного дипольного моменту в сегнетоелектричній фазі μ_z одержувалося із співвідношення між поляризацією насичення кристалу \mathcal{P}_{sat} і μ_z : $\mathcal{P}_{sat} = 2\frac{\mu_z}{v}$, де v — об'єм примітивної комірки кристалу KD_2PO_4 в сегнетофазі (див. табл. 2). Врахувавши, що $\mathcal{P}_{sat} = 6.21\text{мкК/см}^2$ [26] одержимо, що $\mu_z = 6.01 \cdot 10^{-30}\text{Кл}\cdot\text{м}$. Значення високочастотного внеску $\varepsilon_z(\infty)$ ($T < T_c$) бралось рівним $\bar{\varepsilon}_z(\infty)$ ($T > T_c$) з тієї причини, що експериментальні дані для $\varepsilon_z^{-1}(0, T)$ при $T < T_c$ монодоменозованого зразка нам невідомі, і відповідно немає жодного експериментального обґрунтування для вибору того, чи іншого значення $\varepsilon_z(\infty)$.

Найкраще із експериментальними результатами роботи [26] для оберненої статичної діелектричної проникності $\varepsilon_z^{-1}(0, T)$ кристалу KD_2PO_4 узгоджується теоретична крива, розрахована із параметрами $\bar{\varepsilon}_z(\infty) = 2.5$, $\bar{\mu}_z = 7.004 \cdot 10^{-30}\text{Кл}\cdot\text{м}$ (рис. 5). Слід звернути увагу, що отримане таким чином значення ефективного дипольного

моменту в параелектричній фазі більше від відповідного значення μ_z у сегнетоелектричній фазі. З рис. 5 можна побачити, що зміною параметрів $\bar{\varepsilon}_z(\infty)$ і $\bar{\mu}_z$ досягається практично ідеальне співпадіння між теоретичними результатами із нашими параметрами ε , w , ν_z і експериментальними даними.

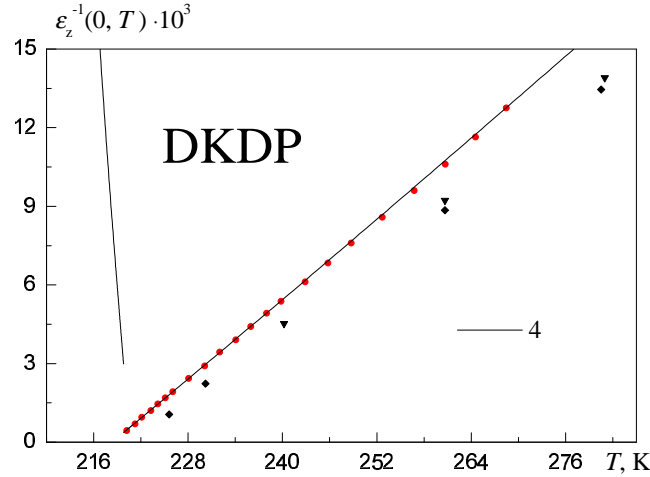


Рис. 5. Температурна залежність оберненої статичної поздовжньої діелектричної проникності кристала KD_2PO_4 . Лінія — теоретичні результати для набору параметрів 4, поданого в табл. 3. Точки — експериментальні дані: \bullet — [26], \blacktriangledown — [60], \blacklozenge — [40].

Крім того теоретичні дослідження показують, що такої ж ідеальної згоди між теорією і експериментом можна досягнути зміною параметрів $\bar{\varepsilon}_z(\infty)$ і $\bar{\mu}_z$ і при інших наборах модельних параметрів ε , w , ν_z .

Ще треба відзначити певну особливість вибору параметрів $\bar{\varepsilon}_z(\infty)$ і $\bar{\mu}_z$. А саме, крім вибраних в даній роботі для цих параметрів значень можна вибрати і інші значення, які будуть практично так само добре описувати експериментальні дані, наприклад $\bar{\varepsilon}_z(\infty) = 4.9$, $\bar{\mu}_z = 6.987 \cdot 10^{-30}$ Кл/м. Але при цьому $\bar{\mu}_z$ будуть дуже мало відрізнятися між собою, а $\bar{\varepsilon}_z(\infty)$ можуть відрізнятися між собою майже в 2 рази. Тому одержане на основі даного підходу значення $\bar{\varepsilon}_z(\infty)$ для кристалу KD_2PO_4 не можна вважати надійним.

Розглянемо результати розрахунку оберненої поздовжньої статичної діелектричної проникності $\varepsilon_z^{-1}(0, T)$ для кристала KN_2PO_4 і порівняємо їх з результатами роботи [22], та з відповідними експери-

ментальними даними. Всі відомі експериментальні дані для $\varepsilon_z(0, T)$, роботи [25, 26, 38, 47, 53, 54], у температурній області $0\text{K} \leq T - T_c \leq 50\text{K}$ добре стикаються між собою. Стосовно відмінності даних експерименту для $\varepsilon_z^{-1}(0, T)$ при $T - T_c > 50\text{K}$ робіт [53] і [38] в роботі [22] було переконливо обґрунтовано, що в якості експериментальних даних слід брати результат роботи [53], а результат роботи [38] слід вважати помилковим.

Так само, як і для кристалу KD_2PO_4 параметри $\bar{\mu}_z$ і $\bar{\varepsilon}_z(\infty)$ для кристалу KN_2PO_4 вибиралися із умови найкращої згоди теоретично розрахованої кривої $\varepsilon_z^{-1}(0, T)$ із експериментом. Величина μ_z ($T < T_c$) одержувалася із співвідношення $\mathcal{P}_{sat} = 2\frac{\mu_z}{v}$, де \mathcal{P}_{sat} — поляризація насичення $\mathcal{P}_{sat} = 5.069\text{мкК/см}^2$ [22], v — об'єм примітивної комірки в сегнетофазі ($T < T_c$): $v = 189.635 \cdot 10^{-30}\text{м}^3$ [41]. В результаті отримано, що $\mu_z = 4.806\text{Кл}\cdot\text{м}$. Значення високочастотного внеску $\varepsilon_z(\infty)$ ($T < T_c$) бралось рівним $\bar{\varepsilon}_z(\infty)$ ($T > T_c$) з тієї самої причини, що і для кристалу KD_2PO_4 . Було одержано, що із експериментальними даними роботи [53] найкраще узгоджується теоретична крива розрахована із параметрами $\bar{\varepsilon}_z(\infty) = 7.7$, $\bar{\mu}_z = 6.724\text{Кл}\cdot\text{м}$ (рис. 6). Так само, як і для кристалу KD_2PO_4 одержується, що $\mu_z < \bar{\mu}_z$. Оскільки експериментальні дані для $\varepsilon_z^{-1}(0, T)$ при $T < T_c$ монодомізованого зразка відсутні, відповідні криві, приведені на рис. 6 в області $T < T_c$ мають лише ілюстративний характер. Можна зауважити, що наше значення $\bar{\varepsilon}_z(\infty) = 7.7$, так само, як і одержане на основі моделі з тунелюванням в роботі [22] $\bar{\varepsilon}_z(\infty) = 9$, добре узгоджуються із експериментальною оцінкою роботи [55]: $\bar{\varepsilon}_z(\infty) = 6 - 8$.

Так само, як і для кристалу KD_2PO_4 теоретичні розрахунки для KN_2PO_4 на основі моделі без тунелювання показують, що зміною параметрів $\bar{\varepsilon}_z(\infty)$ і $\bar{\mu}_z$ можна досягнути такої ж хорошої згоди і при інших наборах модельних параметрів ε , w , ν_z .

Результати, одержані в роботі [22], і результати даної роботи практично співпадають в області $T > T_c$, і децю відрізняються в області $T < T_c$. Причина цієї відмінності полягає в тому, що ефективний дипольний момент μ_z при $T < T_c$ визначали із величини поляризації в точці насичення \mathcal{P}_{sat} , а не з узгодження теорії з експериментом для $\varepsilon_z^{-1}(0, T)$ у сегнетоелектричній фазі.

Перейдемо до аналізу результатів, одержаних на основі моделі без тунелювання, для поперечної статичної діелектричної проникності $\varepsilon_x(0, T)$. На початку розглянемо випадок кристалу KD_2PO_4 . В якості експериментальних даних для KD_2PO_4 було використано результат роботи [44], в якій, як відзначали автори, ступінь дейтерування був рівний 98%. Температура фазового переходу в цій роботі одержана в

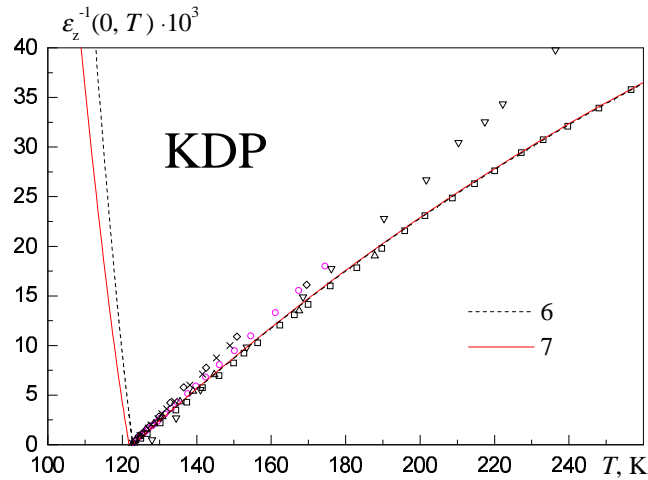


Рис. 6. Температурна залежність оберненої статичної поздовжньої діелектричної проникності кристала KN_2PO_4 . Лінії — теоретичні результати для наборів параметрів 6 і 7, поданих в табл. 4. Точки — експериментальні дані: \triangle — [25], \circ — [26], \square — [53], ∇ — [38], \times — [47].

межах $220.145\text{K} \leq T_c \leq 220.424\text{K}$, що лише на кілька десятих градуса відрізняється від T_c одержаного в роботі [26]. Тому результат роботи [44] можна прийняти в якості експериментального результату для $\epsilon_x(0, T)$ кристалу KD_2PO_4 .

Значення ефективного дипольного моменту μ_x та височастотного внеску $\epsilon_x(\infty)$ ($T < T_c$), $\bar{\epsilon}_x(\infty)$ ($T > T_c$) вибиралися із умови найкращої згоди теоретично розрахованої кривої $\epsilon_x(0, T)$ із даними експерименту.

Найкраще із даними експерименту узгоджується теоретична крива, розрахована із параметрами $\bar{\epsilon}_x(\infty) = 21.3$, $\epsilon_x(\infty) = 7.73$; $\mu_x = 19.79$ Кл·м (рис. 7). В даній роботі, як і в роботі [22], не отримується куполоподібна поведінка $\epsilon_x(0, T)$ в парафазі поблизу точки переходу T_c . В роботі [12] куполоподібну поведінку вдалося описати, припустивши, що височастотний внесок в поперечну діелектричну проникність є залежний від температури. З рис. 7 можна побачити, що так само, як і для поздовжньої статичної діелектричної проникності вибором параметрів $\bar{\epsilon}_x(\infty)$, $\epsilon_x(\infty)$, μ_x досягається практично ідеальне співпадіння між теоретичними результатами, отриманими із нашими параметрами ϵ , w , ν_z і відповідними експериментальними даними. Крім того теоретичні дослідження показують, що такої

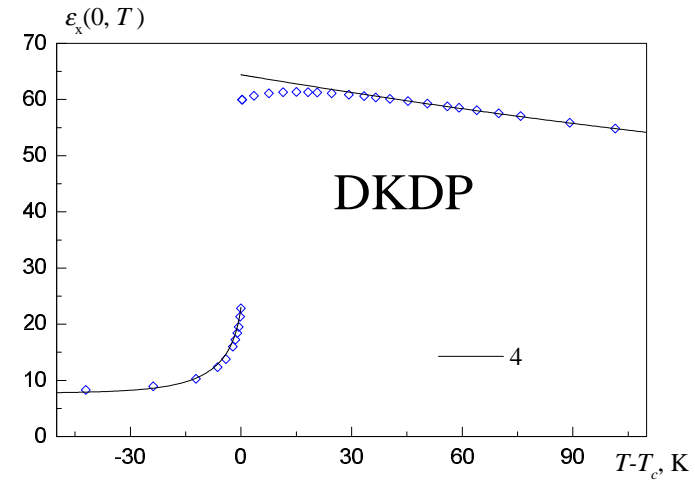


Рис. 7. Температурна залежність статичної поперечної діелектричної проникності кристалу KD_2PO_4 . Лінія — теоретичний результат для набору параметрів 4 в табл. 3. Точки — експериментальні дані роботи [44].

ж ідеальної згоди теорії з експериментом для поперечної статичної діелектричної проникності можна досягнути і при інших наборах модельних параметрів ϵ , w , ν_z .

Аналогічно було проведено вибір параметрів $\bar{\epsilon}_x(\infty)$, $\epsilon_x(\infty)$, μ_x для кристалу KN_2PO_4 . Відомі нам експериментальні дані для величини $\bar{\epsilon}_x(0, T)$ дещо відрізняються між собою; ми зосередили увагу на даних робіт [48, 53, 56] і не брали до уваги результат роботи [21], бо при $T > T_c$ дані цієї роботи значно відрізняються від інших. Найкраще із експериментом узгоджується теоретична крива, розрахована із параметрами $\bar{\epsilon}_x(\infty) = 28.98$, $\epsilon_x(\infty) = 13.82$, $\mu_x = 12.89 \cdot 10^{-30}$ Кл/м (рис. 8). Як видно з цього рисунка, узгодження між теоретичною кривою, і експериментом є дуже добрим. Крива, одержана в роботі [22] на основі моделі з тунелюванням практично співпадає із кривою, одержаною в даній роботі.

Проведені нами в рамках моделі без тунелюванням дослідження статичних діелектричних характеристик кристалів KN_2PO_4 і KD_2PO_4 дозволяють стверджувати, що так само, як і у випадку моделі з тунелюванням (див. [22]) узгодження цих характеристик з експериментом не може бути критерієм для визначення модельних параметрів теорії ϵ , w , ν_z . Перед тим, як здійснити теоретичний опис частково дейтерованих сегнетоелектриків типу $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ зро-

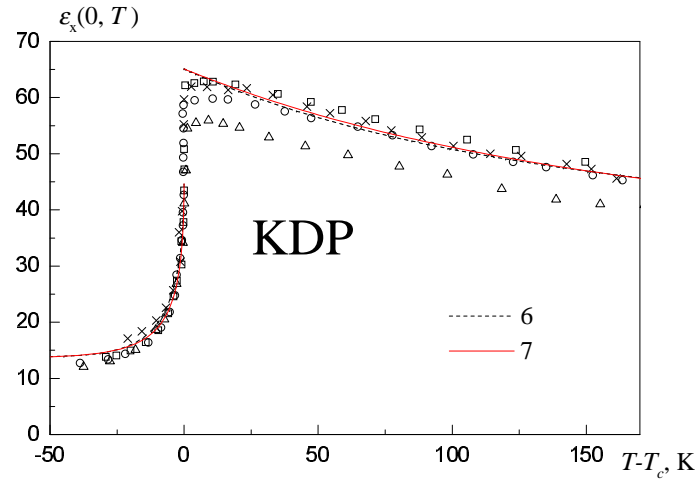


Рис. 8. Температурна залежність статичної поперечної діелектричної проникності кристалу KH_2PO_4 . Лінії — теоретичні результати для наборів параметрів 6 і 7 в табл. 4. Точки — експериментальні дані: \triangle — [21], \circ — [56], \square — [53], \times — [48].

бимо короткий огляд експериментальних робіт, в яких визначалася температура фазового переходу цих кристалів. Як вже було зауважено вище, в більшості експериментальних робіт по KD_2PO_4 в дійсності мали справу не з повністю дейтерованим KD_2PO_4 , а з частково дейтерованими кристалами $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ із $x < 1$. Відповідно температури фазового переходу T_c кристалу KD_2PO_4 в різних роботах досить сильно відрізнялися між собою: від 213K [57] до 222K [45]. Така розбіжність пов'язувалася як із наявністю дефектів кристалу, так і з різним їх ступенем дейтерування. В роботі [21] показано, що дефекти кристалу практично не впливають на температуру фазового переходу, а всі відмінності у T_c пов'язані лише із різними ступенями дейтерування досліджуваних кристалів. Тому відомості про T_c можуть дати вичерпну відповідь на питання про ступінь дейтерування досліджуваного кристалу $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$.

Маючи залежність $T_c(x)$ для $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$, і знаючи температуру фазового переходу для конкретного кристалу, можна однозначно визначити його ступінь дейтерування x . Тобто питання визначення ступеня дейтерування зводиться тепер до вибору залежності $T_c(x)$. Для $T_c(x)$ має місце досить широкий розкид даних, одержаних різними авторами. В деяких роботах [50, 58, 59] залежність темпера-

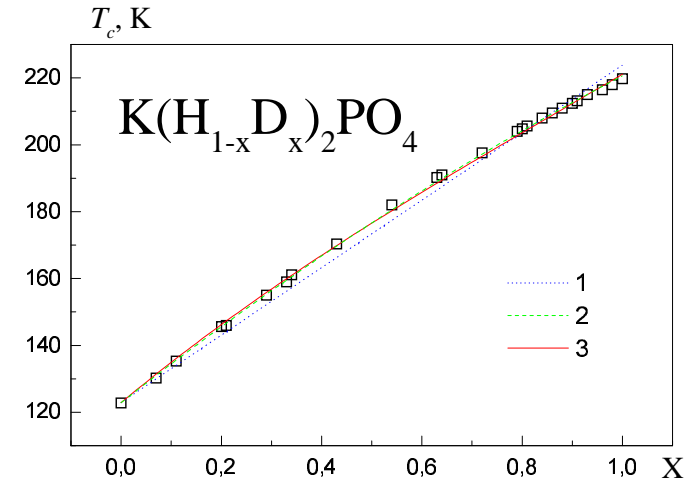


Рис. 9. Залежність температури фазового переходу частково дейтерованих кристалів $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ від ступеня дейтерування. Експериментальні точки взято з роботи [21]. Лінії — апроксимації експериментальних даних згідно формул (23). 1 — лінійна апроксимація, 2 — квадратична, 3 — кубічна.

тури фазового переходу від x вважається лінійною. Однак в більшості робіт залежність $T_c(x)$ виявляється нелінійною. Автором роботи [21] було проведено ретельне дослідження концентраційної залежності температури фазового переходу для великої кількості зразків $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$, і був підтверджений, спостережуваний раніше в ряді робіт, нелінійний характер $T_c(x)$. Надалі ми будемо базуватися на даних для $T_c(x)$, одержаних в цій роботі. Крім того в роботі [21] було запропоновано різні апроксимаційні формули для залежності $T_c(x)$:

$$\begin{aligned} T_c(x) &= (122.9 + 100.9 \cdot x)\text{K} \\ T_c(x) &= (122.9 + 117.3 \cdot x - 19.6 \cdot x^2)\text{K} \\ T_c(x) &= (122.9 + 124.4 \cdot x - 42.3 \cdot x^2 + 16.1 \cdot x^3)\text{K}. \end{aligned} \quad (23)$$

Експериментальні точки для залежності $T_c(x)$ разом із результатами, одержаними згідно апроксимаційних формул, приведено на рис. 9.

Проводячи теоретичне дослідження термодинамічних та діелектричних властивостей частково дейтерованих сегнетоелектриків $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ вважатимемо, що модельні параметри теорії лінійно

залежать від ступеня дейтерування.

Модель без тунелювання:

$$\begin{aligned}\varepsilon^{(1)}(x) &= \varepsilon_H^{(1)}(1-x) + \varepsilon_D x \\ w^{(1)}(x) &= w_H^{(1)}(1-x) + w_D x,\end{aligned}\quad (24)$$

де $\varepsilon_H^{(1)}$, $w_H^{(1)}$ і ε_D , w_D параметри теорії для KN_2PO_4 і KD_2PO_4 , одержані в даній роботі (KD_2PO_4 : набір 4 в табл. 3, KN_2PO_4 : набір 6 в табл. 4).

Модель з тунелюванням:

$$\begin{aligned}\varepsilon^{(2)}(x) &= \varepsilon_H^{(2)}(1-x) + \varepsilon_D x \\ w^{(2)}(x) &= w_H^{(2)}(1-x) + w_D x \\ \Omega(x) &= \Omega(1-x),\end{aligned}\quad (25)$$

де $\varepsilon_H^{(2)}$, $w_H^{(2)}$, Ω — параметри теорії для KN_2PO_4 , одержані в роботі [22] (набір 7 в табл. 4), ε_D , w_D — параметри теорії для KD_2PO_4 , одержані в даній роботі (набір 4 в табл. 3).

Прийmemo до уваги, що фазовий перехід в $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ першого роду, тому параметр порядку в точці фазового переходу при $T = T_c$ повинен зазнавати відмінний від нуля стрибок P_c . Параметр далекодії ν_z у випадку обидвох моделей будемо визначати з тієї умови, що стрибок параметра порядку відбувається при температурі фазового переходу T_c , яка отримується на експерименті. Іншими словами параметр далекодії ν_z будемо знаходити з тієї умови, щоб розраховані значення $T_c(x)$ відповідали експериментально виміряним значенням температури фазового переходу для $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$. Розраховані значення стрибка спонтанної поляризації можуть в принципі відрізнитися від експериментальних. Оскільки експериментальні значення стрибка спонтанної поляризації не є достатньо надійними, то цей факт не повинен викликати особливого занепокоєння.

На рис. 10 разом з наявними експериментальними даними представлено залежності поляризації від температури $\mathcal{P}(T)$ для кристалу $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ при різних ступенях дейтерування, розраховані на основі моделей з тунелюванням і без тунелювання. Величина \mathcal{P}_{sat} , необхідна для розрахунку поляризації із параметра протонного впорядкування, одержана на основі узгодження теоретично розрахованої та експериментальної залежностей поляризації від температури. Для моделей з тунелюванням і без тунелювання величини \mathcal{P}_{sat} рівні. При ступені дейтерування $x = 0.57$ експериментальні дані для $\mathcal{P}(T)$ відсутні. Поляризація насичення в цьому випадку визначалася із припущення її лінійної залежності від x , де для граничних

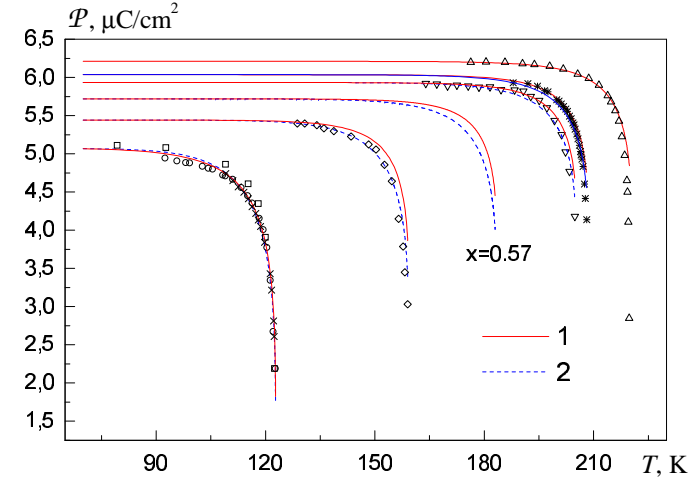


Рис. 10. Температурні залежності спонтанної поляризації при різних ступенях дейтерування. Лінії 1,2 — теоретичні результати, одержані відповідно на основі моделей з тунелюванням, та без тунелювання. Точки — експериментальні дані: \square — [52], \times — [48], \circ — [26], ($x=0$); \diamond — [26], ($x=0.33$); ∇ — [26], ($x=0.80$); $*$ — [48], ($x=0.84$); \triangle — [26], ($x=1.00$).

$x = 0$ і $x = 1$ бралися, відповідно, значення $\mathcal{P}_{sat} = 5.069 \text{ мкКл/см}^2$ і $\mathcal{P}_{sat} = 6.21 \text{ мкКл/см}^2$ (див. табл. 4 і 3). Нижче показано, що таке припущення є цілком правомірним.

Як видно з рис. 10, одержується добре узгодження розрахованих теоретично на основі моделі з тунелюванням і на основі моделі без тунелювання температурних залежностей $\mathcal{P}(T)$ із експериментальними результатами для всіх ступенів дейтерування.

На рис. 11 показано розраховану залежність поляризації насичення від ступеня дейтерування $\mathcal{P}_{sat}(x)$. З рисунка видно, що \mathcal{P}_{sat} практично лінійно залежить від x . Отже поляризацію насичення для частково дейтерованих кристалів можна записати у наступному вигляді:

$$\mathcal{P}_{sat}(x) = \mathcal{P}_{sat}^{(H)}(1-x) + \mathcal{P}_{sat}^{(D)}x, \quad (26)$$

де $\mathcal{P}_{sat}^{(H)}$ — поляризація насичення KN_2PO_4 , $\mathcal{P}_{sat}^{(D)}$ — поляризація насичення KD_2PO_4 (табл. 3, 4).

Тепер перейдемо до визначення ефективного дипольного моменту $\mu_z(x)$ для частково дейтерованих сегнетоелектричних кристалів $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$. На початку зупинимось на моделі без тунелювання. Виходячи з виразу для поляризації (9) одразу можемо записати,

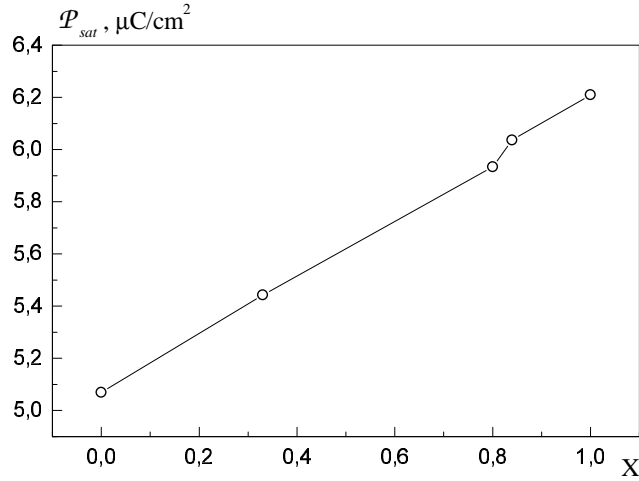


Рис. 11. Залежність поляризації насичення від ступеня дейтерування.

що

$$\mu_z(x) = \frac{\mathcal{P}_{sat}(x)v_x}{2}, \quad (27)$$

де $\mathcal{P}_{sat}(x)$ — поляризація насичення кристалу $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$, v_x — об'єм примітивної комірки кристалу $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ у сегнетофазі, який визначається формулою (22). Приймавши, що поляризація насичення лінійно залежить від ступеня дейтерування і визначається формулою (26), на основі формули (27) ми можемо визначити $\mu_z(x)$, для кристалів з довільним ступенем дейтерування. Одержані результати приведено на рис. 12. Як видно, залежність дуже добре описується лінійним законом. Тобто можна прийняти, що для ефективного дипольного моменту теж справджується лінійна залежність від ступеня дейтерування:

$$\mu_z(x) = \mu_{zH}(1-x) + \mu_{zD} \cdot x, \quad (28)$$

де μ_{zH} і μ_{zD} — ефективні дипольні моменти KH_2PO_4 і KD_2PO_4 (див. набір 4 в табл. 3 і набір 6 в табл. 4).

Слід зауважити, що залежності (26) і (28) є наближеними, і, звичайно, одночасно лінійна залежність для $\mu_z(x)$ і $\mathcal{P}_{sat}(x)$ не може мати місця у зв'язку із залежністю об'єма примітивної комірки від ступеня дейтерування. Формули (26) і (28) слід розглядати як допоміжні для оцінки ефективного дипольного моменту чи поляризації насичення при відомому x . При цьому, якщо вважати, що лінійний закон

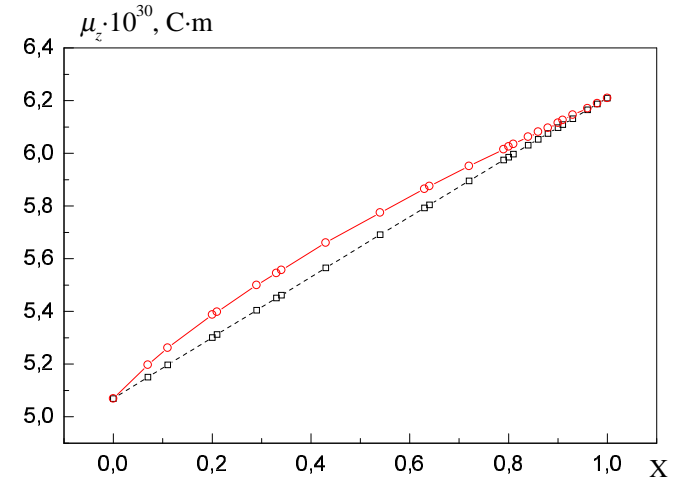


Рис. 12. Залежність дипольного моменту μ_z ($T < T_c$) від ступеня дейтерування x . \square — результати, одержані на основі моделі без тунелювання, \circ — результати, одержані на основі моделі з тунелюванням.

має місце для $\mu_z(x)$, то $\mathcal{P}_{sat}(x)$ слід визначити із формули (9); якщо вважати, що лінійний закон має місце для $\mathcal{P}_{sat}(x)$, то $\mu_z(x)$ слід визначити із формули (27). Обидва способи є рівноцінними, і яку саме величину вважати лінійною слід вибирати із міркувань зручності.

Тепер зупинимося на випадку моделі із тунелюванням. Тут для поляризації насичення має місце співвідношення (5), звідки:

$$\mu_z(x) = \frac{\mathcal{P}_{sat}(x)v_x}{2P_{sat}(x)}. \quad (29)$$

Одержані із припущення лінійності $\mathcal{P}_{sat}(x)$ результати також приведено на рис. 12. Як видно з цього рисунка, залежність $\mu_z(x)$ у цьому випадку не описується лінійним законом. Це пов'язано із появою множника $P_{sat}(x)$ у знаменнику формули (29), який у випадку моделі без тунелювання рівний одиниці. Якщо ж припустити, що для величини $\mu_z(x)$ справедлива лінійна залежність від x , то поляризацію насичення слід визначити із формули (9). Як і у випадку моделі без тунелювання, обидва підходи рівноцінні.

На рис. 13 приведено залежність протон-дейтронної теплоємності $\Delta C(T)$ від температури для кристалу $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ при різних ступенях дейтерування x . Як видно з рисунка, теоретично розрахована залежність $\Delta C(T)$ на основі моделі із тунелюванням добре уз-

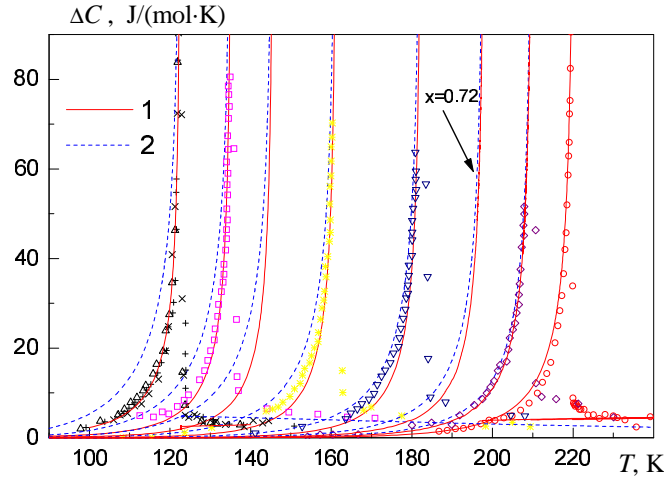


Рис. 13. Температурні залежності теплоємності протон-дейтронної системи при різних ступенях дейтерування. Лінії 1,2 — теоретичні результати, одержані відповідно на основі моделей з тунелюванням, та без тунелювання. Точки — експериментальні дані: \triangle — [25], \times — [36], $+$ — [24], ($x=0$); \square — [25], ($x=0.11$); $*$ — [25], ($x=0.34$); ∇ — [25], ($x=0.54$); \diamond — [25], ($x=0.86$); \circ — [49], ($x=1.00$).

годжується із експериментальними результатами для всіх ступенів дейтерування x . У випадку ж моделі без тунелювання добре узгодження теорії з експериментом одержуємо лише при великих значеннях x . Це підтверджує важливу роль тунелювання при описі слабо дейтерованих кристалів.

На рис. 14 і рис. 15 представлено експериментальні і теоретичні, розраховані на основі моделей без тунелювання та з тунелюванням, результати для оберненої поздовжньої статичної діелектричної проникності $\varepsilon_z^{-1}(x, T)$ частково дейтерованих сегнетоелектричних кристалів $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$. Процедура визначення модельних параметрів теорії ε , w , ν_z (у випадку моделі з тунелюванням ще і параметра Ω) описано вище. Параметри $\bar{\varepsilon}_z(\infty, x)$ і $\bar{\mu}_z(x)$ $T > T_c$ для обидвох моделей вибиралися із умови найкращої згоди теорії з експериментом для $\varepsilon_z^{-1}(x, T)$. Припускалося, що височастотна діелектрична проникність у сегнетофазі і парафазі рівні: $\varepsilon_z(\infty, x) = \bar{\varepsilon}_z(\infty, x)$. На основі результатів, одержаних при розгляді поляризації насичення, для ефективного дипольного моменту у сегнетофазі припускалася лінійна залежність від x (28).

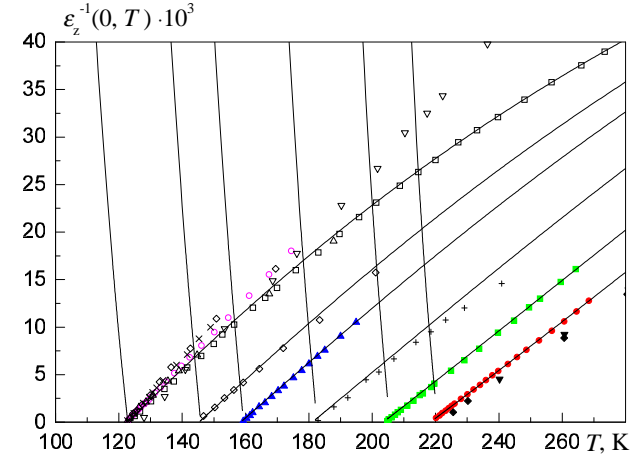


Рис. 14. Температурні залежності оберненої статичної поздовжньої діелектричної проникності. Лінії — теоретичні результати, одержані на основі моделі без тунелювання. Точки — експериментальні дані: \triangle — [25], \circ — [26], ∇ — [38], \square — [53], \times — [47], ($x=0.00$); \diamond — [25], ($x=0.20$); \blacktriangle — [26], ($x=0.33$); $+$ — [25], ($x=0.54$); \blacksquare — [26], ($x=0.80$); \bullet — [26], \blacktriangledown — [60], \blacklozenge — [40], ($x=1.00$).

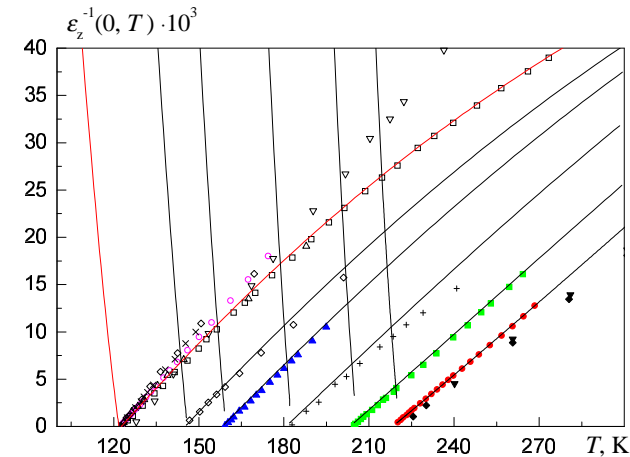


Рис. 15. Температурні залежності оберненої статичної поздовжньої діелектричної проникності. Лінії — теоретичні результати, одержані на основі моделі з тунелюванням. Точки — експериментальні дані: \triangle — [25], \circ — [26], ∇ — [38], \square — [53], \times — [47], ($x=0.00$); \diamond — [25], ($x=0.20$); \blacktriangle — [26], ($x=0.33$); $+$ — [25], ($x=0.54$); \blacksquare — [26], ($x=0.80$); \bullet — [26], \blacktriangledown — [60], \blacklozenge — [40], ($x=1.00$).

Як видно з цих рисунків, зміною параметрів $\bar{\varepsilon}_z(\infty, x)$ і $\bar{\mu}_z(x)$ можна досягнути дуже хорошого узгодження теоретичних і експериментальних результатів для $\varepsilon_z^{-1}(x, T)$ при всіх ступенях дейтерування x . Узгодження є однаково хорошим як у випадку моделі з тунелюванням так і у випадку моделі без тунелювання. Як наслідок, у випадку обидвох моделей теоретичні і експериментальні значення констант Кюри-Вейса практично співпадають при всіх ступенях дейтерування.

Для експериментальних даних по оберненій статичній діелектричній проникності, використаних у нашій роботі, значення констант Кюри-Вейса рівні: $C=2994\text{K}$ ($x=0$) [26], $C=3291\text{K}$ ($x=0.20$) [25], $C=3450\text{K}$ ($x=0.33$) [26], $C=3733\text{K}$ ($x=0.54$) [25], $C=3880\text{K}$ ($x=0.80$) [26], $C=4020\text{K}$ ($x=1.00$) [26]. (Одержане нами значення $C=2994\text{K}$ при $x=0$ дещо відрізняється від приведеного в роботі [26] значення $C=2910\text{K}$. На нашу думку це пов'язано із неточністю лінійної апроксимації даних для оберненої поздовжньої діелектричної проникності, здійсненої в експериментальній роботі, що відобразилося на результаті, тоді як тут константу Кюри-Вейса було одержано за означенням.)

На жаль нам невідомі експериментальні дані для $\varepsilon_z^{-1}(x, T)$ у сегнетофазі для монодомінованих зразків, тому зроблене припущення перевірити неможливо. Приведені теоретичні результати для $\varepsilon_z^{-1}(x, T)$ у сегнетофазі носять лише ілюстративний характер.

На рис. 16 і рис. 17 приведено отримані нами залежності від ступеня дейтерування для височастотного внеску в діелектричну проникність $\varepsilon_z(\infty, x)$, і для ефективного дипольного моменту вздовж осі z у парафазі $\bar{\mu}_z(x)$. Результати приведені для обидвох варіантів протонної моделі: з тунелюванням і без тунелювання. Для обидвох приведених величин спостерігається лінійна залежність від ступеня дейтерування x . В роботі [21] на основі отриманих експериментальних даних було встановлено наступне емпіричне співвідношення: $\varepsilon_z(\infty, x) \approx 4 - x$, що якісно узгоджується із результатом даної роботи.

На рис. 18 приведено результат розрахунку у парафазі, на основі моделі із тунелюванням при різних ступенях дейтерування температурної залежності величини $\varepsilon_z^{-1}(x, T)$ разом із $\varepsilon_z^{-1}(x, T)$, розрахованою на основі закону Кюри-Вейса:

$$\varepsilon_z^{-1}(x, T) = \left(\bar{\varepsilon}_z(\infty, x) + \frac{C(x)}{T - T_0(x)} \right)^{-1}. \quad (30)$$

В якості $C(x)$ взято приведені вище експериментальні значення, в

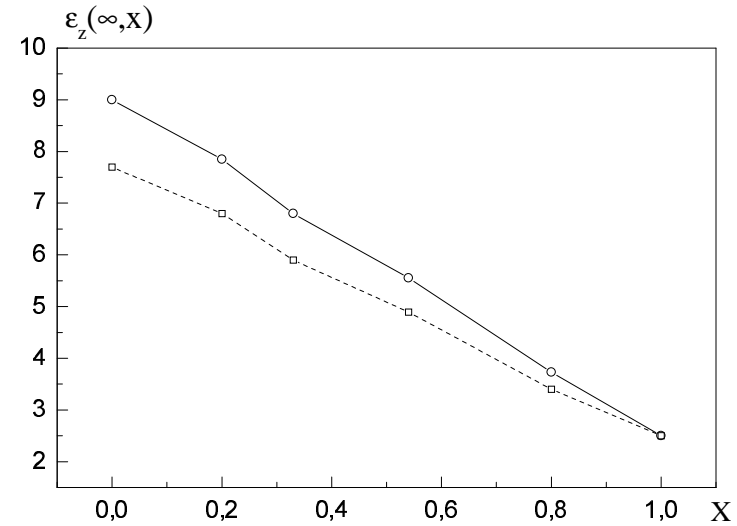


Рис. 16. Залежність височастотного внеску в діелектричну проникність від ступеня дейтерування. □ — результати, одержані на основі моделі без тунелювання, ○ — результати, одержані на основі моделі з тунелюванням.

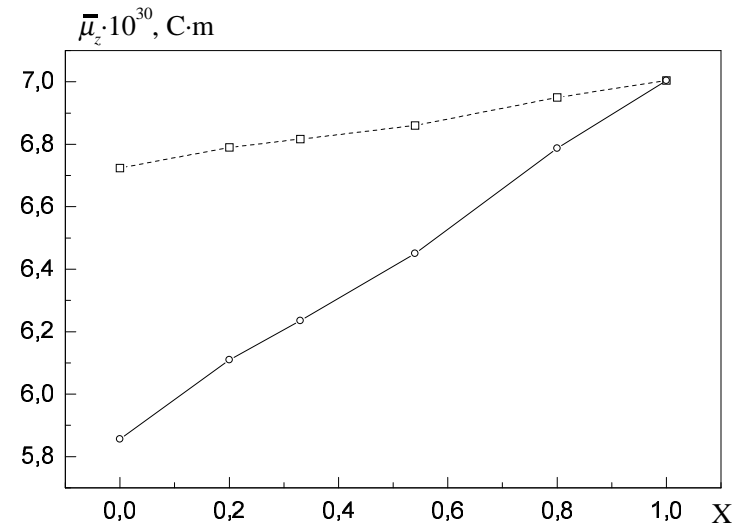


Рис. 17. Залежність ефективного дипольного моменту вздовж осі z у парафазі від ступеня дейтерування. □ — результати, одержані на основі моделі без тунелювання, ○ — результати, одержані на основі моделі з тунелюванням.

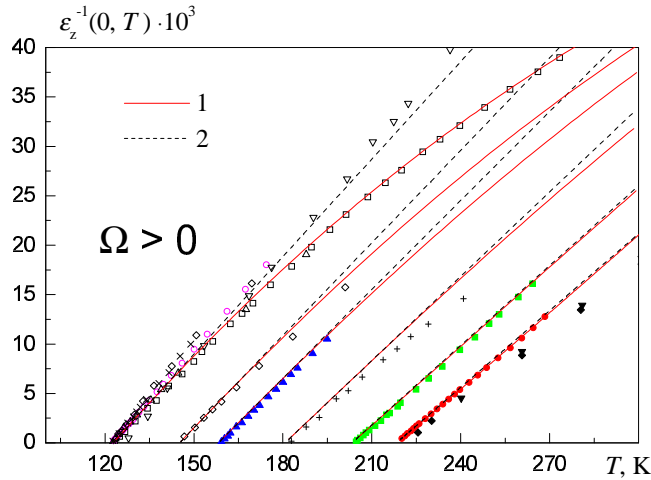


Рис. 18. Температурні залежності оберненої статичної поздовжньої діелектричної проникності при різних ступенях дейтерування. Лінії 1 – теоретичні результати, одержані на основі моделі з тунелюванням. Лінії 2 – результати, одержані згідно закону Кюрі-Вейса. Точки – експериментальні дані: \triangle – [25], \circ – [26], ∇ – [38], \square – [53], \times – [47], ($x=0.00$); \diamond – [25], ($x=0.20$); \blacktriangle – [26], ($x=0.33$); $+$ – [25], ($x=0.54$); \blacksquare – [26], ($x=0.80$); \bullet – [26], \blacktriangledown – [60], \blacklozenge – [40], ($x=1.00$).

якості $\bar{\varepsilon}_z(\infty, x)$ взято ті значення, які найкраще узгоджують теоретичні результати, одержані на основі моделі з тунелюванням, із експериментом; їх приведено на рисунку 16, в якості $T_0(x)$ взято значення, які одержуються із розв'язку рівняння для температури Кюрі-Вейса: $T_0 = 122.709\text{K}$ ($x=0$), $T_0 = 145.22\text{K}$ ($x=0.20$), $T_0 = 158.23\text{K}$ ($x=0.33$), $T_0 = 180.72\text{K}$ ($x=0.54$), $T_0 = 203.27\text{K}$ ($x=0.80$), $T_0 = 218.30\text{K}$ ($x=1.00$). З рисунка 18 видно, що закон Кюрі-Вейса при високих ступенях дейтерування x виконується для значно ширшого інтервалу температур $0 \leq T - T_c \leq 80\text{K}$, ніж при малих ступнях дейтерування: $0 \leq T - T_c \leq 40\text{K}$.

На рис. 19 приведено теоретичні результати і експериментальні дані для статичної поперечної діелектричної проникності $\varepsilon_x(T)$ кристалу $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ при різних ступенях дейтерування x . На рисунку приведено лише результати, одержані на основі моделі з тунелюванням, оскільки внаслідок слабкого ізотопічного ефекту для $\varepsilon_x(T)$, а також досить великого розкиду експериментальних даних про міру узгодження теорії з експериментом для частково дейтеро-

ваних кристалів не можна зробити ніяких висновків. Даний рисунок приведено лише для ілюстрації отриманих результатів.

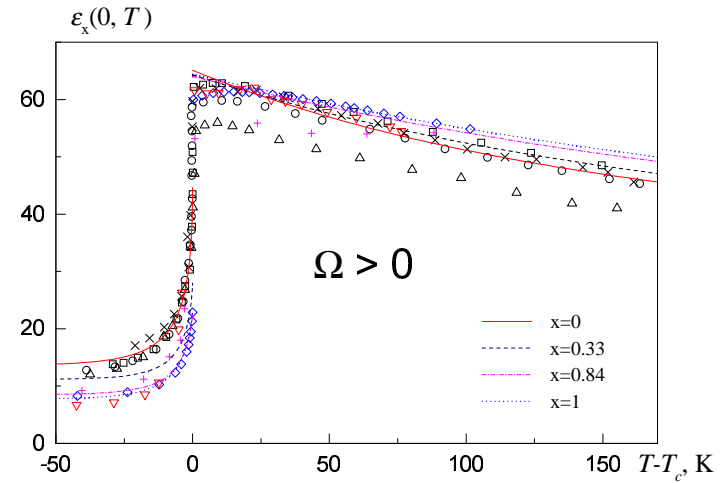


Рис. 19. Температурні залежності статичної поперечної діелектричної проникності при різних ступенях дейтерування. Лінії – теоретичні результати, одержані на основі моделі з тунелюванням. Точки – експериментальні дані: \triangle – [21], \circ – [56], \square – [53], \times – [48].

При обчисленні статичної поперечної діелектричної проникності для частково дейтерованих кристалів $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ параметри $\mu_x(x)$, $\varepsilon_x(\infty, x)$ і $\bar{\varepsilon}_x(\infty, x)$ визначалися із припущення їх лінійної залежності від x :

$$\begin{aligned} \mu_x(x) &= \mu_x^{(H)}(1-x) + \mu_x^{(D)} \cdot x \\ \varepsilon_x(\infty, x) &= \varepsilon_x^{(H)}(\infty)(1-x) + \varepsilon_x^{(D)}(\infty) \cdot x \\ \bar{\varepsilon}_x(\infty, x) &= \bar{\varepsilon}_x^{(H)}(\infty)(1-x) + \bar{\varepsilon}_x^{(D)}(\infty) \cdot x, \end{aligned} \quad (31)$$

де $\varepsilon_x^{(H,D)}(\infty)$ ($\bar{\varepsilon}_x^{(H,D)}(\infty)$) – височастотний внесок в поперечну статичну діелектричну проникність кристалу KH_2PO_4 (KD_2PO_4) у сегнетофазі (парафазі), $\mu_x^{(H,D)}$ – ефективний поперечний дипольний момент кристалу KH_2PO_4 (KD_2PO_4). У випадку моделі з тунелюванням параметри $\varepsilon_x^{(H)}(\infty, x)$, $\bar{\varepsilon}_x^{(H)}(\infty, x)$, $\mu_x^{(H)}$ було одержано в роботі [22], їхні значення приведено в табл. 4 (набір 7). У випадку моделі без тунелювання параметри $\varepsilon_x^{(H,D)}(\infty, x)$, $\bar{\varepsilon}_x^{(H,D)}(\infty, x)$, $\mu_x^{(H,D)}$ було одержано в даній роботі. Для кристалу KD_2PO_4 їх приведено в табл. 3 (набір 4), для кристалу KH_2PO_4 – в табл. 4 (набір 6). З

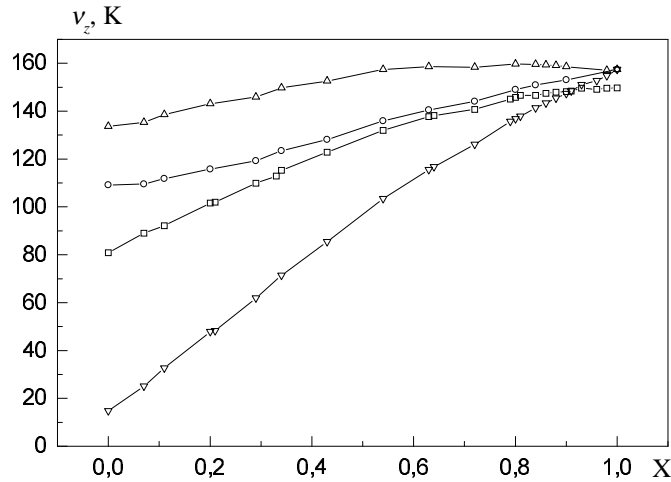


Рис. 20. Залежності параметра далекодії від ступеня дейтерування, розраховані на основі різних наборів параметрів: \triangle — розрахунки велися на основі моделі без тунелювання. Для KD_2PO_4 параметри взято з набору 4 в табл. 4. Для KN_2PO_4 параметри взято з набору 6 в табл. 4. \circ — модель з тунелюванням; KD_2PO_4 : набір 4 в табл. 4, KN_2PO_4 : набір 7 в табл. 4. \square — модель без тунелювання; KD_2PO_4 : набір 1 в табл. 3, KN_2PO_4 : набір 5 в табл. 4. ∇ — модель без тунелювання; KD_2PO_4 : набір 4 в табл. 3, KN_2PO_4 : набір 8 в табл. 4.

причини слабого ізотопічного ефекту і великого розкиду експериментальних даних не можна зробити ніякого висновку про справедливість припущення (31).

На рис. 20 приведено залежність параметра далекодуючої взаємодії від ступеня дейтерування $\nu_z(x)$, розраховану із узгодження експериментальних даних роботи [21] та теоретичних результатів для $T_c(x)$. Як видно з цього рисунка, у випадку моделі з тунелюванням одержується залежність $T_c(x)$ дуже близька до лінійної, тобто справджується наближення середнього кристалу, при якому всі модельні параметри лінійно залежать від x :

$$\begin{aligned} \varepsilon(x) &= \varepsilon^{(H)}(1-x) + \varepsilon^{(D)}x \\ w(x) &= w^{(H)}(1-x) + w^{(D)}x \\ \Omega(x) &= \Omega(1-x) \\ \nu_z(x) &= \nu_z^{(H)}(1-x) + \nu_z^{(D)}x \end{aligned} \quad (32)$$

У випадку моделі без тунелювання обчислення з параметрами, одержаними в даній роботі, приводять до нелінійної залежності

$\nu_z(x)$. Тобто в цьому випадку наближення середнього кристалу незастосовне. У випадку моделі без тунелювання, але при використанні параметрів, одержаних в роботі [11], залежність $\nu_z(x)$ одержується більш лінійною, але все одно недостатньо, щоб вважати справедливим наближення середнього кристалу. Крім того, як вже було згадано вище, розрахована температурна залежність поляризації від температури для кристалу KN_2PO_4 з параметрами роботи [11] не узгоджується із експериментальними даними.

Виглядає доцільним привести залежності $\nu_z(x)$, які одержуються із залежності $T_c(x)$, розрахованої згідно апроксимаційних формул (23). Одержаний результат для випадку моделей з тунелюванням і без тунелювання зображено на рис. 21 і 22 відповідно. Як видно з рис. 21, у випадку моделі з тунелюванням послідовні наближення (збільшення степеня апроксимуючого полінома) $T_c(x)$ приводять до спрямлення залежності $\nu_z(x)$, тоді як у випадку моделі без тунелювання подібного спрямлення не спостерігається (див. рис. 22).

Тепер цікавими були би розраховані на основі моделей із тунелюванням і без тунелювання у наближенні середнього кристалу теоретичні залежності $T_c(x)$. Наближення середнього кристалу у випадку моделі без тунелювання також полягає у лінійності модельних параметрів теорії (32), з тією відмінністю, що параметр Ω тут рівний нулю, а в якості параметрів $\varepsilon^{(H)}$, $w^{(H)}$, $\nu^{(H)}$ у цьому випадку треба брати ті, котрі були одержані при дослідженні кристалу KN_2PO_4 на основі моделі без тунелювання: табл. 4, набір 6. Ці залежності разом із кубічною апроксимацією експериментальних даних та самими експериментальними даними [21] приведено на рис. 23.

Як видно з цього рисунка, у випадку моделі з тунелюванням одержана залежність дуже близька до кубічної апроксимації та в межах похибки експерименту співпадає із експериментальними даними. У випадку моделі без тунелювання одержана залежність дуже близька до лінійної із малим по модулю від'ємним (так як і на експерименті) значенням $\frac{d^2 T_c}{dx^2}$. Одержані результати свідчать на користь моделі протонного впорядкування, що враховує ефекти тунелювання, для опису частково дейтерованих сегнетоелектриків $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ та на застосовність наближення середнього кристалу.

Тепер є зміст з'ясувати характер концентраційної поведінки константи Кюри-Вейса $C(x)$ розрахованої двома способами.

1) Розрахунки проводити на основі моделей з тунелюванням і без тунелювання із припущення справедливості наближення середнього кристалу.

2) Розрахунки проводити на основі моделей з тунелюванням і без

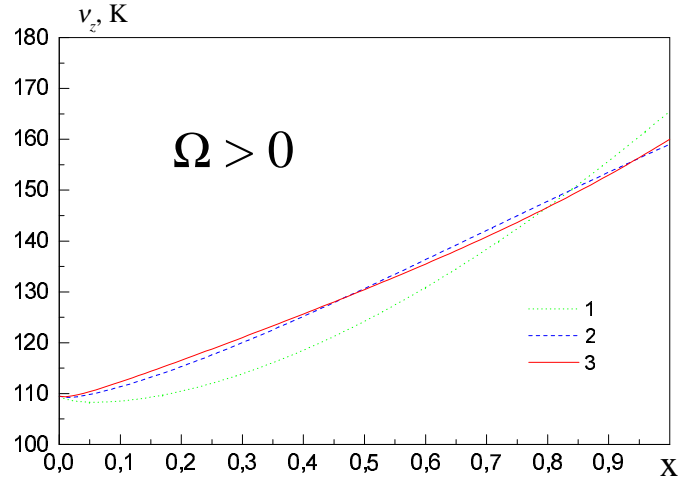


Рис. 21. Залежність параметра далекодіючої взаємодії від ступеня дейтерування $\nu_z(x)$, розрахована на основі моделі з тунелюванням із лінійної, квадратичної, та кубічної апроксимації $T_c(x)$ по формулам (23): лінії 1, 2, 3 відповідно.

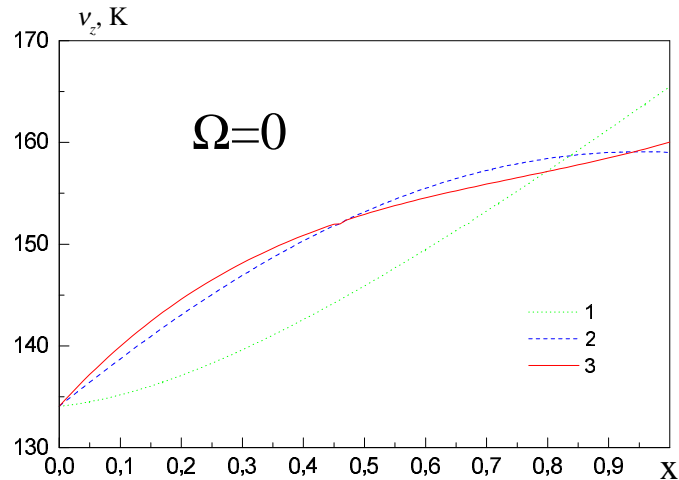


Рис. 22. Залежність параметра далекодіючої взаємодії від ступеня дейтерування $\nu_z(x)$, розрахована на основі моделі без тунелювання із лінійної, квадратичної, та кубічної апроксимації $T_c(x)$ по формулам (23): лінії 1, 2, 3 відповідно.

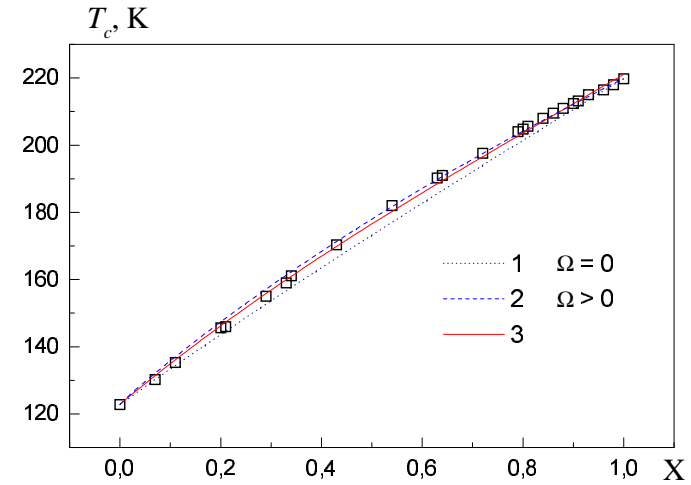


Рис. 23. Залежність температури фазового переходу від ступеня дейтерування. \square — експериментальні дані [21]. Лінії: 1 — рез. розрахунків на основі моделі без тунелювання, 2 — рез. розрахунків на основі моделі з тунелюванням (для обидвох моделей розрахунки проведено у наближенні середнього кристалу (32)), 3 — кубічна апроксимація (23).

тунелювання за звичайною схемою — параметри $\Omega(x)$ (для моделі з тунелюванням), $\varepsilon(x)$, $w(x)$ визначаються по формулам (24), (25), а параметр $\nu_z(x)$ визначається із температури фазового переходу $T_c(x)$ — модифікованою в тому плані, що тепер в якості $T_c(x)$ брати не експериментальні дані роботи [21], а їх кубічну апроксимацію (23).

Необхідний для розрахунків константи Кюрі-Вейса параметр $\bar{\mu}_z(x)$ ($T > T_c$) візьмемо лінійно залежним від концентрації дейтерію так, щоб при $x = 1$, та при $x = 0$ він співпадав із відповідними значеннями, одержаними із розгляду оберненої поздовжньої статичної діелектричної проникності. Для моделі з тунелюванням: $\bar{\mu}_z(x) = (5.856 \cdot (1 - x) + 7.004 \cdot x) \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Для моделі без тунелювання: $\bar{\mu}_z(x) = (6.724 \cdot (1 - x) + 7.004 \cdot x) \cdot 10^{-30}$ Кл·м

Ці залежності, разом із експериментальними даними приведено на рис. 24, де індекс "(a)" біля номера лінії означає, її було одержано першим способом, індекс "(b)" — другим; номер лінії "1" означає, що її було одержано на основі моделі без тунелювання, "2" — на основі моделі з тунелюванням. Як видно з рисунка, залежності, одержані різними способами, але на основі однієї моделі, практично не відрізняються між собою. В той час як залежності, одержані на основі

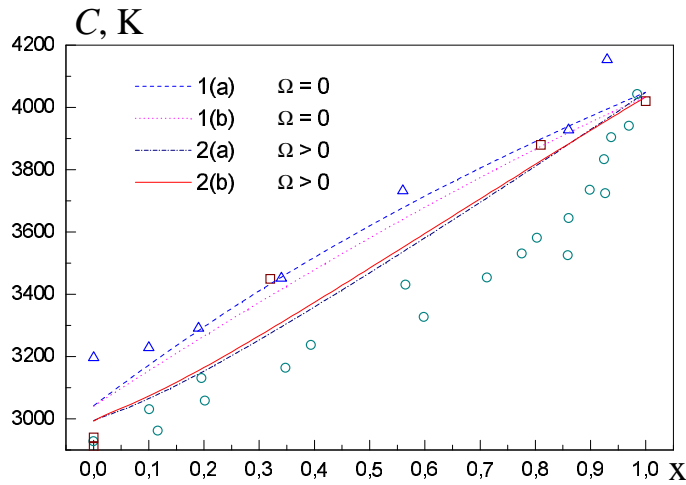


Рис. 24. Залежність константи Кюрі-Вейса C від ступеня дейтерування. Точки — експериментальні дані: Δ — [51], \circ — [21], \square — [26]. Лінії: 1(a,b), 2(a,b) — результат розрахунків на основі моделей без тунелювання, та з тунелюванням відповідно. 1(a), 2(a) — із припущення справедливості наближення середнього кристалу (32); 1(b), 2(b) — із кубічної апроксимації (23).

моделей з тунелюванням, та без тунелювання суттєво відрізняються між собою. У випадку моделі з тунелюванням опуклість кривої $C(x)$ саме така, як спостерігається на експерименті (результати роботи [21], які ми вважаємо найнадійнішими): $\frac{d^2 C(x)}{dx^2} > 0$, тоді як у випадку моделі без тунелювання $\frac{d^2 C(x)}{dx^2} < 0$.

На рис. 25 та 26 приведено розраховані першим та другим способом, на основі моделей з тунелюванням та без тунелювання концентраційні залежності стрибка параметра протонного впорядкування $P_c(x)$ і різниці температур Кюрі і Кюрі-Вейса $T_c(x) - T_0(x)$. Як можна бачити з одержаних результатів, так само, як і у випадку константи Кюрі-Вейса, залежності, одержані різними способами, але на основі однієї моделі, практично не відрізняються між собою. В той час як залежності, одержані на основі моделей з тунелюванням, та без тунелювання суттєво відрізняються між собою. Суттєвою якісною відмінністю є немонотонний у випадку моделі із тунелюванням хід залежностей $P_c(x)$ та $T_c(x) - T_0(x)$. При $x \approx 0.82$ у випадку моделі з тунелюванням обидві залежності починають спадати, тоді як у випадку моделі без тунелювання ці залежності є монотонними на

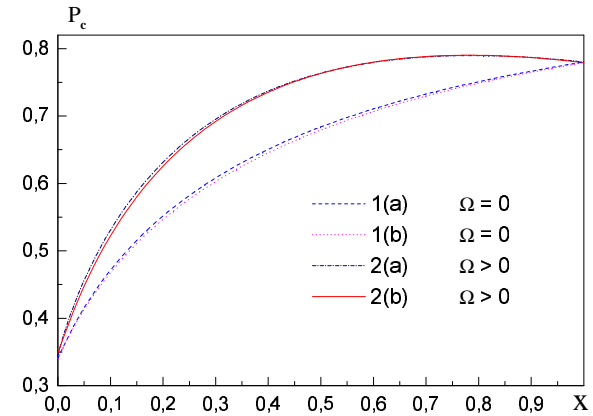


Рис. 25. Залежність стрибка параметра протонного впорядкування P_c від ступеня дейтерування. Лінії: 1(a,b), 2(a,b) — результат розрахунків на основі моделей без тунелювання, та з тунелюванням відповідно. 1(a), 2(a) — із припущення справедливості наближення середнього кристалу (32); 1(b), 2(b) — із кубічної апроксимації (23).

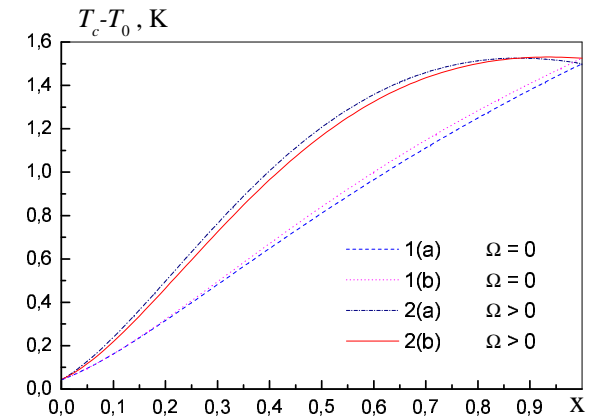


Рис. 26. Залежність різниці температур фазового переходу T_c та Кюрі-Вейса T_0 від ступеня дейтерування. Лінії: 1(a,b), 2(a,b) — результат розрахунків на основі моделей без тунелювання, та з тунелюванням відповідно. 1(a), 2(a) — із припущення справедливості наближення середнього кристалу (32); 1(b), 2(b) — із кубічної апроксимації (23).

всьому проміжку $0 \leq x \leq 1$.

Зазначена немонотонність означає зменшення "першорідності" і зростання "другорідності" фазового переходу, і цікаво було би в'ясувати, чи має місце така особливість поведінки на експерименті. Проте низька точність наявних експериментальних даних для характеристик, які розглядаються не дозволяє підтвердити або спростувати одержаний результат. З цієї ж причини на рис. 25 та 26 приведено лише результати розрахунків, і не приведено експериментальних даних, тому не можна зробити ніяких висновків про рівень узгодженості теорії та експерименту для цих величин. Рис. 25 та 26 носять лише ілюстративний характер.

Для теоретичного опису термодинаміки сильно дейтерованих кристалів $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ ($x \geq 0.8$) логічно користуватися моделлю без тунелювання, оскільки параметр тунелювання Ω в цьому випадку є малим, і він суттєво не буде впливати на теоретичні результати. Крім того з точки зору обчислень модель без тунелювання є значно простішою, тому для опису сильно дейтерованих кристалів вона має незалперечні переваги. При теоретичному описі термодинамічних та діелектричних властивостей зручно мати такий підхід, в якому для модельних параметрів справджувалося б наближення середнього кристалу, тобто для модельних параметрів теорії мала б місце лінійна залежність від ступеня дейтерування x .

Одержані вище на основі моделі без тунелювання набори параметрів для KH_2PO_4 і KD_2PO_4 при $x \geq 0.8$ цій умові не задовольняють ($\nu_z(x)$ нелінійне), тому треба знайти такий набір параметрів ε , w , ν_z для $K(H_{0.8}D_{1-0.8})_2PO_4$, щоб при $0.8 \leq x \leq 1$ поряд із лінійною залежністю для $\varepsilon(x)$, $w(x)$ справджувалася лінійна залежність і для $\nu_z(x)$. При цьому шуканий набір параметрів повинен давати при $x = 0.8$ температуру фазового переходу рівну експериментальному значенню, а розраховані температурні залежності поляризації і теплоємності повинні добре узгоджуватися із експериментальними. Розрахунки показують, що всім цим умовам задовольняє наступний набір параметрів:

$$\begin{aligned} \varepsilon^{(0.8)} &= 87.874020 \text{ K} \\ w^{(0.8)} &= 783.94399 \text{ K} \\ \nu_z^{(0.8)} &= 136.76326 \text{ K} \end{aligned} \quad (33)$$

Для всіх інших ступенів дейтерування параметри теорії визначаються наступним чином:

$$\begin{aligned} \varepsilon(x) &= \varepsilon^{(0.8)} + (\varepsilon^{(D)} - \varepsilon^{(0.8)})(x - 0.8)/0.2 \\ w(x) &= w^{(0.8)} + (w^{(D)} - w^{(0.8)})(x - 0.8)/0.2, \end{aligned} \quad (34)$$

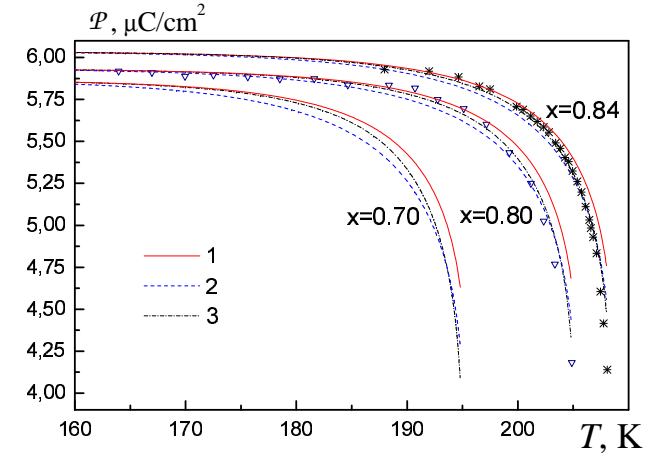


Рис. 27. Температурні залежності спонтанної поляризації при різних ступенях дейтерування. Лінії 1,2 — теоретичні результати, одержані, відповідно, на основі моделей з тунелюванням, та без тунелювання. Лінія 3 — теор. результат, одержаний згідно підходу, при якому модельні параметри визначаються із параметрів для кристалу $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ при $x = 0.8$. Точки — експериментальні дані: ∇ — [26], ($x=0.80$); * — [48], ($x=0.84$).

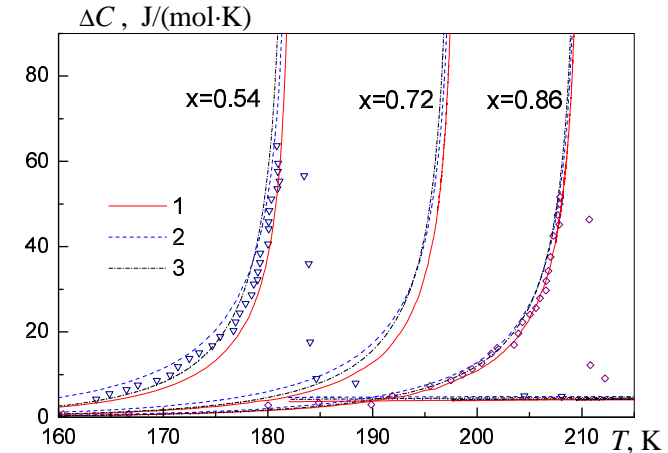


Рис. 28. Температурні залежності теплоємності протон-дейтронної системи при різних ступенях дейтерування. Лінії 1,2 — теоретичні результати, одержані, відповідно, на основі моделей з тунелюванням, та без тунелювання. Лінія 3 — теор. результат, одержаний згідно підходу, при якому модельні параметри визначаються із параметрів для кристалу $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ при $x = 0.8$. ∇ — [25], ($x=0.54$); \diamond — [25], ($x=0.86$).

параметр $\nu_z(x)$ визначався із умови узгодження теоретично розрахованої та експериментальної температур фазового переходу.

На рис. 20 поряд з іншими залежностями параметра далекодії від ступеня дейтерування приведено залежність $\nu_z(x)$, одержану при описаному підході. Як можна бачити, одержана залежність є лінійною не тільки при $x \geq 0.8$, а взагалі при всіх значеннях x .

Одержаний в рамках цього підходу набір параметрів для кристалу KN_2PO_4 , а також розраховані із ним фізичні характеристики приведено в табл. 4, набір 8.

На рис. 27 показано розраховані згідно цього підходу залежності $\mathcal{P}(T)$ при ступенях дейтерування $x = 0.70$, $x = 0.80$ та $x = 0.84$. Як видно з цього рисунка, ми маємо узгодження теорії з експериментом не гірше, ніж у випадку моделі з тунелюванням та моделі без тунелюванням, в якій модельні параметри визначалися із параметрів для чистих KN_2PO_4 та KD_2PO_4 . При малих x , зокрема для чистого KN_2PO_4 $x = 0$ (рис. 3), теоретично розрахована крива з експериментом не узгоджуються.

На рис. 28 показано розраховану згідно даного підходу температурну залежність $\Delta C(T)$ при ступенях дейтерування $x = 0.54$, $x = 0.72$ та $x = 0.86$. Як видно з рисунка, згода теорії з експериментом, як і для поляризації, є не гіршою ніж для моделі з тунелюванням та моделі без тунелювання із параметрами, розрахованими на основі параметрів для чистих KN_2PO_4 та KD_2PO_4 . При малих x , зокрема для чистого KN_2PO_4 $x = 0$ (рис. 4), експериментальна і теоретична залежності теплоємності не узгоджуються.

Отже, останній запропонований на основі протонної моделі без тунелювання підхід для опису частково дейтерованих кристалів $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ при ступенях дейтерування $x \geq 0.8$ є цілком застосовним, в той час як при малих ступенях дейтерування такий підхід є незастосовним.

Висновки

В даній роботі здійснено опис термодинамічних властивостей частково дейтерованих сегнетоелектричних кристалів $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ на основі моделі протонного впорядкування у чотиричастинковому кластерному наближенні. Розглянуто обидва варіанти моделі: з тунелюванням і без нього. У випадку моделі з тунелюванням нами було використано результат роботи [22], в якій авторами, на основі запропонованої процедури, було одержано модельні параметри теорії для кристалу KN_2PO_4 , а також розраховані згідно цього набору

фізичні характеристики. В даній роботі для моделі без тунелювання модельні параметри теорії однозначно визначалися із фізичних характеристик кристалу T_c , T_0 , P_c .

На основі знайдених параметрів теорії для моделі без тунелювання вдалося забезпечити сукупно кращу згоду теорії з експериментом для кристалів KN_2PO_4 і KD_2PO_4 у порівнянні з попередніми роботами [11, 18].

Проведені нами дослідження частково дейтерованих кристалів показали, що протонна модель з тунелюванням в чотиричастинковому кластерному наближенні і наближенні середнього кристалу якісно і чисельно краще описує термодинамічні характеристики кристалів $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$, ніж модель без тунелювання. Тут серед інших слід виокремити наступні результати: у наближенні середнього кристалу

1) при всіх ступенях дейтерування модель з тунелюванням забезпечує кращу згоду теорії та експерименту для температурних залежностей поляризації та теплоємності;

2) залежність від концентрації дейтерію параметра далекодіючої взаємодії у випадку моделі з тунелюванням є більш лінійною ніж у випадку моделі без тунелювання;

3) у випадку моделі з тунелюванням теоретичні розрахунки показують, що $\frac{d^2 C(x)}{dx^2} > 0$, як і спостерігається на експерименті, тоді як у випадку моделі без тунелювання розрахунки показують, що $\frac{d^2 C(x)}{dx^2} < 0$.

Отримані результати свідчать про важливість врахування тунелювання та про застосовність наближення середнього кристалу для опису кристалів $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$.

Також в даній роботі показано можливість описувати сильно дейтеровані ($x \geq 0.8$) кристали $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ в рамках моделі без тунелювання в наближенні середнього кристалу, що значно спрощує розрахунки для термодинамічних і діелектричних характеристик.

Однак зрозуміло, що наближення середнього кристалу не може претендувати на роль строгого підходу при розгляді частково дейтерованих кристалів.

Для повністю коректного дослідження частково дейтерованих сполук необхідно враховувати наявність мішаних (HD)-конфігурацій і відповідно до цього модифікувати теорію подібно, як це було зроблено в роботі [9]. Ця модифікована теорія повинна приводити до результату, що кристал $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ в стані термодинамічної рівноваги складається із великих Н-комплексів і D-комплексів, а кількість мішаних (HD)-комплексів є мізерною, оскільки дані експерименталь-

них робіт [21, 40] свідчать, що в стані термодинамічної рівноваги кристал $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ виростає збудованим саме із таких великих H і D-комплексів. Цей факт повинен мати безпосередній зв'язок із наближенням середнього кристалу. Тому строга теорія, що враховуватиме наявність мішаних (HD)-конфігурацій, на нашу думку, при правильному розгляді повинна приводити до справедливості наближення середнього кристалу. Дослідження частково дейтерованих сегнетоелектричних кристалів $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ в рамках теорії, що враховуватиме наявність мішаних (HD)-конфігурацій буде предметом наших подальших досліджень.

Слід звернути увагу, що параметр далекодіючої взаємодії ν_z є пропорційним до добутку дипольних моментів водневих зв'язків, внаслідок чого він перестає бути незалежним, і цей факт має бути закладено у модель. Побудова цієї моделі і розгляд одержаних із неї результатів також буде предметом наших подальших досліджень.

Важливу додаткову інформацію щодо застосовності наближення середнього кристалу в рамках наближення чотиричастинкового кластера можуть дати дослідження динамічних характеристик частково дейтерованих кристалів типу $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$.

Література

1. 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.
2. Kopsky V. Molecular field study of the isotopic effect in $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ mixed crystals // Czech. J. Phys. (B), 1971, vol. 21, No. 9, p. 896–916.
3. Holakovský J. A study of the order-disorder phase transition in mixed crystals // Czech. J. Phys. (B), 1972, vol. 22, No. 6, p. 651–673.
4. Левицкий Р.Р., Сороков С.И. Динамика частично дейтерированных сегнетоактивных соединений с водородными связями. II. Модель сегнетоэлектрика типа $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ / Препринт ИТФ–79–80Р, Киев, 1979, 33 с.
5. Левицкий Р.Р., Сороков С.И., Кутный И.В. Динамика и термодинамические свойства частично дейтерированных сегнетоэлектриков типа $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ / Препринт ИТФ–82–49Р, Киев, 1982, 41 с.
6. Левицкий Р.Р., Сороков С.И., Пындзын И.Н. Релаксационные яв-

- ления в частично дейтерированных сегнетоэлектриках с водородными связями / Препринт ИТФ–82–116Р, Киев, 1982, 33 с.
7. Левицкий Р.Р., Сороков С.И. Теория частично дейтерированных сегнетоэлектриков типа $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ с учётом ангармонизма / Препринт ИТФ–81–144Р, Киев, 1981, 35 с.
 8. Ваврек А.Ф., Епифанов А.С., Шаповал Е.А. // ЖЭТФ, 1971, т. 61, с. 801
 9. Вакс В.Г., Зейн Н.Е. Сегнетоэлектрические свойства твёрдых растворов типа $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$. // ФТТ, 1975, т. 17, в. 6, с. 1617–1626.
 10. Lage E.J.S., Stinchcombe R.B. Pressure and deuteration dependance of static and dynamic properties of KDP-DKDP mixed crystals // J. Phys. C: Solid St. Phys., 1976, vol. 9, No. 11, p. 3681–3689.
 11. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Миц Е.В. Термодинамика и продольная релаксация сегнетоэлектриков $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ / Препринт ИТФ–87–114Р, Киев, 1987, 48 с.
 12. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Миц Е.В. Поперечная релаксация в сегнетоэлектриках типа $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ / Препринт ИТФ–87–115Р, Киев, 1987, 48 с.
 13. Slater J.C. Theory of the transition in KH_2PO_4 // J. of Chem. Phys., 1941, vol. 9, No. 1, p. 16–33.
 14. Blinc R. On the isotopic effect in the ferroelectric behaviour of crystals with short hydrogen bonds // J. Phys. Chem. Solids, 1960, vol. 13, No. 3, p. 204–211.
 15. Blinc R., Svetina S. Cluster approximations for order-disorder-type hydrogen-bounded ferroelectrics. I. Small clusters. II. Application to KH_2PO_4 // Phys. Rev., 1966, vol. 147, p. 423–438.
 16. De Gennes P.G. Collective motions of hydrogen bonds // Solid State Commun., 1963, vol. 1, No. 6, p. 132–137.
 17. Вакс В.Г., Зиненко В.И. К теории сегнетоэлектриков типа KH_2PO_4 // ЖЭТФ, 1973, т. 64, в. 2, с. 650–664.
 18. 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.
 19. Koboyashi K. Dynamical theory of the phase transitions in KH_2PO_4 -type ferroelectric crystals // J. Phys. Soc. Japan 1968, vol. 24, No. 3, 497–508.
 20. Вакс В.Г., Зейн Н.Е. // ЖЭТФ, 1974, т. 67, р. 1082.
 21. Волкова Е.Н. Физические свойства сегнетоэлектрических твердых растворов $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ / Диссертация на соискание ученой степени к. ф.-м. н., Москва, 1991.

22. Левицький Р.Р., Лісний Б.М. Термодинаміка та діелектричні властивості сегнетоелектриків з водневими зв'язками типу KH_2PO_4 в кластерному наближенні // ЖФД, 2002, т. 6, н. 1, с. 91–108.
23. Fairall C.W., Reese W. Hydrogen-bond configuration parameters for ferroelectrics isomorphous to KH_2PO_4 // Phys. Rev. B, 1975, vol. 11, No. 5, p. 2066–2068.
24. 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.
25. 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.
26. Samara G.A. The effects of deuteration on the static ferroelectric properties of KH_2PO_4 (KDP) // Ferroelectrics, 1973, vol. 5, p. 25–37.
27. 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.
28. 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.
29. Струков Б.А., Коржуев 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.
30. 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.
31. 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.
32. 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.
33. Benepe J.W., Reese W. Electrocaloric studies of KH_2PO_4 // Phys. Rev. B, 1971, vol. 3, No. 9, p. 3032–3039.
34. 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.

35. 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.
36. 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.
37. 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.
38. 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.
39. Chabin M., Gilletta F. Polarization and dielectric constant of KDP-type crystals // Ferroelectrics, 1977, vol. 15, p. 149–154.
40. Brezina B., Fousková A., Smutný F. Regular behaviour of solid Solutions of $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ single crystals // Phys. Stat. Sol. (a), 1972, vol. 11, p. K149–K152.
41. Смоленский Г.А. и др. Физика сегнетоэлектрических явлений — Л.: Наука, 1985. — 396 с.
42. Nelmes R.J., Tun Z. A compilation of accurate structural parameters for KDP and DKDP and users guide to their crystal structures // Ferroelectrics, 1987, vol. 71, p. 125–141.
43. Nelmes R.J., Meyer G.M., Tibbals 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.
44. 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.
45. Sliker T.R., Burlage S.R. // J. Appl. Phys., 1963, vol. 34, No. 7, p. 1837–1841.
46. Hill R.M., Ichiki S.K. High frequency behavior of hydrogen-bonded ferroelectrics: triglycine sulphate and KD_2PO_4 // Phys. Rev. B, 1963, vol. 132, No. 4, p. 1603–1608.
47. Mayer R.J., Bjorkstam J.L. Dielectric properties of KD_2PO_4 // J. Phys. Chem. Solids, 1962, vol. 23, p. 619–620.
48. Gilletta F., Chabin M. Longitudinal and transverse dielectric properties of KDP type crystals // Phys. Stat. Sol. (b), 1980, vol. 100, p. K77–K82.
49. Reese W., May L.F. Studies of phase transitions in order-disorder ferroelectrics. II. Calorimetric investigations of KD_2PO_4 // Phys. Rev.,

- 1967, vol. 167, No. 2, p. 504–510.
50. Loiacono G.M., Balascio J.F., Osborn W. Effect of deuteration on the ferroelectric transition temperature and the distribution coefficient of deuterium in $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ // *Appl. Phys. Lett.*, 1974, vol. 24, No. 10, p. 455–456.
 51. Струков Б.А., Амин М., Сонин А.С. Теплоемкость и диэлектрическая проницаемость кристалла дидейтерофосфата калия в окрестности сегнетоэлектрической точки Кюри // *ФТТ*, 1967, т. 9, с. 2421–2423.
 52. Wiseman G.G. Electrocaloric effect on potassium dihydrogen phosphate // *JEE Transactions on Electron Devices*, 1969, vol. ED-16, No. 6, p. 588–593.
 53. 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.
 54. 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.
 55. Kuramoto K., Motedi H., Nakamura E. Dielectric dispersion in KH_2PO_4 single crystal at low temperatures // *J. Phys. Soc. Japan*, 1984, vol. 53, No. 12, p. 4413–4419.
 56. Havlin S., Litov E., Sompolinsky H. The transverse dielectric properties of KH_2PO_4 // *Phys. Lett.*, 1975, vol. 51A, No. 1, p. 33–35.
 57. Bantle W., // *Helv. Phys. Acta.*, 1942, vol. 15, p. 373.
 58. Isherwood B.J., James J.A. Structure of deuterated KDP crystal: deuterium concentration determination // *Journal de Physique, Colloque C2*, 1972, Tome 33, supplément au n° 4, p. C2-91–C2-92.
 59. Kaminov I.P. Microwave dielectric properties of $NH_4H_2PO_4$, KH_2AsO_4 and partially deuterated KH_2PO_4 // *Phys. Rev.*, 1965, vol 138, No. 5A, p. 1539–1543.
 60. Hill R.M., Ichiki S.K. Paraelectric response of KD_2PO_4 // *Phys. Rev.*, 1962, vol. 130, No. 1, p. 150–151.

CONDENSED MATTER PHYSICS

The journal **Condensed Matter Physics** is founded in 1993 and published by Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine.

AIMS AND SCOPE: The journal **Condensed Matter Physics** contains research and review articles in the field of statistical mechanics and condensed matter theory. The main attention is paid to physics of solid, liquid and amorphous systems, phase equilibria and phase transitions, thermal, structural, electric, magnetic and optical properties of condensed matter. *Condensed Matter Physics* is published quarterly.

ABSTRACTED/INDEXED IN:

- Chemical Abstract Service, Current Contents/Physical, Chemical&Earth Sciences
- ISI Science Citation Index-Expanded, ISI Alerting Services
- INSPEC
- Elsevier Bibliographic Databases (EMBASE, EMNursing, Compendex, GEOBASE, Scopus)
- “Referativnyi Zhurnal”
- “Dzherelo”

EDITOR IN CHIEF: Ihor Yuhnovskii

EDITORIAL BOARD: T. Arimitsu, *Tsukuba*; J.-P. Badiali, *Paris*; B. Berche, *Nancy*; J.-M. Caillol, *Orsay*; C. von Ferber, *Freiburg*; R. Folk, *Linz*; D. Henderson, *Provo*; Yu. Holovatch, *Lviv*; M. Holovko, *Lviv*; O. Ivankiv, *Lviv*; M. Korynevskii, *Lviv*; Yu. Kozitsky, *Lublin*; M. Kozlovskii, *Lviv*; H. Krienke, *Regensburg*; R. Levitskii, *Lviv*; V. Morozov, *Moscow*; I. Mryglod, *Lviv*; O. Patsahan (Assistant Editor), *Lviv*; N. Plakida, *Dubna*; G. Röpke, *Rostock*; Yu. Rudavskii, *Lviv*; I. Stasyuk (Associate Editor), *Lviv*; M. Tokarchuk, *Lviv*; I. Vakarchuk, *Lviv*; M. Vavruk, *Lviv*; A. Zagorodny, *Kyiv*.

CONTACT INFORMATION:

Institute for Condensed Matter Physics
of the National Academy of Sciences of Ukraine
1 Svientsitskii Str., 79011 Lviv, Ukraine
Tel: +380(322)760908; Fax: +380(322)761158
E-mail: cmp@icmp.lviv.ua <http://www.icmp.lviv.ua>
